

Synthese und Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften von oxindolbasierten Chromophoren

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Fabio Wilbert

aus Düsseldorf

Düsseldorf, im Dezember 2022

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

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Thomas J. J. Müller
2. PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung:
31.01.2023

Ich versichere eidesstattlich, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht und ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 19.12.2022

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'F. Wilbert', written in a cursive style.

Fabio Wilbert

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2019 bis Dezember 2022 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl I: Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert oder in Form von Vorträgen bzw. Postern auf Fachtagungen präsentiert.

Publikationen

(1) F. Wilbert, T. J. J. Müller, *Consecutive multicomponent syntheses of N-substituted 3-arylallylidene indolones – solid-state emitters and photoisomerization. Dyes and Pigments, 2022, 198, 109938. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109938.*

(2) F. Wilbert, T. J. J. Müller, *Solid-state fluorescent 3,3-Diarylallylidene Indolinones by Pseudo-Five-Component Synthesis* (Vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.

Darüber hinaus erschienen folgende Publikation, die jedoch nicht direkt Teil der vorliegenden Arbeit ist.

M. Stephan, J. Panther, F. Wilbert, P. Ozog, T. J. J. Müller, *Heck Reactions of Acrolein or Enones and Aryl Bromides – Synthesis of 3-Aryl Propenals or Propenones and Consecutive Application in Multicomponent Pyrazole Syntheses. European Journal of Organic Chemistry 2020, 2020, (14), 2086-2092. DOI: 10.1002/ejoc.202000066.*

Posterpräsentationen auf Fachtagungen

(1) *GdCh-Wissenschaftsforum Chemie, 2021*, Online-Tagung.

Betreute Bachelorarbeiten

Drei Bachelorarbeiten wurden basierend auf den der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Promotionsstudien von mir konzipiert und betreut. Die Betreuung belief sich jeweils auf die Anleitung zum praktischen Arbeiten und die Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse. Diese Ergebnisse wurden daher zum Teil in dieser Arbeit übernommen und sind untenstehend kenntlich gemacht.

(1) V. Schimanski, *Synthese von ausgewählten indolonbasierten Bichromophoren*, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2020**.

- Optimierungsstudie der Kondensationssequenz zur Synthese von *NH*-3-Arylallylindenindolinonen **5**.

(2) E. Grotzki, *Ein-Topf-Synthese von Allylidenindolonen*, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2020**.

- Optimierungsstudie der Boc-Substitutionssequenz zur Synthese von 3-Diarylallylindenindolinonen **5**.

(3) S. Samani, *Synthese und Eigenschaften von 3-Donor-substituierten Allylidenindolin-2-onen*, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2021**.

- Synthese ausgewählter Donor-substituierter *NH*-3-Arylallylindenindolinone **5f-h**.

Eigenbeteiligung

Teile der Ergebnisse aus den Kapiteln 5.1 und 5.2 wurden bereits in englischer Sprache als eigenständiger Artikel veröffentlicht (F. Wilbert, T. J. J. Müller, *Consecutive multicomponent syntheses of N-substituted 3-arylallylidene indolones – solid-state emitters and photoisomerization. Dyes and Pigments*, **2022**, *198*, 109938. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109938.). Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat den thematischen Rahmen der Veröffentlichung festgelegt und das Konzept erstellt. Die synthetische Ausarbeitung sowie die photophysikalischen und quantenchemischen Untersuchungen und die Anfertigung des Primärmanuskripts erfolgten durch mich. Vincent Schimanski hat während seiner Bachelorarbeit die Synthese der Verbindungen **4b**, **5a** und **5c** unter meiner Anleitung durchgeführt. Die folgenden Schemata, Abbildungen und Tabellen sind teilweise oder vollständig bereits in englischer Sprache in der Veröffentlichung aufgeführt und für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

Schema 32: Konsekutive Drei-Komponenten-Synthese von 3-(*E*)-3-Arylallylidenindolinonen **5a-d**.

Schema 38: Synthese von Methyl-geschütztem Arylallylidenindolinon **6a** (links) und Verbindung **6a** im Festkörper unter Tageslicht (rechts, oben) und unter UV-Licht (rechts, unten).

Schema 39: Synthese von mesyl- und tosylsubstituierten 3-Arylallylidenindolinonen **6b-d**.

Schema 40: Synthese von Boc-substituierten 3-Arylallylidenindolinon **7e+d** (links) und die Verbindung **7e** im Festkörper unter Tageslicht (rechts, oben) und unter UV-Licht (rechts, unten).

Schema 42: Konsekutive Vier-Komponenten-Synthese von Boc-substituierten 3-(*E*)-3-Arylallylidenindolinonen (**7**).

Abbildung 37: Struktur der synthetisierten *E,E*- und *E,Z* Diastereomere **5** und **7**.

Abbildung 38: ¹⁹F-NMR-Spektren des Boc-substituierten Arylallylidenindolinons (**E,E-7d**) nach 0 h (oben) und 5 min (unten) unter Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 385 nm.

Abbildung 39: Konzentration-Zeit-Profil der Photoisomerisierung der Verbindung **E,E-7d** (links) und **Z,E-7d** (rechts) (10^{-2} M in DMSO-*d*₆, λ_{exc} = 385 nm bei $T = 298$ K). Das Verhältnis wurde mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Abbildung 40: Vier-Komponenten-Reaktion unter Lichtausschluss zur Synthese vom Boc-substituierten 3 Arylallylidenindolinon **7d**.

Abbildung 41: Absorptionsspektren der sulfonylsubstituierten 3-Arylallylidenindolinone **6** (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298$ K, c (**6b-d**) = 10^{-5} M).

Abbildung 43: Qualitative Studie zu AIE-Eigenschaften des tosylierten 3-Arylallylidenindolinons **6b** unter Bestrahlung mit UV Licht (von links nach rechts: Erhöhung des Wasseranteils in Intervallschritten von 10 %. Begonnen wurde mit einem 20 % Wasseranteil in Aceton. Beendet wurde die Versuchsreihe mit einem Wasseranteil von 97 %).

Abbildung 44: Emissionsspektren der AIE-Studien des tosylierten 3-Arylallylidenindolinons **6b** ($c = 10^{-5}$ M) mit verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen bei $T = 293$ K.

Abbildung 45: Relative Intensität der Emission vom tosylierten 3-Arylallylidenindolinon **6b** in Abhängigkeit des Volumenanteils von Wasser gemessen in Aceton/Wasser-Gemischen bei $T = 293$ K.

Abbildung 47: Absorptionsspektren der Boc-geschützten 3-Arylallylidenindolinone **7** (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{7}) = 10^{-5}$ M).

Abbildung 48: Auftragung der längstwelligsten Absorptionsmaxima ν [cm^{-1}] der 3-Arylallylidenindolinone **7** gegen den Substituentenparameter σ_p .

Abbildung 49: Absorptionsspektren der 3-Arylallylidenindolinone **5d**, **6d**, **7g** und **8** mit unterschiedlichem N Substitutionsmuster im Vergleich (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298$ K, $c = 10^{-5}$ M).

Abbildung 50: Festkörperemissionsspektren der Boc-substituierten 3-Arylallylidenindolinone **7** ($\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$ bei $T = 298$ K).

Abbildung 52: Absorptionsspektren der reinen Diastereomere **E,E-7d** und **Z,E-7d** (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298$ K, $c = 10^{-5}$ M).

Abbildung 53: Festkörperemissionsspektren der reinen Diastereomere **E,E-7d** und **Z,E-7d** (aufgenommen bei $T = 298$ K).

Abbildung 54: Fluoreszenz der Verbindung **7i** in verschiedenen polaren Lösungsmitteln unter UV-Licht $\lambda_{exc} = 365$ nm (von links nach rechts: in Cyclohexan, Toluol, 1,4-Dioxan, THF, Dichlormethan).

Abbildung 55: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linien, $c = 10^{-5}$ M) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien, $c = 10^{-7}$ M) von Verbindung **7i**, gemessen in acht Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

Abbildung 56: Korrelation der Emissionsmaxima von Verbindung **7i** gegen die Lösungsmittelpolaritätsparameter E_T^N (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{7i}) = 10^{-7}$ M).

Abbildung 57: Qualitative Studie zu AIEE-Eigenschaften des 3-Arylallylidenindolinons **7i** unter Bestrahlung mit UV Licht ($\lambda_{exc} = 365$ nm) (von links nach rechts: Erhöhung des Wasseranteils in Intervallschritten von 10 %. Begonnen wurde mit einem 0 % Wasseranteil in 1,4-Dioxan. Beendet wurde die Versuchsreihe mit einem Wasseranteil von 90 %).

Abbildung 58: Emissionsspektren der Verbindung **7i** in Lösungsmittelgemischen von 1,4-Dioxan/Wasser mit variierendem Wasseranteil ($\lambda_{exc} = \lambda_{abs,max}$ bei $T = 298$ K).

Abbildung 59: Relative Emissionsintensität der Verbindung **7i** in Abhängigkeit des Wasseranteils in 1,4 Dioxan/Wassergemischen.

Abbildung 64: Normierte UV/Vis-Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Verbindung **7j**, gemessen in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (aufgenommen bei $T = 298$ K).

Abbildung 65: Ausgewählte Kohn-Sham FMOs der Verbindung **7i** (cam-B3LYP/6-311++G**) und PCM mit Acetonitril als Lösungsmittel.

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. *Thomas J. J. Müller*, für die äußerst interessante Themenstellung und die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis durchführen zu können. In der Zeit meiner Promotion brachte er mir stets sein Vertrauen entgegen, das Forschungsprojekt selbstständig zu realisieren und mit seiner hervorragenden Betreuung eigene Ideen zu verwirklichen.

Außerdem danke ich Herrn PD Dr. *Klaus Schaper* für die Bereitschaft meine Arbeit als Zweitgutachter zu bewerten. Seine herzliche und offene Art trägt insbesondere zu der großartigen Atmosphäre im Arbeitskreis bei. Ich danke ihm ebenfalls für seine zahlreichen Hilfestellungen bei fachlichen Fragen.

Dr. *Stefan Beutner* gilt mein Dank für die Organisation aller Betreuungsdienste für Studierende. Ohne sein Organisationstalent würden die Praktika der Studierenden nicht so reibungslos ablaufen und die Praktikumsdienste der Doktoranden wären um einiges schwieriger zu bewältigen.

Dr. *Bernhard Mayer* möchte ich danken für die Hilfe bei gerätetechnischen Problemen und die vielen fachlichen Erklärungen zu den Methoden der theoretischen Chemie und quantenchemischen Rechnungen.

Ich danke dem wissenschaftlichen und technischen Personal der Arbeitsgruppe *Müller*. Besonders möchte ich mich bei *Maria Beuer* und *Moanad Aian* für Bewältigung der Menge an zu messenden NMR-Spektren, Dr. *Peter Tommes* und *Ralf Bürgel* für die Aufnahme der Massenspektren, Frau *Dagmar Koschel* für die Aufnahme der IR-Spektren und Frau *Gabriela Zerta* für die Anfertigung der Elementaranalysen bedanken. *Heidi Webers* danke ich unter anderem für die verlässliche Hilfe, den alltäglichen Laboralltag als Doktorand durch die Beschaffung von etlichen Laborutensilien zu bewerkstelligen.

Ich möchte mich ebenfalls für die ergebnisreiche Kooperation mit Dr. *Nithiya Nirmalananthan-Budau* an der Bundesanstalt für Materialforschung im Fachbereich Biophotonik bedanken. Die Zusammenarbeit ermöglichte es, interessante Erkenntnisse über das Aggregations- und Verkapselungsverhalten einer meiner oxindolbasierten Chromophore zu erhalten.

Mein Dank gilt meinen Bachelorstudenten *Vincent Schimanski*, *Eric Grotzki* und *Sohrab Samani*. Ihr Engagement im Labor während ihrer Anfertigung der Bachelorarbeit trug maßgeblich an der Vollendung dieser Arbeit bei.

Für die Durchsicht dieser Dissertation danke ich den fleißigen Korrekturleserinnen, namentlich Herrn Dr. *Henning Berens*, Frau *Simone Hauer*, Frau *Larissa Hinz* und Herrn *Burak Kürsat Börüsah*.

Die bereits erwähnte großartige Arbeitsatmosphäre im Arbeitskreis *Müller* wurde durch die Hilfsbereitschaft meiner Kollegen und Mitarbeiter geprägt. Daher danke ich allen voran meinen aktuellen und ehemaligen Laborpartnern *Laura Mayer*, *Jennifer Nau*, *Torben Schumann* und *Alae-Eddine Moubait*. Über die Hilfsbereitschaft hinaus unterstützten die vielen tollen Gespräche mit und ohne Fachbezug das sehr angenehme Arbeitsklima im Labor. Die exzellente Musikauswahl im Labor zauberte mir schon am frühen Morgen ein Lächeln ins Gesicht. Den täglichen gemeinsamen Gang mit allen Mitarbeitern zur Mensa werde ich vermissen. Ich habe neue Freundschaften schließen können und hoffe auch in Zukunft neue Munchkin-Diskussionen aufflammen zulassen. *Sven Daniel* danke ich für die hervorragende Organisation diverser Gesellschaftsspielabende. Ebenfalls namentlich erwähnen möchte ich *Julia Wiefemann* und *Lukas Biesen*, die mir beide bei praktischen und theoretischen Fragen zu den durchgeführten photophysikalischen Messungen zur Seite standen.

Des Weiteren möchte ich meiner Freundin *Sun Vejnik* danken. Sie hatte immer ein offenes Ohr für meine Erzählungen über Erfolge und Misserfolge während meiner Promotionstätigkeit und war eine stets verlässliche Unterstützung.

Abschließend möchte ich meinen Eltern *Frauke* und *Thomas Wilbert* danken. Ohne ihre Unterstützung wäre mein Studium und meine Promotion nicht denkbar gewesen. Ihr seid immer ein starker Rückhalt in meinen Leben und dafür danke ich euch beiden sehr. Gleiches gilt für meine beiden Geschwister *Marie* und *Noah Wilbert*. Unsere Familientreffen lassen mich auch die manchmal beschwerliche Forschung vergessen und neue Kraft tanken.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abkürzungsverzeichnis	IV
1. Zusammenfassung.....	1
2. Abstract	6
3. Einleitung und Aufgabenstellung.....	10
4. Literaturübersicht	15
4.1. Multikomponentenreaktion	15
4.2. Heck-Reaktion.....	19
4.3. Aggregationsinduzierte Emission (AIE).....	23
4.4. Photoisomerisierung	26
5. Allgemeiner Teil	30
5.1. Synthese von <i>NH</i> -3-Arylallylidenindolinonen 5	30
5.1.1. Kenntnisstand und Synthesekonzept	30
5.1.2. Optimierungsstudie der Kondensationssequenz	33
5.1.3. Konsekutive Drei-Komponenten-Synthese von <i>NH</i> -3-Arylallylidenindolinonen 5	39
5.1.4. Strukturaufklärung	45
5.1.5. Photophysikalische Eigenschaften der <i>NH</i> -Arylallylidenindolinone 5	53
5.1.6. Fazit.....	61
5.2. Synthese von <i>N</i> -Akzeptor-substituierten 3-Arylallylidenindolinonen 6 und 7	62
5.2.1. Synthese von ersten <i>N</i> -substituierten 3-Arylallylidenindolinonen 6 und 7	62
5.2.2. Vier-Komponentenreaktion zur Synthese von Boc-geschützten Arylallylidenindolinonen 7	65
5.2.3. Photochemische <i>E/Z</i> -Isomerisierung.....	68
5.2.4. Photophysikalische Eigenschaften der <i>N</i> -Akzeptor-substituierten 3-Arylallylidenindolinone 6 und 7	73
5.2.5. TD-DFT-Berechnungen	95
5.2.6. Fazit.....	97
5.3. Synthese von nitrosubstituiertem 3-Arylallylidenindolinon 9	99
5.3.1. Drei-Komponentenreaktion zur Synthese von nitrosubstituiertem 3-Arylallylidenindolinon 9	99
5.3.2. Photophysikalische Eigenschaften des nitrosubstituierten 3-Arylallylidenindolinons 9	100

5.3.3. TD-DFT-Rechnungen	103
5.3.4. Fazit	105
5.4. Synthese von 3-Diarylallylidenindolinonen 10 und 11	106
5.4.1. Ein-Topf-Synthese von 3-Diarylallylidenindolinonen 10 mittels zweifacher Heck-Kupplungsreaktionssequenz	106
5.4.2. Optimierung der Pseudo-Fünf-Komponentenreaktion zur Synthese von Boc-geschützten Diarylallylidenindolinonen 11	112
5.4.3. Pseudo-Fünf-Komponentenreaktion zur Synthese von Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolinonen 11	116
5.4.4. Strukturaufklärung	119
5.4.5. Photophysikalische Eigenschaften der zweifach arylsubstituierten 3-Allylidenindolinone 10 und 11	121
5.4.6. TD-DFT-Berechnungen	128
5.4.7. Fazit	132
5.5. Synthese von oxindolbasierten Bichromophoren 13 , 14 und 15	134
5.5.1. Synthese der Dansyl-substituierten Bichromophore 13 und 14	134
5.5.2. Photophysikalische Eigenschaften der indolonbasierten Bichromophore	139
5.5.3. Synthese von oxindolbasierten Bichromophoren 18	144
5.5.4. Photophysikalische Eigenschaften des <i>N</i> -Benzyl-substituierten 3-Allylidenindolinon-Chromophor 17 und des oxindolbasierten Bichromophors 18	146
5.5.5. Fazit	153
6. Ausblick	154
7. Experimenteller Teil	158
7.1. Angaben zu den allgemeinen Versuchsbedingungen und den analytischen Methoden	158
7.2. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 1-(4-Bromphenyl)pyrrolidin (3n) ^[88]	160
7.3. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 9-(4-Bromphenyl)-9 <i>H</i> -carbazol (3o) ^[91]	161
7.4. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 4-Bromo- <i>N,N</i> -diarylanilin 3p und 3q ^[92]	162
7.5. Arbeitsvorschrift und Experimentelle Daten zur Synthese von 3-Brom-10-hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin 3r ^[135]	165
7.6. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von <i>tert</i> -Butyl 2-oxoindolin-1-carboxylat 4b ^[113a]	166
7.7. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 5-Nitroindolin-2-on (4c) ^[110]	167
7.8. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Drei-Komponentensynthese von 3-(<i>E</i>)-3-Arylallylidenindolinonen 5	168

7.9.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von <i>N</i> -substituierten 3-((<i>E</i>)-3-Aryllallylidenindolinonen 6	187
7.10.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von Boc-substituierten Aryllallylidenindolinon 6c mittels Ein-Topf-Sequenz	195
7.11.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur konsekutiven Vier-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Aryllallylidenindolinonen 7	198
7.12.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Acylierung von 3-Aryllallylidenindolinonen mittels der <i>Einhorn</i> -Reaktion	221
7.13.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von nitrosusubstituiertem 3-Aryllallylidenindolinon 9	227
7.14.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur konsekutiven <i>pseudo</i> -Vier-Komponentensynthese von zweifach arylsubstituierten 3-Allylidenindolinonen 10	230
7.15.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese des Boc-geschützten 3-Diphenylallylidenindolinons 11d	242
7.16.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur <i>pseudo</i> -Fünf-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Diaryllallylidenindolinonen 11	245
7.17.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von indolonbasierten Bichromophoren 13a-d	263
7.18.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von Diaryllallylidenindolinon-Bichromophoren 13e-g	273
7.19.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von oxindolbasierten Bichromophoren 14	281
7.20.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese vom dansylsubstituierten Pyrrolidin-2-on 15	284
7.21.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese des <i>N</i> -Benzyl-substituierten 3-((<i>E</i>)-3-(4-(Diphenylamino)phenyl)allyliden)indolin-2-on 17	286
7.22.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese des oxindol-merocyaninbasierten Bichromophors 18	289
7.23.	Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese des benzylsubstituierten Triarylammin-Chromophors 19	292
8.	Molekülverzeichnis	294
9.	Anhang.....	306
10.	Literaturverzeichnis	326

Abkürzungsverzeichnis

[]	Katalytische Menge
a.u.	ohne Einheit (<i>engl. arbitrary units</i>)
Abs.	Absorption
ACQ	Aggregationsinduzierte Fluoreszenzlöschung (<i>engl. aggregation-induced quenching</i>)
AIE	Aggregationsinduzierte Emission (<i>engl. aggregation-induced emission</i>)
AIEE	Aggregationsinduzierte verstärkte Emission (<i>engl. aggregation-induced enhanced emission</i>)
Äq.	Äquivalent
B3LYP	Becke, drei Parameter, Lee, Yang und Parr (Hybridfunktional)
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl (Schutzgruppe)
c	Konzentration
°C	Grad Celsius
ca.	circa
calc.	berechnet (<i>engl. calculated</i>)
CataCXium® PtB	2-(Di- <i>tert</i> .-butyl-phosphin)-1-phenyl-1 <i>H</i> -pyrrol
CDP	Carbon Disclosure Project
COSY	Homonukleare Korrelationsspektroskopie (<i>engl. correlation spectroscopy</i>)
C _{quart.}	quartärer Kohlenstoffkern
D oder Do	Donor
dba	Dibenzylidenaceton
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer (NMR-Experiment)
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSSC	Farbstoffsensibilisierte Solarzellen (<i>engl. dye-sensitized solar cells</i>)
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
Em.	Emission
ESI	Elektronenspray-Ionisation
ET	Energietransfer

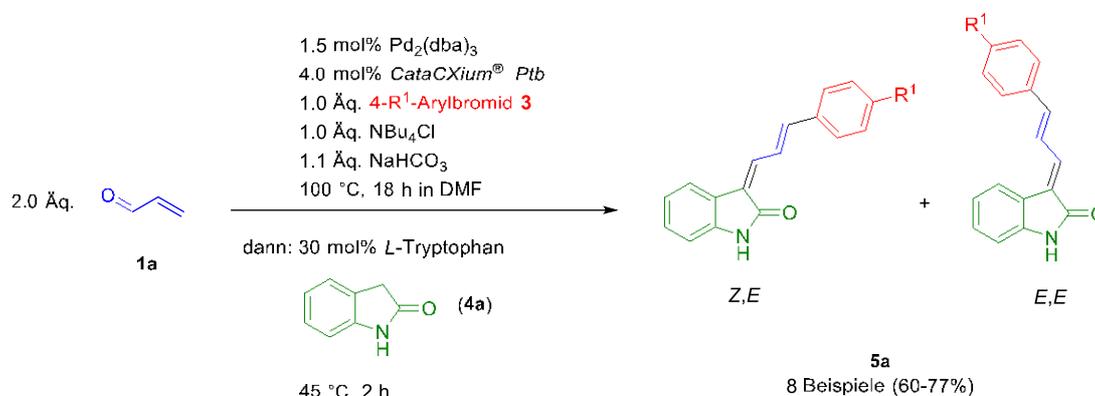
<i>et al.</i>	und andere
EWG	elektronenziehende funktionelle Gruppe (<i>engl. elektron withdrawing group</i>)
exc	Anregung (excitation)
FMO	Grenzorbital (<i>engl. frontier molecular orbital</i>)
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
gef.	gefunden
Hex	<i>n</i> -Hexyl
HOMO	Höchstbesetztes Molekülorbital (<i>engl. highest occupied molecular orbital</i>)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>engl. high performance liquid chromatography</i>)
HRMS	Hochaufgelösende Massenspektroskopie (<i>engl. high resolution mass spectroscopy</i>)
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i> (2D-NMR-Experiment)
IR	Infrarotspektroskopie
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>engl. lowest unoccupied molecular orbital</i>)
M	Molar (Abkürzung für mol/L)
MCR	Multikomponentenreaktion (<i>engl. multicomponent reaction</i>)
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Mol%	Molprozent
MS	Massenspektroskopie
<i>m/z</i>	Masse/Ladungsverhältnis
NMR	Kernresonanzspektroskopie (<i>engl. Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy (2D-NMR-Experiment)
OLED	Organische Leuchtdioden
OSSL	Organische Festkörperlaser (<i>engl. organic solid-state laser</i>)
OSC	Organische Solarzellen
PMC	polarisierbares Kontinuumsmodell (<i>engl. polarizable continuum model</i>)
Ph	Phenyl
pKs	Negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
PSP	Polystyrol-Partikel
THF	Tetrahydrofuran

TICT	Verdrillter intramolekularer Ladungstransfer (<i>engl. twisted intramolecular charge transfer</i>)
R	Rest
R _f	Retentionsfaktor
RIM	Restriktion der intramolekularen Bewegungen (<i>engl. restriction of intramolecular motions</i>)
RIR	Restriktion der intramolekularen Rotationen (<i>engl. restriction of intramolecular rotations</i>)
RIV	Restriktion der intramolekularen Vibrationen (<i>engl. restriction of intramolecular vibrations</i>)
RT	Raumtemperatur (20 °C)

1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Etablierung von modularen und effizienten Synthesen arylsubstituierter 3-Allylidenindolinone und präsentiert diese Stoffklasse als funktionelle Farbstoffe. Bislang wurden in der Literatur die photophysikalischen Eigenschaften der 3-Allylidenindolinone unbeachtet gelassen, allerdings konnte den Vertretern ein teils ungewöhnliches Emissionsverhalten nachgewiesen werden.

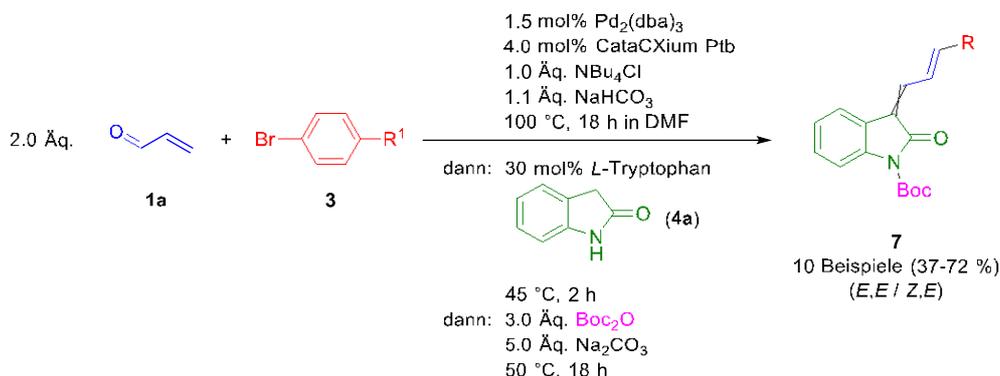
Zunächst gelang es eine konsekutive Drei-Komponentensynthese im Ein-Topf-Verfahren zur Darstellung von *NH*-3-Arylallylindenindolinonen **5** zu etablieren. Die Zielverbindungen wurden in guten Ausbeuten von 60-77 % erhalten und als *E,E*- und *Z,E*-Diastereomere gemischt isoliert. Ausgehend von dem C3-Baustein, Acrolein (**1a**), wurden in einem ersten Syntheseschritt diverse Zimtaldehyde unter Zuhilfenahme einer *Heck*-Kupplungsreaktion als Zwischenprodukte gebildet. Die dargestellten α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen wurden anschließend einer Kondensationssequenz *in situ* mit *L*-Tryptophan als Organokatalysator und Indolin-2-on (**4a**) umgesetzt. Mit der Etablierung des neuen Ein-Topf-Verfahrens wurde die Implementierung der Palladium-katalysierten *Heck*-Kupplungsreaktion in eine neue Multikomponentenreaktion (MCR) realisiert.



Schema 1: Optimierte Reaktionsbedingungen für die Drei-Komponentensynthese von *NH*-3-Arylallylindenindolinonen **5** im Ein-Topf-Verfahren.

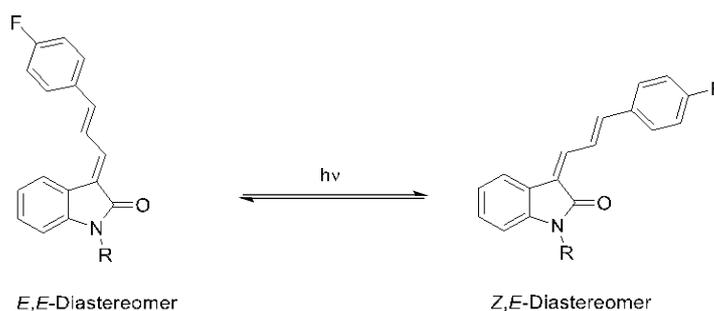
Die synthetisierten *NH*-3-Arylallylindenindolinone **5** lumineszieren bis auf zwei Ausnahmen weder in Lösung noch im Festkörper. Eine Variation des *N*-Substitutionsmusters am Indolinon-Baustein lieferte jedoch die Fähigkeit, eine Festkörperfluoreszenz zu etablieren. Die Verknüpfung mit *N*-Akzeptor-Substituenten stellte sich hierbei als essenziell für die Emittiereigenschaft dieser Stoffklasse heraus. Angespornt durch diese Entdeckung wurde die bereits etablierte Drei-Komponentensynthese um einen zusätzlichen Syntheseschritt erweitert. Es gelang durch die Implementierung einer *N*-Boc-Substitution, eine Substanzbibliothek von neuartigen Fluorophoren zu synthetisieren. Die so entwickelte Vier-Komponentenreaktion

lieferte einen Zugang zu einer Reihe an Boc-substituierten 3-Arylallylidenindolinonen **7**, welche sich als Chromophore mit einer intensiven Festkörperfluoreszenz auszeichnen.



Schema 2: Konsekutive Vier-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-((E)-3-Arylallylidenindolinonen **7**.

Beide 3-Arylallylidenindolinonsynthesen führen jeweils zu *E,E*- und *Z,E*-Diastereomergemischen der Zielverbindungen. Mit Hilfe säulenchromatographischer Reinigung gelang es, die Diastereomere einiger Vertreter zu trennen und die Stereochemie der Doppelbindungen zu analysieren. Eine Konfigurationsänderung wurde dabei ausschließlich für die Doppelbindung an der 3-Position der Oxindol-Einheit festgestellt. Die NMR-spektroskopischen Studien enthüllten zusätzlich eine Isomerisierung der Doppelbindung, induziert durch Tageslichteinfluss. Eine thermische Isomerisierung konnte experimentell ausgeschlossen werden und unter NMR-spektroskopischer Reaktionsüberwachung wurde schließlich eine Photoisomerisierung im Photoreaktor nachgewiesen. Für die Photoisomerisierung wurde mit einer Anregungswellenlänge von 385 nm durchgeführt und eine Reaktionskinetik erster Ordnung konnte festgestellt werden.



Schema 3: *E/Z*-Photoisomerisierung von 3-Arylallylidenindolinonen.

Ungeachtet der verschiedenen Konfiguration fluoreszieren im Falle der Boc-substituierten 3-Arylallylidenindolinone **7** beide Diastereomere im Festkörper. Sowohl das Absorptions- und als auch das Emissionsverhalten weist nur geringfügige Unterschiede auf. Für die Boc-substituierten Derivate **7** konnte ein diskontinuierliches Verhalten für das längstwellige Absorptionsmaximum in Abhängigkeit der elektronischen Natur der entfernten Phenylsubstituenten festgestellt werden, sodass elektronenreiche und -arme Substituenten zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande im Vergleich zu einem

elektroneutralen Substituenten führen. Die Ergebnisse wurden durch quantenchemische Berechnungen bestätigt und deuten auf einen Chromophorwechsel in Abhängigkeit des Substitutionsmusters hin. Im Hinblick auf die photophysikalischen Charakteristika sticht besonders das triarylaminsubstituierte 3-Allylidenindolinon **7i** auf Grund der zusätzlichen Lumineszenz in Lösung und der positiven Emissionssolvatochromie hervor. Darüber hinaus konnte eine aggregationsinduzierte verstärkte Emission (AIEE) dieser Verbindung beobachtet werden. Mit Hilfe der Variation des Wasservolumenanteils in einem 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisch wurde die Bildung von emissiven Aggregaten provoziert und studiert. Der Einschluss der gebildeten Aggregate in Polystyrolpartikeln (PSP) konnte darüber hinaus die Fluoreszenzquantenausbeute um ein Vielfaches von $\Phi_f = 0.04$ auf bis zu $\Phi_f = 0.21$ steigern.

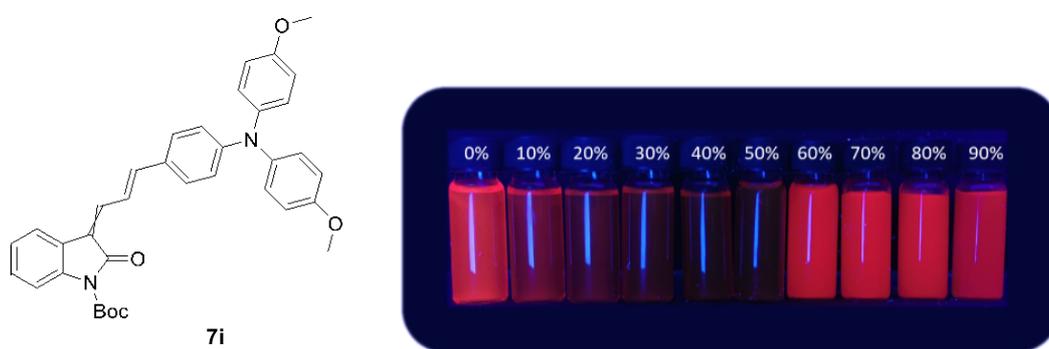
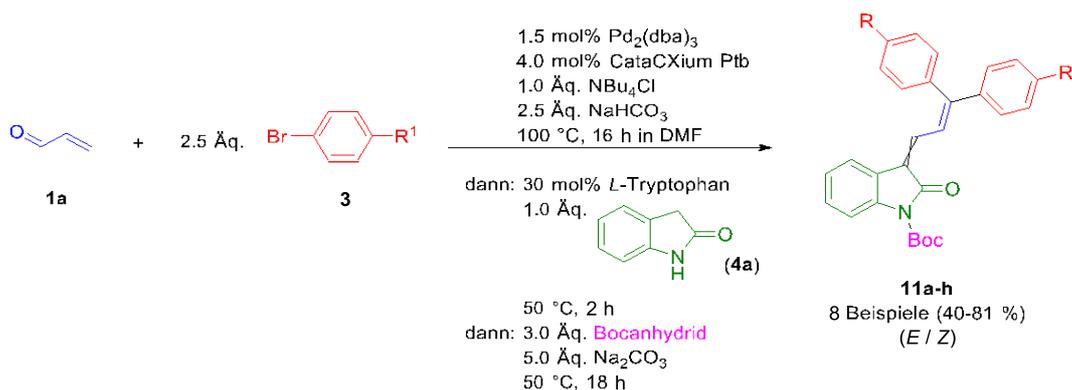


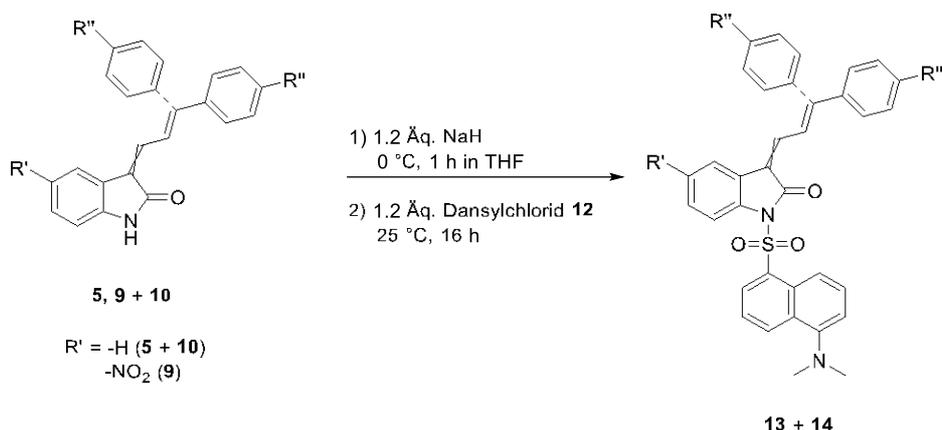
Abbildung 1: AIEE-Studie der Verbindung **7i** in einem 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisch mit steigendem Volumenanteil an Wasser.

Weiterführend zeigte sich, dass eine Nitro-Substitution an der 5-Position der Oxindoleinheit zu einer gesteigerten Fluoreszenzquantenausbeute von bis zu $\Phi_f = 0.30$ führt. Am Beispiel des triphenylaminsubstituierten *NH*-3-Allylidenindolinones **9** wurde so eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_f = 0.30$ gemessen. TD-DFT-Rechnungen deuteten auf einen ausgeprägten *Charge-Transfer*-Charakter des Übergangs hin.

Eine Ausdehnung des π -Systems durch die Einführung eines weiteren Arylsubstituenten führte zu den 3,3-Diarylallylidenindolin-2-onen **10** und **11**. Hierfür wurde eine *pseudo*-Fünf-Komponentenreaktion entwickelt, die die Darstellung von Boc-substituierten 3-(3,3-Diarylallyliden)indolin-2-onen **11** ermöglicht. Signifikante Veränderungen der photophysikalischen Eigenschaften wurden jedoch nicht erzielt. Die Festkörperfluoreszenz wird durch die zweifache Aryl-Substitution mit elektronenreichen Substituenten bei den Derivaten **11f-h** gelöscht, während die Derivate **11a-e** mit elektronenziehenden Substituenten an den Phenylresten ausgeprägt lumineszieren.



Schema 4: *Pseudo*-Fünf-Komponentenreaktion zur Synthese von Boc-substituierten 3-Diaryllallylideneindolinonen **11**. Darüber hinaus wird in dieser Arbeit die Synthese von oxindolbasierten Bichromophoren **13** und **14** vorgestellt. Die freie Amid-Gruppe der 3-Allylideneindolinone **5** und **10** bot eine ideale Funktionalität basenvermittelt nukleophile Substitutionsreaktionen durchzuführen und die 3-Allylideneindolinon-Systeme mit dem Dansylchromophor **12** zu verknüpfen.



Schema 5: Synthese von oxindolbasierten Bichromophoren **13** und **14** mit einfach und zweifach arylierten 3-Allylideneindolinonen **5**, **9** und **10**.

Die synthetisierten Bichromophore **13** lumineszieren nicht. Allerdings wurde mit der Verknüpfung zwischen dem nitrosubstituierten 3-Aryllallylideneindolinon **9** und dem Dansylchromophor **12** ein lösungsaktiver Fluorophor dargestellt und ein effizienter intramolekularer Energietransfer zwischen den Chromophoren in Lösung beobachtet.

Darüber hinaus wurde ein partieller Energieübertragungsprozess für den Bichromophor **18** durch eine selektive Anregung der Individualchromophore spektroskopisch nachgewiesen. Auf Grund des Phänomens tritt eine duale Emission auf, die auf der simultanen Emission des blauemittierenden Triarylamin-Chromophors und der oxindolbasierten Merocyanin-Einheit des Bichromophors **18** basiert. So gelang es, Mischfarben in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels zu generieren.

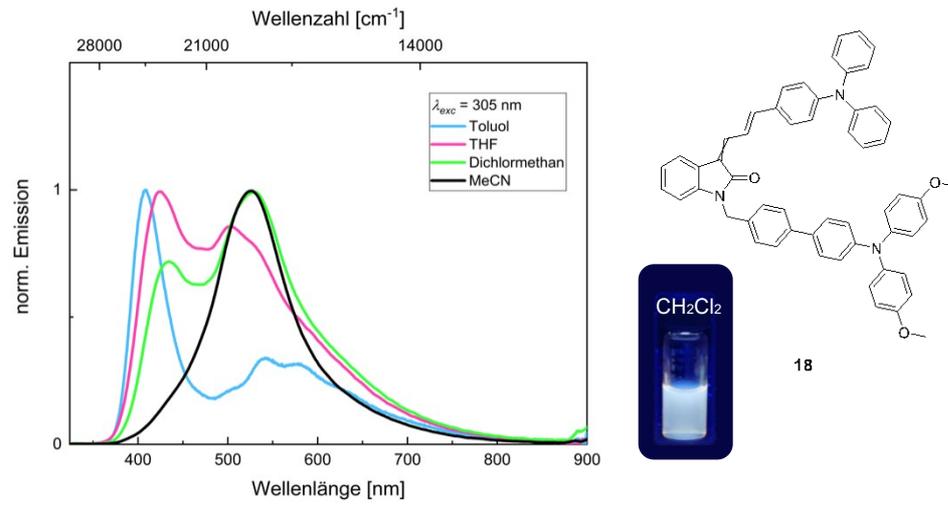
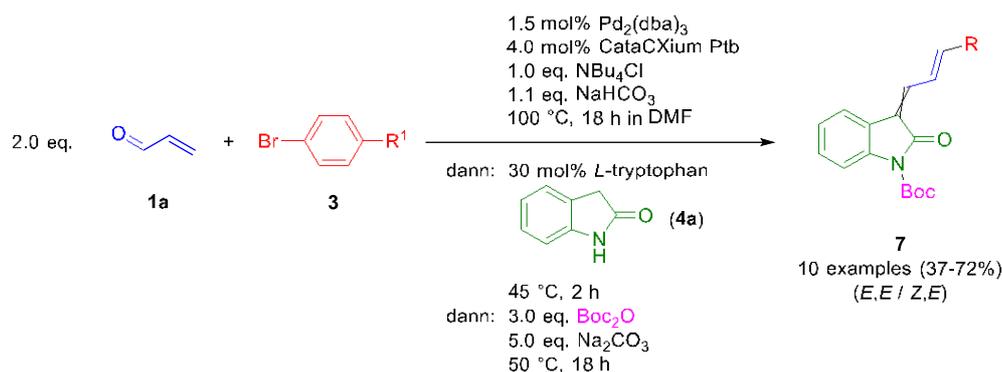
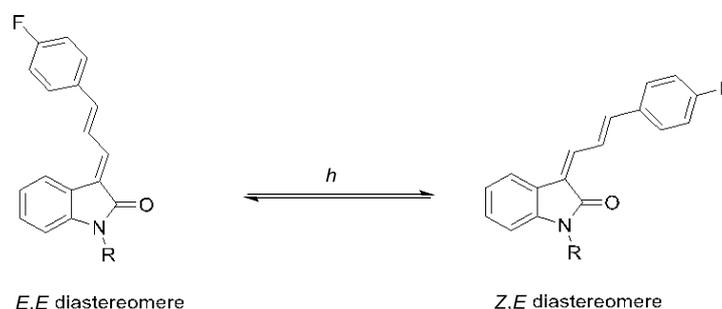


Abbildung 2: Duale Emission des oxindolbasierten Bichromophors **18** in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels.



Scheme 2: Consecutive four-component synthesis of Boc-substituted 3-((*E*)-3-arylallylidene indolinones **7**.

The 3-arylallylidene indolinone syntheses lead to *E,E* and *Z,E* diastereomer mixtures of the target compounds. With the use of column chromatographic purification, it was possible to separate the diastereomers of some representatives and to analyze the configuration of the double bonds. A conformational change was found exclusively for the double bond at the 3-position of the oxindole moiety. In addition, the NMR spectroscopic studies revealed an isomerization of the double bond induced by the sample irradiation with daylight. Thermal isomerization could be excluded and finally, under NMR spectroscopic reaction monitoring, photoisomerization was verified in the photoreactor. First-order reaction kinetics were found for the photoisomerization.



Scheme 3: *E/Z* photoisomerization of fluoro-substituted 3-Arylallylidene indolinones **7d**.

Regardless of the different configuration, both diastereomers of the Boc-substituted 3-arylallylidene indolinones **7** fluoresce in the solid state. Both the absorption and emission behaviors exhibit only minor differences. Based on the absorption spectroscopic results of the Boc-substituted derivatives **7**, a discontinuous behavior was found for the longest wavelength absorption maximum depending on the electronic nature of the remote phenyl substituents, so that electron-rich and -poor substituents lead to a bathochromic shift of the absorption band compared to an electroneutral substituent. The results were confirmed by quantum chemical calculations and suggest a chromophore change. In terms of photophysical characteristics, the triarylamine-substituted 3-allylidene indolinone **7i** stands out in particular due to an additional luminescence in solution and positive emission solvatochromism. Moreover, the aggregation-induced emission enhancement (AIEE) of this compound was observed. By varying the water volume fraction in a 1,4-dioxane/water mixture, the formation of emissive aggregates was

induced and studied. Moreover, confinement of the formed aggregates in polystyrene particles (PSP) increased the fluorescence quantum yield several times from $\Phi_f = 0.04$ to $\Phi_f = 0.21$.

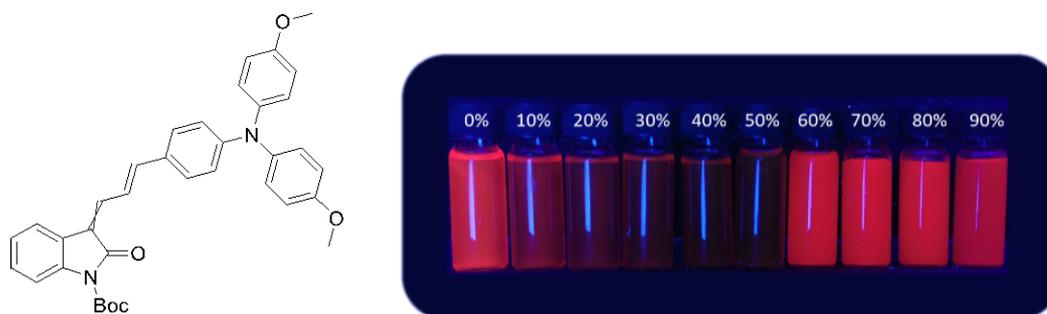
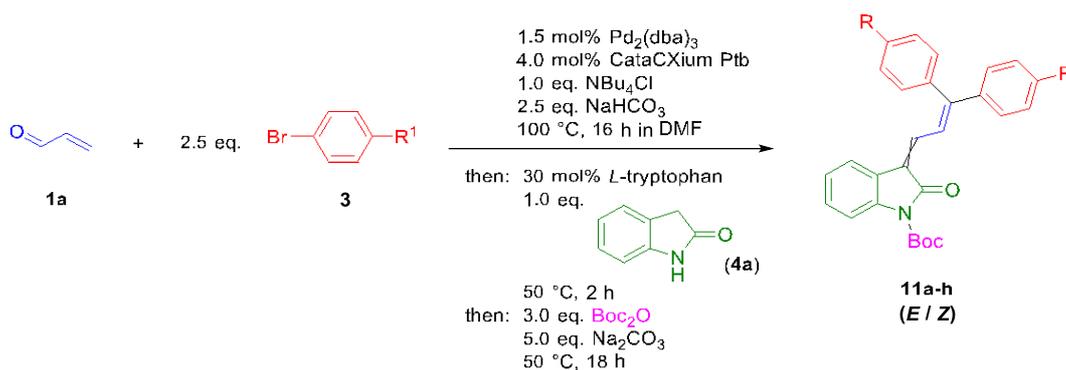


Figure 1: AIEE study of compound **7i** in a 1,4-dioxane/water mixture with increasing volume fraction of water.

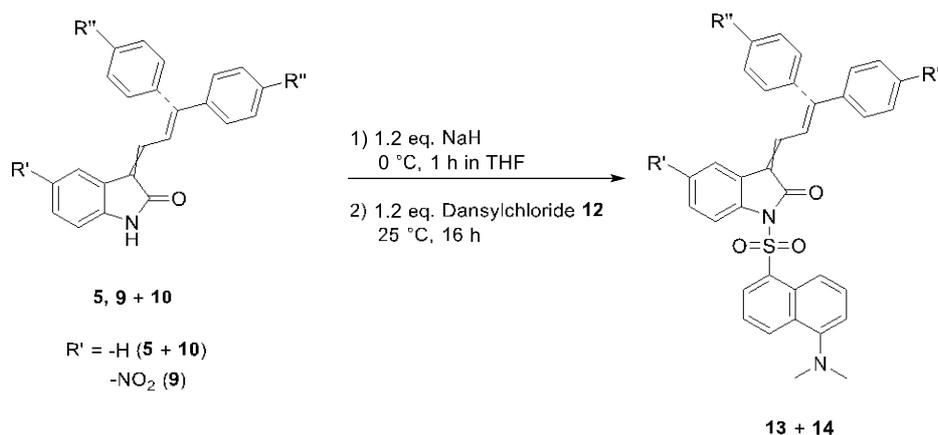
Further, it was shown that a nitro substitution at the 5-position of the oxindole unit led to an increased fluorescence quantum yield. Thus, using the triphenylamine-substituted *NH*-3-allylidene indolinone **9** as an example, a fluorescence quantum yield of $\Phi_f = 0.30$ was measured. TD-DFT calculations indicated a pronounced *charge-transfer* character of the transition.

An extension of the π -system by the introduction of another aryl substituent led to the 3-diarylallylidene indolin-2-ones **10** and **11**. For this purpose, a *pseudo* five-component reaction was developed, enabling the synthesis of Boc-substituted 3-(3,3-diarylallylidene)indolin-2-ones **11**. However, significant changes in photophysical properties were not obtained. Solid-state fluorescence is quenched by the diaryl substitution with electron-rich substituents in derivatives **11f-h**, whereas derivatives **11a-e** with electron-withdrawing substituents on the phenyl moieties luminesce markedly.



Scheme 4: Consecutive *pseudo* five-component synthesis of Boc-substituted 3-(3,3-diarylallylidene)indolin-2-ones **11**.

In addition, the synthesis of oxindole-based bichromophores **13** and **14** is presented in this work. The free amide group of 3-allylideneindolinones **5** and **10** provided ideal functionality to perform base-mediated nucleophilic substitution reactions and to link the 3-allylidene indolinone systems to the dansyl chromophore **12**.



Scheme 5: Synthesis of indolinone-based bichromophores **13** and **14** with mono- and diarylated 3-allylidene indolinones **5**, **9** and **10**.

The synthesized bichromophores **13** do not luminesce. However, with the coupling between the nitrosubstituted 3-arylallylidene indolinone **9** and the dansyl chromophore **12**, a solution-active fluorophore was presented and an efficient intramolecular energy transfer between the chromophores in solution was observed.

In addition, a partial energy transfer process was demonstrated for bichromophore **18** by selective excitation of the individual chromophores. Due to the phenomenon, dual emission occurs based on the simultaneous emission of the blue-emitting triarylamine chromophore and the indolinone-based merocyanine unit of bichromophore **18**. Thus, it was possible to generate mixed colors depending on the polarity of the solvent.

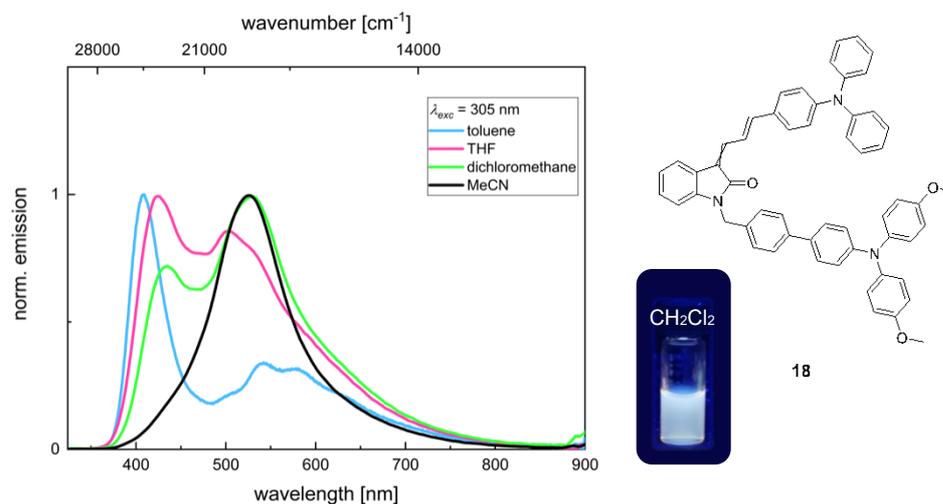


Figure 2: Dual emission of indolinone-based bichromophore **18** depending on the polarity of the solvent.

3. Einleitung und Aufgabenstellung

Der Mensch nimmt seine Umgebung auf Grund von Lichtreizen in Kontrasten und Farben wahr. Für den Sehvorgang verantwortlich ist mitunter ein lichtempfindliches organisches Molekül namens 11-*cis*-Retinal.^[1] Verknüpft mit dem großen Protein, Opsin, ist es Bestandteil des Rhodopsin-Proteinkomplexes, welches sich in den Stäbchen des menschlichen Auges befindet. Sobald Licht aus unserer Umgebung in das Auge fällt und das Rhodopsin erreicht, wird das 11-*cis*-Retinal durch die Energie eines Photons in das all-*trans*-Retinal umgewandelt. Der Umwandlungsprozess, auch Photoisomerisierung genannt, löst eine enzymatische Kaskade aus, die schließlich einen Nervenimpuls verursacht. Von unserem Gehirn wird dieser Impuls als ein Sehreiz interpretiert.^[2]



Schema 6: Schematische Darstellung der Photoisomerisierung von 11-*cis*-Retinal zum all-*trans*-Retinal.

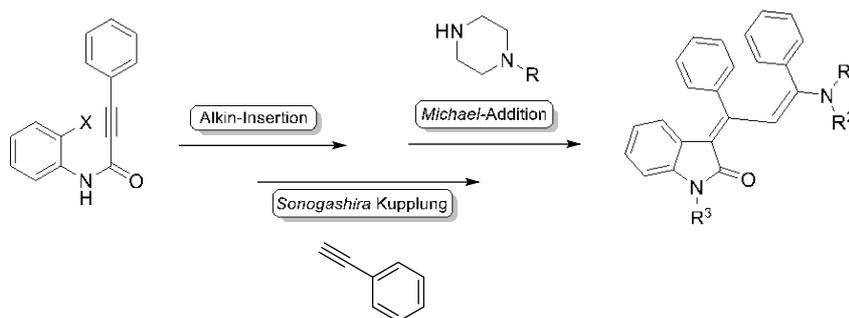
Das 11-*cis*-Retinal gehört auf Grund seiner langen konjugierten Doppelbindungsfolge und der daraus starken Absorption von Licht im sichtbaren Wellenlängenspektrum zu den sogenannten organischen Chromophoren. Der Begriff des Chromophors vereint dabei alle farbgebenden Verbindungen. Bestimmt wird die Farbigkeit, indem die Verbindungen einen Teilbereich des Lichts absorbieren und mit dem übrigen, nicht absorbierenden Anteil einen sichtbaren Farbeindruck erzeugen.^[3] Der genannte Sehvorgang stellt hierbei ein wichtiges Beispiel für die Nutzung des Absorptionsverhaltens dieser organischen Chromophore durch die Natur dar und verdeutlicht die fundamentale Bedeutung dieser Moleküle. Selbiges wird auch von einer zunehmenden Zahl von Anwendungsgebieten in der technologischen Welt genutzt. Angetrieben wird dieser Prozess durch die intensive Forschung über das Zusammenspiel zwischen Licht und der elektronischen Struktur der Verbindungen. Dahingehend konnte auf Grund der stetig voranschreitenden Wissenschaft der Gesellschaft ein Zugang zu einer Vielzahl an fortschrittlichen Technologien geschaffen werden. Als eines der prominenten Beispiele ist die Energiegewinnung aus Sonnenlicht durch die Verwendung von organischen konjugierten π -Systemen in Solarzellen zu nennen.^[4] Auch kleinste biochemische Prozesse konnten bereits durch das farbliche Markieren von Proteinen in Zusammenarbeit mit neuesten spektroskopischen Methoden verstanden werden und schließlich zu vielen Errungenschaften in der Medizin führen.^[5]

Die Grundlage für gezielte und differenzierte Einsatzbereiche solcher Chromophore bildet die Erkenntnis, dass photophysikalische Eigenschaften wie die Absorptions- und Emissionseigenschaften durch Modifikation der Moleküle sehr fein eingestellt werden können.

Bei solch zielgerichtetem Aufbau von Verbindungen mit konjugierten π -Systemen spricht die Chemie von der Synthese funktioneller Farbstoffe. Angestoßen wurde die Farbstoffchemie während der industriellen Revolution durch *Perkin*, dem es im Jahr 1856 erstmals gelang, den Azinfarbstoff Mauvein auf rein synthetischem Wege darzustellen.^[6] Anschließend wuchs die Zahl an vollsynthetischen Farbstoffen rasant. So wurde Anilingelb kurz darauf von dem Chemiker *Grieß* als erster Azofarbstoff hergestellt^[7] oder beispielsweise die großtechnische Darstellung von Fuchsin, ein kationischer Triphenylmethanfarbstoff, durch die neue Synthese von *von Hofmann*^[8] vorangetrieben. Verwendung fanden die genannten Verbindungen zunächst in dem traditionellen Bereich der Textilfärbung. Moderne funktionelle Farbstoffe hingegen entfalten ihre Leistungsstärke in Anwendungen, die über die ästhetische Farbgebung hinausgehen.^[9] Hierzu gehören exemplarisch Laserfarbstoffe, die in der Kommunikationstechnik, in der Mikrochirurgie und in vielen spektroskopischen Messmethoden wie die Raman-Spektroskopie eingesetzt werden.^[10] Zum aktuellen Zeitpunkt ist dabei die Verwendung organischer Elektronik innerhalb der Lasertechnologie nicht mehr wegzudenken. Besonders aufstrebende Kandidaten sind organische Halbleiter für organische Festkörperlaser (abgekürzt OSSL, organic solid-state laser), welche sich gut verarbeiten lassen, leicht spektral und chemisch abstimbar sind und zusätzlich eine hohe mechanische Flexibilität aufweisen.^[11] Darüber hinaus ist die Entwicklung moderner Technologien, basierend auf organischer Elektronik, ein Trend, der auch in anderen technischen Komponenten wie in organischen Leuchtdioden (OLEDs)^[12], in organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs)^[13] oder in den bereits erwähnten organischen Solarzellen (OSCs)^[14] wiederzufinden ist. Dass die organische Elektronik tatsächlich in unserem alltäglichen Leben Einzug erhält, wird immer mehr Menschen durch OLED-Displays in kommerziellen Fernsehern und Mobilgeräten zunehmend bewusst. 1987 berichteten erstmalig *Tang* und *Van Slyke* von der *Eastman Kodak Company* von einem organischen Diodenaufbau.^[15] Genau 20 Jahre später wurde 2007 der Öffentlichkeit der erste OLED-Fernseher von *Sony* vorgestellt und im Jahr 2019 und 2020 präsentierte *Samsung* mit den *Samsung Galaxy Flip* und *Galaxy Fold* Smartphone-Modelle, deren Bildschirm faltbar ist.^[16] Gefördert wird diese Entwicklung schließlich durch großflächige und kostengünstige Herstellung von OLEDs gegenüber anorganischen Komponenten.^[17] Angesichts des Potentials einer deutlich höheren Energieeffizienz im Vergleich zu herkömmlichen Beleuchtungsquellen, haben darüber hinaus OLED-Bauteile Einzug in der Beleuchtungstechnik gefunden. 15 % des weltweiten Stromverbrauchs wird für die Beleuchtung benötigt und trägt infolgedessen, ca. 5 % der weltweiten Treibhausgasemissionen bei.^[18] Folgerichtig kann der Ausbau der organischen Elektronik in Anbetracht der aktuellen Energiekrise^[19] und der globalen Klimaerwärmung eine Schlüsseltechnologie für die Bewältigung der gesellschaftlichen Herausforderungen sein, neue Lösungskonzepte der genannten weltweiten energietechnischen Problematiken zu finden. Somit steht auch die Organische Chemie vor der Aufgabe, neue funktionelle π -Systeme mit

zielgenauen Eigenschaften zu entwickeln. Ein klassischer Syntheseweg unter Missachtung der atomökonomischen Effizienz, Abfallvermeidung und Energieeinsparungen kann hierbei unter ökonomischen und ökologischen Aspekten nicht mehr zielführend sein. Um den komplexen Anforderungen innerhalb der diversen Anwendungsbereiche gerecht zu werden, müssen daher neue Synthesemethoden geschaffen werden.

Im Arbeitskreis von *Müller* steht daher bereits seit Jahren die Entwicklung neuer Ein-Topf-Verfahren zur Synthese von funktionellen π -Systemen auf Basis verschiedener Heterocyclenklassen im Fokus. Oftmals gestützt durch palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen gelingt der Aufbau effizient und elegant. *D'Souza* und *Muschelknautz* etablierten eine konsekutive Dreikomponentenreaktion, die auf einer Insertions-*Sonogashira*-Kupplungs-*Michael*-Additions-Sequenz basierten und welche später von *Denißen* durch ein vergrößertes Substratspektrum weiterentwickelt wurde (Schema 7). Dadurch konnten oxindolbasierte Merocyanine zugänglich gemacht werden, die sich durch Ihre variablen Emissionen in Lösung und Festkörper als interessante Zielstrukturen präsentierten.



Schema 7: Insertions-*Sonogashira*-Kupplungs-*Michael*-Additions-Sequenz zur Synthese von Oxindol-Merocyaninfarbstoffen nach *Denißen*.^[20]

Das durch die *Michael*-Addition eingeführte Piperazin konnte darüber hinaus als Linker für die Verknüpfung mit weiteren Chromophorsystemen genutzt werden. Infolgedessen wurden eine Reihe an Bichromophoren dargestellt, unter denen die Verknüpfung mit einem Triarylamin-Fluorophor zu einem Weißlicht-Emitter führte (Abbildung 3). Erzeugt wurde die Mischfarbe durch das ungewöhnliche Emissionsverhalten der aggregationsinduzierten dualen Emission (AIDE).^[21]

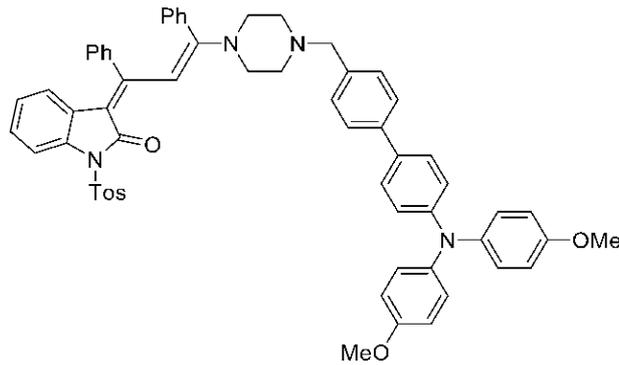


Abbildung 3: Weißlicht-emittierender Oxindol-Merocyanin-Bichromophor.^[21]

Die Ergebnisse zu den photophysikalischen Untersuchungen der Merocyanin-Systeme deuten auf ein großes Potential der oxindolbasierten Chromophore hin. Die Oxindol-Einheit erweist sich dabei als ein idealer Baustein neue ausgedehnte π -Systeme aufzubauen und die Carbonyl-Funktionalität als Akzeptor in *push-pull*-System zu nutzen. Zudem besitzt die 3-Position des Oxindols auf Grund der benachbarten Carbonyl-Gruppe eine gewisse CH-Acidität und kann, wie es in der Literatur bereits beschrieben wurde, mit Aldehyden Kondensationsreaktionen eingehen.^[22] An dieser Stelle stellt die Verknüpfung mit donorsubstituierten Zimtaldehyden einen neuen Zugang zu strukturähnlichen Merocyaninen dar (Schema 8). Zudem kann auf Grund der Abwesenheit der Phenylsubstituenten an der Dien-Seitenkette die etablierte Struktur nach *Denißen* weiter vereinfacht werden (vgl. mit Schema 7). Die so erhaltene Stoffklasse wird IUPAC-konform den 3-Arylallylidenindolinonen zugeordnet.



Schema 8: Synthesekonzept zur Darstellung von 3-Arylallylidenindolinonen.

Aus diesem Gedankenexperiment lässt sich konsistent das Ziel dieser Arbeit formulieren. Zunächst galt es, eine modulare und diversitätsorientierte Synthese für die 3-Arylallylidenindolinone zu entwickeln, um darauffolgend eine breite Substanzbibliothek aufzubauen. Da das Strukturmotiv der Oxindol-Merocyanin-Farbstoffe als Vorbild dient, werden vorzugsweise die Zimtaldehyd-Derivate mit elektronenreichen Substituenten dekoriert und durch Kondensationsreaktionen mit der Oxindol-Einheit verknüpft. Die so generierten Chromophorsysteme sollen anschließend auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Anhand der Substanzbibliothek steht hierbei die Gewinnung neuer Erkenntnisse über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf der Agenda. Die Ergebnisse können im Anschluss genutzt werden, zweckgerichtete Strukturmodifikationen durchzuführen, um somit gewünschte Absorptions- und Emissionseigenschaften einzustellen. Insbesondere die

Darstellung von Festkörperemittern mit aggregationsinduziertem Emissionsverhalten sind erstrebenswert.

Fortführend sollte durch nucleophile Substitutionen oder andere C-N-Kupplungsreaktionen eine Funktionalisierung am freien Stickstoff der Indolinon-Einheit erfolgen. So wird ein potenzieller Syntheseweg für mögliche Bichromophore geschaffen. Im Vergleich zu *Denißens* Bichromophorsystem ist folglich eine Neuausrichtung der Chromophore zueinander realisierbar.

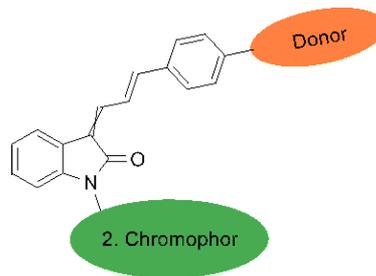


Abbildung 4: Schematischer Aufbau von Bichromophoren basierend auf der 3-Arylallylidenindolinon-Struktur.

4. Literaturübersicht

4.1. Multikomponentenreaktion

Unsere Gesellschaft steht im Anbetracht des anthropogenen Klimawandels und der stetig wachsenden Umweltverschmutzung vor der Aufgabe, das Bewusstsein über begrenzten Ressourcen und des sensiblen Ökosystems unserer Erde zu schärfen. Die ökologische Verantwortung des Menschen muss eine zentrale Rolle im alltäglichen Leben, aber auch in der Industrie einnehmen und die Entwicklung und Weiterentwicklung zukünftiger Produktionsprozesse bestimmen. Das Carbon Disclosure Project (CDP) ist eine Non-Profit-Organisation mit der größten Datenbank zur CO₂-Emissionsmengen von Unternehmen und Kommunen und stellte im September 2022 ein ernüchterndes Zeugnis für die G7-Staaten aus. Das angestrebte Ziel, die globale Klimaerwärmung auf unserem Planeten unter 1.5 °C zu halten, wird mit dem bisherigen Bemühen der Industrieländer nicht erreicht. Unser Planet steuert stattdessen auf eine Temperaturerhöhung von 2.7 °C zu.^[23] Klimaforscher erwarten bei diesem drastischen Temperaturanstieg, dass zukünftig Teile der Erde unbewohnbar werden. Das Fazit dieses Berichts liegt auf der Hand. Die Dringlichkeit, nachhaltige Strategien zu fördern und auszubauen, ist so groß wie nie zuvor. Auch die chemische Industrie und Forschung steht somit vor einer immensen Herausforderung und in der Pflicht, einen Wandel voranzutreiben. Grundlegende Konzepte wie die „Ideale Synthese“ nach *Hendrickson*^[24] und die 12 Prinzipien der „Grünen Chemie“ von *Anastas*^[25] wurden bereits vor Jahren formuliert und ausgearbeitet. Nun gilt es dem Leitfaden mit notwendiger Konsequenz zu folgen. Die Kernaussagen dieser Konzepte umfassen die Forderung, neue Zielverbindungen sicher, ressourcen- und zeiteffizient darzustellen. Dabei sollen in modernen Synthesestrategien eine gute Atomökonomie und die Abfallvermeidung berücksichtigt werden. Neuen Synthesewerkzeugen obliegt es, diversitätsorientiert komplexe Verbindungen durch ein zielgerichtetes Design aufbauen zu können. Diese wegweisenden Aspekte gehen unweigerlich mit einer Reduktion der CO₂-Emission im Produktionsprozess einher und helfen modernen Chemiker*innen der gesellschaftlichen Verantwortung gerecht zu werden.

Bei der Suche nach nachhaltigen Synthesemethoden nimmt das Konzept der Multikomponentenreaktion (MCR) eine wichtige Rolle ein. Definiert werden Multikomponentenreaktionen als Reaktionen, welche drei oder mehr Reaktanden in einem Gefäß zu einer Zielverbindung umsetzen.^[26] Im Falle der klassischen Synthese werden insbesondere für komplexe Moleküle mehrstufige Synthesen benötigt, denen jeweils Isolierungsschritte von Zwischenprodukten angeschlossen sind. In einer MCR reagieren jedoch die Zwischenprodukte *in situ* weiter, wodurch konsequent Reinigungsschritte obsolet werden (Abbildung 5). Die Synthesemethode kombiniert somit die Minimierung des Arbeits- und Zeitaufwands mit der Nachhaltigkeit eines reduzierten Ressourcenverbrauchs.^[27]

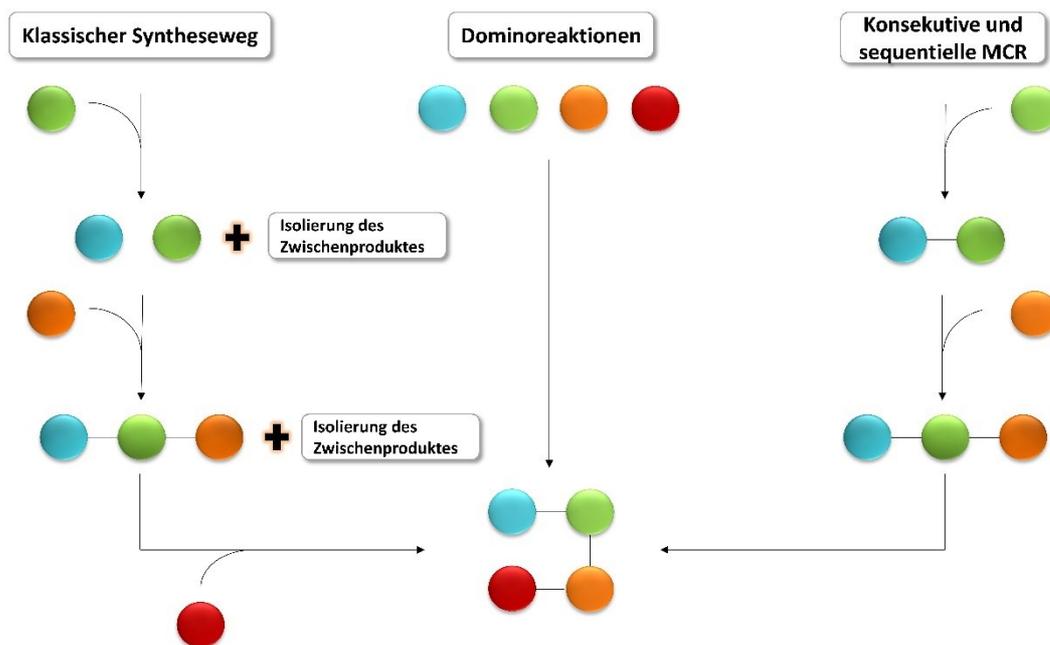
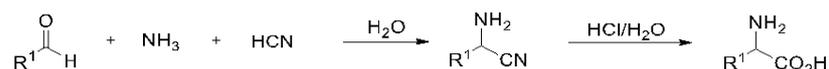


Abbildung 5: Schematischer Vergleich der klassischen Syntheseführung und der MCRs.

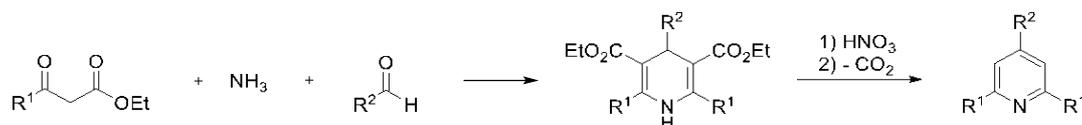
Unterschieden werden die Multikomponentenreaktionen mit Hilfe von drei Klassifizierungen. Bei diesen Klassifizierungen handelt es sich um die konsekutive und sequentielle MCR sowie die Dominoreaktion.^[28] Hierbei ähnelt die konsekutive MCR der sequentiellen Reaktionsführung, da in beiden Fällen die Startmaterialien bzw. Reaktanden dem Reaktionsgemisch sukzessive hinzugegeben werden. Allerdings erlaubt die konsekutive MCR eine Variation der Reaktionsbedingungen nach jedem Reaktionsschritt, während konstante Reaktionsbedingungen für die sequentiellen MCR obligatorisch sind. Gegenüber diesen beiden freien Formen der MCR sind die Auswahlregeln einer Dominoreaktion die strengsten. Schon zu Beginn müssen alle Substrate bei diesem Reaktionstyp in einem Reaktionsgefäß vorliegen und die Reaktionsparameter dürfen bis zum Abschluss der Reaktion nicht verändert werden, damit eine MCR als Dominoreaktion charakterisiert werden kann. Daraus folgt, dass ein besonderes hohes Maß an Syntheseplanung auf Grund der simultanen Gegenwart aller Reaktanten erforderlich ist. Eine hohe Selektivität jedes aktiven Zwischenproduktes und jedes einzelnen Reaktionsschrittes muss für eine gezielte Reaktionsreihenfolge bzw. Umsetzung entsprechend vorausgesetzt werden, um unerwünschte Nebenreaktionen und somit unerwünschte Nebenprodukte auszuschließen.^[29] Daher wird bei Dominoreaktionen die Reaktivität der Startmaterialien und die der Zwischenspezies mit einem besonderen Augenmerk gewählt. Insbesondere die Vermeidung von Nebenprodukten ist bei der Konzipierung einer MCR unerlässlich, da in der Regel die Komplexität mit jedem zusätzlichen potenziellen Reaktanden steigt. Als logische Konsequenz korreliert die Komplexität ebenfalls mit der Anzahl an Syntheseschritten.

Es ist zu erwähnen, dass die Multikomponentenreaktion keine Synthesemethode ist, die in der jüngeren Vergangenheit konzipiert wurde. Die Geschichte der MCR reicht vielmehr bereits bis in das Jahr 1850 zurück. Zu dieser Zeit etablierte *Strecker* eine Dreikomponentenreaktion zur Darstellung von α -Aminosäuren, in welcher α -Aminosäuren durch die Umsetzung von Aldehyden, Ammoniak und Cyanwasserstoff generiert wurden (Schema 9).^[30] Als Aminkomponente können in dieser MCR primäre und sekundäre Amine, aber auch Ammoniak als unsubstituierte Komponente verwendet werden.



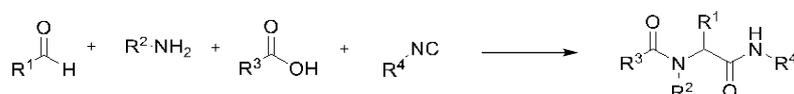
Schema 9: Dreikomponentensynthese von α -Aminosäuren nach *Strecker*.^[30]

Im 19. Jahrhundert wurde ebenfalls eine der bekanntesten MCRs, die *Hantzsch'sche*-Pyridin-Synthese entwickelt.^[31] Die 1881 veröffentlichte Reaktion findet bis heute eine breite Anwendung durch zahlreich weiterentwickelte Formen, da sie einen leichten Zugang zu divers substituierte Pyridinen ermöglicht. Unter anderem werden Pyridine in der Koordinationschemie verwendet um effiziente metallorganischen Katalysatoren zu entwickeln^[32], aber auch als Organokatalysatoren, wie die zahlreichen Anwendungen von 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) und seinen Derivaten zeigen.^[33]



Schema 10: *Hantzsch'sche*-Pyridin-Synthese.

Neben der historischen Relevanz ist auch die hohe strukturelle und funktionelle Diversität der Produkte, die mit MCR synthetisiert werden können, von äußerst großer Bedeutung. Die *Ugi*-Reaktion zeigt beispielsweise eindrucksvoll, wie durch eine hohe Toleranz an verschiedenen Substitutionsmustern der Substrate ganze Substanzbibliotheken rasch aufgebaut werden können.^[34] Beginnend mit der Kondensation einesamins mit einer Carbonylverbindung wird zunächst ein Imin gebildet, welches durch eine Carbonsäurekomponente protoniert wird. Das entstehende Carboxylat ist nucleophil und bildet in ein trimolekularen Reaktion mit einem Isocyanid und dem Imin ein instabiles Produkt, dass irreversibel unter Verschiebung der Acylgruppe ein *Bis*-Amid bildet. Es handelt sich folgendermaßen um eine Domino-Vier-Komponentenreaktion, die die mehrfache Verknüpfung von C-C- und C-N-Bindungen ermöglicht.

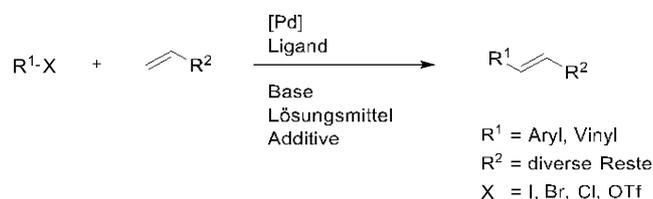


Schema 11: Reaktionsschema der *Ugi*-Vier-Komponentenreaktion.^[34a]

Bei den drei dargestellten Beispielreaktionen lässt sich bereits erkennen, dass die MCR durch polare Reaktionsmechanismen realisiert werden. Die Carbonyl-Funktionalität, Imine bzw. Iminiumionen sowie Isonitrile und verschiedene *Michael*-Systeme finden hierzu häufig Verwendung. Neben den klassischen Organischen Synthesen werden auch Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen als MCR durchgeführt.^[35] Diese ermöglichen, unter milden Bedingungen reaktive Intermediate zu erzeugen. Beispielsweise palladiumkatalysierte Reaktionen wie die *Heck*-, *Sonogashira*- und *Suzuki*-Kupplung bieten auf Grund ihrer hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen einen erweiterten Zugang zu diversitätsorientierten Synthesekonzepten.^[28, 36] Im nachfolgenden Kapitel 4.2 wird die *Heck*-Reaktion hierzu genauer vorgestellt.

4.2. Heck-Reaktion

Die Polaritätsdifferenz von C-C-Bindungen in Kohlenstoffgerüsten ist auf Grund der Abwesenheit von Elektronegativitätsunterschieden sehr gering. Für den organischen Chemiker resultiert daraus eine erhebliche Hürde, C-C-Bindungen zu adressieren und dadurch neue kohlenstoffbasierte Verbindungen aufzubauen. Die Natur als Vorbild löst diese Problematik elegant mit Hilfe von Enzymen in organokatalytischen Reaktionen, allerdings lassen sich diese Prozesse infolge ihrer Komplexität nicht immer im Chemielabor reproduzieren.^[37] Lange waren daher komplexe Strukturen vollsynthetisch unzugänglich und neue Methoden für solche Synthesehürden sehr gefragt. Erst im Jahr 1972 gelang es *Richard F. Heck*, Palladium-katalysiert C-C-Bindungen zwischen Olefinen und Arylhalogeniden oder Vinylhalogeniden zukuñpfen (Schema 12).^[38] Ihm wurde deshalb etwa 40 Jahre später zusammen mit *Ei-ichi Negishi* und *Akira Suzuki* der Nobelpreis der Chemie im Jahr 2010 verliehen.^[39]

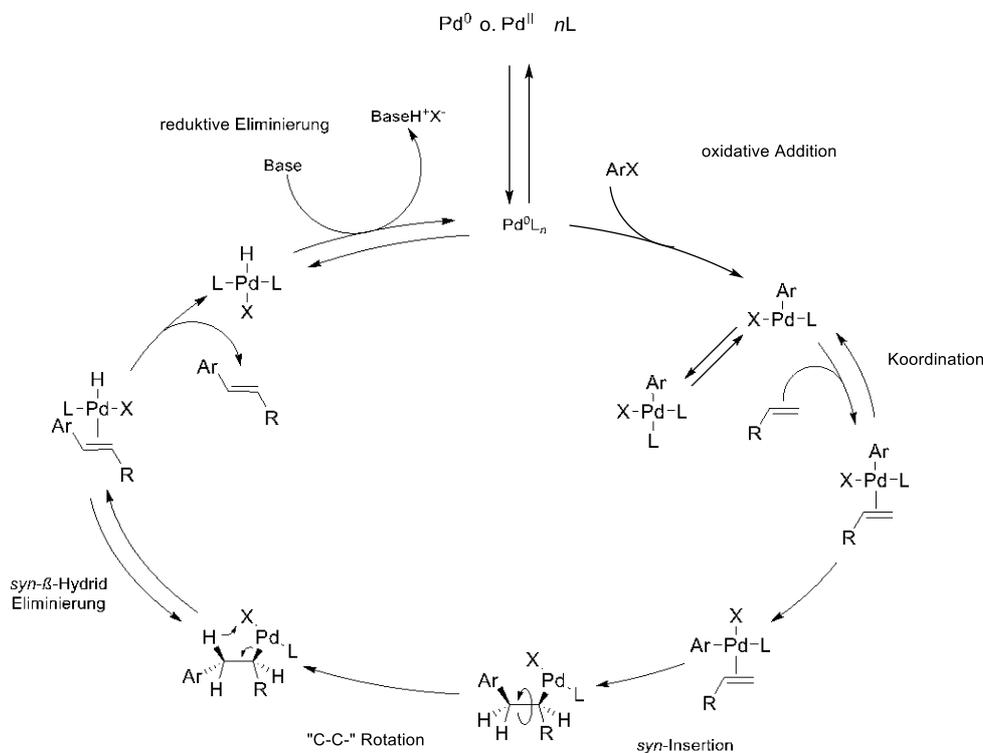


Schema 12: Allgemeines Reaktionsschema der Heck-Reaktion.

Negishi und *Suzuki* entwickelten ihrerseits ebenfalls Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen, welche allerdings genauer genommen als Kreuzkupplungsreaktionen zusammengefasst werden. Im Gegensatz zur Heck-Reaktion basieren diese Reaktionen sowie die *Sonogashira*-Kupplung auf der Verwendung von zusätzlichen metallorganischen Verbindungen, wie z. B. der Organokupfer-, Organobor- oder Organozinkverbindungen.^[40] In einem Transmetallierungsschritt wird die organische Kupplungskomponente auf das Palladium übertragen. Da die Vinylverbindung bei der Heck-Reaktion an die katalytisch aktive Palladiumspezies koordiniert und einen π -Komplex bildet, entfällt dieser Katalyseschritt.

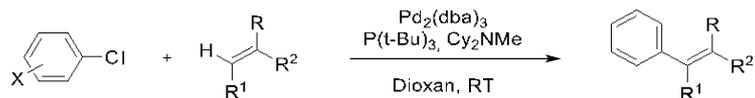
Die nach *Richard F. Heck* benannte Reaktion ist in der Literatur auch häufig unter dem Namen der *Mizoroki-Heck*-Reaktion angeführt. *Mizoroki* entdeckte fast zeitgleich eine Palladium-gestützte Kupplung zwischen Iodbenzol und Alkenen^[41], postuliert wurde jedoch der bis heute anerkannte Mechanismus von *Heck*. Das Postulat formuliert einen Katalysezyclus, der mit der Reduktion einer Palladium(II)-Spezies beginnt. Die katalytische Spezies dieser Reaktion ist somit ein elektrisch neutraler Pd^0 -Komplex, welcher auf Grund der hohen Reaktivität an die polarisierte C-X-Bindung des eingesetzten Arylhalogenids addiert und dabei formal zu einer Pd^{II} -Verbindung oxidiert (Schema 13). Bezeichnet wird dieser Vorgang daher als oxidative Addition. In einem nächsten Schritt koordiniert die eingesetzte Alkenverbindung an die Organopalladiumspezies, welche dafür als ein dreifach koordinierter Palladiumkomplex vorliegt. Gebildet wird diese aktive Verbindung durch ein Gleichgewicht mit einer vierfachkoordinierten

Spezies. Neben dem Halogen und dem organischen Liganden sind die restlichen Koordinationsstellen von üblicherweise verwendeten phosphanbasierten Liganden besetzt. Insbesondere durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden wird das Gleichgewicht auf die Seite der dreifach koordinierten Verbindung verlagert. Nach der Alken-Koordinierung erfolgt eine *syn*-Insertion. Dabei inseriert das Alken in die Pd-Ar-Bindung, wodurch die neue C-C-Bindung verknüpft wird. Es folgt eine *syn*- β -Hydrid-Eliminierung, die auf Grund der sterischen Begünstigung im abgebildeten Katalysecyclus eine *trans*-angeordnete Doppelbindung bildet. In einem abschließenden Schritt findet eine reduktive Eliminierung statt unter der Anwesenheit einer Base, welche für die Regeneration der katalytisch aktiven Palladiumspezies verantwortlich ist. Der Einsatz einer Base ist daher als Additiv für einen neuen nachfolgenden Cyclus unerlässlich.



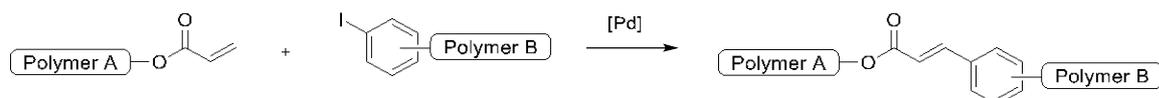
Schema 13: Schematische Darstellung des allgemeinen Katalysecyclus der Heck-Reaktion.

Seit der Entdeckung wird die Erfolgsgeschichte der Heck-Reaktion durch die stetige Weiterentwicklung in unzähligen Forschungsarbeiten und neuen Anwendungsbereichen weitergeschrieben. Infolgedessen gehört die Heck-Reaktion zu den am besten untersuchten Kupplungsreaktionen und das Katalysatorsystem wird durch diverse alternative Liganden laufend neuen Anforderungen für ein erweitertes Substratspektrum angepasst.^[42] Als Beispiel kann die Arbeit von Littke und Fu angeführt werden, denen es gelang, mit Hilfe $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, den Liganden $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ und der Base *N,N*-Dicyclohexylamin (Cy_2NMe) aktivierte Arylchloride mit einer Vielzahl von Olefinen in Dioxan bei Raumtemperatur umzusetzen.^[43]



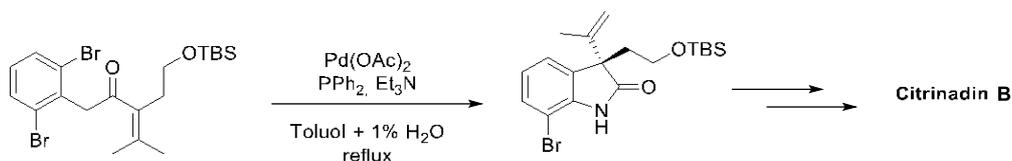
Schema 14: Heck-Kupplung von aktivierten Arylchloriden bei Raumtemperatur nach *Fu*.^[43]

Die anhaltenden Weiterentwicklungen förderten letztlich die Erschließung neuer Anwendungsbereiche in der Polymer-^[44], Naturstoff-^[45] und Farbstoffchemie^[46]. So werden Polymer-Polymer-Konjugate werden unter anderem modular durch *Heck*-Kupplungen mit endständigen Aryliodiden und Acrylaten an Polymerketten synthetisiert und somit der zielgenaue Aufbau von Blockcopolymeren ermöglicht.^[47]



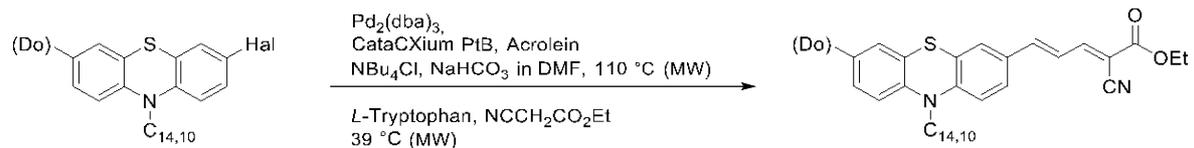
Schema 15: Heck-basierte Copolymersynthese.

Ebenfalls basiert eine große Anzahl an Naturstoffsynthesen auf die Verwendung von intramolekularen *Heck*-Reaktionen.^[48] Beispielsweise wurde in der Totalsynthese von Citrinadin B von *Wood et al.* eine Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion für den Aufbau eines quaternären Stereozentrums genutzt.^[49]



Schema 16: Ausschnitt aus der Totalsynthese von Citrinadin B.^[49]

Der Einsatz von Katalysatoren deckt sich im besonderen Maß mit den Anforderungen einer „idealen Synthese“, wie sie bereits in Kapitel 4.1 formuliert wurde. So sind Katalysatoren in der Lage durch das Herabsetzen der Aktivierungsenergie die Kinetik von chemischen Reaktionen zu verändern bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Die chemische Industrie macht sich bereits die Vorteile katalytischer Prozesse in 90 % ihren Wertschöpfungsketten zunutze.^[50] Die Implementierung von katalysierten Reaktionen in MCRs bietet daher ein enormes Potential effiziente und ressourcenschonende Syntheserouten zu entwerfen und die Vorteile beider Methoden zu vereinen.^[28] Die Arbeitsgruppe *Müller* beschäftigt sich bereits seit Jahren mit der Entwicklung neuer Ein-Topf-Verfahren, die katalysiert, effizient und umweltfreundlich sind. Stellvertretend kann die Etablierung der *Heck*-basierten Drei-Komponentensynthese von Phenothiazinyl-Mercocyaninen durch *Marvin Stephan* angeführt werden.^[51] Die von ihm entwickelte Multikomponentensynthese führte gegenüber vergleichbaren Systemen von *Tim Meyer* zu π -Systemen, welche um eine Doppelbindungseinheit erweitert wurden.^[52] Die somit synthetisieren Mercocyanine präsentierten enorm verstärkte und rotverschobene Absorptionen. Zudem sind die Verbindungen vielversprechend für Farbstoffsolarzellen darzustellen.



Schema 17: Konsekutive Drei-Komponentensynthese von Phenothiazinyl-Merocyaninen nach *M. Stephan*.^[51]

4.3. Aggregationsinduzierte Emission (AIE)

Das photophysikalische Phänomen der aggregationsinduzierten Emission (AIE, aggregation-induced emission) und der aggregationsinduzierten verstärkten Emission (AIEE, aggregation-induced enhanced emission) beschreibt die Akkumulation von Molekülen, welche durch die räumliche Nähe miteinander wechselwirken und in Folge des Zusammenschlusses strahlungslose Zerfallsprozesse von optisch angeregten Farbstoffen unterdrückt werden. Der Aggregationsprozess führt zu einer Versteifung des Moleküls, da eine Einschränkung der intramolekularen Bewegungen (RIM, restriction of intramolecular motion) verursacht wird. Die eingeschränkten Bewegungen umfassen die intramolekularen Rotationen (RIR, restriction of intramolecular rotation) oder auch die intramolekularen Vibrationen (RIV, restriction of intramolecular vibration). So lumineszieren Farbstoffe mit einem AIE- oder AIEE-Effekt in verdünnten Lösungen kaum bis nicht, jedoch lässt sich in konzentrierten Lösungen eine intensive Emission beobachten.

Geprägt wurde der Begriff AIE durch *Tang* und seine Mitarbeiter im Jahr 2001.^[53] So wurde das Lumineszenzverhalten einer Reihe von Silolderivaten sowohl in Lösungen als auch in festen Filmen untersucht. Der wohl bekannteste Vertreter ist das Hexaphenylsilol (HPS) mit seiner propellerartigen oder auch Schiffschrauben-ähnlichen Struktur (Abbildung 6).

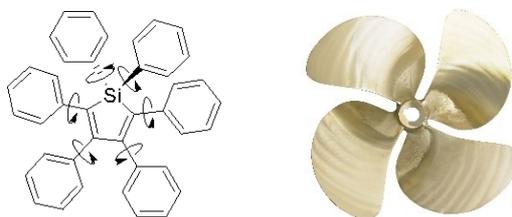


Abbildung 6: Schematischer Vergleich der Hexaphenylsilol-Struktur (HPS) mit einer Schiffschraube.

Die Phenylreste agieren in Lösung wie dynamische Rotoren, weshalb eine Depopulation des angeregten Zustandes durch nicht-strahlende Prozesse begünstigt wird. In einem Experiment wurde in einer Probenreihe schrittweise der Wassergehalt eines Aceton/Wasser-Gemischs erhöht und so eine Aggregation der HPS-Moleküle provoziert. So wurde verzeichnet, dass durch die Aggregation ein sprunghafter Anstieg der Fluoreszenzintensität verursacht wird. Die propellerartige Struktur erklärt diese Beobachtung, da im Aggregat keine π - π -Stapelprozesse stattfinden können und die intermolekulare Wechselwirkungen die freie Drehbarkeit der Phenylsubstituenten blockieren.^[54] Nach der optischen Anregung des HPS stehen folglich weniger vibronische Relaxationswege zur Verfügung und der Übergang in den Grundzustand durch die Emission von Licht im sichtbaren Bereich favorisiert wird.

In vielen Fällen wird für lösungsaktive Fluorophore im Festkörper, im Film und in hoch konzentrierten Lösungen hingegen eine Abnahme der Emissionsintensität festgestellt.^[55] Dieser gegenteilige Effekt des AIE-Phänomens ist als Konzentrationslöschung (CQ, concentration

quenching) oder als aggregationsbegründete Löschung (ACQ, aggregation-caused quenching) bekannt. Die Pyren-Chromophore zum Beispiel weisen ausgezeichnete photophysikalische Merkmale wie beispielsweise blaue Emission bei hoher chemischer Stabilität und hohen Quantenausbeuten auf, die sie für die Anwendung in organischen Leuchtdioden attraktiv machen. Allerdings können Pyrene konzentrationsbedingt Excimere bilden, welche die Fluoreszenz erheblich verringern oder gänzlich löschen.^[56] Solche Löschungseffekte stellen für die technische Anwendung gravierende Hürden dar und müssen z. B. durch Modifikationen der Struktur mit Hilfe von großen, sterisch anspruchsvollen Substituenten mit einem hohen Maß an Sterik überwunden werden. Um diese Arbeitsschritte zu umgehen, bietet die zielgenaue Entwicklung von Fluorophoren mit implizierten AIE-Eigenschaften eine vielversprechende Alternative und Lösung.

Ein intensiv untersuchtes Forschungsfeld ist dabei der Einbau von AIE-Chromophoren in den bereits erwähnten Organischen Leuchtdioden (OLEDs). Eine Zusammenführung der Konzepte von AIE und TADF (thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz) ist unter anderem besonders von Erfolg gekrönt.^[57] Als gutes Beispiel kann hier die unsymmetrische Donor-Akzeptor-Donor-Struktur des Dibenzothiophen-benzoyl-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridins (DBT-BZ-DMAC) angeführt werden (Abbildung 7). Aufgrund der verdrehten Konformation und des gut getrennten höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) konnten sowohl AIE und TADF-Effekte in DBT-BZ-DMAC realisiert werden.^[58]

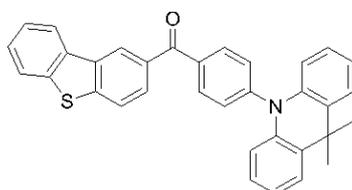
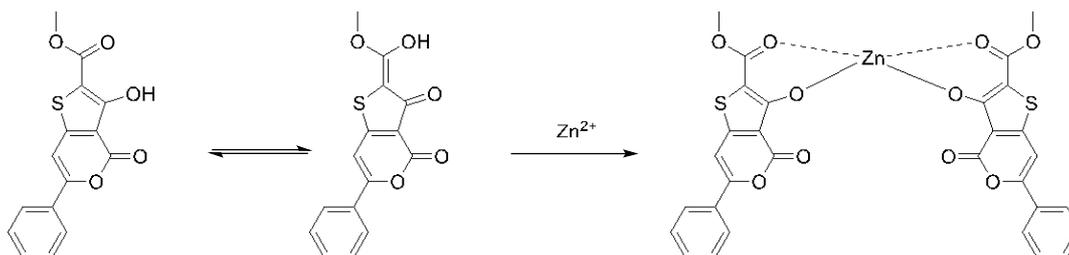


Abbildung 7: Struktur des DBT-BZ-DMAC mit AIE- und TADF-Eigenschaften.^[58]

Des Weiteren eignen sich AIE-Farbstoffe, auch *AIEgens* genannt, für den Einsatz in der Chemosensorik. Eine Reihe an spezifischen Strategien ermöglicht die Erkennung von Metallionen wie Kupfer(II)-, Eisen(III)-, Zink(II) und Aluminium(III)-ionen. *AIEgens* verknüpft mit chelatisierenden Molekülen sind beispielsweise in der Lage, Metallionen spezifisch nachzuweisen. Die Koordination der Rezeptorgruppen mit dem Metallion führt zu Lumineszenz durch die Einschränkung der intramolekularen Bewegungen.^[59] *Pratap et al.* entwickelten beispielsweise ein AIE-basiertes Thieno[3,2-c]pyran-Derivat, das in Gegenwart von Zn^{2+} ein optisches Signal erzeugt, indem es den koordinationsinduzierten Komplexierungsmechanismus ausnutzt (Schema 18).^[60] Das Nachweisverfahren zeigte selektiv eine ~ 7 -fache Fluoreszenzverstärkung nach der Bindung mit Zn^{2+} -Ionen im Vergleich zu anderen Metallionen und zeigte eine beeindruckende Nachweisgrenze von $0,67 \mu M$.



Schema 18: Zink(II)-Komplexierung durch ein Thieno[3,2-c]Pyran-AIEgen.^[60]

Darüber hinaus wurden *AIEgens* entwickelt, welche zur Überwachung von pH-Werten in Lösungen dienen oder auch Enzyme und Proteine nachweisen können (Abbildung 8).^[61] *Tang et al.* synthetisierte ein AIE-aktiven und pH-sensiblen Tetraphenylethen-Cyanin-Fluorophor, der im sauren Milieu rotes Licht emittiert. Protoniert wird dabei die Sulfonatgruppe, wodurch die Hydrophobie zunimmt und eine Aggregation induziert wird. In einer basischen Umgebung wird hingegen die Doppelbindung an der Indolium-Einheit durch ein Hydroxidion angegriffen. Die Konjugation zwischen der TPE-Einheit und dem Indolium-Anteil wird aufgehoben, weshalb der Chromophor rot fluoresziert.^[62]

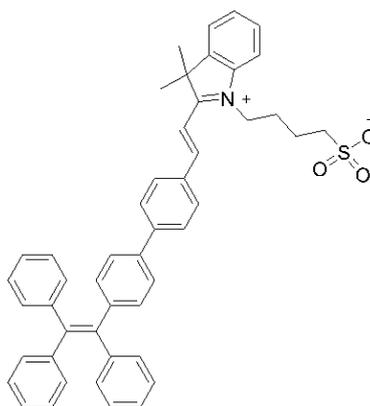
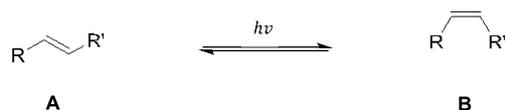


Abbildung 8: Struktur des pH-empfindlichen Fluorogens TPE-Cy, bestehend aus Tetraphenylethen (TPE) und Cyanin (Cy).^[62]

4.4. Photoisomerisierung

Die photoinduzierte *cis/trans*-Isomerisierung einer Doppelbindung ist eine der am besten untersuchten photochemischen Reaktionen. Es handelt sich dabei um einen intramolekularen Prozess, weshalb Diffusionsprobleme nicht auftreten und auch kurzlebige Singulettzustände reagieren. Einer der bekanntesten *cis/trans*- bzw. *E/Z*-Photoisomerisierung sind die Isomerisierungen von Stilben und Azobenzol mittels UV/VIS-Bestrahlung. Wie die meisten Photoisomerisierungen sind diese Art von Reaktionen reversibel.

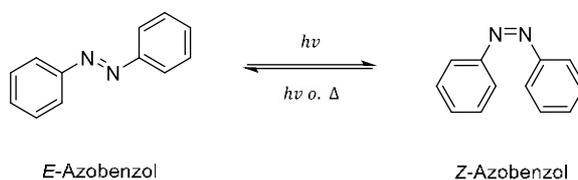


Schema 19: Schematische Darstellung der *cis/trans*-Photoisomerisierung.

Unterschieden werden die reversiblen Photoreaktionen in drei Kategorien^[63]:

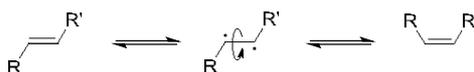
- 1) Die Energiebarriere zwischen Isomer A und B ist so gering, dass neben der photochemischen auch eine thermische Isomerisierung möglich ist.
- 2) Die Energiebarriere für die Reaktion $A \rightarrow B$ ist hoch, sodass eine Isomerisierung von $A \rightarrow B$ nur photochemisch ablaufen kann. Allerdings gilt dies nicht für die Reaktion $B \rightarrow A$, welche auch thermisch induziert möglich ist.
- 3) Die Isomerisierung von $A \rightarrow B$ und $B \rightarrow A$ ist auf Grund einer zu hohen Potentialbarriere thermisch nicht möglich, sondern nur photochemisch.

Die Isomerisierung unter optischer Anregung von Azobenzol fällt beispielsweise unter die zweite Kategorie. In Lösung liegt die Aktivierungsenthalpie für eine thermische Umsetzung von *Z*-Azobenzol nach *E*-Azobenzol bei $\Delta H \approx 96$ kJ/mol, weshalb die Halbwertszeit der thermischen Reaktion bei Raumtemperatur zwei bis drei Tage entspricht. Folgerichtig erfolgt die Isomerisierung von $A \rightarrow B$ ausschließlich photochemisch (Schema 20).^[64]



Schema 20: *E/Z*-Isomerisierung von Azobenzol.

E/Z-Photoisomerisierungen können unsensibilisiert und sensibilisiert ablaufen. Allgemein verlaufen unsensibilisierte *E/Z*-Photoisomerisierungen von Konfigurationsisomeren über die Bildung eines gemeinsamen Zwischenproduktes. Dem Rotationsmechanismus entsprechend ist das Zwischenprodukt ein Diradikal, das sich leicht verdrillen lässt und somit die π -Bindung aufgebrochen ist (Schema 21).



Schema 21: Rotationsmechanismus der *E/Z*-Photoisomerisierung.

Bei der optischen Anregung eines Olefins in den S_1 -Zustand weist die Verdrillung um 90° zur Molekülebene ein Energieminimum der Potentialfläche (Diradikal-Minimum) auf (Abbildung 9).^[65] Hingegen stellt die 90° Verdrillung bei der thermischen Reaktion ein energetisches Maximum dar, dessen Amplitude der benötigten Aktivierungsenergie entspricht. Nach einer optischen Anregung des Olefins ist die Desaktivierung durch einen Singulett-Singulett-Übergang ($S_{\#} \rightarrow S_{\S}$) erlaubt, sodass der Übergang aus dem Energieminimum des S_1 -Zustandes zum Maximum des S_0 -Zustandes erfolgt (Abbildung 9).^[66] Auf Grund des geringen Energieunterschiedes ist der Übergang auf die Hyperfläche des S_{\S} -Zustandes effizient und strahlungslos. Durch ISC (Intersystem Crossing) kann die Reaktion auch aus dem Triplett-Zustand durchlaufen werden. Die Desaktivierung erfolgt ebenfalls aus dem verdrillten Zustand.^[67] In beiden Fällen erfolgt die Desaktivierung mit fast gleicher Wahrscheinlichkeit in Richtung beider Isomere. Dem Mechanismus zufolge gilt die Photoisomerisierung auch als ein effektiver, strahlungsloser Desaktivierungspfad für optisch angeregte Chromophore, welche beispielsweise konjugierten Polyketten beinhalten.

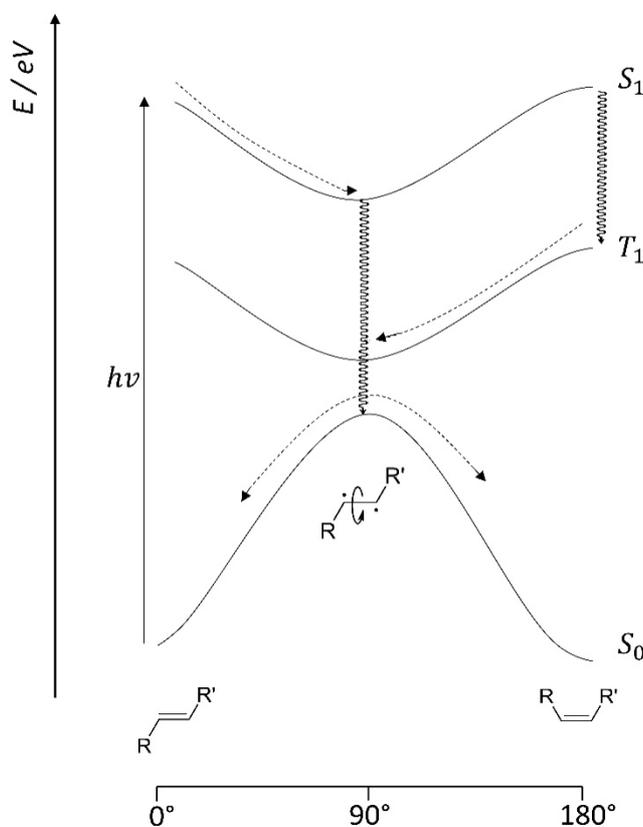
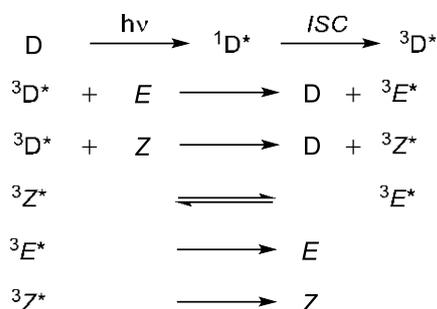


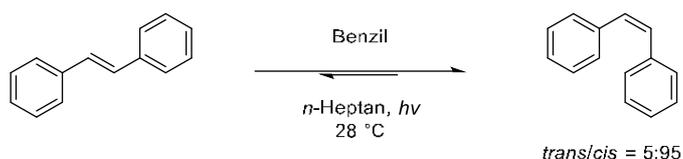
Abbildung 9: Potentialflächendarstellung der *E/Z*-Photoisomerisierung von Olefinen.

Im Falle der sensibilisierten *E/Z*-Photoisomerisierung wird die Reaktion durch Sensibilisatoren wie z. B. Acetophenon, Benzophenon oder Metallkomplexen realisiert. Dabei kommt es zu einem Triplettenergietransfer von einem Sensibilisator als Triplettendonator (D) auf das Olefin (Schema 22). Initiiert wird die Reaktion ebenfalls durch eine optische Anregung des Sensibilisators und die nachfolgende Photoisomerisierung läuft, wie bereits beschrieben, aus der Triplettpotentialfläche des Olefins ab.^[68] Die Quantenausbeuten solch sensibilisierter Prozesse sind durch die Abwesenheit von Nebenreaktionen wie z. B. Valenzisomerisierung höher als von unsensibilisierten Isomerisierungen, da aus dem Triplettzustand solche Reaktionen nicht erfolgen. Im nachfolgenden Schema 22 wird der Reaktionsablauf der sensibilisierten Isomerisierung beschrieben. Hierzu sind die *E*- und *Z*-konfigurierten Olefine mit „*E*“ und „*Z*“ abgekürzt.



Schema 22: Sensibilisierte Photoisomerisierung mittels Triplettenergietransfer.

Sensibilisierte Photoisomerisierungen können beispielsweise genutzt werden um selektiv ein Konfigurationsisomer zu erhalten. Veranschaulicht wird dieses leistungsfähige Synthesewerkzeug durch die Isomerisierung von Stilben unter Verwendung von Benzil, welche *Hammond et al.* etablierte (Schema 23).^[69]



Schema 23: Sensibilisierte *E* → *Z*-Isomerisierung von Stilben mit Benzil.^[69]

Durch einen schnellen, exergonischen Kollisionsprozess kann Benzil im angeregten Zustand effektiv Energie auf *trans*-Stilben übertragen. Der Triplett-Zustand des *cis*-Stilbens ist hingegen energetisch höher als die des Benzils. Dadurch wird der Prozess endergonisch und langsam (Abbildung 10). Zwar können beide Isomere eines Alkens durch einen Photokatalysator sensibilisiert werden, doch sind die Wirkungsgrade unterschiedlich, und es wird ein Zustand erreicht, in dem die Konzentration der einzelnen Spezies konstant bleibt.^[70]

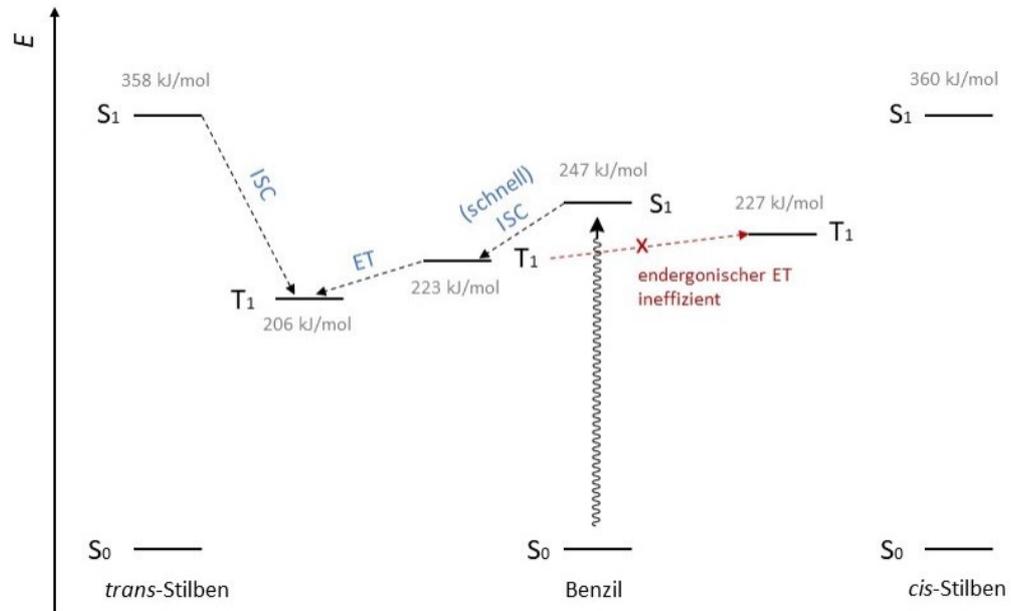


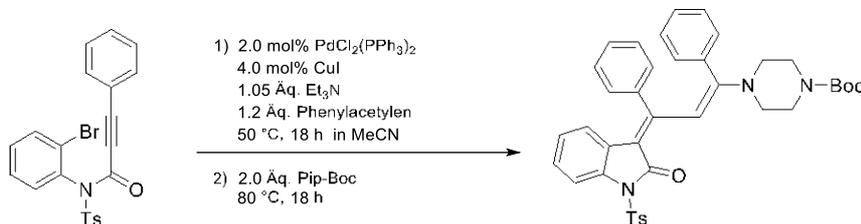
Abbildung 10: Energiediagramm der Singulett und Triplett-Zustände bei der sensibilisierten Photoisomerisierung von Stilben.^[70]

5. Allgemeiner Teil

5.1. Synthese von *NH*-3-Arylallylidenindolinonen 5

5.1.1. Kenntnisstand und Synthesekonzept

Mit der Suche nach einer effizienten und diversitätsorientierten Synthese von 3-Arylallylidenindolinonen sollte ein leichter Zugang zu oxindolbasierten Chromophorsystemen geschaffen werden. Die oxindolbasierten Farbstoffe haben sich bereits in der Vergangenheit als ein vielversprechendes Strukturmotiv für äußerst interessante photophysikalische Eigenschaften präsentiert, wie beispielsweise Propenyliden-Indolone (Schema 24). Sie sind elektronisch neutrale Chromophorsysteme und werden der Stoffklasse der Merocyanine zugeordnet. Definitionsgetreu wird in diesem Fall eine Stickstoffdonoreinheit über eine kurze Polyen-Seitenkette an der 3-Position eines Oxindols mit einer Carbonylgruppe als Sauerstoffakzeptoreinheit konjugativ verknüpft und somit das typische *push-pull*-System der Merocyanine gebildet. Die Propenyliden-Indolone können mit Hilfe der von *D'Souza* und *Muschelknautz*^[71] etablierten Drei-Komponentensynthese dargestellt werden, welche anschließend mit einer Erweiterung des Substratspektrums durch *Denißen*^[20] weiterentwickelt wurde.



Schema 24: Drei-Komponentensynthese von Propenyliden-Indolonen.^[20]

Vertreter der oxindolbasierten Merocyanine fluoreszieren intensiv rot im Festkörper und zeigen teilweise ungewöhnliches Verhalten wie die aggregationsinduzierte Emission (AIE).^[20, 72] Maßgeblich verantwortlich für diese photophysikalischen Charakteristika ist das Zusammenspiel des Donor-Akzeptor-Paares im konjugierten π -System des Merocyanins und die eingeschränkten Freiheitsgrade der Phenylrotatoren im Festkörper. Das wissenschaftliche Interesse an Merocyaninen wurde unter anderem durch die Entdeckung des sogenannten *Brooker Merocyanin 540* gefördert.^[73] Das Strukturmotiv führt zu intensiver Farbsättigung, weshalb Merocyanine ein breites Anwendungsspektrum in organischen Fluoreszenzsensoren^[74], in Laserfarbstoffen^[75], organisch sensibilisierten Solarzellen (DSSCs)^[76] und nichtlinearer Optik (NLO)^[77] finden.

Im Falle der zu synthetisierenden 3-Arylallylidenindolinone sollte ein *push-pull*-System durch ein gezieltes Substitutionsmuster am entfernten Phenylrest R¹ erzeugt und somit das Absorptions-

und Emissionsverhalten signifikant beeinflusst werden. Im Vergleich zu den Propenyliden-Indolonen ist das Molekülgerüst auf Grund der reduzierten Anzahl an Phenylsubstituenten am Polyenbaustein vereinfacht (vgl. Schema 24 mit Abbildung 11).

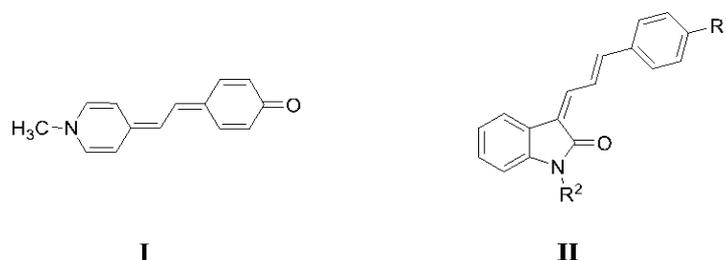
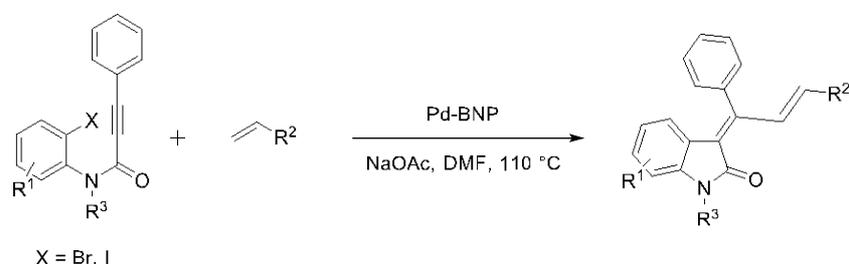


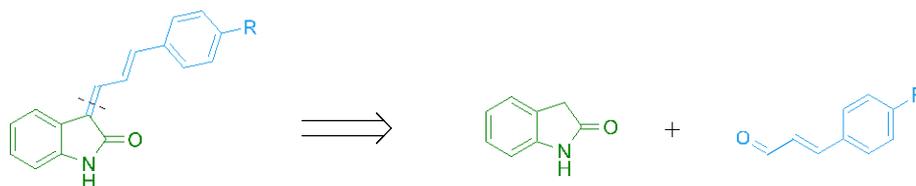
Abbildung 11: Brooker Merocyanin 540 (I) und prototypisches Strukturmotiv der 3-Aryallylideneindolinone (II).

Überraschenderweise sind 3-Aryallylideneindolinone als Farbstoffklasse noch nicht in der Literatur beschrieben worden und ihre photophysikalischen Eigenschaften daher gänzlich unbekannt. Allerdings werden 3-Aryallylideneindolinone als pharmazeutische Wirkstoffe verwendet und sind Gegenstand der medizinischen Forschung. So werden sie als Analoga zu Combretastatin A4 (CA4) in potentiellen Krebstherapien erforscht^[78] oder als Liganden für α -Synuclein-Fibrils^[79] genutzt, um das Verständnis von neurodegenerativen Erkrankungen wie Alzheimer zu vertiefen. Angetrieben durch die pharmazeutische Bedeutung wurden von Parveen z. B. eine Palladium-Nanopartikel-katalysierte Domino-Synthese von 3-Allyliden-2-oxindolen entworfen.^[80]



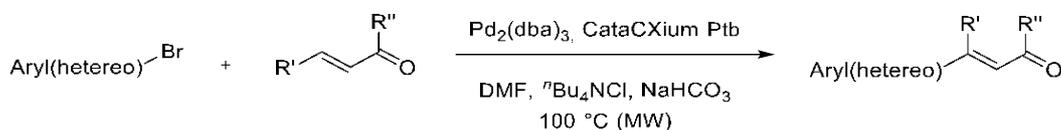
Schema 25: Palladium-Nanopartikel-katalysierte Domino-Synthese von 3-Allylidene-2-oxindolen.^[80]

Um die 3-Aryallylideneindolinone auf ihre Eigenschaften als Farbstoffklasse zu beleuchten, sollte eine neue Syntheseroute auf Basis leicht zugänglichen Startmaterialien entwickelt werden. Im Fokus stand eine Synthese, die gestützt auf das Ein-Topf-Verfahren, die Darstellung und Modifikation des Chromophorsystems möglichst leicht realisieren lässt. Anhand einer retrosynthetischen Analyse konnten die Syntheseäquivalente Indolin-2-on (4a) und entsprechend substituierte Zimtaldehydderivate identifiziert werden (Schema 26). Durch eine Aldol-Kondensation sind die gewünschten Zielverbindungen der Theorie nach zugänglich.



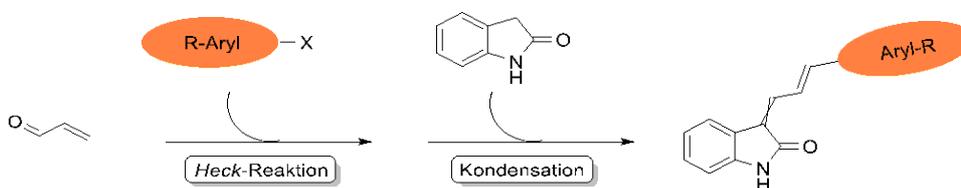
Schema 26: Retrosynthetische Analyse der 3-Arylallylideneindolinone.

J. Panther und M. Stephan etablierten bereits eine Heck-Methodik, die den C3-Baustein, Acrolein (**1a**), mit verschiedenen Arylbromiden verknüpfen lässt und somit den Aufbau einer Substanzbibliothek von divers substituierten Zimtaldehydderivaten ermöglicht (Schema 27).^[81] Die α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen werden in Anwesenheit von Pd_2dba_3 , CataCXium® Ptb, NaHCO_3 als Base und $^t\text{Bu}_4\text{NCl}$ als Phasentransferkatalysator umgesetzt.



Schema 27: Heck-Synthese von Zimtaldehyden mit Acrolein und α,β -ungesättigte Carbonylderivaten als Substrate.^[81]

Es wurde somit ein hocheffizientes Werkzeug zur diversitätsorientierten Synthese von Zimtaldehyd-Derivaten mit Ausbeuten von 35 bis 97 % geschaffen. Eine Vinylierungs-Kondensations-Kaskade sollte nun durch die Kombination der etablierten Heck-Reaktion und einer angeschlossenen Kondensationsreaktion realisiert werden und so eine neue modulare Syntheseroute mit leicht zugänglichen Startmaterialien ermöglichen. Eine solche MCR weist zwar ein höheres Maß an Komplexität als herkömmliche Synthesewege auf, jedoch ist die potenzielle verbesserte Effizienz erstrebenswert. MCRs gelten zudem als ein bewährtes Instrument für die Darstellung von funktionellen π -Elektronensystemen.^[36] Zusammengefasst ergibt sich ein Synthesekonzept, wie es in Schema 28 dargestellt ist.

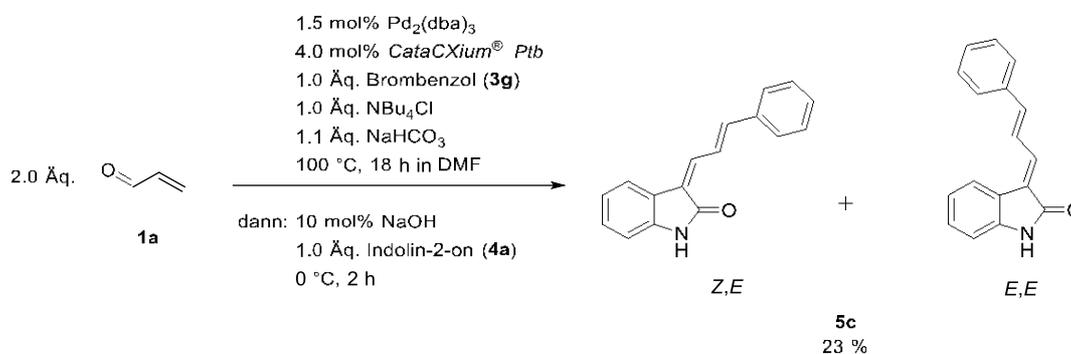


Schema 28: Synthesekonzept zur Darstellung von 3-Arylallylideneindolinonen.

Fortführend kann eine Modifikation am freien Stickstoff der Amid-Funktionalität erfolgen. So wird durch mögliche nucleophile Substitutionen oder andere C-N-Kupplungsreaktionen ein Zugang für mögliche Bichromophore geschaffen.

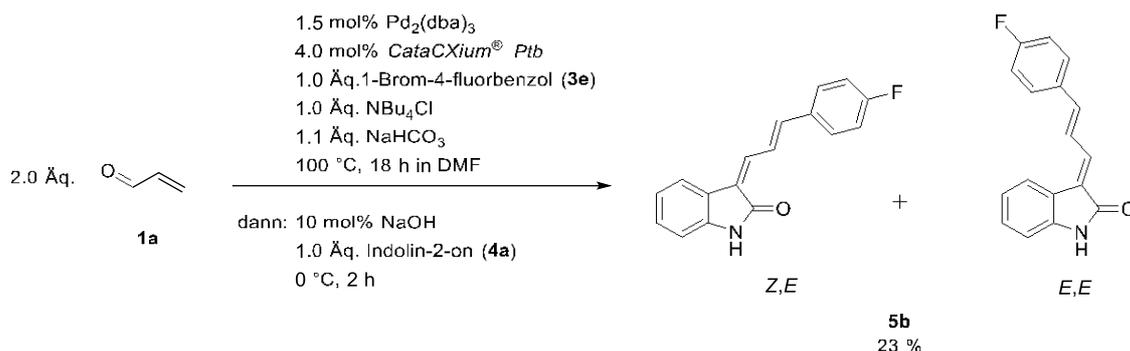
5.1.2. Optimierungstudie der Kondensationssequenz

Da die Kupplungsreaktion an Acrolein bereits von *J. Panther* und *M. Stephan* etabliert wurde, musste für ein angestrebtes Ein-Topf-Verfahren ausschließlich eine passende Kondensationsreaktion ausgewählt und angepasst werden. Denkbar sind hierzu Reaktionen wie die Aldol- oder auch *Knoevenagel*-Kondensation. Unter Verwendung der Reaktionsbedingungen nach *J. Panther* wurde zunächst *trans*-Zimtaldehyd aus Acrolein (**1a**) und Brombenzol (**3g**) hergestellt. Dieses wurde mit literaturbekannter Reaktionsvorschrift *in situ* mit 2-Oxindol als CH-acide Komponente und Natriumhydroxid als Katalysator weiter zum 3-Arylallylidenindolon **5c** umgesetzt (Schema 29).^[82] Somit erfolgte die erste Modellreaktion ohne Isolierungsschritt des Zwischenprodukts und mit leicht kommerziell erhältlichen Reagenzien.



Schema 29: Modellreaktion für die Ein-Topf-Reaktion zur Synthese von 3-Aryallylidenindolinon **5c**.

Die Zielverbindung **5c** wurde als Diastereomerenmisch in einer Ausbeute von 23 % dargestellt. Damit konnte gezeigt werden, dass diese Reaktionssequenz schon unter den beispielhaft gewählten Bedingungen erfolgreich war. Um die Ausbeute der Synthese in zufriedenstellende Dimensionen anzuheben, wurde anschließend eine Optimierungstudie durchgeführt. Gesucht wurden nach einer optimalen Reaktionszeit und optimalen Reaktionstemperatur sowie möglichen weiteren Kondensationsreagenzien. Überwacht konnten die Reaktionsschritte mit Hilfe der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie durch die Einführung einer ¹⁹F-Sonde am Phenylrest. Hierzu wurde 1-Brom-4-fluorbenzol (**3e**) als Startmaterial gewählt und zunächst geprüft, ob die Ausbeute im Vergleich zu der ersten Modellreaktion verändert ist (Schema 30). Ein Einfluss wurde nicht festgestellt, sodass nun die Reaktion mit variierenden Reaktionszeiten und anderen diversen Reaktionsparametern durchgeführt werden konnte und NMR-Proben nach definierten Zeitintervallen dem Reaktionsgemisch entnommen wurden.



Schema 30: Modellreaktion für die Ein-Topf-Reaktion zur Synthese von 3-Arylallylidenindolinon **5b** mit dem Einsatz einer ¹⁹F-Sonde.

Um eine zuverlässige Integration im ¹⁹F-NMR-Spektrum für die Optimierungsstudie zu gewährleisten, wurde die Relaxationszeit zwischen den Pulsen des NMR-Gerätes auf 10 s erhöht. Fluor besitzt nur ein natürliches Isotop (¹⁹F) mit einem Kernspin von +1/2 und einem hohen gyromagnetischen Verhältnis. Durch den empfindlichen ¹⁹F-Kern ist eine chemische Verschiebung des Signals schon bei geringfügigen Strukturveränderungen zu beobachten und ein scharfes Signal festzustellen. Die starke Hochfeldverschiebung gegenüber dem ¹H-Kern ermöglicht es, so quantitative Aussagen über den Reaktionsumsatz zu treffen.^[83] Die Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum wurden mit Hilfe von Referenzspektren zugeordnet. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ -108.5 ist beispielsweise dem *in-situ* gebildeten Zimtaldehydderivat zugeordnet (Abbildung 12). Als ¹⁹F-Standard wurde Trichlorfluormethan eingesetzt. Für die Zielverbindung werden zwei Signale auf Grund der Bildung der zwei Diastereomere erwartet. Diese befinden sich bei einer chemischen Verschiebung bei δ -111.2 (**Z,E-5b**) und δ -111.9 (**E,E-5b**).

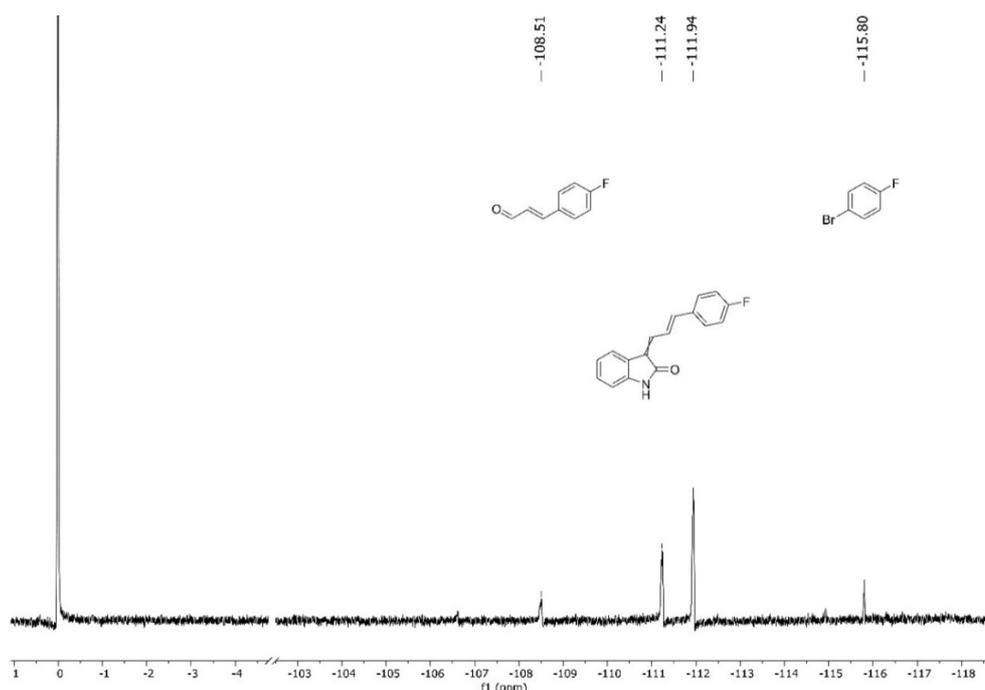
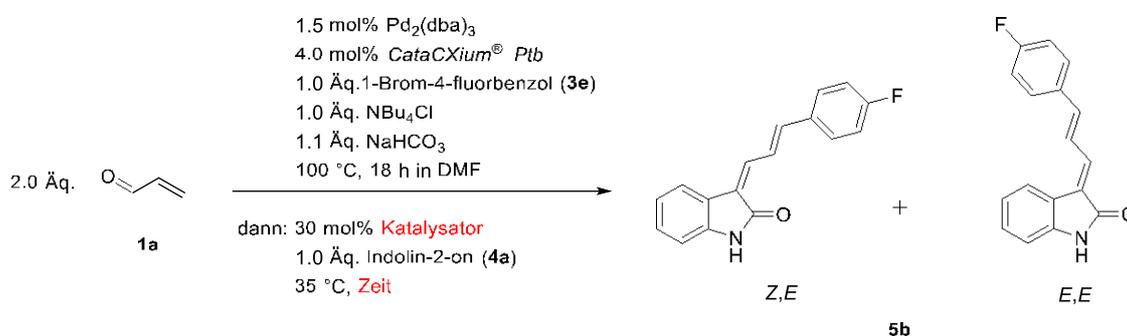


Abbildung 12: ¹⁹F-NMR-Spektrum nach einer Stunde Reaktionszeit mit *L*-Tryptophan als Kondensationskatalysator (aufgenommen in Aceton-*d*₆ bei 298 K und 300 MHz).

Die Optimierungsstudie wurde zunächst hinsichtlich des Katalysators für die Kondensation gestartet. Die in Schema 30 dargestellte Synthese basiert auf dem Mechanismus der Aldolkondensation. Hierzu wurde die Azidität des Indolin-2-on (**4a**) an der 3-Position (pKs-Wert = 18.5) genutzt, um eine basenvermittelt die Reaktion durchzuführen.^[84] In der Literatur sind darüber hinaus Reaktionen bekannt, die organische Moleküle als Katalysatoren, sogenannte Organokatalysatoren, nutzen.^[85] Die Arbeitsgruppe von *Ostrowski et al.* zeigte, dass Homo-Aldolkondensationen mit Hilfe von Aminosäuren durchgeführt werden können.^[86] Insbesondere *L*-Tryptophan als natürliche Aminosäure erwies sich als ein potenter Katalysator und wurde daher in die Optimierungsstudie der 3-Arylallylidenindolinon-Synthese aufgenommen. Auch *L*-Prolin wurde getestet. Alle Reaktionsansätze erfolgen zunächst bei einer Temperatur von 35 °C.



Schema 31: Testansatz für die Optimierungstudie zur Darstellung von 3-Aryallylidenindolinon **5b**.

Neben der Variation des Katalysators konnte zeitgleich die ideale Reaktionszeit durch eine Probenentnahme mit einem Intervall von einer Stunde festgestellt werden. Im Vergleich zu Ausbeutebestimmungen nach säulenchromatographischen Reinigungen, bietet die ¹⁹F-NMR-Reaktionsüberwachung daher einen immensen zeitlichen und ressourcenschonenden Vorteil. Die Reaktionskontrolle erfolgte bei laufender Reaktion mit Hilfe einer Pipette. So wurden Konzentration-Zeit-Profile erstellt, welche den Reaktionsverlauf wiedergeben. In Abbildung 13 wird dies am Beispiel von *L*-Tryptophan präsentiert. Nach vier Stunden konnte so ein vollständiger Umsatz des Zimtaldehyds erfasst werden und die Reaktion wurde beendet. Entsprechend resultieren die Reaktionszeiten der verschiedenen Ansätze in Tabelle 1 aus den Ergebnissen der Reaktionsüberwachung. Der Reaktionsabbruch wurde stets zu den Zeitpunkten durchgeführt, an dem ein vollständiger Umsatz verzeichnet werden konnte oder es zu einem stationären Zustand des Substrat/Produkt-Verhältnisses kam.

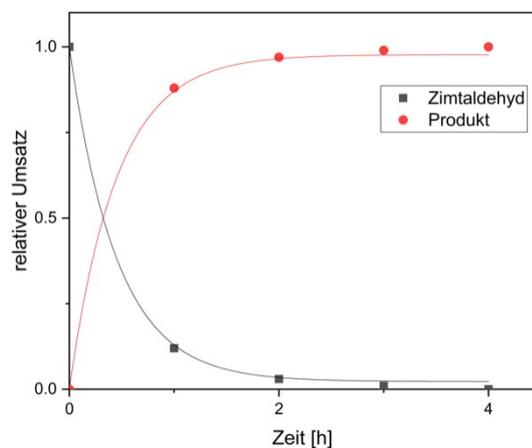


Abbildung 13: Auftragung des relativen Umsatzes der Kondensation gegen die Reaktionszeit am Beispiel von *L*-Tryptophan.

Der Umsatz mit *L*-Tryptophan konnte in der Optimierungsstudie von keinem anderen Reagenz übertroffen werden (Abbildung 14).

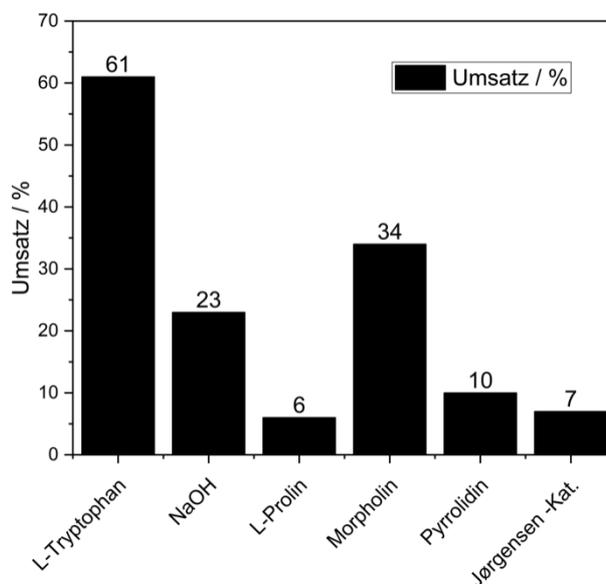


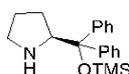
Abbildung 14: Ergebnisse der Optimierungsstudie mit ausgewählten Katalysatorreagenzien. Reaktionszeit und -temperatur sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Ergebnisse der ersten Optimierungsstudie sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es ist festzuhalten, dass das Natriumhydroxid in fester Form als Plättchen eingesetzt wurde. Die Katalysatorbeladung betrug mit einer Ausnahme (NaOH) immer 30 mol%, um einen stichhaltigen Vergleich zu bezwecken. Da *L*-Tryptophan die besten Ergebnisse lieferte, wurde die Optimierungsstudie mit diesem Organokatalysator weitergeführt.

Tabelle 1: Experimentelle Daten der Optimierungsstudie zur Kondensationsreaktion im Eintopf durch Variation des Katalysators. Rot markiert ist das Reagenz mit dem besten Ergebnis für die Ausbeute.

Kondensationsreagenz	Katalysator Beladung	Reaktionszeit [h]	Umsatz / %
NaOH	50 mol%	4	35
L-Tryptophan	30 mol%	3	61
L-Prolin	30 mol%	3	6
Morpholin	30 mol%	4	34
Pyrrolidin	30 mol%	3	10
Jørgensen-Katalysator	30 mol%	3	7

Das Produkt **5b** wurde stets als Diastereomeregemisch isoliert und in der Tat lagen die *E,E*- und *Z,E*-Diastereomere immer in einem ausgeglichenen Verhältnis von 52/48 vor. Die Suche nach einer stereoselektiven Synthese erwies sich als erfolglos. So wurde die Kondensation auch unter der Verwendung des Jørgensen-Katalysators ((*S*)-(-)- α,α -Diphenyl-2-pyrrolidinmethanol-trimethylsilylether) durchgeführt.^[87]

**Abbildung 15:** Struktur des Jørgensen-Katalysators.^[87]

Eine Stereoselektivität konnte jedoch nicht generiert werden. Genauer erläutert wird diese Beobachtung in Kapitel 5.2.3. Darüber hinaus der Einsatz von der α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, Methylvinylketon **1b**, getestet, um die sterische Größe der Methylgruppe in α -Position zur Carbonylgruppe für eine höheren Stereoselektivität zu nutzen. Auf Grund der geringeren Reaktivität der Keton-Gruppe gelang jedoch eine Kondensation mit den gewählten Reaktionsbedingungen nicht.

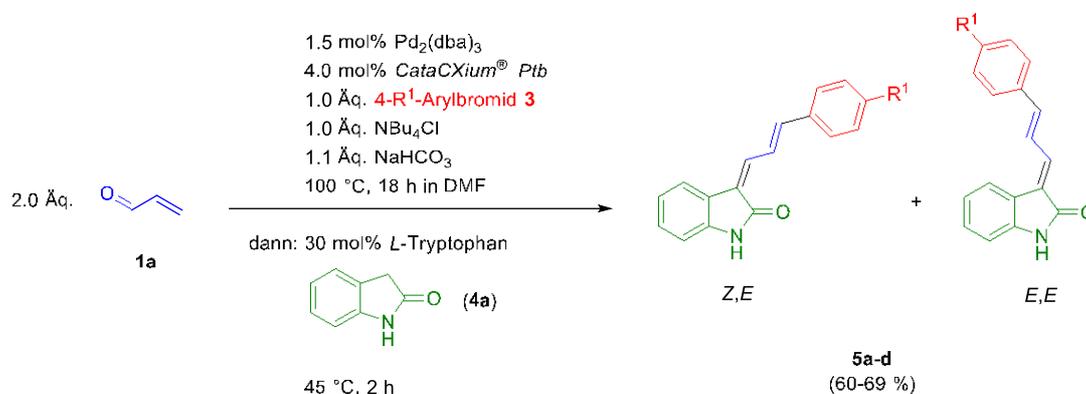
Analog zu der ersten Studie wurde die Reaktionstemperatur mit dem gleichen Verfahren angepasst. Eine Erhöhung oder Verringerung der Temperatur führten nicht zu einer gesteigerten Ausbeute. Dennoch konnte die Reaktionslaufzeit mit 45 °C bei gleichbleibender Ausbeute auf die Hälfte reduziert wurden (Tabelle 2). Bedingt durch eine Erhöhung um weitere 10 K auf 55 °C sank die Ausbeute wiederum auf 55 %. Bei einer Temperatur von 25 °C wurde der Ansatz nach fünf Stunden abgebrochen, da der Umsatz nicht genügte und die gewünschten Bedingungen möglichst zeiteffizient gestaltet werden sollten. Dementsprechend wurde die Reaktionstemperatur von 45 °C für die 3-Arylallylidenindolinon-Synthese gewählt.

Tabelle 2: Experimentelle Daten der Optimierungsstudie zur Kondensationsreaktion im Eintopf durch Anpassung der Reaktionstemperatur. Rot markiert ist das Reagenz mit dem besten Ergebnis.

Base	Temperatur	Reaktionszeit [h]	Umsatz / %
L-Tryptophan	25 °C	5	33
L-Tryptophan	35 °C	4	61
L-Tryptophan	45 °C	2	60
L-Tryptophan	55 °C	1	55

5.1.3. Konsekutive Drei-Komponenten-Synthese von *NH*-3-Arylallylidenindolinonen **5**

Aus der Optimierungsstudie ging zusammengefasst hervor, dass eine Kondensationsreaktion der *Heck*-Kupplungsreaktion im Sinne eines Ein-Topf-Verfahrens hervorragend angeschlossen werden kann. In Anwesenheit des Katalysators Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$), CataCXium[®] PtB als Liganden, NaHCO_3 als Base und $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ als Phasentransferkatalysator erfolgte zunächst die Palladium-gestützte *Heck*-Kupplung von Acrolein (**1a**) mit 1-Brom-4-fluorbenzol (**3e**). Im Anschluss wurde dem Reaktionsgemisch 30 mol% *L*-Tryptophan und ein Äquivalent Indolin-2-on (**4a**) für die Kondensationsreaktion zugeführt und die Reaktionstemperatur für weitere 2 h auf 45 °C gehalten. Nach der erfolgten Optimierung sollten nun weitere Vertreter der 3-Arylallylidenindolinone **5** synthetisiert und durch den Einsatz von verschieden dekorierten Arylbromide **3** eine diverse Substanzbibliothek aufgebaut werden (Schema 32). Dazu wurden sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Arylsubstituenten verwendet. Insbesondere die elektronenschiebenden Substituenten sollten zur Realisierung von neuen Donor-Akzeptor-Paaren führen. Bei der neu etablierten Synthese handelt es sich definitionsgemäß um eine konsekutive Drei-Komponenten-Synthese, da die Reaktionspartner sukzessive dem Reaktionsgemisch zugeführt werden. Abschließend galt es, den Einfluss der Substituenten auf die photophysikalischen Eigenschaften zu untersuchen.

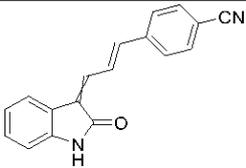
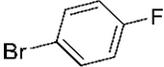
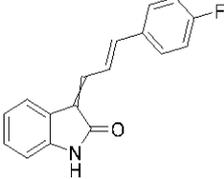
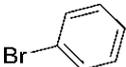
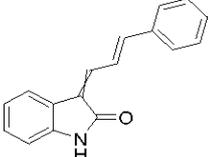
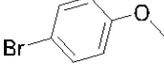
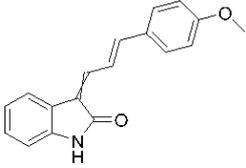


Schema 32: Konsekutive Drei-Komponenten-Synthese von 3-((*E*)-3-Arylallyliden)indolinonen **5a-d**.

Die zunächst synthetisierten 3-Arylallylidenindolinone **5a-d** wurden mit einer Ausbeute zwischen 60 und 69 % elementaranalysenrein als gelbe oder orange Feststoffe isoliert. Die Synthese mit 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**3s**) schlug allerdings fehl. Wie bereits in Kapitel 5.1.2 erwähnt wurde, liegen die Diastereomere der Derivate **5a-d** in einem nahezu ausgeglichenen Verhältnis vor (Tabelle 4). Im ersten Syntheseschritt werden die Zwischenprodukte (*trans*-Zimtaldehyde) als Folge der *syn*- β -Hydrid-Eliminierung im katalytischen Zyklus der *Heck*-Reaktion stereoselektiv gebildet. Keine Stereoselektivität hingegen weist der terminale Kondensationsschritt auf, welcher zu der Bildung der Doppelbindung an der 3-Position der Oxindol-Einheit führt. Im Falle der fluorsubstituierten Verbindung **5b** gelang die *E,E*- und

Z,E-Diastereomere (**E,E-5b** und **Z,E-5b**) durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel getrennt zu isolieren. Somit gelang es im Anschluss mit Hilfe eines NOESY- und COSY-NMR-Experimentes die Konfiguration der Doppelbindung zweifelsfrei zu bestimmen (s. Kapitel 5.1.4).

Tabelle 3: Zusammenfassung der Ergebnisse von der Synthese der 3-Aryllallylidenindolinone **5a-d**.

Eintrag	Arylbromid 3	Produkt 5 (Ausbeute)	<i>E,E/Z,E</i> - Verhältnis
1	 3b	 5a (69 %)	53/47
2	 3e	 5b (60 %)	52/48
3	 3g	 5c (62 %)	53/47
4	 3j	 5d (67 %)	43/57

Da die strukturverwandten Merocyanine nach *Muschelknautz* und *Denißen* sich als hochinteressante Luminophore herausgestellt haben, wodurch entsprechend ähnliche Charakteristika für die 3-Aryllallylidenindolinone **5** vermutet wurden (s. Kapitel 5.1.1). Bei der Betrachtung der Derivate **5a-d** unter UV-Licht stellte sich jedoch heraus, dass die Verbindungen sowohl im Festkörper als auch in Lösung nicht fluoreszieren (Abbildung 16).

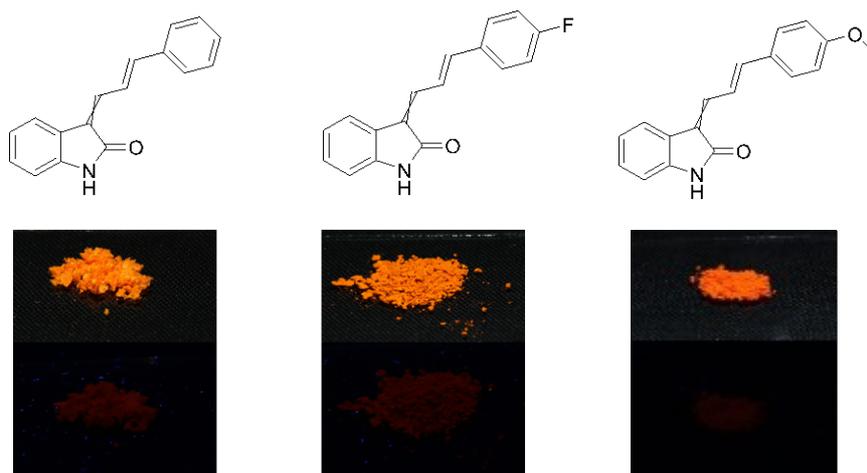
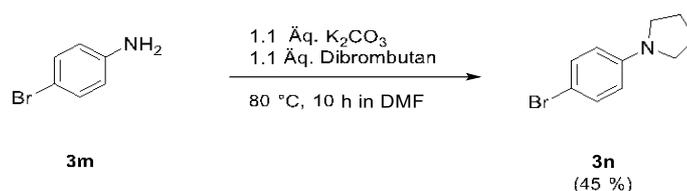


Abbildung 16: *NH*-3-Arylallylideneindolinone **5b-d** unter Tageslicht (oben) und unter UV-Licht (unten).

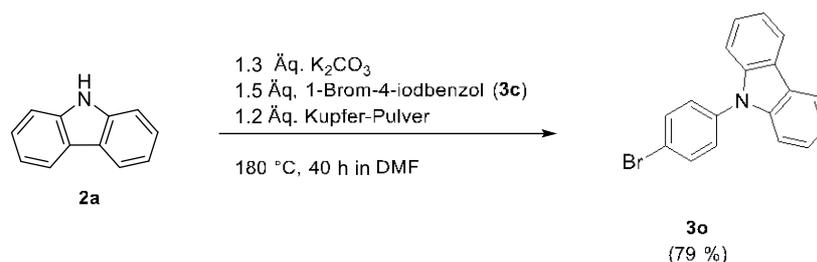
Unter der Berücksichtigung, dass die Synthese des dimethylaminosubstituierten 3-Arylallylideneindolinons **5i** fehlschlug und der Methoxy-Substituent bei Verbindung **5d** vergleichsweise einen schwächeren +M-Effekt aufweist, wurde unter den ersten Vertretern kein Strukturmotiv mit einem ausgeprägtem *push-pull*-System aufgebaut. Dies gab den Ansporn, weitere Arylbromide **5** mit elektronenschiebenden Substituenten für die *Heck*-Kupplung zu synthetisieren und somit eine Erweiterung der Substanzbibliothek mit stärker donorsubstituierten Exemplaren dieser Stoffklasse zu bezwecken. Die typische Merocyaninstruktur galt als Vorbild, sodass Arylbromide mit Stickstoffdonoreinheiten im Fokus lagen. Die Synthesen wurden nach literaturbekannten Vorschriften durchgeführt.

Infolgedessen wurde 1-(4-Bromphenyl)pyrrolidin (**3n**) durch die Umsetzung von 4-Bromanilin **3m** mit Kaliumcarbonat und Dibrombutan bei 80 °C und einer Reaktionslaufzeit von 10 h mit einer Ausbeute von 48 % erhalten (Schema 33).^[88]



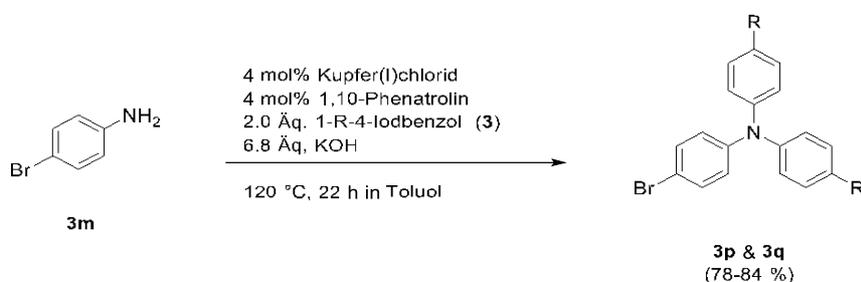
Schema 33: Synthese von 1-(4-Bromphenyl)pyrrolidin (**3n**).^[88]

Des Weiteren wurden Arylbromide synthetisiert, die bereits in Lösung selbst fluoreszieren und in der Literatur häufig als Chromophor-Bausteine und in diesen insbesondere als Donoreinheiten fungieren.^[89] Carbazol beispielsweise fluoresziert im Bereich von 400-500 nm und wird aktuell umfassend modifiziert bzw. derivatisiert, um diese Substanzklasse auf Anwendungen in der OLED-Technologie hin intensiv zu untersuchen.^[90] Mittels einer *Ullmann*-Kupplung wurde für diese Arbeit 9-(4-Bromphenyl)-9*H*-carbazol (**3o**) aus 1-Brom-4-iodbenzol (**3c**) und Carbazol (**2a**) dargestellt.^[91]



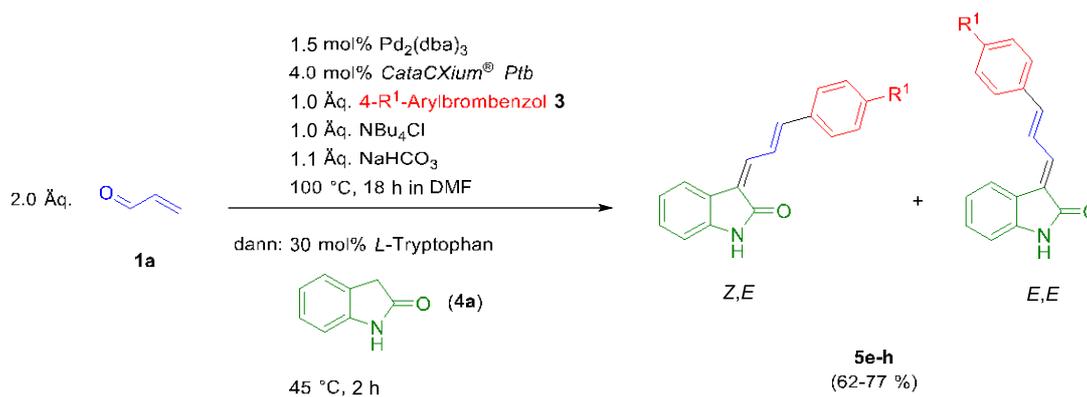
Schema 34: Ullmann-Kupplung zur Synthese von 9-(4-Bromphenyl)-9H-carbazol (**3o**).^[91]

Auch bromierte Triarylamine **3p** und **3q** wurden durch Kupferkatalyse synthetisiert (Schema 35).^[92] Diese sind ebenfalls als blau-emittierende Fluorophore bekannt und vielseitig einsetzbar. Ausgeprägte Solvatochromie-Effekte und hohe Quantenausbeuten werden zum Beispiel durch Donor-Akzeptor-Konjugate, welche auf *p*-arylen-verbrückte Triarylamino-Chromophore basieren, erzielt.^[93] Solche Systeme zeichnen sich insbesondere durch ihre thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF, thermally activated delayed fluorescence) aus und sind somit vielversprechende Verbindungen für OLEDs.^[94] Durch ihre propellerartige Struktur und frei drehbaren Aryl-Substituenten sind in einigen Fällen triarylamino-basierte Chromophore auch für die Beobachtung des AIE-Phänomens verantwortlich. Im Aggregat werden die Freiheitsgrade der Phenylreste eingeschränkt, wodurch die Emission der Chromophore induziert wird.^[95] Im Bezug auf die zu synthetisierenden 3-Aryllallylidene **4** sollte dieser Effekt genutzt werden, um möglicherweise das Portfolio an neuen photophysikalischen Eigenschaften zu erweitern und zu untersuchen.



Schema 35: Ullmann-Kupplung zur Synthese von bromierten Triarylaminen **3p** und **3q**.

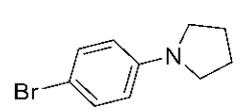
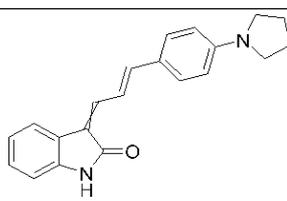
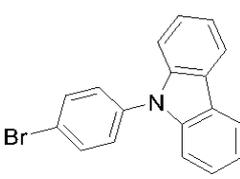
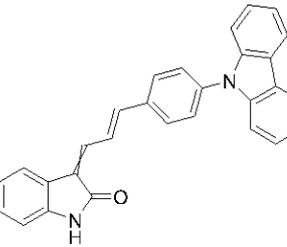
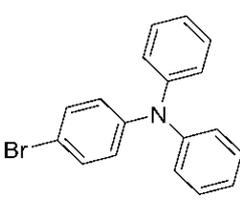
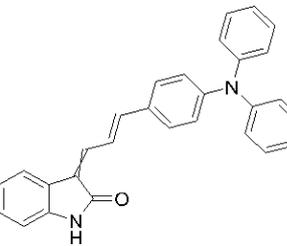
Im Anschluss wurden die synthetisierten Arylbromide **3n-q** innerhalb der etablierten Drei-Komponenten-Synthese umgesetzt (vgl. Schema 36). Die Ausbeuten der Verbindungen **5e-h** mit stark elektronenschiebenden Substituenten sind im Vergleich mit den Ausbeuten der Derivate **5a-d** kaum verschieden (Tabelle 4). Das diphenylaminsubstituierte *NH*-3-Aryllallylideneindolinon **5g** konnte mit der höchsten Ausbeute von 77 % isoliert werden.

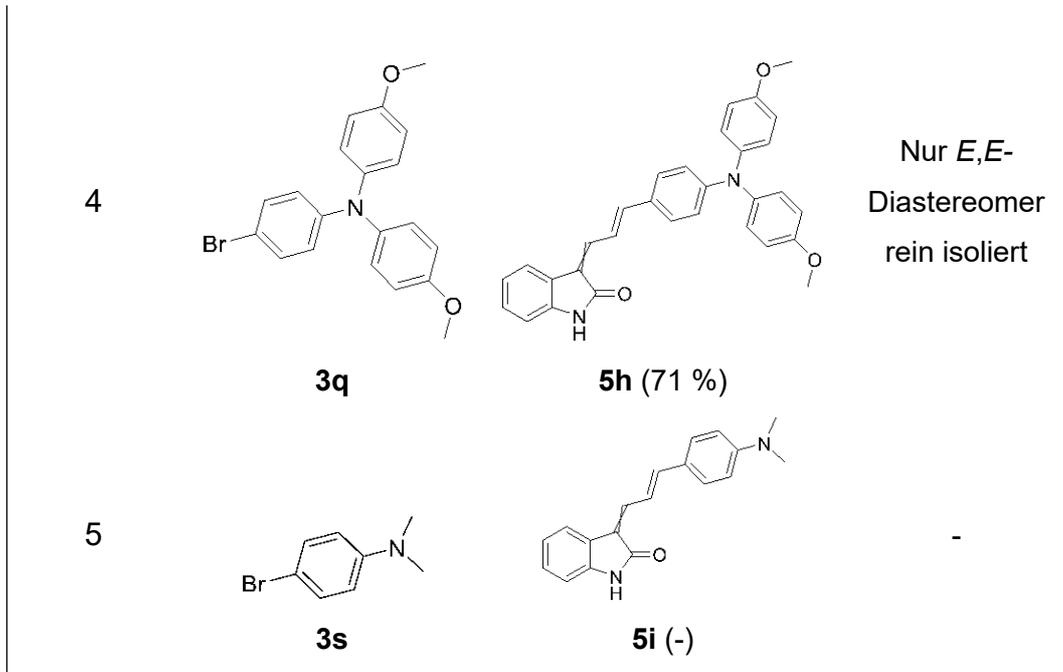


Schema 36: Konsekutive Drei-Komponenten-Synthese von 3-((E)-3-Arylallylidene)indolinon **5e-h**.

Interessanterweise fluoreszieren die Derivate **5g** und **5h** im Festkörper und darüber hinaus können lumineszierende Eigenschaften in Lösung beobachtet werden. Die Untersuchungen der photophysikalischen Eigenschaften werden nachfolgend in Kapitel 5.1.3 behandelt.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Ergebnisse von der Synthese der 3-Arylallylidenindolinone **5e-i**.

Eintrag	Arylbromid 3	Produkt 5 (Ausbeute)	<i>E,E/Z,E</i> - Verhältnis
1	 3n	 5e (62 %)	61/39
2	 3o	 5f (65 %)	56/44
3	 3p	 5g (77 %)	52/48



5.1.4. Strukturaufklärung

Die *NH*-3-Arylallylindoleninone **5** wurden elementaranalysenrein isoliert und konnten eindeutig mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Infrarot- und Massenspektroskopie identifiziert werden. Da die Ein-Topf-Reaktion nicht stereoselektiv ist, sondern zwei Diastereomere als Produktgemisch bildet, galt es die Konfiguration der Doppelbindungen eindeutig zu bestimmen. Bei der dünnschichtchromatographischen Untersuchung des Produktgemisches fiel zunächst ein unterschiedlicher R_f -Wert der Diastereomere für die gesamte Substanzbibliothek auf. Anschließend gelang eine NMR-spektroskopische Analyse der jeweiligen Verbindungen **5a**, **5b** und **5c** auf Grund der erfolgreichen Trennung der Diastereomere durch die Verwendung der Säulenchromatographie an Kieselgel. Anhand der Diastereomere **E,E-5a** und **Z,E-5b** konnte auf Grund der günstigen chemischen Verschiebung der Protonensignale eine zweifelsfreie Zuordnung aller Wasserstoffkerne durchgeführt und die Konfiguration der Verbindungen bestimmt werden. Um die Nachvollziehbarkeit bei der Strukturaufklärung mit Hilfe des ^1H -NMR-Experimentes zu gewährleisten, werden die Wasserstoffkerne der *E,E*- und *Z,E*-Diastereomere **E,E-5a** und **Z,E-5b** in Abbildung 17 nummeriert.

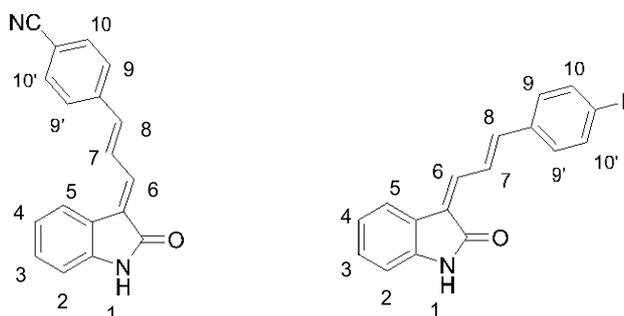


Abbildung 17: Lokantensatz der Verbindungen **E,E-5a** (links) und **Z,E-5b** (rechts).

Zunächst wurde über die gesamte Substanzbibliothek hinweg ein charakteristisches Signal im ^1H -NMR-Spektrum für das Diastereomer mit dem höheren R_f -Wert festgestellt. Dabei handelt es sich um ein auffälliges Dublett-Dublett-Signal, welches stets mit einer chemischen Verschiebung von ca. δ 8.50 auftritt. Erzeugt wird dieses Signal durch die Kopplung mit den Wasserstoffkernen H^6 und H^8 , wodurch es dem Wasserstoffkern H^7 zugeordnet werden kann. So wurde auch im Falle der Verbindung **5a** nach der säulenchromatographischen Reinigung in der ersten Produktfraktion für das Produkt **E,E-5a** ebenfalls das Dublett-Dublett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 8.58 detektiert (Abbildung 18). Zusätzlich kann das tieffeldverschobene Singulett-Signal bei δ 10.58 dem Protonenkern H^1 auf Grund der Entschirmung des Stickstoffs eindeutig zugeordnet werden.

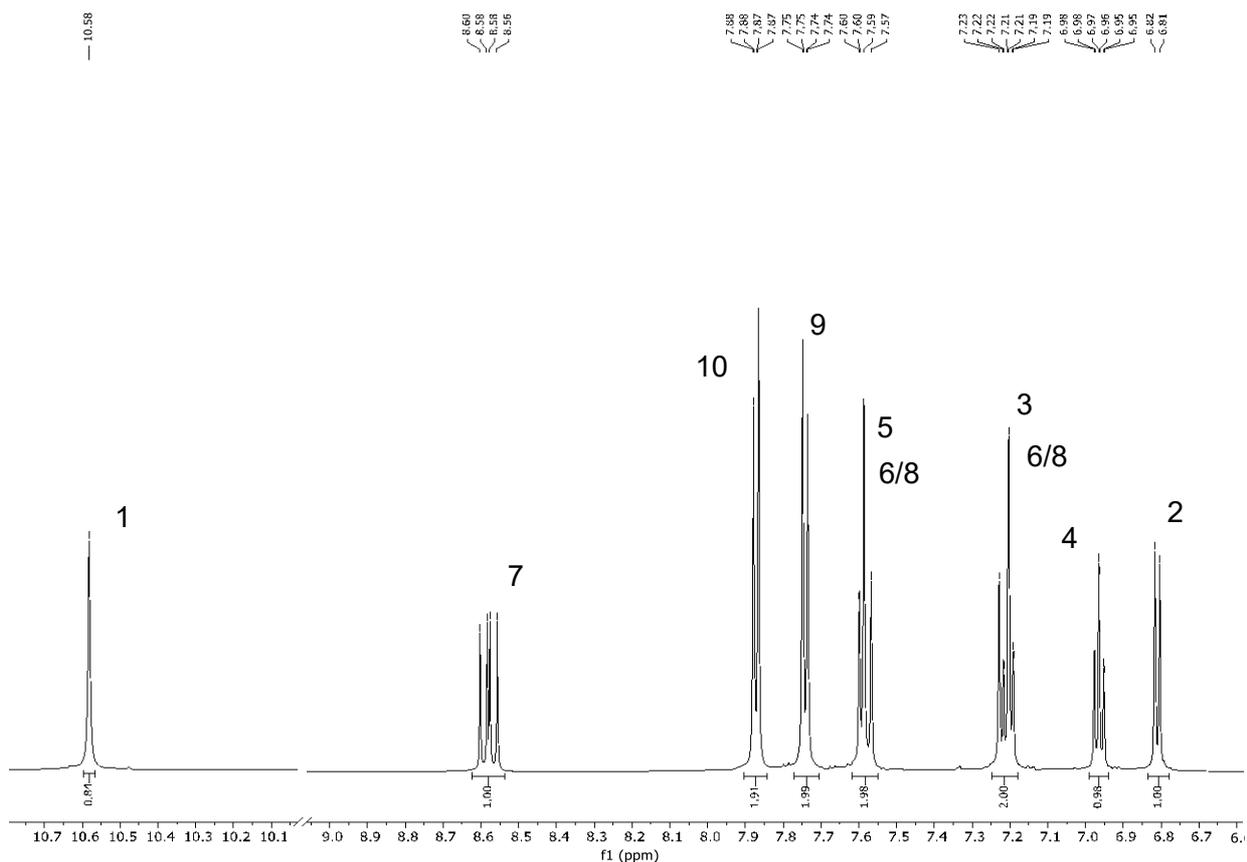


Abbildung 18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung ***E,E*-5a** (aufgenommen in $\text{DMSO-}d_6$ bei 298 K, 600 MHz).

Für die weitere Zuordnung der Signale wurde ebenfalls ein COSY- und ein NOESY-NMR-Spektrum der Verbindung ***E,E*-5a** aufgenommen. Die Multiplett-Signale bei einer chemischen Verschiebung in einem Bereich δ 7.87-7.88 und δ 7.74-7.75 besitzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein relatives Integral von ca. zwei und weisen ein Kreuzsignal im COSY-NMR-Spektrum zueinander auf (Abbildung 19). Die Signalaufspaltung gleicht auf Grund der geringen Auflösung einem Dublett-Signal, welche durch die dominante 3J -Kupplung zum benachbarten Wasserstoffkern hervorgerufen wird. Auf Grund der chemischen Verschiebung im aromatischen Bereich können die Signale den chemisch äquivalenten Protonen $\text{H}^{10}/\text{H}^{10'}$ und H^9/H^9' zugeordnet werden. Des Weiteren erzeugt der Wasserstoffkern H^2 ein Dublett-Signal, welches mit einer chemischen Verschiebung von δ 6.81 die stärkste Hochfeldverschiebung aufweist. Dieser Wasserstoffkern H^2 wechselwirkt mit H^3 . Das entsprechende Signal für H^3 bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.19-7.23 wird zusätzlich von einem Signal eines weiteren Wasserstoffkerns überlagert und ergibt infolgedessen ein Multiplett mit einem Integral von zwei. Das COSY-Experiment zeigt, dass dieser weitere Wasserstoffkern mit dem Proton H^7 wechselwirkt (Abbildung 19). Somit kann das Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.19-7.23 neben dem Proton H^3 auch einem der Wasserstoffkerne H^6 oder H^8 zugeordnet werden. Auf Grund der vorgeschlagenen Struktur in Abbildung 17 ist von einer Spin-Spin-Kupplung des Protons H^3 mit dem Proton H^4 auszugehen. Dieser Sachverhalt wird durch das COSY-Experiment bestätigt, wodurch das Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ 6.97 auf das Proton H^4 zurückzuführen ist.

Das Multiplett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.57-7.60 besitzt ein Integral von 1.93 und setzt sich aus zwei Signalen von zwei chemisch verschiedenen Wasserstoffkernen zusammen. Die Kupplung zu den Protonen H^3 und H^7 impliziert, dass sich dieses Signal aus dem Signal von H^5 und einem Signal der Wasserstoffkerne H^6 oder H^8 zusammensetzt.

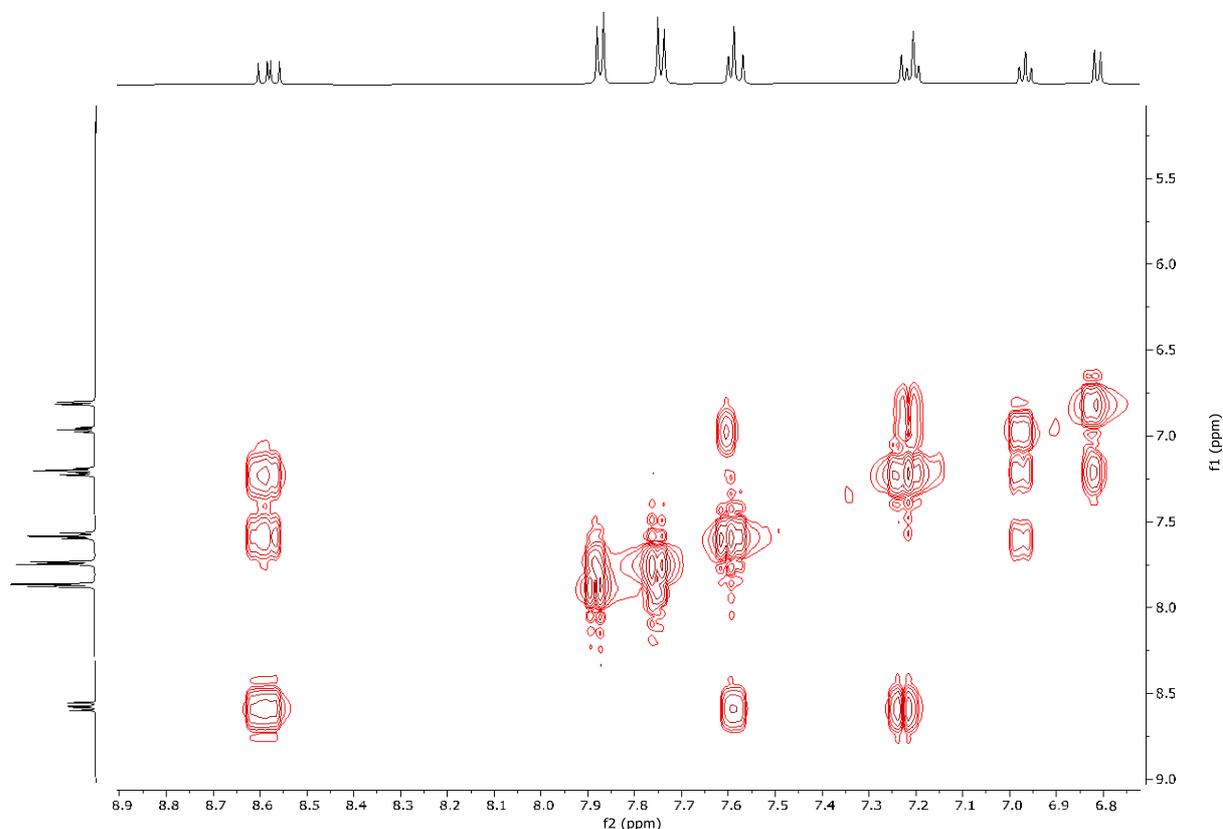


Abbildung 19: Ausschnitt des COSY-NMR-Spektrums von der Verbindung ***E,E*-5a** (aufgenommen in $DMSO-d_6$ bei 298 K, 600 MHz).

Die Ergebnisse des NOESY-Experiments unterstützen die getroffenen Zuordnungen. Darüber hinaus liefert das NOESY-NMR-Spektrum den entscheidenden Hinweis für die Konfiguration der Doppelbindung an der 3-Position des Oxindols. In der *E,E*-Konfiguration liegen die Wasserstoffkerne H^5 und H^7 in räumlicher Nähe zueinander. Die energieärmste Struktur, welche durch die Geometrieoptimierung innerhalb der TD-DFT-Berechnungen bestimmt wurde, zeigt, dass die Protonen H^5 und H^7 lediglich eine Distanz von 2.06 Å einnehmen.

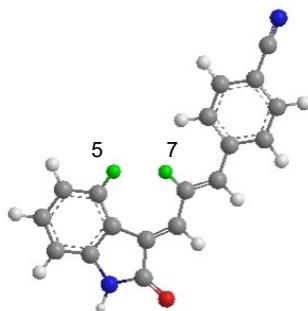


Abbildung 20: Quantenchemisch berechnete Minimumstruktur von ***E,E*-5a** (cam-B3LYP/6-311G).

Die Wechselwirkungen der koppelnden Kerndipole über den Raum werden im NOESY-Experiment grünmarkiert in Abbildung 21 sichtbar.

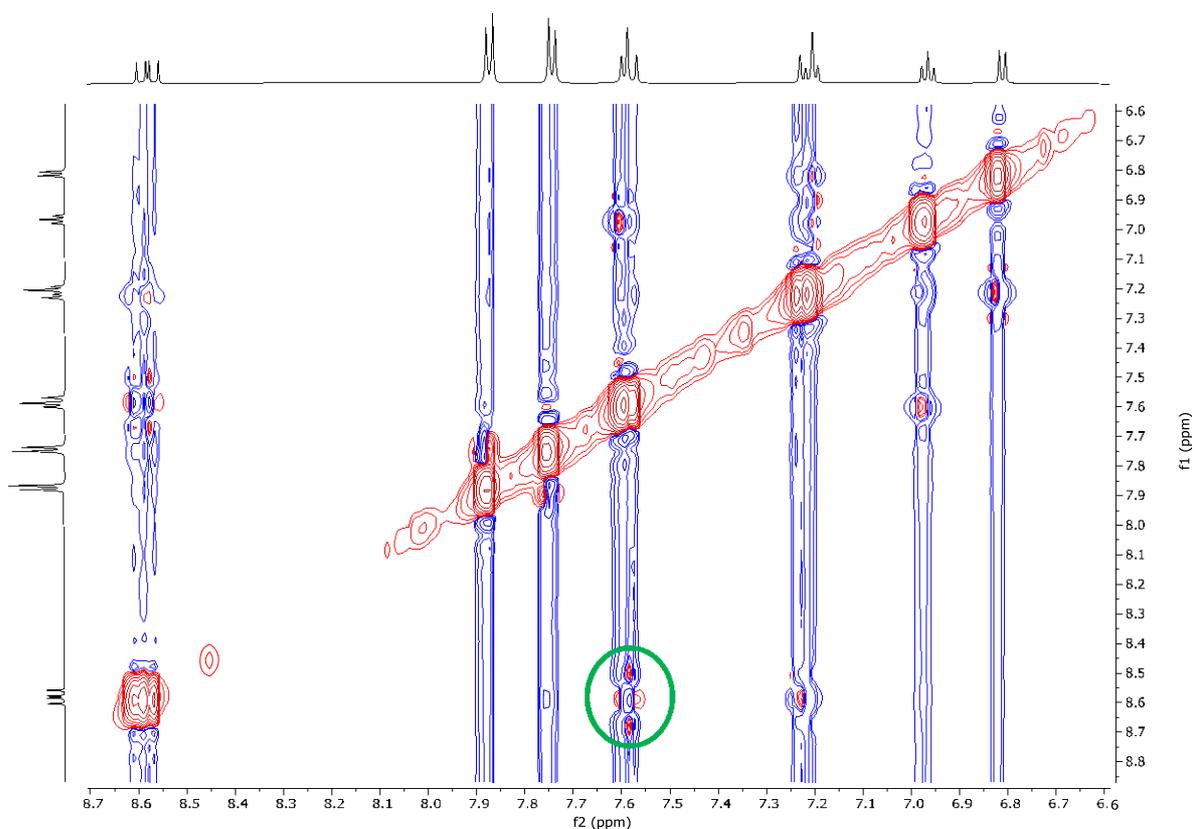


Abbildung 21: Ausschnitt des NOESY-NMR-Spektrums von der Verbindung **E,E-5a** (aufgenommen in DMSO- d_6 bei 298 K, 600 MHz).

Eine eindeutige Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums von der Verbindung **E,E-5a** wurde unter Zuhilfenahme eines DEPT-135-Spektrums und eines zweidimensionalen HSQC-NMR-Spektrums durchgeführt. Das DEPT-Verfahren ermöglicht die Unterscheidung von Signalen der Kohlenstoffatome, welche zu null, ein, zwei oder drei Wasserstoffkernen auf Grund kovalenter Bindungen direkt benachbart sind. Im Falle des Strukturvorschlags der Verbindung **E,E-5a** wurden keine Signale für CH_2 -Gruppen erwartet und das DEPT-135-Spektrum konnte diese Annahme bestätigen. Um eine nachvollziehbare Zuordnung der Kohlenstoffe durchzuführen, werden die Kohlenstoffatome in Abbildung 22 durchnummeriert.

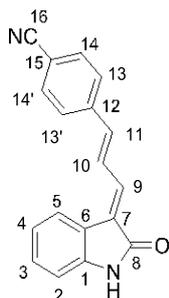


Abbildung 22: ^{13}C -NMR-Lokantensatz von Verbindung **E,E-5a**.

Die Carbonylgruppe am C⁸-Atom verringert auf Grund der elektronenziehenden Eigenschaft die Abschirmung des Kohlenstoffkerns. Diese Entschirmung führt zu einer ausgeprägten Tieffeldverschiebung des ¹³C-Signals, weshalb das Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 168.2 eindeutig dem C⁸-Atomkern zugeschrieben werden kann (Abbildung 23). Gleiches gilt für die quartäre Kohlenstoffkerne C¹⁵ und C¹⁶ dessen Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 141.4 und δ 140.7 zu beobachten ist. Im HSQC-Spektrum ist eine ²J-Kupplung zwischen dem Kohlenstoffkern C² und dem Wasserstoffkern H² sichtbar. Entsprechend wird das hochfeldverschobene Signal bei δ 109.6 von dem C²-Kern erzeugt.

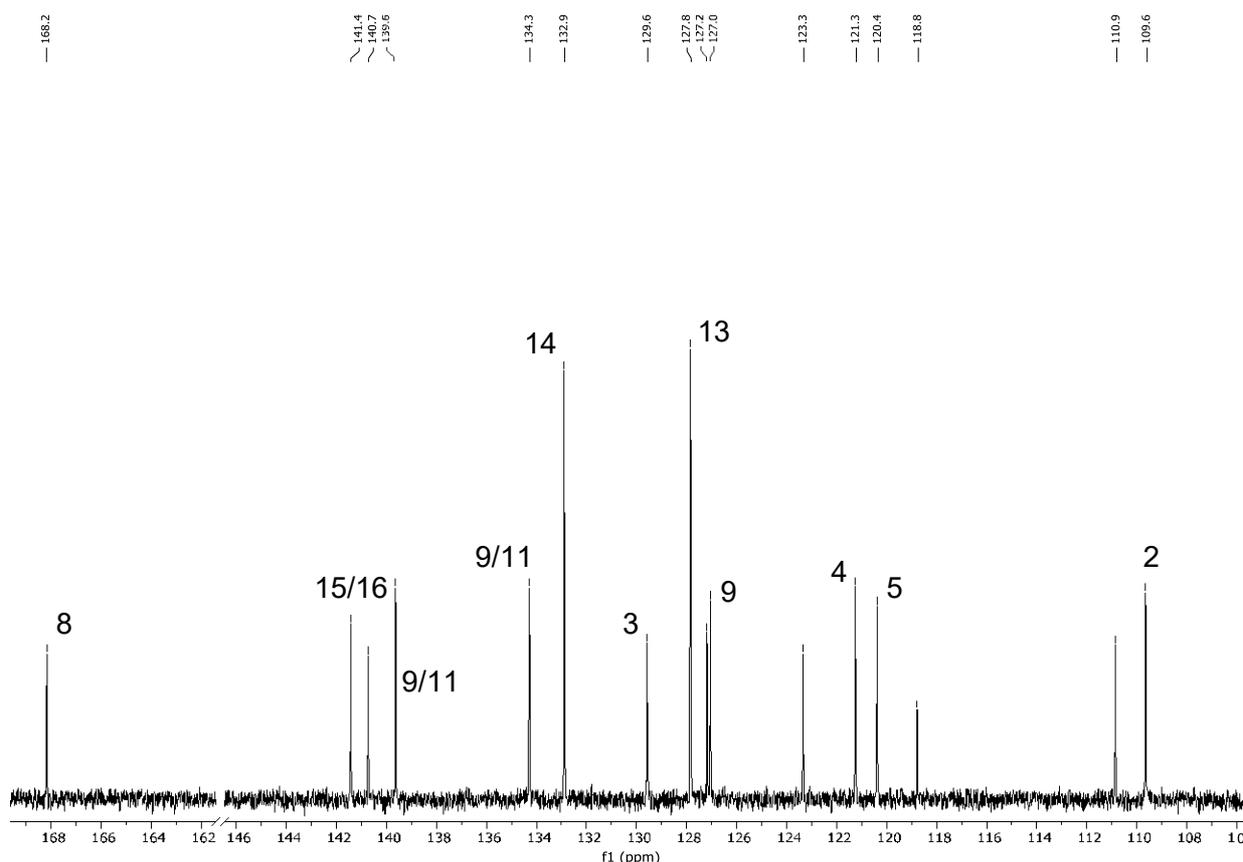


Abbildung 23: Ausschnitt des ¹³C-NMR-Spektrums von der Verbindung **E,E-5a** (aufgenommen in DMSO-*d*₆ bei 298 K, 151 MHz).

Mit demselben Verfahren lassen sich die Kohlenstoffkerne C³ (δ 129.6) und C⁴ (δ 121.3) zuordnen. Die Kerne C¹³/C^{13'} und C¹⁴/C^{14'} sind chemisch äquivalent und erzeugen folglich ein stärkeres Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 132.9 und δ 127.8. Das HSQC-Spektrum liefert zudem Aufschluss über Signale der Kohlenstoffkerne C⁹, C¹⁰ und C¹¹ in der Polyeneinheit des Arylallylidenindolinons **E,E-5a**. Das Signal des C¹⁰-Kerns ist bei einer chemischen Verschiebung δ 127.0 zu beobachten. Für die Signale der Wasserstoffkerne H⁶ und H⁸ konnte keine Zuordnung im ¹H-NMR-Spektrum mit umfassender Sicherheit durchgeführt werden, daher sind die C⁹- und C¹¹-Signale bei entweder δ 139.6 oder δ 134.3 sichtbar. Eine ²J-Kupplung tritt ebenfalls zwischen dem Kohlenstoffkern C⁵ (δ 120.4) und dem Wasserstoffkern H⁵ auf.

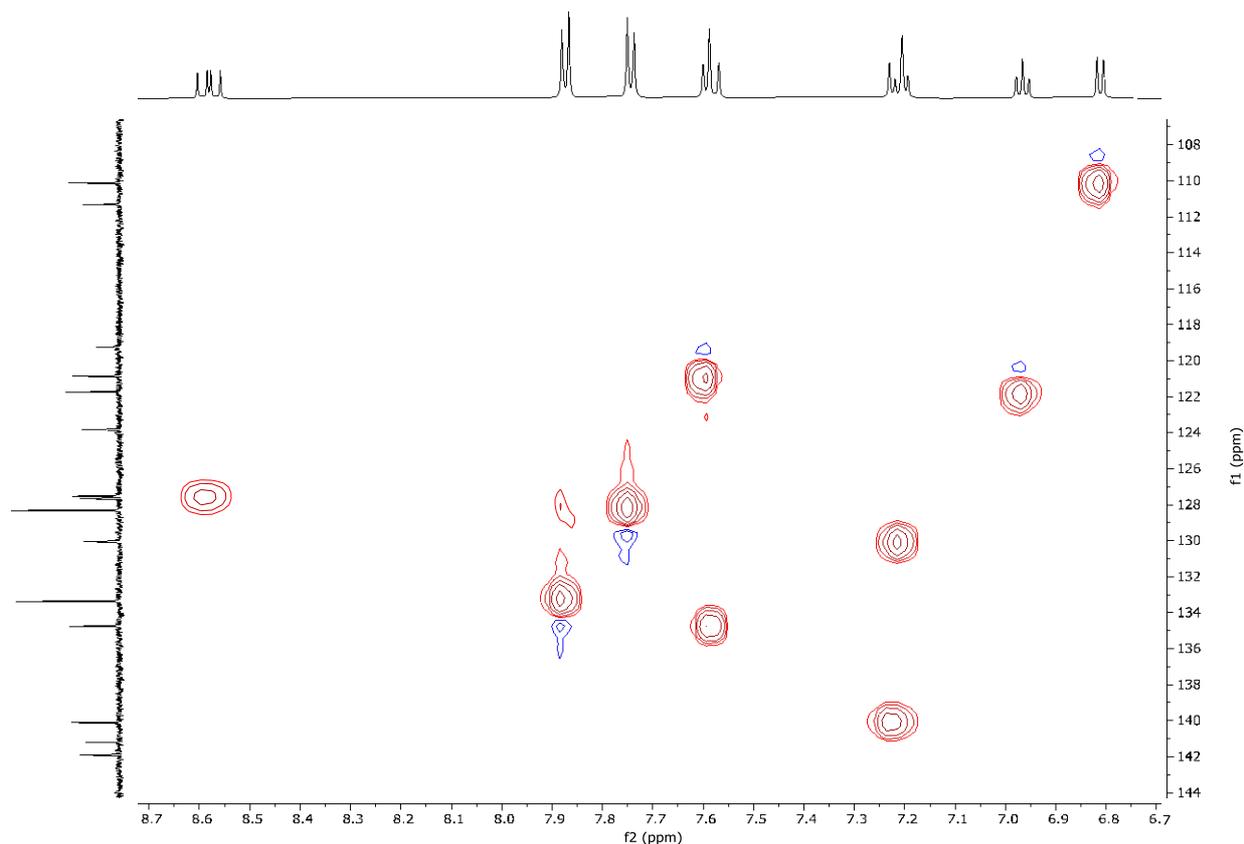


Abbildung 24: Ausschnitt des HSQC-NMR-Spektrums von der Verbindung **E,E-5a** (aufgenommen in DMSO- d_6 bei 298 K, 151 MHz).

Die Verbindung **Z,E-5b** wurde in der zweiten Produktfraktion mittels säulenchromatographischer Isolierung erhalten und sollte auf Grund der *Z*-Konfiguration der Doppelbindung an der 3-Position der Oxindol-Einheit keine räumliche Kupplung zwischen den Wasserstoffkernen H^5 und H^7 aufweisen. Zur Auswertung dessen musste zunächst das Signal für den Wasserstoffkern H^5 zugeordnet werden. Das charakteristische Dublett-Dublett-Signal für das Proton H^7 ist bei einer chemischen Verschiebung im Bereich von δ 7.68-7.72 zu finden (Abbildung 25). Das COSY-NMR-Spektrum zeigt für diesen Wasserstoffkern H^7 eine Spin-Spin-Kupplung zu dem Dublett-Signal bei δ 7.37 und dem Multipllett-Signal δ 7.26-7.30. Diese Signale werden unter anderem durch die Kerne H^6 oder H^8 erzeugt. Am höchsten tieffeldverschoben ist das Signal des Protons H^1 am Stickstoff (δ 10.48). Die Signale zwischen δ 6.65-7.24 weisen einen ausgeprägten Dacheffekt auf und können den Signalen der Protonen H^2 , H^3 und H^4 zugeordnet werden. Das am höchsten hochfeldverschobene Dublett-Signal wird durch den Wasserstoffkern H^2 erzeugt.

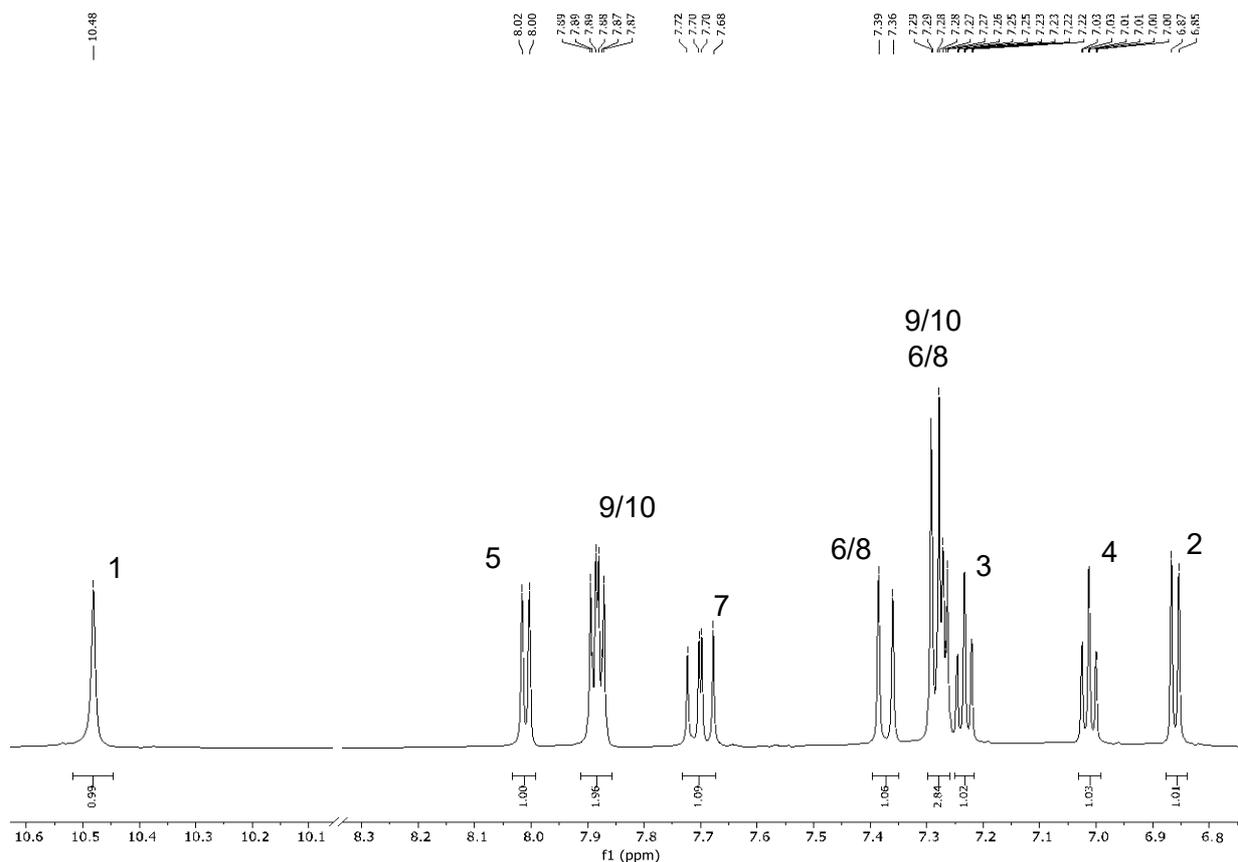


Abbildung 25: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **Z,E-5b** (aufgenommen in $\text{DMSO-}d_6$ bei 298 K, 600 MHz).

Die sichtbare Spin-Spin-Kupplung und die Wechselwirkung der Kerndipole über den Raum lassen das Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.23 dem Wasserstoffkern H^3 zuordnen und das Signal bei δ 7.01 dem Wasserstoffkern H^4 . Ein Kreuzsignal im COSY-NMR-Spektrum zwischen den Signalen bei δ 7.01 (H^4) und δ 8.01 weist darauf hin, dass das Signal bei δ 8.01 auf das Proton H^5 zurückgeführt werden kann (Abbildung 26). Durch die Lokalisierung des H^5 -Signals und der Abwesenheit des Kreuzsignals zu H^7 im NOESY-Experiment konnte auf die Z-Konfiguration der Doppelbindung geschlossen werden.

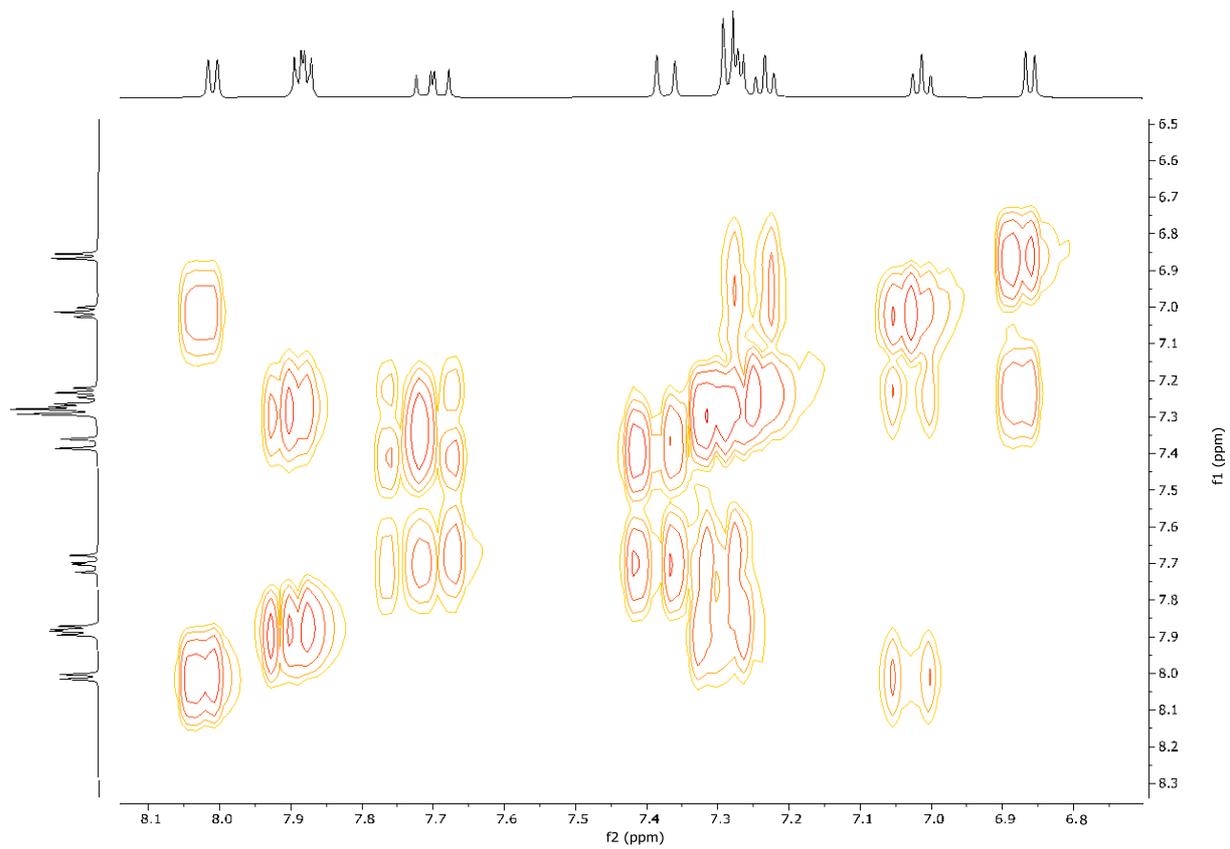


Abbildung 26: Ausschnitt des COSY-NMR-Spektrums von der Verbindung **Z,E-5b** (aufgenommen in DMSO- d_6 bei 298 K, 300 MHz).

5.1.5. Photophysikalische Eigenschaften der *NH*-Arylallylidenindolinone **5**

Die in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Beobachtungen über das Emissionsverhalten der *NH*-3-Arylallylidenindolinone **5** sollten im Anschluss quantitativ untersucht werden. Dazu wurden zunächst die Eigenschaften mittels der Absorptionsspektroskopie genauer betrachtet. Bei der Aufnahme der Absorptionsspektren wurde eine Fünf-Punkt-Messung angewendet, um mit fünf unterschiedlichen Konzentrationen die molaren Absorptionskoeffizienten für beide Absorptionsbanden zu ermitteln. Acetonitril war als einziges Lösungsmittel zur Aufnahme der Absorptionmessungen geeignet, da die Löslichkeit in allen anderen zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln zu gering war. Die Absorptionsspektren zeigen deutlich, dass eine bathochrome Verschiebung der längstwelligeren Absorptionsbande durch elektronenschiebende Substituenten am entfernten Phenylrest R erfolgt (Abbildung 27). So liegt das längstwellige Absorptionsmaximum des fluorsubstituierten *NH*-3-Arylallylidenindolinons **5b** bei einer Wellenlänge von 360 nm und die längstwellige Absorptionsbande des dianisylaminosubstituierten 3-Arylallylidenindolinons **5h** bei einer Wellenlänge von 467 nm. Interessanterweise ist das Absorptionsmaximum des cyanosubstituierten Derivats **5a** ebenfalls gegenüber der elektroneutralen phenylsubstituierten Verbindung **5c** rot verschoben. Das Absorptionsverhalten der Derivate **5b** und **5c** unterscheiden sich im Messbereich kaum.

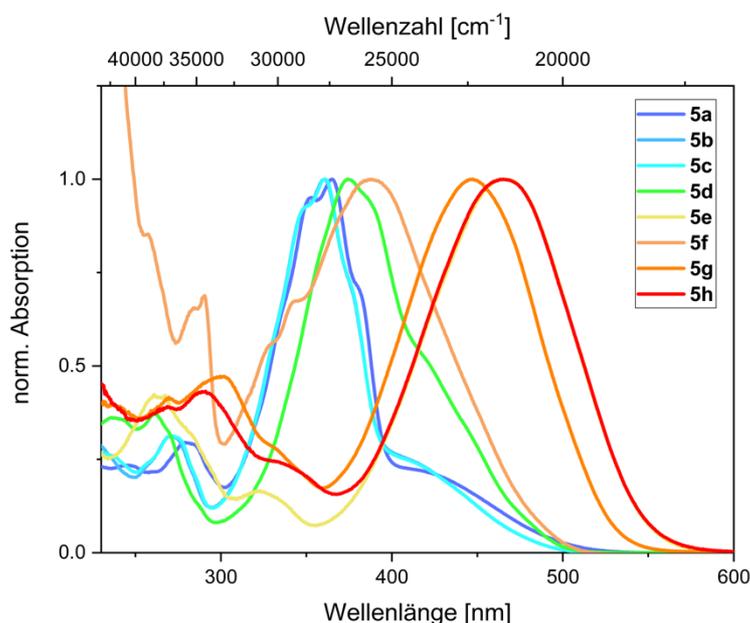
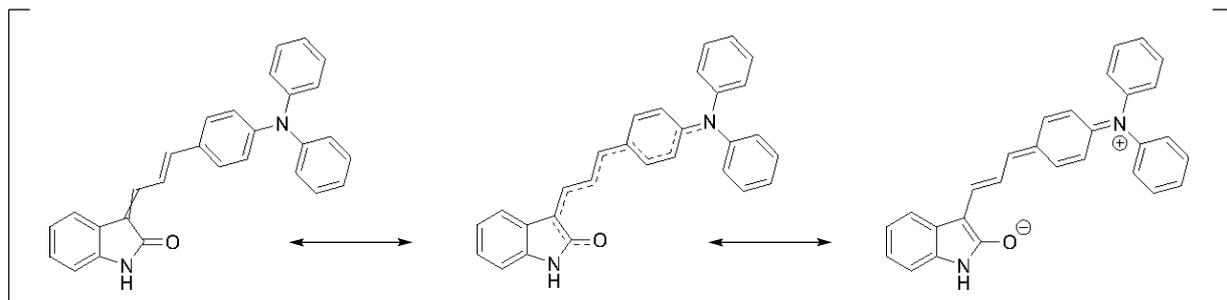


Abbildung 27: Absorptionsspektren der *NH*-3-Arylallylidenindolinone **5a-h** (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5} \text{ M}$).

Für die donorsubstituierten Spezies **5d-h** korreliert die zunehmende bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums mit der zunehmenden Stärke der Donor-Eigenschaften des Phenylsubstituenten. Wird die Struktur des Chromophors am Beispiel des Derivats **5h**

betrachtet, so dient der Diphenylamino-Substituent als Donor-Einheit im konjugierten π -System. Dieser befindet sich durch die verbrückende Polyen-Einheit in Konjugation mit der Carbonylgruppe des Oxindol-Bausteins, welche als Akzeptor-Einheit fungiert. Definitionsgemäß handelt es sich bei der Verbindung **5h** um ein Merocyanin (s. Kapitel 5.1.1). Durch die Formulierung möglicher mesomeren Grenzstrukturen des konjugierten π -Systems wird das Strukturmotiv des Chromophors deutlich (Schema 37).



Schema 37: Mögliche mesomere Grenzstrukturen des *NH*-3-Arylallylidindolinons **5h**.

Darüber hinaus besitzen die längstwelligen Absorptionsbanden der Verbindungen **5a-d** jeweils eine Schulter zwischen 410 und 420 nm. Durch eine mathematische Dekonvolution der Absorptionsspektren konnte die Lage der überlappenden Bande bestimmt werden. Am Beispiel der Verbindung **5b** ist die Entfaltung des Spektrums in Abbildung 28 dargestellt und die Lage der Schulter entspricht einer Bande bei einer Wellenlänge von 414 nm. Eine signifikante Verschiebung in Abhängigkeit des entfernten Phenylsubstituenten R wurde für die Schulter nicht festgestellt. Die Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie und der Dekonvolution der Spektren sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

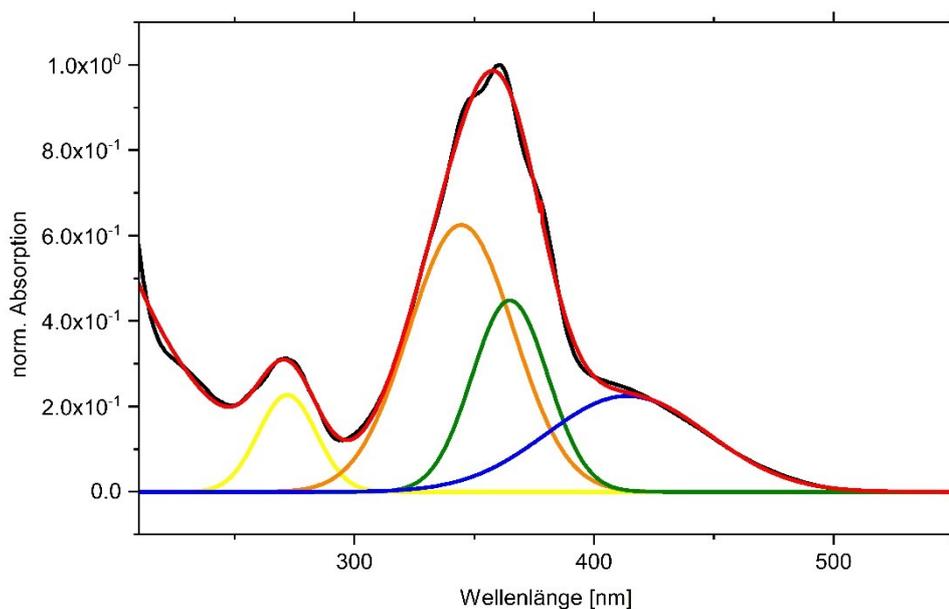


Abbildung 28: Mathematische Dekonvolution des Absorptionsspektrums der Verbindung **5b**.

Tabelle 5: Zusammenstellung der Absorptionseigenschaften der *NH*-3-Arylallylidenindolone **5**.

Verbindung	Absorptionsbande $\lambda_{max,abs}$ [nm] (ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])
5a	365 (43000), 416 (9400sh)
5b	360 (30400), 414 (10100sh)
5c	361 (36800), 414 (10100sh)
5d	375 (36800), 429 (16600)sh
5e	466 (39100)
5f	387 (26400)
5g	447 (37400)
5h	467 (41200)

Wie bereits in Kapitel 5.1.3 erwähnt wurde, generierte die Synthese der *NH*-3-Arylallylidenindolinone *E,E*- und *Z,E*-Diastereomere der Zielverbindungen **5**. Die durchgeführte Trennung der Diastereomere ***E,E*-5c** und ***Z,E*-5c** mittels Säulenchromatographie ermöglichte im Anschluss die spektroskopischen Untersuchungen der jeweiligen Stereoisomere. Da sich Diastereomere im Allgemeinen in ihren Absorptionseigenschaften signifikant unterscheiden können, war eine Studie des Absorptionsverhaltens der *NH*-3-Arylallylidenindolinone **5** im Besonderen erforderlich. In Abbildung 29 sind die genormten Absorptionsspektren der phenylsubstituierten Diastereomere ***E,E*-5c** und ***Z,E*-5c** exemplarisch gegenübergestellt. Hierbei ist hervorzuheben, dass sich die Lage der Absorptionsmaxima der Isomere nur bis auf wenige Nanometer der Wellenlänge unterscheiden. Das längstwellige Absorptionsmaximum des *E,E*-Diastereomer ***E,E*-5c** liegt bei 358 nm und das des *Z,E*-Diastereomers bei 360 nm. Da die Verschiebungen im Rahmen der Messungenauigkeiten liegen, kann Unterscheidung der Diastereomere auf Grund des Absorptionsverhaltens nicht getroffen werden.

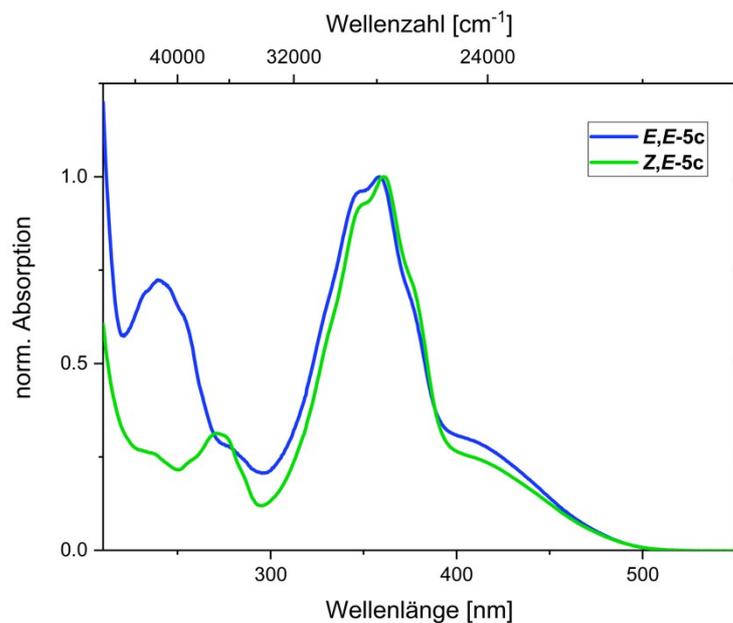


Abbildung 29: Absorptionsspektren der phenylsubstituierten 3-Arylallylidenindolinon-Diastereomere *E,E*-5c und *Z,E*-5c (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298$ K, c (5c) = 10^{-5} M).

Die diarylaminsubstituierten Derivate **5g** und **5h** fluoreszieren sowohl im Festkörper als auch in Lösung und bilden daher mit ihrem ausgeprägten Emissionsverhalten eine Ausnahme innerhalb der Substanzklasse der *NH*-3-Arylallylidenindolinone **5**. Beide Verbindungen besitzen im Festkörper eine charakteristische rote Fluoreszenzfarbe. Mit Hilfe der Emissionsspektroskopie wurden daher die Emissionseigenschaften genauer quantifiziert. Das Emissionsmaximum der amorphen Verbindung **5g** wurde bei einer Wellenlänge von 603 nm gefunden und darüber hinaus eine Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von $\Phi_f = 0.12$ festgestellt (Abbildung 30 & Tabelle 6).

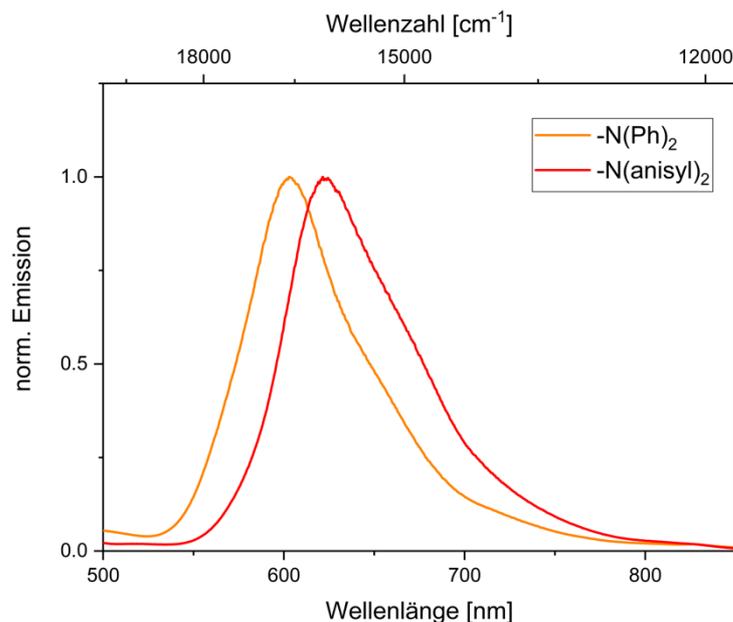


Abbildung 30: Emissionsspektren der *NH*-Derivate **5g** und **5h** im Festkörper.

Auf Grund der zusätzlichen elektronenschiebenden Methoxy-Substituenten ist das Emissionsmaximum der dianisylaminsubstituierten Verbindung **5h** gegenüber dem diphenylaminsubstituierten Derivat **5g** rotverschoben und liegt bei einer Wellenlänge von 621 nm. Der elektronenschiebende Effekt der Methoxygruppe hebt das HOMO des Chromophors an und senkt die Energiedifferenz zum LUMO. Des Weiteren beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von **5g** lediglich $\Phi_f = 0.02$ (Tabelle 6). Diese Abnahme ist mit der zunehmenden Bedeutung von nichtstrahlenden Übergängen vom angeregten Zustand in den Grundzustand bei der geringer werdenden Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO zu erklären.^[96]

Tabelle 6: Zusammenstellung der Emissionseigenschaften der *NH*-3-Arylallylidenindolinone **5g** und **5h** im Festkörper.

Verbindung	$\lambda_{max,em.}$ [nm]	Φ_f
5g (-N(Ph) ₂)	603	0.12
5h (-N(anisyl) ₂)	621	0.02

Neben der Festkörperemission wurde auch die augenscheinliche Fluoreszenz in Lösung an Verbindung **5h** intensiv untersucht. Wie bereits erwähnt, kann das N(*p*-anisyl)₂-substituierte 3-Arylallylidenindolinon **5h** infolge des Donor-Akzeptor-Substitutionsmusters als Merocyanin betrachtet werden. Merocyanine sind stark polare Spezies und führen zu einer Absorptions- und/oder Emissionssolvatochromie.^[97] So konnte erwartungsgemäß festgestellt werden, dass sich die Emissionswellenlänge mit zunehmender Polarität des Solvenz rot verschiebt. Angesichts dieses solvatochromen Verhaltens erfolgte eine spektroskopisch durchgeführte Solvatochromiestudie in sechs verschiedenen Lösungsmitteln.

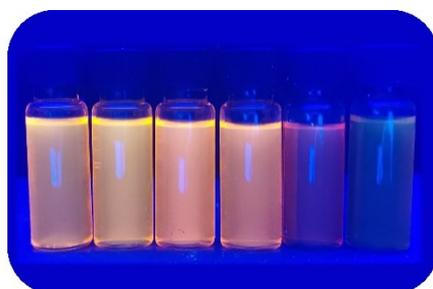


Abbildung 31: Fluoreszenz des Derivats **5h** in sechs verschiedenen Lösungsmitteln (von links nach rechts: Toluol, 1,4-Dioxan, THF, Ethylacetat, Dichlormethan, Acetonitril).

Dazu wurden die Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen und die jeweilige Stokes-Verschiebung berechnet. Auf Grund der schlechten Löslichkeit in Cyclohexan und Hexan wurde die Messreihe mit Toluol als unpolares Solvenz gestartet und anschließend die Polarität mit der Wahl des Lösungsmittels bis hin zu Acetonitril gesteigert. Der Einfluss des

Lösungsmittels auf die Verschiebung des Absorptionsmaximums fällt hierbei geringer aus als für die Emissionsmaximums (Abbildung 32). Die Emissionsbande in Acetonitril liegt bei einer Wellenlänge von 660 nm und ist gegenüber der Bande in Toluol (574 nm) bathochrom verschoben.

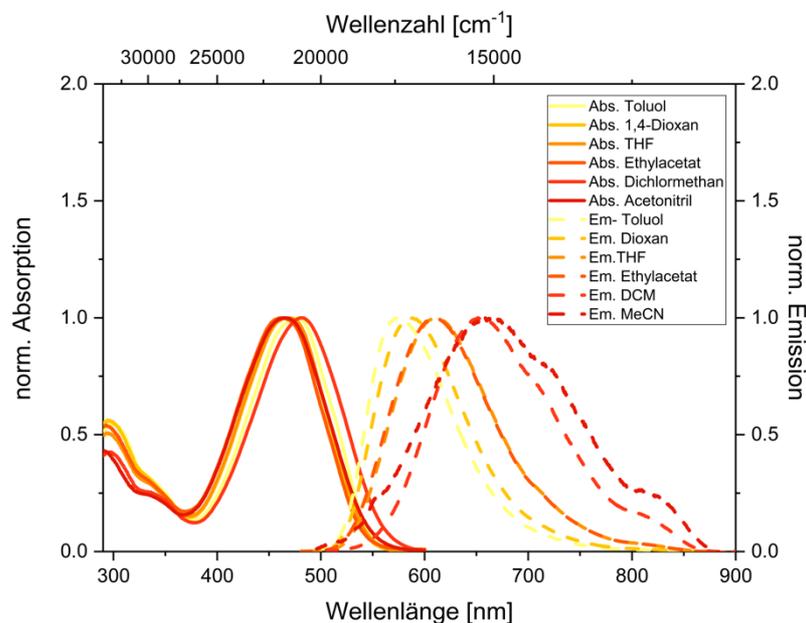


Abbildung 32: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren des $N(p\text{-anisyl})_2$ -substituierte 3-Arylallylidenindolinon **5h** gemessen in sechs Lösungsmitteln mit verschiedener Polarität (aufgenommen bei $T = 298\text{ K}$, $c(\mathbf{5h}) = 10^{-5}\text{ M}$).

Mit der Zunahme der Polarität nimmt auch die *Stokes-Verschiebung* $\Delta\nu$ zu. So wird in Toluol eine *Stokes-Verschiebung* von $\Delta\nu = 3600\text{ cm}^{-1}$ und in Acetonitril $\Delta\nu = 6300\text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die höchste Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi_f = 0.06$ wurde für das $N(p\text{-anisyl})_2$ -substituierte 3-Arylallylidenindolinon **5h** in Ethylacetat gemessen (Tabelle 7).

Tabelle 7: Zusammenstellung der Absorptions- und Emissionsmaxima sowie der *Stokes-Verschiebung* $\Delta\nu$ von Verbindung (**5h**) in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Lösungsmittel	$\lambda_{max,abs.}$ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])	$\lambda_{max,em.}$ [nm]	<i>Stokes-</i> Verschiebung $\Delta\nu$ [cm^{-1}]	Φ_f
Toluol	476 (35600)	574	3600	0.02
1,4-Dioxan	468 (35500)	586	4300	0.02
Tetrahydrofuran	468 (38800)	612	5000	0.04
Ethylacetat	461 (40800)	610	5300	0.06
Dichlormethan	481 (44100)	652	5500	0.05
Acetonitril	467 (41300)	660	6300	0.01

Mit Hilfe der Auftragung der Emissionsmaxima in Abhängigkeit der $E_{\%}^{\&}$ -Werte wird die positive Emissionssolvatochromie mit der negativen Steigung der linearen Regression deutlich (Abbildung 33). Die $E_{\%}^{\&}$ -Werte sind empirische Werte, die durch Messungen der längstwelligsten Vis/NIR-Absorptionsbande des Reichard-Farbstoffes (Betain 30) in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt wurden. Im Gegensatz zu den $E_T(30)$ -Werten sind die $E_{\%}^{\&}$ -Werte auf die Polaritätsextrema Tetramethylsilan und Wasser genormt.^[98]

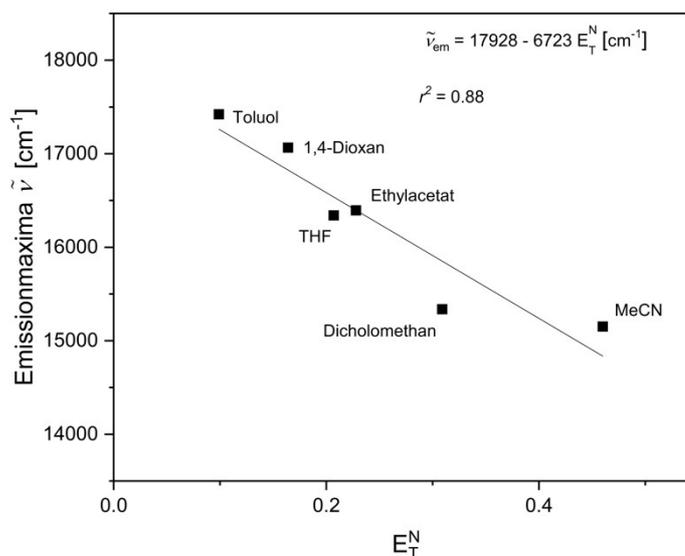


Abbildung 33: Korrelation der Emissionsmaxima gegen die Lösungsmittelpolaritätsparameter E_T^N (aufgenommen bei $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{5h}) = 10^{-7} \text{ M}$).

Verantwortlich für die gemessene Emissionssolvatochromie ist die Änderung des Dipolmoments des Moleküls beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand und der damit einhergehenden Relaxation der Lösungsmittelmoleküle im Umfeld.^[96] Das Dipolmoment nimmt in den meisten Fällen im angeregten Zustand zu. Die daraus resultierende Neuausrichtung der Lösungsmittelmoleküle im Pikosekundenbereich erzeugt eine Stabilisierung des angeregten Zustands und folglich einer Verringerung der Emissionsenergie.^[99] Hierbei gilt, je größer die Dipolmomentsänderung ist, desto ausgeprägter ist die zu beobachtende Emissionssolvatochromie. Die Änderung des Dipolmoments $\Delta\alpha$ wurde für die Verbindung **5h** mit Hilfe des *Lippert-Mataga*-Modells quantitativ berechnet. Als Annahme wird von einem sphärischen Molekül ausgegangen, bei dem sich das Dipolmoment über das gesamte Molekül erstreckt. Für die Berechnung wurde zunächst die Orientierungspolarisierbarkeit Δf der Lösungsmittel durch die Permittivität ϵ_r und des Brechungsindex n_D^{20} ermittelt (Formel 1).^[100]

$$\Delta f = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (1)$$

Eine Auftragung der Orientierungspolarisierbarkeit Δf gegen die berechnete Stokes-Verschiebung der gewählten Lösungsmittel lieferte im Anschluss eine lineare Regression mit einem Bestimmtheitswert von $r^2 = 0.91$ (Abbildung 34).

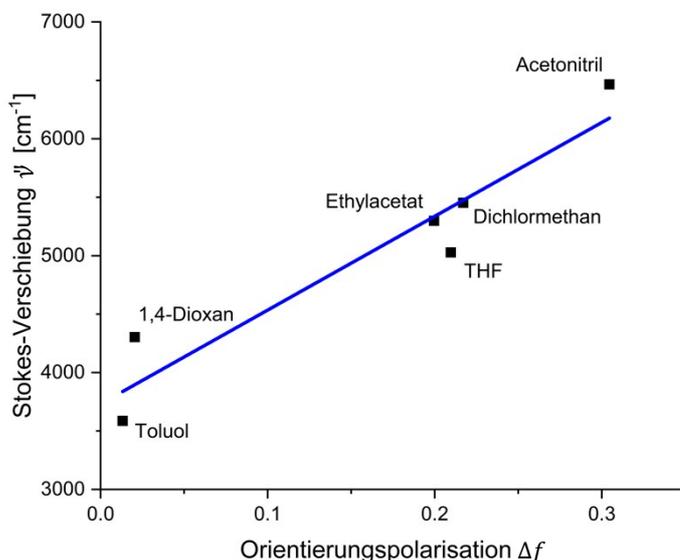


Abbildung 34: Lippert-Mataga-Auftragung von Verbindung **5h** ($n = 6$, $r^2 = 0.91$).

Die Änderung des Dipolmoments wird schlussendlich mit der *Lippert-Mataga*-Gleichung berechnet (Formel 2). Der benötigte *Onsager*-Radius $a = 8,66 \times 10^{-10}$ m wurde dafür anhand der DFT-optimierten Geometrie unter Verwendung des cam-B3LYP-Funktionalis ermittelt.

$$\bar{\nu}_* - \bar{\nu}_+ = \frac{2\Delta f}{hca} (\mu_- - \mu_+) + const \quad (2)$$

Bei dem Parameter ϵ_0 handelt es sich um die Permittivitätskonstante im Vakuum. Die Parameter $\bar{\nu}_*$ und $\bar{\nu}_+$ sind als Absorptions- und Emissionsmaxima definiert. Des Weiteren steht das *Planck'sche* Wirkungsquantum h und die Lichtgeschwindigkeit c in Beziehung zum Übergangsdipolmoment. Die Werte für die Dipolmomente im angeregten Zustand und Grundzustand werden durch die Parameter μ_- und μ_+ beschrieben. Bei der Berechnung des Übergangsdipolmoments ergibt sich der Wert $\Delta\mu = 2.4$ D (7.9129×10^{-30} Cm). Da bei dem *Lippert-Mataga*-Modell ein sphärischer Charakter des Moleküls angenommen wird, sind die Ergebnisse mit einem immanenten Fehler behaftet. Die Form des *N*(*p*-anisyl)₂-substituierten 3-Aryllallylidenindolinons **5h** kann annäherungsweise mit einem Oval verglichen werden.

5.1.6. Fazit

Mit Hilfe einer ^{19}F -NMR-gestützten Optimierungsstudie gelang es eine konsekutive Drei-Komponentenreaktion im Ein-Topf-Verfahren für die Synthese von *NH*-3-Arylallylidenindolinonen **5** zu etablieren. Der Einsatz einer ^{19}F -Sonde durch die Verwendung von 1,4-Bromfluorbenzol (**3e**) als Substrat erweist sich als ideales Werkzeug, einzelne Reaktionssequenzen im Ein-Topf-Verfahren spektroskopisch zu überwachen. Im Anschluss der Optimierung wurde eine Substanzbibliothek von acht Zielverbindungen **5a-h** synthetisiert. Die dargestellten *NH*-3-Arylallylidenindolinone **5** können sowohl mit elektronenziehenden als auch mit elektronenschiebenden Substituenten am entfernten Phenylrest dekoriert werden. Ausgehend von dem C3-Baustein, Acrolein **1a**, ermöglicht somit die neu etablierte Ein-Topf-Synthese die modulare Darstellung von oxindolbasierten Chromophoren. Darüber hinaus sind die Substrate kommerziell leicht zugänglich und der Palladiumkatalysator wird nur in geringen Mengen benötigt. Unabhängig vom Substitutionsmuster liegen die Zielverbindungen stets als Produktgemisch zweier Diastereomere **E,E**- und **Z,E-5** vor. In der MCR bildet zunächst die Palladium-katalysierte *Heck*-Kupplung auf Grund des Katalysezyklus *trans*-konfigurierte Zimtaldehydderivate, welche anschließend durch eine Kondensationsreaktion mit der fehlenden Stereoselektivität zu den Produkten umgesetzt werden. Die zwei erhaltenen Diastereomere unterscheiden sich folglich in der Konfiguration der Doppelbindung an der 3-Position der Oxindoleinheit.

Angesichts möglicher Unterschiede beim Absorptions- und Emissionsverhalten der Diastereomere wurden die photophysikalischen Eigenschaften der *NH*-3-Arylallylidenindolinone **5** untersucht. Für die Derivate **5a-f** wurde zunächst keine Festkörperfluoreszenz beobachtet. Die (Aryl)₂*N*-substituierten Derivate **5g** und **5h** fluoreszieren hingegen sowohl in Lösung als auch im Festkörper. Des Weiteren konnten die Diastereomere **E,E**- und **Z,E-5c** säulenchromatographisch voneinander getrennt isoliert werden. Interessanterweise zeigte das Absorptionsverhalten beider Stereoisomere keine signifikanten Unterschiede auf. Zudem konnten mit den Chromophoren **5g** und **5h** auf Grund der Donor-Substituenten am entfernten Phenylrest erste Vertreter von Merocyaninen dargestellt werden.

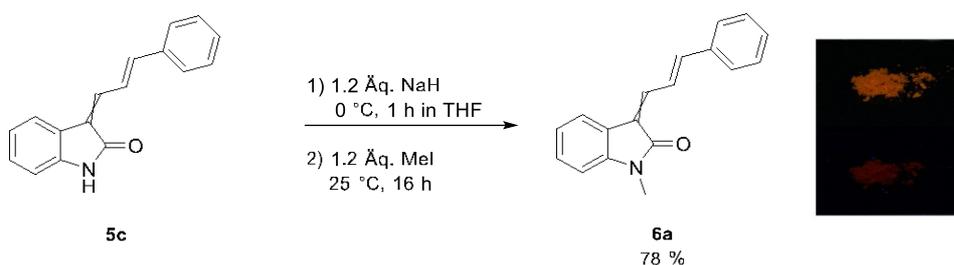
Im Falle der Derivate **5a-f** soll nun eine Modifikation der Struktur erfolgen. Ziel ist es dabei strahlungslose Desaktivierungspfade durch gezieltes Strukturdesign zu verhindern und die 3-Arylallylidenindolinon-Chromophore zu einer Substanzklasse mit Fluoreszenzeigenschaften weiterzuentwickeln.

5.2. Synthese von *N*-Akzeptor-substituierten 3-Arylallylidenindolinonen **6** und **7**

5.2.1. Synthese von ersten *N*-substituierten 3-Arylallylidenindolinonen **6** und **7**

Die *NH*-3-Arylallylidenindolinone **5** zeigten bis auf zwei Ausnahmen nicht die gewünschten photophysikalischen Charakteristika. Die Ursachen für die Abwesenheit der Fluoreszenz sowohl im Festkörper als auch in Lösung können hierzu vielseitig sein. So wurde das Phänomen der aggregationsbedingten Fluoreszenzlöschung (ACQ) bereits für viele verschiedene Systeme dokumentiert und gilt als eine der fundamentalen Hürden für die Verwendung von potentiellen organischen Fluorophoren in materialwissenschaftlichen Anwendungsbereichen.^[55] Insbesondere bei multiaromatischen Systemen können intermolekulare π - π -Stapelwechselwirkungen strahlungslose Wege der elektronischen Abregung verstärken.^[101] Im Falle der *NH*-3-Arylallylidenindolinone **5** sind zudem intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bedingt durch die Anwesenheit der Amid-Funktionalität anzunehmen. In der Literatur wurde bereits über die Fluoreszenzlöschung berichtet, welche durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und resultierende Bildung von Excimeren verursacht wird.^[102] Um solche strahlungslosen Übergänge zu verhindern, wurde eine Funktionalisierung bzw. Substitution am Stickstoffatom der Lactameinheit angestrebt (Schema 38).

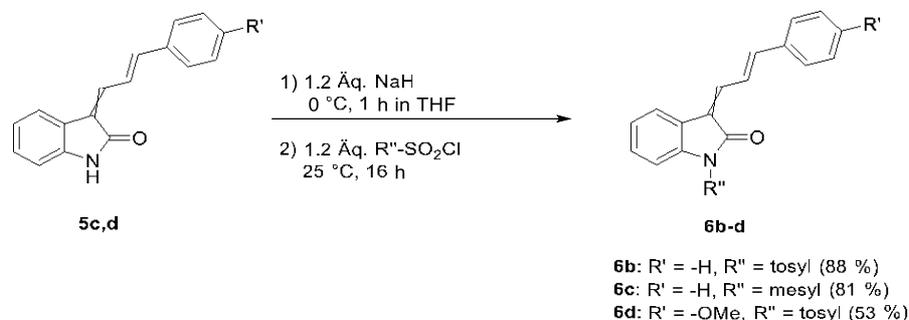
Gemäß einer literaturbekannten Synthese gelang die Deprotonierung des *NH*-3-Arylallylidenindolinons **5c** durch Natriumhydrid. Mit anschließender nucleophiler Substitution an Methyljodid konnte die Amid-Gruppe funktionalisiert werden.^[103]



Schema 38: Synthese von Methyl-geschütztem Arylallylidenindolinon **6a** (links) und Verbindung **6a** im Festkörper unter Tageslicht (rechts, oben) und unter UV-Licht (rechts, unten).

Das Ziel, strahlungslose Übergänge durch die Methylierung zu verringern, wurde nicht beobachtet. Sowohl in Lösung als auch im Festkörper fluoresziert das Produkt **6a** unter UV-Licht nicht detektierbar (Schema 38, rechts). Die Einführung der Methylsubstituenten widerlegte somit die These, dass mögliche intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen einen Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften besitzen. Mit adaptierten Reaktionsbedingungen wurden allerdings auch sulfonylsubstituierte Derivate **6b-c** anhand von Mesyl- und Tosylchlorid synthetisiert

(Schema 39) und in der Tat resultierte die Funktionalisierung mit elektronenziehenden Substituenten in eine ausgeprägte Festkörperfluoreszenz. Die Emissionsfarbe der Verbindungen **6b** und **6c** ist intensiv gelb (Abbildung 35). Eine Ausnahme bildet interessanterweise das *p*-methoxysubstituierte *N*-tosylierte Derivat **6d**, welches nicht messbar emissiv ist. Die Verbindungen **6b-d** konnten in moderaten bis guten Ausbeuten isoliert werden.



Schema 39: Synthese von mesyl- und tosylsubstituierten 3-Arylallylideneindolinonen **6b-d**.

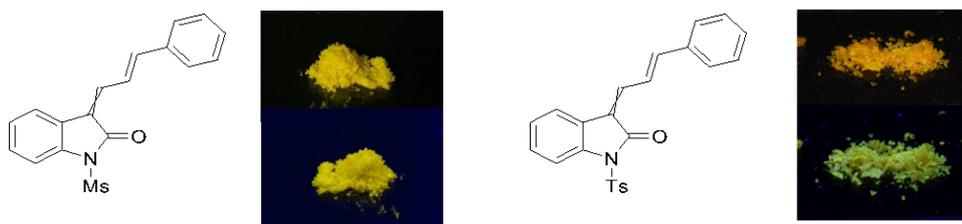
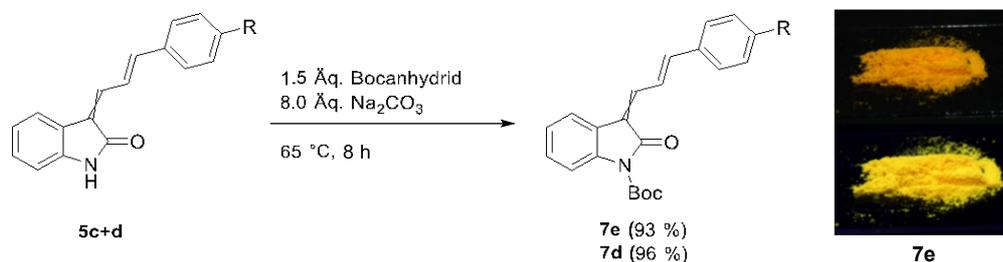


Abbildung 35: Tosyl- und Mesyl-geschütztes Arylallylideneindolinon **6b** (links) und **6c** (rechts) unter Tageslicht (oben) und unter UV-Licht (unten).

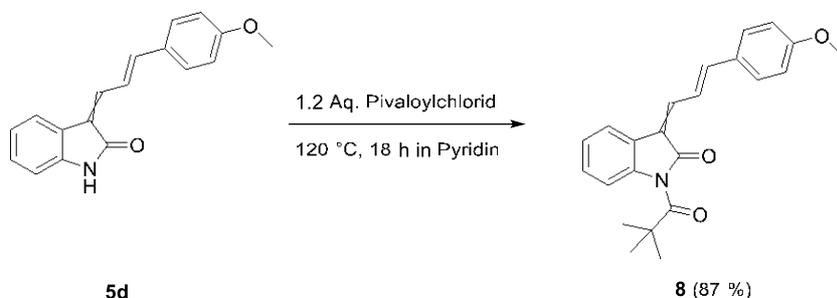
Vor dem Hintergrund, dass die elektronische Eigenschaft des *N*-Substituenten die Fluoreszenzeigenschaft stark beeinflusst, wurde das Portfolio an elektronenziehenden Substituenten durch die Boc-Schutzgruppe erweitert. Mit Hilfe von Natriumcarbonat und Boc-Anhydrid konnten die Boc-substituierten 3-Arylallylideneindolinone **7e** und **7d** effizient mit einer Ausbeute von 93-96 % dargestellt werden (Schema 40).^[104]



Schema 40: Synthese von Boc-substituierten 3-Arylallylideneindolinon **7e+d** (links) und die Verbindung **7e** im Festkörper unter Tageslicht (rechts, oben) und unter UV-Licht (rechts, unten).

Im Gegensatz zu dem Vorläufer **5c** zeigten erste Untersuchungen, dass auch die Carbamat-Substitution der Derivate **7e** und **7d** eine Festkörperfluoreszenz hervorruft (Schema 40, rechts). Unter Berücksichtigung der Ähnlichkeit des Strukturmotivs der Boc-Schutzgruppe zur Acetyl-Schutzgruppe konnte ein ähnlicher Effekt auf das Chromophorsystem erwarten werden.

Entsprechend wurde mit Pivaloylchlorid ebenfalls *NH*-3-Aryllallylidenindolinone **4d** exemplarisch geschützt und das Produkt mit einer sehr guten Ausbeute erhalten. Erfolgreich durchgeführt wurde die Acylierung mit Hilfe der *Einhorn*-Reaktion^[105] durch eine hochreaktive Pyridiniumspezies, welche die Umsetzung des Amids begünstigt (Schema 41). Das Produkt **8** fluoresziert ebenfalls im Festkörper.



Schema 41: Acylierung des *NH*-3-Aryllallylidenindolinon **5d** mittels der *Einhorn*-Reaktion.

Zusammengefasst untermauern die Beobachtungen den signifikanten Einfluss der elektronenziehenden Stickstoff-Substituenten auf die Fluorophore. Wird die Amid-Resonanz des Indolinon-Bausteins betrachtet, so ist die Delokalisierung des freien Elektronenpaares zwischen dem Stickstoff und der Carbonylfunktionalität durch die Präsenz der elektronenziehenden Gruppen geschwächt (Abbildung 36). Da die Carbonylfunktionalität als Akzeptoreinheit im konjugierten π -Systems des Chromophors fungiert, wird wiederum diese Eigenschaft gestärkt und die elektronischen Eigenschaften des gesamten Chromophors verändert. Insbesondere wird mit elektronenschiebenden Substituenten am entfernten Phenylrest R ein ausgedehntes *push-pull*-System über die verbrückende Polyen-Einheit gefördert.

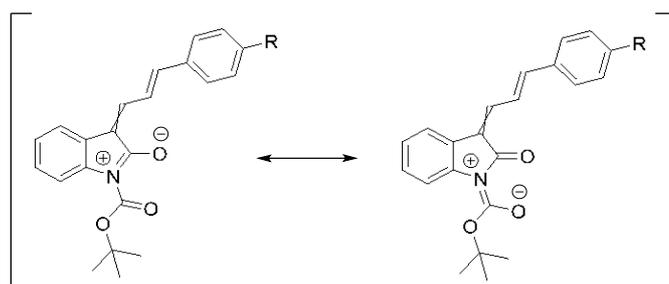


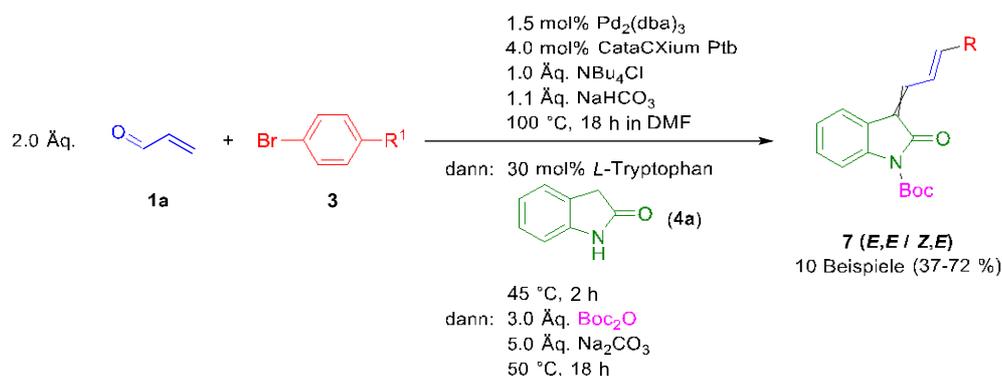
Abbildung 36: Mesomere Grenzstrukturen der Boc-substituierten 3-Aryllallylidenindolinone **7**.

In der Literatur wurden bis zu dieser Entdeckung ausschließlich unsubstituierte *NH*- und *N*-Alkylgeschützte 3-Aryllallylidenindolinone synthetisiert und oftmals nur auf ihren pharmazeutischen Nutzen getestet (s. Kapitel 5.1.1). Gänzlich unbekannt sind für die Stoffklasse hingegen Emissionseigenschaften. Mit den Erkenntnissen über die *N*-Akzeptor-substituierten 3-Aryllallylidenindolinone erweitert sich das mögliche Anwendungsspektrum erheblich. Es galt

nun eine umfassende Substanzbibliothek aufzubauen und die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Substanzklasse genauer zu untersuchen.

5.2.2. Vier-Komponentenreaktion zur Synthese von Boc-geschützten Aryllallylidenindolinonen **7**

Angespornt durch den Erhalt von festkörper-lumineszierenden 3-Aryllallylidenindolinonen **6b+c** und **7e+d** nach einer *N*-Akzeptor-Substitution sollte die Substanzbibliothek der Stoffklasse möglichst rasch und effizient zu erweitern. Da die Boc-substituierten 3-Aryllallylidenindolinone **7e** und **7d** im festen Aggregatzustand am ausgeprägtesten fluoreszieren, wurde die Synthese der 3-Aryllallylidenindolinone **7** fokussiert. Umgesetzt wurde die Synthese verschiedener Derivate durch Weiterentwicklung der Drei-Komponenten-3-Aryllallylidenindolinon-Synthese zu einer konsekutiven Vier-Komponentenreaktion. Im Sinne einer Ein-Topf-Reaktion gelang die Einführung des Boc-Substituenten *in situ*. Die Reaktionsbedingungen der Boc-Substitutionssequenz basiert auf einer Optimierungsstudie zur Darstellung von Boc-substituierten Diaryllallylidenindolinonen **11**, welche im Rahmen der Bachelorarbeit von *Eric Grotzki* ausgearbeitet wurde (s. Kapitel 5.4.2). Die Substanzbibliothek wurde durch eine erweiterte Variation der Arylsubstituenten diversifiziert. So wurden starke Donor-Einheiten, wie das methoxysubstituierte Triarylamin **3q** oder auch heterocyclische Systeme, mittels der *Heck*-Kupplungssequenz mit Acrolein **1a** verknüpft.

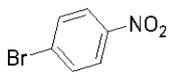
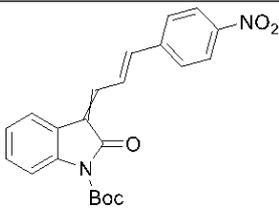
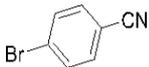
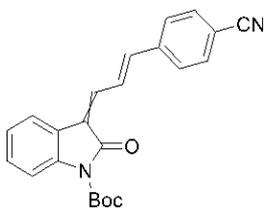
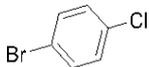
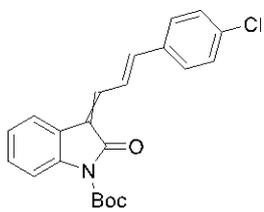
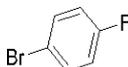
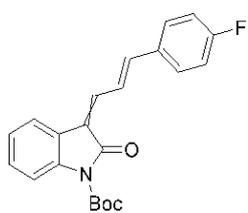
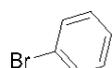
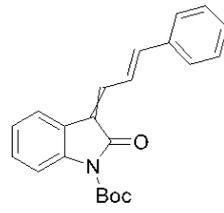


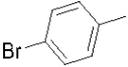
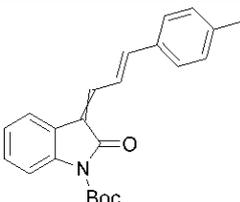
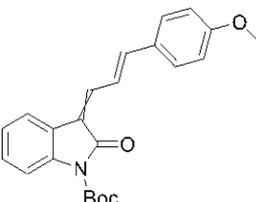
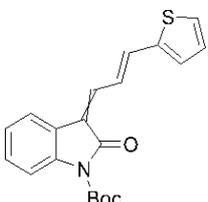
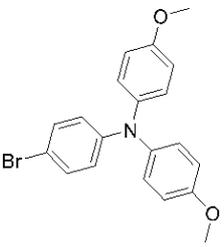
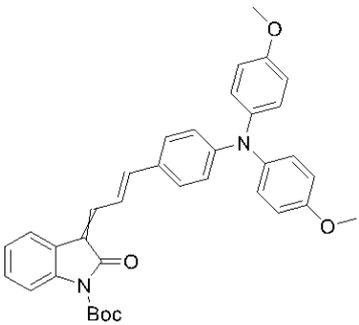
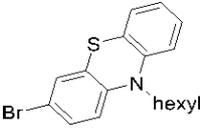
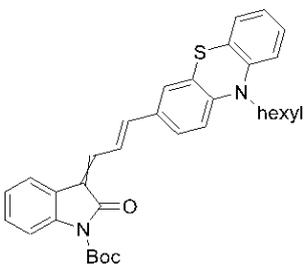
Schema 42: Konsekutive Vier-Komponenten-Synthese von Boc-substituierten 3-((*E*)-3-Aryllallylidenindolinonen (**7**).

Die Boc-substituierten 3-((*E*)-3-Aryllallylidenindolinonen (**7**) konnten effizient mit Hilfe der neu etablierten 4-Komponentenreaktion in moderaten bis guten Ausbeuten synthetisiert werden. Die durchschnittliche isolierte Ausbeute liegt bei 53 % und entspricht somit einem Umsatz von 81 % pro Reaktionsschritt. Die Derivate **7** wurden als amorpher Festkörper erhalten und liegen erwartungsgemäß als ein Diastereomerenmisch vor. Ein eindeutiger Trend für die Verschiebung des Diastereomerenverhältnisses in Abhängigkeit des entfernten Arylrestes R ist nicht zu erkennen. Die Farbe der amorphen Festkörper variiert zwischen gelb und rot. Eine

auffällige Rotverschiebung des Festkörpers korreliert mit der Stärke des Donor- sowie mit der Stärke des Akzeptor-Charakters des Arylsubstituenten R. Zudem fluoreszieren alle synthetisierten 3-Arylallylidenindolinone **7** im festen Aggregatzustand. Genauer werden die photophysikalischen Eigenschaften in Kapitel 5.2.4 behandelt.

Tabelle 8: Zusammenfassung der Ergebnisse von der Synthese der 3-Arylallylidenindolinone **7**.

Eintrag	Arylbromide 3	Produkt 7 (Ausbeute)	<i>E,E/Z,E</i> Verhältnis
1	 3a	 7a (37 %)	46/54
2	 3b	 7b (49 %)	56/44
3	 3d	 7c (58 %)	55/45
4	 3e	 7d (72 %)	52/48
5	 3g	 7e (51 %)	53/47

6	 3i	 7f (57 %)	50/50
7	 3k	 7g (53 %)	61/39
8	 3l	 7h (56 %)	52/48
9	 3q	 7i (52 %)	58/42
10	 3r	 7j (41 %)	63/37

5.2.3. Photochemische *E/Z*-Isomerisierung

Die präparativen Ergebnisse der 3-Aryllallylindenindolinonsynthese zeigen, dass die Ein-Topf-Reaktion zu der Bildung *E,E*- und *Z,E*-Diastereomeregemischen führt (Abbildung 37). Hierbei unterscheiden sich die isolierten Produkte ausschließlich in ihrer Konfiguration einer Doppelbindung, welche sich an der 3-Position des Oxindols befindet. Mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie (2D-NMR) konnte schließlich die sterische Ausrichtung der Doppelbindungssubstituenten genau bestimmt werden. Angesichts der oftmals verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Diastereomeren, muss jedoch die Applikabilität von Diastereomeregemischen als Werkstoffe in der Industrie oder auch als potentielle Wirkstoffe in der Medizin geprüft werden. Für die 3-((*E*)-3-Aryllallyliden)indolinone wurde in der Literatur bislang lediglich eine stereoselektive Synthese, die den Einsatz von Cyclodextrin als supramolekularen Katalysator vorsieht, beschrieben.^[106] Entsprechend wurde die Suche nach der Ursache für die Bildung der Diastereomere in der nachfolgenden Studie fokussiert und später die Struktur-Eigenschafts-Beziehung intensiv untersucht.

Im Falle der synthetisierten 3-Aryllallylidenindolinone **5b** und **7d** gelang es, die Diastereomere mittels der säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel getrennt zu isolieren. Im Anschluss ließ sich unter Zuhilfenahme der NMR-Spektroskopie feststellen, dass die diastereomerenreinen Isomere in Lösung nicht stabil sind. Die Doppelbindung am Indolinonrest, isomerisierte sowohl im Falle der *E,E*- (***E,E*-5b**) als auch im Falle des *Z,E*-Diastereomers (***Z,E*-5b**). Eine Konfigurationsänderung der zweiten Doppelbindung innerhalb der Polyen-Einheit wurde hingegen nicht beobachtet. Bereits nach zwei Tagen Lagerung in DMSO unter Tageslicht und bei Raumtemperatur wurde im NMR-Spektrum der jeweils diastereomerenreinen Verbindung ein weiterer Signalsatz für das entsprechende andere Diastereomer **5b** ersichtlich. Diese spektroskopische Beobachtung deutet auf eine thermodynamische Äquilibrierung oder eine photochemische Isomerisierung hin.

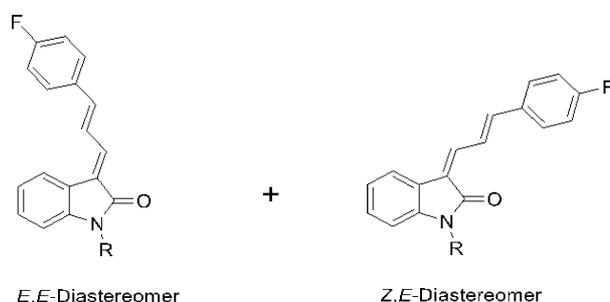
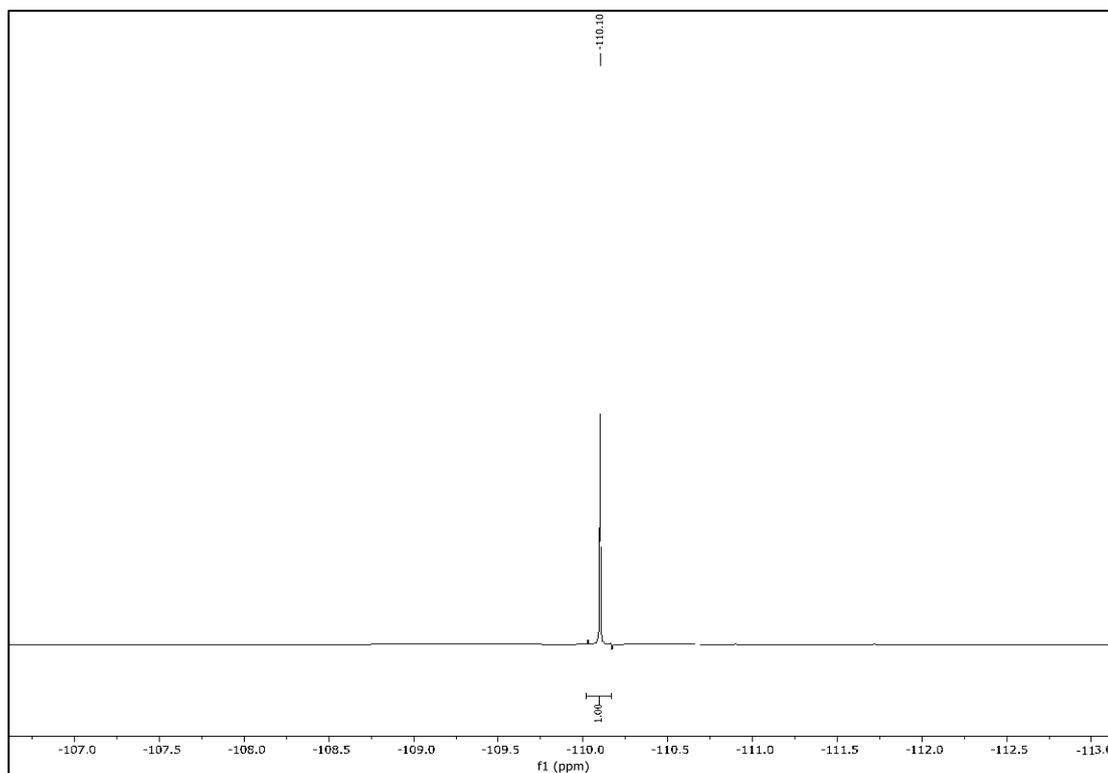


Abbildung 37: Struktur der synthetisierten *E,E*- und *E,Z*-Diastereomere **5** und **7**.

Im Anschluss wurde eine thermische Äquilibrierung ausgeschlossen, indem die in DMSO gelösten diastereomerenreinen Verbindungen **5b** und **7d** bei 100 °C für 5.5 h unter

Lichtausschluss konstant erhitzt wurden. Um eine Verifizierung einer Photoisomerisierung vorzunehmen, wurde des Weiteren eine Probenbestrahlung im Photoreaktor unter ^{19}F -NMR-spektroskopischer Reaktionsüberwachung durchgeführt. Hierzu wurden die Derivate **E,E-7d** und **Z,E-7d** nahe ihrem längstwelligsten Absorptionsmaximum (360 nm) mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 385 nm bestrahlt. Die Verwendung des exakten längstwelligsten Absorptionsmaximums war auf Grund der technischen Gegebenheiten nicht möglich. Allerdings eignete sich das mit der ^{19}F -Sonde dekorierte Derivat **7d** ideal für die Erstellung eines Konzentration-Zeit-Profiles. Für das Experiment befanden sich die Proben in einem NMR-Röhrchen, gelöst in $\text{DMSO-}d_6$, und wurden mit der definierten Wellenlänge bestrahlt. Nach variierenden Zeitintervallen wurde die Probe aus dem Photoreaktor entfernt und unter dem Schutz vor Lichteinstrahlung ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen. Bereits nach fünf Minuten Bestrahlungszeit konnte im Falle von **E,E-7d** die beginnende Isomerisierung zu **Z,E-7d** festgestellt werden (Abbildung 38).



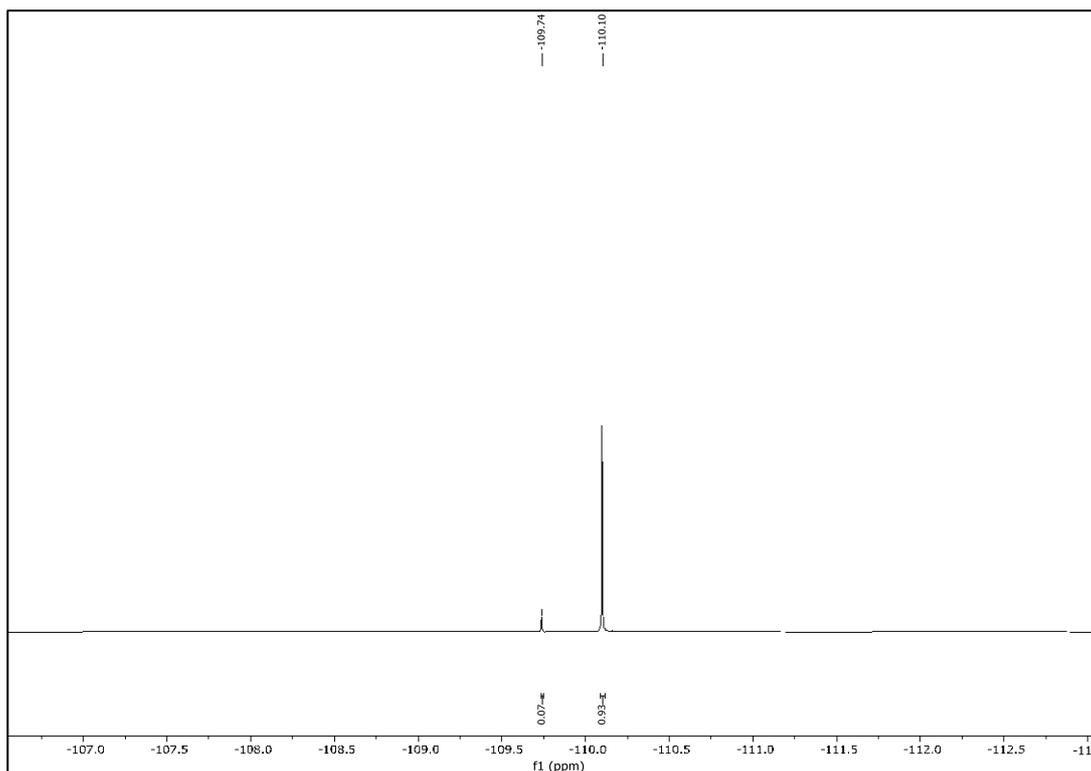


Abbildung 38: ^{19}F -NMR-Spektren des Boc-substituierten Arylallylideneindolinons (E,E -7d) nach 0 h (oben) und 5 min (unten) unter Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 385 nm.

Bei der Erstellung des Konzentration-Zeit-Profiles wird deutlich, dass für die Isomerisierung beider Stereoisomere E,E -7d und E,Z -7d die Reaktionskinetik 1. Ordnung gilt. Hierzu wurden die Messpunkte in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen und ein exponentieller Fit angewendet um den Verlauf zu beschreiben (Abbildung 39). Ein photostationärer Zustand wurde nach 188 min (E,E -7d zu Z,E -7d) und 175 min (Z,E -7d zu E,E -7d) erreicht. Zu diesem Zeitpunkt betrug in beiden Fällen das Diastereomerenverhältnis 52:48 ($E,E/Z,E$). Durch die *van't Hoff'sche* Gleichung lässt sich eine Differenz der freien Enthalpie von $\Delta G = 0.197$ kJ/mol berechnen (Formel 3).

$$\Delta G = -RT * \ln(K) \quad (3)$$

Für die Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von E,E -7d zu Z,E -7d wurden $k = 0.036$ min $^{-1}$ und von Z,E -7d zu E,E -7d $k = 0.041$ min $^{-1}$ bestimmt. Die Halbwertszeit $t_{1/2} = 19,26$ min für photochemische Isomerisierung des E,E -Diastereomers besitzt im Vergleich zur Halbwertszeit der Isomerisierung des Z,E -Diastereomers mit $t_{1/2} = 16.82$ min eine ähnliche Größenordnung.

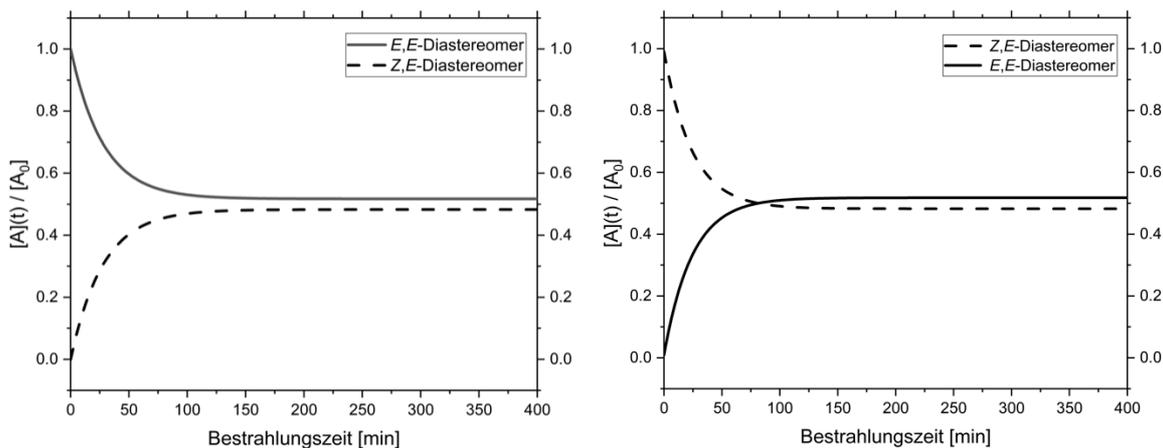


Abbildung 39: Konzentration-Zeit-Profil der Photoisomerisierung der Verbindung **E,E-7d** (links) und **Z,E-7d** (rechts) (10^{-2} M in DMSO- d_6 , $\lambda_{exc} = 385$ nm bei $T = 298$ K). Das Verhältnis wurde mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Die Photoisomerisierung der *NH*-3-Arylallylidenindolinone **5b** führte ebenfalls zu einem photostationären Zustand mit einem Verhältnis von 52/48 (*E,E/Z,E*), wobei allerdings eine Bestrahlungszeit von mehr als 20 Stunden benötigt wurde. Die vergleichsweise niedrigen Geschwindigkeitskonstanten der Diastereomere von Verbindung **7d** kann durch die Carbamat-Struktur erklärt werden. Wie bereits in Kapitel 5.1.5 angedeutet wurde, resultiert eine Verringerung der Energiebarriere für die *E/Z*-Photoisomerisierung aus der verstärkten Akzeptor-Eigenschaft der Lactam-Carbonylgruppe. Die Delokalisierung im Michael-System zwischen der Polyen-Einheit und der Carbonylgruppe ist gesteigert.

Des Weiteren mussten auf Grund der Erkenntnisse über Photoisomerisierung die präparativen Ergebnisse der Arylallylidenindolinon-Synthese überprüft werden. Die konsekutiven MCR wurde stets bei Tageslicht durchgeführt, weshalb eine mögliche Stereoselektivität licht-induziert unterdrückt werden könnte. Entsprechend wurde die Reaktionssequenz der Verbindung **7d** nochmals unter Ausschluss von Licht durchgeführt. Die Ergebnisse der ^{19}F -NMR-Reaktionsüberwachung präsentieren allerdings nach dem Kondensationsreaktionsschritt ein ähnliches Diastereomerenverhältnis von 54:46 und 53:47 nach der *in situ* durchgeführten Boc-Substitution.

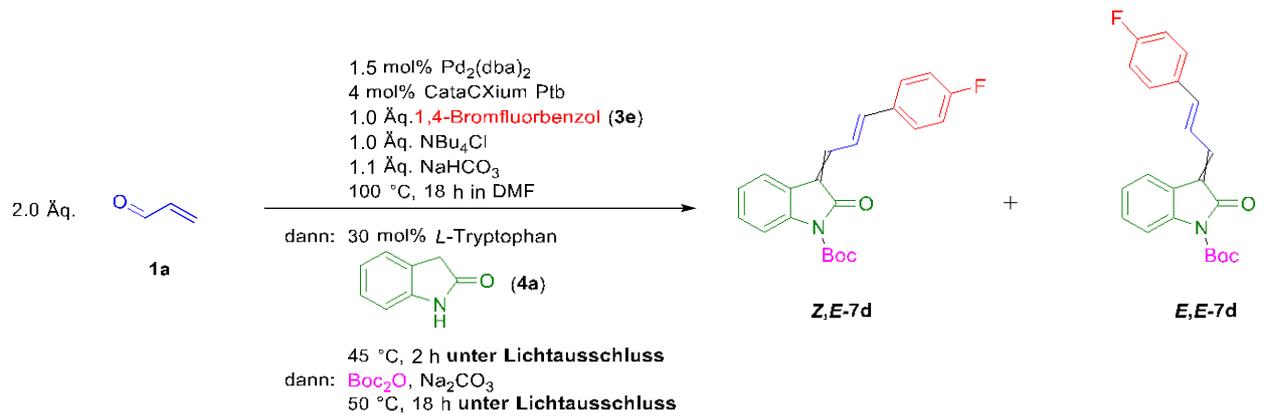


Abbildung 40: Vier-Komponenten-Reaktion unter Lichtausschluss zur Synthese vom Boc-substituierten 3-Arylallylidenindolinon **7d**.

5.2.4. Photophysikalische Eigenschaften der *N*-Akzeptor-substituierten 3-Aryllallylidenindolinone **6** und **7**

Die *N*-Akzeptor-substituierten 3-Aryllallylidenindolinone **6** und **7** weisen im Gegensatz zu den *NH*-3-Aryllallylidenindolinonen **5** über die nahezu gesamte synthetisierte Substanzbibliothek eine ausgeprägte Festkörperfluoreszenz auf. Zusätzlich fluoreszieren für die Verbindungen **7i** und **7j** in verschiedenen Lösungsmitteln. Daher wurden abermals die photophysikalischen Eigenschaften quantitativ untersucht, um die Unterschiede zu den *NH*-3-Aryllallylidenindolinonen **5** im Absorptions- und Emissionsverhalten herauszuarbeiten. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden die Absorptionsspektren der Verbindungen **6** und **7** ebenfalls in Acetonitril aufgenommen. Die molaren Absorptionskoeffizienten ϵ wurden durch die Fünf-Punkt-Messmethode ermittelt.

Zunächst wurden die photophysikalischen Eigenschaften der sulfonylsubstituierten 3-Aryllallylidenindolinone **6b-d** betrachtet. Die längstwelligen Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ der Verbindungen **6b** und **6c** befinden sich beide bei einer Wellenlänge von 374 nm und die Absorptionsbande unterscheidet sich in ihrer Form marginal (Abbildung 41). Für das mesylsubstituierte Derivat **6c** wurde lediglich ein höherer Absorptionskoeffizient ϵ von $36100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ gegenüber der Verbindung **6b** ($\epsilon = 25100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) festgestellt (Tabelle 9).

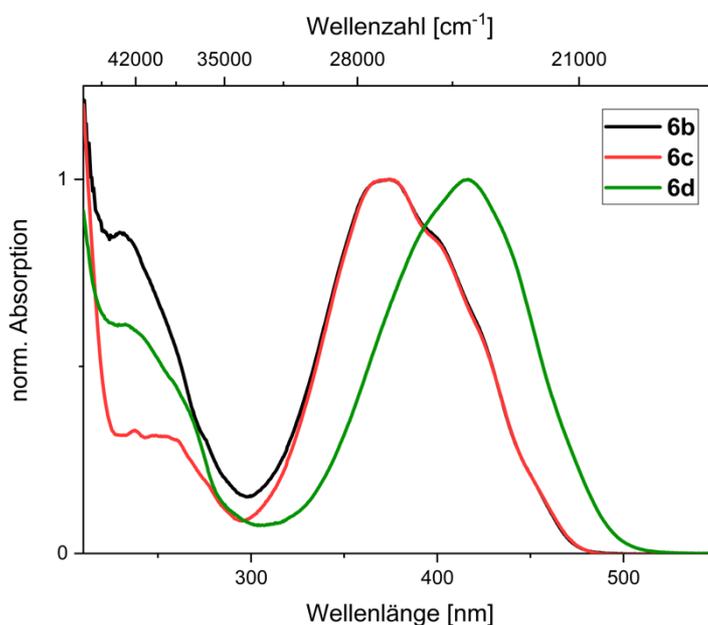


Abbildung 41: Absorptionsspektren der sulfonylsubstituierten 3-Aryllallylidenindolinone **6** (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{6b-d}) = 10^{-5} \text{ M}$).

Mit dem Methoxysubstituenten am entfernten Phenylrest R wird für Derivat **6d** eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande zu einer Wellenlänge von 416 nm

beobachtet. Auch ein höherer Absorptionskoeffizient ε von $35800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ wurde im Vergleich zu der Verbindung **6b** mit dem elektroneutralen Phenylrest $R = -H$ gemessen.

Tabelle 9: Zusammenstellung der Absorptionseigenschaften der sulfonylsubstituierten 3-Aryllallylidenindolone **6**.

Verbindung	Absorptionsbande $\lambda_{max,abs}$ [nm] (ε [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])
6b	374 (25100), 403 (20600sh)
6c	374 (36100), 402 (30100sh)
6d	416 (35800)

Die sulfonylsubstituierten 3-Aryllallylidenindolinone **6b** und **6c** fluoreszieren beide im Festkörper. Dabei deckt sich die augenscheinliche gelbe Emissionsfarbe mit den experimentell bestimmten Emissionsbanden $\lambda_{max,em.}$ beider Verbindungen mit einer Wellenlänge von 544 nm (**6b**) und 567 nm (**6c**) (Abbildung 42). Die tosylierte Variante **6b** fluoresziert weniger intensiv und weist eine Quantenausbeute von $\Phi_f = 0.01$ auf. Die mesylierte Verbindung **6c** besitzt eine Quantenausbeute von $\Phi_f = 0.03$ (Tabelle 10). Wie bereits in Kapitel 5.2.1 erwähnt wurde, ist im sichtbaren Bereich die Verbindung **6c** nicht messbar emissiv.

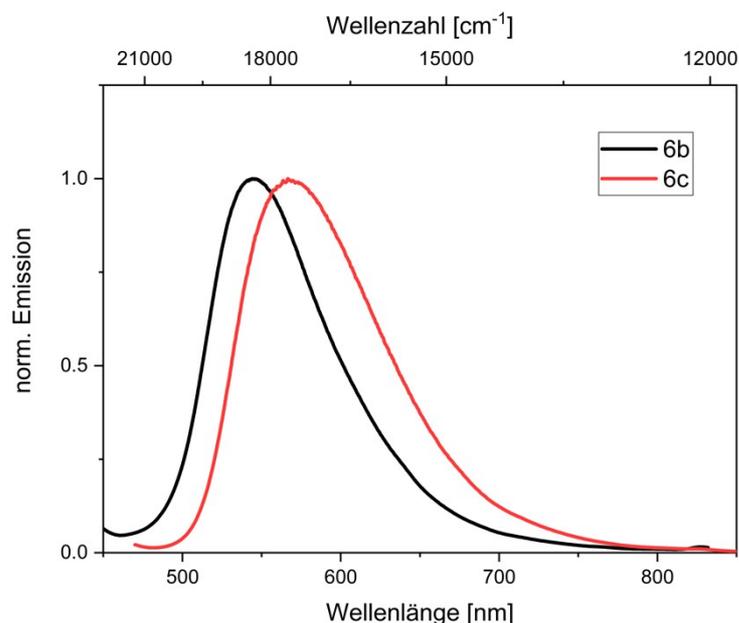


Abbildung 42: Normierte Festkörperemissionsspektren der sulfonylsubstituierten 3-Aryllallylidenindolinone **6**.

Tabelle 10: Zusammenstellung der Festkörperemissionseigenschaften der sulfonylsubstituierten 3-Arylallylidenindolinone **6**.

Verbindung	Emissionsmaximum $\lambda_{max,em.}$	Quantenausbeute
	[nm]	Φ_f
6b	544	0.03
6c	567	0.01
6d	-	-

Da die sulfonylsubstituierten 3-Arylallylidenindolinone **6b** und **6c** im Festkörper, aber nicht messbar in Lösung lumineszieren, sollte die Verbindungen auf das Verhalten der aggregationsinduzierten Emission (AIE) weiterführend untersucht werden. Zunächst wurden die Chromophore **6b** und **6c** für eine qualitative Studie in verschiedenen Gemischen zweier sich mischbarer Solvenzien gelöst. Um die Bildung von Aggregaten zu provozieren, wurde das Mischungsverhältnis bei konstanten Konzentrationen der Verbindungen variiert. Dazu galt, dass für jeweils eines der beiden Solvenzien des Gemisches die Substanz eine gute Löslichkeit und für das andere nur eine marginale bzw. keine Löslichkeit aufwies. Getestet wurden Lösungsmittelgemische aus THF/Wasser, Acetonitril/Wasser und Aceton/Wasser, sowie Ethylacetat/*n*-Pentan. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnte die Bildung von emissiven Aggregaten im sichtbaren Bereich für die Verbindung **6b** in einem Aceton/Wasser-Gemisch beobachtet werden (Abbildung 43). Eine ausgeprägte Emission wurde bei einem Wasservolumenanteil ab 70 % erkennbar. Zwischen einem Wasseranteil von 10-60 % hingegen war keine messbare Fluoreszenz festzustellen. Ein höherer Wasseranteil als 70 % steigerte die Intensität der aggregationsinduzierten Emission.

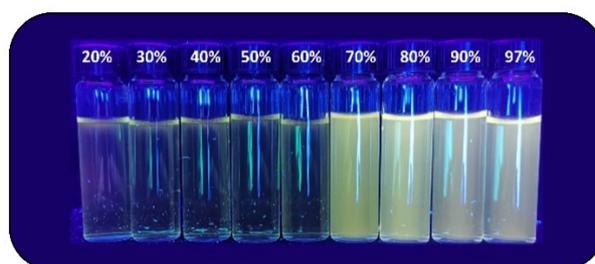


Abbildung 43: Qualitative Studie zu AIE-Eigenschaften des tosylierten 3-Arylallylidenindolinons **6b** unter Bestrahlung mit UV-Licht (von links nach rechts: Erhöhung des Wasseranteils in Intervallschritten von 10 %. Begonnen wurde mit einem 20 % Wasseranteil in Aceton. Beendet wurde die Versuchsreihe mit einem Wasseranteil von 97 %).

Die Beobachtungen sollten im Anschluss mittels der Emissionsspektroskopie genauer untersucht werden. Hierzu wurde gleichermaßen das Volumenverhältnis zwischen Aceton und Wasser bei einer konstanten Konzentration der Verbindung **6b** variiert. Festgestellt wurde, dass die emissiven Aggregate sich ausschließlich ab einer Konzentration von $c(\mathbf{6b}) = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ oder höher bilden. Während der Versuchsreihe deutet ein sprunghafter Anstieg der

Fluoreszenzintensität bei einem Volumenanteil von 70 % Wasser und eine leichte Trübung der Lösung auf die Bildung von Aggregaten hin. Die Intensität erreicht ein Maximum bei 90 %, sinkt jedoch wieder bei einem Volumenanteil von 97 % Wasser. Das Emissionsmaximum der Aggregate liegt bei einer Wellenlänge von 557 nm. Eine hypso- oder bathochrome Verschiebung des Maximums bei den variierten Lösungsmittelverhältnissen ist nicht festzustellen (Abbildung 44).

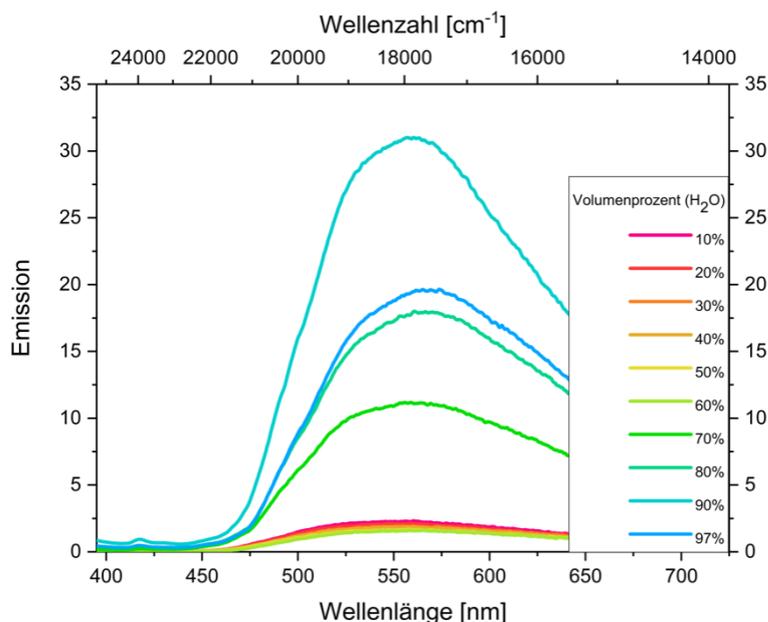


Abbildung 44: Emissionsspektren der AIE-Studien des tosylierten 3-Arylallylidenindolinons **6b** ($c = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) mit verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen bei $T = 293 \text{ K}$.

Die Auftragung der relativen Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit des variierenden Mischungsverhältnisses demonstriert die Bildung der Aggregate graphisch (Abbildung 45).

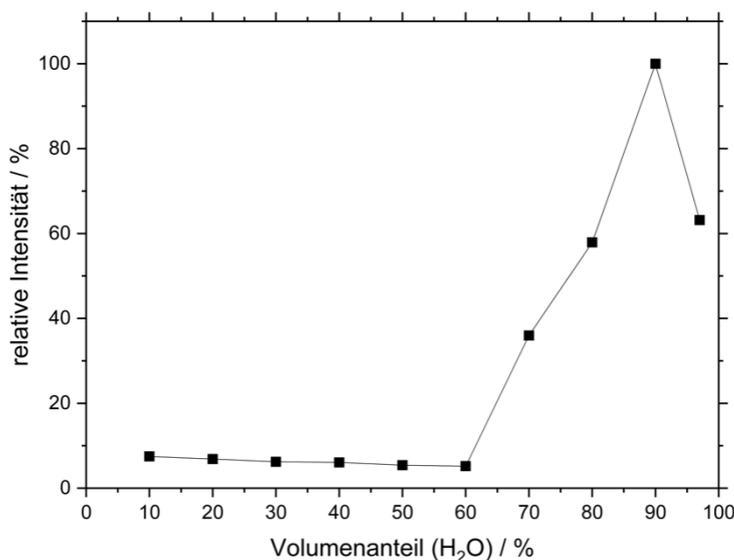


Abbildung 45: Relative Intensität der Emission vom tosylierten 3-Arylallylidenindolinon **6b** in Abhängigkeit des Volumenanteils von Wasser (gemessen in Aceton/Wasser-Gemischen bei $T = 293 \text{ K}$).

Einen signifikanten Hinweis zur Bildung von Aggregaten konnte der Vergleich der Absorptionsspektren in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen liefern. Mit einem Wasservolumenanteil von 10 % zu 90 % reduzierte sich der molare Absorptionskoeffizient um ungefähr die Hälfte. Des Weiteren kann bei einem Volumenanteil von 90 % Wasser kein Rückgang auf die Nulllinie im Messbereich des Absorptionsspektrums festgestellt werden. Zurückführen lässt sich diese Beobachtung auf Streueffekte der gebildeten Aggregate.^[107] Zudem findet auf Grund der Streueffekte eine charakteristische Verbreiterung der Absorptionsbande statt (Abbildung 46). So konnte die Annahme der Bildung von emissiven Aggregaten anhand dieser charakteristischen Veränderungen geschlussfolgert werden.

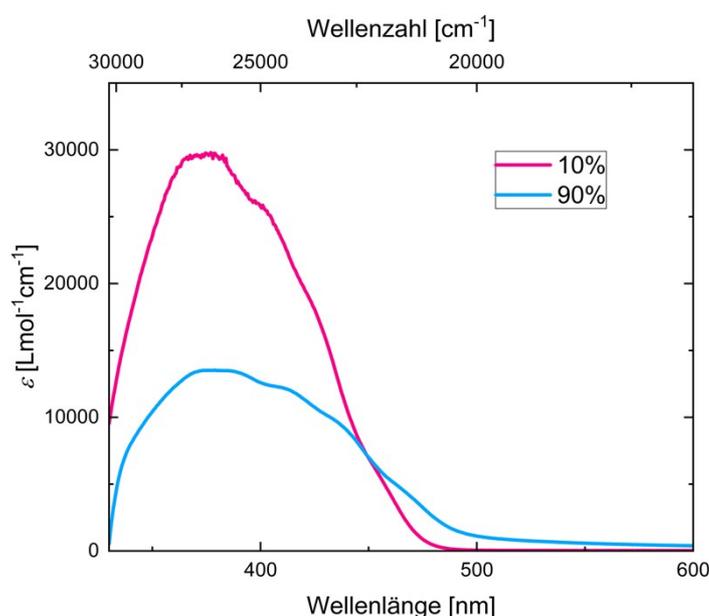


Abbildung 46: Absorptionsspektren der Verbindung **6b** im Aceton/Wasser-Gemisch mit 10 % und 90 % Wasservolumenanteil bei $T = 293$ K.

Des Weiteren wurde das Absorptionsverhalten der 3-Aryllallylidenindolinone **7** in Acetonitril genauer untersucht. Die Absorptionsspektren aller Boc-substituierten Verbindungen **7** weisen eine dominante Absorptionsbande mit der längsten Wellenlänge $\lambda_{max,abs}$ in einem Bereich zwischen 360 und 410 nm mit Absorptionskoeffizienten zwischen 28100 und 50400 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ auf (Abbildung 47, Tabelle 11). Der entfernte *p*-Phenylsubstituent R übt eine deutliche Rotverschiebung auf diese Absorptionsbande aus, unabhängig davon, ob dieser elektronenarm oder elektronenreich ist. So wird für den elektroneutralen Chromophor **7e** (R = -H) das energiereichste Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max,abs} = 360$ nm festgestellt und für den Substituenten R = (*p*-Anisyl)₂N (**6i**) das energieärmste Absorptionsmaxima bei $\lambda_{max,abs} = 482$ nm. Insgesamt bewirkt der Einfluss von elektronenschiebenden Substituenten eine deutlich stärkere Rotverschiebung als das stärkste elektronenziehende Nitrosystem (**6a**), dessen längstwellige Absorptionsbande bei 373 nm erscheint.

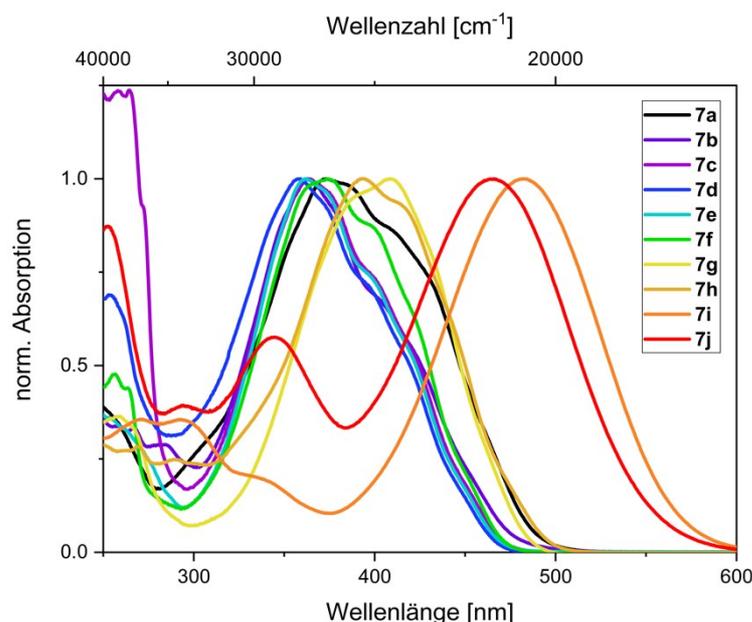


Abbildung 47: Absorptionsspektren der Boc-geschützten 3-Arylallylidenindolinone **7** (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298\text{ K}$, $c(\mathbf{7}) = 10^{-5}\text{ M}$).

Der molare Absorptionskoeffizient ist für den energieärmsten Übergang bei der Verbindung **7i** mit $50400\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ am höchsten (Tabelle 11).

Tabelle 11: Zusammenstellung der Absorptionseigenschaften der Boc-geschützten 3-Arylallylidenindolinone **7a-j**.

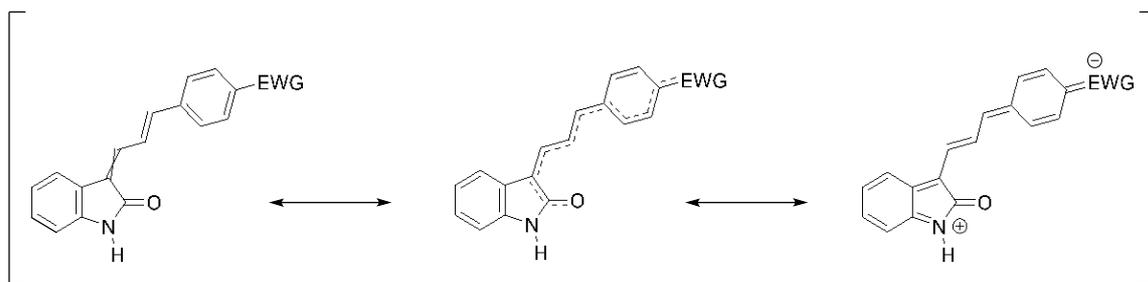
Verbindung	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])	Verbindung	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])
7a	412 (23300sh)	7e	400 (22800sh)
	373 (27700)		361 (31500)
7b	404 (21300sh)	7f	402 (31100sh)
	363 (31300)		374 (36600)
7c	400 (21100sh)	7g	409 (30800)
	364 (33300)		384 (28900sh)
7d	399 (20200sh)	7h	445 (20000sh)
	361 (28100)		393 (34200)
E,E-7d	401 (23000sh)	7i	482 (50400)
	361 (31700)		
Z,E-7d	397 (20200sh)	7j	465 (29000)
	358 (28200)		

Da eine bathochrome Verschiebung sowohl für die elektronenziehenden als auch für die elektronenschiebenden Substituenten beobachtet wurde, wurden die längstwelligsten Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ gegen die *Hammett-Taft*-Parameter (σ -Parameter) aufgetragen, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abzuleiten. Die σ -Parameter sind empirisch bestimmte Substitutionsparameter, welche als Konstanten in der Hammett-Gleichung eingesetzt werden (Formel 4). Diese Gleichung ist eine lineare freie Enthalpie-Beziehung und stellt einen quantitativen Kontext zwischen der Struktur der Reaktanden mit der Reaktivität des Reaktionsgleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit her. So korreliert eine kinetische mit einer thermodynamischen Größe.

$$\log(k_{\rho}) \propto \log(K_{\rho}) = \rho\sigma \quad (4)$$

Die σ -Parameter geben dabei Aufschluss über die elektronische Natur der Substituenten in Form des mesomeren und induktiven Effekts und deren Einfluss auf die betrachtete physikalische Größe. In der Gleichung ist der Parameter ρ die Reaktionskonstante. Diese wird durch lineare Korrelation der betrachteten Größe gegen die σ -Parameter als Steigung erhalten. Postuliert wird dazu, dass die Substituentenparameter σ unabhängig von Reaktionsparameter ρ sind. Die Steigung liefert hierbei Auskunft über die Einflussstärke der Substituenten.

In der Tat konnte in der Korrelationsanalyse durch die Auftragung der längstwelligsten Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ gegen σ -Parameter eine Diskontinuität am Nullpunkt der x-Abszissenachse ($R = -H$) gefunden werden (Abbildung 48). Einschließlich dem elektroneutralen Substituenten der Verbindung **7e** wurde anhand der σ_p ($r^2 = 0.96$) und σ_p^+ ($r^2 = 0.98$) Parameter eine gute Korrelation für donorsubstituierten Verbindungen erhalten. Eine lineare Korrelation lässt sich ebenfalls ausgehend von der elektroneutralen Spezies ($R = H$) **7e** mit σ_p ($r^2 = 0.65$) und σ_p^+ ($r^2 = 0.66$) für die elektronenziehenden Substituenten mit einem niedrigeren Bestimmtheitsmaß R^2 aufstellen. Allerdings kommt es am elektroneutralen Substituenten zu einem plötzlichen Steigungswechsel der Regressionsgerade, sodass Letztere nicht im gleichen Maß mit den Parametern der donorsubstituierten Verbindungen korrelieren (Abbildung 48). Der Theorie folgend, deutet dieser Sachverhalt auf einen Wechsel des Chromophors hin. Durchaus lässt sich ein Chromophorsystem für die 3-Arylallylidenindolinone **7a-d** anhand der Konjugation zwischen den elektronenziehenden Substituenten und dem Indolinon-Stickstoff formulieren. So fungiert der Stickstoff der Indolinon-Einheit im konjugierten π -System als schwacher Donor (Schema 43).



Schema 43: Mesomere Grenzstrukturen der 3-Arylallylidenindolinone **7** mit elektronenziehenden Substituenten (EWG) am entfernten Phenylrest.

Darüber hinaus zeigt die Steigung der Regressionsgerade für elektronenziehende Substituenten deutlich, dass der Effekt auf die Energielücke zwischen dem Grundzustand S_0 und angeregten Zustand S_1 geringer ausfällt als für die elektronenschiebenden Substituenten. Beide führen mit zunehmender Stärke ihrer elektronischen Eigenschaften zu einem energieärmeren Übergang. Erwähnenswert ist, dass eine lineare Korrelation mit den Substituentenparametern σ_I , σ_R und σ_p^- gänzlich fehlschlug.

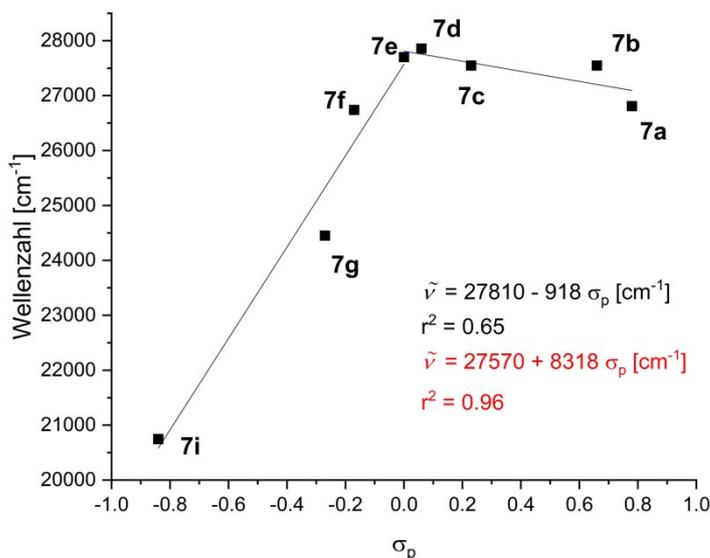


Abbildung 48: Auftragung der längstwelligen Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] der 3-Arylallylidenindolinone **7** gegen den Substituentenparameter σ_p .

Des Weiteren kann das längstwellige Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max,abs.}}$ der 3-Arylallylidenindolinone **7** nicht nur durch die elektronische Natur der entfernten Arylsubstituenten beeinflusst werden, sondern auch durch das Substitutionsmuster am Amid-Stickstoffatom. Die Absorptionsbande der tosylierten Verbindung **6d** ist im Vergleich zu der *NH*-3-Arylallylidenindolinon-Spezies **5d** um 2680 cm^{-1} bathochrom verschoben. So wird die Rotverschiebung der Absorptionsbanden in Abhängigkeit der elektronenziehenden Eigenschaft der *N*-Substituenten in Abbildung 49 deutlich.

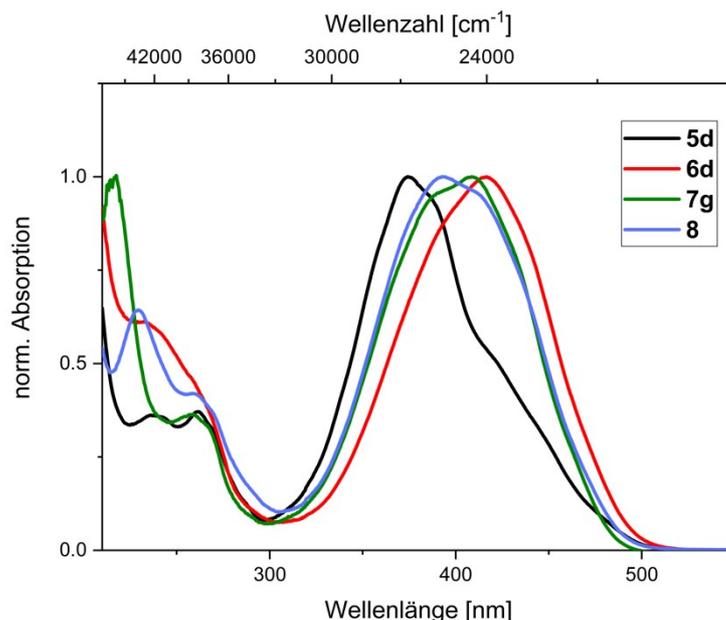


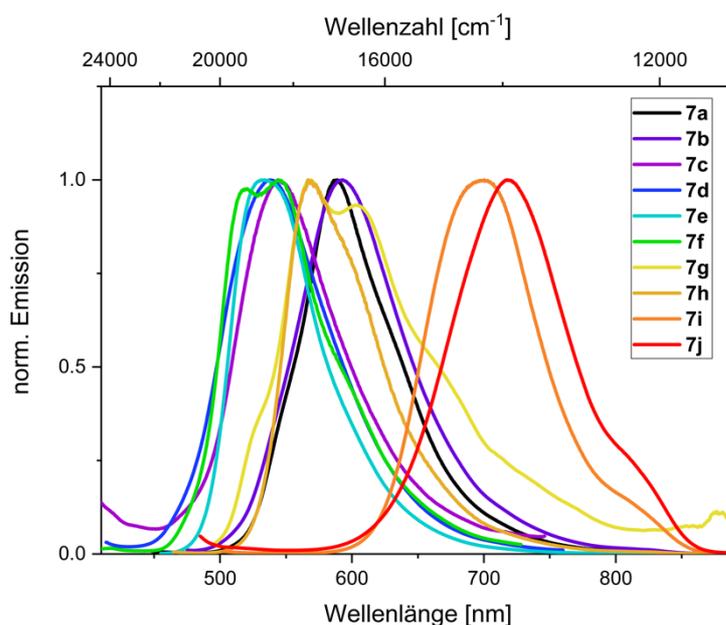
Abbildung 49: Absorptionsspektren der 3-Arylallylidenindolinone **5d**, **6d**, **7g** und **8** mit unterschiedlichem *N*-Substitutionsmuster im Vergleich (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$).

Die Sulfonylgruppe des tosylierten Derivats **6d** führt im Vergleich zu der Kohorte **5d**, **6d**, **7g** und **8** zu der ausgeprägtesten bathochromen Verschiebung, gefolgt von der Boc-substituierten Verbindung **7g**. Die benötigte Energie für den elektronischen Übergang nimmt folglich mit zunehmendem elektronenziehenden Charakter ab. Dieser Befund ist durch die verringerte Elektronendichte an der Lactam-Carbonylgruppe durch Abschwächung der Amidresonanz mit elektronenziehenden Substituenten zu erklären. Die Lactam-Carbonylgruppe dient im Chromophorsystem als Akzeptorteil, dessen Akzeptorstärke entsprechend erhöht wird. Dies wiederum führt zu einer Abnahme der Anregungsenergie. Ein gegenläufiger Effekt lässt sich bei einem Methyl-substituierten 3-Allylidenindolinon **5a** im Vergleich zu der *NH*-Verbindung **7e** durch den *+I*-Effekt der Methyl-Funktionalität vermuten, jedoch ist dieser Effekt durch den Vergleich der Spektren nicht signifikant zu erkennen. Eine Zusammenstellung der absorptionsspektroskopischen Daten befindet sich für die Verbindungen **5d**, **6d**, **7g** und **8** in Tabelle 12.

Tabelle 12: Zusammenstellung der Absorptionseigenschaften der 3-Arylallylidenindolinone **5d**, **6d**, **7g** und **8**.

Verbindung	Absorptionsbande $\lambda_{max,abs}$
	[nm] (ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$])
5d	375 (36800), 429 (16600sh)
6a	362 (39600), 414 (6400sh)
6d	416 (235800)
7g	409 (30800)
8	393 (34500)

Die Boc-substituierten 3-Arylallylindenindolinone **7** fluoreszieren mit unterschiedlicher Intensität im Festkörper. Dazu konnte mit Hilfe der emissionsspektroskopischen Untersuchung eine Variation der Emissionsfarbe in Abhängigkeit der elektronischen Natur des Substitutionsmusters festgestellt werden. Ausgehend von dem elektroneutralen Phenylsubstituenten ($R = H$) der Verbindung **7e** führen, wie bereits für das Absorptionsverhalten beobachtet, sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Substituenten zu einer Rotverschiebung der Emissionsmaxima. Der wahrgenommene Farbeindruck variiert zwischen gelb und rot und wird passend durch die Emissionsspektren widergespiegelt. Der energieärmste Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand wurde für das phenothiazinsubstituierte Derivat **7j** ($\lambda_{max,em.} = 717$ nm) ermittelt (Abbildung 50). Die phenylsubstituierte Verbindung **7e** weist hingegen eine am weitesten blauverschobene Emissionsbande mit einem Maximum bei $\lambda_{max,em.} = 531$ nm auf.

**Abbildung 50:** Festkörperemissionsspektren der Boc-substituierten 3-Arylallylindenindolinone **7** ($\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$. bei $T = 298$ K).

Des Weiteren konnte die absolute Quantenausbeute Φ_f bestimmt werden. Im Festkörper wurde die höchste Quantenausbeute für die Derivate **7d** und **7e** mit $\Phi_f = 0.18$ erreicht (Abbildung 51). Alle anderen Derivate weisen Quantenausbeuten zwischen $\Phi_f = 0.02$ und $\Phi_f = 0.08$ auf.

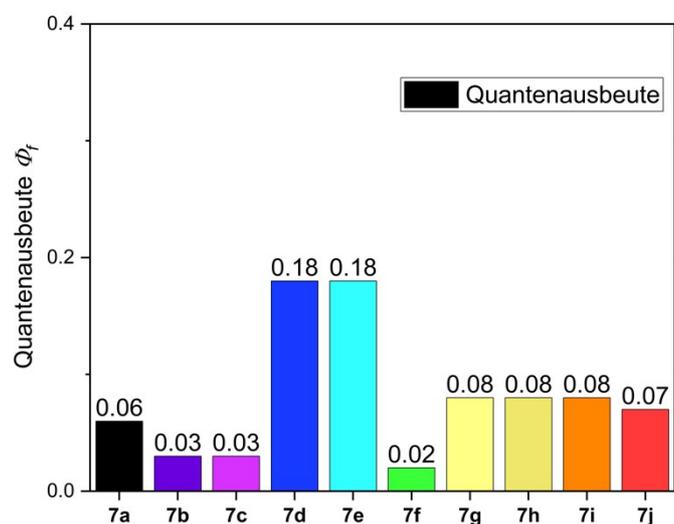


Abbildung 51: Absolut gemessene Fluoreszenzquantenausbeute der Boc-substituierten 3-Arylallylideneindolinone **7** im Säulendiagramm.

Tabelle 13: Zusammenstellung der spektroskopischen Daten der Festkörper-emittierenden Boc-substituierten 3-Arylallylideneindolinone **7** ($\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$ bei $T = 298$ K).

Verbindung	Emissionsbande	
	$\lambda_{max,em}$ [nm]	Φ_f
7a	589	0.06
7b	593	0.03
7c	544	0.03
7d	538	0.18
7e	531	0.18
7f	545	0.02
7g	567	0.08
7h	567	0.08
7i	700	0.08
7j	717	0.07

Mit der Vier-Komponentenreaktion zur Synthese der Boc-substituierten 3-Arylallylideneindolinone **7** wurden die Zielmoleküle als Diastereomeregemische erhalten. In Anbetracht möglicher materialwissenschaftlicher Anwendungen ist indessen die Untersuchung

der Stereoisomere auf ihre potenziell verschiedenen photophysikalischen Eigenschaften unabdingbar. Bereits für das *NH*-3-Aryllallylidenindolinon **5c** konnte keine Differenzierung durch das Absorptionsverhalten der Diastereomere **E,E-5c** und **Z,E-5c** vorgenommen werden, allerdings fluoreszierten diese Verbindungen nicht. Die säulenchromatographische Trennung von den zwei Diastereomeren der Boc-substituierten Verbindung **7d** erlaubte über die bereits durchgeführten Untersuchungen der photochemischen Isomerisierung (Kapitel 5.2.3) hinaus eine Studie der photophysikalischen Eigenschaften. Um eine Unterscheidung der Diastereomere **E,E-7d** und **Z,E-7d** im Absorptionsverhalten graphisch zu verdeutlichen, wurde der molare Absorptionskoeffizient ϵ in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgetragen (Abbildung 52).

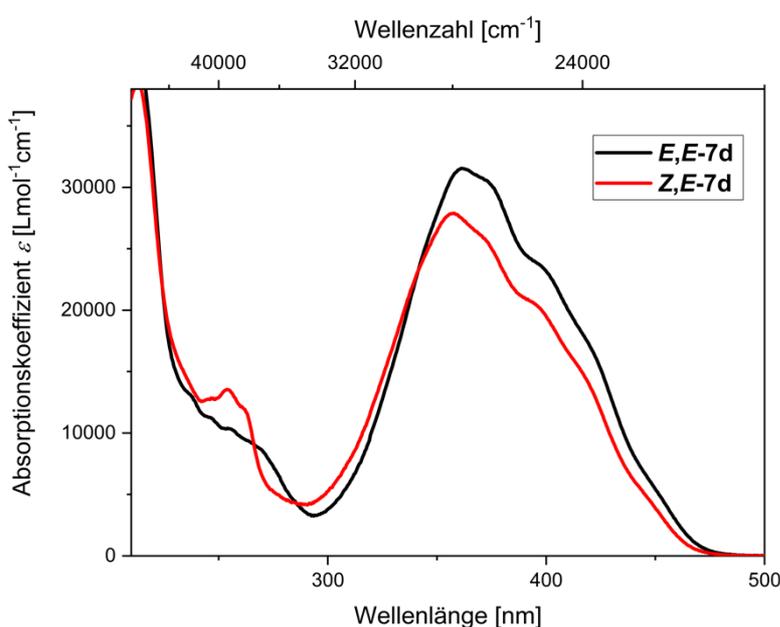


Abbildung 52: Absorptionsspektren der reinen Diastereomere **E,E-7d** und **Z,E-7d** (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$).

Das Absorptionsmaximum des Boc-geschützten *E,E*-Diastereomers **E,E-7d** ist bei einer Wellenlänge von 361 nm mit einem molaren Absorptionskoeffizient ϵ von $31900\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ zu finden. Die Absorptionsbande des *Z,E*-Diastereomers **Z,E-7d** ist im Vergleich mit 356 nm geringfügig hypsochrom verschoben. Gegenüber der *E,E*-Konfiguration ist darüber hinaus eine geringe Hypochromie im UV-Bereich des *Z,E*-Derivates **Z,E-7d** mit $\epsilon = 28100\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ festzustellen.

Bei der Betrachtung der Emissionseigenschaften beider Diastereomere ist zu verzeichnen, dass diese beide im Festkörper ausgeprägt fluoreszieren und somit augenscheinlich keine Unterscheidung der Stereoisomere vorgenommen werden kann. Auch die emissionsspektroskopischen Daten zeigen, dass beide Emissionsmaxima in einem Bereich zwischen 525-528 nm liegen (Abbildung 53). Die Emissionsbanden weisen jeweils eine Schulter bei 538 nm auf. Darüber hinaus unterscheiden sich die Quantenausbeuten der Stereoisomere

mit $\Phi_f(\mathbf{E,E-7d}) = 0.19$ und $\Phi_f(\mathbf{Z,E-7d}) = 0.16$ nur geringfügig (Tabelle 14). Zusammengefasst präsentieren die Ergebnisse der Absorptions- und Emissionsspektroskopie sich gleichende photophysikalische Eigenschaften der Diastereomere. In Anbetracht zukünftiger materialwissenschaftlicher Anwendungsbereiche ist demnach eine stereoselektive Synthese der 3-Arylallylidenindolinone **7** überflüssig.

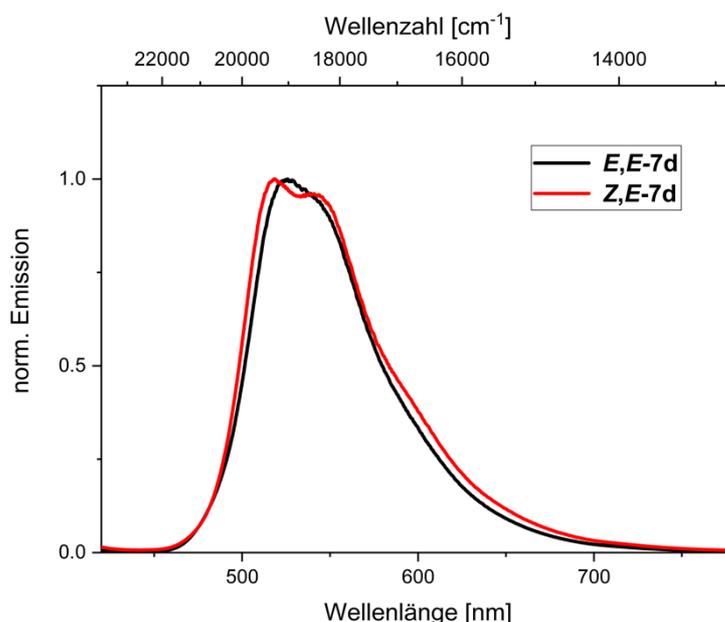


Abbildung 53: Festkörperemissionsspektren der reinen Diastereomere **E,E-7d** und **Z,E-7d** (aufgenommen bei $T = 298$ K).

Tabelle 14: Zusammenstellung der spektroskopischen Daten der diastereomerenreinen Verbindungen **E,E-7d** und **Z,E-7d** (Absorptionsspektren aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298$ K).

Verbindung	Absorptionsbande	Festkörperemissionsbande
	$\lambda_{max,abs.}$ [nm] (ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$])	$\lambda_{max,em.}$ [nm] (Φ_f)
E,E-7d	361 (31900)	528 (0.19)
Z,E-7d	356 (28100)	525 (0.16)

Die triarylamin- und phenothiazinsubstituierten 3-Arylallylidenindolinone **7i** und **7j** fluoreszieren nicht nur im Festkörper, sondern weisen auch eine Lumineszenz in Lösung auf. Mit dieser Eigenschaft unterscheiden die Verbindungen sich von synthetisierten Substanzbibliothek **7a-h**. Durch die Verwendung von verschiedenen polaren Lösungsmitteln wurde in einer ersten qualitativen Studie ein solvatochromes Emissionsverhalten beider Spezies **7i** und **7j** verzeichnet. Mit zunehmender Polarität der Solvenzien wird die wahrgenommene Emission rotverschoben (Abbildung 54).



Abbildung 54: Fluoreszenz der Verbindung **7i** in verschiedenen polaren Lösungsmitteln unter UV-Licht $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ (von links nach rechts: in Cyclohexan, Toluol, 1,4-Dioxan, THF, Dichlormethan).

Im Falle der (*p*-Anisyl)₂N-substituierten Verbindung **7i** wurde in einer erweiterten spektroskopischen Analyse anschließend ein geringeres absorptions-solvatochromes Verhalten in einem Bereich zwischen 481 nm (Cyclohexan) und 498 nm (DMSO) als für die Solvatochromie der Emission festgestellt. Der energieärmste Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand erfolgt in Acetonitril ($\lambda_{\text{max,em.}} = 710 \text{ nm}$) und die am weitesten hypsochrom verschobene Emissionsbande der Verbindung **7i** ist in Cyclohexan ($\lambda_{\text{max,em.}} = 562 \text{ nm}$) zu finden (Abbildung 55). Die höchste Stokes-Verschiebung wird in Acetonitril mit $\Delta\nu = 6700 \text{ cm}^{-1}$ berechnet (Tabelle 15).

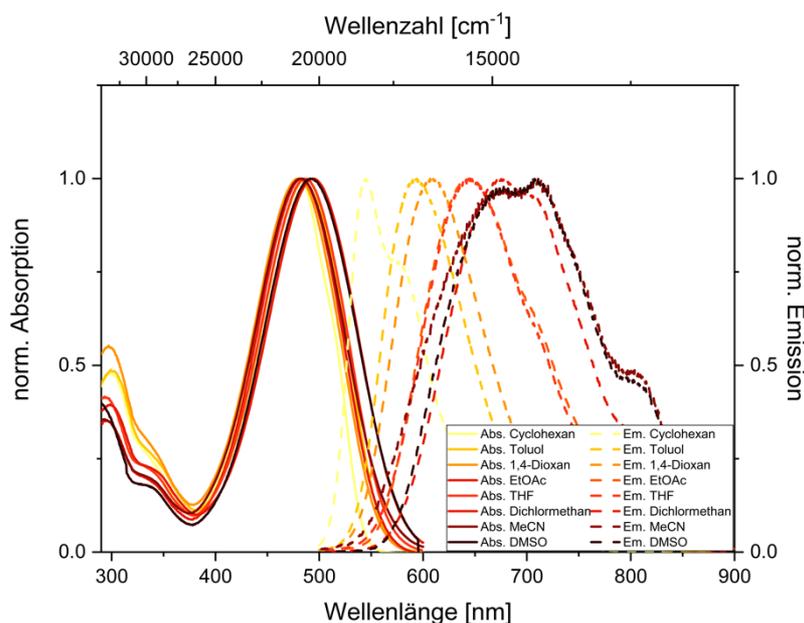


Abbildung 55: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linien, $c=10^{-5} \text{ M}$) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien, $c=10^{-7} \text{ M}$) von Verbindung **7i**, gemessen in acht Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

Die gemessene Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f in den verschiedenen polaren Lösungsmitteln variiert zwischen 0.01 und 0.05. Dabei wird die höchste Quantenausbeute Φ_f in 1,4-Dioxan gemessen. Die Auftragung der Emissionsmaxima in Abhängigkeit der $E_{\%}^{\&}$ -Werte offenbart deutlich die positive Emissionssolvatochromie (Abbildung 56).

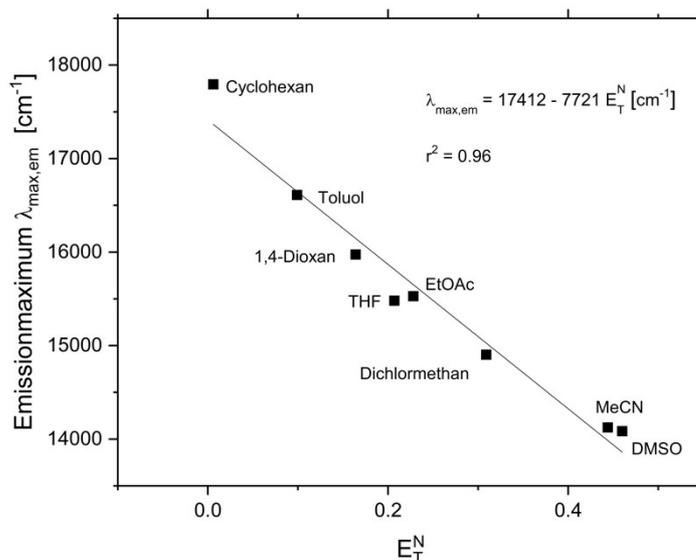


Abbildung 56: Korrelation der Emissionsmaxima von Verbindung **7i** gegen die Lösungsmittelpolaritätsparameter E_T^N (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{7i}) = 10^{-7}$ M).

Das Emissionsmaximum der Verbindung **7i** verschiebt sich mit zunehmender Polarität stärker bathochrom, d. h. die Solvatochromie ist für den angeregten Zustand mit einer bathochromen Verschiebung von 2400 cm^{-1} zwischen Cyclohexan und Acetonitril stärker ausgeprägt. Eine Auftragung nach *Lippert-Mataga* führte nicht zu einer guten Korrelation besonderer Güte. Dennoch ist anzunehmen, dass die Boc-substituierte Verbindung **7i** im Vergleich zu der *NH*-substituierten Verbindung **5h** eine größere Änderung des Dipolmoments beim Übergang zwischen Grund- und angeregten Zustand aufweist.

Tabelle 15: Zusammenstellung der Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die Stokes-Verschiebung Δ der Verbindung **7i** in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

Lösungsmittel	$\lambda_{max,abs}$ [nm] (ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$])	$\lambda_{max,em}$ [nm] (Φ_f)	Stokes-Verschiebung Δ [cm ⁻¹]
Cyclohexan	481 (46500)	562 (0.01)	3000
Toluol	486 (43100)	602 (0.03)	4000
1,4-Dioxan	481 (39900)	626 (0.05)	4800
Ethylacetat	483 (46300)	644 (0.03)	5200
THF	488 (50100)	646 (0.02)	5000
Dichlormethan	494 (64500)	671 (0.03)	5300
Acetonitril	482 (50400)	710 (0.01)	6700
DMSO	496 (41100)	708 (0.03)	6100

Des Weiteren wurde die (*p*-Anisyl)₂N-substituierte Verbindung **7i** auf Bildung von emissiven Aggregaten in verschiedenen Lösungsmittelgemischen untersucht. Wie bereits für die tosylierte Spezies **6b** wurde dafür das gleiche Testverfahren genutzt, indem der prozentuale Anteil des Lösungsmittels mit geringerer Löslichkeit schrittweise erhöht wird. So konnte innerhalb einer ersten qualitativen Studie bei einer konstanten Konzentration der Verbindung **7i** in einem Lösungsmittelgemisch 1,4-Dioxan/Wasser die Bildung von emissiven Aggregaten beobachtet werden (Abbildung 57). Zunächst luminesziert die Verbindung ausgeprägt in 1,4-Dioxan, jedoch nimmt die Intensität mit der Zugabe von Wasser ab. Es kommt augenscheinlich zu einer vollständigen Fluoreszenzlöschung bei einem Wasseranteil von 50 %. Anschließend trübt sich die Lösung bei einem Wasseranteil von 60 % Wasser und ein sprunghafter Anstieg der Fluoreszenzintensität ist festzustellen, was auf AIEE hindeutet.

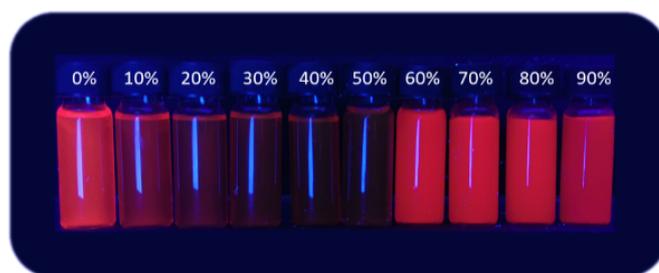


Abbildung 57: Qualitative Studie zu AIEE-Eigenschaften des 3-Arylallylidenindolinons **7i** unter Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) (von links nach rechts: Erhöhung des Wasseranteils in Intervallschritten von 10 %. Begonnen wurde mit einem 0 % Wasseranteil in 1,4-Dioxan. Beendet wurde die Versuchsreihe mit einem Wasseranteil von 90 %).

Mit Hilfe von quantitativen AIEE-Messungen konnten die Beobachtungen untermauert werden. Wie zuvor in der qualitativen Studie ist in der spektroskopischen Untersuchung die Fluoreszenz bei einem Volumenanteil von 50 % Wasser nahezu vollständig gelöscht (Abbildung 58). Diese Beobachtung lässt sich mit der zunehmenden Polarität des Lösungsmittelgemisches erklären, da bereits in der Solvatochromiestudie die Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute mit der Verwendung von polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril einherging. Der festgestellte sprunghafte Anstieg der Emission bei einem Wasseranteil von 60 % wird durch die Bildung von Partikeln bzw. Aggregaten erzeugt.

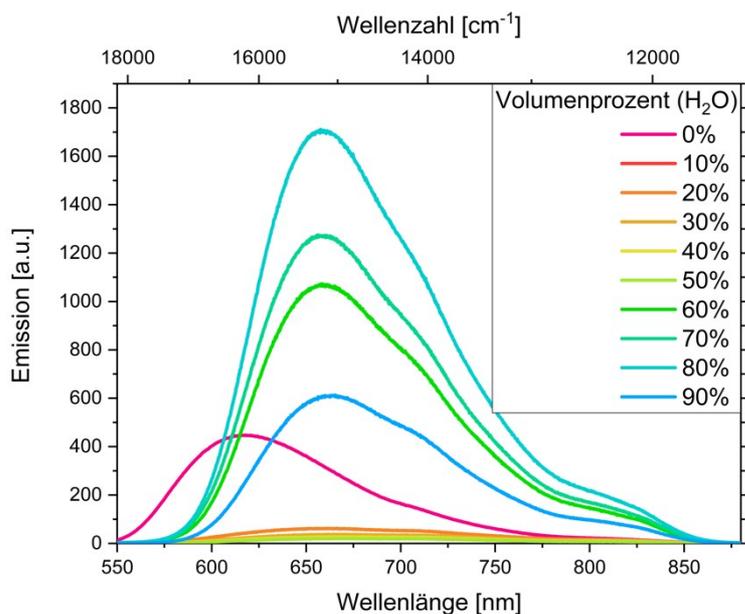


Abbildung 58: Emissionsspektren der Verbindung **7i** in Lösungsmittelgemischen von 1,4-Dioxan/Wasser mit variierendem Wasseranteil ($\lambda_{exc} = \lambda_{abs,max}$ bei $T = 298\text{ K}$).

Die Verbindung **7i** fluoresziert bereits in reinem 1,4-Dioxan, erreicht wird jedoch ein Maximum an Fluoreszenzintensität mit der Bildung von Aggregaten. Auf Grund dessen ist das zu beobachtende Phänomen als aggregationsinduzierte verstärkte Emission (AIEE, aggregation-induced emission enhancement) zu bezeichnen. Das Intensitätsmaximum liegt bei einem Volumenanteil von 80 % Wasser vor, sinkt allerdings wiederum mit einem 90%igen Wasseranteil des Lösungsmittelgemisches (Abbildung 59). Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass die gebildeten Aggregate über Tage hinweg stabil sind und weiterhin fluoreszieren.

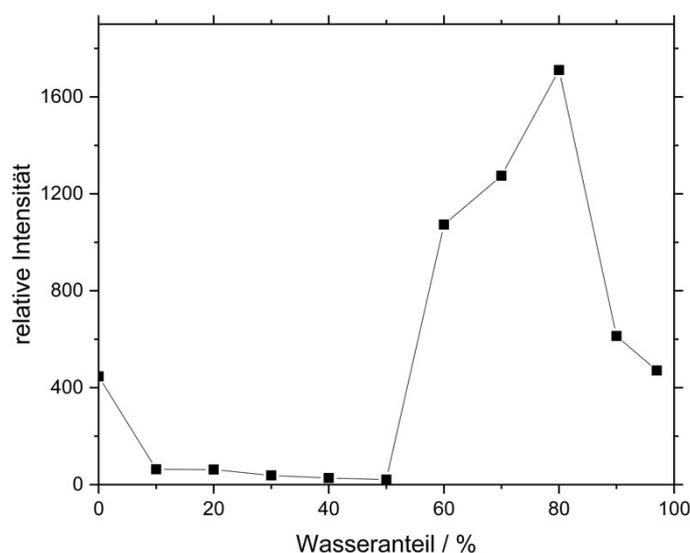


Abbildung 59: Relative Emissionsintensität der Verbindung **7i** in Abhängigkeit des Wasseranteils in 1,4-Dioxan/Wassergemischen.

Werden die Absorptionsspektren der Proben mit einem Wasseranteil von 0 und 80 % verglichen, so wird eine Verbreiterung und eine Rotverschiebung der Absorptionsbande bei 80 % sowie eine Verringerung der Absorbanz festgestellt (Abbildung 61).

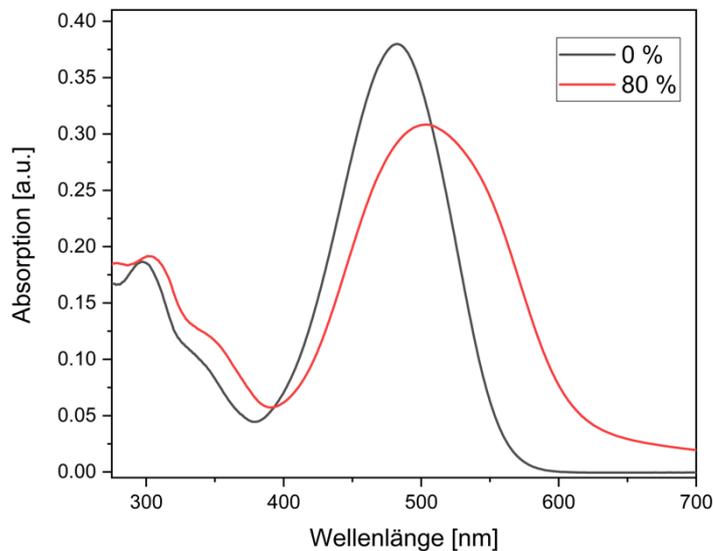


Abbildung 60: Absorptionsspektren der Verbindung **7i** in Lösungsmittelgemischen aus 1,4-Dioxan/Wasser mit unterschiedlichem Wasseranteil.

Streueffekte führen durch die Bildung der Aggregate zu dieser Beobachtung. Gleiches gilt auch für die Emissionsspektren. Die bereits erwähnte Festkörperemissionsbande ($\lambda_{max,em.} = 700$ nm) der Verbindung **7i** ist verglichen zu der in Lösung (1,4-Dioxan) gemessenen Emissionsbande ($\lambda_{max,em.} = 626$ nm) bathochrom verschoben und auch der Übergang von angeregtem Zustand in den Grundzustand ist bei den Aggregaten (80 % Wasseranteil) gegenüber der Verbindung **7i** Lösung (10 % Wasseranteil) energieärmer.

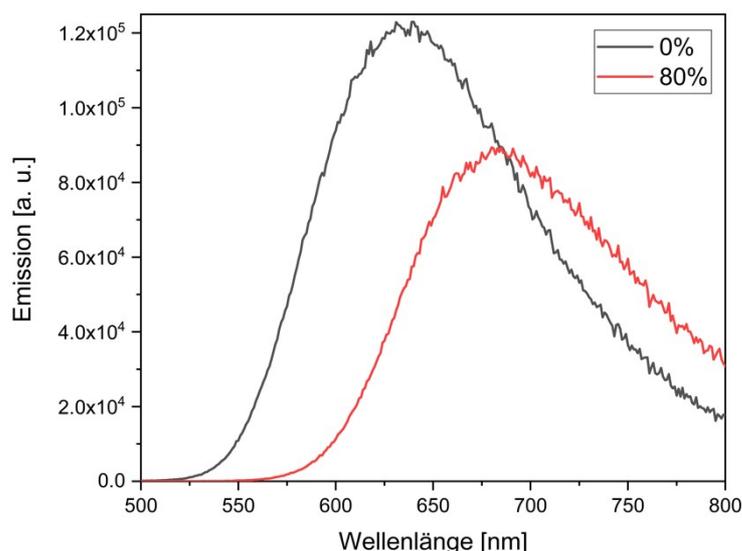


Abbildung 61: Emissionsspektren der Verbindung **7i** in Lösungsmittelgemischen aus 1,4-Dioxan/Wasser mit unterschiedlichem Wasseranteil.

In Kooperation mit der *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung* wurde darüber hinaus die Fluoreszenzlebensdauer der Aggregate von Verbindung **7i** gemessen. Allerdings unterscheidet sich diese im Vergleich zu der gelösten Probe (0 % Wasseranteil) nicht signifikant. Die gebildeten Aggregate bei einem Wasseranteil von 80 % weisen eine Lebensdauer von 0.559 ns und die gelöste Probe eine Lebensdauer von 0.235 ns auf. Die gesteigerte Intensität der Fluoreszenz im Aggregat korreliert mit der gesteigerten Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_f = 0.04$ im Vergleich zur Probe in reinem 1,4-Dioxan ($\Phi_f = 0.03$).

Im Allgemeinen basiert die aggregationsinduzierte Emission auf der Hinderung bzw. Verringerung der intramolekularen Bewegungen wie z. B. der Rotation der Phenylreste. Auf ein ähnliches Prinzip setzt die Verkapselung von Farbstoffmolekülen in 8 μm -großen Carboxy-funktionalisierten Polystyrol-Partikeln (PSP) von *Kisker* gemäß dem Protokoll nach *Behnke et al.* (Abbildung 62).^[108] Mit dem Farbstoff **7i** wurde daher eine solche Verkapselung durchgeführt. Hierzu wurde die Verbindung **7i** in unterschiedlichen Konzentrationen in PSP eingeschlossen.

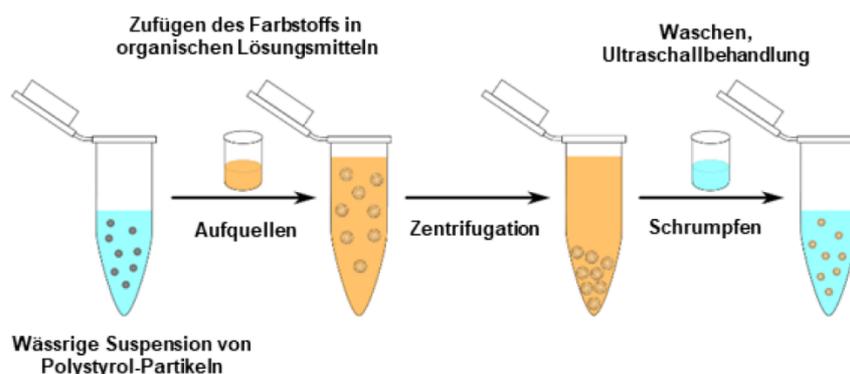
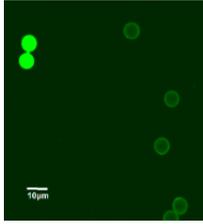
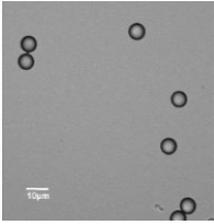
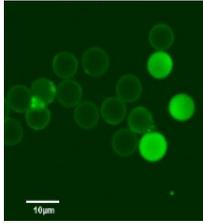
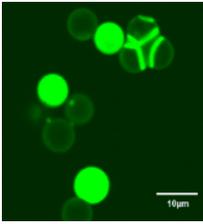
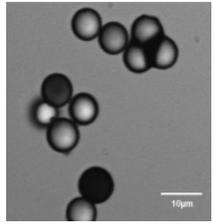


Abbildung 62: Verkapselungsverfahren nach *Behnke et al.*^[109]

Bei einer hohen Konzentration von 6 mM wechselwirken die Farbstoffmoleküle innerhalb der Verkapselung miteinander. Die Akkumulation der Moleküle erzeugt somit eine Situation ähnlich der AIE-Studien während der induzierten Aggregatbildung. Wird eine Konzentration von 0.5 mM gewählt, spielen die intermolekularen Wechselwirkungen eine geringere Rolle für die anschließend untersuchten Emissionseigenschaften. Die Verkapselung des Chromophors **7i** gelang im Experiment, allerdings wurde keine homogene Verteilung erreicht (Tabelle 16).

Tabelle 16: CLSM-Bilder des Farbstoff-beladenen PSP bei unterschiedlichen Konzentrationen.

Konzentration in PSP	Fluoreszenzmikroskopbild	Transmissionsbild
0.5mM		
2 mM		
6 mM		

Für eine erfolgreiche und stabile Verkapselung gilt, dass hydrophobe Moleküle in die Polymermatrix eingeschlossen werden. Je hydrophober der Farbstoff ist, desto eher wird eine Diffusion aus der Kapsel verhindert. Die ungleichmäßige Verteilung ist daher ein Hinweis auf einen gering ausgeprägten hydrophoben Charakter des Farbstoffes **7i**. Bei den erfolgreich eingeschlossenen Farbstoffmolekülen ist allerdings ein deutlicher Trend erkennbar. So wurde mit sinkender Farbstoffkonzentration die Fluoreszenzquantenausbeute gesteigert. Durch die Verkapselung ist die Quantenausbeute bei einer Konzentration von 0.5 mM um das Fünffache erhöht ($\Phi_f = 0.21$). Die mittlere Fluoreszenzlebensdauer konnte ebenfalls um ein Vielfaches erhöht werden ($\tau = 1.59$ ns). Da es sich aber um die mittlere Fluoreszenzlebensdauer handelt, ist anzunehmen, dass bei einer homogenen Verkapselung die Lebensdauer um einiges höher liegen würde als der gemessene Wert wiedergibt. In Abbildung 63 ist zudem ein weiteres Phänomen erkennbar. An der Oberfläche der PSP bilden sich Aggregate. Diese Beobachtung

lässt sich insbesondere bei einer Konzentration von 6 mM erkennen. Da die Aggregate an der Oberfläche auch mit den Solvens-Molekülen wechselwirken können, ist die geringere Fluoreszenzquantenausbeute und die geringere Lebensdauer eine direkte mögliche Folge intermolekularer Wechselwirkungen.

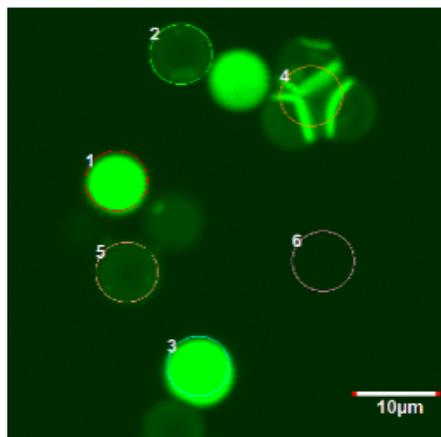


Abbildung 63: CLSM-Bild des Farbstoff-beladenen PSP bei einer Konzentration von $c = 6$ mM.

Im Falle der phenothiazinsubstituierten Verbindung **7j** konnte auch ein bemerkenswerte positive Solvatochromie für den angeregten Zustand beobachtet werden. Das längstwellige Emissionsmaximum verschiebt sich in stark polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril in den nahen Infrarotbereich (NIR) (Abbildung 64).

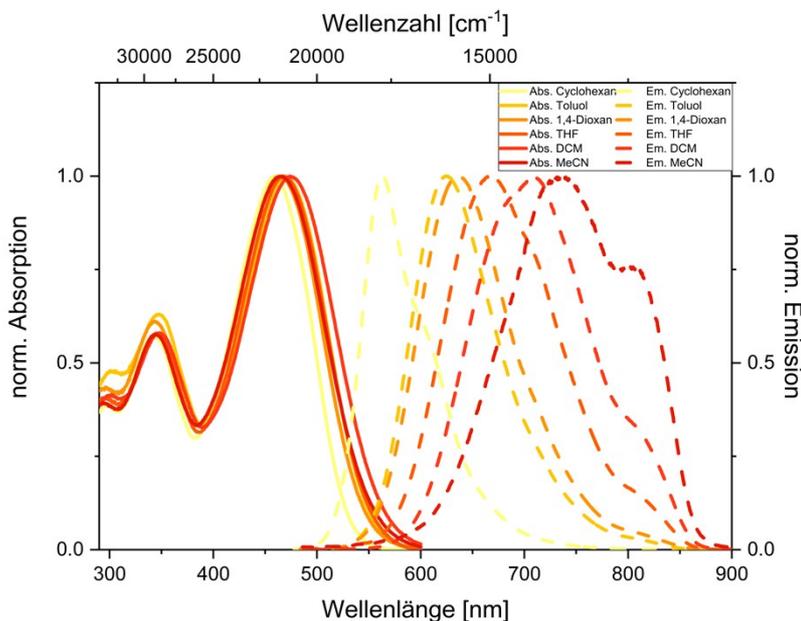


Abbildung 64: Normierte UV/Vis-Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Verbindung **7j**, gemessen in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (aufgenommen bei $T = 298$ K).

Zudem nimmt die Stokes-Verschiebung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels bis zu 7900 cm^{-1} zu. Entsprechend kann auf ein hohes Dipolmoment im angeregten Zustand geschlossen werden. Des Weiteren wird mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine

zweite Emissionsbande, die als rotverschobene Schulter zu erkennen ist, stetig dominanter. Die Quantenausbeuten Φ_f fielen von $\Phi_f = 0.22$ (Cyclohexan) auf $\Phi_f = 0.04$ (Acetonitril). Dies kann mit der Zunahme strahlungsloser Prozesse durch die geringer werdende Energielücke der Zustände begründet werden (Tabelle 5).

Tabelle 17. Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindung **7j**, gemessen in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (aufgenommen bei $T = 298$ K).

Lösungsmittel	$\lambda_{max,abs.}$ [nm] (ϵ [$L^*(mol*cm)^{-1}$])	$\lambda_{max,em.}$ [nm] (Φ_f)	Stokes- Verschiebung Δ [cm^{-1}]
Cyclohexan	458 (36400), 342 (21400)	562 (0.22)	4000
Toluol	469 (26800), 347 (16000)	624 (0.26)	5300
1,4-Dioxan	464 (27700), 362 (16800)	635 (0.18)	5800
THF	467 (28900), 347 (16900)	666 (0.16)	6400
Dichlormethan	475 (27200), 348 (15800)	709 (0.09)	6900
Acetonitril	466 (29000), 346 (16700)	737 (0.04)	7900

5.2.5. TD-DFT-Berechnungen

Für eine detailliertere Korrelation zwischen den experimentell bestimmten Absorptionsbanden und dem zugrunde liegenden elektronischen Übergang wurden zeitabhängige DFT (TD-DFT)-Berechnungen für die Boc-substituierten 3-Arylallylidindolinone **7** durchgeführt. Basierend auf der TD-DFT-Berechnung wurde die elektronische Natur des ersten angeregten Zustandes untersucht. Dafür wurden zunächst einige Kombinationen zwischen Funktionalen und Basissätzen getestet. Für die 3-Arylallylidindolinone **7c-h** stimmten die Kombination aus dem Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311G mit den experimentellen Daten überein. Die Frank-Condon-Anregung $\lambda_{max,calcd} = 398 \text{ nm}$ ($\lambda_{exp} = 400 \text{ nm}$) kann als ein HOMO \rightarrow LUMO (96 %, $f = 0.9124$) Übergang angesehen werden. Für stark elektronenziehende und elektronenschiebende Substituenten muss das Funktional cam-B3LYP mit dem Basissatz 6-311++G** kombiniert werden, um eine möglichst gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erhalten (Tabelle 1). Im Fall von Verbindung **7i** zeigten die Berechnungen, dass der energieärmste Übergang eine hohe Beteiligung des HOMO-LUMO-Übergang besitzt. Die Elektronenkoeffizientendichte vom (*p*-Anisyl)₂N-Substituenten geht dabei auf den Polyen-Baustein über. Dies wird allgemein als Ladungstransfer-Übergang (*Charge-Transfer*-Übergang) verstanden. Die Lactam-Carbonyl-Gruppe agiert als Akzeptoreinheit im HOMO. Für die nitrosubstituierte Verbindung **7a** wird eine gegenteilige Verteilung der Dichtekoeffizienten festgestellt. Die Benzol-Einheit des Oxindols nimmt die Donor-Funktion ein (Abbildung 65). Diese Ergebnisse passen mit der Diskontinuität in der Korrelationsanalyse mit den *Hammett-Taft*-Parametern gut überein (Abbildung 48). Auf Grund der elektronischen Natur der entfernten Phenylsubstituenten wird ein Chromophorwechsel induziert.

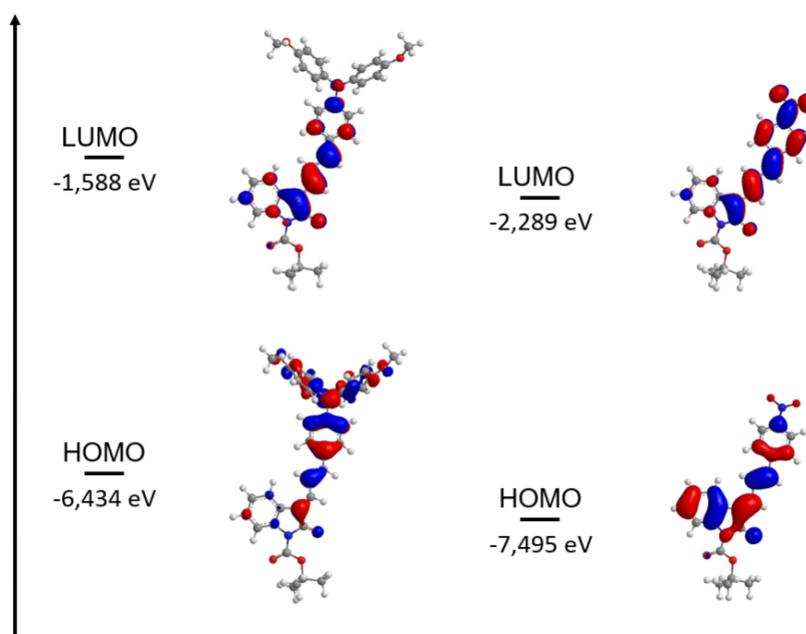


Abbildung 65: Ausgewählte Kohn-Sham FMOs der Verbindung **7i** (cam-B3LYP/6-311++G**) und PCM mit Acetonitril als Lösungsmittel.

Da die experimentellen Daten das Ergebnis der Absorptionsspektren der Diastereomere sind, wurden jeweils TD-DFT-Berechnungen für beide Stereoisomere **E,E-7d** und **Z,E-7d** durchgeführt. Anhand der Berechnung der Diastereomere **7d** konnte deutlich gezeigt werden, dass die berechnete Energie des HOMO-LUMO-Übergangs mit den experimentellen Daten übereinstimmt. So wurde für das isolierte **E,E**-Diastereomer **E,E-7d** nur ein geringer Unterschied im Vergleich zum **Z,E**-Diastereomer **Z,E-7d** für den niedrigsten Energieübergang berechnet (Tabelle 18).

Tabelle 18. Ergebnisse der TD-DFT-Berechnungen zu den Absorptionsspektren der Boc-substituierten 3-Arylallylidenindolinonen **7** (FMO: Frontier molecular orbital).

Verbindung	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] (ϵ [$\text{L}^*(\text{mol}^*\text{cm}^{-1})$])	$\lambda_{\text{max,calcd}}$ [nm]	Oszillatorstärke	Dominante Orbitalbeiträge	Funktional
7a	412 (23300sh)	416	1.3340	HOMO → LUMO (90 %) HOMO → LUMO+1 (6 %)	Cam-B3LYP
7b	404 (21300sh)	399	1.2770	HOMO → LUMO (96 %)	Cam-B3LYP
7c	400 (21100sh)	423	0.9349	HOMO-1 → LUMO (4 %) HOMO → LUMO (95 %)	B3LYP
	364 (33300)	373	0.3940	HOMO-1 → LUMO (94 %) HOMO → LUMO (4 %)	
7d	399 (20200sh) 359 (28100)	416 364	0.9265 0.3364	HOMO → LUMO (96 %) HOMO-1 → LUMO (94 %)	B3LYP
7e	400 (22800sh) 361 (31500)	398 350	0.9124 0.3304	HOMO → LUMO (96 %) HOMO-1 → LUMO (95 %)	B3LYP
7f	402 (31100sh) 374 (36600)	424 366	1.1229 0.2323	HOMO → LUMO (99 %) HOMO-1 → LUMO (96 %)	
7g	409 (30800) 384 (28900sh)	415 355	1.2544 0.0980	HOMO → LUMO (99 %) HOMO-1 → LUMO (94 %)	B3LYP
7h	445 (20000sh) 393 (34200)	438 377	1.0433 0.2380	HOMO → LUMO (98 %) HOMO-1 → LUMO (96 %)	B3LYP
7i	482 (50400)	432	1.7271	HOMO-1 → LUMO (8 %) HOMO → LUMO (87 %)	cam-B3LYP
7j	465 (29000)	450	1.3864	HOMO → LUMO (88 %)	cam-B3LYP
E,E-7d	401 (23000sh) 361 (31700)	416 364	0.9265 0.3364	HOMO → LUMO (96 %) HOMO-1 → LUMO (94 %)	B3LYP
Z,E-7d	397 (20200sh) 358 (28200)	424 373	0.9176 0.3559	HOMO → LUMO (96 %) HOMO-1 → LUMO (94 %)	B3LYP

5.2.6. Fazit

Auf der Suche nach Modifikationsmöglichkeiten der *NH*-3-Arylallylidenindolinone **5**, um eine diverse Substanzbibliothek an neuen Festkörperemittern zu erzeugen, erwies sich die *N*-Akzeptorsubstitution als vielversprechend. Eine ausgeprägte Festkörperfluoreszenz resultierte durch elektronenziehende Substituenten, wie die Tosyl- und Boc-Schutzgruppe, am Amid-Stickstoffatom der Oxindoleinheit. Angespornt durch diese Beobachtungen wurde die bereits etablierte Ein-Topf-Reaktion der *NH*-3-Arylallylidenindolinone **5** weiterentwickelt. So konnte eine Vier-Komponentenreaktion entworfen werden, welche eine *in situ* durchgeführte Boc-Substitution impliziert. Mit Hilfe dieser MCR gelang es anschließend zehn Boc-substituierte 3-Arylallylidenindolinone **7** mit einem diversen Substitutionsmuster darzustellen. Diese neue Syntheseroute toleriert eine Vielzahl an funktionellen Gruppen und ist auf Grund der implizierten Vorteile einer MCR zeit- und ressourceneffizient. Folglich ermöglicht das Ein-Topf-Verfahren einen effizienten Zugang zu neuen oxindolbasierten Fluorophoren.

Die Zielverbindungen wurden als ein Produktgemisch zweier Diastereomere isoliert. Allerdings konnte gezeigt werden, dass die unterschiedliche Konfiguration der Doppelbindung keinen signifikanten Einfluss auf das Absorptions- und Emissionsverhalten aufweist. Für potenzielle technische Anwendungsmöglichkeiten der ausgeprägten Festkörperemitter ist dieses Ergebnis von zentraler Bedeutung.

Darüber hinaus wurde beobachtet, dass die diastereomerenreinen Verbindungen in Lösung nicht stabil sind. Nach dem experimentellen Ausschluss einer thermischen Isomerisierung wurde eine photochemische Isomerisierung der Diastereomere festgestellt. Lediglich die Doppelbindung an der 3-Position der Oxindoleinheit isomerisierte lichtinduziert. Die im Anschluss durchgeführte kinetische Studie der Photoisomerisierung zeigte, dass für die *NH*-3-Arylallylidenindolinone **5b** eine wesentliche höhere Bestrahlungszeit zum Erreichen eines photostationären Zustands benötigt wird als für die Boc-substituierten Derivate **7d**. Aus den Ergebnissen ließ sich schließen, dass eine stereoselektive Kondensationssequenz der 3-Arylallylidenindolinone ausschließlich durch Reaktionsführung unter Lichtausschluss zu diastereomerenreinen Verbindungen realisierbar wäre. Eine Reaktionsführung unter Lichtausschluss der bereits etablierten Vier-Komponentenreaktion ergab allerdings weiterhin das diastereomere Gemisch der Zielverbindung **7d**. Eine inhärente Stereoselektivität der MCR liegt dementsprechend nicht vor.

Des Weiteren konnte mit Hilfe der Hammett-Korrelation eine diskontinuierliche Struktur-Eigenschafts-Beziehung im Absorptionsverhalten gefunden werden. Somit besteht die Möglichkeit, die Absorptionseigenschaften auf Basis des Substitutionsmusters vorherzusagen sowie genau einzustellen. Wie bereits in Kapitel 5.1.3 beabsichtigt wurde, konnte durch die Einführung des *N*(*p*-anisyl)₂-Substituenten und der Boc-Substitution zusätzlich das Phänomen

der AIEE erzeugt werden. Die Boc-substituierten 3-Arylallylidenindolinone **7** sind zusammengefasst eine Substanzklasse, die vielseitige und interessante Eigenschaften aufweist.

5.3. Synthese von nitrosubstituiertem 3-Arylallylidenindolinon 9

5.3.1. Drei-Komponentenreaktion zur Synthese von nitrosubstituiertem 3-Arylallylidenindolinon 9

Die Fähigkeit im sichtbaren Bereich Licht zu emittieren, wurde für die 3-Arylallylidenindolinone **5-8** im Wesentlichen durch die *N*-Funktionalisierung an der Lactameinheit bestimmt. Durch die Verknüpfung mit elektronenziehenden Substituenten konnte so eine ausgeprägte Festkörperemission für die nahezu gesamte Substanzklasse festgestellt werden. Zurückzuführen ist diese Eigenschaft auf die Steigerung der Akzeptorstärke der Carbonyl-Gruppe. Der Logik folgend sollte ein ähnlicher Effekt mit der Einführung einer antiauxochromen Gruppe am Oxindol-Grundgerüst erzeugt werden. Die neue funktionelle Gruppe sollte hierbei in Konjugation mit dem Stickstoffatom des Amids stehen (Abbildung 66).

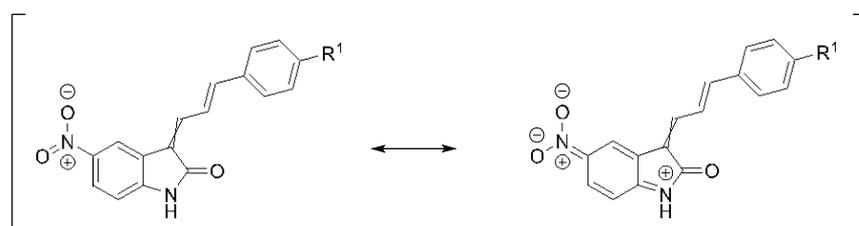
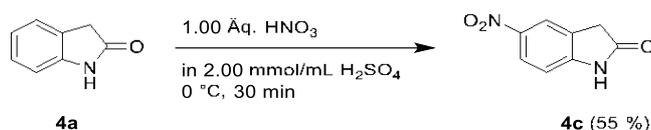


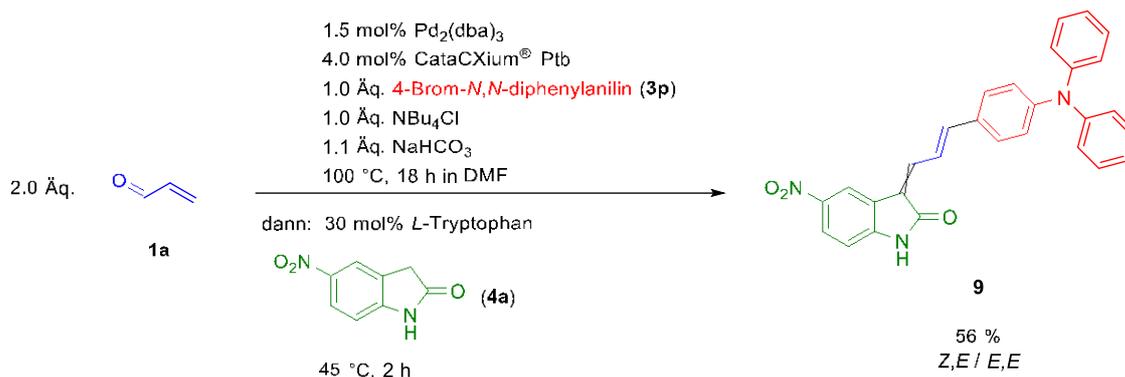
Abbildung 66: Mesomere Grenzstrukturen eines nitrosubstituierten 3-Arylallylidenindolinons **9**.

Die Funktionalisierung mit einer Nitro-Gruppe der Oxindol-Einheit wurde daher an der 5-Position des Indolin-2-ons (**4a**) vorgenommen und anschließend das Produkt **4c** als Substrat für die Drei-Komponentensynthese der 3-Arylallylidenindolinone eingesetzt. Die Nitrierung erfolgte durch eine elektrophile aromatische Substitution (Schema 44). Als Elektrophil wurde ein Nitroniumion (NO_2^+) mittels Schwefelsäure und Salpetersäure generiert.



Schema 44: Nitrierung von Indolin-2-on (**4a**) zu 5-Nitroindolin-2-on (**4c**).^[110]

Für eine anschließend durchgeführte Drei-Komponentenreaktion mit dem dargestellten 5-Nitroindolin-2-on (**4c**) mussten die Reaktionsparameter nicht angepasst werden (Schema 45). Da die triarylaminsubstituierten Spezies **7i** bereits bemerkenswerte Emissionseigenschaften, wie das AIEE-Phänomen, zeigten, wurde das bromierte Derivat **3p** als Substrat im *Heck*-Reaktionsschritt eingesetzt. Das Produkt **9** wurde als roter amorpher Feststoff in einer moderaten Ausbeute von 56 % isoliert.



Schema 45: Drei-Komponentenreaktion zur Synthese von nitrosubstituiertem 3-Arylallylideneindolinon (**9**).

5.3.2. Photophysikalische Eigenschaften des nitrosubstituierten 3-Arylallylideneindolinons **9**

Wie bereits die donorsubstituierten *NH*-3-Arylallylideneindolinone **5g** und **5h** fluoresziert die nitrosubstituierte Verbindung **9** im Festkörper. Daher stand die Änderung der photophysikalischen Eigenschaften auf Grund des neu eingeführten Nitro-Substituenten im Fokus der spektroskopischen Studien. Für eine unmittelbare Gegenüberstellung der Absorptionsspektren wurde in Abbildung 67 das Absorptionsverhalten der Verbindung **5g** mit der Verbindung **9** dargestellt. Das Absorptionsspektrum der Verbindung **9**, aufgenommen in Acetonitril, präsentiert eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums ($\lambda_{\text{max,abs}} = 488 \text{ nm}$) im Vergleich zu der unsubstituierten Variante **5g** ($\lambda_{\text{max,abs}} = 447 \text{ nm}$). Der molare Absorptionskoeffizient ϵ für den nitrosubstituierten Chromophor **9** beträgt $40000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und übertrifft den Wert von Verbindung **5g** ($\epsilon = 37400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

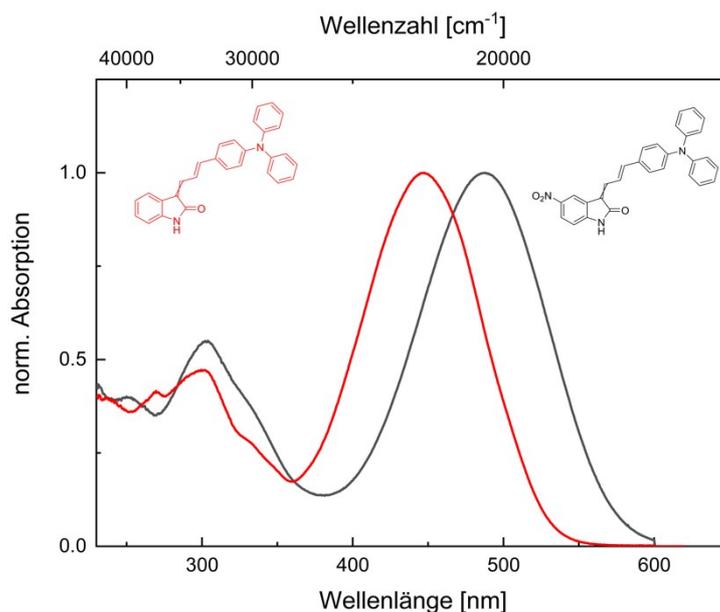


Abbildung 67: Absorptionsspektren der Verbindung **5g** und **9** (gemessen in Acetonitril bei $T = 293$ K).

Die Festkörperfluoreszenz für die nitrosubstituierte Verbindung **9** ist gegenüber der Verbindung **5g** ebenfalls rotverschoben. Das Emissionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 615 nm (Abbildung 68). Die ausgeprägte Festkörperfluoreszenz unter UV-Licht wird durch die quantitative Analyse bestätigt. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt $\Phi_f = 0.30$ und somit wurde der höchste Wert der Verbindungsklasse der 3-Aryllallylidenindolinone **5-9** erzielt.

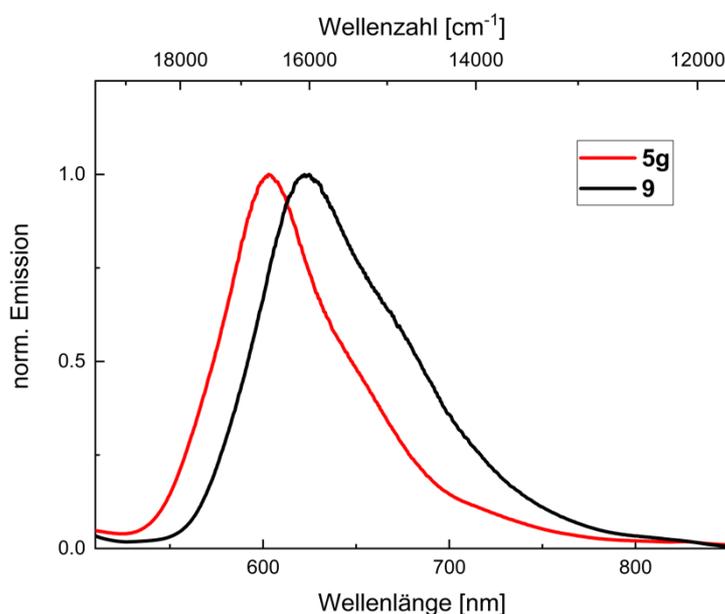


Abbildung 68: Festkörperemissionsspektren der Verbindungen **5g** (rot) und **9** (schwarz).

Bereits die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen und TD-DFT-Rechnungen für die donorsubstituierten 3-Aryllallylidenindolinone **5g** und **7i** wiesen auf einen *Charge-Transfer*-Übergang in den ersten angeregten Zustand hin. Durch Nitrosubstitution am Benzolring ist die Akzeptoreigenschaft der Oxindoleinheit wesentlich erhöht und entsprechend der

Ladungstransfer vom Donorfragment zum Akzeptorfragment verstärkt. Infolgedessen lässt sich die bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbande der Verbindung **9** auf einen solch ausgeprägteren *Charge-Transfer*-Übergang zurückführen. Die quantenchemische Berechnung wird dazu im nachfolgendem Kapitel 5.3.3 behandelt.

Der Triphenylamin-Substituent ist auf Grund der frei rotierenden Arylreste und blau-emittierenden Eigenschaft ein idealer Baustein, um im Festkörper die Freiheitsgrade einzuschränken und somit AIE- oder AIEE-Eigenschaften zu generieren. Für das Boc-substituierte Derivat **7i** konnte so bereits die aggregationsinduzierte verstärkte Emission (AIEE) nachgewiesen werden (Kapitel 5.2.4). Für die nitrosubstituierte Verbindung **9** wurde daher eine AIE-Studie in gleicher Weise durchgeführt. Hierbei konnte die Bildung von emittierenden Aggregaten in variierenden Mischungsverhältnissen eines 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisches induziert werden (Abbildung 69). Im Gegensatz zu der Boc-geschützten Variante **7i** emittiert die Verbindung **9** in reinem 1,4-Dioxan äußerst gering im sichtbaren Bereich. Daher wird das beobachtete Phänomen als AIE-Eigenschaft bezeichnet.

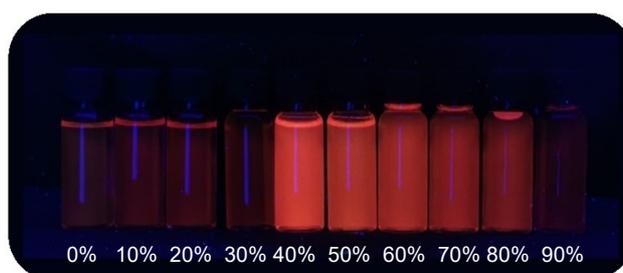


Abbildung 69: Qualitative Studie zu AIE-Eigenschaften des 3-Arylallylidenindolinons **9** unter Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) (von links nach rechts wird in Intervallschritten von 10 % der Wasseranteil erhöht. Begonnen wird mit einem 0 % Wasseranteil in 1,4-Dioxan. Beendet wird die Versuchsreihe mit einem Wasseranteil von 90 %).

Die Emissionsspektren der verschiedenen Lösungsmittelgemische zeigen, dass ein sprunghafter Anstieg der Fluoreszenzintensität bei einem Wasservolumenanteil von 40 % erzeugt wird (Abbildung 70). Die Bildung von Aggregaten verursacht anschließend ein Maximum an Intensität bei einem Wasservolumenanteil von 50 %. Mit weiterer Erhöhung des Wasseranteils sinkt wiederum die Intensität. Ebenfalls ist zu beobachten, dass sich die Emissionsmaxima bathochrom mit steigendem Wasseranteil verschieben. Hierbei handelt es sich um eine Verschiebung, die mit der Zunahme der Polarität des Lösungsmittels begründet ist.

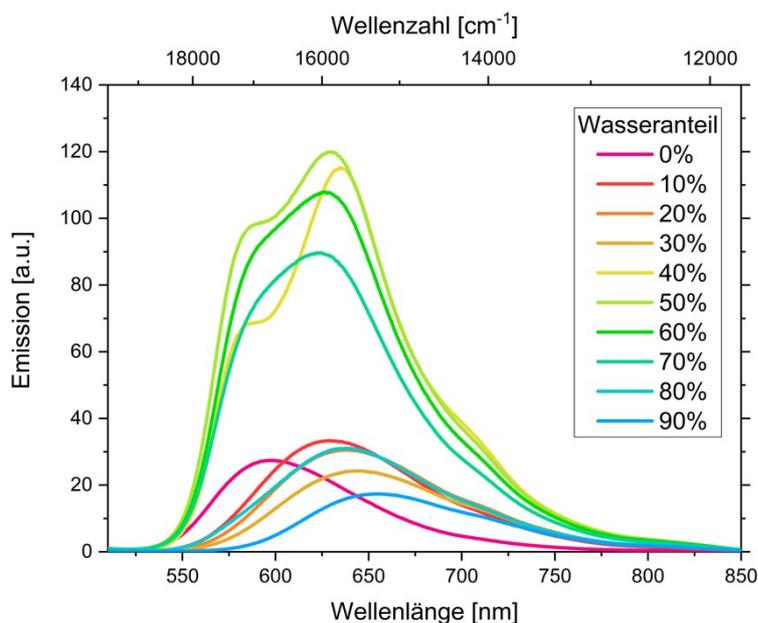


Abbildung 70: Emissionsspektren der Verbindung **9** in Lösungsmittelgemischen 1,4-Dioxan/Wasser mit variierendem Wasseranteil ($\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{abs,max}}$ bei $T = 298 \text{ K}$).

5.3.3. TD-DFT-Rechnungen

Für den energieärmsten Übergang der Verbindung **9** vom Grundzustand in den angeregten Zustand wurde ein Übergang mit einem ausgeprägteren *Charge-Transfer*-Charakter angenommen. Mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen sollten schließlich die zugrundeliegenden elektronischen Übergänge genauer betrachtet werden und mit dem Übergang der Verbindung **5** verglichen werden. Mit der Kombination aus dem Funktional PBE1PBE und dem Basissatz 6-311G wurde eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sowohl für die Verbindung **5g** als auch für die Verbindung **9** erhalten. Der Übergang findet für beide Verbindungen zu 99 % (**5g**) und 99 % (**9**) vom HOMO ins LUMO statt (Tabelle 19), sodass sich die Elektronenkoeffizientendichteverteilung miteinander vergleichen lässt.

Tabelle 19: Ergebnisse der TD-DFT-Berechnungen zu den Absorptionsspektren der Boc-substituierten 3-Arylallylidenindolinonen **5g** und **9** (FMO: Frontier molecular orbital).

Verbindung	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] (ϵ [$\text{L}^*(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1})^{-1}$])	$\lambda_{\text{max,calcd}}$ [nm]	Oszillatorstärke	Dominante Orbitalbeiträge	Funktional
5g	447 (37400)	472	1.3309	HOMO \rightarrow LUMO (99 %)	PBE1PBE
9	488 (40000)	491	1.2013	HOMO \rightarrow LUMO (99 %)	PBE1PBE

Im HOMO ist die Koeffizientendichte bei beiden Verbindungen am Donorfragment lokalisiert (Abbildung 71). Im LUMO hingegen liegt die Koeffizientendichte für Verbindung **9** über die nitrosubstituierte Oxindoleinheit verteilt, während für Verbindung **5g** die Koeffizientendichte über den Atomen der Polyeneinheit liegt. Die Lokalisierung an der nitrosubstituierten Oxindoleinheit führt zu einer Verringerung des Energieunterschiedes zwischen HOMO und LUMO. Die Berechnungen deuten auf einen Ladungstransfer hin.

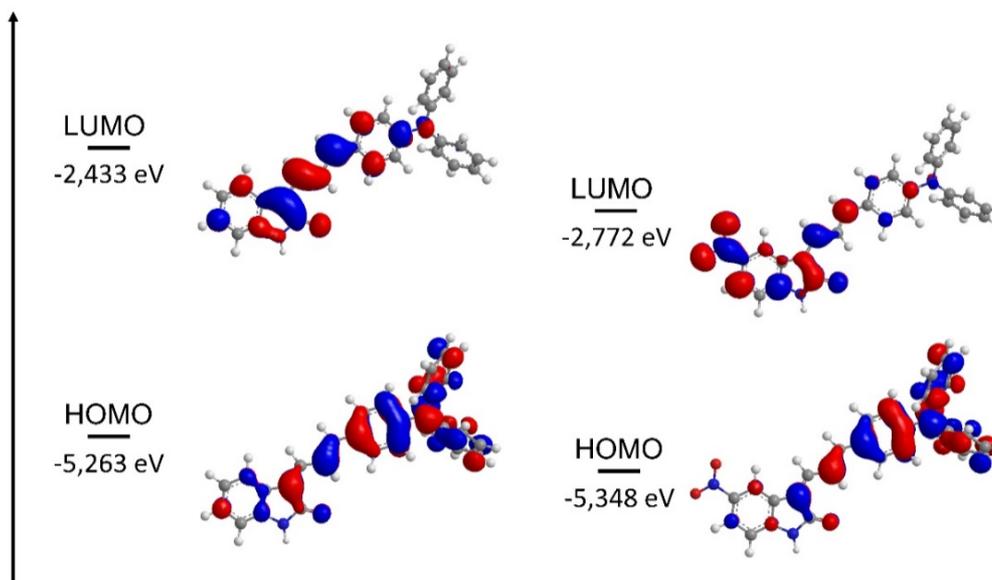


Abbildung 71: Ausgewählte Kohn-Sham FMOs der Verbindung **5g** (rechts) und **9** (PBE1PBE/6-311G) (links) und PCM mit Acetonitril als Lösungsmittel.

Um den *Charge-Transfer*-Charakter des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs zu verdeutlichen, wurde die Differenz der Koeffizientendichte von HOMO und LUMO der Verbindung **9** in Abbildung 72 dargestellt. Blau markiert weist auf eine Zunahme der Elektronendichte hin und Rot auf eine Abnahme.

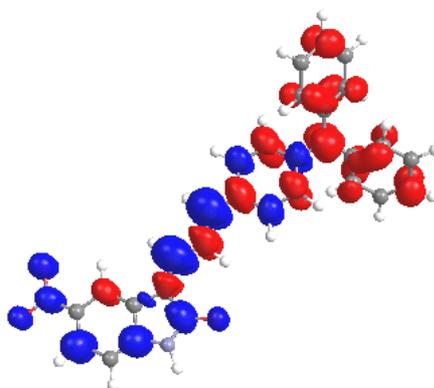


Abbildung 72: *Charge-Transfer*-Charakter des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs des nitrosubstituierten 3-Allylidenindolinons **9**, exemplarisch veranschaulicht mittels der Differenz der Koeffizientendichten von HOMO und LUMO (Zunahme der Koeffizientendichte in blau, Abnahme in rot, PBE1PBE).

5.3.4. Fazit

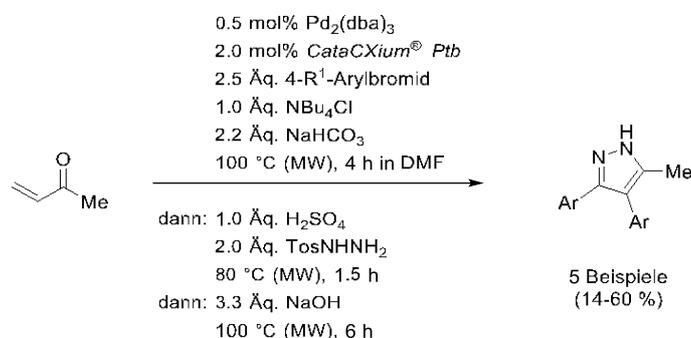
Die nitrosubstituierten Spezies **9** kann auf Grund der erhöhten Fluoreszenzquantenausbeute und dem ebenfalls identifizierten AIE-Verhalten als ein 3-Arylallylidenindolinon-basierter Farbstoff zweiter Generation bezeichnet werden. Über die bereits angefertigten AIE-Studien hinaus wird die Bildung der emissiven Aggregate zurzeit an der Bundesanstalt für Materialforschung im Fachbereich Biophotonik für detaillierte Erkenntnisse und der Einbettung in PSP untersucht. Des Weiteren lieferten die TD-DFT-Rechnungen ein tieferes Verständnis über den nitrosubstituierten Chromophor **9**. Die beteiligten Grenzorbitale des HOMO-LUMO-Übergangs liefern einen Hinweis, dass es sich um einen Übergang mit *Charge-Transfer*-Charakter handelt. Im Vergleich zu der Verbindung **5g** resultiert aus dem Ladungstransfer die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums. Da die Nitrosubstitution die gewünschten photophysikalischen Eigenschaften verstärkt, sollte die Synthese weiterer Derivate im Fokus zukünftiger Arbeiten stehen.

5.4. Synthese von 3-Diarylallylidenindolinonen **10** und **11**

5.4.1. Ein-Topf-Synthese von 3-Diarylallylidenindolinonen **10** mittels zweifacher *Heck*-Kupplungsreaktionssequenz

Organische Farbstoffe basieren auf ausgedehnten konjugierten π -Systemen, welche auch als Chromophore bezeichnet werden.^[111] Mit Hilfe der Drei- bzw. Vier-Komponentenreaktion zur Synthese von 3-Arylallylidenindolinonen **5** und **7** gelang es, Donor-Akzeptor-Paare durch eine Polyen-Einheit zu verknüpfen und damit in Konjugation zu setzen. Im Rahmen dieser Synthesestrategie wurde dadurch der modulare Aufbau von oxindolbasierten Chromophoren ermöglicht und eine Substanzklasse **5** und **7** mit auffällig leuchtender Farbe erhalten. Eine Erweiterung des konjugierten π -Systems der 3-Arylallylidenindolinone stand nun weiterführend im Fokus. Insbesondere sollten damit einhergehende Veränderungen der photophysikalischen Eigenschaften mit der Expansion angestrebt werden. Da in Regel die *NH*-unsubstituierten Oxindolchromophore **5** keine Fluoreszenz aufweisen, könnte eine Modifikation die Emission im Festkörper und Lösung restaurieren. Des Weiteren werden mit den zusätzlichen Arylsubstituenten Rotoren eingeführt, die im Festkörper oder im Aggregat durch Einschränkungen der Freiheitsgrade das Emissionsverhalten beeinflussen können, explizit könnte dabei das Auftreten von aggregationsinduzierter Emission gefördert werden.

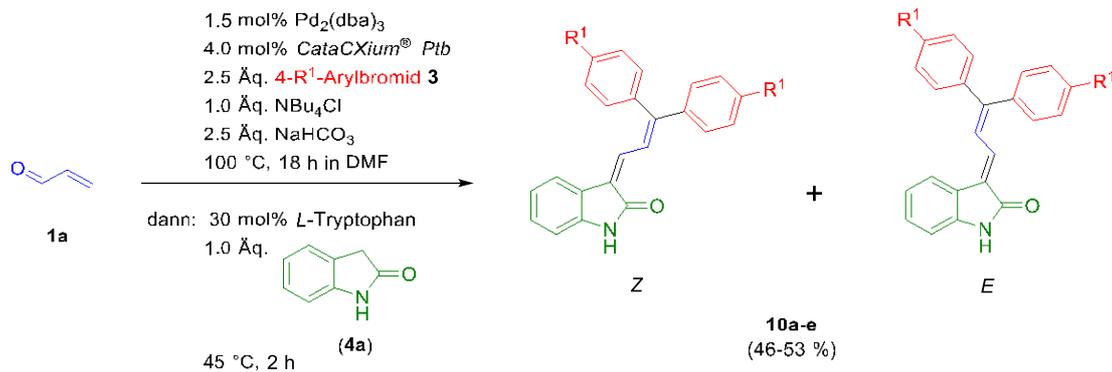
Für die Modifikation wurde das Synthesekonzept von *M. Stephan* zur Darstellung von 3,4-Diaryl-1*H*-pyrazolen aufgegriffen. Während meiner Forschungstätigkeiten zu Anfertigung der Bachelorarbeit etablierte *M. Stephan* mit meiner Zusammenarbeit eine *Heck*-Kupplungssequenz zur Verknüpfung von zwei Arylbromiden mit einer Einheit Methylvinylketon. Im Reaktionsgemisch wurde dafür die Konzentration des Arylbromids auf 2.5 Äquivalente erhöht und die α,β -ungesättigte Carbonylverbindung im Unterschuss (1.0 Äq.) eingesetzt. Die Äquivalente an Base (NaHCO_3) wurden entsprechend angepasst.^[81]



Schema 46: Konsekutive Vier-Komponenten-*Heck*-Cyclokondensation zur Synthese von 3,4-Diaryl-1*H*-pyrazolen.^[81]

Die etablierte Syntheseroute wurde für die Synthese der von *NH*-3-Diarylallylidenindolinonen **10** verändert. So wurde die Reaktion im *Schlenk*-Rohr durchgeführt und die ursprüngliche

Reaktionszeit von 4 auf 18 h erhöht (Schema 47). Geringere Reaktionszeiten führten zu niedrigeren Umsätzen.

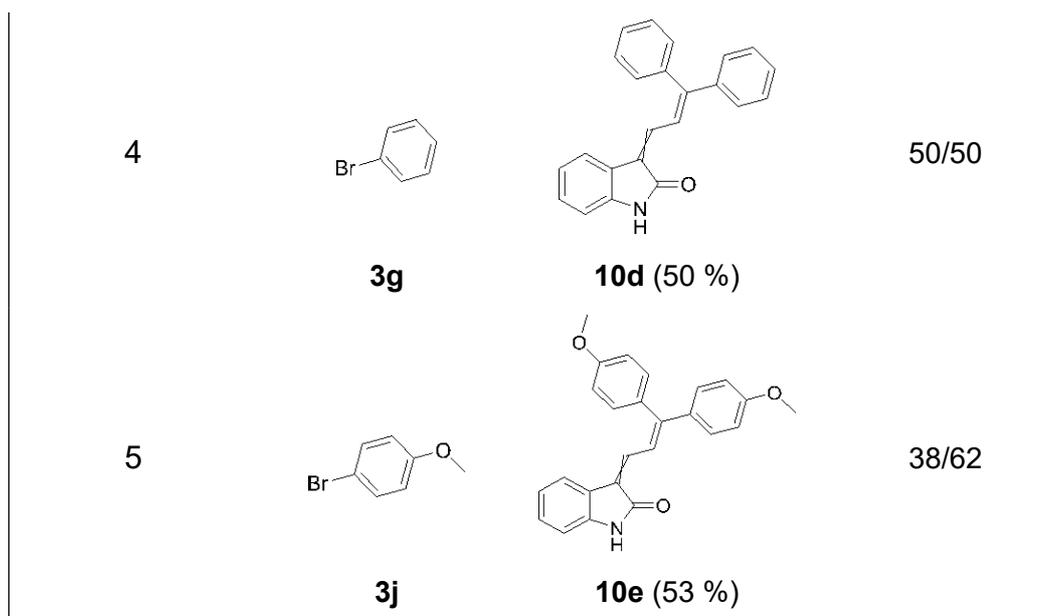


Schema 47: *Pseudo*-Vier-Komponentenreaktion zur Synthese von *NH*-3-Diarylallylindolinonen **10**.

Da bei der neu-etablierten MCR zu Synthese von *NH*-3-Diarylallylindolinonen das Arylbromid zweifach gekuppelt wird, handelt es sich um eine *Pseudo*-Vier-Komponentenreaktion. Die Verbindungen **10a-e** werden als amorphe Feststoffe und in moderaten Ausbeuten zwischen 46 und 53 % erhalten (Tabelle 20).

Tabelle 20. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse zur Synthese von *NH*-Diarylallylindolinonen **10**.

Eintrag	Arylbromid 3	Produkt 10 (Ausbeute)	<i>E/Z</i> -Verhältnis
1		 10a (49 %)	39/61
2		 10b (46 %)	56/44
3		 10c (48 %)	53/47



Die Ausbeuten der erweiterten Ein-Topf-Synthese sind trotz des zusätzlichen Reaktionsschrittes nur geringfügig niedriger als die der Synthese von einfach arylsubstituierten Derivaten **5**. Auf Grund des zusätzlichen Aryl-Substituenten liegt nach CIP-Konvention ausschließlich an der Doppelbindung benachbart zum Oxindolrest eine Stereoinformation vor. Während der Synthese wird ein Isomergemisch der Zielverbindungen generiert und die Derivate sind demnach *E/Z*-Konfigurationsisomere. Dazu wurde das Isomerenverhältnis der Produkte **10a-e** mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bestimmt, welches in Tabelle 20 jeweils zu sehen ist. Des Weiteren ließen sich im Fall der fluor- und methoxysubstituierten Verbindungen **10c** und **10e** die Isomere durch die Reinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel trennen und charakterisieren. Im Hinblick auf das Emissionsverhalten fluoreszieren die Derivate **10a-e** augenscheinlich nicht. In Abbildung 73 sind die Derivate **10c** und **10e** unter Tageslicht und unter UV-Licht abgebildet. Darüber hinaus konnten ebenfalls keine Unterschiede zwischen den isomerenreinen Verbindungen festgestellt werden. Für die methoxysubstituierte Verbindung **10e** wurde ein Emissionsspektrum aufgenommen, allerdings konnte auch in diesem Fall keine Lumineszenz detektiert werden.

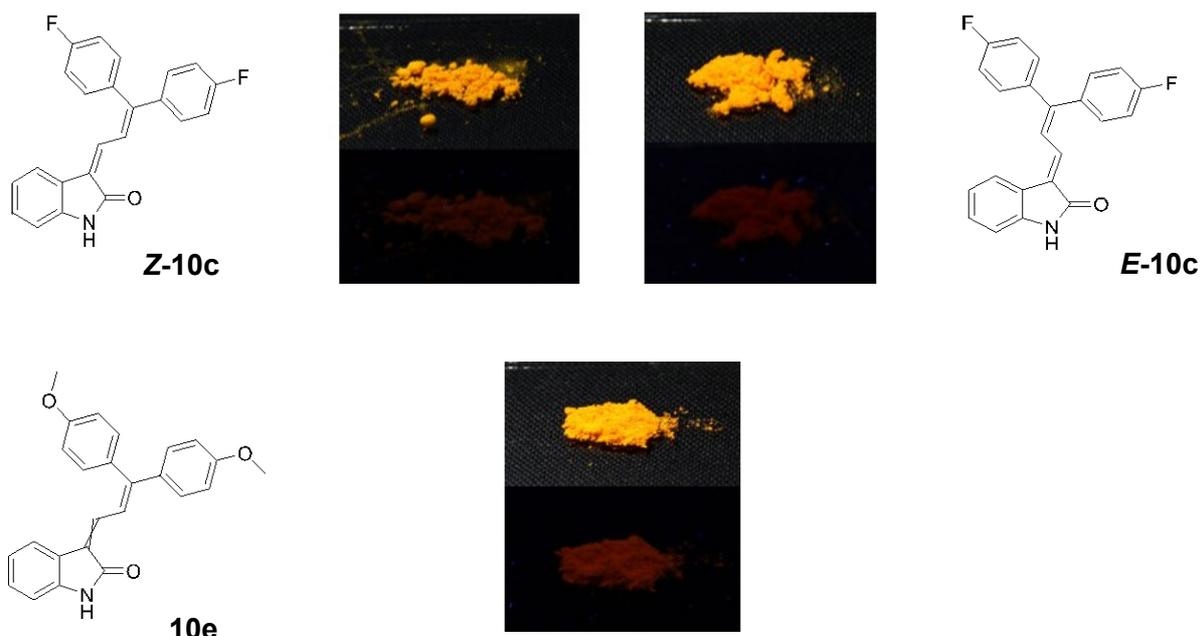
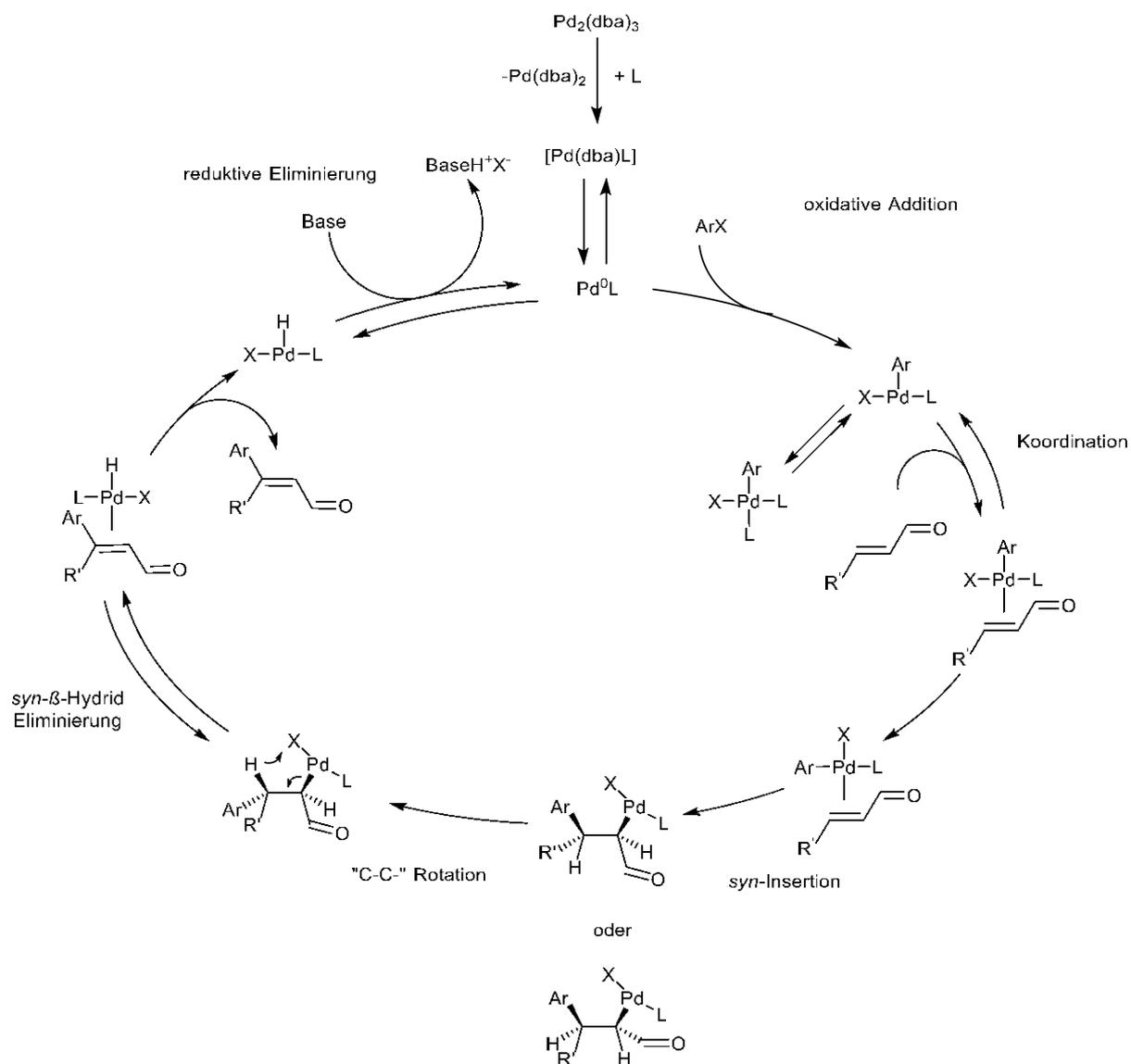


Abbildung 73: 3-Diaryllallylideneindolinone **10c** und **10e** unter Tageslicht (oben) und unter UV-Licht (unten).

Für die Synthese von zweifach arylsubstituierten 3-Allylideneindolinonen **10** wurden vorerst ausschließlich symmetrisch substituierte Verbindungen dargestellt. Darüber hinaus sollte die Möglichkeit einer unsymmetrischen Diaryllallylideneindolinon-Synthese durch eine zeitlich versetzte Zugabe von verschiedenen substituierten Arylhalogeniden überprüft werden. Als notwendige Bedingung galt es im ersten *Heck*-Katalysezyklus einen äquimolaren Einsatz von Acrolein (**1a**) und dem Arylhalogenid zu verwenden und einen quantitativen Umsatz der Substrate zu gewährleisten. Durch diesen Ansatz sollten fehlerhafte Kupplungsreaktionsreihenfolgen und somit ungewünschte Nebenprodukte vermieden werden. Unter der Annahme, dass stets der zuletzt eingeführte Aryl-Substituent durch die *syn*- β -Hydrideliminierung *trans*-ständig zum Aldehyd ausgerichtet ist, sollte die Konfiguration des Produktes stereoselektiv eingestellt werden können. Verdeutlicht wird dies durch den postulierten Katalysezyklus der Heck-Reaktion. In Schema 48 ist die Kupplung eines Arylhalogenids an ein Zimtaldehydderivat abgebildet.



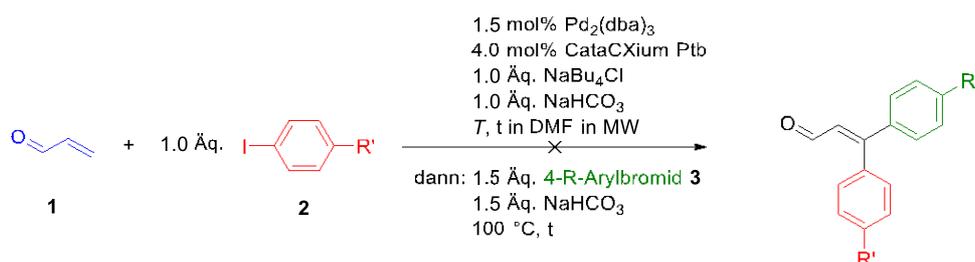
Schema 48: Zweiter Katalysezyklus der Heck-Reaktionssequenz zur Darstellung der 3,3-Diarylacrylaldehyd.

Um die Synthese von unsymmetrisch substituierten 3,3-Diarylacrylaldehyden zu testen, wurde die Reaktionssequenz zunächst in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt. Des Weiteren sollten die genannten notwendigen Bedingungen durch den Einsatz von Aryliodiden realisiert werden. Aryliodide besitzen innerhalb der Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen auf Grund der geringeren Dissoziationsenergie zwischen dem Iod und Kohlenstoff eine gegenüber Arylbromiden wesentlich höhere Reaktivität.^[112] Auf Grund dieser Eigenschaft wurde die Reaktionszeit und -temperatur für die Synthese im Mikrowellenreaktor optimiert. Ein vollständiger Umsatz wurde bereits nach 4 h Reaktionszeit mit einer Reaktionstemperatur von 80 °C erzielt (Tabelle 21). Die Optimierung wurde mittels ^{19}F -NMR-Monitoring durchgeführt (vgl. Kapitel 5.1.2).

Tabelle 21. Ergebnisse der Optimierungsstudie durch die Variation von Temperatur und Zeit mittels ^{19}F -NMR-Reaktionsüberwachung.

Ansatz	NaHCO_3 [Äq.]	Temp. T [$^\circ\text{C}$]	Zeit t [h]	Umsatz / %
1	1	50	4	20
2	1	70	4	50
3	1	70	6	95
4	1	80	4	99
5	1	80	3	90

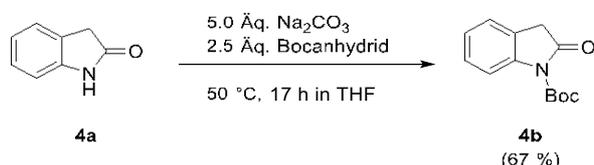
Nach der kurzen Optimierungsstudie wurde im Anschluss der zweite *Heck*-Reaktionsschritt durch die Zugabe eines Arylbromids im Sinne einer konsekutiven MCR durchgeführt (Schema 49). Allerdings wurde im ^{19}F -NMR-Spektrum lediglich ein Umsatz von 10 % nach vier Stunden Reaktionslaufzeit im Mikrowellenreaktor festgestellt und das Produkt konnte nicht isoliert werden.

**Schema 49:** Modellreaktion zur Synthese von 3,3-Diphenylacrylaldehyd.

Nachfolgende Untersuchungen ergaben, dass durch die zeitlich versetzte Zugabe eines 1-Fluor-4-brombenzols (**3e**) die Bildung von Diarylacrylaldehyden auch für symmetrisch substituierte Derivate nicht gelingt. Das *in situ* gebildete fluorsubstituierte Zimtaldehydderivat reagierte nach der Zugabe des Arylbromids nicht. In einem weiteren Ansatz führte eine erneute Zugabe des Katalysatorsystems (1.5 mol%) ebenfalls zu keiner Veränderung des Ergebnisses. Auch der Einsatz von Aryliodiden führte zu keiner Umsetzung der Diarylacrylaldehyde. Zusammengefasst ist eine unsymmetrische *Heck*-Kupplung an Acrolein **1a** mit den etablierten Bedingungen nicht zu realisieren, ohne eine umfangreichere Optimierungsstudie hinsichtlich des Katalysatorsystems durchzuführen.

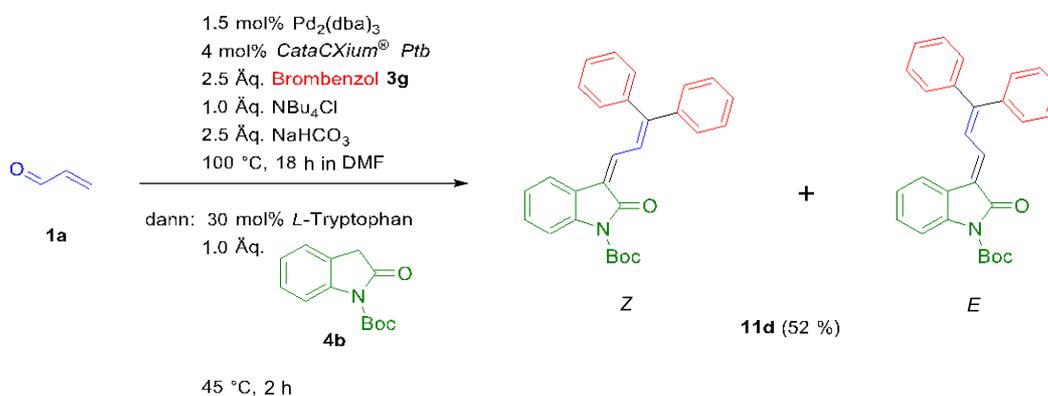
5.4.2. Optimierung der Pseudo-Fünf-Komponentenreaktion zur Synthese von Boc-geschützten Diarylallylidenindolinonen 11

Die Untersuchungen zu den photophysikalischen Eigenschaften der *NH*-unsubstituierten 3-Diarylallylidenindolinone **10** ergaben, dass die Derivate **10a-e** weder in Lösung noch im Festkörper fluoreszieren. Ermutigt durch die ausgeprägte Festkörperfluoreszenz der Boc-substituierten Arylallylidenindolinone **7** wurde deshalb eine Funktionalisierung der zweifach arylierten Derivate **10** angestrebt. Hierzu wurde in der etablierten Ein-Topf-Sequenz zunächst *tert*-Butyl-2-oxoindolin-1-carboxylat (**4b**) als Synthesebaustein eingesetzt (Schema 51). Das Boc-geschützte Indolin-2-on **4b** ist durch die Synthese mit Indolin-2-on (**4a**), Boc-Anhydrid und Natriumcarbonat in einem größeren Maßstab leicht zugänglich und wurde mit einer Ausbeute von 67 % isoliert.^[113]



Schema 50: Synthese von *tert*-Butyl-2-oxoindolin-1-carboxylat (**4b**).^[113b]

Die im Anschluss durchgeführte Ein-Topf-Reaktion lieferte das Produkt in einer Ausbeute von 52 %. Das Derivat **11d** wurde als gelber amorpher Feststoff isoliert.



Schema 51: Ein-Topf-Synthese des Boc-geschützten Allylidenindolinon **11d** mit *tert*-Butyl-2-oxoindolin-1-carboxylat (**4d**).

Die Auswirkungen der Erweiterung des π -Systems auf den Chromophor wurden am Derivat **11d** explizit betrachtet (Kapitel 5.4.4). Entgegen den zuvor gemachten Beobachtungen fluoresziert das zweifach phenylsubstituierte Arylallylidenindolinon **11d** im Festkörper intensiv (Abbildung 74). Diese Beobachtung lieferte die Motivation weitere Vertreter der Diarylallylidenindolinone **11** zu synthetisieren.

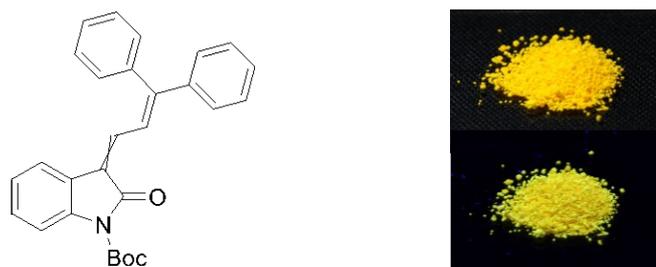


Abbildung 74: Boc-geschützte Diarylallylideneindolone **11d** unter Tageslicht (oben) und unter UV-Licht (unten).

Für die modernen Chemiker*innen sind die Prinzipien der grünen Chemie stets ein Leitfadene neue Synthesewege zu erschließen, daher stellte die etablierten MCR bereits einen guten Ansatz für die Darstellung weiterer Derivate dar. Infolge der Vermeidung von Isolierungsschritten der Zwischenprodukte konnte der entstehende Abfall durch z. B. Kieselgel und den benötigten Mengen an organischen Lösungsmitteln für die Säulenchromatographie reduziert werden. Zudem wurde die damit verbundene Arbeitszeit verringert. Die Vorteile des etablierten Syntheseverfahrens sollten für die Synthese von Boc-substituierte Diarylallylideneindolinone **11** genutzt und weiterentwickelt werden. So wurde eine Pseudo-Fünf-Komponentenreaktion realisiert, die die Funktionalisierung des freien Stickstoffs an der Oxindoleinheit mit einem Boc-Substituenten beinhaltet. Die entstehende Carbamatstruktur der Derivate **11** sollte in einem letzten Reaktionsschritt der Ein-Topf-Sequenz gebildet werden. Infolgedessen musste eine geeignete Anpassung der Reaktionsbedingungen mit anschließender Optimierungsstudie für die Boc-Substitution erfolgen. Am Beispiel des fluorsubstituierten Derivats **11c** wurde nach den optimalen Reaktionsparametern gesucht. In der Literatur wird in der Regel Boc-Anhydrid (Boc_2O) in der Kombination mit 4-Dimethylaminophenol (DMAP)^[114], Natriumcarbonat oder auch Natriumhydrogencarbonat verwendet, um Amide oder auch Amine zu schützen. Während mit der Base Natriumhydrogencarbonat mildere Bedingungen als mit Natriumcarbonat verglichen wurden, wurde mit DMAP auch ein organokatalytisches Reagenz angeführt. Des Weiteren wird bei der Verwendung von DMAP oftmals das Additiv Triethylamin als nicht-nucleophile Base genutzt.^[115] Der Energieeintrag mittels Ölbadessollte zunächst gering gehalten werden, weshalb verschiedene Synthesevorschriften mit DMAP durchgeführt worden sind. Die Ausbeute war jedoch bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C nicht zufriedenstellend. Insgesamt wurde mit Natriumcarbonat als Base bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C und einer Reaktionszeit von 20 h die höchste Ausbeute mit 41 % erzielt (Abbildung 75).

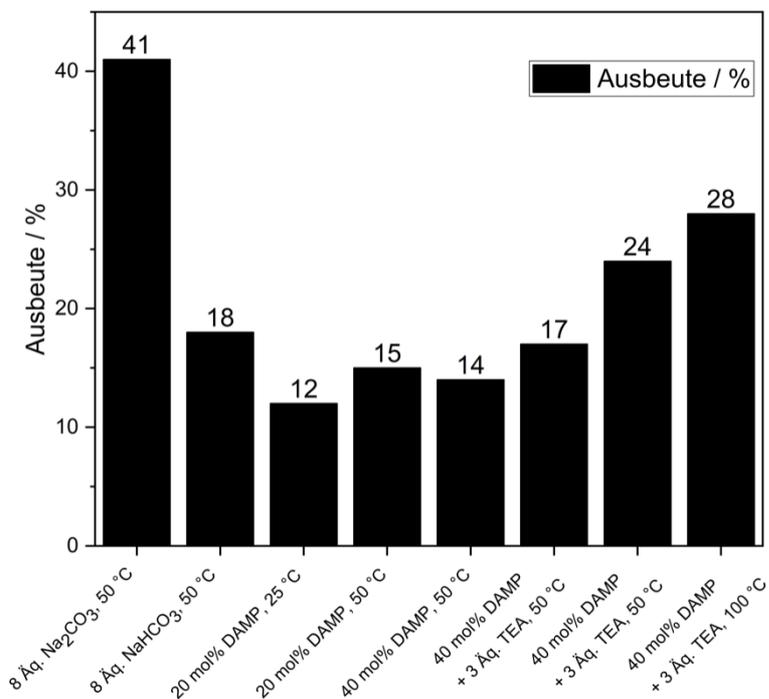


Abbildung 75: Ergebnisse der Optimierungsstudie mit ausgewählten Reagenzien zur Boc-Substitution im Säulendiagramm. Die Reaktionszeit wurde für jeden Ansatz konstant bei 20 h gehalten.

Darauffolgend wurden die eingesetzten Äquivalente von Natriumcarbonat optimiert (Abbildung 76). Die Menge an Boc-Anhydrid (2.5 Äq.), die Reaktionstemperatur (50 °C) und die Reaktionszeit (20 °C) wurden dafür konstant gehalten.

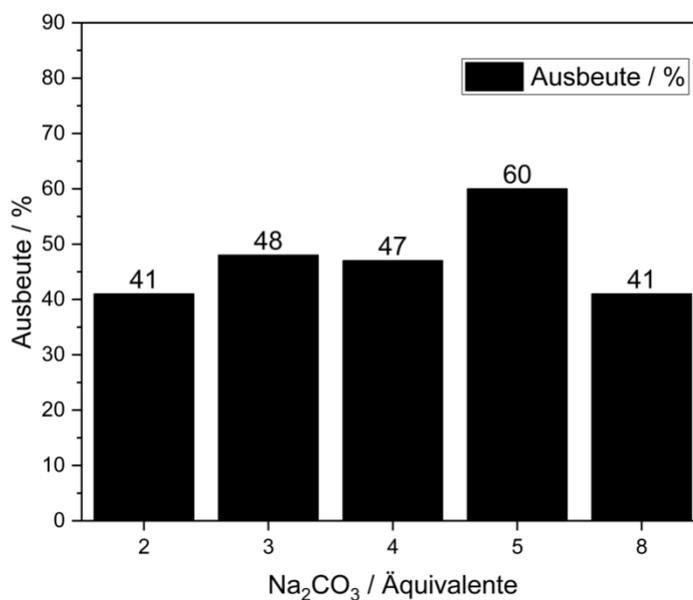


Abbildung 76: Ergebnisse der Optimierungsstudie zur Menge an Base (Na₂CO₃) im Säulendiagramm.

Im Anschluss erfolgte eine Optimierung der Reaktionstemperatur. Die Studie zeigte, dass bereits die Temperatur von 50 °C die höchste Ausbeute von 60 % erzielt. Insbesondere eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu einem drastischen Ausbeuteverlust (Abbildung 77).

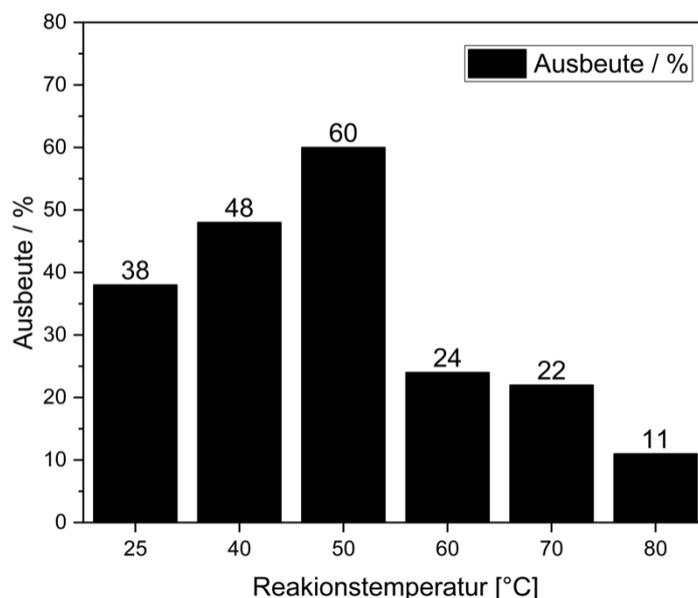


Abbildung 77: Ergebnisse der Optimierungsstudie zur Reaktionstemperatur im Säulendiagramm.

Zum Schluss erfolgte eine Optimierung der Äquivalente an Boc-Anhydrid. Zusammenfassend zeigte die Studie, dass der Einsatz von fünf Äquivalenten Na_2CO_3 und drei Äquivalenten Boc-Anhydrid mit einer Reaktionstemperatur von 50 °C zu einer Ausbeute von 65 % des gewünschten Produkts **11c** führt. Die Reaktionszeit wurde auf 18 h über Nacht bei gleichbleibender Ausbeute verkürzt.

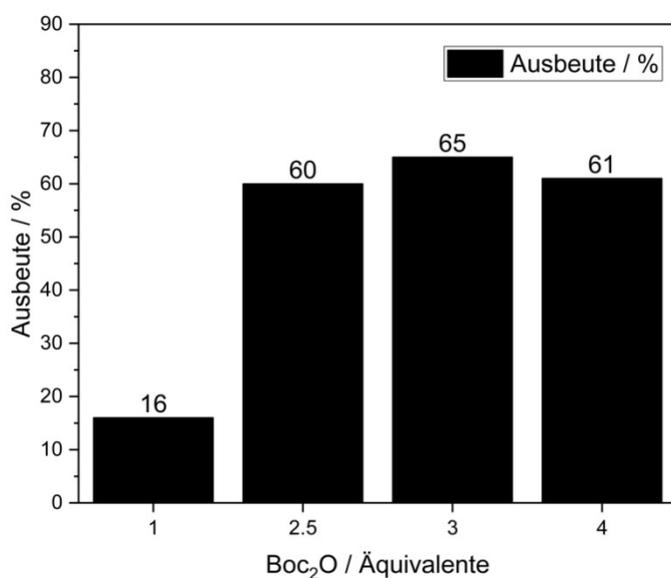
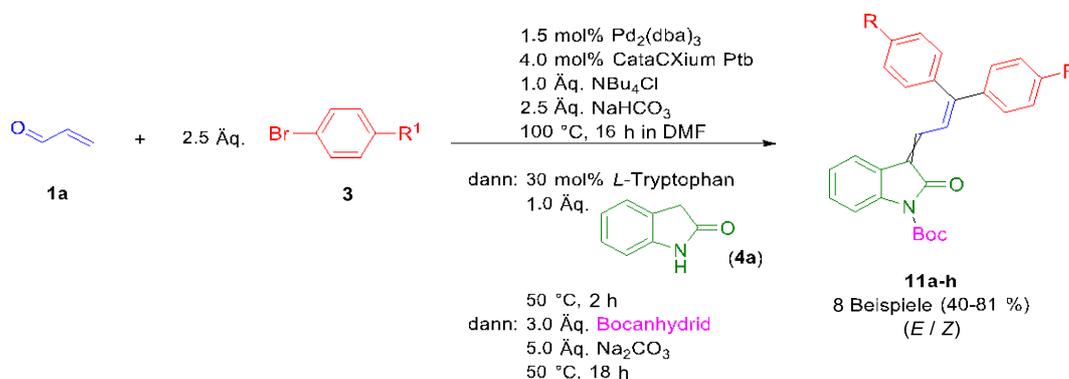


Abbildung 78: Ergebnisse der Optimierungsstudie zur Menge an Boc₂O im Säulendiagramm.

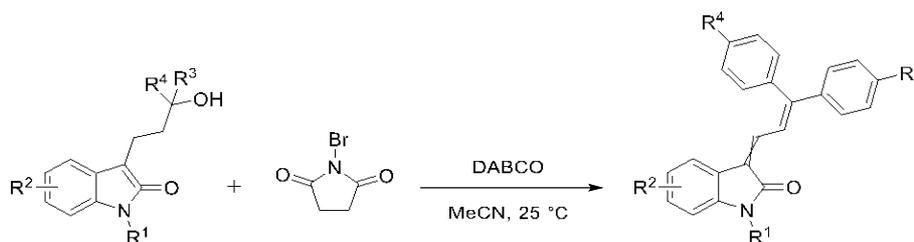
5.4.3. *Pseudo*-Fünf-Komponentenreaktion zur Synthese von Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolinonen **11**

Mit Hilfe der Optimierungsstudie konnte eine *pseudo*-Fünf-Komponentenreaktion zur Synthese des Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolinons **11c** realisiert und trotz der Komplexität der Ein-Topf-Sequenz die Zielverbindung in einer guten Ausbeute von 65 % erhalten werden. Anhand der optimierten Reaktionsparameter wurde im Anschluss die Substanzbibliothek um acht weitere neue Derivate **11a-h** erweitert (Schema 52). Auf Grund der Diskontinuität der 3-Arylallylidenindolinone **7** im Absorptionsverhalten (Kapitel 5.2.4, Abbildung 48) wurden ebenfalls sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Substituenten mit dem Arylrest R eingeführt. Hervorzuheben ist die außergewöhnlich hohe Ausbeute von 81 % für Derivat **11g** (Tabelle 12). Dies entspricht einem Umsatz von durchschnittlich 96 % für jeden Reaktionsschritt.



Schema 52: *Pseudo*-Fünf-Komponentenreaktion zur Synthese von Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolinonen **11**.

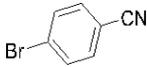
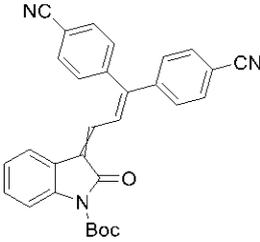
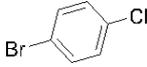
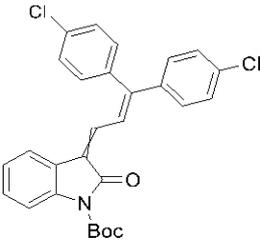
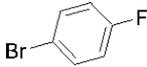
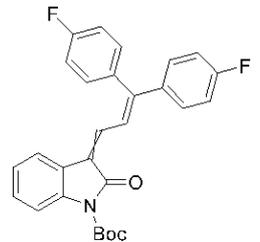
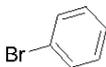
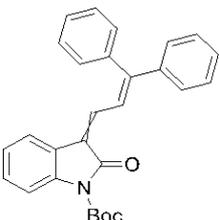
Bereits die Arbeitsgruppe von *Rui-Ying Zhang* entwickelte eine Kaskaden-Reaktion zur Synthese von 3-(Diarylallyliden)oxindolen ausgehend von 3-(1*H*-Indol-3-yl)propan-1-olen, welche mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) und *N*-Bromsuccinimid (NBS) umgesetzt werden (Schema 53).^[116] Im direkten Vergleich zeichnet sich die neu etablierte *pseudo*-Fünf-Komponentenreaktion durch den modularen Aufbau der Chromophore anhand kommerziell leicht zugänglicher Startmaterialien aus. Sowohl die literaturbekannte Synthese als auch die neue hier vorgestellte MCR generieren ein Isomerenmisch der Zielverbindungen.

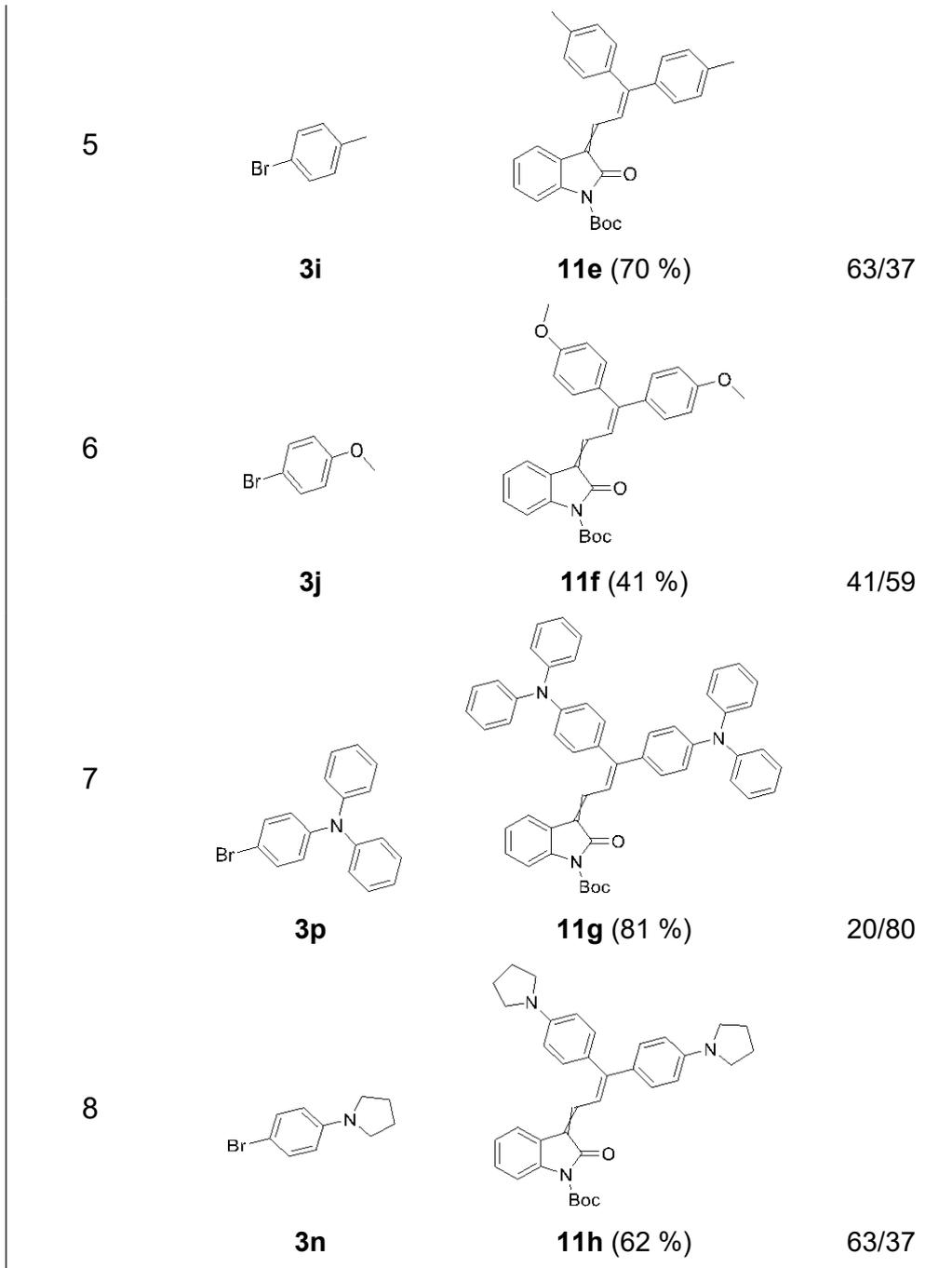


Schema 53: Kaskade-Reaktion zur Synthese von 3-(Diarylallyliden)oxindolen nach *Rui-Ying Zhang*.^[116]

Über lumineszierende Eigenschaften der 3-(Diarylallylidene)oxindole wird von *Rui-Ying Zhang et al.* nicht berichtet. Allerdings sind die Derivate lediglich mit einer vergleichsweise elektronenreichen Methylgruppe an der Amidbindung geschützt. Wie bereits in Kapitel 5.2 erwähnt, gilt ein elektronenziehendes Substitutionsmuster als notwendige Bedingung für die Fähigkeit, zu fluoreszieren.

Tabelle 22: Zusammenfassung über die Ergebnisse der Synthese der 3-Diarylallylideneindolinone **11**.

Eintrag	Arylbromid 3	Produkt 11 (Ausbeute)	<i>E/Z</i> - Verhältnis
1	 3b	 11a (40 %)	63/37
2	 3d	 11b (44 %)	51/49
3	 3e	 11c (74 %)	56/44
4	 3g	 11d (64 %)	41/59



5.4.4. Strukturaufklärung

Die Stereoisomere des methoxysubstituierten 3-Diarylallylidenindolinons **11f** konnten getrennt isoliert werden. Anschließend wurden die Stereoisomere mittels der $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und Massenspektroskopie eindeutig identifiziert und charakterisiert. Im Gegensatz zu den einfach arylierten 3-Allylidenindolinonen weisen die 3-Diarylallylidenindolinone nur eine Doppelbindung mit vier verschiedenen Substituenten auf, weshalb es sich bei dem isolierten Produktgemisch um zwei *E/Z*-Konfigurationsisomere handelt. Lokalisiert ist hierbei die Stereoinformation an der Doppelbindung, die sich an der 3-Position der Oxindol-Einheit befindet. Im Falle des *Z*-konfigurierten Isomeres **Z-11f** (Abbildung 79) sind die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf Grund ihrer chemischen Verschiebungen nicht überlagert und ermöglichten daher eine detaillierte Auswertung des Spektrums. Unterstützt wurde die nachfolgende Zuordnung der Wasserstoffkerne durch Inkrementrechnungen.

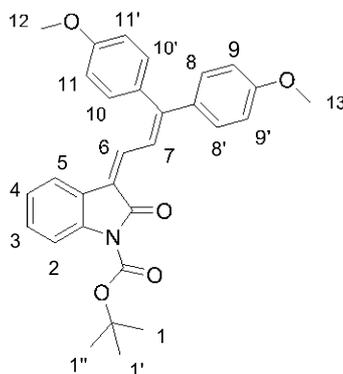


Abbildung 79: Lokantensatz des methoxysubstituierten Isomers **Z-11f**.

Im aliphatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums befindet sich das Signal der chemisch äquivalenten Wasserstoffkerne H^1 , $\text{H}^{1'}$ und $\text{H}^{1''}$ (Abbildung 80). Die Wasserstoffkerne der *tert.*-Butyl-Gruppe erzeugen ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.55 und weisen ein relatives Integral von neun auf. Die zwei Singulett-Signale, welche jeweils durch die drei chemisch äquivalenten Wasserstoffkerne der Methoxygruppen H^{12} und H^{13} erzeugt werden, befinden sich ebenfalls im aliphatischen Bereich und sind bei δ 3.81 und δ 3.86 lokalisiert. Des Weiteren ließen sich unter Zuhilfenahme des COSY- und NOESY-NMR-Experimentes die restlichen Signale zuordnen. Ein ausgeprägter Dacheffekt und ein Spin-Spin-Kopplungssignal kann für die Wasserstoffkerne H^8 bis H^{11} am Anisylrest festgestellt werden. Auf Grund der fehlenden Symmetrieoperation der Anisylreste zueinander werden für die Wasserstoffkerne vier Signale beobachtet. Zusätzliche Inkrementrechnungen lassen darauf schließen, dass das Multiplett-Signal bei δ 7.00 den Wasserstoffkern H^{11} und das Multiplett-Signal bei δ 7.09 den Wasserstoffkern H^9 repräsentiert. Eine Unterscheidung der Wasserstoffkerne H^8 und H^{10} ist zunächst nicht möglich, jedoch können die Kerne den Multiplett-Signalen bei einer chemischen

Verschiebung von δ 7.20 und bei δ 7.41 zugeordnet werden. Das Signal bei δ 7.20 ist von einem weiteren Signal überlagert.

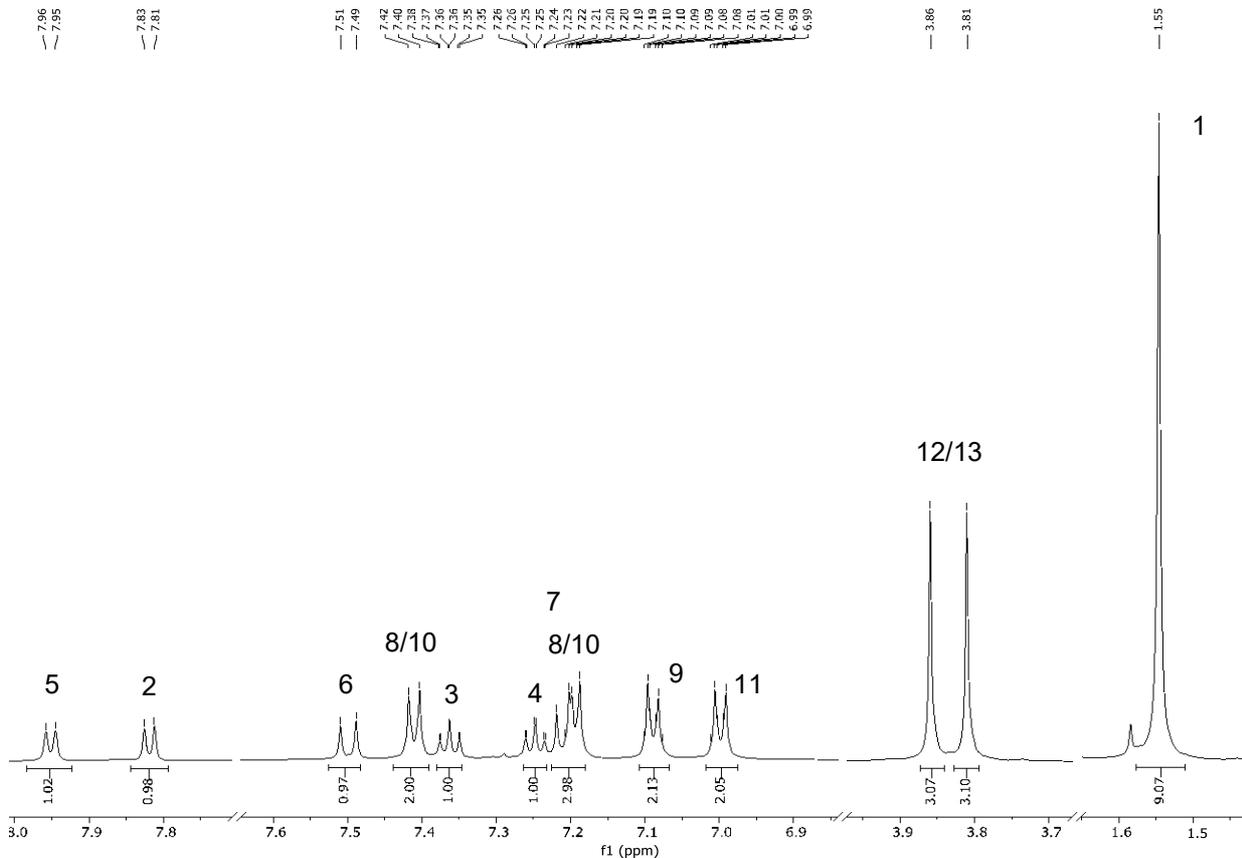


Abbildung 80: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von der Verbindung **Z-11f** (aufgenommen in DMSO bei 298 K, 600 MHz).

Das am weitesten tieffeldverschobene Dublett-Signal bei δ 7.95 wird durch das Proton H^5 erzeugt. Im COSY-NMR-Spektrum ist eine ^3J -Kopplung zum Wasserstoffkern H^4 Signal (δ 7.25) sichtbar. Auch im NOESY-Experiment ist die Wechselwirkung der beiden Kerndipole über den Raum zu beobachten. Gleiches gilt für den benachbarten Wasserstoffkern H^3 , welcher mit einem Multiplett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.36 detektiert wird. Zusätzlich ist eine Spin-Spin-Kopplung von H^3 zum Proton H^2 (δ 7.82) im COSY-Experiment zu beobachten. Die letzten zwei Signale können den Protonen des Polyenbausteins zugeordnet werden. Das COSY-NMR-Spektrum zeigt ein Kreuzsignal zwischen den Protonen H^6 (δ 7.50) und H^7 (δ 7.22) für die vorliegende ^3J -Kopplung. Das NOESY-Experiment zeigt für beide Wasserstoffkerne keine Wechselwirkungen mit anderen Protonen in räumlicher Nähe. Entsprechend konnte analog zu den einfach arylierten 3-Allylidenindolinonen auf eine Z-Konfiguration geschlossen werden.

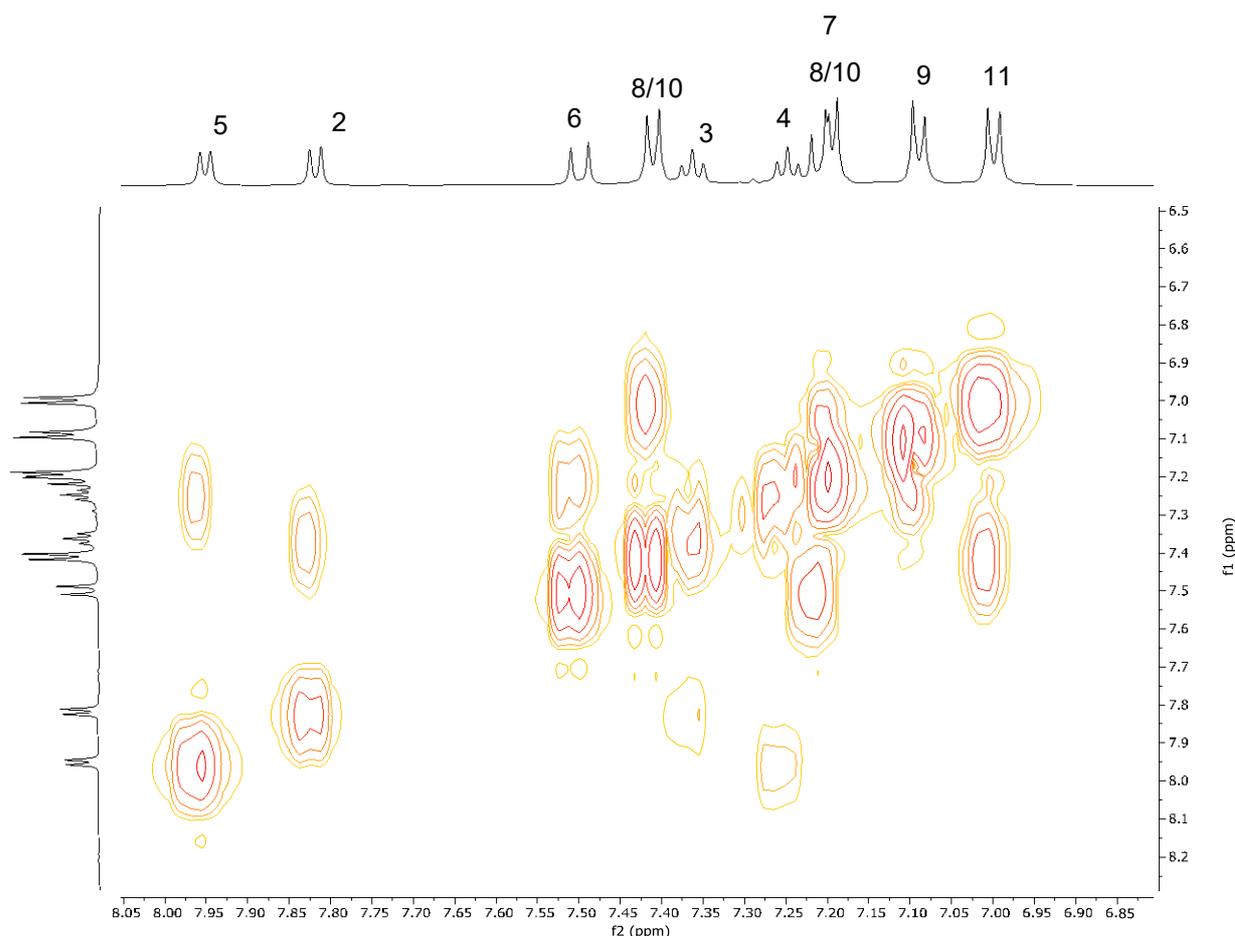


Abbildung 81: Ausschnitt des COSY-NMR-Spektrums von der Verbindung **Z-11f** (aufgenommen in DMSO bei 298 K, 600 MHz).

5.4.5. Photophysikalische Eigenschaften der zweifach arylsubstituierten 3-Allylidenindolinone **10** und **11**

Die zweifach arylsubstituierten 3-Allylidenindolinone **10** und **11** stellen die 3. Generation dieser Farbstoffklasse dar und wurden entsprechend mit Hilfe der Absorptions- und Emissionsspektroskopie genauer untersucht. Zunächst werden die Absorptionsspektren der ungeschützten Allylidenindolinone **6** in einem kurzen Überblick vorgestellt.

Die längstwelligen Absorptionsbanden für die Verbindungen **10b-d** liegen in einem sehr kleinen Bereich um 368 nm. Lediglich der elektronenschiebende Substituent des Derivats **10e** führt zu einer signifikanten bathochromen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande auf ca. 395 nm (Abbildung 82). Im Vergleich zu den einfach arylierten 3-Allylidenindolinonen wird auch bei den zwei arylierten Spezies **10** ein diskontinuierliches Verhalten für die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums $\lambda_{max,abs}$ in Abhängigkeit des entfernten Phenylsubstituenten R festgestellt. Mit zunehmenden elektronenziehenden und -schiebenden

Charakter des Substituenten ist die Absorptionsbande ausgehend von elektroneutralen Substituenten R = H ($\lambda_{max,abs}$ (**10d**) = 367 nm) verschoben.

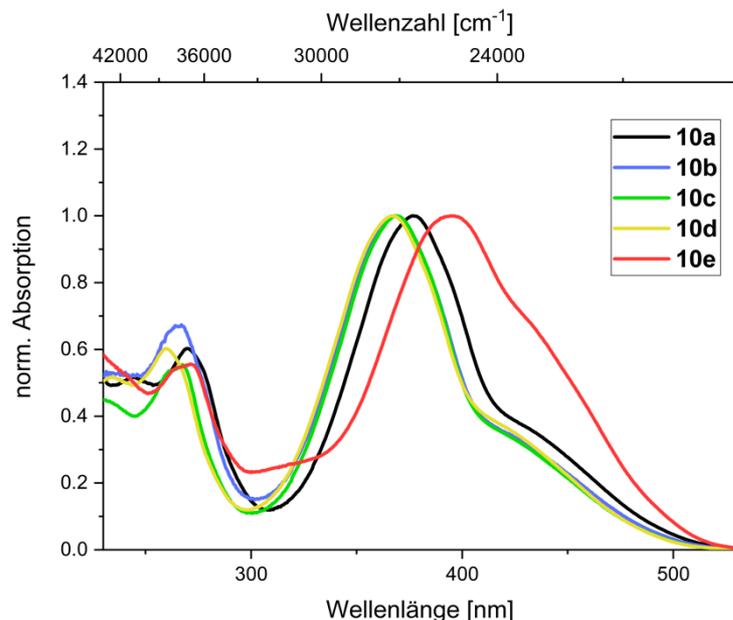


Abbildung 82: Absorptionsspektren der *NH*-3-Diarylallylidenindolinone **10a-e** (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298$ K, c (**10**) = 10^{-5} M).

Die Extinktionskoeffizienten wurden mit der Fünf-Punkt-Messmethode bestimmt und sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Die molaren Absorptionskoeffizienten ϵ aller Verbindungen **10** liegen in einem Bereich zwischen 27800 und 31000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. So sind keine signifikanten Änderungen der Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit des Substitutionsmusters festzustellen.

Tabelle 23: Zusammenstellung der Absorptionseigenschaften der *NH*-3-Diarylallylidenindolinone **10a-e** in Acetonitril bei 293 K.

Verbindung	$\lambda_{max,abs.}$ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])
10a	376 (30700)
10b	369 (31000)
10c	369 (27800)
10d	367 (30300)
10e	394 (29600)

Der Vergleich des Absorptionsverhaltens der Verbindungen **10** mit den einfach arylsubstituierten Derivaten **5** legt eine Verschiebung der längstwelligeren Absorptionsbanden dar. Dafür sind exemplarisch die Absorptionsspektren der methoxysubstituierten Spezies **5d** und **10e** in Abbildung 83 gegenübergestellt. Der zusätzliche elektronenschiebende

Methoxysubstituent in der zweifach arylierten Variante **10e** führt demzufolge zu einem energieärmeren Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand.

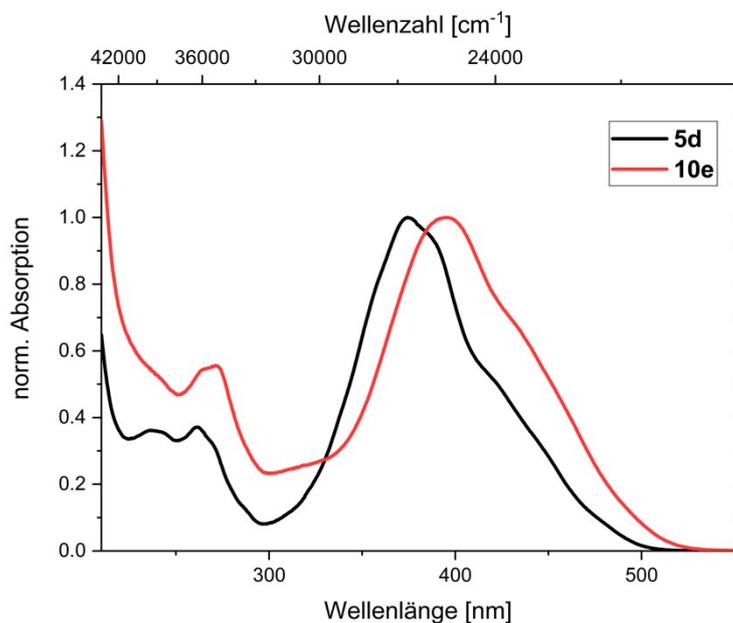


Abbildung 83: Normierte Absorptionsspektren der methoxysubstituierten Verbindungen **5g** und **10e** im Vergleich (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298\text{ K}$, $c = 10^{-5}\text{ M}$).

Die mit Hilfe der *pseudo*-Fünf-Komponentenreaktion synthetisierten Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolionderivate **11** wurden ebenfalls elementaranalysenrein isoliert und zunächst mittels UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektroskopie in Lösung untersucht. Im Vergleich zu den *NH*-Verbindungen **10** verschiebt der Boc-Substituent auf Grund seines elektronischen Einflusses das längstwellige Absorptionsmaximum der Derivate **11b-d** und **11f** bathochrom. Für die Verbindungen **11c** und **11f**, die durch Säulenchromatographie auf Kieselgel als Konfigurationsisomere getrennt werden können, standen insbesondere die Eigenschaften der entsprechenden Stereoisomere im Fokus. Die vorherrschenden Absorptionsmaxima der Verbindungen **11a-d** mit der längsten Wellenlänge liegen in einem engen Bereich zwischen 373 und 383 nm mit Absorptionskoeffizienten zwischen 25400 und 28900 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Abbildung 84). Die neutralen und elektronenziehenden Substituenten an der Phenylgruppe beeinflussen die Absorptionseigenschaften nur in einem sehr geringen Maß. Während für die elektronenärmeren Systeme **11a-d** die längstwellige Absorptionsbande als Schulter mit einem geringeren Extinktionskoeffizienten gefunden werden, zeigen sich die längstwelligen Absorptionsbanden der elektronenreichen Verbindungen als diskrete Maxima. Eine deutliche bathochrome Verschiebung aufgrund von elektronenschiebenden Auxochromen wird beobachtet. Die stärkste bathochrome Verschiebung wird mit einem Absorptionsmaximum bei 512 nm für den Pyrrolidinsubstituenten (**11h**) festgestellt. In der Reihe besitzt die Verbindung **11h** auch den höchsten Extinktionskoeffizienten mit 39500 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

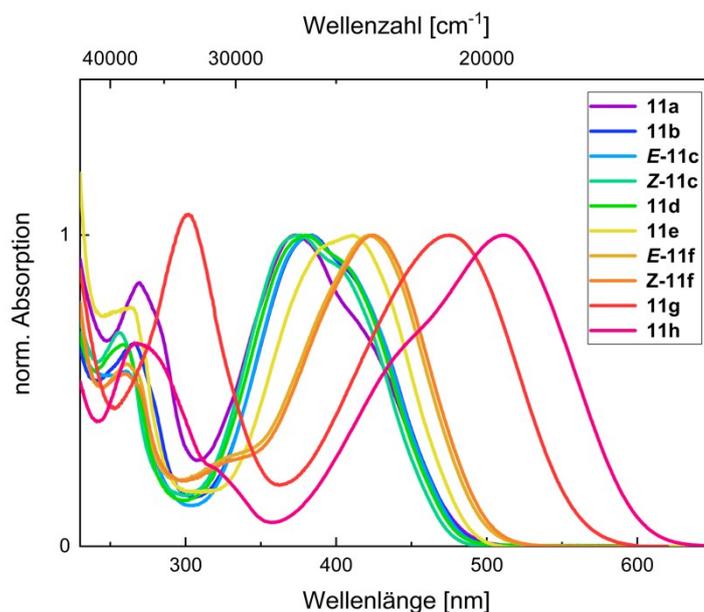


Abbildung 84: Absorptionsspektrum des Boc-geschützten 3-Diarylallylidenindolinone **11** (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{11}) = 10^{-5}$ M).

Wie aus der Tabelle 24 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Konfigurationsisomere der Verbindungen **11c** und **11f** in ihrem Absorptionsverhalten kaum. Für das *E*-konfigurierte Derivat **E-11c** ist das längstwellige Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 383 nm zu finden und weist ein Absorptionskoeffizienten von $\varepsilon = 27000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ auf. Damit ist das Maximum der *Z*-konfigurierten Verbindung **Z-11c** lediglich um 300 cm^{-1} bathochrom verschoben und auch der Absorptionskoeffizient des Konfigurationsisomer **Z-11c** besitzt mit $\varepsilon = 25400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ nur eine Differenz von $1900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Tabelle 24: Ausgewählte Absorptionseigenschaften der Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolinone **11** (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298$ K, $c = 10^{-5}$ M).

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$ [nm] ($\varepsilon [\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}]$)
11a (R = -CN)	373 (28800), 419 (20500sh)
11b (R = -Cl)	383 (28900), 415 (24600sh)
E-11c (R = -F)	383 (27300), 411 (23900sh)
Z-11c (R = -F)	377 (25400), 406 (22300sh)
11d (R = -H)	380 (27600) 410 (24200sh)
11e (R = -Me)	410 (24300)
E-11f (R = -OMe)	422 (33200)
E-11f (R = -OMe)	424 (31900)

11g (R = -N(Ph) ₂)	475 (37500)
11h (R = -N(CH ₂) ₄)	512 (39500)

Wird das Emissionsverhalten der *NH*-3-Diarylallylidenindolinone **10** unter UV-Licht untersucht, so ist zu beobachten, dass zunächst die Stoffklasse im Festkörper nicht fluoresziert und auch in Lösung keine Lumineszenz auftritt. Mit der Einführung des Boc-Substituenten am Amid-Stickstoff konnte allerdings eine Modifikation der Stoffklasse zu den gewünschten Emittereigenschaften erreicht werden. Dabei wurde festgestellt, dass neben der Boc-Schutzgruppe auch die funktionellen Gruppen am entfernten Phenylrest entscheidend für das Fluoreszenzverhalten sind. Zunächst wurde das Absorptionsverhalten der Farbstoffe **11** im Festkörper untersucht. Analog zu den Eigenschaften in Lösung zeigen die Substanzen im Festkörper, dass bei elektronenarmen und elektroneutralen Substituenten die Absorptionseigenschaften nur gering beeinflusst werden. Die längstwelligsten Absorptionsbanden in Lösung, die lediglich als Schulter zu erkennen sind, sind im Festkörper gering bathochrom verschoben. Die genaue Lage der längstwelligsten Absorptionsbanden wurde dabei durch Dekonvolution bestimmt. Des Weiteren ist eine deutliche Verbreiterung der Absorptionsbanden im Festkörper erkennbar. Verdeutlicht wird diese Beobachtung in Abbildung 85 durch den Vergleich der Absorptionsspektren des cyanosubstituierten Derivat **11a**.

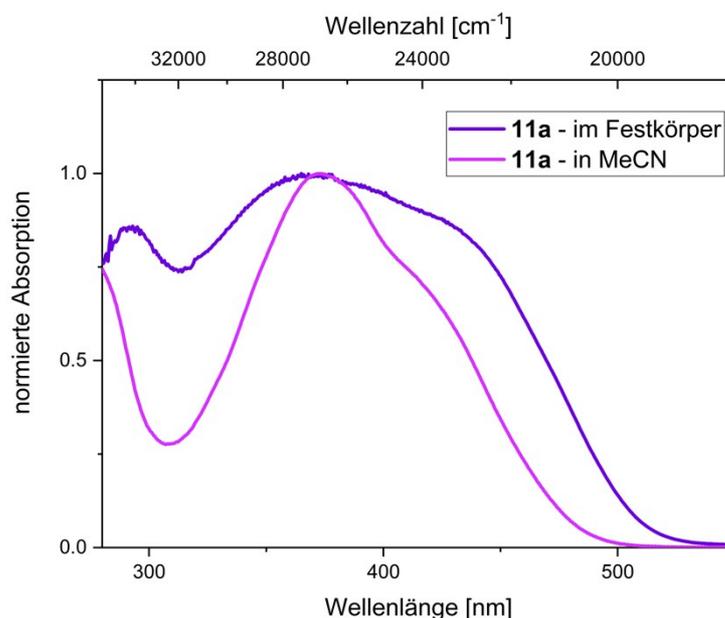


Abbildung 85: Normierte Absorption von Verbindung **11a** im Festkörper und in MeCN (Absorptionsmessungen im Festkörper: aufgenommen als fester Film auf einem Glassubstrat bei $T = 298$ K; Absorptionsmessungen in MeCN: aufgenommen bei $T = 298$ K, c (**11a**) = 10^{-5} M).

Wie bereits mit bloßem Auge zu erkennen war, lassen sich die Farbstoffe **11** in zwei verschiedene Serien einteilen. Die Verbindungen **11a-e** fluoreszieren intensiv und die Emissionsmaxima liegen in einem engen Bereich zwischen 549 und 572 nm. Im Gegensatz

dazu wird für die Farbstoffe **11f-h** mit elektronenschiebenden Substituenten am entfernten Phenylsubstituenten R¹ keine Fluoreszenz im festen Zustand beobachtet. Dies wird auch durch die Emissionsspektroskopie bestätigt. Unter den elektronenschiebenden Substituenten in der Reihe **5e-g** bilden die Methylgruppen des Chromophors **11e** offensichtlich eine Ausnahme. Der Methylsubstituent beeinflusst allerdings die elektronische Struktur des Chromophors nur durch seine positive induktive Wirkung. Interessanterweise führen elektronenziehende Substituenten zu einer bathochromen Verschiebung der Emissionsbande und das am stärksten rotverschobene Maximum wird für das chloresubstituierte Derivat **11b** gemessen ($\lambda_{max,em.} = 572 \text{ nm}$).

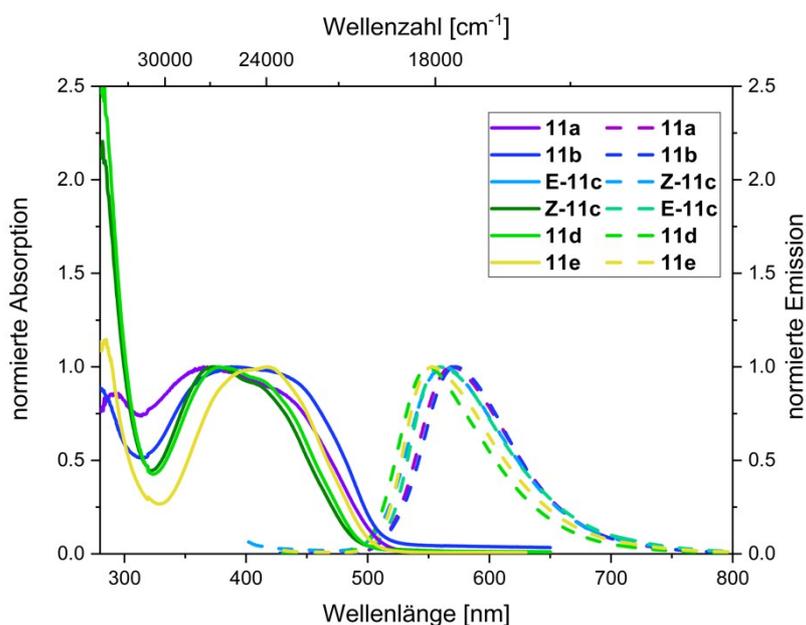


Abbildung 86: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Verbindungen **11** im Festkörper (Absorptionsmessungen im Festkörper: aufgenommen als fester Film auf einem Glassubstrat bei $T = 298 \text{ K}$; Emissionsmessungen: aufgenommen als Pulver bei $T = 298 \text{ K}$).

Die *Stokes*-Verschiebung wurde zwischen den längstwelligen Absorptionsbanden, welche als Schultern zu finden sind (Tabelle 25, fett markiert) und den Maxima der Emissionsbanden berechnet werden. Die höchste *Stokes*-Verschiebung mit 5767 cm^{-1} wird für das fluorsubstituierte Derivat **Z-11c** gefunden. Der Vergleich der Konfigurationsisomere des Farbstoffs **11c** zeigt, dass ein Emissionsmaximum bei 560 nm für das Isomer **E-11c** und ein Maximum bei 563 nm für das Derivat des Isomers **Z-11c** vorliegt (Tabelle 25). Die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f von $0,05$ (**E-11c**) und $0,04$ (**Z-11c**) fallen ebenfalls in denselben Bereich und liegen somit innerhalb der Messgenauigkeit.

Tabelle 25: Zusammengeordnete Ergebnisse der absorptions- und emissionspektroskopischen Untersuchungen im Festkörper der Verbindungen **11a-h** (Absorptionsmessungen im Festkörper: Aufgenommen als fester Film auf einem Glassubstrat bei $T = 298$ K; Emissionsmessungen: aufgenommen als Pulver bei $T = 298$ K).

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$ [nm] (ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$])	$\lambda_{max,em}$ [nm] (Quantenausbeute Φ_f)	Stokes- Verschiebung $\Delta\lambda$ [cm^{-1}]
11a	365, 443 (sh)	569 (0.09)	4999
11b	387, 435 (sh)	572 (0.11)	5506
E-11c	372, 425 (sh)	560 (0.05)	5672
Z-11c	372, 425 (sh)	563 (0.04)	5767
11d	379, 433 (sh)	549 (0.10)	4880
11e	419	552 (0.03)	5750
11f	433	-	-
11g	482	-	-
11h	514	-	-

5.4.6. TD-DFT-Berechnungen

Ein tieferes Verständnis des Absorptionsverhaltens der Farbstoffe **11** kann durch DFT- und TD-DFT-Berechnungen erreicht werden. Die DFT-optimierten Geometrien, die das PBE1PBE-Funktional und den 6-311G-Basissatz verwenden, reproduzieren sehr gut die experimentell gemessenen Absorptionsbanden mit der längsten Wellenlänge. Diese Übergänge bestehen mit einem hohen Anteil aus HOMO→LUMO-Übergängen. (Tabelle 26).

Tabelle 26: Ausgewählte experimentell ermittelte UV/Vis-Absorptionsbanden (aufgenommen in MeCN, $T = 297$ K) und TD-DFT-berechnete (PBE1PBE-Funktional, 6-311G, MeCN als Lösungsmitteldielektrikum) längste Wellenlängenübergänge von Boc-substituierten 3-(3,3-Diarylallyliden)indolin-2-onen **11** (FMO: frontier molecular orbital).^a

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$ [nm] (ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$])	$\lambda_{max,calcd}$ [nm] (Oszillatorstärke)	Dominante Orbitalbeiträge
11a	373 (28800)	368 (0.3980)	HOMO-1→ LUMO (6%) HOMO→ LUMO (93%)
	419 (20500sh)	427 (0.5891)	HOMO-1→ LUMO (7%) HOMO→ LUMO (93%)
11b	383 (28900)	385 (1.0604)	HOMO-1→ LUMO (92%) HOMO→ LUMO (6%)
	415 (24600sh)	410 (0.6708)	HOMO-1→ LUMO (5%) HOMO→ LUMO (94%)
E-11c	383 (27300)	353 (0.3092),	HOMO-1→ LUMO (92%) HOMO→ LUMO (6%)
	411 (23900sh)	405 (0.6460)	HOMO-1→ LUMO (5%) HOMO→ LUMO (94%)
Z-11c	377 (25400)	361 (0.3113)	HOMO-1→ LUMO (93%) HOMO→ LUMO (6%)
	406 (22300sh)	411 (0.6884)	HOMO-1→ LUMO (5%) HOMO→ LUMO (94%)
11d	380 (28100)	350 (0.2626)	HOMO-1→ LUMO (93%) HOMO→ LUMO (4%)
	410 (24200sh)	402 (0.7006)	HOMO-1→ LUMO 4%) HOMO→ LUMO (96%)
11e	410 (24300)	406 (0.8125)	HOMO → LUMO (98%)
E-11f	422 (33200)	415 (0.8648)	HOMO → LUMO (99%)
Z-11f	424 (31900)	423 (0.9088)	HOMO → LUMO (99%)
11g	475 (37500)	482 (0.6036)	HOMO-1 → LUMO (9%) HOMO-2 → LUMO (90%)
11h	512 (39500)	456 (0.9135)	HOMO-1→ LUMO 3%) HOMO→ LUMO (97%)

^a Für die Geometrieoptimierung wurde stets das *E*-konfigurierte Stereoisomer verwendet. Ausnahmen gelten für die Verbindungen **Z-11c** und **Z-11c**.

Die Koeffizientendichteverteilung des HOMO-LUMO-Übergangs von Struktur **11a** verschiebt sich vom Oxindol-Benzo-Kern zum *trans*-konfigurierten Cyanophenyl-Anteil im Franck-Condon-Übergang, was als *Charge-Transfer*-Übergang interpretiert werden kann. Demnach fungiert die *trans*-orientierte Aryleinheit als Akzeptor. Im Vergleich ist das *cis*-konfigurierte Arylfragment der schwächere Akzeptor. Der gleiche Befund wird durch die Differenz der Koeffizientendichten für Verbindung **11d** gefunden. Im Gegensatz dazu verschiebt sich im Falle der Verbindung **11g** die Koeffizientendichteverteilung nur geringfügig. Dieser Befund spricht für einen lokal angeregten Zustand (LE). Die Abbildung 87 der Koeffizientendichteunterschiede der HOMO-LUMO-Übergänge veranschaulicht den geringen Ladungstransfertyp des $S_0 \rightarrow S_1$ Franck-Condon-Übergangs. Dennoch kann festgestellt werden, dass sich die Dipolorientierung des Übergangs von 3-Akzeptor-substituierten zu 3-Donor-substituierten Chromophoren **11** unterscheidet. Der Befund überrascht, da zunächst ein ausgeprägtes *push-push*-System mit einem hohen *Charge-Transfer*-Charakter für die elektronenreiche Verbindung **11g** erwartet wurde.

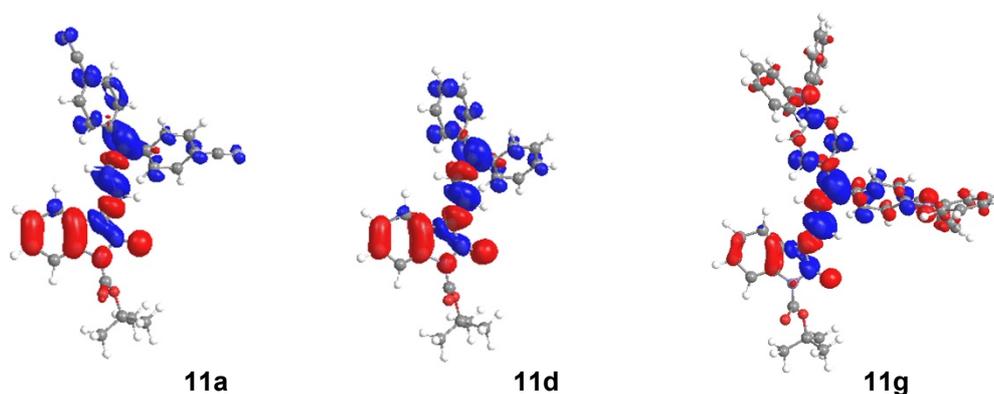


Abbildung 87: Geringer *Charge-Transfer*-Charakter des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs der diarylsubstituierten 3-Allylidenindolinone **11a**, **11d** und **11g**, veranschaulicht mittels der Differenz der Koeffizientendichten von HOMO und LUMO (Zunahme der Koeffizientendichte in blau, Abnahme in rot, PBE1PBE).

Wie bereits erwähnt, ist die Akzeptoreigenschaft der *cis*-konfigurierten Aryleinheit geringer als für die *trans*-ständige Aryleinheit. Die Optimierung der Geometrie zeigt, dass eine Torsion im Grundzustand eine planare Ausrichtung der Arylreste zu dem konjugierten System verhindert. Am Beispiel des 3,3-Diaryllallylidenindolinons **11a** wird für den *cis*-ständigen Arylsubstituenten ein Torsionswinkel von $\theta_{cis} = 47.1^\circ$ gefunden und der *trans*-ständigen Arylrest ist um $\theta_{trans} = 34.9^\circ$ verdrillt. Ähnliches gilt für den *cis*-ständigen Phenylrest der Verbindung **11g** mit einem Torsionswinkel von $\theta_{cis} = 45.3^\circ$ und für den *trans*-ständigen Arylrest mit $\theta_{trans} = 32.3^\circ$. Obwohl die berechnete schwingungsrelaxierte S_1 -Zustands-Minimalstruktur der Verbindung **11a** eine zunehmende Planarisierung der beiden Aryl-Einheiten im Vergleich zum Grundzustand zeigt, beträgt der Torsionswinkel immer noch $\theta_{cis} = 40,6^\circ$ für die *cis*-konfigurierten und $\theta_{trans} = 27.6^\circ$ für den *trans*-konfigurierten Rest. Entsprechend ist im Falle der *cis*-Einheit der Überlapp der π -Orbitale verringert und auf Grund der geringeren Verdrillung agiert der *trans*-ständige Arylrest

als Akzeptor-Einheit bei der Verbindung **11a**. Dieser Befund stimmt mit den Koeffizientendichteunterschieden der HOMO-LUMO-Übergänge überein. Eine zunehmende Planarisierung wird auch für die *trans*-Triphenylamin-Einheit der Farbstoffs **11g** gefunden. Der Torsionswinkel beträgt nur noch lediglich $\theta_{trans} = 1.6^\circ$ und ist somit nahezu vollständig planar. Im Gegensatz dazu steht der *cis*-konfigurierte Arylsubstituent senkrecht zur Dien-Einheit des Chromophors mit einem Torsionswinkel von $\theta_{cis} = 80.4^\circ$. Auf Grund der starken Donor-Substituenten bei der Spezies **11g** galt zunächst die Annahme, dass ein verdrillter intramolekularer Ladungstransfer oder kurz TICT (*Twisted Intramolekular Charge Transfer*) auftritt und somit die Übergangswahrscheinlichkeit durch einen strahlenden Übergang gering ist. Bei TICT-Zuständen betrifft der Übergang zwei π -Orbitale, die senkrecht aufeinander stehen und somit der Übergang überlappungsverboten ist und die geringe Quantenausbeute erklären würde.^[117] Allerdings widerspricht die berechnete Planarisierung der *trans*-ständigen Arylsubstituenten dieser These und ein *Charge-Transfer*-Charakter konnte mit den Koeffizientendichteunterschieden der HOMO-LUMO-Übergänge nicht gefunden werden.

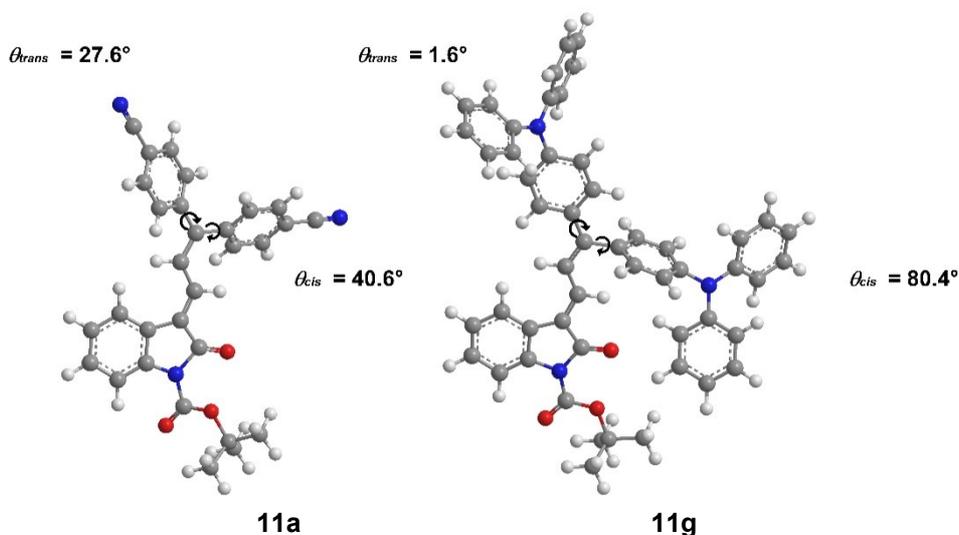


Abbildung 88: Quantenchemisch berechnete schwingungsrelaxierte Minimalstruktur des S_1 -Zustands von **11a** (links) und **11g** (rechts, berechnet mit PBE1PBE/6-311G).

Mit dem berechneten schwingungsrelaxierten angeregten Zustand (S_1) konnten mittels TD-DFT-Rechnung der Übergang für die Emission berechnet (Tabelle 27) und ein *Jablonski*-Diagramm erstellt werden (Abbildung 89). Aus dem *Jablonski*-Diagramm geht hervor, dass sich der aus dem senkrechten *Franck-Condon*-Übergang ergebende erste angeregte Zustand (S_1^*) energetisch deutlich von dem schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zustand (S_1) unterscheidet. Der energetische Unterschied resultiert aus den bereits erwähnten strukturellen Unterschieden im Vergleich zur Minimalstruktur des Grundzustands (S_0). Dies kann auch experimentell anhand der hohen *Stokes*-Verschiebung von 4999 cm^{-1} verdeutlicht werden.

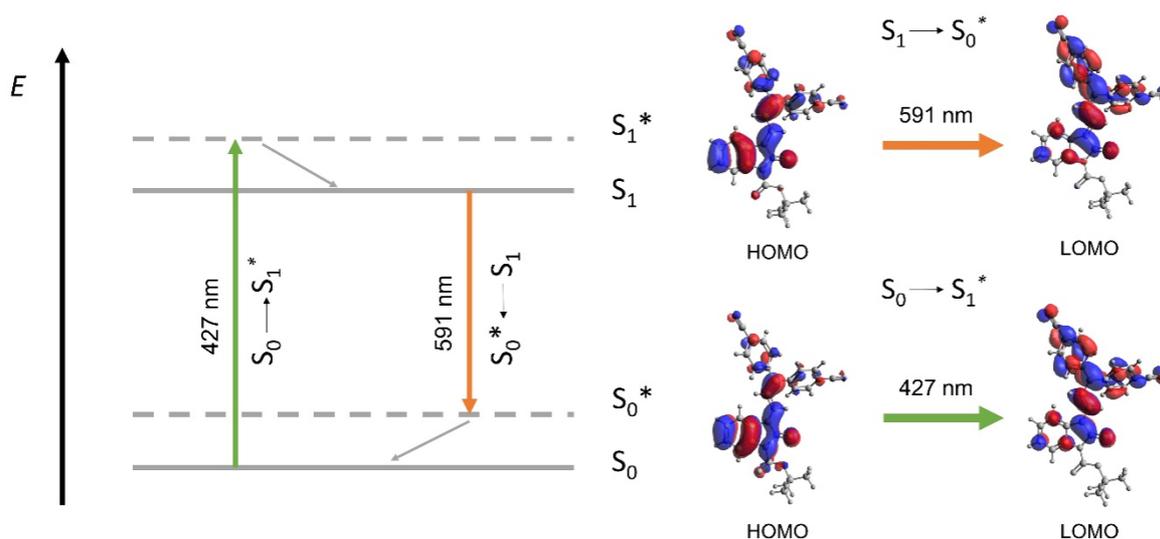


Abbildung 89: Jablonski-Diagramm des 3,3-Diarylallylidenindolinons **11a** (Absorption: $S_0 \rightarrow S_1^*$ HOMO \rightarrow LUMO (93%) $f = 0.589$, Emission: $S_1 \rightarrow S_0^*$ HOMO \rightarrow LUMO (85%), $f = 0.206$; PBE1PBE/6-311G).

Tabelle 27: Experimentell ermittelte Emissionsbande im Festkörper (aufgenommen bei $T = 297$ K) und TD-DFT-berechnete (PBE1PBE/ 6-311G, im Gaszustand) $S_1 \rightarrow S_0^*$ Übergänge der Boc-substituierten 3-(3,3-Diarylallyliden)indolin-2-one **11** (FMO: frontier molecular orbital).

Verbindung	$\lambda_{max,em}$ [nm]	$\lambda_{max,calcd}$ [nm] (Oszillatorstärke)	Dominante Orbitalbeiträge
11a	569	591 (0.2064)	HOMO-1 \rightarrow LUMO (14%) HOMO \rightarrow LUMO (85%)
11b	572	581 (0.1778)	HOMO-1 \rightarrow LUMO (15%) HOMO \rightarrow LUMO (85%)
E-11c	560	572 (0.1663)	HOMO-1 \rightarrow LUMO (15%) HOMO \rightarrow LUMO (84%)
Z-11c	563	581 (0.1468)	HOMO-1 \rightarrow LUMO (17%) HOMO \rightarrow LUMO (82%)
11d	549	554 (0.2058)	HOMO-1 \rightarrow LUMO (16%) HOMO \rightarrow LUMO (83%)
11e	552	533 (0.3564)	HOMO-1 \rightarrow LUMO (14%) HOMO \rightarrow LUMO (86%)
E-11f	-	523 (0.8650)	HOMO-1 \rightarrow LUMO (1%) HOMO \rightarrow LUMO (99%)
Z-11f	-	522 (0.7256)	HOMO-1 \rightarrow LUMO (2%) HOMO \rightarrow LUMO (98%)
11g	-	769 (0.0017)	HOMO \rightarrow LUMO (99%)
11h	-	522 (0.9294)	HOMO \rightarrow LUMO (99%)

5.4.7. Fazit

Trotz des zusätzlichen C-C-Kupplungsschritts gelang die Synthese *NH*-3-Diarylallylidenindolinone **10** anhand der neu etablierten Vier-Komponentensynthese mit guten Ausbeuten. Wie bereits für die einfach arylierten 3-Allylidenindolinone **5** wurden die Emissionseigenschaften im Festkörper erst durch die Verknüpfung mit dem elektronenziehenden Boc-Substituenten am Oxindol-Stickstoff erreicht. Als Konsequenz wurde die Implementierung der Boc-Substitution in die zuvor etablierte Vier-Komponentensynthese vorangetrieben und es gelang nach einer kurzen Optimierungsstudie eine *pseudo*-Fünf-Komponentenreaktion zu realisieren. Mit der weiterentwickelten Ein-Topf-Synthese wurde daraufhin eine Substanzbibliothek von acht Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolinonen **11** generiert. Überraschenderweise fluoreszieren jedoch nicht alle Vertreter der synthetisierten diarylsubstituierten Spezies **11** im Festkörper. Ausschließlich mit elektronenziehenden und elektroneutralen Substituenten am entfernten Phenylsubstituenten wurden intensiv leuchtende Festkörperemitter erhalten. Hingegen lumineszieren die Verbindungen **11f-h** mit elektronenschiebenden Substituenten, die explizit einen +M-Effekt aufweisen, nicht. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass sich trotz der Konfigurationsänderung das Emissionsverhalten der Stereoisomere **E-11c** und **Z-11c** nur geringfügig unterscheidet. Aufgrund dessen ergibt sich keine Notwendigkeit für eine stereoselektive Synthese oder eine Trennung der Stereoisomere der Boc-substituierten 3-(3,3-Diarylallyliden)indolin-2-one **11** für potenzielle photonische Anwendungen. Des Weiteren werden die experimentellen Absorptions- und Emissionseigenschaften der Strukturen **11a-h** durch TD-DFT-Berechnungen gut reproduziert. Die Absorptionsbanden mit der längsten Wellenlänge weisen einen Ladungstransfercharakter für die elektronenarmen Farbstoffe **11a-e** auf. Im Gegensatz dazu wird für die elektronenreichen Verbindungen **11f-h** ein lokal angeregter Zustand gefunden. Die Koeffizientendichteverteilung des HOMO-LUMO-Übergangs und die geometrieoptimierten Minimalstrukturen zeigen übereinstimmend, dass der *trans*-konfigurierte Arylsubstituent eine vorherrschende Rolle für das Chromophorsystem als Akzeptor bzw. Donoreinheit einnimmt.

Zusammengefasst konnte die Indolinon-Farbstoffklasse durch die Synthese der dritten Generation der 3-Allylidenindolinon-basierten Chromophore effizient um weitere 13 Verbindungen erweitert werden. Allerdings wurde das Emissionsverhalten durch den zusätzlichen Arylrest kaum verändert. Die photophysikalischen Eigenschaften der Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolinone **11** unterscheiden sich im Vergleich zu den einfach arylierten Spezies **7** nicht signifikant. Zusätzlich emittieren die donorsubstituierten Derivate **11f-h** sowohl in Lösung als auch im Festkörper nicht. Die Ergebnisse sprechen dafür, dass für zukünftige Forschungsprojekte die zweite Generation der 3-Arylallylidenindolinon-Chromophore **9** vielversprechendere Farbstoffe mit hohen Quantenausbeuten umfasst.

Dennoch sollte untersucht werden, eine Nitro-Substitution an der Oxindol-Einheit für die 3,3-Diarylallylidenindolinone **10** und **11** durchzuführen und ob diese Modifikation zu den angestrebten Emissionseigenschaften führen könnte.

5.5. Synthese von oxindolbasierten Bichromophoren 13, 14 und 15

5.5.1. Synthese der Dansyl-substituierten Bichromophore 13 und 14

Im vergangenen Jahrzehnt rückten Multichromophorsysteme auf Grund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Induziert durch die räumliche Nähe, erzeugt das Zusammenspiel von Chromophoren außergewöhnliche Prozesse wie den abstandsabhängigen Energietransfer nach *Förster* oder nach *Dexter*.^[118] Auch die simultane Emission von mehreren unimolekularen Chromophoren ist realisierbar, wodurch weitreichende Designmöglichkeiten für potenzielle Anwendungsbereiche erschlossen werden könnten. Beispielsweise ist gezieltes Farbtuning durch das Generieren von Mischfarben möglich und somit insbesondere für die OLED-Technologie interessant. Die Darstellung eines unimolekularen Weißlichtemitters in weiß-emittierenden organischen Leuchtdioden (WOLEDs) gilt dabei als ein besonders attraktives Ziel. Weißes Licht wird klassisch durch die Mischung von blauen, grünen und roten Emittern in der aktiven Schicht einer OLED erzeugt, weshalb mehrere Moleküle in einer Komponente verbaut werden müssen und folglich unimolekulare Lösungen ein enormes Potential bieten.^[119] Für die angestrebte Mischfarbe ist folgerichtig die Duale- oder Tripelemission von einem Molekül erforderlich, die auf die Unterdrückung von Resonanzenergieübertragungsprozessen beruht. Entscheidend ist hierbei die präzise Anordnung und die Ausrichtung der funktionellen π -Systeme zueinander.^[120] So werden die variablen, aber dennoch nach Wunsch einzustellenden Eigenschaften von Multichromophoren bereits in dendritischen^[121] und supramolekularen Verbindungen^[122] oder auch Polymeren^[123], in denen die Chromophore am Polymergerüst oder als Seitenkette kovalent gebunden sind, realisiert. Darüber hinaus finden Multichromophorsysteme in der Bioanalytik eine breite Anwendung. Der bereits gut verstandene abstandsabhängige Energietransfer zwischen Chromophoreinheiten nach *Förster* gilt hierbei als ein fundamentales Werkzeug für den Erkenntnisgewinn über Prozesse und Funktionsweisen von Enzymen, Antikörpern und Nucleotiden.^[124]

Die in dieser Arbeit vorgestellten 3-Allylidenindolinone **5** und **10** bieten auf Grund ihres freien Stickstoffs der Oxindol-Einheit idealerweise eine funktionelle Gruppe an, die einen Zugang zu neuen Bichromophorsynthesen ermöglicht. Bereits *Denißen* gelang es weißlicht-emittierende Bichromophore auf Basis der Indolinon-Struktur aufzubauen. Piperazin diente hierzu als ein Linker zwischen der Merocyaninstruktur und einer Triarylamin-Einheit (Abbildung 90). Die weiße Emission basierte auf der dualen Emission beider Chromophorsysteme und wurde durch Bildung von emissiven Aggregaten in einem Dichlormethan/Cyclohexan-Gemisch erreicht. Das AIDE-Verhalten führte zu einem frustrierten Energietransfer, der die duale Emission ermöglichte.^[21]

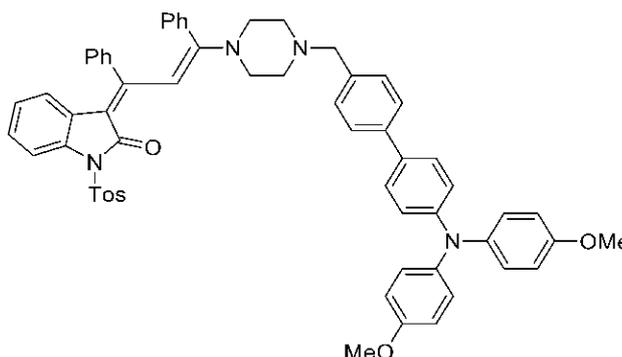
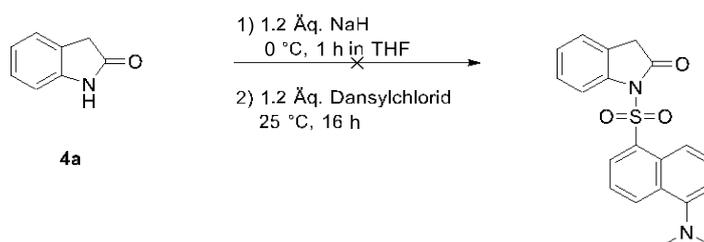


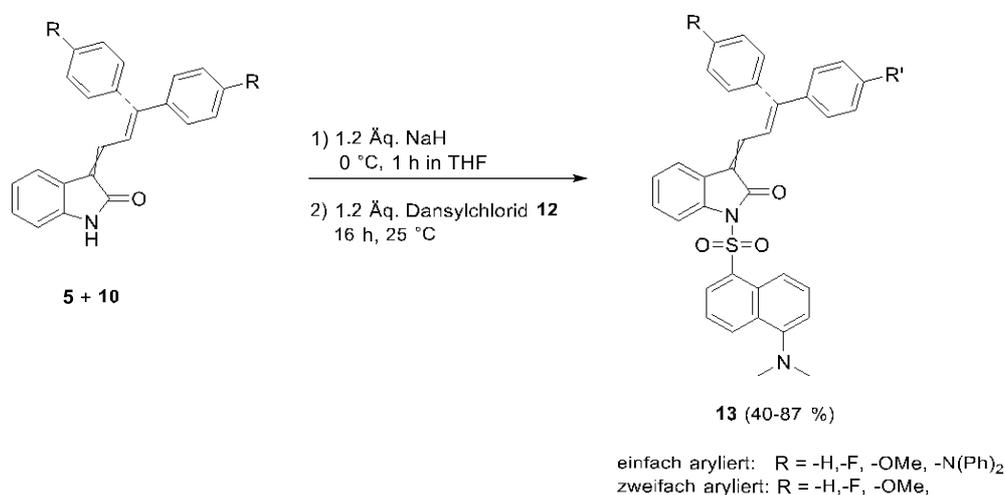
Abbildung 90: Weißlicht-emittierender oxindolbasierter Bichromophor.^[21]

Um die Bichromophore auf der Basisstruktur der arylsubstituierten 3-Allylidenindolinone **5** und **10** aufzubauen, galt es, die Erkenntnisse über die *N*-Akzeptor-substituierten 3-Arylallylidenindolinone zu berücksichtigen. Die Wahl des *N*-Substituenten bzw. die Wahl der Verknüpfungsart zu einem zweiten Chromophor ist daher für die Fluoreszenzeigenschaften des 3-Allylidenindolinon-Chromophors entscheidend (Kapitel 5.2). Um beispielsweise einen intramolekularen Energietransfer nach *Förster* anzustreben, ist zusätzlich eine spektrale Überlappung des Emissions- und Absorptionsverhaltens der Donor-Akzeptor-Chromophorpaare hinreichend zu erfüllen. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, bot sich daher idealerweise eine Funktionalisierung mit dem Dansylchromophor an. Der Dansylchromophor fluoresziert durch die Verknüpfung mit Aminen intensiv blau bis blaugrün und ist in der Literatur für die Endgruppenbestimmung von Peptiden oder Flexibilitätsuntersuchungen von Proteinen bekannt.^[125] Die Fluoreszenzfarbe entspricht einem Wellenlängenbereich zwischen 475 und 550 nm, wodurch die Emissionsbande im Wellenlängenbereich der Absorptionsbande der donorsubstituierten 3-Allylidenindolinone **5**, **7** und **11** liegt. Zusätzlich erfolgt die Verknüpfung des Dansylchromophor mit dem Indolinon-Chromophor über das Sulfonsäurechlorid des Dansylchlorids (**12**). Eine erforderliche *N*-Akzeptor-Funktionalisierung des Amids wird folglich realisiert. Schlussendlich wurden die ersten indolinon-basierten Bichromophore **13** durch eine basenvermittelte Substitution am Stickstoff der Oxindol-Einheit dargestellt (Schema 55). Um eine möglichst elegante Syntheseroute der Bichromophore zu erschließen, wurde allerdings zunächst eine Einbindung in die etablierte MCR angestrebt. Die Funktionalisierung des Substrats, Indolin-2-ons (**4a**), mit dem Dansylchlorid (**12**) gelang jedoch nicht (Schema 54).



Schema 54: Fehlgeschlagene Syntheseroute der *N*-Funktionalisierung von Indolin-2-on (**4a**) mit Dansylchlorid (**12**).

Zu erklären ist der fehlgeschlagene Versuch mit den Eigenschaften des Indolin-2-ons (**4a**), welches zwei acide Positionen besitzt, die sich in ihren pK_s -Werten nur geringfügig unterscheiden. An Position 3 des Oxindols **4a** liegt der pK_s -Wert bei 18.2 und für die Amid-Gruppe wurde der pK_s -Wert auf 18.5 bestimmt.^[84] Der geringe pK_s -Wert der CH_2 -Gruppe lässt sich durch die benachbarte Carbonylgruppe erklären. Eine Stabilisierung der konjugierten Base erfolgt durch die Bildung eines Enolats und auch eine Resonanzstabilisierung mit dem Benzolring ist durch Formulierung von mesomeren Grenzstrukturen möglich. Bei der durchgeführten Säure/Base-Reaktion konkurrierten daher eine unerwünschte Nebenreaktion mit der angestrebten Stickstoff-Funktionalisierung. Um diese Problematik zu umgehen, galt es daher die erfolgreiche Synthese der *N*-tosylierten 3-Aryllallylidenindolinone **6b** und **6d** als Vorbild für die Synthese der Bichromophore zu nehmen (Schema 55). Die Doppelbindung an der 3-Position des Oxindols ermöglicht den Einsatz von Natriumhydrid als Base (vgl. Schema 39).

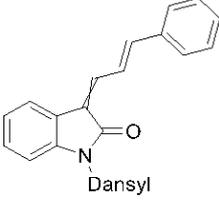
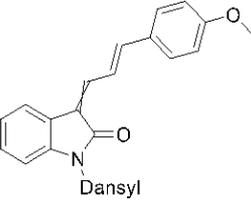
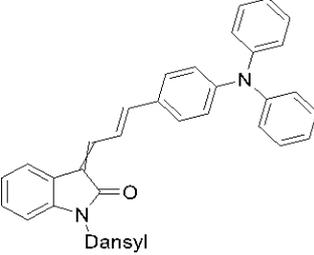
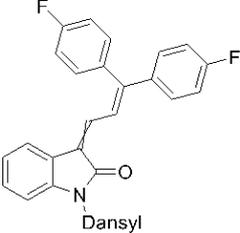
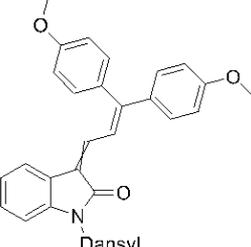


Schema 55: Synthese von indolinon-basierten Bichromophoren **13** mit einfach und zweifach arylierten 3-Allylidenindolinonen **5** und **10**.

Die Bichromophore wurden in moderaten bis guten Ausbeuten (40-87 %) isoliert (Tabelle 28). Hierzu wurden ebenfalls 3-Allylidenindolinone mit dem elektroneutralen Phenylsubstituenten **4c** und **8d** und dem leicht elektronenziehenden 4-Fluorphenyl-Substituenten **4b** und **8c** umgesetzt.

Tabelle 28: Zusammenfassung über die experimentellen Ergebnisse der Synthese der oxindolbasierten Bichromophore **13**.

Eintrag	3-Allylidenindolinon 5 und 10	Produkt 13 (Ausbeute)
1	R = -F 5b	 13a (50 %)

2	R = -H 5c	 13b (74 %)
3	R = -OMe 5d	 13c (85 %)
4	R = -N(Ph) ₂ 5g	 13d (79 %)
5	R = -F 10c	 13e (87 %)
6	R = -H 10d	 13f (40 %)
7	R = -OMe 10e	 13g (66 %)

Mit den unterschiedlichen Substitutionsmustern sollte die Chromophorwechselwirkung in Abhängigkeit der Absorptionseigenschaften des 3-Arylallylidinindolinon-Chromophors eruiert werden. Durch erste Untersuchungen wurde jedoch festgestellt, dass keiner der neu synthetisierten Bichromophore **13** unter UV-Licht fluoresziert. Mit der Verknüpfung des Dansylchromophors wurde demnach eine Fluoreszenzlöschung im Festkörper beobachtet. Der Bichromophor **13d** wurde ebenfalls auf Fluoreszenzeigenschaften in verschiedenen Lösungsmitteln getestet, da das diphenylaminosubstituierte Substrat **5g** bereits in Lösung luminesziert (Kapitel 5.1.5). Auch diese Versuche lieferten kein Hinweis auf ein Emissionsverhalten.

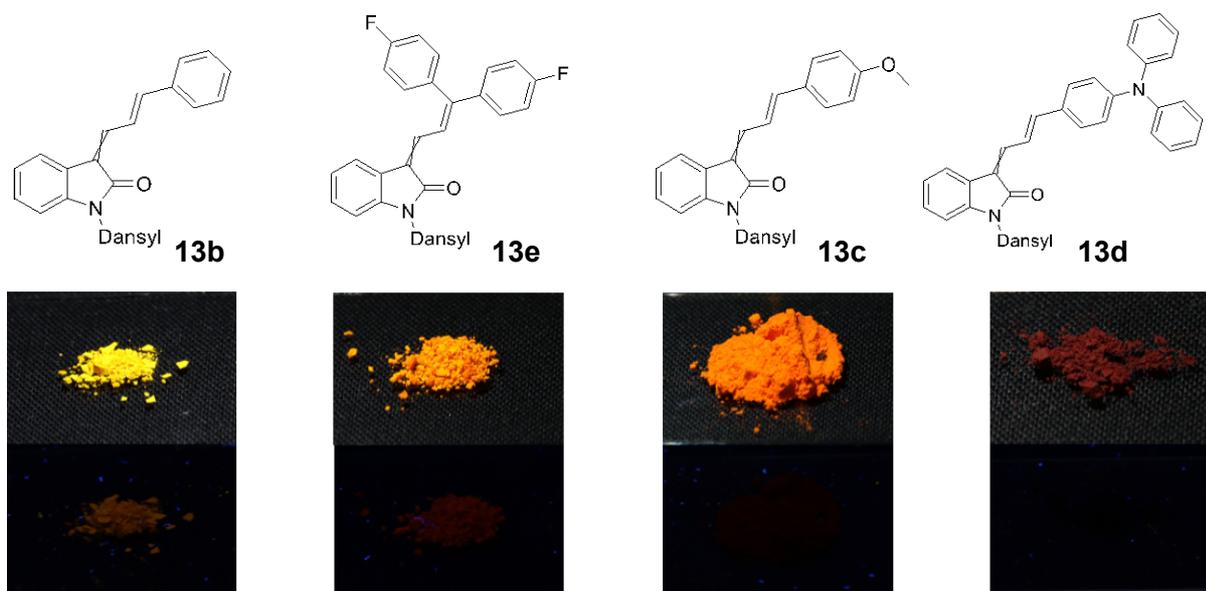
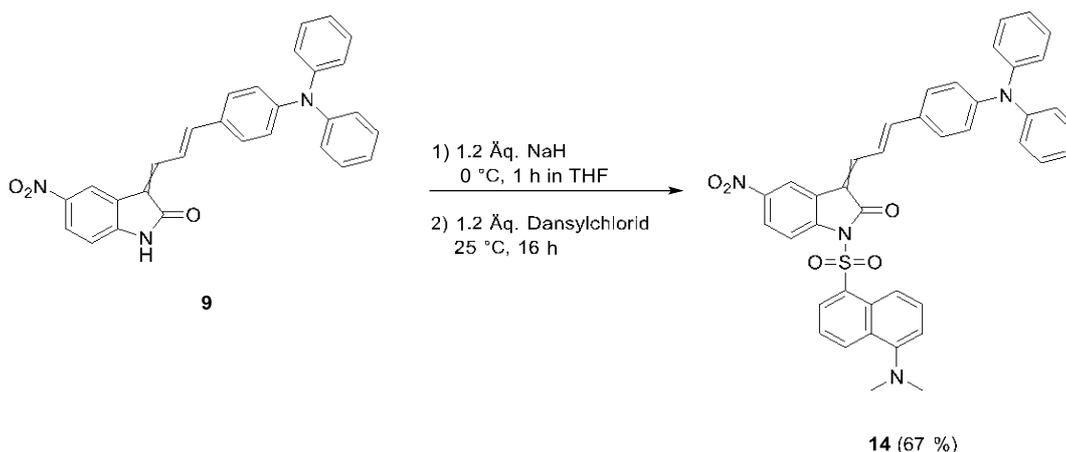


Abbildung 91: Ausgewählte Beispiele der einfach und zweifach arylsubstituierten Bichromophore **13** unter Tageslicht (oben) und unter UV-Licht (unten).

Die Ursachen können hierzu vielseitig sein. Strahlungslose Desaktivierungspfade könnten durch eine ungünstige Anordnung im Festkörper begünstigt werden. Konzentrationslöschungsmechanismen, bei denen der verringerte Abstand zwischen den Chromophoren zu verstärkt strahlungslosen Energieverlusten führt, sind in der Literatur oft beobachtet und untersucht worden.^[126] Des Weiteren wurde bereits für die strukturverwandte tosylierte Verbindung **6d** beobachtet, dass mit dem Methoxysubstituent, die Fähigkeit Licht im sichtbaren Bereich zu emittieren, verloren geht. Daher ist im Falle des Bichromophor **13c** für den Indolinon-Chromophor eine Funktion als Fluoreszenzquencher durch die räumliche Nähe zum Dansylchromophor denkbar. Mit der Synthese des methoxysubstituierten Derivats **13c** könnte so ein Donor/Quencher-FRET-System generiert worden sein.^[127] Darüber hinaus wurden im Falle der Verbindung **13b** (R = H) die erhaltenen Diastereomere durch eine fraktionierte Umkristallisierung getrennt isoliert. Somit konnte festgestellt werden, dass die Stereoinformation keinen Einfluss auf die Emissionseigenschaften des Bichromophors **13b** besitzt. Beide Diastereomere fluoreszieren nicht.

Um dennoch ein Bichromophor mit den gewünschten photophysikalischen Eigenschaften zu erhalten, wurde der nitrosubstituierte 3-Aryllallylidenindolinon-Chromophor **9** mit derselben basenvermittelten Substitution umgesetzt (Schema 56). Das Produkt **14** konnte mit einer Ausbeute von 67 % als roter amorpher Feststoff erhalten werden und in einer ersten qualitativen Untersuchung wurde der Bichromophor als ein lösungsaktiver Fluorophor in THF erkannt. Das nachfolgende Kapitel 5.5.2 befasst sich daher mit den zugehörigen Studien zu den photophysikalischen Eigenschaften der Verbindung **14**.

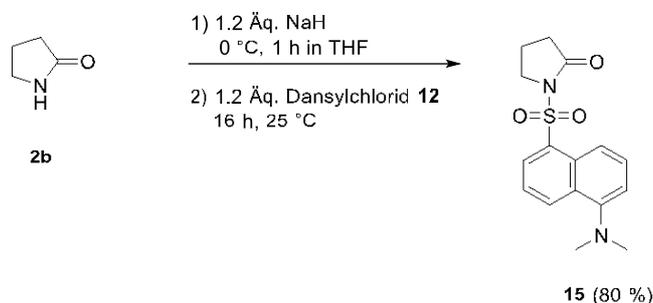


Schema 56: Synthese des nitrosubstituierten oxindolbasierten Bichromophorderivats **14**.

5.5.2. Photophysikalische Eigenschaften der indolonbasierten Bichromophore

Im besonderen Interesse stehen die indolonbasierten Bichromophore durch die Erzeugung von Chromophorsystemen mit interessanten photophysikalischen Eigenschaften wie der dualen Fluoreszenz oder auf Grund von Phänomenen wie dem Förster-Resonanzenergietransfer. Bei der spektroskopischen Untersuchung der synthetisierten Bichromophore **13** und **14** stand zunächst die Analyse der spektralen Zusammensetzung des Absorptionsverhaltens im Fokus. Erwartungsgemäß zeigt der Fluorsubstituent an Verbindung **13a** keinen signifikanten Einfluss auf die längstwellige Absorptionsbande des Bichromophors. Das Absorptionsmaximum von **13a** liegt bei einer Wellenlänge von 370 nm und das Maximum der elektroneutral-substituierten Verbindung **13b** ist minimal bathochrom verschoben zu einer Wellenlänge von 375 nm (Abbildung 92). Für die Verbindungen **13a** und **13b** wird lediglich ein unterschiedliches Absorptionsverhalten durch den Absorptionskoeffizienten erkennbar, da dieser bei der elektroneutral-substituierten Verbindung **13b** mit $\epsilon = 27000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ höher liegt (Tabelle 29). Um die Lage der Absorptionsbande des Dansylchromophors lokalisieren zu können, wurde

darüber hinaus eine Referenzsubstanz synthetisiert. Dazu wurde Pyrrolidin-2-on (**2b**) durch den Einsatz mit Natriumhydrid in einer eisgekühlten THF-Lösung deprotoniert und eine nucleophile Substitution an Dansylchlorid (**12**) durchgeführt (Schema 57). Das dansylsubstituierte Pyrrolidin-2-on **15** konnte mit einer Ausbeute von 80 % isoliert werden.



Schema 57: Synthese des dansylsubstituierten Pyrrolidin-2-ons (**15**) als Referenzsubstanz.

In Abbildung 92 sind die Absorptionsspektren der Verbindungen **13** und der Referenzsubstanz **15** nachfolgend aufgetragen. Für die Referenzverbindung **15** ist die längstwellige Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 349 nm zu sehen. Im Falle der Bichromophore **13a**, **13b**, **13e** und **13f** ist die benötigte Übergangsenergie der oxindolbasierten Chromophoreinheit, um in den angeregten Zustand zu gelangen, auf Grund von elektronziehenden und elektroneutralen funktionellen Gruppen mit der benötigten Übergangsenergie des Dansylchromophors kaum verschieden. Dies hat zur Folge, dass die Absorptionsbande des Dansylchromophors durch die breite Absorptionsbande des Indolinonchromophors überlagert ist (Abbildung 92, Verbindung **13a-c** und **13e-f**).

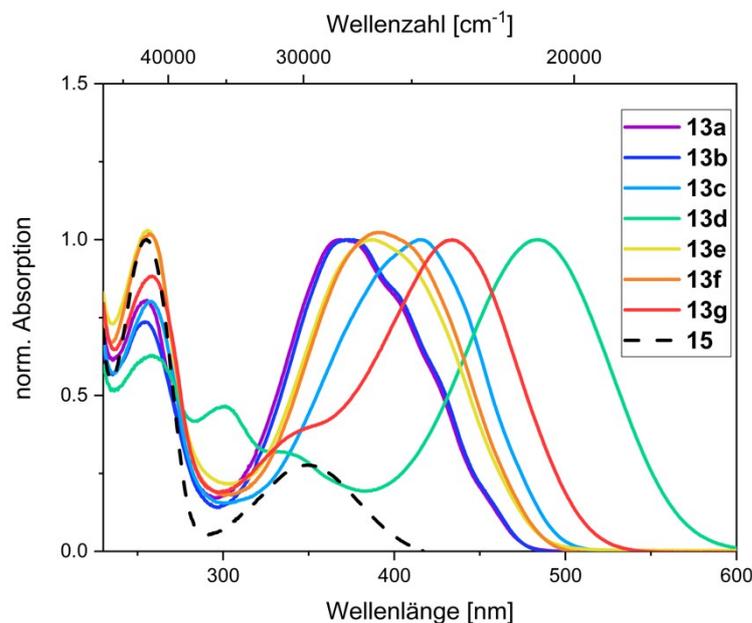


Abbildung 92: Absorptionsspektren der Bichromophore **13** und der Referenzsubstanz **15** (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{13} \text{ u. } \mathbf{15}) = 10^{-5} \text{ M}$).

Mit zunehmendem elektronenschiebenden Charakter der Phenylsubstituenten R wird die Absorptionsbande des Dansylchromophors im Bichromophor **13d** und **13g** als Schulter deutlich

erkennbar. Wie bereits in Kapitel 5.1.5, 5.2.4 und 5.4.4, beschrieben, wird das längstwellige Absorptionsmaximum der oxindolbasierten Chromophoreinheit mit elektronenschiebenden Substituenten bathochrom verschoben und somit die Bande des Dansylchromophors enthüllt. Die Absorptionsspektren des Bichromophors setzen sich folglich additiv aus dem Absorptionsverhalten der einzelnen Chromophorbausteine zusammen.

Tabelle 29: Zusammenstellung ausgewählter Absorptionseigenschaften der Bichromophore **13** und der Referenzsubstanz **15**.

Verbindung	Absorptionsbande	ϵ
	$\lambda_{max,abs.}$ [nm]	[L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
13a	370	21800
13b	375	27000
13c	415	34700
13d	484	44400
13e	386	45500
13f	390	38700
13g	434	30023
15	349	4200

Der Bichromophor mit der Nitro-Funktionalität **14** weist ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 509 nm mit einem Absorptionskoeffizienten ϵ von 51400 L·mol⁻¹·cm⁻¹ auf (Abbildung 93). Die Absorptionsbande ist gegenüber den Banden der Verbindungen **13** am weitesten bathochrom verschoben. Ein solvatochromes Verhalten in der Absorption lässt sich mittels spektroskopischer Untersuchungen nicht feststellen. Die längstwellige Absorptionsbande weist in Toluol und THF jeweils ein Maximum bei 511 und 506 nm auf.

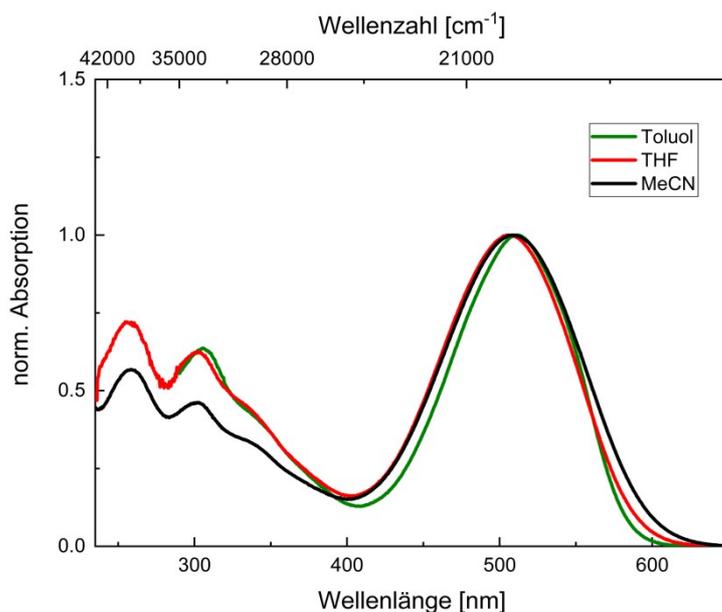


Abbildung 93: Absorptionsspektrum des nitrosubstituierten Bichromophors **14** (aufgenommen in Toluol, THF und Acetonitril bei $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{14}) = 10^{-5} \text{ M}$).

Im Festkörper wird für die Verbindung **14** keine Fluoreszenz festgestellt. Allerdings fluoresziert der Bichromophor **14** in Lösung deutlich erkennbar. Wie es bereits für den Indolinonchromophor bzw. der Merocyanineinheit **9** beobachtet wurde (vgl. mit Kapitel 5.3.2), wird hierbei eine Lumineszenz im roten Wellenlängenbereich augenscheinlich wahrgenommen. Diese Beobachtung überrascht, da der Dansylchromophor laut Literatur in Lösung im grünen Wellenlängenbereich fluoresziert.^[128] Die emissionsspektroskopische Untersuchung der Verbindung **14** bestätigte allerdings Beobachtung (Abbildung 94).

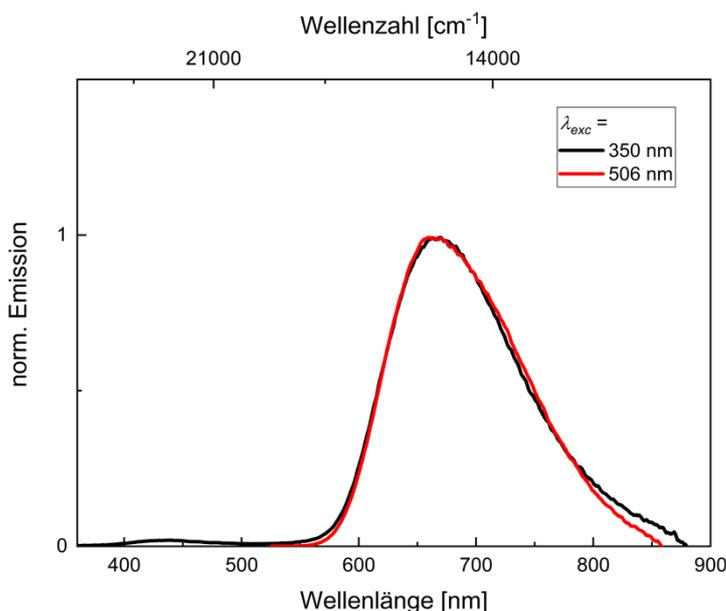


Abbildung 94: Emissionsspektren der Verbindung **14** mit den Anregungswellenlängen λ_{exc} von 350 nm und 506 nm (aufgenommen in THF, $T = 295 \text{ K}$, $c(\mathbf{14}) = 10^{-7} \text{ M}$).

Unabhängig der Anregungswelle λ_{exc} wird eine ausgeprägte Emissionsbande bei einer Wellenlänge von 665 nm in THF gemessen. Dazu wurde der Bichromophor mit einer unterschiedlichen Wellenlänge von 350 nm und 506 nm angeregt. Dieses Verfahren gewährleistete eine selektive Anregung sowohl des Dansylchromophors ($\lambda_{max,abs} = 349$ nm) als auch der Merocyanineinheit ($\lambda_{max,abs} = 506$ nm). Lediglich eine äußerst geringe Emissionsbande bei 435 nm ($\Phi_f < 0.01$) wird mit der Anregungswellenlänge von 350 nm detektiert. Durch die Verknüpfung im Bichromophor wird folglich die Fluoreszenz des Dansylchromophors nahezu vollständig gelöscht. Die Fluoreszenzlöschung ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf einen partiellen Energietransfer von dem Dansylchromophor auf das Merocyanin zurückzuführen. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_{max,abs}$ von 506 nm beträgt 0.04.

Die für einen Energietransfer nach *Förster* benötigte spektrale Überlappung konnte durch das Übereinanderlegen des normierten Absorptionsspektrums und des Emissionsspektrums des Bichromophors **14** bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm geprüft werden (Abbildung 95).

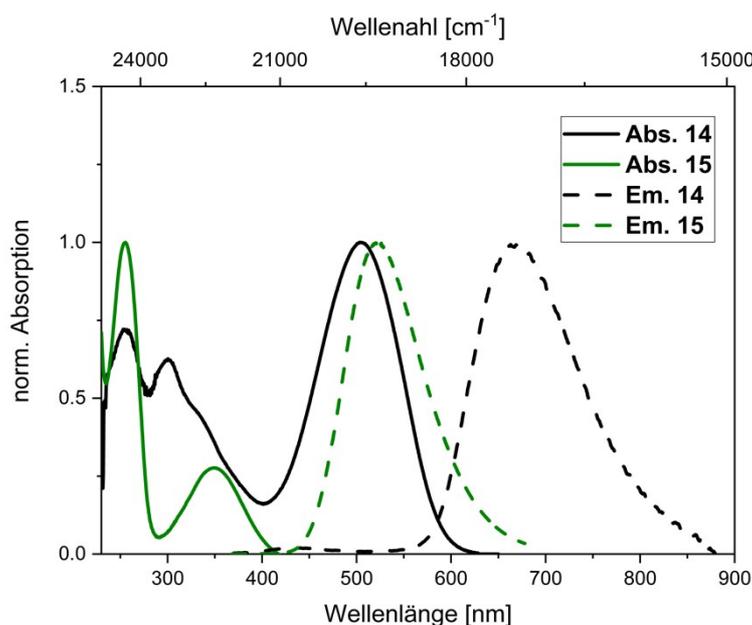


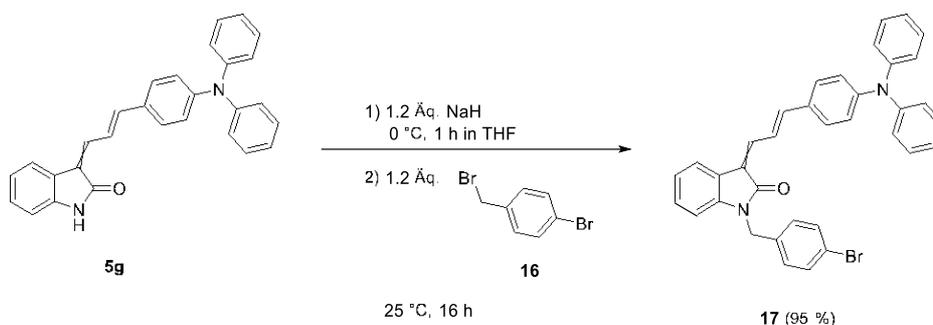
Abbildung 95: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **14** und **15** (aufgenommen in THF, $T = 295$ K, $c = 10^{-7}$ M).

Hierbei deckt sich die vermutete Emissionsbande des Dansylchromophors mit der längstwelligen Absorptionsbande des *Charge-Transfer*-Übergangs des Merocyanins. Durch die unterschiedliche atomare Umgebung ist vermutlich die Absorption und Emission des Dansylfragments im Bichromophor gegenüber der Referenzverbindung **15** hypsochrom verschoben. Auch die Einflüsse durch die umgebende Solvathülle ändern sich auf Grund der unterschiedlich sterisch anspruchsvollen Substituenten der Chromophore **14** und **15** und können potentiell solche Verschiebungen verursachen. Die Ergebnisse deuten auf Grund der

räumlichen Nähe der Chromophore auf einen Energietransfer nach *Förster* oder *Dexter* hin. Der Dansylchromophor dient als Donor- und das Merocyanin als Akzeptor-Chromophor.

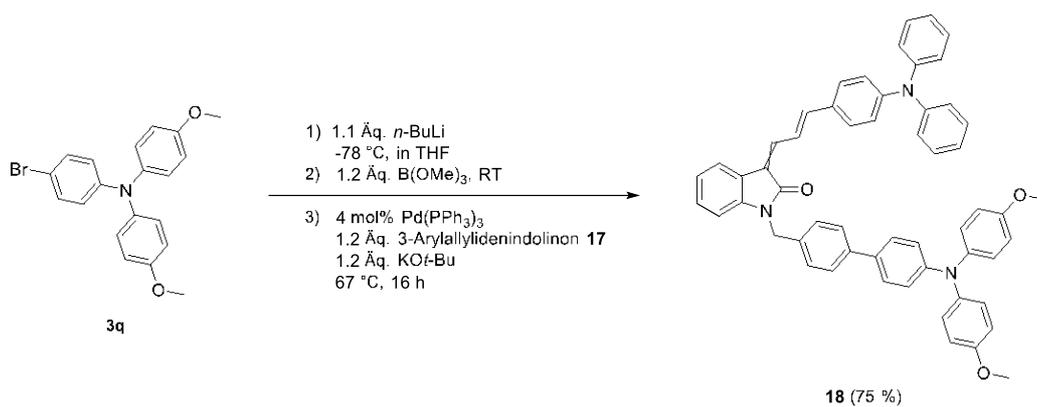
5.5.3. Synthese von oxindolbasierten Bichromophoren 18

Das Emissionsverhalten und die photophysikalischen Prozesse von Bichromophoren werden insbesondere durch die räumliche Anordnung der Chromophore zueinander bestimmt. Nach dem Vorbild des weißlicht-emittierenden Bichromophors nach *Denißen* (Abbildung 90) sollte daher der blau-fluoreszierende Triarylamin-Emitter in neuer sterischer Ausrichtung über die Amid-Bindung der Oxindol-Einheit mit den 3-Arylallylidenindolinonen **5** verknüpft werden. Im Gedankenexperiment sind dafür zwei Synthesewege naheliegend. Zum einen wird der Triarylamin-Chromophor zunächst mit einem Benzyl-Linker über eine Palladium-katalysierte Reaktion gekuppelt und anschließend über eine nucleophile Substitution mit der Amid-Funktionalität verknüpft. Zum anderen wird die Reihenfolge der Syntheseschritte umgedreht und eine Kupplung des blau-emittierenden Chromophors erfolgt am bereits verknüpften Linker. Letzteres erwies sich am erfolgreichsten. Durch die Deprotonierung mit Natriumhydrid gelang der nucleophile Angriff am Methylrest des Benzols unter dem Austritt des Bromids mit einer sehr guten Ausbeute von 95 %. Der erhaltene Feststoff fluoresziert mit zusätzlichem Benzylrest unverändert in roter Farbe.



Schema 58: Synthese des oxindolbasierten Chromophors **17** mittels basenvermittelter nucleophiler Substitution.

Im Anschluss wurde mit der von *Franz* entwickelten Brom-Lithium-Austausch-Borylierungs-Suzuki-Kupplungssequenz (BLEBS) im Ein-Topf-Verfahren der Bichromophor **18** synthetisiert. Ursprünglich wurde die BLEBS verwendet, um arylfunktionalisierte Phenothiazine, sowie Oligomere dieser Verbindungsklasse herzustellen, jedoch toleriert die Reaktion auch eine Vielzahl an anderen Substraten.^[129] Der Indolinon-Bichromophor **18** wurde in einer guten Ausbeute von 75 % erhalten. In seiner Reinform liegt die Verbindung **18** ebenfalls als roter Feststoff vor und luminesziert unter UV-Licht.



Schema 59: BLEBS-basierte Synthese des Indolinon-Bichromophors **18**.

5.5.4. Photophysikalische Eigenschaften des *N*-Benzyl-substituierten 3-Allylidenindolinon-Chromophor **17** und des oxindolbasierten Bichromophors **18**

Neben dem Bichromophor **18** sollte auch der *N*-Benzyl-substituierte 3-Allylidenindolinon-Chromophor **17** auf sein Absorptions- und Emissionsverhalten untersucht werden. Auf Grund der freierrotierenden Phenylreste wurde vermutet, dass ein ähnliches AIEE-Verhalten, wie es bereits für die Boc-substituierte Spezies **7i** entdeckt wurde, zu beobachten ist. *Biesen* im Arbeitskreis *Müller* erkannte bereits für Benzoyl-*S,N*-Ketenacetale, dass die *N*-benzylische Substitution in der Regel zu AIE-Eigenschaften führt.^[130] Zunächst konnte mittels Absorptionsspektroskopie das längstwellige Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ der Verbindung **17** bei einer Wellenlänge von 450 nm gefunden werden. Der Absorptionskoeffizient ϵ weist dabei eine Größe von $28800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf. Ein signifikanter Unterschied zu dem unsubstituierten Derivat **5g** wurde demnach nicht festgestellt (s. Tabelle 5).

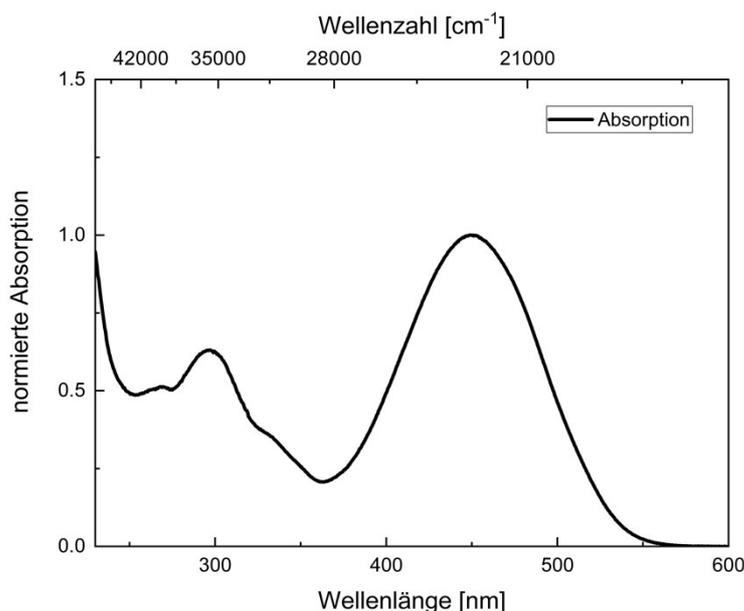


Abbildung 96: Absorptionsspektrum des *N*-Benzyl-substituierten 3-Allylidenindolinon **17** (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{17}) = 10^{-5} \text{ M}$).

Zudem fluoresziert das *N*-Benzyl-substituierte 3-Allylidenindolinon **17** im Festkörper ausgeprägt, jedoch weniger intensiv im Vergleich zu der Verbindung **5g**. Anhand emissionsspektroskopischer Messungen konnte anschließend das Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 612 nm gefunden werden (Abbildung 97). Für die Fluoreszenzquantenausbeute wurde darüber hinaus ein Wert von $\Phi_f = 0.03$ bestimmt und die Untersuchung konnte somit die Beobachtung einer verringerten Fluoreszenzintensität der Verbindung **17** im Vergleich zur Verbindung **5g** bestätigen. Der Versuch, eine Aggregation nach dem bereits etablierten Protokoll in verschiedenen Lösungsmittelgemischen zu provozieren,

schlug jedoch fehl (s. Kapitel 5.2.4). Getestet wurden ein Cyclohexan/Dichlormethan-, ein Wasser/Acetonitril-, Wasser/Dioxan- und Wasser/THF-Gemisch unter Variation der Volumenverhältnisse.

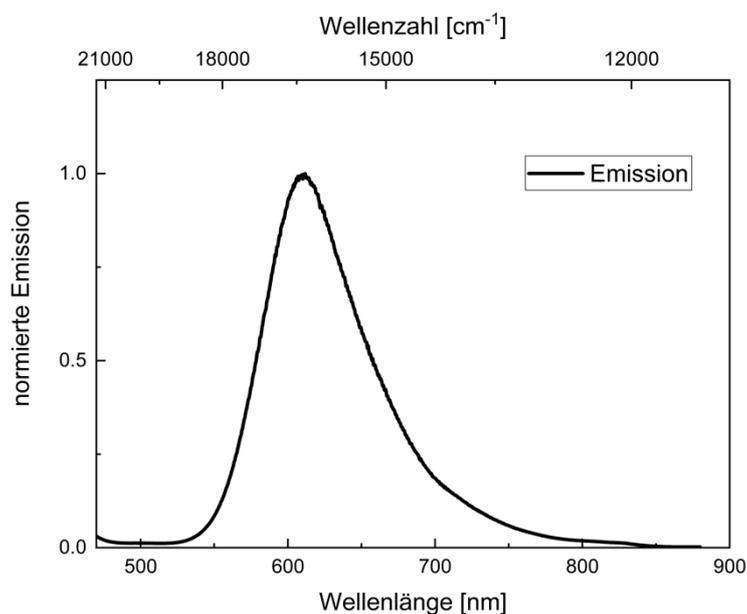
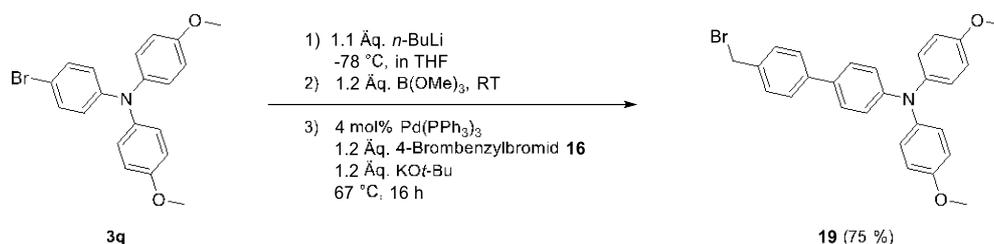


Abbildung 97: Festkörperemissionsspektrum der Verbindung **17** mit den Anregungswellenlängen λ_{exc} von 450 nm. Im Anschluss wurde das Absorptions- und Emissionsverhalten des Bichromophors **18** studiert. In den zuvor durchgeführten Studien zeigten bereits die Bichromophore **13** und **14** eine additive Zusammensetzung der Absorptionseigenschaften, bestehend aus den zwei Individualchromophoren, weshalb auch die Spezies **18** auf diesen Befund geprüft werden sollte. Dafür wurde der blau emittierende Chromophor mit dem benzylicischen Linker in einer BLEBS verknüpft und die so synthetisierte Verbindung **19** untersucht.



Schema 60: BLEBS-basierte Synthese des blauemittierenden Triarylamin-Chromophors **19**.

Die angeschlossenen absorptionsspektroskopischen Messungen der Bausteine **17** und **19** bestätigten somit auch im Fall des Indolinon-Bichromophors **18** das kombinatorische Absorptionsverhalten (Abbildung 98). In der Tat ist die längstwellige Absorptionsbande des *N*-benzylicisch-verknüpften Triarylamin-Chromophors **19** nahezu deckungsgleich mit der Absorptionsbande des Bichromophors **18** bei einer Wellenlänge von 299 nm. Gleiches gilt für die charakteristische Bande der Merocyanin-Einheit mit einem Absorptionsmaximum bei 449 nm. Der Absorptionskoeffizient der Spezies **18** beträgt für die längstwellige

Absorptionsbande $\varepsilon = 28100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und für die kürzerwellige Absorptionsbande bei 306 nm $\varepsilon = 40400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

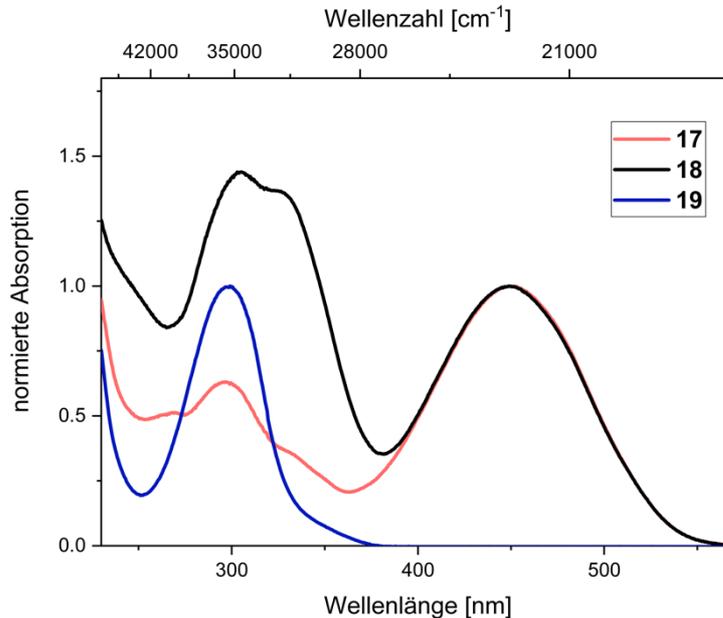


Abbildung 98: Absorptionsspektren der Chromophore **17** und **19** und des Bichromophors **18** (aufgenommen in Acetonitril bei $T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-5} \text{ M}$).

Darüber hinaus wurde für den Bichromophor **18** eine unterschiedliche Fluoreszenzfarbe in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln identifiziert. In vier verschiedenen Solvenzien wurde daher zunächst das Absorptionsverhalten studiert und festgestellt, dass sich die dominanten Absorptionsbanden nur geringfügig in Abhängigkeit der Polarität verschieben (Abbildung 99). In Tabelle 30 sind die ausgewählten Messdaten zusammengefasst. Ein bestimmbarer Trend für die Verschiebung der Absorptionsmaxima wurde dabei nicht gefunden.

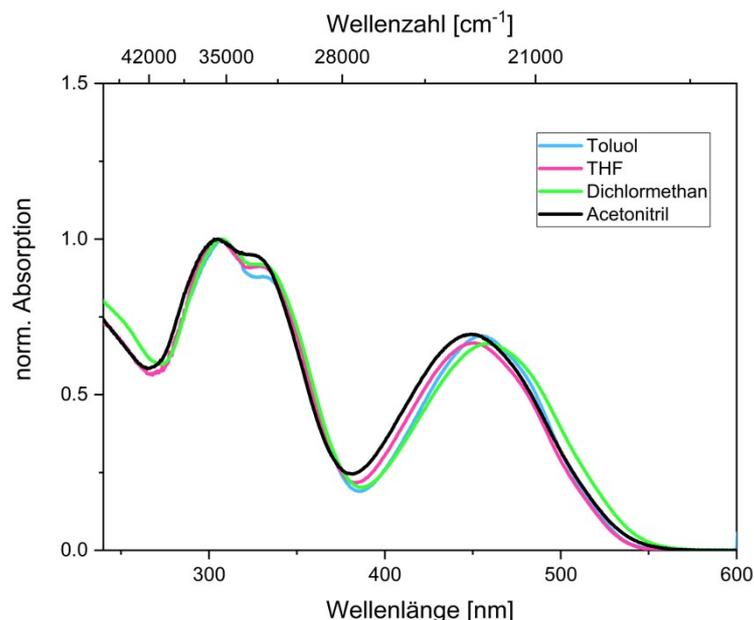


Abbildung 99: Absorptionsspektren des Indolinon-Bichromophors **18** in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (aufgenommen bei $T = 298 \text{ K}$, $c(\mathbf{18}) = 10^{-5} \text{ M}$).

Anschließend belegte allerdings die Emissionsspektroskopie die wahrgenommene Farbveränderung. Dazu wurden die jeweiligen Chromophoreinheiten des Bichromophors **18** selektiv mit einer Wellenlänge λ_{exc} von 305 nm und 450 nm angeregt. In einem ersten Experiment erfolgte die gezielte Anregung der Merocyanin-Einheit mit einer Wellenlänge von 450 nm. Dem zur Folge emittierte ausschließlich die Indolinon-Einheit des Bichromophors und einzig die charakteristische Emissionsbande ist mit einem Emissionsmaximum zwischen 583 nm und 634 nm im Emissionsspektrum zu finden. Hierbei wird mit einem unpolaren Lösungsmittel wie Toluol die kürzeste Emissionswellenlänge mit 583 nm beobachtet und mit zunehmender Polarität eine bathochrome Verschiebung festgestellt. Folglich handelt es sich um eine positive Emissionssolvatochromie. Die größte Stokes-Verschiebung Δ mit 6500 cm^{-1} kann in Acetonitril berechnet werden (Tabelle 30).

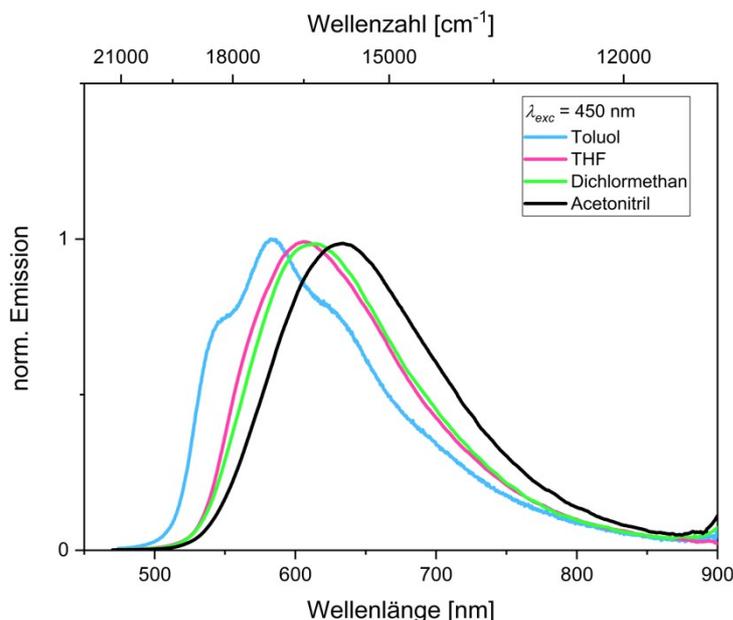


Abbildung 100: Emissionsspektren des Indolinon-Bichromophors **18** in verschiedenen Lösungsmitteln mit einer Anregungswellenlänge λ_{exc} von 450 nm (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{18}) = 10^{-7}$ M).

Tabelle 30: Ausgewählte Absorptionseigenschaften des Indolinon-Bichromophors **18** in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität ($\lambda_{exc} = 450$ nm, aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{18}) = 10^{-7}$ M).

Solvent	$\lambda_{max,abs.}$ [nm] (ϵ [$L^*(mol*cm)^{-1}$])	$\lambda_{max,em.}$ [nm]	Stokes-Verschiebung Δ [cm^{-1}]
Toluol	308 (38500), 455 (26200)	583	4800
THF	306 (34000), 450 (23100)	609	5800
Dichlormethan	307 (42000), 457 (28000)	615	5600
Acetonitril	306 (40400), 449 (28100)	634	6500

Mit einer Anregungswellenlänge λ_{exc} von 305 nm wurde in einem zweiten Experiment allein der Triarylamin-Chromophor angeregt. Unter der Voraussetzung, dass keine photophysikalischen inter- oder intramolekularen Energieübertragungsprozesse stattfinden, wäre die typische blaue Emissionsbande zu erwarten gewesen. Im Falle des Bichromophors **18** weisen jedoch die Emissionsspektren zwei lokale Maxima auf, die sich in signifikant verschiedenen Wellenlängenbereichen befinden. Die charakteristisch blaue Emissionsbande ist beispielsweise in Toluol bei einer Wellenlänge von 409 nm zu beobachten und eine zweite Emissionsbande wird bei 544 nm festgestellt (Abbildung 101). Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels nimmt die Intensität der langstwelligeren Emissionsbande zu, während die Intensität der kurzwelligeren Emissionsbande abnimmt. In Acetonitril ist schließlich zu beobachten, dass die blaue Emission nahezu vollständig gelöscht wird. Die langstwellige Emissionsbande resultiert hierbei aus einer simultanen Anregung des Merocyanin-Chromophors. Infolgedessen ist die

duale Emission durch einen Energietransfer, der mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels an Bedeutung gewinnt, zu erklären. In Anbetracht der dualen Emission muss von einem frustrierten bzw. partiellen Energietransfer ausgegangen werden. Ein Energieübertragungsprozess nach Förster ist in diesem Fall denkbar.

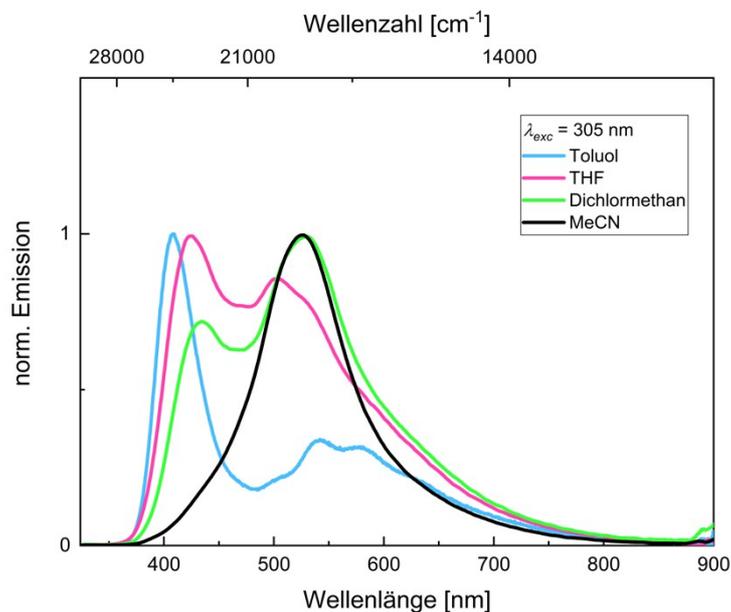


Abbildung 101: Emissionsspektren des Indolinon-Bichromophors **18** in verschiedenen Lösungsmitteln mit einer Anregungswellenlänge λ_{exc} von 305 nm (aufgenommen bei $T = 298$ K, $c(\mathbf{18}) = 10^{-7}$ M).

Für eine Beurteilung der optisch wahrgenommenen Emissionsfarbe des Bichromophors **18** in den verschiedenen Lösungsmitteln wurden die Chromazitätskoordinaten für die CIE-Normfarbtabelle bestimmt. Das CIE-Normvalzenzsystem oder auch CIE-Normfarbsystem wurde 1931 von der Internationalen Beleuchtungskommission (Commission Internationale de l'Eclairage (CIE)) normiert und ermöglicht Farbeindrücke mit den physikalischen Größen in Relation zu setzen. So gelingt es, alle Farbeindrücke durch die additive Mischung der Grundfarben rot, grün und blau wiederzugeben.^[131] Das Ergebnis der Auftragung gibt im Falle des Bichromophors **18** die Fluoreszenzfarbe unter UV-Licht gut wieder (Abbildung 102).

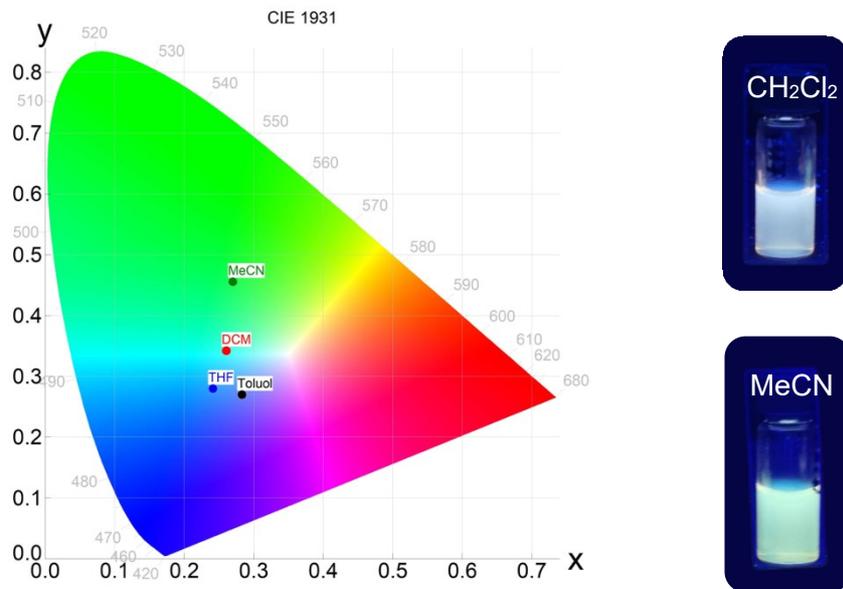


Abbildung 102: Chromazitätskoordinaten des oxindolbasierten Bichromophors **18** in der CIE-Normfarbtafel von 1931 aufgenommen in den Lösungsmittel Toluol, THF, Dichlormethan und Acetonitril (links) und Photographien des Bichromophors in Lösung (rechts).

Des Weiteren fluoresziert die Verbindung **18** auch im Festkörper. Nach der optischen Anregung unter UV-Licht ist der wahrgenommene Farbeindruck des emittierten Lichts rot und entspricht somit der charakteristischen Indolinon-Merocyanin-Fluoreszenzfarbe. Die zusätzlich durchgeführten emissionsspektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass eine selektive Anregung der einzelnen Chromophorbausteine keine Verschiebung der Emissionsbande in einen anderen Wellenlängenbereich verursacht (Abbildung 103).

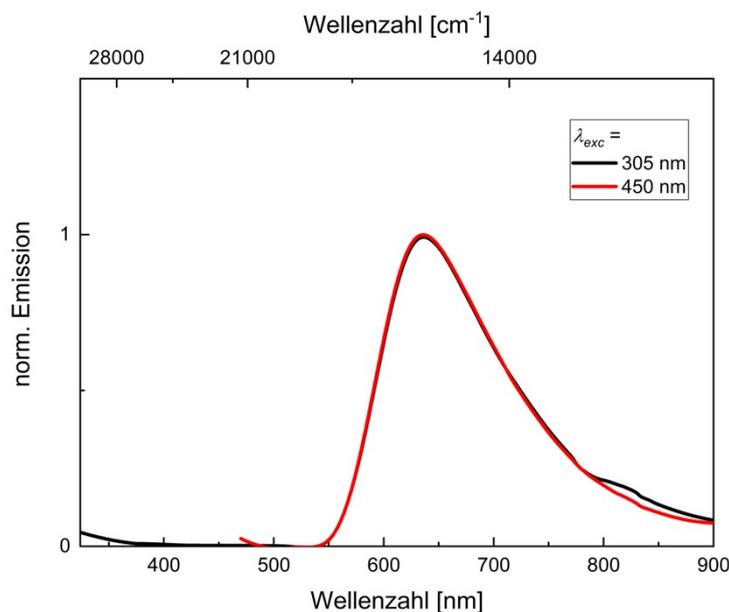


Abbildung 103: Festkörperemissionsspektren des Indolinon-Bichromophors **18** mit einer Anregungswellenlänge λ_{exc} von 305 nm und 450 nm (aufgenommen bei $T = 298$ K).

Trotz der Anregung mit einer Wellenlänge von 305 nm ist ausschließlich ein Emissionsmaximum bei 628 nm zu finden und eine Fluoreszenz im blauen Wellenlängenbereich tritt nicht auf.

Folgerichtig ist davon auszugehen, dass hier eine sehr effiziente Energieübertragung von dem Triarylamin-Chromophor auf den oxindolbasierten Chromophor stattfindet.

5.5.5. Fazit

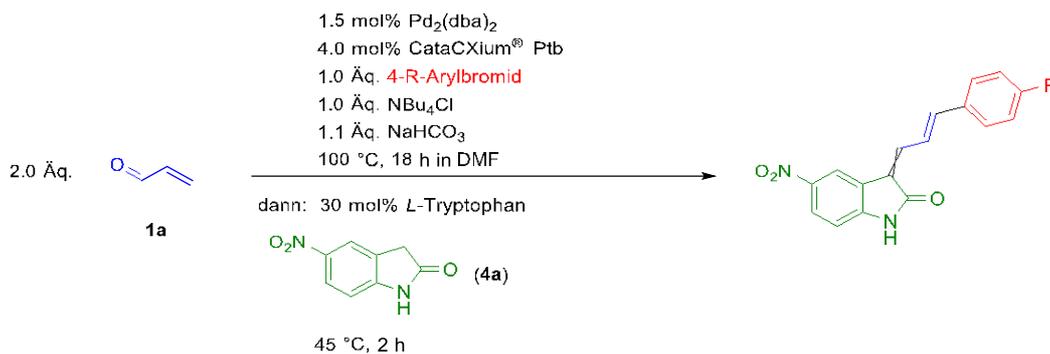
Wie zunächst angenommen, eignet sich der Stickstoff der Oxindol-Einheit ideal für den Aufbau von Bichromophorsystemen. Durch die Deprotonierung des Amids mit Natriumhydrid konnten nucleophile Substitutionsreaktionen effizient durchgeführt und so die Verknüpfung mit einem sekundären Chromophor vorangetrieben werden. Die Auswahl des zusätzlichen Chromophors erfolgte dabei nach bestimmten Kriterien. So musste eine spektrale Überlappung der Emissions- und Absorptionsbanden der Chromophor-Einheiten erfüllt sein, um potentielle Energieübertragungsprozesse zu ermöglichen, und die Stickstoff-Funktionalisierung musste über einen elektronenziehenden Substituenten stattfinden. Dem folgend stellte das Dansylchlorid **12** auf Grund der Säurechlorid-Gruppe einen vielversprechenden Chromophorbaustein dar. Es wurde jedoch festgestellt, dass die Darstellung der oxindolbasierten Bichromophore zwar synthetisch erfolgreich durchgeführt werden kann, allerdings die erhaltenen Bichromophore nicht fluoreszieren. Erst durch den Einsatz des nitrosubstituierten Indolinon-Chromophors **9** wurde ein Bichromophorsystem **14** erhalten, welches in Lösung rot luminesziert. Die spektroskopischen Studien zeigten im Anschluss, dass trotz selektiver optischer Anregung der einzelnen Chromophor-Einheiten lediglich die charakteristische Emissionsbande des Indolinon-Chromophors beobachtet werden kann. Bei der Verbindung **14** ist daher von einem effizienten Energietransfer zwischen den Einheiten auszugehen, wodurch die Fluoreszenz des Dansylchromophors gänzlich gelöscht wird.

Ein partieller Energietransfer hingegen wurde für den Bichromophor **18** in Lösung entdeckt, der zu der simultanen Emission beider Chromophore führt. Infolgedessen können Mischfarben erzeugt werden, die sich über die Wahl der Lösungsmittelpolarität einstellen lassen. Verknüpft wurde bei der Verbindung **18** über einen benzyllischen Linker ein Triarylamin-Chromophor mit dem donorsubstituierten Chromophor **5h**. Um weitere Mischfarben zu erzeugen, könnte nun auch der nitrosubstituierte Chromophor **9** in ein solches Multichromophorsystem eingebaut werden. Als übergeordnetes Ziel sollte dabei ein Weißlicht-Emitter generiert werden können.

6. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, modulare und effiziente Synthesen von arylsubstituierten 3-Allylidenindolinonen zu etablieren und so Substanzbibliotheken an divers substituierten 3-Allylidenindolinon-Derivaten aufzubauen. Realisiert wurde die Darstellung der Stoffklasse durch den Entwurf neuer Multikomponentenreaktionen im Ein-Topf-Verfahren, die auf leicht zugängliche Startmaterialien fußen. Zielgenaue Funktionalisierungen des 3-Allylidenindolinon-Grundgerüsts wurden auf der Grundlage von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen vorgenommen, um schließlich die Verbindungen zu intensiv-leuchtenden Festkörperemittern zu modifizieren. Die Erkenntnis, dass die *N*-Akzeptor-Substitution an der Oxindol-Einheit maßgeblich für die Fluoreszenzeigenschaften verantwortlich ist, enthüllte die arylsubstituierten 3-Allylidenindolinone als interessante funktionelle Farbstoffe. Insbesondere das ungewöhnliche Verhalten der aggregationsinduzierten Emission oder der aggregationsinduzierten verstärkten Emission ist für mehrere 3-Arylallylidenindolinon-Derivate unter den photophysikalischen Eigenschaften dieser Substanzklasse hervorzuheben. Des Weiteren eignen sich die oxindolbasierten Chromophore als ideale Bausteine für die Synthese von Bichromophoren. Effiziente intramolekulare Energieübertragungsprozesse oder die Erzeugung von Mischfarben durch die simultane Emission der Individualchromophore wurde durch die Synthese und Untersuchung der Indolinon-Bichromophore erreicht. Zusammengefasst konnten mit der vorliegenden Arbeit weitreichende Erkenntnisse über die 3-Allylidenindolinon-Farbstoffklasse gesammelt werden, wodurch sich auch für die Zukunft neue weiterführende Forschungsziele ableiten lassen. Daher soll in den nachfolgenden Abschnitten ein kurzer Überblick über noch offene Fragestellungen innerhalb der Substanzklasse gegeben und mögliche interessante Forschungsansätze für die Zukunft formuliert werden.

Beispielsweise wurde im Zuge der *N*-Funktionalisierung eine erste Generation der lumineszierenden 3-Arylallylidenindolinon-Farbstoffe mittels der Boc-Substitution synthetisiert. Die Weiterentwicklung der Stoffklasse durch die Einführung einer Antiauxochromen-Gruppe an der Oxindol-Einheit zeigte jedoch, dass eine Nitrierung an der 5-Position die Fluoreszenzintensität über die bisher erreichten Werte steigern kann. Die nitrosubstituierten Verbindungen können daher als zweite Generation der Farbstoffklasse bezeichnet werden, die es noch umfangreicher zu studieren gilt. Die erhöhte Quantenausbeute und das beobachtete AIE-Verhalten liefert dabei umso mehr die Motivation, 5-Nitroindolin-2-on (**4c**) in die bereits etablierte MCR als Substrat einzusetzen und weitere donorsubstituierte 3-Arylallylidenindolinone zu synthetisieren. Die bisherigen Ergebnisse liefern darüber hinaus die Annahme, dass die nitrosubstituierten Indolinonchromophore neue potentielle AIEgene mit ausgeprägten Fluoreszenzeigenschaften darstellen.



Schema 61: Synthese weiterer nitrosubstituierter Indolinon-Chromophore.

Des Weiteren lieferte die Nitro-Substitution der Oxindol-Einheit einen Zugang zu einem lösungsaktiven Fluorophor **14** in der Bichromophorsynthese. Im Gegensatz zum Bichromophor **14** zeigten die unsubstituierten Bichromophore **13** über die gesamte Substanzbibliothek keine lumineszierenden Eigenschaften. Die logische Konsequenz ist daher, den Aufbau weiterer Vertreter mit dem nitrosubstituierten Strukturmotiv voranzutreiben.

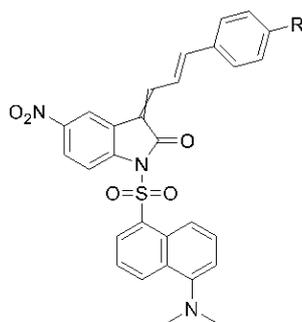


Abbildung 104: Strukturmotiv für weitere oxindolbasierten Bichromophore mit dem Dansylsubstituenten.

Besonders geeignet für die Synthese von Indolinon-Bichromophoren ist darüber hinaus der Einsatz eines *N*-benzylischen Linkers für die Verknüpfung von zwei Chromophorbausteinen. Im Falle des Triarylamin-Indolinon-Bichromophors **18** konnte eine duale Emission nachgewiesen werden, die auf einem partiellen Energietransfer von der blauemittierenden Triarylamin-Komponente auf die Merocyanin-Einheit beruht. Folgerichtig könnte in zukünftigen Arbeiten die Synthese eines Weiß-Licht-Emitters durch eine gezielte Modifikation des Indolinon-Gerüsts gelingen. Die erzeugte Mischfarbe des Bichromophors ist hierbei abhängig von der Emissionswellenlänge der Individualchromophore, weshalb zunächst eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Emissionsbande im Vordergrund stehen sollte. Erreicht werden könnte die weiße Emissionsfarbe wieder einmal mit der Nitro-Substitution, da bereits für die Verbindung **9** mit einer Nitrierung der Oxindol-Einheit eine Energieabnahme des längstwelligsten Übergangs festgestellt wurde. In der Literatur wird zudem über einen synthetisch leicht zugänglichen 5-Bromindolinon-Baustein berichtet, der es ermöglichen würde, verschieden starke elektronenziehende Substituenten an der 5-Position einzuführen.^[132] Dem folgend wäre eine genaue Einstellung der Mischfarbe potentiell realisierbar.

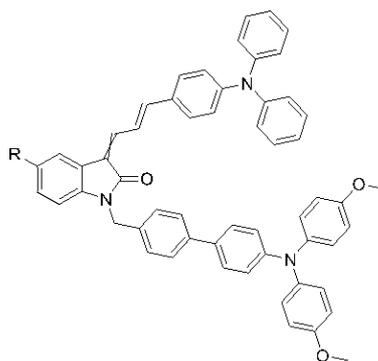


Abbildung 105: Indolinon-Bichromophor-Derivat.

In Kapitel 5.4 konnte die doppelte *Heck*-Kupplung an Acrolein (**1a**) vorgestellt werden, welche im Anschluss in die *pseudo*-Vier- bzw. *pseudo* Fünf-Komponentensynthese zur Darstellung von diarylsubstituierten 3-Allylidenindolinonen implementiert wurde. Unerwarteterweise ist die Fluoreszenzeigenschaft der donorstsubstituierten 3-Diarylallylidenindolinone im Festkörper gelöscht. Durch den zusätzlichen Phenylrotor werden strahlungslose Desaktivierungspfade der optisch angeregten Chromophore begünstigt. Daher ist eventuell die Versteifung der Arylsubstituenten durch zusätzliche Bindungen ein möglicher Lösungsansatz, um die gewünschten Emittereigenschaften zu erhalten. Denkbar wären mögliche Heteroatom- oder Kohlenstoffbrücken zwischen den Arylresten.

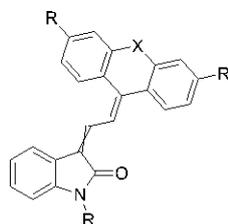
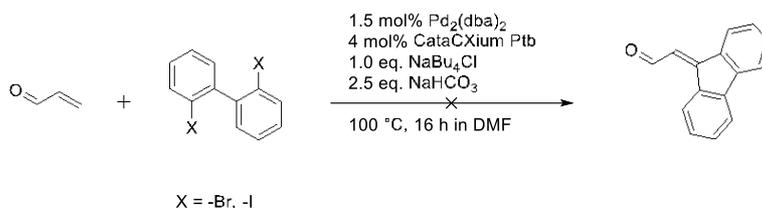


Abbildung 106: Verbrückte Arylsubstituenten der 3-Diarylallylidenindolinone.

Hierzu wurden schon erste exploratorische Versuche durchgeführt, in denen 2,2'-Dibrom-1,1'-biphenyl oder 2,2'-Diiod-1,1'-biphenyl als Substrat in der bereits etablierten *Heck*-Kupplung eingesetzt wurden. Die Reaktionsbedingungen wurden den Parametern der doppelten *Heck*-Reaktion nachempfunden und die Halogenspezies wurde sinngemäß mit nur einem Äquivalent eingesetzt. Allerdings scheiterte die Synthese in beiden Ansätzen.

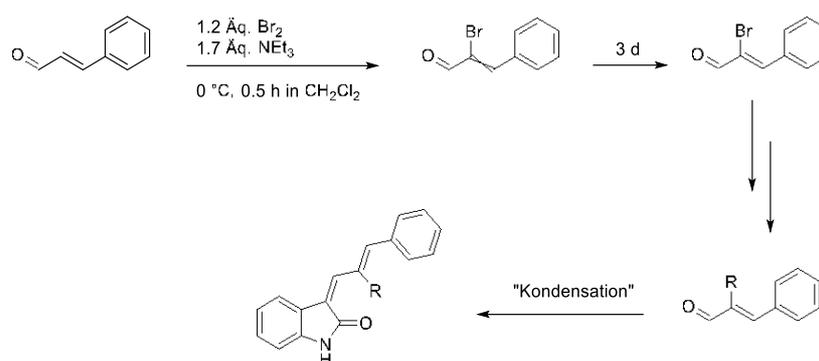


Schema 62: Erster Versuch zur einer intramolekularen doppelten *Heck*-Kupplung.

Die Synthese eines solchen 2-(9H-Fluoren-9-yliden)acetaldehyds ist in der Vergangenheit der Arbeitsgruppe von Ray mit Hilfe einer Domino-Suzuki-Heck-Kupplungssequenz gelungen.^[133]

Entsprechend liegt die Vermutung nahe, dass mit einer Anpassung der Reaktionsbedingungen oder des Katalysatorsystems das gewünschte Zielprodukt erhalten werden kann. Möglicherweise gelingt mit der schon etablierten *Heck*-Reaktion auch die Bildung größerer Ringstrukturen als die eines fünf-gliedrigen Ringes. Entsprechend gilt es in zukünftigen Arbeiten die Frage zu klären, ob auch verlängerte Kohlenstoffbrücken mit der Einschränkung von intramolekularen Bewegungen zu den angestrebten Festkörperpermissionseigenschaften führen. Auch eine Verbrückung durch Heteroatome ist denkbar. Da sie in der *ortho*-Position in Konjugation mit π -System des Chromophors stehen, können Heteroatome wie Stickstoff als Elektronendonoren fungieren.

Ein weiteres Forschungsziel könnte der Entwurf einer stereoselektiven Synthese der 3-Arylallylidenindolone **5** und **7** sein. Die in dieser Arbeit etablierte Multikomponentensynthese bildete die Zielverbindungen stereounspezifisch als eine Mischung zweier Diastereomere. In Anbetracht der sich kaum unterscheidenden photophysikalischen Eigenschaften stellte dies zunächst keine Problematik dar, dennoch könnte im Hinblick auf die Bichromophore die sterische Ausrichtung des Indolinon-Chromophors entscheidend für intramolekulare Kommunikation zwischen den Individualchromophoren sein. Ein stereoselektiver Kondensationsschritt könnte durch die Einführung von sterischen Resten am Dien-Baustein des Indolinonchromophors realisierbar sein. Zimtaldehyd (**1a**) lässt sich in einer Bromierung selektiv zu (*Z*)-2-Brom-3-phenylacrylaldehyd umsetzen und steht folglich für weitere Funktionalisierungen bereit.^[134] In einer nachfolgenden Kondensationsreaktion sollte der sterische Rest eine der *E/Z*-Konfigurationen der Doppelbindung thermodynamisch begünstigen.



Schema 63: Synthesekonzept für den stereoselektiven Erhalt von 3-Arylallylidenindolinonen.

7. Experimenteller Teil

7.1. Angaben zu den allgemeinen Versuchsbedingungen und den analytischen Methoden

Alle Reaktionen wurden, falls nicht anders angegeben, in sekurierten Schlenkrohren unter Schutzgasatmosphäre und Verwendung der Septen- und Kanülentechnik durchgeführt. Als Schutzgas kam Stickstoff zum Einsatz. Für Reaktionen bei höheren Temperaturen wurden beheizte Silikonölbäder verwendet, deren Temperatur durch die Verwendung von Kontaktthermometern reguliert wurde.

Mikrowellenreaktionen wurden in dem Single Mode Mikrowellenreaktor "Discover Labmate" der Firma *CEM* (Kamp-Lintfort) in einem 10 mL dickwandigen Mikrowellenrohr mit Schnappdeckeln durchgeführt. Dabei wurde nicht unter Schutzgas gearbeitet. Das Lösungsmittel wurde jedoch vor Verschluss mit Stickstoff überschichtet und über Molsieb 4 Å der Firma *Carl-Roth GmbH* gelagert

Die Synthese des Ligand *CataCXium*[®] Ptb wurde nach einer variierten Standardvorschrift durchgeführt: Die *N*-Phenylierung zum *N*-Phenylpyrrol erfolgte hierbei nach einer anderen Vorschrift, die darauffolgende Substitution des *N*-Phenylpyrrols am Pyrrolring mit dem Phosphanrest wieder nach Standardvorschrift. Die Reinigung erfolgte durch sublimatorischer Entfernung des nicht umgesetzten *N*-Phenylpyrrols am Kugelrohrföfen GKR 50 und anschließender säulenchromatographischer Reinigung und Umkristallisation.

Die verwendeten trockenen Lösungsmittel (Dichlormethan, Tetrahydrofuran) wurden der Lösemitteltrocknungsanlage „MB-SPS-800“ der Firma *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH* entnommen. Toluol wurde gemäß literaturbekannter Trocknungsmethoden mit elementarem Natrium und Benzophenon als Indikator getrocknet, destilliert und unter Stickstoffatmosphäre über Molsieb gelagert. Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden von den Firmen *ABCR*, *Sigma Aldrich*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Merck*, *TCI* und *Deutero GmbH* ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Der Reaktionsfortschritt wurde bei allen Reaktionen mittels Dünnschichtchromatographie qualitativ überprüft. Dabei kamen kieselgelbeschichtete und mit Fluoreszenz-Indikator versetzte Aluminium-Fertigfolien (Kieselgel 60, F₂₅₄) der Firma *MACHEREY-NAGEL GmbH & Co.KG* zum Einsatz. Zur Detektion wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 254 und 366 nm bestrahlt.

Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 60 (mesh 70-230, Korngröße 0.04-0.063 mm) der Firma *MACHEREY-NAGEL GmbH & Co.KG* mittels Flash-Technik bei einem Druck von ca. 2 bar. Als Laufmittel dienten reine,

destillierte Lösungsmittel wie *n*-Hexan oder Lösungsmittelgemische aus *n*-Hexan und Aceton, *n*-Hexan und Ethylacetat sowie *n*-Hexan und Dichlormethan. Des Weiteren wurden die Rohprodukte vorher an Celite[®] 545 der Firma *Carl Roth GmbH* adsorbiert.

¹H-, ¹³C- und 135-DEPT-NMR-Spektren wurden mit Hilfe der Geräte „AV III 300“ und „AV III 600“ des Herstellers *Bruker* aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Chloroform (CDCl₃, δ_H 7.26, δ_C 77.23) und deuteriertes Aceton-d₆ (δ_H 2.05, δ_C 29.84, 206.26), wobei die Signale des nicht deuterierten Lösungsmittelanteils als interner Standard verwendet wurde. Die Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), dd (Dublett von Dublett), td (Triplett von Dublett), ddd (Dublett von Dublett von Dublett) und m (Multiplett) abgekürzt. Die Zuordnung von quartären Kohlenstoffkernen (C_{quart}), Methin- (CH), Methylen- (CH₂) und Methylgruppen (CH₃) erfolgte unter Verwendung von 135-DEPT-Spektren.

Für die Aufnahme von EI-Massenspektren wurde das Triple-Quadrupol-Massenspektrometer „TSQ 7000“ der Firma *Finnigan MAT* verwendet.

IR-Spektren wurden mit Hilfe des Geräts *Shimadzu* „IRAffinity-1“ aufgenommen. Die Intensitäten der IR-Absorptionsbanden werden mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) abgekürzt.

Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf gemessen.

Die Schmelzpunkte der Verbindungen wurden mit dem Gerät „Melting Point B-540“ der Firma *Büchi* bestimmt.

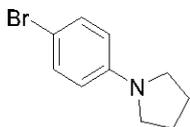
Die UV/Vis-Spektren wurden auf einem „Lambda 19“ Spektrometer der Firma *Perkin Elmer* aufgenommen. Die Fluoreszenzeigenschaften wurden mit Hilfe eines *Hitachi* „F-7000“ untersucht.

7.2. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 1-(4-Bromphenyl)pyrrolidin (**3n**)^[88]

Unter Argonatmosphäre wurden in einem sekurierten Schlenkrohr mit Septum 344 mg (2.00 mmol) 4-Bromanilin **3m** und 304 mg (2.20 mmol) Kaliumcarbonat in 5 mL DMF vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde über einen Zeitraum von 15 min entgast. Anschließend erfolgte die Zugabe von 475 mg (2.20 mmol) Dibrombutan. Die Reaktionslösung wurde bei 80 °C 10 h lang gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und erneut mit 30 mL Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite[®] adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde mit einer Lösung aus *n*-Hexan und Aceton (Verhältnis 50:1) über ein Seesand-stabilisiertes Silica-Pad abgenutscht.

1-(4-Bromphenyl)pyrrolidin (**3n**, SOS-028)



3n
C₁₀H₁₂BrN
[226, 12]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1-(4-Bromphenyl)pyrrolidin (**3n**) wurden 219 mg (0.97 mmol, 48 %) der Verbindung **3n** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 50:1): 0.18.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 1.95 – 2.05 (m, 4 H), 3.14 – 3.30 (m, 4 H), 6.43 – 6.54 (m, 2 H), 7.22 – 7.29 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 26.1 (CH₂), 48.3 (CH₂), 107.3 (C_{quart.}), 114.3 (CH), 132.4 (CH), 148.2 (C_{quart.}).

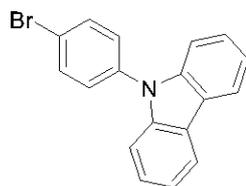
EI-MS (*m/z* (%)): 227 ([M(⁸¹Br)]⁺, 68), 226 ([M(⁸¹Br)-H]⁺, 100), 225 ([M]⁺, 82), 224 ([M-H]⁺, 99), 185 ([M(⁸¹Br)-C₃H₆]⁺, 15), 183 ([M-C₃H₆]⁺, 14), 171 ([M(⁸¹Br)-C₄H₈]⁺, 27), 169 ([M-C₄H₈]⁺, 27), 157 ([M(⁸¹Br)-C₄H₈N]⁺, 10), 155 ([M-C₄H₈N]⁺, 10).

7.3. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 9-(4-Bromphenyl)-9H-carbazol (**3o**)^[91]

Unter Argonatmosphäre wurden in einem sekurierten Schlenkrohr 836 mg (5.00 mmol) Carbazol **2a**, 2120 mg (7.50 mmol) 1-Brom-4-iodbenzol **3c**, 1380 mg (10.00 mmol) Kaliumcarbonat und 380 mg (6.00 mmol) Kupferpulver in 10 mL DMF vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde 40 h lang bei 180 °C gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und erneut mit 30 mL Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite[®] adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde mit einer Lösung aus *n*-Hexan und Aceton (Verhältnis 50:1) über ein Seesand-stabilisiertes Silica-Pad abgenutscht.

9-(4-Bromphenyl)-9H-carbazol (**3o**, SOS-005)



3o
C₁₈H₁₂BrN
[322,21]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von 9-(4-Bromphenyl)-9H-carbazol (**3o**) wurden 1270 mg (3.94 mmol, 79 %) der Verbindung **3o** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 50:1): 0.67.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 7.25 – 7.34 (m, 2 H), 7.39 – 7.50 (m, 5 H), 7.55 – 7.65 (m, 1 H), 7.83 – 7.90 (m, 1 H), 8.00 – 8.12 (m, 1 H), 8.21 (dq, *J* = 7.7, 1.0 Hz, 2 H).

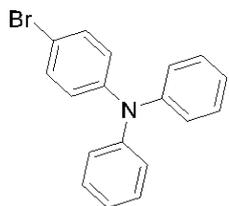
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 92.7 (C_{quart.}), 92.7 (C_{quart.}), 110.5 (CH), 110.5 (CH), 121.2 (CH), 121.3 (CH), 121.4 (C_{quart.}), 124.4 (C_{quart.}), 124.4 (C_{quart.}), 127.1 (CH), 129.9 (CH), 130.0 (CH), 134.2 (CH), 137.8 (C_{quart.}), 138.4 (C_{quart.}), 140.2 (CH), 141.4 (C_{quart.}), 141.5 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 244 (17), 243 ([M+H-^{81/79}Br]⁺, 100), 242 ([M-^{81/79}Br]⁺, 29), 121 (16).

7.4. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 4-Bromo-*N,N*-diarylanilin **3p** und **3q**^[92]

In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 1.72 g (10.00 mmol) 4-Bromanilin **3m**, 4.49 g (22.00 mmol) Iodbenzol für **3h** bzw. 5.15 g (22.00 mmol) 1-Iod-4-methoxybenzol für **3k**, 3.82 g (68 mmol) Kaliumhydroxid, 72 mg (4.00 mol%) 1,10-Phenanthrolin und 39 mg (4.00 mol%) Kupfer(I)chlorid unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und in 60 mL trockenem Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei einer Temperatur von 120 °C 22 h lang gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in 100 mL Dichlormethan und 100 mL deionisiertem Wasser aufgenommen. Im Anschluss wurde die wässrige Phase gesammelt und dreimal mit 40 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Aceton (100:1, v/v) eingesetzt.

4-Brom-*N,N*-diphenylanilin (3p, FW-275)**3p**C₁₈H₁₄BrN

[324,22]

Nach der Arbeitsvorschrift zur Synthese von 4-Brom-*N,N*-diarylanilin **3p** und **3q** wurden 2.56 g (7.91 mmol, 79 %) der Verbindung **3p** als farbloser Feststoff erhalten.

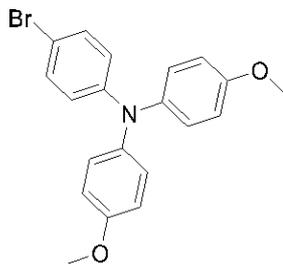
R_f (*n*-Hexan/Aceton = 100:1): 0.35.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 6.91 – 6.97 (m, 1 H), 7.04 – 7.12 (m, 3 H), 7.27 – 7.35 (m, 2 H), 7.36 – 7.43 (m, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 115.0 (C_{quart.}), 124.4 (CH), 125.4 (CH), 125.7 (CH), 130.4, 133.0 (CH), 148.2 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 325 ([M]⁺(⁸¹Br), 99), 323 ([M]⁺(⁷⁹Br), 100), 244 ([M-Br]⁺, 27), 243 ([M-HBr]⁺, 74), 167 ([C₁₂H₉N]⁺, 23), 166 ([C₁₂H₈N]⁺, 24), 142 (15), 122 (30).

4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (3q, FW-280)



3q

$C_{20}H_{18}BrNO_2$

[384,27]

Nach der Arbeitsvorschrift zur Synthese von 4-Brom-*N,N*-diarylanilin **3p** und **3q** wurden 3.22 g (8.38 mmol, 84 %) der Verbindung **3q** als farbloser Feststoff erhalten.

Smp.: 102 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton) = 3:1): 0.25.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.78 (s, 6 H), 6.75 – 6.85 (m, 6 H), 6.98 – 7.05 (m, 4 H), 7.19 – 7.26 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 55.6 (CH), 112.5 (C_{quart}), 114.9 (CH), 122.1 (CH), 126.7 (CH), 131.9 (CH), 140.7 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 156.2 (C_{quart}).

ESI-MS (*m/z* (%)): 386 (33), 385 ([M]⁺(⁸¹Br), 100), 383 ([M]⁺(⁷⁹Br), 95), 305 (7).

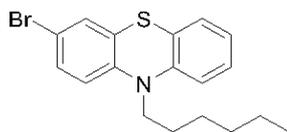
IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2995 (w), 2953 (w), 2931 (w), 2831 (w), 1585 (w), 1500 (s), 1483 (s), 1469 (m), 1452 (w), 1436 (m), 1402 (w), 1313 (w), 1284 (m), 1271 (w), 1238 (s), 1174 (m), 1101 (m), 1072 (w), 1028 (s), 1004 (w), 950 (w), 916 (w), 812 (s), 800 (m), 779 (w), 696 (m).

EA: C₂₀H₁₈BrNO₂ (384.3) berechnet: C 62.51, H 4.72, N 3.65; gefunden: C 62.65, H 4.70, N 3.47.

7.5. Arbeitsvorschrift und Experimentelle Daten zur Synthese von 3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin **3r**^[135]

In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 13.9 g (50.0 mmol) 3-Brom-10H-phenothiazin und 6.17 g (55.0 mmol) Kalium-*tert*-butanolat vorgelegt und in 200 mL trockenem THF gelöst. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 1 h lang bei 20 °C gerührt und daraufhin 9.08 g (55.0 mmol) 1-Bromhexan langsam tropfenweise zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wurde bei 72 °C 48 h lang zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde an Celite[®] adsorbiert. Daraufhin wurde das überschüssige Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether als Eluent gereinigt.

3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin **3r**

**3r**C₁₈H₂₀BrNS

[362,32]

Nach der Arbeitsvorschrift zur Synthese von 3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin wurden 16.9 g (46.7 mmol, 93 %) der Verbindung **3r** als gelbes Öl erhalten.

R_f (PE) = 0.40.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 0.76 – 0.86 (m, 3 H), 1.14 – 1.29 (m, 4 H), 1.30 – 1.41 (m, 2 H), 1.56 – 1.72 (m, 2 H), 3.83 (t, *J* = 6.91 Hz, 2 H), 6.90 – 6.99 (m, 2 H), 7.02 (dd, *J* = 8.28 Hz, *J* = 1.18 Hz, 1 H), 7.14 (dd, *J* = 7.65 Hz, *J* = 1.53 Hz, 1 H), 7.21 (ddd, *J* = 8.35 Hz, *J* = 7.30 Hz, *J* = 1.59 Hz, 1 H), 7.30 – 7.39 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 13.8 (CH₃), 22.0 (CH₂), 25.7 (CH₂), 26.0 (CH₂), 30.8 (CH₂), 46.5 (CH₂), 113.6 (C_{quart.}), 116.0 (CH), 117.4 (CH), 122.7 (C_{quart.}), 122.9 (C_{quart.}), 126.2 (CH), 127.2 (CH), 127.8 (CH), 128.9 (CH), 130.0 (CH), 144.2 (C_{quart.}), 144.4 (C_{quart.}).

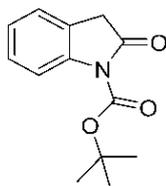
EI-MS (*m/z* (%)): 364 (13), 363 ([M⁸¹Br]⁺, 75), 362 (14), 361 ([M⁷⁹Br]⁺, 73), 292 ([C₁₃H₉⁸¹BrNS]⁺, 82), 290 ([C₁₃H₉⁷⁹BrNS]⁺, 76), 279 (17), 278 ([C₁₂H₇⁸¹BrNS]⁺, 98), 277 (19), 276 ([C₁₂H₇⁷⁹BrNS]⁺, 100), 260 (21), 258 (23), 211 ([C₁₃H₉NS]⁺, 31), 210 (12), 205 (13), 198 (20), 197 ([C₁₂H₇NS]⁺, 53), 196 (37), 179 (18), 167 (14), 153 (22), 137 (16), 135 (16), 85 ([C₆H₁₃]⁺, 19), 69 (13), 58 (11), 57 ([C₄H₉]⁺, 23), 55 (23).

7.6. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von *tert*-Butyl 2-oxoindolin-1-carboxylat **4b**^[113a]

In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 1.33 g (10.0 mmol) Indolin-2-on (**4a**) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und in 50 mL trockenem THF gelöst. Anschließend wurden 5.25 g (50.0 mmol) Na₂CO₃ und 5.45 g (25.0 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat zur Reaktionslösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 °C erwärmt und 17 h lang bei dieser Temperatur gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat an Celite[®] adsorbiert. Daraufhin wurde das überschüssige Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Kieselgel gereinigt, wobei ein Gemisch von *n*-Hexan und Ethylacetat (50:1, v/v) als Eluent eingesetzt wurde.

tert-Butyl-2-oxoindolin-1-carboxylat (**4b**, VS-026)



4b
C₁₃H₁₅N₂O₃
[233,27]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von *tert*-Butyl 2-oxoindolin-1-carboxylat **4b** wurden 1.56 g (6.70 mmol, 67 %) der Verbindung **4b** als schwach rosafarbenen Feststoff erhalten.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc = 50/1): 0.20.

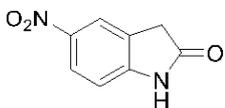
¹H NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 1.60 (s, 9 H), 3.67 (s, 2 H), 7.13 (td, *J* = 7.6, 7.4, 1.1 Hz, 1 H), 7.29 (tq, *J* = 6.9, 6.9, 0.9, 0.9, 0.7 Hz, 2 H), 7.75 – 7.84 (m, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 28.2 (CH), 36.7 (CH₂), 84.0 (C_{quart.}), 115.4 (CH), 124.7 (CH), 125.0 (C_{quart.}), 125.1 (CH), 128.4 (CH), 142.1 (C_{quart.}), 150.2 (C_{quart.}), 172.7 (C_{quart.}).

7.7. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 5-Nitroindolin-2-on (**4c**)^[110]

In einem Schlenkrohr wurden 266 mg (2.00 mmol) Indolin-2-on (**4a**) in 6.0 mL konzentrierter Schwefelsäure vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C im Eisbad gekühlt und über einen Zeitraum von 10 min wurden 140 mg (2.10 mmol) 60%ige Salpetersäure zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 0 °C 1 h lang gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch mit 10 mL Wasser versetzt und die erhaltene Suspension über einen Filter abgenutscht. Der erhaltene Feststoff wurde unter verminderten Druck getrocknet.



4c (FW-238)

C₈H₆N₂O₃

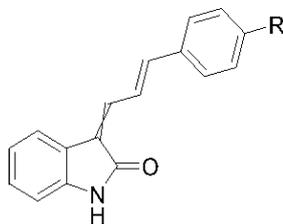
[178,15]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von 5-Nitroindolin-2-on wurden 292.17 mg (1.64 mmol, 82 %) der Verbindung **4c** als beigen Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 3.7 (s, 2 H), 7.1 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 8.1 – 8.2 (m, 2 H), 10.0 (s, 1 H).

EI-MS (*m/z* (%)): 178 ([M]⁺, 100), 149 ([M+H-NHO]⁺, 10), 148 ([M-NHO]⁺, 44), 133 ([M-NO₂]⁺, 25), 132 ([M-HNO₂]⁺, 15), 120 (17), 104 (57), 103 (C₈H₇, 10), 78 (17), 77 (C₆H₅, 31), 76 (C₆H₄, 16), 51 (22).

7.8. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Drei-Komponentensynthese von 3-(*E*)-3-Arylallylidinindolinonen **5**

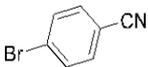
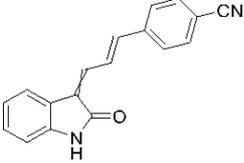
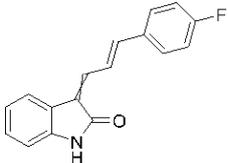
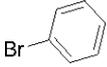
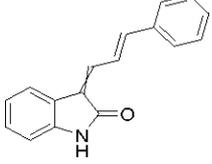
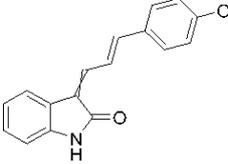
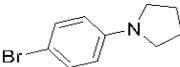
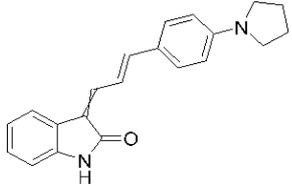
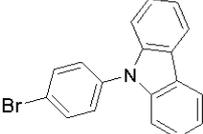
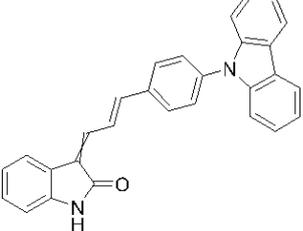


In einem sekuriertem Schlenkrohr wurden 27 mg (1.5 mol%) Pd₂dba₃, 22 mg (4.0 mol%) *CataCXium*[®] Ptb, 554 mg (2.00 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid, 184 mg (2.20 mmol) Natriumhydrogencarbonat, 224 mg (4.00 mol) Acrolein (**1a**) und 2.00 mmol des Arylbromids **3** unter Argonatmosphäre vorgelegt und in 6 mL trockenem DMF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei einer Temperatur von 100 °C 16 h lang gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und 122 mg (30.0 mol%) *L*-Tryptophan sowie 266 mg (2.00 mmol) Indolin-2-on (**4a**) hinzugegeben. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch auf 45 °C erwärmt und 2 h lang gerührt.

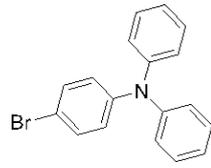
Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und erneut mit 30 mL Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite[®] adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Aceton oder *n*-Hexan und Ethylacetat eingesetzt.

Die Produktklasse **5** schließt bei der Kristallisation Lösungsmittel ein. Deshalb wurde nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck das Produkt **5** mit *n*-Pentan versetzt und im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ coevaporiert.

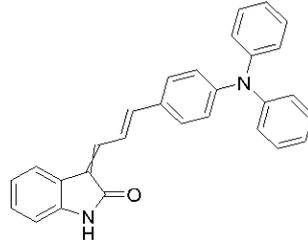
Tabelle 31: Zusammenfassung der experimentellen Daten zur Drei-Komponentensynthese von 3-(*E*)-3-Arylallylidindolinonen **5**.

Eintrag	Arylbromid 3	Produkt 5 (Ausbeute)	<i>E,E/Z,E</i> - Verhältnis
1	 364 mg (2.00 mmol) von 3b	 375 mg (69 %) von 5a	53/47
2	 350 mg (2.00 mmol) von 3e	 346 mg (60 %) von 5b	52/48
3	 314 mg (2.00 mmol) von 3g	 306 mg (62 %) von 5c	53/47
4	 374 mg (2.00 mmol) von 3j	 372 mg (67 %) von 5d	43/57
5	 226 mg (1.00 mmol) von 3n	 195 mg (62 %) von 5e	61/39
6	 648 mg (2.00 mmol) von 3o	 269 mg (65 %) von 5f	56/44

7



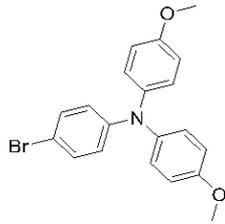
648 mg (2.00 mmol) von **3p**



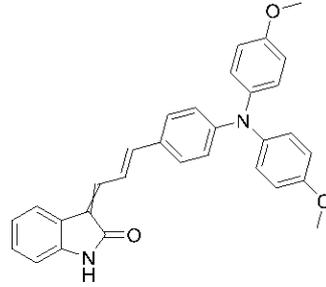
641 mg (77 %) von **5g**

52/48

8

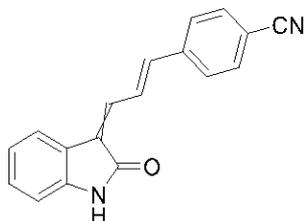


333 mg (1.00 mmol) von **3q**



338 mg (71 %) von **5h**

Nur *E,E*-
Diastereomer
rein isoliert

4-((E)-3-(2-Oxoindolin-3-yliden)prop-1-en-1-yl)benzonnitril (5a, FW-197)**5a**C₁₈H₁₂N₂O

[272,31]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Drei-Komponentensynthese von 3-(E)-3-Arylallylidenindolinonen **5** mittels Ein-Topf-Sequenz wurden 375 mg (1.370 mmol, 69 %) der Verbindung **5a** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 15:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 53:47 (*E,E/Z,E*) vor. Die zwei Diastereomere konnten voneinander getrennt isoliert werden.

E,E-5a:**R_f** (*n*-Hexan/EtOAc = 4:1): 0.15.**Smp.:** 258-260 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.81 (d, *J* = 7.7, 1 H), 6.97 (td, *J* = 7.6, 1.0, 1 H), 7.19 – 7.24 (m, 2 H), 7.55 – 7.62 (m, 2 H), 7.72 – 7.77 (m, 2 H), 7.85 – 7.90 (m, 2 H), 8.58 (dd, *J* = 15.8, 11.4 Hz, 1 H), 10.58 (s, 1 H).

¹³C-NMR: (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 109.6 (CH), 110.9 (C_{quart.}), 118.8 (C_{quart.}), 120.4 (CH), 121.3 (CH), 123.3 (C_{quart.}), 127.0 (CH), 127.2 (C_{quart.}), 127.8 (CH), 129.6 (CH), 132.9 (CH), 134.3 (CH), 139.6 (CH), 140.7 (C_{quart.}), 141.4 (C_{quart.}), 168.2 (C_{quart.}).

Z,E-5a:**R_f** (*n*-Hexan/EtOAc = 4:1): 0.10.**Smp.:** 258-260 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 6.86 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.01 (td, *J* = 7.7, 7.6, 1.1 Hz, 1 H), 7.19 – 7.33 (m, 2 H), 7.42 (d, *J* = 15.2 Hz, 1 H), 7.82 – 7.95 (m, 3 H), 7.96 – 8.02 (m, 2 H), 8.05 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 10.52 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (151 MHz, DMSO- d_6): δ = 109.8 (CH), 111.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 118.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 121.5 (CH), 121.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 124.6 (CH), 126.6 (CH), 127.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 128.6 (CH), 129.7 (CH), 132.6 (CH), 133.4 (CH), 140.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 142.1 (CH), 142.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 168.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

E,E-5a und Z,E-5a:

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3321 (w), 3059 (w), 2870 (w), 2222 (m), 1705 (m), 1680 (s), 1602 (m), 1593 (m), 1467 (s), 1409 (m), 1363 (m), 1332 (m), 1292 (w), 1251 (w), 1205 (m), 1184 (m), 1151 (m), 1099 (m), 1014 (w), 975 (s), 916 (w), 869 (m), 817 (s), 788 (s), 775 (m), 746 (s), 736 (s), 715 (m), 673 (m).

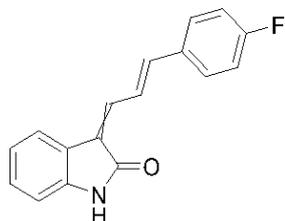
HR-MS (ESI) (m/z) berechnet für $(\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}+\text{H})^+ = 273.1022$;

Gefunden für **E,E-5a**: 273.1020.

Gefunden für **Z,E-5a**: 273.1024.

HPLC (Aceton): **E,E-5a**: 98 % (RT = 4.8 min),

Z,E-5a: 99 % (RT = 5.2 min).

3-((E)-3-(4-Fluorphenyl)allyliden)indolin-2-on (5b, VS-024)**5b**C₁₇H₁₂FNO

[265,29]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Drei-Komponentensynthese von 3-(E)-3-Arylallylidenindolinonen **5** mittels Ein-Topf-Sequenz wurden 346 mg (1.300 mmol, 60 %) der Verbindung **5b** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 5:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 52:48 (*E,E/Z,E*) vor. Die zwei Diastereomere konnten voneinander getrennt isoliert werden.

E,E-5b:**R_f (n-Hexan/EtOAc = 4:1):** 0.34.**Smp.:** 248-249 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.81 (dt, *J* = 7.7, 0.8, 0.8 Hz, 1 H), 6.95 (td, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 1 H), 7.13 – 7.22 (m, 2 H), 7.22 – 7.32 (m, 2 H), 7.50 – 7.59 (m, 2 H), 7.59 – 7.67 (m, 2 H), 8.41 (dd, *J* = 15.8, 11.5 Hz, 1 H), 10.53 (s, 1 H).

¹³C-NMR: (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 109.5 (CH), 116.1 (d, *J*_{C-F} = 21.8 Hz, CH), 119.9 (CH), 121.1 (CH), 123.6 (C_{quart.}), 123.8 (CH), 125.4 (C_{quart.}), 128.9 (CH), 129.4 (d, *J*_{C-F} = 8.6 Hz, CH), 132.8 (d, *J*_{C-F} = 3.1 Hz, C_{quart.}), 135.3 (CH), 140.8 (CH), 141.0 (C_{quart.}), 162.6 (d, *J*_{C-F} = 247.7 Hz, C_{quart.}), 168.3 (C_{quart.}).

¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO-*d*₆): δ -110.87.

Z,E-5b:**R_f (n-Hexan/EtOAc = 4:1):** 0.16.**Smp.:** 248-249 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.85 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.01 (td, *J* = 7.6, 7.6, 1.1 Hz, 1 H), 7.23 (td, *J* = 7.7, 7.7, 1.1 Hz, 1 H), 7.24 – 7.31 (m, 3 H), 7.36 (d, *J* = 15.2 Hz, 1H), 7.69 (dd, *J* = 15.2, 12.2 Hz, 1 H), 7.84 – 7.91 (m, 2 H), 8.00 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 10.47 (s, 1 H).

^{13}C -NMR: (126 MHz, DMSO- d_6): δ 109.6 (CH), 115.7 (d, $J_{\text{C-F}} = 21.7$ Hz, CH), 121.2 (CH), 122.0 (C_{quart.}), 123.1 (CH), 124.0 (CH), 125.8 (C_{quart.}), 129.0 (CH), 130.1 (d, $J_{\text{C-F}} = 8.3$ Hz, CH), 132.5 (d, $J_{\text{C-F}} = 3.1$ Hz, C_{quart.}), 134.2 (CH), 142.1 (C_{quart.}), 142.9 (CH), 162.7 (d, $J_{\text{C-F}} = 248.2$ Hz, C_{quart.}), 168.7 (C_{quart.}).

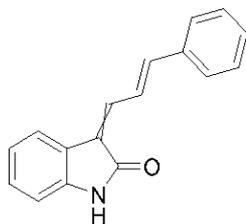
^{19}F NMR (282 MHz, DMSO- d_6): δ -110.43.

E,E-5b und Z,E-5b:

EI-MS (m/z (%)): 265 ($[\text{M}]^+$, 100), 264 ($[\text{M}-\text{H}^+]$, 56), 236 (61), 132 ($\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2\text{H}^+$, 44).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3261 (w), 3132 (w), 3061 (w), 2933 (w), 2825 (w), 1681 (s), 1585 (s), 1571 (m), 1504 (m), 1467 (s), 1411 (w), 1365 (m), 1334 (w), 1296 (w), 1236 (m), 1205 (m), 1195 (m), 1184 (m), 1155 (m), 1093 (m), 1008 (w), 983 (w), 862 (m), 821 (s), 804 (m), 788 (s), 748 (s), 734 (s), 707 (m), 667 (m), 642 (m).

EA: Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{FNO}$ (265.3): C 76.97, H 4.56, N 5.28; Gefunden: C 77.09, H 4.61, N 5.23.

3-((E)-3-Phenylallyliden)indolin-2-on (5c, VS-032)**5c**C₁₇H₁₃NO

[247,30]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Drei-Komponentensynthese von 3-(E)-3-Arylallylidenindolinonen **5** mittels Ein-Topf-Sequenz wurden 306 mg (1.35 mmol, 62 %) der Verbindung **5c** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 4:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 53:47 (*E,E/Z,E*) vor. Die zwei Diastereomere konnten voneinander getrennt isoliert werden.

E,E-5c:**R_f** (*n*-Hexan/Aceton = 4:1): 0.26.**Smp.:** 217.1-218.1 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.81 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 6.96 (td, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 1 H), 7.14 – 7.22 (m, 2H), 7.36 – 7.48 (m, 3 H), 7.54 – 7.62 (m, 4 H), 8.47 (dd, *J* = 15.8, 11.5 Hz, 1 H), 10.53 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 109.5 (CH), 119.9 (CH), 121.1 (CH), 123.6 (C_{quart.}), 123.9 (CH), 125.3 (C_{quart.}), 127.3 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH) 135.4 (CH), 136.2 (C_{quart.}), 141.0 (C_{quart.}), 142.1 (CH), 168.3 (C_{quart.}).

E,E-5c:**R_f** (*n*-Hexan/Aceton = 4:1): 0.10.**Smp.:** 217.1-218.1 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.86 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.01 (t, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 1 H), 7.23 (t, *J* = 7.7, 7.7 Hz, 1 H), 7.30 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H), 7.34 – 7.41 (m, 2 H), 7.44 (t, *J* = 7.8, 7.8 Hz, 2 H), 7.75 (dd, *J* = 15.2, 12.2 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.98 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 10.48 (s, 1 H).

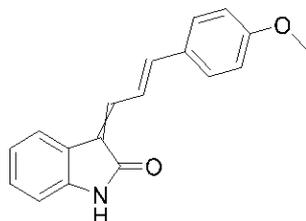
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO- d_6): δ 109.7 (CH), 121.4 (CH), 122.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 123.3 (CH), 124.2 (CH), 125.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 128.0 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.6 (CH), 134.5 (CH), 135.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 142.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 144.5 (CH), 168.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

E,E-5c und Z,E-5c:

EI-MS (m/z (%)): 247 ($[\text{M}]^+$, 100), 246 ($[\text{M}-\text{H}^+]$, 50), 218 (27), 132 ($[\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2\text{H}^+]$, 26), 115 ($[\text{C}_9\text{H}_7^+]$, 22).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3061 (w), 1603 (m), 1587 (m), 1464 (m), 1446 (m), 1435 (w), 1339 (m), 1300 (w), 1213 (w), 1192 (w), 1180 (w), 1150 (w), 974 (m), 943 (w), 860 (w), 789 (s), 773 (m), 727 (s), 673 (s), 638 (m).

EA: Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}$ (247.3): C 82.57, H 5.30, N 5.66; Gefunden: C 82.32, H 5.30, N 5.55.

3-((E)-3-(4-Methoxyphenyl)allyliden)indolin-2-on (5d, FW-141)**5d**C₁₈H₁₅NO₂

[277,32]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Drei-Komponentensynthese von 3-(*E*)-3-Arylallylidenindolinonen **5** mittels Ein-Topf-Sequenz wurden 372 mg (1.35 mmol, 67 %) der Verbindung **5d** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 2:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 43:57 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc = 1:1):***E,E*-5d**: 0.20.***Z,E*-5d**: 0.10.**Smp.**: 242-243 °C.**¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆):**

Charakteristische Signale für ***E,E*-5d**: δ 3.80 (s, 3 H), 6.80 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.94 (t, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 1 H), 8.33 (dd, *J* = 15.6, 11.5 Hz, 1 H), 10.48 (s, 1 H).

Charakteristische Signale für ***Z,E*-5d**: δ 3.82 (s, 3 H), 6.85 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.21 (t, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 1 H), 7.60 (dd, *J* = 15.2, 12.2 Hz, 1 H), 7.76 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.96 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 10.43 (s, 1 H).

Weitere Signale für beide Isomere: δ 6.98 – 7.02 (m, 4 H), 7.11 – 7.18 (m, 2 H), 7.25 – 7.34 (m, 2 H), 7.51 – 7.57 (m, 3 H).

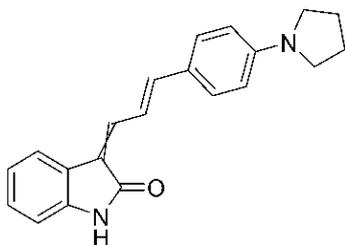
¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 55.1 (CH₃), 55.1 (CH₃), 109.1 (CH), 109.3 (CH), 114.2 (CH), 114.4 (CH), 119.4 (CH), 120.7 (CH), 120.8 (CH), 121.1 (CH), 121.6 (CH), 122.1 (C_{quart.}), 123.6 (C_{quart.}), 123.7 (CH), 123.8 (C_{quart.}), 124.2 (C_{quart.}), 128.3 (CH), 128.4 (C_{quart.}), 128.5 (CH), 128.6 (C_{quart.}), 128.8 (CH), 129.6 (CH), 134.9 (CH), 135.8 (CH), 140.5 (C_{quart.}), 141.6 (C_{quart.}), 142.0 (CH), 144.3 (CH), 160.2 (C_{quart.}), 160.4 (C_{quart.}), 168.1 (C_{quart.}), 168.7 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 277 ([M]⁺, 100), 276 ([M-H]⁺, 46), 145 ([C₁₀H₉O]⁺, 28).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3132 (w), 3122 (w), 3057 (w), 3003 (w), 2956 (w), 2837 (w), 1687 (m), 1608 (m), 1585 (m), 1558 (m), 1508 (m), 1445 (m), 1440 (m), 1417 (w), 1371 (m), 1338 (w), 1307 (m), 1263 (m), 1244 (m), 1207 (m), 1172 (m), 1151 (m), 1132 (m), 1093 (m), 1028 (m), 974 (m), 964 (m), 860 (m), 813 (m), 779 (m), 734 (s), 673 (m), 648 (m).

HR-MS (ESI) (m/z) berechnet für $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_2+\text{H})^+ = 278.1176$; Gefunden: 278.1180.

HPLC (Aceton): ***E,E*-5d:** 38 % (RT = 4.8 min),
 ***Z,E*-5d:** 61 % (RT = 5.2 min).

3-((E)-3-(4-(Pyrrolidin-1-yl)phenyl)allyliden)indolin-2-on (5e, SOS-034, FW-243)**5e**C₂₁H₂₀N₂O

[316,40]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Drei-Komponentensynthese von 3-(E)-3-Arylallylidenindolinonen **5** mittels Ein-Topf-Sequenz wurden 372 mg (1.35 mmol, 62 %) der Verbindung **5e** als roter Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 3:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 61:39 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 4:1):***E,E*-5e:** 0.29.***Z,E*-5e:** 0.20.**Smp.:** 265 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.97 (h, *J* = 2.6 Hz, 10 H), 3.31 (d, *J* = 4.3 Hz, 12 H), 6.59 (dd, *J* = 8.7, 3.6 Hz, 5 H), 6.81 (dd, *J* = 15.0, 7.6 Hz, 3 H), 6.88 – 7.06 (m, 4 H), 7.08 – 7.18 (m, 3 H), 7.20 (d, *J* = 2.6 Hz, 1 H), 7.23 – 7.30 (m, 3 H), 7.37 – 7.54 (m, 5 H), 7.62 (d, *J* = 8.5 Hz, 3 H), 7.90 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 8.21 (dd, *J* = 15.5, 11.6 Hz, 1 H), 10.34 (s, 1 H), 10.38 (s, 1 H).

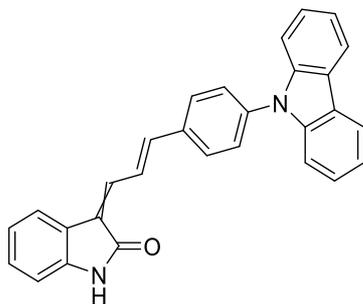
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 24.9 (CH₂), 47.3 (CH₂), 109.2 (CH), 109.4 (CH), 111.8 (CH), 111.9 (C_{quart.}), 112.0 (CH), 117.7 (CH), 118.8 (CH), 119.0 (CH), 120.8 (CH), 121.1 (CH), 121.5 (C_{quart.}), 121.9 (C_{quart.}), 122.8 (C_{quart.}), 123.0 (C_{quart.}), 123.2 (C_{quart.}), 123.3 (CH), 124.3 (C_{quart.}), 124.6 (C_{quart.}), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 129.3 (CH), 130.0 (CH), 136.3 (CH), 137.2 (CH), 140.2 (C_{quart.}), 141.4 (C_{quart.}), 144.2 (CH), 146.4 (CH), 148.6 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 168.5 (C_{quart.}), 169.1 (C_{quart.}).

ESI-MS (*m/z* (%)): 317 ([M+H]⁺, 100).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3167 (w), 3125 (w), 3061 (w), 3026 (w), 2889 (w), 2833 (w), 1701 (m), 1678 (w), 1609 (m), 1587 (m), 1555 (w), 1512 (m), 1477 (w), 1468 (m), 1449 (s), 1422 (w), 1358 (m), 1333 (m), 1306 (w), 1258 (w), 1211 (m), 1198 (m), 1169 (m), 1157 (m), 1134 (w), 1098 (w), 1028 (w), 1015 (w), 978 (m), 964 (m), 947 (w), 912 (w), 889 (w), 864 (w), 810 (m), 779 (m), 743 (s), 721 (s), 673 (m), 662 (m), 623 (s).

HR-MS (ESI) (m/z) berechnet für $(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}+\text{H})^+$ = 317.1648; Gefunden: 317.1645.

HPLC (Aceton): ***E,E-5e***: 49 % (RT = 5.6 min),
 Z,E-5e: 49 % (RT = 5.9 min).

3-((E)-3-(4-(9H-Carbazol-9-yl)phenyl)allyliden)indolin-2-on (5f, SOS-009)**5f**C₂₉H₂₀N₂O

[412,49]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Drei-Komponentensynthese von 3-(E)-3-Arylallylidenindolinonen **5** mittels Ein-Topf-Sequenz wurden 269 mg (0.65 mmol, 65 %) der Verbindung **5f** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 4:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 56:44 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 4:1):

***E,E*-5f:** 0.33.

***Z,E*-5f:** 0.22.

Smp.: 244.2-246 °C.

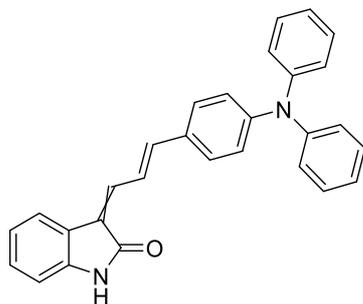
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.86 (dd, *J* = 14.7, 7.7 Hz, 2 H), 6.90 – 7.09 (m, 2 H), 7.15 – 7.26 (m, 2 H), 7.26 – 7.40 (m, 6 H), 7.40 – 7.56 (m, 8 H), 7.58 – 7.67 (m, 2 H), 7.70 (dd, *J* = 8.6, 2.4 Hz, 4 H), 7.79 – 7.94 (m, 3 H), 8.05 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 8.10 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 8.21 – 8.31 (m, 4 H), 8.58 (dd, *J* = 15.7, 11.5 Hz, 1 H), 10.51 (s, 1 H), 10.56 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₃): δ 110.2 (CH), 110.5 (CH), 110.7 (CH), 110.7 (CH), 120.6 (CH), 121.1 (CH), 121.1 (CH), 121.2 (CH), 121.9 (CH), 122.1 (CH), 124.1 (C_{quart.}), 124.7 (C_{quart.}), 124.8 (C_{quart.}), 124.9 (CH), 125.4 (C_{quart.}), 125.5 (CH), 126.5 (CH), 126.9 (CH), 126.9 (CH), 127.4 (C_{quart.}), 128.0 (C_{quart.}), 128.1 (CH), 129.8 (CH), 130.0 (CH), 130.2 (CH), 134.9 (CH), 135.5 (CH), 136.8 (C_{quart.}), 137.2 (C_{quart.}), 139.3 (C_{quart.}), 139.6 (C_{quart.}), 141.4 (CH), 141.7 (C_{quart.}), 142.8 (C_{quart.}), 143.3 (CH), 144.1 (C_{quart.}), 169.3 (C_{quart.}), 169.8 (C_{quart.}).

HR-MS (ESI) (*m/z*) berechnet für (C₂₉H₂₀N₂O + H)⁺ = 413.1648; Gefunden: 413.1649.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3167 (w), 3125 (w), 3061 (w), 3026 (w), 2889 (w), 2833 (w), 1701 (m), 1678 (w), 1609 (m), 1587 (m), 1555 (w), 1512 (m), 1477 (w), 1468 (m), 1449 (s), 1422 (w), 1358 (m), 1333 (m), 1306 (w), 1258 (w), 1211 (m), 1198 (m), 1169 (m), 1157 (m), 1134 (w), 1098 (w), 1028 (w), 1015 (w), 978 (m), 964 (m), 947 (w), 912 (w), 889 (w), 864 (w), 810 (m), 779 (m), 743 (s), 721 (s), 673 (m), 662 (m), 623 (s).

HPLC (Aceton): ***E,E*-5f:** 40 % (RT = 6.9 min),
 ***Z,E*-5f:** 60 % (RT = 7.1 min).

3-((E)-3-(4-(Diphenylamino)phenyl)allyliden)indolin-2-on (5g, SOS-031)**5g**C₂₉H₂₂N₂O

[414,51]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Drei-Komponentensynthese von 3-(E)-3-Arylallylidenindolinonen **5** mittels Ein-Topf-Sequenz wurden 641 mg (1.55 mmol, 77 %) der Verbindung **5g** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 4:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 52:48 (*E,E*:*Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 4:1):

***E,E*-5g:** 0.33.

***Z,E*-5g:** 0.24.

Smp.: 243-244 °C.

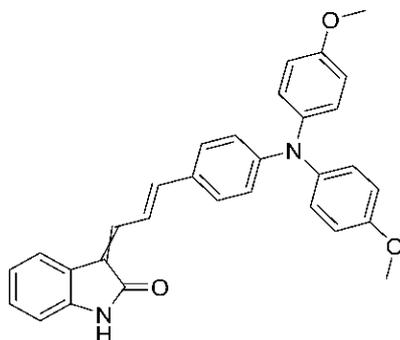
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.82 (dd, *J* = 14.5, 7.7 Hz, 2 H), 6.89 – 7.03 (m, 6 H), 7.04 – 7.23 (m, 16 H), 7.24 – 7.43 (m, 9 H), 7.44 – 7.50 (m, 2 H), 7.50 – 7.61 (m, 3 H), 7.68 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.91 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 8.32 (dd, *J* = 15.6, 11.6 Hz, 1 H), 10.42 (s, 1 H), 10.46 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 109.4 (CH), 109.6 (CH), 119.6 (CH), 120.9 (CH), 121.2 (CH), 121.2 (CH), 121.7 (CH), 122.1 (CH), 122.3 (C_{quart.}), 123.8 (CH), 123.9 (C_{quart.}), 123.9 (C_{quart.}), 124.0 (CH), 124.1 (CH), 124.4 (C_{quart.}), 124.9 (CH), 125.0 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 129.3 (C_{quart.}), 129.4 (CH), 129.6 (C_{quart.}), 129.7 (CH), 135.1 (CH), 136.1 (CH), 140.7 (C_{quart.}), 141.9 (C_{quart.}), 142.2 (CH), 144.3 (CH), 146.4 (C_{quart.}), 146.4 (C_{quart.}), 148.4 (C_{quart.}), 148.6 (C_{quart.}), 168.3 (C_{quart.}), 168.9 (C_{quart.}).

HR-MS (ESI) (*m/z*) berechnet für (C₂₉H₂₂N₂O + H)⁺ = 415.1805; Gefunden: 415.1804.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3136 (w), 3102 (w), 3059 (w), 3015 (w), 2959 (w), 2887 (w), 2828 (w), 1695 (m), 1570 (s), 1558 (m), 1506 (m), 1489 (m), 1460 (m), 1420 (w), 1373 (w), 1333 (m), 1306 (m), 1278 (m), 1252 (w), 1234 (w), 1207 (w), 1192 (w), 1178(w), 1157 (m), 1134 (w), 1094 (w), 1074 (w), 1028 (w), 943 (w), 914 (w), 885 (w), 858 (w), 812 (m), 789 (m), 781 (w), 754 (m), 721 (m), 694 (s), 658 (m), 638 (w), 617 (s).

EA: Berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (414.51): C 84.03, H 5.35, N 6.76; Gefunden: C 83.93, H 5.22, N 6.66.

3-((E)-3-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)allyliden)indolin-2-on (5h, SOS-013)**5h**C₃₁H₂₆N₂O₃

[474,56]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Drei-Komponentensynthese von 3-(*E*)-3-Arylallylidenindolinonen **5** mittels Ein-Topf-Sequenz wurden 338 mg (0.71 mmol, 71 %) der Verbindung **5h** als roter Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 6:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 58:42 (*E,E/Z,E*) vor. Das *Z,E*-Diastereomer konnte rein isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 4:1):***E,E*-5h**: 0.32.***Z,E*-5h**: 0.29.**Smp.**: 220.5 °C.***E,E*- und *Z,E*-5h Gemisch:**

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.74 (s, 6 H), 3.74 (s, 6 H), 6.68 – 6.75 (m, 4 H), 6.77 – 6.87 (m, 2 H), 6.88 – 7.00 (m, 9 H), 7.01 – 7.30 (m, 14 H), 7.38 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.45 – 7.62 (m, 5 H), 7.87 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 8.23 (dd, *J* = 15.5, 11.6 Hz, 1 H), 10.41 (s, 1 H), 10.43 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 55.4 (CH₃), 109.5 (CH), 109.7 (CH), 115.2 (CH), 117.8 (CH), 118.1 (CH), 119.5 (CH), 120.2 (CH), 121.1 (CH), 121.1 (CH), 121.5 (CH), 122.6 (C_{quart.}), 123.2 (C_{quart.}), 123.7 (C_{quart.}), 123.8 (CH), 124.1 (C_{quart.}), 127.2 (C_{quart.}), 127.5 (C_{quart.}), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.6 (CH), 135.8 (CH), 136.8 (CH), 139.2 (C_{quart.}), 139.3 (C_{quart.}), 140.6 (C_{quart.}), 141.8 (C_{quart.}), 143.1 (CH), 145.1 (CH), 149.8 (C_{quart.}), 150.0 (C_{quart.}), 156.5 (C_{quart.}), 156.6 (C_{quart.}), 168.6 (C_{quart.}), 169.2 (C_{quart.}).

HR-MS (ESI) (*m/z*) berechnet für (C₃₁H₂₆N₂O₃ + H)⁺ = 474.1938; Gefunden: 474.1936.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3117 (w), 3059 (w), 3011 (w), 2963 (w), 2941 (w), 2895 (w), 2830 (w), 1674 (m), 1607 (w), 1574 (m), 1557 (m), 1501 (s), 1460 (m), 1439 (w), 1379 (w), 1317 (m), 1290 (m), 1240 (s), 1215 (m), 1157 (s), 1099 (w), 1032 (m), 988 (m), 947 (w), 922 (w), 860 (w), 808 (m), 794 (w), 783 (w), 743 (m), 735 (m), 719 (m), 675 (w), 662 (w), 638 (w).

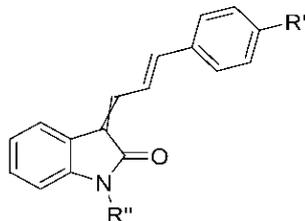
HPLC (Aceton): *E,E*-5a: 31 % (RT = 6.4 min),
Z,E-5a: 78 % (RT = 6.8 min).

***E,Z*-5h:**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 3.75 (s, 6 H), 6.76 (dd, $J = 15.5, 8.3$ Hz, 3 H), 6.87 – 7.01 (m, 5 H), 7.01 – 7.21 (m, 6 H), 7.38 (d, $J = 9.1$ Hz, 2 H), 7.45 – 7.56 (m, 2 H), 8.25 (dd, $J = 15.6, 11.6$ Hz, 1 H), 10.43 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 55.27 (CH_3), 109.32 (CH), 115.09 (CH), 118.03 (CH), 119.39 (CH), 120.91 (CH), 123.11 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 124.01 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 127.35 (CH), 127.45 (CH), 128.21 (CH), 128.78 (CH), 131.28 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 136.51 (CH), 139.14 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 140.55 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 142.81 (CH), 149.64 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 156.38 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 168.39 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

7.9. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von *N*-substituierten 3-((*E*)-3-Arylallylid)indolinonen **6**

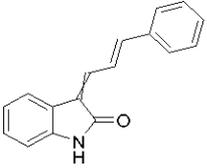
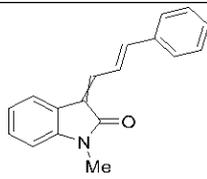
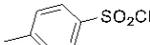
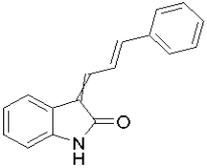
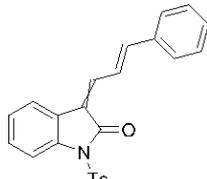
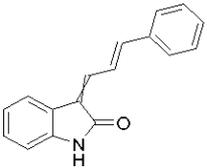
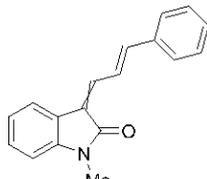
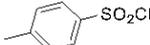
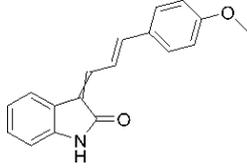
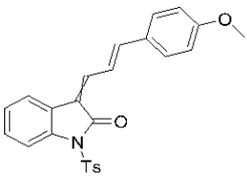


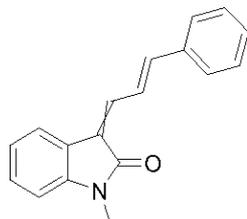
In einem sekurierten Schlenkrohr wurde Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl, 1.2 Äq.) in trockenem Tetrahydrofuran (3 mL/mmol) suspendiert und durch ein Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zu der gekühlten Suspension wurde das Amid **5c+d**, welches ebenfalls in trockenem Tetrahydrofuran (3 mL/mmol) gelöst wurde, über eine Zeitspanne von 15 min zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 0 °C 1 h lang gerührt. Danach wurde Tosyl- oder Mesylchlorid oder Methyljodid (1.2 Äq.) zugegeben und weitere 30 min lang bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde bei 25 °C 18 h lang gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit 10 mL deionisiertem Wasser und einmal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurden Lösungsmittelgemische aus *n*-Hexan und Aceton eingesetzt.

Die Produktklasse schließt bei der Kristallisation Lösungsmittel ein. Deshalb wurde das Produkt nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck mit Diethylether versetzt und im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ coevaporiert.

Tabelle 32. Zusammenfassung der experimentellen Daten zur Synthese von *N*-geschützten 3-(*E*)-3-Arylallylidenindolinonen **6**.

Eintrag	Edukt	3-Arylallylidenindolinon 5	Produkt 6 (Ausbeute)
1	 85 mg (0.60 mmol)	 123 mg (0.50 mmol) von 5c	 102 mg (78 %) von 6a
2	 114 mg (0.60 mmol)	 123 mg (0.50 mmol) von 5c	 177 mg (88 %) von 6b
3	 207 mg (1, 80 mmol)	 371 mg (1.50 mmol) von 5c	 395 mg (81 %) von 6c
4	 149 mg (0,78 mmol)	 181 mg (0.65 mmol) von 5d	 148 mg (53 %) von 6d

1-Methyl-3-((E)-3-phenylallyliden)indolin-2-on (6a, FW-151)**6a**C₁₈H₁₅NO

[261,32]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von *N*-geschützten 3-(*E*)-3-Arylallylidenindolinone **5** wurden 102 mg (0.390 mmol, 78 %) der Verbindung **6a** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 4:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 59:41 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 4:1): 0.43.

Smp.: 111-113 °C.

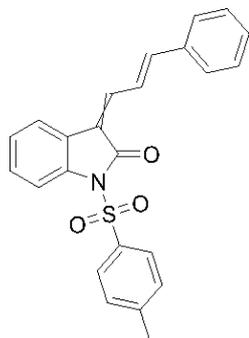
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.18 (s, 6 H), 6.97 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.99 – 7.04 (m, 2 H), 7.08 (t, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 1 H), 7.20 (d, *J* = 15.7 Hz, 1 H), 7.27 (t, *J* = 7.7, 7.7 Hz, 1 H), 7.32 (t, *J* = 7.7, 7.7 Hz, 1 H), 7.35 – 7.46 (m, 8 H), 7.56 – 7.63 (m, 4 H), 7.76 (dd, *J* = 15.3, 12.3 Hz, 1 H), 7.80 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 8.03 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 8.50 (dd, *J* = 15.7, 11.5 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 25.5 (CH₃), 25.9 (CH₃), 108.4 (CH), 108.5 (CH), 119.6 (CH), 121.3 (C_{quart.}), 121.7 (CH), 121.9 (CH), 122.7 (C_{quart.}), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 124.4 (C_{quart.}), 124.7 (C_{quart.}), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 135.1 (CH), 135.8 (CH), 135.8 (C_{quart.}), 136.1 (C_{quart.}), 142.2 (C_{quart.}), 142.5 (CH), 143.3 (C_{quart.}), 144.9 (CH), 166.4 (C_{quart.}), 167.4 (C_{quart.}).

ESI-MS (*m/z* (%)): 262 ([M+H]⁺, 100).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3055 (w), 3022 (w), 2927 (w), 1681 (m), 1598 (m), 1589 (m), 1571 (w), 1558 (m), 1489 (m), 1469 (m), 1446 (m), 1417 (w), 1373 (m), 1330 (m), 1307 (w), 1292 (w), 1267 (m), 1247 (m), 1176 (w), 1143 (m), 1124 (m), 1103 (m), 1089 (m), 1064 (w), 1041 (m), 983 (m), 960 (w), 941 (w), 852 (m), 775 (m), 752 (s), 732 (s), 684 (s), 667 (m), 632 (m).

EA: Berechnet für C₁₈H₁₅NO (261.3): C 82.73, H 5.79, N 5.36; Gefunden: C 82.51, H 5.79, N 3.27.

3-((E)-3-Phenylallyliden)-1-tosylindolin-2-on (6b, FW-140)**6b**C₂₄H₁₉NO₃S

[401,48]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von *N*-geschützten 3-((*E*)-3-Arylallylidenindolinone **6** wurden 177 mg (0.44 mmol, 88 %) der Verbindung **6b** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 5:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 57:43 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 5:1): 0.38.

Smp.: 91-92 °C.

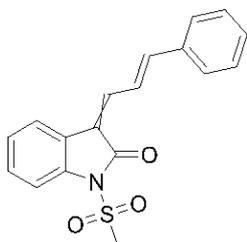
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.37 (s, 6 H), 7.25 (td, *J* = 7.5, 7.5, 1.0 Hz, 1 H), 7.28 – 7.34 (m, 2 H), 7.38 – 7.48 (m, 11 H), 7.51 (d, *J* = 15.1 Hz, 1 H), 7.61 – 7.64 (m, 2 H), 7.73 – 7.80 (m, 2 H), 7.80 – 7.86 (m, 3 H), 7.88 – 7.93 (m, 2 H), 7.92 – 7.97 (m, 2 H), 8.18 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 8.23 (dd, *J* = 15.6, 11.7 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 21.1 (CH₃), 113.0 (CH), 120.3 (CH), 120.9 (C_{quart.}), 121.3 (C_{quart.}), 122.3 (C_{quart.}), 122.7 (CH), 123.3 (CH), 123.6 (C_{quart.}), 124.5 (CH), 124.6 (CH), 125.0 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 130.1 (CH), 130.2 (CH), 130.4 (CH), 134.8 (C_{quart.}), 134.9 (C_{quart.}), 135.5 (C_{quart.}), 135.6 (C_{quart.}), 136.7 (C_{quart.}), 137.4 (C_{quart.}), 138.4 (CH), 139.4 (CH), 145.8 (C_{quart.}), 145.8 (C_{quart.}), 145.9 (CH), 148.1 (CH), 164.4 (C_{quart.}), 165.7 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 401 ([M]⁺, 37), 247 ([M-C₇H₈O₂S]⁺, 21), 246 ([M-C₇H₇O₂S]⁺, 100), 228 (55), 218 (57), 217 (56), 202 (33), 91 ([C₇H₇]⁺, 53).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3113 (w), 1724 (m), 1608 (m), 1585 (m), 1571 (w), 1492 (w), 1456 (m), 1448 (m), 1373 (m), 1338 (m), 1308 (w), 1292 (w), 1259 (w), 1188 (m), 1176 (s), 1159 (m), 1118 (s), 1083 (s), 1068 (s), 970 (m), 954 (m), 894 (w), 854 (w), 812 (m), 777 (m), 746 (m), 725 (w), 659 (s).

EA: Berechnet für $C_{24}H_{19}NO_3S$ (401.5): C 71.80, H 4.77, N 3.49, S 7.99; Gefunden: C 71.63, H 4.70, N 3.50, S 7.88.

1-(Methylsulfonyl)-3-((E)-3-phenylallyliden)indolin-2-on (6c, FW-204)**6c**C₁₈H₁₅NO₃S

[325,38]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von *N*-geschützten 3-((*E*)-3-Arylallyliden)indolinone **6** wurden 395 mg (1.220 mmol, 81 %) der Verbindung **6c** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 9:1). Das erhaltene Produkt liegt ausschließlich als *E,E*-Diastereomer vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 9:1): 0.30.

Smp.: 166-168 °C.

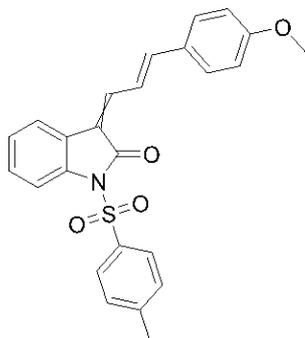
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.60 (s, 3 H), 7.24 (td, *J* = 7.6, 7.6, 1.1 Hz, 1 H), 7.31 – 7.51 (m, 5 H), 7.65 (dd, *J* = 8.2, 1.5 Hz, 3 H), 7.79 (dd, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1 H), 7.87 (d, *J* = 10.8 Hz, 1 H), 8.36 (dd, *J* = 15.6, 11.7 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 41.4 (CH₃), 112.9 (CH), 120.3 (CH), 121.5 (C_{quart.}), 123.5 (CH), 124.3 (CH), 127.8 (CH), 129.2 (CH), 130.1 (CH), 135.7 (C_{quart.}), 137.3 (C_{quart.}), 139.1 (CH), 145.5 (CH), 165.3 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 325 ([M]⁺, 32), 247 ([M-CH₄O₂S]⁺, 20), 246 ([M-CH₃O₂S]⁺, 100), 228 (72), 227 (22), 219 ([C₁₁H₉O₂S]⁺, 10), 218 ([C₁₁H₈O₂S]⁺, 60), 217 (50), 203 (C₁₁H₉OS]⁺, 10), 203 (C₁₁H₈OS]⁺, 33).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3066 (w), 3032 (w), 2933 (w), 1708 (m), 1606 (m), 1583 (m), 1463 (m), 1446 (w), 1354 (m), 1327 (m), 1242 (m), 1178 (m), 1168 (m), 1128 (s), 1085 (s), 1070 (m), 1033 (w), 974 (s), 962 (s), 943 (w), 783 (s), 771 (m), 746 (s), 729 (w), 648 (m).

EA: Berechnet für C₁₈H₁₅NO₃S (325.4): C 66.44, H 4.65, N 4.30, S 9.85; Gefunden: C 66.43, H 4.58, N 4.26, S 9.73.

3-((E)-3-(4-Methoxyphenyl)allylidene)-1-tosylindolin-2-on (6d, FW-195)**6d**C₂₅H₂₁NO₄S

[431,50]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von *N*-geschützten 3-(*E*)-3-Arylallylideneindolinone **6** wurden 148 mg (0.344 mmol, 53 %) der Verbindung **6d** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 5:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 49:51 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 9:1): 0.09.

Smp.: 163-164 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.36 (s, 6 H), 3.81 (s, 3 H), 3.81 (s, 3 H), 6.98 – 7.02 (m, 4 H), 7.23 (td, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 1 H), 7.26 – 7.30 (m, 2 H), 7.36 (td, *J* = 8.0, 7.9, 1.3 Hz, 1 H), 7.40 – 7.47 (m, 7 H), 7.56 – 7.59 (m, 2 H), 7.62 (dd, *J* = 14.9, 12.4 Hz, 1 H), 7.71 (dd, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1 H), 7.75 (dd, *J* = 11.8, 0.9 Hz, 1 H), 7.77 – 7.82 (m, 2 H), 7.82 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.88 (dd, *J* = 8.3, 1.0 Hz, 1 H), 7.89 – 7.96 (m, 4 H), 8.09 (dd, *J* = 15.5, 11.7 Hz, 1 H), 8.15 (dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1 H).

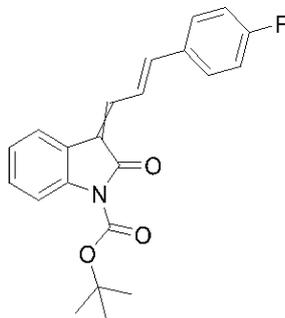
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 21.1 (CH₃, 2C), 55.4 (CH₃, 2C), 113.0 (CH), 114.5 (CH), 114.7 (CH), 119.3 (C_{quart.}), 119.7 (C_{quart.}), 119.9 (CH), 120.5 (CH), 121.3 (CH), 122.6 (C_{quart.}), 123.9 (C_{quart.}), 124.2 (CH), 124.6 (CH), 124.9 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 128.3 (C_{quart.}), 128.4 (C_{quart.}), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 130.1 (CH), 130.6 (CH), 134.9 (C_{quart.}), 135.0 (C_{quart.}), 136.4 (C_{quart.}), 137.2 (C_{quart.}), 139.2 (CH), 140.2 (CH), 145.7 (C_{quart.}), 145.7 (C_{quart.}), 146.3 (CH), 148.5 (CH), 161.1 (C_{quart.}), 161.3 (C_{quart.}), 164.5 (C_{quart.}), 165.8 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 431 ([M]⁺, 27), 277 ([M+H-C₇H₇O₂S]⁺, 20), 276 ([M-C₇H₇O₂S]⁺, 100), 261 ([M+H-C₇H₇O₃S]⁺, 24), 258 (22), 233 ([C₁₁H₇NO₃S]⁺, 28), 204 ([C₁₀H₆NO₂S]⁺, 20), 91 ([C₇H₇]⁺, 14).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2324 (w), 1734 (m), 1718 (m), 1612 (w), 1581 (s), 1558 (m), 1506 (m), 1494 (w), 1456 (m), 1442 (w), 1423 (w), 1367 (m), 1338 (w), 1315 (m), 1301 (m), 1290 (w), 1255 (s), 1238 (m), 1211 (w), 1159 (s), 1112 (m), 1072 (s), 1035 (s), 1002 (w), 964 (m), 956 (m), 933 (w), 898 (w), 817 (s), 771 (m), 752 (m), 742 (m), 704 (m), 675 (s).

EA: Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$ (431.5): C 69.59, H 4.91, N 3.25, S 7.43; Gefunden: C 69.77, H 5.01, N 3.25, S 7.30.

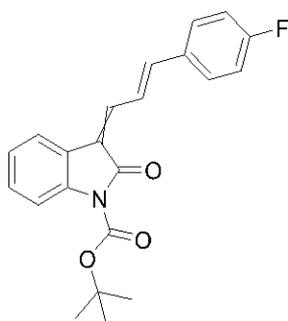
7.10. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von Boc-substituierten Arylallylidenindolinon **6c** mittels Ein-Topf-Sequenz



In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 13 mg (1.5 mol%) Pd₂dba₃, 11 mg (4.0 mol%) *CataCXium*[®] Ptb, 277 mg (1.00 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid, 92 mg (1.10 mmol) Natriumhydrogencarbonat, 112 mg (2.00 mmol) Acrolein (**1a**) und 175 mg (1.00 mmol) Bromfluorbenzol unter Argonatmosphäre vorgelegt und in 6 mL trockenem DMF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei einer Temperatur von 100 °C 16 h lang gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und es wurden 61 mg (30 mol%) *L*-Tryptophan sowie 233 mg (1.00 mmol) des Boc-geschützten Indolin-2-ons (**4b**) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 45 °C erwärmt und 2 h lang gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und erneut mit 30 mL Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite[®] adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Ethylacetat (20:1, v/v) eingesetzt.

Die Produktklasse schließt bei der Kristallisation Lösungsmittel ein. Deshalb wurde das Produkt nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck mit *n*-Pentan versetzt und im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ coevaporiert.

tert-Butyl-3-((E)-3-(4-fluorophenyl)allylidene)-2-oxoindolin-1-carboxylat (6d, FW-199)**6d**C₂₂H₂₀FNO₃

[365,40]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von Boc-geschützten Arylallylideneindolinon in einer Ein-Topf-Sequenz wurden 171 mg (0.47 mmol, 47 %) der Verbindung **6d** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 4:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 52:48 (*E,E/Z,E*) vor. Die zwei Diastereomere konnten voneinander getrennt isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 4:1):***E,E*-6d**: 0.23.***Z,E*-6d**: 0.20.**Smp.**: 88.6-89.6 °C.***E,E*-6d**:

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.59 (s, 9 H), 7.20 (td, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 1 H), 7.27 – 7.32 (m, 3 H), 7.34 (td, *J* = 8.2, 7.8, 1.3 Hz, 1 H), 7.67 – 7.73 (m, 2 H), 7.74 (dtd, *J* = 7.9, 4.4, 4.3, 0.9 Hz, 3 H), 8.33 (dd, *J* = 15.6, 11.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 27.7 (CH₃), 83.4 (C_{quart.}), 114.4 (CH), 116.1 (d, *J*_{C-F} = 21.9 Hz, CH), 119.6 (CH), 122.3 (C_{quart.}), 123.4 (C_{quart.}), 123.5 (CH), 124.0 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (d, *J*_{C-F} = 8.5 Hz, CH), 132.6 (d, *J*_{C-F} = 2.9 Hz, C_{quart.}), 137.4 (CH), 137.7 (C_{quart.}), 143.1 (CH), 148.8 (C_{quart.}), 162.8 (d, *J*_{C-F} = 248.6 Hz, C_{quart.}), 164.3 (C_{quart.}).

***Z,E*-6d**:

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.6 (s, 9 H), 7.2 – 7.3 (m, 3 H), 7.4 – 7.5 (m, 3 H), 7.7 – 7.9 (m, 2 H), 7.9 (ddd, *J* = 8.7, 5.4, 2.5 Hz, 2 H), 8.2 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 27.7 (CH), 83.5 (C_{quart.}), 114.4 (CH), 115.9 (d, J_{C-F} = 21.8 Hz, CH), 122.1 (C_{quart.}), 122.8 (C_{quart.}), 122.8 (CH), 124.0 (CH), 124.3 (CH), 129.1 (CH), 130.6 (d, J_{C-F} = 8.5 Hz, CH), 132.4 (d, J_{C-F} = 3.2 Hz, C_{quart.}), 136.6 (CH), 138.6 (C_{quart.}), 145.3 (CH), 148.6 (C_{quart.}), 163.0 (d, J_{C-F} = 249.2 Hz, C_{quart.}), 165.5 (C_{quart.}).

E,E-6d und Z,E-6d:

¹⁹F-NMR (282 MHz, DMSO-*d*₆):

E,E-6d: δ -110.10.

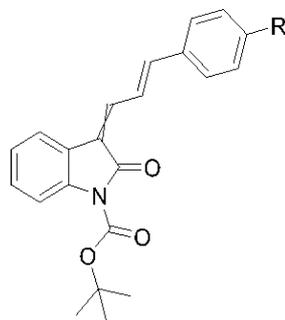
Z,E-6d: δ -109.70.

EI-MS (*m/z* (%)): 365 ([M]⁺, 21), 265 ([C₁₇H₁₂FNO]⁺, 100), 264 ([C₁₇H₁₁FNO]⁺, 68), 234 (33), 132 (26), 103 (22), 77 (26), 57 ([C₄H₉]⁺, 79).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2982 (w), 2936 (w), 2839 (w), 1771 (w), 1728 (m), 1716 (m), 1583 (m), 1568 (m), 1558 (w), 1506 (m), 1456 (m), 1423 (w), 1367 (m), 1344 (m), 1292 (s), 1172 (m), 1139 (s), 1109 (w), 1089 (s), 1029 (m), 1004 (m), 981 (s), 968 (m), 885 (w), 844 (m), 831 (m), 813 (s), 777 (m), 752 (s), 738 (m), 678 (m).

EA: Berechnet für C₂₃H₂₃NO₄ (365.4): C 72.31, H 5.52, N 3.83; Gefunden: C 72.53, H 5.67, N 3.58.

7.11. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur konsekutiven Vier-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Arylallylidenindolinonen **7**

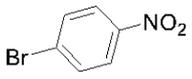
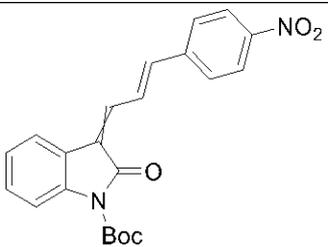
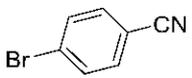
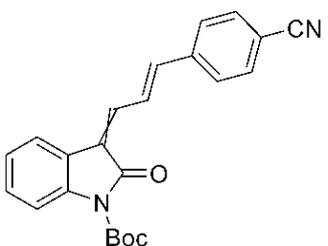
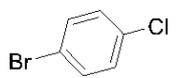
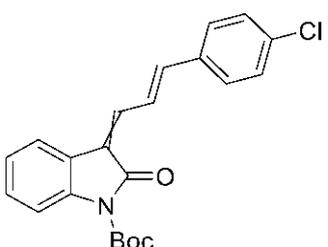
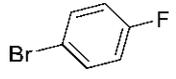
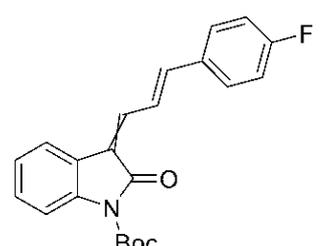
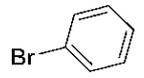
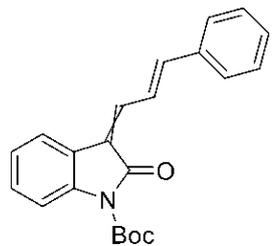


In einem sekuriertem Schlenkrohr wurden 27 mg (1.5 mol%) Pd₂dba₃, 22 mg (4.0 mol%) *CataCXium*[®] Ptb, 554 mg (2.00 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid, 184 mg (2.20 mmol) Natriumhydrogencarbonat, 224 mg (4.00 mmol) Acrolein (**1a**) und 2.00 mmol Arylbromid unter Argonatmosphäre vorgelegt und in 6 mL trockenem DMF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei einer Temperatur von 100 °C 16 h lang gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und es wurden 122 mg (30 mol%) *L*-Tryptophan sowie 266 mg (2.00 mmol) des Boc-geschützten 2-Oxindols (**2b**) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 45 °C erwärmt und 2 h lang gerührt. Im Anschluss wurden 530 mg (5.00 mmol) Natriumcarbonat und 654 mg (3.00 mmol) Boc-Anhydrid zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und bei einer Temperatur von 50 °C 16 Stunden lang gerührt.

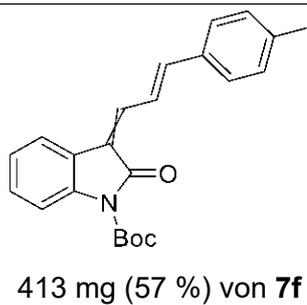
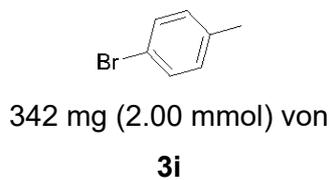
Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und erneut mit 30 mL Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite[®] adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Aceton eingesetzt.

Die Produktklasse schließt bei der Kristallisation Lösungsmittel ein. Deshalb wurde das Produkt nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck mit *n*-Pentan versetzt und im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ coevaporiert. Da sich manche dargestellten Derivate in *n*-Pentan lösen wurden diese über Nacht im Gefrierschrank ausgefällt.

Tabelle 33: Zusammenfassung der experimentellen Daten zur Synthese von Boc-substituierten 3-(*E*)-3-Arylallylidenindolinonen **7**.

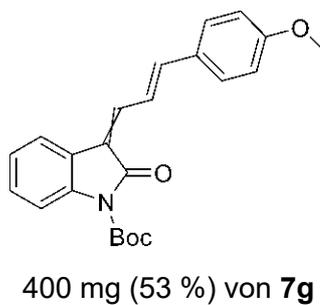
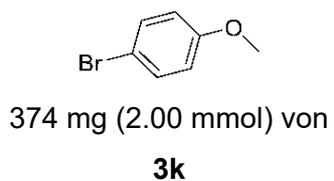
Eintrag	Arylbromide 3	Ausbeute von Produkt 7	<i>E,E/Z,E</i> Verhältnis
1	 404 mg (2.00 mmol) von 3a	 281 mg (37 %) von 7a	46/54
2	 364 mg (2.00 mmol) von 3b	 365 mg (49 %) von 7b	56/44
3	 382 mg (2.00 mmol) von 3d	 443 mg (58 %) von 7c	55/45
4	 350 mg (2.00 mmol) von 3e	 528 mg (72 %) von 7d	52/48
5	 314 mg (2.00 mmol) von 3g	 351 mg (51 %) von 7e	53/47

6



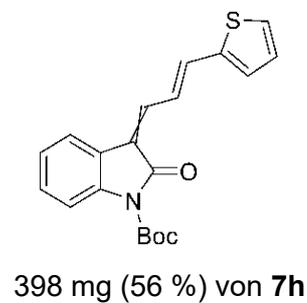
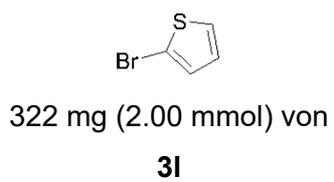
50/50

7



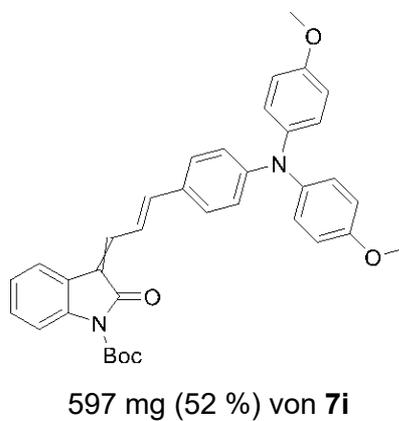
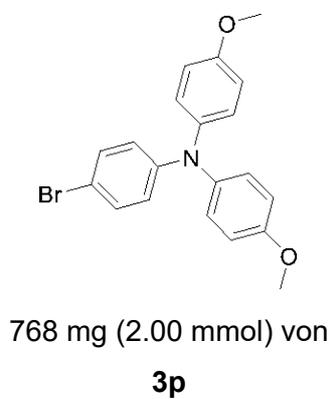
61/39

8



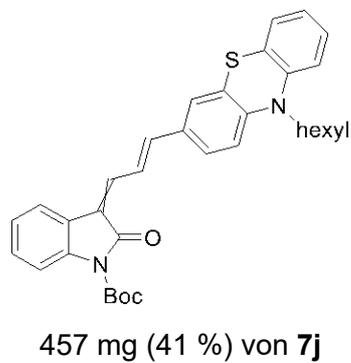
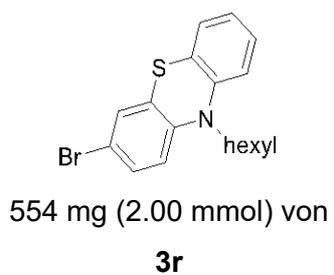
52/48

9

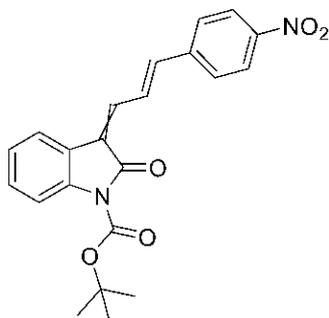


58/42

10



63/37

tert-Butyl-3-((E)-3-(4-nitrophenyl)allylidene)-2-oxoindolin-1-carboxylat (7a, FW-189)**7a**C₂₂H₂₀N₂O₅

[392,41]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven Vier-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Arylallylideneindolinonen **7** wurden 281 mg (0.710 mmol, 35 %) der Verbindung **7a** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 9:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 46:54 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 9:1): 0.25.

Smp.: 165-167 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆):

Charakteristische Signale für ***E,E*-7a**: δ 1.58 (s, 9 H), 7.19 (t, *J* = 7.7, 7.7 Hz, 1 H), 7.37–7.43 (m, 2 H), 7.54 (d, *J* = 15.1 Hz, 1 H), 8.05 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 8.49 (dd, *J* = 15.6, 11.6 Hz, 1 H).

Charakteristische Signale für ***Z,E*-7a**: δ 1.59 (s, 9 H), 7.26 (t, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 1 H), 7.79 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.93 (dd, *J* = 15.3, 12.3 Hz, 1 H).

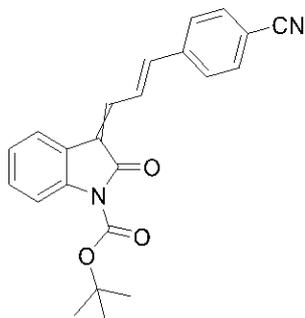
Weitere Signale für beide Isomere: δ 7.31–7.37 (m, 2 H), 7.69–7.74 (m, 3 H), 7.83 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 8.17–8.25 (m, 5 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 27.7 (CH₃), 27.7 (CH₃), 83.6 (C_{quart.}), 83.6 (C_{quart.}), 114.5 (CH), 114.5 (CH), 120.1 (CH), 121.7 (C_{quart.}), 123.1 (C_{quart.}), 123.9 (CH), 124.1 (CH), 124.2 (CH), 124.3 (CH), 124.4 (CH), 124.5 (C_{quart.}), 125.0 (C_{quart.}), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 135.2 (CH), 136.0 (CH), 138.2 (C_{quart.}), 139.1 (C_{quart.}), 141.1 (CH), 142.0 (C_{quart.}), 142.3 (C_{quart.}), 143.2 (CH), 147.2 (C_{quart.}), 147.3 (C_{quart.}), 148.5 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 164.2 (C_{quart.}), 165.3 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 392 ([M]⁺, 12), 293 ([M-C₅H₉O₂+2H]²⁺, 17), 292 ([M-C₅H₉O₂+H]⁺, 100), 291 ([M-C₅H₉O₂]⁺, 17), 275 ([M-C₅H₉O₃]⁺, 48), 275 ([M-C₅H₁₀O₃]⁺, 25), 274 ([M-C₅H₁₀O₃]⁺, 25), 274 ([C₁₇H₁₁NO]⁺, 44), 273 ([C₁₇H₁₁NO-H]⁺, 36), 217 (35), 217 (26), 57 ([C₄H₉]⁺, 87).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2981 (w), 2920 (w), 1770 (m), 1724 (m), 1695 (w), 1602 (m), 1516 (m), 1467 (m), 1456 (m), 1435 (w), 1392 (w), 1363 (w), 1336 (s), 1300 (m), 1286 (m), 1246 (m), 1143 (s), 1093 (s), 1064 (m), 1039 (w), 1026 (w), 995 (m), 974 (m), 950 (w), 885 (w), 866 (m), 831 (m), 783 (s), 769 (m), 744 (s), 729 (w), 667 (w).

EA: Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ (392.4): C 67.34, H 5.14, N 7.14; Gefunden: C 67.38, H 5.40, N 6.87.

tert-Butyl-3-((E)-3-(4-cyanophenyl)allyliden)-2-oxoindolin-1-carboxylat (7b, SW-003)**7b**C₂₃H₂₀N₂O₃

[372,42]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven Vier-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Arylallylidenindolinonen **7** wurden 365 mg (0.980 mmol, 49 %) der Verbindung **7b** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 3:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 46:54 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 3:1):

***E,E*-7b**: 0.34.

***Z,E*-7b**: 0.28.

Smp.: 131 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆):

Charakteristische Signale für ***E,E*-7b**: δ 1.59 (s, 9 H), 8.49 (dd, *J* = 15.7, 11.6 Hz, 1 H).

Charakteristische Signale für ***Z,E*-7b**: δ 1.58 (s, 9 H), 8.22 (d, *J* = 7.0 Hz, 1 H).

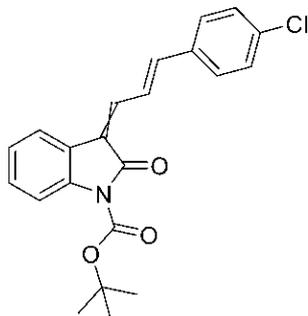
Weitere Signale für beide Isomere: δ 7.16 – 7.32 (m, 3 H), 7.33 – 7.45 (m, 4 H), 7.52 (d, *J* = 15.1 Hz, 1 H), 7.63 – 8.07 (m).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 27.7 (CH₃), 27.7 (CH₃), 83.6 (C_{quart.}), 83.6 (C_{quart.}), 111.2 (C_{quart.}), 111.5 (C_{quart.}), 114.5 (CH), 114.5 (CH), 118.7 (C_{quart.}), 118.8 (C_{quart.}), 120.0 (CH), 121.8 (C_{quart.}), 123.1 (C_{quart.}), 124.1 (CH), 124.2 (C_{quart.}), 124.3 (CH), 124.4 (CH), 124.6 (C_{quart.}), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 129.6 (C H), 129.7 (CH), 132.6 (CH), 132.9 (CH), 135.4 (CH), 136.2 (CH), 138.1 (C_{quart.}), 139.0 (C_{quart.}), 140.1 (C_{quart.}), 140.3 (C_{quart.}), 141.7 (CH), 143.9 (CH), 148.5 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 164.2 (C_{quart.}), 165.4 (C_{quart.}).

EI-MS (m/z (%)): 372 ($[M]^+$, 10), 273 ($[M+H-C_5H_9O_2]^+$, 18), 272 ($[M+H-C_5H_9O_2]^+$, 100), 271 ($[M-C_5H_9O_2]^+$, 59), 255 ($[M-C_5H_9O_3]^+$, 14), 244 ($[C_{14}H_{14}O_3]^+$, 11), 243 ($[C_{14}H_{13}O_3]^+$, 29), 242 (17), 132 (45), 57 ($[C_4H_9]^+$, 93).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2980 (w), 2222 (w), 1776 (w), 1739 (m), 1722 (m), 1612 (m), 1591 (w), 1463 (m), 1392 (w), 1371 (w), 1298 (m), 1246 (m), 1153 (s), 1143 (s), 1091 (s), 1064 (m), 1041 (m), 1028 (w), 995 (m), 985 (w), 968 (m), 948 (w), 833 (m), 815 (m), 806 (m), 769 (m), 734 (m),.

EA: Berechnet für $C_{23}H_{20}N_2O_3$ (372.4): C 74.18, H 5.41, N 7.52; Gefunden: C 74.16, H 5.61, N 7.28.

tert-Butyl-3-((E)-3-(4-chlorophenyl)allylidene)-2-oxoindolin-1-carboxylat (7c. FW-210)**7c**C₂₂H₂₀ClNO₃

[381,86]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven Vier-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Arylallylideneindolinonen **7** wurden 443 mg (1.160 mmol, 58 %) der Verbindung **7c** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 3:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 55:45 (*E,E/Z,E*) vor.

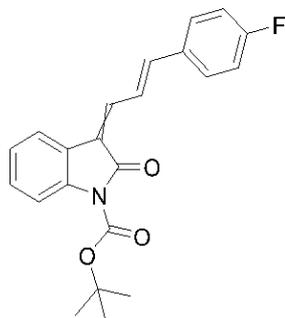
R_f (*n*-Hexan/Aceton = 9:1):***E,E*-7c**: 0.35.***Z,E*-7c**: 0.30.**Smp.**: 123-124 °C.**¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆):**Charakteristische Signale für ***E,E*-7c**: δ 1.59 (s, 9 H), 8.36 (dd, *J* = 15.6, 11.6 Hz, 1 H).Charakteristische Signale für ***Z,E*-7c**: δ 1.58 (s, 9 H), 8.15 (dd, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 1 H).

Weitere Signale für beide Isomere: δ 7.15 – 7.42 (m), 7.44–7.52 (m, 4 H), 7.60 – 7.66 (m, 2 H), 7.66 – 7.89 (m).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 27.7 (CH₃), 27.7 (CH₃), 83.5 (C_{quart.}), 83.5 (C_{quart.}), 114.4 (CH), 114.5 (CH), 119.7 (CH), 122.0 (C_{quart.}), 122.8 (C_{quart.}), 123.2 (C_{quart.}), 123.3 (C_{quart.}), 123.7 (CH), 124.0 (CH), 124.1 (CH), 124.3 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 130.0 (CH), 134.1 (C_{quart.}), 134.4 (C_{quart.}), 134.6 (C_{quart.}), 134.8 (C_{quart.}), 136.3 (CH), 137.1 (CH), 137.8 (C_{quart.}), 138.7 (C_{quart.}), 142.8 (CH), 145.0 (CH), 148.6 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 164.3 (C_{quart.}), 165.5 (C_{quart.}).**EI-MS (*m/z* (%))**: 381 ([M]⁺, 4), 282 (10), 281 ([C₁₇H₁₂ClNO]⁺, 27), 281 ([C₁₇H₁₁ClNO]⁺, 17), 246 ([C₁₇H₁₂NO]⁺, 10), 217 (10), 133 ([C₈H₆NO+H]⁺, 100), 133 ([C₈H₆NO]⁺, 35), 77 ([C₆H₅]⁺, 10).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3047 (w), 2976 (w), 2931 (w), 1774 (m), 1720 (s), 1610 (m), 1583 (m), 1489 (w), 1458 (m), 1393 (w), 1352 (m), 1338 (m), 1309 (m), 1300 (m), 1244 (m), 1147 (s), 1091 (s), 1068 (m), 1029 (w), 1004 (m), 989 (m), 974 (m), 912 (w), 885 (w), 840 (m), 806 (m), 779 (m), 746 (s), 694 (m).

EA: Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ClNO}_3$ (381.9): C 69.20, H 5.28, N 3.67; Gefunden: C 69.31, H 5.25, N 3.54.

tert-Butyl-3-((E)-3-(4-fluorophenyl)allylidene)-2-oxoindolin-1-carboxylat (7d, FW-199)**7d**C₂₂H₂₀FNO₃

[365,40]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven Vier-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Arylallylideneindolinonen **7** wurden 171 mg (0.47 mmol, 47 %) der Verbindung **7d** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 4:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 52:48 (*E,E/Z,E*) vor. Die zwei Diastereomere konnten voneinander getrennt isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 4:1):***E,E*-7d**: 0.23.***Z,E*-7d**: 0.20.**Smp.**: 88.6-89.6 °C.***E,E*-7d**:

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.59 (s, 9 H), 7.20 (td, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 1 H), 7.27 – 7.32 (m, 3 H), 7.34 (td, *J* = 8.2, 7.8, 1.3 Hz, 1 H), 7.67 – 7.73 (m, 2 H), 7.74 (dtd, *J* = 7.9, 4.4, 4.3, 0.9 Hz, 3 H), 8.33 (dd, *J* = 15.6, 11.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 27.7 (CH₃), 83.4 (C_{quart.}), 114.4 (CH), 116.1 (d, *J*_{C-F} = 21.9 Hz, CH), 119.6 (CH), 122.3 (C_{quart.}), 123.4 (C_{quart.}), 123.5 (CH), 124.0 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (d, *J*_{C-F} = 8.5 Hz, CH), 132.6 (d, *J*_{C-F} = 2.9 Hz, C_{quart.}), 137.4 (CH), 137.7 (C_{quart.}), 143.1 (CH), 148.8 (C_{quart.}), 162.8 (d, *J*_{C-F} = 248.6 Hz, C_{quart.}), 164.3 (C_{quart.}).

***Z,E*-7d**:

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.6 (s, 9 H), 7.2 – 7.3 (m, 3 H), 7.4 – 7.5 (m, 3 H), 7.7 – 7.9 (m, 2 H), 7.9 (ddd, *J* = 8.7, 5.4, 2.5 Hz, 2 H), 8.2 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO- d_6): δ 27.7 (CH), 83.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 114.4 (CH), 115.9 (d, $J_{\text{C-F}} = 21.8$ Hz, CH), 122.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 122.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 122.8 (CH), 124.0 (CH), 124.3 (CH), 129.1 (CH), 130.6 (d, $J_{\text{C-F}} = 8.5$ Hz, CH), 132.4 (d, $J_{\text{C-F}} = 3.2$ Hz, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 136.6 (CH), 138.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 145.3 (CH), 148.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 163.0 (d, $J_{\text{C-F}} = 249.2$ Hz, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 165.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

E,E-7d und Z,E-7d:

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, DMSO- d_6):

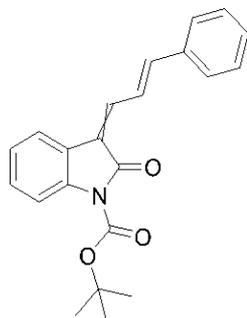
E,E-7d: δ -110.10.

Z,E-7d: δ -109.70.

EI-MS (m/z (%)): 365 ($[\text{M}]^+$, 21), 265 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{FNO}]^+$, 100), 264 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{FNO}]^+$, 68), 234 (33), 132 (26), 103 (22), 77 (26), 57 ($[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 79).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2982 (w), 2936 (w), 2839 (w), 1771 (w), 1728 (m), 1716 (m), 1583 (m), 1568 (m), 1558 (w), 1506 (m), 1456 (m), 1423 (w), 1367 (m), 1344 (m), 1292 (s), 1172 (m), 1139 (s), 1109 (w), 1089 (s), 1029 (m), 1004 (m), 981 (s), 968 (m), 885 (w), 844 (m), 831 (m), 813 (s), 777 (m), 752 (s), 738 (m), 678 (m).

EA: Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (365.4): C 72.31, H 5.52, N 3.83; Gefunden: C 72.53, H 5.67, N 3.58.

tert-Butyl-2-oxo-3-((E)-3-phenylallylidene)indolin-1-carboxylat (7e, FW-177)**7e**C₂₂H₂₁NO₃

[347,41]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven Vier-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Arylallylideneindolinonen **7** wurden 351 mg (1.012 mmol, 51 %) der Verbindung **7d** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 9:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 53:47 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 9:1):***E,E*-7d**: 0.40.***Z,E*-7d**: 0.34.**Smp.**: 93 °C.**¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆):**

Charakteristische Signale für ***E,E*-7e**: δ 1.59 (s, 9 H), 7.18 – 7.21 (m, 1 H), 7.33 (td, *J* = 7.9, 7.8, 1.3 Hz, 1 H), 8.39 (dd, *J* = 15.6, 11.6 Hz, 1 H).

Charakteristische Signale für ***Z,E*-7e**: δ 1.58 (s, 9 H), 7.25 (td, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 1 H), 7.61 – 7.64 (m, 2 H), 8.15 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H).

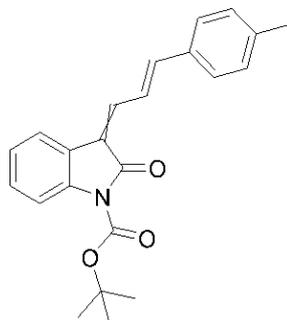
Weitere Signale für beide Isomere: δ 7.29 (d, *J* = 15.6 Hz, 1 H), 7.36 – 7.50 (m), 7.70–7.76 (m, 3 H), 7.77–7.85 (m, 4 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 27.7 (CH₃), 27.7 (CH₃), 83.5 (C_{quart.}), 83.5 (C_{quart.}), 114.4 (C_{quart.}), 114.4 (C_{quart.}), 119.6 (CH), 122.1 (C_{quart.}), 122.4 (C_{quart.}), 122.8 (C_{quart.}), 123.0 (CH), 123.4 (C_{quart.}), 123.7 (CH), 124.0 (CH), 124.0 (CH), 124.3 (CH), 127.7 (CH), 128.3 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 130.0 (CH), 135.7 (C_{quart.}), 135.9 (C_{quart.}), 136.7 (CH), 137.6 (CH), 137.7 (C_{quart.}), 138.6 (C_{quart.}), 144.5 (CH), 146.6 (CH), 148.7 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 164.3 (C_{quart.}), 165.6 (C_{quart.}).

EI-MS (m/z (%)): 347 ($[M]^+$, 15), 248 ($[M+H-C_5H_8O_2]^+$, 17), 247 ($[M-C_5H_8O_2]^+$, 100), 248 ($[M-C_5H_9O_2]^+$, 79), 230 ($[C_{17}H_{12}N]^+$, 17), 228 (21), 218 (32), 217 (24), 132 (24), 115 ($[C_9H_7]^+$, 15), 57 ($[C_4H_9]^+$, 36).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3059 (w), 2980 (w), 2929 (w), 1778 (w), 1732 (s), 1608 (m), 1585 (m), 1571 (w), 1465 (m), 1446 (m), 1388 (w), 1367 (m), 1346 (m), 1319 (m), 1294 (s), 1242 (m), 1220 (w), 1161 (m), 1141 (s), 1093 (s), 1072 (m), 1045 (w), 1006 (m), 977 (s), 941 (w), 916 (w), 852 (m), 802 (m), 785 (s), 765 (m), 752 (m), 742 (s), 729 (m), 690 (m), 632 (m).

EA: Berechnet für $C_{22}H_{21}NO_3$ (347.4): C 76.06, H 6.09, N 4.03; Gefunden: C 75.93, H 5.83, N 3.99.

tert-Butyl-2-oxo-3-((E)-3-(p-tolyl)allyliden)indolin-1-carboxylat (7f, KG-FW-002)**7f**C₂₃H₂₃NO₃

[361,44]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven Vier-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Arylallylidenindolinonen **7** wurden 351 mg (1.012 mmol, 51 %) der Verbindung **7d** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 9:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 50:50 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 9:1):

***E,E*-7f**: 0.39.

***Z,E*-7f**: 0.33.

Smp.: 97-98 °C.

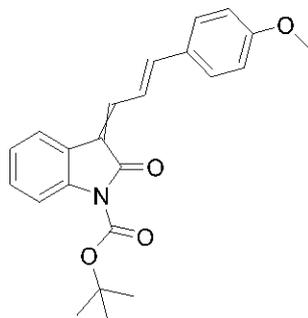
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.58 (s, 9 H), 1.59 (s, 9 H), 2.35 (s, 3 H), 2.36 (s, 3 H), 7.20 (td, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 1 H), 7.20 – 7.50 (m, 10 H), 7.54 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.68 – 7.85 (m, 7 H), 8.15 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 8.35 (dd, *J* = 15.6, 11.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ 20.9 (CH₃), 20.9 (CH₃), 27.6 (CH₃), 27.6 (CH₃), 83.3 (C_{quart.}), 83.4 (C_{quart.}), 114.2 (CH), 114.2 (CH), 119.4 (CH), 121.7 (C_{quart.}), 121.9 (CH), 122.1 (C_{quart.}), 122.2 (C_{quart.}), 122.7 (CH), 123.4 (C_{quart.}), 123.7 (CH), 123.8 (CH), 124.1 (CH), 127.6 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 132.9 (C_{quart.}), 133.2 (C_{quart.}), 136.9 (CH), 137.5 (C_{quart.}), 137.7 (CH), 138.4 (C_{quart.}), 139.7 (C_{quart.}), 140.0 (C_{quart.}), 144.6 (CH), 146.6 (CH), 148.6 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 164.2 (C_{quart.}), 165.4 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 361 ([M]⁺, 24), 262 (15), 261 ([M-C₅H₈O₂]⁺, 100), 261 ([M-C₅H₉O₂]⁺, 79), 244 ([M-C₅H₉O₃]⁺, 22), 232 ([C₁₃H₁₃NO+H]⁺, 16), 230 ([C₁₃H₁₂N]⁺, 12), 217 (24), 129 ([C₁₀H₁₀]⁺, 24), 57 (C₄H₉]⁺, 36).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3053 (w), 3005 (w), 2974 (w), 1776 (s), 1749 (m), 1734 (m), 1612 (m), 1591 (m), 1477 (w), 1450 (m), 1340 (m), 1323 (s), 1294 (s), 1282 (m), 1242 (m), 1182 (m), 1147 (s), 1128 (m), 1091 (s), 1064 (m), 1043 (w), 1028 (m), 997 (s), 966 (w), 885 (m), 846 (m), 802 (s), 794 (m), 775 (s), 761 (m), 732 (s), 723 (m), 678 (m).

EA: Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ (361.4): C 76.43, H 6.41, N 3.88; Gefunden: C 76.61, H 6.49, N 3.86.

tert-Butyl-3-((E)-3-(4-methoxyphenyl)allylidene)-2-oxoindolin-1-carboxylat (7g, FW-144)**7g**C₂₃H₂₃NO₄

[377,44]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven Vier-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Arylallylideneindolinonen **7** wurden 400 mg (1.061 mmol, 53 %) der Verbindung **7g** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 9:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 61:39 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 9:1):

***E,E*-7g**: 0.29.

***Z,E*-7g**: 0.24.

Smp.: 131-132 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆):

Charakteristische Signale für ***E,E*-7g**: δ 1.65 (s, 9 H), 7.64 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.74 (q, *J* = 12.0, 9.6 Hz, 2 H), 7.84 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 8.42 (dd, *J* = 15.4, 11.7 Hz, 1 H).

Charakteristische Signale für ***Z,E*-7g**: δ 1.63 (s, 9 H), 7.45 (d, *J* = 12.3 Hz, 1 H), 7.92 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 8.04 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H).

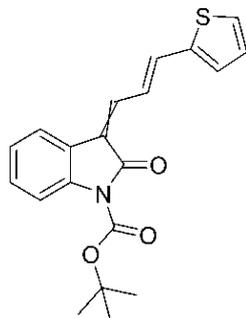
Weitere Signale für beide Isomere: δ 3.86 (s, 6 H), 6.97–7.02 (m, 4 H), 7.13–7.25 (m, 4 H), 7.56–7.62 (m, 4 H), 7.30 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.33–7.37 (m, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, Acetone-*d*₆): δ 28.3 (CH₃), 28.3 (CH₃), 55.8 (CH), 83.9 (C_{quart.}), 115.3 (CH), 115.4 (CH), 115.5 (CH), 115.5 (CH), 119.8 (CH), 121.8 (CH), 122.5 (C_{quart.}), 122.9 (CH), 123.2 (C_{quart.}), 123.8 (C_{quart.}), 124.2 (CH), 124.7 (C_{quart.}), 124.9 (CH), 124.9 (C_{quart.}), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (C_{quart.}), 130.1 (C_{quart.}), 130.3 (CH), 130.7 (CH), 137.9 (CH), 138.5 (CH), 139.1 (C_{quart.}), 140.1 (C_{quart.}), 145.3 (C_{quart.}), 146.8 (C_{quart.}), 150.3 (C_{quart.}), 150.3 (C_{quart.}), 162.2 (C_{quart.}), 162.4 (C_{quart.}), 165.3 (C_{quart.}), 166.5 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 377 ([M]⁺, 35), 277 ([C₁₈H₁₅NO₂]⁺, 100), 276 ([C₁₈H₁₄NO₂]⁺, 71), 260 ([C₁₇H₁₀NO₂]⁺, 20), 216 ([C₁₃H₁₄NO₂]⁺, 21), 204 (24), 145 ([C₁₀H₉NO₂]⁺, 33).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2982 (w), 2936 (w), 2839 (w), 1771 (w), 1728 (m), 1716 (m), 1583 (m), 1568 (m), 1558 (w), 1506 (m), 1456 (m), 1423 (w), 1367 (m), 1344 (m), 1292 (s), 1172 (m), 1139 (s), 1109 (w), 1089 (s), 1029 (m), 1004 (m), 981 (s), 968 (m), 885 (w), 844 (m), 831 (m), 813 (s), 777 (m), 752 (s), 738 (m), 678 (m).

EA: Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (377.4): C 73.19, H 6.14, N 3.71; Gefunden: C 72.95, H 5.88, N 3.57.

tert-Butyl-2-oxo-3-((E)-3-(thiophen-2-yl)allyliden)indolin-1-carboxylat (7h, FW-183)**7h**C₂₀H₁₉NO₃S

[353,43]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven Vier-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Arylallylidenindolinonen **7** wurden 398 mg (1.127 mmol, 56 %) der Verbindung **7h** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 4:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 52:48 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 4:1):***E,E*-7h**: 0.32.***Z,E*-7h**: 0.28.**Smp.**: 109-110 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.58 (s, 9 H), 1.59 (s, 9 H), 7.13 – 7.21 (m), 7.25 (td, *J* = 7.7, 7.6, 1.1 Hz, 1 H), 7.31 (td, *J* = 8.0, 7.9, 1.3 Hz, 1 H), 7.34 – 7.52 (m), 7.59 – 7.74 (m), 7.76 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H), 7.80 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.91 – 7.94 (m, 1 H), 8.13 (dd, *J* = 15.3, 11.6 Hz, 1 H).

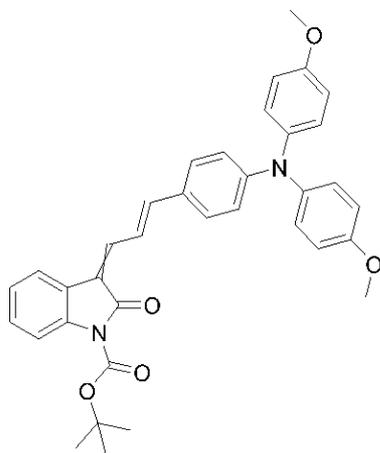
¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ 27.6 (CH₃), 27.6 (CH₃), 83.3 (C_{quart.}), 83.4 (C_{quart.}), 114.3 (CH), 114.3 (CH), 119.3 (CH), 121.5 (C_{quart.}), 122.0 (CH), 122.0 (C_{quart.}), 122.1 (C_{quart.}), 122.9 (CH), 123.2 (CH), 123.4 (C_{quart.}), 123.8 (CH), 124.2 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 130.4 (CH), 130.7 (CH), 136.2 (CH), 137.0 (CH), 137.0 (CH), 137.5 (C_{quart.}), 138.4 (C_{quart.}), 138.6 (CH), 140.8 (C_{quart.}), 141.4 (C_{quart.}), 148.5 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 164.2 (C_{quart.}), 165.3 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 353 ([M]⁺, 24), 254 ([M+H-C₅H₈O₂]⁺, 20), 253 ([M-C₅H₈O₂]⁺, 95), 252 ([M-C₅H₉O₂]⁺, 100), 236 ([M-C₅H₉O₃]⁺, 32), 252 (21), 224 (28), 223 (16), 190 ([C₁₁H₁₂NO₂]⁺, 13), 57 ([C₄H₉]⁺, 40).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2978 (w), 1739 (m), 1722 (s), 1600 (m), 1577 (m), 1463 (m), 1417 (w), 1352 (m), 1328 (m), 1296 (s), 1247 (m), 1213 (w), 1141 (s), 1089 (s), 1068 (m), 1047 (m), 1001 (m), 987 (m), 970 (m), 964 (m), 854 (w), 835 (m), 812 (m), 785 (m), 771 (m), 756 (m), 740 (m), 720 (s), 713 (s), 686 (m).

EA: Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$ (353.4): C 67.97, H 5.42, N 3.96, S 9.07; Gefunden: C 68.08, H 5.26, N 3.97, S 8.86.

tert-Butyl-3-((E)-3-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)allyliden)-2-oxoindoline-1-carboxylat (7i, FW-192)



7i

$C_{36}H_{34}N_2O_5$

[574,67]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven Vier-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Arylallylidenindolinonen **7** wurden 597 mg (1.041 mmol, 56 %) der Verbindung **7i** als roter Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 9:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 58:42 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 9:1):

***E,E*-7i**: 0.28.

***Z,E*-7i**: 0.26.

Smp.: 151 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.57 (s, 15 H), 3.75 (s, 6H), 3.75 (s, 6 H), 6.66 – 6.77 (m, 5 H), 6.89 – 7.02 (m, 10 H), 7.04 – 7.23 (m, 11 H), 7.19 – 7.47 (m, 8 H), 7.49 – 7.76 (m, 5 H), 7.79 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 1 H), 8.04 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 8.18 (dd, *J* = 15.4, 11.7 Hz, 1 H).

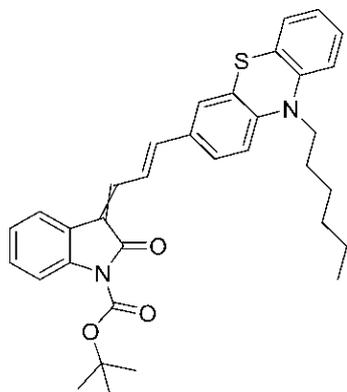
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 27.7 (CH₃), 27.7 (CH₃), 55.3 (CH₃, 2 C), 83.3 (C_{quart.}), 83.3 (C_{quart.}), 114.3 (CH), 115.1 (CH), 117.3 (CH), 117.7 (CH), 119.0 (CH), 119.7 (CH), 119.7 (C_{quart.}), 120.3 (C_{quart.}), 120.5 (CH), 122.6 (C_{quart.}), 123.3 (CH), 123.9 (C_{quart.}), 123.9 (CH), 124.1 (CH), 126.7 (C_{quart.}), 126.9 (C_{quart.}), 127.6 (CH), 127.6 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 129.3 (CH), 129.9 (CH), 137.1 (C_{quart.}), 137.8 (CH), 138.1 (C_{quart.}), 138.8 (CH), 138.8 (C_{quart.}), 138.9 (C_{quart.}), 145.4 (CH), 147.1 (CH), 148.8 (C_{quart.}), 148.9 (C_{quart.}), 150.1 (C_{quart.}), 150.3 (C_{quart.}), 156.5 (C_{quart.}), 156.6 (C_{quart.}), 164.4 (C_{quart.}), 165.6 (C_{quart.}).

HR-MS (ESI) (*m/z*) berechnet für (C₃₆H₃₃N₂O₅+H)⁺ = 575.2541; Gefunden: 575.2531.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2989 (w), 2978 (w), 2900 (w), 2831 (w), 1768 (w), 1722 (m), 1606 (w), 1570 (m), 1554 (m), 1546 (w), 1500 (s), 1458 (m), 1365 (m), 1350 (m), 1305 (m), 1292 (m), 1278 (m), 1242 (s), 1192 (m), 1141 (s), 1103 (m), 1087 (s), 1066 (w), 1041 (m), 1004 (m), 975 (m), 912 (w), 881 (w), 819 (m), 779 (m), 738 (m), 717 (m), 603 (m).

EA: Berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5$ (574.7): C 75.24, H 5.96, N 4.87; Gefunden: C 75.23, H 6.09, N 4.80.

**tert-Butyl-3-((E)-3-(10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)allyliden)-2-oxoindolin-1-carboxylat
(7j, FW-198)**



7j

$C_{34}H_{36}N_2O_3S$

[552,73]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven Vier-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Arylallylidenindolinonen **7** wurden 457 mg (0.830 mmol, 41 %) der Verbindung **7j** als roter Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 9:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 63:37 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 9:1):

***E,E*-7j:** 0.46.

***Z,E*-7j:** 0.39.

Smp.: 78-80 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 0.81 (d, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 1.15 – 1.26 (m, 8 H), 1.31 – 1.41 (m, 3 H), 1.57 (s, 4 H), 1.58 (s, 9 H), 1.61 – 1.70 (m, 1 H), 3.83 – 3.89 (m, 3 H), 6.93 – 7.03 (m, 5 H), 7.10 – 7.21 (m, 6 H), 7.24 (t, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 1 H), 7.27 – 7.32 (m, 3 H), 7.33 – 7.39 (m, 2 H), 7.42 (dd, *J* = 8.6, 2.0 Hz, 1 H), 7.57 (dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, 1 H), 7.61 – 7.68 (m, 3 H), 7.71 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.79 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 8.15 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 8.23 (dd, *J* = 15.5, 11.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 13.8 (CH₃), 22.0 (CH₂), 25.7 (CH₂), 26.1 (CH₂), 27.7 (CH₃), 27.7 (CH₃), 30.8 (CH₂), 46.7 (CH₂), 83.3 (C_{quart.}), 83.4 (C_{quart.}), 114.3 (CH), 114.3 (CH), 115.6 (CH), 115.9 (CH), 116.0 (CH), 116.0 (CH), 119.3 (CH), 121.1 (C_{quart.}), 121.1 (CH), 121.5 (C_{quart.}), 121.9 (CH), 122.3 (C_{quart.}), 122.6 (C_{quart.}), 122.6 (C_{quart.}), 122.9 (CH, 2C), 123.6 (C_{quart.}), 123.7 (C_{quart.}), 123.7 (CH), 123.8 (C_{quart.}), 123.9 (CH), 124.2 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (CH), 126.2 (CH), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 130.1 (C_{quart.}), 130.3 (C_{quart.}), 137.2 (CH), 137.4 (C_{quart.}), 137.9 (CH), 138.3 (C_{quart.}), 143.6 (C_{quart.}), 143.6

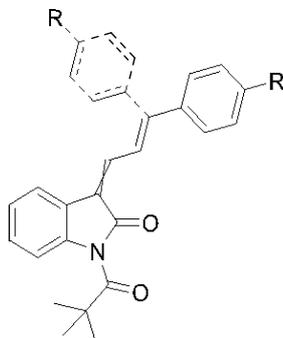
(CH), 145.8 (CH), 146.0 (C_{quart.}), 146.2 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 164.3 (C_{quart.}), 165.6 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 552 ([M]⁺, 14), 453 (28), 452 ([M+H-C₅H₉O₂]⁺, 100), 368 (21), 367 ([M+H-C₁₁H₂₂O₂]⁺, 78), 349 (21), 334 (16), 57 ([C₄H₉]⁺, 12), 56 ([C₄H₈]⁺, 97).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3061 (w), 2848 (w), 1774 (w), 1724 (m), 1699 (w), 1610 (w), 1583 (m), 1566 (m), 1494 (w), 1463 (s), 1442 (m), 1409 (w), 1359 (m), 1338 (m), 1300 (m), 1246 (m), 1215 (w), 1143 (s), 1087 (s), 1002 (m), 989 (m), 977 (m), 933 (w), 914 (w), 842 (m), 808 (m), 783 (m), 742 (m), 698 (w), 667 (w).

EA: Berechnet für C₃₄H₃₆N₂O₃S (552.7): C 73.88, H 6.57, N 5.07, S 5.80; Gefunden: C 74.00, H 6.71, N 4.94, S 5.73.

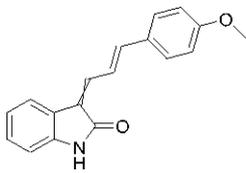
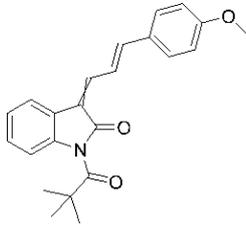
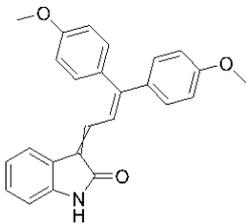
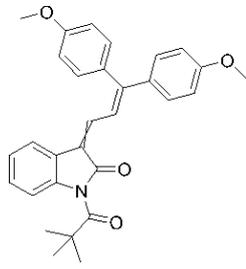
7.12. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Acylierung von 3-Arylallylidenindolinonen mittels der *Einhorn-Reaktion*

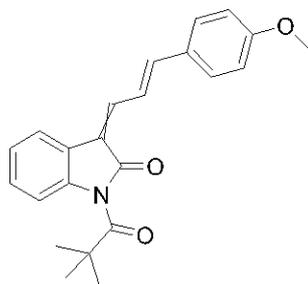


In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 1.0 Äquivalente des 3-Allylidenindolinon **5d** und **10e** in 5 mL/mmol Pyridin vorgelegt. Zu der Reaktionslösung wurden 1.2 Äquivalente des Pivaloylchlorids hinzugegeben und anschließend bei 120 °C 18 h lang gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktion mit 10 mL Wasser versetzt und mit 10 mL Ethylacetat aufgenommen. Die organische Phase wird dreimal mit 10 mL deionisiertem Wasser und einmal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Aceton (40:1) eingesetzt.

Tabelle 34: Zusammenfassung der experimentellen Daten zur Acylierung von 3-Allylidenindolinonen mittels der *Einhorn*-Acylierung.

Eintrag	3-Allylidenindolon	Produkt 8 (Ausbeute)	<i>E/Z</i> - Verhältnis
1	 <p>80 mg (0.280 mmol) von 5d</p>	 <p>88 mg, 0.240 mmol (87 %) von 8a</p>	67/33
2	 <p>192 mg (0.500 mmol) von 10e</p>	 <p>162 mg, 0.350 mmol (69 %) von 8b</p>	48/52

3-((E)-3-(4-Methoxyphenyl)allylidene)-1-pivaloylindolin-2-on (8a, FW-161)**8a**C₂₃H₂₃NO₃

[361,44]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Acylierung von 3-Allylidenindolinonen mittels der *Einhorn*-Reaktion wurden 88 mg (0.240 mmol, 87 %) der Verbindung **8a** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 20:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 67:33 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 20:1): 0.30.

Smp.: 223 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆):

Charakteristische Signale für ***E,E*-8a**: δ 1.39 (s, 9 H), 3.83 (s, 3 H), 7.23 (t, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 1 H), 7.33 (t, *J* = 7.9, 7.9 Hz, 1 H), 7.82 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 8.15 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H).

Charakteristische Signale für ***Z,E*-8a**: δ 1.41 (s, 9 H), 3.81 (s, 3 H), 7.18 (t, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 1 H), 7.61 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.75 (d, *J* = 11.6 Hz, 1 H), 8.27 (dd, *J* = 15.5, 11.6 Hz, 1 H).

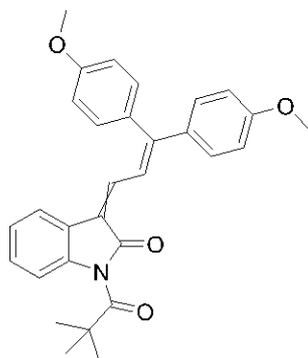
Weitere Signale für beide Isomere: δ 7.00 – 7.05 (m, 3H), 7.26 – 7.31 (m, 2H), 7.40 – 7.49 (m, 3 H), 7.66 – 7.73 (m, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-*d*₆): δ 26.4(CH₃), 26.5 (CH₃), 42.9 (C_{quart.}), 55.4 (CH₃), 113.8 (CH), 113.9 (CH), 114.5 (CH), 114.7 (CH), 119.4 (CH), 120.8 (CH), 121.4 (CH), 122.8 (C_{quart.}), 123.8 (CH), 123.9 (CH), 124.2 (CH), 124.5 (C_{quart.}), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.6 (CH), 130.4 (CH), 138.1 (C_{quart.}), 139.3 (C_{quart.}), 145.5 (C_{quart.}), 146.8 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 362 ([M+H]⁺, 13), 361 ([M]⁺, 64), 277 ([M+H-C₅H₉O]⁺, 51), 276 ([M-C₅H₉O]⁺, 100), 260 ([C₁₈H₁₄NO]⁺, 20), 233 (22), 216 ([C₁₃H₁₃NO₂]⁺, 36), 204 (45), 145 ([C₁₀H₉NO]⁺, 43).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3076 (w), 3055 (w), 2862 (w), 2933 (w), 2837 (w), 1724 (m), 1695 (m), 1581 (m), 1568 (m), 1508 (m), 1485 (w), 1454 (m), 1425 (w), 1392 (w), 1336 (m), 1309 (m), 1263 (m), 1249 (s), 1236 (m), 1192 (w), 1172 (s), 1159 (m), 1134 (s), 1118 (s), 1076 (s), 1066 (m), 1024 (m), 985 (w), 966 (m), 933 (m), 904 (w), 885 (m), 864 (m), 840 (m), 813 (s), 773 (s), 752 (s), 732 (s), 607 (m).

EA: Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ (361.4): C 76.43, H 6.41, N 3.88; Gefunden: C 76.41, H 6.47, N 3.76.

3-(3,3-Bis(4-methoxyphenyl)allylidene)-1-pivaloylindolin-2-on (8b, FW-160)**8b**C₃₀H₂₉NO₄

[467,57]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Acylierung von 3-Allylidenindolinonen mittels der *Einhorn*-Reaktion wurden 161 mg (0.350 mmol, 69 %) der Verbindung **8b** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 20:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Isomerenverhältnis von 48:52 (*E/Z*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 30:1): 0.38.

Smp.: 164 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.89 (s, 9 H), 0.95 (s, 9 H), 3.35 (s, 3 H), 3.36 (s, 3 H), 3.40 (s, 3 H), 3.41 (s, 3 H), 6.55 (dd, *J* = 8.9, 2.9 Hz, 4 H), 6.59 – 6.67 (m, 5 H), 6.73 – 6.82 (m, 7 H), 6.82 – 6.92 (m, 5 H), 6.95 (t, *J* = 8.5, 8.5 Hz, 3 H), 7.02 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.06 (d, *J* = 12.7 Hz, 1 H), 7.50 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.76 (d, *J* = 12.1 Hz, 1 H).

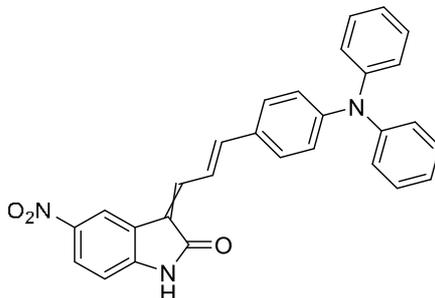
¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-*d*₆): δ 26.2 (CH₃), 26.3 (CH₃), 42.6 (C_{quart.}), 42.7 (C_{quart.}), 55.1 (CH₃), 55.1 (CH₃), 55.2 (CH₃), 55.2 (CH₃), 113.4 (CH), 113.6 (CH), 113.8 (CH), 113.8 (CH), 114.0 (CH), 114.1 (CH), 118.9 (CH), 119.4 (CH), 120.1 (CH), 121.3 (C_{quart.}), 122.1 (C_{quart.}), 122.9 (C_{quart.}), 123.3 (CH), 123.6 (CH), 124.0 (CH), 124.2 (C_{quart.}), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 129.7 (C_{quart.}), 129.7 (C_{quart.}), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 131.8 (CH), 132.0 (CH), 132.9 (C_{quart.}), 133.4 (C_{quart.}), 134.7 (CH), 135.0 (CH), 138.5 (C_{quart.}), 139.5 (C_{quart.}), 154.0 (C_{quart.}), 155.5 (C_{quart.}), 159.8 (C_{quart.}), 159.8 (C_{quart.}), 160.4 (C_{quart.}), 160.6 (C_{quart.}), 165.6 (C_{quart.}), 166.6 (C_{quart.}), 181.8 (C_{quart.}), 181.9 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 468 ([M+H]⁺, 12), 467 ([M]⁺, 49), 439 (25), 383 ([M+H-C₅H₉O]⁺, 30), 322 (22), 276 ([C₁₈H₁₄NO₂]⁺, 27), 275 ([C₁₈H₁₃NO₂]⁺, 47), 251 ([C₁₆H₁₅O₂]⁺, 33).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2931 (w), 2837 (w), 1718 (m), 1695 (m), 1573 (m), 1546 (w), 1504 (m), 1485 (w), 1456 (m), 1438 (w), 1392 (w), 1363 (m), 1303 (m), 1284 (m), 1247 (s), 1201 (w), 1163 (s), 1145 (m), 1134 (m), 1111 (m), 1078 (s), 1028 (s), 987 (w), 935 (w), 885 (w), 873 (w), 833 (s), 798 (w), 777 (m), 680 (w), 611 (m).

EA: Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ (467.6): C 77.07, H 6.25, N 3.00; Gefunden: C 76.86, H 6.11, N 2.98.

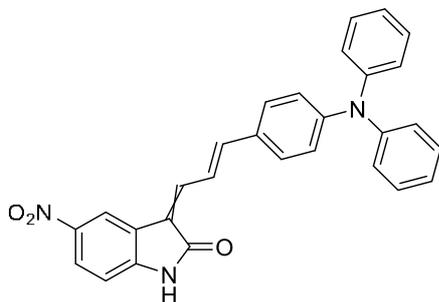
7.13. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von nitrosubstituiertem 3-Arylallylidenindolinon **9**



In einem sekuriertem Schlenkrohr wurden 13 mg (1.5 mol%) Pd₂dba₃, 11 mg (4.0 mol%) *CataCXium*[®] Ptb, 277 mg (1.00 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid, 92 mg (1.10 mmol) Natriumhydrogencarbonat, 112 mg (2.00 mol) Acrolein (**1a**) und 324 mg (1.00 mmol) 4-Brom-*N,N*-diphenylanilin **3p** unter Argonatmosphäre vorgelegt und in 6 mL trockenem DMF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei einer Temperatur von 100 °C 16 h lang gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und 61 mg (30.0 mol%) *L*-Tryptophan sowie 178 mg (1.00 mmol) 5-Nitroindolin-2-on (**2c**) hinzugegeben. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch auf 45 °C erwärmt und 2 h lang gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und erneut mit 30 mL Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite[®] adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Aceton eingesetzt.

Die Produktklasse schließt bei der Kristallisation Lösungsmittel ein. Deshalb wurde das Produkt nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck mit *n*-Pentan versetzt und im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ coevaporiert.

3-((E)-3-(4-(Diphenylamino)phenyl)allylidene)-5-nitroindolin-2-on (9, FW-239)**9**C₂₉H₂₁N₃O₃

[459,51]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von nitrosubstituiertem 3-Arylallylideneindolinon **9** wurden 372 mg (1.35 mmol, 67 %) der Verbindung **9** als roter Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 3:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 39:61 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc = 3:1):

***E,E*-9**: 0.25.

***Z,E*-9**: 0.15.

Smp.: 296 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.89 – 7.02 (m, 5 H), 7.03 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 7.06 – 7.28 (m, 14 H), 7.37 (td, *J* = 7.8, 7.8, 2.9 Hz, 8 H), 7.50 (t, *J* = 7.9, 7.9 Hz, 4 H), 7.53 – 7.66 (m, 1 H), 7.68 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.96 (d, *J* = 11.6 Hz, 1 H), 8.13 (m, 2 H), 8.27 (dd, *J* = 15.5, 11.6 Hz, 1 H), 8.53 (dd, *J* = 16.0, 2.3 Hz, 2 H), 11.17 (s, 1 H), 11.18 (s, 1 H).

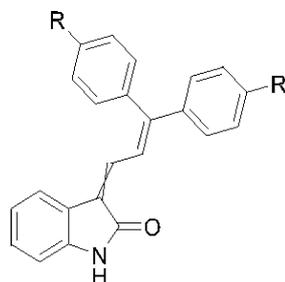
¹³C-NMR (151 MHz, DMSO): δ 109.2 (CH), 109.4 (CH), 113.6 (CH), 118.3 (CH), 120.4 (CH), 120.7 (CH), 121.1 (CH), 121.4 (C_{quart.}), 121.6 (CH), 122.6 (C_{quart.}), 124.2 (CH), 124.3 (CH), 124.4 (CH), 124.6 (C_{quart.}), 124.9 (CH), 125.1 (CH), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 128.6 (C_{quart.}), 129.0 (C_{quart.}), 129.2 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 138.7 (CH), 140.1 (CH), 141.8 (CH), 144.9 (C_{quart.}), 145.9 (C_{quart.}), 146.1 (C_{quart.}), 146.2 (C_{quart.}), 147.1 (CH), 147.3 (C_{quart.}), 147.8 (C_{quart.}), 148.9 (C_{quart.}), 149.2 (C_{quart.}), 168.3 (C_{quart.}), 169.0 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 460 ([M+H]⁺, 28), 459 ([M]⁺, 100), 431 (21), 291 ([M-N(C₆H₅)₂]⁺, 19).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1735 (m), 1589 (w), 1521 (m), 1492 (m), 1456 (w), 1342 (m), 1301 (m), 1271 (m), 1251 (m), 1145 (s), 1112 (m), 1004 (w), 835 (m), 752 (m), 696 (s).

EA: Berechnet für C₂₉H₂₁N₃O₃ (459.5): C 75.80, H 4.61, N 9.14; Gefunden: C 75.58, H 4.66, N 8.98.

7.14. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur konsekutiven *pseudo*-Vier-Komponentensynthese von zweifach arylsubstituierten 3-Allylidenindolonen **10**

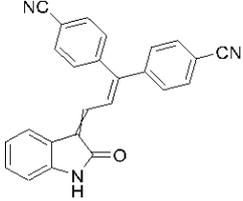
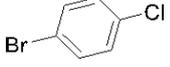
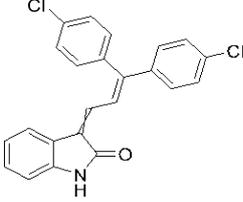
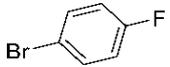
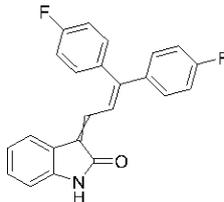
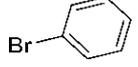
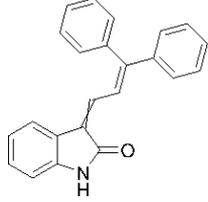
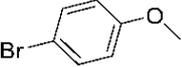
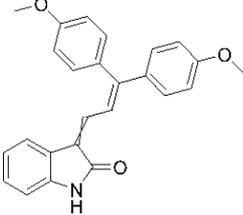


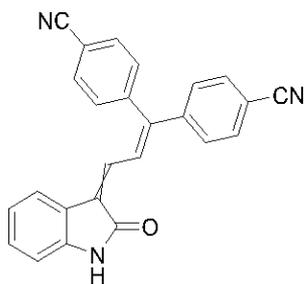
In einem Schlenkrohr wurden 27 mg (1.5 mol%) Pd₂dba₃, 22 mg (4.0 mol%) *CataCXium*[®] Ptb, 544 mg (2.00 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid, 420 mg (5.00 mmol) Natriumhydrogencarbonat, 112 mg (2.00 mmol) Acrolein (**1a**) und 5.00 mmol Arylbromid unter Argonatmosphäre vorgelegt und in 6 mL trockenem DMF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei einer Temperatur von 100 °C 16 h lang gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und 122 mg (30 mol%) *L*-Tryptophan und 266 mg (2.00 mmol) Indolin-2-on (**2a**) hinzugegeben. Abschließend wurde bei 35 °C 4 h lang gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und erneut mit 30 mL Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite[®] adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Aceton oder *n*-Hexan und Ethylacetat eingesetzt.

Die Produktklasse schließt bei der Kristallisation Lösungsmittel ein. Deshalb wurde das Produkt nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck mit *n*-Pentan versetzt und im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ coevaporiert.

Tabelle 35: Zusammenfassung der experimentellen Daten zur konsekutiven *pseudo*-Vier-Komponentensynthese von zweifach arylsubstituierten 3-Allylidenindolonen **10**.

Eintrag	Arylbromid 3	Produkt 10 (Ausbeute)	<i>E/Z</i> - Verhältnis
1	 910 mg (5.00 mmol) von 3b	 365 mg (49 %) von 10a	39/61
2	 957 mg (5.00 mmol) von 3d	 348 mg (46 %) von 10b	56/44
3	 875 mg (5.00 mmol) von 3f	 359 mg (48 %) von 10c	53/47
4	 785 mg (5.00 mmol) von 3g	 326 mg (50 %) von 10d	50/50
5	 935 mg (5.00 mmol) von 2g	 384 mg (53 %) von 10e	38/62

4,4'-(3-(2-Oxoindolin-3-yliden)prop-1-en-1,1-diyl)dibenzonitril (10a, FW-164)**10a**C₂₅H₁₅N₃O

[373,41]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven *pseudo*-Vier-Komponentensynthese von zweifach arylsubstituierten 3-Allylidenindolinonen **10** wurden 365 mg (0.97 mmol, 49 %) der Verbindung **10a** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 4:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Isomerenverhältnis von 39:61 (*E/Z*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 4:1):**E-10a:** 0.35.**Z-10a:** 0.31.**Smp.:** 220 °C (Zersetzung).

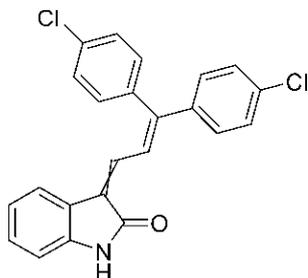
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.79 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.82 – 6.93 (m, 2 H), 7.01 (t, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 1 H), 7.05 (d, *J* = 11.9 Hz, 1 H), 7.17 (t, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 1 H), 7.25 (t, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 1 H), 7.33 (dd, *J* = 7.7, 3.5 Hz, 1 H), 7.47 (dd, *J* = 19.9, 8.0 Hz, 5 H), 7.60 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.79 (d, *J* = 12.6 Hz, 1 H), 7.84 – 7.92 (m, 3 H), 8.01 (dd, *J* = 14.0, 7.9 Hz, 3 H), 8.64 (d, *J* = 11.9 Hz, 1 H), 10.52 (s, 1 H), 10.61 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 109.6 (CH), 110.0 (CH), 111.2 (C_{quart.}), 111.4 (C_{quart.}), 111.5 (C_{quart.}), 111.7 (C_{quart.}), 118.5 (C_{quart.}), 118.5 (C_{quart.}), 120.5 (CH), 121.1 (CH), 121.5 (C_{quart.}), 121.6 (CH), 123.0 (C_{quart.}), 124.7 (CH), 125.3 (CH), 125.8 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (C_{quart.}), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 130.1 (CH), 131.3 (CH), 131.4 (CH), 132.5 (CH), 132.6 (CH), 132.7 (CH), 141.5 (C_{quart.}), 141.6 (C_{quart.}), 141.8 (C_{quart.}), 143.7 (C_{quart.}), 144.4 (C_{quart.}), 146.7 (C_{quart.}), 146.8 (C_{quart.}), 148.3 (C_{quart.}), 168.0 (C_{quart.}), 168.4 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 374 ([M+H]⁺, 25), 373 ([M]⁺, 100), 372 ([M-H]⁺, 55), 356 ([M-OH]⁺, 28), 271 ([M-C₇H₄N]⁺, 35), 242 ([C₁₇H₁₀N₂]⁺, 26), 132 ([C₈H₅NO]⁺, 56).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3159 (w), 3059 (w), 2893 (w), 2825 (w), 2225 (m), 1730 (w), 1701 (s), 1681 (s), 1604 (m), 1593 (m), 1570 (w), 1502 (w), 1465 (s), 1411 (m), 1348 (m), 1317 (w), 1259 (w), 1207 (m), 1190 (m), 1101 (m), 1018 (w), 920 (m), 839 (s), 825 (m), 790 (m), 784 (s), 680 (w), 651 (w).

EA: Berechnet für $C_{25}H_{15}N_3O$ (373.41): C 80.41, H 4.05, N 11.25; Gefunden: C 80.52, H 3.99, N 10.96.

3-(3,3-Bis(4-chlorphenyl)allyliden)indolin-2-on (10b, FW-187-NH + SOS-023)**10b**C₂₃H₁₅Cl₂NO

[392,28]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven *pseudo*-Vier-Komponentensynthese von zweifach arylsubstituierten 3-Allylidenindolinonen **10** ergab die Reaktion 358 mg (0.91 mmol, 46 %) der Verbindung **10b** als gelben Feststoff. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 4:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Isomerenverhältnis von 56:44 (*E/Z*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 4:1):**E-10b**: 0.38.**Z-10b**: 0.33.**Smp.**: 228.0 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.73 – 7.05 (m, 6 H), 7.06 – 7.25 (m, 4 H), 7.26 – 7.40 (m, 8 H), 7.40 – 7.52 (m, 6 H), 7.54 – 7.68 (m, 6 H), 7.86 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 8.46 (d, *J* = 11.9 Hz, 1 H), 10.50 (s, 1 H), 10.57 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 109.5 (CH), 109.9 (CH), 120.2 (CH), 121.1 (CH), 121.5 (CH), 121.8 (C_{quart.}), 122.8 (CH), 123.3 (CH), 124.4 (CH), 126.9 (C_{quart.}), 127.6 (C_{quart.}), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 130.9 (CH), 132.2 (CH), 132.3 (CH), 133.5 (C_{quart.}), 133.7 (C_{quart.}), 133.7 (C_{quart.}), 134.1 (C_{quart.}), 136.1 (C_{quart.}), 136.3 (C_{quart.}), 138.9 (C_{quart.}), 139.6 (C_{quart.}), 141.1 (C_{quart.}), 142.5 (C_{quart.}), 148.4 (C_{quart.}), 150.3 (C_{quart.}), 168.2 (C_{quart.}), 168.7 (C_{quart.}).

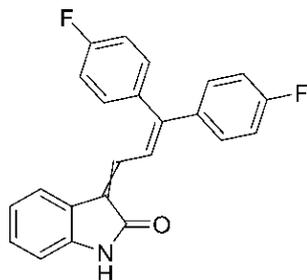
EI-MS (*m/z* (%)): 394 ([M+2H]²⁺, 15), 393 ([M+H]⁺, 50), 392 ([M]⁺, 37), 391 ([M-H]⁺, 84), 390 (33), 376 ([M+H-O]⁺, 15), 374 ([M-HO]⁺, 23), 356 ([M-Cl]⁺, 21), 355 ([M-HCl]⁺, 11), 338 (14), 327 ([M-CHOC]⁺, 13), 303 ([M-H₂OCl₂]⁺, 10), 292 (16), 291 (25), 290 (12), 282 ([M(¹³C)-C₆H₃Cl]⁺, 17), 281 ([M+H-C₆H₄Cl]⁺, 29), 280 ([M-C₆H₄Cl]⁺, 49), 279 ([M-C₆H₅Cl]⁺, 50), 276 (22), 275 (64), 274 (11), 263 ([M+H-C₈H₄NO₂]⁺, 12), 262 ([M+H-C₈H₄NO₂]⁺, 14), 261 ([M-C₈H₄NO₂]⁺, 33), 260 ([M-C₈H₅NO₂]⁺, 13), 259 (62), 217 (20), 216 (17), 189 (19), 171 ([M+H-C₁₂H₇Cl₂]⁺, 34), 170 ([M-C₁₂H₇Cl₂]⁺, 100), 161 ([M-C₁₃H₁₁OCl]⁺, 26), 160 ([M-C₁₃H₁₂OCl]⁺, 23), 154 ([M-C₁₂H₇OCl₂]⁺, 13), 152 (13), 151 (24), 146 (38), 144 ([M-C₁₄H₉Cl₂]⁺, 11), 138 (31), 135 (13),

132 (38), 131 (14), 125 ($[M-C_{13}H_{10}OCl_2]^+$, 12), 119 ($[M-C_{16}H_{10}Cl_2]^+$, 10), 115 ($[M-C_{15}H_{10}OCl_2]^+$, 24), 105 ($[M-C_{16}H_{10}OCl_2]^+$, 65), 104 ($[M-C_{16}H_{11}OCl_2]^+$, 16), 103 ($[M-C_{16}H_{11}OCl_2]^+$, 13), 79 (13), 77 ($[M-C_{17}H_{10}OCl_2]^+$, 17).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3136 (w), 3061 (w), 3028 (w), 2961 (w), 2882 (w), 2805 (w), 1705 (s), 1682 (m), 1652 (w), 1618 (m), 1599 (m), 1558 (w), 1487 (m), 1464 (m), 1404 (w), 1344 (m), 1312 (w), 1267 (w), 1217 (m), 1188 (m), 1177 (m), 1148 (w), 1090 (s), 1012 (m), 984 (w), 926 (w), 914 (w), 824 (s), 783 (m), 743 (s), 718 (w), 694 (m), 675 (w), 656 (w), 644 (w).

EA: Berechnet für $C_{23}H_{15}Cl_2NO$ (392.28): C 70.42, H 3.85, N 3.57; Gefunden: C 70.44, H 3.95, N 3.59.

HR-MS (ESI) (m/z) berechnet für $(C_{23}H_{15}^{35}Cl_2NO+H)^+$ = 391.0603; Gefunden $(C_{23}H_{15}^{35}Cl_2NO+H)^+$: 391.0604.

3-(3,3-Bis(4-fluorphenyl)allyliden)indolin-2-on (10c, FW-131)**10c**C₂₃H₁₅F₂NO

[359,38]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven *pseudo*-Vier-Komponentensynthese von zweifach arylsubstituierten 3-Allylidenindolinonen **10** ergab die Reaktion 350 mg (0.97 mmol, 48 %) der Verbindung **10c** als gelber Feststoff. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EtOAc = 4:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Isomerenverhältnis von 53:47 (*E/Z*) vor.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc = 4:1):***E*-10c**: 0.27.***Z*-10c**: 0.17.***E*-10c**:**Smp.**: 239 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.79 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.86 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.10 (d, *J* = 11.9 Hz, 1 H), 7.15 (td, *J* = 7.7, 1.0 Hz, 1 H), 7.22 – 7.40 (m, 9 H), 8.41 (d, *J* = 11.9 Hz, 1 H), 10.57 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 109.5 (CH), 115.5 (d, *J*_{C-F} = 4.8 Hz, CH), 115.8 (d, *J*_{C-F} = 4.9 Hz, CH), 119.9 (CH), 121.0 (CH), 122.6 (CH), 123.4 (C_{quart.}), 126.3 (C_{quart.}), 129.1 (CH), 130.0 (d, *J*_{C-F} = 8.5 Hz, CH), 131.3 (CH), 132.6 (d, *J*_{C-F} = 8.4 Hz, CH), 133.8 (d, *J*_{C-F} = 3.2 Hz, C_{quart.}), 137.5 (d, *J*_{C-F} = 3.2 Hz, C_{quart.}), 141.0 (C_{quart.}), 149.0 (C_{quart.}), 160.7 (d, *J*_{C-F} = 22.2 Hz, C_{quart.}), 164.0 (d, *J*_{C-F} = 23.6 Hz, C_{quart.}), 168.2 (C_{quart.}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, DMSO-*d*₆): δ -112.35, -111.87.

EI-MS (*m/z* (%)): 359 ([M]⁺, 100), 358 ([M-H]⁺, 32), 340 ([M-F]⁺, 16), 264 ([M-C₆H₄F]⁺, 29), 263 ([M-C₆H₅F]⁺, 38), 227 ([C₁₅H₁₁F₂]⁺, 33).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2969 (w), 2972 (w), 2900 (w), 1681 (m), 1618 (w), 1585 (m), 1502 (m), 1465 (m), 1413 (w), 1348 (m), 1309 (w), 1265 (w), 1219 (s), 1176 (w), 1161 (m), 1056 (m), 1012 (m), 948 (w), 927 (w), 908 (w), 835 (s), 790 (m), 736 (m), 659 (m).

EA: berechnet für C₂₃H₁₅F₂NO (359.4): C 76.87, H 4.21, N 3.90; Gefunden: C 76.60, H 4.32, N 3.81.

E-10c:

Smp.: 226 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.85 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 6.93 – 7.06 (m, 2 H), 7.20 – 7.41 (m, 9 H), 7.48 (dd, *J* = 8.8, 5.5 Hz, 2 H), 7.58 (d, *J* = 12.5 Hz, 1 H), 7.85 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 10.49 (s, 1 H).

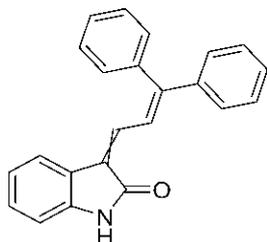
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 109.8 (CH), 115.5 (d, *J*_{C-F} = 2.8 Hz, CH), 115.8 (d, *J*_{C-F} = 2.7 Hz, CH), 121.5 (CH), 121.9 (CH), 122.1 (C_{quart.}), 124.3 (CH), 127.0 (C_{quart.}), 129.4 (CH), 130.4 (d, *J*_{C-F} = 8.5 Hz, CH), 130.9 (CH), 132.5 (d, *J*_{C-F} = 8.4 Hz, CH), 134.0 (d, *J*_{C-F} = 3.3 Hz, C_{quart.}), 136.9 (d, *J*_{C-F} = 3.1 Hz, C_{quart.}), 142.3 (C_{quart.}), 150.9 (C_{quart.}), 160.9 (d, *J*_{C-F} = 33.7 Hz, C_{quart.}), 164.1 (d, *J*_{C-F} = 35.1 Hz, C_{quart.}), 168.8 (C_{quart.}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, DMSO-*d*₆): δ -112.16, -111.51.

EI-MS (*m/z* (%)): 360 ([M+H]⁺, 76) 359 ([M]⁺, 100), 358 ([M-H]⁺, 35), 340 ([M-F]⁺, 17), 264 ([M-C₆H₄F]⁺, 34), 263 ([M-C₆H₅F]⁺, 40), 227 ([C₁₅H₁₁F₂]⁺, 38).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3165 (w), 3143 (w), 3070 (w), 3026 (w), 2891 (w), 2821 (w), 1683 (s), 1620 (w), 1587 (s), 1568 (m), 1558 (m), 1504 (s), 1463 (m), 1417 (w), 1354 (m), 1315 (m), 1296 (m), 1222 (s), 1180 (s), 1153 (s), 1130 (w), 1095 (m), 1012 (m), 991 (w), 881 (m), 833 (s), 815 (m), 788 (m), 744 (s), 725 (m), 694 (m), 661 (m).

EA: berechnet für C₂₃H₁₅F₂NO (359.4): C 76.87, H 4.21, N 3.90; Gefunden: C 76.62, H 4.35, N 3.82.

3-(3,3-Diphenylallyliden)indolin-2-on (10d, FW-142 (136))**10d**C₂₃H₁₇NO

[323,40]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven *pseudo*-Vier-Komponentensynthese von zweifach arylsubstituierten 3-Allylidenindolinonen **10** ergab die Reaktion 326 mg (1.00 mmol, 50 %) der Verbindung **10d** als gelber Feststoff. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 5:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Isomerenverhältnis von 50:50 (*E/Z*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 5:1):**E-10d:** 0.27.**Z-10d:** 0.17.**Smp.:** 217 °C.**¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆):**

E-10d: δ 6.79 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 6.85 (td, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 1H), 7.09 – 7.19 (m, 3 H), 7.25 – 7.34 (m, 4 H), 7.38 – 7.44 (m, 3 H), 7.49 – 7.57 (m, 3 H), 8.46 (d, *J* = 11.9 Hz, 1 H), 10.56 (s, 1 H).

Z-10d: δ 6.79 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.83 – 6.86 (m, 2 H), 7.00 – 7.05 (m, 2 H), 7.10 – 7.17 (m, 3 H), 7.23 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.25 – 7.28 (m, 4 H), 7.30 – 7.33 (m, 2 H), 7.37 – 7.44 (m, 8 H), 7.49 – 7.55 (m, 6 H), 7.61 (d, *J* = 12.6 Hz, 1 H), 7.83 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 8.46 (d, *J* = 11.9 Hz, 1 H), 10.48 (s, 1 H), 10.56 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆):

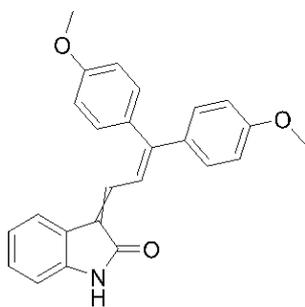
E-10d: δ 109.5 (CH), 119.6 (CH), 121.1 (CH), 122.4 (CH), 123.4 (C_{quart.}), 126.0 (C_{quart.}), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 130.5 (CH), 131.6 (CH), 137.7 (C_{quart.}), 141.0 (C_{quart.}), 141.0 (C_{quart.}), 151.5 (C_{quart.}), 168.3 (C_{quart.}).

Z-10d: δ 109.5 (CH), 109.8 (CH), 119.6 (CH), 121.1 (CH), 121.5 (CH), 121.8 (CH), 122.0 (C_{quart.}), 122.4 (CH), 123.4 (C_{quart.}), 124.1 (CH), 126.0 (C_{quart.}), 126.8 (C_{quart.}), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 129.3 (CH), 130.3 (CH), 130.5 (CH), 131.3 (CH), 131.6 (CH), 137.7 (C_{quart.}), 137.8 (C_{quart.}), 140.5 (C_{quart.}), 141.0 (C_{quart.}), 141.0 (C_{quart.}), 142.3 (C_{quart.}), 151.4 (C_{quart.}), 153.3 (C_{quart.}), 168.3 (C_{quart.}), 168.8 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 324 ([M+H]⁺, 25), 323 ([M]⁺, 80), 322 ([M-H]⁺, 29), 246 ([M-C₆H₅]⁺, 34), 245 ([M-C₆H₆]⁺, 25), 217 (25), 192 ([C₁₅H₁₂]⁺, 22), 191 ([C₁₅H₁₁]⁺, 100), 178 (29), 165 (24).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3169 (w), 3134 (w), 3059 (w), 3024 (w), 2893 (w), 2825 (w), 1683 (s), 1618 (m), 1600 (s), 1577 (m), 1558 (m), 1489 (w), 1463 (m), 1442 (m), 1417 (w), 1369 (w), 1346 (m), 1319 (w), 1247 (w), 1219 (w), 1186 (m), 1178 (m), 1130 (w), 1074 (w), 1028 (w), 991 (w), 929 (m), 875 (w), 788 (m), 761 (s), 736 (s), 725 (m), 692 (s), 673 (s), 630 (m).

EA: berechnet für C₂₃H₁₇NO (323.4): C 85.42, H 5.30, N 4.33; Gefunden: C 85.14, H 5.22, N 4.26.

3-(3,3-Bis(4-methoxyphenyl)allyliden)indolin-2-on (10e, FW-118)**10e**C₂₅H₂₁NO₃

[383,45]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur konsekutiven *pseudo*-Vier-Komponentensynthese von zweifach arylsubstituierten 3-Allylidenindolinonen **10** ergab die Reaktion 384 mg (1.06 mmol, 53 %) der Verbindung **10e** als oranger Feststoff. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EtOAc = 4:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Isomerenverhältnis von 38:62 (*E/Z*) vor.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc = 4:1):**E-10e:** 0.27.**Z-10e:** 0.17.**E-8e:****Smp.:** 226 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.79 (s, 3 H), 3.84 (s, 3 H), 6.79 (d, *J* = 7.1 Hz, 1 H), 6.82 – 6.88 (m, 1 H), 7.03 (m, 4 H), 7.10 – 7.30 (m, 9 H), 8.30 (d, *J* = 11.7 Hz, 1 H), 10.50 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 55.2 (CH₃), 55.3 (CH₃), 109.4 (CH), 113.9 (CH), 114.1 (CH), 119.3 (CH), 120.5 (CH), 120.9 (CH), 123.8 (C_{quart.}), 124.5 (C_{quart.}), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 130.0 (C_{quart.}), 132.0 (CH), 132.6 (CH), 133.8 (C_{quart.}), 140.6 (C_{quart.}), 151.5 (C_{quart.}), 159.6 (C_{quart.}), 160.1 (C_{quart.}), 168.4 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 384 ([M+H]⁺, 26), 383 ([M]⁺, 100), 382 ([M-H]⁺, 28), 276 ([M-C₇H₇O]⁺, 56), 275 ([M-C₇H₈O]⁺, 87), 251 ([C₁₇H₁₇O₂]⁺, 37), 145 ([C₉H₇NO]⁺, 23).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3157 (w), 3130 (w), 2956 (w), 2900 (w), 2835 (w), 1683 (m), 1602 (m), 1583 (m), 1573 (m), 1552 (m), 1504 (m), 1467 (m), 1369 (m), 1346 (m), 1246 (s), 1222 (m), 1174 (s), 1138 (m), 1097 (w), 1026 (s), 910 (m), 835 (s), 821 (m), 788 (m), 740 (s), 657 (m).

EA: berechnet für $C_{25}H_{21}NO_3$ (383.5): C 78.31, H 5.52, N 3.65; Gefunden: C 78.24, H 5.53, N 3.74.

Z-10e:

Smp.: 231 °C.

1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 3.80 (s, 3 H), 3.85 (s, 3 H), 6.84 (d, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 6.96 – 7.02 (m, 3 H), 7.08 (dd, $^3J = 9.2, 2.5$ Hz, 3 H), 7.19 (m, 3 H), 7.35 – 7.41 (m, 2 H), 7.45 (d, $^3J = 12.6$ Hz, 1 H), 7.78 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H), 10.43 (s, 1 H).

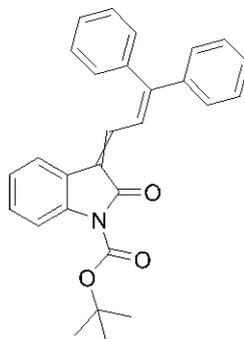
^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ 55.2 (CH₃), 55.3 (CH₃), 109.7 (CH), 114.0 (CH), 114.2 (CH), 119.8 (CH), 121.5 (CH), 122.3 (C_{quart.}), 123.8 (CH), 125.3 (C_{quart.}), 128.8 (CH), 130.0 (CH), 130.1 (C_{quart.}), 131.9 (CH), 132.3 (CH), 133.3 (C_{quart.}), 142.0 (C_{quart.}), 153.4 (C_{quart.}), 159.7 (C_{quart.}), 160.4 (C_{quart.}), 169.0 (C_{quart.}).

EI-MS (m/z (%)): 384 ([M+H]⁺, 35) 383 ([M]⁺, 100), 382 ([M-H]⁺, 28), 276 ([M-C₇H₇O]⁺, 56), 275 ([M-C₇H₈O]⁺, 87), 251 ([C₁₇H₁₇O₂]⁺, 37), 227 ([C₁₅H₁₅O₂]⁺, 48).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3167 (w), 2997 (w), 2933 (w), 2839 (w), 1689 (s), 1585 (s), 1571 (m), 1546 (m), 1504 (m), 1462 (m), 1442 (w), 1425 (w), 1354 (w), 1315 (m), 1300 (m), 1261 (m), 1242 (s), 1224 (m), 1180 (s), 1149 (m), 1091 (m), 1028 (s), 991 (w), 941 (m), 912 (m), 887 (w), 831 (s), 806 (m), 765 (m), 744 (s), 731 (m), 694 (m), 659 (m).

EA: berechnet für $C_{25}H_{21}NO_3$ (383.5): C 78.31, H 5.52, N 3.65; Gefunden: C 78.04, H 5.54, N 3.54.

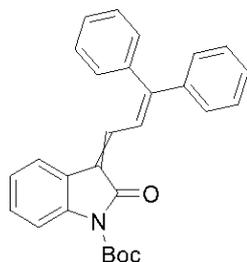
7.15. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese des Boc-geschützten 3-Diphenylallylidenindolinons **11d**



In einem sekuriertem Schlenkrohr wurden 13 mg (1.5 mol%) Pd₂dba₃, 11 mg (4.0 mol%) *CataCXium*[®] Ptb, 277 mg (1.00 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid, 210 mg (2.50 mmol) Natriumhydrogencarbonat, 112 mg (1.00 mmol) Acrolein (**1a**) und 2.50 mmol Arylbromid unter Argonatmosphäre vorgelegt und in 6 mL trockenem DMF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei einer Temperatur von 100 °C 16 h lang gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und es wurden 61 mg (30 mol%) *L*-Tryptophan sowie 233 mg (1.00 mmol) des Boc-geschützten 2-Oxindol (**4b**) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 45 °C erwärmt und 2 h lang gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und erneut mit 30 mL Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite[®] adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Aceton (6:1, v/v) eingesetzt.

Die Produktklasse schließt bei der Kristallisation Lösungsmittel ein. Deshalb wurde das Produkt nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck mit *n*-Pentan versetzt und im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ coevaporiert.

tert-Butyl-3-(3,3-diphenylallylidene)-2-oxoindolin-1-carboxylat (11d, FW-134)**11d**C₂₈H₂₅NO₃

[423,51]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese des Boc-geschützten 3-Diphenylallylideneindolinons **11d** wurden 220 mg (0.52 mmol, 52 %) der Verbindung **11d** als gelber Feststoff erhalten.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 8:1):

E-11d: 0.38.

Z-11d: 0.35.

Smp.: 176-177 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆):

Charakteristische Signale für **E-11d**: δ 1.54 (s, 9 H), 7.09 (td, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 1 H), 7.12 – 7.22 (m, 2 H), 7.67 (d, *J* = 12.6 Hz, 1 H), 8.35 (d, *J* = 12.0 Hz, 1 H).

Charakteristische Signale für **Z-11d**: δ 1.59 (s, 9 H), 7.64 – 7.74 (m, 1 H).

Weitere Signale für beide Isomere: δ 7.27 (m, 8 H), 7.31 – 7.40 (m, 4 H), 7.44 (m, 10 H), 7.54 (m, 7H), 7.82 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 8.01 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H).

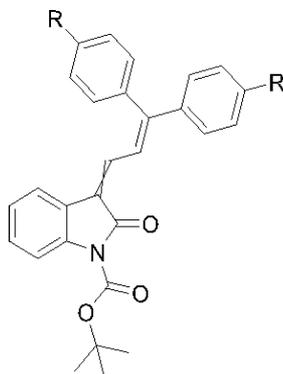
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 27.7 (CH₃), 27.7 (CH₃), 83.6 (C_{quart.}), 83.6 (C_{quart.}), 114.5 (CH), 119.3 (CH), 121.6 (CH), 122.1 (C_{quart.}), 122.3 (CH), 122.4 (C_{quart.}), 123.1 (C_{quart.}), 123.2 (C_{quart.}), 123.7 (C_{quart.}), 123.9 (CH), 124.1 (CH), 124.5 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 130.6 (CH), 133.5 (CH), 133.6 (CH), 137.5 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 138.8 (C_{quart.}), 140.2 (C_{quart.}), 140.9 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 153.8 (C_{quart.}), 155.3 (C_{quart.}), 164.4 (C_{quart.}), 165.6 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 423 ([M]⁺, 20), 323 ([M-C₅H₈O₂]⁺, 100), 322 ([M-C₅H₉O₂]⁺, 70), 246 ([C₁₇H₁₁O+H]⁺, 27), 245 ([C₁₇H₁₁O]⁺, 15), 191 ([C₁₅H₁₁]⁺, 35).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3101 (w), 3055 (w), 2985 (w), 2912 (w), 1726 (s), 1716 (m), 1695 (w), 1608 (m), 1597 (m), 1558 (w), 1492 (w), 1460 (m), 1433 (w), 1392 (w), 1359 (m), 1300 (s), 1290 (m), 1251 (m), 1203 (w), 1143 (s), 1089 (s), 1072 (m), 1028 (m), 999 (m), 916 (m), 900 (w), 879 (m), 840 (m), 783 (s), 761 (s), 746 (m), 700 (s), 690 (s).

EA: Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ (423.5): C 79.41, H 4.95, N 3.31; Gefunden: C 79.66, H 6.02, N 3.28.

7.16. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur *pseudo*-Fünf-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolinonen **11**

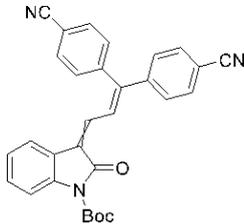
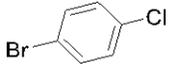
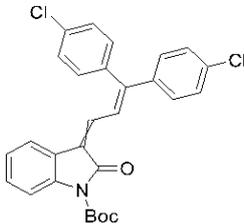
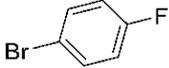
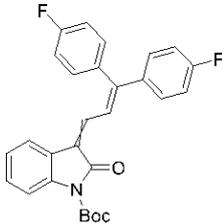
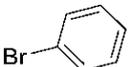
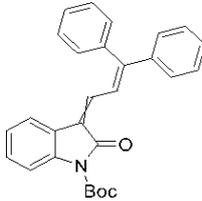


In einem sekuriertem Schlenkrohr wurden 27 mg (1.5 mol%) Pd₂dba₃, 22 mg (4.0 mol%) *CataCXium*[®] Ptb, 554 mg (2.00 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid, 420 mg (5.00 mmol) Natriumhydrogencarbonat, 112 mg (2.00 mmol) Acrolein (**1a**) und 5.00 mmol Arylbromid unter Argonatmosphäre vorgelegt und in 7 mL trockenem DMF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei einer Temperatur von 100 °C 16 h lang gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und es wurden 61 mg (30 mol%) *L*-Tryptophan sowie 233 mg (1.00 mmol) des Indolin-2-ons **4a** hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 45 °C erwärmt und 2 h lang gerührt. Im Anschluss wurden mmol Natriumcarbonat und mmol Boc-Anhydrid zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und bei einer Temperatur von 50 °C 16 h lang gerührt

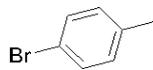
Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden gesammelt und erneut mit 30 mL Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite[®] adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Aceton eingesetzt.

Die Produktklasse schließt bei der Kristallisation Lösungsmittel ein. Deshalb wurde das Produkt nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck mit *n*-Pentan versetzt und im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ coevaporiert. Da sich manche dargestellten Derivate in *n*-Pentan lösen wurden diese über Nacht im Gefrierschrank ausgefällt.

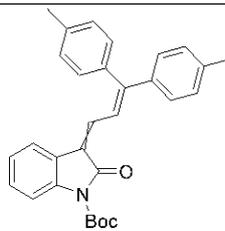
Tabelle 36: Zusammenfassung der experimentellen Daten zur *pseudo*-Fünf-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolinonen **11**.

Eintrag	Arylbromid 3	Produkt 11 (Ausbeute)	<i>E/Z</i> - Verhältnis
1	 910 mg (5.00 mmol) von 3b	 378 mg, 0.80 mmol (40 %) von 11a	63/37
2	 957 mg (5.00 mmol) von 3d	 438 mg, 0.89 mmol (44 %) von 11b	51/49
3	 875 mg (5.00 mmol) von 3e	 680 mg, 1.48 mmol (74 %) von 11c	56/44
4	 785 mg (5.00 mmol) von 3g	 541 mg, 1.28 mmol (64 %) von 11d	41/59

5



855 mg (5.00 mmol) von **3i**



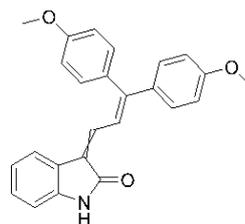
62/38

677 mg, 1.40 mmol
(70 %) von **11e**

6



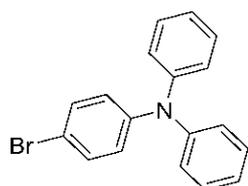
935 mg (5.00 mmol) von **3j**



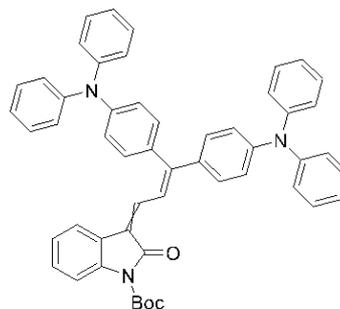
41/59

396 mg, 0.82 mmol
(41 %) von **11f**

7



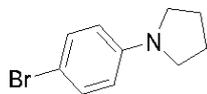
1621 mg (5.00 mmol) von **3p**



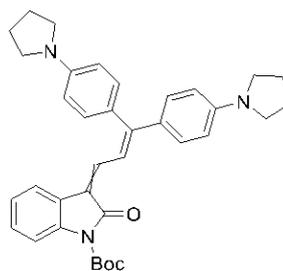
20/80

616 mg, 0.81 mmol
(81 %) von **11g**

8



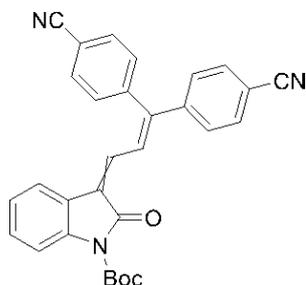
1130 mg (5.00 mmol) von **3n**



63/37

705 mg, 1.25 mmol
(62 %) von **11h**

tert-Butyl-3-(3,3-bis(4-cyanophenyl)allylidene)-2-oxoindolin-1-carboxylat (11a, FW-166)



11a

$C_{30}H_{23}N_3O_3$

[473,53]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur *pseudo*-Fünf-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolinonen **11** wurden 378 mg (0.80 mmol, 40 %) der Verbindung **11a** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EtOAc = 8:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Isomerenverhältnis von 63:37 (*E/Z*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 8:1):

E-11a: 0.20.

Z-11a: 0.14.

Smp.: 181-183 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.54 (s, 9 H), 1.58 (s, 9 H), 6.96 (d, *J* = 12.5 Hz, 1 H), 7.10 (t, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 1 H), 7.17 (d, *J* = 12.0 Hz, 1 H), 7.27 (t, *J* = 7.7, 7.7 Hz, 1 H), 7.33 (t, *J* = 7.8, 7.8 Hz, 1 H), 7.42 (t, *J* = 8.0, 8.0 Hz, 1 H), 7.45 – 7.54 (m, 6 H), 7.62 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.71 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.83 (dd, *J* = 10.4, 5.4 Hz, 1 H), 7.88 (d, *J* = 8.1 Hz, 6 H), 7.93 – 8.05 (m, 4 H), 8.08 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 8.47 (d, *J* = 12.0 Hz, 1 H).

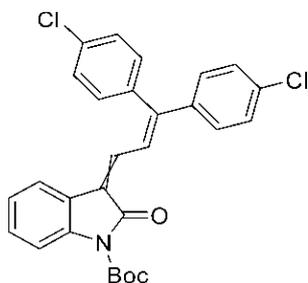
¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 27.6 (CH₃), 27.7 (CH₃), 83.7 (C_{quart.}), 83.7 (C_{quart.}), 111.3 (C_{quart.}), 111.5 (C_{quart.}), 111.7 (C_{quart.}), 111.7 (C_{quart.}), 111.9 (C_{quart.}), 114.5 (CH), 114.6 (CH), 118.4 (C_{quart.}), 118.6 (C_{quart.}), 118.6 (C_{quart.}), 120.5 (CH), 121.5 (C_{quart.}), 122.8 (C_{quart.}), 124.1 (CH), 124.5 (CH), 124.6 (CH), 124.9 (CH), 125.5 (CH), 125.7 (C_{quart.}), 126.2 (C_{quart.}), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 130.0 (CH), 130.2 (CH), 131.2 (CH), 131.4 (CH), 131.5 (CH), 131.7 (CH), 132.6 (CH), 132.7 (CH), 132.8 (CH), 133.0 (CH), 138.2 (C_{quart.}), 139.3 (C_{quart.}), 141.5 (C_{quart.}), 141.7 (C_{quart.}), 142.6 (C_{quart.}), 143.5 (C_{quart.}), 144.3 (C_{quart.}), 148.5 (C_{quart.}), 148.6 (C_{quart.}), 148.9 (C_{quart.}), 150.5 (C_{quart.}), 164.3 (C_{quart.}), 165.3 (C_{quart.}).

EI-MS (m/z (%)): 473 ($[M]^+$, 5), 374 ($[M+H-C_5H_9O_2]^+$, 23), 373 ($[M-C_5H_9O_2]^+$, 100), 372 ($[M-C_5H_{10}O_2]^+$, 40), 271 ($[C_{18}H_{10}N_2O+H]^+$, 36), 242 ($[C_{17}H_{10}N_2]^+$, 32), 214 (29), 132 (70).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2985 (w), 2958 (w), 2883 (w), 2225 (w), 1728 (s), 1610 (m), 1558 (m), 1539 (w), 1506 (w), 1469 (m), 1456 (w), 1411 (w), 1367 (m), 1330 (m), 1298 (m), 1251 (m), 1147 (s), 1091(s), 1070 (m), 1006 (m), 991 (w), 902 (w), 839 (s), 812 (m), 783 (m), 756 (m), 690 (w).

EA: Berechnet für $C_{30}H_{23}N_3O_3$ (473.5): C 76.09, H 4.90, N 8.87; Gefunden: C 76.02, H 5.03, N 8.63.

tert-Butyl-3-(3,3-bis(4-chlorophenyl)allylidene)-2-oxoindolin-1-carboxylat (11b, FW-187)



11b

C₂₈H₂₃ClNO₃

[492,39]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur *pseudo*-Fünf-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Diaryllallylideninindolinonen **11** wurden 438 mg (0.89 mmol, 44 %) der Verbindung **11b** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EtOAc = 8/1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Isomerenverhältnis von 51:49 (*E/Z*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton =8:1):

E-11b: 0.35.

Z-11b: 0.30.

Smp.: 160-162 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.54 (s, 9 H), 1.58 (s, 9 H), 7.01 – 7.15 (m, 2 H), 7.18 – 7.35 (m, 9 H), 7.36 – 7.51 (m, 8 H), 7.55 – 7.63 (m, 4 H), 7.64 – 7.73 (m, 2 H), 7.82 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1 H), 8.02 (dd, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 1 H), 8.33 (d, *J* = 12.0 Hz, 1 H).

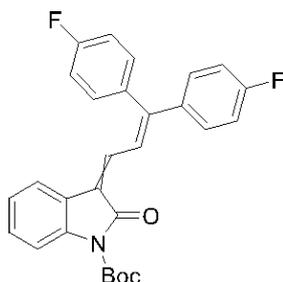
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO): δ 27.6 (CH₃), 27.7 (CH₃), 83.6 (C_{quart.}, 2 C), 114.4 (CH), 114.5 (CH), 119.9 (CH), 121.8 (C_{quart.}), 122.4 (CH), 123.1 (CH), 124.0 (C_{quart.}), 124.0 (CH), 124.1 (CH), 124.4 (CH), 124.5 (C_{quart.}), 128.8 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 132.3 (CH), 132.4 (CH), 132.5 (CH), 132.9 (CH), 133.8 (C_{quart.}), 133.9 (C_{quart.}), 134.2 (C_{quart.}), 134.4 (C_{quart.}), 135.9 (C_{quart.}), 136.1 (C_{quart.}), 137.8 (C_{quart.}), 138.7 (C_{quart.}), 138.9 (C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 148.6 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 150.5 (C_{quart.}), 152.2 (C_{quart.}), 164.3 (C_{quart.}), 165.4 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 493 ([M (³⁷Cl)]⁺, 9), 491 ([M (³⁵Cl)]⁺, 15), 393 ([M(³⁷Cl)+H-C₅H₉O₂]⁺, 18), 393 ([M(³⁷Cl)+H-C₅H₉O₂]⁺, 62), 392 ([M(³⁵Cl.)+2H-C₅H₉O₂]⁺, 45), 391 ([M(³⁵Cl.)+H-C₅H₉O₂]⁺, 100), 390 ([M(³⁵Cl.)-C₅H₉O₂]⁺, 37), 376 ([M(³⁷Cl.)-C₅H₉O₃]⁺, 13), 374 ([M(³⁵Cl.)-C₅H₉O₃]⁺, 23), 358 ([M(³⁷Cl.)+H-C₅H₉O₃Cl]⁺, 13), 356 ([M(³⁵Cl.)+H-C₅H₉O₃Cl]⁺, 46), 291 (29), 282 ([C₁₇H₁₀ClNO (³⁷Cl)+H]⁺, 38), 281 ([C₁₇H₁₀ClNO (³⁷Cl)]⁺, 19), 280 ([C₁₇H₁₀ClNO (³⁵Cl)+H]⁺, 38), 279

($[\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{ClNO} (^{35}\text{Cl})]^+$, 43), 261 ($[\text{C}_{15}\text{H}_9\text{Cl}_2 (^{37}\text{Cl})]^+$, 28), 259 ($[\text{C}_{15}\text{H}_9\text{Cl}_2 (^{35}\text{Cl})]^+$, 40), 160 (36), 131 ($[\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}+\text{H}]^+$, 33) 57 ($[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 70).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1728 (s), 1714 (m), 1606 (m), 1583 (w), 1570 (w), 1546 (w), 1489 (m), 1454 (m), 1406 (w), 1367 (m), 1354 (m), 1330 (m), 1298 (m), 1246 (m), 1147 (s), 1089 (s), 1068 (w), 1041 (w), 1001 (m), 911 (m), 931 (w), 898 (w), 829 (s), 810 (m), 783 (m), 725 (m), 688 (w), 642 (w).

EA: Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{NO}_3$ (492.4): C 68.30, H 4.71, N 2.84; Gefunden: C 68.53, H 4.97, N 2.80.

tert-Butyl-3-(3,3-bis(4-fluorophenyl)allylidene)-2-oxoindolin-1-carboxylat (11c, FW-153)**11c**C₂₈H₂₃F₂NO₃

[459,49]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur *pseudo*-Fünf-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Diarylallylideneindolinonen **11** wurden 680 mg (1.48 mmol, 74 %) der Verbindung **11c** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EtOAc = 40:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Isomerenverhältnis von 55:44 (*E/Z*) vor. Die zwei Konfigurationsisomere konnten voneinander getrennt isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 40:1):

E-11c: 0.35.

Z-11c: 0.30.

E-11c:

Smp.: 156-158 °C.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 1.64 (s, 9 H), 7.09 (td, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 1 H), 7.19 – 7.23 (m, 2 H), 7.29 – 7.33 (m, 4 H), 7.36 – 7.40 (m, 3 H), 7.44 – 7.47 (m, 2 H), 7.83 (dt, *J* = 8.1, 0.9, 0.9 Hz, 1 H), 8.46 (d, *J* = 12.0 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-*d*₆): δ 28.3 (CH₃), 84.1 (C_{quart.}), 115.6 (CH), 116.3 (d, *J*_{C-F} = 3.5 Hz, CH), 116.5 (d, *J*_{C-F} = 3.5 Hz, CH), 120.2 (CH), 123.8 (CH), 124.6 (C_{quart.}), 124.8 (CH), 124.8 (C_{quart.}), 130.0 (CH), 131.4 (d, *J*_{C-F} = 8.3 Hz, CH), 133.8 (d, *J*_{C-F} = 8.6 Hz, CH), 134.1 (CH), 135.1 (d, *J*_{C-F} = 3.4 Hz, C_{quart.}), 138.7 (d, *J*_{C-F} = 3.3 Hz, C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 150.2 (C_{quart.}), 152.4 (C_{quart.}), 163.3 (d, *J*_{C-F} = 55.0 Hz, C_{quart.}), 164.9 (d, *J*_{C-F} = 56.3 Hz, C_{quart.}), 165.3 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 483 ([M+H+Na]⁺, 32), 482 ([M+Na]⁺, 100), 358 ([M-C₅H₉O₂]⁺, 100).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2976 (w), 2929 (w), 1774 (w), 1726 (s), 1608 (m), 1589 (m), 1548 (w) 1504 (m), 1471 (m), 1454 (w), 1413 (w), 1392 (w), 1367 (m), 1328 (m), 1296 (m), 1238 (m), 1222 (m), 1147 (s), 1089 (s), 1039 (w), 1004 (m), 991 (m), 921 (w), 898 (m), 866 (w), 837 (s), 815 (m), 783 (m), 769 (w), 756 (m), 746 (m), 678 (m), 653 (w).

EA: Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{NO}_3$ (459.5): C 73.19, H 5.05, N 3.05; Gefunden: C 72.97, H 5.19, N 2.99.

Z-11c:

Smp.: 164-165 °C.

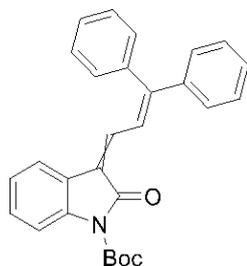
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 1.55 (s, 9 H), 7.09 (d, $J = 12.7$ Hz, 1 H), 7.24 – 7.30 (m, 3 H), 7.30 – 7.36 (m, 2 H), 7.35 – 7.43 (m, 3 H), 7.48 – 7.55 (m, 2 H), 7.63 (d, $J = 12.6$ Hz, 1 H), 7.82 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 8.03 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 27.7 (CH_3), 83.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 114.5 (CH), 115.7 (d, $J_{\text{C-F}} = 22.0$ Hz, CH), 121.8 (CH), 122.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 124.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 124.2 (d, $J_{\text{C-F}} = 61.1$ Hz, CH), 129.4 (CH), 130.8 (d, $J_{\text{C-F}} = 8.8$ Hz, CH), 132.7 (d, $J_{\text{C-F}} = 8.3$ Hz, CH), 133.0 (CH), 133.8 (d, $J_{\text{C-F}} = 3.9$ Hz, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 136.7 (d, $J_{\text{C-F}} = 3.3$ Hz, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 138.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 148.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 152.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 161.9 (d, $J_{\text{C-F}} = 75.4$ Hz, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 163.5 (d, $J_{\text{C-F}} = 77.0$ Hz, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 165.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

ESI-MS (70 eV, m/z (%)): 483 ($[\text{M}+\text{H}+\text{Na}]^+$, 32), 482 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, 100), 358 ($[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2]^+$, 100).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2985 (w), 2972 (w), 2900 (w), 2883 (w), 1747 (m), 1712 (m), 1583 (m), 1556 (w), 1502 (m), 1460 (m), 1365 (w), 1327 (m), 1305 (m), 1296 (m), 1249 (m), 1238 (m), 1222 (m), 1197 (w), 1161 (s), 1145 (s), 1130 (m), 1087 (s), 1070 (m), 1028 (w), 1012 (w), 999 (m), 931 (w), 918 (w), 839 (s), 808 (w), 779 (s), 750 (m), 731 (w), 719 (w), 677 (w).

EA: Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{NO}_3$ (459.5): C 73.19, H 5.05, N 3.05; Gefunden: C 72.96, H 4.94, N 3.03.

tert-Butyl-3-(3,3-diphenylallylidene)-2-oxoindolin-1-carboxylat (11d, FW-134)**11d**C₂₈H₂₅NO₃

[423,51]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur *pseudo*-Fünf-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolinonen **11** wurden 541 mg (1.28 mmol, 64 %) der Verbindung **11d** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 8:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Isomerenverhältnis von 41:59 (*E/Z*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 8:1):**E-11d**: 0.38.**Z-11d**: 0.35.**Smp.**: 176-177 °C.**¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆)**:

Charakteristische Signale für **E-11d**: δ 1.54 (s, 9 H), 7.09 (td, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 1 H), 7.12 – 7.22 (m, 2 H), 7.67 (d, *J* = 12.6 Hz, 1 H), 8.35 (d, *J* = 12.0 Hz, 1 H).

Charakteristische Signale für **Z-11d**: δ 1.59 (s, 9 H), 7.64 – 7.74 (m, 1 H).

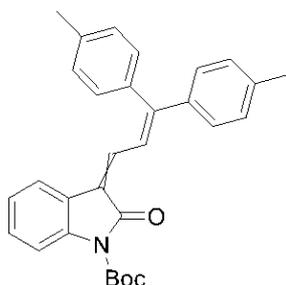
Weitere Signale für beide Isomere: 7.27 (m, 8 H), 7.31 – 7.40 (m, 4 H), 7.44 (m, 10 H), 7.54 (m, 7H), 7.82 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 8.01 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 27.7 (CH₃), 27.7 (CH₃), 83.6 (C_{quart.}), 83.6 (C_{quart.}), 114.5 (CH), 119.3 (CH), 121.6 (CH), 122.1 (C_{quart.}), 122.3 (CH), 122.4 (C_{quart.}), 123.1 (C_{quart.}), 123.2 (C_{quart.}), 123.7 (C_{quart.}), 123.9 (CH), 124.1 (CH), 124.5 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 130.6 (CH), 133.5 (CH), 133.6 (CH), 137.5 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 138.8 (C_{quart.}), 140.2 (C_{quart.}), 140.9 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 153.8 (C_{quart.}), 155.3 (C_{quart.}), 164.4 (C_{quart.}), 165.6 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 423 ([M]⁺, 20), 323 ([M-C₅H₈O₂]⁺, 100), 322 ([M-C₅H₉O₂]⁺, 70), 246 ([C₁₇H₁₁O+H]⁺, 27), 245 ([C₁₇H₁₁O]⁺, 15), 191 ([C₁₅H₁₁]⁺, 35).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3101 (w), 3055 (w), 2985 (w), 2912 (w), 1726 (s), 1716 (m), 1695 (w), 1608 (m), 1597 (m), 1558 (w), 1492 (w), 1460 (m), 1433 (w), 1392 (w), 1359 (m), 1300 (s), 1290 (m), 1251 (m), 1203 (w), 1143 (s), 1089 (s), 1072 (m), 1028 (m), 999 (m), 916 (m), 900 (w), 879 (m), 840 (m), 783 (s), 761 (s), 746 (m), 700 (s), 690 (s).

EA: Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ (423.5): C 79.41, H 4.95, N 3.31; Gefunden: C 79.66, H 6.02, N 3.28.

tert-Butyl-3-(3,3-di-*p*-tolylallyliden)-2-oxoindolin-1-carboxylat (11e, FW-KG-002)**11e**C₃₀H₂₉NO₃

[451,57]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur *pseudo*-Fünf-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolinonen **11** wurden 663 mg (1.40 mmol, 70 %) der Verbindung **11e** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EtOAc = 8:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Isomerenverhältnis von 62:38 (*E/Z*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 8:1):**E-11c**: 0.34.**Z-11c**: 0.29.**Smp.**: 197-199 °C.

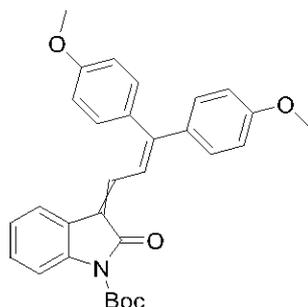
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.60 (s, 9 H), 1.64 (s, 9 H), 2.38 (d, *J* = 2.5 Hz, 6 H), 2.45 (s, 6 H), 7.10 (td, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 1 H), 7.16 – 7.30 (m, 8 H), 7.26 – 7.43 (m, 12 H), 7.65 (d, *J* = 12.5 Hz, 1 H), 7.84 (dt, *J* = 7.9, 1.0, 1.0 Hz, 1 H), 7.90 – 8.02 (m, 1 H), 8.46 (d, *J* = 12.0 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-*d*₆): δ 21.4 (CH₃), 21.5 (CH₃), 28.3 (CH₃), 83.8 (C_{quart.}), 115.6 (CH), 118.9 (CH), 122.7 (CH), 123.6 (C_{quart.}), 124.6 (CH), 124.9 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 129.9 (CH), 130.1 (CH), 131.7 (CH), 135.0 (CH), 136.2 (C_{quart.}), 139.2 (C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 139.6 (C_{quart.}), 140.2 (C_{quart.}), 150.2 (C_{quart.}), 155.2 (C_{quart.}), 165.1 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 451 ([M]⁺, 24), 384 ([M(¹³C)+H-C₅H₉O₂]⁺, 25), 383 ([M+H-C₅H₉O₂]⁺, 100), 382 ([M-C₅H₉O₂]⁺, 36), 366 ([M-C₅H₉O₃]⁺, 15), 277 ([C₁₈H₁₃NO₂+H]⁺, 10).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3020 (w), 2976 (w), 2929 (w), 1735 (m), 1716 (s), 1598 (m), 1587 (m), 1568 (w), 1465 (m), 1359 (m), 1303 (m), 1280 (w), 1247 (m), 1161 (s), 1145 (s), 1112 (m), 1089 (s), 1039 (m), 991 (m), 927 (m), 916 (w), 848 (w), 823 (s), 812 (m), 785 (s), 744 (s), 690 (m).

EA: Berechnet für C₃₀H₂₉NO₃ (451.6): C 79.80, H 6.47, N 3.10; Gefunden: C 79.67, H 6.67, N 2.97.

tert-Butyl-3-(3,3-bis(4-methoxyphenyl)allylidene)-2-oxoindolin-1-carboxylat (11f, EG-031)**11f**C₃₀H₂₉NO₅

[483,56]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur *pseudo*-Fünf-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolinonen **11** wurden 396 mg (0.82 mmol, 41 %) der Verbindung **11f** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EtOAc = 5:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Isomerenverhältnis von 41:59 (*E/Z*) vor. Die zwei Konfigurationsisomere konnten voneinander getrennt isoliert werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 5:1):

E-11f: 0.39.

Z-11f: 0.32.

E-11f:

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.59 (s, 9 H), 3.81 (s, 3 H), 3.86 (s, 3 H), 7.01 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.06 – 7.13 (m, 3 H), 7.21 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.25 – 7.33 (m, 4 H), 7.36 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.72 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 8.20 (d, *J* = 12.0 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 27.6 (CH₃), 55.1 (CH₃), 55.2 (CH₃), 83.2 (C_{quart.}), 113.8 (CH), 114.1 (CH), 118.8 (CH), 120.3 (CH), 121.3 (C_{quart.}), 123.5 (C_{quart.}), 123.7 (CH), 128.4 (CH), 129.7 (C_{quart.}), 129.8 (CH), 131.8 (CH), 132.0 (CH), 133.5 (C_{quart.}), 134.5 (CH), 137.2 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 153.8 (C_{quart.}), 159.7 (C_{quart.}), 160.4 (C_{quart.}), 164.2 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 483 ([M]⁺, 24), 384 ([M+H-C₅H₉O₂]⁺, 25), 383 ([M+H-C₅H₉O₂]⁺, 100), 382 ([M-C₅H₉O₂]⁺, 36), 366 ([M-C₅H₉O₃]⁺, 15), 277 ([C₁₈H₁₃NO₂+H]⁺, 10), 276 ([C₁₈H₁₃NO₂+H]⁺, 46), 275 ([C₁₈H₁₃NO₂]⁺, 72), 252 ([C₁₇H₁₆O₂]⁺, 12), 251 ([C₁₇H₁₅O₂]⁺, 40), 232 ([C₁₇H₁₄N]⁺, 12), 139 (13), 121 ([C₈H₉O]⁺, 20), 57 ([C₄H₉]⁺, 43), 56 ([C₄H₈]⁺, 21), 55 ([C₄H₇]⁺, 10).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3577 (w), 2981 (w), 2046 (w), 1923 (w), 1716 (m), 1568 (m), 1548 (m), 1531 (w), 1504 (m), 1454 (m), 1423 (w), 1357 (m), 1328 (m), 1301 (m), 1294 (m), 1244 (s), 1170 (m), 1147 (s), 1134 (s), 1087 (s), 1028 (s), 997 (m), 931 (w), 877 (w), 829 (s), 763 (m), 744 (m), 677 (m).

HPLC (Acetonitril): 99 % (RT = 6.3 min).

HR-MS (ESI) (m/z) berechnet für $(\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{NO}_5+\text{H})^+$: 484.2118; Gefunden: 484.2125.

Z-11f:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6): δ 1.55 (s, 9 H), 3.81 (s, 3 H), 3.86 (s, 3 H), 7.00 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 7.09 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.20 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.21 (d, $J = 12.6$ Hz, 1 H), 7.25 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.37 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.41 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.50 (d, $J = 12.6$ Hz, 1 H), 7.82 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.96 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H).

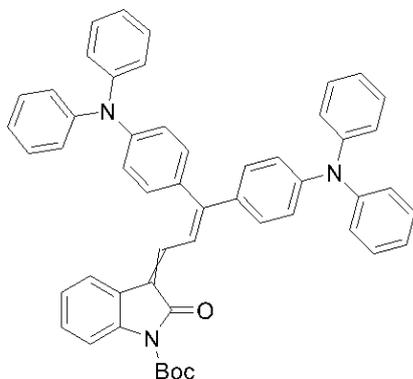
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO- d_6): δ 27.7 (CH₃), 55.3 (CH₃), 55.4 (CH₃), 83.4 (C_{quart.}), 114.0 (CH), 114.2 (CH), 114.4 (CH), 119.5 (CH), 122.1 (C_{quart.}), 122.4 (C_{quart.}), 123.5 (CH), 124.4 (CH), 128.8 (CH), 129.9 (C_{quart.}), 130.4 (CH), 132.2 (CH), 133.1 (C_{quart.}), 134.6 (CH), 138.4 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 155.5 (C_{quart.}), 159.9 (C_{quart.}), 160.7 (C_{quart.}), 165.7 (C_{quart.}).

EI-MS (m/z (%)): 483 ($[\text{M}]^+$, 29), 384 ($[\text{M}+\text{H}-\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2]^+$, 25), 383 ($[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2]^+$, 100), 382 ($[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2]^+$, 39), 366 ($[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3]^+$, 17), 277 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{NO}_2+\text{H}]^+$, 11), 276 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_2+\text{H}]^+$, 43), 275 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_2]^+$, 67), 252 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2]^+$, 13), 251 ($[\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2]^+$, 37), 139 (11), 121 ($[\text{C}_8\text{H}_9\text{O}]^+$, 19), 57 ($[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 36), 56 ($[\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 49), 55 ($[\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 14).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2981(w), 2966 (w), 2837 (w), 1720 (s), 1595 (m), 1579 (m), 1548 (w), 1510 (m), 1460 (m), 1438 (w), 1369 (m), 1328 (m), 1301 (m), 1282 (m), 1244 (s), 1147 (s), 1136 (m), 1111 (w), 1087 (s), 1028 (s), 1012 (m), 933 (w), 914 (w), 835 (s), 810 (w), 783 (s), 746 (m), 678 (w).

HPLC (Acetonitril): 99 % (RT = 6.7 min).

HR-MS (ESI) (m/z) berechnet für $(\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{NO}_5+\text{H})^+$: 484.2118; Gefunden: 484.2125.

tert-Butyl-3-(3,3-bis(4-(diphenylamin)phenyl)allylidene)-2-oxoindolin-1-carboxylat (11g, SOS-019)**11g**C₅₂H₄₃N₃O₃

[757,83]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur *pseudo*-Fünf-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Diarylallylideneindolinonen **11** wurden 616 mg (0.81 mmol, 81 %) der Verbindung **11g** als roter Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 12:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Isomerenverhältnis von 20:80 (*E/Z*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 12:1):***E*-11g:** 0.28.***Z*-11g:** 0.23.**Smp.:** 196-198 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.62 (s, 9 H), 1.64 (s, 9 H), 7.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 4 H), 7.06 – 7.27 (m, 23 H), 7.28 – 7.38 (m, 13 H), 7.41 (d, *J* = 2.8 Hz, 2 H), 7.46 (d, *J* = 3.4 Hz, 3 H), 7.83 (dd, *J* = 7.6, 4.0 Hz, 2 H), 7.92 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 8.39 (d, *J* = 12.1 Hz, 1 H).

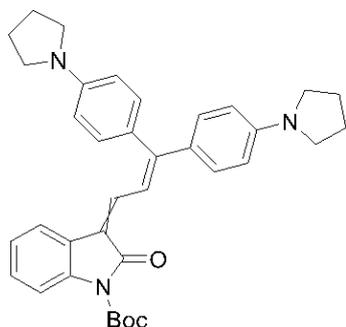
¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 29.6 (CH₃), 84.6 (CH), 116.8 (CH), 116.8 (CH), 120.3 (C_{quart.}), 120.6 (C_{quart.}), 121.7 (C_{quart.}), 122.2 (CH), 123.3 (CH), 123.4 (CH), 123.5 (CH), 123.6 (CH), 124.7 (C_{quart.}), 125.1 (CH), 125.3 (C_{quart.}), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 130.3 (CH), 130.4 (CH), 131.5 (CH), 131.6 (CH), 132.0 (CH), 132.1 (CH), 133.0 (C_{quart.}), 133.3 (C_{quart.}), 134.1 (CH), 134.2 (CH), 136.3 (C_{quart.}), 136.3 (C_{quart.}), 136.6 (CH), 136.8 (CH), 141.2 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 148.9 (C_{quart.}), 149.0 (C_{quart.}), 149.1 (C_{quart.}), 150.6 (C_{quart.}), 151.1 (C_{quart.}), 151.3 (C_{quart.}), 157.0 (C_{quart.}), 167.2 (C_{quart.}).

ESI-MS (*m/z* (%)): 780 ([M+Na]⁺, 40), 758 ([M]⁺, 16), 658 ([M-C₅H₉O₂]⁺, 100).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3061 (w), 3034 (w), 2978 (w), 2930 (w), 1572 (m), 1558 (m), 1489 (m), 1464 (m), 1366 (m), 1354 (m), 1329 (m), 1285 (m), 1248 (m), 1192 (w), 1146 (s), 1088 (s), 1028 (m), 1003 (m), 989 (m), 914 (w), 901 (w), 837 (m), 812 (w), 783 (m), 750 (s), 694 (s), 658 (w), 644 (w), 623 (m).

EA: Berechnet für $\text{C}_{52}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_3$ (757.93): C 82.40, H 5.72, N 5.54; Gefunden: C 82.17, H 5.76, N 5.43.

tert-Butyl-3-(3,3-bis(4-(pyrrolidin-1-yl)phenyl)allyliden)-2-oxoindolin-1-carboxylat (11h, FW-237)

**11h**C₃₆H₃₉N₃O₃

[561,73]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur *pseudo*-Fünf-Komponentensynthese von Boc-substituierten 3-Diarylallylidenindolinonen **11** wurden 705 mg (1.25 mmol, 62 %) der Verbindung **11h** als roter Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EtOAc = 7:1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Isomerenverhältnis von 63:37 (*E/Z*) vor.

R_f (*n*-Hexan/ Aceton = 5:1):

E-11h: 0.38.

Z-11h: 0.36.

Smp.: 150-152 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆):

Charakteristische Signale für **E-11h**: δ 1.58 (s, 9 H), 8.04 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H), 7.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H).

Charakteristische Signale für **Z-11h**: δ 1.55 (s, 9 H), 7.80 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.82 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H).

Weitere Signale für beide Isomere: δ 1.93 – 1.99 (m, 13 H), 3.25 – 3.31 (m, 13 H), 6.54 (d, *J* = 8.9 Hz, 3 H), 6.58 – 6.64 (m, 3 H), 7.01 – 7.09 (m, 4 H), 7.17 – 7.26 (m, 5 H), 7.26 – 7.31 (m, 2 H), 7.32 – 7.38 (m, 2 H).

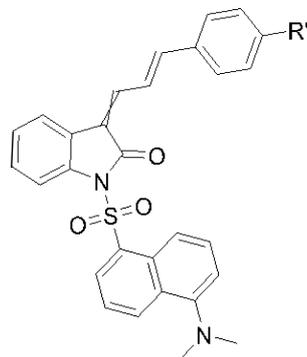
¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 24.9 (CH₂), 25.0 (CH₂), 27.7 (CH₃), 27.7 (CH₃), 47.2 (CH₂), 47.2 (CH₂), 83.0 (C_{quart.}), 83.1 (C_{quart.}), 111.1 (CH), 111.1 (CH), 111.5 (CH), 111.5 (CH), 114.1 (CH), 114.1 (CH), 116.0 (CH), 117.2 (CH), 117.4 (C_{quart.}), 117.9 (CH), 118.2 (C_{quart.}), 122.4 (CH), 123.3 (C_{quart.}), 123.7 (CH), 124.1 (CH), 124.3 (C_{quart.}), 124.5 (C_{quart.}), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (C_{quart.}), 127.9 (C_{quart.}), 130.6 (CH), 130.8 (CH), 132.5 (CH), 132.6 (CH), 136.3 (C_{quart.}), 136.9 (CH), 137.0 (CH), 137.4 (C_{quart.}), 148.2 (C_{quart.}), 148.3 (C_{quart.}), 148.7 (C_{quart.}), 148.8 (C_{quart.}), 149.0 (C_{quart.}), 149.1 (C_{quart.}), 157.6 (C_{quart.}), 158.9 (C_{quart.}), 164.4 (C_{quart.}), 165.9 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 561 ($[M+H]^+$, 1), 462 (22), 461 ($[M+H-C_5H_9O_2]^+$, 100), 433 (28), 329 ($[C_{23}H_{25}N_2]^+$, 23), 315 (19), 314 ($[C_{21}H_{18}N_2O]^+$, 43), 230 (20), 159 (19), 146 ($[C_{10}H_{12}N]^+$, 43).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2964 (w), 2833 (w), 1770 (w), 1720 (m), 1598 (m), 1571 (m), 1548 (m), 1512 (m), 1483 (m), 1460 (m), 1363 (s), 1354 (m), 1328 (m), 1301 (m), 1247 (m), 1182 (m), 1136 (s), 1083 (s), 1039 (m), 1001 (m), 964 (m), 904 (w), 864 (w), 813 (s), 781 (m), 742 (m). 650 (w).

EA: Berechnet für $C_{33}H_{39}N_3O_3$ (561.7): C 76.98, H 7.00, N 7.48; Gefunden: C 76.77, H 7.13, N 7.23.

7.17. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von indolonbasierten Bichromophoren 13a-d

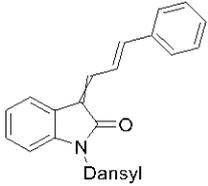
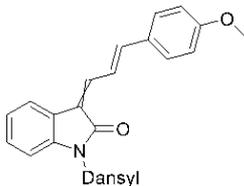
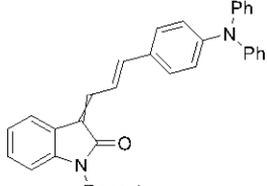


In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 1.2 Äquivalente Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl) in 3 mL/mmol trockenen Tetrahydrofuran suspendiert und durch ein Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zu der gekühlten Suspension wurde ein Äquivalent des Allylidenindolons **5**, welches ebenfalls in 2 mL/mmol trockenen Tetrahydrofuran gelöst wurde, über eine Zeitspanne von 15 min zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 0 °C 1 h lang gerührt. Danach wurden 1.2 Äquivalente Dansylchlorid **12** zugegeben und weitere 30 min lang bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde bei 25 °C 18 h lang gerührt.

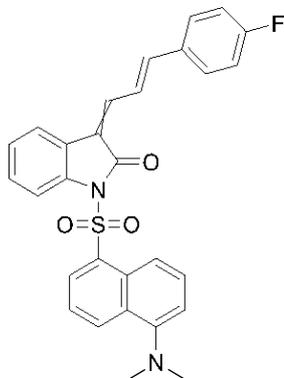
Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit 10 mL deionisiertem Wasser und einmal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Aceton oder *n*-Hexan und Ethylacetat eingesetzt.

Die Produktklasse schließt bei der Kristallisation Lösungsmittel ein. Deshalb wurde das Produkt nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck mit Diethylether versetzt und im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ coevaporiert.

Tabelle 37: Zusammenfassung der experimentellen Daten zur Synthese von indolonbasierten Bichromophoren **11**.

Eintrag	NaH	Dansylchlorid 12	Arylallylidenindolinon 5	Produkt 13 (Ausbeute)
1	28 mg (0.700 mmol)	189 mg (0.700 mmol)	133 mg (0.500 mmol) von 5b	 123 mg, 0.246 mmol (50 %) von 13a
2	28 mg (0.700 mmol)	189 mg (0.700 mmol)	123 mg (0.500 mmol) von 5c	 178 mg, 0.37 mmol (74 %) von 13b
3	14 mg (0.350 mmol)	94 mg (0.350 mmol)	80 mg (0.290 mmol) von 5d	 127 mg, 0.25 mmol (85 %) von 13c
4	34 mg (0.840 mmol)	223 mg (0.840 mmol)	290 mg (0.700 mmol) von 5g	 360 mg, 0.556 mmol (79 %) von 13d

1-((5-(Dimethylamino)naphthalen-1-yl)sulfonyl)-3-((E)-3-(4-fluorophenyl)allyliden)indolin-2-on (13a, V.S.-031)

**13a**C₂₉H₂₃FN₂O₃S

[498,57]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von indolonbasierten Bichromophoren **13** wurden 123 mg (0.246 mmol, 50 %) der Verbindung **13a** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EtOAc = 7:1).

R_f (*n*-Hexan/EtOAc): 0.20.

Smp.: 150.5-151.5 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.78 (s, 6 H), 2.78 (s, 6 H), 7.18 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.20 – 7.36 (m, 8 H), 7.42 – 7.51 (m, 5 H), 7.60 – 7.65 (m, 2 H), 7.68 (dd, *J* = 15.1, 12.3 Hz, 1 H), 7.73 – 7.81 (m, 4 H), 7.85 – 7.92 (m, 4 H), 7.96 – 8.07 (m, 3 H), 8.20 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 8.52 – 8.61 (m, 4 H).

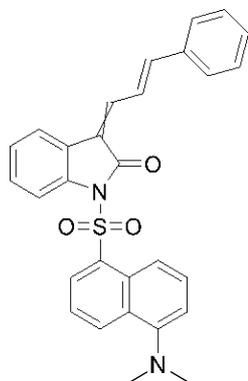
¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 45.0 (CH₃), 113.1 (CH), 113.2 (CH), 115.5 (CH), 115.5 (CH), 116.0 (d, *J*_{C-F} = 21.8 Hz, CH), 116.2 (d, *J*_{C-F} = 21.5 Hz, CH), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 120.5 (CH), 121.0 (C_{quart.}), 122.1 (C_{quart.}), 122.6 (CH), 122.6 (CH), 123.1 (CH), 123.1 (CH), 123.5 (C_{quart.}), 123.6 (CH), 123.7 (CH), 124.7 (CH), 124.9 (CH), 128.8 (C_{quart.}), 128.8 (C_{quart.}), 129.0 (C_{quart.}), 129.0 (C_{quart.}), 129.2 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (d, *J*_{C-F} = 7.9 Hz, CH), 130.2 (d, *J*_{C-F} = 8.8 Hz, CH), 130.9 (CH), 131.0 (CH), 132.0 (CH), 132.1 (CH), 132.1 (CH), 132.2 (d, *J*_{C-F} = 3.0 Hz, C_{quart.}), 132.2 (d, *J*_{C-F} = 3.0 Hz, C_{quart.}), 132.8 (C_{quart.}), 132.9 (C_{quart.}), 137.0 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 138.6 (CH), 139.7 (CH), 144.8 (CH), 147.0 (CH), 151.9 (C_{quart.}), 152.0 (C_{quart.}), 162.3 (d, *J*_{C-F} = 28.9 Hz, C_{quart.}), 164.0 (d, *J*_{C-F} = 28.8 Hz, C_{quart.}), 164.2 (C_{quart.}), 165.5 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 498 ([M]⁺, 53), 434 (65), 170 ([C₁₂H₁₂N]⁺, 100), 168 (51), 154 (41), 127 (26).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2935 (w), 1722 (w), 1612 (w), 1508 (w), 1358 (m), 1305 (w), 1232 (m), 1203 (w), 1152 (m), 1122 (s), 1803 (m), 1045 (w), 977 (m), 947 (w), 827 (m), 816 (m), 795 (s), 781 (s), 733 (m), 675 (m), 626 (s).

EA: Berechnet für $C_{19}H_{23}FN_2O_3S$ (498.6): C 69.86, H 4.65, N 5.62, S 6.43; Gefunden: C 69.96, H 4.81, N 5.42, S 6.15.

1-((5-(Dimethylamin)naphthalen-1-yl)sulfonyl)-3-((E)-3-phenylallylidene)indolin-2-on
(13b, FW-91 + FW-117)

**13b**C₂₉H₂₄N₂O₃S

[480,58]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von indolonbasierten Bichromophoren **13** wurden 178 mg (0.37 mmol, 74 %) der Verbindung **13a** als gelber Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EtOAc = 7:1).

R_f (*n*-Hexan/EtOAc = 7:1): 0.32.

Smp.: 187.7-188.7 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.78 (s, 12 H), 7.19 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.26 – 7.33 (m, 3 H), 7.35 – 7.43 (m, 7 H), 7.44 – 7.50 (m, 5 H), 7.56 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.73 (dd, *J* = 13.8, 11.5 Hz, 1 H), 7.76 – 7.81 (m, 6 H), 7.90 (dd, *J* = 8.2, 3.1 Hz, 2 H), 7.99 (dd, *J* = 17.2, 8.7 Hz, 2 H), 8.10 (dd, *J* = 15.5, 11.7 Hz, 1 H), 8.18 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 8.55 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 8.58 (dd, *J* = 8.4, 4.7 Hz, 2 H).

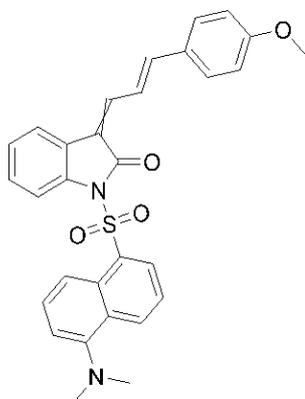
¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 45.1 (CH₃), 113.2 (CH), 113.3 (CH), 115.6 (CH), 115.6 (CH), 116.7 (CH), 116.7 (CH), 120.6 (C_{quart.}), 120.6 (CH), 121.1 (C_{quart.}), 122.2 (C_{quart.}), 122.7 (CH), 123.3 (CH), 123.6 (C_{quart.}), 123.7 (CH), 123.8 (CH), 124.7 (CH), 124.8 (CH), 125.1 (CH), 128.0 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (C_{quart.}), 128.9 (C_{quart.}), 129.0 (CH), 129.1 (C_{quart.}), 129.1 (C_{quart.}), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 130.3 (CH), 130.5 (CH), 132.1 (CH), 132.2 (CH), 132.8 (C_{quart.}), 133.0 (C_{quart.}), 135.5 (C_{quart.}), 135.6 (C_{quart.}), 137.1 (C_{quart.}), 137.8 (C_{quart.}), 138.8 (CH), 139.9 (CH), 146.3 (CH), 148.4 (CH), 152.0 (C_{quart.}), 152.1 (C_{quart.}), 164.4 (C_{quart.}), 165.6 (C_{quart.}).

ESI-MS (*m/z* (%)): 481 ([M+H]⁺, 100).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3068 (w), 3055 (w), 2943 (w), 2831 (w), 2779 (w), 1724 (m), 1606 (m), 1585 (m), 1573 (m), 1446 (m), 1398 (w), 1361 (s), 1338 (m), 1309 (w), 1238 (m), 1199 (m), 1174 (m), 1151 (m), 1118 (s), 1058 (s), 1031 (m), 974 (m), 956 (m), 891 (w), 781 (s), 740 (s), 677 (m), 636 (m), 621 (s).

EA: Berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (480.6): C 72.48, H 5.03, N 5.83, S 6.67; Gefunden: C 72.28, H 5.27, N 5.57, S 6.43.

1-((5-(Dimethylamino)naphthalen-1-yl)sulfonyl)-3-((E)-3-(4-methoxyphenyl)allyliden)indolin-2-on (13c, FW-148)



13c

C₃₀H₂₆N₂O₄S

[510,61]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von indolonbasierten Bichromophoren **13** wurden 127 mg (0.25 mmol, 85 %) der Verbindung **13c** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EtOAc = 5:1).

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 5:1): 0.30.

Smp.: 125 - 126 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.77 (s, 6 H), 2.77 (s, 6 H), 3.78 (s, 3 H), 3.80 (s, 3 H), 6.93 – 6.99 (m, 4 H), 7.15 – 7.18 (m, 2 H), 7.20 – 7.36 (m, 4 H), 7.38 – 7.53 (m, 7 H), 7.59 (dd, *J* = 15.0, 12.4 Hz, 1 H), 7.70 – 7.80 (m, 6 H), 7.88 – 7.91 (m, 2 H), 7.93 – 8.00 (m, 2 H), 8.02 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 8.16 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 8.52 – 8.59 (m, 4 H).

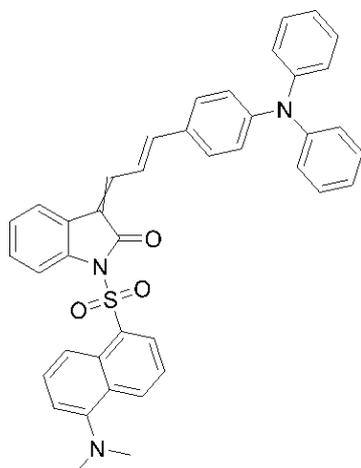
¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-*d*₆): δ 45.5 (CH₃), 55.8 (CH₃), 55.8 (CH₃), 114.3 (CH), 114.4 (CH), 115.3 (CH), 115.4 (CH), 116.4 (CH), 118.6 (CH), 118.6 (CH), 120.7 (CH), 120.8 (C_{quart.}), 121.4 (C_{quart.}), 121.5 (CH), 122.4 (CH), 124.0 (C_{quart.}), 124.1 (CH), 124.2 (CH), 124.9 (CH), 125.2 (C_{quart.}), 125.3 (CH), 125.5 (CH), 129.5 (C_{quart.}), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 130.5 (C_{quart.}), 130.5 (C_{quart.}), 130.6 (CH), 130.7 (C_{quart.}), 130.7 (C_{quart.}), 131.1 (CH), 132.8 (CH), 133.2 (CH), 134.8 (C_{quart.}), 134.9 (C_{quart.}), 138.6 (C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 139.6 (CH), 140.5 (CH), 146.9 (CH), 148.5 (CH), 153.2 (C_{quart.}), 153.2 (C_{quart.}), 162.5 (C_{quart.}), 162.6 (C_{quart.}), 165.4 (C_{quart.}), 166.6 (C_{quart.}).

ESI-MS (*m/z* (%)): 534 ([M+H+Na]⁺, 36), 533 ([M+Na]⁺, 100), 511 ([M]⁺, 80).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2939 (w), 2866 (w), 2833(w), 2783 (w), 1720 (m), 1566 (s), 1508 (m), 1465 (m), 1361 (m), 1309 (m), 1301 (m), 1251 (s), 1236 (m), 1201 (w), 1170 (s), 1149 (m), 1118 (s), 1074 (m), 1058 (m), 1029 (m), 1004 (w), 972 (m), 958 (m), 943 (m), 894 (w), 821 (m), 777 (s), 742 (m), 675 (m), 624 (s).

EA: Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (510.6): C 70.57, H 5.11, N 5.49, S 6.28; Gefunden: C 70.38, H 4.94, N 5.44, S 6.12.

1-((5-(Dimethylamino)naphthalen-1-yl)sulfonyl)-3-((E)-3-(4-(diphenylamino)phenyl)allylidene)indolin-2-on (13d, SOS-032)

**13d**C₄₁H₃₃N₃O₃S

[647,79]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von indolonbasierten Bichromophoren **13** wurden 360 mg (0.556 mmol, 79 %) der Verbindung **13d** als roter Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 5:1).

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 4:1):

***E,E*-13d**: 0.20.

***E,Z*-13d**: 0.19.

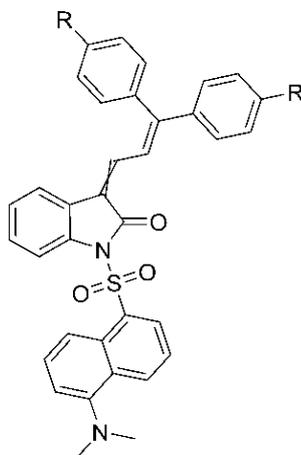
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.79 (s, 12 H), 6.87 (d, *J* = 8.9 Hz, 4 H), 7.04 – 7.21 (m, 16 H), 7.23 – 7.30 (m, 3 H), 7.32 – 7.40 (m, 10 H), 7.41 – 7.50 (m, 7 H), 7.51 – 7.63 (m, 1 H), 7.68 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.71 – 7.81 (m, 4 H), 7.84 – 7.92 (m, 2 H), 7.92 – 8.04 (m, 3 H), 8.10 (s, 1 H), 8.55 (dd, *J* = 13.4, 8.1 Hz, 4 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.4, 46.5 (CH₃), 115.2 (CH), 115.3 (CH), 117.1 (CH), 117.1 (CH), 119.8 (CH), 119.8 (CH), 121.3 (CH), 121.4 (C_{quart.}), 122.2 (C_{quart.}), 122.3 (CH), 122.9 (CH), 123.1 (CH), 123.6 (C_{quart.}), 123.6 (CH), 123.6 (C_{quart.}), 124.8 (CH), 124.9 (CH), 125.0 (C_{quart.}), 125.5 (CH), 125.8 (CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 126.1 (CH), 126.1 (C_{quart.}), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.2 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 130.5 (CH), 130.7 (C_{quart.}), 131.1 (CH), 131.2 (C_{quart.}), 131.3 (CH), 131.3 (CH), 131.4 (CH), 131.6 (C_{quart.}), 131.6 (C_{quart.}), 133.4 (CH), 134.0 (CH), 134.0 (CH), 135.6 (C_{quart.}), 135.7 (C_{quart.}), 139.5 (C_{quart.}), 140.3 (CH), 140.3 (C_{quart.}), 141.0 (CH), 147.3 (CH), 148.3 (C_{quart.}), 148.4 (C_{quart.}), 148.8 (CH), 151.2 (C_{quart.}), 151.5 (C_{quart.}), 153.8 (C_{quart.}), 166.0 (C_{quart.}), 167.2 (C_{quart.}).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3059 (w), 2951 (w), 2922 (w), 2833 (w), 2787 (w), 1611 (w), 1570 (s), 1504 (m), 1491 (m), 1460 (m), 1358 (m), 1315 (m), 1281 (m), 1238 (m), 1202 (w), 1169 (m), 1152 (m), 1123 (m), 1078 (s), 1059 (m), 1032 (w), 995 (m), 959 (m), 945 (w), 897 (w), 837 (w), 818 (w), 779 (s), 760 (m), 743 (m), 696 (s), 677 (m), 619 (s).

HR-MS (ESI) (m/z) berechnet für $(\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} + \text{H})^+ = 648.2315$; Gefunden: 648.2314.

7.18. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von Diarylallylidenindolinon-Bichromophoren 13e-g

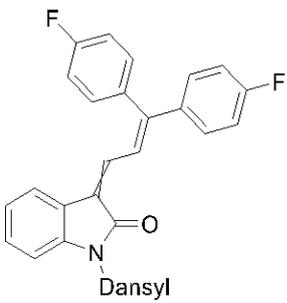
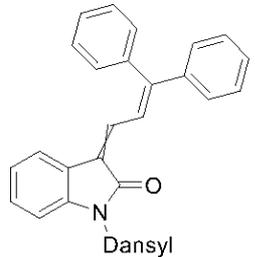
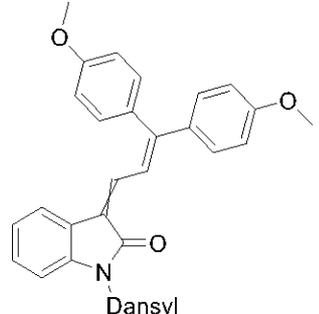


In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 1.2 Äquivalente Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl) in 3 mL/mmol trockenen Tetrahydrofuran suspendiert und durch ein Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zu der gekühlten Suspension wurde ein Äquivalent des *NH*-3-Diarylallylidenindolons **10**, welches ebenfalls in 2 mL/mmol trockenen Tetrahydrofuran gelöst wurde, über eine Zeitspanne von 15 min zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 0 °C 1 h lang gerührt. Danach wurden 1.2 Äquivalente Dansylchlorid **12** zugegeben und weitere bei 0 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurde bei 25 °C 18 h lang gerührt.

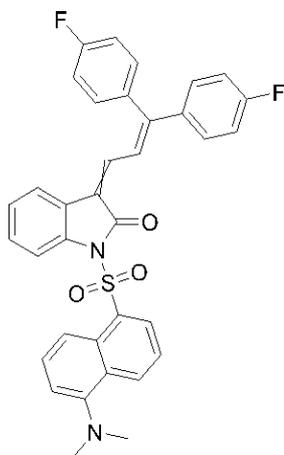
Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit 10 mL deionisiertem Wasser und einmal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Aceton oder *n*-Hexan und Ethylacetat eingesetzt.

Die Produktklasse schließt bei der Kristallisation Lösungsmittel ein. Deshalb wurde das Produkt nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck mit *n*-Pentan versetzt und im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ coevaporiert.

Tabelle 38: Zusammenfassung der experimentellen Daten zur Synthese von Diarylallylidenindolinon-Bichromophoren **13**.

Eintrag	NaH	Dansylchlorid 12	Diarylallyliden- indolinon 10	Produkt 13 (Ausbeute)
1	22 mg (0.550 mmol)	147 mg (0.550 mmol)	151 mg (0.420 mmol) von 10c	 387 mg, 0.387 mmol (91 %) von 13e
2	34 mg (0.850 mmol)	230 mg (0.850 mmol)	232 mg (0.710 mmol) von 10d	 293 mg, 0.527 mmol (74 %) von 13f
3	32 mg (0.800 mmol)	216 mg (0.800 mmol)	257 mg (0.670 mmol) von 10e	 253 mg, 0.410 mmol (61 %) von 13g

3-(3,3-Bis(4-fluorophenyl)allylidene)-1-((5-(dimethylamino)naphthalen-1-yl)sulfonyl)indolin-2-on (13e, FW-137)

**13e**C₃₅H₂₆F₂N₂O₃S

[592,66]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von Diarylallylideneindolinon-Bichromophoren **13** wurden 387 mg (0.387 mmol, 91 %) der Verbindung **13e** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 7:1).

R_f (*n*-Hexan/Aceton): 0.39.

Smp.: 204 °C.

E-13e:

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.80 (s, 6 H), 7.16 – 7.36 (m, 12 H), 7.41 – 7.53 (m, 3 H), 7.77 (dd, *J* = 8.6, 7.5 Hz, 1 H), 7.90 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.98 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 8.01 (d, *J* = 12.0 Hz, 1 H), 8.55 (dd, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1 H), 8.59 (dt, *J* = 8.5, 1.1, 1.1 Hz, 1 H).

E- und Z-13e:

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.78 (s, 6 H), 2.78 (s, 2 H), 6.96 (d, *J* = 12.6, 1 H), 7.18 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.19 – 7.27 (m, 6 H), 7.27 – 7.35 (m, 5 H), 7.41 – 7.53 (m, 5 H), 7.56 (d, *J* = 12.6 Hz, 1 H), 7.72 (dd, *J* = 8.5 Hz, 7.5, 1 H), 7.75 – 7.78 (m, 1 H), 7.90 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.94 – 7.98 (m, 2 H), 7.98 – 8.03 (m, 1 H), 8.06 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 8.48 (dd, *J* = 7.5 Hz, 1.2, 1 H), 8.53 – 8.59 (m, 2 H).

E- und Z-13e:

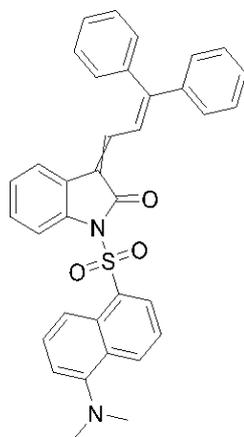
¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 45.0 (CH₃), 113.1 (CH), 113.2 (CH), 115.5 (CH), 115.6 (CH), 115.6 (d, *J*_{C-F} = 5.0 Hz, CH), 115.7 (CH), 115.8 (d, *J*_{C-F} = 5.0 Hz, CH), 115.9 (CH), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 120.6 (CH), 121.6 (CH), 122.0 (C_{quart.}), 122.1 (CH), 123.4 (C_{quart.}), 123.6 (CH), 123.7 (CH), 124.6 (CH), 124.8 (CH), 125.1 (CH), 128.8 (C_{quart.}), 128.8 (C_{quart.}), 129.0 (C_{quart.}), 129.1 (C_{quart.}), 129.2 (CH), 129.6 (C_{quart.}), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 130.6 (d, *J*_{C-F} = 8.8 Hz, CH), 131.0 (d, *J*_{C-F} = 8.3 Hz, CH), 132.0 (CH), 132.0 (CH), 132.2 (CH), 132.2 (CH), 132.7 (CH), 132.7 (CH), 132.9 (C_{quart.}), 132.9 (d, *J*_{C-F} = 4.5 Hz, CH), 133.5 (d, *J*_{C-F} = 3.0 Hz, C_{quart.}), 134.8 (CH), 136.5 (CH), 136.5, 137.0 (C_{quart.}), 138.0 (C_{quart.}), 151.9 (C_{quart.}), 152.0 (C_{quart.}), 152.9 (C_{quart.}), 154.5 (C_{quart.}), 162.0 (d, *J*_{C-F} = 89.7 Hz, C_{quart.}), 163.3 (C_{quart.}), 164.1 (d, *J*_{C-F} = 60.0 Hz, C_{quart.}), 165.6 (C_{quart.}).

HR-MS (ESI) (*m/z*) berechnet für (C₃₅H₂₆F₂N₂O₃S+H)⁺ = 593.1705; Gefunden: 593.1707.

HPLC (Aceton): 67 % (RT = 6.3 min), 33 % (RT = 6.3 min)

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1726 (m), 1714 (m), 1585 (m), 1556 (w), 1504 (m), 1452 (m), 1438 (w), 1411 (w), 1354 (m), 1311 (m), 1294 (w), 1234 (s), 1203 (m), 1170 (m), 1157 (s), 1139 (m), 1122 (s), 1092 (m), 1082 (m), 1060 (m), 1045 (m), 1010 (w), 956 (w), 937 (w), 914 (w), 835 (m), 815 (w), 777 (s), 740 (m), 688 (m), 677 (w), 663 (m), 624 (s), 609 (m).

**1-((5-(Dimethylamino)naphthalen-1-yl)sulfonyl)-3-(3,3-diphenylallylidene)indolin-2-on
(13f, FW-138)**

**13f**C₃₅H₂₈N₂O₃S

[556,68]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von Diarylallylideneindolinon-Bichromophoren **13** wurden 293 mg (0.527 mmol, 74 %) der Verbindung **13f** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 7:1).

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 7:1):

E-13f: 0.16.

Z-13f: 0.12.

Smp.: 180 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.79 (s, 6 H), 2.80 (s, 6 H), 7.02 (d, *J* = 12.6 Hz, 1 H), 7.17 – 7.28 (m, 9 H), 7.32 – 7.36 (m, 1 H), 7.38 – 7.53 (m, 18 H), 7.60 (d, *J* = 12.6 Hz, 1 H), 7.70 – 7.76 (m, 1 H), 7.75 – 7.81 (m, 1 H), 7.90 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.94 – 8.00 (m, 3 H), 8.04 – 8.09 (m, 2 H), 8.47 (dt, *J* = 7.5, 1.0, 1.0 Hz, 1 H), 8.54 – 8.60 (m, 3 H).

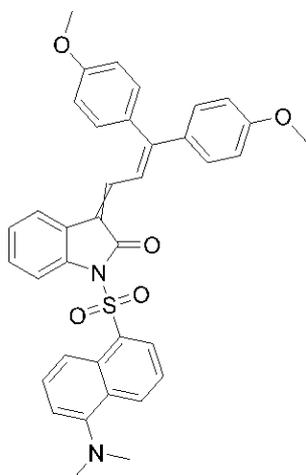
¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 44.9 (CH₃), 45.0 (CH₃), 113.1 (CH₃), 113.2 (CH), 115.5 (CH), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 120.3 (CH), 121.2 (C_{quart.}), 121.3 (CH), 121.9 (CH), 121.9 (C_{quart.}), 122.1 (C_{quart.}), 123.4 (C_{quart.}), 123.6 (CH), 123.7 (CH), 124.7 (CH), 124.7 (CH), 125.1 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (C_{quart.}), 128.8 (C_{quart.}), 129.0 (C_{quart.}), 129.1 (C_{quart.}), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 130.6 (CH), 132.0 (CH), 132.1 (CH), 132.2 (CH), 132.7 (C_{quart.}), 132.9 (C_{quart.}), 135.2 (CH), 135.8 (CH), 137.0 (C_{quart.}), 137.1 (C_{quart.}), 137.3 (C_{quart.}), 137.9 (C_{quart.}), 140.0 (C_{quart.}), 140.6 (C_{quart.}), 151.9 (C_{quart.}), 152.0 (C_{quart.}), 155.4 (C_{quart.}), 157.0 (C_{quart.}), 164.3 (C_{quart.}), 165.6 (C_{quart.}).

HR-MS (ESI) (*m/z*) berechnet für (C₃₅H₂₈N₂O₃S+H)⁺ = 557.1894; Gefunden: 557.1893.

HPLC (Aceton): 50 % (RT = 7.1 min), 50 % (RT = 7.6 min).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3055 (w), 2935 (w), 2862 (w), 2829 (w), 2775 (w), 1720 (m), 1602 (m), 1585 (m), 1544(w), 1458 (m), 1444 (m), 1361 (s), 1342 (m), 1321 (m), 1238 (m), 1201 (w), 1168 (m), 1153 (m), 1143 (w), 1122 (m), 1076 (s), 1060 (m), 1033 (w), 1001 (w), 954 (m), 947 (m), 925 (m), 900 (w), 864 (w), 781 (s), 773 (m), 744 (s), 694 (s), 673 (s), 619 (s).

3-(3,3-Bis(4-methoxyphenyl)allyliden)-1-((5-(dimethylamino)naphthalen-1-yl)sulfonyl)indolin-2-on (13g, FW-133)



13g

C₃₇H₃₂N₂O₅S

[616,73]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von Diarylallylidenindolinon-Bichromophoren **13** wurden 252 mg (0.409 mmol, 61 %) der Verbindung **13g** als oranger Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/EtOAc = 4:1).

R_f (*n*-Hexan/EtOAc = 4:1):

E-13g: 0.24.

Z-13g: 0.20.

Smp.: 213 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.77 (s, 6 H), 2.78 (s, 6 H), 3.77 (s, 3 H), 3.79 (s, 3 H), 3.81 (s, 3 H), 3.82 (s, 3 H), 6.93 – 6.95 (m, 2 H), 6.95 – 6.99 (m, 2 H), 7.02 (dq, *J* = 9.5 Hz, 2.4, 3 H), 7.07 (d, *J* = 12.7 Hz, 1 H), 7.08 – 7.16 (m, 3 H), 7.18 (ddd, *J* = 7.7 Hz, 5.6 Hz, 0.9 Hz, 2 H), 7.19 – 7.23 (m, 2 H), 7.29 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H), 7.32 (td, *J* = 7.7 Hz, 1.1 Hz, 1 H), 7.34 – 7.40 (m, 2 H), 7.38 – 7.50 (m, 5 H), 7.72 (dd, *J* = 8.6 Hz, 7.5 Hz, 1 H), 7.76 (dd, *J* = 8.6 Hz, 7.5 Hz, 1 H), 7.90 (dd, *J* = 8.5 Hz, 0.9 Hz, 1 H), 7.90 – 8.01 (m, 4 H), 8.47 (dd, *J* = 7.5 Hz, 1.3 Hz, 1 H), 8.53 – 8.57 (m, 1 H), 8.57 (dt, *J* = 8.5 Hz, 1.1 Hz, 1 H).

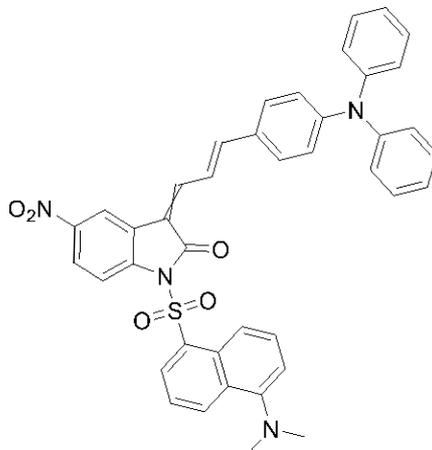
¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 45.0 (CH₃), 55.2 (CH₃), 55.4 (CH₃), 113.1 (CH), 113.9 (CH), 114.2 (CH), 115.5 (CH), 116.7 (CH), 119.3 (CH), 120.1 (C_{quart.}), 122.5 (C_{quart.}), 123.6 (CH), 124.2 (CH), 125.0 (CH), 128.8 (C_{quart.}), 129.0 (C_{quart.}), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (C_{quart.}), 130.3 (CH), 130.7 (CH), 131.9 (CH), 132.1 (CH), 132.2 (CH), 132.4 (CH), 132.8 (C_{quart.}), 132.8 (C_{quart.}), 136.4 (CH), 137.5 (C_{quart.}), 151.9 (C_{quart.}), 157.4 (C_{quart.}), 160.1 (C_{quart.}), 161.0 (C_{quart.}), 165.7 (C_{quart.}).

EI-MS (m/z (%)): 617 ($[M+H]^+$, 9), 616 ($[M]^+$, 26), 552 (29), 383 ($[C_{25}H_{20}NO_3+H]^+$, 100), 382 ($[C_{25}H_{20}NO_3]^+$, 100), 366 (18), 364 ($[C_{20}H_{16}N_2O_3S]^+$, 14), 170 ($[C_{12}H_{12}N]^+$, 32).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3107 (w), 2837 (w), 1720 (m), 1573 (m), 1539 (w), 1504 (m), 1456 (m), 1436 (m), 1361 (m), 1288 (m), 1246 (s), 1201 (w), 1168 (s), 1143 (m), 1124 (s), 1093 (m), 1074 (m), 1060 (m), 1024 (m), 1010 (m), 960 (m), 943 (w), 906 (w), 875 (w), 839 (m), 806 (m), 777 (s), 734 (m), 686 (m), 663 (m), 621 (s).

EA: Berechnet für $C_{37}H_{32}N_2O_5S$ (616.7): C 72.06, H 5.23, N 4.54, S 5.20; Gefunden: C 72.26, H 5.41, N 4.44, S 4.93.

7.19. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von oxindolbasierten Bichromophoren **14**

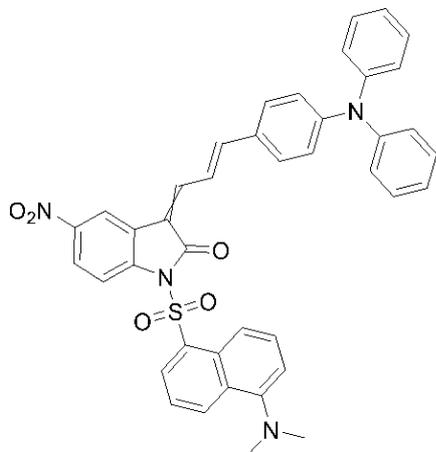


In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 20 mg (0.500 mmol) Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl) in 3 mL/mmol trockenen Tetrahydrofuran suspendiert und durch ein Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zu der gekühlten Suspension wurde 204 mg (0.440 mmol) des nitrosubstituierten 3-Arylallylidenindolinons **9**, welches ebenfalls in 2 mL/mmol trockenen Tetrahydrofuran gelöst wurde, über eine Zeitspanne von 15 min zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 0 °C 1 h lang gerührt. Danach wurden 135 mg (0.500 mmol) Dansylchlorid **12** zugegeben und weitere bei 0 °C 30 min lang gerührt. Anschließend wurde bei 25 °C 18 h lang gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit 10 mL deionisiertem Wasser und einmal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Aceton oder *n*-Hexan und Ethylacetat eingesetzt.

Die Produktklasse schließt bei der Kristallisation Lösungsmittel ein. Deshalb wurde das Produkt nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck mit Diethylether versetzt und im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ coevaporiert.

1-((5-(Dimethylamino)naphthalen-1-yl)sulfonyl)-3-((E)-3-(4-(diphenylamino)phenyl)allyliden)-5-nitroindolin-2-on (**14**, **FW-270**)



14

C₄₁H₃₂N₄O₅S

[692,79]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von nitrosubstituierten 3-Arylallylidenindolinon-Bichromophoren **14** wurden 207 mg (0.298 mmol, 67 %) der Verbindung **14** als violetter Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 8/1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 21:79 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 8:1):

E,E-14: 0.40.

E,Z-14: 0.35.

Smp.: 183 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.78 (s, 6 H), 2.78 (s, 6 H), 6.80 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.87 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.09 (d, *J* = 7.7 Hz, 4 H), 7.10 – 7.13 (m, 1 H), 7.14 – 7.20 (m, 4 H), 7.26 (d, *J* = 15.2 Hz, 1 H), 7.36 (t, *J* = 7.7, 7.7 Hz, 7 H), 7.41 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.46 – 7.51 (m, 2/3 H), 7.53 – 7.58 (m, 1 H), 7.64 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.77 (t, *J* = 8.0, 8.0 Hz, 1 H), 7.83 – 7.91 (m, 2 H), 7.93 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 8.10 (dd, *J* = 10.5, 8.4 Hz, 2 H), 8.27 (dd, *J* = 9.0, 2.5 Hz, 1 H), 8.31 (dd, *J* = 9.0, 2.3 Hz, 1 H), 8.55 – 8.60 (m, 3 H), 8.63 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H).

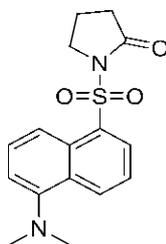
¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 45.0 (CH₃), 113.3 (CH), 115.26 (CH), 115.6 (CH), 116.2 (C_{quart.}), 116.3 (CH), 120.1 (CH), 120.8 (CH), 123.7 (CH), 124.0 (CH), 124.8 (CH), 125.3 (CH), 125.6 (CH), 127.8 (C_{quart.}), 128.8 (C_{quart.}), 129.0 (C_{quart.}), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 132.3 (CH), 132.4 (C_{quart.}), 132.5 (CH), 140.5 (C_{quart.}), 144.3 (C_{quart.}), 144.5 (CH), 146.6 (C_{quart.}), 149.3 (CH), 149.9 (C_{quart.}), 152.0 (C_{quart.}), 163.7 (C_{quart.}).

ESI-MS (*m/z* (%)): 693 ([M+H]⁺, 100), 459 ([C₂₉H₂₁N₃O₃]⁺, 30).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2924 (w), 2852 (w), 2025 (w), 1722 (m), 1610 (w), 1566 (s), 1487 (m), 1460 (m), 1408 (w), 1355 (m); 1338 (s), 1321 (s), 1234 (w), 1203 (m), 1165 (s), 1136 (m), 1109 (s), 1078 (s), 1066 (m), 1028 (w), 981 (m), 962 (m), 947 (w), 823 (m), 785 (m), 744 (m), 696 (m), 626 (m).

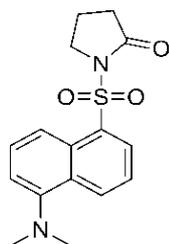
EA: Berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ (692.8): C 71.08, H 4.66, N 8.09, S 4.63; Gefunden: C 71.16, H 4.40, N 8.04, S 4.42.

7.20. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese vom dansylsubstituierten Pyrrolidin-2-on **15**



In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 31 mg (0.78 mmol) Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl) in 5 mL trockenem Tetrahydrofuran suspendiert und durch ein Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zu der gekühlten Suspension wurden 51 mg (0.60 mmol) Pyrrolidin-2-on **2b** welches ebenfalls in 3 mL trockenen Tetrahydrofuran gelöst wurde, zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 1 h lang bei 0 °C gerührt. Danach wurden 194 mg (0.72 mmol) Dansylchlorid **12** zugegeben und weitere 30 min bei 0 °C gerührt. Nach verstrichener Reaktionszeit wurde auf 25 °C erwärmt und 18 h lang bei dieser Temperatur gerührt.

Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL/mmol Dichlormethan gelöst und es folgte ein Waschvorgang mit jeweils zweimal 20 mL deionisierten Wasser und 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung. Anschließend wurde die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite® adsorbiert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde eine Mischung aus *n*-Hexan und Ethylacetat (4:1, v/v) verwendet. Diese Produktklasse schließt bei der Kristallisation Ethylacetat ein, deshalb wurde nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck das Produkt mit *n*-Pentan versetzt und im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck destillativ entfernt.

1-((5-(Dimethylamino)naphthalen-1-yl)sulfonyl)pyrrolidin-2-on (15, F.W.-690)**15**C₁₆H₁₈N₂O₃S

[318,39]

Nach der Arbeitsvorschrift zur Synthese von dansylsubstituierten Pyrrolidin-2-on wurden 151 mg (0.47 mmol, 80 %) der Verbindung **15** als gelber Feststoff erhalten.

R_f (*n*-Hexan/EtOAc = 4:1): 0.10.

Smp.: 145 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 2.07 (p, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 2.40 (t, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 2.90 (s, 6 H), 4.06 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 7.20 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.56 – 7.61 (m, 2 H), 8.25 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H), 8.49 (dd, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 1 H), 8.61 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H).

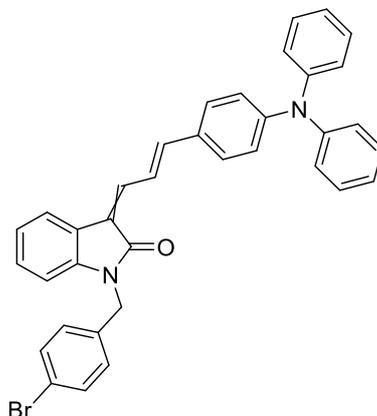
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 18.5 (CH₃), 32.5 (CH₂), 45.6 (CH₂), 47.6 (CH₂), 115.4 (CH), 118.3 (CH), 123.5 (CH), 128.8 (CH), 129.9 (C_{quart.}), 130.2 (C_{quart.}), 131.9 (CH), 132.7 (CH), 133.4 (C_{quart.}), 173.2 (C_{quart.}).

EI-MS (*m/z* (%)): 318 ([M]⁺ 62), 254 (54), 253 (24), 171 (100), 170 ([C₁₂H₁₂N]⁺, 66), 169 ([C₁₂H₁₁N]⁺, 23), 168 ([M-C₁₂H₁₀N]⁺, 86), 155 ([C₁₁H₉N]⁺, 27), 154 (49), 128 (13), 127 (49), 126 ([C₁₀H₆]⁺, 23).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1734 (w), 1587 (w), 1500 (w), 1363 (w), 1340 (m), 1309 (w), 1283 (w), 1199 (w), 1163 (m), 1146 (s), 1113 (m), 1053 (w), 1016 (w), 945 (m), 916 (w), 837 (w), 795 (s), 758 (w), 698 (m), 678 (m), 624 (s), 611 (m).

EA: C₁₆H₁₈N₂O₃S (318.39) berechnet: C 60.36, H 5.70, N 8.80, S 10.07 gefunden: C 60.28, H 5.77, N 8.60, S 10.03.

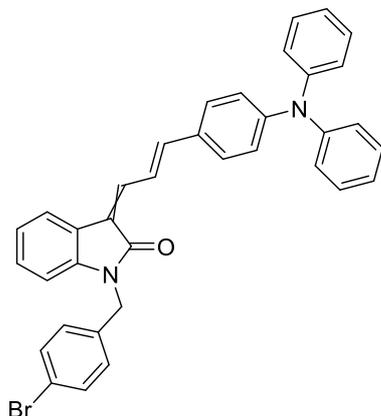
7.21. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese des *N*-Benzyl-substituierten 3-((*E*)-3-(4-(Diphenylamino)phenyl)allyliden)indolin-2-on **17**



In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 28 mg (0.710 mmol) Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl) in 3 mL/mmol trockenen Tetrahydrofuran suspendiert und durch ein Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zu der gekühlten Suspension wurde 270 mg (0.650 mmol) des 3-Arylallylidenindolinons **5g**, welches ebenfalls in 2 mL/mmol trockenen Tetrahydrofuran gelöst wurde, über eine Zeitspanne von 15 min zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 1 h lang bei 0 °C gerührt. Danach wurden 177 mg (0.710 mmol) 4-Brombenzylbromid **16** zugegeben und weitere 30 min lang bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde 18 h lang bei 25 °C gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit 10 mL deionisiertem Wasser und einmal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Aceton eingesetzt.

Die Produktklasse schließt bei der Kristallisation Lösungsmittel ein. Deshalb wurde das Produkt nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck mit Diethylether versetzt und im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ coevaporiert.

1-(4-Brombenzyl)-3-((E)-3-(4-(diphenylamino)phenyl)allyliden)indolin-2-on (17, FW-269)**17**C₃₆H₂₇BrN₂O

[583,53]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese des *N*-Benzyl-substituierten 3-((*E*)-3-(4-(Diphenylamino)phenyl)allyliden)indolin-2-on **17** wurden 360 mg (0.61 mmol, 95 %) der Verbindung **9** als roter Feststoff erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 7/1). Das erhaltene Produkt liegt in einem Diastereomerenverhältnis von 39:61 (*E,E/Z,E*) vor.

R_f (*n*-Hexan/Aceton = 7/1):

***E,E*-17**: 0.30.

***Z,E*-17**: 0.28.

Smp.: 146 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 4.99 (s, 5 H), 6.29 (d, *J* = 7.7, 1 H), 6.48 (d, *J* = 8.3, 2 H), 6.81 – 6.91 (m, 6 H), 7.02 (td, *J* = 7.8, 3.5, 11 H), 7.09 – 7.28 (m, 19 H), 7.30 – 7.42 (m, 18 H), 7.46 – 7.64 (m, 10 H), 7.65 – 7.81 (m, 4 H), 7.96 (d, *J* = 7.6, 1 H), 8.57 (dd, *J* = 15.6, 11.6, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO): δ 42.3 (CH₂), 42.5 (CH₂), 55.2 (CH₃), 114.9 (CH), 119.4 (CH), 121.1 (CH), 121.2 (CH), 121.4 (CH), 121.7 (CH), 122.0 (CH), 122.4 (CH), 124.0 (CH), 124.1 (CH), 124.1 (CH), 124.2 (CH), 125.0 (CH), 125.1 (CH), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 127.8 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (C_{quart.}), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 131.1 (CH), 139.0 (C_{quart.}), 139.9 (C_{quart.}), 141.7 (C_{quart.}), 143.1 (CH), 144.5 (C_{quart.}), 145.2 (CH), 146.3 (C_{quart.}), 146.4 (C_{quart.}), 146.4 (C_{quart.}), 146.5 (C_{quart.}), 146.5 (C_{quart.}), 147.9 (C_{quart.}), 147.9 (C_{quart.}), 155.8 (C_{quart.}).

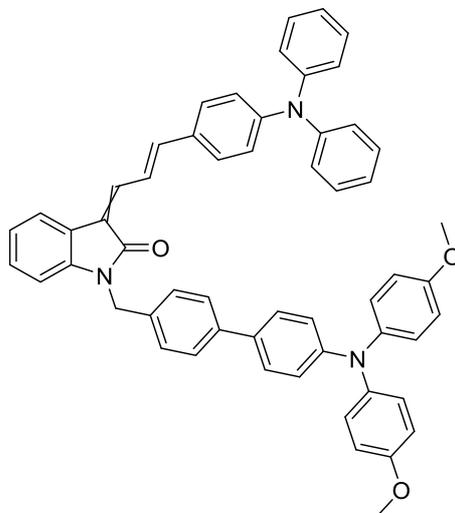
IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2162 (w), 1701 (m), 1691 (s), 1608 (m), 1568 (s), 1554 (m), 1506 (m), 1487 (s), 1465 (m), 1429 (w), 1406 (w), 1375 (w), 1346 (m), 1328 (m), 1282 (m), 1255 (m), 1192 (w), 1166 (s), 1141 (m), 1101 (m), 1072 (m), 1010 (m), 979 (m), 923 (w), 842 (m), 777 (m), 748 (s), 696 (s).

HR-MS (ESI) (m/z) berechnet für $(C_{36}H_{27}BrN_2O+H)^+$ = 583.1380; Gefunden: 583.1374.

HPLC (Aceton): ***E,E*-17:** 46 % (RT = 8.4 min),

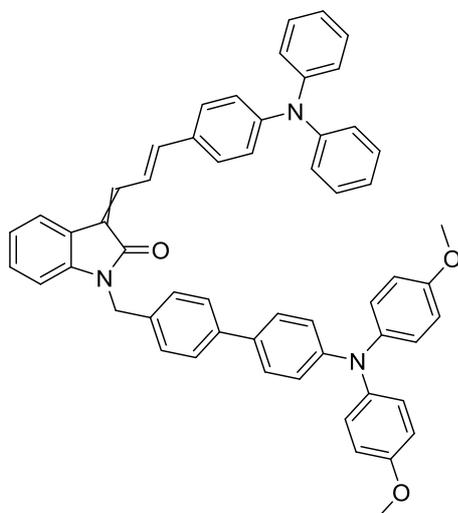
***Z,E*-17:** 53 % (RT = 8.6 min).

7.22. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese des oxindol-merocyaninbasierten Bichromophors 18



In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 157 mg (0.40 mmol) des Triphenylamins **17** in 3 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und mittels Trockeneis-Aceton-Bad auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden tröpfchenweise unter kräftigen Rühren 0.28 mL (0.44 mmol) *n*-Buthyllithiumlösung (1.60 M in Hexan) zugegeben. Nach 5 min langem Rühren bei gleicher Temperatur wurden 49 mg (0.48 mmol) Trimethylborat langsam zugetropft. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 250 mg (0.42 mmol) des 3-Aryllallylidenindolinon-Chromophors **17**, 20 mg (4.0 mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 50 mg (0.42 mmol) Kalium-*tert*-Butanolat der Reaktionsmischung beigelegt. Die Reaktionsmischung wurde 16 h lang bei $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt.

Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 75 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 50 mL gesättigter Natriumsulfatlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde jeweils dreimal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Anschließend wurde die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite[®] adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurden verschiedene Lösungsmittelgemisch eingesetzt. Zunächst erfolgte die Reinigung mit einem Gemisch aus *n*-Hexan und Ethylacetat (20:1, v/v), welches anschließend durch ein *n*-Hexan/Dichlormethan-Gemisch (5:1, v/v) ersetzt wurde. Abschließend wurde als Eluent *n*-Hexan und Aceton (4:1, v/v) eingesetzt.

1-((4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amin)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)-3-((E)-3-(4-(diphenylamin)phenyl)allyliden)indolin-2-on (18, FW-272)**18**C₅₆H₄₅N₃O₃

[807,99]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese des oxindol-merocyaninbasierten Bichromophors **18** wurden 257 mg (0.32 mmol, 75 %) der Verbindung **18** als roter Feststoff erhalten. Das erhaltene Produkt liegt als Diastereomerenmischung vor. Allerdings könnte auf Grund der Überlagerung der ¹H-NMR-Signale das Diastereomerenverhältnis nicht bestimmt werden.

R_f (n-Hexan/Aceton = 4/1):**E,E-17:** 0.41.**Z,E-17:** 0.39.**Smp.:** 139 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.73 (s, 12 H), 4.96 (s, 2 H), 4.97 (s, 2 H), 6.74 – 7.28 (m, 55 H), 7.29 – 7.58 (m, 23 H), 7.56 – 7.75 (m, 5 H), 8.00 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 8.39 (dd, *J* = 15.6, 11.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO): δ 42.0 (CH₂), 42.2 (CH₂), 55.2 (CH₃), 114.9 (CH), 119.4 (CH), 121.1 (CH), 121.2 (CH), 121.4 (CH), 121.7 (CH), 122.0 (CH), 122.4 (CH), 124.0 (CH), 124.1 (CH), 124.1 (CH), 124.2 (CH), 125.0 (CH), 125.1 (CH), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 127.8 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (C_{quart.}), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 131.1 (CH), 131.2 (CH), 136.7 (CH), 139.0 (C_{quart.}), 139.9 (C_{quart.}), 141.7 (C_{quart.}), 143.1 (CH), 144.5 (C_{quart.}), 145.2 (CH), 146.3 (C_{quart.}), 146.4 (C_{quart.}), 146.4 (C_{quart.}), 146.5 (C_{quart.}), 146.5 (C_{quart.}), 147.9 (C_{quart.}), 147.9 (C_{quart.}), 155.8 (C_{quart.}).

Einige Signale fehlen auf Grund von Signal-Überlagerungen und schlechtem Signal zu Rauschverhältnis.

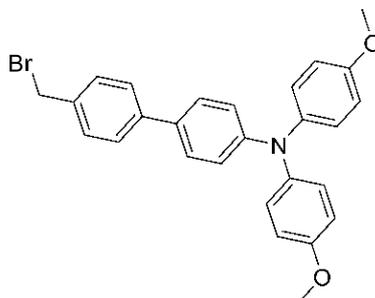
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3032 (w), 2956 (w), 2929 (w), 2036 (w), 1691 (m), 1604 (m), 1577 (s), 1492 (s), 1465 (m), 1438 (m), 1386 (w), 1317 (m), 1280 (m), 1238 (s), 1157 (s), 1101 (m), 1074 (m), 1031 (s), 1010 (m), 979 (m), 914 (w), 825 (s), 806 (m), 779 (m), 750 (m), 696 (s).

HR-MS (ESI) (m/z) berechnet für $(\text{C}_{56}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_3+\text{H})^+$ = 807.3455; Gefunden für **18**: 807.3458.

HPLC (Aceton): ***E,E*-18**: 35 % (RT = 9.3 min),

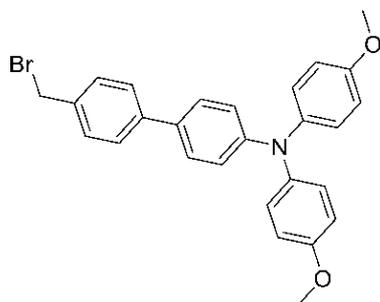
***Z,E*-18**: 64 % (RT = 9.5 min).

7.23. Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese des benzylsubstituierten Triarylamin-Chromophors **19**



In einem sekurierten Schlenkrohr wurden 384 mg (1.00 mmol) des 4-Brom-*N,N*-bisphenylanilins **3q** in 3 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und mittels Trockeneis-Aceton-Bad auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden tröpfchenweise unter kräftigen Rühren 0.75 mL (1.10 mmol) *n*-Buthyllithiumlösung (1. M in Hexan) zugegeben. Nach 5 min langem Rühren bei gleicher Temperatur wurden 125 mg (1.20 mmol) Trimethylborat langsam zugetropft. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 274 mg (1.10 mmol) des 4-Brombenzylbromids **16**, 46 mg (4.0 mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 123 mg (1.10 mmol) Kalium-*tert*-Butanolat der Reaktionsmischung beigefügt. Die Reaktionsmischung wurde 16 h lang bei $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt.

Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 75 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 50 mL gesättigter Natriumsulfatlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde jeweils dreimal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Anschließend wurde die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Magnesiumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde an Celite® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurden ein Lösungsmittelgemisch von *n*-Hexan und Aceton (10:1, v/v) eingesetzt.

4'-(Brommethyl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amin (19, FW-265)**19**C₂₇H₂₄BrNO₂

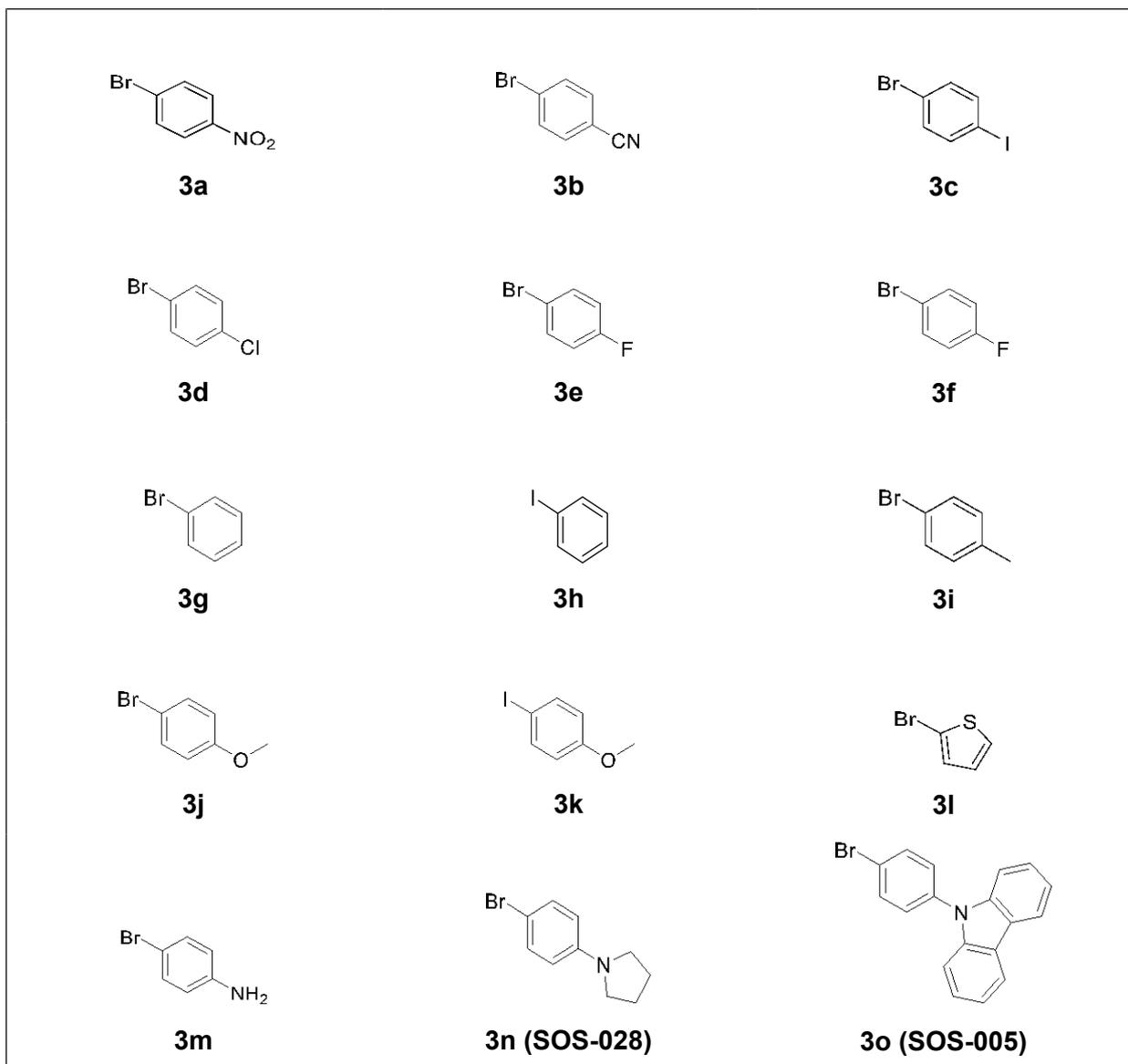
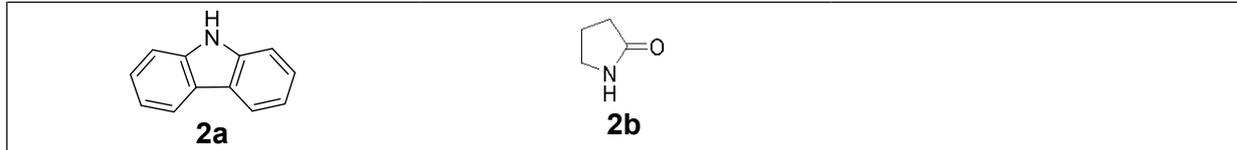
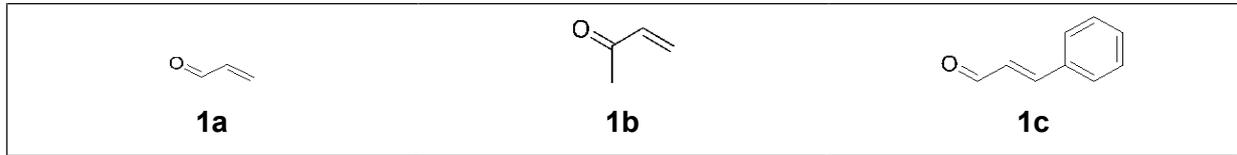
[474,39]

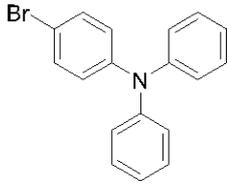
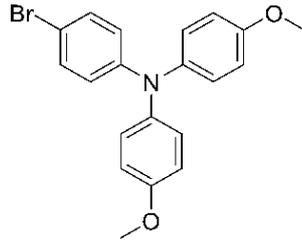
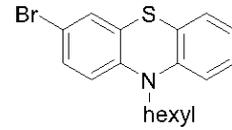
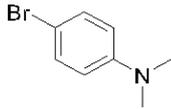
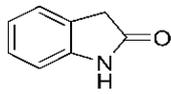
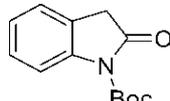
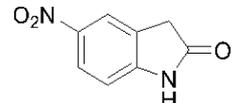
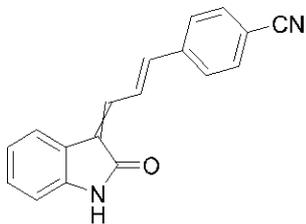
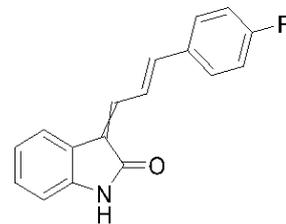
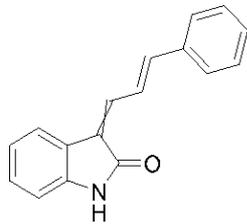
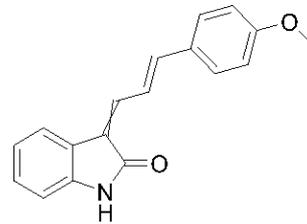
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese des benzylsubstituierten Triarylamin-Chromophors **19** wurden 123 mg (0.246 mmol, 50 %) der Verbindung **13a** als farbloses Öl erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 10:1).

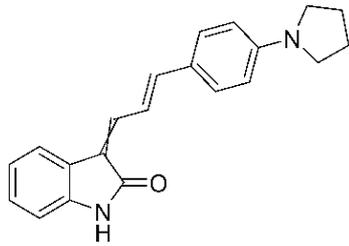
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 3.76 (s, 6 H), 3.86 (s, 2 H), 6.78 – 6.90 (m, 6 H), 6.95 – 7.01 (m, 4 H), 7.05 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.20 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.39 – 7.50 (m, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO): δ 41.0 (CH₃), 55.7 (CH₂), 115.5 (CH), 120.1 (C_{quart.}), 121.8 (CH), 126.5 (CH), 130.2 (CH), 131.7 (CH), 132.2 (CH), 133.9 (C_{quart.}), 141.0 (C_{quart.}), 142.3 (C_{quart.}), 147.2 (C_{quart.}), 156.4 (C_{quart.}).

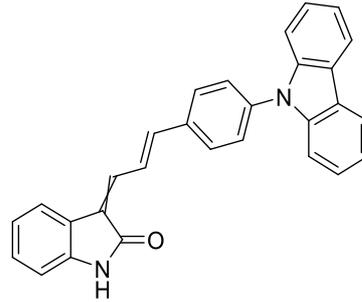
8. Molekülverzeichnis



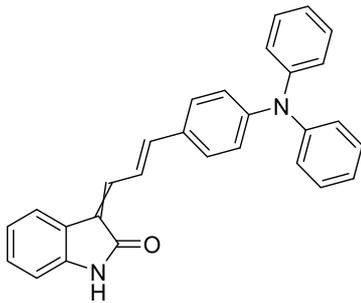
**3p (FW-275)****3q (FW-280)****3r (FW-274)****3s****4a****4b (VS-026)****4c (FW-238)****5a (FW-197)****5b (VS-024)****5c (VS-032)****5d (FW-141)**



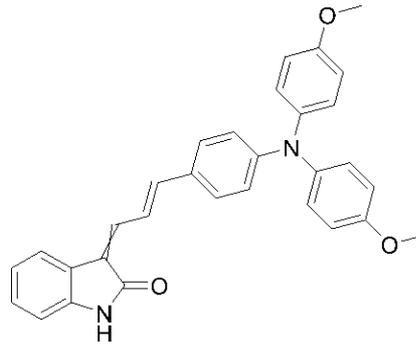
5e (FW-243)



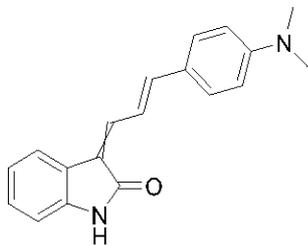
5f (SOS-009)



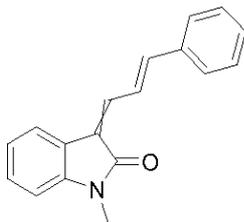
5g (SOS-031)



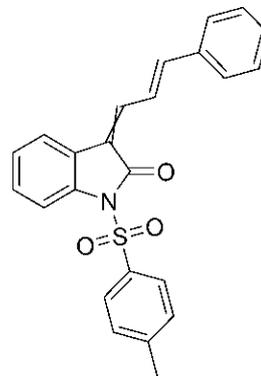
5h (SOS-013)



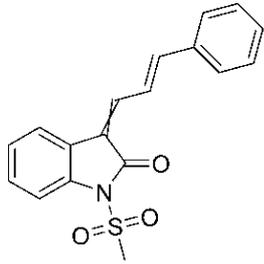
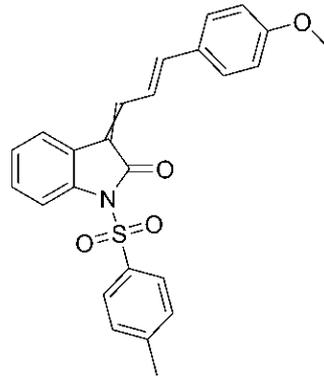
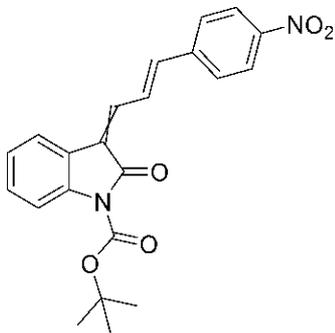
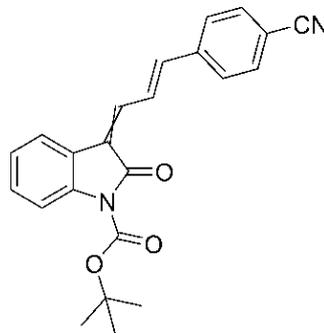
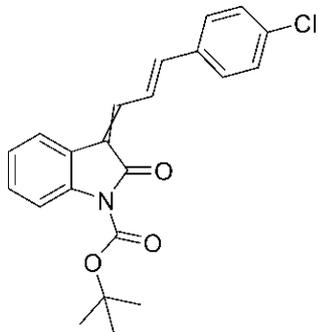
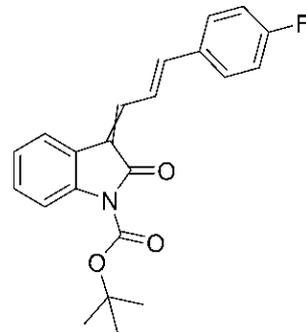
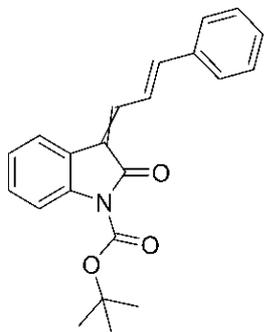
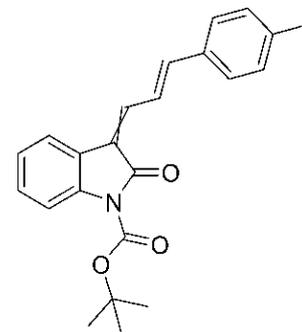
5i

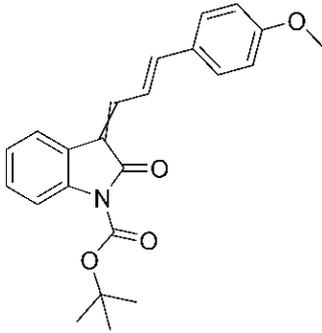


6a (FW-151)

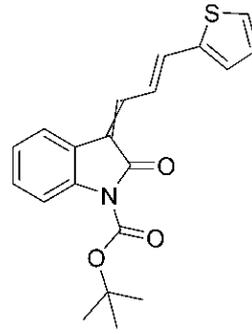


6b (FW-140)

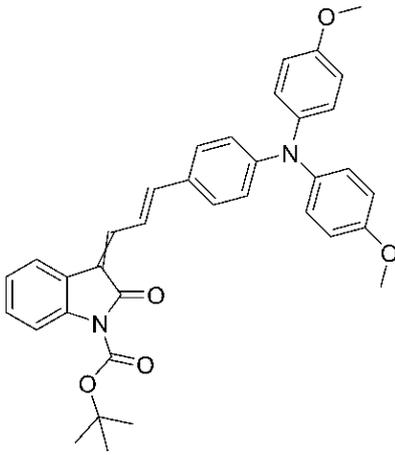
**6c (FW-204)****6d (FW-195)****7a (FW-189)****7b (SW-003)****7c (FW-210)****7d (FW-199)****7e (FW-177)****7f (FW-KG-002)**



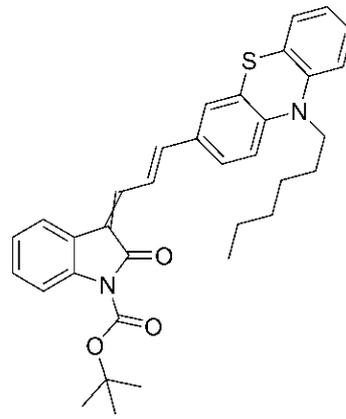
7g (FW-144)



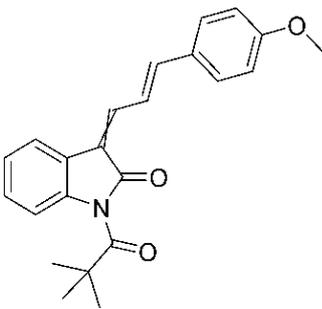
7h (FW-183)



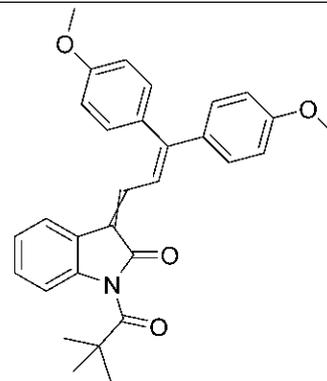
7i (FW-192)



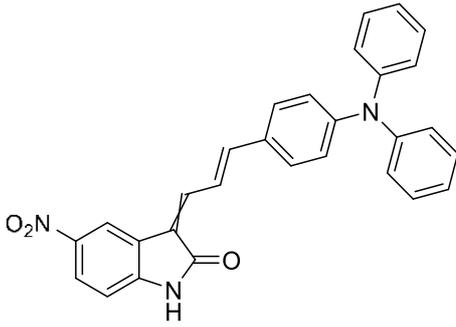
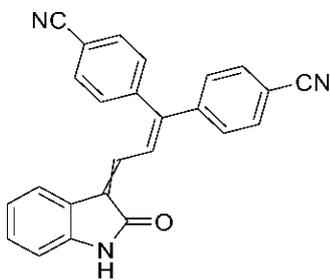
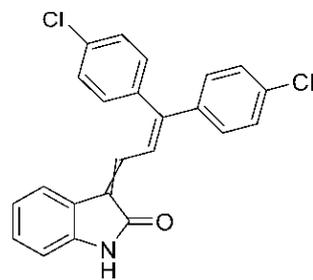
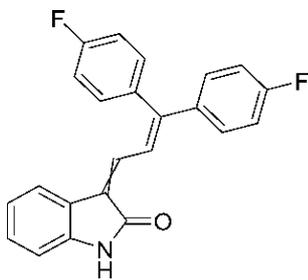
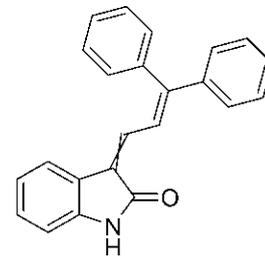
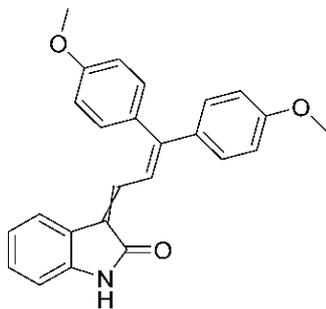
7j (FW-198)

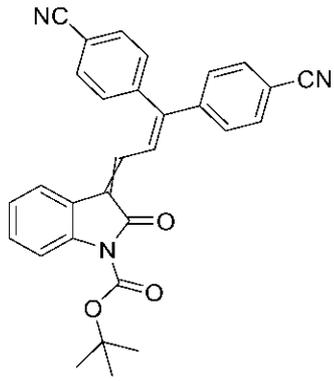


8a (FW-161)

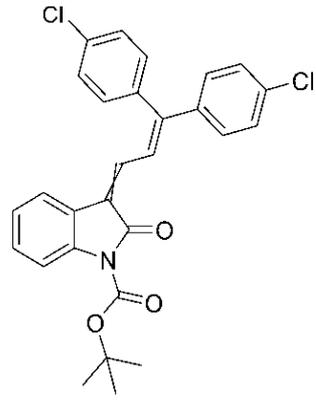


8b (FW-160)

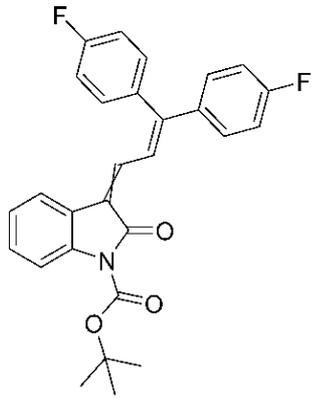
**9 (FW-239)****10a (FW-164)****10b (FW-187-NH)****10c (FW-131)****10d (FW-142)****10e (FW-118)**



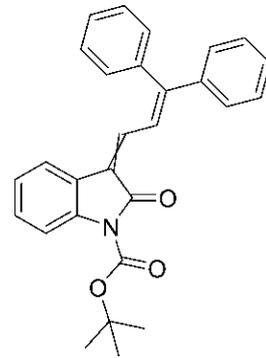
11a (FW-166)



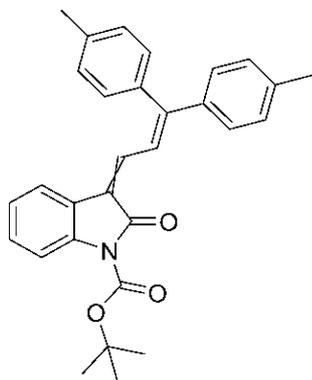
11b (FW-187)



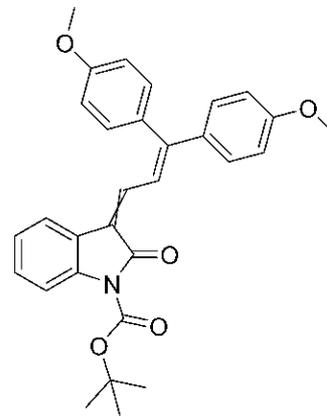
11c (FW-153)



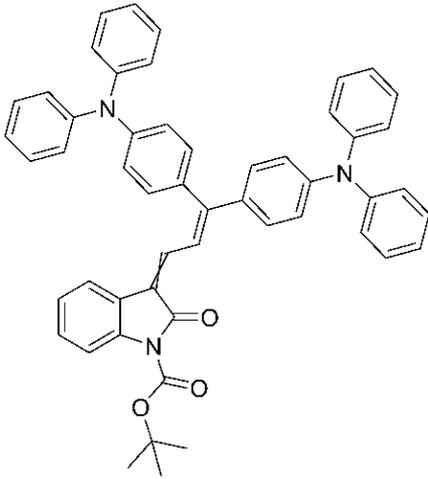
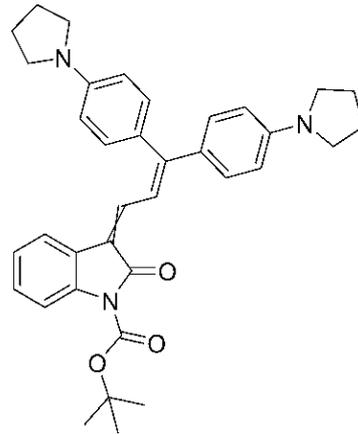
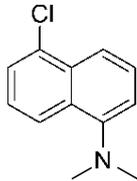
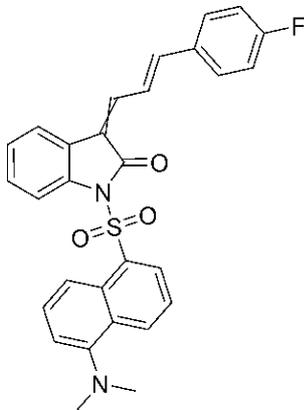
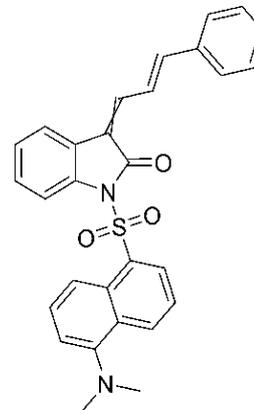
11d (FW-134)

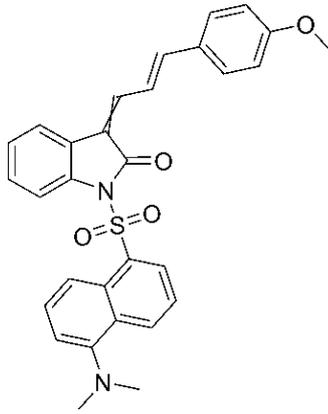


11e (FW-KG-002)

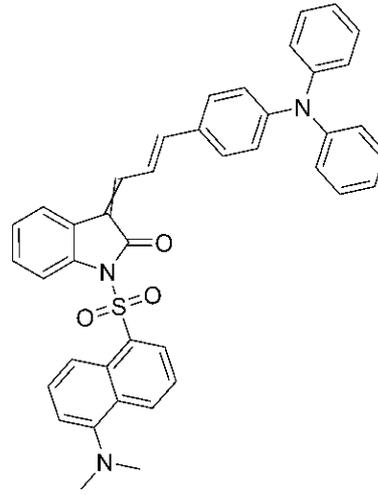


11f (EG-031)

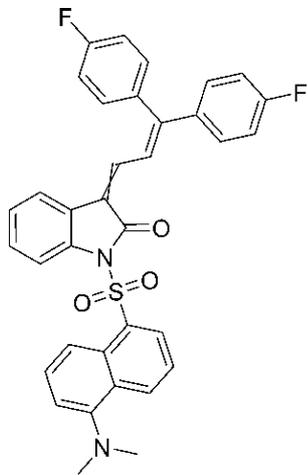
**11g (SOS-019)****11h (FW-237)****12****13a (VS-031)****13b (FW-091)**



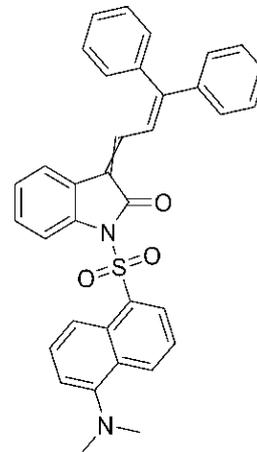
13c (FW-148)



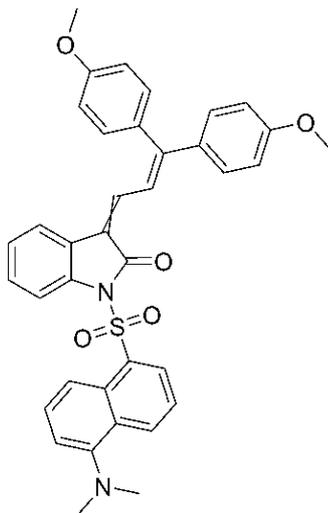
13d (FW-141)



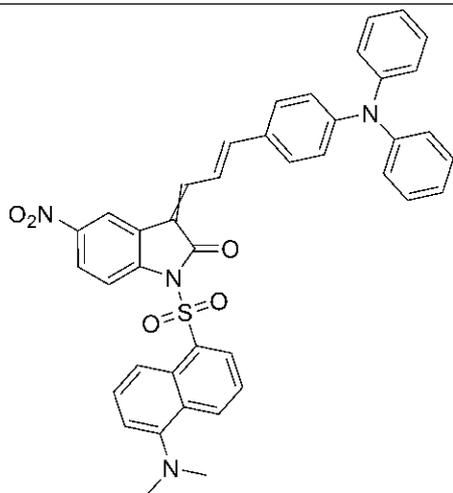
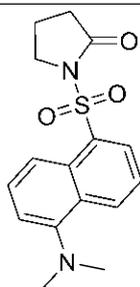
13e (FW-137)

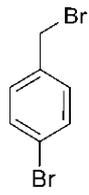


13f (FW-138)

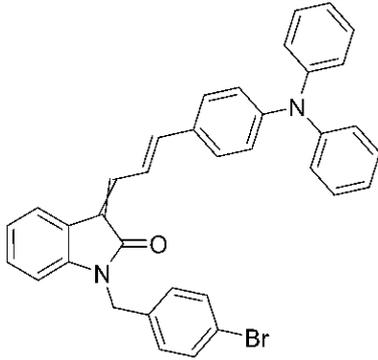


13g (FW-133)

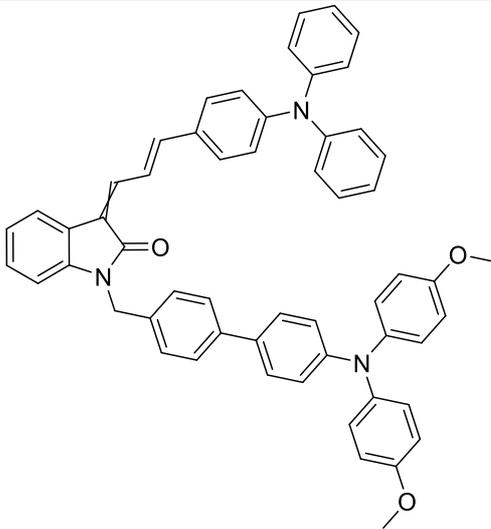
**14 (FW-270)****15 (FW-270)**



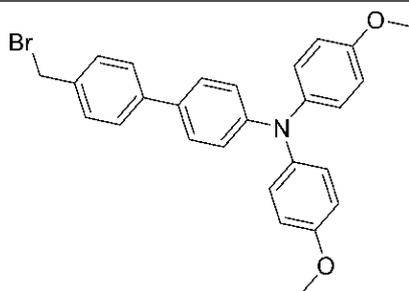
16 (FW-269)



17 (FW-269)



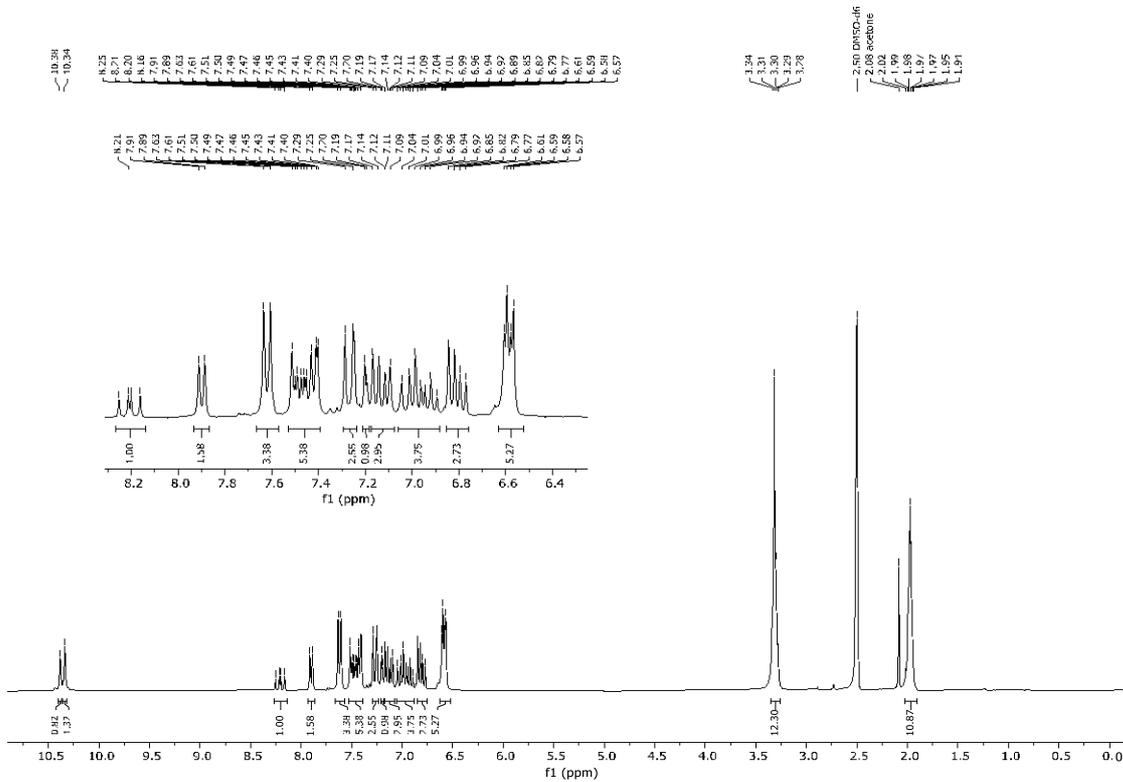
18 (FW-269)

**19 (FW-265)**

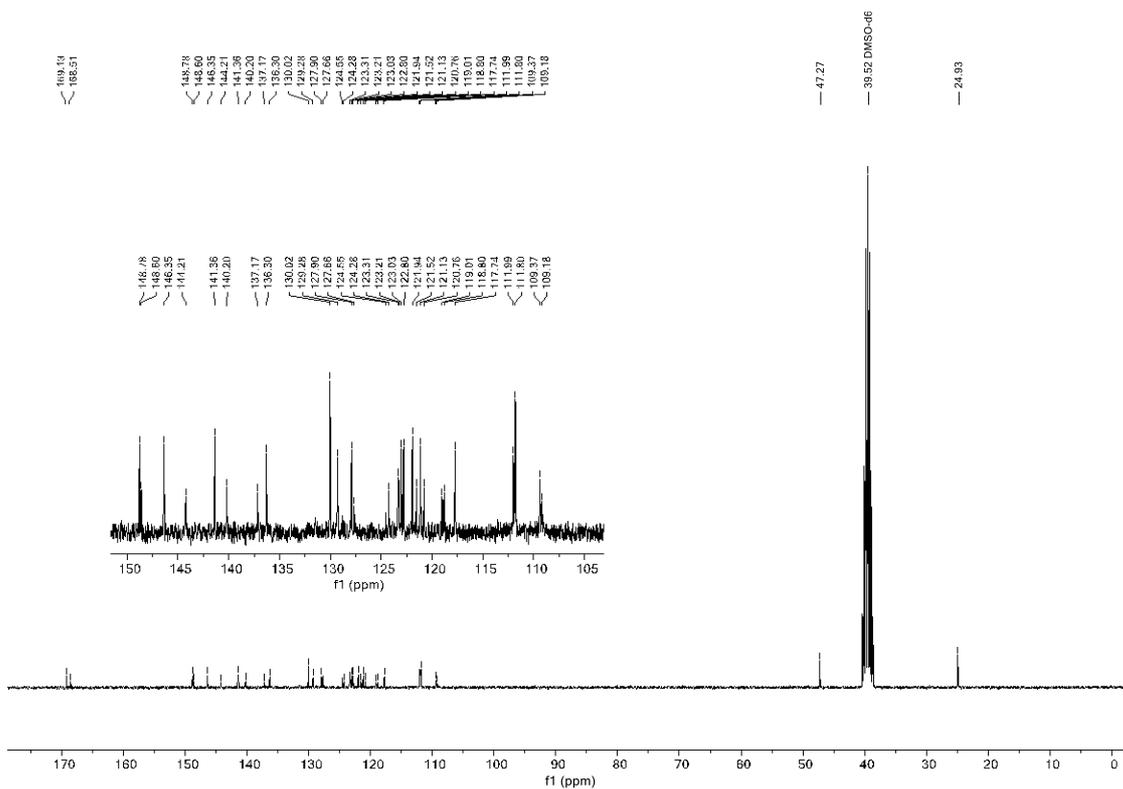
9. Anhang

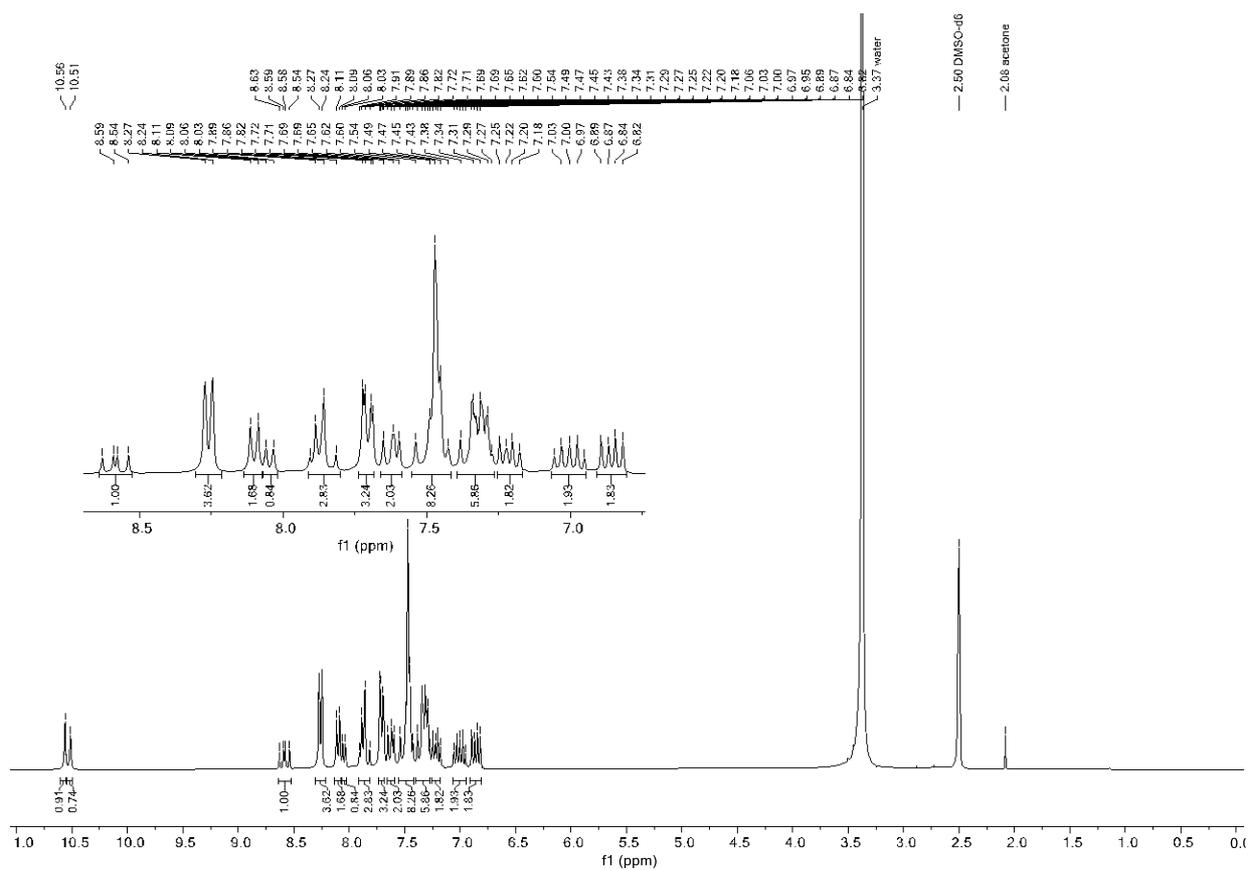
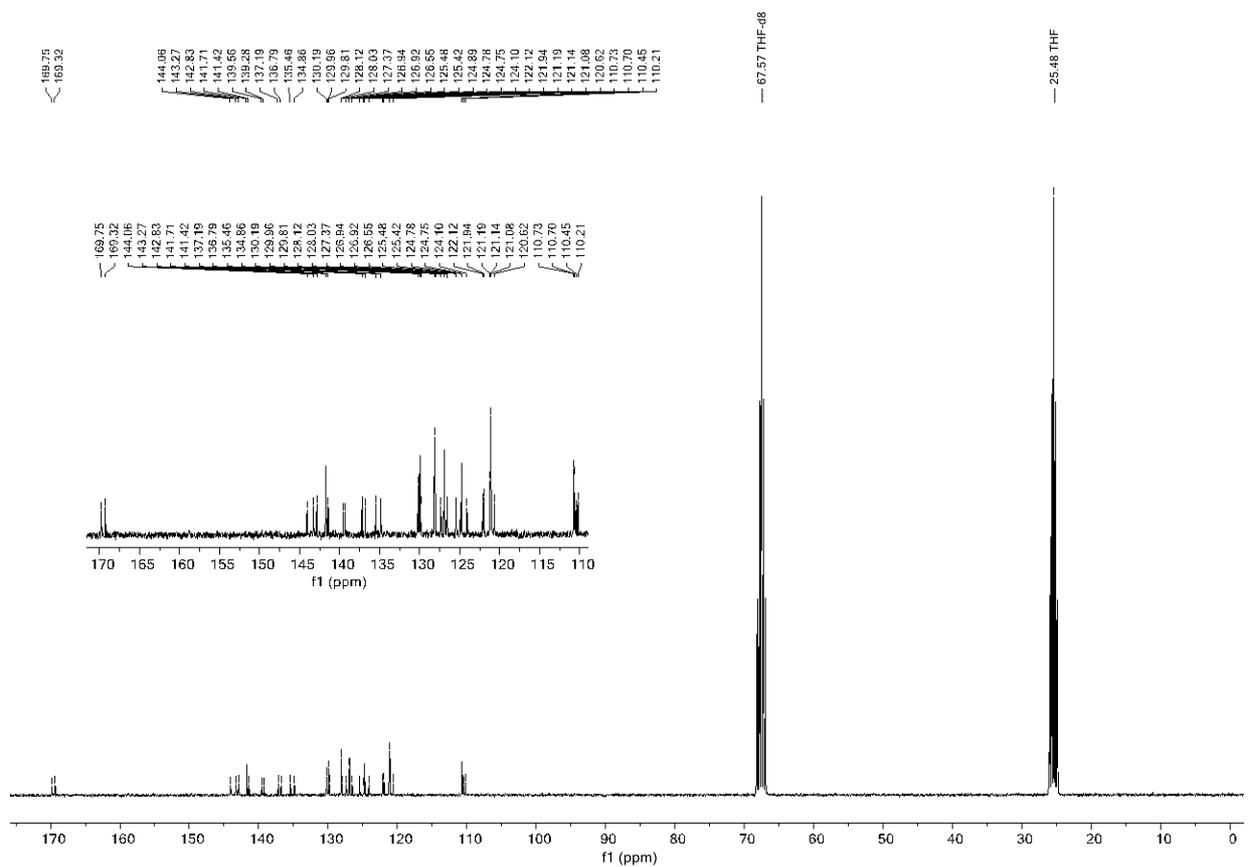
Alle folgenden NMR-Spektren sind von Verbindungen, welche bislang nicht Teil einer Veröffentlichung sind:

^1H -NMR-Spektrum (**5e**) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 298 K, 600 MHz.

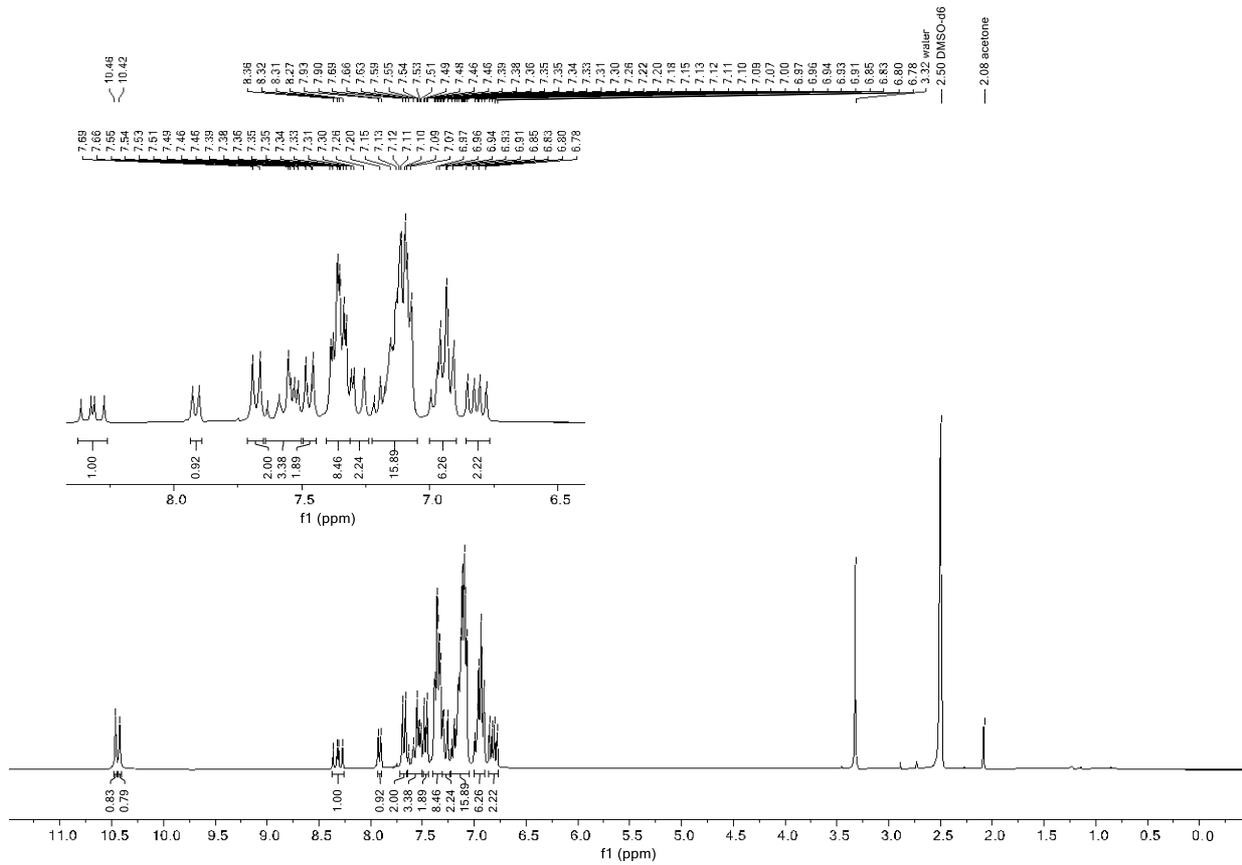


^{13}C -NMR-Spektrum (**5e**) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 298 K, 151 MHz.

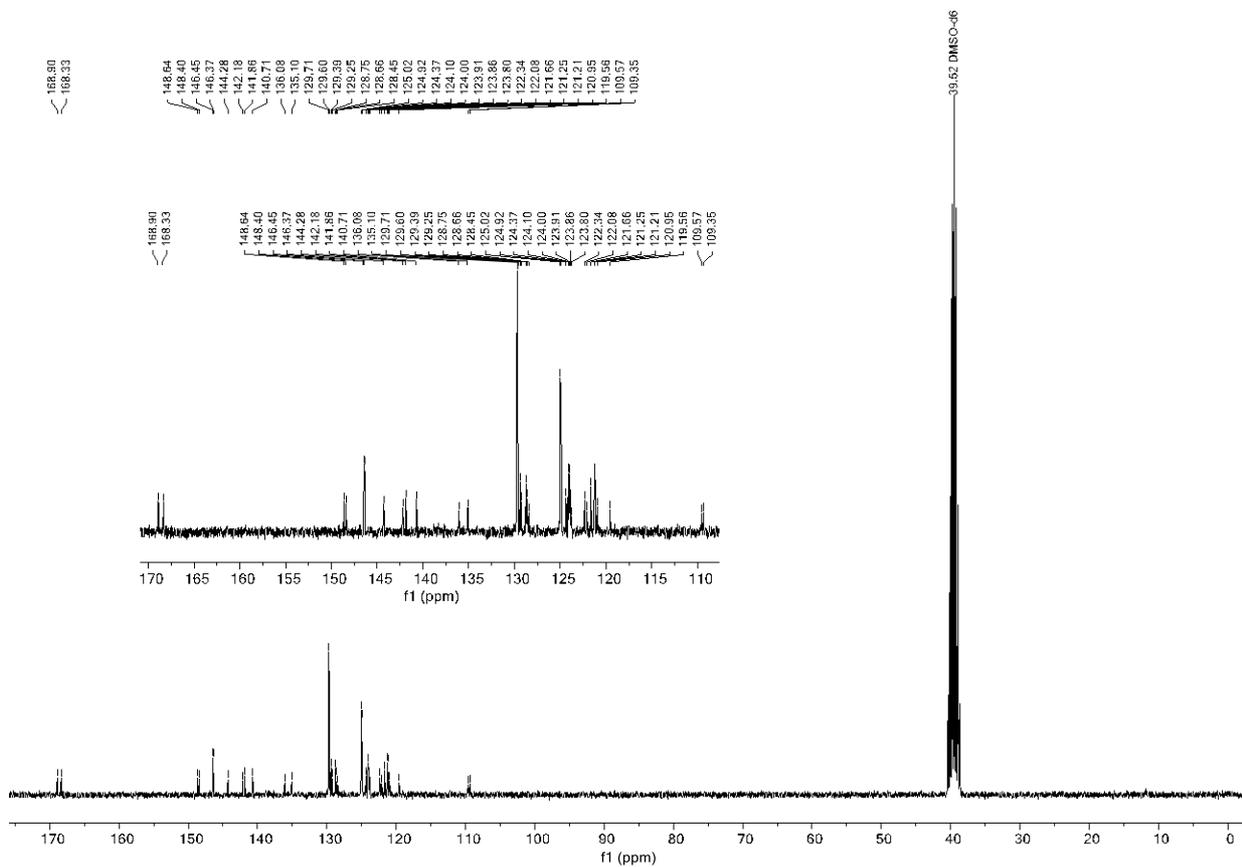


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (**5f**) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 298 K, 300 MHz. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (**5f**) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 298 K, 151 MHz.

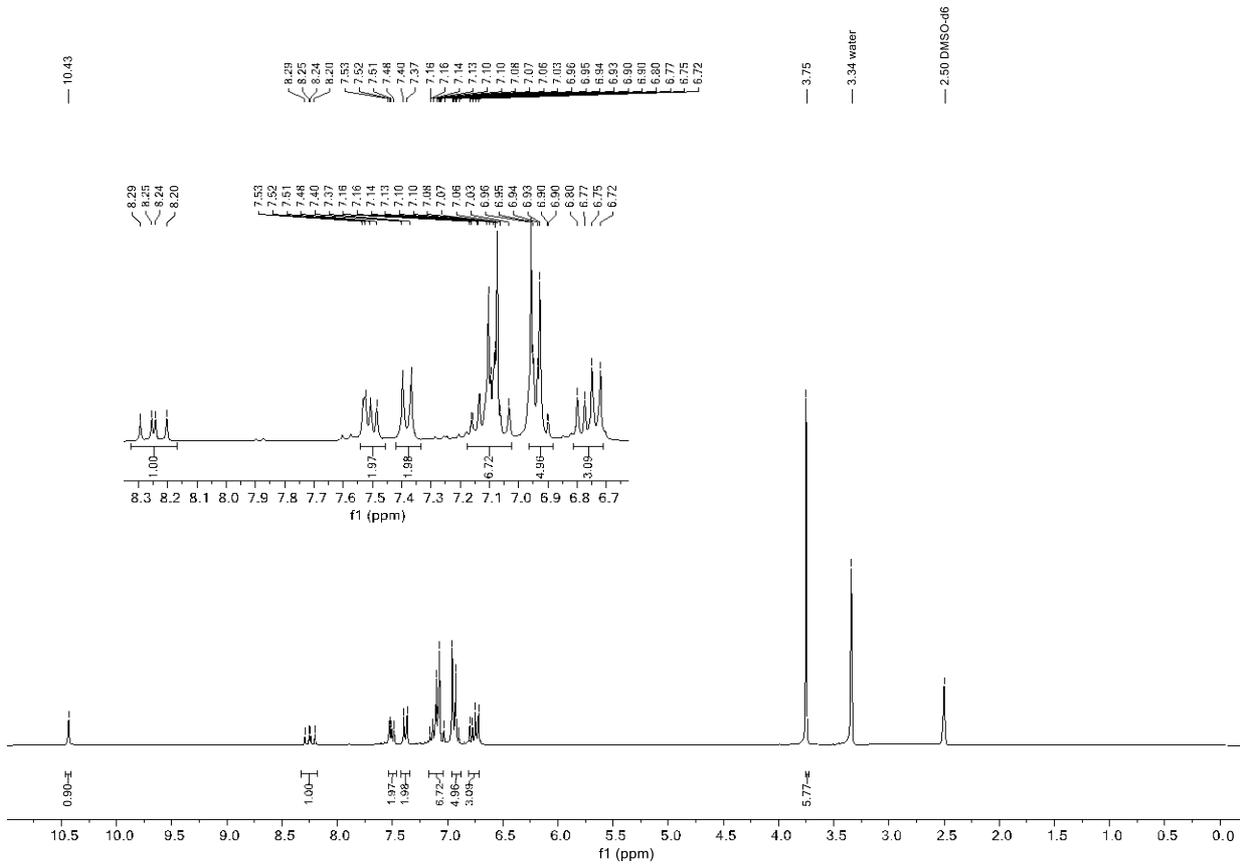
¹H-NMR-Spektrum (**5g**) in DMSO-d₆ bei 298 K, 300 MHz.



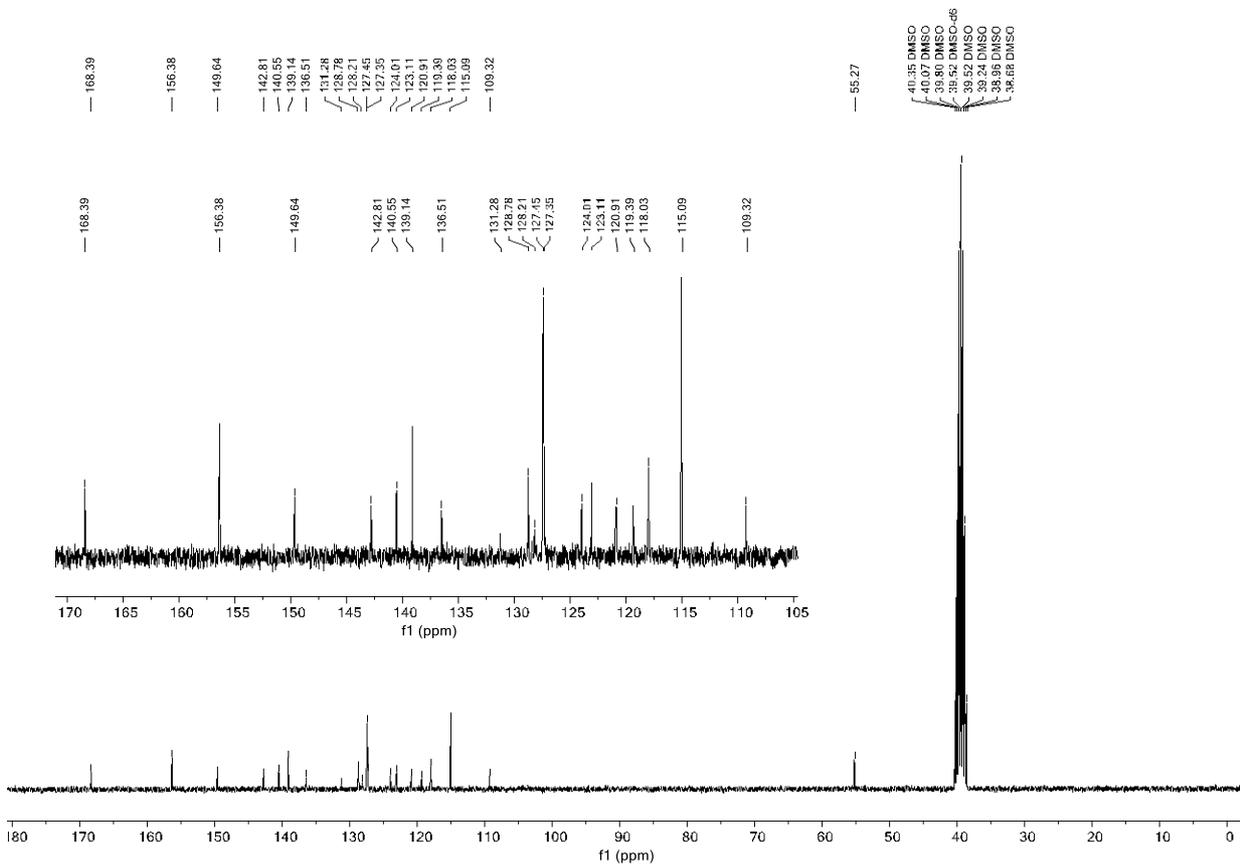
¹³C-NMR-Spektrum (**5g**) in DMSO-d₆ bei 298 K, 75 MHz.

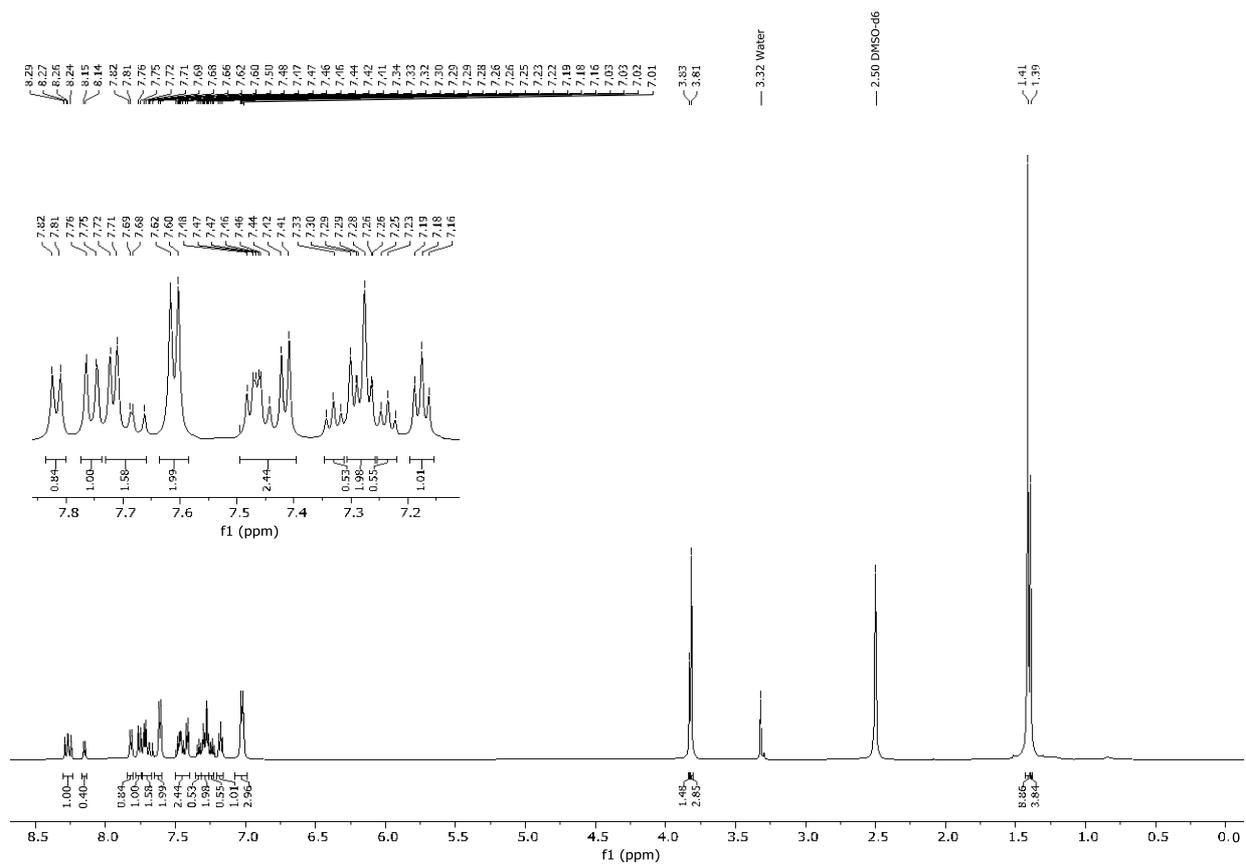
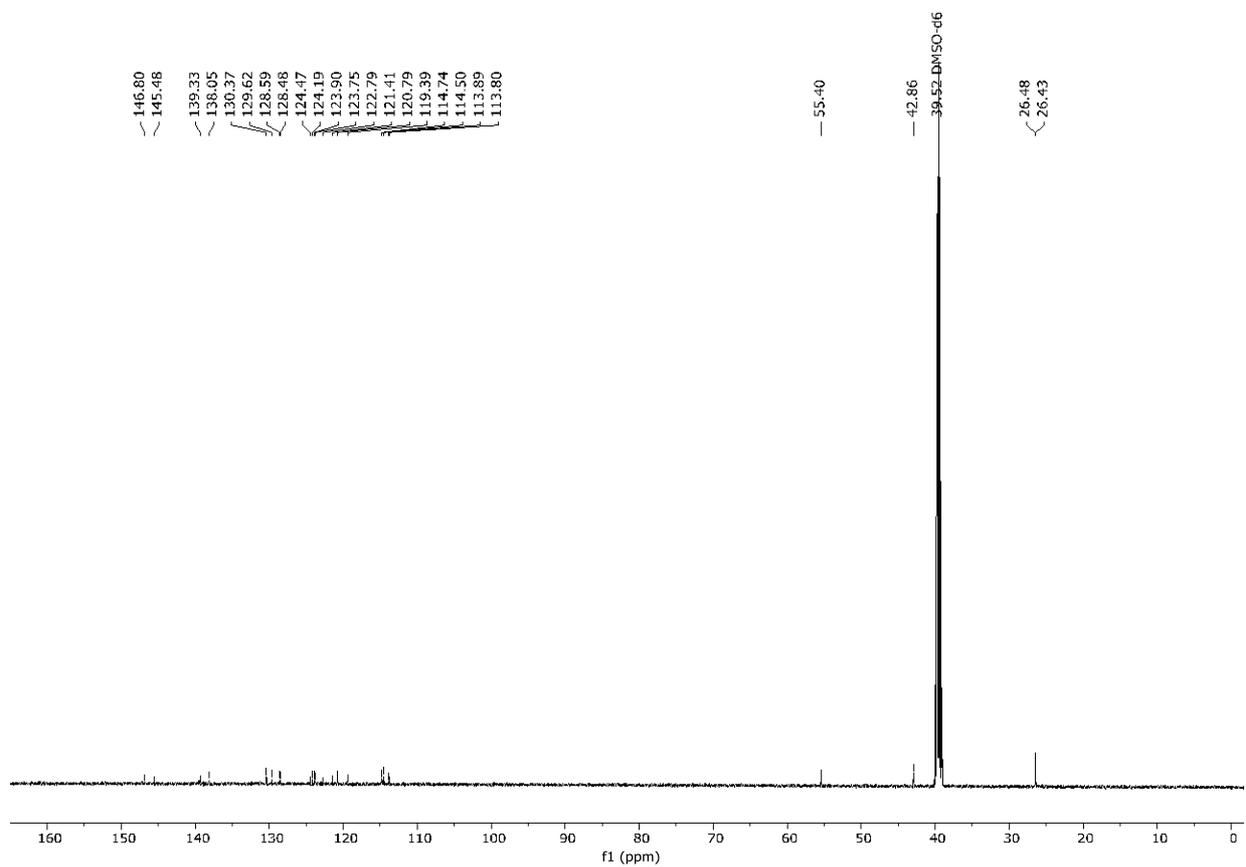


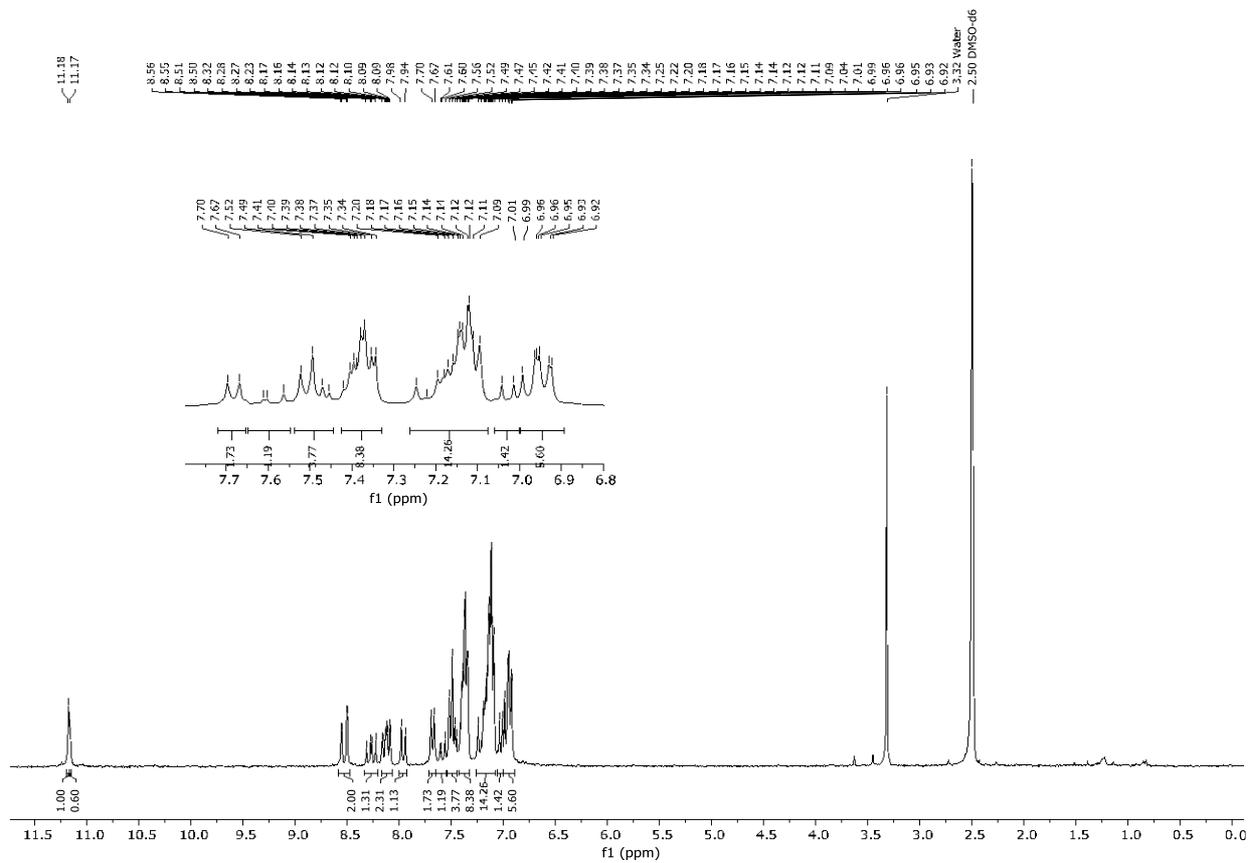
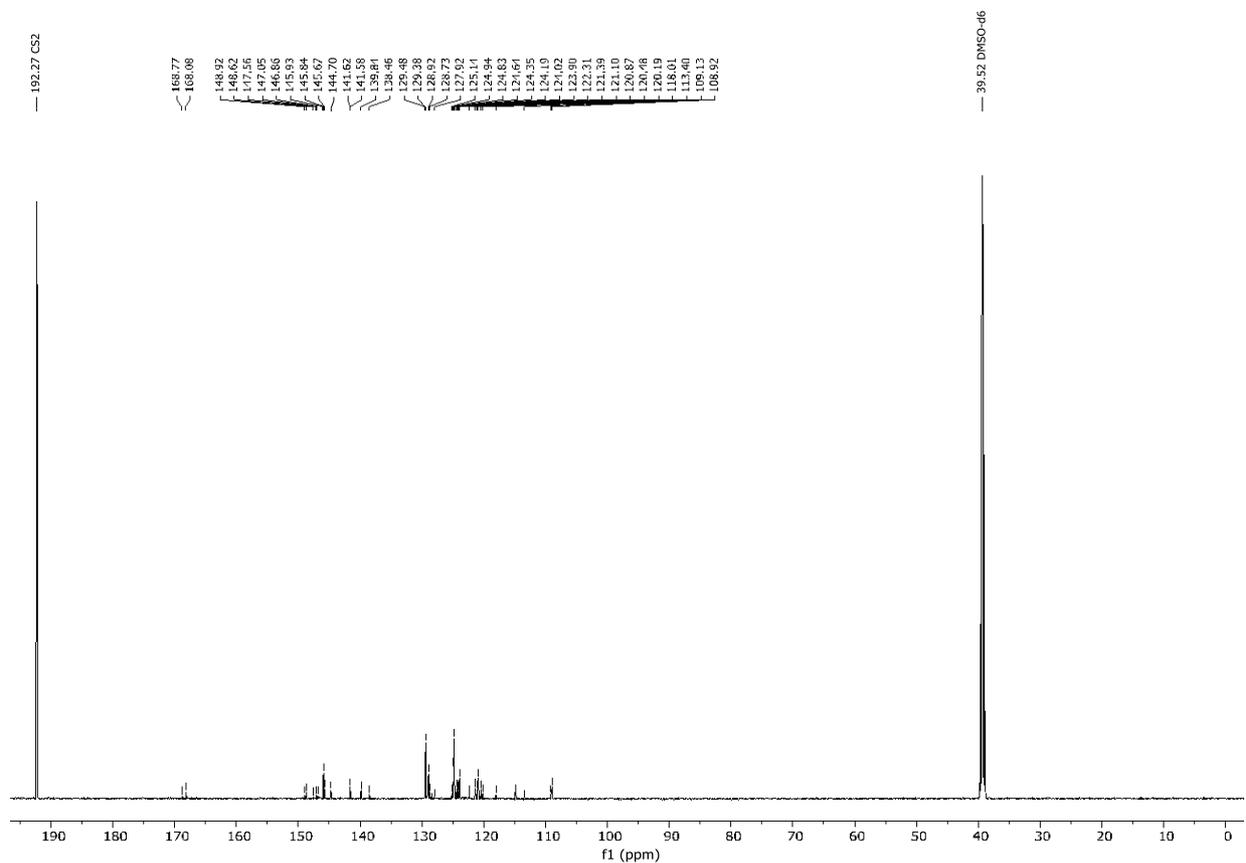
¹H-NMR-Spektrum (*E,Z*-5h) in DMSO-d₆ bei 298 K, 600 MHz.



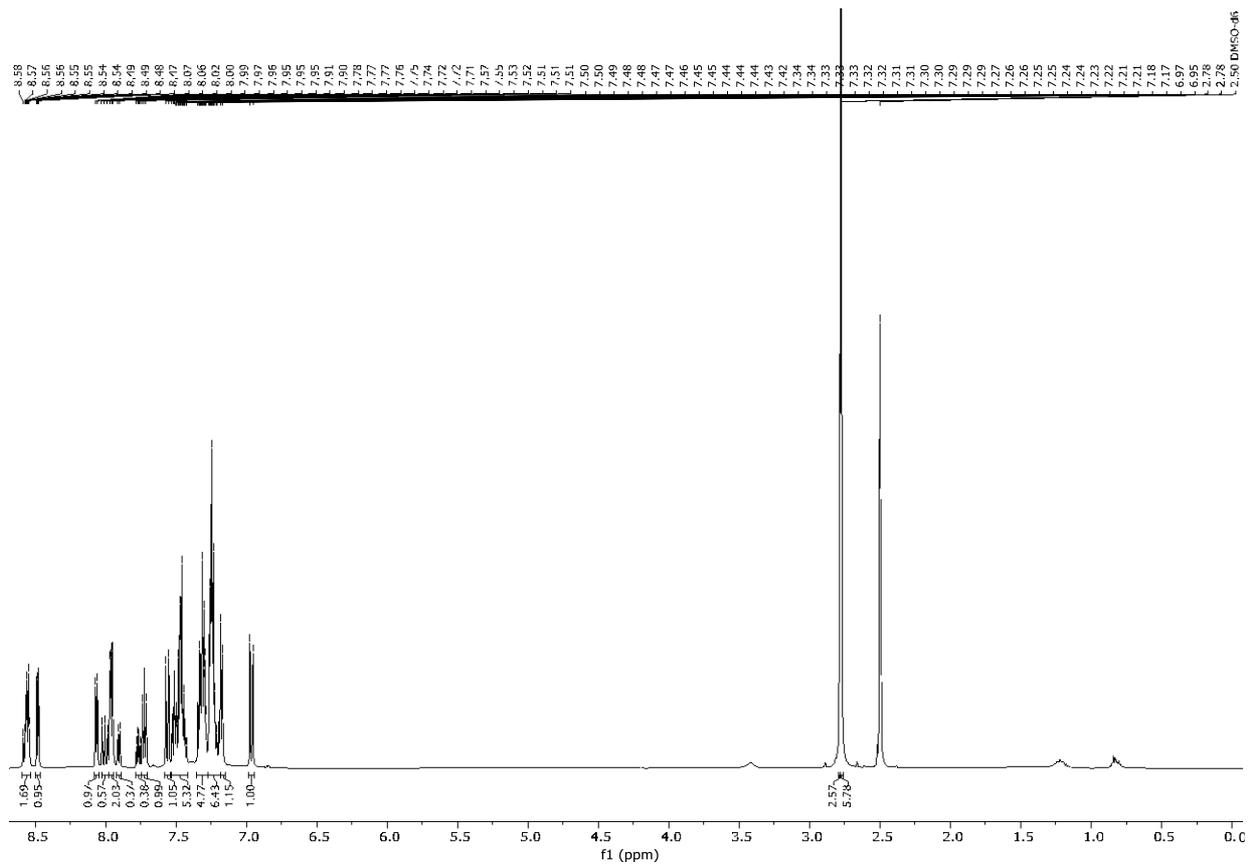
¹³C-NMR-Spektrum (*E,Z*-5h) in DMSO-d₆ bei 298 K, 75 MHz.



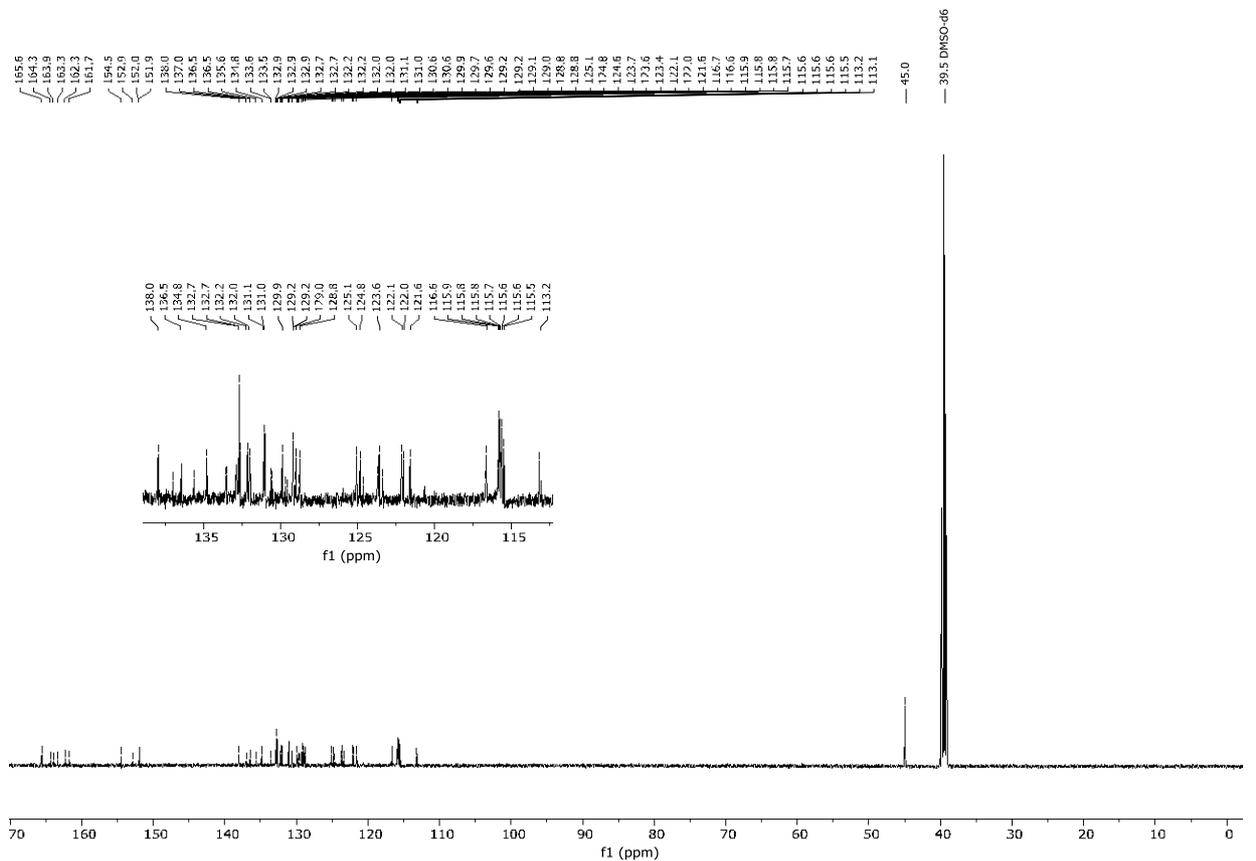
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (**8a**) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 298 K, 600 MHz. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (**8a**) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 298 K, 151 MHz.

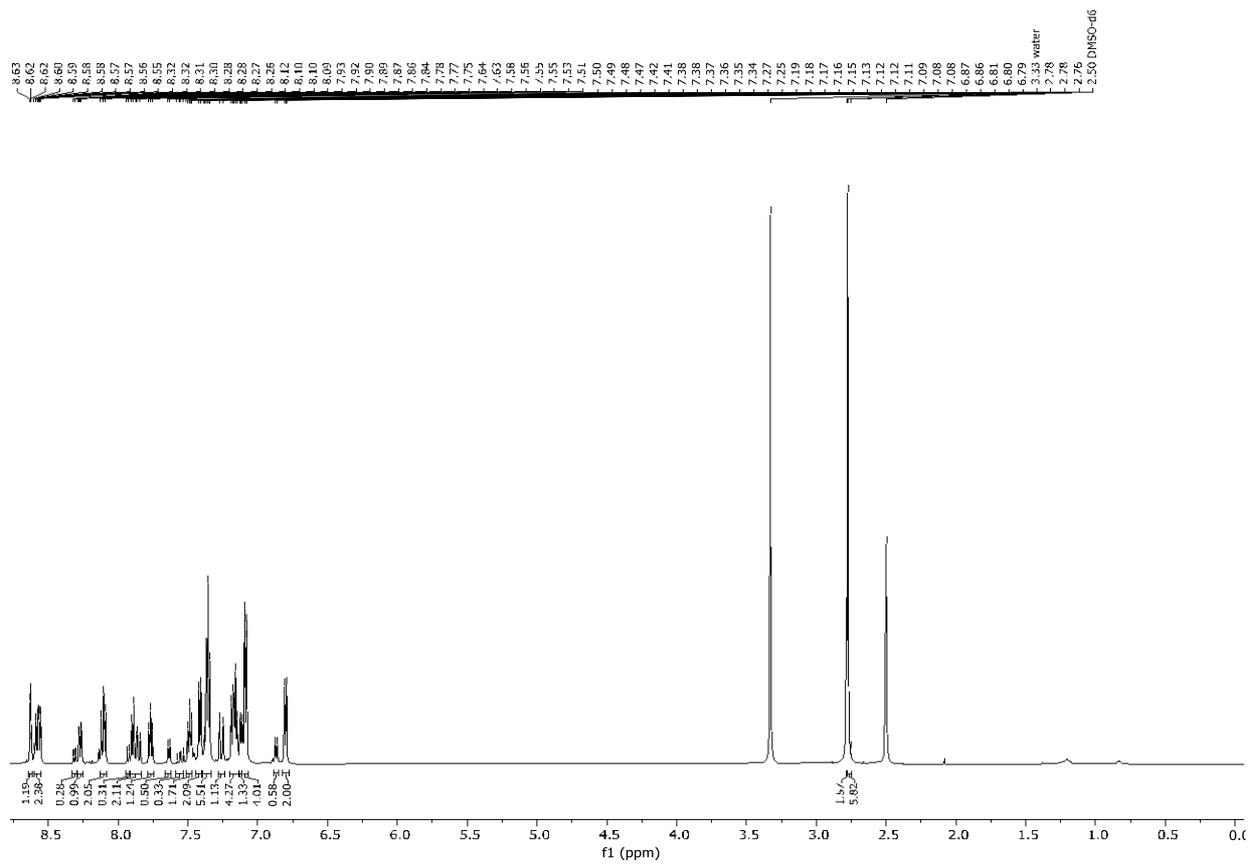
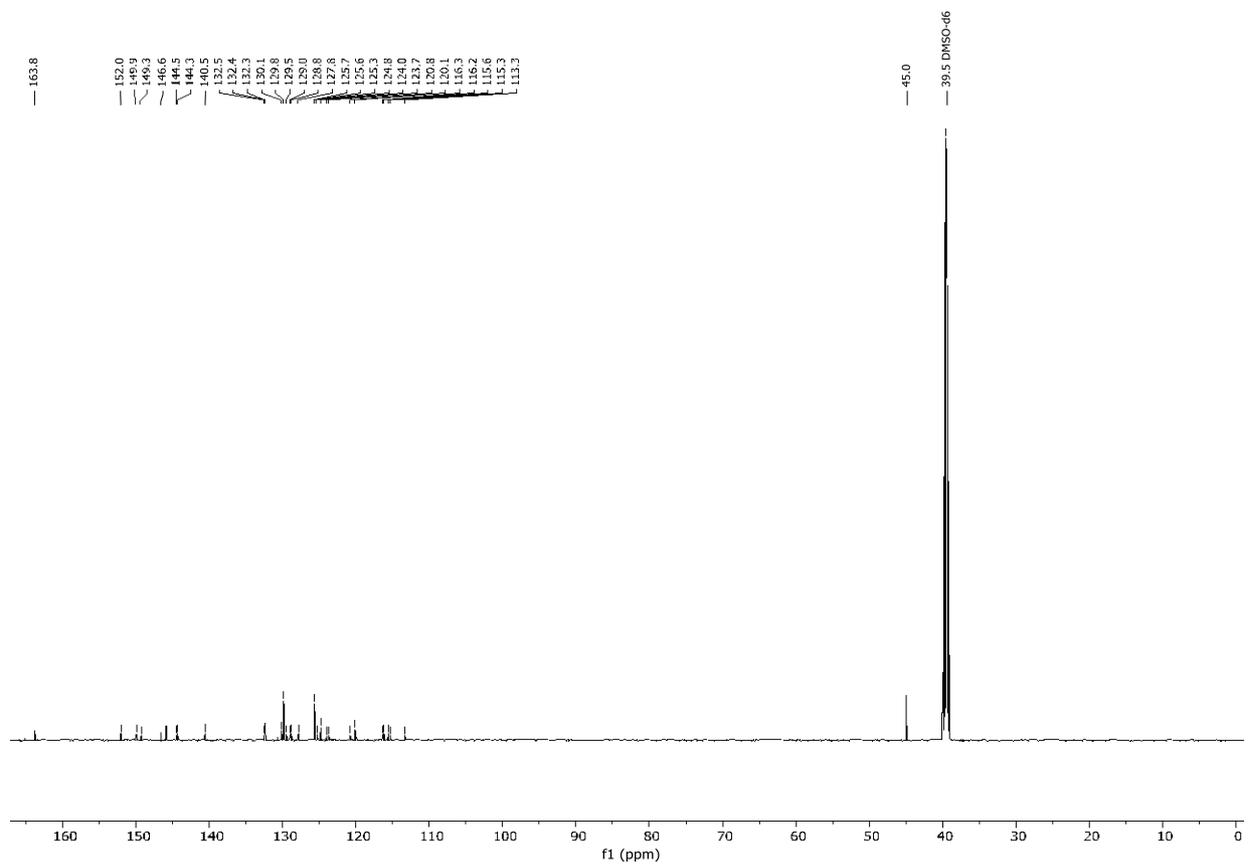
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (**9**) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 298 K, 300 MHz. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (**9**) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 298 K, 75 MHz.

¹H-NMR-Spektrum (**13e**) in DMSO-d₆ bei 298 K, 600 MHz.

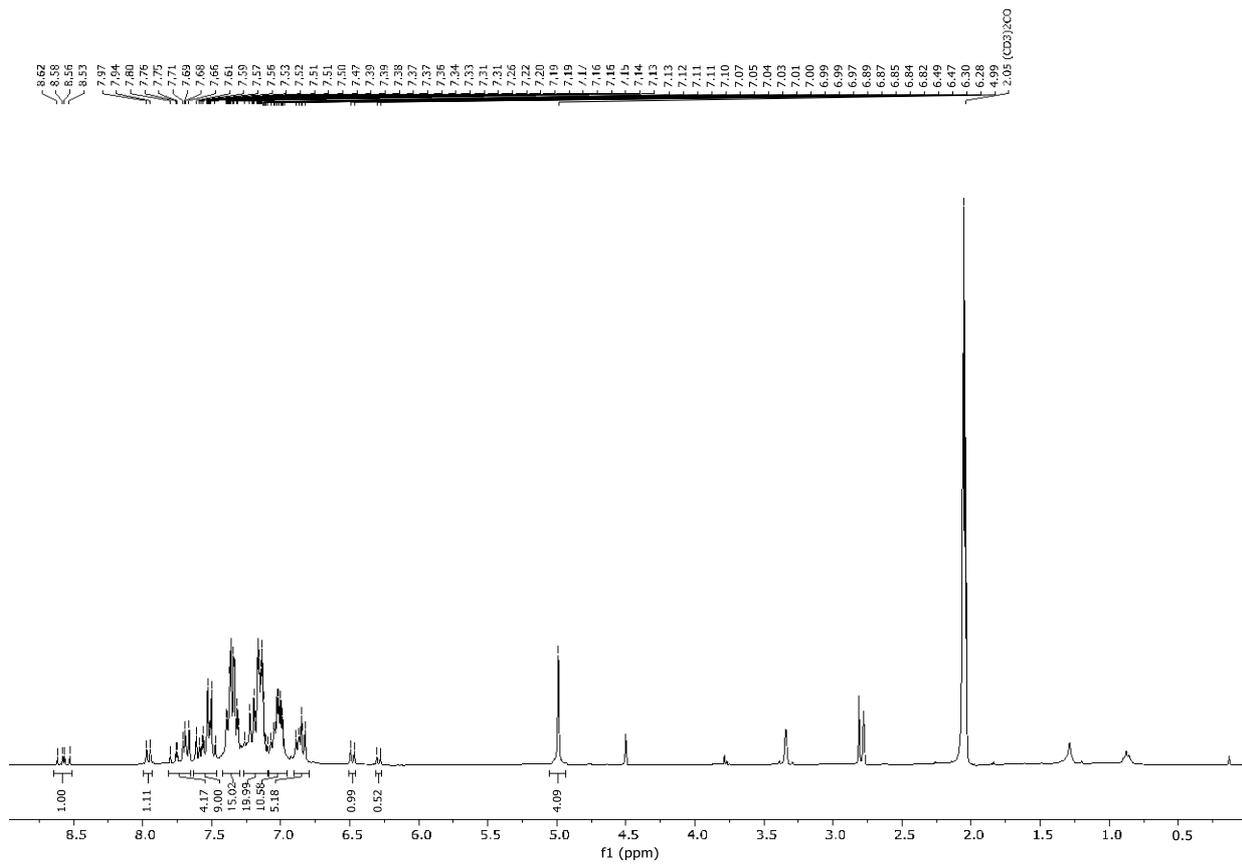


¹³C-NMR-Spektrum (**13e**) in DMSO-d₆ bei 298 K, 151 MHz.

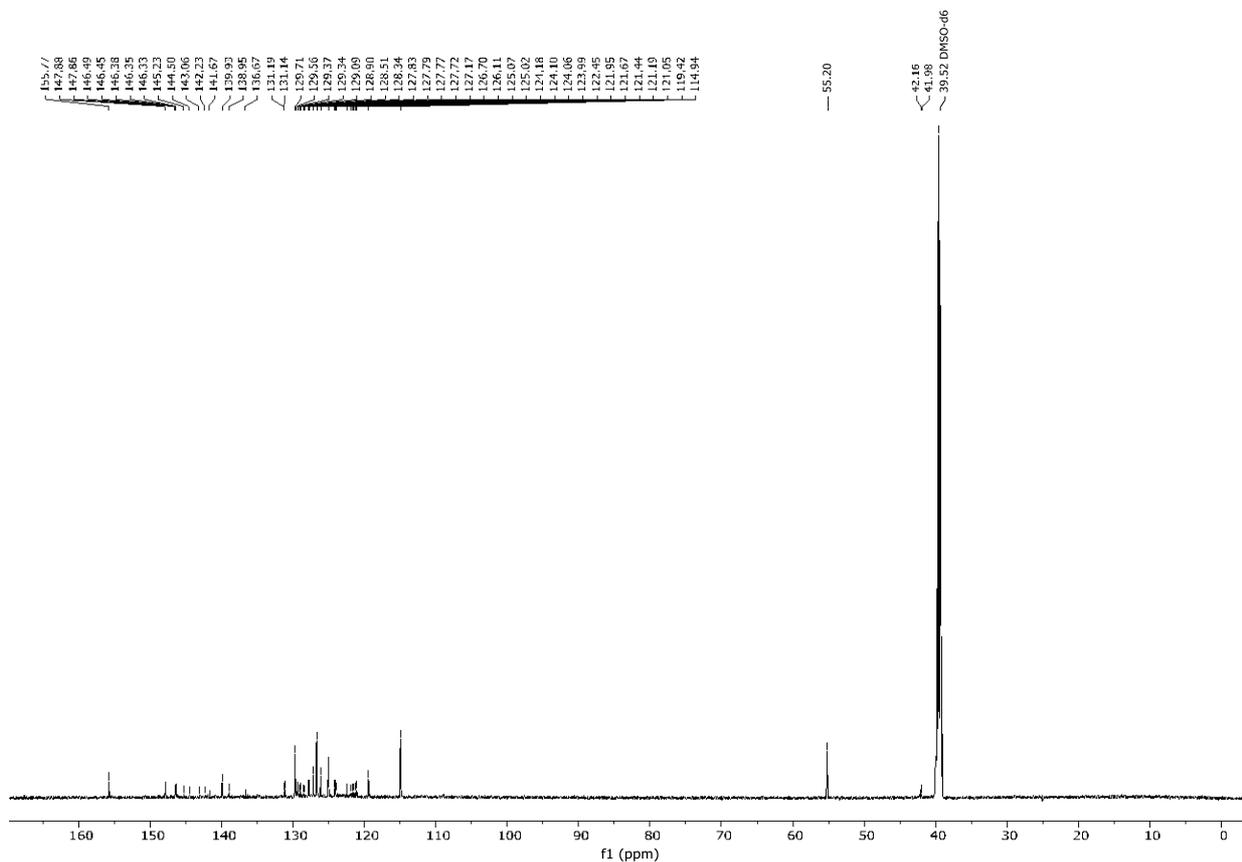


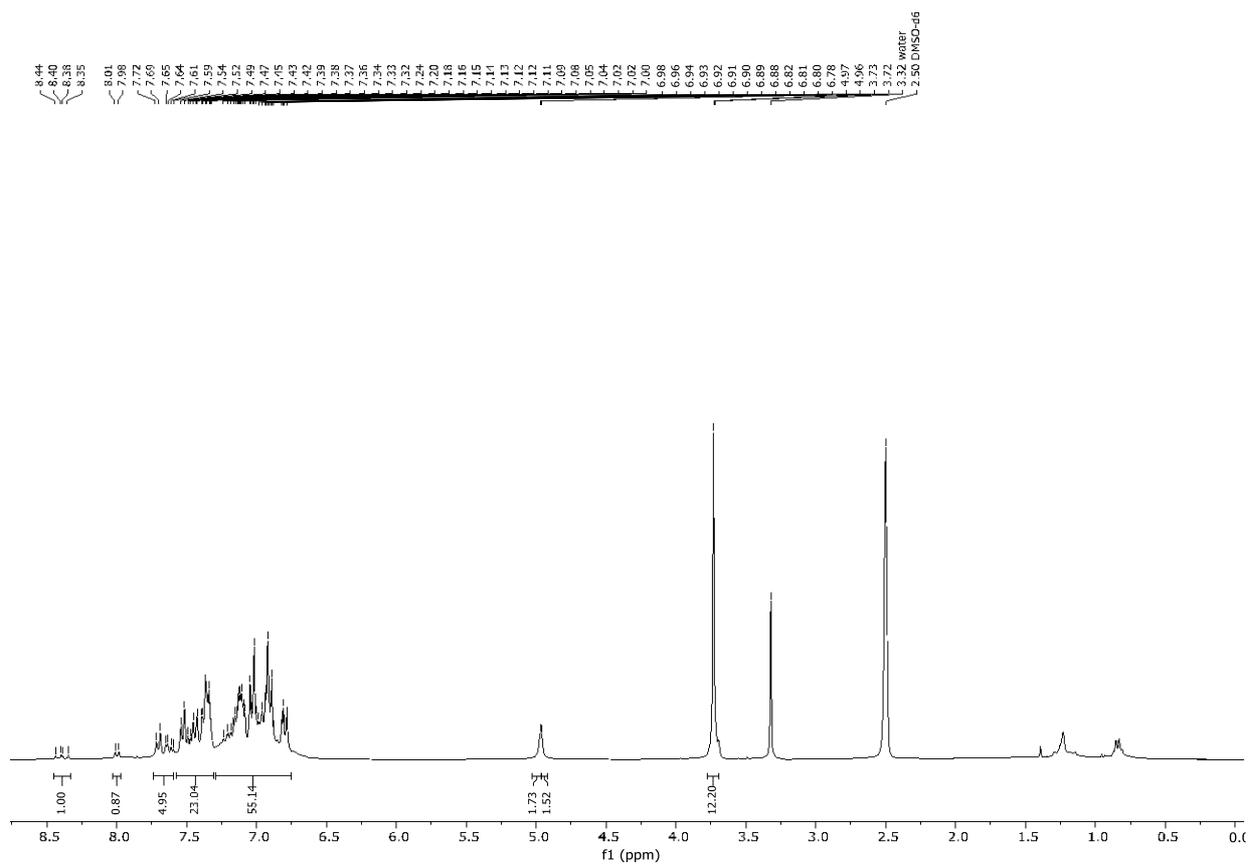
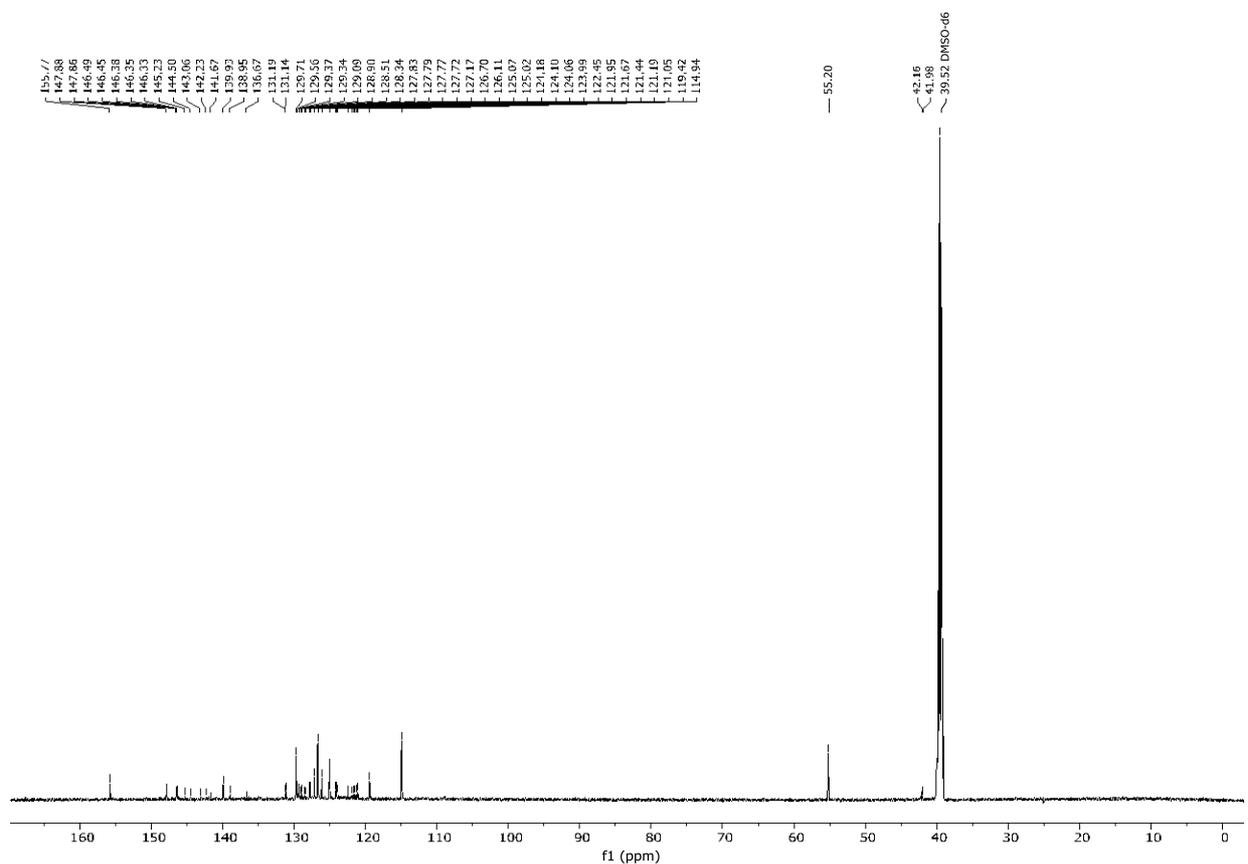
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (**14**) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 298 K, 600 MHz. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (**14**) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 298 K, 282 MHz.

¹H-NMR-Spektrum (17, FW-269) in Aceton-d₆ bei 298 K, 600 MHz.

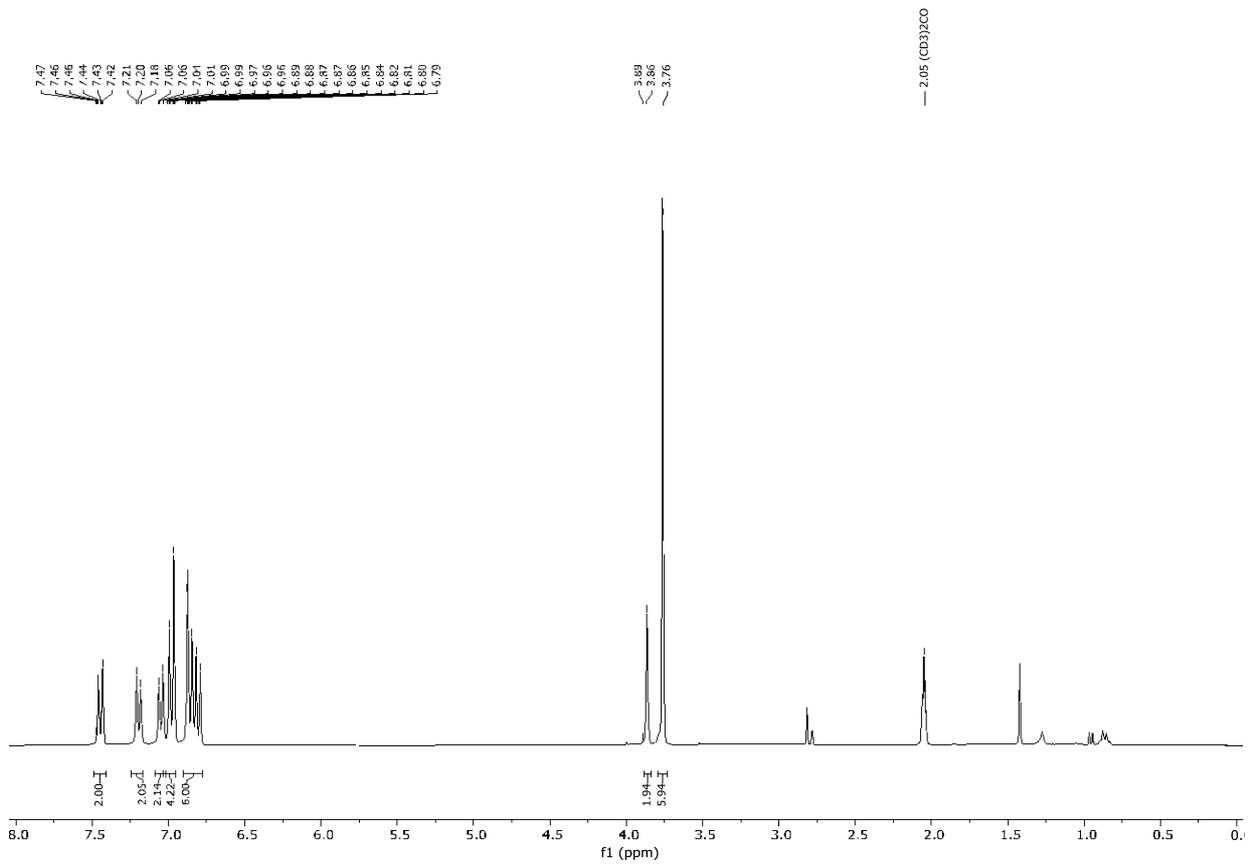


¹³C-NMR-Spektrum (17, FW-269) in DMSO-d₆ bei 298 K, 151 MHz.

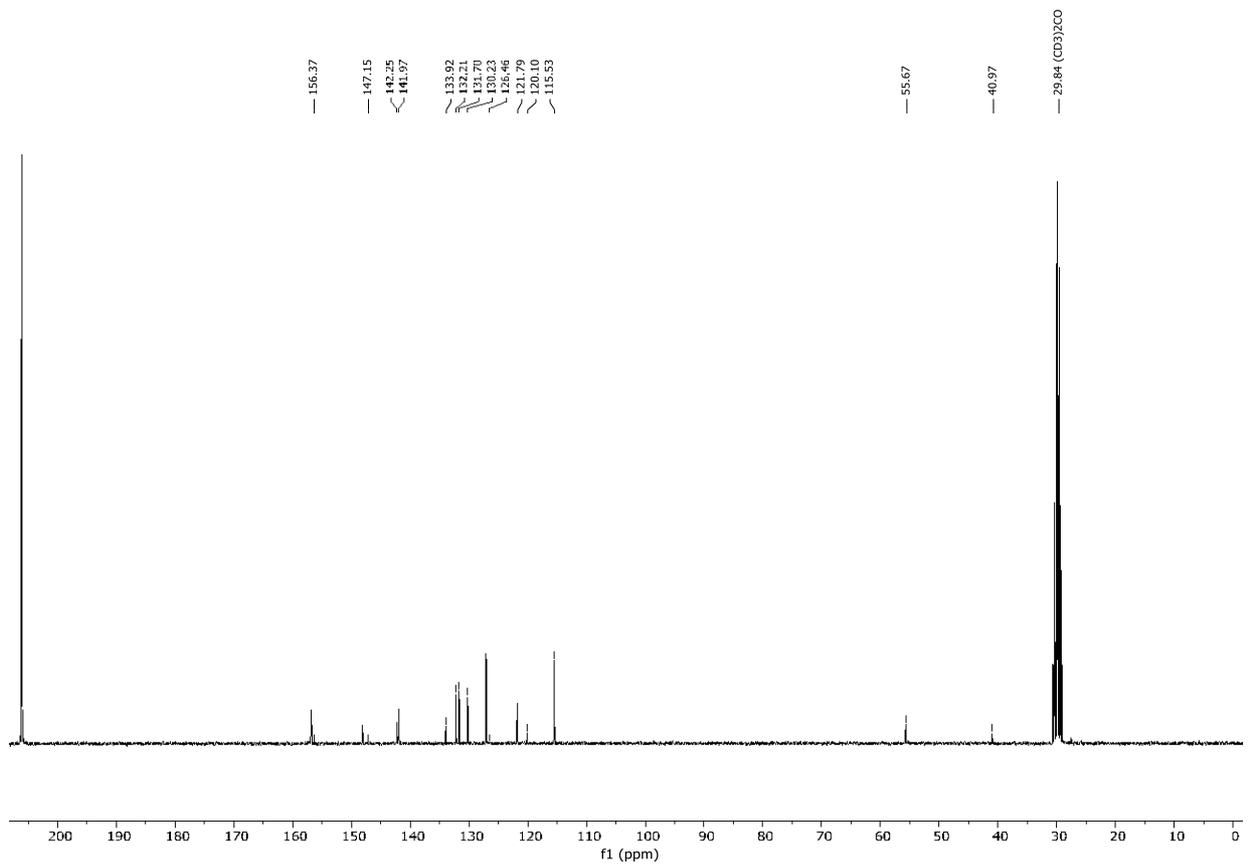


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (**18**, **FW-272**) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 298 K, 300 MHz. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (**18**, **FW-272**) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 298 K, 151 MHz.

¹H-NMR-Spektrum (**19**, **FW-265**) in Acetone-*d*₆ bei 298 K, 300 MHz.



¹³C-NMR-Spektrum (**19**, **FW-265**) in Acetone-*d*₆ bei 298 K, 75 MHz.



10. Literaturverzeichnis

- [1] D. A. Thompson, A. R. Janecke, J. Lange, K. L. Feathers, C. A. Hübner, C. L. McHenry, D. W. Stockton, G. Rammesmayr, J. R. Lupski, G. Antinolo, C. Ayuso, M. Baiget, P. Gouras, J. R. Heckenlively, A. den Hollander, S. G. Jacobson, R. A. Lewis, P. A. Sieving, B. Wissinger, S. Yzer, E. Zrenner, G. Utermann, A. Gal, *Retinal degeneration associated with RDH12 mutations results from decreased 11- cis retinal synthesis due to disruption of the visual cycle*, *Hum. Mol. Genet.* **2005**, *14*, (24), 3865-3875. DOI: 10.1002/adma.201003128
- [2] R. R. Rando, *Die Chemie des Vitamins A und des Sehvorgangs*, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, (5), 507-526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, (5), 461-480. DOI: 10.1002/anie.199004611
- [3] H. Zollinger, *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [4] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *Organic solar cells: An overview*, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, (7), 1924-1945. DOI: 10.1557/JMR.2004.0252
- [5] J. W. Lichtman, J.-A. Conchello, *Fluorescence microscopy*, *Nat. Methods* **2005**, *2*, (12), 910-919. DOI: 10.1038/nmeth817
- [6] A. S. Travis, *Perkin's Mauve: Ancestor of the Organic Chemical Industry*, *Technol. Cult.* **1990**, *31*, (1), 51-82. DOI: 10.2307/3105760
- [7] P. Grieffs, *Vorläufige Notiz über einige neue Verbindungen, welche Wasserstoff durch Stickstoff vertreten enthalten*, *Liebigs Ann. Chem.* **1860**, *113*, (3), 334-338. DOI: 10.1002/jlac.18601130307
- [8] A. W. von Hofmann, *Einwirkung des Chlorkohlenstoffs auf Anilin. Cyantriphenyldiamin*, *J. Prakt. Chem.* **1859**, *77*, (1), 190-191. DOI: 10.1002/prac.18590770130
- [9] J. Griffiths, *Funktionelle Farbstoffe. Ein neuer Trend in der Farbstoffchemie*, *Chem. Unserer Zeit* **1993**, *27*, (1), 21-31. DOI: 10.1002/ciuz.19930270104
- [10] G. S. Shankarling, K. J. Jarag, *Laser dyes*, *Reson.* **2010**, *15*, (9), 804-818. DOI: 10.1007/s12045-010-0090-9
- [11] Y. Jiang, Y.-Y. Liu, X. Liu, H. Lin, K. Gao, W.-Y. Lai, W. Huang, *Chemical Society Reviews* **2020**, *49*, (16), 5885-5944.
- [12] (a) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence*, *Nature* **2012**, *492*, (7428), 234-238. DOI: 10.1038/nature11687; (b) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, *Nature* **1990**, *347*, (6293), 539-541. DOI: 10.1038/347539a0

- [13] D. Elkington, N. Cooling, W. Belcher, P. C. Dastoor, X. Zhou, *Organic Thin-Film Transistor (OTFT)-Based Sensors, Electron.* **2014**, 3, (2), 234-254. DOI: 10.3390/electronics3020234
- [14] G. Giri, E. Verploegen, S. C. B. Mannsfeld, S. Atahan-Evrenk, D. H. Kim, S. Y. Lee, H. A. Becerril, A. Aspuru-Guzik, M. F. Toney, Z. Bao, *Tuning charge transport in solution-sheared organic semiconductors using lattice strain, Nature* **2011**, 480, (7378), 504-508. DOI: 10.1038/nature10683
- [15] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Organic electroluminescent diodes, App. Phys. Lett.* **1987**, 51, (12), 913-915. DOI: 10.1063/1.98799
- [16] Sony, "Sony Launches World's First OLED TV "
<https://www.sony.com/en/SonyInfo/News/Press/200710/07-1001E/> (aufgerufen am 20.11.2022).
- [17] J. R. Sheats, Manufacturing and commercialization issues in organic electronics *J. Mater. Res.* **2004**, 19, (7), 1974-1989. DOI: 10.1557/JMR.2004.0275
- [18] R. Pode, *Organic light emitting diode devices: An energy efficient solid state lighting for applications, Renew. Sust. Energ. Rev.* **2020**, 133, 110043. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110043
- [19] C. Kagerl, M. Moritz, D. Roth, J. Stegmaier, I. Stepanok, E. Weber, *Energiekrise und Lieferstopp für Gas: Auswirkungen auf die Betriebe in Deutschland, Wirtschaftsdienst* **2022**, 102, (6), 486-491. DOI: 10.1007/s10273-022-3211-7
- [20] M. Denißen, N. Nirmalanathan, T. Behnke, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *3-Piperazinyl propenylidene indolone merocyanines: consecutive three-component synthesis and electronic properties of solid-state luminophores with AIE properties, Mater. Chem. Front.* **2017**, 1, (10), 2013-2026. DOI: 10.1039/C7QM00198C
- [21] M. Denißen, R. Hannen, D. Itskalov, L. Biesen, N. Nirmalanathan-Budau, K. Hoffmann, G. J. Reiss, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *One-pot synthesis of a white-light emissive bichromophore operated by aggregation-induced dual emission (AIDE) and partial energy transfer, Chem. Commun.* **2020**, 56, (54), 7407-7410. DOI: 10.1039/D0CC03451G
- [22] (a) N. Martín, M. Dusselier, D. E. De Vos, F. G. Cirujano, *Metal-Organic Framework Derived Metal Oxide Clusters in Porous Aluminosilicates: A Catalyst Design for the Synthesis of Bioactive aza-Heterocycles, ACS Catal.* **2019**, 9, (1), 44-48. DOI: 10.1021/acscatal.8b03908 ; (b) G. Zeng, Y. Li, B. Qiao, X. Zhao, Z. Jiang, *Photoredox asymmetric catalytic enantioconvergent substitution of 3-chlorooxindoles, Chem. Commun.* **2019**, 55, (76), 11362-11365. DOI: 10.1039/C9CC05304B

- [23] CDP Disclosure Insight Action, "Missing the Mark: CDP temperature ratings - 2022 analysis" <https://www.cdp.net/en/research/global-reports/missing-the-mark> (aufgerufen am 15.11.2022)
- [24] (a) J. B. Hendrickson, *Systematic synthesis design. IV. Numerical codification of construction reactions*, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, (20), 5784-5800 DOI: 10.1021/ja00853a023; (b) J. B. Hendrickson, *Teaching Alternative Syntheses: The SYNGEN Program. in Green Chemistry*, *Am. Chem. Soc.* **1996**, *626*, 214-231. DOI: 10.1021/bk-1996-0626.fw001
- [25] P. T. Anastas, R. L. Lankey, *Life cycle assessment and green chemistry: the yin and yang of industrial ecology*, *Green Chem.* **2000**, *2*, (6), 289-295. DOI: 10.1039/B005650M
- [26] B. Ganem, *Strategies for Innovation in Multicomponent Reaction Design*, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, (3), 463-472. DOI: 10.1021/ar800214s
- [27] B. J. Zhu, H. Bienayme, H. Bienaimé, *Multicomponent Reactions*, Wiley-VCH Weinheim. **2005**.
- [28] D. M. D'Souza, T. J. J. Müller, *Multi-component syntheses of heterocycles by transition-metal catalysis*, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, (7), 1095-1108. DOI: 10.1039/B608235C
- [29] L. F. Tietze, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, (1), 115-136. DOI: 10.1021/cr950027e
- [30] A. Strecker, *Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper*, *Liebigs Ann. Chem.* **1850**, *75*, (1), 27-45. DOI: 10.1002/jlac.18500750103
- [31] A. Hantzsch, *Ueber die Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniak*, *Liebigs Ann. Chem.* **1882**, *215*, (1), 1-82. DOI: 10.1002/jlac.18822150102
- [32] S. Lin, X. Lu, *Cationic Pd(II)/Bipyridine-Catalyzed Conjugate Addition of Arylboronic Acids to β,β -Disubstituted Enones: Construction of Quaternary Carbon Centers*, *Org. Lett.* **2010**, *12*, (11), 2536-2539. DOI: 10.1021/ol100767u
- [33] (a) G. C. Fu, *Asymmetric Catalysis with "Planar-Chiral" Derivatives of 4-(Dimethylamino)pyridine*, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, (8), 542-547. DOI: 10.1021/ar030051b; (b) N. De Rycke, F. Couty, O. R. P. David, *Increasing the Reactivity of Nitrogen Catalysts*, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, (46), 12852-12871. DOI: 10.1002/chem.201101755
- [34] (a) I. Ugi, B. Werner, A. Dömling, *The Chemistry of Isocyanides, their MultiComponent Reactions and their Libraries*, *Molecules.* **2003**, *8*, (1), 53-66 DOI: 10.3390/80100053; (b) R. O. Rocha, M. O. Rodrigues, B. A. D. Neto, *Review on the Ugi Multicomponent Reaction Mechanism and the Use of Fluorescent Derivatives as Functional Chromophores*, *ACS Omega* **2020**, *5*, (2), 972-979. DOI: 10.1021/acsomega.9b03684

- [35] L. Levi, T. J. J. Müller, *Multicomponent Syntheses of Fluorophores Initiated by Metal Catalysis*, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2016, (17), 2902-2918. DOI: 10.1002/ejoc.201600409
- [36] L. Levi, T. J. J. Müller, *Multicomponent syntheses of functional chromophores*, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, (10), 2825-2846. DOI: 10.1039/C5CS00805K
- [37] M. T. Reetz, *What are the Limitations of Enzymes in Synthetic Organic Chemistry?*, *Chem. Rec.* **2016**, 16, (6), 2449-2459. DOI: 10.1002/tcr.201600040
- [38] R. F. Heck, J. P. Nolley, *Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides*, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, (14), 2320-2322. DOI: 10.1021/jo00979a024
- [39] "The Nobel Prize in Chemistry 2010"
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/> (aufgerufen am 15.09.2022).
- [40] K. Sonogashira, *Development of Pd–Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp²-carbon halides*, *J. Organometal. Chem.* **2002**, 653, (1), 46-49. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)01158-0
- [41] M. Tsutomu, M. Kunio, O. Atsumu, *Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, (2), 581-581. DOI: 10.1246/bcsj.44.581
- [42] S. Jagtap, *Heck Reaction—State of the Art*, *Catalysts*. **2017**, 7, (9), 267. DOI: 10.3390/catal7090267
- [43] A. F. Littke, G. C. Fu, *A Versatile Catalyst for Heck Reactions of Aryl Chlorides and Aryl Bromides under Mild Conditions*, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (29), 6989-7000. DOI: 10.1021/ja010988c
- [44] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis*, *Chem. Rev.* **2000**, 100, (8), 3009-3066. DOI: 10.1021/cr9903048
- [45] A. B. Dounay, L. E. Overman, *The Asymmetric Intramolecular Heck Reaction in Natural Product Total Synthesis*, *Chem. Rev.* **2003**, 103, (8), 2945-2964. DOI: 10.1021/cr020039h
- [46] (a) L. G. F. Patrick, A. Whiting, *Synthesis of some polymerisable fluorescent dyes*, *Dyes Pigm.* **2002**, 55, (2), 123-132. DOI: 10.1016/S0143-7208(02)00067-0; (b) E. David, J. Lejeune, S. Pellet-Rostaing, J. Schulz, M. Lemaire, J. Chauvin, A. Deronzier, *Synthesis of fluorescent rhodamine dyes using an extension of the Heck reaction*, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, (11), 1860-1864. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.01.021
- [47] M. Winkler, L. Montero de Espinosa, C. Barner-Kowollik, M. A. R. Meier, *A new approach for modular polymer–polymer conjugations via Heck coupling*, *Chem. Sci.* **2012**, 3, (8), 2607-2615. DOI: 10.1039/C2SC20402A

- [48] D. Paul, S. Das, S. Saha, H. Sharma, R. K. Goswami, *Intramolecular Heck Reaction in Total Synthesis of Natural Products: An Update*, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2021, (14), 2057-2076. DOI: 10.1002/ejoc.202100071
- [49] K. Kong, J. A. Enquist, M. E. McCallum, G. M. Smith, T. Matsumaru, E. Menhaji-Klotz, J. L. Wood, An Enantioselective Total Synthesis and Stereochemical Revision of (+)-Citridin B, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, (30), 10890-10893. DOI: 10.1021/ja405548b
- [50] F. Schüth, *Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie*, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, (2), 92-103. DOI: 10.1002/ciuz.200600374
- [51] M. Stephan, B. Stute, E. von Lieres, T. J. J. Müller, *Consecutive Three-Component Synthesis of Phenothiazine-Based Merocyanines – Bayesian Optimization, Electronic properties, and DSSC Characteristics*, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 2022, (29). DOI: 10.1002/ejoc.202200163
- [52] T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *Phenothiazinyl Rhodanylidene Merocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells*, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, (8), 3704-3715. DOI: 10.1021/jo202608w
- [53] F. Würthner, *Aggregations-induzierte Emission (AIE): Eine historische Betrachtung*, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, (34), 14296-14301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, (34), 14192-14196. DOI: 10.1002/anie.202007525
- [54] J. Chen, C. C. W. Law, J. W. Y. Lam, Y. Dong, S. M. F. Lo, I. D. Williams, D. Zhu, B. Z. Tang, *Synthesis, Light Emission, Nanoaggregation, and Restricted Intramolecular Rotation of 1,1-Substituted 2,3,4,5-Tetraphenylsiloles*, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, (7), 1535-1546. DOI: 10.1021/cm021715z
- [55] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications*, *Chem. Commun.* **2009**, (29), 4332-4353. DOI: 10.1039/B904665H
- [56] M. M. Islam, Z. Hu, Q. Wang, C. Redshaw, X. Feng, *Pyrene-based aggregation-induced emission luminogens and their applications*, *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, (5), 762-781. DOI: 10.1039/C9QM00090A
- [57] J. Yang, Z. Chi, W. Zhu, B. Z. Tang, Z. Li, *Aggregation-induced emission: a coming-of-age ceremony at the age of eighteen*, *Science China Chemistry* **2019**, *62*, (9), 1090-1098. DOI: 10.1007/s11426-019-9512-x
- [58] J. Guo, X.-L. Li, H. Nie, W. Luo, S. Gan, S. Hu, R. Hu, A. Qin, Z. Zhao, S.-J. Su, B. Z. Tang, *Achieving High-Performance Nondoped OLEDs with Extremely Small Efficiency Roll-Off by Combining Aggregation-Induced Emission and Thermally Activated Delayed Fluorescence*, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, (13), 1606458. DOI: 10.1002/adfm.201606458

- [59] P. Alam, N. L. C. Leung, J. Zhang, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *AIE-based luminescence probes for metal ion detection*, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 429, 213693. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213693
- [60] D. Singhal, I. Althagafi, A. Kumar, S. Yadav, A. K. Prasad, R. Pratap, *Thieno[3,2-c]pyran: an ESIPT based fluorescence "turn-on" molecular chemosensor with AIE properties for the selective recognition of Zn²⁺ ion*, *New J. Chem.* **2020**, 44, (28), 12019-12026. DOI: 10.1039/D0NJ02236E
- [61] L. Mao, Y. Liu, S. Yang, Y. Li, X. Zhang, Y. Wei, *Recent advances and progress of fluorescent bio-/chemosensors based on aggregation-induced emission molecules*, *Dyes Pigm.* **2019**, 162, 611-623. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.10.045
- [62] S. Chen, Y. Hong, Y. Liu, J. Liu, C. W. T. Leung, M. Li, R. T. K. Kwok, E. Zhao, J. W. Y. Lam, Y. Yu, B. Z. Tang, *Full-Range Intracellular pH Sensing by an Aggregation-Induced Emission-Active Two-Channel Ratiometric Fluorogen*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, (13), 4926-4929. DOI: 10.1021/ja400337p
- [63] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**.
- [64] L. M. Blinov, T. Kawai, M. V. Kozlovsky, Y. Kawata, K. Ichimura, T. Seki, S. Tripathy, L. Li, O. Oliveira Jr, M. Irie, *Photoreactive organic thin films*, Elsevier, **2002**.
- [65] L. Salem, *Theory of Photochemical Reactions*, *Science* **1976**, 191, (4229), 822-830. DOI: 10.1126/science.1251196
- [66] J. Kopecky, *Organic Photochemistry – A Visual Approach*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1992**.
- [67] J. B. Metternich, R. Gilmour, *Photocatalytic E → Z Isomerization of Alkenes*, *Synlett* **2016**, 27, (18), 2541-2552. DOI: 10.1055/s-0036-1588621
- [68] S. Malkin, E. Fischer, Temperature Dependence of Photoisomerization. III.1 Direct and Sensitized Photoisomerization of Stilbenes, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, (5), 1153-1163. DOI: 10.1021/j100787a032
- [69] G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt, C. Dalton, *Mechanisms of Photochemical Reactions in Solution. XXII.1 Photochemical cis-trans Isomerization*, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, (16), 3197-3217. DOI: 10.1021/ja01070a002
- [70] T. Nevesely, M. Wienhold, J. J. Molloy, R. Gilmour, *Advances in the E → Z Isomerization of Alkenes Using Small Molecule Photocatalysts*, *Chem. Rev.* **2022**, 122, (2), 2650-2694. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00324
- [71] D. M. D'Souza, C. Muschelknautz, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Unusual Solid-State Luminescent Push–Pull Indolones: A General One-Pot Three-component Approach*, *Org. Lett.* **2010**, 12, (15), 3364-3367. DOI: 10.1021/ol101165m

- [72] C. Muschelknautz, W. Frank, T. J. J. Müller, *Rapid Access to Unusual Solid-State Luminescent Merocyanines by a Novel One-Pot Three-Component Synthesis*, *Org. Lett.* **2011**, *13*, (10), 2556-2559. DOI: 10.1021/ol200655s
- [73] L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. VanDyke, E. VanLare, G. VanZandt, F. L. White, *Studies in the Cyanine Dye Series. XI.1 The Merocyanines*, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, (11), 5326-5332. DOI: 10.1021/ja01155a095
- [74] (a) S. Cha, M. G. Choi, H. R. Jeon, S.-K. Chang, *Negative solvatochromism of merocyanine dyes: Application as water content probes for organic solvents*, *Sens. Actuators B: Chem.* **2011**, *157*, (1), 14-18. DOI: 10.1016/j.snb.2011.03.020; (b) H. Park, S.-K. Chang, *Signaling of water content in organic solvents by solvatochromism of a hydroxynaphthalimide-based merocyanine dye*, *Dyes Pigm.* **2015**, *122*, 324-330. DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.07.010; (c) T. T. K. Cuc, P. Q. Nhien, T. M. Khang, C.-C. Weng, C.-H. Wu, B.-t. B. Hue, Y.-K. Li, J. I. Wu, H.-C. Lin, *Optimization of FRET Behavior in Photoswitchable [2]Rotaxanes Containing Bifluorophoric Naphthalimide Donor and Merocyanine Acceptor with Sensor Approaches toward Sulfite Detection*, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, (21), 9371-9389. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c03314
- [75] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Cyanines during the 1990s: A Review*, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, (6), 1973-2012. DOI: 10.1021/cr990402t
- [76] A. Arjona-Esteban, J. Krumrain, A. Liess, M. Stolte, L. Huang, D. Schmidt, V. Stepanenko, M. Gsänger, D. Hertel, K. Meerholz, F. Würthner, *Influence of Solid-State Packing of Dipolar Merocyanine Dyes on Transistor and Solar Cell Performances*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, (42), 13524-13534. DOI: 10.1021/jacs.5b06722
- [77] (a) I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, *Rational Design of Molecules with Large Hyperpolarizabilities. Electric Field, Solvent Polarity, and Bond Length Alternation Effects on Merocyanine Dye Linear and Nonlinear Optical Properties*, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, (23), 9714-9725. DOI: 10.1021/jp960860v; (b) V. Parthasarathy, R. Pandey, P. K. Das, F. Castet, M. Blanchard-Desce, *Linear and Nonlinear Optical Properties of Tricyanopropylidene-Based Merocyanine Dyes: Synergistic Experimental and Theoretical Investigations*, *ChemPhysChem.* **2018**, *19*, (2), 187-197. DOI: 10.1002/cphc.201701143; (c) F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, R. Wortmann, *Dimerization of Merocyanine Dyes. Structural and Energetic Characterization of Dipolar Dye Aggregates and Implications for Nonlinear Optical Materials*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, (32), 9431-9447. DOI: 10.1021/ja020168f
- [78] M. Arthuis, R. Pontikis, G. G. Chabot, J. Seguin, L. Quentin, S. Bourg, L. Morin-Allory, J.-C. Florent, *Synthesis and Structure–Activity Relationships of Constrained Heterocyclic Analogues of Combretastatin A4*, *ChemMedChem.* **2011**, *6*, (9), 1693-1705. DOI: 10.1002/cmdc.201100154

- [79] W. Chu, D. Zhou, V. Gaba, J. Liu, S. Li, X. Peng, J. Xu, D. Dhavale, D. P. Bagchi, A. d'Avignon, N. B. Shakerdge, B. J. Bacskai, Z. Tu, P. T. Kotzbauer, R. H. Mach, Design, Synthesis, and Characterization of 3-(Benzylidene)indolin-2-one Derivatives as Ligands for α -Synuclein Fibrils, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, (15), 6002-6017. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.5b00571
- [80] N. Parveen, G. Sekar, Palladium Nanoparticle-Catalyzed Stereoselective Domino Synthesis of 3-Allylidene-2(3H)-oxindoles and 3-Allylidene-2(3H)-benzofuranones, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, (7), 4682-4694. DOI: 10.1021/acs.joc.9b03397
- [81] M. Stephan, J. Panther, F. Wilbert, P. Ozog, T. J. J. Müller, Heck Reactions of Acrolein or Enones and Aryl Bromides – Synthesis of 3-Aryl Propenals or Propenones and Consecutive Application in Multicomponent Pyrazole Syntheses, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, (14), 2086-2092. DOI: 10.1002/ejoc.202000066
- [82] S. K. Suthar, S. Bansal, N. Narkhede, M. Guleria, A. T. Alex, A. Joseph, Design, Synthesis and Biological Evaluation of Oxindole-Based Chalcones as Small-Molecule Inhibitors of Melanogenic Tyrosinase, *Chem. Pharm. Bull.* **2017**, *65*, (9), 833-839. DOI: 10.1248/cpb.c17-00301
- [83] H. Chen, S. Viel, F. Ziarelli, L. Peng, ¹⁹F NMR: a valuable tool for studying biological events, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, (20), 7971-7982. DOI: 10.1039/C3CS60129C
- [84] J. Bergman, Chapter One - Oxindoles. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Eds. Academic Press, **2015**.
- [85] A. Córdova, W. Zou, I. Ibrahim, E. Reyes, M. Engqvist, W.-W. Liao, Acyclic amino acid-catalyzed direct asymmetric aldol reactions: alanine, the simplest stereoselective organocatalyst, *Chem. Commun.* **2005**, (28), 3586-3588. DOI: 10.1039/B507968N
- [86] K. A. Ostrowski, D. Lichte, M. Stuck, A. J. Vorholt, A comprehensive investigation and optimisation on the proteinogenic amino acid catalysed homo aldol condensation, *Tetrahedron.* **2016**, *72*, (5), 592-598. DOI: 10.1016/j.tet.2015.11.069
- [87] M. Marigo, D. Fielenbach, A. Braunton, A. Kjærsgaard, K. A. Jørgensen, Enantioselective Organocatalyzed α -Sulfonylation of Aldehydes, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, (5), 804-807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, (24), 3703-3706. DOI: 10.1002/anie.200500395
- [88] A. Noble, D. W. C. MacMillan, Photoredox α -Vinylolation of α -Amino Acids and N-Aryl Amines, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, (33), 11602-11605. DOI: 10.1021/ja506094d
- [89] R. P. Kreher, *Hetarene I*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **1994**.
- [90] (a) D. Zhang, L. Duan, Y. Li, D. Zhang, Y. Qiu, Highly efficient and color-stable hybrid warm white organic light-emitting diodes using a blue material with thermally activated delayed fluorescence, *J. Mater. Chem. C.* **2014**, *2*, (38), 8191-8197. DOI 10.1039/C4TC01289E; (b) V. V. Patil, K. H. Lee, J. Y. Lee, Dibenzo[c,g]indolo[3,2,1-

- jk*]carbazole as a new chromophore for blue organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, (45), 14301-14305. DOI: 10.1039/C9TC04783B; (c) L. S. Sapochak, A. B. Padmaperuma, X. Cai, J. L. Male, P. E. Burrows, *Inductive Effects of Diphenylphosphoryl Moieties on Carbazole Host Materials: Design Rules for Blue Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices*, *J. Phys. Chem. C*. **2008**, 112, (21), 7989-7996. DOI: 10.1021/jp800079z
- [91] L. Biesen, L. May, N. Nirmalanathan-Budau, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *Communication of Bichromophore Emission upon Aggregation – Aroyl-S,N-ketene Acetals as Multifunctional Sensor Merocyanines*, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, (53), 13426-13434. DOI: 10.1002/chem.202102052
- [92] H.-Y. Wang, G. Chen, X.-P. Xu, H. Chen, S.-J. Ji, *The synthesis and photophysical properties of novel poly(diarylamino)styrenes*, *Dyes Pigm.* **2011**, 88, (3), 358-365. DOI: 10.1016/j.dyepig.2010.08.003
- [93] J. Wiermann, P. Schmeinck, C. Ganter, T. J. J. Müller, *Highly Deep-Blue Luminescent Twisted Diphenylamino Terphenyl Emitters by Bromine-Lithium Exchange Borylation-Suzuki Sequence*, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, (29), e202200576. DOI: 10.1002/chem.202200576
- [94] (a) S. Madayanad Suresh, D. Hall, D. Beljonne, Y. Olivier, E. Zysman-Colman, *Multiresonant Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters Based on Heteroatom-Doped Nanographenes: Recent Advances and Prospects for Organic Light-Emitting Diodes*, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, (33), 1908677. DOI: 10.1002/adfm.201908677; (b) T. T. Bui, F. Goubard, M. Ibrahim-ouali, D. Gigmes, F. Dumur, *Recent advances on organic blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters for organic light-emitting diodes (OLEDs)*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, 14, 282-308. DOI: 10.3762/bjoc.14.18
- [95] Z. Ning, Z. Chen, Q. Zhang, Y. Yan, S. Qian, Y. Cao, H. Tian, *Aggregation-induced Emission (AIE)-active Starburst Triarylamine Fluorophores as Potential Non-doped Red Emitters for Organic Light-emitting Diodes and Cl₂ Gas Chemodosimeter*, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, (18), 3799-3807. DOI: 10.1002/adfm.200700649
- [96] J. R. Lakowicz, *Instrumentation for Fluorescence Spectroscopy. In Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, **2006**.
- [97] (a) I. Baraldi, G. Brancolini, F. Momicchioli, G. Ponterini, D. Vanossi, *Solvent influence on absorption and fluorescence spectra of merocyanine dyes: a theoretical and experimental study*, *Chem. Phys.* **2003**, 288, (2), 309-325. DOI: 10.1016/S0301-0104(03)00046-6; (b) C. a. W. Reichardt, T., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

- [98] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln*, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 661, (1), 1-37. DOI: 10.1002/jlac.19636610102
- [99] M. Noboru, K. Yozo, K. Masao, *Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, 29, (4), 465-470. DOI: 10.1246/bcsj.29.465
- [100] E. Lippert, *Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1957**, 61, (8), 962-975. DOI: 10.1002/bbpc.19570610819
- [101] (a) J. Liang, S. Matsika, *Pathways for Fluorescence Quenching in 2-Aminopurine π -Stacked with Pyrimidine Nucleobases*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, (17), 6799-6808. DOI: 10.1021/ja2007998; (b) A. Iida, S. Yamaguchi, *Intense solid-state blue emission with a small Stokes' shift: π -stacking protection of the diphenylanthracene skeleton*, *Chem. Commun.* **2009**, (21), 3002-3004. DOI: 10.1039/B901794A; (c) K. Shirai, M. Matsuoka, K. Fukunishi, *Fluorescence quenching by intermolecular π - π interactions of 2,5-bis(N,N-dialkylamino)-3,6-dicyanopyrazines*, *Dyes Pigm.* **1999**, 42, (1), 95-101. DOI: 10.1016/S0143-7208(99)00013-3
- [102] (a) S. Xiao, Y. Zou, J. Wu, Y. Zhou, T. Yi, F. Li, C. Huang, *Hydrogen bonding assisted switchable fluorescence in self-assembled complexes containing diarylethene: controllable fluorescent emission in the solid state*, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, (24), 2483-2489. DOI: 10.1039/B701712J; (b) Y. Zhong, Y. Chen, X. Feng, Y. Sun, S. Cui, X. Li, X. Jin, G. Zhao, *Hydrogen-bond facilitated intramolecular proton transfer in excited state and fluorescence quenching mechanism of flavonoid compounds in aqueous solution*, *J. Mo. Liq.* **2020**, 302, 112562. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112562; (c) J. Herbich, M. Kijak, A. Zielińska, R. P. Thummel, J. Waluk, *Fluorescence Quenching by Pyridine and Derivatives Induced by Intermolecular Hydrogen Bonding to Pyrrole-Containing Heteroaromatics*, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, (10), 2158-2163. DOI: 10.1021/jp012515y
- [103] S. A. Brunton, K. Jones, *The synthesis of 3-methyleneindol-2(3H)-ones related to mitomycins via 5-exo-dig aryl radical cyclisation*, *J. Chem. Soc.* **2000**, (5), 763-768. DOI: 10.1039/A907920C
- [104] S. De, M. K. Das, S. Bhunia, A. Bisai, *Unified Approach to the Spiro(pyrrolidinyloxindole) and Hexahydropyrrolo[2,3-b]indole Alkaloids: Total Syntheses of Pseudophrynamines 270 and 272A*, *Org. Lett.* **2015**, 17, (23), 5922-5925. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b03082
- [105] A. Einhorn, F. Hollandt, M. Von Alfred Einhorn, *Ueber die Acylierung der Alkohole und Phenole in Pyridinlösung*, *Liebigs Ann. Chem.* **1898**, 301, (1), 95-115. DOI: 10.1002/jlac.18983010111

- [106] H. Asahara, T. Kida, T. Hinoue, M. Akashi, *Cyclodextrin host as a supramolecular catalyst in nonpolar solvents: stereoselective synthesis of (E)-3-alkylideneoxindoles*, *Tetrahedron* **2013**, 69, (45), 9428-9433. DOI: 10.1016/j.tet.2013.08.078
- [107] H.-B. Fu, J.-N. Yao, *Size Effects on the Optical Properties of Organic Nanoparticles*, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (7), 1434-1439. DOI: 10.1021/ja0026298
- [108] T. Behnke, C. Würth, K. Hoffmann, M. Hübner, U. Panne, U. Resch-Genger, *Encapsulation of Hydrophobic Dyes in Polystyrene Micro- and Nanoparticles via Swelling Procedures*, *J. Fluoresc.* **2011**, 21, (3), 937-944. DOI: 10.1007/s10895-010-0632-2
- [109] T. Behnke, C. Würth, E.-M. Laux, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, *Simple strategies towards bright polymer particles via one-step staining procedures*, *Dyes Pigm.* **2012**, 94, (2), 247-257. DOI: 10.1016/j.dyepig.2012.01.021
- [110] J. C. W. Kath, Mi. Joseph, *Pyrimidine derivatives for the treatment of abnormal cell growth*, **2005**.
- [111] H. Zollinger, *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [112] S. Bräse, A. D. Meijere, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [113] (a) J. R. Frost, S. M. Huber, S. Breitenlechner, C. Bannwarth, T. Bach, *Angew. Chem.* **2015**, 127, (2), 701-705; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, (2), 691-695 DOI: 10.1002/anie.201409224
- [114] (a) S. A. Sikchi, P. G. Hultin, *Solventless Protocol for Efficient Bis-N-Boc Protection of Adenosine, Cytidine, and Guanosine Derivatives*, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, (16), 5888-5891. DOI: 10.1021/jo060430t; (b) H.-J. Knölker, T. Braxmeier, *Isocyanates, part 5 Synthesis of chiral oxazolidin-2-ones and imidazolidin-2-ones via DMAP-catalyzed isocyanation of amines with di-tert-butyl dicarbonate*, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, (51), 9407-9410. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)02194-7
- [115] M. M. Hansen, A. R. Harkness, D. Scott Coffey, F. G. Bordwell, Y. Zhao, *Substrate acidities and conversion times for reactions of amides with di-tert-butyl bicarbonate*, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, (49), 8949-8952. DOI: 10.1016/0040-4039(95)01931-7
- [116] R.-Y. Zhang, M.-M. Xu, H.-Y. Li, X.-P. Xu, S.-J. Ji, *Cascade reaction involving intramolecular oxygen-migration: Efficient synthesis of 3-allylidene-indolin-2-one compounds under metal-free conditions*, *Chin. Chem. Lett.* **2021**, 32, (1), 433-436. DOI: 10.1016/j.ccllet.2020.03.070
- [117] W. Rettig, *Ladungstrennung in angeregten Zuständen entkoppelter Systeme – TICT-Verbindungen und Implikationen für die Entwicklung neuer Laserfarbstoffe sowie für den Primärprozeß von Sehvorgang und Photosynthese*, *Angew. Chem.* **1986**, 98, (11), 969-986; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, (11), 971-988. DOI: 10.1002/anie.198609711

- [118] (a) S. S. Skourtis, C. Liu, P. Antoniou, A. M. Virshup, D. N. Beratan, *Dexter energy transfer pathways*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113*, (29), 8115-8120. DOI: 10.1073/pnas.1517189113; (b) M. Maus, R. De, M. Lor, T. Weil, S. Mitra, U.-M. Wiesler, A. Herrmann, J. Hofkens, T. Vosch, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Intramolecular Energy Hopping and Energy Trapping in Polyphenylene Dendrimers with Multiple Peryleneimide Donor Chromophores and a Terryleneimide Acceptor Trap Chromophore*, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, (31), 7668-7676. DOI: 10.1021/ja010570e; (c) J. M. Serin, D. W. Brousmiche, J. M. J. Fréchet, *Acyclic amino acid-catalyzed direct asymmetric aldol reactions: alanine, the simplest stereoselective organocatalyst*, *Chem. Commun.* **2002**, (22), 2605-2607. DOI: 10.1039/B507968N
- [119] (a) B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting*, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, (18), 1585-1595. DOI: 10.1002/adma.200400684; (b) Y. Sun, S. R. Forrest, *High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers*, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, (26), 263503. DOI: 10.1063/1.2827178
- [120] E. Schwartz, S. Le Gac, J. J. L. M. Cornelissen, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Macromolecular multi-chromophoric scaffolding*, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, (5), 1576-1599. DOI: 10.1039/B922160C
- [121] (a) P. A. Sullivan, A. J. P. Akelaitis, S. K. Lee, G. McGrew, S. K. Lee, D. H. Choi, L. R. Dalton, *Novel Dendritic Chromophores for Electro-optics: Influence of Binding Mode and Attachment Flexibility on Electro-optic Behavior*, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, (2), 344-351. DOI: 10.1021/cm0517420; (b) Q. Zheng, G. S. He, P. N. Prasad, *π -Conjugated Dendritic Nanosized Chromophore with Enhanced Two-Photon Absorption*, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, (24), 6004-6011. DOI: 10.1021/cm051292b
- [122] M. J. Ahrens, L. E. Sinks, B. Rybtchinski, W. Liu, B. A. Jones, J. M. Giaimo, A. V. Gusev, A. J. Goshe, D. M. Tiede, M. R. Wasielewski, *Self-Assembly of Supramolecular Light-Harvesting Arrays from Covalent Multi-Chromophore Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) Building Blocks*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, (26), 8284-8294. DOI: 10.1021/ja039820c
- [123] L. Beverina, G. A. Pagani, M. Sassi, *Multichromophoric electrochromic polymers: colour tuning of conjugated polymers through the side chain functionalization approach*, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, (41), 5413-5430. DOI: 10.1039/C4CC00163J
- [124] J. N. Miller, *Fluorescence energy transfer methods in bioanalysis*, *Analyst.* **2005**, *130*, (3), 265-270. DOI: 10.1039/B314346P
- [125] R. F. Chen, *Fluorescence of dansyl amino acids in organic solvents and protein solutions*, *Arch. Biochem. Biophys.* **1967**, *120*, (3), 609-620. DOI: 10.1016/0003-9861(67)90526-7

- [126] A. P. Green, A. R. Buckley, *Solid state concentration quenching of organic fluorophores in PMMA*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, (2), 1435-1440. DOI: 10.1039/C4CP05244G
- [127] (a) L. Wu, C. Huang, B. P. Emery, A. C. Sedgwick, S. D. Bull, X.-P. He, H. Tian, J. Yoon, J. L. Sessler, T. D. James, *Förster resonance energy transfer (FRET)-based small-molecule sensors and imaging agents*, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, (15), 5110-5139. DOI: 10.1039/C9CS00318E; (b) L. Le Reste, J. Hohlbein, K. Gryte, Achillefs N. Kapanidis, *Characterization of Dark Quencher Chromophores as Nonfluorescent Acceptors for Single-Molecule FRET*, *Biophys. J.* **2012**, *102*, (11), 2658-2668 DOI: 10.1016/j.bpj.2012.04.028; (c) X. Peng, H. Chen, D. R. Draney, W. Volcheck, A. Schutz-Geschwender, D. M. Olive, *A nonfluorescent, broad-range quencher dye for Förster resonance energy transfer assays*, *Anal. Biochem.* **2009**, *388*, (2), 220-228. DOI: 10.1016/j.ab.2009.02.024
- [128] S. H. Tolbert, D. A. Loy, *Fluorescent hybrid organic–inorganic particles: influence of physical encapsulation versus covalent attachment on leaching and UV stability*, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2015**, *123*, (1441), 785-792. DOI: 10.2109/jcersj2.123.785
- [129] A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Facile Synthesis of Functionalized Oligophenothiazines via One-Pot Bromine-Lithium Exchange-Borylation-Suzuki Coupling (BLEBS)*, *Synth.* **2008**, *2008*, (07), 1121-1125. DOI: 10.1055/s-2008-1032118
- [130] L. Biesen, D. Woschko, C. Janiak, T. J. J. Müller, *Solid-State and Aggregate Emission of Aroyl-S,N-Ketene Acetals are Controlled and Tuned by their Substitution Pattern*, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, (61). DOI: 10.1002/chem.202202579
- [131] S. Westland, *Review of the CIE System of Colorimetry and Its Use in Dentistry*, *J. Esthet. Restor. Dent.* **2003**, *15*, (s1), S5-S12. DOI: 10.1111/j.1708-8240.2003.tb00313.x
- [132] Z. Li, N. Lu, L. Wang, W. Zhang, *Synthesis of Paullone and Kenpaullone Derivatives by Photocyclization of 2-(2-Chloro-1H-indol-3-yl)-N-arylamides*, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, (5), 1019-1024. DOI: 10.1002/ejoc.201101508
- [133] S. Paul, T. Gorai, A. Koley, J. K. Ray, *A simple route to 9-fluorenylidene by domino Suzuki/Heck coupling reactions*, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, (31), 4051-4055. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.05.148
- [134] V. M. Muzalevskiy, Y. A. Ustynyuk, I. P. Gloriov, V. A. Chertkov, A. Y. Rulev, E. V. Kondrashov, I. A. Ushakov, A. R. Romanov, V. G. Nenajdenko, *Experimental and Theoretical Study of an Intramolecular CF₃-Group Shift in the Reactions of α -Bromoenones with 1,2-Diamines*, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, (47), 16982-16989. DOI: 10.1002/chem.201502706

- [135] M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Monodisperse Oligophenothiazines*, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, (8), 2602-2614. DOI: 10.1002/chem.200701341