



# **Neue Ein-Topf-Synthesen von Thiophenderivaten und festkörperemittierenden Merocyaninen**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

**Christian Muschelknautz**

aus Heidelberg

Düsseldorf, Dezember 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

Korreferent: Prof. Dr. Manfred Braun

Tag der mündlichen Prüfung



Die hier vorgelegte Arbeit wurde 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 noch keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen

Düsseldorf, den 22.12.2010

(Christian Muschelknautz)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2007 bis Dezember 2010 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller angefertigt.



## **Wissenschaftliche Publikationen**

“Sequential Electrophilic Trapping Reactions for the Desymmetrization of Dilithio(hetero)arenes”, C. Muschelknautz, M. Sailer, T. J. J. Müller, *Synlett* **2008**, 845-848.

“Dual Electrophilic Trapping-Negishi Coupling with Dilithiothiophenes in a Three-Component, One-Pot Process”, C. Muschelknautz, C. Dostert, T. J. J. Müller, *Synlett* **2010**, 415-418.

“Unusual Solid-State Luminescent Push-Pull Indolones: A General One-Pot Three-Component Approach”, D. M. D´Souza, C. Muschelknautz, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2264-3367.

“Rapid Access to Unusual Solid-State Luminescent Merocyanines by a Novel One-Pot Three-Component Synthesis”, C. Muschelknautz, W. Frank, T. J. J. Müller, eingereicht.

## **Wissenschaftlicher Vortrag**

“Dual Electrophilic Trapping Reactions with Dilithi(hetero)arenes in a Three-component, One-Pot Process”, 8<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium 2010, 17.-19.02.2010, Bochum.

## **Posterpräsentationen**

“Sequential Electrophilic Trapping Reactions Including Cross-Coupling Reactions for the Desymmetrization of Dilithio(hetero)arenes”, Heidelberg Forum of Molecular Catalysis”, 06.11.2009.

“Sequential Electrophilic Trapping Reactions Including Cross-Coupling Reactions for the Desymmetrization of Dilithio(hetero)arenes”, Konjugierte Oligomere und Polymere 2009, 13.-16.09.2009, Blaubeuren.

“Novel One-Pot Palladium-Catalyzed Three-Component Reaction for the Synthesis of Fluorescent Aminoacid Markers”, 7<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium 2009, 16.-18.02.2009, Düsseldorf.

“Novel One-Pot Palladium-Catalyzed Three-Component Reaction for the Synthesis of Fluorescent Aminoacid Markers”, 2<sup>nd</sup> EuChems Chemistry Congress, 16.-20.09.2008, Turin.

“Desymmetrization of Dilithio(hetero)arenes by Sequential Electrophilic Trapping Reactions”, Konjugierte Oligomere und Polymere 2007, 24.-26.10.2007, Blaubeuren.

“Desymmetrisierung von Dilithio(hetero)arenen durch sequentielle elektrophile Abfangreaktionen”, Wissenschaftsforum Chemie 2007, 16.-19.09.2007, Ulm.

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	1
Abkürzungsverzeichnis .....	5
1. Zusammenfassung .....	7
2. Einleitung und Aufgabenstellung .....	19
3. Allgemeiner Teil .....	25
3.1. Sequentielle Abfangreaktionen an Dilithio(hetero)arenen zum Aufbau von Synthesebausteinen .....	25
3.1.1. Kenntnisstand und Literaturübersicht .....	25
3.1.1.1. Der Brom-Lithium-Austausch .....	25
3.1.1.2. Mechanismus des Brom-Lithium-Austausches .....	26
3.1.1.3. Aggregationsverhalten lithiumorganischer Verbindungen in Lösung .....	32
3.1.1.4. Einfluss des Lösemittels und anderer Solvatbildner .....	36
3.1.1.5. Einfluss der Temperatur .....	37
3.1.1.6. Aggregationsverhalten von <sup>n</sup> BuLi .....	37
3.1.1.7. Dilithierung organischer Verbindungen .....	37
3.1.1.8. Regioselektivität des Halogen-Metall-Austausches .....	38
3.1.1.9. Lithiumorganische Verbindungen als Einstieg in Kreuzkupplungsreaktionen .....	39
3.1.2. Sequenzielle elektrophile Abfangreaktionen zur Desymmetrisierung von Dilithio(hetero)arenen .....	41
3.1.3. Duale elektrophile Abfangreaktionen- <i>Negishi</i> -Kupplungen an Dilithiothiophenen in einem Dreikomponenten-Ein-Topf-Verfahren .....	50
3.1.4. Duale elektrophile Abfangreaktionen- <i>BLEBS</i> -Kupplungen an Dilithiothiophenen in einem Dreikomponenten-Ein-Topf-Verfahren .....	55
3.2. Diversitätsorientierte Dreikomponenten-Ein-Topf-Synthesen neuartiger festkörperfluoreszenter Merocyanine .....	59
3.2.1. Literaturübersicht und Kenntnisstand .....	59

3.2.1.1. Genereller Überblick zu Merocyaninen .....	59
3.2.1.2. Synthesemethoden von Merocyaninen .....	60
3.2.1.3. Elektronische Struktur der Merocyanine .....	65
3.2.1.4. Molekulare Aggregation von Merocyaninen .....	68
3.2.1.5. Praktische Anwendungen von Merocyaninen .....	71
3.2.1.5.1. Merocyanine als Ionensensoren .....	71
3.2.1.5.2. Merocyanine in Solarzellen .....	73
3.2.1.5.3 Anwendungen im medizinischen Bereich .....	76
3.2.1.6. Multikomponentenreaktionen im Arbeitskreis und Vorarbeiten zum Aufbau neuartiger Merocyanine .....	77
3.2.2. Synthesen der Ausgangsverbindungen .....	81
3.2.2.1. Synthese unterschiedlicher Enaminvorläufer .....	81
3.2.2.2. Synthese der 2-Iod- <i>N</i> -alkinoylanilide .....	83
3.2.3. Dreikomponentenreaktionen zum Aufbau neuartiger Merocyanine auf Basis der modifizierten <i>Sonogashira-Hagihara</i> -Reaktion .....	85
3.2.3.1. Allgemeine Syntheseroute .....	85
3.2.3.2. Synthese und Charakterisierung der Merocyaninklasse <b>8</b> .....	87
3.2.3.3. Synthese und Charakterisierung der Merocyaninklasse <b>9</b> .....	95
3.2.3.4. Synthese und Charakterisierung der Merocyaninklasse <b>10</b> .....	103
3.2.3.5. Überlegungen zur unterschiedlichen Reaktivität der <i>Fischer</i> -Base und ihrer schwefelhaltigen Analoga .....	113
3.2.3.6. Photophysikalische Eigenschaften der Substanzklassen <b>8</b> , <b>9</b> und <b>10</b> .....	116
3.2.3.6.1. Photophysikalische Eigenschaften der Substanzklasse <b>8</b> .....	117
3.2.3.6.2. Photophysikalische Eigenschaften der Merocyaninklasse <b>9</b> .....	127
3.2.3.6.3. Photophysikalische Eigenschaften der Merocyaninklasse <b>10</b> .....	132
3.2.4. Dreikomponentenreaktionen zum Aufbau neuartiger Merocyanine auf Indolonbasis .....	137
3.2.4.1. Allgemeine Syntheseroute .....	137
3.2.4.2. Synthese und Charakterisierung der Merocyaninklasse <b>11</b> .....	139
3.2.4.2.1. Synthese der Merocyaninklasse <b>11</b> .....	139
3.2.4.2.2. Charakterisierung der Substanzklasse <b>11</b> .....	142
3.2.4.3. Synthese und Charakterisierung der Merocyaninklasse <b>12</b> .....	144

3.2.4.3.1. Synthese der Merocyaninklasse <b>12</b> .....	144
3.2.4.3.2. Charakterisierung der Merocyaninklasse <b>12</b> .....	148
3.2.4.4. Photophysikalische Eigenschaften der Merocyaninklassen <b>11</b> und <b>12</b> .....	151
3.2.4.4.1. Photophysikalische Eigenschaften der Merocyanine <b>11</b> .....	151
3.2.4.4.2. Photophysikalische Eigenschaften der Merocyanine <b>12</b> .....	153
3.2.4.5. Überlegungen zur unterschiedlichen Reaktivität der eingesetzten 2- Iod- <i>N</i> -alkinoylanilide und Enamine.....	157
3.2.5. Dreikomponenten-Ein-Topf-Sequenzen zum Aufbau neuartiger, aminosäuresubstituierter Merocyanine .....	160
3.2.5.1. Synthese und Charakterisierung der Merocyaninklasse <b>13</b> .....	160
3.2.5.1.1. Synthese der Merocyaninklasse <b>13</b> .....	160
3.2.5.1.2. Charakterisierung der Merocyaninklasse <b>13</b> .....	163
3.2.5.2. Photophysikalische Eigenschaften der Merocyaninklasse <b>13</b> .....	169
3.2.6. Strukturelle Fixierung der Merocyaninklasse <b>13</b> .....	172
<b>4. Ausblick</b> .....	<b>187</b>
<b>5. Experimenteller Teil</b> .....	<b>191</b>
5.1 Allgemeine Vorbemerkungen .....	191
5.2. Sequentielle Abfangreaktionen an Dilithio(hetero)arenen .....	193
5.3. Elektrophile Abfangreaktionen- <i>Negishi</i> -Kupplungen an Dilithiothiophenen .....	206
5.4. Elektrophile Abfangreaktionen- <i>BLEBS</i> -Kupplungen an Dilithiothiophenen .....	216
5.5. Synthesen der Enaminvorläufer <b>6</b> .....	219
5.6. Synthesen der 2-Iod- <i>N</i> -alkinoylanilide <b>7</b> .....	227
5.7. Dreikomponentenreaktionen zu den Merocyaninklassen <b>8</b> , <b>9</b> und <b>10</b> .....	231
5.8. Dreikomponentenreaktionen zu den Merocyaninklassen <b>11</b> und <b>12</b> .....	262
5.9. Strukturelle Fixierung der Verbindungsklasse <b>13</b> .....	293

5.10. Synthese der Flavanoidderivate <b>35a</b> und <b>35b</b> .....	310
6. Molekülverzeichnis .....	315
7. Anhang .....	323
7.1. Flavanoidsynthesen auf Basis der Kupplungs-Isomerisierung- Reaktion .....	323
7.1.1. Allgemeine Vorbemerkungen.....	323
7.1.2. Literaturübersicht und Kenntnisstand zur Kupplungs- Isomerisierungs-Reaktion .....	324
7.1.3. Anwendung der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion zum Aufbau von Flavanoiden.....	325
7.1.4. Toxizitätsstudien synthetischer und natürlicher Chalkone an humanen dermalen Fibroblasten .....	328
7.2. Kristallstrukturdaten.....	331
8. Literaturverzeichnis .....	335

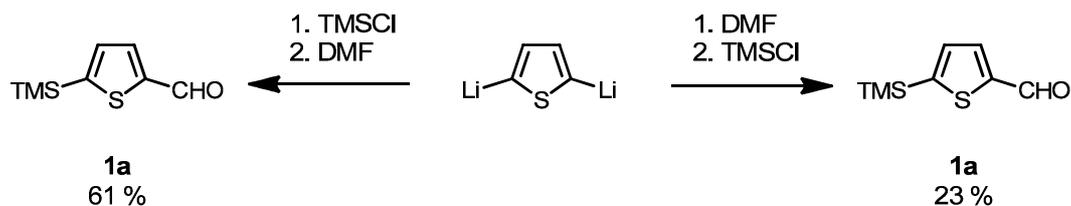
## Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
abs.	absolut
ber.	berechnet
Boc	<sup>t</sup> Butyloxycarbonyl
<sup>n</sup> BuLi	<sup>n</sup> Butyllithium
$\delta$	chemische Verschiebung
d	Tag, Dublett
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
dest.	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
eq.	Äquivalente
EI	Elektronenstoßionisation
$\Phi$	Quantenausbeute
gef.	gefunden
h	Stunde
HdF	Humane dermale Fibroblasten
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital („ <i>highest occupied molecular orbital</i> “)
HR	Hochauflösung („ <i>high resolution</i> “)
Hz	Hertz
IR	Infrarot
$J$	Kopplungskonstante
kat.	Katalytische Mengen
Kat.	Katalysator
$\lambda$	Wellenlänge
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital („ <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> “)

m	mittel, Multiplett
<i>M</i>	molar
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowellenreaktor
	Wellenzahl
nm	Nanometer
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
Nr.	Nummer
pin	Pinacoyl
q	Quartett
quart	quartär
R	Rest (variabel)
RT	Raumtemperatur
s	stark, Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
<i>t</i>	Zeit
<i>T</i>	Temperatur
TES	Triethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
UV	Ultraviolett
Vis	<i>visible</i>
w	schwach



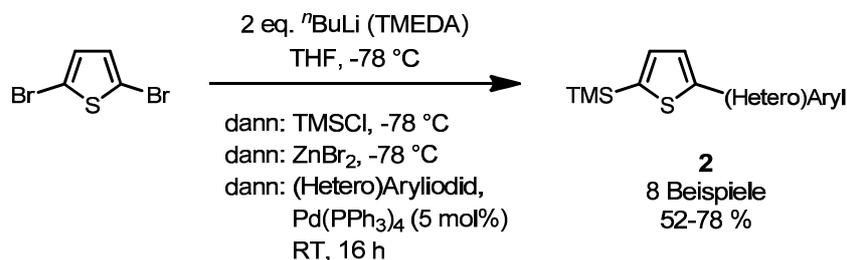
## 1. Zusammenfassung



### Schema 2: Einfluss der Reihenfolge der zugesetzten Elektrophile auf die Ausbeute.

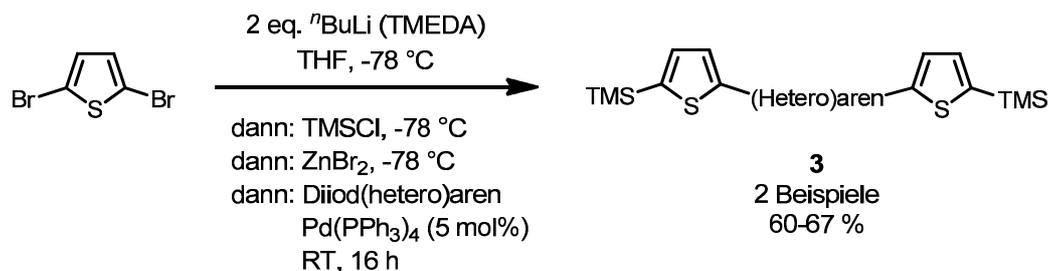
Es ist gelungen eine Methodik zur direkten Dilithierung von Thiophen mit anschließender sequentieller Abfangreaktion zu etablieren und den Einfluss der Lösemittelpolarität auf die Ausbeuten zu untersuchen. Die Selektivität der sequentiellen Abfangreaktionen steigt mit zunehmender Polarität des Reaktionsmediums.

Die Reihenfolge der zugesetzten Elektrophile zu dilithierten Intermediaten eröffnet einen einfachen Zugang zu reaktiven Organozinkspezies, welche konsekutiv in Kreuzkupplungsreaktionen zu Diarylsystemen **2** in einem Ein-Topf-Verfahren adressiert werden konnten (Schema 3).



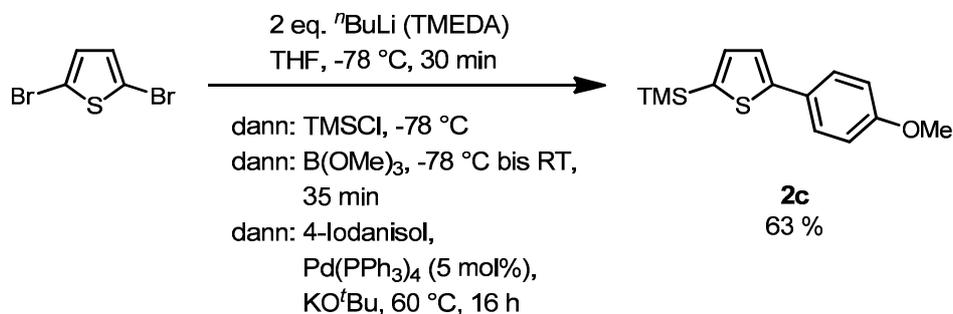
### Schema 3: Allgemeines Reaktionsschema zu dualen elektrophilen Abfangreaktionen mit subsequentieller *Negishi*-Kreuzkupplungsreaktion.

Die Synthese symmetrischer  $\alpha,\omega$ -bis(trimethylsilyl)-substituierter Tri(hetero)arene **3** ist analog durch den Einsatz symmetrischer diiodsubstituierter (Hetero)arene möglich (Schema 4).



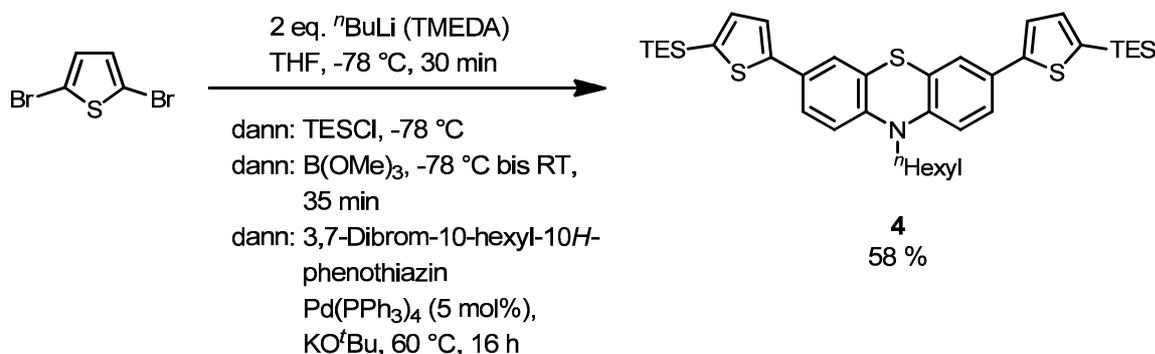
### Schema 4: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese symmetrischer Tri(hetero)arene **3**.

Neben der terminierenden *Negishi*-Kreuzkupplung konnte auch eine *Suzuki*-Reaktion erfolgreich im Sinne einer *BLEBS*-Reaktion (*bromine-lithium exchange-borylation-Suzuki*) als Kupplungsschritt angeschlossen werden (Schema 5).



**Schema 5:** Neuartige Sequenz bestehend aus einem Dreikomponenten-Brom-Lithium-Austausch, einer Abfangreaktion sowie *Suzuki*-Kupplungsschritt im Sinne eines Ein-Topf-Verfahrens.

Das symmetrische  $\alpha,\omega$ -bis(triethylsilyl)-substituierte Triheteroaren **4**, welches *via Negishi*-Reaktionssequenz nicht zugänglich war, erschloss sich durch den Einsatz eines symmetrischen dibromsubstituierten Phenothiazins und zweifache konsekutive *BLEBS*-Sequenz (Schema 6).

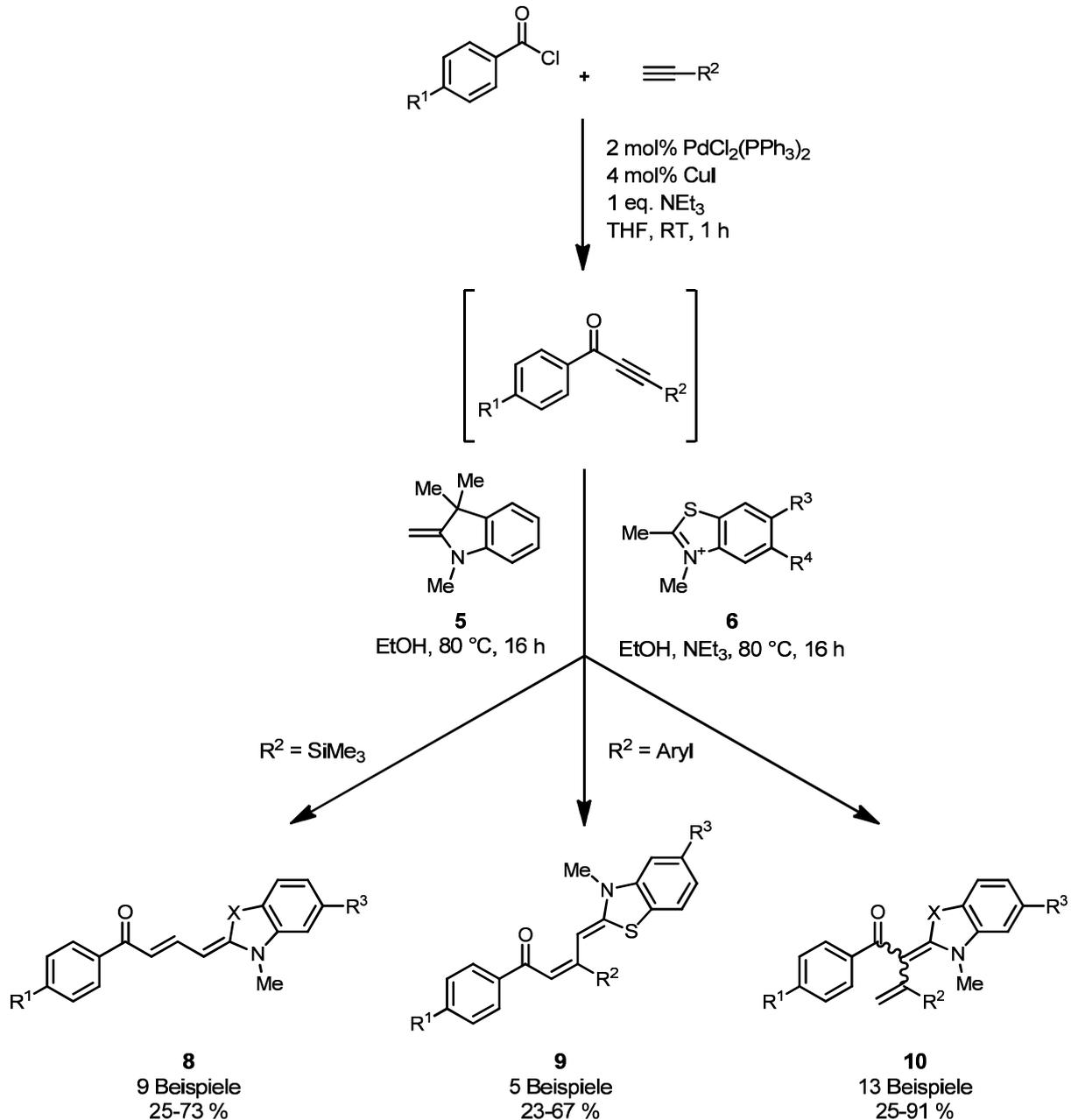


**Schema 6:** Zweifache *BLEBS*-Sequenz zum symmetrisch bis(thiophen)substituierten Phenothiazin **4**.

Des Weiteren stand die Exploration neuartiger Merocyanine im Fokus der vorliegenden Arbeit. Die modifizierte *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion zu Alkinoylintermediaten und eine konsekutive Addition verschiedener Enaminderivate im Sinne einer *Michael*-Reaktion im Sinne eines Ein-Topf-Verfahrens bietet einen eleganten Zugang zu drei neuen Merocyaninklassen **8**, **9** und **10**. Die Selektivität zur Bildung

## 1. Zusammenfassung

der spezifischen Substanzklasse konnte durch die Wahl der Ausgangsverbindungen gesteuert und die Merocyanine in moderaten bis zum Teil ausgezeichneten Ausbeuten isoliert werden (Schema 7).



**Schema 7 Ein-Topf-Dreikomponenten-Synthese der Merocyaninklassen 8, 9 und 10.**

Theoretische Untersuchungen haben erste Erklärungsansätze der experimentell beobachteten Selektivität geliefert. Bei Betrachtung der postulierten Zwischenstufe der Reaktionssequenz konnte eine Korrelation der elektronischen Natur der im

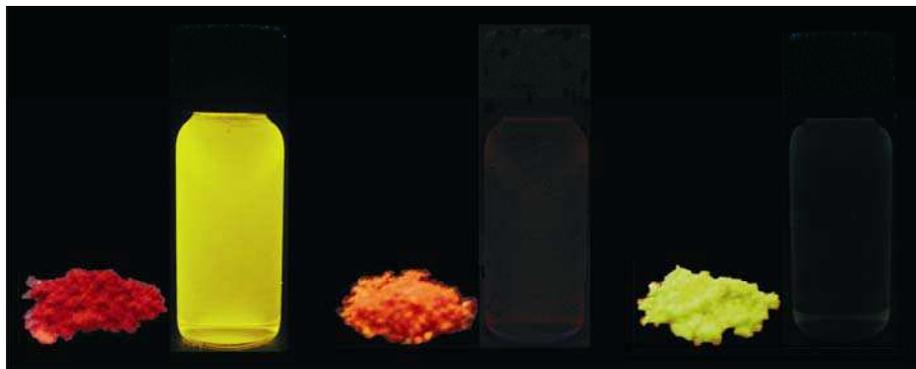
Produkt enthaltenen Enaminkomponente und dem gefundenen Produkt identifiziert werden.

Die optischen Eigenschaften der neuartigen Merocyaninklassen wurden sowohl in gelöster Form als auch in amorphen Filmen eingehend untersucht. Die längstwelligsten Absorptionsmaxima der Verbindungsklasse **8** liegen zwischen 450-495 nm mit Extinktionskoeffizienten zwischen 34200-53400  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  in Dichlormethan. Aufgrund der ausgeprägten Kristallisationscharaktere der Verbindungsklasse **8** war es nicht möglich, die Absorptionsmaxima in amorphen Filmen mit der in Lösung zu vergleichen. Die Merocyanine **9** besitzen längstwellige Absorptionsmaxima zwischen 492-516 nm in Dichlormethan beziehungsweise zwischen 509-540 nm in amorpher Form. Die molaren Extinktionskoeffizienten nehmen in Lösung Werte zwischen 28900-65800  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ein. Aufgrund der bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden kann vermutlich von einer *J*-Aggregation im Festkörper ausgegangen werden, was durch das Lösen der Kristallstrukturanalyse von Merocyanin **9c** bestätigt werden konnte. Für Verbindungsklasse **10** wurde diese Tendenz nicht gefunden, weshalb sowohl in Dichlormethan als auch in amorpher Gestalt die längstwelligsten Absorptionsmaxima zwischen 386-421 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten zwischen 11500-37900  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  lagen. Die Lösung der Kristallstrukturanalyse des Merocyanins **10b** bestätigte diese Vermutung, da ausschließlich *van-der-Waals*-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen festgestellt wurden.

Eine Emission konnte nur im Falle der Systeme **8** sowohl in Lösung als auch im Festkörper beobachtet werden, wohingegen die anderen beiden Substanzklassen ausschließlich Festkörperemissionsbanden zeigen, welche in Lösung vollständig gelöscht sind. Die Quantenausbeuten der Verbindungsklasse **8** weisen Werte von bis zu 4 % in Dichlormethan auf. Interessanterweise zeigte Verbindungsklasse **8** im Film eine deutlich bathochrome Verschiebung ihrer Emissionsmaxima gegenüber der Emission in Lösung, welche vermutlich ebenso auf das Vorliegen von *J*-Aggregaten hinweist. In Dichlormethan liegen die Emissionsbanden in einem Bereich zwischen 512-574 nm, in amorpher Form hingegen zwischen 590-645 nm. Die Emissionsbanden der Strukturklasse **9** liegen in amorpher Form zwischen 634-682 nm und für die Merocyanine **10** zwischen 540-571 nm.

## 1. Zusammenfassung

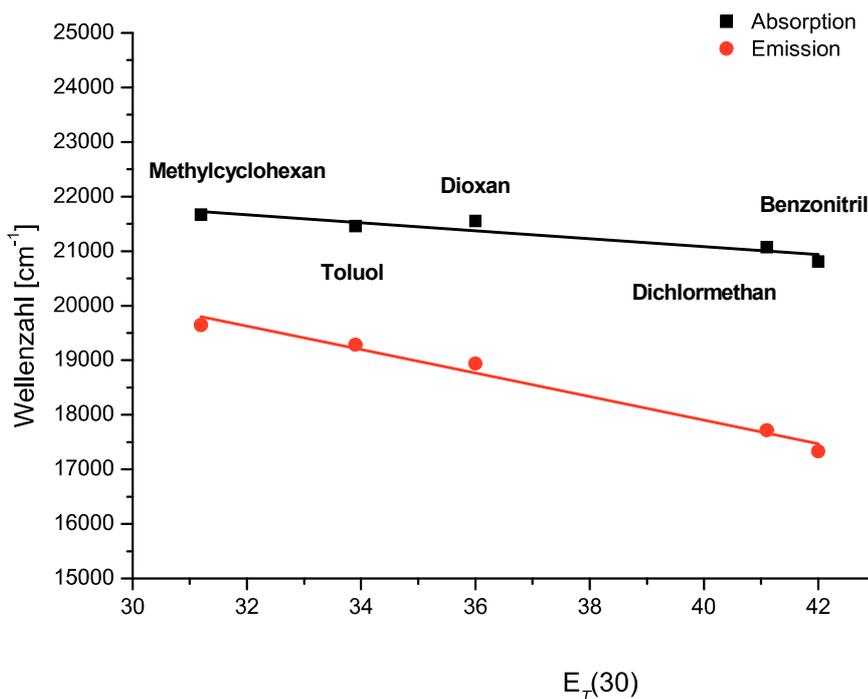
Die folgende Abbildung 1 zeigt eindrucksvoll die unterschiedlichen optischen Eigenschaften der Merocyaninsysteme **8**, **9** und **10** zum einen in fester Form und in Dichlormethanlösung unter der Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 366 nm.



**Abbildung 1:** Die Merocyanine **8f** (links), **9e** (mittig) und **10b** (rechts) als Feststoff und in Dichlormethan unter Bestrahlung von Licht mit einer Wellenlänge von 366 nm.

Der elektronische Einfluss der Substituenten  $R^1$ - $R^3$  auf das optische Verhalten aller neuartigen Substanzklassen wurde untersucht und konnte in teilweise sehr gute Korrelationen mit den *Hammett-Taft*-Parametern  $\sigma_p^+$  beziehungsweise  $\sigma_p^-$  gesetzt werden.

Anhand der Modellverbindung **8f** wurde ebenso der Einfluss der Lösemittelpolarität auf die längstwelligen Absorptions- und Emissionsbanden genauer untersucht. Dabei konnte eine positive Solvatochromie festgestellt werden, welche in sehr guter Korrelation zu den von *Reichardt* etablierten empirischen  $E_T(30)$ -Parametern steht (Abbildung 2). Die empirische LFER (*linear free energy relationship*) indiziert ein relativ niedriges Dipolmoment des elektronischen Grundzustandes begleitet von einer geringen Ladungsverschiebung in den angeregten *Frank-Condon*-Zustand während des  $S_0$ - $S_1$ -Übergangs. Der schwingungsrelaxierte  $S_1$ -Zustand scheint aufgrund eines größeren *charge-transfer*-Charakters ein größeres Dipolmoment zu besitzen. Als Konsequenz umfassen die Auswirkungen der Lösemittelpolarität auf die Emission eine Rotverschiebung von  $860\text{ cm}^{-1}$  mit steigender Polarität von Methylcyclohexan hin zu Benzotrinitril.



**Abbildung 2:** Auftragung der längsten Absorptions- und Emissionswellenzahl gegen Reichardt's  $E_T(30)$ -Solvatochromieparameter ( $R^2_{\text{abs}} = 0.93$ ,  $R^2_{\text{em}} = 0.97$ ).

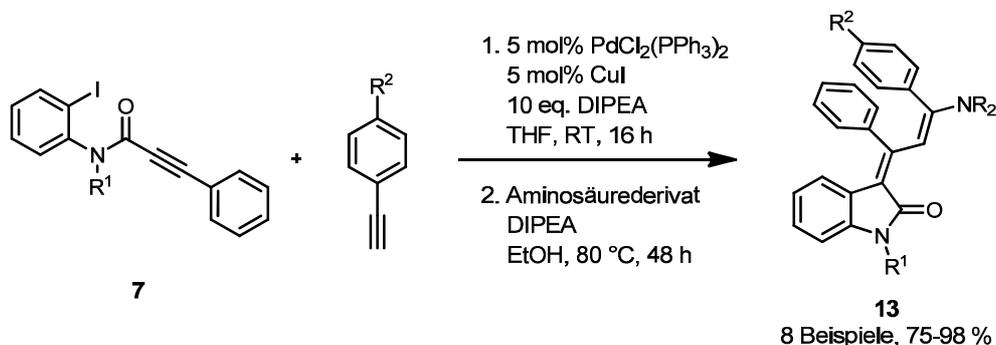
Die neu entwickelte Methodik konnte darüber hinaus mit den im Arbeitskreis etablierten indolonbasierten Merocyaninsystemen kombiniert und zwei weitere neuartige Merocyaninklassen **11** und **12** geschaffen werden. Durch die Verwendung alternativer Enamine beziehungsweise ihrer Vorstufen wurde das Portfolio erweitert und durch die elektronische Natur der Ausgangsverbindungen selektiv eine der beiden Strukturtypen in sehr guten bis ausgezeichneten Ausbeuten gewonnen (Schema 8).

Theoretische Untersuchungen zeigten eine Abhängigkeit zwischen der gefundenen Selektivität der Reaktion und dem eingesetzten Amidsubstituenten  $R^1$ . So konnten die gefundenen Produkte auf die elektronische Natur des Indolonteils der postulierten Zwischenstufe zurückgeführt werden.



Die Merocyanine **11** besitzen längstwellige Absorptionsmaxima von 510-522 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten zwischen 14900-24200  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  in Dichlormethan beziehungsweise von 519-532 nm in amorpher Gestalt. Die Merocyanine **12** zeigen aufgrund ihres längeren konjugierten  $\pi$ -Systems eine hierzu bathochrome Absorption mit längstwelligen Absorptionsbanden zwischen 577-597 nm und molaren Extinktionskoeffizienten zwischen 28700-68900  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  in Dichlormethan und 599-632 nm in amorphen Filmen. Für beide Verbindungsklassen wird aufgrund der bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden in fester Gestalt eine *J*-Aggregation vermutet. Für Strukturtyp **11** konnte eine Emission im amorphen Film zwischen 644-665 nm gemessen werden, welche allerdings in Lösung vollständig gelöscht wird. Eine angenommene Emissionsbande der Merocyanine **12** konnte aufgrund der rotverschobenen Absorption zwischen 577-597 nm mit einem normalen Emissionsdetektor nicht mehr zugänglich gemacht werden. Der Einfluss der Substituenten  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  sowie der gewählten Enaminkomponente auf die optischen Eigenschaften wurde untersucht und diskutiert.

Ergänzend konnten Aminosäurederivate anstelle von Enaminen in der etablierten indolonbasierten Merocyaninsynthese erfolgreich eingesetzt werden (Schema 9).



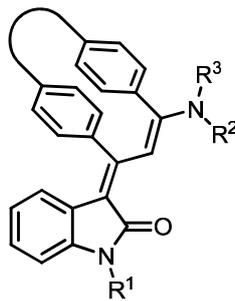
**Schema 9: Postulierter Mechanismus zur Ausbildung der Merocyaninklasse 13.**

Auch für die Verbindungsklasse **13** wurden die optischen Eigenschaften aller Merocyanine sowohl in Lösung als auch in amorpher Gestalt grundlegend untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Natur der eingesetzten Aminosäurederivate eröffnet sich für die Substanzklasse **13** ein breites optisches Spektrum. In Dichlormethan variieren die längstwelligen Absorptionsbanden in einem Wertebereich zwischen 442-482 nm und zwischen 445-491 nm in amorpher Gestalt.

## 1. Zusammenfassung

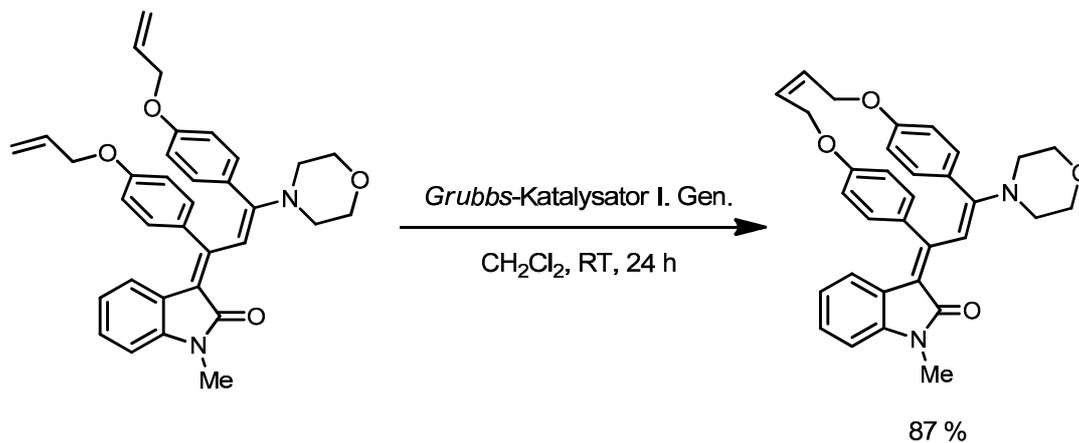
Die molaren Extinktionskoeffizienten variieren in Lösung in einem Bereich zwischen 32400-43900 Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. Emissionen konnten, ebenso wie für alle anderen Merocyaninklassen mit Ausnahme der Verbindungen **8**, ausschließlich in fester Form gemessen werden, wohingegen eine vollständige Löschung in Lösung stattfindet. Die längstwelligen Emissionsbanden variieren zwischen 579-631 nm. Der Einfluss der Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sowie der verschiedenen Aminosäurederivate auf die optischen Eigenschaften wurde untersucht und diskutiert.

Wie bereits erwähnt, besitzt unter allen vorgestellten Merocyaninen ausschließlich Verbindungsklasse **8** eine Emission in Lösung. Eine potentielle Ursache dieser vollständigen Emissionslöschung begründet sich in der großen sterischen Flexibilität der Systeme. Um diese einzuschränken wurde anhand der Modellverbindungsklasse **13** eine Syntheseroute zur Stabilisierung der chromophoren Butadieneinheit durch Verbrückung der Aromaten des konjugierten  $\pi$ -Systems ausgearbeitet (Abbildung 3).



**Abbildung 3: Verbrücktes Merocyaninsystem zur Stabilisierung der chromophoren Butadieneinheit.**

Die Verbrückung wurde mittels Ringschlussmetathese erfolgreich realisiert, welche jedoch keine Auswirkungen auf die photophysikalischen Eigenschaften des Merocyanins zur Folge hatte (Schema 10).



**Schema 10: Ringschlussmetathese zum verbrückten Merocyaninsystem 34.**

Zusammenfassend weist das beobachtete Festkörperphänomen eine sehr hohe Komplexität auf, die sich nicht nur durch eine sterische Fixierung erklären lässt.

## 1. Zusammenfassung

## 2. Einleitung und Aufgabenstellung

Den elementaren Kernpunkt und zugleich das höchste Ziel der Organischen Chemie bildet das Streben nach einer "idealen Synthese". In ihrem Sinne werden einfache und preiswerte Grundbausteine in einem einzigen Reaktionsschritt mit herausragender Ausbeute zum Endprodukt kombiniert. Neben den ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten steht dabei auch der Anspruch auf ein diversitätsorientiertes Produktportfolio im Vordergrund.

Diesen Anforderungen im Sinne einer nachhaltigen Chemie können klassische Mehrstufensynthesen nicht standhalten und verlieren gegenüber Multikomponentenreaktionen (MCR)<sup>1</sup> und sequenziellen Ansätzen<sup>2</sup> an Basis. Im Gegensatz zur stufenweisen Bindungsknüpfung folgen diese Strategien dem Prinzip einer multiplen Bindungsgenerierung in nur einer Syntheseoperation ohne Isolierung der Intermediate. Durch die gezielte Wahl der Reaktanden bietet sich somit ein potentes Werkzeug zum Aufbau hoher molekularer Produktkomplexität und -diversität.

Während in sequenziellen Transformationen die Zugabe der Reaktanden konsekutiv erfolgt, d.h. die reaktiven Komponenten werden schrittweise nach der vollständigen Konversion der jeweiligen Einzelschritte zugegeben, liegen im Falle der MCR alle Reaktanden von Beginn an parallel in der Reaktionsmischung vor.

Multikomponentenreaktionen basieren auf der Umsetzung von mindestens drei parallel vorliegenden und agierenden Komponenten im Sinne eines Ein-Topf-Verfahrens, wobei die resultierenden Produkte die wesentlichen Teile dieser Reaktanden enthalten. Ausgehend der Reversibilität bzw. Irreversibilität der Teilschritte wurde eine dreigliedrige Klassifizierung dieses Reaktionstypus eingeführt, wobei dieses Konzept nicht starr auf alle Literaturbeispiele angewendet werden kann.<sup>3</sup>

## 2. Einleitung und Aufgabenstellung

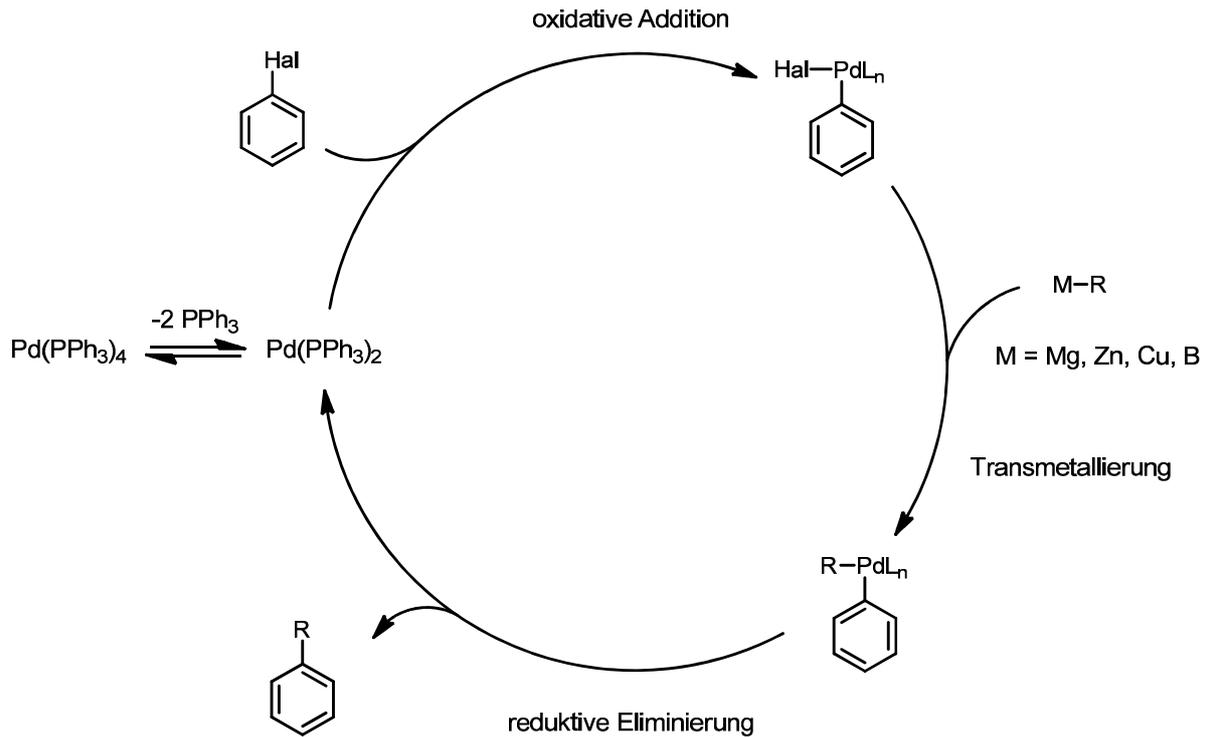
**Tabelle 1: Klassifizierung von MCR: Typ I) reversible Teilschritte im chemischen Gleichgewicht, Typ II) reversible Teilschritte und abschließende irreversible Reaktion. Typ III) irreversible Teilschritte.**

MCR-Typ	Allgemeines Reaktionsschema
I	$A + B \rightleftharpoons C + D \rightleftharpoons E + F \rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons P$
II	$A + B \rightleftharpoons C + D \rightleftharpoons E + F \rightleftharpoons \dots \rightarrow P$
III	$A + B \rightarrow C + D \rightarrow E + F \rightarrow \dots \rightarrow P$

Beginnend mit *Laurents* und *Gerhardts* Umsetzung von Bittermandelöl und Ammoniak zur entsprechenden *Schiffschen* Base im Jahre 1838<sup>4</sup> traten im Laufe der letzten 170 Jahre diverse MCR, wie etwa die *Strecker*-Dreikomponentenreaktion,<sup>5</sup> die Dihydropyridin<sup>6</sup>- und Pyrrolsynthesen nach *Hantzsch*,<sup>7</sup> die *Mannich*-Reaktion<sup>8</sup> oder auch die *Ugi*-Reaktion<sup>9</sup> auf die Bühne der präparativen Synthesechemie.

Dieses Reaktionsspektrum eröffnet einen äußerst eleganten Zugang zu breiten Substanzbibliotheken, die in vielen Bereichen der industriellen Chemie, u. a. der Wirkstoffsynthese bzw. -screenings, revolutionäre Fortschritte mit sich brachte.

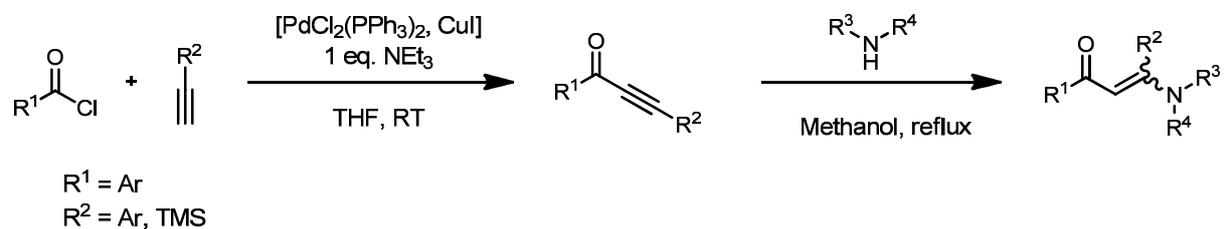
Die Entwicklung dieser komplexen Reaktionen stellt jedoch eine intellektuell sowie experimentell große Herausforderung dar. Neben den Aspekten der Regio-, Chemo- und Stereoselektivität, müssen in diesem Fall gezielt die Reaktivität der Edukte und besonders auch die Kompatibilität der *in situ* generierten Intermediate berücksichtigt und abgeschätzt werden. Der Einsatz katalysierender Additive kann hierbei die selektive Adressierung spezifischer funktioneller Gruppen erleichtern. Die Leistungsfähigkeit des Katalyseprinzips, besonders der Übergangsmetallkatalysierten C-C-Bindungsknüpfung, wurde zuletzt in 2010 mit der Verleihung des Chemienobelpreises an *Akira Suzuki*, *Richard F. Heck* und *Ei-ichi Negishi* gewürdigt (Schema 11).<sup>10</sup>



**Schema 11: Allgemeiner Zyklus palladiumkatalysierter Kreuzkupplungsreaktionen.**

Die Kombination aus MCR bzw. sequenziellen Transformationen und palladiumkatalysierten Prozessen stellen ein fundamentales und aktuelles Forschungsgebiet der Arbeitsgruppe *Müller* dar.

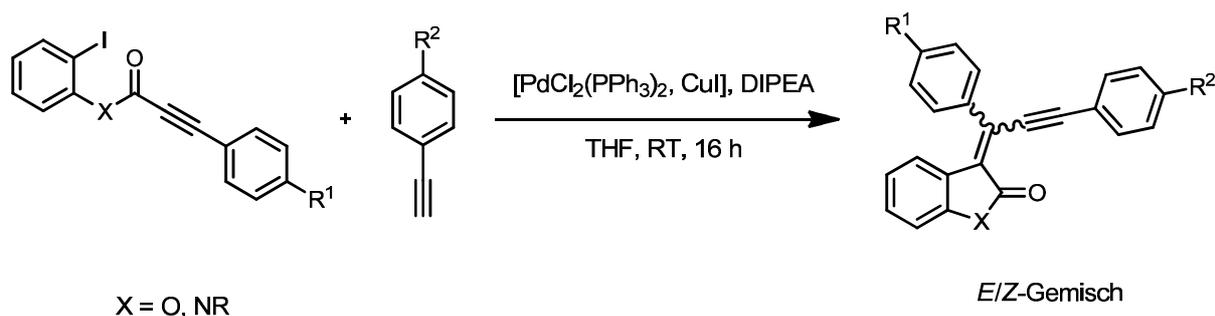
*Karpov* kombinierte in diesem Zusammenhang eine modifizierte *Sonogashira-Hagihara*-Kreuzkupplungsreaktion mit einer nachfolgenden *Michael*-Addition verschiedener Amine an das intermediär gebildete Alkinoylssystem unter Ausbildung Donor-Akzeptor-substituierter Verbindungen (Schema 12).<sup>11</sup>



**Schema 12: Dreikomponentenreaktion zu Donor-Akzeptor-substituierten Verbindungen nach *Karpov*.**

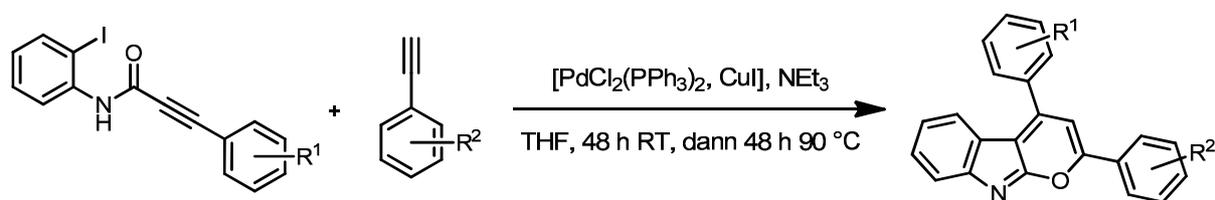
Ein eleganter Zugang zu Donor-Akzeptor-substituierten Eninen auf Indolonbasis konnte durch die Arbeiten von *D'Souza* und *Schönhaber* aufgezeigt werden (Schema 13).<sup>12</sup>

## 2. Einleitung und Aufgabenstellung



### Schema 13: Sequenzielle Transformation zu indolonbasierten Donor-Akzeptor-Systemen.

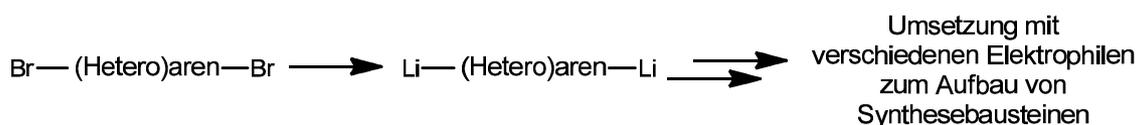
Basierend darauf konnte *Schönhaber* eine weitere Transformation dieser Systeme zu 2,4-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indolen mit interessanten photophysikalischen Eigenschaften anschließen (Schema 14).<sup>13</sup>



### Schema 14: Synthese von 2,4-Diphenylpyrano[2,3-*b*]indolen nach *Schönhaber*.

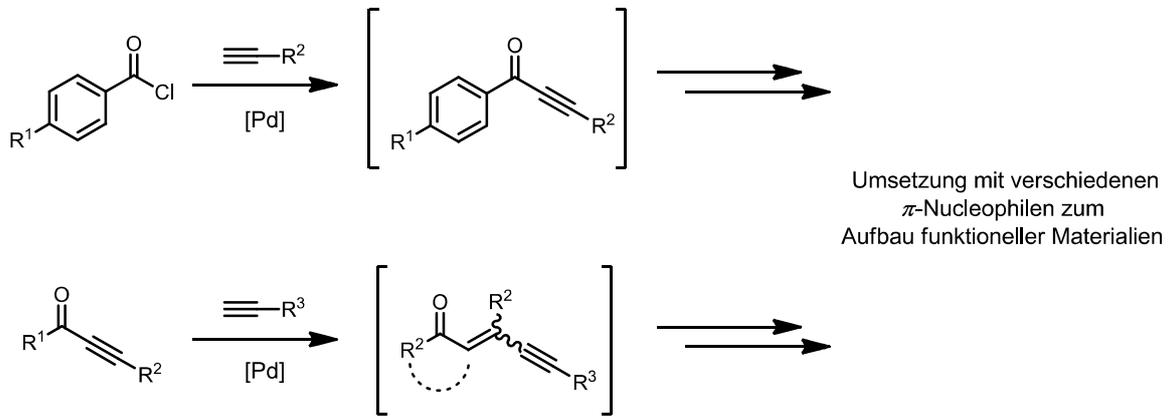
Da funktionalisierte  $\pi$ -Systembausteine die synthetische Basis diverser Anwendungsgebiete, wie etwa organischen Solarzellen,<sup>14</sup> Leuchtdioden<sup>15</sup> und Sensoren<sup>16</sup> bilden, ist die Exploration neuer Strukturen und einfacher, präparativer Methoden zur Generierung dieser Strukturen eine wichtige Prämisse moderner Forschungsaktivitäten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neuartige Bausteinsynthesen auf Basis sequenzieller Reaktionspfade mittels einer zweifachen Brom-Lithium-Permutation zu entwickeln (Schema 15).



### Schema 15: Allgemeines Schema zu Bausteinsynthesen auf Basis einer zweifachen Brom-Lithium-Permutation.

Darüber hinaus stand die Exploration neuer MCR auf Basis palladiumkatalysierter Transformationen zur Generierung eines diversitätsreichen Portfolios funktioneller Materialien und die Untersuchung ihrer photophysikalischen Eigenschaften im Mittelpunkt der Forschungsaktivitäten (Schema 16).



**Schema 16: MCR zur Generierung funktioneller Materialien.**

Abrundend sollten Flavanoide für eine Studie zur Untersuchung der photoprotektiven Eigenschaften natürlicher und synthetischer Chalkone mittels Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion (KIR) dargestellt werden.

## 2. Einleitung und Aufgabenstellung

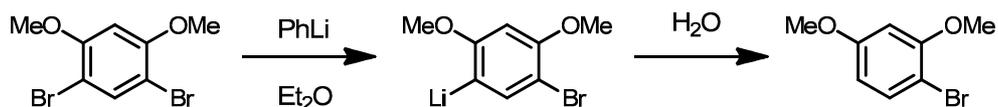
### 3. Allgemeiner Teil

#### 3.1. Sequentielle Abfangreaktionen an Dilithio(hetero)arenen zum Aufbau von Synthesebausteinen

##### 3.1.1. Kenntnisstand und Literaturübersicht

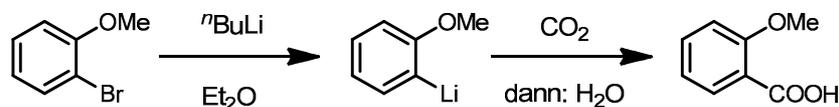
###### 3.1.1.1. Der Brom-Lithium-Austausch

Die erste Erwähnung eines Halogen-Metall-Austausches, speziell eines Brom-Lithium-Austausches findet sich in einer Publikation von *Wittig et al.* aus dem Jahre 1938.<sup>17</sup> Die Umsetzung von 4,6-Dibrom-1,3-dimethoxybenzol mit Phenyllithium und anschließender Hydrolyse lieferte 4-Brom-1,3-dimethoxybenzol in 95 % Ausbeute, wobei als Intermediat eine Aryllithiumspezies postuliert wurde (Schema 17).



**Schema 17: Erstes Beispiel eines Brom-Lithium-Austausches nach Wittig.**

Unabhängig von dieser Erkenntnis fand die Gruppe um *Gilman* im darauffolgenden Jahr eine ähnliche Reaktion, die  $n$ BuLi-vermittelte Reaktion eines monosubstituierten Bromarylsystems, deren mechanistischer Hintergrund über eine analoge Zwischenstufe erklärt wurde (Schema 18).<sup>18</sup>

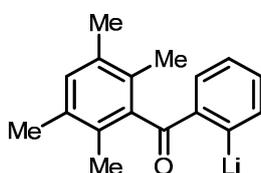


**Schema 18: Erstes Beispiel eines Brom-Lithium-Austausches nach Gilman.**

In der Zwischenzeit hat sich der Halogen-Metall-Austausch neben der direkten Metallierung über Deprotonierung als bedeutende und geradlinige Methode zur Darstellung von Metallorganen herauskristallisiert. Der Begriff Halogen-Metall-Austausch wird meist gleichbedeutend mit dem Begriff Brom-Lithium-Austausch verwendet, da diese Konstellation mit Abstand am häufigsten zur Anwendung

### 3. Allgemeiner Teil

kommt. Neben der einfachen Verfügbarkeit der Ausgangsverbindungen hat besonders die schnelle Reaktionszeit einen bedeutenden Beitrag geleistet. Der Austausch läuft mit  ${}^n\text{BuLi}$  so schnell ab, dass man anfangs sogar davon ausging, er würde schneller erfolgen als die Deprotonierung von Hydroxygruppen.<sup>19</sup> Obwohl dieses Postulat später widerlegt werden konnte,<sup>20</sup> zeugt dies doch eindrucksvoll von der Reaktionsgeschwindigkeit der Permutation. Hinzu kommt eine hohe Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen wie Cyano-, Amino-, Ester- und sogar Carbonylfunktionalitäten, sofern diese sterisch stark abgeschirmt sind, wie etwa im folgenden Beispiel deutlich dargelegt wurde (Abbildung 4):<sup>21</sup>



**Abbildung 4: Vorliegen einer Carbonylfunktionalität neben einer Kohlenstoff-Lithium-Bindung.**

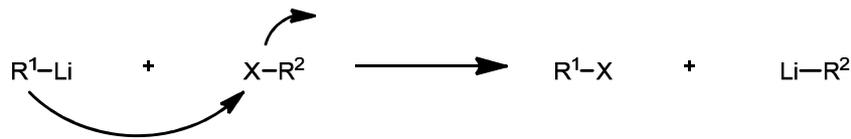
Das sterisch anspruchsvolle Tetramethylarylsystem inhibiert wirkungsvoll einen potentiellen nucleophilen Angriff und ermöglicht die Koexistenz einer Carbonylfunktionalität und einer Kohlenstoff-Lithium-Bindung.

#### 3.1.1.2. Mechanismus des Brom-Lithium-Austausches

Eine Vielzahl an Arbeitsgruppen beschäftigt sich mit dem Mechanismus des Brom-Lithium-Austausches, wobei sich zweierlei Erklärungsansätze herauskristallisierten: ein nucleophiler sowie ein radikalischer Mechanismus.

#### Nucleophiler Mechanismus des Brom-Lithium-Austausches

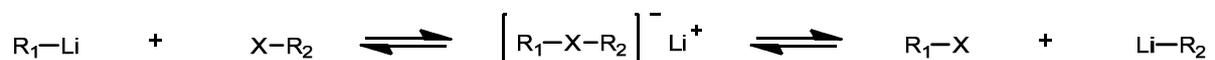
Die Theorien eines nucleophilen Mechanismus gehen auf Arbeiten von *Sunthakar* und *Gilman* aus dem Jahre 1951 zurück (Schema 19).<sup>22</sup>



**Schema 19: Nucleophiler Mechanismus nach Gilman.**

Die Alkyl- oder auch Aryllithiumspezies greift dabei mit dem Elektronenpaar der stark polarisierten Kohlenstoff-Lithium-Bindung als nucleophiles Agens an und initiiert eine Substitution.

1958 wurde von *Wittig* und *Schöllkopf* ein ähnlicher Mechanismus für die Permutation vorgeschlagen, welcher jedoch über den von *Gilman* postulierten Mechanismus hinausging und einen sogenannten „at-Komplex“ als Intermediat vorsah (Schema 20).<sup>23</sup>

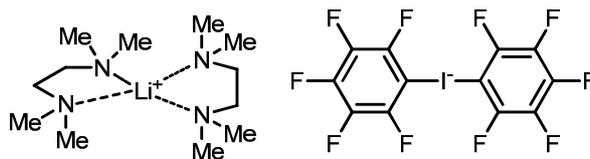


**Schema 20: Mechanismusvorschlag über einen at-Komplex nach Wittig.**

Die Bezeichnung des Intermediates als at-Komplex wurde von *Wittig* geprägt,<sup>24</sup> wobei die Vorsilbe der Nomenklatur anionischer Komplexe<sup>25</sup> entliehen ist und hypervalente Strukturen beschreibt, welche sich um ein Zentralteilchen mit einer negativen Ladung organisieren. Dabei kann es sich sowohl um Metalle als auch um Nichtmetalle handeln. Der anionische Teil der Zwischenstufe des Halogen-Metall-Austauschs enthält ein Halogen, das zwei kovalente Bindungen ausbildet und dessen Elektronenoktett zu einem Dezett aufgeweitet wurde.

Die Theorie des nucleophilen Mechanismus wurde durch Isolation und spektroskopische Untersuchung entsprechender at-Komplexe untermauert. Unter Zuhilfenahme von TMEDA und durch den stabilisierenden Einfluss von Fluorsubstituenten auf die negative Ladung gelang es erstmals eine Kristallstrukturanalyse eines at-Komplexes, bestehend aus einer Bis(pentafluorophenyl)iodatspezies und eines zweifach TMEDA-komplexierten Lithiumkations, zu lösen (Abbildung 5).<sup>26</sup>

### 3. Allgemeiner Teil

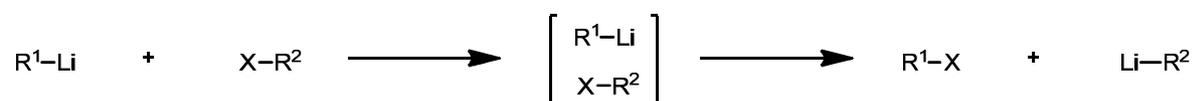


**Abbildung 5: Struktur eines durch TMEDA koordinierten Bis(pentafluorophenyl)iodats.**

Die isolierte Verbindung konnte mit verschiedenen Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden, wodurch sie ihren Charakter als reaktives Intermediat der Brom-Lithium-Permutation unterstreicht.

Für den von *Wittig* vorgeschlagenen nucleophilen Gleichgewichtsprozess zwischen den Edukten, dem at-Komplex und den Produkten sprechen ebenso die Beobachtungen von *Winkler* und *Winkler*. Diese konnten zeigen, dass die Reaktion von Phenyllithium mit verschiedenen Brombenzolen eindeutig einem gleichgewichtsbestimmten Verlauf folgt.<sup>27</sup>

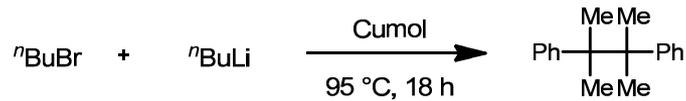
Kinetische Untersuchungen von *Rogers* und *Houk* stehen ebenso im Einklang mit einem nucleophilen Angriff des Carbanions an das Bromatom.<sup>28</sup> Allerdings stünde diese Beobachtung ebenso mit einem viergliedrigen Übergangszustand, wie er von *Wakefield* beschrieben wurde, im Einklang (Schema 21).<sup>29</sup>



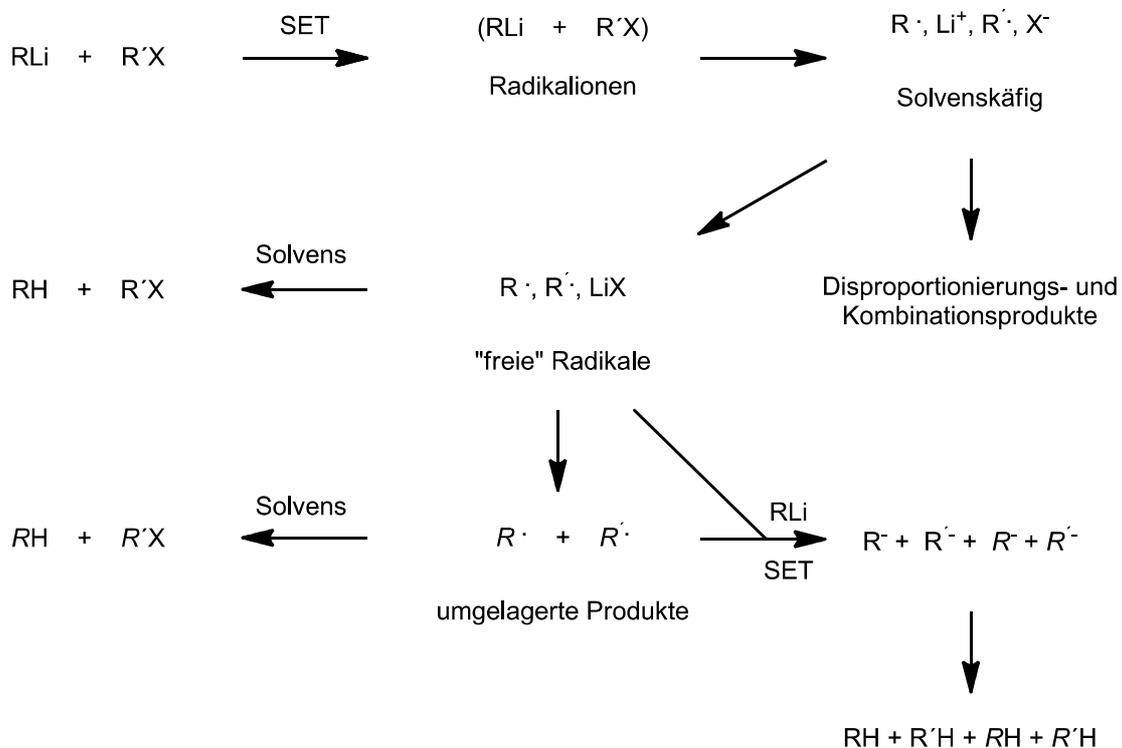
**Schema 21: Viergliedriger Übergangszustand des Brom-Lithium-Austausches nach *Wakefield*.**

#### **Radikalischer Mechanismus des Brom-Lithium-Austausches**

Belege für einen radikalischen Reaktionsverlauf des Brom-Lithium-Austausches wurden 1956 von *Bryce-Smith* geliefert.<sup>30</sup> Dies gelang ihm bei der Untersuchung der Reaktion zwischen <sup>n</sup>BuLi und <sup>n</sup>Butylbromid in Cumol bei 95 °C und einer Reaktionszeit von 18 Stunden. Dabei konnte er unter anderem 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan isolieren, was er durch das kurzzeitige Vorliegen von CumolradikaleIn, die zum erhaltenen Produkt dimerisieren, erklärte (Schema 22).

**Schema 22: Dimerisierung über Cumolradikale.**

Radikalische Intermediate werden allerdings bei vielen metallorganischen Reaktionen beobachtet, was die Beweisführung eines radikalisch medierten Brom-Lithium-Austauschs erschwert. Diese Zwischenstufen werden durch *Single-Electron-Transfers* (SETs) erzeugt und können eine Vielzahl möglicher Folgereaktionen eingehen (Schema 23).<sup>31</sup>

**Schema 23: Metallorganische Reaktionen über einen SET.**

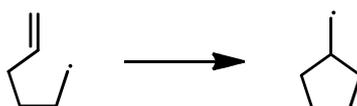
Nach erfolgtem SET zwischen der lithiumorganischen und der halogensubstituierten Verbindung, können die entstandenen Radikationen, welche sich anfänglich noch in einem Lösemittelkäfig befinden, verschiedene Disproportionierungs- und Kombinationsreaktionen eingehen. Falls die Radikale allerdings eine gewisse Stabilität aufweisen, können sie aus dem Lösemittelkäfig heraustreten und nach dem Verlust ihrer Gegenionen als „freie“ Radikale diverse Reaktionen eingehen. So sind Reaktionen mit dem Lösemittel denkbar, oder die Radikale können ein zweites Elektron *via* eines zweiten SETs aufnehmen oder auch umlagern (R). Diese Schritte

### 3. Allgemeiner Teil

lassen sich auch als Initialreaktionen einer Reaktionskaskade verstehen, da den umgelagerten Radikalen dieselben Reaktionspfade wie den ursprünglichen Verbindungen offenstehen.

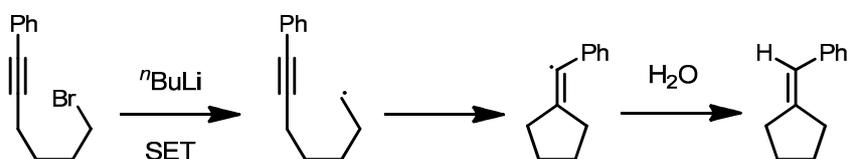
Die Theorie eines SET und die damit eröffneten Reaktionspfade bieten eine plausible mechanistische Deutung der von *Bryce-Smith* gefundenen Dimerisierung, welche über den Erklärungsansatz eines nucleophilen Mechanismus nicht einfach zu rationalisieren wäre.

Die Existenz radikalischer Intermediate konnte auf alternativem Wege mittels „Radikalsonden“ bewiesen werden. Eine Radikalsonde stellt eine Verbindung dar, die in radikalischer Form eine spezifische Reaktion eingeht, wobei das resultierende Produkt als Beweis für das initiale Auftreten von Radikalen fungiert. Eine präparativ äußerst hilfreiche und somit auch häufig genutzte Sonde stellt 5-Hexen-1-ylradikal dar, welches zu einem Cyclopentylmethylradikal cyclisiert (Schema 24).



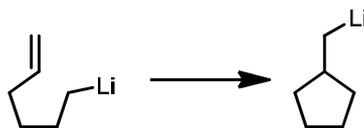
**Schema 24: Umlagerung des 5-Hexen-1-ylradikals.**

Diesem Beispiel eines Alkenylradikals folgend konnte die Gruppe um *Ward* eine radikalische Cyclisierung eines Alkynylradikals beobachten.<sup>32</sup> Der mechanistische Verlauf wurde über eine SET-basierte Radikalbildung mit anschließender Cyclisierung und Reduktion mittels Wasser erklärt (Schema 25).



**Schema 25: Radikalische Cyclisierung via SET.**

Als Alternative steuerte *Bailey* einen rein nucleophilen Mechanismus zur Diskussion bei, welchen er in Folge seiner Cyclisierung einer lithiierten Alkenylspezies postulierte (Schema 26).<sup>33</sup>

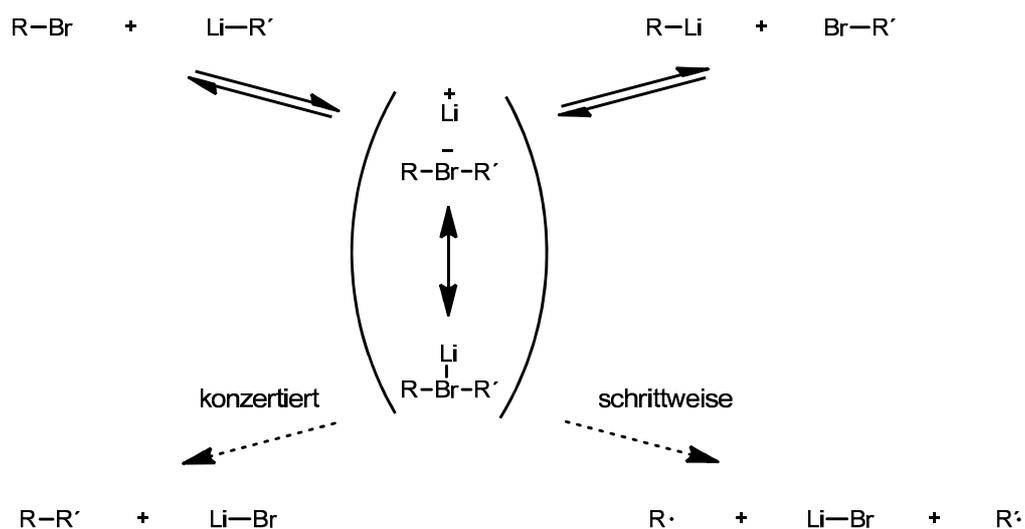


**Schema 26: Nucleophile Umlagerung einer lithiumorganischer Verbindung.**

*Fisher* gelang es 1969 die Anwesenheit von Radikalen im Verlauf metallorganischer Reaktionen mittels ESR-Spektroskopie nachzuweisen.<sup>34</sup> Dabei stellte er radikalische Verbindungen während Reaktionen von Alkylhalogeniden mit sekundären und tertiären Alkyl-Lithiumverbindungen, jedoch nicht im Falle primärer Lithiumverbindungen, fest. Dies gelang erst *Russell* und *Lamson* in Anwesenheit koordinierender Verbindungen wie Diethylether oder TMEDA im Reaktionsgemisch.<sup>35</sup> Auch durch CIDNP-Experimente (engl. **C**hemical **I**nduced **D**ynamic **N**uclear **P**olarization) konnten mittels NMR-Spektroskopie im Verlauf einer Vielzahl metallorganischer Reaktionen Radikale nachgewiesen werden. Die Halogenspezies wurde hierzu mit elementaren Metallen, wie z. B. Magnesium, umgesetzt. Der CIDNP-Effekt fand erstmals in den Arbeiten von *Ward* und *Lawler* Erwähnung und beruht auf der Einwirkung der Kopplung des Elektronenspins mit den Kernspins auf den Elektronenspinzustand eines Radikalpaares (Singulett oder Triplett).<sup>36</sup> Erfolgt die chemische Reaktion des Radikalpaares schneller als die Relaxation der Kernspins, so bilden sich Kernspinverteilungen aus, die nicht der *Boltzmann*-Verteilung unterworfen sind. Die Kernspinverteilung äußert sich in den NMR-Spektren durch verstärkte Absorption oder Emission. CIDNP-Studien konnten zwar die Existenz radikalischer Intermediate bei der Umsetzung von Alkylbromiden und Lithiumorganen belegen, jedoch ist nicht abschließend geklärt worden, ob diese Zwischenstufen dem Brom-Lithium-Austausch zugrunde liegen.

Der Beweis radikalischer Spezies schließt das gleichzeitige Vorhandensein eines at-Komplexes nicht aus. Vielmehr könnten die beiden Strukturen im Gleichgewicht vorliegen und sich ineinander umwandeln (Schema 27).<sup>37</sup>

### 3. Allgemeiner Teil



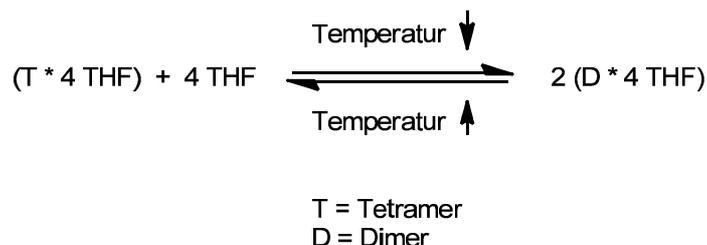
**Schema 27: Gleichgewicht zwischen at-Komplex und radikalischer Spezies.**

Die Bildung des at-Komplexes, bedingt durch die Reaktion einer organischen Halogenverbindung mit einer Organolithiumverbindung, verläuft reversibel und zieht den Austausch eines organischen Restes am Halogenatom nach sich. Das Intermediat unterliegt hierbei einer konzertierten, reduktiven Eliminierung, wie sie beispielsweise in der Übergangsmetallvermittelten Katalyse auftritt, oder zerfällt in einem schrittweisen Prozess zu zwei Radikalen und Lithiumbromid. Das bestehende Gleichgewicht zwischen der ionischen und der kovalenten Lithium-Brom-Bindung ist ein Anzeichen für eine homolytische Spaltung der beiden Kohlenstoff-Halogen-Bindungen.<sup>38</sup>

#### 3.1.1.3. Aggregationsverhalten lithiumorganischer Verbindungen in Lösung

Lithiumorganische Verbindungen zeigen in Lösung sowie in kristalliner Form häufig unterschiedliche Aggregationsgrade, wobei die Bandbreite dieser Aggregation von Dimeren bis hin zu Hexameren reicht. Die Ermittlung des Aggregationsgrades verläuft häufig über Methoden zur Molmassenbestimmung, die in verschiedenen Variationen durchgeführt werden können. Einige Beispiele hierfür sind die Kryoskopie, die Ebullioskopie und die Dampfdruckosmometrie. Ermitteltbar ist das Aggregationsverhalten zudem über NMR-Messungen der beteiligten Kerne ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^6Li$ ,  $^7Li$ ). Obwohl aus genaueren Messungen nichts über den Aggregationsgrad einer Verbindungsklasse gesagt werden kann, so gibt es dennoch eine Reihe von

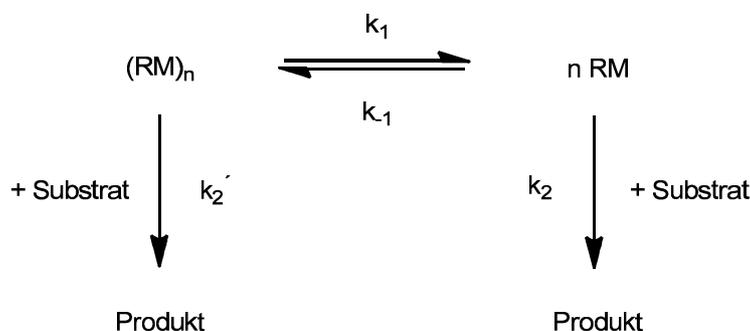
Tendenzen, die eine Abschätzung erlauben.<sup>39</sup> So sind lithiumorganische Verbindungen in heteroatomhaltigen Solventien, wie beispielsweise THF, weniger stark aggregiert als in Kohlenwasserstoffen. Des Weiteren beobachtet man eine starke Temperaturabhängigkeit des Aggregationsverhaltens: bei tiefen Temperaturen zeigen lithiumorganische Verbindungen stets niedrigere Aggregationsgrade als bei höheren Temperaturen. So liegt  $n\text{BuLi}$  bei höheren Temperaturen bevorzugt in dimerer Form vor (Schema 28).



**Schema 28: Gleichgewicht zwischen tetramerem und dimerem  $n\text{BuLi}$ .**

Aus dem Schema lässt sich erkennen, dass die Gleichgewichtsseite der geringer aggregierten Spezies diejenige der geringeren Gesamtteilchenzahl ist. Abkühlung begünstigt daher die weniger stark assoziierte Verbindung entropisch.<sup>40</sup> Desweiteren führt sterische Beanspruchung zu niedriger Aggregation. So liegt  $n\text{BuLi}$  im Gegensatz zu  $^{sec}\text{BuLi}$  und  $^t\text{BuLi}$  in Hexan nicht als Hexamer,<sup>41</sup> sondern als Tetramer vor.  $^t\text{BuLi}$  findet sich bei tiefen Temperaturen in THF sogar als Monomer.<sup>42</sup>

Das Aggregationsverhalten lithiumorganischer Verbindungen steht in direkter Korrelation zu ihrer Reaktivität. Das Monomer stellt im Allgemeinen die reaktive Spezies dar und nur in Ausnahmen führt ein höheres Aggregat zu einer Reaktivitätssteigerung. Daher ist es förderlich, Bedingungen zu wählen, die eine niedrigere Aggregation begünstigen. Dies ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz nach Schema 29.<sup>37</sup>



**Schema 29: Gleichgewicht zwischen aggregierter Form und Monomer.**

### 3. Allgemeiner Teil

Wie hieraus leicht ersichtlich ist, beträgt die Konzentration des Monomer (RM) welches mit dem Oligomer  $((RM)_n$ : „n-mer“) im Gleichgewicht steht, einen durch den Koeffizienten  $(K/n)^{1/n}$  und den Exponenten  $1/n$  gekennzeichneten Bruchteil des titrierbaren Organometallformalgehaltes. Dabei ist  $K = k_1/k_2$ . Falls nur das Monomer reaktiv genug für eine Umsetzung mit dem Substrat ist, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit in  $1/n$ -ter Potenz von der Formalkonzentration der metallorganischen Spezies ab (Gleichung 1).

$$-\frac{d[RM]_{\text{formal}}}{dt} = k_2 * [RM]_{\text{Monomer}} * [\text{Substrat}] = k_2 * \left(\frac{K}{n}\right)^{\frac{1}{n}} * [RM]_{\text{formal}}^{\frac{1}{n}} * [\text{Substrat}]$$

**Gleichung 1: Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion des Substrats mit dem Monomer der metallorganischen Verbindung.**

Übersteigt die Reaktivität des Oligomers die für eine Umsetzung mit dem Substrat erforderliche Aktivierungsbarriere, so tritt eine direkte Reaktion ohne vorherigen Zerfall in das Monomer auf und ergibt eine proportionale Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der metallorganischen Verbindung (Gleichung 2).

$$-\frac{d[RM]_{\text{formal}}}{dt} = k_2' * [(RM)_n]_{\text{oligomer}} * [\text{Substrat}] = k_2' * \frac{1}{n} * [RM]_{\text{formal}} * [\text{Substrat}]$$

**Gleichung 2: Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion des Substrats mit dem Oligomer der metallorganischen Verbindung.**

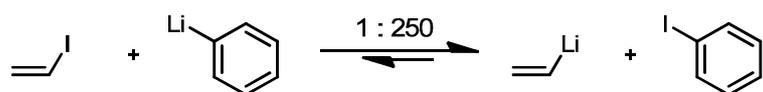
Wie bereits erwähnt, verlaufen metallorganische Reaktionen für gewöhnlich über das Monomer, da die bestehenden Bindungen im Aggregat sowohl sterisch als auch elektronisch stark abgeschirmt sind.<sup>37</sup> Aus diesem Grund liefern kinetische Messungen in aller Regel eine Reaktionsordnung  $< 1$  bezüglich der Konzentration der metallorganischen Verbindung. Der Exponent nimmt dabei einen Betrag von  $1/n$  ein, wobei  $n$  dem Aggregationsgrad entspricht.

Eine Ausnahme hierzu stellt  $t\text{BuLi}$  in etherischen Solventien dar. Unter diesen Bedingungen ist es der metallorganischen Verbindung möglich sich ohne vorherige Desaggregation an Ethylen anzulagern. Der Exponent besitzt in diesem Fall den Betrag 1.<sup>43</sup> In reinen Kohlenwasserstoffen findet man hingegen häufig eine Abweichung der Reaktionsordnung von  $1/n$ . Die Energie, welche für die Aufspaltung

der Aggregation vonnöten ist, kann aufgrund der mangelnden Solvatationskräfte des Lösemittels nicht aufgebracht werden. Die metallorganische Verbindung ist gezwungen aus dem Oligomer, oder zumindest aus einem seiner Bruchstücke, heraus zu reagieren. Dies führt zu einem verlangsamten Reaktionsverlauf.<sup>37</sup>

Diese Reaktionsabstufung durch Aggregation lässt sich am Beispiel von Methyllithium veranschaulichen, welches aufgrund der geringen räumlichen Beanspruchung besonders feste Aggregate bildet, und dadurch stark an Reaktivität einbüßt. Dem schwächer aggregierten Phenyllithium etwa ist Methyllithium in kinetischer Hinsicht deutlich unterlegen. In hochverdünnten THF-Lösungen, in denen von fehlender Aggregation ausgegangen werden kann, mag sich die erwartete Reaktionsabfolge der monomeren Verbindungen durchsetzen.<sup>37</sup>

Die Aggregation lithiumorganischer Verbindungen hat neben der Reaktionsgeschwindigkeit auch einen Einfluss auf die Lage des chemischen Gleichgewichtes metallorganischer Umlagerungen (Schema 30).

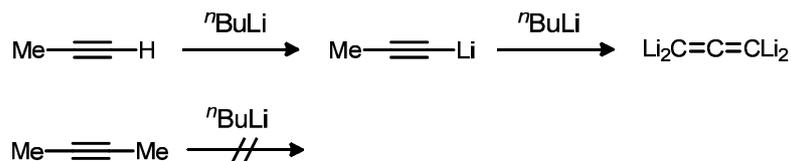


**Schema 30: Gleichgewichtslage zwischen lithiumorganischen Verbindungen.**

Das Gleichgewicht liegt im obigen Beispiel fast vollständig auf der Seite des Vinylolithiums und des Iodbenzols.<sup>44</sup> Da die Hybridisierungsgrade der lithiumgebundenen Kohlenstoffatome äquivalent sind, und damit auch die korrespondierenden Basizitäten im selben Bereich liegen müssen, dürfte sich die Lage des Gleichgewichtes zu einem großen Teil auf die unterschiedlichen Aggregationsgrade der lithiumorganischen Spezies zurückführen lassen.

Obwohl in den meisten Fällen eine Aggregation hinderlich für die Reaktionsfreudigkeit und -geschwindigkeit ist, treten auch Reaktionen auf, die durch Aggregation erst ermöglicht werden. In diesen Fällen bilden beide Reaktionspartner ein gemeinsames (Misch-)Aggregat und sind so auf engstem Raum miteinander in Kontakt. Dieser „Aggregat-Effekt“ findet sich insbesondere in Multimetallierungen (Schema 31).<sup>45</sup>

### 3. Allgemeiner Teil



Schema 31: Beispiel einer Aggregat-Effekt bedingten Deprotonierung.

Während Methylacetylen mit einem Überschuss an  $n\text{BuLi}$  eine vierfache Metallierung eingehen kann, so ist eine vergleichbare Reaktion aufgrund des Ausbleibens einer Aggregation mit 2-Butin nicht möglich.

#### 3.1.1.4. Einfluss des Lösemittels und anderer Solvatbildner

Das Solvatationsvermögen einer Substanz wächst mit zunehmender Elektronendonorkapazität. Durch eine erhöhte Solvation des Lithiumkations erfährt die metallorganische Bindung eine Lockerung, was sich in einer erhöhten Reaktivität des Carbanions widerspiegelt. Einen besonders großen Effekt weisen starke Assoziatbildner wie TMEDA<sup>46</sup> und Kalium-*t*butanolat<sup>47</sup> auf (Abbildung 6).

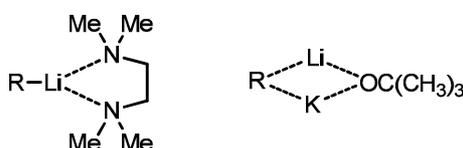
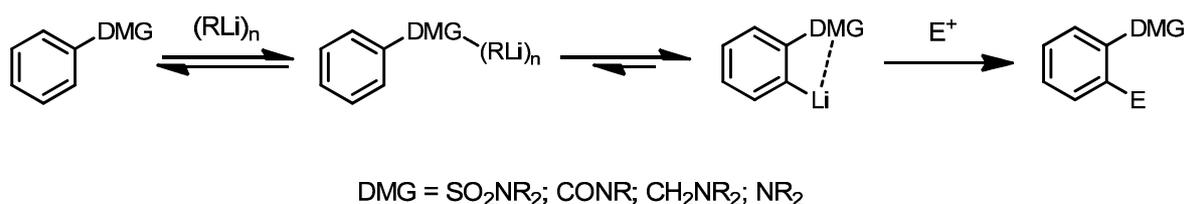


Abbildung 6: Solvation lithiumorganischer Verbindungen durch TMEDA und Kalium-*t*butanolat.

Eine analoge, aber intramolekulare Wirkung wird durch koordinierende Gruppen innerhalb eines Substrates zur regioselektiven *ortho*-Metallierung an aromatischen Systemen genutzt (Schema 32).



Schema 32: *ortho*-dirigierender Effekt zur Darstellung lithierter Spezies.

### 3.1.1.5. Einfluss der Temperatur

Metallorganische Reagenzien sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität besonders für Umsetzungen bei tiefen Temperaturen geeignet. In THF findet der Brom-Lithium-Austausch bei Temperaturen um  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in vielen Fällen innerhalb weniger Minuten statt. Auf das temperaturabhängige Aggregationsverhalten lithiumorganischer Verbindungen wurde bereits in Kapitel 3.1.1.3. eingegangen.

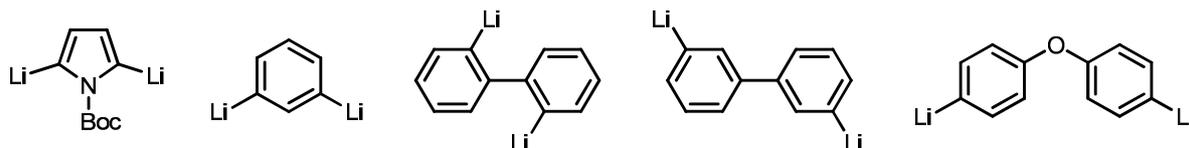
### 3.1.1.6. Aggregationsverhalten von $n\text{BuLi}$

Das Reagenz  $n\text{BuLi}$  wurde aufgrund seiner weiten Verbreitung und Bedeutung in der metallorganischen Chemie genauen Untersuchungen unterzogen. Bezüglich des Aggregationsverhalten wurde in Benzol und Cyclohexan bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine hexamere Struktur gefunden,<sup>48</sup> wohingegen zwischen  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Diethylether Tetramerstrukturen vorliegen.<sup>49</sup> Untersucht man die Verbindung jedoch in reinem THF, so stellt sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht in einem Temperaturbereich von  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  zwischen einer Dimer- und einer Tetramerstruktur ein (Schema 28). Dieses verschiebt sich mit steigender Temperatur und Konzentration auf die Seite des Tetramers.<sup>40</sup>

### 3.1.1.7. Dilithiierung organischer Verbindungen

Zweifache Brom-Lithium-Permutationen sind aus der Literatur wohlbekannt. So finden sich Beispiele aus vielen Bereichen aromatischer sowie heteroaromatischer Strukturen, wie etwas Boc-geschütztes 2,5-Dilithiopyrrol,<sup>50</sup> 2,6-Dilithiopyridin,<sup>51</sup> 2,2'-Dilithiobiphenyl,<sup>52</sup> 3,3'-Dilithiobiphenyl<sup>53</sup> und 4,4'-Dilithiobiphenylether<sup>54</sup> (Abbildung 7).

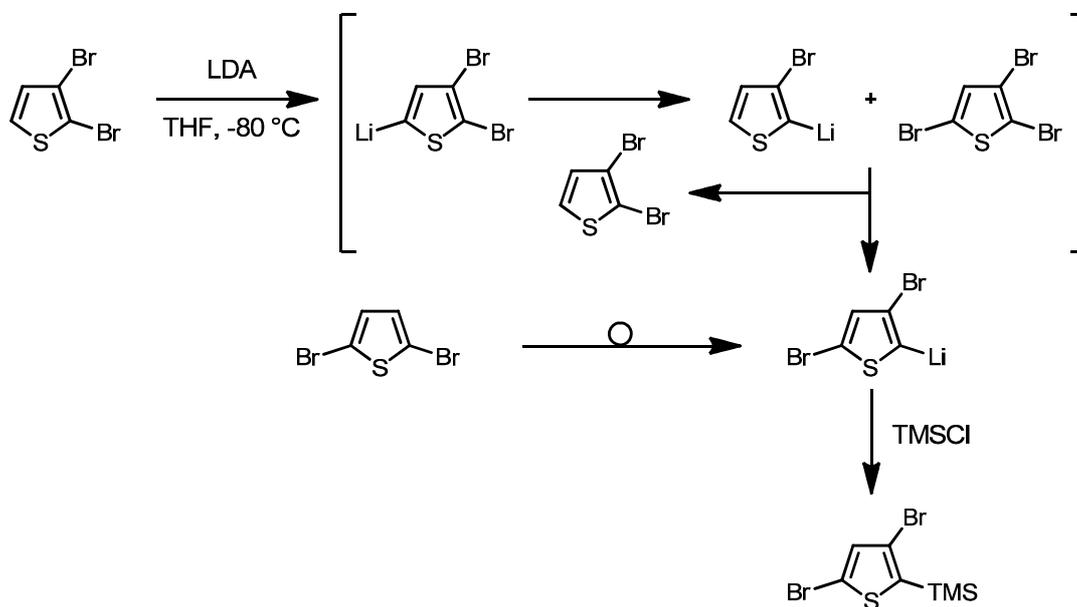
### 3. Allgemeiner Teil



**Abbildung 7:** Beispiele verschiedener über Halogen-Metall-Austausch dargestellter Dilithioverbindungen.

#### 3.1.1.8. Regioselektivität des Halogen-Metall-Austausches

Halogen-Metall-Austauschreaktionen zeigen ein hohes Maß an Regioselektivität. Signifikante Komplikationen treten unter Umständen in multihalogenhaltigen Verbindungen auf und führen zu Produktgemischen. Ist man sich aber der potentiellen Nebenreaktionen bewusst, wie beispielsweise des „Halogen-Tanzes“ (Schema 33),<sup>55</sup> oder etwaiger Reaktivitätsunterschiede zwischen den verschiedenen Halogensubstituenten, so können sich daraus neue Synthesestrategien entwickeln.<sup>56</sup>



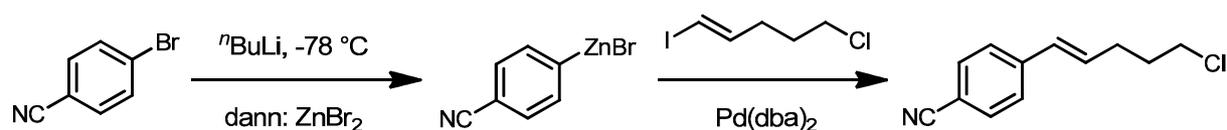
**Schema 33:** Halogentanz an 2,3-Dibromthiophen.

### 3.1.1.9. Lithiumorganische Verbindungen als Einstieg in Kreuzkupplungsreaktionen

Organolithium- wie auch Organomagnesiumverbindungen besitzen ein großes Potential zur Bildung neuer C-C-Verknüpfungen, deren chemo-, regio- und stereoselektiver Aufbau eines der großen Ziele synthetisch arbeitender Chemiker darstellt. Jedoch stellte sich in der Vergangenheit heraus, dass die große Reaktivität dieser Verbindungen einige entscheidende Nachteile birgt, etwa eine geringe Chemoselektivität. Des Weiteren war aufgrund ihrer geringen Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen meist nur die Einführung un- oder nur gering substituierter Molekülgruppen möglich. In den 70er und 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts kamen erste Lösungen dieser Problematik durch Transmetallierung der organischen Reste auf Kupfer<sup>57</sup>- oder Titansalze<sup>58</sup> auf. Diese Maßnahme erhöhte die Chemoselektivität erheblich, blieb aber aufgrund ihrer Darstellung über die reaktiven Vorstufen dennoch auf wenig funktionalisierte Reste beschränkt. Bald zeigte sich, dass Organozinkverbindungen, obwohl sie eine geringe Reaktivität gegenüber den meisten organischen Elektrophilen zeigen, für Transmetallierungen auf Übergangselementmetalle zur Verfügung stehen. Die Übergangsmetalle eröffnen aufgrund ihrer *d*-Orbitale neue Reaktionswege, die den Hauptgruppenmetallen verschlossen bleiben und führten so zur Entwicklung des weiten Feldes der Kreuzkupplungsreaktionen.

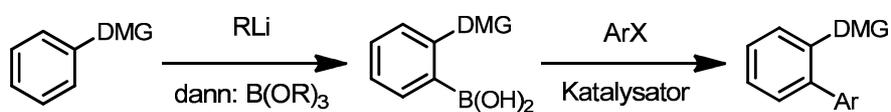
Eine bedeutende Kupplungsreaktion ist die palladiumkatalysierte *Negishi*-Kupplung, deren Namenspate im Jahre 2010 zusammen mit *Heck* und *Suzuki* mit dem Nobelpreis für Chemie für herausragende Leistungen auf dem Gebiet eben dieser palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen ausgezeichnet wurde.<sup>59</sup> Die Darstellung der benötigten Organozinkverbindung erfolgt, neben der direkten Insertion von Zink (in Form von Zinkstaub) in Kohlenstoff-Iod-Bindungen, häufig durch die Transmetallierung *via* Brom-Lithium-Austausch generierter Organolithiumverbindungen, welche *in situ* in der Kreuzkupplungsreaktion adressiert werden können (Schema 34).<sup>60</sup>

### 3. Allgemeiner Teil



**Schema 34: Brom-Lithium-Austausch initiierte *Negishi*-Kreuzkupplungsreaktion.**

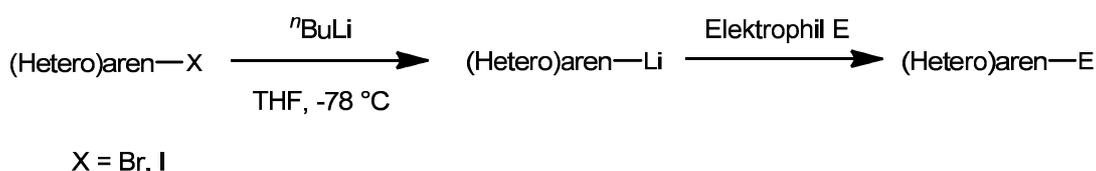
Eine weitere interessante Einstiegsmöglichkeit in Kreuzkupplungsreaktionen bietet zudem die dirigierte *ortho*-Metallierung. Die generierten Organolithiumverbindungen können mit Boronsäureestern abgefangen werden, was sie zu wertvollen Reaktionspartnern in der *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung macht (Schema 35).<sup>61</sup>



**Schema 35: Schema der dirigierten *ortho*-Metallierung-*Suzuki-Miyaura* Reaktionsfolge.**

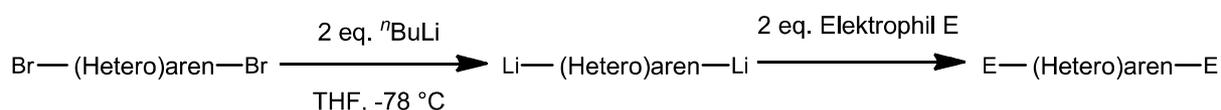
### 3.1.2. Sequenzielle elektrophile Abfangreaktionen zur Desymmetrisierung von Dilithio(hetero)arenen

Der Halogen-Metall-Austausch ist ein generelles Werkzeug zur Erzeugung nucleophiler Kohlenstoffverbindungen aus elektrophilen Ausgangsstoffen. Diese Metall-Kohlenstoffintermediate können in einem Ein-Topf-Verfahren direkt mit einer großen Bandbreite an Elektrophilen abgefangen werden (Schema 36).<sup>62</sup>



**Schema 36: Allgemeines Reaktionsschema zum Abfangen einer lithiierten Spezies.**

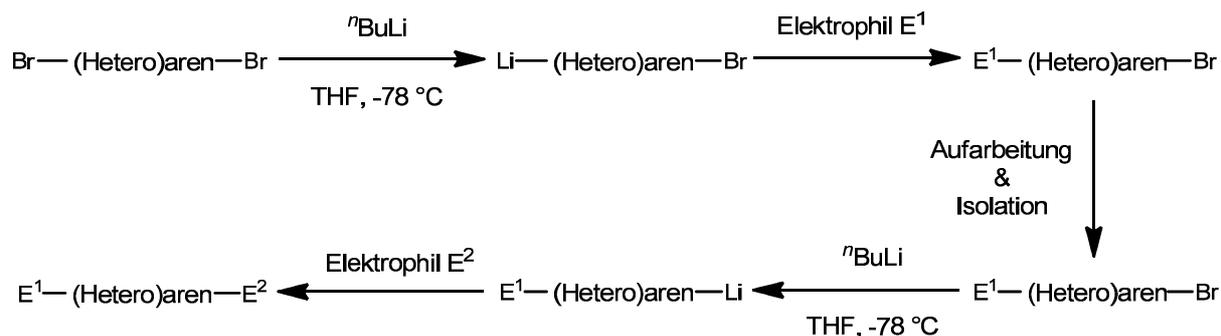
Im Falle zweifach bromsubstituierter Edukte ist es häufig möglich einen doppelten Brom-Lithium-Austausch durchzuführen. Aus symmetrischen Ausgangsverbindungen gelangt man so durch die Zugabe zweier Äquivalente eines passenden Elektrophils zu symmetrischen Endprodukten.



**Schema 37: Allgemeines Reaktionsschema zum doppelten Abfangen einer dilithiierten Spezies zu symmetrischen Endprodukten.**

Der Weg zu unsymmetrischen Produkten führte in der Vergangenheit normalerweise über einen schrittweisen und sich wiederholenden Brom-Lithium-Austausch gefolgt von einer entsprechenden elektrophilen Abfangreaktion. Nach der Darstellung der einfach permutierten Zwischenstufe schloss sich für gewöhnlich ein Aufarbeitungs- und Isolationsschritt an (Schema 38).<sup>63</sup>

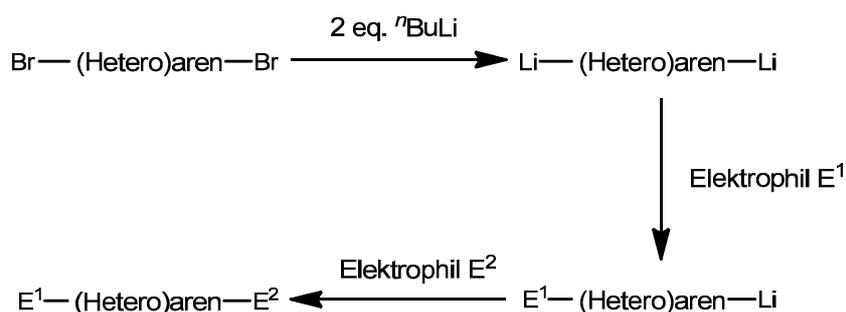
### 3. Allgemeiner Teil



**Schema 38: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese unsymmetrisch substituierter Endprodukte aus symmetrischen Edukten mittels Brom-Lithium-Austausch.**

Basierend auf dieser ressourcenintensiven Synthese erschien es erstrebenswert, eine effizientere, wenn möglich Ein-Topf-Synthese, zu unsymmetrisch substituierten Produkten zu entwickeln. Diese wäre der bisherigen Route sowohl in ökologischer als auch in ökonomischer Hinsicht deutlich überlegen. Darüberhinaus würde sie den Weg zu einer Vielzahl neuer Reaktionssequenzen und Ein-Topf-Multikomponentenreaktionen eröffnen, die vor allem in Hinsicht auf diversitätsorientierte, kombinatorische und Festphasensynthesestrategien interessant sind.

Die neu entwickelte sequentielle elektrophile Abfangreaktion zur Desymmetrisierung von Dilithio(hetero)arenen basiert auf einem zweifachen Brom-Lithium-Austausch an symmetrischen Dibrom(hetero)arenen. Anschließend kann die generierte dilithiierte Spezies sequentiell mit zwei unterschiedlichen Elektrophilen abgefangen werden (Schema 39).



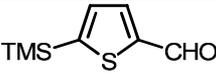
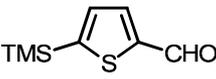
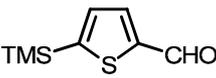
**Schema 39: Allgemeines Schema zur sequentiellen elektrophilen Abfangreaktion.**

Die benötigte Selektivität des ersten Abfangschrittes ist durch die höhere Reaktivität der dilithiierten Spezies gegenüber der monolithiierten Spezies begründet.

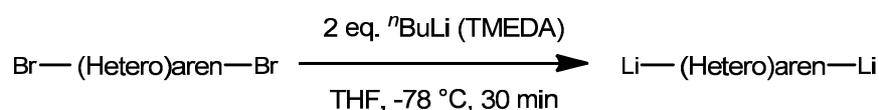
Die zweifache Lithiierung der dibromierten Ausgangsverbindungen konnte bei tiefen Temperaturen mittels  $n\text{BuLi}$  (2.5 oder 1.6 M in Hexan) und in Anwesenheit von

TMEDA in THF durchgeführt werden. Hierzu wurde eine inverse Zugabe gewählt, das heißt, die dibromierte Verbindung wurde zu einer gekühlten, vorgerührten Lösung zweier Äquivalenter <sup>n</sup>BuLi und TMEDA in THF gegeben.<sup>64</sup> TMEDA diente der Aktivitätssteigerung des Lithiumreagenzes, die durch Desaggregation desselbigen erreicht wird. Zudem wird die dilithiierte und später monolithiierte Spezies während der gesamten Reaktionsführung thermodynamisch durch Koordination der Aminbase stabilisiert. Ein Verzicht auf TMEDA schlägt sich in geringeren Ausbeuten nieder (Tabelle 2).

**Tabelle 2: Einfluss von TMEDA auf die Ausbeute von Verbindung 1a.**

Eintrag	TMEDA	Elektrophil E <sup>1</sup>	Elektrophil E <sup>2</sup>	Produkt	Ausbeute [%]
1	-	TMSCl	DMF		<b>1a</b> 11
2	1 eq.	TMSCl	DMF		<b>1a</b> 32
3	2 eq.	TMSCl	DMF		<b>1a</b> 61

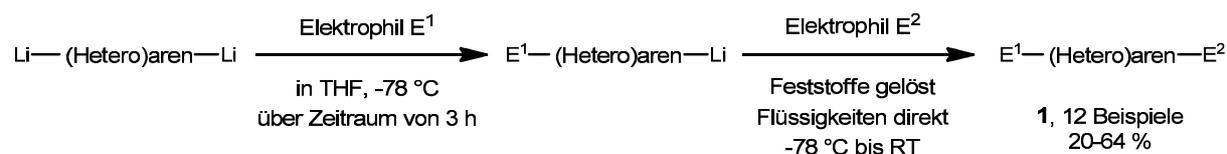
Die Initiierung der Reaktion war in allen Fällen durch eine Eintrübung der zuvor klaren Lösung optisch zu erkennen, welche auf die Bildung von aggregierten Dilithioarenen zurückzuführen ist. Um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten, wurde das Gemisch nach beendeter Eduktzugabe 30 min lang bei -78 °C gerührt (Schema 40).



**Schema 40: Allgemeines Reaktionsschema zur Dilithiierung symmetrischer Dibromverbindungen.**

Bei konstanter Temperatur schloss sich die sequentielle Zugabe zweier unterschiedlicher Elektrophile E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> bei -78 °C an. Das Elektrophil E<sup>1</sup> wurde unter den Bedingungen einer Pseudohochverdünnung der dilithiierten Spezies zugeführt. Im Detail wurde dies durch ein tropfenweises Einspritzen einer verdünnten Elektrophillösung in THF über einen Zeitraum von 3 h realisiert. Das zweite Elektrophil wurde relativ rasch innerhalb weniger Sekunden zugegeben (Schema 41).

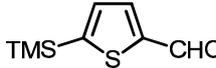
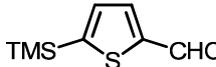
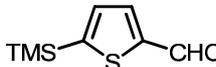
### 3. Allgemeiner Teil



#### Schema 41: Allgemeines Reaktionsschema der elektrophilen Abfangreaktion.

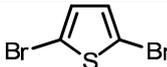
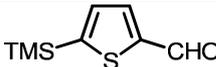
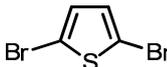
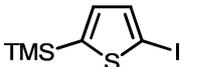
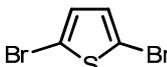
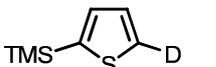
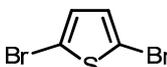
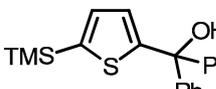
Die Zugabe des ersten Elektrophils unter Pseudohochverdünnungsbedingungen ist essentiell für die Selektivität der Reaktion. Eine sofortige beziehungsweise schnellere Zugabe schlägt sich negativ auf die isolierten Ausbeuten der Reaktionssequenz nieder (Tabelle 3).

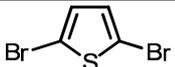
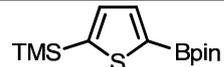
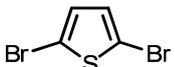
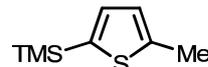
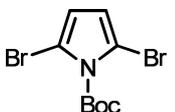
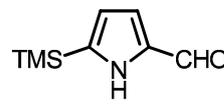
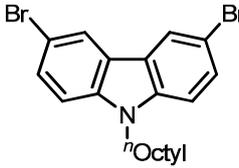
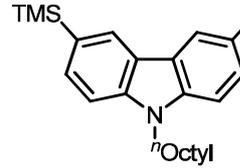
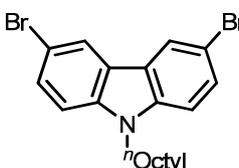
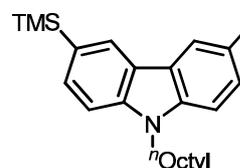
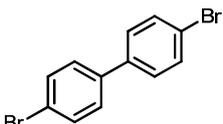
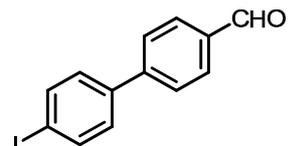
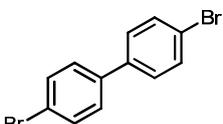
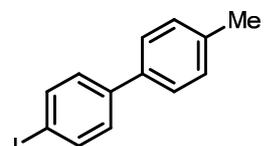
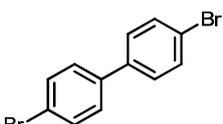
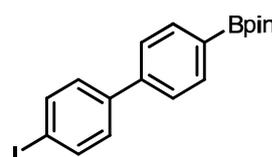
**Tabelle 3: Einfluss des Zugabezeitraums von Elektrophil E<sup>1</sup> auf die Ausbeute von Verbindung 1a.**

Eintrag	E <sup>1</sup>	t (E <sup>1</sup> )	E <sup>2</sup>	Produkt	Ausbeute [%]
1	TMSCl	direkt	DMF		<b>1a</b> 7
2	TMSCl	0.5 h	DMF		<b>1a</b> 18
3	TMSCl	3 h	DMF		<b>1a</b> 61

Nach Aufarbeitung und säulenchromatografischer Reinigung konnten die unsymmetrisch substituierten (Hetero)arene in Ausbeuten zwischen 20-61 % isoliert werden.

**Tabelle 4: Überblick über die synthetisierten Produkte 1a-l.**

Eintrag	Substrat	E <sup>1</sup>	E <sup>2</sup>	Produkt	Ausbeute [%]
1		TMSCl	DMF		<b>1a</b> 61
2		TMSCl	I <sub>2</sub>		<b>1b</b> 48
3		TMSCl	D <sub>2</sub> O		<b>1c</b> 64
4		TMSCl	Benzo-phenon		<b>1d</b> 41

5		TMSCl	B(OMe) <sub>3</sub>		<b>1e</b> 55
6		TMSCl	Mel		<b>1f</b> 39
7		TMSCl	DMF		<b>1g</b> 58
8		TMSCl	DMF		<b>1h</b> 39
9		TMSCl	D <sub>2</sub> O		<b>1i</b> 41
10		I <sub>2</sub>	DMF		<b>1j</b> 41
11		I <sub>2</sub>	Mel		<b>1k</b> 20
12		I <sub>2</sub>	B(OMe) <sub>3</sub>		<b>1l</b> 45

Wurde <sup>t</sup>Butyl-2,5-dibrom-1*H*-pyrrol-1-carboxylat als Ausgangssubstanz eingesetzt, konnte aufgrund der *Boc*-Funktionalität auf ein Äquivalent TMEDA verzichtet werden. Diese Gruppe übt einen *ortho*-stabilisierenden Effekt auf die Lithiumbase und übernimmt somit die Funktion des zweiten Äquivalentes Aminbase (Abbildung 8).

### 3. Allgemeiner Teil

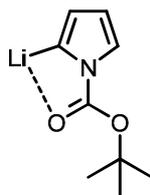
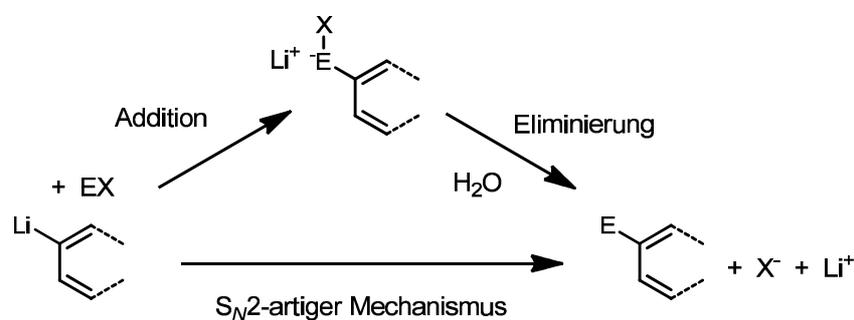


Abbildung 8: *ortho*-stabilisierender Effekt der *Boc*-Schutzgruppe.

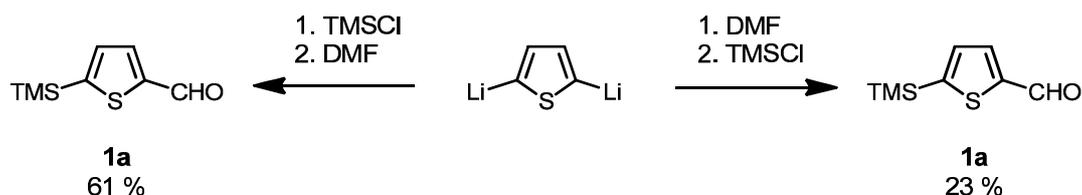
Die Schutzgruppe wurde während den Aufarbeitungs- und Isolationschritten abgespalten, weshalb nur das freie Endprodukt gefunden werden konnte.

Die vorgestellte Ein-Topf-Desymmetrisierung durch sequentielles elektrophiles Abfangen konnte als generelles Prinzip für Dibrom(hetero)arene etabliert werden. Jedoch spielt die inhärente Stabilität der dilithiierten Intermediate eine kritische Rolle. So war es nicht möglich 1,4-Dilithiobenzol unter den vorgestellten Bedingungen zu generieren und abzufangen. Zudem spielt die Natur des ersten Elektrophils eine entscheidende Rolle für die Selektivität der Reaktion. Prinzipiell werden zwei unterschiedliche Mechanismen für Abfangreaktionen postuliert: eine Additions-Eliminierungs- sowie eine  $S_N2$ -artige Route (Schema 42).



Schema 42: Reaktionswege in Abhängigkeit der Reihenfolge zugesetzter Elektrophile.

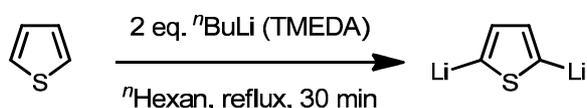
Im Falle der Additions-Eliminierungsroute wird nach Zugabe des Elektrophils ein Anion generiert, wie dies etwa bei Verwendung von DMF der Fall ist. Als Konsequenz der *Coulomb*-Wechselwirkung der zwei negativen Ladungen im Reaktionsmedium wird der Angriff eines zweiten Elektrophils in seiner Selektivität gestört, was zu deutlich niedrigeren Ausbeuten der Endverbindung führt (Schema 43).



**Schema 43: Einfluss der Reihenfolge der zugesetzten Elektrophile an Verbindung 1a.**

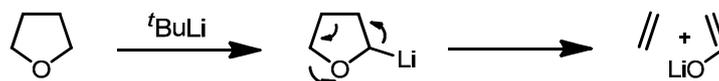
Aus diesem Grunde wurde folglich ein nach einem  $S_N2$ -artigen Mechanismus reagierendes Elektrophil als erstes Additiv dem Reaktionsmedium zugeführt. Das zweite Elektrophil bleibt von dieser Einschränkung gänzlich verschont und kann frei gewählt werden.

Interessanterweise liefert auch das Reaktionsmedium selbst einen entscheidenden Beitrag für das Gelingen der Reaktion. Im Falle des Thiophens ist es möglich das reaktive dianionische Intermediat nicht nur durch eine zweifache Brom-Lithium-Permutation, sondern auch durch eine doppelte Deprotonierung zu generieren. Dies ist ebenso mit der  $^n\text{BuLi}$ /TMEDA-Kombination realisierbar. Der ideale Temperaturbereich liegt allerdings nicht bei tiefen Temperaturen, stattdessen benötigt die Umsetzung 30minütiges Erhitzen in siedendem  $^n\text{Hexan}$  (Schema 44).



**Schema 44: Direkte Metallierung Thiophens mit  $^n\text{BuLi}$  in  $^n\text{Hexan}$ .**

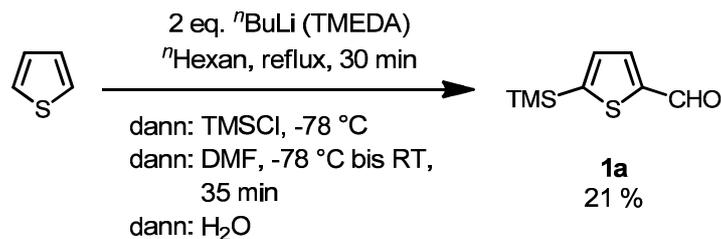
In THF kann die beschriebene Reaktion nicht durchgeführt werden, da in etherischen Lösemitteln bei höheren Temperaturen ungewünschten Nebenreaktionen wie  $\alpha$ -Metallierungen und Fragmentierungen auftreten können (Schema 45).



**Schema 45: Reaktion von  $^n\text{BuLi}$  mit THF bei Temperaturen überhalb der Raumtemperatur.**

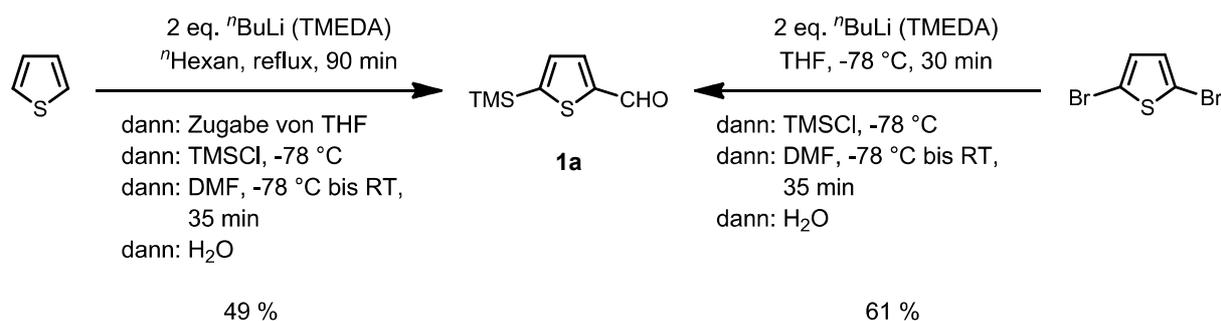
Überträgt man die Reaktionssequenz auf identische Bedingungen in  $^n\text{Hexan}$ , so werden signifikant niedrigere Ausbeuten erhalten (Schema 46).

### 3. Allgemeiner Teil



**Schema 46: Synthese von 1a ausgehend von Thiophen in  $n$ Hexan.**

Dieses Resultat ist zu einem gewissen Maße überraschend, da symmetrisches Abfangen des in Hexan generiertem 2,5-Dilithiothiophens für gewöhnlich gute bis sehr gute Ausbeuten liefert.<sup>65</sup> Dieses Ergebnis konnte anhand <sup>t</sup>Butyoxycarbonyl-2,5-dibrom-1*H*-pyrrols als Ausgangssubstanz bestätigt werden. Auch liegt die Ausbeute *via* doppelten Brom-Lithium-Austausch signifikant höher als über die doppelte Deprotonierung. Da alle Parameter bis auf das verwendete Lösemittel unverändert blieben, liegt die Erklärung im Reaktionsmedium begründet, genauer in der andersartigen Aggregation der dilithiierten Spezies in unterschiedlichen Solventien. THF als komplexierendes Medium bricht die Aggregation ionischer Verbindungen stärker auf als ein unpolares Lösemittel wie  $n$ Hexan. Dies legt einen Reaktivitätsunterschied der jeweiligen aggregierten Spezies nahe, welcher sich im Falle des  $n$ Hexans deutlich negativ auf die Selektivität der durchgeführten Sequenz niederschlägt. Somit schränken zwei Effekte die Ausweitung der elektrophilen Abfangsequenz auf nicht bromhaltige Edukte ein: zum Einen gelingt die direkte Deprotonierung nicht in etherischen Solventien wie THF und zum Anderen sinkt die Ausbeute der Sequenz beträchtlich in unpolaren Lösemitteln wie  $n$ Hexan. Das Vermeiden beider Effekte gelang durch eine sequentielle Verwendung beider Lösemittel in einem Ein-Topf-Verfahren. Dazu wurde die Deprotonierung in einem kleinen Volumen  $n$ Hexan unter Rückfluss durchgeführt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch auf -78 °C mittels Trockeneisbad gekühlt und anschließend die dilithiierte Spezies in einem Überschuss THF aufgenommen. Dadurch konnte das für gute Ausbeuten unerlässliche polare Reaktionsmedium nach erfolgter Metallierung bereitgestellt werden, welches eine deutliche Verbesserung der Ausbeute zur Folge hatte (Schema 47).



**Schema 47: Vergleich der Synthese von Verbindung 1a ausgehend von Thiophen und 2,5-Dibromthiophen.**

Um das optimale Verhältnis der Lösemittel <sup>n</sup>Hexan und THF zu bestimmen wurde eine Experimentreihe in unterschiedlichen Gemischen der beiden Lösemittel durchgeführt (Tabelle 5).

**Tabelle 5: Einfluss der Lösemittel auf die elektrophile Abfangsequenz ausgehend von Thiophen mit den Elektrophilen TMSCl und DMF zu Verbindung 1a.**

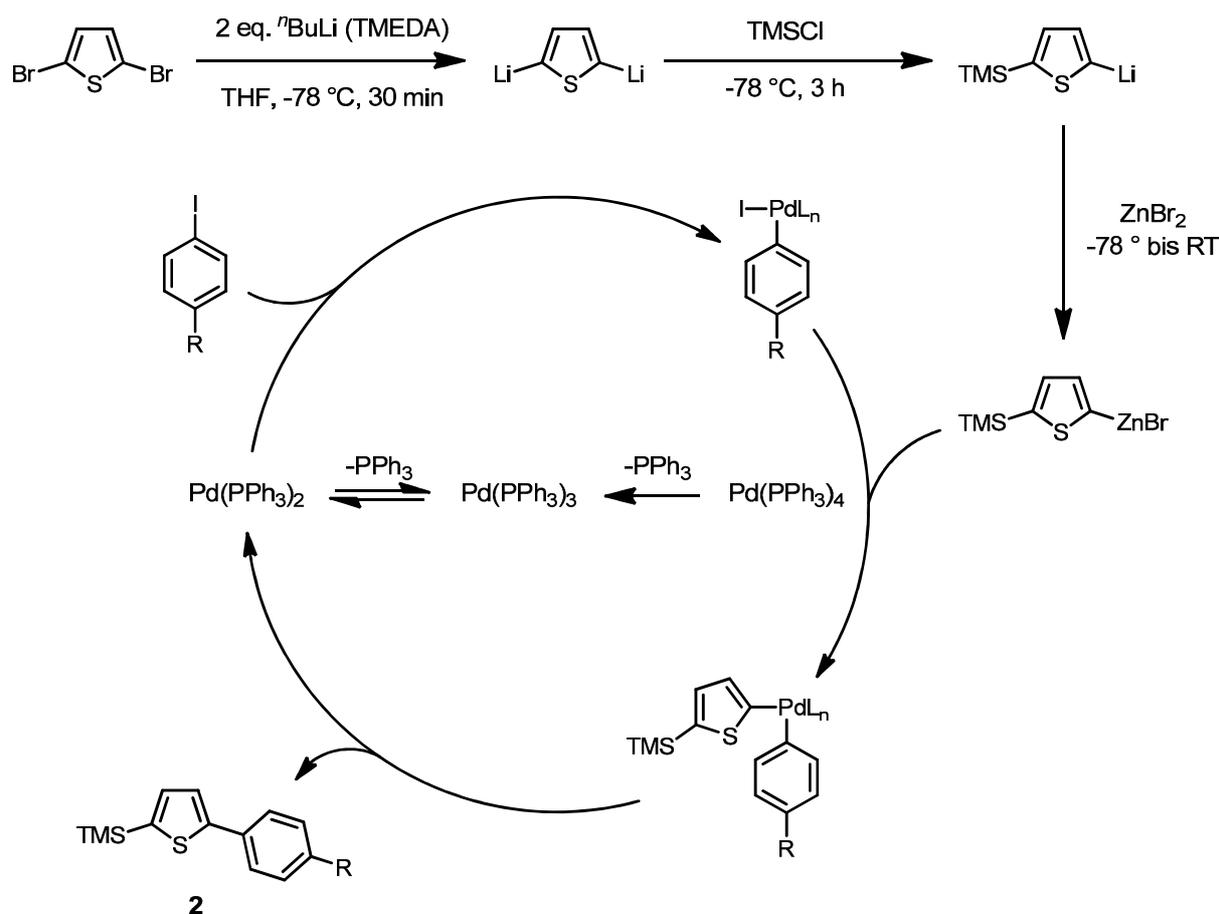
Eintrag	<sup>n</sup> Hexan	THF	Produkt	Ausbeute [%]
1	0 ml	150 ml	<b>1a</b>	0
2	60 ml	90 ml	<b>1a</b>	13
3	40 ml	110 ml	<b>1a</b>	30
4	20 ml	130 ml	<b>1a</b>	49

Zusammenfassend erwies sich ein möglichst kleiner Anteil <sup>n</sup>Hexan in THF am zuträglichsten für die Selektivität der Reaktion. Verglichen mit 2,5-Dibromthiophen erzielte die Umsetzung mit Thiophen im Rahmen der optimierten Bedingungen eine etwas geringere, aber durchaus vergleichbare Ausbeute. Die leichtere Zugänglichkeit des unsubstituierten Thiophens wiegt dies jedoch in der Gesamtbilanz auf.

### 3. Allgemeiner Teil

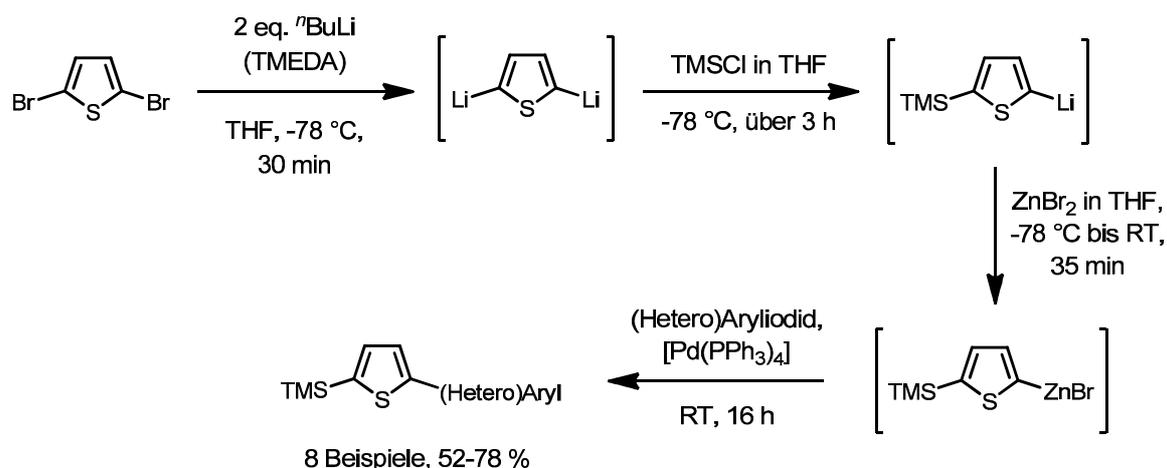
#### 3.1.3 Duale elektrophile Abfangreaktionen-Negishi-Kupplungen an Dilithiothiophenen in einem Dreikomponenten-Ein-Topf-Verfahren

Die Reihenfolge der zugesetzten Elektrophile zu dilithiierten Intermediaten eröffnet einen einfachen Zugang zu reaktiven Organometallspezies, welche konsekutiv in Kreuzkupplungsreaktionen in einem Ein-Topf-Verfahren adressiert werden können. Die Verwendung von Zinkbromid als zweites Elektrophil führte zu unsymmetrisch substituierten Organozinkverbindungen, die in einer anschließenden *Negishi*-Kreuzkupplung umgesetzt werden konnten. Als Modellverbindung für sequentielle Abfangreaktionen diente das Thiophengrundgerüst, weshalb die *Negishi*-Sequenz ausschließlich mit diesem zu den asymmetrischen Diarylen **2** durchgeführt wurde (Schema 48).



**Schema 48:** Rationaler Reaktionsmechanismus der dualen elektrophilen Abfangreaktion-Negishi-Kupplung an Thiophengerüsten in einem Dreikomponenten-Ein-Topf-Verfahren.

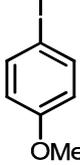
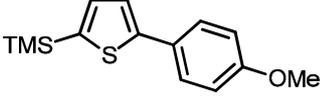
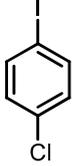
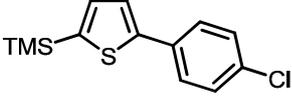
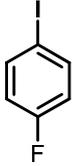
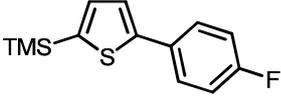
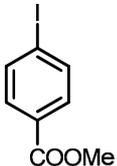
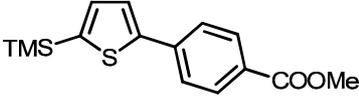
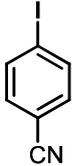
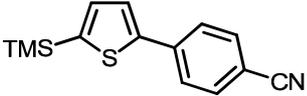
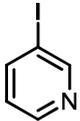
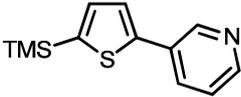
Als erstes Elektrophil wurde stets TMSCl zugesetzt, da die Abfangreaktionen mit dieser Spezies mit guten Ausbeuten verlaufen und sich zudem die Möglichkeit einer einfachen weiteren Funktionalisierung der Endprodukte, beispielsweise zu Bromiden<sup>66</sup> oder Iodiden<sup>67</sup>, bietet. TMS diente in diesen Fällen als Schutzgruppe und Platzhalter für weiterführende Funktionalisierungen und eröffnet auf diese Weise einen schnellen und einfachen Aufbau von Bausteinen für Oligophene und Polymere. Durch einen doppelten Brom-Lithium-Austausch an 2,5-Dibromthiophen mit <sup>n</sup>Butyllithium in THF bei -78 °C in Anwesenheit von TMEDA wurde die entsprechende Dilithiospezies *in situ* generiert. Die sequentielle Zugabe einer TMSCl- und einer Zinksalzlösung endete in der Ausbildung der entsprechenden zinkorganischen Verbindung, welche direkt in einer *Negishi*-Kreuzkupplung adressiert werden konnte. Als Katalysatorsystem wurde Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in katalytischen Mengen zugesetzt, wohingegen als Kupplungspartner verschiedene (Hetero)aryliodide in leichtem Überschuß zum Einsatz kamen (Schema 49).



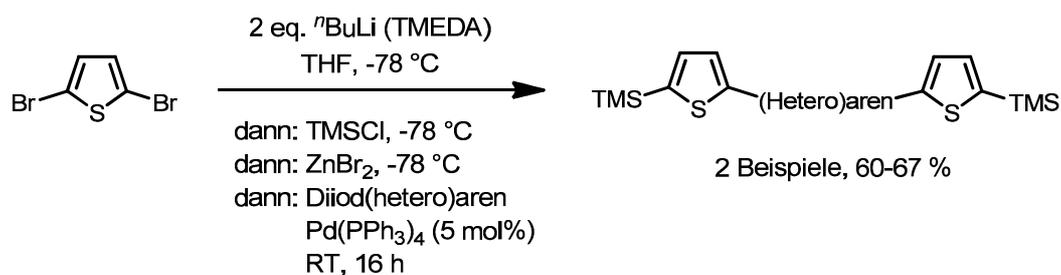
**Schema 49: Allgemeines Reaktionsschema der dualen elektrophilen Abfangreaktionen mit sequentieller *Negishi*-Kreuzkupplungsreaktion.**

Die Verwendung einer kommerziell erhältlichen Zinkchloridlösung in THF war einer selbst angesetzten Lösung von Zinkbromid in THF in Hinblick auf die isolierten Ausbeuten unterlegen (Schema 50).



3			<b>2c</b> 78
4			<b>2d</b> 57
5			<b>2e</b> 56
6			<b>2f</b> 59
7			<b>2g</b> 52
8			<b>2h</b> 67

Die Synthese symmetrischer  $\alpha,\omega$ -bis(trimethylsilyl)-substituierter Tri(hetero)arene **3** ist durch den Einsatz symmetrischer diiodsubstituierter (Hetero)arene möglich. Auf diese Weise konnten 1,4-Diiodbenzol und 2,5-Diiodthiophen erfolgreich in der Dreikomponentenreaktion eingesetzt werden (Schema 51).

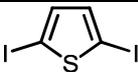
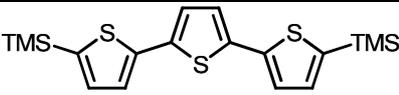
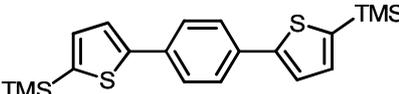


**Schema 51: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese symmetrischer Tri(hetero)arene 3.**

### 3. Allgemeiner Teil

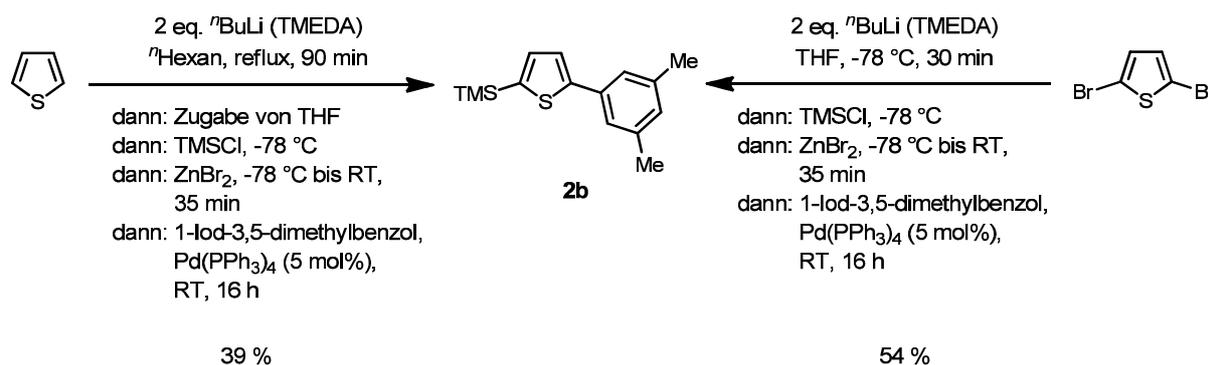
Um eine vollständige Reaktion der gewünschten zinkorganischen Spezies zur Adressierung in der *Negishi*-Kreuzkupplungsreaktion zu gewährleisten, wurde ein leichter Unterschuss der zu kuppelnden Diiodverbindung gewählt. Dies diente der leichteren säulenchromatografischen Isolierung des Produktes, welches sich in seiner Polarität nur geringfügig von der nicht umgesetzten Diiod- beziehungsweise der teilumgesetzten Monoiodverbindung unterscheidet.

**Tabelle 7: Ein-Topf-Dreikomponentensynthese symmetrisch (hetero)arenverbrückter Dithiophene 3 aus 2,5-Dibromthiophen.**

Eintrag	Diiod(hetero)aren	Produkt	Ausbeute [%]
1			<b>3a</b> 67
2			<b>3b</b> 60

Anhand des einfachen Zugangs von 5,5''-Bis(trimethylsilyl)-2,2',5',2''-tert-thiophen **3a** lässt sich die schnelle und einfache Bausteinsynthese für Oligothiophene und andere Oligomere realisieren, welche sich als vielversprechende Materialien für elektronische Bauelemente erwiesen haben.<sup>68</sup> Dieser Baustein, der in der Literatur häufig zum Aufbau funktioneller Materialien herangezogen wird, wird bisher allerdings über eine komplizierte Dreistufensynthese mit einer Gesamtausbeute von nur 37 % gewonnen.<sup>69</sup> Die vorgestellte Ein-Topf-Methode übertrifft dies mit 67 % Ausbeute deutlich. Neben der Ausbeutensteigerung von über 100 % und der kürzeren Reaktionszeit unterstreicht auch die Reduzierung auf nur einen Aufarbeitungsschritt eindeutig die Überlegenheit des neuen Syntheseweges.

Da 2,5-Dilithiothiophen, wie bereits erwähnt, auch durch zweifache Deprotonierung von Thiophen mittels <sup>n</sup>Butyllithium in Anwesenheit von TMEDA zugänglich gemacht ist, wurde, wie bei den einfachen elektrophilen Abfangreaktionen zu unsymmetrischen substituierten (Hetero)arenen, ein Vergleich der beiden unterschiedlichen Zugangsmöglichkeiten der Schlüsselzwischenstufe 2,5-Dilithiothiophen angestrebt. Hierzu wurde das optimierte Protokoll der THF-Zugabe nach erfolgter Dilithiierung angewandt (Schema 52).



**Schema 52: Vergleich der Ein-Topf-Dreikomponenten elektrophilen Abfangreaktion-Negishi-Kreuzkupplungssequenz ausgehend von Thiophen und 2,5-Dibromthiophen anhand der Modellverbindung **2b**.**

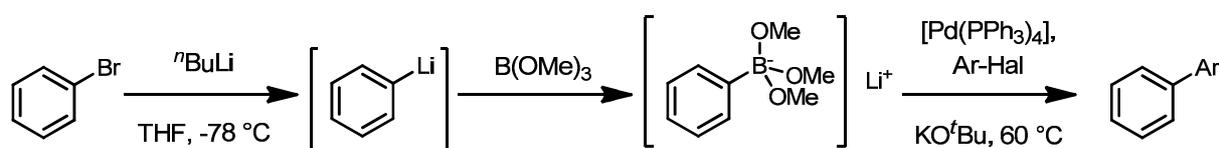
Obwohl die Ausbeute auch für die *Negishi*-Sequenz von Thiophen niedriger ist als die analoge Reaktion ausgehend von 2,5-Dibromthiophen, belegt der Aufbau eines komplexen Moleküls wie **2b** mit fünf Bindungstransformationen in einem konsekutiven Ein-Topf-Prozess einen ansprechenden Alternativweg zu interessanten Thiophenderivaten.

### 3.1.4. Duale elektrophile Abfangreaktionen-*BLEBS*-Kupplungen an Dilithiothiophenen in einem Dreikomponenten-Ein-Topf-Verfahren

Neben der *Negishi*-Kreuzkupplung wurde auch eine *Suzuki*-Kreuzkupplung im Sinne einer *BLEBS*-Sequenz<sup>70</sup> (*bromine-lithium exchange-borylation-Suzuki*) als terminierender Reaktionsschritt angewandt. Zur intermediären Erzeugung des Boronsäureesters wurde Borsäuretrimethylester als zweites Elektrophil zugegeben. Diese reaktive Borspezies konnte ohne Isolierung direkt in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung adressiert wurde (Schema 53). Normalerweise benötigt man für *Suzuki*-Kreuzkupplungen zwei Äquivalente einer Base, beispielweise Kalium-*tert*-butanolat, wobei ein Äquivalent zur Aktivierung des Boronsäureesters dient, damit dieser die Transmetallierung auf den Palladiumkatalysator eingehen kann. Das zweite Äquivalent Base sättigt den Boronsäureester nach der Transmetallierung ab. Die *Suzuki*-Reaktion im Sinne einer *BLEBS*-Sequenz benötigt hingegen nur noch ein

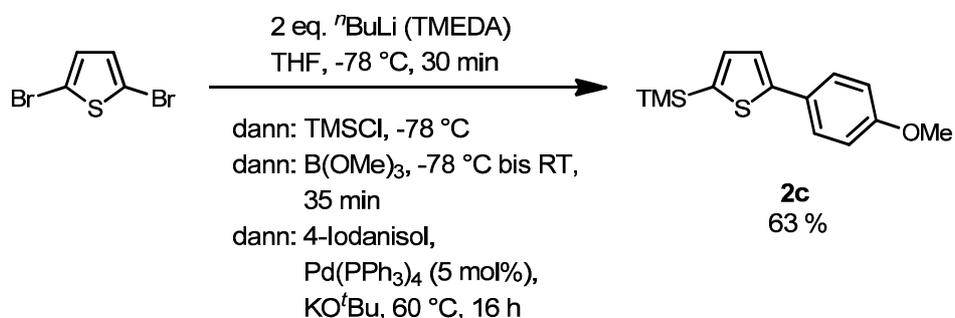
### 3. Allgemeiner Teil

Äquivalent Base, da die *in situ* erzeugte Boronsäurespezies wie bereits erwähnt für die Transmetallierung bereits aktiviert ist. Dies leistet nicht nur einen ökonomischen Beitrag, es gestattet auch eine mildere Reaktionsführung. Abweichend ist es möglich, sowohl die Darstellung der aktivierten Borspezies als auch die terminierende *Suzuki*-Kreuzkupplung in ein und demselben Lösemittel, nämlich THF, durchzuführen. Diese beiden Schritte werden für gewöhnlich in verschiedenen Lösemitteln durchgeführt. So kommt für die Synthese der Borverbindung vornehmlich THF zum Einsatz, für die Kupplungsreaktion zumeist 1,4-Dioxan oder DME.



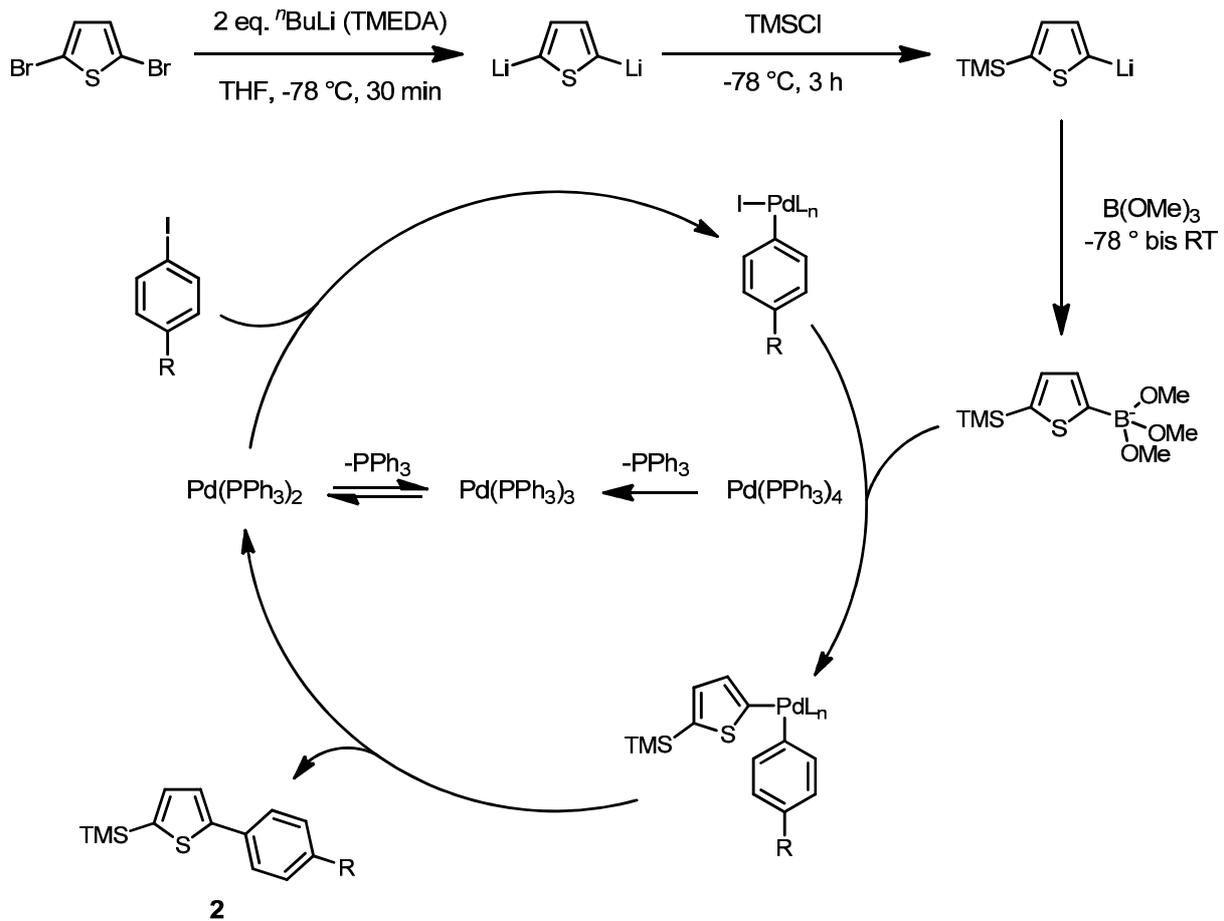
**Schema 53: Allgemeines Reaktionsschema der BLEBS-Sequenz.**

Obwohl die Ausbeute im Vergleich etwas niedriger ausfiel, liegt sie doch im gleichen Bereich, wodurch diese Methodik eine Alternative zur vorgestellten *Negishi*-Sequenz eröffnet (Schema 54).



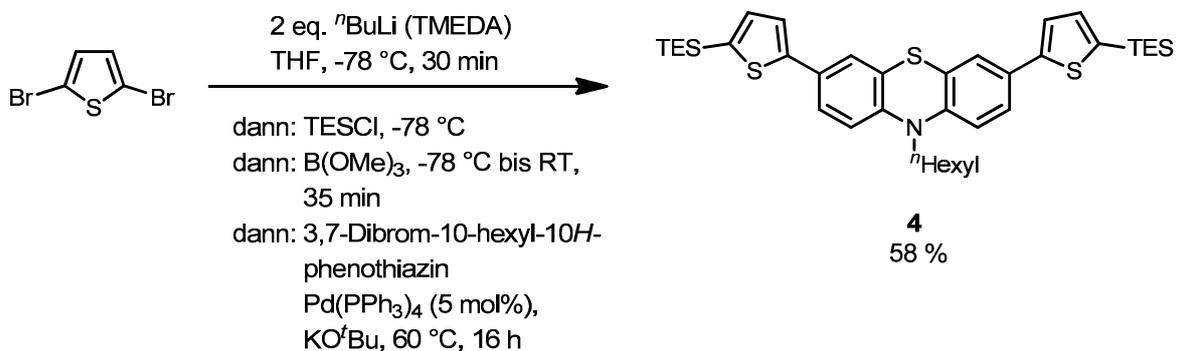
**Schema 54: Ein-Topf-Dreikomponenten-elektrophile Abfangreaktion BLEBS-Sequenz zu Verbindung 2c.**

Der postulierte Mechanismus der Sequenz ist in Schema 55 beschrieben.



**Schema 55:** Postulierter Reaktionsmechanismus der dualen elektrophilen Abfangreaktion-*BLEBS*-Kupplung an Thiophengerüsten in einem Dreikomponenten-Ein-Topf-Verfahren.

Auch eine doppelte Kreuzkupplungsvariante zu symmetrischen bis(thiophen)-substituierten Systemen **4** wurde realisiert (Schema 56).



**Schema 56:** Zweifache *BLEBS*-Sequenz zu symmetrisch bis(thiophen)substituiertem Phenothiazin **4**.

### 3. Allgemeiner Teil

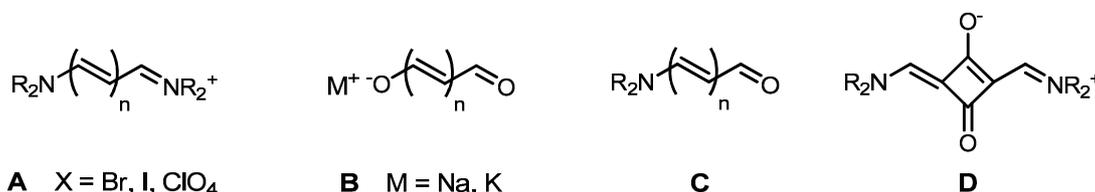
An diesem Beispiel zeigt sich das ergänzende Zusammenspiel der beiden verschiedenen Sequenzen. Verbindung **4** ist über die *Negishi*-Sequenzvariante nicht zugänglich, was wahrscheinlich auf die geringere Reaktivität des eingesetzten 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazins im Vergleich zu der entsprechenden Diiodverbindung zurückzuführen ist. Diese kann aber durch die härteren Reaktionsbedingungen der *Suzuki*-Sequenz kompensiert werden, was allerdings auch einen höheren Materialeinsatz durch das teurere Boronsäuretrimethylester und den Gebrauch von Kalium-*tert*-butanolat nach sich zieht.

## 3.2. Diversitätsorientierte Dreikomponenten-Ein-Topf-Synthesen neuartiger festkörperfluoreszenter Merocyanine

### 3.2.1. Literaturübersicht und Kenntnisstand

#### 3.2.1.1. Genereller Überblick zu Merocyaninen

Der Begriff Merocyanin leitet sich aus den Worten *meros* (griechisch für Teil) und *Cyanin* ab. Cyanine sind Farbstoffe, welche für gewöhnlich aus zwei, über eine ungerade Anzahl von Methineinheiten, verknüpfte Stickstoffatomen bestehen. Dieses einfache als *push-pull*-System klassifizierte Gerüst bildet die Grundstruktur der Polymethinfarbstoffe, die das durchkonjugierte  $\pi$ -System als Chromophoreinheit besitzen. In Abhängigkeit der Ladung des Streptopolymethins werden die Farbstoffe in verschiedene Klassen unterteilt: Kationische Streptopolymethine werden als Cyanine oder Hemicyanine (**A**) bezeichnet, anionische als Oxonole (**B**) und neutrale als Merocyanine (**C**). Zuletzt existieren noch zwitterionische squarinbasierende Strukturen (**D**) (Abbildung 9).



**Abbildung 9: Verschiedenartige Cyaningrundgerüste.**

In den letzten Jahren wurde der Farbstoffchemie, vor allem auch der Merocyaninchemie, neue Aufmerksamkeit aufgrund fortschreitender Entwicklungen im Bereich der Computer- und Nanowissenschaften zuteil. Merocyanine wurden und werden in verschiedenen wissenschaftlichen und technischen Teilgebieten eingesetzt. Sie kommen zum Beispiel als spektrale Sensibilatoren in der Silberhalogenidfotografie zum Einsatz.<sup>71</sup> Während Silberhalogenide, welche in den meisten fotografischen Prozessen verwendet werden, nur im ultravioletten bis blauen Bereich des Lichtes absorbieren (Bandlücken der Silberhalogenide:<sup>72</sup> AgBr: 2.6 eV  $\equiv$  477 nm; AgCl: 3.0 eV  $\equiv$  413 nm), ist das menschliche Auge für

### 3. Allgemeiner Teil

Wellenlängen zwischen 400 bis 700 nm ausgelegt. Aus diesem Grunde können Grün- bis Rottöne nicht von den „farbblinden“ Silbersalzen detektiert werden. Die Merocyanine dienen daher zur Ausweitung des zugänglichen Farbspektrums in den grünen (500-600 nm) und roten (600-700 nm) Bereich. Erreicht wird dies durch ein Auftragen einer monomolekularen Schicht der Farbstoffe auf dem verwendeten Silberhalogenid. Durch ein gezieltes Abstimmen der Merocyanine können die drei Grundfarben zugänglich gemacht werden, worauf sowohl die Schwarz-Weiß- als auch die Farbfotografie aufgebaut ist.<sup>73</sup> Interessant sind Cyanine als Aufnahme-medium in optischen Speichermedien,<sup>74</sup> aber auch Anwendungen in medizinischen Belangen sind bekannt. So kommen sie als photosensitive Substanzen in der photodynamischen Therapie<sup>75</sup> und als Strahlungssensibilisator in der Tumorbehandlung zum Einsatz.<sup>76</sup>

Einige Merocyanine haben so eine große akademische oder praktische Bedeutung erlangt, dass sie sogar unter spezifischen Namen bekannt geworden sind. Eines davon ist *Brooker's*-Merocyanine, welches eine beeindruckende Solvatochromie aufweist, ein anderes ist MC 540, welches häufig bei medizinischen Behandlungen Anwendung findet (Abbildung 10).

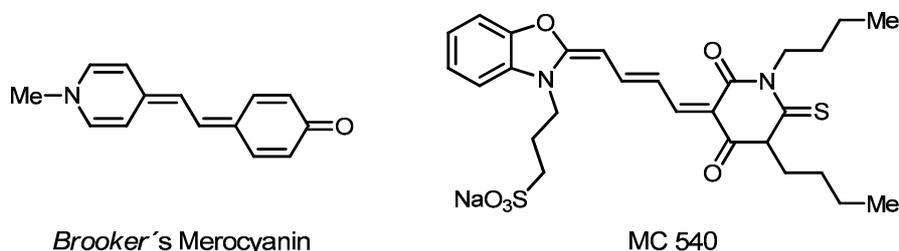


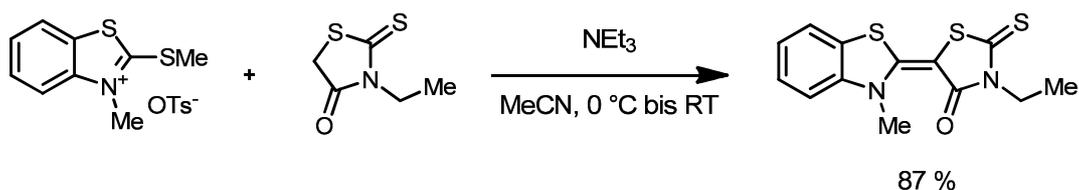
Abbildung 10: Strukturen des nach *Brooker* benannten Merocyanins und von MC 540.

#### 3.2.1.2. Synthesemethoden von Merocyaninen

Die Wahl der Synthesemethoden zur Darstellung von Merocyaninen hängen primär von der Kettenlänge  $n$  des konjugierten Systems ab. Man unterscheidet drei Unterklassen an Merocyaninen: die einfachen Merocyanine ( $n = 0$ ), Merocarbocyanine ( $n = 1$ ) und Meropolycarbocyanine ( $n > 1$ ). Für jede der Klasse existieren spezifische Reaktionstypen.

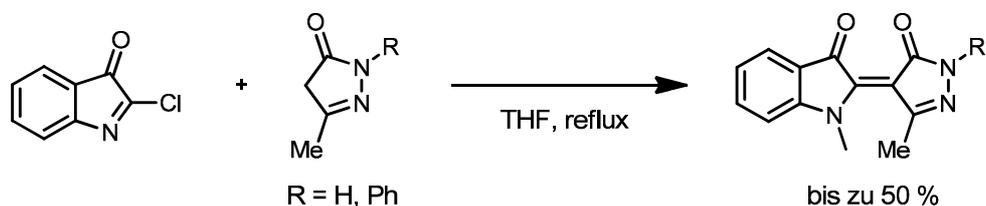
## Synthese einfacher Merocyanine

Die Synthesemethoden der einfachen Merocyanine ähneln sich recht stark und basieren weitestgehend auf einfachen Kondensationsreaktionen ausgehend von stickstoffhaltigen Heterocyclen mit Austrittsgruppen und CH-aciden Verbindungen. Auf diese Weise konnten beispielsweise rhodaninhaltige einfache Merocyanine effizient mit sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 57).<sup>77</sup>



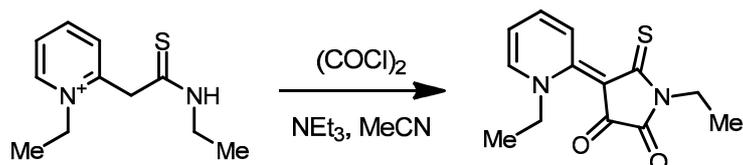
**Schema 57: Effiziente Syntheseroute zu rhodaninhaltigen einfachen Merocyaninsystemen.**

Auf ganz ähnliche Weise konnten Merocyaninsysteme auf Pyrazolin-5-on-basierenden Akzeptoreinheiten dargestellt werden (Schema 58).<sup>78</sup>



**Schema 58: Synthesestrategie zu Pyrazolin-5-on-basierten Merocyaninsystemen.**

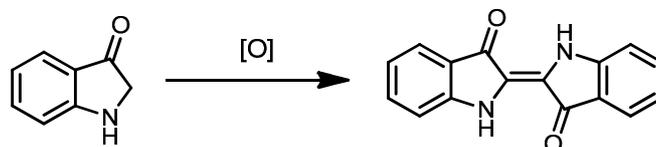
Neben den Substitutionsreaktionen ist es auch möglich den Akzeptorteil des Merocyanins im finalen Reaktionsschritt aufzubauen. So konnte ein einfacher Zugang zu Thioxopyrrolidin-2,3-dionen unter Verwendung von Glyoxal gefunden werden (Schema 59).<sup>79</sup>



**Schema 59: Ringschlussreaktion mit Oxalylchlorid zu einfachen Merocyaninsystemen.**

### 3. Allgemeiner Teil

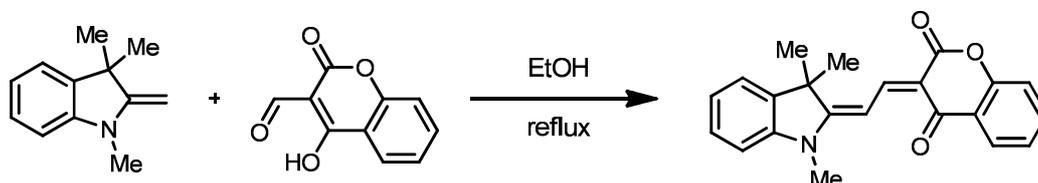
Das wohl bekannteste Merocyaninsystem Indigo gewinnt man einfach durch Oxidation zweier Äquivalente Indoxyl unter Einwirkung von Luftsauerstoff (Schema 60).<sup>80</sup>



Schema 60: Synthese des Farbstoffs Indigo.

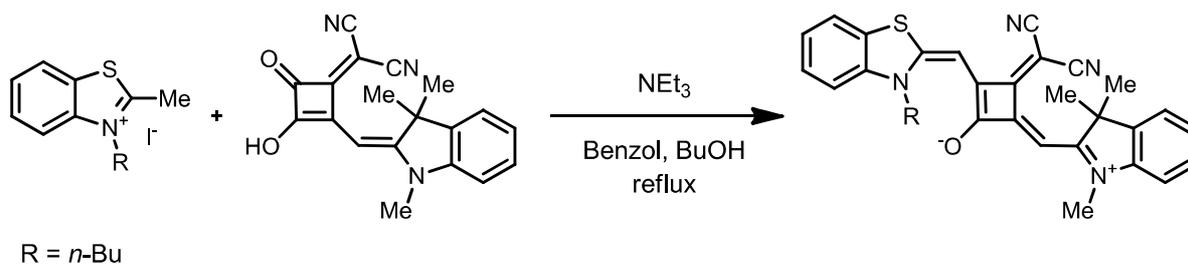
### Synthese von Merocarbocyaninen

Die Synthese der Merocarbocyanine basiert weitestgehend auf der sogenannten Cyaninkondensation.<sup>81</sup> Hierzu reagiert eine aktivierte Methylengruppe eines heterocyclischen Systems als Nucleophil mit einem vinylogenen Doppelbindungsfragment, dessen Terminus aus einer Carbonylfunktionalität oder einem Syntheseäquivalent besteht (Schema 61).<sup>82</sup>



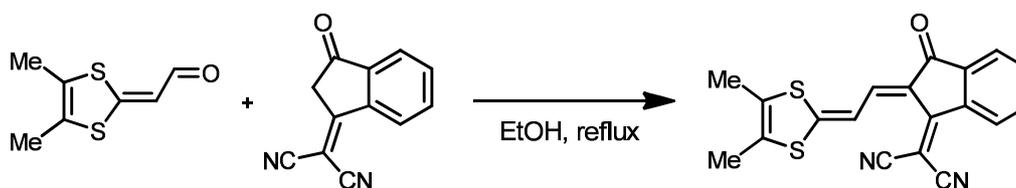
Schema 61: Beispiel einer Kondensation zu einem Merocarbocyaninsystem mit Coumarinfragment.

Als Enaminkomponente kann ebenso eine ionische Vorstufe eingesetzt werden, allerdings wird dem Reaktionsgemisch in diesem Fall ein Äquivalent einer Base, zumeist Triethylamin oder Piperidin, zugesetzt. Dadurch wird die gewünschte aktivierte Methylengruppe *in situ* freigesetzt und steht als Kondensationspartner der elektrophilen Funktionalität zur Verfügung (Schema 62).<sup>83</sup>



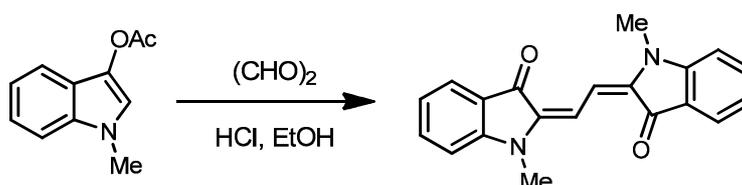
**Schema 62: Freisetzung der Enaminkomponente in einer Kondensationsreaktion zu einem Merocyaninderivat.**

Sind die benötigten Aldehydgruppen auf der Akzeptorseite nicht oder nur schwer zugänglich, so kann die reaktive Funktionalität ebenso auf der Donorseite angebracht und mit einer entsprechenden CH-aciden Verbindung unter Wasserabspaltung zur Reaktion gebracht werden (Schema 63).<sup>84</sup>



**Schema 63: Kondensationsreaktion zu Merocyaninsystemen mit Aldehydfunktionalität auf der Seite des Donors.**

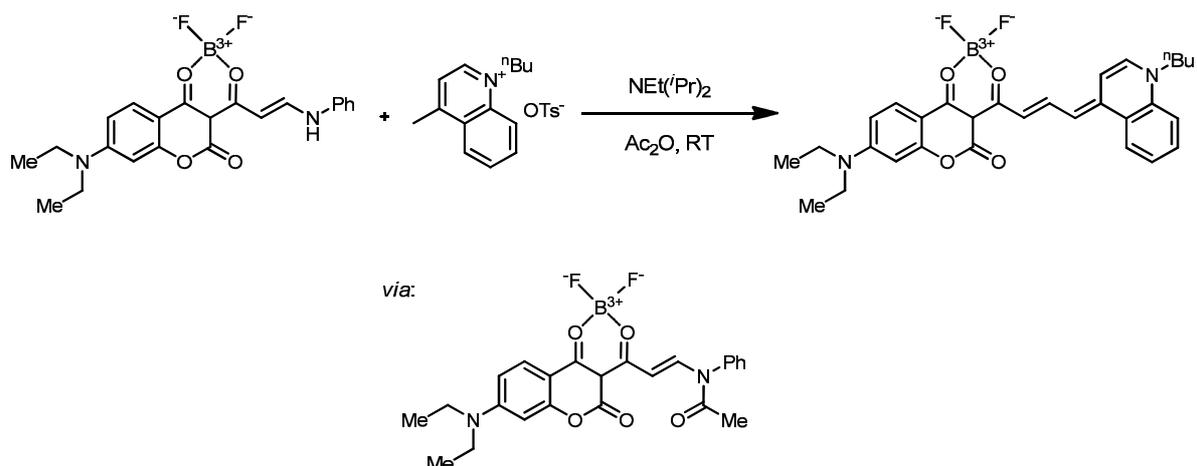
Eine einfache Route zu einem vinylog expandierten Indigoderivat gelang *Uson et al.* durch eine doppelte Kondensationsreaktion mittels Gkyoxal (Schema 64).<sup>85</sup>



**Schema 64: Zweifache Kondensationsreaktion zu vinylog expandiertem Indigoderivat.**

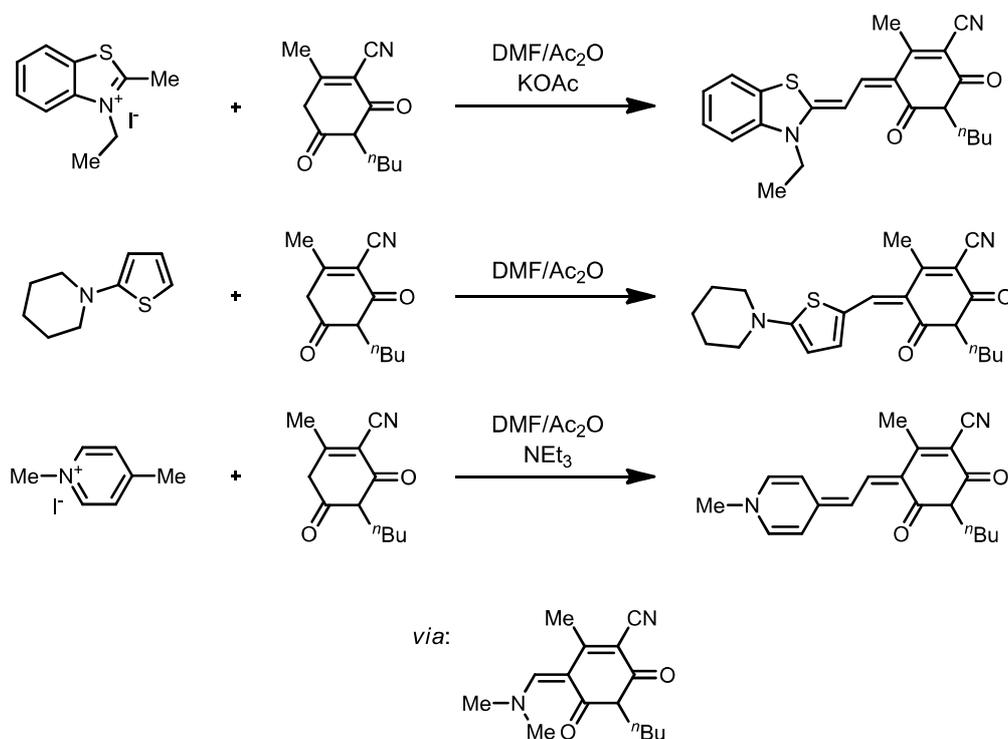
Neben den Kondensationsreaktionen existiert noch eine Vielzahl an Substitutionsreaktion an verschiedenartigen Austrittsgruppen zum Aufbau merocyaninartiger Strukturen. Eine der in diesem Zusammenhang am häufigsten auftretenden Gruppen ist die Anilinomethylenfunktionalität. Die ohnehin schon gute Ausgangsgruppe Anilin wird in den meisten Fällen durch den Einsatz von Essigsäureanhydrid in ihrer Reaktivität nochmals gesteigert (Schema 65).<sup>86</sup>

### 3. Allgemeiner Teil



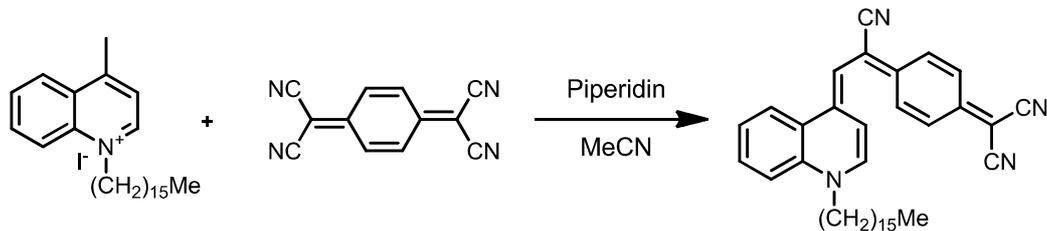
**Schema 65: Substitutionsreaktion an Anilinomethylenderivat zum Aufbau eines Merocyaninsystems.**

Eine interessante Variation der Kondensationsreaktionen zu Merocyaninderivaten stellten *Würthner* et al. vor. Durch den Einsatz CH-acider Verbindungen unter Verwendung von Formylierungsreagenzien konnten die benötigten Dimethylaminomethylenverbindungen *in-situ* erzeugt und ohne Isolation im Sinne einer Multikomponentenreaktion mit verschiedenen Nucleophilen umgesetzt werden (Schema 66).<sup>87</sup>



**Schema 66: Multikomponentenreaktionen zu Merocyaninderivaten.**

Nitrile sind ebenso als gute Austrittsgruppen in der Synthese neuartiger *push-pull*-Chromophore eingesetzt worden (Schema 67).<sup>88</sup>



**Schema 67: Nitril als Austrittsgruppe in der Synthese von Merocyaninen.**

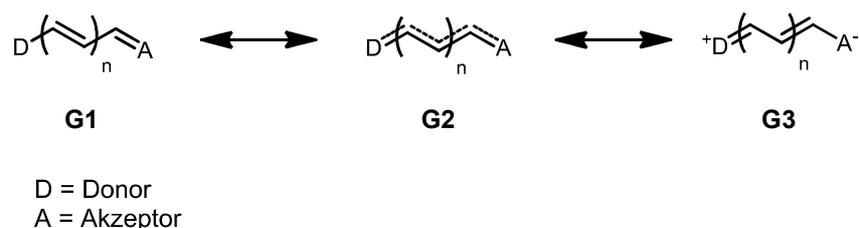
### Synthese von Meropolycarbocyaninen

Für die Darstellung langbrückiger Merocyanine kommen dieselben Reaktionstypen wie für die Synthesen der einfachen Merocyanine und der Merocarboyanine zum Einsatz. Am Häufigsten sind Kondensationsreaktionen, wobei die Austrittsgruppe sowohl auf der Donor- als auch der Akzeptorseite des finalen Merocyanins zu finden sind.

#### 3.2.1.3. Elektronische Struktur der Merocyanine

Die elektronische Struktur der Merocyanine ist stark abhängig von der Natur des Elektronendonors und -akzeptors sowie der Polarität des umgebenden Mediums. Durch die konjugierte Polymethinbrücke kann ein signifikanter Ladungstransfer vom Donor- zum Akzeptorteil des Moleküls stattfinden. Die tatsächliche elektronische Struktur des Merocyanins kann deshalb nur durch eine Superposition dreier Grenzstrukturen beschrieben werden. Diese stehen im Einklang mit drei idealisierten Zuständen, namentlich einer neutralen Polyen- (**G1**) einer komplett durchkonjugierten Polymethin- (**G2**) und einer zwitterionischen Struktur (**G3**) (Abbildung 11).<sup>89</sup>

### 3. Allgemeiner Teil



**Abbildung 11: Drei Grenzstrukturen eines idealen Merocyanins.**

Die tatsächliche elektronische Natur eines Merocyanins kann in Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften der funktionellen Endgruppen und der Polarität des Lösemittels durch jeden der gezeigten idealen Zustände **G1-G3** beschrieben werden, sie liegt aber zumeist in einem Zustand zwischen den Extremfällen. Eine Beeinflussung kann zum Beispiel durch die Wahl eines polaren Lösemittels geschehen, wodurch die zwitterionische Grenzstruktur **G3** zur Beschreibung des elektronischen Grundzustandes an Bedeutung gewinnt.

Schwache Donoren und Akzeptoren lassen den elektronischen Grundzustand des Merocyanins am besten durch die Polyenenstruktur **G1** beschreiben. Dies führt zu einem weitestgehend neutralen Zustand, welcher sich auch in den Bindungslängen der konjugierten Brücke niederschlägt. Diese zeigen eine ausgeprägte Alternanz zwischen Einfach- und Doppelbindungen, wie sie in der Grenzstruktur zum Ausdruck kommt. Mit zunehmender Donor- und Akzeptorstärke verschiebt sich die elektronische Natur näher an die ideal durchkonjugierte Grenzstruktur **G2**, was sich auch in einer Angleichung der Bindungslängen des  $\pi$ -Systems bemerkbar macht. Zugleich steigt der Anteil des Elektronentransfers vom Donor zum Akzeptor des Moleküls. Bei einer bestimmten Endgruppenkombination erreicht das Merocyanin das sogenannte Cyaninlimit **G2**. Dieses ist durch eine vollständige Angleichung der Bindungslängen gekennzeichnet und die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen hat ihr Maximum erreicht. Mit einer zunehmenden Stärkung des Donor- und Akzeptorteils des Moleküls verschiebt sich die Ladungsdichte aus dem gleichverteilten Zustand **G2** weiter auf den Akzeptor. Dies geht einher mit einer Umkehr der Bindungsverhältnisse im Vergleich zu Zustand **G1** und findet seinen Extremfall in der Ausbildung einer ideal zwitterionischen Grenzstruktur **G3**. Neben anderen Analyseverfahren kann man den elektronischen Zustand eines Merocyanins direkt aus den Bindungsverhältnissen der Kristallstrukturanalyse ablesen.<sup>90</sup>

Aufgrund ihrer besonderen elektronischen Merkmale und den daraus resultierenden Eigenschaften, wurde die Grenzstruktur **G2** gesondert hervorgehoben, obwohl sich das elektronische Modell der Merocyanine auch ausschließlich über die Grenzstrukturen **G1** und **G3** erklären ließe. Besonders bemerkbar macht sich das Cyaninlimit in den optischen Eigenschaften des Chromophors. Merocyanine mit dieser speziellen Elektronenstruktur besitzen intensive Absorptionsbanden, die denkbar längsten Absorptionswellenlängen für die gegebene Polymethinkette und erhöhte thermische und photochemische Stabilität aufgrund angeglicher Bindungslängen.<sup>91</sup> Weiterhin weisen sie im Falle fluoreszenter Verbindungen nur geringe Stokes-Verschiebungen auf.

Durch Anregung der Merocyanine vom Grund- in den ersten angeregten Zustand kann sich, je nach elektronischer Struktur des Grundzustandes, das Dipolmoment dramatisch ändern. Dabei kommt es zu einem Anwachsen des Dipolmomentes, falls sich der Grundzustand durch die Strukturen **G1** und **G2** beschreiben werden kann oder zu einer Verkleinerung des Dipolmomentes für einen Grundzustand, welcher sich durch die Grenzstrukturen **G2** und **G3** beschreiben lässt. Das Cyaninlimit **G2** spielt auch hier eine Sonderrolle, da es zu keiner echten Ladungsverschiebung kommt. Was sich aber umkehrt ist die  $\pi$ -Elektronendichte der Polymethinkette, was sich in dem Begriff „Ladungsresonanz“ widerspiegelt.<sup>92</sup>

Quantifizieren lässt sich das Cyaninlimit durch die von *Marder* et al. eingeführte BLA (*bond length alternation*).<sup>93</sup> Hierzu bildet man die Differenz der durchschnittlichen Bindungslängen der Einfach- und Doppelbindungen des zu untersuchenden konjugierten  $\pi$ -Systems (Gleichung 3).

$$BLA = l(\text{Einfachbindung}) - l(\text{Doppelbindung})$$

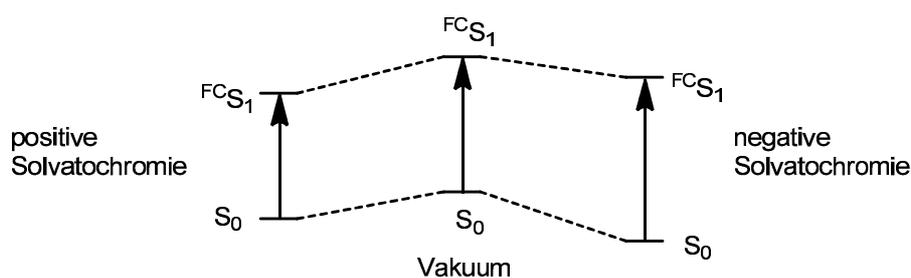
**Gleichung 3: Berechnung der BLA nach Marder.**

Für gewöhnliche Polyene ergibt sich dabei ein Wert von ungefähr 0.11 Å, wohingegen die Differenz für ein vollständig konjugiertes System im Cyaninlimit gegen 0 Å geht. Im Extrem der zwitterionischen Grenzstruktur wird eine nach Definition negative Differenz erwartet.

Erkenntnisse über die Natur des elektronischen Grundzustandes können überdies durch den Einfluss der Lösemittelpolarität auf das Absorptionsverhalten gewonnen werden. Die Solvation stabilisiert den Grundzustand ( $S_0$ ) und den angeregten Franck-Condon-Zustand ( $^{\text{FC}}S_1$ ) des Merocyanins im Vergleich zu einer Messung im

### 3. Allgemeiner Teil

Vakuum in verschiedenen Maßen. Nimmt das Dipolmoment beim Übergang in den  ${}^{\text{FC}}\text{S}_1$ -Zustand zu, so hat das polare Medium auf diesen einen stärkeren Effekt als auf den  $\text{S}_0$ -Zustand. Dies führt zu einer bathochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums, was mit dem Begriff der positiven Solvatochromie beschrieben wird. Ist das Dipolmoment hingegen im  $\text{S}_0$ -Zustand größer als im  ${}^{\text{FC}}\text{S}_1$ -Zustand führt dies wiederum zu einer hypsochromen Verschiebung und damit einer negativen Solvatochromie (Abbildung 12).



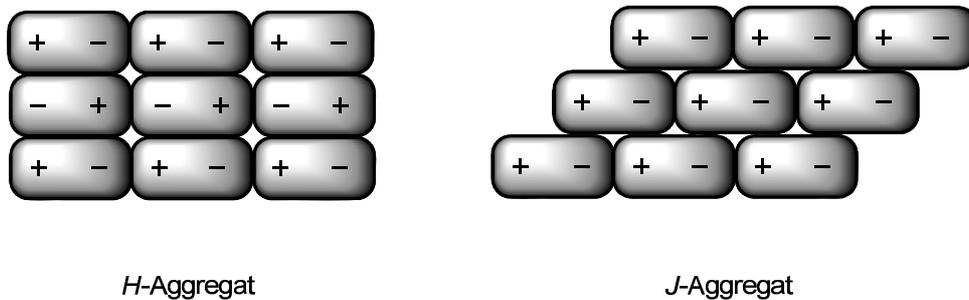
**Abbildung 12: Positive und negative Solvatochromie im Vergleich zur Absorption im Vakuum.**

Ein Merocyanin weist eine positive Solvatochromie auf, falls sich seine Grenzstruktur in dem abgesteckten Intervall zwischen **G1** und **G2** befindet und eine negative Solvatochromie für das entsprechenden **G2-G3**-Intervall. Genügt die Grundzustandsstruktur dem idealen Fall des Cyaninlimits **G2**, so wirkt sich eine Änderung der Lösemittelpolarität sowohl in die polarere als unpolarere Richtung in einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionswellenlänge aus. Dieser Fall wird inverse Solvatochromie genannt.<sup>94</sup>

#### 3.2.1.4. Molekulare Aggregation von Merocyaninen

Unter Aggregation einer Verbindung versteht man die Selbstordnung der Moleküle in einem Kristall ohne die Einwirkung kovalenter Bindungen. Ihr Vorliegen eröffnet mannigfaltige Anwendungsmöglichkeiten. Für gewöhnlich unterscheidet man zwei verschiedene Arten der Aggregation. Zum einen die *J*-Aggregation (*J* für *Jelley*, dem Entdecker), welche mit einer bathochromen Verschiebung im optischen Spektrum der Verbindung einhergeht und der *H*-Aggregation (*H* für hypsochrom), welche sich in einer hypsochromen Verschiebung bemerkbar macht. Typischerweise spiegelt sich

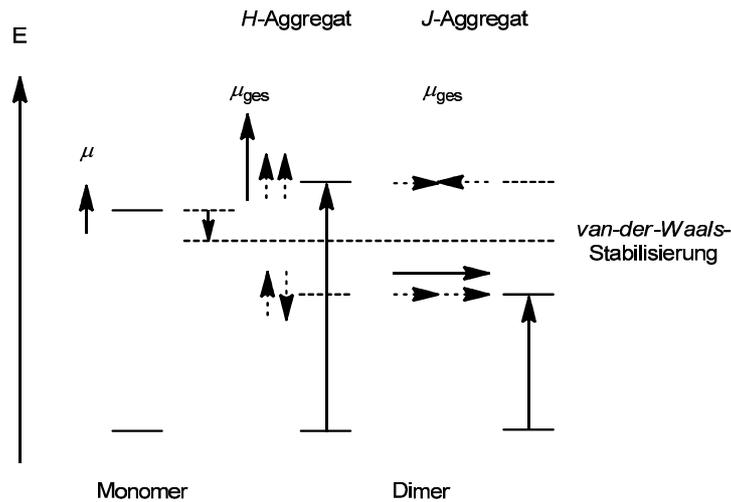
die Aggregation auch in der Gestalt der optischen Banden wider. So verursacht *J*-Aggregation scharfe, *H*-Aggregation hingegen breite Banden.<sup>95</sup> In beiden Aggregationsformen liegen eindimensionale Strukturen vor, in denen das Übergangsdipolmoment der Monomere entweder parallel (*J*-Aggregat) oder senkrecht (*H*-Aggregat) zu einer Monomerkette steht (Abbildung 13).



**Abbildung 13: Zweidimensionaler Aufbau eines *H*- (links) und eines *J*-Aggregats (rechts).**

Die Aggregation sorgt für eine Änderung der Energien des Grund- und angeregten Zustandes. Im Falle eines *J*-Aggregates für eine Verringerung und daraus resultierend für eine Rotverschiebung, im Falle eines *H*-Aggregates für eine Vergrößerung und somit für eine Blauverschiebung des Spektrums. Beschrieben können diese neuen optischen Eigenschaften durch das Excitonenmodell *Davydovs*.<sup>96</sup> Neben der quantenmechanischen Betrachtung eignet sich auch ein quasiklassisches Vektorenmodell der Übergangsdipolmomente zum Verständnis der optischen Verschiebungen (Abbildung 14).<sup>97</sup>

### 3. Allgemeiner Teil



**Abbildung 14: Vektormodell der Übergangsdipolmomente für *H*- und *J*-Aggregate im Vergleich zur monomeren Form.**

Der einfachste Fall eines Aggregates stellt das Dimer dar. In diesem findet neben einer generellen energetischen Absenkung relativ zum Monomer durch *van-der-Waals*-Wechselwirkungen eine Kopplung der Übergangsdipole in zwei separierte Energieniveaus statt. In Abhängigkeit der Lage der einzelnen Dipole kann man sich zwei Grenzfälle vorstellen, wobei sich das Gesamtübergangsdipolmoment aus der Vektorsumme der beiden Monomerenübergangsmomente ergibt. Bei einer senkrechten Stapelung der einzelnen Chromophoreinheiten übereinander sind sowohl eine parallele als auch eine antiparallele Anordnung der Vektoren möglich (*H*-Aggregat in Abbildung 14). Bei einer antiparallelen Anordnung heben sich die Übergangsdipolmomente gegenseitig auf, was eine Anregung in diesen Zustand unmöglich macht. Sind die Übergangsdipole jedoch parallel, kann eine Anregung stattfinden. Da dieser Zustand aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der Dipole energetisch angehoben ist, findet eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionswellenlänge im Vergleich der Monomerabsorption statt. Im Falle der *J*-Aggregate kann ebenso nur eine Anregung für eine parallele Anordnung der Übergangsdipolmomente erfolgen. Hier findet allerdings aufgrund der elektrostatischen Anziehung der Dipole eine Absenkung des Energieniveaus im Vergleich zum Monomer statt, welche in einer bathochromen Verschiebung der Absorptionswellenlänge mündet.

### 3.2.1.5. Praktische Anwendungen von Merocyaninen

#### 3.2.1.5.1. Merocyanine als Ionensensoren

Der selektive Nachweis physiologisch wichtiger Ionen wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  ist nach wie vor Gegenstand aktueller Forschung. *Suzuki* et al. benutzten *Brooker's* Merocyanine zur Synthese eines  $\text{Ca}^{2+}$ -sensitiven Kronenethers, welcher keinerlei Kreuzselektivität zu den anderen Ionen aufweist (Abbildung 15). Der Nachweis eingebundenen Calciums wird durch eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums angezeigt.<sup>98</sup>

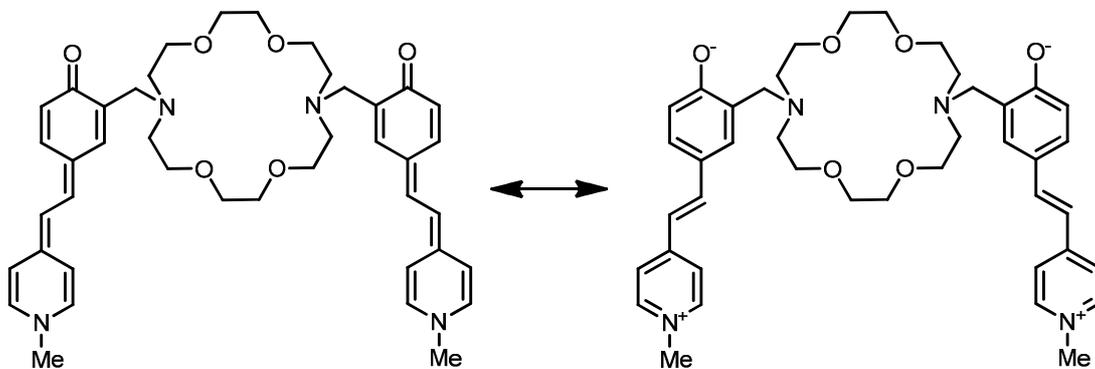
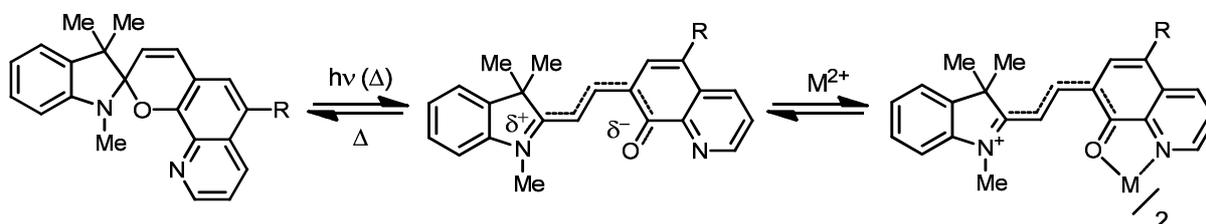


Abbildung 15:  $\text{Ca}^{2+}$ -selektiver Ionensensor nach *Suzuki*.

Das spezielle Herausforderung bei der selektiven Detektion von  $\text{Ca}^{2+}$  liegt in der hohen Hydratisierungsenergie des zweifachen Kations ( $\Delta H_{\text{Hydr}} = -1577 \text{ kJmol}^{-1}$ ). Diese kann durch gewöhnliche Wirtsmoleküle, wie etwa Kronenether, nicht aufgebrochen werden. Interessanterweise kann der spezielle von *Suzuki* vorgestellte Kronenether die Barriere aber überwinden, wodurch nicht erst aufwendig das physiologische, wässrige Medium gegen ein organisches gewechselt werden muss. Erreicht wird diese hohe Calciumaffinität durch die Dominanz des Anteils der ionischen Grenzstruktur des Merocyanines, welche in ihrer zweifachen Ausführung zusätzliche elektrostatische Bindungsstellen für das  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation bereitstellt. Die vollständig ladungstrennte zwitterionische Grenzstruktur wird durch das polare Medien Wasser zudem stabilisiert.

### 3. Allgemeiner Teil

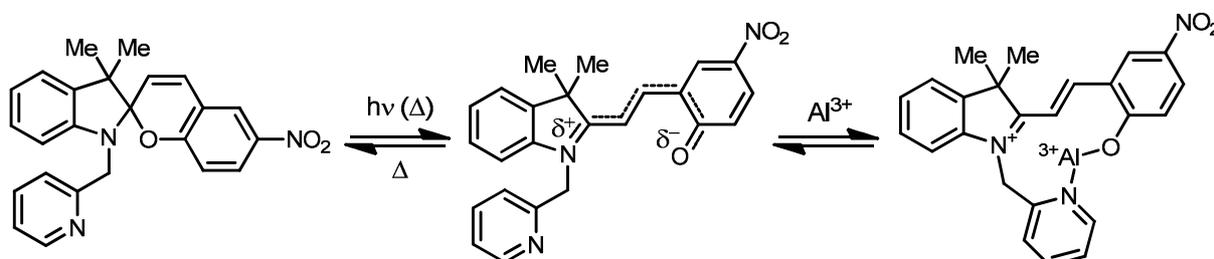
Ein anderes Beispiel für den Nachweis zweiwertiger Metallkationen wie  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  und  $Cd^{2+}$  im ppm-Bereich stellen photochrome Spiropyrane dar (Schema 68).<sup>99</sup>



**Schema 68: Spiropyrane als Ionensensoren für zweiwertige Metallkationen.**

Die farblosen (Absorptionsmaxima bei 342-358 nm) Spiroverbindungen unterziehen sich unter Licht- und Temperatureinfluss einer Ringöffnung zu merocyaninartigen Strukturen, was sich deutlich in einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsspektrums in den sichtbaren Bereich bei 522-605 nm niederschlägt. Diese Verschiebung zur offenkettigen, polaren Form wird ebenso von polaren Solventien unterstützt. Zudem zeigt die Merocyaninform eine, wenn auch schwache, Emission zwischen 620-630 nm ( $\Phi = 0.001$  in Aceton). Die Zugabe zweiwertiger Metallkationen zu einer Lösung der Spiroverbindungen erzeugt einen deutlichen Farbumschlag von farblos oder leicht farbig zu intensiv farbigen Lösungen mit intensiven neuen spektralen Absorptionsbanden zwischen 533-573 nm. Interessanterweise weisen die Komplexe mit  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  und  $Cd^{2+}$  intensive Fluoreszenzbanden zwischen 610 und 625 nm mit einer Steigerung der Quantenausbeuten von über einer Potenz auf ( $\Phi = 0.007-0.011$ ).

Eine Variation der Spiropyrane für den selektiven Nachweis von  $Al^{3+}$ -Kationen wurde von *Ren* und *Tian* vorgestellt (Schema 69).<sup>100</sup>



**Schema 69 Spiropyran als selektiver  $Al^{3+}$ -Sensor.**

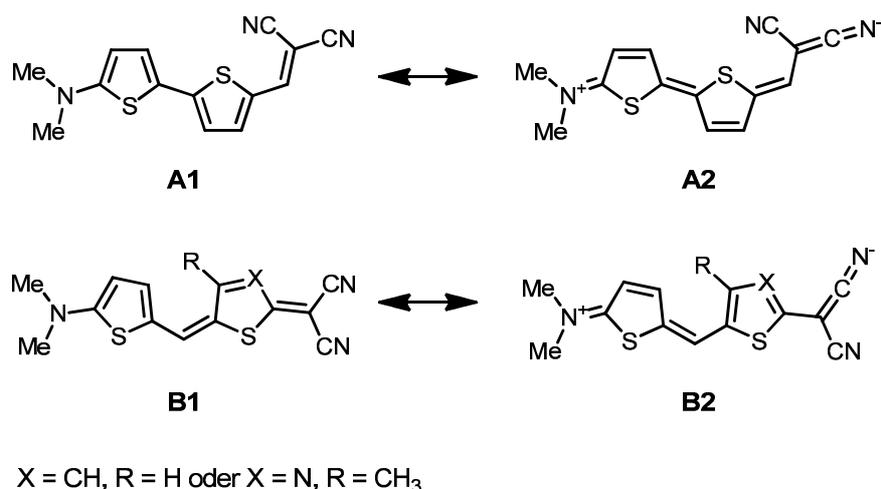
### 3.2.1.5.2. Merocyanine in Solarzellen

In den letzten Jahren wurden große Anstrengungen in die Entwicklung neuer regenerativer Energien investiert. Dabei spielen insbesondere organische Solarzellen eine tragende Rolle.<sup>101</sup> Diese werden aufgrund ihrer unterschiedlichen Funktionsweise in zwei Prinzipien unterschieden: die sogenannten *bulk heterojunction* (BHJ) und die *dye sensitised* Solarzellen (DS).

#### Merocyanine In BHJ-Zellen

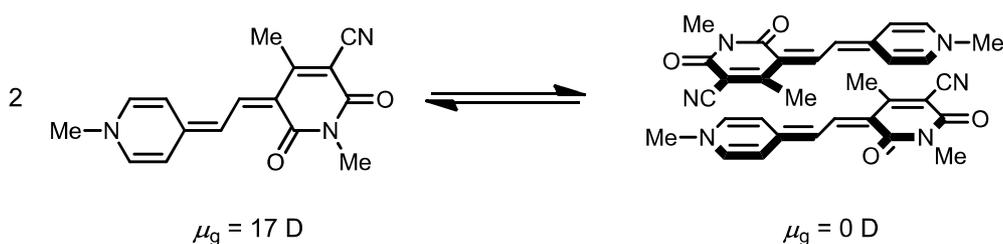
BHJ-Solarzellen sind aus einer lochleitenden und einer elektronenleitenden Schicht aufgebaut. Als elektronenleitende Schicht werden für gewöhnlich C<sub>60</sub>-Fullerene und seine Derivate verwendet, wohingegen es eine Vielzahl unterschiedlicher Ansätze für die Elektronendonorschicht gibt. Aufgrund ihrer herausragenden Lochleitungseigenschaften erscheinen Polythiophene wie das Poly-(3-hexylthiophen) (P3HT) als eine geeignete Wahl. Nach praktischen und theoretischen Experimenten sind für gute Lochleitungseigenschaften vor allem kleine Reorganisationsenergien beim Übergang des neutralen Moleküls in sein entsprechendes Radikalkation,<sup>102</sup> als auch die Abwesenheit dipolarer Gruppen vorteilhaft<sup>103</sup> Letzteres wird durch die Ausbildung eines chaotischen, elektrostatischen Potentials in den amorphen Festkörpermateriale, welches zu größeren energetischen Unordnungen führt, erklärt. Aus diesen Überlegungen heraus hat es genau genommen wenig Sinn Merocyanine, die zu den Farbstoffmolekülen mit den höchsten Dipolmomenten überhaupt zählen,<sup>104</sup> für BHJ-Solarzellen einzusetzen. Auf der anderen Seite sollten Merocyanine eine recht geringe Reorganisationsenergie nach erfolgter Oxidation aufbringen müssen, falls sie im Grund- und angeregten Zustand gleiche Dipolmomente besitzen. Diesen Zustand nennt man das Cyaninlimit, welches auf gleichen Anteilen der Polyen- und der zwitterionischen Resonanzstruktur im Valenzbindungsmodell beruht. Merocyanine, welche im Cyaninlimit liegen, sind zudem solche mit den besten Absorptionsvoraussetzungen. Sie besitzen intensive Absorptionsbanden, die denkbar längsten Absorptionswellenlängen für die gegebene Polymethinkette und erhöhte thermische und photochemische Stabilität aufgrund angeglicherer Bindungslängen (Abbildung 16).<sup>105</sup>

### 3. Allgemeiner Teil



**Abbildung 16: Mesomere Polyen- und zwitterionische Grenzstruktur zweier Merocyanine.**

Zu beachten ist bei den in Abbildung 16 gezeigten Verbindungen, dass die obere Struktur **A** in der zwitterionischen Form (**A2**) aufgrund der Auflösung zweier aromatischer Systeme ungünstig ist. Sein Konstitutionsisomer (**B**) in derselben Abbildung besitzt aus diesem Grunde einen deutlich polarerer Grundzustand (**B2**). Hinzu kommt, dass besagte hochdipolare Merocyanine sich in centrosymmetrischen Dimeren anordnen. Dadurch verringert sich das Dipolmoment der monomeren Struktur erheblich und hebt sich zum Teil auf supramolekularer Ebene sogar auf (Schema 70).



**Schema 70: Unterschied des Dipolmomentes eines Merocyanines in seiner monomeren Form (links) und als Dimer (rechts, Abstand = 3.25 Å).**

Aufgrund dieser supramolekularen Eigenschaften ist es gelungen eine Reihe von Merocyaninfarbstoffen erfolgreich in BHJ-Zellen zu testen (Abbildung 17). Die beste der merocyaninbasierenden Solarzellen besitzt eine Umwandlungseffizients von 5 %.<sup>106</sup> Dieser Wert erreicht bereits jetzt die Leistung der bisher effizientesten BHJ-Zelle mit nur einer photoaktiven Schicht (Tandemzellen erreichen höhere Werte),

was alle Gegenargumente für Merocyanine als halbleitende Chromophore im Bereich der organischen Photovoltaik entkräftigt.

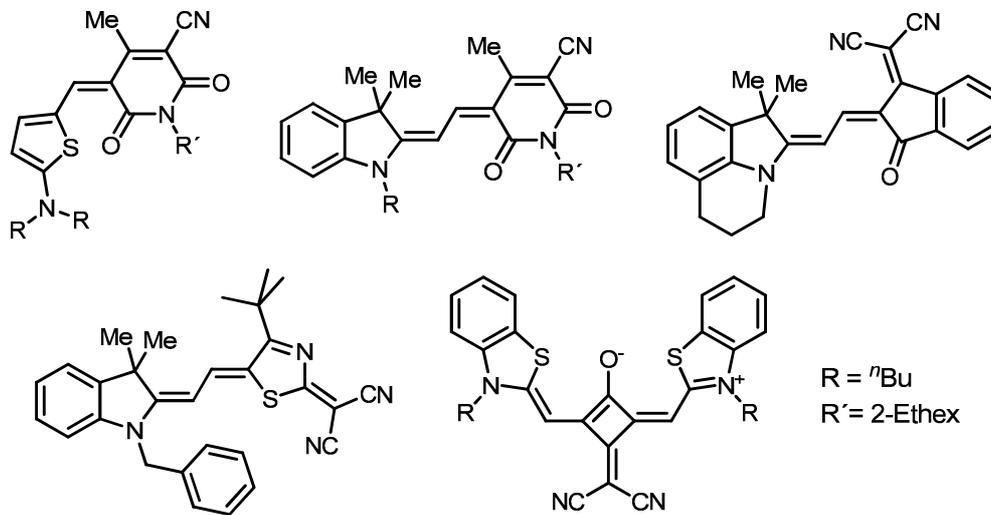
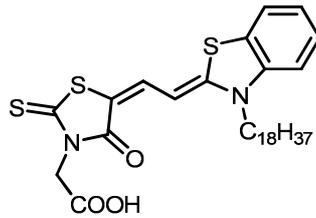


Abbildung 17: Eine Auswahl an in BHJ-Solarzellen eingesetzten Merocyaninen.

### Merocyanine in farbstoffsensibilisierten Solarzellen

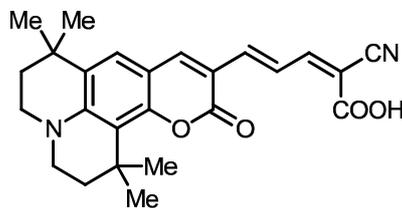
Photovoltaiksysteme, in denen Metalloxide mit großer Bandlücke durch zugesetzte Farbstoffen gegenüber sichtbarem Licht sensibilisiert werden, sind schon lange bekannt, doch erst eine Arbeit von *O'Regan* und *Grätzel* brachte 1991 den Durchbruch.<sup>107</sup> Sie zeigten, dass Filme aus nanokristallinem TiO<sub>2</sub> eine ausreichend große Oberfläche haben, um mithilfe von sensibilisierenden Farbstoffen effiziente Lichterträge zu erhalten. Die Effizienz dieser Zellen lag bei 10 % und seitdem ist die Suche nach neuen farbstoffsensibilisierten Halbleiterelektrodensystemen intensiv ausgeweitet worden. Der Fokus lag hierbei zumeist auf Metallkomplexfarbstoffen wie Bipyridyl- und Porphyrinsystemen, während organische Farbstoffe lange nicht als Sensibilisatoren untersucht wurden, obwohl diese sowohl aus Kostengründen als auch aus Umweltgesichtspunkten deutliche Vorteile bringen würden. Ein erster Durchbruch gelang der Gruppe um *Arakawa* durch den Einsatz carboxylgruppenhaltiger Merocyanine.<sup>108</sup> Die Carboxylgruppen dienen als Fixierungspunkt der Farbstoffe auf den porösen TiO<sub>2</sub>-Filmen. Es wurde eine Reihe unterschiedlicher Substitutionsmuster getestet, wobei sich ein langkettiger Rest an der Donorseite und die Carboxylseitenkette am Akzeptorteil des  $\pi$ -Systems als am effizientesten herausstellte (Abbildung 18).

### 3. Allgemeiner Teil



**Abbildung 18: Merocyaninstruktur für die Sensibilisierung TiO<sub>2</sub>-basierender Halbleiterelektroden mit einer Effizienz von  $\eta_{\text{Sonne}} = 4.2\%$ .**

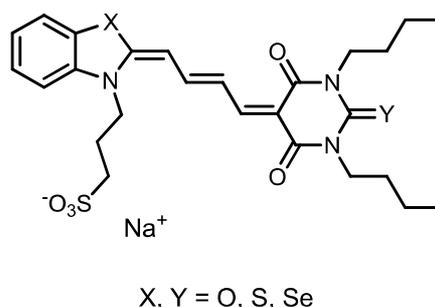
Mit diesem einfachen System konnte eine Effizienz  $\eta_{\text{Sonne}}$  von bis zu 4.2 % erreicht werden. Derselben Gruppe gelang nur ein Jahr später durch die Verwendung eines Coumarinsystems die Steigerung der Effizienz auf 5.6 % (Abbildung 19).<sup>109</sup>



**Abbildung 19: Merocyaninstruktur auf Coumarinbasis für die Sensibilisierung TiO<sub>2</sub>-basierender Halbleiterelektroden mit einer Effizienz von  $\eta_{\text{Sonne}} = 5.6\%$ .**

#### 3.2.1.5.3 Anwendungen im medizinischen Bereich

Aufgrund ihrer guten Absorptionseigenschaften fanden Merocyanine auch in medizinischen Anwendungen ihren Platz. Eines der Haupteinsatzgebiete ist die photodynamische Therapie (PDT) von Krebs.<sup>110</sup> Das am häufigsten eingesetzte MerocyaninGrundgerüst ist das des Merocyanines 540 (Abbildung 20).

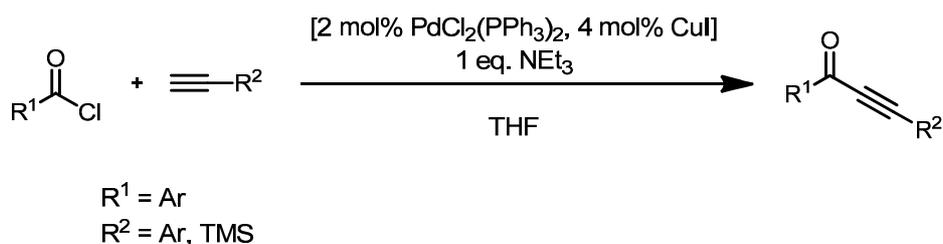


**Abbildung 20: In der PDT eingesetzte Merocyanine 540-Grundgerüst.**

Die Wirkung ist auf die Langlebigkeit des angeregten *Triplet*-Zustandes zurückzuführen, der nach Bestrahlung mit Licht entsteht und den Sauerstoff in der Zelle in *Singulett*-Sauerstoff überführt. Dieser entfaltet eine toxische Wirkung auf das ihn umgebende Gewebe. Die Anreicherung der Merocyanines erfolgt selektiv in kranken Zellen.<sup>111</sup>

### 3.2.1.6. Multikomponentenreaktionen im Arbeitskreis und Vorarbeiten zum Aufbau neuartiger Merocyanine

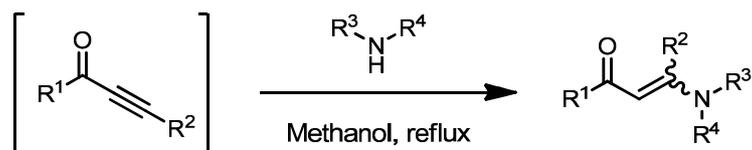
Alkinoylgruppen haben sich als wertvolle Synthesebausteine zum Aufbau einer Vielzahl von Heterocyclen und funktioneller Materialien im Sinne eines Ein-Topf-Verfahrens erwiesen. Ein eleganter und atomökonomischer retrosynthetischer Aufbau der Selbigen geht von einer Kreuzkupplung eines Säurechlorides mit einem terminalen Alkin unter den milden Bedingungen der *Sonogashira-Hagihara*-Kreuzkupplungsreaktion aus. Besonders der Einsatz von TMSA als Alkin Komponente gestaltete sich bis zu den Arbeiten von *Karpov* im Arbeitskreis *Müller* unter diesen Bedingungen als schwierig umzusetzen. Durch den Einsatz von nur einem Äquivalent an Triethylamin konnte dies jedoch realisiert werden (Schema 71).<sup>11</sup>



**Schema 71: Modifizierte *Sonogashira*-Reaktion nach *Karpov*.**

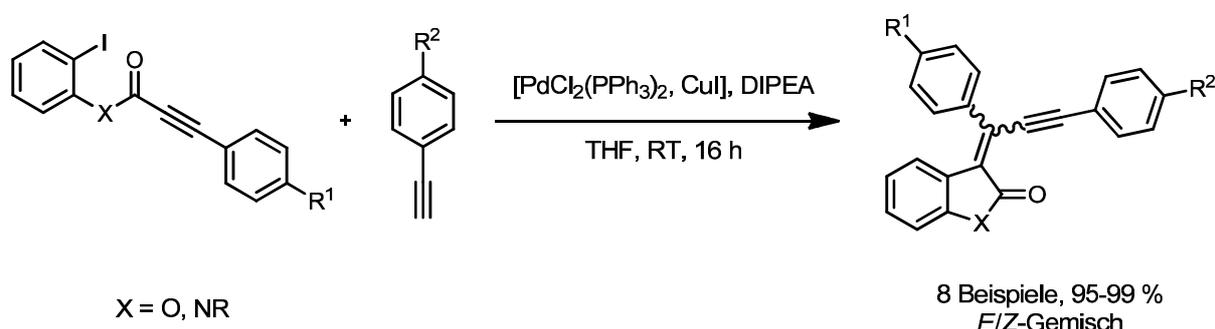
Der Zugabe primärer oder sekundärer Amine erlaubte das Durchführen einer Addition an die *in-situ* generierten Alkinoylgruppen im Sinne einer *Michael*-Addition zu  $\beta$ -Enaminonen im Sinne eines Ein-Topf-Verfahrens (Schema 72).<sup>112</sup>

### 3. Allgemeiner Teil



**Schema 72: Synthese von  $\beta$ -Enaminonen im Sinne eines Ein-Topf-Verfahrens.**

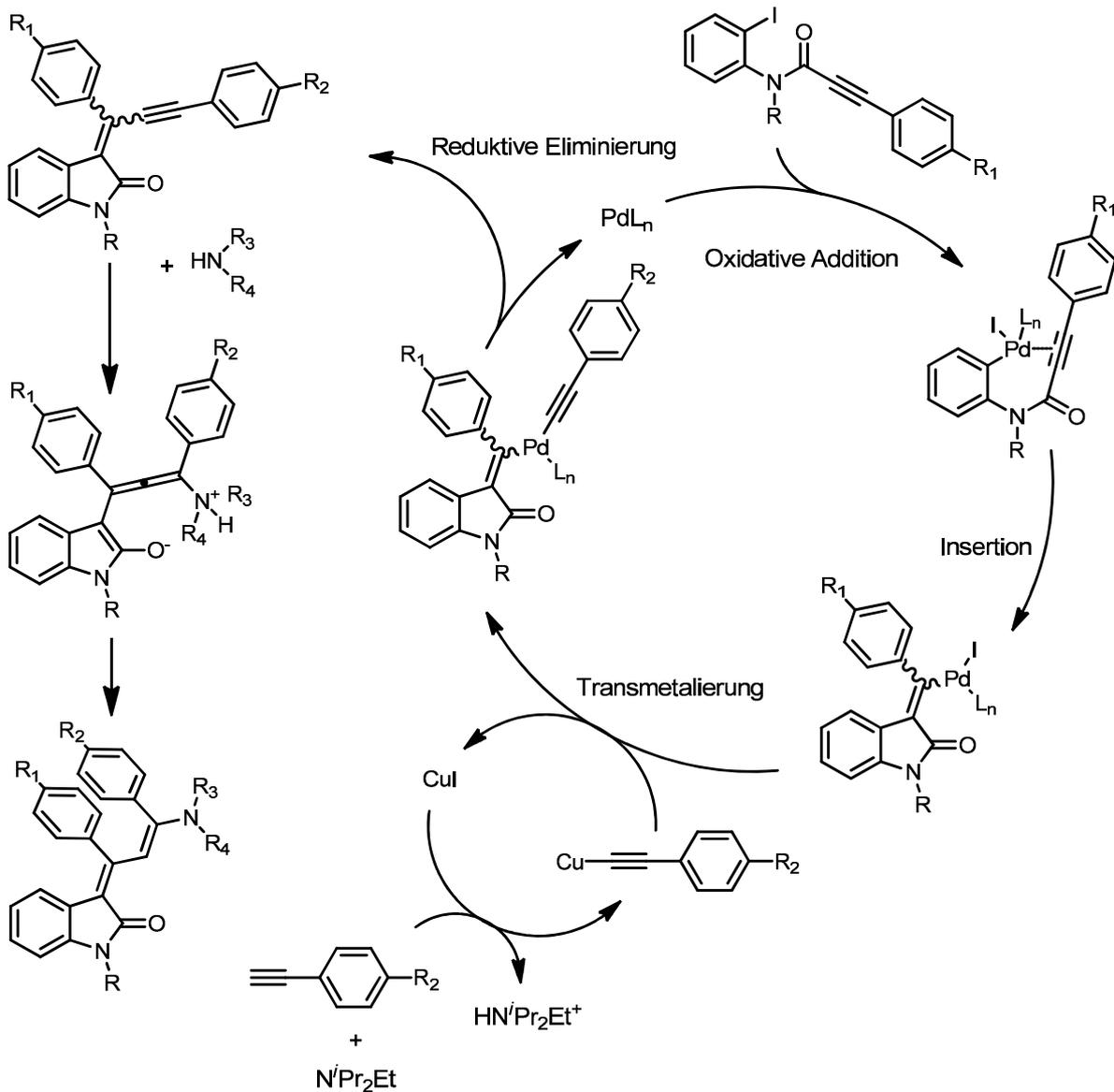
Weiterhin konnten *D'Souza* und *Müller* zeigen, dass sich 2-Iod-*N*-alkinoylanilide mit Phenylacetylenen unter den Bedingungen der *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion zum Aufbau vinylog-expandierter Alkinoylderivate eignen (Schema 73).



**Schema 73: Insertions-*Sonogashira*-Sequenz zu vinylog-expandierten Alkinoylderivaten.**

Interessanterweise wurden alle Verbindungen in einem *E/Z*-Verhältnis von annähernd 1:1 isoliert und nicht, wie es die Theorie vorausagt, in reiner Form. Carbopalladierungsreaktionen von Alkinen verlaufen in der Regel streng *syn*-stereospezifisch. Experimente unter Bedingungen einer *post-Sonogashira*-Isomerisierung mit verschiedenen Basen führten zu keinem positiven Ergebnis, wodurch eine Isomerisierung im Zuge der Insertions-*Sonogashira*-Sequenz als wahrscheinlich erscheint.

Die Reaktivität dieses Systems als *Michael*-Akzeptor konnte eindrucksvoll durch die Addition verschiedener Amine im Sinne eines Ein-Topf-Verfahrens gezeigt werden. Durch diese Insertions-*Sonogashira*-Aminovinylierungssequenz wurde ein einfacher und effizienter Zugang zu Merocyaninsystemen mit interessanten optischen Eigenschaften etabliert (Schema 74).<sup>113</sup>



**Schema 74: Postulierter Mechanismus der Insertions-Sonogashira-Aminovinylierungssequenz.**

Nach erfolgter oxidativer Addition des Katalysators in die Kohlenstoff-Iod-Bindung und Insertion der Alkinfunktionalität findet eine partielle Isomerisierung der gebildeten Vinyl-Palladiumspezies statt. Es schließt sich eine *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion an unter Ausbildung des vinylog-verlängerten Alkinoylderivats. Dieses *Michael*-System steht dem zugesetzten Amin für eine Additionsreaktion bereit, welche stereokonvergent und isomerenrein das gewünschte Merocyaninsystem liefert.

Alle Systeme dieses Typs zeigen eine ausgeprägte Emission im Festkörper, welche allerdings in Lösung vollständig gelöscht ist. Zurückgeführt wurde dieses Verhalten zunächst auf eine stabilisierende  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkung der Aromaten im Festkörper, welche das farbgebende Butadiensystem in der planaren Konformation

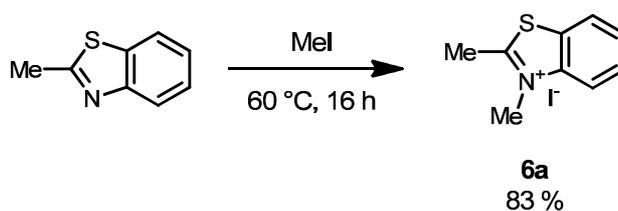
### 3. Allgemeiner Teil

stabilisiert. Diese Wechselwirkung ist in Lösung nicht mehr vorhanden. In Folge der höheren Beweglichkeit des Merocyanins kommt es zu einer strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Moleküls.

### 3.2.2. Synthesen der Ausgangsverbindungen

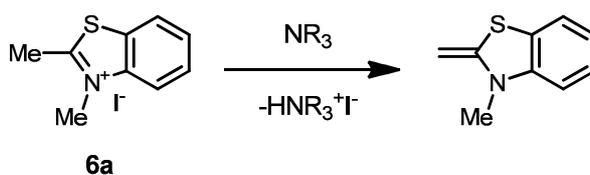
#### 3.2.2.1. Synthese unterschiedlicher Enaminvorläufer

Bis auf die *Fischer*-Base (**5**), welche kommerziell erhältlich ist, wurden alle Enamine beziehungsweise deren ionische Vorläufer (**6**) selbst synthetisiert. Dazu wurde in allen Fällen eine Quartärnierung des Eduktes am vorhandenen Stickstoffatom durchgeführt (Schema 75).



**Schema 75: Synthese eines Enaminvorläufers am Beispiel von Verbindung 6a.**

Diese Enaminvorläufer wurden allesamt als Salze in den jeweiligen Reaktionen eingesetzt. Dies hatte nicht nur den Vorteil einer leichteren Handhabung, es diente auch der Lagerung der ansonsten instabilen Enamine. Den Reaktionen wurde die jeweils verwendete Aminbase in äquimolarer Menge des eingesetzten Enaminsalzes zugeführt um dieses zu deprotonieren und das gewünschte Enamin *in-situ* freizusetzen (Schema 76).



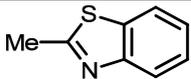
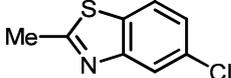
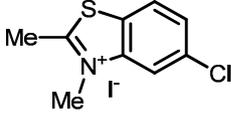
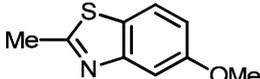
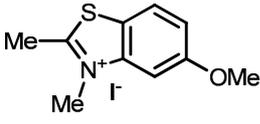
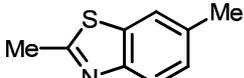
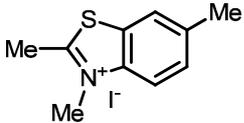
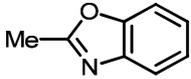
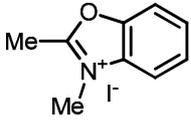
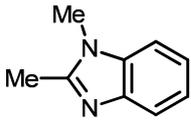
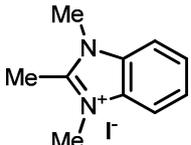
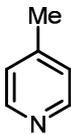
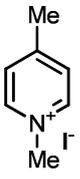
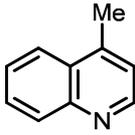
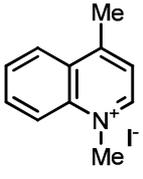
**Schema 76: Freisetzung des Enamins am Beispiel der Verbindung 6a.**

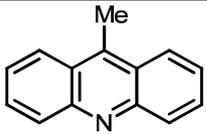
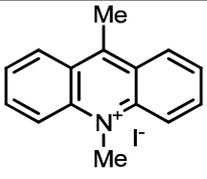
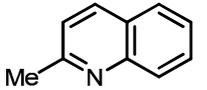
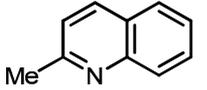
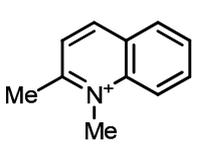
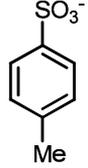
Die Synthese der Verbindungen **6a-j** wurde, wenn möglich, in reinem Methyljodid (beziehungsweise Methyltolylsulfonat bei Verbindung **6k**) im Überschuss unter Rückfluss durchgeführt, was zur raschen Vervollständigung der Konversion führte. Des Weiteren fielen alle Produktsalze aus dem Gemisch aus, wodurch das Fortschreiten des Umsatzes gut optisch verfolgt werden konnte, da man aus Gründen der Unlöslichkeit der Produkte andere Detektionen wie

### 3. Allgemeiner Teil

Dünnschichtchromatographie oder Gaschromatographie nicht anwenden konnte. Die Salze konnten mittels Filtration von überschüssigem Lösemittel und nicht umgesetztem Edukt abgetrennt werden. Anschließend wurden die Rohprodukte mit Diethylether gewaschen oder aus Ethanol umkristallisiert. Die isolierten Ausbeuten lagen zwischen 56-99 % (Tabelle 8).

**Tabelle 8: Übersicht der synthetisierten Enaminvorläufersalze 6a-k.**

Eintrag	Edukt	Produkt	Ausbeute [%]
1			<b>6a</b> 83
2			<b>6b</b> 59
3			<b>6c</b> 56
4			<b>6d</b> 99
5			<b>6e</b> 63
6			<b>6f</b> 71
7			<b>6g</b> 99
8			<b>6h</b> 69

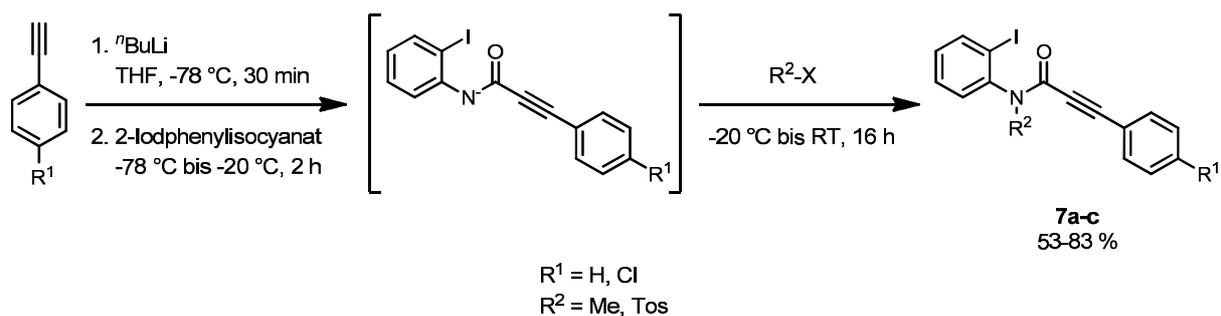
9			<b>6i</b> 60
10			<b>6j</b> 59
11		 	<b>6k</b> 89

Die für die Quartärnierung eingesetzten Edukte konnten entweder käuflich erworben oder in den Fällen **6d**<sup>114</sup> und **6i**<sup>115</sup> wie in der Literatur beschrieben dargestellt werden. Da die Verbindungen **6a-k** in den gängigen Solventien unlöslich oder nur partiell löslich sind, wurde auf eine weiterführende Analytik, mit Ausnahme der Elementaranalyse, verzichtet. Weiterhin konnten die Verbindungen **6a-c** erfolgreich in Merocyaninsynthesen eingesetzt werden.

### 3.2.2.2. Synthese der 2-Iod-*N*-alkinoylanilide

Ausgehend von den entsprechenden terminalen Alkinen konnten die 2-Iod-*N*-alkinoylanilide unter dem Gesichtspunkt hoher Diversität in einem Ein-Topf-Prozess generiert werden. Nach erfolgter Deprotonierung der Alkine mit <sup>n</sup>BuLi in THF bei -78 °C erfolgte die Umsetzung mit 2-Iodphenylisocyanat. Das entstandene anionische Intermediat wurde entweder mit Methyljodid oder Tosylchlorid zu den gewünschten Amiden **7** abgefangen (Schema 77).

### 3. Allgemeiner Teil



#### Schema 77: Synthese der 2-Iodphenylalkinamide 7a-c.

Die Ausgangsverbindungen **7** für die Merocyaninsynthese konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden (Tabelle 9).

**Tabelle 9: Übersicht der 2-Iodphenylalkinamide 7.**

Eintrag	Alkin	Elektrophil	Produkt	Ausbeute [%]
1		Mel		<b>7a</b> 83 %
2		TosCl		<b>7b</b> 53%
3		TosCl		<b>7c</b> 67 %

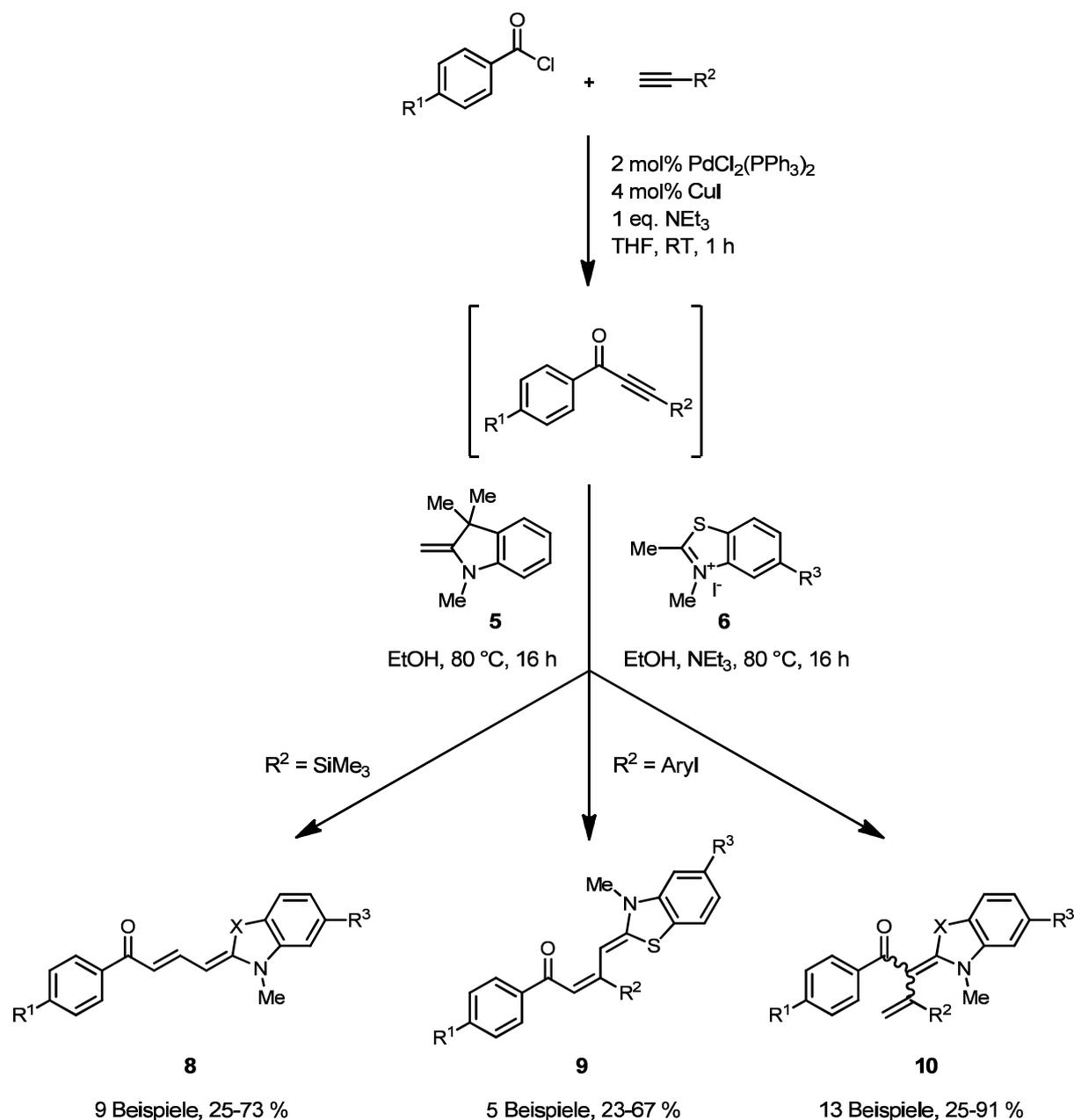
### 3.2.3. Dreikomponentenreaktionen zum Aufbau neuartiger Merocyanine auf Basis der modifizierten *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion

#### 3.2.3.1. Allgemeine Syntheseroute

Den Ausgangspunkt der Syntheseroute bildet die Kupplung eines Benzoesäurechlorides mit einem terminalen Alkin unter den milden Bedingungen der modifizierten *Sonogashira*-Reaktion<sup>116</sup> bei Raumtemperatur, wobei die katalytische Bildung des Alkinoylintermediates mit der erwarteten Effizienz gelang und qualitativ mittels Dünnschichtchromatografie überprüft wurde. Die Reaktionsmischung wurde anschließend ohne Isolation des Zwischenproduktes mit ethanolischen Lösungen verschiedener Enamine (**5**) beziehungsweise deren ionischer Enaminvorläufer (**6a-c**) umgesetzt. Im Falle der ionischen Vorläuferverbindungen **6a-c** wurde dem Reaktionsgemisch ergänzend in äquivalenter Menge Triethylamin zugesetzt, wodurch das reaktive Enamin *in situ* freigesetzt wurde. Die Reaktion fand in allen Fällen in einem geschlossenen Reaktionsgefäß statt, wobei die Reaktionsmischung nach Zugabe der Enaminkomponente 16 h lang auf 80 °C unter Rückfluss zum Sieden erhitzt wurde. Das Einsetzen der initialen modifizierten *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion konnte durch das Ausfällen Triethylammoniumschlorids optisch verfolgt werden. Die farblosen bis gelben Reaktionsgemische verfärbten sich nach erfolgter *Michael*-Addition rot (Merocyaninklassen **8** und **9**) beziehungsweise gelb (für die Entstehung der Substanzklasse **10**). Die Isolierung aller Verbindungen erfolgte durch säulenchromatografische Reinigung an Kieselgel als stationärer Phase und einem Gemisch von <sup>n</sup>Hexan/Essigester in einem Verhältnis von 4:1 als mobiler Phase. Die Ausbeuten lagen in einem Bereich zwischen 23-91 %. Die Vertreter der Verbindungsklasse **8** wurden als roter Feststoff isoliert, während die Verbindungen **9** etwas heller in einem orangen bis roten Farbton gewonnen wurden. Die Verbindungen der Substanzklasse **10** sind aufgrund ihres kürzeren konjugierten  $\pi$ -Systems als gelbe Feststoffe isoliert.

Interessanterweise bildeten sich unter identischen Reaktionsbedingungen alleinig durch die Variation der Ausgangssubstanzen selektiv drei neuartige Merocyaninklassen **8**, **9** und **10** (Schema 78).

### 3. Allgemeiner Teil



**Schema 78: Konsekutive Ein-Topf-3C-Synthese der Merocyanine 8, 9 und 10.**

Zur detaillierten Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Merocyanine wurden die Reste  $R^1$ - $R^3$  variiert. Speziell in Hinblick auf den Substituenten  $R^1$  wurde bewusst ein elektronenziehender Rest gewählt, um sowohl die Elektrophilie des intermediären Ions in der terminierenden Enaminaddition als auch das Dipolmoment des gewünschten *push-pull*-Chromophors zu verstärken. Die Modifikationen des Substituentens  $R^3$  dienen der Variation des *push*-Charakters des Enaminvorläufers **6**. Die Gruppe  $R^2$  stellte entweder einen Trimethylsilyl- oder einen aromatischen Substituenten mit unterschiedlichen Substituenten dar, wobei im Falle des

erstgenannten Substitutionsmusters die selektive Bildung des Merocyanins **8** beobachtet wurde. Der aromatische Rest führte ausschließlich zu den Substanzklassen **9** oder **10**.

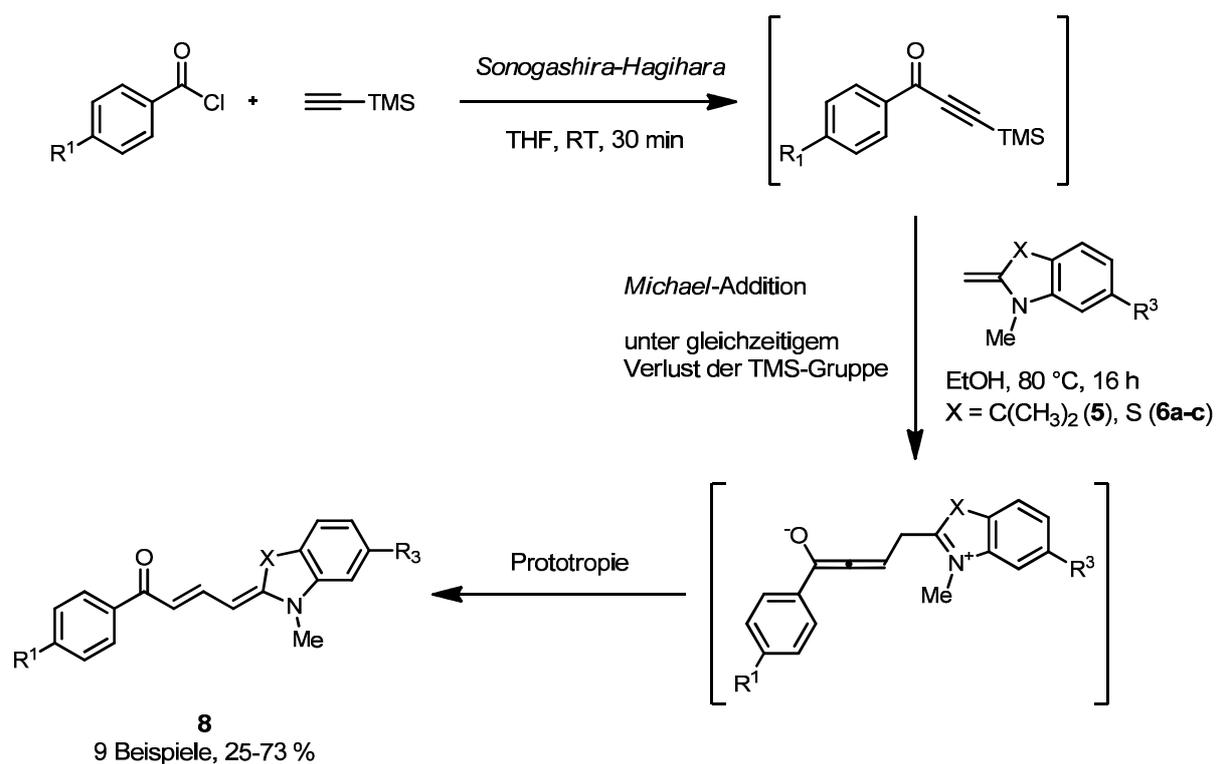
### 3.2.3.2. Synthese und Charakterisierung der Merocyaninklasse **8**

Von Verbindungsklasse **8** sind die Vertreter **8a**<sup>117</sup> und **8b**<sup>118</sup> bereits in der Literatur beschrieben worden. Der Zugang zu diesen Systemen unterschied sich allerdings von dem hier vorgestellten und keinerlei Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften wurde vorgenommen. Alle anderen Vertreter konnten erstmalig synthetisiert werden. Durch die systematische Variation der elektronischen Eigenschaften anhand unterschiedlicher Substitution und die vollständige Beschreibung ihrer optischen Eigenschaften sowohl in Lösung als auch in amorphen Filmen konnte ein einfacher und eleganter Zugang zu einer neuartigen Merocyaninklasse aufgezeigt werden. Zudem wurde der Einfluss der Lösemittelpolarität auf die optischen Eigenschaften anhand Modelverbindung **8f** untersucht.

#### Synthese der Substanzklasse **8**

Die Darstellung der Substanzklasse **8** basierte auf der Umsetzung eines Säurechlorides mit TMSA als Alkin Komponente. Das intermediär gebildete Alkinoyl wurde nach vollendeter *Sonogashira-Hagihara*-Kreuzkupplung mit 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (**5**) oder 1,2-Dimethylbenzothiazliumiodid (**6a**), beziehungsweise einem der Derivate **6b-c** als Enaminvoläufer zur Reaktion gebracht. Unter den ethanolischen Bedingungen der weiteren Umsetzung wurde die TMS-Gruppe des Alkinoyls abgespalten, wodurch der Reaktion ein ungeschütztes, terminales Alkinoyl zu Verfügung stand. Dieses reagierte mit allen Enaminderivaten im Sinne einer *Michael*-Addition und führte selektiv zur Merocyaninklasse **8** in moderaten bis guten Ausbeuten zwischen 25-73 % (Schema 79). Im Falle aller Schritte der Konsekutivreaktionen diente Dünnschichtchromatografie als Methode der Wahl zur Verfolgung der vollständigen Reaktionskonversion. Die eingesetzten Enaminvorläufer wurden gemäß Kapitel **3.2.2.1.** synthetisiert. Alle Merocyanine wurden als isomerenreine Verbindungen isoliert.

### 3. Allgemeiner Teil

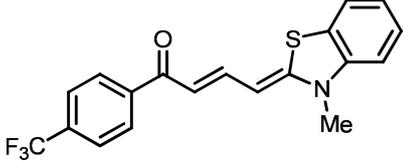
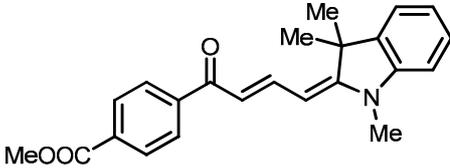
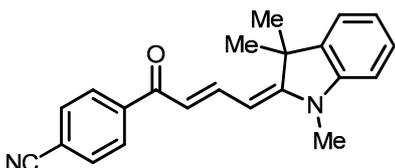
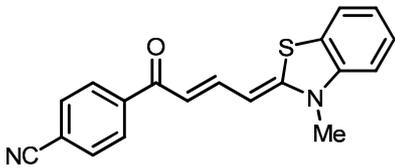
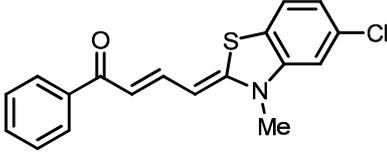
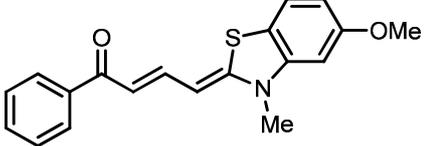


**Schema 79: Postulierter Mechanismus der Synthese von Merocyaninklasse 8.**

Einen Überblick über alle dargestellten Verbindungen samt Edukten und Ausbeuten zeigt Tabelle 10.

**Tabelle 10: Übersicht der Merocyanine 8.**

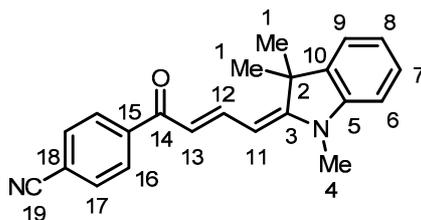
Eintrag	Benzoessäure-chlorid	Alkin	Enamin	Produkt	Ausbeute [%]
1	$R^1 = H$	TMSA	<b>5</b>		<b>8a</b> 34
2	$R^1 = H$	TMSA	<b>6a</b>		<b>8b</b> 53
3	$R^1 = CF_3$	TMSA	<b>5</b>		<b>8c</b> 58

4	$R^1 = \text{CF}_3$	TMSA	<b>6a</b>		<b>8d</b> 73
5	$R^1 = \text{COOMe}$	TMSA	<b>6a</b>		<b>8e</b> 72
6	$R^1 = \text{CN}$	TMSA	<b>5</b>		<b>8f</b> 45
7	$R^1 = \text{CN}$	TMSA	<b>6a</b>		<b>8g</b> 45
8	$R^1 = \text{H}$	TMSA	<b>6b</b>		<b>8h</b> 57
9	$R^1 = \text{H}$	TMSA	<b>6c</b>		<b>8i</b> 25

### Charakterisierung der Substanzklasse 8

Die Strukturen der synthetisierten Merocyanine **8** wurden mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) sowie durch Massenspektrometrie zweifelsfrei bestimmt. Eine Interpretation der spektroskopischen Daten wird im Folgenden am Beispiel des Merocyanins **8f**, einem Merocyaninderivat mit der *Fischer*-Base als Enaminkomponente, exemplarisch diskutiert.

### 3. Allgemeiner Teil



**Abbildung 21: Lokantensatz der Verbindung 8f.**

Signifikant zeigt sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Singulett bei  $\delta$  1.62 mit einer relativen Integralfläche von 6 Protonen, wobei es sich um die Methylgruppenprotonen  $\text{H}^1$  (Abbildung 21, 2) der Enamineinheit handelt. In Relation dazu tritt das Protonensignal der stickstoffgebundenen Methylgruppe  $\text{H}^4$  mit einem relativen Integralwert von 3 deutlich tieffeldverschoben bei  $\delta$  3.25 als Singulett auf. Das charakteristische olefinische Proton  $\text{H}^{11}$  ist mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  5.64 und der Kopplungskonstanten  $J = 13.4$  Hz als Dublett aufgespalten. Das korrespondierende *trans*-ständige Proton  $\text{H}^{12}$  liegt deutlich tieffeldverschoben als Dublett eines Dubletts mit der Verschiebung  $\delta$  8.24 und vicinalen Kopplungskonstanten von  $J = 13.8$  Hz beziehungsweise  $J = 13.4$  Hz vor. Der *trans*-ständige Kopplungspartner, das Nachbarproton  $\text{H}^{13}$ , findet sich bei einer Verschiebung von  $\delta$  6.65. Die Identifikation der olefinischen Protonen gelang eindeutig im zugehörigen  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Cosy-Spektrum, wobei eine Korrelation der Protonensignale  $\text{H}^{11}$  und  $\text{H}^{12}$  auszumachen ist. Letzteres Proton geht zudem eine Kopplung mit dem Protonensignal  $\text{H}^{13}$  bei  $\delta$  6.65 ein. Des Weiteren sind die charakteristischen *pseudo*-Dublettsignale eines *para*-substituierten Aromaten mit AA'BB'-Spinsystem zu sehen. Während das aromatische Methinproton  $\text{H}^{16}$  eine Verschiebung von  $\delta$  7.72 besitzt, tritt das dazu *vicinal*-gelegene Methinproton  $\text{H}^{17}$  tieffeldverschoben mit  $\delta$  8.00 auf. Die Signalaufspaltung beträgt jeweils  $J = 8.3$  Hz. Die aromatischen Signale der Enamineinheit sind im erwarteten Verschiebungsbereich mit typischem Aufspaltungsmuster zu finden. Durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte somit eindeutig die Existenz eines konjugierten Doppelbindungssystem nachgewiesen werden, welches einen *trans*-substituierten Aromaten und den Trimethylindolensubstituenten trägt. Weitere eindeutige Belege konnten durch die Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums gewonnen werden (Abbildung 23). Eine Unterscheidung quartärer Kohlenstoffkerne zu  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}$ -Gruppen konnte durch die Aufnahme eines DEPT-135-Spektrums erreicht werden.

Neben den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale wurde eine Zuordnung der Signale unter Zuhilfenahme eines  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Cosy-Spektrums realisiert. Als charakteristische Signale lassen sich im Hochfeldbereich die Kohlenstoffe der Methylgruppen benennen. Die zwei symmetrischen Methylgruppenkohlenstoffkerne **C**<sup>1</sup> liefern ein Signal mit einer Verschiebung von  $\delta$  28.9. Der stickstoffgebundene Kohlenstoffkern **C**<sup>4</sup> liefert ein Signal bei  $\delta$  29.7. Ebenso charakteristisch für die Anwesenheit des Trimethylindolensubstituenten ist das Signal des quartären Kohlenstoffkerns **C**<sup>2</sup> ( $\delta$  47.3). Aufgrund des elektronischen Einflusses des Stickstoffatoms in Nachbarstellung zeigt der quartäre Kohlenstoff **C**<sup>3</sup> eine Signalverschiebung von  $\delta$  167.6. Das olefinische Kohlenstoffatom **C**<sup>11</sup> ist im Spektrum bei  $\delta$  95.8 zu finden. Das mittlere primäre Kohlenstoffatom des *push-pull*-Butadiens zeigt ein Signal im erwarteten Tieffeldbereich bei  $\delta$  144.8, wohingegen **C**<sup>13</sup> bei  $\delta$  114.9 auftritt. Das charakteristische quartäre Kohlenstoffatom **C**<sup>14</sup> der Carbonylgruppe zeigt ein Signal bei  $\delta$  187.6, ein für Carbonylkerne charakteristischer Wert. Ein speziell für Verbindung **8f** markantes Signal weist das Kohlenstoffatoms der Nitrilfunktionalität bei  $\delta$  118.7 auf. Der aromatische Kohlenstoff, an den die Nitrilgruppe gebunden ist, zeigt ein Signal bei  $\delta$  114.7.

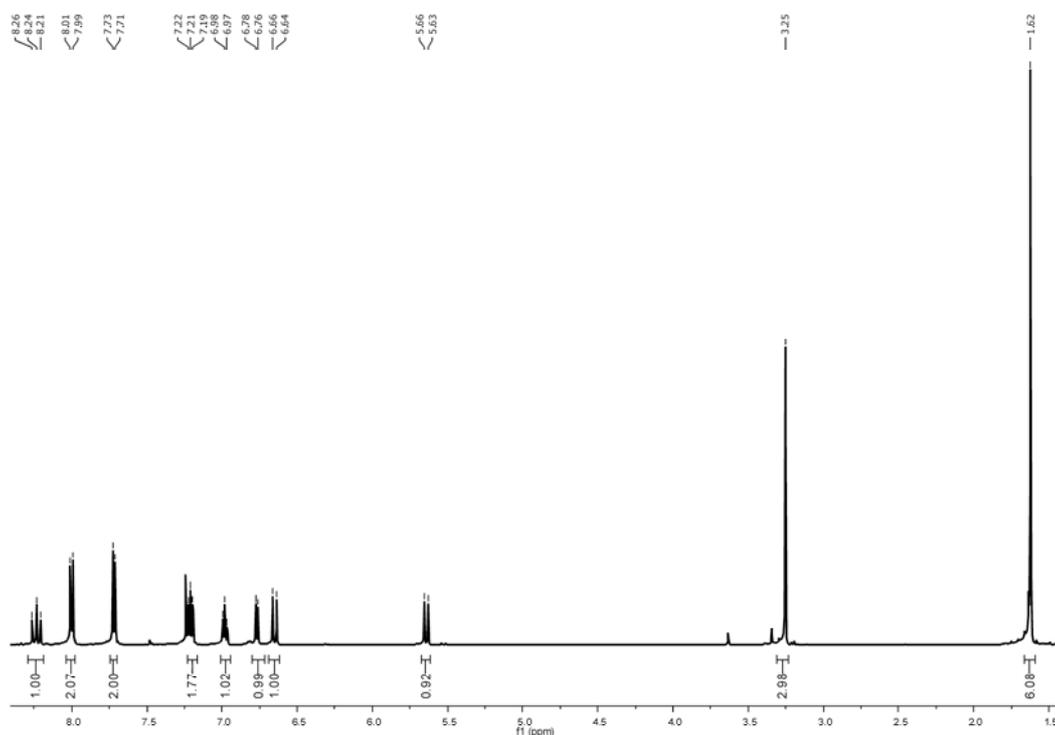


Abbildung 22:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **8f**, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $500\text{ MHz}$ .

### 3. Allgemeiner Teil

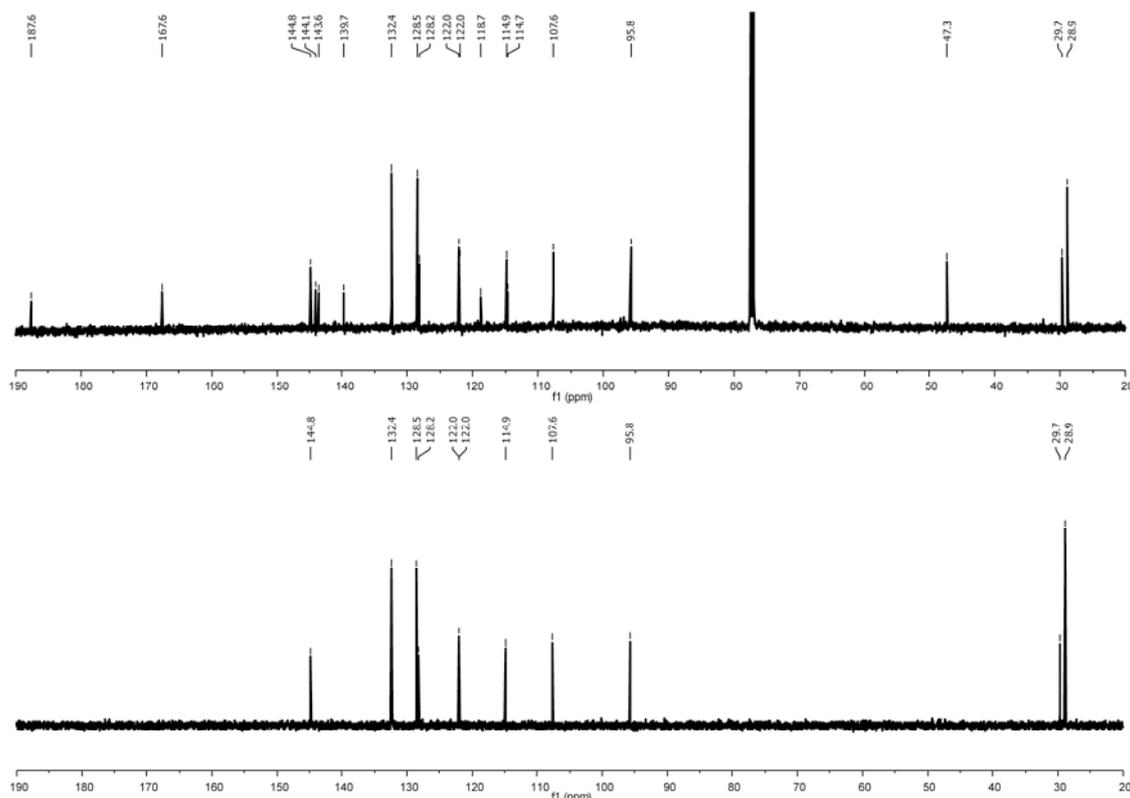


Abbildung 23:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (oben) und DEPT-135-Spektrum (unten) von Verbindung **8f**, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $125\text{ MHz}$ .

Die Konfiguration der konjugierten Doppelbindungen konnte wegen der großen vicinalen Kopplungskonstanten ( $J = 12.0\text{-}14.0\text{ Hz}$ ) in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eindeutig einem *trans*-System zugeordnet werden (Tabelle 10).<sup>119</sup>

Nachfolgend sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der olefinischen Wasserstoffkerne **H<sup>1</sup>**, **H<sup>2</sup>** und **H<sup>3</sup>** aller synthetisierten Verbindungen der Verbindungsklasse **8** (Abbildung 24, Lokantensatz) tabellarisch zusammengefasst (Tabelle 11).

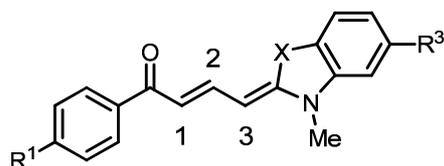
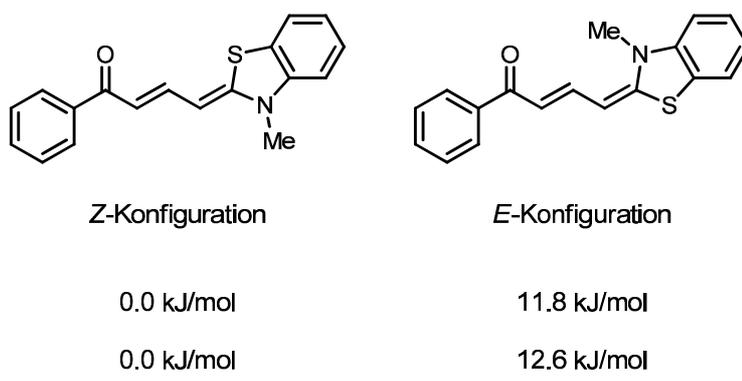


Abbildung 24: Lokantensatz der olefinischen Protonensignale der Verbindungsklasse **8**.

**Tabelle 11: Ausgewählte  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungsklasse 8 in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $500\text{ MHz}$ .**

Eintrag	Merocyanin	Protonensignale [ppm] ( <i>J</i> [Hz])		
		1	2	3
1	<b>8a</b>	6.73 (14.0)	8.20 (14.0, 12.9)	5.61 (12.9)
2	<b>8b</b>	6.70 (13.8)	7.84 (13.8, 12.1)	5.69 (12.1)
3	<b>8c</b>	6.69 (13.8)	8.23 (13.8, 13.0)	5.64 (13.0)
4	<b>8d</b>	6.64 (13.7)	7.88 (13.7, 12.3)	5.73 (12.3)
5	<b>8e</b>	6.66 (13.8)	7.86 (13.8, 12.1)	5.72 (12.1)
6	<b>8f</b>	6.65 (13.8)	8.24 (13.8, 13.4)	5.64 (13.4)
7	<b>8g</b>	6.59 (13.6)	7.88 (13.6, 12.2)	5.73 (12.2)
8	<b>8h</b>	6.72 (14.0)	7.75 (14.0, 12.0)	5.68 (12.0)
9	<b>8i</b>	6.67 (13.9)	7.81 (13.9, 12.0)	5.67 (12.0)

Die möglichen Konfigurationen der Enamineinheit wurden alternativ durch quantenmechanische Rechnungen (DFT/B3LYP/6-31G\*)<sup>120</sup> am Beispiel der Verbindung **8b** detaillierter untersucht und dienten der theoretischen Bestimmung der thermodynamisch stabileren Konfiguration. Die Rechnungen zeigen eine leichte Bevorzugung der *Z*-Konfiguration um  $\Delta G = 12.6\text{ kJ/mol}$  gegenüber der *E*-Konfiguration (Abbildung 25).



**Abbildung 25: Berechnete Unterschiede zwischen *E*- und *Z*-Konfiguration des Merocyanins **8b** (DFT/B3LYP/6-31G\*).**

Diese Bevorzugung konnte durch ein  $^1\text{H-NOESY}$ -Spektrum anhand Merocyanin **8c** eindeutig belegt werden (Abbildung 26).

### 3. Allgemeiner Teil

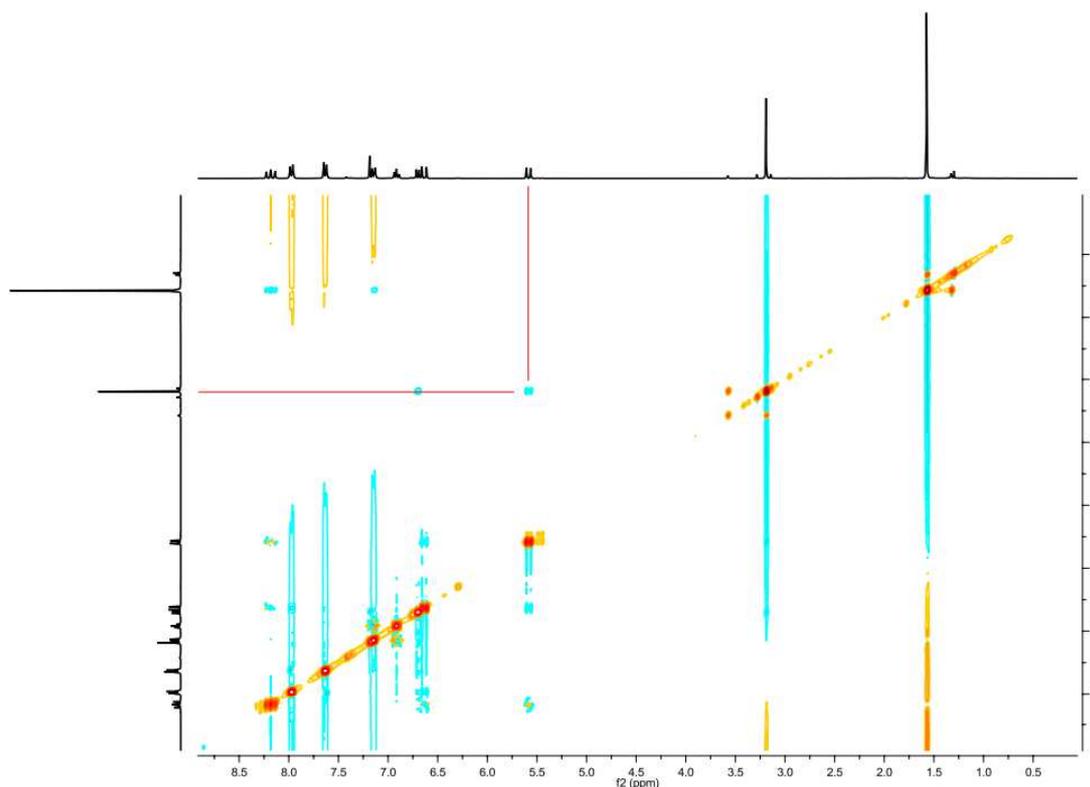


Abbildung 26: <sup>1</sup>H-NOESY-Spektrum von Verbindung 8c.

In diesem <sup>1</sup>H-NOESY-Spektrum ist deutlich ein Kreuzpeak zwischen dem der Enamineinheit nächststehenden Proton **3** bei  $\delta$ 5.64 und den Protonen der stickstoffgebundenen Methylgruppe bei  $\delta$ 3.25 auszumachen (gekennzeichnet durch die rosa Linien in Abbildung 26). Diese weist auf eine große räumliche Nähe der Protonen zueinander hin und verifiziert die *E*-Konfiguration (Abbildung 27).

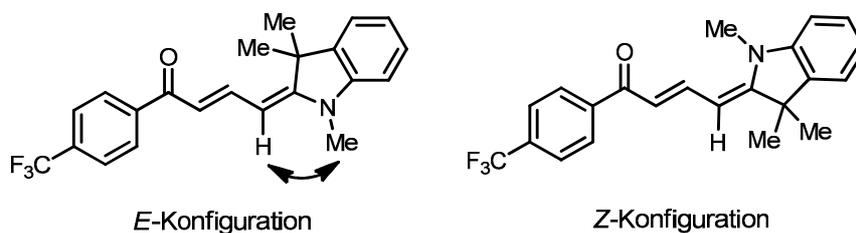


Abbildung 27: *E*- und *Z*-Konfiguration der Verbindung 8c.

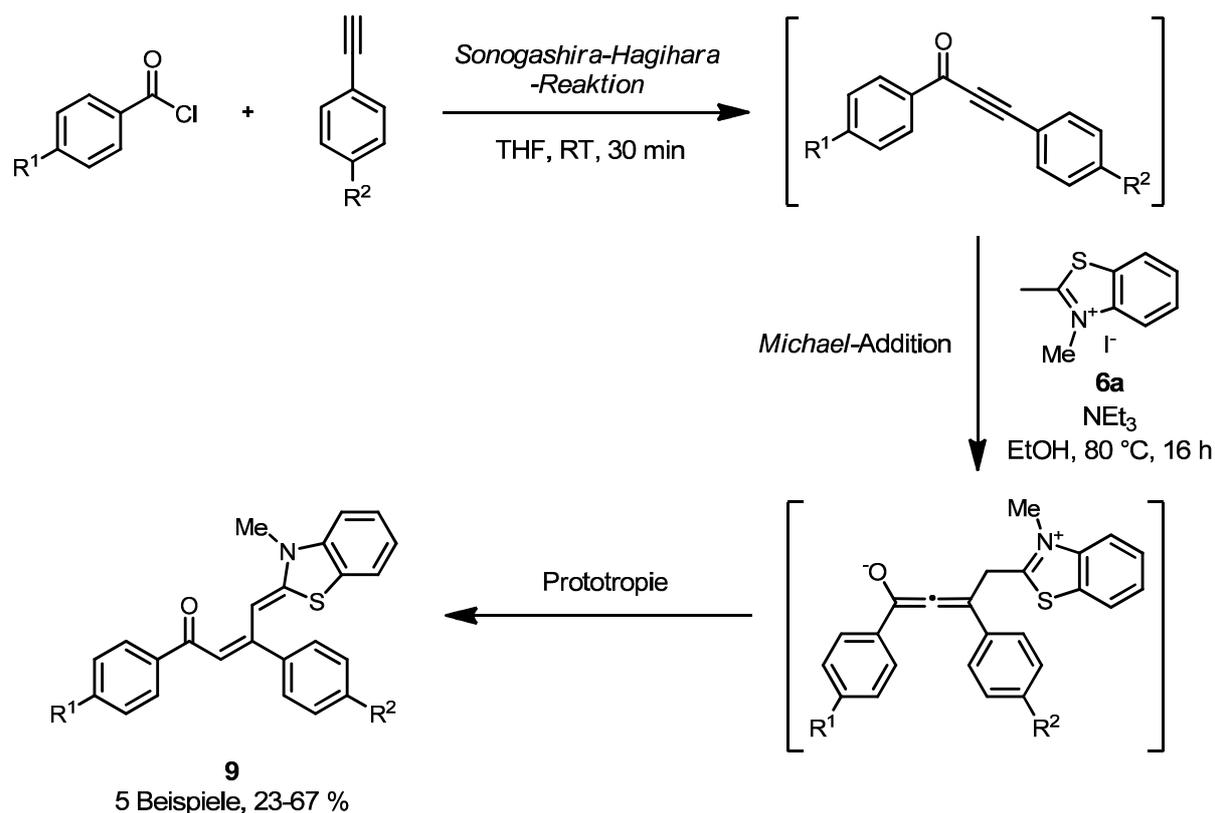
### 3.2.3.3. Synthese und Charakterisierung der Merocyaninklasse 9

Substanzklasse **9** stellt eine vollkommen neuartige Merocyaninklasse dar. Sie unterscheidet sich von Verbindungsklasse **8** durch einen in  $\beta$ -Position an das konjugierte  $\pi$ -System substituierten aromatischen Rest und durch eine all(*Z*)-Konfiguration der beiden Doppelbindungen zueinander. Die elektronischen Einflüsse unterschiedlicher Substituenten auf die optischen Eigenschaften dieser neuartigen Merocyaninklasse wurden sowohl in Lösung als auch im amorphen Film untersucht (siehe Kapitel 3.2.3.6.).

#### Synthese der Merocyaninklasse 9

Die Darstellung der Verbindungsklasse **9** startet analog mit der Umsetzung eines Benzoessäurechlorides unter den milden Bedingungen der modifizierten *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion mit diversen terminalen Alkinen. Das intermediär gebildete Alkinoyl wurde ohne Aufarbeitung mit Ethanol, dem Enaminvorläufer **6a** und Triethylamin als Base versetzt (Schema 80).

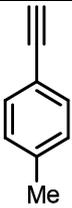
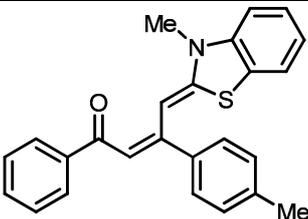
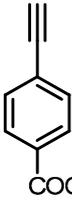
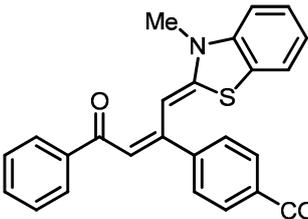
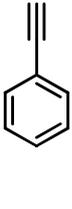
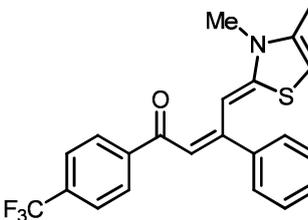
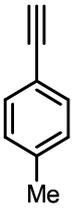
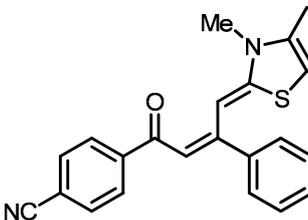
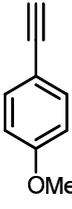
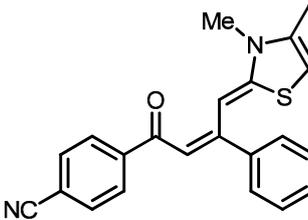
### 3. Allgemeiner Teil



#### Schema 80: Postulierter Mechanismus der Synthese von Merocyaninklasse 9.

Die Produktbildung erfolgte im Sinne einer *Michael*-Reaktion. Nach dem nucleopilen Angriff des Enamins, welches z. T. durch Deprotonierung des Enaminvorläufers *in situ* generiert wurde, und anschließender Prototropie wurde selektiv ein (2*E*,4*Z*)-Doppelbindungssystem in moderaten bis guten Ausbeuten gebildet (Tabelle 12). Die Bildung des alternativen konjugierten (2*E*,4*E*)-Produktes wird aufgrund sterischer Beeinträchtigung inhibiert. Eine Übersicht der dargestellten Zielstrukturen findet sich in Tabelle 12.

Tabelle 12: Übersicht der Merocyanine 9.

Eintrag	Benzoessäure- chlorid	Alkin	Enamin	Produkt	Ausbeute [%]
1	$R^1 = H$		<b>6a</b>		<b>9a</b> 48
2	$R^1 = H$		<b>6a</b>		<b>9b</b> 23
3	$R^1 = CF_3$		<b>6a</b>		<b>9c</b> 47
4	$R^1 = CN$		<b>6a</b>		<b>9d</b> 53
5	$R^1 = CN$		<b>6a</b>		<b>9e</b> 67

### Charakterisierung der Merocyaninklasse 9

Die Strukturen der synthetisierten Merocyanine **9a-e** wurden mittels ein- und zweidimensionaler Spektroskopie ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ) sowie durch Massenspektrometrie zweifelsfrei bestimmt. Eine Interpretation der spektroskopischen Daten wird im Folgenden am Beispiel des Merocyanins **9c** exemplarisch diskutiert (Abbildung 28).

### 3. Allgemeiner Teil

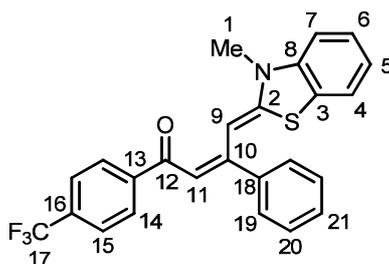


Abbildung 28: Lokantensatz Verbindung 9c.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 30) zeigen die Protonen der stickstoffgebundenen Methylgruppe **H**<sup>1</sup> ein signifikantes Signal der S,N-Ketenacetaleinheit in Form eines Singulett bei einer Verschiebung von  $\delta$  3.65 und einer relativen Integralfläche von 3 Protonen. Einen ersten Hinweis auf die Konfiguration des konjugierten Doppelbindungssystems liefern die zwei Protonensignale der Kerne **H**<sup>9</sup> und **H**<sup>11</sup> ( $\delta$  6.21 und  $\delta$  8.17) welche als Singulettensignale mit der erwarteten Intensität zu finden sind. Das Protonensignal **H**<sup>9</sup> weist dabei eine chemische Verschiebung von  $\delta$  6.21 auf, welche durch eine einfache Inkrementrechnung gut wiedergegeben werden kann (berechnet:  $\delta$  6.03). Das vicinale Proton **H**<sup>11</sup> liegt allerdings weit außerhalb des erwarteten Wertes im tieffeldverschobenen Bereich bei  $\delta$  8.17. Es lässt sich jedoch über die Lage des Kerns im Ringstrom des aromatischen Systems des ursprünglich terminalen Alkins erklären. Eine derartige Tieffeldverschiebung ergibt sich nur, wenn das konjugierte *p*-System in einer (2*E*,4*Z*)-Konfiguration vorliegt, nicht aber durch eine (2*E*,4*E*)-Anordnung (Abbildung 29).

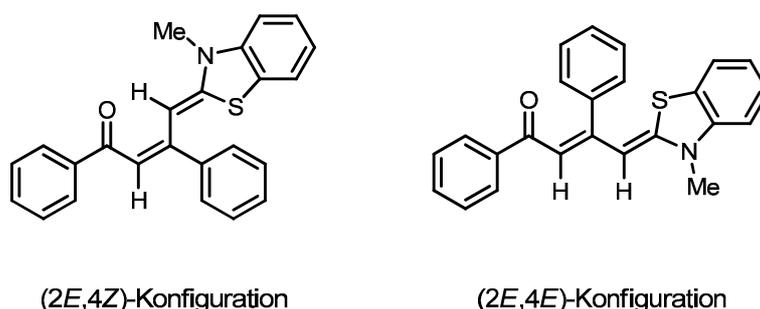


Abbildung 29: Beispiele der (2*E*,4*Z*)- beziehungsweise (2*E*,4*E*)-Konfiguration des chromophoren konjugierten Doppelbindungssystems der Merocyaninklasse 9.

Die weiteren Resonanzen und Verschiebungen der aromatischen Protonen weisen nur geringfügige Abweichungen zu den analogen und bereits diskutierten Werten der

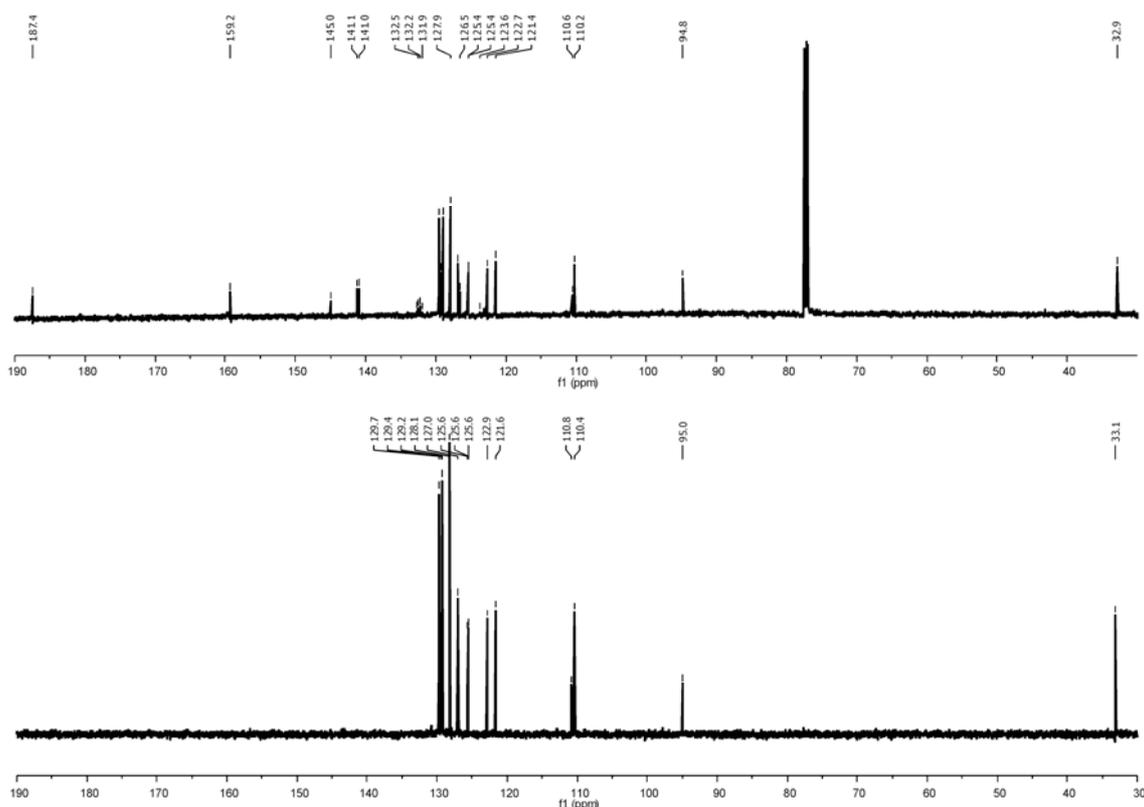


### 3. Allgemeiner Teil

Die detaillierten Werte der beiden markanten Singulettssignale der Protonen  $H^9$  und  $H^{11}$  sind in der folgenden Tabelle 13 für alle Verbindungen **9** zusammengefasst.

**Tabelle 13: Ausgewählte  $^1H$ -NMR-Daten der Verbindungsklasse **9** in  $CDCl_3$  bei 25 °C und 500 MHz.**

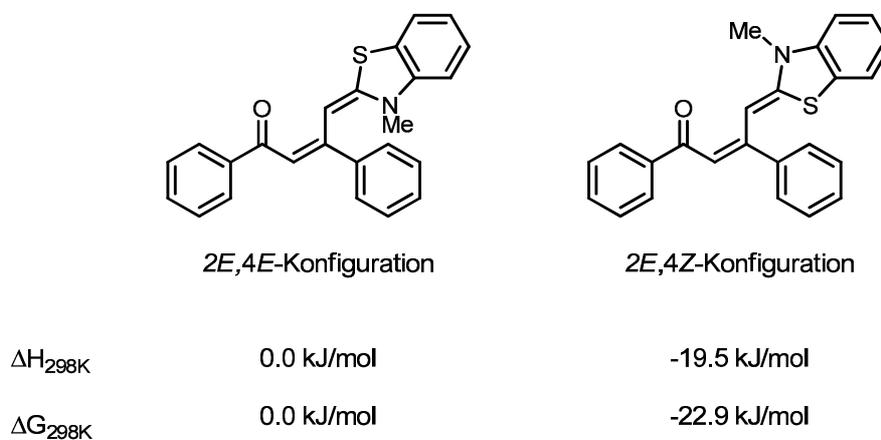
Eintrag	Merocyanin	Protonensignal [ppm]	
		$H^9$	$H^{11}$
1	<b>9a</b>	6.24	8.06
2	<b>9b</b>	6.24	8.09
3	<b>9c</b>	6.21	8.17
4	<b>9d</b>	6.14	8.17
5	<b>9e</b>	6.15	8.11



**Abbildung 31:  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (oben) und DEPT-135-Spektrum (unten) von Verbindung **9c**, aufgenommen in  $CDCl_3$  bei 25 °C und 125 MHz.**

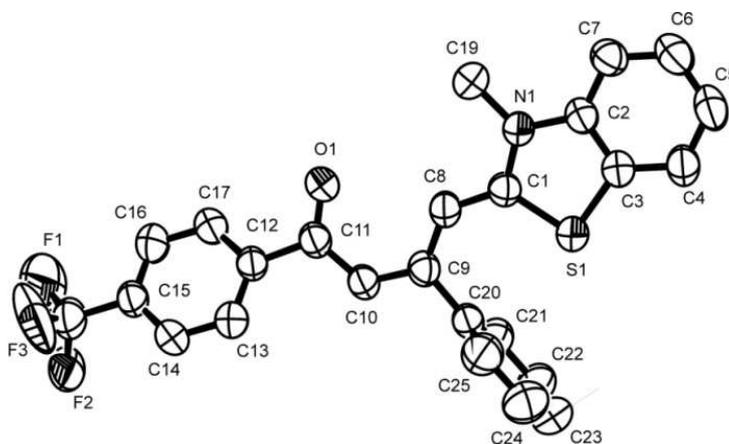
Die thermodynamisch stabilere Konfiguration der Enamineinheit der Verbindungsklasse **9** wurde mittels quantenmechanischen Berechnungen evaluiert und verifiziert.

Aus den berechneten Daten lässt sich ein deutlicher Energieunterschied erkennen und eine Bevorzugung der *Z*- gegenüber der *E*-Konfiguration ableiten.



**Abbildung 32: *E*- und *Z*-Konfiguration der Merocyaningrundgerüsts 9.**

Diese konnte, ebenso wie die Konfiguration des konjugierten Doppelbindungssystems, durch das Lösen der Kristallstrukturanalyse von Verbindung **9c**, eindeutig bestätigt werden (Abbildung 33).



**Abbildung 33: ORTEP-Plot von Verbindung 9c (die Protonen wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet).**

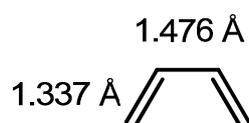
Ausgehend von der Kristallstrukturanalyse der Verbindung **9c** wurden die Bindungslängen genauer betrachtet (Tabelle 14).

### 3. Allgemeiner Teil

**Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung 9c.**

Eintrag	Bindung	Bindungslänge [Å]
1	O1-C11	1.243
2	C11-C10	1.434
3	C10-C9	1.383
4	C9-C8	1.403
5	C8-C1	1.382
6	C1-N1	1.366
7	C11-C12	1.243

Vergleicht man die Bindungslängen der chromophoren *push-pull*-substituierten Butadieneinheit (Abbildung 33, C10-C9-C8-C1) der Verbindung **9c** mit dem unsubstituierten Butadien Grundgerüst (Abbildung 34),<sup>128</sup> so deutet sich eine Bindungslängenangleichung im Merocyanin heraus.



**Abbildung 34: Ausgewählte Bindungslängen in 1,3-Butadien.**

Während die lokalisierten Doppelbindungen in 1,3-Butadien eine Länge von 1.337 Å und die lokalisierte Einfachbindung eine Länge von 1.476 Å aufweisen, misst man im Merocyanin **9c** eine hierzu verlängerte Doppelbindung und eine verkürzte Einfachbindung. So besitzt die C10-C9-Doppelbindung eine Länge von 1.383 Å, die C9-C8-Einfachbindung eine Länge von 1.403 Å und die C8-C1-Doppelbindung eine Länge von 1.382 Å. Diese Anpassung der Bindungslängen lässt den Schluss eines erhöhten Anteils der ionischen mesomeren Grenzstruktur (Abbildung 35) zu, welche im unsubstituierten Grundgerüst eine geringere Ausprägung zeigt. Betrachtet man die Differenz der Längen der Einfach- und Doppelbindungen des Merocyanins, erhält man einen Wert für die von *Marder et al.* eingeführte Bindungslängenalternanz. Hier ergibt sich ein Wert von 0.02 Å, welcher deutlich unter dem entsprechenden Wert gewöhnlicher Polyenstrukturen (0.11 Å) liegt. Wäre die Delokalisierung und somit die Anpassung der Bindungslängen ideal, würde man einen Wert von 0 Å erwarten. Dies

läge allerdings nur im Falle des beschriebenen Cyaninlimits der entsprechenden Struktur vor.

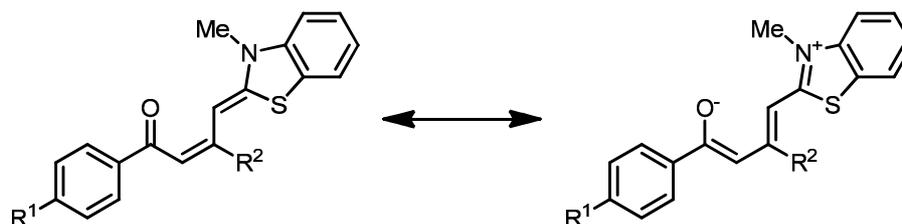


Abbildung 35: Mesomere Grenzstrukturen der Verbindungsklasse 9.

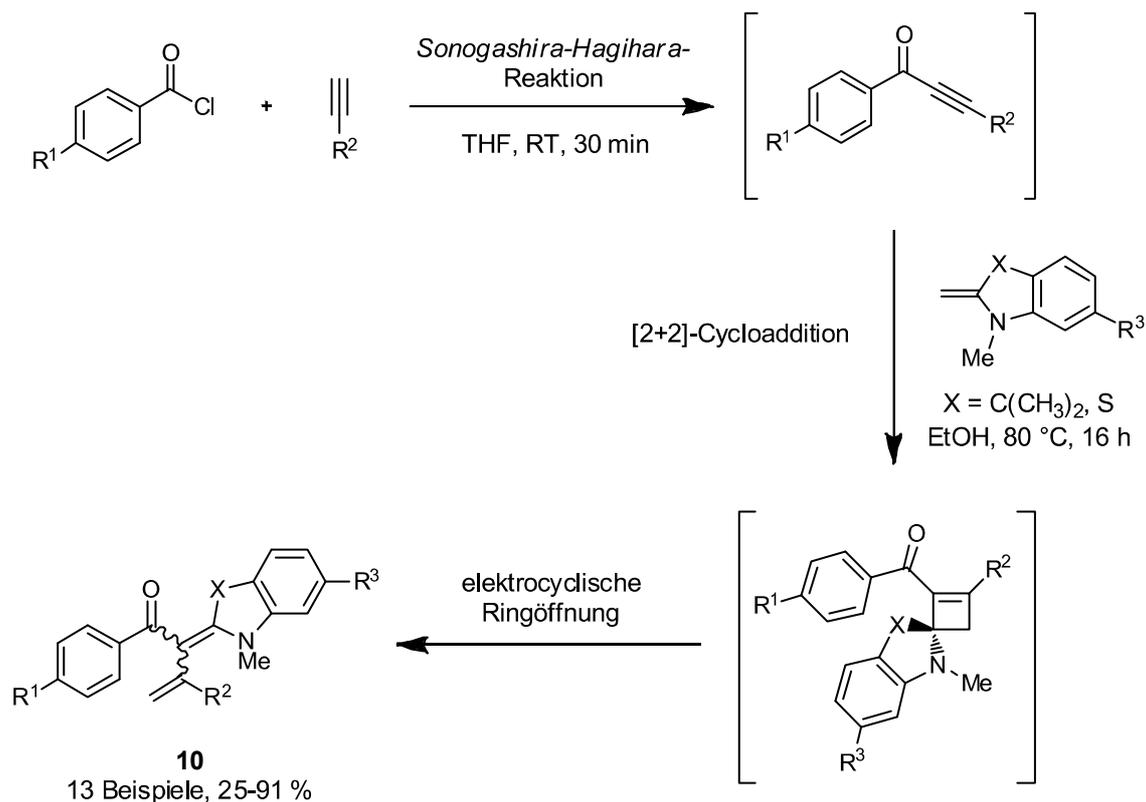
### 3.2.3.4. Synthese und Charakterisierung der Merocyaninklasse 10

Substanzklasse **10** stellt ebenfalls eine vollkommen neuartige Merocyaninstrukturklasse dar und unterscheidet sich von den Verbindungsklassen **8** und **9** durch ein verkürztes, aber verzweigtes konjugiertes  $\pi$ -System. Ebenso wie bei den anderen beiden Merocyanintypen findet die Ausbildung zu Verbindungsklasse **10** in Abhängigkeit der elektronischen Natur der Ausgangsverbindungen selektiv statt, allerdings unterscheidet sich der Reaktionsmechanismus elementar von dem Mechanismus zur Ausbildung der Substanzklassen **8** und **9**.

#### Synthese der Substanzklasse 10

In Analogie zu den Substanzklassen **8** und **9** basiert die Darstellung der Substanzklasse **10** auf der Umsetzung eines Benzoesäurechlorides mit einem terminalen Alkin unter den Bedingungen der *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion. Das intermediär gebildete Alkinoyl wurde nach erfolgter Kupplung mit **5**, **6a** oder **6b** in ethanolischer Lösung zur Reaktion gebracht. Im Falle der Enaminvorläufer **6a** und **6b** wurde zudem ein weiteres Äquivalent Triethylamin dem Reaktionsgemisch zugeführt. Interessanterweise reagierte das Enamin mit dem *Michael*-Akzeptor nicht im Sinne einer klassischen *Michael*-Reaktion. Nach einer 1,4-dipolaren Cyclisierung schloss sich eine elektrocyclische Ringöffnung des intermediär gebildeten Cyclobutenrings unter Ausbildung der Verbindungsklasse **10** an (Schema 81).

### 3. Allgemeiner Teil

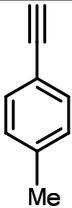
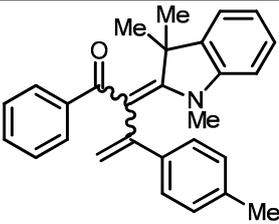
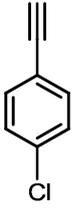
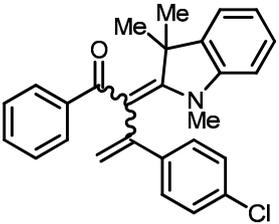
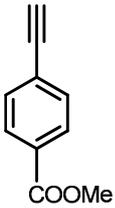
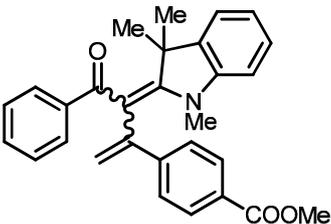
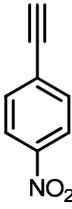
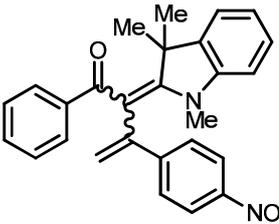
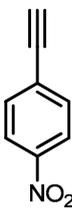
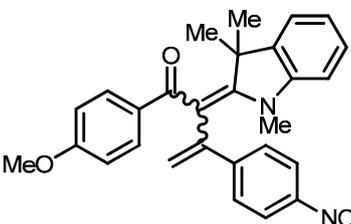
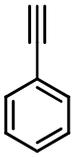
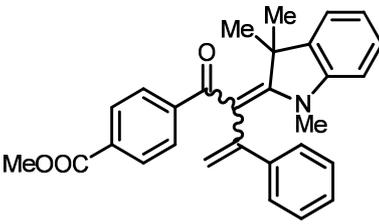
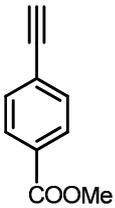
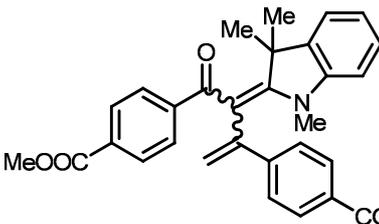


#### Schema 81: Postulierter Mechanismus der Synthese von Merocyaninklasse 10.

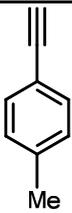
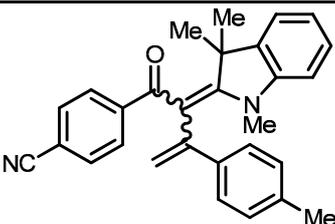
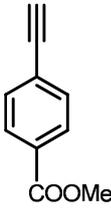
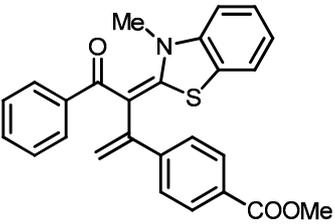
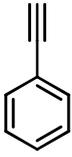
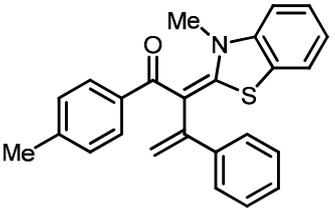
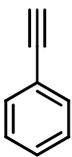
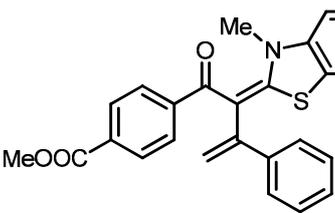
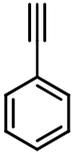
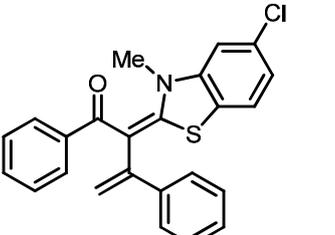
Die Verbindungen wurden, sofern die *Fischer*-Base **5** als Enaminkomponente in der Reaktion zum Einsatz kam, als Diastereomerengemische (Verhältnis ca. 1:1) isoliert. In den Fällen, in denen ein *S,N*-Ketenacetalderivat (**6a** oder **6b**) verwendet wurde, konnte das isolierte Produkt konfigurationsrein erhalten werden. Die Ausbeuten erstreckten sich über einen Bereich von 25-91 %, wobei die selektive Reaktivität der *Fischer*-Base gegenüber dem gezeigten Reaktionspfad, im Vergleich zu den *S,N*-Ketenacetalderivaten stets zu höheren Werten führte (Tabelle 15).

Tabelle 15: Übersicht der Merocyanine 10.

Eintrag	Benzoessäurechlorid	Alkin	Enamin	Produkt	Ausbeute [%]
1	R <sup>1</sup> = H		<b>5</b>		<b>10a</b> 73

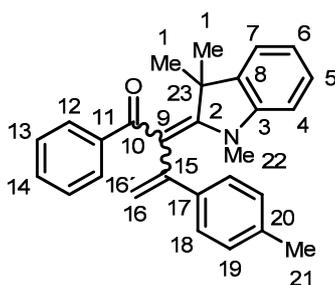
2	$R^1 = H$		5		<b>10b</b> 76
3	$R^1 = H$		5		<b>10c</b> 69
4	$R^1 = H$		5		<b>10d</b> 91
5	$R^1 = H$		5		<b>10e</b> 88
6	$R^1 = OMe$		5		<b>10f</b> 65
7	$R^1 = COOMe$		5		<b>10g</b> 58
8	$R^1 = COOMe$		5		<b>10h</b> 90

### 3. Allgemeiner Teil

9	$R^1 = \text{CN}$		<b>5</b>		<b>10i</b> 87
10	$R^1 = \text{H}$		<b>6a</b>		<b>10j</b> 25
11	$R^1 = \text{Me}$		<b>6a</b>		<b>10k</b> 38
12	$R^1 = \text{COOMe}$		<b>6a</b>		<b>10l</b> 56
13	$R^1 = \text{H}$		<b>6b</b>		<b>10m</b> 30

#### Charakterisierung der Substanzklasse **10**

Die Strukturen der synthetisierten Merocyanine **10** wurden mittels ein- und zweidimensionaler Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) sowie durch Massenspektrometrie zweifelsfrei belegt. Da die trimethylindolensubstituierten Verbindungen wie bereits erwähnt als Isomerenmische vorliegen, zeigte sich in den NMR-Spektren stets ein doppelter Signalsatz. Die Interpretation der spektroskopischen Daten wird im Folgenden am Beispiel des Merocyanins **10b** exemplarisch diskutiert (Abbildung 36).



**Abbildung 36: Lokantensatz der Verbindung 10a.**

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde unter dem Blickpunkt zweier Isomere so behandelt, als würde genau ein Molekül abgebildet (Abbildung 37). Diese Herangehensweise lässt ungerade Integralwerte für die gemessenen Kerne zu, jedoch ist das Gesamtintegral gleich der Anzahl der Wasserstoffatome der Molekülsummenformel. Die Protonen der beiden äquivalenten Methylgruppen  $\text{H}^1$  zeichnen sich im gemessenen Spektrum als breites Multiplett mit einer chemischen Verschiebung zwischen  $\delta$  1.55 und  $\delta$  1.81 und einem relativen Integralwert von 6 ab. Das am weitesten in das hohe Feld verschobene doppelte Protonensignal korreliert mit den  $\text{H}^{21}$ -Kernen des Tolyrestes bei  $\delta$  2.24 beziehungsweise 2.28. Das Integralverhältnis dieser beiden Signale indiziert im Falle der Verbindung **10b** ein ungleiches Isomerengemisch: Während das Signal  $\delta$  2.24 eine relative Integralfäche von 1.32 aufweist, trägt das Signal  $\delta$  2.28 eine Integralfäche von 1.68. Unter Berücksichtigung der Gesamtsumme von 3 Protonen, lässt sich ein Isomerenverhältnis von 1:0.78 ableiten. Ebenso tritt wie erwartet ein doppelter Signalsatz der stickstoffgebundenen Methylprotonen  $\text{H}^{22}$  der *Fischer*-Base im charakteristischen Bereich auf ( $\delta$  2.92 mit einem Integral von 1.68 bzw.  $\delta$  3.02 mit einem Integral von 1.32). Während die bisher diskutierten Protonen relativ ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen, zeigt sich im Falle der beiden Protonen der terminalen Doppelbindung  $\text{H}^{16}$  und  $\text{H}^{16'}$  aufgrund der signifikanten Unterschiede des elektronischen Feldes eine deutliche Werteverianz. Im mittleren Verschiebungsbereich zwischen  $\delta$  4.5 und 6.0 lassen sich vier Dublettsignale entsprechend der Protonensignale identifizieren und quantifizieren, wobei jeweils zwei Resonanzsätze ( $\delta$  4.91 und 5.64 sowie  $\delta$  5.23 und 5.88) korrelieren und einer Konfiguration entsprechen. Besonders deutlich zeichnet sich dies anhand der  $^2J$ -Kopplung der entsprechenden beiden Wasserstoffkerne ab.

### 3. Allgemeiner Teil

Der finale Beleg der terminalen Doppelbindung findet sich in der  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplung der beiden Protonensignale mit jeweils demselben sekundären Kohlenstoff ( $\delta$  117.2 bzw. 119.1) im  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Cosy-Spektrum. Die beiden Signale im  $^1\text{H}$ -Spektrum mit Verschiebungen  $\delta$  4.91 und 5.64 weisen jeweils eine relative Integralfläche von 0.56 sowie eine  $^2J$ -Kopplung von 1.0 Hz auf. Die Signale des korrespondierenden Isomers treten bei  $\delta$  5.23 beziehungsweise 5.88 in Resonanz und besitzen eine  $^2J$ -Kopplung von 1.6 Hz. Weiter im tieferen Feld erscheinen die Resonanzen der Protonensignale **H<sup>4</sup>**, ebenfalls mit deutlich unterschiedlicher chemischer Verschiebung bezüglich der beiden Konfigurationen. Das Signal  $\delta$  6.54, mit einer relativen Integralfläche von 0.56, weist eine für aromatische Protonen typische Aufspaltung von  $^3J = 8.2$  Hz auf, während das Signal des Protons der anderen Konfiguration ( $\delta$  6.74) konsequenterweise die Integralfläche mit einem Wert von 0.44 ergänzt. Auch hier reiht sich die Kopplungskonstante von  $^3J = 7.8$  Hz im charakteristischen Bereich ein. Mit Ausnahme der Resonanz des Kernes **H<sup>12</sup>** sind die restlichen Protonensignale der aromatischen Systeme nicht einzeln aufgelöst zu sehen. Bedingt durch den elektronischen Einfluss der benachbarten Carbonylgruppe und der resultierenden Tieffeldverschiebung zeigt sich die Resonanz des Kernes **H<sup>12</sup>** in Form zweier separierter Signale ( $\delta$  7.56 und 7.65,  $^3J = 7.1$  Hz).

Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist ein doppelter Signalsatz der Verbindung **10b** zu sehen (Abbildung 37). Im hohen Feld sind die Resonanzen des Kohlenstoffkerns der Methylgruppe **C<sup>21</sup>** bei  $\delta$  21.2 und 21.3 zu erkennen. Die beiden jeweils äquivalenten Methylgruppenkohlenstoffe des Trimethylindolensubstituenten (**C<sup>1</sup>**) sind bei einer Verschiebung von  $\delta$  29.4 beziehungsweise 29.6 zu finden. Ergänzend lieferte ein  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Cosy-Spektrum eindeutige Belege dieser Korrelation. Auch die Protonen der stickstoffgebundenen Methylgruppe treten mit doppelter Resonanz in Erscheinung ( $\delta$  35.4 sowie 37.2). Die Signale der Kohlenstoffkerne **C<sup>23</sup>** finden sich bei annähernd identischen Verschiebungswerten ( $\delta$  49.3 und 49.5) und entfallen aufgrund ihres quartären Charakters im zusätzlich durchgeführten 135-DEPT-Experiment. Einen eindeutigen Strukturbeleg liefern überdies die beiden Resonanzen  $\delta$  117.2 und 119.1, welche eindeutig sekundären Kohlenstoffkernen zugewiesen werden können und den erste Hinweis auf den unerwarteten Reaktionsverlauf des intermediären gebildeten Alkinoyls mit der *Fischer*-Base geben. Hervorzuheben sind des Weiteren die markanten Kohlenstoffkerne **C<sup>2</sup>** und **C<sup>10</sup>**. Das quartäre Zentrum **C<sup>2</sup>** tritt bei einer

Verschiebung von  $\delta$  168.6 in Erscheinung, wobei das Signal des Carbonylkohlenstoffkerns  $C^{10}$  ein dazu deutlich in das tiefe Feld verschobene Signal  $\delta$  197.2 aufweist. Interessanterweise treten beide Resonanzen nur in einfacher Form in Erscheinung, d. h. die Resonanzen der isomeren Kerne werden aufgrund der geringen chemischen Verschiebungsunterschiede im Rahmen des spektroskopischen Experimentes nicht als getrennte Signale aufgelöst. Die verbleibenden primären und quartären Kohlenstoffkerne sind im erwarteten Bereich des Spektrums zu finden.

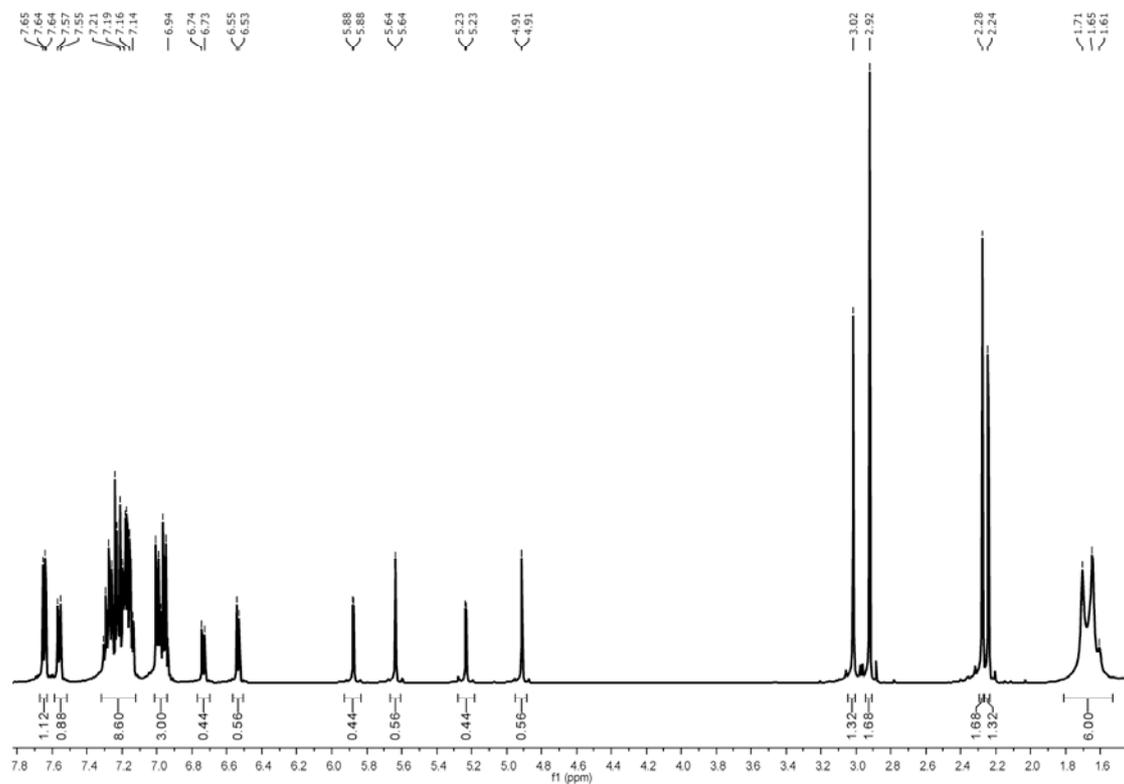


Abbildung 37:  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung 10b, aufgenommen in  $CDCl_3$  bei 25 °C und 500 MHz.

### 3. Allgemeiner Teil

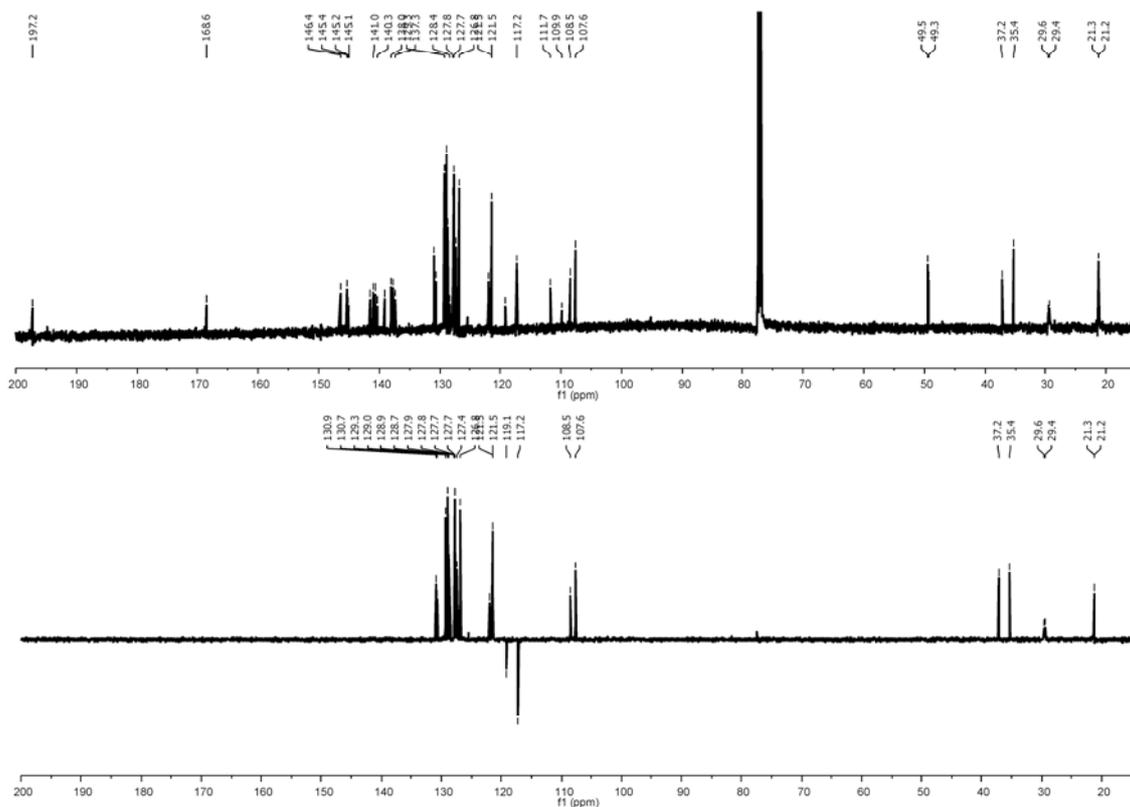


Abbildung 38:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (oben) und DEPT-135-Spektrum (unten) von Verbindung 10b, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  und 125 MHz.

Wie bereits erwähnt, lieferten die sekundären Signale ein erstes Indiz für den Ablauf eines alternativen Reaktionsweges und die unerwartete Ausbildung der Verbindungsklasse **10**. Bezüglich der genauen Struktur der isolierten Endverbindung wären unter Berücksichtigung einer terminalen Doppelbindung theoretisch zwei Molekülkonstitutionen denkbar (Abbildung 39).

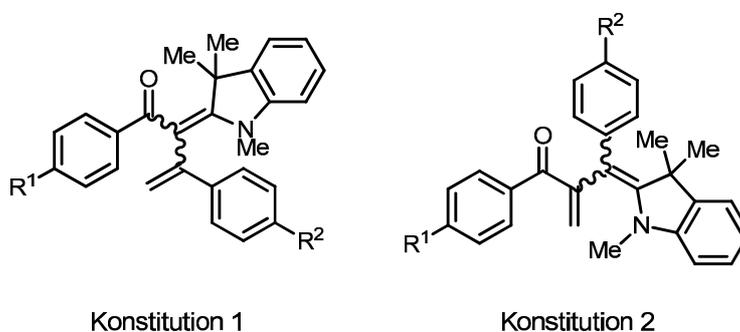


Abbildung 39: Zwei unterschiedliche Konstitutionen der Verbindungsklasse **10**.

Die genaue Konstitution der Verbindungen konnte durch die Aufnahme eines HMBC-Spektrums bestimmt werden (Abbildung 40). In diesem lässt sich eindeutig eine Korrelationskette angefangen mit dem Kohlenstoffkern der Methylgruppe  $C^{21}$  über das Proton  $H^{19}$ , den entsprechenden Kohlenstoff  $C^{19}$  zum quartären Kohlenstoffkern  $C^{17}$  und schließlich zum sekundären Kohlenstoffkern der terminalen Doppelbindung  $C^{16}$  verfolgen. Dieser Befund liefert den eindeutigen Beweis der Konstitution 1 (Abbildung 40).

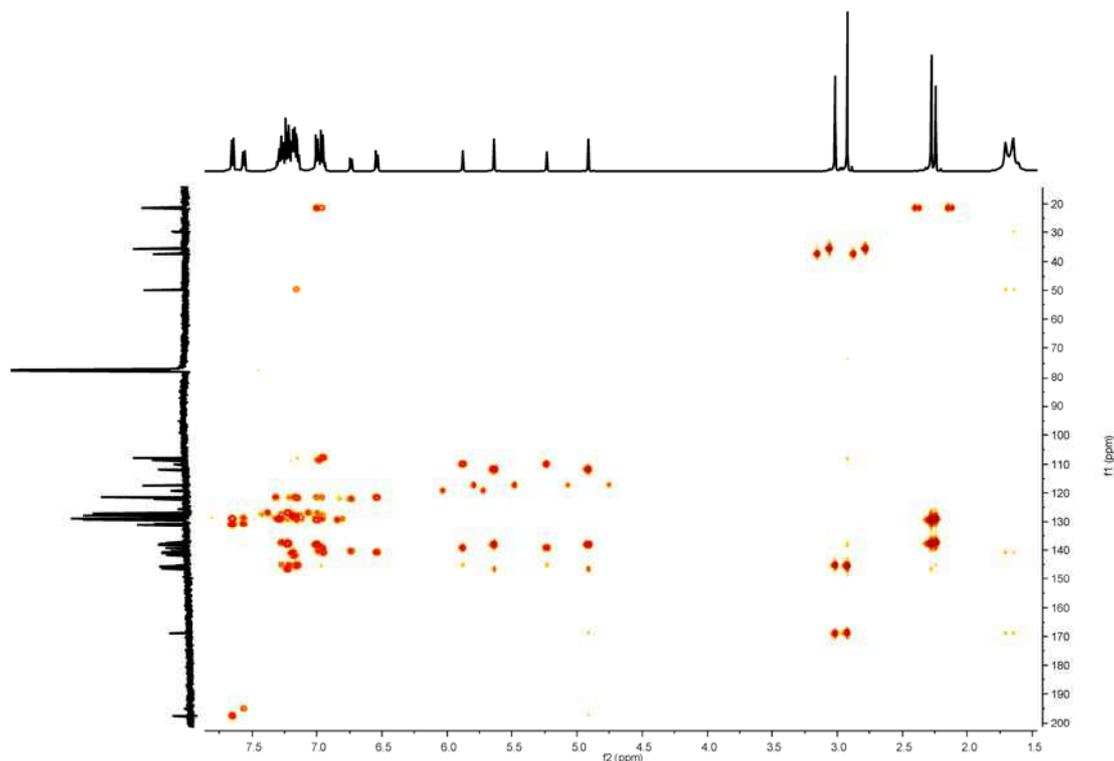
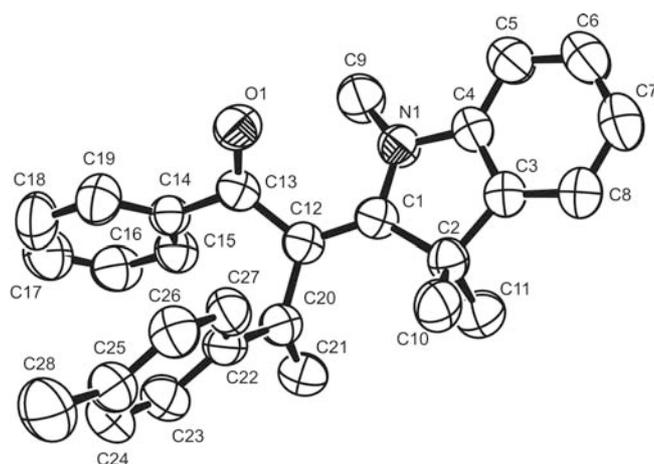


Abbildung 40: HMBC-Spektrum des Merocyanins **10b**.

Der finale Strukturbeweis der Verbindungsklasse **10** konnte durch das Lösen der Kristallstrukturanalyse von **10b** erreicht werden (Abbildung 41).

### 3. Allgemeiner Teil



**Abbildung 41:** ORTEP-Plot von Verbindung **10b** (die Protonen wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

Eine genauere Untersuchung der Bindungslängen konnte Aufschlüsse über die Natur des elektronischen Grundzustandes geben. Einige ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **10b** sind in Tabelle 16 aufgelistet.

**Tabelle 16:** Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung **10b**.

Eintrag	Bindung	Bindungslänge [Å]
1	O1-C13	1.237
2	C13-C12	1.478
3	C12-C1	1.368
4	C1-N1	1.391
5	C12-C20	1.506
6	C20-C21	1.325
7	C14-C13	1.497

In der Kristallstrukturanalyse der Verbindung **10b** findet man, ebenso wie im Falle der Kristallstrukturanalyse bei Verbindung **9c**, eine Bindungsverlängerung der *push-pull*-substituierten Doppelbindung **C<sup>12</sup>-C<sup>1</sup>** (Abbildung 41) auf 1.368 Å im Vergleich zu einer Bindungslänge von 1.337 Å in konjugierten Doppelbindungssystemen wie 1,3-Butadien. Diese Bindungslängen Anpassung ist schwächer ausgeprägt als in Verbindungsklasse **9**. Berechnet man ebenso wie für Merocyanin **9c** beschrieben, den Wert für die Bindungslängenalteranz nach *Marder*, so erhält man hier eine Differenz von 0.11 Å. Dieser Wert zeugt von einer deutlichen Dominanz der

polyenartigen Natur des elektronischen Grundzustandes (Abbildung 42, linke Struktur).

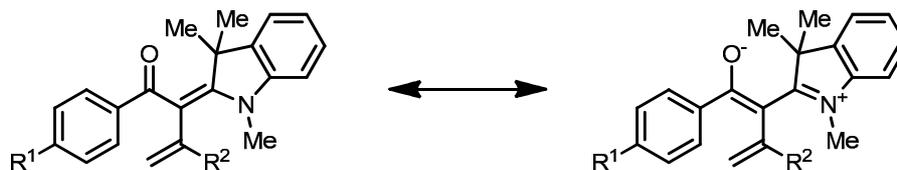
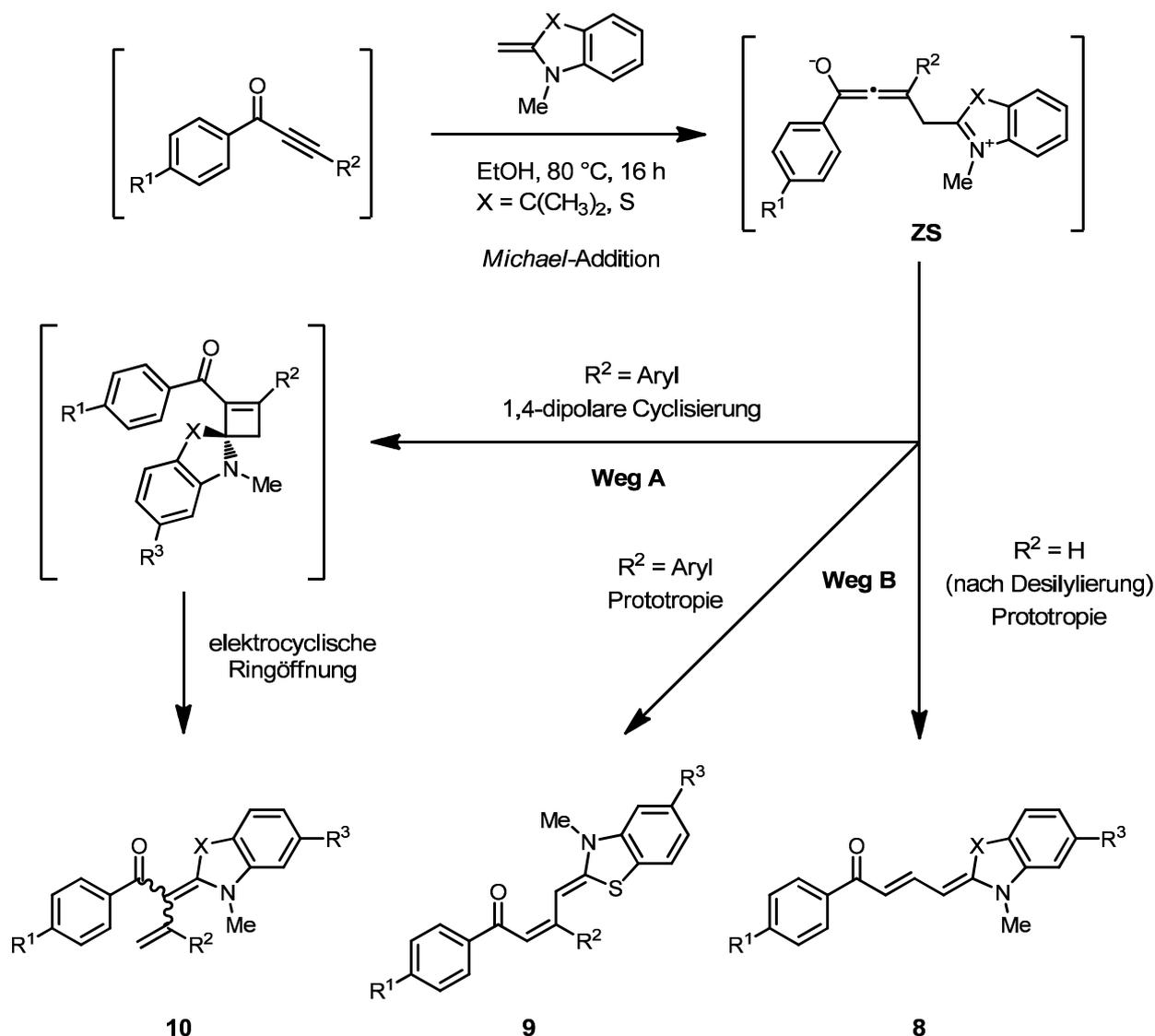


Abbildung 42: Mesomere Grenzstrukturen der Verbindungsklasse 10 anhand des *E*-Isomers.

### 3.2.3.5. Überlegungen zur unterschiedlichen Reaktivität der *Fischer*-Base und ihrer schwefelhaltigen Analoga

Wie bereits erwähnt verlaufen die Reaktionen TMS-substituierter Alkinoye in ethanolischer Lösung mit allen eingesetzten Enaminderivaten selektiv im Sinne einer *Michael*-Addition zur Verbindungsklasse **8**. Unter Einsatz aromatisch substituierter Alkinoye hingegen wird z. T. ein alternativer Reaktionsweg eingeschlagen. Während *S,N*-Ketenacetale (**6**) bevorzugt zu Verbindungsklasse **9** führen, liefert die Zugabe der *Fischer*-Base (**5**) selektiv nur Verbindungsklasse **10**. Diese unterschiedlichen Reaktionsabläufe werden sowohl auf die unterschiedlichen sterischen als auch elektronischen Begebenheiten der beteiligten Strukturen zurückgeführt. Bezüglich des Reaktionsmechanismus wird ausgehend der erhaltenen Substanzen im ersten Schritt der Reaktionskaskade die Bildung einer gemeinsamen Zwischenstufe postuliert (Schema 82).

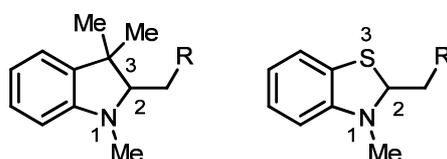
### 3. Allgemeiner Teil



**Schema 82: Ausschnitt des postulierten Reaktionsmechanismus zu den Merocyaninklassen 8, 9 und 10 via eine gemeinsame zwitterionische Zwischenstufe nach erfolgter Michael-Addition des Enamins an das intermediäre Alkinoylderivat.**

Das Allenolat-Intermediat **ZS** bildet die Ausgangsbasis für zwei divergente Folgeschritte: **Weg A** beschreibt Cyclisierung der Zwischenstufe, welche über eine 1,4-dipolare Cyclisierung verläuft. Der gebildete Cyclobutenring unterläuft eine anschließende electrocyclische Ringöffnung, die in der Ausbildung der Merocyanin-klasse **10** mündet. Handelt es sich im Falle der Zwischenstufe **ZS** um eine in Lösung relativ stabile Verbindung, so können über **Weg B** durch Extraktion eines Protons aus dem protischen Lösemittel die Verbindungsklasse **9** beziehungsweise **8** hervorgehen.

Die Stabilität der Zwischenstufe **ZS** hängt von der Fähigkeit die Ladungen zu stabilisieren und der räumlichen Lage derselben zueinander ab. Da die Endverbindungen **9** und **10** ausgehend eines gemeinsamen Intermediates gebildet werden, ist die unterschiedliche Reaktionsweise ausschließlich auf die elektronischen Eigenschaften des verwendeten Enamins zurückzuführen. Die positive Ladung des Enaminteils kann durch das Schwefelatom des *S,N*-Ketenacetals deutlich besser stabilisiert werden als durch das Kohlenstoffatom der korrespondierenden *Fischer*-Base. Die Betrachtung der berechneten *Mulliken*-Ladungen der beiden Struktureinheiten verdeutlicht dieses Phänomen (Abbildung 43).



**Abbildung 43:** Lokantensatz der *Mulliken*-Ladungen ausgewählter Atome der zwitterionischen Zwischenstufe nach erfolgtem Angriff des Enamins an die Alkinoylkomponente.

Besondere Aufmerksamkeit sei hier dem mit Nummer **2** bezeichneten Kohlenstoffatom gewidmet, da dieses in einer möglichen 1,4-dipolaren Cyclisierung als elektrophiler Partner reagieren muss. Während es im Falle der *Fischer*-Base noch eine leicht positive Ladungsdichte aufweist, besitzt dies im *S,N*-Ketenacetal sogar einen leicht negativen Wert (Tabelle 17).

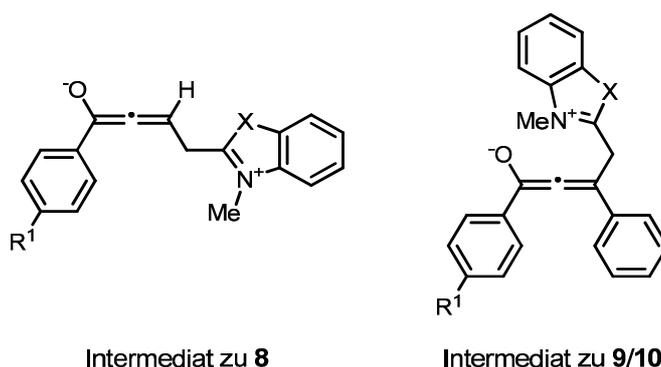
**Tabelle 17:** Übersicht über ausgewählte berechnete *Mulliken*-Ladungen (DFT/B3LYP/6-311G++).

Lokantensatznummer	<i>Fischer</i> -Base <i>Mulliken</i> -Ladung [e]	<i>S,N</i> -Ketenacetal <i>Mulliken</i> -Ladung [e]
1	-0.1320	-0.1504
2	0.0786	-0.0156
3	-0.2197	0.2594

Darauf basierend wird abgeleitet, dass die Zwischenstufe mit dem *S,N*-Ketenacetal längerlebig als das entsprechende Analogon der *Fischer*-Base als Enamin-komponente ist und daher die Wahrscheinlichkeit steigt, im Sinne einer *Michael*-Addition zu reagieren. Dieser elektronische Unterschied jedoch scheint im Falle der Synthese von Merocyaninklasse **10** keine signifikante Rolle zu spielen, da die

### 3. Allgemeiner Teil

Reaktion ausschließlich dem Reaktionspfad einer *Michael*-Reaktion folgt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen verliert das entstandene TMS-substituierte Alkinoyl, wie bereits erwähnt, die Silylgruppe. Der Angriff des Enamins verläuft daher an eine terminale Dreifachbindung und das entstehende zwitterionische Intermediat unterliegt anderen räumlichen Ansprüchen als in den Fällen aromatisch substituierter Alkinoyle (Abbildung 44). Es ist anzunehmen, dass sich die geringere sterische Beanspruchung des Protons gegenüber dem Aromaten in einer lineareren Zwischenstufe niederschlägt.



**Abbildung 44: Postulierte Räumliche Struktur der Zwischenstufen zu den Verbindungs-  
klassen 8 beziehungsweise 9 und 10.**

Die größere räumliche Nähe der beiden Ladungen im Intermediat zu den Verbindungen **9** und **10** erhöht die Wahrscheinlichkeit einer Cyclisierung zu einem Cyclobutenring und anschließender elektrocyclischer Ringöffnung zu den Merocyaninen **10** wahrscheinlicher. Ausgeglichen wird diese Bevorzugung nur durch die elektronische Natur des Enamins, indem das Schwefelatom die positive Ladung stabilisiert und somit die Cyclisierung weitestgehend unterbindet.

#### 3.2.3.6. Photophysikalische Eigenschaften der Substanzklassen 8, 9 und 10

Die Absorptionsspektren aller Substanzen wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur gemessen. Des Weiteren wurden aus einer konzentrierten Dichlormethanlösung der Verbindungen heraus dünne Filme präpariert, um die Eigenschaften im Film zu untersuchen. Die Verbindungen **8c-i** entzogen sich den Messungen, da sie die Tendenz zur raschen Kristallisation gegenüber der Ausbildung amorpher Filme zeigten. Für die Absorption wurde der Film auf einer der

Innenseiten einer Standardküvette aufgetragen und vermessen. Das Emissionsspektrum wurde mittels eines Films auf einem Glasobjektträger bestimmt. Der Objektträger wurde senkrecht in einem 45 °-Winkel in den Strahlengang des Fluoreszenzgerätes eingebracht. Die Emissionsspektren des Verbindungstyps **8** wurden ebenfalls in Dichlormethan aufgenommen und die Quantenausbeuten gegen Coumarin 6 ( $\Phi_f = 0.78$  in Ethanol)<sup>121</sup> als Standard bestimmt.

Die folgende Abbildung 45 zeigt eindrucksvoll die unterschiedlichen optischen Eigenschaften der drei neuartigen Merocyaninklassen **8**, **9** und **10** unter Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 366 nm. Während die Merocyaninklasse **8** sowohl in fester Form als auch in Lösung (in Dichlormethan) eine deutliche Emission zeigen, so ist diese Lumineszenz in Lösung bei den Verbindungsklassen **9** und **10** vollständig gelöscht (Abbildung 45).

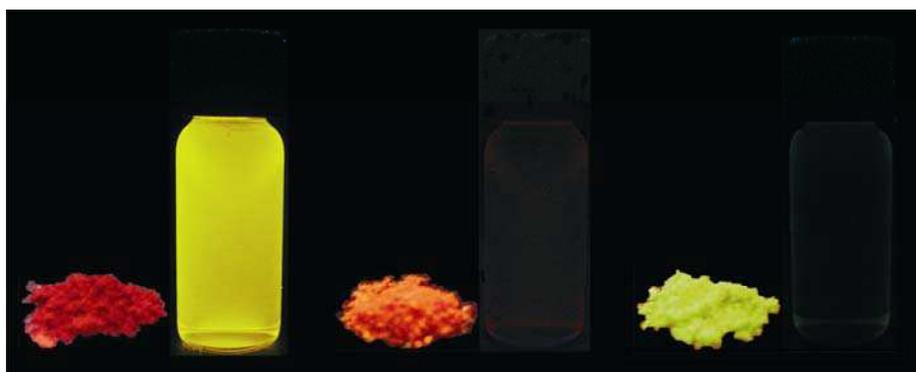


Abbildung 45: Die Merocyanine 8f (links), 9e (mittig) und 10b (rechts) als Feststoff und in Dichlormethan unter Bestrahlung von Licht mit 366 nm Wellenlänge.

#### 3.2.3.6.1. Photophysikalische Eigenschaften der Substanzklasse **8**

Die Verbindungen der Substanzklasse **8** besitzen eine orange-rote bis tiefrote Farbe im Festkörper und einen Absorptionsbereich von 450-496 nm in Dichlormethan. Die molaren Extinktionskoeffizienten liegen in einem Bereich zwischen 34200-53400 Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. Interessanterweise weisen diese Verbindungen als einzige Vertreter eine Fluoreszenz in Lösung auf. Die Emissionsmaxima liegen zwischen 512-574 nm. In amorphen Filmen liegen die Emissionswerte leicht bathochrom

### 3. Allgemeiner Teil

verschoben bei 590-645 nm. Eine Zusammenfassung ausgewählter Absorptions- sowie Emissionswerte ist in Tabelle 18 ersichtlich.

**Tabelle 18: Ausgewählte optische Eigenschaften der Merocyanine 8a-i.**

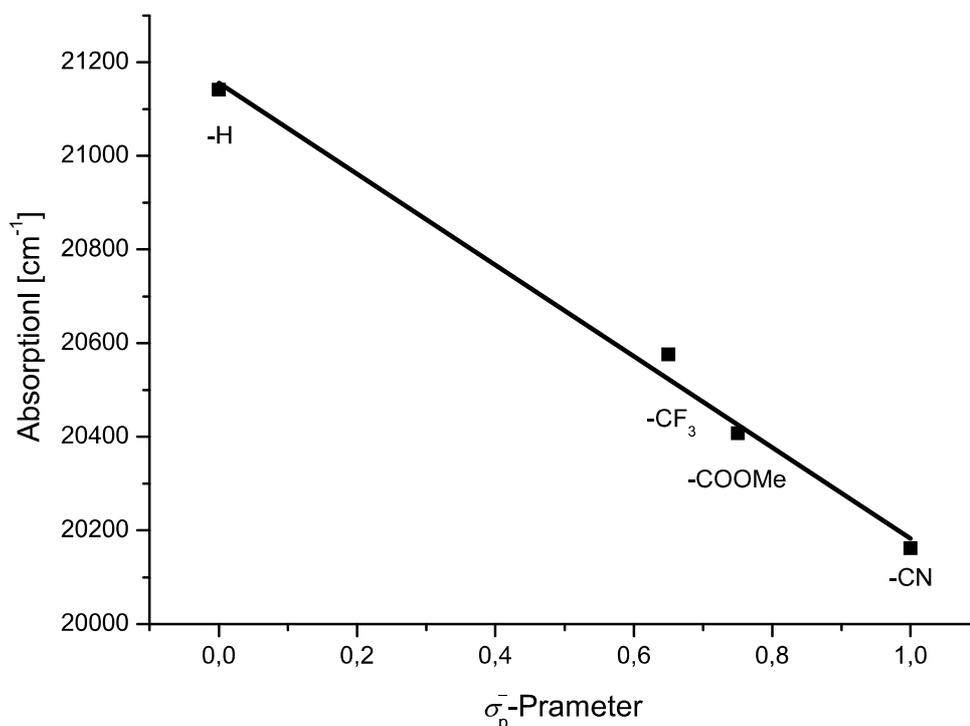
Eintrag	Merocyanin	Absorption	Absorption	Emission	Emission	Festkörper
		$\lambda_{max,abs}$ [nm] ( $\epsilon$ [Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	$\lambda_{max,abs}$ [nm] (Film)	$\lambda_{max,em}$ [nm] ( $\Phi_f$ [%])	$\lambda_{max,em}$ [nm] (Film)	Stokes shift $\Delta\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]
1	<b>8a</b>	450 (53400)	452	512 (3)	590	5200
2	<b>8b</b>	473 (51800)	482	523 (1)	624	4700
3	<b>8c</b>	464 (47000)	-	528 (4)	609	-
4	<b>8d</b>	486 (51200)	-	544 (3)	630	-
5	<b>8e</b>	490 (34200)	-	565 (1)	632	-
6	<b>8f</b>	474 (42400)	-	564 ( $\leq 1$ )	621	-
7	<b>8g</b>	496 (41500)	-	574 ( $\leq 1$ )	645	-
8	<b>8h</b>	465 (36800)	-	519 (1)	611	-
9	<b>8i</b>	480 (42500)	-	532 (1)	627	-

Ein Vergleich der längstwelligen Absorptionsbanden der Substanzklasse **8** zeigt deutlich die Möglichkeit einer optischen Feinabstimmung durch die Wahl der Ausgangsverbindungen auf. Elektronenziehende Gruppen R<sup>1</sup> verstärken den elektronenziehenden Charakter des Carbonylsystems, was sich in einer bathochromen Verschiebung sowohl der Absorptions- als auch der Emissionsmaxima niederschlägt. Für die Größe der Verschiebung kann man sich an den *Hammett-Taft*-Parametern  $\sigma_p^+/\sigma_p^-$  orientieren.<sup>122</sup> Diese stellen eine Erweiterung der ursprünglichen  $\sigma_p$ -Parameter dar, indem sie die Konjugation des Substituenten zum reaktiven Zentrum, hier zum chromophoren  $\pi$ -System, berücksichtigen. Dabei unterscheidet man zwischen der Fähigkeit eine positive ( $\sigma_p^+$ ), wie auch eine negative ( $\sigma_p^-$ ) Ladung zu stabilisieren. Da R<sup>1</sup> an die Akzeptorseite des Merocyanins geknüpft ist, besteht ein Einfluss auf die negative Ladung, die beim *charge-transfer*-Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand auf diese Seite des Moleküls verschoben wird. Diese Fähigkeit spiegelt der Parameter  $\sigma_p^-$  wider (Tabelle 19).

**Tabelle 19: Korrelation zwischen *Hammett-Taft*-Parametern des Restes R<sup>1</sup> und längstwelligen Absorptionsmaxima der Verbindungen 8a, 8c, 8e und 8f.**

Eintrag	Merocyanin	Substituent R <sup>1</sup>	$\sigma_p^-$ -Wert	Absorption	
				$\lambda_{max,abs}$ [nm]	$\lambda_{max,abs}$ [cm <sup>-1</sup> ]
1	<b>8a</b>	-H	0.00	473	21142
2	<b>8c</b>	-CF <sub>3</sub>	0.65	486	20576
3	<b>8e</b>	-COOMe	0.75	490	20408
4	<b>8f</b>	-CN	1.00	496	20162

Die lineare Korrelation zwischen dem *Hammett-Taft*-Parameter  $\sigma_p^-$  und den längstwelligen Absorptionsmaxima zeigt sich besonders deutlich in einem *Hammett*-Plot (Abbildung 46).



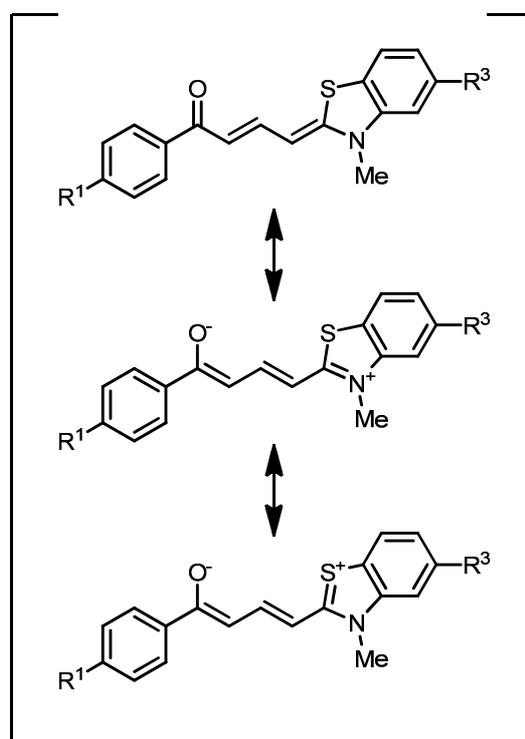
**Abbildung 46: *Hammett*-Plot ( $R^2 = 0.99$ ) der  $\sigma_p^-$ -Werte verschiedener Substituenten R<sup>1</sup> gegen die längstwelligen Absorptionsmaxima der Verbindungen 8 in Wellenzahlen.**

Die  $\sigma_p^-$ -Parameter geben den elektronischen Einfluss des Substituenten R<sup>1</sup> auf die längstwelligen Absorptionsbanden beinahe perfekt wieder ( $R^2 = 0.99$ ) und erlauben deshalb ein gezieltes Maßschneiden der optischen Eigenschaften.

Auf der anderen Seite kann der Donorcharakter durch einen Wechsel von der *Fischer*-Base zum *S,N*-Ketenacetal als Enaminkomponente erhöht werden, was

### 3. Allgemeiner Teil

wiederum eine bathochrome Verschiebung nach sich zieht. Die elektronische Struktur des *S,N*-Ketenacetals wurde zudem durch die Einführung eines Chlorbeziehungsweise Methoxysubstituenten in *para*-Stellung des Schwefels variiert (Tabelle 18, Einträge 8 und 9). Der Chlorsubstituent verschiebt das Spektrum in Relation des unsubstituierten Falles (Tabelle 18, Eintrag 2) hypsochrom, der Methoxyrest bathochrom. Der Einfluss der Reste lässt sich ebenso über *Hammett*-Parameter beschreiben, allerdings ist das Substitutionsmuster des Enamins nicht ebenso eindeutig wie auf gegenüberliegenden Seite bezüglich  $R^1$ . Die  $R^3$ -Gruppen stehen in *meta*-Position des primären Elektronendonors, namentlich des Stickstoffs, allerdings lässt sich aus der bathochromen Verschiebung beim Wechsel des Enamins von **5** nach **6** ersehen, dass der Schwefel einen entscheidenden Einfluss auf das Absorptionsspektrum hat. Da die Reste  $R^3$  jedoch in *para*-Position zum Schwefel stehen, und ein mesomerer Effekt immer stärker zum Ausdruck kommt als ein rein induktiver Effekt, wird sich die stabilisierende Wirkung am ehesten auf diesen auswirken (Abbildung 47).



**Abbildung 47: Mesomere Grenzstrukturen der Merocyaninklasse 8.**

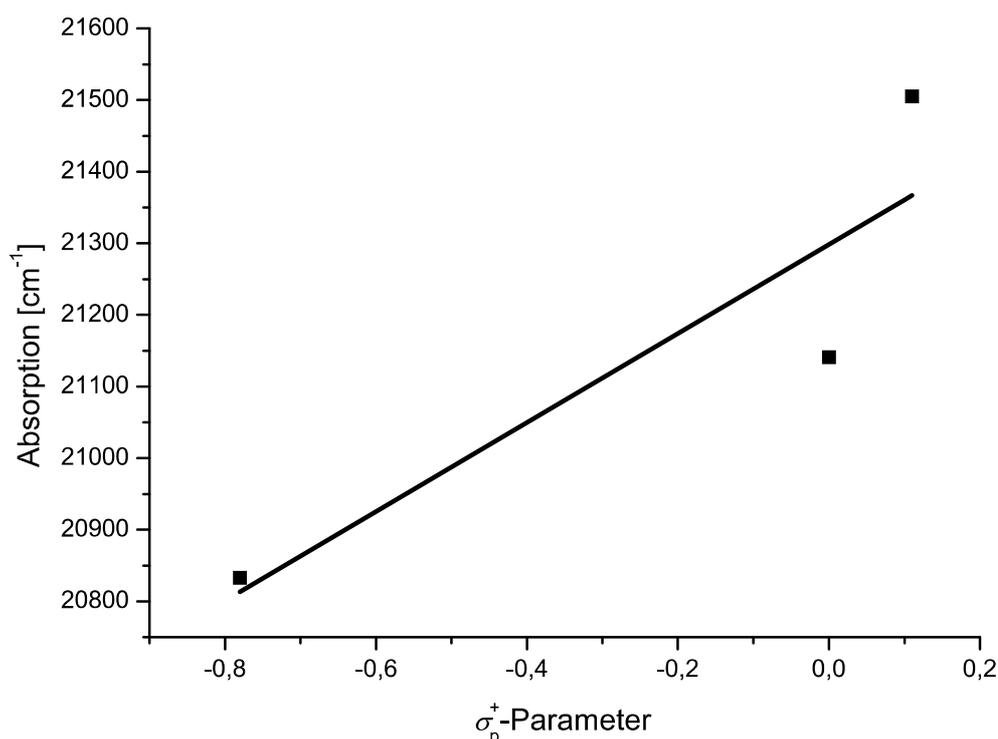
Aus diesem Grund wurden die Substituenten mit ihrer Fähigkeit eine positive Ladung in *para*-Position zu stabilisieren mit den längstwelligsten Absorptionsmaxima in 120

Korrelation gesetzt. Diese Fähigkeit wird durch den Parameter  $\sigma_p^+$  wiedergegeben, dessen Werte in Tabelle 20 zusammengefasst sind.

**Tabelle 20: Korrelation zwischen Hammett-Taft-Parametern des Restes R<sup>3</sup> und längstwelligen Absorptionsmaxima der Verbindungen 8b, 8h und 8i.**

Eintrag	Merocyanin	Substituent R <sup>3</sup>	$\sigma_p^+$ -Wert	Absorption	Absorption
				$\lambda_{max,abs}$ [nm]	$\lambda_{max,abs}$ [cm <sup>-1</sup> ]
1	<b>8i</b>	-OMe	-0.78	480	20833
2	<b>8b</b>	-H	0.00	473	21141
3	<b>8h</b>	-Cl	0.11	465	21505

Der lineare Zusammenhang wurde in Analogie zu dem Parameter  $\sigma_p^-$  wiederum in Form eines Hammett-Plots verdeutlicht (Abbildung 48).



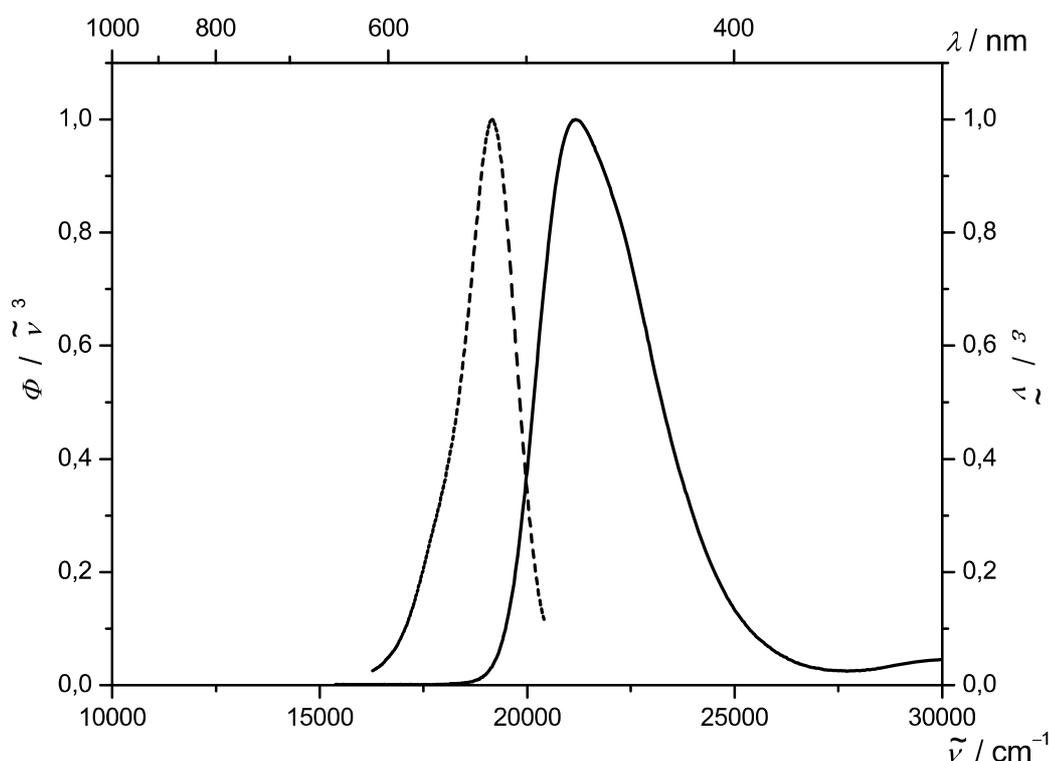
**Abbildung 48: Hammett-Plot ( $R^2 = 0.61$ ) der  $\sigma_p^+$ -Werte verschiedener Substituenten R<sup>3</sup> gegen die längstwelligen Absorptionsmaxima der Verbindungen 8.**

Obwohl die elektronische Struktur der Merocyanine durch das vereinfachte theoretische Modell nicht perfekt wiedergegeben wird ( $R^2 = 0.61$ ), so ist dennoch eine klare Tendenz zu erkennen.

### 3. Allgemeiner Teil

Verbindungsclassen **8** ist die einzige der vorgestellten neuartigen Merocyanine, die neben der Emission im Festkörper ebenfalls eine Emission in Lösung aufweist (Tabelle 18). Die Emissionsbanden zeigen, ebenso wie die Absorptionsbanden, eine starke Abhängigkeit von der elektronischen Natur der Reste  $R^1$  und des verwendeten Enamins mit denselben Auswirkungen. Die Emissionsquantenausbeuten  $\Phi_f$  der Verbindungen liegen unterhalb 4 %. Nichtsdestotrotz nehmen diese Diene eine besondere Stellung unter allen Donor-Akzeptor-Dienen **9** und **10**, aber auch in Bezug auf die indolontragenden Systeme **11**, **12** und **13**, welche ebenfalls nichtemittierend in Lösung sind, ein.

Die nachstehende Abbildung 49 zeigt ein typisches Absorptions- und Emissionsspektrum der Verbindungsclassen **8** in Dichlormethan anhand des Merocyanins **8b**.



**Abbildung 49: Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung 8b (in Dichlormethan, RT).**

Im Falle der beiden unsubstituierten Verbindungen **8a** und **8b** gelang es dünne Filme zur Bestimmung der Festkörperabsorptionen anzufertigen. Die Spektren beider Vertreter zeigen darin eine leicht bathochrome Verschiebung zu den Maxima in Lösung, welche vermutlich auf eine *J*-Aggregation im Festkörper hinweist. Zudem

verbreitet sich das Spektrum aufgrund der „eingefrorenen“ Konformere im amorphen System.

Interessanterweise weist Verbindungsklasse **8** ebenso eine Emission im Festkörper auf. Diese sind allerdings nicht deckungsgleich mit den gemessenen Werten in Lösung, sondern dazu deutlich rotverschoben. Zudem sind alle Emissionsbanden relativ scharf, was vermutlich auf eine *J*-aggregatinduzierte Emission hinweist,<sup>123</sup> welche zusätzlich durch *Davydov*-Aufspaltung rationalisiert werden kann.<sup>124</sup> Die nachstehende Abbildung 50 zeigt ein typisches Beispiel eines Absorptions- und Emissionsspektrums der Verbindungsklasse **8** in amorpher Form anhand der Modellverbindung **8b**.

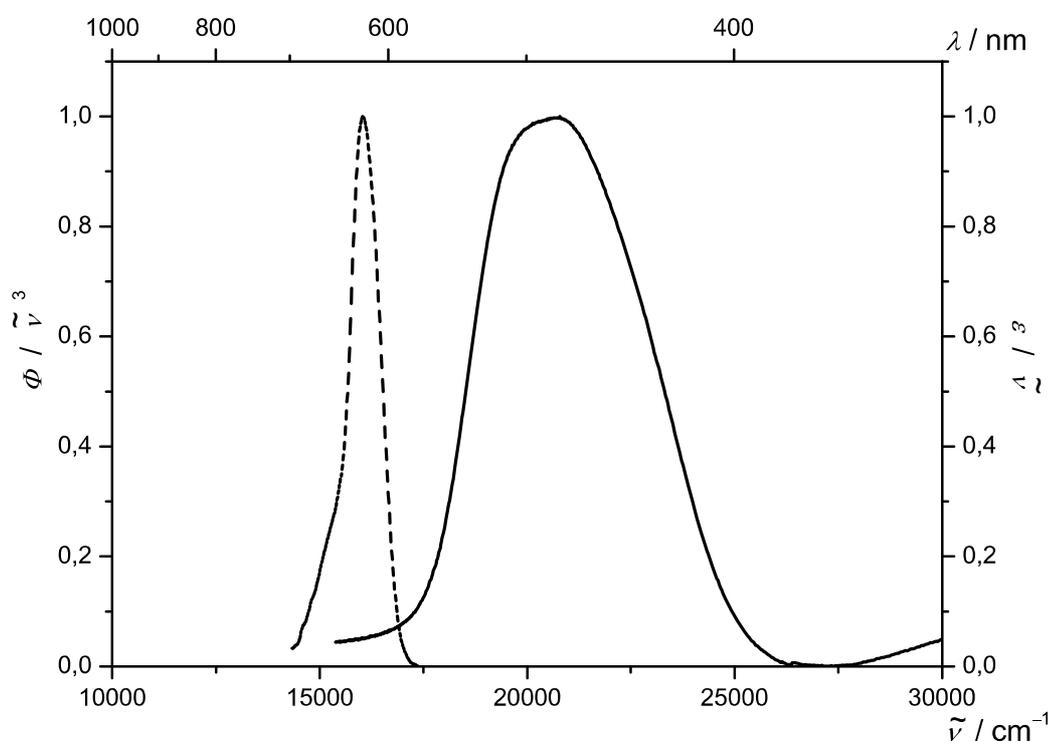


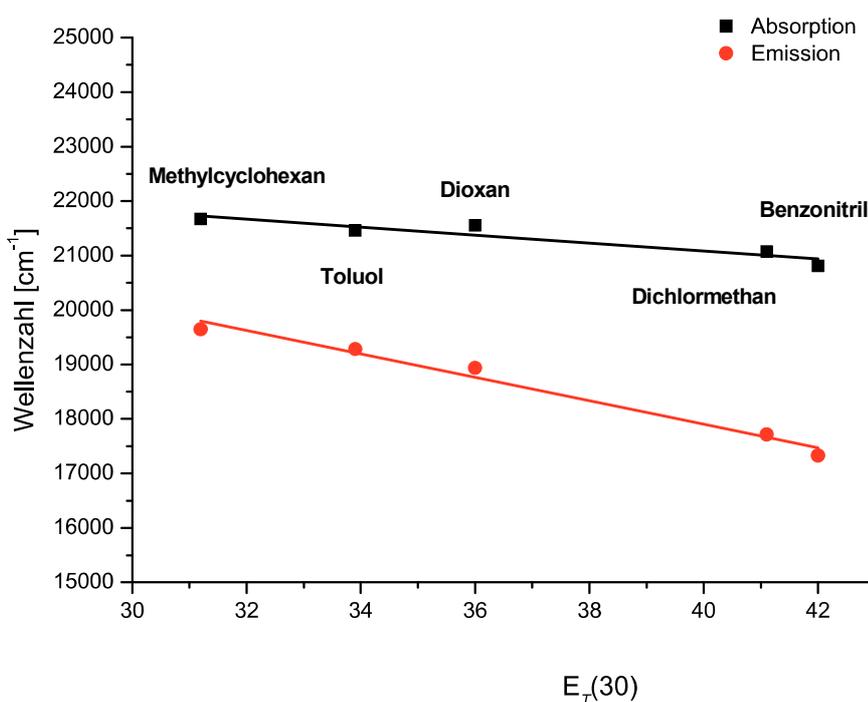
Abbildung 50: Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung 8b (Film, RT).

### Solvatochromie des Merocyanins 8f

An Verbindung **8f** wurden die Auswirkungen unterschiedlicher Lösemittelpolaritäten auf die optischen Eigenschaften untersucht, wobei sich sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsbanden des Merocyanins mit höherer Polarität des Mediums bathochrom verschieben und somit eine positive Solvatochromie aufweisen. Sowohl die Absorption- als auch die Emissionswellenzahlen wurden gegen *Reichardt's*

### 3. Allgemeiner Teil

$E_T(30)$ -Solvatochromieparameter aufgetragen.<sup>125</sup> Die nachstehende Abbildung 51 zeigt das optische Verhalten von Verbindung **8f** in Lösemitteln unterschiedlicher Polarität, wobei die Variation von unpolaren Lösemitteln wie Methylcyclohexan bis zu polaren Vertretern wie Benzonitril reicht.



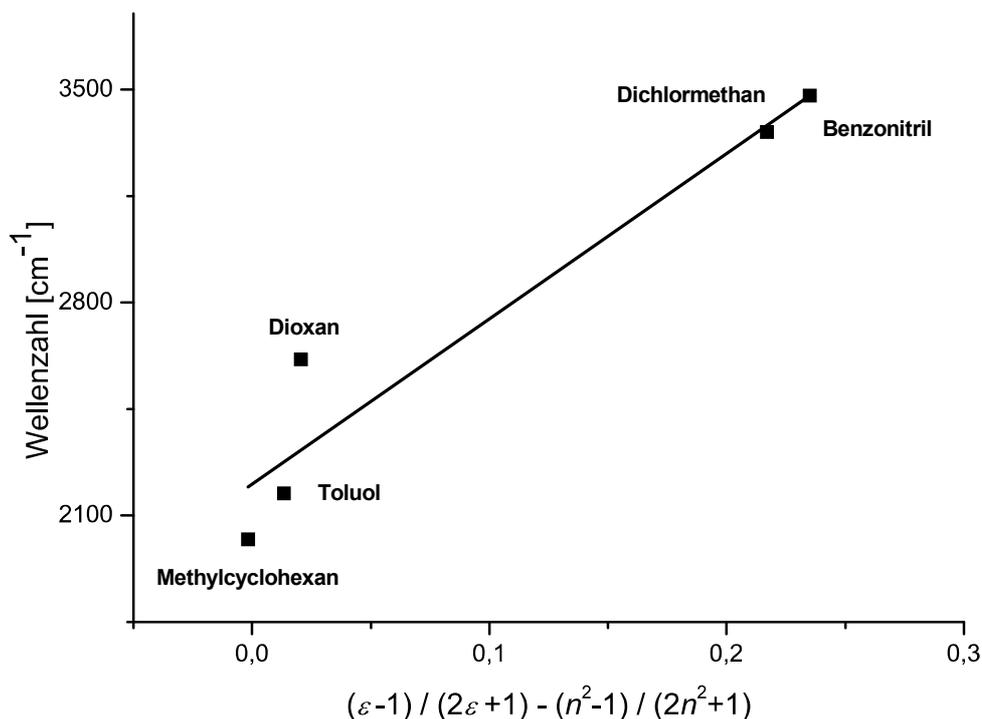
**Abbildung 51: Auftragung der längstwelligen Absorptions- und Emissionsmaxima gegen Reichardt's  $E_T(30)$ -Solvatochromieparameter ( $R^2_{\text{abs}} = 0.93$ ,  $R^2_{\text{em}} = 0.97$ ).**

Die Regressionsanalyse der beiden Geraden zeigt eine gute Korrelation der gemessenen Wellenzahlen mit den empirisch ermittelten  $E_T(30)$ -Werten. Die Absorption ( $R^2_{\text{abs}} = 0.93$ ) weicht geringfügig von einer idealen Geraden ab, während die Emission ( $R^2_{\text{em}} = 0.97$ ) eine sehr gute Übereinstimmung zeigt. Neben den empirischen  $E_T(30)$ -Solvatochromieparametern existiert noch eine Vielzahl anderer Polaritätsskalen. Eine der ersten war die Skala nach *Lippert* und *Mataga*.<sup>126</sup> Diese beschreibt den Energieunterschied zwischen Grund- und angeregtem Zustand als eine Funktion der Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon$ ) und dem Brechungsindex ( $n$ ) des Lösemittels (Gleichung 4).

$$\nu_{abs} - \nu_{em} = \frac{2}{hc} \left( \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{a^3} + const$$

**Gleichung 4: Lippert-Mataga-Gleichung.**

In der Gleichung beschreibt  $h$  ( $= 6.6256 \cdot 10^{-27}$  Js) die *Planck*-Konstante,  $c$  ( $2.9979 \cdot 10^{10}$  cm/s) die Lichtgeschwindigkeit und  $a$  den Radius der Lösemittelkavität, die den Fluorophor umgibt. Aufgetragen wird der Term gegen die *Stokes*-Verschiebung. Die *Lippert-Mataga*-Gleichung lässt die Polarisierbarkeit und höhere Terme außer Acht und beschreibt nicht die Möglichkeit von Wasserstoffbrückenbindungen, weshalb protische Solventien meist nur schlecht wiedergegeben werden. Die Korrelation der gemessenen *Stokes*-Verschiebungen mit den berechneten *Lippert-Mataga*-Parametern (Abbildung 52) ist nur mäßig, wohingegen eine beinahe perfekte Korrelation mit den empirischen  $E_T(30)$ -Werten vorliegt (Abbildung 53).

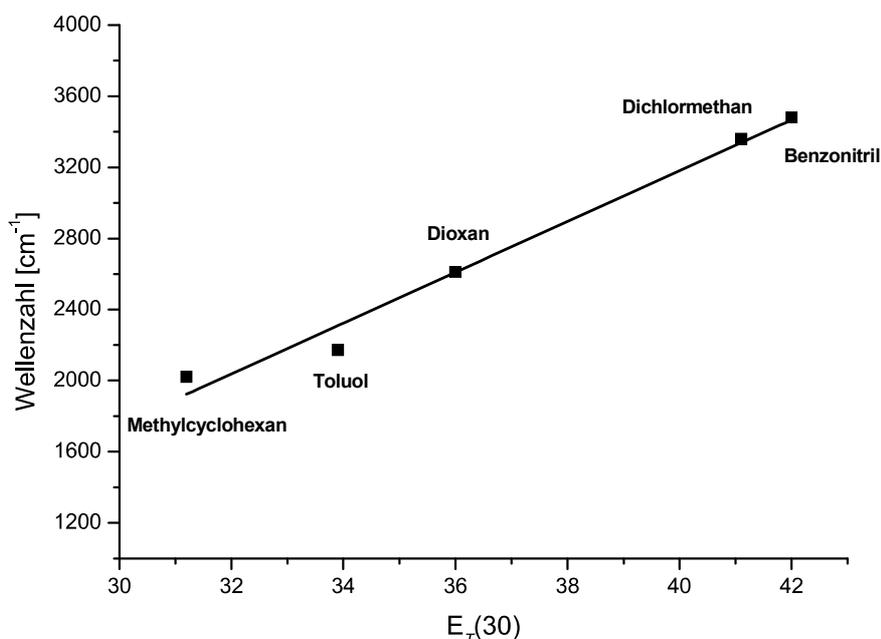


**Abbildung 52: Korrelation der *Stokes*-Verschiebungen zwischen den Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindung 8f und den *Lippert-Mataga*-Polaritätsparametern verschiedener Lösemittel unterschiedlicher Polarität ( $R^2 = 0.93$ ).**

Die mäßige Regressionsanalyse ( $R^2 = 0.93$ ) der *Stokes*-Verschiebungen mit den *Lippert-Mataga*-Polaritätsparametern ist hauptsächlich auf die schlechte Wiedergabe

### 3. Allgemeiner Teil

des Dioxanwertes zurückzuführen, jedoch ist eine signifikante Tendenz deutlich zu erkennen. Aus dem Graphen kann aufgrund der theoretischen Parameter direkt eine physikalische Bedeutung abgelesen werden. Je größer der Steigungswert der Regressionsgeraden, desto größer ist die Dipolmomentsänderung des Übergangs vom Grundzustandes in den angeregten Zustand.



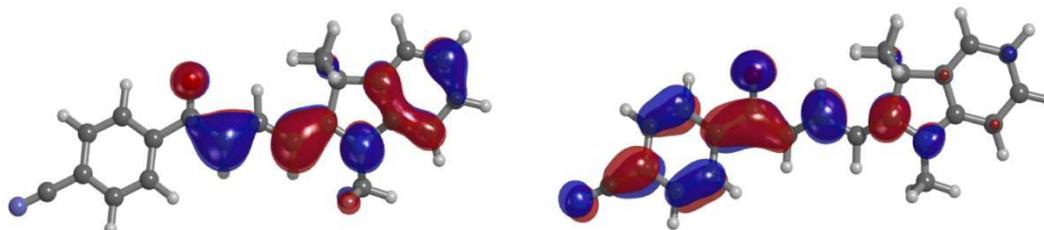
**Abbildung 53:** Korrelation der Stokes-Verschiebungen zwischen den Absorptions- und Emissionsmaxime der Verbindung **8f** und Reichardt's  $E_T(30)$ -Parameter verschiedener Lösemittel unterschiedlicher Polarität ( $R^2 = 0.99$ ).

Die empirische LFER (*linear free energy relationship*) indiziert ein relativ niedriges Dipolmoment des elektronischen Grundzustandes begleitet von einer geringen Ladungsverschiebung in den angeregten *Frank-Condon*-Zustand während des  $S_0$ - $S_1$ -Übergangs.<sup>127</sup> Der schwingungsrelaxierte  $S_1$ -Zustand hingegen scheint aufgrund eines größeren *charge-transfer*-Charakters ein größeres Dipolmoment zu besitzen. Als Konsequenz umfassen die Auswirkungen der Lösemittelpolarität auf die Emission eine Rotverschiebung von  $860 \text{ cm}^{-1}$  mit steigender Polarität von Methylcyclohexan bis Benzonitril.

Die gemessene positive Solvatochromie der Verbindungsklasse **8** weist auf eine mit zunehmender Polarität des Lösemittels abnehmende Bindungslängenalteranz hin.<sup>93</sup> Dies bedeutet einen immer größer werdenden Anteil der zwitterionischen Grenz-

struktur an der Beschreibung des elektronischen Grundzustandes und somit ein Annähern an das Cyaninlimit für dieses System.

Die Ladungsverschiebung der Merocyaninklasse **8** durch optische Anregung lässt sich gut anhand der Betrachtung der berechneten Grenzorbitale nachvollziehen (Abbildung 54).



**Abbildung 54:** Quantenmechanisch (DFT/B3LYP/6-311G\*\*) berechnete Strukturen des HOMOs (links) und LUMOs (rechts) von Verbindung **8f**.

Während die Ladungsdichte im höchsten besetzten Grenzorbital noch weitestgehend auf den Enaminteil und das konjugierte  $\pi$ -System beschränkt ist, verschiebt sie sich im niedrigsten unbesetzten Grenzorbital deutlich entlang der Dipolachse zur Carbonylfunktionalität des Moleküls.

### 3.2.3.6.2. Photophysikalische Eigenschaften der Merocyaninklasse **9**

Die Verbindungen der Merocyaninklasse **9** besitzen eine orange bis rote Farbe im Festkörper mit einem Absorptionsbereich von 509-540 nm beziehungsweise von 492-516 nm in Lösung. Die molaren Extinktionskoeffizienten nehmen in Lösung Werte zwischen 28900-65800  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ein (Tabelle 21).

**Tabelle 21:** Ausgewählte optische Eigenschaften der Merocyanine **9a-e**.

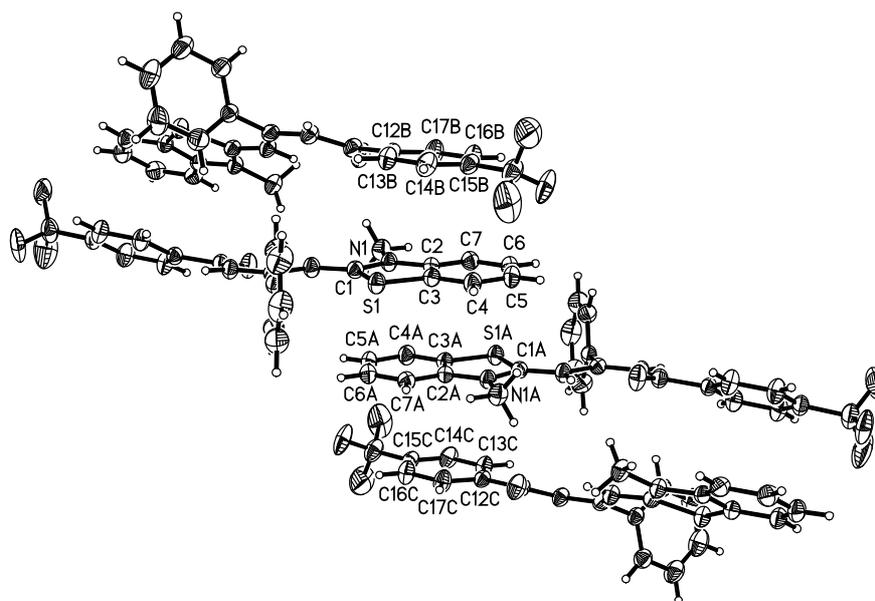
Eintrag	Merocyanin	Absorption	Absorption	Emission	Festkörper
		$\lambda_{max,abs}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ])	$\lambda_{max,abs}$ [nm] (Film)	$\lambda_{max,em}$ [nm] (Film)	Stokes shift $\Delta\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1	<b>9a</b>	492 (53600)	509	641	4000
2	<b>9b</b>	494 (43000)	508	634	3900
3	<b>9c</b>	504 (65800)	522	644	3600

### 3. Allgemeiner Teil

4	<b>9d</b>	513 (43400)	535	657	3500
5	<b>9e</b>	516 (28900)	540	682	3900

Die Absorptionswellenlänge wird durch die elektronische Natur des Substituenten R<sup>1</sup> deutlich beeinflusst. Dabei sorgt ein elektronenziehender Rest für eine bathochrome Verschiebung, wie dies ebenfalls bei Verbindungsklasse **8** gefunden wurde. Die elektronische Natur des Substituenten R<sup>2</sup> hat nur eine verschwindend geringe Auswirkung auf das Spektrum. Unerheblich ist zudem, ob es sich um einen elektronenziehenden Rest (Vergleich **9a/9b**) oder um einen Elektronendonator (Vergleich **9d/9e**) handelt. Dies deutet auf eine nicht vorhandene Konjugation des aromatischen Teils des ursprünglichen Alkins mit dem farbgebenden  $\pi$ -System des Merocyanins hin. Dieses Phänomen war bereits in Hinblick auf die sterische Situation zu erwarten. Der rein induktive Unterschied der Substituenten wirkt sich, wie zu erwarten, nur geringfügig auf die Absorptionswellenlänge aus.

Die Aggregationsform einer Verbindung kann einen markanten Einfluss auf die optischen Eigenschaften ausüben. Die durchgeführten Experimente im amorphen Zustand zeigten eine deutliche Rotverschiebung der Absorption gegenüber der gelösten Form. Dies stützt die These einer Aggregation, welche aufgrund der bathochromen Verschiebung als partielle *J*-Aggregation interpretiert werden könnte. Die Lösung der Kristallstrukturanalyse von **9c** lieferte zudem ein Indiz zur Bestätigung dieser Theorie (Abbildung 55).



**Abbildung 55: Ausschnitt der Kristallstrukturanalyse von Verbindung 9c.**

Auffallend ist hier vor allem die Ausbildung zentrosymmetrischer Dimere über die parallele Packung der heteroaromatischen Moleküle. Der Abstand der Moleküle innerhalb eines *head-to-tail*-Dimers beträgt gemittelt 3.52 Å, während zwischen zwei Dimeren eine Distanz von 3.44 Å vorliegt, wobei sich zwei Enamineinheiten gegenüberstehen. Der geringe Abstand ist ein eindeutiger Hinweis auf  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen. Zum Vergleich beträgt der Abstand zwischen den einzelnen Ebenen untereinander in Graphit 3.35 Å.<sup>128</sup>

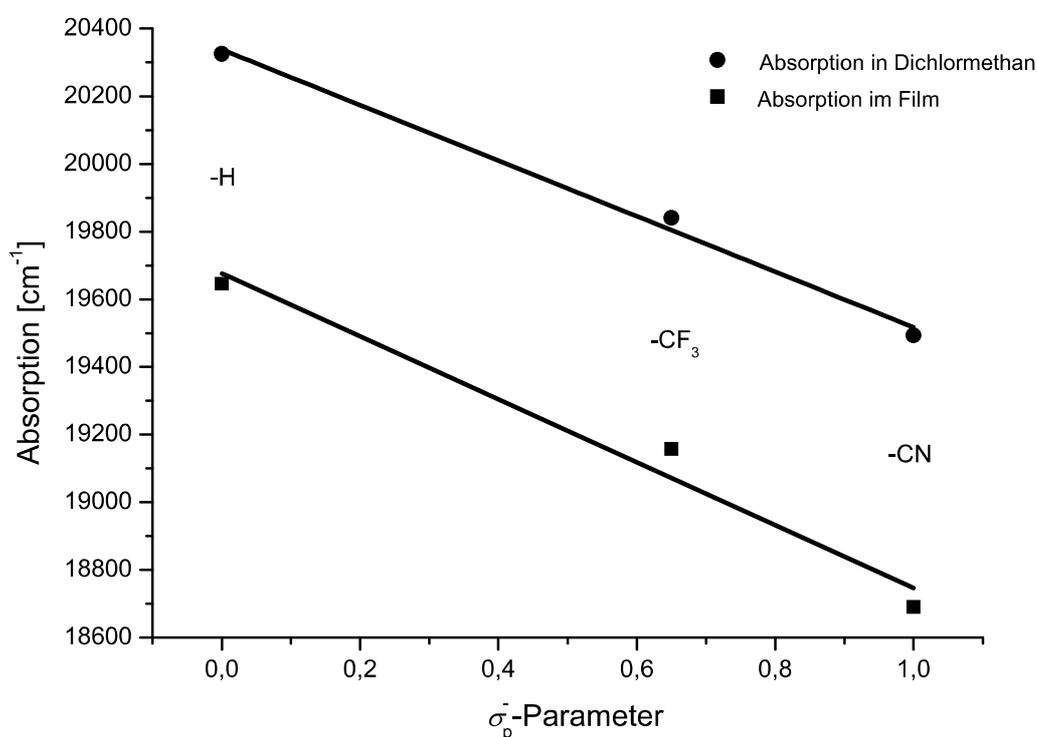
Die Absorptionen in Lösung und im Film konnten, wie bereits bei Verbindungsklasse **8** geschehen, mit den  $\sigma_p^-$ -Parametern der Reste R<sup>1</sup> korreliert werden (Abbildung 56).

**Tabelle 22: Korrelation zwischen Hammett-Taft-Parametern  $\sigma_p^-$  des Restes R<sup>1</sup> und längstwelliger Absorptionsmaxima der Verbindungen 9a, 9c und 9d.**

Eintrag	Merocyanin	Substituent R <sup>1</sup>	$\sigma_p^-$ -Wert	Absorption	Absorption
				$\lambda_{max,abs}$ [nm] ([cm <sup>-1</sup> ]) in Lösung	$\lambda_{max,abs}$ [nm] ([cm <sup>-1</sup> ]) im Film
1	<b>9a</b>	-H	0.00	493 (20300)	509 (19600)
2	<b>9c</b>	-CF <sub>3</sub>	0.65	504 (19800)	522 (19200)
3	<b>9d</b>	-CN	1.00	513 (19500)	535 (18700)

### 3. Allgemeiner Teil

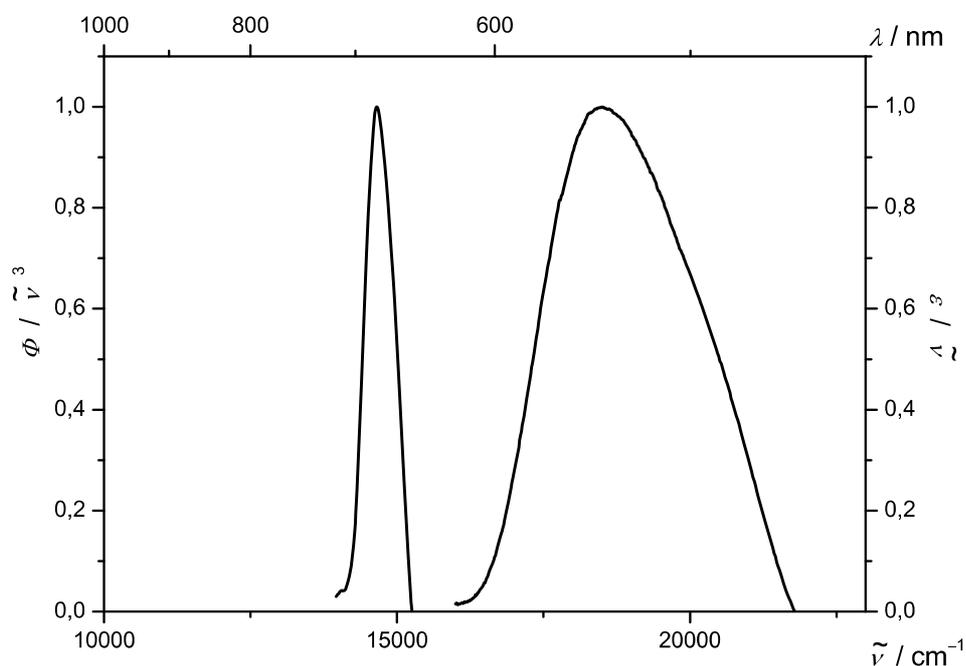
Verbindung **9c** trägt anstelle eines Methylrestes, wie die beiden anderen Strukturen an  $R^2$  nur ein Proton, was aber aufgrund des marginalen Einflusses auf die längstwellige Absorptionsbande vernachlässigt werden konnte. Die gute Korrelation der verwendeten Parameter konnte auch an diesem Beispiel eindrucksvoll belegt werden. Sowohl die Absorption in Lösung ( $R^2 = 0.99$ ) als auch im Film ( $R^2 = 0.97$ ) kann sehr gut wiedergegeben werden. Obwohl die Graphen nur aus drei Messpunkten bestehen und deswegen keine statistisch signifikante Aussage gemacht werden kann, so ist dennoch eine mehr als deutliche Tendenz zu beobachten (Abbildung 56).



**Abbildung 56: Hammett-Plot der Absorption in Lösung (oben,  $R^2 = 0.99$ ) und der Absorption im Film (unten,  $R^2 = 0.97$ ) der  $\sigma_p$ -Werte verschiedener Substituenten  $R^1$  gegen die längstwelligsten Absorptionsmaxima der Verbindungen **9a**, **9c** und **9d**.**

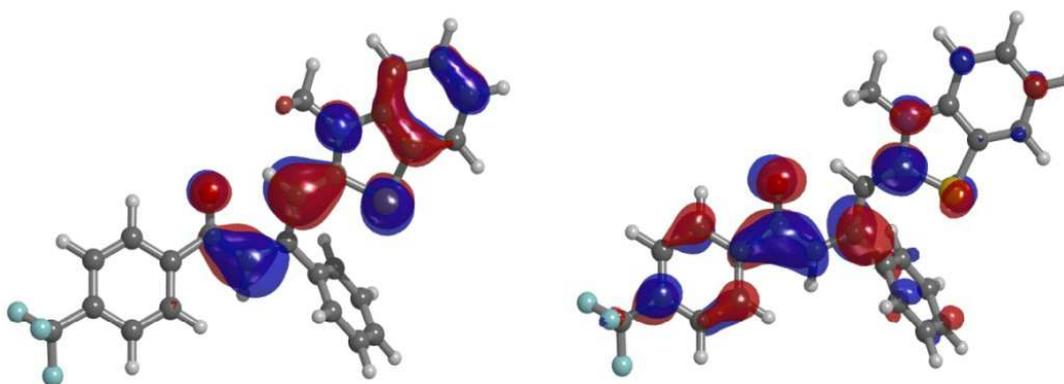
Die Filme emittieren Licht in einem Wellenlängenbereich zwischen 634-682 nm in scharfen Banden, was mit der vermuteten Aggregation in Einklang steht. Der elektronische Einfluss der Substituenten auf die Wellenlänge des emittierten Lichtes ist konform mit den Überlegungen zur gemessenen Absorptionswellenlänge. Die Stokes-Verschiebungen der Verbindungen **9a-e** nehmen im Film Werte zwischen 3500 und 4000  $\text{cm}^{-1}$  ein. Die nachstehende Abbildung 57 zeigt exemplarisch ein

typisches Absorptions- und Emissionsspektrum der Verbindungsklasse **9** in amorpher Form anhand des Merocyanins **9e** (Abbildung 57).



**Abbildung 57: Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung 9e (Film, RT).**

Die Ladungsverschiebung der Merocyaninklasse **9** durch optische Anregung lässt sich, ebenso wie für die Verbindungsklasse **8**, gut anhand der Betrachtung der berechneten Grenzorbitale nachvollziehen (Abbildung 58).



**Abbildung 58: Quantenmechanisch (DFT/B3LYP/6-311G\*\*) berechnete Strukturen des HOMOs (links) und LUMOs (rechts) von Verbindung 9c.**

Während die Ladungsdichte im höchsten besetzten Grenzorbital noch weitestgehend auf den Enaminteil und das konjugierte  $\pi$ -System beschränkt ist, verschiebt sie sich

### 3. Allgemeiner Teil

im niedrigsten unbesetzten Grenzorbital deutlich in Richtung der Carbonylfunktionalität des Moleküls.

#### 3.2.3.6.3. Photophysikalische Eigenschaften der Merocyaninklasse 10

Die Merocyanine **10** besitzen im Festkörper eine gelbe Farbe mit einem Absorptionsbereich von 387-421 nm und 386-417 nm in Dichlormethan. Die molaren Extinktionskoeffizienten nehmen in Lösung Werte zwischen 11500-37900 Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> ein (Tabelle 23).

**Tabelle 23: Ausgewählte optische Eigenschaften der Merocyanine 10a-m.**

Eintrag	Merocyanin	Absorption	Absorption	Emission	Film
		$\lambda_{max,abs}$ [nm] ( $\epsilon$ [Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	$\lambda_{max,abs}$ [nm] (Film)	$\lambda_{max,em}$ [nm] (Film)	Stokes shift $\Delta\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]
1	<b>10a</b>	402 (12700)	401	559	7000
2	<b>10b</b>	400 (19400)	402	553	6800
3	<b>10c</b>	401 (12300)	403	555	6800
4	<b>10d</b>	400 (14100)	400	562	7200
5	<b>10e</b>	395 (13300)	393	553	7400
6	<b>10f</b>	391 (15000)	392	549	7300
7	<b>10g</b>	414 (14000)	415	566	6400
8	<b>10h</b>	414 (11500)	417	563	6200
9	<b>10i</b>	417 (16800)	421	571	6200
10	<b>10j</b>	386 (27900)	389	541	7200
11	<b>10k</b>	388 (37900)	390	543	7200
12	<b>10l</b>	388 (33600)	392	544	7100
13	<b>10m</b>	386 (31400)	387	540	7300

Im Vergleich zu den beiden anderen Merocyaninklassen **8** und **9** grenzen sich die kürzeren Absorptionswellenlängen ab, die auf das kürzere Donor-Akzeptor-System zurückzuführen sind. Zieht man die Absorptionswellenlängen aller Lösungen in Dichlormethan, in welchen die *Fischer*-Base als Enaminkomponente (Tabelle 23,

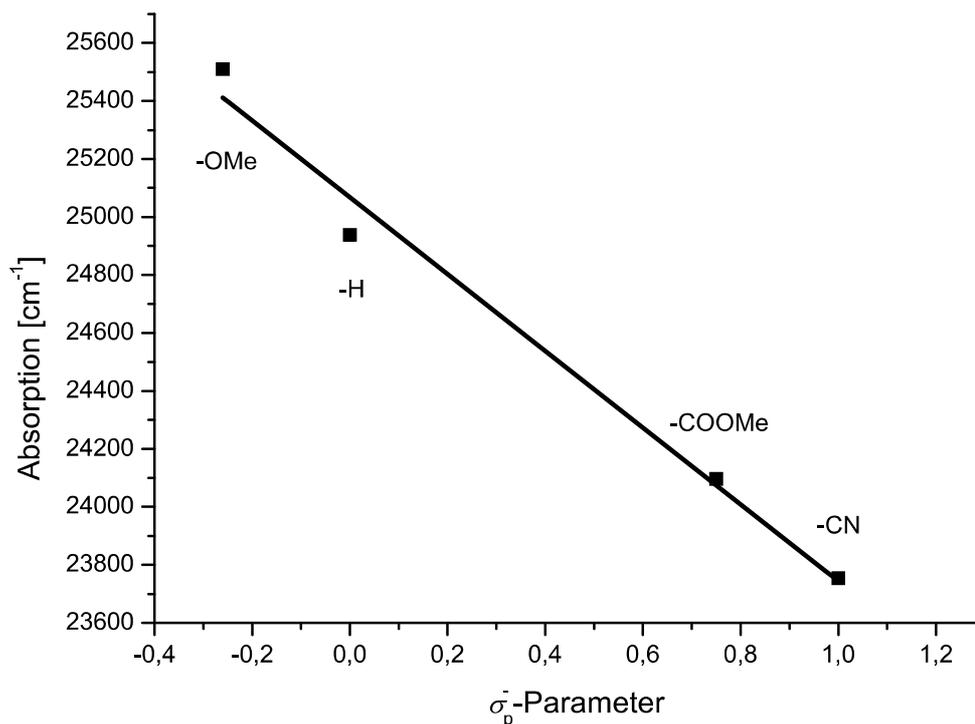
Einträge 1-9) auftritt, in Betracht, so zeichnet sich eine signifikante Abhängigkeit der Wellenlänge in Bezug auf den Substituenten  $R^1$  ab. Ein elektronenreicher Rest wie die Methoxygruppe (Tabelle 23, Eintrag 6) bewirkt die kurzwellige Absorption, wohingegen ein elektronenziehender Substituent wie die Nitrilfunktionalität (Tabelle 23, Eintrag 9) eine Rotverschiebung nach sich zieht. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Theorie und ist deckungsgleich mit den Beobachtungen an den Verbindungsklassen **8** und **9**. Wie auch bei den Merocyaninen **9** besitzen die Substituenten  $R^2$  nur einen geringfügigen bis vernachlässigbaren Einfluss auf das Absorptionsverhalten (Tabelle 23, Einträge 1-5, beziehungsweise 7-8). Erklärt werden kann dies durch die Tatsache, dass  $R^2$  weit außerhalb des *push-pull*-Systems liegt. Einen deutlichen Einfluss auf die Absorptionswellenlänge hat zudem die Enaminkomponente. Das *S,N*-Ketenacetal hat in dieser Merocyanin-Klasse allerdings keine bathochrome, sondern eine hypsochrome Verschiebung zur Folge. Ein Einfluss des Restes  $R^3$  lässt sich nicht erkennen.

Die  $\sigma_p^-$ -Parameter lassen sich ebenfalls auf die längstwelligen Absorptionsbanden der Verbindungsklasse **10** anwenden. Wie auch bei den beiden anderen Merocyaninen **8** und **9** ist die Korrelation hervorragend ( $R^2 = 0.98$ ) und lässt Vorhersagen über die längste Absorptionswellenlänge zu (Abbildung 59).

**Tabelle 24: Korrelation zwischen Hammett-Taft-Parametern  $\sigma_p^-$  des Restes  $R^1$  und längstwelliger Absorptionsmaxima der Verbindungen 10a, 10f, 10g und 10i.**

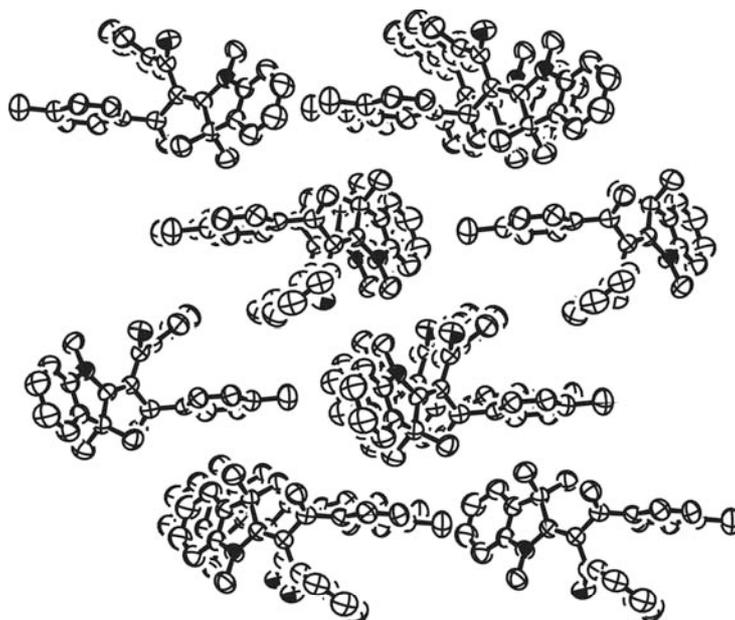
Eintrag	Merocyanin	Substituent $R^3$	$\sigma_p^-$ -Wert	Absorption	Absorption
				$\lambda_{max,abs}$ [nm] in Lösung	$\lambda_{max,abs}$ [nm] ([cm <sup>-1</sup> ]) im Film
1	<b>10f</b>	-OMe	-0.26	391	392 (25510)
2	<b>10a</b>	-H	0.00	402	401 (24938)
3	<b>10g</b>	-COOMe	0.75	414	415 (24096)
4	<b>10i</b>	-CN	1.00	417	421 (23753)

### 3. Allgemeiner Teil



**Abbildung 59:** *Hammett-Plot* der Absorption im Film ( $R^2 = 0.98$ ) der  $\sigma_p$ -Werte verschiedener Substituenten  $R^1$  gegen die längstwelligsten Absorptionsmaxima der Verbindungen **10a**, **10g** und **10i**.

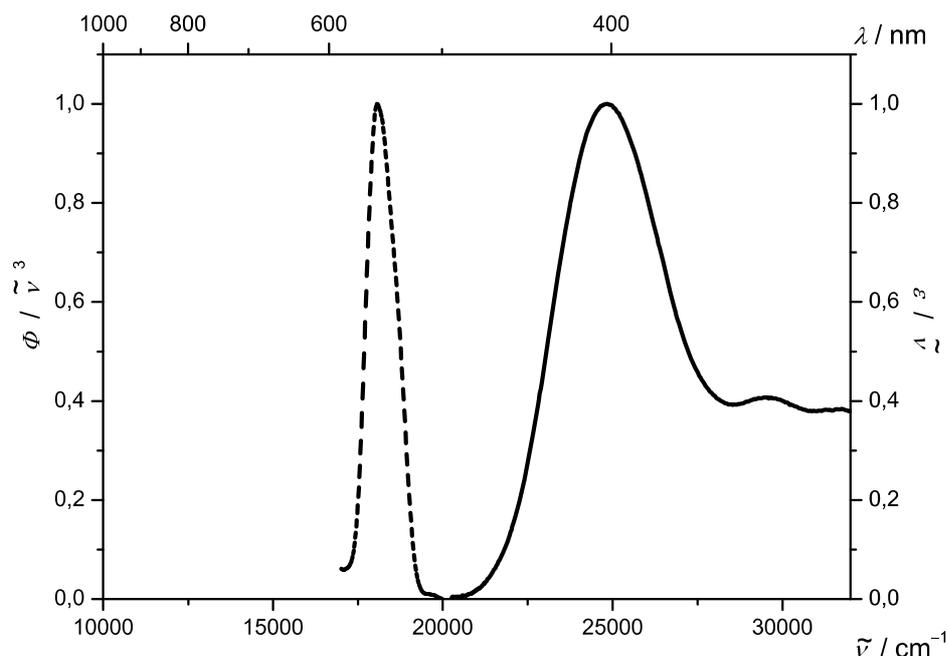
Aus Gründen der Übersicht wurde eine Korrelation mit den Absorptionswellenlängen in Lösung nicht abgebildet. Der Übergang von der Lösung zum amorphen Festkörper hat keine Auswirkungen auf das Absorptionsverhalten der Verbindungen. Die geringen Abweichungen sind auf den experimentell begründeten Fehlerrahmen der Messungenauigkeiten zurückzuführen. Dies liefert ein erstes Indiz darauf, dass die Merocyanine der Klasse **10** vermutlich keine Aggregate im Festkörper ausbilden. Diese Hypothese konnte durch das Lösen der Kristallstruktur von **10b** bestätigt werden (Abbildung 60).



**Abbildung 60: ORTEP-Plot der Elementarzelle von Verbindung 10b (die Protonen wurden aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet).**

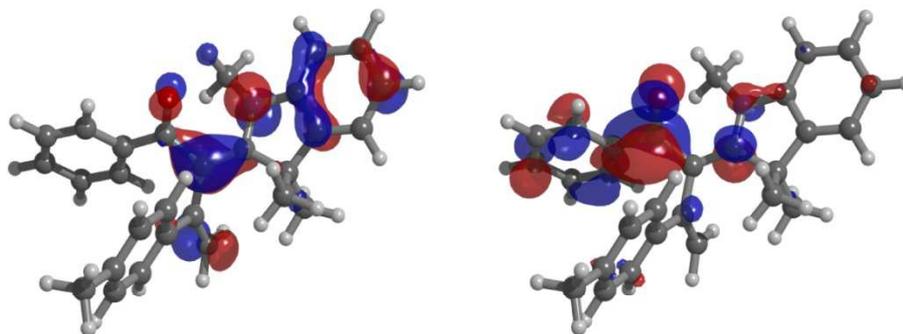
Wie zu erkennen, basiert die Packung ausschließlich auf *van-der-Waals*-Wechselwirkungen und nicht auf  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen. Die Emissionswellenlängen variieren zwischen 540-571 nm und besitzen im Vergleich zu den Verbindungsklassen **8** und **9** eine deutlich größere *Stokes*-Verschiebung mit Werten zwischen 6200-7400  $\text{cm}^{-1}$ . Die größere Verschiebung weist auf eine größere räumliche Änderung des Moleküls beim Übergang vom Grund- in den angeregten Zustand hin. Diese könnte durch eine Bindungslängen Anpassung des konjugierten *push-pull*- $\pi$ -Systems ausgelöst werden. Wie aus der Kristallstrukturanalyse von **10b** ersichtlich ist, ist diese im Grundzustand dieser Verbindungen nicht annähernd so stark ausgeprägt wie in Verbindungsklasse **9**, wodurch die größeren *Stokes*-Verschiebungen erklärbar wären. Interessanterweise besitzen die Merocyaninderivate mit dem *S,N*-Ketenacetal als Enaminkomponente mit einem Wertebereich zwischen 27900-37900  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  einen signifikant höheren molaren Extinktionskoeffizienten als die Derivate mit der *Fischer*-Base als Enaminkomponente, deren Werte zwischen 11500-19400  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  variieren. Die nachfolgende Abbildung 61 zeigt ein typisches Absorptions- und Emissionsspektrum der Verbindungsklasse **10** in amorpher Form anhand der Modellverbindung **10b**.

### 3. Allgemeiner Teil



**Abbildung 61: Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung 10b (Film, RT).**

Wie bereits bei den zwei anderen diskutierten Merocyaninklassen **8** und **9** lässt sich die Ladungsverschiebung innerhalb des Moleküls durch optische Anregung gut anhand der berechneten Grenzorbitale verdeutlichen (Abbildung 62)



**Abbildung 62: Quantenmechanisch (DFT/B3LYP/6-311G\*\*) berechnete Strukturen des HOMO (links) und LUMO (rechts) von Verbindung 10a.**

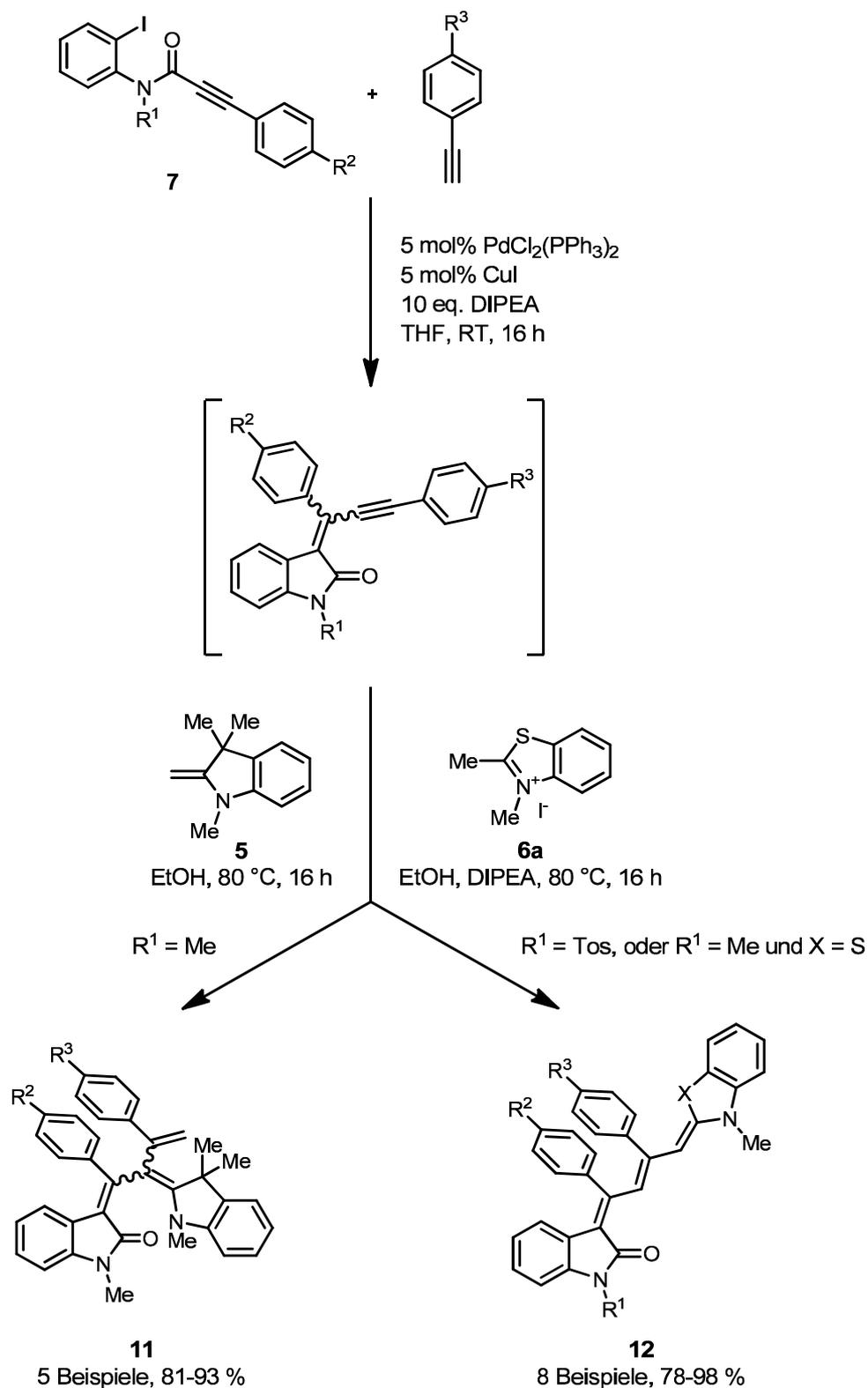
Das höchste besetzte Grenzorbitale ist fast vollständig auf dem Enaminteil und dem konjugierten  $\pi$ -System lokalisiert, während sich eine deutliche Ladungsverschiebung dazu im niedrigsten unbesetzten Grenzorbitale ausmachen lässt. Letzteres kommt fast ausschließlich auf dem Molekülteil mit der elektronenziehenden Carbonylfunktionalität zum liegen.

### 3.2.4. Dreikomponentenreaktionen zum Aufbau neuartiger Merocyanine auf Indolonbasis

#### 3.2.4.1. Allgemeine Syntheseroute

Ausgehend von 2-Iod-*N*-alkinoylaniliden **7a-c**, verschiedenen terminalen Alkinen und Enaminen (**5** und **6a**) wurden selektiv zwei neuartige Merocyaningrundgerüste **11** und **12** über eine Insertions-*Sonogashira-Michael*-Additions- beziehungsweise eine Insertions-*Sonogashira*-[2+2]-Cyloadditions-Ringöffnungs-Sequenz in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Hierzu wurden die 2-Iodphenylalkinamide **7** zusammen mit terminalen Alkinen unter Schutzgasatmosphäre in trockenem und entgastem THF gelöst und mit PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CuI versetzt. Die Zugabe von *Hünig*-Base setzte die Reaktion in Gang. Das Gemisch wurde 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich das intermediäre Inylidendihydroindolon in der erwarteten Effizienz bildete. Anschließend wurde konsekutiv entweder die *Fischer*-Base **5** als Enamin oder **6a** als Enaminvorläufer dem Reaktionsgemisch zugeführt. Im Falle des Benzothiazoliumiodids wurde nochmals ein Äquivalent *Hünig*-Base zugesetzt, um durch Deprotonierung das gewünschte *S,N*-Ketenacetalderivat *in-situ* freizusetzen. Das Reaktionsgemisch wurde in einem geschlossenen Reaktionsgefäß 16 h lang auf 80 °C erhitzt. Interessanterweise lieferten identische Reaktionsbedingungen durch die Wahl der Ausgangsverbindungen selektiv die Bildung zweier unterschiedlicher Merocyanine **11** und **12** (Schema 83).

### 3. Allgemeiner Teil



**Schema 83: Konsekutive Ein-Topf-Dreikomponentensynthese der Merocyanine 11 und 12.**

Handelt es sich im Edukt **7** beim Rest  $R^1$  um eine Methylgruppe, so bildet sich selektiv Substanzklasse **11** aus. Ist hingegen eine Tosylgruppe vorhanden, so

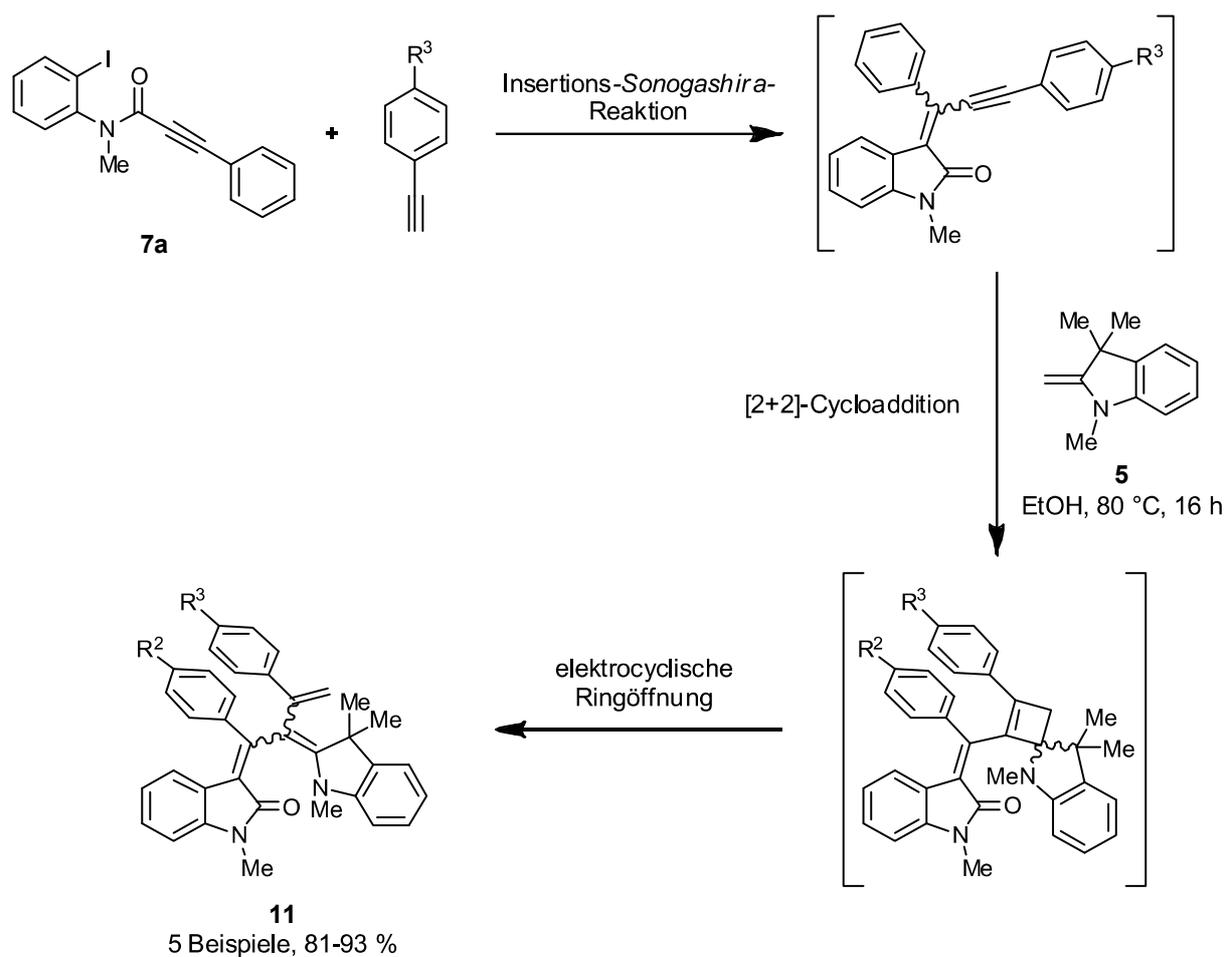
werden ausschließlich die längeren Systeme **12** erhalten. Eine Ausnahme hierzu bildet die Verwendung des schwefelhaltigen Enaminvorläufers **6a**. Das resultierende freie Enamin reagiert auch mit einer Methylgruppe an der Amidfunktionalität der Ausgangsverbindung **7a** im Sinne einer *Michael*-Addition zu den verlängerten Merocyaninen **12**.

#### 3.2.4.2. Synthese und Charakterisierung der Merocyaninklasse 11

##### 3.2.4.2.1. Synthese der Merocyaninklasse 11

Die Darstellung der Verbindungsklasse **11** startet mit der Umsetzung von 2-Iod-*N*-alkinoylanilid **7a** unter den Bedingungen der *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion mit verschiedenen terminalen Alkinen bei Raumtemperatur. Das intermediär entstandene Inylidendihydroindolon wurde konsekutiv ohne isolierenden Aufarbeitungsschritt mit einer ethanolischen Lösung der *Fischer*-Base (**5**) versetzt und 16 h lang bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C erhitzt. Interessanterweise erfolgte die Reaktion mit dem Enamin selektiv im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition mit nachfolgender Cyclobutenringöffnung und nicht, wie erwartet, im Sinne einer *Michael*-Addition (Schema 84).

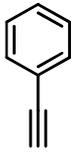
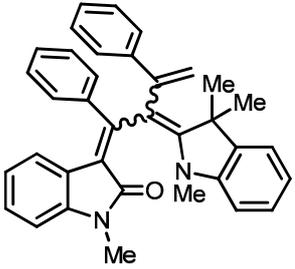
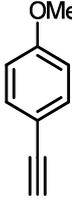
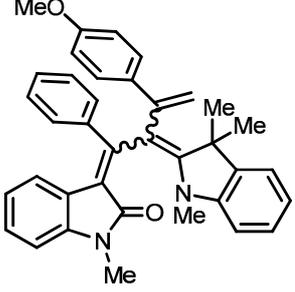
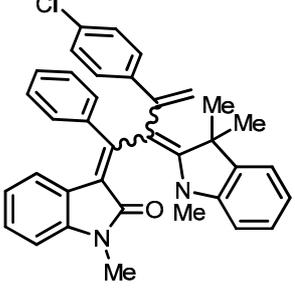
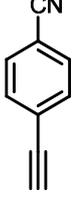
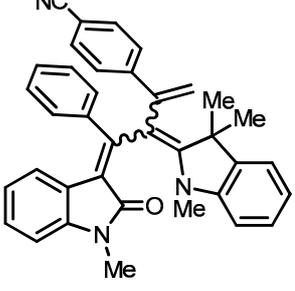
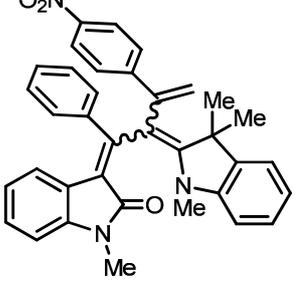
### 3. Allgemeiner Teil



**Schema 84: Postulierter Mechanismus der Ausbildung von Verbindungsklasse 11.**

Die Verbindungen **11** wurden stets als Diastereomere (Verhältnis ca. 1:1) in sehr guten Ausbeuten isoliert (Tabelle 25).

Tabelle 25: Übersicht der Merocyanine 11.

Eintrag	Amid	Alkin	Enamin	Produkt	Isolierte Ausbeute [%]
1	7a		5		11a 93
2	7a		5		11b 81
3	7a		5		11c 82
4	7a		5		11d 87
5	7a		5		11e 91

### 3. Allgemeiner Teil

#### 3.2.4.2.2. Charakterisierung der Substanzklasse 11

Die Strukturen der synthetisierten Merocyanine **11** wurden mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) sowie durch Massenspektrometrie zweifelsfrei bestimmt. Da die trimethylindolensubstituierten Verbindungen wie bereits erwähnt als Isomere gemischt vorliegen, zeigte sich in den NMR-Spektren stets ein doppelter Signalsatz. Eine Interpretation der spektroskopischen Daten wird im Folgenden am Beispiel des Merocyanins **11d** exemplarisch diskutiert (Abbildung 63).

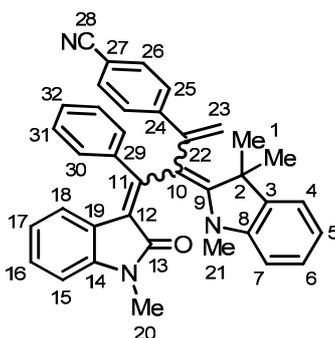
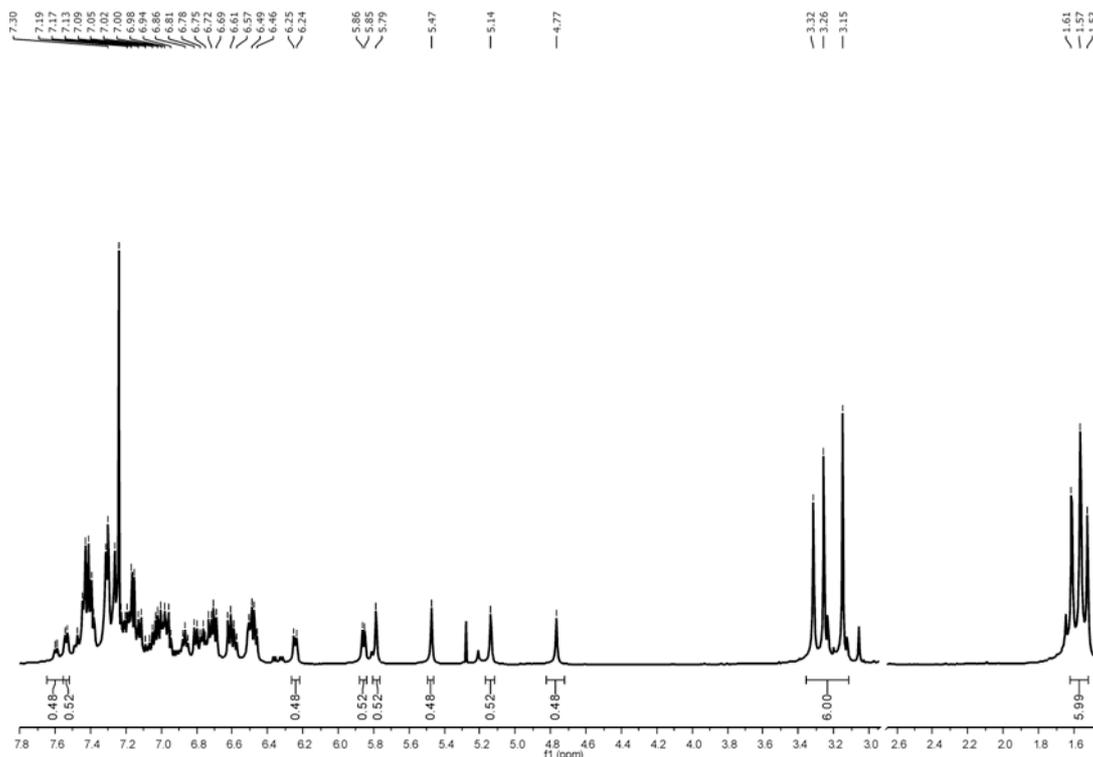


Abbildung 63: Lokantensatz des Merocyanins **11d**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde unter dem Blickpunkt zweier Isomere so behandelt, als würde genau ein Molekül abgebildet (Abbildung 64). Diese Herangehensweise lässt ungerade Integralwerte für die gemessenen Kerne zu, jedoch ist das Gesamtintegral gleich der Anzahl der Wasserstoffatome der Molekülsummenformel. Die Protonen der beiden äquivalenten Methylgruppen  $\text{H}^1$  zeichnen sich im gemessenen Spektrum als breites Multiplett mit einer chemischen Verschiebung zwischen  $\delta$  1.52 und 1.63 und einem relativen Integralwert von 6 ab. Im chemischen Verschiebungsbereich zwischen  $\delta$  3.12-3.36 treten die Signale der Methylprotonen  $\text{H}^{21}$  und  $\text{H}^{21}$  wie erwartet als Multiplett, ebenfalls mit einer Integralfläche von 6 Protonen, auf. Im mittleren Verschiebungsbereich zwischen  $\delta$  4.77 und 5.47 sind die Signale der olefinischen Protonen  $\text{H}^{23}$  zu sehen. Diese treten nicht wie die Signale der Methylgruppen als Multipletts, sondern aufgrund der signifikanten Unterschiede des elektrischen Feldes als separate Singulett auf. Es lassen sich vier Singulett signale entsprechend der Protonensignale identifizieren und quantifizieren, wobei jeweils zwei Resonanzsätze ( $\delta$  4.77 und 5.47 sowie  $\delta$  5.14 und 5.47) korrelieren und einer Konfiguration entsprechen. Anhand der Integralflächen von 0.52 bzw. 0.48 und einer angenommenen Gesamtprotonenzahl von 2, lässt sich ein

Verhältnis der beiden Isomere von 1:0.92 errechnen. Bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  5.86 findet sich das Proton  $\text{H}^7$  als Duplett mit einer Kopplungskonstante von 7.7 Hz und einer Integralfäche von 0.52. Das gleiche Wasserstoffatom des geringer vorkommenden Isomers ist bei  $\delta$  6.24 mit einer Aufspaltung von 7.4 Hz zu sehen. Im aromatischen Bereich ist die Zuordnung der einzelnen Signale aufgrund der komplexen Struktur des Moleküls und dem doppelten Signalsatz erheblich erschwert.



**Abbildung 64:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **11d**, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  und 500 MHz.

Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist ein doppelter Signalsatz der Verbindung **11d** zu sehen (Abbildung 65).

Als charakteristisch erweisen sich wiederum die Methylgruppen  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^{20}$  und  $\text{C}^{21}$  im Hochfeldbereich zwischen  $\delta$  25 bis 28. Die beiden Signale des quartären Kohlenstoffs  $\text{C}^2$  sind bei  $\delta$  49.5 bzw. 50.3 zu finden. Als entscheidender Strukturbeleg sind die sekundären Signale der terminalen Doppelbindung im erwarteten Bereich bei  $\delta$  116.7 und 122.4 zu sehen. Die aromatischen primären finden sich in dem für sie typischen Bereich zwischen  $\delta$  107.2 und 132.4, während die quartären Signale wie erwartet zwischen  $\delta$  140.2 und 165.4 zu sehen sind.

### 3. Allgemeiner Teil

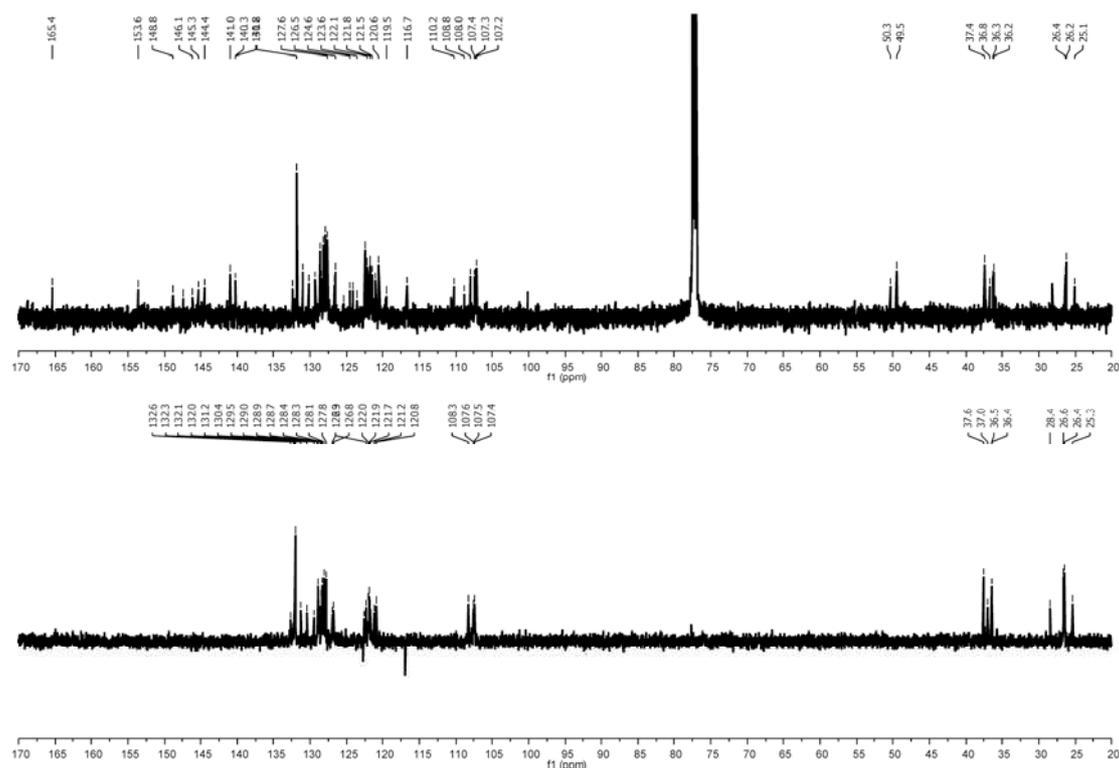


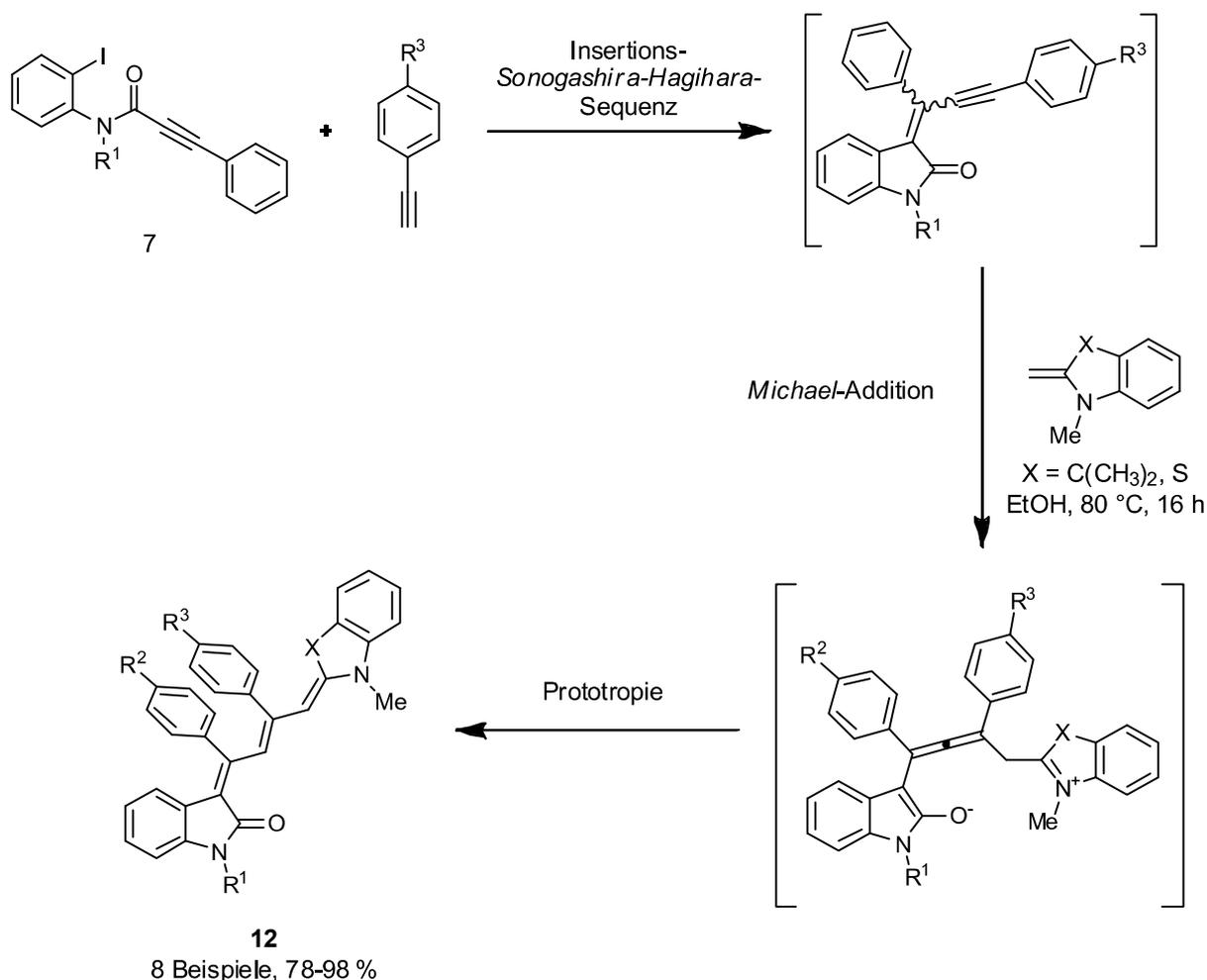
Abbildung 65:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 13h, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C und 125 MHz.

#### 3.2.4.3. Synthese und Charakterisierung der Merocyaninklasse 12

##### 3.2.4.3.1. Synthese der Merocyaninklasse 12

Die Darstellung der Verbindungsklasse **12** gestaltet sich analog zur bereits im Falle der Merocyaninen **11** beschriebenen Route. Die Umsetzung eines 2-Iodphenylalkinamids **7** unter den Bedingungen der *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion mit verschiedenen terminalen Alkinen bei Raumtemperatur lieferte das intermediär entstandene Inylidendihydroindolon, welches ohne Aufarbeitung mit einer ethanolischen Lösung der *Fischer*-Base **5** oder im Fall des Enaminvorläufers **6a** zusätzlich mit einem weiteren Äquivalent Triethylamin versetzt und 16 h lang bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C erhitzt wurde. Im Gegensatz zu den Reaktionen ausgehend von 2-Iodphenylalkinmethylamid kommt es im Falle der tosyl-

substituierten Ausgangsverbindungen nach erfolgter Carbopalladierung und *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion aber nicht zu einer [2+2]-Cycloaddition mit anschließender Cyclobutenöffnung, sondern selektiv zu einer Addition des Enamins im Sinne einer *Michael*-Addition. Die gleiche Selektivität wurde auch mit dem methylsubstituierten Indolonderivat erreicht, falls statt der *Fischer*-Base das Benzothiazoliumsalz **6a** eingesetzt wurde (Schema 85).

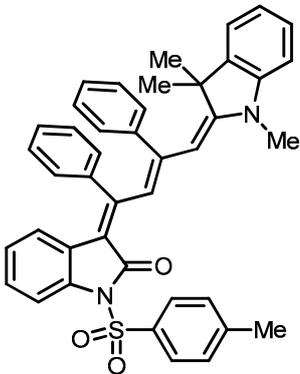
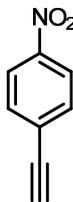
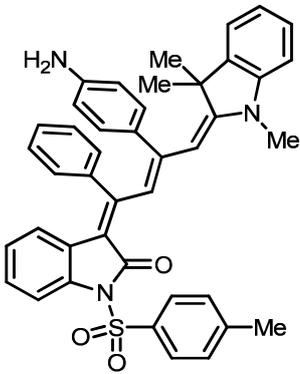
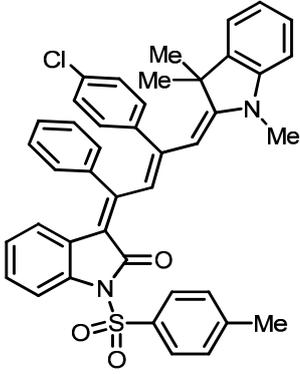
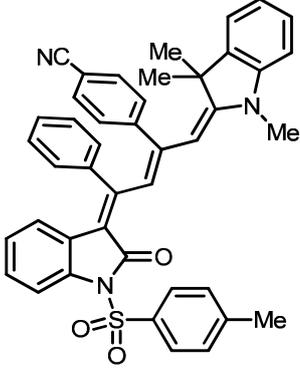


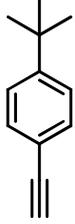
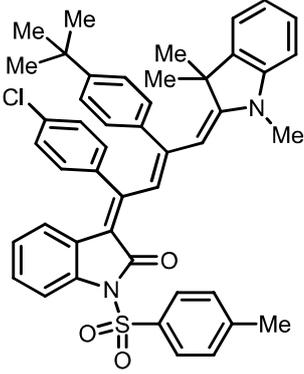
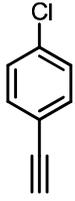
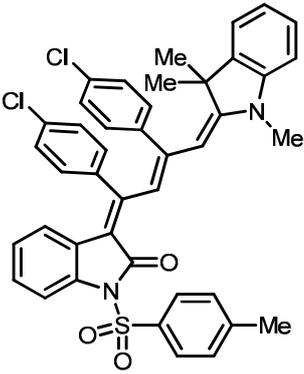
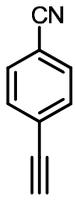
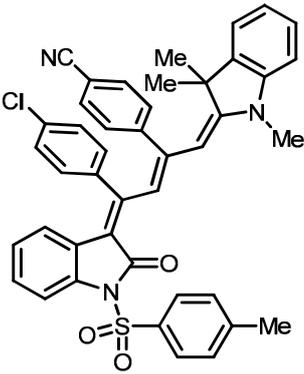
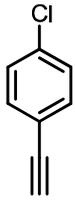
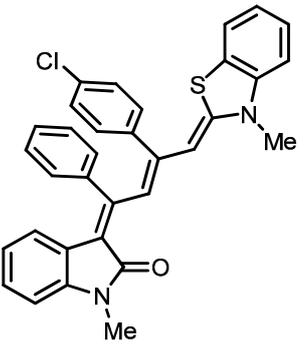
**Schema 85: Postuliertes mechanistisches Schema der Synthese von Verbindungsklasse 12.**

Die Verbindungen konnten diastereomerenrein in sehr guten bis ausgezeichneten Ausbeuten gewonnen werden (Tabelle 26).

### 3. Allgemeiner Teil

**Tabelle 26: Überblick über Merocyanine 12.**

Eintrag	Amid	Alkin	Enamin	Produkt	Isolierte Ausbeute [%]
1	7b		5		12a 98
2	7b		5		12b <sup>129</sup> 90
3	7b		5		12c 78
4	7b		5		12d 82

5	7b		5		12e 82
6	7b		5		12f 92
7	7b		5		12g 90
8	7c		6a		12h 84

### 3. Allgemeiner Teil

#### 3.2.4.3.2. Charakterisierung der Merocyaninklasse 12

Die Strukturen der synthetisierten Merocyanine **12** wurden mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) sowie durch Massenspektrometrie zweifelsfrei bestimmt. Eine Interpretation der spektroskopischen Ergebnisse wird im Folgenden am Beispiel des Merocyanins **12e**, einem Merocyaninderivat mit der *Fischer*-Base als Enaminkomponente, exemplarisch diskutiert.

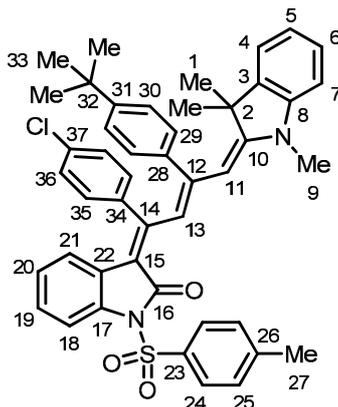


Abbildung 66: Lokantensatz des Merocyanins **12e**.

Signifikant zeigt sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 67), das Singulett bei  $\delta$  0.98 mit einer relativen Integralfläche von 6 Protonen, wobei es sich um die Methylgruppenprotonen  $\text{H}^1$  der Enamineinheit handelt. In Relation hierzu sind die Protonensignale  $\text{H}^{33}$  des Toly substituenten tieffeldverschoben bei  $\delta$  1.30 auszumachen. Das Singulett der Protonen  $\text{H}^{27}$  des Tosylrestes ist bei  $\delta$  2.39 zu sehen, wohingegen die Protonen  $\text{H}^9$  im Spektrum bei  $\delta$  2.42, ebenfalls als Singulett auszumachen sind. Als charakteristisches Signal findet sich das Dublett des Protons  $\text{H}^{11}$  bei einer Verschiebung von  $\delta$  4.67 mit einer kleinen Aufspaltung von 1.3 Hz. Das korrespondierende Protonensignal  $\text{H}^{13}$  zeigt sich im Spektrum ebenfalls mit der erwarteten Kopplungskonstante von 1.3 Hz, ist aber deutlich tieffeldverschoben bei  $\delta$  7.71 zu sehen. Im aromatischen Bereich sind zudem alle übrigen Signale der vier Aromaten mit den zu erwarteten Aufspaltungen und Intensitäten zu sehen. Aufgrund des komplexen Aufbau des Moleküls überschneiden sich in diesem Bereich die Signale zum Teil, was eine eindeutige Zuordnung erschwert.

Weitere eindeutige Belege für die postulierte Struktur konnten durch die Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums gewonnen werden (Abbildung 68). Eine Unterscheidung

quartärer Kohlenstoffatome zu CH<sub>3</sub>- und CH-Gruppen konnte durch die Aufnahme eines DEPT-135-Spektrums gewährleistet werden. Neben den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale wurde eine Zuordnung der Signale unter Zuhilfenahme eines aufgenommenen <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-Cosy-Spektrums realisiert. Als charakteristische Signale lassen sich im Hochfeldbereich die Kohlenstoffkerne der Methylgruppen benennen. Das Signal des Kohlenstoffatoms **C**<sup>27</sup> findet sich signifikant hochfeldverschoben bei  $\delta$  21.9, gefolgt von Kohlenstoffsignal **C**<sup>1</sup> der beiden chemisch identischen Methylgruppen der Trimethylindolenuntereinheit bei  $\delta$  29.2. Der primären, ebenso chemisch identischen <sup>t</sup>Butylgruppenkohlenstoffkerne **C**<sup>33</sup> des eingesetzten Alkins finden sich in Form eines starken Signals bei einer erwarteten Verschiebung von  $\delta$  31.5. Der amingebundene Kohlenstoffkern **C**<sup>9</sup> des Methylsubstituenten findet sich in Relation zu den übrigen Methylgruppen des Moleküls am weitesten im tiefen Feld ( $\delta$  34.3). Wie erwartet finden sich die beiden charakteristischen quartären Signale der Kohlenstoffkerne **C**<sup>2</sup> und **C**<sup>32</sup> tieffeldverschoben, letzteres bei  $\delta$  34.9 und **C**<sup>2</sup> bei  $\delta$  46.9. Als deutlicher Strukturbeweis dient das Signal des primären Kohlenstoffkerns **C**<sup>11</sup> des konjugierten  $\pi$ -Systems ( $\delta$  94.4). Die restlichen primären Kohlenstoffsignale lassen sich alle in dem für Aromaten typischen Bereich zwischen  $\delta$  107.4 und  $\delta$  131.0 lokalisieren. In diesem Bereich sind ebenso die Kerne **C**<sup>15</sup> und **C**<sup>22</sup> des Indolonteils zu erwarten. Während das Signal **C**<sup>15</sup> bei  $\delta$  117.7 erscheint, findet sich die Resonanz **C**<sup>22</sup> bei  $\delta$  125.1. Die verbleibenden quartären Signale treten wie zu erwarten im tieffeldverschobenen Bereich zwischen  $\delta$  135.1 und 165.8 in Erscheinung.

### 3. Allgemeiner Teil

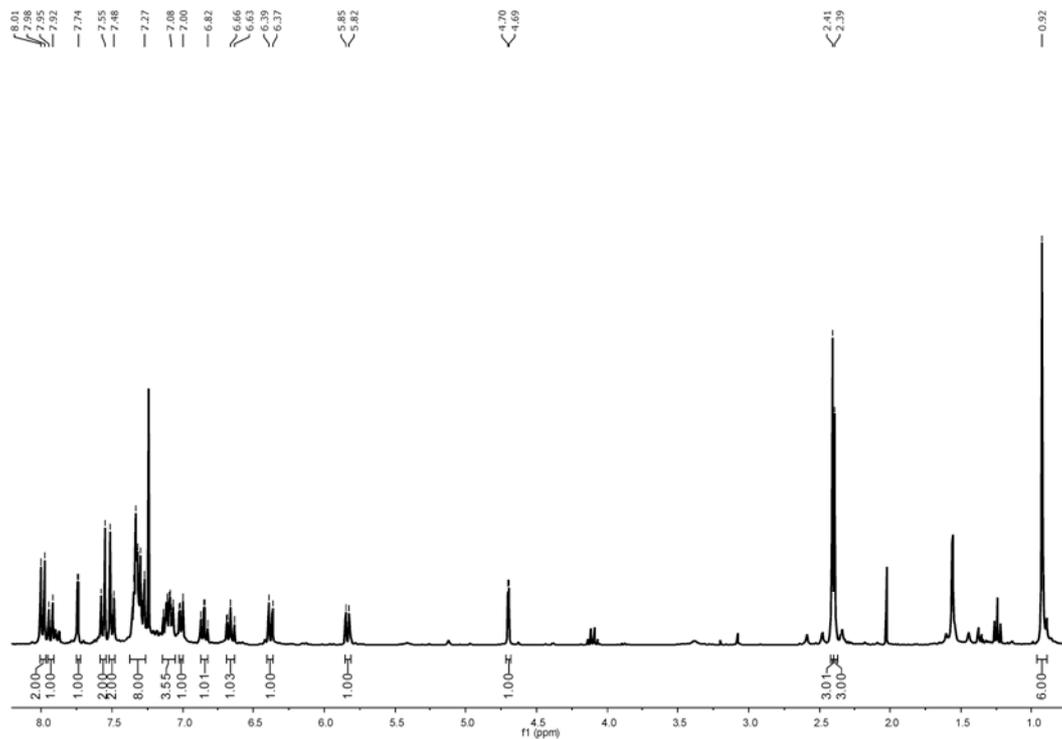


Abbildung 67:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 12e, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C und 500 MHz.

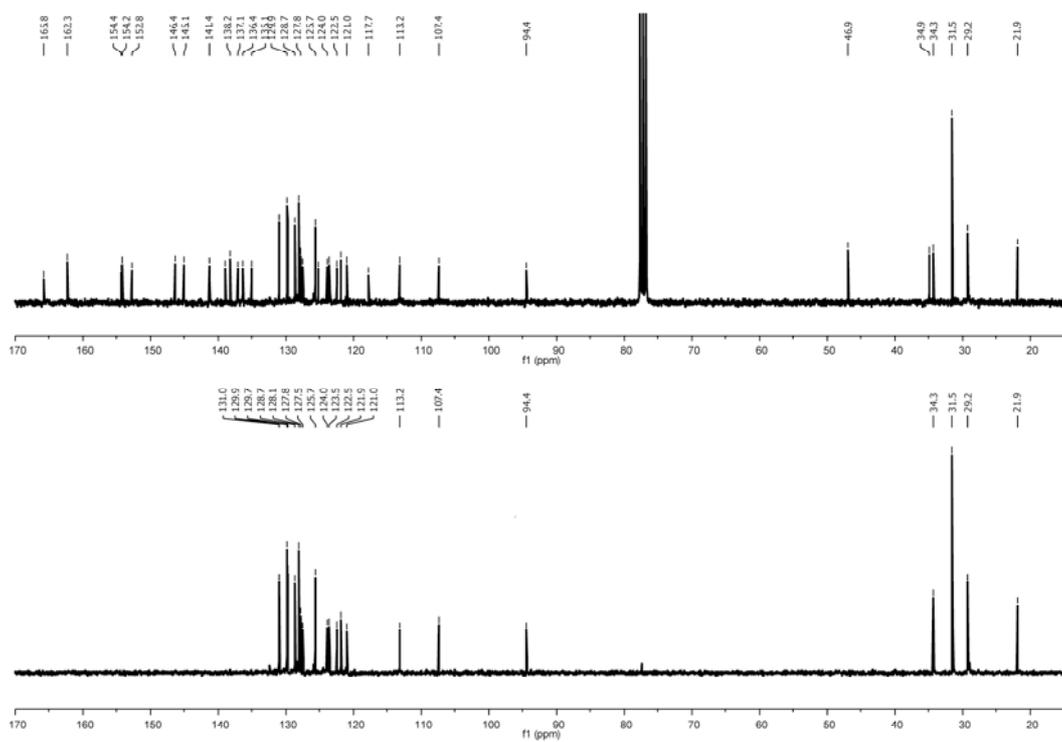


Abbildung 68:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (oben) und DEPT-135-Spektrum (unten) von Verbindung 12e, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C und 125 MHz.

### 3.2.4.4. Photophysikalische Eigenschaften der Merocyaninklassen 11 und 12

Die Absorptionsmaxima aller Substanzen wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur gemessen. Des Weiteren wurden aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung der Verbindungen durch Dropcasting dünne Filme präpariert, um die Eigenschaften im Film zu untersuchen. Für die Absorption wurde der Film auf einer der Innenseiten einer Standardküvette aufgetragen und vermessen. Das Emissionsspektrum der Verbindungsklasse **11** wurde mittels eines Films auf einem Glasobjektträgers bestimmt. Der Objektträger wurde senkrecht in einem 45 °-Winkel in den Strahlengang des Fluoreszenzgerätes eingebracht. Das Emissionsspektrum der Verbindungen **12** in fester Form konnte aufgrund der sehr weiten Rotverschiebung nicht mit der Standardausführung eines Fluoreszenzmessgerätes gemessen werden.

#### 3.2.4.4.1. Photophysikalische Eigenschaften der Merocyanine 11

Die Verbindungen der Substanzklasse **11** besitzen eine dunkelrote Erscheinung im Festkörper. In gelöster Form konnte ein Absorptionsbereich von 510-522 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten zwischen 14900-24200 Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> (Dichlormethan) ermittelt werden. In amorpher Form umspannt der Absorptionsbereich ein Fenster von 519-532 nm. Die Emission ist in Lösung, im Gegensatz zum Festkörper, vollständig gelöscht. Das Spektrum weist im amorphen Film Emissionsbanden zwischen 644-665 nm auf (Tabelle 27).

**Tabelle 27: Ausgewählte optische Eigenschaften der Merocyanine 11a-e.**

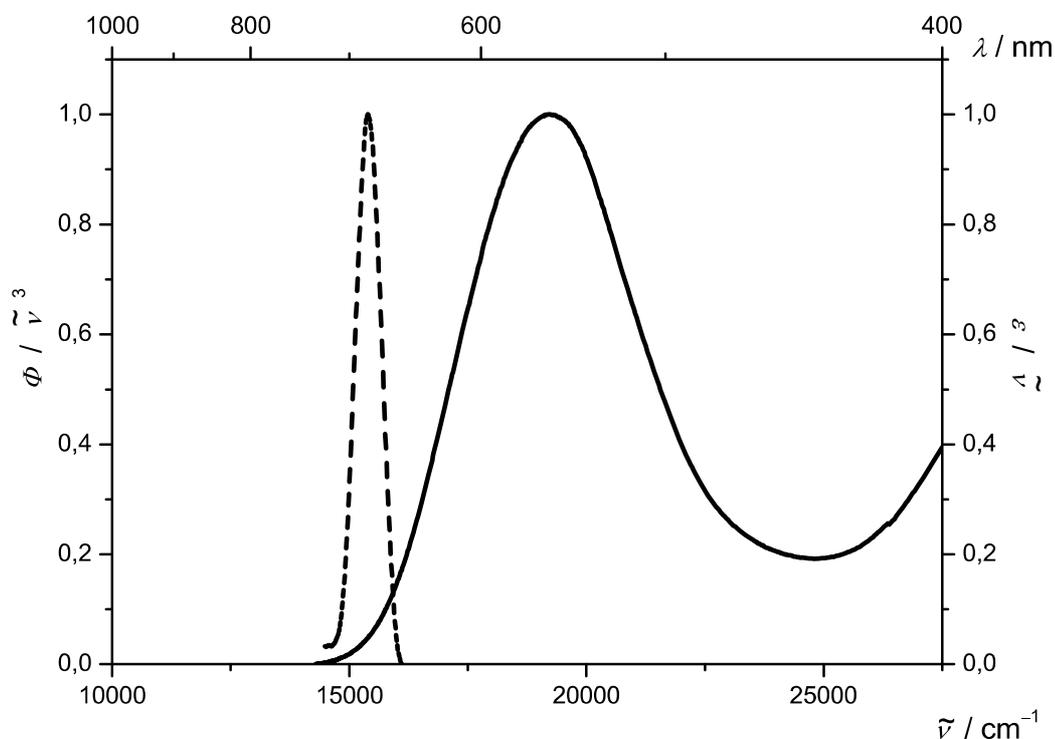
Eintrag	Merocyanin	Absorption	Absorption	Emission	Festkörper
		$\lambda_{max,abs}$ [nm] ( $\epsilon$ [Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	$\lambda_{max,abs}$ [nm] (Film)	$\lambda_{max,em}$ [nm] (Film)	Stokes shift $\Delta\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]
1	<b>11a</b>	510 (23600)	519	655	4000
		330 (20100)			
		290 (33200)			
2	<b>11b</b>	513 (24200)	523	662	4000
		327 (25800)			

### 3. Allgemeiner Teil

		267 (56300)			
3	<b>11c</b>	513 (17900)	525	665	4000
		259 (40200)			
4	<b>11d</b>	517 (21500)	527	665	3900
		298 (39700)			
		265 (51300)			
5	<b>11e</b>	522 (14900)	532	665	3800
		317 (29300)			

Nachfolgend ist ein typisches Absorptions- und Emissionsspektrum der Modellverbindung **11a** gezeigt (Abbildung 69).

Vergleicht man die längstwelligsten Absorptionsbanden der unterschiedlichen Substanzen in Dichlormethan untereinander, so befinden sich die Wellenlängen alle im gleichen Bereich zwischen 510 und 522 nm unabhängig des Substitutionsmusters. Im Vergleich zeichnet sich eine schwache Tendenz zu bathochromen Absorptionsbanden mit zunehmender Elektronenakzeptoreigenschaft des Restes R<sup>3</sup> ab.



**Abbildung 69: Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung 11a (Film, RT).**

Die analoge Tendenz findet sich für die Absorptionswellenlängen der amorphen Filmproben. Im Vergleich zu den Spektren in Dichlormethan sind diese jedoch alle in den spektralen Bereich zwischen 519-532 nm rotverschoben, was vermutlich auf eine *J*-Aggregation hinweist. Die Emissionsspektren im Film sind ebenso in demselben Wellenlängenbereich und unabhängig des Substituenten R<sup>3</sup> zu finden. Die Verbindung **11a** fällt hierbei mit einem Emissionswert von 655 nm etwas aus der Reihe, alle anderen Werte liegen hingegen um einen Wert von 665 nm. Zudem zeigen alle Emissionsbanden bemerkenswert kleine Halbwertsbreiten, was auf eine *J*-aggregatinduzierte Emission hinweisen könnte, welche zusätzlich durch *Davydov*-Aufspaltung rationalisiert werden kann.

Der Merocyanincharakter der Verbindungsklasse **11** konnte durch quantenmechanische Rechnungen untermauert werden. Ein Vergleich des HOMO mit dem entsprechenden LUMO der Substanz **11a** zeugt von einer Ladungsverschiebung vom Donor- zum Akzeptorteil des Moleküls durch optische Anregung, wie dies von einem Donor-Akzeptor-substituierten  $\pi$ -System zu erwarten ist (Abbildung 70).

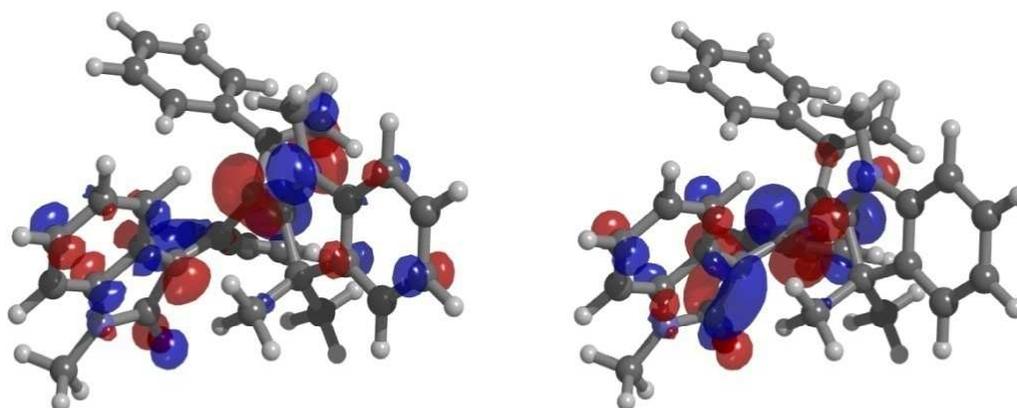


Abbildung 70: Berechnetes (DFT/B3LYP/6-311G\*\*) HOMO (links) und LUMO (rechts) des Merocyanins **11a**.

#### 3.2.4.4.2. Photophysikalische Eigenschaften der Merocyanine **12**

Die Verbindungen der Substanzklasse **12a-g** besitzen eine dunkelblaue bis schwarze Erscheinung im Festkörper und einen Absorptionsbereich von 577-597 nm mit molaren Extinktionsbanden zwischen 28700-68900 Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> in Dichlormethan.

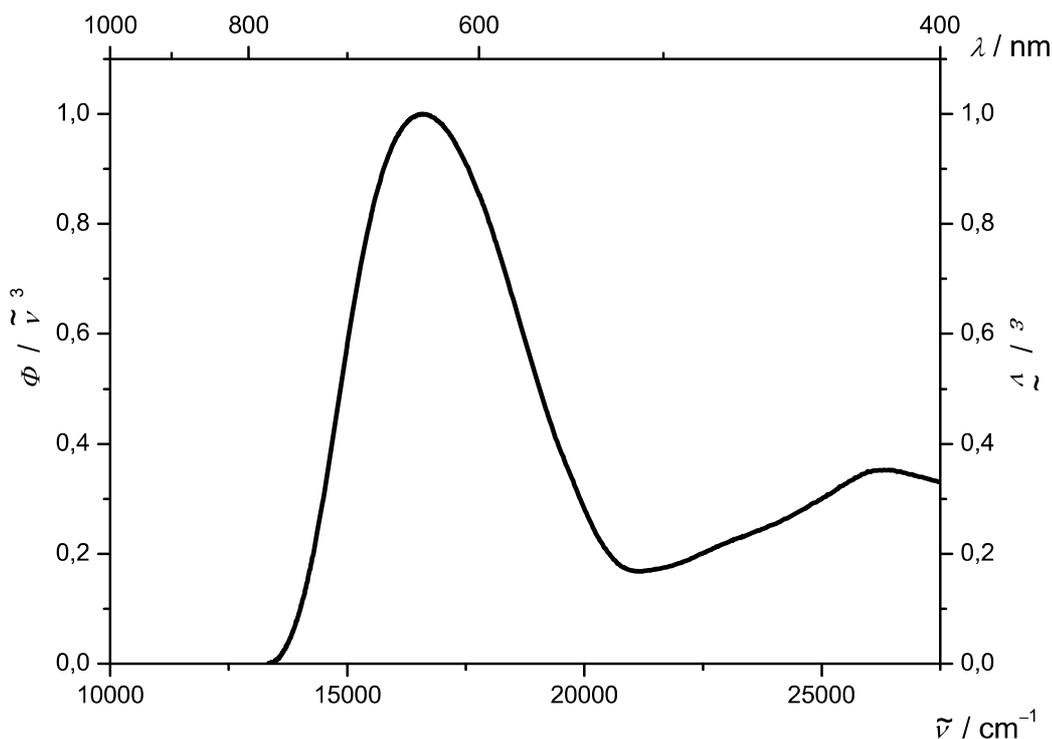
### 3. Allgemeiner Teil

Die Werte der amorphen Proben liegen etwas erhöht bei 599-623 nm. Die Verbindung **12h** weicht in seiner längstwelligen Absorptionsbande bei 563 nm in Dichlormethan hypsochrom von den anderen Verbindungen mit der *Fischer*-Base als Enaminkomponente ab. Im amorphen Film hingegen ist sie im Vergleich zu den anderen Vertretern der Substanzklasse stärker bathochrom verschoben (617 nm) und besitzt als Feststoff einen metallisch grünen Oberflächenglanz (Tabelle 28).

**Tabelle 28: Ausgewählte optische Eigenschaften der Merocyanine 12a-h.**

Eintrag	Merocyanin	Absorption	
		$\lambda_{max,abs}$ [nm] ( $\epsilon$ [Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	$\lambda_{max,em}$ [nm] (Film)
1	<b>12a</b>	587 (33600) 290 (20400)	601
2	<b>12b</b>	592 (57500) 276 (51400)	623
3	<b>12c</b>	577 (30200) 257 (66400)	599
4	<b>12d</b>	592 (34000) 375 (15200) 269 (36100)	604
5	<b>12e</b>	597 (50900) 373 (40300) 266 (37300)	609
6	<b>12f</b>	591 (28700)	604
7	<b>12g</b>	597 (39400) 376 (20400) 276 (40700)	607
8	<b>12h</b>	563 (68900) 345 (24500)	617 572 (s)

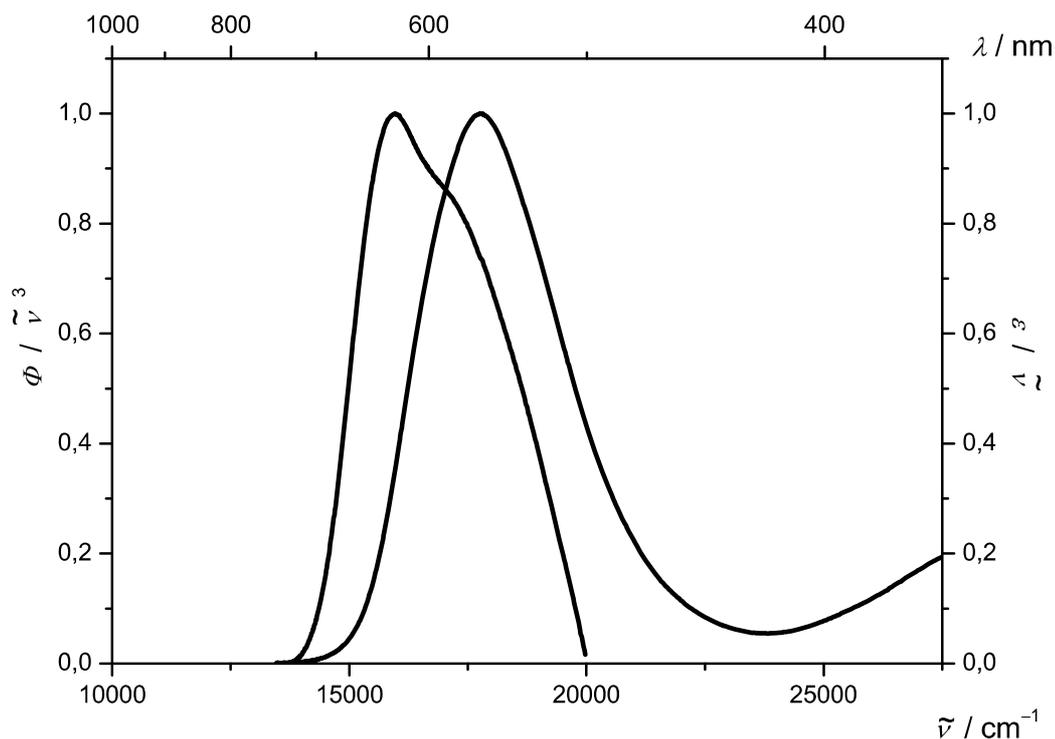
Nachfolgend ist ein typisches Absorptions- und Emissionsspektrum der Modellverbindung **12d** gezeigt (Abbildung 69).



**Abbildung 71: Absorptionsspektrum von Verbindung 12d (Film, RT).**

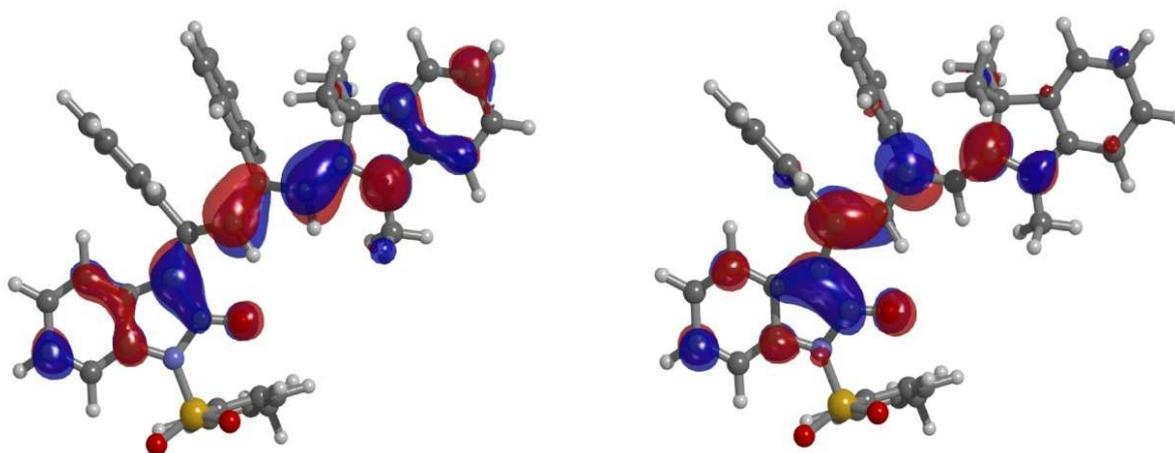
Ein Vergleich der längstwelligsten Absorptionsbanden der Verbindungsklasse **12a-g** zeigt keinerlei Beeinflussung durch die Wahl der Substituenten  $R^2$  und  $R^3$ . Die Extinktionskoeffizienten stehen hingegen in starker Abhängigkeit von der jeweiligen Substitution. So besitzen die Verbindungen **12b** und **12e** mit den elektronenschiebenden Resten  $R^3 = \text{NH}_2$  beziehungsweise  $R^3 = \text{tBu}$  mit  $\varepsilon = 57500 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  und  $50900 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  eine deutlich höhere Absorbanz als ihre Analoga mit neutralen oder elektronenziehenden Substituenten. Noch deutlicher tritt in dieser Hinsicht Verbindung **12h**, der einzige Vertreter mit einem *S,N*-Ketenacetal als Enaminkomponente, mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 68900 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  aus der Reihe. Beim Übergang der Substanzen von gelöst in die amorphe Form ist eine bathochrome Verschiebung der Absorptionswellenlängen festzustellen. Diese könnte, wie bei den anderen Merocyaninklassen, auf eine *J*-Aggregation in kristalliner Form hinweisen. Während die Rotverschiebung bei den Verbindungen **12a-g** noch in einem moderaten Rahmen zwischen  $300\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$  liegt, weist sich **12h**, ebenso wie bei den Beträgen der Extinktionskoeffizienten, durch die größte Verschiebung mit  $1500 \text{ cm}^{-1}$  aus (Abbildung 72).

### 3. Allgemeiner Teil



**Abbildung 72: Vergleich der längstwelligen Absorptionsbanden von Verbindung 12h im Film (links) und in Dichlormethan (rechts).**

An den quantenmechanisch berechneten Grenzorbitale der Modelverbindung **12a** lässt sich die Ladungsverschiebung vom Enamin- in den Indolenteil bei einem optischen Übergang vom HOMO in das LUMO wie erwartet abbilden (Abbildung 73).

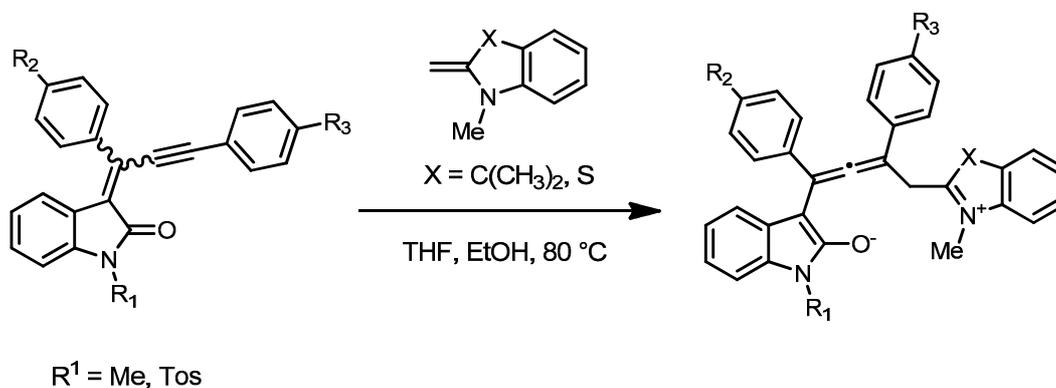


**Abbildung 73: Berechnetes (DFT/B3LYP/6-311G\*\*) HOMO (links) und LUMO (rechts) des Merocyanins 12a.**

### 3.2.4.5. Überlegungen zur unterschiedlichen Reaktivität der eingesetzten 2-Iod-*N*-alkinoylanilide und Enamine

Wie beschrieben wurden bei Reaktion zwischen den intermediär gebildeten Inylidendihydroindolonen in Abhängigkeit des Restes  $R^1$  selektiv zwei unterschiedliche Reaktionswege eingeschlagen. Handelt es sich um einen Methylrest kommt es zur ausschließlichen Bildung der Merocyaninklasse **11**. Für den Fall eines tosylsubstituiertes Ausgangsmaterials findet man nur die Ausbildung der verlängerten Merocyanine **12**. Eine Ausnahme hierzu bildet nur die Verwendung des Benzothiazoliumsalszes **6a**. Hier kam es auch bei Einsatz des methylsubstituierten Ausgangsmaterials zu Bildung des verlängerten Systems **12h**.

Da, bis auf die einzige Ausnahme **12h**, der einzige Unterschied in allen Reaktionen nur in der Substitution des eingesetzten 2-Iod-*N*-alkinoylanilids zu finden ist, kann die Selektivität der Reaktionsweise direkt darauf zurückgeführt werden. Geht man, wie bereits bei der Ausbildung der Merocyaninen **8**, **9** und **10** beschrieben, von einem stufenweisen Mechanismus über eine gemeinsame, zwitterionische Zwischenstufe der beiden möglichen Produktklassen aus, so sollte sich die unterschiedliche Reaktivität daran ableiten lassen (Schema 86).

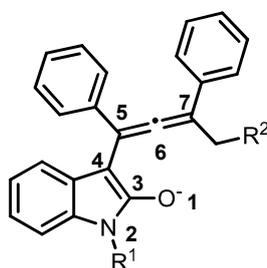


**Schema 86:** Ausbildung der gemeinsamen Zwischenstufe zu den Verbindungsklassen **11** und **12**.

Ausgehend von diesem Intermediat kommt es entweder zu einer Ausbildung eines Cyclobutenringes *via* einer formalen 1,4-dipolare Cycoaddition, was zu den Produkten **11** führt, oder die gezeigte Zwischenstufe besitzt in Lösung eine gewisse Stabilität, um die Abstraktion eines Protons aus den Solventien zu ermöglichen. Dies,

### 3. Allgemeiner Teil

und eine sich anschließende Prototropie, mündet in der Formation der Verbindungsklasse **12** im Sinne einer *Michael*-Addition. Die Stabilität der Zwischenstufe hängt von der Fähigkeit ab, die Ladungstrennung zu stabilisieren. Betrachtet man zuerst die Beispiele, bei denen als Enaminkomponente die *Fischer*-Base zum Einsatz kam, so lässt sich die Langlebigkeit des Intermediats auf die Stabilisierung der negativen Ladung durch das konjugierte Amidsystem zurückführen. Diese ist durch die Substitution des Amidstickstoffs mit der elektronenziehenden Tosylgruppe in deutlich höherem Maße gewährleistet als mit einer Methylgruppe, was durch die *Mulliken*-Ladungen der betreffenden Atome verdeutlicht wird (Abbildung 74, Tabelle 29).



R<sup>1</sup> = Me, Tos

R<sup>2</sup> = Enaminrest nach erfolgter *Michael*-addition

**Abbildung 74: Lokantensatz berechneter *Mulliken*-Ladungen.**

**Tabelle 29: Übersicht über ausgewählte, berechnete *Mulliken*-Ladungen (DFT/B3LYP/6-311G++).**

Lokantennummer	R <sup>1</sup> = Me <i>Mulliken</i> -Ladung [e]	R <sup>2</sup> = Tos <i>Mulliken</i> -Ladung [e]
1	-0.6617	-0.6025
2	-0.1599	-0.7676
3	0.5117	0.5410
4	-0.1675	-0.1033
5	0.0506	-0.1399
6	-0.4542	0.1379
7	0.1415	-0.0934

Die Ausbildung der Merocyaninklasse **11** erfolgt durch einen 1,4-dipolaren Ringschluss zwischen dem kationischen Iminiumteil des Moleküls und dem

158

allenischen Kohlenstoff **C6** (Abbildung 74). Interessanterweise befindet sich die berechnete Ladungsdichte für dieses Atom in starker Abhängigkeit vom Substituenten  $R^1$ . Während ein amidischer Methylrest sich in einer negativen Ladungsdichte widerspiegelt, kehrt ein Tosylrest diese in eine positive Ladung um. Eine negative Ladungsdichte an Kohlenstoff **C6** erhöht die Reaktivität des Gesamtsystems in Richtung einer Cycloaddition, was zu der Ausbildung der Produktklasse **11** führt. Eine positive Ladungsdichte verringert konsequenterweise die Reaktivität gegenüber einer Cycloaddition und lässt die geladene Zwischenstufe lange genug für eine Protonenabstraktion aus dem umgebenden Medium zur Verfügung stehen. Dieses führt letztendlich zu einer *Michael*-Addition und somit zu Verbindungsklasse **12**.

Im Falle des Benzothiazoliumiodids **6a** als Enaminkomponente wurde auch bei Verwendung des methylsubstituierten 2-Iod-*N*-alkinoylanilids **7a** ausschließlich ein expandiertes Merocyanin der Verbindungsklasse **12** isoliert. Die Selektivität lässt sich auf die bessere Stabilisierung der Ladung des Iminiumions durch das benachbarte Schwefelatom der zwitterionischen Zwischenstufe, wie bereits bei Verbindungsklasse **9** diskutiert, zurückführen.

Die Ausbildung eines Produktes im Sinne einer *Michael*-Addition bei Einsatz der *Fischer*-Base konnte bei der Synthese der neuartigen Merocanine **8-10** nicht beobachtet werden. Der Unterschied zu den hier beschriebenen Systemen **11** und **12** mag in der allgemein besseren Stabilisierung der negativen Ladung der Zwischenstufe durch die ausgedehntere Konjugation des vinylog verlängerten Alkinoylsystems zu finden sein.

### 3. Allgemeiner Teil

#### **3.2.5. Dreikomponenten-Ein-Topf-Sequenzen zum Aufbau neuartiger, aminosäuresubstituierter Merocyanine**

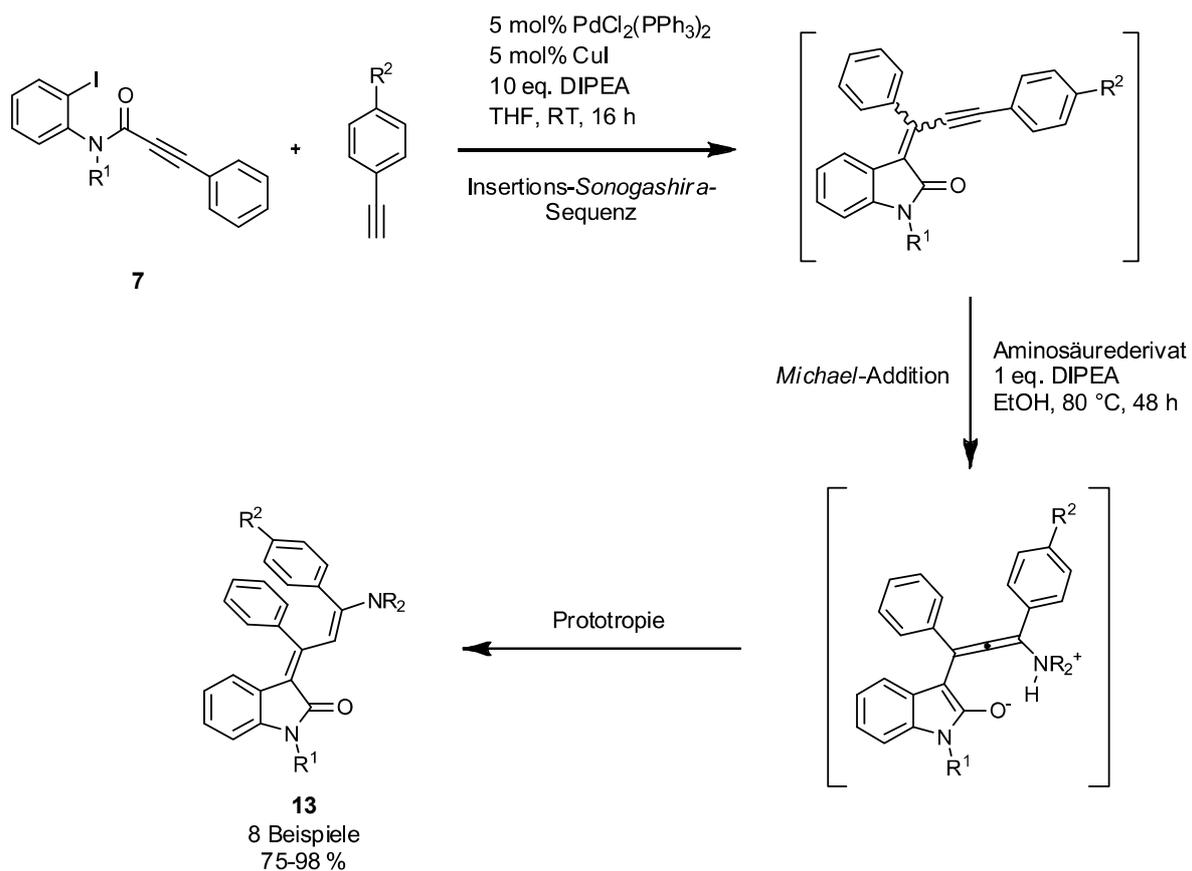
##### **3.2.5.1. Synthese und Charakterisierung der Merocyaninklasse 13**

###### **3.2.5.1.1. Synthese der Merocyaninklasse 13**

Den Ausgangspunkt der Syntheseroute bildet die Umsetzung eines 2-Iodphenylalkinamids **7** mit verschiedenen terminalen Alkinen unter den Bedingungen der Insertions-*Sonogashira*-Sequenz, wobei die katalytische Bildung der Eninintermediate mit der erwarteten Effizienz gelang und qualitativ mittels Dünnschichtchromatografie verfolgt wurde. Die Reaktionsmischung wurde anschließend ohne Isolation des Zwischenproduktes mit ethanolischen Lösungen verschiedener Aminosäurederivate umgesetzt. Da letztere immer als Hydrochloride zum Einsatz kamen, wurde ergänzend in äquimolarer Menge Diisopropylethylamin als Hilfsbase zugesetzt um die Verfügbarkeit der freien Aminosäuren zu gewährleisten. Die Reaktion fand in allen Fällen in einem geschlossenen Reaktionsgefäß statt, wobei die Reaktionsmischung nach Zugabe der Aminosäurekomponente 48 h lang auf 80 °C unter Rückfluss zum Sieden erhitzt wurde. Das Einsetzen der anfänglichen Insertion-*Sonogashira*-Reaktion konnte durch das Ausfällen des Diisopropylethylammoniumiodids verfolgt werden. Die farblosen bis gelben Gemische verfärbten sich nach erfolgter *Michael*-Addition rot. Die Isolierung aller Verbindungen erfolgte durch säulenchromatografische Reinigung an Kieselgel als stationärer Phase und einem Gemisch von <sup>n</sup>Hexan/Essigester in einem Verhältnis von 4:1 als mobiler Phase.

Der Mechanismus gestaltet sich analog der Bildung der Merocyaninklassen **11** und **12** (Schema 87).

### 3. Allgemeiner Teil

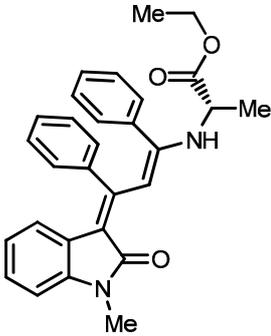
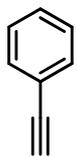
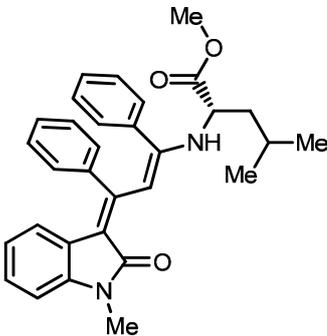
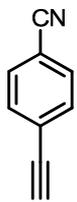
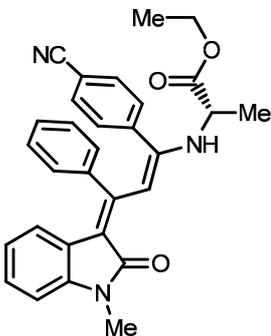
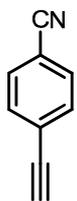
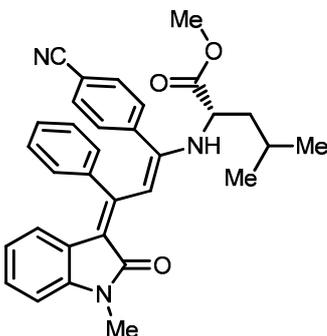


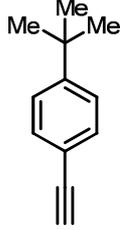
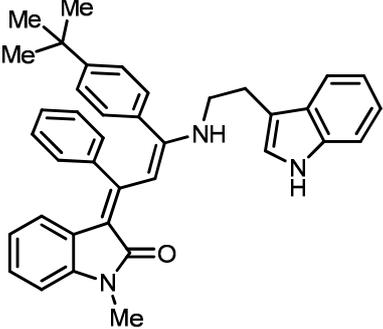
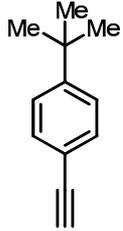
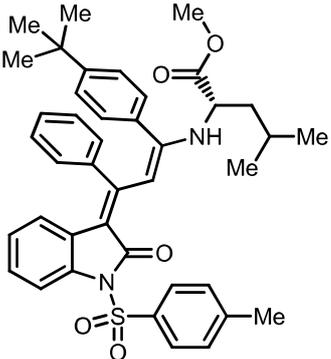
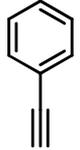
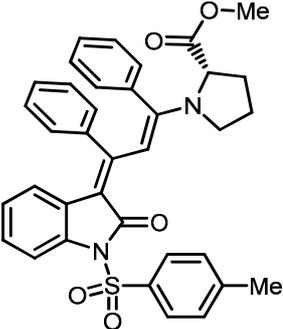
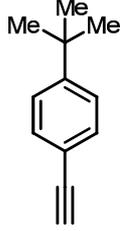
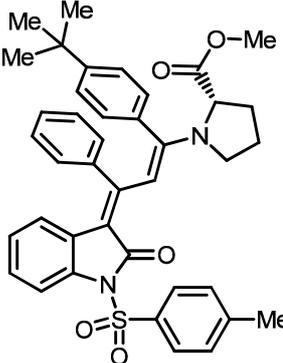
**Schema 87: Postulierter Mechanismus zur Ausbildung der Merocyaninklasse 13.**

Die Ausbeuten lagen in einem Bereich zwischen 75-98 %. Alle Verbindungen wurden als orange bis rote Feststoffe erhalten. Zur detaillierten Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Merocyanine, wurden die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  variiert und verschiedene Aminosäurederivate mit zum Teil unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften eingesetzt (Tabelle 30).

### 3. Allgemeiner Teil

**Tabelle 30: Übersicht der Merocyanine 13.**

Eintrag	Amid	Alkin	Aminosäure	Produkt	Isolierte Ausbeute [%]
1	<b>7a</b>		(S)-Alanin-ethylester		<b>13a</b> 80
2	<b>7a</b>		(S)-Leucin-methylester		<b>13b</b> 75
3	<b>7a</b>		(S)-Alanin-ethylester		<b>13c</b> 76
4	<b>7a</b>		(S)-Leucin-methylester		<b>13d</b> 78

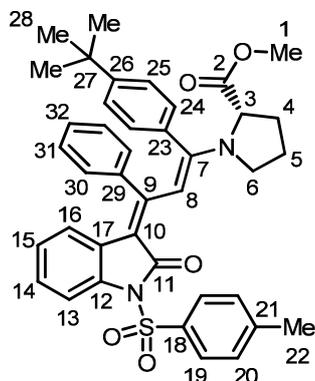
5	<b>7b</b>		Tryptamin		<b>13e</b> 86
6	<b>7b</b>		(S)-Leucin- methylester		<b>13f</b> 88
7	<b>7b</b>		(S)-Prolin- methylester		<b>13g</b> 91
8	<b>7a</b>		(S)-Prolin- methylester		<b>13h</b> 98

### 3.2.5.1.2. Charakterisierung der Merocyaninklasse 13

Die Strukturen der synthetisierten Merocyanine **13** wurden mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) sowie durch Massenspektrometrie zweifelsfrei bestimmt. Eine Interpretation der spektroskopischen Ergebnisse wird im

### 3. Allgemeiner Teil

Folgenden am Beispiel des Merocyanins **13h**, einem Merocyaninderivat mit Prolin als Aminosäurekomponente und einer amidgebundenen Tosylgruppe ( $R^1 = \text{Tos}$ ), exemplarisch diskutiert.



**Abbildung 75: Lokantensatz der Verbindung 13h.**

Als markant zeigt sich bei  $\delta$  1.18 das Singulettsignal der Protonen der <sup>t</sup>Butylgruppe des eingesetzten Alkins **H<sup>28</sup>** mit einer Integralfäche von 9 Protonen. Die Signale der prolinegebundenen Wasserstoffkerne **H<sup>4</sup>**, **H<sup>5</sup>** und **H<sup>6</sup>** sind aufgrund der Flexibilität des Fünfringes nicht einzeln aufgelöst, sondern zeigen ein sehr breites Multipllett zwischen  $\delta$  1.44 und 2.18 mit der erwarteten Integralfäche von 6 Protonen. Das Signal der Protonen der Methylgruppe des Tosylrestes **H<sup>22</sup>** ist bei  $\delta$  2.40 als Singulett mit einer Integration von 3 zu sehen. Der Wasserstoffkern **H<sup>3</sup>** zeigt, ebenso wie die anderen Prolinprotonen, ein verbreitertes Signal bei  $\delta$  3.39. Die Wasserstoffatome **H<sup>1</sup>** der Esterfunktionalität sind aufgrund der Flexibilität des Prolinrestes und ihrer freien Drehbarkeit ebenso stark verbreitert in Form eines Multipletts zwischen  $\delta$  3.74 und 3.90 mit einer Integralfäche von 3 Protonen zu sehen. Das Proton **H<sup>8</sup>** des konjugierten Doppelbindungssystems zeigt sich als leicht verbreitertes Singulett mit der hierfür erwarteten Verschiebung von  $\delta$  5.11. Im Bereich zwischen  $\delta$  6.44-6.95 findet man die Signale der aromatischen Teile des Moleküls. Eine Zuordnung wird durch eine Überlagerung der drei unterschiedlich substituierten Aromaten erschwert. Die Protonen des Tosylrestes sind weiter tieffeldverschoben als die restlichen aromatischen Protonen, was eine eindeutige Zuordnung erlaubt. Der Kern **H<sup>20</sup>** ist als Dublett mit einer Aufspaltung von 8.1 Hz mit einer Intensität von 2 Protonen zusehen, während **H<sup>19</sup>** ein Signal mit der gleichen Aufspaltung und ebenso einer Intensität von 2 Protonen bei  $\delta$  8.01 zeigt. Das Proton **H<sup>16</sup>** des Indolonteils zeigt sich als Duplett mit einer Aufspaltung von 8.2 Hz bei einer Verschiebung von  $\delta$  7.85.

Weitere eindeutige Belege für die postulierte Struktur konnten durch die Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums gewonnen werden. Eine Unterscheidung quartärer Kohlenstoffatome zu  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}$ -Gruppen konnte durch die Aufnahme eines DEPT-135-Spektrums gewährleistet werden. Neben den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale wurde eine Zuordnung der Signale unter Zuhilfenahme eines aufgenommenen  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -Cosy-Spektrums realisiert. Als charakteristische Signale lassen sich im Hochfeldbereich die Kohlenstoffe der Methylgruppen benennen. Der Kern  $\text{C}^{22}$  besitzt mit  $\delta$  21.9 die ausgeprägteste Hochfeldverschiebung, während die Kohlenstoffkerne  $\text{C}^{28}$  als starkes Signal bei  $\delta$  31.3 zu sehen sind. Ein eindeutiger Beleg für das Vorhandensein des Prolinrings ist in den sekundären Signalen der Kerne  $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^5$  und  $\text{C}^6$  zu finden. Die Signale sind deutlich aufgelöst,  $\text{C}^5$  bei  $\delta$  25.5,  $\text{C}^4$  bei  $\delta$  27.1 und  $\text{C}^6$  bei  $\delta$  34.9, zu sehen. Der quartäre Kohlenstoffkern  $\text{C}^{27}$  findet sich bei einer Verschiebung von  $\delta$  34.6. Der primäre Kohlenstoffkern der Esterfunktionalität  $\text{C}^1$  findet sich mit sehr schwacher Intensität bei  $\delta$  52.1 und konnte nur unter Zuhilfenahme des  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -Cosy-Spektrums gefunden werden. Der Kohlenstoffkern  $\text{C}^{10}$  des Indolgrundgerüsts ist bei einer Verschiebung von  $\delta$  109.7 zu erkennen. Das Signal von  $\text{C}^8$  ist deutlich bei der erwarteten Verschiebung von  $\delta$  112.5 auszumachen. Die restlichen aromatischen Kohlenstoffkerne finden sich in dem dafür typischen Bereich zwischen  $\delta$  121.1 und 129.7. Ebenfalls das Signal des quartären Kohlenstoffkerns  $\text{C}^{17}$  ist in diesem Verschiebungsbereich bei  $\delta$  128.7 zu finden. Ab einer Verschiebung von  $\delta$  130.4 sind im Spektrum die Signale der restlichen quartären Kohlenstoffkerne zu sehen. Am weitesten tieffeldverschoben finden sich die Carbonylkerne  $\text{C}^{11}$  und  $\text{C}^2$  bei  $\delta$  166.0 beziehungsweise 173.1.

### 3. Allgemeiner Teil

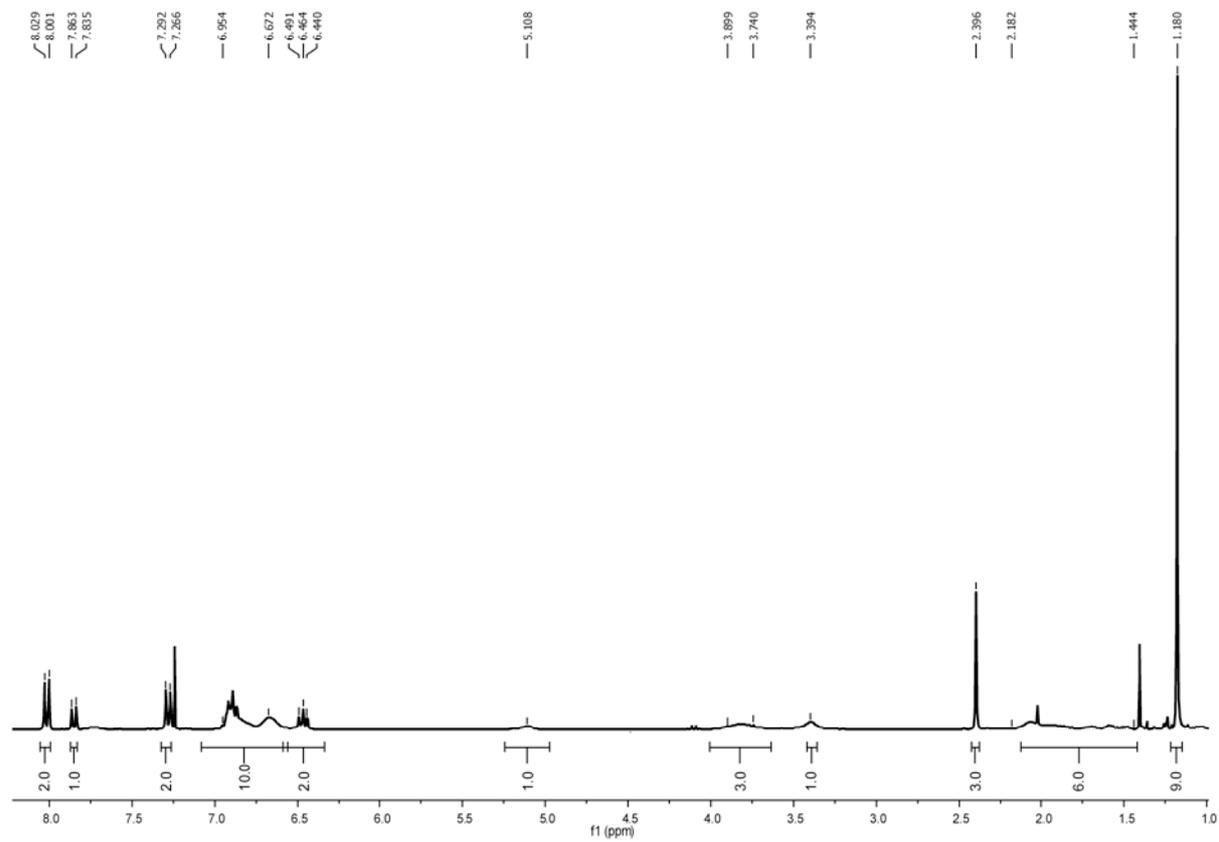


Abbildung 76:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 13h, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und 500 MHz.

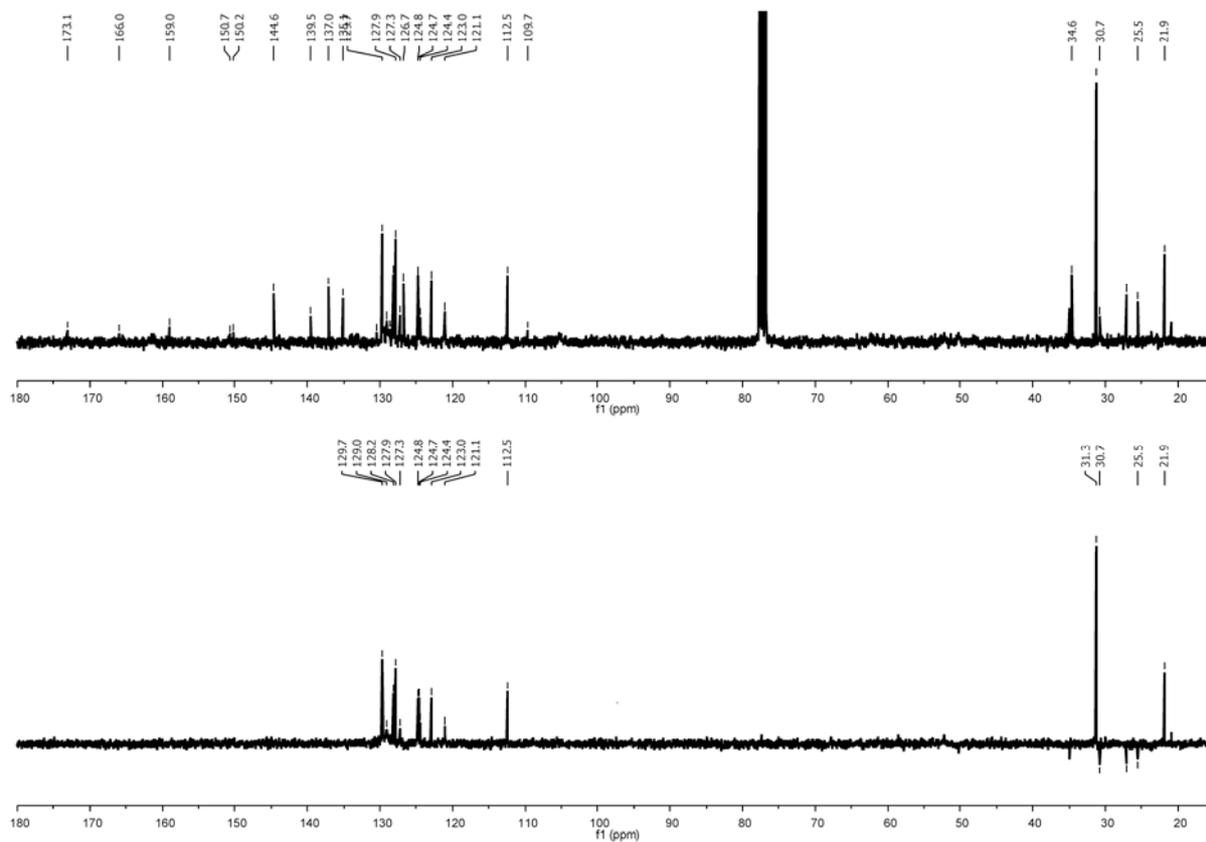


Abbildung 77:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (oben) und DEPT-135-Spektrum (unten) von Verbindung **13h**, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  und 125 MHz.

Der finale Strukturbeweis der Verbindungsklasse **13** konnte durch das Lösen der Kristallstrukturanalyse von **13h** erreicht werden (Abbildung 78).

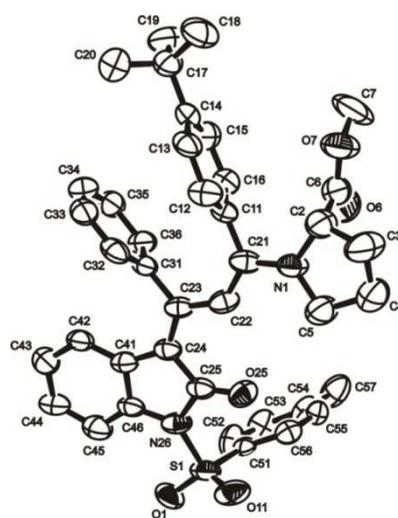


Abbildung 78: ORTEP-Plot von Verbindung **13h** (die Protonen wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

### 3. Allgemeiner Teil

Eine genauere Untersuchung der Bindungslängen konnte Aufschlüsse über die Natur des elektronischen Grundzustandes geben. Einige ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **13h** sind in Tabelle 31 aufgelistet.

**Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung 13h.**

Eintrag	Bindung	Bindungslänge [Å]
1	N1-C21	1.284
2	C21-C22	1.353
3	C22-C23	1.415
4	C23-C24	1.396
5	C24-C25	1.432
6	C25-O25	1.225
7	C25-N26	1.445

Wie schon bei den Merocyaninen **9c** und **10b** beobachtet, findet auch bei dem indolonbasierten Merocyanin **13h** eine Angleichung der Bindungslängen der konjugierten Einfach- und Doppelbindungen des chromophoren  $\pi$ -Systems statt. Während die beiden formalen Doppelbindungen C21-C22 und C23-C24 auf 1.353 beziehungsweise 1.396 Å gegenüber der Doppelbindungslänge eines unsubstituierten Systems von 1.337 Å verlängert sind, verkürzen sich die formalen Einfachbindungen C22-C23 und C24-C25 im Gegenzug auf 1.415 und 1.432 Å gegenüber 1.476 Å im unsubstituierten Fall. Die Berechnung der Bindungslängenalternanz ergibt einen Wert von 0.05 Å, was deutlich unter dem für gewöhnliche Polyene erwarteten Wert von 0.11 Å liegt. Wie bereits erwähnt, geht dieser Wert für ein ideales Merocyanin im Cyaninlimit gegen 0.0 Å. Für das Merocyanin **9c** wurde die Bindungslängenalteranz zu 0.02 Å und für **10b** zu 0.11 Å bestimmt. Daraus lässt sich postulieren, dass der ideale Merocyaninzustand in den Merocyaninklassen in einer Reihenfolge von **10** über **13** und zuletzt **9** eine immer größer werdende Bedeutung in der Beschreibung des elektronischen Grundzustandes einnimmt. Berücksichtigt man die Strukturen **10** aufgrund ihres verkürzten  $\pi$ -Systems nicht, so steht diese Reihenfolge sowohl durch den stärkeren Donor als auch Akzeptor der Merocyaninklasse **9** gegenüber den Verbindungen **13** im Einklang mit der Theorie.

### 3.2.5.2. Photophysikalische Eigenschaften der Merocyaninklasse 13

Die Verbindungen der Substanzklasse **13** besitzen eine orange-rote Farbe im Festkörper mit einem Absorptionsbereich zwischen 445-491 nm und zwischen 442-482 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten zwischen 32400-43900 Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> in Dichlormethan. Sie zeigen zudem eine Emission im amorphen Festkörper in einer Bandbreite von 579-631 nm, welche allerdings in Lösung vollständig gelöscht ist. Eine Zusammenfassung ausgewählter Absorptions- sowie Emissionswerte ist in Tabelle 32 ersichtlich.

**Tabelle 32: Ausgewählte optische Eigenschaften der Merocyanine 13a-h.**

Eintrag	Merocyanin	Absorption	Absorption	Emission	Festkörper
		$\lambda_{max,abs}$ [nm] ( $\epsilon$ [Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	$\lambda_{max,abs}$ [nm] (Film)	$\lambda_{max,em}$ [nm] (Film)	<i>Stokes shift</i> $\Delta\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]
1	<b>13a</b>	442 (34900)	449	596	5500
2	<b>13b</b>	443 (35400)	445	595	5600
3	<b>13c</b>	433 (32400)	445	580	5200
4	<b>13d</b>	434 (32800)	447	579	5100
5	<b>13e</b>	456 (37700)	456	610	5500
6	<b>13f</b>	446 (38500)	486 (s) 467	631	4800
7	<b>13g</b>	479 (43900) 465 (39500) (s)	490 465 (s)	631	4600
8	<b>13h</b>	482 (40100) 466 (37600) (s)	491 (s) 462	627	4600

Ein Vergleich der längstwelligen Absorptionsbanden in Dichlormethan gibt Aufschluss über den Einfluss der Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sowie über die Auswirkungen der eingesetzten Aminosäurederivate auf das optische Verhalten der Merocyanine **13a-h**. So erkennt man nur eine leichte Abhängigkeit der Absorptionswellenlänge von Substituent R<sup>2</sup>. Ein elektronenziehender Rest, wie die Nitrilfunktionalität, verschiebt die Absorptionsbande leicht ins Rote (Tabelle 32, Vergleich der Einträge 1,3 und 2,4), während sich eine geringfügig hypsochrome Tendenz im Falle eines leicht elektronenschiebenden Restes wie der <sup>t</sup>Butylgruppe (Tabelle 32, Einträge 7,8) erkennen lässt. Der Substituent R<sup>1</sup> scheint keinen allzu

### 3. Allgemeiner Teil

großen Effekt auf die längstwellige Absorptionsbande zu haben, obwohl eine leicht bathochrome Verschiebung beim Wechsel von  $R^1 = \text{Me}$  zu  $R^1 = \text{Tos}$  auszumachen ist (Tabelle 32, Einträge 2,6). Den weitaus größten Einfluss hat die Natur des eingesetzten Aminosäurederivates auf das optische Verhalten. Während zwischen den Alanin- und dem Leucininderivaten kein Unterscheid in den Absorptionswellenlängen auszumachen ist (Tabelle 32, Einträge 1-2 und 3-4), kommt es beim Übergang zu Tryptamin und letztendlich den Prolinderivaten zu einer immer größeren Rotverschiebung (Tabelle 32, Einträge 6-8). Vergleicht man die längstwelligen Absorptionsbanden aller Merocyanine in Dichlormethan mit den Maxima in amorpher Form, so kann man eine geringe bis deutlich ausgeprägte bathochrome Tendenz ausmachen. Während die Rotverschiebung bei den unsubstituierten ( $R^2 = \text{H}$ ) Verbindungen **13a** und **13b** mit  $100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  in einem geringen Bereich liegt, sorgt die Nitrilfunktionalität ( $R^2 = \text{CN}$ ) bei den Verbindungen **13c** und **13d** für eine deutlichere bathochrome Verschiebung zwischen  $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ . Im Falle des Tryptaminderivates **13e** zeigt sich keinerlei Verschiebung des Maximums. Dies könnte auf jegliches Fehlen eines geordneten Aggregates aufgrund der großen Flexibilität des Moleküls zurückzuführen sein. Die größten Abweichungen zeigen sich bei Verbindung **13f**. Während die Absorption in Dichlormethan bei  $446\text{ nm}$  liegt, verschiebt sich das Maximum in amorpher Form zu  $467\text{ nm}$  mit einer deutlich ausgeprägten Schulter bei  $486\text{ nm}$ . Diese starke bathochrome Verschiebung könnte in kristalliner Form mit einem geordneten Aggregat, in diesem Fall einem *J*-Aggregat, erklären werden. Da andere Leucinderivate dieses Verhalten nicht zeigen, wird die Tosylgruppe für diesen Effekt herangezogen. Die bathochromen Verschiebungen der prolinhaltigen Verbindungen **13g** und **13h** liegen hingegen wieder in einem moderateren Bereich zwischen  $9\text{-}11\text{ nm}$ , wodurch ein alleinige Reduktion für eine bathochrome Absorptionsbande in amorpher Form auf die Tosylgruppe ausgeschlossen werden kann. Daher scheint die rotverschobene Absorption der Verbindung **13f** auf einer Kombination des sekundären Amins des Leucinteils und den Tosylrest der Amidfunktionalität hinzuweisen, welche in ihrer Kombination zu einem *J*-Aggregat führen könnten.

Die Emissionen der Merocyanine des Typs **13** sind, wie bereits erwähnt, in gelöster Form vollständig gelöscht. Im Film lassen sich hingegen deutliche Emissionsbanden feststellen, welche zu den gemessenen Absorptionsbanden, ebenso im amorphen

Festkörper, Stokes-Verschiebungen zwischen  $4600\text{-}5600\text{ cm}^{-1}$  zeigen. Die Verschiebungen der einzelnen Emissionsbanden gehen mit den beschriebenen Substituenteneffekten der Absorptionbanden konform.

Ein typisches Absorptions- und Emissionsspektrum im Film zeigt Abbildung 79 anhand des Merocyanins **13h**.

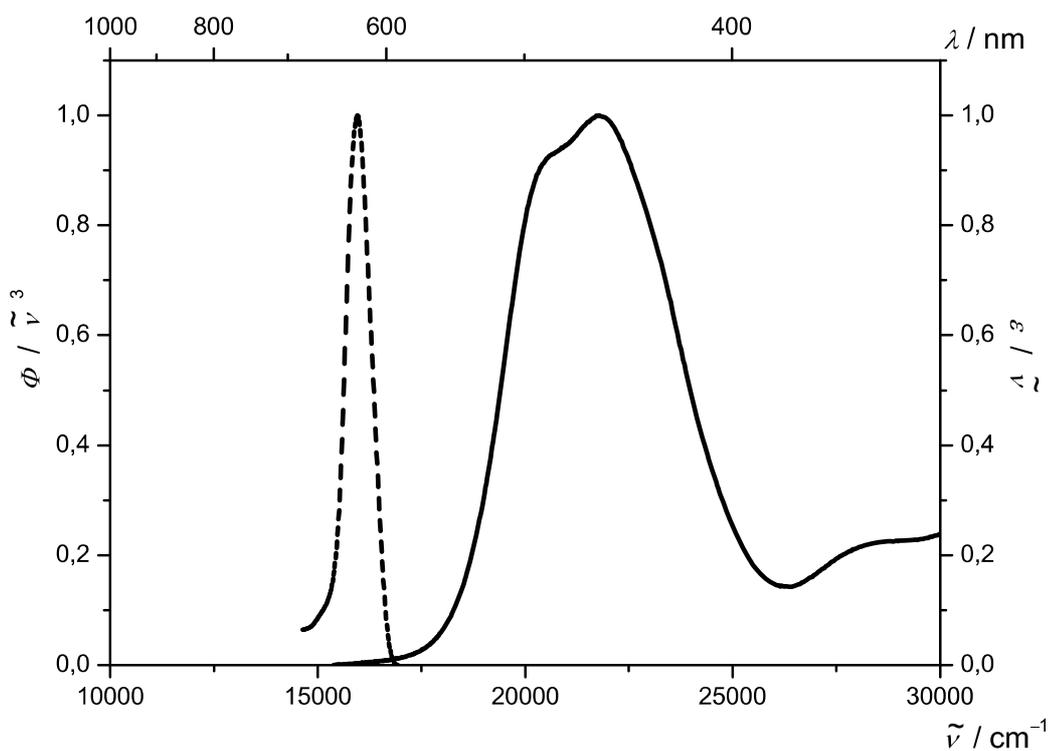
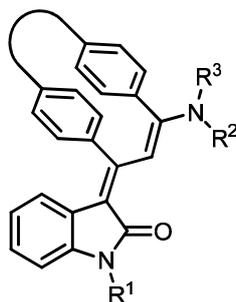


Abbildung 79: Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung 13h (Film, RT).

#### 3.2.6. Strukturelle Fixierung der Merocyaninklasse 13

Da die vorgestellten Merocyanine **13** im Festkörper eine ausgeprägte Lumineszenz zeigen, diese jedoch in Lösung vollständig gelöscht wird, stellte sich die Frage nach den Ursachen für dieses Phänomen. Eine wahrscheinliche Erklärung hierfür ist die fehlende konformative Stabilität des  $\pi$ -Systems in Lösung. Im Festkörper fand man durch das Lösen einer Kristallstrukturanalyse  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen, welche zu einer Planarisierung der Donor-Akzeptor-substituierten Butadieneinheit führt. Diese Wechselwirkung kann aber in gelöster Form wahrscheinlich nicht aufrechterhalten werden, wodurch es zur beobachteten Löschung der Emission kommt. Könnte man das System auch in Lösung planarisieren, wäre somit ein wichtiger Schritt zur Erklärung des Festkörperphänomens getan.

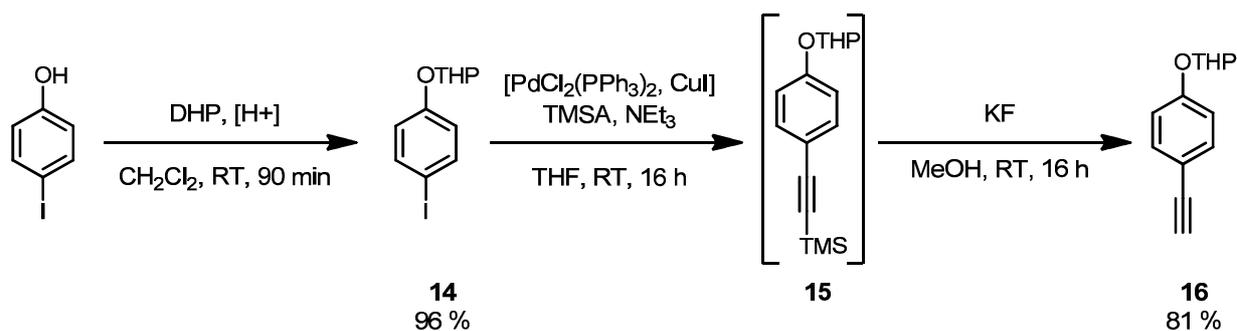
Eine Möglichkeit zur Planarisierung wäre durch eine *ansa*-Verbrückung der aromatischen Systeme des chromophoren  $\pi$ -Systems gegeben (Abbildung 80).



**Abbildung 80: Ansa-verbrücktes Merocyaninsystem zur Stabilisierung der chromophoren Butadieneinheit.**

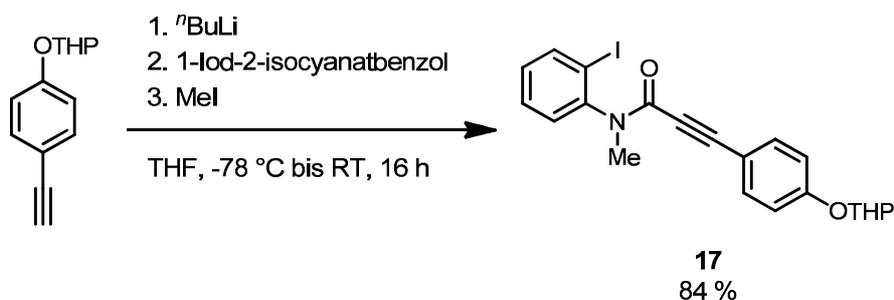
Hierzu sind eine Reihe unterschiedlicher Synthesestrategien denkbar. Aufgrund des einfachen Zugangs zu den benötigten Alkinen erschien eine Strategie zur Verknüpfung zweier phenolischer Hydroxygruppen am erfolgversprechendsten.

Retrosynthetisch werden für diesen Weg geschützte 4-Hydroxyalkine benötigt. Ausgehend von 4-Iodphenol wurde das THP-geschützte Analogon **14** durch Umsetzung mit DHP gewonnen und anschließend in einer *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion mit TMSA zur Reaktion gebracht. Die folgende Entschützung der Alkinfunktionalität konnte unter Standardbedingungen mit Kaliumfluorid durchgeführt werden (Schema 88).



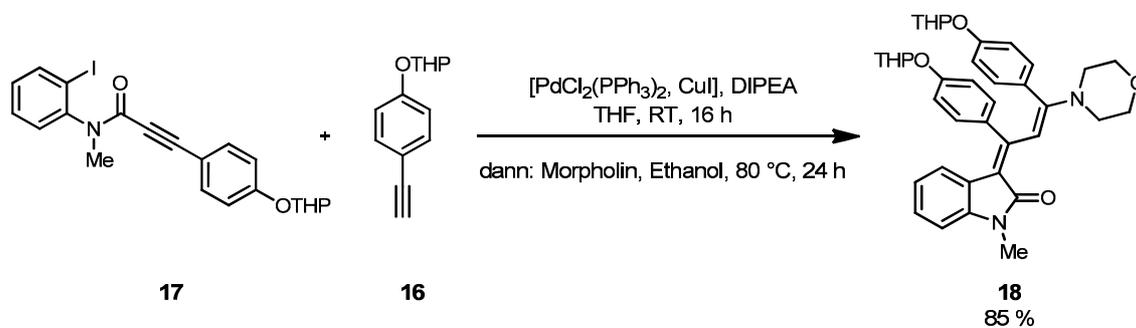
**Schema 88: Synthese von 2-(4-Ethynylphenoxy)tetrahydro-2H-pyran (16).**

Das THP-geschützte Alkinderivat **16** konnte unter Verwendung des Standardprotokolls mit 1-Iod-2-isocyanatbenzol zur Reaktion gebracht werden und die gewünschte Verbindung **17** in guter Ausbeute isoliert werden (Schema 89).



**Schema 89: Synthese von N-(2-Iodphenyl)-N-methyl-3-(4-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)phenyl)propionamid (17).**

Anschließend konnte die Insertions-Sonogashira-Aminovinylierungssequenz wie gewohnt im Sinne eines Ein-Topf-Verfahrens ohne Isolierung des Eninonsystems durchgeführt werden. Die Ausbeute lag im erwarteten guten Bereich (Schema 90).

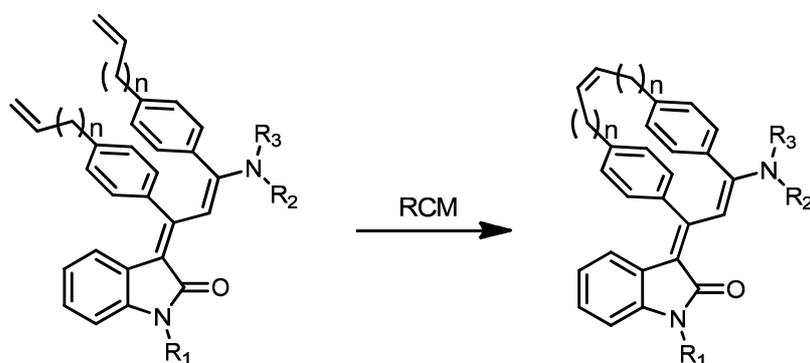


**Schema 90: Synthese von (E)-1-Methyl-3-((E)-3-morpholino-1,3-bis(4-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)phenyl)allylidene)indolin-2-on (18).**

### 3. Allgemeiner Teil

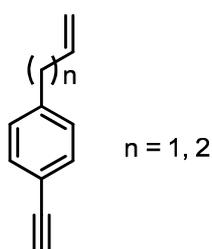
Als problematisch erwies sich bei dieser Syntheseroute allerdings die Entschützung der zwei phenolischen Hydroxygruppe, da es unter den dafür benötigten sauren Bedingungen zu einer Abspaltung des Morpholinteiles aus dem Donor-Akzeptor-System kam.

Eine alternative Synthesestrategie besteht aus einem finalen Ringschluss *via* eine Metathesereaktion (Schema 91). Der kompliziertere Zugang der Ausgangssubstanzen wird hierbei durch die milden Reaktionsbedingungen des Ringschlusses aufgewogen.



**Schema 91: Ringschlussmetathese zu verbrückten Merocyaninen der Verbindungsklasse 13.**

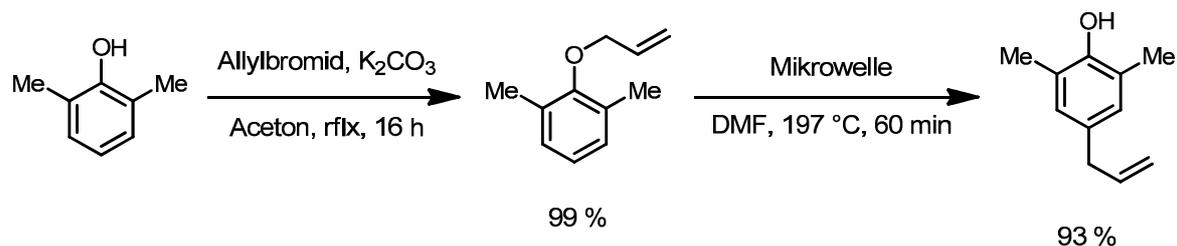
Aufgrund der Synthesestrategie ist die vorherige Synthese olefinsubstituierter, aromatischer Alkine vonnöten (Abbildung 81).



**Abbildung 81: Olefinsubstituierte aromatische Alkine für die Metathese zu verbrückten Merocyaninsystemen 13.**

Um die Bewegungsfreiheit des Systems maximal einzuschränken sollte zunächst ein Alkinderivat mit  $n = 1$  in die Sequenz eingesetzt werden. Die Synthesestrategie zu einem solchen System basierte auf einer *Claisen-Cope*-Umlagerungssequenz ausgehend von 2-(Allyloxy)-1,3-dimethylbenzol, welches zuvor aus 2,6-Di-

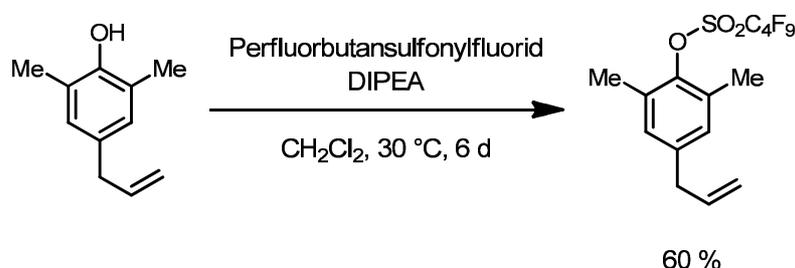
methylphenol und Allylbromid unter basischen Bedingungen dargestellt wurde (Schema 92).



**Schema 92: Synthese von 4-Allyl-2,6-dimethylphenol via eine Claisen-Cope-Umlagerungssequenz.**

Die Umlagerungssequenz konnte unter Mikrowellenbedingungen bei einer Temperatur von 197 °C durchgeführt werden. Die beiden Methylsubstituenten sorgten für ein Durchlaufen der Sequenz, welche ohne deren Existenz nach der Claisen-Umlagerung in *ortho*-Position der phenolischen Hydroxygruppe zum Erliegen gekommen wäre.

Der nächste Schritt bestand in der Umwandlung der Hydroxygruppe in eine für Kreuzkupplungsreaktionen zugängliche Funktionalität. Hierfür bot sich die Reaktion zu einem Perfluorbutansulfonylderivat an (Schema 93).



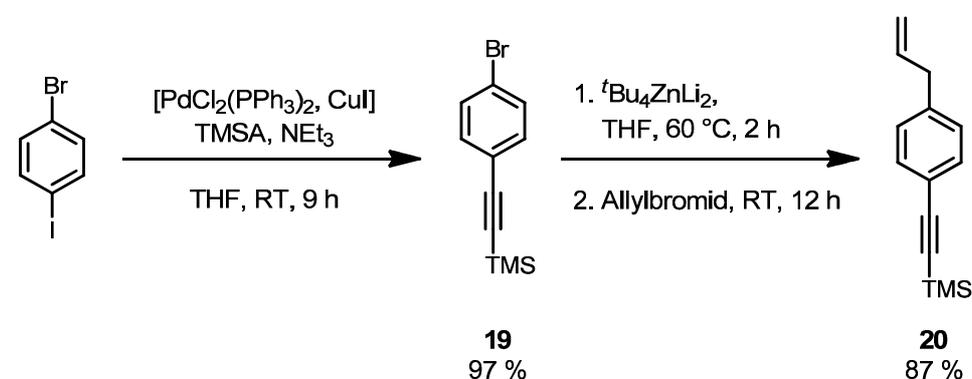
**Schema 93: Synthese von 4-Allyl-2,6-dimethylphenylperfluorbutan-1-sulfonat.**

Obwohl eine sich anschließende *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion mit einem, bis auf den Allylsubstituenten, ähnlichen Substitutionsmuster bekannt ist, gelang es nicht das gewünschte Alkin auf diesem Wege zu synthetisieren.<sup>130</sup> Dabei wurden sowohl das Katalysatorsystem als auch die Reaktionstemperaturen variiert. Mit dem von *Fu* entwickelten Katalysatorsystem kam es bei höheren Temperaturen und einem geschlossenen Gefäß in einem Reaktionsreaktor zu einer Isomerisierung des Allylrestes zum  $\beta$ -Methylstyrylsystem.

### 3. Allgemeiner Teil

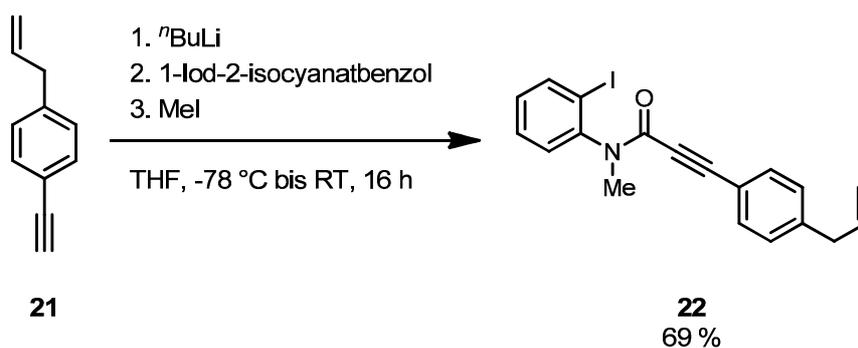
Das Problem der Umsetzung ist wahrscheinlich die oxidative Addition des Katalysators, welche allerdings ohne Allylschwanz in *para*-Position schon bei Raumtemperatur ablaufen sollte.<sup>130</sup> Somit musste die Einführungsreihenfolge variiert werden, d. h. die Einführung der Allylgruppe sollte erst nach der Anknüpfung des Alkinrestes erfolgen.

Ausgehend von 1-Brom-4-iodbenzol ist es möglich in einer *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion selektiv bei Raumtemperatur nur die Iodfunktionalität auszutauschen.<sup>131</sup> Mit Hilfe eines *in situ* generierten  $t\text{Bu}_4\text{ZnLi}_2$ -Komplexes<sup>132</sup> war es möglich, eine zinkorganische Verbindung zu erhalten, welche mit Allylbromid zum gewünschten Alkin umgesetzt werden konnte (Schema 94).



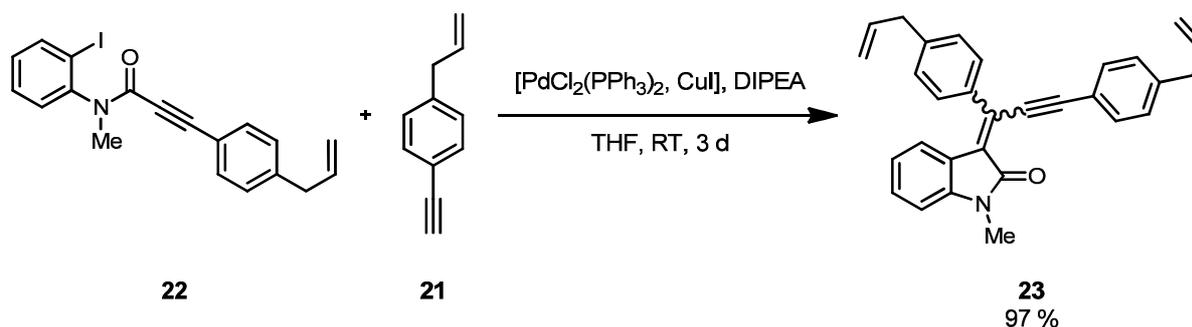
**Schema 94: Synthese von ((4-Allylphenyl)ethinyl)trimethylsilan (**20**).**

Das auf diese Weise gewonnene TMS-substituierte Alkin **20** konnte unter Standardbedingungen mit Kaliumfluorid entschützt werden. Aufgrund des geringen Dampfdruckes konnte die Verbindung **21** allerdings nicht lösemittelfrei nach säulenchromatographischer Reinigung mit  $n$ -Pentan isoliert werden. Jedoch zeigten die NMR-Spektren im Rahmen ihrer Auflösung eine saubere Verbindung, die lediglich mit dem zur Aufarbeitung verwendeten Solvens verunreinigt war. Durch Integration konnte der Gehalt des Produktes bestimmt werden. Die Umsetzung des Alkins mit 1-Iod-2-isocyanatbenzol unter den Standardbedingungen führte zu dem gewünschten Amid in guter Ausbeute (Schema 95).



**Schema 95: Synthese von 3-(4-Allylphenyl)-N-(2-iodophenyl)-N-methylpropiolamid (22).**

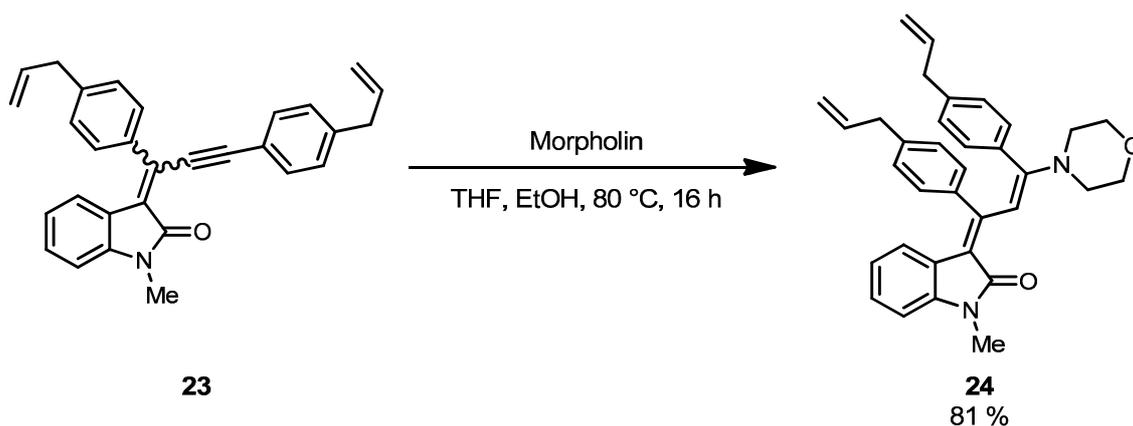
Aufgrund der hohen Temperaturen des *Michael*-Additionsschrittes und der damit durch das Katalysatorsystem ermöglichten Isomerisierungsreaktion des Allylrestes wurde die Reaktionssequenz zum Aufbau des Donor-Akzeptor-substituierten Systems in zwei separate Schritte unterteilt. So erfolgte die Insertions-*Sonogashira*-Reaktionssequenz unter den bekannten Bedingungen bei Raumtemperatur, wobei allerdings aufgrund des Allylrestes für einen vollständigen Umsatz eine deutlich verlängerte Reaktionszeit von 3 d benötigt wurde (Schema 96).



**Schema 96: Synthese von 3-(1,3-Bis(4-allylphenyl)prop-2-ynyliden)-1-methylindolin-2-on (23).**

Nach der Abtrennung des Katalysatorsystems konnte die *Michael*-Addition unter den bekannten Bedingungen und der erwarteten Effizienz durchgeführt werden (Schema 97).

### 3. Allgemeiner Teil

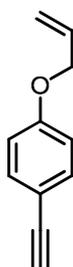


**Schema 97: Synthese von (*E*)-3-((*E*)-1,3-Bis(4-allylphenyl)-3-morpholinoallyniden)-1-methylindolin-2-on (**24**).**

Das Merocyanin **24** zeigte, wie erwartet, ausschließlich eine Emission im Festkörper, nicht jedoch in Lösung.

Eine sich anschließende Metathese zu dem gewünschten verbrückten System konnte aufgrund der zu kleinen Kettenlänge nicht durchgeführt werden.

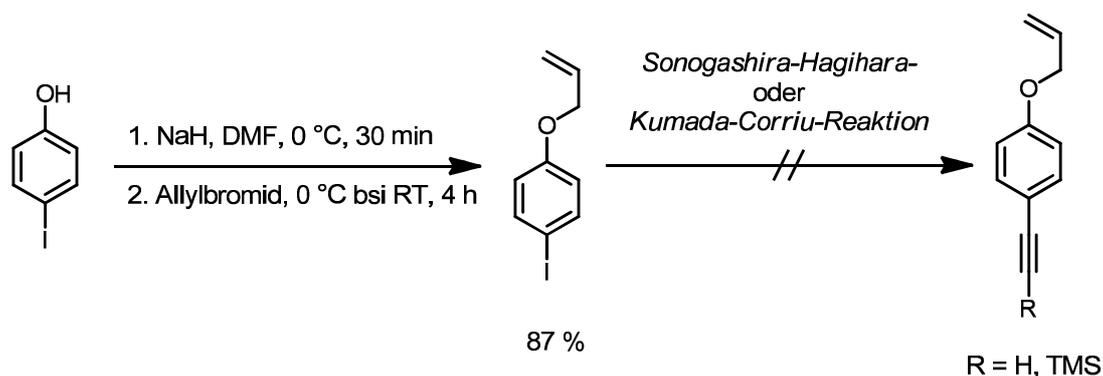
Daher wurde in einem neuen Versuch ein Merocyanin mit längeren Seitenketten synthetisiert. Aufgrund der einfachen Zugänglichkeit wurde 1-(Allyloxy)-4-ethinylbenzol (**25**) als Modellsystem für ein Alkin mit der Kettenlänge  $n = 2$  gewählt (Abbildung 82).



**25**

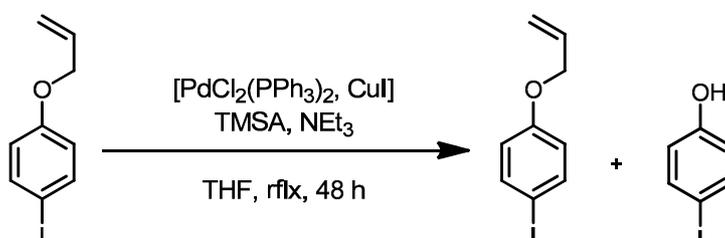
**Abbildung 82: Struktur von 1-(Allyloxy)-4-ethinylbenzol.**

Die geradlinigste Synthesestrategie geht von der Umsetzung von 4-Iodphenol unter basischen Bedingungen mit Allylbromid und anschließender Kreuzkupplung zu dem gewünschten Alkin aus (Schema 98). Die katalytische Ausbildung des Alkins gelang trotz mehrfacher Variation der Reaktionsbedingungen nicht.



**Schema 98: Syntheseversuch von 1-(Allyloxy)-4-ethinylbenzol via Kreuzkupplungsreaktionen.**

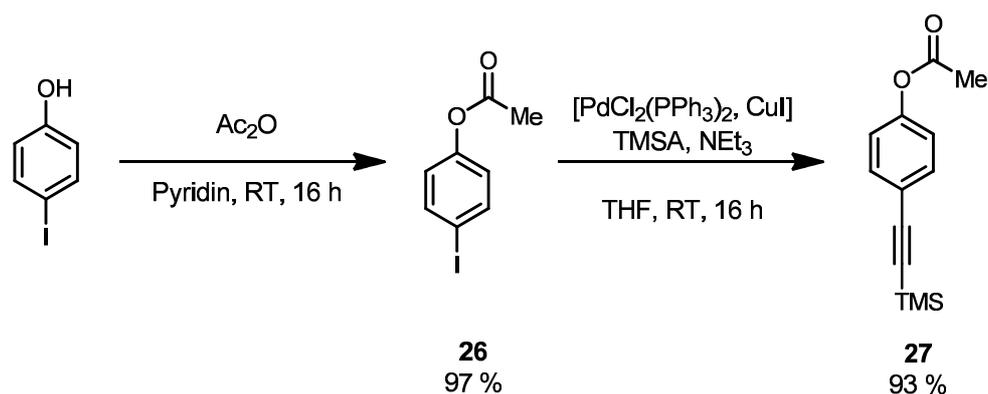
Stattdessen kam es zu einer teilweisen Abspaltung der Allylgruppe unter Freisetzung des Startmaterials (Schema 99).



**Schema 99: Abspaltung der Allylgruppe unter den Bedingungen einer Sonogashira-Hagihara-Reaktion.**

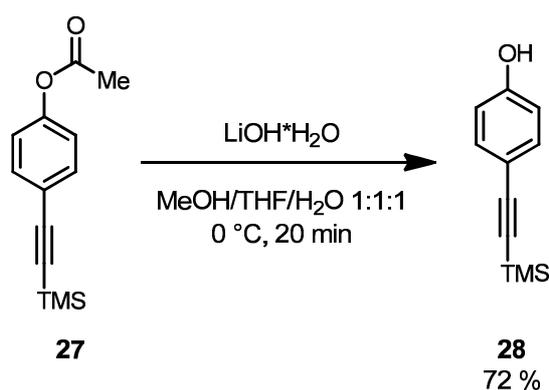
Verantwortlich für das Mißlingen der *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion wird der Allylrest gemacht, der in einer Art *Tsuji-Trost*-Reaktion zu reagieren scheint.<sup>133</sup> Daher wurde ein umgekehrter Syntheseweg eingeschlagen, bei welchem der Allylrest im letzten Reaktionsschritt eingeführt wurde. Wiederum ausgehend von 4-Iodphenol wurde zuerst in einer *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion nach erfolgter Schützung der phenolischen Hydroxygruppe das gewünschte TMS-substituierte Alkin **27** dargestellt (Schema 100).

### 3. Allgemeiner Teil



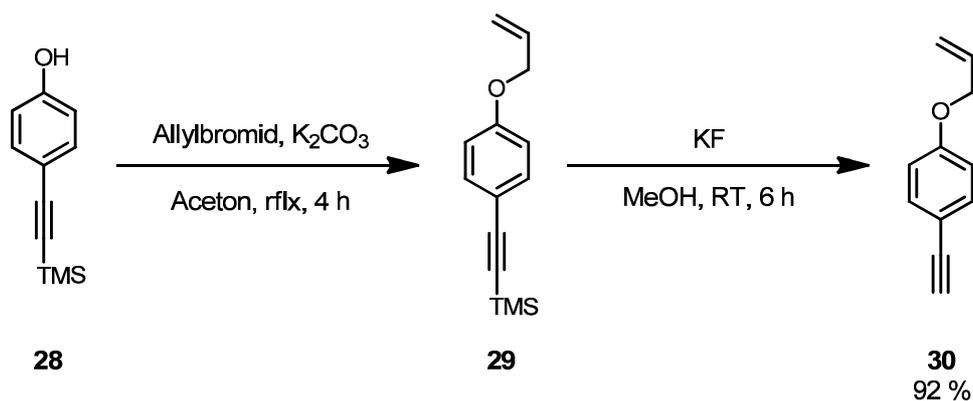
**Schema 100: Synthese von 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenylacetat.**

Die für die weiterführende Umsetzung benötigte freie Hydroxygruppe wurde unter gleichzeitigem Erhalt der TMS-Schutzgruppe in einem Lösemittelgemisch von gleichen Teilen Methanol/THF/Wasser unter Zuhilfenahme von Lithiumhydroxid erhalten werden (Schema 101).<sup>134</sup>



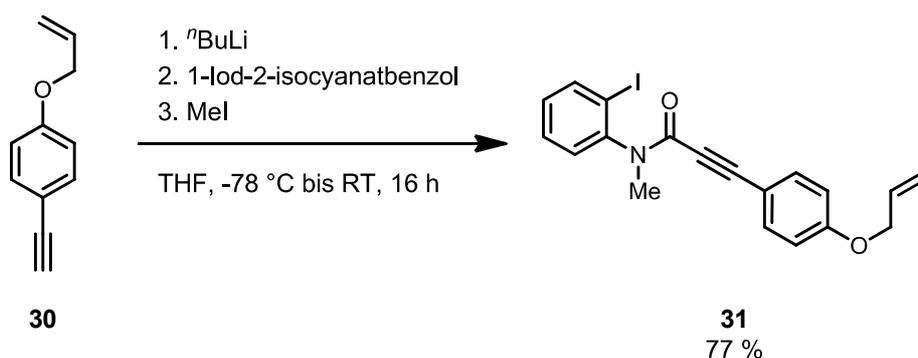
**Schema 101: Selektive Entschützung der Acetylschutzgruppe mittels Lithiumhydroxid.**

Die Alkynegruppe konnte anschließend mittels Allylbromid in Aceton unter basischen Bedingungen eingeführt werden. Die TMS-Gruppe wurde ohne weiterführende Aufarbeitung des Alkyls entfernt. Hierzu wurde lediglich die überschüssige Base abfiltriert, das Aceton am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Methanol aufgenommen und mit Kaliumfluorid versetzt (Schema 102).



**Schema 102: Einführung der Allylgruppe und Entfernung der TMS-Schutzgruppe in einem Eintopf-Verfahren.**

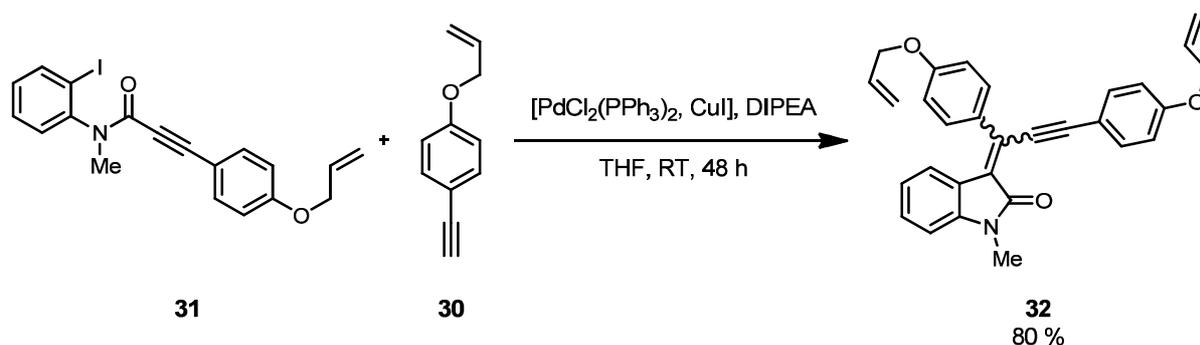
Der folgende Schritt stellte die Addition des gewonnenen Alkins **30** an 1-Iod-2-isocyanatbenzol nach dem bekannten Schema dar (Schema 103).



**Schema 103: Synthese von 3-(4-(Allyloxy)phenyl)-N-(2-iodophenyl)-N-methylpropiolamid (31).**

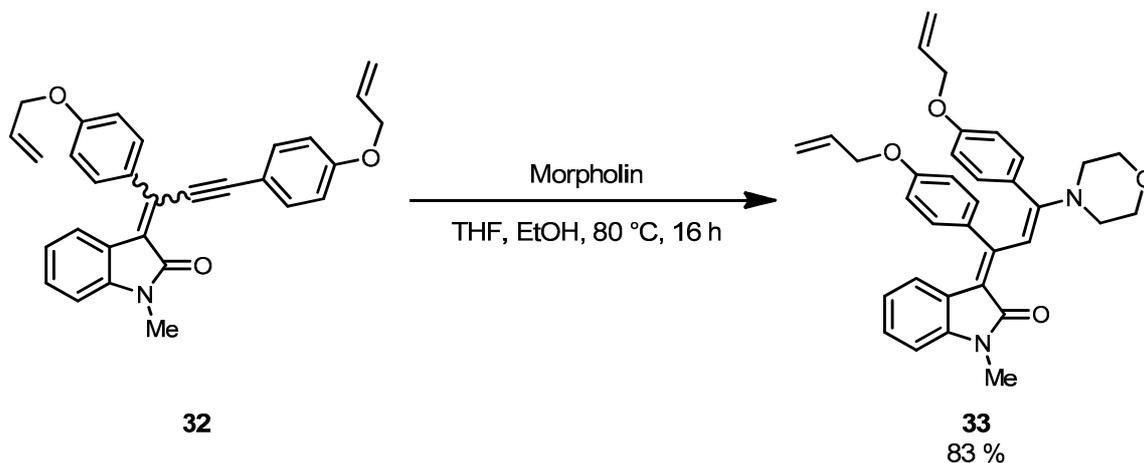
Das gewonnene Amid **31** wurde der Insertions-Sonogashira-Sequenz unter bewusstem Verzicht des *Michael*-Additionsschritts unterworfen, da die Gefahr einer Abspaltung des Allylrestes unter den dafür benötigten Bedingungen bestand. In diesem Fall musste allerdings die für den ersten Teil der Sequenz benötigte Reaktionszeit von 16 auf 48 h ausgedehnt werden, da die Geschwindigkeit der Reaktion unter der Anwesenheit der Allylgruppe stark zu leiden scheint (Schema 104).

### 3. Allgemeiner Teil



**Schema 104: Insertions-Sonogashira-Sequenz zu 32.**

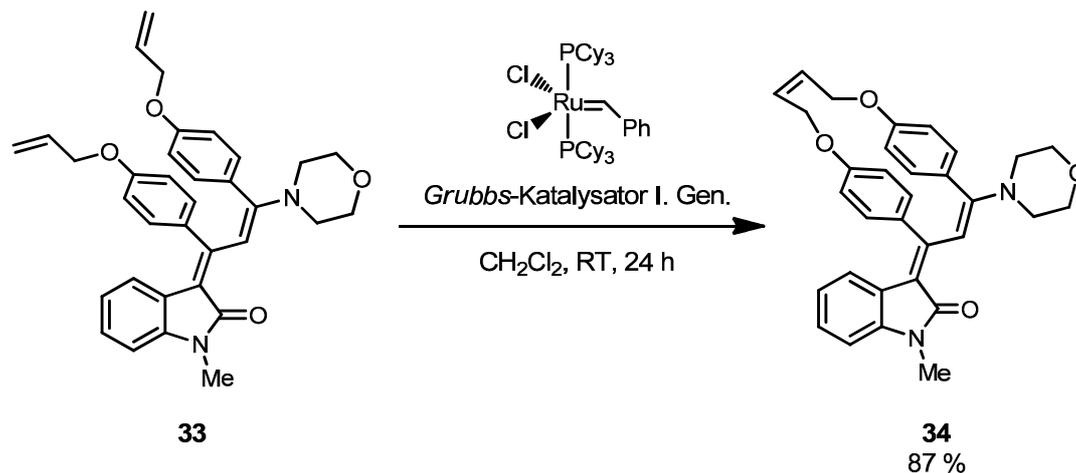
Vor der Durchführung der *Michael*-Addition mit Morpholin als Aminkomponente unter den gewohnten Reaktionsbedingungen wurde das Katalysatorsystem durch eine säulenchromatographische Reinigung entfernt. Die Addition gelang mit der gewohnt guten Effizienz (Schema 105).



**Schema 105: Synthese von (E)-3-((E)-1,3-Bis(4-(allyloxy)phenyl)-3-morpholinoallylidene)-1-methylindolin-2-on (33).**

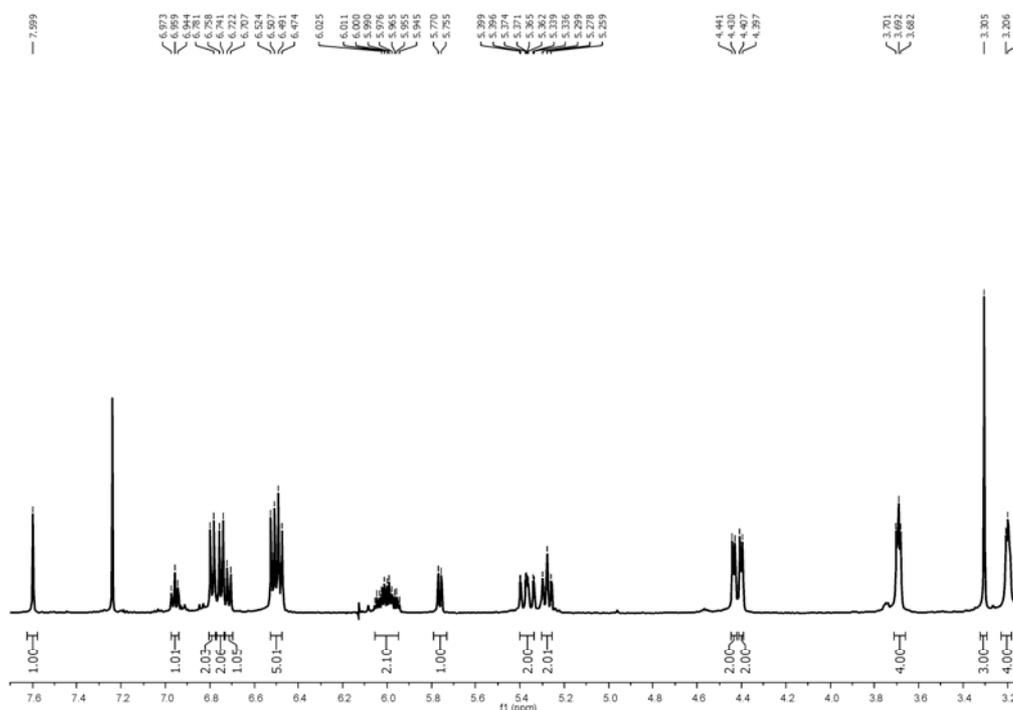
Die Verbindung **33** ist, analog zu den anderen Vertretern dieser Substanzklasse, fluoreszent im Festkörper, allerdings nicht in Lösung.

Die sich anschließende Ringschlussmetathese zu dem entsprechenden verbrückten System konnte ohne Schwierigkeiten mit dem *Grubbs*-Katalysator der I. Generation in Dichlormethan bei Raumtemperatur in sehr guter Ausbeute durchgeführt werden (Schema 106).



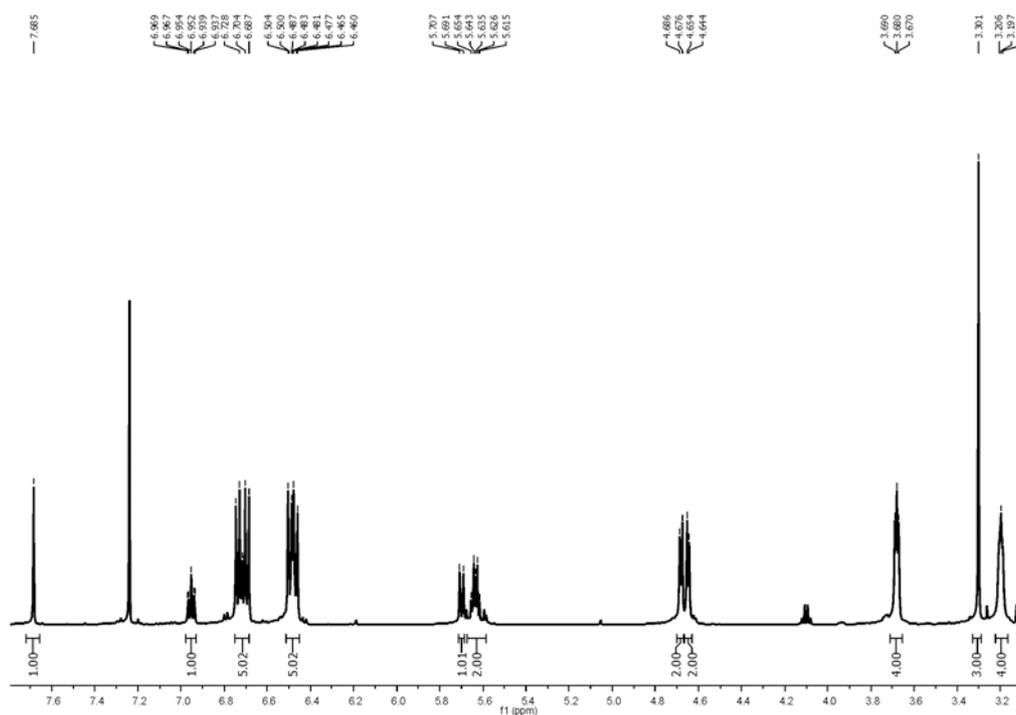
**Schema 106: Ringschlussmetathese zu verbrücktem Merocyaninsystem 34.**

Neben der Massenspektrometrie lässt sich die ringgeschlossene Form am Besten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachweisen. Während in der offenen Form neben den erwarteten Signalen eines Merocyanins der Klasse **13** deutlich die Signale der Allylgruppen bei  $\delta$  4.40, 5.37, 5.25-5.31 und 5.93-6.07 zu finden sind, sieht man in der geschlossenen Form nur noch die Signale bei  $\delta$  4.65, 4.68 und zwischen  $\delta$  5.60 und 5.67, was eindeutig auf eine Metathese der olefinischen Gruppen hinweist.



**Abbildung 83:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 33 aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  und 500 MHz.**

### 3. Allgemeiner Teil



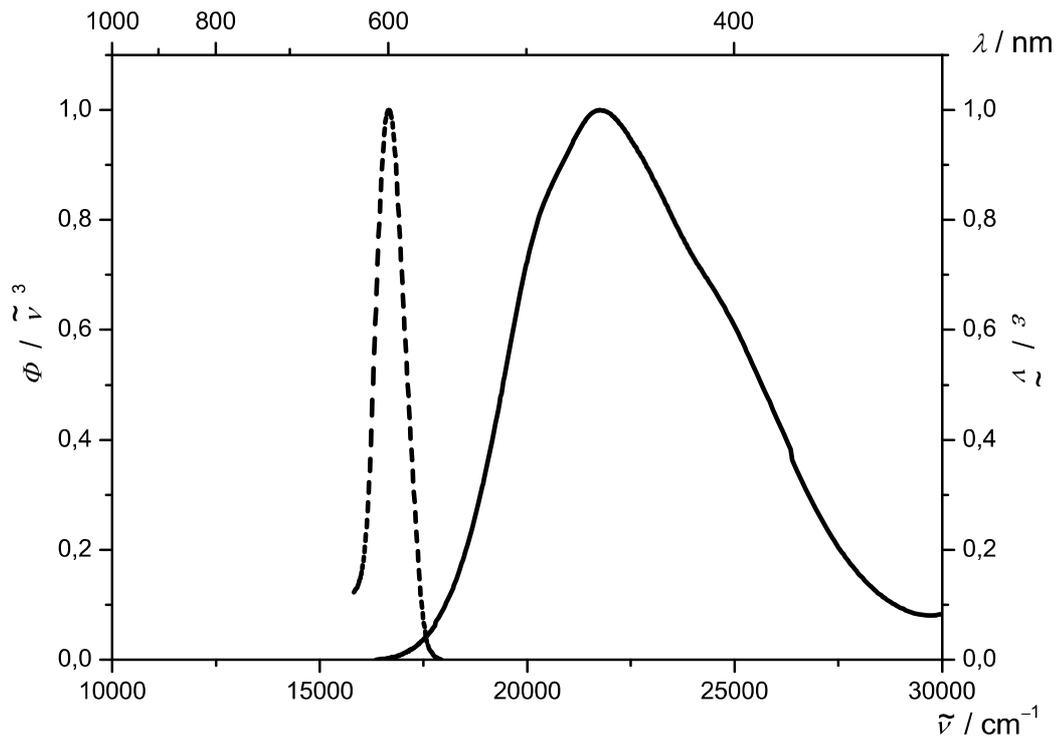
**Abbildung 84:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **34** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $500\text{ MHz}$ .

Leider konnte auch bei diesem System keine Emission in Lösung detektiert werden, sondern wiederum nur im Festkörper. Auch eine Abkühlung der Temperatur auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  hatte keinen Einfluss auf das optische Verhalten. Mehr noch scheint die Verbrückung der Aromaten keinerlei Einfluss auf die Absorptions- und Emissionsbanden der beiden Verbindungen **33** und **34** zu besitzen (Tabelle 33).

**Tabelle 33:** Ausgewählte optische Eigenschaften der Merocyanine **33** und **34**.

Eintrag	Merocyanin	Absorption		Emission	Festkörper
		$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ])	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] (Film)	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm] (Film)	Stokes shift $\Delta\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1	<b>33</b>	455 (35600)	457	598	5200
2	<b>34</b>	453 (32200)	458	601	5200

Nachfolgend ist exemplarisch das Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **33** gezeigt.



**Abbildung 85: Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung 33 (Film, RT).**

Zusammenfassend kann man sagen, dass das beobachtete Festkörperphänomen eine recht komplexe Natur aufweist, welches sich nicht nur durch eine sterische Fixierung erklären lässt.

### 3. Allgemeiner Teil

## 4. Ausblick

Mit Hinblick auf die elektrophilen Abfangsequenzen an Dilithio(hetero)arenen könnten durch den Einsatz von  $i\text{PrMgCl}$  mit Dibrom(hetero)arenen reaktive Organomagnesiumspezies generiert werden, wie *Knochel* eindrucksvoll zeigen konnte.<sup>135</sup> Diese könnten in den Abfangsequenzen vermutlich analog den Dilithiospezies eingesetzt werden, hätten aber den Vorteil einer größeren Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen. Somit wäre die Anwendbarkeit der Sequenz weiter ausgedehnt, wodurch man ein generelles Synthesewerkzeug zur Desymmetrisierung symmetrischer Ausgangsverbindungen zur Hand hätte. Bezüglich einer sich anschließenden Kreuzkupplungsreaktion könnte zudem der Transmetallierungsschritt eingespart werden, da die Magnesiumspezies direkt in Übergangsmetallkatalysen adressierbar wäre. Als Katalysatorsysteme können dabei sowohl Palladium- als auch Nickelkatalysatoren im Sinne einer *Kumada*-Kupplung zum Einsatz kommen.<sup>61</sup>

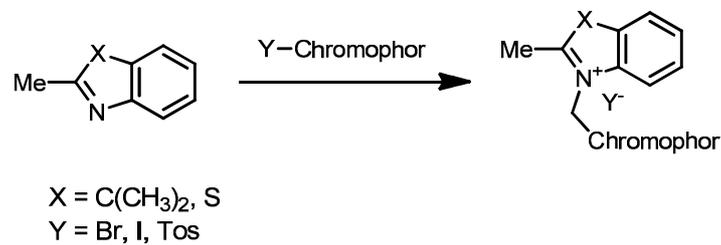
Die mechanistische Differentierung zwischen dem [2+2]-Cycloadditionsweg zu den Merocyaninen **10** bzw. **11** und dem Reaktionsweg im Sinne einer *Michael*-Reaktion zu den Verbindungsklassen **8**, **9** und **12** sollte anhand quantenmechanischer Berechnungen des Reaktionsweges und kinetischer Untersuchungen im Detail beleuchtet werden.

Die elegante Zugänglichkeit verschiedener Merocyanine *via* Multikomponentenreaktionen erlaubt ein leichtes und gezieltes Maßschneidern der photophysikalischen Eigenschaften durch die Wahl der Substitution. Die Emissionseigenschaften, vor allem in amorpher Form, sollten z. B. mittels Elektronendiffraktion genauer untersucht werden. Hierbei könnten insbesondere Lebensdauermessungen der angeregten Zustände und die Bestimmung der Quantenausbeuten wichtige Einblicke in die Natur der beobachteten Festkörperphänomene bringen. In diesem Zusammenhang wäre auch die Untersuchung einer möglichen Festkörperlumineszenz der Merocyanin-Klasse **12** mit einem geeigneten Fluoreszenzspektrometer interessant.

Speziell aufgrund der Emissionseigenschaften in Lösung und der einfachen Funktionalisierungsmöglichkeiten erscheint die Verbindungsklasse **8** geeignet für den

#### 4. Ausblick

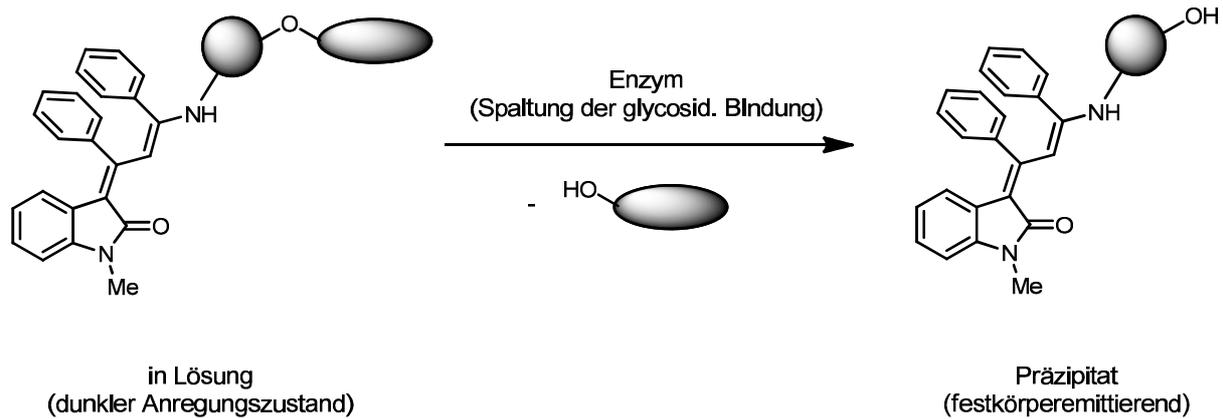
Einsatz in Multichromophorsystemen. Ein sehr elegantes Konzept beinhaltet die Anbindung eines zweiten Chromophors über eine Alkylkette am Stickstoff der Enamin Komponente (Schema 107).



**Schema 107: Einsatz eines Enaminchromophors zur Darstellung eines derivatisierten Merocyaninsystems.**

Der Einsatz von Aminosäurederivaten zum Aufbau der festkörperemittierenden Merocyanine **13** zeigt eindrucksvoll die Einsatzmöglichkeiten des vorgestellten Synthesekonzeptes im Bereich der Biomarker. Darüber hinaus kann die Löschung der Lumineszenz in Lösung zum Nachweis spezifischer Lyasen oder Ligasen eingesetzt werden. Dies könnte z. B. durch die Verknüpfung eines kohlenhydrat-substituierten Merocyanins (z. B. Glucosamin) an ein Polysaccharid realisiert werden. Solange die Chromophoreinheit an das Biomolekül gebunden ist, bleibt es unter physiologischen Bedingungen in Lösung und somit in einem dunklen Anregungszustand. Ist hingegen das nachzuweisende Enzym zugegen, so könnte es selektiv die Bindung des Merocyanins zum Biomolekül spalten, welche eine Präzipitation zur Folge hätte. Das ausgefallene Merocyanin kann durch Messung seiner spezifischen Festkörperemission nachgewiesen werden, wodurch ein direkter Rückschluss auf die Anwesenheit und Konzentration eines speziellen Enzyms in der Testprobe gezogen werden kann (Schema 108).

### 3. Allgemeiner Teil



**Schema 108: Einsatz von Merocyaninen zum Nachweis von Enzymen.**

## 4. Ausblick

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Alle Reaktionen, besonders die Katalysen und Tieftemperaturreaktionen, wurden, falls nicht anders angegeben, mittels Schlenk-, Septum- und Kanülentechnik durchgeführt. Absolute Lösemittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und destilliert.<sup>136</sup> Ausnahmen bildeten hierbei trockenes Dichlorethan, Dichlormethan, Tetrahydrofuran sowie Diethylether, welche einer MB-SPS-800 Lösemittel-trocknungsanlage der Firma *MBraun* entnommen wurden. Alle weiteren Lösemittel wurden vor Gebrauch destillativ gereinigt. Die verwendeten, nicht selbst hergestellten Chemikalien wurden von den Firmen *Acros Organics*, *Sigma-Aldrich*, *Fluka*, *ABCR* und *Merck* kommerziell erworben. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte durch *Flash*-Chromatographie an Kieselgel 60, Korngröße 0.04-0.063 mm der Firma *Macherey und Nagel* (Düren) bzw. Aluminiumoxid, Typ 5016 A der Firma *Merck KGaA* (Darmstadt). Im Falle des basischen Aluminiumoxids wurde die Aktivitätsstufe IV der Brockmann-Skala durch Zugabe an 10 % Wasser eingestellt.

Alle säulenchromatografischen Trennungen wurden mittels *Flash*-Technik durchgeführt, wobei ein Überdruck von 2 bar (Druckluft) angelegt wurde. In Ausnahmefällen erfolgte die säulenchromatografische Reinigung mit Hilfe eines *Biotage SP4* Chromatographiesystems und wurde an gegebener Stelle mit dem Kürzel *Isolera TM Flash Purification System*, *Biotage* vermerkt. Der Reaktionsfortschritt wurde qualitativ bei allen Reaktionen *via* Dünnschichtchromatographie verfolgt. Verwendet wurden Aluminiumfertigfolien (beschichtet mit Kieselgel 60 F 254) sowie Aluminiumfertigfolien (beschichtet mit Aluminiumoxid 60 F 254 neutral) der Firma *Merck KGaA* (Darmstadt). Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm sowie Anfärben mit ethanolischer Molybdätophosphorsäurelösung oder wässriger Kaliumpermanganatlösung. In einigen Fällen wurde der Reaktionsverlauf zusätzlich mittels *GC-MS*-Messungen beobachtet. Hierfür diente ein *GC-2010* gekoppelt mit einer *GC-MS-QP2010S*-Einheit der Firma *Shimadzu* (DB-5-MS Säule, Helium als Trägergas). Die Auswertung der Daten erfolgte mittels *GC-MS Solution* der Firma *Shimadzu*. <sup>1</sup>H-NMR Spektren wurden auf den Geräten *AC 300*, *Avance DRX 300*, *Avance DRX 500* und

*Avance DRX 250* der Firma *Bruker* gemessen. Die chemische Verschiebung mit der Bezeichnung  $\delta$  bezieht sich auf Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ) bzw. auf das verwendete, deuterierte Lösungsmittel und wird definitionsgemäß in ppm angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett; m: Multiplett.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden an einem *AC 300* und *Avance DRX 500* der Firma *Bruker* gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  bezieht sich auf Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ) bzw. das verwendete, deuterierte Lösungsmittel und wird in ppm angegeben. Die Signale werden wie folgt abgekürzt:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_{\text{quart}}$ . Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in der massen-spektrometrischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts der *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg* und in der massenspektrometrischen Abteilung der Anorganischen und Organischen Chemie der *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* durchgeführt. Besonders die Durchführung der HR-MS Messungen wurde in den massenspektrometrischen Abteilungen der *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg* sowie des *MPI für Bioanorganische Chemie* in Mülheim durchgeführt. Die UV/Vis-Spektren wurden auf einem *84252 A Diode Array Spectrophotometer* der Firma *Hewlett Packard* durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem *Bruker Vector 22 FT-IR* aufgenommen. Hierbei wurden die Feststoffe mit Kaliumbromid zu Presslingen verarbeitet sowie Öle als Filme aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg* und im Mikroanalytischen Labor des Pharmazeutischen Instituts der *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* durchgeführt. Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. Frank Rominger (*Ruprecht-Karls Universität Heidelberg*) sowie Prof. Walter Frank (*Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf*) durchgeführt. Die Messung der optischen Rotation chiraler Verbindungen erfolgte mittels eines *Polarimeter 341* der Firma *Perkin-Elmer* (Wellenlänge  $\lambda = 589 \text{ nm}$ ).

## 5.2. Sequentielle Abfangreaktionen an Dilithio(hetero)arenen

### Allgemeine Vorschrift

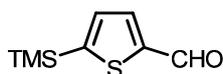
In einem ausgeheiztem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung von 2 eq.  $n$ BuLi (2.5 M/ $n$ Hexan) und TMEDA in 30 ml THF bei -78 °C vorgelegt. Nach 10minütigem Rühren wurden die entsprechenden symmetrischen Dibromverbindungen mittels einer Spritze langsam der Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch 30 min lang gerührt. Die *in-situ* generierte dilithiierte Spezies wurde mit verschiedenen Elektrophilen zu den gewünschten Produkten umgesetzt (Experimentelle Details siehe Tabelle 34). Das weitere Vorgehen wird im Folgenden explizit zu jedem Vertreter erläutert.

**Tabelle 34: Experimentelle Details zur Synthese der unsymmetrisch substituierten Arene 1.**

Eintrag	Edukt	$n$ BuLi (2.5 M/ $n$ Hexan)	TMEDA	E <sup>1</sup>	E <sup>2</sup>	Isolierte Ausbeute
1	483 mg (2.00 mmol) 2,5-Dibrom- thiophen	1.65 ml (4.00 mmol)	0.60 ml (4.00 mmol)	220 mg (2.00 mmol) TMSCl	0.20 ml (2.60 mmol) DMF	225 mg (61 %) <b>1a</b>
2	242 mg (1.00 mmol) 2,5-Dibrom- thiophen	0.83 ml (2.00 mmol)	0.30 ml (2.00 mmol)	110 mg (1.00 mg) TMSCl	279 mg (1.10 mmol) Iod	135 mg (48 %) <b>1b</b>
3	242 mg (1.00 mmol) 2,5-Dibrom- thiophen	0.83 ml (2.00 mmol)	0.30 ml (2.00 mmol)	110 mg (1.00 mg) TMSCl	0.24 ml (2.50 mmol) D <sub>2</sub> O	101 mg (64 %) <b>1c</b>
4	242 mg (1.00 mmol) 2,5-Dibrom- thiophen	0.83 ml (2.00 mmol)	0.30 ml (2.00 mmol)	110 mg (1.00 mg) TMSCl	218 mg (1.20 mmol) Benzo- phenon	139 mg (41 %) <b>1d</b>
5	483 mg (2.00 mmol) 2,5-Dibrom- thiophen	1.65 ml (4.00 mmol)	0.60 ml (4.00 mmol)	220 mg (2.00 mmol) TMSCl	208 mg (2.0 mmol) B(OMe) <sub>3</sub>	311 mg (55 %) <b>1e</b>

## 5. Experimenteller Teil

6	242 mg (1.00 mmol) 2,5-Dibrom- thiophen	0.83 ml (2.00 mmol)	0.30 ml (2.00 mmol)	110 mg (1.00 mg) TMSCI	156 mg (1.10 mmol) Methyliodid	66 mg (39 %) <b>1f</b>
7	325 mg (1.00 mmol) <sup>t</sup> Butyl-2,5- dibrom-1 <i>H</i> - pyrrol-1- carboxylat	0.83 ml (2.00 mmol)	0.30 ml (2.00 mmol)	110 mg (1.00 mg) TMSCI	0.20 ml (2.60 mmol) DMF	76 mg (26 %) <b>1g</b>
8	312 mg (1.00 mmol) 3,6-Dibrom- 9-octyl-9 <i>H</i> - carbazol	0.83 ml (2.00 mmol)	0.30 ml (2.00 mmol)	110 mg (1.00 mg) TMSCI	0.20 ml (2.60 mmol) DMF	148 mg (39 %) <b>1h</b>
9	624 mg (2.00 mmol) 3,6-Dibrom- 9-octyl-9 <i>H</i> - carbazol	1.65 ml (4.00 mmol)	0.60 ml (4.00 mmol)	220 mg (2.00 mmol) TMSCI	0.24 ml (2.50 mmol) D <sub>2</sub> O	289 mg (41 %) <b>1i</b>
10	312 mg (1.00 mmol) 4,4'- Dibrom- biphenyl	0.83 ml (2.00 mmol)	0.30 ml (2.00 mmol)	254 mg (1.00 mmol) Iod	0.20 ml (2.60 mmol) DMF	126 mg (41 %) <b>1j</b>
11	624 mg (2.00 mmol) 4,4'-Di- brombi- phenyl	1.65 ml (4.00 mmol)	0.60 ml (4.00 mmol)	508 mg (2.00 mmol) Iod	312 mg (2.20 mmol) Methyliodid	265 mg (45 %) <b>1k</b>
12	312 mg (1.00 mmol) 4,4'- Dibrom- biphenyl	0.83 ml (2.00 mmol)	0.30 ml (2.00 mmol)	254 mg (1.00 mmol) Iod	208 mg (2.00 mmol) B(OMe) <sub>3</sub>	158 mg (39 %) <b>1l</b>

**5-(Trimethylsilyl)thiophen-2-carbaldehyd (1a)**

184.3

Der gemäß der allgemeinen Standardvorschrift generierten 2,5-Dilithiothiophen-Suspension, wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 220 mg (2.00 mmol) Trimethylsilylchlorid in 20 ml THF zugeführt. Nach beendeter Zugabe rührte das Reaktionsgemisch 30 min lang bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , bevor 0.20 ml (2.60 mmol) Dimethylformamid in reiner Form zugegeben wurden. Die Lösung wurde nochmals 40 min lang gerührt, bevor sie auf RT auftauen gelassen wurde. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit einer 5%igen Salzsäurelösung neutralisiert und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether (dreimal 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 10:1) an Kieselgel.

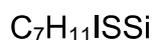
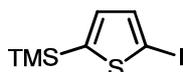
**Farblose Flüssigkeit (225 mg, 1.22 mmol, 61 %).**

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.34 (s, 9 H), 7.29 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1 H), 7.77 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1 H), 9.92 (s, 1H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.5 ( $\text{CH}_3$ ), 134.5 (CH), 136.7 (CH), 148.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 152.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 182.6 (CH).

**EI MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 184 ( $[\text{M}]^+$ , 19), 189 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 100).

**MS HR (EI)**: ber.: 184.0378, gef.: 184.0368.

**(5-Iodothiophen-2-yl)trimethylsilan (1b)**

282.2

Der gemäß der allgemeinen Standardvorschrift generierten 2,5-Dilithiothiophen-Suspension, wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 110 mg (1.00 mmol) Trimethylsilylchlorid in 10 ml THF zugeführt. Nach beendeter Zugabe rührte das Reaktionsgemisch 30 min lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevor eine Lösung von 279 mg (1.10 mmol) Iod in 5 ml THF schnell zu der Lösung gegeben wurde. Das Gemisch rührte nochmals 30 min lang, wurde dann auf RT auftauen gelassen und mit einer 5%igen Salzsäurelösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether (3mal mit 20 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 99:1) an Kieselgel.

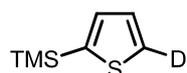
**Farblose Flüssigkeit (135 mg, 0.48 mmol, 48 %).**

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.29 (s, 9 H), 6.94 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1 H), 7.27 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.1 ( $\text{CH}_3$ ), 78.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 136.0 (CH), 138.6 (CH), 148.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

**EI MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 282 ( $[\text{M}]^+$ , 46), 267 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 100).

#### **(5-*D*-Thiophen-2-yl)trimethylsilan (1c)**



$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{DSSi}$

157.3

Der gemäß der allgemeinen Standardvorschrift generierten 2,5-Dilithiothiophen-Suspension, wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 110 mg (1.00 mmol) Trimethylsilylchlorid in 10 ml THF zugeführt. Nach beendeter Zugabe rührte das Reaktionsgemisch 30 min lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevor 0.24 ml (2.50 mmol) Deuteriumoxid zugegeben wurden. Das Gemisch rührte nochmals 30 min lang, wurde dann auf RT auftauen gelassen und mit einer 5%igen Salzsäurelösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether (3mal mit 20 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat

getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 15:1) an Kieselgel.

**Farblose Flüssigkeit (101 mg, 0.64 mmol, 64 %).**

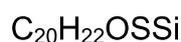
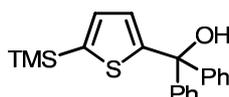
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.20 (s, 9 H), 7.06 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 7.14 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.1 (CH<sub>3</sub>), 127.9 (CH), 133.9 (CH), 135.1 (C<sub>quart</sub>), 140.0 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS** (70 eV, *m/z* (%)): 157 ([M]<sup>+</sup>, 22), 142 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100).

**HR MS (EI)**: ber.: 157.0492, gef.: 157.0506.

### Diphenyl(5-(trimethylsilyl)thiophen-2-yl)methanol (1d)



338.5

Der gemäß der allgemeinen Standardvorschrift generierten 2,5-Dilithiothiophen-Suspension, wurde bei -78 °C unter Rühren über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 110 mg (1.00 mmol) Trimethylsilylchlorid in 10 ml THF zugeführt. Nach beendeter Zugabe rührte das Reaktionsgemisch 30 min lang bei -78 °C, bevor eine Lösung von 218 mg (1.20 mmol) Benzophenon in 20 ml THF zugegeben wurden. Das Gemisch rührte nochmals 90 min lang, wurde dann auf RT auftauen gelassen und mit einer 5%igen Salzsäurelösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether (3mal mit 20 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 20:1) an Kieselgel.

**Gelbes Öl (139 mg, 0.41 mmol, 41 %).**

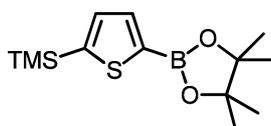
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.28 (s, 9 H), 6.77 (d, *J* = 3.4 Hz, 1 H), 7.06 (d, *J* = 3.4 Hz, 1 H), 7.33 (m, 10 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.1 ( $\text{CH}_3$ ), 80.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 133.4 (CH), 140.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 146.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 157.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

**EI MS** (70 eV, m/z (%)): 338 ( $[\text{M}]^+$ , 48), 323 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 33), 261 ( $[\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{OSSi}]$ , 100), 233 (30), 105 (28), 77 (14), 73 (40).

**HR MS (EI)**: ber.: 338.1127, gef.: 338.1168.

### Trimethyl(5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen-2-yl)silan (1e)



282.3

Der gemäß der allgemeinen Standardvorschrift generierten 2,5-Dilithiothiophen-Suspension, wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 220 mg (2.00 mmol) Trimethylsilylchlorid in 20 ml THF zugeführt. Nach beendeter Zugabe rührte das Reaktionsgemisch 30 min lang bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , bevor 208 mg (2.00 mmol) Trimethylboronsäureester mittels Spritze zu der Lösung gegeben wurden. Das Gemisch wurde 40 min lang bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend mit einer Lösung von 260 mg (2.20 mmol) Pinacol in 10 ml THF versetzt. Die Lösung wurde auf RT auftauen gelassen, mit einigen Tropfen Eisessig und versetzt und 14 h lang bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer 5%igen Salzsäurelösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether (3mal mit 20 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 10:1) an Kieselgel.

**Farbloser Feststoff (311 mg, 1.10 mmol, 55 %), Smp.  $88\text{ }^\circ\text{C}$ .**

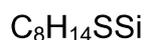
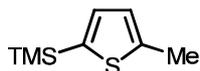
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.30 (s, 9 H), 1.33 (s, 12 H), 7.31 (d,  $J = 3.3\text{ Hz}$ ), 7.67 (d,  $J = 3.3\text{ Hz}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.1 ( $\text{CH}_3$ ), 24.8 ( $\text{CH}_3$ ), 84.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 135.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.9 (CH), 148.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

**EI MS** (70 eV, m/z (%)): 282 ( $[M]^+$ , 21), 267 ( $[M-CH_3]^+$ , 100), 223 (4), 209 ( $[C_{10}H_{14}BO_2SSi]^+$ , 5), 183 (7), 167 (11).

**HR MS (EI)**: ber.: 282.1248, gef.: 282.1274.

### Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)silan (1f)



170.3

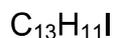
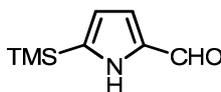
Der gemäß der allgemeinen Standardvorschrift generierten 2,5-Dilithiothiophen-Suspension, wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 110 mg (1.00 mmol) Trimethylsilylchlorid in 10 ml THF zugeführt. Nach beendeter Zugabe rührte das Reaktionsgemisch 30 min lang bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , bevor 156 mg (1.10 mmol) Methyljodid in reiner Form zugeführt wurden. Das Gemisch rührte nochmals 30 min lang, wurde dann auf RT auftauen gelassen und mit einer 5%igen Salzsäurelösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether (3mal mit 20 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 20:1) an Kieselgel.

**Farblose Flüssigkeit (66 mg, 0.39 mmol, 39 %).**

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.28 (s, 9 H), 6.81 (d,  $J = 3.2$  Hz, 1 H), 7.03 (d,  $J = 3.2$  Hz, 1 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.0 ( $CH_3$ ), 15.1 ( $CH_3$ ), 126.8 (CH), 134.2 (CH), 138.2 ( $C_{\text{quart}}$ ), 145.3 ( $C_{\text{quart}}$ ).

**EI MS** (70 eV, m/z (%)): 170 ( $[M]^+$ , 26), 155 ( $[M-CH_3]^+$ , 100), 111 (24).

**5-(Trimethylsilyl)-1H-pyrrole-2-carbaldehyd (1g)**

294.1

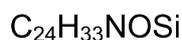
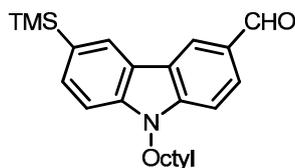
Der gemäß der allgemeinen Standardvorschrift generierten 2,5-Dilithiopyrrol-Suspension, wurde bei  $-78\text{ °C}$  unter Rühren über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 110 mg (1.00 mmol) Trimethylsilylchlorid in 10 ml THF zugeführt. Nach beendeter Zugabe rührte das Reaktionsgemisch 30 min lang bei  $-78\text{ °C}$ , bevor 0.20 ml (2.60 mmol) Dimethylformamid in reiner Form zugegeben wurden. Die Lösung wurde nochmals 40 min lang gerührt, bevor sie auf RT auftauen gelassen wurde. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit einer 5 %igen Salzsäurelösung neutralisiert und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether (dreimal 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $n$ Hexan/Essigester 10:1) an Kieselgel. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $n$ Hexan/Essigester 19:1) an Kieselgel. Die Boc-Schutzgruppe wurde unter Bedingungen der Aufarbeitung abgespalten und konnte im Produkt nicht nachgewiesen werden.

**Farblose Flüssigkeit (76 mg, 0.26 mmol, 26 %).**

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.24 (s, 9 H), 6.37-6.48 (m, 1 H), 6.91-6.93 (m, 1 H), 9.46 (s, 1 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.02, 120.5, 122.8, 137.4, 143.1, 180.4.

**EI MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 167 ( $[\text{M}]^+$ , 36), 152 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 100).

**9-Octyl-6-(trimethylsilyl)-9H-carbazol-3-carbaldehyd (1h)**

379.6

Der gemäß der allgemeinen Standardvorschrift generierten 3,6-Dilithio-9-octyl-9H-carbazol-Suspension, wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 110 mg (1.00 mmol) Trimethylsilylchlorid in 10 ml THF zugeführt. Nach beendeter Zugabe rührte das Reaktionsgemisch 30 min lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevor 0.20 ml (2.60 mmol) Dimethylformamid in reiner Form zugeführt wurden. Das Gemisch rührte nochmals 30 min lang, wurde dann auf RT auftauen gelassen und mit einer 5%igen Salzsäurelösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether (3mal mit 20 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Farbloser Feststoff (148 mg, 0.39 mmol, 39 %), Smp.  $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

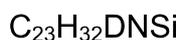
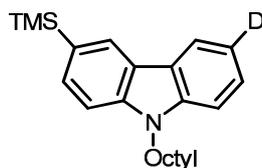
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.35 (s, 9 H), 0.84 (t,  $J = 6.7\text{ Hz}$ , 3 H), 1.16-1.47 (m, 10 H), 1.80-1.94 (m, 2 H), 4.30 (t,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 2 H), 7.45 (dd,  $J = 8.3, 1.9\text{ Hz}$ , 1H), 7.66 (dd,  $J = 1.0\text{ Hz}, 0.4\text{ Hz}$ , 1 H), 7.99 (dd,  $J = 8.3, 1.3\text{ Hz}$ , 1 H), 8.32 (s, 1 H), 8.64 (d,  $J = 1.3\text{ Hz}$ , 1 H), 10.09 (s, 1 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.7 ( $\text{CH}_3$ ), 0.7 ( $\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 28.9 ( $\text{CH}_2$ ), 29.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 43.4 ( $\text{CH}_2$ ), 108.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 122.8 (CH), 123.9 (CH), 125.6 (CH), 127.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 131.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 131.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 141.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 191.8 (CH).

**EI MS** (70 eV, m/z (%)): 379 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 364 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 84), 280 ( $[\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NOSi}]^+$ , 28), 150 (11).

**HR MS (EI)**: ber.: 379.2331, gef.: 379.2358.

**Analyse für  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NOSi}$** : ber.: C: 75.94, H: 8.76, N: 3.69, gef.: C: 76.37, H: 8.79, N: 3.61.

**3-D-9-Octyl-6-(trimethylsilyl)-9H-carbazol (1i)**

352.6

Der gemäß der allgemeinen Standardvorschrift generierten 3,6-Dilithio-9-octyl-9H-carbazol-Suspension, wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 220 mg (2.00 mmol) Trimethylsilylchlorid in 20 ml THF zugeführt. Nach beendeter Zugabe rührte das Reaktionsgemisch 30 min lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevor 0.24 ml (2.50 mmol) Deuteriumoxid in reiner Form zugeführt wurden. Das Gemisch rührte nochmals 30 min lang, wurde dann auf RT auftauen gelassen und mit einer 5%igen Salzsäurelösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether (3mal mit 20 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

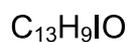
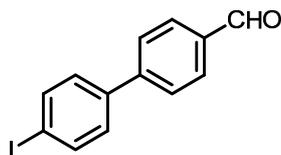
**Farblose Flüssigkeit (289 mg, 0.82 mmol, 41 %).**

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.35 (s, 9 H), 0.85 (t,  $^3J = 6.7\text{ Hz}$ , 3 H), 1.15-1.47 (m, 8 H), 1.79-1.93 (m, 3 H), 4.27 (ddd,  $^3J = 11.5, 7.6, 4.1\text{ Hz}$ , 2 H), 7.35-7.49 (m, 3 H), 7.59 (d,  $^3J = 8.1\text{ Hz}$ , 1 H), 8.11 (d,  $^3J = 9.3\text{ Hz}$ , 1 H), 8.26 (d,  $^3J = 6.7\text{ Hz}$ , 1 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 27.3 ( $\text{CH}_2$ ), 29.0 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 43.1 ( $\text{CH}_2$ ), 108.3 (CH), 108.6 (CH), 109.7 (CH), 118.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 120.2 (CH), 122.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 125.4 (CH), 128.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 130.4 (CH), 140.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 141.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

**EI MS** (70 eV, m/z (%)): 352 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 337 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 55), 253 ( $[\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{DNSi}]^+$ , 44), 182 (95), 113 ( $[\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ , 8), 73 ( $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$ , 6).

**HR MS (EI)**: ber.: 352.2445, gef.: 352.2456.

**4-Iodobiphenyl-4'-carbaldehyd (1j)**

308.1

Der gemäß der allgemeinen Standardvorschrift generierten 4,4'-Dilithiobiphenyl-Suspension, wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 254 mg (1.00 mmol) Iod in 10 ml THF zugeführt. Nach beendeter Zugabe rührte das Reaktionsgemisch 30 min lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevor 0.20 ml (2.60 mmol) Dimethylformamid in reiner Form zugeführt wurden. Das Gemisch rührte nochmals 30 min lang, wurde dann auf RT auftauen gelassen und mit einer 5%igen Salzsäurelösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether (3mal mit 20 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 10:1) an Kieselgel.

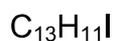
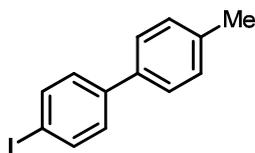
**Farbloser Feststoff (126 mg, 0.41 mmol, 41 %), Smp.  $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.34 (d,  $J = 8.5\text{ Hz}$ , 2 H), 7.69 (d,  $J = 8.3\text{ Hz}$ , 2 H), 7.79 (d,  $J = 8.5\text{ Hz}$ , 2 H), 7.93 (d,  $J = 8.3\text{ Hz}$ , 2 H), 10.04 (s, 1 H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  94.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.5 (CH), 129.1 (CH), 130.4 (CH), 135.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 138.2 (CH), 139.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 146.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 191.8 (CH).

**EI MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 308 ( $[\text{M}^+]$ , 100), 181 ( $[\text{C}_{13}\text{H}_9]^+$ , 7), 152 ( $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}]^+$ , 25), 76 ( $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$ , 9).

**HR MS (EI)**: ber.: 307.9698, gef.: 307.9720.

**4-Iod-4'-methylbiphenyl (1k)**

294.1

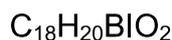
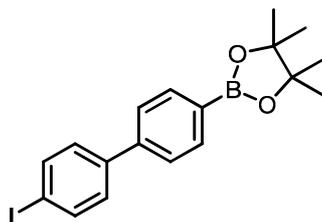
Der gemäß der allgemeinen Standardvorschrift generierten 4,4'-Dilithiobiphenyl-Suspension, wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 508 mg (2.00 mmol) Iod in 20 ml THF zugeführt. Nach beendeter Zugabe rührte das Reaktionsgemisch 30 min lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevor 312 mg (2.20 mmol) Methyljodid in reiner Form zugeführt wurden. Das Gemisch rührte nochmals 30 min lang, wurde dann auf RT auftauen gelassen und mit einer 5%igen Salzsäurelösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether (3mal mit 20 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 20:1) an Kieselgel.

**Farbloser Feststoff (265 mg, 0.90 mmol, 45 %), Smp.  $152\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  2.41 (s, 3 H), 7.26 (d,  $J = 7.8\text{ Hz}$ , 2 H), 7.33 (d,  $J = 8.5\text{ Hz}$ , 2 H), 7.46 (d,  $J = 7.8\text{ Hz}$ , 2 H), 7.76 (d,  $J = 8.5\text{ Hz}$ , 2 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  21.1 ( $\text{CH}_3$ ), 92.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 126.7 (CH), 128.8 (CH), 129.6 (CH), 137.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.8 (CH), 140.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

**EI MS (70 eV, m/z (%)):** 294 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 167 ( $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}]^+$ , 9), 152 ( $[\text{C}_{12}\text{H}_8]^+$ , 20).

**2-(4'-Iodbiphenyl-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1I)**

406.1

Der gemäß der allgemeinen Standardvorschrift generierten 4,4'-Dilithiobiphenyl-Suspension, wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 254 mg (1.00 mmol) Iod in 10 ml THF zugeführt. Nach beendeter Zugabe rührte das Reaktionsgemisch 30 min lang bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , bevor 208 mg (2.00 mmol) Trimethylboronsäureester mittels Spritze zu der Lösung gegeben wurden. Das Gemisch wurde 40 min lang bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend mit einer Lösung von 260 mg (2.20 mmol) Pinacol in 10 ml THF versetzt. Die Lösung wurde auf RT auftauen gelassen, mit einigen Tropfen Eisessig und versetzt und 14 h lang bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer 5%igen Salzsäurelösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether (3mal mit 20 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $n$ -Hexan/Essigester 10:1) an Kieselgel.

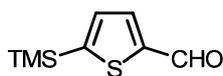
**Farbloser Feststoff (158 mg, 0.39 mmol, 39 %), Smp.**  $137\text{ }^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  1.35 (s, 12 H), 7.34 (d,  $J = 8.50\text{ Hz}$ , 2 H), 7.55 (d,  $J = 8.23\text{ Hz}$ , 2 H), 7.75 (d,  $J = 8.50\text{ Hz}$ , 2 H), 7.90 (d,  $J = 8.23\text{ Hz}$ , 2 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  24.9 ( $\text{CH}_3$ ), 83.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 93.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 126.2 (CH), 128.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 129.0 (CH), 135.4 (CH), 137.9 (CH), 140.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 142.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

**EI MS (70 eV,  $m/z$  (%)):** 406 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 320 (26), 306 ( $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BOI}]^+$ , 48), 179 ( $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BO}]^+$ , 23), 152 (15).

**HR MS (EI):** ber.: 406.0601, gef.: 406.0556.

**Synthesevorschrift für Verbindung 1a ausgehend von Thiophen**

184.3

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurden 3.30 ml (2.5 M in <sup>n</sup>Hexan, 8.00 mmol) und 1.20 ml (8.00 mmol) TMEDA in 20 ml absolutem <sup>n</sup>Hexan vorgelegt. Der Lösung wurden 337 mg (4.00 mmol) Thiophen zugeführt und das Reaktionsgemisch im Anschluss 90 min lang unter Rückfluss erhitzt. Die generierte 2,5-Dilithiothiophen-Suspension wurde nach beendeter Reaktionszeit und Abkühlen auf -78 °C mittels eines Isopropanol/Trockeneisbades in 130 ml absolutem THF aufgenommen. Dem Gemisch wurde über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 440 mg (4.00 mmol) TMSCl in 40 ml absolutem THF langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührte das Reaktionsgemisch 30 min lang bei -78 °C, bevor 0.40 ml (5.20 mmol) Dimethylformamid in reiner Form zugegeben wurden. Die Lösung wurde nochmals 40 min lang gerührt, bevor sie auf RT auftauen gelassen wurde. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit einer 5%igen Salzsäurelösung neutralisiert und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether (dreimal 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 10:1) an Kieselgel.

**Farblose Flüssigkeit (361 mg, 1.96 mmol, 49 %).**

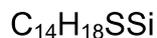
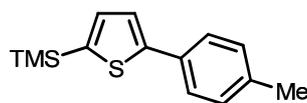
**5.3. Elektrophile Abfangreaktionen-Negishi-Kupplungen an Dilithiothiophenen**

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurden 2.50 ml (1.6 M in <sup>n</sup>Hexan, 4.00 mmol) <sup>n</sup>BuLi und 0.60 ml TMEDA (4.00 ml) in 80 ml THF bei -78 °C vorgelegt und 10 min lang gerührt. Der Lösung wurden langsam 484 mg (2.00 mmol) 2,5-Dibromthiophen zugeführt und das Reaktionsgemisch im Anschluss

30 min lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Im Folgenden wurden der generierten 2,5-Dilithiothiophen-Suspension 217 mg (2.00 mmol) TMSI gelöst in 20 ml THF über einen Zeitraum von 3 h zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch weitere 30 min lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, bevor 496 mg (2.20 mmol)  $\text{ZnBr}_2$ , gelöst in 5 ml THF, der Lösung zugeführt wurden. Nach 15minütigem Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die Reaktion auf RT aufgetaut und nochmals 20 min lang gerührt. Dem Reaktionsgemisch wurde eine Lösung von 2.20 mmol des zu kuppelnden Aryliodids sowie 5 mol%  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  zugegeben und die Reaktion 16 h lang bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch an Kieselgel gereinigt. Die experimentellen Details sind der nachfolgenden Tabelle 35 zu entnehmen.

**Tabelle 35: Experimentelle Details zur Synthese der asymmetrischen Diarene 2.**

Eintrag	Aryliodid	Isolierte Ausbeute
1	480 mg (2.20 mmol) 4-Iodtoluol	316 mg (64 %) <b>2a</b>
2	510 mg (2.20 mmol) 1-Iod-3,5-dimethylbenzol	282 mg (54 %) <b>2b</b>
3	515 mg (2.20 mmol) 4-Iodanisol	412 mg (78 %) <b>2c</b>
4	524 mg (2.20 mmol) 1-Chlor-4-iodbenzol	304 mg (57 %) <b>2d</b>
5	488 mg (2.20 mmol) 1-Fluor-4-iodbenzol	280 mg (56 %) <b>2e</b>
6	576 mg (2.20 mmol) Methyl-4-iodbenzoesäureester	343 mg (59 %) <b>2f</b>
7	504 mg (2.20 mmol) 4-Iodbenzonnitril	268 mg (52 %) <b>2g</b>
8	451 mg (2.20 mmol) 3-Iodpyridin	313 mg (67 %) <b>2h</b>

**Trimethyl(5-*p*-tolylthiophen-2-yl)silan (2a)**

246.4

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 20:1) an Kieselgel.

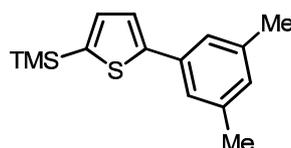
**Gelblicher Feststoff (316 mg, 1.28 mmol, 64 %), Smp. 62 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 0.33 (s, 9 H), 2.35 (s, 3 H), 7.18 (m, 3 H), 7.31 (d, *J* = 3.4 Hz, 1 H), 7.51 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ -0.4 (CH<sub>3</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>), 123.9 (CH), 126.0 (CH), 129.5 (CH), 131.7 (C<sub>quart</sub>), 133.8 (C<sub>quart</sub>), 134.9 (CH), 137.3 (C<sub>quart</sub>), 139.4 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS (70 eV, m/z (%)):** 246 ([M]<sup>+</sup>, 61), 231 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 73 ([C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>Si]<sup>+</sup>, 2).

**MS HR (EI):** ber.: 246.0898, gef.: 246.0920.

**(5-(3,5-Dimethylphenyl)thiophen-2-yl)trimethylsilan (2b)**

260.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan) an Kieselgel.

**Farbloses Öl (282 mg, 1.08 mmol, 54 %).**

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 0.32 (s, 9 H), 2.33 (s, 6H), 6.90 (s, 1 H), 7.18 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 7.23 (s, 2 H), 7.31 (d, <sup>3</sup>*J* = 3.3 Hz, 1H ).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 0.1 (CH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 124.2 (CH), 129.4 (CH), 134.5 (C<sub>quart</sub>), 135.1 (C<sub>quart</sub>), 138.5 (CH), 139.8 (C<sub>quart</sub>), 150.2 (C<sub>quart</sub>).

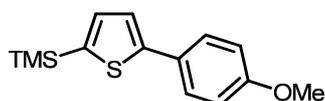
**EI MS (70 eV, m/z (%)):** 260 ( $[M]^+$ , 44), 245 ( $[M-CH_3]^+$ , 100), 215 ( $[C_{12}H_{11}SSi]^+$ , 5), 123 (9), 115 (43).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 544 \text{ cm}^{-1}$  (w), 561 (w), 608 (w), 623 (m), 652 (w), 692 (m), 756 (m), 802 (s), 842 (s), 947 (w), 990 (s), 1055 (m), 1084 (w), 1182 (w), 1212 (m), 1250 (s), 1323 (w), 1377 (w), 1438 (m), 1526 (w), 1601 (m), 1760 (w), 2858 (m), 2925 (m), 2956 (m).

**UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 294 nm (12700), 314 nm (sh, 21800).

**Analyse für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>SSi [260.5]:** ber.: C: 69.17, H: 7.74; gef.: C: 69.34, H: 7.60.

### (5-(4-Methoxyphenyl)thiophen-2-yl)trimethylsilan (2c)



C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>OSSi

262.4

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 10:1) an Kieselgel.

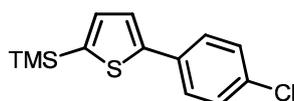
**Gelblicher Feststoff (412 mg, 1.56 mmol, 78 %), Smp. 71 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 0.32$  (s, 9 H), 3.82 (s, 3 H), 6.89 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2 H), 7.17 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1 H), 7.24 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1 H), 7.53 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 0.1$  (CH<sub>3</sub>), 55.5 (CH<sub>3</sub>), 114.3 (CH), 123.6 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (C<sub>quart</sub>), 135.1 (CH), 139.0 (C<sub>quart</sub>), 149.7 (C<sub>quart</sub>), 159.3 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS (70 eV, m/z (%)):** 262 ( $[M]^+$ , 65), 247 ( $[M-CH_3]^+$ , 100).

### (5-(4-Chlorphenyl)thiophen-2-yl)trimethylsilan (2d)



C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClSSi

266.9

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan) an Kieselgel.

**Farbloser Feststoff (304 mg, 1.14 mmol, 57 %), Smp. 73 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 0.32 (s, 9 H), 7.18 (d, *J* = 3.4 Hz, 1 H), 7.31 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 7.31 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.52 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 0.2 (CH<sub>3</sub>), 125.0 (CH), 127.5 (CH), 129.3 (CH), 133.3 (C<sub>quart</sub>), 133.4 (C<sub>quart</sub>), 135.4 (CH), 141.0 (C<sub>quart</sub>), 148.5 (C<sub>quart</sub>).

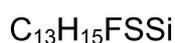
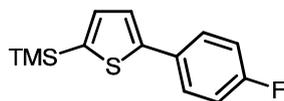
**EI MS (70 eV, m/z (%)):** 268 ([<sup>37</sup>Cl-M]<sup>+</sup>, 8), 266 ([<sup>35</sup>Cl-M]<sup>+</sup>, 36), 251 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 126 (20), 115 (43).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 506 cm<sup>-1</sup> (w), 626 (w), 699 (w), 731 (w), 755 (m), 817 (s), 804 (s), 842 (s), 947 (m), 995 (m), 1011 (w), 1076 (w), 1093 (m), 1114 (w), 1203 (w), 1251 (m), 1315 (w), 1402 (w), 1434 (w), 1459 (w), 1486 (m), 1509 (w), 1524 (w), 1543 (w), 1561 (w), 1626 (w), 1632 (w), 1655 (w), 1686 (w), 1701 (w), 1719 (w), 1751 (w), 1774 (w), 2346 (w), 2959 (m), 3449 (m).

**UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** λ<sub>max</sub> (ε) 296 nm (13500), 317 nm (sh, 7900).

**Analyse für C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClSSi [266.8]:** ber.: C: 58.51, H: 5.67. gef.: C: 58.28, H: 5.54.

### (5-(4-Fluorphenyl)thiophen-2-yl)trimethylsilan (2e)



250.4

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan) an Kieselgel.

**Farbloser Feststoff (280 mg, 1.12 mmol, 56 %), Smp. 53 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz):** δ = 0.34 (s, 9 H), 7.02-7.09 (m, 2 H), 7.20 (d, *J* = 3.4 Hz, 1 H), 7.29 (d, *J* = 3.4 Hz, 1 H), 7.53-7.61 (m, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 0.12 (CH<sub>3</sub>), 116.0 (d, <sup>1</sup>*J* = 21.8 Hz, CH), 124.6 (CH), 127.9 (CH), 131.0 (C<sub>quart</sub>), 116.1 (C<sub>quart</sub>), 135.2 (CH), 140.3 (C<sub>quart</sub>), 148.7 (C<sub>quart</sub>), 162.5 (d, <sup>1</sup>*J* = 24.7 Hz, C<sub>quart</sub>).

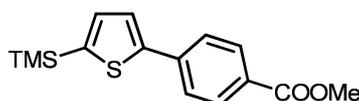
**EI MS (70 eV, m/z (%)):** 250 ([M]<sup>+</sup>, 39), 235 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 118 (16), 115 (22).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 580 cm<sup>-1</sup> (w), 630 (w), 699 (w), 758 (m), 804 (s), 820 (m), 839 (s), 951 (m), 996 (m), 1013 (w), 1080 (w), 1100 (w), 1163 (w), 1228 (m), 1255 (m), 1301 (w), 1409 (w), 1436 (w), 1498 (m), 1509 (w), 1532 (m), 1560 (w), 1600 (w), 1638 (w), 1655 (w), 1686 (w), 1701 (w), 1719 (w), 1775 (w), 1887 (w), 2960 (m), 3070 (w), 3448 (m).

**UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 290 nm (14800), 309 nm (sh, 10800).

**Analyse für C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>FSSi [250.4]:** ber.: C: 62.35 H: 6.04; gef.: C: 62.41, H: 6.26.

### Methyl 4-(5-(trimethylsilyl)thiophen-2-yl)benzoate (2f)



290.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan) an Kieselgel.

**Farbloser Feststoff (343 mg, 1.18 mmol, 59 %), Smp.** 94 °C.

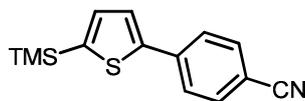
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.33 (s, 9 H), 3.90 (s, 3 H), 7.21 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1 H), 7.44 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1 H), 7.66 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2 H), 8.01 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.1 (CH<sub>3</sub>), 52.3 (CH<sub>3</sub>), 125.8 (CH), 128.9 (C<sub>quart</sub>), 130.5 (CH), 131.2 (CH), 137.9 (CH), 137.9 (C<sub>quart</sub>), 142.2 (C<sub>quart</sub>), 148.3 (C<sub>quart</sub>), 167.0 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 290 ([M]<sup>+</sup>, 34), 275 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 122 (19), 115 (31).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 699 cm<sup>-1</sup> (w), 725 (w), 770 (m), 855 (m), 1016 (w), 1113 (s), 1188 (m), 1262 (m), 1283 (s), 1439 (m), 1605 (m), 1715 (s), 3456 (w).

**UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 314 nm (23400).

**4-(5-(Trimethylsilyl)thiophen-2-yl)benzonnitril (2g)**C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NSSi

257.4

**Farbloser Feststoff (268 mg, 1.04 mmol, 52 %), Smp.** 109 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.33 (s, 9 H), 7.22 (d, *J* = 3.4 Hz, 1 H), 7.44 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 7.60 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.68 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H).

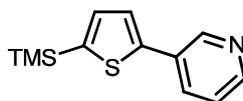
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.0 (CH<sub>3</sub>), 110.6 (C<sub>quart</sub>), 119.1 (C<sub>quart</sub>), 126.3 (CH), 132.8 (CH), 132.9 (CH), 135.5 (CH), 138.8 (C<sub>quart</sub>), 143.3 (C<sub>quart</sub>), 147.9 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS** (70 eV, *m/z* (%)): 257 ([M]<sup>+</sup>, 34), 242 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 121 (10), 115 (16).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 525 cm<sup>-1</sup> (w), 554 (w), 629 (w), 704 (w), 762 (m), 813 (s), 844 (s), 948 (m), 991 (s), 1075 (m), 1177 (m), 1201 (m), 1251 (s), 1317 (m), 1410(m), 1492 (m), 1528 (m), 1602 (s), 2226 (s), 2962 (s), 3419 (m).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 319 nm (26200), 337 nm (sh, 16600).

**Analyse für C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NSSi [257.4]:** ber.: C: 65.32, H: 5.87, N: 5.44; gef.: C: 65.15, H: 6.07, N: 5.36.

**3-(5-(Trimethylsilyl)thiophen-2-yl)pyridin (2h)**C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NSSi

233.4

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 10:1) an Kieselgel.

**Oranger Feststoff (313 mg, 1.34 mmol, 67 %), Smp.** 45 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.33 (s, 9 H), 7.22 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1 H), 7.28 (dd,  $J = 4.8$  Hz, 7.9 Hz, 1 H), 7.39 (d,  $^3J = 3.4$ , 1 H), 7.82 - 7.89 (m, 1H), 8.48 (dd,  $J = 1.2$  Hz, 4.7 Hz, 1 H), 8.87 (d,  $^4J = 1.9$  Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.1 (CH<sub>3</sub>), 123.8 (CH), 125.6 (CH), 130.6 (C<sub>quart</sub>), 133.2 (CH), 135.4 (CH), 142.0 (C<sub>quart</sub>), 145.7 (C<sub>quart</sub>), 147.2 (CH), 148.6 (CH).

**EI MS** (70 eV, m/z (%)): 233 ([M]<sup>+</sup>, 37), 218 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 115 (24).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 544$  cm<sup>-1</sup> (w), 617 (w), 646 (w), 704 (m), 762 (m), 798 (s), 844 (s), 950 (w), 995 (m), 1022 (w), 1082 (w), 1124 (w), 1184 (w), 1246 (m), 1314 (w), 1414 (m), 1524 (w), 1581 (w), 2958 (m), 3440 (m).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 296 nm (6900), 316 nm (sh, 4700).

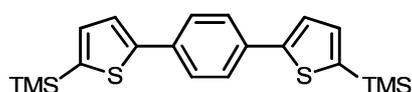
**Analyse für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NSSi [233.4]**: ber.: C: 61.75, H: 6.48, N: 6.00; gef.: C: 61.62, H: 6.62, N: 5.75.

### Allgemeine Vorschrift zur Synthese der symmetrisch substituierten Triarene 3

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurden 5.40 ml (1.6 M in <sup>n</sup>Hexan, 8.00 mmol) <sup>n</sup>BuLi und 1.20 ml TMEDA (4.00 ml) in 120 ml THF bei -78 °C vorgelegt und 10 min lang gerührt. Der Lösung wurden langsam 968 mg (4.00 mmol) 2,5-Dibromthiophen zugeführt und das Reaktionsgemisch im Anschluss 30 min lang bei -78 °C gerührt. Im Folgenden wurden der generierten 2,5-Dilithiothiophen-Suspension 434 mg (4.00 mmol) TMSCl gelöst in 40 ml THF über einen Zeitraum von 3 h zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch weitere 30 min lang bei -78 °C gerührt, bevor 992 mg (4.40 mmol) ZnBr<sub>2</sub>, gelöst in 10 ml THF, der Lösung zugeführt wurden. Nach 15minütigem Rühren bei -78 °C wurde die Reaktion auf RT aufgetaut und nochmals 20 min lang gerührt. Dem Reaktionsgemisch wurde eine Lösung von 1.50 mmol des zu kuppelnden Diiodarens sowie 5 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> zugegeben und die Reaktion 36 h lang bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch an Kieselgel gereinigt (experimentelle Details siehe Tabelle 36).

Tabelle 36: Experimentelle Details zur Synthese der symmetrisch substituierten Triarene 3.

Eintrag	Diodkomponente	Isolierte Ausbeute
1	495 mg (1.50 mmol) 1,4-Diiodbenzol	389 mg (67 %) <b>3a</b>
2	504 mg (1.50 mmol) 2,5-Diiodthiophen	353 mg (60 %) <b>3b</b>

**1,4-Bis(5-(trimethylsilyl)thiophen-2-yl)benzol (3a)**

386.7

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan an Kieselgel).

**Farbloser Feststoff (389 mg, 1.01 mmol, 67 %), Smp.** 147 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.34 (s, 18 H), 7.20 (d, <sup>3</sup>J = 3.4 Hz, 2H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J = 3.4 Hz, 2 H), 7.61 (s, 4 H).

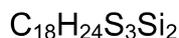
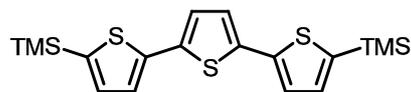
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.1 (CH<sub>3</sub>), 124.6 (CH), 126.5 (CH), 133.7 (C<sub>quart</sub>), 135.3 (CH), 140.4 (C<sub>quart</sub>), 149.3 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS** (70 eV, m/z (%)): 386 ([M]<sup>+</sup>, 20), 371 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 18), 115 (45), 91 (14), 73 (100).

**IR** (KBr): = 630 cm<sup>-1</sup> (w), 698 (w), 758 (m), 804 (s), 840 (s), 950 (m), 1001 (m), 1017 (w), 1047 (w), 1082 (w), 1206 (w), 1252 (m), 1320 (w), 1434 (w), 1491 (w), 1541 (w), 1637 (w), 2959(m), 3424 (m).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 264 nm (5700), 336 nm (31400), 357 nm (sh, 20500).

**Analyse für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [386.7]:** ber.: C: 62.12, H: 6.78; gef.: C: 62.22, H: 6.92.

**5,5''-Bis(trimethylsilyl)-2,2':5',2''-terthiophen (3b)**

392.7

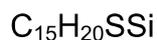
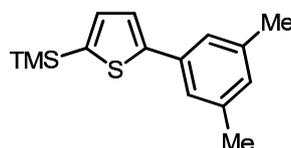
Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan an Kieselgel).

**Gelblicher Feststoff (353 mg, 0.90 mmol, 60 %).**

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.32 (s, 18 H), 7.06 (s, 2 H), 7.12 (d,  $J$  = 3.4 Hz, 2 H), 7.20 (d,  $J$  = 3.4 Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.1 ( $\text{CH}_3$ ), 124.6 (CH), 125.1 (CH), 135.0 (CH), 136.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 140.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 142.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

**EI MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 393 ( $[\text{M}]^+$ , 2.5), 320 (47), 305 (46), 261 (47), 215 (49), 203 (12), 184 (12), 171 (36), 137 (17), 115 (100), 109 (10).

**Synthesevorschrift für Verbindung 2b ausgehend von Thiophen**

260.5

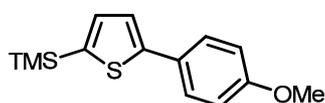
In einem ausgeheiztem Schlenkcolben unter Argonatmosphäre wurden 3.30 ml (2.5 M in  $^n$ Hexan, 8.00 mmol) und 1.20 ml (8.00 mmol) TMEDA in 20 ml absolutem  $^n$ Hexan vorgelegt. Der Lösung wurden 337 mg (4.00 mmol) Thiophen zugeführt und das Reaktionsgemisch im Anschluss 90 min lang unter Rückfluss erhitzt. Die generierte 2,5-Dilithiothiophen-Suspension wurde nach beendeter Reaktionszeit und Abkühlen auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mittels eines Isopropanol/Trockeneisbades in 130 ml absolutem THF aufgenommen. Dem Gemisch wurde über einen Zeitraum von 3 h eine Lösung von 440 mg (4.00 mmol)  $\text{TMSCl}$  in 40 ml absolutem THF langsam zugetropft. Nach

beendeter Zugabe rührte das Reaktionsgemisch 30 min lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevor 992 mg (4.40 mmol)  $\text{ZnBr}_2$ , gelöst in 10 ml THF, der Lösung zugeführt wurden. Nach 15minütigem Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die Reaktion auf RT aufgetaut und nochmals 20 min lang gerührt. Dem Reaktionsgemisch wurde eine Lösung von 1021 mg (4.40 mmol) 1-Iod-3,5-dimethylbenzol sowie 5 mol%  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  zugegeben und die Reaktion 16 h lang bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 10:1) an Kieselgel gereinigt.

**Farbloses Öl (406 mg, 1.56 mmol, 39 %).**

#### 5.4. Elektrophile Abfangreaktionen-*BLEBS*-Kupplungen an Dilithiothiophenen

##### (5-(4-Methoxyphenyl)thiophen-2-yl)trimethylsilan (2c)



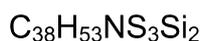
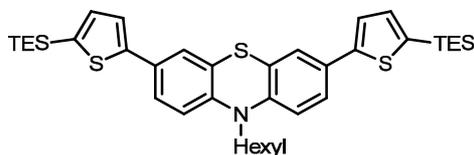
262.4

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurden 2.50 ml (1.6 M in  $^n$ Hexan, 4.00 mmol)  $^n\text{BuLi}$  und 0.60 ml TMEDA (4.00 ml) in 80 ml THF bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgelegt und 10 min lang gerührt. Der Lösung wurden langsam 484 mg (2.00 mmol) 2,5-Dibromthiophen zugeführt und das Reaktionsgemisch im Anschluss 30 min lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Im Folgenden wurden der generierten 2,5-Dilithiothiophen-Suspension 217 mg (2.00 mmol)  $\text{TMSCl}$  gelöst in 20 ml THF über einen Zeitraum von 3 h zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch weitere 30 min lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, bevor 229 mg (2.20 mmol) Trimethylboronsäureester, gelöst in 5 ml THF, der Lösung zugeführt wurden. Nach 15minütigem Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die Reaktion auf RT aufgetaut und nochmals

20 min lang gerührt. Dem Reaktionsgemisch wurde eine Lösung von 515 mg (2.20 mmol) 4-Iodanisol in 5 ml THF, 5 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sowie 247 mg (2.20 mmol) Kalium-*tert*-butanolat zugegeben und die Reaktion 16 h lang bei 60 °C gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 10:1) an Kieselgel.

**Gelblicher Feststoff (412 mg, 1.56 mmol, 78 %)**

**10-Hexyl-3,7-bis(5-(triethylsilyl)thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin (4)**



676.2

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurden 2.50 ml (1.6 M in <sup>n</sup>Hexan, 4.00 mmol) <sup>n</sup>BuLi und 0.60 ml TMEDA (4.00 ml) in 80 ml THF bei -78 °C vorgelegt und 10 min lang gerührt. Der Lösung wurden langsam 484 mg (2.00 mmol) 2,5-Dibromthiophen zugeführt und das Reaktionsgemisch im Anschluss 30 min lang bei -78 °C gerührt. Im Folgenden wurden der generierten 2,5-Dilithiothiophen-Suspension 301 mg (2.00 mmol) TESCOI gelöst in 20 ml THF über einen Zeitraum von 3 h zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch weitere 30 min lang bei -78 °C gerührt, bevor 229 mg (2.20 mmol) Trimethylboronsäureester, gelöst in 5 ml THF, der Lösung zugeführt wurden. Nach 15minütigem Rühren bei -78 °C wurde die Reaktion auf RT aufgetaut und nochmals 20 min lang gerührt. Dem Reaktionsgemisch wurde eine Lösung von 662 mg (1.50 mmol) 3,7-Dibrom-10-hexyl-10H-phenothiazin in 5 ml THF, 5 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sowie 247 mg (2.20 mmol) Kalium-*tert*-butanolat zugegeben und die Reaktion 16 h lang bei 60 °C gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 10:1) an Kieselgel.

**Gelbes Öl (588 mg, 0.87 mmol, 58 %).**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.69-0.82 (m, 15 H), 0.93 (t,  $J = 7.8$  Hz, 18 H), 1.16-1.29 (m, 4 H), 1.36-1.44 (m, 2 H), 1.73 (dt,  $J = 14.6, 7.2$  Hz, 2 H), 3.89 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 6.97 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H), 7.17 (d,  $J = 3.5$  Hz, 2 H), 7.34-7.38 (m, 4 H), 7.41 (dd,  $J = 8.5, 2.2$  Hz, 2 H).

**MALDI MS** (m/z): 676 ([M]<sup>+</sup>).

**Analyse für C<sub>38</sub>H<sub>53</sub>NS<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>:** ber.: C: 67.50, H: 7.90, N: 2.07; gef.: C: 67.24, H: 8.06, N: 2.24.

## 5.5. Synthesen der Enaminvorläufer **6**

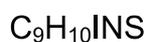
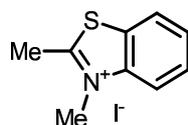
Die Synthese der Enaminvorläufer **6** erfolgte, wenn möglich, in den reinen Quartärnierungsmitteln. Eine Aufreinigung wurde entweder durch einfaches Waschen der Salze mit verschiedenen Lösemitteln oder durch Umkristallisation erreicht. Aufgrund der Unlöslichkeit der Produkte wurde auf eine weiterführende Analytik neben der Elementaranalyse verzichtet. Genauere experimentelle Details sind der Tabelle 37 zu entnehmen.

**Tabelle 37: Experimentelle Details zur Synthese der Enaminvorläufer **6**.**

Eintrag	Edukt	Quartärnierungsreagenz	Isolierte Ausbeute
1	6.0 g (40 mmol) 2-Methylbenzo[ <i>d</i> ]thiazol	16.8 g (120 mmol) Methyliodid	11.6 g (53 %) <b>6a</b>
2	2.0 g (10.9 mmol) 5-Chlor-2-methylbenzo- [ <i>d</i> ]thiazol	14.0 g (100 mmol) Methyliodid	2.1 g (59 %) <b>6b</b>
3	1.0 g (5.6 mmol) 5-Methoxy-2-methyl- benzo[ <i>d</i> ]thiazol	7.9 g (55.8 mmol) Methyliodid	1.0 g (56 %) <b>6c</b>
4	1.6 g (10.0 mmol) 2,6-Dimethylbenzo- [ <i>d</i> ]thiazol	7.1 g (50 mmol) Methyliodid	3.0 g (99 %) <b>6d</b>
5	5.3 g (40.0 mmol) 2-Methylbenzo[ <i>d</i> ]oxazol	17.0 g (120 mmol) Methyliodid	6.9 g (63 %) <b>6e</b>
6	1.5 g (10 mmol) 1,2-Dimethyl-1 <i>H</i> -benzo- [ <i>d</i> ]imidazol	4.3 g (30 mmol) Methyliodid	2.0 g (71 %) <b>6f</b>
7	1.9 g (20 mmol)	5.7 g (40 mmol)	4.7 g (99 %) <b>6g</b>

	4-Methylpyridin	Methyliodid	
8	4.3 g (30.0 mmol)	4.4 g (31.0 mmol)	5.9 g (69 %) <b>6h</b>
	Lepidin	Methyliodid	
9	1.9 g (10.0 mmol)	2.8 g (20.0 mmol)	2.0 g (60 %) <b>6i</b>
	9-Methylacridin	Methyliodid	
10	4.3 g (30.0 mmol)	8.5 g (60.0 mmol)	5.0 g (59 %) <b>6j</b>
	2-Methylchinolin	Methyliodid	
11	4.3 g (30.0 mmol)	5.6 g (30.0 mmol)	8.8 g (89 %) <b>6k</b>
	2-Methylchinolin	Methylsulfonsäureester	

### 2,3-Dimethylbenzo[d]thiazol-3-iumiodid (**6a**)<sup>137</sup>

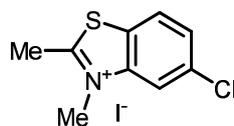


291.2

In einem ausgeheizten Einhalskolben und unter Argonatmosphäre wurden 6.0 g (40.0 mmol) 2-Methylbenzothiazol in 16.8 g (120 mmol) Methyliodid gelöst und 16 h lang bei 60 °C unter Rückfluss gerührt. Die anfangs gelbliche, klare Lösung wurde schon nach wenigen Minuten trüb. Nach Beendigung der Reaktion wurde der entstandene gelbliche Feststoff mit trockenem Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit.

**Farbloser Feststoff (11.6 g, 21.2 mmol, 53 %), Smp.** 230 °C (Lit.: 230 °C).

**Analyse für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>INS [291.2]:** ber.: C: 37.13, H: 3.46, N: 4.81; gef.: C: 37.39, H: 3.64, N: 4.78.

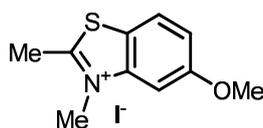
**5-Chlor-2,3-dimethylbenzo[d]thiazol-3-iumiodid (6b)**

325.6

In einem ausgeheizten Schlenkcolben unter Argonatmosphäre wurden 2.0 g (10.9 mmol) 5-Chlor-2-methylbenzo[d]thiazol und 14 g (100 mmol) Methyljodid 16 h lang bei 60 °C gerührt. Daraufhin wurden 20 ml trockener Diethylether zugegeben und nochmals 16 h lang bei 40 °C gerührt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und mit trockenem Diethylether gewaschen.

**Farbloser Feststoff (2.1 g, 6.3 mmol, 59 %), Smp. 270 °C.**

**Analyse für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ClINS [325.6]:** ber.: C: 33.10, H: 3.09, N: 4.29; gef.: C: 33.22, H: 2.80, N: 4.26.

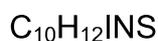
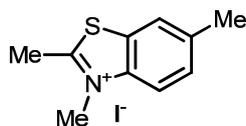
**5-Methoxy-2,3-dimethylbenzo[d]thiazol-3-iumiodid (6c)**

321.2

In einem ausgeheiztem Schlenkcolben unter Argonatmosphäre wurden 1 g (5.58 mmol) 5-Methoxy-2-methylbenzo[d]thiazol in 7.9 g (55.8 mmol) Methyljodid gelöst und 16 h lang bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit trockenem Diethylether gewaschen

**Farbloser Feststoff (1.0 g, 3.1 mmol, 56 %), Smp. 247 °C.**

**Analyse für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>INOS [321.2]:** ber.: C: 37.40, H: 3.77, N: 4.36; gef.: C: 37.19, H: 3.77, N: 4.18.

**2,3,6-Trimethylbenzo[*d*]thiazol-3-iumiodid (6d)<sup>138</sup>**

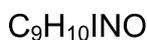
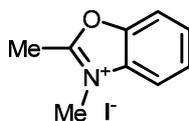
305.2

In einem ausgeheiztem Schlenkcolben unter Argonatmosphäre wurden 6.0 g (40 mmol) 4-Methylacetanilid in 50 ml absolutem Toluol vorgelegt und mit 8.1 g (20 mmol) *Lawesson's*-Reagenz versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h lang bei 120 °C gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde der entstandene braune Niederschlag säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Dichlormethan 2:1) an Kieselgel gereinigt, wobei 3.8 g (23.0 mmol, 58 %) 4-Methylthioacetanilid isoliert werden konnten. Dieses wurde in 20 ml alkalischem (*pH* > 14) Wasser aufgenommen und mit 1 ml EtOH versetzt. Die Suspension wurde zu einer siedenden Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung in Wasser langsam über einen Zeitraum von 1 h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch 3 h lang bei 90 °C gerührt bevor die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mittels MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 9:1) an Kieselgel gereinigt, wobei 1.8 g (11.0 mmol, 68 %) 2,6-Dimethylbenzo[*d*]thiazol isoliert werden konnten.

Zur Quartärnierung wurden in einem ausgeheiztem Schlenkcolben unter Argonatmosphäre 1.6 g (10.0 mmol) 2,6-Dimethylbenzo[*d*]thiazol in 7.1 g (50 mmol) Methyljodid vorgelegt und 48 h lang auf 40 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das erhaltene Rohprodukt abfiltriert und mit Diethylether gewaschen.

**Farbloser Feststoff (3.0 g, 9.9 mmol, 99 %), Smp.** 146 °C.

**Analyse für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>INS [305.2]:** ber.: C: 39.36, H: 3.96, N: 4.59; gef.: C: 39.23, H: 4.08, N: 4.50.

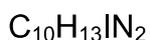
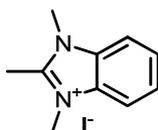
**2,3-Dimethylbenzo[d]oxazol-3-iumiodid (6e)**

275.1

In einem ausgeheizten Schlenk Kolben unter Argonatmosphäre wurden 5.3 g (40.0 mmol) 2-Methylbenzo[d]oxazol in 17.0 g (120 mmol) Methyljodid gelöst und 16 h lang bei 60 °C unter Rückfluss gerührt. Die anfangs gelbliche, klare Lösung wurde schon nach wenigen Minuten trüb. Nach Beendigung der Reaktion wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, mit absolutem Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit.

**Farbloser Feststoff (6.9 g, 25.2 mmol, 63 %), Smp. 208 °C.**

**Analyse für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{INO}$  [275.1]:** ber.: C: 39.30, H: 3.66, N: 5.09, gef.: C: 39.21, H: 3.57, N: 4.92.

**1,2,3-Trimethyl-1-benzo[d]imidazol-3-iumiodid (6f)**

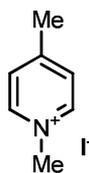
288.1

In einem Schlenk Kolben unter Argonatmosphäre wurde 0.23 g (10 mmol) in Natrium 4 ml Methanol unter Eisbadkühlung gelöst. Anschließend wurden 1.5 g (10 mmol) 1,2-Dimethyl-1*H*-benzo[d]imidazol zu der Methanolatlösung gegeben und das Gemisch mit 4.3 g (30 mmol) Methyljodid versetzt. Der Kolben wurde dicht verschlossen und der Kolbeninhalt 2 h lang auf 90 °C erwärmt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, das ausgefallene Produkt abfiltriert und mit Aceton gewaschen.

**Farbloser Feststoff (2.0 g, 7.1 mmol, 71 %), Smp. 251 °C**

**Analyse für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>IN<sub>2</sub> [288.1]:** ber.: C: 41.69, H: 4.55, N: 9.72; gef.: C: 41.82, H: 4.37, N: 9.60.

**1,4-Dimethylpyridin-1-iumiodid (6g)**



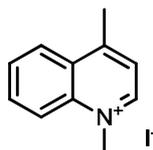
C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>IN  
235.1

In einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurden 1.9 g (20.0 mmol) 4-Methylpyridin in 5.7 g (40 mmol) Methyljodid gelöst und 16 h lang bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die anfangs gelbliche, klare Lösung wurde schon nach wenigen Minuten trüb. Nach Beendigung der Reaktion wurde der entstandene Feststoff mit absolutem Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit.

**Farbloser Feststoff (4.7 g, 19.8 mmol, 99 %), Smp. 151 °C.**

**Analyse für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>INO [235.1]:** ber.: C: 35.77, H: 4.29, N: 5.96, gef.: C: 35.49, H: 4.17, N: 5.85.

**1,4-Dimethylquinoliniumiodid (6h)<sup>139</sup>**



C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>IN  
285.12

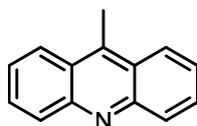
In einem ausgeheiztem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurden 4.3 g (30.0 mmol) Lepidin und 4.4 g (31.0 mmol) Methyljodid in 20 ml absolutem Ethanol

gelöst und 2 h lang unter Rückfluss erhitzt. Der sich gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

**Farbloser Feststoff (5.9 g, 20.7 mmol, 69 %), Smp. 169 °C.**

**Analyse für C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N [285.1]:** ber.: C: 46.34, H: 4.24, N: 4.91; gef.: C: 46.12, H: 4.14, N: 4.86.

### 9-Methylacridin



C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N

193.2

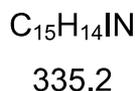
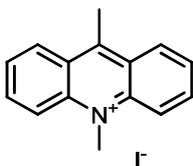
In einem Einhalskolben wurden 3.0 g (18.0 mmol) Diphenylamin mit 3.0 g (50.0 mmol) Essigsäure und 12.8 g (94.0 mmol) Zinkchlorid versetzt. Das Gemisch wurde auf 180 °C erhitzt und die überschüssige Essigsäure abdestilliert. Anschließend wurde die entstandene Schmelze 16 h lang auf 200 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Kolbeninhalt in einem Gemisch aus Wasser /Aceton/Ammoniak aufgenommen und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (Toluol) an Alox gereinigt

**Brauner Feststoff (3.3 g, 8.6 mmol, 48 %), Smp. 118 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.02 (s, 3 H), 7.46 (ddd, *J* = 8.6, 6.5, 1.2 Hz, 2 H), 7.64-7.70 (m, 2 H), 8.14 (dd, *J* = 13.4, 4.6 Hz, 4 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 13.8 (CH<sub>3</sub>), 124.7 (CH), 125.6 (CH), 125.7 (C<sub>quart</sub>), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 142.5 (C<sub>quart</sub>), 148.6 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS** (70 eV, *m/z* (%)): 193 ([M]<sup>+</sup>, 12), 169 (100).

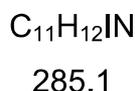
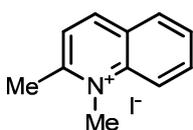
**9,10-dimethylacridiniumiodid (6i)**

In einem ausgeheiztem Schlenk Kolben unter Argonatmosphäre wurden unter Lichtausschluss 1.9 g (10.0 mmol) 9-Methylacridin in 40 ml absolutem Acetonitril vorgelegt und mit 2.8 g (20 mmol) Methyljodid versetzt. Das Gemisch wurde 12 h lang bei 40 °C gerührt, der erhaltene Niederschlag im Anschluss abfiltriert und das Produkt mit Acetonitril gewaschen.

**Farbloser Feststoff (2.0 g, 6.0 mmol, 60 %), Smp.** 251 °C.

**Ausbeute:** 2.0 g (60 %).

**Analyse für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>IN [335.2]:** ber.: C: 53.75, H: 4.21, N: 4.18; gef.: C: 53.61, H: 4.46, N: 4.20.

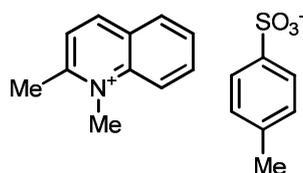
**1,2-Dimethylchinoliniumiodid (6j)**

In einem ausgeheizten Schlenk Kolben unter Argonatmosphäre wurden 4.3 g (30.0 mmol) 2-Methylchinolin in 8.5 g (60.0 mmol) Methyljodid gelöst und 16 h lang bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, mit absolutem Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit.

**Farbloser Feststoff (5.0 g, 17.7 mmol, 59 %).**

**Analyse für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>INO [285.1]:** ber.: C: 46.34, H: 4.24, N: 4.91, gef.: C: 46.32, H: 4.19, N: 4.81.

### 1,2-Dimethylchinoliniumtolylsulfonat (6k)



329.4

In einem ausgeheizten Schlenk Kolben unter Argonatmosphäre wurden 4.3 g (30.0 mmol) 2-Methylchinolin in 5.6 g (30.0 mmol) Methyltolylsulfonsäureseter gelöst und 16 h lang bei 120 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, mit absolutem Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit.

**Farbloser Feststoff (8.8 g, 26.7 mmol, 89 %), Smp.** 121 °C.

**Analyse für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>INO [285.1]:** ber.: C: 65.63, H: 5.81, N: 4.25, gef.: C: 65.42, H: 5.63, N: 4.01.

## 5.6. Synthesen der 2-Iod-N-alkinoylanilide 7

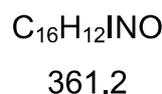
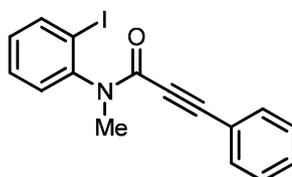
In einem ausgeheiztem Schlenk Kolben wurde unter Argonatmosphäre das terminale Alkin in 120 ml absolutem THF vorgelegt und mittels Isopropanol/Trockeneis-Bad auf -78 °C gekühlt. Nach erfolgtem Abkühlen wurden über einen Zeitraum von 10 min 1 eq. <sup>n</sup>BuLi zugegeben und die Lösung 30 min lang bei -78 °C gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 2-Iodphenylisocyanat, woraufhin die Reaktion weitere 2 h lang bei -78 °C gerührt wurde. Man ließ die Reaktion langsam auf -20 °C auftauen, bevor das entsprechende Elektrophil zugegeben wurde. Nach Erwärmen auf RT wurde das Reaktionsgemisch 16 h lang gerührt, danach das Lösemittel unter

vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch an Kieselgel gereinigt (Tabelle 38).

**Tabelle 38: Experimentelle Details zur Synthese der *N*-(2-Iodphenyl)alkinamide 7.**

Eintrag	Alkin	Isocyanat	Elektrophil	Isolierte Ausbeute
1	2.2 g (22.00 mmol) Phenylacetylen	4.9 g (20.00 mmol)	3.5 g (25.00 mmol) Methyljodid	6.0 g (83 %) <b>7a</b>
2	2.2 g (22.00 mmol) Phenylacetylen	4.9 g (20.00 mmol)	4.8 g (25.00 mmol) Tosylchlorid	5.3 g (53 %) <b>7b</b>
3	3.0 g (22.00 mg) 4-Chlorphenylacetylen	4.9 g (20.00 mmol)	4.8 g (25.00 mmol) Tosylchlorid	7.2 g (67 %) <b>7c</b>

### 3-Phenylpropinsäure-(2-iodphenyl)-methyamid (**7a**)<sup>12a</sup>



Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 7:3) an Kieselgel.

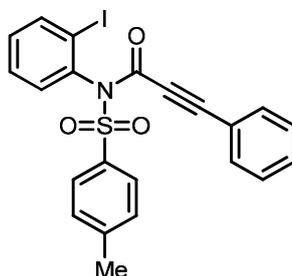
**Farbloser Feststoff (6.0 g, 16.6 mmol, 83 %).**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.29 (s, 3H), 7.06 (m, 2 H), 7.13 (m, 1 H), 7.21 (m, 2 H), 7.29 (m, 1 H), 7.36-7.48 (m, 2 H), 7.95 (m, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 35.1 (CH<sub>3</sub>), 82.3 (C<sub>quart.</sub>), 90.5 (C<sub>quart.</sub>), 99.6 (C<sub>quart.</sub>), 120.1 (C<sub>quart.</sub>), 128.2 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 130.0 (CH), 132.4 (CH), 139.7 (CH), 145.4 (C<sub>quart.</sub>), 154.3 (C<sub>quart.</sub>).

**EI MS** (70 eV, m/z (%)): 361 ([M]<sup>+</sup>, 4), 234 ([M-I]<sup>+</sup>, 100).

**Synthese von *N*-(2-Iodphenyl)-4-methyl-*N*-(3-phenylpropinoyl)-benzolsulfonamid (7b)<sup>12a</sup>**



501.3

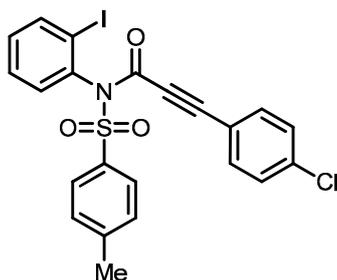
Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Farbloser Feststoff (5.3 g, 10.6 mmol, 53 %).**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 2.46 (s, 3 H), 7.05 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2 H), 7.20-7.24 (m, 2 H), 7.38 (m, 4 H), 7.42 (dd,  $J$  = 7.7 Hz,  $J$  = 1.8 Hz, 1 H), 7.50 (dt,  $J$  = 7.4 Hz, 1.1 Hz, 1 H), 8.02 (dd,  $J$  = 8.1, 1.1 Hz, 1 H), 8.10 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.7 (CH<sub>3</sub>), 81.8 (C<sub>quart.</sub>), 93.4 (C<sub>quart.</sub>), 102.6 (C<sub>quart.</sub>), 119.0 (C<sub>quart.</sub>), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 130.0 (CH), 130.1 (CH), 131.3 (CH), 132.9 (CH), 135.6 (CH), 135.6 (C<sub>quart.</sub>), 139.6 (C<sub>quart.</sub>), 140.2 (CH), 145.6 (C<sub>quart.</sub>), 151.9 (C<sub>quart.</sub>).

**EI MS** (70 eV, m/z (%)): 501 ([M]<sup>+</sup>, 4), 374 ([M-I]<sup>+</sup>, 100), 346 ([C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>INO]<sup>+</sup>, 15), 318 (25), 311 (42).

**3-(4-Chlorphenyl)-N-(2-iodphenyl)-N-tosylpropiolamid (7c)**

535.8

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 7:3) an Kieselgel.

**Farbloser Feststoff (7.2 g, 13.4 mmol, 67 %).**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 2.41 (s, 3 H), 6.91 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2 H), 7.14 (dd,  $J$  = 7.3 Hz, 1.9 Hz, 1 H), 7.15 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2 H), 7.31 (d, 2 H), 7.41 (dd,  $J$  = 7.4 Hz, 2.0 Hz, 1 H), 7.95 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1 H), 8.02 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H), 8.13 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.6 (CH<sub>3</sub>), 81.7 (C<sub>quart</sub>), 93.5 (C<sub>quart</sub>), 102.9 (C<sub>quart</sub>), 119.5 (C<sub>quart</sub>), 127.6 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 130.1 (CH), 131.4 (CH), 131.9 (CH), 135.6 (C<sub>quart</sub>), 135.8 (C<sub>quart</sub>), 139.8 (C<sub>quart</sub>), 145.9 (C<sub>quart</sub>), 151.7 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 535 ([M]<sup>+</sup>, 2), 408 ([M-I]<sup>+</sup>, 100), 379 ([C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>ClINO]<sup>+</sup>, 21).

## 5.7. Dreikomponentenreaktionen zu den Merocyaninklassen 8, 9 und 10

### Allgemeine Synthesevorschrift zu den Merocyaninderivaten 8

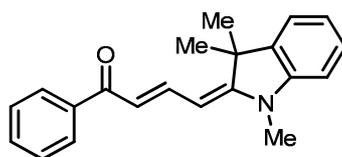
In einem ausgeheiztem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 1.00 mmol des Arylchlorides und 1.05 mmol TMSA in 5 ml trockenem und entgastem THF vorgelegt (für experimentelle Details s. Tabelle 39). Im Anschluss erfolgte die Zugabe des Katalysatorsystems, bestehend aus 2 mol% PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (14 mg) und 4 mol% CuI (7 mg). Nach Zugabe von 1 eq. NEt<sub>3</sub> wurde das Reaktionsgemisch 1 h lang bei RT gerührt. Anschließend wurden 1.1 eq. des Enamins bzw. dessen Vorläufers (in diesem Falle erfolgte die zusätzliche Gabe von 1.10 eq. NEt<sub>3</sub>) und 2 ml Ethanol zugegeben und das Gemisch 16 h lang bei 80 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und die Verbindungen säulenchromatografisch an Kieselgel gereinigt.

**Tabelle 39: Experimentelle Details der Dreikomponentenreaktion zu den Merocyaninen 8.**

Eintrag	Arylchlorid	Alkin	Enamin (Vorstufe)	Isolierte Ausbeute
1	141 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = H	103 mg (1.05 mmol) TMSA	190 mg (1.10 mmol) <b>5</b>	103 mg (34 %) <b>8a</b>
2	141 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = H	103 mg (1.05 mmol) TMSA	320 mg (1.10 mmol) <b>6a</b>	155 mg (53 %) <b>8b</b>
3	209 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = CF <sub>3</sub>	103 mg (1.05 mmol) TMSA	190 mg (1.10 mmol) <b>5</b>	214 mg (58 %) <b>8c</b>
4	209 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = CF <sub>3</sub>	103 mg (1.05 mmol) TMSA	320 mg (1.10 mmol) <b>6a</b>	264 mg (73 %) <b>8d</b>
5	199 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = COOMe	103 mg (1.05 mmol) TMSA	190 mg (1.10 mmol) <b>5</b>	260 mg (72 %) <b>8e</b>

6	166 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = CN	103 mg (1.05 mmol) TMSA	190 mg (1.10 mmol) <b>5</b>	148 mg (45 %) <b>8f</b>
7	166 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = CN	103 mg (1.05 mmol) TMSA	320 mg (1.10 mmol) <b>6a</b>	143 mg (45 %) <b>8g</b>
8	141 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = H	103 mg (1.05 mmol) TMSA	359 mg (1.10 mmol) <b>6b</b>	187 mg (57 %) <b>8h</b>
9	141 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = H	103 mg (1.05 mmol) TMSA	353 mg (1.10 mmol) <b>6c</b>	81 mg (25 %) <b>8i</b>

**(2E,4E)-1-Phenyl-4-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-2-en-1-on (8a)**<sup>117</sup>



C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO  
303.4

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Roter Feststoff (103 mg, 0.34 mmol, 34 %), Smp.** 158 °C.

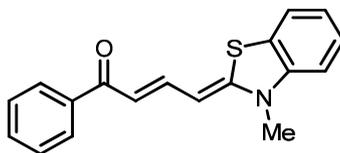
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.63 (s, 6 H), 3.22 (s, 3 H), 5.61 (d, *J* = 12.9 Hz, 1 H), 6.73 (d, *J* = 14.0 Hz, 1 H), 6.72 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 6.94 (dt, *J* = 7.4, 0.8 Hz, 1 H), 7.17-7.22 (m, 2 H), 7.41-7.46 (m, 2 H), 7.47 (dd, *J* = 5.0, 3.7 Hz, 1 H), 7.95 (td, *J* = 6.5, 1.5 Hz, 2 H), 8.20 (dd, *J* = 13.9, 12.9 Hz, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 28.9 (CH<sub>3</sub>), 29.6 (CH<sub>3</sub>), 47.0 (C<sub>quart</sub>), 95.6 (CH), 107.2 (CH), 116.3 (CH), 121.5 (CH), 122.0 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 131.7 (CH), 139.7 (C<sub>quart</sub>), 139.9 (C<sub>quart</sub>), 143.2 (CH), 144.4 (C<sub>quart</sub>), 166.1 (C<sub>quart</sub>), 189.9 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS** (*m/z*): 303 ([M]<sup>+</sup>).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}(\epsilon)$  450 (53400).

**(2E,4Z)-4-(3-Methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)-1-phenylbut-2-en-1-on (8b)**<sup>118</sup>



C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NOS

293.4

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

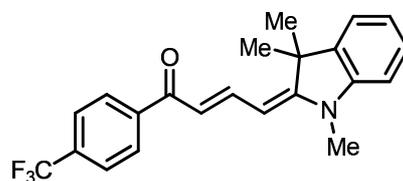
**Roter Feststoff (155 mg, 0.53 mmol, 53 %), Smp.** 173 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.39 (s, 3 H), 5.69 (d,  $J$  = 12.1 Hz, 1 H), 6.70 (d,  $J$  = 13.8 Hz, 1 H), 6.90 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1 H), 7.03 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1 H), 7.21-7.25 (m, 1 H), 7.36 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1 H), 7.40-7.48 (m, 3 H), 7.84 (dd,  $J$  = 13.8, 12.1 Hz, 1 H), 7.94 (d,  $J$  = 7.1, 1.5 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  31.8 (CH<sub>3</sub>), 91.8 (CH), 109.5 (CH), 114.2 (CH), 122.0 (CH), 122.5 (CH), 124.8 (C<sub>quart</sub>), 126.8 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 131.6 (CH), 140.1 (C<sub>quart</sub>), 142.6 (C<sub>quart</sub>), 143.8 (CH), 157.6 (C<sub>quart</sub>), 189.3 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS** (m/z): 293 ([M]<sup>+</sup>).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}(\epsilon)$  479 (51800).

**(2E,4E)-1-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-4-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-2-en-1-on (8c)**

371.4

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Roter Feststoff (214 mg, 0.58 mmol, 58 %), Smp.** 175 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.63 (s, 6 H), 3.25 (s, 3 H), 5.64 (d, *J* = 13.0 Hz, 1 H), 6.69 (d, *J* = 13.8 Hz, 1 H), 6.76 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.97 (dt, *J* = 7.5, 0.6 Hz, 1 H), 7.20 (dt, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 2 H), 7.69 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 8.03 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 8.23 (dd, *J* = 13.8, 13.0 Hz, 1 H).

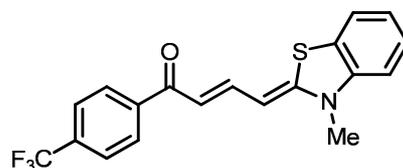
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 28.9 (CH<sub>3</sub>), 29.7 (CH<sub>3</sub>), 47.2 (C<sub>quart</sub>), 95.7 (CH), 107.5 (CH), 115.4 (CH), 121.8 (CH), 122.0 (CH), 124.1 (q, *J* = 273.1 Hz, C<sub>quart</sub>), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 133.0 (q, *J* = 32.5 Hz, C<sub>quart</sub>), 139.7 (C<sub>quart</sub>), 143.0 (C<sub>quart</sub>), 144.2 (C<sub>quart</sub>), 144.3 (CH), 167.1 (C<sub>quart</sub>), 188.4 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS** (m/z): 372.029 [M]<sup>+</sup>.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 552 cm<sup>-1</sup> (w), 688 (w), 747 (m), 768 (w), 814 (w), 853 (m), 932 (w), 986 (m), 1014 (m), 1068 (s), 1128 (s), 1194 (s), 1323 (s), 1458 (w), 1490 (w), 1533 (s), 1587 (m), 1638 (m), 2976 (w), 3423 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 464 nm (47000).

**Analyse für C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>F<sub>3</sub>NO [371.4]:** ber.: C 71.15, H 5.43, N 3.77; gef.: C 71.28, H 5.96, N 3.75.

**(2E,4Z)-4-(3-Methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)-1-(4-(trifluormethyl)phenyl)but-2-en-1-on (8d)**C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>NOS

361.4

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Roter Feststoff (264 mg, 0.73 mmol, 73 %), Smp.** 230 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.43 (s, 3 H), 5.73 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H), 6.64 (d, 13.7 Hz, 1 H), 6.95 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.06 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.26 (t, 8 Hz, 1 H), 7.40 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.67 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.88 (dd, *J* = 13.7, 12.3 Hz, 1 H), 8.01 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 31.9 (CH<sub>3</sub>), 92.0 (CH), 109.8 (CH), 113.3 (CH), 122.1 (CH), 122.8 (CH), 125.5 (CH), 124.8 (C<sub>quart</sub>), 127.0 (CH), 128.3 (CH), 132.8 (q, *J* = 33 Hz, C<sub>quart</sub>), 142.5 (C<sub>quart</sub>), 143.2 (C<sub>quart</sub>), 144.8 (CH), 158.8 (C<sub>quart</sub>), 187.9 (C<sub>quart</sub>).

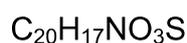
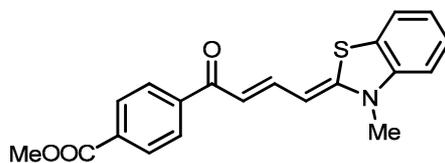
**MALDI MS** (*m/z*): 361.952 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 504 cm<sup>-1</sup> (w), 533 (w), 687 (w), 716 (w), 748 (m), 770 (w), 822 (m), 861 (w), 969 (m), 1011 (s), 1067 (s), 1107 (s), 1185 (s), 1233 (m), 1258 (m), 1290 (m), 1321 (s), 1373 (m), 1407 (w), 1515 (s), 1578 (m), 1625 (m), 3455 (m).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 486 nm (51200).

**Analyse für C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>NOS [361.4]:** ber.: C 63.15, H 3.90, N 3.88; gef.: C 62.94, H 4.09, N 3.80.

**Methyl-4-((2E,4Z)-4-(3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)but-2-enoyl)benzoat  
(8e)**



351.4

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Roter Feststoff (253 mg, 0.72 mmol, 72 %), Smp.** 198 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.42 (s, 3 H), 3.92 (s, 3 H), 5.72 (d, *J* = 12.1 Hz, 1 H), 6.66 (d, *J* = 13.8 Hz, 1 H), 6.94 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.05 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.26 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 7.39 (d, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 7.86 (dd, *J* = 13.8, 12.1, Hz, 1 H), 7.96 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 8.08 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H).

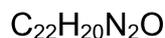
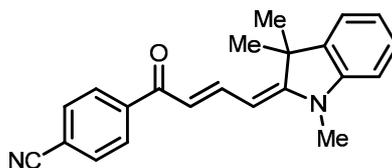
**<sup>13</sup>C-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 31.9 (CH<sub>3</sub>), 52.5 (CH<sub>3</sub>), 92.0 (CH), 109.8 (CH), 113.8 (CH), 122.0 (CH), 122.8 (CH), 124.9 (C<sub>quart</sub>), 126.9 (CH), 128.0 (CH), 129.8 (CH), 132.4 (C<sub>quart</sub>), 142.5 (C<sub>quart</sub>), 144.6 (CH), 158.6 (C<sub>quart</sub>), 166.9 (C<sub>quart</sub>), 188.5 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS** (m/z): 351.9 ([M]<sup>+</sup>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 490 nm (34200).

**IR** (KBr): 631 cm<sup>-1</sup> (w), 673 (m), 702 (m), 712 (s), 745 (s), 768 (m), 795 (m), 814 (m), 827 (m), 866 (w), 922 (w), 970 (m), 1015 (m), 1049 (m), 1103 (m), 1132 (w), 1165 (w), 1184 (m), 1219 (m), 1248 (w), 1273 (m), 1306 (m), 1339 (m), 1366 (m), 1443 (w), 1458 (m), 1474 (m), 1499 (m), 1620 (w), 1713 (m), 2706 (w), 2810 (w), 2849 (w), 2924 (w), 3024 (w), 3075 (w), 3115 (w).

**Analyse für C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>S [351.4]:** ber.: C: 68.36, H: 4.88, N: 3.99; gef.: C: 68.18, H: 4.96, N: 3.89.

**4-((2E,4E)-4-(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidene)but-2-enoyl)benzonitrile (8f)**

328.4

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Roter Feststoff (148 mg, 0.45 mmol, 45 %), Smp.** 141 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.62 (s, 6 H), 3.25 (s, 3 H), 5.64 (d, *J* = 13.4 Hz, 1 H), 6.65 (d, 13.8 Hz, 1 H), 6.77 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.98 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.21 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.72 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 8.00 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 8.24 (dd, *J* = 13.8, 13.4 Hz, 1 H).

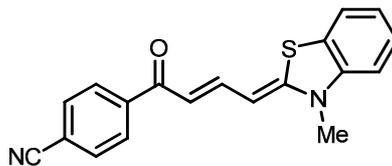
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 28.9 (CH<sub>3</sub>), 29.7 (CH<sub>3</sub>), 47.3 (C<sub>quart</sub>), 95.8 (CH), 107.6 (CH), 114.7 (C<sub>quart</sub>), 114.9 (CH), 118.7 (C<sub>quart</sub>), 121.9 (CH), 122.0 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 132.4 (CH), 139.7 (C<sub>quart</sub>), 143.6 (C<sub>quart</sub>), 144.1 (C<sub>quart</sub>), 144.8 (CH), 167.6 (C<sub>quart</sub>), 187.6 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS** (*m/z*): 329 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 624 cm<sup>-1</sup> (m), 636 (m), 677 (s), 696 (w), 742 (s), 798 (s), 850 (s), 931 (s), 979 (s), 1012 (s), 1031 (m), 1053 (m), 1080 (m), 1109 (s), 1124 (m), 1168 (s), 1219 (m), 1249 (w), 1261 (m), 1273 (m), 1292 (m), 1454 (s), 1485 (s), 1508 (s), 1560 (m), 1629 (m), 1701 (w), 2225 (m), 2927 (w), 2968 (w), 3049 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 474 nm (42400).

**Analyse für C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O [328.4]:** ber.: C 80.46, H 6.14, N 8.53; gef.: C 80.31, H 6.12, N 8.34.

**4-((2E,4Z)-4-(3-Methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)but-2-enoyl)benzotrifluorid (8g)**C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS

318.4

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Roter Feststoff (143 mg, 0.45 mmol, 45 %), Smp.** 213 °C.

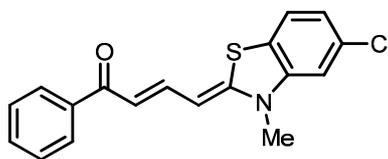
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.43 (s, 3 H), 5.73 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H), 6.59 (d, *J* = 13.6 Hz, 1 H), 6.95 (d, *J* = 9.9 Hz, 1 H), 7.07 (tt, *J* = 4.5, 2.3 Hz, 1 H), 7.26 (dt, *J* = 11.3, 2.0 Hz, 1 H), 7.40 (dd, *J* = 7.8, 0.8 Hz, 1 H), 7.69 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.88 (dd, *J* = 13.6, 12.2 Hz, 2 H), 7.97 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 28.9 (CH<sub>3</sub>), 29.7 (CH<sub>3</sub>), 47.3 (C<sub>quart</sub>), 95.8 (CH), 107.6 (CH), 114.7 (C<sub>quart</sub>), 114.9 (CH), 118.7 (C<sub>quart</sub>), 121.9 (CH), 122.0 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 132.4 (CH), 139.7 (C<sub>quart</sub>), 143.6 (C<sub>quart</sub>), 144.1 (C<sub>quart</sub>), 144.8 (CH), 167.6 (C<sub>quart</sub>), 187.6 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS** (*m/z*): 318 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 642 cm<sup>-1</sup> (m), 677 (s), 713 (m), 736 (s), 761 (m), 808 (s), 860 (m), 918 (w), 968 (s), 1012 (s), 1051 (s), 1107 (s), 1124 (w), 1166 (s), 1182 (m), 1222 (m), 1259 (m), 1284 (m), 1307 (m), 1340 (s), 1369 (s), 1398 (m), 1429 (w), 1460 (m), 1473 (s), 1500 (s), 1568 (s), 1618 (s), 2225 (m), 2895 (w), 2895 (w), 2962 (w), 3068 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 496 nm (41500).

**Analyse für C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS [318.4]:** ber.: C 80.46, H 6.14, N 8.53; gef.: C 80.31, H 6.12, N 8.34.

**(2E,4Z)-4-(5-Chlor-3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)-1-phenylbut-2-en-1-on (8h)**C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ClNOS

327.8

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 9:1) an Kieselgel.

**Roter Feststoff (186 mg, 0.57 mmol, 57 %), Smp.** 190 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.34 (s, 3 H), 5.68 (d, *J* = 12.0 Hz, 1 H), 6.72 (d, *J* = 14.0 Hz, 1 H), 6.85 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 6.97 (dd, *J* = 1.8 Hz, 8.2, 1 H), 7.21 - 7.24 (m, 1 H), 7.42 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.46 - 7.48 (m, 1 H), 7.75 (dd, *J* = 14.0, 12.0 Hz, 1 H), 7.91 - 7.95 (m, 2 H).

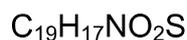
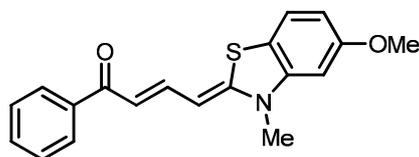
**<sup>13</sup>C-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 31.9 (CH<sub>3</sub>), 92.5 (CH), 109.8 (CH), 115.3 (CH), 122.2 (CH), 122.4 (CH), 123.3 (C<sub>quart</sub>), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 131.8 (CH), 132.9 (C<sub>quart</sub>), 139.8 (C<sub>quart</sub>), 143.1 (CH), 143.8 (C<sub>quart</sub>), 157.0 (C<sub>quart</sub>), 189.4 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS** (*m/z*): 328 ([<sup>35</sup>Cl-M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr): 656 cm<sup>-1</sup> (m), 691 (s), 739 (w), 752 (m), 789 (s), 824 (s), 847 (m), 872 (m), 964 (m), 1018 (m), 1042 (m), 1101 (w), 1126 (w), 1138 (m), 1184 (m), 1219 (m), 1246 (m), 1281 (m), 1310 (m), 1341 (m), 1360 (m), 1416 (w), 1445 (w), 1472 (m), 1510 (s), 1526 (s), 1576 (m), 1628 (m), 1667 (w), 2926 (w), 3078 (w).

**UV/Vis** (CHCl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 465 nm (36800).

**Analyse für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ClNOS [327.8]:** ber.: C: 65.95, H: 4.30, N: 4.27; gef.: C: 65.67, H: 4.67, N: 4.14.

**(2E,4Z)-4-(5-Methoxy-3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)-1-phenylbut-2-en-1-on (8i)**

323.4

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Roter Feststoff (81 mg, 0.25 mmol, 25 %), Smp.** 187 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.35 (s, 3 H), 3.80 (s, 3 H), 5.67 (d, *J* = 12.0 Hz, 1 H), 6.46 (d, *J* = 2.3 Hz, 1 H), 6.59 (dd, *J* = 2.3 Hz, 8.5, 1 H), 6.67 (d, *J* = 13.9 Hz, 1 H), 7.22 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.37 - 7.49 (m, 3 H), 7.81 (dd, *J* = 13.9, 12.0 Hz, 1 H), 7.90 - 7.95 (m, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 31.9 (CH<sub>3</sub>), 56.0 (CH<sub>3</sub>), 92.0 (CH), 97.0 (CH), 107.8 (CH), 114.1 (CH), 116.1 (C<sub>quart</sub>), 122.2 (CH), 128.1 (2xCH), 128.4 (2xCH), 131.6 (CH), 140.1 (C<sub>quart</sub>), 143.6 (CH), 143.8 (C<sub>quart</sub>), 158.7 (C<sub>quart</sub>), 159.7 (C<sub>quart</sub>), 189.3 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS:** *m/z* = 323 ([M]<sup>+</sup>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 480 nm (42500).

**IR** (KBr): 608 cm<sup>-1</sup> (w), 619 (w), 656 (s), 694 (s), 760 (m), 785 (s), 816 (s), 853 (w), 907 (m), 970 (m), 997 (w), 1018 (s), 1032 (m), 1067 (m), 1126 (m), 1146 (w), 1161 (w), 1175 (m), 1186 (m), 1211 (m), 1261 (m), 1281 (m), 1315 (m), 1350 (s), 1437 (w), 1449 (w), 1485 (w), 1497 (s), 1574 (m), 1622 (w), 2272 (w), 2398 (w), 2581 (w), 2695 (w), 2795 (w), 2837 (w), 2907 (w), 2936 (w), 2961 (w), 3061 (w), 3076 (w).

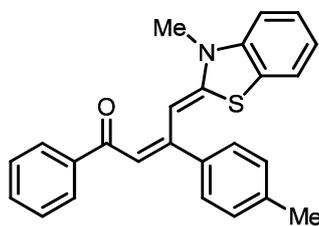
**Analyse für C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S [323.4]:** ber.: C: 70.56, H: 5.30, N: 4.33; gef.: C: 70.35, H: 5.51, N: 4.25.

**Allgemeine Synthesevorschrift zu den Merocyaninderivaten 9**

In einem ausgeheiztem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 1.00 mmol des Arylchlorides und 1.05 mmol des terminalen Alkins in 5 ml trockenem und entgastem THF vorgelegt (für experimentelle Details s. Tabelle 40). Im Anschluss erfolgte die Zugabe des Katalysatorsystems, bestehend aus 2 mol% PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (14 mg) und 4 mol% CuI (7 mg). Nach Zugabe von 1.00 eq. NEt<sub>3</sub> wurde das Reaktionsgemisch 1 h lang bei RT gerührt. Anschließend wurden 1.10 eq. des Enaminvorläufers **6a**, zusätzliche 1.10 eq. NEt<sub>3</sub> und 2 ml Ethanol zugegeben und das Gemisch 16 h lang bei 80 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und die Verbindungen säulenchromatografisch an Kieselgel gereinigt.

**Tabelle 40: Experimentelle Details der Dreikomponentenreaktion zu den Merocyaninen 9.**

Eintrag	Arylchlorid	Alkin	Enaminvorstufe	Isolierte Ausbeute
1	141 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = H	122 mg (1.05 mmol) Tolylacetylen	320 mg (1.10 mmol) <b>6a</b>	184 mg (48 %) <b>9a</b>
2	141 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = H	168 mg (1.05 mmol) 4-Ethynylbenzoesäuremethylester	320 mg (1.10 mmol) <b>6a</b>	98 mg (23 %) <b>9b</b>
3	209 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = CF <sub>3</sub>	107 mg (1.05 mmol) Phenylacetylen	320 mg (1.10 mmol) <b>6a</b>	206 mg (47 %) <b>9c</b>
4	166 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = CN	122 mg (1.05 mmol) Tolylacetylen	320 mg (1.10 mmol) <b>6a</b>	217 mg (53 %) <b>9d</b>
5	166 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = CN	139 mg (1.05 mmol) 4-Methoxyphenylacetylen	320 mg (1.10 mmol) <b>6a</b>	284 mg (67 %) <b>9e</b>

**(2E,4Z)-4-(3-Methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)-1-phenyl-3-p-tolylbut-2-en-1-on (9a)**C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>NOS

383.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Roter Feststoff (184 mg, 0.48 mmol, 48 %), Smp.** 128 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.43 (s, 3 H), 3.57 (s, 3 H), 6.24 (s, 1 H), 6.90 (t, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.05-7.19 (m, 2 H), 7.19-7.28 (m, 3 H), 7.29-7.50 (m, 4 H), 7.89 (d, *J* = 6.7 Hz, 2 H), 8.06 (s, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.7 (CH<sub>3</sub>), 32.7 (CH<sub>3</sub>), 94.4 (CH), 109.8 (CH), 111.7 (CH), 121.3 (CH), 122.1 (CH), 126.5 (CH), 128.4 (CH), 130.0 (CH), 138.2 (C<sub>quart</sub>), 139.1 (C<sub>quart</sub>), 141.4 (C<sub>quart</sub>), 141.9 (C<sub>quart</sub>), 158.1 (C<sub>quart</sub>), 158.2 (C<sub>quart</sub>), 158.2 (C<sub>quart</sub>), 189.3 (C<sub>quart</sub>).

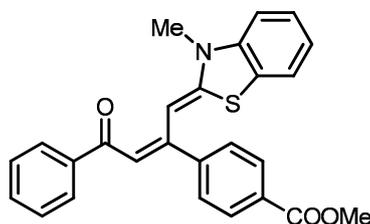
**MALDI MS** (*m/z*): 384 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 613 cm<sup>-1</sup> (s), 684 (s), 731 (s), 138 (s), 756 (s), 808 (s), 821 (s), 840 (m), 894 (m), 943 (m), 4016 (s), 1043 (s), 1062 (m), 1111 (s), 1174 (s), 1215 (s), 1246 (s), 1290 (s), 1354 (m), 1417 (w), 1450 (s), 1475 (s), 1573 (m), 1581 (m), 1606 (m), 1645 (m), 1666 (s), 2860 (w), 2918 (w), 3028 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 492 nm (53600).

**Analyse für C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>NOS • 0.02 CHCl<sub>3</sub> [383.5 + 2.8]:** ber.: C 76.91, H 5.42, N 3.58; gef.: C 76.96, H 5.37, N 3.60.

**Methyl-4-((1Z,2E)-1-(3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)-4-oxo-4-phenylbut-2-en-2-yl)benzoat (9b)**



$C_{25}H_{21}NOS$

427.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 9:1) an Kieselgel.

**Roter Feststoff (98 mg, 0.23 mmol, 23 %), Smp.** 162 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.61 (s, 3 H), 3.97 (s, 3 H), 6.24 (s, 1 H), 6.97 (m, 2 H), 7.13 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.19 (m, 1 H), 7.40 (m, 3 H), 7.45 (d, *J* = 8.4 Hz, 3 H), 7.91 (m, 1 H), 8.09 (s, 1 H), 8.13 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H).

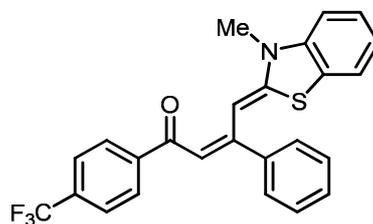
**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 32.8 (CH<sub>3</sub>), 52.5 (CH<sub>3</sub>), 93.8 (CH), 110.0 (CH), 111.4 (CH), 121.4 (CH), 122.5 (CH), 124.1 (CH), 125.7 (CH), 126.1 (C<sub>quart</sub>), 126.8 (CH), 127.7 (2xCH), 128.5 (2xCH), 129.3 (2xCH), 130.6 (2xCH), 131.3 (CH), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 141.6 (C<sub>quart</sub>), 146.0 (C<sub>quart</sub>), 156.8 (C<sub>quart</sub>), 158.2 (C<sub>quart</sub>), 163.2 (C<sub>quart</sub>), 167.2 (C<sub>quart</sub>), 189.3 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS** (m/z): 427 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr): 679 cm<sup>-1</sup> (m), 714 (m), 722 (m), 741 (m), 750 (m), 777 (m), 816 (w), 912 (m), 1011 (m), 1070 (m), 1101 (m), 1143 (w), 1176 (w), 1229 (s), 1259 (w), 1272 (s), 1348 (w), 1361 (w), 1433 (w), 1454 (m), 1485 (s), 1513 (s), 1515 (w), 1621 (w), 1709 (w), 1731 (m), 2929 (w).

**UV/Vis** (CHCl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 494 nm (43000).

**Analyse für C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S [427.5]:** ber.: C: 73.04, H: 4.95, N: 3.28; gef.: C: 72.79, H: 4.74, N: 2.98.

**(2E,4Z)-4-(3-Methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)-3-phenyl-1-(4-(trifluormethyl)-phenyl)but-2-en-1-on (9c)**C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>NOS

437.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Roter Feststoff (206 mg, 0.47 mmol, 47 %), Smp.** 167 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.65 (s, 3 H), 6.21 (s, 1 H), 6.95 - 7.03 (m, 2 H), 7.15 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.22 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.36 (dd, *J* = 1.5, 7.7 Hz, 2 H), 7.44 - 7.54 (m, 3 H), 7.63 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 8.00 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 8.17 (s, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 32.9 (CH<sub>3</sub>), 94.8 (CH), 110.2 (CH), 110.6 (CH), 121.43 (CH), 122.7 (CH), 122.8 (C<sub>quart</sub>), 123.5 (C<sub>quart</sub>), 124.7 (C<sub>quart</sub>, *J* = 275.4 Hz), 125.4 (CH), 125.4 (2xCH), 126.5 (C<sub>quart</sub>), 127.9 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 132.3 (C<sub>quart</sub>, *J* = 32.8 Hz), 141.0 (C<sub>quart</sub>), 141.2 (C<sub>quart</sub>), 145.0 (C<sub>quart</sub>), 159.3 (C<sub>quart</sub>), 187.4 (C<sub>quart</sub>).

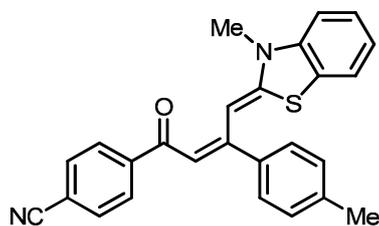
**MALDI MS** (*m/z*): 438.023 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 502 cm<sup>-1</sup> (w), 529 (w), 694 (w), 742 (m), 771 (w), 820 (m), 857 (w), 895 (w), 1012 (m), 1066 (s), 1125 (s), 1164 (m), 1237 (s), 1289 (s), 1325 (m), 1350 (w), 1474 (s), 1570 (w), 1604 (w), 3449 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 504 nm (65800).

**Analyse für C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>NOS [437.5]:** ber.: C 68.64, H 4.15, N 3.20; gef.: C 68.53, H 4.07, N 3.24.

**4-((2*E*,4*Z*)-4-(3-Methylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-3-*p*-tolylbut-2-enoyl)benzo-nitril (9d)**



408.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 7:3) an Kieselgel.

**Roter Feststoff (217 mg, 0.53 mmol, 53 %), Smp.** 187 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.47 (s, 3 H), 3.65 (s, 3 H), 6.14 (s, 1 H), 6.97-7.05 (m, 2 H), 6.99 (t, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.02 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.18 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.21-7.31 (m, 3 H), 7.66 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.97 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 8.17 (s, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.7 (CH<sub>3</sub>), 33.0 (CH<sub>3</sub>), 95.1 (CH), 110.3 (CH), 113.9 (C<sub>quart</sub>), 118.9 (C<sub>quart</sub>), 121.5 (CH), 121.9 (C<sub>quart</sub>), 122.8 (CH), 126.6 (C<sub>quart</sub>), 126.8 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 130.2 (CH), 132.3 (CH), 137.9 (C<sub>quart</sub>), 139.5 (C<sub>quart</sub>), 141.1 (C<sub>quart</sub>), 145.7 (C<sub>quart</sub>), 159.9 (C<sub>quart</sub>), 186.4 (C<sub>quart</sub>).

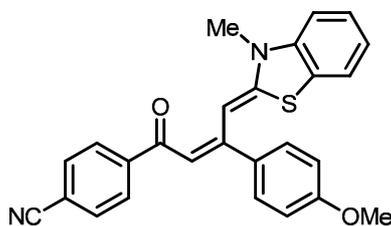
**MALDI MS** (*m/z*): 409 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 615 cm<sup>-1</sup> (s), 642 (s), 673 (s), 742 (s), 798 (s), 844 (m), 856 (m), 889 (m), 939 (w), 974 (m), 1014 (s), 1043 (s), 1062 (m), 1103 (s), 1132 (s), 1163 (s), 1176 (s), 1213 (s), 1244 (s), 1290 (s), 1346 (s), 1429 (m), 1458 (s), 1473 (s), 1554 (s), 1589 (s), 1672 (s), 1762 (w), 2225 (m), 2943 (w), 3020 (w), 3070 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 513 nm (43400).

**Analyse für C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>OS [394.5]:** ber.: C 76.44, H 4.93, N 6.86; gef.: C 76.32, H 4.79, N 6.88.

**4-((2E,4Z)-3-(4-Methoxyphenyl)-4-(3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)but-2-enyl)benzonitril (9e)**



424.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 7:3) an Kieselgel.

**Roter Feststoff (284 mg, 0.67 mmol, 67 %), Smp.** 196 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.65 (s, 3 H), 3.90 (s, 3 H), 6.15 (s, 1 H), 6.98-7.04 (m, 2 H), 6.99 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.20 (d, 7.3 Hz, 1 H), 7.21-7.26 (m, 2 H), 7.28 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.97 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 8.11 (s, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 33.0 (CH<sub>3</sub>), 55.6 (CH<sub>3</sub>), 95.3 (CH), 110.3 (CH), 113.9 (C<sub>quart</sub>), 114.9 (CH), 117.7 (C<sub>quart</sub>), 118.9 (C<sub>quart</sub>), 121.5 (CH), 122.8 (CH), 126.6 (C<sub>quart</sub>), 126.8 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 130.4 (CH), 132.3 (CH), 133.0 (C<sub>quart</sub>), 141.1 (C<sub>quart</sub>), 145.8 (C<sub>quart</sub>), 159.8 (C<sub>quart</sub>), 160.9 (C<sub>quart</sub>), 186.4 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS** (*m/z*): 424 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 617 cm<sup>-1</sup> (m), 642 (m), 677 (m), 717 (m), 744 (s), 779 (m), 804 (s), 825 (s), 856 (m), 889 (m), 972 (w), 1010 (m), 1028 (m), 1047 (s), 1064 (m), 1107 (s), 1134 (m), 1159 (s), 1168 (s), 1217 (s), 1236 (s), 1286 (s), 1348 (m), 1408 (m), 1429 (m), 1456 (s), 1467 (s), 1489 (s), 1508 (m), 1552 (m), 1593 (m), 2220 (m), 2829 (w), 2885 (w), 2943 (w), 2980 (w), 3003 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 516 nm (28900).

**Analyse für C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S • 0.02 CHCl<sub>3</sub> [424.5 + 2.4]:** ber.: C 72.31, H 4.67, N 6.47; gef.: C 72.32, H 4.57, N 6.46.

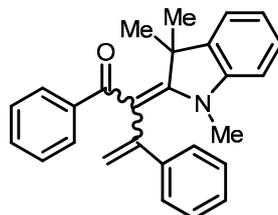
**Allgemeine Synthesevorschrift zu den Merocyaninderivaten 10**

In einem ausgeheiztem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 1.00 mmol des Arylchlorides und 1.05 mmol des Alkins in 5 ml trockenem und entgastem THF vorgelegt (für experimentelle Details s. Tabelle 41). Im Anschluss erfolgte die Zugabe des Katalysatorsystems, bestehend aus 2 mol% PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (14 mg) und 4 mol% CuI (7 mg). Nach Zugabe von 1 eq. NEt<sub>3</sub> wurde das Reaktionsgemisch 1 h lang bei RT gerührt. Anschließend wurden 1.1 eq. des Enamins bzw. dessen Vorläufers (in diesem Fall erfolgte die zusätzliche Gabe von 1.10 eq. NEt<sub>3</sub>) und 2 ml Ethanol zugegeben und das Gemisch 16 h lang bei 80 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und die Verbindungen säulenchromatografisch an Kieselgel gereinigt.

**Tabelle 41: Experimentelle Details der Dreikomponentenreaktion zu den Merocyaninen 10.**

Eintrag	Arylchlorid	Alkin	Enamin (Vorstufe)	Isolierte Ausbeute
1	141 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = H	107 mg (1.05 mmol) Phenylacetylen	190 mg (1.10 mmol) <b>5</b>	277 mg (73 %) <b>10a</b>
2	141 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = H	122 mg (1.05 mmol) 4-Tolylacetylen	190 mg (1.10 mmol) <b>5</b>	299 mg (76 %) <b>10b</b>
3	141 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = H	143 mg (1.05 mmol) 4-Chlorphenyl- acetylen	190 mg (1.10 mmol) <b>5</b>	286 mg (69 %) <b>10c</b>
4	141 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = H	168 mg (1.05 mmol) Ethinylbenzoe- säuremethylester	4- 190 mg (1.10 mmol) <b>5</b>	398 mg (91 %) <b>10d</b>
5	141 mg (1.00 mmol) R <sup>1</sup> = H	154 mg (1.05 mmol) 4-Nitropheny- lacetylen	190 mg (1.10 mmol) <b>5</b>	374 mg (88 %) <b>10e</b>
6	171 mg	147 mg	190 mg	295 mg (65 %)

	(1.00 mmol) R <sup>1</sup> = OMe	(1.05 mmol) 4-Nitrophenyl- lacetylen	(1.10 mmol) <b>5</b>	<b>10f</b>	
7	198 mg (1.00 mmol)	102 mg (1.05 mmol)	190 mg (1.10 mmol)	254 mg	(58 %)
	R <sup>1</sup> = COOMe	Phenylacetylen	<b>5</b>	<b>10g</b>	
8	198 mg (1.00 mmol)	160 mg (1.05 mmol)	190 mg (1.10 mmol)	446 mg	(90 %)
	R <sup>1</sup> = COOMe	Ethynylbenzoe- säuremethylester	<b>5</b>	<b>10h</b>	
9	166 mg (1.00 mmol)	116 mg (1.05 mmol)	190 mg (1.10 mmol)	364 mg	(87 %)
	R <sup>1</sup> = CN	4-Tolylacetylen	<b>5</b>	<b>10i</b>	
10	141 mg (1.00 mmol)	160 mg (1.05 mmol)	320 mg (1.10 mmol)	107 mg	(25 %)
	R <sup>1</sup> = H	Ethynylbenzoe- säuremethylester	<b>6a</b>	<b>10j</b>	
11	155 mg (1.00 mmol)	102 mg (1.05 mmol)	320 mg (1.10 mmol)	146 mg	(38 %)
	R <sup>1</sup> = Me	Phenylacetylen	<b>6a</b>	<b>10k</b>	
12	198 mg (1.00 mmol)	102 mg (1.05 mmol)	320 mg (1.10 mmol)	239 mg	(56 %)
	R <sup>1</sup> = COOMe	Phenylacetylen	<b>6a</b>	<b>10l</b>	
13	141 mg (1.00 mmol)	102 mg (1.05 mmol)	326 mg (1.10 mmol)	121 mg	(30 %)
	R <sup>1</sup> = H	Phenylacetylen	<b>6b</b>	<b>10m</b>	

**1,3-Diphenyl-2-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-3-en-1-on (10a)**C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>NO

379.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Gelber Feststoff (277 mg, 0.73 mmol, 73 %), Smp. 164 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.08-1.90 (m, 6 H), 2.93 (s, 1.62 H), 3.04 (s, 1.38 H), 4.96 (s, 0.54 H), 5.28 (s, 0.46 H), 5.67 (s, 0.54 H), 5.91 (s, 0.46 H), 6.54 (d, *J* = 7.9 Hz, 0.54 H), 6.75 (d, *J* = 7.7 Hz, 0.46 H), 6.93-7.01 (m, 1 H), 7.08-7.34 (m, 9 H), 7.36 (d, *J* = 6.7 Hz, 1.08 H), 7.54 (d, *J* = 7.4 Hz, 0.92 H), 7.62 (d, *J* = 7.4 Hz, 1.08 H).

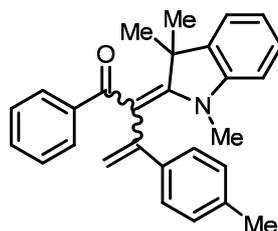
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 35.5 (CH<sub>3</sub>), 37.2 (CH<sub>3</sub>), 49.4 (C<sub>quart</sub>), 49.6 (C<sub>quart</sub>), 107.7 (CH), 108.6 (CH), 109.7 (C<sub>quart</sub>), 111.6 (C<sub>quart</sub>), 117.9 (CH<sub>2</sub>), 119.9 (CH<sub>2</sub>), 121.5 (CH), 121.6 (CH), 122.1 (CH), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 130.7 (CH), 130.9 (CH), 140.3 (C<sub>quart</sub>), 140.7 (C<sub>quart</sub>), 140.9 (C<sub>quart</sub>), 141.0 (C<sub>quart</sub>), 141.6 (C<sub>quart</sub>), 142.0 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 145.3 (C<sub>quart</sub>), 146.7 (C<sub>quart</sub>), 168.9 (C<sub>quart</sub>), 197.2 (C<sub>quart</sub>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 617 cm<sup>-1</sup> (w), 634 (m), 690 (s), 707 (s), 745 (s), 779 (s), 796 (s), 840 (m), 877 (w), 902 (m), 920 (m), 1012 (s), 1068 (s), 1089 (s), 1220 (s), 1259 (s), 1348 (w), 1442 (w), 1487 (m), 1541 (s), 1597 (m), 1633 (m), 2962 (m).

**MALDI MS** (*m/z*): 380 ([M]<sup>+</sup>).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 402 nm (12700).

**Analyse für C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>NO [379.5]:** ber.: C: 85.45, H: 6.64, N: 3.69; gef.: C: 85.30, H: 6.60, N: 3.60.

**1-Phenyl-3-p-tolyl-2-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-3-en-1-on (10b)**C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>NO

393.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Gelber Feststoff (299 mg, 0.76 mmol, 76 %), Smp. 177 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.55-1.81 (m, 6 H), 2.24 (s, 1.32 H), 2.28 (s, 1.68 H), 2.92 (s, 1.68 H), 3.02 (s, 1.32 H), 4.91 (d, *J* = 1.0 Hz, 0.56 H), 5.23 (d, *J* = 1.6 Hz, 0.44 H), 5.64 (d, *J* = 1.0 Hz, 0.56 H), 5.88 (d, *J* = 1.6 Hz, 0.44 H), 6.54 (d, *J* = 8.2 Hz, 0.56 H), 6.74 (d, *J* = 7.8 Hz, 0.44 H), 6.94-7.01 (m, 3 H), 7.12-7.32 (m, 7 H), 7.56 d, *J* = 7.1 Hz, 0.86 H), 7.65 (d, *J* = 7.1 Hz, 1.12 H).

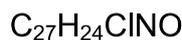
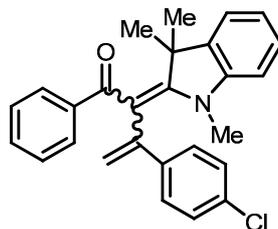
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.2 (CH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 29.4 (CH<sub>3</sub>), 29.6 (CH<sub>3</sub>), 35.4 (CH<sub>3</sub>), 37.2 (CH<sub>3</sub>), 49.3 (C<sub>quart</sub>), 49.5 (C<sub>quart</sub>), 107.6 (CH), 108.5 (CH), 109.9 (C<sub>quart</sub>), 111.7 (C<sub>quart</sub>), 117.2 (CH<sub>2</sub>), 119.1 (CH<sub>2</sub>), 121.4 (CH), 121.6 (CH), 122.0 (CH), 126.8 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 130.7 (CH), 130.9 (CH), 137.3 (C<sub>quart</sub>), 137.6 (C<sub>quart</sub>), 138.0 (C<sub>quart</sub>), 139.2 (C<sub>quart</sub>), 140.3 (C<sub>quart</sub>), 140.7 (C<sub>quart</sub>), 141.0 (C<sub>quart</sub>), 141.6 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>), 145.4 (C<sub>quart</sub>), 146.4 (C<sub>quart</sub>), 168.6 (C<sub>quart</sub>), 197.2 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS** (*m/z*): 393 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 619 cm<sup>-1</sup> (w), 651 (w), 671 (s), 700 (s), 729 (s), 748 (s), 794 (m), 825 (m), 844 (s), 904 (m), 920 (m), 1018 (s), 1070 (m), 1118 (m), 1138 (w), 1170 (w), 1222 (s), 1249 (m), 1290 (w), 1348 (m), 1381 (w), 1421 (w), 1444 (w), 1452 (m), 1467 (w), 1487 (s), 1508 (w), 1539 (s), 1575 (w), 1597 (m), 1633 (m), 2922 (w), 2962 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 400 nm (19400).

**Analyse für C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>NO [393.5]:** ber.: C: 85.46, H: 6.93, N: 3.56; gef.: C: 85.21, H: 7.05, N: 3.50.

**3-(4-Chlorphenyl)-1-phenyl-2-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-3-en-1-on (10c)**

413.9

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Gelber Feststoff (286 mg, 0.69 mmol, 69 %), Smp.** 137 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.55-1.78 (m, 6 H), 2.93 (s, 1.56 H), 3.01 (s, 1.44 H), 4.96 (s, 0.52 H), 5.3 (s, 0.48 H), 5.64 (s, 0.52 H), 5.88 (s, 0.48 H), 6.57 (d, *J* = 7.5 Hz, 0.52 H), 6.75 (d, *J* = 7.5 Hz, 0.48 H), 6.95-7.02 (m, 1 H), 7.07-7.35 (m, 9 H), 7.52 (d, *J* = 7.0 Hz, 0.96 H), 7.59 (d, *J* = 7.2 Hz, 1.12 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 35.6 (CH<sub>3</sub>), 37.2 (CH<sub>3</sub>), 49.4 (C<sub>quart</sub>), 49.6 (C<sub>quart</sub>), 106.5 (C<sub>quart</sub>), 107.8 (CH), 108.7 (CH), 111.1 (C<sub>quart</sub>), 118.2 (CH<sub>2</sub>), 120.2 (CH<sub>2</sub>), 121.6 (CH), 121.8 (CH), 122.2 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 130.9 (CH), 131.1 (CH), 133.4 (C<sub>quart</sub>), 133.6 (C<sub>quart</sub>), 139.4 (C<sub>quart</sub>), 140.1 (C<sub>quart</sub>), 140.5 (C<sub>quart</sub>), 144.4 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>), 145.7 (C<sub>quart</sub>), 169.2 (C<sub>quart</sub>).

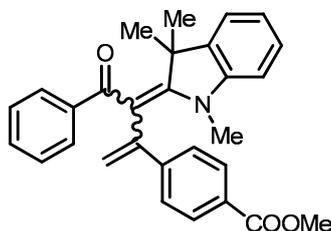
**MALDI MS** (m/z): 414 ([<sup>35</sup>Cl-M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 663 cm<sup>-1</sup> (s), 690 (s), 709 (s), 727 (s), 750 (s), 798 (m), 835 (s), 844 (s), 906 (s), 918 (s), 1010 (s), 1024 (s), 1068 (m), 1085 (m), 1111 (m), 1122 (m), 1138 (m), 1170 (m), 1222 (s), 1251 (m), 1274 (m), 1346 (m), 1382 (w), 1421 (w), 1444 (m), 1452 (m), 1469 (w), 1487 (s), 1533 (s), 1575 (m), 1597 (s), 1631 (s), 1714 (w), 2926 (w), 2968 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  (ε) 401 nm (12300).

**Analyse für C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>ClNO [413.9]:** ber.: C: 78.34, H: 5.84, N: 3.38; gef.: C: 78.50, H: 6.10, N: 3.37.

**Methyl-4-(4-oxo-4-phenyl-3-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-1-en-2-yl)benzoat (10d)**



$C_{29}H_{27}NO_3$

437.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 7:3) an Kieselgel.

**Gelber Feststoff (398 mg, 0.91 mmol, 91 %), Smp. 128 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.51-1.82 (m, 6 H), 2.92 (s, 1.53 H), 3.03 (s, 1.47 H), 3.85 (s, 1.53 H), 3.87 (s, 1.47 H), 5.04 (s, 0.51 H), 5.40 (s, 0.49 H), 5.75 (s, 0.51 H), 6.00 (s, 0.49 H), 6.55 (d, *J* = 7.8 Hz, 0.51 H), 6.76 (d, *J* = 7.8 Hz, 0.49 H), 6.98 (dt, *J* = 14.7, 7.4 Hz, 1.02 H), 7.09-7.32 (m, 4 H), 7.37 (d, *J* = 8.3 Hz, 1.02 H), 7.42 (d, *J* = 8.3 Hz, 0.98 H), 7.50 (d, *J* = 7.4 Hz, 1.02 H), 7.57 (d, *J* = 7.4 Hz, 0.98 H), 7.81 (d, *J* = 8.3 Hz, 0.98 H), 7.85 (d, *J* = 8.3 Hz, 1.02 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 35.8 (CH<sub>3</sub>), 37.5 (CH<sub>3</sub>), 49.7 (C<sub>quart</sub>), 50.0 (C<sub>quart</sub>), 52.4 (CH<sub>3</sub>), 52.5 (CH<sub>3</sub>), 108.1 (CH), 108.1 (CH), 109.1 (C<sub>quart</sub>), 111.2 (C<sub>quart</sub>), 119.9 (CH<sub>2</sub>), 121.7 (CH), 121.8 (CH), 122.1 (CH<sub>2</sub>), 122.5 (CH), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (C<sub>quart</sub>), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 131.1 (CH), 131.3 (CH), 140.3 (C<sub>quart</sub>), 140.8 (C<sub>quart</sub>), 141.1 (C<sub>quart</sub>), 141.7 (C<sub>quart</sub>), 145.0 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>), 145.3 (C<sub>quart</sub>), 145.7 (C<sub>quart</sub>), 146.3 (C<sub>quart</sub>), 146.7 (C<sub>quart</sub>), 167.2 (C<sub>quart</sub>), 167.3 (C<sub>quart</sub>), 169.7 (C<sub>quart</sub>), 169.8 (C<sub>quart</sub>), 194.6 (C<sub>quart</sub>), 197.1 (C<sub>quart</sub>).

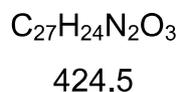
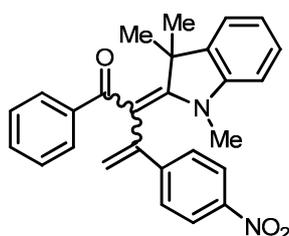
**MALDI MS** (m/z): 438 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 663 cm<sup>-1</sup> (m), 690 (m), 704 (m), 717 (s), 744 (m), 752 (m), 779 (m), 839 (m), 864 (m), 913 (m), 966 (w), 1016 (m), 1070 (m), 1107 (s), 1178 (m), 1224 (m), 1251 (m), 1276 (s), 1311 (w), 1352 (w), 1381 (w), 1435 (m), 1448 (m), 1487 (m), 1519 (m), 1573 (w), 1595 (m), 1660 (w), 1716 (s), 1759 (w), 2870 (w), 2962 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 400 nm (14100).

**Analyse für C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub> [437.5]:** ber.: C: 79.61, H: 6.22, N: 3.20; gef.: C: 79.42, H: 6.40, N: 3.05.

**3-(4-Nitrophenyl)-1-phenyl-2-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-3-en-1-on (10e)**



Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Gelber Feststoff (374 mg, 0.88 mmol, 88 %), Smp.** 170 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.20-1.80 (m, 6 H), 2.95 (s, 1.32 H), 3.02 (s, 1.68 H), 5.13 (s, 0.44 H), 5.49 (s, 0.56 H), 5.80 (s, 0.44 H), 6.04 (s, 0.56 H), 6.61 (d, *J* = 8.0 Hz, 0.44 H), 6.77 (d, *J* = 7.8 Hz, 0.56 H), 6.98-7.04 (m, 1 H), 7.14-7.33 (m, 5 H), 7.42 (d, *J* = 8.7 Hz, 0.88 H), 7.50 (d, *J* = 8.0 Hz, 0.88 H), 7.53 (d, *J* = 7.4 Hz, 1.12 H), 8.00 (d, *J* = 8.8 Hz, 1.12 H), 8.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 0.88 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 35.9 (CH<sub>3</sub>), 37.3 (CH<sub>3</sub>), 49.5 (C<sub>quart</sub>), 49.9 (C<sub>quart</sub>), 108.0 (CH), 108.3 (C<sub>quart</sub>), 108.9 (CH), 110.6 (C<sub>quart</sub>), 120.7 (CH<sub>2</sub>), 121.6 (CH), 122.2 (CH), 122.6 (CH), 123.1 (CH<sub>2</sub>), 123.6 (CH), 123.9 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 131.1 (CH), 131.3 (CH), 140.0 (C<sub>quart</sub>), 140.5 (C<sub>quart</sub>), 140.7 (C<sub>quart</sub>), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 144.1 (C<sub>quart</sub>), 144.8 (C<sub>quart</sub>), 144.9 (C<sub>quart</sub>), 145.5 (C<sub>quart</sub>), 147.0 (C<sub>quart</sub>), 148.5 (C<sub>quart</sub>), 169.8 (C<sub>quart</sub>), 170.3 (C<sub>quart</sub>), 194.2 (C<sub>quart</sub>), 196.7 (C<sub>quart</sub>).

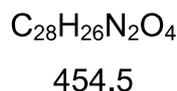
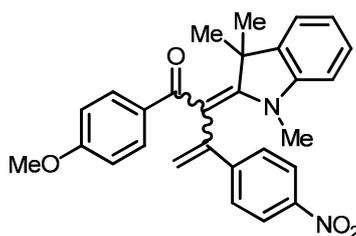
**MALDI MS** (*m/z*): 425 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 659 cm<sup>-1</sup> (s), 688 (s), 704 (s), 711 (s), 752 (s), 196 (s), 821 (m), 837 (m), 858 (s), 914 (s), 1014 (s), 1026 (s), 1070 (m), 1095 (w), 1111 (s), 1124 (m), 1172 (w), 1224 (s), 1251 (m), 1276 (m), 1311 (w), 1338 (s), 1417 (m), 1448 (m), 1469 (w), 1487 (s), 1510 (s), 1573 (m), 1591 (s), 1625 (m), 2858 (w), 2992 (w), 2956 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}(\epsilon)$  395 nm (13300).

**Analyse für C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [424.5]:** ber.: C: 76.39, H: 5.70, N: 6.60; gef.: C: 76.23, H: 5.89, N: 6.51.

**1-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-2-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-3-en-1-on (10f)**



Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 7:3) an Kieselgel.

**Gelber Feststoff (295 mg, 0.65 mmol, 65 %), Smp.** 164 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.53-1.80 (m, 6 H), 2.93 (s, 1.65 H), 3.03 (s, 1.35 H), 3.87 (m, 3 H), 4.96 (s, 0.55 H), 5.28 (s, 0.45), 5.67 (s, 0.55 H), 5.91 (s, 0.45), 6.54 (d,  $J = 7.8$  Hz, 0.55 H), 6.00 (d,  $J = 7.8$  Hz, 0.45 H), 6.93-7.02 (m, 1 H), 7.11-7.32 (m, 8 H), 7.57 (d,  $J = 0.90$  H), 7.85 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1.10 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  35.8 (CH<sub>3</sub>), 37.4 (CH<sub>3</sub>), 49.7 (C<sub>quart</sub>), 49.9 (C<sub>quart</sub>), 52.2 (CH<sub>3</sub>), 108.7 (CH), 108.8 (C<sub>quart</sub>), 108.9 (CH), 119.6 (C<sub>quart</sub>), 121.8 (CH<sub>2</sub>), 121.9 (CH), 122.2 (CH), 122.6 (CH), 123.1 (CH<sub>2</sub>), 123.6 (CH), 123.9 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 131.1 (CH), 140.0 (C<sub>quart</sub>), 140.5 (C<sub>quart</sub>), 140.7 (C<sub>quart</sub>), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 144.1 (C<sub>quart</sub>), 144.8 (C<sub>quart</sub>), 144.9 (C<sub>quart</sub>), 145.0 (C<sub>quart</sub>), 145.5 (C<sub>quart</sub>), 146.5 (C<sub>quart</sub>), 169.8 (C<sub>quart</sub>), 170.3 (C<sub>quart</sub>), 173.3 (C<sub>quart</sub>), 194.2 (C<sub>quart</sub>), 196.9 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS** (m/z): 454 ([M]<sup>+</sup>).

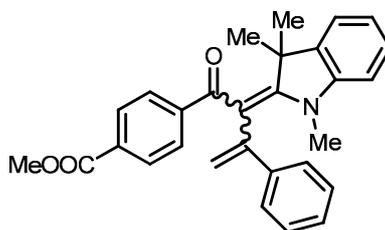
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 661$  cm<sup>-1</sup> (s), 684 (s), 711 (s), 714 (s), 752 (s), 196 (s), 821 (m), 837 (m), 858 (s), 914 (s), 1014 (s), 1026 (s), 1070 (m), 1095 (w), 1111 (s), 1124 (m),

1172 (w), 1224 (s), 1251 (m), 1276 (m), 1311 (w), 1338 (s), 1417 (m), 1448 (m), 1469 (w), 1467 (s), 1590 (s), 1573 (m), 1597 (s), 1625 (m), 2868 (w), 2997 (w), 2961 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}(\epsilon)$  391 nm (15000).

**Analyse für C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [424.5]:** ber.: C: 73.99, H: 5.77, N: 6.16; gef.: C: 73.82, H: 5.86, N: 6.04.

**Methyl 4-(3-phenyl-2-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-3-enoyl)benzoat (10g)**



C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>

437.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 19:1) an Kieselgel.

**Gelber Feststoff (254 mg, 0.58 mmol, 58 %), Smp.** 128 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.57-1.79 (m, 6 H), 2.96 (s, 1.62 H), 3.12 (s, 1.38 H), 3.84 (s, 1.62 H), 3.85 (s, 1.38 H), 3.86 (s, 3H), 4.94 (s, 0.54 H), 5.27 (s, 0.46 H), 5.67 (s, 0.54 H), 5.89 (s, 0.46 H), 6.58 (d,  $J = 7.7$  Hz, 0.54 H), 6.84 (d,  $J = 7.8$  Hz, 0.46 H), 6.99 (t,  $J = 7.4$  Hz, 0.54 H), 7.02 (t,  $J = 7.5$  Hz, 0.46 H), 7.10 - 7.20 (m, 5 H), 7.22 - 7.33 (m, 1.90 H), 7.50 (d,  $J = 8.2$  Hz, 0.92 H), 7.58 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1.08 H), 7.80 (d,  $J = 8.4$  Hz, 0.92 H), 7.82 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1.08 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  35.5 (CH<sub>3</sub>), 37.4 (CH<sub>3</sub>), 49.8 (C<sub>quart</sub>), 49.9 (C<sub>quart</sub>), 52.4 (CH<sub>3</sub>), 108.0 (CH), 109.0 (CH), 111.1 (C<sub>quart</sub>), 118.1 (CH<sub>2</sub>), 120.4 (CH<sub>2</sub>), 121.6 (CH), 121.6 (CH), 122.0 (CH), 122.7 (CH), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.0 (CH), 131.2 (C<sub>quart</sub>), 131.5 (C<sub>quart</sub>), 140.4 (C<sub>quart</sub>), 140.8 (C<sub>quart</sub>), 140.9 (C<sub>quart</sub>), 142.0 (C<sub>quart</sub>), 144.9 (C<sub>quart</sub>), 145.0 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 145.5 (C<sub>quart</sub>), 146.0 (C<sub>quart</sub>), 146.7 (C<sub>quart</sub>).

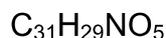
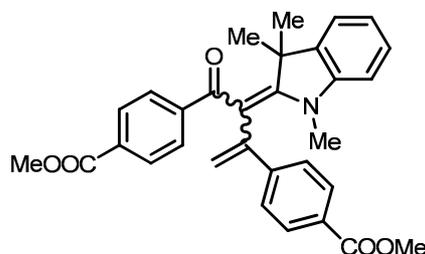
**MALDI MS** (m/z): 438 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr): 677  $\text{cm}^{-1}$  (m), 700 (m), 716 (m), 741 (m), 750 (m), 777 (m), 816 (w), 912 (m), 1011 (m), 1070 (m), 1101 (m), 1123 (w), 1186 (w), 1219 (s), 1254 (w), 1275 (s), 1344 (w), 1379 (w), 1433 (w), 1454 (m), 1485 (s), 1508 (s), 1507 (w), 1622 (w), 1701 (w), 1726 (m), 2924 (w).

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 414 nm (14000).

**Analyse für  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NO}_3$  [437.5]:** ber.: C: 79.41, H: 5.95, N: 3.31; gef.: C: 79.37, H: 6.06, N: 3.13.

**Methyl-4-((1Z,2E)-1-(3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)-4-oxo-4-(methylbenzoat)-but-2-en-2-yl)benzoat (10h)**



495.6

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 19:1) an Kieselgel.

**Gelber Feststoff (446 mg, 0.90 mmol, 90 %), Smp.** 173 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.67 (m, 6H), 2.95 (s, 1.47 H), 3.12 (s, 1.53 H), 3.84 - 3.88 (m, 6H), 5.04 (s, 0.49 H), 5.39 (s, 0.51 H), 5.76 (s, 0.49 H), 6.00 (s, 0.51 H), 6.59 (d,  $J = 7.7$  Hz, 0.49 H), 6.85 (d,  $J = 7.9$  Hz, 0.51 H), 7.00 (t,  $J = 7.6$  Hz, 0.49 H), 7.04 (t,  $J = 7.7$  Hz, 0.53 H), 7.15 - 7.20 (m, 1.53 H), 7.25 (t,  $J = 7.5$  Hz, 0.51 H), 7.33 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1.02 H), 7.39 (d,  $J = 8.3$  Hz, 0.98 H), 7.49 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1.02 H), 7.56 (d,  $J = 8.2$  Hz, 0.98 H), 7.78 - 7.85 (m, 4 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  35.6 ( $\text{CH}_3$ ), 37.5 ( $\text{CH}_3$ ), 49.8 ( $\text{CH}_3$ ), 50.1 ( $\text{CH}_3$ ), 52.2 ( $\text{CH}_3$ ), 52.3 ( $\text{CH}_3$ ), 52.4 ( $\text{CH}_3$ ), 108.1 (CH), 108.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 109.2 (CH), 110.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 120.0 ( $\text{CH}_2$ ), 121.6 (CH), 122.3 (CH), 122.4 ( $\text{CH}_2$ ), 122.9 (CH), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (2xCH), 129.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ),

129.6 (CH), 130.0 (CH), 131.4 (CH), 131.7 (CH), 140.2 (C<sub>quart</sub>), 140.7 (C<sub>quart</sub>), 144.4 (C<sub>quart</sub>), 144.7 (C<sub>quart</sub>), 145.3 (C<sub>quart</sub>), 145.4 (C<sub>quart</sub>), 145.7 (C<sub>quart</sub>), 146.0 (C<sub>quart</sub>), 146.4 (C<sub>quart</sub>), 166.7 (C<sub>quart</sub>), 166.8 (C<sub>quart</sub>), 166.9 (C<sub>quart</sub>), 167.0 (C<sub>quart</sub>), 171.0 (C<sub>quart</sub>), 171.3 (C<sub>quart</sub>), 192.5 (C<sub>quart</sub>), 195.9 (C<sub>quart</sub>).

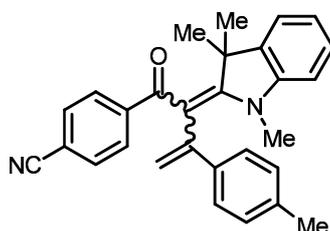
**MALDI MS** (m/z): 496 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr): 665 cm<sup>-1</sup> (m), 700 (m), 723 (s), 750 (m), 783 (m), 814 (w), 841 (w), 868 (m), 920 (m), 962 (w), 1011 (m), 1028 (m), 1070 (m), 1103 (s), 1140 (w), 1186 (m), 1223 (s), 1254 (m), 1277 (s), 1312 (w), 1354 (w), 1435 (m), 1460 (w), 1472 (w), 1489 (m), 1512 (m), 1599 (w), 1620 (w), 1717 (s), 2943 (w).

**UV/Vis** (CHCl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 414 nm (11500).

**Analyse für C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>5</sub> [495.6]:** ber.: C: 75.13, H: 5.90, N: 2.83; gef.: C: 75.30, H: 5.98, N: 2.94.

#### 4-(3-*p*-Tolyl-2-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-3-enoyl)benzonitril (10i)



C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O

418.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 7:3) an Kieselgel.

**Gelber Feststoff (364 mg, 0.87 mmol, 87 %), Smp.** 203 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.12-1.94 (m, 6 H), 2.26 (s, 3 H), 2.98 (s, 1.59 H), 3.17 (s, 1.41 H), 4.87 (s, 0.53 H), 5.19 (s, 0.47 H), 5.65 (s, 0.53 H), 5.85 (s, 0.47 H), 6.61 (d, *J* = 6.0 Hz, 0.53 H), 6.86-7.08 (m, 4 H), 7.10-7.23 (m, 4 H), 7.37-7.46 (m, 2 H), 7.52 (d, *J* = 5.7 Hz, 1.06 H), 7.58 (d, *J* = 5.8 Hz, 0.94 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.3 (CH<sub>3</sub>), 35.5 (CH<sub>3</sub>), 37.5 (CH<sub>3</sub>), 50.1 (C<sub>quart</sub>), 104.8 (C<sub>quart</sub>), 108.2 (CH), 109.3 (CH), 113.5 (C<sub>quart</sub>), 117.6 (CH<sub>2</sub>), 118.9 (C<sub>quart</sub>), 119.9 (CH<sub>2</sub>), 121.6 (CH), 122.3 (CH), 123.1 (CH), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 127.8

(CH), 128.0 (CH), 129.5 (CH), 131.6 (CH), 137.7 (C<sub>quart</sub>), 138.0 (C<sub>quart</sub>), 139.3 (C<sub>quart</sub>), 140.7 (C<sub>quart</sub>), 144.7 (C<sub>quart</sub>), 145.7 (C<sub>quart</sub>), 146.1 (C<sub>quart</sub>), 146.5 (C<sub>quart</sub>), 155.4 (C<sub>quart</sub>), 171.8 C<sub>quart</sub>).

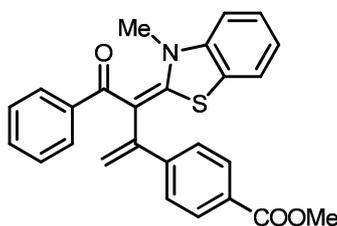
**MALDI MS** (m/z): 419 ([M]<sup>+</sup>).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 653 cm<sup>-1</sup> (s), 673 (s), 688 (s), 704 (m), 740 (s), 771 (m), 825 (m), 848 (m), 864 (m), 875 (m), 902 (w), 916 (s), 1018 (s), 1047 (w), 1072 (m), 1118 (s), 1176 (w), 1222 (s), 1255 (w), 1274 (m), 1303 (w), 1352 (m), 1361 (m), 1379 (m), 1396 (w), 1419 (w), 1454 (m), 1467 (m), 1487 (s), 1504 (s), 1598 (m), 1618 (m), 1633 (m), 2225 (m), 2918 (w), 2954 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 417 nm (16800).

**Analyse für C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O [418.5]:** ber.: C 83.22, H 6.26, N 6.69; gef.: C 83.01, H 6.07, N 6.56.

**(E)-Methyl-4-(3-(3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)-4-oxo-4-phenylbut-1-en-2-yl)benzoat (10j)**



C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S

429.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 9:1) an Kieselgel.

**Gelber Feststoff (107 mg, 0.25 mmol, 25 %), Smp.** 194 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.49 (s, 3 H), 3.87 (s, 3 H), 5.30 (s, 1 H), 5.94 (s, 1 H), 7.00 - 7.11 (m, 3 H), 7.12 - 7.17 (m, 1 H), 7.20 - 7.31 (m, 3 H), 7.32 - 7.36 (m, 1 H), 7.45 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.64 (d, *J* = 4.7 Hz, 1 H), 7.87 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  36.9 (CH<sub>3</sub>), 52.3 (CH<sub>3</sub>), 105.2 (C<sub>quart</sub>), 110.7 (CH), 121.5 (CH<sub>2</sub>), 123.7 (CH), 126.7 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.8

(CH), 129.5 (C<sub>quart</sub>), 130.1 (2xCH), 130.2 (C<sub>quart</sub>), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 142.0 (C<sub>quart</sub>), 146.3 (C<sub>quart</sub>), 162.7 (C<sub>quart</sub>), 167.0 (C<sub>quart</sub>), 190.3 (C<sub>quart</sub>).

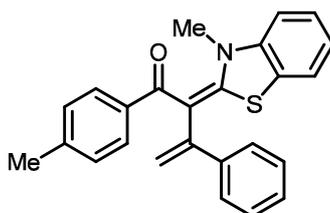
**MALDI MS** (m/z): 429 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr): 509 cm<sup>-1</sup> (w), 702 (m), 722 (w), 757 (m), 785 (w), 888 (m), 912 (w), 1024 (w), 1042 (w), 1069 (w), 1112 (m), 1280 (s), 1332 (s), 1401 (s), 1445 (s), 1469 (m), 1569 (m), 1585 (m), 1695 (m), 1714 (s), 3441 (w).

**UV/Vis** (CHCl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 386 nm (27900).

**Analyse für C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S [429.5]:** ber.: C: 73.04, H: 4.95, N: 3.28; gef.: C: 73.21, H: 5.07, N: 3.22.

**(E)-2-(3-Methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)-3-phenyl-1-p-tolylbut-3-en-1-on  
(10k)**



C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>NOS  
383.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 9:1) an Kieselgel.

**Gelber Feststoff (146 mg, 0.38 mmol, 38 %), Smp.** 207 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.23 (s, 3 H), 3.50 (s, 3 H), 5.18 (s, 1 H), 5.87 (s, 1 H), 6.91 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.00 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.17 - 7.29 (m, 6 H), 7.29 - 7.33 (m, 1 H), 7.44 (d, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 7.63 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.5 (CH<sub>3</sub>), 77.4 (CH<sub>3</sub>), 105.8 (C<sub>quart</sub>), 119.7 (CH<sub>2</sub>), 122.0 (CH), 123.4 (CH), 126.4 (CH), 126.8 (2xCH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (2xCH), 128.8 (2xCH), 134.1 (C<sub>quart</sub>), 139.2 (C<sub>quart</sub>), 141.7 (C<sub>quart</sub>), 157.0 (C<sub>quart</sub>), 157.4 (C<sub>quart</sub>), 175.9 (C<sub>quart</sub>), 185.5 (C<sub>quart</sub>), 190.3 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS** (m/z): 384 ([M]<sup>+</sup>).

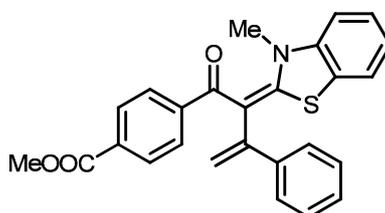
**IR** (KBr): 506 cm<sup>-1</sup> (m), 532 (w), 547 (w), 572 (w), 598 (w), 650 (w), 711 (m), 746 (s),

787 (m), 830 (w), 888 (s), 926 (w), 1029 (w), 1041 (m), 1067 (w), 1126 (w), 1161 (w), 1180 (m), 1233 (m), 1288 (s), 1301 (s), 1335 (s), 1403 (s), 1437 (s), 1467 (s), 1509 (w), 1561 (m), 1578 (m), 1655 (w), 1719 (w), 3025 (w), 3450 (m).

**UV/Vis** (CHCl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 388 nm (37900).

**Analyse für C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>NOS [383.5]:** ber.: C: 78.30, H: 5.52, N: 3.65; gef.: C: 78.10, H: 5.54, N: 3.55.

**(E)-Methyl-4-(2-(3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)-3-phenylbut-3-enoyl)-benzoat (10I)**



C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S

429.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 9:1) an Kieselgel.

**Gelber Feststoff (241 mg, 0.56 mmol, 56 %), Smp.** 243 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.55 (s, 3 H), 3.84 (s, 3 H), 5.17 (s, 1 H), 5.83 (s, 1 H), 7.07 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1 H), 7.16 - 7.30 (m, 4 H), 7.30 - 7.43 (m, 6 H), 7.66 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 1 H), 7.77 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  36.6 (CH<sub>3</sub>), 52.2 (CH<sub>3</sub>), 105.4 (C<sub>quart</sub>), 110.8 (CH), 119.9 (CH<sub>2</sub>), 122.2 (CH), 123.7 (CH), 126.7 (2xCH), 126.7 (2xCH), 127.5 (CH), 128.3 (CH), 128.8 (2xCH), 128.9 (2xCH), 129.8 (C<sub>quart</sub>), 138.0 (C<sub>quart</sub>), 141.5 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 146.7 (C<sub>quart</sub>), 161.9 (C<sub>quart</sub>), 167.1 (C<sub>quart</sub>), 192.7 (C<sub>quart</sub>).

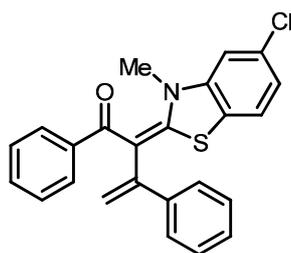
**MALDI MS** (m/z): 429 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr): 714 cm<sup>-1</sup> (w), 719 (m), 746 (s), 787 (m), 826 (w), 872 (m), 891 (m), 962 (w), 1015 (m), 1040 (w), 1107 (m), 1157 (w), 1177 (w), 1233 (w), 1254 (w), 1275 (s), 1308 (m), 1329 (m), 1348 (m), 1385 (m), 1431 (m), 1553 (w), 1605 (w), 1707 (m), 2884 (w), 2953 (w), 2980 (w).

**UV/Vis** (CHCl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 388 nm (33600).

**Analyse für C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S [429.5]:** ber.: C: 73.04, H: 4.95, N: 3.28; gef.: C: 72.97, H: 5.08, N: 3.22.

**(2Z,4Z)-4-(5-Chlor-3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)-1,3-diphenylbut-2-en-1-on (10m)**



C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>ClNOS

405.9

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 7:3) an Kieselgel.

**Gelber Feststoff (122 mg, 0.30 mmol, 30 %), Smp.** 238 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  3.47 (s, 3 H), 5.17 (s, 1 H), 5.87 (s, 1 H), 7.00 (s, 1 H), 7.06-7.27 (m, 7 H), 7.31 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2 H), 7.39 (dd,  $J$  = 7.6, 1.8 Hz, 2 H), 7.52 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  38.8 (CH<sub>3</sub>), 106.4 (C<sub>quart</sub>), 110.9 (CH), 199.8 (CH<sub>2</sub>), 122.8 (CH), 123.5 (CH), 126.5 (C<sub>quart</sub>), 126.7 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 128.2 (CH), 128.9 (CH), 132.6 (C<sub>quart</sub>), 141.5 (C<sub>quart</sub>), 141.7 (C<sub>quart</sub>), 142.6 (C<sub>quart</sub>), 145.0 (C<sub>quart</sub>), 162.3 (C<sub>quart</sub>), 190.8 (C<sub>quart</sub>).

**IR** (KBr): 669 cm<sup>-1</sup> (m), 696 (s), 754 (w), 772 (m), 797 (m), 860 (m), 895 (s), 912 (m), 1024 (w), 1065 (w), 1140 (w), 1159 (w), 1227 (w), 1300 (s), 1339 (s), 1385 (m), 1420 (m), 1439 (m), 1564 (m), 1582 (m), 2928 (w), 3024 (w), 3072 (w).

**MALDI MS** (m/z): 405 ([<sup>35</sup>Cl-M]<sup>+</sup>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 386 nm (31400).

**Analyse für C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>ClNOS [405.9]:** ber.: C: 71.36, H: 4.49, N: 3.47; gef.: C: 71.19, H: 4.45, N: 3.44.

## 5.8. Dreikomponentenreaktionen zu den Merocyaninklassen 11 und 12

### Allgemeine Syntheseroute zu den Merocyaninderivaten 11

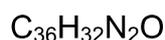
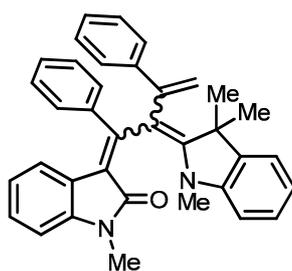
In einem ausgeheiztem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 1.00 mmol des 2-Iodphenylalkinamids **7** und 1.10 mmol des Alkins in 5 ml trockenem und entgastem THF vorgelegt (für experimentelle Details s. Tabelle 42). Im Anschluss erfolgte die Zugabe des Katalysatorsystems, bestehend aus 5 mol% PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (35 mg) und 5 mol% CuI (10 mg). Nach Zugabe von 10 eq. DIPEA wurde das Reaktionsgemisch 16 h lang bei RT gerührt. Anschließend wurden 2.0 eq. des Enamins **5** und 2 ml Ethanol zugegeben und das Gemisch 48 h lang bei 80 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und die Verbindungen säulenchromatografisch an Kieselgel gereinigt.

**Tabelle 42: Experimentelle Details der Dreikomponentenreaktion zu den Merocyaninen 11.**

Eintrag	2-Iodphenylalkinamid	Alkin	Enamin	Isolierte Ausbeute [%]
1	361 mg (1.00 mmol) <b>7a</b>	112 mg (1.10 mmol) Phenylacetylen	346 mg (2.00 mmol) <b>5</b>	473 mg (93 %) <b>11a</b>
2	361 mg (1.00 mmol) <b>7a</b>	145 mg (1.10 mmol) 4-Methoxy-phenylacetylen	346 mg (2.00 mmol) <b>5</b>	510 mg (81 %) <b>11b</b>
3	361 mg (1.00 mmol) <b>7a</b>	150 mg (1.10 mmol) 4-Chlor-phenylacetylen	346 mg (2.00 mmol) <b>5</b>	441 mg (82 %) <b>11c</b>
4	361 mg 1.00 mmol) <b>7a</b>	140 mg (1.10 mmol) 4-Cyano-phenylacetylen	346 mg (2.00 mmol) <b>5</b>	464 mg (87 %) <b>11d</b>
5	361 mg	162 mg	346 mg	504 mg (91 %)

(1.00 mmol)	(1.10 mmol)	(2.00 mmol)	<b>11e</b>
<b>7a</b>	4-Nitro- phenylacetylen	<b>5</b>	

**3-(1,3-Diphenyl-2-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-3-en-1-yliden)-1-methylindolin-2-on (11a)**



508.7

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 9:1) an Kieselgel.

**Violetter Feststoff (473 mg, 0.93 mmol, 93 %), Smp.** 181 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.61-1.74 (m, 6 H), 3.19-3.47 (m, 6 H), 4.68 (s, 0.44 H), 4.97 (s, 0.56 H), 5.42 (s, 0.44 H), 5.71 (s, 0.56 H), 5.82 (d, *J* = 7.7 Hz, 0.56 H), 6.26 (d, *J* = 7.2 Hz, 0.44 H), 6.39-7.43 (m, 16 H), 7.58 (d, *J* = 6.3 Hz, 0.56 H), 7.66-7.72 (m, 0.44 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.4 (CH<sub>3</sub>), 26.2 (CH<sub>3</sub>), 36.3 (CH<sub>3</sub>), 37.4 (CH<sub>3</sub>), 49.1 (C<sub>quart</sub>), 49.4 (C<sub>quart</sub>), 106.9 (CH), 107.1 (CH), 107.4 (CH), 107.9 (CH), 114.7 (CH<sub>2</sub>), 119.7 (CH<sub>2</sub>), 120.1 (C<sub>quart</sub>), 120.4 (CH), 120.7 (CH), 121.1 (CH), 121.6 (CH), 121.7 (CH), 122.1 (CH), 122.4 (CH), 123.9 (C<sub>quart</sub>), 124.5 (C<sub>quart</sub>), 124.9 (C<sub>quart</sub>), 125.6 (C<sub>quart</sub>), 126.1 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.9 (CH), 131.2 (CH), 131.5 (CH), 132.5 (CH), 140.6 (C<sub>quart</sub>), 140.7 (C<sub>quart</sub>), 141.1 (C<sub>quart</sub>), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 141.6 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>), 145.3 (C<sub>quart</sub>), 145.5 (C<sub>quart</sub>), 154.4 (C<sub>quart</sub>), 154.8 (C<sub>quart</sub>), 165.3 (C<sub>quart</sub>), 167.6 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS** (70 eV, m/z (%)): 508 ( $[M]^+$ , 100), 493 ( $[M-CH_3]^+$ , 31), 349 ( $[C_{25}H_{19}NO]^+$ , 16), 158 (32).

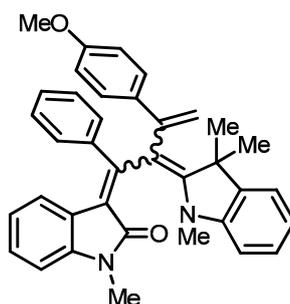
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 648 (s), 673 (s), 698 (s), 731 (s), 743 (s), 873 (m), 918 (m), 1001 (s), 1012 (s), 1018 (s), 1049 (s), 1074 (s), 1089 (s), 1234 (s), 1261 (s), 1305 (m), 1364 (s), 1373 (m), 1417 (m), 1496 (s), 1506 (s), 1560 (s), 1604 (s), 1676 (s), 2873 (w), 2993 (w), 2981 (w).

**MALDI MS** (m/z): 508 ( $[M]^+$ ).

**UV/Vis** ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}(\epsilon)$  = 510 nm (23600), 330 nm (20100), 290 nm (33200).

**Analyse für  $C_{36}H_{32}N_2O \cdot 0.02 CHCl_3$  [508.7 + 119.4]:** ber.: C: 83.29, H: 6.22, N: 5.38; gef.: C: 83.20, H: 6.37, N: 5.35.

### 3-(3-(4-Methoxyphenyl)-1-phenyl-2-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-3-en-1-yliden)-1-methylindolin-2-on (11b)



$C_{37}H_{34}N_2O_2$

538.7

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 9:1) an Kieselgel.

**Violetter Feststoff (510 mg, 0.81 mmol, 81 %), Smp. 226 °C.**

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.56-1.69 (m, 6 H), 3.14-3.28 (m, 6 H), 3.70-3.74 (m, 3 H), 4.59 (s, 0.38 H), 4.86 (s, 0.62 H), 5.32 (s, 0.38 H), 5.58 (s, 0.62 H), 5.81 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 0.62 H), 6.25-7.69 (m, 16.38 H).

**$^{13}C$ -NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  24.6 ( $CH_3$ ), 25.3 ( $CH_3$ ), 26.0 ( $CH_3$ ), 26.2 ( $CH_3$ ), 36.3 ( $CH_3$ ), 37.4 ( $CH_3$ ), 49.1 ( $C_{quart}$ ), 49.4 ( $C_{quart}$ ), 55.4 ( $CH_3$ ), 55.6 ( $CH_3$ ), 106.2 ( $C_{quart}$ ), 106.9 (CH), 107.2 ( $C_{quart}$ ), 1078 (CH), 113.2 (CH), 114.6 (CH), 115.9 ( $CH_2$ ), 118.1

(CH<sub>2</sub>), 120.0 (C<sub>quart</sub>), 120.4 (CH), 121.1 (CH), 121.6 (CH), 122.1 (CH), 122.5 (CH), 123.0 (CH), 123.5 (C<sub>quart</sub>), 123.6 (CH), 124.5 (C<sub>quart</sub>), 125.0 (C<sub>quart</sub>), 126.1 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 130.0 (CH), 131.1 (CH), 132.4 (C<sub>quart</sub>), 132.6 (C<sub>quart</sub>), 133.9 (CH), 134.6 (C<sub>quart</sub>), 135.7 (C<sub>quart</sub>), 137.0 (C<sub>quart</sub>), 137.2 (C<sub>quart</sub>), 137.4 (C<sub>quart</sub>), 140.6 (C<sub>quart</sub>), 140.8 (C<sub>quart</sub>), 141.1 (C<sub>quart</sub>), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 143.5 (C<sub>quart</sub>), 144.6 (C<sub>quart</sub>), 145.6 (C<sub>quart</sub>), 154.7 (C<sub>quart</sub>), 159.1 (C<sub>quart</sub>), 161.1 (C<sub>quart</sub>), 165.4 (C<sub>quart</sub>), 167.3 (C<sub>quart</sub>).

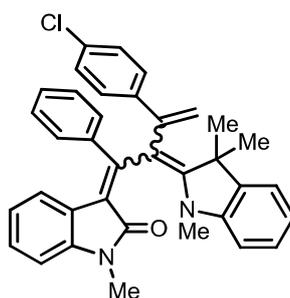
**EI MS:** (70 eV, m/z (%)): 538 ([M]<sup>+</sup>, 26), 463 ([C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 25), 365 ([C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100), 297 ([C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O]<sup>+</sup>, 46).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 652 cm<sup>-1</sup> (m), 663 (s), 702 (m), 725 (s), 732 (s), 746 (s), 802 (m), 815 (m), 839 (s), 898 (s), 925 (s), 958 (m), 1024 (s), 1053 (m), 1076 (s), 1089 (s), 1089 (s), 1122 (s), 1138 (m), 1180 (s), 1205 (m), 1238 (s), 1261 (s), 1288 (s), 1336 (s), 1352 (s), 1375 (s), 1409 (s), 1438 (s), 1454 (s), 1469 (s), 1506 (m), 1602 (s), 1654 (s), 2860 (w), 2929 (w), 2953 (w), 3005 (w), 3051 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}(\epsilon)$  = 513 nm (24200), 327 nm (25800), 267 nm (56300).

**HR-MS** (EI): ber.: 538.2620, gef.: 538.2616.

### 3-(3-(4-Chlorphenyl)-1-phenyl-2-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-3-en-1-yliden)-1-methylindolin-2-on (11c)



C<sub>36</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O

543.1

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 9:1) an Kieselgel.

**Violetter Feststoff (441 mg, 0.82 mmol, 82 %), Smp. 228 °C.**

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  1.46-1.58 (m, 6 H), 2.75-3.29 (m, 6 H), 4.61 (s, 0.44 H), 4.92 (0.56 H), 5.33 (s, 0.44 H), 5.61 (s, 0.56 H), 5.78 (s, 0.56 H), 6.25 (d,  $J = 7.8$  Hz, 0.56 H), 6.40-6.56 (m, 2 H), 6.60-6.67 (m, 1 H), 6.73 (d,  $J = 7.5$  Hz, 0.88 H), 6.80-7.29 (m, 11 H), 7.32 (d,  $J = 7.4$  Hz, 0.56 H), 7.49 (d,  $J = 7.1$  Hz, 0.44 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  25.2 ( $\text{CH}_3$ ), 26.2 ( $\text{CH}_3$ ), 26.3 ( $\text{CH}_3$ ), 36.2 ( $\text{CH}_3$ ), 37.4 ( $\text{CH}_3$ ), 49.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 50.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 106.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 107.1 (CH), 107.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 107.2 (CH), 107.9 (CH), 115.0 ( $\text{CH}_2$ ), 120.1 ( $\text{CH}_2$ ), 120.4 (CH), 120.8 (CH), 121.3 (CH), 121.6 (CH), 122.2 (CH), 122.5 (CH), 124.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 124.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 129.5 (CH), 130.0 (CH), 131.2 (CH), 132.5 (CH), 132.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 133.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 140.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 140.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 140.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 141.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 145.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 153.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 154.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 165.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 167.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

**EI MS:** (70 eV,  $m/z$  (%)): 544 ( $[\text{}^{37}\text{Cl-M}]^+$ , 23), 542 ( $[\text{}^{35}\text{Cl-M}]^+$ , 100), 382 ( $[\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{ClNO}]^+$ , 22), 158 ( $[\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 38).

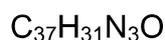
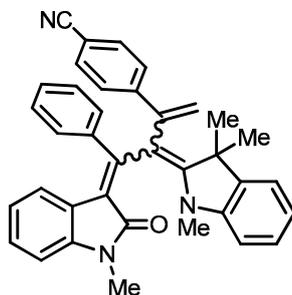
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 619$   $\text{cm}^{-1}$  (m), 650 (m), 693 (s), 711 (s), 732 (s), 799 (m), 825 (s), 846 (s), 893 (s), 925 (m), 958 (m), 1009 (s), 1024 (s), 1074 (m), 1085 (s), 1122 (m), 1138 (m), 1203 (m), 1236 (s), 1263 (m), 1288 (m), 1336 (s), 1352 (s), 1373 (s), 1413 (s), 1438 (s), 1456 (s), 1471 (s), 1541 (s), 1598 (s), 1654 (s), 2333 (w), 2360 (w), 2862 (w), 2924 (w), 2968 (w), 3053 (w), 3080 (w).

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 513$  nm (17900), 259 nm (40200).

**HR MS:** ber.: 542.2125, gef.: 542.2119.

**Analyse für  $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}$  [543.1]:** ber.: C: 79.61, H: 5.75, N: 5.16; gef.: C: 79.80, H: 6.02, N: 5.16.

**4-(4-(1-Methyl-2-oxoindolin-3-yliden)-4-phenyl-3-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-1-en-2-yl)benzonitril (11d)**



533.7

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Violetter Feststoff (464 mg, 0.87 mmol, 87 %), Smp. 240 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.52-1.63 (m, 6 H), 3.12-3.36 (m, 6 H), 4.77 (s, 0.48 H), 5.14 (s, 0.52 H), 5.47 (s, 0.48 H), 5.79 (s, 0.52 H), 5.86 (d, *J* = 7.7 Hz, 0.52 H), 6.24 (d, *J* = 7.4 Hz, 0.48 H), 6.43-7.49 (m, 15 H), 7.54 (d, *J* = 7.4 Hz, 0.52 H), 7.60 (d, *J* = 7.4 Hz, 0.48 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.1 (CH<sub>3</sub>), 26.2 (CH<sub>3</sub>), 26.4 (CH<sub>3</sub>), 29.4 (CH<sub>3</sub>), 36.2 (CH<sub>3</sub>), 36.3 (CH<sub>3</sub>), 37.4 (CH<sub>3</sub>), 49.5 (C<sub>quart</sub>), 50.3 (C<sub>quart</sub>), 107.2 (CH), 107.3 (CH), 107.4 (CH), 108.0 (CH), 108.8 (C<sub>quart</sub>), 110.2 (C<sub>quart</sub>), 116.7 (CH<sub>2</sub>), 119.5 (C<sub>quart</sub>), 120.5 (C<sub>quart</sub>), 120.6 (CH), 121.0 (CH), 121.5 (CH), 121.7 (CH), 121.8 (CH), 122.0 (CH), 122.1 (CH), 122.4 (CH<sub>2</sub>), 123.6 (C<sub>quart</sub>), 124.2 (C<sub>quart</sub>), 124.6 (C<sub>quart</sub>), 125.4 (C<sub>quart</sub>), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 129.3 (CH), 130.2 (CH), 131.1 (CH), 131.8 (CH), 131.9 (CH), 132.4 (CH), 140.2 (C<sub>quart</sub>), 140.3 (C<sub>quart</sub>), 141.0 (C<sub>quart</sub>), 144.4 (C<sub>quart</sub>), 145.3 (C<sub>quart</sub>), 146.1 (C<sub>quart</sub>), 147.4 (C<sub>quart</sub>), 147.5 (C<sub>quart</sub>), 148.8 (C<sub>quart</sub>), 153.6 (C<sub>quart</sub>), 165.4 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS:** (70 eV, *m/z* (%)): 533 ([M]<sup>+</sup>, 100), 518 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 24), 374 ([C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 18), 158 (30).

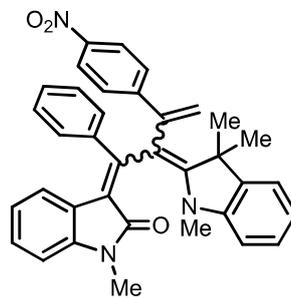
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 653 cm<sup>-1</sup> (s), 694 (s), 736 (s), 748 (s), 848 (s), 860 (s), 893 (s), 914 (s), 956 (m), 1014 (s), 1074 (s), 1091 (s), 1122 (s), 1138 (s), 1159 (s), 1203 (s), 1236 (s), 1263 (s), 1286 (s), 1307 (m), 1336 (s), 1352 (s), 1371 (s), 1415 (s), 1438 (s), 1456

(s), 1471 (s), 1544 (s), 1598 (s), 1658 (s), 2225 (m), 2862 (w), 2924 (w), 2968 (w), 3053 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 517 \text{ nm} (21500)$ , 298 nm (39700), 265 nm (51300).

**Analyse für C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O** [533.7]: ber.: C: 83.27, H: 5.86, N: 7.87; gef.: C: 83.10, H: 5.95, N: 7.73.

**1-Methyl-3-(3-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-2-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-3-en-1-yliden)indolin-2-on (11e)**



C<sub>36</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>

553.7

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Violetter Feststoff (504 mg, 0.91 mmol, 91 %), Smp. 223 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.59-1.59 (m, 6 H), 2.77 (s, 1.56 H), 3.11 (s, 1.56 H), 3.21 (s, 1.44 H), 3.27 (s, 1.44 H), 4.76 (s, 0.48 H), 5.14 (s, 0.52 H), 5.47 (s, 0.48 H), 5.79 (s, 0.52 H), 5.81 (d,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 0.52 H), 6.20 (d,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , 0.48 H), 6.41-6.47 (m, 1 H), 6.53 (d,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , 0.48 H), 6.57 (d,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , 0.52 H), 6.62-6.69 (m, 2 H), 6.76 (d,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , 0.52 H), 6.89-7.30 (m, 8.47 H), 7.45 (d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , 1.04 H), 7.83 (d,  $J = 8.6 \text{ Hz}$ , 0.96 H), 7.92 (d,  $J = 8.7 \text{ Hz}$ , 1.04 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  26.5 (CH<sub>3</sub>), 26.6 (CH<sub>3</sub>), 36.5 (CH<sub>3</sub>), 37.6 (CH<sub>3</sub>), 49.7 (C<sub>quart</sub>), 50.5 (C<sub>quart</sub>), 107.4 (CH), 107.5 (CH), 107.6 (CH), 108.2 (C<sub>quart</sub>), 109.4 (C<sub>quart</sub>), 117.1 (CH), 117.5 (CH<sub>2</sub>), 120.8 (CH), 122.2 (CH), 121.7 (CH), 121.9 (CH), 122.0 (CH), 122.2 (CH), 122.4 (CH), 122.7 (CH), 123.5 (CH<sub>2</sub>), 123.6 (CH), 124.3 (C<sub>quart</sub>), 124.7 (C<sub>quart</sub>), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 130.4 (CH), 131.2 (CH), 132.2 (CH), 268

312.6 (CH), 140.4 (C<sub>quart</sub>), 140.5 (C<sub>quart</sub>), 141.2 (C<sub>quart</sub>), 144.4 (C<sub>quart</sub>), 145.5 (C<sub>quart</sub>), 147.0 (C<sub>quart</sub>), 147.2 (C<sub>quart</sub>), 148.3 (C<sub>quart</sub>), 148.7 (C<sub>quart</sub>), 149.7 (C<sub>quart</sub>), 168.1 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS:** (70 eV, m/z (%)): 553 ([M]<sup>+</sup>, 100), 538 ([C<sub>35</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 22), 173 ([C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 10), 158 ([C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>NO]<sup>+</sup>, 41), 160 ([C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 12).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 617 cm<sup>-1</sup> (m), 650 (s), 678 (s), 700 (s), 711 (s), 734 (s), 767 (m), 827 (s), 858 (m), 871 (s), 893 (m), 916 (s), 958 (m), 1024 (s), 1053 (m), 1074 (s), 1091 (s), 1122 (s), 1138 (s), 1159 (m), 1203 (s), 1236 (s), 1263 (s), 1286 (s), 1309 (m), 1336 (s), 1373 (s), 1415 (s), 1438 (s), 1438 (s), 1458 (s), 1471 (s), 1512 (s), 1544 (s), 1598 (s), 1656 (s), 2862 (w), 2926 (w), 2976 (w), 3055 (w), 3082 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 522 nm (14900), 317 nm (29300).

**Analyse für C<sub>36</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [553.7]:** ber.: C: 78.10, H: 5.64, N: 7.59; gef.: C: 77.87, H: 5.89, N: 7.31.

### Allgemeine Syntheseroute zu den Merocyaninderivaten 12

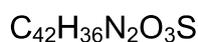
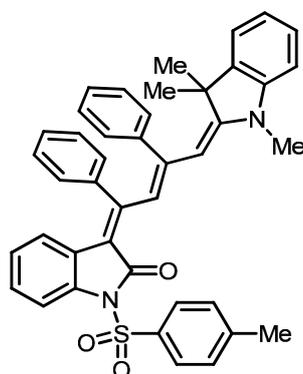
In einem ausgeheiztem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 1.00 mmol des 2-Iodphenylalkinamids **7** und 1.10 mmol des Alkins in 5 ml trockenem und entgastem THF vorgelegt (für experimentelle Details s. Tabelle 43). Im Anschluss erfolgte die Zugabe des Katalysatorsystems, bestehend aus 5 mol% PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (35 mg) und 5 mol% CuI (10 mg). Nach Zugabe von 10 eq. DIPEA (1.7 ml) wurde das Reaktionsgemisch 16 h lang bei RT gerührt. Anschließend wurden 2.0 eq. des Enamins **5** bzw. dessen Vorläufers **6a** (in diesem Fall erfolgte die zusätzliche Gabe von 1.10 eq. DIPEA) und 2 ml Ethanol zugegeben und das Gemisch 48 h lang bei 80 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und die Verbindungen säulenchromatografisch an Kieselgel gereinigt.

**Tabelle 43: Experimentelle Details der Dreikomponentenreaktion zu den Merocyaninen 12.**

Eintrag	2-Iodphenylalkinamid	Alkin	Enamin	Isolierte Ausbeute
1	501 mg (1.00 mmol) <b>7b</b>	112 mg (1.10 mmol) Phenylacetylen	346 mg (2.00 mmol) <b>5</b>	636 mg (98 %) <b>12a</b>
2	501 mg	162 mg	346 mg	597 mg (90 %)

	(1.00 mmol) <b>7b</b>	(1.10 mmol) 4-Nitro- phenylacetylen	(2.00 mmol) <b>5</b>	<b>12b</b>
3	501 mg (1.00 mmol) <b>7b</b>	150 mg (1.10 mmol) 4-Chlor- phenylacetylen	346 mg (2.00 mmol) <b>5</b>	532 mg (78 %) <b>12c</b>
4	501 mg (1.00 mmol) <b>7b</b>	140 mg (1.10 mmol) 4-Cyano- phenylacetylen	346 mg (2.00 mmol) <b>5</b>	553 mg (82 %) <b>12d</b>
5	536 mg (1.00 mmol) <b>7c</b>	174 mg (1.10 mmol) 4- <sup>t</sup> Butyl- phenylacetylen	346 mg (2.00 mmol) <b>5</b>	606 mg (82 %) <b>12e</b>
6	536 mg (1.00 mmol) <b>7c</b>	150 mg (1.10 mmol) 4-Chlor- phenylacetylen	346 mg (2.00 mmol) <b>5</b>	660 mg (92 %) <b>12f</b>
7	536 mg (1.00 mmol) <b>7c</b>	140 mg (1.10 mmol) 4-Cyano- phenylacetylen	346 mg (2.00 mmol) <b>5</b>	637 mg (90 %) <b>12g</b>
8	501 mg (1.00 mmol) <b>7a</b>	150 mg (1.10 mmol) 4-Chlor- phenylacetylen	582 mg (2.00 mmol) <b>6a</b>	448 mg (84 %) <b>12h</b>

**(E)-3-((2Z,4E)-1,3-Diphenyl-4-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-2-en-1-yliden)-1-tosylindolin-2-on (12a)**



648.8

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Blauschwarzer Feststoff (636 mg, 0.98 mmol, 98 %), Smp.** 141 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.85 (s, 6 H), 2.30 (s, 3 H), 2.31 (s, 3 H), 4.68 (d, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 5.70 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.27 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.56 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.74 (dt, *J* = 7.3, 0.7 Hz, 1 H), 6.90-7.22 (m, 12 H), 7.32 (dd, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 2 H), 7.66 (d, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 7.80 (dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz, 1 H), 7.86 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.9 (CH<sub>3</sub>), 29.4 (CH<sub>3</sub>), 34.4 (CH<sub>3</sub>), 46.7 (C<sub>quart</sub>), 94.3 (CH), 107.4 (CH), 113.0 (CH), 118.2 (C<sub>quart</sub>), 120.8 (CH), 121.8 (CH), 122.7 (CH), 123.4 (CH), 124.6 (CH), 125.4 (C<sub>quart</sub>), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 136.4 (C<sub>quart</sub>), 137.1 (C<sub>quart</sub>), 138.2 (C<sub>quart</sub>), 140.7 (C<sub>quart</sub>), 144.4 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 146.4 (C<sub>quart</sub>), 153.9 (C<sub>quart</sub>), 155.9 (C<sub>quart</sub>), 161.8 (C<sub>quart</sub>), 165.9 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS:** (70 eV, *m/z* (%)): 648 ([M]<sup>+</sup>, 4), 493 ([C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 6), 334 (31), 321 (11), 306 (11), 291 (12), 222 (11), 218 (37), 144 (33), 142 (47), 132 (27), 127 (22), 117 (16), 105 (53), 91 (100).

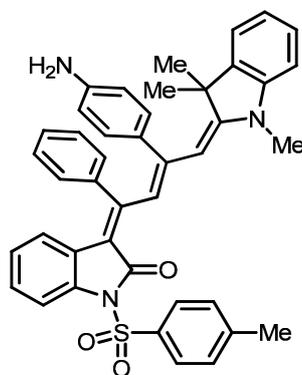
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 611 cm<sup>-1</sup> (m), 651 (s), 663 (s), 686 (m), 725 (m), 742 (s), 773 (m), 815 (m), 854 (w), 873 (m), 925 (m), 943 (m), 960 (m), 1001 (m), 1018 (s), 1060 (s), 1076 (s), 1085 (s), 1116 (s), 1130 (s), 1161 (s), 1130 (m), 1161 (s), 1176 (s), 1217 (m),

1246 (s), 1290 (s), 1315 (m), 1334 (s), 1367 (s), 1400 (m), 1442 (s), 1454 (s), 1465 (s), 1485 (s), 1504 (s), 1577 (s), 1691 (s), 1734 (s), 2862 (w), 2924 (w), 2964 (w), 3051 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 587 \text{ nm} (33600)$ , 290 nm (20400).

**Analyse für C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S [648.8]**: ber.: C: 77.75, H: 5.59, N: 4.32; gef.: C: 77.58, H: 5.41, N: 4.29.

**(E)-3-((2Z,4E)-3-(4-Aminophenyl)-1-phenyl-4-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-2-en-1-yliden)-1-tosylindolin-2-on (12b)**



C<sub>42</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S

663.8

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Blauschwarzer Feststoff (597 mg, 0.90 mmol, 90 %), Smp. 175 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.86 (s, 6 H), 2.33 (s, 3 H), 2.43 (s, 3 H), 3.77 (s, 2 H), 4.66 (s, 1 H), 5.63 (d,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.33 (d,  $J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.51 (d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2 H), 6.57 (t,  $J = 8.2 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.77 (t,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.95 (d,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.99 (t,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H), 7.03 (dt,  $J = 7.8, 1.0 \text{ Hz}$ , 2 H), 7.17 (d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2 H), 7.19 (s, 1 H), 7.20-7.24 (m, 4 H), 7.69 (d,  $J = 1.2 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.88 (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.95 (d,  $J = 8.3 \text{ Hz}$ , 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  22.1 (CH<sub>3</sub>), 29.6 (CH<sub>3</sub>), 34.6 (CH<sub>3</sub>), 46.9 (C<sub>quart</sub>), 95.0 (CH), 107.5 (CH), 113.1 (CH), 115.3 (CH), 116.8 (C<sub>quart</sub>), 120.9 (CH), 122.0 (CH), 122.6 (CH), 122.9 (CH), 123.5 (CH), 126.1 (C<sub>quart</sub>), 126.9 (CH), 128.0 (CH), 128.3

(CH), 129.0 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 130.0 (CH), 130.7 (CH), 134.6 (C<sub>quart</sub>), 136.8 (C<sub>quart</sub>), 136.9 (C<sub>quart</sub>), 138.5 (C<sub>quart</sub>), 141.2 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>), 146.7 (C<sub>quart</sub>), 148.1 (C<sub>quart</sub>), 155.1 (C<sub>quart</sub>), 156.9 (C<sub>quart</sub>), 162.2 (C<sub>quart</sub>), 166.1 (C<sub>quart</sub>).

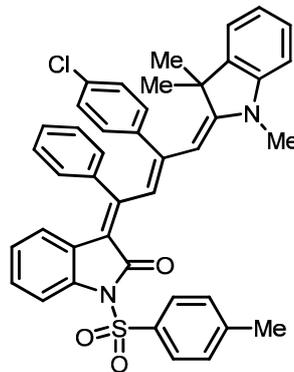
**EI MS:** (70 eV, m/z (%)): 663 ([M]<sup>+</sup>, 21), 376 (17), 361 (55), 349 (21), 287 (16), 180 (21), 173 (43), 158 (100).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 612 cm<sup>-1</sup> (m), 640 (s), 659 (s), 688 (s), 702 (s), 740 (s), 771 (s), 812 (m), 862 (w), 885 (s), 923 (m), 943 (s), 960 (m), 981 (w), 1020 (s), 1056 (s), 1074 (s), 1122 (s), 1159 (s), 1246 (s), 1269 (s), 1292 (s), 1317 (s), 1332 (s), 1367 (m), 1419 (m), 1438 (m), 1467 (s), 1573 (s), 1602 (s), 1631 (m), 2362 (w), 2920 (w), 2960 (w), 3375 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 592 nm (57500), 276 nm (51400).

**Analyse für C<sub>42</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S [663.8]:** ber.: C: 75.99, H: 5.62, N: 6.33; gef.: C: 75.97, H: 5.58, N: 6.19.

**(E)-3-((2Z,4E)-3-(4-Chlorphenyl)-1-phenyl-4-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-2-en-1-yliden)-1-tosylindolin-2-on (12c)**



C<sub>42</sub>H<sub>35</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S

683.3

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Blauschwarzer Feststoff (532 mg, 0.78 mmol, 78 %), Smp. 143 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.91 (s, 6 H), 2.39 (s, 3 H), 2.44 (s, 3 H), 4.71 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 5.78 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 6.39 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1 H), 6.65 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1 H), 6.83 (dt,  $J = 7.4, 0.7$  Hz, 1 H), 7.00 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 7.08 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 7.22-7.36 (m, 11 H), 7.71 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1 H), 7.93 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 8.00 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.9 (CH<sub>3</sub>), 29.4 (CH<sub>3</sub>), 34.6 (CH<sub>3</sub>), 46.8 (C<sub>quart</sub>), 93.7 (CH), 107.5 (CH), 113.1 (CH), 118.8 (C<sub>quart</sub>), 121.0 (CH), 121.8 (CH), 122.9 (CH), 123.5 (CH), 124.8 (CH), 125.2 (C<sub>quart</sub>), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 129.9 (CH), 130.1 (CH), 134.9 (C<sub>quart</sub>), 136.4 (C<sub>quart</sub>), 137.3 (C<sub>quart</sub>), 138.2 (C<sub>quart</sub>), 140.5 (C<sub>quart</sub>), 142.9 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>), 146.3 (C<sub>quart</sub>), 152.0 (C<sub>quart</sub>), 155.5 (C<sub>quart</sub>), 161.9 (C<sub>quart</sub>), 165.9 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS:** (70 eV, m/z (%)): 684 ([<sup>37</sup>Cl-M]<sup>+</sup>, 9), 682 ([<sup>35</sup>Cl-M]<sup>+</sup>, 37), 527 ([C<sub>35</sub>H<sub>28</sub>ClN<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 5), 380 (100%, [C<sub>25</sub>H<sub>12</sub>ClNO]<sup>+</sup>, 100).

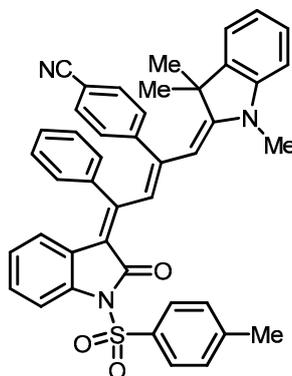
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 611$  cm<sup>-1</sup> (m), 632 (s), 657 (s), 683 (s), 704 (s), 721 (m), 732 (s), 744 (s), 777 (s), 815 (m), 871 (m), 925 (m), 939 (s), 958 (m), 1012 (s), 1018 (s), 1056 (s), 1076 (s), 1085 (s), 1116 (s), 1159 (s), 1176 (s), 1247 (s), 1292 (s), 1317 (m), 1336 (s), 1377 (s), 1442 (s), 1454 (s), 1463 (s), 1487 (s), 1514 (s), 1581 (s), 1703 (s), 2868 (w), 2926 (w), 2960 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 557$  nm (30200), 257 nm (66400).

**HR MS:** ber.: 682.2057, gef.: 682.2051.

**Analyse für C<sub>36</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [553.7]:** ber.: C: 73.83, H: 5.16, N: 4.10; gef.: C: 73.63, H: 5.45, N: 3.87.

**4-((1*E*,2*Z*,4*E*)-4-(2-Oxo-1-tosylindolin-3-yliden)-4-phenyl-1-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-2-en-2-yl)benzonitril (12d)**



$C_{43}H_{35}N_3O_3S$

673.8

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Blauschwarzer Feststoff (553 mg, 0.82 mmol, 82 %), Smp.** 233 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.91 (s, 3 H), 2.39 (s, 3 H), 2.41 (s, 3 H), 4.71 (s, 1 H), 5.78 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.39 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.64 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.83 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.00 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 7.08 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.2-7.4 (m, 11 H), 7.70 (s, 1 H), 7.93 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 8.00 (d, *J* = 8.00 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.9 (CH<sub>3</sub>), 29.4 (CH<sub>3</sub>), 34.7 (CH<sub>3</sub>), 46.8 (C<sub>quart</sub>), 92.8 (CH), 107.7 (CH), 112.1 (C<sub>quart</sub>), 113.2 (CH), 119.0 (C<sub>quart</sub>), 120.1 (C<sub>quart</sub>), 121.2 (CH), 121.8 (CH), 123.2 (CH), 123.7 (CH), 124.8 (C<sub>quart</sub>), 126.3 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 132.5 (CH), 136.2 (C<sub>quart</sub>), 137.6 (C<sub>quart</sub>), 140.1 (C<sub>quart</sub>), 145.3 (C<sub>quart</sub>), 146.2 (C<sub>quart</sub>), 149.1 (C<sub>quart</sub>), 150.3 (C<sub>quart</sub>), 154.6 (C<sub>quart</sub>), 162.0 (C<sub>quart</sub>), 166.0 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS:** (70 eV, *m/z* (%)): 673 ([M]<sup>+</sup>, 45), 518 ([C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 16), 371 (15), 172 (20), 159 (100).

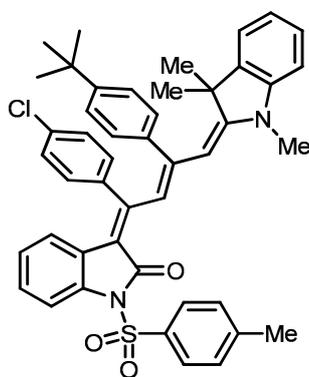
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 617 cm<sup>-1</sup> (m), 644 (m), 657 (s), 684 (s), 706 (m), 752 (s), 779 (s), 815 (m), 840 (m), 858 (m), 900 (w), 927 (s), 939 (s), 954 (s), 968 (m), 1006 (m), 1020 (s), 1054 (s), 1072 (m), 1083 (s), 1114 (m), 1126 (m), 1159 (s), 1176 (s), 1213 (m), 1244 (s), 1290 (s), 1340 (s), 1363 (m), 1379 (s), 1425 (m), 1442 (m), 1456 (s), 1463 (s),

1498 (s), 1523 (s), 1539 (s), 1591 (s), 1624 (m), 1714 (s), 2225 (m), 2887 (m), 2972 (s), 2980 (s), 3549 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 592 \text{ nm} (34000), 375 \text{ nm} (15200), 269 \text{ nm} (36100)$ .

**Analyse für C<sub>43</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S [673.8]:** ber.: C: 76.65, H: 5.24, N: 6.24; gef.: C: 76.43, H: 5.37, N: 6.08.

**(E)-3-((2Z,4E)-3-(4-(tert-Butyl)phenyl)-1-(4-chlorophenyl)-4-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-2-en-1-yliden)-1-tosylindolin-2-on (12e)**



C<sub>46</sub>H<sub>43</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S

739.4

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Blauschwarzer Feststoff (606 mg, 0.82 mmol, 82 %), Smp. 174 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.98 (s, 6 H), 1.30 (s, 9 H), 2.39 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 4.67 (d,  $J = 1.3 \text{ Hz}$ , 1 H), 5.91 (d,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.39 (d,  $J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.70 (dt, 8.0, 1.0 Hz, 1 H), 6.85 (dt,  $J = 7.4, 0.7 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.03 (dd, 7.4, 0.7 Hz, 1 H), 7.06-7.13 (m, 2 H), 7.25-7.35 (m, 10 H), 7.71 (d,  $J = 1.3 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.94 (d,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.99 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  21.9 (CH<sub>3</sub>), 29.2 (CH<sub>3</sub>), 31.5 (CH<sub>3</sub>), 34.3 (CH<sub>3</sub>), 34-9 (C<sub>quart</sub>), 46.9 (C<sub>quart</sub>), 94.4 (CH), 107.4 (CH), 133.2 (CH), 117.7 (C<sub>quart</sub>), 121.0 (CH), 121.9 (CH), 122.5 (CH), 123.5 (CH), 124.0 (CH), 125.2 (C<sub>quart</sub>), 125.7 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 131.0 (CH), 135.1 (C<sub>quart</sub>), 136.4 (C<sub>quart</sub>), 137.1 (C<sub>quart</sub>), 138.2 (C<sub>quart</sub>), 138.9 (C<sub>quart</sub>), 141.4 (C<sub>quart</sub>),

145.1 (C<sub>quart</sub>), 146.4 (C<sub>quart</sub>), 152.8 (C<sub>quart</sub>), 154.2 (C<sub>quart</sub>), 154.4 (C<sub>quart</sub>), 162.3 (C<sub>quart</sub>), 165.8 (C<sub>quart</sub>).

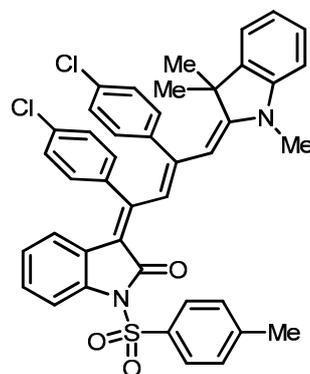
**EI MS:** (70 eV, m/z (%)): 738 ([<sup>35</sup>Cl-M]<sup>+</sup>, 3), 583 ([C<sub>39</sub>H<sub>36</sub>ClN<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 2), 566 ([C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>ClNO<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>, 2), 453 ([C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>ClN]<sup>+</sup>, 100), 436 (92), 431 (11), 420 (22), 345 (13), 343 (11), 317 ([C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>N]<sup>+</sup>12), 287 (37), 233 (11), 223 (10), 220 (10), 211 (15), 186 (17), 173 (23).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 628 cm<sup>-1</sup> (m), 638 (m), 650 (s), 667 (s), 680 (s), 704 (m), 725 (m), 744 (s), 754 (m), 809 (m), 831 (s), 883 (s), 939 (s), 962 (m), 1020 (s), 1058 (s), 1083 (s), 1118 (s), 1157 (s), 1168 (s), 1247 (s), 1271 (m), 1290 (s), 1317 (s), 1332 (s), 1365 (s), 1452 (s), 1469 (s), 1483 (s), 1506 (s), 1581 (s), 1697 (s), 2864 (w), 2943 (w), 2962 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}(\epsilon)$  = 597 nm (50900), 373 nm (40300), 266 nm (37300).

**Analyse für C<sub>46</sub>H<sub>43</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S [739.4]:** ber.: C: 74.73, H: 5.86, N: 3.79; gef.: C: 74.82, H: 5.95, N: 3.83.

**(E)-3-((2Z,4E)-1,3-Bis(4-chlorphenyl)-4-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-2-en-1-yliden)-1-tosylindolin-2-on (12f)**



C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S

717.7

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Blauschwarzer Feststoff (660 mg, 0.92 mmol, 92 %), Smp. 139 °C.**

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.98 (s, 6 H), 2.39 (s, 3 H), 2.44 (s, 3 H), 4.64 (s, 1 H), 5.94 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 6.41 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 6.71 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 6.83 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1 H), 6.86 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 7.04-7.05 (m, 2 H), 7.08-7.13 (m, 3 H), 7.19 (d,  $J = 6.6$  Hz, 1 H), 7.24-7.32 (m, 6 H), 7.67 (s, 1 H), 7.95 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1 H), 7.99 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.9 ( $\text{CH}_3$ ), 29.2 ( $\text{CH}_3$ ), 34.7 ( $\text{CH}_3$ ), 46.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 93.6 (CH), 107.7 (CH), 108.2 (CH), 113.2 (CH), 118.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 121.2 (CH), 121.9 (CH), 122.5 (CH), 122.7 (CH), 122.8 (CH), 123.7 (CH), 124.4 (CH), 124.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 129.0 (CH), 129.9 (CH), 130.1 (CH), 130.9 (CH), 135.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 135.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 136.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 138.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 138.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 142.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 145.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 146.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 152.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 153.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 162.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 165.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

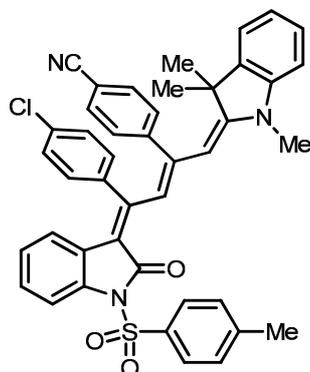
**EI MS:** (70 eV,  $m/z$  (%)): 716 ( $[\text{}^{35}\text{Cl-}^{35}\text{Cl-M}]^+$ , 2), 429 ( $[\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}]^+$ , 25), 287 ( $[\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}]^+$ , 19), 200 ( $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}]^+$ , 14), 186 ( $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}]$ , 25), 173 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ , 25), 160 (100), 146 (35), 132 (37).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 655$  ( $\text{cm}^{-1}$  (s), 678 (s), 705 (s), 744 (s), 777 (m), 815 (s), 827 (s), 869 (m), 923 (m), 939 (s), 1010 (s), 1056 (s), 1074 (s), 1085 (s), 1118 (s), 1126 (s), 1159 (s), 1176 (s), 1244 (s), 1290 (s), 1315 (m), 1334 (s), 1379 (s), 1454 (s), 1465 (s), 1483 (s), 1577 (s), 1695 (s), 1707 (s), 2860 (w), 2926 (w), 2962 (w), 3053 (w).

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 591$  nm (28700).

**Analyse für  $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  [717.7]:** ber.: C: 70.29, H: 4.77, N: 3.90; gef.: C: 70.02, H: 5.00, N: 3.82.

**4-((1*E*,2*Z*,4*E*)-4-(4-Chlorphenyl)-4-(2-oxo-1-tosylindolin-3-yliden)-1-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-2-en-2-yl)benzonitril (12g)**



708.3

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Blauschwarzer Feststoff (637 mg, 0.90 mmol, 90 %), Smp.** 191 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.99 (s, 6 H), 2.39 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 4.63 (d, *J* = 1.5 Hz, 1 H), 5.99 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.40 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.73 (dt, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1 H), 6.88 (dt, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 0.8 H), 7.04 (dd, *J* = 7.4, 0.8 Hz, 1 H), 7.08-7.13 (m, 2 H), 7.25-7.36 (m, 6 H), 7.70 (d, *J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.99 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.9 (CH<sub>3</sub>), 29.2 (CH<sub>3</sub>), 34.7 (CH<sub>3</sub>), 46.9 (C<sub>quart</sub>), 92.7 (CH), 107.8 (CH), 112.2 (C<sub>quart</sub>), 113.3 (CH), 119.0 (C<sub>quart</sub>), 120.1 (C<sub>quart</sub>), 121.5 (CH), 121.9 (CH), 123.0 (CH), 123.8 (CH), 124.6 (C<sub>quart</sub>), 125.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 129.3 (CH), 129.9 (CH), 130.8 (CH), 132.5 (CH), 135.5 (C<sub>quart</sub>), 136.1 (C<sub>quart</sub>), 137.7 (C<sub>quart</sub>), 137.9 (C<sub>quart</sub>), 138.3 (C<sub>quart</sub>), 145.4 (C<sub>quart</sub>), 146.0 (C<sub>quart</sub>), 148.9 (C<sub>quart</sub>), 150.4 (C<sub>quart</sub>), 152.8 (C<sub>quart</sub>), 162.4 (C<sub>quart</sub>), 165.8 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS:** (70 eV, *m/z* (%)): 532 ([M-C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N]<sup>+</sup>, 5), 370 (21), 269 (15), 248 (13), 126 (15), 163 (14), 148 (100), 128 (40).

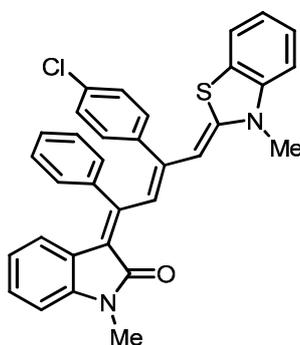
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 649 cm<sup>-1</sup> (m), 657 (s), 684 (s), 704 (m), 723 (m), 738 (s), 781 (m), 817 (s), 827 (s), 856 (s), 896 (w), 921 (m), 941 (s), 958 (m), 977 (m), 1018 (s), 1047 (m), 1062 (s), 1085 (s), 1116 (m), 1132 (s), 1165 (s), 1172 (m), 1244 (s), 1288 (s), 1334

(s), 1363 (s), 1392 (m), 1454 (s), 1469 (m), 1487 (s), 1517 (m), 1532 (m), 1587 (s), 1708 (s), 1732 (m), 2227 (m), 2856 (w), 2918 (w), 2960 (w), 3012 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 597 \text{ nm} (39400), 376 \text{ nm} (20400), 276 \text{ nm} (40700)$ .

**Analyse für C<sub>43</sub>H<sub>34</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S [708.3]:** ber.: C: 72.95, H: 4.84, N: 5.93; gef.: C: 72.66, H: 5.09, N: 5.75.

**(E)-3-((2Z,4Z)-3-(4-Chlorphenyl)-4-(3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)-1-phenylbut-2-en-1-yliden)-1-methylindolin-2-on (12h)**



C<sub>33</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>2</sub>OS

533.1

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Dunkelgrüner Feststoff (448 mg, 0.84 mmol, 84 %), Smp. 244 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.41 (s, 3 H), 3.05 (s, 3 H), 4.83 (s, 1 H), 5.59 (s, 1 H), 6.25 (t,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.33 (t,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , 1 H), 6.47-6.94 (m, 9 H), 7.13 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H), 7.18 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  25.9 (CH<sub>3</sub>), 31.3 (CH<sub>3</sub>), 93.7 (CH), 120.0 (C<sub>quart</sub>), 121.0 (CH), 121.3 (CH), 122.1 (CH), 122.5 (CH), 124.3 (C<sub>quart</sub>), 125.7 (C<sub>quart</sub>), 126.1 (CH), 126.9 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 131.1 (CH), 131.8 (CH), 134.7 (C<sub>quart</sub>), 140.6 (C<sub>quart</sub>), 141.8 (C<sub>quart</sub>), 141.9 (C<sub>quart</sub>), 142.0 (C<sub>quart</sub>), 149.5 (C<sub>quart</sub>), 150.9 (C<sub>quart</sub>), 152.4 (C<sub>quart</sub>), 168.2 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS:** (70 eV, m/z (%)): 535 ([<sup>37</sup>Cl-M]<sup>+</sup>, 1) 533 ([<sup>35</sup>Cl-M]<sup>+</sup>, 3), 420 (11), 405 (18), 256 (12), 171 (35), 159 (100), 132 (21).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 615 \text{ cm}^{-1}$  (m), 628 (w), 667 (m), 700 (m), 731 (s), 744 (s), 759 (m), 775 (m), 786 (s), 812 (s), 831 (m), 852 (m), 873 (m), 997 (w), 1016 (s), 1041 (s), 1074 (s), 1093 (s), 1120 (m), 1155 (m), 1166 (m), 1186 (m), 1240 (s), 1288 (s), 1325 (m), 1340 (s), 1354 (m), 1431 (m), 1456 (s), 1469 (s), 1494 (s), 1544 (m), 1658 (s), 2881 (w), 2981 (w), 3055 (w).

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 563 \text{ nm}$  (68900), 345 nm (24500).

**Analyse für  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{OS}$  [553.1]:** ber.: C: 74.35, H: 4.73, N: 5.25; gef.: C: 74.16, H: 4.88, N: 5.25.

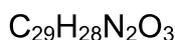
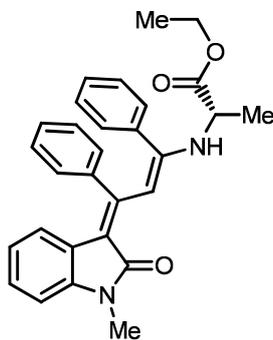
### Allgemeine Synthesevorschrift zu Meocyaninklasse 13

In einem ausgeheiztem Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 1.00 mmol des 2-Iodphenylalkinamids **7** und 1.10 mmol des Alkins in 5 ml trockenem und entgastem THF vorgelegt (für experimentelle Details s. Tabelle 44). Im Anschluss erfolgte die Zugabe des Katalysatorsystems, bestehend aus 5 mol%  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (35 mg) und 5 mol% CuI (10 mg). Nach Zugabe von 10 eq. DIPEA (1.7 ml) wurde das Reaktionsgemisch 16 h lang bei RT gerührt. Anschließend folgte die Zugabe des entsprechenden Aminosäurederivat, nochmals 1.7 ml DIPEA für den Fall eines Hydrochloridderivates und 2 ml Ethanol, woraufhin das Reaktionsgemisch 48 h lang bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C gerührt wurde. Nach verstrichener Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt, die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch an Kieselgel gereinigt.

**Tabelle 44: Experimentelle Details der Dreikomponentenreaktion zu den Merocyaninen 13.**

Eintrag	Amid	Alkin	Aminosäurederivat	Isolierte Ausbeute
1	361 mg (1.00 mmol) <b>7a</b>	112 mg (1.10 mmol) Phenylacetylen	307 mg (2.00 mmol) (S)-Alaninethylester- hydrochlorid	362 mg (80 %) <b>13a</b>
2	361 mg (1.00 mmol)	162 mg (1.10 mmol)	363 mg (2.00 mmol)	360 mg (75 %) <b>13b</b>

	<b>7a</b>	4-Nitro-phenylacetylen	(S)-Leucinmethylester-hydrochlorid	
3	361 mg (1.00 mmol)	140 mg (1.10 mmol)	307 mg (2.00 mmol)	363 mg (76 %) <b>13c</b>
	<b>7a</b>	4-Cyano-phenylacetylen	(S)-Alaninethylester-hydrochlorid	
4	361 mg (1.00 mmol)	140 mg (1.10 mmol)	363 mg (2.00 mmol)	394 mg (78 %) <b>13d</b>
	<b>7a</b>	4-Cyano-phenylacetylen	(S)-Leucinmethylester-hydrochlorid	
5	361 mg (1.00 mmol)	174 mg (1.10 mmol)	320 mg (2.00 mmol)	474 mg (88 %) <b>13e</b>
	<b>7a</b>	4- <sup>t</sup> Butyl-phenylacetylen	Tryptamin	
6	501 mg (1.00 mmol)	174 mg (1.10 mmol)	363 mg (2.00 mmol)	595 mg (88 %) <b>13f</b>
	<b>7b</b>	4- <sup>t</sup> Butyl-phenylacetylen	(S)-Leucinmethylester-hydrochlorid	
7	501 mg (1.00 mmol)	112 mg (1.10 mmol)	331 mg (2.00 mmol)	550 mg (91 %) <b>13g</b>
	<b>7b</b>	Phenylacetylen	(S)-Prolinmethylester-hydrochlorid	
8	501 mg (1.00 mmol)	174 mg (1.10 mmol)	331 mg (2.00 mmol)	648 mg (98 %) <b>13h</b>
	<b>7b</b>	4- <sup>t</sup> Butyl-phenylacetylen	(S)-Prolinmethylester-hydrochlorid	

**(S)-Ethyl-2-(((1E,3E)-3-(1-methyl-2-oxoindolin-3-yliden)-1,3-diphenylprop-1-en-1-yl)amin)propanoat (13a)**

452.5

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Oranger Feststoff (362 mg, 0.80 mmol, 80 %), Smp. 118°C.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.78 (d, *J* = 7.0 Hz, 1.59 H), 1.13 (t, *J* = 7.1 Hz, 1.59 H), 1.30 (t, *J* = 7.1 Hz, 1.41 H), 1.65 (d, *J* = 6.9 Hz, 1.42 H), 3.21 (s, 0.47 H), 3.24 (s, 1.59 H), 3.32 (s, 1.41 H), 3.64-3.75 (m, 0.53 H), 3.93-4.02 (m, 1.06 H), 4.21-4.20 (m, 0.94 H), 5.48 (d, *J* = 7.4 Hz, 0.47 H), 5.60 (d, *J* = 7.4 Hz, 0.53 H), 6.44 (dt, *J* = 7.7 Hz, 1.1 Hz, 0.47 H), 6.52 (d, *J* = 7.7 Hz, 1.1 Hz, 0.53 H), 6.71 (d, *J* = 7.7 Hz, 1.06 H), 6.88-7.01 (m, 5 H), 7.31-7.35 (m, 1 H), 7.37-7.49 (m, 4 H), 7.55-7.59 (m, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.3 (CH<sub>3</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>), 18.5 (CH<sub>3</sub>), 19.1 (CH<sub>3</sub>), 25.8 (CH<sub>3</sub>), 25.9 (CH<sub>3</sub>), 51.9 (CH<sub>3</sub>), 53.2 (CH<sub>3</sub>), 61.1 (CH<sub>2</sub>), 61.9 (CH<sub>2</sub>), 101.1 (CH), 103.9 (CH), 107.0 (CH), 107.2 (CH), 114.7 (C<sub>quart</sub>), 116.1 (C<sub>quart</sub>), 120.7 (CH), 120.9 (CH), 121.7 (CH), 121.7 (CH), 123.5 (CH), 124.6 (C<sub>quart</sub>), 124.9 (C<sub>quart</sub>), 125.2 (CH), 126.1 (CH), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 133.3 (CH), 137.9 (C<sub>quart</sub>), 128.5 (C<sub>quart</sub>), 139.6 (C<sub>quart</sub>), 140.5 (C<sub>quart</sub>), 141.2 (C<sub>quart</sub>), 149.6 (C<sub>quart</sub>), 151.9 (C<sub>quart</sub>), 155.7 (C<sub>quart</sub>), 156.7 (C<sub>quart</sub>), 156.9 (C<sub>quart</sub>), 168.2 (C<sub>quart</sub>), 167.6 (C<sub>quart</sub>), 172.7 (C<sub>quart</sub>), 173.5 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS:** *m/z* = 452 ([M]<sup>+</sup>).

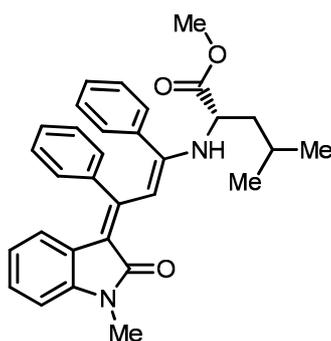
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 609 \text{ cm}^{-1}$  (m), 646 (s), 665 (m), 694 (s), 713 (s), 731 (s), 744 (s), 765 (s), 815 (s), 916 (m), 947 (w), 970 (w), 1001 (m), 1016 (s), 1049 (s), 1082 (s), 1111 (m), 1122 (s), 1151 (s), 1178 (s), 1211 (s), 1249 (s), 1278 (s), 1294 (s), 1332 (s), 1373 (s), 1421 (m), 1442 (s), 1471 (s), 1487 (s), 1504 (s), 1543 (s), 1604 (s), 1666 (s), 1726 (s), 2889 (w), 2978 (w), 3051 (w).

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 442 nm (34900).

**Drehwert:**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 13^\circ$  ( $c = 0.5 \text{ mg/ml}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Analyse für  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 0.017 \text{ H}_2\text{O}$  [452.5 + 0.3]:** ber.: C 75.68%, H 6.32%, N 6.09%; gef.: C: 75.70%, H: 6.26%, N: 5.85%.

**(S)-Methyl-4-methyl-2-(((1E,3E)-3-(1-methyl-2-oxoindolin-3-yliden)-1,3-diphenylprop-1-en-1-yl)amin)pentanoat (13b)**



$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$

480.6

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Oranger Feststoff (360 mg, 0.75 mmol, 75 %), Smp.** 133°C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.61 (d,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 2.1 H), 0.68 (d,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ , 2.1 H), 0.71-0.79 (m, 0.9 H), 0.98 (t,  $J = 6.3 \text{ Hz}$ , 2.1 H), 1.07 (ddd,  $J = 13.7 \text{ Hz}$ , 8.8 Hz, 4.9 Hz, 0.9 H), 1.29-1.39 (m, 0.9 H), 3.24 (s, 2.1 H), 3.30 (s, 0.9 H), 3.52 (s, 2.1 H), 3.64 (ddd,  $J = 12.6 \text{ Hz}$ , 7.2 Hz, 4.3 Hz, 0.9 H), 5.47 (d,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 0.3 H), 5.59 (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 0.7 H), 6.43 (td,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , 1.0 Hz, 0.3 H), 6.52 (td,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , 1.0 Hz, 0.7 H), 6.70 (dd,  $J = 7.8 \text{ Hz}$ , 3.9 Hz, 1 H), 3.89-7.02 (m, 3.5 H), 7.31-7.37 (m, 3.5 H), 7.42-7.51 (m, 1.5 H), 7.57-7.64 (m, 2.5 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  21.6 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>3</sub>), 23.0 (CH<sub>3</sub>), 24.5 (CH<sub>3</sub>), 25.2 (CH<sub>3</sub>), 25.7 (CH<sub>3</sub>), 25.9 (CH<sub>3</sub>), 41.5 (CH<sub>2</sub>), 42.9 (CH<sub>2</sub>), 52.1 (CH), 52.6 (CH), 55.3 (CH), 56.1 (CH), 102.7 (CH), 107.0 (CH), 107.2 CH (CH), 115.6 (C<sub>quart</sub>), 120.6 (CH), 120.9 (CH), 121.6 (CH), 121.7 (CH), 124.6 (C<sub>quart</sub>), 126.0 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (CH), 130.3 (CH), 130.6 (CH), 138.4 (C<sub>quart</sub>), 139.7 (C<sub>quart</sub>), 140.6 (C<sub>quart</sub>), 140.9 (C<sub>quart</sub>), 141.1 (C<sub>quart</sub>), 152.0 (C<sub>quart</sub>), 157.1 (C<sub>quart</sub>), 168.2 (C<sub>quart</sub>), 173.2 (C<sub>quart</sub>), 174.0 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS:** (70 eV, m/z (%)): 480 ([M]<sup>+</sup>, 9), 435 (9), 351 ([C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 17), 336 ([C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>NO]<sup>+</sup>, 22), 286 (30), 262 (26), 234 ([C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NO]<sup>+</sup>, 26), 190 (14), 120 (13), 105 (100).

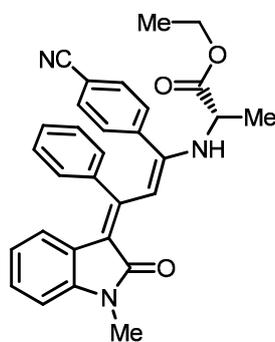
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 615 cm<sup>-1</sup> (m), 655 (m), 698 (s), 719 (s), 732 (s), 746 (s), 773 (s), 833 (m), 846 (s), 894 (m), 918 (m), 975 (m), 1001 (m), 1026 (s), 1049 (s), 1083 (s), 1126 (s), 1155 (s), 1166 (s), 1188 (s), 1209 (s), 1224 (s), 1247 (s), 1286 (s), 1296 (s), 1319 (s), 1334 (s), 1381 (s), 1417 (w), 1440 (s), 1460 (s), 1469 (s), 1485 (s), 1512 (s), 1556 (s), 1581 (s), 1606 (s), 1662 (s), 1730 (s), 2953 (m), 3020 (w), 3051 (w).

**UV/Vis** (CHCl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 443 nm (35400).

**Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = 7^\circ$  ( $c = 0.5$  mg/ml, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**Analyse für C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \* 0.018 H<sub>2</sub>O [480.6 + 0.3]:** ber.: C 76.05, H: 6.79, N: 5.72; gef.: C: 76.01, H: 6.39, N: 5.57.

**(S)-Ethyl-2-(((1E,3E)-1-(4-cyanophenyl)-3-(1-methyl-2-oxoindolin-3-yliden)-3-phenylprop-1-en-1-yl)amin)propanoat (13c)**



C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>

477.6

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 7:3) an Kieselgel.

**Oranger Feststoff (363 mg, 0.76 mmol, 76 %), Smp. 168°C.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.79 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1.5 H), 1.13 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1.5 H), 1.31 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1.5 H), 1.64 (d,  $J = 6.9$  Hz, 1.5 H), 3.24 (s, 1.5 H), 3.30 (s, 1.5 H), 3.48-3.56 (m, 0.5 H), 3.99 (tt,  $J = 7.2$  Hz, 3.7 Hz, 1.0 H), 4.26 (ddq,  $J = 14.3$  Hz, 7.2 Hz, 3.6 Hz, 1.0 H), 4.53 (qt,  $J = 6.9$  Hz, 0.5 H), 5.51 (d,  $J = 7.5$  Hz, 0.5 H), 5.64 (d,  $J = 7.7$  Hz, 0.5 H), 6.50 (dtd,  $J = 23.4$  Hz, 7.7 Hz, 1.0 Hz, 1.0 H), 6.71 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1.0 H), 6.83-6.87 (m, 1.0 H), 6.94-7.01 (m, 2.0 H), 7.03-7.07 (m, 2.0 H), 7.17-7.22 (m, 1.0 H), 7.48-7.69 (m, 5.0 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  14.3 (CH<sub>3</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>), 18.4 (CH<sub>3</sub>), 18.9 (CH<sub>3</sub>), 25.8 (CH<sub>3</sub>), 25.9 (CH<sub>3</sub>), 52.0 (CH), 53.2 (CH), 61.3 (CH<sub>2</sub>), 62.0 (CH<sub>2</sub>), 102.2 (CH), 105.8 (CH), 107.2 (CH), 107.5 (CH), 111.9 (C<sub>quart</sub>), 112.7 (C<sub>quart</sub>), 116.2 (C<sub>quart</sub>), 118.4 (C<sub>quart</sub>), 118.7 (C<sub>quart</sub>), 120.9 (CH), 121.2 (CH), 122.0 (CH), 122.2 (CH), 124.1 (C<sub>quart</sub>), 124.4 (C<sub>quart</sub>), 126.0 (CH), 127.0 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (CH), 130.0 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 130.6 (CH), 131.4 (CH), 132.5 (CH), 139.4 (C<sub>quart</sub>), 139.9 (C<sub>quart</sub>), 141.1 (C<sub>quart</sub>), 141.7 (C<sub>quart</sub>), 142.6 (C<sub>quart</sub>), 143.4 (C<sub>quart</sub>), 150.5 (C<sub>quart</sub>), 153.4 (C<sub>quart</sub>), 153.4 (C<sub>quart</sub>), 153.5 (C<sub>quart</sub>), 168.2 (C<sub>quart</sub>), 168.5 (C<sub>quart</sub>), 172.3 (C<sub>quart</sub>), 172.4 (C<sub>quart</sub>).

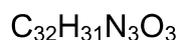
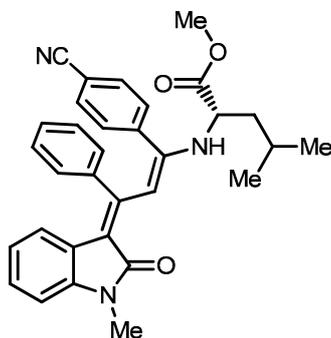
**EI MS:** (70 eV, m/z (%)): 477 ([M]<sup>+</sup>, 45), 404 ([C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 13), 376 ([C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 81), 361 ([C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 100), 331 (14), 316 (10), 285 (19), 261 (38), 245 (15), 234 ([C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NO]<sup>+</sup>, 47), 201 (35), 180 (21), 173 (18), 165 (13), 158 (13), 146 (32), 130 (32), 105 (18).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 626$  cm<sup>-1</sup> (m), 648 (m), 657 (s), 696 (s), 711 (m), 732 (s), 750 (s), 781 (s), 833 (s), 844 (s), 989 (m), 1014 (s), 1051 (s), 1083 (s), 1107 (m), 1126 (m), 1155 (s), 1172 (s), 1211 (s), 1253 (s), 1273 (s), 1286 (s), 1311 (s), 1334 (s), 1379 (s), 1415 (w), 1448 (s), 1467 (s), 1500 (s), 1516 (s), 1535 (s), 1573 (s), 1600 (s), 1670 (s), 1720 (s), 2223 (m), 2802 (w), 2875 (w), 2931 (w), 2978 (w), 3026 (w).

**UV/Vis** (CHCl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 433 nm (32400).

**Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = 11^\circ$  ( $c = 0.5$  mg/ml, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**Analyse für C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> \* 0.009 H<sub>2</sub>O [477.6 + 0.2]:** ber.: C 74.75, H: 5.75, N: 8.72; gef.: C: 74.66, H: 5.56, N: 8.73.

**(S)-Methyl2-(((1E,3E)-1-(4-cyanophenyl)-3-(1-methyl-2-oxoindolin-3-yliden)-3-phenylprop-1-en-1-yl)amin)-4-methylpentanoat (13d)**

505.6

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 7:3) an Kieselgel.

**Oranger Feststoff (394 mg, 0.78 mmol, 78 %), Smp. 140°C.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.63 (d, *J* = 6.5 Hz, 1.89 H), 0.68 (d, *J* = 6.6 Hz, 1.89 H), 0.69-0.79 (m, 1.11 H), 0.94-1.00 (m, 1.89 H), 1.08 (ddd, *J* = 13.7 Hz, 8.6 Hz, 5.0 Hz, 1.11 H), 1.21-1.36 (m, 1.11 H), 3.23 (s, 1.89 H), 3.29 (s, 1.11 H), 3.52 (s, 1.89 H), 3.84 (s, 1.11 H), 5.51 (d, *J* = 7.4 Hz, 0.37 H), 5.63 (d, *J* = 7.4 Hz, 0.63 H), 6.45 (t, *J* = 7.7 Hz, 0.37 H), 6.53 (t, *J* = 7.7 Hz, 0.63 H), 6.66-6.76 (m, 1.5 H), 6.92-7.08 (m, 3.5 H), 7.47-7.66 (m, 7 H), 7.69-7.74 (m, 0.37 H), 7.89 (d, *J* = 8.6 Hz, 0.63 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.7 (CH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>3</sub>), 23.0 (CH<sub>3</sub>), 24.5 (CH<sub>3</sub>), 25.2 (CH<sub>3</sub>), 25.3 (CH<sub>3</sub>), 25.8 (CH<sub>3</sub>), 25.9 (CH<sub>3</sub>), 41.4 (CH<sub>2</sub>), 42.7 (CH<sub>2</sub>), 52.2 (CH), 52.7 (CH), 55.3 (CH), 56.1 (CH), 102.9 (CH), 104.6 (CH), 107.2 (CH), 107.5 (CH), 111.9 (C<sub>quart</sub>), 112.7 (C<sub>quart</sub>), 116.7 (C<sub>quart</sub>), 118.6 (C<sub>quart</sub>), 118.7 (C<sub>quart</sub>), 120.9 (CH), 121.2 (CH), 122.0 (CH), 122.1 (CH), 124.1 (C<sub>quart</sub>), 124.3 (C<sub>quart</sub>), 126.1 (CH), 126.9 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 130.3 (CH), 130.4 (CH), 130.7 (CH), 131.5 (CH), 132.5 (CH), 132.7 (CH), 132.7 (CH), 139.5 (C<sub>quart</sub>), 140.0 (C<sub>quart</sub>), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 141.6 (C<sub>quart</sub>), 142.7 (C<sub>quart</sub>), 143.3 (C<sub>quart</sub>), 150.6 (C<sub>quart</sub>), 153.2 (C<sub>quart</sub>), 153.8 (C<sub>quart</sub>), 154.1 (C<sub>quart</sub>), 168.2 (C<sub>quart</sub>), 168.4 (C<sub>quart</sub>), 172.8 (C<sub>quart</sub>), 173.6 (C<sub>quart</sub>), 173.9 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS:** (70 eV, m/z (%)): 505 ( $[M]^+$ , 1), 376 ( $[C_{25}H_{18}N_3O]^+$ , 3), 361 ( $[C_{25}H_{17}N_2O]^+$ , 6), 215 (21), 173 (18), 173 (18), 147 (10), 130 (100), 105 (22).

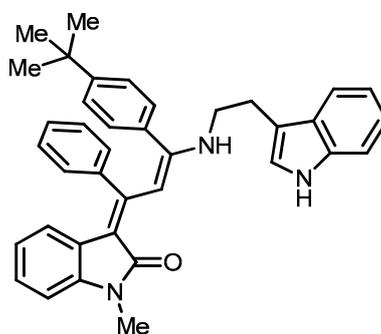
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 623 \text{ cm}^{-1}$  (w), 646 (w), 673 (w), 698 (s), 731 (s), 746 (s), 785 (s), 815 (m), 844 (s), 867 (m), 916 (w), 937 (w), 964 (w), 997 (m), 1016 (m), 1053 (s), 1087 (s), 1109 (m), 1128 (m), 1155 (s), 1188 (m), 1199 (m), 1242 (s), 1255 (s), 1273 (s), 1294 (s), 1334 (s), 1379 (s), 1400 (w), 1417 (w), 1435 (m), 1469 (s), 1490 (s), 1519 (s), 1573 (s), 1606 (s), 1662 (s), 1699 (w), 1734 (s), 2225 (s), 2872 (w), 2929 (w), 2956 (m), 3049 (w).

**UV/Vis** ( $CHCl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 434 nm (32800).

**Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = 8^\circ$  ( $c = 0.5 \text{ mg/ml}$ ,  $CH_2Cl_2$ ).

**Analyse für  $C_{32}H_{31}N_3O_3$  [505.6]:** ber.: C 76.02%, H: 6.18, N: 8.31; gef.: C: 75.53, H: 6.00, N: 8.14.

**(E)-3-((E)-3-((2-(1H-Indol-3-yl)ethyl)amino)-3-(4-(tert-butyl)phenyl)-1-phenylallyliden)-1-methylindolin-2-on (13e)**



$C_{38}H_{37}N_3O$

551.7

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 7:3) an Kieselgel. Aufgrund der Flexibilität der Verbindung war eine eindeutige und schlüssige Auswertung der NMR-Spektren nicht möglich.

**Oranger Feststoff (474 mg, 0.86 mmol, 86 %), Smp.** 157°C.

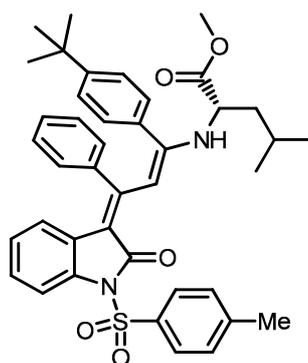
**EI MS:** (70 eV, m/z (%)): 551 ( $[M]^+$ , 6), 406 ( $[C_{28}H_{26}N_2O]^+$ , 11), 392 ( $[C_{28}H_{26}NO]^+$ , 10), 262 (10), 234 ( $[C_{16}H_{12}NO]^+$ , 8), 161 (74), 143 (100), 130 (42) 105 (19).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 655 \text{ cm}^{-1}$  (s), 675 (s), 688 (s), 700 (s), 736 (s), 769 (s), 813 (s), 850 (m), 893 (m), 906 (m), 933 (s), 958 (m), 972 (m), 995 (s), 1018 (m), 1029 (m), 1043 (s), 1068 (s), 1114 (m), 1136 (m), 1166 (s), 1242 (s), 1292 (s), 1311 (s), 1340 (s), 1367 (s), 1419 (m), 1452 (s), 1467 (m), 1490 (s), 1512 (s), 1597 (m), 1676 (s), 1691 (s), 1737 (s), 2949 (w), 3046 (w).

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 456 nm (37700).

**Analyse für  $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O} \cdot 0.04 \text{ H}_2\text{O}$  [551.7+0.73]:** ber.: C: 79.11, H: 6.95, N: 7.28; gef.: C: 79.27, H: 6.78, N: 7.31.

**(S)-Methyl-2-(((1E,3E)-1-(4-(tert-butyl)phenyl)-3-(2-oxo-1-tosylindolin-3-yliden)-3-phenylprop-1-en-1-yl)amino)-4-methylpentanoat (13f)**



$\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$

676.7

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Oranger Feststoff (595 mg, 0.88 mmol, 88 %), Smp.** 171°C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.56 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2.4 H), 0.66 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3.0 H), 0.94-1.01 (m, 3 H), 1.17 (s, 3.6 H), 1.31 (s, 5.6 H), 2.36 (s, 1.8 H), 2.41 (s, 1.2 H), 3.52 (s, 1.8 H), 3.68-3.73 (m, 0.6 H), 3.83 (s, 1.2 H), 4.21 (qd,  $J = 10.9$  Hz, 10.8 Hz, 5.9 Hz, 0.4 H), 5.42 (d,  $J = 7.6$  Hz, 0.4 H), 5.53 (d,  $J = 8.0$  Hz, 0.6 H), 6.51 (t,  $J = 7.6$  Hz, 0.4 H), 6.60 (t,  $J = 7.7$  Hz, 0.6 H), 6.77 (d,  $J = 7.2$  Hz, 0.6 H), 6.83-6.95 (m, 4.2 H), 7.0 (t,  $J = 7.8$  Hz, 0.6 H), 7.10 (s, 0.6 H), 7.20-7.25 (m, 2.4 H), 7.29 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1.2 H), 7.34 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1.8 H), 7.51 (dd,  $J = 5.7$  Hz, 3.3 Hz, 0.6 H),

7.58 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1.2 H), 7.88 (dd,  $J = 8.1$  Hz, 3.9 Hz, 1.2 H), 7.95 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1.2 H), 8.03 (d,  $J = 8.1$  Hz, 0.6 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 21.9 ( $\text{CH}_3$ ), 21.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.7 ( $\text{CH}_3$ ), 22.8 ( $\text{CH}_3$ ), 24.4 ( $\text{CH}_3$ ), 31.2 ( $\text{CH}_3$ ), 31.4 ( $\text{CH}_3$ ), 42.9 ( $\text{CH}_2$ ), 52.2 ( $\text{CH}$ ), 52.8 ( $\text{CH}$ ), 55.3 ( $\text{CH}$ ), 102.6 ( $\text{CH}$ ), 111.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 112.8 ( $\text{CH}$ ), 121.2 ( $\text{CH}$ ), 123.3 ( $\text{CH}$ ), 124.7 ( $\text{CH}$ ), 125.3 ( $\text{CH}$ ), 125.6 ( $\text{CH}$ ), 125.9 ( $\text{CH}$ ), 126.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 126.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}$ ), 128.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}$ ), 128.2 ( $\text{CH}$ ), 129.3 ( $\text{CH}$ ), 129.3 ( $\text{CH}$ ), 129.7 ( $\text{CH}$ ), 129.8 ( $\text{CH}$ ), 131.1 ( $\text{CH}$ ), 134.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 135.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 136.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 136.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 136.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 139.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 140.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 152.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 154.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 156.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 156.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 160.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 165.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 172.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

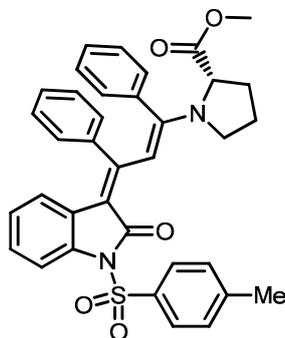
**EI MS:** (70 eV,  $m/z$  (%)): 676 ( $[\text{M}]^+$ , 8), 619 ( $[\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}]^+$ , 39), 532 ( $[\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{S}]^+$ , 26), 521 ( $[\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_3]^+$ , 37), 463 (16), 422 (21), 405 (39), 393 (26), 377 (67), 362 (23), 349 (16), 331 (26), 288 (74), 167 (28), 155 (31), 132 (37).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 644$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 661 (s), 680 (m), 690 (s), 702 (s), 717 (s), 740 (s), 777 (s), 812 (s), 833 (m), 850 (s), 902 (w), 931 (w), 962 (s), 981 (m), 1002 (m), 1045 (m), 1076 (s), 1132 (s), 1157 (s), 1168 (s), 1205 (m), 1244 (s), 1274 (s), 1292 (s), 1315 (s), 1357 (s), 1404 (w), 1433 (m), 1452 (s), 1465 (m), 1487 (s), 1500 (s), 1550 (m), 1570 (m), 1595 (m), 1691 (s), 1732 (s), 2872 (m), 2933 (m), 2954 (m), 2962 (m).

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 446 nm (38500).

**Drehwert:**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 13^\circ$  ( $c = 0.5$  mg/ml,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Analyse für  $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$  [676.7]:** ber.: C: 72.75, H: 6.55, N: 4.14; gef.: C: 72.57, H: 6.87, N: 3.69.

**(S)-Methyl-1-((1E,3E)-3-(2-oxo-1-tosylindolin-3-yliden)-1,3-diphenylprop-1-en-1-yl)pyrrolidin-2-carboxylat (13g)<sup>140</sup>**C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S

604.7

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Oranger Feststoff (550 mg, 0.91 mmol, 91 %), Smp.** 197°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.52-2.26 (m, 6 H), 2.39 (s, 3 H), 3.43 (s, 1 H), 3.63-4.11 (m, 3 H), 5.14 (s, 1 H), 6.47 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 6.65-6.99 (m, 10 H), 7.28 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.85 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 8.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H).

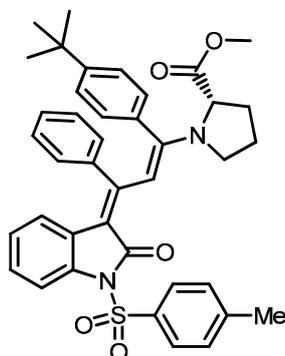
**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.9 (CH<sub>3</sub>), 23.7 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 30.7 (CH<sub>2</sub>), 52.3 (CH), 110.0 (C<sub>quart</sub>), 112.5 (CH), 121.1 (CH), 123.0 (CH), 124.8 (CH), 126.5 (C<sub>quart</sub>), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 135.2 (C<sub>quart</sub>), 137.0 (C<sub>quart</sub>), 139.5 (C<sub>quart</sub>), 144.7 (C<sub>quart</sub>), 144.7 (C<sub>quart</sub>), 153.1 (C<sub>quart</sub>), 154.8 (C<sub>quart</sub>), 158.8 (C<sub>quart</sub>), 165.9 (C<sub>quart</sub>), 173.0 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS** (m/z): 604 ([M]<sup>+</sup>).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 605 cm<sup>-1</sup> (m), 634 (m), 655 (s), 688 (s), 700 (s), 738 (s), 769 (s), 813 (s), 850 (m), 894 (m), 906 (m), 933 (s), 958 (s), 972 (m), 995 (s), 1018 (w), 1043 (s), 1066 (s), 1093 (m), 1114 (m), 1136 (s), 1166 (s), 1093 (m), 1114 (m), 1136 (s), 1166 (s), 1242 (s), 1292 (s), 1311 (s), 1346 (s), 1367 (s), 1419 (s), 1452 (s), 1490 (s), 1512 (s), 1693 (s), 1739 (s), 2949 (w), 3062 (w).

**UV/Vis** (CHCl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 479 nm (43900), 465 nm (39500, sh).

**Analyse für C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S • 0.006 H<sub>2</sub>O [604.7+0.1]:** ber.: C 71.08%, H: 5.37, N: 4.61; gef.: C: 71.02, H: 5.60, N: 4.50.

**(S)-Methyl-1-((1E,3E)-1-(4-(tert-butyl)phenyl)-3-(2-oxo-1-tosylindolin-3-yliden)-3-phenylprop-1-en-1-yl)pyrrolidin-2-carboxylat (13h)<sup>141</sup>**

660.8

Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel.

**Oranger Feststoff (648 mg, 0.98 mmol, 98 %), Smp.** 185°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.18 (s, 9 H), 1.44-2.18 (m, 6 H), 2.40 (s, 3 H), 3.39 (s, 2 H), 3.74-3.90 (m, 3 H), 5.11 (m, 1 H), 6.46 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 6.56-6.96 (m, 10 H), 7.28 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.85 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 8.01 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.9 (CH<sub>3</sub>), 25.5 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 31.3 (CH<sub>3</sub>), 34.6 (C<sub>quart</sub>), 34.9 (CH<sub>2</sub>), 52.1 (CH), 109.7 (C<sub>quart</sub>), 112.5 (CH), 121.1 (CH), 123.0 (CH), 124.4 (CH), 124.7 (CH), 124.8 (CH), 126.7 (CH), 127.3 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (C<sub>quart</sub>), 129.0 (CH), 129.7 (CH), 130.4 (C<sub>quart</sub>), 135.1 (C<sub>quart</sub>), 137.0 (C<sub>quart</sub>), 139.5 (C<sub>quart</sub>), 144.6 (C<sub>quart</sub>), 144.6 (C<sub>quart</sub>), 150.2 (C<sub>quart</sub>), 150.7 (C<sub>quart</sub>), 159.0 (C<sub>quart</sub>), 166.0 (C<sub>quart</sub>), 173.1 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS:** (70 eV, *m/z* (%)): 660 ([M]<sup>+</sup>, 35), 532 ([C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>, 5), 505 ([C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 28), 446 (17), 445 (48), 389 (48), 374 ([C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>, 100), 362 (21), 304 (11), 207 (10), 170 (13), 128 (12).

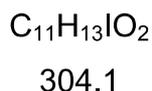
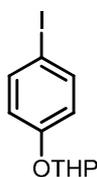
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 655 cm<sup>-1</sup> (s), 673 (s), 688 (s), 704 (s), 725 (m), 746 (s), 777 (s), 802 (m), 817 (m), 833 (m), 856 (m), 896 (m), 910 (s), 921 (m), 960 (s), 977 (m), 1001 (s), 1022 (m), 1045 (s), 1072 (s), 1118 (m), 1159 (s), 1165 (s), 1201 (m), 1244 (s), 1294 (s), 1311 (s), 1338 (s), 1350 (s), 1386 (m), 1435 (m), 1452 (s), 1473 (m), 1489 (s), 1506 (s), 1674 (s), 1745 (s), 2322 (w), 2358 (w), 2868 (m), 2902 (m), 2953 (m).

**UV/Vis** (CHCl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 482 nm (40100), 466 nm (37600, sh).

**Analyse für C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S [660.8]:** ber.: C: 72.70, H: 6.10, N: 4.24; gef.: C: 72.91, H: 6.52, N: 3.94.

## 5.9. Strukturelle Fixierung der Verbindungsklasse 13

### 2-(4-Iodphenoxy)tetrahydro-2H-pyran (14)



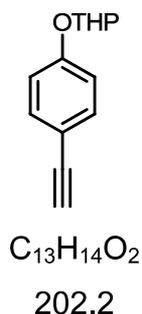
In einem Einhalskolben wurden 6.60 g (30 mmol) 4-Iodtoluol zusammen mit 3.36 g (40 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyranin in 30 ml Dichlormethan vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei es sich stark erwärmte. Nach 1stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan) an Kieselgel gereinigt.

**Farbloser Feststoff (8.76 g, 28.8 mmol, 96 %).**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.43-1.69 (m, 4H), 1.72-1.83 (m, 1H), 1.84-1.99 (m, 1H), 3.59 (dtd,  $J$  = 11.27, 4.11, 4.08, 1.25 Hz, 1H), 3.86 (ddd,  $J$  = 11.34, 9.92, 3.10 Hz, 1H), 5.38 (t,  $J$  = 3.16 Hz,  $J$  = 3.16 Hz, 1H), 6.83 (d,  $J$  = 8.96 Hz, 2H), 7.55 (d,  $J$  = 8.97 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 19.0 (CH<sub>2</sub>), 25.5 (CH<sub>2</sub>), 30.6 (CH<sub>2</sub>), 62.4 (CH<sub>2</sub>), 84.4 (C<sub>quart</sub>), 96.7 (CH), 119.2 (CH), 138.6 (CH), 157.3 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS:** (70 eV, m/z (%)): 304 ([M]<sup>+</sup>, 5), 219 ([M-THP]<sup>+</sup>, 60).

**2-(4-Ethynylphenoxy)tetrahydro-2H-pyran**

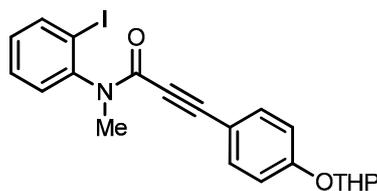
In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre 12.16 g (40.0 mmol) 2-(4-Iodophenoxy)tetrahydro-2H-pyran und 4.41 g (45.0 mmol) TMSA in 40 ml THF vorgelegt und mit 280 mg (1 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie 80 mg (1 mol%) CuI versetzt. Die Suspension wurde mit 4.6 g (44.0 mmol) NEt<sub>3</sub> zur Reaktion gebracht. Die Lösung wurde 16 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das ausgefallene Ammoniumsalz der Base abfiltriert, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt in 60 ml MeOH gelöst. Der Reaktionslösung wurden 2.63 g Kaliumfluorid zugeführt und das Gemisch 16 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 10:1) an Kieselgel gereinigt. Von dem gewünschten Produkt konnten 6.5 g (81 %) isoliert werden.

**Farbloser Feststoff (6.5 g, 36.5 mmol, 81 %).**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.51- 1.97 (m, 6 H), 3.51- 3.55 (m, 1 H), 3.77- 3.82 (m, 1 H), 5.36 (t, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 6.92 (dt, *J* = 10.2, 5.1 Hz, 2 H), 7.34 (dt, *J* = 10.2, 5.1 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 19.0 (CH<sub>2</sub>), 25.5 (CH<sub>2</sub>), 30.6 (CH<sub>2</sub>), 62.2 (CH<sub>2</sub>), 76.2 (C<sub>quart.</sub>), 84.1 (C<sub>quart.</sub>), 96.6 (CH), 115.4 (C<sub>quart.</sub>), 115.8 (CH), 133.9 (CH), 157.8 (C<sub>quart.</sub>).

**EI MS:** (70 eV, m/z (%)): 202 ([M]<sup>+</sup>, 9), 118 ([M-THP+H]<sup>+</sup>, 100).

***N*-(2-Iodphenyl)-*N*-methyl-3-(4-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)phenyl)propiolamid**

461.3

In einem ausgeheizten Schlenk Kolben unter Argonatmosphäre wurden 2.3 g (22.0 mmol) Phenylacetylen in THF vorgelegt und mittels Trockeneis/Isopropanol auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 14.0 ml (22.0 mmol)  $n$ -Butyllithium (1.6 M in THF) langsam zu der Lösung gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 30 min lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, bevor 4.9 g (20.0 mmol) 2-Iodphenylisocyanat zugegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurden 3.5 g (25.0 mmol) Methyljodid in 15 ml THF dem Kolbeninhalt zugeführt, welcher über Nacht auf Raumtemperatur auftaute. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das gewonnene Rohprodukt säulenchromatografisch ( $n$ -Hexan/Essigester 8:2) an Kieselgel gereinigt.

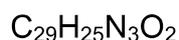
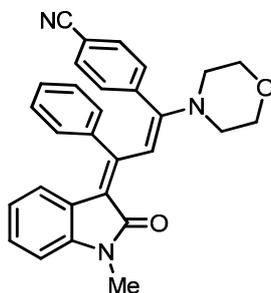
**Farbloser Feststoff (7.8 g, 16.9 mmol, 84 %). Smp.**  $101\text{ }^{\circ}\text{C}$

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.50-2.02 (m, 12 H), 3.18-3.20 (m, 4 H), 3.54-3.65 (m, 2 H), 3.66-3.72 (m, 4 H), 3.79-3.94 (m, 2 H), 5.28 (d,  $J = 9.9\text{ Hz}$ , 2 H), 5.78 (dd,  $J = 7.7, 4.8\text{ Hz}$ , 1 H), 6.48 (t,  $J = 7.6\text{ Hz}$ , 1 H), 6.58-6.84 (m, 10 H), 6.95 (t,  $J = 7.6\text{ Hz}$ , 1 H), 7.59 (d,  $J = 16.3\text{ Hz}$ , 1 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  19.1 ( $\text{CH}_2$ ), 19.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.6 ( $\text{CH}_2$ ), 25.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.0 ( $\text{CH}_3$ ), 30.8 ( $\text{CH}_2$ ), 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 49.6 ( $\text{CH}_2$ ), 62.2 ( $\text{CH}_2$ ), 62.3 ( $\text{CH}_2$ ), 67.2 ( $\text{CH}_2$ ), 96.6 (CH), 96.8 (CH), 100.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 107.2 (CH), 107.3 (CH), 115.8 (CH), 121.0 (CH), 121.9 (CH), 125.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 125.2 (CH), 130.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 131.0 (CH), 131.9 (CH), 156.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 157.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 162.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 168.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ).

**EI MS** (70 eV, m/z (%)): 622 ( $[\text{M}]^+$ , 5), 308 (13).

**4-((1*E*,3*E*)-3-(1-methyl-2-oxoindolin-3-yliden)-1-morpholino-3-phenylprop-1-enyl)benzonitril**



447.5

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter 361 mg (1.00 mmol) 3-Phenylpropinsäure-(2-iodphenyl)methylamid und 140 mg (1.10 mmol) 4-Ethynylbenzonitril in 10 ml absolutem THF vorgelegt. Der Reaktionslösung wurden 35 mg (5 mol%)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 10 mg CuI (5 mol%) und 1.7 ml (10 mmol) DIPEA zugeführt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden lang bei RT gerührt. Anschließend wurden 871 mg (10.00 mmol) Morpholin und 5 ml Ethanol zugesetzt und das Gemisch 24 h lang unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch ( $n$ -Hexan/Essigester 1:1) an Kieselgel gereinigt. Von dem gewünschten Produkt konnten 421 mg (99 %) isoliert werden.

**Roter Feststoff (421 mg, 0.99 mmol, 99 %). Smp. 243 °C**

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.08-3.15 (m, 4 H), 3.30 (s, 3 H), 3.67-3.72 (m, 4 H), 5.55 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1 H), 6.46 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 6.72 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1 H), 6.79 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2 H), 6.96-7.01 (m, 5 H), 7.08 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 7.21 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 7.78 (s, 1 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  26.1 ( $\text{CH}_3$ ), 49.6 ( $\text{CH}_2$ ), 66.9 ( $\text{CH}_2$ ), 107.6 (CH), 108.1 (CH), 112.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 118.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 118.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 121.3 (CH), 122.4 (CH), 124.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 126.7 (CH), 128.1 (CH), 129.9 (CH), 131.4 (CH), 131.8 (CH), 140.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 141.9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 153.6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 158.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 168.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ).

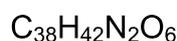
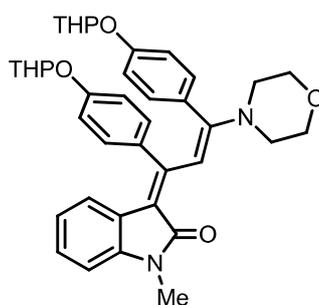
**EI MS** (70 eV, m/z (%)): 447 ( $[\text{M}]^+$ , 61), 424 (13), 361 ( $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]$ , 34), 345 ( $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_4\text{N}]^+$ , 6), 360 (100), 260 (13), 216 (15), 130 (32).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 624 \text{ cm}^{-1}$  (w), 646 (w), 694 (w), 698 (s), 731 (s), 746 (s), 785 (s), 815 (m), 844 (s), 867 (m), 916 (w), 937 (w), 964 (w), 997 (m), 1016 (m), 1053 (s), 1087 (s), 1109 (m), 1128 (m), 1155 (s), 1188 (m), 1199 (m), 1242 (s), 1255 (s), 1273 (s), 1294 (s), 1334 (s), 1379 (s), 1400 (w), 1417 (w), 1435 (m), 1469 (s), 1490 (s), 1519 (s), 1573 (s), 1606 (s), 2225 (s), 2872 (w), 2931 (w), 2978 (m), 3031 (w).

**UV/Vis** (CHCl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 437 nm (21300).

**Analys**e für C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [447.5]: ber.: C: 77.83, H: 5.63, N: 9.39; gef.: C: 77.67, H: 5.71, N: 9.21.

**(E)-1-methyl-3-((E)-3-morpholino-1,3-bis(4-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-phenyl)allyliden)indolin-2-on**



622.7

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 461 mg (1.00 mmol) *N*-(2-Iodphenyl)-*N*-methyl-3-(4-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)phenyl)propionamid und 222 mg (1.10 mmol) 2-(4-Ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran in 10 ml absolutem THF vorgelegt. Der Reaktionslösung wurden 35 mg (5 mol%) PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 10 mg CuI (5 mol%) und 1.7 ml (10.00 mmol) DIPEA zugeführt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h lang bei RT gerührt. Anschließend wurden 1.7 ml mg (20.00 mmol) Morpholin und 5 ml Ethanol versetzt und die Reaktion im Ölbad 24 h lang unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (<sup>7</sup>Hexan/Essigester 7:3) an Kieselgel gereinigt.

**Oranger Feststoff (530 mg, 0.85 mmol, 85 %). Smp.** 223 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.51-2.01 (m, 12 H), 3.19 (s, 4 H), 3.30 (s, 3 H), 3.55-3.66 (m, 2 H), 3.66-3.72 (m, 4 H), 3.80-3.96 (m, 2 H), 5.28 (d,  $J = 9.9$  Hz, 2 H), 5.78 (dd,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 4.8$  Hz, 1 H), 6.48 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 6.58-6.81 (m, 9 H), 6.95 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 7.59 (d,  $J = 16.3$  Hz, 1 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  19.1 ( $\text{CH}_2$ ), 19.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.6 ( $\text{CH}_2$ ), 25.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.0 ( $\text{CH}_3$ ), 30.7 ( $\text{CH}_2$ ), 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 49.6 ( $\text{CH}_2$ ), 62.2 ( $\text{CH}_2$ ), 62.3 ( $\text{CH}_2$ ), 67.2 ( $\text{CH}_2$ ), 96.5 (CH), 96.8 (CH), 100.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 107.2 (CH), 107.3 (CH), 115.8 (CH), 121.9 (CH), 125.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 125.5 (CH), 130.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 131.2 (CH), 131.9 (CH), 156.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 156.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 157.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 163.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 169.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ).

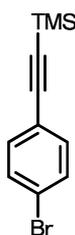
**EI MS:** (70 eV,  $m/z$  (%)):: 622 ( $[\text{M}]^+$ , 5), 308 (13), 85 (100).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 615$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 650 (s), 690 (s), 734 (s), 815 (m), 833 (s), 871 (s), 885 (s), 904 (s), 920 (s), 956 (s), 1022 (s), 1049 (s), 1083 (s), 1111 (s), 1122 (s), 1157 (s), 1174 (s), 1201 (s), 1222 (s), 1301 (m), 1332 (s), 1355 (s), 1373 (s), 1444 (s), 1469 (s), 1504 (s), 1539 (s), 1606 (s), 1668 (s), 2883 (s), 2970 (s), 2980 (s).

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 435 nm (16700).

**Analyse für  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$  [622.7]:** ber.: C: 73.29, H: 6.80, N: 4.50; gef.: C: 73.02, H: 6.64, N: 4.36.

### ((4-Bromphenyl)ethynyl)trimethylsilan



$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrSi}$

253.2

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre 8.5 g (30.0 mmol) 1-Brom-4-iodbenzol in 40 ml absolutem Toluol vorgelegt. Die Lösung wurde mit 690 mg (2 mol%)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , 230 mg (4 mol%)  $\text{CuI}$  und 20 ml Triethylamin versetzt und mittels Eisbad auf  $0^\circ\text{C}$  herabgekühlt. Nach erfolgtem Abkühlen wurden 3.4 g (35.0 mmol) TMSA dem Gemisch langsam zugeführt und der Lösung wurde 298

erlaubt, sich unter Rühren auf Raumtemperatur zu erwärmen. Die Reaktion wurde 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan) an Kieselgel gereinigt. Es konnten 7.4 g (29 mmol, 97 %) eines farblosen Feststoffes als Produkt erhalten werden.

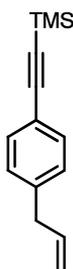
**Farbloser Feststoff (7.4 g, 29.0 mmol, 97 %).**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.23 (s, 9 H), 7.30 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.42 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.1 (CH<sub>3</sub>), 95.8 (C<sub>quart</sub>), 104.1 (C<sub>quart</sub>), 122.3 (C<sub>quart</sub>), 123.0 (C<sub>quart</sub>), 131.7 (CH), 133.6 (CH).

**EI MS:** (70 eV, m/z (%)): 254([<sup>81</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 27), 252([<sup>79</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 28), 237 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100).

### **((4-Allylphenyl)ethynyl)trimethylsilan (20)**



C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>Si

214.4

In einem ausgeheiztem Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 750 mg (5.5 mmol) getrocknetes ZnCl<sub>2</sub> in 25 ml absolutem THF vorgelegt und mittels Isopropanol/Trockeneisbad auf -78 °C gekühlt. Unter Rühren wurden bei dieser Temperatur 11.6 ml (22 mmol) einer 1.9 M <sup>t</sup>BuLi (in Pentan) langsam zugetropft und nach beendeter Zugabe 30 min lang bei 0 °C gerührt. Die generierte <sup>t</sup>Bu<sub>4</sub>ZnLi<sub>2</sub>-Lösung wurde wieder auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 1.27 g (5 mmol) ((4-Bromphenyl)ethynyl)trimethylsilan in 25 ml absolutem THF versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt und dann 2 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden 3.03 g (25 mmol) Allylbromid dem Kolbeninhalt zugeführt und nochmals 2 h lang bei

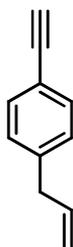
Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der 2 h wurde die Reaktionslösung mit 10 ml  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$  gequentscht und die wässrige Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mittels  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch ( $n$ Hexan) an Kieselgel gereinigt. Es wurden 933 mg (4.5 mmol, 87 %) des farblosen Produktes erhalten.

**Farbloser Feststoff (933 mg, 4.5 mmol, 87 %).**

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.22 (s, 9 H), 3.35 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2 H), 4.95-5.17 (m, 2 H), 5.91 (ddt,  $J = 16.9, 10.2, 6.6$  Hz, 1 H), 7.10 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.37 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.2 ( $\text{CH}_3$ ), 40.3 ( $\text{CH}_2$ ), 93.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 105.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 116.4 ( $\text{CH}_2$ ), 121.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.7 (CH), 132.2 (CH), 137.0 (CH), 140.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

### 1-Allyl-4-ethynylbenzol (21)



$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$

142.2

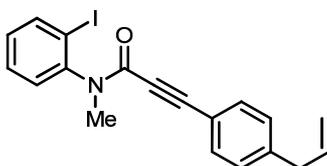
In einem Einhalskolben wurden 800 mg (3.73 mmol) ((4-Allylphenyl)ethynyl)-trimethylsilan in 10 ml MeOH aufgenommen und mit 233 mg (4.00 mmol) Kaliumfluorid versetzt. Das Gemisch wurde 16 h lang bei RT gerührt, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch ( $n$ Pentan) an Kieselgel gereinigt. Die Ausbeute wurde aufgrund des geringen Dampfdruckes der Verbindung *via* Flächenintegration aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt.

**Farbloses Öl (529 mg, 3.70 mmol, 99 %).**

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.02 (s, 1 H), 3.37 (d,  $J = 6.7$  Hz, 2 H), 5.03-5.07 (m, 1 H), 5.08 (s, 1 H), 5.86-5.98 (m, 1 H), 7.13 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.41 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  40.3 ( $\text{CH}_2$ ), 76.9 (CH), 83.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 116.5 ( $\text{CH}_2$ ), 120.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.8 (CH), 132.4 (CH), 136.9 (CH), 141.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

### 3-(4-Allylphenyl)-*N*-(2-iodophenyl)-*N*-methylpropiolamid



$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{INO}$

401.2

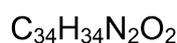
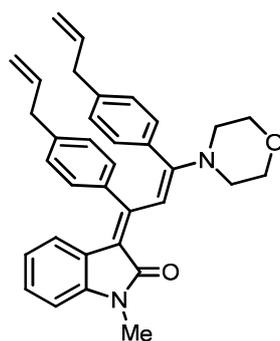
In einem ausgeheizten Schlenkcolben unter Argonatmosphäre wurden 711 mg (5.00 mmol) 1-Allyl-4-ethynylbenzol in absolutem THF vorgelegt und mittels Trockeneis/Isopropanol auf  $-78$  °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 3.13 ml (5.00 mmol)  $n$ -Butyllithium (1.6 M in THF) langsam zu der Lösung gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 30 min lang bei  $-78$  °C gerührt, bevor 1230 mg (5.00 mmol) 2-Iodphenylisocyanat zugegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h lang bei  $-78$  °C gerührt und anschließend 710 mg (5.00 mmol) Methyljodid in 15 ml THF dem Kolbeninhalt zugeführt, welcher über Nacht auf Raumtemperatur auftaute. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das gewonnene Rohprodukt säulenchromatografisch ( $n$ -Hexan/Essigester 9:1) an Kieselgel gereinigt.

**Farbloses Öl (1390 mg, 3.46 mmol, 69 %).**

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  3.27 (s, 3 H), 3.30 (d,  $J = 6.7$  Hz, 2 H), 4.98-5.06 (m, 2 H), 5.84 (ddt,  $J = 16.9, 10.1, 6.7$  Hz, 1 H), 6.98 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.03 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H), 7.11 (td,  $J = 7.6, 1.5$  Hz, 1 H), 7.37 (dd,  $J = 7.8$  Hz, 1 H), 7.43 (td,  $J = 7.6, 1.5$  Hz, 1 H), 7.94 (dd,  $J = 7.8, 0.9$  Hz, 1 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  35.4 ( $\text{CH}_3$ ), 40.3 ( $\text{CH}_2$ ), 82.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 91.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 100.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 116.7 ( $\text{CH}_2$ ), 118.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.8 ( $\text{CH}$ ), 129.7 ( $\text{CH}$ ), 130.0 ( $\text{CH}$ ), 130.3 ( $\text{CH}$ ), 132.9 ( $\text{CH}$ ), 136.5 ( $\text{CH}$ ), 140.0 ( $\text{CH}$ ), 142.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 145.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 154.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).  
**EI MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 401 ( $[\text{M}]^+$ , 7), 274 ( $[\text{M}-\text{I}]^+$ , 100).

**(E)-3-((E)-1,3-Bis(4-allylphenyl)-3-morpholinoallylidene)-1-methylindolin-2-on**



502.6

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 401 mg (1.00 mmol) 3-(4-Allylphenyl)-*N*-(2-iodophenyl)-*N*-methylpropiolamid und 156 mg (1.10 mmol) 1-Allyl-4-ethynylbenzol in 5 ml absolutem THF vorgelegt. Der Reaktionslösung wurden 35 mg (5 mol%)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 10 mg CuI (5 mol%) und 1.7 ml (10.00 mmol) DIPEA zugeführt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d lang bei RT gerührt, die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das intermediäre Inenamid säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel vom Katalysatorsystem befreit und ohne weiterführende Aufarbeitung 380 mg (0.91 mmol) davon in einem Schlenkrohr in 5 ml THF aufgenommen. Anschließend wurden 1.7 ml mg (20.00 mmol) Morpholin und 2 ml Ethanol zugeführt und die Reaktion im Ölbad 16 h lang unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel gereinigt.

**Roter Feststoff (368 mg, 0.73 mmol, 81 %), Smp.** 234 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.17-3.26 (m, 8 H), 3.30 (s, 3 H), 3.65-3.70 (m, 4 H), 4.99-5.09 (m, 4 H), 5.59 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1 H), 5.86 (dddt,  $J = 23.5, 16.9, 10.3, 6.7$  Hz,

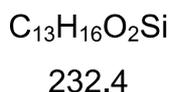
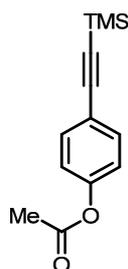
2 H), 6.46 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 6.65-6.82 (m, 10 H), 6.95 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1 H), 7.68 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  25.8 ( $\text{CH}_3$ ), 40.1 ( $\text{CH}_2$ ), 40.2 ( $\text{CH}_2$ ), 49.3 ( $\text{CH}_2$ ), 66.9 ( $\text{CH}_2$ ), 106.7 (CH), 107.1 (CH), 115.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 115.8 ( $\text{CH}_2$ ), 116.1 ( $\text{CH}_2$ ), 120.7 (CH), 121.7 (CH), 124.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 125.5 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 129.6 (CH), 130.1 (CH), 134.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 138.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 138.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 140.4 (CH), 140.8 (CH), 156.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 161.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 168.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

**MALDI MS** ( $m/z$ ): 503.2 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

**Analyse für  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$  [502.6]:** ber.: C: 81.24, H: 6.82, N: 5.57; gef.: C: 81.20, H: 6.90, N: 5.53.

#### 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenylacetat



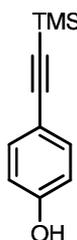
In einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurden 15.7 g (60.0 mmol) 4-Iodphenylacetat und 6.38 g (65.0 mmol) TMSA in 300 ml THF vorgelegt. Anschließend wurden 420 mg (1 mol%)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  und 120 mg (1 mol%)  $\text{CuI}$  und dem Gemisch 180 ml  $\text{NEt}_3$  zugeführt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch ( $n$ -Hexan) an Kieselgel gereinigt.

**Farbloser Feststoff (13.0 g, 55.8 mmol, 93 %).**

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.22 (s, 9 H), 2.27 (s, 3 H), 7.01 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 7.45 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.1 ( $\text{CH}_3$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ), 94.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 104.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 121.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 121.7 ( $\text{CH}$ ), 133.3 ( $\text{CH}$ ), 150.8 ( $\text{quart}$ ), 169.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

#### 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenol



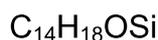
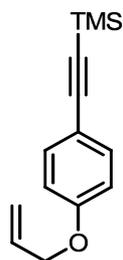
$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OSi}$

190.3

In einem Einhalskolben wurde 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenylacetat (9.3 g, 40 mmol) in einem Gemisch von MeOH/THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1:1, 320 ml) gelöst und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt.  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (6.8 g, 162 mmol) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 min lang bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde der Kolbeninhalt mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und mit Diethylether extrahiert. Das Lösemittel wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatografisch ( $^n$ Hexan/Essigester 9:1) an Kieselgel gereinigt.

**Farbloser Feststoff (5.5 g, 28.8 mmol, 72 %).**

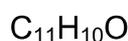
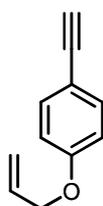
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.23 (s, 9 H), 6.75 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 7.36 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2 H).

**((4-(Allyloxy)phenyl)ethynyl)trimethylsilan**

230.4

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurden 0.95 g (5.00 mmol) 4-((Trimethylsilyl)-ethynyl)phenol in 50 ml Aceton gelöst und mit 1.20 g (10.00 mmol) Allylbromid und 1.38 g (10.00 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h lang zum Rückfluss erhitzt und nach beendeter Reaktion das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde ohne weiterführende Aufarbeitung direkt weiter umgesetzt.

**Farbloser Feststoff (1.2 g, 4.95 mmol, 99 %).**

**1-(Allyloxy)-4-ethynylbenzol**

158.2

In einem Einhalskolben wurden 8.3 g (36.0 mmol) ((4-(Allyloxy)phenyl)ethynyl)-trimethylsilan in 200 ml Methanol vorgelegt, mit 2.3 g (40.0 mmol) Kaliumfluorid versetzt und bei Raumtemperatur 5 h lang gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 19:1) an Kieselgel gereinigt

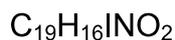
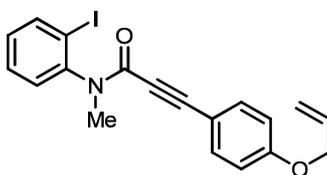
**Farbloses Öl (5.2 g, 33.1 mmol, 92 %).**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 2.98 (s, 1 H), 4.52 (d, *J* = 5.2 Hz, 2 H), 5.28 (dd, *J* = 10.5, 1.3 Hz, 1 H), 5.39 (dd, *J* = 17.3, 1.5 Hz, 1 H), 6.02 (ddd, *J* = 22.5 Hz, 10.5 Hz, 5.3 Hz, 1 H), 6.84 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.40 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 69.0 (CH<sub>2</sub>), 76.0 (CH), 83.8 (C<sub>quart</sub>), 114.5 (C<sub>quart</sub>), 114.9 (CH), 118.2 (CH<sub>2</sub>), 133.0 (C<sub>quart</sub>), 133.8 (CH), 159.1 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS** (70 eV, *m/z* (%)): 158 ([M]<sup>+</sup>, 100).

### 3-(4-(Allyloxy)phenyl)-*N*-(2-iodophenyl)-*N*-methylpropiolamid



417.2

In einem ausgeheizten Schlenk Kolben unter Argonatmosphäre wurden 791 mg (5.00 mmol) 1-(Allyloxy)-4-ethynylbenzol in 150 ml absolutem THF vorgelegt und mittels Trockeneis/Isopropanol auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 3.13 ml (5.00 mmol) <sup>n</sup>Butyllithium (1.6 M in THF) langsam zu der Lösung gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 30 min lang bei -78 °C gerührt, bevor 1230 mg (5.00 mmol) 2-Iodphenylisocyanat zugegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h lang bei -78 °C gerührt und anschließend 710 mg (5.00 mmol) Methyljodid in 15 ml THF dem Kolbeninhalt zugeführt, welcher über Nacht auf Raumtemperatur auftaute. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das gewonnene Rohprodukt säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 9:1) an Kieselgel gereinigt.

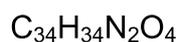
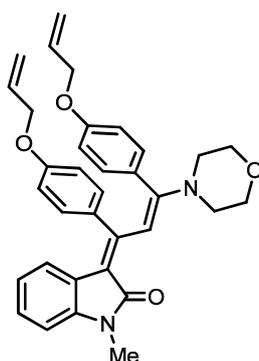
**Farbloses Öl (1.6 g, 3.85 mmol, 77 %).**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.27 (s, 3 H), 4.47 (d,  $J$  = 5.3 Hz, 2 H), 5.25 (dd,  $J$  = 10.5, 0.9 Hz, 1 H), 5.34 (dd,  $J$  = 17.3, 1.4 Hz, 1 H), 5.96 (ddd,  $J$  = 22.4, 10.5, 5.3 Hz, 1 H), 6.72 (d, 8.5 Hz, 2 H), 6.97 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2 H), 7.11 (td,  $J$  = 7.5, 1.3 Hz, 1 H), 7.36 (dd,  $J$  = 7.5, 1.3 Hz, 1 H), 7.43 (td,  $J$  = 7.7, 0.9 Hz, 1 H), 7.94 (dd,  $J$  = 7.8, 0.9 Hz, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  35.4 (CH<sub>3</sub>), 69.0 (CH<sub>2</sub>), 82.0 (C<sub>quart</sub>), 91.5 (C<sub>quart</sub>), 100.0 (C<sub>quart</sub>), 112.5 (C<sub>quart</sub>), 114.9 (CH), 118.3 (CH<sub>2</sub>), 129.7 (CH), 130.0 (CH), 130.2 (CH), 132.7 (CH), 134.5 (CH), 140.0 (CH), 145.9 (C<sub>quart</sub>), 154.9 (C<sub>quart</sub>), 160.1 (C<sub>quart</sub>).

**EI MS** (70 eV, m/z (%)): 417 ([M]<sup>+</sup>, 13), 290 ([M-I]<sup>+</sup>, 100).

**(E)-3-((E)-1,3-Bis(4-(allyloxy)phenyl)-3-morpholinoallyliden)-1-methylindolin-2-on**



534.6

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 417 mg (1.00 mmol) 3-(4-(Allyloxy)phenyl)-*N*-(2-iodophenyl)-*N*-methylpropiolamid und 174 mg (1.10 mmol) 1-(Allyloxy)-4-ethynylbenzol in 5 ml absolutem THF vorgelegt. Der Reaktionslösung wurden 35 mg (5 mol%) PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 10 mg CuI (5 mol%) und 1.7 ml (10.00 mmol) DIPEA zugeführt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h lang bei RT gerührt, die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das intermediäre Inenamid säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel vom Katalysatorsystem befreit und ohne weiterführende Aufarbeitung in einem Schlenkrohr in 5 ml THF aufgenommen. Anschließend wurden 1.7 ml (20.00 mmol) Morpholin und 2 ml Ethanol zugeführt und die Reaktion im Ölbad 16 h lang unter

Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel gereinigt.

**Roter Feststoff (443 mg, 0.83 mmol, 83 %), Smp. 216 °C**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.17-3.23 (m, 4 H), 3.31 (s, 3 H), 3.66-3.73 (m, 4 H), 4.40 (d, *J* = 5.2 Hz, 2 H), 4.44 (d, *J* = 5.2 Hz, 2 H), 5.25-5.31 (m, 2 H), 5.37 (ddd, *J* = 17.2, 12.6, 1.4 Hz, 2 H), 5.76 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 5.93-6.07 (m, 2 H), 6.47-6.53 (m, 5 H), 6.71 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.75 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 6.79 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.97 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.60 (s, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 25.8 (CH<sub>3</sub>), 49.5 (CH<sub>2</sub>), 67.0 (CH<sub>2</sub>), 68.8 (CH<sub>2</sub>), 68.9 (CH<sub>2</sub>), 107.0 (CH), 107.1 (CH), 114.2 (CH), 114.4 (CH), 115.7 (C<sub>quart</sub>), 117.8 (CH<sub>2</sub>), 117.9 (CH<sub>2</sub>), 120.8 (CH), 121.7 (CH), 124.9 (C<sub>quart</sub>), 125.4 (CH), 129.2 (C<sub>quart</sub>), 131.0 (CH), 131.8 (CH), 132.9 (C<sub>quart</sub>), 133.2 (CH), 133.4 (CH), 140.8 (C<sub>quart</sub>), 156.0 (C<sub>quart</sub>), 157.9 (C<sub>quart</sub>), 158.7 (C<sub>quart</sub>), 161.7 (C<sub>quart</sub>), 168.6 (C<sub>quart</sub>).

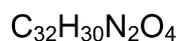
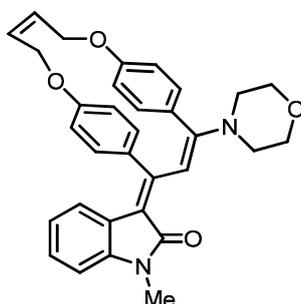
**MALDI MS** (m/z): 534 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr): 613 cm<sup>-1</sup> (m), 650 (s), 683 (s), 707 (m), 735 (s), 746 (s), 771 (m), 783 (m), 808 (m), 829 (s), 848 (m), 883 (s), 900 (s), 921 (s), 993 (s), 1022 (s), 1053 (m), 1082 (s), 1116 (s), 1165 (m), 1188 (m), 1215 (s), 1224 (s), 1300 (s), 1332 (s), 1355 (m), 1375 (m), 1411 (m), 1444 (m), 1469 (s), 1502 (s), 1525 (s), 1575 (s), 1602 (s), 1654 (s), 2843 (w), 2926 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 455 nm (35600).

**Analyse für C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [534.6]:** ber.: C: 76.38, H: 6.41, N: 5.24; gef.: C: 76.64, H: 6.24, N: 5.18.

## Verbrückter Donor-Akzeptor-Chromophor



506.6

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wurden 133 mg (0.25 mmol) *(E)*-3-((*E*)-1,3-Bis(4-(allyloxy)phenyl)-3-morpholinoallylidene)-1-methylindolin-2-on in 50 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 10 mg (5 mol%) des *Grubbs*-Katalysators der I. Generation versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h lang bei RT gerührt, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (<sup>1</sup>Hexan/Essigester 1:1) an Kieselgel gereinigt.

**Roter Feststoff (110 mg, 0.22 mmol, 87 %), Smp. 241 °C**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.16-3.23 (m, 4 H), 3.30 (s, 3 H), 3.65-3.72 (m, 4 H), 4.65 (d, *J* = 5.0 Hz, 2 H), 4.68 (d, *J* = 5.0 Hz, 2 H) 5.60-5.67 (m, 2 H), 5.70 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.45-6.52 (m, 5 H), 6.68-6.76 (m, 5 H), 6.95 (td, *J* = 7.7 Hz, 1.0 Hz, 1 H), 7.68 (s, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 25.8 (CH<sub>3</sub>), 49.4 (CH<sub>2</sub>), 66.9 (CH<sub>2</sub>), 67.4 (CH<sub>2</sub>), 106.6 (CH), 107.1 (CH), 115.6 (C<sub>quart</sub>), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 120.8 (CH), 121.8 (CH), 124.8 (C<sub>quart</sub>), 125.4 (CH), 129.7 (C<sub>quart</sub>), 130.5 (CH), 131.4 (CH), 131.5 (CH), 131.6 (CH), 133.4 (C<sub>quart</sub>), 140.8 (C<sub>quart</sub>), 155.7 (C<sub>quart</sub>), 156.1 (C<sub>quart</sub>), 157.1 (C<sub>quart</sub>), 161.5 (C<sub>quart</sub>), 168.6 (C<sub>quart</sub>).

**MALDI MS** (*m/z*): 506 ([M]<sup>+</sup>).

**IR** (KBr): 643 cm<sup>-1</sup> (m), 661 (s), 663 (m), 684 (s), 704 (m), 729 (m), 748 (s), 771 (w), 785 (m), 804 (m), 808 (m), 835 (s), 850 (s), 875 (m), 885 (m), 902 (s), 935 (m), 970 (s), 993 (s), 1018 (s), 1033 (m), 1053 (m), 1082 (s), 1109 (m), 1120 (s), 1166 (s), 1188 (s), 1213 (s), 1228 (s), 1253 (m), 1301 (s), 1330 (s), 1357 (m), 1411 (m), 1448

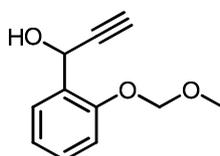
(m), 1467 (m), 1500 (s), 1519 (s), 1541 (m), 1575 (w), 1602 (m), 1647 (s), 1735 (m), 2852 (w), 2870 (w), 2893 (w), 2960 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 453 \text{ nm} (32200)$ .

**Analyse für C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [506.6]:** ber.: C: 75.87, H: 5.97, N: 5.53; gef.: C: 75.76, H: 5.81, N: 5.29.

## 5.10. Synthese der Flavanoidderivate 35a und 35b

### 1-(2-(Methoxymethoxy)phenyl)prop-2-yn-1-ol



C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>

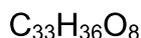
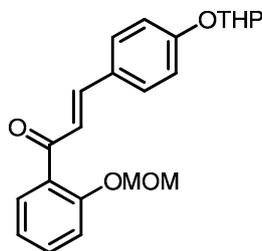
192.2

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre 830 mg (5 mmol) 2-(Methoxymethoxy)benzaldehyd in absolutem THF vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Der Lösung wurden langsam 11 ml Ethynylmagnesiumbromidlösung (0.5 M in THF, 5.5 mmol) zugeführt und das Reaktionsgemisch nach erfolgter Zugabe auf RT auftauen gelassen und 16 h lang gerührt. Die Lösung wurde mit einer NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gequenchet, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mittels MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (<sup>1</sup>Hexan/Essigester 9:1) an Kieselgel gereinigt.

**Farbloses Öl (702 mg, 3.65 mmol, 73 %).**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.46 (s, 1 H), 3.48 (s, 3 H), 5.24 (s, 2 H), 6.48 (d, 16.2 Hz, 1 H), 6.99 (t,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.14 (d,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.30 (ddd,  $J = 8.7, 7.5, 1.6 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.52 (dd,  $J = 7.7, 1.6 \text{ Hz}$ , 1 H), 8.02 (d,  $J = 16.2 \text{ Hz}$ , 1 H).

**EI MS** (70 eV, m/z (%)): 192 ([M]<sup>+</sup>, 100), 121 (34).

**(E)-1-(2-(Methoxymethoxy)phenyl)-3-(4-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)phenyl)prop-2-en-1-ol**

368.4

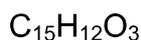
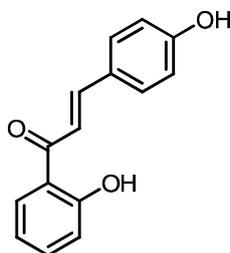
In einem Mikrowellengefäß wurden unter Argonatmosphäre 192 mg (1.00 mmol) 1-(2-(Methoxymethoxy)phenyl)prop-2-yn-1-ol in 2 ml absolutem THF vorgelegt. Der Lösung wurden 304 mg (1.00 mmol) 2-(4-Iodphenoxy)tetrahydro-2H-pyran und das Katalysatorsystem, bestehend 20 mg (2 mol%)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  und 4 mg (2 mol%)  $\text{CuI}$  zugeführt. Anschließend wurden 0.3 ml (2 mmol) DBU zugegeben, bevor der Kolbeninhalt in einem Mikrowellenreaktor 50 min lang unter Rühren auf 150 °C erhitzt wurde. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 4:1) an Kieselgel gereinigt.

**Farbloses Öl (232 mg, 0.63 mmol, 63 %).**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.64-1.71 (m, 2 H), 1.83-1.87 (m, 2 H), 1.93-2.04 (m, 2 H), 3.45 (s, 3 H), 3.57-3.63 (m, 1 H), 3.85 (ddd,  $J = 11.4$  Hz, 10.0 Hz, 3.1 Hz, 1 H), 5.21 (s, 2 H), 5.45 (t,  $J = 3.1$  Hz, 1 H), 7.04 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2 H), 7.07 (dt,  $J = 7.5$ , 0.9 Hz, 1 H), 7.18 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H), 7.19 (d,  $J = 16.1$  Hz, 1 H), 7.41 (ddd,  $J = 8.4$ , 7.4, 1.8 Hz, 1 H), 7.49 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2 H), 7.52 (d,  $J = 16.1$  Hz, 1 H), 7.53 (dd,  $J = 7.4$ , 1.9 Hz, 1 H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  18.8 ( $\text{CH}_2$ ), 25.3 ( $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $\text{CH}_2$ ), 56.6 ( $\text{CH}_3$ ), 62.3 ( $\text{CH}_2$ ), 95.1 ( $\text{CH}_2$ ), 96.4 ( $\text{CH}_3$ ), 115.5 (CH), 116.9 (CH), 122.2 (CH), 125.4 (CH), 128.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 130.1 (CH), 130.2 (CH), 130.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 132.5 (CH), 144.1 (CH), 155.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 159.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 192.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

**EI MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 368 ( $[\text{M}]^+$ , 34), 323 (100).

**(E)-1-(2-Hydroxyphenyl)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-on**

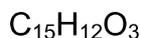
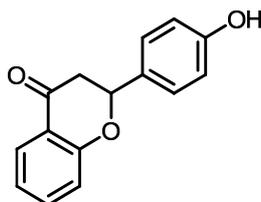
240.3

In einem Einhalskolben wurden 368 mg (1.00 mmol) (E)-1-(2-(Methoxymethoxy)phenyl)-3-(4-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)phenyl)prop-2-en-1-on in 10 ml MeOH aufgenommen, mit einer Spatelspitze *para*-Toluolsulfonsäure versetzt und 12 h lang bei RT gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 2:1) an Kieselgel gereinigt.

**Farbloser Feststoff (209 mg, 0.87 mmol, 87 %), Smp. 153 °C.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.86–6.92 (m, 4 H), 7.46–7.50 (m, 1 H), 7.71–7.73 (m, 2 H), 7.83 (d, *J* = 6.1 Hz, 2 H), 8.18 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 116.9 (CH), 118.9 (CH), 119.0 (CH), 119.8 (CH), 121.0 (C<sub>quart</sub>), 127.4 (C<sub>quart</sub>), 131.2 (CH), 132.2 (CH), 137.2 (CH), 146.7 (CH), 161.5 (C<sub>quart</sub>), 164.6 (C<sub>quart</sub>), 195.0 (C<sub>quart</sub>).

**2-(4-Hydroxyphenyl)chroman-4-on**

240.3

In einem Einhalskolben wurden 120 mg (0.50 mmol) (*E*)-1-(2-Hydroxyphenyl)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-on in 15 ml MeOH, welches mittels KOH auf einen *pH*-Wert von 10 gebracht wurde, aufgenommen und 3 h lang bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung neutralisiert, die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mittels MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (<sup>n</sup>Hexan/Essigester 7:3) an Kieselgel gereinigt.

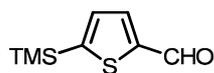
**Farbloser Feststoff (81 mg, 0.34 mmol, 67 %), Smp. 187 °C .**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.78 (dd, *J* = 16.8, 2.8 Hz, 1 H), 3.17 (dd, *J* = 16.8, 3.2 Hz, 1 H), 5.52 (dd, *J* = 13.2, 2.7 Hz, 1 H), 6.90-7.08 (m, 3 H), 7.41-7.43 (m, 1 H), 7.79 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.98 (d, *J* = 6.3 Hz, 2 H).

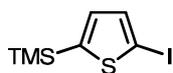
**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  44.9 (CH<sub>2</sub>), 80.4 (CH), 116.2 (CH), 118.0 (CH), 119.0 (CH), 119.8 (CH), 122.1 (C<sub>quart</sub>), 127.4 (C<sub>quart</sub>), 129.1 (CH), 137.2 (CH), 161.5 (C<sub>quart</sub>), 164.6 (C<sub>quart</sub>), 195.0 (C<sub>quart</sub>).



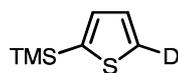
## 6. Molekülverzeichnis



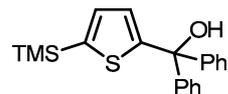
1a



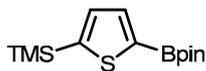
1b



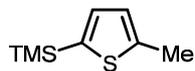
1c



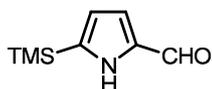
1d



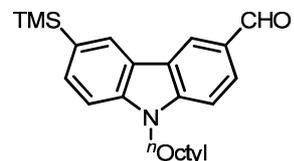
1e



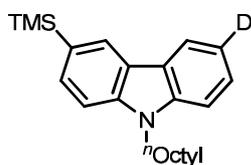
1f



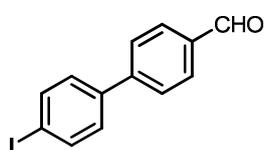
1g



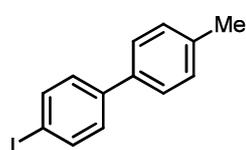
1h



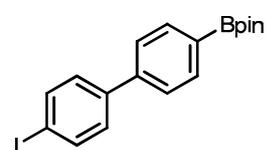
1i



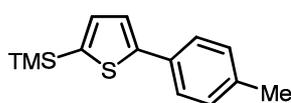
1j



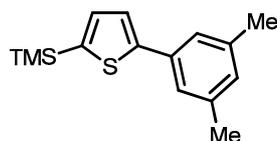
1k



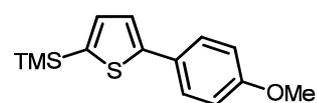
1l



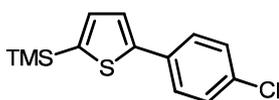
2a



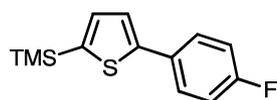
2b



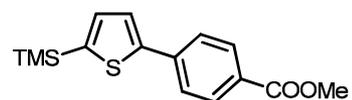
2c



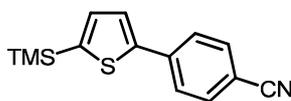
2d



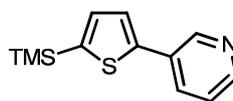
2e



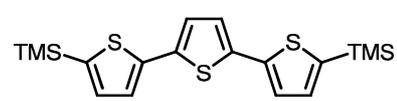
2f



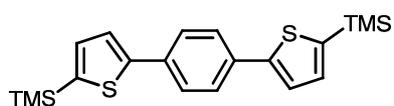
2g



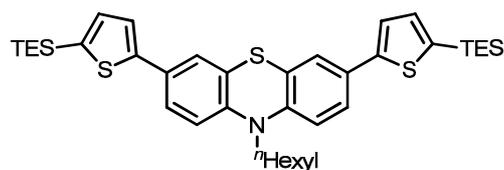
2h



3a

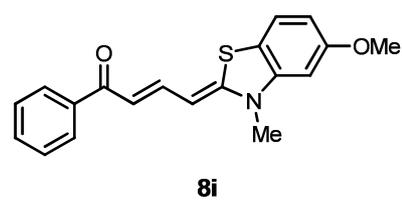
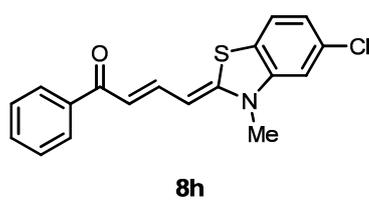
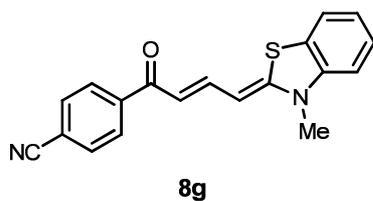
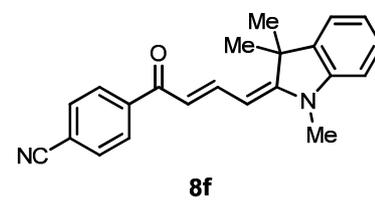
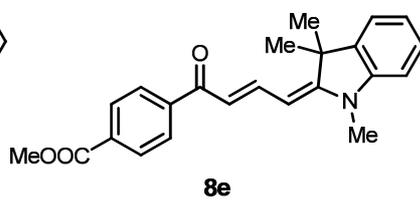
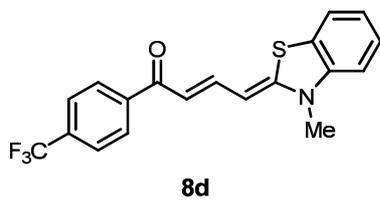
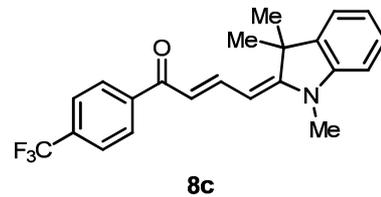
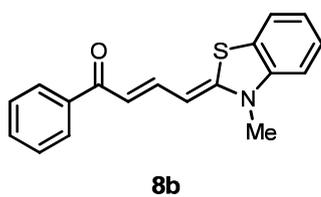
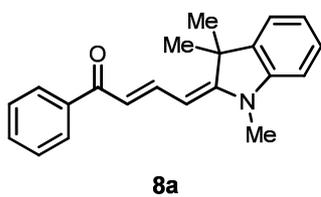
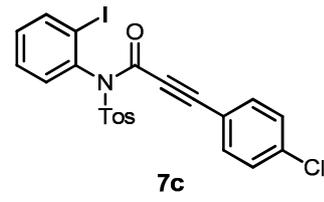
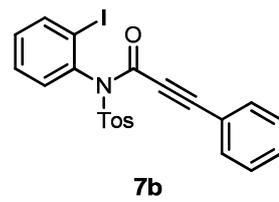
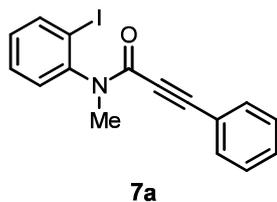
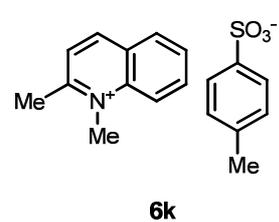
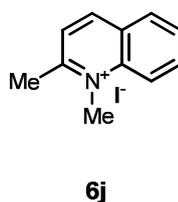
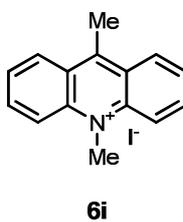
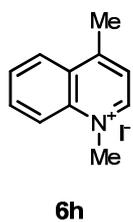
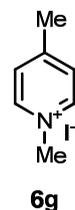
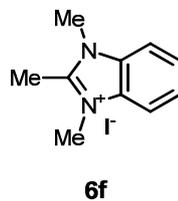
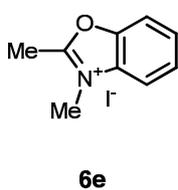
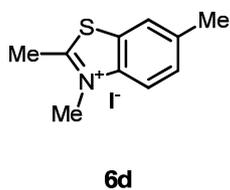
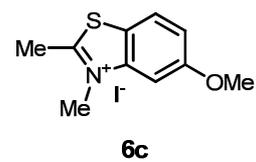
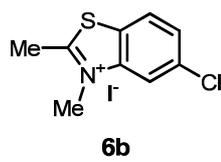
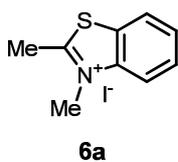
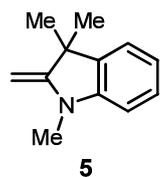


3b

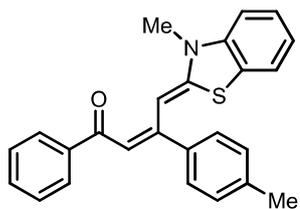


4

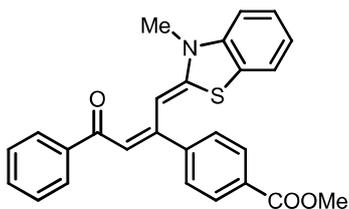
## 6. Molekülverzeichnis



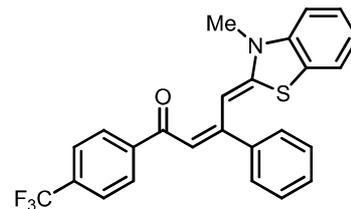
## 6. Molekülverzeichnis



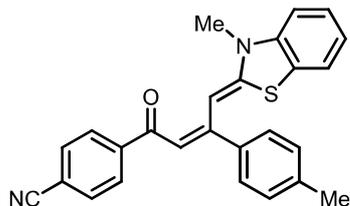
**9a**



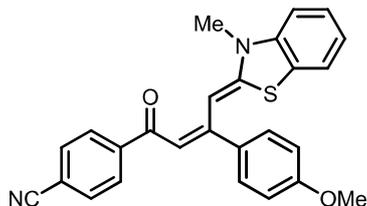
**9b**



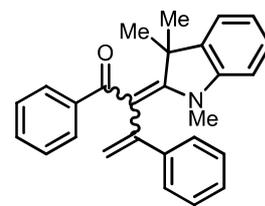
**9c**



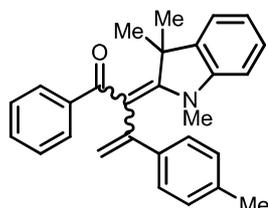
**9d**



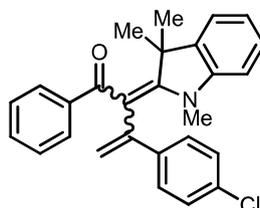
**9e**



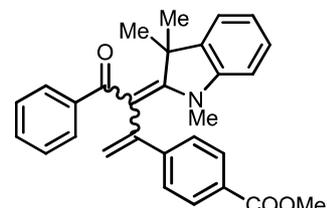
**10a**



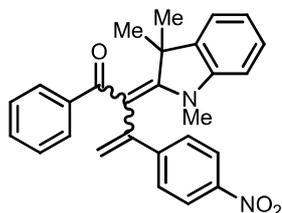
**10b**



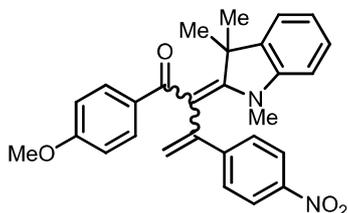
**10c**



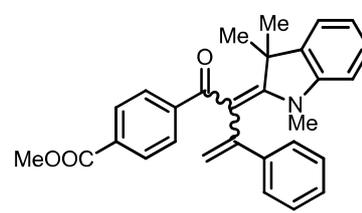
**10d**



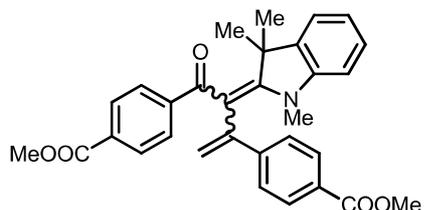
**10e**



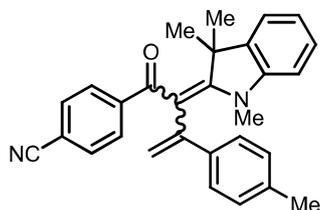
**10f**



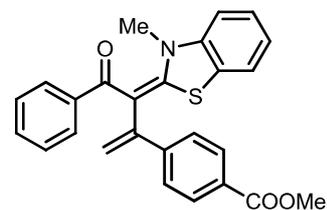
**10g**



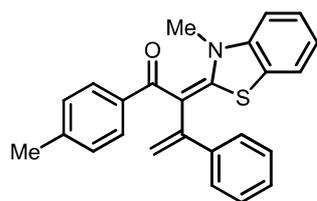
**10h**



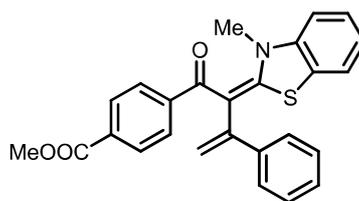
**10i**



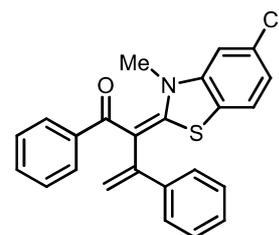
**10j**



**10k**

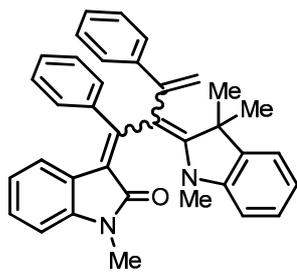


**10l**

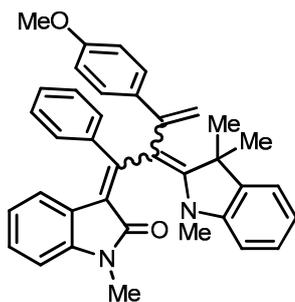


**10m**

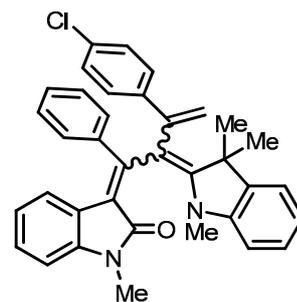
6. Molekülverzeichnis



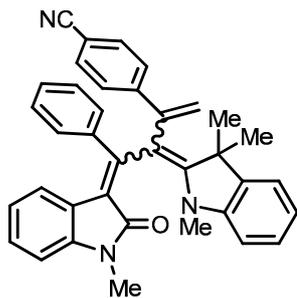
11a



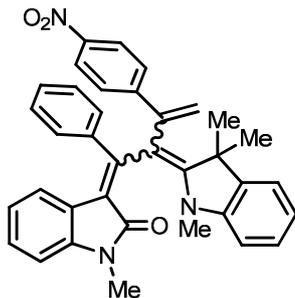
11b



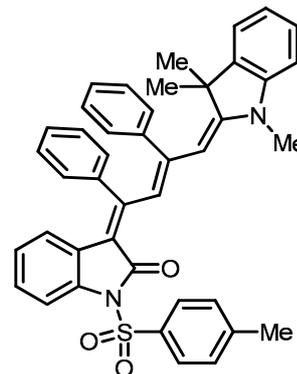
11c



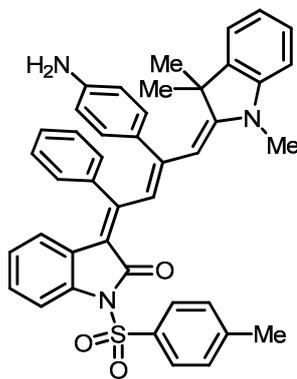
11d



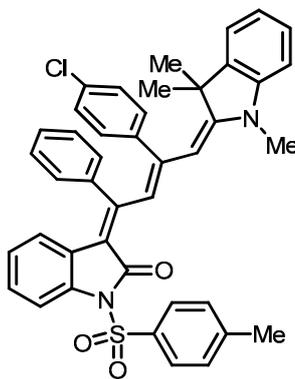
11e



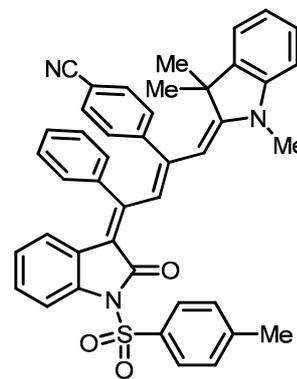
12a



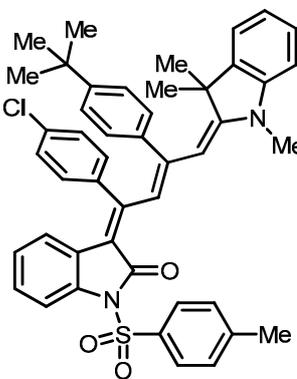
12b



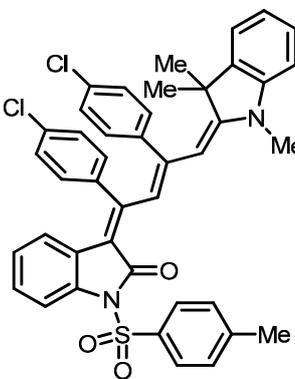
12c



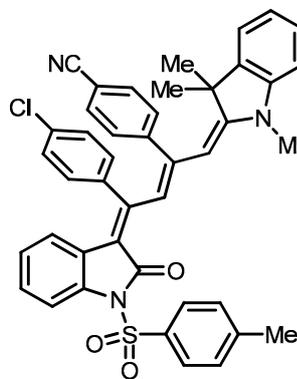
12d



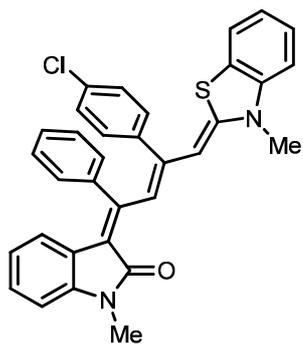
12e



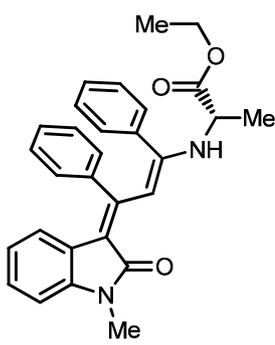
12f



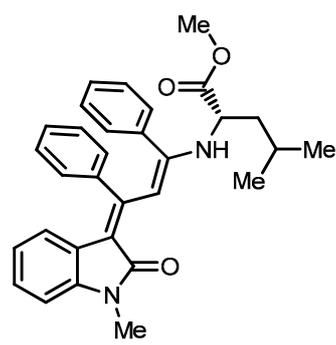
12g



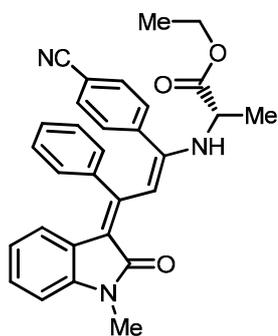
12h



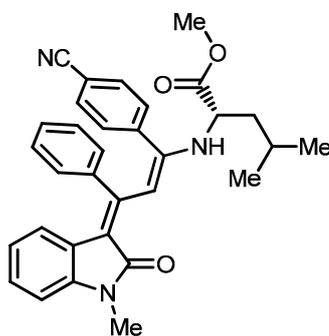
13a



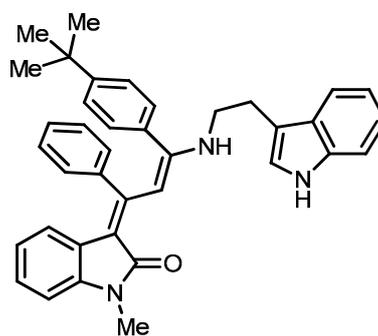
13b



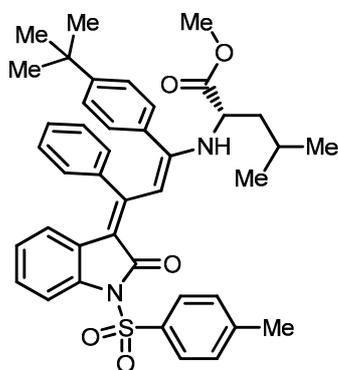
13c



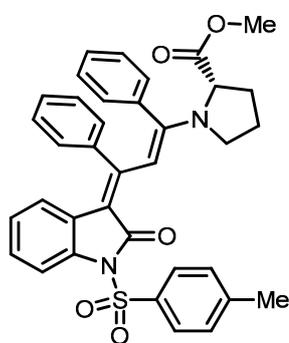
13d



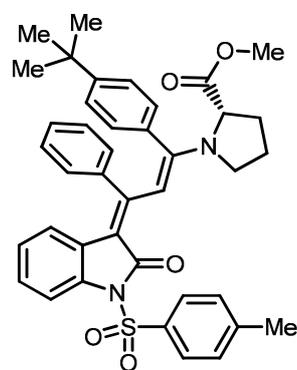
13e



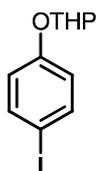
13f



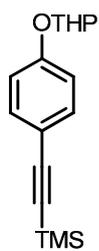
13g



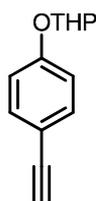
13h



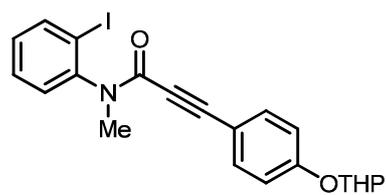
14



15

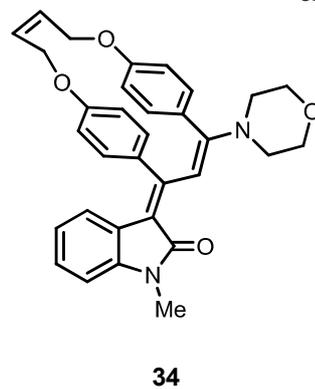
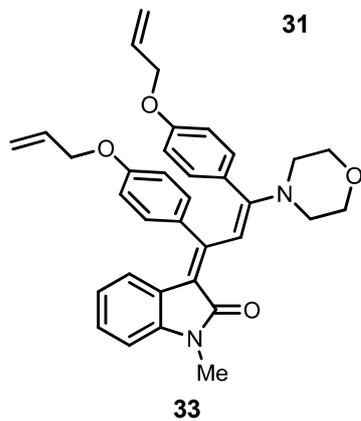
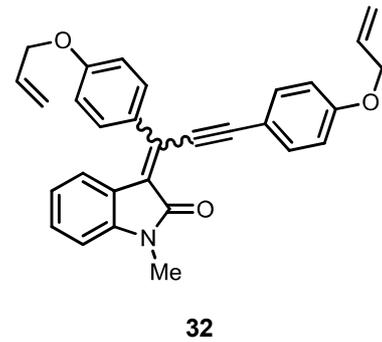
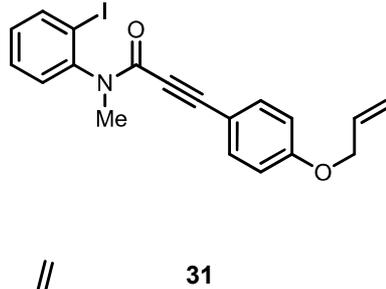
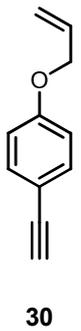
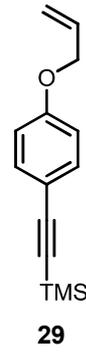
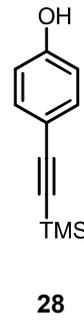
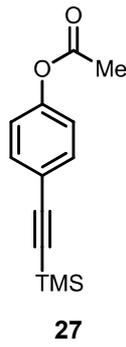
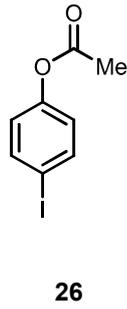
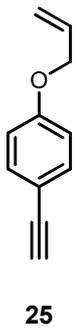
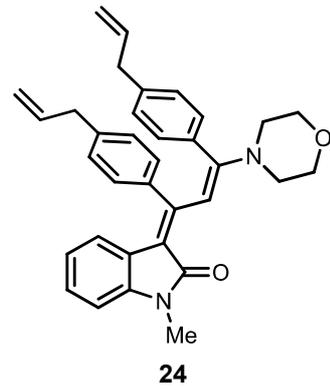
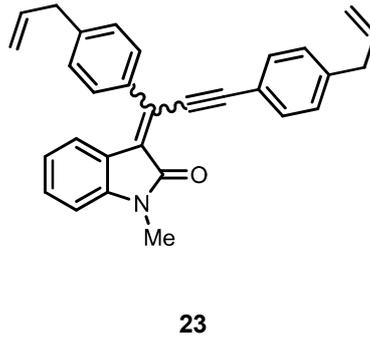
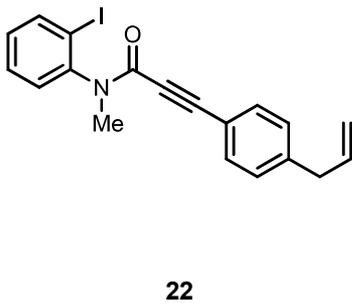
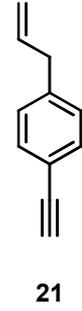
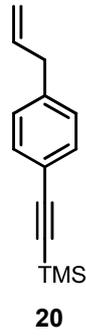
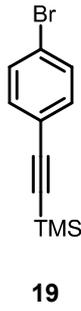
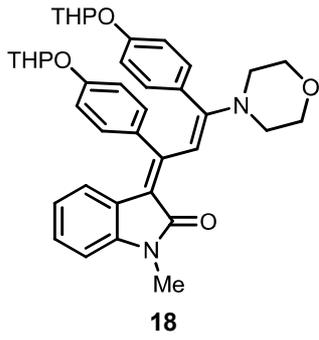


16

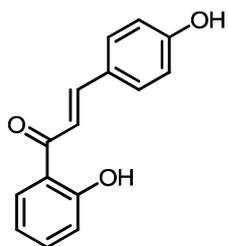


17

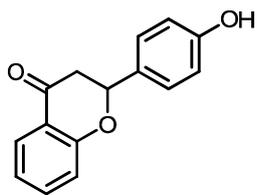
6. Molekülverzeichnis



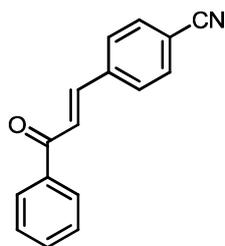
## 6. Molekülverzeichnis



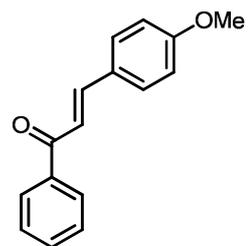
**35a**



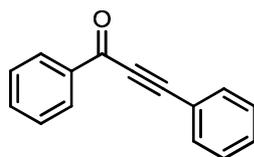
**35b**



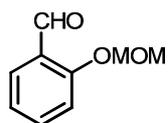
**36a**



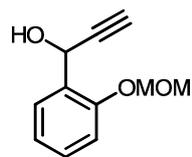
**36b**



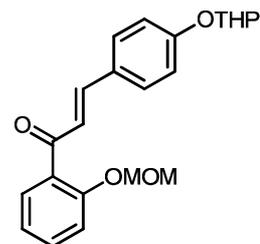
**37**



**38**



**39**



**40**

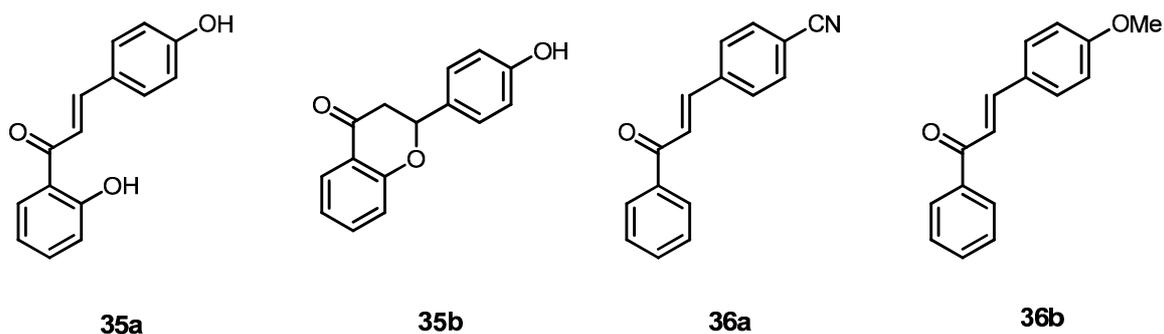


## 7. Anhang

### 7.1. Flavanoidsynthesen auf Basis der Kupplungs-Isomerisierung-Reaktion

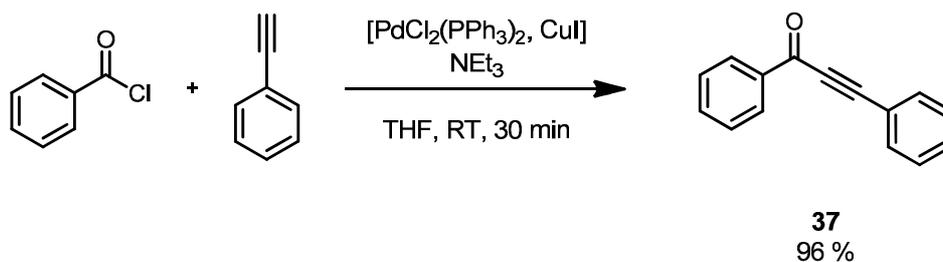
#### 7.1.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Die wichtige Stoffklasse der Chalkone wird von der Arbeitsgruppe *Stahl* im Institut für Biochemie und Molekularchemie I der *Heinrich-Heine-Universität* Düsseldorf unter dem Gesichtspunkt der Photoprotektivität untersucht. Im Rahmen einer Kooperation wurden zwei natürliche Flavanoidderivate, **35a** und **35b**, sowie zwei synthetische Vertreter, **36a** und **36b**, *via* Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion dargestellt (Abbildung 86).<sup>152</sup>



**Abbildung 86:** Strukturen der untersuchten Verbindungen **35a**, **35b**, **36a** und **36b**.

Zudem wurde ein Alkinoylderivat **37**, welches *via* die modifizierte *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion in sehr guten Ausbeuten synthetisiert wurde, als reaktiveres Modellsystem herangezogen und mit den Chalkonen einem konzentrationsabhängigen Viabilitätstest unterzogen (Schema 109).

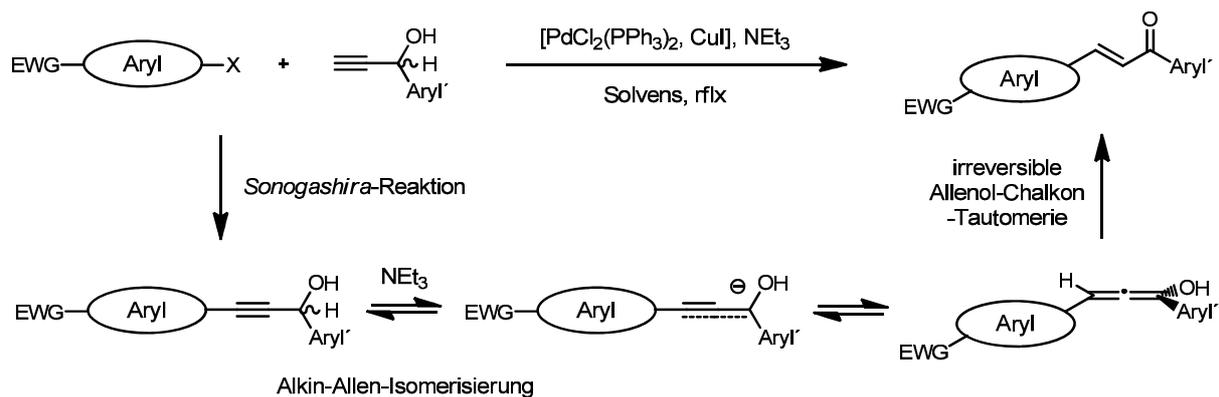


**Schema 109:** Synthese des Alkinoylderivates **37** via die modifizierte *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion.

### 7.1.2. Literaturübersicht und Kenntnisstand zur Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion

Der einfache und effiziente Zugang zu Chalkonen wurde von *Ansorge* und *Müller* mit der Entdeckung der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion eröffnet.<sup>142</sup> Unter Anwesenheit einer katalytischen Menge eines Palladiumkatalysators und Kupferiodid werden dabei Arylhalogenide unter basischen Bedingungen mit Arylpropargylalkoholen zur Reaktion gebracht. Interessanterweise bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe der Alkinole stehen, stattdessen schließt sich eine sequenzielle Isomerisierung zu den entsprechenden Chalkonen in guten bis sehr guten Ausbeuten an. Genauere Untersuchungen des Reaktionsmechanismus wurden anhand von Deuterierungsreaktionen und kinetischen Messungen durchgeführt.

Der initialen *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion zum Alkinolintermediat folgt eine Deprotonierung des aciden Protons der Propargylfunktionalität durch überschüssige Aminbase, und wird von einer Alkin-Allen-Isomerisierung abgerundet. Letztere verläuft den mechanistischen Untersuchungen nach *via* ein Kontaktionenpaar. Die sich anschließende Allenol-Chalkon-Tautomerie bildet den irreversiblen letzten Schritt der Reaktion (Schema 110).<sup>143</sup>



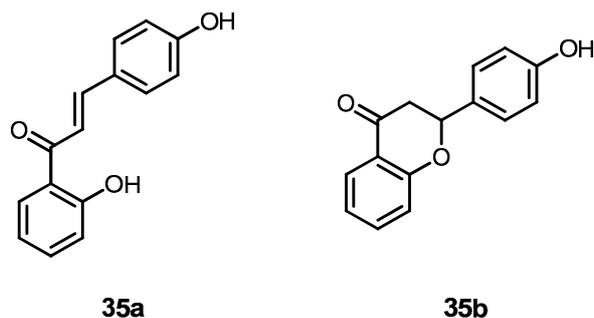
**Schema 110: Postulierter Mechanismus der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion.**

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde die basenvermittelte Isomerisierung des Alkins zum entsprechenden Allenol ausgemacht.<sup>144</sup>

Die diversitätsorientierte Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion erlaubt einen eleganten Zugang zur bedeutenden Stoffklasse der Chalkone, welche sowohl medizinische Anwendungen finden,<sup>145</sup> sowie auch als Synthesebausteine in diversen Heterocyclensynthesen eingesetzt wurden.<sup>146</sup> Der Einsatzfähigkeit der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion in Ein-Topf-Reaktionssequenzen konnte eindrucksvoll durch den Aufbau von Pyrazolen,<sup>142</sup> Pyrimidinen,<sup>147</sup> Benzoheteroazepinen,<sup>148</sup> Pyridinen<sup>149</sup> sowie Pyrrolen<sup>150</sup> und Furanen<sup>151</sup> gezeigt werden.

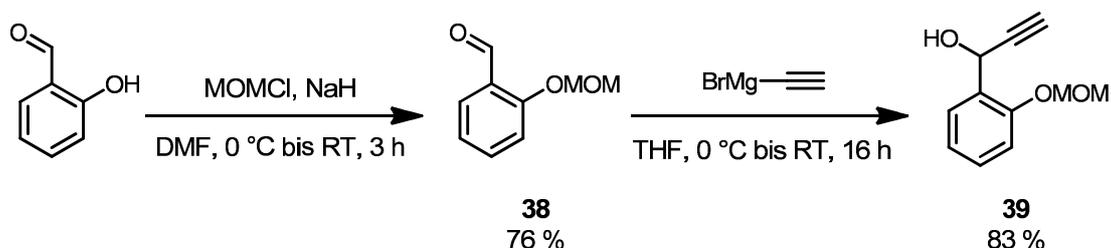
### 7.1.3. Anwendung der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion zum Aufbau von Flavanoiden

Die Flavanoidderivate **35a** und **35b** wurden mittels der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion zum Zwecke medizinisch-biologischer Untersuchungen an Hautzellen dargestellt (Abbildung 87).



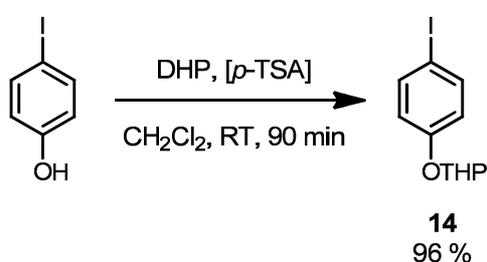
**Abbildung 87: Strukturen der Flavanoidderivate 35a und 35b.**

Ausgehend von Salicylaldehyd wurde die MOM-Schutzgruppe in DMF bei 0 °C unter den Anwesenheit von Natriumhydrid eingeführt und im Anschluss der gewünschte Arylpropargylalkohol unter Zugabe von Ethynylmagnesiumbromid zum geschützten Aldehydderivat in THF bei 0 °C in guter Ausbeute synthetisiert (Schema 111).



**Schema 111: Synthese von 1-(2-(Methoxymethoxy)phenyl)prop-2-in-1-ol (39).**

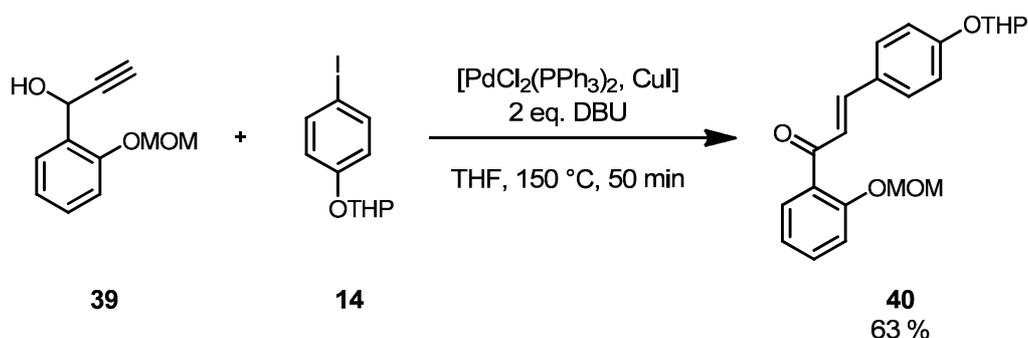
Das zur Umsetzung mit dem Arylpropargylalkohol in der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion benötigte Arylhalogenid **14** wurde ausgehend von 4-Iodphenol unter sauren Bedingungen mit DHP in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit ausgezeichneten Ausbeuten geschützt (Schema 112).



**Schema 112: Synthese von 2-(4-Iodphenoxy)tetrahydro-2H-pyran (14).**

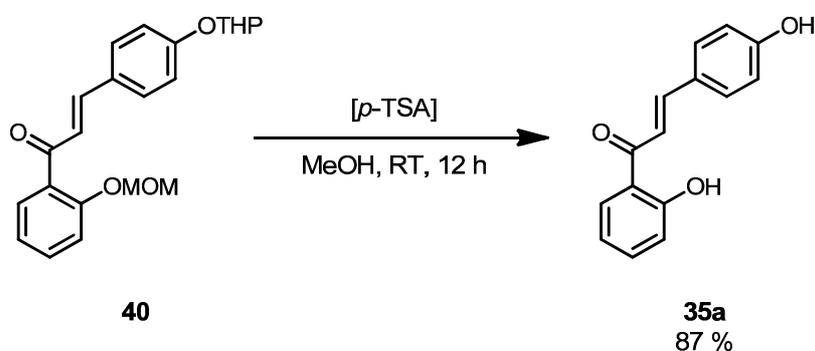
Die Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion konnte erfolgreich mit den beiden Edukten **14** und **39** durchgeführt werden. Als Base bekam DBU aufgrund der höheren

Basizität vor Triethylamin den Vorzug. Die Reaktionstemperatur lag mit 150 °C im Mikrowellenreaktor über dem durchschnittlichen Temperaturbereich für diese Reaktionen und die Reaktionszeit lag ebenso mit 50 min über dem gewöhnlichen Zeitrahmen.<sup>152</sup> Unter diesen Bedingungen konnte das gewünschte geschützte Flavanoidderivat in guter Ausbeute erhalten werden (Schema 113).



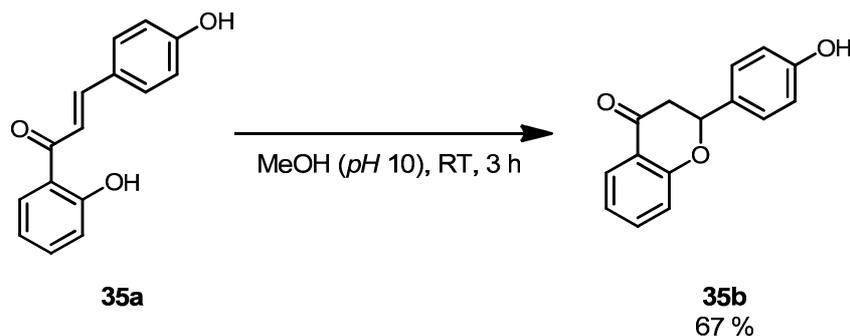
**Schema 113: Synthese des geschützten Flavanoidderivates 40 mittels der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion.**

Die Entfernung beider Schutzgruppen des Flavanoidderivates **40** gelang unter leicht sauren Bedingungen in Methanol bei Raumtemperatur in sehr guten Ausbeuten (Schema 114).



**Schema 114: Abspaltung der THP- und MOM-Schutzgruppe des Flavanoidderivates 40 unter leicht sauren Bedingungen.**

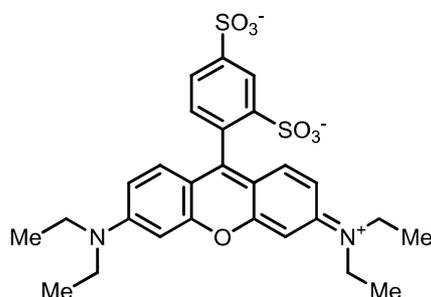
Eine Cyclisierung der offenen Form in das Flavanoidderivat **35b** konnte unter basischen Bedingungen in Methanol in guter Ausbeute durchgeführt werden (Schema 115).<sup>153</sup>



**Schema 115: Cyclisierung der Verbindung 35a zu 35b.**

#### 7.1.4. Toxizitätsstudien synthetischer und natürlicher Chalkone an humanen dermalen Fibroblasten

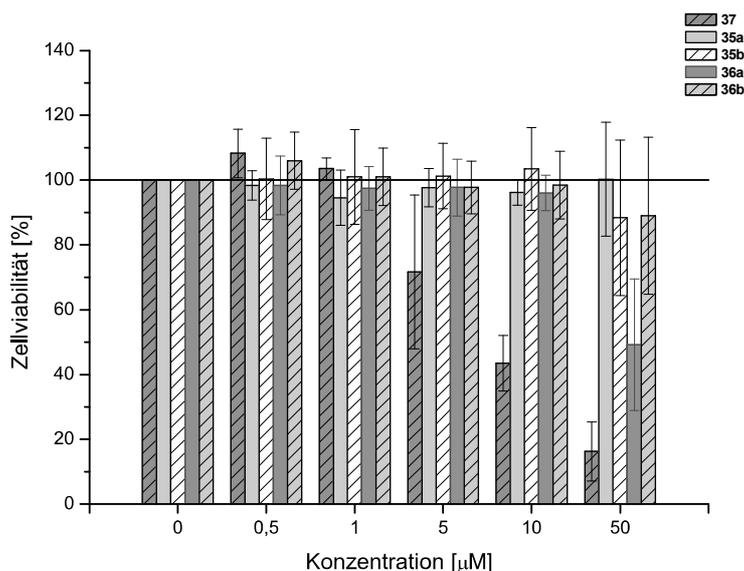
Ein erster Schritt lag in der Bestimmung der Toxizität dieser Verbindungen auf die zu untersuchenden Zellkulturen. Hierbei wurde auf humane dermale Fibroblasten (HdF) zurückgegriffen, welche zur Bestimmung der Zellviabilität bei der Einwirkung verschiedener Chalkonkonzentrationen dem von *Boyd et al.* etablierten Sulforhodamin B-Assay (SRB-Assay) unterzogen wurden.<sup>154</sup> Dabei wird die Konzentration des proteingebundenen Sulforhodamins B (Abbildung 88) in der Testlösung photometrisch bei einer Absorptionswellenlänge von 492 nm bestimmt, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen Absorption und Anzahl lebender Zellen besteht. Je mehr Zellen eine gegebene Substanzkonzentration überleben, desto weniger toxisch ist die untersuchte Verbindung.



**Abbildung 88: Struktur von Sulforhodamin B.**

In Abbildung 89 sind die Mittelwerte der Viabilitäten von HdF bei verschiedenen Konzentrationen der Testsubstanzen aufgetragen. Am toxischsten erwies sich

aufgrund seines ausgeprägten *Michael*-Akzeptorcharakters das Alkinoylderivat **37**, welches schon bei geringen Konzentrationen von 5  $\mu\text{M}$  eine deutliche Abnahme der Viabilität um ca. 30 % nach sich zog. Die untersuchten Chalkonderivate **35a**, **35b**, **36** und **36b** erwiesen sich als weit weniger toxisch auf die verwendeten Zellen. Die Substanzen **35a**, **35b**, **36b** zeigten auch bei hohen Konzentrationen von 50  $\mu\text{M}$  keine toxische Wirkung. Bei Substanz **36a** hingegen ließ sich ab 50  $\mu\text{M}$  eine Abnahme der Zellviabilität um ca. 50 % feststellen.

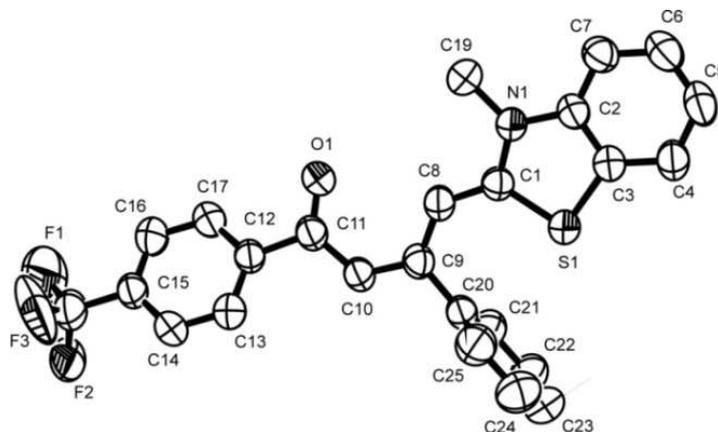


**Abbildung 89: Viabilität von HdF nach 24stündiger Inkubation mit unterschiedlichen Konzentrationen der Verbindungen 35a, 35b, 36a, 36b und 37 (bezogen auf die Werte mit einer Konzentration von 0  $\mu\text{M}$ ).**

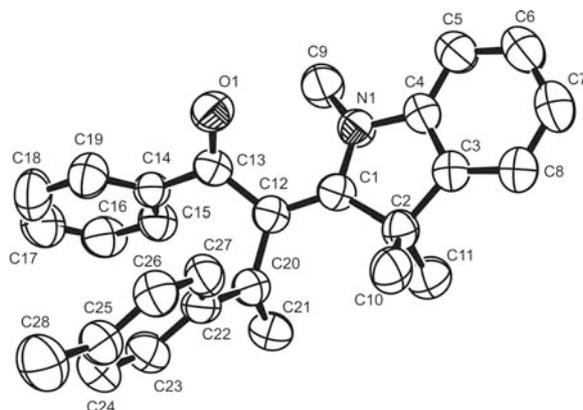
Die Toxizität der untersuchten Verbindungen auf die HdF konnte ebenso durch zellmorphologische Untersuchungen verifiziert werden. Dazu wurden die Zellen nach erfolgter Zugabe der Testsubstanzen und Inkubation mittels eines Mikroskops betrachtet und die Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit gesunder Zellen mit den inkubierten Zellen verglichen. So kann man anhand der Modellverbindung **37** in Abbildung 90 sehr deutlich eine Aufhebung der faserartigen, gestreckten Anordnung gesunder HdF ab einer Konzentration von 5  $\mu\text{M}$  beobachten. Mit zunehmender Konzentration verstärkt sich dieser Effekt, welcher sich mit den Ergebnissen des SRB-Assays deckt.

**Abbildung 90: Morphologie von HdF nach 24stündiger Inkubation mit einer Lösung der Verbindung 37 bei verschiedenen Konzentrationen.**

## 7.2. Kristallstrukturdaten

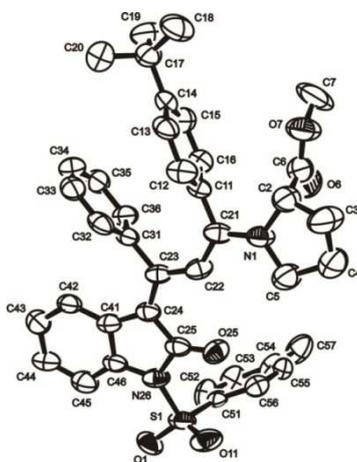
**(2*E*,4*Z*)-4-(3-Methylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-3-phenyl-1-(4-(trifluormethyl)-phenyl)but-2-en-1-on (9c)**

Identification code	opus992	
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> N O S	
Formula weight	437.47	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 18.7474(14) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 12.8415(7) Å	$\beta = 111.445(8)^\circ$ .
	c = 19.1339(14) Å	$\chi = 90^\circ$ .
Volume	4287.5(6) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.355 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.194 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1808	
Crystal size	0.4 x 0.4 x 0.4 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.97 to 25.00°.	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	19529	
Independent reflections	3677 [R(int) = 0.0439]	
Completeness to theta = 25.00°	97.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3677 / 0 / 309	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.196	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0759	
R indices (all data)	R1 = 0.0599, wR2 = 0.0791	
Largest diff. peak and hole	0.162 and -0.156 e.Å <sup>-3</sup>	

**(E)-1-Phenyl-3-p-tolyl-2-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)but-3-en-1-on (10b)**

Identification code	opus958	
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> N O	
Formula weight	393.51	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 7.7223(5) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	<i>b</i> = 12.1167(10) Å	$\beta = 96.052(8)^\circ$ .
	<i>c</i> = 24.4997(16) Å	$\chi = 90^\circ$ .
Volume	2279.6(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.147 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.069 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	840	
Crystal size	0.40 x 0.38 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.37 to 26.05°.	
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	
Reflections collected	31993	
Independent reflections	4451 [R(int) = 0.1078]	
Completeness to theta = 26.05°	98.7 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4451 / 0 / 283	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.081	
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0447, wR2 = 0.0630	
R indices (all data)	R1 = 0.0995, wR2 = 0.0667	
Largest diff. peak and hole	0.180 and -0.124 e.Å <sup>-3</sup>	

**(S)-Methyl-1-((1E,3E)-1-(4-(tert-butyl)phenyl)-3-(2-oxo-1-tosylindolin-3-yliden)-3-phenylprop-1-en-1-yl)pyrrolidin-2-carboxylat (13h)**



Identification code	dds54
Empirical formula	$C_{40.50}H_{40.50}Cl_{1.50}N_2O_5S$
Formula weight	720.48
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P1
Z	2
Unit cell dimensions	$a = 11.1868(9)$ Å $\alpha = 84.531(2)$ deg. $b = 11.3135(9)$ Å $\beta = 77.392(2)$ deg. $c = 15.2467(12)$ Å $\chi = 82.291(2)$ deg.
Volume	$1861.7(3)$ Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	$1.28$ g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.24$ mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	platte
Crystal size	$0.38 \times 0.16 \times 0.08$ mm <sup>3</sup>
Crystal colour	red
Theta range for data collection	2.1 to 23.3 deg.
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-16 \leq l \leq 16$
Reflections collected	13300
Independent reflections	10479 (R(int) = 0.0193)
Observed reflections	8387 ( $I > 2\sigma(I)$ )
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.98 and 0.91
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	10479 / 429 / 891
Goodness-of-fit on $F^2$	1.27
Final R indices ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.076, wR2 = 0.193
Absolute structure parameter	-0.21(12)
Largest diff. peak and hole	0.48 and -0.54 eÅ <sup>-3</sup>



## 8. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> A. Dömling, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137-170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131-163.
- <sup>2</sup> A. Ajamian, J. L. Gleason, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3842-3848; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 3754-3760.
- <sup>3</sup> I. Ugi, A. Dömling, B. Werner, *Res. Adv. Org. Chem.* **2000**, *1*, 91-106.
- <sup>4</sup> A. Laurent, C. F. Gerhardt, *Ann. Chimie et Physique* **1838**, *66*, 181.
- <sup>5</sup> (a) A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1850**, *75*, 27-45; (b) A. Mori, S. Inoue, in *Compr. Asymmetric Catal. I-III* **1999**, *2*, 983-994; (c) L. Yet, in *Organic Synthesis Highlights V*, H. G. Schmalz, T. Wirth eds., Wiley-VCH: Weinheim, **2003**, 187-193.
- <sup>6</sup> (a) A. Hantzsch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1882**, *215*, 1-83; (b) E. M. Bottorff, R. G. Jones, E. C. Kornfeld, M. J. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4380-4383; (c) P. Galatsis, in *Name Reactions in Heterocyclic Chemistry*, J. Li, E. J. Corey eds., Wiley & Sons: Hoboken, NJ, **2005**, 304-307.
- <sup>7</sup> (a) A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1980**, *23*, 1474; (b) A. R. Katritzky, D. L. Ostercamp, T. I. Yousaf, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5171-5186; (c) V. F. Ferreira, M. C. B. De Souza, A. C. Cunha, L. O. R. Pereira, M. L. G. Ferreira, *Org. Prep. Proced. Int.* **2001**, *33*, 411-454.
- <sup>8</sup> (a) C. Mannich, W. Krosche, *Arch. Pharm.* **1912**, *250*, 647-667; (b) M. Arend, B. Westermann, N. Risch, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1096-1122, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1045-1070; (c) A. Padwa, A. G. Waterson, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 235-244; (d) S. F. Martin, *Acc Chem. Res.* **2002**, *35*, 895-904; (e) A. Cordova, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 102-112.
- <sup>9</sup> (a) I. Ugi, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 9-22; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 8-21; (b) G. Skorna, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 776; (c) C. Hebach, U. Kazmaier, *Chem. Comm.* **2003**, 596-597.
- <sup>10</sup> [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry).
- <sup>11</sup> A. S. Karpov, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2003**, 2815-2826.
- <sup>12</sup> (a) D. M. D'Souza, *Dissertation*, Heidelberg, **2007**; (b) J. Schönhaber, *Dissertation*, Düsseldorf, **2010**.
- <sup>13</sup> J. Schönhaber, W. Frank, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4122-4124.

## 8. Literaturverzeichnis

- <sup>14</sup> A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2510-2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499.
- <sup>15</sup> (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; (c) J. G. C. Veinot, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 632-643.
- <sup>16</sup> (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.
- <sup>17</sup> G. Wittig, U. Pockels, U. Droge, *Chem. Ber.* **1938**, *71*, 1903-1912.
- <sup>18</sup> H. Gilman, W. Langham, A. L. Jacoby, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 106-109.
- <sup>19</sup> N. S. Narasimhan, R. Ammanamanchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1368-1369.
- <sup>20</sup> D. J. Gallagher, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7984-7987.
- <sup>21</sup> R. C. Fuson, W. C. Hamman, W. E. Smith, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 674-677.
- <sup>22</sup> S. V. Sunthankar, H. Gilman, *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 8-16.
- <sup>23</sup> G. Wittig, U. Schöllkopf, *Tetrahedron* **1958**, *70*, 65-71.
- <sup>24</sup> G. Wittig, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 65-71.
- <sup>25</sup> W. Tochtermann, *Angew. Chem.* **1966**, *7*, 355-375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 351-371.
- <sup>26</sup> W. B. Farnham, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2449-2451.
- <sup>27</sup> (a) H. J. S. Winkler, H. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 964-969; (b) H. J. S. Winkler, H. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 969-974.
- <sup>28</sup> H. R. Rogers, J. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 522-525.
- <sup>29</sup> B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, New York, **1974**.
- <sup>30</sup> D. J. Bryce-Smith, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1603-1610.
- <sup>31</sup> W. F. Bailey, J. J. Patricia, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 1-46.
- <sup>32</sup> H. R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5517-5518.
- <sup>33</sup> W. F. Bailey, J. J. Patricia, V. C. DelGobbo, R. M. Jarret, P. J. Okarma, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1999-2000.
- <sup>34</sup> H. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 3834-3838.

- <sup>35</sup> G. A. Russell, D. W. Lamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3967-3968.
- <sup>36</sup> (a) H. R. Ward, R. G. Lawler, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5518-5519; (b) H. R. Ward, R. G. Lawler, *Chem. Eng. News* **1968**, *46*, 40.
- <sup>37</sup> M. Schlosser, in *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer: Berlin, **1973**.
- <sup>38</sup> B. Jedlicka, R. H. Crabtree, E. M. Siegbahn, *Organometallics* **1997**, *16*, 6021-6023.
- <sup>39</sup> M. Schlosser, L. S. Hegedus, B. H. Lipshutz, J. A. Marshall, E. Nakamura, E.-I. Negishi, M. T. Reetz, M. F. Semmelhack, K. Smith, H. Yamamoto, *Organometallics in Synthesis – A Manual, Vol. 2*, Wiley, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Signapore, Toronto, **2002**.
- <sup>40</sup> W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1972-1988.
- <sup>41</sup> (a) W. H. Glaze, G. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4653-4656; (b) M. Weiner, G. Vogel, R. West, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 654-658.
- <sup>42</sup> W. Bauer, W. R. Winchester, P. V. R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371-2379.
- <sup>43</sup> P. D. Bartlett, C. V. Goebel, W. P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7234-7245.
- <sup>44</sup> D. E. Applequist, D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 743-748.
- <sup>45</sup> (a) K. C. Eberly, H. E. Adams, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 165-167; (b) R. West, P. J. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6156-6161.
- <sup>46</sup> G. G. Eberhardt, W. A. Butte, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2928-2932.
- <sup>47</sup> M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *89*, 4395-4399.
- <sup>48</sup> D. Margerison, J. P. Newport, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *89*, 4395-4399.
- <sup>49</sup> (a) P. West, R. Waack, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4395-4399; (b) P. West, R. Waack, J. I. Purmort, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 840-845.
- <sup>50</sup> C. Chen, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6025-6026.
- <sup>51</sup> D. Cai, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2537-2540.
- <sup>52</sup> H. Gilman, B. J. Gaj, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 447-449.
- <sup>53</sup> H. Gilman, W. Langham, F. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2327-2335.
- <sup>54</sup> H. R. Snyder, C. Weaver, C. D. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 289-291.

## 8. Literaturverzeichnis

- <sup>55</sup> (a) H. Fröhlich, W. Kalt, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2993-2995; (b) J. Fröhlich, C. Hametner, W. Kalt, *Monatsh. Chem.* **1996**, *127*, 325-330; (c) X.-F. Duan, X.-H. Li, F.-Y. Li, C.-H. Huang, *Synthesis* **2004**, 2614-2616; (d) C. Peyron, J.-M. Navarre, N. Van Craynest, R. Benhida, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3315-3318.
- <sup>56</sup> Für eine Übersicht, siehe: M. Schlosser, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 380-398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 376-393.
- <sup>57</sup> B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.* **1992**, *41*, 135-631.
- <sup>58</sup> (a) B. Weidemann, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 12-26; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 31-45; (b) M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *106*, 1-54.
- <sup>59</sup> Für Übersichtsartikel, siehe: (a) P. Knochel, M. I. Hupe, E.-I. Negishi, F. Lu in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, A. de Meijere, F. Diederich, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 619-670; (b) E.-I. Negishi, X. Zeng, Z. Tan, M. Qian, Q. Hu, Z. Huang in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, A. de Meijere, F. Diederich, Eds, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 815-889.
- <sup>60</sup> I. Klement, M. Rottländer, C. E. Tucker, T. N. Majid, P. Knochel, P. Venegas, G. Cahiez, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7201-7220.
- <sup>61</sup> Für einen Übersichtsartikel, siehe: E. J.-G. Anctil, V. Snieckus in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, A. de Meijere, F. Diederich, Eds, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 761-813.
- <sup>62</sup> (a) W. E. Parham, C. K. Bradsher, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 300-305; (b) W. F. Baily, J. J. Patricia, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 1-46; (c) P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4302-4320; (d) S. El Sheikh, H.-G. Schmalz, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2004**, *7*, 882-895; (e) F. Leroux, M. Schlosser, E. Zohar, I. Marek in *Chemistry of Organolithium Compounds*, Z. Rappoport, I. Marek, Eds, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, *1*, 435-493.
- <sup>63</sup> Siehe z. B.: (a) Y. Liu, G. W. Gribble, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7135-7137; (b) X. Wang, P. Rabbat, P. O'Shea, R. Tillyer, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4335-4338; (c) L. S. Hegedus, R. R. Odle, P. M. Winton, P. R. Weider, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2607-2613; (d) W. E. Parham, R. M. Piccirilli, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 257-260.
- <sup>64</sup> D. Cai, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2537-2540.

- <sup>65</sup> (a) T. Mitsumori, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2467-2478; (b) B. L. Feringa, R. Hulst, R. Rikers, L. Brandsma, *Synthesis* **1988**, 316-318.
- <sup>66</sup> Siehe z. B.: (a) J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16144-16145; (b) C. Li, J. Shi, L. Xu, Y. Wang, Y. Cheng, H. Wang, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 408-411.
- <sup>67</sup> Siehe z. B.: (a) H. Ebata, E. Miyazaki, T. Yamamoto, K. Takimiya, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4499-4502; (b) A. Bossi, S. Maiorana, C. Graiff, A. Tiripicchio, E. Licandro, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4499-4509; (c) A. Mishra, C.-Q. Ma, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13521-13534.
- <sup>68</sup> Siehe z. B.: (a) *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, D. Fichou, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; (b) P. Bäuerle in *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, K. Müllen, G. Wegner, Eds, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 105-197; (c) *Handbook of Conducting Polymers*, 2<sup>nd</sup> ed., T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Eds., Marcel Dekker, New York, **1998**; (d) A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141-1276.
- <sup>69</sup> J. M. Tour, R. Wu, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1901-1907.
- <sup>70</sup> A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2008**, 1121-1125.
- <sup>71</sup> Z.-H. Peng, X.-F. Zhou, S. Carroll, H. J. Geise, B.-X. Peng, R. Dommissé, E. Esmans, R. Carleer, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1325-1333.
- <sup>72</sup> T. Araki, E. Ito, R. Mitsumoto, M. Sei, H. Oji, Y. Yamamoto, Y. Ouchi, K. Seki, Y. Takata, K. Edamatsu, T. Yokoyama, T. Ohta, Y. Kitajima, S. Watanabe, K. Yamashita, T. Tani, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10378-10385.
- <sup>73</sup> (a) W. West, P. B. Gilman Jr., in *The Theory of Photographic Process*, 4<sup>th</sup> ed., H. T. James Ed. Macmillan, New York, **1977**; (b) T. Tani, *Photographic Sensitivity: Theory and Mechanisms*, Oxford University Press, New York, **1995**.
- <sup>74</sup> (a) R. Kietzmann, A. Ehret, M. Spitler, F. Willig, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1930-1936; (b) B. Trösken, F. Willig, K. Schwarzburg, A. Ehret, M. Spitler, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5152-5160; (c) M. T. Spitler, A. Ehret, R. Kietzmann, F. Willig, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 2552-2557.
- <sup>75</sup> (a) C. Gomer, *Photochem. Photobiol.* **1991**, *54*, 1093-1107; (b) M. Krieg, R. W. Redmond, *Photochem. Photobiol.* **1993**, *57*, 472-479; (c) R. W. Redmond, M. B.

## 8. Literaturverzeichnis

- Srichai, J. M. Bilitz, D. D. Schlomer, M. Krieg, *Photochem. Photobiol.* **1994**, *60*, 348-355.
- <sup>76</sup> A. Harriman, L. C. T. Shoute, P. Neta, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2415-2420.
- <sup>77</sup> (a) K. Pudhom, K. Kasai, H. Terauchi, H. Inoue, M. Kaiser, R. Brun, M. Ihara, K. Takasu, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 8550-8563; (b) M. Kawakami, K. Koya, T. Ukai, N. Tatsuta, A. Ikegawa, K. Ogawa, T. Shishido, L. B. Chen, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 130-142; (c) M. Kawakami, K. Koya, T. Ukai, N. Tatsuta, A. Ikegawa, K. Ogawa, T. Shishido, L. B. Chen, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3151-3160.
- <sup>78</sup> S.-Y. Park, S.-W. Oh, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*, 569-572.
- <sup>79</sup> M. Kawakami, M. Suzuki, H. Kawai, K. Ogawa, T. Shishido, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1763-1766.
- <sup>80</sup> R. J. H. Clark, C. J. Cooksey, M. A. M. Daniels, R. Withnall, *Endeavour* **1993**, *17*, 191-199.
- <sup>81</sup> F. M. Hamer in *The Cyanine Dyes and Related Compounds*, New York, London: Interscience, **1964**.
- <sup>82</sup> V. F. Traven, V. S. Miroshnikov, T. A. Chibisova, V. A. Barachevsky, O. V. Venidiktova, Y. U. P. Strokach, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2005**, *54*, 2417-2421.
- <sup>83</sup> U. Mayerhöffer, K. Deing, K. Größ, H. Braunschweig, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8776-8779.
- <sup>84</sup> A. Raquel, J. Aramburo, M. A. Cerdan, J. Garin, J. Orduna, B. Villacampa, *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 661-664.
- <sup>85</sup> L. Fitjter, R. Gerke, W. Luettker, P. Mueller, I. Uson, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14421-14428.
- <sup>86</sup> A. O. Gerasov, M. P. Shandura, Y. P. Kovtun, *Dyes and Pigments* **2008**, *77*, 598-607.
- <sup>87</sup> F. Würthner, *Synthesis* **1999**, 2103-2113.
- <sup>88</sup> N. A. Bell, R. A. Broughton, J. S. Brooks, T. A. Jones, S. T. Thorpe, G. J. Ashwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *4*, 325-326.
- <sup>89</sup> A. V. Kulinich, A. A. Ishenko, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 141-164.
- <sup>90</sup> G. Bach, S. Daehne, in *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds Vol. IVB*, Ed. M. Sainsbury, Amsterdam: Elsevier, S. 383, **1997**.
- <sup>91</sup> F. Würthner, K. Meerholz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9366-9373.

- <sup>92</sup> S. Dähne, *Chimia* **1991**, *45*, 288-296.
- <sup>93</sup> S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, C. B. Gorman, S. Gilmour, S. L. Biddle, G. Bourhill, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2524-2526.
- <sup>94</sup> C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, **2003**.
- <sup>95</sup> W. J. Harrison, D. L. Mateer, G. J. T. Tiddy, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2310-2321.
- <sup>96</sup> A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, New York, London: Plenum Press, **1971**.
- <sup>97</sup> (a) M. Kasha, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55-70; (b) M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Byoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- <sup>98</sup> D. Citterio, M. Omagari, T. Kawada, S.-I. Sasaki, Y. Suzuki, K. Suzuki, *Anal. Chim. Acta* **2004**, *504*, 227-234.
- <sup>99</sup> (a) N. A. Voloshin, A. V. Chernyshev, A. V. Metelitsa, S. O. Besugliy, E. N. Voloshina, L. P. Sadimenko, V. I. Minkin, *ARKIVOC* **2004**, 16-24; (b) J. D. Winkler, C. M. Bowen, V. Michelet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3237-3242.
- <sup>100</sup> J. Ren, H. Tian, *Sensors* **2007**, *7*, 3166-3178.
- <sup>101</sup> V. Shrotriya, *Nat. Photon.* **2009**, *3*, 447-460.
- <sup>102</sup> J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5004.
- <sup>103</sup> (a) A. Dieckmann, H. Bässler, P. M. Borsenberger, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8136-8141; (b) M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, P. M. Borsenberger, H. Bässler, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 199-213.
- <sup>104</sup> (a) M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1091-1104; (b) J. J. Wolff, R. Wortmann, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, *32*, 121-217.
- <sup>105</sup> F. Würthner, K. Meerholz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9366-9373.
- <sup>106</sup> N. M. Kronenberg, V. Steinmann, H. Bürckstümmer, J. Hwang, D. Hertel, F. Würthner, K. Meerholz, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4193-4197.
- <sup>107</sup> (a) B. O'Reagan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737-740; (b) M. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382-6390.

## 8. Literaturverzeichnis

- <sup>108</sup> K. Sayama, K. Hara, N. Mori, M. Satsuki, S. Suga, S. Tsukagoshi, Y. Abe, H. Sugihara, H. Arakawa, *Chem. Comm.* **2000**, 1173-1174.
- <sup>109</sup> K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, *Chem. Comm.* **2001**, 569-570.
- <sup>110</sup> (a) E. Staśkowiak A. Dudkowiak, K. Wiktorowicz, D. Frackowiak, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *163*, 127-134; (b) E. Staśkowiak A. Dudkowiak, K. Wiktorowicz, J. Cofta, D. Frackowiak, *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *169*, 159-168.
- <sup>111</sup> (a) G. S. Anderson, W. H. H. Gunther, R. Searle, J. M. Bilitz, M. Krieg, F. Sieber, *Photochem. Photobiol.* **1996**, *64*, 683-687; (b) A. S. Waggoner, A. Grinvald, *Ann. NY Acad. Sci.* **1997**, *303*, 217-241.
- <sup>112</sup> A. S. Karpov, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2003**, 2815-2826.
- <sup>113</sup> D. M. D'Souza, C. Muschelknautz, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3364-3367.
- <sup>114</sup> S. Mohanty, *Ind. J. Chem.* **1968**, *6*, 136-139.
- <sup>115</sup> J. Joseph, E. Kuruvilla, A. T. Achuthan, D. Ramaiah, G. B. Schuster, *Bioconj. Chem.* **2004**, *15*, 1230-1235.
- <sup>116</sup> (a) A. S. Karpov, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3451-3454; (b) D. M. D'Souza, T. J. J. Müller, *Nat. Protoc.* **2008**, *3*, 1660-1665.
- <sup>117</sup> A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1626-1631.
- <sup>118</sup> E. B. Knott, R. A. Jeffreys, *J. Chem. Soc.* **1955**, 937-949.
- <sup>119</sup> M. Hesse, J. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Überarbeitete Auflage, Thieme, Stuttgart, New York, **2002**.
- <sup>120</sup> 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**.
- <sup>121</sup> (a) H. Du, R. A. Fuh, J. Li, A. Corkan, J. S. Lindsey, *Photochem. Photobiol* **1998**, *68*, 141-142; (b) G. A. Reynolds, K. H. Drexhage, *Optics Commun.* **1975**, *13*, 222-225.
- <sup>122</sup> (a) L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103; (b) *Linear Free Energy Relationship*, P. R. Wells, Academic Press, London, **1968**; (c) C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- <sup>123</sup> Für einen Übersichtsartikel, siehe z. B.: Y. Hong, J. W. Y. Lama, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, 4332-4353.
- <sup>124</sup> (a) A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Plenum, New York, **1971**; (b) M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon Press, Oxford, UK, **1982**.
- <sup>125</sup> C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1979**, *18*, 98-110.
- <sup>126</sup> (a) E. Lippert, *Z. Elektrochem.* **1957**, *61*, 962-975; (b) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465-470; (c) J. R. Lakowitz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3<sup>rd</sup> ed., Springer, New York, **2006**.
- <sup>127</sup> L. Franco, L. Pasimeni, G. Ponterini, M. Ruzzi, U. Serge, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1736-1742.
- <sup>128</sup> A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- <sup>129</sup> Unter den Reaktionsbedingungen fand eine Reduktion der Nitrogruppe statt.
- <sup>130</sup> (a) H. Mori, Y. Takafumi, K. Yasunori, S. Katsumura, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9004-9012; (b) P. Wessig, J. Teubner, *Synlett* **2006**, 1543-1446; (c) H. Al-Saraiher, D. O. Miller, P. E. Georghiou, *J. Org. Chem.* **2006**, *70*, 8273-8280.
- <sup>131</sup> A. Villares, D. P. Lydon, P. J. Low, B. J. Robinson, G. J. Ashwell, F. M. Royo, P. Cea, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 258-264.
- <sup>132</sup> T. Furuyama, M. Yonehara, S. Arimoto, M. Kobayashi, Y. Matsumoto, M. Uchiyama, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10348-10356.

## 8. Literaturverzeichnis

- <sup>133</sup> B. M. Trost, T. J. Fullerton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 292-294.
- <sup>134</sup> Z. Liang, S. Ma, J. Yu, R. Xu, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9219-9224.
- <sup>135</sup> Für einen Übersichtsartikel siehe: P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4438-4456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4302-4320.
- <sup>136</sup> H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, in *Organikum*, 22 ed., Edition Deutscher Verlag der Wissenschaft: Leipzig-Heidelberg, **2004**.
- <sup>137</sup> M. Hori T. Kataoka, H. Shimizu, Y. Imai, H. Fujimura, *Chem. Pharm. Bull.* **1977**, *25*, 1482-1484.
- <sup>138</sup> S. Mohanty, *Ind. J. Chem.* **1968**, *6*, 136-139.
- <sup>139</sup> X. Wang, C. Wang, W. Yu, Y. Zhou, X. Zhao, Q. Fang, M. Jiang, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 174-182.
- <sup>140</sup> Drehwert:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 345^{\circ}$  ( $c = 0.25$  mg/ml,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).
- <sup>141</sup> Drehwert:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 379^{\circ}$  ( $c = 0.25$  mg/ml,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).
- <sup>142</sup> T. J. J. Müller, M. Ansorge, D. Aktah, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1323-1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1253-1256.
- <sup>143</sup> R. U. Braun, M. Ansorge, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9081-9094.
- <sup>144</sup> F. Simon, Zulassungsarbeit, Universität Heidelberg, **2004**.
- <sup>145</sup> Z. Nowakowska, *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, *42*, 125-137.
- <sup>146</sup> 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.
- <sup>147</sup> T. J. J. Müller, R. Braun, M. Ansorge, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1967-1970.
- <sup>148</sup> R. U. Braun, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4181-4184.
- <sup>149</sup> O. G. Dediu, N. A. M. Yehia, T. Oeser, K. Polborn, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1834-1848.
- <sup>150</sup> R. U. Braun, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3297-3300.
- <sup>151</sup> R. U. Braun, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2004**, *14*, 2391-2406.
- <sup>152</sup> O. G. Schramm, T. J. J. Müller, *Adv. Syn. Cat.* **2006**, *348*, 2565-2571.
- <sup>153</sup> N. S. Moorthy, R. J. Singh, H. P. Singh, S. D. Gupta, *Chem. Pharm. Bull.* **2006**, *54*, 1384-1390.

- <sup>154</sup> P. Skehan, R. Storeng, D. Scudiero, A. Monks, J. McMahon, D. Vistica, J. T. Warren, H. Bokesch, S. Kenney, M. R. Boyd, *J. Natl. Cancer Inst.* **1990**, 82, 1107-1112.