

***Photokatalyse mit [Cu(dap)₂Cl] und
sichtbarem Licht***

Dissertation

zur Erlangung eines Doktorgrades der
Naturwissenschaften Dr. rer. Nat.
an der
naturwissenschaftlichen Fakultät IV
- Chemie und Pharmazie -
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Michael Pirtsch
aus Amberg i.d. Oberpfalz
Regensburg, Juni 2013

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. O. Reiser

Promotionsgesuch eingereicht am: 06.06.2013

Promotionskolloquium am: 21.06.2013

Prüfungsausschuss: Vorsitz: Prof. Dr. B. Dick
1. Gutachter: Prof. Dr. O. Reiser
2. Gutachter: Prof. Dr. A. Jacobi von Wangelin
3. Prüfer: Prof. Dr. M. Scheer

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Oliver Reiser im Zeitraum von Oktober 2008 bis September 2012 am Institut vor Organische Chemie der Universität Regensburg angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1. Atom Transfer Radikal Addition (ATRA)	1
1.1 Geschichtliches.....	1
1.2 Katalysatorsysteme.....	3
1.3 Cyclisierungen (Atom Transfer Radikal Cyclisation, ATRC), Stereoinduktion, Anwendung in der Synthese.....	10
1.4 Mikrowellen- & Polymersupport	15
1.5 Photochemische ATRA-Reaktion	17
2. Hauptteil.....	25
2.1 Chemische Synthese mit Licht	25
2.2 Synthese von 2,9-Disubstituiertem 1,10-Phenanthrolin.....	29
2.2.1 Synthese via Lithiumorganylen	29
2.2.2 Synthese via Suzukikupplung.....	32
2.2.3 Verbesserung der Oxidation und der Suzukikupplung.....	34
2.2.4 Synthese von koordinierendem $[\text{Cu}(\text{dap})]^+$	38
2.3 Photokatalyse mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$	41
2.3.1 Radikalerzeugung mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$	41
2.3.2 Mechanistische Untersuchungen	47
2.3.3 Atom Transfer Radical Addition	56
2.3.3.1 Olefine in der ATRA	56
2.3.3.2 ATRA-Reagenzien	62
2.3.4 Weitere photochemische Reaktionen mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$	67
2.3.4.1 Allylierungen mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$	67
2.3.4.2 Trifluormethylierung von Aromaten (D. W. C. MacMillan).....	71
2.3.4.3 [2+2]-Cycloaddition (Ganesh Pandey, Tenshik Yoon)	72
2.3.4.4 α -Alkylierung von Aldehyden (D. W. C. MacMillan)	73

2.3.5 Singuletsauerstoffproduktion durch $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$	75
2.3.5.1 Reaktionen mit Singuletsauerstoff	80
2.3.5.2 Enamidspaltung durch Singuletsauerstoff.....	82
2.3.5.3 β -Alkylierung	92
2.4 Photokatalyse mit Eisenkomplexen	98
2.5 Zusammenfassung & Ausblick	103
3. Experimenteller Teil	113
3.1 Allgemeines & Spektroskopie	113
3.2 Vorschriften	116
3.2.1 Edukte & Photoredoxkatalysator	116
3.2.2 Katalysen.....	121
4. Spektrenanhang.....	141
5. Persönliches.....	160

Abkürzungsverzeichnis

)))	Ultraschall	DIPEA	Diisopropylethylamin, Hünig-Base
ACN	Acetonitril	DMF	Dimethylformamid
Ac	Acyl	DMSO	Dimethylsulfoxid
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)	dtbbpy	4,4‘-di- <i>tert</i> -butyl-2,2‘- Bipyridin
AO	Atomorbital	ee	Enantiomerenüberschuss
ATRA	Atom transfer radical addition	EE	Essigsäureethylester
ATRC	Atom transfer radical cyclization	equiv.	Äquivalent
BiPy	2,2‘-Bipyridin	Et	Ethyl
Boc	<i>tert</i> -Butoxy-carbonyl	Glyme	1,2-Dimethoxyethan
Cbz	Benzyloxycarbonyl-Rest	h	Stunde
dap	2,9-Bis-(4-methoxy- phenyl)-1,10-Phenanthrolin	hν	Licht der angegebenen Wellenlänge
dba	Dibenzylidenaceton	LED	Light emitting diode
DBU	1,8-Diazabicyclo [5.4.0]undec-7-en	Me	Methyl
		n- / t- BuLi	n- / <i>tert</i> - Butyllithium
DC	Dünnschicht- chromatographie	nm	Nanometer
DCE	1,2-di-chlor-Ethan	MB	Methylenblau
DCM	Dichlormethan	MO	Molekülorbital
de	Diastereomerenüberschuss	OLED	Organic Light emitting diode

OTf	Trifluormethylsulfat	SED	Opferelektronendonor
o-dap	2,9-Bis-(2-methoxy-phenyl)-1,10-Phenanthrolin	^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
PE	Petrolether	TMEDA	Tetramethylethyldiamin
Ph	Phenyl	TMS	Trimethylsilyl-Rest
Phen	1,10-Phenanthrolin	Tos	para-Toluolsulfonat-Rest
p-TSA	4-Toluolsulfonsäure	TPP	5, 10, 15, 20-Tetraphenylporphyrin
RB	Rose Bengal	V	Volt
RT	Raumtemperatur		

1. Atom Transfer Radikal Addition (ATRA)

1.1 Geschichtliches

Chemische Reaktionen zeichnen sich durch eine Reihe verschiedener Kriterien aus. Klassisch werden Reaktionen nach ihren Ausbeuten und Selektivitäten beurteilt. In jüngerer Zeit findet aber auch das Kriterium der sogenannten „Atomökonomie“ zunehmend mehr Beachtung. Seit seiner Einführung im Jahr 1991 durch Barry M. Trost wird Atomökonomie definiert als das Verhältnis der Atome im gewünschten Produkt zu der Summe aller Atome in allen Reaktionsteilnehmern.^[1]

$$\text{Atomökonomie [\%]} = \frac{\text{Masse des gewünschten Produkts}}{\text{Summe der Massen aller Reaktionsprodukte}} * 100$$

Reaktionen können jedoch trotz guter Ausbeuten große Mengen Neben- oder Abfallprodukte erzeugen, die als „nicht erwünschte Produkte“ die Atomökonomie drastisch verringern können. Eine unter dem Gesichtspunkt der Atomökonomie sehr effektive Reaktion ist die sogenannte „Atom Transfer Radikal Addition“ ATRA. Darunter versteht man eine Reaktion, in der ein Molekül mit einer reaktiven R-X-Bindung (R = Alkyl-, R'SO₂- ; X = Cl-, Br-, I-) vollständig, in der Regel über radikalische Zwischenstufen, auf ein Akzeptormolekül übertragen wird, ohne die Abspaltung kleiner Moleküle. Dem gegenüber steht beispielhaft die Wittig-Reaktion mit sehr guten Ausbeuten, jedoch extrem schlechter Atomökonomie aufgrund des Triphenylphosphinoxid, das in der Reaktion stöchiometrisch produziert wird.

Im Rahmen seiner Arbeiten über die Anti-Markovnikov Addition von Bromwasserstoff an Olefine („Peroxid Effekt“) entdeckte Morris Kharasch im Jahr 1945, dass unter dem katalytischen Einfluss von Peroxiden auch Tetrachlormethan in Anti-Markovnikov Orientierung an 1-Octen addiert.^[2]

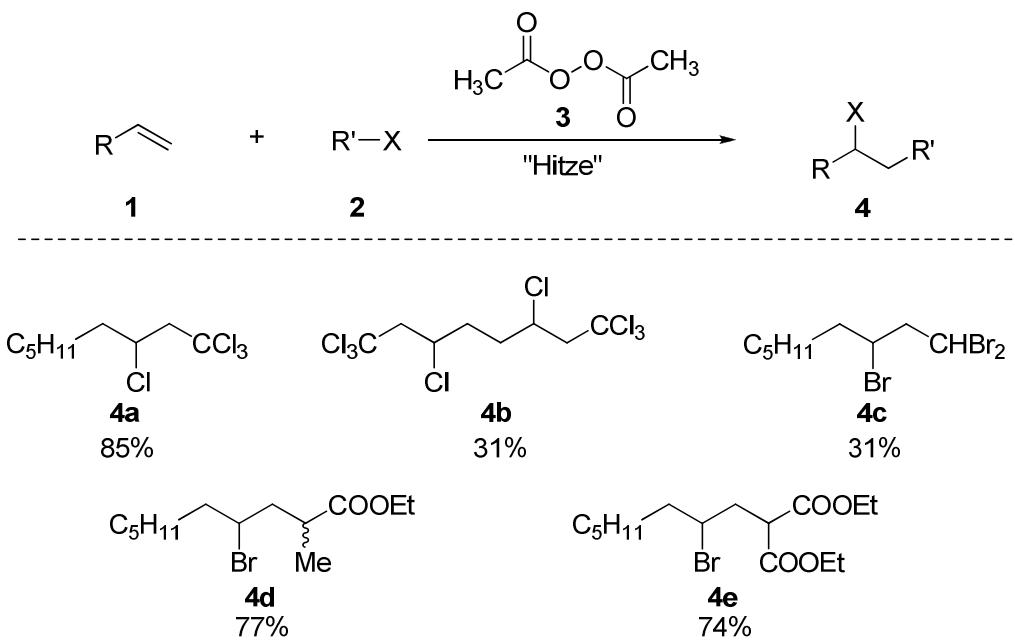


Abbildung 1: Erste veröffentlichte ATRA-Reaktionen nach M. Kharasch *et al.*^[2]

Da bei der Reaktion nur geringe Mengen Initiator erforderlich sind und das Reagenz vollständig auf das Olefin übertragen wird, liegt eine sehr atomökonomische Reaktion vor. Generell zeichnet sich die ATRA-Reaktion durch hohe Ausbeuten und Selektivitäten der Addition aus. Nachteilig sind vor allem die telomeren und polymeren Nebenprodukte, die in den ersten veröffentlichten ATRA-Reaktionen durch den radikalischen Kettenmechanismus der Reaktion bedingt werden. Durch die Arbeiten zahlreicher Gruppen wurde aber im Laufe der folgenden Jahre die ATRA weiter ausgearbeitet hinsichtlich einsetzbarer Katalysatorsysteme bis hin zu einer synthetisch nützlichen Reaktion.

1.2 Katalysatorsysteme

Die von Kharasch beschriebene ATRA-Reaktion folgt dem klassischen Mechanismus von Radikalreaktionen mit Radikalbildung (I), Kettenstart (II) und Kettenreaktion (III).

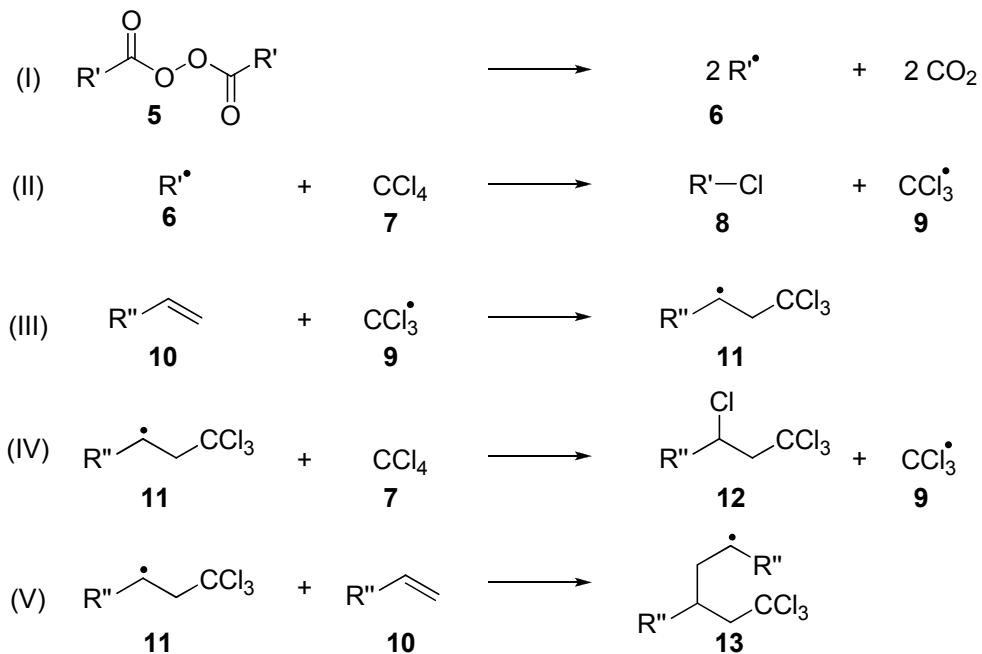


Abbildung 2: Mechanismus der ATRA-Reaktion nach Kharasch, 1945.^[2]

Durch die thermische Spaltung des Peroxids und anschließender Decarboxylierung werden die Radikale gebildet (I), die die Kettenreaktion (II) in Abbildung 2 starten. Das Radikal 11 kann entweder eine weitere Radikalreaktion initiiieren und dabei das ATRA-Produkt freisetzen (IV), oder klassisch an ein weiteres Molekül Olefin addieren und ein Telomer oder Polymer bilden (V). Um diese unerwünschte Seitenreaktion zu unterdrücken, kann entweder wie in den frühen ATRA-Reaktionen von Kharasch ein Überschuss Olefin verwendet werden, oder statt dem organischen Peroxid katalytische Mengen Metallsalze oder Metallkomplexe verwendet werden. Erstmals wurde von Asscher und Vofsi 1963 Kupfer(II)chlorid als Katalysator und Diethylammoniumchlorid als Reduktionsmittel erfolgreich eingesetzt.^[3]

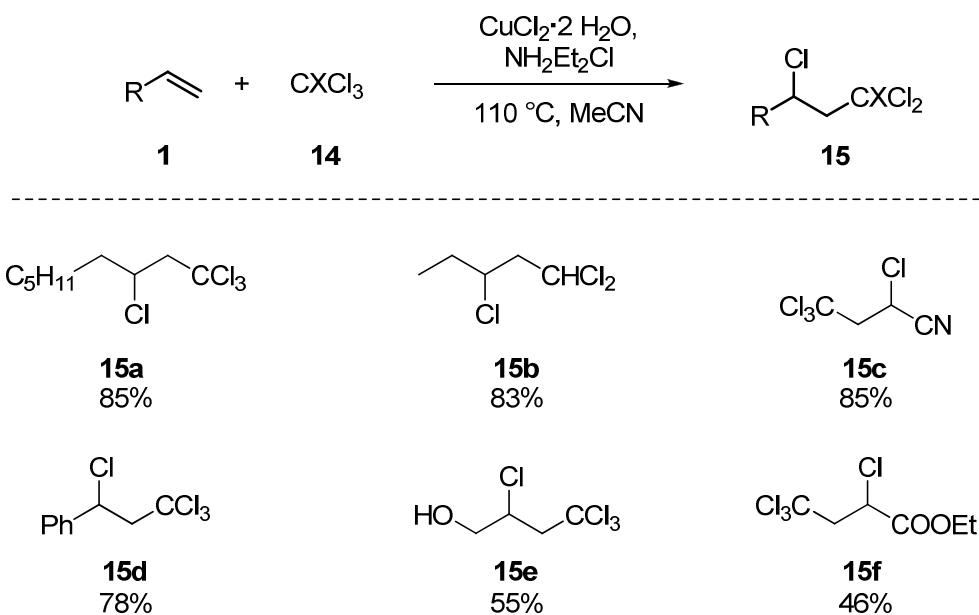


Abbildung 3: Erste metallkatalysierte ATRA nach Asscher und Vofsi, 1961.^[3]

Weiterhin kann auch Eisen(III)chlorid die Reaktion katalysieren, allerdings bleiben in allen Beispielen die Ausbeuten deutlich hinter den Kupfer-katalysierten Reaktionen zurück.^[3]

Dabei wird im ersten Schritt durch Einelektronentransfer von dem Metall auf die Halogenverbindung das CCl₄ reduktiv gespalten. Das so erzeugte Radikal addiert unter sterischer und thermodynamischer Kontrolle an das Olefin. Durch Oxidation des Radikals **20** durch das MCl⁺ und Addition des in (VI) abgespaltenen Chlorids wird der Katalysezyklus geschlossen.

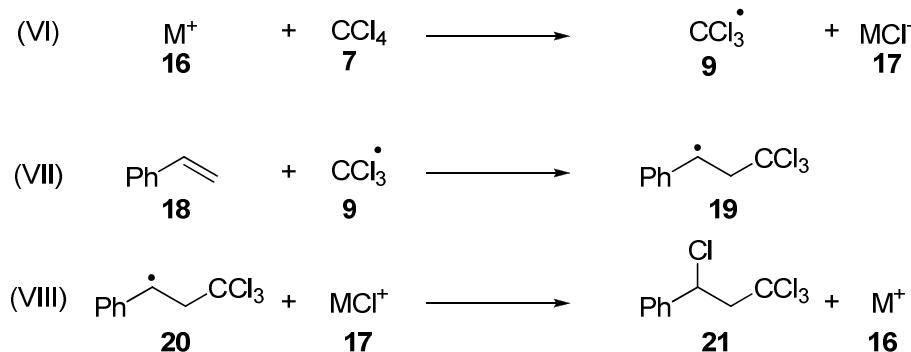


Abbildung 4: Postulierter Mechanismus nach Asscher und Vofsi.^[3]

ATRA-Reaktionen müssen jedoch nicht durch einen Radikalmechanismus ablaufen. Zhuo *et al.* konnten 2009 Phenylacetylen und -derivate mit verschiedenen, substituierten Benzylhalogeniden mittels Katalyse durch Eisen(III)-chlorid modifizieren. Die Reaktion wird durch die Abspaltung des Halogenids von der benzylyschen Position gestartet und verläuft über Kationen als Zwischenstufen, ähnlich einer Friedl-Crafts-Alkylierung, mit abschließender Rückübertragung des Halogenids.^[3]

Da in den radikalischen ATRA-Reaktionen bedingt durch die katalytischen Metallionen nur geringe Mengen Radikale erzeugt werden und kein freier Radikalkettenmechanismus vorliegt, wird die Polymerisation als Nebenreaktion (V) stark unterdrückt. Dadurch können auch leicht polymerisierbare Olefine wie Styrol verwendet werden. Auch das schwächer aktivierte und nach Radikalbildung weniger stabilisierte Chloroform konnte die Gruppe erfolgreich verwenden, ebenso wie eine Vielzahl an Olefinen wie Ethen, Butadien, Allylalkohol, Acrylestern und Acrylnitril, sowie aliphatische Olefine erwiesen sich als geeignet.^[3] Burton *et al.* fügten den Substraten zusätzlich verschiedene fluorierte Kohlenwasserstoffe hinzu^[4], Murai *et al.* demonstrierten den Einsatz von Trichloressigsäureethylester und Trichloroacetonitril.^[5]

Nachteilig an den verbesserten Reaktionsbedingungen ist die nach wie vor erforderliche hohe Reaktionstemperatur, sowie die schlechte Löslichkeit der Metallsalze in organischen Lösungsmitteln. Um diese Probleme zu umgehen, untersuchten 1973 Nagai *et al.* die Rutheniumkomplexe **22** und **23** auf ihre Tauglichkeit als ATRA-Katalysator.^[6]

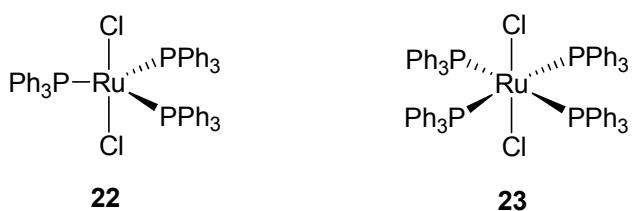


Abbildung 5: Dichlorotris(triphenylphosphin)ruthenium(II) und Dichlorotetrakis(triphenylphosphin)ruthenium(II).

Sie konnten dabei zeigen, dass insbesondere Dichlorotris(triphenylphosphin)ruthenium(II) **22** Umsetzungen von Tetrachlormethan und Chloroform mit Styrol, 1-Octen, 1-Nonen und 1-Hepten effektiv und deutlich milder katalysieren kann als bisherige Katalysatoren.^[6]

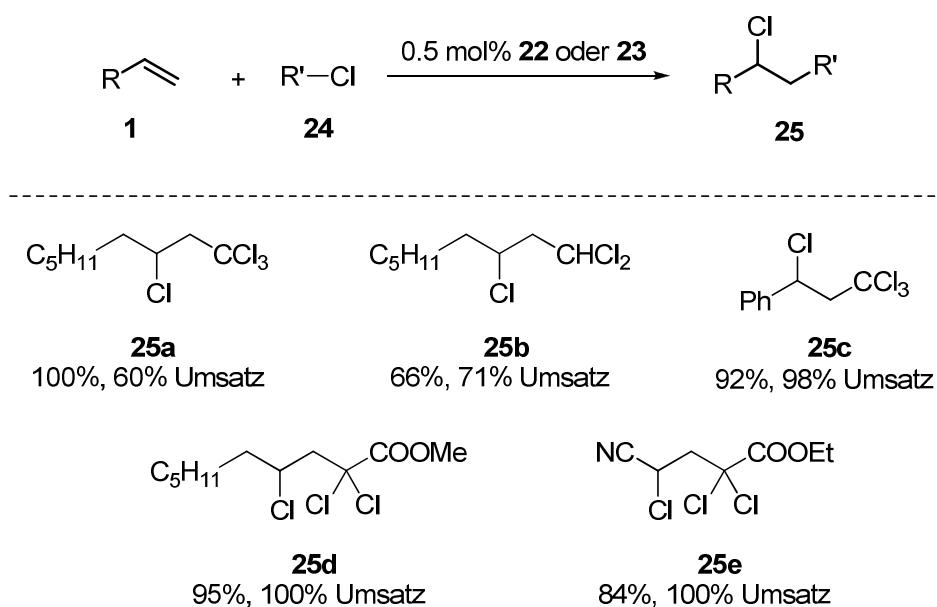


Abbildung 6: ATRA nach Nagai *et al.*, 1973.^[6]

Weitere Substrate, welche die Gruppe erfolgreich einsetzen konnte, sind chlorierte Derivate von Essigsäureethylacetat wie Tri-, Di- und Monochloressigsäureethylester, die in Folgereaktionen weiter zu substituierten Lactonen umgesetzt werden können.^[6] Ebenfalls unter Verwendung von 22 konnten Kamigata *et al.* zeigen, dass auch vinyliche und aromatische Sulfonylchloride sowie Trifluormethylsulfonylchlorid geeignete Substrate für die ATRA-Reaktion sind.^[7] Bei deren Verwendung werden jedoch, abhängig von der Reaktionstemperatur, neben den erwarteten ATRA-Produkten noch weitere Produkte erhalten.

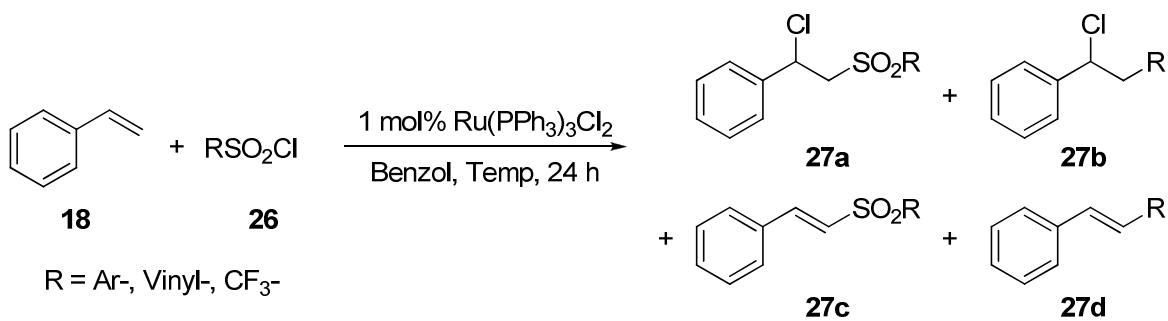


Abbildung 7: ATRA mit RSO₂Cl als Reagenz gibt temperaturabhängiges Produktgemisch.

Die Produkte **27b** und **27d** werden erhalten, da bei Verwendung höherer Temperaturen das initial gebildete RSO₂-Radikal SO₂ eliminiert. Nach oben genannter Definition können **27b** und **27d** nicht als ATRA-Produkte gelten, da im Laufe des Katalysezyklus sowohl SO₂ als auch HCl eliminiert wird.

Weiterhin berichtet die Gruppe auch die Reaktion der durch Fragmentierung entstandenen Trifluormethyl-radikale mit aromatischen Systemen wie Benzol, Furan, Pyrrol, Thiophen und deren Derivaten. Diese Reaktion entspricht aber keiner ATRA-Reaktion, sondern einer aromatischen Substitution, da HCl aus der Zwischenstufe abgespalten wird um das Produkt **30** zu erhalten.^[8]

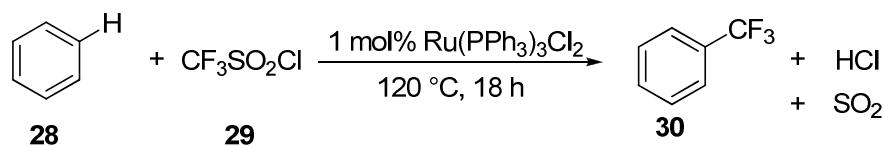


Abbildung 8: Aromatische Substitution durch katalytisch gebildete Trifluormethylradikale.

Durch den erfolgreichen Einsatz von Komplexen inspiriert, verfolgten auch anderen Gruppen den Ansatz, ATRA-Reaktionen durch Metallkomplexe statt durch Metallsalze zu katalysieren. So beschreiben Pintauer *et al.* und Perez *et al.* seit 2007 ATRA-Reaktionen, die homogen und unter deutlich mildereren Bedingungen als bei Asscher und Vofsi mit einem Kupferkomplex durchgeführt werden.^[9]

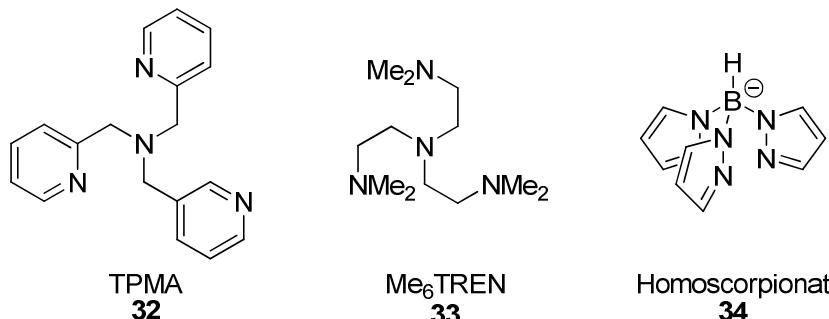
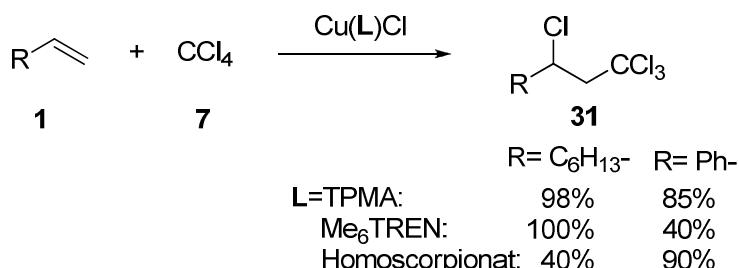


Abbildung 9: ATRA-Reaktionen katalysiert durch verschiedene Cu(I)Cl-komplexe.¹

Aber auch Kupfer(I)-carbenkomplexe können ATRA-Reaktionen katalysieren, ebenso wie weitere Liganden, die erfolgreich von Jean-Baptiste Verlhac verwendet wurden, wodurch auch der Einsatz von Eisen als homogener Katalysator ermöglicht wird.^[10,11]

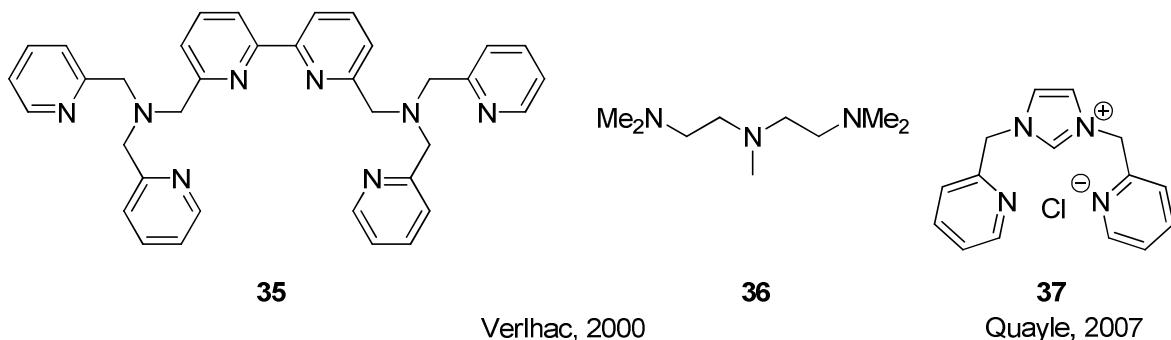


Abbildung 10: Kupfer- und Eisen-komplexierende Liganden für die ATRA nach Verlhac und Quayle.^[10,11]

Besonders unter synthetischen Gesichtspunkten sind Mangan-, Eisen-, Molybdän- und Cobalt-carbonyl-komplexe attraktiv, die von Parsons *et al.* und Tsuji *et al.* untersucht wurden. Wird die Reaktionslösung zusätzlich mit Kohlenstoffmonoxid gesättigt, entstehen bei der

ATRA-Reaktion unter Verwendungen der genannten Metallcarbonyl-komplexe, Tetrachlorkohlenstoff und einem terminalen Olefin die entsprechenden Säurechloride.^[12]

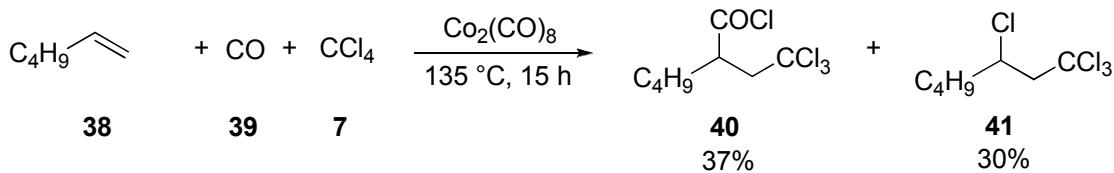


Abbildung 11: ATRA-Reaktion mit CO-Insertion nach Tsuji *et al.*, 1968.^[12]

Jüngst konnten auch die sehr erfolgreichen Rutheniumkomplexe weiterentwickelt werden. So berichten Severin *et al.* von unterschiedlichen ein- und zweikernigen Rutheniumkomplexen, die in den bereits bekannten Reaktionen sowie in Kombinationen von Kreuzmetathese mit einer ATRA-Reaktion eingesetzt werden können.^[13]

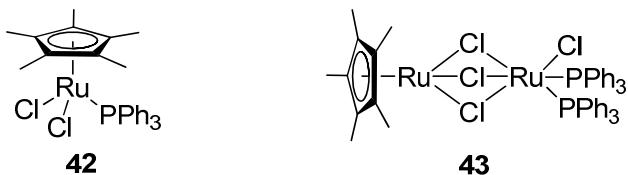


Abbildung 12: Rutheniumkomplexe [Cp*RuCl₂(PPh₃)] 42 und [Cp*Rh(μ-Cl)₃RuCl(PPh₃)₂] 43.

Wenngleich sich die große Mehrheit der katalytischen Systeme zur Radikalerzeugung in der ATRA-Reaktion wie bereits gezeigt auf Kupfersalze, Kupfer- und Rutheniumkomplexe stützen, so gibt es neben den bisher erwähnten noch weitere, weniger verwendete Initiatorsysteme. Als Alternativen zu den genannten Metallen konnten Schäfer *et al.* 1991 Cr(II)-Acetat und van Koten *et al.* 1998 einen Nickel(II)(NCN)-Komplex als milden ATRA-Katalysator verwenden.^[14] Li *et al.* demonstrierten hingegen den Einsatz von TiCl₃ in Verbindung mit p-OMe-C₆H₄N₂⁺BF₄⁻^[15] zur Bildung der Radikale. Um die positiven Effekte von Wasser auf bestimmte organische Reaktionen zu nutzen, verwendeten Fujimoto und Oshima Triethylboran zusammen mit Sauerstoffspuren zur Radikalerzeugung in Wasser oder wässrigen Lösungen.^[16] Zusätzlich erlaubt Triethylboran in Hexan als bislang einziges Radikalinitiatormsystem die Verwendung von terminalem Acetylen in der ATRA-Reaktion.^[16]

1.3 Cyclisierungen (Atom Transfer Radikal Cyclisation, ATRC), Stereoinduktion, Anwendung in der Synthese

Eine präparativ bedeutende Weiterentwicklung der ATRA-Reaktion demonstrierten Curran *et al.* im Jahr 1987.^[17] Die Gruppe platzierte die reaktive C-X-Bindung gleichermaßen wie das Olefin in einem Molekül und konnten erfolgreich eine intramolekulare ATRA-Reaktion durchführen (ATRC, Atom Transfer Radikal Cyclisation). Zusätzliche Attraktivität gewinnt die Reaktion durch zahlreiche weitere funktionelle Gruppen, die übertragen werden können oder an die addiert werden kann. Außer terminalen CH₂I-Gruppen sind auch Malonat- und Dinitril-Derivate, ebenso wie substituierte Acetylene geeignete Substrate für die ATRC.

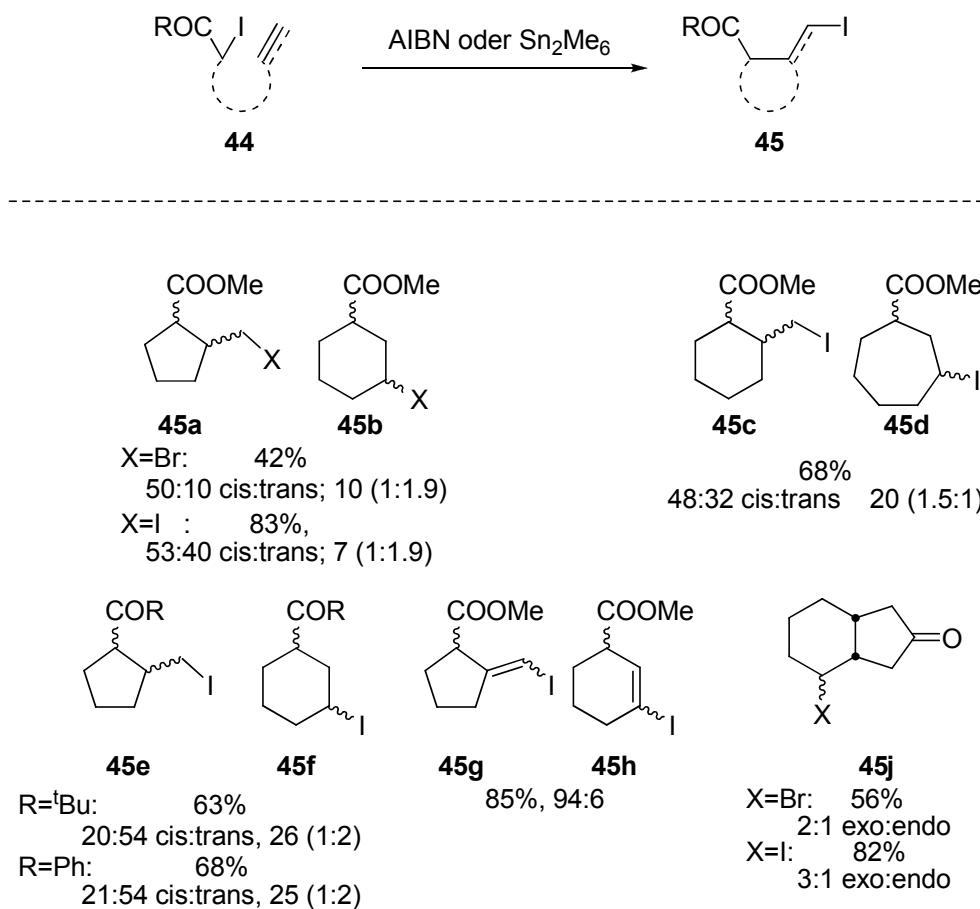


Abbildung 13: ATRA-Cyclisierungen (ATRC) nach Curran *et al.*, ab 1987.^[17]

In einer mehrstufigen Eintopfreaktion mit abschließender Dehalogenierung kann die ATRA mit der ATRC kombiniert und bicyclischen Verbindungen erhalten werden.^[17]

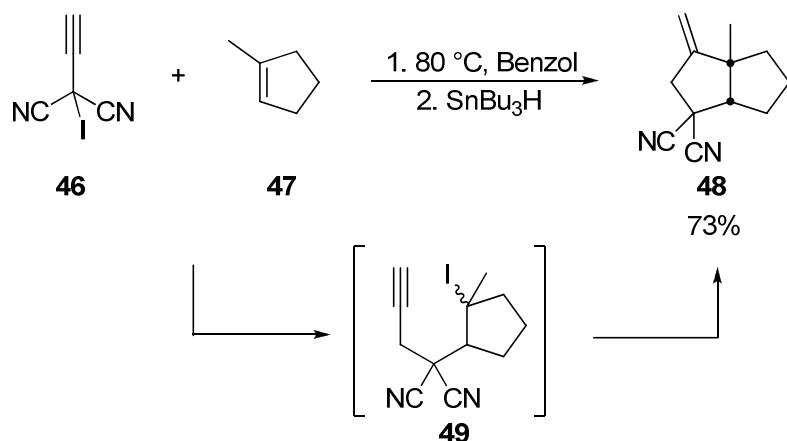


Abbildung 14: Kombination aus ATRA und ATRC nach Curran *et al.*, 1991.^[17]

Auch direkte Lactam- oder Lactonsynthesen werden durch die ATRC ermöglicht, wie ebenfalls Curran *et al.* 1990 und Clark *et al.* im Jahr 2000 demonstrieren konnten.^[18]

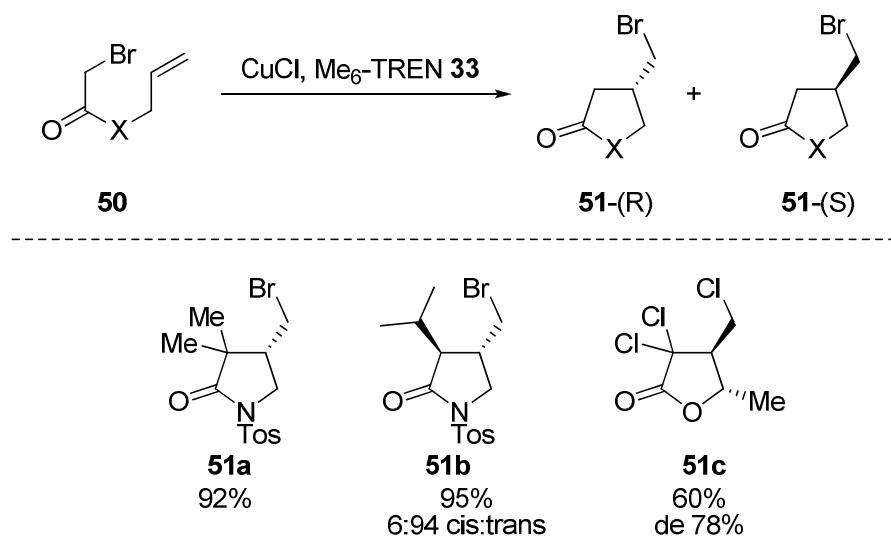


Abbildung 15: Lactamsynthese nach Clark *et al.*, 2000.^[18]

In allen bisher erwähnten Reaktionen wurde mindestens ein Stereozentrum (ATRA) oder mehrere Stereozentren (ATRC) aufgebaut. Bedingt durch die fehlende Stereoinformation in Edukt, Reagenz oder Katalysator wurden aber ausschließlich Racemate oder Diastereomerengemische erhalten. Einen Versuch, eines der Stereoisomere bevorzugt zu erhalten, präsentierte Murai *et al.* 1981.^[19] Dabei sollte die Stereoinduktion durch den chiralen diop-Ligand in [(-)-diopRhCl] eingeführt werden, welches als Katalysator verwendet wurde. Die Gruppe erhielt zwar die korrekten ATRA-Produkte, allerdings nur in mäßigen Enantioselektivitäten.

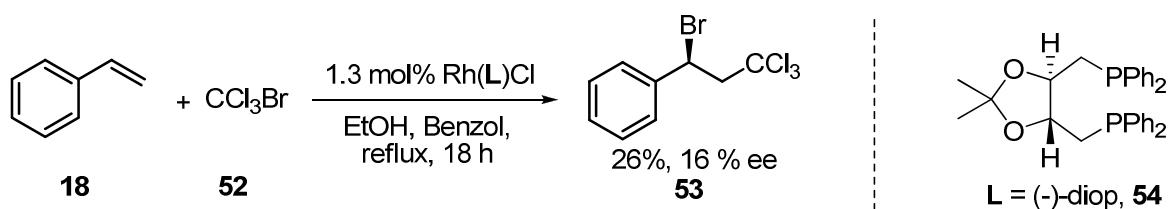


Abbildung 16: Chirale ATRA-Reaktion nach Murai *et al.*, 1981.^[19]

Vergleichbare Ergebnisse erhielten auch Kamigata *et al.* bei der Addition von Sulfonylchloriden an Styrol mit $Ru_2Cl_4(\text{diop})_3$ als chiralem ATRA-Katalysator. So liegen die erhaltenen Selektivitäten nur im Bereich von 9 - 15% ee für Mesylchlorid und im Bereich von 22 - 40% ee für aromatische Sulfonylchloride.^[20]

Die selektive Addition eines durch $Ru(PPh_3)_3Cl_2$ erzeugten Radikals an ein Enolat berichten auch Zakarian *et al.*, jedoch mit bedeutend besserer Stereoselektivität.^[21] Da die Radikalbildung zwar nur katalytische Mengen $Ru(PPh_3)_3Cl_2$ erfordert, jedoch nur ein Fragment des Edukts CCl_3Br an das Enolat addiert wird und HBr eliminiert wird, kann die Reaktion nicht als „chirale ATRA-Reaktion“ gelten.

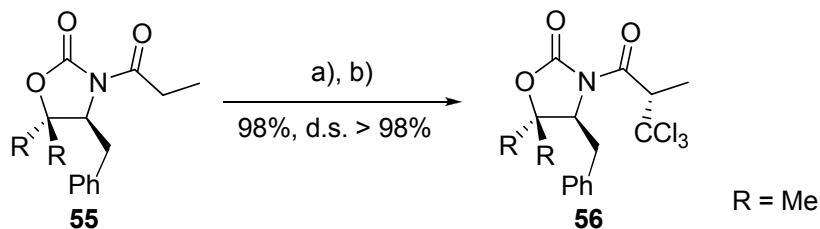


Abbildung 17: Chirale Alkylierung nach Zakarian *et al.*, 2010.^[21]

Reaktionsbedingungen: a) 1.05 equiv. TiCl₄, 1.05 equiv. DIPEA, DCM, 0 °C; b) 3 equiv. CCl₃Br, 7 mol% Ru(PPh₃)₃Cl₂, 45 °C, 98%, d.s. > 98%.

Die präparative Nützlichkeit dieser Reaktion spiegeln die Arbeiten von Renaud *et al.* seit dem Jahr 2002 wider, in denen die ATRA zum Aufbau von Bausteinen diverser Naturstoffe oder als Schlüsselschritt in der Naturstoffsynthese Anwendung findet. Als Beispiele für den effektiven Einsatz der ATRA können die Synthesen des Pyrrolidonderivates **57**, von Hyacinthacine A₁ **58** oder (+)-Lepadiformin **59** der Gruppe dienen.^[22]

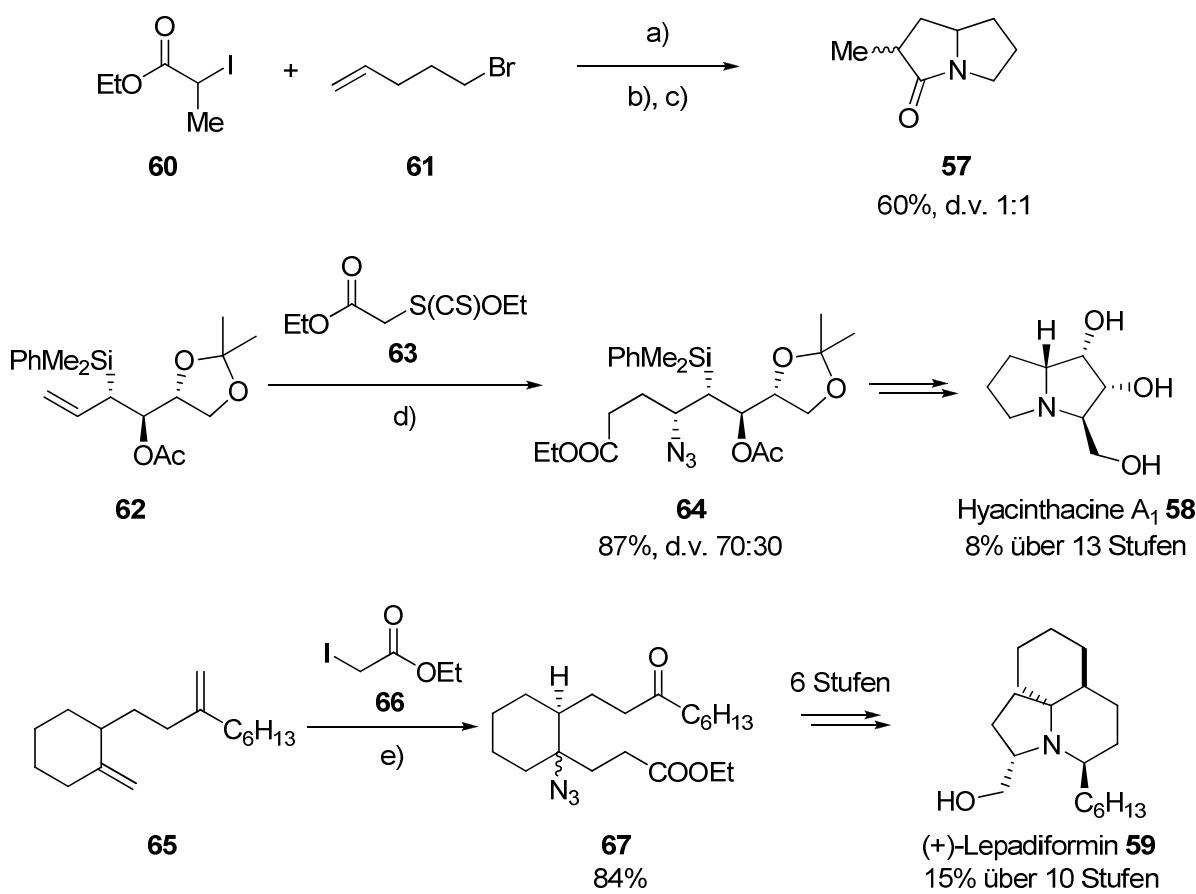


Abbildung 18: Synthetische Anwendung der ATRA nach Renaud.^[22]

Reaktionsbedingungen: a) 3 equiv. PhSO₂N₃, 1.5 equiv. Sn₂Bu₆, 6 mol% Ditertbutoxyhyponitrit, Benzol, reflux, 4-12 h, 72%; b) 1 equiv. Indium, 1 equiv. NH₄Cl, EtOH, reflux, 2 h; c) 5 equiv. NEt₃, reflux, 4 h, 84%; d) 2 equiv. **62**, 1 equiv. **63**, 1.2 equiv. Sn₂Bu₆, 2.5 equiv. PySO₂N₃, 8 mol% Ditertbutoxyhyponitrit, Benzol, 60 °C, 87%, d.v. 70:30; e) 1 equiv. **66**, 3 equiv. PySO₂N₃, 1.5 equiv. Sn₂Bu₆, 6 mol% Ditertbutoxyhyponitrit, Benzol, 70 °C, 2 h, 84%.

1.4 Mikrowellen- & Polymersupport

Ein häufig verwendeter Ansatz, um Reaktionen mit langer Reaktionsdauer bei hohen Temperaturen entgegenzutreten, ist der Einsatz von Mikrowellenstrahlung. Spezielle Synthesemikrowellengeräte können durch Heizen der Reaktion von innen oft effektiver beheizen als externe Heizeinheiten wie Ölbäder und damit Reaktionszeiten verkürzen oder Ausbeuten verbessern.

Den ersten Einsatz von Mikrowellenstrahlung in der ATRA-Reaktion berichten Demonceau *et al.* Die Gruppe konnte dadurch die Reaktionsdauer der Addition von Tetrachlormethan an 1-Deken von 30 Stunden auf nur noch 30 Minuten bei 135 °C oder 10 Minuten bei 160 °C verkürzen und gleichzeitig die Ausbeute von 45% auf 79% bzw. 95% erhöhen.^[23]

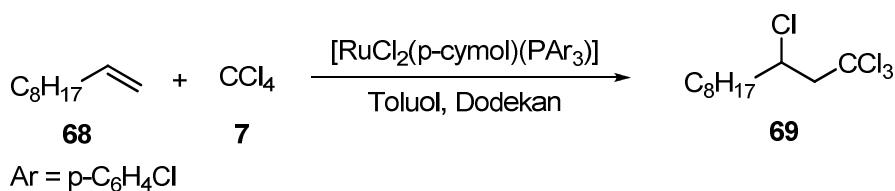


Abbildung 19: Modellreaktion für ATRA beheizt durch Mikrowellenstrahlung nach Demonceau, 2007. [23]

Bedingungen	Δ , 85 °C, 30 h	MW, 135 °C, 30 min	MW, 160 °C, 10 min
Ausbeute [%]	45	79	95

Tabelle 1: Effekte bedingt durch Mikrowelleneinsatz in der ATBA.

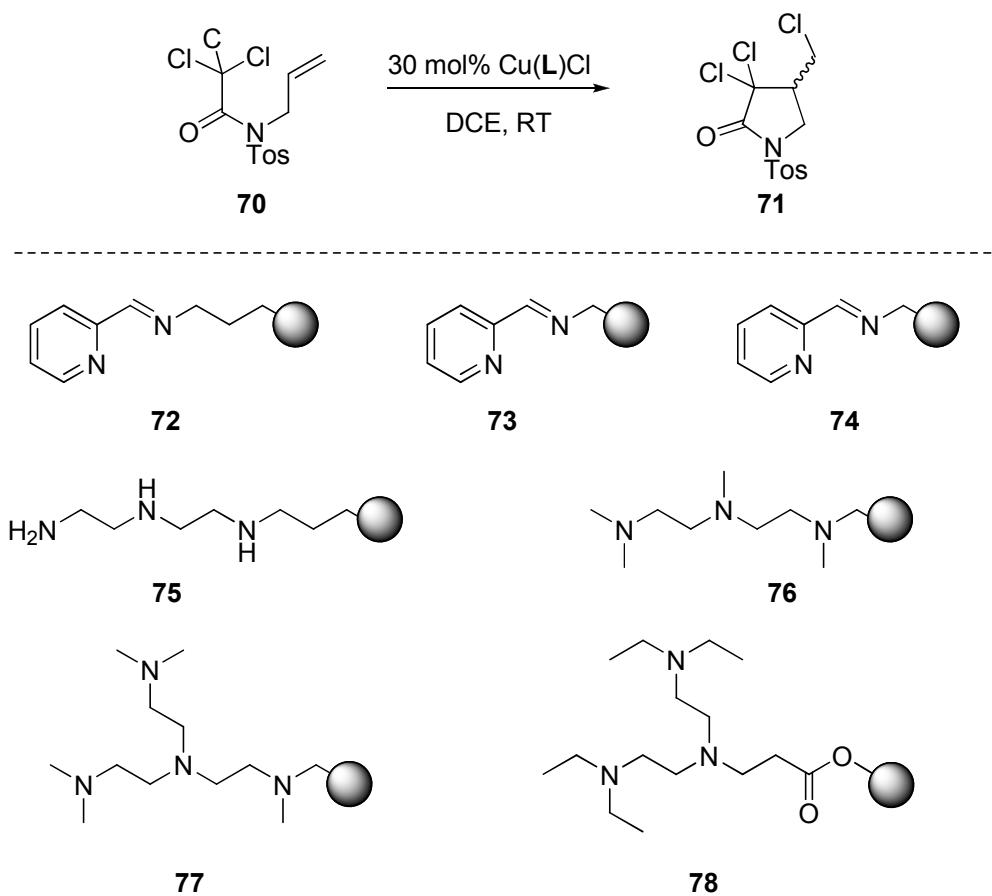
Ähnliche Effekte in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeuten durch Zugabe von Siliciumcarbid berichten auch Inoue *et al.* für die Addition von Trichloressigsäureethylester an Benzoyl-5-hexenyl-ester.^[24]

Auch der Einfluss von festphasenunterstützten Katalysatoren in der ATRC konnte erfolgreich untersucht werden. Clark *et al.* konnten für die Kupferkomplexe der sieben festphasengestützten Ligandsysteme **72 - 78** gute bis exzellente Reaktivitäten gegenüber der Referenz (Me_6TREN in Lösung) erhalten^[25]. Weiterhin sind alle Katalysatoren siebenmal

reisolierbar und wiederverwendbar ohne Verlust von Reaktivität.

Eintrag	Festphase	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute [%]
1	72	3	92
2	73	3	98
3	74	3	100
4	76	120	80
5	77	40	93
6	78	80	61
7	75	80	0
8	33*	< 0.1	93

Tabelle 2: Festphasengebundene Katalysatoren für die ATRA-Reaktion, * Referenz, in Lösung.



Festphase : **72** = Silica; **73, 75, 76, 77** = Polystyrol; **74, 78** = JandaJel

Abbildung 20: Modellreaktion für festphasen-unterstützte ATRC Katalysatoren.^[25]

1.5 Photochemische ATRA-Reaktion

Bereits 1947 berichtete Kharasch über Versuche, die ATRA-Reaktion durch verschiedene Lichtquellen zu initiieren, jedoch nur mit mäßigem Erfolg. Die Reaktionen zeigten oft entweder keinen Umsatz oder nur die Polymerisation des Startolefins.^[26] Lediglich die Umsetzungen von Tetrabrommethan und Trichlorbrommethan mit Olefinen und sichtbarem Licht ergaben gute Ergebnisse.

Ein entscheidender Fortschritt gelang 1980 Mitani *et al.* Durch Bestrahlung einer Lösung aus einer Halogenverbindung wie Chloroform, Dichlormethan oder Brombenzol, verschiedenen Olefinen und Kupferchlorid mit kurzwelliger UV-Strahlung konnte die Gruppe die jeweiligen ATRA-Produkte erstmalig in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Auch bei heterogener Reaktionsführung mit Titandioxid konnten gute Ergebnisse erhalten werden.^[27]

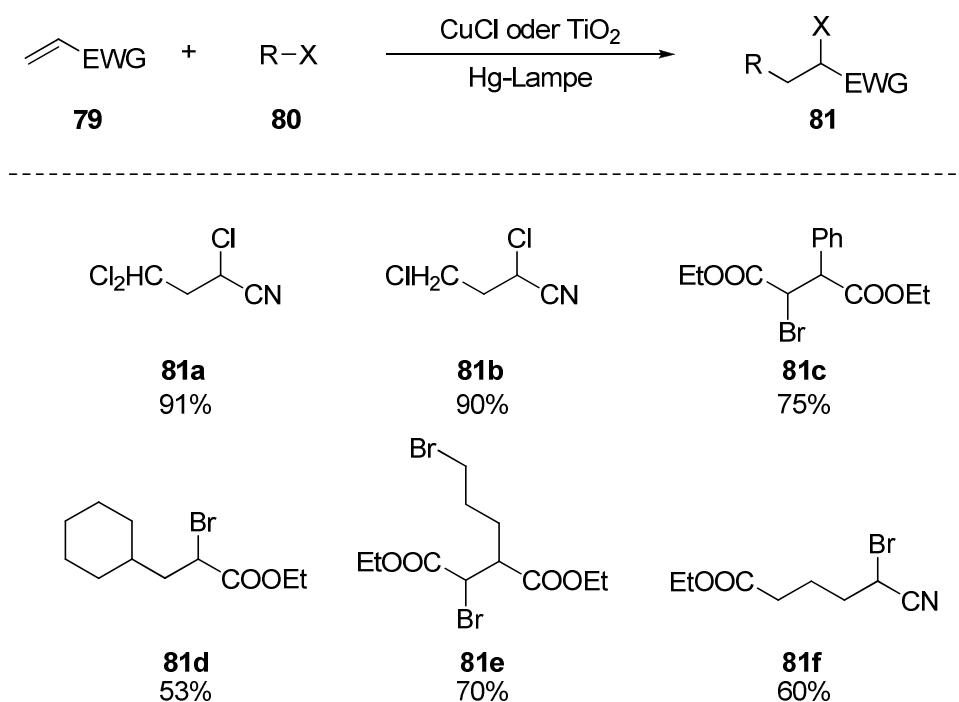


Abbildung 21: Erste lichtgetriebene ATRA-Reaktion nach Mitani *et al.*, 1980.^[27]

In den folgenden Jahren konnten auch Curran *et al.* ihre zuvor thermisch geführten Iod-ATRA-Reaktionen durch UV-Strahlung katalysieren. Haszeldine *et al.* (1952) und Burton *et al.* (1995) konnten mittels UV-Bestrahlung bei 254 nm perfluorierte Iodalkane an verschiedene Olefine zu addieren, wenngleich auch die Reaktion metallfrei und nicht nach einem Photoredoxmechanismus abläuft.^[28] Bei Verwendung von Titan(IV)oxid als heterogener Photoredoxkatalysator konnten 2009 Yoshida et al. ATRA-Reaktionen mit Perfluoriodalkanen unter Iodwasserstoffeliminierung durchführen.^[29]

Diese Reaktionsführung verzichtet zwar in Gänze auf hohe Temperaturen und ist daher deutlich milder als die frühen ATRA-Reaktionen von Kharasch oder Asscher. Jedoch können bei der Anwendung dieses Protokolls in der Synthese durch die Verwendung von energiereicher UV-Strahlung zahlreiche Nebenreaktionen in komplexeren Substraten als den von Mitani verwendeten auftreten. Einen Ansatz um dies zu vermeiden, konnte in den Jahren 2011 und 2012 Stephenson *et al.* anbieten. Durch den Einsatz der Photosensitizer **85** und **86** konnte die Gruppe analoge ATRA Produkte wie viele Gruppen zuvor in sehr guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten, allerdings bei deutlich milderen Bedingungen.^[30]

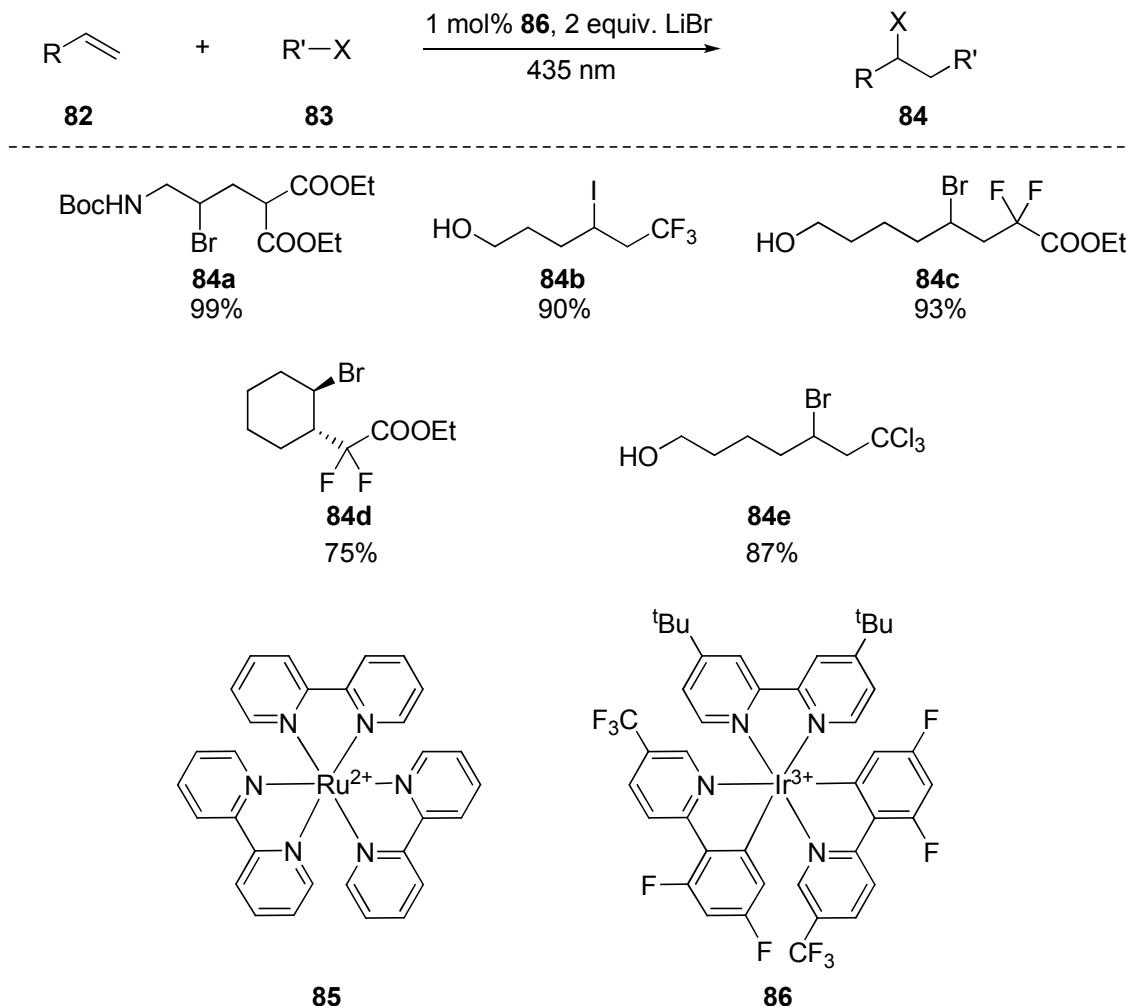


Abbildung 22: ATRA mit sichtbarem Licht nach Stephenson *et al.*, 2011.^[30]

Weitere $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$ -induzierte Transferreaktionen sind bekannt, deren Produktbildung nach einem ATRA-ähnlichem Mechanismus verläuft.^[31] Da jedoch der Katalysezyklus nicht durch Übertragung des abgespaltenen Halogenids geschlossen wird, sondern reduktiv durch die Übertragung eines Wasserstoff durch einen Wasserstoffdonor, kann hier nicht von einer ATRA-Reaktion gesprochen werden.

Da jedoch Ruthenium und Iridium extrem seltene und relativ teure Metalle sind, wären günstigere Alternativen wünschenswert. Kupfer- und Eisenverbindungen sind deutlich weniger kostenintensiv und können wie gezeigt unter thermischen Bedingungen die ATRA-Reaktion katalysieren. Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, ob und welche Kupfer- und Eisenverbindungen sich als ATRA-Katalysator eignen.

Literatur

- [1] B. M. Trost, *Science*, **1991**, *254*, 1471-1477; B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 259-281.
- [2] M. S. Kharasch, *Science*, **1945**, 128-130; E. V. Jensen, W. H. Urry, M. S. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *67*, 1626; W. H. Urry, O. Reinmuth, M. S. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 1105-1110; W. H. Urry, B. M. Kuderna, M. S. Kharasch, *J. Org. Chem.*, **1948**, *13*, 895-902.
- [3] M. Asscher, D. Vofsi, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1887-1896; M. Asscher, D. Vofsi, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3921-3927; Z. Liu, J. Wang, Y. Zhao, B. Zhuo, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, *351*, 371-374.
- [4] D. J. Burton, L. J. Lawrence, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, *42*, 5163-5168; D. J. Burton, L. J. Lawrence, *J. Org. Chem.*, **1970**, *35*, 1339-1342.
- [5] S. Murai, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.*, **1964**, *29*, 2104-2105; S. Murai, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.*, **1966**, *31*, 3000-3003.
- [6] H. Matsumoto, T. Nakano, Y. Nagai, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, *51*, 5147-5150; H. Matsumoto, T. Nakaido, Y. Nagai, *J. Org. Chem.*, **1976**, *41*, 396-398; H. Matsumoto, T. Nakano, M. Kayama, Y. Nagai, *Chem. Lett.*, **1981**, 415-418.
- [7] H. Sawada, M. Kobayashi, N. Kamigata, *Chem. Lett.*, **1979**, 159-162; M. Kobayashi, J. Ozaki, N. Kamigata, *Chem. Lett.*, **1985**, 705-708; M. Kobayashi, J. Ozaki, N. Kamigata, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 5045-5050; M. Yoshida, T. Fukushima, N. Kamigata, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1989**, 1559-1560; H. Sawada, T. Fukushima, Y. Terakawa, M. Yoshida, N. Kamigata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1991**, 627-633.
- [8] T. Ohtsuka, T. Fukushima, M. Yoshida, T. Shimizu, N. Kamigata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1994**, 1339-1346; T. Ohtsuka, M. Yoshida, T. Shimizu, N. Kamigata, *Synth. Commun.*, **1994**, *24*, 2049-2055.
- [9] W. T. Eckenhoff, T. Pintauer, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5844-5846; W. T. Eckenhoff, S. T. Garrity, T. Pintauer, *J. Inorg. Chem.*, **2008**, 563-571; K. Matyjaszewski,

- T. Pintauer, *Chem. Sov. Rev.*, **2008**, *37*, 1087-1097; C. Ricardo, T. Pintauer, *Chem. Commun.*, **2009**, 3029-3031; W. T Eckenhoff, C. Ricardo, M. N. C. Balili, A. B. Biernesser, S. J. Noonan, M. J. W. Taylor, T. Pintauer, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 38-41; W. T. Eckenhoff, T. Pintauer, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 4909-4917; J. M. Munoz-Molina, T. R. Belderrain, A. Caballero, M. M. Diaz-Requejo, S. Trofimenco, P. J. Pérez, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7725-7730; J. M. Munoz-Molina, T. R. Belderrain, P. J. Pérez, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, *350*, 2365-2372; J. M. Munoz-Molina, T. R. Belderrain, P. J. Pérez, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 642-645; J. M. Munoz-Molina, W. M. C. Sameera, E. Ávarez, F. Maseras, T. R. Belderrain, P. J. Pérez, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2458-2467; F. Diaba, A. Martínez-Laporta, J. Bonjoch, A. Pereira, J. M. Munoz-Molina, T. R. Belderrain, P. J. Pérez, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 8799-8801; J. M. Munoz-Molina, T. R. Belderrain, P. J. Pérez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3155-3164.
- [10] F. de Campo, D. Lastécouères, J-B. Verlhac, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **2000**, 575-580.
- [11] J. A. Bull, M. G. Hutchings, P. Quayle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1869-1872; J. A. Bull, M. G. Hutchings, C. Lujan, P. Quayle, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 1352-1356.
- [12] B. C. Gilbert, W. Kalz, C. I. Lindsay, P. T. McGrail, D. T. E. Whittaker, A. F. Parsons, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I*, **2000**, 1187-1194; T. Susuki, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, *8*, 913-915; T. Susuki, J. Tsuji, *J. Org. Chem.*, **1970**, *35*, 2982-2986.
- [13] K. Thommes, B. Icli, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 6899-6907; L. Quebatte, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1520 –1524; L. Quebatte, M. Haas, E. Solari, R. Scopelliti, Q. T. Nguyen, K. Severin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1084-1088; L. Quebatte, K. Thommes, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 7440-7441; M. A. Fernandez-Zumel, K. Thommes, G. Kiefer, A. Sienkiewicz, K. Pierzchala, K. Severin, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 11601-11607; G. Kiefer, J. Ruiz, E. Solari, G. Hilt, K. Severin, *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, *1*, 193-98.
- [14] R. A. Gossage, L. A. van de Kuil, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 423-431; T. Lübbbers, H.J. Schäfer, *Synlett*, **1991**, 861-862.

- [15] L. Cao, C. Li, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 7380-7382.
- [16] H. Yorimitsu, T. Nakamura, H. Shinokubo, K. Oshima, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 8604-8605; H. Yorimitsu, T. Nakamura, H. Shinokubo, K. Omoto, H. Fujimoto, K. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *45*, 11041-11047; H. Yorimitsu, H. Shinokubo, S. Matsubara, K. Oshima, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 7776-7785; Y. Ichinose, S. Matsunaga, K. Fugami, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 3155-3158.
- [17] C.-T. Chang, D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 2477-2480; E. Bosh, J. Kaplan, M. Newcomb, D. P. Curran, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 1826-1831; C.-T. Chang, D. P. Curran, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 3140-3157; M.-H. Chen, E. Spletzer, C. H. Seong, C.-T. Chang, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8872-8878; C. M. Seong, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9401-9403; D. Kim, D. P. Curran, *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 6171-6188; D. Kim, C. Ziegler, D. P. Curran, *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 6189-6196.
- [18] J. Tamine, D. P. Curran, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 2746-2750; A. J. Clark, *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, *31*, 1-11; F. de Campo, R. J. Deeth, R. P. Filik, S. Gatard, N. A. Hunt, D. Lastécouères, G. H. Thomas, J.-B. Verlhac, H. Wongtap, A. J. Clark, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **2000**, 671-680.
- [19] R. Sugise, N. Sonoda, S. Murai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1981**, *20*, 475-476.
- [20] M. Kameyama, M. Kobayashi, N. Kamigata, *Chem. Lett.*, **1986**, 527-528; M. Kameyama, M. Kobayashi, N. Kamigata, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 3312-3316.
- [21] S. Beaumont, E. A. Ilardi, L. R. Monroe, A. Zakarian, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1482-1483.
- [22] P. Panchaud, C. Ollivier, P. Renaud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3460-3462; L. Chabaud, Y. Landais, P. Renaud, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 2587-2590; P. Schär, P. Renaud, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 1569-1571.
- [23] Y. Borguet, A. Richel, S. Delfosse, A. Leclerc, L. Delaude, A. Demonceau, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 6334-6338.
- [24] S. Kamijo, S. Matsumura, M. Inoue, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 4368-4371.
- [25] J. V. Geden, S. Thom, A. J. Clark, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 1471-1479.

- [26] E. V. Jensen, W. H. Urry, M. S. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 1100-1105; W. H. Urry, O. Reinmuth, M. S. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 1105-1110.
- [27] M. Nakayama, K. Koyama, M. Mitani, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, *21*, 4457-4460; I. Kato, K. Kikuhiko, M. Mitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6719-6721; T. Kiriyama, T. Kuratake, M. Mitani, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 1279-1282.
- [28] C-T. Chang, M-H. Chen, E. Spletzer, C. M. Seong, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8872-8878; D. Kim, C. Ziegler, D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *41*, 6189-6196; D. Kim, D. P. Curran, *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 6171-6188; R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2504-2513; B. R. Steele, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1199-1206; R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3565-3572; Z-M. Qiu, D. J. Burton, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 3465-3472.
- [29] M. Iizuka, M. Yoshida, *J. Fluorine Chem.*, **2009**, *130*, 926-932.
- [30] J. D. Nguyen, J. W. Tucker, M. D. Konieczynska, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4160-4163; C.-J. Wallentin, J. D. Nguyen, P. Finkbeiner, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 8875–8884.
- [31] R. S. Andrews, J. J. Becker, M. R. Gagné, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 7274-7276; R. S. Andrews, J. J. Becker, M. R. Gagné, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 24062409.

2. Hauptteil2.1 Chemische Synthese mit Licht

C-C-bindungsknüpfende Reaktionen sind ein essentieller Baustein der organischen Chemie bei der Synthese neuer, komplexer Moleküle. Haben in den letzten Jahren Palladium-katalysierte C-C-Kupplungen wie die Heck-Kupplung, die Negishi-Kupplung oder die Suzuki-Kupplung vermehrt Anwendung gefunden und Aufmerksamkeit gewonnen^[1], so fand Licht als Triebkraft bisher nur wenig Beachtung.

Eine attraktive, aber bisher wenig beachtete oder ausgearbeitete Option, Licht chemisch nutzbar zu machen, ist die lichtgetriebene Atom Transfer Radikal Addition-Reaktion ATRA von Mitani *et al.*^[2].

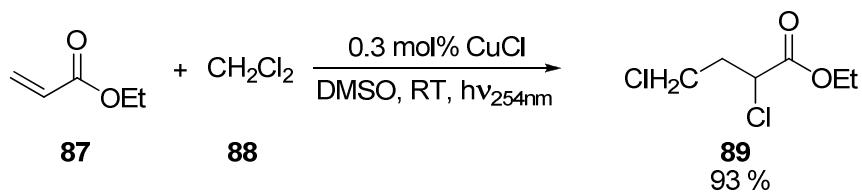


Abbildung 23: Lichtgetriebene ATRA-Reaktion.

Die Reaktion ist jedoch in ihrer praktischen Anwendung hinsichtlich der eingesetzten Substrate gleichermaßen wie durch die Reaktionsbedingungen limitiert. So wurde die Arbeit von Mitani *et. al* bislang erst einmal von Stephenson *et al.* aufgegriffen, dabei jedoch bereits signifikant verbessert.^[3a] Indem die Gruppe als Photoredoxkatalysator **86** statt dem anorganischen Salzes Kupfer(I)-chlorid verwendet, kann die Reaktion erstmals auch mit sichtbarem Licht statt durch harte UV-Strahlung durchgeführt werden.

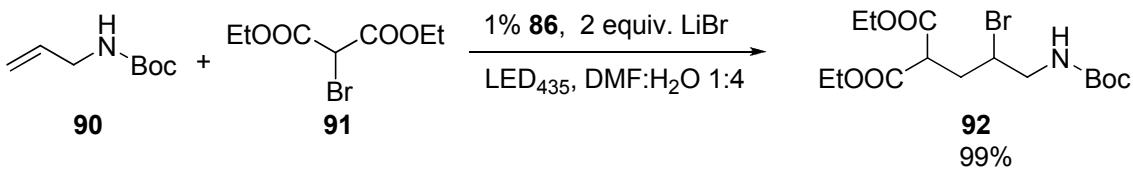
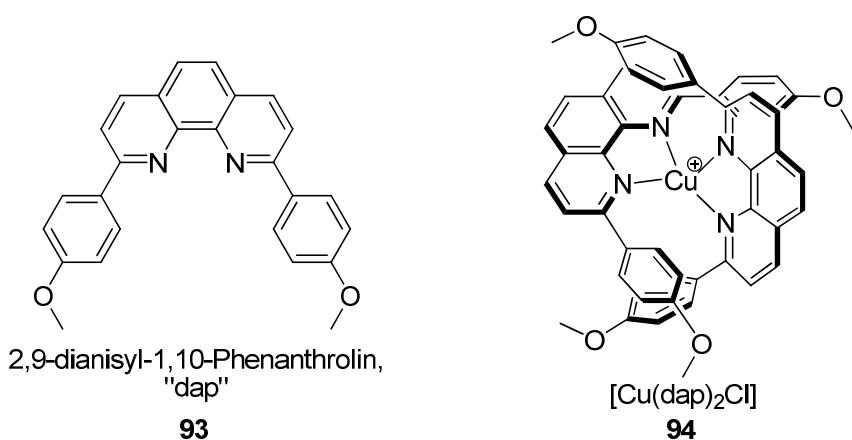


Abbildung 24: Lichtgetriebene ATRA.

Weiterhin können auch andere Reaktionstypen als die ATRA-Reaktion photokatalytisch durchgeführt werden, wie zahlreiche Arbeiten von MacMillan^[4], Yoon^[5] und weiteren Gruppen in den letzten Jahren demonstrieren. Um die Wechselwirkung von Licht mit den Reagenzien zu ermöglichen, werden in den Photokatalysen dieser Arbeiten Metallkomplexe als Sensitizer verwendet. Aufgrund ihrer hervorragenden photophysischen und photochemischen Eigenschaften finden Komplexe wie **85** oder **86**, die auf Ruthenium und Iridium basieren, am Häufigsten Anwendung als Sensitizer in Photokatalysen. Jedoch gehören beide Metalle zu den seltensten und damit zu den teuersten Metallen der Erde. Daher wäre es wünschenswert, Metallkomplexe mit vergleichbaren chemischen und physikalischen Eigenschaften, jedoch mit einem günstigeren Metall als komplexiertes Ion verwenden zu können.

Eine Möglichkeit zeigen Sauvage *et al.* 1987 auf, als die Gruppe erstmalig den Komplex Kupfer(I)-bis-2,9-Bis-(4-methoxy-phenyl)-1,10-phenanthrolin $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ **94** in einer photochemischen Katalyse zur Erzeugung von Radikalen verwenden konnte^[6a].

Abbildung 25: dap-Ligand und $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^+$ -Komplex.

Der intensiv rot-braune Komplex **94** besitzt mehrere überlappende, starke Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Lichts zwischen 400 - 600 nm und einem Absorptionsmaximum bei 437 nm und ist somit hervorragend geeignet zur Anregung mit blauem oder grünem Licht. Die Farbigkeit von Kupferkomplexen mit $4s^0\ 3d^{10}$ Elektronenkonfiguration wie in **94** kann durch MLCT-Übergänge erklärt werden.^[7]

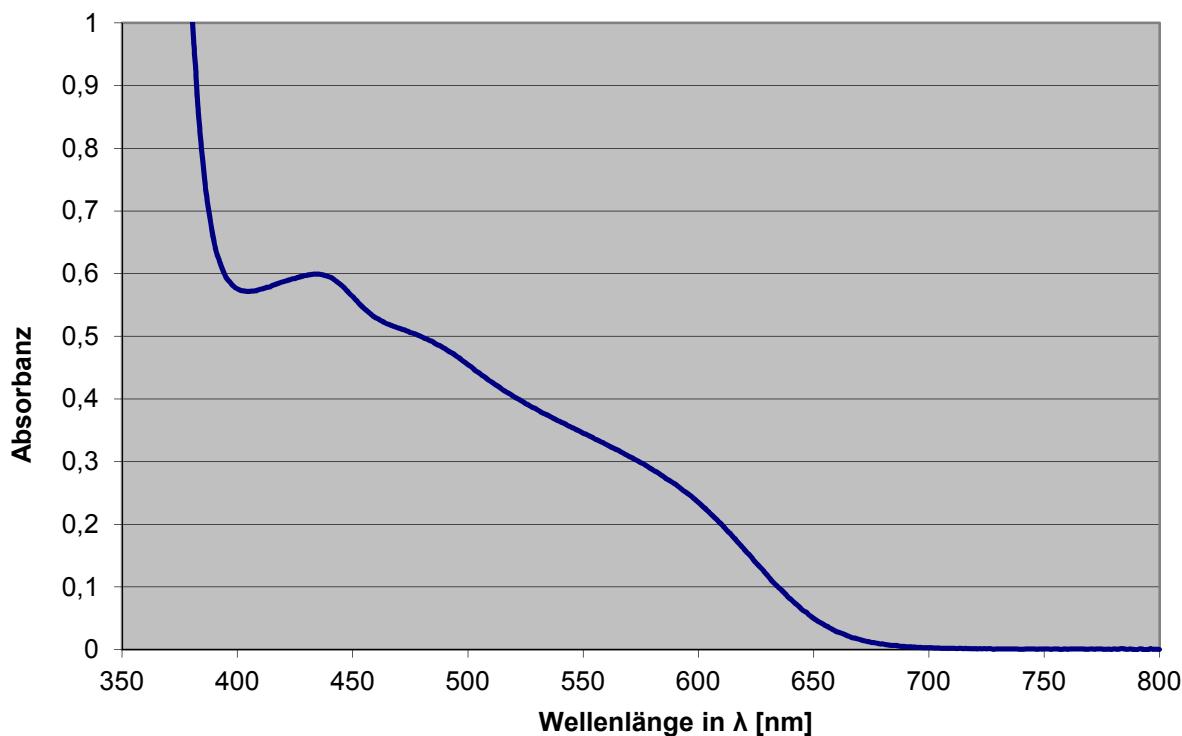


Abbildung 26: UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in DCM.

Durch Bestrahlung einer Lösung aus para-Nitrobenzylbromid, Triethylamin als Opferelektronendonator und $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^+$ in DCM mit Licht im nahen UV-Bereich konnten Sauvage *et al.* 47% des Dimer 1,2-di(para-Nitrophenyl)-ethan **97** erhalten.^[6a]

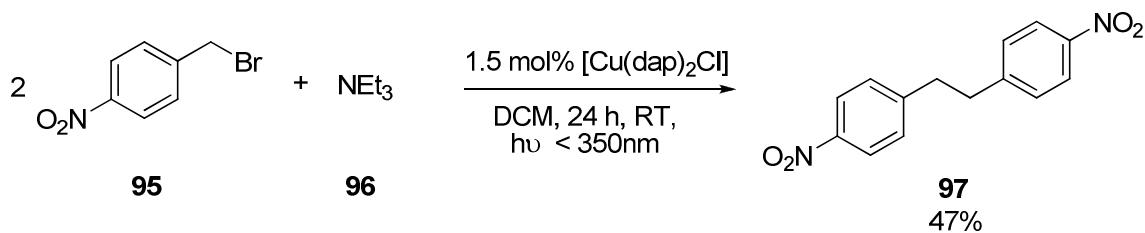


Abbildung 27: $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^+$ -katalysierte Photodimerisierung von p-Nitrobenzylbromid.

Weiterhin fand die Gruppe um Sauvage, dass bei Verwendung einer Sauerstoffatmosphäre unter sonst identischen Bedingungen ebenfalls 95 umgesetzt wird. Jedoch wurde, anders als unter sauerstofffreien Bedingungen, nicht das Dimer 97 als Produkt erhalten, sondern das Edukt annähernd vollständig zu para-Nitrobenzaldehyd 98 umgesetzt.^[6a]

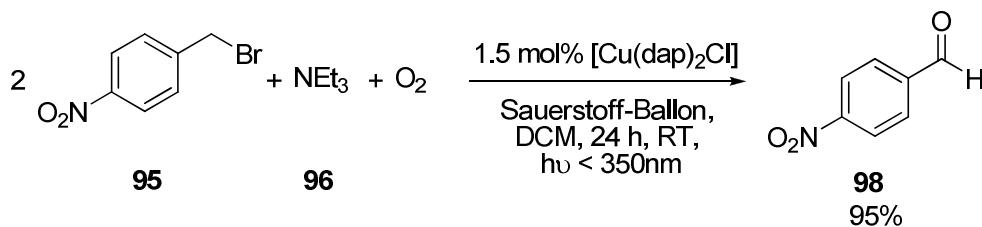


Abbildung 28: $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^+$ -katalysierte Photooxidation von p-Nitrobenzylbromid.

Beiden Reaktionen gemeinsam ist der erste katalytische Schritt. Wird das Komplex-kation $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^+$ durch eine Lichtquelle in den Zustand $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^{+*}$ angeregt, so erhöht sich das Redoxpotential von +0.62 V im elektronischen Grundzustand auf -1.43 V im angeregten Zustand.^[6a] Damit ist 94 in der Lage, aktivierte C-Br-Bindungen wie in 95 reduktiv zu spalten. Schwächer aktivierte oder nicht-aktivierte C-Br-Bindungen können aufgrund des zu hohen Redoxpotentials nicht umgesetzt werden.^[6b, 6c] Das so gebildete Radikal 100 reagiert dann je nach den gewählten Reaktionsbedingungen weiter. Wird 100 durch einen weiteren Elektronentransfer zum Anion 101 reduziert, kann es in einer nucleophilen Substitution mit einem zweiten Äquivalent 95 das Dimer 97 freisetzen. Alternativ wird in Gegenwart von Sauerstoff das O_2 -Diradikal addiert und p-Nitrobenzaldehyd 98 gebildet.^[6a]

Denkbar wäre aber auch, dass das initial gebildete Radikal 100 durch weitere Reagenzien abgefangen werden kann als auf den beiden von Sauvage *et al.* aufgezeigten Wegen.

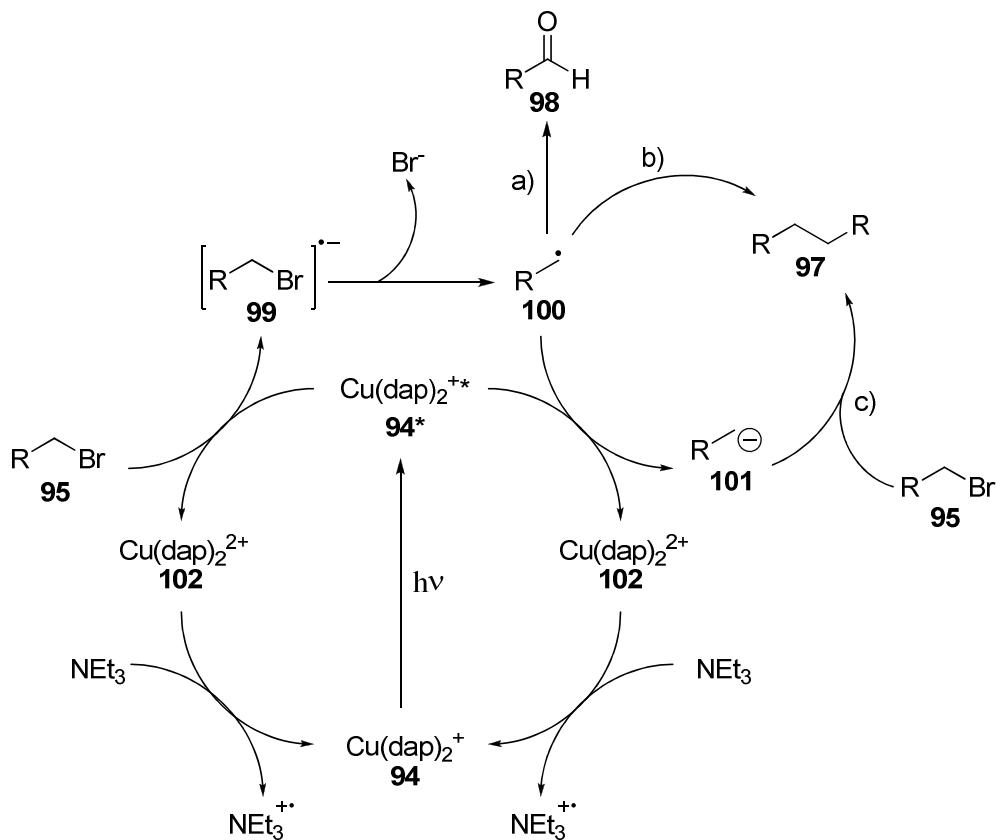


Abbildung 29: Katalysezyklus zur Photodimerisierung von p-Nitrobenzylbromid.

2.2 Synthese von 2,9-Disubstituiertem 1,10-Phenanthrolin

2.2.1 Synthese via Lithiumorganylen

Die Synthese von 2,9-Bis-(4-methoxy-phenyl)-1,10-phenanthrolin wurde 1983 erstmals von Sauvage *et al.* beschrieben. Ursprünglich als Zwischenstufe in der Synthese großer Makrozyklen und Catenane gedacht, fand **94** in oben genannter Veröffentlichung Anwendung als Photoredoxkatalysator.^[6a] Zur Synthese von **93** wurde unter inertnen Bedingungen 4-Lithioanisol **102** in einer Tschitschibabin-ähnlichen Reaktion an

1,10-Phenanthrolin **103** addiert. Nach der Hydrolyse des Anions **104** kann das erhaltene Diamin durch Oxidation mit Braunstein in 70% Ausbeute in **93** überführt werden.^[8]

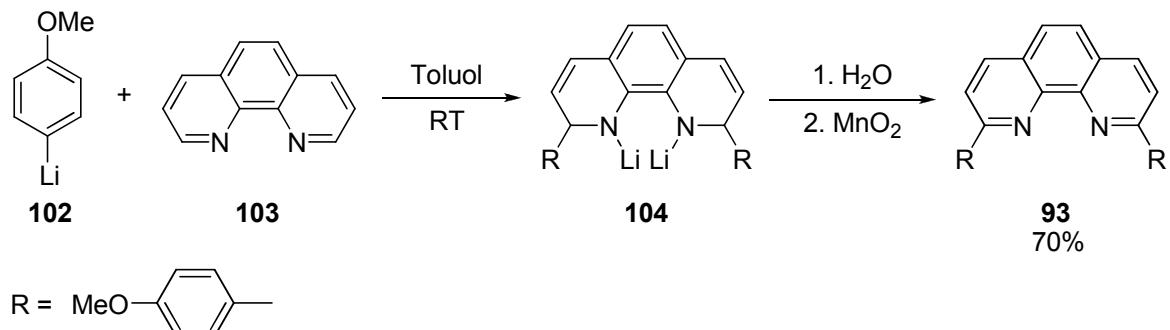


Abbildung 30: Erste Synthese von **93** nach Sauvage *et al.*, 1990.^[8]

Versuche, diese Vorschrift zu reproduzieren, gelangen nur einmal in 40% Ausbeute. Zahlreiche weitere Versuche ergaben deutlich schlechtere Ausbeuten von maximal 10% **93**.

Eine geringfügig modifizierte Darstellung von **102** in der Synthese von **93** verwendeten Sleiman *et al.* zur Synthese von Verzweigungsstellen in DNS-Strängen.^[9] Um die Verwendung von nicht abreagiertem, metallischem Lithium zu vermeiden, erzeugt die Gruppe das metallorganische Reagenz durch Metall-Halogenaustausch mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium **105**. Durch Deprotonierung des primär gebildeten *tert*-Butylbromid werden Isobutylen und 2-Methyl-propan erhalten, die beide entweichen können, sowie unreaktives Lithiumbromid. Dadurch sollten Nebenreaktionen vermieden sowie ausschließlich reaktives 4-Lithioanisol erhalten werden.

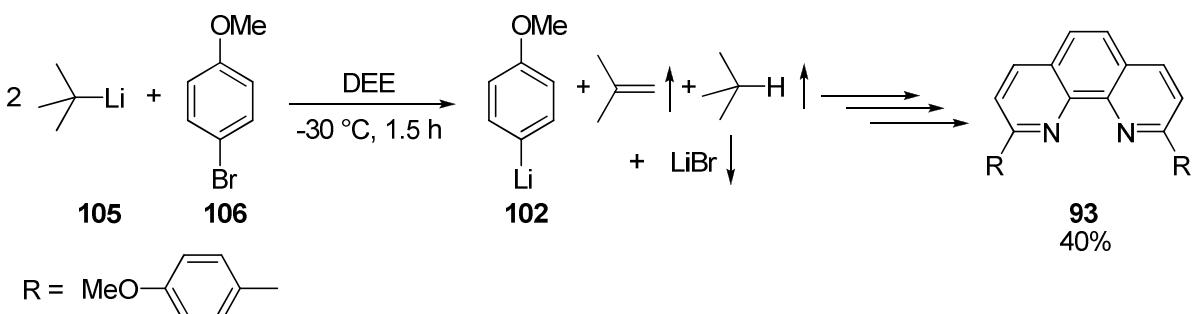


Abbildung 31: Synthese von **93** nach Sleiman *et al.*, 2008.^[9]

Bei den Versuchen, die Vorschrift zu reproduzieren, konnten allerdings in drei Versuchen nur Ausbeuten zwischen 11 - 19% für **93** erhalten werden.

Da der Halogen-Metall-Austausch nicht auf *tert*-Butyllithium als lithiumorganisches Reagenz beschränkt ist^[10], wurde versucht, die Lithiierung mit sec-Butyllithium und n-Butyllithium analog durchzuführen. Während die Reaktion mit n-Butyllithium nur einmal 38% gewünschtes Produkt **93** ergab, konnte bei Verwendung von sec-Butyllithium keine Ausbeute höher als 5% erhalten werden.

Um die Hydrolyse der Lithium-Reagenzien als etwaige Fehlerquelle ausschließen zu können, wurde versucht, **102** mit Hilfe eines anderen Reagens als 1,10-Phenanthrolin abzufangen. Als literaturbekannte Reaktion wurde dazu die heterolytische Spaltung eines Disulfids gewählt.^[11] So konnte bei der Umsetzung des aus 4-Bromanisol und n-Butyllithium erzeugten 4-Lithioanisol **102** mit Di-*tert*-butyldisulfid 75% des erwarteten Produkts **108** erhalten werden. Hydrolyse unter diesen Bedingungen sowie bei der zuvor versuchten Addition an 1,10-Phenanthrolin kann somit ausgeschlossen werden.

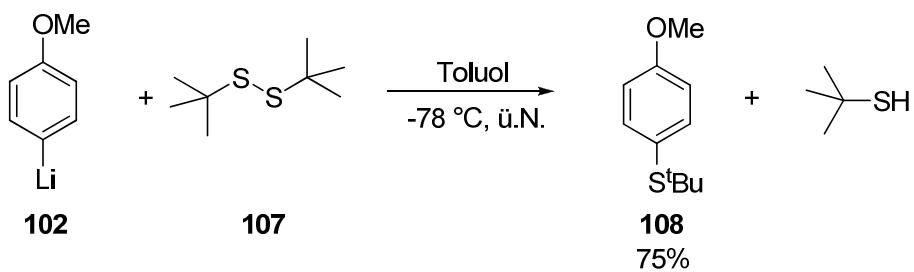


Abbildung 32: Spaltung eines Dithiols durch ein Lithiumorganyl.

Zur Überprüfung der Addition eines starken Nucleophils an 1,10-Phenanthrolin wurde versucht, anstelle eines lithiierten Aromaten direkt n-Butyllithium zu addieren. Unter Verwendung des Protokolls von Sauvage *et. al* für die Addition konnten so 93% 2,9-Bis-(n-butyl)-1,10-Phenanthrolin **109** erhalten werden.

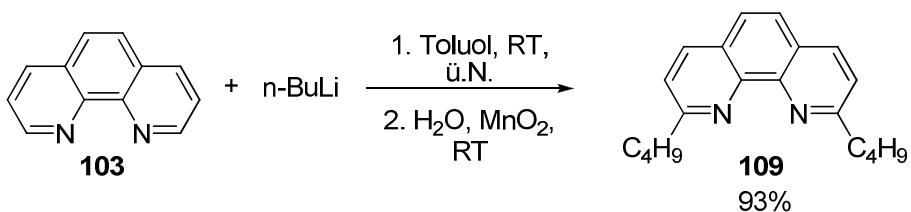


Abbildung 33: Addition eines Nucleophils an 1,10-Phenanthrolin.

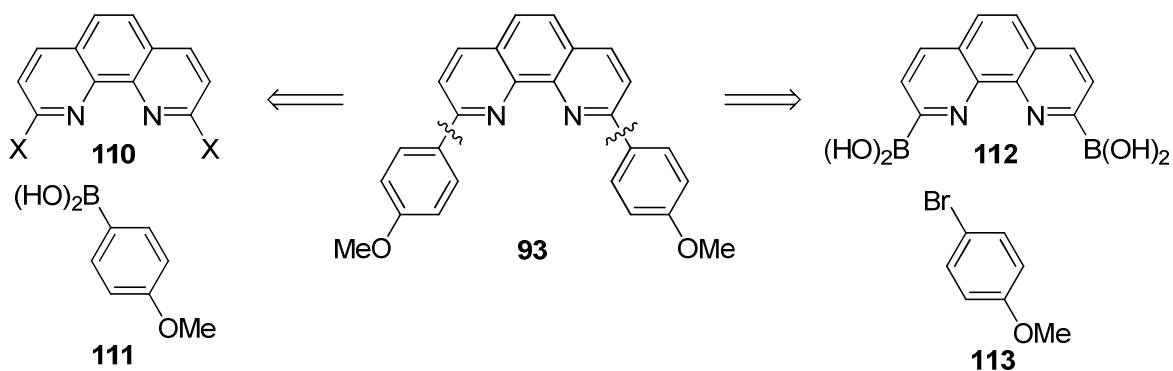
Da zuvor bereits die Lithiierung von 4-Bromanisol erfolgreich getestet wurde, kann durch beide Testreaktionen nicht abschließend geklärt werden, weshalb die Addition von **102** an **103** nur schlechte Ausbeuten ergab und die literaturbekannten Reaktionen kaum reproduziert werden konnten. Eine mögliche Erklärung könnte die Polarität der Lösungsmittel sein, in der die Addition der Lithiumorganyle durchgeführt wurde. Da die Addition von n-Butyllithium in einer Mischung aus Toluol und n-Hexan erfolgreich war, ist möglicherweise ein unpolareres Lösungsmittel als THF oder Diethylether erforderlich. Da aber die genannten Lösungsmittel nötig sind, um mittels Metall-Halogen-Austausch das Reagenz **102** herzustellen, wurde dieser Ansatz aufgegeben. Somit ist eine andere Syntheseroute erforderlich.

2.2.2 Synthese via Suzukikupplung

Aryl-Aryl-Bindungen können seit der Entdeckung der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen ebenso effektiv wie selektiv gebildet werden. Besonders hervorgetan hat sich die Methodik nach Suzuki *et. al.*, anhand deren Protokoll sich eine Aryl-Halogen-Verbindung mit einer Aryl-Boronsäure zu einer Aryl-Aryl-Bindung umsetzen lässt.^[12] Erstmalig beschreiben Chan *et. al.* 1995 eine Suzuki-kupplung auch an 2,9-dibrom-1,10-Phenanthrolin als Aryl-Halogen-Komponente in der Kupplung.^[13]

Weiterhin wird diese Methode intensiv von der Gruppe Lüning verwendet, um eine „schüsselförmige“ Koordinationssphäre um ein Kupfer(I)-ion zu erzeugen.^[14] Dazu verwendet die Gruppe 2,6-dialkoxy-substituierte Aryl-Boronsäuren, die nach ein oder zwei Suzuki-kupplungen über eine Ringschluss-Metathesereaktion zum halb-sphärischen Liganden umgesetzt werden.^[14]

Wird diese Methodik auf die Synthese von 2,9-diaryl-1,10-Phenanthrolin angewendet, ergeben sich in der Retrosynthese für die Reaktanden somit zwei Möglichkeiten:

Abbildung 34: Mögliche Retrosynthesen für **93**.

Die Synthese aromatischer Boronsäuren erfolgt typischerweise durch Auffangen einer Aryl-Magnesium- oder Aryl-Lithium-Verbindung mit Triethylborat und abschließender Hydrolyse. Boronsäuren wie **112** sind nicht in der Literatur beschrieben, wohl aber die Synthese von 4-Anisol-Boronsäure **111** aus 4-Bromanisol.^[15] Da sowohl die Chlorierung als auch die Bromierung von 1,10-Phenanthrolin zu 2,9-dihalogen-1,10-Phenanthrolin literaturbekannt sind, wurde entschieden, die Synthese über diese Route durchzuführen.

Sauvage *et al.* wenden diese Methode ebenfalls 2007 in der Synthese eines „handschellenartigen“ Catenans an.^[16] Das zur Kupplung erforderliche 2,9-dichlor-1,10-Phenanthrolin **116** wird über eine dreistufige Synthese aus Alkylierung, Oxidation und Halogenierung hergestellt.^[16] Die verwendete Syntheseroute kann durch Verwendung von 4-Anisol-Boronsäure **111** anstelle der 4-Tetrahydropyanphenylboronsäure derart modifiziert werden, dass sie zur Darstellung von **93** geeignet ist.

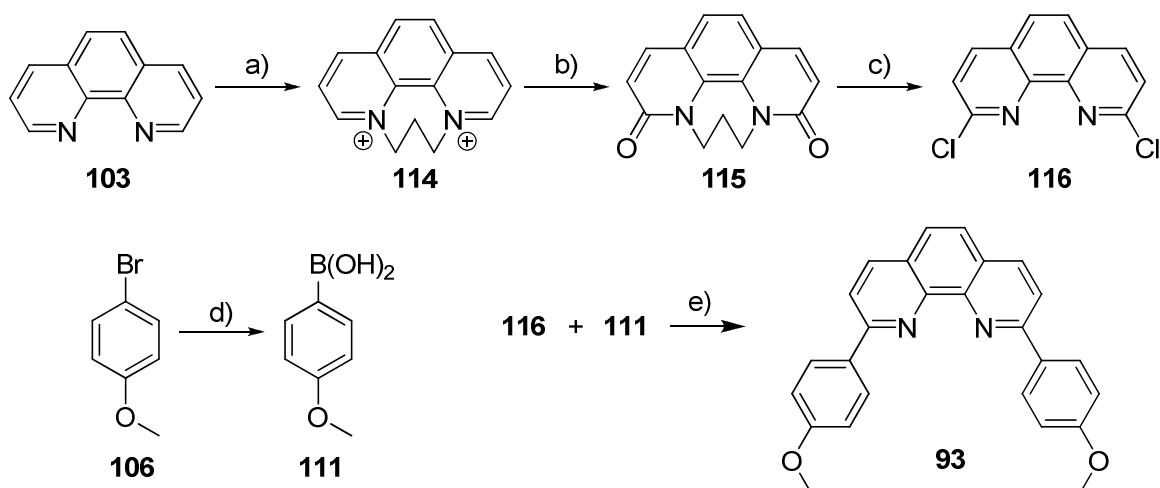


Abbildung 35: Synthese von 2,9-Bis-(4-methoxy-phenyl)-1,10-Phenanthrolin.

Reaktionsbedingungen: a) **103**, 5 equiv. 1,3-dibrom-Propan, Ph-NO₂, 120 °C, 3 h, 87-90%; b) **114**, 10 equiv. K₃[Fe(CN)₆], 34 equiv. NaOH, H₂O, 0 °C, 2-3 h, 25-46%; c) **115**, 2 equiv. PCl₅, 3.5 equiv. POCl₃, reflux, über Nacht, 80-90%; d) **106**, 1.05 equiv. n-Butyllithium, -78 °C, 2.6 equiv. Trimethylborat, -78 °C → RT über Nacht, 50%; e) 1 equiv. **116**, 2.6 equiv. **111**, 19 equiv. Na₂CO₃, 15 mol% [Pd(PPh₃)₄], H₂O / Toluol, 95 °C, 18 h, 60-82%.

Jedoch stellen die Oxidation des alkylierten Phenanthrolin **114** sowie der recht breite Bereich der Ausbeute der Suzuki-Kupplung klare Schwachpunkte dieser Syntheseroute dar.

2.2.3 Verbesserung der Oxidation und der Suzuki-Kupplung

Um eine mögliche bessere Vorschrift zur Darstellung von **115** aufzustellen, können Pyridin und Chinolin als Modellsubstrate zu **103** angesehen werden, um an ihnen die Oxidation zum analogen Amid zu untersuchen. Einige dieser Reaktionen sind literaturbekannt.^[17]

Als Standardverfahren zur Oxidation von Pyridinen kann das bereits erwähnte Protokoll angesehen werden, in dem quartärne Pyridiniumsalze mit wässriger Natronlauge als Sauerstoffquelle und Kaliumhexacyanoferrat(III) als Oxidationsmittel umgesetzt werden. Jedoch ergibt diese Methode mit steigender Anzahl an aromatischen Ringen und damit zunehmender Komplexität des Startmaterials zunehmend schlechtere Ausbeuten.

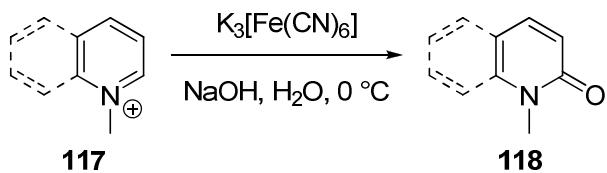


Abbildung 36: Standardvorschrift zur Oxidation von N-Alkyl-Pyridin zu N-Alkyl-2-Pyridon.

Wohl eine der ältesten Methoden zur Oxidation von Chinolin **119** zu 2-Chinolon **120** berichten A. Einhorn und R. Lauch bereits 1886.^[18] Die Gruppe konnte durch Versetzen von Bor-saurem Chinolin mit Calciumhypochlorid **120** erhalten. Versuche, diese Vorschrift zu reproduzieren, waren jedoch nur für Chinolin als Startmaterial in 68% erfolgreich. Wurde statt Borsäure konzentrierte Salzsäure verwendet, konnte das Produkt **120** sogar in 99% Ausbeute erhalten werden. Jedoch konnte mit keiner der beiden verwendeten Methoden unter Verwendung von 1,10-Phenanthrolin das gewünschte Oxidationsprodukt erhalten werden.

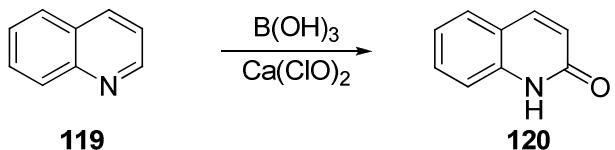
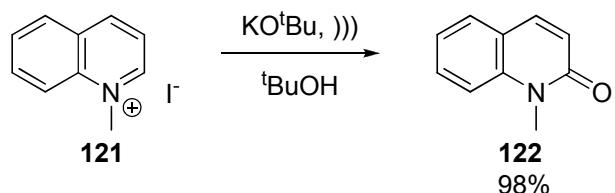


Abbildung 37: Oxidation von Chinolin zu 2-Chinolon durch Hypochlorid.

Eine weitere Synthese von **122** berichten Grignon-Dubois *et al.* 1995.^[19] Die Gruppe konnte verschiedene Pyridine und Pyridinderivate in Form ihrer Methyliodid-Salze durch Versetzen mit Kalium-*tert*-butanolat in *tert*-Butanol in einem Ultraschallbad in die entsprechenden Oxidationsprodukte überführen.

Abbildung 38: Mikrowellenunterstützte Oxidation von N-Methyl-Chinolin nach Grigno-Dubois, 1995^[19].

Auch für N-Methyl-Isochinolin-Iodid und N-Methyl-Acridinium-Iodid können mit 94% und 95% sehr gute Ausbeuten erzielt werden. Daher wurde versucht, N,N-Dimethyl-Phenanthrolinium-Iodid sowie das alkylierte Phenanthrolin **114** unter identischen Bedingungen umzusetzen. Jedoch wurden für beide Verbindungen mit jeweils 20% deutlich schlechtere Ausbeuten erhalten. Wenn in Analogie zu den bereits erwähnten Standardbedingungen Natriumhydroxid als Sauerstoffbase verwendet wird, werden 26% und 25% Ausbeute erhalten. Somit scheint die zweite Pyridineinheit im Startmaterial starken negativen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion zu haben. Damit ist diese Methode ebenfalls nicht geeignet, um **115** in besseren Ausbeuten zu erhalten.

Bei dem Versuch, ein mögliches Addukt von OH⁻ an **114** zu isolieren, konnte unerwarteter Weise festgestellt werden, dass auch ohne die Zugabe eines externen Oxidationsmittels das gewünschte Produkt **115** in etwa 50% Ausbeute isoliert werden kann. Da in der Reaktion jedoch zwei Elektronen übertragen werden müssen, kommen als einziges Oxidationsmittel die im Lösungsmittel gelösten Sauerstoffspuren in Frage. Wird durch das Lösungsmittel vor der Reaktion Sauerstoff geblubbert und der verbrauchte Sauerstoff während der Reaktion durch einen Ballon erneut zugeführt, kann bei 2.5 Millimol Ansatzgröße mit 51% Ausbeute keine Verbesserung erhalten werden. Bei größeren Ansätzen wurde jedoch wieder geringere Ausbeute erhalten, die maximal im Bereich der Ausbeute der Standardvorschrift mit Kaliumhexacyanoferrat liegt, oder noch darunter.

Somit konnte im Rahmen dieser Arbeit durch keine der genannten Methoden eine signifikante Verbesserung der Ausbeute der Oxidation erreicht werden. Jedoch konnten 2012 H. J. Jiang *et al.* mit einer Vorschrift ähnlich der von Grignon-Dubois **114** in 79% erfolgreich zu dem Amid **115** oxidieren.^[20] Für weitere Arbeiten bietet sich dieser Ansatz an.

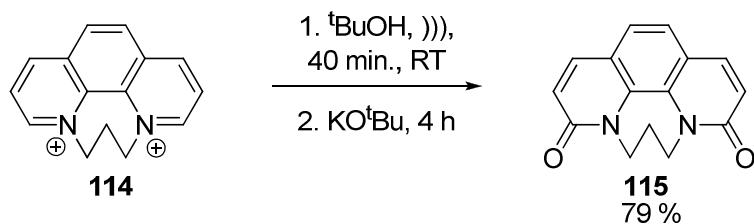


Abbildung 39: Verbesserte Oxidation von **114** zu **115** nach H. J. Jiang *et. al.*, 2012.^[20]

Um die Ausbeute der Suzukikupplung zu verbessern, wurde versucht, von der stabilen Aryl-Chlor-Bindung zu einer schwächeren Aryl-Brom-Bindung zu wechseln. Dies kann auf zwei möglichen Wegen erfolgen. Mit dem chlorierten Phenanthrolin **116** als Edukt konnte der Austausch eines bereits vorhandenen Chlor- gegen ein Brom-Atom in 70% Ausbeute realisiert werden.^[21] Aber auch die direkte Einführung der Brom-Atome, ausgehend von **115** analog der Chlorierung, ergibt 2,9-dibrom-1,10-Phenanthrolin in 59% Ausbeute.^[20]

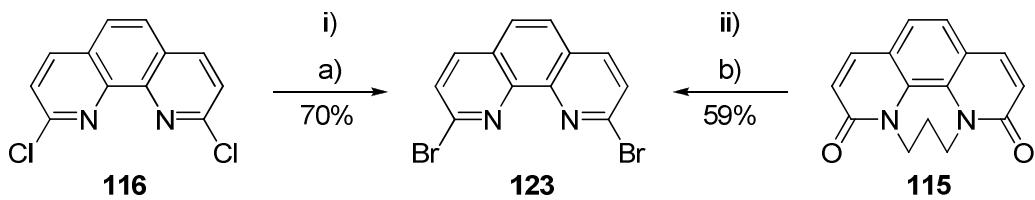


Abbildung 40: Darstellung von 2,9-dibrom-1,10-Phenanthrolin.

Reaktionsbedingungen: a) **116**, 16 equiv. PBr_3 , $170\text{ }^\circ\text{C}$, 6 h, 70%; b) **115**, 4.4 equiv. POBr_3 , 3 equiv. PBr_5 , reflux, 18 h, 59%.

Da der Chlor-Brom-Austausch jedoch die Synthese von **116** über eine zusätzliche Synthesestufe erfordert, ist die erhaltene Ausbeute wiederum nicht höher als bei direkter Einführung des Bromids.

Deutliche Verbesserungen hinsichtlich der Ausbeute der Suzukikupplung brachte die Verwendung von $[\text{Pd}_2\text{dba}_3]$ anstelle von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ als Palladium(0)-Quelle. Mit einer Katalysatorbeladung von nur 0.6 mol% gegenüber 15 mol% zuvor können gut reproduzierbar 80% Ausbeute im Vergleich zu 60 - 82% **93** erhalten werden.

Weiterhin konnte so 2,9-Bis-(2-methoxy-phenyl)-1,10-Phenanthrolin **125** hergestellt werden. Versuche, **125** durch Suzukikupplung von **116** und **124** mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ herzustellen, ergaben zuvor neben dem gewünschten Produkt **125** ebenfalls große Mengen Monokupplungsprodukt **126**. $[\text{Pd}_2\text{dba}_3]$ ist als Palladiumquelle deutlich besser geeignet und ergibt sowohl bessere Ausbeuten an gewünschtem Produkt als auch weniger Anteil an unerwünschtem Produkt **126**. Wird zusätzlich 2,9-dibrom-1,10-Phenanthrolin als Edukt verwendet, kann nur eine geringfügige Veränderung in der Ausbeute von **125** erhalten werden, die die Synthese von **123** nicht rechtfertigt. Stattdessen wurde weiterhin die analoge Chlor-Verbindung **116** verwendet.

Durch Wechsel des Lösungsmittels von unpolarem Toluol zu dem polareren Glyme kann schließlich die Bildung des Monosubstitutionsprodukts völlig unterdrückt werden und ausschließlich **125** in 79% erhalten werden.

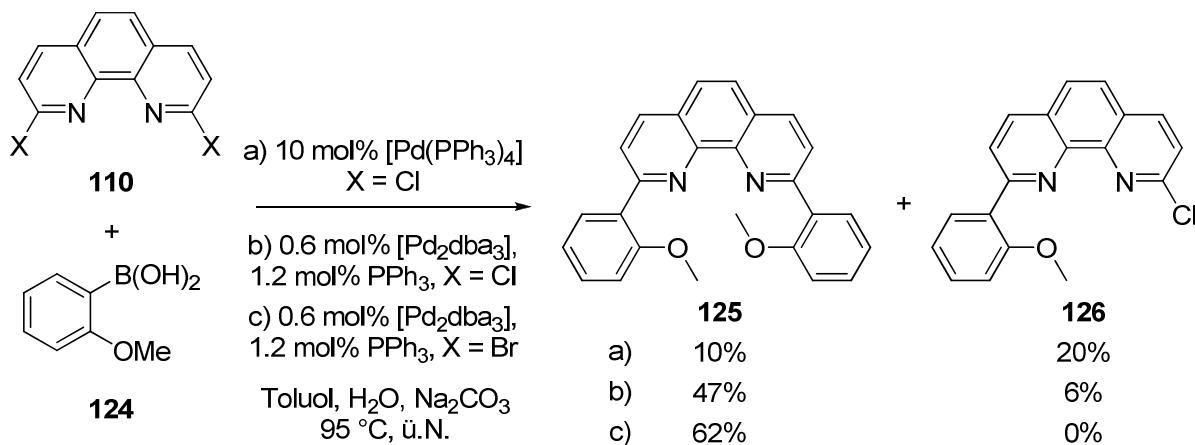


Abbildung 41: Unterschiedliche Palladiumkomplexe in der Synthese von o-dap **125**.

Die Synthese des Komplex-kations $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^+$ **94** kann durch Mischen von Kupfer(I)-chlorid und **93** im molaren Verhältnis 1:2 in-situ erfolgen. Zur Charakterisierung oder zur Einwaage kleiner Stoffmengen kann der Komplex auch isoliert werden. Da für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Katalysen die Reinheit des so erhaltenen **94** ausreichend war, wurde auf eine weitere Aufreinigung verzichtet. Sollte eine höhere Reinheit erforderlich sein, kann der Komplex mit BF_4^- und PF_6^- als Gegenion kristallisiert werden. Der intensiv rot-braune Feststoff ist luft- und feuchtigkeitsstabil und kann zeitlich uneingeschränkt gelagert werden.

2.2.4 Synthese von koordinierendem $[\text{Cu}(\text{dap})]^+$

Substrate wie α -Brom-Ketone und α -Brom-Ester, die im Folgenden photokatalytisch durch Elektronentransfer von $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ gespalten werden, können durch ihre Carbonylgruppe an Metalle koordinieren. Aus zahlreichen Arbeiten ist bekannt, dass auch Kupfer(I)-triflat-Komplexe an Carbonylgruppen koordinieren und dadurch Reaktionen katalysieren können.^[22] Neben verbessertem Energietransfer von dem anregten Komplex auf das Substrat wäre auch die Induktion von Stereokontrolle durch chirale Substituenten am Ligand ein denkbarer

Vorteil eines koordinierenden Kupfer(I)-mono-dap-Komplexes. Daher wurde versucht, einen Kupfer-dap-Komplex mit einem lichtabsorbierenden Liganden und einem schwach koordinierenden Liganden wie Triflat herzustellen, vergleichbar mit den am AK Reiser bekannten Kupfer-Bisoxazolin-Komplexen **128**.^[23]

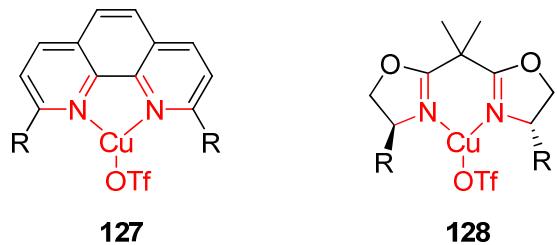


Abbildung 42: $[\text{Cu}(\text{Phen})\text{OTf}]$ und $[\text{Cu}(\text{BOX})\text{OTf}]$.

Die Synthese eines Kupfer(I)-triflat-Phenanthrolin-Komplexes ist für **130** literaturbekannt.^[24] So kann durch Oxidation von Kupferpulver mit Silber(I)-triflat in Aceton in Gegenwart von 2,9-di-(*tert*-butyl)-1,10-Phenanthrolin der 1:1-Komplex **130** in 92% Ausbeute erhalten werden.

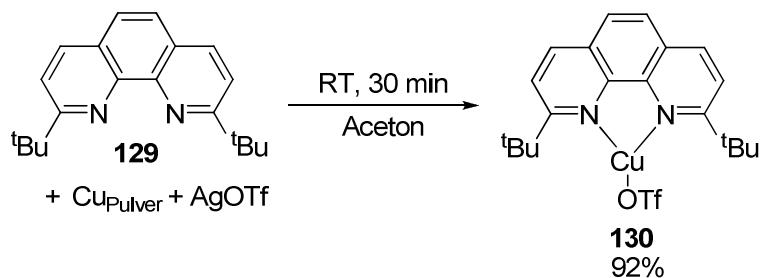


Abbildung 43: Literatursynthese eines monosubstituierten Cu(I)OTf-Komplex.

Wird unter diesen Reaktionsbedingungen anstelle von 2,9-di-(*tert*-butyl)-1,10-Phenanthrolin jedoch 2,9-Bis-(4-methoxy-phenyl)-1,10-Phenanthrolin **93** verwendet, kann der gewünschte Komplex **131** nicht erhalten werden. Isoliert wurde nur der 1:2-Komplex $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{OTf}$.

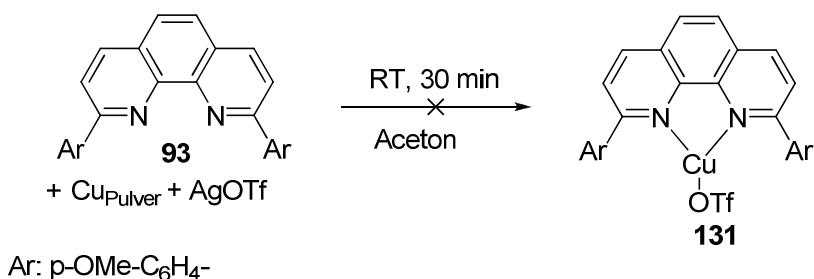


Abbildung 44: Synthese eines Mono-dap-Cu(I)OTf-Komplex.

Die direkte Synthese von **131** aus einem Äquivalent **93** mit einem halben Äquivalent $[\text{Cu}(\text{OTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6]$ ergab nur den 1:2-Komplex. Auch der Versuch, den Kupfer(II)-Komplex *in situ* mit Phenylhydrazin zum Kupfer(I)-Komplex zu reduzieren, vergleichbar mit der *in-situ* Generierung von **128**^[25], ergab als Produkt wiederum nur den 1:2-Komplex $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{OTf}$. Eine mögliche Erklärung für die hohe Triebkraft der Bildung des 1:2-Komplex liegt in der Struktur von **94**. Durch die tetraedrische Koordination der beiden Phenanthrolin-Liganden sowie die Verdrillung der Anisylreste aus der Ebene der Phenanthrolineinheiten heraus bildet sich eine Art Hülle um das zentrale Kupferion, die die positive Ladung effektiv gegen das verwendete Lösungsmittel abschirmt.

Da keine der Synthesen erfolgreich war, wurde der Ansatz eines koordinierenden Photokatalysators verworfen.

2.3 Photokatalyse mit $[Cu(dap)_2Cl]$

2.3.1 Radikalerzeugung mit $[Cu(dap)_2Cl]$

Das von der Gruppe um Sauvage beschriebene Photodimerisierungsprodukt **97** ist ein chemisch nur wenig interessantes Produkt hinsichtlich weiterer Folgereaktionen. Daher sollte versucht werden, die im Laufe der Reaktion gebildeten Intermediate **100** und **101** mit anderen geeigneten Reagenzien abzufangen, um Produkte zu erhalten, die in ihren chemischen Eigenschaften sowie möglicher Folgechemie attraktiver sind.

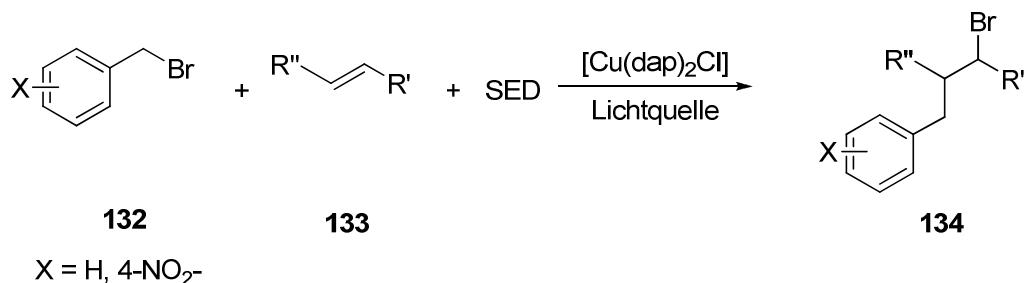


Abbildung 45: Grundidee der geplanten Photokatalyse.

Versuche, zunächst die Photodimerisierung zu reproduzieren, um vergleichbaren Zugang zu den Intermediaten der Reaktion zu haben, ergaben hauptsächlich die Quartärisierung von Benzylbromid durch das Triethylamin. Durch den Austausch von Triethylamin gegen sterisch mehr gehindertes DIPEA konnte mit 38% Ausbeute nur annähernd der Literaturwert von 47% erhalten werden. Auch bei Verwendung von anderen Opferelektronendonoren kann keine bessere Ausbeute erhalten werden.

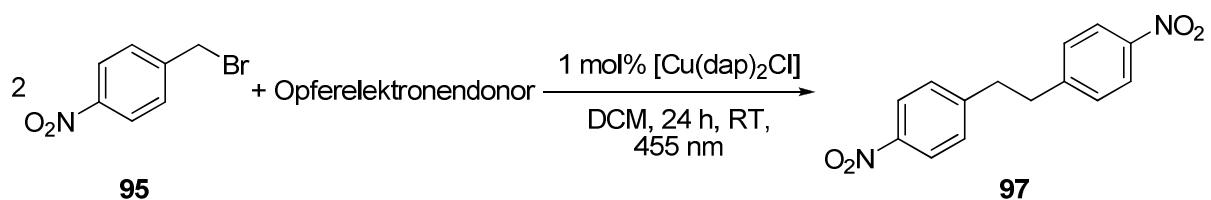


Abbildung 46: Testreaktion zum Screening von Opferelektronendonoren.

Eintrag	Opferelektronendonor	Ausbeute [%]
1	Triethylamin	0*
2	Diisopropylamin	38
3	2,6-Lutidin	0*
4	Pyridin	0*
5	DMN / Ascorbinsäure	3
6	Dimethylsulfid	n.r.
7	Diethylsulfid	n.r.
8	Tetrahydrothiophen	n.r.
9	Phenylisopropylsulfid	n.r.
10	Benzylphenylsulfid	n.r.

Tabelle 3: Verwendete Opferelektronendonoren; *nur Quartärnisierung.

Aromatische Amine wie 2,6-Lutidin oder unsubstituiertes Pyridin ergeben wie auch Triethylamin nur die Quartärisierung und Präzipitation des Nitrobenzyltriethylammonium-Salzes. Das Redoxsystem aus der Arbeit von Tapan Maji^[26], in dem 1,5-Dimethoxynaphthalin Elektronen von Ascorbinsäure auf den Photoredoxkatalysator überträgt, ergibt nur minimalen Umsatz und eine Ausbeute von 3%. Auch verschiedene Sulfide, wie zum Beispiel das zum reduktiven Aufarbeiten der Ozonolyse verwendete Dimethylsulfid, ergeben keine Ausbeute. Jedoch unterbleibt hier die Quartärisierung, sodass das Startmaterial unverändert zurückgewonnen werden kann.

Da in der Publikation von Sauvage nicht erwähnt wird, ob oder in welchem Umfang die Gruppe ebenfalls die Quartärsierung von Nitrobenzylbromid beobachtet hat, wurde untersucht, ob die Produktbildung aus dem quartären Triethylammoniumsalz heraus erfolgen kann.

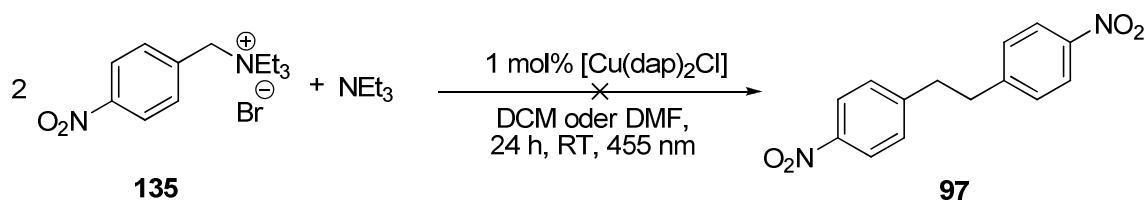


Abbildung 47: Versuchte Photodimerisierung mit quartärnärem Ammoniumsalz 135 als Edukt.

Jedoch konnte bei der Verwendung von Triethylnitrobenzyl-Ammoniumbromid **135** als Startmaterial kein Produkt erhalten werden. Es wurde ausschließlich Startmaterial reisoliert.

Somit wurde versucht, die Intermediate mit den bisher besten erhaltenen Reaktionsbedingungen zu erzeugen und mit weiteren Reagenzien abzufangen. Zum Auffangen von gebildeten Radikalen wurden verschiedene Olefine ausgewählt. Gebildete Nitrobenzyl-anionen hingegen sollten sowohl durch nucleophile Addition als auch durch nucleophile Substitution abgefangen werden.

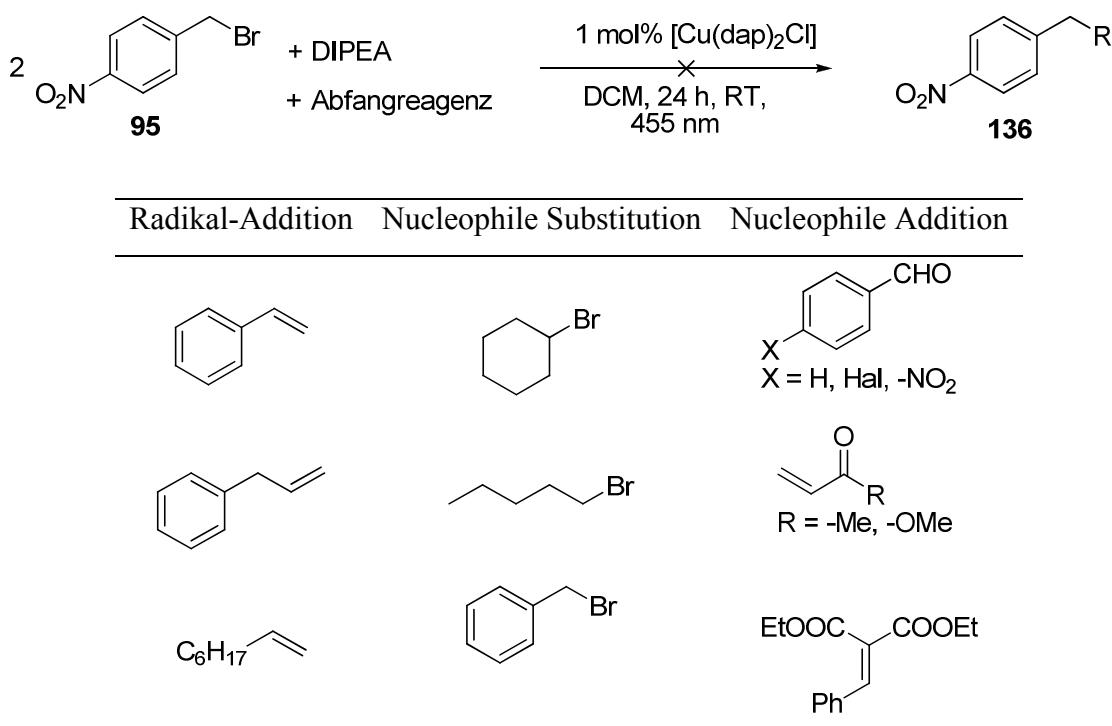


Tabelle 4: Verwendete Auffangreagenzien.

Jedoch blieben alle aufgeführten Versuche ohne Erfolg. Es konnte lediglich wiederum das Dimer **97** erhalten werden. Bei der Verwendung von Michael-Akzeptoren unterblieb der Umsatz von **95** sogar vollständig.

Da Benzylbromid und Benzylbromidderivate relativ schwach aktivierte Substrate mit hohem Redoxpotential sind^[27], wurde versucht, das Reagenz durch die Einführung eines zweiten α -Bromsubstituenten stärker zu aktivieren. Jedoch konnte bei den Reaktionen mit Benzalbromid und p-Nitrobenzalbromid kein Umsatz nachgewiesen werden. Es wurde

ausschließlich Startmaterial reisoliert. Somit sind Substrate, die in benzylierter Position doppelt halogeniert sind, schlechtere Substrate als das zuvor bereits verwendete p-Nitrobenzylbromid.

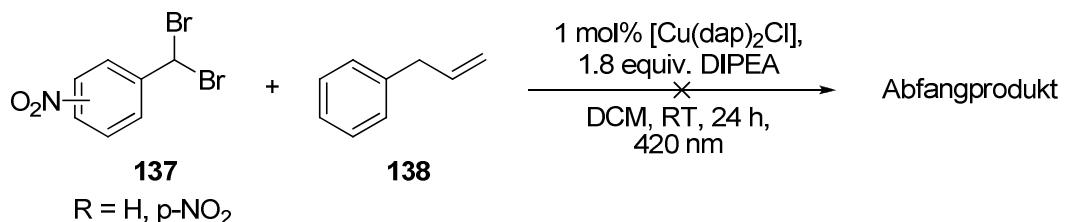


Abbildung 48: Versuchte Umsetzung von Benzalbromid mit Allylbenzol.

Einen weiteren Ansatz, um effektiv Benzylbromid zu spalten, beschreiben Tanaka *et al.* Bei der Bestrahlung einer Lösung aus Benzylbromid **139**, Dihydrobenzylnicotinamid **140** und Pyridin in entgastem Acetonitril mit Licht $\lambda > 360$ nm konnte die Gruppe in weniger als drei Stunden 86% Toluol als Produkt erhalten.^[28]

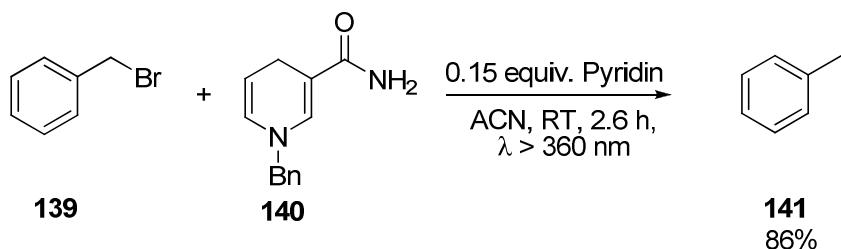


Abbildung 49: Photochemische Umsetzung von Benzylbromid mit BNAH nach Tanaka *et. al*, 1982^[28].

Die Gruppe schlägt für die Reaktion folgenden Mechanismus vor:

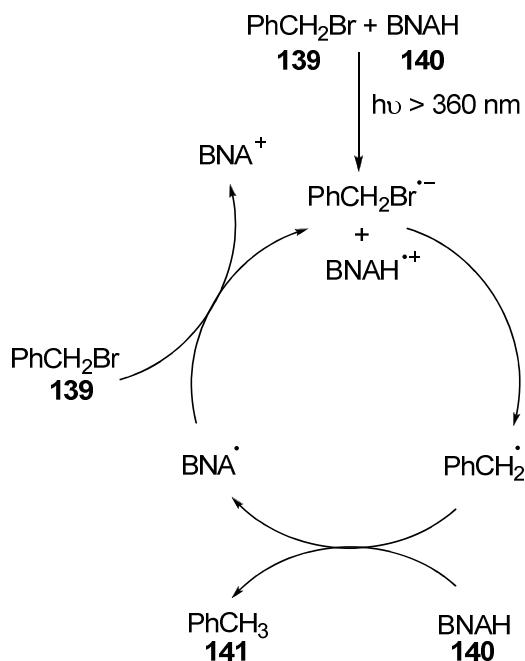
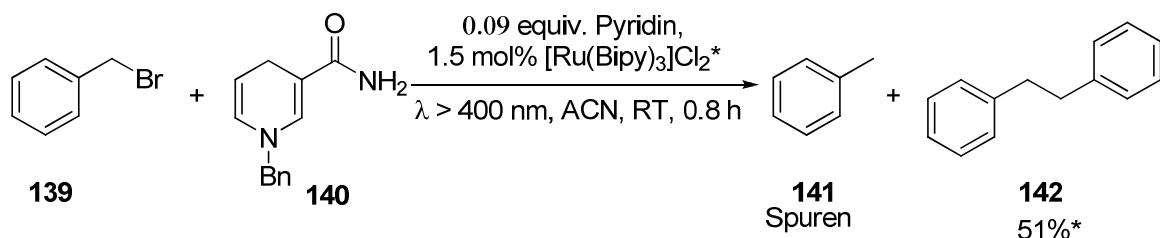


Abbildung 50: Photochemische Reduktion von Benzylbromid zu Toluol durch BNAH.

Wurde der Reaktion zusätzlich $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$ 85 zugesetzt, konnte die Gruppe ein zweites Produkt, 1,2-Diphenylethan 142, in 51% Ausbeute isolieren. Wird $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$ ohne 140 verwendet, erfolgt kein Umsatz des Startmaterials aufgrund des höheren Potentials des Benzylbromid (-1.2 V, SCE) gegenüber $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]^{2+}$ (-0.86 V, SCE).^[28]



*bezogen auf BNAH, Benzylbromid wurde im Überschuss verwendet

Abbildung 51: Reaktion von Benzylbromid mit BNAH und $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$.

Die Gruppe postuliert, dass zu Beginn der Reaktion $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]^{2+}$ zunächst BNAH oxidiert und dabei $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]^+$ bildet, welches dann ein Elektron auf das Benzylbromid überträgt und fragmentieren kann. Durch die Übertragung eines weiteren Elektrons von einem zweiten

$[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]^+$ wird das Benzyl-Anion gebildet, welches durch nucleophile Substitution an einem weiteren Benzylbromid das 1,2-Diphenylethan **142** freisetzt. Die Bildung des Benzylradikals läuft nach folgendem Katalysezyklus ab:

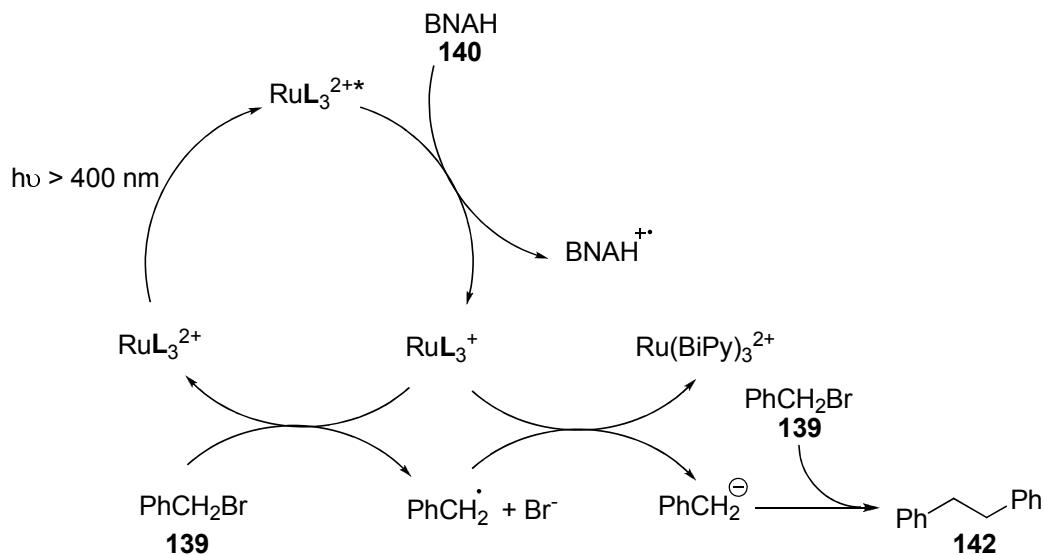


Abbildung 52: Katalysezyklus für die Umsetzung von **139** mit **140** und **85**.

Der Versuch, die Reaktion in analoger Weise mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ anstelle von $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$ durchzuführen, ergab die identische Ausbeute 1,2-Diphenylethan **142** von 50%. Um im weiteren Verlauf die Quartärisierung des Benzylbromids durch die tertiären Amine zu vermeiden, wurde versucht, BNAH **140** als Opferelektronendonator anstelle von Triethylamin, wie in der Vorschrift von Sauvage, zu verwenden.

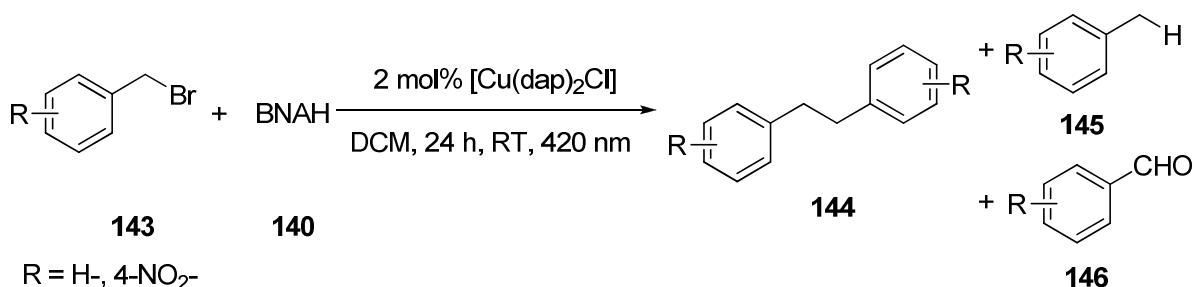


Abbildung 53: Radikalerzeugung mit BNAH als Opferelektronendonator.

Bei der Reaktion von unsubstituiertem Benzylbromid konnte jedoch kein Umsatz nachgewiesen werden. Wird jedoch in para-Position eine Nitro-Gruppe eingeführt, sinkt das Redoxpotential des Benzylbromids und es konnte 70% des Startmaterials umgesetzt werden. Es wurden sowohl das erwartete Dimer **144** in 16% Ausbeute erhalten, als auch das vollständig reduzierte p-Nitrotoluol **145** (26%) und p-Nitrobenzaldehyd **146** (9%).

2.3.2 Mechanistische Untersuchungen

Mit der bisherigen Vorschrift zur Erzeugung der p-Nitrobenzylradikale **100** sollten weitere Abfangreaktionen untersucht werden. Als Reaktion dafür wurde die ATRA gewählt. Als Abfangreagenzien wurden dazu die bereits bei Mitani *et al.* erfolgreich eingesetzten Dimethylfumarat- und Ethylacrylat-Ester **148** und **87** verwendet. Weiterhin wurden die in anderen Arbeiten erfolgreich photochemisch umgesetzten Reagenzien α -Bromacetophenon sowie Diethylbromomalonat eingesetzt.

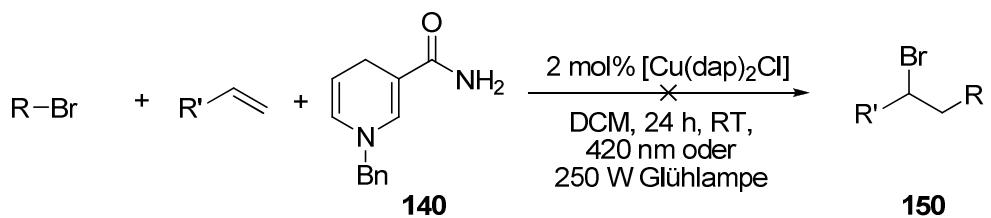
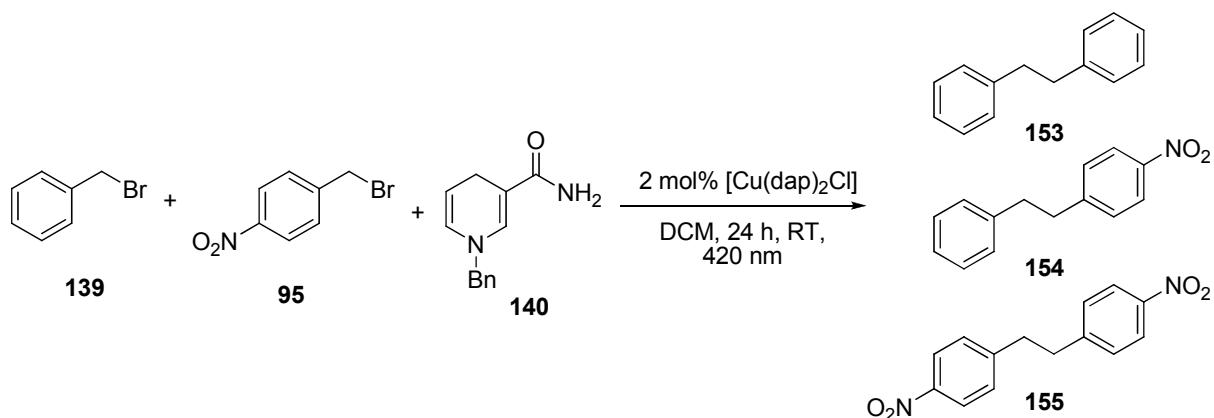


Abbildung 54: Abfangreaktionen von Radikalen.

Eintrag	R	Olefin	Ausbeute [%]
1		$\text{MeOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOMe}$ 148	0
2		$\text{MeOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOMe}$ 148	0
3		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOEt}$ 87	0
4		$\text{MeOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOMe}$ 148	0
5		$\text{MeOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOMe}$ 148	0

Tabelle 5: Verwendete Abfangreagenzien.

In keiner der Reaktionen konnten Produkte von abgefangenen Radikalen nachgewiesen werden. Sogar die zuvor beobachtete Photodimerisierung unterblieb nahezu komplett. Wurde die Reaktion mit einer 1:1-Mischung aus Benzylbromid und p-Nitrobenzylbromid durchgeführt, konnte ausschließlich das Homodimer **155** erhalten werden. Das Homodimer **153** sowie das Kreuzprodukt **155** wurden nicht gebildet.

Abbildung 55: Versuchte Kreuzkupplung zwischen **95** und **139**.

Da als Problem in den bisherigen Reaktionen das relativ hohe Reduktionspotential von **95** nicht ausgeschlossen werden kann, wurde ein Reagenz mit niedrigerem Potential verwendet. Eine mögliche Testreaktion erwähnen Stephenson *et al.* als mechanistische Überlegung in einer Veröffentlichung über die photochemische Umsetzung von Alkoholen zu den entsprechenden Halogeniden.^[29] Die Reaktion von α -Methylstyrol **156** und Tetrabrommethan **157**, katalysiert durch 1 mol% $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$, wird als „beobachtet“ beschrieben, jedoch nicht quantifiziert, sondern nur verwendet, um Carbenzwischenstufen im Reaktionsverlauf der Katalyse ausschließen zu können. Diese Reaktion soll im Weiteren als Ausgangspunkt für Untersuchungen an der katalytischen Aktivität von $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ dienen.

Abbildung 56: Photoalkylierung nach Stephenson *et al.*, 2011.^[29]

Wird auf die Edukte das bisherige System zur Radikalerzeugung aus $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$, BNAH und blauem Licht angewendet, so werden 20% des erwarteten Produkts **158** erhalten.

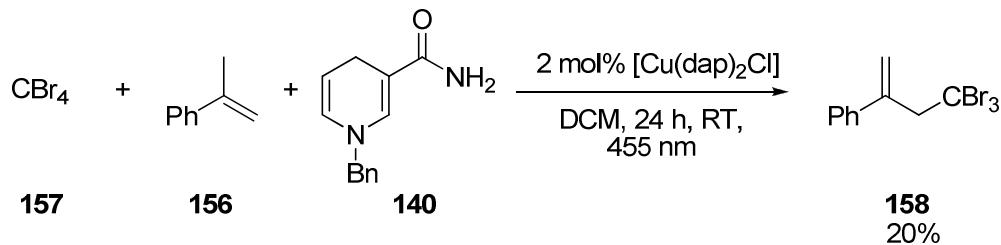


Abbildung 57: Erste erfolgreiche Radikalabfangreaktion mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$.

Da das Reduktionspotential von Tetrabrommethan lediglich -0.48 V (gegen SCE) beträgt^[30], das Reduktionspotential von $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^{+*}$ aber mit -1.43 V^[6a] deutlich höher liegt und die Literaturreaktion keinen Opferelektronendonator benötigt, sollte zum Ablauf der Reaktion kein BNAH erforderlich sein. So konnte **158** bei analoger Durchführung der Reaktion ohne BNAH sogar in 38% Ausbeute erhalten werden.

Wie eingangs bereits beschrieben, weist $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in Lösung eine breite Absorption zwischen 400 - 600 nm auf. Somit sollte der Komplex durch unterschiedliche Lichtquellen anregbar sein. Zur Untersuchung der etwaigen Abhängigkeit der Reaktion von der verwendeten Lichtquelle wurden identische Ansätze von α -Methylstyrol und Tetrabrommethan mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ durch LEDs der Wellenlänge 455 nm und 530 nm sowie Glühlampen mit 15 W und 250 W bestrahlt. Die erhaltenen Ausbeuten unterscheiden sich nur geringfügig voneinander, was dafür spricht, dass die Reaktion innerhalb dieser vier Anregungsbereiche unabhängig von der Lichtquelle ist. Da für praktische Anwendungen des Katalysators die Sonne mit einem Emissionsmaximum im grünen Bereich des sichtbaren Lichts in Frage kommt, wurde der Komplex im Folgenden durch LEDs der Wellenlänge 530 nm angeregt.

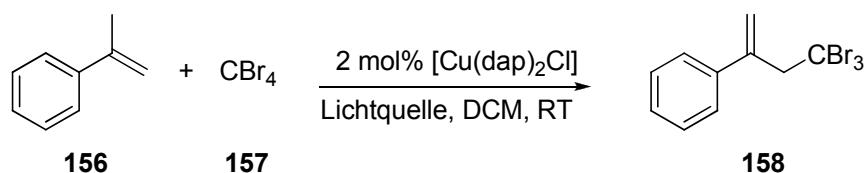


Abbildung 58: Testreaktion zur Abhängigkeit der Reaktion von der Lichtquelle.

Eintrag	Lichtquelle	Ausbeute [%]
1	LED 455 nm	33
2	LED 530 nm	38
3	Glühlampe 15 W	40
4	Glühlampe 250 W	23

Tabelle 6: Abhängigkeit der Reaktion von der Lichtquelle.

Weiterhin wurde untersucht, von welchen Parametern die Reaktion abhängig ist, um sicherzustellen, dass es sich um eine photokatalytische Reaktion handelt. Dazu wurde in vier Ansätzen jeweils der zu untersuchende Parameter aus der Reaktion „entfernt“.

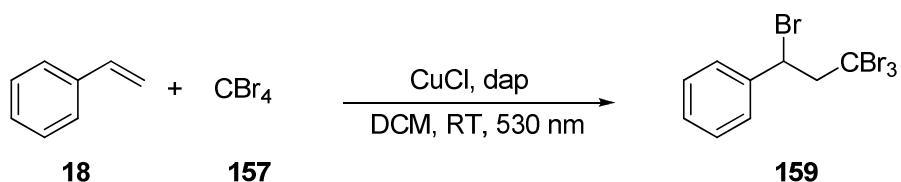


Abbildung 59: Abhängigkeit der ATRA.

Eintrag	CuCl [mol%]	dap [mol%]	Licht	Ausbeute [%]
1	-	0.6	530 nm	42
2	0.3	-	530 nm	4
3	-	-	530 nm	8
4	-	-	455 nm	28
5	0.3	0.6	-	0

Tabelle 7: Untersuchte Parameter.

Wird der Reaktion kein Kupfer(I)-chlorid zugefügt, um *in situ* $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ zu bilden, werden trotzdem 42% **159** erhalten (Tabelle 7, Eintrag 1). Ungeklärt bleibt jedoch, auf welchem

mechanistischen Weg die Produktbildung stattfindet. Die leicht gelbliche Lösung zeigt im Absorptionsspektrum bei 530 nm zwar nur minimale Absorption, jedoch unterbleibt sowohl mit dem ortho- als auch mit dem para-substituierten dap-Liganden jeder Umsatz, sobald die Reaktion von einer Lichtquelle oder Tageslicht abgeschirmt wird.

Alle anderen Parameter sind hingegen unerlässlich für die Reaktion. So kann nur Kupfer(I)chlorid unter Bestrahlung (Tabelle 7, Eintrag 2) ebenso wie nur grünes Licht der Wellenlänge 530 nm ohne Kupfer(I)chlorid und dap (Tabelle 7, Eintrag 3) nur minimale Ausbeuten erzeugen. Bei Verwendung von blauem Licht mit Wellenlänge 455 nm konnte allerdings sowohl für Tetrabrommethan als auch für α -Bromacetophenon deutlicher Umsatz festgestellt werden (Tabelle 7, Eintrag 4), was am niedrigen Redoxpotential der beiden Verbindungen liegt.^[30, 4] Wird das Reaktionsgefäß in Aluminiumfolie eingewickelt und dadurch gegen Lichtquellen abgeschirmt, kann auch im Laufe mehrerer Tage zu keinem Zeitpunkt Umsatz nachgewiesen werden (Tabelle 7, Eintrag 5).

Als minimal erforderliche Katalysatorbeladung wurden 0.25 mol% $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ bestimmt.

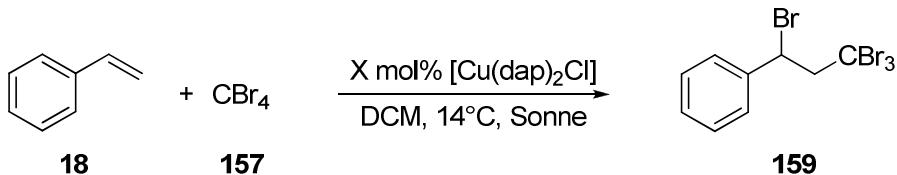


Abbildung 60: Test der erforderlichen Katalysatorbeladung.

Eintrag	Katalysatorbeladung [mol%]	Ausbeute [%]
1	1	82
2	0.5	85
3	0.25	92
4	0.1	52
5	0	6

Tabelle 8: Verwendete Katalysatorbeladungen.

Bei einer Katalysatorbeladung unterhalb dieses Wertes geht die Ausbeute deutlich zurück. Das Ergebnis der Reaktion ohne Katalysator entspricht Eintrag 3 in Tabelle 7, jedoch mit anderer Lichtquelle. Da das Screening der Katalysatorbeladung im Freien durch Bestrahlung

mit Sonnenlicht erfolgte, konnte gleichzeitig demonstriert werden, dass auch die Sonne als Lichtquelle bei der Verwendung von $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ geeignet ist und keine künstlichen, Energie verbrauchenden Lichtquellen erforderlich sind.



Abbildung 61: Photokatalyse mit Sonne als Lichtquelle.[AK Balkon]

Ein wahrscheinlicher Mechanismus der Reaktion ist in Abbildung 62 dargestellt.

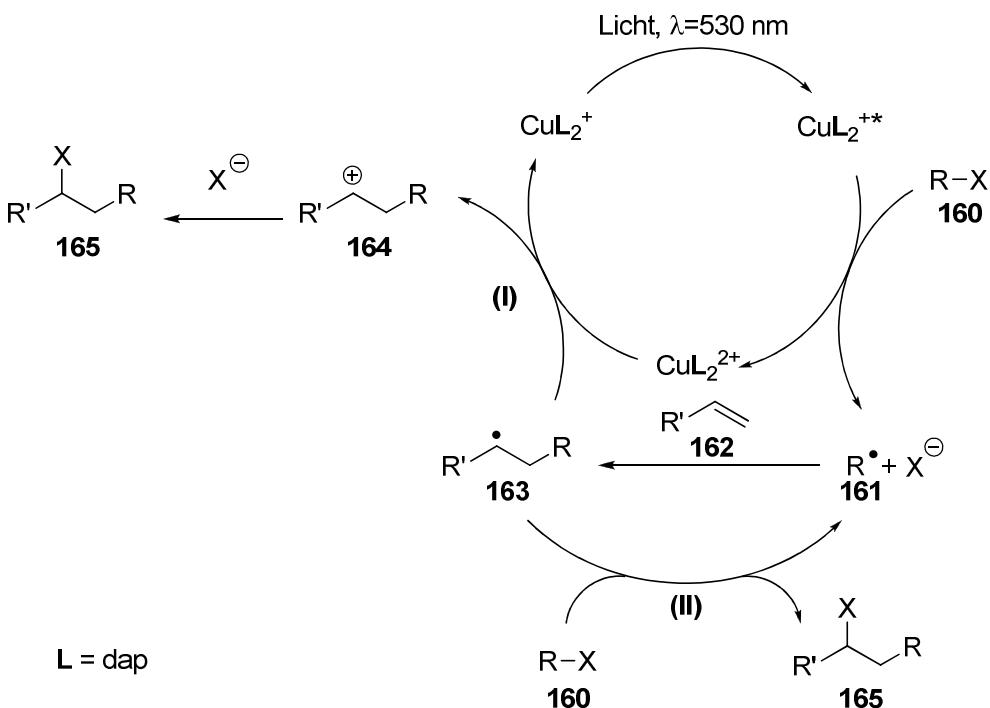


Abbildung 62: Wahrscheinlicher Katalysezyklus der ATRA-Reaktion.

Die Reaktion wird initiiert, indem durch Licht angeregtes $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^{+*}$ ein Elektron auf das ATRA-Reagenz **160** überträgt und in das Radikal **161** und Bromid fragmentiert. Das so gebildete Radikal **161** addiert dann unter elektronischer und sterischer Kontrolle an das Olefin **162**. Zur Regeneration des Katalysators und zur Produktbildung sind prinzipiell zwei Wege denkbar: erstens die Oxidation des Radikals **163** zum Kation **164**, welches abschließend von dem Bromid, das im ersten Schritt gebildet wurde, abgefangen wird. Zweitens diskutieren Stephenson *et al.* auch die Oxidation des gebildeten Bromids zu elementarem Brom^[3a], welches dann mit dem Radikal **163** rekombiniert und ebenfalls das Produkt **165** freisetzt. Der Weg der radikalischen Rekombination erscheint aus zwei Gründen der unwahrscheinlichere zu sein. In Anbetracht der generell sehr guten Ausbeuten aller Photokatalysen von Stephenson *et al.* liegt eine sehr hohe Selektivität der Reaktion vor, die wohl nicht erreicht werden könnte, wenn die abschließende Produktbildung nur durch Radikalrekombination erfolgen würde, wie von den Peroxid-katalysierten ATRA-Reaktionen von Kharash bekannt ist. Das schwerwiegendere Argument bietet die Betrachtung der Redoxpotentiale der verwendeten Photoredoxkatalysatoren und der beteiligten Verbindungen. Der von Stephenson verwendete Komplex $\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$ **86** weist mit +1.69 V für den Redoxübergang $\text{Ir}^{4+} / \text{Ir}^{3+}$ ^[3a] ein deutlich höheres Oxidationspotential auf als das in dieser Arbeit verwendete $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ mit nur +0.62 V für die Oxidation $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$.^[6a] Für die

Oxidation eines Bromid-Anions zu elementarem Brom sind jedoch +1.0 V erforderlich, sodass die Oxidation durch $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^{2+}$ nicht erfolgen kann.^[31] In Anbetracht des sehr niedrigen Potentials des gebildeten Radikals von etwa +0.37 V für die Oxidation zum Kation kann dieser Mechanismus für $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^+$ als der wahrscheinlichere gelten (**I**).^[32] Gleichzeitig kann ein Kettenmechanismus zur Produktbildung führen (**II**). Unsicher ist jedoch, welcher der beiden Wege (**I**) und (**II**) den größeren Beitrag liefert, da übereinstimmend mit Stephenson nach dem Abschalten der Bestrahlung keine Produktbildung beobachtet werden konnte. In den Arbeiten von Kharasch und Stephenson wird der Kettenmechanismus zur Produktbildung allerdings favorisiert, welcher jedoch nur von kurzer Lebenszeit sein soll.^[33]

Die intermediär gebildete kationische Zwischenstufe **164** muss jedoch von extrem kurzer Lebensdauer sein. Versuche, **164** durch externe Nukleophile abzufangen, die der Reaktion in Konkurrenz zu dem in situ gebildeten Bromid zugesetzt werden, ergeben stets nur die Addition des ATRA-Reagenz und in keinem Fall die Addition des zugesetzten Nukleophils. So wurde bei Zugabe von einem, zehn und einhundert Äquivalenten Methanol gleichermaßen wie bei der Durchführung der Reaktion in trockenem Methanol und in wässrigen Methanol-Wasser-Mischungen ausschließlich das ATRA-Produkt erhalten. Produkte mit Methoxy- oder Hydroxy-Gruppe anstelle des Halogenids aus dem ATRA-Reagenz wurden nicht beobachtet. Die bisher einzige erfolgreiche Abfangreaktion des Kations erfolgte intramolekular durch die Verwendung von 4-Penten-1-ol durch Stephenson, allerdings in nur 10% Ausbeute.^[3a]

Eine mögliche Erklärung dafür kann bereits in den Arbeiten von Asscher und Vofsi gefunden werden. Die Autoren schlagen vor, dass das durch den Elektronentransfer von dem Metall auf das ATRA-Reagenz gebildete Halogenid in der Koordinationssphäre des Metall-Ions gebunden bleiben könnte.^[34] Da der Elektronentransfer zwischen Metall und Radikal schneller erfolgt als der Angriff externer Nukleophile, werden nur die ATRA-Produkte beobachtet.

2.3.3 Atom Transfer Radical Addition

2.3.3.1 Olefine in der ATRA

Mit den bisher gesammelten Informationen wurde die Substratbreite hinsichtlich einsetzbarer Olefine und geeigneter ATRA-Reagenzien untersucht. In den frühen Arbeiten zur ATRA-Reaktion wurden häufig Michaelakzeptor-Systeme wie Acrylester oder Acrylnitril zum Auffangen der thermisch erzeugten Radikale eingesetzt.^[2, 34, 35] Bei Verwendung vergleichbarer Systeme unter photochemischen Bedingungen konnte jedoch keine Produktbildung beobachtet werden. Analog den oben genannten Versuchen, Nitrobenzyl-Radikale mit Fumarat- und Acrylat-Estern abzufangen, wird auch hier offenbar der Umsatz des Startmaterials durch die Michael-Systeme unterdrückt.

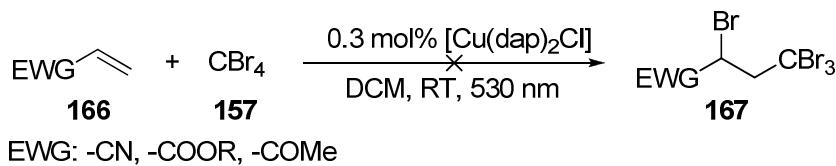


Abbildung 63: Michaelakzeptoren als Olefine in der ATRA-Reaktion.

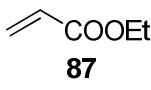
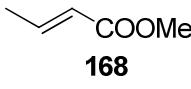
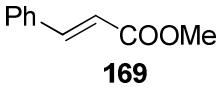
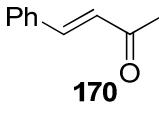
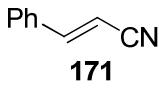
Eintrag	Olefin	Ausbeute [%]
1		0
2		0
3		0
4		0
5		0

Tabelle 9: Michaelakzeptoren als Olefine in der ATRA-Reaktion.

Ebenfalls keine Reaktion wurde beobachtet, wenn trans-Stilben als Olefin verwendet wurde. Cis-Stilben ergibt nur die vollständige Isomerisierung zum trans-Stilben. Ebenso konnte Furan nicht mit Tetrabrommethan oder Diethylbromomalonat umgesetzt werden. Grund dafür ist in beiden Fällen vermutlich die zu starke aromatische Stabilisierung.

Gasförmige Olefine wie Ethen, verschiedene Butene und 1,3-Butadien, die von Asscher und Vofsi eingesetzt wurden, wurden im Rahmen dieser Arbeit aus apparativen Gründen nicht verwendet.^[34, 35] Hingegen erwiesen sich Styrol **18**, α -Methylstyrol **156**, β -Methylstyrol **172**, Allylbenzol **173**, 1-Octen **174**, Norbornen **175** und Allylurea **176** als bestens geeignet.

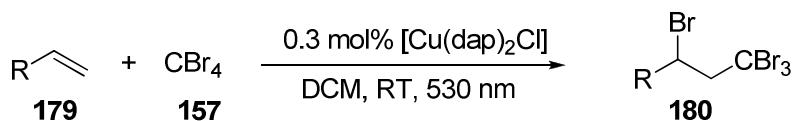


Abbildung 64: Test verschiedener Olefine in der ATRA.

Eintrag	Olefin	Produkt	Dauer [h]	Ausbeute [%]
1	18	159	5	88
2	156	158	20	38
3	172	180a	20	88
4	173	180b	20	55
5	174	180c	20	78
6	175	180d	20	82
7	176	180e	20	76
8	177	180f	24	0
9	178	180g	24	0

Tabelle 10: Verwendete Olefine in der ATRA mit Tetrabrommethan.

Da die Umsetzung von Tetrabrommethan mit Styrol auch in 15 Millimol-Maßstab in 85% Ausbeute gelingt, kann die Reaktion zudem als präparativ nützlich angesehen werden. Die eher mäßige Ausbeute von nur 38% für α -Methylstyrol kann dadurch erklärt werden, dass zusätzlich eine zweite, untrennbare Mischfraktion aus dem Produkt **158** und dem konstitutionsisomeren Produkt **184** mit dreifach substituierter Doppelbindung gewonnen wurde.

Die beiden isolierten Produkte entstehen durch die Eliminierung eines Protons aus **182** zum kinetischen Produkt **158** sowie dem thermodynamischen Produkt **184**. Die Addition des Bromids an das Kation **182** zur Bildung von **183** wurde nicht beobachtet.

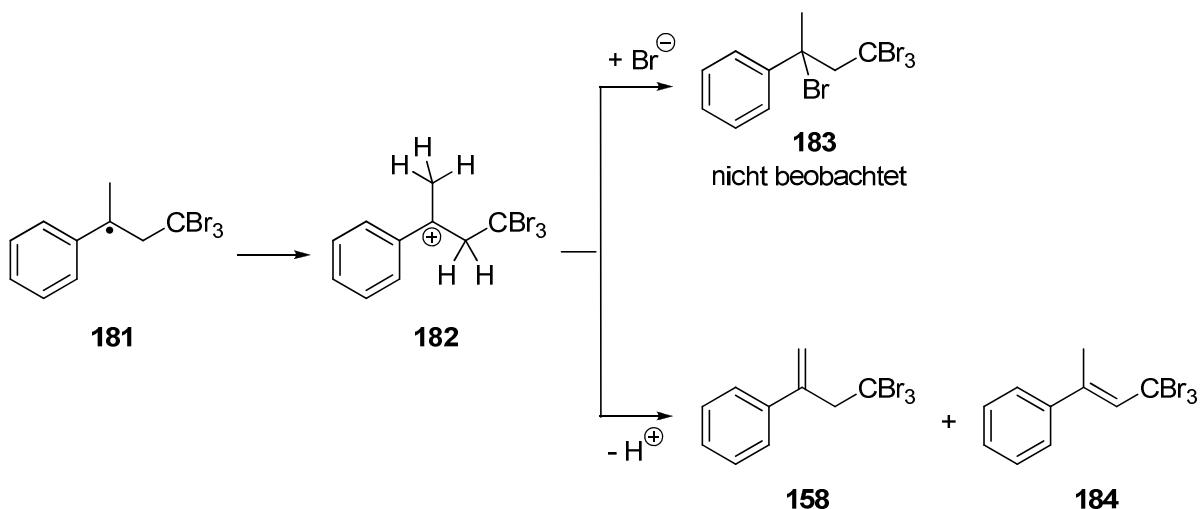


Abbildung 65: Mechanistische Erklärung der Bildung von **158**.

Die Addition von Tetrabrommethan an β -Methylstyrol ergibt die identische Ausbeute wie die Addition an Styrol, baut jedoch ein zweites Stereozentrum auf. Es werden somit zwei Diastereomere erhalten, die laut NMR-Analyse etwa im Verhältnis 50:1 gebildet werden. Da beide Produkte nicht kristallisiert werden konnten, wurde versucht, mittels NOESY zu bestimmen, welches Diastereomer im Überschuss vorliegt. Jedoch weisen sowohl das cis- als auch das trans-Diastereomer einen NOESY-Kontakt auf. Somit konnte nicht bestimmt werden, welches Stereoisomer im Überschuss gebildet wurde. Auch das Addukt **180d** aus Norbornen und Tetrabrommethan kann in zwei diastereomeren Formen gebildet werden. Anders als bei **180a** wurde hier nur ein Produkt isoliert, das mittels NOESY-NMR als das trans-Produkt bestimmt wurde. Dies steht in Einklang mit der Stereochemie der Addition von

Difluorbrommethan an Cyclohexen, für die Stephenson *et al.* ebenfalls die trans-Konfiguration der eingeführten Substituenten beobachtet haben.^[3a]

Bei der Verwendung von sauerstoff- und stickstoffhaltigen Olefinen ergab sich bei der Umsetzung mit Tetrabrommethan das Problem, dass Edukte und Produkte säulenchromatographisch nicht getrennt werden konnten, da sich durch die Addition des Reagens an das Olefin die Polarität nur sehr geringfügig verändert. Bei den Reaktionen von Tetrabrommethan mit *tert*-Butylallylcarbamat **185** und mit N-Allyl-4-methylbenzolsulfonamid **186** konnte zwar der Umsatz der Edukte und die Bildung der Produkte im DC und NMR erfolgreich beobachtet werden, weil aber die Umsetzung des Olefins unvollständig war, konnte kein reines Produkt isoliert werden. Im Falle von N-Allylurea **176** gelang jedoch sowohl die Addition als auch die Aufreinigung des Produkts **180e** in 76% Ausbeute.

Bei dem strukturell eng mit Styrol verwandten Inden **177** konnte wie auch in den Arbeiten zur ATRA mit Benzylbromiden von Suva Paria kein Umsatz festgestellt werden.

Da die ATRA-Reaktion bei α -Methylstyrol nur unter HBr-Eliminierung erfolgte, wurde mit α -Bromstyrol **178** eine weitere α -Modifikation untersucht. Jedoch konnten hier spektroskopisch nur Spuren des ATRA-Produktes **180g** nachgewiesen werden.

Die Addition von Tetrahalogenmethan an 1,5-Cyclooctadien **187** ist unter thermischen Bedingungen literaturbekannt und ergibt als Produkte den [3.3.0]-Bicyclus **188** sowie die Diastereomere des 1,2-Addukts **189**.^[36]

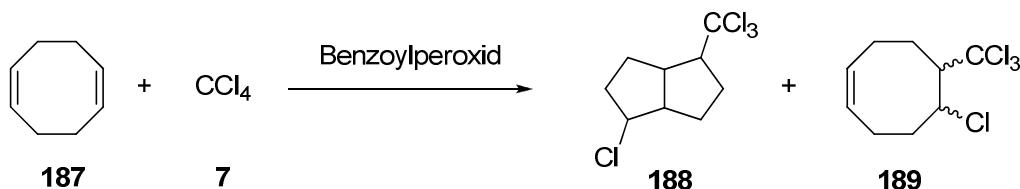


Abbildung 66: ATRA-Reaktion mit 1,5-Cyclooctadien als Olefin.

Bei dem Versuch, die Reaktion mit Tetrabrommethan und $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ photochemisch nachzustellen, konnten ebenfalls beide Produkte NMR-spektroskopisch nachgewiesen, jedoch aufgrund der sehr ähnlichen Polarität nicht erfolgreich getrennt werden. Eine destillative

Aufarbeitung wie in der Arbeit von Dowbenko kommt in Anbetracht der kleinen, katalytischen Ansatzgröße von nur einem Millimol gegenüber den drei Mol in der Veröffentlichung ebenfalls nicht in Frage.^[36]

Eine weitere Gruppe attraktiver Reagenzien zum Abfangen der Radikale in der ATRA sind Acetylene. Photochemische Radikalreaktionen mit substituierten Ethin-Derivaten konnten von Curran^[37], Oshima^[38] und König *et al.*^[39] bereits erfolgreich durchgeführt werden. Da nach einem ATRA-Zyklus eine der beiden π -Bindungen im Produkt verbleibt, wird ein chemisch attraktives Vinylhalogenid erhalten, das in weiteren Transformationen durch Palladium-Kupplungen oder auch photochemisch umgesetzt werden könnte. Der Versuch, in der ATRA-Reaktion Styrol gegen 1-Octin **190** zu ersetzen, ergab zwar vollständigen Umsatz des Startmaterials, jedoch auch nur eine komplexe Mischung aus verschiedenen Produkten, in der das erwartete Produkt nicht erkennbar war. Gleicherweise berichten auch Mitani *et al.* für die thermische Reaktion von 1-Hexin mit CCl₄.^[40] Da die Reaktionslösung entgast und unter Schutzgas gearbeitet wurde, kann ausgeschlossen werden, dass eine Cu(I)-katalysierte Glaser-Kupplung zum Umsatz des Startmaterials geführt hat. Ein möglicher Grund dafür, dass offenbar das ATRA-Reagenz gespalten wird und an **190** addiert, jedoch kein ATRA-Produkt erhalten werden konnte, liegt möglicherweise im Redoxpotential von [Cu(dap)₂Cl]. Daher wurde versucht, analog der Vorschrift von König *et al.* zur photochemischen Substitution von Phenylacetylen, die Reaktion durch den Iridiumkomplex Ir(ppy)₂(dtbbpy)PF₆ **191** zu katalysieren. Allerdings wurde auch mit dem deutlich höheren Redoxpotential von **191** das gleiche Ergebnis erhalten. Auch ein Wechsel zu polareren Lösungsmitteln oder des Acetylenstartmaterials zu Phenylacetylen ergab stets nur den Umsatz des Edukts in eine komplexe Mischung, aber nicht das gewünschte Produkt. Die ATRA-Reaktion von Phenylacetylen **192** mit Benzylbromid ist zwar literaturbekannt, verläuft aber nicht nach einem Redoxmechanismus, sondern lewissäurekatalysiert über Kationen als Zwischenstufen.^[41] Der Versuch, Benzylbromid oder Benzylchlorid photochemisch in einem Redoxmechanismus mit Phenylacetylen zu kuppln, scheitert am deutlich zu hohen Potential der Benzylhalogenide.^[27]

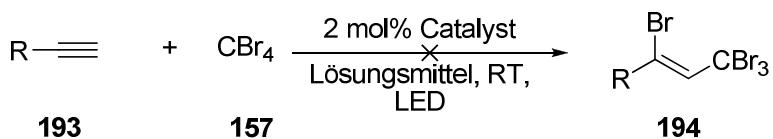


Abbildung 67: ATRA mit Acetylen-Derivaten.

Eintrag	Alkin	Lösungsmittel	Katalysator	Ausbeute [%]
1	1-Octin	DCM	$[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$	0
2	1-Octin	DCM	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$	0
3	1-Octin	DMF / H_2O	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$	0
4	Phenylacetylen	DMF / H_2O	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$	0

Tabelle 11: ATRA mit Acetylen-Derivaten.

2.3.3.2 ATRA-Reagenzien

In den literaturbekannten Arbeiten zur ATRA-Reaktion konnten zahlreiche verschiedene halogenidhaltige Reagenzien eingesetzt werden, die an Olefine addiert werden. Einige davon, wie zum Beispiel verschiedene α -Halogenketone, konnten in den Arbeiten zur photochemischen Katalyse mit sichtbarem Licht bereits erfolgreich umgesetzt werden.^[3, 4, 5] Um einen Vergleich mit anderen Photoredoxkatalysatoren zu ermöglichen sowie den synthetischen Nutzen der photochemischen ATRA-Reaktion zu erweitern, wurden Diethylbrommalonat **152**, α -Bromacetophenon **151** sowie n-Perfluoriodbutan **195** mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ umgesetzt.

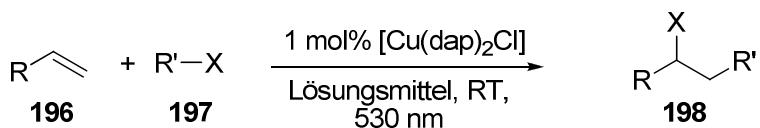


Abbildung 68: Addition von α -Bromcarbonylverbindungen an Olefine.

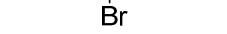
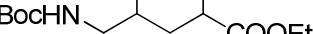
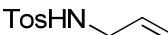
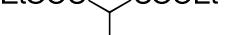
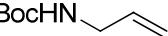
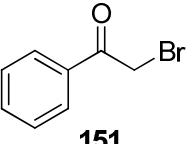
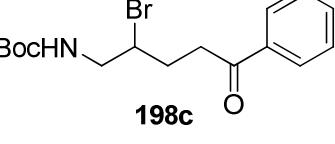
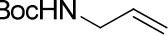
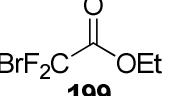
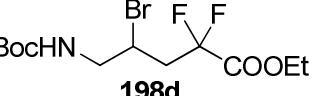
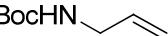
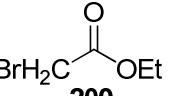
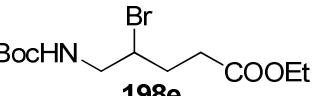
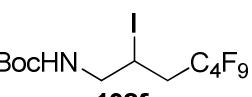
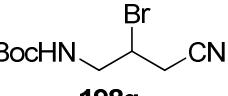
Eintrag	Olefin	R'-X	Produkt	Ausbeute [%]
1*				75
2*				67
3*				98
4*				0
5*				0
6**				63
7**				0

Tabelle 12: Addition von α -Bromcarbonylverbindungen an Olefine, Reaktionsdauer 1-3: 24h, 4-8: 48h; *in DMF:Wasser 1:4; **in DCM.

Die Addition von Diethylbromomalonat an **185** und an **186** wurde bereits in analoger Weise von Stephenson *et al.* mit **86** als Photoredoxkatalysator durchgeführt.^[3a] Die Gruppe konnte dabei für das Boc-geschützte Allylamin **185** 99% des Additionsprodukts isolieren und 67% für das Tosyl-geschützte Allylamin **186**. Im Vergleich dazu kann $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ mit 67% die gleiche Ausbeute für **186** erreichen (Tabelle 12, Eintrag 2), bleibt jedoch für **185** mit nur 75%

deutlich in der Ausbeute von Stephenson *et al.* zurück (Tabelle 12, Eintrag 1). α -Bromacetophenon **151** wurde in Photokatalysen bisher nur von MacMillan verwendet, ergab hier aber mit 98% Ausbeute das beste Ergebnis (Tabelle 12, Eintrag 3). Difluorbromessigsäureethylester **199**, dass von Stephenson in 75-93% Ausbeute umgesetzt werden konnte, wurde durch $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ weder in der ATRA-Reaktion, noch in den von Hana Seo untersuchten ATRC-Reaktionen umgesetzt (Tabelle 12, Eintrag 4). Das noch schwächer aktivierte Reagenz α -Bromessigsäureethylester **200** konnte aufgrund des zu hohen Potentials ebenfalls nicht umgesetzt werden (Tabelle 12, Eintrag 5).

Bei der ebenfalls bereits von Stephenson *et al.* demonstrierten Addition von Trifluormethyliodid erwiesen sich der gasförmige Aggregatzustand aufgrund des niedrigen Siedepunkts von -22.5 °C^[42] sowie die hohe Toxizität des eingesetzten Reagenzes als kritisch. Um dies zu umgehen, wurde CF_3I durch n-Perfluoriodbutan $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ **195** ersetzt. Das Reagenz **195** ist bei Raumtemperatur flüssig und weist vergleichbares Reduktionspotential und chemische Reaktivität auf. Aus chemischer Sicht entspricht die in 63% Ausbeute erfolgreiche Reaktion der Einführung eines Fluor-Tags (Tabelle 12, Eintrag 6). Wird in einer nachgeschalteten Reaktion das Produkt **198f** mit DBU versetzt und Iodwasserstoff eliminiert, kann die Doppelbindung mit einem Fluortag substituiert zurückerhalten werden.^[3a]

Attraktiv hinsichtlich weiterer Umsetzungen wären Halogencyane als ATRA-Reagenzien. Die photochemische Spaltung von Chlorcyan durch Licht der Wellenlänge 254 nm ist literaturbekannt^[43], jedoch liegt ClCN bei Raumtemperatur gasförmig vor und ist aufgrund seiner hohen Giftigkeit und Dampfdruck nur schlecht einsetzbar. Daher wurde als nicht-flüchtiges Reagenz Bromcyan verwendet. Da durch den Elektronentransfer von $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^{+*}$ an Bromcyan sowohl die Fragmentierung in ein Bromradikal und ein Cyanid-anion wie auch in ein Cyan-Radikal und ein Bromid denkbar sind, könnten zwei konstitutionsisomere Produkte erhalten werden. Jedoch kann bei der Umsetzung von **185** mit **201** (Tabelle 12, Eintrag 7) oder mit Styrol kein Umsatz beobachtet werden. Vermutlich verhindert auch hier das zu hohe Redoxpotential von **201** eine reduktive Spaltung.

Als weitere ATRA-Reagenzien bieten sich auch Tetrabrommethan-analoge, halogenierte C1-Körper an, wie sie bereits in den frühen Arbeiten zur ATRA verwendet wurden.

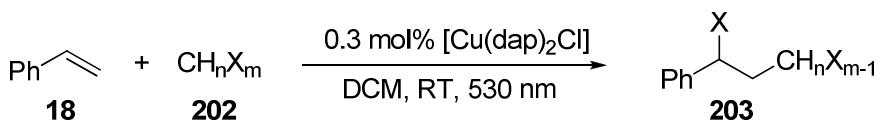


Abbildung 69: Screening teil- und vollhalogenierter C1-Körper als ATRA-Reagenzien.

Eintrag	n	X	m	Ausbeute [%]
1	0	Cl	4	0
2	1	Cl	3	0
3	2	Cl	2	0
4	0	Br	4	88
5	1	Br	3	Spuren
6	2	Br	2	0
7	0	I	4	0*
8	1	I	3	63
9	2	I	2	0
10	3	I	1	0

Tabelle 13: Screening teil- und vollhalogenierter C1-Körper, *nicht analysierbares Produktgemisch.

Gemischte C1-Halogenverbindungen wie CCl_3Br , CF_3I und CF_2Br_2 wurden in dieser Arbeit nicht untersucht. In Anbetracht ihrer Redoxpotentiale und ihrer Anwendung in anderen Arbeiten zum oxidativen Quenchen von Photokatalysatoren ist jedoch zu erwarten, dass diese Substanzen auch bei Verwendung von $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ vergleichbare Resultate ergeben wie $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$ **85** oder Iridium-Komplexe **86**, $[\text{Ir}(\text{ppy})_3, [\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$.^[3a, 3b]

Anders als in den Arbeiten von Mitani mit Wellenlängen im Bereich der UV-Strahlung, konnten hier mit Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich keine teil- oder vollständig chlorierten Substrate umgesetzt werden. Brom ist als Substituent nur geeignet, wenn das Methan vollständig Brom-substituiert vorliegt. Bereits der Austausch von nur einem Brom-Atom gegen ein Wasserstoff-Atom führt dazu, dass die Ausbeute fast vollständig einbricht. Tetraiodmethan hingegen ist photolabil und reagiert bereits ohne Photokatalysator nur durch Bestrahlung mit Licht zu einem nicht analysierbaren Produktgemisch. Iodoform **204** erwies sich als gut geeignet, Diiodmethan und Methyliodid hingegen konnten ebenfalls nicht umgesetzt werden. Die Reaktion von Styrol mit Iodoform **204** ergab in 63% Ausbeute das ATRA-Produkt **205**. Jedoch wurde während der Aufarbeitung der Reaktion gleichermaßen wie bei dem reinen, isolierten Produkt innerhalb kurzer Zeit eine intensive Rotfärbung

festgestellt, die auf Bildung von elementarem Iod hindeutet. Gleicherweise beobachteten Wang *et al.* 1973 für die Addition von Iodoform an Styrol und Inden bei direkter Bestrahlung mit einer Mitteldruckquecksilberlampe.^[44a] Einzig die Addition an p-Chlorstyrol ergab ein stabiles Addukt.^[44a] Aufgrund der schwachen C-I-Bindung, die thermisch und photochemisch leicht gespalten werden kann, sowie der stabilen Benzylposition in **205**, wird vermutlich das Iod in der Benzylposition leicht abgespalten. Der verbleibende Rest des Moleküls untergeht vermutlich Nebenreaktionen und müsste als Verunreinigung erneut entfernt werden.

Die Produkte, die durch die ATRA-Reaktion von Iodoform mit einem Olefin entstehen, wären präparativ interessante Edukte zur Synthese von substituierten Cyclopropanen mittels einer Simmons-Smith-Reaktion.

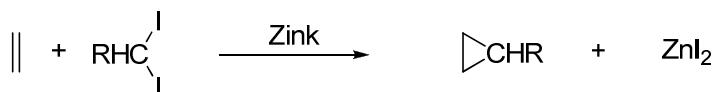


Abbildung 70: Allgemeines Schema einer Simmons-Smith-Reaktion.

Um besseren synthetischen Zugang zu den dafür erforderlichen Edukten zu ermöglichen, wurde versucht, auf andere Olefine als Styrol auszuweichen, die keine benzylische Position aufweisen, um die Eliminierung von Iod bereits bei Raumtemperatur zu minimieren oder vollständig zu unterdrücken. Jedoch erwiesen sich auch Norbornen und 1-Octen als nicht besser geeignet. Auch bei diesen Olefinen konnte im Laufe der Aufarbeitung freigesetztes Iod anhand seiner intensiven roten Farbe beobachtet werden. Zudem konnten deutlich schlechtere Ausbeuten erhalten werden. Bei der Verwendung von Inden als Olefin kann keine Addition beobachtet werden.

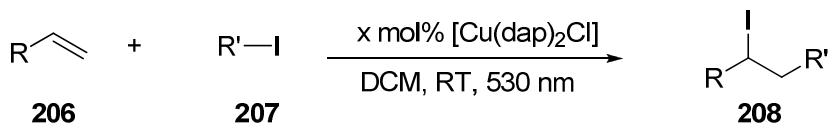


Abbildung 71: ATRA mit iodierten Transferreagenzien.

Eintrag	Olefin	$\text{R}'-\text{I}$	Ausbeute [%]
1	Styrol	n-C ₄ F ₉ I	208a 60
2	Styrol	Iodoform	208b 63
3	Norbornen	n-C ₄ F ₉ I	~ 40*
4	Norbornen	Iodoform	~ 39*
5	1-Octen	n-C ₄ F ₉ I	~ 50*
6	1-Octen	Iodoform	~ 50*
7	Inden	Iodoform	0

Tabelle 14: ATRA mit iodierten Transferreagenzien; *Produkt nicht gereinigt, Ausbeute aus Roh-NMR.

Auch mit n-Perfluoriodbutan **195** als Reagenz konnten die ATRA-Produkte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Jedoch zeigten sich auch hier die gleichen Probleme der Iod-Bildung bei der Isolation der Produkte, sodass in keinem Fall reine Produkte erhalten werden konnten.

Im Rahmen weiterer Arbeiten konnten von Suva Paria weiterhin elektronenarme Benzylbromide wie 2-Nitrobenzylbromid, 4-Nitrobenzylbromid und 2,4-Dinitrobenzylbromid als geeignete ATRA-Reagenzien mit Styrol und Styrolderivaten verwendet werden.^[44b]

2.3.4 Weitere photochemische Reaktionen mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$

2.3.4.1 Allylierungen mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$

Eine weitere Gruppe interessanter Olefine zur Addition von Radikalen sind Allylsilane. Reaktionen von Radikalen, die unter thermischen Bedingungen initiiert durch AIBN, Triethylboran oder UV-Strahlung erzeugt werden können und Allyltributylzinn sind bekannt und liefern die Allylierung des Edukts.^[45] Jedoch ist die Reaktion unter Verwendung von sichtbarem Licht bisher unbekannt. Da Allylierungen in der präparativen Chemie große

Bedeutung besitzen, wurde versucht, durch $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ generierte Radikale mit Allyltrimethylsilan abzufangen und die Edukte dadurch zu allylieren. In einem ersten Versuch konnte Tetrabrommethan in 65% Ausbeute erfolgreich an Allyltrimethylsilan addiert werden.

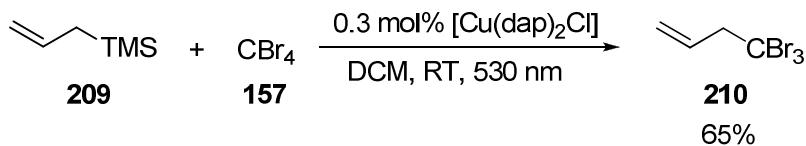


Abbildung 72: Allyltrimethylsilan als Olefin in der ATRA.

Diese Reaktion wurde im Zuge der Promotion von Suva Paria weiter ausgearbeitet. Da ausschließlich Tetrabrommethan an Trimethylallylsilan **209** addiert, nicht aber die bereits zuvor erfolgreich eingesetzten ATRA-Reagenzien wie α -Bromacetophenon oder Diethylbrommalonat, wurde im weiteren Verlauf für diese Reaktion Tributylallylstannan **211** verwendet.^[46] Durch die Verwendung von Tributylzinn anstelle von Trimethylsilan in der Reaktion kann ein breites Spektrum an unterschiedlich substituierten ATRA-Reagenzien verwendet werden. Der Einsatz von Stannanen in der Synthese wird heute jedoch aufgrund der Toxizität von Organozinnverbindungen überaus kritisch gesehen. Somit wäre der Ersatz des Zinns wünschenswert. Eine Option stellt Kaliumtrifluorallylboran **212** dar. Das Reagenz wurde bisher vorwiegend zur Allylierung von Carbonylgruppen und Nitrilen verwendet.^[47]

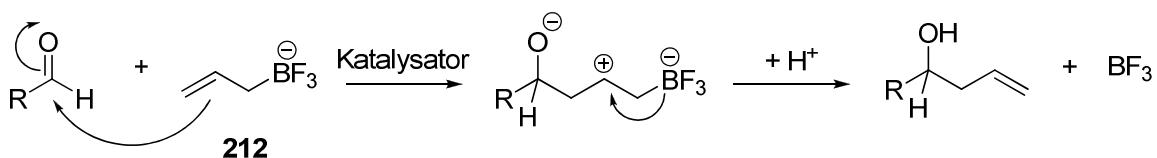


Abbildung 73: Allylierung eines Aldehyds mit Trifluorallylboran.

Aber auch ein radikalischer Mechanismus der Reaktion ist denkbar, wenn ein geeignetes Oxidationsmittel vorhanden ist. Addiert ein Radikal an die Doppelbindung des Allylborans, kann der Katalysator durch Oxidation des Radikals **214** regeneriert und der Katalysezyklus durch Eliminierung von Trifluorboran analog der ATRA-Reaktion unter Freisetzung des allylierten Produktes geschlossen werden. Aufgrund dieser möglichen Analogie sollte

versucht werden, Tributylallylstannan in der Allylierung durch Kaliumtrifluorallylboran zu ersetzen.

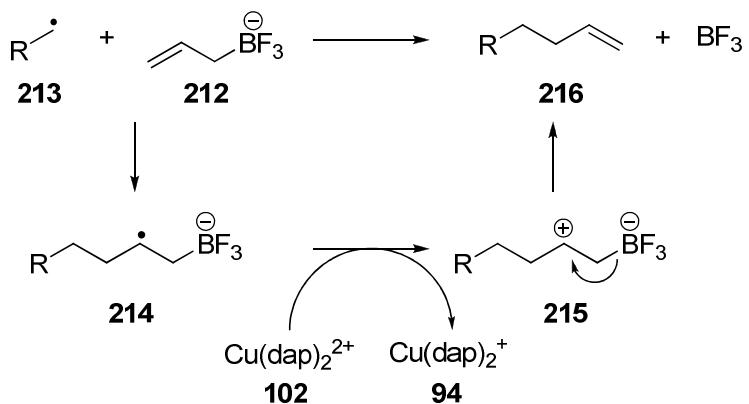


Abbildung 74: Möglicher Mechanismus einer radikalischen Allylierung mit Allylboran.

Als Testreaktion wurde die von Suva Paria entwickelte Allylierung von α -Bromacetophenon verwendet^[46], in der Tributylallylstannan durch **212** ersetzt wurde. Aufgrund der Unlöslichkeit von **212** in organischen Lösungsmitteln wie dem verwendeten Acetonitril wurde die Reaktion in DMF durchgeführt. Nach analoger Durchführung konnten so 67% **217** erhalten werden.

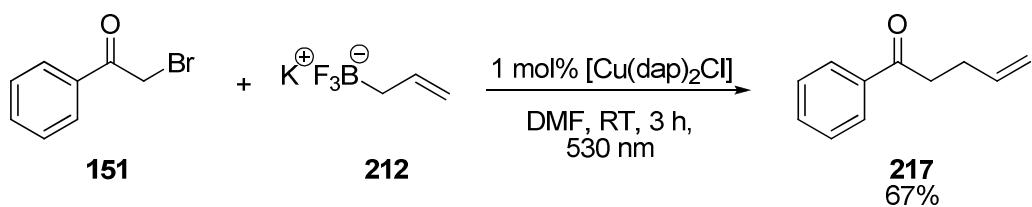


Abbildung 75: Allylierung mit Kaliumtrifluorallylboran.

Da zahlreiche thermische und metallkatalysierte Reaktionen von Kaliumtrifluorallylboran bekannt sind, die nicht photochemisch ablaufen, wurde die Abhängigkeit der Reaktion von den Parametern Kupferchlorid, Ligand und Licht untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass jeder fehlende Parameter das vollständige Unterbleiben der Reaktion nach sich zieht. Jeder der Parameter ist somit unerlässlich für die Reaktion.

Eintrag	CuCl [mol%]	dap [mol%]	Licht?	Ausbeute [%]
1	-	0.6	Ja	0
2	0.3	-	Ja	0
3	-	-	Ja	0
4	0.3	0.6	Nein	0

Tabelle 15: Abhängigkeit der Allylierung mit Kaliumtrifluorallyboran.

Die so erhaltenen Produkte können als Olefine in der ATRA-Reaktion eingesetzt werden. So ergibt die Umsetzung von **217** mit Tetrabrommethan und $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ **217a** in 60% Ausbeute. Alternativ kann auch nach vollständigem Umsatz der Allylierung von **151** ohne Aufarbeitung der Reaktionslösung Tetrabrommethan zugegeben und **217a** in 67% Ausbeute erhalten werden. Dadurch ergibt sich für die einstufige Reaktion eine bessere Ausbeute als für die Reaktion über zwei Stufen mit insgesamt nur 48%.

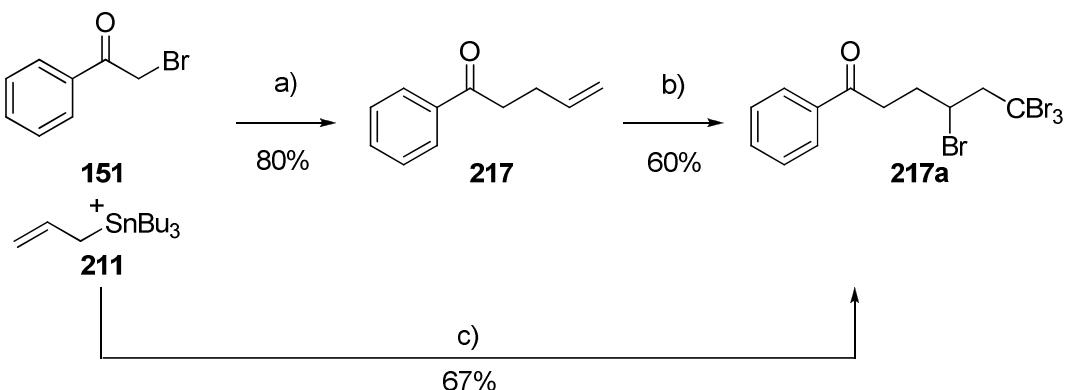


Abbildung 76: ATRA-Reaktion mit Allylierungsprodukt **217** als Olefin.

Reaktionsbedingungen: a) analog Suva Paria siehe ^[46]; b) **217**, 1 equiv. CBr_4 , 1 mol% $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$, ACN, RT, 530 nm, ü.N., 60%; c) **151**, 1 equiv. **211**, 1 mol% $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$, ACN, RT, 530 nm, 3 h, dann 1 equiv. CBr_4 , RT, 530 nm, ü.N., 67%.

2.3.4.2 Trifluormethylierung von Aromaten (D. W. C. MacMillan)

Die Trifluormethylierung von Aromaten wurde bereits 1994 durch Kamigata *et al.* beschrieben und unter thermischen Bedingungen durch $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ bei 120 °C katalysiert.^[48] Eine Reaktion zur photochemischen Einführung von Trifluormethyl-Gruppen in Aromaten veröffentlichten MacMillan *et al.* 2011.^[49] Durch oxidatives Quenchen von angeregtem $\text{Ru}(\text{Phen})_3^{2+}$ mit Trifluormethylsulfurylchlorid **29** kann das Reagenz fragmentieren und Schwefeldioxid, Chlorid und ein Trifluormethylradikal bilden.^[49] Diese stark elektrophilen Radikale sind reaktiv genug, um die stabilen, delokalisierten π-Elektronensysteme verschiedener Aromaten anzugreifen.

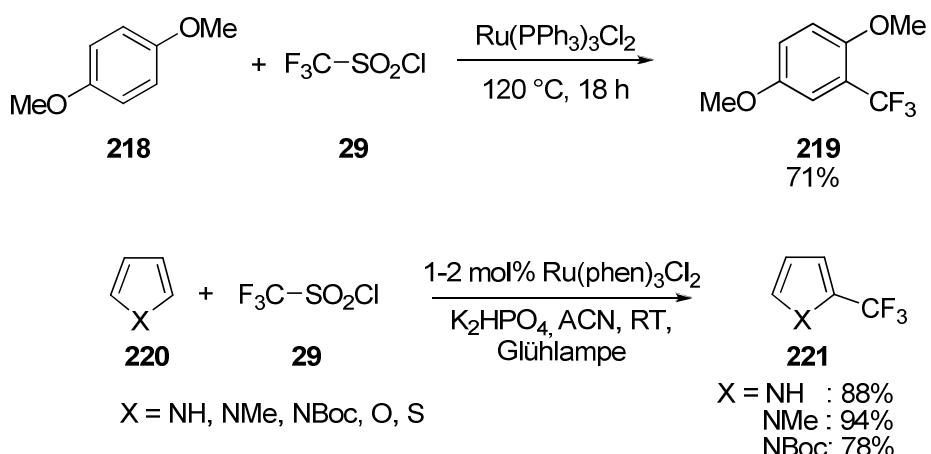


Abbildung 77: Trifluormethylierungen von Aromaten nach Kamigata *et. al.*, 1994 (oben) MacMillan *et. al.*, 2011 (unten).^{[48], [49]}

Da die Reaktion für eine Vielzahl von stickstoff- und sauerstoffhaltigen Heterozyklen, ebenso wie für substituierte Benzolderivate und auch Benzol gute bis exzellente Ausbeuten liefert, ist die Reaktion zur katalytischen Funktionalisierung von Aromaten deutlich attraktiver als vergleichbare Reaktionen, die stöchiometrische Mengen Reagenz erfordern und weniger selektiv und mild verlaufen als die Friedl-Crafts-Alkylierungen und -Acylierungen. Wird die Reaktion in analoger Weise mit N-Methyl-Pyrrol und $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ als photochemischem Reduktionsmittel durchgeführt, kann das Produkt **223** in deutlich geringerer Ausbeute von 51% isoliert werden. Dies ist aber nicht alleine darauf zurückzuführen, dass $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ als Redoxkatalysator schlechter für die Reaktion geeignet ist, sondern auf eine teilweise

Hydrolyse von **29**. Vermutlich war das verwendete Acetonitril nicht mehr trocken genug oder K_2HPO_4 hatte Wasser gezogen.

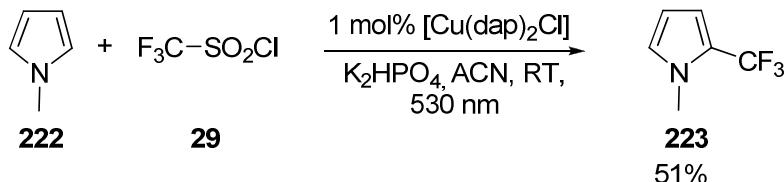


Abbildung 78: MacMillan-analoge Trifluormethylierung von N-Methyl-Pyrrol mit $[\text{Cu}(\text{dip})_2\text{Cl}]$.

Da in den ATRA-Reaktionen mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ bereits erfolgreich perfluorierte Radikale aus n-Perfluoriodbutan erzeugt werden konnten, wurde **195** als Edukt zur Perfluoralkylierung in der Reaktion untersucht. Es wird ebenfalls das erwartete Produkt **223a** erhalten. Jedoch kann **223a** nicht vollständig von **222** abgetrennt werden, so dass im $^1\text{H-NMR}$ nur ein 1:1 Gemisch aus **222** und **223a** erhalten werden kann.

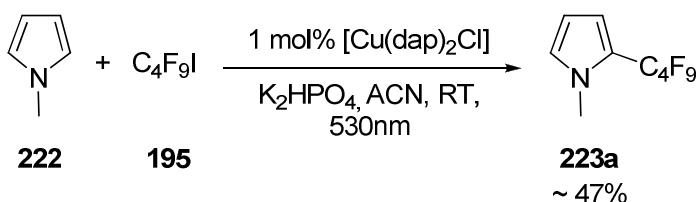


Abbildung 79: Perfluoralkylierung mit direkter Radikalerzeugung aus Alkyliodid.

2.3.4.3 [2+2]-Cycloaddition (Ganesh Pandey, Tenshik Yoon)

Eine Reaktion, die maßgeblich das Interesse an der chemischen Photokatalyse mit sichtbarem Licht förderte, ist die [2+2]-Cycloaddition zweier Enonsysteme, katalysiert durch sichtbares Licht und einen Sensitizer wie DCN^[50] oder [Ru(BiPy)₃]Cl₂^[5], im einfachsten Fall durch Tageslicht^[5]. Photochemische [2+2]-Cycloadditionen sind zwar schon lange bekannte und gut untersuchte Reaktionen, wurden jedoch lange ausschließlich unter Verwendung von UV-Strahlung ausgelöst. Produkte, die durch diese Reaktionen synthetisch zugänglich

gemacht werden, besitzen größtenteils hohe Bedeutung.^[51] Daher wurde versucht, die Reaktion von Yoon *et al.* durch Verwendung von $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ durchzuführen.

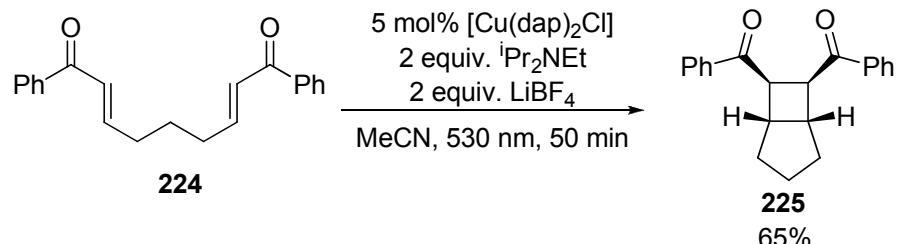
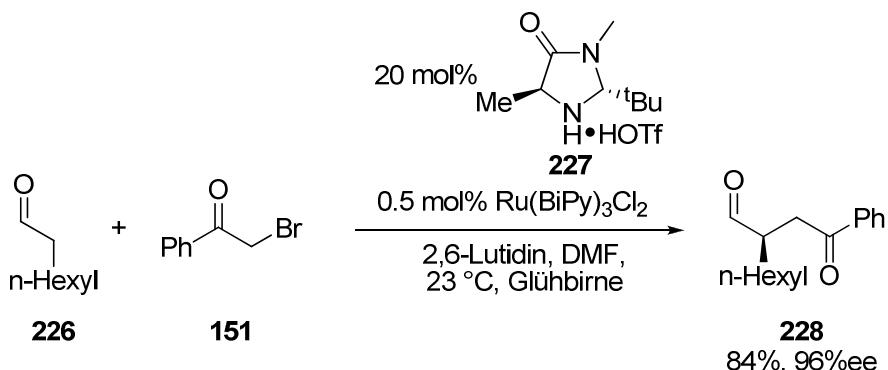


Abbildung 80: Photochemische [2+2]-Cycloaddition nach Yoon.^[5]

Dabei wurde das Produkt **225** in schlechterer Ausbeute von 65% gegenüber 89% in der Literatur erhalten. Jedoch wurde neben dem Startmaterial nur ein Stereoisomer isoliert, das das identische NMR-Spektrum aufweist wie das Produkt von Yoon *et. al.* Somit wurde **225** in zumindest vergleichbarer Selektivität erhalten.

2.3.4.4 α -Alkylierung von Aldehyden (D. W. C. MacMillan)

Die stereoselektive α -Funktionalisierung von enolisierbaren Carbonylverbindungen ist eine ebenso bedeutsame wie gut untersuchte chemische Transformation.^[52] MacMillan *et al.* konnten diese Reaktion 2008 erstmals photochemisch durchführen.^[4] Die Gruppe verwendete dazu $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]^{2+}$ als Sensitizer und **227** als chiralen Enaminkatalysator und konnte damit exzellente Ausbeuten und Selektivitäten erhalten. Die Reaktion verläuft über einen organokatalytischen und einen photokatalytischen Zyklus, die auf der Stufe des α -Aminoradikals aneinander gekuppelt sind.

Abbildung 81: Photoalkylierung nach MacMillan *et al.*, 2008.^[4]

Da das in der ATRA-Reaktion das von der Gruppe verwendete α -Bromacetophenon erfolgreich umgesetzt werden konnte wurde versucht, die photochemische α -Alkylierung mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ anstelle von $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$ nachzustellen. Der dazu erforderliche Organokatalysator **227** wurde dankend vom AK Zeitler erhalten. In der Reaktion konnte aber nur minimaler Umsatz von Edukt und Reagenz beobachtet, jedoch nicht das erwartete alkylierte Produkt **228** erhalten werden. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ zwar ein Elektron an **151** überträgt und das gebildete Radikal an das aus Aldehyd und Organokatalysator gebildete Enamin addiert, aber das auf diesem Weg gebildete α -Aminoradikal aufgrund des geringen Oxidationspotentials von $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ von nur +0.63 V nicht zum Iminium-Ion oxidiert werden kann. Somit kann der Katalysator nicht regeneriert werden und keinen weiteren Katalysezyklus eingehen.

2.3.5 Singulettsauerstoffproduktion durch $[Cu(dap)_2Cl]$

Sauerstoff gehört mit annähernd 50% Gewichtsanteil an der Erdkruste sowie 30% Gewichtsanteil bezogen auf die gesamte Erde zu den häufigsten Elementen.^[31] Durch diese Häufigkeit ist er für eine Vielzahl von anorganischen Verbindungen und Mineralien sowie für nahezu alle organischen wie biologischen Moleküle unerlässlich. In seiner elementaren Form ist Sauerstoff als O₂ ein unabdingbarer Bestandteil für jede Form höherer Lebewesen. Die chemische Reaktivität kann sich jedoch je nach Verbindung, in der Sauerstoff gebunden oder frei vorliegt, nach Aggregatzustand und Oxidationsstufe stark unterscheiden.

In Verbindungen tritt Sauerstoff außer in Wasser am häufigsten in Form von OH-Gruppen und davon abgeleiteten, sehr stabilen Verbindungen mit der Oxidationszahl -II auf, sowie als anorganisches oder organisches Peroxid mit Oxidationszahl -I. Hyperoxide, deren Struktureinheit das Anion O₂⁻ ist und die in der Oxidationsstufe - ½ vorliegen, haben präparativ oder technisch nur geringe bis keine Bedeutung, sind jedoch biochemisch bedeutsame Stoffwechselprodukte.^[53]

In molekularer Form tritt Sauerstoff hauptsächlich als Disauerstoff O₂, seltener als Trisauerstoff Ozon O₃ auf. Die Allotrope Tetrasauerstoff O₄ und Oktasauerstoff O₈ sind Hochdruckphasen und bislang ohne jede praktische Bedeutung.^[31]

Während die Reaktionen von Disauerstoff mit den meisten Elementen des Periodensystems nur sehr langsam ablaufen, ist Ozon ein hochreaktives, stark oxidierendes und deswegen-toxisches Gas. Die Reaktionsträgheit von Disauerstoff kann durch die Besetzung der Molekülorbitale im elektronischen Grundzustand erklärt werden. Die Linearkombination der Atomorbitale der beiden Sauerstoffatome bildet im Disauerstoffmolekül zwei entartete HOMO-Orbitale, die nach den Hund'schen Regeln und dem Pauli-Prinzip zunächst einfach besetzt werden.^[31] Somit liegt Disauerstoff in einem Triplet-Zustand als kinetisch stabiles Diradikal vor.

Wird Triplettsauerstoff Energie zugeführt, zum Beispiel durch Wechselwirkung mit einem photochemisch angeregten Sensitizer, kann der Spin von einem der Elektronen in den HOMO-Orbitalen umklappen und mit dem verbleibenden Elektron paaren. Die elektronische Besetzung ergibt dann eine Spinmultiplizität von +1, man spricht von Singulettsauerstoff.^[31]

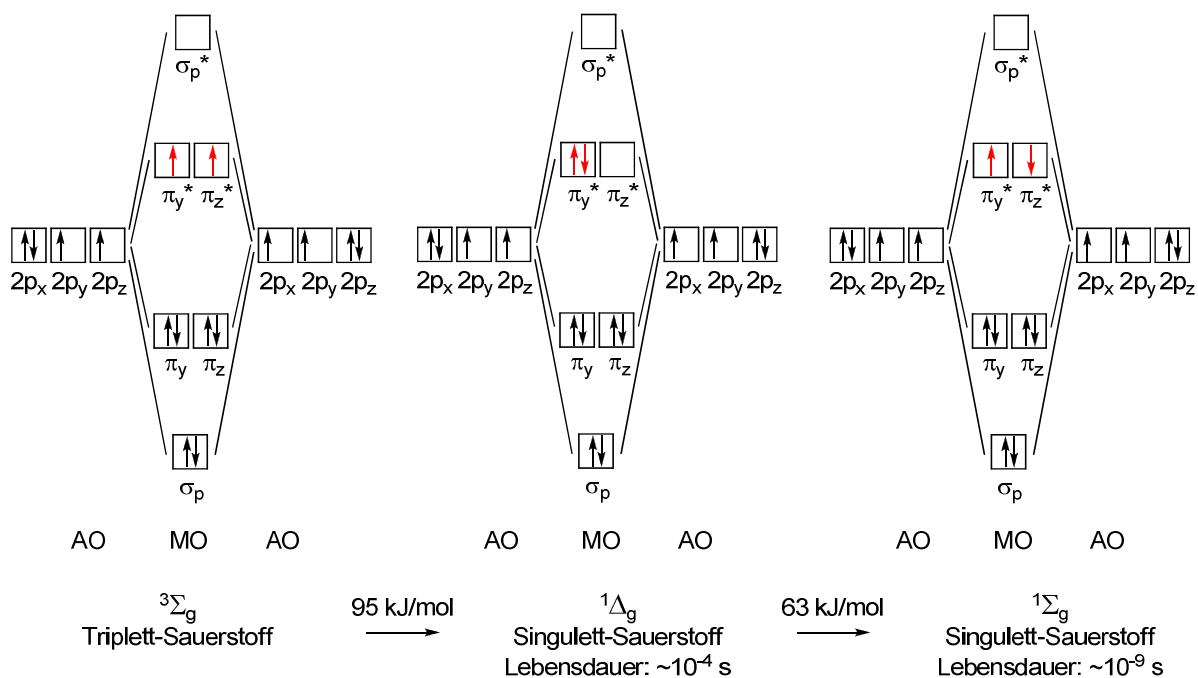


Abbildung 82: Elektronenbesetzung der Molekülorbitale von Triplettsauerstoff und Singulettsauerstoff, skizziert nach [31].

Singulettsauerstoff kann sowohl chemisch als auch photochemisch erzeugt werden. Jedoch sind chemische Methoden wie der thermische Zerfall von Peroxohypochlorit schlecht geeignet, um in präparativen Mengen den nur etwa 10^{-4} Sekunden stabilen Singulettsauerstoff darzustellen. Verschiedene Photosensitizer, die zur katalytischen Erzeugung von Singulettsauerstoff geeignet sind, haben sich hingegen etabliert. Zu diesen gehören vor allem organische Sensitizer wie Tetraphenylporphyrin TPP 229, Methylenblau MB 230 und Rose Bengal RB 231. Unter diesen drei Katalysatoren hat sich besonders TPP als Standard etabliert.

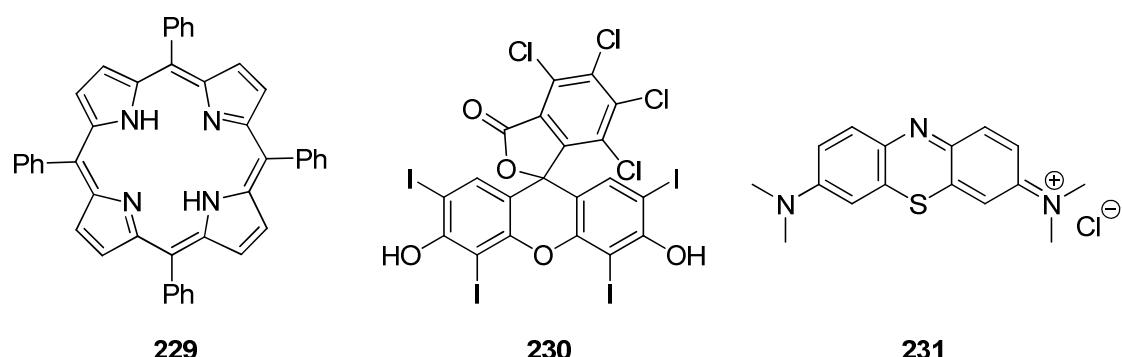


Abbildung 83: Metallfreie Photosensitzer zur Erzeugung von Singulettsauerstoff.

Aber auch $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$ sowie bestimmte weitere Ruthenium- und Iridiumkomplexe sind dafür bekannt, Singuletsauerstoff produzieren zu können.^[54] Somit liegt die Überlegung nahe, dass auch $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in analoger Weise als Sensitizer wirken kann. Dazu wurde versucht, die Produktion von Singuletsauerstoff von $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$ und $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ zu bestimmen. Dies kann über die charakteristische Lumineszenz von Singuletsauerstoff bei 1270 nm erfolgen und wurde an der Klinik und Poliklinik für Dermatologie des Universitätsklinikums Regensburg am AK PD Wolfgang Bäumler durchgeführt. Dabei wurden die in Abbildung 84 - 86 dargestellten Ergebnisse erhalten.

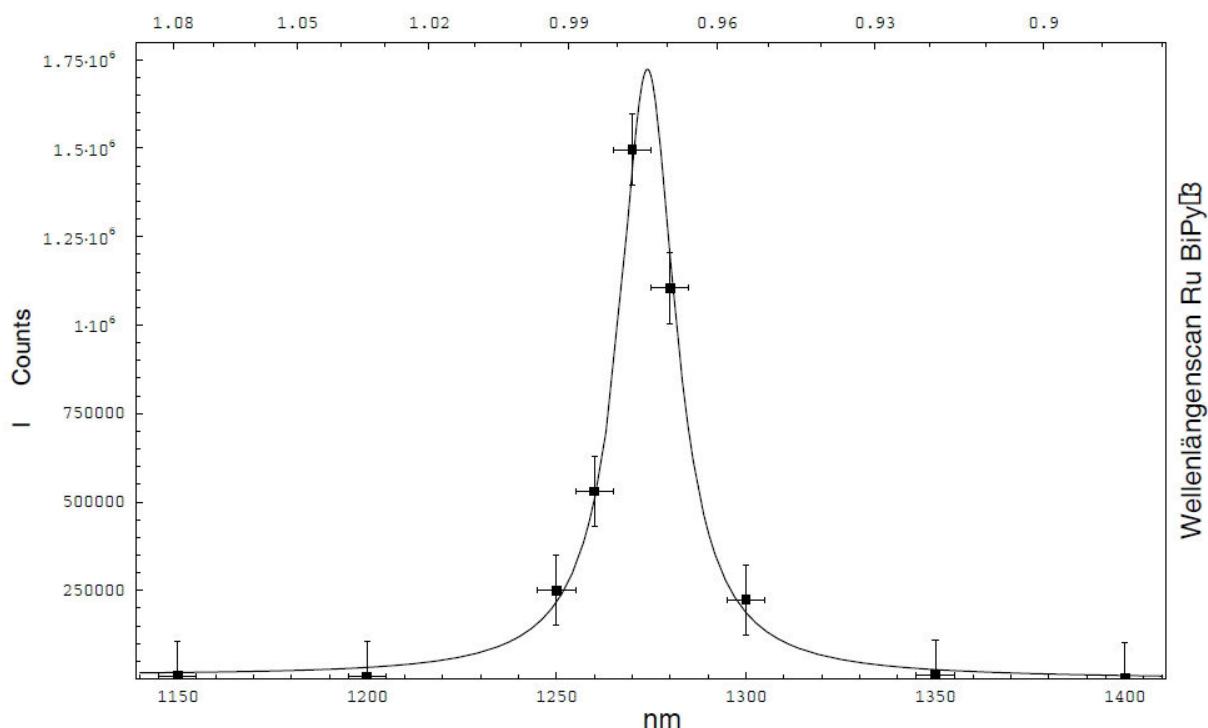


Abbildung 84: Produktion von Singuletsauerstoff von $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$ bei 455 nm.

2. Hauptteil

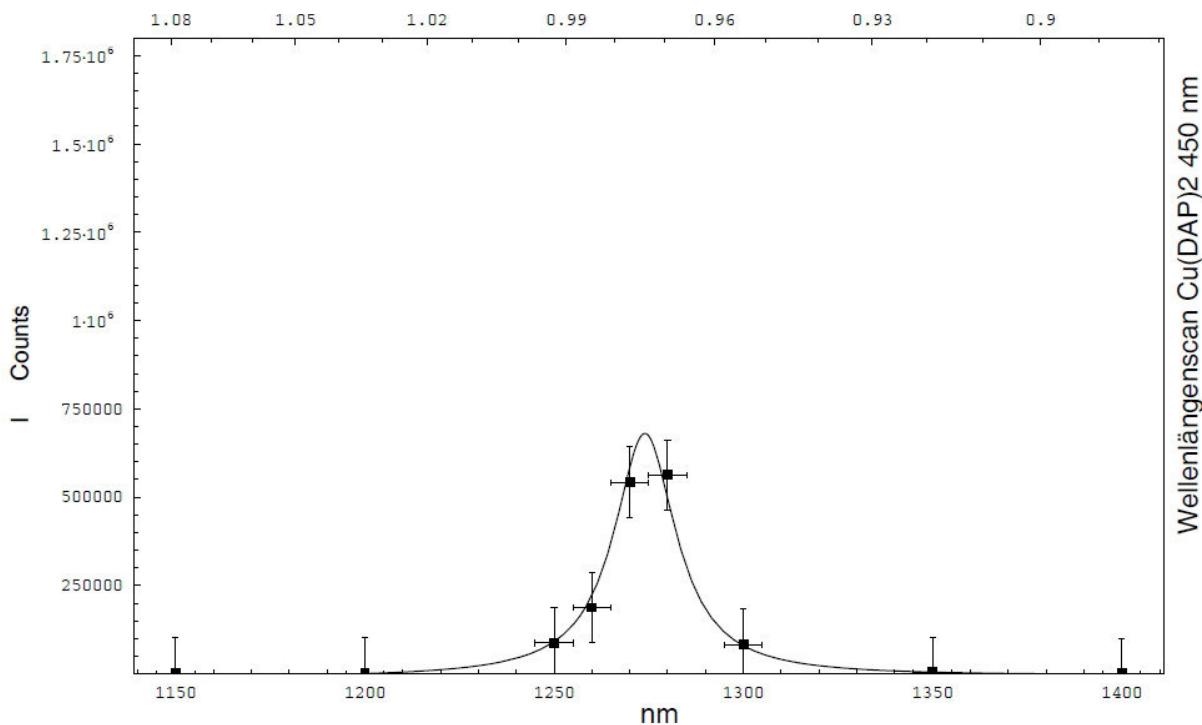


Abbildung 85: Produktion von Singuletsauerstoff von $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ bei 455 nm.

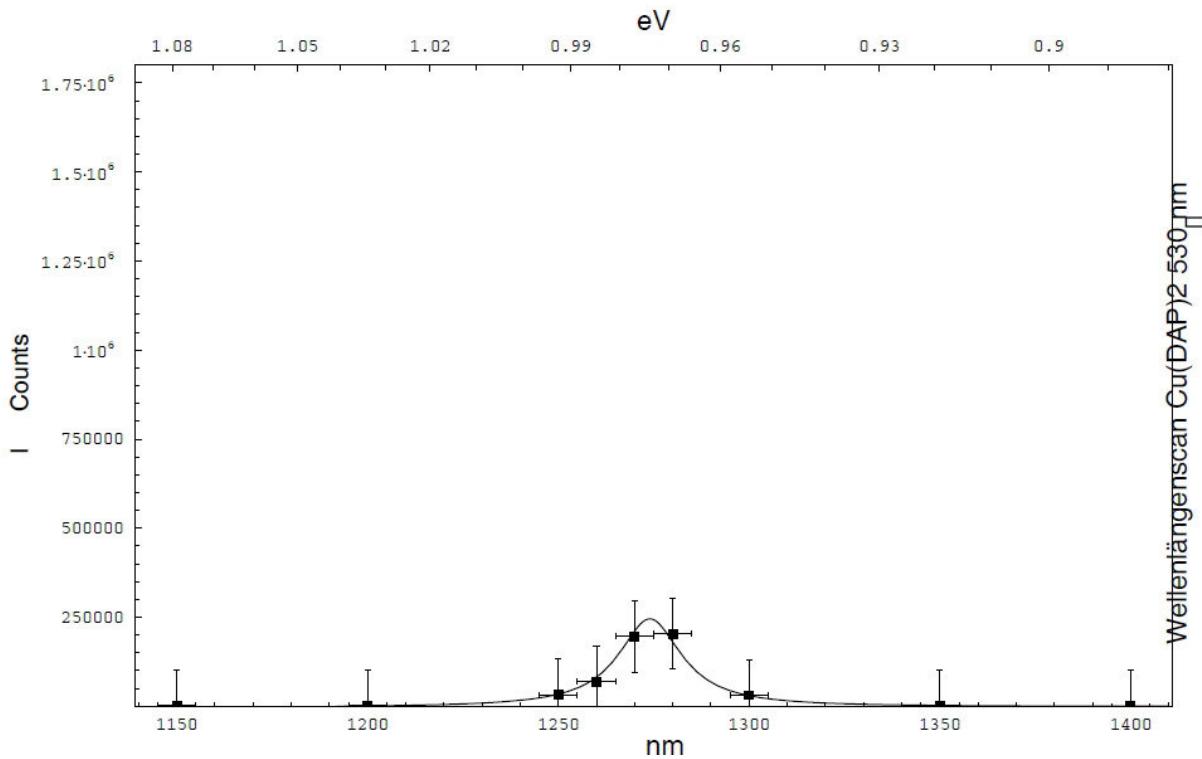


Abbildung 86: Produktion von Singuletsauerstoff von $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ bei 530 nm.

Es zeigt sich, dass $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3\text{Cl}_2]$ bei 455 nm Anregungswellenlänge etwa vier Mal so viel Singulettsauerstoff produziert als $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$. Weiterhin erzeugt **94** bei Anregung mit 455 nm dreimal so viel Singulettsauerstoff als bei Anregung mit grünem Licht der Wellenlänge 530 nm. Da jedoch in parallel angesetzten chemischen Transformationen durch Singulettsauerstoff, der durch **94** erzeugt wurde, keine Verkürzung der Reaktionszeit in der Reaktion mit blauem Licht gegenüber der Reaktion, die mit grünem Licht bestrahlt wurde, festgestellt werden konnte, wurden im Folgenden alle Reaktionen mit grünen LEDs der Wellenlänge 530 nm angeregt.

Bei dem Vergleich der Transmissionsspektren, die vor und nach der Anregung zur Messung der Produktion des Singulettsauerstoffs erfolgt sind, konnte festgestellt werden, dass die Transmission in der Probe, die $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3\text{Cl}_2]$ enthält, nach der Anregung durch den Laser um etwa 5% gesunken ist. Ein wahrscheinlicher Grund dafür ist die Reaktion des Sensitzers mit dem Singulettsauerstoff. Ähnliche Zersetzungsprozesse sind von organischen Sensitzern wie Tetraphenylporphyrin und Rose Bengal bekannt. Im Falle von $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ konnte keine Veränderung der Transmission und somit auch keine Zersetzung beobachtet werden.

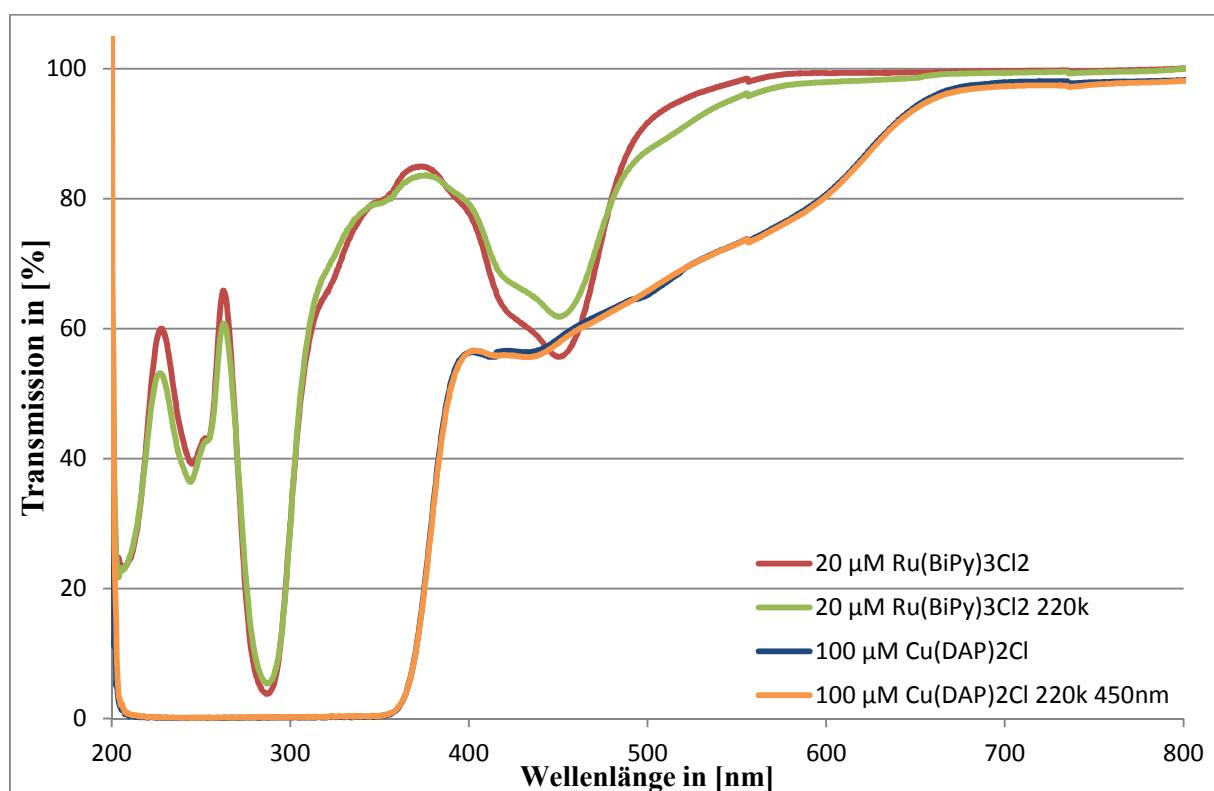


Diagramm 1: Transmissionsspektren von 85 und 94 vor und nach Singulettsauerstoff-Produktion.

2.3.5.1 Reaktionen mit Singuletsauerstoff

Eine typische Reaktion, die Singuletsauerstoff mit organischen Verbindungen eingeht, ist die [4+2]-Diels Alder-Cycloaddition unter Bildung eines Peroxids.^[55] Die literaturbekannten Reaktionen von Cyclopentadien **232a**, 1,3-Cyclohexadien **232b** und α -Terpinen **232c** mit Singuletsauerstoff, die $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$ -katalysiert bereits von Tapan Maji durchgeführt wurden, geben auch hier einen ersten chemischen Hinweis auf die Bildung von Singuletsauerstoff durch $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$.^[56]

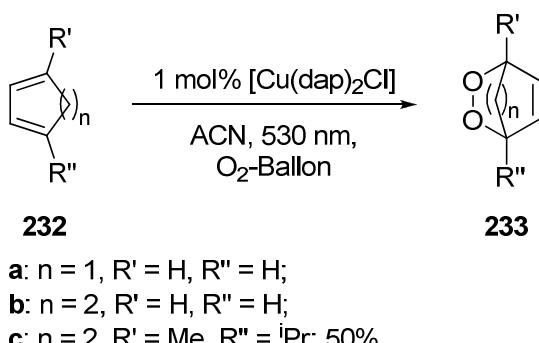


Abbildung 87: Cycloadditionen von Singuletsauerstoff an 1,3-Diene.

Das Endoperoxid **233c** konnte in 50% erhalten werden, jedoch konnten die Endoperoxide **233a** und **233b** nur in kleinen Mengen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Da **233a** leicht flüchtig ist und **233b** sublimiert, wurde ein Teil des Produktes vermutlich bei der Aufarbeitung verloren.

Eine präparativ nützliche chemische Cycloaddition von Singuletsauerstoff ist die photochemische Achmatowicz-Reaktion. Erstmals 1984 von Christian Bernasconi beschrieben, kann in dieser Reaktion Furfurylalkohol durch verschiedene Reagenzien in substituierte Butenolide umgesetzt werden.^[57]

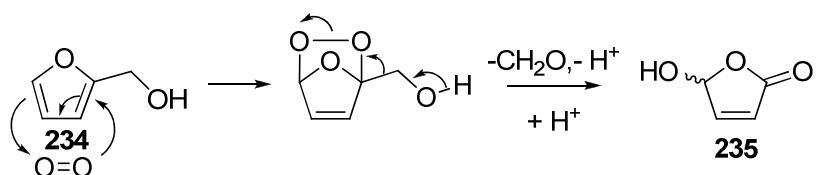
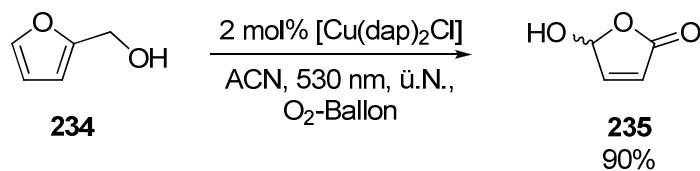


Abbildung 88: Allgemeines Schema einer photochemischen Achmatowicz-Reaktion.

Auch Anwendungen dieser Transformation in der Synthese sind bekannt.^[58] Die bislang im größten Maßstab durchgeführte photochemische Synthese von **235** wurde 2009 von L. A. Paquette *et al.* veröffentlicht. Die Gruppe konnte 0.9 mol Furfurylalkohol mit 0.2 mol% Rose Bengal in 85% Ausbeute zu 5-Hydroxybutenolid **235** umsetzen, jedoch unter Zersetzung des Photosensitzers.^[59]

Wird die Reaktion mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ anstelle von Rose Bengal durchgeführt, so wird ebenfalls **235** erhalten. Jedoch bleibt die Ausbeute bei gleicher Katalysatorbeladung und gleicher Reaktionsdauer mit 47% hinter dem Literaturwert für Rose Bengal von 81 - 85% zurück. Wird die Reaktion über die 20h hinaus bestrahlt, kann die Literaturausbeute erhalten werden. Bei einer höheren Katalysatorbeladung von 2 mol% kann die Ausbeute verbessert und die Reaktionszeit auf 18 - 20h verkürzt werden. Anders als bei Verwendung von organischen Sensitzern liegt $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ jedoch nach Ablauf der Reaktion unverändert vor. Wurde nach Isolierung von **235** die Chromatographiesäule mit reinem Methanol eluiert, konnte $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ reisoliert werden. Wegen des Kostenaufwands für die große erforderliche Menge Methanol ist die Wiedergewinnung des ohnehin nur in kleinen Mengen eingesetzten Sensitzers aber nicht rentabel.

Abbildung 89: Photochemische Achmatowicz-Reaktion mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$.

Der entsprechende schwefelhaltige Heterozyklus 2-Hydroxymethylthiopen ergab unter identischen Reaktionsbedingungen keinen Umsatz und konnte vollständig reisoliert werden.

2.3.5.2 Enamidspaltung durch Singuletsauerstoff

In Laborprozessen findet Ozon vor allem als Reagenz in der Ozonolyse Anwendung. Dabei wird die C-C-Doppelbindung eines Olefins oxidativ gespalten. Abhängig von der Wahl des Reagens für die Aufarbeitung der Reaktion können unterschiedliche Produkte erhalten werden.

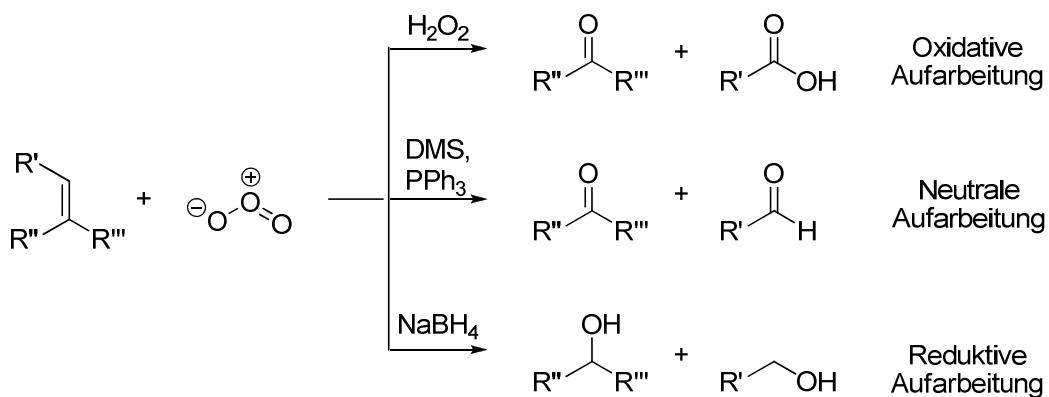


Abbildung 90: Generelles Schema der Ozonolyse eines Olefins.

Trotz ihrer präparativen Nützlichkeit weist die Reaktion gravierende Nachteile aufgrund der Flüchtigkeit und Toxizität des Ozons auf, sodass sie bislang nur im Labormaßstab eingesetzt wird.

Eine Möglichkeit, die Verwendung von Ozon bei der Spaltung von Olefinen zu umgehen, ist der Einsatz von Singuletsauerstoff. Zahlreiche Beispiele sind bekannt, in denen Singuletsauerstoff in einer [2+2]-Cycloaddition an elektronenreiche Olefine wie Enolether addiert und in einer anschließenden Cycloreversion die Ringöffnung des 1,2-Dioxetans ergibt. Die so erhaltenen Produkte sind identisch mit denen einer Ozonolyse mit neutraler Aufarbeitung.

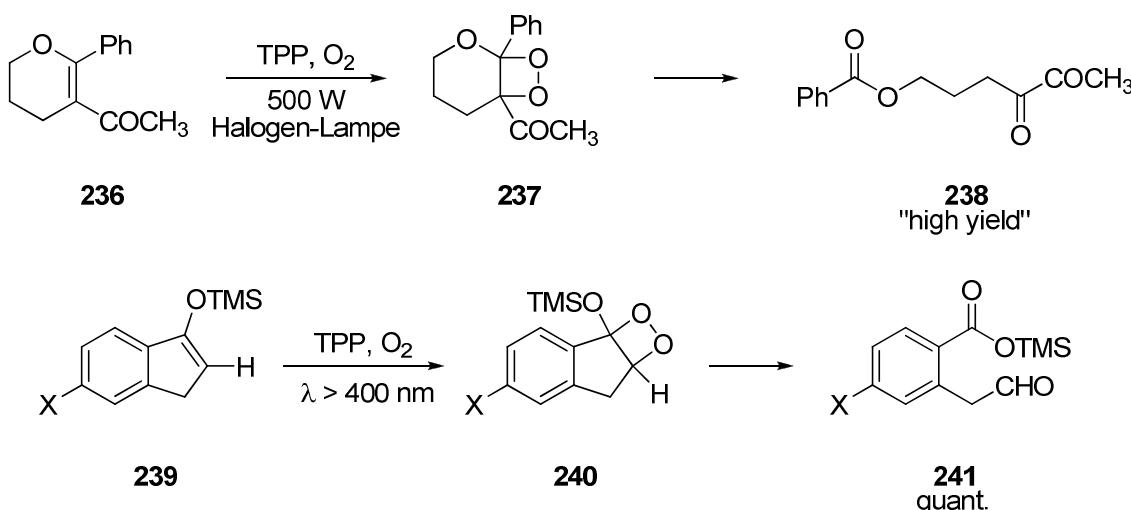


Abbildung 91: Additionen von Singuletsauerstoff und Spaltung von Olefinen.^[60a, 60b]

Weniger elektronenreiche Olefine ergeben zwar die Addition des Singuletsauerstoffs, jedoch nicht die Ringöffnung zu den Ozonolyseprodukten. Ein stabiles Dioxetan kann als Additionsprodukt isoliert werden.

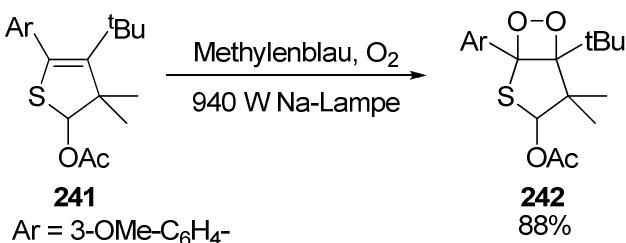


Abbildung 92: Stabiles Singuletsauerstoff-addukt.^[60c]

Als eine Konkurrenzreaktion zu der Addition an eine geeignete C-C-Doppelbindung kann die so genannte Schenck-Reaktion, eine Variante der En-Reaktion, auftreten („Schenck-En-Reaktion“). Dabei reagieren in der ursprünglichen Form der Reaktion ein Alken mit einem Wasserstoff in allylischer Position (= „En“) mit einem weiteren Olefin (= „Enophil“) zu einem längerkettigen Olefin. Auch weitere Enophile werden von der Reaktion toleriert und sind einsetzbar. So können ebenfalls Carbonyl-, Imin-, Diazo- und Thiocarbonylgruppen sowie auch Disauerstoff als Enophile verwendet werden. Da die Reaktion auf ein abstrahierbares Wasserstoffatom in allylischer Position angewiesen ist, kann

die Reaktion unterdrückt werden, indem entsprechende Positionen im Molekül mit nicht-abstrahierbaren Atomen und Atomgruppen blockiert werden.

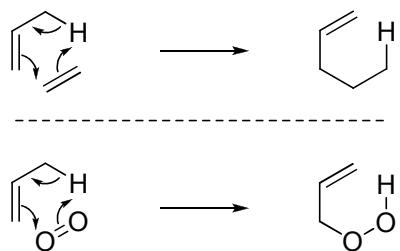


Abbildung 93: Oben: En-Reaktion; Unten: Schenck-En-Reaktion.

Während Reaktionen von Singuletsauerstoff mit Enolethern gut bekannt sind, sind analoge Reaktionen mit Enaminen und Enamiden bisher in nur einer Veröffentlichung beschrieben.^[60d]

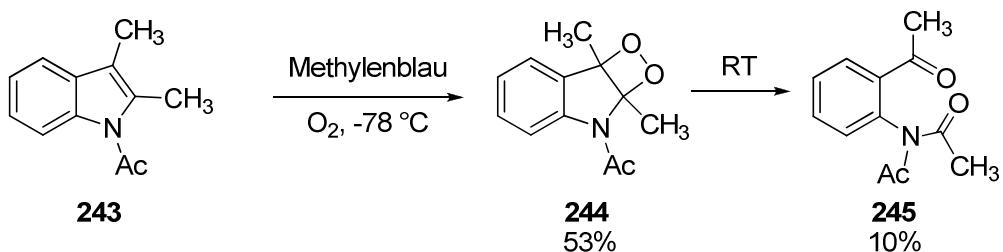


Abbildung 94: Umsetzung von N-Acetyl-Indol mit Singuletsauerstoff.^[60d]

Da die ozonolytische C-C-Bindungsspaltung aus bereits genannten Gründen kritisch ist und Enamide in diesem Reaktionstyp wenig Beachtung fanden, wurde die katalytische Spaltung dieser Substanzklasse im Rahmen der Promotion von Tapan Maji untersucht. Als Sensitizer zur Erzeugung des Singuletsauerstoffs dienten in der Reaktion 2 mol% $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$, von dem die Eigenschaft, Singuletsauerstoff zu erzeugen, bekannt ist.^[54] Als Enamid-Substrat wurden cyclopropanierte N-Boc-Pyrrole verwendet. Mit diesen Reaktionsbedingungen kann 246 in 72% in 247 überführt werden.

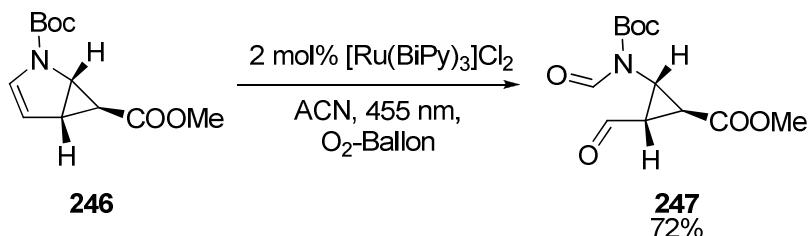
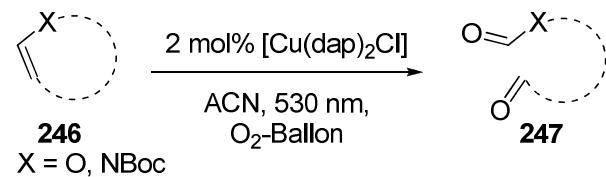


Abbildung 95: Photochemische C-C-Spaltung mit Singuletsauerstoff nach T. Maji.^[56]

Unter identischen Bedingungen, jedoch mit 2 mol% $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ als Photosensitizer und 530 nm Anregungswellenlänge, können 96% Produkt erhalten werden (Tabelle 16, Eintrag 1). Damit erzielte der Kupferkomplex **94** bessere Ausbeute als der Rutheniumkomplex **85**. Im Vergleich mit weiteren Substraten, die ebenfalls bereits von Tapan Maji verwendet wurden, konnte festgestellt werden, dass für die cyclopropanierten Pyrrolderivate mit freier Carbonsäuregruppe und freier Alkoholgruppe der Kupferkomplex **94** dem Rutheniumkomplex **85** deutlich überlegen ist (Tabelle 16, Eintrag 2 - 3). Für die teilhydrierten Pyrrolderivate **246d** und **246e** hingegen ergab sich bei der Verwendung von $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$ eine bessere Ausbeute als für $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ (Tabelle 16, Einträge 4 - 6). Enolether können, abhängig von der Substitution der Doppelbindung, nur in schlechter Ausbeute (Tabelle 16, Eintrag 7) oder gar nicht (Tabelle 16, Eintrag 8 & 9) gespalten werden.



Eintrag	Enamid / Enolether	Produkt	Ausbeute [%]	
			$[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$	$[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$
1			96	72
2			93	89
3			97	85
4			85	93
5			90	81
6			83	94
7			36	60
8			0	-*
9			0	-*

Tabelle 16: Enamid-Spaltung durch Singulettsauerstoff, erzeugt durch $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$; *nicht durchgeführt.

Im Gegensatz zu bestimmten Enolethern^[61] oder Enamiden^[62] können bei allen Reaktionen die Peroxide, die aus der konkurrierenden Schenck-En-Reaktion entstehen würden, nicht nachgewiesen werden.

Um den synthetischen Nutzen dieser Reaktion zu erweitern, wurde nach zusätzlichen Substraten, die in der Reaktion umsetzbar sind, gesucht. Elektronenarme Olefine wie Fumarsäureethylester **248a**, Maleinsäureethylester **248b** und Maleinsäureanhydrid **250** können unter diesen Reaktionsbedingungen nicht umgesetzt, sondern nur vollständig reisoliert werden.

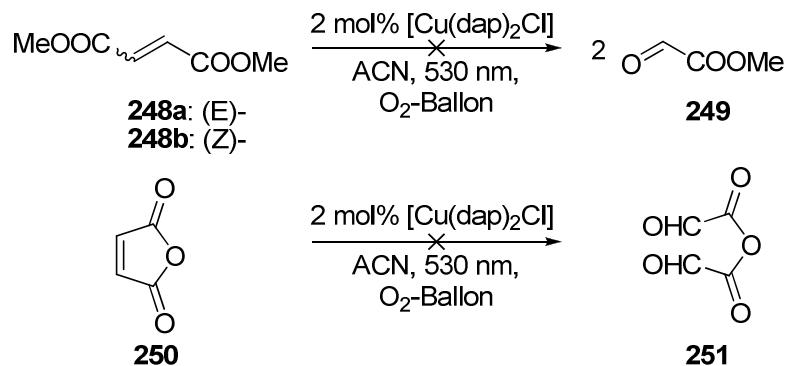


Abbildung 96: Elektronenarme Olefine als Testsubstrate für die Reaktion mit Singuletteinsauerstoff.

Eine attraktive Gruppe von Substraten mit einer elektronenreichen Enamin-Struktureinheit ist Indol und davon abgeleitete Derivate. Jedoch konnte N-Boc-Indol und N-Acetyl-Indol nicht gespalten werden. Grund dafür ist vermutlich die zu hohe aromatische Stabilisierungsenergie, die bei der Cycloaddition überwunden werden müsste.

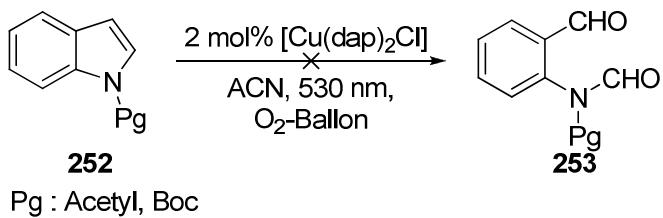


Abbildung 97: N-Boc-Indol als Testsubstrat für die Reaktion mit Singuletsauerstoff.

Oxidative Spaltungen von 2,3-disubstituierten Indolderivaten wie **254a** und **254b** mit Singulettsauerstoff sind hingegen bekannt.^[62]

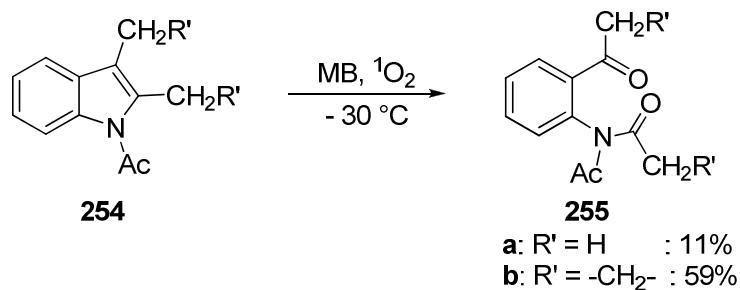


Abbildung 98: Spaltung von 2,3-disubstituiertem N-Acetyl-Indol.^[62]

In der Umsetzung der beiden genannten Boc-geschützten Analoga von **254** mit [Cu(dap)₂Cl] unter Sauerstoffatmosphäre kann auch nach mehrtägiger Reaktion bei Raumtemperatur kein vollständiger Umsatz beobachtet werden. Auf dem DC wird jeweils neben dem Spot von nicht reagiertem Startmaterial ein zweiter, sehr stark verbreiterter Spot erhalten. Die Edukte **256a** und **256b** können säulenchromatographisch zu jeweils etwa 50% reisoliert werden. In dem ¹H-NMR Spektrum des zweiten Spots können nur geringe Menge der Produkte **257a** und **257b** erkannt werden.

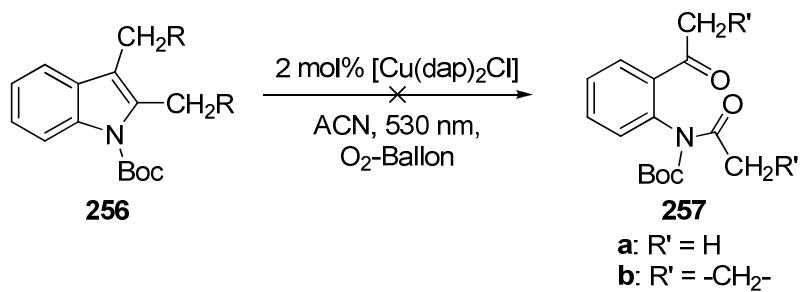


Abbildung 99: Spaltung von 2,3-disubstituiertem N-Boc-Indol.

Da sich die Synthese von vorgebildeten und isolierten Enamiden und Enolethern als aufwändig dargestellt hat, wurde versucht, auch in-situ-generierte Enamine umzusetzen. Dazu wurde das Standardverfahren zur Erzeugung von Enaminen gewählt, in dem eine

enolisierbare Carbonylverbindung mit einem sekundären Amin unter Katalyse durch para-Toluolsulfonsäure umgesetzt wird. Wird der Reaktion zusätzlich ein Photosensitizer zugesetzt und Sauerstoff durch die Lösung geblubbert, so werden bei Verwendung von 2-Phenylacetaldehyd **258** und Pyrrolidin **259** der um eine Methyleneinheit verkürzte Benzaldehyd **260** in 95% Ausbeute sowie N-Formyl Pyrrolidin **261** erhalten. **261** konnte in $^1\text{H-NMR}$ Spektrum nachgewiesen, jedoch nicht chromatographisch isoliert oder quantifiziert werden.

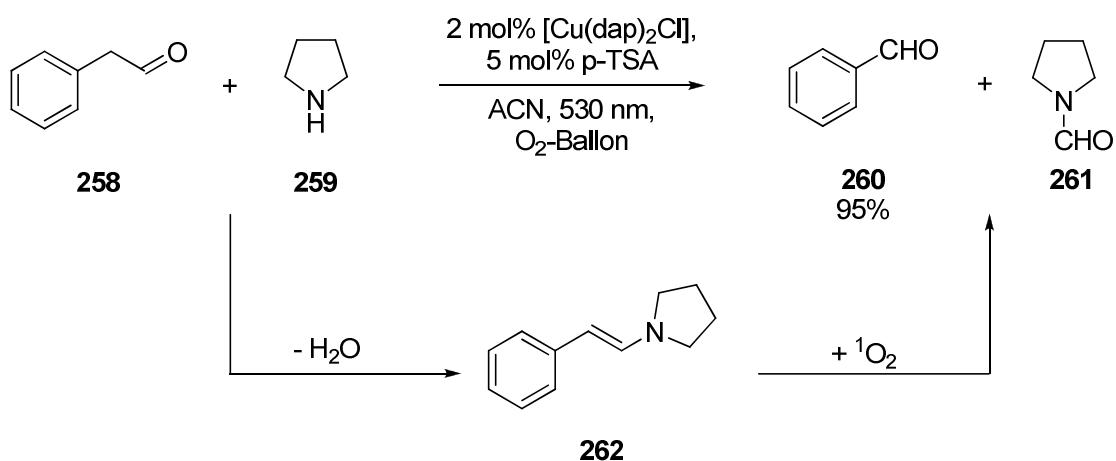
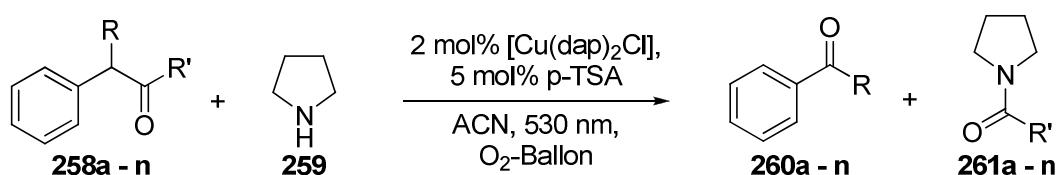


Abbildung 100: Singuletsauerstoffspaltung von in-situ erzeugtem Enamin **262**.

Jedoch zeigt sich, dass auf der Seite der eingesetzten Carbonylverbindungen nur wenig Raum für Modifikationen vorhanden ist. So kann nach dieser Vorschrift lediglich 2-Phenylpropanon **258a** erfolgreich in 86% (Tabelle 17, Eintrag 1) umgesetzt werden. Das Keton wird ausschließlich zwischen der Carbonylgruppe und dem aromatischen Ring gespalten. Bei der Verwendung von Desoxybenzoin **258b** kann kein Umsatz beobachtet werden (Tabelle 17, Eintrag 2). Grund dafür ist vermutlich die Konjugation des Enamins mit den beiden Phenylresten. Benzoin **258c** hingegen ergibt vollständigen Umsatz des Startmaterials (Tabelle 17, Eintrag 3). Als Produkt kann aber nur Benzil in 55% erhalten werden. Wird die Hydroxygruppe durch einen Acetatrest geschützt wie in **258d**, um die Oxidation zu verhindern, wird das Startmaterial nicht umgesetzt. Auch eine zusätzliche Methyl-Substitution in 2-Position des Acetaldehyds führt zum vollständigen Unterbleiben der Reaktion (Tabelle 17, Eintrag 4). Der Versuch, mit 3-Phenylpropanal **258f** oder 4-Phenylbutanal **258g** eine schrittweise oder vollständige Kettenverkürzung des Aldehyds zu erreichen, scheitert vermutlich an der zu

schwachen Aktivierung des Enamins (Tabelle 17, Eintrag 5). Ebenfalls keinen Umsatz zeigten 2-Benzoylessigsäureethylester **258k**, 2-Phenyllessigsäureethylester **258m** und Acetophenon **258n** (Tabelle 17, Eintrag 7 - 9). Cyclopentanon **258j** und 2-Indanon **258h** geben in der Reaktion nur komplexe Reaktionsmischungen, in denen die gewünschten Produkte nicht detektierbar sind (Tabelle 17, Eintrag 6).



Eintrag	Carbonylverbindung	Ausbeute [%]
1		86
2		0
3		55* / 0
4		0
5		0
6		0**
7		0
8		0
9		0

Tabelle 17: Verwendete Aldehyde zur in-situ-Erzeugung von Enaminen; * als Produkt wurde Benzil erhalten; **nicht analysierbares Produktgemisch.

2.3.5.3 β -Alkylierung

Zur Erweiterung der Substratbreite der Enamide, die durch Singulettsauerstoff gespalten werden können, wäre es attraktiv, die Doppelbindung von Verbindungen wie **246e** oder **246f** in α - oder β -Position modifizieren zu können. Während photochemische α -Alkylierungen von Enamiden vor allem durch die Arbeiten von Stephenson *et al.* bekannt sind^[63], wurde eine photochemische β -Alkylierung erstmals 2012 von Masson *et al.* veröffentlicht.^[64]

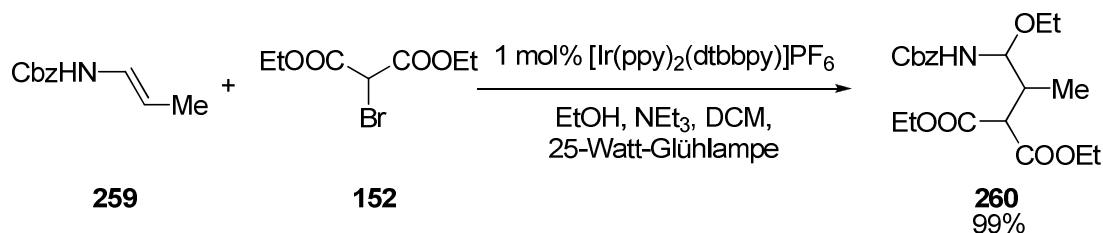


Abbildung 101: β -Alkylierung eines Enamids unter Verlust der Doppelbindung, nach Masson *et al.*, 2012.^[64]

Die Reaktion folgt dabei dem Reaktionspfad a) in folgendem Katalysezyklus:^[64, 65]

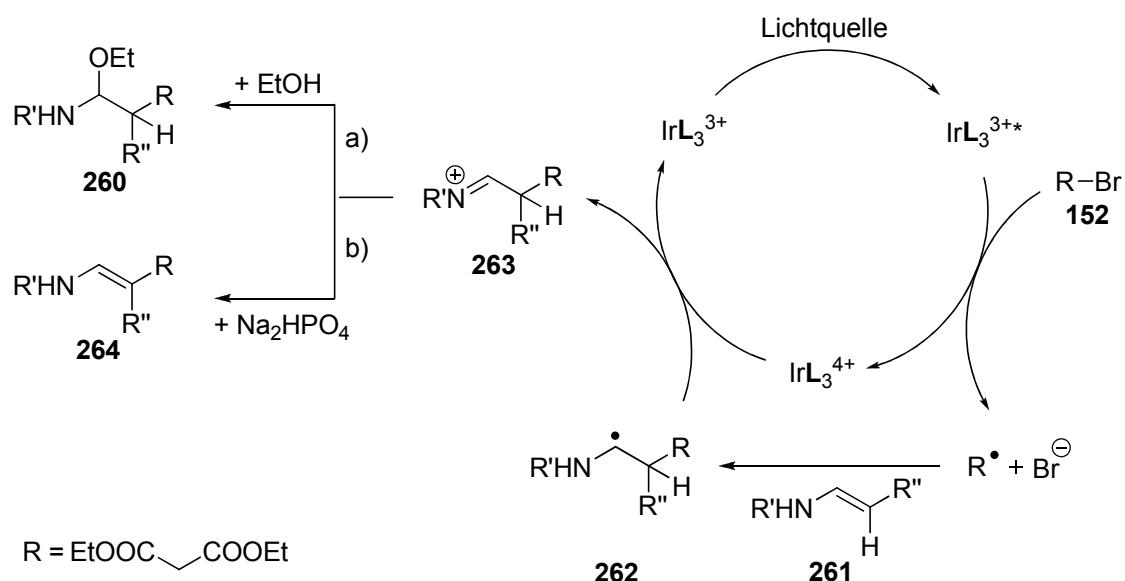


Abbildung 102: Katalysezyklus zur α - und β -Alkylierung von Enamiden.^[64, 65]

Im Verlauf der Reaktion wird jedoch auch die α -Position substituiert und damit die Doppelbindung verloren, womit die Reaktion in Hinblick auf die Folgechemie mit Singulettsauerstoff unbrauchbar ist. Geringfügig modifiziert wurde die Reaktion von Masson *et al.* durch Yu *et al.* 2012 ein zweites Mal veröffentlicht.^[65] Die Gruppe verwendet als Abfangreagenz für das Kation **263** anstelle von verschiedenen Alkoholen eine anorganische Base, um die Doppelbindung zurückzubilden anstatt sie zu substituieren (Abbildung 102, Pfad b) und so Enamid **264** zu erhalten.^[65]

Da **246f** sowohl als Edukt zur β -Alkylierung als auch wie oben beschrieben bereits als Edukt zur Singulettsauerstoffspaltung verwendet wurde, wurde entschieden, zunächst die β -Alkylierung von **246f** zu erproben. Zu einer ersten Abschätzung der Reaktivität von $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in der Reaktion wurde die Titelreaktion des Paper von Yu *et al.* von N-Vinyl-2-Pyrrolidon **265a** mit **152** gewählt.

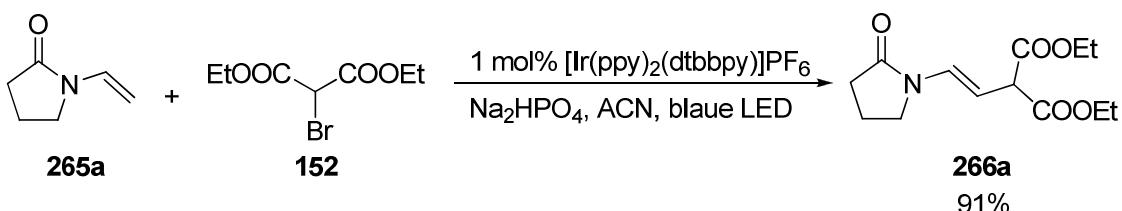
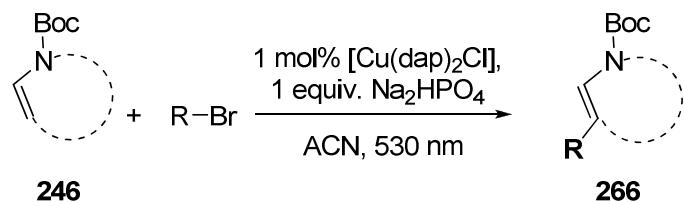


Abbildung 103: β -Alkylierung eines Enamids mit Erhalt der Doppelbindung, nach Yu *et al.*, 2012.^[65]

Die analoge Reaktion ergibt bei Verwendung von $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ anstelle von $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ 30% des β -alkylierten Enamids **266**. Da die Singulettsauerstoffspaltung solcher β -alkylierter acyclischer Enamide, wie sie von der Gruppe um Yu vorwiegend verwendet wurden, das chemisch nur wenig attraktive N-Formyl-2-Pyrrolidon ergibt, wurde das Augenmerk im Folgenden ausschließlich auf zyklische Enamide gelegt.



Eintrag	Enamid	ATRA-Reagenz	Produkt	Ausbeute [%]
1				30 / 91*
2				23 / 82*
3				32
4				27
5				10
6				Spuren
7				~5
8				0

Tabelle 18: β -Alkylierung von Enamiden; *Literaturausbeute mit $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6]$.

Die Addition von Diethyl-2-brommalonat **152** gelingt mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ wie auch die zuvor untersuchte Titelreaktion nur in deutlich schlechterer Ausbeute von 23% gegenüber 82% Literaturausbeute. Auch Diethyl-2-brom-2-methylmalonat **267**, α -Bromacetophenon **151** und Difluorbromethylacetat **199** können nur in schlechteren Ausbeuten als in der ATRA-Reaktion umgesetzt werden (Tabelle 18, Eintrag 3 - 5). Überraschender Weise ergibt sogar die Addition von Tetrabrommethan **157** nur in Spuren Ausbeute (Tabelle 18, Eintrag 6). Die Addition von **267** an das Enamid **246e** kann ebenfalls nur in Spuren beobachtet werden (Tabelle 18, Eintrag 7). Die Addition von p-Nitrobenzylbromid **95** konnte nicht beobachtet werden (Tabelle 18, Eintrag 8).

Die Umsetzung der alkylierten Enamide mit Singuletsauerstoff wurde zunächst mit **266b** untersucht. Nach 15 h bei Raumtemperatur kann vollständiger Umsatz erhalten werden. Jedoch kann auf dem DC kein einheitliches Produkt erkannt werden. Die breite Bande, die säulenchromatographisch isoliert werden konnte, enthält allerdings eindeutig die Signale des gewünschten Produktes **267a** im ^1H -NMR-Spektrum.

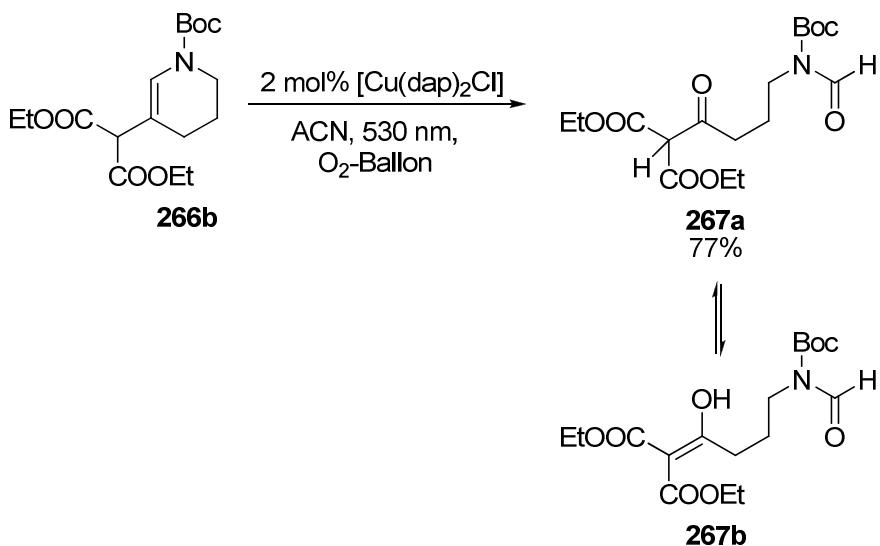


Abbildung 104: Singuletsauerstoffspaltung von **266b** und Tautomerie von **267a**.

Die Erklärung für die schwierige Isolierung des Produkts **267a** liegt in der hohen Reaktivität der Methylengruppe, die mit drei Carbonylgruppen substituiert ist. Durch den starken Elektronen ziehenden Effekt der Substituenten wird das Wasserstoffatom stark azid und kann leicht abgespalten werden. Dadurch kann **267a** eine Keto-Enol-Tautomerie eingehen und

sowohl als Keton als auch im Gleichgewicht mit verschiedenen Enolen wie **267b** vorliegen, was die breite Bande auf dem DC erklärt.

Wird das stark polarisierte Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt oder wird ein ATRA-Reagenz verwendet, das nur eine Carbonylgruppe besitzt, sollte dieser Effekt unterdrückt werden. Dafür kommen die Reagenzien in Tabelle 18 Eintrag 3 - 6 in Frage. So kann **268** als das Produkt der Spaltung von **266c** ohne die bereits beschriebenen Probleme in 81% Ausbeute isoliert werden. **266d** und **266e** wurden zwar mit Singuletsauerstoff umgesetzt und die Spaltungsprodukte im ¹H-NMR erkannt, jedoch konnte aufgrund der geringen Menge Edukt keine zuverlässige Quantifizierung erfolgen. **266f** und **266g** wurden in zu kleinen Mengen erhalten um eine weitere Umsetzung zu ermöglichen.

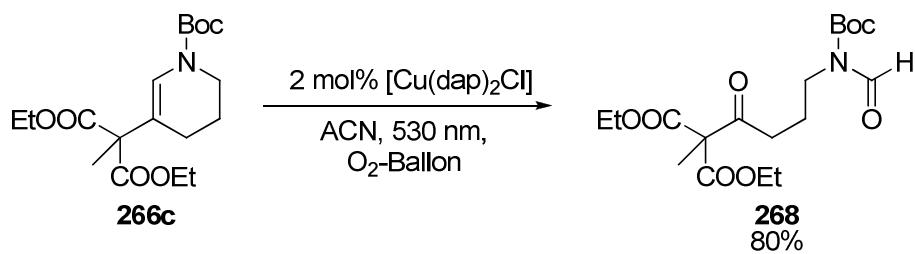
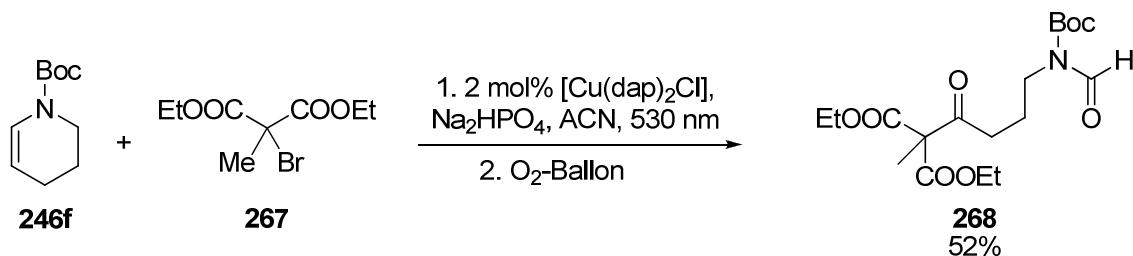


Abbildung 105: Enamid-Spaltung von **266c** ohne Enolisierung.

Denkbar wäre auch, die beiden Schritte der Photoalkylierung und Spaltung der Enamide durch Singuletsauerstoff in einer Ein-Topf-Reaktion zu kombinieren. Da die Radikalerzeugung und Alkylierung im ersten Schritt unter striktem Ausschluss von Sauerstoff erfolgen muss, um die Spaltung von **246f** bereits vor der Alkylierung zu verhindern, müsste die Reaktionslösung nach erfolgtem Umsatz des Edukts **266c** nur mit Sauerstoff gesättigt und wieder bestrahlt werden, um **268** zu erhalten.

Abbildung 106: Photochemische Ein-Topf-Reaktion mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$.

Dabei wird **268** in 52% Ausbeute erhalten. Im Vergleich zu der zweistufigen Reaktion mit insgesamt 26% Ausbeute kann somit eine Verdoppelung der Ausbeute erreicht werden. Da jedoch nach 15 h, 24 h, 36 h und 48 h auf dem DC kein vollständiger Umsatz zu erkennen war, wurde nach 15 h die Reaktionslösung mit Sauerstoff gesättigt und weiterhin bestrahlt. Das erhaltene Nebenprodukt **247f** kann säulenchromatographisch abgetrennt werden.

2.4 Photokatalyse mit Eisenkomplexen

Unter den 60 stabilen Metallen im Periodensystem steht Eisen (4.7%) nach Aluminium (7.7%) an zweiter Stelle der Elementhäufigkeiten der Erde.^[31] In Relation zu seinem weitverbreiteten Vorkommen tritt Eisen als homogener Katalysator in chemischen Reaktionen bislang vergleichsweise selten auf. Besonders im Bereich der Photochemie beschränkt sich seine Verwendung auf einige Beispiele, hauptsächlich zur Erzeugung von Hydroxyl-Radikalen und unter Verwendung von UV-Strahlung.^[66] Um Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich zur Anregung verwenden zu können, sind zwar eine Vielfalt von Eisen-tris(2,2'-Bipyridin)- und Eisen-tris(1,10-Phenanthrolin)-Komplexen bekannt und spektroskopisch gut charakterisiert, haben jedoch bisher präparativ keine Bedeutung.^[67]

Im Gegensatz dazu konnten Eisenporphyrin-Komplexe, die sich von dem natürlich vorkommenden Eisenkomplex Häm b ableiten, schon in photochemischen oxidativen Prozessen eingesetzt werden.^[68]

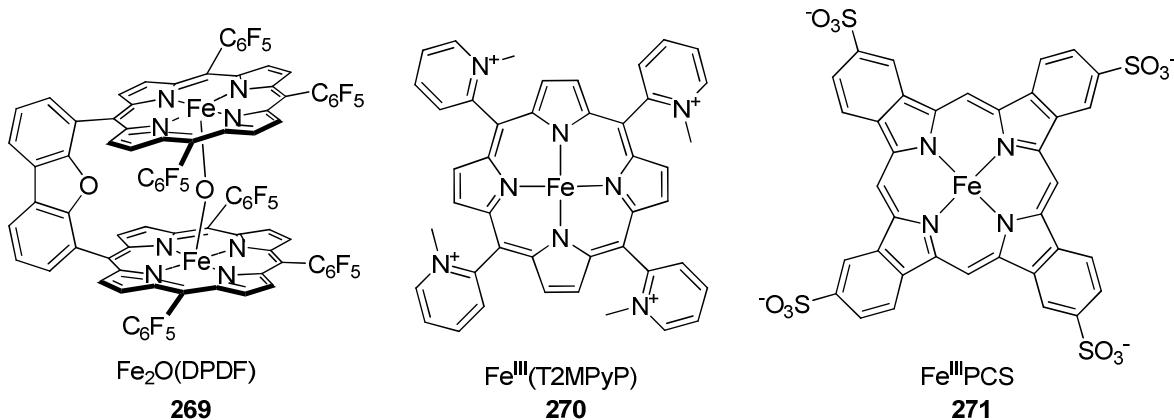


Abbildung 107: Eisen-porphyrinkomplexe mit UV-Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich.^[68]

Aufgrund ihrer strukturellen Analogie zu den häufig eingesetzten [Ru(BiPy)₃]Cl₂ **85** und [Ru(Phen)₃]Cl₂ wurden zunächst [Fe(BiPy)₃]²⁺ **272** und [Fe(Phen)₃]²⁺ **273** untersucht. Dabei liegen die Absorptionsmaxima der beiden Komplexe mit 508 nm für 1,10-Phenanthrolin und 522 nm für 2,2'-Bipyridin deutlich verschoben im Vergleich zu 452 nm für [Ru(BiPy)₃]Cl₂.

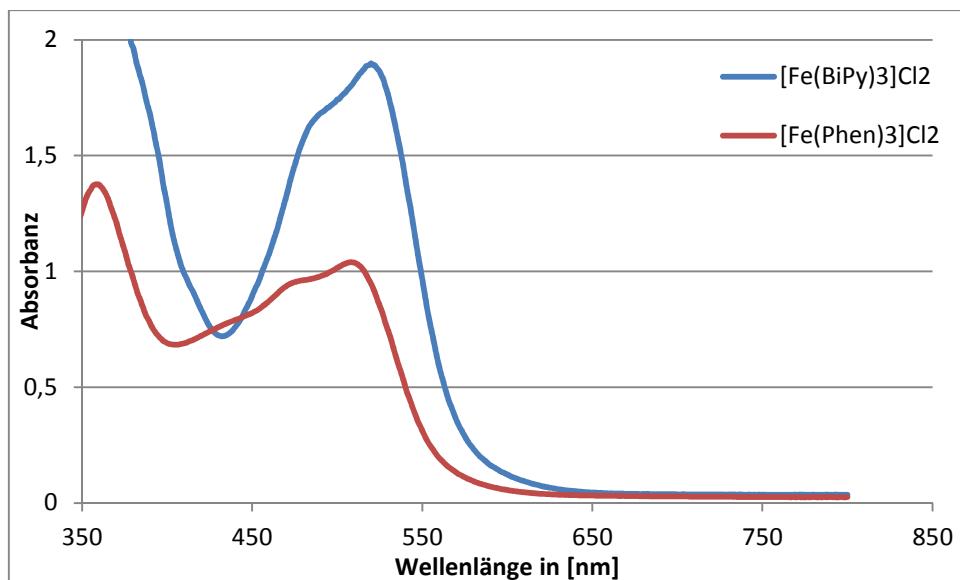
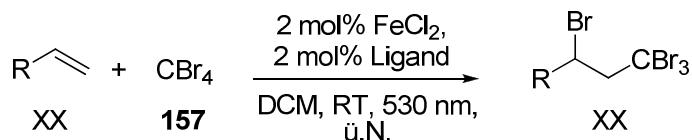


Abbildung 108: UV-Absorptionsspektrum von $[\text{Fe}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$ und $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]\text{Cl}_2$.

In ersten Tests, um die Reaktivität zu untersuchen, wurde versucht, die durch $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ erfolgreich katalysierte Addition von CBr_4 an Styrol und Norbornen analog durch *in situ* erzeugtes $[\text{Fe}(\text{BiPy})_3]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ zu katalysieren. Dabei wurden die in Tabelle 19 angegebenen Ergebnisse erhalten.



Eintrag	Ligand	Olefin	Ausbeute [%]
1	BiPy	Styrol	0
2	BiPy	Norbornen	0
3	Phen	Styrol	75
4	Phen	Norbornen	57

Tabelle 19: Photokatalysen mit Eisenkomplexen.

Für den $[\text{Fe}(\text{BiPy})_3]^{2+}$ -Komplex kann in den Reaktionen kein Umsatz nachgewiesen werden. Dafür zeigt $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ gute Ausbeuten für die Addition von Tetrabrommethan an Styrol und Norbornen. Jedoch konnte die gute Ausbeute der beiden Reaktionen in zahlreichen

Versuchen nicht reproduziert werden. Zwei Fehlerquellen sind für die erfolgreichen Ergebnisse der Reaktionen denkbar. Es könnte erstens durch eine Reaktion, die nur durch den freien, nicht komplexierten Liganden katalysiert worden ist ähnlich Blindenproben aus Tabelle 7 Eintrag 1, zur Produktbildung gekommen sein. Wahrscheinlicher ist aber, dass eine mit Kupfer-Ionen verunreinigte Eisen-Quelle verwendet wurde und durch einen Kupfer-Phenanthrolin-Komplex **159** und **180d** gebildet wurde. Wird Eisen(II)-Chlorid in 99.99% Reinheit verwendet, kann in den Reaktionen keine Ausbeute erhalten werden.

Da die Ruthenium-analogen Eisenkomplexe somit nicht als Photosensitizer geeignet sind, wurde das bereits in Verwendung mit Kupfer erfolgreiche 2,9-Bis-(4-methoxy-phenyl)-Phenanthrolin **93** als Ligand untersucht. Eisen-dap-Komplexe sind seit 1991 durch die Arbeiten von Zacharias *et al.* literaturbekannt.^[69] Aufgrund der sterischen Hinderung durch die aromatischen Reste in 2,9-Position des Phenanthrolingerüsts können aber nur zwei anstatt drei Liganden das Zentralion koordinieren. Um dennoch das Ligandenfeld des Eisens vollständig zu füllen, koordinieren die Methoxy-Gruppen der Anisylreste zusätzlich an das Eisen. Dazu müssen sich die OMe-Gruppen allerdings wie in **125** in ortho-Position befinden, um in räumliche Nähe zum Metallion gelangen zu können. Hingegen kann **93** mit den Methoxy-Gruppen in para-Position keine stabilen Komplexe mit Eisen-Ionen bilden.^[69]

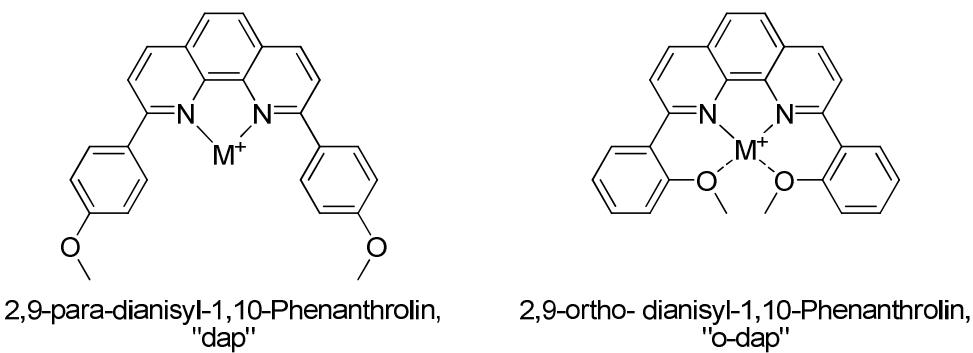


Abbildung 109: Metallkoordination von dap und o-dap.

Sowohl unkomplexierter o-dap-Ligand als auch $[\text{Fe}(\text{o-dap})_2]^{2+}$ **274** weisen keine scharfe UV-Absorption auf, sondern eine mit abnehmender Wellenlänge ansteigende Absorption.^[69] Freier Ligand und Komplex **274** zeigen dabei im UV-Spektrum identische Spektren und können somit nicht unterschieden werden. Eine effektive Anregung von $[\text{Fe}(\text{o-dap})_2]^{2+}$ ist nur ab einer Wellenlänge von 420 nm oder kürzerwellig möglich.

Versuche, $[\text{Fe}(\text{o-dap})_2](\text{ClO}_4)_2$ nach der Vorschrift von Zacharias *et al.* herzustellen und zu kristallisieren, blieben erfolglos. Massenspektroskopisch kann in Proben, in denen $[\text{Fe}(\text{o-dap})_2](\text{ClO}_4)_2$ in situ erzeugt und einkonzentriert wird, hauptsächlich der gewünschte Komplex neben kleinen Mengen freiem Liganden **125** nachgewiesen werden. Somit wurde $[\text{Fe}(\text{o-dap})_2]^{2+}$ fortan entweder in situ erzeugt oder ohne Aufreinigung verwendet.

Da das Potential von $[\text{Fe}(\text{o-dap})_2](\text{ClO}_4)_2$ nur für die Redoxübergänge $\text{Fe}^+/\text{Fe}^{2+}$ und Fe^0/Fe^+ bekannt ist,^[69] jedoch keine Werte für den Übergang $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oder über das Potential im angeregten Zustand bekannt sind oder gemessen werden konnten, wurde die ATRA-Reaktion zunächst mit Tetrabrommethan als Reagenz mit niedrigem Redoxpotential untersucht. Dabei wurde zunächst die Abhängigkeit der Reaktion von den Parametern Licht, Metall-Ion, Ligand und Komplex untersucht.

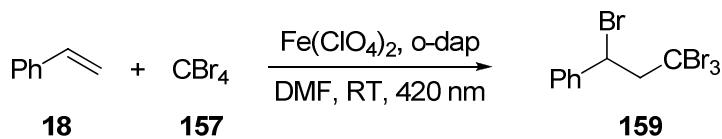


Abbildung 110: Testreaktion mit $[\text{Fe}(\text{o-dap})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Eintrag	Fe^{2+}	o-dap	Licht	Ausbeute
1	Ja	Ja	Nein	Nein
2	Ja	Nein	Ja	Ja
3	Nein	Ja	Ja	Ja
4	Nein	Nein	Ja	27%

Tabelle 20: Abhängigkeit der Photokatalyse mit $[\text{Fe}(\text{o-dap})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Dabei kann ohne Bestrahlung kein Umsatz von **157** beobachtet werden (Tabelle 20, Eintrag 1). Wird ein Probe aus **18** und **157** ohne o-dap-Ligand bestrahlt, kann ebenso wie in einer Probe mit o-dap aber ohne Fe^{2+} -ionen auf dem DC der Produktspot von **159** beobachtet werden (Tabelle 20, Eintrag 2 & 3). Jedoch wird der Spot auch erhalten, wenn die Probe ohne jede katalytische Komponente nur mit 420 nm bestrahlt wird (Tabelle 20, Eintrag 4). Somit erfolgt die Produktbildung nur durch Bestrahlen des photolabilen Tetrabrommethan mit kurzwelligem Licht und nicht durch Photoredoxkatalyse mit einem Sensitizer. Daher ist auch

α -Bromacetophenon **151**, das ebenfalls ein sehr niedriges Redoxpotential wie **157** mit -0.48 V von -0.49 V besitzt und bereits durch Licht der Wellenlänge $\lambda = 455$ nm umgesetzt wird, kein geeignetes Substrat für die Reaktion.^[30, 70] Andere Substrate wie Diethylbrommalonat **152** oder Nitrobenzylbromid **95** können vermutlich aufgrund ihres hohen Redoxpotential nicht verwendet werden.^[70, 27b] Daher wurde der Versuch der photochemischen Radikalerzeugung und ATRA-Reaktion mit $[\text{Fe}(\text{o-dap})_2]^{2+}$ an dieser Stelle aufgegeben.

2.5 Zusammenfassung & Ausblick

Es wurde eine alternative Synthese für 2,9-Bis-(4-methoxy-phenyl)-1,10-Phenanthrolin **93** entwickelt, die eine einfache und effektive Variation der Reste an 1,10-Phenanthrolin durch eine Suzukikupplung erlaubt.

[Cu(dap)₂Cl] **94** hat sich auch in geringen Konzentrationen als sehr gut geeignet zur photochemischen Radikalerzeugung aus unterschiedlich stark aktivierten Kohlenstoffhalogenidverbindungen erwiesen. Die so erzeugten Radikale können effektiv in der ATRA-Reaktion abgefangen werden.

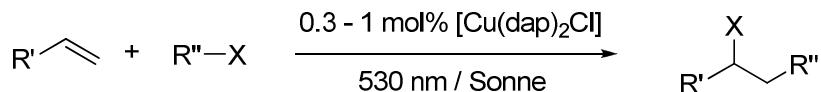


Abbildung 111: [Cu(dap)₂Cl]-katalysierte ATRA.

Die Beobachtung, dass dap **93** selbst ohne komplexiertes Metallion unter Bestrahlung bereits die ATRA-Reaktion katalysiert, konnte mechanistisch nicht geklärt werden, könnte aber noch im Zuge weiterer Arbeiten auf ihren Mechanismus und ihre Nützlichkeit hin untersucht werden.

Weiterhin können mit den erzeugten Radikalalen Allylierungen und Benzylierungen durchgeführt werden, welche in parallelen Arbeiten von Suva Paria weiter ausgearbeitet wurden. Werden perfluorierte Radikale aus Nonafluoriodbutan **195** oder aus Trifluormethylsulfurylchlorid **29** erzeugt, sind diese sogar geeignet, analog den Arbeiten von Kamigata *et al.* und MacMillan *et al.* aromatische Ringe zu substituieren. Allylierungen mit Kaliumtrifluorallylboran **212** sowie weitere ATRA-Reaktionen mit fluorierten Substraten werden derzeit von Thomas Rawner und Dattatraya Bagal untersucht und zeigen bereits erste vielversprechende Ergebnisse.

Neben der Fähigkeit, als Photoredoxkatalysator zu wirken, konnte gezeigt werden, dass [Cu(dap)₂Cl] auch als Sensitizer zur Produktion von Singuletsauerstoff verwendet werden kann. Wenngleich auch die Ausbeute von Singuletsauerstoff hinter [Ru(BiPy)₃]Cl₂ **85** und TPP **229** zurück bleibt, konnte eine höhere Stabilität von **94** gegenüber Singuletsauerstoff

nachgewiesen werden, als im Vergleich **85** oder **229** aufweisen, die teilweise oder vollständig zersetzt werden.

Der so erhaltene Singulettsauerstoff kann in analoger Weise zu den Arbeiten von Tapan Maji erfolgreich zur Spaltung von elektronenreichen, zyklischen Enolethern und Enamiden oder zur Darstellung von 5-Hydroxybutenolid **235** aus Furfurylalkohol verwendet werden.

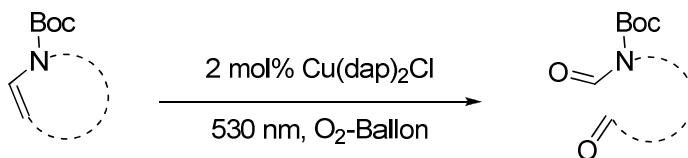


Abbildung 112: $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ -katalysierte Enamidspaltung.

$[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ hat sich somit als günstiger, effektiver und vielseitiger Photokatalysator erwiesen und kann in vielen Bereichen des oxidativen Quenchens angeregter Zustände als Alternative zu den bisher etablierten Ruthenium- und Iridium-Komplexen angesehen werden.

Der Versuch, $[\text{Fe}(\text{o-dap})_2](\text{ClO}_4)_2$ als Photoredoxkatalysator einzusetzen, scheiterte maßgeblich an der schlechten Isolierbarkeit der Verbindung, sowie an dem ungünstigen, kurzweligen Absorptionsbereich der Komplexe. Eine Chance, trotz des geringen Redoxpotentials den Komplex in der Katalyse einzusetzen, bietet die Umsetzung von Phenyl diazonium-Salzen mit niedrigem Redoxpotential von nur +0.02 V (gg. SCE) in Gegenwart eines Olefins.^[71, 39]

Weitere Arbeiten mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ hinsichtlich der Erweiterung der Substratbreite und der Effekte der Substituenten am Phenanthrolin sind derzeit am AK Reiser auf dem Weg. So sind Verbesserungen in den Katalysen denkbar, wenn statt **94** der Komplex $[\text{Cu}(\text{o-dap})_2\text{Cl}]$ mit deutlich höherem Redoxpotential verwendet wird.^[72] Auch ein heteroleptischer Kupferkomplex mit stärkeren Donorliganden wie Phosphin-, Isonitril- oder Carbenliganden zur Verbesserung des Redoxpotentials von $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ als Photokatalysator könnte Erfolg haben.

Aufgrund der vielfältigen Resultate und zahlreichen Optionen, die $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ bietet, darf mit Spannung erwartet werden, welche interessanten Ergebnisse die Photokatalyse mit Kupfer- und Eisenkomplexen in der Zukunft noch erzielen wird!

Literatur

- [1] Der Nobelpreis, www.nobelpreis.org.
- [2] M. Nakayama, K. Koyama, M. Mitani, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, *21*, 4457-4460; I. Kato, K. Kikuhiko, M. Mitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6719-6721.
- [3] a) J. D. Nguyen, J. W. Tucker, M. D. Konieczynska, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4160-4163; C.-J. Wallentin, J. D. Nguyen, P. Finkbeiner, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 8875-8884.
b) D. B. Freeman, L. Furst, A. G. Condie, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 94-97.
- [4] D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science*, **2008**, *322*, 77; D. A. Nagib, M. E. Scott, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10875–10877; H.-W. Shih, M. N. V. Wal, R. L. Grange, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 13600-13603; D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Nature*, **2011**, *480*, 224-228; P. V. Pham, D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6119-6122.
- [5] M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 12886–12887; S. Lin, M. A. Ischay, C. G. Fry, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 19350–19353; A. E. Hurtley, M. A. Cismesia, M. A. Ischay, T. P. Yoon, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 4442-4448; E. L. Tyson, M. S. Ament, T. P. Yoon, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 2046-2050.
- [6] a) J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 546.
b) 4- Nitrobenzylbromid E = -0.86 V^[6a]; Benzylbromid E = -1.86 V^[4], Brombenzol E = -2.56 ^[6c] und 1-Brombutan E = -2.24 V^[6c] können photochemisch nicht reduziert werden.
c) D. G. Yakhvarov, Y. S. Ganushevich, A. B. Dobrynin, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, and O. G. Sinyashin, *Russ. J. Electrochem.*, **2009**, *45*, 139–144.

- [7] L. X. Chen, G. B. Shaw, I. Novozhilova, T. Liu, G. Jennings, K. Attenkofer, G. J. Meyer, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 7022-7034; A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, H. Yersin, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 2622-2652; J. Huang, O. Buyukceakir, M. W. Mara, A. Coskun, N. M. Dimitrijevic, G. Barin, O. Kokhan, A. B. Stickrath, R. Ruppert, D. M. Tiede, J. F. Stoddart, J.-P. Sauvage, L. X. Chen, *Angew. Chem. Ind. Ed.*, **2012**, *51*, 12711-12715.
- [8] C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron*, **1990**, *46*, 503-512.
- [9] H. Yang, H. F. Sleiman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 2443-2446.
- [10] P. P. Deshpande, B. A. Ellsworth, F. G. Buono, A. Pullockaran, J. Singh, T. P. Kissick, M.-H. Huang, H. Lobinger, T. Denzel, R. H. Mueller, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 9746-9749.
- [11] A. N. Serreqi, R. J. Kazlauskas, *Can. J. Chem.*, **1995**, *73*, 1357-1367.
- [12] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, 3437-3440; N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1979**, *19*, 866-867.
- [13] F. Lam, K. S. Chan, B.-J. Liu, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 6261-6265.
- [14] M. Abbass, F. Fahrenkrug, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, *19*, 3294-3303; F. Fahrenkrug, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, *4*, 916-923; F. Eggers, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, *14*, 2328-2341.
- [15] L. Chen, Y. Chen, K. Yao, W. Zhuo, F. Li, L. Chen, R. Hu, B. Z. Tang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, *47*, 4723-4735.
- [16] J. Frey, T. Kraus, V. Heinz, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 7584-7594.
- [17] E. A. Prill, S. M. McElvain, *Org. Synth.*, **1935**, *15*, 41; W. H. Perkin, R. Robinson, *J. Chem. Soc Transactions.*, **1913**, *103*, 1973-1985.
- [18] A. Einhorn, R. Lauch, *Chem. Ber.*, **1886**, *19*, 53-55.
- [19] A. Meola, M. Grignon-Dubois, *Synth. Commun.*, **1995**, *25*, 2999-3006.
- [20] H. C. Guo, R. H. Zheng, H. J. Jiang, *Org. Prep. Proced. Int.*, **2012**, *44*, 392-396.

- [21] T. Ishi-i, R. Hirashima, N. Tsutsumi, S. Amemori, S. Matsuki, Y. Teshima, R. Kuwahara, S. Mataka, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 6858-6868.
- [22] C. Geiger, P. Kreitmeier, O. Reiser, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, *2-3*, 249-254.
- [23] M. Glos, O. Reiser, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2045-2048.
- [24] B. A. Ghandi, O. Green, J. N. Burstyn, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 3816–3825.
- [25] C. Böhm, M. Schinnerl, C. Bubert, M. Zabel, T. Labahn, E. Parisini, O. Reiser, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, *16*, 2955-2965.
- [26] T. Maji, A. Karmakar, O. Reiser, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 736-739.
- [27] a) Benzylbromid: D. A. Koch, B. J. Henne, D. E. Bartak, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, *134*, 3062-3067; b) 4-Nitrobenzylbromid: L. Àlvarez-Griera, I. Gallardo, G. Guirado, *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*, 5098-5108, F. H. Covitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 5403-5409; J. G. Lawless, D. E. Bartak, M. D. Hawley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 7121-7127.
- [28] S. Fukuzumi, K. Hironaka, T. Tanaka, *Chem. Lett.*, **1982**, 1583-1586; S. Fukuzumi, K. Hironaka, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 4722-4727; S. Fukuzumi, K. Hironaka, T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, *10*, 1705-1709.
- [29] C. Dai, J. M. R. Narayanan, C. R. J. Stephenson, *Nat. Chem. 3*, **2011**, 140-145.
- [30] A. A. Isse, C. Y. Lin, M. L. Coote, A. Gennaro, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 678.
- [31] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage, 1995, de Gruyter.
- [32] D. D. M. Wayner, A. Houmam, *Acta Chem. Scand.*, **1998**, *52*, 377.
- [33] C.-J. Wallentin, J. D. Nguyen, P. Finkbeiner, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 8875-8884.
- [34] M. Asscher, D. Vofsi, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1887-1896; M. Asscher, D. Vofsi, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3921-3927.
- [35] M. S. Kharasch, *Science*, **1945**, 128-130; E. V. Jensen, W. H. Urry, M. S. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *67*, 1626; W. H. Urry, O. Reinmuth, M. S. Kharasch,

- J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 1105-1110; W. H. Urry, B. M. Kuderna, M. S. Kharasch, *J. Org. Chem.*, **1948**, *13*, 895-902.
- [36] R. Dowbenko, *Tetrahedron*, **1964**, *20*, 1843-1858; W.-Z. Liu, S.-H. Wu, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 854-857; R. Green, Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *675*, 77-83; A. S. Dneprovskii, A. N. Kasatochkin, V. P. Boyarskii, A. A. Ermoshkin, A. A. Yakovlev, *Russ. J. Org. Chem.*, **2006**, *42*, 1142-1152.
- [37] M.-S. Chen, E. Spletzer, C. M. Seong, C.-T. Chang, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8872-8878; C. M. Seong, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9401-9403; C. Ziegler, D. Kim, D. P. Curran, *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 6189-6196; D. Kim, D. P. Curran, *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 6171-6188.
- [38] Y. Ichinose, S.-i. Matsunaga, K. Fugami, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 3155-3158; H. Yorimitsu, T. Nakamura, H. Shinokubo, K. Oshima, K. Omoto, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11041-11047.
- [39] P. Schroll, D. P. Hari, B. König, *ChemistryOpen*, **2012**, *1*, 130-133.
- [40] T. Kiriyama, T. Kuratake, M. Mitani, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 1279-1282.
- [41] Z. Liu, J. Wang, Y. Zhao, B. Zhou, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, *351*, 371-374.
- [42] R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 584-587.
- [43] E. Müller, H. Huber, *Chem. Ber.*, **1963**, *96*, 670-682; E. Müller, H. Huber, *Chem. Ber.*, **1963**, *96*, 2319-2326
- [44] a) L.-C. Lin, Y.-G. Hsu, C.-B. Wang, *J. Chinese Chem. Soc.*, **1973**, *20*, 43-49.
b) S. Paria, M. Pirtsch, V. Kais, O. Reiser, *Synthesis*, **2013**, *45*, angenommen.
- [45] M. Kosugi, H. Arai, A. Yoshino, T. Migaita, *Chem. Lett.*, **1978**, *7*, 795-796; G. E. Keck, J. B. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5829-5831; D. P. Curran, W. Shen, J. Zhang, T. A. Heffner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 6738-6740; N. A. Porter, I. J. Rosenstein, R. A. Breyer, J. D. Bruhnke, W.-X. Wu, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7664-7676.
- [46] M. Pirtsch, S. Paria, T. Matsuno, H. Isobe, O. Reiser, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 7336-7340.

- [47] A. N. Thadani, D. V. Smil, R. A Batey, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 4289-4292; A. N. Thadani, R. A Batey, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 3827-3830; T. R. Ramadhar, J. Bansagi, R. A. Batey, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 1216-1221.
- [48] T. Ohtsuka, T. Fukushima, M. Yoshida, T. Shimizu, N. Kamigata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1994**, 1339-1346; T. Ohtsuka, M. Yoshida, T. Shimizu, N. Kamigata, *Synth. Commun.*, **1994**, *24*, 2049-2055; M. Yoshikawa, T. Shimizu, N. Kamigata, *J. Fluorine Chem.*, **1998**, *87*, 91-95.
- [49] D. A. Nagib, D. W. C MacMillan, *Nature*, **2011**, *480*, 224-228.
- [50] S. Hajra, M. K. Ghorai, K. R. Kumar ,G. Pandey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8777-8787; A. Krishna, J. M. Rao, G. Pandey, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 4075-4076, G. Kumaraswamy, P. Y. Reddy, G. Pandey, *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 8295-8308.
- [51] H. Brummerhop, K. Harms, T. Bach, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 3838-3848; P. Selig, T. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 5082-5084; P. Lu, E. Herdtweck, T. Bach, *Chem. Asian J.*, **2012**, *7*, 1947-1958.
- [52] S. R. Dowd, G. Stork, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2178-2180; N. Vignola, B. List, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 450-451; J. Xiao, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 1716-1719.
- [53] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, Stryer Biochemie, 7. Auflage, 2012, SpringerSpektrum.
- [54] X. Zhang, M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 12797-12803; S. P. Foxon, M. A. H. Alamiry, M. G. Walker, A. J. H. M. Meijer, I. V. Sazanovich, J. A. Weinstein, J. A. Thomas, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 12754-12762; D. Garcia-Fresnadillo, Y. Georgiadou, G. Orellana, A. M. Braun, E. Oliveros, *Helv. Chim. Acta*, **1996**, *79*, 1222-1238; A. A. Abdel-Shafi, J. L. Bourdelande, S. S. Ali, *Dalton Trans.*, **2007**, 2510-2516; P. I. Djurovich, D. Murphy, M. E. Thompson, B. Hernandez, R. Gao, P. L. Hunt, M. Selke, *Dalton Trans.*, **2007**, 3763-3770; J. Sun, J. Zhao, H. Guo, W. Wu, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 4169-4171.
- [55] A. Windaus, J. Brunken, *Liebigs Ann. Chem.*, **1928**, *460*, 225-235; E. L. Skau, W. Bergmann, *J. Org. Chem.*, **1938**, *3*, 155-174; P. F. Vlad, A. Ciocarlan, C. Edu, A. Aricu, A. Biriiac, M. Coltsa, M. D'Ambrosio, C. Deleanu, A. Nicolescu, S. Shova, N. Vornicu, A. de Groot, *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 918-926.

- [56] Doktorarbeit Tapan Maji, 2011; M. Suzuki, H. Otake, Y. Kameya, N. Hamanaka, R. Noyori, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 5292-5302; D. Zhang, L.Z. Wu, Q.-Z. Yang, X.-H. Li, L.-P. Zhang C.-H. Tung, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 3221-3224.
- [57] G. Descotes, H. Nigay, J. C. Parron, V. Gregoire, L. Cottier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1984**, *7-8*, 323-328.
- [58] D. Noutsias, A. Kouridakis, G. Vassilikogiannakis, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 1166-1169.
- [59] O. M. Moradei, L. A. Paquette, *Org. Synth.*, **2003**, *80*, 66-74; *Org. Synth.*, **2009**, *11*, 128-134.
- [60] a) Y.-Y. Chan, X. Li, C. Zhu, X. Liu, Y. Zhang, H.-K. Leung, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 5497-5504; b) H. Einaga, M. Nojima, M. Abe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1999**, 2507; c) N. Watanabe, M. Kikuchi, Y. Maniwa, H. K. Ijuin, M. Matsumoto, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 879-884; d) X. Zhang, C. S. Foote, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 5524-5527.
- [61] Masterarbeit Viktor Kais, 2011.
- [62] W. Adam, M. Ahrweiler, K. Peters, B. Schmiedeskamp, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 2733-2739.
- [63] J. W. Tucker, J. M. R. Narayanan, S. W. Krabbe, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 368-371; L. Furst, B. S. Matsuura, J. M. R. Narayanan, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 3104-3107; L. Furst, J. M. R. Narayanan, C. R. J. Stephenson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 9655-9659.
- [64] T. Courant, G. Masson, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 423-427.
- [65] H. Jiang, C. Huang, J. Guo, C. Zeng, Y. Zhang, S. Yu, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 15158- 15166.
- [66] D. Nansheng, W. Feng, *Chemosphere*, **2000**, *41*, 1137-1147; D. Zhou, J. Wang, L. Hou, J. Xu, Y. Zhao, 2012 Third International Conference on Digital Manufacturing & Automation, Doi 10.1109/ICDMA.2012.144; K. A. Hislop, J. R. Bolton, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, 3119-3126; M. Izakovic, J. Sima, *Acta Chim. Slov.*, **2004**, *51*, 427-436.; J. Makanova, J. Sima, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**,

- 160, 161-189; R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, *Water Res.*, **2006**, *40*, 3785-3792.
- [67] J. Li, J. Wang, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 386-390; P. S. Johnson, P. L. Cook, I. Zegkinoglou, J. M. García-Lastra, A. Rubio, R. E. Ruther, R. J. Hamers, F. J. Himpel, *J. Chem. Phys.*, **2013**, *138*, 044709; R. A. Kirgan, D. P. Rillema, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 13157-13162.
- [68] X. Chen, W. Ma, J. Li, Z. Wang, C. Chen, H. Ji, J. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 4089-4095; X. Tao, W. Ma, T. Zhang, J. Zhao, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 1321-1326; J. Rosenthal, T. D. Luckett, J. M. Hodgkiss, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 6546-6547; B. C. Gilbert, G. R. Hodges, J. L. R. Smith, P. MacFaul, P. Taylor, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, *117*, 249-257; B. C. Gilbert, J. R. L. Smith, P. MacFaul, P. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 511-518; A. L. Balch, Y.-W. Chan, R.-J. Cheng, G. N. La Mar, L. Latos-Grazynski, M. W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 7779-7785.
- [69] M. A. Masood, P. S. Zacharias, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 152-153; M. A. Masood, R. Jagannathan, P. S. Zacharias, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 2553-2557.
- [70] α -Bromacetophenon: D. D. Tanner, H. K. Singh, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 5182-5186; Diethylbrommalonat: Potential ist nicht literaturbekannt. Jedoch kann bei Bestrahlung mit 455 nm und 530 nm keine Reaktion beobachtet werden, weswegen das Potential signifikant höher liegen dürfte als das Potential von α -Bromacetophenon.
- [71] A. N. Pankratov, *J. Anal. Chem.*, **2005**, *60*, 130-136; P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 201-207.
- [72] M. A. Masood, P. S. Zacharias, *Transition Met. Chem.*, **1992**, *17*, 563-567.

3. Experimenteller Teil

3.1 Allgemeines & Spektroskopie

¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR

NMR-Spektren wurden mit einem FT-NMR-Spektrometer des Typs Bruker Avance 300 (300 MHz bei ¹H, 75 MHz bei ¹³C, 282 MHz bei ¹⁹F) der Firma Bruker aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt in δ [ppm] gegen CDCl₃ (7.26 ppm), D₂O (4.79 ppm), CD₃CN (1.94 ppm) oder Tetramethylsilan (0 ppm) als interner Standard. Die Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet. ¹H-NMR: Zur Charakterisierung der Signalaufspaltung wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, brs = breites Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Dublett,ddd = Dublett eines doppelten Dublett, dq = doppeltes Quartett, ddq = Dublett eines doppelten Quartett, t = Triplet, td = Triplet eines Dublett, qd = Quartett eines Dublett, p = Pentett, q = Quartett, m = Multiplett.

Analytische Massenspektroskopie

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte durch die Betriebseinheit „Zentrale Analytik“ der Universität Regensburg an Geräten vom Typ Agilent 6540 UHD, Finnigan MAT 95 und Thermoquest Finnigan TSQ 7000.

Dünnschichtchromatographie

Zur Reaktionskontrolle und zur Kontrolle des Verlaufs der Säulenchromatographien wurden DC Alufolien mit Kieselgel 60 F₂₅₄ von der Firma Merck verwendet. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm. Die Anfärbung erfolgte mit Iod, Mostain, Permanganat oder Vanillinschwefelsäure (jeweils verwendetes Färbereagenz ist angegeben).

Chromatographische Trennung

Zur chromatographischen Trennung von Reaktionsgemischen wurde Kieselgel der Firma Merck verwendet (Korngröße 0.063-0.200 mm). Als Laufmittel wurden Lösungen aus PE und EE sowie DCM und Methanol verwendet. Das Mischungsverhältnis wurde angegeben.

Lösungsmittel

THF, DCM und Diethylether wurden vor der Reaktion von einer Lösungsmittelreinigungsanlage Typ MB SPS der Firma MBraun abgefüllt. PE und EE wurden durch einmalige Destillation gereinigt. Aceton, ACN, Chloroform, DMSO, DMF, Ethanol, Glyme und Methanol wurden in p.A. Qualität bezogen und direkt verwendet. Für Kältebäder wurde ¹PrOH der Qualität HSL verwendet.

Schutzgas

Als Inertgas wurde ausschließlich vorgetrockneter Stickstoff verwendet. Alle Reaktionen, an denen feuchtigkeits- oder luftempfindliche Edukte, Reagenzien oder Produkte beteiligt sind, wurden in ausgeheizten Reaktionsgefäßen durchgeführt (mindestens 3x 5min unter Anlegen von Hochvakuum und heizen mit einer Heatgun bei 650°C).

LEDs & Glühlampen

Die verwendeten LEDs wurden von Conrad Electronic SE bezogen (www.conrad.de). Es wurden LEDs der Wellenlänge 420 nm, 455 nm und 530 nm, Modell „Luxeon Lumiled“, Lambertian verwendet. Weiterhin wurden handelsübliche Glühlampen und Energiesparlampen (jeweils 230 V, Gewindetyp E27) zur Bestrahlung der Reaktionen verwendet.

UV-Vis Spektroskopie

UV-Vis Spektren wurden auf einem Spektrometer Cary50 Bio von Varian unter Verwendung der Standard Gerätesoftware aufgenommen.

Singulettsauerstoff-Detektion (AK PD Wolfgang Bäumler)

Zur Detektion von Singulettsauerstoff wurde als Signal die charakteristische Lumineszenz bei 1270 nm (Abklingzeit ca. 14 µs in Ethanol) verwendet. Die Anregung des Sensitizer erfolgte dabei durch einen durchstimmbaren Laser (200-2000nm, NT242-SH/SFG) der Firma Ekspla (Vilnius, Litauen), jeweils im Absorptionsmaximum ($[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$: 450 und 530 nm, $[\text{Ru}(\text{BiPy})_3]\text{Cl}_2$: 450nm), jeweils 20000 Einzelpulse. Die Singulettsauerstoff-Lumineszenz wurde spektral und zeitaufgelöst detektiert mit einem Stickstoff-gekühltem Infrarot Photomultiplier (Hamamatsu, R5509) und einer Single-Photon-Counting Messkarte (7886S, FastComTech). Die Bearbeitung und Auswertung erfolgte mit der Software Mathematica 5.2.

Eingesetzte Reagenzien

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Anbietern Aldrich, Fluka, Lancaster, Merck und Alfa Aesar in der Qualität p.A. oder höher bezogen. Das verwendete n-BuLi wurde als 1.6 M Lösung in n-Hexan von Acros bezogen und eingesetzt. 1,10-Phenanthrolin wurde ausschließlich wasserfrei und nicht als Monohydrat eingesetzt. Styrol, Styrol-derivate sowie die verwendeten Amine und Furfurylalkohol wurden vor der Verwendung frisch destilliert.

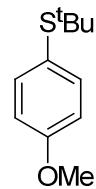
3.2 Vorschriften

3.2.1 Edukte & Photoredoxkatalysator

Folgende Substanzen wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt:

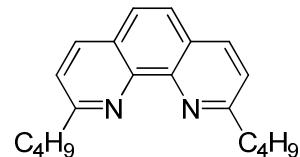
N,N-Propyl-1,10-Phenanthrolinium-Bromid **114**^[1], 6,7-dihydro-3H-[1,4]diazepino[1,2,3,4-lmn][1,10]phenanthrolin-3,9(5H)-dion **115**^[1], 2,9-dichlor-1,10-Phenanthrolin **116**^[1], 2,9-dibrom-1,10-Phenanthrolin **123**^[2], 4-Methoxy-Phenylboronsäure **111**^[3], 2-Methoxy-Phenylboronsäure **124**^[4], Triethylnitrobenzyl-Ammoniumbromid **135**^[5], Benzalbromid **137**^[6], tert-Butyl allylcarbamat **185**^[7], N-Allyl-4-methylbenzolsulfonamid **186**^[8], 1,9-diphenylnona-2,7-dien-1,9-dion **224**^[9], 2-(4-Methoxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-Pyran **246g**^[10], [Pd(PPh₃)₄] ^[11], [Pd₂dba₃] ^[12], tert-butyl 2,3-dimethyl-1H-indol-1-carboxylat **257a**^[13], tert-butyl 2,3-dihydrocyclopenta[b]indol-4(1H)-carboxylat **257b**^[14], 1-Benzyl-1,4-dihydro-Nicotinamid **140**^[15], tert-butyl 1H-indol-1-carboxylat **252**^[16], 1-(1H-indol-1-yl)ethanon **252**^[17], 2-oxo-1,2-diphenylethyl acetat **258d**^[18], (1S,5S,6S)-2-tert-butyl 6-methyl 2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2,6-dicarboxylat **246a**^[10], (1S,5S,6S)-tert-butyl 6-(hydroxymethyl)-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-carboxylat **246c**^[10], (1S,5S,6S)-2-(tert-butoxycarbonyl)-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-6-carbonsäure **246b**^[10], tert-butyl 4-methyl-2,3-dihydro-1H-pyrrol-1-carboxylat **246d**^[10], (2R,3S,4R)-2-(hydroxymethyl)-3,4-dihydro-2H-pyran-3,4-diol **247j**^[19].

tert-butyl(4-methoxyphenyl)sulfid **108**^[20]



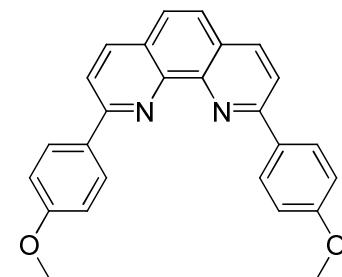
In einem trockenen 25 mL Rundkolben werden unter Stickstoff bei 0 °C zu 2.2 mL (14.5 mmol, 1.45 equiv.) TMEDA langsam 7.25 mL (11.6 mmol, 1.16 equiv.) n-BuLi getropft und 20 Minuten gerührt. Es werden bei gleichbleibender Temperatur 1.1 mL (10 mmol, 1.0 equiv.) Anisol tropfenweise zugegeben. Die Lösung wird über 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt, woraufhin eine Suspension erhalten wird. Zu der Suspension werden bei -78 °C tropfenweise 2.1 mL (11 mmol, 1.1 equiv.) Di-*tert*-butyl-disulfid gegeben. Die Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wird vorsichtig mit Wasser gequencht und mit DCM extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand als dry-load an Kieselgel chromatographiert. Es werden 1.47 g (7.5 mmol, 75%) **108** erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ = 7.51 - 7.46 (m, 1H), 7.36 - 7.22 (m, 1H), 6.92 - 6.84 (m, 2H), 3.83 (s, 3H), 1.26 (s, 9H). Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

2,9-Bis-(n-butyl)-1,10-Phenanthrolin **109**^[21]



In einem trockenen 25 mL Rundkolben werden unter Stickstoff 200 mg (1.1 mmol, 1 equiv.) 1,10-Phenanthrolin in 5 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird auf -78 °C gekühlt. Es werden langsam 2.75 mL (4.4 mmol, 4.0 equiv.) n-BuLi zugetropft. Es wird 15 Minuten bei -78 °C gerührt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wird vorsichtig mit Wasser gequencht, die Phasen getrennt und die wässrige Phase 3-mal mit DCM extrahiert. Zu den vereinigten organischen Phasen werden portionsweise 10g (115 mmol, 105 equiv.) Braunstein gegeben. Die Lösung wird gerührt, bis auf dem DC keine Veränderung mehr erkannt werden kann. Das MnO₂ wird über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand als dry-load an Kieselgel chromatographiert. Es werden 300 mg (1.02 mmol, 93%) **109** erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ = 8.12 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.50 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 3.28 - 3.12 (m, 4H), 1.96 - 1.83 (m, 4H), 1.56 - 1.45 (m, 4H), 0.95 - 0.86 (m, 6H). Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

2,9-Bis-(4-methoxy-phenyl)-1,10-phenanthrolin, „dap“
93^[1]

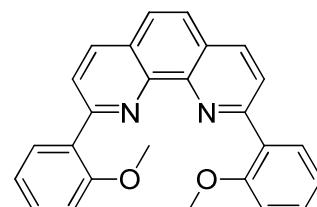


In einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Stickstoffeinleitung werden unter Rühren im Stickstoffgegenstrom

70 mL Glyme, 1.5 g (6.02 mmol, 1.0 equiv.) 2,9-dichlor-1,10-Phenanthrolin **116**, 2.01 g (13.2 mmol, 2.2 equiv.) 4-Methoxy-Phenylboronsäure **111** sowie 42 mg (0.16 mmol, 2.4 mol%) Triphenylphosphin vorgelegt. Die Suspension wird entgast und die Apparatur mit Stickstoff geflutet. Es werden 33 mg (0.04 mmol, 0.6 mol%) [Pd₂dba₃] zugegeben. Die Suspension wird erneut entgast und die Apparatur mit Stickstoff geflutet. Es werden 1.4 g (13.2 mmol, 2.2 equiv.) Natriumcarbonat gelöst in 7 mL Wasser zugegeben. Die Suspension wird erneut entgast, die Apparatur mit Stickstoff geflutet, ein Blasenzähler aufgesetzt und 24 h bei 95 °C gerührt.

Die Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Es werden Wasser und DCM zugegeben, bis sich zwei klare Phasen bilden. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert, bis die wässrige Phase farblos ist (2-3x). Die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der erhaltene Rückstand wird als dry-load an Kieselgel mit zunächst DCM, dann DCM : MeOH 100 : 1 chromatographiert. Aus dem erhaltenen Feststoff können durch Kristallisation aus kochendem Toluol feine, gelblich bis weiße Nadeln in 80% Ausbeute (1,88 g, 4.82 mmol) **93** erhalten werden. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ = 8.54 - 8.38 (m, 4H), 8.32 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.13 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.16 - 7.05 (m, 4H), 3.93 (s, 6H). Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

2,9-Bis-(2-methoxy-phenyl)-1,10-phenanthrolin, „o-dap“
125^[22]



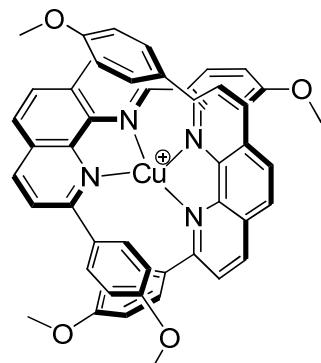
In einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Stickstoffeinleitung werden unter Rühren im Stickstoffgegenstrom 15 mL Glyme, 500 mg (2.33 mmol, 1. equiv.) 2,9-dichlor-1,10-Phenanthrolin **116**, 850 mg (4.66 mmol, 2.2 equiv.) 2-Methoxy-Phenylboronsäure **124** sowie 42 mg (0.16 mmol, 2.4 mol%) Triphenylphosphin vorgelegt. Die Suspension wird entgast und die Apparatur mit Stickstoff geflutet. Es werden

33 mg (0.04 mmol, 0.6 mol%) [Pd₂dba₃] zugegeben. Die Suspension wird erneut entgast und die Apparatur mit Stickstoff geflutet. Es werden 510 mg (4.81 mmol, 2.2 equiv.) Natriumcarbonat gelöst in 2.4 mL Wasser zugegeben. Die Suspension wird erneut entgast, die Apparatur mit Stickstoff geflutet, ein Blasenzähler aufgesetzt und 24 h bei 95 °C gerührt.

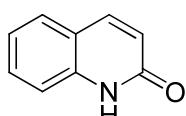
Die Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Es werden Wasser und DCM zugegeben, bis sich zwei klare Phasen bilden. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert, bis die wässrige Phase farblos ist (2-3x). Die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der erhaltene Rückstand wird als dry-load an Kieselgel mit zunächst DCM, dann DCM : MeOH 100 : 2 chromatographiert. Aus dem erhaltenen Feststoff können durch Kristallisation aus kochendem Toluol feine, gelblich bis weiße Nadeln in 79% Ausbeute (834 mg, 1.84 mmol) **125** erhalten werden. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ = 8.34 (d, *J* = 2.7 Hz, 4H), 8.30 (dd, *J* = 7.6, 1.8 Hz, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.45 (ddd, *J* = 8.3, 7.4, 1.8 Hz, 2H), 7.19 (td, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 2H), 7.08 - 7.03 (m, 2H), 3.92 (s, 6H). Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Kupfer(I)-bis-2,9-Bis-(4-methoxy-phenyl)-1,10-phenanthrolin, [Cu(dap)₂Cl] **94**

In einem 10 mL Rundkolben werden in 1 mL Chloroform 99 mg (1.0 mmol, 1.0 equiv.) Kupfer(I)chlorid suspendiert. Es wird in einer Portion 784 mg (2.0 mmol, 2.0 equiv.) dap-Ligand **93** zugegeben. Die Lösung wird 15 Minuten auf 55 °C erhitzt und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. **94** wird quantitativ (880 mg, 0.99 mmol) als ein intensiv rot-brauner Feststoff erhalten, der ohne weitere Aufreinigung in den Photokatalysen eingesetzt wird.



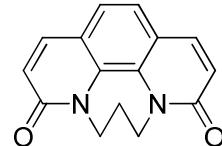
2-Chinolon **120^[23]**



In einem 100 mL Rundkolben wird 1 g (7.81 mmol, 1.0 equiv.) Chinolinium-chlorid in 50 mL Wasser gelöst. Es werden 558 mg (3.9 mmol, 0.5 equiv.) Calciumhypochlorit, gelöst in

25 mL Wasser, zugetropft. Die Reaktion wird über Nacht gerührt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen wird. Es wird **120** in 1.13g (7.79 mmol, 99%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 7.81 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 7.60 - 7.48 (m, 2H), 7.35 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.26 - 7.19 (m, 1H), 6.71 (d, J = 9.5 Hz, 1H). Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

6,7-dihydro-3H-[1,4]diazepino[1,2,3,4-lmn][1,10]Phenanthrolin-3,9(5H)-dion **115**^[1]



In einem 25 mL Rundkolben wird 1 g (2.61 mmol, 1 equiv.) N,N-Propyl-1,10-Phenanthrolinium-Bromid **114** in 15 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und es wird in kleinen Portionen 524 mg (13.1 mmol, 5 equiv.) Natriumhydroxid zugegeben. Die Reaktion wird 3 h bei 0 °C gerührt. Es bildet sich eine Suspension. Der braune Niederschlag wird abfiltriert und an Kieselgel als dry-load mit DCM : MeOH 100 : 2 chromatographiert. Es werden 349 mg (1.38 mmol, 53%) **115** erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 8.25 - 8.17 (m, 2H), 7.71 - 7.63 (m, 1H), 7.52 (tt, J = 7.8, 1.4 Hz, 2H), 3.53 (t, J = 6.2 Hz, 4H), 2.32 (p, J = 6.2 Hz, 2H). Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

3.2.2 Katalysen

Screening Lichtquelle / Katalysatorbeladung / Abhängigkeiten der ATRA

Zur Untersuchung des Einfluss der Lichtquellen auf die Reaktion wurde die Vorschrift zur Darstellung von (4,4,4-Tribromobut-1-en-2-yl)Benzol **158** mit LEDs der Wellenlänge 455 nm und 530 nm sowie Glühlampen mit 15 W und 250 W verwendet. Dabei wurde bei 455 nm 182 mg (0.49 mmol, 33%), bei 530 nm 209 mg (0.56 mmol, 38%), bei 15W 220 mg (0.59 mmol, 40%) und bei 250W 127 mg (0.35 mmol, 23%) **158** erhalten.

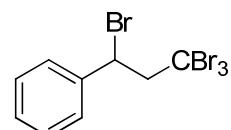
Zur Bestimmung der erforderlichen Katalysatorbeladung der Addition von Tetrabrommethan an Olefine wurde die Vorschrift zur Darstellung von (1,3,3,3-Tetrabromopropyl)Benzol **159** mit Sonnenlicht als Lichtquelle verwendet. Dabei wurden bei Verwendung von 1 mol% $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ 535 mg (1.23 mmol, 82%) **159** erhalten, für 0.5 mol% 554 mg (1.27 mmol, 85%), für 0,25 mol% 600 mg (1.37 mmol, 92%), für 0.1 mol% 339 mg (0.78 mmol, 52%) und ohne $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ 39 mg (0.09 mmol, 6%).

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktion von den Parametern Licht, Metallion, Ligand und Komplex wurde die Vorschrift zur Darstellung von (1,3,3,3-Tetrabromopropyl)Benzol **159** verwendet. Dabei wurde in der Reaktion ohne Metallion, mit Ligand und bei Bestrahlung mit 530 nm 274 mg (0.63 mmol, 42%) **159** erhalten, ohne Ligand, mit CuCl und bei Bestrahlung mit 530 nm 26 mg (0.06 mmol, 4%) **159**, ohne Metallion und ohne Ligand bei Bestrahlung mit 530 nm 52 mg (0.12 mmol, 8%) **159**, sowie ohne Metallion und ohne Ligand bei Bestrahlung mit 455 nm 182 mg (0.42 mmol, 28%) **159**. Ohne Licht konnte keine Ausbeute erhalten werden.

Allgemeine Vorschrift für eine ATRA-Reaktion mit Tetrabrommethan, Iodoform oder Nonafluoro-iodo-butane

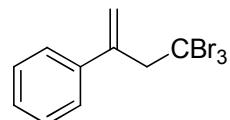
Zu einer Lösung aus 1.5 mmol Alken und 1.5 mmol ATRA-Reagenz in 1.5 mL DCM werden 0.3 mol% $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ gegeben. Die Lösung wird mit einem freeze/pump/thaw-Zyklus entgast, unter Stickstoff gesetzt und über die angegebene Zeit mit einer grünen LED ($\lambda = 530 \text{ nm}$) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit dem angegebenen Lösungsmittel chromatographiert.

(1,3,3,3-Tetrabromopropyl)Benzol **159**



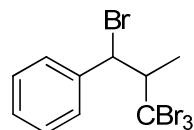
Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 156 mg (0.17 mL, 1.50 mmol, 1.0 equiv.) Styrol mit 494 mg (1.50 mmol, 1.0 equiv.) Tetrabrommethan und 3.9 mg (0.3 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in 1.5 mL DCM nach Chromatographie an Kieselgel mit PE (R_f 0.48) **159** in 88% (572 mg, 1.32 mmol) Ausbeute. Staining: UV. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ 7.50 (m, 2H), 7.43 – 7.28 (m, 3H), 5.34 (dd, $J = 7.5, 4.3 \text{ Hz}$, 1H), 4.14 (dd, $J = 15.5, 4.3 \text{ Hz}$, 1H), 4.06 (dd, $J = 15.5, 7.5 \text{ Hz}$, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz, CDCl_3) δ 140.7, 128.98, 128.92, 128.1, 66.4, 50.1, 35.0; HRMS (EI-MS): calc. for $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_4$ 431.7360, found 431.7370 (M^+)

(4,4,4-Tribromobut-1-en-2-yl)Benzol **158**



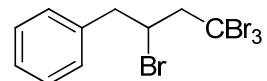
Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 177 mg (0.19 mL, 1.50 mmol, 1.0 equiv.) α -Methylstyrol mit 494 mg (1.50 mmol, 1.0 equiv.) Tetrabrommethan und 3.9 mg (0.3 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in 1.5 mL DCM nach Chromatographie an Kieselgel mit PE (R_f 0.48) **158** in 38% (254 mg, 0.57 mmol) Ausbeute. Staining: UV. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ 7.46 -7.26 (m, 5H), 5.68 (d, $J = 0.8 \text{ Hz}$, 1H), 5.58 (d, $J = 0.8 \text{ Hz}$, 1H), 4.26 (d, $J = 0.8 \text{ Hz}$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz, CDCl_3): δ 144.0, 141.0, 128.3, 127.7, 127.0, 122.4, 62.7, 39.4; HRMS (EI-MS): calc. for $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_3$ 365.8255, found 365.8253 (M^+)

(1,3,3,3-Tetrabromo-2-methylpropyl)Benzol **180a**



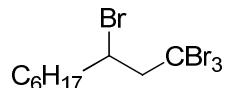
Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 177 mg (0.19 mL, 1.50 mmol, 1.0 equiv.) β Methylstyrol mit 494 mg (1.50 mmol, 1.0 equiv.) Tetrabrommethan und 3.9 mg (0.3 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in 1.5 mL DCM nach Chromatographie an Kieselgel mit PE (R_f 0.47) **180a** in 88% (590 mg, 1.32 mmol) Ausbeute. Staining: UV. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ = 7.53 – 7.48 (m, 2H), 7.41 – 7.28 (m, 3H), 5.87 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 2.93 (qd, J = 6.5, 1.7 Hz, 1H), 1.61 (d, J = 6.5 Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz, CDCl_3) : δ = 141.6, 128.8, 128.3, 127.6, 77.3, 77.0, 76.7, 61.5, 55.8, 48.7, 16.9; HRMS (EI-MS): calc. for $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_4$ 445.7516, found 445.7517 (M^+)

(2,4,4,4-Tetrabromobutyl)Benzol **180b**



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 177 mg (0.20 mL, 1.50 mmol, 1.0 equiv.) Allylbenzol mit 494 mg (1.50 mmol, 1.0 equiv.) Tetrabrommethan und 3.9 mg (0.3 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in 1.5 mL DCM nach Chromatographie an Kieselgel mit PE (R_f 0.34) **180b** in 55% (369 mg, 0.83 mmol) Ausbeute. Staining: UV. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ = 7.39 – 7.27 (m, 5H), 4.37 (dq, J = 9.2, 4.7 Hz, 1H), 3.86 (dd, J = 16.2, 4.7 Hz, 1H), 3.67 (dd, J = 16.2, 4.7 Hz, 1H), 3.53 (dd, J = 14.4, 5.2 Hz, 1H), 3.24 (dd, J = 14.4, 9.2 Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz, CDCl_3) : δ = 137.46, 129.48, 128.61, 127.33, 65.80, 51.50, 46.01, 36.01; HRMS (EI-MS) : calc. for $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_4$ 445.7516, found 445.7521 (M^+)

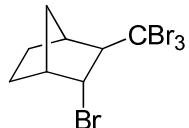
1,1,1,3-Tetrabromo-Nonan **180c**



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 168 mg (0.22 mL, 1.50 mmol, 1.0 equiv.) 1-Octen mit 494 mg (1.50 mmol, 1.0 equiv.) Tetrabrommethan und 3.9 mg (0.3 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in 1.5 mL DCM nach Chromatographie an Kieselgel mit PE (R_f 0.72) **180c** in 78% (516 mg, 1.17 mmol) Ausbeute. Staining: Vanillin. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ = 4.20 (dq, J = 9.0, 4.6 Hz, 1H), 3.84 (dd, J = 16.2, 4.6 Hz, 1H), 3.54 (dd, J = 16.2, 4.6 Hz, 1H), 2.15 – 1.90 (m, 2H), 1.62 - 1.46 (m, 2H), 1.39 – 1.27 (m,

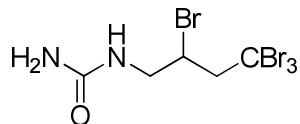
6H), 0.90 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H); ^{13}C -NMR (75.5MHz, CDCl_3) : $\delta = 66.9, 52.0, 39.7, 36.3, 31.6, 28.4, 27.3, 22.5, 14.0$; HRMS (EI-MS) : calc. for $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Br}_4$ 439.7986, found 439.7971 (M^+)

(1R,2R,4S)-2-Bromo-3-(tribromomethyl)bicyclo[2.2.1]Heptan 180d



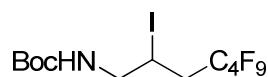
Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 141 mg (1.50 mmol, 1.0 equiv.) Norbornen mit 494 mg (1.50 mmol, 1.0 equiv.) Tetrabrommethan und 3.9 mg (0.3 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in 1.5 mL DCM nach Chromatographie an Kieselgel mit PE (R_f 0.54) **180d** in 82% (520 mg, 1.23 mmol) Ausbeute. Staining: Vanillin, UV. ^1H -NMR (300MHz, CDCl_3) : $\delta = 4.11$ (ddd, $J = 5.9, 4.3, 1.7$ Hz, 2H), 2.88 (dd, $J = 6.0, 1.2$ Hz, 2H), 2.64 (d, $J = 1.7$ Hz, 4H), 2.40 – 2.27 (m, $J = 10.9, 1.7$ Hz, 2H), 2.12 – 2.03 (ddd, $J = 9.2, 7.8, 2.4$ Hz, 2H), 1.63 (ddq, $J = 6.6, 3.4, 1.5$ Hz, 4H), 1.43 (td, $J = 8.7, 2.4$ Hz, 2H), 1.34 (dq, $J = 10.9, 1.5$ Hz, 2H); ^{13}C -NMR (75.5MHz, CDCl_3) : $\delta = 74.1, 56.7, 46.0, 44.18, 44.11, 35.3, 30.2, 24.2$; HRMS (EI-MS) : calc. for $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}_3$ 342.8333, found 342.8336 ($\text{M}^+ - \text{Br}$)

1-(2,4,4,4-Tetrabromobutyl)-Urea 180e



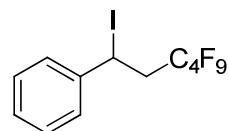
Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 100 mg (1.00 mmol, 1.0 equiv.) Allylurea mit 331 mg (1.00 mmol, 1.0 equiv.) Tetrabrommethan und 4.4 mg (0.5 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in 1.5 mL DCM nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 1:1 (R_f 0.11) **180e** in 76% (327 mg, 0.76 mmol) Ausbeute. Staining: Ninhydrin. ^1H -NMR (300MHz, $d_3\text{-ACN}$) : $\delta = 5.67$ (brs, 1H), 4.80 (brs, 1H), 4.23 (ddd, $J = 12.1, 6.3, 3.3$ Hz, 1H), 3.70 (ddd, $J = 22.4, 16.7, 4.5$ Hz, 2H), 3.56 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H); ^{13}C -NMR (75.5MHz, $d_3\text{-ACN}$) : $\delta = 157.6, 62.8, 50.3, 46.4, 35.8$; HRMS (ESI) : calc. for $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{OBr}_4$ 427.7370, found 427.7374 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$)

tert-butyl 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2-iodoheptyl-Carbamat **198f**



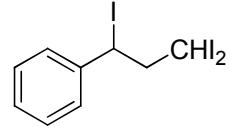
Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 235 mg (1.50 mmol, 1.0 equiv.) *tert*-butyl-Allylcarbamat mit 1035 mg (0.52 mL, 3.00 mmol, 2.0 equiv.) Nonafluoroiodobutan und 13.2 mg (1 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in 1.5 mL DCM nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 10 : 1 (R_f 0.75) **198f** in 63% (474 mg, 0.95 mmol) Ausbeute. Staining: Ninhydrin. ^1H -NMR (300MHz, CDCl_3) : δ = 4.97 (brs, 1H), 4.38 (p, J = 6.1 Hz, 1H), 3.72 – 3.36 (m, J = 6.1 Hz, 9.0 Hz, 2H), 2.82 (ddd, J = 24.0, 17.0, 9.0 Hz, 2H), 1.45 (s, 9H); ^{13}C -NMR (75.5MHz, CDCl_3) : δ = 155.5, 80.2, 48.9, 38.7, 38.5, 38.2, 28.2, 18.6; ^{19}F -NMR (282MHz, CDCl_3) : δ = -81.51 (d, J = 5.7 Hz, 3H), -113.85 (s, 1H), -114.32 (s, 1H), -125.07 (s, 2H), -126.37 (s, 2H); HRMS (ESI) : calc. for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{INNaO}_2$ 525.9896, found 525.9901 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$)

(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-1-iodohexyl)Benzol **208a**



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 156 mg (0.17 mL, 1.50 mmol, 1.0 equiv.) Styrol mit 517 mg (1.50 mmol, 1.0 equiv.) Nonafluoroiodobutan und 26.5 mg (2 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in 2 mL DCM nach Chromatographie an Kieselgel mit PE (R_f 0.71) **208a** in 60% (407 mg, 0.9 mmol) Ausbeute. Staining: UV. Achtung: Produkt ist instabil und spaltet leicht Iod ab! ^1H -NMR (300MHz, CDCl_3) : δ = 7.46 – 7.40 (m, 2H), 7.36 – 7.26 (m, 3H), 5.45 (dd, J = 9.6, 5.3 Hz, 1H), 3.42 – 3.05 (m, 2H); ^{13}C -NMR (75.5MHz, CDCl_3) : δ = 142.7, 128.9, 128.6, 126.7, 42.6, 42.4, 42.1, 16.5; ^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3) δ = -81.5 (t, J = 9.7 Hz), -111.1 – -116.9 (m), -125.0 (s), -126.4 (s); LRMS (EI, 70 eV): m/z (%) = 448.9 (23.6), 431.0 (13.9), 323.0 (100), 217.0 (2.3), 91.1 (3.8).

(1,3,3-triiodopropyl)Benzol **208b**



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 156 mg (0.17 mL, 1.50 mmol, 1.0 equiv.) Styrol mit 590 mg (1.50 mmol, 1.0 equiv.) Iodoform und 3.9 mg

(0.3 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in 1.5 mL DCM nach Chromatographie an Kieselgel mit PE (R_f 0.26) **208b** in 63% (470 mg, 0.95 mmol) Ausbeute. Staining: UV. Achtung: Produkt ist instabil und spaltet leicht Iod ab! Staining: Vanillin, UV. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.41 - 7.32$ (m, 3), 7.27 - 7.15 (m, 2H), 5.14 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 4.82 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 3.30 (dt, $J = 15.2, 7.6$ Hz, 1H), 3.06 (dt, $J = 15.2, 7.2$ Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz, CDCl_3) : $\delta = 140.8, 129.2, 127.5, 125.3, 57.3, 53.5, 31.7$; LRMS (EI, 70 eV): m/z (%) = 370.9 (49.7), 243.0 (21.2), 217.0 (13.6), 116.1 (100), 91.1 (54.6).

Allgemeine Vorschrift für eine ATRA-Reaktion mit α -Brom-Carbonylen

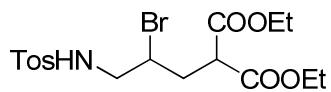
Zu einer Lösung aus 1.0 mmol Alken, 2.0 mmol ATRA-Reagenz und 2.0 mmol Lithiumbromid in 1 mL DMF / Wasser (v/v 1:4) wird 1 mol% $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ gegeben. Die Lösung wird mit einem freeze/pump/thaw-Zyklus entgast, unter Stickstoff gesetzt und über die angegebene Zeit mit einer grünen LED ($\lambda = 530$ nm) bestrahlt. Es wird DCM zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase 3-mal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit dem angegebenen Lösungsmittel chromatographiert.

Diethyl 2-(2-Bromo-3-*tert*-butoxycarbonylamino-propyl)Malonat **198a**^[24]



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 157 mg (1.00 mmol, 1.0 equiv.) *tert*-Butyl allylcarbamat mit 476 mg (0.34 mL, 2.00 mmol, 2.0 equiv.) Diethylbrommalonat, 174 mg (2.00 mmol, 2.0 equiv.) Lithiumbromid und 8.8 mg (1 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in 1 mL DMF : Wasser 1 : 4 nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 8:1 (R_f 0.44) **198a** in 75% (296 mg, 0.75 mmol) Ausbeute. Staining: Ninhydrin. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : $\delta = 4.96$ (brs, 1H), 4.21 (m, 4H), 4.13 (m, 1H), 3.74 (dd, $J = 9.5, 5.0$ Hz, 1H), 3.52 (m, 2H), 2.48 (ddd, $J = 14.3, 9.5, 3.8$ Hz, 1H), 2.27 (ddd, $J = 15.2, 10.3, 5.0$ Hz, 1H), 1.45 (s, 9H), 1.27 (m, 6H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ 168.85, 168.48, 155.60, 79.87, 61.81, 61.74, 53.27, 50.16, 47.10, 34.62, 28.32, 14.05, 14.02. Die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Diethyl 2-(2-bromo-3-(4-methylphenylsulfonamido)-propyl)Malonat **198b**^[24]



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 221 mg (1.00 mmol, 1.0 equiv.) N-allyl-4-methylbenzolsulfonamid mit 476 mg (0.34 mL, 2.00 mmol, 2.0 equiv.) Diethylbrommalonat, 174 mg (2.00 mmol, 2.0 equiv.) Lithiumbromid und 8.8 mg (1 mol%) [Cu(dap)₂Cl] in 1 mL DMF : Wasser 1 : 4 nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 4:1 (R_f 0.15) **198b** in 67% (307 mg, 0.67 mmol) Ausbeute. Staining: Ninhydrin, UV. ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) : δ = 7.74 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.32 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 4.93 (t, J = 6.6 Hz, 1H), 4.27 – 4.12 (m, 4H), 4.12 – 4.02 (m, 1H), 3.65 (dd, J = 9.4, 5.0 Hz, 1H), 3.39 - 3.19 (m, 2H), 2.49 – 2.37 (m, 4H), 2.26 (ddd, J = 15.0, 10.0, 5.0 Hz, 1H), 1.27 (td, J = 7.1, 3.3 Hz, 6H). - ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ = 168.67, 168.31, 143.85, 136.70, 129.91, 127.06, 61.95, 61.87, 51.84, 49.87, 49.41, 34.53, 21.57, 14.04, 14.01. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

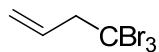
tert-Butyl 2-bromo-5-oxo-5-Phenylpentylcarbamat **198c**



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 157 mg (1.00 mmol, 1.0 equiv.) *tert*-Butyl allylcarbamat mit 394 mg (2.00 mmol, 2.0 equiv.) α -Bromacetophenon, 174 mg (2.00 mmol, 2.0 equiv.) Lithiumbromid und 8.8 mg (1 mol%) [Cu(dap)₂Cl] in 1.2 mL DMF : Wasser 1 : 2 nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 8:1 (R_f 0.41) **198c** in 98% (346 mg, 0.98 mmol) Ausbeute. Staining: Ninhydrin, UV. ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) : δ = 8.01 – 7.95 (m, 2H), 7.61 – 7.54 (m, 1H), 7.51 – 7.42 (m, 2H), 5.03 (brs, 1H), 4.29 - 4.18 (m, 1H), 3.77 – 3.57 (m, 1H), 3.53 – 3.42 (m, 1H), 3.35 – 3.13 (m, 2H), 2.43 – 2.29 (m, 1H), 2.24 – 2.09 (m, 1H), 1.45 (s, 9H); ¹³C-NMR (75.5MHz, CDCl₃) : δ = 198.7, 155.7, 136.6, 133.3, 128.6, 128.0, 79.8, 77.4, 77.0, 76.6, 56.2, 47.3, 36.2, 30.0, 28.3; HRMS (ESI) : calc. for C₁₆H₂₂BrNNaO₃ 378.0675, found 378.0676 ([M+Na]⁺)

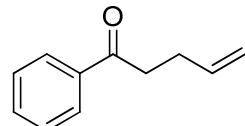
Vorschriften für Allylierungen mit $[Cu(dap)_2Cl]$

4,4,4-tribrom-But-1-en **210**^[25]

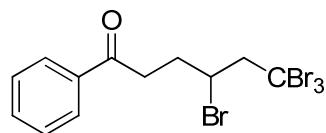


Zu einer Lösung aus 171 mg (1.5 mmol, 1 equiv.) Allyltrimethylsilan und 494 mg (1.5 mmol, 1.0 equiv.) Tetrabrommethan in 1.5 mL DCM werden 3.3 mg (0.3 mol%) $[Cu(dap)_2Cl]$ gegeben. Die Lösung wird mit einem freeze/pump/thaw-Zyklus entgast, unter Stickstoff gesetzt und über Nacht mit einer grünen LED ($\lambda = 530$ nm) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel chromatographiert. Es werden 285 mg (0.98 mmol, 65%) **210** erhalten. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta = 6.04 - 5.84$ (m, 1H), 5.49 - 5.27 (m, 2H), 3.71 (dt, $J = 6.7, 1.1$ Hz, 2H); LRMS (EI, 70 eV): m/z (%) = 252.8 (3.0), 212.9 (100.0), 131.0 (53.3), 51.1 (64.4). Die 1H -NMR-Daten sowie die MS-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

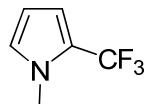
1-Phenylpent-4-en-1-on **217**^[26]



Zu einer Lösung aus 37 mg (0.25 mmol, 1.0 equiv.) Kaliumtrifluorallylborat, und 50 mg (0.25 mmol, 1.0 equiv.) α -Bromacetophenon in 1 mL DMF wird 2.2 mg (1 mol%) $[Cu(dap)_2Cl]$ gegeben. Die Lösung wird mit drei freeze/pump/thaw-Zyklen entgast, unter Stickstoff gesetzt und 4 h mit einer grünen LED ($\lambda = 530$ nm) bestrahlt. Es wird Wasser zugegeben und 3-mal mit DCM extrahiert. Die vereinigten DCM-Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Es werden 26 mg (0.16 mmol, 67%) **217** erhalten. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta = 7.99-7.95$ (m, 2H), 7.59-7.53 (m, 1H), 7.49-7.43 (m, 2H), 5.97-5.84 (m, 1H), 5.12-4.99 (m, 2H), 3.08 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.54-2.46 (m, 2H). Die 1H -NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

4,6,6,6-tetrabromo-1-Phenylhexan-1-on 217a

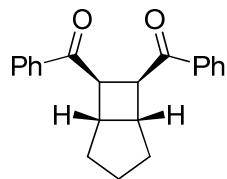
Zu einer Lösung aus 83 mg (0.25 mmol, 1.0 equiv.) Allyltributylzinn, und 50 mg (0.25 mmol, 1.0 equiv.) α -Bromacetophenon in 1 mL ACN wird 2.2 mg (1 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ gegeben. Die Lösung wird mit drei freeze/pump/thaw-Zyklen entgast, unter Stickstoff gesetzt und 4 h mit einer grünen LED ($\lambda = 530$ nm) bestrahlt. Es werden 83 mg (0.25 mmol, 1.0 equiv.) Tetrabrommethan in 0.5 mL ACN zugegeben und die Lösung über Nacht weiterhin bestrahlt. Es werden 2 mL einer 15%-Kaliumfluoridlösung zugegeben und 1 h weiter gerührt. Das entstandene Präzipitat wird durch Celite abfiltriert, die Phasen getrennt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit PE : EE zunächst 50:1 dann 15:1 als Laufmittel chromatographiert. Es werden 82 mg (0.16 mmol, 67%) **217a** erhalten. Staining: UV, Vanillin. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : $\delta = 8.04 - 7.97$ (m, 2H), 7.63 – 7.55 (m, 1H), 7.49 (tt, $J = 8.3, 1.2$ Hz, 2H), 4.37 (dtd, $J = 8.3, 4.7, 3.6$ Hz, 1H), 3.93 (dd, $J = 16.1, 4.4$ Hz, 1H), 3.64 (dd, $J = 16.2, 5.0$ Hz, 1H), 3.36 – 3.28 (m, 2H), 2.67 (dddd, $J = 14.9, 7.9, 6.9, 3.5$ Hz, 1H), 2.34 (dddd, $J = 15.0, 10.1, 7.5, 6.2$ Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz, CDCl_3) : $\delta = 198.4, 136.6, 133.4, 128.7, 128.0, 67.1, 51.6, 36.7, 33.8.$; HRMS (ESI) : calc. for $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{O}$ 512.7494, found 512.7488 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

1-Methyl-2-(trifluoromethyl)-1H-Pyrrol 223^[27]

Eine Lösung aus 40 mg (0.5 mmol, 1 equiv.) N-Methylpyrrol, 261 mg (1.5 mmol, 3 equiv.) Dikaliumhydrogenphosphat und 4.4 mg (1 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ in 4 mL trockenem ACN wird durch 3 freeze/pump/thaw-Zyklen entgast und unter Stickstoff gesetzt. Es werden 0.42 mL

(1 mmol, 2 equiv.) Trifluormethylsulfonylchlorid zugegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und mit einer grünen LED ($\lambda = 530$ nm) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit 15% Diethylether in Petrolether als Laufmittel chromatographiert. Es werden 38 mg (0.26 mmol, 51%) **223** erhalten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

[2+2] Cycloaddition, (1R,5S,6R,7S)-bicyclo[3.2.0]Heptan-6,7-diylbis(phenylmethanon) **225**^[28]



Zu einer Lösung aus 62 mg (0.25 mmol, 1.0 equiv.) Dienon **224**, 87 µL (0.5 mmol, 2.0 equiv.) DIPEA und 50 mg (0.5 mmol, 2.0 equiv.) Lithiumtetrafluoroborat in 2.5 mL trockenem ACN werden 8.8 mg (5 mol%) [Cu(dap)₂Cl] gegeben. Die Lösung wird mit drei freeze/pump/thaw-Zyklen entgast, unter Stickstoff gesetzt und X h mit einer grünen LED ($\lambda = 530$ nm) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit 5:1 PE : EE als Laufmittel chromatographiert. Es werden 40 mg (0.16 mmol, 65%) **225** erhalten. Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Addition von Singuletsauerstoff an 1,3-Diene

Zu einer Lösung von 0.2 mmol 1,3-Dien in 1 mL ACN werden 2 mol% [Cu(dap)₂Cl] gegeben. Mit einer Nadel wird durch ein Septum für 3-5 Minuten ein Sauerstoffstrom durch die Lösung geblubbert. Die Reaktion wird über Nacht mit einer grünen LED ($\lambda = 530$ nm) bestrahlt. Zusätzlich wird ein Sauerstoffballon aufgesetzt. Das Lösungsmittel wird vorsichtig abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

2,3-dioxabicyclo[2.2.1]Heptan **233a**^[29]



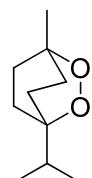
Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 132 mg (0.17 mL, 2.00 mmol, 1.0 equiv.) 1,3-Cyclopentadien mit 35 mg (2 mol%) [Cu(dap)₂Cl] unter Sauerstoffatmosphäre in 2 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 4:1 **233a** in ca. 15% (29 mg, 0.30 mmol) Ausbeute aufgrund der Flüchtigkeit der Substanz. Staining: UV, Vanillin. Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

2,3-dioxabicyclo[2.2.2]Octan 233b^[10]



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 160 mg (0.19 mL, 2.00 mmol, 1.0 equiv.) 1,3-Cyclohexadien mit 35 mg (2 mol%) [Cu(dap)₂Cl] unter Sauerstoffatmosphäre in 2 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 4:1 **233b** in ca. 10% (22 mg, 0.20 mmol) Ausbeute aufgrund der Flüchtigkeit der Substanz. Staining: UV, Vanillin. Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

1-isopropyl-4-methyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.2]Octan 233c^[10]



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 500 mg (0.59 mL, 3.67 mmol, 1.0 equiv.) α -Terpinen mit 32 mg (1 mol%) [Cu(dap)₂Cl] unter Sauerstoffatmosphäre in 2 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 4:1 **233c** in 50% (300 mg, 1.78 mmol) Ausbeute. Staining: UV, Vanillin. Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

5-Hydroxyfuran-2(5H)-on 235^[30]



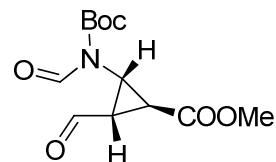
Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 49 mg (40 μ L, 0.5 mmol, 1.0 equiv.) frisch destilliertem Furfurylalkohol mit 8.8 mg (2 mol%) [Cu(dap)₂Cl] unter Sauerstoffatmosphäre in 1 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 2:1 **235** in 90% (45 mg, 0.45 mmol) Ausbeute. Staining: UV. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ = 7.26 (dd, J = 10.5, 9.0 Hz, 1H), 6.33 - 6.12 (m, 2H), 5.08 - 4.97 (brs, 1H). Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Allgemeine Vorschrift zur Spaltung eines Enamid / Enolether durch Singuletsauerstoff

Zu einer Lösung von 0.2 mmol Enamid in 1 mL ACN werden 2 mol% [Cu(dap)₂Cl] gegeben. Mit einer Nadel wird durch ein Septum für 3-5 Minuten ein Sauerstoffstrom durch die Lösung

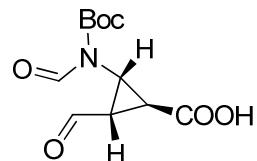
geblubbert. Die Reaktion wird über Nacht mit einer grünen LED ($\lambda = 530$ nm) bestrahlt. Zusätzlich wird ein Sauerstoffballon aufgesetzt. Das Lösungsmittel wird vorsichtig abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

(1S,2S,3S)-Methyl 2-(N-(*tert*-butoxycarbonyl)formamido)-3-formyl-Cyclopropancarboxylat **247a**^[10]



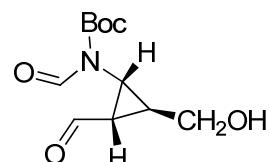
Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 50 mg (0.209 mmol, 1.0 equiv.) **246a** mit 3.7 mg (2 mol%) [$\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$] unter Sauerstoffatmosphäre in 1 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 4:1 **247a** in 96% (52 mg, 0.192 mmol) Ausbeute. Staining: UV, Vanillin. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

(1S,2S,3S)-2-(N-(*tert*-butoxycarbonyl)formamido)-3-formylcyclopropan-Carbonsäure **247b**^[10]



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 51 mg (0.22 mmol, 1.0 equiv.) **246b** mit 3.7 mg (2 mol%) [$\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$] unter Sauerstoffatmosphäre in 1 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit ACN **247b** in 93% (52 mg, 0.20 mmol) Ausbeute. Staining: UV, Vanillin. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

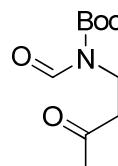
tert-butyl formyl((1R,2S,3S)-2-formyl-3-(hydroxymethyl)-cyclopropyl)Carbamat **247c**^[10]



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 71 mg (0.331 mmol, 1.0 equiv.) **246c** mit 5.5 mg (2 mol%) [$\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$] unter Sauerstoffatmosphäre in 1 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 2:1 **247c** in 97% (78 mg, 0.321 mmol)

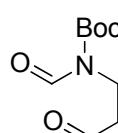
Ausbeute. Staining: UV, Vanillin. Die ^1H -NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

tert-butyl formyl(3-oxobutyl)Carbamat **247d**^[10]



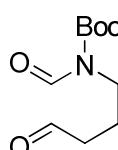
Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 102 mg (0.56 mmol, 1.0 equiv.) **246d** mit 8.3 mg (2 mol%) [$\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$] unter Sauerstoffatmosphäre in 1 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 4:1 **247d** in 85% (101 mg, 0.47 mmol) Ausbeute. Staining: UV, Vanillin. Die ^1H -NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

tert-butyl formyl(3-oxopropyl)Carbamat **247e**^[10]



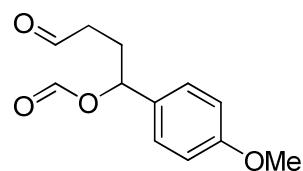
Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 100 mg (102 μL , 0.6 mmol, 1.0 equiv.) **246e** mit 10 mg (2 mol%) [$\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$] unter Sauerstoffatmosphäre in 1 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 4:1 **247e** in 90% (108 mg, 0.54 mmol) Ausbeute. Staining: UV, Vanillin. Die ^1H -NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

tert-butyl formyl(4-oxobutyl)Carbamat **247f**^[10]



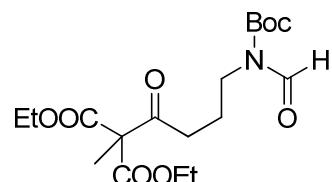
Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 98 mg (100 μL , 0.5 mmol, 1.0 equiv.) **246f** mit 9.4 mg (2 mol%) [$\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$] unter Sauerstoffatmosphäre in 1 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 4:1 **247f** in 83% (89 mg, 0.42 mmol) Ausbeute. Staining: UV, Vanillin. Die ^1H -NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

1-(4-methoxyphenyl)-4-oxobutyl Formiat 247g^[10]



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 50 mg (0.26 mmol, 1.0 equiv.) **246g** mit 2.3 mg (1 mol%) [Cu(dap)₂Cl] unter Sauerstoffatmosphäre in 1 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 2:1 **247g** in 36% (20 mg, 0.094 mmol) Ausbeute. Staining: UV, Vanillin. Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Diethyl 2-(4-(*tert*-butoxycarbonyl)formamido)-butanoyl)-2-Methylmalonat 268

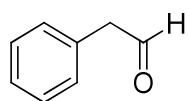


Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 57 mg (0.16 mmol, 1.0 equiv.) **266c** mit 2.8 mg (2 mol%) [Cu(dap)₂Cl] unter Sauerstoffatmosphäre in 1 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 4:1 **268** in 80% (49 mg, 0.13 mmol) Ausbeute. Staining: UV, Vanillin. ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) : δ = 9.15 (s, 1H), 4.39 – 4.07 (q, 4H), 3.71 – 3.50 (t, 2H), 2.62 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 1.92 – 1.76 (m, 2H), 1.61 (s, 3H), 1.54 (s, 9H), 1.27 (dd, J = 7.4, 6.9 Hz, 6H); ¹³C-NMR (75.5MHz, CDCl₃) : δ = 201.6, 168.5, 163.0, 152.4, 84.1, 66.9, 62.2, 39.7, 37.1, 28.0, 22.8, 17.9, 13.9.

Allgemeine Vorschrift zur Spaltung von *in-situ* generierten Enaminen durch Singuletsauerstoff

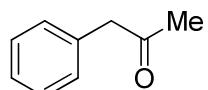
Zu einer Lösung aus 0.5 mmol Aldehyd, 0.5 mmol Pyrrolidin und 5 mol% p-TSA in 2 mL ACN werden 2 mol% [Cu(dap)₂Cl] gegeben. Mit einer Nadel wird durch ein Septum für 3-5 Minuten ein Sauerstoffstrom durch die Lösung geblubbert. Die Reaktion wird über Nacht mit einer grünen LED (λ = 530 nm) bestrahlt. Zusätzlich wird ein Sauerstoffballon aufgesetzt. Das Lösungsmittel wird vorsichtig abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

Spaltung von 2-Phenylacetaldhyd 258



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 60 mg (60 µL, 0.50 mmol, 1.0 equiv.) 2-Phenylacetaldhyd mit 36 mg (40 µL, 0.5 mmol, 1.0 equiv.) Pyrrolidin, 4.3 mg (5 mol%) p-TSA und 8.8 mg (2 mol%) [Cu(dap)₂Cl] unter Sauerstoffatmosphäre in 2 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 7:1 Benzaldehyd in 95% (50 mg, 0.49 mmol) Ausbeute. N-Formyl-Pyrrolidin **261** konnte nicht chromatographisch isoliert werden. Staining: UV. Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Spaltung von Methylbenzylketon 258a



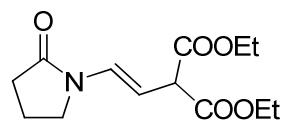
Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 70 mg (70 µL, 0.50 mmol, 1.0 equiv.) Methylbenzylketon mit 36 mg (40 µL, 0.5 mmol, 1.0 equiv.) Pyrrolidin, 4.3 mg (5 mol%) p-TSA und 8.8 mg (2 mol%) [Cu(dap)₂Cl] unter Sauerstoffatmosphäre in 2 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 7:1 Benzaldehyd in 86% (45 mg, 0.43 mmol) Ausbeute. N-Acyl-Pyrrolidin **261** konnte nicht chromatographisch isoliert werden. Staining: UV. Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Allgemeine Vorschrift zur β-Alkylierung eines Enamid

Zu einer Lösung aus Enamid, ATRA-Reagenz und trockenem Dinatriumhydrogenphosphat in ACN wird [Cu(dap)₂Cl] gegeben. Die Lösung wird mit drei freeze/pump/thaw-Zyklen gut entgast (!!!), unter Stickstoff gesetzt und über Nacht mit einer grünen LED ($\lambda = 530$ nm) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

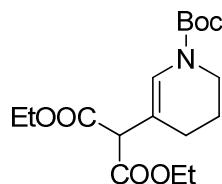
(E)-Diethyl
266a^[31]

2-(2-(2-oxopyrrolidin-1-yl)vinyl)Malonat



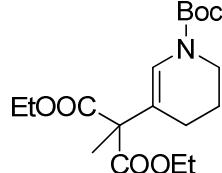
Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 56 mg (56 µL, 0.5 mmol, 1.0 equiv.) N-Vinylpyrrolidon mit 143 mg (102 µL, 0.6 mmol, 1.2 equiv.) Diethylmalonat, 142 mg (1.0 mmol, 2.0 equiv.) Dinatriumhydrogenphosphat und 4.4 mg (1 mol%) [Cu(dap)₂Cl] unter Stickstoffatmosphäre in 2.5 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 5:1 **266a** in 30% (40 mg, 0.15 mmol) Ausbeute. Staining: UV, Vanillin. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ = 7.07 (d, J = 14.5 Hz, 1H), 5.15 (dd, J = 14.5, 9.6 Hz, 1H), 4.25 - 4.17 (m, 4H), 4.02 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 3.60 - 3.54 (m, 2H), 2.49 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 2.16 - 2.08 (m, 2H), 1.26 (t, J = 7.0 Hz, 6H). Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Diethyl 2-(1-(*tert*-butoxycarbonyl)-1,4,5,6-tetrahydropyridin-3-yl)Malonat **266b**^[31]



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 92 mg (90 µL, 0.5 mmol, 1.0 equiv.) **246f** mit 143 mg (102 µL, 0.6 mmol, 1.2 equiv.) Diethylbromomalonat, 142 mg (1.0 mmol, 2.0 equiv.) Dinatriumhydrogenphosphat und 8.8 mg (1 mol%) [Cu(dap)₂Cl] unter Stickstoffatmosphäre in 2.5 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 10:1 **266b** in 23% (40 mg, 0.12 mmol) Ausbeute. Staining: UV, Vanillin. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ = 6.78 (d, J = 47.2 Hz, 1H), 4.15 (dd, J = 13.9, 6.9 Hz, 4H), 3.92 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 3.45 (dd, J = 11.6, 7.6 Hz, 2H), 2.11 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 1.76 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 1.41 (s, 9H), 1.26 – 1.16 (m, 6H). Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

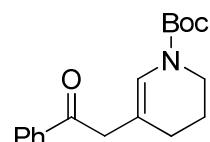
Diethyl 2-(1-(*tert*-butoxycarbonyl)-1,4,5,6-tetrahydropyridin-3-yl)-2-Methylmalonat **266c**



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 92 mg (90 µL, 0.5 mmol, 1.0 equiv.) **246f** mit 153 mg (115 µL, 0.6 mmol, 1.2 equiv.) 2-Methyl-2-bromo-

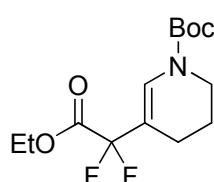
Diethylmalonat, 142 mg (1.0 mmol, 2.0 equiv.) Dinatriumhydrogenphosphat und 8.8 mg (1 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ unter Stickstoffatmosphäre in 2.5 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 10:1 **266c** in 32% (57 mg, 0.16 mmol) Ausbeute. Staining: UV, Vanillin. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : $\delta = 6.84$ (d, $J = 62.4$ Hz, 1H), 4.20 (qd, $J = 7.2, 3.3$ Hz, 4H), 3.50 (dd, $J = 11.7, 7.0$ Hz, 2H), 2.09 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.81 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H), 1.60 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.47 (s, 9H), 1.32 – 1.21 (t, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz, CDCl_3) : $\delta = 171.5, 123.6, 114.2, 80.8, 61.5, 58.4, 41.5, 28.3, 23.8, 21.5, 20.2, 14.1$; HMRS (ESI): calc. for $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_6$ 356.2068, found 356.2067 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

tert-butyl 5-(2-oxo-2-phenylethyl)-3,4-dihydropyridin-1(2H)-Carboxylat **266d**



Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 46 mg (45 μL , 0.25 mmol, 1.0 equiv.) **246f** mit 59 mg (0.3 mmol, 1.2 equiv.) α -Bromacetophenon, 71 mg (0.5 mmol, 2.0 equiv.) Dinatriumhydrogenphosphat und 4.4 mg (1 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ unter Stickstoffatmosphäre in 1.3 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 10:1 **266d** in 27% (20 mg, 0.068 mmol) Ausbeute. Staining: UV, Vanillin. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : $\delta = 8.06 - 7.91$ (m, 2H), 7.55 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.46 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 6.78 (d, $J = 59.1$ Hz, 1H), 3.64 (d, $J = 0.6$ Hz, 2H), 3.57 – 3.43 (m, 2H), 2.04 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 1.94 – 1.76 (m, 2H), 1.47 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz, CDCl_3) : $\delta = 191.3, 133.9, 133.1, 128.9, 128.9, 128.6, 128.3, 128.3, 80.6, 44.9, 30.9, 28.3, 21.6$.

tert-butyl 5-(2-ethoxy-1,1-difluoro-2-oxoethyl)-3,4-dihydro-pyridin-1(2H)-Carboxylat **266e**

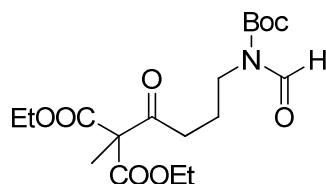


Nach den allgemeinen Reaktionsbedingungen ergibt die Umsetzung von 46 mg (45 μL , 0.25 mmol, 1.0 equiv.) **246f** mit 61 mg (39 μL , 0.3 mmol, 1.2 equiv.) Diethylmalonat, 71 mg (0.5 mmol, 2.0 equiv.) Dinatriumhydrogenphosphat und 4.4 mg (1 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ unter Stickstoffatmosphäre in 1.3 mL ACN nach Chromatographie an Kieselgel mit PE : EE 10:1 **266e** in 10% (7.7 mg, 0.03 mmol) Ausbeute. Staining: UV, Vanillin. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,

CDCl_3) : $\delta =$; ^{13}C -NMR (75.5MHz, CDCl_3) : $\delta =$. 7.31 (d, $J = 52.1$ Hz, 1H), 4.34 (qd, $J = 7.1$, 4.0 Hz, 2H), 3.60 (dd, $J = 16.7$, 10.9 Hz, 2H), 2.37 – 2.12 (m, 2H), 1.91 – 1.80 (m, 2H), 1.51 (s, 9H), 1.37 (q, $J = 7.0$ Hz, 3H); ^{13}C -NMR (75.5MHz, CDCl_3) : $\delta =$ 164.4, 143.8, 114.3, 83.5, 62.9, 61.9, 28.2, 28.0, 20.1, 18.9, 14.1, 14.0.

Eintopfreaktion Alkylierung / Spaltung von 246f zu 268

Diethyl 2-(4-(*tert*-butoxycarbonyl)formamido)-butanoyl)-2-Methylmalonat **268**



Zu einer Lösung aus 50 μL (0.27 mmol, 1.0 equiv.) Enamid **246f**, 70 μL (0.37 mmol, 1.3 equiv.) 2-Methyl-2-Brom-Diethylmalonat und 80 mg (0.56 mmol, 2.0 equiv.) trockenem Dinatriumhydrogenphosphat in 1 mL ACN wird 1.3 mg (5 mol%) $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ gegeben. Die Lösung wird mit drei freeze/pump/thaw-Zyklen gut (!!!) entgast, unter Stickstoff gesetzt und 48 h mit einer grünen LED ($\lambda = 530$ nm) bestrahlt. Mit einer Nadel wird durch ein Septum für 3-5 Minuten ein Sauerstoffstrom durch die Lösung geblubbert. Die Reaktion wird weitere 24 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Es werden 50 mg (0.13 mmol, 52%) **268** erhalten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten stimmen mit den Werten der stufenweisen Reaktion überein

Literatur

- [1] J. Frey, T. Kraus, V. Heinz, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 7584-7594.
- [2] H. C. Guo, R. H. Zheng, H. J. Jiang, *Org. Prep. Proced. Int.*, **2012**, *44*, 392-396.
- [3] L. Chen, Y. Chen, K. Yao, W. Zhuo, F. Li, L. Chen, R. Hu, B. Z. Tang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, *47*, 4723-4725.
- [4] M. J. Rashkin, R. M. Hughes, N. T. Calloway, M. L. Waters, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13320-13325.

- [5] R. D. Peluffo, R. M. González-Lebrero, S. B. Kaufman, S. Kortagere, B. Orban, R. C. Rossi, J. R. Berlin, *Biochemistry*, **2009**, *48*, 8105-8119.
- [6] J. M. Lansinger, R. C. Ronald, *Synth. Commun.*, **1979**, *9*, 341-349.
- [7] O. Pavlyuk, H. Teller, M. C. McMills, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 2716-2718.
- [8] C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 3442-3445.
- [9] J.-J. Gong, T.-Z. Li, K. Pan, X.-Y. Wu, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 1491-1493.
- [10] Doktorarbeit Tapan Maji, 2011.
- [11] F. A. Cotton, D. R. Coulson, L. C. Satek, S. O. Grim, *Inorg. Synth.*, **1971**, *13*, 121-124.
- [12] T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *65*, 253-266.
- [13] R. Kuwano, M. Kashiwabara, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 2653-2655.
- [14] H. Zaimoku, T. Hatta, T. Taniguchi, H. Ishibashi, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 6088-6091.
- [15] A. G. Anderson, G. Berkelhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 992-999.
- [16] J.-L. Zhou, M.-C. Ye, X.-L. Sun, Y. Tang, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 6877-6881.
- [17] Q. Liu, Q. Y. Zhao, J. Liu, P. Wu, H. Yi, A. Lei, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3239-3241.
- [18] C. M. Loner, F. A. Luzzio, D. R. Demuth, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 5641-5644.
- [19] M. Teijeira, P. L. Suárez, G. Gómez, C. Terán, Y. Fall, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 5889-5892.
- [20] M. Murata, S. L. Buchwald, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 7397-7403.
- [21] S. O. Obare, C. J. Murphy, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6080-6082.
- [22] S. Routier, V. Joanny, A. Zaparucha, H. Vezin, J.-P. Catteau, J.-L. Bernier, C. Bailly, *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 2*, **1998**, 863-868.
- [23] Y.-H. Chen, W.-J. Lo, K. Sung, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 301-310.
- [24] J. D. Nguyen, J. W. Tucker, M. D. Konieczynska, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4160-4163

- [25] H. G. Heine, W. Hartmann, *Synthesis*, **1981**, 9, 706-707.
- [26] J. Waser, B. Gaspar, H. Nambu, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 11693-11712.
- [27] D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Nature*, **2011**, 480, 224-228.
- [28] M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12886-12887.
- [29] Aufgrund der hohen Flüchtigkeit von **233a** konnte als Vergleich nur ein simuliertes Spektrum verwendet werden. Mit den simulierten Spektren der Software Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs) Software V11.01, MestRec Nova sowie ChemCraw Ultra 11 stimmt das erhaltene Spektrum gut überein.
- [30] O. M. Moradei, L. A. Paquette, *Org. Synth.*, **2003**, 80, 66-74; *Org. Synth.*, **2009**, 11, 128-134.
- [31] H. Jiang, C. Huang, J. Guo, C. Zeng, Y. Zhang, S. Yu, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 15158- 15166.

4. Spektrenanhang

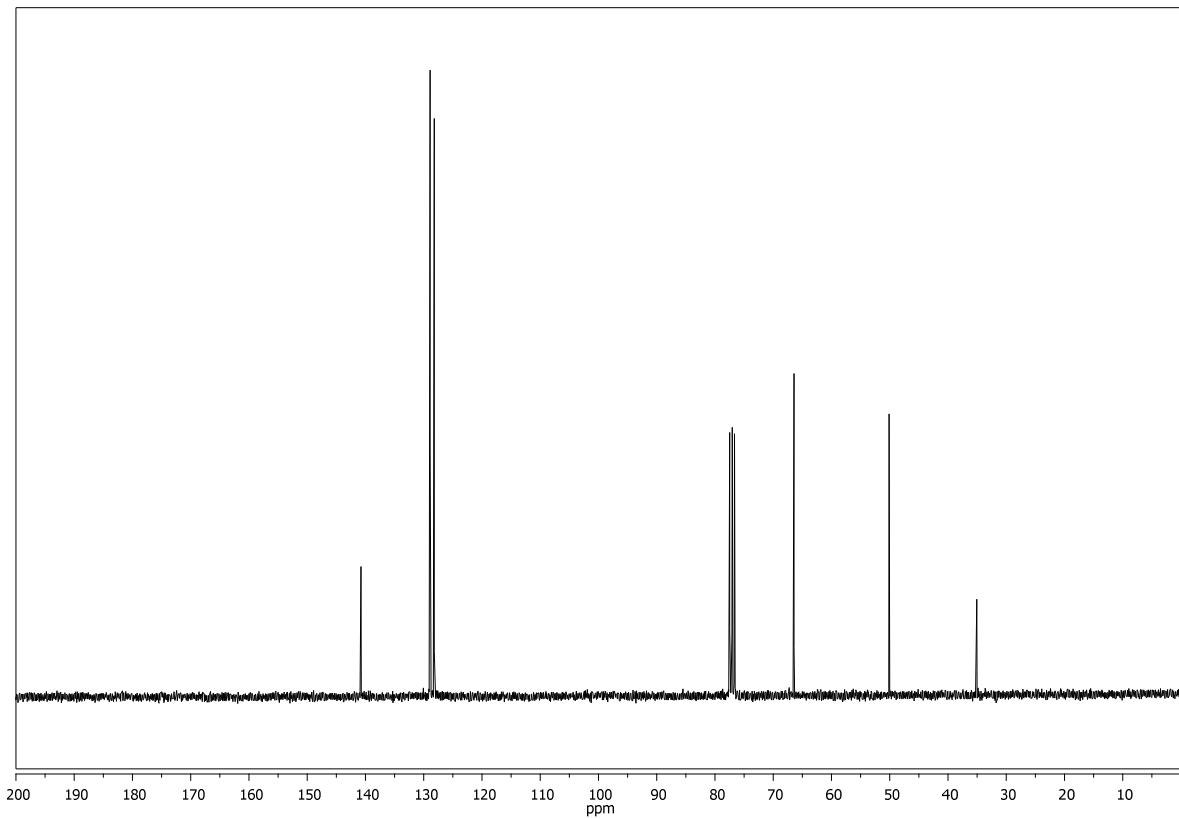
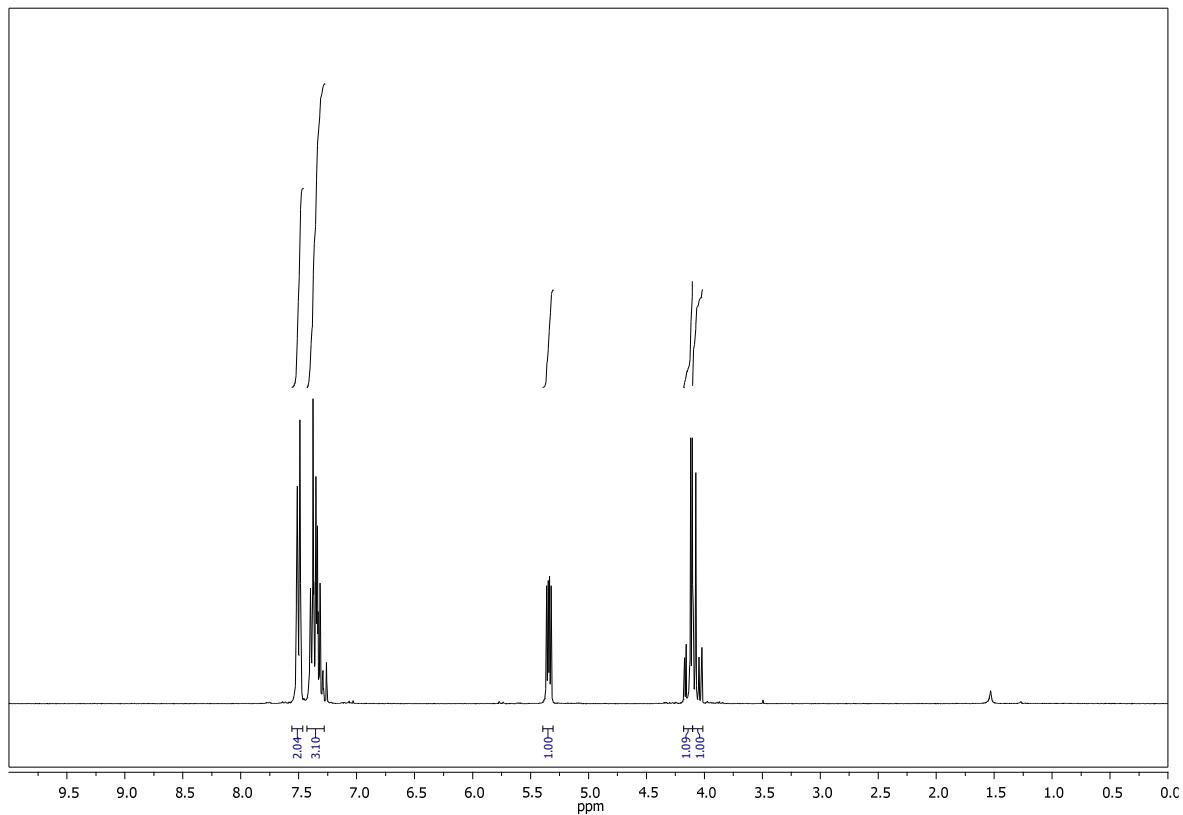
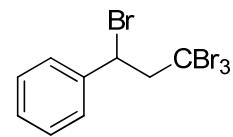
Alle Spektren wurden in d-Chloroform gemessen, sofern nicht anders angegeben.

Erste Abbildung: ^1H -NMR

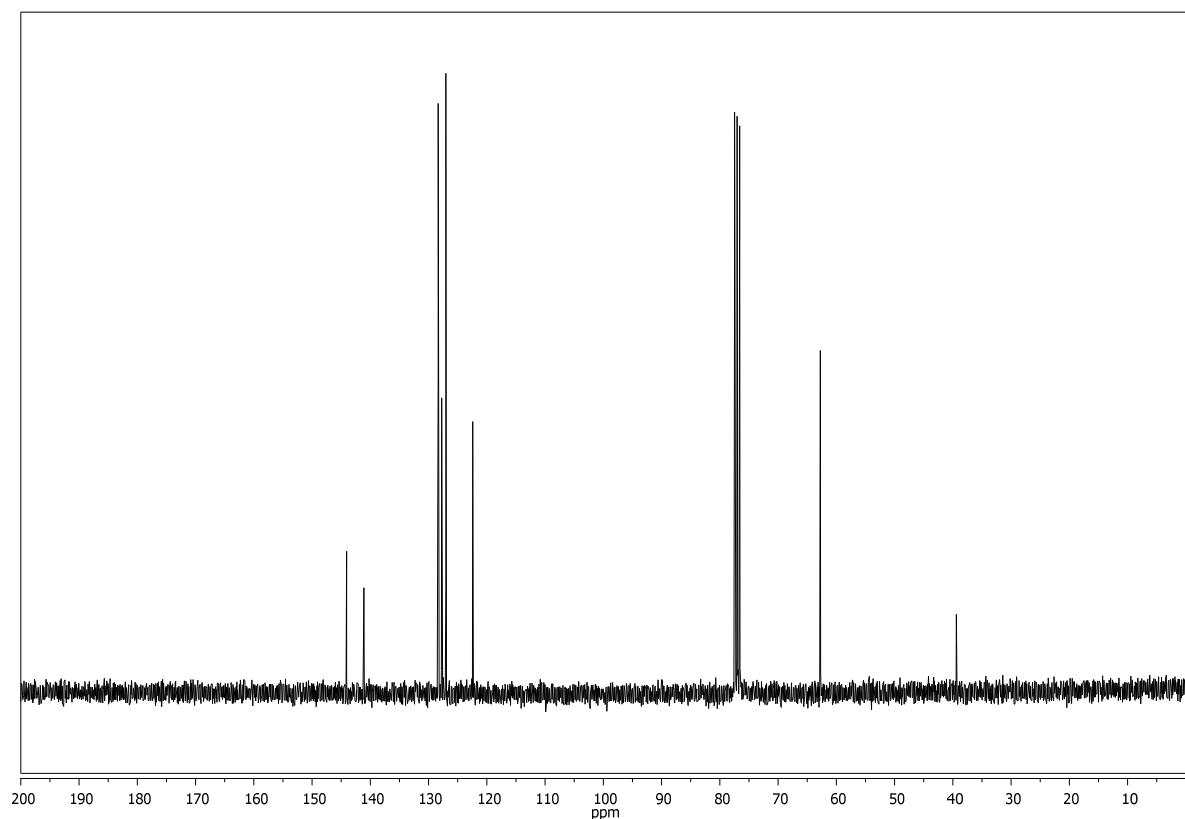
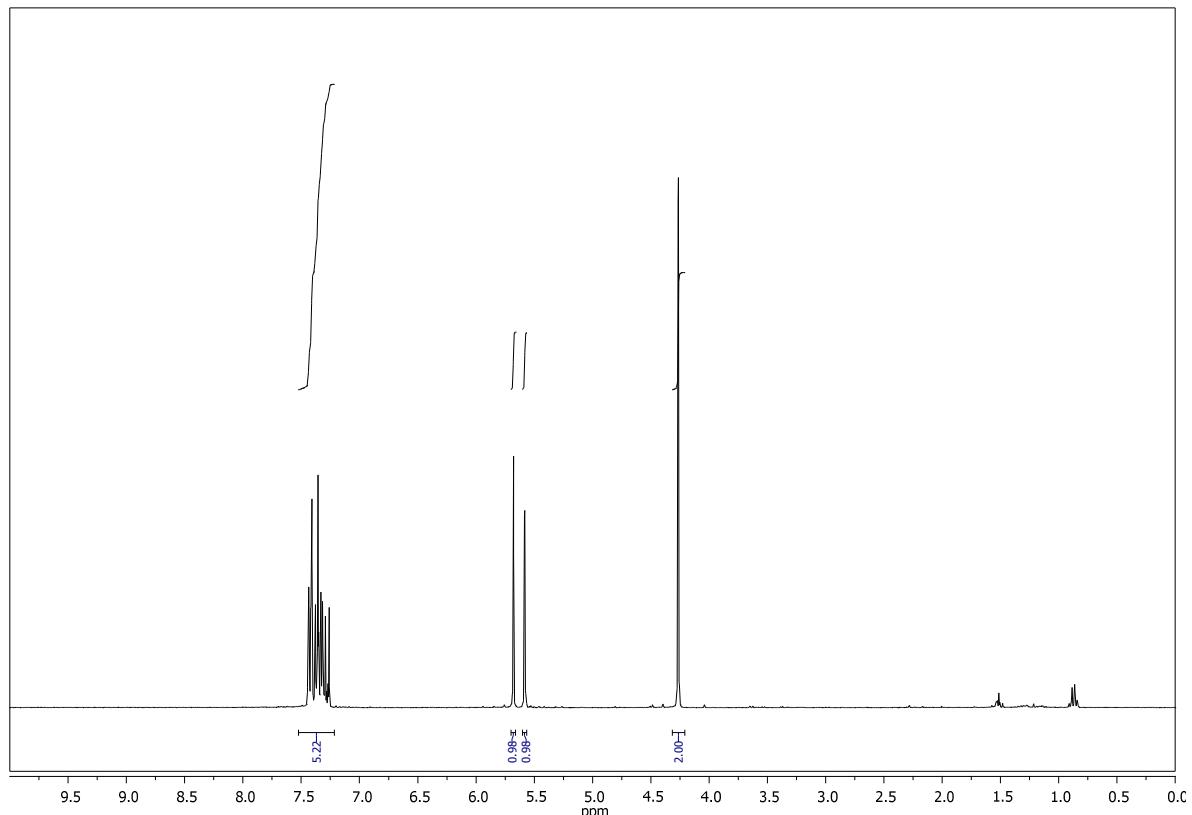
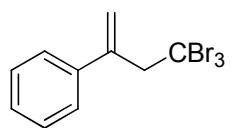
Zweite Abbildung: ^{13}C -NMR

Dritte Abbildung: ^{19}F -NMR

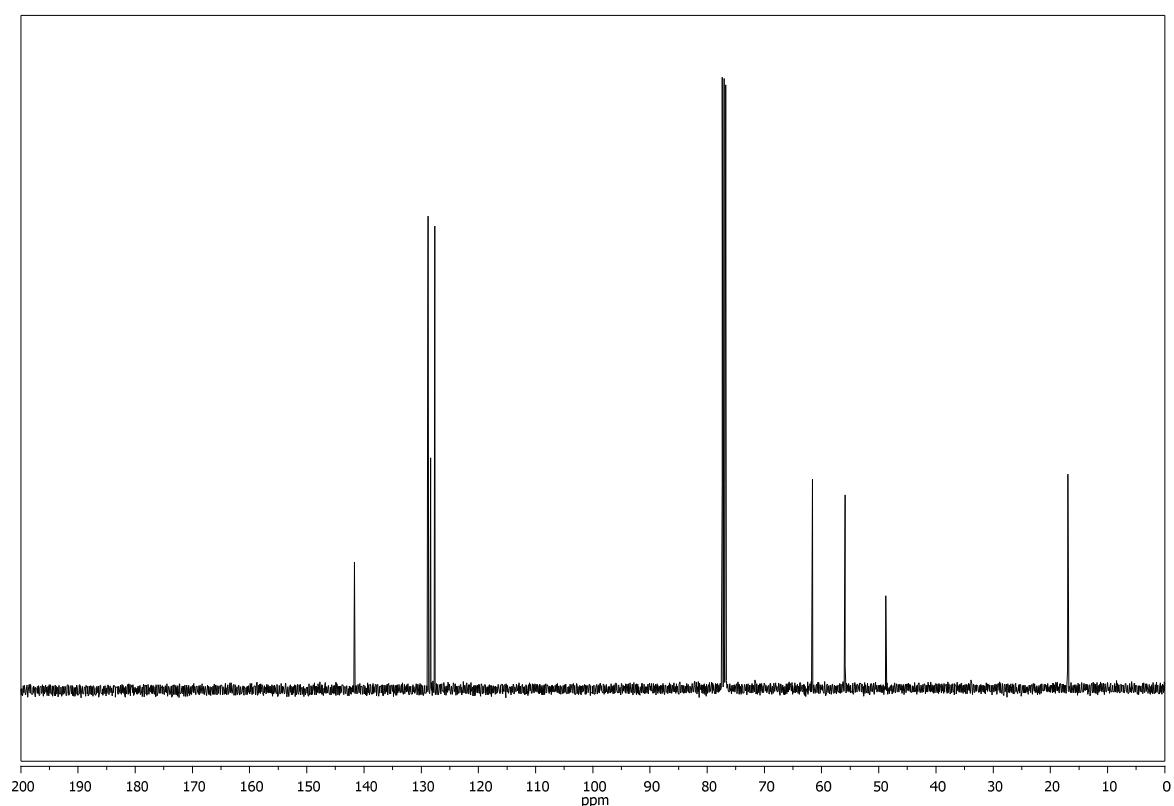
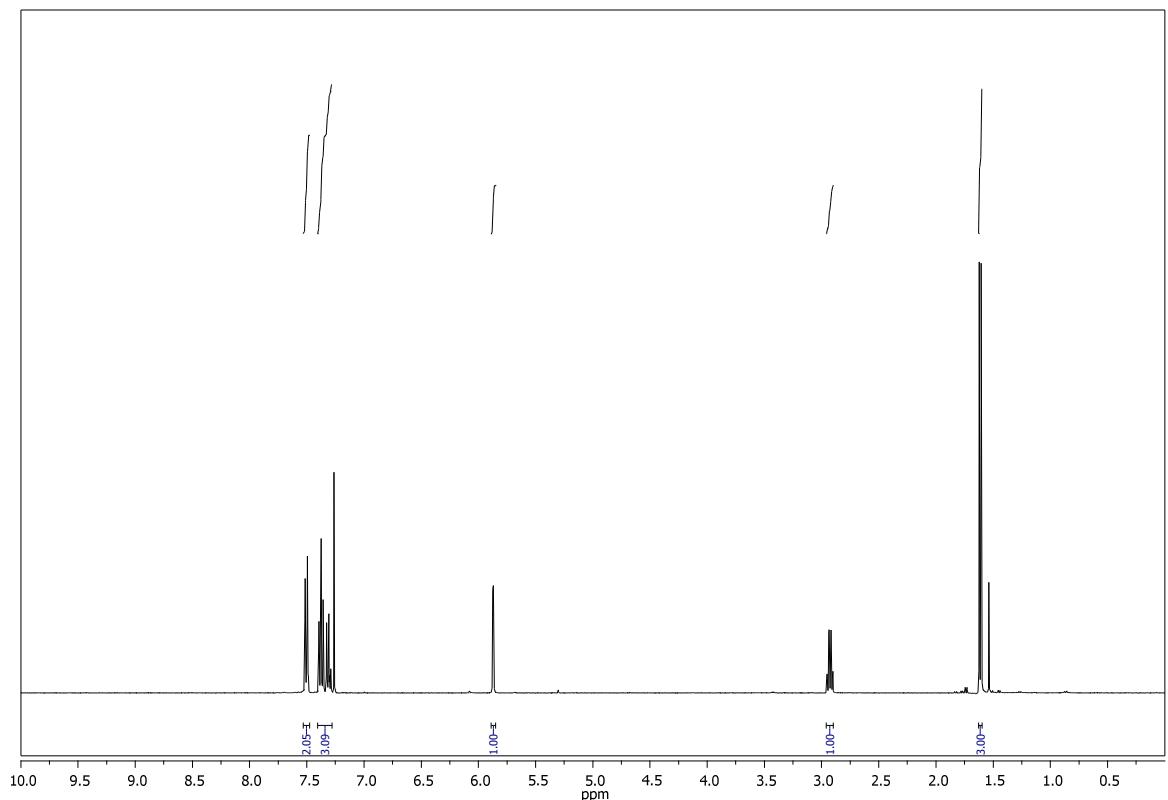
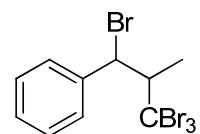
(1,3,3,3-Tetrabromopropyl)benzol **159**



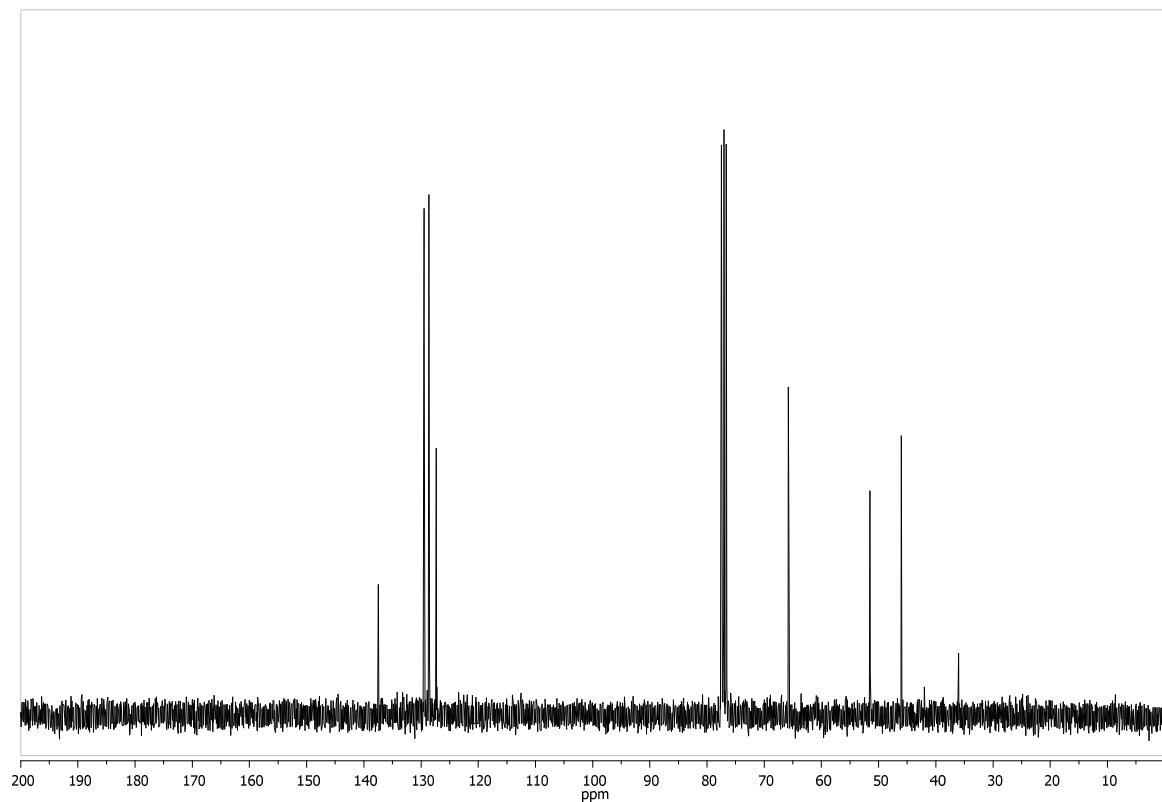
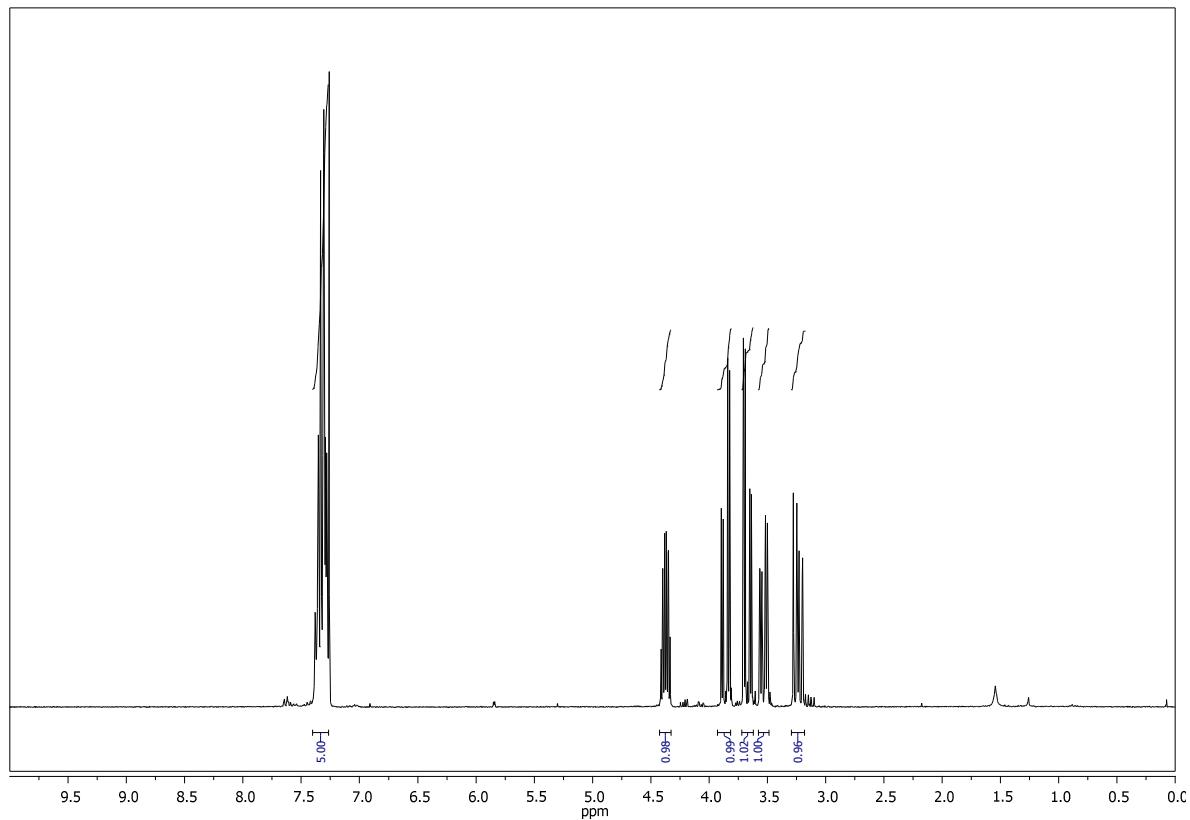
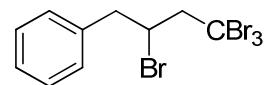
(4,4,4-Tribromobut-1-en-2-yl)benzol **158**



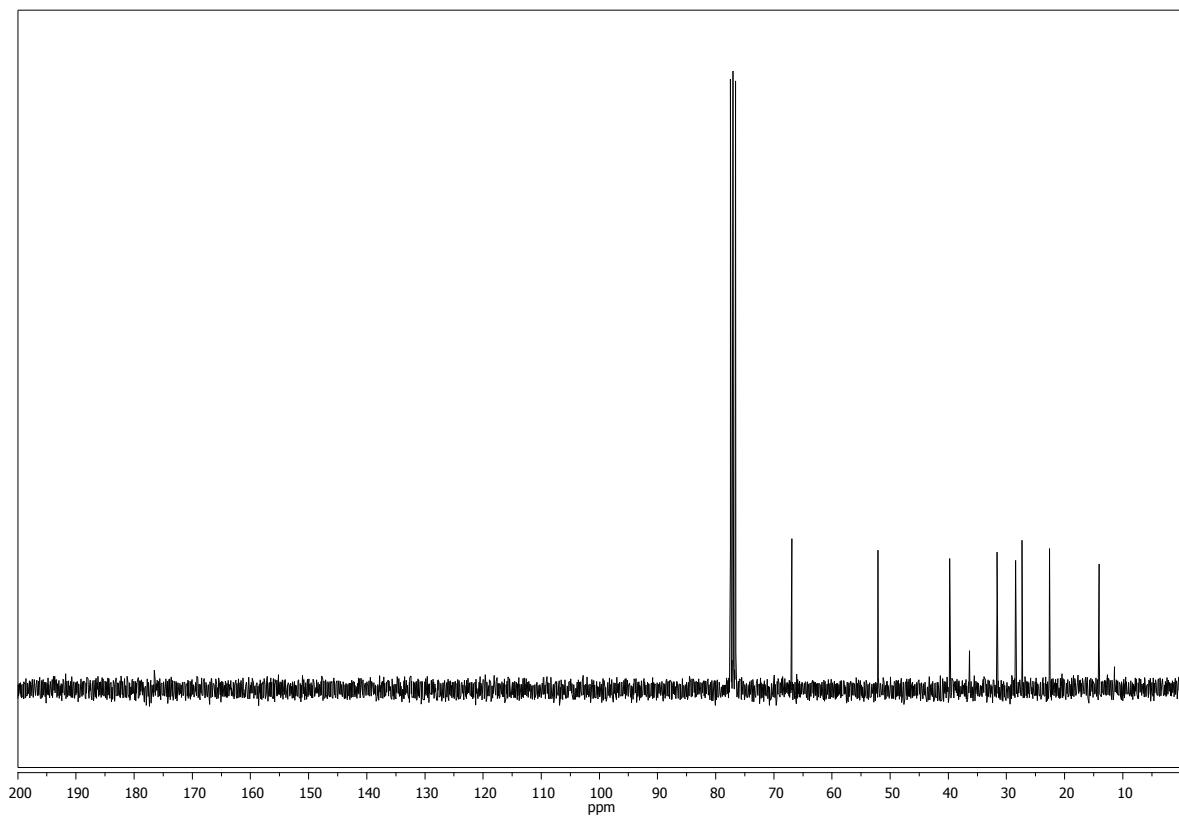
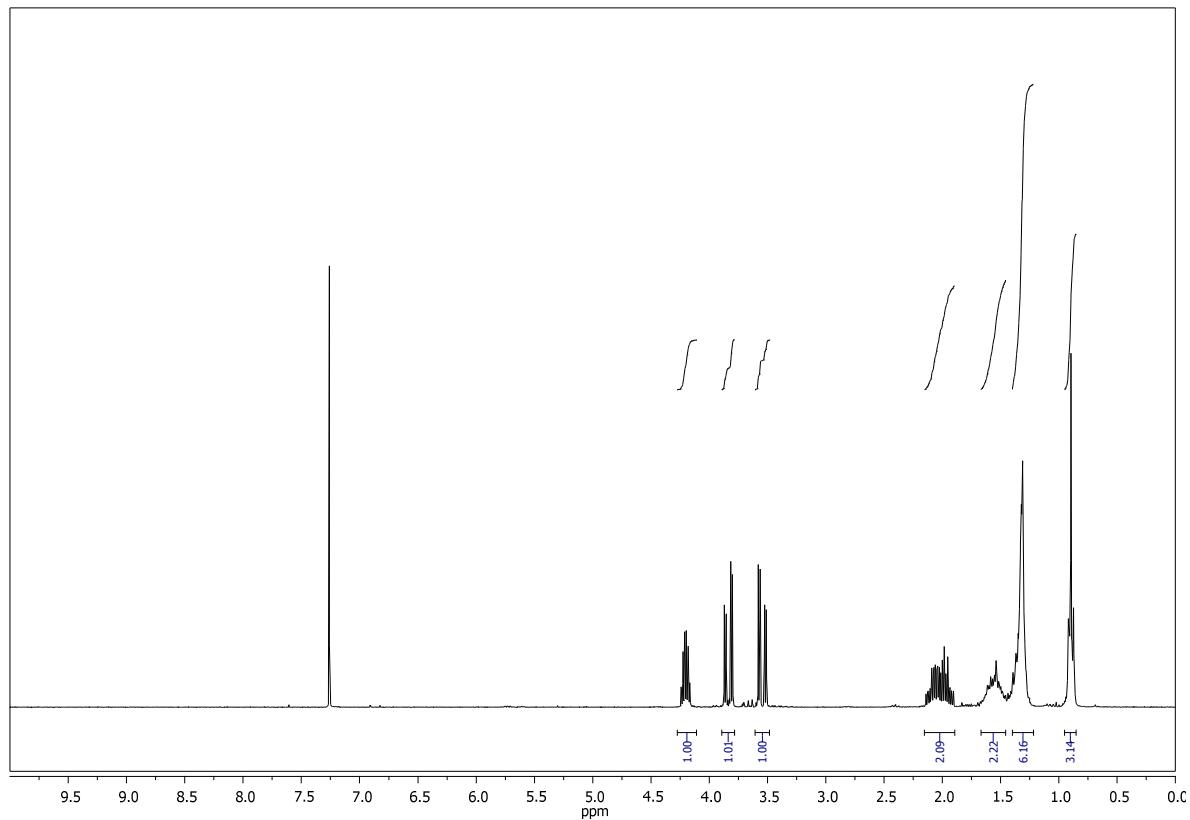
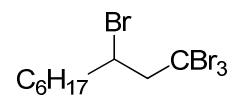
(1,3,3,3-Tetrabromo-2-methylpropyl)benzol **180a**



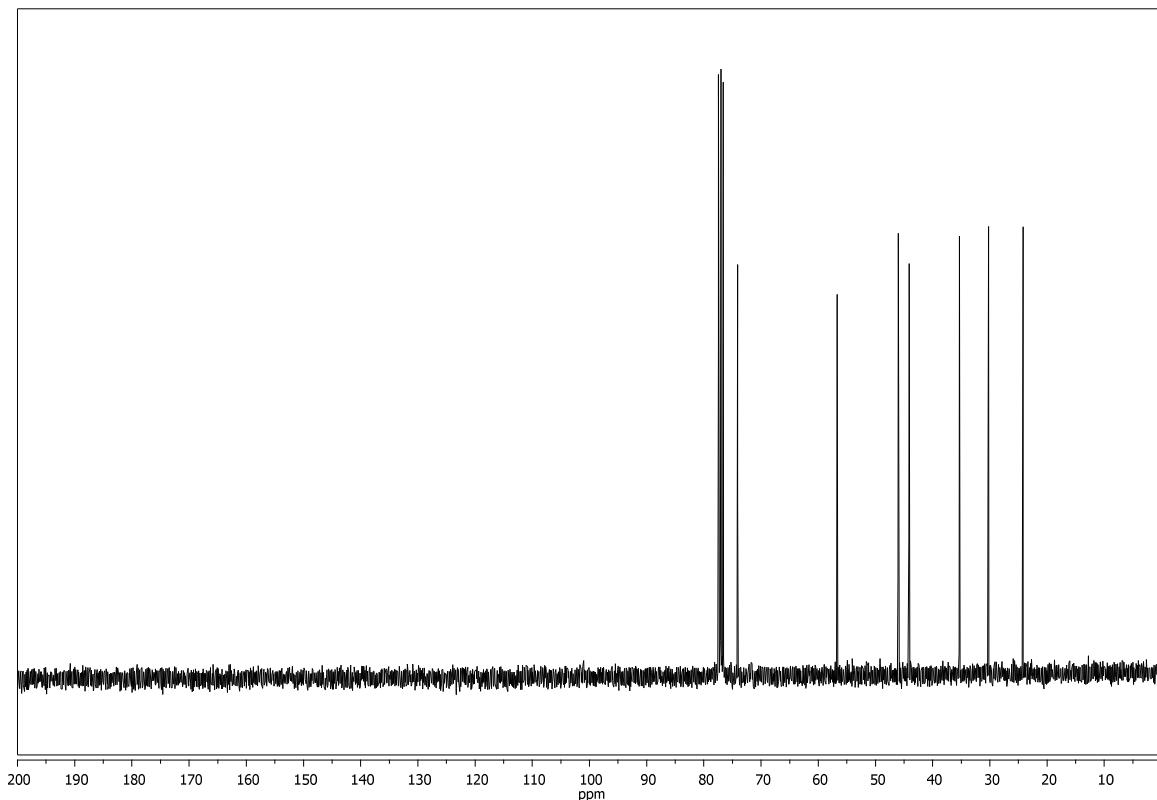
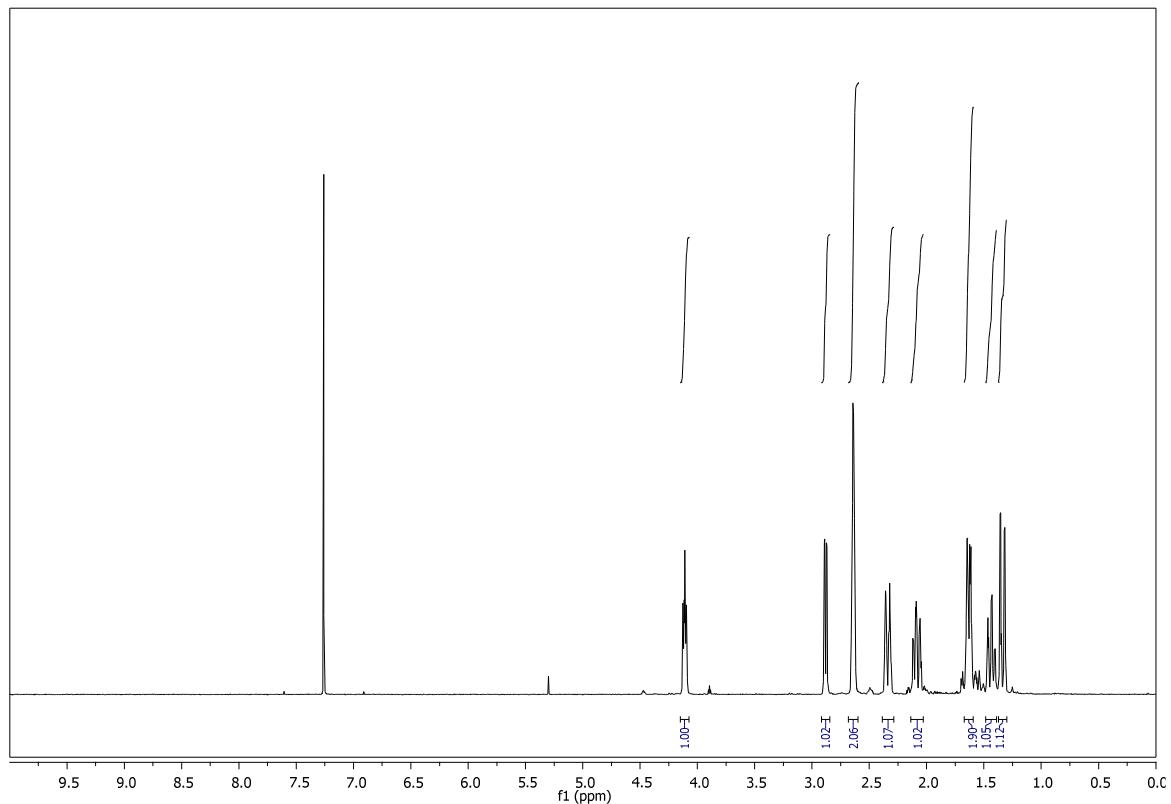
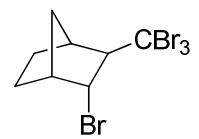
(2,4,4,4-Tetrabromobutyl)benzol **180b**



1,1,1,3-Tetrabromomononan **180c**

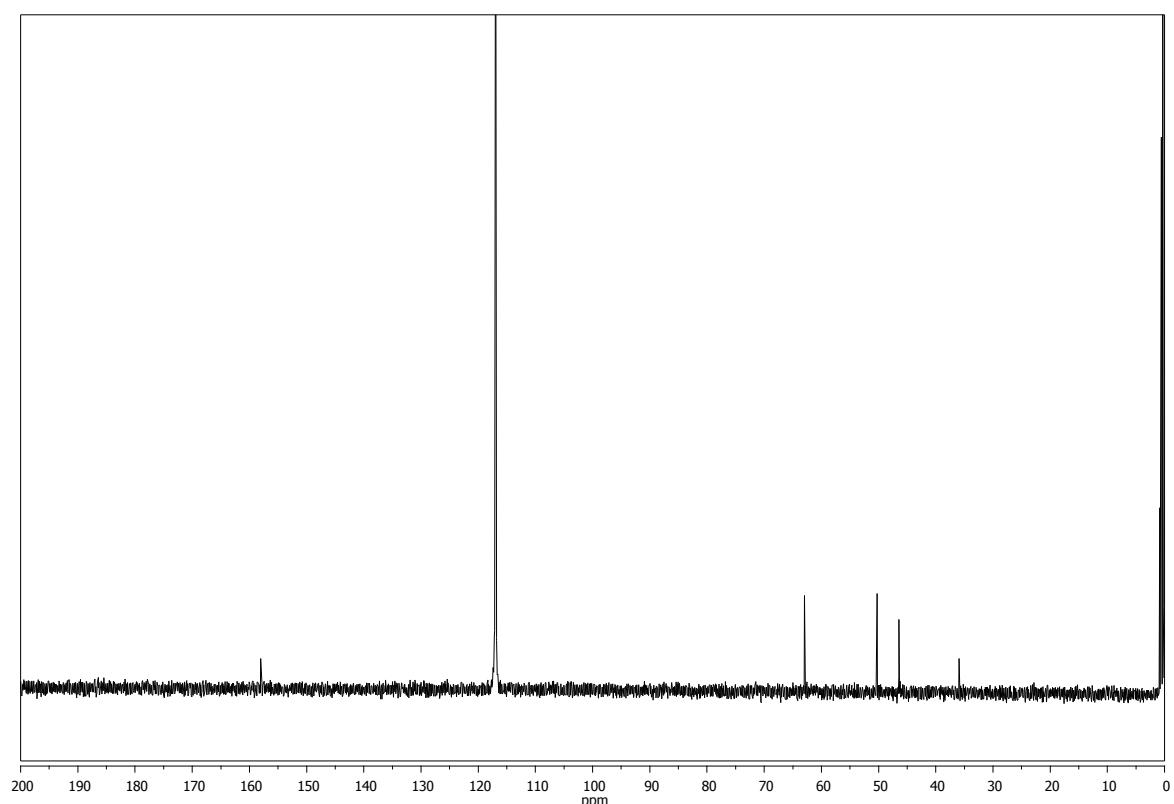
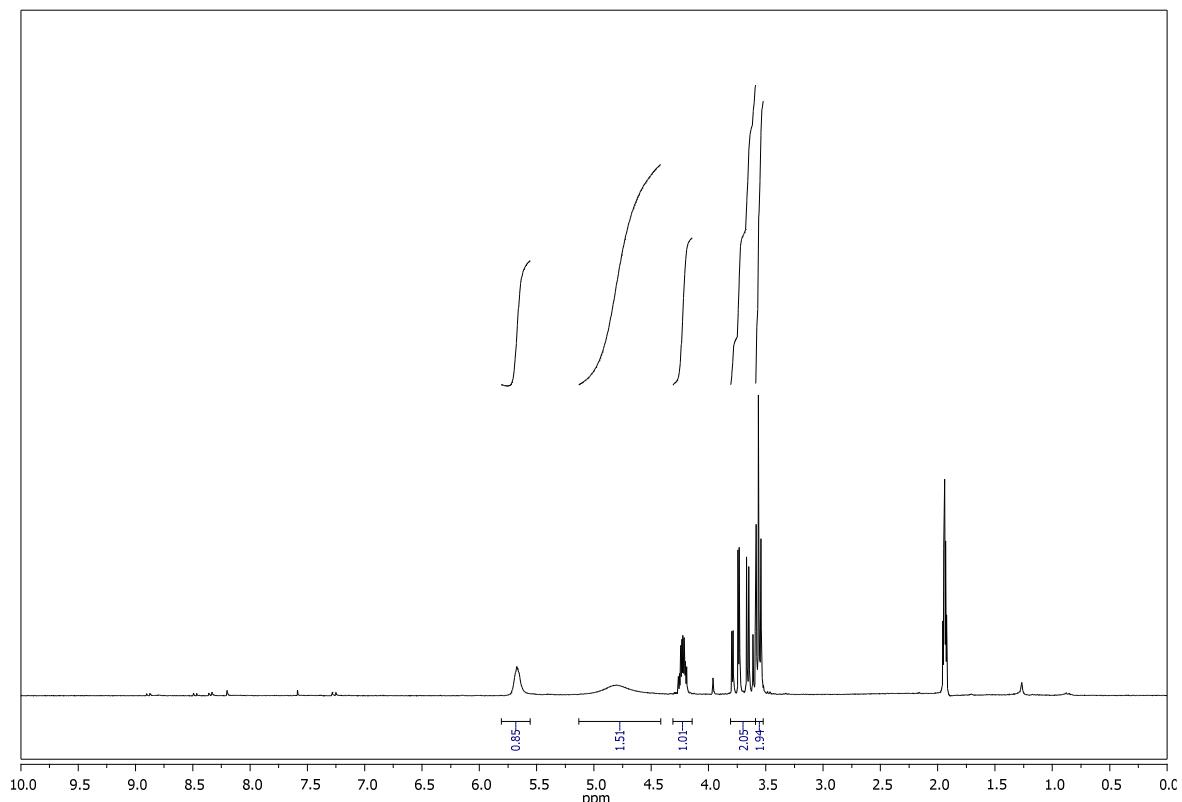
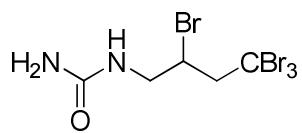


(1*R*,2*R*,4*S*)-2-Bromo-3-(tribromomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan **180d**



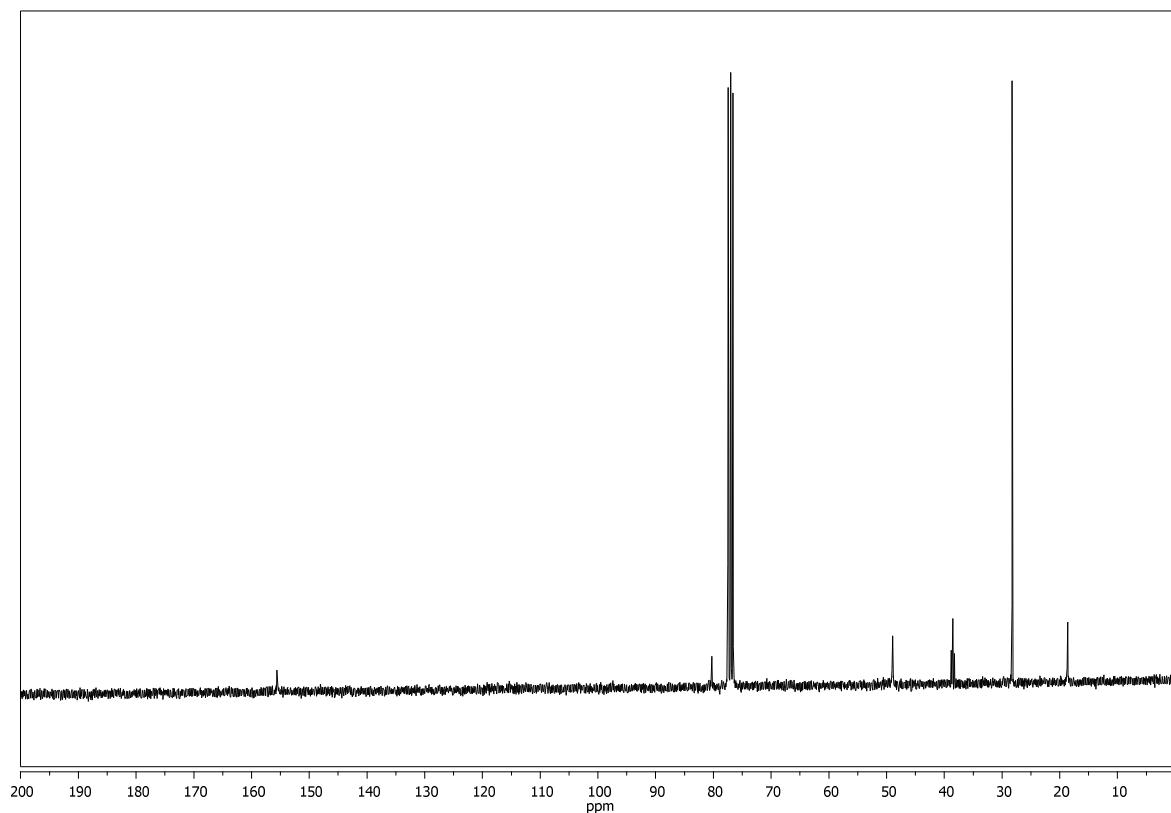
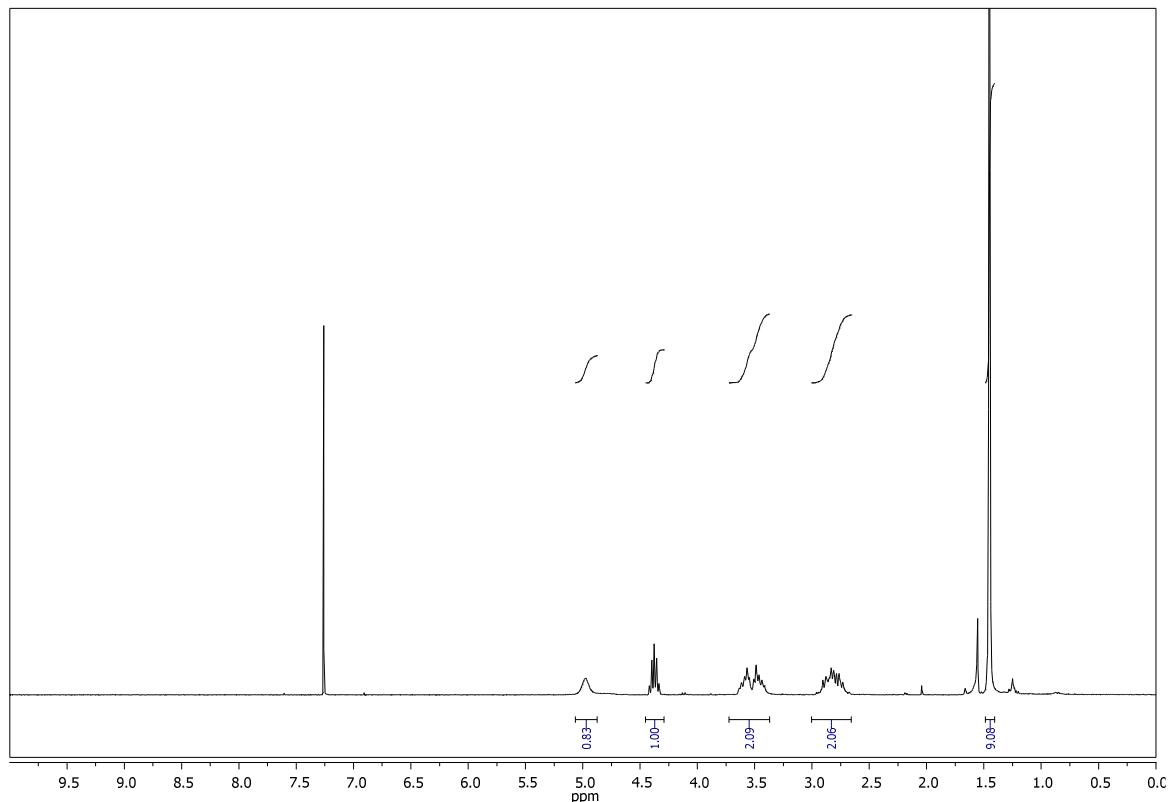
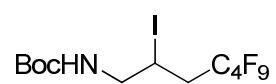
1-(2,4,4,4-Tetrabromobutyl)urea **180e**

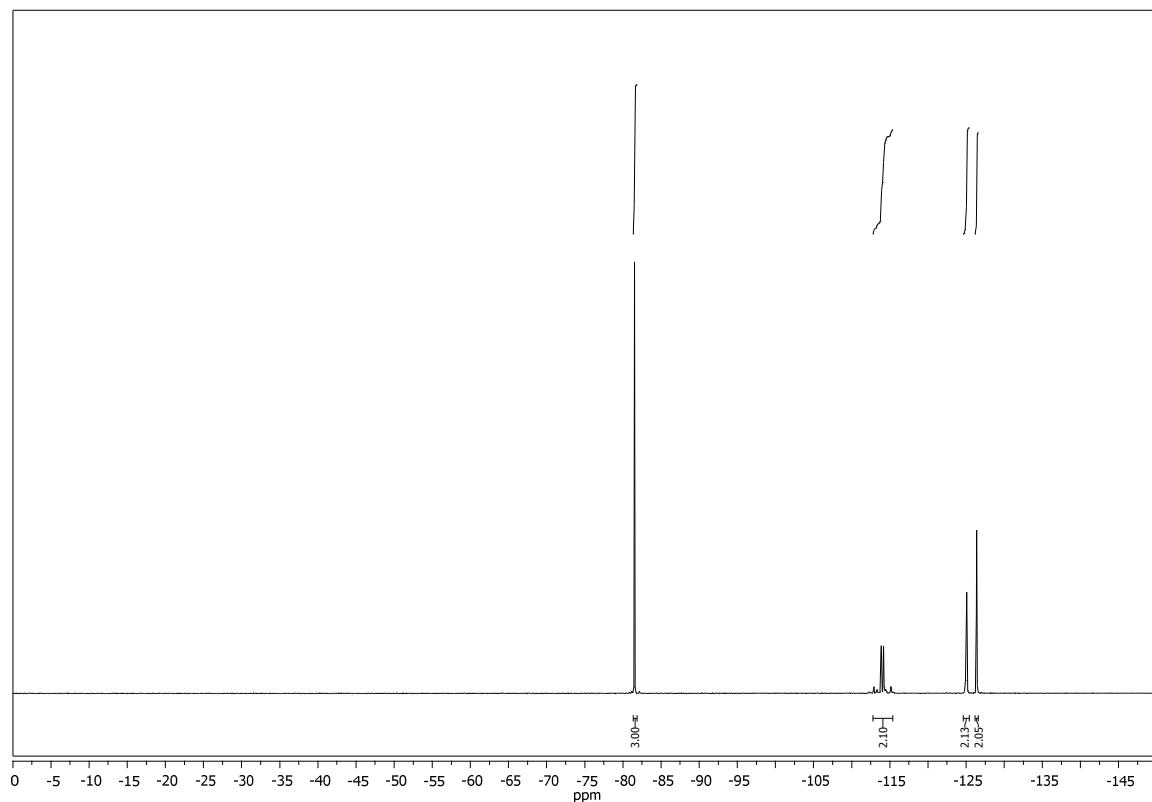
gemessen in d₃-Acetonitril



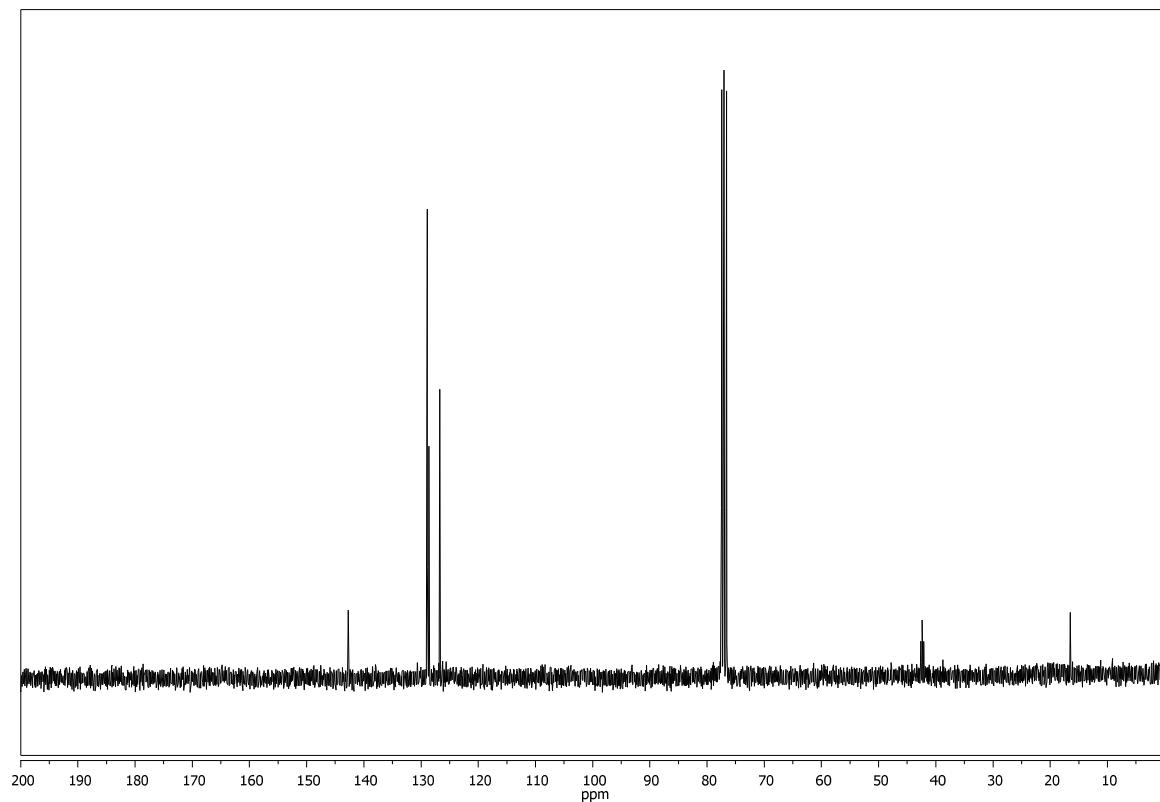
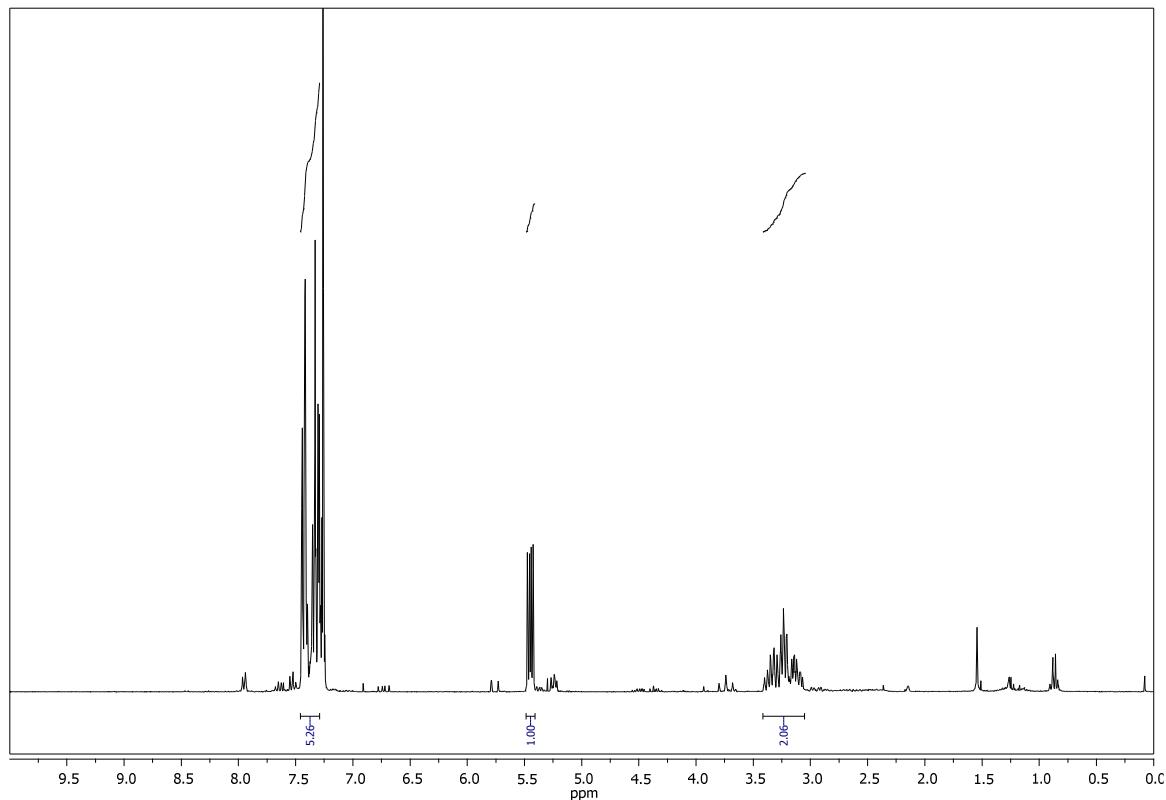
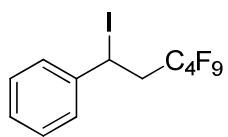
tert-butyl
carbamat **198f**

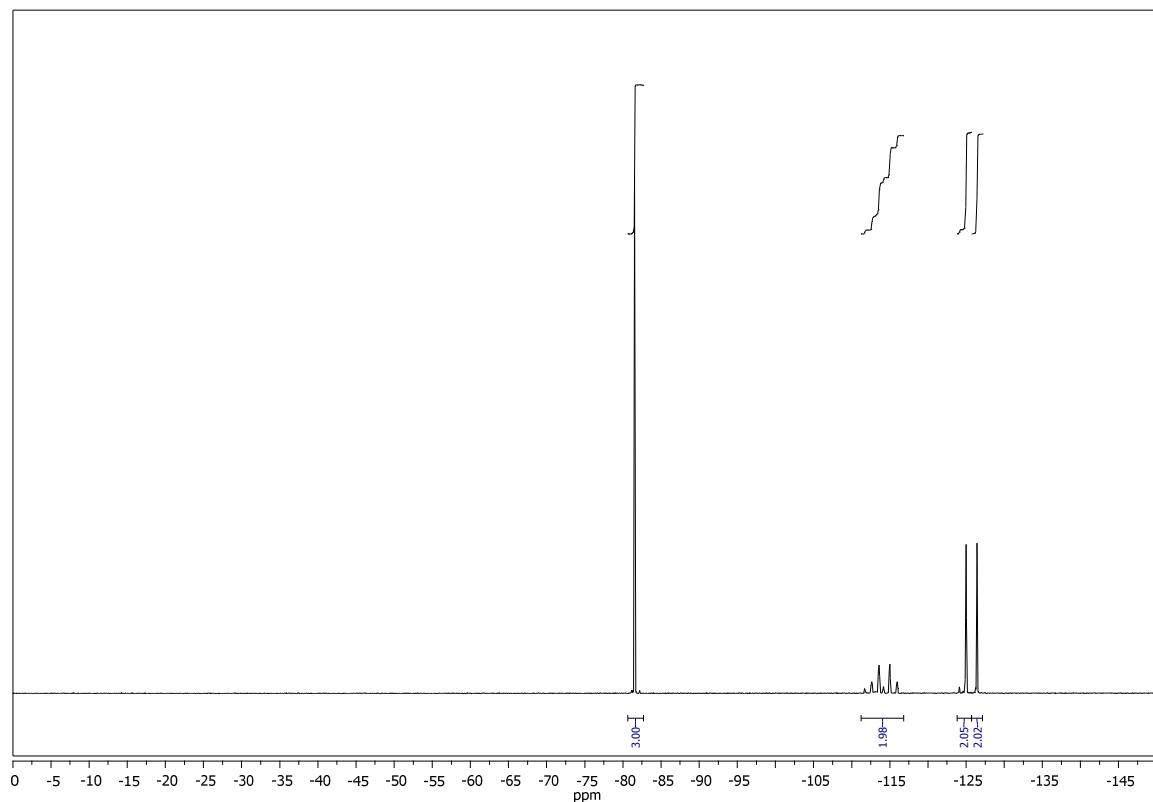
4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2-iodoheptyl-



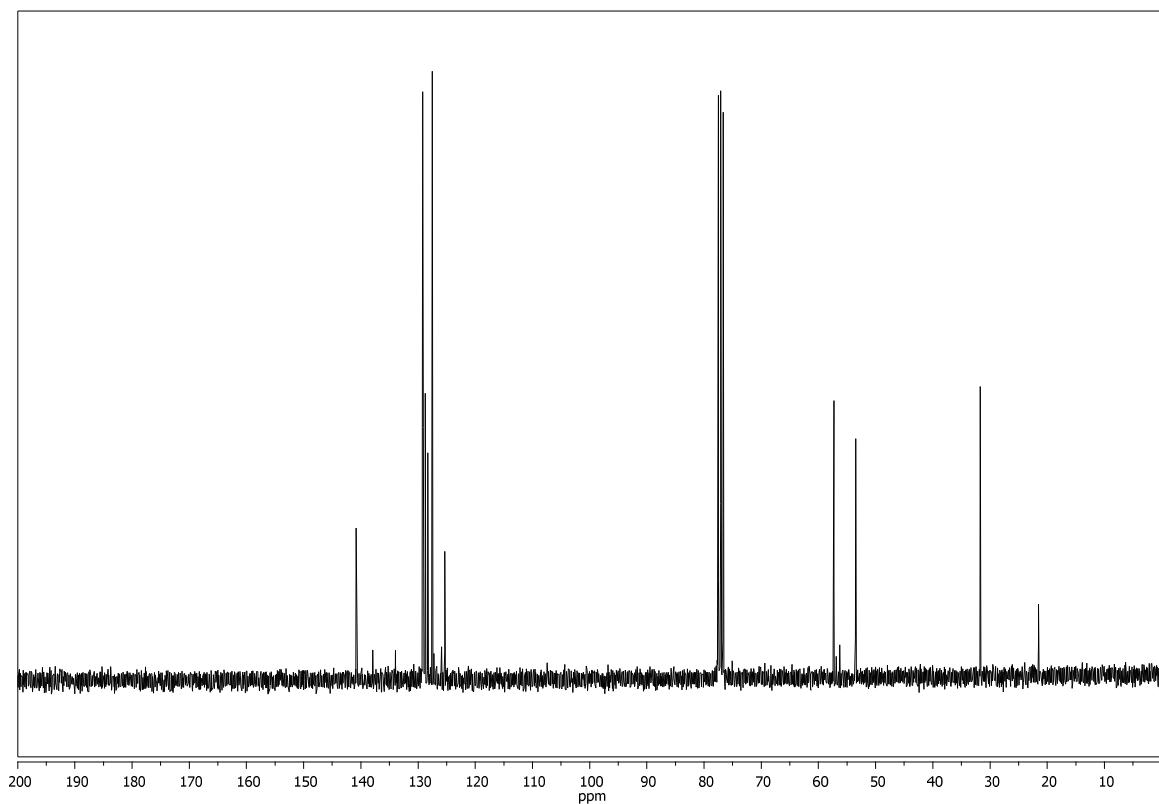
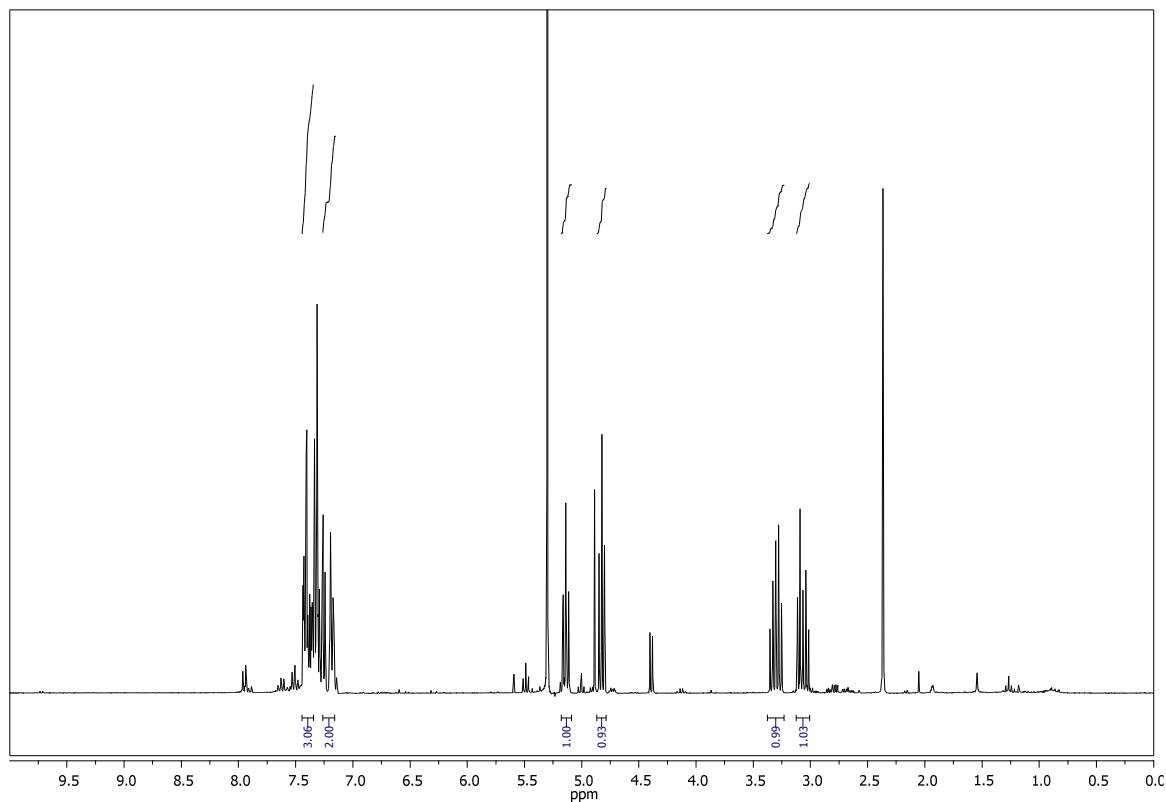
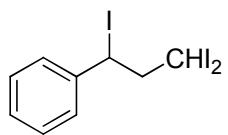


(3,3,4,4,5,5,6,6,6,6-nonafluoro-1-iodohexyl)benzol **208a**

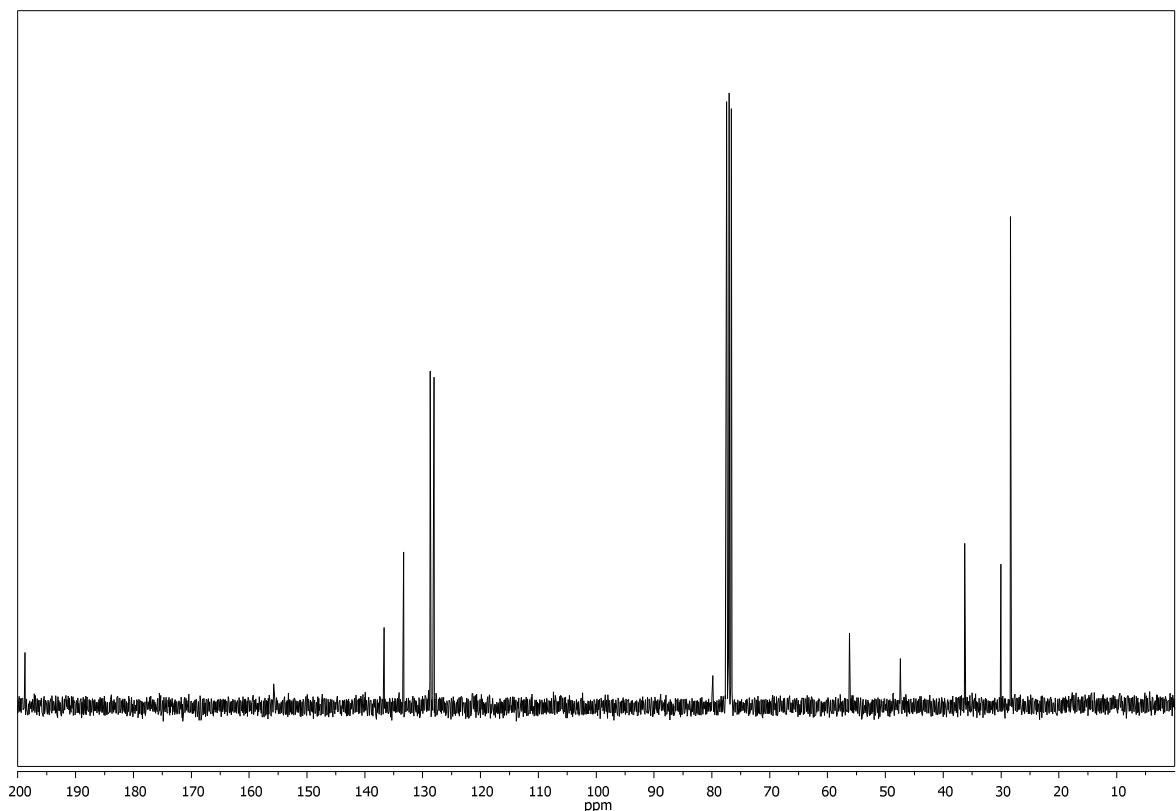
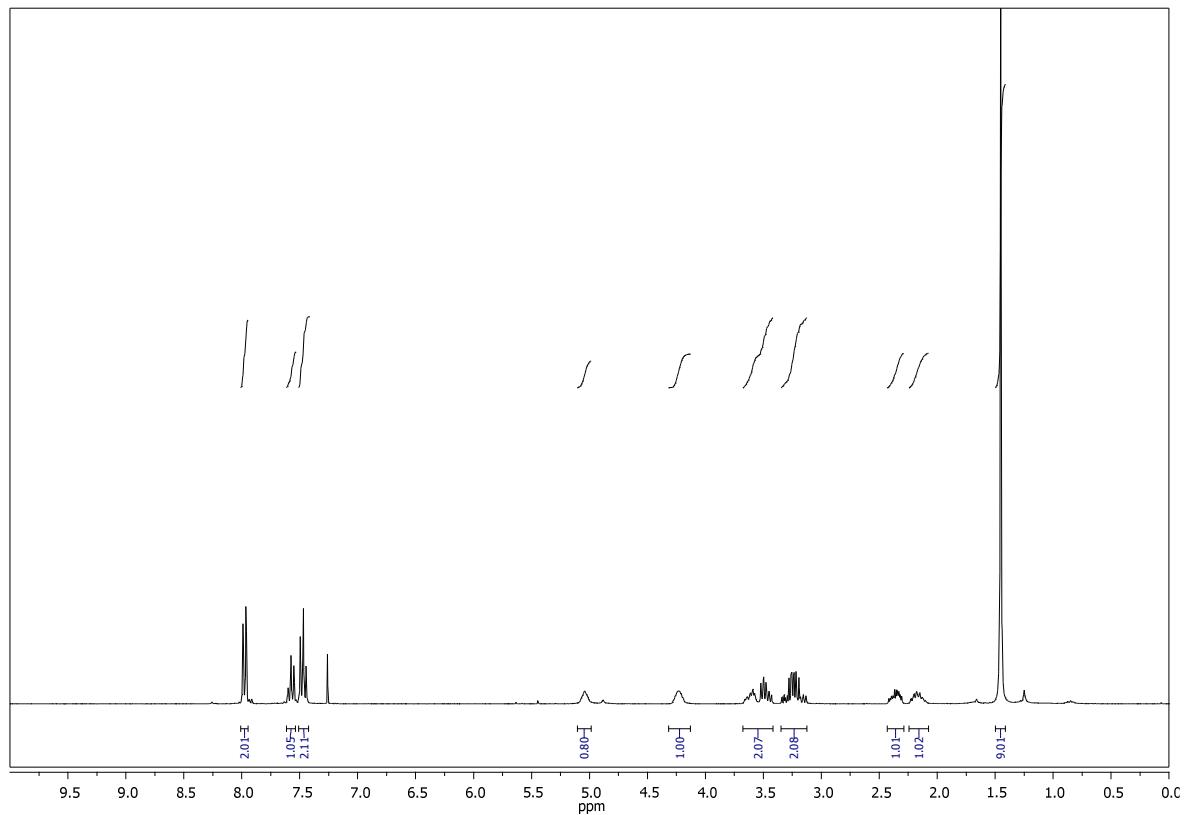
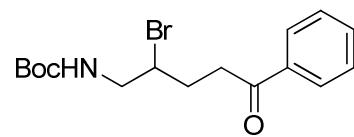




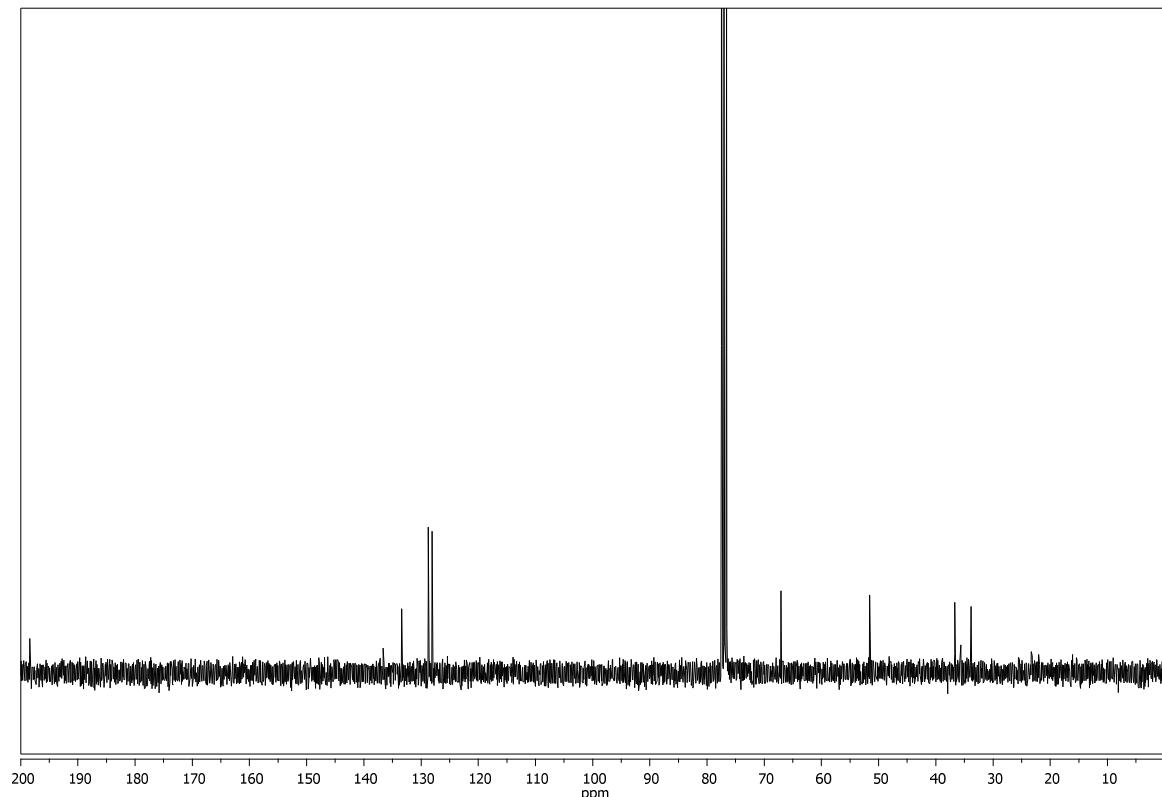
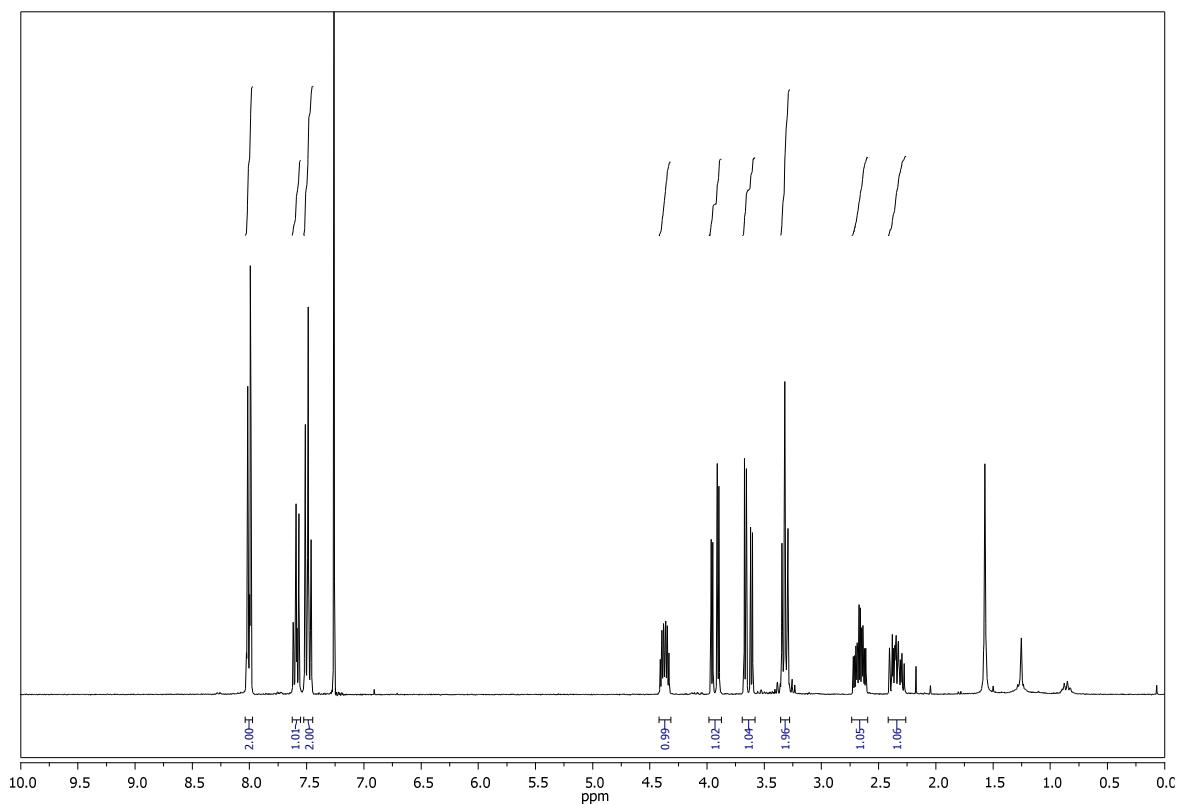
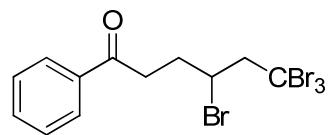
(1,3,3-triiodopropyl)benzol **208b**



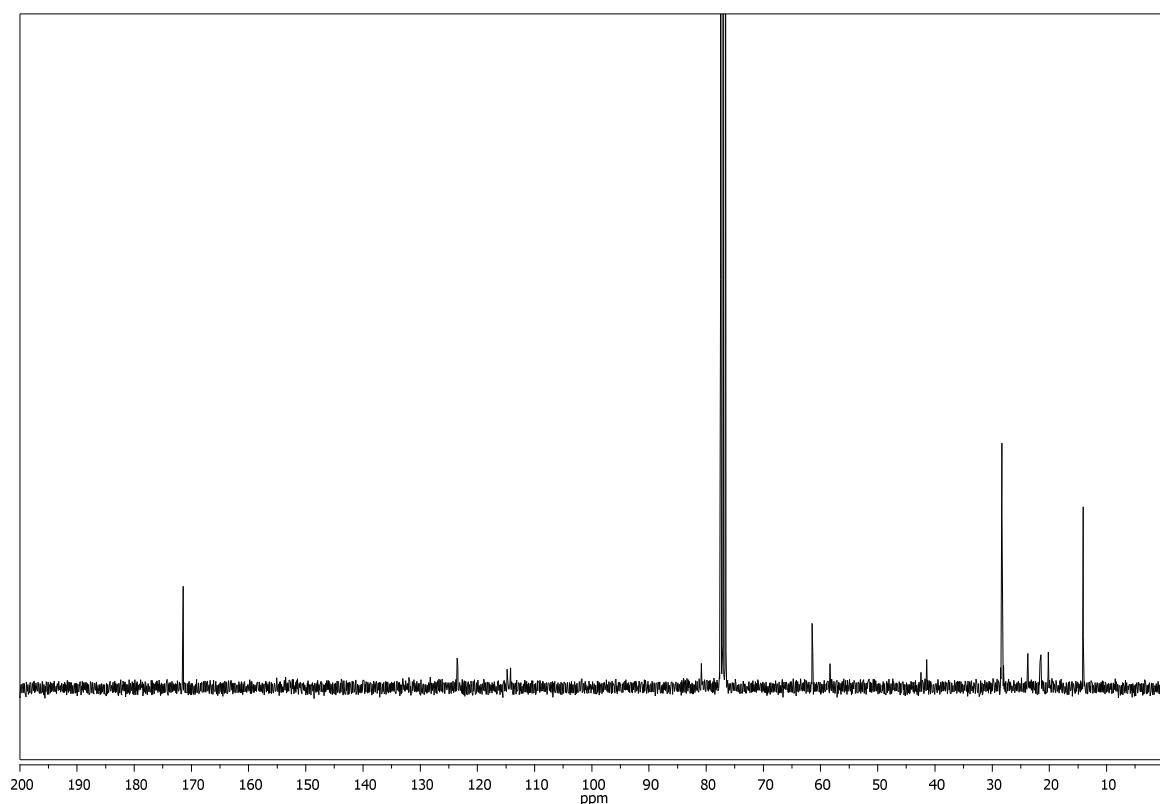
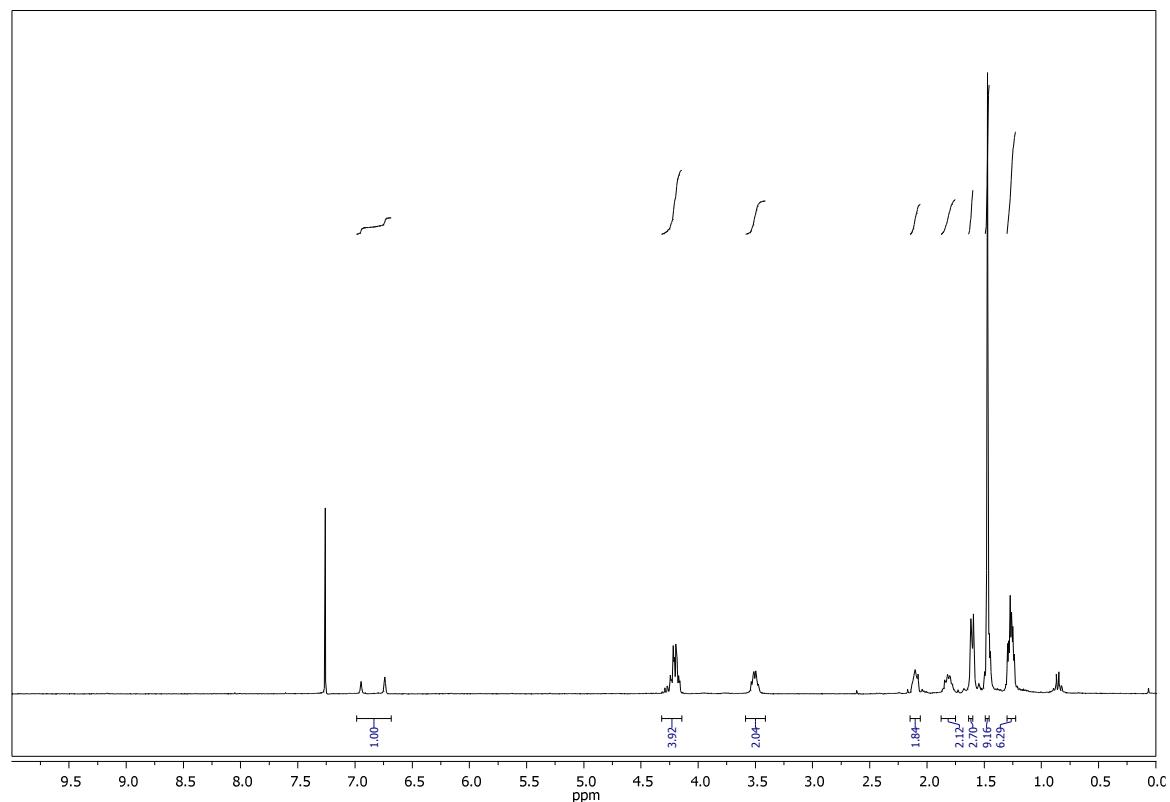
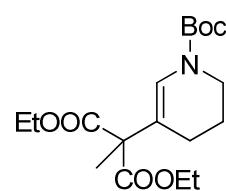
tert-Butyl 2-bromo-5-oxo-5-phenylpentylcarbamat **198c**



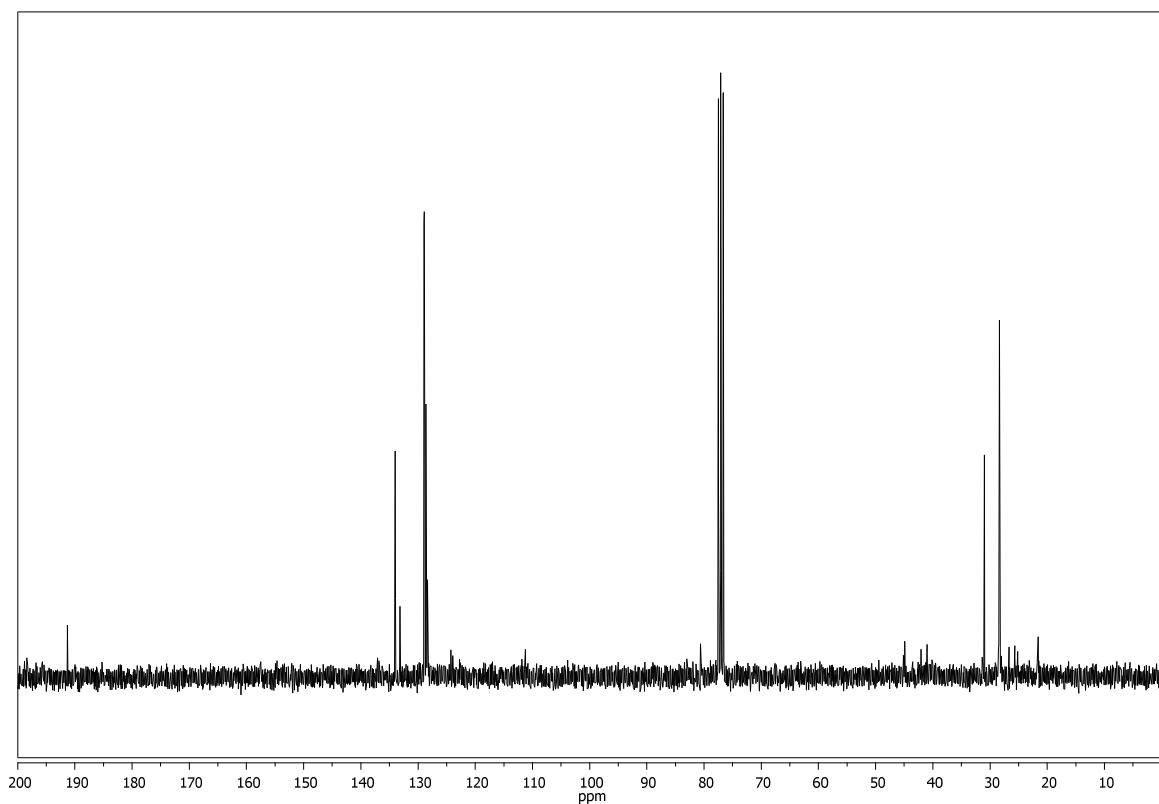
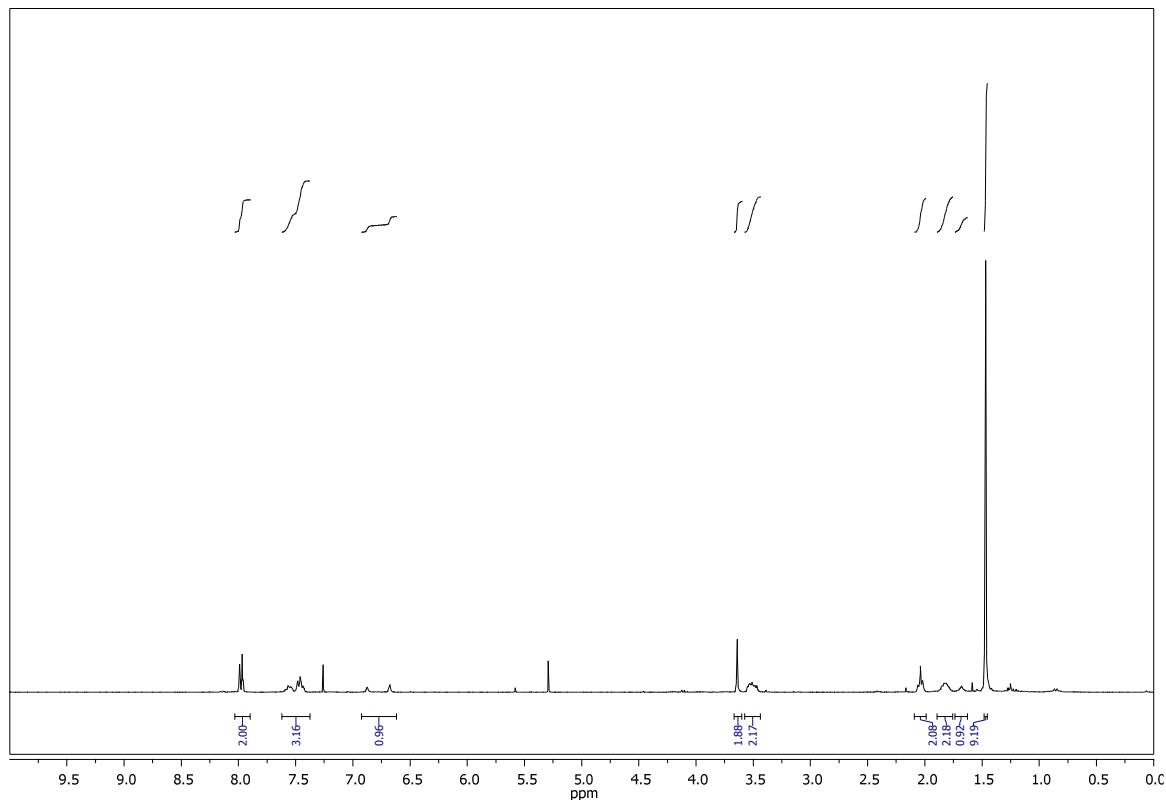
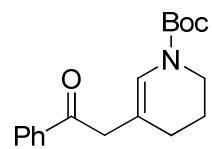
4,6,6,6-tetrabromo-1-Phenylhexan-1-on **217a**



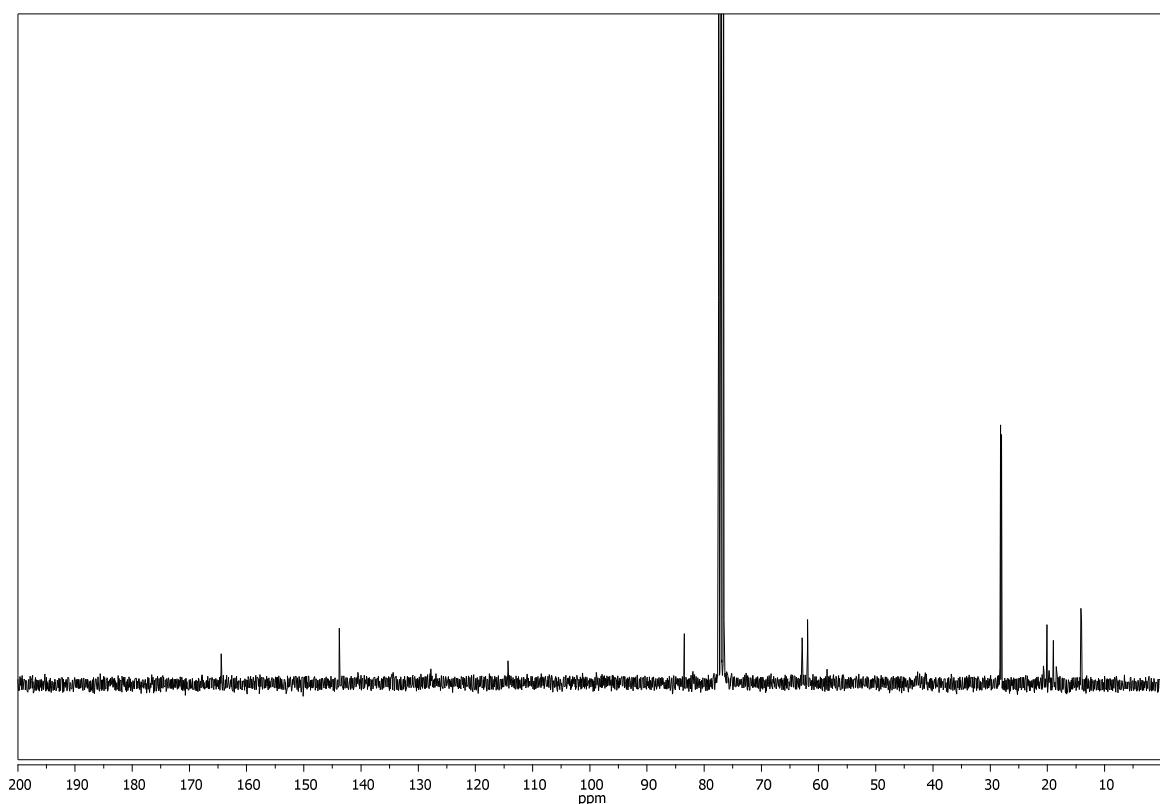
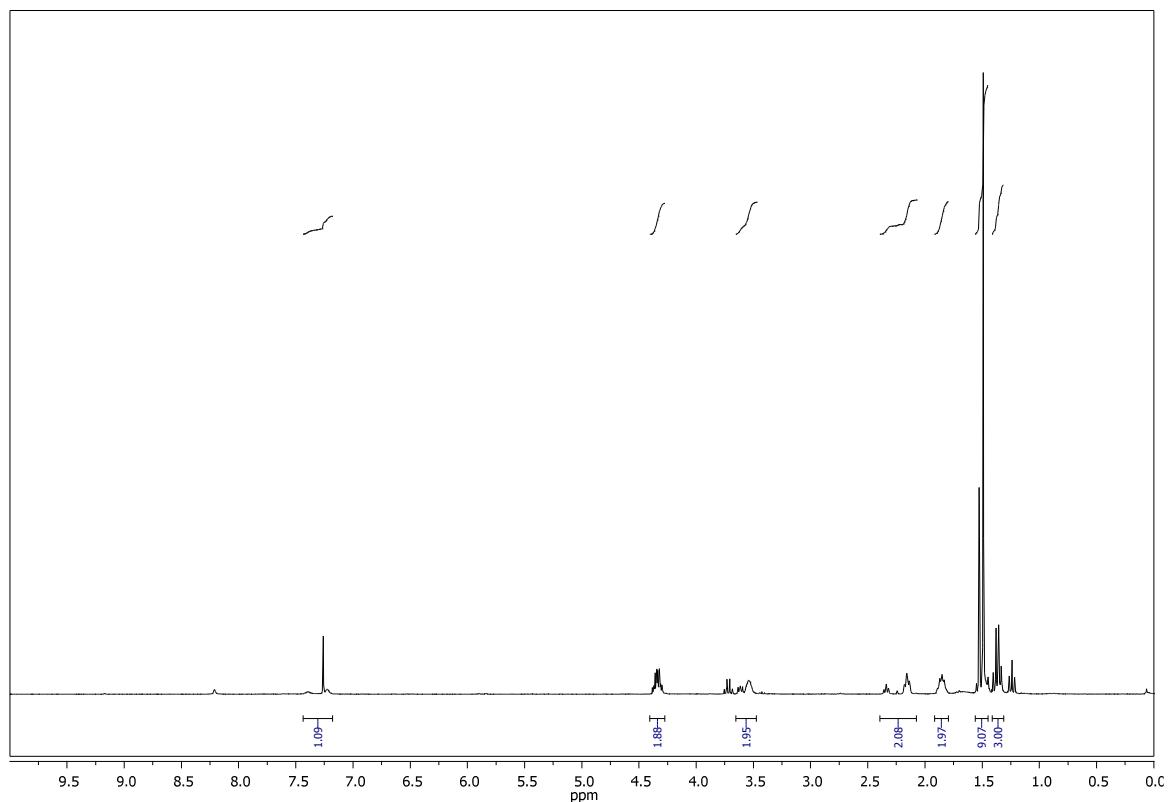
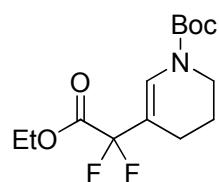
Diethyl 2-(1-(*tert*-butoxycarbonyl)-1,4,5,6-tetrahydropyridin-3-yl)-2-methylmalonat **266c**



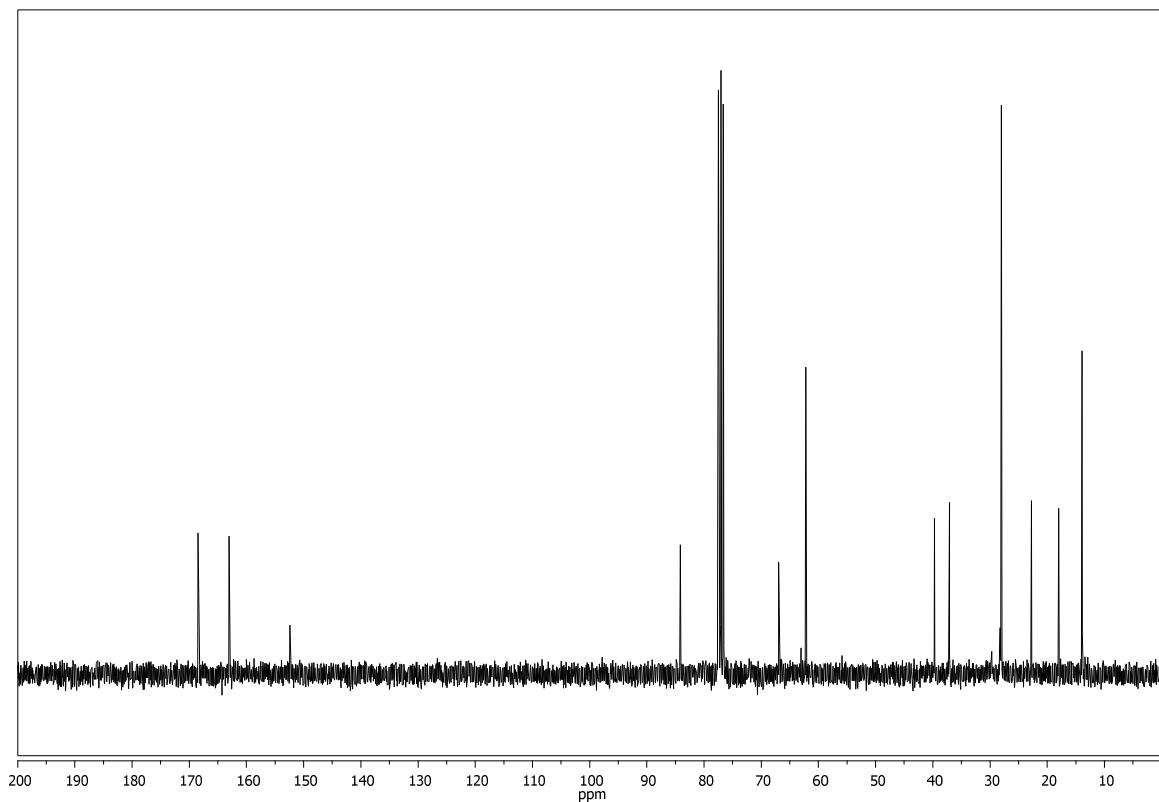
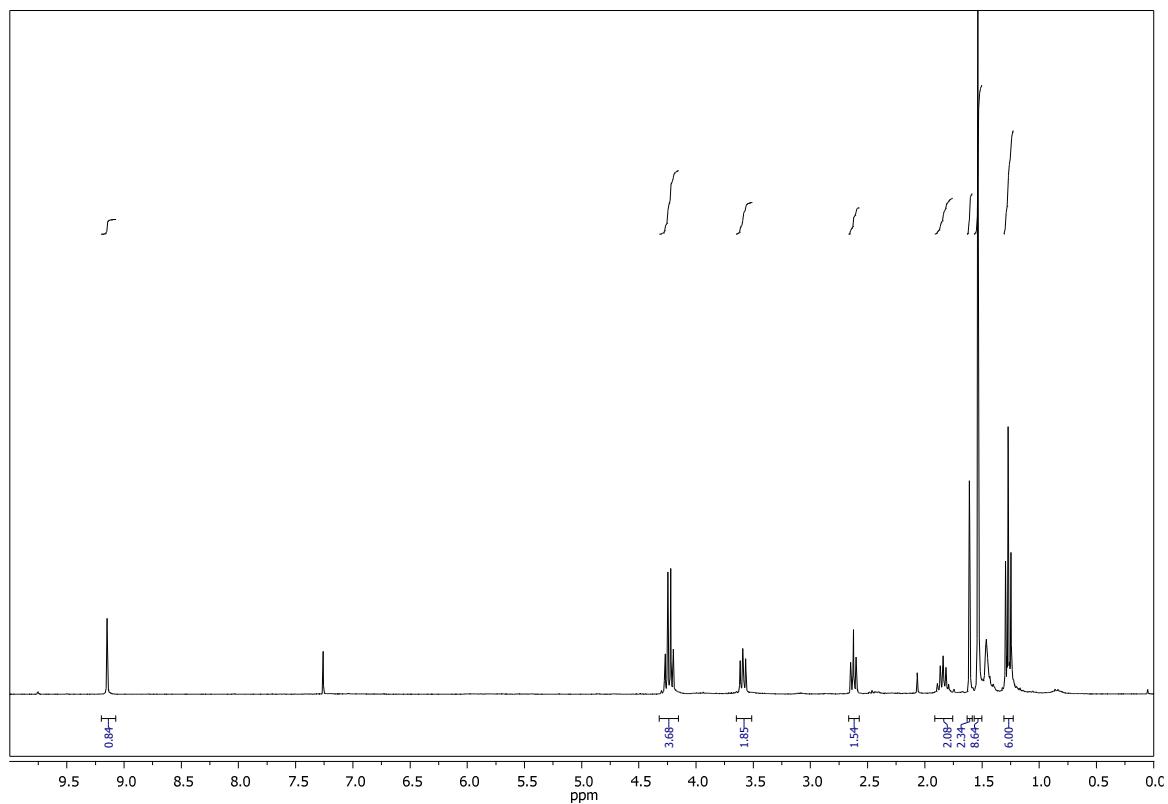
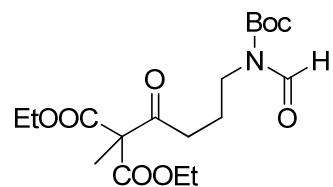
tert-butyl 5-(2-oxo-2-phenylethyl)-3,4-dihydropyridin-1(2H)-carboxylat **266d**



tert-butyl 5-(2-ethoxy-1,1-difluoro-2-oxoethyl)-3,4-dihydro-pyridin-1(2H)-carboxylat **266e**



Diethyl 2-(4-(N-(*tert*-butoxycarbonyl)formamido)-butanoyl)-2-methylmalonat **268**



5. Persönliches

Curriculum vitae

Dipl. Chem. Michael Pirtsch

Ludwig-Thoma-Straße 19
93051 Regensburg



Telefonnummer privat: 0170 / 2466 576

Email: pirtschm@asamnet.de

Geboren: 21.04.1982, Amberg i.d. Opf.

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Familienstand: Ledig

21. Juni 2013 Abschluss Promotion zum Dr. rer. nat.

28. Februar - 30. Mai 2009 Auslandsaufenthalt IISc Bengaluru, Indien, AK Jayaraman

Oktober 2008 Beginn Promotion am AK Reiser, „Photokatalyse mit $[Cu(dap)_2Cl]$ und sichtbarem Licht“

Oktober 2003 - September 2008 Universität Regensburg, Studium Chemie, Abschluss Diplomchemiker

August 2002 - Mai 2003 Klinikum St. Marien Amberg, Zivildienst

September 1993 - Juni 2002 Gregor-Mendel-Gymnasium Amberg, Abitur

Sprachkenntnisse: Deutsch (Muttersprache), Englisch (Fließend)

PC-Kenntnisse: Office (Word, Excel, PowerPoint)

ChemOffice (ChemDraw, MestReNova)

Diverse spektroskopische Gerätesoftware (UV-Vis, IR)

Veröffentlichungen

1. M. Pirtsch, S. Paria, T. Matsuno, H. Isobe, O. Reiser, „[Cu(dap)₂Cl] As an Efficient Visible-Light-Driven Photoredox Catalyst in Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions”, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 7336–7340.
2. S. Paria, M. Pirtsch, V. Kais, O. Reiser, „Visible Light Induced Intermolecular Atom Transfer Radical Addition of Benzyl Halides to Olefins: Facile Synthesis of Tetrahydroquinolines”; *Synthesis*, **2013**, angenommen.
3. „Homogeneous visible light-mediated transition metal photoredox catalysis other than ruthenium and iridium”, in „Chemical Photocatalysis“, Burkhard König, **2013**, de Gruyter.

Posterpräsentationen

1. FeUR Mini symposium, „Iron: Mother earth’s favorite metal for synthesis, catalysis & energy supply“, Regensburg, 2012:
M. Pirtsch, S. Paria, T. Matsuno, H. Isobe, O. Reiser, „[Cu(dap)₂Cl] as efficient visible light mediated photoredox catalyst”.
2. 4th EuCHeMS Chemistry Congress, Prag, 2012:
M. Pirtsch, S. Paria, T. Matsuno, H. Isobe, O. Reiser, „[Cu(dap)₂Cl] as efficient visible light mediated photoredox catalyst”.

Danksagung

Mein Dank gilt zu allererst meinem Doktorvater Prof. Dr. Oliver Reiser, für das interessante und vielseitige, vielschichtige Thema, für die Betreuung und Unterstützung, die Motivation und Inspiration und den gelegentlich erforderlichen Antrieb über die Jahre an seinem Arbeitskreis!

Danke an den Prüfungsausschuss, Prof. B. Dick, Prof. A. Jacobi von Wangelin und Prof. M. Scheer, für die Übernahme des Gutachtens, des Vorsitz und des Promotionskolloquiums.

Danke an Prof. N. Jayaraman und die Indigo Graduate School, die mir den Aufenthalt und die Erfahrungen am IISc Bengaluru in Indien von März bis Mai 2009 ermöglicht haben!

Danke an die Abteilung Zentrale Analytik der Universität Regensburg für den stets problemlosen und zuverlässigen Ablauf beim Vermessen meiner Proben und die stete Gelegenheit zur Diskussion über die erhaltenen Ergebnisse! Besonderen Dank gebührt hier Herrn Kiermeier und Herrn Söllner aus der Massenspektroskopie ☺

Danke an PD. Wolfgang Bäumler und Dr. Johannes Regensburger für die schnelle und unkomplizierte Messung zur Produktion von Singuletsauerstoff durch den $[\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}]$ -Komplex an der Klinik und Poliklinik für Dermatologie des Universitätsklinikums Regensburg!

Großer Dank geht an meine Laborkollegen, Dr. Tapan Maji, Dr. Xuechao Liu, Dr. Pietro Di Stefano, Dr. Georgii Kachkovskii, und Christian Faderl, die mich lange Zeit mehr zu sehen bekommen haben als meine Freunde oder meine Familie! Wir hatten eine tolle Zeit, großartige Zusammenarbeit und Laboratmosphäre über die gemeinsame Zeit, und ohne euch wäre vieles anders gelaufen und sähe heute vieles anders aus! Die Einblicke in Herz und Seele von Italien, Indien und der Ukraine ebenso wie die Diskussionen über die Bundesliga, Serie A, die Premyer Liga oder die IPL Cricket sind einfach unersetztlich!

Danke auch an alle derzeitigen und ehemaligen Kollegen am Arbeitskreis Reiser, mit denen ich zusammenarbeiten durfte! Besonderer Dank geht an M.Sc. Thomas Rawner und M.Sc. Suva Paria, die mir im Laufe meiner Arbeit oft helfend zur Hand waren!

Danke an Peter Kreitmeier für zahlreiche Diskussionen chemischer als auch nicht-chemischer Art und technische Hilfe immer wenn nötig!

Danke an unsere Techniker-Crew, Klaus, Schorsch, Helena und Roxy, für jede Menge tatkräftige, praktische Unterstützung, die uns hier am Arbeitskreis das Leben doch viel angenehmer und einfacher macht ☺

Speziellen Dank an Markus Lindner und seine Kollegen in der Glasbläserei – phänomenal, wie ihr die Trümmer, die ihr von mir oft bekommen habt, doch immer wieder einsatzfähig macht!

Danke an meine gleichermaßen eifrigeren wie geduldigen Korrekturleser dieser Arbeit! Ich verspreche euch, ihr seid erlöst und es wird meine einzige Dissertation bleiben!

Weil jeder Arbeitstag auch mal ein Ende finden muss, geht mein Dank auch an alle Jungs und Mädels vom (Uni-)Sport - Jakob, Benni, Markus B., Max, Markus K, Susi, um ein paar der zahlreichen Namen zu nennen - die ich im Konditionstraining und im Kraftraum kennengelernt habe und mit denen trainieren durfte! Hat super Spaß gemacht mit euch, und ihr habt mir so manchen miesen Tag und Abend gerettet! Und passt mir auch weiterhin gut auf die grüne 30-Kilo-Scheibe auf ☺

Da niemand größer ist als der Rückhalt, den er genießt, gilt ein besonderes Dankeschön meiner Familie und meinen Eltern! Ihr habt mir in den vielen Jahren und allen Lebenssituationen, egal wie verrückt oder vertrackt die Zeiten waren, den Rückhalt gegeben, wann immer ich ihn nötig hatte!!

--- Dankeschön !!! ---

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen selbstständig angefertigt habe.

Regensburg, den 06.06.2013

Michael Pirtsch

.....