

Erzeugung und Charakterisierung von kurzlebigen Radikalen stabilisiert durch *N*-Heterocyclische Carbene

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Universität Regensburg



vorgelegt von

Jenny Gerstmann geb. Phan

aus Hamburg

2021

Die Arbeit wurde angeleitet von:

Prof. Dr. Julia Rehbein

Promotionsgesuch eingereicht am:

18.11.2021

Prüfungsausschuss:

Vorsitz: Prof. Dr. Alkwin Slenczka

1. Gutachter: Prof. Dr. Julia Rehbein

2. Gutachter: Prof. Dr. Alexander Breder

3. Prüfer: Prof. Dr. Frank-Michael Matysik

Publikationen

J. Rehbein, S.-M. Ruser, **J. Phan**, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6013–6018, DOI: 10.1039/c5sc02186c.

A. Hossain, A. Vidyasagar, C. Eichinger, C. Lankes, **J. Phan**, J. Rehbein, O. Reiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8288–8292, DOI: 10.1002/anie.201801678.

J. Phan, S.-M. Ruser, K. Zeitler, J. Rehbein, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 557–561, DOI: 10.1002/ejoc.201801185.

J. Phan, J. Rehbein, **2021**, ChemRxiv reprint, DOI: 10.26434/chemrxiv.14061392.v2.

Abkürzungsverzeichnis

2-PrOH	2-Propanol	<i>m</i> -DNB	<i>meta</i> -Dinitrobenzol
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan	m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
ATR	abgeschwächte Totalreflektion	Mes	Mesityl
ATRA	<i>atom transfer radical addition</i>	min	Minute(n)
BDE	Bindungsdissoziationsenergie	n. b.	nicht bestimmt
BODIPY	Bor-Dipyrrromethen	NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
dap	2,9-Di(<i>p</i> -anisyl)-1,10-phenanthrolin	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	Ox	Oxidationsmittel
DCM	Dichlormethan	PC	<i>photocatalyst</i>
DFT	<i>density functional theory</i>	PCC	Pyridiniumchlorochromat
DIPEA	Diisopropylethylamin	PCET	<i>proton-coupled electron transfer</i>
EE	Ethylacetat	PCM	<i>polarizable continuum model</i>
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i>	PE	Petrolether
ES	Elementarschritt	Ph	Phenyl
ESI	Elektrospray-Ionisation	PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
Exp.	Experiment	Q	Quencher
Fc	Ferrocen	Red	Reduktionsmittel
FLP	<i>frustrated Lewis pair</i>	R _f	Retentionsfaktor
FPT	freeze-pump-thaw	RSE	Radikalstabilisierungsenergie
GGA	<i>generalized gradient approximation</i>	SCE	<i>saturated calomel electrode</i>
GTO	Gauss-Typ-Orbital	SCRf	<i>self-consistent reaction field</i>
HAT	<i>hydrogen atom transfer</i>	SET	<i>single electron transfer</i>
HF	Hartree-Fock	SMD	<i>solvation model density</i>
HFC	<i>hyperfine coupling</i>	Smp	Schmelzpunkt
HMDS	Hexamethyldisilazid	STO	Slater-Typ-Orbital
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>	TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
HRMS	<i>high resolution mass spectrum</i>	TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
IBX	2-Iodoxybenzoesäure	TEA	Triethylamin
IEFPCM	<i>polarizable continuum model (integral equation formalism variant)</i>	TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
Imd	Imidazolylden	THF	Tetrahydrofuran
IR	Infrarot	Thz	Thiazolylden
KIE	kinetischer Isotopeneffekt	TMS	Trimethylsilyl
LED	<i>light emitting diode</i>	UV	Ultraviolett
LDA	<i>local density approximation</i>	Vis	<i>visible</i>
Lm	Lösungsmittel		
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>		

Inhaltsverzeichnis

A	NHC-Carbonyl-Addukte	1
A.1	Einleitung	1
A.1.1	Organokatalyse basierend auf <i>N</i> -Heterocyclischen Carbenen	1
A.1.2	NHC-stabilisierte Radikale.....	3
A.1.3	NHC-katalysierte Hydroacylierung.....	4
A.1.4	Duale Katalyse	6
A.1.5	Grundlagen der Computerchemie	9
A.2	Ergebnisse und Diskussion.....	13
A.2.1	Intramolekulare Hydroacylierung von Alkinen	13
A.2.2	Duale Katalyse: NHC- und Photokatalysatoren	25
A.3	Zusammenfassung und Ausblick.....	45
A.4	Experimenteller Teil	48
A.4.1	Synthese der Thiazolium-Präkatalysatoren.....	48
A.4.2	Synthese der <i>O</i> -propargylierten Aldehyde	51
A.4.3	Synthese des <i>O</i> -methylierten Primäradduktes und Breslow-Intermediates.....	56
A.4.4	Synthese des α,β -ungesättigten Methylesters.....	59
A.4.5	Duale Katalyse mit dem α,β -ungesättigten Methylester.....	61
A.4.6	Duale Katalyse mit Pentafluorbenzaldehyd	65
A.4.7	Duale Katalyse mit Benzaldehyd und Trimethylsilyltriflat.....	66
B	NHC-Boran-Addukte	69
B.1	Einleitung	69
B.2	Ergebnisse und Diskussion.....	71
B.3	Zusammenfassung und Ausblick.....	92
B.4	Experimenteller Teil	94
B.4.1	Synthese des Imidazolium-Präkatalysators.....	94
B.4.2	Synthese der NHC-Boran-Addukte	94
C	Photoaktive Kupfer(II)-Komplexe	97
C.1	Einleitung	97
C.1.1	Kupfer-Komplexe als Photokatalysatoren	97
C.1.2	Kupfer(II)-katalysierte Oxo-Azidierung von Vinylarenen.....	98
C.1.3	EPR-Spektroskopie zur Analyse von Kupfer-Komplexen	103

C.2	Ergebnisse und Diskussion	106
C.3	Zusammenfassung	113
C.4	Experimenteller Teil	114
C.4.1	EPR-spektroskopische Versuchsreihe	114
D	Experimentelle Methoden	115
E	Computerchemische Methoden	119
F	Literaturverzeichnis	123
G	Anhang I	135
G.1	Projekt A	135
G.2	Projekt B	182
G.3	Projekt C	192

Danksagung

Eidesstattliche Erklärung

Anhang II (digital)

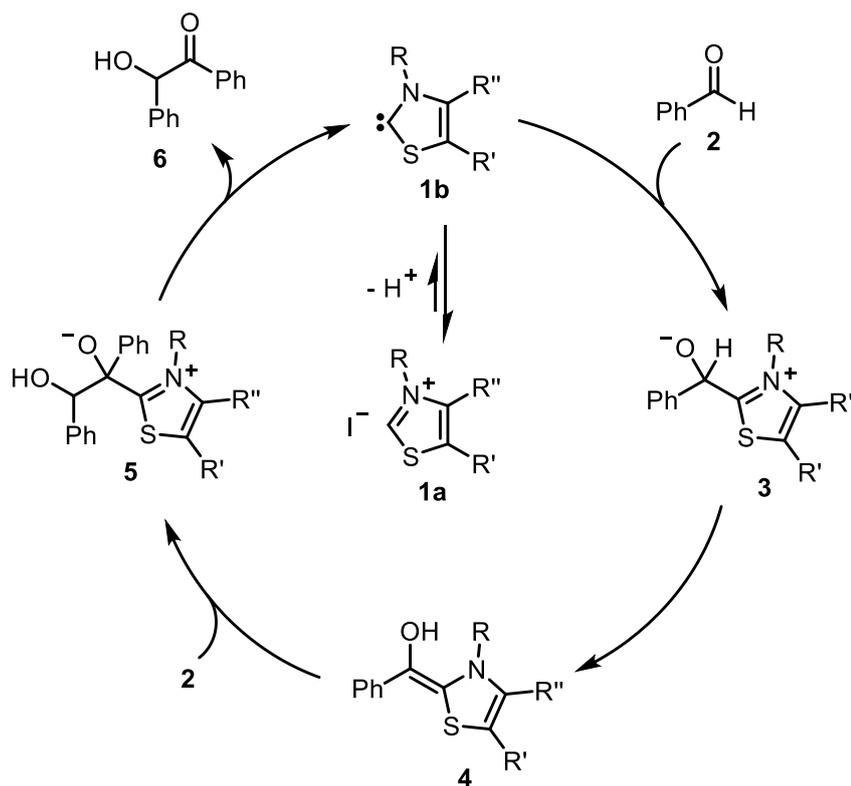
A NHC-Carbonyl-Addukte

A.1 Einleitung

A.1.1 Organokatalyse basierend auf *N*-Heterocyclischen Carbenen

Per Definition ist ein chemischer Katalysator ein Stoff, der die Reaktionsgeschwindigkeit durch Absenkung der Aktivierungsenergie erhöht und dabei selbst unverändert bleibt. Insbesondere bei homogenen, organokatalysierten Reaktionen stellen Carbene eine wichtige Klasse von Kohlenstoff-basierten Katalysatoren dar. Sie zeichnen sich durch ein Elektronensextett an einem bivalenten Kohlenstoffatom aus und sind aufgrund des Elektronenmangels instabile und hochreaktive Verbindungen. In den 1960er Jahren wurden *N*-heterocyclische Carbene (NHC) erstmals von H. W. Wanzlick erforscht.¹ Fast 30 Jahre später konnte ein stabiles Carben von A. J. Arduengo synthetisiert und isoliert werden.² Die relative Stabilität des 1,3-Di-1-adamantylimidazol-2-ylidens kann sowohl durch sterische als auch elektronische Effekte erklärt werden. Da die Stickstoffatome als π -Donoren agieren und sich das freie Elektronenpaar am Carbenkohlenstoffatom im sp^2 -Hybridorbital befindet, besitzen NHC einen nucleophilen Charakter.

Ein klassisches Beispiel für eine NHC-katalysierte Reaktion ist die Kupplung von zwei Aldehyden zu einem α -Hydroxyketon, auch Benzoin-Reaktion genannt.³ Obwohl diese Reaktion bereits von F. Wöhler und J. Liebig 1832 studiert wurde⁴, war die Ersetzung des ursprünglichen Cyanid-Katalysators durch ein Thiazolium-Salz ein wegweisender Schritt von T. Ukai 1943.⁵ Seitdem nahm das Interesse an der Aktivierung von Carbonylverbindungen durch NHC erheblich zu. Unter anderem trugen die kinetischen Untersuchungen von M. J. White und F. J. Leeper zu einem besseren Verständnis der Reaktionskinetik bei.⁶ Sie stützten sich dabei auf den von R. Breslow 1958 postulierten Mechanismus, der die Reaktivitätsumpolung des Aldehydes mit der Bildung eines Enaminols als Schlüsselintermediat erklärte (Schema 1).⁷ Dabei wurde Thiamin⁸, auch bekannt als Vitamin B₁, als Präkatalysator verwendet.



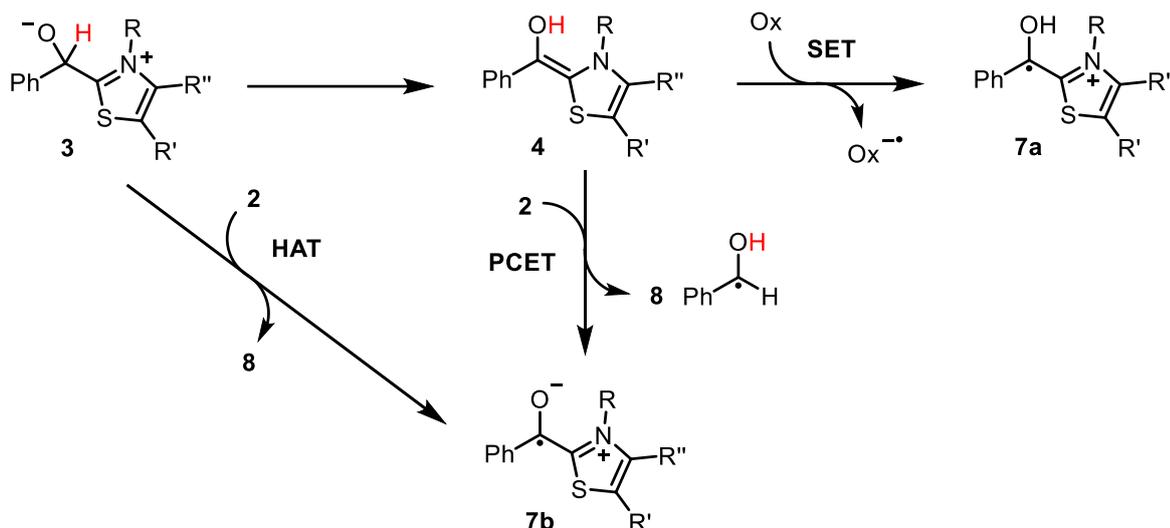
Schema 1. Postulierter Mechanismus der Benzoin-Reaktion: Kupplung von Benzaldehyd **2** mithilfe eines Thiazolium-Salzes **1a**, das bereits unter milden Bedingungen in das aktive Carben **1b** überführt wird. Dieser Deprotonierungsschritt kann mithilfe einer Base beschleunigt werden. Das Schlüsselintermediat stellt das nucleophile Enaminol **4** (Breslow-Intermediat) dar.

Erst 2010 konnte die Keto-Form des Breslow-Intermediates von A. Berkessel *et al.* NMR-spektroskopisch bewiesen werden. Zwei Jahre später erfolgte dann die Charakterisierung des eigentlichen Enaminols sowie die kristallstrukturanalytische Aufklärung des stabileren *O*-methylierten Derivates. Es folgten anschließend viele weitere Studien zum Breslow-Intermediat.^{10,9} Ein maßgebender Faktor bei Umpolungsreaktionen ist die Acidität des Präkatalysators und folglich die Basizität des freien Carbens.¹¹ In diesem Zusammenhang wurde von O. Hollóczki festgestellt, dass die Deprotonierung des Azolium-Salzes sowie die Addition des Carbens an die Carbonylgruppe konzertiert ablaufen könnten.¹² Somit könnte die relativ hohe Energiebarriere des Deprotonierungsschrittes übergangen werden. Dies würde zudem die Beobachtung erklären, dass auch vergleichsweise schwache Aminbasen die Reaktion starten können. Des Weiteren stellt die formale Umlagerung vom Primäraddukt **3** zum Breslow-Intermediat **4** vermutlich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. T. Rovis *et al.* untersuchten den kinetischen Isotopeneffekt (KIE) bei einer triazolinyliiden-katalysierten Stetter-Reaktion.¹³ Beim Austausch des Aldehyd-Protons

durch Deuterium wurde ein KIE von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.62$ ermittelt. Trotz der vielen Bemühungen, den genauen Mechanismus aufzuklären, bleiben beispielsweise die Schritte von der Deprotonierung des Primäradduktes **3** bis hin zur Bildung des Breslow-Intermediates **4** ungeklärt.

A.1.2 NHC-stabilisierte Radikale

In jüngster Zeit erscheinen immer mehr Indizien, die auf radikalische Teilschritte in NHC-katalysierten Reaktionen hindeuten. Diese Vermutung lässt sich auf die Tatsache zurückführen, dass der Heteroaromat enorm zur Radikalstabilisierung beiträgt.¹⁴ In zahlreichen Publikationen kommen Ein-Elektronen-Transferprozesse in Zusammenhang mit NHC-Katalysatoren vor.^{16,15} Ausgewählte Beispiele sind unter anderem die von A. Studer *et al.* untersuchte Oxidation von Aldehyden mithilfe von TEMPO¹⁷ oder die reduktive β,β -Kupplung von Nitroalkenen¹⁸, die beide über eine Ein-Elektronen-Oxidation des Breslow-Intermediates laufen. In unserer Forschungsgruppe wurde insbesondere die Rolle von radikalischen Transienten in der Benzoin-Reaktion erforscht.¹⁹ Im Einklang mit anderen Publikationen wurde festgestellt, dass der entscheidende Vorläufer der Radikalspezies unter protischen-polaren Bedingungen das Breslow-Intermediat ist (Schema 2). Dies konnte sowohl durch EPR-spektroskopische als auch computerchemische Methoden belegt werden. Des Weiteren verdeutlicht die Beobachtung von Radikalen bei der EPR-spektroskopischen Verfolgung von Benzoin unter katalytischen Bedingungen deren Bedeutung für die Produktbildung.



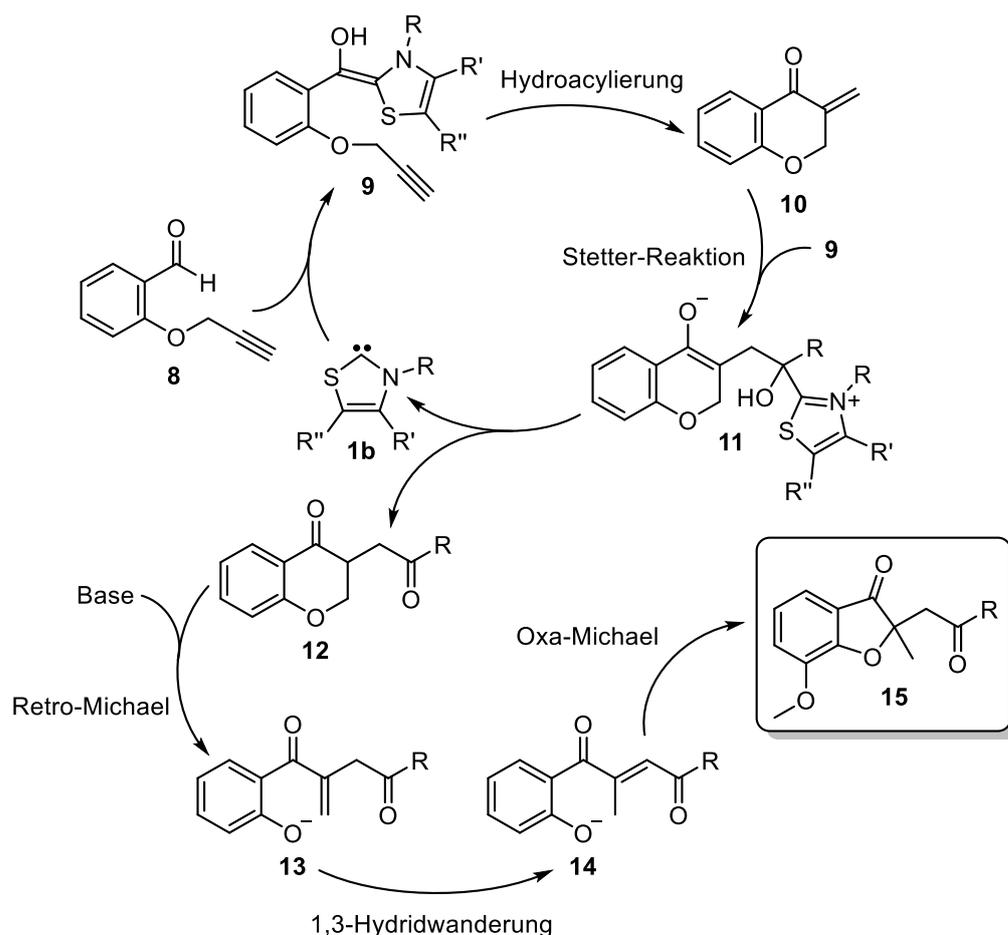
Scheme 2. Die möglichen Reaktionspfade (HAT, PCET und SET) zur Bildung der postulierten Radikale **7a** und **7b** werden ausgehend vom Primäraddukt **3** und Breslow-Intermediat **4** verdeutlicht.

Ein wichtiger, noch ungeklärter Aspekt ist die Art des Elektronentransfers. Im aufgeführten Beispiel in Schema 2 wird einerseits ein Ein-Elektronen-Transfer (SET, engl. *single electron transfer*) beschrieben, wobei das Radikal **7a** gebildet wird. Mögliche Prozesse könnten jedoch auch ein Wasserstoffatomtransfer (HAT, engl. *hydrogen atom transfer*) ausgehend vom Vorläufer des Breslow-Intermediates **3** oder ein protonengekoppelter Elektronentransfer (PCET, engl. *proton-coupled electron transfer*) sein. In diesen Fällen könnte der Aldehyd **2** als Reaktionspartner dienen. Die entstandene radikalische Spezies ist ein Zwitterion **7b**, welches durch das negativ geladene Sauerstoffatom eine bessere Stabilisierung erfährt. Sowohl J.-S. K. Yu *et al.* als auch D. Martin *et al.* haben sich ebenfalls mit der Bildung radikalischer Transienten und deren Bedeutung in der Benzoin-Reaktion beschäftigt.²⁰ Die Erzeugung von NHC-stabilisierten Radikalen kann nicht nur durch Oxidation eines geeigneten Vorläufers erfolgen, sondern ebenfalls durch Reduktion. Nach M. C. McIntosh *et al.* wurde ein thermisch stabiles, kristallines Radikal erfolgreich synthetisiert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert.²¹ Dabei wurde ein Imidazolyliiden zunächst C2-aryliert und anschließend mit Kaliumgraphit reduziert.

A.1.3 NHC-katalysierte Hydroacylierung

Die in Abschnitt A.1.2 ausgeführte Beobachtung von radikalischen Intermediaten in NHC-katalysierten Reaktionen wirft die Frage auf, ob deren Existenz verallgemeinert

werden kann. Daraus resultiert ebenfalls die Frage nach radikalischen Reaktionspfaden, entweder alternativ oder ergänzend zu den bisher postulierten ionischen Mechanismen. In diesem Zusammenhang wurde die NHC-katalysierte Hydroacylierung für weiterführende Studien ausgewählt, da die Reaktion eine verbreitete Alternative zur Übergangsmetall-katalysierten Variante bildet.²² Insbesondere die Gruppen um F. Glorius²³ und K. Zeitler²⁴ beschäftigten sich intensiv mit der Hydroacylierung von unaktivierten Alkenen und Alkinen, sowohl inter- als auch intramolekular. In allen Fällen werden analog zur Benzoin-Reaktion Aldehyde mithilfe von NHC aktiviert und das gebildete Breslow-Intermediat beispielsweise an Styrol- oder Cyclopropen-Derivate sowie Allyl- oder Propargylether addiert. Im Falle eines Alkins als Reaktionspartner wird ersichtlich, dass das olefinische Produkt ein mögliches Elektrophil für eine nachfolgende Reaktion darstellt. Aus diesem Grund gibt es Kaskaden- bzw. Dominoreaktionen, in denen nach einer NHC-katalysierten Hydroacylierung eine Stetter-Reaktion folgt.²⁵ In einer Kaskadenreaktion werden sequentiell mehrere Bindungen gebildet, ohne dass weitere Reagenzien oder Katalysatoren hinzugefügt werden.²⁶ Aufgrund der hohen Effizienz dieser Reaktionsklasse, ist das Interesse im Bereich der Naturstoffsynthese besonders groß. Im in Schema 3 aufgeführten Katalysezyklus wird analog zur Benzoin-Reaktion zunächst das Breslow-Intermediat **9** gebildet. Anschließend erfolgt ein Ringschluss zum Chromanon-Derivat **10**, der nach den Baldwin-Regeln als 6-exo-dig Cyclisierung klassifiziert wird.²⁷ Dieses α,β -ungesättigte Keton wird nun in einer intermolekularen Stetter-Reaktion in das 1,4-Diketon **12** überführt. In Gegenwart einer Base findet im nachfolgenden Schritt eine Retro-Michael-Reaktion zum Phenolat **13** statt. Nach einem 1,3-Hydridshift bildet sich ein höhersubstituiertes Enon **14**, welches dann in einer Oxa-Michael-Reaktion zum Benzofuranon **15** cyclisiert.



Schema 3. Postulierter Mechanismus der Hydroacylierung: Analog zur Benzoin-Reaktion wird zunächst das Breslow-Intermediat **9** gebildet, gefolgt von einer 6-exo-dig Cyclisierung zum α,β -ungesättigten Keton **10**. Die nachfolgenden Schritte beinhalten eine Stetter-Reaktion zum 1,4-Diketon **12** sowie eine Retro-Michael-Reaktion, eine 1,3-Hydridwanderung und Oxa-Michael-Reaktion zum Endprodukt **15**.

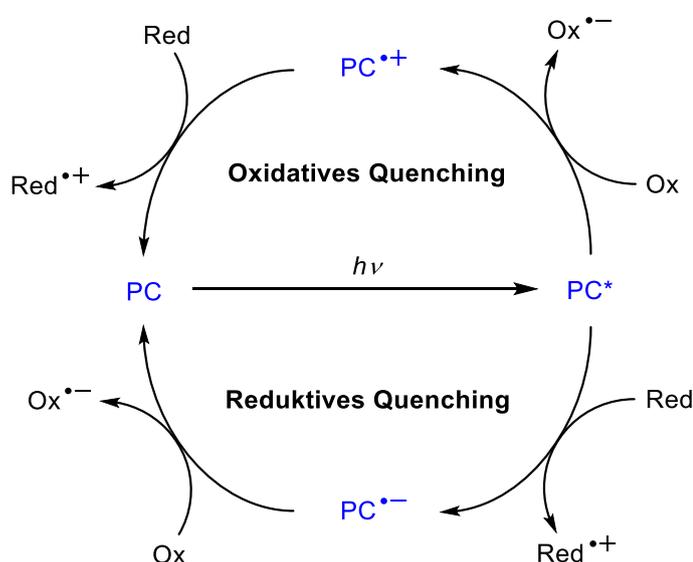
In den Studien von K. Zeitler *et al.* wurden die Produkte **12** und **15** ohne Addition einer Base beim Retro-Michael-Reaktionsschritt in einem Verhältnis von 3:4 erhalten. Als jedoch eine starke Base addiert wurde, beispielsweise DBU oder TBD, konnte ausschließlich die Bildung von **15** beobachtet werden.²⁴

A.1.4 Duale Katalyse

Bei einer dualen Katalyse werden sowohl Elektrophil als auch Nucleophil mithilfe von zwei unterschiedlichen Katalysatoren simultan aktiviert.²⁸ Aufgrund der Aktivierung beider Substrate werden die Energieniveaus der entsprechenden Grenzorbitale stark angenähert, um die Bindungsbildung zu erleichtern. Wie bei anderen multikatalysierten Reaktionen, beispielsweise die im vorherigen Kapitel erwähnte Kaskadenreaktion, befinden sich alle Reaktanden in einem „Topf“ (engl. *one-pot*).

Die Entwicklung neuer multikatalytischer Synthesestrategien ist angesichts der hohen Effizienz von großem Interesse. Bei der dualen Katalyse gibt es Beispiele, in denen NHC-Katalysatoren mit Brønsted- oder Lewis-Säuren kombiniert werden. F. Glorius *et al.* konstruierten ein katalytisches System zur stereoselektiven Kupplung von β,β -disubstituierten Enalen mit Isatin, einem Indol-Derivat.²⁹ Dabei wurden das zunächst gebildete Breslow-Intermediat und das Isatin mithilfe der Brønsted-Säure durch Wasserstoffbrückenbindungen in räumliche Nähe gebracht. Nach einem vergleichbaren Konzept läuft die von Y. Cheng *et al.* dualkatalysierte Reaktion zwischen aromatischen Aldehyden ab.³⁰ Die Rolle der Lewis-Säure ist ebenfalls die räumliche Koordination der Reaktanden.

Bei der allgemeinen Betrachtung von Katalysereaktionen bildet die Photokatalyse ein wichtiges Feld. Photokatalysatoren können dabei Übergangsmetallkomplexe oder organische Farbstoffe sein, die durch Lichteinwirkung – genauer gesagt durch Photonen – aktiviert werden und im angeregten Zustand als Oxidations- oder Reduktionsmittel agieren.^{31,32} Insbesondere die Aktivierung durch sichtbares Licht benötigt im Vergleich zum UV-Licht weniger Energie, sodass mildere Reaktionsbedingungen herrschen. Das Prinzip der Photoredoxkatalyse wird anhand von Schema 4 erläutert.



Schema 4. Oxidatives und reduktives Quenching des elektronisch angeregten Zustandes eines Photokatalysators (PC^*) mithilfe eines geeigneten Oxidations- (Ox) oder Reduktionsmittels (Red).

Nach Überführung des Photokatalysators (PC) vom elektronischen Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand kann der Photokatalysator (PC^*) auf zwei unterschiedliche Weisen reagieren, wenn die Lebenszeit für eine nachfolgende Reaktion

lang genug ist. In Gegenwart eines Oxidationsmittels wird ein Elektron vom PC^* doniert, sodass die Oxidationsstufe im Falle eines Übergangsmetallkomplexes um eins erhöht wird oder sich ein Radikalkation bei einem organischen Photokatalysator bildet. Dabei kann das Oxidationsmittel entweder das Substrat oder ein sogenannter Quencher sein. Im nächsten Schritt kann der oxidierte Photokatalysator dann wiederum ein Elektron aufnehmen. Im Falle eines reduktiven Quenching-Cyclus wird PC^* zunächst zum formalen Radikalanion reduziert und anschließend oxidiert. Dabei stellt sich logischerweise die Frage, warum ein Quencher überhaupt benötigt wird, wenn PC^* sowohl als Oxidations- als auch Reduktionsmittel fungieren kann. Dies wird bei der Betrachtung der Redoxpotentiale beantwortet und nachfolgend anhand des Photokatalysators Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) veranschaulicht. Der angeregte Zustand $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ besitzt ein Redoxpotential von $E_{1/2}(II^*/I) = +0.77$ V, wohingegen die Spezies $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ mit $E_{1/2}(III/II) = +1.29$ V ein deutlich stärkeres Oxidationsmittel darstellt. Die Unterschiede gelten auch für die negativen Potentiale mit $E_{1/2}(II^*/III) = -0.81$ V und $E_{1/2}(I/II) = -1.33$ V.³²

Da die photochemische Erzeugung von Radikalanionen oder -kationen unter milden Bedingungen durchgeführt werden kann, wird dieser Ansatz oft mit der Organo-, Säure- oder Übergangsmetallkatalyse kombiniert, um neue dualkatalysierte Systeme zu entwickeln.³³ Beispielsweise befassten sich D. W. C. MacMillan *et al.* mit der enantioselektiven α -Alkylierung von Aldehyden.³⁴ Dafür wurde ein chiraler Imidazolidinon-Katalysator verwendet, um ein Intermediat zu bilden, dessen Re-Seite für einen radikalischen Angriff abgeschirmt ist. Das Alkylradikal wurde wiederum mithilfe von Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) photochemisch erzeugt. Trotz der vermehrten Publikationen über dualkatalysierte Reaktionen, gibt es nur wenige Studien über die Kombination von NHC- und Photokatalysatoren. T. Rovis *et al.* untersuchte unter anderem die asymmetrische α -Acylierung tertiärer Amine.³⁵ Zusammengefasst wurde ein Aldehyd durch Bildung des entsprechenden Breslow-Intermediates aktiviert und mit einem Iminiumion gekoppelt, welches zuvor mittels Photokatalysator generiert wurde. Ein aktuelleres Beispiel in Anlehnung an S. Ye *et al.* ist die radikalische Alkylierung von Enalen an der γ - und ε -Position.³⁶ Ähnlich zum vorherigen Fall wird einerseits das Enal durch Addition des NHC aktiviert und andererseits das Alkylradikal als Elektrophil photochemisch erzeugt. Die Synergie zwischen NHC- und Photokatalysatoren ist von besonderem Interesse, da der Heterocyclus die Lebenszeit der radikalischen Transienten beeinflussen kann und dadurch neue Produktfade eröffnet werden können.

A.1.5 Grundlagen der Computerchemie

Dichtefunktionaltheorie

Die theoretische Chemie befasst sich im Allgemeinen mit der Erklärung experimenteller Beobachtungen durch Postulierung von mathematischen und physikalischen Gesetzen. Insbesondere die Bedeutung der Computerchemie als Unterzweig nahm mit der schnellen Entwicklung der Rechenleistungen im digitalen Zeitalter enorm zu. Die Nutzung von Computern zur Beantwortung chemischer Fragestellungen bildet nun einen wichtigen Bestandteil in der Welt der Forschung.^{37,38}

Die Entwicklung neuer computerchemischer Methoden zur verlässlichen Erklärung, Simulation und Vorhersage chemischer Prozesse stellt ein wichtiges Ziel dar. Allgemein wird zwischen Methoden unterschieden, die auf klassisch-mechanischen und quantenmechanischen Grundsätzen beruhen. Da in dieser Arbeit ausschließlich quantenmechanische Methoden verwendet wurden, wird an dieser Stelle nicht weiter auf die klassische Mechanik eingegangen. Die quantenmechanischen Methoden können wiederum in *ab initio* (lat. „von Anfang an“) Methoden und die Dichtefunktionaltheorie (DFT, engl. *density functional theory*) unterteilt werden. Erstere berechnen die Gesamtenergie des Moleküls basierend auf der Wellenfunktion, während letztere die Elektronendichte betrachtet. Die Dichtefunktionaltheorie ist de facto ebenfalls eine *ab initio* Methode, die zwar keinen Wellenfunktion-basierten Ansatz verfolgt, sich jedoch auf fundamentale, quantenmechanische Gesetze ohne empirische Einflüsse stützt. Nach dem von P. Hohenberg und W. Kohn³⁹ begründeten Theorem ist die Energie im elektronischen Grundzustand ein Funktional der Elektronendichte. Bestandteile dieses Funktionals bilden die kinetische Energie der nicht-interagierenden Elektronen, die potentielle Energie der Kern-Elektronen-Anziehung, die Coulomb-Abstoßung der Elektronen sowie die Austausch-Korrelationsenergie, welche die Elektronenkorrelation in der kinetischen Energie und die Austauschwechselwirkung in der Elektronen-Abstoßung berücksichtigt. Mit dieser von W. Kohn und L. J. Sham⁴⁰ formulierten Gleichung wurde der Grundbaustein für die Entwicklung von DFT-Methoden gelegt. Die Herausforderung liegt hierbei in der Konstruktion des Austausch-Korrelationsfunktionals, dessen explizite Form unbekannt ist.^{37,38} In Anlehnung an die biblische Jakobsleiter werden nach J. P. Perdew die unterschiedlichen Ansätze nach ihrer chemischen Genauigkeit geordnet (Abbildung 1).^{42,41}

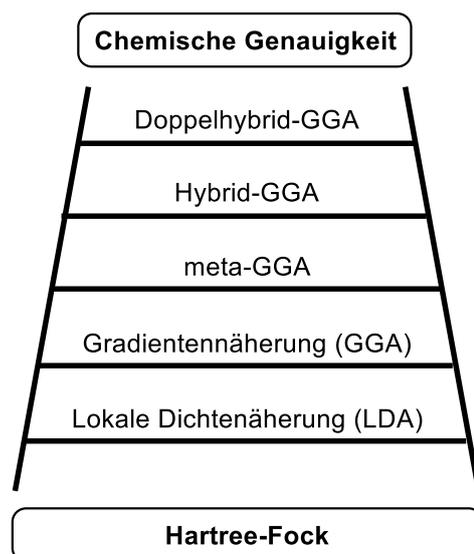


Abbildung 1. Jakobsleiter: Die dichtefunktionaltheoretischen Ansätze sind nach ihrer chemischen Genauigkeit geordnet.

In dieser Arbeit wurde das zur Stufe 4 der Jakobsleiter angehörige Hybrid-GGA-Funktional M06-2X⁴³ als Teil der von Y. Zhao und D. G. Truhlar entwickelten Minnesota-Funktionale verwendet. Zur besseren Beschreibung des Austauschterms wurde im Funktional ein Anteil an Hartree-Fock-Austauschenergie beigefügt, der bei 54 % liegt.⁴¹ Im Vergleich dazu beträgt der HF-Anteil beim beliebten Hybrid-GGA-Funktional B3LYP⁴⁴ nach A. D. Becke, C. Lee, W. Yang und R. G. Parr 20 %. Ein weiterer Unterschied wird bei der Betrachtung der London-Dispersion deutlich. Während B3LYP keine Dispersionskorrektur besitzt, werden Van-der-Waals-Kräfte auf kurzer Distanz bei M06-2X berücksichtigt.

Pople-Basissätze

Molekülorbitale können mithilfe von Basisfunktionen beschrieben werden. In diesem Zusammenhang wird zwischen Slater-Typ-Orbitalen (STO) und Gaussian-Typ-Orbitalen (GTO) unterschieden. STOs bieten eine genaue Beschreibung des Wasserstoffatoms, während mehrere GTOs linearkombiniert werden müssen, um ein zufriedenstellendes Maß an Genauigkeit zu liefern. Es lässt sich also sagen, dass die Genauigkeit in der Regel mit der Anzahl der Basisfunktionen steigt. In Pople'schen Basissätzen⁴⁵ werden für Kern- und Valenzorbitale unterschiedliche Basisfunktionen verwendet, welches durch einen Bindestrich gekennzeichnet ist. Zudem werden zur Verbesserung die Zahl der Basisfunktionen beispielweise verdoppelt (*Double Zeta*) oder verdreifacht (*Triple Zeta*). Weiterhin können sogenannte diffuse und Polarisationsfunktionen hinzugefügt werden.

Erstere vergrößern den Bereich der Orbitalbesetzung und kennzeichnen sich durch das Plus-Zeichen, während letztere eine Flexibilität in der Orbitalform erlauben und durch einen Asterisk markiert sind. Im Beispielbasissatz 6-311+G** werden sechs Gauss-Funktionen für die 1s-Orbitale, drei Gauss-Funktionen für die inneren 2s- und 2p-Orbitale sowie jeweils eine Gauss-Funktion für die äußeren 2s- und 2p-Orbitale verwendet. Zusätzlich wird ein Satz an diffusen s- und p-Funktionen an schwere Atome addiert. Bezüglich der Polarisationsfunktionen werden d-Funktionen für Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Fluoratome sowie p-Funktionen für das Wasserstoffatom herangezogen.³⁷

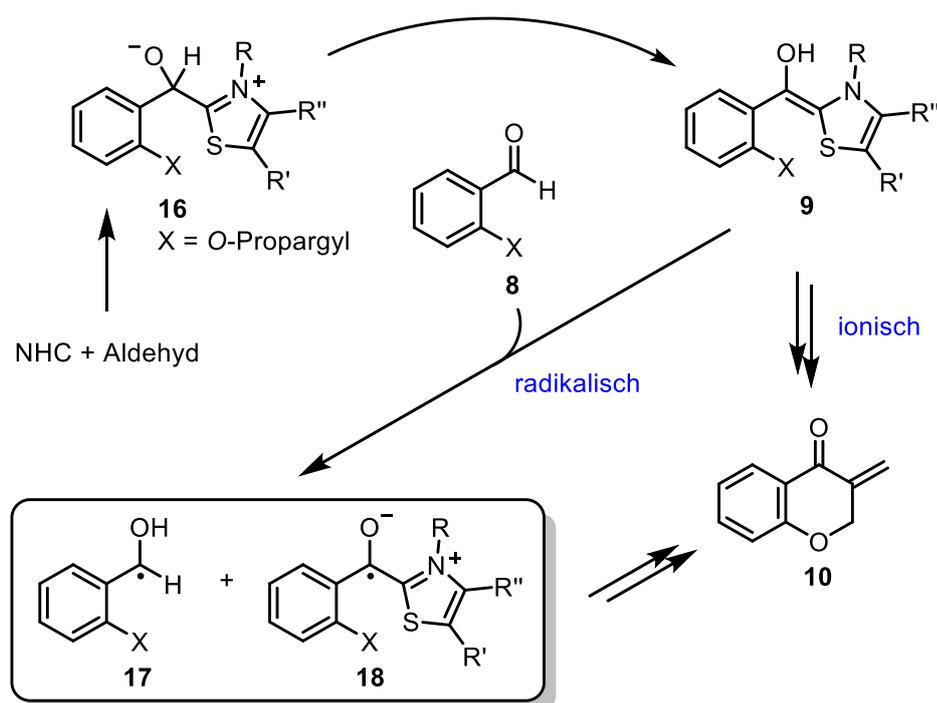
Lösungsmittelmodelle

Da die Berücksichtigung von Lösungsmittelmolekülen beim expliziten Ansatz viel Rechenzeit in Anspruch nimmt, werden implizite Lösungsmittelmodelle verwendet. Dabei wird das umgebende Lösungsmittel als Kontinuum mit einer definierten Dielektrizitätskonstante betrachtet. Die Anwesenheit des gelösten Stoffes verursacht nun einen destabilisierenden Hohlraum (im einfachsten Fall sphärisch oder elliptisch) im Kontinuum, welcher jedoch durch Dispersionswechselwirkungen mit dem Lösungsmittel kompensiert wird. Zur Stabilisierung tragen ebenfalls elektrostatische Wechselwirkungen bei, die durch das Dipolmoment des gelösten Moleküls induziert werden. Zur quantenmechanischen Berechnung dieser Wechselwirkungen wird ein iterativer Ansatz unter der Bezeichnung *Self-Consistent Reaction Field* (SCRF) verwendet.³⁷ Beispiele für implizite Modelle sind das von J. Tomasi *et al.*⁴⁶ entwickelte polarisierbare Kontinuumsmodell (PCM, engl. *Polarizable Continuum Model*) oder das dichte-basierte Lösungsmittelmodell (SMD, engl. *Solvation Model Density*) nach D. G. Truhlar *et al.*⁴⁷

A.2 Ergebnisse und Diskussion

A.2.1 Intramolekulare Hydroacylierung von Alkinenⁱ

Wie in Kapitel A.1.3 beschrieben, wurde die NHC-katalysierte Hydroacylierung bezüglich radikalischer Intermediate und Reaktionspfade studiert. In Anlehnung an vorangegangene Studien¹⁹ zur Benzoin-Reaktion wurden nach J. Rehbein *et al.* zunächst ähnliche Radikale postuliert (Schema 5).⁴⁸



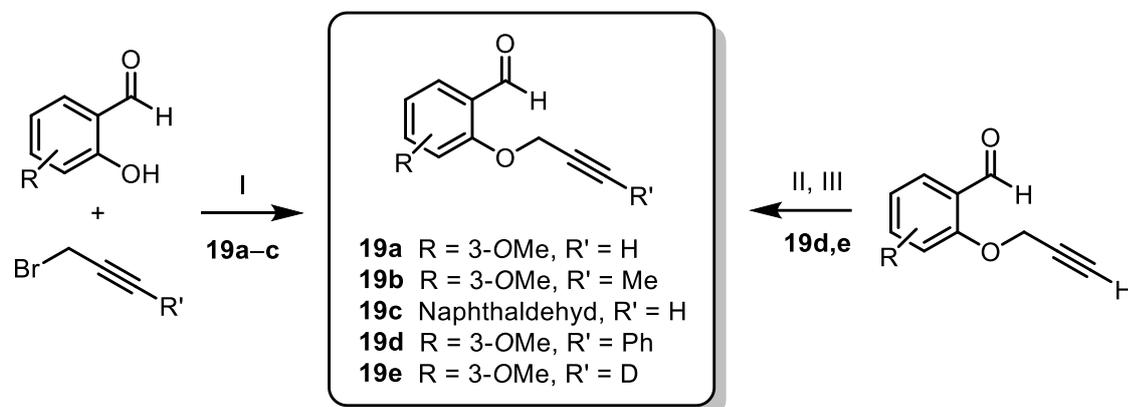
Schema 5. Vergleich der möglichen Reaktionspfade (ionisch und radikalisch) bei der Hydroacylierung. Sowohl durch die Cyclisierung von **9** als auch von **18** kann das Chromanon-Derivat **10** gebildet werden.

Neben der direkten Cyclisierung des Breslow-Intermediates **9** gemäß Schema 3 ist analog zur Benzoin-Reaktion die Bildung der postulierten Radikale **17** und **18** denkbar. Die Cyclisierung von **18** könnte dabei ebenfalls zum Chromanon-Derivat **10** führen. Basierend auf den gesammelten EPR-spektroskopischen und computerchemischen Daten zur Benzoin-Reaktion sowie dem gemessenen Redoxpotential des *O*-methylierten Primäraduktes ($E = -0.48$ V) und des Breslow-Intermediates ($E = -0.54$ V)⁴⁹, lässt sich in erster Linie die Vermutung aufstellen, dass auch im Falle der Hydroacylierung die beiden

ⁱ Publikation: J. Phan, S.-M. Ruser, K. Zeitler, J. Rehbein, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2019, 557–561, DOI: 10.1002/ejoc.201801185.

J.P. führte die Experimente zur Hydroacylierung und S.-M.R. die Experimente zur Benzoin-Reaktion durch. K.Z. lieferte Daten zur Hydroacylierung, J.R. betreute das Projekt.

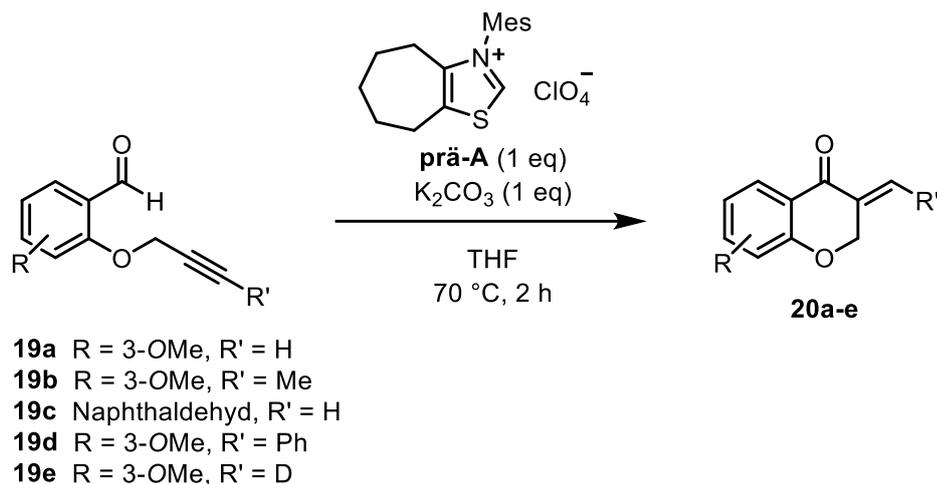
Intermediate als primäre Radikalvorläufer zu betrachten sind. Im ersten Schritt wurden unterschiedliche propargylierte Aldehyde synthetisiert, um den Einfluss der Substituenten auf die Produktbildung, die Reaktionskinetik, die Struktur der radikalischen Intermediate und deren EPR-Spektren zu untersuchen.



Schema 6. Synthese der *O*-propargylierten Aldehyde **19a–e**. I: K_2CO_3 , DMF, Rt, 18–21 h, 76–91 %. II: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3 , CuI, Iodobenzol, Et_3N , DMSO, Rt, 17 h, 27 %. III: K_2CO_3 , DMSO, Rt, 2.5 h; D_2O , Rt, 16 h, 91 %.

In Schema 6 sind die Retrosyntheserouten in Anlehnung an M. Balci *et al.*⁵⁰ dargestellt. Die Aldehyde **19a–c** wurden aus dem entsprechenden Salicylaldehyd und Propargylbromid in einer Williamson-Ethersynthese hergestellt. Die Produkte **19a**, **19b** und **19c** wurden mit einer Ausbeute von 76 %, 91 % sowie 78 % erhalten. Der Aldehyd **19d** wurde hingegen aus der Verbindung **19a** in einer Sonogashira-Kupplung mit 27 % Ausbeute synthetisiert. Trotz des Sauerstoffausschlusses könnte als Nebenreaktion die Glaser-Kupplung⁵¹ aufgetreten sein, in der terminale Alkine oxidativ dimerisiert werden. Zur Darstellung von **19e** wurde gemäß S. P. Bew *et al.*⁵² das alkinische Proton von **19a** im basischen Milieu abstrahiert und durch Deuterium mit einem Überschuss an Deuteriumoxid ersetzt. Die Ausbeute betrug 91 %.

Gemäß der von K. Zeitler *et al.* untersuchten Kaskadenreaktion²⁴ wurde die Reaktion mit den zuvor synthetisierten Aldehyden durchgeführt und EPR-spektroskopisch verfolgt (Schema 7). Da die Intermediate in erster Linie von Interesse waren, wurden äquivalente Mengen an NHC-Präkatalysator **prä-A** verwendet. Die Reaktionen wurden jeweils bei 70 °C durchgeführt, wobei aus vorherigen ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen ersichtlich wurde, dass erst bei dieser Reaktionstemperatur ein Umsatz zum entsprechenden Chromanon-Derivat stattfand (Abbildung 48, Anhang).



Schema 7. Hydroacylierung mit unterschiedlichen Aldehyden **19a-e** und äquivalenten Mengen an NHC-Präkatalysator **prä-A** und Base.

Bei Verwendung der unterschiedlichen Aldehyde wurden in allen Fällen EPR-Spektren mit 13 äquidistanten Linien beobachtet, wobei die Hyperfeinkopplungen bei $\alpha = 2.012 \pm 0.069$ lagen. Die nach einer Reaktionszeit von $t = 20$ min aufgenommenen Spektren werden im nachfolgenden als Doppelbestimmung in Abbildung 2 und Abbildung 49 (Anhang) aufgeführt. Die Hyperfeinstruktur wurde folglich nicht von den Substituenten an der Alkynguppe beeinflusst. Es kann also angenommen werden, dass sich die radikalischen Transienten strukturell ähneln und das freie Elektron nicht über die Dreifachbindung delokalisiert ist. Dies stützt das anfängliche Postulat, dass analog zur Benzoin-Reaktion Ketylradikale gebildet werden. Ein weiterer Hinweis kann auf die computerchemisch berechnete Spindichteverteilung zurückgeführt werden. Wie erwartet ist das ungepaarte Elektron größtenteils über den Thiazolring und dem ehemaligen Carbonyl-Sauerstoffatom delokalisiert (Abbildung 3). Daraus resultierend lässt sich ebenfalls die Vermutung aufstellen, dass die Radikalstabilitäten nicht signifikant Substituenten-abhängig sind.

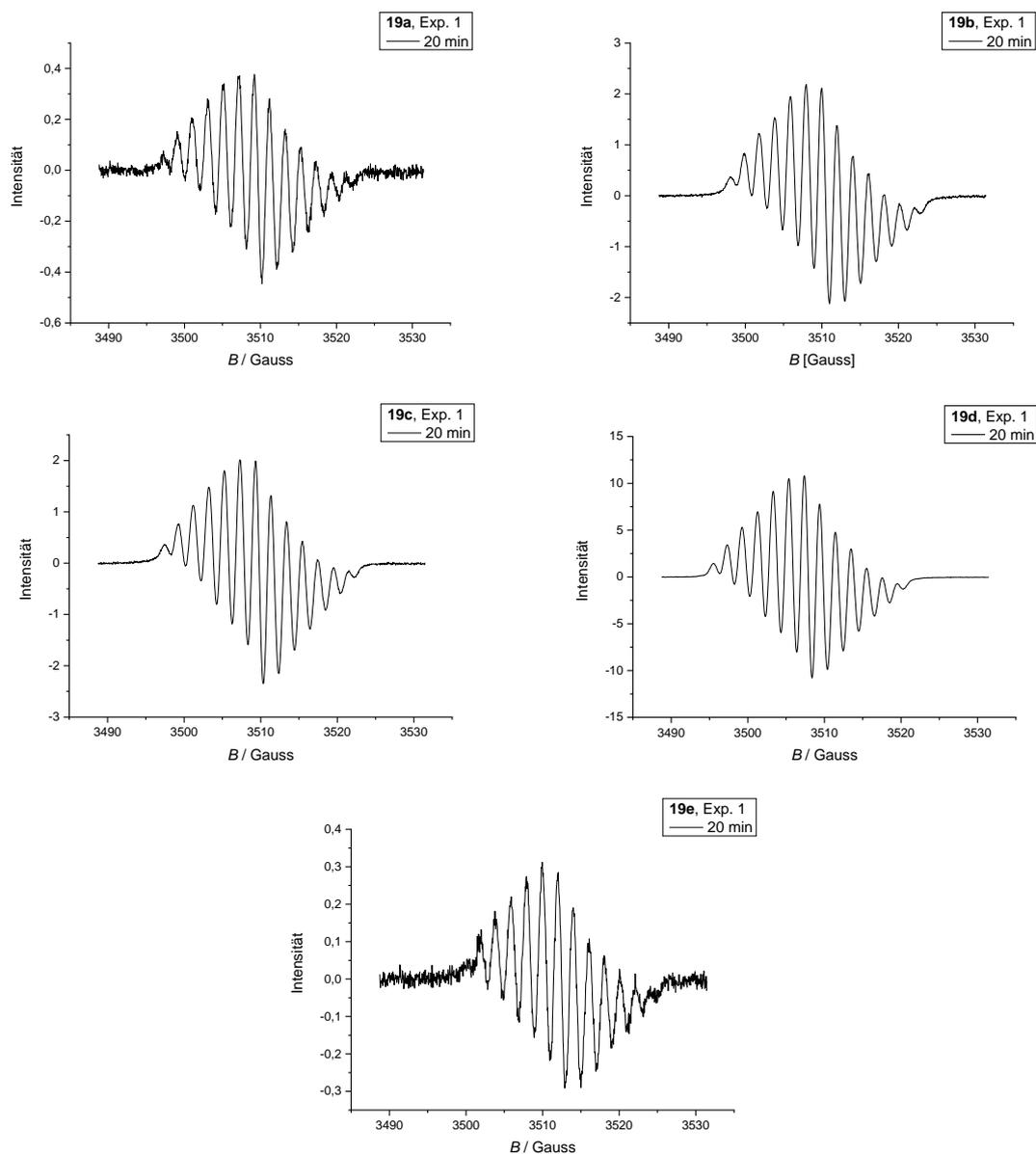


Abbildung 2. Bei Raumtemperatur gemessene EPR-Spektren nach einer Reaktionszeit von 20 min bei 70 °C. Das Reaktionsgemisch enthielt Aldehyd **19** (0.4 M in THF), NHC-Präkatalysator **prä-A** (1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (1 Äquiv.). Mittelfeld: 3510.1 G, Messbreite: 42.7 G, Mikrowellenleistung: 0.662 mW, Messzeit: 41.94 s.

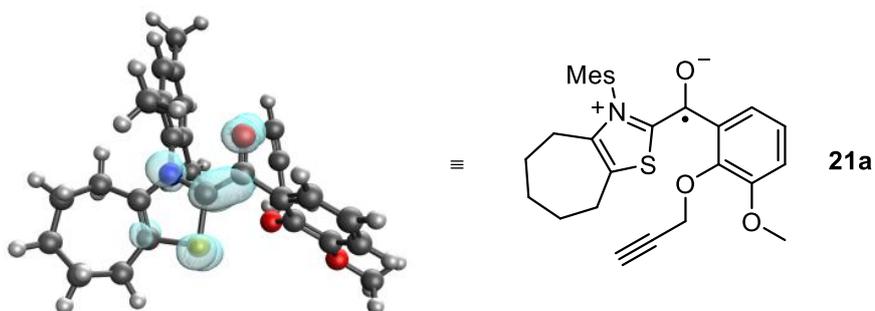
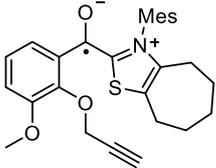
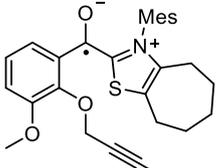
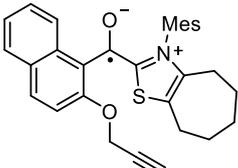
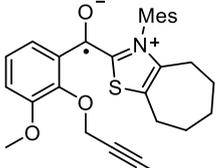
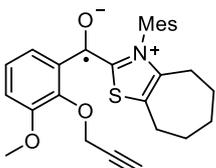


Abbildung 3. Computerchemisch berechnete Spindichtevertellung des postulierten Radikals **21a**. uM06-2X/6-311+G** (Gasphase).

Im Hinblick auf die Fragestellung, ob die Substituenten einen Einfluss auf die Radikalstabilität und die Lebenszeit haben, wurden Radikalstabilisierungsenergien computerchemisch bestimmt und sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1. Computerchemisch berechnete Radikalstabilisierungsenergien (RSE) und Bindungsdissoziationsenergien (BDE) in kcal·mol⁻¹. Die Energien wurden auf das Methylradikal referenziert und auf dem Theorielevel (u)M06-2X/6-311+G** (Tetrahydrofuran) bestimmt.

Radikal	Struktur	$\Delta H_{RSE} /$ kcal·mol ⁻¹	$\Delta H_{BDE} /$ kcal·mol ⁻¹
21a		-55.2	48.2
21b		-56.1	47.3
21c		-60.0	43.4
21d		-54.3	49.1
21e		-55.9	47.5

Bei der Betrachtung der Energien fällt auf, dass die Unterschiede bei etwa 2–5 kcal·mol⁻¹ liegen. Dabei wies das Radikal **21c** logischerweise die größte Stabilität aufgrund des erweiterten π -Systems nahe dem freien Elektron auf. Im Hinblick auf die Bindungsdissoziationsenergien zeigt sich zudem, dass für die Bildung von **21c** aus dem entsprechenden Primäraddukt am wenigsten Energie benötigt wird. Zur Aufklärung der

Radikalstrukturen wurden die Hyperfeinkopplungen der gemessenen EPR-Spektren mithilfe computerchemischer Daten simuliert (Abbildung 4).

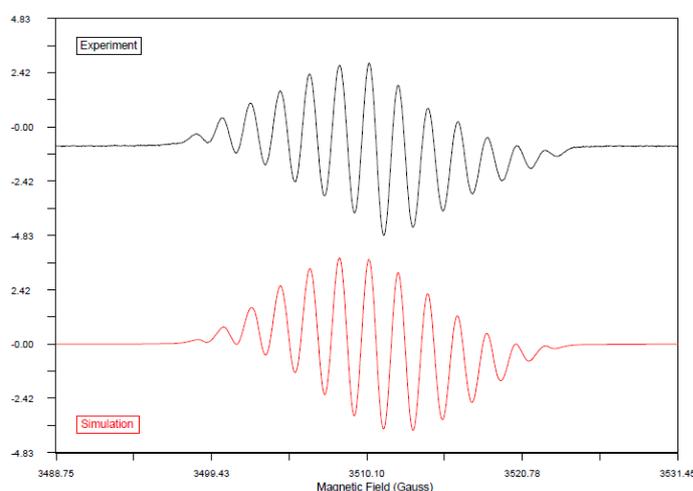


Abbildung 4. Das experimentelle EPR-Spektrum der Reaktion mit **19a**, prä-A und Kaliumcarbonat in Tetrahydrofuran (schwarz). Die Simulation (rot) wurde basierend auf computerchemisch berechneten Hyperfeinkopplungen des Radikals **21a** durchgeführt ($R^2 = 0.99$).

Im Nachfolgenden sind die Werte der Hyperfeinkopplung für das Experiment und die Simulation aufgelistet (Tabelle 2). Mit einer sehr guten Übereinstimmung ($R^2 = 0.99$) konnte ein EPR-Spektrum mit 13 äquidistanten Linien simuliert werden, wobei gemäß der computerchemischen Spindichteverteilung das Stickstoff- und Schwefelatom des Heterocyclus sowie die Protonen am aromatischen und Heptylring berücksichtigt wurden. Die entsprechenden Simulationen für die EPR-Spektren mit den Aldehyden **19b–e** wiesen ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit den Experimenten (Abbildung 50–Abbildung 53, Anhang) auf.

Tabelle 2. Vergleich der experimentell bestimmten und simulierten Hyperfeinkopplungen für den jeweiligen Kern. Für die Simulation wurden computerchemische HFCs des Radikals **21a** hinzugezogen, die auf dem Theorielevel uM06-2X/6-31G*|EPR-II (Gasphase) berechnet wurden.

Eintrag	Experiment	Simulation			
	HFC	HFC	Spin	Anzahl	Kern
1	4.091	4.053	1.0	1	N
2	2.015	2.114	1.5	1	S
3	2.052	2.122	0.5	2	H _{heptyl}
4	1.999	1.727	0.5	2	H _{heptyl}
5	1.019	1.529	0.5	1	H _{arom}

Im Hinblick auf das kinetische Verhalten der radikalischen Transienten wurden die Hydroacylierungsreaktionen EPR-spektroskopisch verfolgt. Dabei wurde insbesondere die Veränderung der Radikalkonzentration mit der Zeit untersucht. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit des NHC-Präkatalysators und der Base und wurden alle Messungen direkt im EPR-Röhrchen unter Sauerstoffausschluss durchgeführt. Da die Reaktion bekanntermaßen bei 70 °C abläuft, wurde die Reaktionslösung für jede Messung auf Raumtemperatur abgekühlt. Zum Vergleich werden die kinetischen Verfolgungen der Reaktionen mit **19a** und **19d** in zwei unterschiedlichen Anläufen dargestellt.

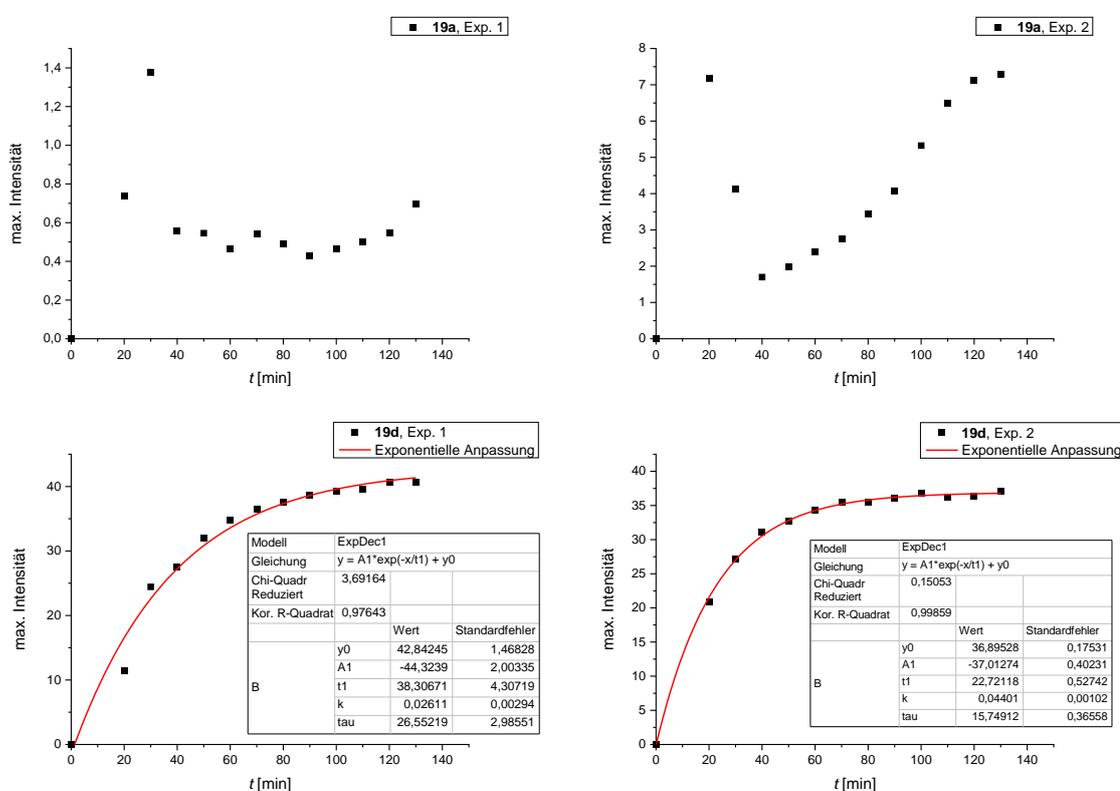


Abbildung 5. Kinetische Reaktionsverfolgung der Reaktionen mit Aldehyd **19a** (oben) oder **19d** (unten), NHC-Präkatalysator **prä-A** (1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran. Auftragung der maximalen, auf 2.631 mW referenzierten Intensitäten gegen die Zeit.

In erster Linie ist auffallend, dass die Reproduzierbarkeit der Reaktionsverfolgung ein Problem darstellte. Insbesondere bei der Reaktion mit Aldehyd **19a** ist erkennbar, dass sowohl die Radikalkonzentration als auch der zeitliche Verlauf stark variieren. Dies lässt sich vermutlich auf die Inhomogenität des Reaktionsgemisches zurückführen. Aufgrund der Reaktionsdurchführung im EPR-Röhrchen mit geringem Innendurchmesser und der unlöslichen Komponenten konnte keine konstant homogene Lösung gewährleistet

werden. Dem wurde zwar durch Schütteln des EPR-Röhrchens entgegengewirkt, jedoch konnten sich die Konzentrationen der Reagenzien trotzdem verändert haben. Des Weiteren wurden die Reaktionen nicht in einem vollständig geschlossenen Gefäß durchgeführt, sondern zwecks Druckentlastung Septen mit einer Verbindung zur Stickstoffleitung verwendet. Dennoch lassen sich bei der Betrachtung der Reaktionsverfolgung Gemeinsamkeiten ermitteln. In beiden Durchläufen wurde das radikalische Intermediat sehr früh (20–30 min) mit hoher Konzentration gebildet. Es erfolgte ein Abfall der Radikalkonzentration mit anschließendem, erneutem Anstieg. Dieser Trend ist ebenfalls in den Reaktionen mit **19b** und **19e** als Substrat beobachtbar (Abbildung 56 und Abbildung 58, Anhang). Im Gegensatz dazu zeigte die Reaktion mit **19d** (Abbildung 5, unten) sowie mit **19c** (Abbildung 57, Anhang) den Verlauf einer Sättigungskurve bezüglich der Radikalkonzentration. Die Radikalbildung verlief also deutlich langsamer mit den Geschwindigkeitskonstanten $k = 0.026 \text{ min}^{-1}$ und $k = 0.044 \text{ min}^{-1}$. Dies könnte bei der Reaktion mit **19c** mit der relativen Stabilität und der Lebenszeit des Radikals **19c** zusammenhängen.

Für weitere Erklärungen der unterschiedlichen Reaktionskinetiken ist zudem der Radikalbildungsprozess von Interesse. In diesem Zusammenhang wird das computerchemisch berechnete Reaktionskoordinatendiagramm der Hydroacylierung für das Substrat **19a** in Abbildung 6 dargestellt. Die entsprechenden Energiewerte der einzelnen Elementarschritte für die unterschiedlichen Substituenten sind in Tabelle 3 zu finden. Dabei konnte für den Elementarschritt 2, also die formale Umlagerung vom Primäraddukt **22a** zum Breslow-Intermediat **23a**, keine Energiebarriere bestimmt werden. Im Falle der Benzoin-Reaktion wurde eine intramolekulare, lösungsmittelunterstützte Protonenumlagerung postuliert.^{48,49} Mithilfe des protischen Lösungsmittels konnte eine Energiebarriere von $\Delta G^\ddagger = 17.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt werden, die zu den Experimenten passt, da die Reaktion bereits bei Raumtemperatur abläuft. Daher wurde bei der Hydroacylierung eine ähnliche Energiebarriere angenommen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist jedoch vermutlich die irreversible Cyclisierung mit $\Delta G^\ddagger = 23.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dies stimmt mit den Experimenten überein, dass eine Temperatur von mindestens $70 \text{ }^\circ\text{C}$ benötigt wurde, um das Chromanon-Derivat beobachten zu können.

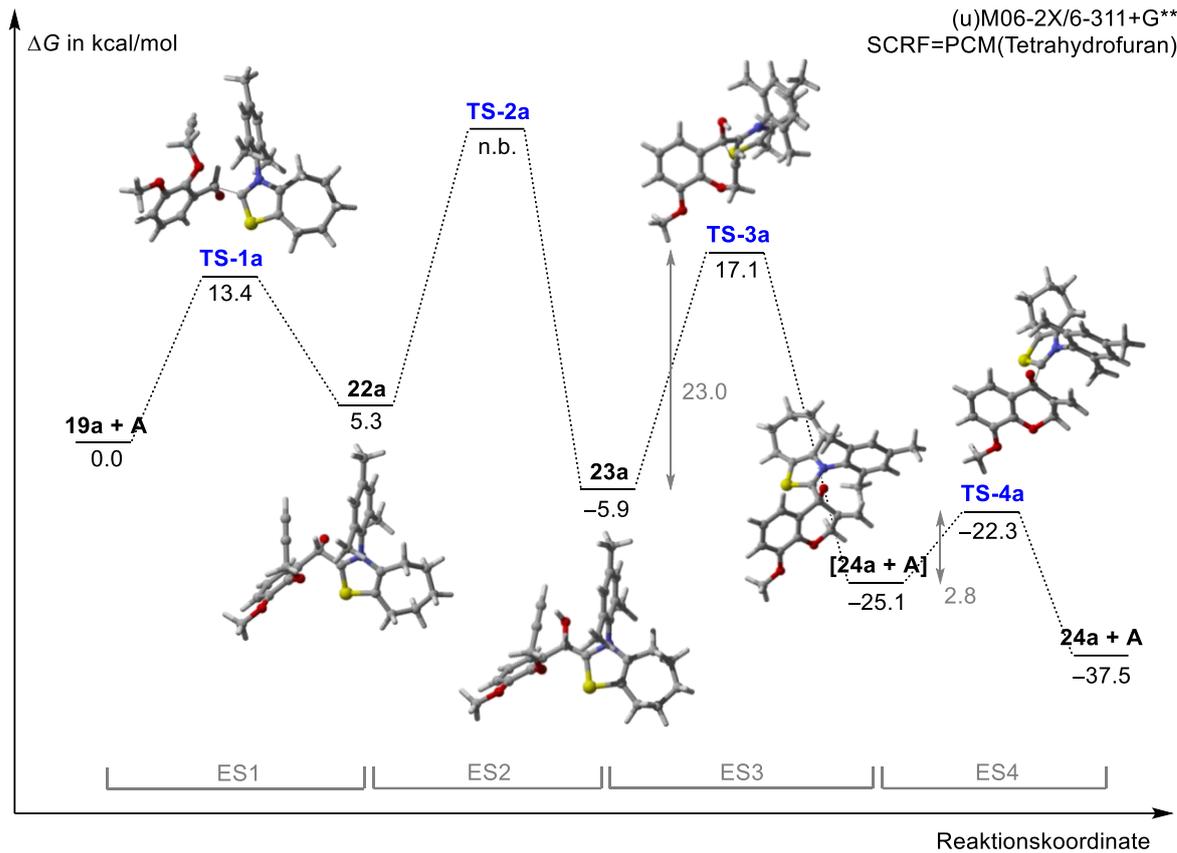


Abbildung 6. Reaktionskoordinatendiagramm der Hydroacylierung mit Aldehyd **19a** und NHC-Katalysator **A** auf dem Theorielevel M06-2X/6-311+G** (Tetrahydrofuran).

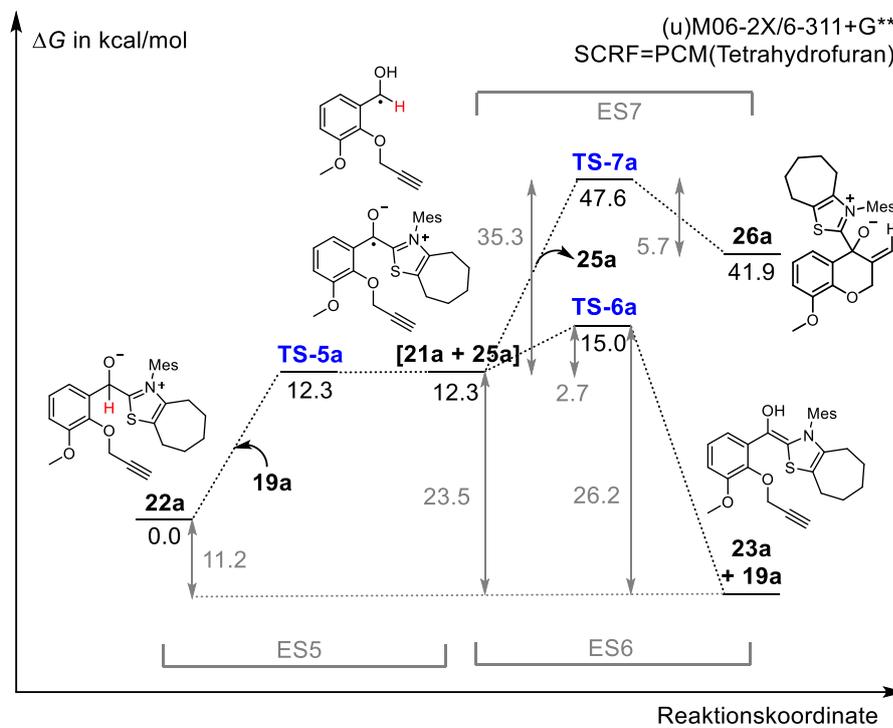


Abbildung 7. Reaktionskoordinatendiagramm für den PCET zum Radikalpaar **21a** und **25a** ausgehend vom Primäraddukt **22a** sowie vom Breslow-Intermediat **23a**. Die Übergangszustände wurden nach der Marcus-Theorie auf dem Theorielevel (u)M06-2X/6-311+G** (Tetrahydrofuran) ermittelt.

Tabelle 3. Computerchemisch berechnete Energien für die Elementarschritte (ES) der Hydroacylierung mit den unterschiedlichen Aldehyden **19a–e** auf dem Theorielevel M06-2X/6-311+G** (Tetrahydrofuran).

Eintrag	Aldehyd	ES	$\Delta G^\ddagger /$ kcal·mol ⁻¹	$\Delta R G /$ kcal·mol ⁻¹
1	19a	1	13.4	5.3
2		2	n. b.	-11.2
3		3	23.0	-19.2
4		4	2.8	-12.4
5		5	12.3	12.3
6		6	2.7	-23.5
7	19b*	1	14.7	5.2
8		2	n. b.	-11.7
9		3	25.8	-15.4
10		4	3.0	-12.9
11		5	11.2	11.2
12		6	2.7	-22.9
13	19c	1	14.9	7.2
14		2	n. b.	-15.8
15		3	21.5	-18.1
16		4	3.0	-15.6
17		5	8.2	7.9
18		6	3.5	-23.6
19	19d*	1	13.3	2.9
20		2	n. b.	-9.7
21		3	n. b.	-16.1
22		4	2.8	-12.2
23		5	n. b.	n. b.
24		6	n. b.	n. b.
25	19e	1	13.4	4.8
26		2	n. b.	-10.7
27		3	23.1	-19.3
28		4	2.8	-12.5
29		5	12.8	12.7
30		6	3.0	-23.4

* Reaktionspfad zum (E)-Produkt.

Im Hinblick auf den radikalischen Pfad konnte in den Studien zur Benzoin-Reaktion experimentell nachgewiesen werden, dass ausgehend vom Primäraddukt keine detektierbaren Radikale unter den Reaktionsbedingungen gebildet wurden.¹⁹ Es ist in diesem Zusammenhang ebenfalls zu erwähnen, dass laut computerchemischer Daten zur Benzoin-Reaktion die Energiebarrieren bei einem SET und HAT deutlich höher waren.⁴⁹ Basierend auf dieser Annahme wurden die Energiebarrieren ausschließlich für einen PCET nach der Marcus-Theorie⁵³ ermittelt (Abbildung 7). Interessanterweise beträgt die Energiebarriere des PCET ausgehend von **22a** $\Delta G^\ddagger = 12.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Das gebildete

Radikalpaar ist hierbei energetisch gleichwertig zum Übergangszustand und könnte über einen zweiten PCET zu **23a** reagieren ($\Delta G^\ddagger = 15.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Es wird zudem deutlich, dass die radikalische Cyclisierung (ES7) mit einer Energiebarriere von $\Delta G^\ddagger = 35.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu hoch ist. Daraus kann abgeleitet werden, dass sich die radikalischen Intermediate entweder in einem katalytisch inaktiven Zustand befinden und somit keine Rolle in der Produktbildung spielen oder dass sie über einen PCET zum Breslow-Intermediat reagieren. Erstere Annahme wird bei der Betrachtung der EPR-spektroskopisch untersuchten Reaktionskinetiken unterstützt (Abbildung 5). Den Kurvenverläufen zufolge stellt sich im Laufe der Reaktion ein Gleichgewicht bezüglich der Radikalkonzentration ein. Es ist also anzunehmen, dass die Folgereaktionen der gebildeten Radikale bei 70 °C nicht möglich sind. Als Kontrollexperiment wurde zusätzlich Chromanon **24a** synthetisiert und die Reaktion unter gleichen Bedingungen (äquimolare Mengen **prä-A** und Kaliumcarbonat in Tetrahydrofuran) durchgeführt. Da das Reaktionsgemisch EPR-inaktiv war und kein Startmaterial beobachtet wurde, wird die Vermutung unterstützt, dass die Radikale nicht an der Produktbildung beteiligt sind und dass die Cyclisierung irreversibel ist. Werden die verschiedenen Substrate untereinander verglichen, sind vor allem Unterschiede in der Stabilität des Primäradduktes **22** zu erkennen. Während die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G$ zur Bildung der Primäraddukte **22a**, **22b** und **22e** zwischen 4.8 und 5.3 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ variiert, ist dieser Wert für das Naphthyl-Derivat **22c** mit 7.2 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich höher. Die geringere Stabilität könnte auf das erweiterte π -System des Naphthyl-Derivates zurückgeführt werden. Der Aldehyd **19c** weist ein größeres konjugiertes System auf als **19a**. Demzufolge ist der Effekt durch die NHC-Addition beim Naphthyl-Derivat größer, weil das stabilisierende π -System dadurch unterbrochen wird. Im Gegensatz zu **22c** beträgt die freie Reaktionsenthalpie des Primäradduktes **22d** 2.9 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Zur Erklärung dieses geringen Wertes wurde die computerchemisch ermittelte Struktur von **22d** genauer analysiert (Abbildung 8).

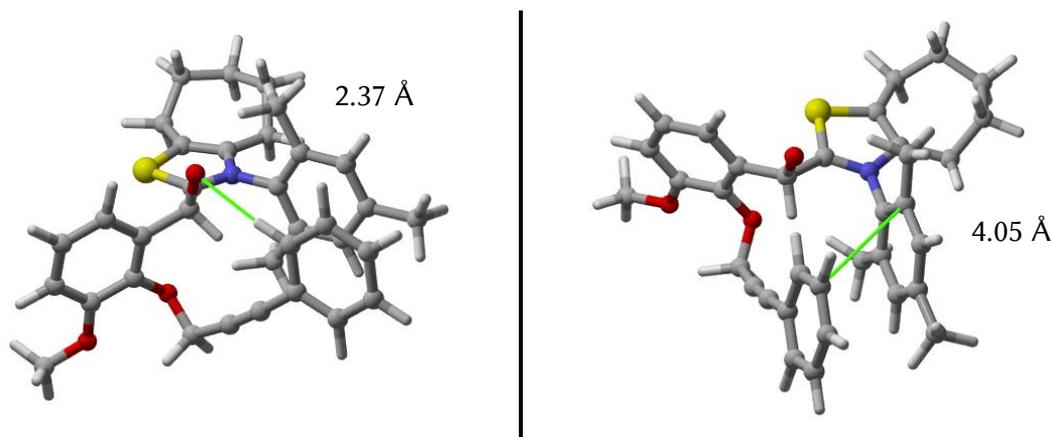


Abbildung 8. Computerchemisch berechnete Strukturen des Primäradduktes **22d** auf dem Theorielevel M06-2X/6-311+G** (Tetrahydrofuran). Die ermittelten Atomabstände sind als grüne Linie dargestellt.

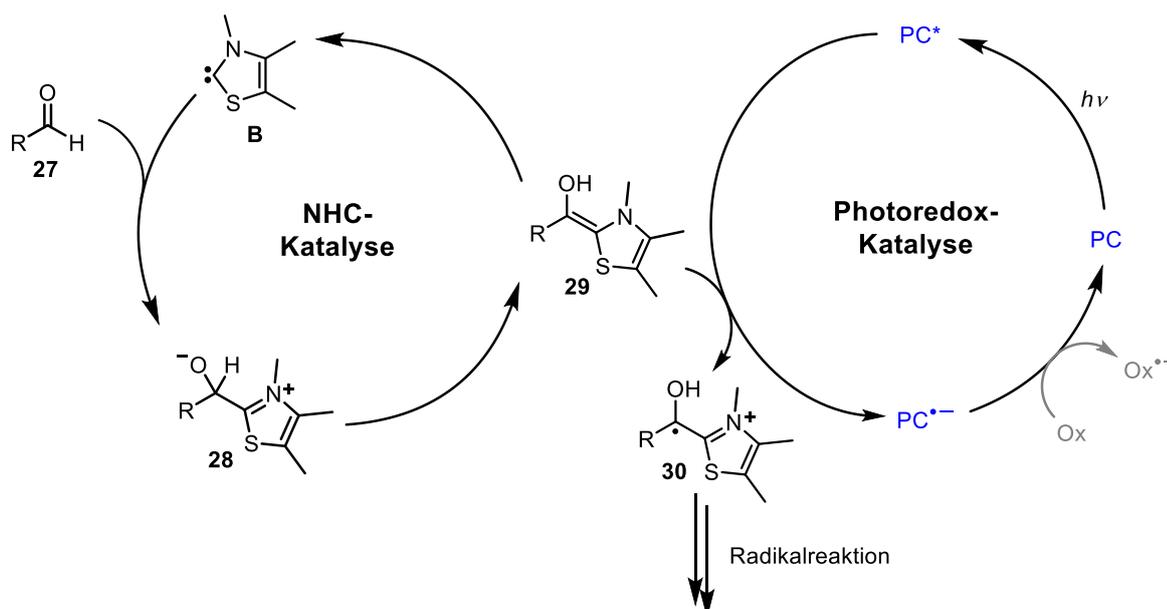
Zum einen könnte die Stabilität durch die mögliche Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Carbonyl-Sauerstoffatom und dem aromatischen Wasserstoffatom am Propargyl-Rest begründet werden. Zum anderen befinden sich die Phenyl-Gruppen des NHC-Katalysators und des Propargyl-Restes in räumlicher Nähe. Die Überlappung könnte mit stabilisierenden π - π -Wechselwirkungen in Verbindung stehen. Jedoch ist der Beitrag zur Stabilisierung vermutlich aufgrund des relativ großen Atomabstandes von 4.05 Å und der versetzten Anordnung der Phenyl-Gruppen äußerst gering.

A.2.2 Duale Katalyse: NHC- und Photokatalysatorenⁱⁱ

Die Kombination zwischen NHC- und Photoredoxkatalyse könnte eine vergleichsweise milde Methode zur Erzeugung von Radikalen ergeben, in der diese durch den Heterocyclus stabilisiert werden und aufgrund der verlängerten Lebenszeit neue Produktpfade ermöglichen könnten. Aus den Vorarbeiten zur Identifizierung des Radikalvorläufers in der Benzoin-Reaktion ist bekannt, dass die Oxidation des Breslow-Intermediates bereits unter nicht-oxidativen Bedingungen abläuft.¹⁹ Mithilfe eines dualen Katalysesystems soll die gezielte Generierung der Schlüsselradikale als Teil eines radikalischen Hauptreaktionspfades forciert werden. Die Herausforderung besteht primär in der Identifizierung geeigneter Photokatalysatoren im Hinblick auf Redoxpotentiale, Lebenszeiten sowie Reaktionsbedingungen. Insbesondere die Reaktivität des nucleophilen Breslow-Intermediates könnte hinsichtlich konkurrierender ionischer Reaktionen eine große Herausforderung darstellen.

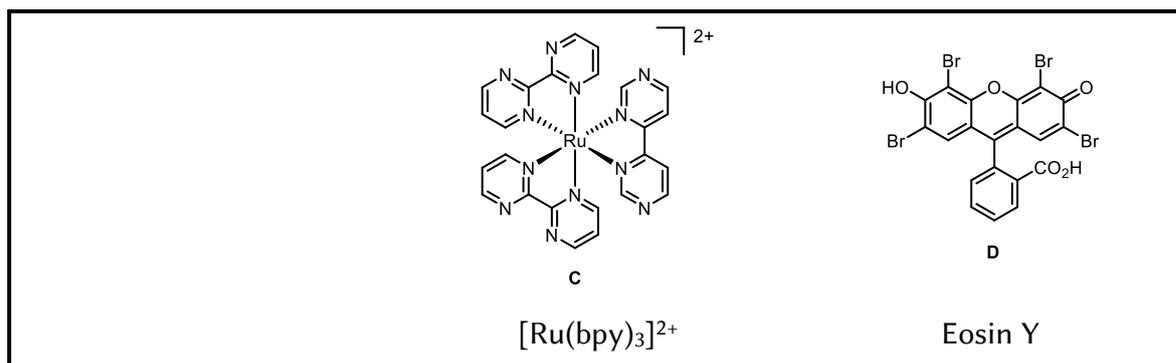
Ausgangspunkt für die ersten Untersuchungen bildete die Studie zu radikalischen Reaktionspfaden in der Benzoin-Reaktion.¹⁹ Da das *O*-methylierte Breslow-Intermediat als entscheidender Radikalvorläufer angesehen wird, beinhaltet der postulierte Mechanismus einer dualkatalysierten Reaktion die Oxidation des Breslow-Intermediates **33** durch einen geeigneten Photokatalysator im angeregten Zustand und anschließend Initiierung weiterer Radikalreaktionen (Schema 8).

ⁱⁱ Publikation: J. Phan, J. Rehbein, **2021**, ChemRxiv reprint, DOI: 10.26434/chemrxiv.14061392.v2. J.P. führte die Experimente durch. J.R. betreute das Projekt.



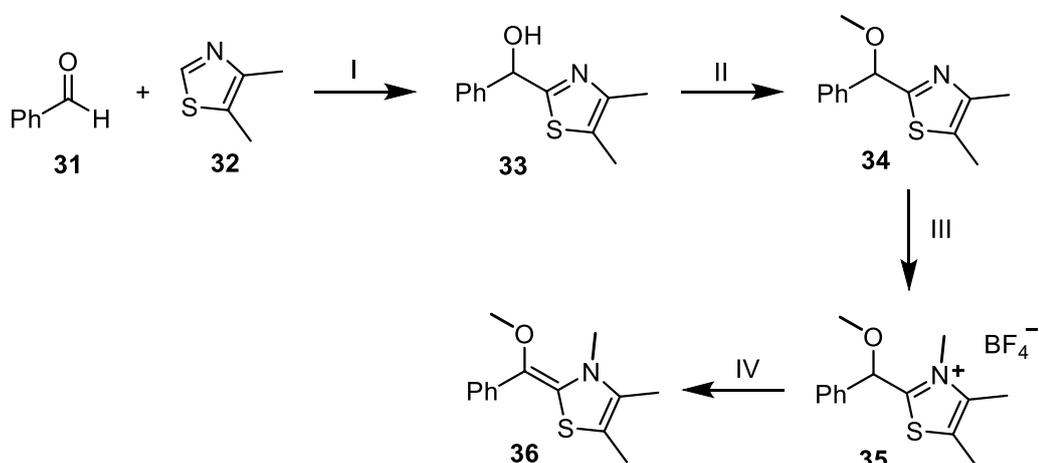
Schema 8. Im NHC-Katalysezyklus wird aus dem Aldehyd **27** und Katalysator **B** das Breslow-Intermediat **29** gebildet, welches im zweiten Katalysezyklus mithilfe eines elektronisch angeregten Photokatalysators zum Radikal **30** oxidiert wird.

Voraussetzung für die Redoxreaktion ist in erster Linie das passende Redoxpotential. In diesem Zusammenhang wurde bewusst das *O*-methylierte Primäraddukt ebenfalls als Radikalvorläufer in Betracht gezogen, da im Gegensatz zur „normalen“ Benzoin-Reaktion oxidative Bedingungen herrschen. Es musste also ein geeigneter Photokatalysator gefunden werden, der zu den gemessenen Potentialen des *O*-methylierten Breslow-Intermediates ($E_{\text{ox}} = -0.54 \text{ V}$) sowie Primäradduktes ($E_{\text{ox}} = -0.48 \text{ V}$) passt.^{48,49} Für erste Studien wurden zwei unterschiedliche Photokatalysatoren verwendet, die das Kriterium erfüllten (Tabelle 4).

Tabelle 4. Spektroskopische und elektrochemische Eigenschaften der Photokatalysatoren **C** und **D**.⁵⁴

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	452	539
Oxidationsstufe n	2	-
$E_{1/2}(n^*/n-1) / \text{V}$	+0.77	+0.79 (Triplett)
$E_{1/2}(n/n-1) / \text{V}$	-1.33	-1.06
$E_{1/2}(n^*/n+1) / \text{V}$	-0.81	-
$E_{1/2}(n+1/n) / \text{V}$	+1.29	-

Zur Beantwortung der Frage, ob Radikale photokatalytisch aus den postulierten Vorläufern erzeugt werden können, wurden das *O*-methylierte Breslow-Intermediat **35** und das Primäraddukt **36** im ersten Schritt nach Schema 9 synthetisiert.



Schema 9. Synthese des *O*-methylierten Primäradduktes **35** und Breslow-Intermediates **36**. I: *n*-BuLi, THF, -78 °C bis Rt, 1 h, 73 %. II: NaH, MeI, THF, 0 °C bis Rt, 17.5 h, 97 %. III: Me₃O(BF₄), DCM, 0 °C bis Rt, 18 h, quantitativ. IV: NaH, KO^tBu, THF, -78 °C, 1 h, -20 °C, 18 h.

Gemäß L. Troisi *et al.*⁵⁵ wurde Dimethylthiazol **32** mithilfe von *n*-Butyllithium deprotoniert und anschließend an Benzaldehyd **31** addiert. Das Additionsprodukt **33** wurde mit einer Ausbeute von 73 % erhalten. In der nachfolgenden Reaktion wurde die Hydroxygruppe von **33** durch Natriumhydrid deprotoniert und mit Methylodid

methyliert (97 % Ausbeute). Daraufhin wurde nach J. M. Schlegel *et al.*¹⁵ eine zweite Methylierung am Stickstoffatom mittels Trimethyloxoniumtetrafluoroborat durchgeführt. Das mit quantitativer Ausbeute erhaltene Primäraddukt **35** konnte nun in Anlehnung an H. Mayr *et al.*⁵⁶ durch Deprotonierung mit Natriumhydrid in das Breslow-Intermediat **36** überführt werden.

Sowohl geschütztes Primäraddukt als auch Breslow-Intermediat wurden nun mit den Photokatalysatoren **C** und **D** umgesetzt und EPR-spektroskopisch untersucht. Zudem wurde jeweils ein oxidativer (Kaliumperoxodisulfat) als auch reduktiver (Pyridin) Quencher addiert. Im Nachfolgenden sind die aufgenommenen EPR-Spektren in Abbildung 9 dargestellt. In allen Fällen konnte nur beim Breslow-Intermediat ein deutliches Signal detektiert werden. Bei Verwendung des Primäradduktes waren die Proben EPR-inaktiv (Abbildung 59, Anhang). Mithilfe von Kontrollexperimenten, in denen der reine Photokatalysator sowie dieser in Kombination mit jeweils oxidativem und reduktivem Quencher gemessen wurden, konnte ausgeschlossen werden, dass die detektierten Signale anders herbeigeführt wurden (Abbildung 60, Anhang). In beiden Fällen ist deutlich erkennbar, dass die Signalintensitäten erst mit Bestrahlung zunehmen. Zudem sind die beobachteten Signale in Gegenwart des Pyridins größer. Werden die Cyclen des oxidativen und reduktiven Quenchings betrachtet (Schema 4), sind diese Ergebnisse überraschend. Bei der Annahme, dass das Breslow-Intermediat bevorzugt oxidiert wird, wurde erwartet, dass der oxidative Quencher einen positiven Einfluss auf die Radikalkonzentration haben sollte. Denn dieser überführt einerseits den angeregten Ruthenium(II)-Katalysator in die Oxidationsstufe 3, in der das Redoxpotential $E_{1/2}(\text{III/II}) = +1.29 \text{ V}$ beträgt. Andererseits wird mithilfe des Kaliumperoxodisulfats der katalytische Kreis des Photokatalysators geschlossen. Das Pyridin wiederum, welches ein bevorzugter Elektronendonator ist, könnte zum Breslow-Intermediat ein konkurrierendes Reduktionsmittel darstellen. Die höhere Radikalkonzentration könnte beim Eosin Y in Kombination mit Pyridin auf die Säure-Base-Abhängigkeit der Photoaktivität zurückgeführt werden, weil im basischen Milieu die freien Elektronenpaare einen maßgeblichen Einfluss haben.⁵⁷

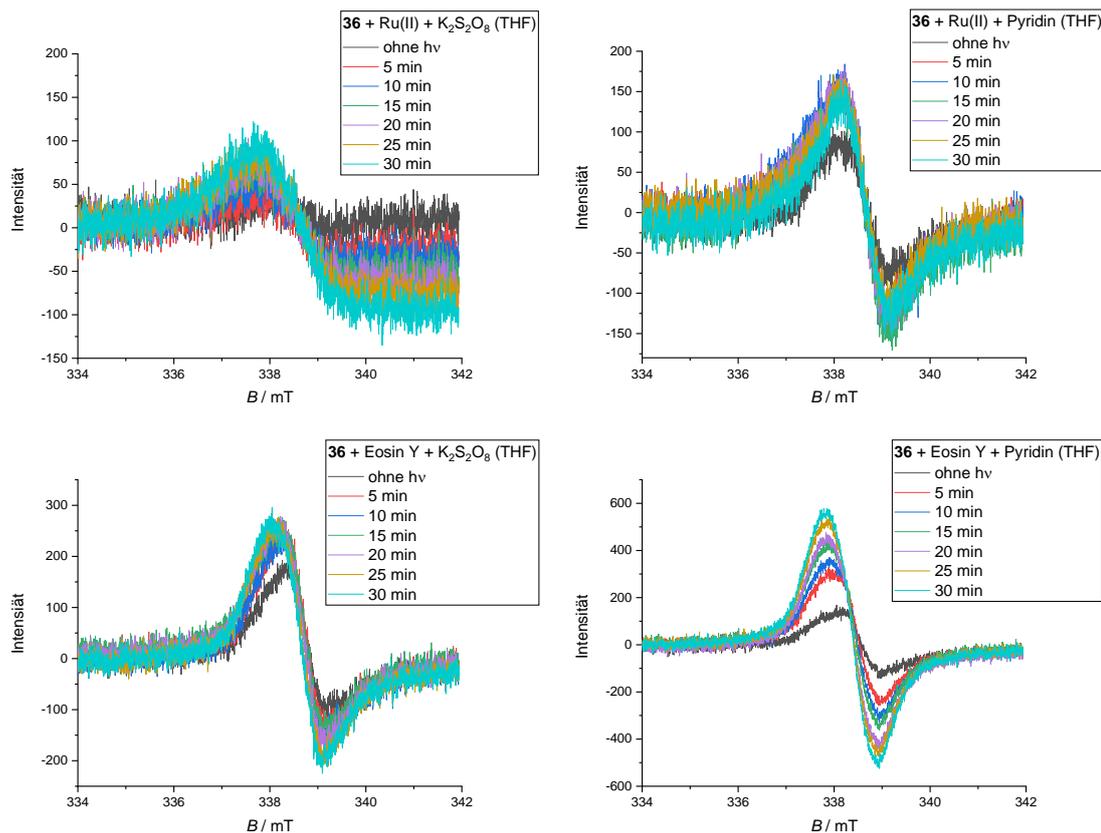


Abbildung 9. EPR-Spektren der Reaktionslösungen mit geschütztem Breslow-Intermediat **36** (0.05 M in Tetrahydrofuran), den Photokatalysatoren **C** (oben), **D** (unten) (5–10 mol%) sowie Kaliumperoxodisulfat und Pyridin (2 Äquiv.). Die Proben wurden sowohl mit als auch ohne Bestrahlung (455/530 nm) gemessen. Mittelfeld: 337.784 mT, Messbreite: 8.305 mT, Mikrowellenleistung: 10 mW, Messzeit: 30 s, Modulationsamplitude: 0.7 mT, Empfängerverstärkung: 10 dB.

Diese Theorie wurde überprüft, indem Pyridin durch andere Aminbasen ausgetauscht oder gänzlich weggelassen wurde.

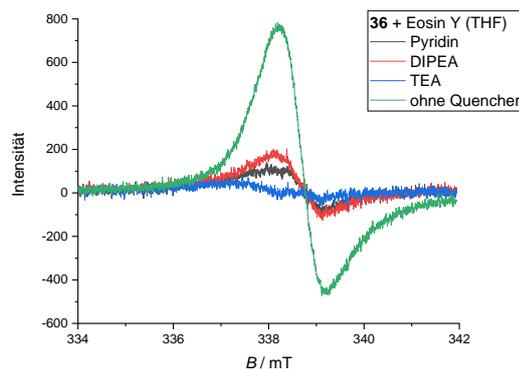


Abbildung 10. Vergleich der Signalintensitäten ohne und mit unterschiedlichen Aminbasen nach 10-minütiger Bestrahlung bei 530 nm. Die Reaktionslösung enthielt geschütztes Breslow-Intermediat **36** (0.05 M in Tetrahydrofuran), Eosin Y (10 mol%) und Pyridin, Diisopropylethylamin oder Triethylamin (2 Äquiv.). Mittelfeld: 337.784 mT, Messbreite: 8.305 mT, Mikrowellenleistung: 10 mW, Messzeit: 30 s, Modulationsamplitude: 0.7 mT, Empfängerverstärkung: 10 dB.

Laut der gemessenen EPR-Spektren in Abbildung 10 war die Signalintensität in Abwesenheit der Aminbase um ein Vielfaches größer. Daraus resultiert die Erkenntnis, dass die Base vermutlich die Radikalbildung entweder hemmt oder deren Lebenszeit verkürzt. Zudem wird die Theorie widerlegt, dass die unterschiedliche Photoaktivität der neutralen und dianionischen Form des Eosin Y einen Einfluss auf die Radikalkonzentration hat. Innerhalb der Aminbasen wurde das größte Signal mit Diisopropylethylamin beobachtet. Um die Wechselwirkungen der Photokatalysatoren mit den Additiven genauer zu untersuchen, wurden Fluoreszenz-Quenching-Experimente durchgeführt. Die Emissionsspektren sowie das dazugehörige Stern-Volmer-Diagramm werden beispielhaft für das Quenching von Na₂-Eosin Y mit geschütztem Breslow-Intermediat **36** in Abbildung 11 dargestellt.

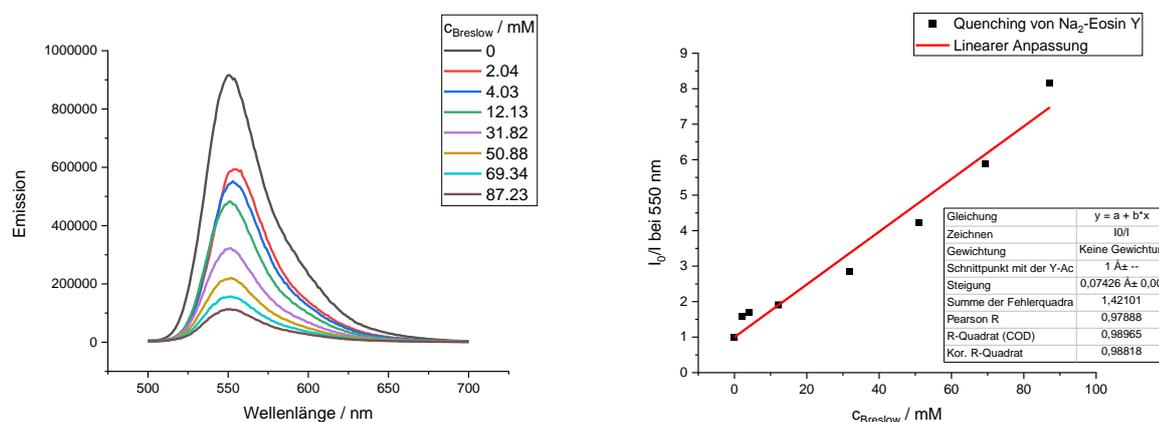


Abbildung 11. Links: Emissionsspektren des Photokatalysators Na₂-D in Abhängigkeit der Konzentration des geschützten Breslow-Intermediates **36** in Tetrahydrofuran. Anregung bei 480 nm (Schlitzbreite: 6 nm), Emission bei 500–700 nm (Schlitzbreite: 1 nm). Rechts (Stern-Volmer-Diagramm): Die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der maximalen Intensität bei 550 nm wurden gegen die Konzentration aufgetragen und linear angepasst ($R^2 = 0.99$).

Hierbei muss erwähnt werden, dass die fortlaufenden Experimente mit dem Dinatriumsalz des Eosin Y durchgeführt wurden, da die photophysikalischen Eigenschaften stark von der Form des Eosin Y abhängen und bei unterschiedlichen pH-Werten das Verhältnis unklar ist. Aufgrund der besseren Löslichkeit wurde zudem Kaliumperoxodisulfat gegen *meta*-Dinitrobenzol als oxidativer Quencher ausgetauscht. Die Stern-Volmer- und Quenchingkonstanten aller Experimente sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die entsprechenden Emissionsspektren sind im Anhang (Abbildung 61–Abbildung 65) zu finden.

Tabelle 5. Die Stern-Volmer-Konstanten K_{SV} und Quenchingkonstanten k_q wurden aus den Fluoreszenz-Quenching-Experimenten mit den Photokatalysatoren **C** und **Na₂-D** sowie geschütztes Breslow-Intermediat **36**, Diisopropylethylamin und *meta*-Dinitrobenzol in Tetrahydrofuran ermittelt.

Eintrag	PC	$c / \mu\text{M}$	Q	c / M	$K_{SV} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k_q / \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$
1	C	8	36	1.3	158	$4.51 \cdot 10^8$
2		8	DIPEA	pur	1.08	$3.09 \cdot 10^6$
3		11	<i>m</i> -DNB	1.2	55.3	$1.58 \cdot 10^8$
4	Na₂-D	9	36	1.2	74.3	$6.14 \cdot 10^{10}$
5		10	DIPEA	pur	0.699	$5.78 \cdot 10^8$
6		10	<i>m</i> -DNB	1.2	78.5	$6.49 \cdot 10^{10}$

Allgemein kann ausgesagt werden, dass die Fluoreszenz des Na₂-Eosin Y mit allen Quenchern schneller ausgelöscht wird als im Falle des [Ru(bpy)₃]²⁺. Aus den Einträgen 1–3 wird zudem ersichtlich, dass die Fluoreszenzauslöschung des Ruthenium-Katalysators **C** mit dem geschützten Breslow-Intermediat **36** die größte Quenchingkonstante besitzt. In einer ähnlichen Größenordnung folgt das Quenching mit *meta*-Dinitrobenzol. Fast um das Hundertfache langsamer verläuft die Reaktion mit Diisopropylethylamin. In den Einträgen 4–6 ist jedoch erkennbar, dass die Fluoreszenz des organischen Farbstoffes **Na₂-D** von **36** und *meta*-Dinitrobenzol mit der größten Geschwindigkeitskonstante gequenchet wird, wobei letzterer noch geringfügig schneller ist. Die Quenchingkonstante der Aminbase ist wiederum um das Hundertfache kleiner. Daraus kann also allgemein abgeleitet werden, dass trotz Vorhandensein des Diisopropylamins das geschützte Breslow-Intermediat deutlich schneller mit beiden Photokatalysatoren reagiert. Aus den EPR-Experimenten konnte jedoch ebenfalls eine Wechselwirkung zwischen **36** und allen Aminbasen beobachtet werden. Daher wurde zunächst überprüft, ob **36** ebenfalls fluoresziert und inwiefern die Fluoreszenz von Diisopropylethylamin beeinflusst wird. Nachfolgend sind die entsprechenden Experimente in Abbildung 12 aufgeführt. Interessanterweise konnte ein fluoreszierendes Verhalten des geschützten Breslow-Intermediates beobachtet werden, wobei das Maximum bei 520 nm lag. Aus den Quenching-Experimenten wurden jedoch umgekehrte Ergebnisse erhalten. Die Stern-Volmer-Konstante wies einen negativen Wert von $K_{SV} = -0.508 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass das Amin die fluoreszierenden Eigenschaften von **36** verstärkt.

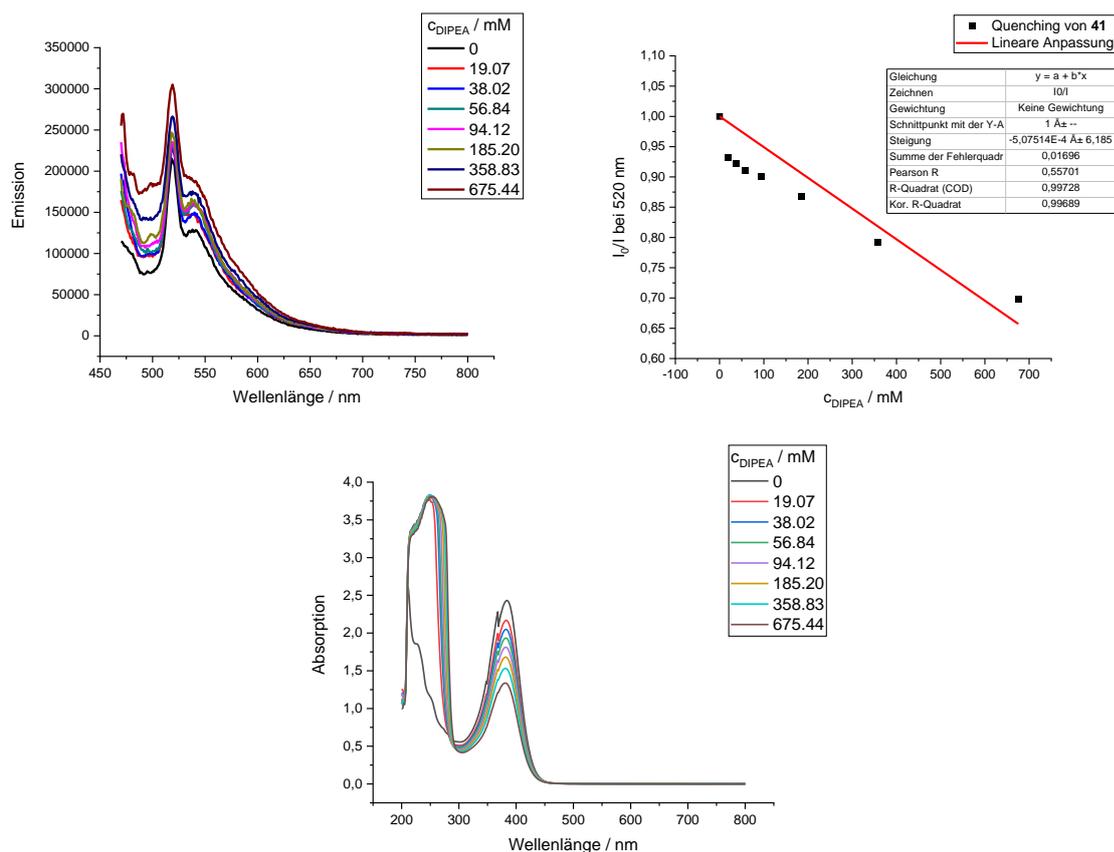


Abbildung 12. Oben links: Emissionsspektren des geschützten Breslow-Intermediates **36** (0.5 mM in Tetrahydrofuran) in Abhängigkeit der Konzentration von Diisopropylethylamin. Anregung bei 450 nm (Schlitzbreite: 6 nm), Emission bei 470–800 nm (Schlitzbreite: 6 nm). Oben rechts (Stern-Volmer-Diagramm): Die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der maximalen Intensität bei 520 nm wurden gegen die Konzentration aufgetragen und linear angepasst ($R^2 = 0.99$). Unten: UV-Vis-Spektren des geschützten Breslow-Intermediates **36** in Abhängigkeit der Konzentration von Diisopropylethylamin.

Es wurden daher weitere photophysikalische Daten zum geschützten Primärddukt und Breslow-Intermediat durchgeführt. Unter anderem wurden UV-Vis-Spektren beider Verbindungen aufgenommen sowie die Elektronenübergänge computerchemisch ermittelt (Abbildung 13). Das Absorptionsmaximum von **36** war mit $\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$ im Vergleich zu **35** ($\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$) deutlich in den längerwelligen Bereich verschoben. Diese Beobachtung kann mit der Analyse der Grenzorbitale erklärt werden. Im Falle des Primäradduktes **35** erfolgt der Übergang größtenteils aus dem π -Orbital des Aromaten in das antibindende π^* -Orbital des Thiazolrings. Beim Breslow-Intermediat jedoch ist das gesamte π -System delokalisiert, sodass die elektronische Anregung weniger Energie benötigt.

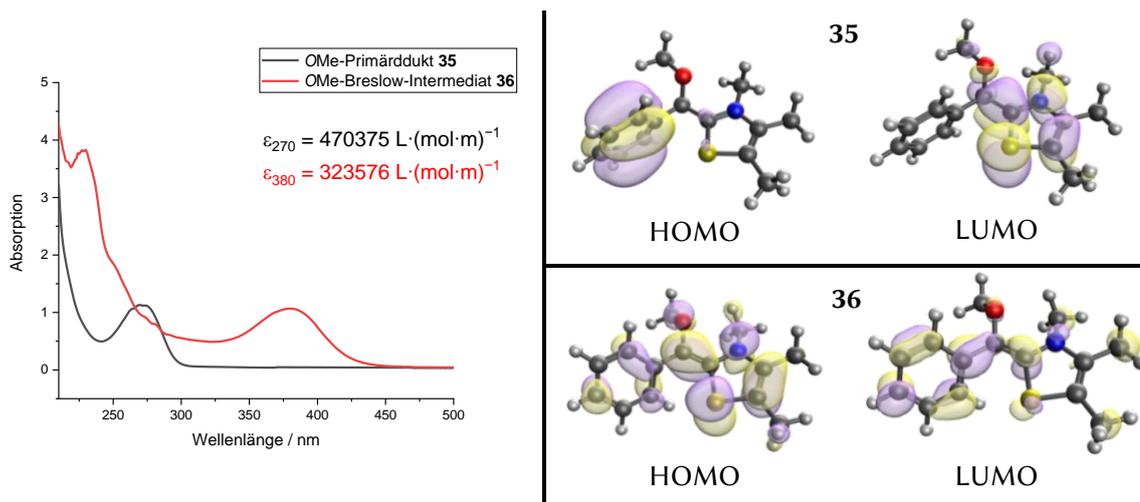


Abbildung 13. Links: UV-Vis-Spektren des *O*-methylierten Primäradduktes **35** (0.24 mM in Tetrahydrofuran) und Breslow-Intermediates **36** (0.33 mM in Tetrahydrofuran) mit den entsprechenden Extinktionskoeffizienten am Absorptionsmaximum. Rechts: Computerchemisch berechnete Grenzorbitale auf dem Theorielevel M06-2X/6-311+G** (Gasphase).

Die Redox Eigenschaften der Radikalvorläufer wurden mithilfe der Cyclovoltammetrie analysiert. Dabei wurde sowohl die positive als auch negative Scanrichtung untersucht (Abbildung 14). Die ermittelten Peakpotentiale sind in Tabelle 32 (Anhang) aufgelistet. Zusätzlich wurden beim geschützten Breslow-Intermediat **36** unterschiedliche Scangeschwindigkeiten verwendet und die daraus ermittelten maximalen Stromstärken gegen die Scangeschwindigkeit oder deren Wurzel aufgetragen. Da im letzteren Fall ein höheres Bestimmtheitsmaß erreicht wurde, kann daraus geschlossen werden, dass die elektrochemischen Prozesse diffusionskontrolliert sind.⁵⁸

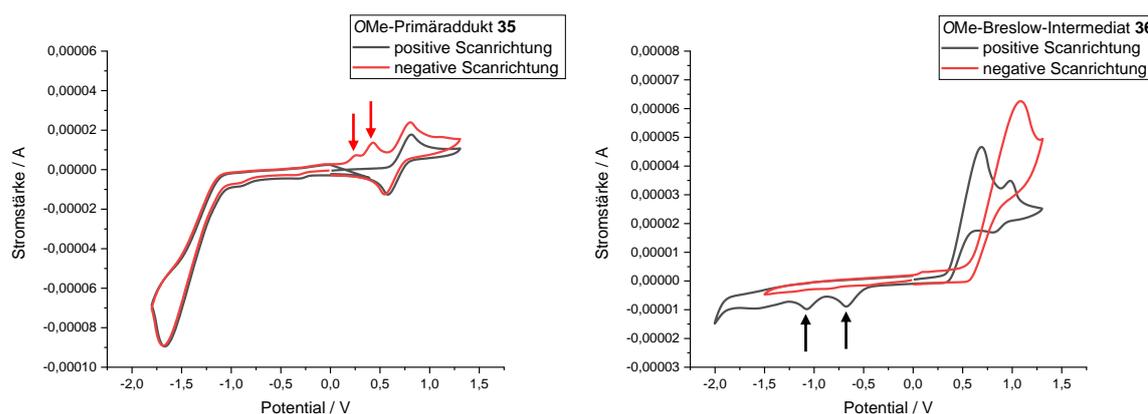


Abbildung 14. Links: Cyclovoltammogramme des geschützten Primäradduktes **35** (0.1 M in Tetrahydrofuran). Rechts: Cyclovoltammogramme des geschützten Breslow-Intermediates **36** (0.1 M in Tetrahydrofuran). Mit Ausnahme von **36** in negativer Richtung wurde Ferrocen als Referenz verwendet. Scangeschwindigkeit: 0.05 V·s⁻¹.

In beiden Fällen konnten bestimmte Peakpotentiale nur in einer Scanrichtung beobachtet werden. Wurde in positiver Richtung gescannt, konnte beim Primäraddukt **35** ausschließlich das Ferrocen-Paar und ein Peakpotential bei -1.662 V gemessen werden, wobei in negativer Scanrichtung deutliche Peaks bei $+0.252$ V und $+0.423$ V erkennbar waren. Beim Breslow-Intermediat **36** war interessanterweise das Gegenteil zu beobachten. Beim Scannen in positiver Richtung wurden Peaks bei -1.068 V und -0.680 V gemessen, die in negativer Richtung jedoch nicht ersichtlich waren. Im Hinblick auf die Frage, welche Spezies bei den Redoxprozessen beider Vorläufer entstehen könnten, wurden zusätzlich Spektroelektro-Messungen durchgeführt, wobei UV-Vis-Spektren bei variierenden Potentialen aufgenommen wurden. In Abbildung 15 sind die UV-Vis-Spektren des geschützten Primäradduktes **35** zu erkennen.

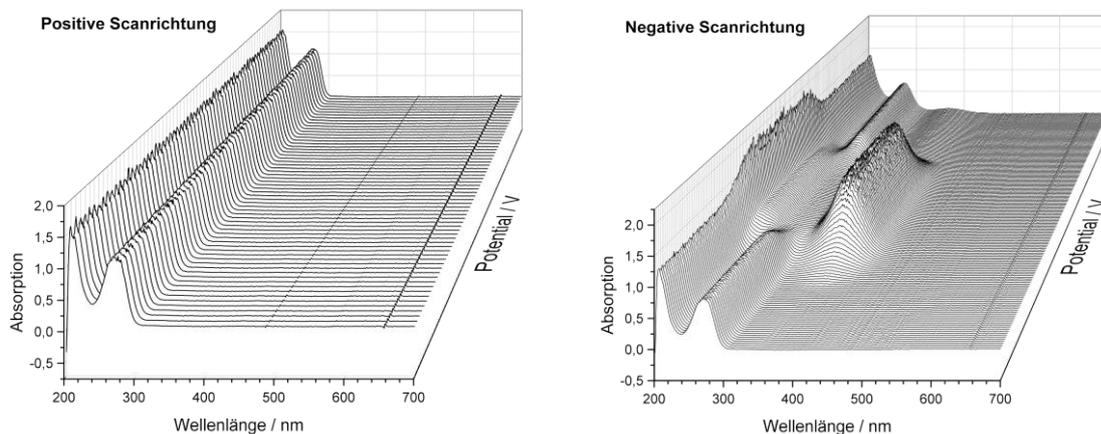


Abbildung 15. Links: UV-Vis-Spektren des geschützten Primäradduktes **35** (0.1 M in Tetrahydrofuran) bei unterschiedlichen Potentialen in positiver Scanrichtung. Potentialschritt: 0.02 V, Scangeschwindigkeit: 0.002 V·s⁻¹. Rechts: UV-Vis-Spektren des geschützten Primäradduktes **35** (0.05 M in Tetrahydrofuran) bei unterschiedlichen Potentialen in negativer Scanrichtung. Potentialschritt: 0.05 V, Scangeschwindigkeit: 0.005 V·s⁻¹.

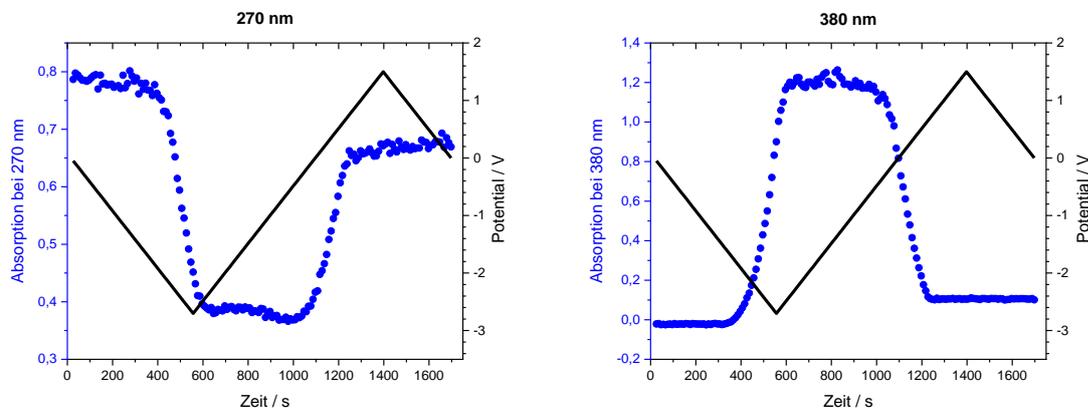


Abbildung 16. Primäraddukt **35** (0.05 M in Tetrahydrofuran): Auftragung der Absorptionen bei 270 nm (links) und 380 nm (rechts) sowie der angelegten Potentiale gegen die Zeit.

Analog zu den Cyclovoltammogrammen konnte keine Veränderung der Spektren beobachtet werden, wenn zuerst positive Potentiale angelegt wurden. Im Gegensatz dazu wurde in negativer Scanrichtung festgestellt, dass das Absorptionsmaximum bei 270 nm abnahm, während die Absorption bei 380 nm zunahm. Zur Verdeutlichung wurden alle Absorptionen bei diesen Wellenlängen gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 16). Aus den Kurvenverläufen wird der Zusammenhang zwischen der Abnahme des Primäradduktes **35** ($\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$) und der Zunahme des Breslow-Intermediates **36** ($\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$) deutlich. Daraus kann schlussgefolgert werden, dass durch Reduktion des Primäradduktes das Breslow-Intermediat reversibel gebildet werden kann, welches durch anschließende Oxidation wieder in das Primäraddukt überführt wurde.

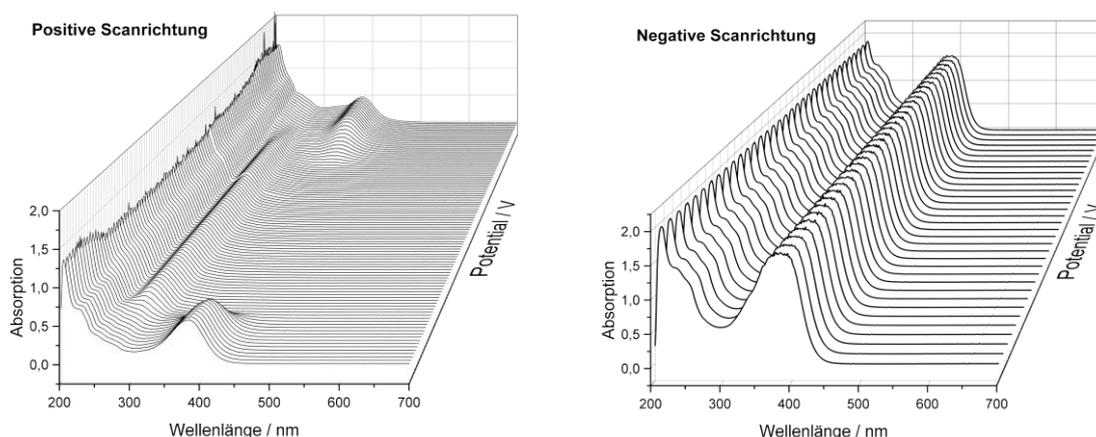


Abbildung 17. Links: UV-Vis-Spektren des geschützten Breslow-Intermediates **36** (0.1 M in Tetrahydrofuran) bei unterschiedlichen Potentials in positiver Scanrichtung. Potentialschritt: 0.05 V, Scangeschwindigkeit: $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Rechts: UV-Vis-Spektren des geschützten Breslow-Intermediates **36** (0.1 M in Tetrahydrofuran) bei unterschiedlichen Potentials in negativer Scanrichtung. Potentialschritt: 0.05 V, Scangeschwindigkeit: $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

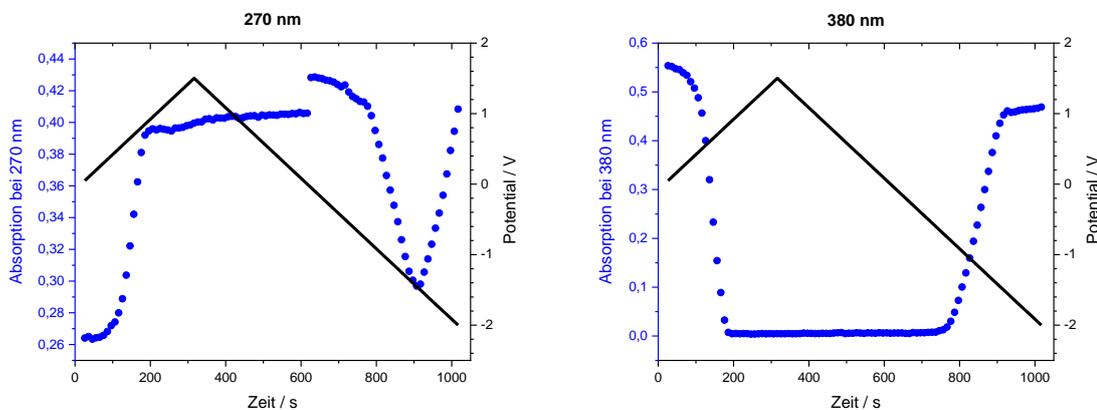
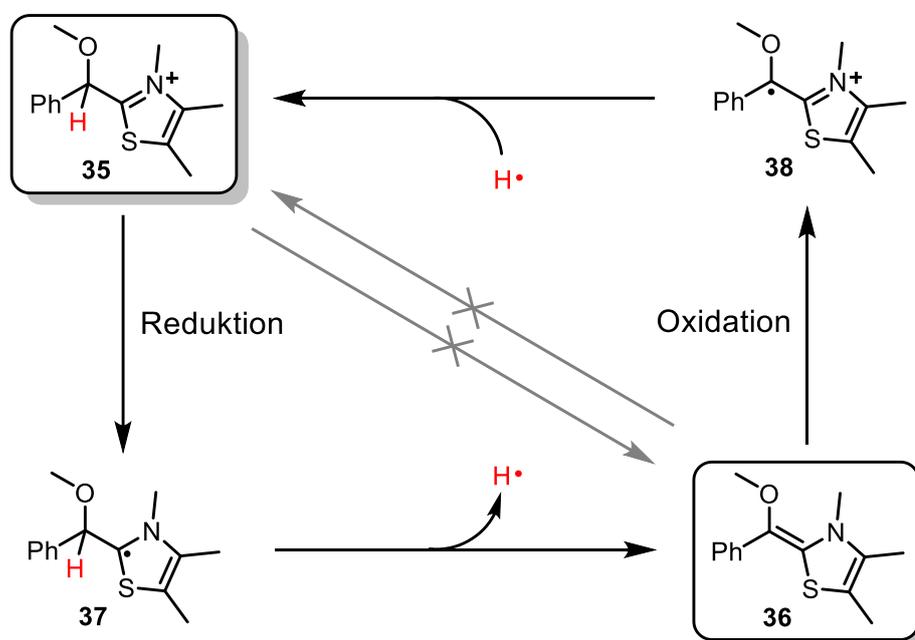


Abbildung 18. Breslow-Intermediat **36** (0.1 M in Tetrahydrofuran): Auftragung der Absorptionen bei 270 nm (links) und 380 nm (rechts) sowie der angelegten Potentiale gegen die Zeit.

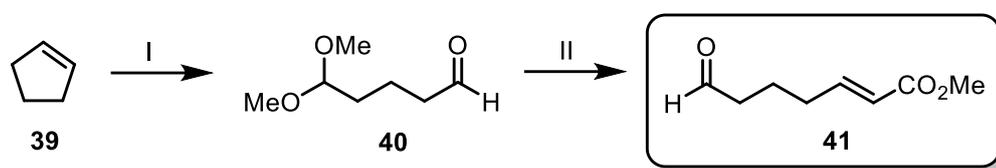
Bei Betrachtung des Breslow-Intermediates **36** als Ausgangspunkt, konnte keine Veränderung der UV-Vis-Spektren bei negativer Scanrichtung festgestellt werden (Abbildung 17, rechts). Komplementär zu den vorherigen Ergebnissen wurde das Breslow-Intermediat jedoch bei der Oxidation in das Primäraddukt überführt. Dieser Prozess war ebenfalls reversibel, denn die Reduktion lieferte anschließend wieder das Breslow-Intermediat. Die Kinetikdaten unterstützen auch hier die Korrelation zwischen beiden Vorläufern (Abbildung 18). Theoretisch betrachtet sind diese jedoch nicht durch direkte Ein-Elektronen-Oxidation oder -Reduktion ineinander überführbar. Hinsichtlich der Frage, welche Intermediate die Brücke bilden könnten, wurde folgendes Postulat in Schema 10 aufgestellt.



Schema 10. Basierend auf den Spektroelektro-Messungen konnte das geschützte Primäraddukt **35** ausschließlich durch elektrochemische Reduktion in das Breslow-Intermediat **36** überführt werden. Das Breslow-Intermediat **36** wiederum musste oxidiert werden, um **35** beobachten zu können. Es werden daher die radikalischen Intermediate **37** und **38** in den Redoxprozessen postuliert.

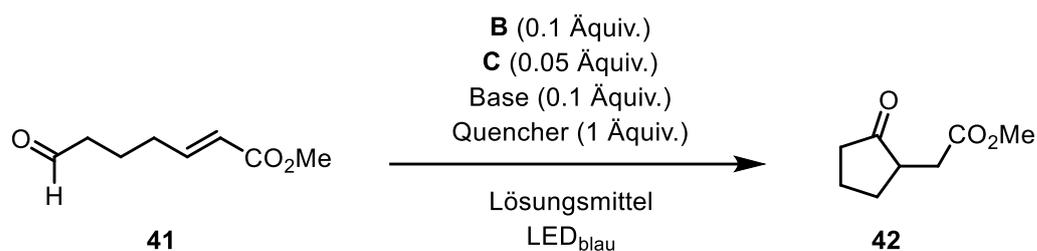
Durch elektrochemische Reduktion des geschützten Primäradduktes **35** wird die Bildung des Radikals **37** postuliert, welches durch einen formalen HAT in das Breslow-Intermediat **36** überführt werden kann. Das Breslow-Intermediat **36** wiederum konnte ausschließlich oxidiert werden, weshalb die Radikalspezies **38** vermutlich gebildet wurde und anschließend durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms zu **35** reagieren könnte. Als formaler HAT-Partner wäre entweder das Lösungsmittel Tetrahydrofuran oder das jeweilige Substrat denkbar.

Nach den photophysikalischen und elektrochemischen Untersuchungen der postulierten Radikalvorläufer wurden nachfolgend für die Entwicklung eines dualkatalytischen Systems der Aldehyd mit einer α,β -ungesättigten Methylesterfunktion **41** synthetisiert (Schema 11). Die Auswahl des Substrates für die Cyclisierung basierte auf den Arbeiten von R. R. Knowles *et al.*, die ein Dualkatalyse-System entwickelten, bei dem mithilfe einen Photokatalysators und einer Brønsted-Säure die radikalische Cyclisierung eines Arylketons erzielt wurde.⁵⁹ Zudem gibt es eine Publikation von K. Tomioka *et al.* zur Cyclisierung von **41**, die jedoch durch Thiyl-Radikale initiiert wird und bei höheren Temperaturen abläuft.⁶⁰



Schema 11. Synthese des Aldehydes **41**. I: Ozon, DCM/MeOH (5:1), $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1.5 h; PTSA $\cdot\text{H}_2\text{O}$, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis Rt, 2 h; NaHCO_3 , Rt, 20 min; Me_2S , Rt, 14 h. II: $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CCO}_2\text{Me}$, DCM, Rt, 17.5 h; HCl, THF, Rt, 30 min, 14 % (2 Stufen).

Zur Darstellung des Aldehydes **41** wurde mit Cyclopenten **39** als Ausgangsverbindung gestartet. In Anlehnung an H. Zhang *et al.*⁶¹ wurden nach dem Criegee-Mechanismus⁶² unter reduktiven Bedingungen, in diesem Fall Dimethylsulfid, zwei Aldehydgruppen gebildet. Da die Reaktion in einem Dichlormethan/Methanol-Gemisch durchgeführt und katalytische Mengen *para*-Toluolsulfonsäure zugegeben wurden, bildete sich direkt das Acetal **40**. Dieses wurde anschließend nach A. M. P. Koskinen *et al.*⁶³ mit Methyl-(triphenylphosphoranyliden)acetat in einer Wittig-Reaktion zum α,β -ungesättigten Methylester **41** mit 14 % Ausbeute über zwei Stufen umgesetzt. Der synthetisierte Methylester **41** wurde anschließend unter dualkatalytischen Bedingungen in Anlehnung an die in Schema 8 postulierte photokatalysierte Erzeugung eines NHC-stabilisierten Ketylradikals umgesetzt (Schema 12). Dabei wurden der Photokatalysator $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **C** sowie der NHC-Präkatalysator **prä-B** verwendet. Zudem wurden die zur Deprotonierung von **prä-B** benötigte Base, der Quencher und das Lösungsmittel variiert (Tabelle 6).



Schema 12. Die Cyclisierungsreaktion wurde unter dualkatalytischen Bedingungen mit dem NHC-Präkatalysator **prä-B** sowie dem Photokatalysator **C** durchgeführt.

Tabelle 6. Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen für die in Schema 12 dargestellte Cyclisierung. Die Ausbeuten wurden anhand der ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte ermittelt.

#	Base	Q	Lm	T	t / h	hν	41	42
1	KOH	-	THF	Rt	17	ja	73 %	-
2	KOH	-	2-PrOH	Rt	18	ja	94 %	-
3	DBU	-	2-PrOH	Rt	16	ja	88 %	-
4	DBU	-	DCM	Rt	17	ja	82 %	9 %
5	DBU	DIPEA	THF	Rt	17	ja	84 %	-
6	DBU	<i>m</i> -DNB	THF	Rt	17	ja	90 %	-
7*	DBU	-	THF	Rt	17	nein	87 %	12 %
8*	DBU	-	THF	40 °C	17	nein	73 %	27 %
9*	DBU	-	THF	70 °C	16	nein	1.8 %	89 %
10	DBU	-	THF	70 °C	16	ja	7 %	83 %
11	DBU	DIPEA	THF	70 °C	17	ja	10 %	82 %

* ohne Photokatalysator **C**.

Alle Reaktionen bei Raumtemperatur lieferten unabhängig von der Base, dem Quencher, und des Lösungsmittels vorwiegend das Startmaterial (Einträge 1–7). Speziell bei Verwendung von Dichlormethan oder der Abwesenheit von **C** wurden geringe Mengen an Cyclopentanon **42** beobachtet (Eintrag 4 und 7). Erst bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40 °C wurde das Cyclisierungsprodukt in signifikanten Mengen gebildet. Bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C wurden dann gute Ausbeuten von **42** erhalten. Der Vergleich der Reaktionen in den Einträgen 9–11 zeigte eindeutig, dass die Cyclisierung ohne den Photokatalysator **C** mit der größten Ausbeute von 89 % abläuft. Somit wurde die Reaktion nicht durch Photoredoxkatalyse verbessert. Im Vergleich zur

radikalischen Cyclisierung, die von K. Tomioka *et al.* untersucht wurde, konnte das Cyclopentanon **42** jedoch unter weniger toxischen Bedingungen erhalten werden. Da die Wechselwirkung des Photokatalysators **C** mit dem geschützten Breslow-Intermediat **36** durch Fluoreszenz-Quenching-Experimente bestätigt wurde, stellt sich die Frage, ob **C** mit anderen konkurrierenden Verbindungen reagieren könnte. Neben den Quenchern waren in den getesteten Reaktionen ebenfalls der NHC-Präkatalysator **prä-B** und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en vorhanden. Es wurden daher weitere Fluoreszenz-Quenching-Experimente durchgeführt (Abbildung 19).

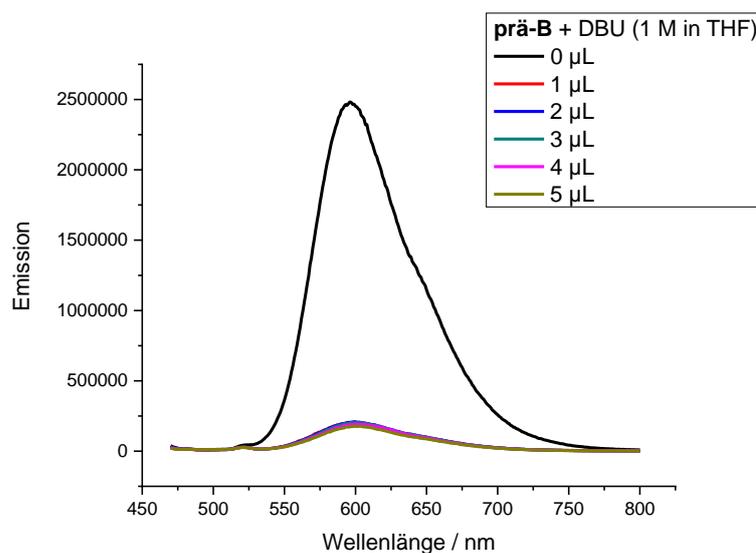
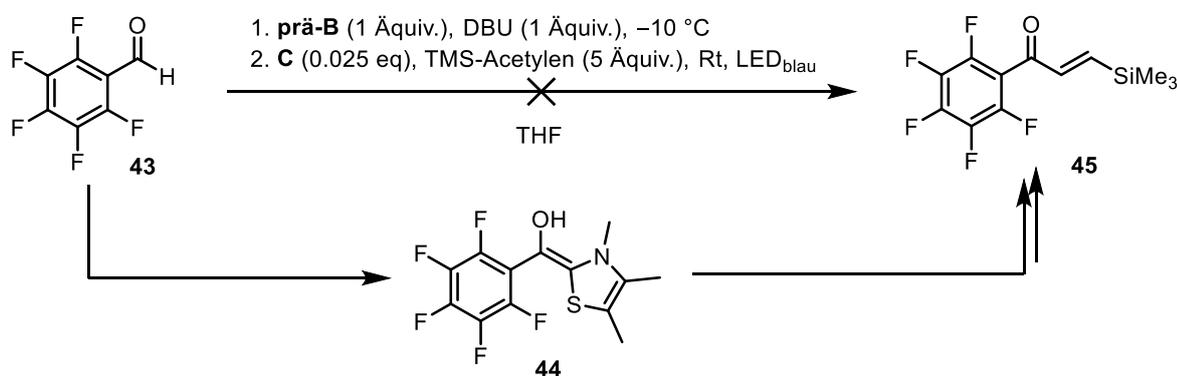


Abbildung 19. Emissionsspektren des Photokatalysators **C** in Abhängigkeit der zugegebenen Mengen NHC-Präkatalysator **prä-B** und DBU (1 M in Tetrahydrofuran). Anregung bei 450 nm (Schlitzbreite: 6 nm), Emission bei 470–800 nm (Schlitzbreite: 6 nm).

Den Ergebnissen zufolge wird die Fluoreszenz des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ vergleichsweise sehr schnell vom NHC-Katalysator ausgelöscht. Dies könnte die erfolglosen dualkatalysierten Reaktionen erklären, da **prä-B** im Verhältnis zu **C** in zweifacher Konzentration vorliegt. Es könnte also vor der Bildung des Breslow-Intermediates schon zur Reaktion zwischen beiden Katalysatoren kommen. Quenching-Experimente mit einer Reaktionslösung aus **prä-B**, DBU und Aldehyd zeigten, dass die Fluoreszenz in ähnlicher Größenordnung ausgelöscht wurde, wobei das Quenching mit Pentafluoraldehyd geringfügig langsamer verlief als mit Benzaldehyd (Abbildung 67, Anhang). Der Fokus sollte daher auf der im Idealfall quantitativen Bildung des Breslow-Intermediates mit einer ausreichenden Lebenszeit liegen. Zur Realisierung dieser Anforderungen wurde in Anlehnung an die Arbeiten von A. Berkessel *et al.*¹⁰ Pentafluorbenzaldehyd als Substrat verwendet (Schema

13). In der Publikation wurde die Bildung des entsprechenden Breslow-Intermediates ^{13}C -NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei festgestellt wurde, dass bei einer Reaktionstemperatur von $-10\text{ }^\circ\text{C}$ die Bildung nach zwei Stunden nicht mehr voranschritt. Bezüglich der dualen Katalyse könnten die stark elektronenziehenden Fluor-Substituenten die Nucleophilie des Breslow-Intermediates **44** ausreichend herabsenken und die Lebenszeit erhöhen, um die Reaktion mit dem Photokatalysator zu ermöglichen. Gemäß D. A. Nagib *et al.*⁶⁴ wurde Trimethylsilylacetylen als Reaktionspartner aufgrund der reaktiven Dreifachbindung eingesetzt.



Schema 13. Dualkatalysierte Reaktion zur Kopplung von Pentafluorbenzaldehyd **43** mit Trimethylsilylacetylen. Das elektronenarme Breslow-Intermediat **44** soll mithilfe des Photokatalysators **C** oxidiert werden.

Für einen möglichst hohen Umsatz zum Breslow-Intermediat **44** wurde im ersten Schritt der Reaktion der Aldehyd **43** mit äquivalenten Mengen NHC-Präkatalysator **prä-B** und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Nach zwei Stunden wurde anschließend der Photokatalysator **C** sowie Trimethylsilylacetylen addiert und das Reaktionsgemisch mit blauem Licht für 17.5 Stunden bei Raumtemperatur bestrahlt. Nach der Aufarbeitung wurde im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes jedoch kein postuliertes Produkt **45** beobachtet. Daher wurde der erste Teil der Reaktion zunächst mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 20). Dabei wurde beobachtet, dass der Aldehyd und der NHC-Präkatalysator bereits in den ersten Minuten das entsprechende Breslow-Intermediat **44** ($\lambda_{\text{max}} = 410\text{ nm}$) bildeten. Nach 47 Minuten Reaktionsverfolgung veränderte sich die Konzentration von **44** nicht mehr signifikant. Nach etwa 18 Stunden erhöhte sich der Umsatz nochmal deutlich.

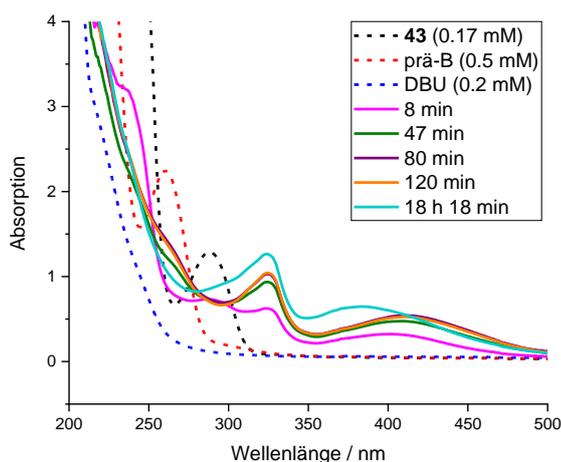
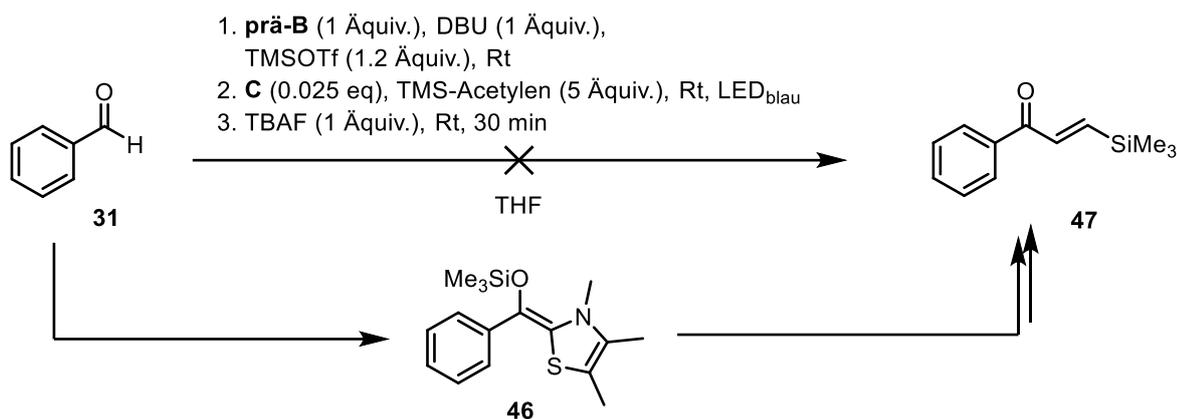


Abbildung 20. UV-Vis-Spektren der Reaktionsverfolgung von Pentafluorbenzaldehyd **43** (20 mM in Tetrahydrofuran) mit NHC-Präkatalysator **prä-B** (1 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (1 Äquiv.). Für die Messungen wurden jeweils Aliquote von 0.03 mL entnommen und in 2.97 mL Tetrahydrofuran gelöst. Das UV-Vis-Spektrum von **prä-B** wurde aufgrund der geringen Löslichkeit in 2-Propanol aufgenommen.

Die fehlgeschlagene Reaktion zum postulierten Produkt **45** könnte neben der unvollständigen Bildung des Breslow-Intermediates **44** darauf zurückgeführt werden, dass bereits geringe Mengen an **prä-B** oder **B** zur Konkurrenzreaktion mit dem Photokatalysator geführt haben. Da äquivalente Mengen des NHC-Katalysators eingesetzt wurden, um den Umsatz zum Breslow-Intermediat zu erhöhen, wurde durch den 40-fachen Überschuss bezogen auf **C** jedoch ebenfalls die Reaktion zwischen den Katalysatoren gefördert. Zum anderen könnte die Lebenszeit von **44** trotz der elektronenziehenden Substituenten zu kurz für die gewünschte Folgereaktion sein. Ein weiterer dualkatalytischer Ansatz war die radikalische Kupplung von Benzaldehyd mit Trimethylsilylacetylen (Schema 14).



Schema 14. Dualkatalysierte Reaktion zur Kopplung von Benzaldehyd **31** mit Trimethylsilylacetylen. Das *O*-silylgeschützte Breslow-Intermediat **46** soll mithilfe des Photokatalysators **C** oxidiert werden.

Die Verwendung von Trimethylsilyltriflat diente ebenfalls zur Herabsetzung der Reaktivität des Breslow-Intermediates. Da die spektroskopischen Untersuchungen mit dem *O*-methylierten Derivat durchgeführt wurden, könnte die *O*-Silylierung eine reversible Option darstellen, um das Enaminol *in situ* zu schützen und die Wiederherstellung der Carbonylgruppe zu erzielen. Die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen werden in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7. Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen für die in Schema 14 dargestellte Kupplungsreaktion. Die Rohprodukte wurden ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Eintrag	Variation	Reaktionszeit nach Schritt 1	Reaktionszeit nach Schritt 2
1	-	1 h	20 h
2	[Ir{dF(CF ₃)ppy} ₂ (dtbpy)]PF ₆	1 h	18.5 h
3	-	20 h	25 h
4	ohne C	22 h	27 h
5	ohne TBAF*	22 h	26.5 h

* wässrige Aufarbeitung mit Ammoniumchlorid und Extraktion mit Diethylether.

Der erste Schritt der Reaktion umfasste die Bildung des Breslow-Intermediates aus Benzaldehyd **31** und NHC-Katalysator **B** sowie anschließender Schützung mit Trimethylsilyltriflat. Die Reaktionszeit betrug für diesen Schritt eine Stunde, bevor die Zugabe des Photokatalysators und Trimethylsilylacetylen erfolgte und das Reaktionsgemisch schließlich über Nacht mit einer blauen LED bestrahlt wurde (Eintrag 1 und Eintrag 2). Anschließend wurde Tetrabutylammoniumfluorid zugegeben,

um die *O*-Silylgruppe abzuspalten und das Keton **47** zu bilden. Es wurde ein neues Produkt erhalten, dessen Struktur jedoch noch nicht aufgeklärt werden konnte. Obwohl die Verbindung nicht vollständig gereinigt werden konnte, sind gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vorwiegend Signale im Tieffeld zwischen 7.10 ppm und 8.14 ppm zu beobachten, die vermutlich auf eine aromatische Verbindung schließen lassen (Abbildung 116, Anhang). Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen verstärken dabei die Vermutung, dass ausschließlich die Signale im Tieffeld miteinander in Verbindung stehen (Abbildung 117–Abbildung 119, Anhang). Aufgrund der Problematik bezüglich der Isolierung, die mit der geringen Produktmenge einhergeht, wurde der Fokus auf die Reaktionsoptimierung und Ausbeuteerhöhung gelegt. Dabei spielte weiterhin die Annahme, dass eine möglichst hohe Konzentration an Breslow-Intermediat von Bedeutung ist, um die Reaktion mit dem Photokatalysator zu unterstützen, eine große Rolle. Der Reaktionsverfolgung mittels UV-Vis-Spektroskopie zufolge veränderte sich die Konzentration des Breslow-Intermediates ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$) erst nach etwa 17 Stunden deutlich (Abbildung 21). Aus diesem Grund wurde die Kupplungsreaktion zum Vergleich erneut durchgeführt und die Reaktionszeit nach dem ersten Schritt auf 20 Stunden verlängert (Eintrag 3).

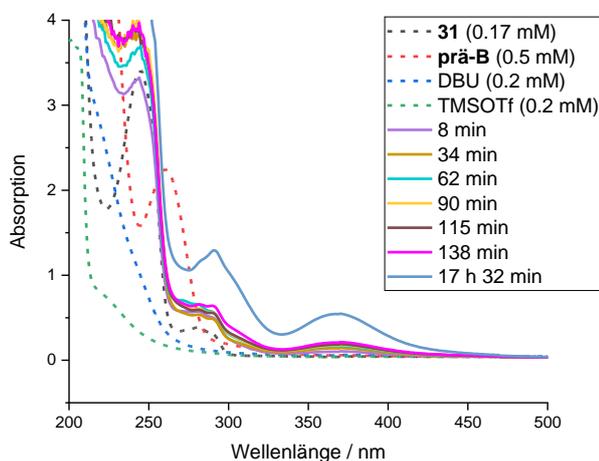


Abbildung 21. UV-Vis-Spektren der Reaktionsverfolgung von Benzaldehyd **31** (20 mM in Tetrahydrofuran) mit NHC-Präkatalysator **prä-B** (1 Äquiv.), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (1 Äquiv.) und Trimethylsilyltriflat (1 Äquiv.). Für die Messungen wurden jeweils Aliquote von 0.03 mL entnommen und in 2.97 mL Tetrahydrofuran gelöst. Das UV-Vis-Spektrum von **prä-B** wurde aufgrund der geringen Löslichkeit in 2-Propanol aufgenommen.

Die Verlängerung der Reaktionszeit vor der Zugabe des Photokatalysators und des Kupplungspartners konnte die Ausbeute jedoch nicht erhöhen. Zudem waren nach der

Säulenchromatographie mehr Verunreinigungen vorhanden als in den Reaktionen zuvor (Abbildung 120, Anhang). Des Weiteren wurde jeweils ein Experiment ohne den Photokatalysator **C** sowie ohne Tetrabutylammoniumfluorid durchgeführt (Einträge 4 und 5). Aus den Ergebnissen wurde deutlich, dass sich das Produkt ebenfalls ohne Photokatalysator bildet, jedoch nur mit Tetrabutylammoniumfluorid. Während die Reaktion ohne **C** das gleiche Produkt in sehr geringen Mengen lieferte (Abbildung 121, Anhang), wurden bei der Reaktion in Abwesenheit von Tetrabutylammoniumfluorid mehr Verunreinigungen sowie Startmaterial beobachtet (Abbildung 122, Anhang). Insbesondere im Hochfeld um die 0 ppm wurden mehrere Signale detektiert, die auf weitere Silyl-Verbindungen deuten könnten. Das Produkt könnte sich daher zwar gebildet haben, war NMR-spektroskopisch aber nicht eindeutig identifizierbar.

A.3 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der vermehrten Identifizierung von NHC-stabilisierten Radikalen in Katalyseprozessen stellte sich die Frage, ob radikalische Intermediate generell an den Reaktionen beteiligt sind. Zur Beantwortung dieser Fragestellung wurde die intramolekulare Hydroacylierung von Alkinen hinsichtlich radikalischer Reaktionsschritte untersucht. Dafür wurden fünf unterschiedliche *O*-propargylierte Aldehyde **19a–c** mit Ausbeuten zwischen 27 % und 91 % synthetisiert. Die Hydroacylierung mit diesen Aldehyden und dem NHC-Präkatalysator **prä-A** wurde anschließend EPR-spektroskopisch verfolgt. In allen Fällen wurden EPR-Spektren mit vergleichbaren Hyperfeinstrukturen aufgenommen, die auf strukturell ähnliche Radikale hindeuteten. Übereinstimmend mit diesen Ergebnissen wurde bei der computerchemischen Berechnung der Spindichtevertellung der Aufenthalt des ungepaarten Elektrons hauptsächlich am Thiazolring und dem ehemaligen Carbonyl-Sauerstoffatom festgestellt. Den berechneten Bindungsdissoziations- und Radikalstabilisierungsenergien zufolge stabilisieren die aromatischen Gruppen ebenfalls das entsprechende Radikal. Daher war die größte Stabilisierungsenergie des Radikals **21c** mit Naphthyl-Gerüst zu erwarten. Bei der kinetischen Reaktionsverfolgung der Hydroacylierung bei 70 °C mittels EPR-Spektroskopie über einen Zeitraum von 130 min wurden unterschiedliche Ergebnisse beobachtet. Die Auftragung der Radikalkonzentration gegen die Zeit lieferte variierende Kurvenverläufe. Die Reaktionen mit den Aldehyden **19a**, **19b** und **19e** zeigten zu Beginn eine stark ansteigende Radikalkonzentration, die im Laufe der Reaktion abfiel und wieder anstieg. Bei den Aldehyden **19c** und **19d** waren hingegen Sättigungskurven erkennbar. Diese Unterschiede könnten jedoch teilweise auf den Versuchsaufbau und die Inhomogenität der Reaktionslösung zurückgeführt werden.

Aus den Untersuchungen der NHC-katalysierten Benzoinreaktion und Hydroacylierung ging hervor, dass das Breslow-Intermediat einen möglichen Radikalvorläufer darstellen könnte. Auf diesem Postulat aufbauend wurde die Photoredoxkatalyse genutzt, um gezielt NHC-stabilisierte Ketylradikale als Grundlage für effiziente radikalische Reaktionen zu erzeugen. Als Startpunkt diente die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Photokatalysatoren und möglichen Radikalvorläufern. Basierend auf den Redoxpotentialen wurden Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) **C** und Eosin Y **D** für die EPR-

spektroskopischen Studien ausgewählt, die beide mit sichtbarem Licht angeregt werden. Es wurden zudem Pyridin und Kaliumperoxodisulfat als Additive für einen reduktiven bzw. oxidativen Quenching-Cyclus eingesetzt. Überraschenderweise wurden mit der Aminbase intensivere EPR-Signale beobachtet, obwohl sie konkurrierend zum Breslow-Intermediat ebenfalls bevorzugt oxidiert wird. Für ein besseres Verständnis der Wechselwirkungen wurden Fluoreszenz-Quenching-Experimente mit den Photokatalysatoren **C** und **Na₂-D** durchgeführt. Als Quencher dienten das geschützte Breslow-Intermediat **36** sowie Diisopropylethylamin und *meta*-Dinitrobenzol. Es wurde festgestellt, dass die Fluoreszenz des Ruthenium-Katalysators **C** mit der größten Geschwindigkeitskonstante ausgelöscht wurde. Beim organischen Farbstoff **Na₂-D** waren es *meta*-Dinitrobenzol und **36** in vergleichbarer Größenordnung. Es stellte sich die Frage, wie sich Primäraddukt und Breslow-Intermediat unter oxidativen und reduktiven Bedingungen verhalten. Daher wurden Spektroelektro-Messungen durchgeführt und damit die Veränderungen der UV-Vis-Spektren bei unterschiedlichen Potentialen untersucht. Das Absorptionsmaximum des geschützten Primäradduktes **35** bei $\lambda_{\text{max}} = 270$ nm wurde ausschließlich bei negativer Scanrichtung schwächer, während eine Absorptionsbande bei 380 nm erschien. Das UV-Vis-Spektrum des geschützten Breslow-Intermediates **36** veränderte sich hingegen bei positiver Scanrichtung, welches zugleich eine Absorptionsbande bei 270 nm hervorrief. Die Ergebnisse deuteten also darauf hin, dass sich das geschützte Primäraddukt **35** und das geschützte Breslow-Intermediat **36** elektrochemisch ineinander überführen ließen.

Es wurden unterschiedliche radikalische Reaktionen durchgeführt, mit der Absicht, photochemisch erzeugte Ketylradikale als Schlüsselintermediat zu nutzen. In Anlehnung an R. R. Knowles *et al.*⁵⁹ wurde die radikalische Cyclisierung des α,β -ungesättigten Methylesters **41** dualkatalytisch mit dem NHC-Katalysator **B** sowie dem Photokatalysator **C** durchgeführt. Es wurde jedoch durch Fluoreszenz-Quenching-Experimente festgestellt, dass die Wechselwirkungen der beiden Katalysatoren miteinander signifikant waren und dass die Reaktion auf diese Weise gehemmt werden könnte. Die experimentelle Durchführung wurde daraufhin anhand der Kupplungsreaktion zwischen einem Aldehyd und Trimethylsilylacetylen gemäß D. A. Nagib *et al.*⁶⁴ verändert. Ziel war die quantitative Bildung des Breslow-Intermediates vor der Zugabe des Photokatalysators. Zusätzlich sollte die Lebensdauer durch den Einsatz von Pentafluorbenzaldehyd oder Trimethylsilyltriflat herabgesenkt werden. Obwohl die UV-Vis-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte, dass die

Konzentration des Breslow-Intermediates durch längere Reaktionszeiten erhöht werden konnte, wurde kein Umsatz zum postulierten Kupplungsprodukt beobachtet.

NHC-stabilisierte Ketylradikale sind vermutlich in vielen Reaktionen involviert, in denen das Breslow-Intermediat eine Schlüsselverbindung darstellt. Die Reaktivität des Enaminols erschwert jedoch die tiefergehende Untersuchung der Korrelation mit radikalischen Reaktionspfaden. Obwohl viele Indizien für die Bildung von Ketylradikalen unter oxidativen Bedingungen ausgehend vom Breslow-Intermediat existieren, sind die genauen Umstände bis heute ungeklärt. Die Entwicklung eines Ansatzes zur gezielten photochemischen oder elektrochemischen Erzeugung solcher Radikale könnte eine wichtige Grundlage für kontrollierte radikalische Reaktionen darstellen.

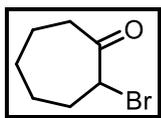
A.4 Experimenteller Teil

A.4.1 Synthese der Thiazolium-Präkatalysatoren

Präkatalysator A

2-Bromcycloheptanon (48)⁶⁵

Zu einem Gemisch aus *N*-Bromsuccinimid (9.1 g, 51 mmol, 1 Äquiv.) und *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (0.97 g, 5.1 mmol, 0.1 Äquiv.) wurde tropfenweise Cycloheptanon (6 mL, 51 mmol, 1 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich unter starker Wärmeentwicklung braun und wurde 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließender Zugabe von Wasser (30 mL) wurde die abgetrennte wässrige Phase mit Dichlormethan (3×50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit Wasser (100 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt erhalten und ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe verwendet.



C₇H₁₁BrO

191.07 g·mol⁻¹

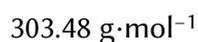
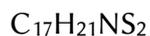
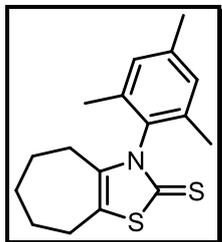
Ausbeute braune Flüssigkeit (9.3 g).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.37 (dd, ³J_{H,H} = 9.6, 5.1 Hz, 1H, CH), 2.88–2.81 (m, 1H, CHH), 2.51–2.45 (m, 1H, CHH), 2.38–2.34 (m, 1H, CHH), 2.04–1.89 (m, 3H, 3×CHH), 1.79–1.64 (m, 1H, CHH), 1.61–1.50 (m, 2H, 2×CHH), 1.46–1.32 (m, 1H, CHH).

3-Mesityl-3,4,5,6,7,8-hexahydro-2*H*-cyclohepta[*d*]thiazol-2-thion (49)⁶⁵

2,4,6-Trimethylanilin (4.8 mL, 34 mmol, 1 Äquiv.) wurde in Dimethylsulfoxid (17 mL, 0.5 mL/mmol) gelöst. Zur Lösung wurde Natriumhydroxid (wässrig, 20 N, 1.7 mL, 34 mmol, 1 Äquiv.) und Kohlenstoffdisulfid (2.1 mL, 35 mmol, 1 Äquiv.) gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension auf 0 °C gekühlt und mit 2-Bromcycloheptanon **48** (9.3 g) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser (50 mL) wurde das Gemisch mit Ethylacetat (3×100 mL) extrahiert und die vereinten organischen Phasen über

Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde eine braune Flüssigkeit erhalten, die säulenchromatographisch (Petrolether/Ethylacetat = 8:1→7:1) gereinigt wurde.



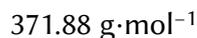
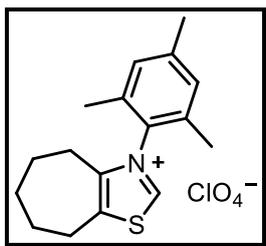
Ausbeute gelbe Kristalle (3.3 g, 11 mmol, 32 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.00 (s, 2H, $2\times\text{H}_{\text{ar}}$), 2.64–2.61 (m, 2H, CH_2), 2.33 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 2.22–2.19 (m, 2H, CH_2), 2.01 (s, 6H, $2\times o\text{-CH}_3$), 1.81–1.74 (m, 4H, $2\times\text{CH}_2$), 1.59–1.54 (m, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 185.4 ($\text{C}=\text{S}$), 140.8 ($\text{NC}=\text{CS}$), 139.5 ($p\text{-C}_{\text{ar}}$), 135.7 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$), 134.2 ($o\text{-C}_{\text{ar}}$), 129.6 ($m\text{-C}_{\text{ar}}$), 124.4 ($\text{NC}=\text{CS}$), 31.0 (CH_2), 28.8 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.4 (CH_2), 26.5 (CH_2), 21.3 ($p\text{-CH}_3$), 17.8 ($o\text{-CH}_3$).

3-Mesityl-3,4,5,6,7,8-tetrahydro-4H-cyclohepta[d]thiazol-3-ium-perchlorat (prä-A)⁶⁵

Eine Lösung aus Thion **49** (3.0 g, 9.9 mmol, 1 Äquiv.) in Essigsäure (100 %, 40 mL, 4 mL/mmol) wurde mit Wasserstoffperoxid (30 %, 3.3 mL, 32 mmol, 3.2 Äquiv.) versetzt. Die orange Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Methanol (7 mL) versetzt. Es erfolgte die Zugabe von Natriumperchlorat (5.6 g, 40 mmol, 4 Äquiv.) in einem Methanol/Wasser-Gemisch (2:1, 36 mL) bei 0 °C. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend mit Wasser (50 mL) versetzt. Das resultierende Gemisch wurde mit Dichlormethan (3×50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether gereinigt.

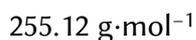
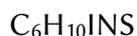
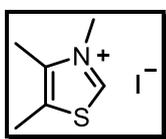


- Ausbeute** blassgelbe Kristalle (3.4 g, 9.1 mmol, 92 %).
- ¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.59 (s, 1H, NCHS), 7.05 (s, 2H, 2×H_{ar}), 3.15–3.12 (m, 2H, CH₂), 2.56–2.53 (m, 2H, CH₂), 2.36 (s, 3H, *p*-CH₃), 1.96 (s, 6H, 2×*o*-CH₃), 1.95–1.93 (m, 2H, CH₂), 1.90–1.85 (m, 2H, CH₂), 1.67–1.62 (m, 2H, CH₂).
- ¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 155.4 (NCS), 148.0 (NC=CS), 142.2 (*p*-C_{ar}), 141.1 (NC=CS), 134.1 (*o*-C_{ar}), 132.9 (C_{ar}-N), 130.3 (*m*-C_{ar}), 30.9 (CH₂), 28.3 (CH₂), 26.9 (CH₂), 26.8 (CH₂), 25.7 (CH₂), 21.3 (*p*-CH₃), 17.4 (*o*-CH₃).

Präkatalysator B

3,4,5-Trimethylthiazoliumiodid (prä-B)⁶⁶

Zu einer Lösung aus 4,5-Dimethylthiazol (1.1 g, 9.7 mmol, 1.0 Äquiv.) in Methanol (30 mL, 3.1 mL/mmol) wurde Methyljodid (11 g, 80 mmol, 8.2 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 72 h unter Lichtausschluss gerührt und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit Ethylacetat (20 mL) gewaschen.



- Ausbeute** farbloser Feststoff (2.2 g, 8.6 mmol, 89 %).
- ¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.82 (s, 1H, NCHS), 4.37 (s, 3H, NCH₃), 2.54 (s, 3H, CH₃), 2.51 (s, 3H, CH₃).
- ¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 156.5 (NCS), 142.4 (NC=CS), 132.8 (NC=CS), 42.1 (NCH₃), 13.1 (CH₃), 12.5 (CH₃).

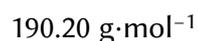
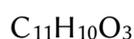
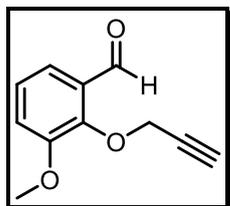
A.4.2 Synthese der *O*-propargylierten Aldehyde

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Aldehyde 19a-c (AAV1)

Zu einer Lösung aus Aldehyd (1 Äquiv.) in Dimethylformamid wurde Kaliumcarbonat (1.5 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor Propargylbromid (80 % in Toluol, 1.2 Äquiv.) hinzugegen wurde. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurde Wasser hinzugegeben und die abgetrennte wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch oder durch Umkristallisation gereinigt.

3-Methoxy-2-(prop-2-in-1-yloxy)benzaldehyd (19a)⁵⁰

Nach der AAV1 wurde eine Lösung aus 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (5.0 g, 33 mmol, 1 Äquiv.) in Dimethylformamid (15 mL, 0.45 mL/mmol) mit Kaliumcarbonat (6.8 g, 49 mmol, 1.5 Äquiv.) und Propargylbromid (5.6 mL, 52 mmol, 1.2 Äquiv.) für 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde durch Umkristallisation aus Chloroform/Petrolether erhalten.



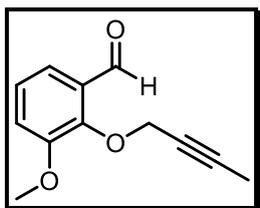
Ausbeute blaugelbe Kristalle (4.8 g, 25 mmol, 76 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.49 (s, 1H, O=CH), 7.46 (dd, ³J_{H,H} = 6.7, 2.7 Hz, 1H, H_{ar}), 7.21–7.13 (m, 2H, 2×H_{ar}), 4.88 (d, ³J_{H,H} = 2.4 Hz, 2H, CH₂), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 2.48 (t, ³J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H, C≡CH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 190.6 (O=CH), 152.9 (C_{ar}), 149.5 (C_{ar}), 131.2 (C_{ar}), 125.0 (C_{ar}), 118.8 (C_{ar}), 117.8 (C_{ar}), 78.3 (C≡CH), 77.0 (C≡CH), 60.9 (OCH₃), 56.1 (CH₂).

2-(But-2-in-1-yloxy)-3-methoxybenzaldehyd (19b)⁵⁰

Nach der AAV1 wurde eine Lösung aus 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (0.94 g, 6.2 mmol, 1 Äquiv.) in Dimethylformamid (5 mL, 0.81 mL/mmol) mit Kaliumcarbonat (1.3 g, 9.4 mmol, 1.5 Äquiv.) und Propargylbromid (0.60 mL, 6.9 mmol, 1.1 Äquiv.) für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde durch säulenchromatographische Reinigung (Petrolether/Ethylacetat = 4:1) erhalten.

C₁₂H₁₂O₃204.23 g·mol⁻¹

Ausbeute blassgelbe Kristalle (1.2 g, 5.9 mmol, 91 %).

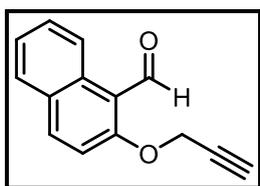
R_f-Wert 0.45 (PE/EtOAc = 4:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.46 (s, 1H, O=CH), 7.45 (m, 1H, H_{ar}), 7.18–7.12 (m, 2H, 2×H_{ar}), 4.79 (q, ³J_{H,H} = 2.3 Hz, 2H, CH₂), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 1.75 (t, ³J_{H,H} = 2.3 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 190.8 (O=CH), 153.1 (C_{ar}), 149.8 (C_{ar}), 131.6 (C_{ar}), 124.9 (C_{ar}), 118.7 (C_{ar}), 117.7 (C_{ar}), 85.7 (C≡C-CH₃), 74.0 (C≡C-CH₃), 61.9 (OCH₃), 56.1 (CH₂), 3.6 (C≡C-CH₃).

3-Methoxy-2-(prop-2-in-1-yloxy)-1-naphthaldehyd (19c)⁵⁰

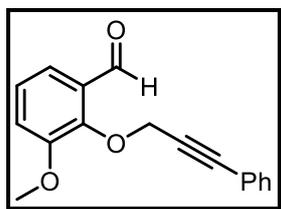
Nach der AAV1 wurde eine Lösung aus 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (10.0 g, 58.1 mmol, 1 Äquiv.) in Dimethylformamid (40 mL, 0.69 mL/mmol) mit Kaliumcarbonat (12.7 g, 91.5 mmol, 1.5 Äquiv.) und Propargylbromid (7.5 mL, 69.9 mmol, 1.2 Äquiv.) für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde durch Umkristallisation aus Chloroform/Petrolether erhalten.

C₁₄H₁₀O₂210.23 g·mol⁻¹

Ausbeute	hellbraune Kristalle (9.56 g, 45.5 mmol, 78 %).
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ = 10.89 (s, 1H, O=CH), 9.28 (d, ³ J _{H,H} = 8.7 Hz, 1H, H _{ar}), 8.05 (d, ³ J _{H,H} = 9.1 Hz, 1H, H _{ar}), 7.78 (d, ³ J _{H,H} = 8.1 Hz, 1H, H _{ar}), 7.65–7.61 (m, 1H, H _{ar}), 7.46–7.42 (m, 1H, H _{ar}), 7.37 (d, ³ J _{H,H} = 9.1 Hz, 1H, H _{ar}), 4.93 (d, ³ J _{H,H} = 2.4 Hz, 2H, CH ₂), 2.58 (t, ³ J _{H,H} = 2.4 Hz, 1H, C≡CH).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃): δ = 192.0 (O=CH), 161.9 (C _{ar}), 137.3 (C _{ar}), 131.4 (C _{ar}), 129.9 (C _{ar}), 129.1 (C _{ar}), 128.3 (C _{ar}), 125.2 (C _{ar}), 125.1 (C _{ar}), 117.9 (C _{ar}), 114.0 (C _{ar}), 77.7 (C≡CH), 76.9 (C≡CH), 57.3 (CH ₂).

3-Methoxy-2-((3-phenylprop-2-in-1-yl)oxy)benzaldehyd (**19d**)⁵⁰

Zu einer Lösung aus Aldehyd **19a** (2.9 g, 15 mmol, 1 Äquiv.), Palladium(II)-acetat (0.069 g, 0.31 mmol, 0.02 Äquiv.), Triphenylphosphin (0.16 g, 0.60 mmol, 0.04 Äquiv.) und Kupfer(I)-iodid (0.12 g, 0.60 mmol, 0.04 Äquiv.) in Dimethylsulfoxid (30 mL, 2 mL/mmol) wurde Iodbenzol (1.7 mL, 15 mmol, 1 Äquiv.) und Triethylamin (3.1 mL, 22 mmol, 1.5 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Ethylacetat (100 mL) wurde das Gemisch mit Natriumchlorid (wässrig, gesättigt, 3×50 mL) gewaschen. Die vereinten wässrigen Phasen wurden mit Ethylacetat (100 mL) extrahiert. Nach Trocknen der vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Petrolether/Ethylacetat = 4:1) gereinigt.



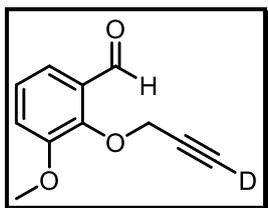
C₁₇H₁₄O₃
266.30 g·mol⁻¹

Ausbeute	hellbraune Kristalle (1.1 g, 4.1 mmol, 27 %).
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ = 10.59 (s, 1H, O=CH), 7.49 (dd, ³ J _{H,H} = 7.0, 2.4 Hz, 1H, H _{ar}), 7.32–7.25 (m, 5H, 5×H _{ar}), 7.21–7.15 (m, 2H, 2×H _{ar}), 5.10 (s, 2H, CH ₂), 3.92 (s, 3H, OCH ₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 190.7$ (O=CH), 153.1 (C_{ar}), 149.8 (C_{ar}), 131.6 (C_{ar}), 128.8 (C_{ar}), 128.4 (C_{ar}), 125.0 (C_{ar}), 122.0 (C_{ar}), 118.9 (C_{ar}), 117.8 (C_{ar}), 88.9 (C_{ar}), 83.7 (C_{ar}), 77.5 (C_{ar}), 77.2 ($\text{C}\equiv\text{C-Ph}$), 76.8 ($\text{C}\equiv\text{C-Ph}$), 61.9 (OCH_3), 56.2 (CH_2).

1-(2-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethan-1-on (19e)⁵²

Zu einer Lösung aus Aldehyd **19a** (0.60 g, 3.2 mmol, 1 Äquiv.) in Dimethylformamid (5 mL, 1.5 mL/mmol) wurde Kaliumcarbonat (0.72 g, 5.2 mmol, 1.6 Äquiv.) gegeben. Die Suspension wurde 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Deuteriumoxid (2.9 mL, 160 mmol, 50 Äquiv.) wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Petrolether/Ethylacetat = 4:1) gereinigt.



$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{DO}_3$

$191.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute blaugelbe Kristalle (0.55 g, 2.9 mmol, 91 %).

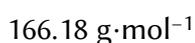
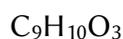
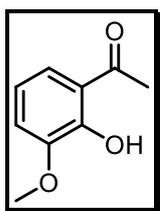
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.50$ (s, O=CH), 7.47 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4, 2.0$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.20–7.15 (m, 2H, $2\times\text{H}_{\text{ar}}$), 4.89 (s, 2H, CH_2), 3.91 (s, 3H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 190.7$ (O=CH), 152.9 (C_{ar}), 149.6 (C_{ar}), 131.3 (C_{ar}), 125.0 (C_{ar}), 119.0 (C_{ar}), 117.8 (C_{ar}), 77.8 ($\text{C}\equiv\text{CD}$), 77.1 ($\text{C}\equiv\text{CD}$), 60.9 (OCH_3), 56.1 (CH_2).

1-(2-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethan-1-on (50)⁶⁷

2-Hydroxy-3-methoxybenzoesäure (2.0 g, 12 mmol, 1 Äquiv.) wurde in Tetrahydrofuran (60 mL, 5 mL/mmol) gelöst. Eine Lösung aus Methyllithium (23 mL, 37 mmol, 3 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (60 mL, 1.6 mL/mmol) wurde tropfenweise bei 0°C hinzugegeben. Die Suspension wurde 15 min bei 0°C und anschließend 17 h bei 65°C unter Rückfluss

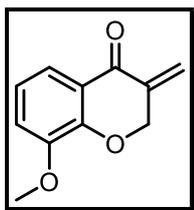
gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Natriumchlorid (wässrig, gesättigt, 100 mL) und Eis (50 g) versetzt sowie mithilfe von Salzsäure (37 %) auf den pH-Wert 2 eingestellt. Die saure Lösung wurde mit Diethylether (2×100 mL) extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen der Lösungsmittel erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Petrolether/Ethylacetat = 3:1) gereinigt.



Ausbeute	gelbe Kristalle (1.6 g, 9.8 mmol, 82 %).
R_f-Wert	0.4 (PE/EtOAc = 3:1).
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ = 12.55 (s, 1H, OH), 7.32 (dd, ³ J _{H,H} = 8.2, 1.3 Hz, 1H, H _{ar}), 7.04 (d, ³ J _{H,H} = 7.9 Hz, 1H, H _{ar}), 6.83 (t, ³ J _{H,H} = 8.1 Hz, 1H, H _{ar}), 3.89 (s, 1H, OCH ₃), 2.62 (s, 3H, O=C-CH ₃).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃): δ = 205.0 (O=C), 152.9 (C _{ar}), 149.0 (C _{ar}), 122.0 (C _{ar}), 119.8 (C _{ar}), 118.4 (C _{ar}), 117.1 (C _{ar}), 56.3 (OCH ₃), 27.1 (CH ₃).

8-Methoxy-3-methylchroman-4-on (24a)⁶⁸

In einem Druck-Rundkolben mit PTFE-Schraubverschluss wurde das Keton **50** (0.30 g, 1.8 mmol, 1 Äquiv.) mit Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat (0.098 g, 0.36 mmol, 0.2 Äquiv.), Kaliumperoxodisulfat (2.0 g, 7.4 mmol, 4.1 eq) und Dimethylacetamid (10 mL, 5.5 mL/mmol) versetzt. Die schwarze Suspension wurde 7 h bei 110 °C gerührt. Nach Zugabe von Diethylether (100 mL) wurde das Gemisch mit Natriumchlorid (wässrig, gesättigt, 3×50 mL) gewaschen. Die vereinten wässrigen Phasen wurden mit Diethylether extrahiert (50 mL) und die vereinten organischen Phasen anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Petrolether/Ethylacetat = 3:1) gereinigt.

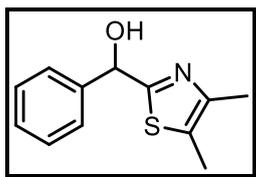

 $C_{11}H_{10}O_3$
 $190.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute	gelber Feststoff (0.12 g, 0.65 mmol, 36 %).
R_f-Wert	0.4 (PE/EtOAc = 3:1).
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ = 7.60 (dd, $^3J_{H,H}$ = 7.9, 1.5 Hz, 1H, H _{ar}), 7.07 (dd, 3J = 7.9, 1.5 Hz, 1H, H _{ar}), 7.00 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H, H _{ar}), 6.32 (m, 1H, C=CHH), 5.60 (m, 1H, C=CHH), 5.09 (t, $^3J_{H,H}$ = 1.4 Hz, 2H, CH ₂), 3.91 (s, 3H, OCH ₃).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃): δ = 182.2 (O=C), 152.0 (C _{ar}), 149.1 (C _{ar}), 138.7 (C=CH ₂), 122.8 (C _{ar}), 121.6 (C _{ar}), 119.2 (C _{ar}), 116.9 (C _{ar}), 77.4 (C=CH ₂), 71.8 (CH ₂), 56.4 (OCH ₃).

A.4.3 Synthese des *O*-methylierten Primäradduktes und Breslow-Intermediates

(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)(phenyl)methanol (**33**)⁵⁵

Zu einer Lösung aus 4,5-Dimethylthiazol **32** (6.2 g, 59 mmol, 1.2 Äquiv.) in Tetrahydrofuran wurde *n*-Buthyllithium (1.6 M in Hexan, 37 mL, 59 mmol, 1.2 Äquiv.) tropfenweise bei -78°C gegeben. Anschließend erfolgte die tropfenweise Zugabe der Lösung aus Benzaldehyd **31** (5.0 mL, 49 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (25 mL, 2 mL/mmol) bei -78°C . Das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei -78°C und danach 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von Ammoniumchlorid (wässrig, gesättigt, 100 mL) wurde die abgetrennte wässrige Phase mit Diethylether (3×100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das reine Produkt wurde durch Umkristallisation aus Diethylether/Petrolether erhalten.



$C_{12}H_{13}NOS$
 $219.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

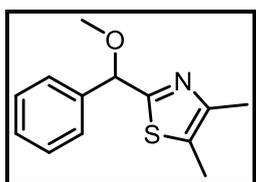
Ausbeute weißer Feststoff (7.8 g, 36 mmol, 73 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.39\text{--}7.37$ (m, 2H, $2\times\text{H}_{\text{ar}}$), $7.28\text{--}7.17$ (m, 3H, $3\times\text{H}_{\text{ar}}$), 5.85 (s, 1H, **CH**), 4.59 (br s, 1H, **OH**), 2.18 (s, 3H, **CH₃**), 2.16 (s, 3H, **CH₃**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.9$ (**NCS**), 147.5 (C_{ar}), 141.9 (C_{ar}), 128.6 (C_{ar}), 128.3 (C_{ar}), 127.2 (C_{ar}), 126.6 (C_{ar}), 73.4 (**CH**), 14.6 (**CH₃**), 11.4 (**CH₃**).

2-(Methoxy(phenyl)methyl)-4,5-dimethylthiazol (**34**)⁵⁵

Eine Suspension aus Natriumhydrid (60 % Dispersion in Mineralöl, 1.6 g, 40 mmol, 1.1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (38 mL, 1 mL/mmol) wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung aus Carbinol **33** (7.6 g, 35 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (35 mL, 1 mL/mmol) versetzt. Anschließend wurde Methyljodid (2.4 mL, 36 mmol, 1 Äquiv.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 17.5 h im auftauenden Eisbad gerührt. Nach der Zugabe von Ammoniumchlorid (wässrig, gesättigt, 100 mL) wurde die abgetrennte wässrige Phase mit Dichlormethan ($3\times 150\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das bereits saubere Produkt wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe verwendet.



$C_{13}H_{15}NOS$
 $233.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

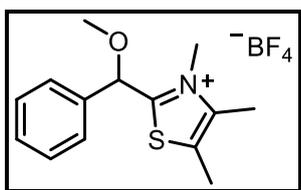
Ausbeute gelbe Flüssigkeit (7.9 g, 34 mmol, 97 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.44\text{--}7.42$ (m, 2H, H_{ar}), $7.34\text{--}7.23$ (m, 3H, H_{ar}), 3.42 (s, 3H, **OCH₃**), 2.26 (s, 6H, $2\times\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.6$ (NCS), 147.8 (C_{ar}), 140.0 (C_{ar}), 128.7 (C_{ar}), 128.3 (C_{ar}), 127.2 (C_{ar}), 126.9 (C_{ar}), 83.2 (**CH**), 57.5 (OCH_3), 14.8 (CH_3), 11.4 (CH_3).

2-(Methoxy(phenyl)methyl)-3,4,5-trimethylthiazol-3-iumtetrafluoroborat (**35**)¹⁵

Zu einer Lösung aus Thiazol **34** (7.9 g, 34 mmol, 1 Äquiv.) in Dichlormethan (68 mL, 2 mL/mmol) wurde Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (5.0 g, 34 mmol, 1 Äquiv.) bei 0 °C gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h im auftauenden Eisbad gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt durch mehrmaliges Waschen mit Diethylether (5×30 mL) erhalten.



$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{NOS}$

$335.17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute brauner Sirup (11.3 g, 34 mmol, quantitativ).

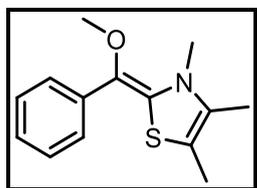
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.43$ (s, 5H, $5\times\text{H}_{\text{ar}}$), 5.90 (s, 1H, **CH**), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 3.44 (s, 3H, NCH_3), 2.44 (s, 3H, CH_3), 2.38 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.2$ (NCS), 144.0 (C_{ar}), 134.1 (C_{ar}), 130.8 (C_{ar}), 130.5 (C_{ar}), 129.6 (C_{ar}), 128.4 (C_{ar}), 78.8 (**CH**), 57.7 (NCH_3), 38.3 (OCH_3), 12.3 (CH_3), 12.0 (CH_3).

(*E*)- und (*Z*)-2-(Methoxy(phenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol (**36**)⁵⁶

Eine Lösung aus dem Thiazolium-Salz **35** (0.082 g, 0.24 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (4 mL, 17 mL/mmol) gelöst und mithilfe der *Freeze-Pump-Thaw* Methode (3 x) entgast. Natriumhydrid (60 % Dispersion in Mineralöl, 0.062 g, 0.18 mmol, 1.5 Äquiv.) wurde mit Petrolether (3×1 mL) gewaschen. Die Thiazolium-Lösung (2 mL, 0.12 mmol, 1 Äquiv.) wurde anschließend tropfenweise bei -78 °C hinzugegeben und mit Kalium-*tert*-butanolat (0.0041 g, 0.037 mmol, 0.3 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h

bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und 18 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Gefrierschrank gelagert. Der Umsatz wurde NMR-spektroskopisch überprüft, indem ein Aliquot der Reaktionslösung abgenommen, das Lösungsmittel unter Schutzgasatmosphäre entfernt und Benzol- d_6 hinzugegeben wurde.



$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NOS}$
 $247.36\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

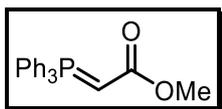
Ausbeute brauner Sirup (11.3 g, 34 mmol, quantitativ).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.83\text{--}7.80$ (m, 2H, H_{ar}), $7.44\text{--}7.42^*$ (m, 2H, H_{ar}), $7.32\text{--}7.28$ (m, 2H, H_{ar}), $7.23\text{--}7.19^*$ (m, 2H, H_{ar}), $7.03\text{--}6.96$ (m, $1\text{H}^*+1\text{H}$, $\text{H}_{\text{ar}}^*+\text{H}_{\text{ar}}$), 3.51^* (s, 3H, OCH_3), 3.35 (s, 3H, OCH_3), 2.99 (s, 3H, NCH_3), 2.42^* (s, 3H, NCH_3), 1.66^* (s, 3H, CH_3), 1.58 (s, 3H, CH_3), 1.30 (s, $3\text{H}^*+3\text{H}$, $\text{CH}_3^*+\text{CH}_3$). *Haupt-Stereoisomer.

A.4.4 Synthese des α,β -ungesättigten Methylesters

Methyl-(triphenylphosphoranyliden)acetat (51)⁶⁹

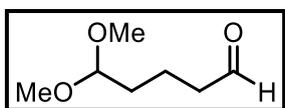
Zu einer Lösung aus Triphenylphosphin (30.0 g, 114 mmol, 1.1 Äquiv.) in Ethylacetat (200 mL, 1.8 mL/mmol) wurde eine Lösung aus Methyl-2-bromacetat (10.0 mL, 106 mmol, 1 Äquiv.) in Ethylacetat (50 mL, 0.47 mL/mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 17 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor es filtriert wurde. Der farblose Niederschlag wurde anschließend mit Diethylether (100 mL) gewaschen und in Dichlormethan (200 mL) gelöst. Nach Zugabe von Natriumhydroxid (1 M, 200 mL) wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan (2×100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Titelverbindung wurde durch Umkristallisation aus Ethylacetat erhalten.

C₂₁H₁₉O₂P334.35 g·mol⁻¹

- Ausbeute** farbloser, kristalliner Feststoff (26.1 g, 78 mmol, 74 %).
- ¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.68–7.61 (m, 6H, 6×H_{ar}), 7.54–7.51 (m, 3H, 3×H_{ar}), 7.48–7.42 (m, 6H, 6×H_{ar}), 3.51 (br s, 3H, OCH₃), 2.89, (br s, 1H, CH).
- ¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 133.1, 133.0, 132.1, 132.0, 128.9, 128.8.

5,5-Dimethoxypentanal (40)⁶¹

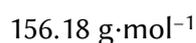
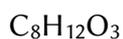
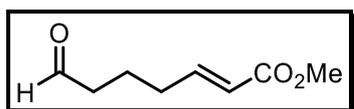
Durch eine Lösung aus Cyclopenten **39** (5.3 mL, 60 mmol, 1 Äquiv.) in einem Dichlormethan/Methanol-Gemisch (5:1, 180 mL, 3 mL/mmol) wurde Ozon bei –78 °C durchgeleitet. Nach 45 min wurde durch die blaue Lösung Sauerstoff durchgeleitet, bis sie sich nach weiteren 45 min entfärbte. Anschließend wurde *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (0.95 g, 5.0 mmol, 0.08 Äquiv.) hinzugegeben und die Lösung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Natriumhydrogencarbonat (1.6 g, 19 mmol, 0.3 Äquiv.) versetzt und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Dimethylsulfid (8.8 mL, 120 mmol, 2 Äquiv.) und 14 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der Vakuumdestillation bei 75–80 °C wurde die Titelverbindung mit Verunreinigungen erhalten.

C₇H₁₄O₃146.19 g·mol⁻¹

- Ausbeute** farblose Flüssigkeit (7.9 g).
- ¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.73 (t, ³J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, O=CH), 4.32 (t, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 1H, CH), 3.28 (s, 6H, 2×OCH₃), 2.44 (dt, ³J_{H,H} = 7.1, 1.5 Hz, 2H, CH₂), 1.69–1.56 (m, 4H, 2×CH₂).

Methyl-(E)-7-oxohept-2-enoat (41)⁶³

Zu einer Lösung aus Acetal **40** (7.9 g) in Dichlormethan (100 mL) wurde das Wittig-Salz **51** (20 g, 60 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 17.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Petrolether (75 mL) aufgenommen. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel des Filtrates unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene farblose Öl wurde in Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst und mit Salzsäure (wässrig, 1 M) versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch mit Diethylether (2×100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung wurde mithilfe einer Vakuumdestillation und anschließender Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat = 3:1) durchgeführt.



Ausbeute	farblose, ölige Flüssigkeit (1.3 g, 8.3 mmol, 14 % über 2 Stufen).
R_f-Wert	0.57 (PE/EtOAc = 3:1).
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ = 9.77 (t, ³ J _{H,H} = 1.4 Hz, 1H, O=CH), 6.92 (dt, ³ J _{H,H} = 15.7, 6.9 Hz, 1H, HC=CH-CO ₂ Me), 5.84 (dt, ³ J _{H,H} = 15.7, 1.6 Hz, 1H, HC=CH-CO ₂ Me), 3.72 (s, 3H, OCH ₃), 2.48 (td, ³ J _{H,H} = 7.2, 1.4 Hz, 2H, CH ₂), 2.25 (qd, ³ J _{H,H} = 7.1, 1.5 Hz, 2H, CH ₂), 1.80 (quint, ³ J _{H,H} = 7.4, 2H, CH ₂).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃): δ = 201.8 (O=CH), 167.0 (O=C-OMe), 148.0 (HC=CH-CO ₂ Me), 122.0 (HC=CH-CO ₂ Me), 51.6 (OCH ₃), 43.1 (CH ₂), 31.4 (CH ₂), 20.4 (CH ₂).

A.4.5 Duale Katalyse mit dem α,β-ungesättigten Methylester**Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV2)**

Zu einer Lösung aus dem α,β-ungesättigten Methylester **41** (2 mmol) im Lösungsmittel wurde der NHC-Präkatalysator **prä-B** (0.1 Äquiv.) und Base (0.1 Äquiv.) gegeben.

Anschließend erfolgte die Zugabe von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **C** (0.05 Äquiv.) und des Quenchers (1 Äquiv.). Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (30 mL) beendet und das Gemisch mit Diethylether (3×40 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Natriumchlorid (wässrig, gesättigt, 50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert.

Tabelle 6, Eintrag 1

Nach der AAV2 wurde eine Lösung aus **41** (0.35 g, 2.3 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 4.4 mL/mmol) mit **prä-B** (0.059 g, 0.23 mmol, 0.1 Äquiv.), Kaliumhydroxid (85 %, 0.22 g, 0.33 mmol, 0.1 Äquiv.) und **C** (0.086 g, 0.11 mmol, 0.05 Äquiv.) für 18 h bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels wurde eine gelbe Flüssigkeit (0.25 g) erhalten.

Tabelle 6, Eintrag 2

Nach der AAV2 wurde eine Lösung aus **41** (0.30 g, 1.9 mmol, 1 Äquiv.) in 2-Propanol (10 mL, 5.3 mL/mmol) mit **prä-B** (0.051 g, 0.20 mmol, 0.1 Äquiv.), Kaliumhydroxid (85 %, 0.20 g, 0.30 mmol, 0.1 Äquiv.) und **C** (0.075 g, 0.10 mmol, 0.05 Äquiv.) für 18 h bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung (Extraktion mit Dichlormethan) und Entfernen des Lösungsmittels wurde eine violette Flüssigkeit (0.29 g) erhalten.

Tabelle 6, Eintrag 3

Nach der AAV2 wurde eine Lösung aus **41** (0.32 g, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) in 2-Propanol (10 mL, 5.0 mL/mmol) mit **prä-B** (0.053 g, 0.21 mmol, 0.1 Äquiv.), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.030 mL, 0.20 mmol, 0.1 Äquiv.) und **C** (0.075 g, 0.10 mmol, 0.05 Äquiv.) für 16 h bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung (Extraktion mit Dichlormethan) und Entfernen des Lösungsmittels wurde eine violette Flüssigkeit (0.28 g) erhalten.

Tabelle 6, Eintrag 4

Nach der AAV2 wurde eine Lösung aus **41** (0.33 g, 2.1 mmol, 1 Äquiv.) in Dichlormethan (10 mL, 4.8 mL/mmol) mit **prä-B** (0.051 g, 0.20 mmol, 0.1 Äquiv.), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.030 mL, 0.20 mmol, 0.1 Äquiv.) und **C** (0.075 g, 0.10 mmol, 0.05 Äquiv.) für 17 h bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung (Extraktion mit Dichlormethan) und Entfernen des Lösungsmittels wurde eine violette Flüssigkeit (0.30 g) erhalten.

Tabelle 6, Eintrag 5

Nach der AAV2 wurde eine Lösung aus **41** (0.30 g, 1.9 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5.3 mL/mmol) mit **prä-B** (0.051 g, 0.20 mmol, 0.1 Äquiv.), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.030 mL, 0.20 mmol, 0.1 Äquiv.), **C** (0.075 g, 0.10 mmol, 0.05 Äquiv.) und Diisopropylethylamin (0.33 mL, 1.9 mmol, 1 Äquiv.) für 17 h bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels wurde eine gelbe Flüssigkeit (0.25 g) erhalten.

Tabelle 6, Eintrag 6

Nach der AAV2 wurde eine Lösung aus **41** (0.32 g, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5.0 mL/mmol) mit **prä-B** (0.054 g, 0.21 mmol, 0.1 Äquiv.), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.030 mL, 0.20 mmol, 0.1 Äquiv.), **C** (0.075 g, 0.10 mmol, 0.05 Äquiv.) und *meta*-Dinitrobenzol (0.34 g, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) für 17 h bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels wurde eine gelbe Flüssigkeit (0.62 g) erhalten.

Tabelle 6, Eintrag 7

Nach der AAV2 wurde eine Lösung aus **41** (0.32 g, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5.0 mL/mmol) mit **prä-B** (0.056 g, 0.22 mmol, 0.1 Äquiv.), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.033 mL, 0.22 mmol, 0.1 Äquiv.) für 16.5 h bei

Raumtemperatur gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels wurde eine gelbe Flüssigkeit (0.31 g) erhalten.

Tabelle 6, Eintrag 8

Nach der AAV2 wurde eine Lösung aus **41** (0.32 g, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5.0 mL/mmol) mit **prä-B** (0.056 g, 0.22 mmol, 0.1 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.033 mL, 0.22 mmol, 0.1 Äquiv.) für 17 h bei 40 °C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels wurde eine gelbe Flüssigkeit (0.32 g) erhalten.

Tabelle 6, Eintrag 9

Nach der AAV2 wurde eine Lösung aus **41** (0.31 g, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5.0 mL/mmol) mit **prä-B** (0.051 g, 0.20 mmol, 0.1 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.030 mL, 0.20 mmol, 0.1 Äquiv.) für 16 h bei 70 °C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels wurde eine braune Flüssigkeit (0.28 g) erhalten.

Tabelle 6, Eintrag 10

Nach der AAV2 wurde eine Lösung aus **61** (0.30 g, 1.9 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5.3 mL/mmol) mit **prä-B** (0.050 g, 0.19 mmol, 0.1 Äquiv.), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.029 mL, 0.19 mmol, 0.1 Äquiv.) und **C** (0.074 g, 0.10 mmol, 0.05 Äquiv.) für 16 h bei 70 °C unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels wurde eine gelbe Flüssigkeit (0.27 g) erhalten.

Tabelle 6, Eintrag 11

Nach der AAV2 wurde eine Lösung aus **41** (0.29 g, 1.9 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5.3 mL/mmol) mit **prä-B** (0.047 g, 0.19 mmol, 0.1 Äquiv.), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.028 mL, 0.19 mmol, 0.1 Äquiv.), **C** (0.070 g, 0.10 mmol, 0.05 Äquiv.) und Diisopropylethylamin (0.30 mL, 1.7 mmol, 0.9 Äquiv.) für 17.5 h bei 70 °C

unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels wurde eine gelbe Flüssigkeit (0.27 g) erhalten.

A.4.6 Duale Katalyse mit Pentafluorbenzaldehyd

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV3)

Zu einer Lösung aus dem NHC-Präkatalysator **prä-B** (1 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (1 Äquiv.) im Lösungsmittel wurde Pentafluorbenzaldehyd **43** (2 mmol) gegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **C** (0.025 Äquiv.) und Trimethylsilylacetylen (5 Äquiv.). Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (50 mL) beendet und das Gemisch mit Dichlormethan (3×50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Natriumchlorid (wässrig, gesättigt, 50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert.

Experiment 1

Nach der AAV3 wurde eine Suspension aus **prä-B** (0.52 g, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.30 mL, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5 mL/mmol) mit **43** (0.25 mL, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von **C** (0.037 g, 0.049 mmol, 0.025 Äquiv.) und Trimethylsilylacetylen (1.4 mL, 10 mmol, 5 Äquiv.) und das Reaktionsgemisch wurde 17.5 h bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels wurde ein brauner Sirup erhalten.

Experiment 2

Nach der AAV3 wurde eine Suspension aus **prä-B** (0.51 g, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.30 mL, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5 mL/mmol) mit **43** (0.25 mL, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) 2 h bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend

erfolgte die Zugabe von **C** (0.036 g, 0.048 mmol, 0.025 Äquiv.) und Trimethylsilylacetylen (1.4 mL, 10 mmol, 5 Äquiv.) und das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels wurde ein brauner Sirup erhalten.

Experiment 3

Nach der AAV3 wurde eine Suspension aus **prä-B** (0.52 g, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.30 mL, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5 mL/mmol) mit **43** (0.25 mL, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) 2 h bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von **C** (0.037 g, 0.049 mmol, 0.025 Äquiv.) und Trimethylsilylacetylen (1.4 mL, 10 mmol, 5 Äquiv.) und das Reaktionsgemisch wurde 17 h bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels wurde ein dunkelbrauner Feststoff erhalten.

A.4.7 Duale Katalyse mit Benzaldehyd und Trimethylsilyltriflat

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV4)

Zu einer Lösung aus dem NHC-Präkatalysator **prä-B** (1 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (1 Äquiv.) im Lösungsmittel wurde Benzaldehyd **31** (2 mmol) und Trimethylsilyltriflat (1.2 Äquiv.) gegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **C** (0.025 Äquiv.) und Trimethylsilylacetylen (5 Äquiv.). Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt, bevor Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in Tetrahydrofuran, 1 Äquiv.) addiert wurde. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert. Die anschließende Reinigung erfolgte säulenchromatographisch.

Tabelle 7, Eintrag 1

Nach der AAV4 wurde eine Suspension aus **prä-B** (0.52 g, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.30 mL, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5 mL/mmol) mit **31** (0.21 mL, 2.1 mmol, 1 Äquiv.) und Trimethylsilyltriflat (0.43 mL, 2.4 mmol, 1.2 Äquiv.) 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe

von **C** (0.038 g, 0.051 mmol, 0.025 Äquiv.) sowie Trimethylsilylacetylen (1.4 mL, 10 mmol, 5 Äquiv.) und das Reaktionsgemisch wurde 18.5 h bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Nach Addition von Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in Tetrahydrofuran, 1.9 mL, 1.9 mmol, 1 Äquiv.) wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die wässrige Aufarbeitung wurde durch Zugabe von Wasser (50 mL) und Extraktion mit Diethylether (3×70 mL) erzielt. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Petrolether/Ethylacetat = 5:1) gereinigt.

Tabelle 7, Eintrag 2

Nach der AAV4 wurde eine Suspension aus **prä-B** (0.52 g, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.30 mL, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5 mL/mmol) mit **31** (0.21 mL, 2.1 mmol, 1 Äquiv.) und Trimethylsilyltriflat (0.43 mL, 2.4 mmol, 1.2 Äquiv.) 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von $[\text{Ir}\{\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}\}_2(\text{dtbpy})]\text{PF}_6$ (0.054 g, 0.048 mmol, 0.025 Äquiv.) sowie Trimethylsilylacetylen (1.4 mL, 10 mmol, 5 Äquiv.) und das Reaktionsgemisch wurde 18.5 h bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Nach Addition von Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in Tetrahydrofuran, 2.0 mL, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Petrolether/Ethylacetat = 5:1) gereinigt.

Tabelle 7, Eintrag 3

Nach der AAV4 wurde eine Suspension aus **prä-B** (0.52 g, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.30 mL, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5 mL/mmol) mit **31** (0.21 mL, 2.1 mmol, 1 Äquiv.) und Trimethylsilyltriflat (0.43 mL, 2.4 mmol, 1.2 Äquiv.) 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von **C** (0.038 g, 0.051 mmol, 0.025 Äquiv.) sowie Trimethylsilylacetylen (1.4 mL, 10 mmol, 5 Äquiv.) und das Reaktionsgemisch wurde 25 h bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit einer blauen LED gerührt. Nach Addition von Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in Tetrahydrofuran, 2.0 mL, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) wurde

das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Petrolether/Ethylacetat = 5:1) gereinigt.

Tabelle 7, Eintrag 4

Nach der AAV4 wurde eine Suspension aus **prä-B** (0.51 g, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.30 mL, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5 mL/mmol) mit **31** (0.21 mL, 2.1 mmol, 1 Äquiv.) und Trimethylsilyltriflat (0.43 mL, 2.4 mmol, 1.2 Äquiv.) 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Trimethylsilylacetylen (1.4 mL, 10 mmol, 5 Äquiv.) und das Reaktionsgemisch wurde 27 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Addition von Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in Tetrahydrofuran, 2.0 mL, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Petrolether/Ethylacetat = 5:1) gereinigt.

Tabelle 7, Eintrag 5

Nach der AAV4 wurde eine Suspension aus **prä-B** (0.51 g, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0.30 mL, 2.0 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (10 mL, 5 mL/mmol) mit **31** (0.21 mL, 2.1 mmol, 1 Äquiv.) und Trimethylsilyltriflat (0.43 mL, 2.4 mmol, 1.2 Äquiv.) 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von **C** (0.038 g, 0.051 mmol, 0.025 Äquiv.) sowie Trimethylsilylacetylen (1.4 mL, 10 mmol, 5 Äquiv.) und das Reaktionsgemisch wurde 26.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Aufarbeitung wurde durch Zugabe von Ammoniumchlorid (wässrig, gesättigt, 40 mL) und Extraktion mit Diethylether (3×40 mL) erzielt. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Petrolether/Ethylacetat = 5:1) gereinigt.

B NHC-Boran-Addukte

B.1 Einleitung

Organische Verbindungen, die Bor als erstes Element der 13. Gruppe im Periodensystem enthalten, stellen eine wichtige Stoffklasse dar. Bekannte Reaktionen, in denen Borverbindungen zum Einsatz kommen, sind beispielsweise die Hydroborierung und die Suzuki-Kupplung. Analog zum trivalenten Borhydrid ist das Boratom im einfachsten Organoboran **52** sp^2 -hybridisiert und besitzt aufgrund des leeren p-Orbitals Eigenschaften einer Lewis-Säure (Abbildung 22). Neben der Elektrophilie können Organoborane jedoch auch nucleophile Eigenschaften aufweisen, die insbesondere bei Borylanionen **53** und Borylenen **54** angesichts des freien Elektronenpaares ausgeprägt sind.⁷⁰

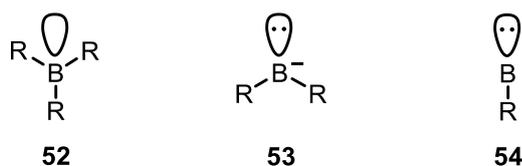


Abbildung 22. Beispiele für unterschiedliche Organoborane: das neutrale Boran **52**, das Borylanion **53** sowie das Borylen **54**.

Borane sind in der Regel sehr instabile und hochreaktive Verbindungen, weshalb zur besseren Handhabung Lewis-Säure-Base-Addukte gebildet werden. Die schwachen Lewis-Basen, wie etwa Tetrahydrofuran, tertiäre Amine, Dimethylsulfid oder Phosphine können dann in der Reaktion die reaktive Boran-Spezies freisetzen. Im Gegensatz zum Tetrahydroborat (BH_4^-), bei dem das Hydridion die Lewis-Base darstellt, sind diese Boran-Komplexe neutral.⁷¹ In diesem Zusammenhang wurden in jüngster Zeit NHC als Komplexierungspartner eingesetzt. G. H. Robinson *et al.* synthetisierten und charakterisierten 2007 den ersten NHC-Boran-Komplex.⁷² Diese äußerst stabilen Komplexe eröffneten den Weg zu neuen chemischen Reaktionen. Unter anderem können NHC-Boran-Komplexe Hydridtransfer-Reaktionen eingehen. D. M. Lindsay *et al.* konnten mithilfe von chiralen NHC-Boran-Addukten Ketone unter sehr milden Bedingungen asymmetrisch reduzieren, welches durch Lewis-Säuren begünstigt wird.⁷³ Die Komplexe spielen ebenfalls eine große Rolle in Reaktionen, die mit sogenannten „frustrierten Lewis-Paaren“ (FLP, engl. *frustrated Lewis pair*) in Verbindung stehen. Diese

Paare sind schwache Lewis-Säure-Base-Addukte, deren Interaktion aufgrund sterischer und elektronischer Aspekte eingeschränkt ist.⁷⁴ Die Gruppe um D. W. Stephan setzten NHC-Borenium-Salze für die Hydrierung von Iminen ein. Borenium-Kationen zeichnen sich durch zwei σ -Bindungen und der Koordination zu einem Liganden aus.^{76,75} Dabei bildeten der NHC-Borenium-Komplex zusammen mit dem Imin ein FLP, um molekularen Wasserstoff zu spalten. Das so entstandene NHC-Boran-Addukt konnte nun ein Hydrid auf das Iminiumion übertragen. Neben ionischen Reaktionen können NHC-Borane zudem radikalische Reaktionen eingehen. D. P. Curran *et al.* ist es gelungen, analog zu Barton-McCombie-Reaktionen Xanthate radikalisch zu desoxygenieren.⁷⁷ Im Bereich der makromolekularen Chemie kamen NHC-Boran-Komplexe nach E. Lacôte und J. Lalevée *et al.* als Co-Initiatoren für radikalische Polymerisationsreaktionen zum Einsatz.⁷⁸

Die vielfältige Anwendung schließt ebenfalls den Bereich der Photochemie ein. Dabei konnten beispielsweise kohlenstoff- und borzentrierte Radikale aus Organoboranen photochemisch erzeugt werden.⁷⁹ Speziell aus NHC-Boran-Komplexen wurden nach E. Lacôte und J. Lalevée *et al.* Diphenyldisulfid mithilfe eines organischen Farbstoffes homolytisch gespalten, woraufhin das gebildete Thiylradikal ein Wasserstoffatom abstrahierte, um ein NHC-Borylradikal zu generieren.⁸⁰ Die gleiche Gruppe entwickelte zudem NHC-Boryl-Mono- und Disulfide. Den Untersuchungen der photophysikalischen Eigenschaften zufolge konnte die Bor-Schwefel-Bindung entweder direkt homolytisch mittels UV-Licht gespalten werden oder mit sichtbarem Licht bei Verwendung eines Photosensibilisators.⁸¹ Für die direkte Anregung von Organoboranen sind zumeist energiereiche Lichtquellen erforderlich. Aus diesem Grund rückten Bor-Dipyrrromethene (BODIPYs) stärker in den Fokus, da diese Klasse der Fluorophore bereits mit sichtbarem Licht angeregt werden können (Abbildung 23). Neben der etablierten Verwendung in der Biochemie als Fluoreszenzlabel wurden diese in jüngster Zeit verstärkt in organischen Photoredoxreaktionen eingesetzt.⁷⁹

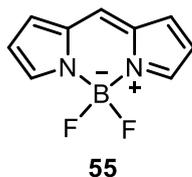
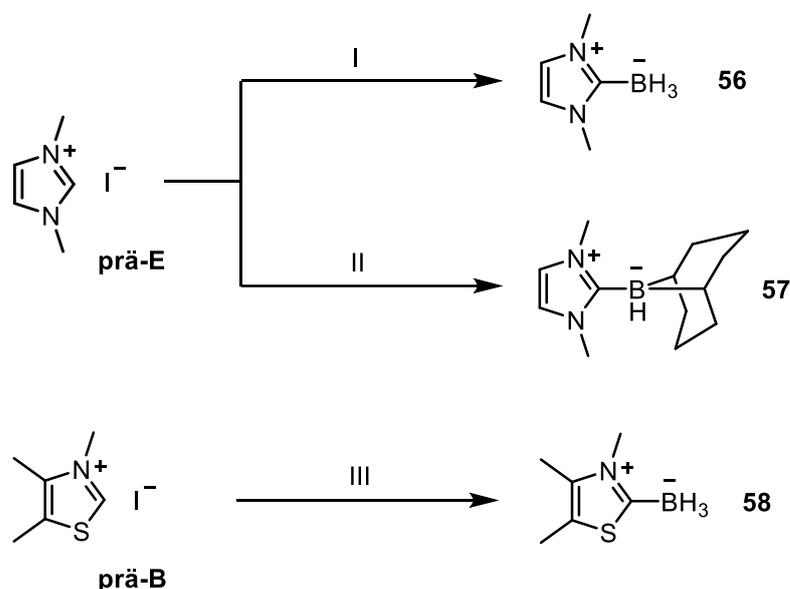


Abbildung 23. Grundgerüst eines Bor-Dipyrrromethens (BODIPY).

B.2 Ergebnisse und Diskussionⁱⁱⁱ

Der Einsatz von NHC zur Stabilisierung von Lewis-sauren Boranen war der Ausgangspunkt in der Entwicklung einer einzigartigen Stoffklasse, die vielfältige Reaktionsmöglichkeiten bietet. Insbesondere die Verknüpfung mit photochemischen Transformationen stellt ein interessantes Forschungsgebiet dar. Aus diesem Grund lag der Fokus in dieser Arbeit auf die umfassende Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von sowohl bekannten als auch neuartigen NHC-Boran-Komplexen. Damit sollte primär die direkte elektronische Anregung dieser Addukte untersucht werden, um den Einsatz in radikalischen Photoredoxreaktionen zu prüfen. Aufgrund der bekannten Problematik, dass die direkte Anregung von Organoboranen in der Regel viel Energie bedarf, könnte die strukturelle Modifikation der NHC-Boran-Komplexe oder die Kombination mit geeigneten Photosensibilisatoren die Energieeffizienz der photochemischen Reaktionen verbessern. Für die Studien wurden zunächst drei unterschiedliche Addukte synthetisiert (Schema 15).



Schema 15. Synthese der NHC-Boran-Komplexe **56**, **57** und **58**. I: NaHMDS, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; BH_3 -THF, Rt, 19 h, 57 %. II: NaHMDS, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; 9-BBN, Rt, 22 h, 41 %. III: NaHMDS, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; BH_3 -THF, Rt, 18 h, 64 %.

Als NHC-Grundgerüst wurde Dimethylimidazolium-Salz **prä-E** und Trimethylthiazolium-Salz **prä-B** verwendet. Die Salze wurden im ersten Schritt mit der starken Base Natriumhexamethyldisilazid deprotoniert und anschließend mit dem

ⁱⁱⁱ Unveröffentlichte Ergebnisse.

entsprechenden Boran umgesetzt. Gemäß M. Malacria *et al.*⁸² wurde zur Darstellung von **56** der Boran-Tetrahydrofuran-Komplex verwendet, wobei das Tetrahydrofuran in einer nucleophilen Substitution durch Dimethylimidazolylden ausgetauscht wurde (57 % Ausbeute). Die Synthese von **57** erfolgte nach D. W. Stephan *et al.*⁷⁶ sowie D. P. Curran *et al.*⁸³ mit einer Ausbeute von 41 %, wobei das als Dimer vorliegende 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) eingesetzt wurde. Der neuartige, Thiazol-basierte Komplex **58** wurde analog zur Synthese von **56** mit dem Boran-Tetrahydrofuran-Komplex hergestellt (64 % Ausbeute).

Die strukturellen Auswirkungen der unterschiedlichen NHC-Boran-Addukte auf die Lichtabsorption wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht (Abbildung 24, links). Es ist ersichtlich, dass sowohl das NHC-Grundgerüst als auch das Boran die Wellenlänge beeinflussen. Beim Vergleich der Komplexe **56** und **57** wird eine breitere Absorption mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan beobachtet, die sich bis zu einer Wellenlänge von 275 nm erstreckt. Einen deutlich größeren Einfluss nimmt jedoch die NHC-Struktur auf die Absorption. Das Thiazolylden-Boran weist mit einem Absorptionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 261 \text{ nm}$ eine Rotverschiebung auf. Zur Analyse der Übergänge wurden die entsprechenden UV-Vis-Spektren computerchemisch berechnet und mithilfe der Populationsanalysen die beteiligten Molekülorbitale visualisiert. Dabei zeigten die berechneten UV-Vis-Spektren eine gute Übereinstimmung beim Vergleich der Absorptionen der drei NHC-Borane untereinander (Abbildung 24, rechts). Alle Absorptionsmaxima sind jedoch in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben.

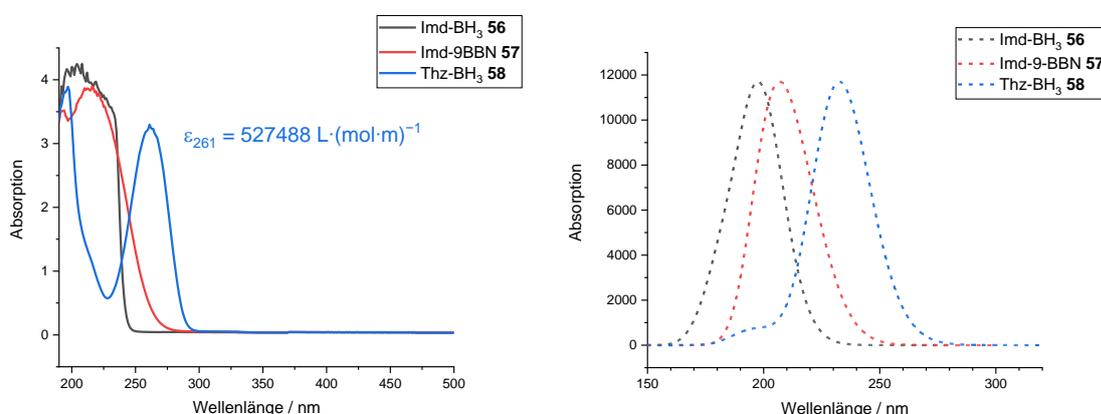


Abbildung 24. Links: Experimentelle UV-Vis-Spektren der NHC-Boran-Komplexe Imd-BH₃ **56** (1.25 mM in Acetonitril), Imd-9BBN **57** (0.625 mM in Acetonitril) und Thz-BH₃ **58** (0.625 mM in Acetonitril) mit dem entsprechenden Extinktionskoeffizienten am Absorptionsmaximum für **58**. Rechts: Computerchemisch berechnete UV-Vis-Spektren auf dem Theorielevel M06-2X/6-311+G** (Acetonitril).

Im Hinblick auf die Molekülorbitale, die bei der elektronischen Anregung beteiligt sind, ist ebenfalls ein Unterschied erkennbar (Abbildung 25). Während bei beiden Imidazolyliiden-Komplexen die Anregung größtenteils aus dem HOMO oder HOMO-1 in das zweit- oder drittniedrigste, unbesetzte Orbital erfolgt, findet der intensivste Übergang beim Thiazolyliiden-Komplex von dem HOMO in das LUMO statt. Die ermittelten Übergänge stimmen daher mit den gemessenen Absorptionsmaxima überein.

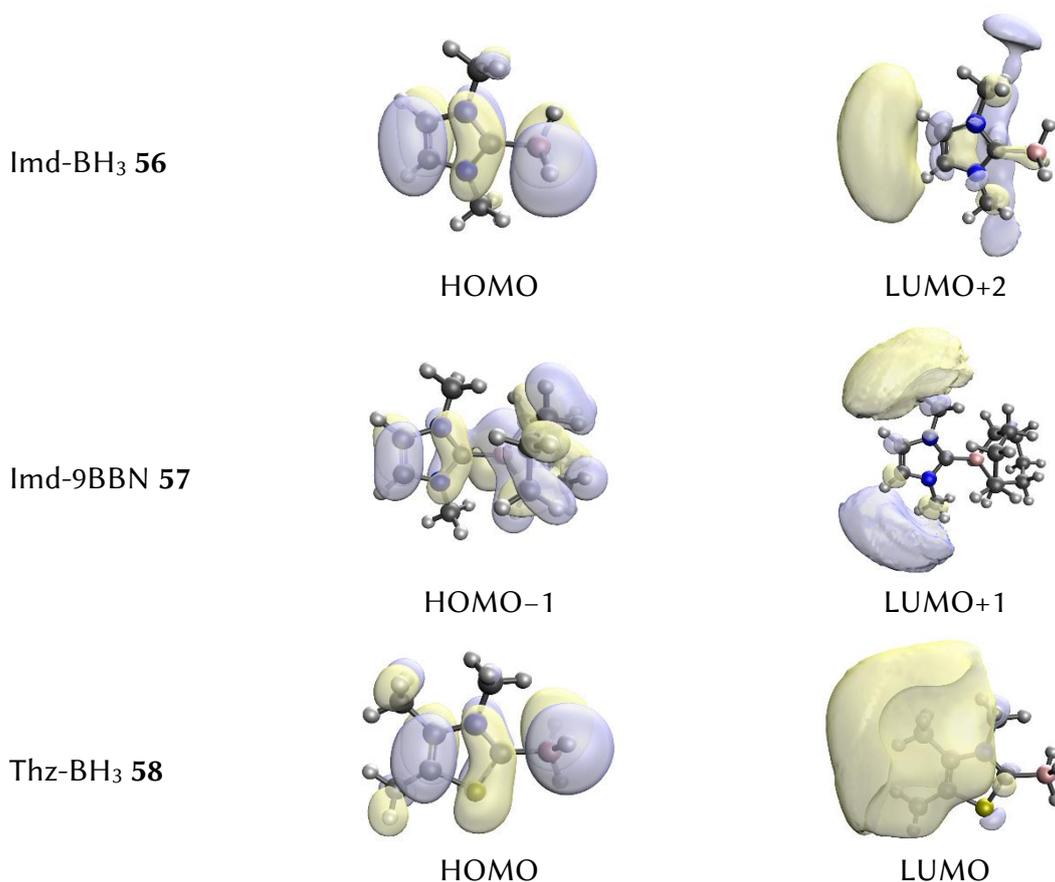


Abbildung 25. Visualisierung der an der elektronischen Anregung maßgeblich beteiligten Molekülorbitale der NHC-Boran-Komplexe **56**, **57** und **58**. Die Populationsanalysen wurden auf dem Theorielevel M06-2X/6-311+G** (Gasphase) durchgeführt.

Da die NHC-Boran-Komplexe gemäß UV-Vis-Spektren ausschließlich im ultravioletten Bereich absorbieren, wurden computerchemisch weitere Thiazolyliiden-Boran-Derivate untersucht, die potenziell durch sichtbares Licht angeregt werden können. In Abbildung 26 (links) sind die berechneten UV-Vis-Spektren dargestellt. Bei Substitution der *N*-Methylgruppe durch eine Benzyl- oder Mesitylgruppe (**59** und **60**) wurde keine Veränderung der Absorption festgestellt. Aus diesem Grund wurde das π -System direkt am Thiazolring mithilfe von Aromaten erweitert. Im Falle des Benzothiazolyliiden-Boran-Adduktes **61** wurde eine Verbreiterung des Absorptionspeaks beobachtet. Das UV-Vis-

Spektrum des Naphthothiazolyliiden-Boran-Komplexes **62** wies dabei eine deutlich ausgeprägtere Verbreiterung auf, die eine Wellenlänge bis 375 nm erreicht. Die beteiligten Molekülorbitale erstrecken sich entsprechend über das gesamte System (Abbildung 26, rechts). Es wurde zudem ein Komplex untersucht, der auf Seiten der Boran-Einheit Phenylgruppen trägt (**63**). Diese beeinflussen die Absorption jedoch nur geringfügig.

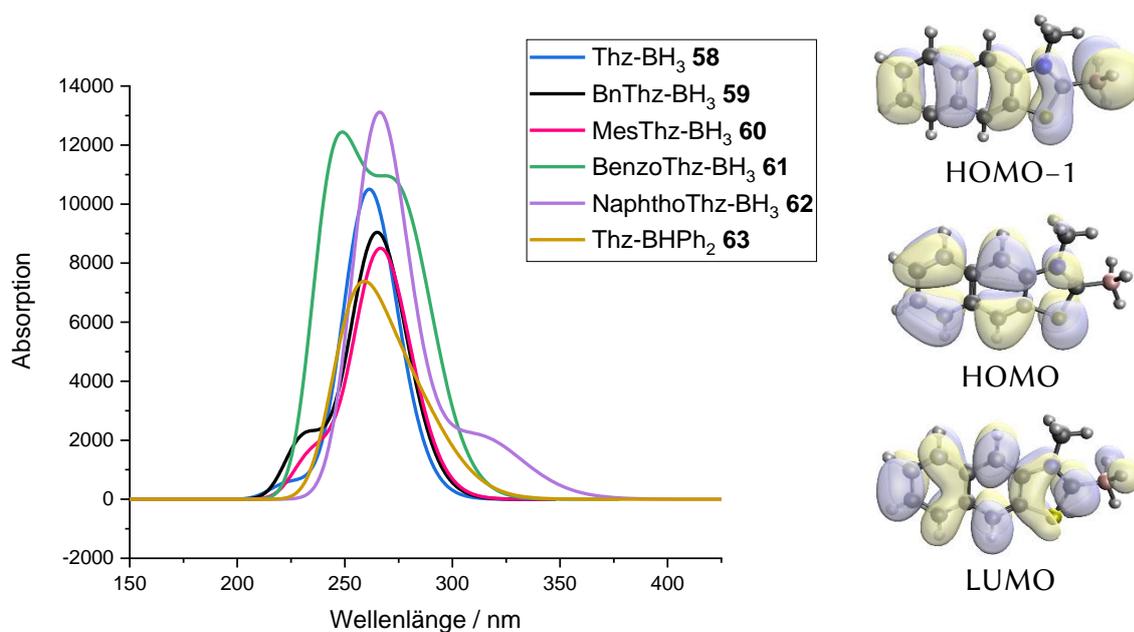


Abbildung 26. Links: Computerchemisch berechnete UV-Vis-Spektren unterschiedlicher Thiazolyliiden-Boran-Derivate auf dem Theorielevel M06-2X/6-311+G** (Gasphase). Die Wellenlängen wurden auf das experimentelle Absorptionsmaximum von **58** referenziert (261 nm). Rechts: Computerchemisch berechnete Molekülorbitale von **62** auf dem Theorielevel M06-2X/6-311+G** (Gasphase).

Neben der eigenen Photoaktivität der NHC-Boran-Komplexe wurde ebenfalls die Wechselwirkung mit einem Photokatalysator untersucht. In diesem Zusammenhang wurden Fluoreszenz-Quenching-Experimente mit dem Ruthenium-Katalysator **C** durchgeführt (Abbildung 27, Abbildung 123 und Abbildung 124). Die daraus ermittelten Quenchingkonstanten sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

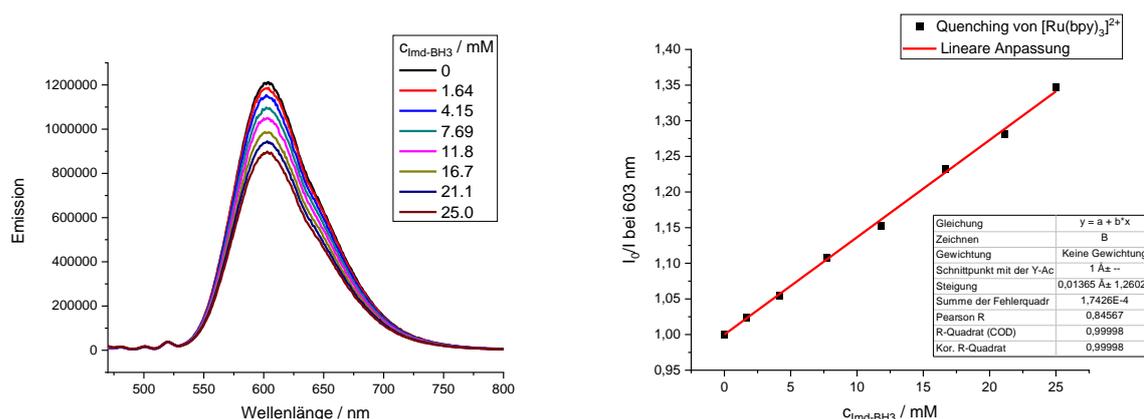


Abbildung 27. Links: Emissionsspektren des Photokatalysators **C** in Abhängigkeit der Konzentration des Imidazolyliiden-Boran-Komplexes **56** in Acetonitril. Anregung bei 450 nm (Schlitzbreite: 6 nm), Emission bei 470–800 nm (Schlitzbreite: 6 nm). Rechts (Stern-Volmer-Diagramm): Die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der maximalen Intensität bei 603 nm wurden gegen die Konzentration aufgetragen und linear angepasst ($R^2 = 0.99$).

Tabelle 8. Die Stern-Volmer-Konstanten K_{sv} und Quenchingkonstanten k_q wurden aus den Fluoreszenz-Quenching-Experimenten mit den Photokatalysatoren **C** und NHC-Boran-Komplexe **61**, **62** sowie **63** in Acetonitril ermittelt.

Eintrag	PC	$c / \mu\text{M}$	Q	c / M	$K_{sv} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k_q / \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$
1		5	56	0.1	13.7	$3.90 \cdot 10^7$
2	C	5	57	0.1	5.84	$1.67 \cdot 10^7$
3		5	58	0.1	11.1	$3.17 \cdot 10^7$

Beim Vergleich der ermittelten Quenching-Konstanten wurde festgestellt, dass der Imidazolyliiden-Boran-Komplex **56** die Fluoreszenz von **C** mit der größten Quenchingkonstante auslöscht. Geringfügig langsamer verläuft das Quenching mit dem Thiazol-basierten Addukt **58**. Der 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-Komplex **57** hingegen reagiert im Vergleich auffallend langsam mit **C**. Dabei spielt höchstwahrscheinlich die Molekülgröße eine entscheidende Rolle, denn das dynamische Quenching steht mit der Diffusion in Verbindung.⁸⁴ Konkret bedeutet dies, dass Quencher-moleküle mit einem größeren Radius langsamer zum Fluorophor diffundieren, bevor es zum Zusammenstoß kommt und die Quenchinggeschwindigkeit daher niedriger ist als bei kleineren Molekülen. Neben der Wechselwirkung mit einem fluoreszierenden Photokatalysator wurde überdies die eigene Fluoreszenz der Addukte überprüft. Es konnten jedoch in allen drei Fällen keine fluoreszierenden Eigenschaften ermittelt werden.

Da die Quenchingkonstanten verglichen zum Experiment mit dem Breslow-Intermediat **36** (Abschnitt A.2.2) deutlich geringer waren, wurden die Organoborane hinsichtlich ihrer Redoxpotentiale genauer untersucht. Ziel war es, mithilfe der ermittelten Redoxpotentiale einen Photokatalysator zu finden, der eine größere Wechselwirkung mit den NHC-Boran-Komplexen aufweist. Die gemessenen Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 28 dargestellt und die entsprechenden Peakpotentiale in Tabelle 9 zusammengefasst. Die ermittelten Peakpotentiale wurden gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Paar referenziert und zur besseren Vergleichbarkeit in Potentiale gegen die gesättigte Kalomelektrode umgewandelt. Den Ergebnissen zufolge wiesen die Imidazolyriden-basierten Addukte keine Reduktionspeaks auf. Dabei war auffällig, dass bei **56** ausschließlich ein anodisches Peakpotential beobachtet wurde, während bei **57** zwei detektiert wurden.

Tabelle 9. Zusammenfassung der aus den Cyclovoltammogrammen ermittelten Peakpotentiale der NHC-Boran-Komplexe **56**, **57** und **58** sowie Ferrocen als Referenz. Die Potentiale in V vs Fc/Fc⁺ wurden umgewandelt in V vs SCE mit dem Faktor +0.400 V.⁸⁵

Komplex	Peakpotential / V	Peakpotential Fc/Fc ⁺ / V	Potential / V vs Fc/Fc ⁺	Potential / V vs SCE
Imd-BH ₃ 56	+1.495	+0.906 / +0.982	+0.551	+0.951
Imd-9BBN 57	+1.224 / +2.498	+0.987 / +1.063	+0.199 / +1.473	+0.599 / +1.873
Thz-BH ₃ 58	-2.165 / +1.556	+0.856 / +0.942	-1.266 / +0.657	-1.666 / +1.057

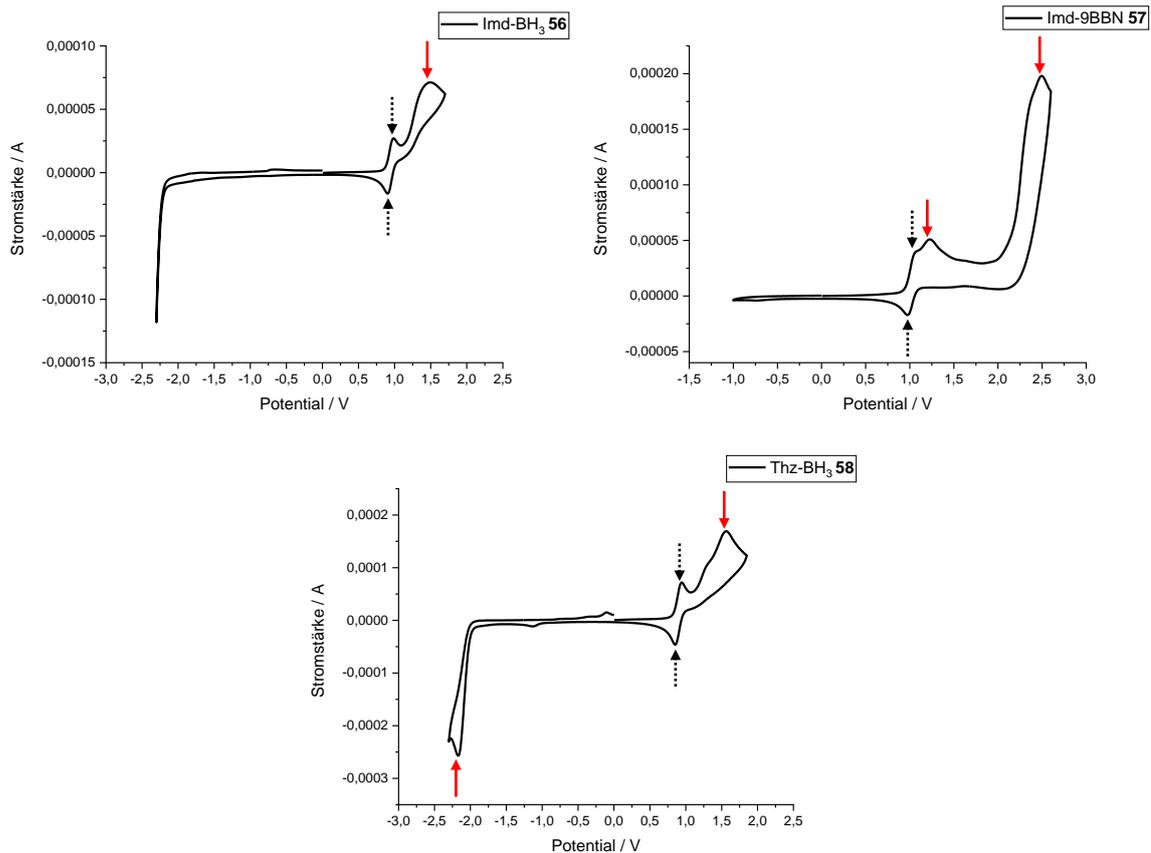


Abbildung 28. Cyclovoltammogramme der NHC-Boran-Komplexe **56** (links oben, 3.0 mM in Acetonitril), **57** (rechts oben, 3.1 mM in Acetonitril) und **58** (unten, 3.5 mM in Acetonitril) mit Ferrocen als Referenz (gestrichelte Pfeile). Scangeschwindigkeit: $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Im Vergleich dazu ist bei **58** sowohl ein anodisches als auch kathodisches Peakpotential sichtbar. Aufgrund der größeren Elektronenaffinität von Schwefel gegenüber Stickstoff könnte das Thiazol-Gerüst die oxidativen Eigenschaften des Komplexes dadurch verändern. Werden die maximalen positiven Potentiale untereinander verglichen, spiegelt sich darin der Trend der Quenchingkonstanten wider. Demzufolge kann **56** am leichtesten oxidiert werden, weswegen die Reaktion mit dem Photokatalysator **C** vermutlich am schnellsten verläuft, gefolgt von **58** und **57**. Zudem lässt sich aus den Ergebnissen ableiten, dass die Verwendung eines Photokatalysators mit größerem Oxidationspotential die Oxidation bzw. Reduktion der NHC-Boran-Komplexe verbessern könnte.

Im Zuge der Untersuchungen zu den elektrochemischen Eigenschaften wurden ebenfalls Spektroelektro-Experimente durchgeführt. Dabei wurde die Veränderung der UV-Vis-Spektren sowohl bei positiver als auch negativer Scanrichtung analysiert. Bei den

Messungen des Imidazolylden-Boran-Komplexes **56** wurden in positiver Richtung geringe Veränderungen der Absorptionsbande beobachtet (Abbildung 29).

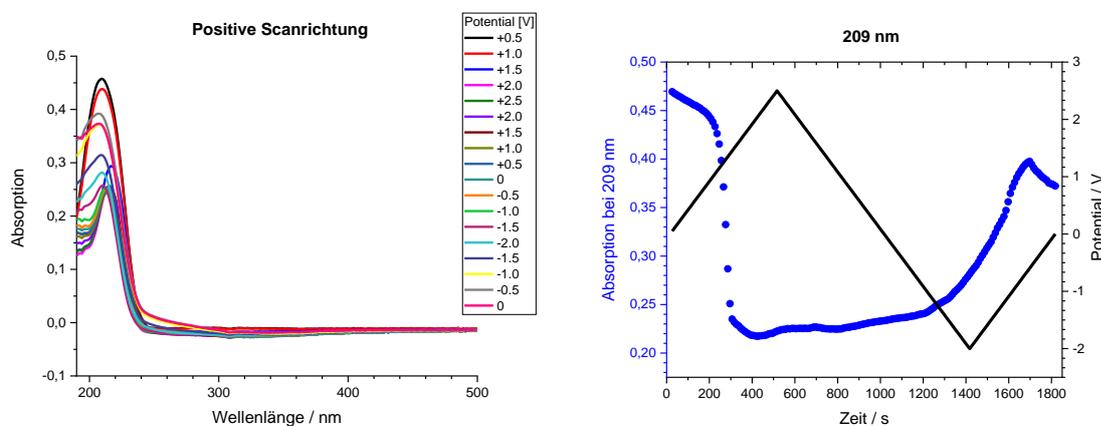


Abbildung 29. Links: UV-Vis-Spektren des Imidazolylden-Boran-Komplexes **56** (3,0 mM in Acetonitril) bei unterschiedlichen Potentialen in positiver Scanrichtung. Potentialschritt: 0,05 V, Scangeschwindigkeit: $0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Rechts: Auftragung der Absorptionen bei 209 nm sowie der angelegten Potentiale gegen die Zeit.

Die Intensität des Absorptionsmaximums nahm bei 209 nm zunächst ab, blieb ungefähr zwischen +2,0 V und -1,5 V vergleichsweise stabil und nahm anschließend wieder zu. Werden die UV-Vis-Spektren im Detail betrachtet, kann eine geringe Rotverschiebung der Absorptionsbande festgestellt werden. Diese Beobachtung deutet zusammen mit dem Cyclovaltomogramm auf einen reversiblen Oxidationsprozess von **56** hin. Im Gegensatz dazu zeigten die Spektroelektro-Messungen bei negativer Scanrichtung eine deutliche Veränderung des Absorptionsspektrums (Abbildung 30). Daher wurden insbesondere die Absorptionsintensitäten bei 209 nm, 254 nm, 294 nm und 390 nm genauer untersucht (Abbildung 31). Aus den Verläufen der Auftragungen kann ein Zusammenhang zwischen den ersten drei Absorptionsbanden abgeleitet werden. Aufgrund der Überlappung sind die Kurven allerdings nur eingeschränkt miteinander vergleichbar.

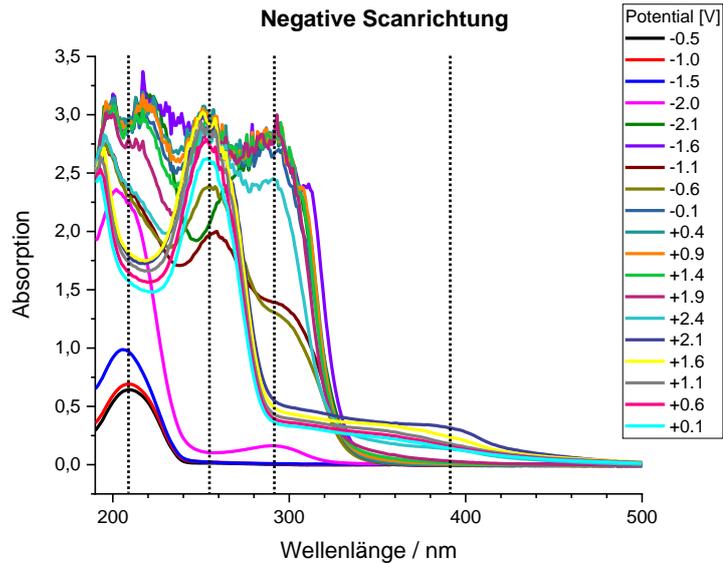


Abbildung 30. UV-Vis-Spektren des Imidazolyliden-Boran-Komplexes **56** (3.0 mM in Acetonitril) bei unterschiedlichen Potentialen in negativer Scanrichtung. Potentialschritt: 0.05 V, Scangeschwindigkeit: $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

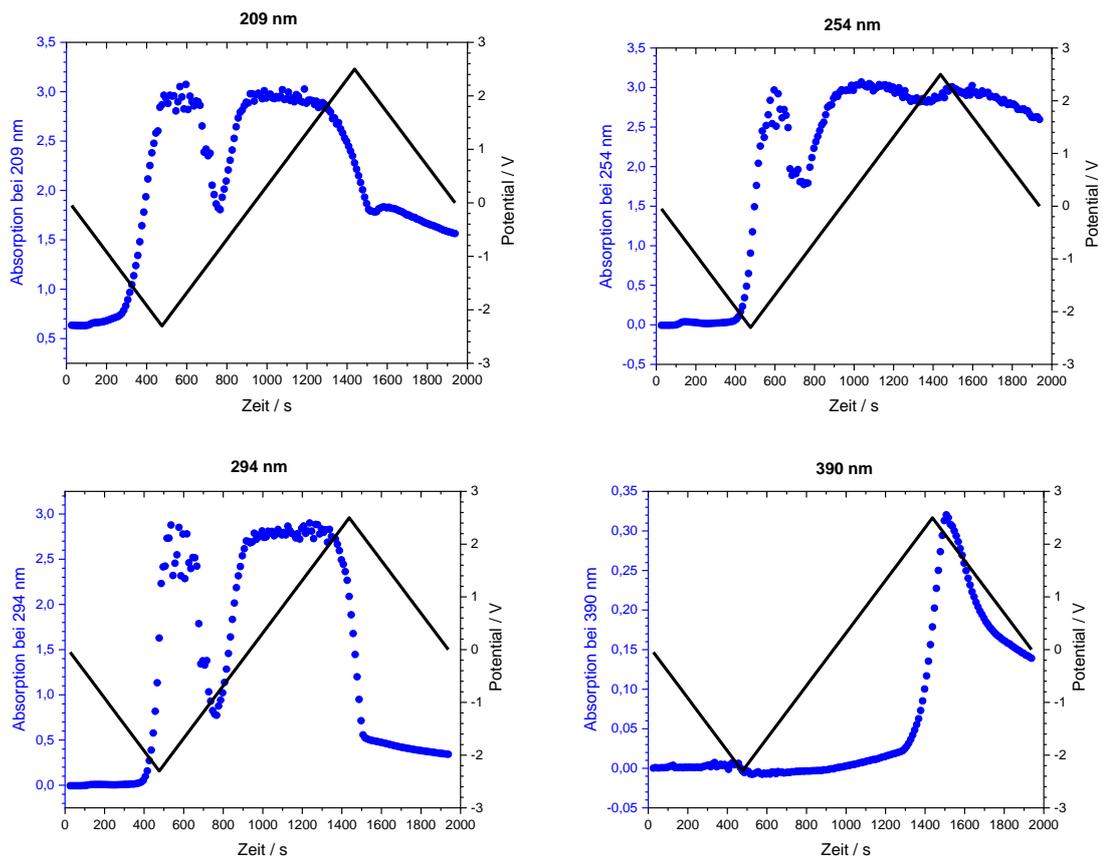
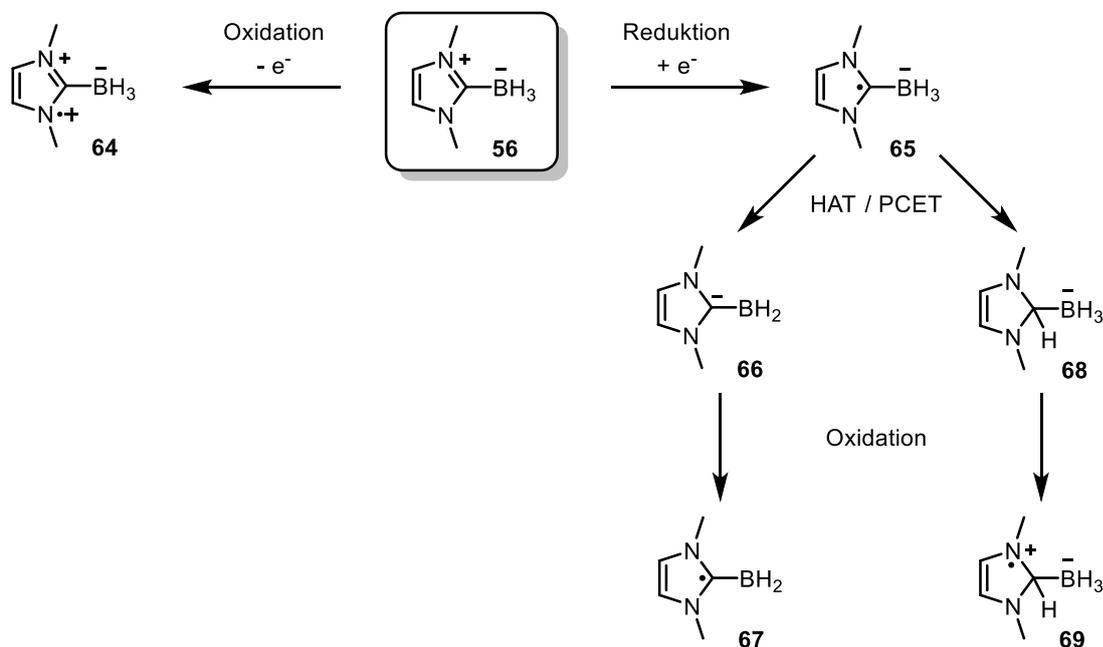


Abbildung 31. Imidazolyliden-Boran-Komplex **56** (3.0 mM in Acetonitril): Auftragung der Absorptionen bei 209 nm (links oben), 254 nm (rechts oben), 294 nm (links unten) und 390 nm (rechts unten) sowie der angelegten Potentiale gegen die Zeit.

Diese Intensitäten stiegen zunächst exponentiell an, bis ein Potential von -2.3 V erreicht wurde und nahmen anschließend wieder ab. Sobald das Potential einen positiven Wert annahm, sind die Intensitäten erneut angestiegen, kurze Zeit konstant geblieben und wieder gesunken. Zum Schluss bildete die bei 254 nm absorbierende Verbindung die Hauptspezies. Anders verhielt sich die Absorption bei 390 nm. Die Intensität blieb bis ungefähr 0 V konstant, bevor ein starker Anstieg und anschließender Abfall beobachtet wurde. Da sich der Kurvenverlauf von den anderen unterscheidet, wurde vermutlich eine neue Spezies gebildet, die im längerwelligen Bereich absorbiert. Zur Identifizierung dieser Verbindung wurden Intermediate postuliert, die bei elektrochemischen Redoxprozessen von **56** entstanden sein könnten (Schema 16).



Schema 16. Postulierte Intermediate bei elektrochemischen Redoxreaktionen von Imidazolyden-Boran **56**.

Imidazolyden-Boran **56** könnte sowohl zum Radikal **64** oxidiert als auch zu **65** reduziert werden. Da der reduktive Prozess mehrere neue Absorptionsbanden hervorbrachte, sind Folgereaktionen des Radikals **65** denkbar. Unter anderem könnte entweder ein HAT oder ein PCET zum Anion **66** oder **68** stattfinden. Die anschließende Oxidation könnte dabei neue radikalische Spezies **67** und **69** bilden. Im Nachfolgenden sind die computerchemisch berechneten UV-Vis-Spektren aller in Schema 16 postulierten Intermediate aufgeführt (Abbildung 32).

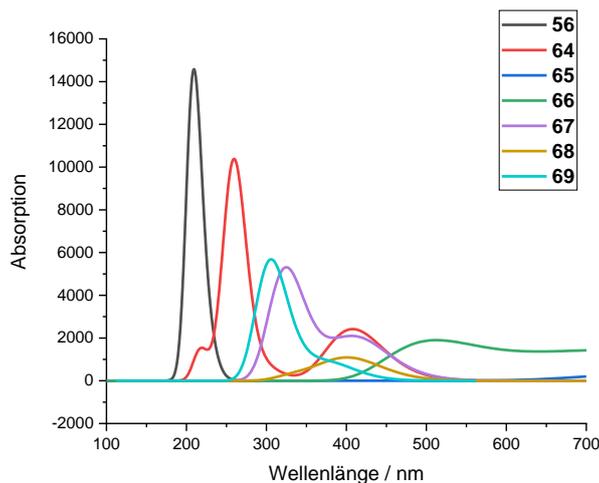


Abbildung 32. Computerchemisch berechnete UV-Vis-Spektren unterschiedlicher Imidazolyliiden-Boran-Derivate auf dem Theorielevel (u)M06-2X/6-311+G** (Gasphase). Die Wellenlängen wurden auf das experimentelle Absorptionsmaximum von **56** referenziert (209 nm).

Bei der Oxidation von Imidazolyliiden-Boran **56** wird das Radikal **64** gebildet, welches laut Computerchemie bei etwa 260 nm sowie 410 nm absorbiert. Im Hinblick auf die Spektroelektro-Messungen (Abbildung 29, links), in der eine geringe Rotverschiebung beobachtet wurde, könnte es sich bei der neuen Spezies um das postulierte Radikal **64** handeln. Jedoch wurde bei den Experimenten keine weitere Absorptionsbande im längerwelligen Bereich detektiert. Im Gegensatz dazu befindet sich das computerchemisch berechnete Absorptionsmaximum des Radikals **65**, welches aus der direkten Reduktion von **56** gebildet wird, im Infrarotbereich bei etwa 1930 nm. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Bereich nicht in der Abbildung dargestellt. Wird im Zuge der Folgereaktion formal ein Wasserstoffatom entfernt, entsteht das Anion **66** mit einer theoretischen Absorption bei 510 nm und außerhalb des sichtbaren Bereichs. Das bei der nachfolgenden Oxidation generierte Radikal **67** absorbiert hingegen bei etwa 325 nm und 410 nm. Dem anderen Pfad zufolge, wenn **65** formal als Wasserstoffatom-Akzeptor fungiert, bildet sich Anion **68** mit einem berechneten Absorptionsmaximum von 400 nm. Die Oxidation könnte daraufhin Radikal **69** erzeugen. Die bei den Spektroelektro-Messungen beobachtete Spezies mit einer Absorption bei 390 nm könnte somit durchaus mit Intermediaten nach einem HAT oder PCET in Verbindung stehen. Die eindeutige Identifizierung war jedoch allein aus den computerchemischen Analysen nicht möglich.

Analog dazu wurden ebenfalls Spektroelektro-Messungen mit dem Imidazolylden-Boran 57 durchgeführt. Die Ergebnisse in positiver Scanrichtung sind in Abbildung 33 dargestellt.

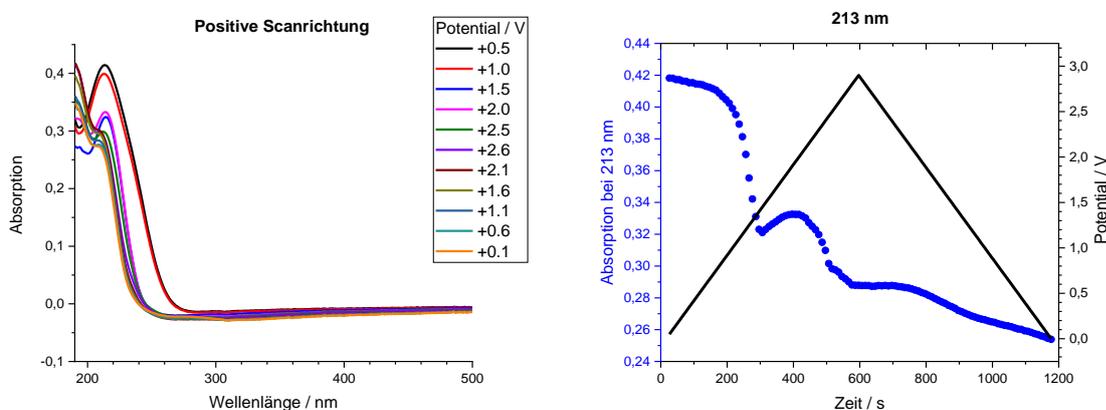


Abbildung 33. Links: UV-Vis-Spektren des Imidazolylden-Boran-Komplexes 57 (3.1 mM in Acetonitril) bei unterschiedlichen Potentialen in positiver Scanrichtung. Potentialschritt: 0.05 V, Scangeschwindigkeit: $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Rechts: Auftragung der Absorptionen bei 213 nm sowie der angelegten Potentiale gegen die Zeit.

Es wurden keine neuen Absorptionsbanden während der Messung beobachtet. Die Absorptionsintensität bei 213 nm nahm dabei stetig im Verlauf der angelegten Potentialen ab. Die Experimente in negativer Scanrichtung wiesen hingegen eindeutige Veränderungen im Absorptionsspektrum auf (Abbildung 34).

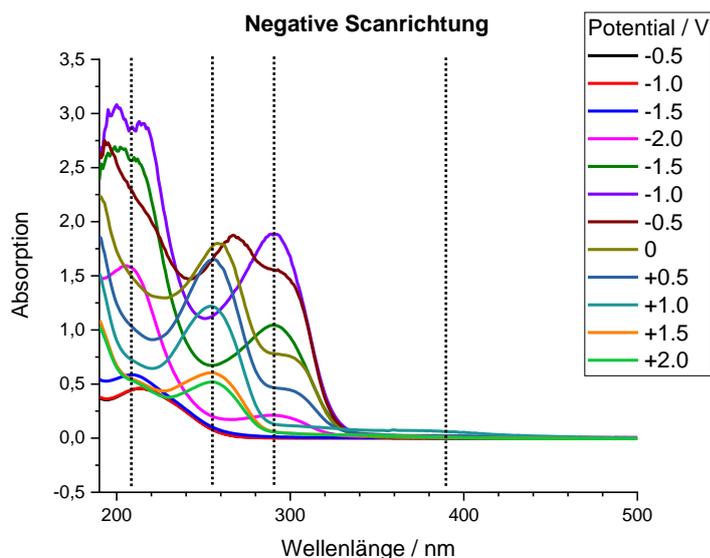


Abbildung 34. UV-Vis-Spektren des Imidazolylden-Boran-Komplexes 57 (3.1 mM in Acetonitril) bei unterschiedlichen Potentialen in negativer Scanrichtung. Potentialschritt: 0.05 V, Scangeschwindigkeit: $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Da die UV-Vis-Spektren mehrere neue Absorptionsmaxima zeigten, deren Wellenlängen mit dem Experiment von 56 vergleichbar sind, wurde der Fokus auf die Absorptionen bei 213 nm, 254 nm, 294 nm und 390 nm gelegt. Die entsprechenden Auftragungen der Intensitäten gegen die Zeit sind in Abbildung 35 aufgeführt.

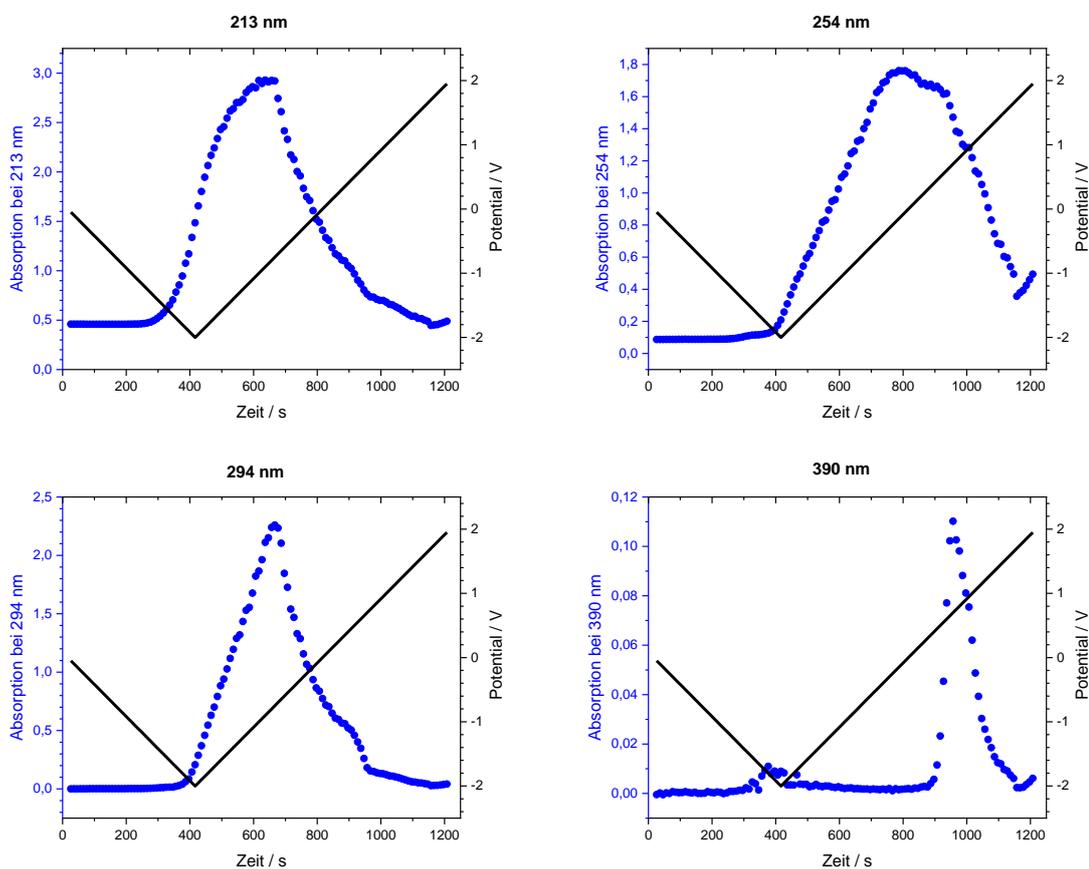
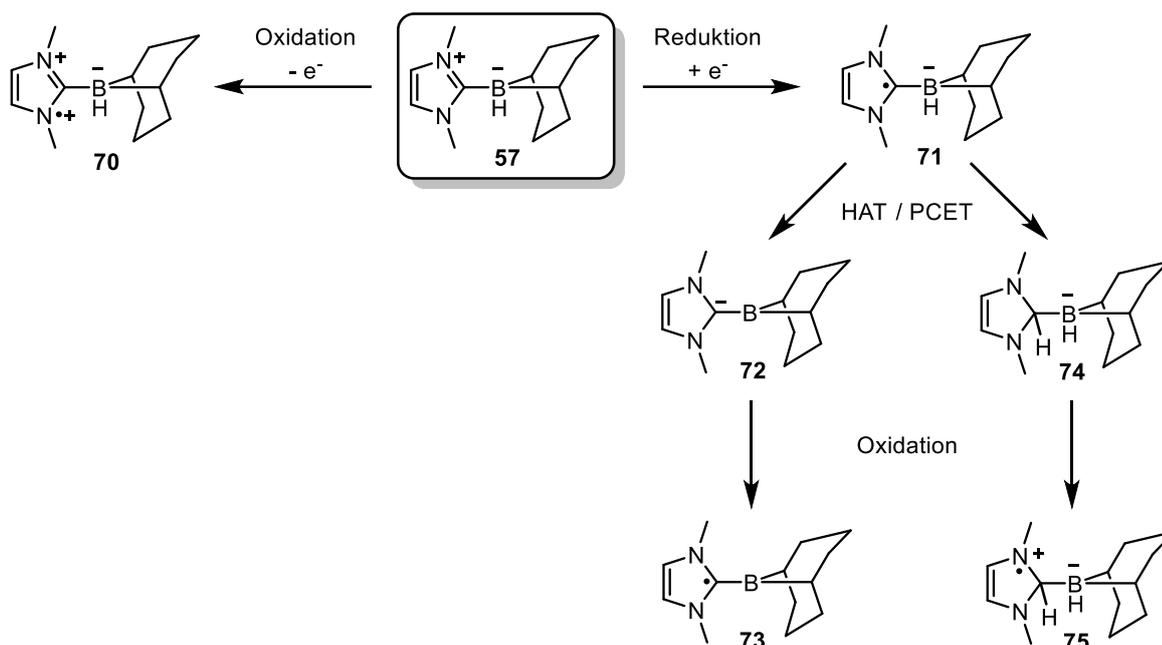


Abbildung 35. Imidazolyliiden-Boran-Komplex 57 (3.1 mM in Acetonitril): Auftragung der Absorptionen bei 213 nm (links oben), 254 nm (rechts oben), 294 nm (links unten) und 390 nm (rechts unten) sowie der angelegten Potentiale gegen die Zeit.

Die Verläufe deuten auf einen Zusammenhang zwischen den ersten drei Absorptionen hin. Nach einer konstanten Intensität zu Beginn wird ein schneller Anstieg beobachtet, der bei etwa 0 V sein Maximum erreicht, gefolgt von einer Abnahme der Intensität. Am Ende der Messung zeichnete sich das UV-Vis-Spektrum primär durch die Absorptionsbande bei 254 nm aus. Zusätzlich wurde im positiven Potentialbereich ein schneller Anstieg der Absorptionsbande bei 390 nm festgestellt, die zum Ende der Messung bei +2.0 V nahezu vollständig verschwunden ist. In Anlehnung an den ebenfalls Imidazolyliiden-basierten Boran-Komplex 56 wurden computerchemisch UV-Vis-Spektren von postulierten Intermediaten berechnet (Schema 17 und Abbildung 36).



Schema 17. Postulierte Intermediate bei elektrochemischen Redoxreaktionen von Imidazolyliden-Boran 57.

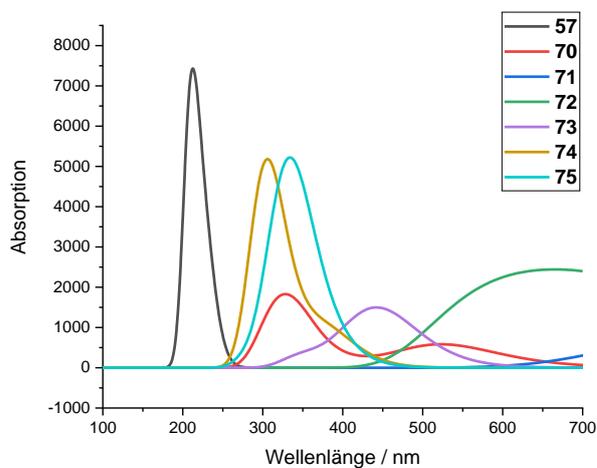


Abbildung 36. Computerchemisch berechnete UV-Vis-Spektren unterschiedlicher Imidazolyliden-Boran-Derivate auf dem Theorielevel (u)M06-2X/6-311+G** (Gasphase).

Gemäß den computerchemischen Ergebnissen weist das radikalische Intermediat **70**, welches durch Oxidation von Boran-Komplex **57** erzeugt wurde, ein rotverschobenes Absorptionsmaximum auf. Bei den Spektroelektro-Messungen konnte bei Anlegen eines positiven Potentials jedoch keine Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachtet werden. Die Reduktion von **57** konnte zum Radikal **71** führen, das eine Absorption außerhalb des sichtbaren Bereiches aufweist. Zur Aufklärung der entsprechenden

Strukturen aus den Spektroelektro-Experimenten sollten also die Folgereaktionen nach der elektrochemischen Reduktion betrachtet werden. Diese könnten aus einem HAT oder PCET mit anschließender Ein-Elektronen-Oxidation bestehen. Die berechneten Absorptionen der Intermediate **72**, **73**, **74** und **75** könnten durchaus auf eine Korrelation zwischen Postulat und den Spektroelektro-Ergebnissen hinweisen. In diesem Fall sind jedoch auch mehr Experimente zur Identifizierung der gebildeten Spezies notwendig.

Weitere Spektroelektro-Experimente wurden mit dem Thiazolyriden-Boran-Addukt **58** durchgeführt. Da sich das NHC-Grundgerüst deutlich von den bisherigen zwei Komplexen unterscheidet, könnten an dieser Stelle verschiedene Redoxprozesse auftreten. Bei der Messung in positiver Scanrichtung wurde eine neue Absorptionsbande bei 320 nm beobachtet (Abbildung 37).

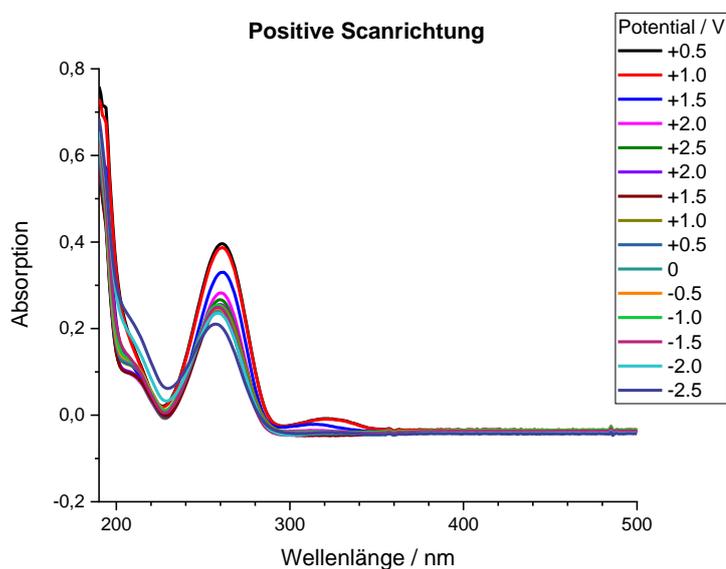


Abbildung 37. UV-Vis-Spektren des Thiazolyriden-Boran-Komplexes **58** (3.5 mM in Acetonitril) bei unterschiedlichen Potentialen in positiver Scanrichtung. Potentialschritt: 0.05 V, Scangeschwindigkeit: 0.005 V·s⁻¹.

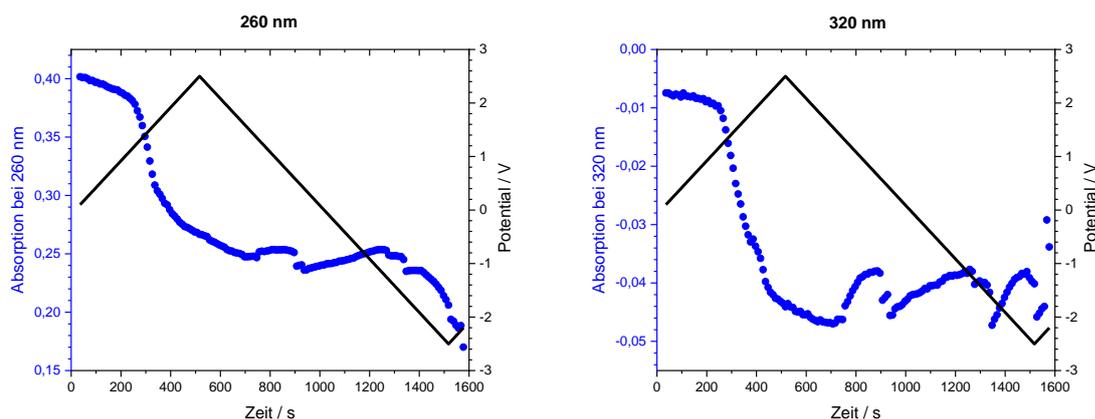


Abbildung 38. Thiazolyliiden-Boran-Komplexes **58** (3.5 mM in Acetonitril): Auftragung der Absorptionen bei 260 nm (links) und 320 nm (rechts) sowie der angelegten Potentiale gegen die Zeit.

Die Auftragung der Intensitäten der charakteristischen Banden gegen die Zeit verdeutlicht deren Korrelation (Abbildung 38). Sowohl bei 260 nm als auch bei 320 nm wurde ein stetiger Intensitätsabfall beobachtet, wobei die Kurvenverläufe große Ähnlichkeiten aufwiesen. Die Beobachtung einer neuen Absorptionsbande in den UV-Vis-Spektren lässt auf den ersten Blick die Bildung einer neuen UV-aktiven Spezies vermuten. Dem widersprechend könnte in diesem Fall die Konzentration eine zentrale Rolle spielen. Diesbezüglich wäre es möglich, dass ausschließlich der Thiazolyliiden-Boran-Komplex **58** die Absorption bei 320 nm hervorrief und diese erst bei höheren Konzentrationen sichtbar wurde. Für diese Vermutung spricht zum einen die Korrelation der beiden Absorptionsbanden und zum anderen die Tatsache, dass bereits zu Beginn der Messung bei 320 nm absorbiert wurde. Gleichbleibend zu den Imidazolyliiden-basierten Komplexen sind bei den Spektroelektro-Experimenten in negativer Scanrichtung deutlich mehr Veränderungen aufgetreten (Abbildung 39).

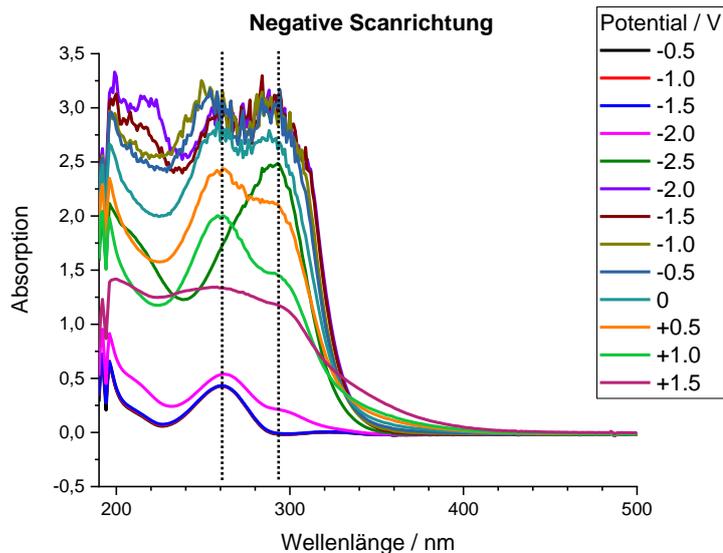


Abbildung 39. UV-Vis-Spektren des Thiazolyliden-Boran-Komplexes **58** (3.5 mM in Acetonitril) bei unterschiedlichen Potentialen in negativer Scanrichtung. Potentialschritt: 0.05 V, Scangeschwindigkeit: $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Auf den ersten Blick unterschieden sich die aufgenommenen UV-Vis-Spektren signifikant voneinander. Bei genauerer Betrachtung lässt sich die Veränderung jedoch auf zwei Absorptionsbanden beschränken. Die kinetischen Verläufe der Intensitäten deuten zunächst auf einen Zusammenhang zwischen den Absorptionen bei 260 nm und 294 nm hin (Abbildung 40).

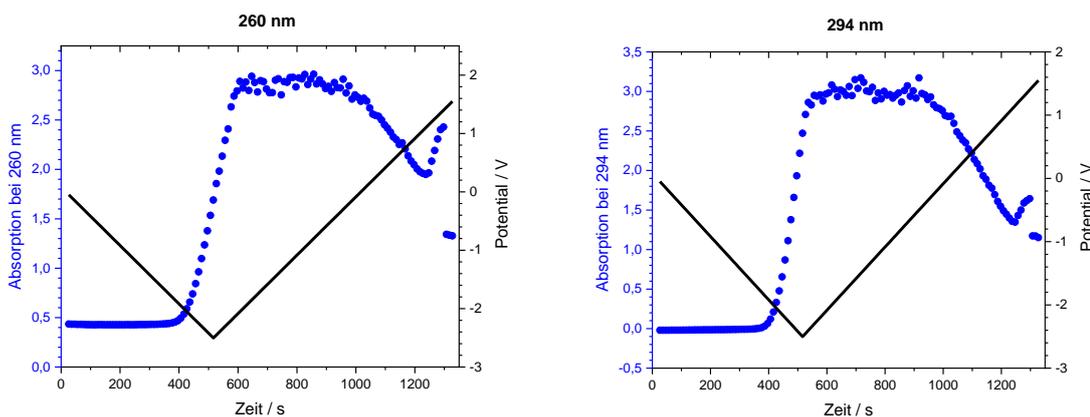
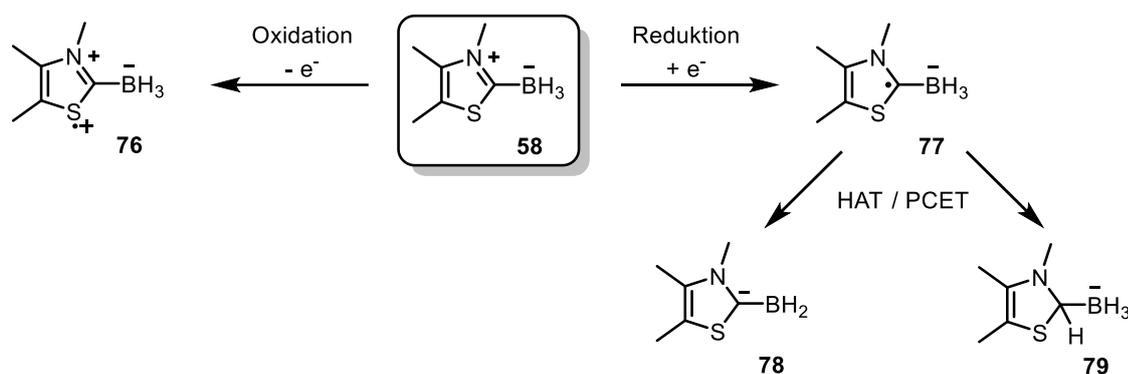


Abbildung 40. Thiazolyliden-Boran-Komplexes **58** (3.5 mM in Acetonitril): Auftragung der Absorptionen bei 260 nm (links) und 294 nm (rechts) sowie der angelegten Potentiale gegen die Zeit.

Dennoch weisen die Geschwindigkeiten der Intensitätszunahme und -abnahme Unterschiede auf. In den UV-Vis-Spektren dominierte zu Beginn die Absorptionsbande bei 260 nm. Bei -2.5 V wurde anschließend ein sprunghafter Anstieg der Intensität bei

294 nm verzeichnet. Die Intensität dieser Bande verringerte sich im weiteren Verlauf der Messung ebenfalls schneller als die bei 260 nm. Zur Identifizierung möglicher gebildeter Intermediate wurden die UV-Vis-Spektren der Radikale aus der direkten Oxidation und Reduktion vom Thiazolylden-Boran-Komplex **58** sowie Folgereaktionen berechnet (Schema 18).



Schema 18. Postulierte Intermediate bei elektrochemischen Redoxreaktionen von Thiazolylden-Boran **58**.

Die in Abbildung 41 dargestellten UV-Vis-Spektren zeigen eine leichte Rotverschiebung des Radikals **76** mit zwei Absorptionsbanden bei etwa 300 nm und 440 nm. Die Ein-Elektronen-Reduktion des Startkomplexes zum Radikal **77** bewirkte hingegen eine deutliche Verschiebung in den langwelligen Bereich mit einem Absorptionsmaximum bei 610 nm. Die postulierten Folgereaktionen in Form eines HAT oder PCET, bei denen formal ein Wasserstoffatom abgegeben oder aufgenommen wird, lieferten die Intermediate **78** und **79** mit Absorptionsmaxima bei etwa 490 nm beziehungsweise 335 nm. Es wäre demnach denkbar, dass das experimentelle Absorptionsmaximum bei 294 nm (Abbildung 39) mit dem vermuteten anionischen Intermediat **79** in Verbindung steht.

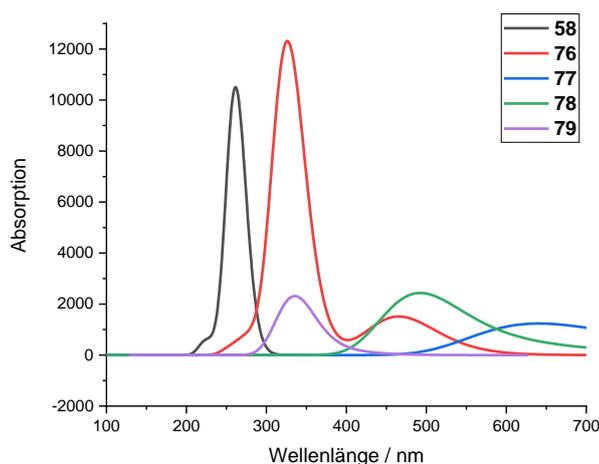


Abbildung 41. Computerchemisch berechnete UV-Vis-Spektren unterschiedlicher Thiazolyliiden-Boran-Derivate auf dem Theorielevel (u)M06-2X/6-311+G** (Gasphase). Die Wellenlängen wurden auf das experimentelle Absorptionsmaximum von **58** referenziert (261 nm).

Mit der Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der NHC-Boran-Addukte wurde ebenfalls das Ziel verfolgt, ihre Fähigkeiten hinsichtlich photokatalysierter Redoxreaktionen, insbesondere im Zusammenhang mit dem Wasserstoffatomtransfer, zu studieren. Aus diesem Grund wurden die Bindungsdissoziationsenergien unterschiedlicher Komplexe sowie die entsprechenden Radikalstabilisierungsenergien computerchemisch berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Zum Vergleich wurden zusätzlich die Energien des einfachsten Borylradikals **80** ermittelt. Dieses besitzt allgemein eine relativ hohe Bindungsdissoziations- und niedrige Radikalstabilisierungsenergie verglichen zu den anderen Borylradikal-Derivaten. Für die Abspaltung eines Wasserstoffatoms vom Imidazolyliiden-Boran-Komplex **81** sind beispielsweise $74.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ erforderlich, wobei das entsprechende Radikal um $29.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler ist als ein Methylradikal. Es ist zudem erkennbar, dass der ebenfalls Imidazolyliiden-basierte Komplex **82** vergleichbare Energiewerte aufweist. Das Thiazolyliiden-Boran-Addukt **83** benötigt mit $67.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ hingegen weniger Energie für eine Wasserstoffatomabspaltung und die Radikalstabilisierungsenergie ist dementsprechend höher.

Tabelle 10. Computerchemisch berechnete Radikalstabilisierungsenergien (RSE) und Bindungsdissoziationsenergien (BDE) in kcal·mol⁻¹. Die Energien wurden auf das Methylradikal referenziert und auf dem Theorielevel (u)M06-2X/6-311+G** (Gasphase) bestimmt.

Radikal	Struktur	$\Delta H_{RSE} /$ kcal·mol ⁻¹	$\Delta H_{BDE} /$ kcal·mol ⁻¹
80		-0.27	103.4
81		-29.1	74.5
82		-29.5	74.1
83		-35.9	67.7
84		-35.8	67.8
85		-37.1	66.5
86		-37.8	65.8
87		-39.1	64.5
88		-36.4	67.3

Bei den ausschließlich computerchemisch untersuchten Komplexen zeichnet sich ein deutlicher Trend ab. Erwartungsgemäß ist die Radikalstabilisierungsenergie generell höher, wenn das π -System höher konjugiert ist und sich die Delokalisierung des freien Elektrons über einen größeren Bereich erstreckt. Daher ist die Wasserstoffatomabspaltung des Naphthothiazolylden-Borans zum Radikal **87** begünstigt und die Bindungsdissoziationsenergie stellt mit 64.5 kcal·mol⁻¹ den niedrigsten Wert in der Reihe dar. Alle Thiazol-basierten Komplexe, kombiniert mit aromatischen Einheiten, weisen somit relativ niedrige Bindungsdissoziations- sowie

hohe Radikalstabilisierungsenergien auf und könnten als Wasserstoffatom-Donoren sehr gut geeignet sein.

B.3 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden NHC-Boran-Addukte hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Die einzigartige Komplexierung von elektronenreichen NHC und elektronenarmen Boranen führt zu stabilen Addukten, die bereits in einer Vielzahl an chemischen Reaktionen involviert sind. Der Bereich der Photochemie ist in diesem Zusammenhang aufgrund des Potenzials, kohlenstoff- und borzentrierte Radikale gezielt zu erzeugen, von besonderem Interesse.

Für die Untersuchungen wurden zwei Imidazol-basierte Boran-Addukte **56** und **57** sowie ein Thiazolylyden-Boran-Komplex **58** mit Ausbeuten von 41–64 % synthetisiert. Der nächste Schritt bestand in der Aufnahme und Vergleich der UV-Vis-Spektren. Es stellte sich heraus, dass das NHC-Gerüst einen größeren Einfluss auf die Absorption aufweist als das Boran. Obwohl alle drei Komplexe im UV-Bereich absorbieren, ist das Absorptionsmaximum des Thiazolylyden-Boran-Komplexes **58** mit $\lambda_{\max} = 261$ nm um etwa 48 nm rotverschoben. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden computerchemisch weitere Thiazol-basierte Addukte untersucht. Dabei wurde primär die Boran-Einheit mit dem Ziel, die Absorption in den sichtbaren Bereich zu verschieben, modifiziert. Mit einer verbreiterten Absorptionsbande, die sich bis zu einer Wellenlänge von 375 nm erstreckte, war der Naphthothiazolylyden-Boran-Komplex **67** am vielversprechendsten. Die Wechselwirkung mit einem Photokatalysator wurde anhand von Fluoreszenz-Quenching-Experimenten analysiert. Mit dem Imidazolylyden-Boran-Komplex **56** wurde mit $k_q = 3.90 \cdot 10^7$ L·(mol·s)⁻¹ die größte Quenching-Konstante erreicht, gefolgt von den Komplexen **58** und **57**.

Elektrochemische Studien sollten die Redoxfähigkeit der NHC-Boran-Addukte beleuchten. Erste cyclovoltammetrische Messungen zeigten übereinstimmend mit den Fluoreszenz-Quenching-Ergebnissen, dass das Imidazolylyden-Boran-Addukt **56** einen Oxidationspeak bei niedrigem Potential besitzt, während für die Oxidation von **57** und **58** ein positiveres Potential angelegt werden musste. Auffallend war zudem, dass der Thiazol-basierte Boran-Komplex im Gegensatz zu den Imidazol-Derivaten einen Reduktionspeak aufwies. Die detailliertere Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften erfolgte mit Spektroelektro-Messungen, bei denen Cyclovoltammetrie und UV-Vis-Spektroskopie kombiniert wurden. Die beiden Imidazolylyden-Boran-Addukte **56**

und **57** wiesen vergleichbare Veränderungen der Absorptionen beim Anlegen unterschiedlicher Potentiale auf. Wurden zuerst positive Potentiale abgefahren, konnten keine Veränderungen der UV-Vis-Spektren im Hinblick auf neue Absorptionsmaxima detektiert werden. In negativer Scanrichtung zeichneten sich die UV-Vis-Spektren hingegen durch weitere Absorptionsmaxima bei 254 nm, 294 nm und 390 nm aus. Bei der Auftragung der Intensitäten gegen die Zeit wurde deutlich, dass sich die Kinetik der Absorptionsbande bei 390 nm von den anderen unterschied und daher ein Indikator für eine neue Spezies war. Im Falle des Thiazolyriden-Boran-Komplexes **58** wurden ebenfalls ausschließlich in negativer Scanrichtung signifikante Veränderungen in den UV-Vis-Spektren verzeichnet. Die charakteristischen Absorptionsbanden bei 260 nm und 294 nm unterschieden sich in ihrer Kinetik gemäß zeitlicher Auftragung der Intensitäten. Für die Identifizierung möglicher Intermediate im Redoxprozess wurden computerchemische Berechnungen herangezogen. Es wurden UV-Vis-Spektren unterschiedlicher Spezies berechnet, die in Folge von elektrochemischer Reduktion und anschließender HAT- oder PCET-Reaktion entstanden sein könnten. Die eindeutige Identifizierung war jedoch aufgrund unzureichender Experimente nicht möglich.

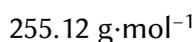
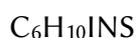
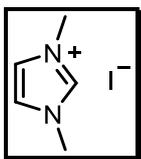
Die durchgeführten Untersuchungen geben Grund zur Annahme, dass die vielseitigen NHC-Boran-Komplexe vermehrt in photochemischen Reaktionen eingesetzt werden könnten. Von besonderem Interesse ist die direkte photochemische Anregung zur Initiierung neuer radikalischer Reaktionen. Zukünftige Studien sollten den Fokus auf die strukturelle Modifizierung legen, um die Anregung mit sichtbarem Licht zu ermöglichen. Des Weiteren stellt die Identifizierung der Intermediate, die in den Redoxprozessen involviert sind, ein wichtiges Ziel dar. Die Einbeziehung der EPR-Spektroskopie mit der Möglichkeit, Radikale elektrochemisch *in situ* zu erzeugen, könnte sich hierbei als vielversprechende Methode erweisen.

B.4 Experimenteller Teil

B.4.1 Synthese des Imidazolium-Präkatalysators

1,3-Dimethylimidazoliumiodid (prä-E)⁸⁶

Zu einer Lösung aus 1-Methylimidazol (6.0 mL, 75 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (60 mL, 0.8 mL/mmol) wurde Methyljodid (7.0 mL, 112 mmol, 1.5 Äquiv.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag anschließend filtriert und mit Diethylether (200 mL) gewaschen.



Ausbeute	farbloser Feststoff (15 g, 69 mmol, 92 %)
¹H-NMR	(300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆): δ = 9.06 (s, 1H, NCHN), 7.70 (s, 1H, C=CH), 7.69 (s, 1H, C=CH), 3.85 (s, 6H, 2×CH ₃).
¹³C-NMR	(75 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆): δ = 137.0 (NCHN), 123.4 (C=CH), 35.7 (NCH ₃).

B.4.2 Synthese der NHC-Boran-Addukte

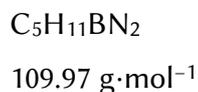
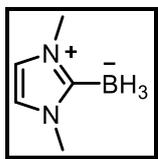
Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV5)

Zu einer Suspension aus dem NHC-Präkatalysator (1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran wurde Natriumhexamethyldisilazid (1.2–1.5 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei –78 °C und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es erfolgte die Zugabe des Borans (1 Äquiv.). Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt entweder säulenchromatographisch gereinigt oder umkristallisiert.

1,3-Dimethylimidazol-2-yliden-boran (56)⁸²

Nach der AAV5 wurde eine Suspension aus **prä-E** (2.5 g, 11 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (50 mL, 4.5 mL/mmol) mit Natriumhexamethyldisilazid (2 M in Tetrahydrofuran, 6.7 mL, 13 mmol, 1.2 Äquiv.) und Boran (1 M in Tetrahydrofuran,

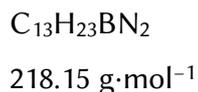
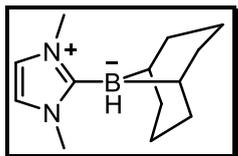
11 mL, 11 mmol, 1 Äquiv.) für 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde durch säulenchromatographische Reinigung (Dichlormethan) erhalten.



Ausbeute	farblose Kristalle (0.69 g, 6.3 mmol, 57 %).
R_f-Wert	0.6 (DCM).
¹H-NMR	(300 MHz, CDCl ₃): $\delta = 6.79$ (s, 2H, 2×C=CH), 3.71 (s, 6H, 2×NCH ₃), 0.99 (q, $^1J_{H,B} = 86.3$ Hz, 3H, BH ₃).
¹¹B-NMR	(128 MHz, CDCl ₃): $\delta = -37.7$ (q, $^1J_{B,H} = 86.4$ Hz, BH ₃).
¹³C-NMR	(75 MHz, CDCl ₃): $\delta = 120.0$ (C=CH), 36.0 (NCH ₃).

1,3-Dimethylimidazol-2-yliden-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (57)^{76,83}

Nach der AAV5 wurde eine Suspension aus prä-E (2.5 g, 11 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (50 mL, 4.5 mL/mmol) mit Natriumhexamethyldisilazid (2 M in Tetrahydrofuran, 6.7 mL, 13 mmol, 1.2 Äquiv.) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (0.5 M in Tetrahydrofuran, 22 mL, 11 mmol, 1 Äquiv.) für 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde Wasser (100 mL) zugegeben und das Gemisch mit Petrolether (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingengt. Die ausgefallenen Kristalle wurden filtriert und mit kaltem Petrolether gewaschen. Das Filtrat wurde erneut eingengt und die ausgefallenen, gewaschenen Kristalle mit der vorherigen Charge vereint.

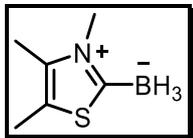


Ausbeute	farblose Kristalle (0.98 g, 4.5 mmol, 41 %).
-----------------	--

¹H-NMR	(400 MHz, C ₆ D ₆): δ = 5.54 (s, 2H, 2×C=CH), 3.10 (s, 6H, 2×NCH ₃), 2.63–2.56 (m, 2H, CH ₂), 2.54–2.42 (m, 1H, CH), 2.32 (bs, 2H, CH ₂), 2.21–2.12 (m, 2H, CH ₂), 2.03–1.92 (m, 4H, 2×CH ₂), 1.63 (bs, 2H, CH ₂), 1.59–1.50 (m, 1H, CH).
¹¹B-NMR	(128 MHz, C ₆ D ₆): δ = -14.4 (d, ¹ J _{B,H} = 82.2 Hz, BH).
¹³C-NMR	(100 MHz, C ₆ D ₆): δ = 120.1 (C=CH), 37.9 (2×CH ₂), 35.9 (NCH ₃), 32.0 (2×CH ₂), 25.8 (CH), 24.1 (CH).
HRMS	(ESI): m/z berechnet für [C ₁₃ H ₂₃ BN ₂] ⁺ 217.1871, gefunden 217.1873.

3,4,5-Trimethylthiazol-2-yliden-boran (58)

Nach der AAV5 wurde eine Suspension aus prä-B (1.0 g, 3.9 mmol, 1 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (20 mL, 5.1 mL/mmol) mit Natriumhexamethyldisilazid (2 M in Tetrahydrofuran, 2.9 mL, 5.8 mmol, 1.5 Äquiv.) und Boran (1 M in Tetrahydrofuran, 3.9 mL, 3.9 mmol, 1 Äquiv.) für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung wurde durch säulenchromatographische Reinigung (Dichlormethan) erhalten.



C₆H₁₂BNS
141.04 g·mol⁻¹

Ausbeute	blassgelbe Kristalle (0.35 g, 2.5 mmol, 64 %).
Smp	81 °C.
R_f-Wert	0.65 (DCM).
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ = 3.82 (s, 3H, NCH ₃), 2.29 (s, 3H, CH ₃), 2.27 (s, 3H, CH ₃), 1.30 (q, ¹ J _{H,B} = 86.3 Hz, 3H, BH ₃).
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃): δ = 139.2 (NC=CS), 126.2 (NC=CS), 37.2 (NCH ₃), 12.4 (CH ₃), 11.9 (CH ₃).
¹¹B-NMR	(128 MHz, CDCl ₃): δ = -32.9 (q, ¹ J _{B,H} = 88.4 Hz, BH ₃).
IR	(ATR): ν̃ = 2926, 2315, 2278, 1612, 1442, 1428, 1391, 1327, 1243, 1160, 1111, 1084, 1015, 962, 872, 838, 794, 682.
HRMS	(ESI): m/z berechnet für [C ₆ H ₁₁ BNS] ⁺ 140.0700, gefunden 140.0698.

C Photoaktive Kupfer(II)-Komplexe

C.1 Einleitung

C.1.1 Kupfer-Komplexe als Photokatalysatoren

Neben den weit verbreiteten Übergangsmetallkomplexen, basierend auf Ruthenium(II) und Iridium(III), bieten Kupfer-Komplexe eine Vielzahl an Vorteilen in der Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht. Insbesondere im Hinblick auf die Kosten, die Verfügbarkeit sowie die Umweltfreundlichkeit sind Kupfer-Photokatalysatoren die bessere Wahl. Zudem ist die Flexibilität der Ligandensphäre ein weiterer wichtiger Punkt, bei dem Ruthenium- und Iridium-Katalysatoren auf ihre Grenzen stoßen. Auf der anderen Seite sind die Lebenszeiten der elektronisch angeregten Zustände aufgrund der strukturellen Reorganisation allgemein kürzer und die Oxidationspotentiale deutlich niedriger.^{87,88} Beim Vergleich von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **C** mit dem Sauvage-Katalysator $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^+$ **F** (Abbildung 42) werden die Unterschiede deutlich.

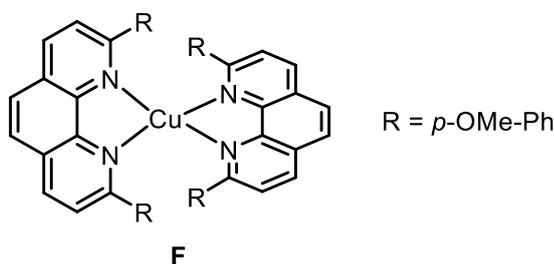


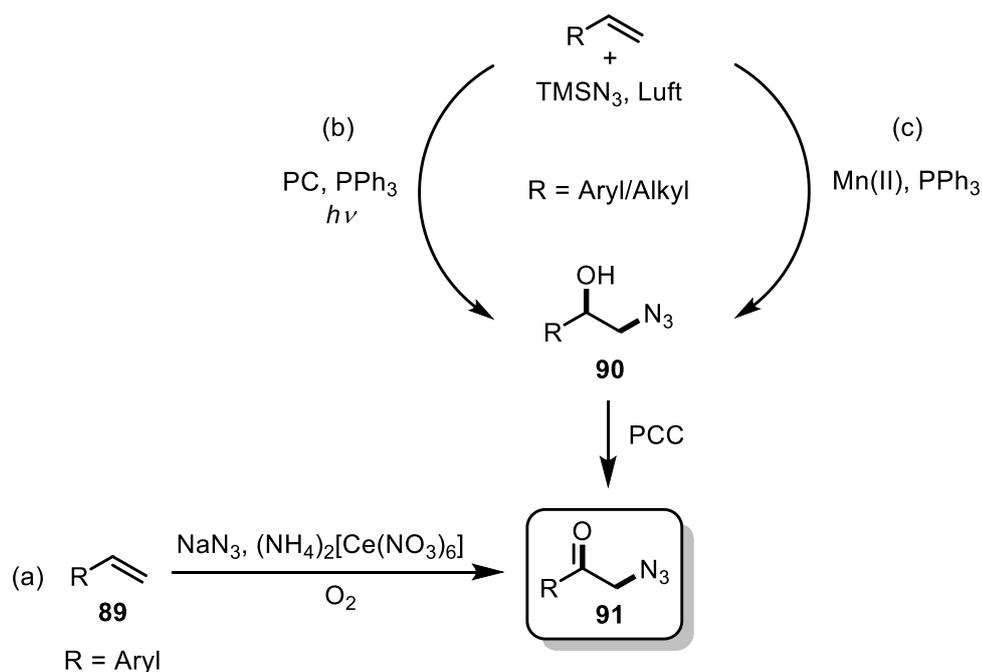
Abbildung 42. Der Sauvage-Katalysator $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^+$ **F** trägt zwei (*para*-Methoxyphenyl)phenanthrolin-Liganden am Kupfer(I)-Zentrum ($\lambda_{\text{max}} = 437 \text{ nm}$).

Während die Lebenszeit des elektronisch angeregten Kupfer(I)-Komplexes **F**^{*} etwa 270 ns beträgt, ist diese bei **C**^{*} mit 1.1 μs deutlich länger.⁸⁹ Des Weiteren ist der angeregte Photokatalysator **F** mit einem Potential von $E_{1/2}(\text{II}/\text{I}) = +0.62 \text{ V}$ ein schwaches Oxidationsmittel verglichen zum Ruthenium-Komplex **C** mit $E_{1/2}(\text{III}/\text{II}) = +1.29 \text{ V}$. Andererseits besitzt **F** im elektronisch angeregten Zustand ein deutlich größeres Reduktionspotential als **C** ($E_{1/2}(\text{I}^*/\text{II}) = -1.43 \text{ V}$ verglichen zu $E_{1/2}(\text{II}^*/\text{III}) = -0.81 \text{ V}$).⁸⁸ Der angeregte Kupfer-Komplex stellt demnach ein starkes Reduktionsmittel und somit einen vielversprechenden Katalysator in Photoredoxreaktionen mit oxidativem Quenching-Cyclus dar. Dabei wurden viele Studien publiziert, in denen Kupfer(I)-Photokatalysatoren in Atom Transfer Radikal Additionsreaktionen (ATRA, engl. *atom*

transfer radical addition) involviert waren.^{89,90} O. Reiser *et al.* berichtete beispielsweise über eine Trifluormethylchlorsulfonierung von Alkenen katalysiert durch $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ und sichtbares Licht.⁹¹ Die Besonderheit im Vergleich zur Verwendung von klassischen Ruthenium(II)- und Iridium(III)-Katalysatoren bestand in der Koordination von Sulfurylchlorid, sodass abweichend zu den analogen ATRA-Reaktionen kein Schwefeldioxid freigesetzt wurde.

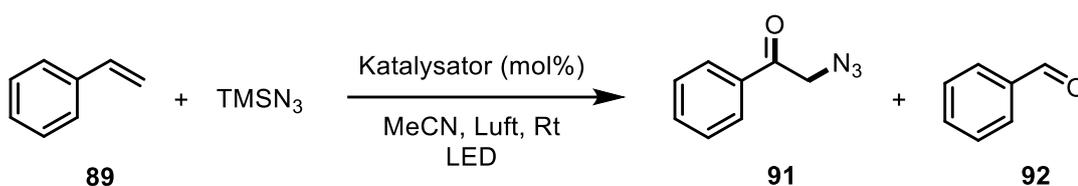
C.1.2 Kupfer(II)-katalysierte Oxo-Azidierung von Vinylarenen

Azidoketone bilden eine wichtige Stoffgruppe in der organischen Synthese. 2-Azido-1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-on ist beispielsweise ein Vorläufer von Naturstoffen wie Aegilin⁹² und (+)-Tembamid⁹³. α -Azidoketone sind bekanntermaßen über eine nucleophile Substitution zugänglich. V. Nair *et al.* hingegen synthetisierten diese aus Styrol **89** in Gegenwart von Natriumazid, Sauerstoff und stöchiometrischen Mengen Ammoniumcer(VI)-nitrat (Schema 19, a).⁹⁴ Photokatalytisch konnten Z. Lu *et al.* mithilfe von 9-Mesityl-10-methylacridiniumperchlorat und Triphenylphosphin den Azidoalkohol **90** darstellen, der anschließend zum Azidoketon **91** oxidiert werden kann (Schema 19, b).⁹⁵ Alternativ wurde ebenfalls der Alkohol **90** als Vorstufe nach N. Jiao *et al.* mit Mangan(II)-bromid sowie Triphenylphosphin in einer thermischen Reaktion erhalten (Schema 19, c).⁹⁶



Schema 19. Darstellung von α -Azidoketon **91** aus Alkenen mithilfe von Natriumazid, Ammoniumcer(IV)-nitrat sowie molekularem Sauerstoff (a), photokatalytisch in Gegenwart von Triphenylphosphin (b) oder thermisch mit Mangan(II) und Triphenylphosphin (c).

Ausgehend von dem Wissensstand, dass noch keine photokatalytische Reaktion zur direkten Synthese von α -Azidoketonen bekannt ist, bestand die Motivation in der Entwicklung einer solchen Reaktion. In den vorliegenden Studien⁹⁷ wurde in Anlehnung an Z. Lu *et al.*⁹⁵ die Oxo-Azidierung von Styrol in Gegenwart von Sauerstoff zunächst mit unterschiedlichen Photokatalysatoren untersucht (Schema 20 und Tabelle 11).



Schema 20. Photokatalytische Oxo-Azidierung von Styrol zum α -Azidoketon **91**. Dabei wurde zusätzlich Benzaldehyd **92** als Nebenprodukt gebildet.

Dabei stellte sich heraus, dass bei Verwendung von $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ **F** das Azidoketon **91** mit der größten Ausbeute erhalten wurde (Eintrag 4). Zugleich wurde die Bildung von Benzaldehyd **92** als Nebenprodukt beobachtet. Unter der Annahme, dass die Addition radikalisch über das Azidradikal verläuft und das Azidanion somit photokatalytisch oxidiert werden muss, ließen sich anhand der Oxidationspotentiale der Photokatalysatoren die geringen Ausbeuten erklären (Einträge 1–3). Es wurden zudem

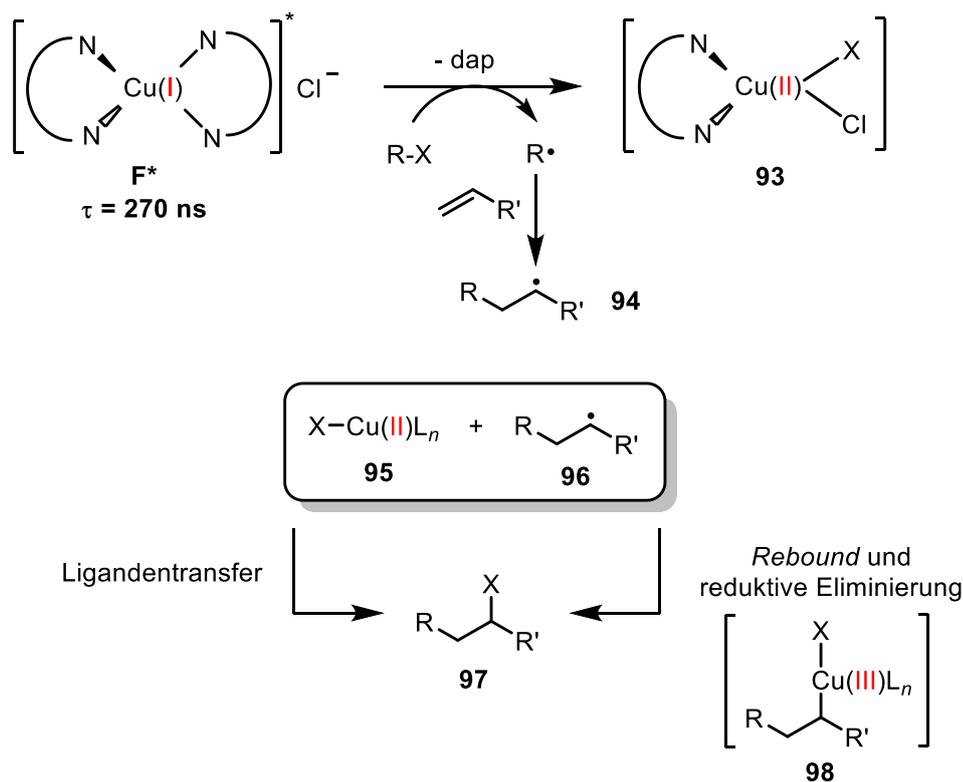
weitere Kontrollexperimente durchgeführt, die zu dem Schluss führten, dass mindestens eine Kupfer(II)-Spezies an der Reaktion beteiligt ist und sowohl Licht als auch Sauerstoff unerlässlich sind (Einträge 5–12). Mit den optimalen Reaktionsbedingungen (Eintrag 4) wurden anschließend unterschiedlich substituierte Vinylarene für die Oxo-Azidierung eingesetzt. Dabei wies die Reaktion eine große Toleranz gegenüber Styrolen mit Alkyl-, Alkoxy-, Acetoxy-, Halogen-, Amino-, Nitro- und Cyanogruppen in *meta*- oder *para*-Position (52–85 % Ausbeute) sowie Heteroaromaten auf (33–67 % Ausbeute). Lediglich einfach oder zweifach substituierte Aromaten in *ortho*-Position konnten teilweise mit einer geringeren Ausbeute (10–63 %) transformiert werden.

Tabelle 11. Zusammenfassung der untersuchten Reaktionen für die photokatalytische Oxo-Azidierung.^a Die Ausbeuten wurden anhand der ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte mit Diphenylmethan als internen Standard ermittelt.

Eintrag	Katalysator	mol%	LED	Ausbeute 91	Ausbeute 92
1 ^b	[Ir(ppy) ₃]	1	455 nm	2 %	-
2 ^b	[Ru(bpy) ₃]Cl ₂	1	455 nm	3 %	-
3 ^b	Na ₂ -Eosin Y	1	530 nm	k. R.	-
4 ^c	[Cu(dap) ₂]Cl	1	530 nm	79 % (76 %)	18 %
5	[Cu(dap) ₂]Cl	1	-	11 %	3 %
6	[Cu(dap)Cl ₂]	1	530 nm	72 %	21 %
7	CuCl ₂ + dap	1 + 2	530 nm	62 %	22 %
8	CuCl ₂ + dap	1 + 2	-	12 %	4 %
9	-	-	530 nm	k. R.	-
10	CuCl	5	530 nm	8 %	-
11	dap	5	530 nm	3 %	-
12 ^d	[Cu(dap) ₂]Cl	1	530 nm	k. R.	-

^a Reaktionsbedingungen: Styrol **89** (0.50 mmol, 1 Äquiv.), TMSN₃ (1.00 mmol, 2 Äquiv.), Katalysator (1–5 %) in MeCN (0.25 M), 25 °C (Wasserbad mit Temperaturkontrolle), 12 h. ^b Reaktionszeit 20 h. ^c Isolierte Ausbeute in Klammer. ^d Stickstoffatmosphäre. k. R. = keine Reaktion.

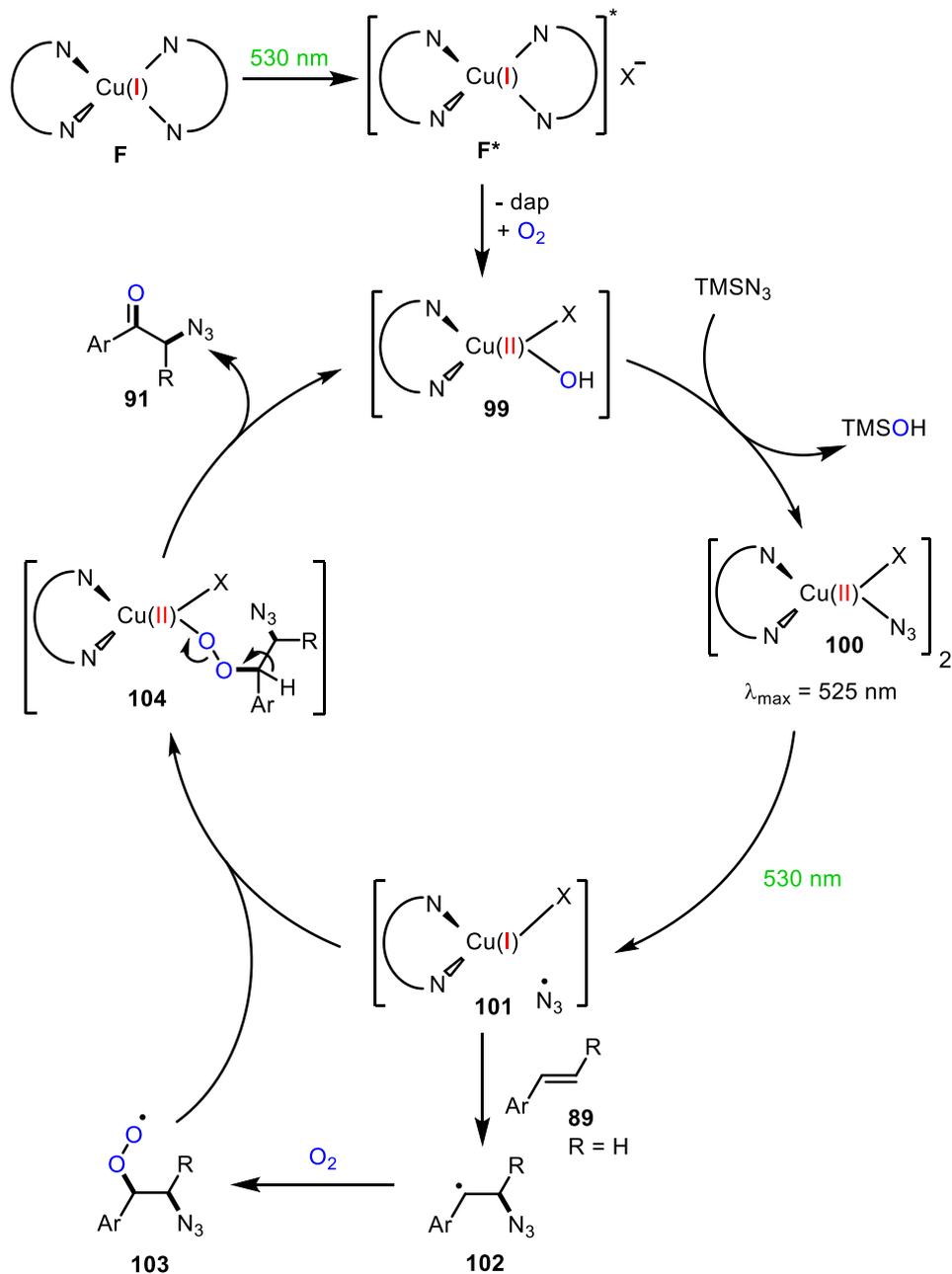
Analog zu ATRA-Reaktionen ist es bei der Oxo-Azidierung denkbar, dass ein Ligandentransfer oder ein *Rebound* elementare Schritte im Mechanismus bilden. In Schema 21 sind beide hypothetischen Reaktionspfade dargestellt.



Schema 21. Hypothese zum Mechanismus Kupfer(I)-katalysierter Reaktionen zur Umwandlung von Alkenen. Sowohl ein Ligandentransfer als auch ein radikalischer *Rebound* mit anschließender reduktiver Eliminierung führen zum Additionsprodukt **97**.

Aus dem elektronisch angeregten Kupfer(I)-Komplex F^* bildet sich unter Abspaltung eines „dap“-Liganden der Kupfer(II)-Komplex **93**. Die dabei stattfindende homolytische Spaltung des Radikalvorläufers $R-X$ initiiert die Reaktion mit einem olefinischen Substrat zum neuen Radikal **94**. Im nachfolgenden Schritt ist ein Ligandentransfer möglich, sodass letztlich das Produkt **97** gebildet wird. Ein anderer möglicher Reaktionspfad besteht in einem radikalischen *Rebound*, wobei sich zunächst der Kupfer(III)-Komplex **98** bildet. Aus der anschließenden reduktiven Eliminierung kann dann ebenfalls **97** hervorgehen.

Entscheidende Hinweise haben jedoch ergeben, dass vermutlich eine photoaktive Kupfer(II)-Spezies an der Reaktion beteiligt ist. Es wurde nämlich IR-spektroskopisch eine charakteristische Azid-Bande bei $\tilde{\nu} = 2067 \text{ cm}^{-1}$ detektiert, die mit einem verbrückten Kupfer(II)-Komplex aus den Studien von S. K. Kar *et al.*⁹⁸ übereinstimmt. Zudem wurde festgestellt, dass die Bestrahlung mit grünem Licht (530 nm) zur maßgeblichen Beschleunigung der Reaktion führt im Vergleich zu blauem Licht (455 nm). Diese Indizien ergaben unter anderem den in Schema 22 dargestellten Mechanismus.



Schema 22. Postulierter Mechanismus der Oxo-Azidierung von Vinylarenen **94** zu α -Azidoketon **96**.

Die Anregung von $[Cu(dap)_2]Cl$ **F** mit grünem Licht initiiert die Reaktion des angeregten Kupfer(I)-Katalysators **F*** mit Sauerstoff zum Kupfer(II)-Komplex **99**. Der dabei abgespaltene „dap“-Ligand konnte NMR-spektroskopisch detektiert werden. Anschließend findet vermutlich eine Substitution statt, in der die Azidgruppe komplexiert wird. UV-Vis-spektroskopischen Experimenten zufolge, in der mit $[Cu(dap)Cl_2]$ **G** und Trimethylsilylazid eine neue Absorptionsbande bei $\lambda = 525\text{ nm}$ beobachtet wurde, wird die Bildung des verbrückten Kupfer(II)-Komplexes **100** postuliert. Da sich das Absorptionsmaximum im Vergleich zu den anderen Kupfer-Komplexen

deutlich in den längerwelligen Bereich verschiebt, könnte eine Anregung mit grünem Licht zu einer homolytischen Abspaltung eines Azidradikals führen. Das photochemisch generierte Azidradikal greift anschließend die Doppelbindung des Vinylarens **89** an. Da Luft eine entscheidende Rolle bei der Oxo-Azidierung spielt, wird im nächsten Schritt eine Reaktion mit molekularem Sauerstoff postuliert. Das gebildete Peroxidradikal **103** wird nun wiederum an den Komplex gebunden (*Rebound*), sodass eine Eliminierungsreaktion beim nachfolgend gebildeten Kupfer(II)-Komplex **104** das α -Azidoketon **91** liefert.

C.1.3 EPR-Spektroskopie zur Analyse von Kupfer-Komplexen

Die EPR-Spektroskopie (engl. *electron paramagnetic resonance*) stellt eine wichtige Analytikmethode zur Detektion von ungepaarten Elektronen dar. Sie beruht auf dem Zeeman-Effekt, der das Verhalten von Elektronen im Magnetfeld beschreibt. Wird ein ungepaartes Elektron einem Magnetfeld ausgesetzt, spaltet sich sein Energieniveau aufgrund des Elektronenspins auf (Abbildung 43).⁹⁹

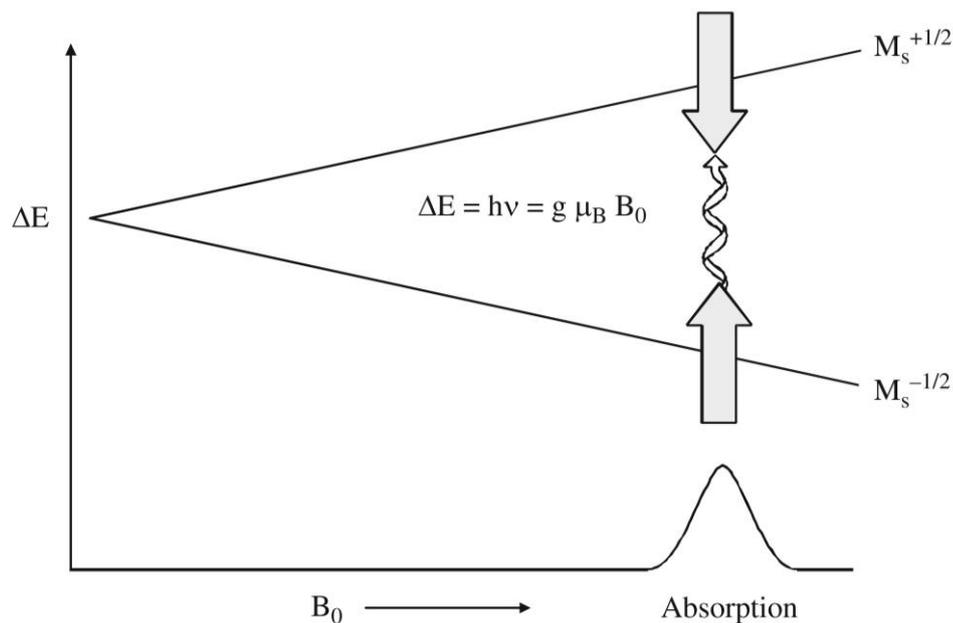


Abbildung 43. Zeeman-Effekt: Aufspaltung der Energieniveaus eines Elektrons mit Spin $m_s = +1/2$ und $m_s = -1/2$ im Magnetfeld. ΔE = Energiedifferenz, h = Plancksches Wirkungsquantum, ν = Frequenz, g = g -Tensor, μ_B = Bohrsches Magneton, B_0 = Magnetische Flussdichte.⁹⁹

Dabei steht die Energie E im linearen Zusammenhang mit der magnetischen Flussdichte B_0 . Bei der gängigen CW-EPR-Spektroskopie (engl. *continuous wave*) wird die Frequenz ν

der elektromagnetischen Strahlung konstant gehalten, während ein bestimmter Bereich der magnetischen Flussdichte abgefahren wird. Ist dabei die Bedingung $\Delta E = h\nu$ erfüllt, welches auch als Resonanz bezeichnet wird, kommt es zur Absorption der elektromagnetischen Strahlung des Spektrometers.¹⁰⁰ Die Wechselwirkung zwischen einem Elektronenspin und dem benachbarten Kernspin führt zur weiteren Aufspaltung der Energieniveaus, auch Hyperfeinkopplung genannt, weshalb in der Regel mehrere Absorptionsbanden im EPR-Spektrum zu beobachten sind.¹⁰¹ Generell setzt sich diese Wechselwirkung aus einem isotropen und anisotropen Teil zusammen. Wenn sich die Moleküle in Bewegung befinden, beispielsweise bei der Untersuchung von Proben in Lösung, dominiert die isotrope Hyperfeinkopplung. Wenn hingegen Moleküle im Festkörper oder in gefrorenen Lösungen gemessen werden, ist deren Anordnung zum Magnetfeld entscheidend und die detektierten Signale richtungsbahängig.¹⁰² Daher können anisotrope Wechselwirkungen weitere wertvolle Strukturinformationen liefern. Aus anisotropen EPR-Spektren paramagnetischer Übergangsmetallkomplexe kann beispielsweise die Anordnung der Liganden hergeleitet werden. In diesem Zusammenhang kann die Symmetrie der Übergangsmetallkomplexe in drei Klassen unterteilt werden: isotrop, axial und rhombisch.¹⁰¹

$$g_x = g_y = g_z \text{ (isotrop)} \quad \text{Gleichung 1}$$

$$g_x = g_y < g_z \text{ (axial)} \quad \text{Gleichung 2}$$

$$g_x = g_y > g_z \text{ (axial)} \quad \text{Gleichung 3}$$

$$g_x \neq g_y \neq g_z \text{ (rhombisch)} \quad \text{Gleichung 4}$$

Bei einer isotropen Symmetrie sind die g -Tensoren in alle Raumrichtungen (x , y , z) identisch (Gleichung 1). Diese Bedingung ist beispielsweise bei oktaedrischen Komplexen erfüllt, deren EPR-Spektren nur eine Absorptionsbande aufweisen. Im Falle der axialen Symmetrie, die durch Gleichung 2 und Gleichung 3 ausgedrückt wird, sind die Wechselwirkungen für x - und y -Achse identisch, wohingegen eine tetragonale Verzerrung entlang der z -Achse eine Verschiebung der Absorption hervorruft. Wenn g_x und g_y kleiner als g_z sind, deutet dies auf eine quadratisch pyramidale, quadratisch planare oder gestreckt oktaedrische Anordnung der Liganden zum Metallzentrum hin. Aufgrund der antiproportionalen Beziehung zwischen g -Tensor und magnetischer

Flussdichte (Abbildung 43) gilt somit $B_{xy} > B_z$. In diesem Fall ist folglich weniger Energie notwendig, um die Resonanzbedingung zu erreichen, wenn die z-Achse des Moleküls parallel zum Magnetfeld angeordnet ist. Falls g_z jedoch größer als g_x und g_y ist, dann lässt sich dies auf einen gestaucht oktaedrischen oder einen trigonal bipyramidalen Komplex zurückführen. Bei einer rhombischen Anisotropie (Gleichung 4) liegt keine Symmetrie des Moleküls vor und somit verursacht die Anordnung zum Magnetfeld für alle drei Raumrichtungen unterschiedliche Absorptionsbanden.^{101,103}

C.2 Ergebnisse und Diskussion^{iv,v}

Die vorliegenden Studien zur photokatalysierten Oxo-Azidierung von Vinylarenen deuten stark darauf hin, dass ein verbrückter Kupfer(II)-Komplex als Schlüsselintermediat an der Reaktion beteiligt ist. Um weitere Indizien zur Bestätigung des postulierten Mechanismus (Schema 22) zu finden, wurden EPR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Die Erwartung bestand in der differenzierten Aufklärung der Involvierung von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Spezies in bestimmten Teilschritten der Reaktion. Die Tatsache, dass nur paramagnetische Kupfer(II)-Spezies EPR-Signale hervorrufen, könnte also mehr Aufschlüsse zum Reaktionsverlauf geben.

Im ersten Schritt wurde der Einfluss von Temperatur und Lösungsmittel auf die Hyperfeinstruktur analysiert. Dazu wurde $[\text{Cu}(\text{dap})\text{Cl}_2]$ **G** sowohl isotrop im Lösungsmittel als auch anisotrop bei 77 K und als Feststoff gemessen (Abbildung 44). Da alle Proben in einer neuen Einweg-Pasteurpipette gemessen wurden, wurde zusätzlich die Standardabweichung bestimmt und ist nachfolgend in allen Ergebnissen zu berücksichtigen (Tabelle 36, Anhang).

^{iv} Publikation: A. Hossain, A. Vidyasagar, C. Eichinger, C. Lankes, J. Phan, J. Rehbein, O. Reiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8288–8292, DOI: 10.1002/anie.201801678.
A.H. führte den Hauptteil der Experimente durch. J.P. führte die EPR-spektroskopischen Experimente durch. J.R. und O.R. betreuten das Projekt.

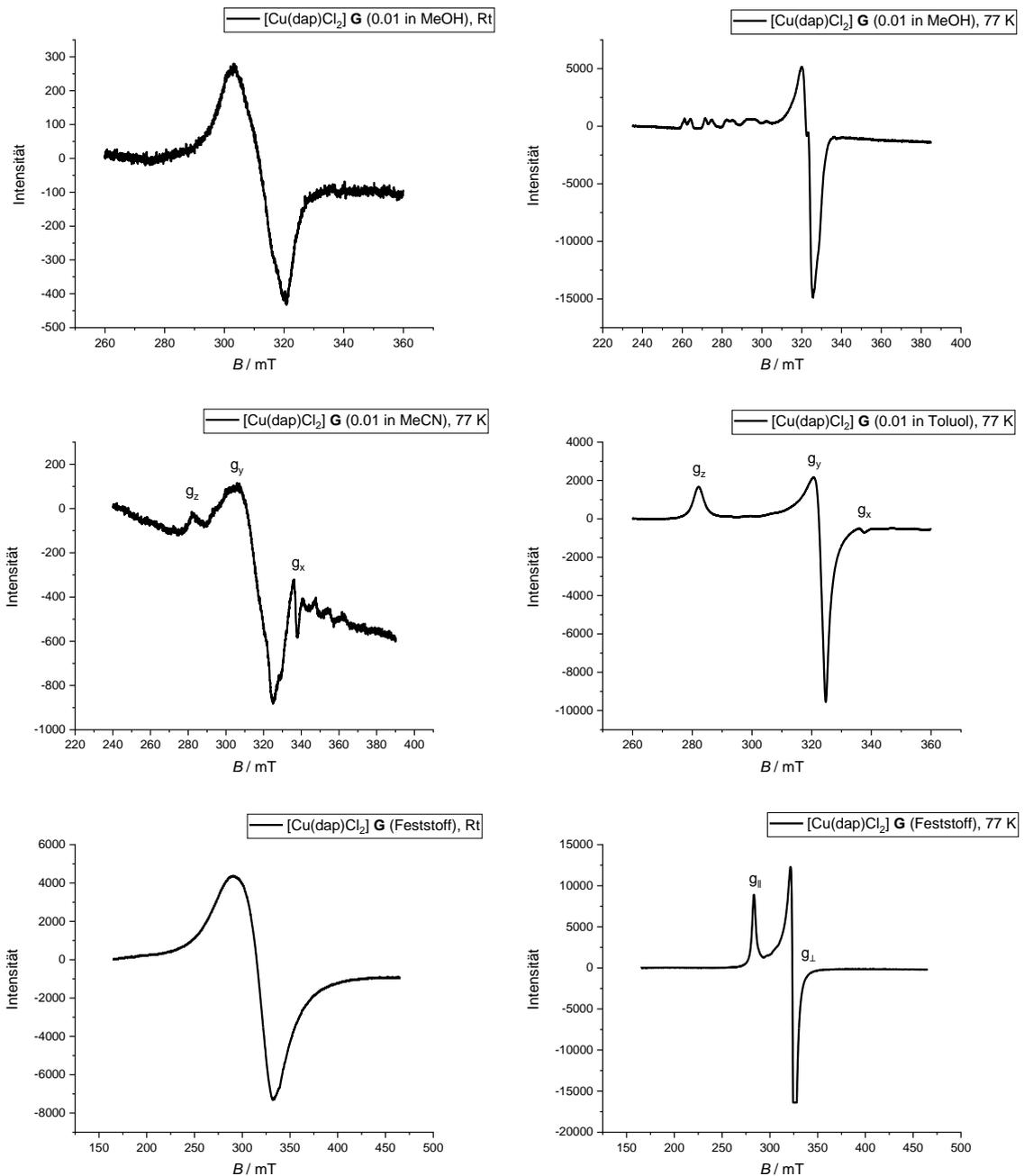


Abbildung 44. EPR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{dap})\text{Cl}_2] \text{ G}$ in Methanol bei Raumtemperatur (oben links) sowie bei 77 K (oben rechts), Acetonitril bei 77 K (mitte links), Toluol bei 77 K (mitte rechts) und als Feststoff bei Raumtemperatur (unten links) sowie bei 77 K (unten rechts). Die Konzentration der gelösten Proben war 0.005 M. Mittelfeld: 309.954 mT, Messbreite: 99.990 mT (Rt) / 149.980 (77 K), Mikrowellenleistung: 10 mW, Messzeit: 30 s, Empfängerverstärkung: 10 dB.

Wie zu erwarten wurde in den isotropen EPR-Spektren jeweils ein Signal beobachtet, während die anisotropen EPR-Spektren mehr Aufschluss über die Koordinationssphäre gaben. Beim Vergleich der unterschiedlichen Lösungsmittel sind teilweise deutliche Unterschiede in der Aufspaltung zu erkennen. Es wurde zunächst festgestellt, dass die Geometrie von **G** im Feststoff und in Toluol eine Ähnlichkeit aufweisen. Das gemessene

EPR-Spektrum des Feststoffs zeigte einen g -Tensor in z -Richtung (g_{\parallel}) sowie einen weiteren in x - und y -Richtung (g_{\perp}). Da aufgrund der umgekehrten Proportionalität zwischen g -Tensor und Magnetfeld $g_{\parallel} > g_{\perp}$ gilt, kann die Geometrie des Kupfer(II)-Komplexes **G** als tetragonal angesehen werden.¹⁰³ Trotz der Ähnlichkeit des EPR-Spektrums in Toluol ist ein zusätzlicher Peak zu beobachten, der darauf hinweist, dass die Geometrie leicht verzerrt ist. Deutlich unterscheiden sich die anisotropen Spektren in Acetonitril und Methanol, weil eine durch den Kupfer(II)-Kern verursachte Aufspaltung in ein Quartett detektiert wurde. Es wurden zudem g -Tensoren in alle drei Raumrichtungen bei Acetonitril erkannt, die auf einen rhombischen Charakter und damit auf eine Zwischengeometrie hindeuten.

Mit diesen Informationen wurde zunächst Toluol für weitere Experimente ausgewählt. Es wurde eine Sequenz von Experimenten konzipiert, welche die Veränderung der Kupfer(II)-Konzentration in Abhängigkeit der vorhandenen Reagenzien verdeutlichen soll (Tabelle 12).

Tabelle 12. Sequenz der durchgeführten EPR-spektroskopischen Experimente.

Experiment	Beschreibung
I	[Cu(dap)Cl ₂] G im Lösungsmittel (Stickstoffatmosphäre)
II	Zugabe von Trimethylsilylazid (2 Äquiv.)
III	Zugabe von Trimethylsilylazid (Σ 10 Äquiv.)
IV	Zugabe von Styrol (1 Äquiv.)
V	Bestrahlung (530 nm, 10 min, Rt)
VI	Reaktion unter Luft
VII	Reaktion unter Luft mit Bestrahlung (530 nm, 10 min, Rt)

Die aufgenommenen EPR-Spektren der Experimente I–VII sind in Abbildung 140 (Anhang) dargestellt. Zur Verdeutlichung der Unterschiede wurden die Spektren zusammengelegt und das Spektrum des Katalysators **G** in Toluol (Experiment I) als Referenz verwendet (Abbildung 45). Die Spinkonzentration, die in direkter Proportionalität zur Fläche der EPR-Signale steht, wurde durch zweifache Integration bestimmt (Tabelle 13).

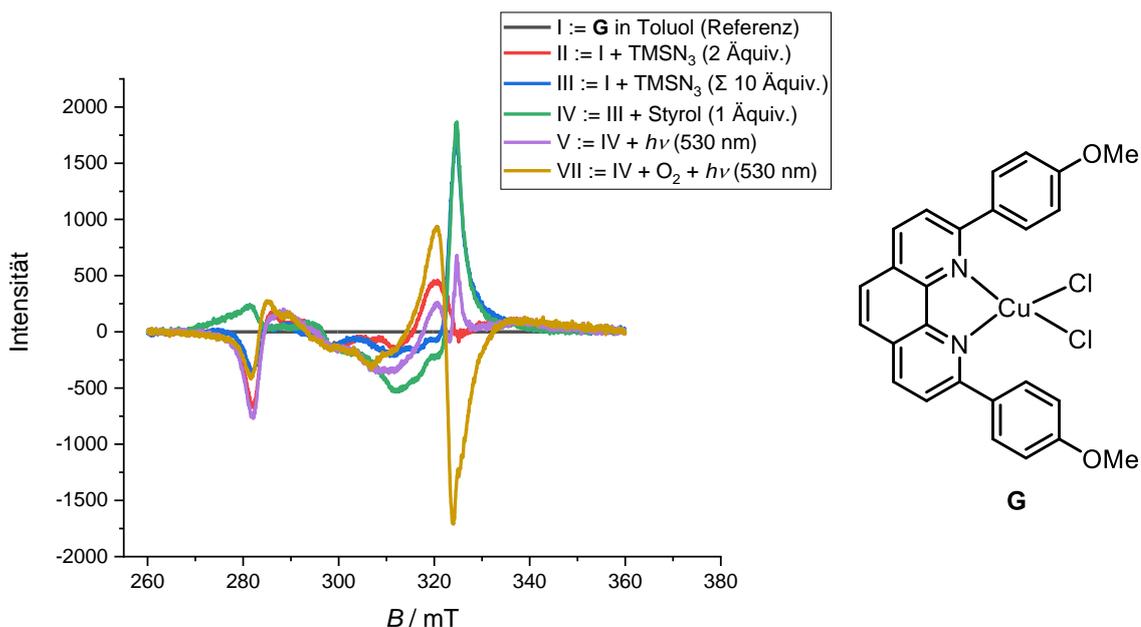


Abbildung 45. Vergleich der EPR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{dap})\text{Cl}_2]$ **G** (0.005 M in Toluol) bei 77 K aus den Experimenten I–VII. Die Lösung aus **G** in Toluol (Exp. I) wurde als Referenz gesetzt.

Tabelle 13. Bestimmung der Spinkonzentration der EPR-Spektren aus Abbildung 45 durch zweifache Integration und Vergleich der Änderungen zwischen den Experimenten I–VII.

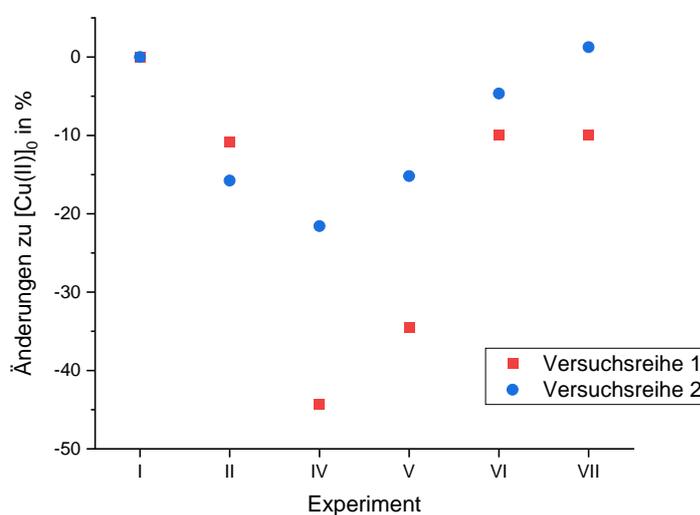
Experiment	zweifache Integration	relative Änderung
I	461447.263	0 %
II	327220.800	-29 %
III	300443.378	-35 %
IV	420884.776	-9 %
V	328345.579	-29 %
VI	-	-
VII	436358.659	-5 %

Es ist erkennbar, dass die Spinkonzentration der Kupfer(II)-Spezies mit Zugabe von Trimethylsilylazid abnimmt und erst in Gegenwart von Luft sowie unter Bestrahlung wieder zunimmt. Anschließend wurden zwei analoge Versuchsreihen mit $[\text{Cu}(\text{dap})\text{Cl}_2]$ **G** in Methanol bei 77 K durchgeführt (Abbildung 141 und Abbildung 142, Anhang). Die entsprechenden Ergebnisse der zweifachen Integration zur Bestimmung der Spinkonzentration sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14. Bestimmung der Spinkonzentration der EPR-Spektren aus Abbildung 141 und Abbildung 142 durch Basislinienkorrektur und zweifacher Integration.

Experiment	Versuchsreihe 1		Versuchsreihe 2	
	zweifache Integration	korrigiert	zweifache Integration	korrigiert
I	$1.89 \cdot 10^6$	1410511.4	$5.58 \cdot 10^5$	36758.7983
II	$1.64 \cdot 10^6$	1336447.9	$4.78 \cdot 10^5$	30961.8301
III	$1.43 \cdot 10^6$	1112288.9	$6.72 \cdot 10^5$	46657.5906
IV	$1.15 \cdot 10^6$	878054.04	$5.21 \cdot 10^5$	28828.0848
V	$1.12 \cdot 10^6$	798100.80	$4.71 \cdot 10^5$	31174.9041
VI	$1.63 \cdot 10^6$	1498653.4	$5.03 \cdot 10^5$	35047.0326
VII	$1.61 \cdot 10^6$	1410511.4	$6.10 \cdot 10^5$	37225.9237

Die ermittelten Werte der Spinkonzentration sind in Abbildung 46 dargestellt. Es sind eindeutige Gemeinsamkeiten zur Versuchsreihe in Toluol erkennbar. In diesem Fall wurde erneut eine Abnahme der Kupfer(II)-Konzentration nach Zugabe von Trimethylsilylazid festgestellt, wobei der Kontakt der Reaktionslösung mit Luft einen anschließenden Anstieg verursachte.

**Abbildung 46.** Prozentuale Änderung der Spinkonzentration zur Anfangskonzentration von $[\text{Cu}(\text{dap})\text{Cl}_2] \text{ G}$ (0.005 M in Methanol) bei 77 K.

Aus den EPR-spektroskopischen Versuchsreihen wurde ersichtlich, dass sich die Kupfer(II)-Konzentration zu unterschiedlichen Zeitpunkten übereinstimmend mit dem postulierten Mechanismus (Schema 22) veränderte. Da bei der Zugabe von

Trimethylsilylazid und Styrol die EPR-spektroskopisch detektierte Spinkonzentration sinkt, wird die Kupfer(II)-Spezies also vermutlich reduziert. Diese Beobachtung lässt sich daher mit dem Teilschritt zusammenführen, bei dem eine homolytische Spaltung der Kupfer(II)-Azid-Bindung von **100** stattfindet. Der Anstieg der Spinkonzentration in Gegenwart von Luft ist wiederum mit dem postulierten *Rebound* des Peroxidradikals **103** zu erklären.

Weitere Anhaltspunkte könnte in diesem Zusammenhang ebenfalls das Verhalten des Kupfer(I)-Katalysators unter Reaktionsbedingungen liefern. Dazu wurde eine identische Versuchsreihe (Tabelle 12) mit $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl F}$ bei Raumtemperatur durchgeführt, um die mögliche Bildung einer Kupfer(II)-Spezies EPR-spektroskopisch detektieren zu können. Die entsprechenden EPR-Spektren sind in Abbildung 143 (Anhang) aufgeführt. Der direkte Vergleich der EPR-Spektren aus den Experimenten IV und VII ist nachfolgend in Abbildung 47 dargestellt.

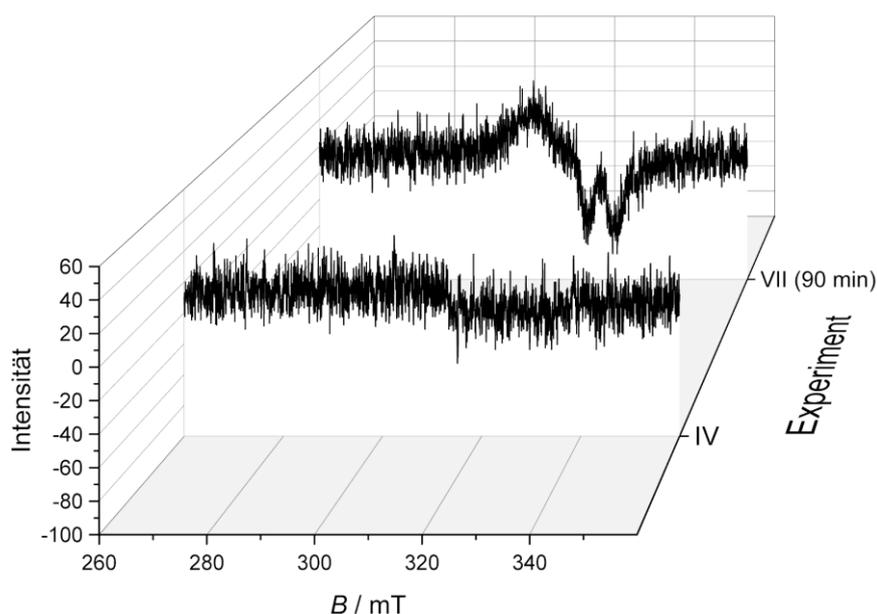


Abbildung 47. Vergleich der EPR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl F}$ (0.01 M in Methanol) bei Raumtemperatur aus den Experimenten IV und VII. Das EPR-Spektrum aus Experiment I wurde als Referenz gesetzt.

Beide EPR-Spektren wurden hervorgehoben, da im Experiment IV alle Reagenzien in der Reaktionslösung vorhanden waren, bei der Messung jedoch kein Signal beobachtet wurde. Erst im Experiment VII, als die Reaktionslösung mit Luft in Kontakt kam und zusätzlich für 90 min bestrahlt wurde, konnte ein Signal detektiert werden. Diese wenig

überraschenden Ergebnisse stellen weitere Indizien zur Bestätigung des mechanistischen Postulats und der Beteiligung einer katalytisch aktiven Kupfer(II)-Spezies dar.

C.3 Zusammenfassung

Die photokatalytische Oxo-Azidierung von Vinylarenen zu α -Azidoketonen wurde hinsichtlich der Beteiligung von Kupfer(II)-Spezies untersucht. Die optimalen Reaktionsbedingungen wurden mit dem Photokatalysator [Cu(dap)₂]Cl **F** in Acetonitril bei Raumtemperatur erreicht. Es wurde zudem festgestellt, dass die Gegenwart von Sauerstoff und die Bestrahlung mit grünem Licht unerlässlich für die Bildung des α -Azidoketons war. Die Reaktion zeichnet sich durch die große Toleranz gegenüber Styrolen mit Alkyl-, Alkoxy-, Acetoxy-, Halogen-, Amino-, Nitro- und Cyanogruppen in *meta*- oder *para*-Position sowie Heteroaromaten aus. Eine weitere Besonderheit der Oxo-Azidierung bestand in der vermuteten Mitwirkung einer Kupfer(II)-Spezies, da die Produktbildung trotz Verwendung von [Cu(dap)Cl₂] **G** mit der Oxidationsstufe 2 beobachtet wurde. Die EPR-spektroskopischen Voruntersuchungen dieses paramagnetischen Photokatalysators bei 77 K ergaben unterschiedliche Geometrien in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Für die mechanistischen Studien wurde eine Messreihe mit sieben EPR-spektroskopischen Experimenten konzipiert, sodass der Einfluss unterschiedlicher Reagenzien auf die Konzentration der Kupfer(II)-Spezies verfolgt werden konnte. In allen Messreihen wurde übereinstimmend herausgefunden, dass sich in Gegenwart von Trimethylsilylazid und Styrol die Kupfer(II)-Konzentration verringerte. Diese Beobachtung unterstützte das mechanistische Postulat (Schema 22), bei dem sich aus dem photoaktiven Kupfer(II)azido-Komplex **100** ein Azidradikal abspaltet, welches daraufhin Styrol angreift. Das anschließend durch Reaktion mit Sauerstoff erzeugte Peroxidradikal **103** bindet nun vermutlich erneut an den Komplex, welches zur Oxidation am Übergangsmetallzentrum führt. In den EPR-spektroskopischen Messreihen wurde analog dazu ein Anstieg der Kupfer(II)-Konzentration verzeichnet. In Anlehnung an die eigentlichen Reaktionsbedingungen wurde ausgehend vom Kupfer(I)-Photokatalysator **F** innerhalb der identischen Messreihe ein EPR-Signal im letzten Experiment detektiert, als alle Reagenzien vorlagen und die Probe unter Luft für längere Zeit bestrahlt wurde. Zusammenfassend wurde der postulierte Mechanismus mit Beteiligung einer photoaktiven Kupfer(II)-Spezies mithilfe EPR-spektroskopischer Studien bestärkt. Diese Studien könnten den Weg zu neuen radikalischen Reaktionen eröffnen, in denen die photoinduzierte Homolyse von Kupfer(II)-Komplexen eine entscheidende Rolle spielt.

C.4 Experimenteller Teil

C.4.1 EPR-spektroskopische Versuchsreihe

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV6)

Gemäß Tabelle 12 wurde eine Versuchsreihe mit sieben Schritten durchgeführt, wobei für jede Messung ein Aliquot (0.05 mL) entnommen und in eine Pasteurpipette überführt wurde. In einem Schlenkrohr mit PTFE-Schraubverschluss wurde der Kupfer-Katalysator (1 Äquiv.) mit dem Lösungsmittel versetzt und mithilfe der *Freeze-Pump-Thaw* Methode (3 x) entgast (Messung I). Es wurde anschließend FPT-entgastes Trimethylsilylazid (2 Äquiv. und 8 Äquiv.) hinzugegeben (Messung II und III). Im nächsten Schritt erfolgte die Zugabe von FPT-entgastem Styrol (1 Äquiv.) (Messung IV). Die Versuchsreihe setzte sich mit der Bestrahlung der Probe mit grünem Licht (530 nm) für 10 Minuten fort (Messung V). Danach wurde der PTFE-Schraubverschluss entfernt und die Reaktion unter Luft für 10 Minuten gerührt (Messung VI). Der letzte Schritt beinhaltete die zusätzliche Bestrahlung (530 min) unter Luft für weitere 10 Minuten (Messung VII).

D Experimentelle Methoden

Chemikalien

Alle von ABCR, Acros, Alfa Aesar, Fisher Scientific, Merck, Sigma-Aldrich und TCI erworbenen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet, wenn nicht anders angegeben. Für Säulenchromatographie und Extraktion eingesetzte Lösungsmittel wurden zuvor destilliert. Benzaldehyd wurde direkt vor der Verwendung destilliert. Styrol wurde über neutrales Aluminiumoxid zur Entfernung der Inhibitoren filtriert.

Reaktionen

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre in absoluten Lösungsmitteln und ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt. Das Stickstoffgas wurde zur Trocknung durch eine DrieriteTM Trocknungseinheit von Sigma-Aldrich geleitet. Bei Kreuzkupplungsreaktionen wurde das Lösungsmittel mit der *Freeze-Pump-Thaw* Methode entgast.

Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammogramme wurden mithilfe eines Autolab PGSTAT302N Potentiostaten von Metrohm in Argonatmosphäre aufgenommen. Dabei wurde eine Glaskohlenstoffelektrode als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Gegenelektrode sowie ein Silberdraht als Pseudo-Referenzelektrode verwendet. Als Elektrolyt diente Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat und Ferrocen wurde für die Bestimmung der Peakpotentiale als interne Referenz verwendet. Vor den Messungen wurden alle Proben mit Argon entgast.

Dünnschichtchromatographie

Für dünnschichtchromatographische Analysen wurden mit Kieselgel 60 beschichtete Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator UV₂₅₄ von Macherey-Nagel verwendet. Die Detektion erfolgte mithilfe einer UV-Lampe bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm. UV-inaktive Verbindungen wurden mithilfe eines Vanillin-Anfärbereagens (12 g Vanillin in 200 mL Ethanol und 2 mL konz. Schwefelsäure) visualisiert.

EPR-Spektroskopie

Für die Messung von EPR-Spektren wurde ein Bruker Elexsys E500 CW und ein Magnettech MiniScope MS400 Spektrometer verwendet. Alle Proben wurden zuvor mit der *Freeze-Pump-Thaw* Methode entgast und in Quartz-Röhrchen (Außendurchmesser: 4 mm, Innendurchmesser: 3.5 mm, Länge: 100 mm) oder in Quartz-Röhrchen mit PTFE-Schraubverschluss (Außendurchmesser: 4 mm, Innendurchmesser: 3.2 mm, Länge: 203 mm) von Wilmad® gemessen. Für Messungen bei 77 K wurden zugeschmolzene und mit einem Septum versiegelte Pasteurpipetten (Länge: 250 mm) verwendet. Bei simultaner Bestrahlung der Proben wurde eine DC Mini Jolly LED mit 20 W maximaler Leistung benutzt. Die Simulation von EPR-Spektren erfolgte mit dem Programm WinSim (Version 0.98).¹⁰⁴ Die Basislinienkorrektur wurde mit dem Programm Origin (Version 2017G) mit dem Modus der gewichteten Endpunkte durchgeführt.¹⁰⁵ Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Intensitäten der gemessenen EPR-Spektren auf eine Mikrowellenleistung von 2.631 mW mit der Gleichung 5 umgerechnet.

$$Intensität_{\text{neu}} = \frac{Intensität_{\text{alt}}}{Umrechnungsfaktor} \quad \text{Gleichung 5}$$

$$\text{Umrechnungsfaktor: } \left(\frac{\text{Mikrowellenstärke}}{2.631 \text{ mW}} \right)^{0.5}$$

Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden an einem HORIBA FluoroMax®-4 Spektrofluorometer in einer Fluoreszenzküvette von Hellma mit einer Schichtdicke von $d = 1$ cm aufgenommen. Die Quenchingkonstanten wurden mit Gleichung 6 berechnet.⁸⁴ Die Stern-Volmer-Konstanten wurden aus der Steigung der Stern-Volmer-Diagramme ermittelt.

$$k_q = \frac{K_{\text{SV}}}{\tau} \quad \text{Gleichung 6}$$

k_q	Quenchingkonstante / $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$
K_{SV}	Stern-Volmer-Konstante / $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
τ	Lebenszeit des Fluorophors / s
	[Ru(bpy) ₃] ²⁺ : 350 ns; Eosin Y: 1.21 ns) ¹⁰⁶

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden an einem Bruker Alpha IR und Agilent Cary 630 Spektrometer gemessen. Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ wurden in cm^{-1} und die Transmission wie folgt angegeben: w = schwach, m = mittel, s = stark.

Massenspektrometrie

Massenspektren wurden an einem Agilent Technologies ESI-TOF 6224 und einem Agilent Q-TOF 6540 UHD Massenspektrometer gemessen.

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden an einem Bruker Fourier HD 300, Avance 300 und Avance III HD 400 Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ wurden in ppm und relativ zum Signal von Tetramethylsilan ($^1\text{H-NMR}$: 0.00 ppm) oder undeutertem Benzol- d_6 ($^1\text{H-NMR}$: 7.16 ppm, $^{13}\text{C-NMR}$: 128.06 ppm), Chloroform- d ($^1\text{H-NMR}$: 7.26 ppm, $^{13}\text{C-NMR}$: 77.16 ppm) und Dimethylsulfoxid- d_6 ($^1\text{H-NMR}$: 2.50 ppm, $^{13}\text{C-NMR}$: 39.52 ppm) angegeben. Die Verschiebungen in $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren beziehen sich auf Bortrifluoriddiethyletherat (0.00 ppm). Die Multiplizitäten der Signale wurden wie folgt angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, dd = Dublett eines Dubletts, dt = Dublett eines Triplets, td = Triplets eines Dubletts, qd = Quartett eines Dubletts, m = Multiplett, br = verbreitertes Signal.

Säulenchromatographie

Säulenchromatographische Trennungen wurden an Kieselgel 60 (Partikelgröße 0.063–0.200 mm) durchgeführt.

Schmelzpunkt

Schmelzpunkte wurden mit einem OptiMelt MPA100 Schmelzpunkt-Messgerät von Stanford Research Systems gemessen.

Spektroelektro

Die Spektroelektro-Messungen wurden in einer OTTLE-Zelle (engl. *optically transparent thin-layer electrochemical cell*) mit einer Schichtdicke von $d = 0.2$ cm durchgeführt und die entsprechenden Absorptionen mit einem Agilent 8453 Spektrometer gemessen. Als

Arbeits- und Gegenelektrode diente ein Platin-Mikronetz und als Pseudo-Referenzelektrode ein Silberdraht.

UV-Vis-Spektroskopie

Die Messung von UV-Vis-Spektren erfolgte an einem SPECORD 50 PLUS-Spektrometer der Firma Analytik Jena in einer Fluoreszenzküvette von Hellma mit einer Schichtdicke von $d = 1$ cm. Die Extinktionskoeffizienten wurden mit dem Lambert-Beer'schen-Gesetz ermittelt (Gleichung 7).

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{c \cdot d}$$

Gleichung 7

ε_{λ}	Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ / $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{m})^{-1}$
E_{λ}	Extinktion bei der Wellenlänge λ
c	Konzentration / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
d	Schichtdicke der Küvette / m

E Computerchemische Methoden

Programme

Alle computerchemischen Berechnungen wurden mit dem Softwarepaket Gaussian09 (Version E.01)¹⁰⁷ durchgeführt. Zur Visualisierung von stationären Punkten wurden die Programme Gabedit (Version 2.5.0)¹⁰⁸ und GaussView (Version 5.0)¹⁰⁹ verwendet. Gerenderte Strukturen wurden mithilfe von CYLview (Version 1.0b)¹¹⁰ sowie IQmol (Version 2.14)¹¹¹ erstellt.

Methode und Basissatz

Die Berechnungen wurden mit dem dichtefunktionaltheoretischen Minnesota-Funktional M06-2X und dem Pople-Basissatz 6-311+G** durchgeführt. Wenn für verschiedene Atome unterschiedliche Basissätze spezifiziert wurden, konnte dies mit dem Befehl *gen* erreicht werden. Der Befehl *genECP* wiederum gibt die Verwendung von Pseudopotentialen mit Einbindung relativistischer Effekte für schwere Atome an. Bei Berechnungen von offenschaligen Verbindungen wie Radikalen wurde die *unrestricted*-Methode angewendet, indem das Präfix *u* bei der Methode hinzugefügt wurde.

Stationäre Punkte

Alle Berechnungen wurden, wenn nicht anders angegeben, in der Gasphase bei 298 K durchgeführt. Strukturoptimierungen zu stationären Punkten wurden mit dem Befehl *opt* erzielt. Im Falle von Übergangszuständen wurden zusätzliche Befehle (*ts*, *noeigentest*, *calcfc*) verwendet. Zur Verifizierung wurden Frequenzanalysen mit dem Befehl *freq* durchgeführt, wobei sich Übergangszustände durch eine imaginäre Frequenz auszeichneten. Die Frequenzanalysen lieferten zudem thermodynamische Energien, die in kcal·mol⁻¹ angegeben werden und die Nullpunktsenergie berücksichtigen. Für die Berechnung von Isotopeneffekten wurde der Befehl *freq=readisotopes* verwendet.

Lösungsmittelmodell

Lösungsmittelleffekte wurden mithilfe eines impliziten Lösungsmittelmodells (IEFPCM) berücksichtigt. Der dazugehörige Befehl war *scrf=(pcm,solvent=Lösungsmittel)*. Dabei sind die Dielektrizitätskonstanten von Bedeutung, die für alle Lösungsmittel aufgelistet sind.¹¹²

Spektroskopie

Für die Auswertung von EPR-Spektren relevante Hyperfeinkopplungen (HFC) wurden mithilfe des Befehls *prop=ep*r berechnet. Dabei wurde für Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome der Basissatz EPR-II¹¹³ und für das Schwefelatom 6-31G* verwendet.

Zur Berechnung von UV-Vis-Spektren wurde der Befehl *td=(nstates=n)* benutzt, wobei *n* die Anzahl der angeregten Zustände definiert. Zur Visualisierung von Orbitalen und Spindichtevertellungen wurden Populationsanalysen mit dem Befehl *pop=full* ausgeführt. Spezifisch für das Programm Gabedit war der zusätzliche Befehl *ginput iop(6/7=3)* notwendig. Bei der Visualisierung der UV-Vis-Spektren wurde

Bindungsdissoziations- und Radikalstabilisierungsenergien

Bindungsdissoziations- und Radikalstabilisierungsenergie wurden mithilfe der Gleichung 8 und Gleichung 9 aus den Enthalpien der Frequenzanalyse bestimmt.

Geschwindigkeitskonstanten

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden mithilfe der Eyring-Theorie in Abhängigkeit der Temperatur und der Aktivierungsenergie ermittelt (Gleichung 10).¹¹⁴

$$k = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 10}$$

<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante / s ⁻¹
<i>k_B</i>	Boltzmann-Konstante 1.381·10 ⁻²³ J·K
<i>T</i>	Temperatur / K
<i>h</i>	Planck-Konstante 6.626·10 ⁻³⁴ J·s
ΔG^{\ddagger}	Aktivierungsenergie / kcal·mol ⁻¹
<i>R</i>	Ideale Gaskonstante 8.314 J·(mol·K) ⁻¹

Marcus-Theorie

Die Energiebarrieren des PCET wurden nach der Marcus-Theorie⁵³ mit Gleichung 11–Gleichung 15¹¹⁵ ermittelt. Die freien Reaktionsenthalpien sowie die Sphärenradien der Reaktanden (Befehl: *volume=tight*) wurden computerchemisch berechnet.

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4 \lambda} \quad \text{Gleichung 11}$$

$$\lambda_o = 332 \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{R_{12}} \right) \quad \text{Gleichung 12}$$

$$R = r_1 + r_2 \quad \text{Gleichung 13}$$

$$\lambda = \lambda_o + \lambda_i \quad \text{Gleichung 14}$$

$$\lambda_i \approx 0 \quad \text{Gleichung 15}$$

ΔG^\ddagger	Aktivierungsenergie / kcal·mol ⁻¹
ΔG^0	Freie Reaktionsenthalpie / kcal·mol ⁻¹
λ_o	Äußere Reorganisationsenergie des Lösungsmittels / kcal·mol ⁻¹
λ_i	Innere Reorganisationsenergie des Lösungsmittels / kcal·mol ⁻¹
ϵ_{op}	Optische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ($\epsilon_{op} = n^2$), 1.97 für THF
ϵ	Statische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, 7.60 für THF
r	Sphärenradien der Reaktanden / Å
R_{12}	Abstand der Sphären / Å

F Literaturverzeichnis

- 1 a) H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75–80, DOI: 10.1002/anie.196200751; b) H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141–142, DOI: 10.1002/anie.196801412.
- 2 A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363, DOI: 10.1021/ja00001a054.
- 3 a) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988–3000, DOI: 10.1002/anie.200603380; b) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655, DOI: 10.1021/cr068372z; c) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496, DOI: 10.1038/nature13384; d) D. M. Flanigan, F. Romanov-Michailidis, N. A. White, T. Rovis, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307–9387, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00060.
- 4 F. Wöhler, J. Liebig, *Ann. Der. Pharm.* **1832**, *3*, 249–287.
- 5 T. Ukai, R. Tanaka, T. Dokawa, *J. Pharm. Soc. Jpn.* **1943**, *63*, 296–304.
- 6 M. J. White, F. J. Leeper, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5124–5131, DOI: 10.1021/jo010244h.
- 7 R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719–3726.
- 8 R. Kluger, K. Tittmann, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1797–1833, DOI: 10.1021/cr068444m.
- 9 a) A. Berkessel, S. Elfert, K. Etzenbach-Effers, J. H. Teles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7120–7124, DOI: 10.1002/anie.200907275; b) A. Berkessel, S. Elfert, V. R. Yatham, J. -M. Neudörfl, N. E. Schlörer **2012**, *51*, 12370–12374, DOI: 10.1002/anie.201205878; c) A. Berkessel, V. R. Yatham, S. Elfert, J. -M. Neudörfl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11158–11162, DOI: 10.1002/anie.201303107; d) M. Paul, M. Breugst, J.-M. Neudörfl, R. B. Sunoj, A. Berkessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5044–5051, DOI: 10.1021/jacs.5b13236.
- 10 M. Paul, P. Sudkaow, A. Wessels, N. E. Schlörer, J.-M. Neudörfl, A. Berkessel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8310–8315, DOI: 10.1002/anie.201801676.
- 11 N. Wang, J. Xu, J. K. Lee, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 8230–8244, DOI: 10.1039/c8ob01667d.

- 12 a) S. Gehrke, O. Hollóczki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16395–16398, DOI: 10.1002/anie.201708305; b) S. Gehrke, O. Hollóczki, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10140–10151, DOI: 10.1002/chem.202002656.
- 13 J. L. Moore, A. P. Silvestri, J. R. de Alaniz, D. A. DiRocco, T. Rovis, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1742–1745, DOI: 10.1021/ol200256a.
- 14 Y. Kim, E. Lee, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 19110–19121, DOI: 10.1002/chem.201801560.
- 15 G. Barletta, A. C. Chung, C. B. Rios, F. Jordan, J. M. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8144–8149, DOI: 10.1021/ja00178a044.
- 16 a) N. A. White, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14674–14677, DOI: 10.1021/ja5080739; b) W. Yang, W. Hu, X. Dong, X. Li, J. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15783–15786, DOI: 10.1002/anie.201608371; c) B.-S. Li, Y. Wang, R. S. J. Proctor, Y. Zhang, R. D. Webster, S. Yang, B. Song, Y. R. Chi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12933–12940, DOI: 10.1038/ncomms12933; d) K. Zhao, D. Enders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3754–3756, DOI: 10.1002/anie.201700370; e) X. Wu, Y. Zhang, Y. Wang, J. Ke, M. Jeret, R. N. Reddi, S. Yang, B.-A. Song, Y. R. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2942–2946, DOI: 10.1002/anie.201611692; f) Y. Wang, X. Wu, Y. Robin Chi, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11952–11955, DOI: 10.1039/c7cc07208b; g) O. Bortolini, C. Chiappe, M. Fogagnolo, A. Massi, C. S. Pomelli, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 302–312, DOI: 10.1021/acs.joc.6b02414; h) R. Song, Y. R. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8628–8630, DOI: 10.1002/anie.201902792; i) T. Ishii, Y. Kakeno, K. Nagao, H. Ohmiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3854–3858, DOI: 10.1021/jacs.9b00880; j) S. Alwarsh, Y. Xu, S. Y. Qian, M. C. McIntosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 355–358, DOI: 10.1002/anie.201508368.
- 17 J. Guin, S. de Sarkar, S. Grimme, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8727–8730, DOI: 10.1002/anie.200802735.
- 18 Y. Du, Y. Wang, X. Li, Y. Shao, G. Li, R. D. Webster, Y. R. Chi, *Organic letters* **2014**, *16*, 5678–5681, DOI: 10.1021/ol5027415.
- 19 J. Rehbein, S.-M. Ruser, J. Phan, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6013–6018, DOI: 10.1039/c5sc02186c.

- 20 a) M.-H. Hsieh, G.-T. Huang, J.-S. K. Yu, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 15202–15209, DOI: 10.1021/acs.joc.8b02483; b) V. Regnier, E. A. Romero, F. Molton, R. Jazzar, G. Bertrand, D. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1109–1117, DOI: 10.1021/jacs.8b11824.
- 21 D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammer, M. van Gastel, D. M. Andrada, R. S. Ghadwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4765–4768, DOI: 10.1002/anie.201801596.
- 22 M. C. Willis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 725–748, DOI: 10.1021/cr900096x.
- 23 a) D. Janssen-Müller, M. Schedler, M. Fleige, C. G. Daniliuc, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12492–12496, DOI: 10.1002/anie.201412302; b) M. Schedler, D.-S. Wang, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2585–2589, DOI: 10.1002/anie.201209291; c) X. Bugaut, F. Liu, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8130–8133, DOI: 10.1021/ja202594g; d) F. Liu, X. Bugaut, M. Schedler, R. Fröhlich, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12626–12630, DOI: 10.1002/anie.201106155; e) I. Piel, M. Steinmetz, K. Hirano, R. Fröhlich, S. Grimme, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4983–4987, DOI: 10.1002/anie.201008081; f) K. Hirano, A. T. Biju, I. Piel, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14190–14191, DOI: 10.1021/ja906361g; g) A. T. Biju, N. Kuhl, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1182–1195, DOI: 10.1021/ar2000716.
- 24 J. F. Franz, Patrick J. W. Fuchs, K. Zeitler, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6952–6956, DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.10.078.
- 25 a) M. Zhao, J.-L. Liu, H.-F. Liu, J. Chen, L. Zhou, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2676–2679, DOI: 10.1021/acs.orglett.8b00882; b) A. T. Biju, N. E. Wurz, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5970–5971, DOI: 10.1021/ja102130s.
- 26 a) K. C. Nicolaou, D. J. Edmonds, P. G. Bulger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7134–7186, DOI: 10.1002/anie.200601872; b) L. F. Tietze, G. Brasche, K. M. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- 27 a) I. V. Alabugin, K. Gilmore, M. Manoharan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12608–12623, DOI: 10.1021/ja203191f; b) K. Gilmore, I. V. Alabugin, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6513–6556, DOI: 10.1021/cr200164y; c) J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734–736, DOI: 10.1039/c39760000734.

- 28 A. E. Allen, D. W. C. Macmillan, *Chem. Sci.* **2012**, *2012*, 633–658, DOI: 10.1039/C2SC00907B.
- 29 J.-L. Li, B. Sahoo, C.-G. Daniliuc, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10515–10519, DOI: 10.1002/anie.201405178.
- 30 a) G. Wang, Z.-Y. Wang, S.-S. Niu, Y. Rao, Y. Cheng, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 8276–8286, DOI: 10.1021/acs.joc.6b01362; b) Z.-Y. Wang, Y.-L. Ding, S.-N. Li, Y. Cheng, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11871–11881, DOI: 10.1021/acs.joc.6b02329.
- 31 a) N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00057; b) M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. Macmillan, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898–6926, DOI: 10.1021/acs.joc.6b01449.
- 32 C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. Macmillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363, DOI: 10.1021/cr300503r.
- 33 a) M. N. Hopkinson, B. Sahoo, J.-L. Li, F. Glorius, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3874–3886, DOI: 10.1002/chem.201304823; b) K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035–10074, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00018.
- 34 D. A. Nicewicz, D. W. C. Macmillan, *Science* **2008**, *322*, 77–80, DOI: 10.1126/science.1161976.
- 35 D. A. DiRocco, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8094–8097, DOI: 10.1021/ja3030164.
- 36 L. Dai, Z.-H. Xia, Y.-Y. Gao, Z.-H. Gao, S. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18124–18130, DOI: 10.1002/anie.201909017.
- 37 F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2. Aufl., John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2007**.
- 38 C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*, 2. Aufl., John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2004**.
- 39 P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871, DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- 40 W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138, DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

- 41 N. Mardirossian, M. Head-Gordon, *Mol. Phys.* **2017**, *115*, 2315–2372, DOI: 10.1080/00268976.2017.1333644.
- 42 M. Korth, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5482–5484, DOI: 10.1002/ange.201701894.
- 43 a) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241, DOI: 10.1021/jp7109127; b) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1095–1099, DOI: 10.1007/s00214-007-0310-x.
- 44 a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652, DOI: 10.1063/1.464913; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- 45 a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222; b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261, DOI: 10.1063/1.1677527.
- 46 J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093, DOI: 10.1021/cr9904009.
- 47 A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396, DOI: 10.1021/jp810292n.
- 48 J. Phan, S.-M. Ruser, K. Zeitler, J. Rehbein, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 557–561, DOI: 10.1002/ejoc.201801185.
- 49 S.-M. Ruser, *Mechanistische Studien zur NHC-katalysierten Benzoinkondensation im Hinblick auf das Auftreten von radikalischen Intermediaten und Synthese eines Vorläufermoleküls zur Untersuchung von nichtstatistisch-dynamischen Effekten in Radikaluhrreaktionen*, Dissertation, Hamburg, **2019**.
- 50 S. Keskin, M. Balci, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 964–967, DOI: 10.1021/acs.orglett.5b00067.
- 51 C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422–424.
- 52 S. P. Bew, G. D. Hiatt-Gipson, J. A. Lovell, C. Poullain, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 456–459, DOI: 10.1021/ol2029178.
- 53 R. A. Marcus, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *438*, 251–259, DOI: 10.1016/S0022-0728(97)00091-0.

- 54 D. A. DiRocco, "Electrochemical Series of Photocatalysts and Common Organic Compounds", zu finden unter <http://chemlabs.princeton.edu/macmillan/wp-content/uploads/sites/6/Merck-Photocatalysis-Chart.pdf>, **09.11.2021**.
- 55 V. Capriati, S. Florio, G. Ingrosso, C. Granito, L. Troisi, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 478–484, DOI: 10.1002/1099-0690(20022)2002:3<478::AID-EJOC478>3.0.CO;2-#.
- 56 B. Maji, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10408–10412, DOI: 10.1002/anie.201204524.
- 57 V. Srivastava, P. P. Singh, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 31377–31392, DOI: 10.1039/C7RA05444K.
- 58 a) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc, New York, **2001**; b) N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206, DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- 59 K. T. Tarantino, P. Liu, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10022–10025, DOI: 10.1021/ja404342j.
- 60 K. Yoshikai, T. Hayama, K. Nishimura, K.-I. Yamada, K. Tomioka, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 681–683, DOI: 10.1021/jo048275a.
- 61 J. Chen, Y. Xie, J. Chen, H. Zhang, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 3747–3755, DOI: 10.1016/j.tet.2014.07.071.
- 62 R. Criegee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 745–752, DOI: 10.1002/anie.197507451.
- 63 E. T. T. Kumpulainen, A. M. P. Koskinen, K. Rissanen, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5043–5045, DOI: 10.1021/ol7022856.
- 64 L. Wang, J. M. Lear, S. M. Rafferty, S. C. Fosu, D. A. Nagib, *Science* **2018**, *362*, 225–229, DOI: 10.1126/science.aau1777.
- 65 I. Piel, M. D. Pawelczyk, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5475–5484, DOI: 10.1002/ejoc.201100870.
- 66 A. K. Diba, C. Noll, M. Richter, M. T. Gieseler, M. Kalesse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8367–8369, DOI: 10.1002/anie.201004619.

- 67 L. D. Heimark, S. Toon, L. K. Low, D. C. Swinney, *J. Label. Compd. Radiopharm.* **1985**, *23*, 137–148.
- 68 Y.-M. Li, S.-J. Lou, Q.-H. Zhou, L.-W. Zhu, L.-F. Zhu, L. Li, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 3044–3047, DOI: 10.1002/ejoc.201500189.
- 69 P.-Y. Chia, C.-C. Kuo, S.-L. Huang, Y.-H. Liu, L.-K. Liu, Y.-C. Lin, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 3885–3894, DOI: 10.1002/asia.201801303.
- 70 Q. Zhao, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, X. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3268–3278, DOI: 10.1002/anie.201809733.
- 71 D. P. Curran, A. Solovyev, M. Makhlof Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294–10317, DOI: 10.1002/anie.201102717.
- 72 Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413, DOI: 10.1021/ja075932i.
- 73 D. M. Lindsay, D. McArthur, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2474–2476, DOI: 10.1039/c001466d.
- 74 D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441, DOI: 10.1002/anie.201409800.
- 75 W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036, DOI: 10.1002/anie.200500402.
- 76 J. M. Farrell, R. T. Posaratnanathan, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2010–2015, DOI: 10.1039/c4sc03675a.
- 77 S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3002–3005, DOI: 10.1021/ol101015m.
- 78 a) M.-A. Tehfe, M. Makhlof Brahmi, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2261–2267, DOI: 10.1021/ma902492q; b) M.-A. Tehfe, J. Monot, M. M. Brahmi, H. Bonin-Dubarle, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée, J.-P. Fouassier, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 625–631, DOI: 10.1039/C0PY00296H.

- 79 G. Duret, R. Quinlan, P. Bissere, N. Blanchard, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5366–5382, DOI: 10.1039/c5sc02207j.
- 80 S. Telitel, S. Schweizer, F. Morlet-Savary, B. Graff, T. Tschamber, N. Blanchard, J. P. Fouassier, M. Lelli, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2013**, *46*, 43–48, DOI: 10.1021/ma302009p.
- 81 S. Telitel, A.-L. Vallet, S. Schweizer, B. Delpesch, N. Blanchard, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. P. Curran, M. Robert, E. Lacôte, J. Lalevée, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16938–16947, DOI: 10.1021/ja4066267.
- 82 M. M. Brahmi, J. Monot, M. Desage-El Murr, D. P. Curran, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6983–6985, DOI: 10.1021/jo101301d.
- 83 X. Pan, A. Boussonnière, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14433–14437, DOI: 10.1021/ja407678e.
- 84 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Aufl., Springer Science+Business Media, Boston, **2006**.
- 85 T. Nishinaga (Hrsg.) *Organic Redox Systems. Synthesis, Properties, and Applications*, John Wiley & Sons Inc, New Jersey, **2016**.
- 86 Y. Gothe, I. Romero-Canelón, T. Marzo, P. J. Sadler, L. Messori, N. Metzler-Nolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 2461–2470, DOI: 10.1002/ejic.201800225.
- 87 a) O. Reiser, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1990–1996, DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00296; b) A. Hossain, A. Bhattacharyya, O. Reiser, *Science* **2019**, *364*, DOI: 10.1126/science.aav9713.
- 88 S. Paria, O. Reiser, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2477–2483, DOI: 10.1002/cctc.201402237.
- 89 M. Knorn, T. Rawner, R. Czerwiec, O. Reiser, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5186–5193, DOI: 10.1021/acscatal.5b01071.
- 90 a) S. K. Pagire, S. Paria, O. Reiser, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2106–2109, DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00734; b) X.-J. Tang, W. R. Dolbier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4246–4249, DOI: 10.1002/anie.201412199; c) S. Paria, M. Pirtsch, V. Kais, O. Reiser, *Synthesis* **2013**, *45*, 2689–2698, DOI: 10.1055/s-0033-1338910; d) M. Pirtsch, S. Paria, T. Matsuno, H. Isobe, O. Reiser, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7336–7340, DOI: 10.1002/chem.201200967.

- 91 D. B. Bagal, G. Kachkovskiy, M. Knorn, T. Rawner, B. M. Bhanage, O. Reiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6999–7002, DOI: 10.1002/anie.201501880.
- 92 T. Narender, K. Rajendar, S. Sarkar, V. K. Singh, U. Chaturvedi, A. K. Khanna, G. Bhatia, *Bioorganic & medicinal chemistry letters* **2011**, *21*, 6393–6397, DOI: 10.1016/j.bmcl.2011.08.099.
- 93 a) M.-J. Cheng, K.-H. Lee, I.-L. Tsai, I.-S. Chen, *Bioorganic & medicinal chemistry* **2005**, *13*, 5915–5920, DOI: 10.1016/j.bmc.2005.07.050; b) J. H. Schrittwieser, F. Coccia, S. Kara, B. Grischek, W. Kroutil, N. d'Alessandro, F. Hollmann, *Green Chem.* **2013**, *15*, 3318, DOI: 10.1039/c3gc41666f.
- 94 V. Nair, L. G. Nair, T. G. George, A. Augustine, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7607–7611, DOI: 10.1016/S0040-4020(00)00675-X.
- 95 B. Yang, Z. Lu, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8362–8365, DOI: 10.1021/acscatal.7b02892.
- 96 X. Sun, X. Li, S. Song, Y. Zhu, Y.-F. Liang, N. Jiao, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 6059–6066, DOI: 10.1021/jacs.5b02347.
- 97 A. Hossain, A. Vidyasagar, C. Eichinger, C. Lankes, J. Phan, J. Rehbein, O. Reiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8288–8292, DOI: 10.1002/anie.201801678.
- 98 A. Jana, S. Konar, K. Das, S. Ray, J. A. Golen, A. L. Rheingold, L. M. Carrella, E. Rentschler, T. K. Mondal, S. K. Kar, *Polyhedron* **2012**, *38*, 258–266, DOI: 10.1016/j.poly.2012.03.010.
- 99 G. R. Eaton, S. S. Eaton; D. P. Barr; R. T. Weber, *Quantitative EPR*, Springer Wien, Vienna, **2010**.
- 100 M. J.N.Junk, *Assessing the Functional Structure of Molecular Transporters by EPR Spectroscopy*, Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- 101 E. Duin, "Electron Paramagnetic Resonance Theory", zu finden unter http://webhome.auburn.edu/~duinedu/epr/1_theory.pdf, **09.11.2021**.
- 102 S. D. Jackson, J. S. J. Hargreaves (Hrsg.) *Metal oxide catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- 103 E. Garribba, G. Micera, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 1229–1232, DOI: 10.1021/ed083p1229.

- 104 D. R. Duling, *J. Magn. Reson., Series B* **1994**, *104*, 105–110, DOI: 10.1006/jmrb.1994.1062.
- 105 *Origin 2017G*, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, **2017**.
- 106 a) E. L. Sciuto, M. F. Santangelo, G. Villaggio, F. Sinatra, C. Bongiorno, G. Nicotra, S. Libertino, *Sens. Biosensing Res.* **2015**, *6*, 67–71, DOI: 10.1016/j.sbsr.2015.09.003; b) M. E. K. Wahba, N. El-Enany, F. Belal, *Anal. Methods* **2015**, *7*, 10445–10451, DOI: 10.1039/C3AY42093K.
- 107 a) "Keywords", zu finden unter <https://gaussian.com>; b) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, G. Z. J. Bloino, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, JR., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- 108 A.-R. Allouche, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 174–182, DOI: 10.1002/jcc.21600.
- 109 R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView 5.0*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.
- 110 C. Y. Legault, *CYLview 1.0b*, Université de Sherbrooke, **2009**.
- 111 A. Gilbert, *IQmol 2.14*, **2008**.
- 112 Dielektrizitätskonstanten, zu finden unter <https://gaussian.com/scrff>.
- 113 V. Barone, D. P. Chong (Ed.), *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, World Scientific Publ. Co., Singapore, **1996**.
- 114 H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107–115, DOI: 10.1063/1.1749604.

- 115 a) G. O. Jones, P. Liu, K. N. Houk, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6205–6213, DOI: 10.1021/ja100739h; b) C. Y. Lin, M. L. Coote, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12762–12774, DOI: 10.1021/ja8038823.

G Anhang I

G.1 Projekt A

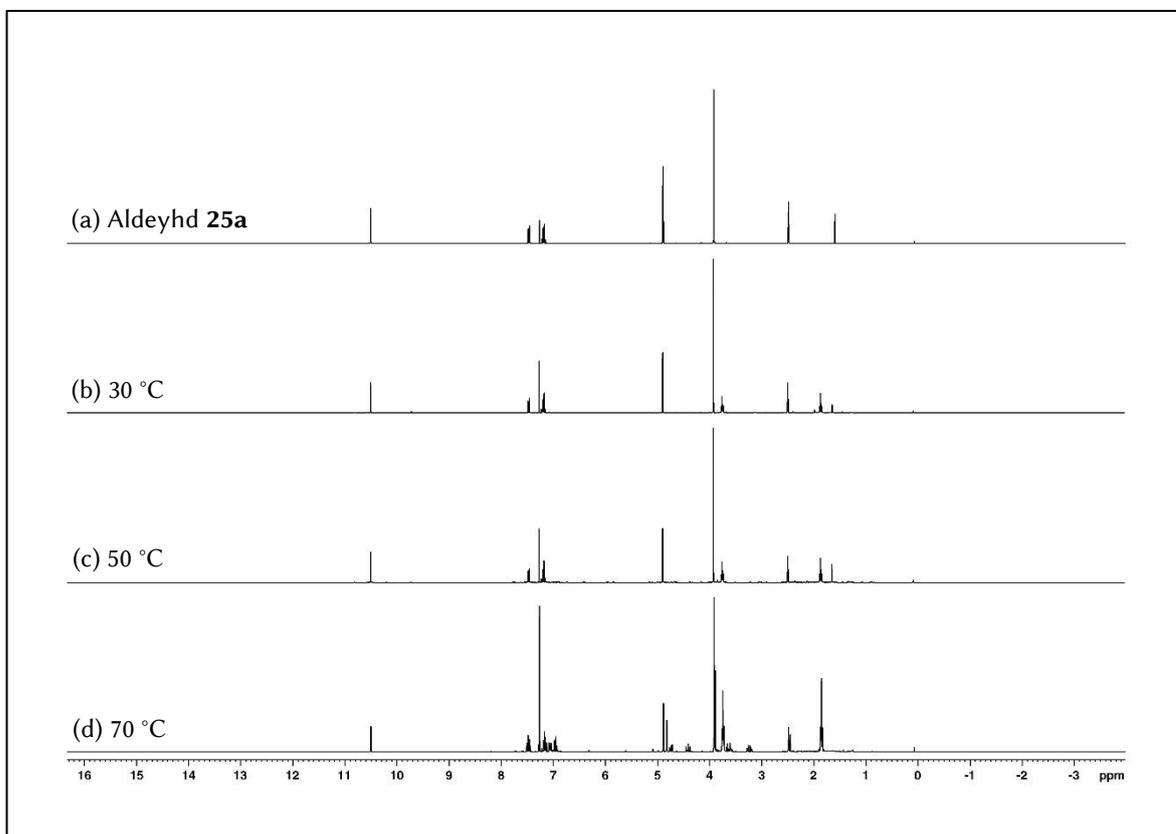


Abbildung 48. ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte nach der NHC-katalysierten Hydroacylierung mit Aldehyd **19a** (0.5 M in THF), NHC-Präkatalysator **prä-A** (0.05 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (0.1 Äquiv.) für 2 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen: (a) Aldehyd **19a**, (b) 30 °C, (c) 50 °C, (d) 70 °C. Lösungsmittel: CDCl₃ (300 Mhz).

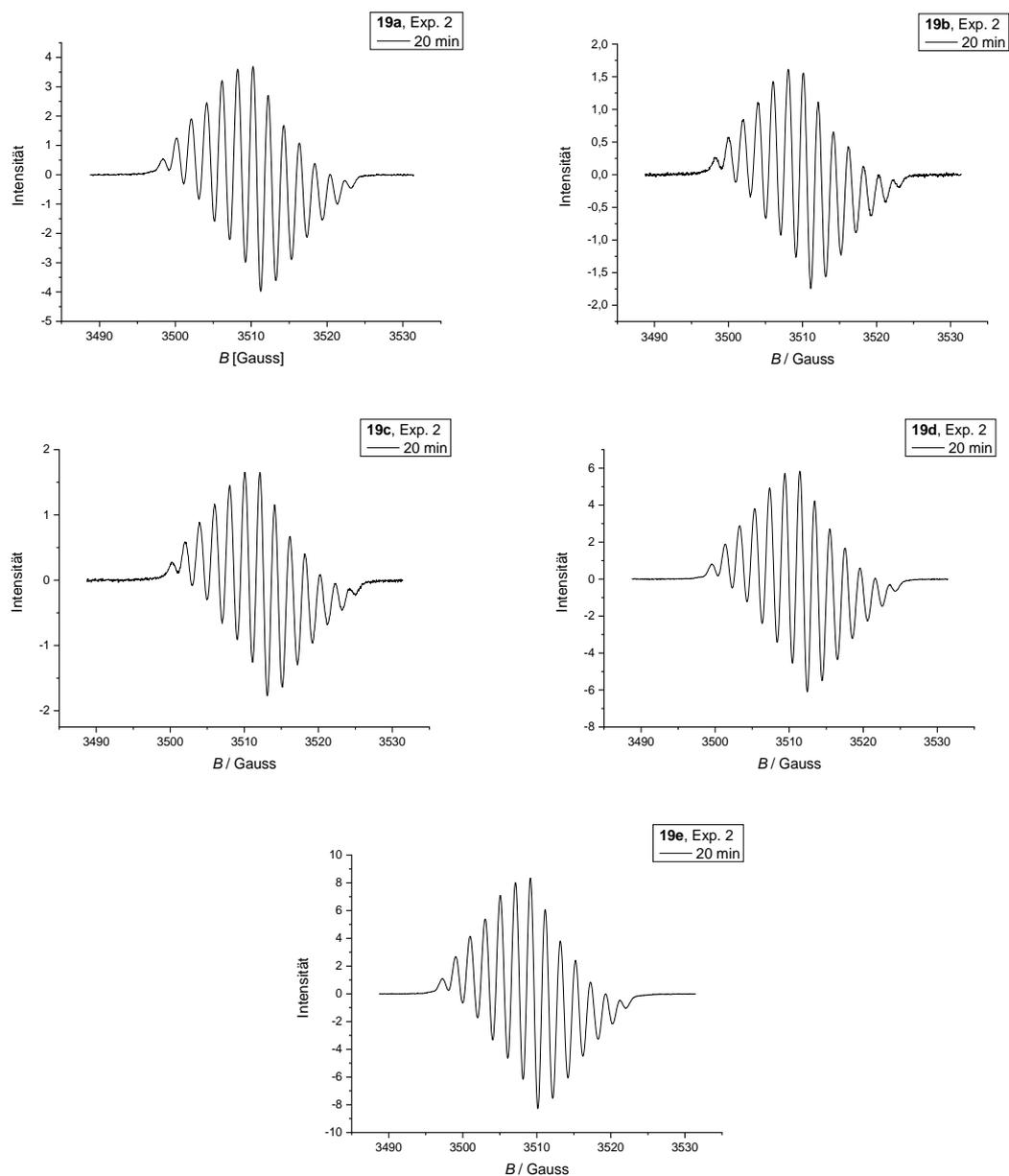


Abbildung 49. Bei Raumtemperatur gemessene EPR-Spektren nach einer Reaktionszeit von 20 min bei 70 °C. Das Reaktionsgemisch enthielt Aldehyd **19** (0.4 M in THF), NHC-Präkatalysator **prä-A** (1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (1 Äquiv.). Mittelfeld: 3510.1 G, Messbreite: 42.7 G, Mikrowellenleistung: 0.662 mW, Messzeit: 41.94 s.

Tabelle 15. Vergleich der experimentell bestimmten und simulierten Hyperfeinkopplungen für den jeweiligen Kern. Für die Simulation wurden computerchemische HFCs des Radikals **21b** hinzugezogen, die auf dem Theorielevel $\mu\text{M06-2X/6-31G}^*|\text{EPR-II}$ (Gasphase) berechnet wurden.

Eintrag	Experiment	Simulation			
	HFC	HFC	Spin	Anzahl	Kern
1	4.065	4.013	1.0	1	N
2	2.025	2.106	1.5	1	S
3	2.055	2.283	0.5	2	H _{heptyl}
4	1.998	1.750	0.5	2	H _{heptyl}
5	1.005	1.566	0.5	1	H _{aryl}

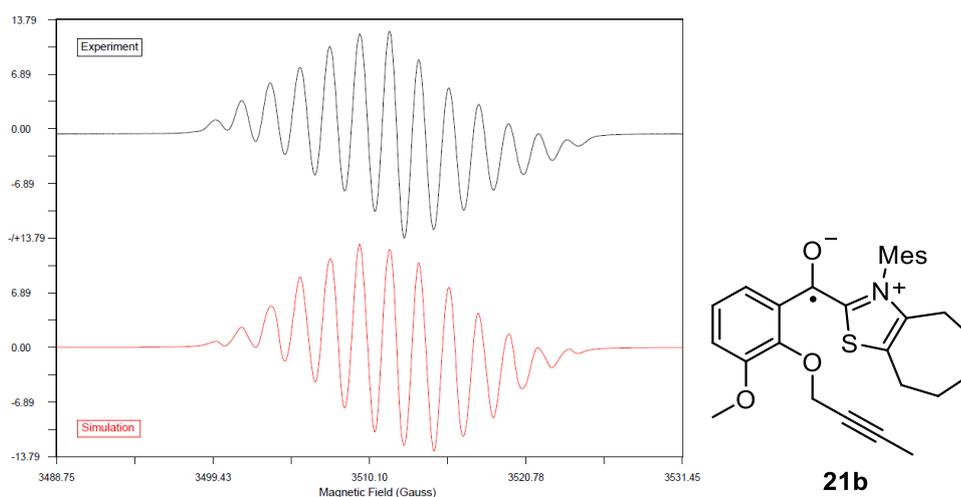


Abbildung 50. Das experimentelle EPR-Spektrum der Reaktion mit **19b**, prä-A und Kaliumcarbonat in Tetrahydrofuran (schwarz) und die Simulation (rot) basierend auf **19b** im Vergleich ($R^2 = 0.99$).

Tabelle 16. Vergleich der experimentell bestimmten und simulierten Hyperfeinkopplungen für den jeweiligen Kern. Für die Simulation wurden computerchemische HFCs des Radikals **21c** hinzugezogen, die auf dem Theorielevel $\mu\text{M06-2X/6-31G}^*|\text{EPR-II}$ (Gasphase) berechnet wurden.

Eintrag	Experiment	Simulation			
	HFC	HFC	Spin	Anzahl	Kern
1	4.091	4.053	1.0	1	N
2	2.015	2.114	1.5	1	S
3	2.052	2.122	0.5	2	H _{heptyl}
4	1.999	1.727	0.5	2	H _{heptyl}
5	1.019	1.529	0.5	1	H _{aryl}

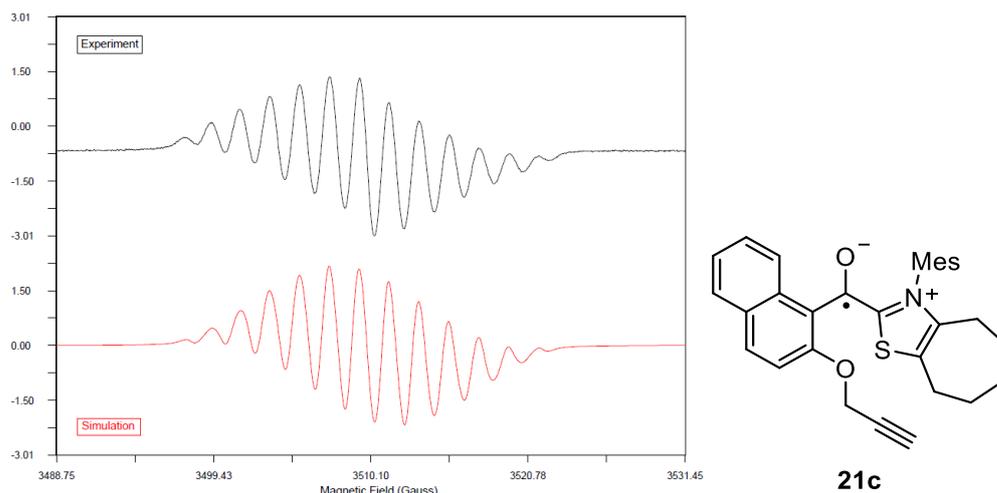


Abbildung 51. Das experimentelle EPR-Spektrum der Reaktion mit **19c**, prä-A und Kaliumcarbonat in Tetrahydrofuran (schwarz) und die Simulation (rot) basierend auf **21c** im Vergleich ($R^2 = 0.98$).

Tabelle 17. Vergleich der experimentell bestimmten und simulierten Hyperfeinkopplungen für den jeweiligen Kern. Für die Simulation wurden computerchemische HFCs des Radikals **21d** hinzugezogen, die auf dem Theorielevel uM06-2X/6-31G*|EPR-II (Gasphase) berechnet wurden.

Eintrag	Experiment	Simulation			
	HFC	HFC	Spin	Anzahl	Kern
1	4.066	3.999	1.0	1	N
2	1.993	2.067	1.5	1	S
3	2.023	2.076	0.5	2	H _{heptyl}
4	2.055	2.216	0.5	2	H _{heptyl}
5	0.990	1.541	0.5	1	H _{aryl}

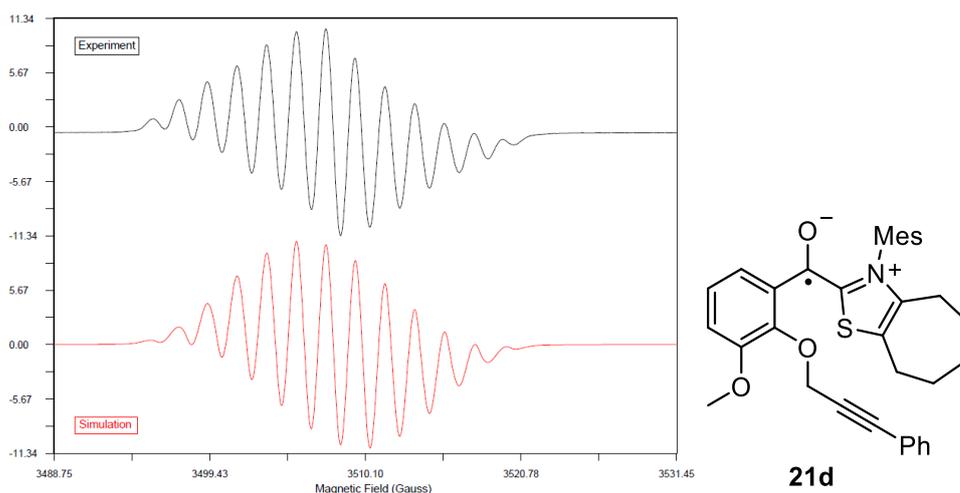


Abbildung 52. Das experimentelle EPR-Spektrum der Reaktion mit **19d**, prä-A und Kaliumcarbonat in Tetrahydrofuran (schwarz) und die Simulation (rot) basierend auf **21d** im Vergleich ($R^2 = 0.99$).

Tabelle 18. Vergleich der experimentell bestimmten und simulierten Hyperfeinkopplungen für den jeweiligen Kern. Für die Simulation wurden computerchemische HFCs des Radikals **21e** hinzugezogen, die auf dem Theorielevel $\mu\text{M06-2X/6-31G}^*|\text{EPR-II}$ (Gasphase) berechnet wurden.

Eintrag	Experiment	Simulation			
	HFC	HFC	Spin	Anzahl	Kern
1	4.078	3.982	1.0	1	N
2	2.024	2.177	1.5	1	S
3	2.017	2.135	0.5	2	H _{heptyl}
4	2.005	1.897	0.5	2	H _{heptyl}
5	1.004	1.500	0.5	1	H _{aryl}

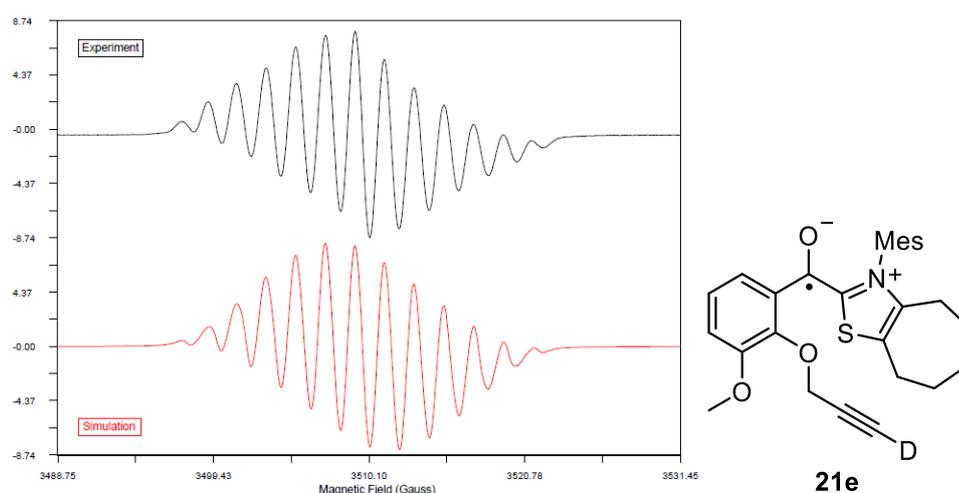


Abbildung 53. Das experimentelle EPR-Spektrum der Reaktion mit **19e**, prä-A und Kaliumcarbonat in Tetrahydrofuran (schwarz) und die Simulation (rot) basierend auf **21e** im Vergleich ($R^2 = 0.99$).

Tabelle 19. Die maximalen Signalintensitäten wurden für jedes EPR-Spektrum aus beiden Reaktionsdurchläufen mit Aldehyd **19a** (0.4 M in THF), NHC-Präkatalysator prä-A (1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (1 Äquiv.) bestimmt. Zu Vereinheitlichung wurden die Intensitäten auf eine Mikrowellenstärke von 2.631 mW referenziert.

Experiment 1			Experiment 2		
Zeit [min]	max. Intensität	max. Intensität (korrigiert)	Zeit [min]	max. Intensität	max. Intensität (korrigiert)
20	0.371	0.739	20	3.598	7.170
30	0.690	1.376	30	2.075	4.138
40	0.279	0.556	40	0.853	1.699
50	0.274	0.546	50	1.001	1.995
60	0.233	0.464	60	1.204	2.398
70	0.271	0.540	70	1.378	2.748
80	0.246	0.490	80	1.733	3.454
90	0.214	0.427	90	2.047	4.080
100	0.233	0.465	100	2.671	5.324
110	0.252	0.502	110	3.256	6.490
120	0.276	0.550	120	3.581	7.131
130	0.349	0.695	130	3.661	7.299

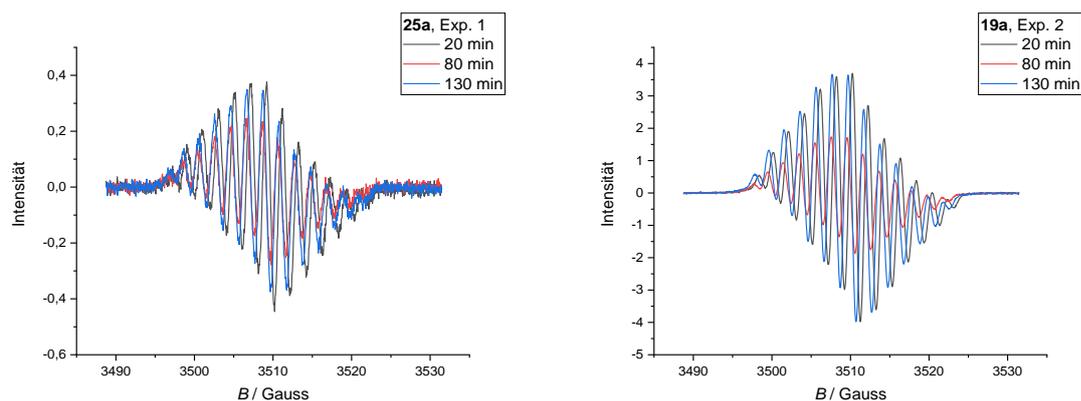


Abbildung 54. Ausgewählte EPR-Spektren der kinetischen Reaktionsverfolgung beider Durchläufe. Das Reaktionsgemisch enthielt Aldehyd **19a** (0.4 M in THF), NHC-Präkatalysator **prä-A** (1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (1 Äquiv.). Mittelfeld: 3510.1 G, Messbreite: 42.7 G, Mikrowellenleistung: 0.662 mW, Messzeit: 41.94 s.

Tabelle 20. Die maximalen Signalintensitäten wurden für jedes EPR-Spektrum aus beiden Reaktionsdurchläufen mit Aldehyd **19d** (0.4 M in THF), NHC-Präkatalysator **prä-A** (1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (1 Äquiv.) bestimmt. Zur Vereinheitlichung wurden die Intensitäten auf eine Mikrowellenstärke von 2.631 mW referenziert.

Experiment 1			Experiment 2		
Zeit [min]	max. Intensität	max. Intensität (korrigiert)	Zeit [min]	max. Intensität	max. Intensität (korrigiert)
20	10.50	20.94	20	5.72	11.40
30	13.60	27.11	30	12.26	24.45
40	15.64	31.15	40	13.78	27.47
50	16.44	32.76	50	16.03	31.93
60	17.21	34.29	60	17.49	34.86
70	17.83	35.52	70	18.34	36.55
80	17.79	35.46	80	18.89	37.63
90	18.09	36.07	90	19.37	38.60
100	18.45	36.74	100	19.71	39.33
110	18.17	36.21	110	19.86	39.58
120	18.24	36.35	120	20.43	40.70
130	18.62	37.12	130	20.38	40.67

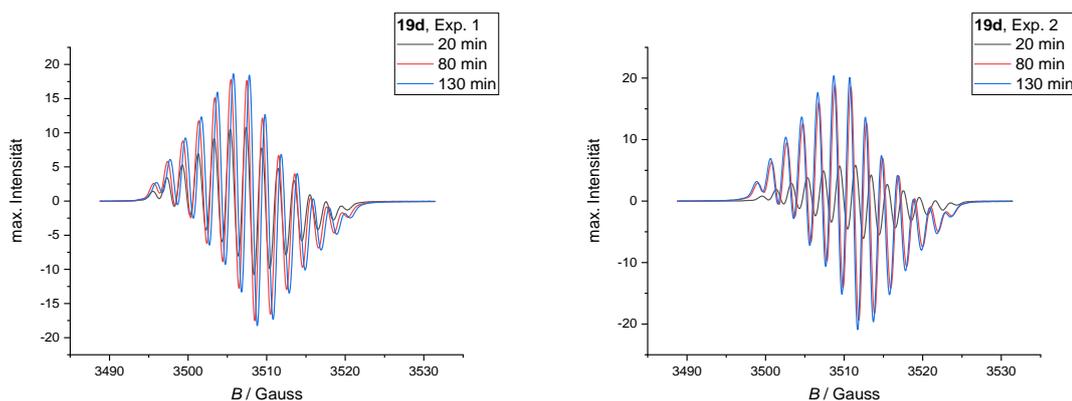


Abbildung 55. Ausgewählte EPR-Spektren der kinetischen Reaktionsverfolgung beider Durchläufe. Das Reaktionsgemisch enthielt Aldehyd **19d** (0.4 M in THF), NHC-Präkatalysator **prä-A** (1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (1 Äquiv.). Mittelfeld: 3510.1 G, Messbreite: 42.7 G, Mikrowellenleistung: 0.662 mW, Messzeit: 41.94 s.

Tabelle 21. Die maximalen Signalintensitäten wurden für jedes EPR-Spektrum aus beiden Reaktionsdurchläufen mit Aldehyd **19b** (0.4 M in THF), NHC-Präkatalysator **prä-A** (1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (1 Äquiv.) bestimmt. Zu Vereinheitlichung wurden die Intensitäten auf eine Mikrowellenstärke von 2.631 mW referenziert.

Experiment 1			Experiment 2		
Zeit [min]	max. Intensität	max. Intensität (korrigiert)	Zeit [min]	max. Intensität	max. Intensität (korrigiert)
20	10.50	20.94	20	5.72	11.40
30	13.60	27.11	30	12.26	24.45
40	15.64	31.15	40	13.78	27.47
50	16.44	32.76	50	16.03	31.93
60	17.21	34.29	60	17.49	34.86
70	17.83	35.52	70	18.34	36.55
80	17.79	35.46	80	18.89	37.63
90	18.09	36.07	90	19.37	38.60
100	18.45	36.74	100	19.71	39.33
110	18.17	36.21	110	19.86	39.58
120	18.24	36.35	120	20.43	40.70
130	18.62	37.12	130	20.38	40.67

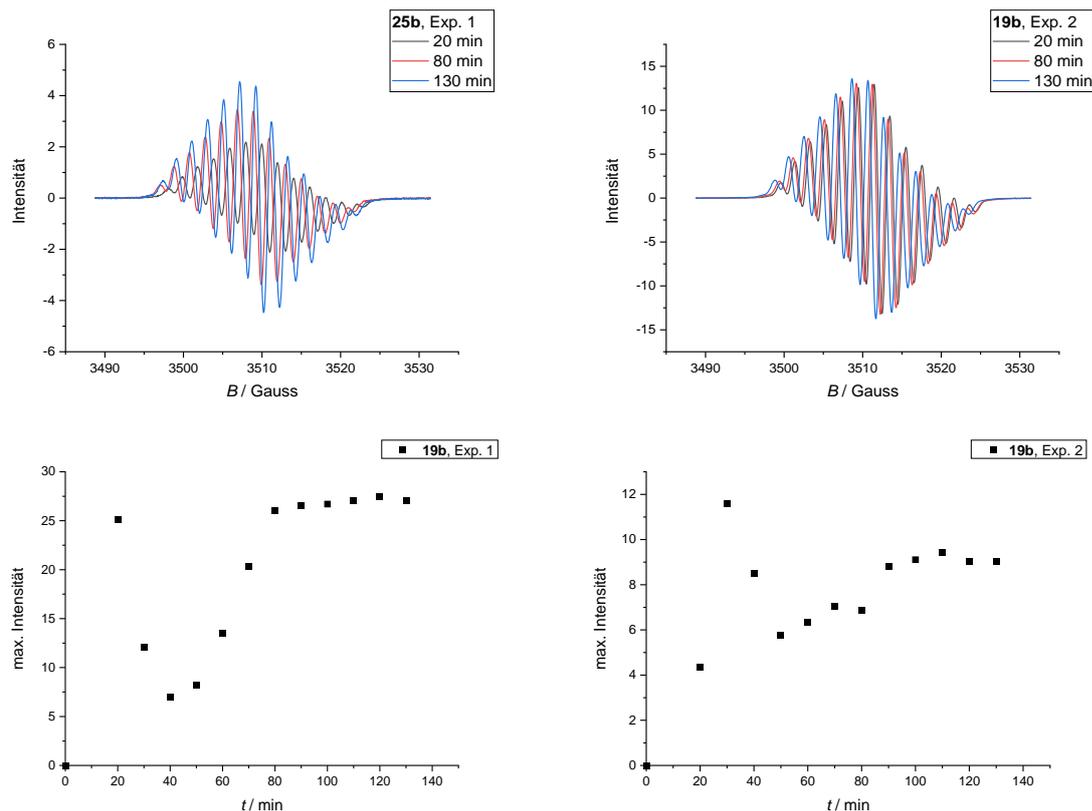


Abbildung 56. Ausgewählte EPR-Spektren der kinetischen Reaktionsverfolgung beider Durchläufe (oben) sowie die Auftragung der maximalen Intensitäten gegen die Zeit (unten). Das Reaktionsgemisch enthielt Aldehyd **19b** (0.4 M in THF), NHC-Präkatalysator **prä-A** (1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (1 Äquiv.). Mittelfeld: 3510.1 G, Messbreite: 42.7 G, Mikrowellenleistung: 0.662 mW, Messzeit: 41.94 s.

Tabelle 22. Die maximalen Signalintensitäten wurden für jedes EPR-Spektrum aus beiden Reaktionsdurchläufen mit Aldehyd **19c** (0.4 M in THF), NHC-Präkatalysator **prä-A** (1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (1 Äquiv.) bestimmt. Zu Vereinheitlichung wurden die Intensitäten auf eine Mikrowellenstärke von 2.631 mW referenziert.

Experiment 1			Experiment 2		
Zeit [min]	max. Intensität	max. Intensität (korrigiert)	Zeit [min]	max. Intensität	max. Intensität (korrigiert)
20	2.013	4.014	20	1.654	3.299
30	2.327	4.639	30	1.549	3.087
40	2.488	4.963	40	1.823	3.635
50	2.797	5.573	50	2.074	4.136
60	2.807	5.594	60	2.242	4.470
70	2.926	5.830	70	2.383	4.753
80	3.003	5.981	80	2.401	4.783
90	2.995	5.973	90	2.726	5.428
100	2.862	5.703	100	2.840	5.664
110	3.137	6.250	110	2.694	5.369
120	3.259	6.496	120	3.206	6.397
130	3.177	6.335	130	3.180	6.334

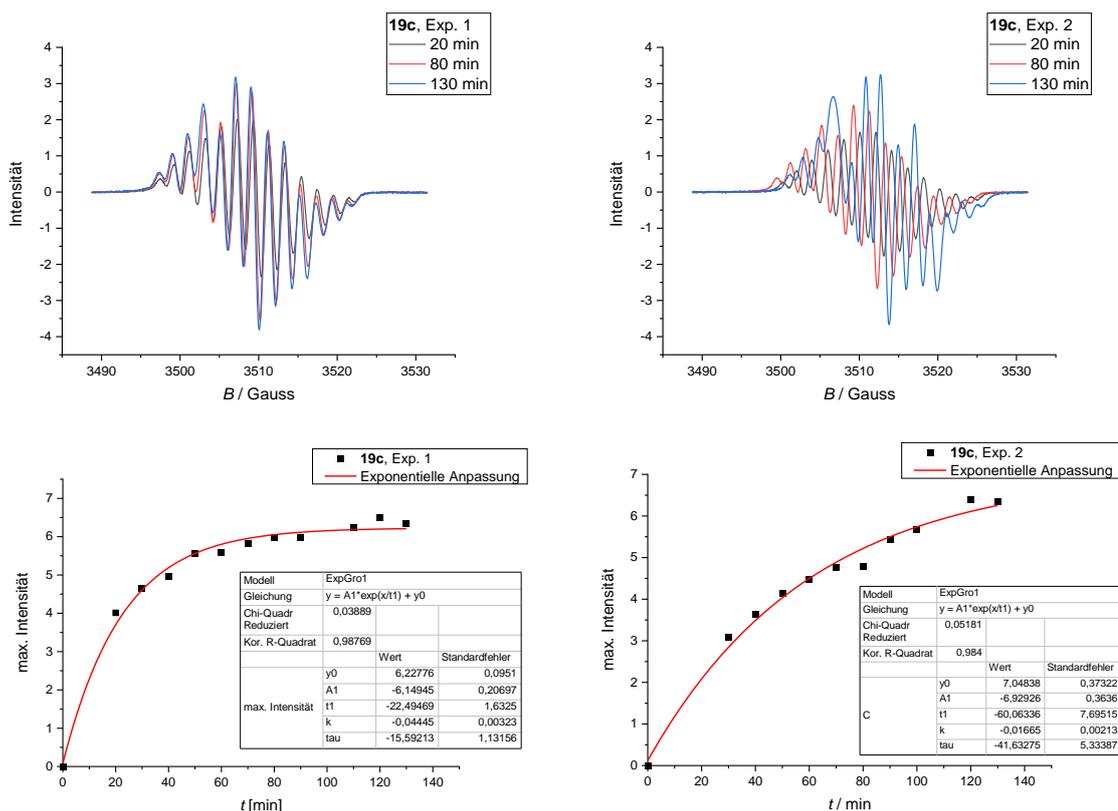


Abbildung 57. Ausgewählte EPR-Spektren der kinetischen Reaktionsverfolgung beider Durchläufe (oben) sowie die Auftragung der maximalen Intensitäten gegen die Zeit (unten). Das Reaktionsgemisch enthielt Aldehyd **19c** (0.4 M in THF), NHC-Präkatalysator **prä-A** (1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (1 Äquiv.). Mittelfeld: 3510.1 G, Messbreite: 42.7 G, Mikrowellenleistung: 0.662 mW, Messzeit: 41.94 s.

Tabelle 23. Die maximalen Signalintensitäten wurden für jedes EPR-Spektrum aus beiden Reaktionsdurchläufen mit Aldehyd **19e** (0.4 M in THF), NHC-Präkatalysator **prä-A** (1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (1 Äquiv.) bestimmt. Zu Vereinheitlichung wurden die Intensitäten auf eine Mikrowellenstärke von 2.631 mW referenziert.

Experiment 1			Experiment 2		
Zeit [min]	max. Intensität	max. Intensität (korrigiert)	Zeit [min]	max. Intensität	max. Intensität (korrigiert)
20	0.312	0.622	20	8.019	15.982
30	0.639	1.274	30	7.635	15.212
40	0.434	0.865	40	4.921	9.812
50	0.276	0.550	50	5.770	11.482
60	0.251	0.500	60	5.852	11.659
70	0.190	0.379	70	7.811	15.572
80	0.232	0.463	80	8.442	16.836
90	0.262	0.522	90	8.531	17.005
100	0.341	0.679	100	8.331	16.601
110	0.407	0.811	110	8.346	16.653
120	0.499	0.994	120	8.396	16.724
130	0.708	1.411	130	8.543	17.020

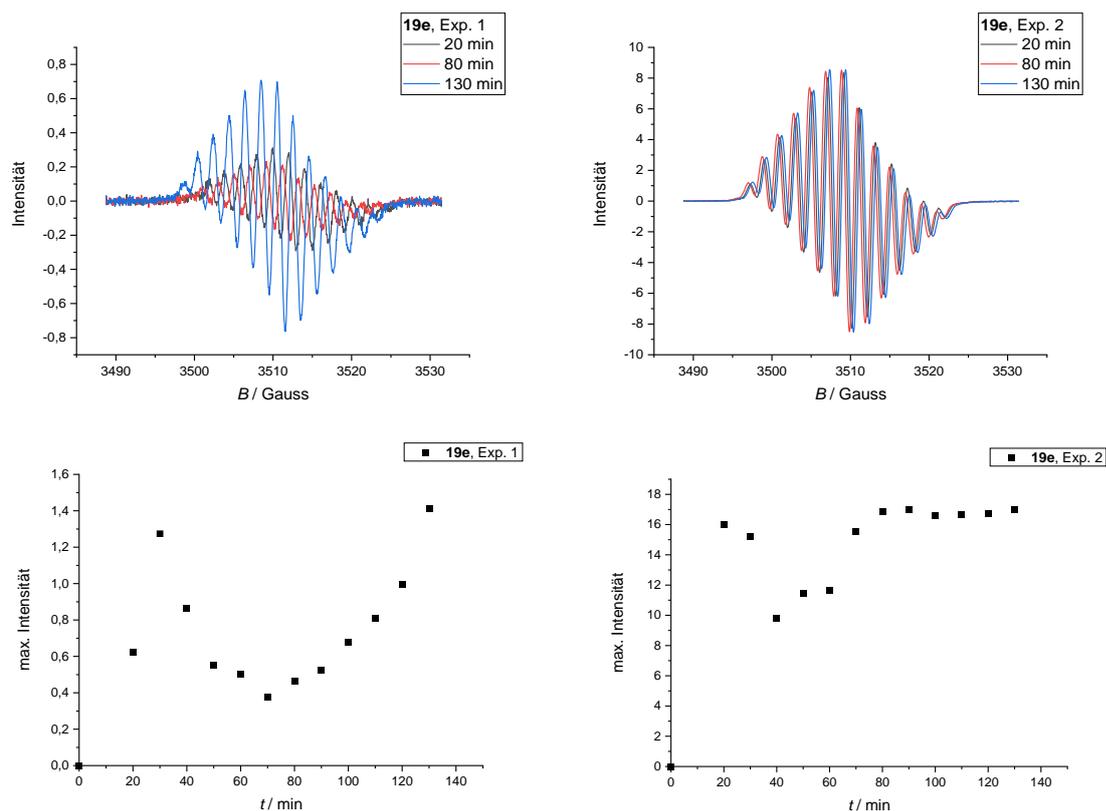


Abbildung 58. Ausgewählte EPR-Spektren der kinetischen Reaktionsverfolgung beider Durchläufe (oben) sowie die Auftragung der maximalen Intensitäten gegen die Zeit (unten). Das Reaktionsgemisch enthielt Aldehyd **19e** (0.4 M in THF), NHC-Präkatalysator **prä-A** (1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (1 Äquiv.). Mittelfeld: 3510.1 G, Messbreite: 42.7 G, Mikrowellenleistung: 0.662 mW, Messzeit: 41.94 s.

Tabelle 24. Computerchemisch berechnete Energien für die Elementarschritte (ES) der Hydroacylierung mit den unterschiedlichen Aldehyden **19b** und **19d** auf dem Theorielevel M06-2X/6-311+G** (Tetrahydrofuran).

Eintrag	Aldehyd	ES	$\Delta G^\ddagger / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{R}}G / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	25b*	1	14.7	5.2
2		2	n. b.	-11.7
3		3	31.1	-13.6
4		4	3.3	-13.6
5	25d*	1	13.3	2.9
6		2	n. b.	-9.7
7		3	n. b.	-12.2
8		4	3.7	-13.4

* Reaktionspfad zum (Z)-Produkt.

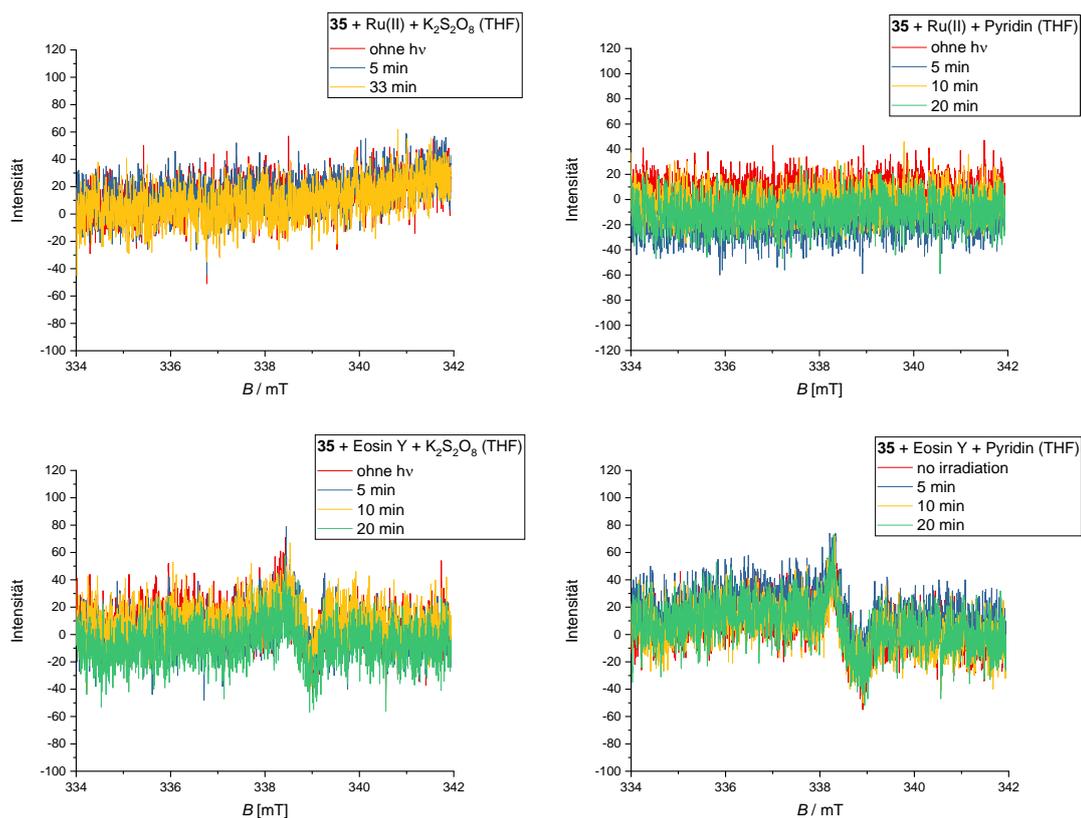


Abbildung 59. EPR-Spektren der Reaktionslösungen mit geschütztem Primäraddukt **35** (0.05 M in Tetrahydrofuran), den Photokatalysatoren **C**, **D** (5–10 mol%) sowie Kaliumperoxodisulfat und Pyridin (2 Äquiv.). Die Proben wurden sowohl mit als auch ohne Bestrahlung (455/530 nm) gemessen. Mittelfeld: 337.784 mT, Messbreite: 8.305 mT, Mikrowellenleistung: 10 mW, Messzeit: 30 s, Modulationsamplitude: 0.7 mT, Empfängerverstärkung: 10 dB.

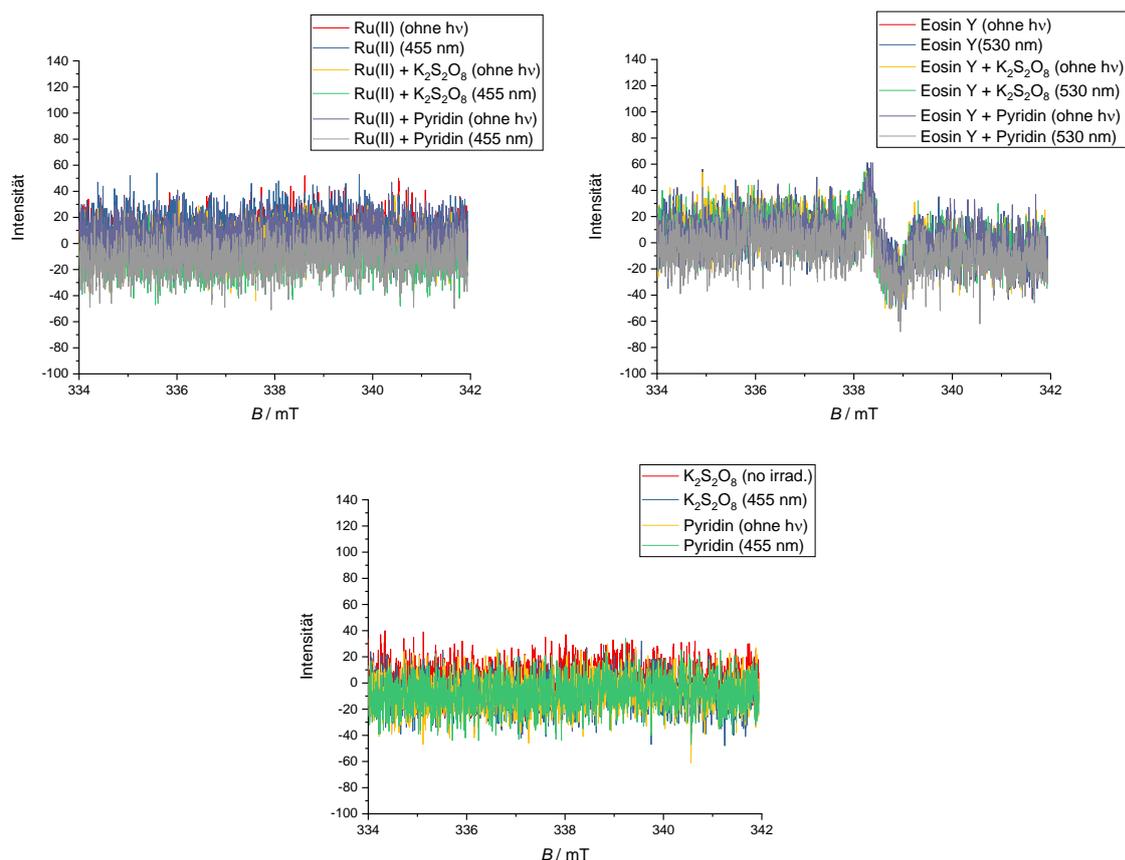


Abbildung 60. Kontrollexperimente: Es wurden EPR-Spektren der Photokatalysatoren **C**, **D** mit und ohne Kaliumperoxodisulfat sowie Pyridin in Tetrahydrofuran gemessen. Die EPR-Aktivität wurde zudem mit und ohne Bestrahlung (455/530 nm) untersucht. Mittelfeld: 337.784 mT, Messbreite: 8.305 mT, Mikrowellenleistung: 10 mW, Messzeit: 30 s, Modulationsamplitude: 0.7 mT, Empfängerverstärkung: 10 dB.

Tabelle 25. Aus den Emissionsspektren von **Na₂-D** wurden die Intensitäten bei 550 nm für die jeweilige Konzentration des geschützten Breslow-Intermediates **36** ermittelt. Für das Stern-Volmer-Diagramm wurden die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der Intensität berechnet.

$c_{\text{Breslow}} / \text{mM}$	I bei 550 nm	I_0/I
0	916640	1
2.04	579670	1.581
4.03	540600	1.696
12.13	479460	1.912
31.82	320650	2.859
50.88	216370	4.236
69.34	155730	5.886
87.23	112370	8.157

Tabelle 26. Aus den Emissionsspektren von **C** wurden die Intensitäten bei 610 nm für die jeweilige Konzentration des geschützten Breslow-Intermediates **36** ermittelt. Für das Stern-Volmer-Diagramm wurden die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der Intensität berechnet.

$C_{\text{Breslow}} / \text{mM}$	I bei 610 nm	I_0/I
0	1124700	1
0.42	1580890	0.711
0.85	2150290	0.523
1.27	1431900	0.785
1.69	1195680	0.941
2.11	1052990	1.068
2.54	983050	1.144
3.38	847170	1.328
4.22	755670	1.488
5.90	677990	1.659
7.58	621610	1.809

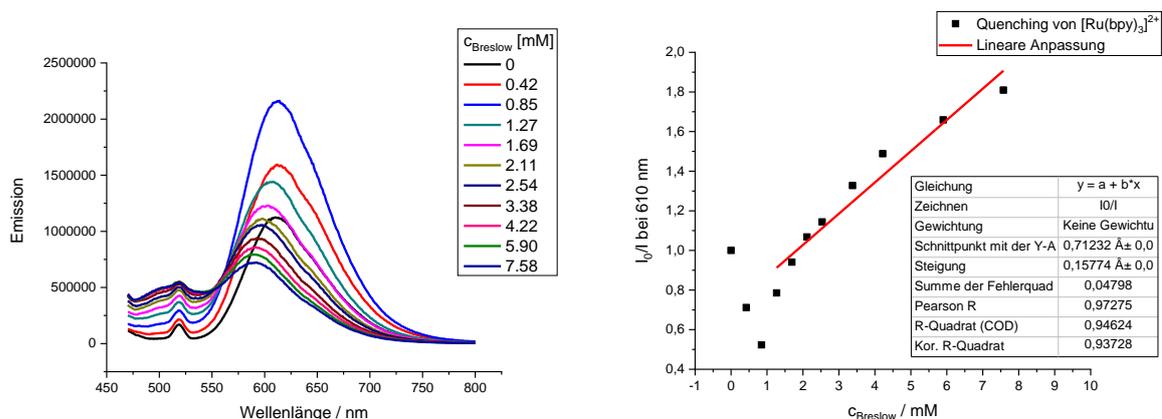


Abbildung 61. Links: Emissionsspektren des Photokatalysators **C** in Abhängigkeit der Konzentration des geschützten Breslow-Intermediates **36** in Tetrahydrofuran. Anregung bei 450 nm (Schlitzbreite: 6 nm), Emission bei 470–800 nm (Schlitzbreite: 6 nm). Rechts (Stern-Volmer-Diagramm): Die Quotienten aus der Anfangsintensität und der Intensität bei 610 nm wurden gegen die Konzentration aufgetragen und linear angepasst ($R^2 = 0.94$).

Tabelle 27. Aus den Emissionsspektren von **C** wurden die Intensitäten bei 610 nm für die jeweilige Konzentration des Diisopropylethylamins ermittelt. Für das Stern-Volmer-Diagramm wurden die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der Intensität berechnet.

$c_{\text{DIPEA}} / \text{mM}$	I bei 610 nm	I_0/I
0	1084910	1
19.07	1033060	1.050
56.84	979200	1.108
130.91	906010	1.197
273.39	794270	1.366
441.64	718950	1.509
599.83	678000	1.600
748.86	608230	1.784
889.49	556090	1.951
1022.42	519310	2.089
1148.25	477520	2.272

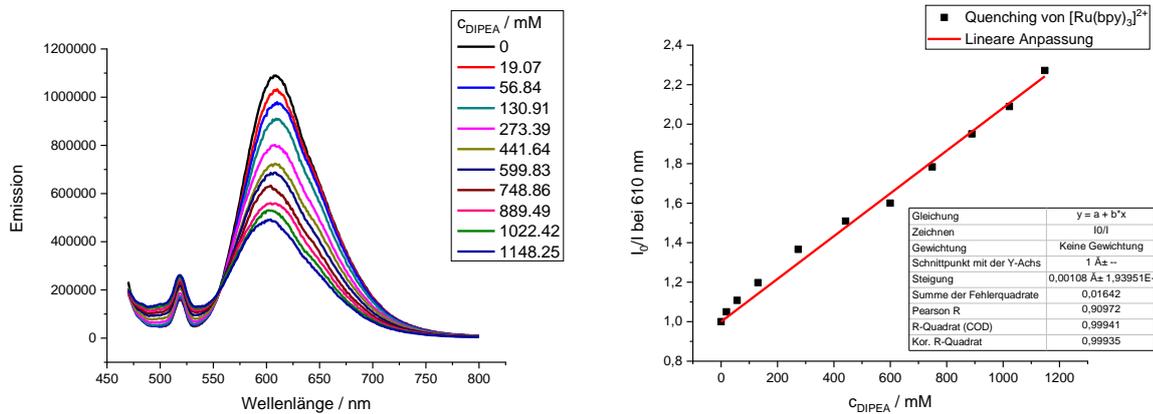


Abbildung 62. Links: Emissionsspektren des Photokatalysators **C** in Abhängigkeit der Konzentration von Diisopropylethylamin in Tetrahydrofuran. Anregung bei 450 nm (Schlitzbreite: 6 nm), Emission bei 470–800 nm (Schlitzbreite: 6 nm). Rechts (Stern-Volmer-Diagramm): Die Quotienten aus der Anfangsintensität und der Intensität bei 610 nm wurden gegen die Konzentration aufgetragen und linear angepasst ($R^2 = 0.99$).

Tabelle 28. Aus den Emissionsspektren von **C** wurden die Intensitäten bei 612 nm für die jeweilige Konzentration des *meta*-Dinitrobenzols ermittelt. Für das Stern-Volmer-Diagramm wurden die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der Intensität berechnet.

c_{mDNB} / mM	I bei 612 nm	I_0/I
0	1284080	1
0.40	1458470	0.880
0.80	1369650	0.938
1.20	1310570	0.980
1.60	1271340	1.010
2.40	1172310	1.095
3.19	1109070	1.158
3.99	1038650	1.236
5.97	946140	1.357
9.92	811960	1.581
19.67	656990	1.954

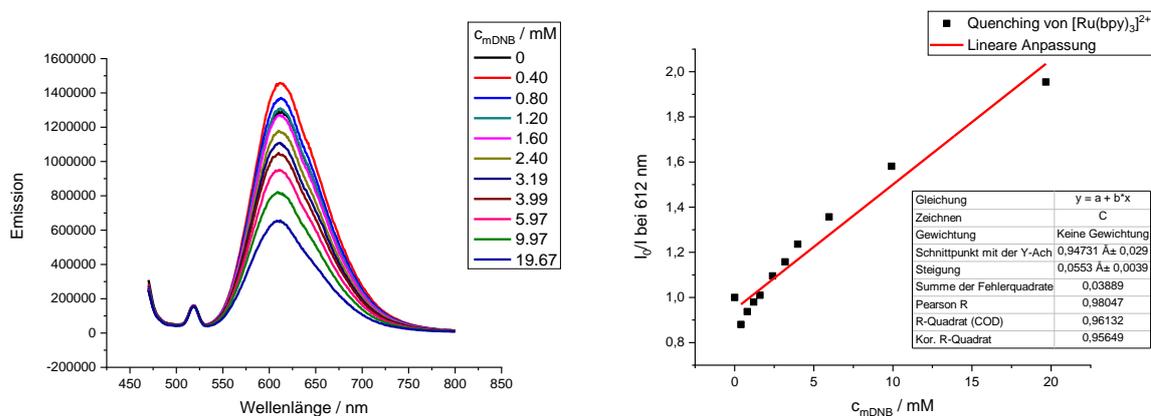


Abbildung 63. Links: Emissionsspektren des Photokatalysators **C** in Abhängigkeit der Konzentration von *meta*-Dinitrobenzol in Tetrahydrofuran. Anregung bei 450 nm (Schlitzbreite: 6 nm), Emission bei 470–800 nm (Schlitzbreite: 6 nm). Rechts (Stern-Volmer-Diagramm): Die Quotienten aus der Anfangsintensität und der Intensität bei 612 nm wurden gegen die Konzentration aufgetragen und linear angepasst ($R^2 = 0.96$).

Tabelle 29. Aus den Emissionsspektren von **Na₂-D** wurden die Intensitäten bei 545 nm für die jeweilige Konzentration des Diisopropylethylamins ermittelt. Für das Stern-Volmer-Diagramm wurden die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der Intensität berechnet.

$c_{\text{DIPEA}} / \text{mM}$	I bei 545 nm	I_0/I
0	906930	1
9.55	1460220	0.621
19.07	1620270	0.560
28.56	1655260	0.548
38.02	1683620	0.539
47.45	1682060	0.539
56.84	1693540	0,536
75.54	1666230	0.544
94.12	1651330	0.549
185.2	1510030	0.601
273.39	1359400	0.667
358.83	1243100	0.730
441.64	1141240	0.795
521.93	1054480	0.860

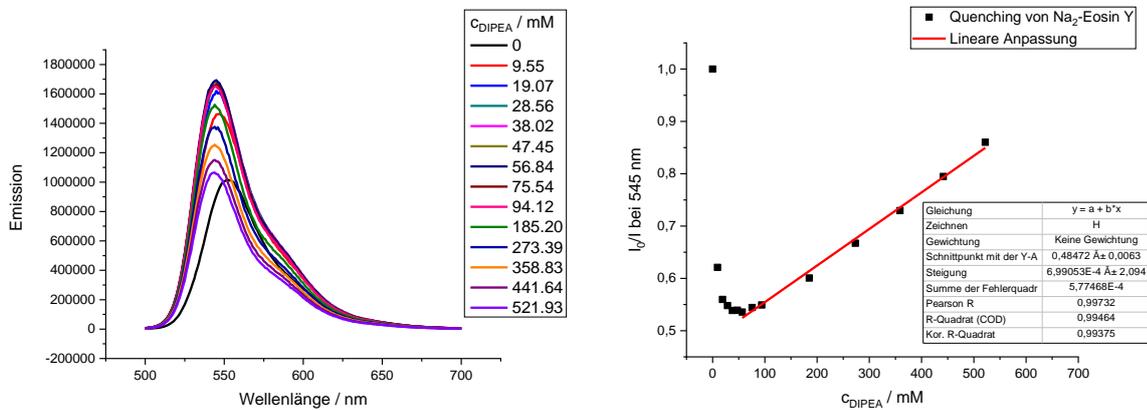


Abbildung 64. Links: Emissionsspektren des Photokatalysators **Na₂-D** in Abhängigkeit der Konzentration von Diisopropylethylamin in Tetrahydrofuran. Anregung bei 480 nm (Schlitzbreite: 6 nm), Emission bei 500–700 nm (Schlitzbreite: 1 nm). Rechts (Stern-Volmer-Diagramm): Die Quotienten aus der Anfangsintensität und der Intensität bei 545 nm wurden gegen die Konzentration aufgetragen und linear angepasst ($R^2 = 0.99$).

Tabelle 30. Aus den Emissionsspektren von **Na₂-D** wurden die Intensitäten bei 552 nm für die jeweilige Konzentration des *meta*-Dinitrobenzols ermittelt. Für das Stern-Volmer-Diagramm wurden die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der Intensität berechnet.

c_{mDNB} / mM	I bei 552 nm	I_0/I
0	881670	1
2.00	790330	1.116
3.99	704400	1.252
5.97	638700	1.380
7.95	565200	1.560
9.92	511460	1.724
11.88	460550	1.914
13.84	416830	2.115
15.79	382160	2.307
19.67	341840	2.579

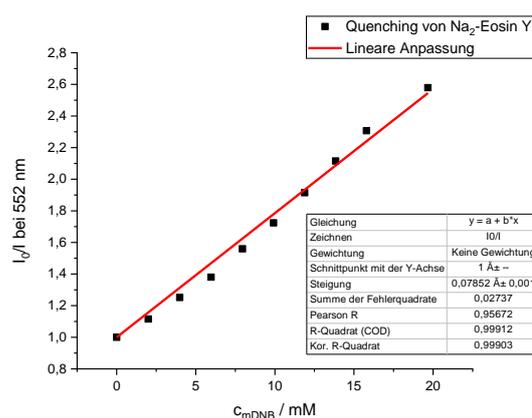
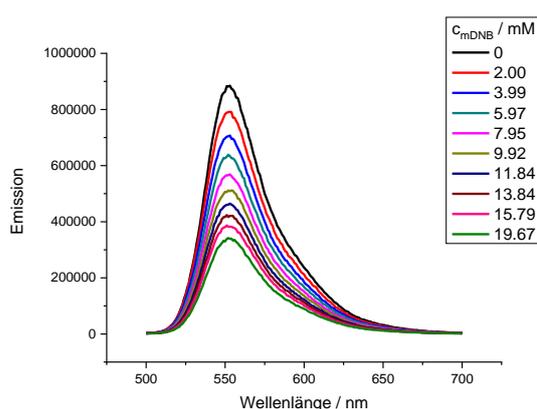


Abbildung 65. Links: Emissionsspektren des Photokatalysators **Na₂-D** in Abhängigkeit der Konzentration von *meta*-Dinitrobenzol in Tetrahydrofuran. Anregung bei 480 nm (Schlitzbreite: 6 nm), Emission bei 500–700 nm (Schlitzbreite: 1 nm). Rechts (Stern-Volmer-Diagramm): Die Quotienten aus der Anfangsintensität und der Intensität bei 552 nm wurden gegen die Konzentration aufgetragen und linear angepasst ($R^2 = 0.99$).

Tabelle 31. Aus den Emissionsspektren von **Na₂-D** wurden die Intensitäten bei 520 nm für die jeweilige Konzentration des Breslow-Indermediates **36** ermittelt. Für das Stern-Volmer-Diagramm wurden die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der Intensität berechnet.

C_{Breslow} / mM	I bei 520 nm	I₀/I
0	209350	1
19.07	224470	0.933
38.02	227160	0.922
56.84	229720	0.911
94.12	232610	0.900
185.2	241090	0.868
358.83	264450	0.792
675.44	299610	0.699

Tabelle 32. Zusammenfassung der aus den Cyclovoltammogrammen ermittelten Peakpotentiale des geschützten Primäradduktes **35** und Breslow-Intermediates **36** sowie Ferrocen als Referenz.

	Peakpotential / V			
	OMe- Primäraddukt 35	Ferrocen	OMe- Breslow- Intermediat 36	Ferrocen
Positive Scanrichtung	-1.662	0.584	-1.068	0.821
	-	0.816	-0.680	0.977
	-	-	0.690	-
Negative Scanrichtung	-1.682	0.554	-	-
	0.252	0.806	-	-
	0.423	-	-	-

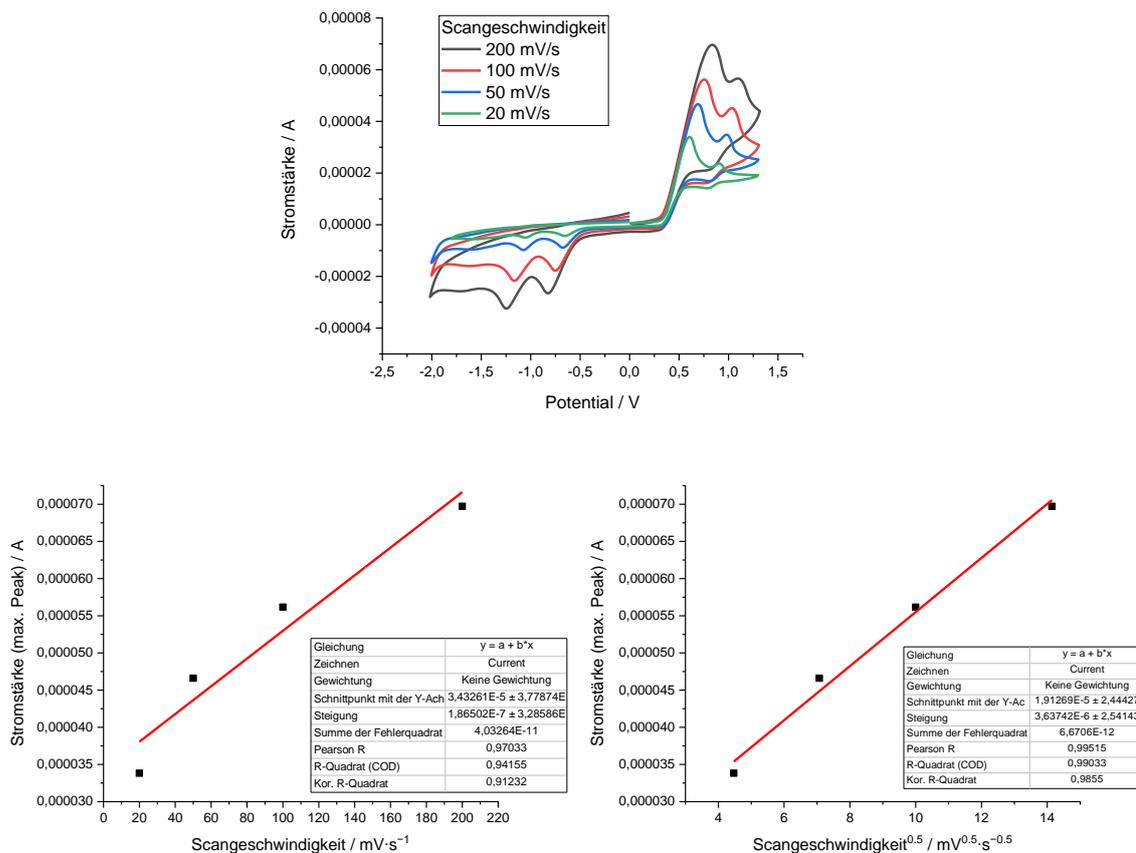


Abbildung 66. Oben: Cyclovoltammogramme des geschützten Breslow-Intermediates **36** mit Ferrocen (0,05 M in Tetrahydrofuran) bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten. Unten links: Auftragung der maximalen Strompeaks nach der Scangeschwindigkeit ($R^2 = 0,91$). Unten rechts: Auftragung der Wurzeln der maximalen Strompeaks nach der Scangeschwindigkeit ($R^2 = 0,99$).

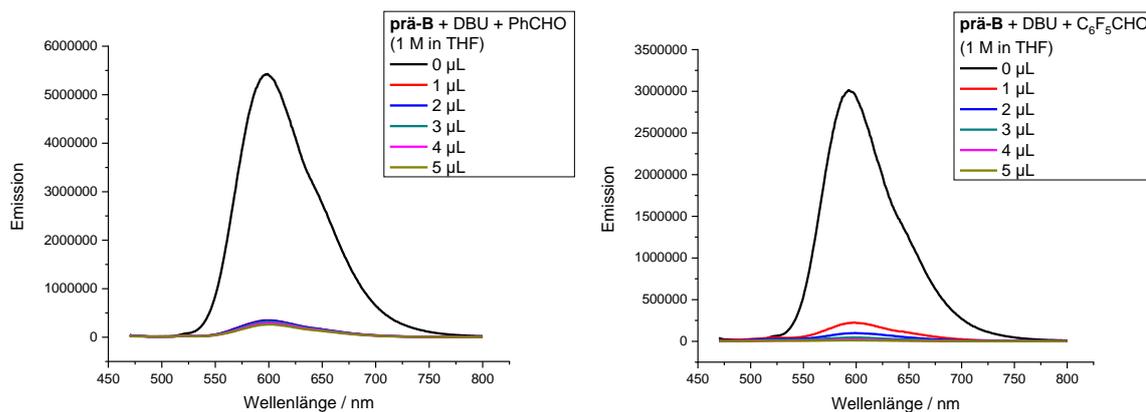
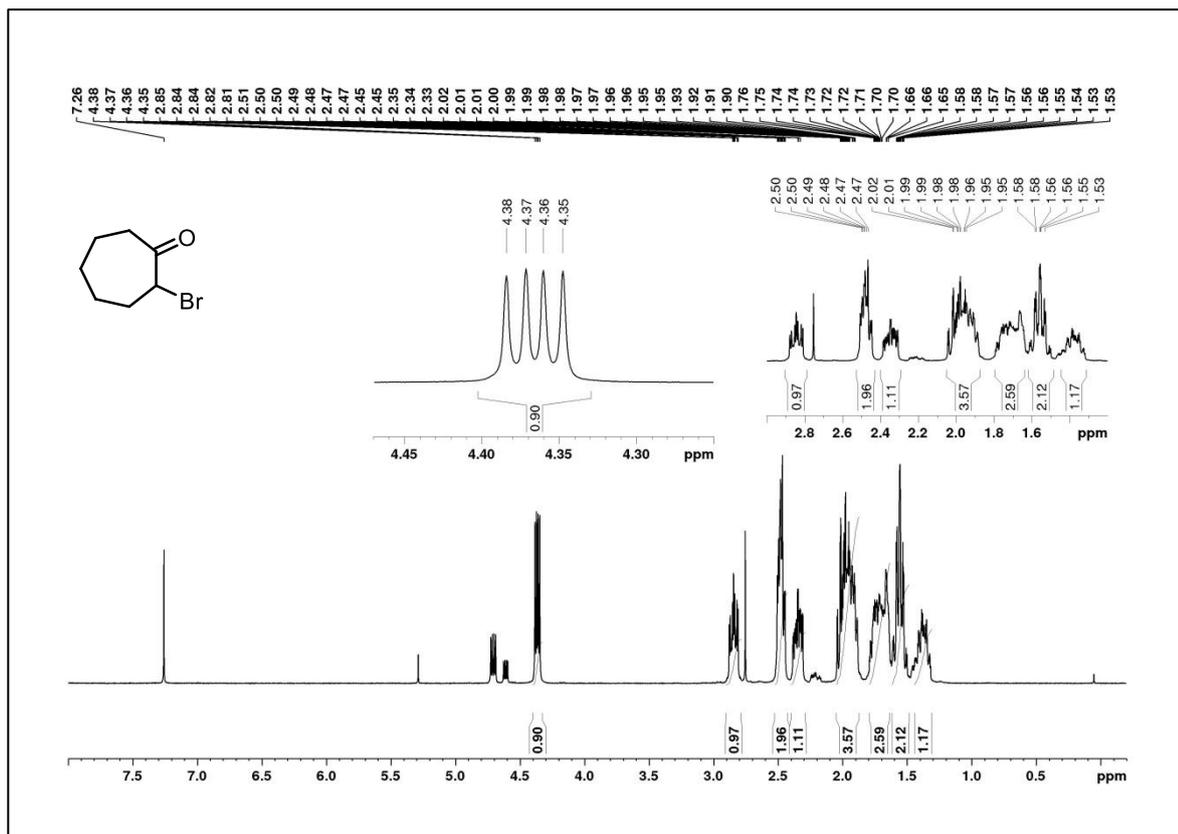
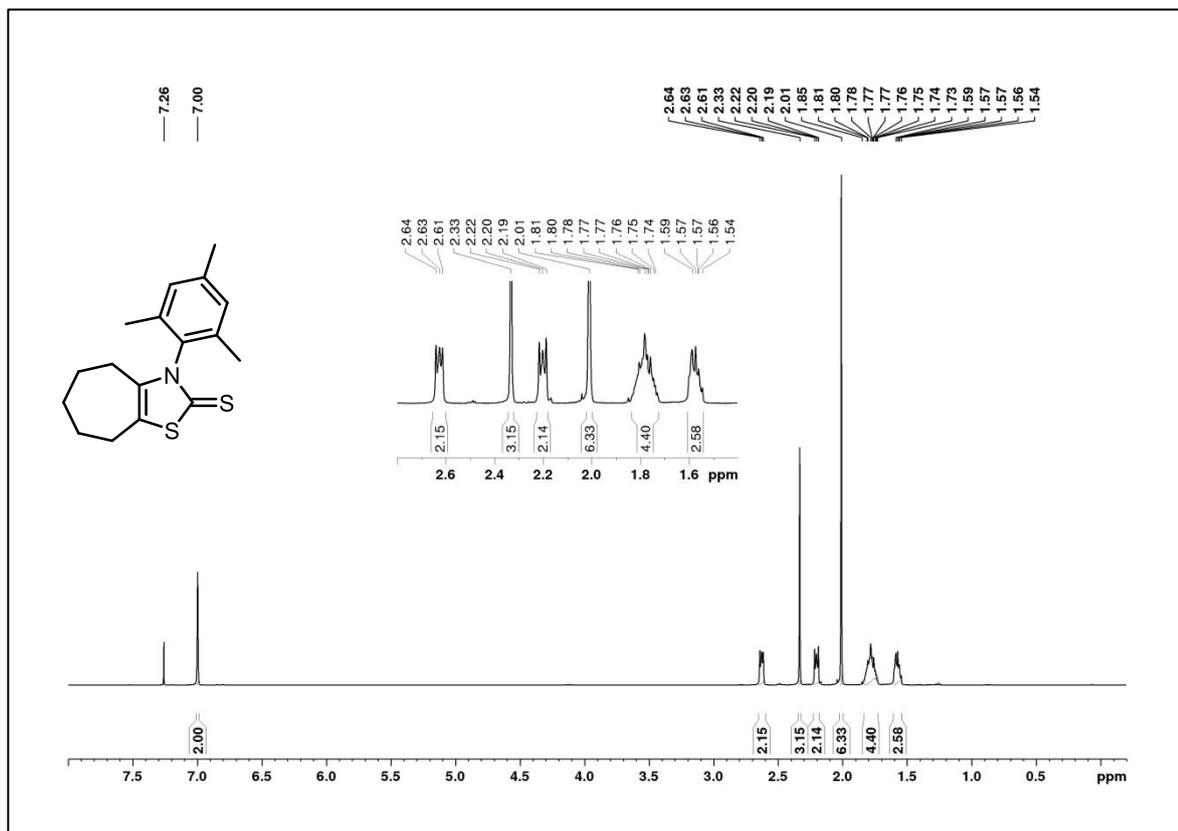
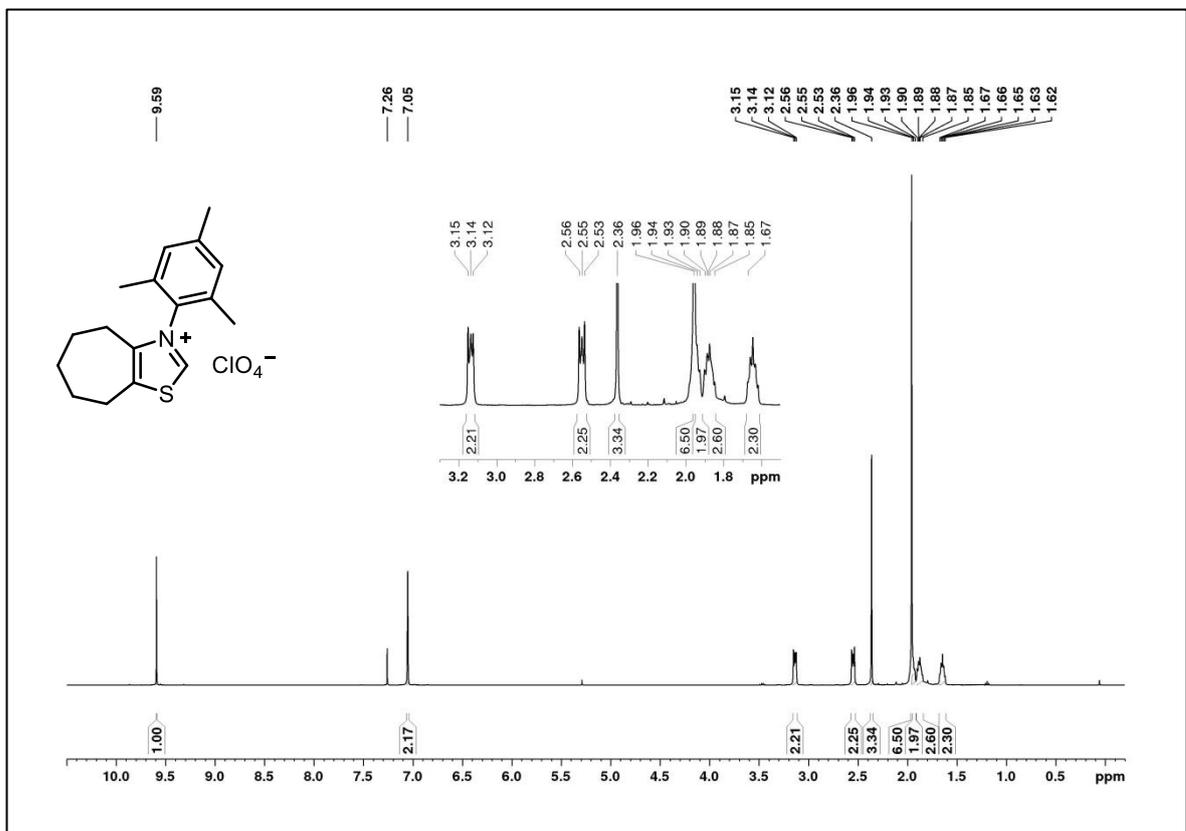
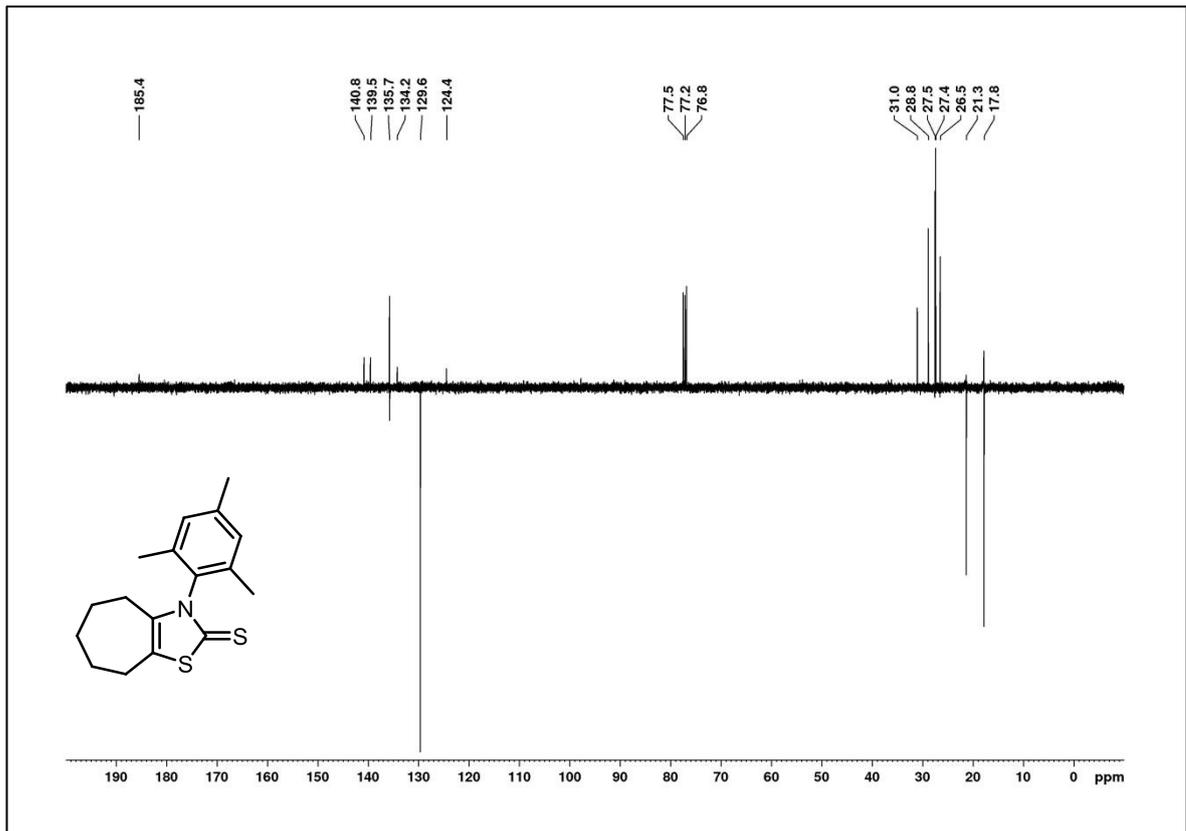


Abbildung 67. Links: Emissionsspektren des Photokatalysators **C** in Abhängigkeit der zugegebenen Mengen NHC-Präkatalysator **prä-B**, DBU und Benzaldehyd (1 M in Tetrahydrofuran). Anregung bei 450 nm (Schlitzbreite: 6 nm), Emission bei 470–800 nm (Schlitzbreite: 6 nm). Rechts: Emissionsspektren des Photokatalysators **C** in Abhängigkeit der zugegebenen Mengen NHC-Präkatalysator **prä-B**, DBU und Pentafluorbenzaldehyd (1 M in Tetrahydrofuran). Anregung bei 450 nm (Schlitzbreite: 6 nm), Emission bei 470–800 nm (Schlitzbreite: 6 nm).

Abbildung 68. ¹H-NMR-Spektrum von 48 in CDCl₃ (300 MHz).Abbildung 69. ¹H-NMR-Spektrum von 49 in CDCl₃ (300 MHz).



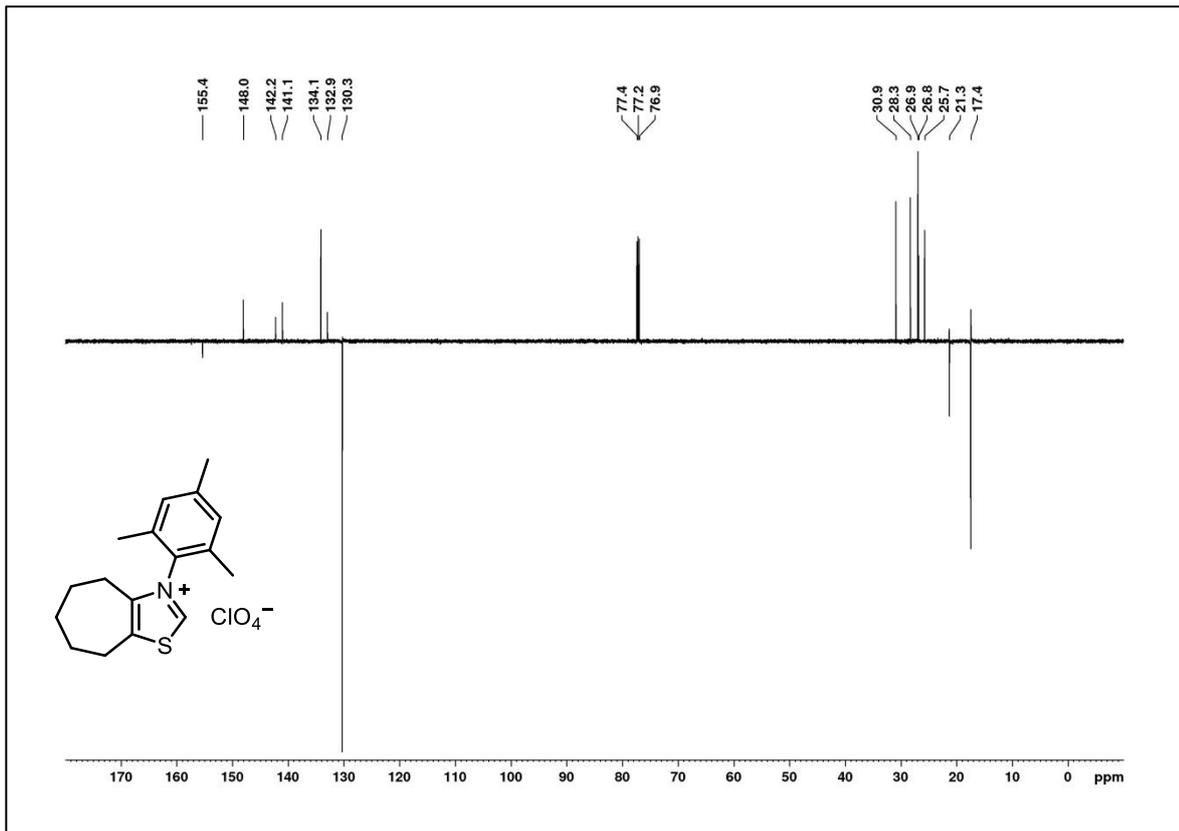


Abbildung 72. ¹³C-NMR-Spektrum von **prä-A** in CDCl₃ (75 MHz).

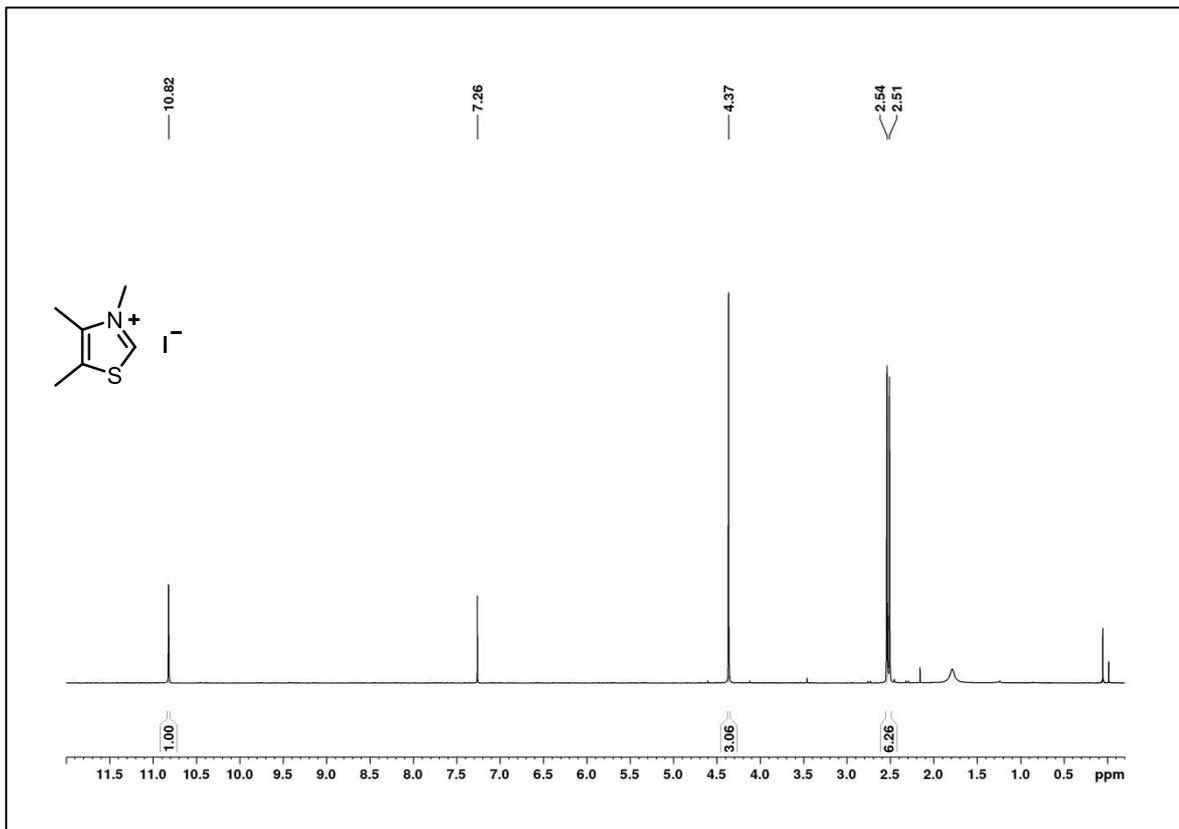
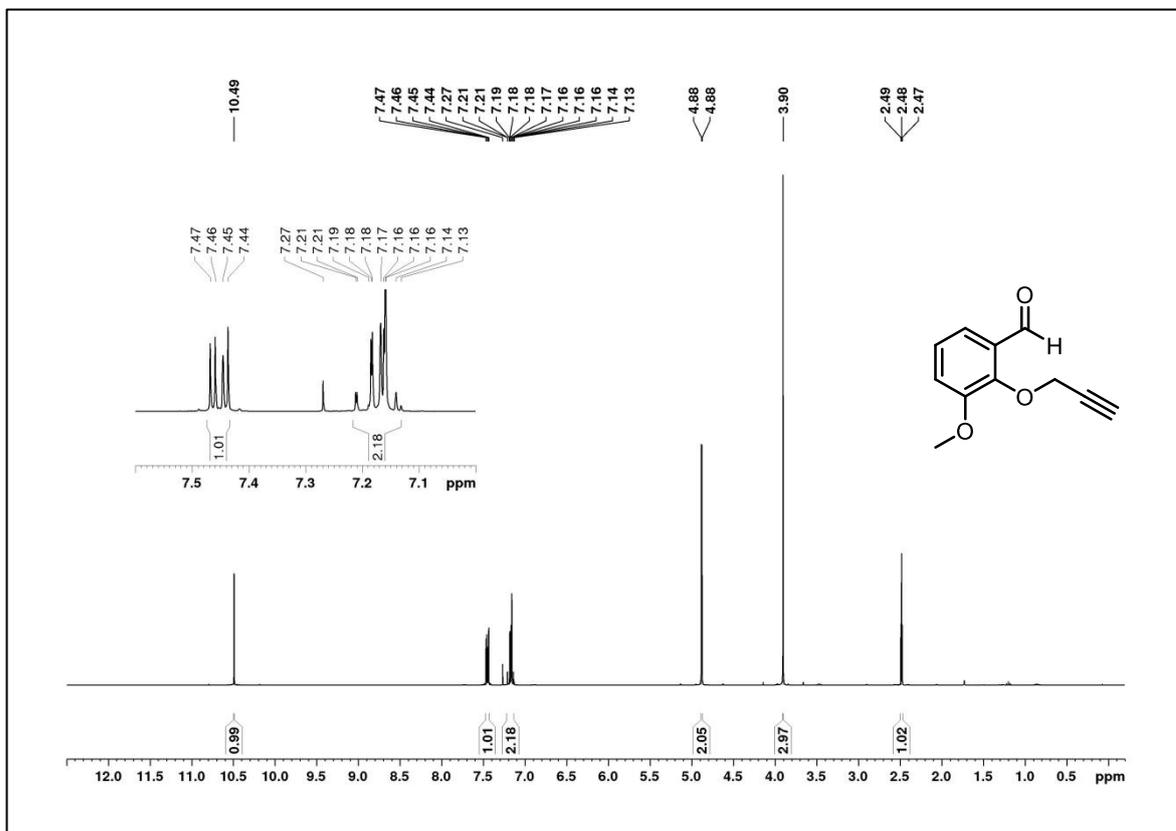
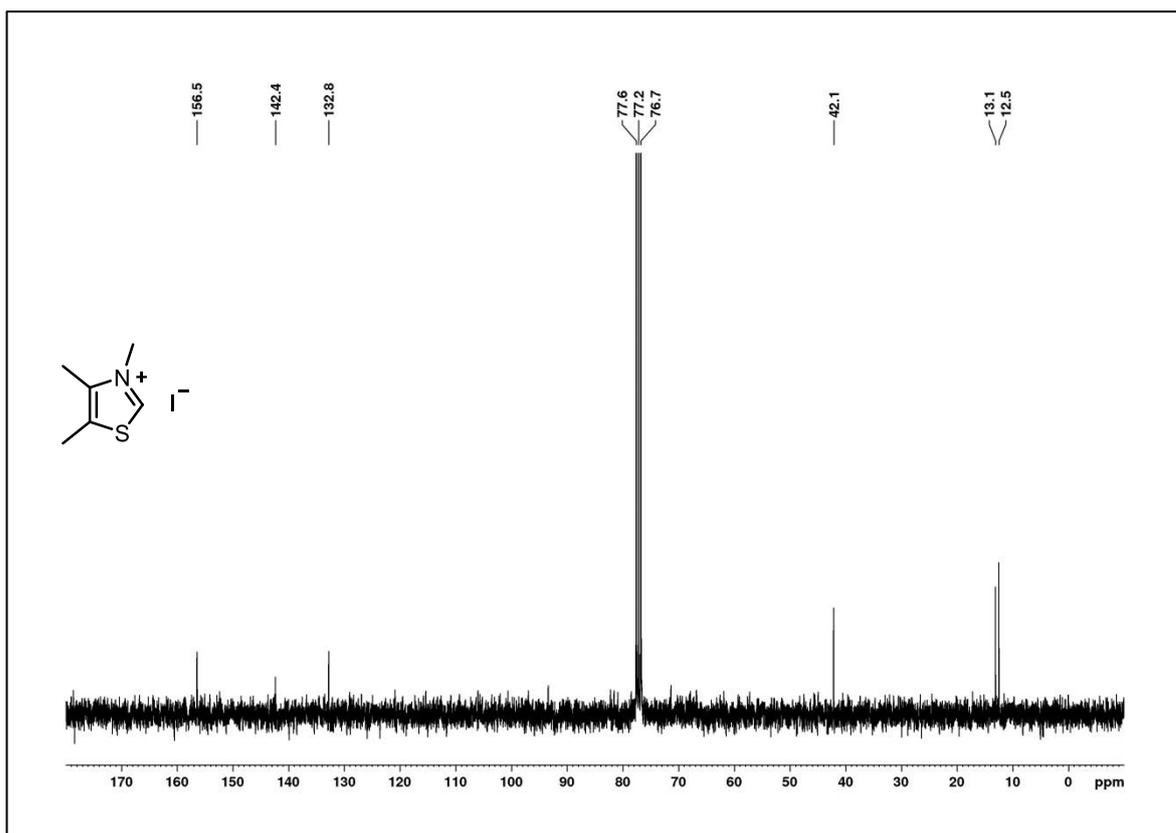
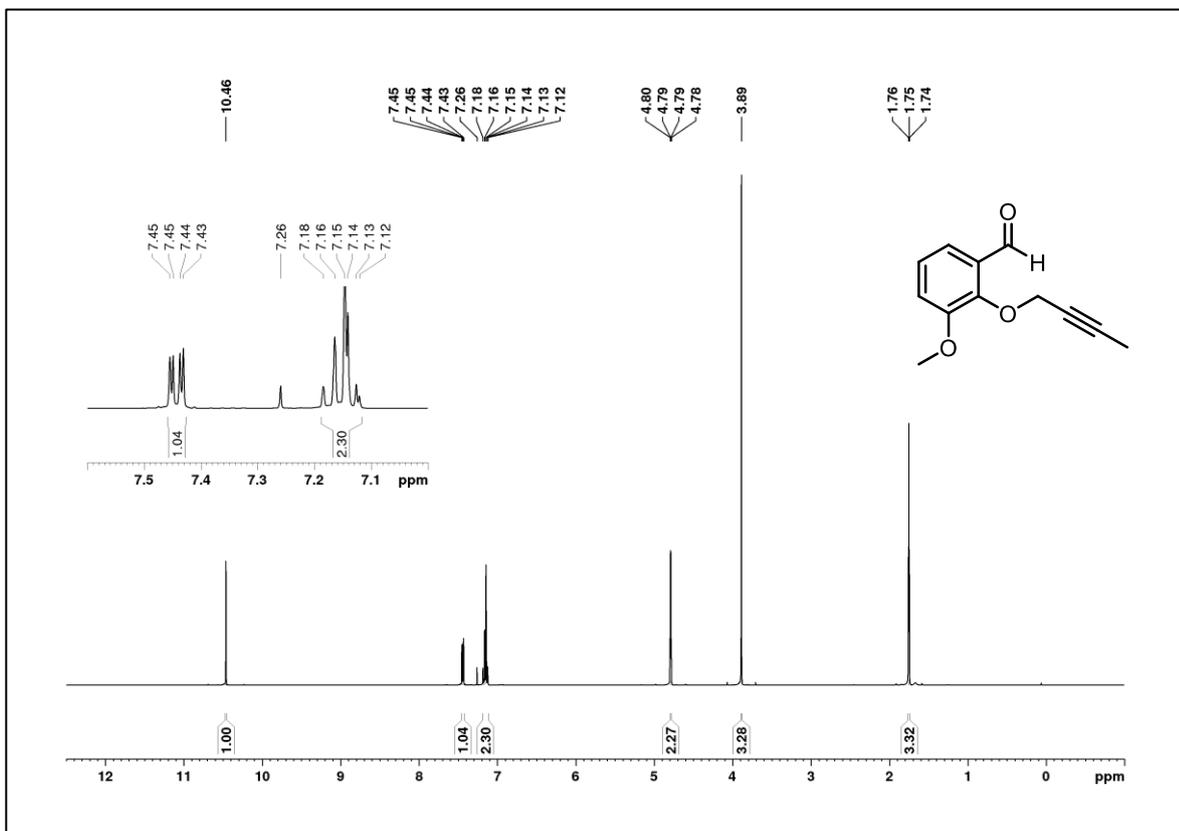
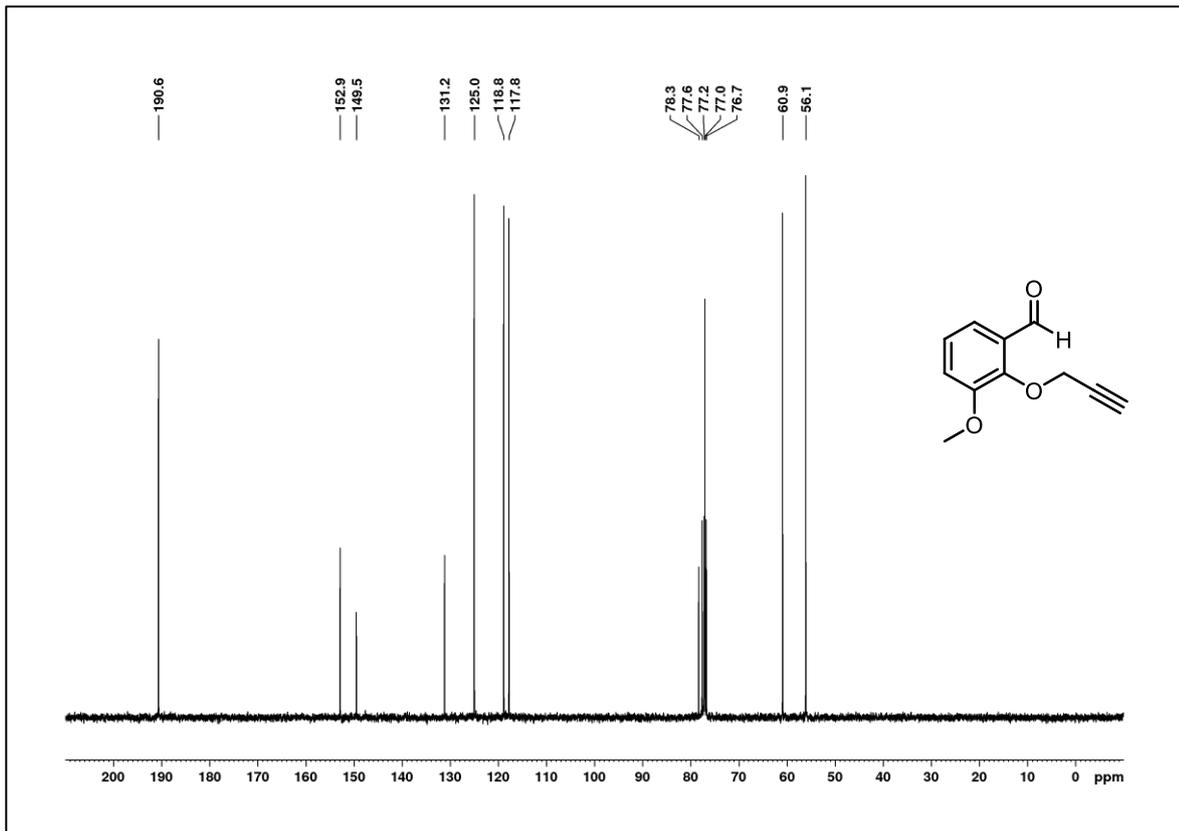
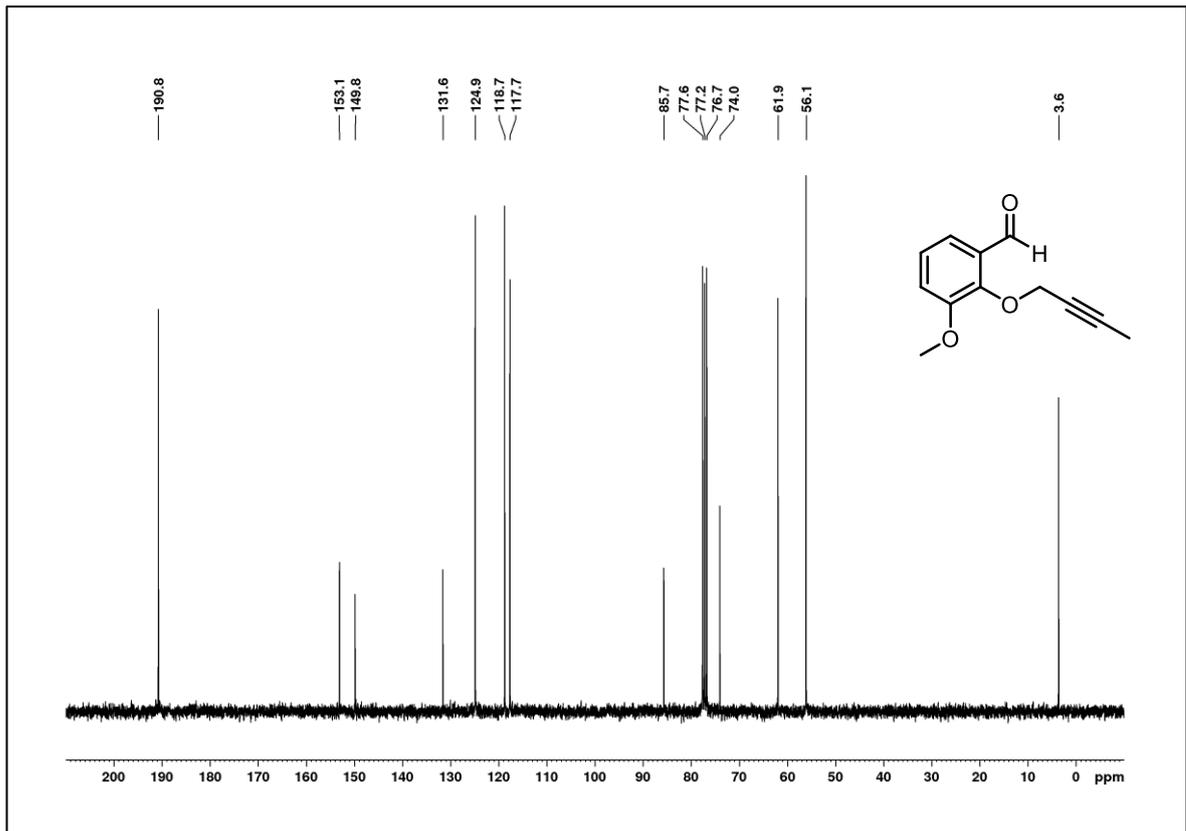
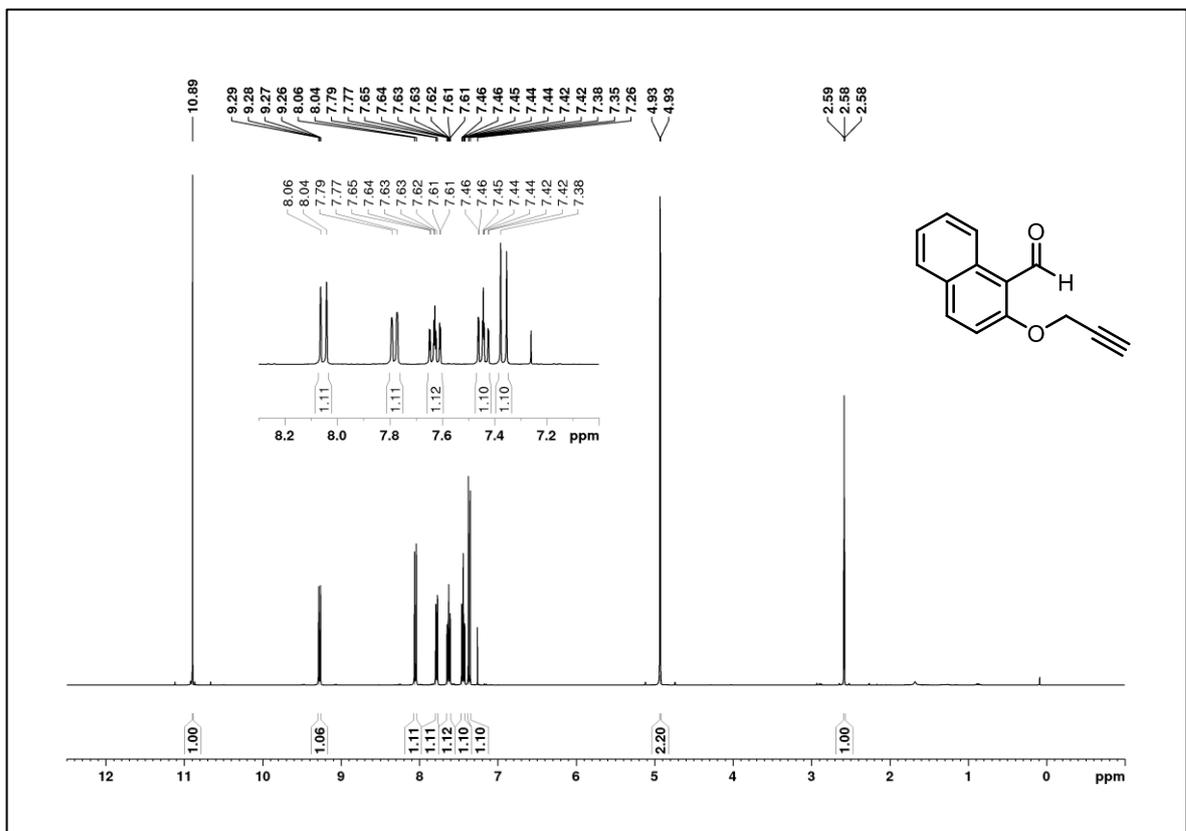
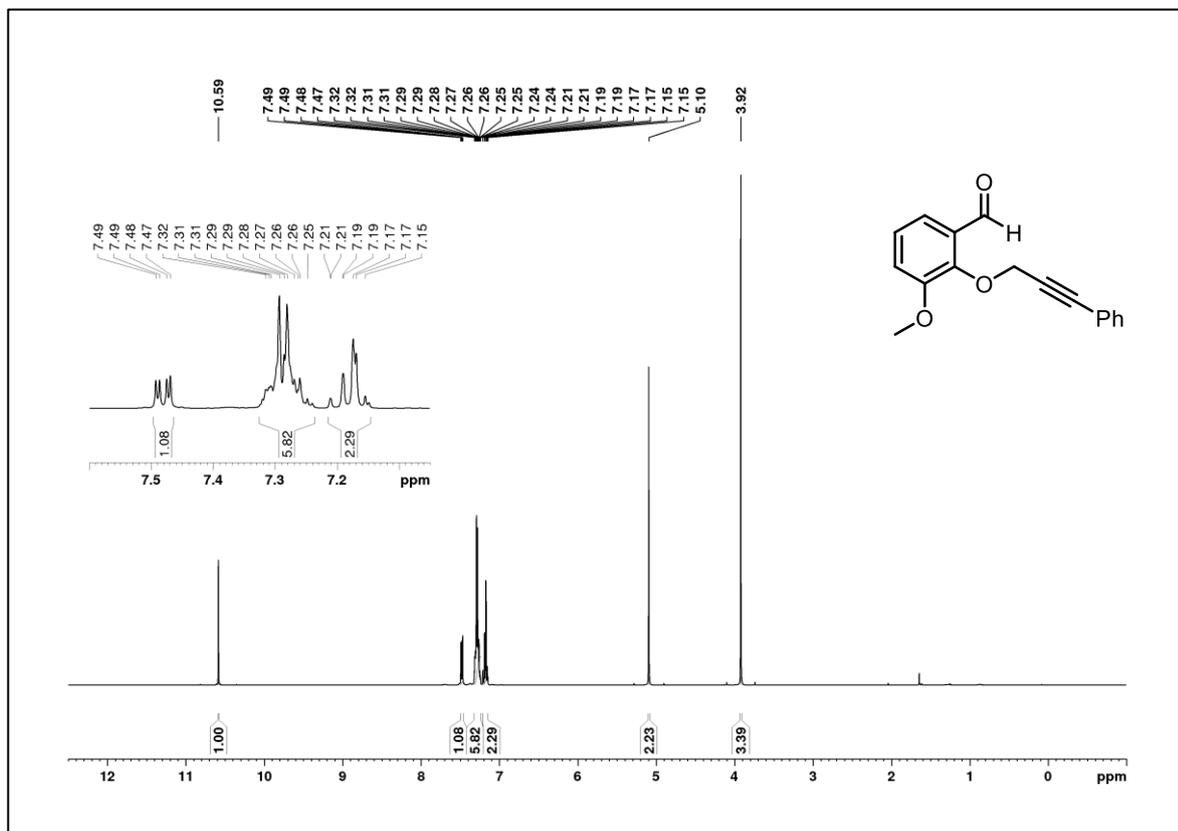
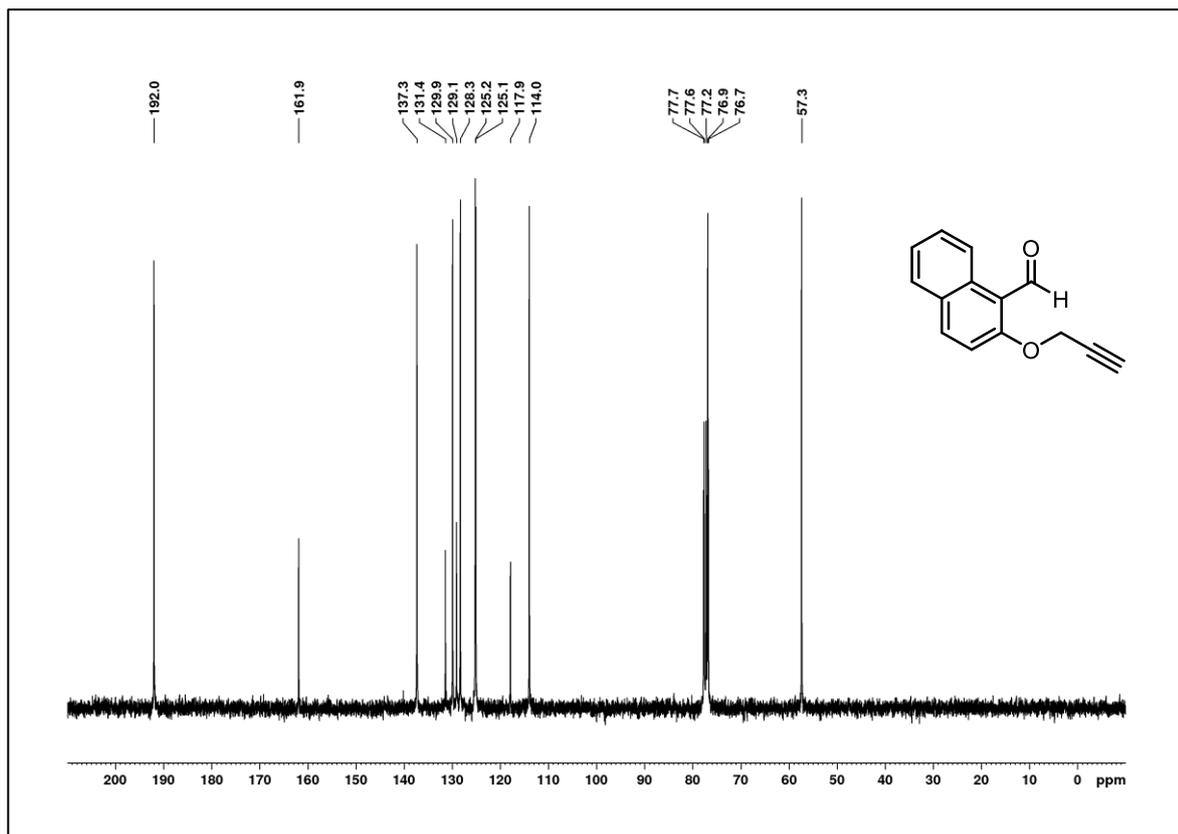


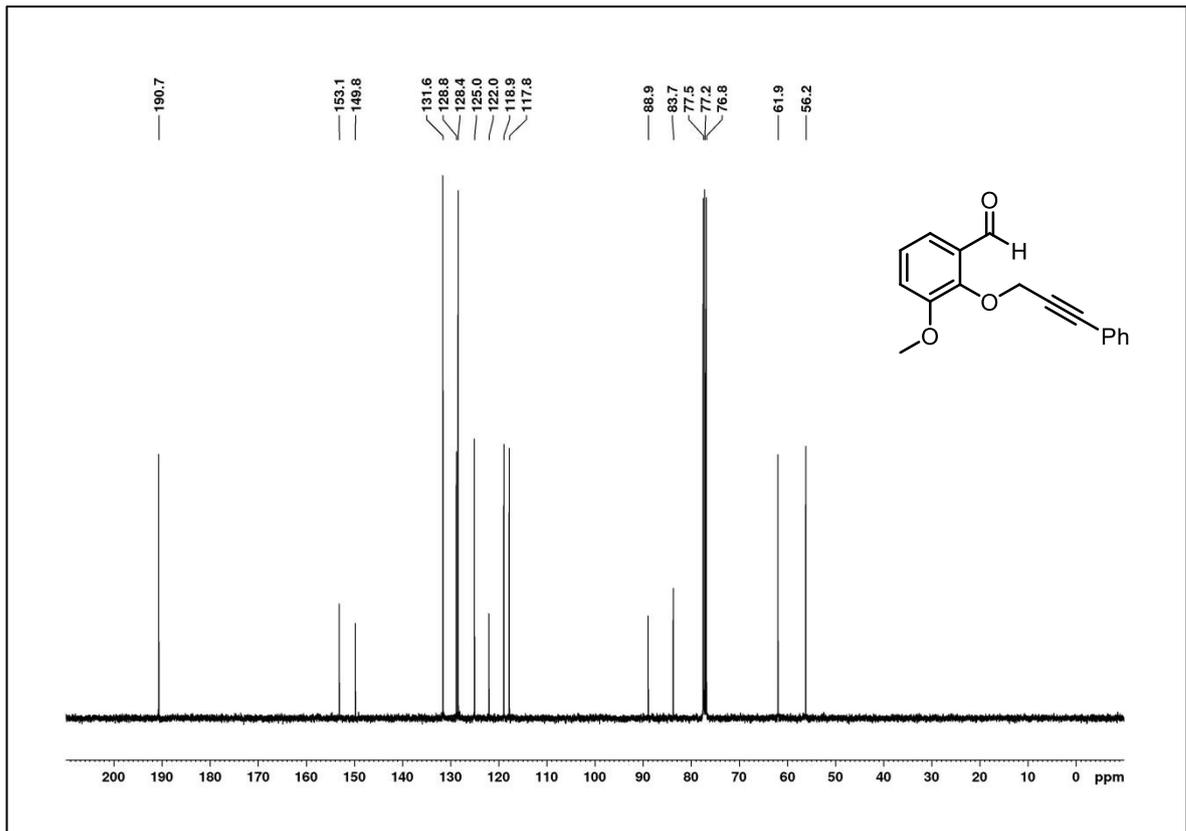
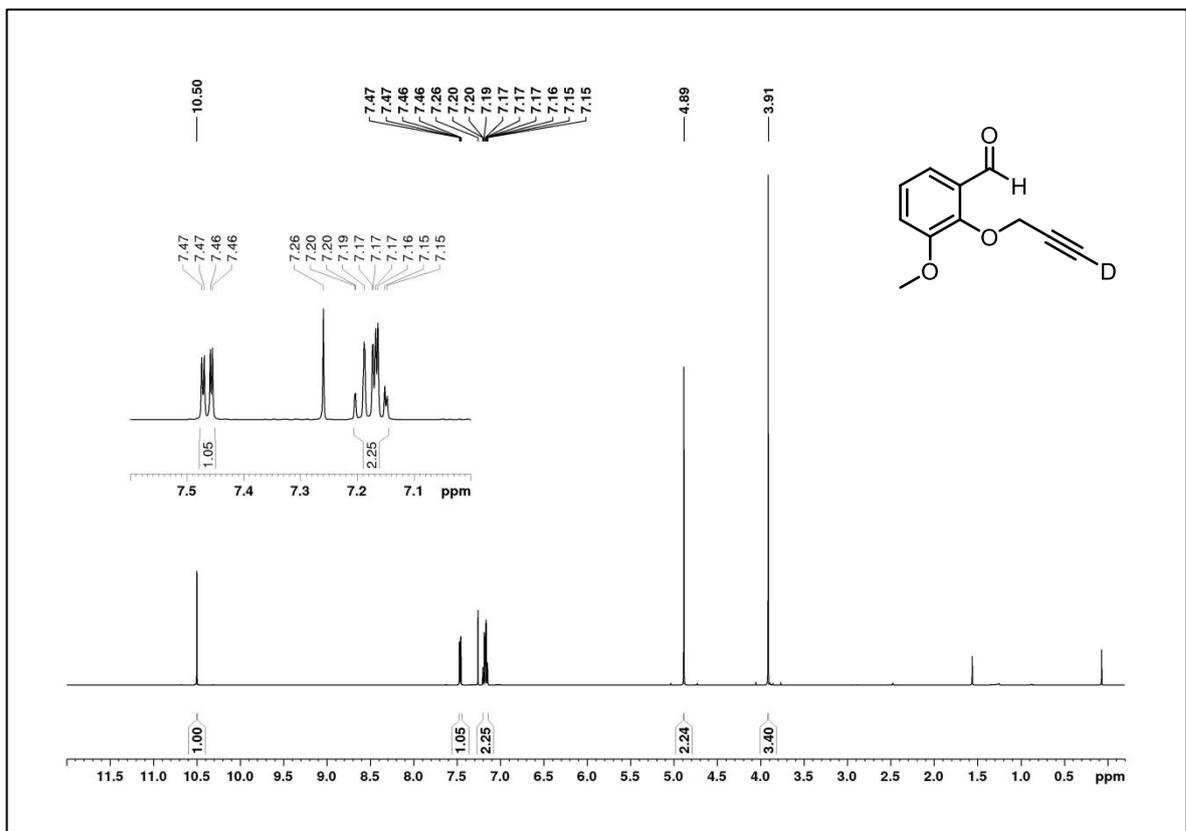
Abbildung 73. ¹H-NMR-Spektrum von **prä-B** in CDCl₃ (300 MHz).

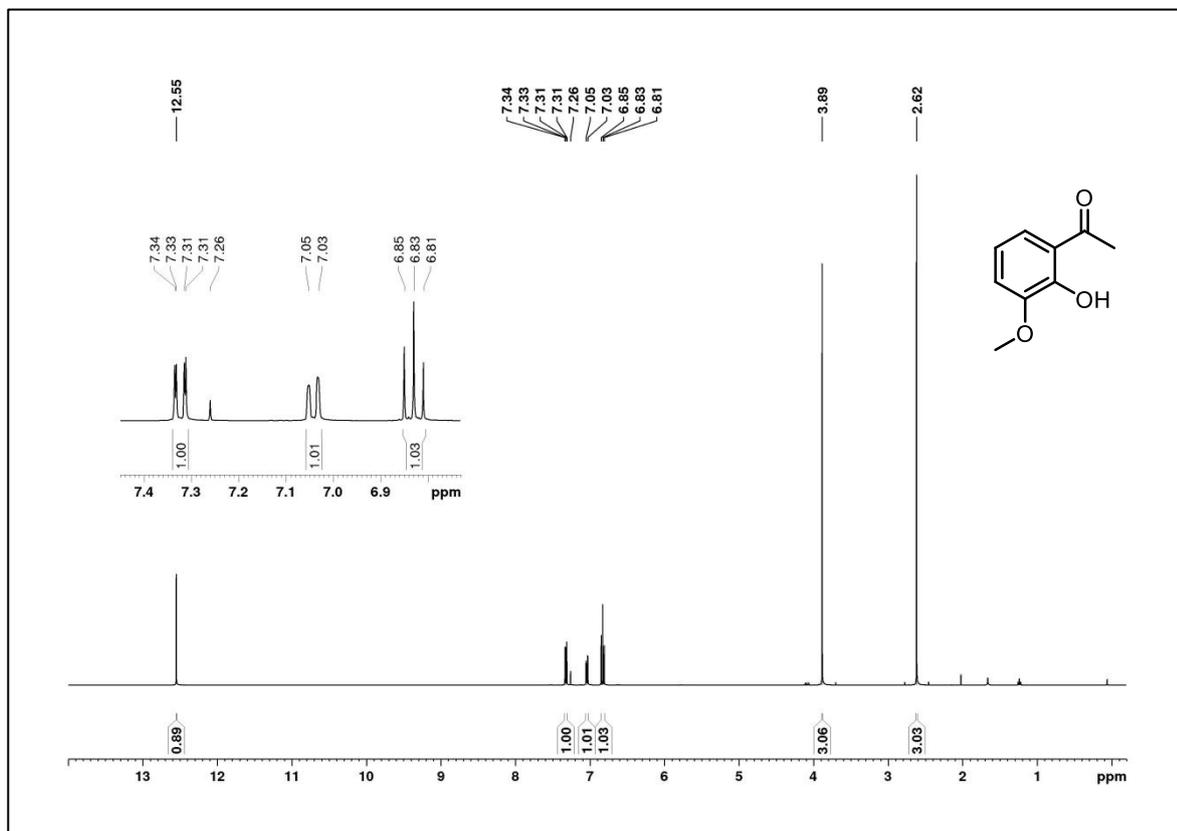
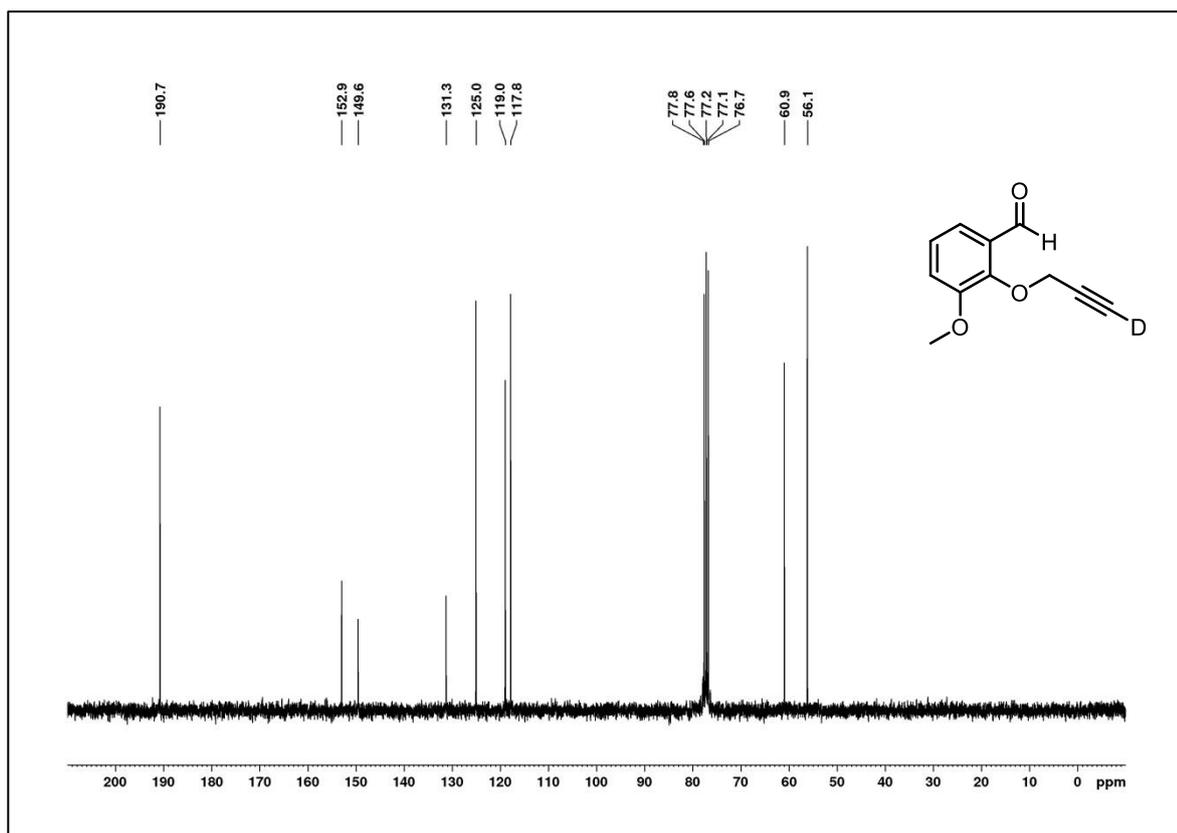


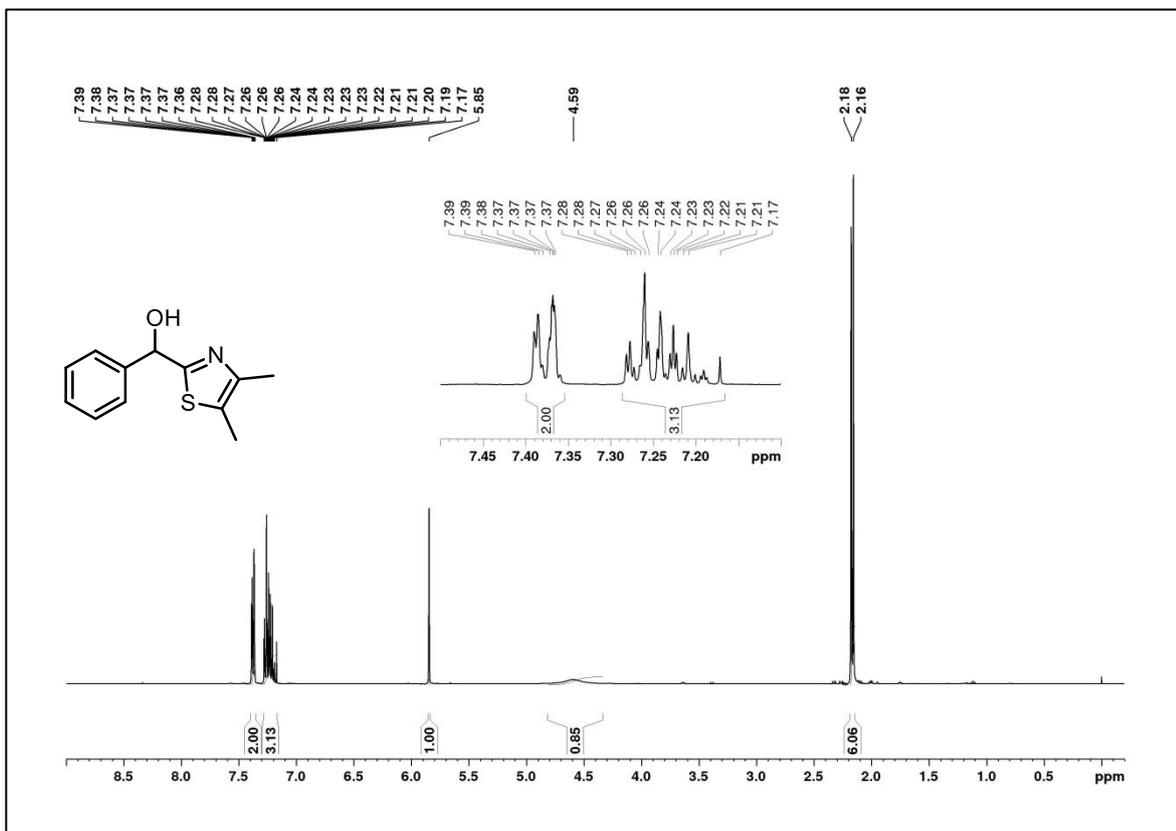
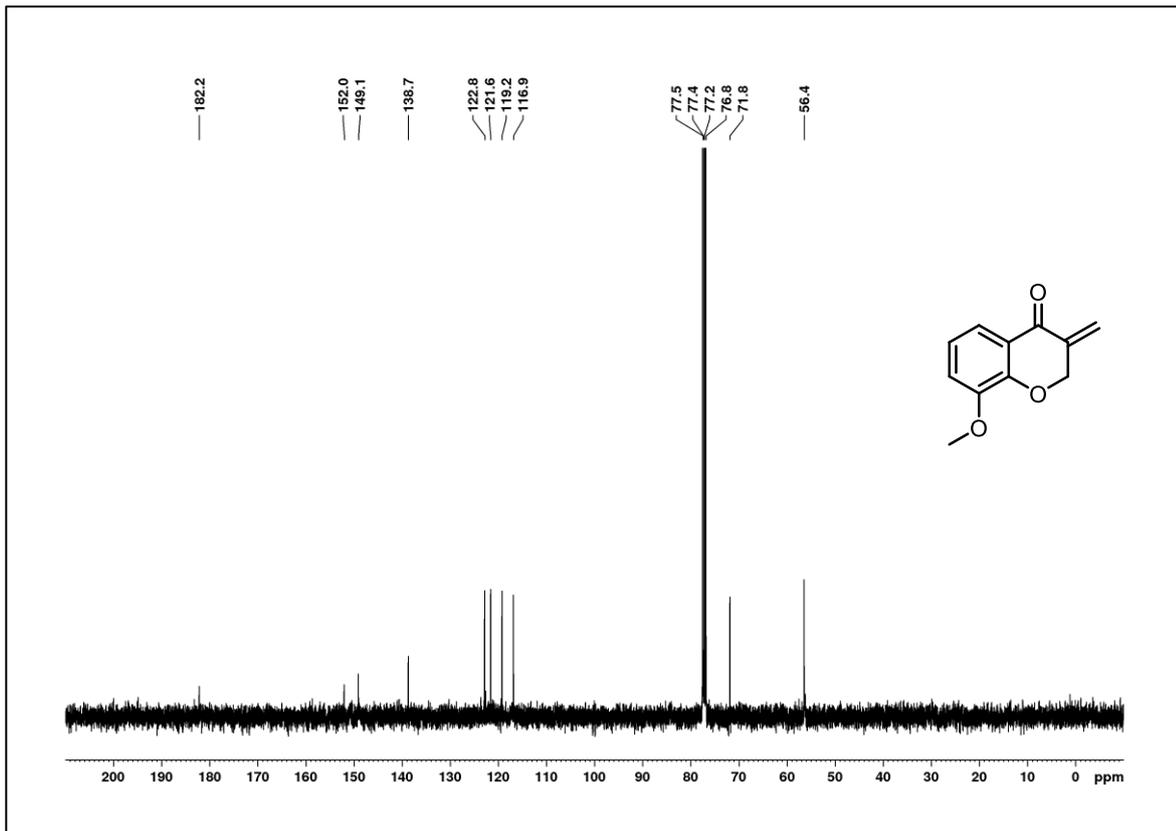


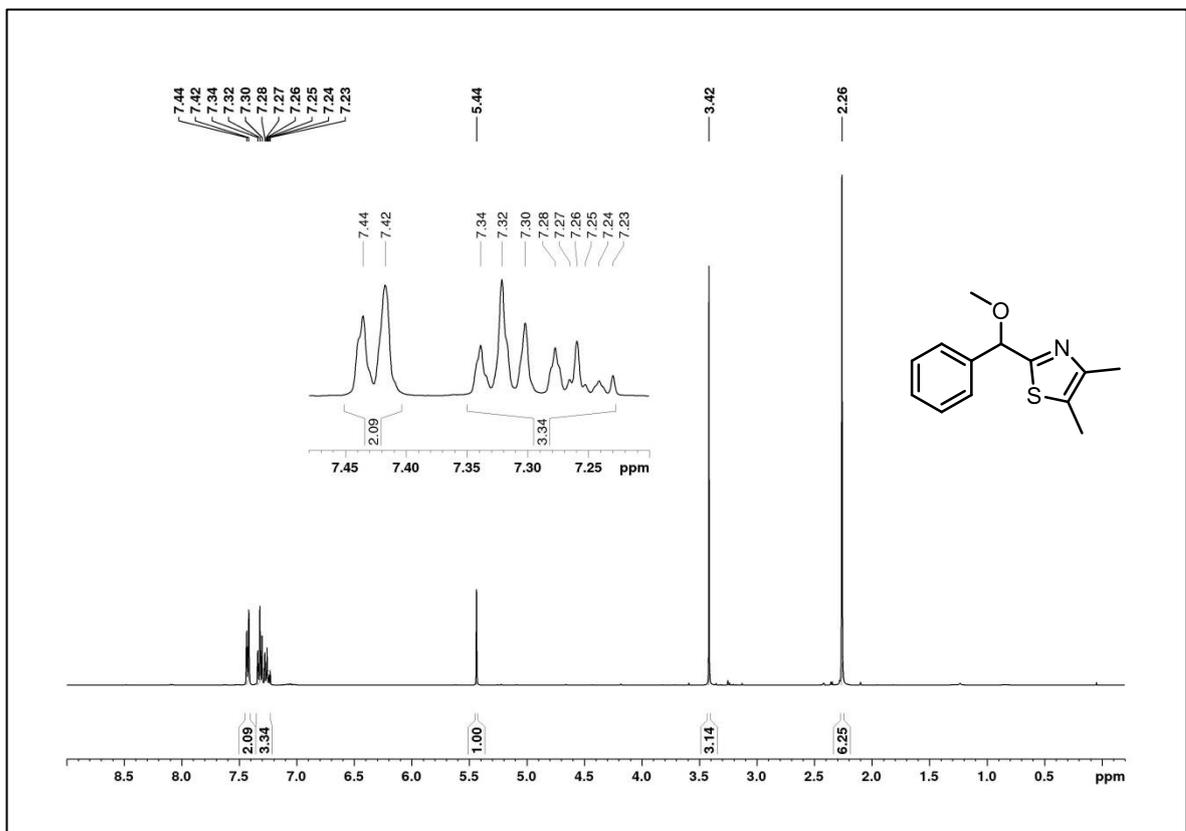
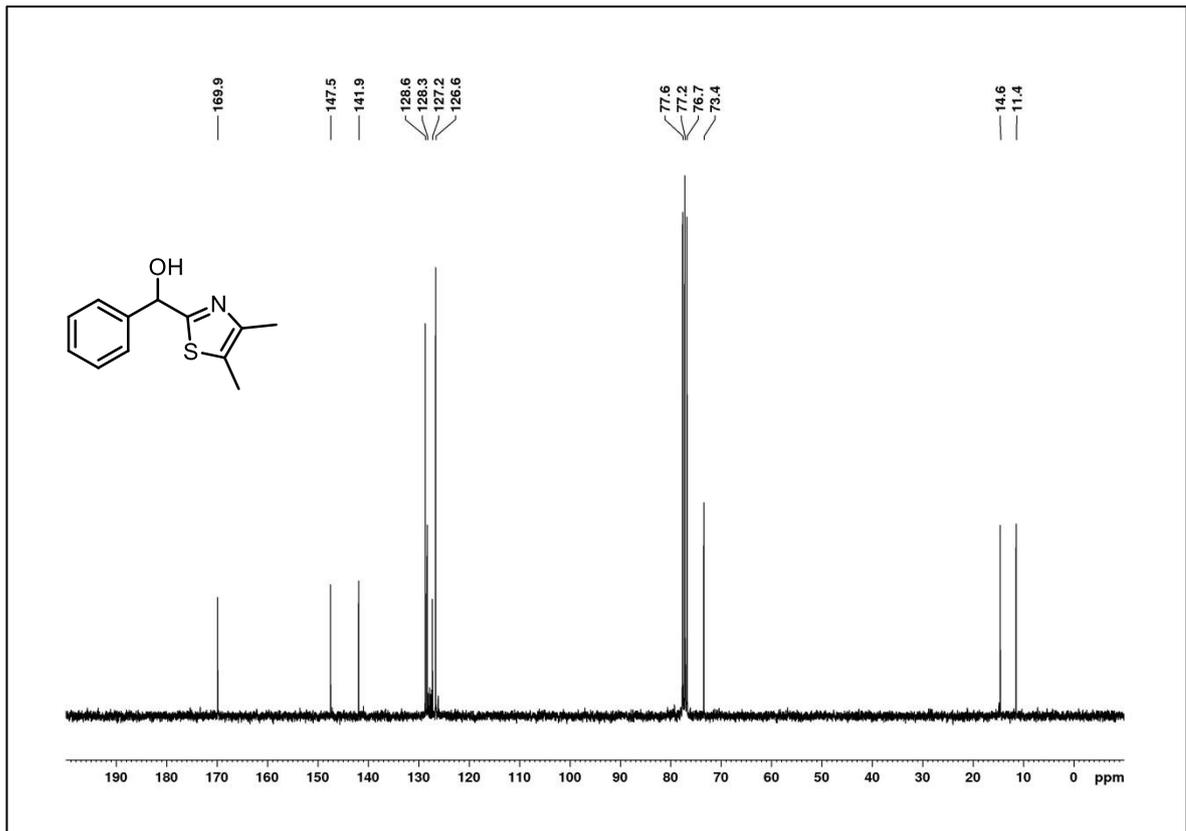
Abbildung 78. ¹³C-NMR-Spektrum von 19b in CDCl₃ (100 Mhz).Abbildung 79. ¹H-NMR-Spektrum von 19c in CDCl₃ (400 Mhz).

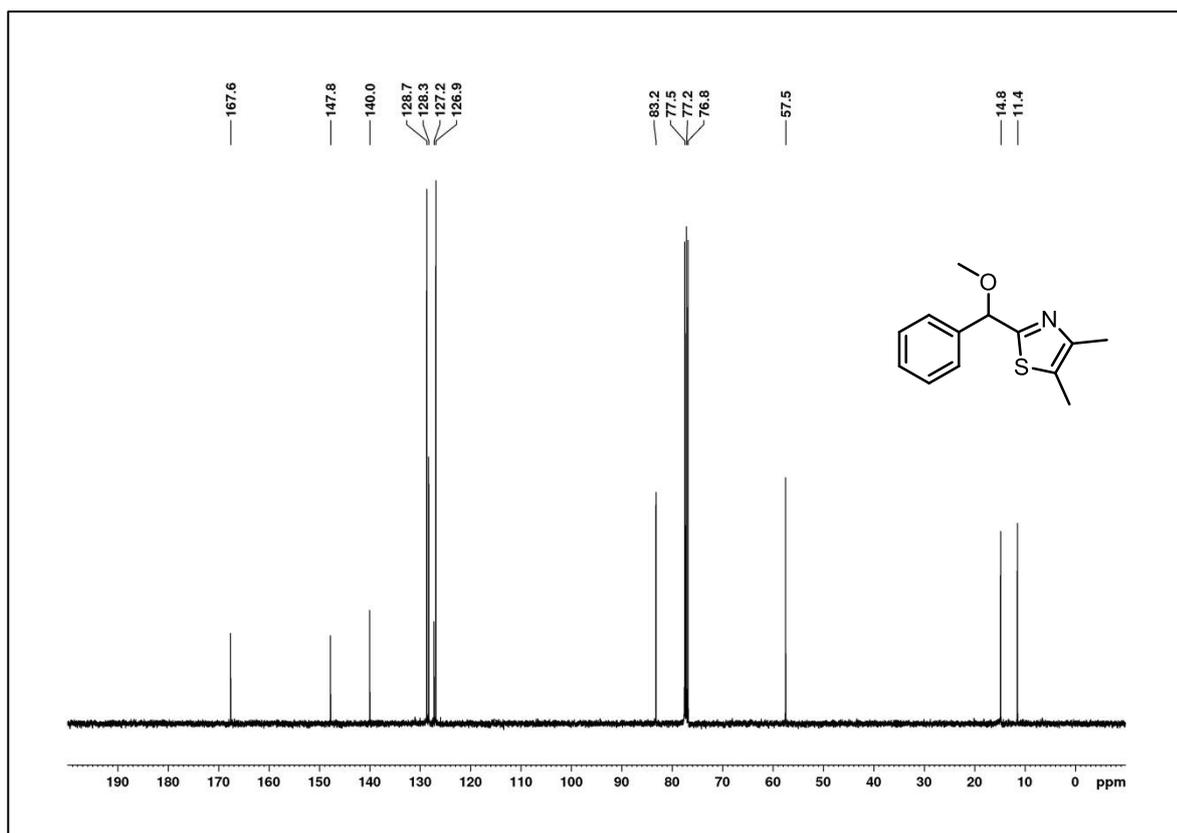
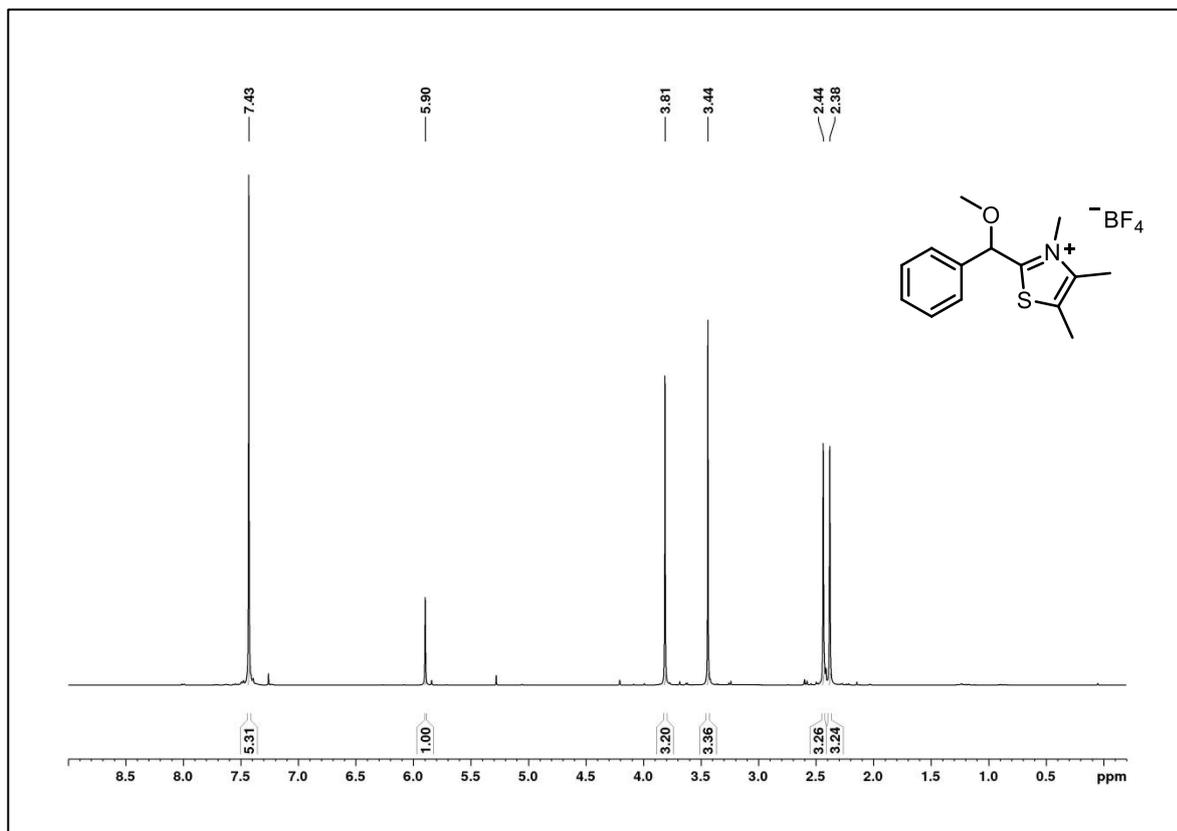


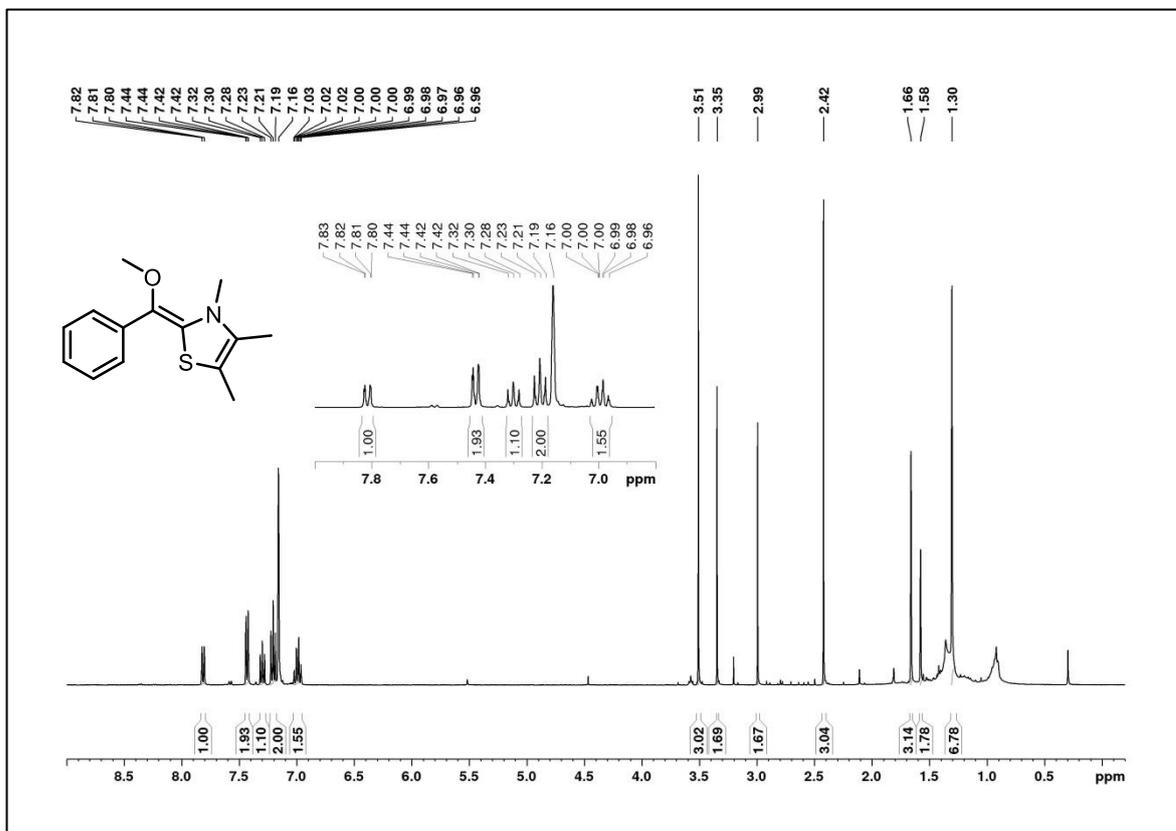
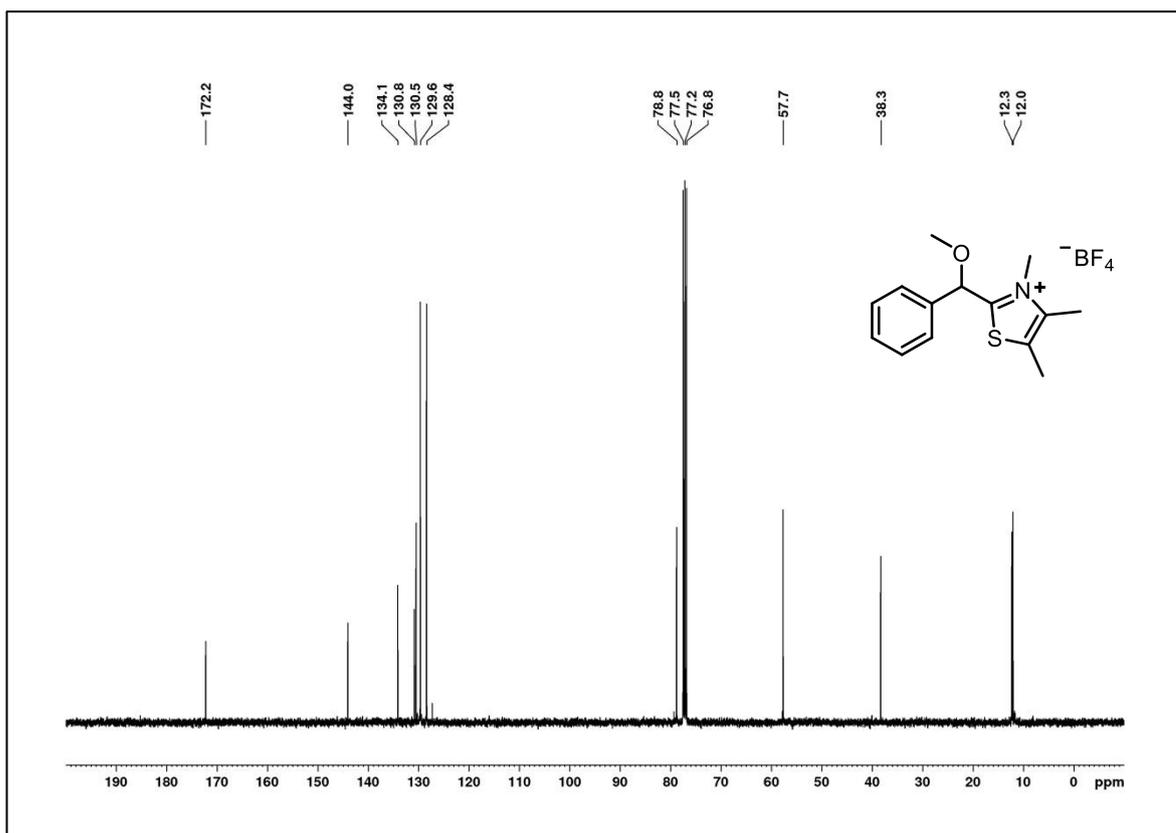
Abbildung 82. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 19d in CDCl_3 (100 MHz).Abbildung 83. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 19e in CDCl_3 (400 MHz).

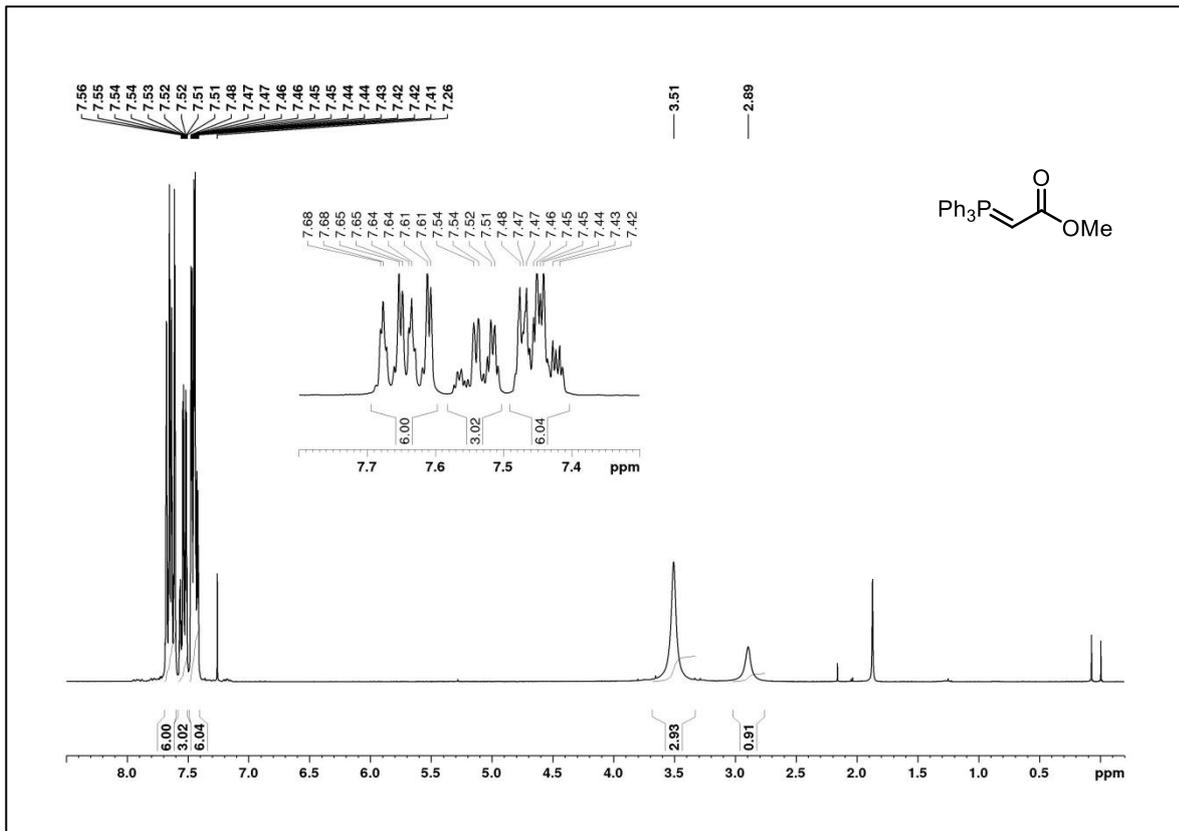
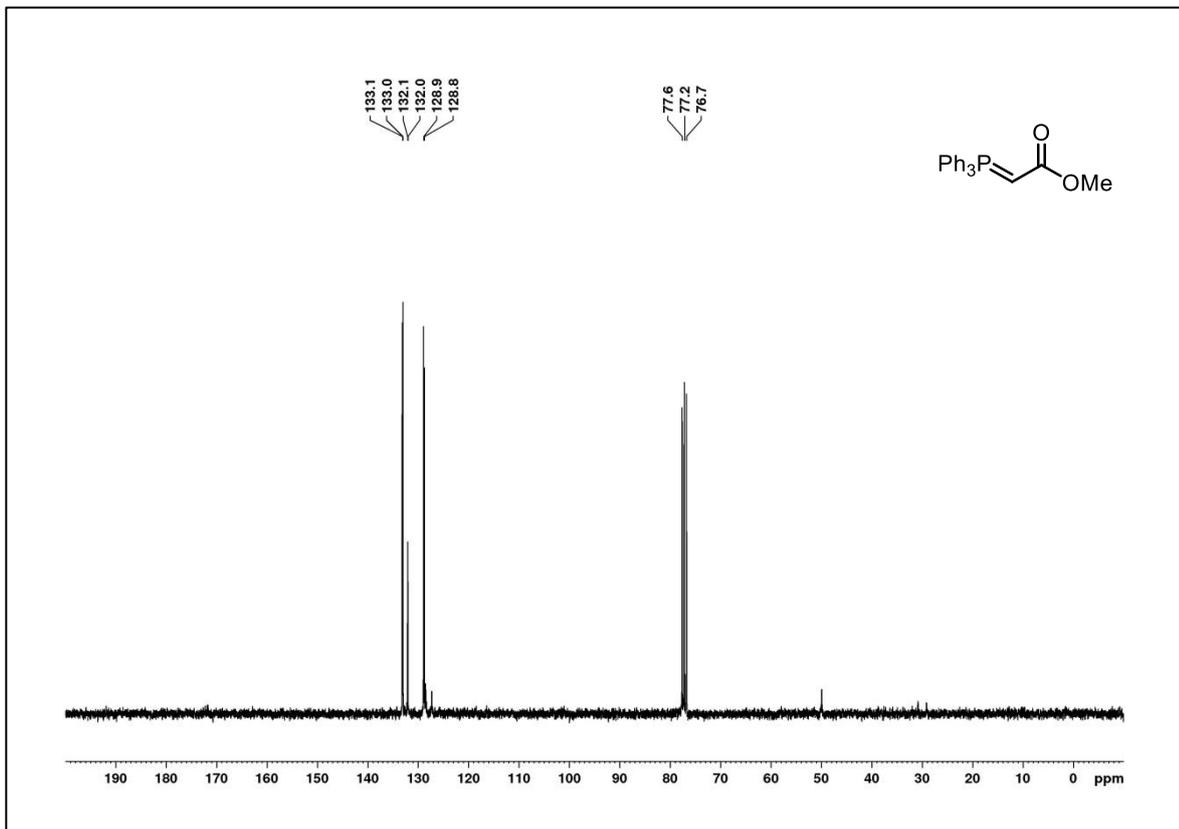


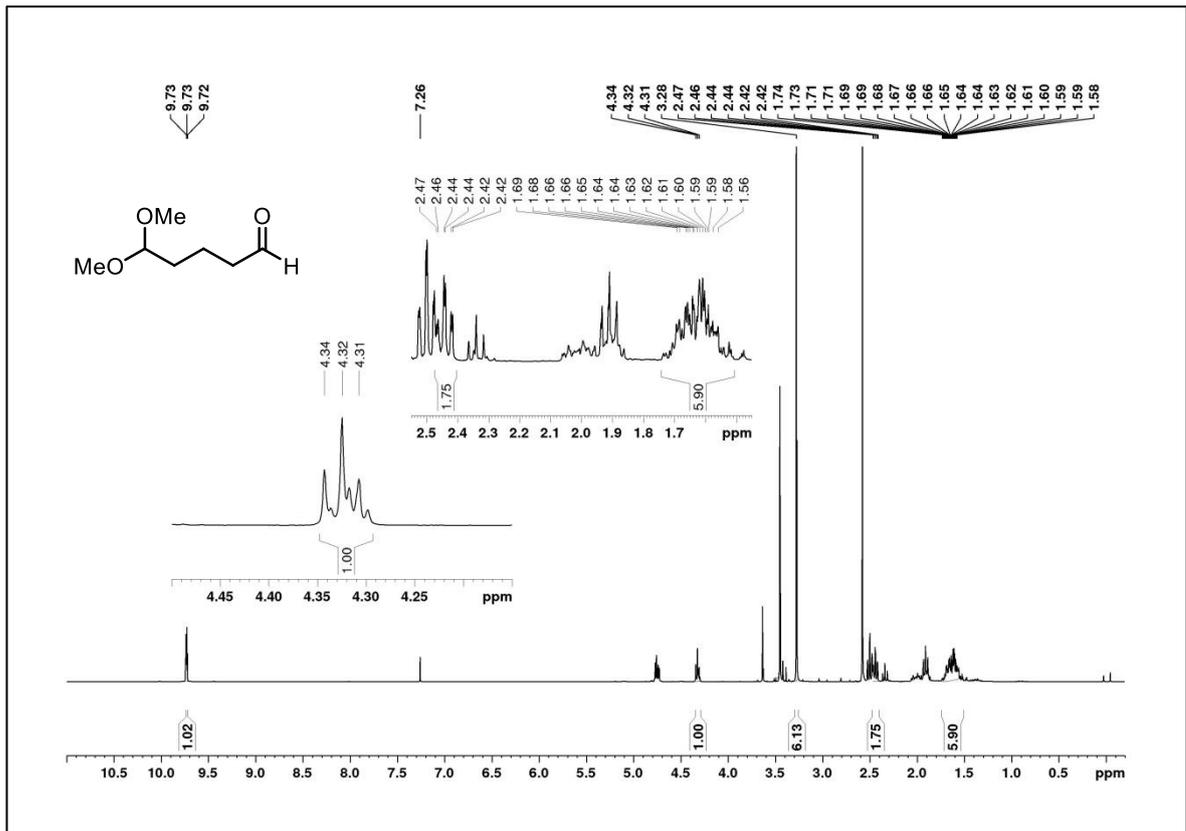
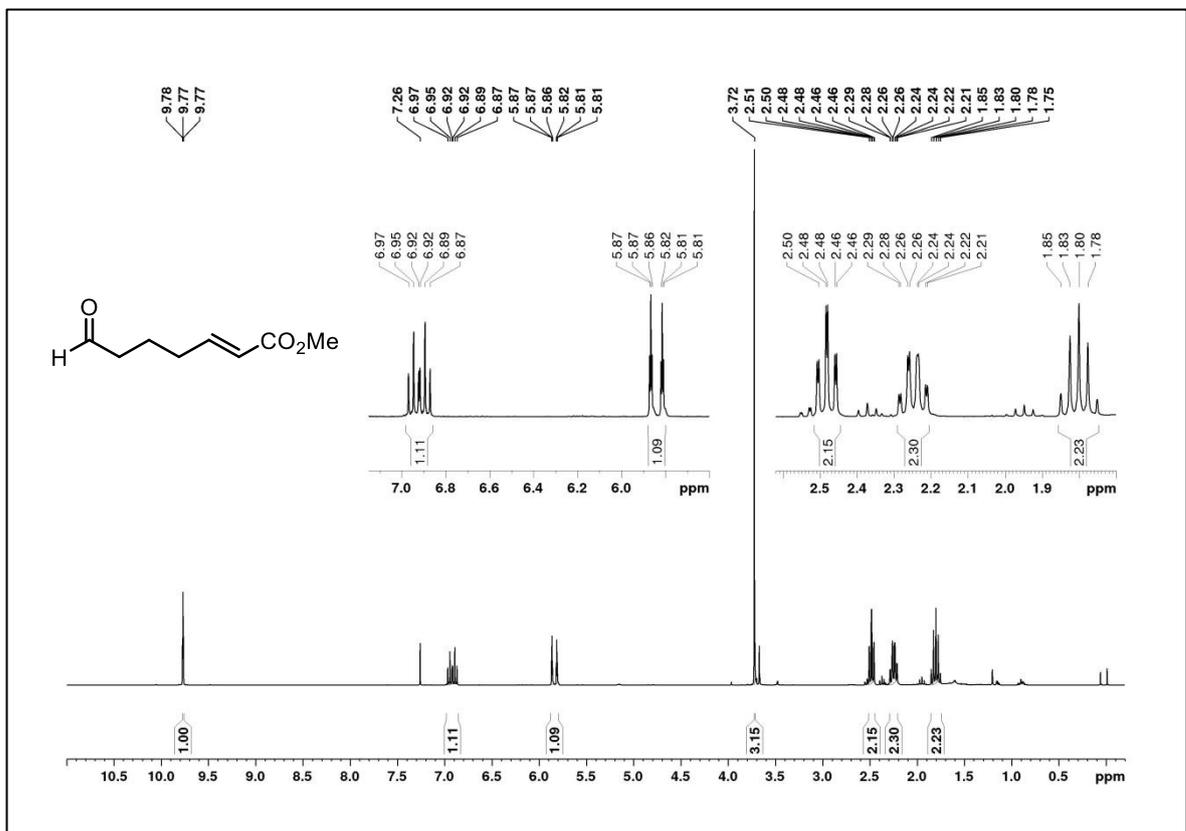




Abbildung 92. ¹³C-NMR-Spektrum von **34** in CDCl₃ (100 MHz).Abbildung 93. ¹H-NMR-Spektrum von **35** in CDCl₃ (400 MHz).



Abbildung 96. ¹H-NMR-Spektrum von **51** in CDCl₃ (300 Mhz).Abbildung 97. ¹³C-NMR-Spektrum von **51** in CDCl₃ (75 Mhz).

Abbildung 98. ¹H-NMR-Spektrum von 40 in CDCl₃ (300 MHz).Abbildung 99. ¹H-NMR-Spektrum von 41 in CDCl₃ (300 MHz).

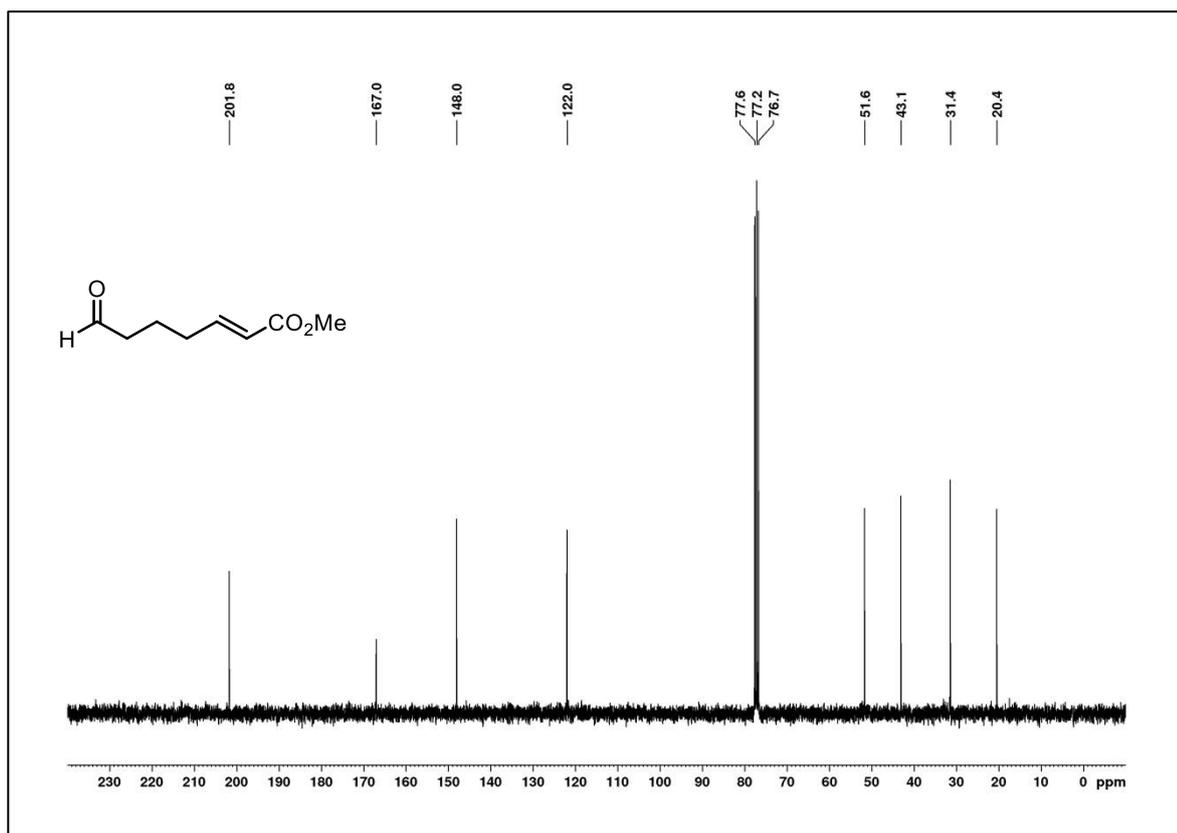


Abbildung 100. ^{13}C -NMR-Spektrum von 41 in CDCl_3 (75 MHz).

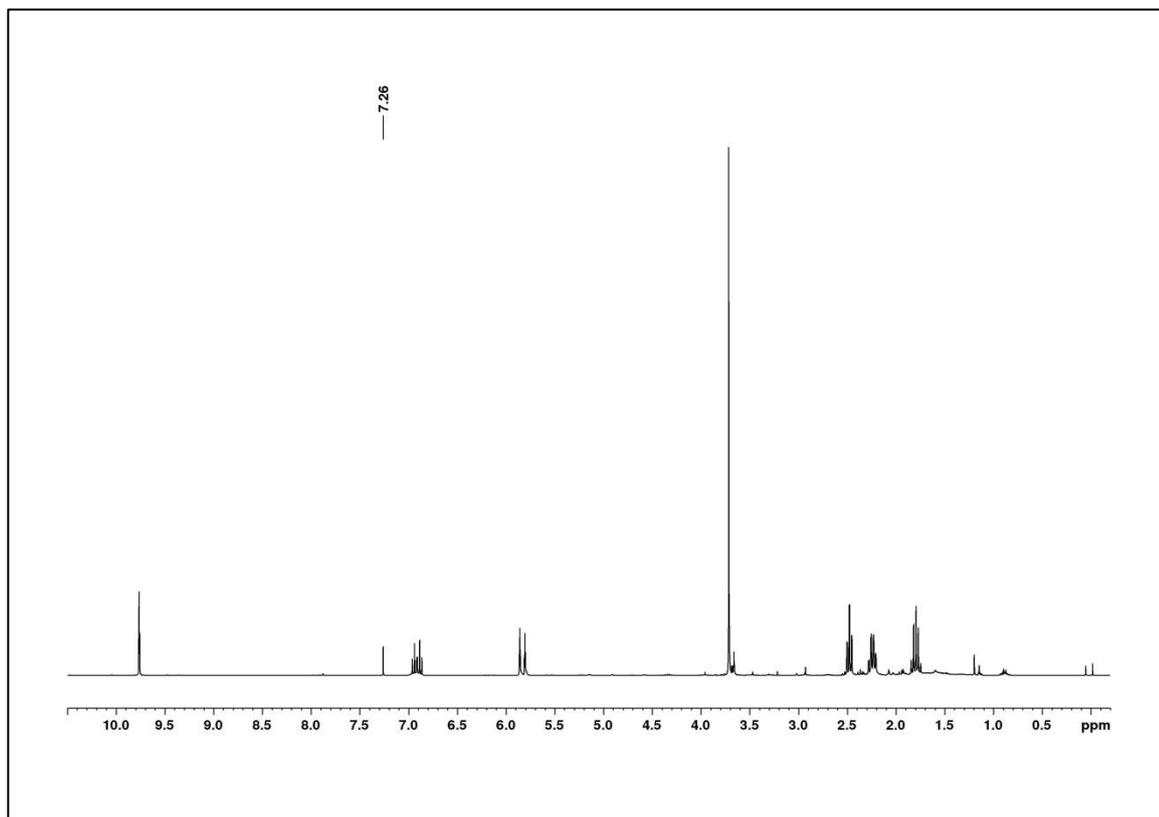


Abbildung 101. Tabelle 6, Eintrag 1: ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes aus der Cyclisierung von 41 (CDCl_3 , 300 MHz).

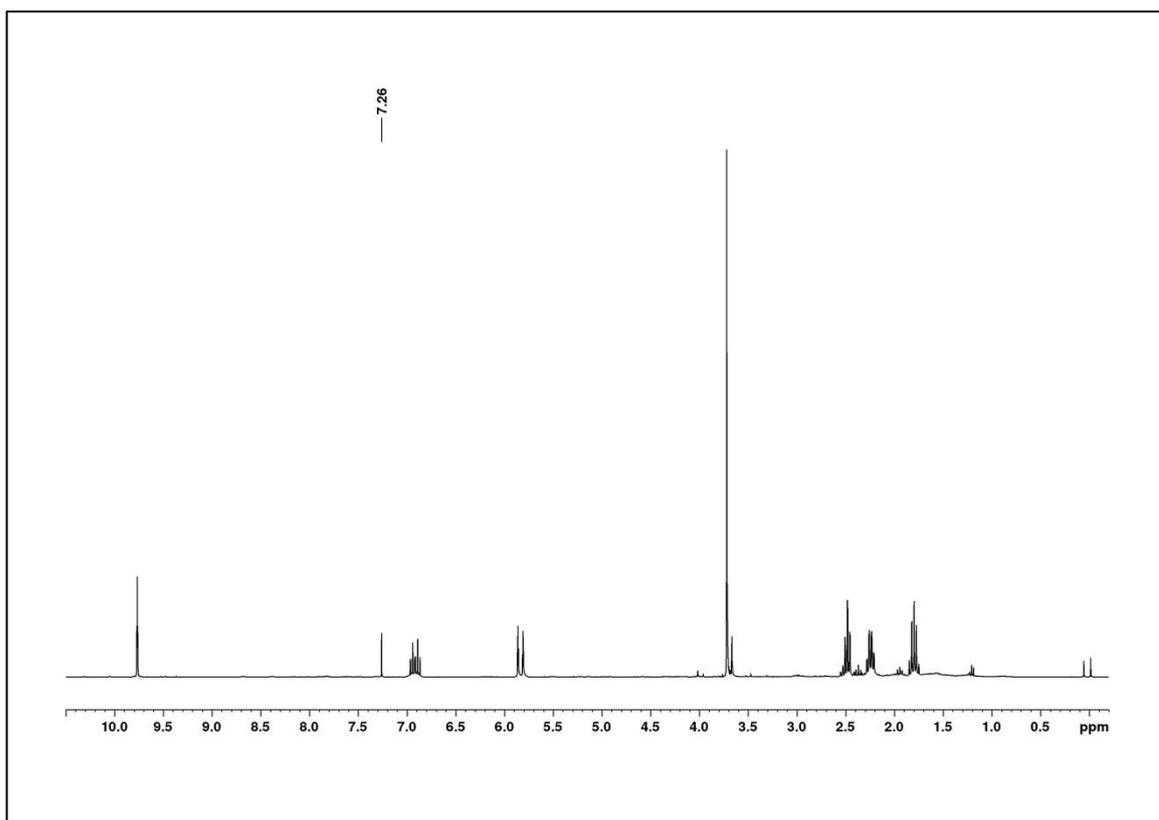


Abbildung 102. Tabelle 6, Eintrag 2: ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes aus der Cyclisierung von **41** (CDCl₃, 300 Mhz).

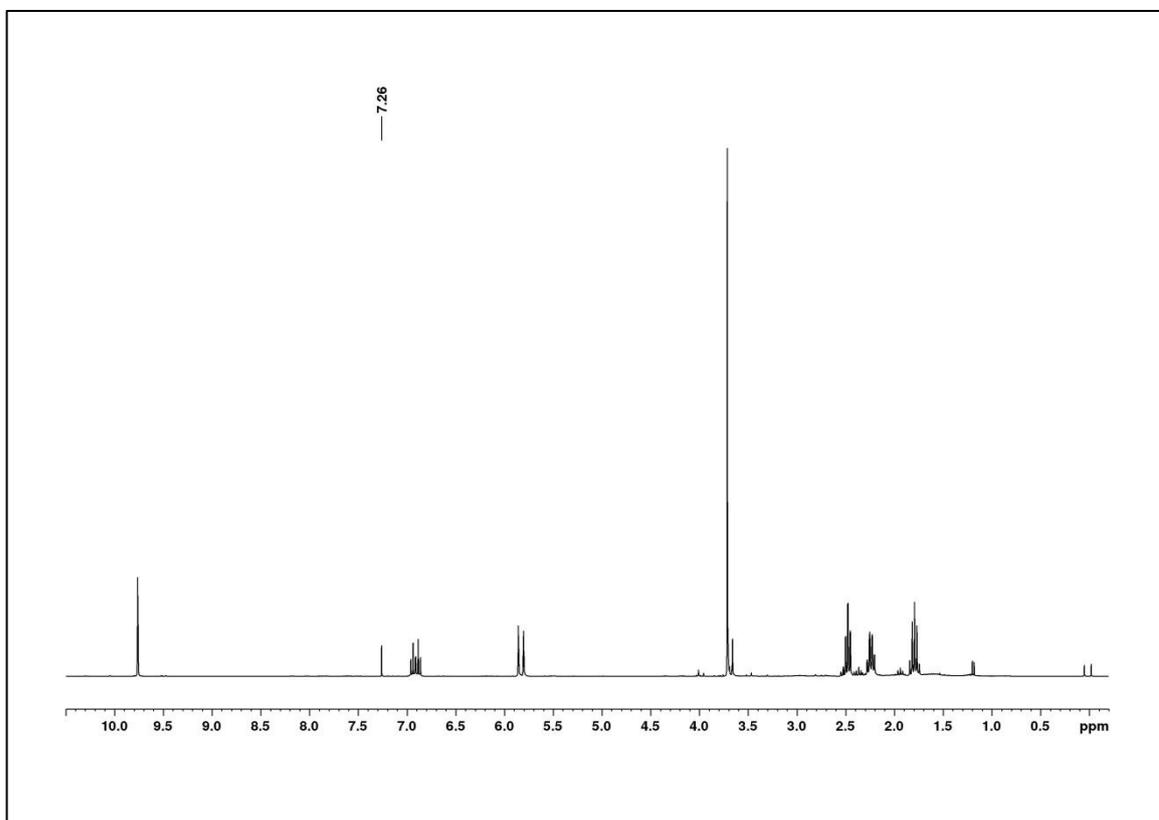


Abbildung 103. Tabelle 6, Eintrag 3: ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes aus der Cyclisierung von **41** (CDCl₃, 300 Mhz).

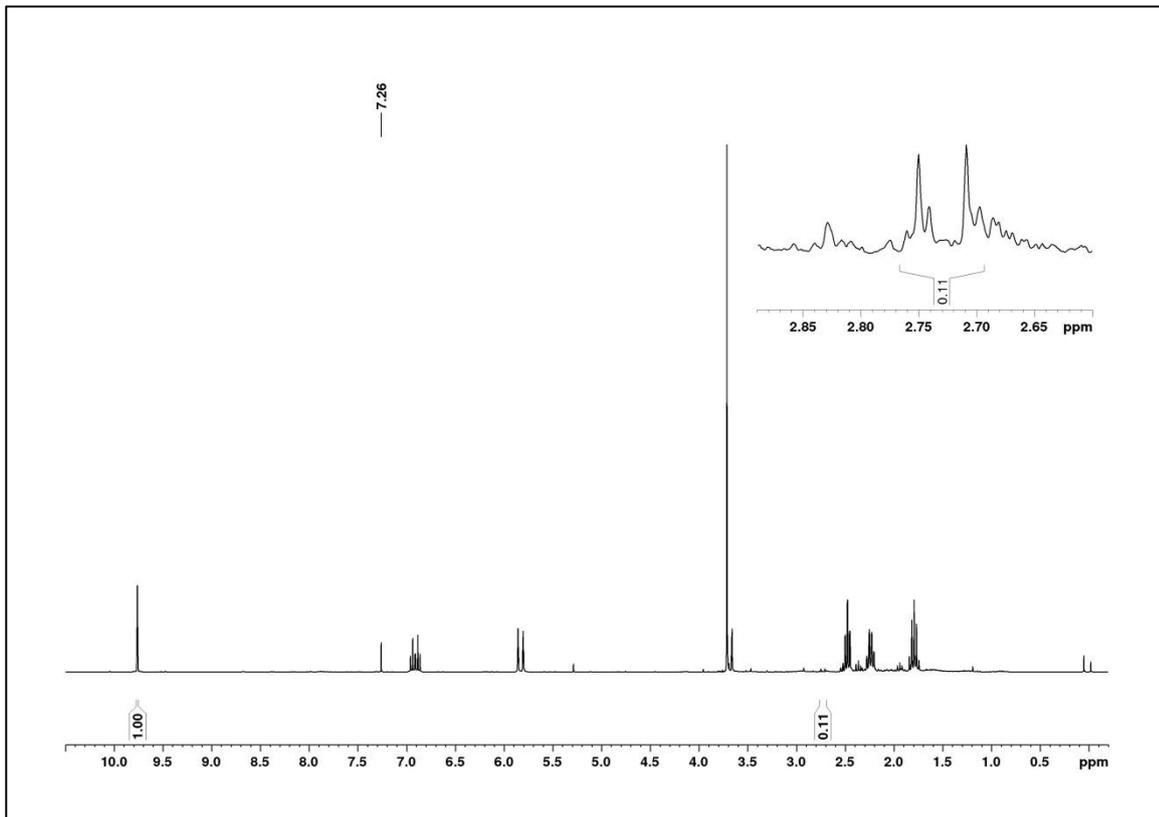


Abbildung 104. Tabelle 6, Eintrag 4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes aus der Cyclisierung von **41** (CDCl_3 , 300 Mhz).

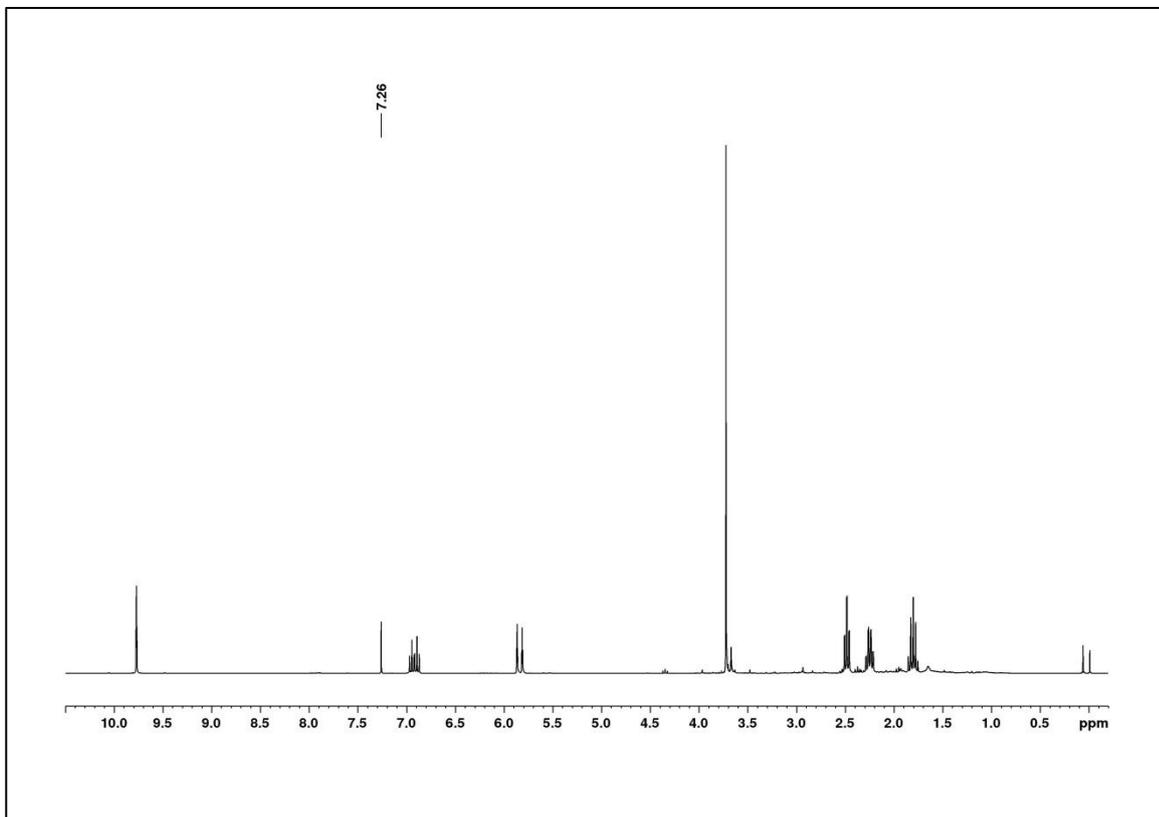


Abbildung 105. Tabelle 6, Eintrag 5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes aus der Cyclisierung von **41** (CDCl_3 , 300 Mhz).

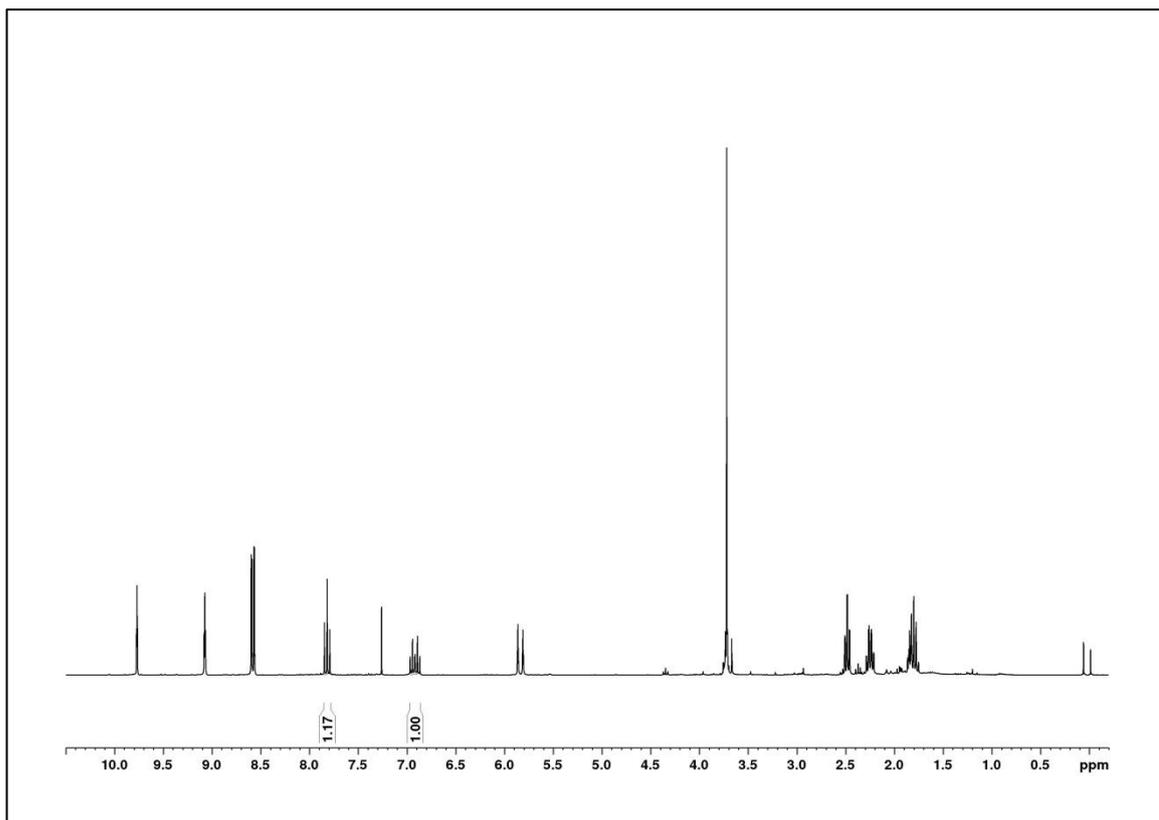


Abbildung 106. Tabelle 6, Eintrag 6: ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes aus der Cyclisierung von **41** (CDCl₃, 300 Mhz).

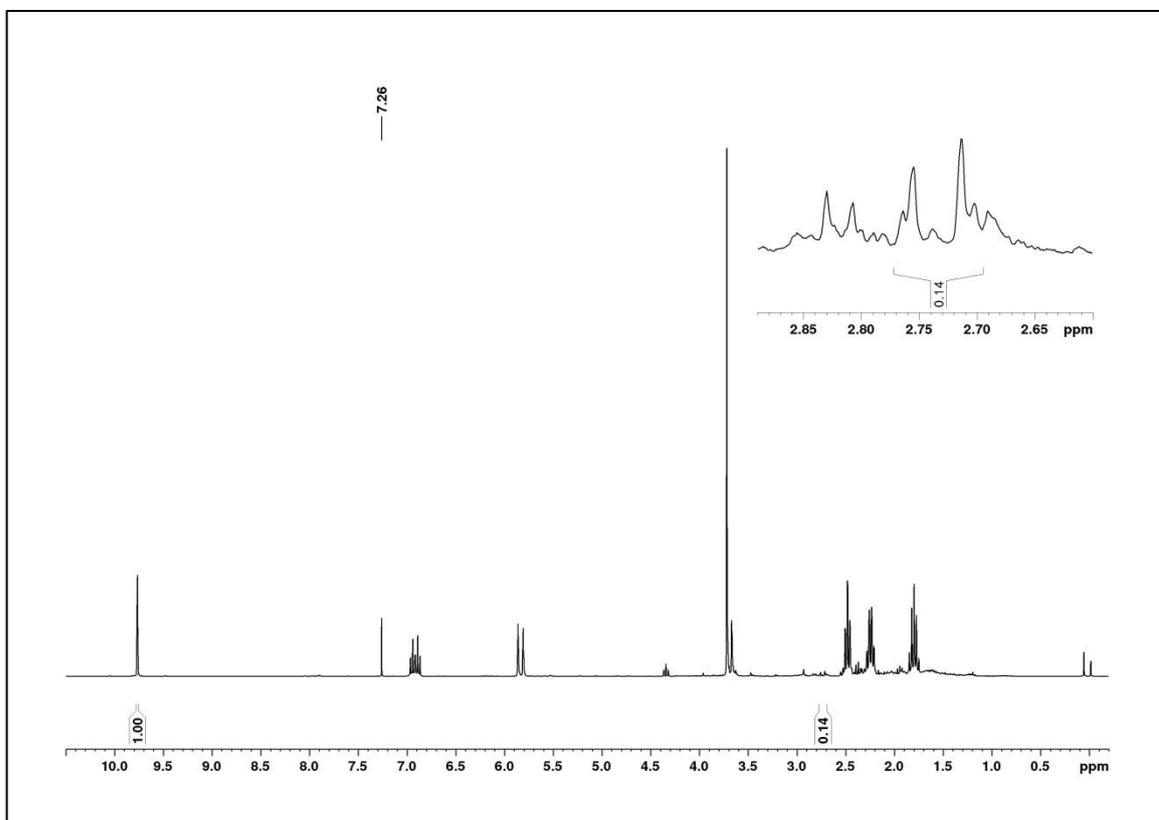


Abbildung 107. Tabelle 6, Eintrag 7: ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes aus der Cyclisierung von **41** (CDCl₃, 300 Mhz).

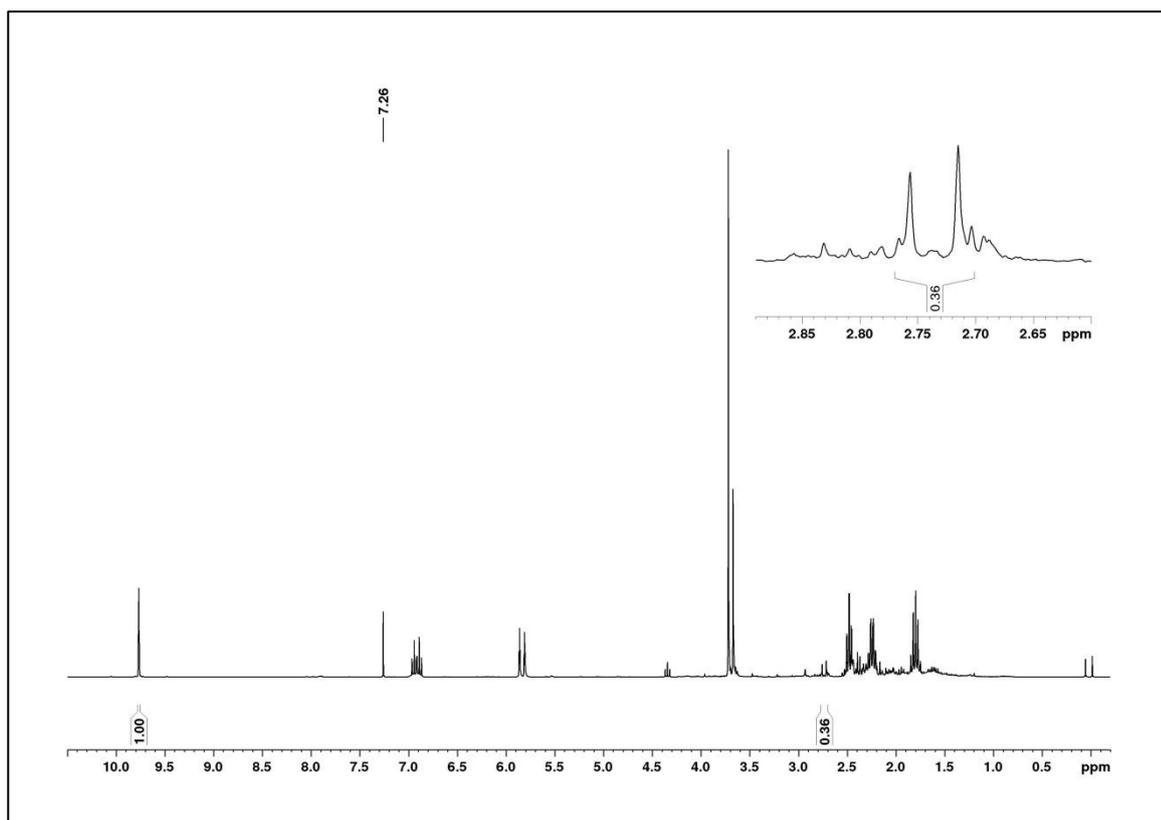


Abbildung 108. Tabelle 6, Eintrag 8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes aus der Cyclisierung von **41** (CDCl_3 , 300 Mhz).

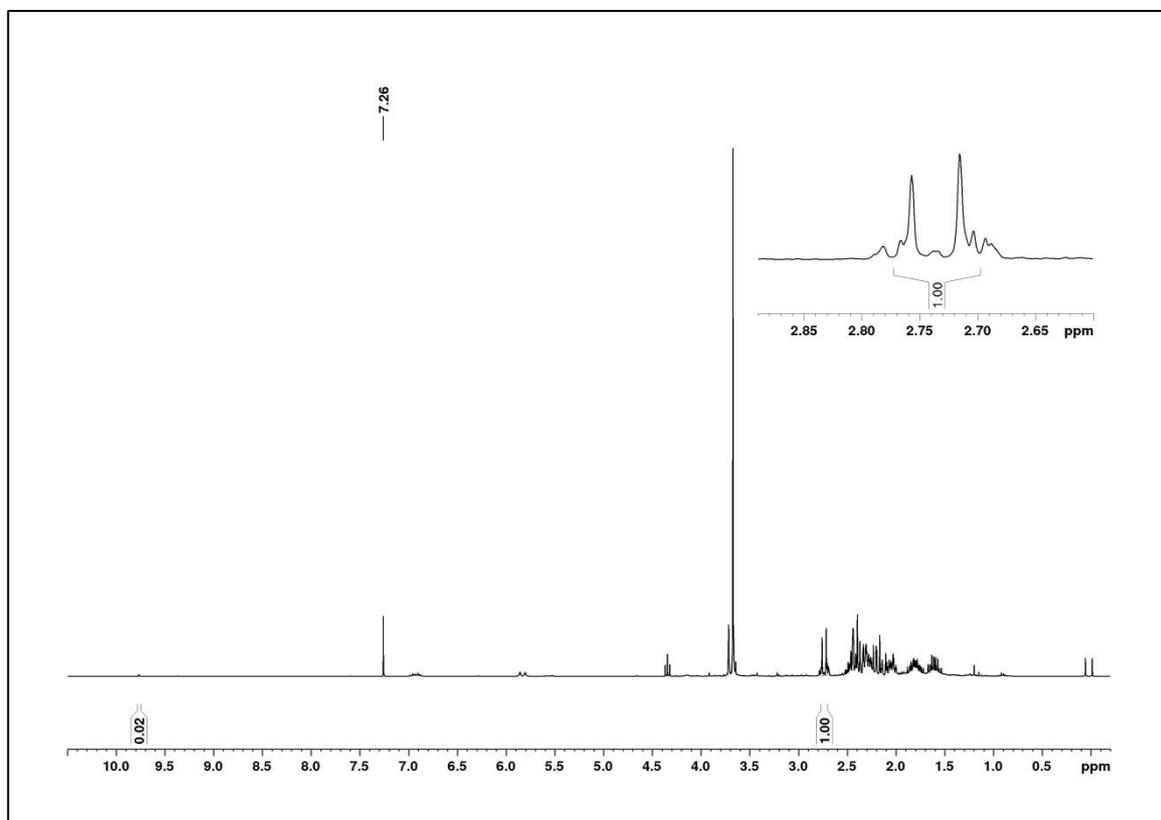


Abbildung 109. Tabelle 6, Eintrag 9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes aus der Cyclisierung von **41** (CDCl_3 , 300 Mhz).

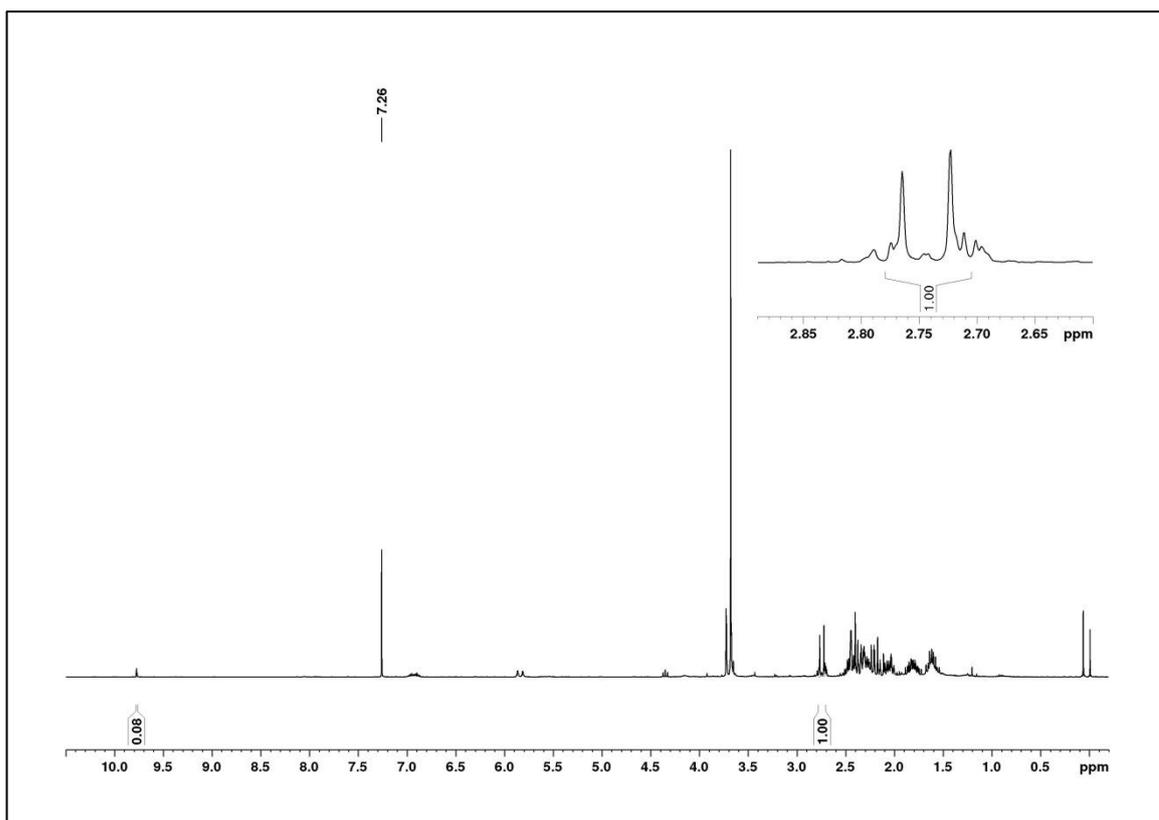


Abbildung 110. Tabelle 6, Eintrag 10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes aus der Cyclisierung von **41** (CDCl_3 , 300 Mhz).

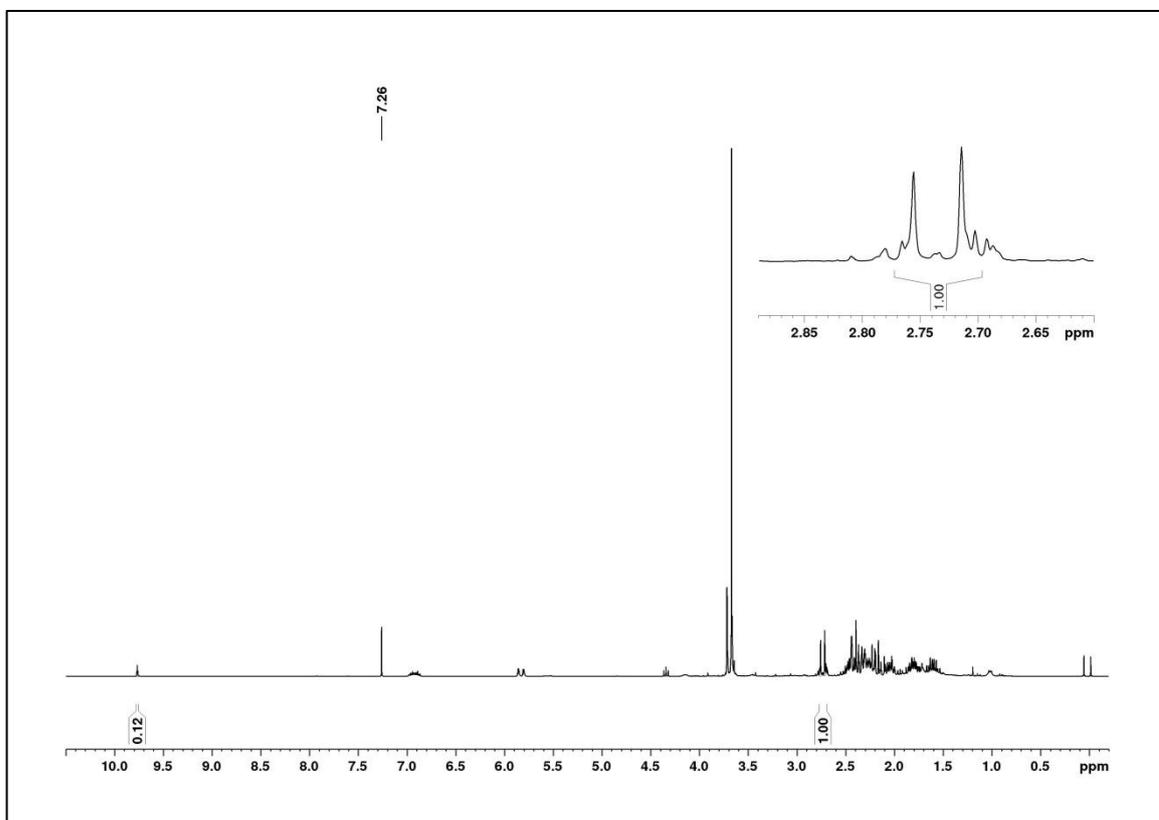


Abbildung 111. Tabelle 6, Eintrag 11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes aus der Cyclisierung von **41** (CDCl_3 , 300 Mhz).

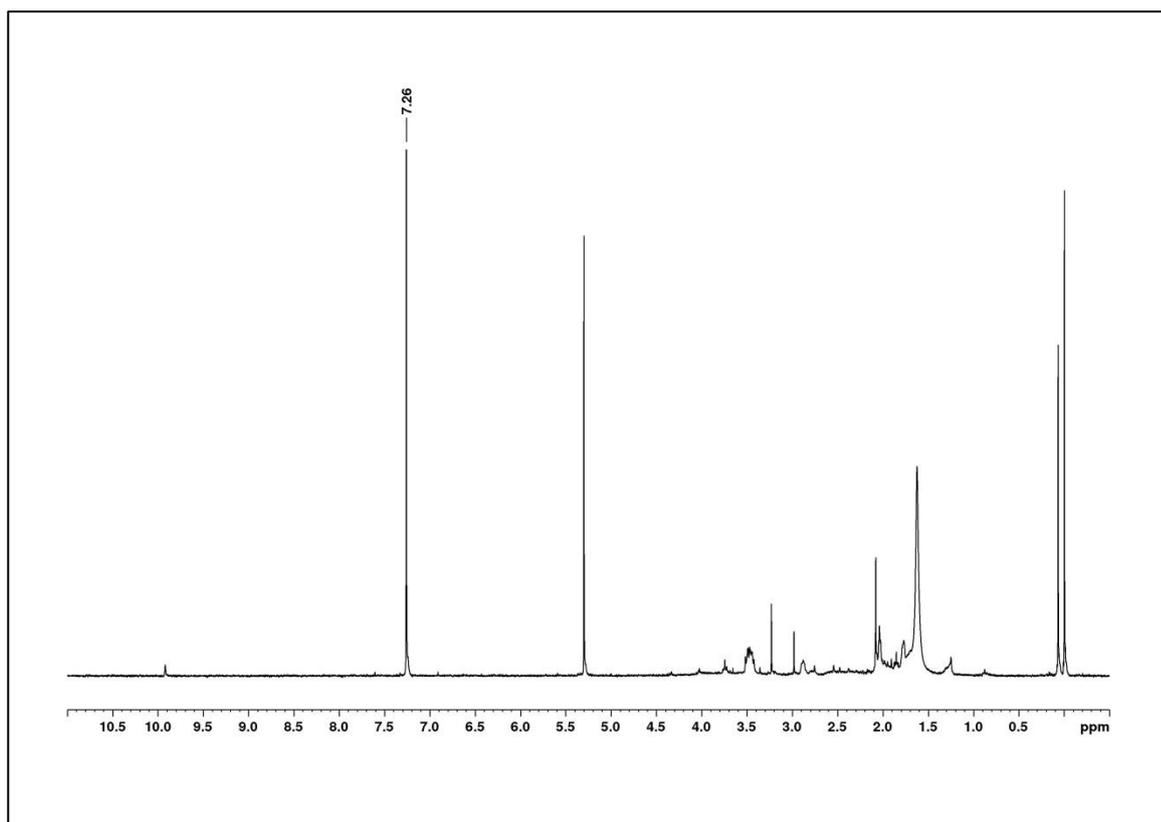


Abbildung 112. Experiment 1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes aus der Kupplung von Pentafluorbenzaldehyd mit Trimethylsilylacetylen (CDCl_3 , 300 Mhz).

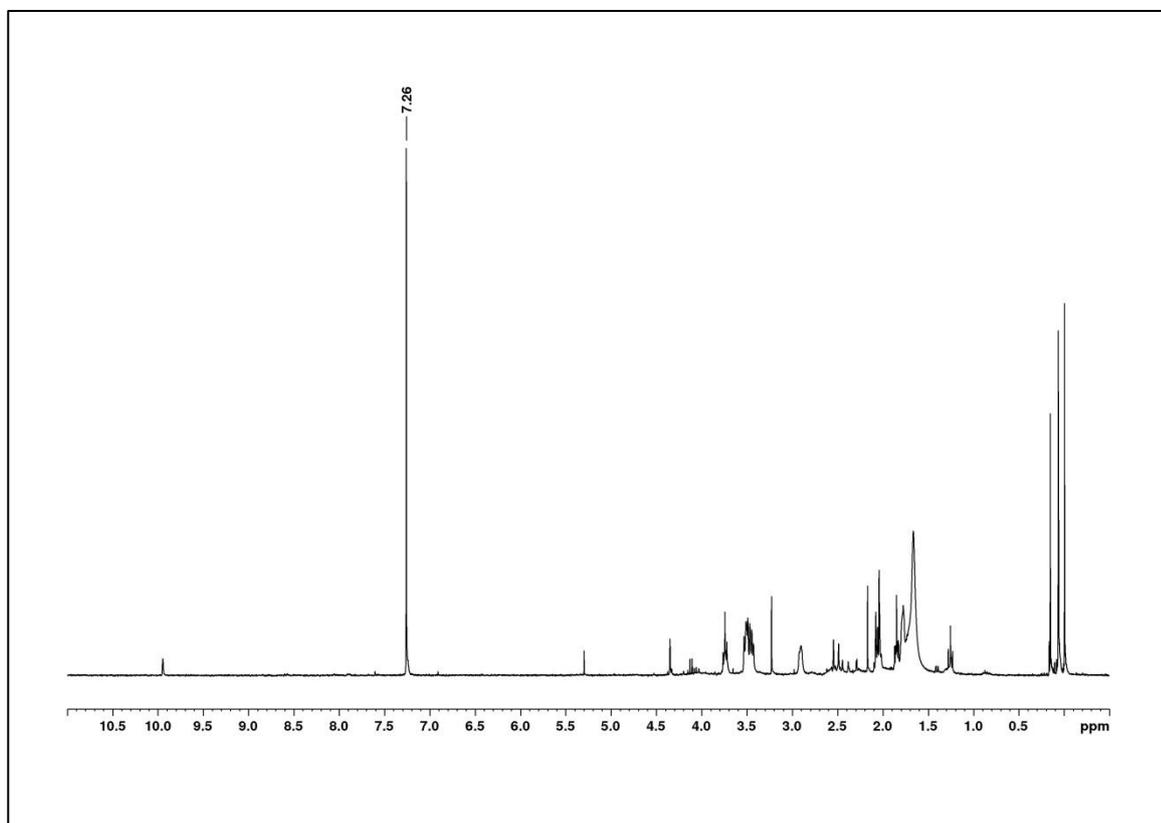


Abbildung 113. Experiment 2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes aus der Kupplung von Pentafluorbenzaldehyd mit Trimethylsilylacetylen (CDCl_3 , 300 Mhz).

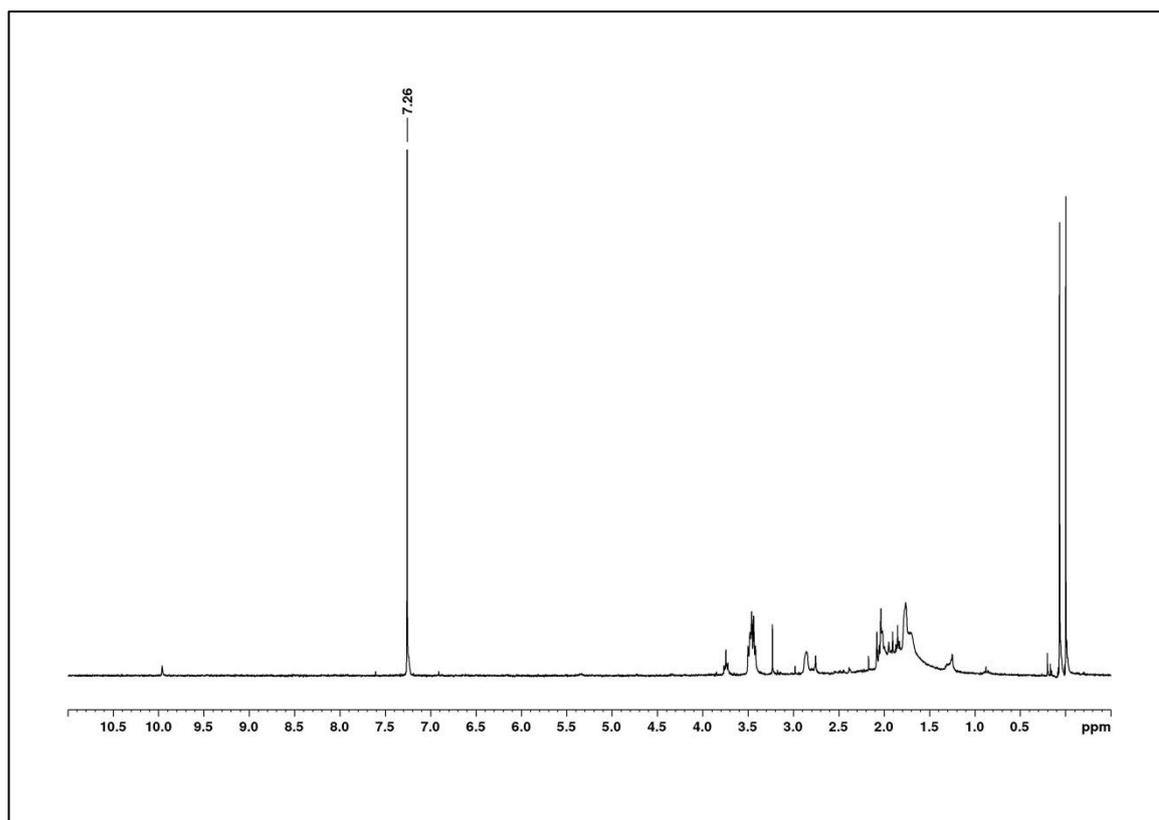


Abbildung 114. Experiment 3: ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes aus der Kupplung von Pentafluorbenzaldehyd mit Trimethylsilylacetylen (CDCl_3 , 300 Mhz).

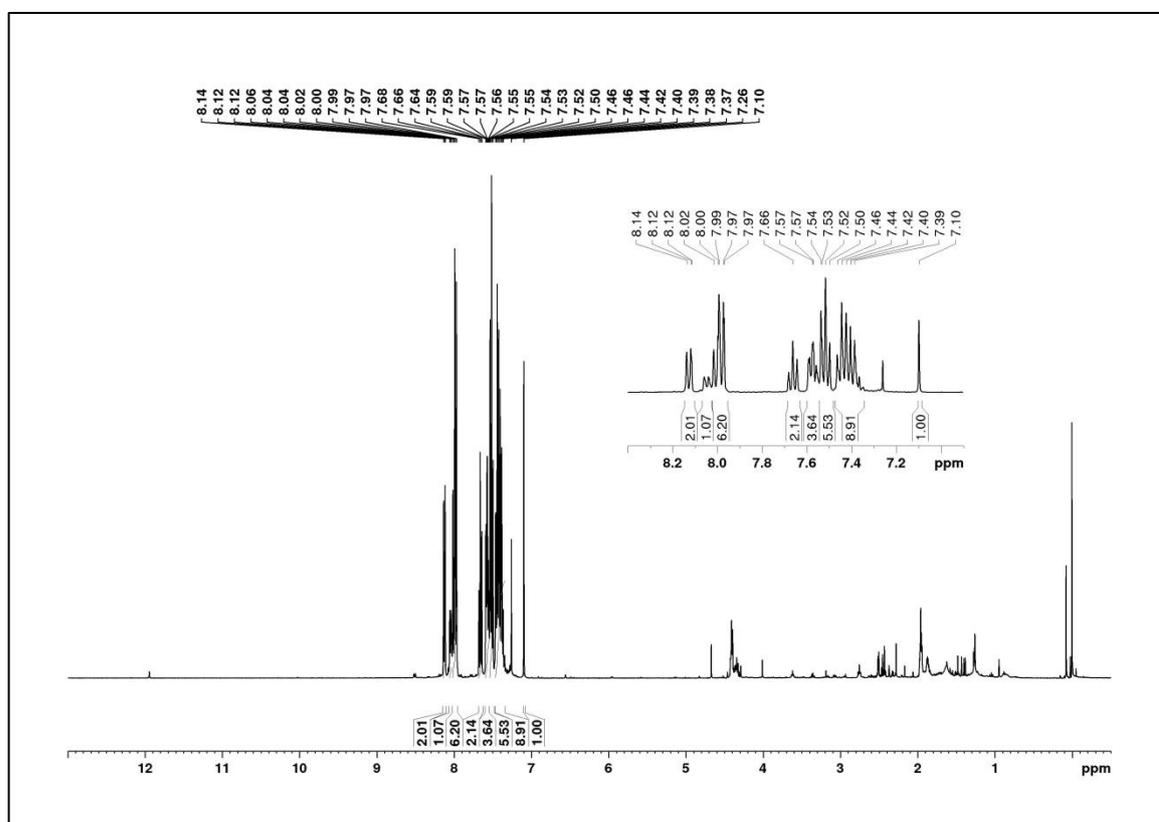


Abbildung 115. Tabelle 7, Eintrag 1: ^1H -NMR-Spektrum des gereinigten Produktes aus der Kupplung von Benzaldehyd mit Trimethylsilylacetylen (CDCl_3 , 300 Mhz).

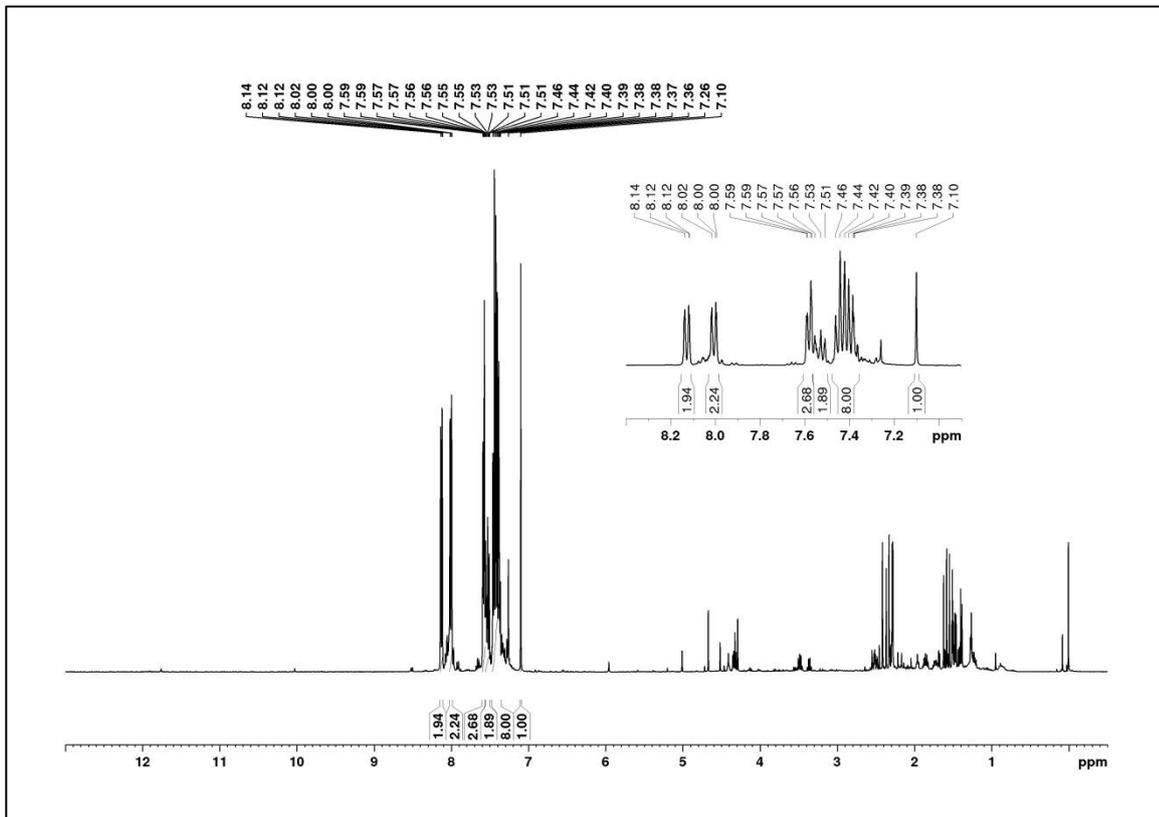


Abbildung 116. Tabelle 7, Eintrag 2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gereinigten Produktes aus der Kupplung von Benzaldehyd mit Trimethylsilylacetylen (CDCl_3 , 400 Mhz).

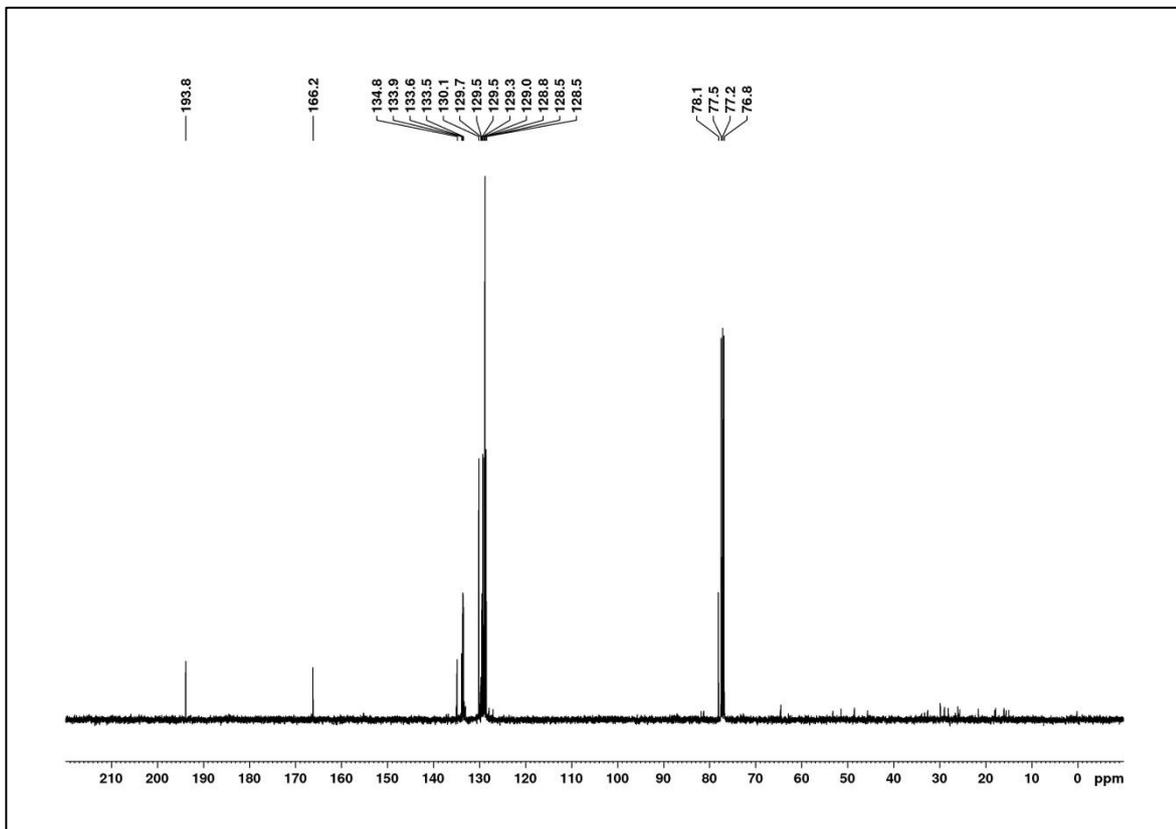


Abbildung 117. Tabelle 7, Eintrag 2: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des gereinigten Produktes aus der Kupplung von Benzaldehyd mit Trimethylsilylacetylen (CDCl_3 , 400 Mhz).

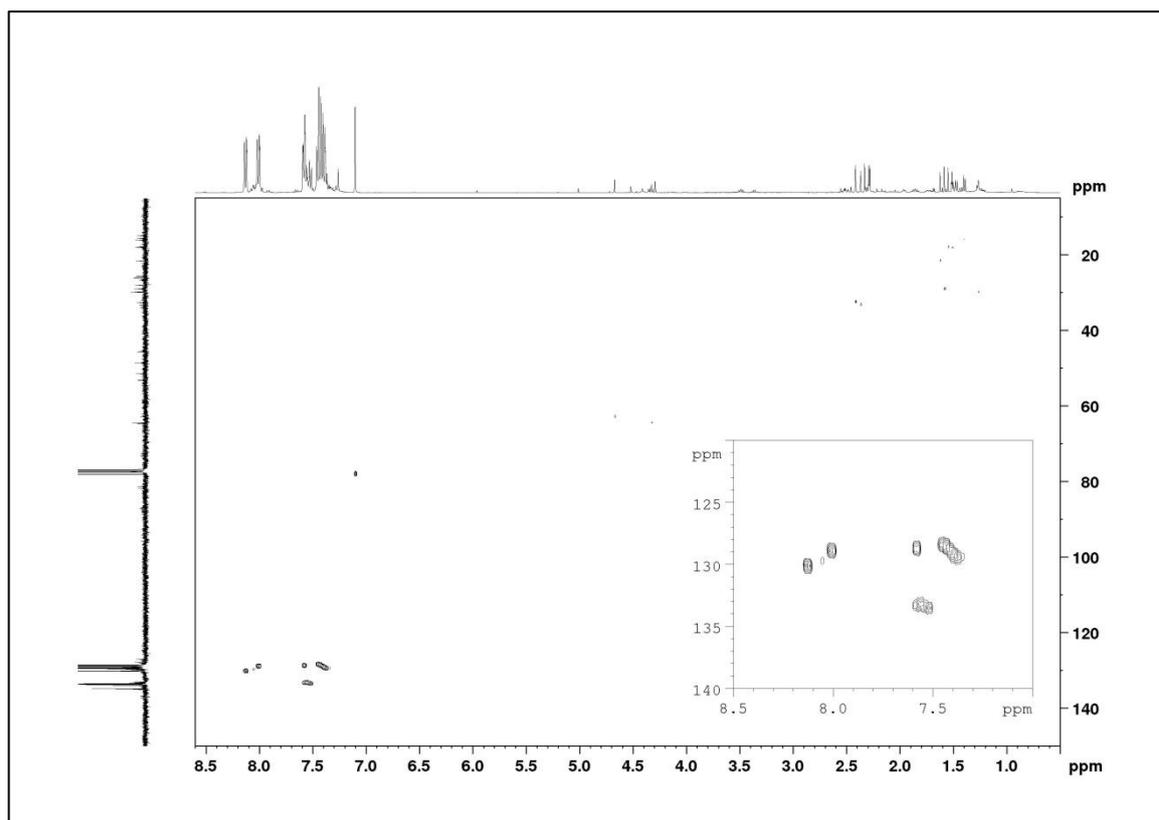


Abbildung 118. Tabelle 7, Eintrag 2: (^1H , ^{13}C)-HSQC-NMR-Spektrum des gereinigten Produktes aus der Kupplung von Benzaldehyd mit Trimethylsilylacetylen (CDCl_3 , 400 Mhz).

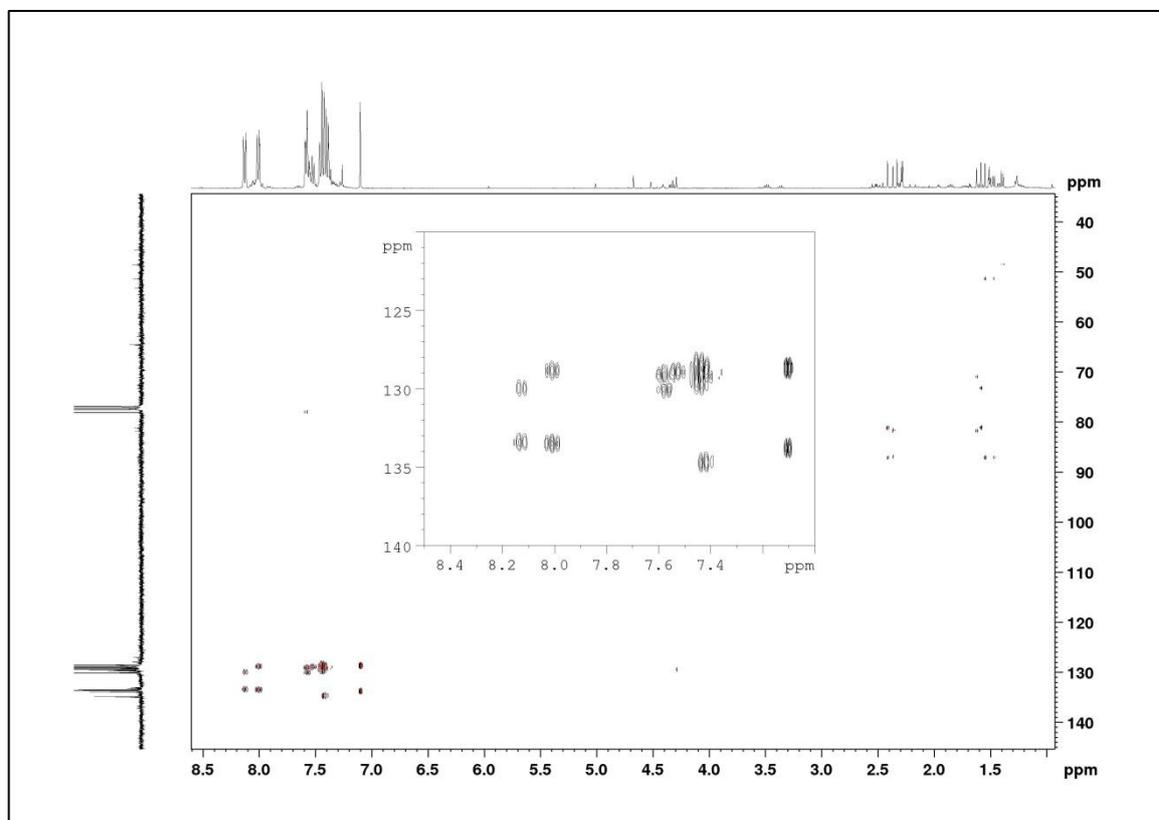


Abbildung 119. Tabelle 7, Eintrag 2: (^1H , ^{13}C)-HMBC-NMR-Spektrum des gereinigten Produktes aus der Kupplung von Benzaldehyd mit Trimethylsilylacetylen (CDCl_3 , 400 Mhz).

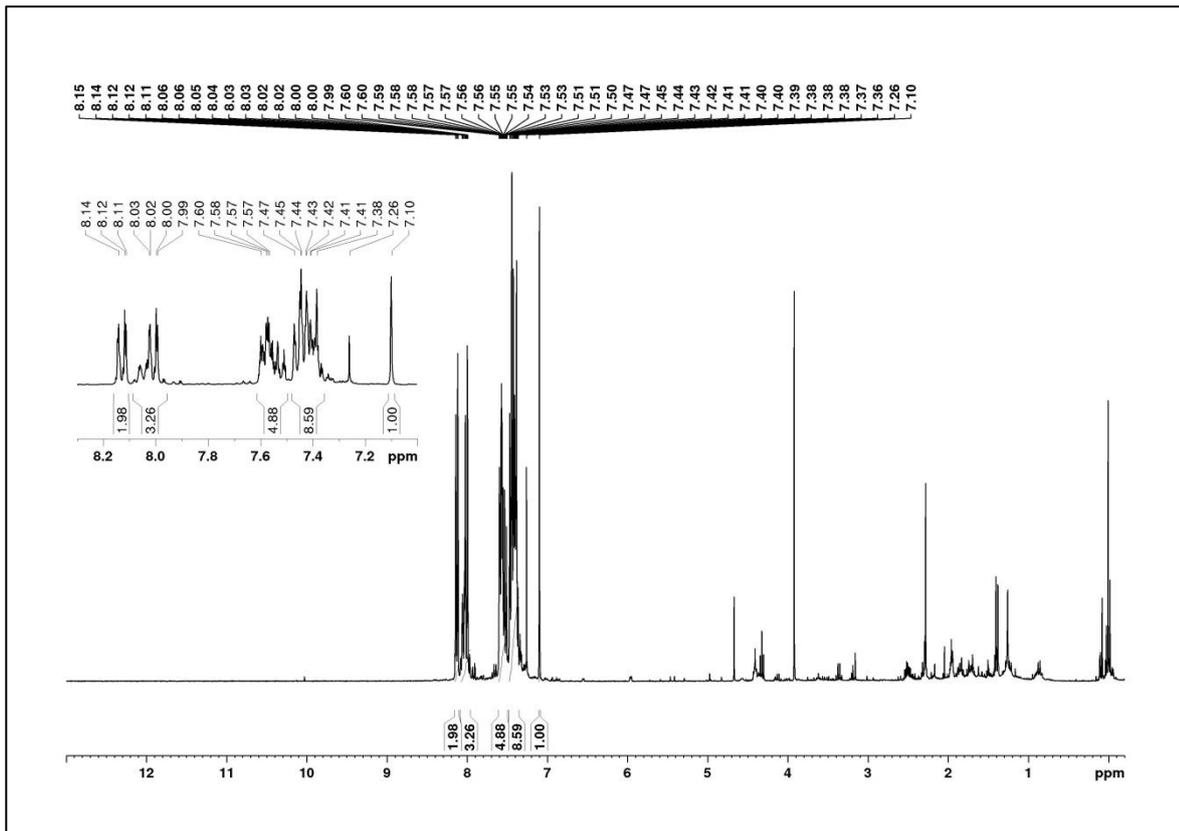


Abbildung 120. Tabelle 7, Eintrag 3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gereinigten Produktes aus der Kupplung von Benzaldehyd mit Trimethylsilylacetylen (CDCl_3 , 300 Mhz).

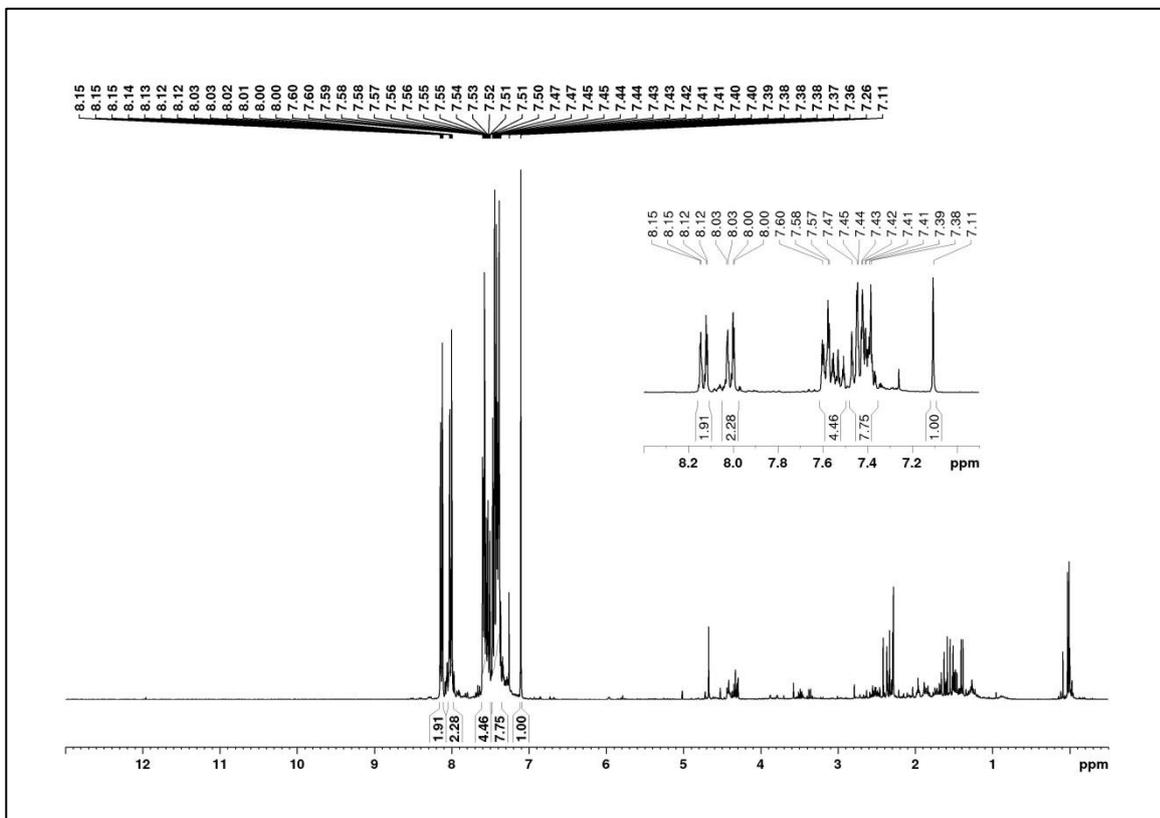


Abbildung 121. Tabelle 7, Eintrag 4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gereinigten Produktes aus der Kupplung von Benzaldehyd mit Trimethylsilylacetylen (CDCl_3 , 300 Mhz).

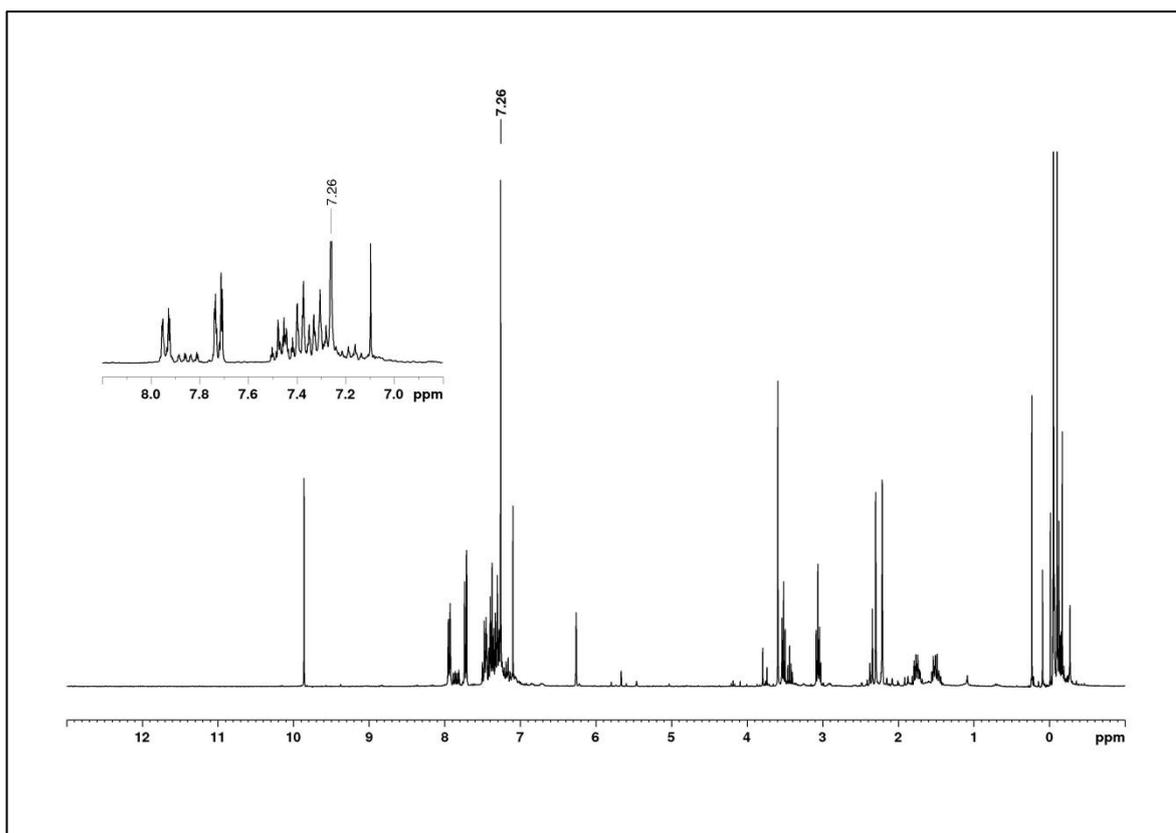


Abbildung 122. Tabelle 7, Eintrag 5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes aus der Kupplung von Benzaldehyd mit Trimethylsilylacetylen (CDCl_3 , 300 MHz).

G.2 Projekt B

Tabelle 33. Aus den Emissionsspektren von **C** wurden die Intensitäten bei 603 nm für die jeweilige Konzentration des Imidazolyriden-Boran-Komplexes **56** ermittelt. Für das Stern-Volmer-Diagramm wurden die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der Intensität berechnet.

$C_{\text{Imd-BH}_3} / \text{mM}$	I bei 603 nm	I_0/I
0	1210790	1
1.64	1182160	1.024
4.15	1148300	1.054
7.69	1093470	1.107
11.8	1050290	1.153
16.7	982910	1.232
21.1	944670	1.282
25.0	898630	1.347

Tabelle 34. Aus den Emissionsspektren von **C** wurden die Intensitäten bei 603 nm für die jeweilige Konzentration des Imidazolyriden-Boran-Komplexes **57** ermittelt. Für das Stern-Volmer-Diagramm wurden die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der Intensität berechnet.

$C_{\text{Imd-BH}_3} / \text{mM}$	I bei 603 nm	I_0/I
0	1223560	1
1.64	1217900	1.005
4.76	1174680	1.042
9.09	1141390	1.072
13.0	1119920	1.093
17.8	1109340	1.103
22.1	1102650	1.110

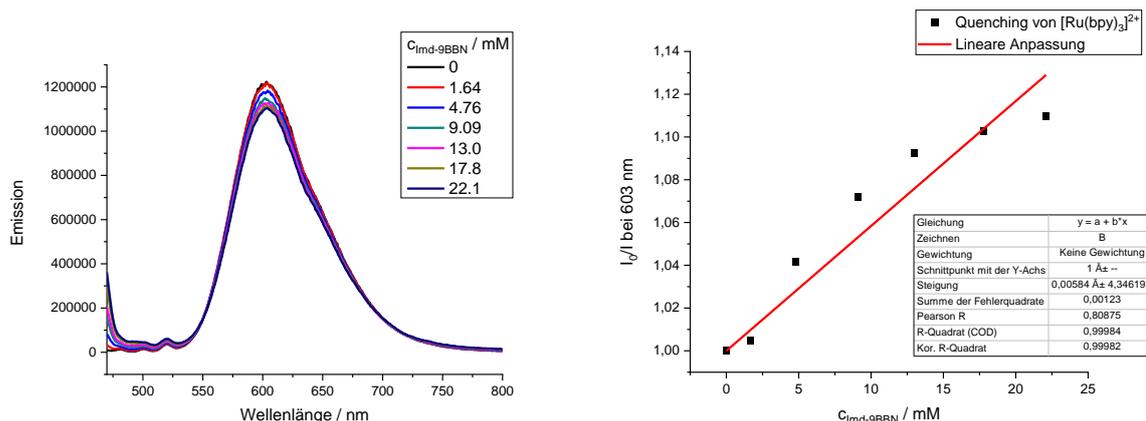


Abbildung 123. Links: Emissionsspektren des Photokatalysators **C** in Abhängigkeit der Konzentration des Imidazolyliiden-Boran-Komplexes **57** in Acetonitril. Anregung bei 450 nm (Schlitzbreite: 6 nm), Emission bei 470–800 nm (Schlitzbreite: 6 nm). Rechts (Stern-Volmer-Diagramm): Die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der maximalen Intensität bei 603 nm wurden gegen die Konzentration aufgetragen und linear angepasst ($R^2 = 0.99$).

Tabelle 35. Aus den Emissionsspektren von **C** wurden die Intensitäten bei 603 nm für die jeweilige Konzentration des Thiazolyliiden-Boran-Komplexes **58** ermittelt. Für das Stern-Volmer-Diagramm wurden die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der Intensität berechnet.

C _{Imd-BH3} / mM	I bei 603 nm	I ₀ /I
0	1150850	1
0.332	1134650	1.014
1.96	1116450	1.031
4.76	1084990	1.061
7.69	1063320	1.082
11.8	1031790	1.115
16.7	973150	1.183
21.1	924980	1.244

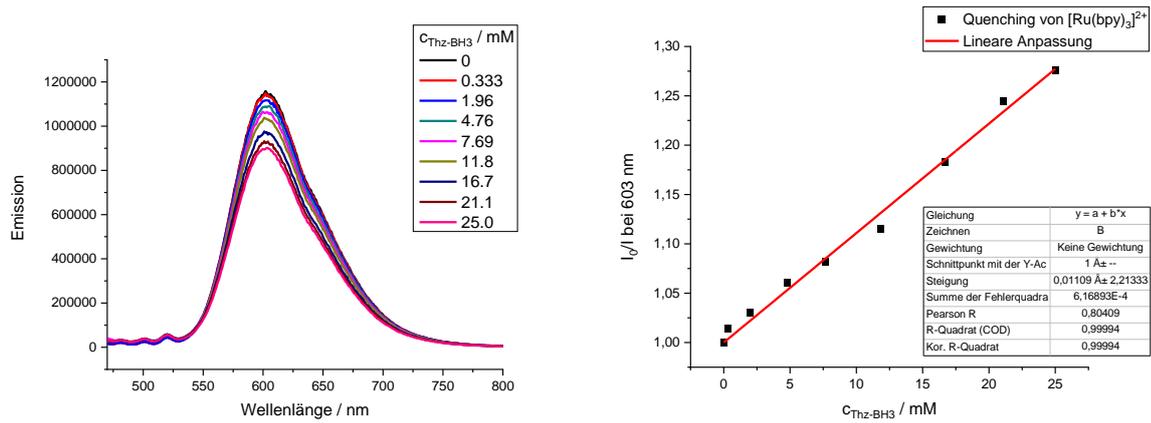


Abbildung 124. Links: Emissionsspektren des Photokatalysators **C** in Abhängigkeit der Konzentration des Imidazolyliden-Boran-Komplexes **58** in Acetonitril. Anregung bei 450 nm (Schlitzbreite: 6 nm), Emission bei 470–800 nm (Schlitzbreite: 6 nm). Rechts (Stern-Volmer-Diagramm): Die Quotienten aus der maximalen Anfangsintensität und der maximalen Intensität bei 603 nm wurden gegen die Konzentration aufgetragen und linear angepasst ($R^2 = 0.99$).

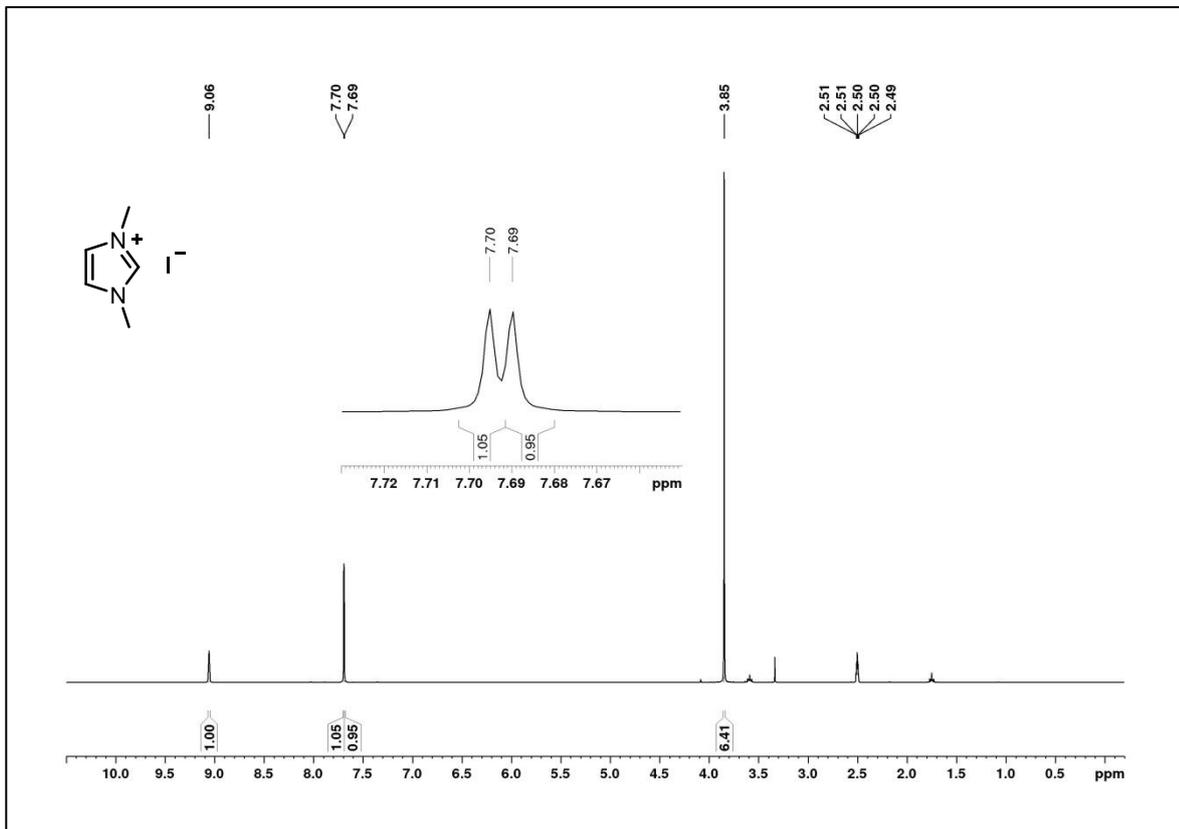
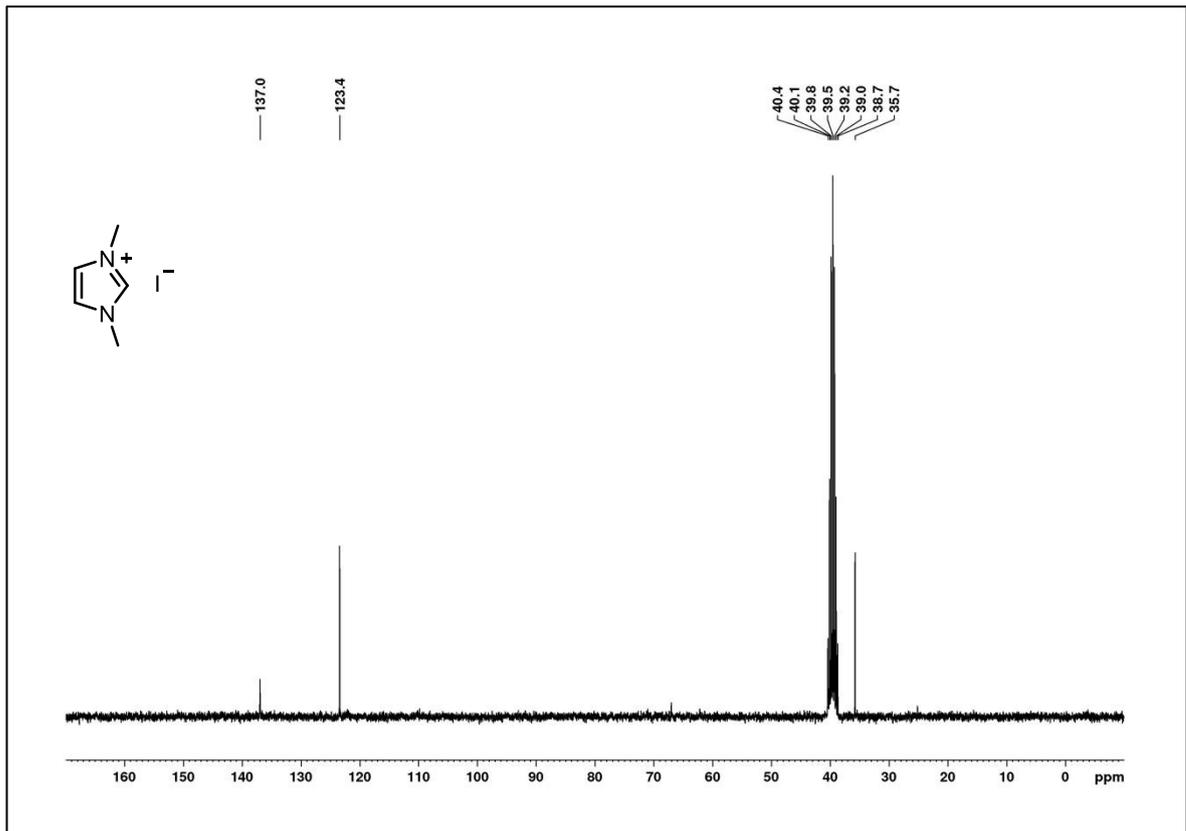
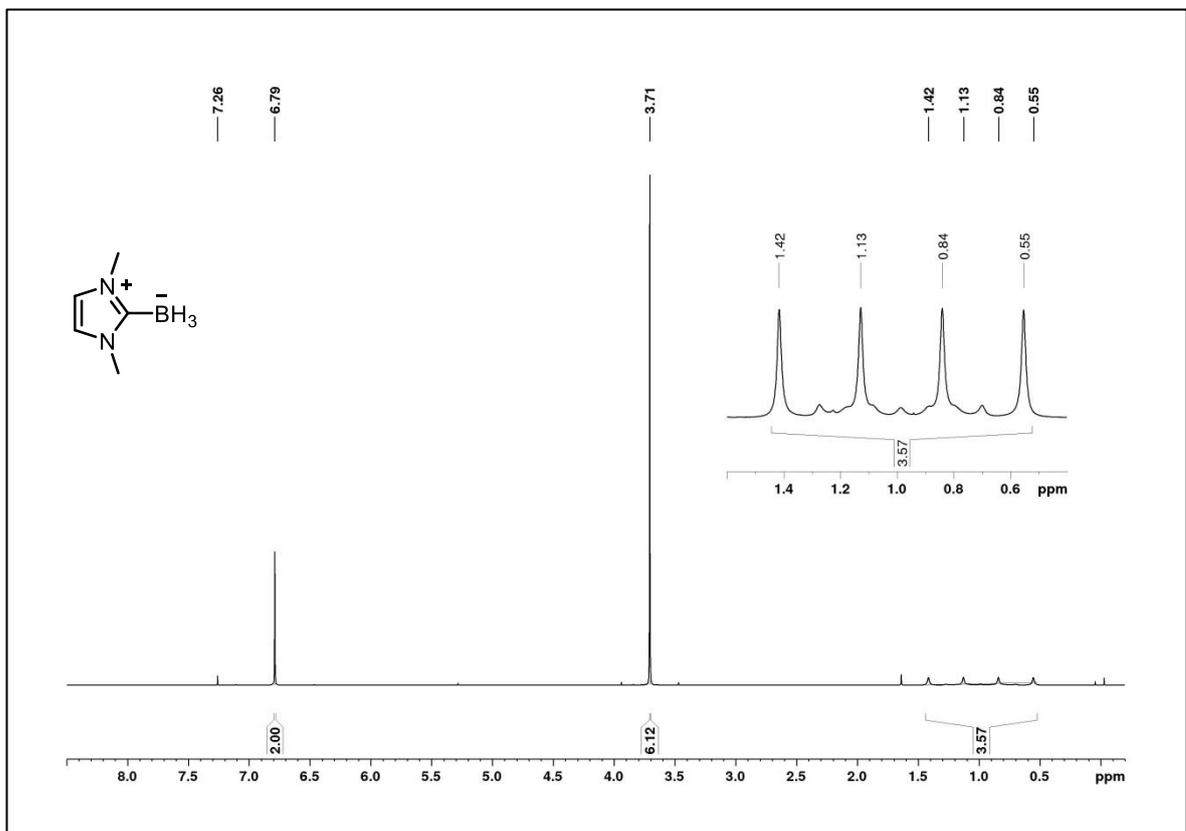


Abbildung 125. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von prä-E in CDCl_3 (300 MHz).

Abbildung 126. ^{13}C -NMR-Spektrum von prä-E in CDCl_3 (75 MHz).Abbildung 127. ^1H -NMR-Spektrum von 56 in CDCl_3 (300 MHz).

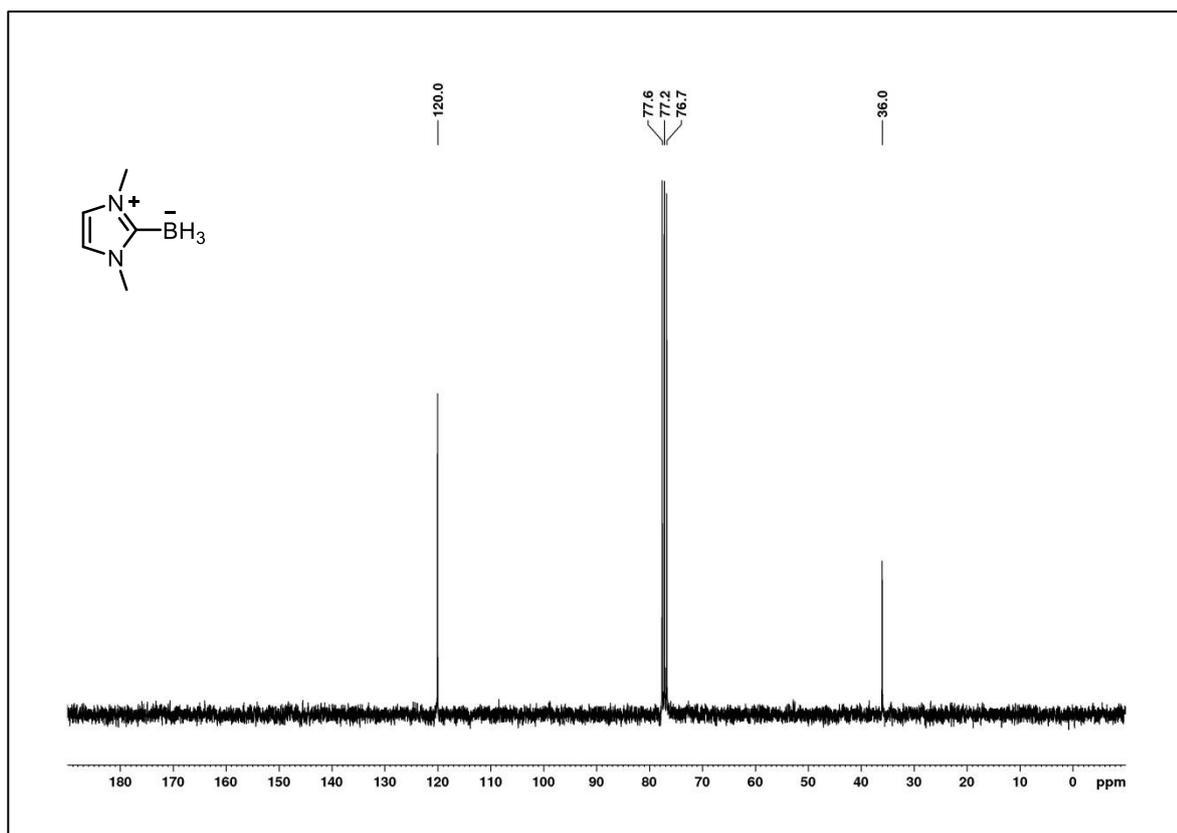


Abbildung 128. ^{13}C -NMR-Spektrum von 56 in CDCl_3 (75 Mhz).

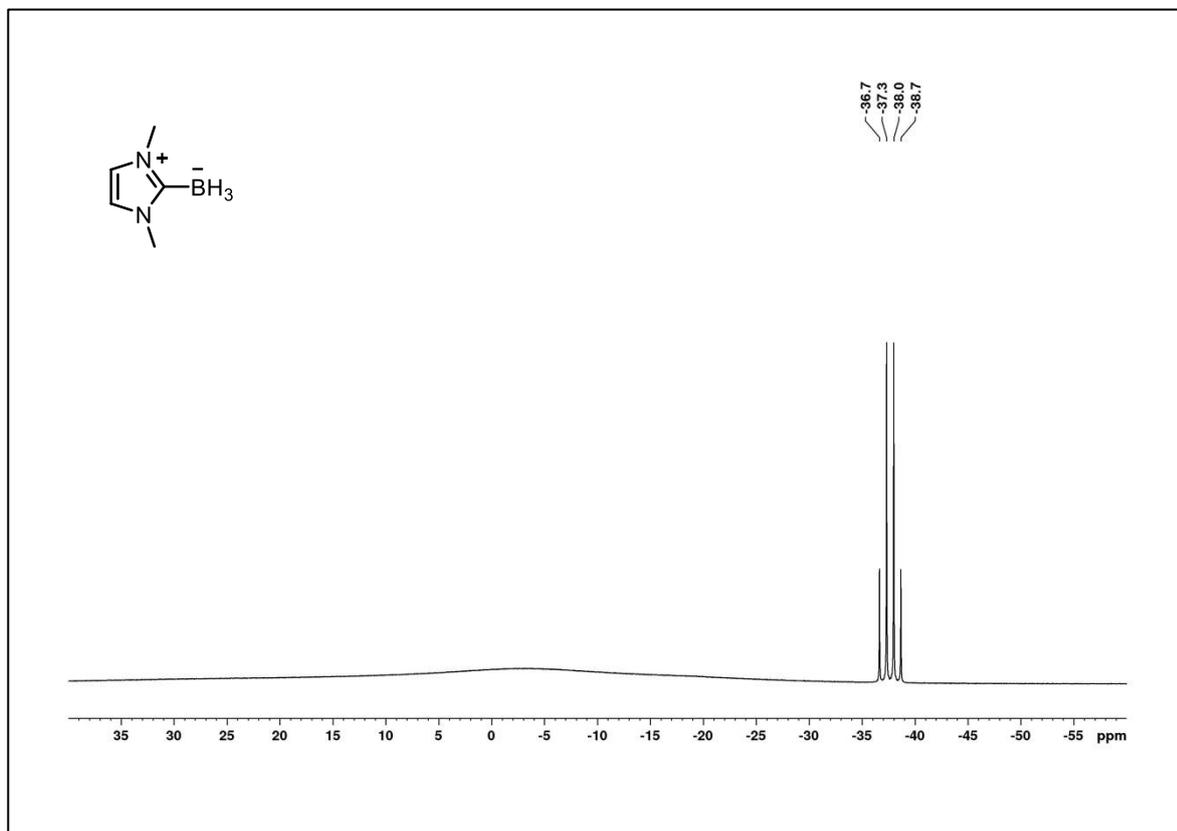
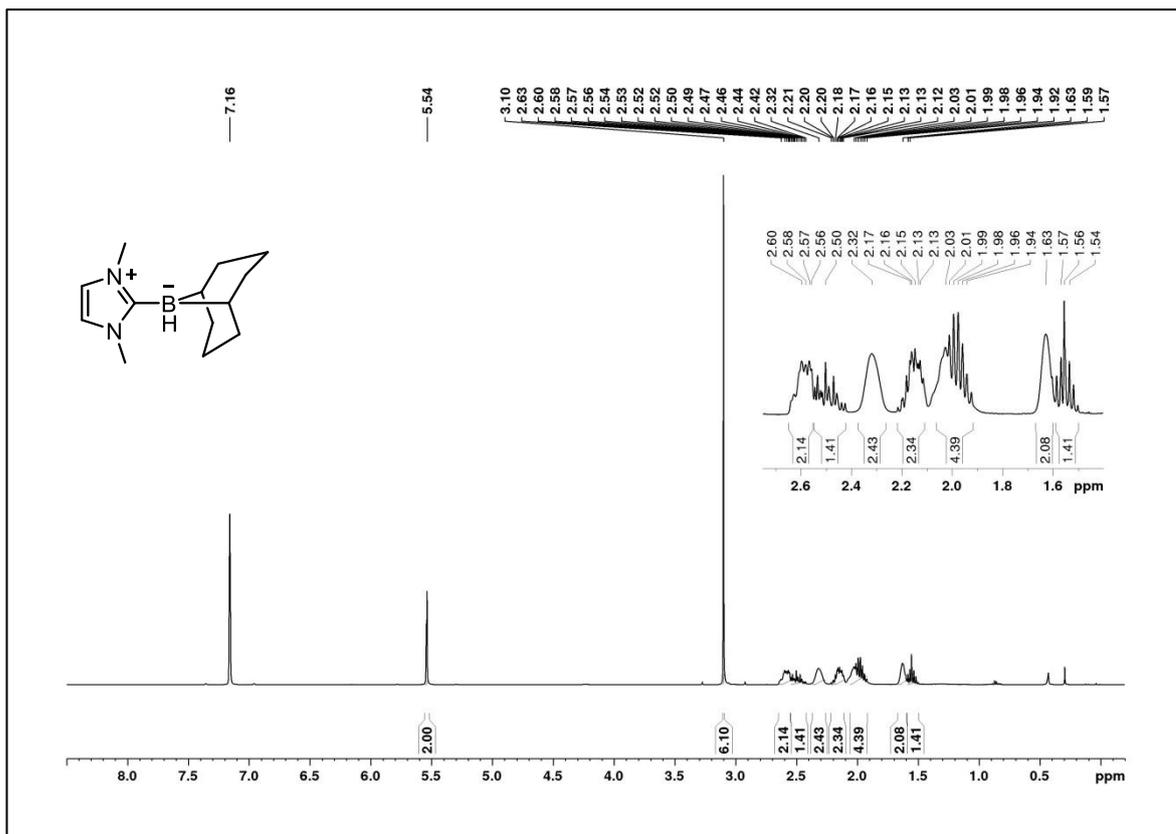


Abbildung 129. ^{11}B -NMR-Spektrum von 56 in CDCl_3 (128 Mhz).



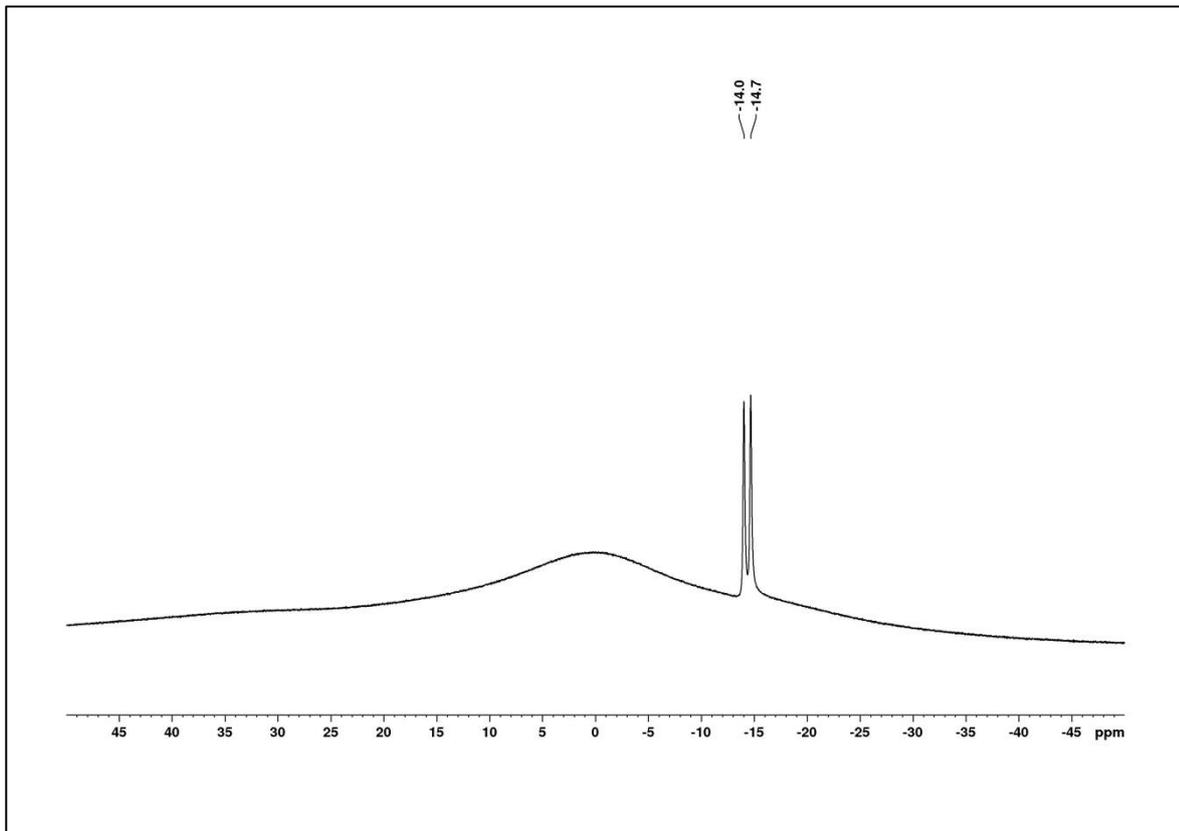


Abbildung 132. ^{11}B -NMR-Spektrum von **57** in CDCl_3 (128 MHz).

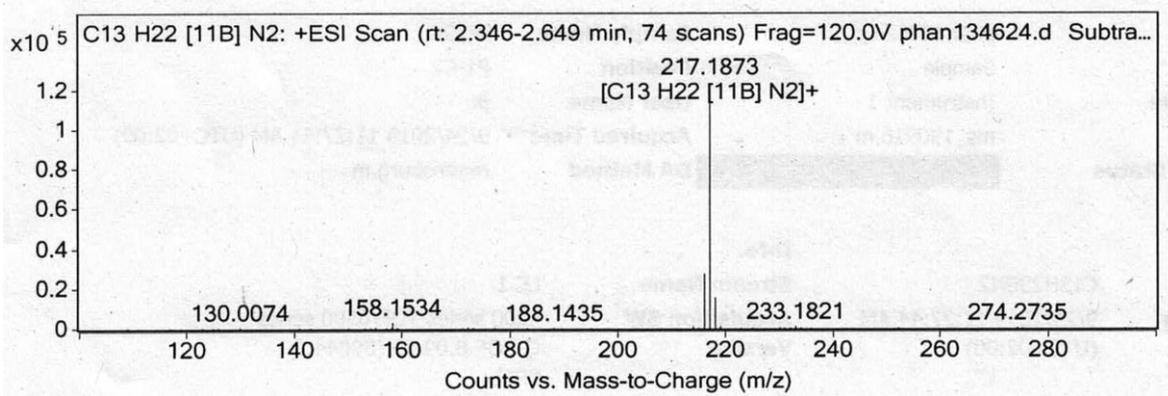
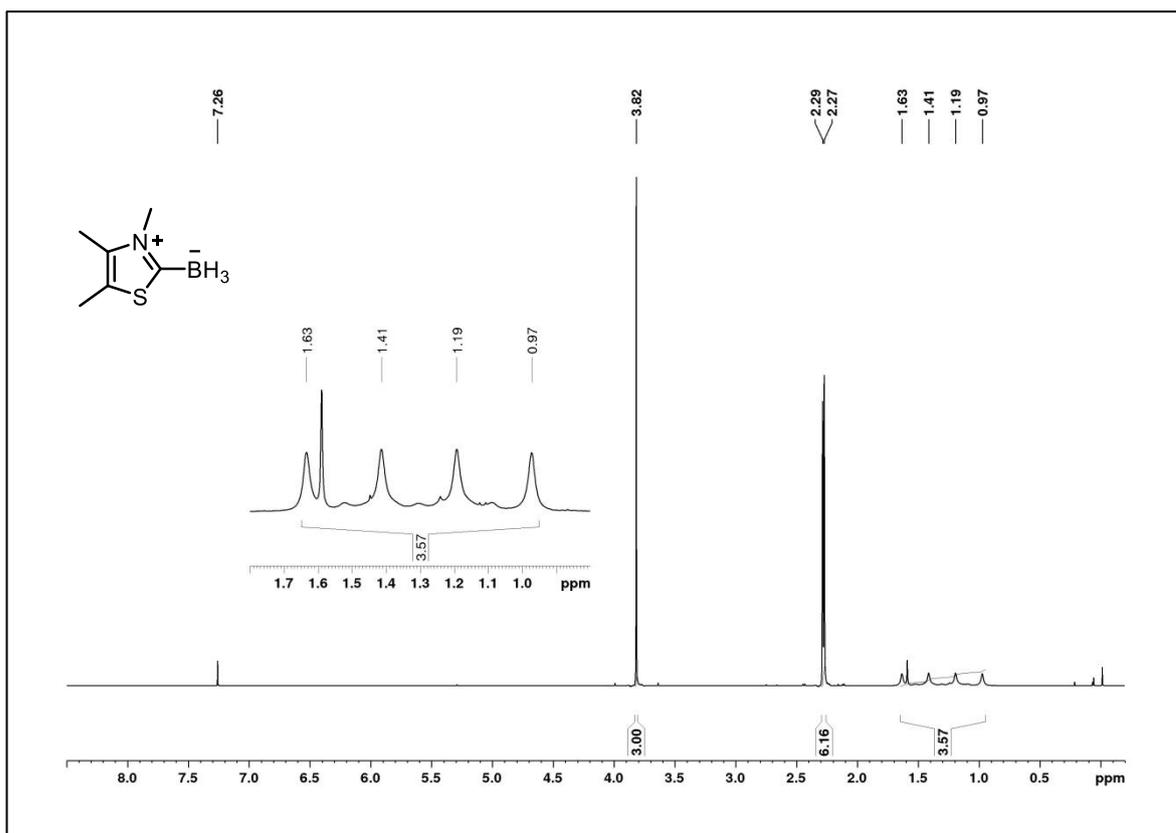
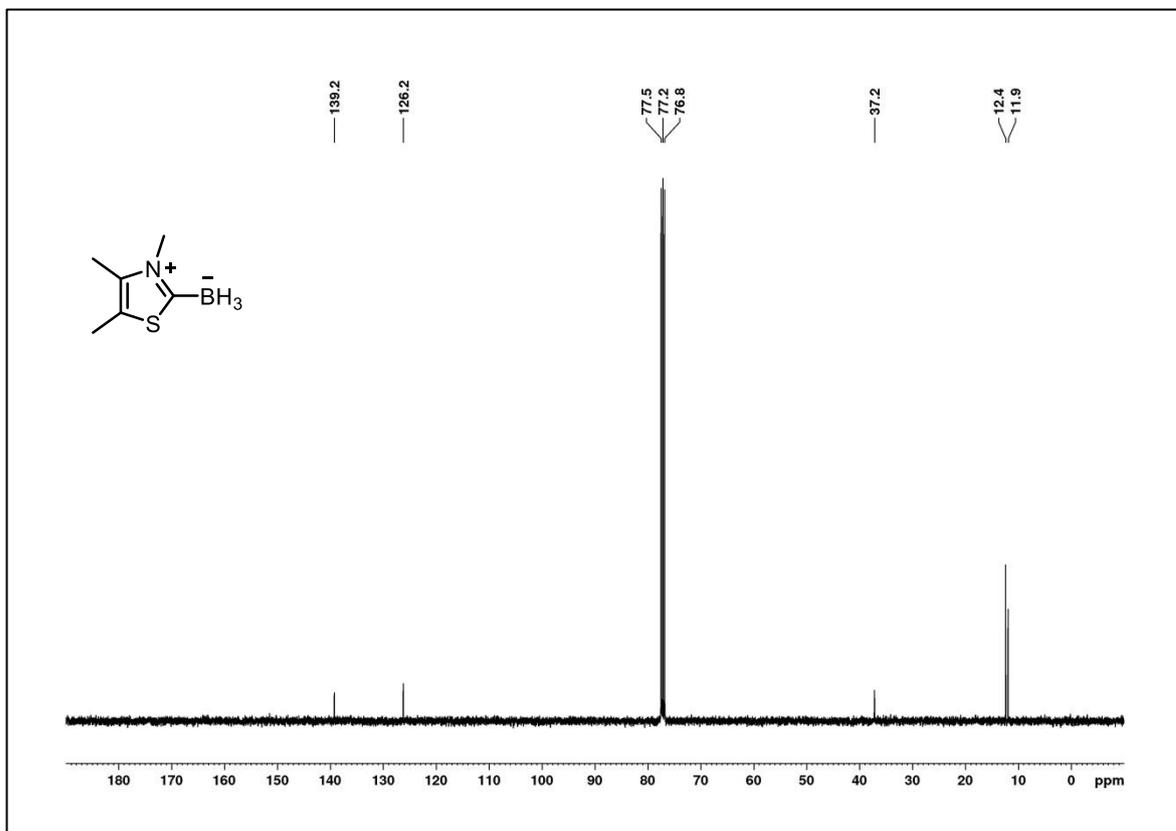


Abbildung 133. Hochauflösendes Massenspektrum (ESI) von **57**.

Abbildung 134. ¹H-NMR-Spektrum von 58 in CDCl₃ (400 Mhz).Abbildung 135. ¹³C-NMR-Spektrum von 58 in CDCl₃ (100 Mhz).

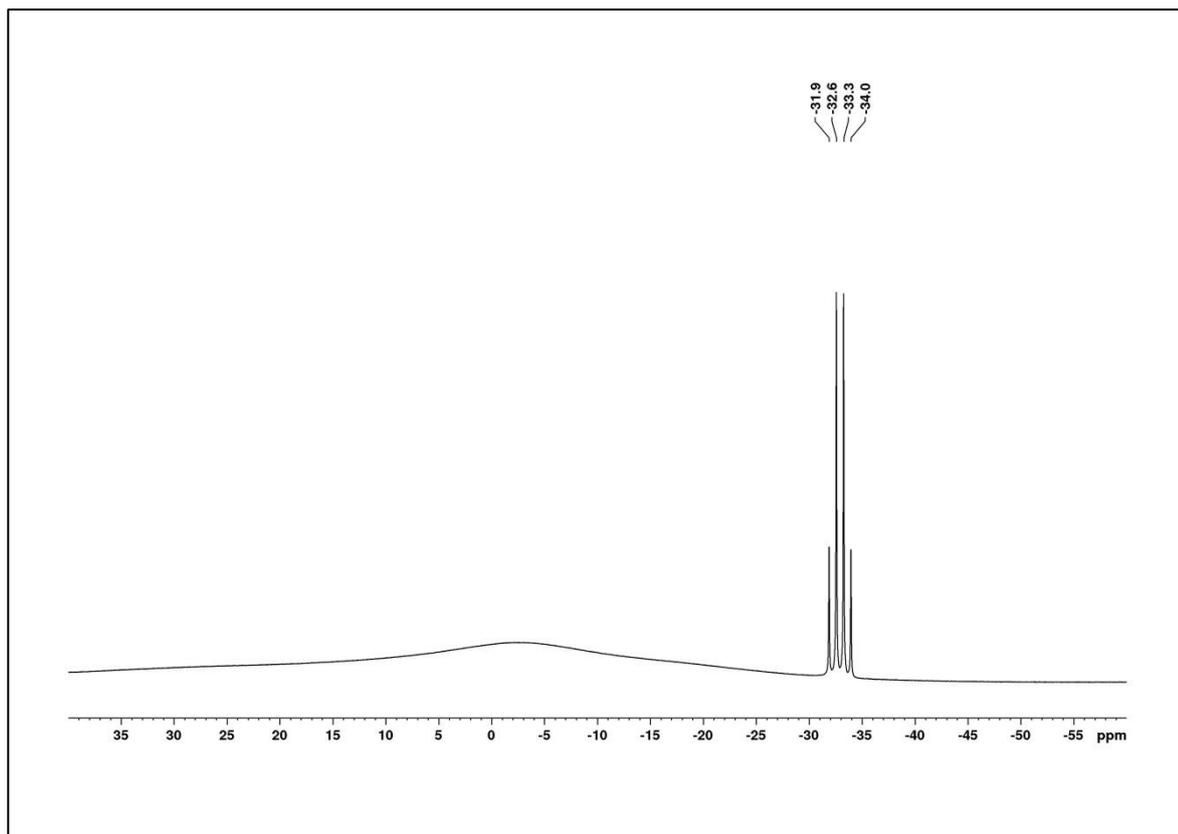


Abbildung 136. ^{11}B -NMR-Spektrum von **58** in CDCl_3 (128 MHz).

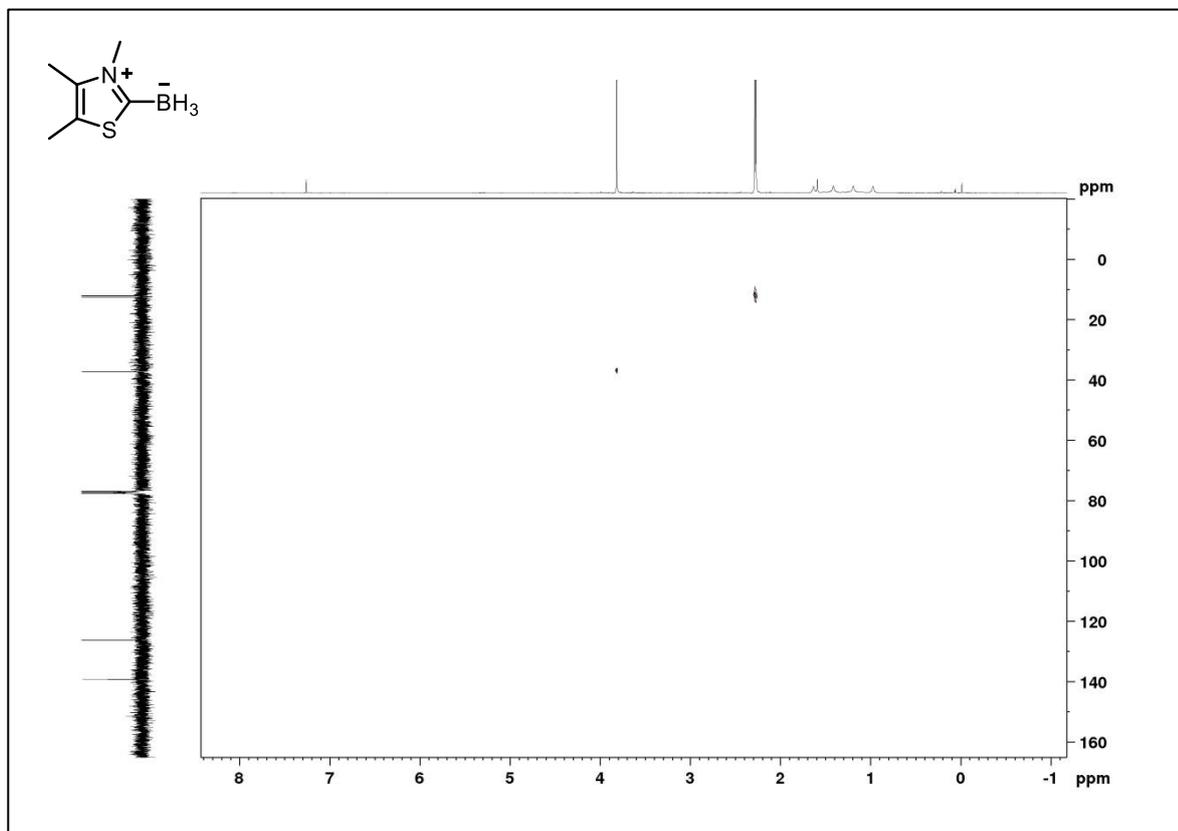


Abbildung 137. $(^1\text{H},^{13}\text{C})$ -HSQC-NMR-Spektrum von **58** in CDCl_3 (100 MHz).

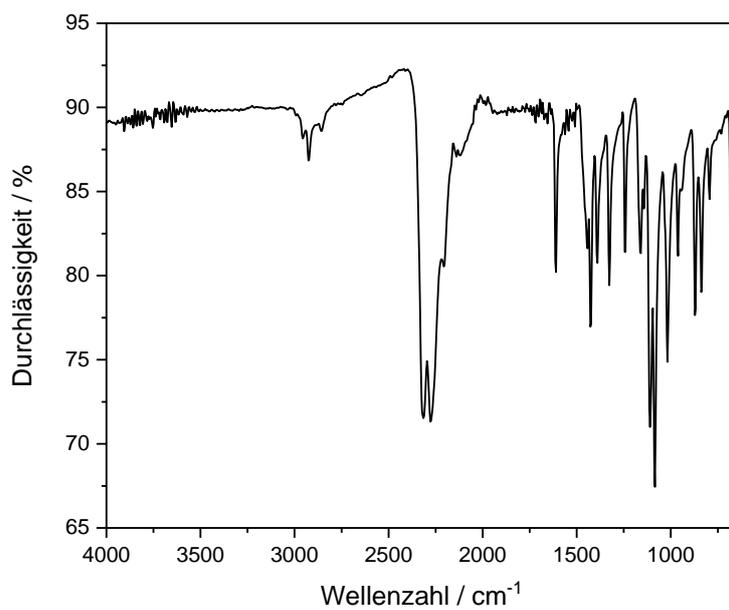


Abbildung 138. IR-Spektrum von **58** (32 Scans).

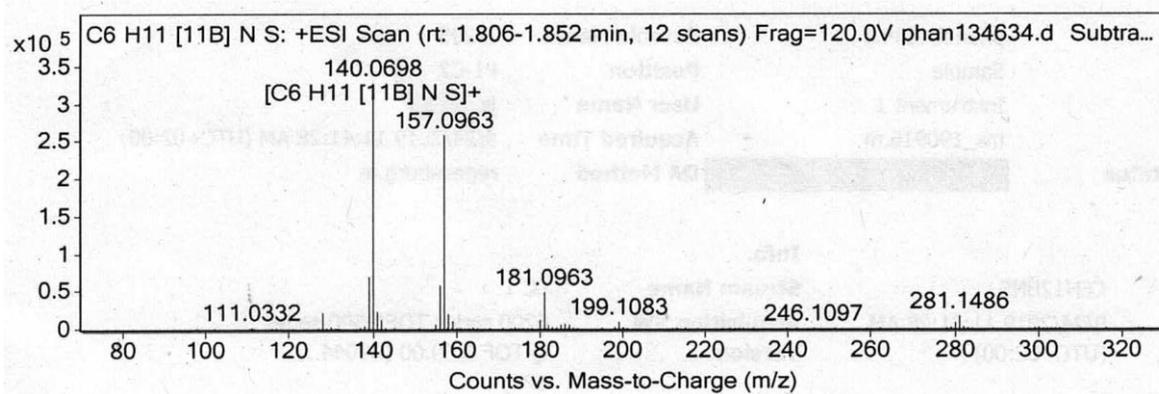


Abbildung 139. Hochauflösendes Massenspektrum (ESI) von **58**.

G.3 Projekt C

Tabelle 36. EPR-Spektren wurden von 10 Proben mit Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0.01 M in Methanol) gemessen. Zur Bestimmung der Standardabweichung wurden die Spektren zweifach integriert und anschließend mit der in Origin 2017G¹⁰⁵ implementierten Funktion Deskriptive Statistik berechnet.

Pipette	Zweifache Integration
1	$1.71 \cdot 10^5$
2	$1.65 \cdot 10^5$
3	$1.62 \cdot 10^5$
4	$1.66 \cdot 10^5$
5	$1.75 \cdot 10^5$
6	$1.62 \cdot 10^5$
7	$1.59 \cdot 10^5$
8	$1.67 \cdot 10^5$
9	$1.62 \cdot 10^5$
10	$1.62 \cdot 10^5$

Standardabweichung ± 2.9

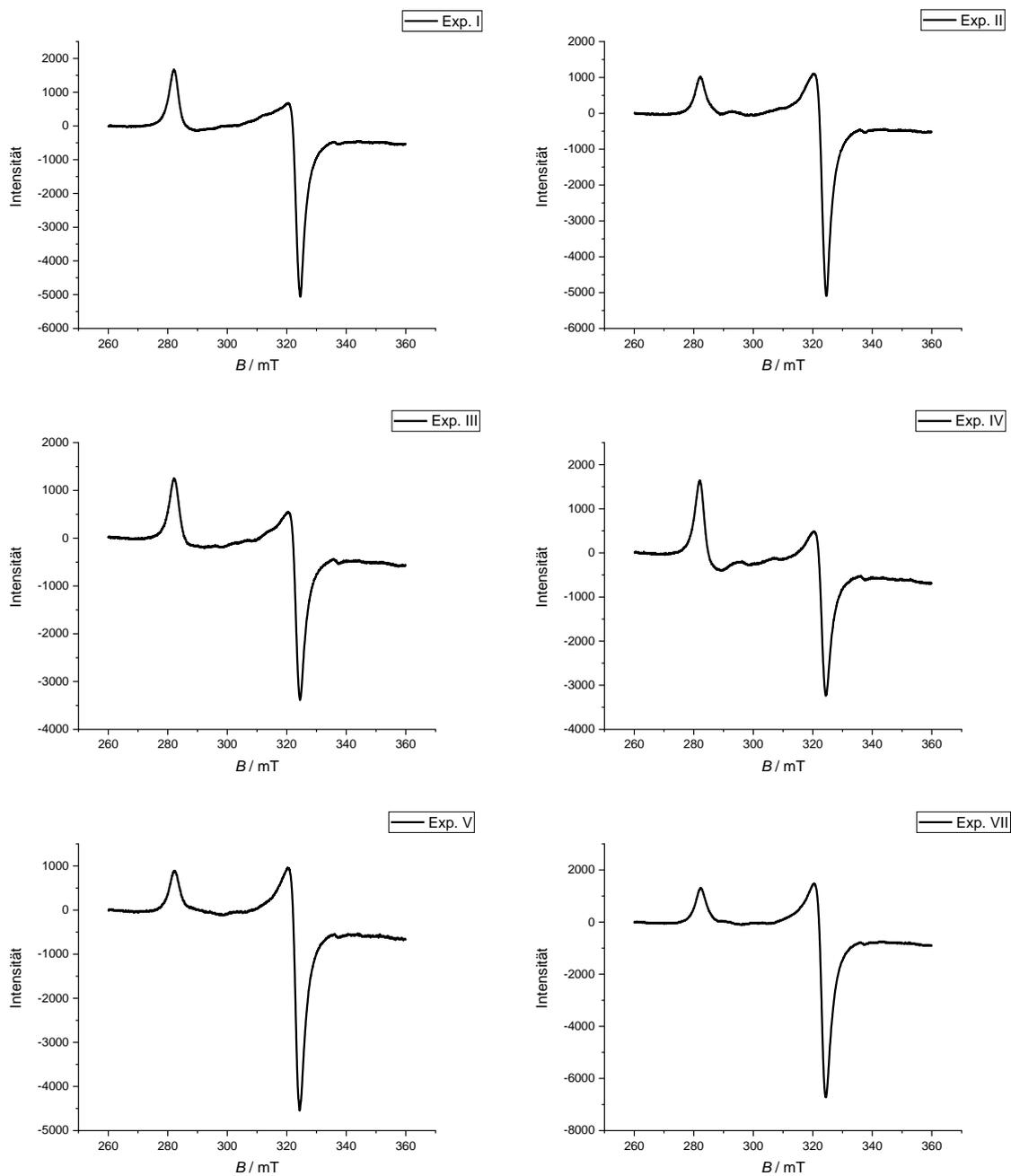


Abbildung 140. EPR-Spektren der in Tabelle 12 aufgelisteten Experimente mit $[\text{Cu}(\text{dap})\text{Cl}_2] \text{ G}$ (0.005 M in Toluol) bei 77 K. Mittelfeld: 309.954 mT, Messbreite: 99.990 mT, Mikrowellenleistung: 10 mW, Messzeit: 30 s, Empfängerverstärkung: 10 dB.

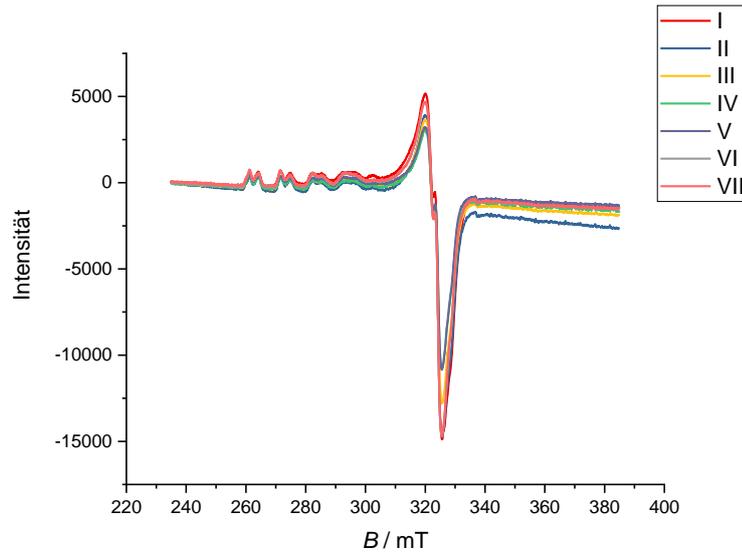


Abbildung 141. Versuchsreihe 1: EPR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{dap})\text{Cl}_2] \text{ G}$ (0.005 M in Toluol) bei 77 K aus den Experimenten I–VII. Mittelfeld: 309.954 mT, Messbreite: 149.990 mT, Mikrowellenleistung: 10 mW, Messzeit: 30 s, Empfängerverstärkung: 10 dB.

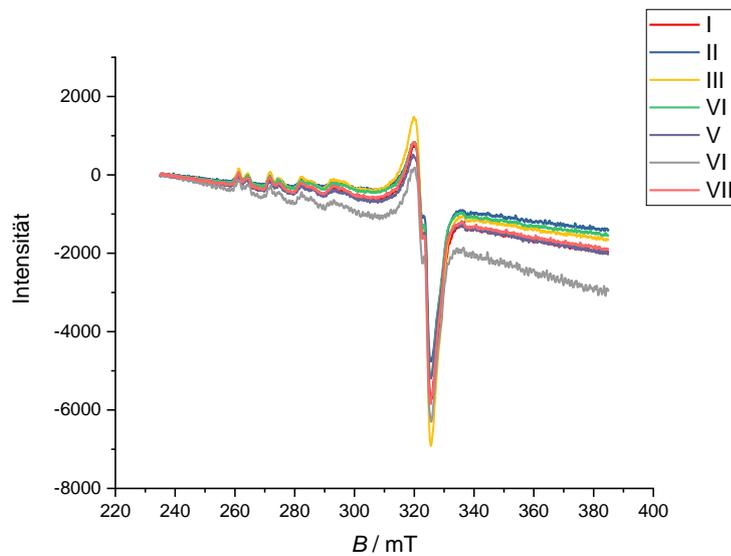


Abbildung 142. Versuchsreihe 2: EPR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{dap})\text{Cl}_2] \text{ G}$ (0.005 M in Toluol) bei 77 K aus den Experimenten I–VII. Mittelfeld: 309.954 mT, Messbreite: 149.990 mT, Mikrowellenleistung: 10 mW, Messzeit: 30 s, Empfängerverstärkung: 10 dB.

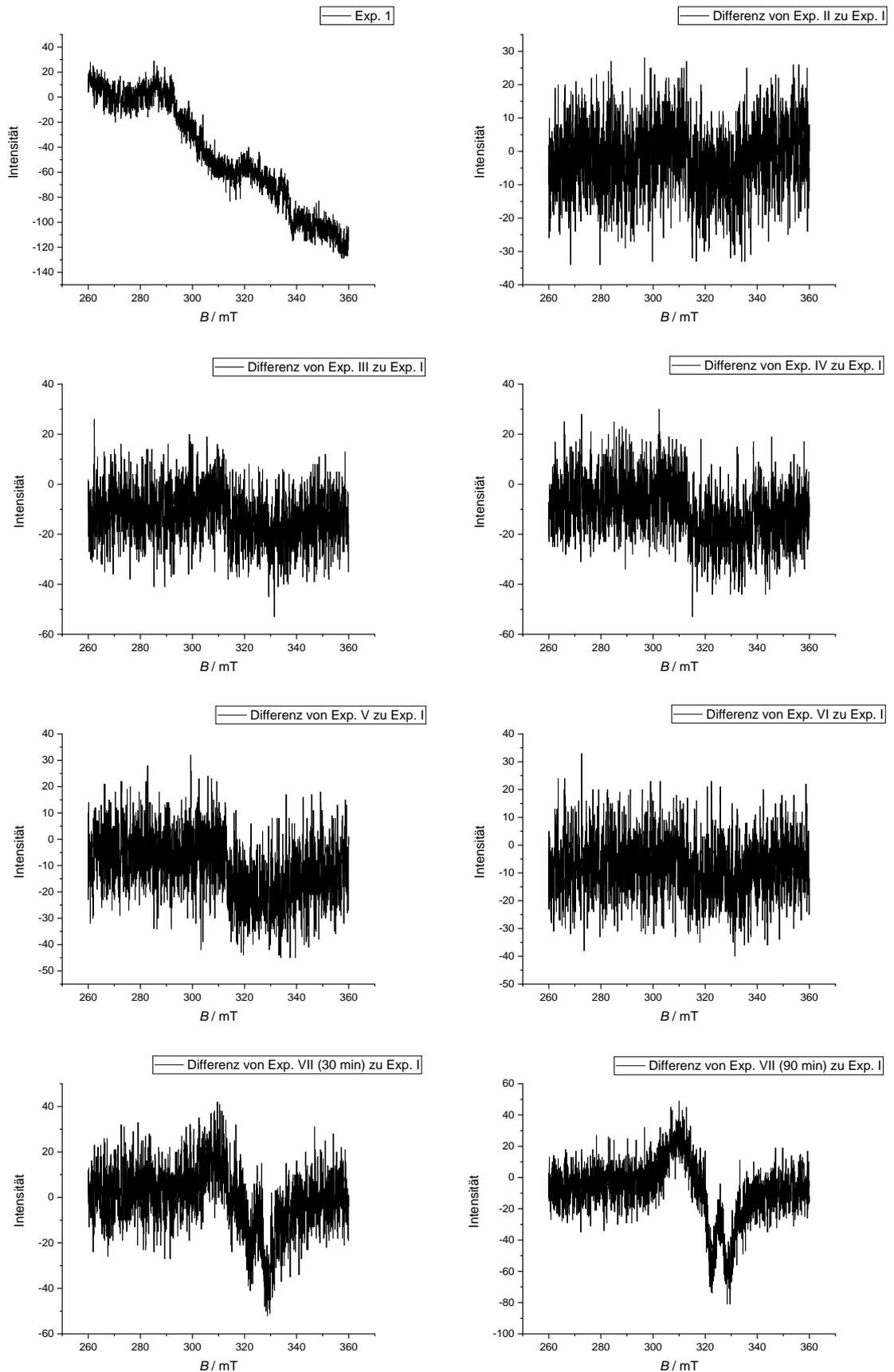


Abbildung 143. EPR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl F}$ (0.01 M in Methanol) bei Raumtemperatur aus den Experimenten I–VII. Das EPR-Spektrum aus Experiment I wurde von allen EPR-Spektren subtrahiert.

Danksagung

Ich möchte mich an erster Stelle bei Frau Prof. Dr. Julia Rehbein bedanken, für die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe und die interessante Themenstellung. Ich bin sehr dankbar für den stetigen Input und die Diskussionen rund um „die Welt der Radikale“.

Mein Dank gilt weiterhin dem Prüfungsausschuss, bestehend aus Herrn Prof. Dr. Alexander Breder, Herrn Prof. Dr. Frank-Michael Matysik sowie Herrn Prof. Dr. Alkwin Slenczka.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die abwechslungsreiche Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich Steffi, Basti, Simon, Daniel, Lukas und Hannes für die lustigen Momente und den daraus entstandenen, unzähligen Insidern (Tiglezang, Edik-B, Optik Boom, Tight ist das neue Normal, Weißer Einhornstyle, Prostata-Käse, Juice Shop ...). Die Zeit mit euch war wirklich cok güzel!

Bei der Arbeitsgruppe Gschwind und Julia (AK Wolf) möchte ich mich für die Zeit in Regensburg, die interessanten Gesprächen am Mittagstisch, die Einführung in die bayerische Kultur und Sprache sowie die Aktivitäten außerhalb der Uni bedanken. Pfiats eich!

Ganz herzlich bedanke ich mich außerdem bei Regina Hoheisel für die Spektroelektro-Messungen und bei Julia Zach für die geduldige Hilfe bei den Spektrometern.

Schließlich danke ich meiner Familie, meinen Freunden und Tim für die ununterbrochene Unterstützung. Ihr seid immer für mich da!

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe eines Promotionsberaters oder anderer Personen in Anspruch genommen. Niemand hat von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Hamburg,

Jenny Gerstmann