

Studien zur oxidativen Funktionalisierung von Alkenen mittels Selen- π -Säure-Katalyse

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen



im strukturierten Promotionsprogramm der Fakultät für Chemie

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Stefan Ortgies

aus Bremen

Göttingen, 2018

Mitglieder des Betreuungsausschusses

PD Dr. Alexander Breder, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Prof. Dr. Lutz Ackermann, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: PD Dr. Alexander Breder, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Koreferent: Prof. Dr. Lutz Ackermann, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. Dr. Inke Siewert, Institut für Anorganische Chemie
Dr. Franziska Thomas, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Dr. Max Hansmann, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Prof. Dr. Konrad Koszinowski, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie

Tag der mündlichen Prüfung: 13.11.2018

Inhaltsverzeichnis

1 Allgemeiner Teil	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Chalkogenverbindungen in der oxidativen Funktionalisierung von Alkenen	3
1.2.1 Frühe Beispiele chalkogenvermittelter und -katalysierter Alkenfunktionalisierungen	3
1.2.2 Aktivierungsprinzipien in der Chalkogenkatalyse	6
1.2.3 Die Rolle des Chalkogeniraniumions: Reaktivität und Stabilität	8
1.2.4 Moderne Beispiele oxidativer Alkenfunktionalisierungen mittels Selen- π -Säure-Katalyse	13
2 Zielsetzung und Aufgabenstellung	29
3 Ergebnisse und Diskussion	31
3.1 Selenkatalysierte intramolekulare Aminierung zur Synthese von Indolen	31
3.1.1 Voruntersuchungen zur Indolbildung	31
3.1.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen	33
3.1.3 Untersuchung der Substratbreite der selenkatalysierten Indolbildung	38
3.1.4 Mechanistische Untersuchungen zur selenkatalysierten Indolsynthese	44
3.2 Inter- und intramolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse	51
3.2.1 Entwicklung des Konzepts der dualen Photoredox-/ Selen- π -Säure-katalysierten Alkenfunktionalisierung	51
3.2.2 Identifikation einer geeigneten Katalysatorkombination für die duale Photoredox-/Selen- π -Säure-katalysierte Alkenfunktionalisierung	54
3.2.3 Intermolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse	59
3.2.4 Intramolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse	69
3.3 Mechanistische Untersuchungen zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse	74
3.3.1 Mechanistische Untersuchungen am Beispiel der intermolekularen Acyloxylierung	74
3.3.2 Mechanistische Untersuchungen am Beispiel der intramolekularen Acyloxylierung	81
3.3.3 Untersuchungen der auftretenden Oxidationsprozesse mittels Zyklovoltammetrie	100
3.3.4 Postulat des operativen Mechanismus der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse	108

3.4	Herausfordernde Nukleophile und alternative Reaktivitäten	110
3.4.1	Harte Nukleophile in der Selen- π -Säure-Katalyse	110
3.4.2	Identifizierung neuer Katalysatorkombinationen	112
3.4.3	Neue Reaktivitäten unter Verwendung von Selenkatalysatoren und -redoxauxiliaren	117
4	Zusammenfassung und Ausblick	121
5	Experimentalteil	127
5.1	Materialien und Methoden	127
5.1.1	Präparative Methoden	127
5.1.2	Reagenzien und Lösungsmittel	127
5.1.3	Analysemethoden	127
5.2	Selenkatalysierte intramolekulare Aminierung zur Synthese von Indolen	129
5.2.1	Voruntersuchungen	129
5.2.2	Optimierung der Reaktionsbedingungen	133
5.2.3	Synthese der Aniline 104 und Aminopyridine 117 ^[1]	136
5.2.4	Synthese der Sulfonylanilide 98 , 105 und 107 und der <i>N</i> -Tosylaminopyridine 118	146
5.2.5	Synthese der Indole 99 und Azaindole 119	157
5.2.6	Mechanistische Experimente	166
5.3	Intermolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse	171
5.3.1	Darstellung der Photokatalysatoren 134 und 135 und des Tosylamids 142 .	171
5.3.2	Optimierung der Reaktionsbedingungen	174
5.3.3	Synthese der Alkene 150	179
5.3.4	Synthese der allylischen Ester 151	183
5.4	Intramolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse	192
5.4.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen	192
5.4.2	Synthese der Alkene 162 und 168	194
5.4.3	Synthese der Laktone 155 und 169	203
5.5	Mechanistische Experimente zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse . . .	212
5.5.1	Fluoreszenzlöschungsexperimente	212
5.5.2	Intervallbestrahlungsexperimente	213
5.5.3	Produktfreisetzung aus den Selenofunktionalisierungsintermediaten 148a und 177a	214
5.5.4	Kinetische Experimente mit Probenentnahme	217
5.5.5	Bestimmung des Reduktionsprodukts von O ₂	223
5.5.6	Bestimmung der Quantenausbeute	231
5.5.7	Massenspektrometrische Untersuchungen der Einelektronenoxidationsproduk- te	234
5.5.8	Kinetische Messungen mittels <i>in situ</i> NMR-Spektroskopie	244
5.5.9	DFT-Berechnungen	261
5.6	Elektrochemische Experimente	270
5.6.1	Synthese der Diselenide 100	270

5.6.2	Synthese der Selenofunktionalisierungsintermediate 177 und 197 und der Substrate für die anodische Selen- π -Säure-Katalyse	274
5.6.3	Funktionalisierung von Alkenen mittels anodischer Selen- π -Säure-Katalyse .	281
5.6.4	Elektrochemische Messungen und NMR- und Massenspektren von $[\text{PhSe}]^+$ und $[(\text{PhSe})_3]^+$	283
5.7	Herausfordernde Nukleophile und alternative Reaktivitäten	284
5.7.1	Versuche zur allylischen Fluorierung einfacher Alkene mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse	284
5.7.2	Identifizierung neuer Katalysatorkombinationen	286
5.7.3	Neue Reaktivitäten unter Verwendung von Selenkatalysatoren und Redoxauxiliaren	300
6	Literaturverzeichnis	303
	Verzeichnis der Schemata	317
	Abbildungsverzeichnis	319
	Tabellenverzeichnis	323
	Abkürzungsverzeichnis	325

1 Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung

Die Verwendung einfacher, nichtpolarisierter Alkene als Bausteine komplexer organischer Moleküle ist, besonders aufgrund der großen Verfügbarkeit unfunktionalisierter Olefine als Produkte von Raffinerieprozessen und der damit verbundenen Kosteneffizienz, von stetig steigendem Interesse sowohl für forschungsorientierte, als auch industrielle chemische Anwendungen. Unter den vielfältigen Strategien zur Nutzung einfacher Alkene ist deren oxidative Funktionalisierung eine besonders stufenökonomische^[2-4] Herangehensweise, um ohne die wiederholte Manipulation funktioneller Gruppen die gewünschte Funktionalität in das Zielmolekül zu integrieren. Die geringe Reaktivität nichtpolarisierter Alkene gegenüber Nucleophilen und vielen Elektrophilen stellt jedoch häufig eine große Herausforderung dar. Nucleophile reagieren gar nicht mit den meisten Olefinen und die direkte Reaktion mit Elektrophilen erfordert meist sehr reaktive Derivate, die mit anderen funktionellen Gruppen Chemoselektivitätsprobleme verursachen können. Dies macht in vielen Fällen den Einsatz geeigneter Katalysatoren zur Aktivierung der Doppelbindung erforderlich, um unter milden Bedingungen und mit exzellenter Chemoselektivität oxidative Funktionalisierungen an Alken durchführen zu können.

Der Großteil der etablierten Methoden zur oxidativen Funktionalisierung von Alkenen beruht auf der Verwendung von Metallkatalysatoren zur Aktivierung der Doppelbindung.^[5-12] Besonders der Einsatz von Pd-^[5-9] und Cu-Katalysatoren^[10,11] hat in den letzten 15 Jahren große Aufmerksamkeit erfahren, aber auch andere Metalle wurden als Katalysatoren eingesetzt.^[12] Heutzutage stehen eine große Anzahl an Katalysatoren und Methoden zur Verfügung, um einfache terminale Alkene in vielfältige allylisch und vinyllisch funktionalisierte, aber auch difunktionalisierte Produkte zu überführen. Trotz der großen Fortschritte bei der Funktionalisierung terminaler Alkene, stellt die Verwendung interner Olefine immer noch ein Problem vieler metallkatalysierter Verfahren dar. Im Gegensatz zu terminalen Olefinen oder Cycloalkenen sind interne Doppelbindungen für den oft sterisch anspruchsvollen Katalysator nur schwer zugänglich. Viele Metallkatalysatoren neigen darüber hinaus zur Isomerisierung der Doppelbindung an das Ende der Kohlenstoffkette, was häufig in komplexen Produktgemischen resultiert.^[7]

Neben den vielfältigen metallbasierten Verfahren rückt die Entwicklung alternativer metallfreier Konzepte zur oxidativen Funktionalisierung nichtpolarisierter Alkene, auch im Hinblick auf die Umsetzung interner Olefine, zusehends in den Fokus aktueller methodenorientierter Forschung. Mechanistisch unterscheiden sich diese Konzepte grundlegend von den metallkatalysierten Varianten und lassen sich unterteilen in radikalische und ionische Methoden zur Aktivierung des Alkens. Die radikalische Herangehensweise beruht auf der bereitwilligen Reaktion vieler Olefine mit Radikalen und ermöglicht eine große Vielfalt an Difunktionalisierungsreaktionen.^[13-15] Unter geeigneten Bedingungen ist jedoch auch die Oxidation des intermediären Kohlenstoffradikals möglich, wodurch

infolge einer Eliminierung vinyliche Funktionalisierungen analog zur HECK-Reaktion durchgeführt werden können.^[16] Neben der chemischen Generierung der Radikalspezies können diese auch auf elektrochemischem Wege erzeugt werden, was in einer deutlich verbesserten Chemoselektivität resultiert und eine große Vielfalt an C–N-, C–Hal- und C–C-Bindungsknüpfungen ermöglicht.^[17]

Ionische Methoden zur Aktivierung der Doppelbindung beruhen auf dem Einsatz geeigneter Elektrophile, die mit einem Nukleophil ein difunktionalisiertes Intermediat bilden. Dieses kann, sofern gewünscht, auf verschiedenen Wegen weiterreagieren und ermöglicht die Bildung von allylisch und vinylich funktionalisierten Alkenen sowie difunktionalisierten Produkten. In dieser Hinsicht bewährt hat sich der Einsatz elektrophiler Chlor- und Bromspezies. Zur Verbesserung der Reaktionsraten werden in vielen dieser Umsetzungen LEWIS-Basen zur Aktivierung der Elektrophile eingesetzt, was effektive Halofunktionalisierungen und Dihalogenerungen von Alkenen ermöglicht.^[18,19] Große Fortschritte auf diesem Gebiet wurden in den letzten Jahren im Bereich enantioselektiver Umsetzungen gemacht. Durch den Einsatz chiraler LEWIS-Basen lassen sich enantioselektive Dibromierungen, Dichlorierungen und sogar Chlorbromierungen,^[19] sowie vielfältige asymmetrische Halofunktionalisierungen durchführen.^[20,21]

Entgegen der Chlor- und Bromspezies ist bei der Verwendung elektrophiler Iodverbindungen (meistens hypervalenter I^{III}-Spezies) oft kein zusätzlicher Aktivator nötig. Der Einsatz dieser Verbindungen zur Aktivierung von Mehrfachbindungen hat in den letzten 15 Jahren immer größere Aufmerksamkeit erfahren.^[22] I^{III}-Oxidantien zeichnen sich vor allem durch die Fähigkeit aus unter milden Bedingungen eine Substitution des Iodatoms im iodofunktionalisierten Intermediat einzugehen, was die vicinale Difunktionalisierung interner und terminaler Olefine unter C–N-^[22–25], C–O-^[22,26,27] und C–Hal-Bindungsknüpfung^[22,28,29] ermöglicht. Obwohl die vicinale Difunktionalisierung von Alkenen überwiegt, sind ebenfalls allylische Funktionalisierungen^[30] möglich. Der Großteil I^{III}-basierter Umsetzungen beruht auf der Verwendung stöchiometrischer Mengen der Iodoxidantien. Durch die sorgfältige Auswahl geeigneter Oxidationsmittel ist es in den letzten Jahren zunehmend möglich gewesen I^{III}-Verbindungen oder deren Vorläufer als Katalysatoren substöchiometrisch einzusetzen. Ein wichtiges Beispiel in diesem Kontext wurde 2016 von MUÑIZ *et al.* berichtet.^[31] Den Autoren gelang durch die Kombination eines chiralen Aryliodids mit Peressigsäure die enantioselektive Diacetoxylierung terminaler Alkene. Die Persäure wirkte in dieser Umsetzung nicht nur als Oxidationsmittel, sondern setzte zusätzlich nukleophile Essigsäure frei. Die Entwicklung einer konzeptuell ähnlichen Diaminierungsreaktion gelang WIRTH und Mitarbeitern im selben Jahr.^[32] Zusätzlich zu C–O- und C–N-Bindungsknüpfungen konnten JACOBSEN und Mitarbeiter 2016 die diastereoselektive 1,2-Difluorierung einfacher Alkene realisieren.^[33] Als Katalysator verwendeten die Autoren ein *o,o'*-dioxygeniertes Aryliodid in Kombination mit *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) als terminalem Oxidationsmittel. Durch den Einsatz eines chiralen Katalysators konnte die Methodik auf enantioselektive Difluorierungen^[34] und Fluorlaktonisierungen^[35] erweitert werden. Zusätzlich zu 1,2-Funktionalisierungen von Alkenen gelang JACOBSEN *et al.* kurze Zeit später eine ungewöhnliche iodkatalysierte 1,3-Difunktionalisierung.^[36] Die Autoren konnten zeigen, dass unter Verwendung des entwickelten Katalysatorsystems auch C–C-Bindungen in Cyclopropanen unter oxidativer Spaltung aktiviert werden können, wodurch sich 1,3-difunktionalisierte Produkte aufbauen lassen.

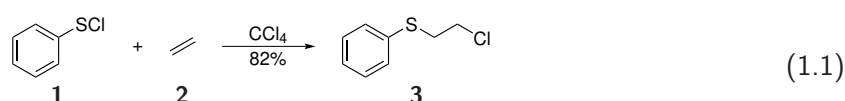
Neben der Verwendung von I^{III}-Verbindungen nehmen auch die Berichte über den Einsatz von Schwefel- und Selenreagenzien für die oxidative Alkenfunktionalisierung stetig zu.^[37–39] Obwohl

die Reaktion von Chalcogenelektrophilen mit Olefinen seit den 1920er Jahren bekannt ist, hat erst die Fokussierung der Forschung auf die Identifikation geeigneter Oxidationsmittel in den letzten Jahren zu einer steigenden Zahl katalytischer Verfahren geführt. Das einzigartige Reaktionsprofil der verwendeten Chalcogenkatalysatoren ermöglicht bevorzugt die allylische Funktionalisierung interner Alkene und komplettiert so die Reaktionsprofile von Übergangsmetallkatalysatoren und I^{III}-Verbindungen. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen sind ebenso vinylische Funktionalisierungen und Difunktionalisierungen möglich,^[38] wodurch sich die Chalcogenkatalyse als nützliches Werkzeug moderner organischer Synthesechemie etabliert hat.

1.2 Chalkogenverbindungen in der oxidativen Funktionalisierung von Alkenen

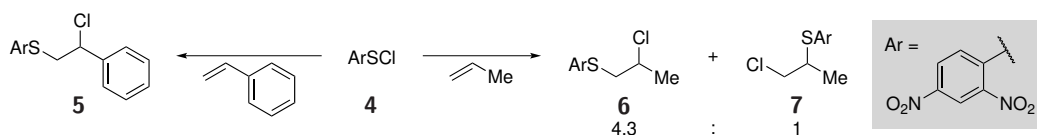
1.2.1 Frühe Beispiele chalkogenvermittelter und -katalysierter Alkenfunktionalisierungen

Das erste Beispiel einer oxidativen Funktionalisierung eines Alkens mittels Chalkogenverbindungen datiert zurück ins Jahr 1925.^[40] Im Rahmen der Synthese verschiedener Arylschwefelchloride und der Untersuchung der von diesen Verbindungen eingegangenen Reaktionen stellten LECHER und Mitarbeiter fest, dass Phenylschwefelchlorid (**1**) bereitwillig mit Ethylen (**2**) unter 1,2-Addition reagiert und das entsprechende thiochlorierte Produkt **3** in einer Ausbeute von 82% erhalten wird (Gleichung 1.1). Aufbauend auf diesen Ergebnissen führten TURNER^[41] und KHARASCH^[42,43] weitere Studien zur oxidativen Addition von Arylschwefelchloriden an Doppelbindungen durch. Die Autoren stellten fest, dass die 1,2-Addition der Arylschwefelchloride an Alkene eine generelle Reaktion darstellt und verschieden substituierte Alkene toleriert. Darüber hinaus konnten KHARASCH und Mitarbeiter zeigen, dass die Addition an unsymmetrische Alkene mit hoher Regioselektivität verläuft.^[43] So wurde bei der Addition des Schwefelchlorids **4** an Styrol ausschließlich das MARKOVNIKOV-Produkt **5** erhalten, die Reaktion von Verbindung **4** mit Propen lieferte das MARKOVNIKOV-Produkt **6** mit einer Selektivität von 4.3:1 gegenüber dem *anti*-MARKOVNIKOV-Produkt **7**.



Die Reaktion der entsprechenden Selenverbindungen mit Alkenen wurde erstmals von JENNY und HÖLZLE berichtet. Analog zu den Schwefelchloriden wurden Arylselenacetate mit verschiedenen Olefinen zur Reaktion gebracht und die gleichen 1,2-Addukte wurden erhalten.^[44,45] Die Autoren berichteten eine den Schwefelverbindungen vergleichbar hohe Regioselektivität zu Gunsten des MARKOVNIKOV-Produkts.^[45] Aufbauend auf diesen bahnbrechenden Arbeiten entwickelte sich die Chalkogenofunktionalisierung in der Folgezeit zu einer etablierten Methode zur oxidativen Funktionalisierung von Mehrfachbindungen. Vielfältige C–O-^[46–51], C–Hal-^[52–57], C–N-^[58–61] und C–C-Bindungsknüpfungen^[62–64] an Alkenen, und in geringerem Umfang auch an Alkinen,^[65] konnten durch den Einsatz oxidierter Chalkogenverbindungen realisiert werden.

Für die Entwicklung katalytischer Varianten der chalkogenvermittelten Alkenfunktionalisierung ist neben der Einbringung der chalkogenhaltigen Gruppe in das Substrat auch deren Entfernung

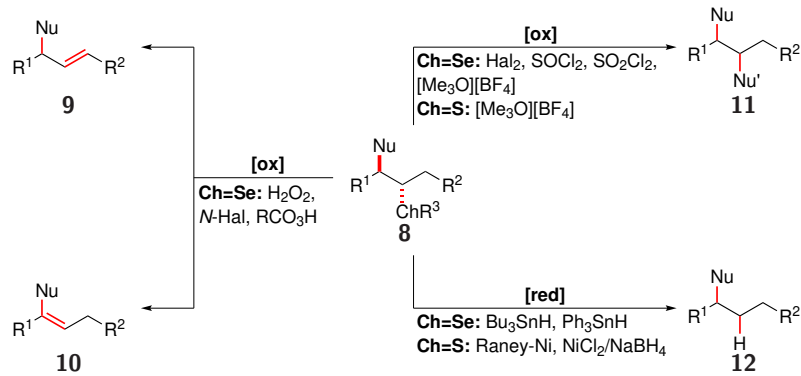


Schema 1.1: Regioselektivität bei der Reaktion des Schwefelchlorids **4** mit Styrol und Propen.^[43]

unter Freisetzung des Produkts von entscheidender Bedeutung. Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen lassen sich auf diese Weise verschiedene Produkte darstellen (Schema 1.2). Unter oxidativen Bedingungen kann entweder die Doppelbindung mittels Eliminierung zurückerhalten werden oder durch eine Substitution ein weiteres Nukleophil in das Substrat integriert werden, wohingegen unter reduktiven Bedingungen die C–Ch- durch eine C–H-Bindung ersetzt werden kann. Zur Regenerierung der Doppelbindung besonders geeignet ist der Einsatz von sauerstoffbasierten Oxidationsmitteln, wie zum Beispiel Peroxiden^[46,47,66,67] oder Persäuren,^[68–70] in Kombination mit einem Selenoether. Auch der Einsatz *N*-halogener Verbindungen kann zur Eliminierung der Seleneinheit führen. Die Selektivität bezüglich der Doppelbindungsposition ist stark abhängig vom jeweiligen Substrat und dem Substituenten am Selenatom, in den meisten Fällen wird jedoch das allylische Produkt **9** erhalten.^[71] Die einstufige Regenerierung der Doppelbindung ausgehend von einem Thioether ist unter analogen Bedingungen nicht möglich, da die resultierenden Sulfoxide und Sulfone in der Regel zu stabil sind, um unter den Reaktionsbedingungen zu eliminieren. Die intermolekulare Substitution der Chalkogeneinheit erfordert im Fall von Selen häufig die Verwendung halogenhaltiger Oxidationsmittel. Diese sind vermutlich zur Bildung dihalogener Se^{IV}-Verbindungen notwendig, in denen eine effektive Substitution des Selenatoms stattfinden kann.^[55,72–75] Die Anlagerung des Nucleophils erfolgt anschließend entweder in einer S_N2-Reaktion oder in Folge des Zerfalls der Se^{IV}-Spezies durch 1,2-Migration eines Halogensubstituenten.^[55] Die intramolekulare Substitution des Se-Atoms ist deutlich einfacher und erlaubt den Einsatz einer größeren Bandbreite an Oxidationsmitteln.^[76–80] Gleiches gilt für intermolekulare Substitutionen, bei denen das Nucleophil Teil des Lösungsmittels ist.^[81,82] Wenn es sich bei Verbindung **8** um ein β -Hydroxychalkogenid handelt kann die Substitution auch mittels elektrophiler Alkylierungsreagenzien durchgeführt werden, was die Synthese hochsubstituierter Epoxide ermöglicht.^[83,84] Aufgrund der verwendeten Oxidationsmittel und der Reaktionsbedingungen ist die Nutzung anderer intermolekularer Nucleophile als Chlorid und Bromid schwierig und stellt bis heute ein Problem dar. Neben der oxidativen Entfernung der Chalkogeneinheit kann die C–Ch-Bindung auch reduktiv gebrochen werden. Dies ist sowohl für Selen, als auch für Schwefel unter radikalischen Bedingungen möglich und liefert in beiden Fällen das reduzierte Produkt **12**.^[85–87]

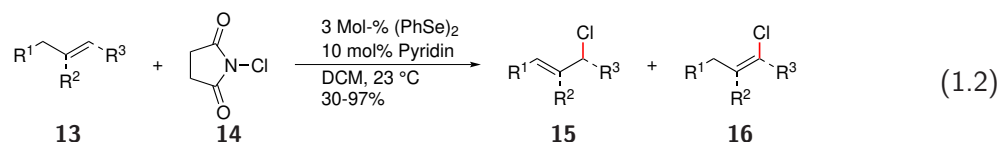
Die Schwierigkeit bei der Entwicklung eines Katalysekonzepts, das den Einsatz substöchiometrischer Mengen eines Chalkogenkatalysators ermöglicht, bestand in der Identifikation eines geeigneten Oxidationsmittels. Dieses muss mit beiden Reaktionsschritten, der Addition an das Alken und der oxidativen Entfernung der Chalkogeneinheit aus dem Zwischenprodukt **8**, kompatibel sein und gleichzeitig die reaktive Chalkogenspezies regenerieren. Aufgrund der Schwierigkeit des Bruchs der C–S-Bindung unter oxidativen Bedingungen ist der Einsatz von Schwefelverbindungen als Katalysatoren in oxidativen Alkenfunktionalisierungen bislang äußerst schwierig. Bis heute ist kein Beispiel bekannt, bei dem unter solchen Bedingungen eine Schwefelverbindung als Katalysator eingesetzt werden konnte. Unter Berücksichtigung der oben genannten Anforderungen an das Oxi-

1.2 Chalkogenverbindungen in der oxidativen Funktionalisierung von Alkenen

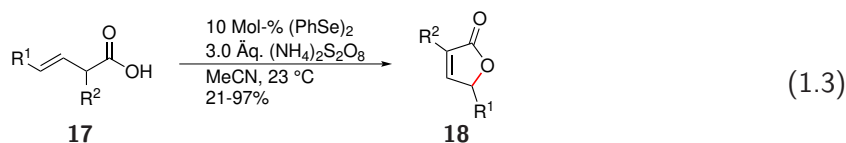


Schema 1.2: Möglichkeiten der Entfernung der Chalkogeneinheit aus dem funktionalisierten Intermediat **8**.

Oxidationsmittel sind Peroxide und -säuren nur bedingt für katalytische Umsetzungen geeignet, da sie mit Seleniden und Diseleniden verschiedene Selenoxosäuren bilden, die mit Alkenen unter Epoxidbildung reagieren und die möglichen katalytischen Umsetzungen auf Dioxygenierungsreaktionen beschränken.^[88–92] Molekulare Halogene oder Sulfurylchlorid sind als Oxidationsmittel für katalytische Anwendungen aufgrund ihrer hohen Reaktivität gegenüber Alkenen und der geringen Toleranz funktioneller Gruppen ebenfalls ungeeignet. Das erste Beispiel einer chalkogenkatalysierten oxidativen Funktionalisierung unpolarisierter Alkene wurde 1979 von SHARPLESS und HORI berichtet.^[71] Im Rahmen ihrer Studien zur allylischen Funktionalisierung von Olefinen identifizierten die Autoren *N*-Chlorsuccinimid (**14**) (NCS) als geeignetes Oxidationsmittel für Diselenid-katalysierte allylische Chlorierungen. Durch den Einsatz von 3 Mol-% Diphenyldiselenid ((PhSe)₂) und 1.1 Äquivalenten (Äq.) NCS konnten die Autoren verschiedene unfunktionalisierte Alkene in allylischer und vinyli-scher Position mit exzellenten Ausbeuten chlorieren (Gleichung 1.2). Das allylische Produkt **15** wurde im Fall azyklischer Alkene mit hoher Selektivität gebildet, wohingegen bei der Verwendung zyklischer Alkene Mischungen aus allylischem und vinylischem Produkt erhalten wurden. Das NCS fungierte in der Reaktion nicht nur als Oxidationsmittel, sondern lieferte auch das Nukleophil (sog. endogenes Nukleophil).



Erst Anfang der 1990er Jahre wurde von TIECCO und Mitarbeitern mit der oxidativen Laktonisierung β , γ -ungesättigter Carbonsäuren eine weitere Diselenid-katalysierte Alkenfunktionalisierung berichtet.^[93] Ausschlaggebend für den Erfolg der Katalyse war die Verwendung eines für die Selenchemie neuen Oxidationsmittels. TIECCO *et al.* stellten fest, dass (PhSe)₂ durch Ammoniumperoxodisulfat oxidiert werden kann und in der Folge Selenofunktionalisierungsreaktionen möglich sind.^[50] Die Verwendung des Peroxosulfats hat den Vorteil, dass aus dem Oxidationsmittel keine endogenen Nukleophile gebildet werden, was den Einsatz externer (exogener) Nukleophile ermöglicht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen konnte die Laktonisierung verschiedener ungesättigter Carbonsäuren in guten bis sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden (Gleichung 1.3).^[93] Die Methodik konnte später auf intermolekulare allylische Hydroxylierungs-,^[94] Alkoxylierungs-^[94,95] und Carboxylierungsreaktionen^[95] übertragen werden.



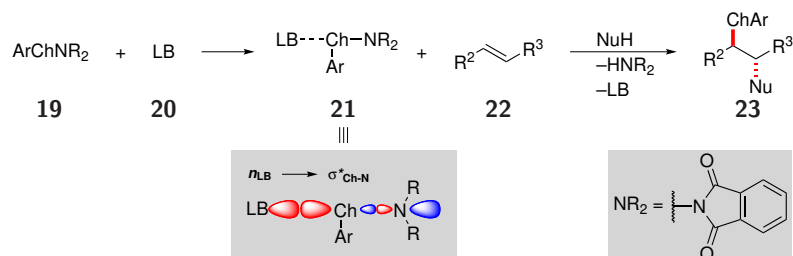
1.2.2 Aktivierungsprinzipien in der Chalkogenkatalyse

Die Funktionalisierung nichtaktivierter Alkene mittels Chalkogenkatalyse folgt zwei grundlegenden Aktivierungsprinzipien, der Aktivierung des einzuführenden Substituenten oder der Aktivierung des Alkens. Die Aktivierung des Substituenten kann sowohl auf radikalischem als auch auf ionischem Wege erfolgen und findet Anwendung bei der Hydrofunktionalisierung (radikalisch) beziehungsweise der Difunktionalisierung von Alkenen (ionisch). Unter radikalischen Bedingungen fungiert eine Chalkogenverbindung als Abstraktor und Überträger von Wasserstoffatomen zwischen den Reaktanden. Aufgrund der geringen Bindungsdissoziationsenergie der S–S- und S–H-Bindung (ca. 87 kcal/mol bzw. 50-65 kcal/mol)^[96–98] ist die Verwendung von Thiolen und Thylradikalen in diesem Kontext von großer Bedeutung.^[37,99] Die große Schwierigkeit vieler radikalischer Hydrofunktionalisierungsreaktionen (z.B. Hydroalkylierungen, Hydroacylierungen) besteht im langsamen Wasserstoffübertrag (hydrogen atom transfer, HAT) während der Propagation der Radikalkette, verursacht durch die gleichartigen Polaritäten der beteiligten Radikalspezies.^[37] Generell ist die Reaktion eines elektronenreichen (nukleophilen) Radikals mit einer X–H-Bindung, die ein elektronenarmes (elektrophiles) Radikal hervorbringt, kinetisch begünstigt gegenüber der Reaktion mit einer Bindung, die ein Radikal gleicher Polarität erzeugt.^[100,101] Im Fall der genannten Hydrofunktionalisierungen kommt es jedoch zu eben dieser Situation, der Reaktion eines aus dem Alken generierten nukleophilen Kohlenstoffradikals mit einem Reaktionspartner, der wiederum ein nukleophiles Radikal erzeugt. Um dieses Problem zu umgehen können Thiole eingesetzt werden. Aufgrund ihrer Fähigkeit, elektrophile Thylradikale zu bilden, können Thiole als Wasserstoffüberträger zwischen den beteiligten Radikalspezies fungieren, was in einer starken Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit resultiert. Dieses Aktivierungskonzept wird unter dem Begriff Polaritätsumkehrkatalyse (polarity-reversal catalysis) zusammengefasst.^[100,101] Unter Anwendung dieser Strategie konnte eine Vielzahl an Hydrofunktionalisierungen, mit einem starken Fokus auf Hydroacylierungen, durchgeführt werden.^[102–105] Eine Weiterentwicklung der Methodik gelang NICEWICZ und Mitarbeitern durch die Kombination der Thiol-basierten HAT-Katalyse mit der Photochemischen Oxidation des Alkens, was Hydroetherifizierungen,^[106] -aminierungen,^[107] -carboxylierungen^[108] und weitere Umsetzungen^[109,110] ermöglicht.

Neben der radikalischen Aktivierung lässt sich der einzuführende Substituent ebenso auf ionischem Weg mittels einer geeigneten LEWIS-Base aktivieren.^[18] Wegweisende Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von DENMARK *et al.* im Kontext der asymmetrischen Selenofunktionalisierung nichtaktivierter Alkene durchgeführt,^[111,112] eine Reaktion, deren Stereoselektivität aufgrund der hohen Reaktivität vieler Selenoelektrophile schwierig zu kontrollieren ist. Das Konzept von DENMARK und Mitarbeitern bestand in der Kombination wenig reaktiver Selenoelektrophile, die von sich aus keine Reaktion mit dem zu funktionalisierenden Alken eingehen, mit komplexbildenden LEWIS-Basen. Als unter diesem Gesichtspunkt geeignete Elektrophile haben sich die Arylchalkogenimide **19** herausgestellt, die durch die Verwendung einer LEWIS-Base **20** einen reaktiven Komplex **21** bilden,

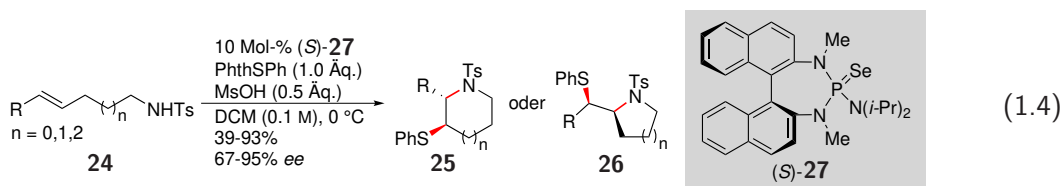
1.2 Chalkogenverbindungen in der oxidativen Funktionalisierung von Alkenen

der die Chalkogeneinheit auf das Alken überträgt und dadurch die weitere Funktionalisierung initiiert (Schema 1.3).^[18,111] Die Aktivierung des Elektrophils erfolgt durch Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares der LEWIS-Base mit dem σ^* -Orbital der Ch–N-Bindung, was in einer stark erhöhten Elektrophilie der Chalkogeneinheit resultiert. Je nach Stärke der eingesetzten LEWIS-Base kommt es lediglich zur Bildung eines Komplexes (vgl. Schema 1.3, **21**)^[111] oder zum vollständigen Bruch der Ch–N-Bindung.^[112,113]



Schema 1.3: Aktivierung unreaktiver Elektrophile durch die Wechselwirkung mit LEWIS-Basen.

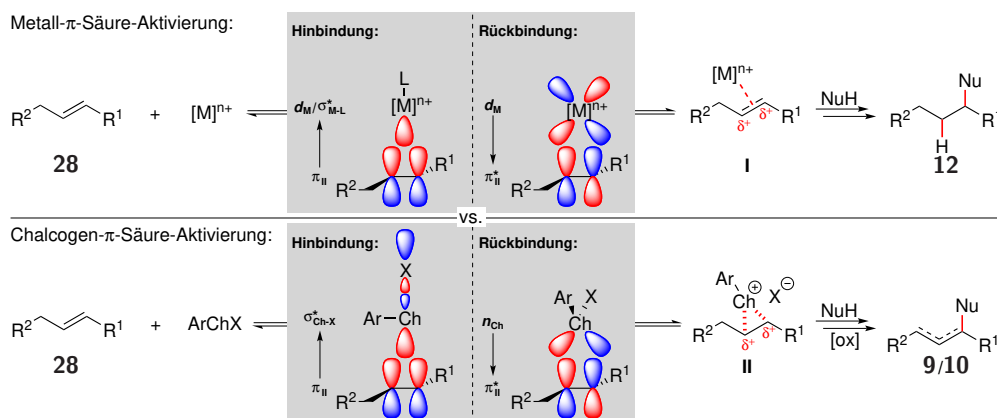
Nachdem DENMARK *et al.* die Anwendbarkeit dieses Aktivierungskonzepts mit der LEWIS-Basen-katalysierten Selenolaktonisierung von ungesättigten Carbonsäuren unter Beweis stellten^[111] gelang den Autoren durch die Verwendung chiraler Thio- und Selenophosphorsäureamide die Erweiterung der Methodik um vielfältige asymmetrische Chalkogenofunktionalisierungen von Alkenen. Neben mäßig selektiven Selenoetherifizierungen^[112] konnten hochgradig enantio- und diastereoselektive Thioetherifizierungen,^[87,114] Thioarylierungen,^[113,115,116] und Thioaminierungen^[117] realisiert werden. Gleichung 1.4 zeigt beispielhaft die intramolekulare Thioaminierung der Tosylamide **24** zu den Produkten **25** und **26**.^[117] Arylsubstituierte Alkene lieferten die *endo*-Zyklisierungsprodukte **25**, Alkylsubstitution führte zur Bildung der komplementären *exo*-Produkte **26**. Die bevorzugte Bildung der *endo*-Produkte **25** begründen die Autoren mit dem begünstigten nukleophilen Angriff des Tosylamids an der elektronisch stärker aktivierten benzyllischen Position, wohingegen die Bildung der *exo*-Produkte **26** bei Alkylsubstitution vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen ist.



Neben der Aktivierung der Arylchalkogenimide **19** können bei der Verwendung alternativer Katalysatoren auch andere Elektrophile durch LEWIS-Basen-Aktivierung mit Alkenen zur Reaktion gebracht werden. Der Einsatz einfacher Diarylselenide^[118] oder elektronenarmer Isoselenazolone^[119] als LEWIS-Basen ermöglicht die Aktivierung von elementarem Brom oder *N*-Haloimiden und durch die Verwendung elektronenreicher Diarylselenide können SCF₃-haltige Elektrophile für Trifluormethylthioaminierungen aktiviert werden.^[120] Eine enantioselektive Variante der letztgenannten Reaktion wurde vor kurzem von ZHAO *et al.* berichtet.^[121] Als Katalysator wurde bei dieser Umsetzung ein chiraler, vom Indan abgeleiteter Thioether verwendet.

Von diesen Aktivierungsarten grundlegend verschieden ist die Verwendung einer LEWIS-sauren Chalkogenspezies, die die Reaktion eines Nucleophils mit dem Olefin ermöglicht. Die Aktivierung

des Alkens erfolgt durch die direkte Wechselwirkung des elektrophilen Chalkogenkatalysators mit dem π -System des Alkens unter Bildung eines Chalkogeniraniumions. Die beteiligten Orbitalwechselwirkungen ähneln denen im Fall der carbophilen Aktivierung von Mehrfachbindungen durch späte Übergangsmetalle (z.B. Platin, Gold).^[122] Diese so genannten π -Säuren^[122] koordinieren das zu funktionalisierende Olefin durch Wechselwirkung des bindenden π -Orbitals des Olefins mit einem unbesetzten d -Orbital des Metalls oder einem σ^* -Orbital einer Metall-Ligand-Bindung (Schema 1.4, oben).^[122,123] Eine weitere Schwächung der Mehrfachbindung erfolgt durch die Rückbindung aus einem besetzten d -Orbital des Metalls in das antibindende π^* -Orbital der Mehrfachbindung. Eine analoge Bindungssituation wurde von DENMARK und Mitarbeitern als entscheidender Faktor bei der Bildung von Chalkogeniraniumionen postuliert und durch quantenchemische Rechnungen untermauert.^[116,124] Die Koordination des elektrophilen Chalkogenkatalysators erfolgt demnach durch dative Wechselwirkung des π -Orbitals des Alkens mit dem σ^* -Orbital der Ch–X-Bindung in Kombination mit der Rückbindung der freien Elektronenpaare des Chalkogenatoms in das antibindende π^* -Orbital des Alkens (Schema 1.4, unten).^[38,116,124] Diese Wechselwirkungen resultieren im Bruch der Ch–X-Bindung und führen in der Folge zur Bildung des Chalkogeniraniumions **I**. Dieses weist nun an beiden Kohlenstoffatomen der vormaligen Doppelbindung eine positive Polarisierung auf, was den Angriff eines Nukleophils an diesen Positionen ermöglicht. Die angestellten Grenzorbitalbetrachtungen liefern auch eine Erklärung der ausgeprägten Carbophilie elektrophiler Chalkogenspezies und der sehr hohen Chemo- und Regiospezifität dieser Reagenzien für die Reaktion mit Olefinen. Zudem liefern sie eine anschauliche Begründung für die hohe Regiospezifität der betreffenden Funktionalisierungen (z.B. im Vergleich mit analogen Pd-katalysierten Reaktionen). Aufgrund der Analogien zur metallbasierten carbophilen Aktivierung von Alkenen werden chalkogenbasierte Katalysekonzepte, die auf der Verwendung LEWIS-saurer Chalkogenkatalysatoren basieren, in der Folge unter dem Begriff Chalkogen- π -Säure-Katalyse zusammengefasst.^[38] Dies dient auch der klaren mechanistischen Abgrenzung von LEWIS-Basen-basierten Katalysekonzepten.



Schema 1.4: Aktivierung unpolarisierter Alkene mittels Metall- und Chalkogen- π -Säuren und Betrachtung der involvierten Orbitalwechselwirkungen.^[38]

1.2.3 Die Rolle des Chalkogeniraniumions: Reaktivität und Stabilität

Wie in Kapitel 1.2.2 dargelegt, spielen die intermediär gebildeten Chalkogeniraniumionen in der Chalkogen- π -Säure-Katalyse eine zentrale Rolle, sowohl zum genaueren Verständnis der beobachte-

ten Selektivitäten, als auch im Hinblick auf die Entwicklung asymmetrischer π -Säure-Katalysen. Bereits in frühen Arbeiten zur Thio- und Selenofunktionalisierung nichtaktivierter Alkene wurden Chalkogeniraniumionen als entscheidende Intermediate postuliert,^[43,47,65,125] der experimentelle Nachweis dieser hochreaktiven Verbindungen gelang zunächst jedoch nicht. Die ersten umfangreichen synthetischen Studien zu den Iridiumionen wurden für Schwefel von CAPOZZI und MODENA^[126] und für Selen von GARRATT und SCHMID^[127,128] durchgeführt. In einer Reihe wegweisender Arbeiten gelang den Autoren die Synthese und spektroskopische Charakterisierung einer großen Bandbreite verschieden substituierter Chalkogeniraniumionen. In Abbildung 1.1 sind beispielhaft einige dieser Verbindungen zusammengefasst. Die Selenspezies **29** stellt in dieser Reihe eine Besonderheit dar, da dies das einzige bis heute erfolgreich isolierte Episelenuran ist.

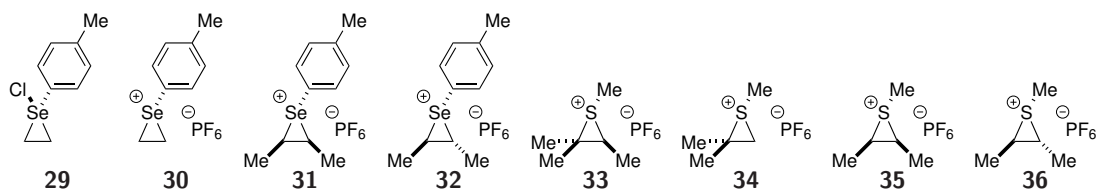


Abbildung 1.1: Frühe Beispiele für erfolgreich generierte Chalkogeniraniumionen.^[126–128]

Ein erster indirekter Nachweis von Thiiraniumionen als Intermediate bei der Funktionalisierung unaktivierter Alkene gelang MUELLER und BUTLER. Sie waren die ersten, die sich eingehender mit der Reaktivität der postulierten Thiiraniumionen bei der Alkenfunktionalisierung auseinandersetzten.^[129] Durch eine Reihe an Thiochlorierungsreaktionen (vgl. Gleichung 1.1 und Schema 1.1) stellten die Autoren fest, dass die Addition von Schwefelchloriden an Doppelbindungen immer *trans*-stereospezifisch verläuft, was durch andere Arbeiten bestätigt wurde.^[125,130–132] Diese Ergebnisse in Kombination mit der Tatsache, dass die hohe Stereospezifität über einen weiten Temperaturbereich erhalten bleibt,^[133] lieferten starke Indizien für die Existenz eines intermediären Thiiraniumions. MUELLER und BUTLER untersuchten ebenfalls den Einfluss der Substituenten auf die Öffnung der vermuteten Thiiraniumionen (Abbildung 1.2).^[129] Die Autoren fanden heraus, dass bei elektroneutralen oder leicht elektronenschiebenden Substituenten am Schwefel hauptsächlich der sterische Einfluss der Substituenten am Kohlenstoffgerüst für die Regioselektivität entscheidend ist, was zur überwiegenden Bildung des *anti*-MARKOVNIKOV-Produkts führt (Abbildung 1.2, **V** und **VI**). Elektronenziehende Substituenten am Schwefel begünstigen hingegen die Bildung des MARKOVNIKOV-Produkts, vermutlich durch einen höheren carbokationischen Charakter im Übergangszustand (Abbildung 1.2, **II**). Die MARKOVNIKOV-Selektivität kann durch π -Systeme in Nachbarschaft zum Thiiraniumion noch verstärkt werden und die durch die Sterik vorgegebene Selektivität sogar überschreiben (Abbildung 1.2, **III**).^[129] Die Strukturen **IV** und **VII** stellen theoretische Grenzfälle dar, in denen das Thiiraniumion durch starken Elektronenzug zerfällt und ein freies Carbokation vorliegt (**IV**) oder in denen ein extrem elektronenreiches Schwefelelektrophil nur ganz schwach am Alken gebunden vorliegt und die Selektivität ausschließlich von der Sterik bestimmt wird (**VII**).

Der erste direkte Nachweis für die Beteiligung eines Chalkogeniraniumions bei der oxidativen Funktionalisierung von Alkenen mittels elektrophiler Chalkogenverbindungen gelang erst im Jahr 2006. Im Rahmen ihrer Untersuchungen zum Mechanismus der Selenolaktonisierung der ungesättigten Carbonsäure **37** waren DENMARK und Mitarbeiter die ersten, die basierend auf spektroskopischen Methoden ein genaueres Bild der bei der Selenofunktionalisierung beteiligten Elemen-

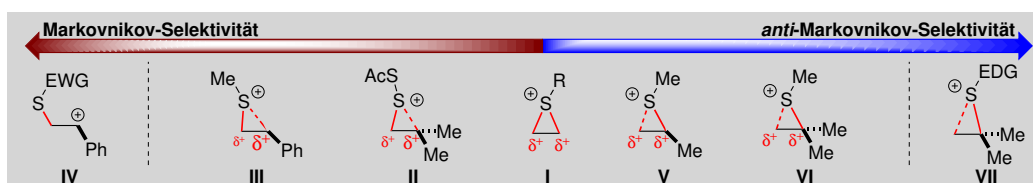
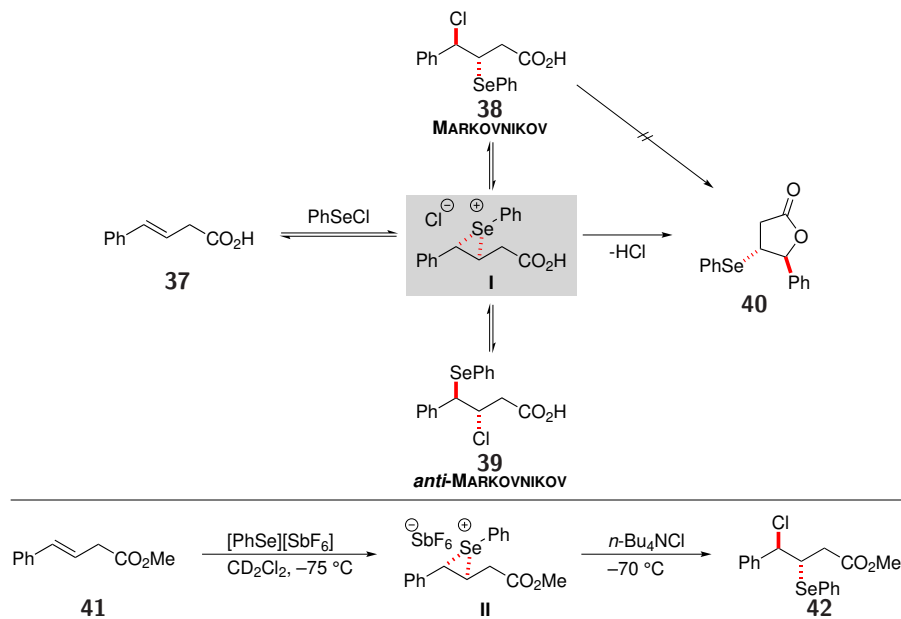


Abbildung 1.2: Selektivität für die Öffnung verschieden substituierter Thiiraniumionen; die gestrichelten Linien symbolisieren jeweils die bei einem nukleophilen Angriff gebrochene Bindung. EWG = electron withdrawing group; EDG = electron donating group.^[129]

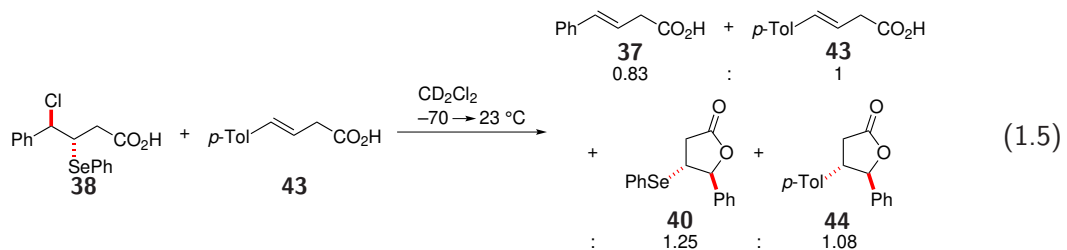
tarschritte lieferten (Schema 1.5).^[134] Durch temperaturabhängige NMR-Experimente fanden die Autoren heraus, dass unter kinetischer Reaktionskontrolle bei tiefen Temperaturen nicht direkt das erwartete Laktone **40** gebildet, sondern quantitativ das MARKOVNIKOV-Addukt **38** erhalten wird. Erst ab etwa $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ beginnt die Bildung des Laktone **40**, das bei Raumtemperatur quantitativ vorliegt. Dieses Ergebnis ist für die Entwicklung von Chalkogen- π -Säure-Katalysen von enormer Wichtigkeit, da es zeigt, dass die Reaktion von endogenen Nukleophilen (hier Chlorid) mit dem Seleniraniumion extrem schnell ist und teilweise sogar die Reaktion eines intramolekularen Nukleophils unterdrücken kann. Neben der Zyklisierung kann ab $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter geeigneten Bedingungen ebenfalls die Isomerisierung des MARKOVNIKOV-Addukts **38** zum *anti*-MARKOVNIKOV-Addukt **39** beobachtet werden. Analoge Isomerisierungen wurden auch für Schwefel berichtet.^[129] Da aufgrund der relativen Anordnung der Substituenten eine Zyklisierung von Verbindung **38** durch Substitution des Chloratoms nicht zum beobachteten Produkt **40** führt und sich Addukt **38** in Verbindung **39** umwandeln lässt, müssen sowohl die Chlorierungen als auch die Zyklisierung über ein Seleniraniumion als gemeinsames Intermediat ablaufen. Die Isomerisierung **38** \rightarrow **39** belegt darüber hinaus, dass die Selenofunktionalisierung bei der Anwesenheit einer guten Abgangsgruppe ein reversibler Prozess ist. Der direkte Nachweis des Seleniraniumions gelang den Autoren durch die Reaktion des ungesättigten Carbonsäureesters **41** mit vorgebildetem $[\text{PhSe}][\text{SbF}_6]$. Die erhaltene Spezies konnte vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert und dem Seleniraniumion **II** zugeordnet werden. Durch Zugabe von Chlorid wurde das zur Verwendung von PhSeCl analoge Addukt **42** erhalten, was die Rolle des Seleniraniumions als Schlüsselintermediat bei der Selenofunktionalisierung von Alkenen bestätigt.

Im Rahmen ihrer mechanistischen Untersuchungen machten DENMARK und Mitarbeiter weitere bedeutsame Beobachtungen im Hinblick auf die Stabilität von Chalkogeniraniumionen.^[134] In Kreuzexperimenten zwischen dem Selenofunktionalisierungsprodukt **38** und der ungesättigten Carbonsäure **43** erhielten die Autoren eine statistische Mischung aus den beiden Alkensubstraten **37** und **43** und den Laktone **40** und **44** (Gleichung 1.5). Dieses Ergebnis ist ein weiterer Hinweis für die Reversibilität der Selenofunktionalisierung und beleuchtet gleichzeitig die Möglichkeit eines interolefinischen Austauschs des Seleniraniumions, entweder mittels eines dissoziativen oder eines assoziativen Mechanismus. Solch ein Austauschprozess ist besonders im Hinblick auf die Entwicklung asymmetrischer chalkogenbasierter Alkenfunktionalisierungen von großer Bedeutung, da es sich bei der stereospezifischen Bildung des Iraniumions um den stereobestimmenden Schritt handelt.^[129,135] Die Dissoziation des Chalkogeniraniumkations stellt in diesem Zusammenhang einen zentralen Mechanismus zur Erosion des Enantiomerenüberschusses (enantiomeric excess, ee) eines enantiomerenangereicherten Chalkogeniraniumions dar.

1.2 Chalkogenverbindungen in der oxidativen Funktionalisierung von Alkenen



Schema 1.5: Mögliche Produkte bei der Bildung des Selenolaktons **40** mit PhSeCl nach DENMARK *et al.* (oben) und Reaktion zum direkten Nachweis des Seleniraniumions **II** (unten).^[134]

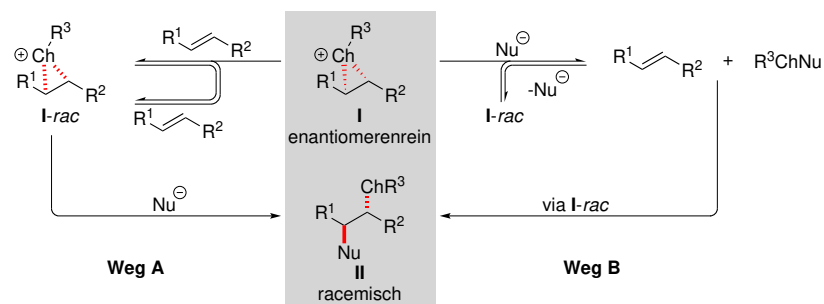


Die Möglichkeit eines direkten interolefinischen Austauschs des Chalkogeneniumkations wurde von BORODKIN^[136,137] und RADOM^[138] auf der Basis quantenchemischer Rechnungen vorgeschlagen und konnte 2009 von DENMARK *et al.* in einer Reihe NMR-spektroskopischer Experimente nachgewiesen werden.^[135] Die Geschwindigkeiten dieser Austauschreaktionen sind stark abhängig sowohl von der Art des Chalkogens und dessen Substituenten. Generell ist der Austausch bei Thiiraniumionen weit weniger ausgeprägt als bei den analogen Seleniraniumionen und findet erst ab ca. 0 °C statt, wohingegen Seleniraniumionen bereits bei -70 °C rapiden Kationenaustausch aufweisen. Darüber hinaus ist bei Thiiraniumionen die Natur des Substituenten am Schwefelatom von großer Bedeutung. Phenylsubstituierte Thiiraniumionen zeigen schnellen Austausch des Sulfeniumkations, die Methyl-derivate sind jedoch auch bei Raumtemperatur stabil. Vergleichbare Trends konnten bei Seleniraniumionen nicht beobachtet werden. Sowohl aryl-, als auch alkylsubstituierte Selenatome resultierten in schnellem interolefinischem Seleneniumaustausch bereits bei -70 °C.^[135] Neben dem direkten Übertrag des Chalkogeneniumkations kann auch der Angriff eines Nucleophils auf das Chalkogenzentrum eines chiralen Chalkogeniraniumions durch dessen Dissoziation zu racemischen Intermediaten führen.^[112] Beide möglichen Wege der Erosion des Enantiomerenüberschusses eines chiralen Chalkogeniraniumions **I** sind in Schema 1.6 zusammengefasst.^[38] Beim interolefinischen Austausch wird das Chalkogeneniumion aus dem enantiomerenangereicherten Intermediat **I** auf ein

anderes Alken übertragen, was in der Erosion des Enantiomerenüberschusses und der Bildung des Racemats *I-rac* resultiert (Weg A). Mechanistisch betrachtet kann dieser Vorgang auf zwei Arten ablaufen. Im dissoziativen Fall zerfällt das Chalkogeniraniumion ohne Einwirkung von außen in seine Bestandteile, namentlich das Alken und das Chalkogeneniumion. Dieser Vorgang führt bereits nach einmaligem Ablaufen zu einem vollständigen Verlust der Stereoinformation. Im assoziativen Fall koordiniert ein weiteres Alken auf das Chalkogenzentrum in Spezies **I** und assistiert im Übertrag der Chalkogeneinheit. Dieser Vorgang läuft konzertiert ab und führt zu einem langsamen Verlust des Enantiomerenüberschusses, da die Stereoinformation beim Übertrag des Chalkogeneniumions oft erhalten bleibt.^[112] Quantenchemische Rechnungen in der Gasphase legen den Schluss nahe, dass ein assoziativer Mechanismus vorherrschend ist, da die für den dissoziativen Fall ermittelte energetische Barriere mit 32.2 kcal/mol zu hoch für einen effektiven dissoziativen Austausch ist.^[139] Unterstützt wird diese Annahme durch den teilweisen Erhalt der Stereoinformation beim interolefinischen Austausch enantiomerenangereicherter Thiiraniumkationen.^[140] Alternativ zum interolefinischen Austausch bewirkt der Angriff auf das Chalkogenatom in Intermediat **I** die Dissoziation der Chalkogeneinheit und damit den Verlust jeglicher Stereoinformation. Es werden das Alken und das Chalkogenelektrophil zurückgebildet, welche anschließend das racemische Intermediat *I-rac* bilden (Weg B).

Zur Stabilisierung der Chalkogeniraniumionen und verbunden damit zur Erhöhung der Enantiomerenüberschüsse der gebildeten Produkte stehen drei Strategien zur Verfügung:^[38,112,139] (1) die Erhöhung des sterischen Drucks in der Umgebung des Chalkogenatoms; (2) die Verwendung LEWIS-basischer Seitenketten in der Nachbarschaft des Chalkogenzentrums und (3) die Anbringung elektronenziehender Substituenten am Chalkogenatom. Die Erhöhung des sterischen Drucks dient vor allem der Unterbindung des nukleophilen Angriffs auf das Chalkogenatom, verhindert aber auch in gewissem Maße die Koordination eines weiteren Alkens auf das Chalkogeniraniumion. Aufgrund der einfachen Durchführung dieser Methode wird sie routinemäßig für die Realisierung enantioselektiver Chalkogenofunktionalisierungen angewendet.^[139] Neben der sterischen Überfrachtung ist die Verwendung LEWIS-basischer Seitengruppen ein beliebter Ansatz. Die Stabilisierung erfolgt auf ähnlichem Wege wie bei der LEWIS-Basen-katalysierten Aktivierung von Chalkogenelektrophilen (vgl. Schema 1.3) durch die Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares der Seitenkette mit dem LUMO des Chalkogenzentrums.^[141] Da dieses LUMO für externe Alkene die Bindungsstelle am Chalkogen darstellt kann deren Koordination auf diesem Wege effektiv unterbunden werden. Der Einsatz von Carbamaten,^[142] tertiären Aminien^[143–145] und (Thio)Ethern^[146–150] hat sich in dieser Hinsicht als besonders effektiv erwiesen. Die Verwendung elektronenziehender Substituenten am Chalkogenatom zielt auf zwei unterschiedliche Effekte ab. Zum einen wird die Elektrophilie des Chalkogens erhöht, was die Dissoziation der Chalkogeneinheit erschwert und in einem stärker gebundenen Chalkogeniraniumion resultiert. Zum anderen steigt gleichzeitig die Elektrophilie der C-Atome des Chalkogeniraniumions, was den nukleophilen Angriff auf diese Zentren beschleunigt und den zur Dissoziation zur Verfügung stehenden Zeitraum verringert.^[112] Diese Methode hat vor allem bei der Entwicklung enantioselektiver Selenofunktionalisierungen Anwendung gefunden.^[112] Unter Einsatz der hier dargelegten Strategien wurden, unterstützt durch die intrinsisch höhere Stabilität von Thiiranium- gegenüber Seleniraniumionen, besonders im Bereich LEWIS-Basen-katalysierter, asymmetrischer Thiofunktionalisierungen große Fortschritte erzielt.^[114–117] Für die enantioselektive Funktionalisierung von Alkenen mittels Selen- π -Säure-Katalyse gibt es hingegen

nur wenige Beispiele und die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse sind oft gering.^[151] Ein erstes Beispiel eines effektiven Katalysatorsystems zur oxidativen und hochgradig enantioselektiven Zyklisierung von ungesättigten Carbonsäuren mittels Selen- π -Säure-Katalyse wurde erst kürzlich von MARUOKA und Mitarbeitern berichtet.^[152] Eine generelle Lösung für das Problem der geringen konfigurationellen Stabilität von Seleniraniumionen unter katalytischen Bedingungen steht jedoch weiterhin aus und die Entwicklung alternativer Katalysatorarchitekturen zur oxidativen, selenkatalysierten und asymmetrischen Funktionalisierung nichtaktivierter Alkene stellt weiterhin einen zentralen Aspekt moderner methodenorientierter Forschung dar.



Schema 1.6: Mögliche Wege für die Erosion des Enantiomerenüberschusses eines chiralen Chalkogeniraniumions **I** über interolefinischen Austausch (Weg A) und nukleophilen Angriff auf das Chalkogenatom (Weg B).^[38,112,135]

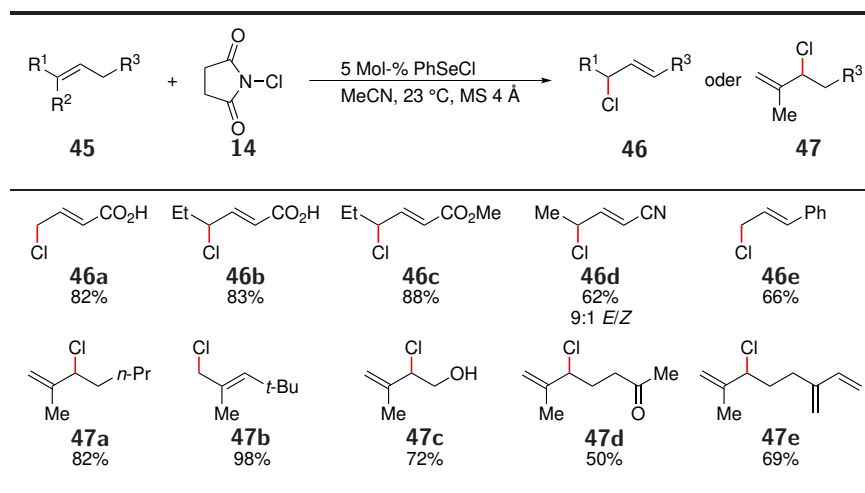
1.2.4 Moderne Beispiele oxidativer Alkenfunktionalisierungen mittels Selen- π -Säure-Katalyse

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln angedeutet, ist die Natur des verwendeten Oxidationsmittels bei der Planung und Durchführung Selen- π -Säure-basierter Katalysekonzepte von zentraler Bedeutung. Besonders die Eigenschaft vieler Oxidantien nach erfolgter Oxidation endogene Nucleophile freizusetzen beschränkt deren Einsatz auf intramolekulare Funktionalisierungsprozesse oder intermolekulare Umsetzungen, bei denen der Einbau eines endogenen Nucleophils gewünscht ist. Intermolekulare Funktionalisierungen mit exogenen Nucleophilen, und in machen Fällen auch intramolekulare Reaktionen,^[134] werden durch die Konkurrenz endogener Nucleophile in vielen Fällen unterbunden. Darüber hinaus setzen die meisten in der Selenkatalyse Verwendung findenden Oxidationsmittel durch ihre Reduktion zwei unterschiedliche endogene Nucleophile frei, was zusätzlich zu Chemoselektivitätsproblemen führen kann. Die einzigen bis Ende der 1990er Jahre bekannten Oxidationsmittel, die eine selenokatalytische Funktionalisierung von Alkenen mittels π -Säure-Katalyse ermöglichen sind NCS^[52,71] und (NH₄)₂S₂O₈.^[93–95] Die Verwendung von NCS wurde 2004 von TUNGE und MELLEGAARD wieder aufgegriffen^[153] und die von SHARPLESS berichtete Substratbreite^[71] der allylischen Chlorierung einfacher Alkene konnte deutlich erweitert werden (Tabelle 1.1). Die Autoren verwendeten PhSeCl als Katalysator in Kombination mit 4 Å Molekularsieb (MS).^[153] Das Molekularsieb ist nötig, um Wasser zu binden, das andernfalls die während der Katalyse auftretenden oxidierten Selenespezies zersetzt. Die Selektivität konnte gegenüber den von SHARPLESS berichteten Beispielen durch den Einsatz elektronenziehend substituierter Alkene deutlich erhöht werden. Auf diese Weise wurden die allylischen Chloride **46a–e** in guten bis sehr guten Ausbeuten als reine Regioisomere erhalten. Eine vergleichbar hohe Selektivität wurde bei der Chlorierung

der Prenylsubstrate **47** erzielt und lieferte die Produkte **47a–e** in mäßigen bis guten Ausbeuten und exzellenter Regioselektivität. Eine Besonderheit stellt das terminale Chlorierungsprodukt **47b** dar, das vermutlich durch eine Eliminierung auf der Stufe des Seleniraniumions ein intermediäres Allylselenid bildet. Eine anschließende S_N2'-Reaktion liefert das beobachtete terminale Produkt. Ein analoges Verhalten wurde von SHARPLESS bei der selenkatalysierten Chlorierung von β -Pinen beobachtet.^[52]

Neben der allylischen Chlorierung konnten TUNGE und Mitarbeiter die Methodik durch den Einsatz von *N*-Bromsuccinimid (NBS) als Oxidationsmittel auf Bromolaktonisierungen β,γ -ungesättigter Carbonsäuren erweitern.^[154] Eine weitere Ausweitung des Einsatzes von NCS und NBS als Oxidationsmittel in vergleichbaren Umsetzungen gelang jedoch nicht, vor allem aufgrund der Präferenz dieser Verbindungen die endogenen Halogenide in das Substrat zu integrieren. Gleiches gilt für die Verwendung des von TIECCO und Mitarbeitern eingeführten (NH₄)₂S₂O₈. Obwohl durch die ausschließliche Bildung von unreaktivem Ammoniumsulfat als Nebenprodukt eigentlich ideal geeignet, verhindern die geringe Löslichkeit und Chemoselektivität dieser Verbindung einen breiteren Einsatz als Oxidationsmittel in der Selen- π -Säure-Katalyse.^[155]

Tabelle 1.1: Allylische Chlorierung einfacher Alkene unter Verwendung von NCS als Katalysator nach TUNGE *et al.*^[153]

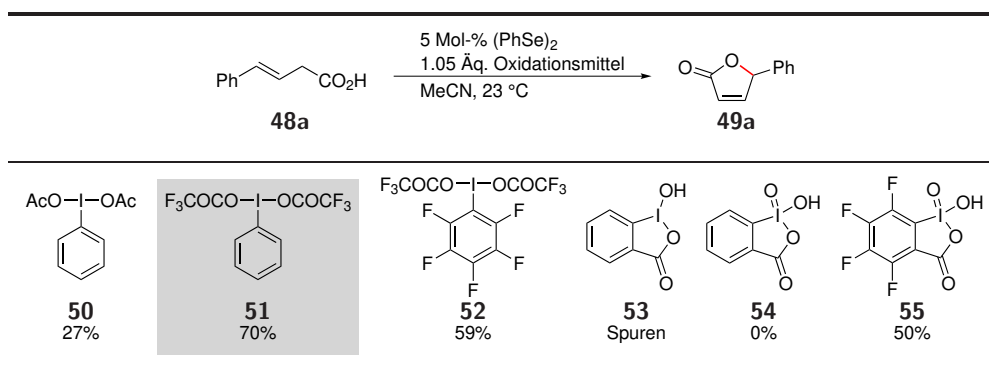


1.2.4.1 Hypervalente Iodverbindungen als Oxidationsmittel in der Selen- π -Säure-Katalyse

Die großen Beschränkungen für den Einsatz der oben genannten Oxidationsmittel machten Anfang der 2000er Jahre die Suche nach neuen Oxidationsmitteln für die Selen- π -Säure-Katalyse dringend erforderlich. Aufbauend auf Berichten von TIECCO *et al.* über die Generierung elektrophiler Selenpezies durch die Oxidation von (PhSe)₂ mit hypervalenten Iodverbindungen,^[156–158] postulierten WIRTH und Mitarbeiter, dass die Kombination substöchiometrischer Mengen eines Diselenids mit einem hypervalenten Iodoxidanz die katalytische, oxidative Funktionalisierung von Alkenen ermöglichen würde.^[155] Um diese Hypothese zu testen untersuchten die Autoren eine Reihe an I^{III}- und I^V-Verbindungen auf ihre Eignung als Oxidationsmittel in Diselenid-katalysierten Umsetzungen. Als Testreaktion diente die oxidative Laktonisierung der ungesättigten Carbonsäure **48a** zum Butenolid **49a** (Tabelle 1.2). Alle drei bisacetylierten Oxidationsmittel lieferten das gewünschte Produkt

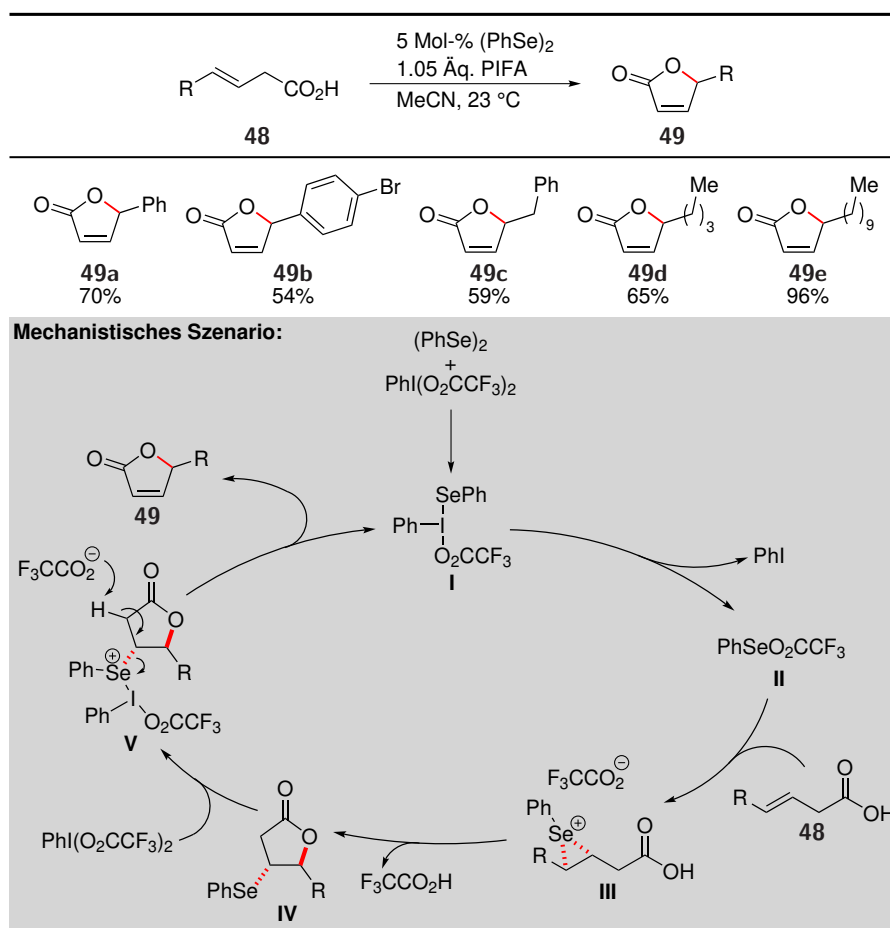
49a in Ausbeuten von 27-70%, wobei die Verwendung von Bistrifluoracetoxyiodbenzol (PIFA) die beste Ausbeute ermöglicht. Unter den benzannelierten Iodverbindungen **53**, **54** und **55** führte nur das perfluorierte Derivat **55** zu nennenswerter Produktbildung. Ursächlich hierfür ist vermutlich die geringe Löslichkeit der Verbindungen **53** und **54** gegenüber den anderen Reagenzien. Durch die Verwendung von PIFA als Oxidationsmittel konnten verschiedene Säuren **48** mit Ausbeuten von 49-96% in die Laktone **49** überführt werden.^[155] Neben der racemischen Zyklisierung untersuchten die Autoren auch den Einsatz chiraler Diselenide zur Durchführung einer enantioselektiven Laktonisierung. Mit Hilfe solcher Diselenide konnten in analogen stöchiometrischen Selenofunktionalisierungsreaktionen bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ Enantiomerenüberschüsse von bis zu 72% ee erzielt werden.^[159] Als stereodifferenzierende Gruppe wurden chirale (Thio)Etherseitengruppen verwendet.^[146-150] Unter den katalytischen Bedingungen konnten jedoch nur sehr geringe Enantiomerenüberschüsse von 6-22% ee erhalten werden. Dies zeigt einmal mehr die Schwierigkeit auf, die die konfigurationelle Flexibilität des Seleniraniumions für enantioselektive Anwendungen darstellt.

Tabelle 1.2: Untersuchte Iodoxidantien für die Laktonisierung der ungesättigten Carbonsäure **48a** zum Laktone **49a** nach WIRTH *et al.*^[155]



Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen äquimolarer Mischungen des Katalysators und des Oxidationsmittels und durch Vergleich mit authentischen Proben konnten WIRTH und Mitarbeiter nachweisen, dass das Phenylselenotrifluoracetat **II** als carbophile Spezies im Mechanismus eine wichtige Rolle spielt. Die Autoren postulierten, dass die Oxidation von $(\text{PhSe})_2$ durch PIFA initial die Iodspezies **I** bildet, die nach der Extrusion von Iodbenzol das Elektrophil **II** freisetzt. Seleniraniumionbildung und Zyklisierung resultieren in der Bildung des Selenolaktone **IV**. Die anschließende Oxidation des Intermediats **IV** resultiert laut den Autoren in der Bildung des Oxidationsprodukts **V**, das durch Eliminierung das Produkt **49** freisetzt und Spezies **I** regeneriert. Die alternative elektrophile Aktivierung des Intermediats **IV** durch die Selenospezies **II** konnte als Reaktionspfad ausgeschlossen werden, da Kontrollexperimente ergaben, dass die direkte Oxidation von Verbindung **IV** durch PIFA viel schneller abläuft als der Übertrag eines Selenoelektrophils. Eine weitere Möglichkeit zur Freisetzung des Produkts besteht in der Bildung des zu Verbindung **II** analogen trifluoracetylierten Selenkations (**V**, ohne PhI). Dieses Szenario wurde von den Autoren nicht diskutiert, erscheint jedoch aufgrund der deutlich höheren Stabilität von Verbindung **II** gegenüber Spezies **I** wahrscheinlicher und würde in der direkten Regenerierung des Elektrophils **II** aus Kation **V** mittels Eliminierung resultieren.

Die entwickelte I^{III} -basierte, selenokatalytische Methodik konnte in nachfolgenden Studien

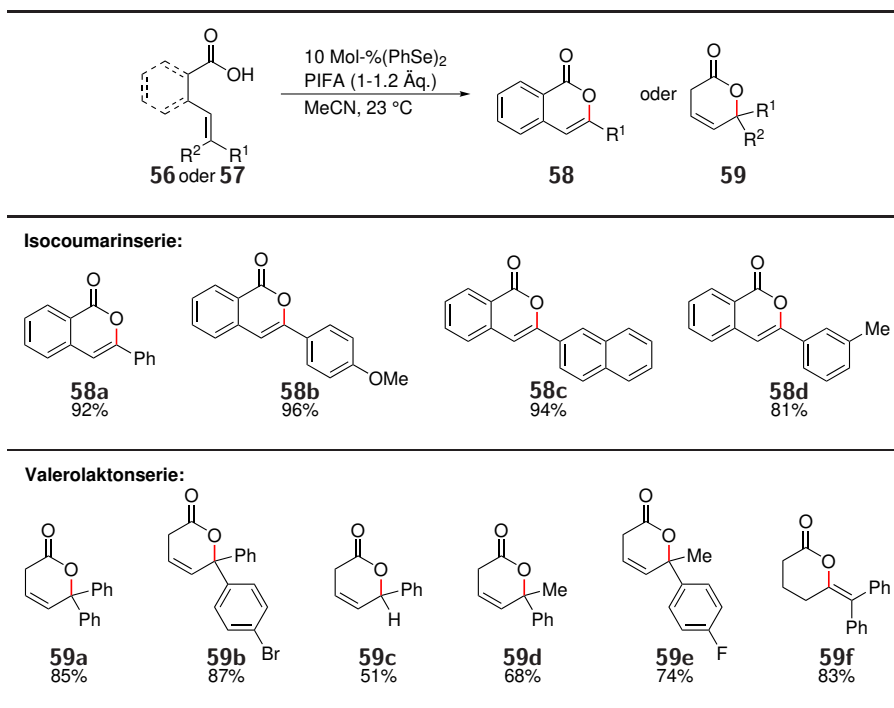


Schema 1.7: Laktonisierung der ungesättigten Carbonsäuren **48** unter Verwendung von PIFA als Oxidationsmittel.^[38,155]

auf die Zyklisierung von Benzoesäurederivaten und γ,δ -ungesättigten Carbonsäuren erweitert werden.^[160,161] Lediglich die Anpassung der Reaktionsbedingungen durch eine Erhöhung der Katalysatorbeladung von 5 Mol-% auf 10 Mol-% war nötig, um eine effektive Zyklisierung zu gewährleisten. Unter diesen optimierten Bedingungen konnten durch oxidative Zyklisierung diverse Isocoumarine^[160] und δ -Valerolaktone^[161] erhalten werden (Tabelle 1.3). In der Isocoumarinserie wurden die Produkte **58** in exzellenten Ausbeuten gebildet, es wurden jedoch ausschließlich Stilbenderivate untersucht, weswegen eine detaillierte Aussage über den Einfluss des Substitutionsmusters auf die Produktbildung nicht möglich ist. Im Kontext der Isocoumarinsynthese wurde neben der Verwendung von Diselenidkatalysatoren auch die Eignung von Disulfiden als Katalysatoren für oxidative Zyklisierungen untersucht.^[160] Obwohl der stöchiometrische Einsatz von Diphenyldisulfid das entsprechende Thiozyklisierungsprodukt in hohen Ausbeuten lieferte, konnte die Freisetzung des Produkts **58** aus dieser Verbindung nicht realisiert werden. Ursächlich hierfür war die Zersetzung des Substrats beim Versuch der oxidativen Entfernung der Schwefeleinheit aus dem Intermediat. In der Valerolaktonserie gelang den Autoren die Zyklisierung einer Reihe 1,1-disubstituierter Alkene.^[161] Als besonders günstig stellte sich die Verwendung 1,1-diarylierter Substrate heraus, wodurch die entsprechenden Produkte **59a** und **59b** in sehr guten Ausbeuten erhalten werden konnten. Der Austausch eines Aryl- durch einen Alkylsubstituenten resultierte in signifikant verminderter Aus-

beute (Tabelle 1.3, **59c–e**), die Regioselektivität blieb von der Variation des Substituenten jedoch unberührt, sodass exklusiv die *6-endo*-Produkte erhalten wurden. Eine vergleichbare Präferenz für die Bildung des sechsgliedrigen Rings konnte bei der Zyklisierung des δ,ϵ -ungesättigten Substrats **57f** zum *6-exo*-Produkt **59f** beobachtet werden. Die alternative Bildung des siebengliedrigen Rings durch *7-endo*-Zyklisierung fand unter den Reaktionsbedingungen nicht statt.^[161]

Tabelle 1.3: Selen- π -Säure-katalysierte Synthese von Isocoumarinen und δ -Valerolaktonen durch die Verwendung von PIFA als terminales Oxidationsmittel nach WIRTH *et al.*^[160,161]



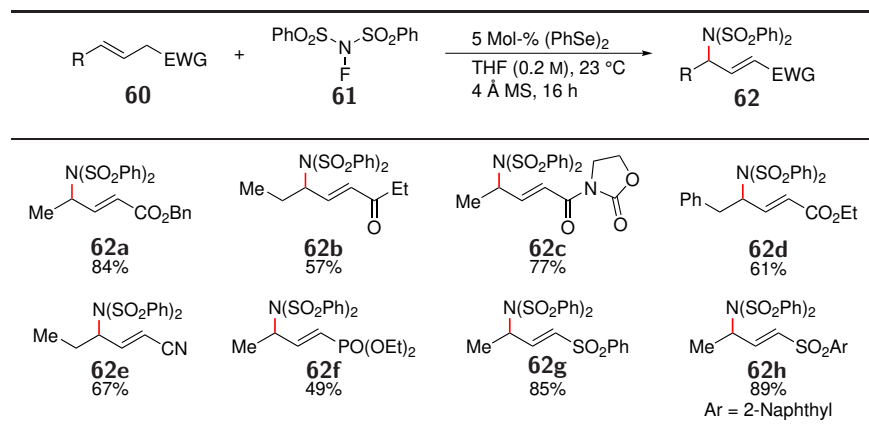
1.2.4.2 *N*-Fluorierte Verbindungen als Oxidationsmittel in der Selen- π -Säure-Katalyse

Analog zu NCS und NBS haben sich *N*-fluorierte Verbindungen als geeignete Oxidationsmittel in der Selen- π -Säure-Katalyse etabliert und stellen heute eine weit verbreitete Klasse an Oxidantien zur selenkatalysierten Alkenfunktionalisierung dar.^[38] Als Oxidationsmittel in der Selen- π -Säure-Katalyse eingeführt wurden diese Verbindungen 2013 von BREDER *et al.* im Kontext der allylischen und vinyllischen Imidierung einfacher Alkene.^[162] Ausgangspunkt dieser Arbeit war die allylische Chlorierung von SHARPLESS *et al.*, bei der aus dem Oxidationsmittel das endogene Nukleophil Chlorid und die für die Eliminierung wichtige Base Succinimid generiert wird.^[71] Das mechanistische Rational zur Realisierung der Imidierung bestand in der Variation des *N*-Haloimid-Oxidationsmittels, sodass nach erfolgter Reduktion ein weniger nukleophiles Halogenid und eine weniger basische Stickstoffkomponente freigesetzt werden. Dies sollte die Rollen der Reaktionsteilnehmer umkehren und die Reaktion des Imids als endogenes Nukleophil ermöglichen, während das Halogenid als Base fungiert. Ausgehend von diesen Überlegungen identifizierten die Autoren *N*-Fluorbenzolsulfonimid (NFSI, **61**) als ideales Oxidationsmittel für selenkatalysierte Alkenfunktionalisierungen.^[162] Unter optimierten Bedingungen konnten durch den Einsatz von 5 Mol-% (PhSe)₂ in Kombination mit 1.0 Äq. NFSI in THF die Alkene **60** in die allylisch imidierten Produkte **62** in Ausbeuten von 49–89% überführt

1 Allgemeiner Teil

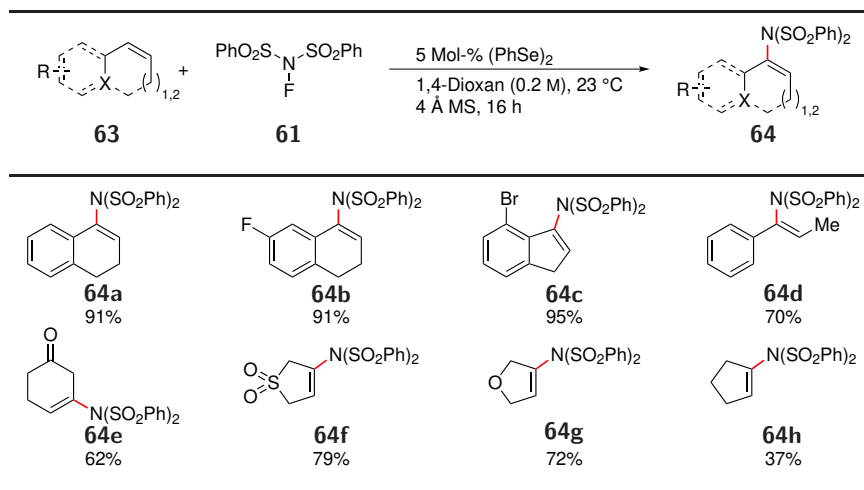
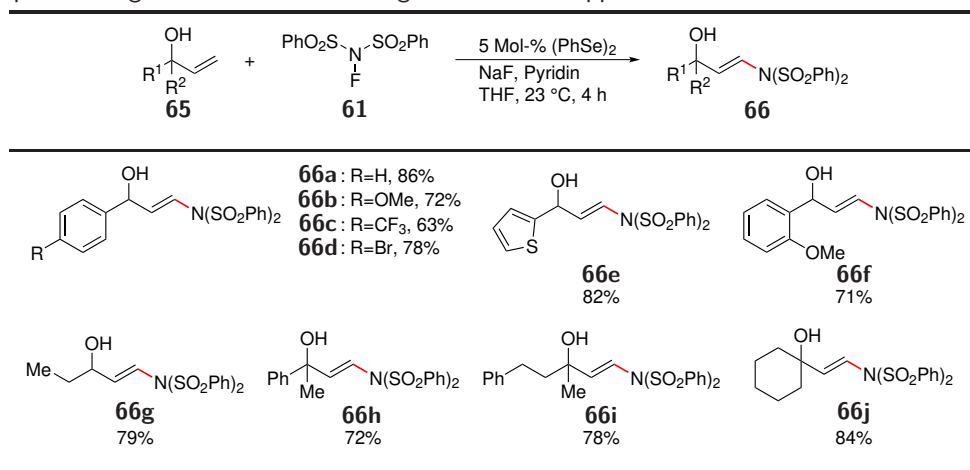
werden (Tabelle 1.4). Die Methodik zeichnete sich durch eine sehr hohe Selektivität zugunsten der *E*-konfigurierten allylischen Produkte und eine große Toleranz funktioneller Gruppen aus. Neben Carbonylverbindungen wurden auch Phosphonate, Nitrile und Sulfone unter den Reaktionsbedingungen toleriert.

Tabelle 1.4: Allylische Imidierung der Alkene **60** unter Verwendung von NFSI als Oxidationsmittel und Stickstoffquelle.^[162]



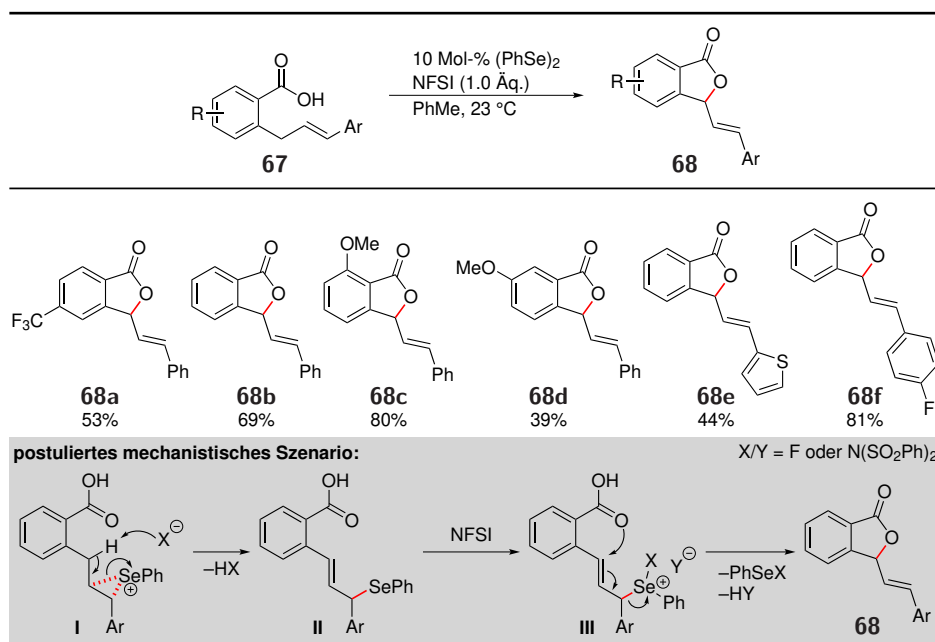
Interessante Beobachtungen machten BREDER und Mitarbeiter bei der Verwendung zyklischer Alkene als Substrate für die Imidierung. Anstelle der erwarteten allylischen Produkte wurden die vinyllische Aza-WACKER-artigen Produkte **64** erhalten. Durch die geringfügige Modifikation der Reaktionsbedingungen konnten verschiedene zyklische Olefine vinyllisch funktionalisiert werden (Tabelle 1.5). Im Fall styrylischer Substrate wurden die Produkte mit exklusiver MARKOVNIKOV-Selektivität erhalten, unabhängig von der Elektronik des aromatischen Kerns. In allen Fällen wurden ausschließlich die vinyllischen Produkte erhalten, was im Rahmen der Selen- π -Säure-Katalyse bis dato eine einmalige Selektivität darstellt. Die Gründe für diesen Wechsel der Selektivität sind nicht vollständig verstanden. Die *Z*-Konfiguration der Doppelbindung konnte von den Autoren als Ursache ausgeschlossen werden, da ein azyklisches, *Z*-konfiguriertes Alken das allylische Produkt **62** lieferte. Zudem wiesen größere Ringsysteme die Tendenz auf, allylische Produkte zu liefern.^[163] Es wird vermutet, dass die Konformation bestimmter zyklischer Substrate ausschlaggebend für die beobachtete Selektivität ist, auf welchem Wege konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden.

Eine Erweiterung der von BREDER *et al.* entwickelten Methode wurde 2015 von ZHAO und Mitarbeitern vorgestellt. Durch die Verwendung allylischer Hydroxygruppen als dirigierende Einheit konnten die Autoren Aza-WACKER-artige Imidierungen azyklischer Alkene unter ansonsten identischen Bedingungen realisieren (Tabelle 1.6).^[164] Die Produkte **66** wurden in guten bis exzellenten Ausbeuten mit hoher Selektivität zugunsten des *anti*-MARKOVNIKOV-Produkts erhalten. Ursächlich für die ungewöhnliche Selektivität ist vermutlich die Koordination der OH-Gruppe auf das Seleniraniumion, wodurch die Funktionalisierung und später die Eliminierung vom terminalen Ende her begünstigt wird.^[164] Die Methode stellt eine wichtige Ergänzung Pd-katalysierter Aza-WACKER-artiger Prozesse dar, bei denen in der Regel MICHAEL-Systeme als Substrate verwendet werden müssen, um *anti*-MARKOVNIKOV-Selektivität zu erzielen.^[165,166] Durch das Weglassen der Base konnten in der Umsetzung α,β -ungesättigte Enale, vermutlich durch Hydrolyse der intermediär gebildeten imidierten Produkte, erhalten werden.^[164]

Tabelle 1.5: Vinylische Imidierung der Alkene **63** unter Verwendung von NFSI als Oxidationsmittel und Stickstoffquelle.^[162]**Tabelle 1.6:** Vinylische Imidierung der Alkene **65** unter Verwendung von NFSI als Oxidationsmittel und Stickstoffquelle und gesteuert durch eine dirigierende OH-Gruppe.^[164]

Neben der intermolekularen Imidierung von Alkenen kann NFSI auch zur Diselenid-katalysierten C–O-Bindungsknüpfung genutzt werden. In diesem Kontext untersuchten BREDER und Mitarbeiter die Zyklisierung der *ortho*-cinnamylierten Benzoesäuren **67** (Schema 1.8).^[167] Entgegen der von WIRTH *et al.* beobachteten MARKOVNIKOV-Selektivität bei der Zyklisierung von Carbonsäuren^[160,161] erhielten BREDER *et al.* nicht die erwarteten Isocoumarine, sondern die Isobenzofuranone **68** als Produkte. Die Bildung dieser für die Naturstoffchemie wichtigen Verbindungsklasse^[168] resultiert formal aus der für Selen- π -Säure-Katalyse ungewöhnlichen C(*sp*³)-H-Funktionalisierung einer allylischen C–H-Bindung, was bisher nur in wenigen Fällen für einzelne Substrate beobachtet wurde.^[52,153] Die Isobenzofuranone **68** konnten durch Verwendung von 10 Mol-% (PhSe)₂ und 1.0 Äq. NFSI in 39–81% Ausbeute erhalten werden, die Produktbildung war jedoch stark abhängig vom Substitutionsmuster und den elektronischen Eigenschaften der verwendeten Substrate.^[167] So konnte das Produkt **68c** in sehr guten 80% Ausbeute erhalten werden, wohingegen das in der 6-Position methoxylierte Analogon **68d** nur in 39% Ausbeute isoliert wurde. Einen ähnlich starken

Einfluss hatten die Substituenten am Cinnamylteil des Substrats. Das postulierte mechanistische Szenario für die Bildung der ungewöhnlichen $C(sp^3)$ -H-Funktionalisierungsprodukte beginnt mit dem Seleniraniumion **I** (Schema 1.8, unten). Anstelle des üblichen nukleophilen Angriffs findet eine Eliminierung statt, die in der Bildung des Allylselenids **II** resultiert. Dieses wird durch NFSI zu Spezies **III** oxidiert und mittels S_N2' -Reaktion in das Produkt **68** überführt. Ein ähnlicher Mechanismus wurde von SHARPLESS für die Bildung allylischer Chloride aus Allylseleniden vorgeschlagen.^[52]



Schema 1.8: Bildung der Isobenzofuranone **68** mittels $C(sp^3)$ -H-Funktionalisierung einer allylischen C–H-Bindung.^[167]

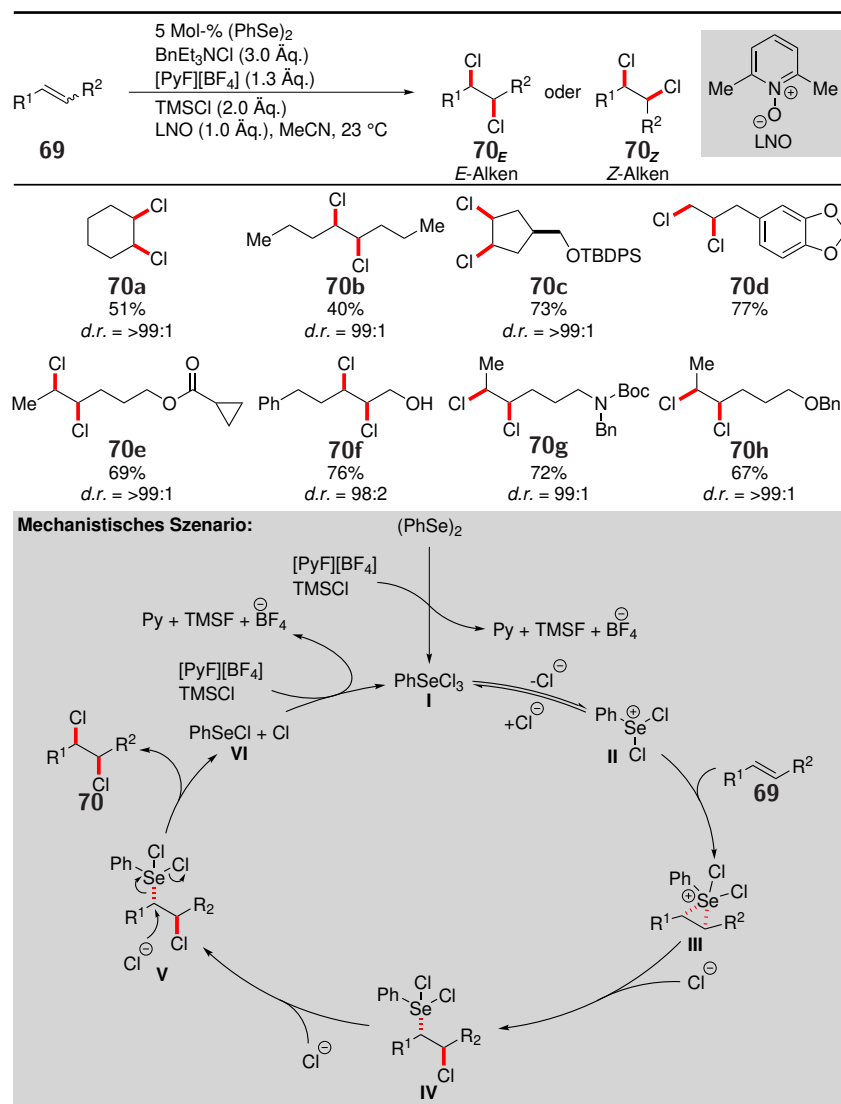
Eine Weiterentwicklung der für die Selen- π -Säure-Katalyse zur Verfügung stehenden Oxidationsmittel gelang 2014 DENMARK *et al.* im Rahmen einer bahnbrechenden Arbeit zur 1,2-*syn*-Dichlorierung nichtaktiver Alkene.^[169] Dieses Strukturmotiv ist als integraler Bestandteil vieler mariner Naturstoffe von großem synthetischem Interesse,^[170–173] der Aufbau von 1,2-*syn*-Dichloriden unter oxidativen Bedingungen stellt aber immer noch eine große Herausforderung dar.^[19–21] Darüber hinaus gibt es nur wenige Beispiele, die den Einsatz von nukleophilem Chlorid zur Dichlorierung von Olefinen erlauben. Dies ist, trotz der großen Fortschritte bei der Entwicklung elektrophiler Chlorquellen, im Hinblick auf Verfügbarkeit und Handhabbarkeit von großem Interesse.^[19,174] Aufbauend auf den allylischen Chlorierungen von SHARPLESS^[52,71] und TUNGE^[153] strebten DENMARK und Mitarbeiter eine selenokatalytische Lösung dieses Syntheseproblems an.^[169] Ihr Ansatz bestand in der Kombination der Selenochlorierung mit Se^{IV} -Verbindungen^[55,72] und der Chlodeselenierung aus den resultierenden Addukten,^[55,73,74] was aufgrund der Stereospezifität beider Teilprozesse in einem *syn*-dichlorierten Produkt resultieren sollte. Beide Reaktionen sind unter stöchiometrischen Bedingungen literaturbekannt, eine katalytische Umsetzung konnte bisher jedoch nicht realisiert werden. Besonders der zweite Reaktionsschritt ist von großer Wichtigkeit, um die Substitution der Seleneinheit durch Chlorid gegenüber der konkurrierenden Dehydrodeselenierung zu begünstigen. Bisherige Berichte über verwandte Chlorierungsreaktionen lassen vermuten, dass das Vorhandensein einer Se^{IV} -Spezies im Selenofunktionalisierungsinter-

1.2 Chalkogenverbindungen in der oxidativen Funktionalisierung von Alkenen

mediat ausschlaggebend ist, um die Chlorodeselenierung zu ermöglichen und die allylische Chlorierung zu unterbinden (vgl. Schema 1.2).^[71,153] In diesem Hinblick von entscheidender Bedeutung für die Realisierung einer selenokatalytischen *syn*-Dichlorierung war die Wahl des Oxidationsmittels. Da bisherige Oxidantien nur zu monochlorierten Produkten führen^[71] oder konkurrierende endogene Nukleophile freisetzen,^[162,164,167] mussten DENMARK *et al.* ein neues Oxidationsmittel finden, das (1) hochgradig chemoselektiv den Selenkatalysator oder das Intermediat oxidiert und nicht das Alken oder Chlorid, (2) keine endogenen Nukleophile freisetzt, die eine mit Chlorid vergleichbare Reaktivität aufweisen, und das (3) in der Lage ist, das Selenofunktionalisierungsprodukt zu einer Se^{IV}-Spezies aufzuoxidieren und die Substitution zu initiieren. Unter Berücksichtigung dieser Kriterien identifizierten DENMARK und Mitarbeiter *N*-Fluorpyridiniumtetrafluorborat ([PyF][BF₄]) als geeignetes Oxidationsmittel.^[169] Diese Verbindung zeichnet sich dadurch aus, dass sie neben dem schlechten Nukleophil Fluorid ein im Vergleich zu den Imidanionen (vgl. NCS, NBS und NFSI) weit weniger reaktives, neutrales Pyridin freisetzt.

Die Verwendung von 1.3 Äq. [PyF][BF₄] und 5 Mol-% (PhSe)₂ zusammen mit einer Kombination aus BnEt₃NCl und TMSCl ermöglichte die vicinale *syn*-Dichlorierung einer Reihe einfacher Alkene (Schema 1.9). TMSCl ist als Quelle exogenen Chlorids zusätzlich zu BnEt₃NCl nicht zwingend erforderlich, verhindert aber durch das Binden des gebildeten Fluorids unerwünschte Nebenreaktionen durch dieses Halogenid. Die Produkte **70** wurden unabhängig von der Doppelbindungskonfiguration mit sehr hoher Diastereoselektivität in Ausbeuten von 37-91% erhalten. *E*-konfigurierte Alkene lieferten *syn*-dichlorierte Produkte, wohingegen der Einsatz von *Z*-Alkenen zur Bildung der *anti*-dichlorierten Derivate führte. Neben unfunktionalisierten Olefinen wurden auch diverse funktionelle Gruppen, wie zum Beispiel Ether, Ester, Acetale, Imide, Carbamate und ungeschützte Alkohole unter den Reaktionsbedingungen toleriert. Lediglich der Einsatz konjugierter, 1,1-disubstituierter oder elektronenziehend substituierter Alkene, sowie die Anwesenheit konkurrierender intramolekularer Nukleophile im Substrat verhinderten eine effiziente Produktbildung. Besonders sterischer Druck in allylischer Position wirkte sich negativ auf die Funktionalisierung aus, ein Phänomen, das auch bei anderen selenkatalysierten Alkenfunktionalisierungen beobachtet wurde.^[175] Der vorgeschlagene Mechanismus beginnt mit der Oxidation des Diselenid-Präkatalysators zur chlorierten Se^{IV}-Spezies **I**. Durch die reversible Dissoziation eines Chlorids entsteht die extrem elektrophile kationische Spezies **II**, die mit dem Substrat das Seleniraniumion **III** bildet. Ringöffnung von Verbindung **III** liefert die bekannte Se^{IV}-Spezies **IV**,^[55,72] die durch die anschließende Chlorodeselenierung^[73,74] das Produkt **70** und PhSeCl freisetzt. Die Reoxidation von PhSeCl zu Verbindung **I** schließt den Katalysezyklus. Alternativ zu dieser Hypothese bestünde auch die Möglichkeit der direkten Addition von PhSeCl an das Alken. Das Schlüsselintermediat **IV** würde in diesem Szenario durch die Oxidation des Selenochlorierungsprodukts gefolgt von der Koordination zweier Chloride gebildet werden.^[169] Der beobachtete geschwindigkeitssteigernde Effekt des Lutidin-*N*-oxids (LNO) ist mechanistisch bisher noch nicht verstanden. Eine Ursache könnte die Stabilisierung der kationischen Spezies **II** oder **III** sein, was der LEWIS-Basen-Aktivierung von Selenelektrophilen^[18] (vgl. Schema 1.3) oder der Stabilisierung von Sulfeniumkationen vergleichbar wäre.^[176-178]

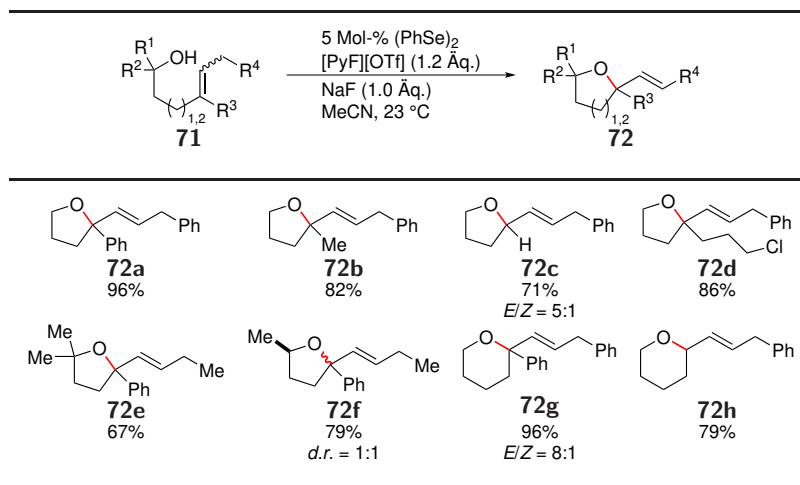
Der Einsatz von *N*-Fluorpyridiniumverbindungen als Oxidationsmittel selenkatalysierter Umsetzungen wurde in der Folge von ZHAO *et al.* im Hinblick auf ein breiteres Spektrum an Substraten und Nukleophilen erweitert. Durch die Verwendung von 1.2 Äq. [PyF][OTf] in Kombination mit 5 Mol-% (PhSe)₂ konnten die 5-*exo*- und 6-*exo*-Zyklisierung verschiedener Alkenole realisiert wer-



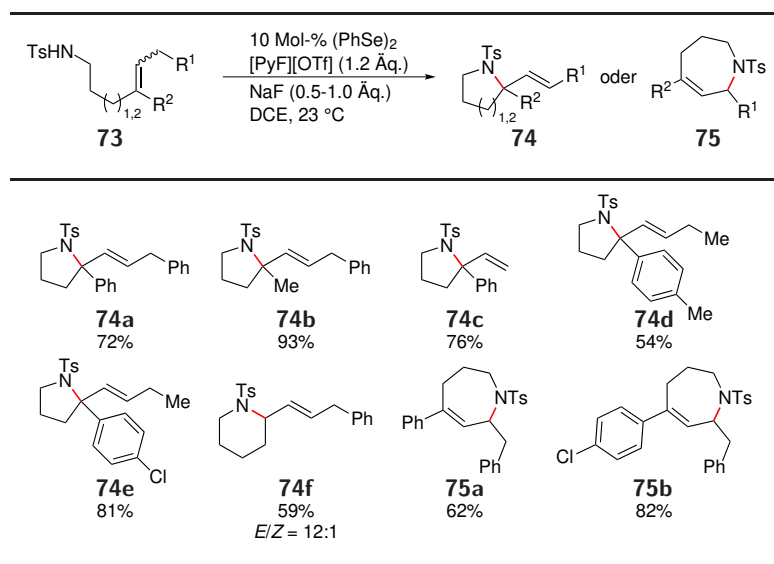
Schema 1.9: Selenkatalysierte *syn*-Dichlorierung von *E*- und *Z*-Alkenen nach DENMARK *et al.*^[169]

den. Andere in der Selenchemie übliche Oxidationsmittel, wie zum Beispiel PIFA, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Selectfluor oder NFSI, lieferten gar keine oder geringere Ausbeuten als das Pyridiniumsalz.^[179] Die Zugabe von NaF als HF-Fänger war essentiell um eine effektive Produktbildung zu gewährleisten. Unter optimierten Bedingungen konnten die Furane und Pyrane **72** in sehr guten Ausbeuten und mit exzellenter MARKOVNIKOV-Selektivität erhalten werden. Lediglich die Diastereoselektivität der Reaktion bei der Verwendung sekundärer Alkohole konnte nicht gesteuert werden (Tabelle 1.7, **72f**). Mit zunehmender sterischer Hinderung der Alkoholfunktion nahm die isolierte Ausbeute der Produkte ab, aber selbst das aus dem tertiären Alkohol **71e** gebildete Furan **72e** konnte in 67% Ausbeute erhalten werden.

Zusätzlich zur Zyκλοetherifizierung eignete sich die Methode auch für die Zyκλοamidiernug ungesättigter Tosylamide (Tabelle 1.8).^[179] Lediglich die Katalysatorbeladung und das Lösungsmittel mussten modifiziert werden, um eine effektive Zyklusierung der Substrate **73** zu gewährleisten. Die Pyrrolidine **74a–e** konnten in guten Ausbeuten als reine MARKOVNIKOV-Produkte erhalten werden und auch die Zyklusierung eines ϵ,ζ -ungesättigten Substrats führte zur Bildung des erwar-

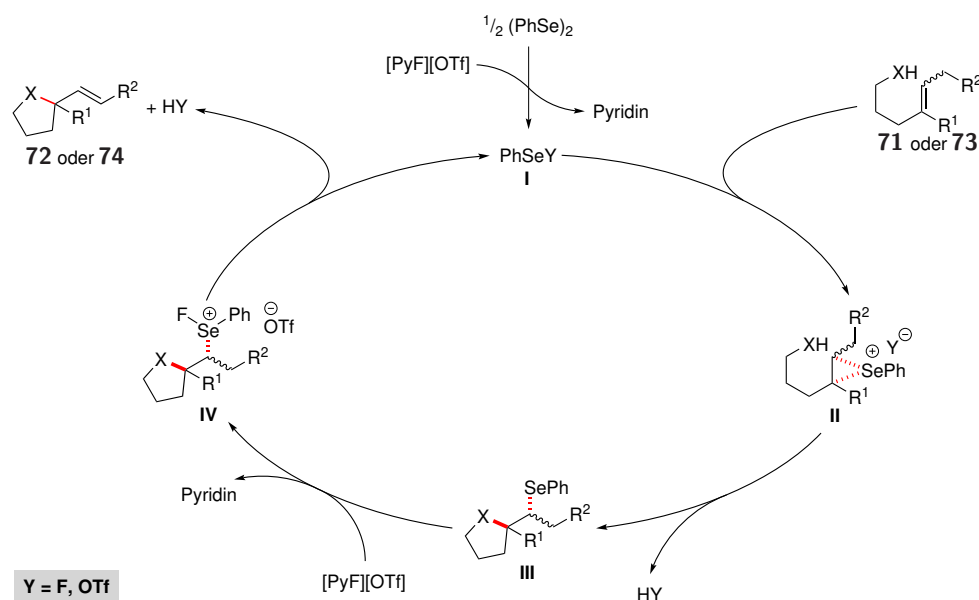
Tabelle 1.7: Intramolekulare allylische Etherifizierung unter Verwendung von [PyF][OTf] als Oxidationsmittel.^[179]

teten Piperidins **74f**. Einen interessanten Wechsel der Chemo Selektivität konnten ZHAO *et al.* bei der Halbierung der eingesetzten Menge an Base beobachten. Entgegen der erwarteten Piperidine lieferten die ϵ,ζ -ungesättigten Amide **73g,h** bei der Verwendung von 0.5 Äq. NaF die Tetrahydroazepine **75a,b** als Produkte einer 7-*endo*-Zyklisierung. Die Autoren vermuten eine der Zyklisierung nachgeschaltete BRÖNSTED-Säure-katalysierte Isomerisierung der entsprechenden Piperidine zu den Azepinen als ursächlich für die beobachtete Selektivität.^[179]

Tabelle 1.8: Intramolekulare allylische Amidierung unter Verwendung von [PyF][OTf] als Oxidationsmittel.^[179]

Neben der Untersuchung der Substratbreite der Umsetzung führten ZHAO und Mitarbeiter eine Reihe mechanistischer Experimente zum besseren Verständnis der zugrundeliegende Elementarschritte der Reaktion durch.^[179] In ¹⁹F- und ⁷⁷Se-NMR-Experimenten einer äquimolaren Mischung von (PhSe)₂ und [PyF][OTf] konnten die Autoren eine neugebildete Selenespezies beobachten, bei

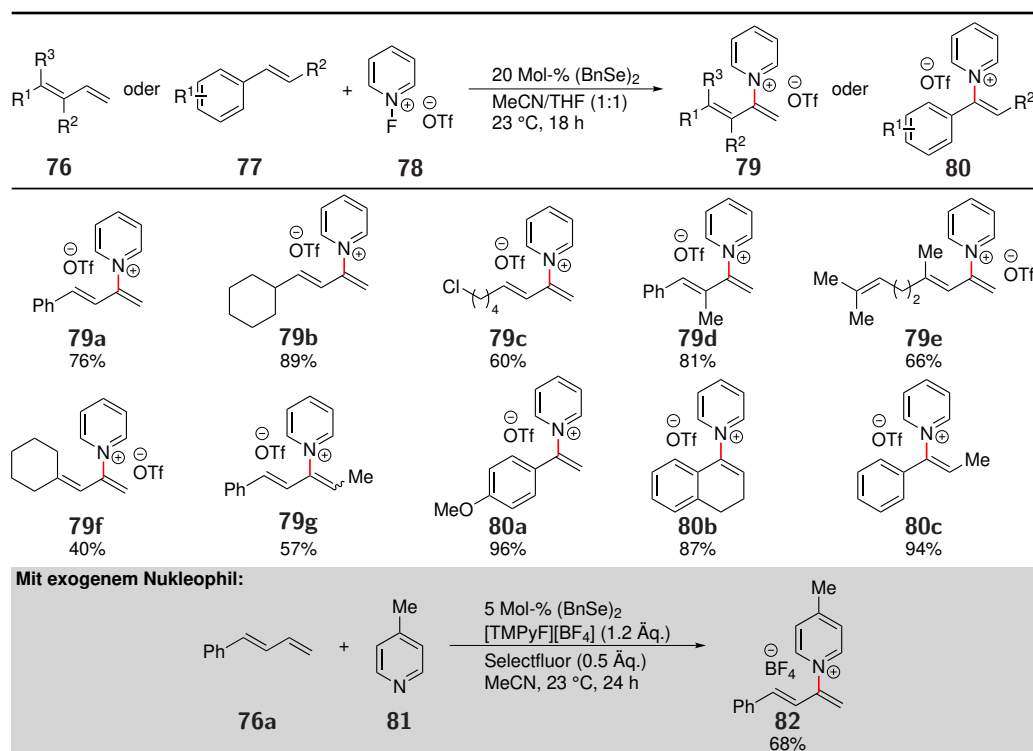
der es sich vermutlich um PhSeF handelt. Unterstützt wird diese Annahme durch die ^{77}Se chemische Verschiebung von $\delta = 1440.6$ ppm und den Vergleich mit chemischen Verschiebungen ähnlicher Verbindungen.^[180] Wurde zu diesem *in situ* erzeugten Reagenz ein Alken hinzugefügt, konnte das Selenofunktionalisierungsprodukt **III** (Schema 1.10) in 61% Ausbeute erhalten werden, was die Annahme der Bildung von PhSeF weiter unterstützt. Auch die Freisetzung des Produkts aus Spezies **III** wurde von ZHAO *et al.* eingehender untersucht. Zusätzlich zur direkten Oxidation durch [PyF][OTf] besteht die Möglichkeit der Übertragung eines Selenoelektrophils (z.B. PhSeF) zur Aktivierung des Selenatoms für die anschließende Eliminierung. Um zwischen diesen Szenarien zu differenzieren, führten die Autoren eine Reihe an Versuchen zur Eliminierung der Seleneinheit unter Einsatz verschiedener Selenoelektrophile und [PyF][OTf] durch. Lediglich bei der Verwendung von [PyF][OTf] konnte das Produkt erhalten werden. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse, wurde folgender Mechanismus postuliert (Schema 1.10). Die initiale Oxidation des Diselenid-Präkatalysators generiert die elektrophile Selenpezies **I**, die über das Seleniraniumion **II** und intramolekulare Zyklisierung das Selenofunktionalisierungsintermediat **III** liefert. Die direkte Oxidation dieser Spezies durch [PyF][OTf] führt zur Bildung des Oxidationsprodukts **IV**, das durch Eliminierung die Produkte **72** und **74** freisetzt und Spezies **I** regeneriert.



Schema 1.10: Vorgeschlagener Mechanismus für die intramolekulare Etherifizierung und Amidierung nach ZHAO *et al.*^[179]

N-Fluorpyridiniumverbindungen eignen sich neben Halogenierungen und intramolekularen Umsetzungen zusätzlich als Oxidationsmittel für intermolekulare Funktionalisierungen, sowohl mit endogenem als auch mit exogenem Nukleophil. Beides konnte von ZHAO *et al.* 2017 mit der intermolekularen Pyridinierung von 1,3-Dienen und einfachen Alkenen demonstriert werden (Schema 1.11).^[181] Als Katalysator dieser Umsetzung dienten 20 Mol-% Dibenzylselenid ((BnSe)₂) in Kombination mit [PyF][OTf] als Oxidationsmittel. Die hohe Katalysatorbeladung war bedingt durch die Verwendung des benzylsubstituierten Diselenids, da dieses unter oxidativen Bedingungen ein weitaus höheres Maß an Zersetzung aufwies als die analogen Arylderivate. Die Produkte **79** und **80** wurden in Ausbeuten von 40–96% als Trifluormethansulfonate erhalten. Im Fall

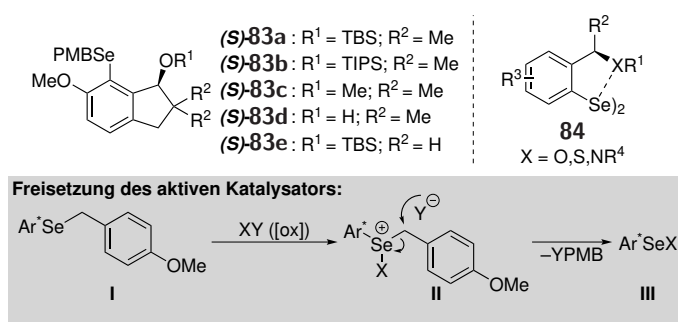
der 1,3-Diene fand die Pyridinierung ausschließlich an der terminalen Doppelbindung des Diens mit hoher MARKOVNIKOV-Selektivität statt, was eine orthogonale Regioselektivität gegenüber der bei metallkatalysierten Verfahren beobachteten *anti*-MARKOVNIKOV-Selektivität darstellt.^[182–186] Die gleiche MARKOVNIKOV-Selektivität wurde bei der Verwendung der Alkene **77** beobachtet. Substrate, die neben der Dieneinheit noch ein isoliertes Alken aufwiesen, wurden bevorzugt am Dien funktionalisiert, ohne dass ein negativer Effekt auf die Produktbildung festgestellt werden konnte (Schema 1.11, **79e**). Lediglich die Erhöhung des sterischen Drucks in der 4-Position des Diens oder die Einführung eines Substituenten an der terminalen Position des Diens resultierten in verminderten Ausbeuten. Während der Optimierung stellten die Autoren fest, dass bei der Verwendung *o,o'*-disubstituierter Pyridiniumsalze keine Produktbildung stattfindet, vermutlich aufgrund der sterischen Abschirmung des nukleophilen Elektronenpaares am Stickstoffatom. Dieser Effekt konnte ausgenutzt werden, um intermolekulare Pyridinierungen mit exogenen Nucleophilen zu realisieren.^[181] Anstelle des unsubstituierten Pyridiniumsalzes **78** wurde *N*-Fluor-2,4,6-trimethylpyridiniumtetrafluorborat ([TMPyF][BF₄]) als Oxidationsmittel eingesetzt. Unter diesen Bedingungen konnte 4-Methylpyridin (**81**) als Nucleophil verwendet und das Produkt **82** in 68% Ausbeute erhalten werden (Schema 1.11, unten). Dieses Ergebnis ist eines der wenigen Beispiele für eine intermolekulare Funktionalisierung mit exogenem Nucleophil und zeigt, dass eine generelle Lösung des Problems intermolekularer Umsetzungen mit exogenen Nucleophilen in der Selen- π -Säure-Katalyse durch den Einsatz sterisch gehinderter *N*-Fluorpyridiniumoxidantien eventuell möglich ist.



Schema 1.11: Intermolekulare Pyridinierung von 1,3-Dienen und Alkenen unter Verwendung von [PyF][OTf] als Oxidationsmittel und Beispiel einer Pyridinierung mit exogenem Nucleophil nach ZHAO *et al.*^[181]

In einer bahnbrechenden Studie gelang MARUOKA *et al.* 2016 die erste hochgradig stereos-

elektive selenkatalysierte Alkenfunktionalisierung. Aufbauend auf ihren Studien über chirale Thiylradikale für Carbozyklisierungsreaktionen unter radikalischen Bedingungen^[187] identifizierten die Autoren das Indan-abgeleitete Selenid **83a** als geeigneten Präkatalysator für die oxidative Zyklisierung der ungesättigten Carbonsäuren **85** zu den enantiomerenangereicherten γ -Butyrolaktonen **86**.^[152] Schlüssel zum Erfolg der enantioselektiven Zyklisierung war ein genaues Katalysatordesign. Die Autoren vermuteten, dass die klassisch verwendeten chiralen, LEWIS-basischen Seitengruppen^[141,147,148,188] nicht ausreichend stark mit dem Selenzentrum wechselwirkten um bei Raumtemperatur eine hohe Stereoinduktion zu erzielen.^[152] Ihr Ansatz war die zusätzliche Installation eines sterisch anspruchsvollen Substituenten in der Nähe des Selenatoms, um eine größere Starrheit der chiralen Umgebung zu erreichen. Aus synthetischen Gründen wählten die Autoren das 4-Methoxybenzylselenid **83a** als Präkatalysator, das unter oxidativen Bedingungen durch Abspaltung der Methoxybenzylgruppe den aktiven Katalysator freisetzt (Schema 1.12).

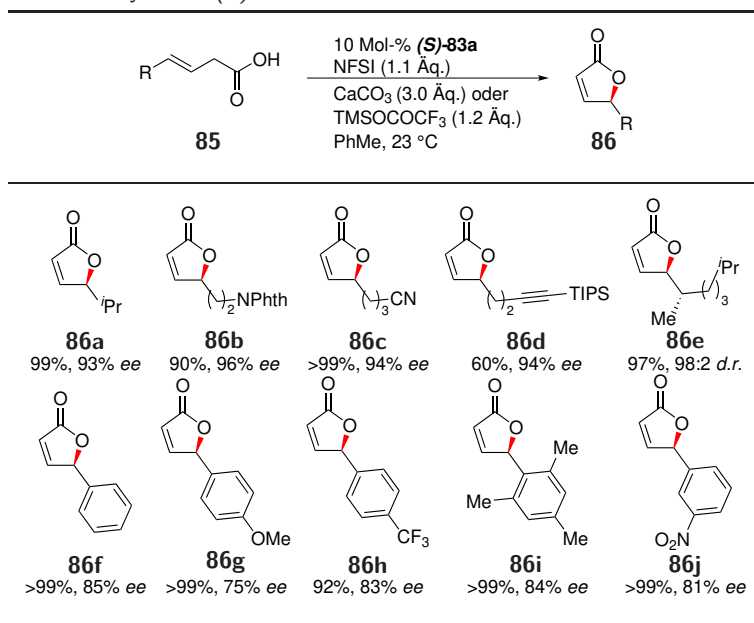


Schema 1.12: Katalysatordesign für einen chiralen Selenkatalysator nach MARUOKA *et al.* und Vergleich mit bisherigen chiralen Katalysatoren (oben) sowie die Freisetzung des aktiven Katalysators aus dem Präkatalysator **83** unter oxidativen Bedingungen.^[152]

Im Rahmen der Optimierung des Katalysatorsystems identifizierten die Autoren NFSI als optimales Oxidationsmittel, um mit 10 Mol-% des Präkatalysators (*S*)-**83a** und 3.0 Äq. CaCO₃ eine effektive und enantioselektive Zyklisierung zu ermöglichen (Tabelle 1.9). Eine große Auswahl β,γ -ungesättigter Carbonsäuren konnte unter diesen Bedingungen mit sehr guten Ausbeuten und exzellenten Enantiomerenüberschüssen in die Laktone **86** überführt werden. Verschiedene funktionelle Gruppen, wie zum Beispiel Imide, Nitrile und sogar Alkine wurden in der Reaktion toleriert. Bei styrylischen Substraten musste anstelle von CaCO₃ TMSOCOFCF₃ als Base verwendet werden um zufriedenstellende Enantioselektivitäten zu erhalten. Die Autoren spekulierten, dass Trifluoracetat als Gegenion für die aktive Katalysatorspezies (vgl. Schema 1.12, **III**) entscheidend ist um in dieser Substratklasse eine hohe Stereoinduktion zu erzielen. Die beeindruckende Selektivität des Systems von MARUOKA *et al.* konnte mit der Synthese des Produkts **86f** weiter unter Beweis gestellt werden. Durch die Verwendung von Katalysator (*S*)-**83a** lieferte die Zyklisierung der Säure (*S*)-**85e** das Laktone (*S,S*)-**86e** in 97% Ausbeute mit einem Diastereomerenüberschuss von 98:2. Der enantiomere Katalysator (*R*)-**83a** lieferte das diastereomere Produkt (*R,S*)-**86e** in 81% Ausbeute und einem Diastereomerenverhältnis von 97:3. Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll, dass das aufgebaute Stereozentrum unabhängig von der Konfiguration benachbarter Gruppen und ohne Abnahme der Stereoinduktion vollständig kontrolliert werden kann.

1.2 Chalkogenverbindungen in der oxidativen Funktionalisierung von Alkenen

Tabelle 1.9: Intramolekulare enantioselective Laktonisierung der ungesättigten Carbonsäuren **85** unter Verwendung des chiralen Präkatalysators (*S*)-**83a**.^[152]



2 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Wie im vorangegangenen Kapitel dargelegt, spielt bei der Entwicklung Selen- π -Säure-katalysierter Umsetzungen die Natur des Oxidationsmittels eine zentrale Rolle. Besonders im Kontext intermolekularer Alkenfunktionalisierungen diktiert das verwendete Oxidationsmittel durch die Freisetzung endogener Nucleophile oftmals die Natur der neu aufgebauten Funktionalität. Vor dem Beginn dieser Arbeit waren im Fall intermolekularer Umsetzungen unter Verwendung selenkatalysierter Strategien hauptsächlich Halogenierungsreaktionen bekannt, bei denen das nucleophile Halogenid aus dem Oxidationsmittel freigesetzt wird.^[71,153,154,169] Die einzige Ausnahme zu dieser Regel stellte der Einsatz von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ als Oxidationsmittel dar, dessen Verwendung neben vielen intramolekularen Umsetzungen^[93,189] auch in intermolekularen Funktionalisierungen erfolgreich war.^[94,151] Die geringe Toleranz funktioneller Gruppen, verbunden mit der schlechten Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln, haben eine Generalisierung der $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -basierten Selenkatalyse bislang jedoch verhindert.

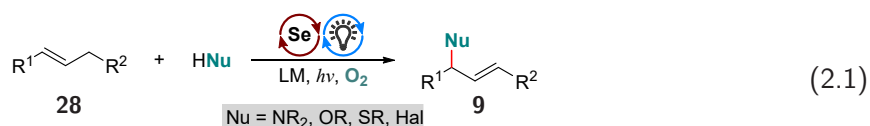
Vor diesem Hintergrund war es Ziel des Promotionsvorhabens, ein breit anwendbares Selen- π -Säure-Katalysekonzept zu entwickeln, das den Einsatz *exogener* Nucleophile ermöglicht. Neben intramolekularen Umsetzungen, lag der Fokus besonders auf der Etablierung eines Konzepts zur intermolekularen, selenkatalysierten Alkenfunktionalisierung mit exogenen Nucleophilen. Aufgrund der Konkurrenz exogener und endogener Nucleophile, war die Untersuchung der Wechselwirkung von Diselenidkatalysator und Oxidationsmittel im Rahmen dieser Arbeit von zentraler Bedeutung.

Als ein erster Schritt sollte die Anwendungsbreite der von BREDER *et al.* entwickelten NFSI-basierten C–N-Bindungsknüpfung erweitert werden.^[162] Von besonderem Interesse in diesem Kontext war der Einsatz exogener, intramolekularer Nucleophile in Kombination mit NFSI, wodurch nähere Erkenntnisse über die Konkurrenz des endogenen Imids mit exogenen Nucleophilen gewonnen werden sollten. Anschließend sollte die Eignung von NFSI als Oxidationsmittel in intermolekularen, selenkatalysierten Umsetzungen untersucht werden, mit dem Ziel, exogene Nucleophile in das Edukt zu integrieren. Neben der Knüpfung von C–N-Bindungen war auch der Aufbau allylischer C–O-, C–S- und C–Hal-Bindungsmotive von Interesse, um die Anwendungsbreite der Selen- π -Säure-Katalyse im Kontext komplexerer Synthesprobleme zu erweitern.

In einem parallelen Projekt sollte dem Oxidationsmittel an sich nähere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Zu Beginn des Promotionsvorhabens war im Kontext der Selen- π -Säure-Katalyse lediglich der Einsatz von Oxidationsmitteln bekannt, die infolge der Oxidation des Diselenids starke, endogene Nucleophile freisetzen, keine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen besitzen, nicht leicht handhabbar sind oder nur eine geringe Atomökonomie^[190] aufweisen. Dies limitierte die Anwendungsbreite besonders bei intermolekularen Umsetzungen auf einige wenige Nucleophile.^[38] Ziel dieses Teilprojekts war die Entwicklung eines neuartigen selenbasierten Katalysekonzepts, das auf der Verwendung eines leicht handhabbaren, atomökonomischen und kostengünstigen Oxidationsmittels beruht, aus dem keine ausreichend reaktiven endogenen Nucleophile freigesetzt werden

2 Zielsetzung und Aufgabenstellung

und das folglich die Etablierung einer selenokatalytischen und generellen Methodik zur inter- und intramolekularen Funktionalisierung einfacher Alkene mit exogenen Nucleophilen ermöglicht. Basierend auf diesen Kriterien wurde molekularer Sauerstoff als Oxidationsmittel der Wahl identifiziert. Ausgangspunkt für die Realisierung einer solchen Selen-Oxidase-Katalyse sollten Arbeiten von PANDEY *et al.* sein, die durch den Einsatz von Photoredoxkatalysatoren die generelle Nutzbarkeit von O₂ als terminaler Elektronenakzeptor in selenvermittelten Alkenfunktionalisierungen unter stöchiometrischen Bedingungen zeigen konnten.^[191–193] Zu Beginn dieser Arbeit existierte jedoch keine Methodik, die den Einsatz von O₂ als Oxidationsmittel in Selen- π -Säure-katalysierten Umsetzungen ermöglicht. Zusätzlich waren die Bedingungen zur Generierung elektrophiler Selenspezies mittels Photoredoxchemie sehr harsch (z.B. UV-Bestrahlung) und sollten für die Anwendung in der Selen- π -Säure-Katalyse zum Beispiel durch die Nutzung von energieeffizienten LED-Lichtquellen, die im sichtbaren Wellenlängenbereich emittieren, abgemildert werden. Durch die erfolgreiche Entwicklung einer selenbasierten Oxidase-Katalyse sollte der Einsatz vielfältiger exogener Nucleophile in inter- und intramolekularen Alkenfunktionalisierungen ermöglicht werden, bei gleichzeitig deutlicher Verbesserung der Nachhaltigkeit der Selen- π -Säure-Katalyse durch das Einsparen eines zusätzlichen Oxidationsmittels (Gleichung 2.1).



Zusätzlich zu den synthetischen Aufgabenstellungen, spielte auch die Untersuchung des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus Selen- π -Säure-katalysierter Alkenfunktionalisierungen eine wichtige Rolle innerhalb des Promotionsvorhabens. Zu Beginn dieser Arbeit gab es nur wenige Erkenntnisse über die Elementarschritte selenbasierter Alkenmodifikationen^[39,134,135,148] und viele der mechanistischen Experimente wurden unter stöchiometrischen Bedingungen durchgeführt. Ziel der mechanistischen Untersuchungen war das Erlangen eines auf experimentellen Befunden fußenden Bildes der zugrundeliegenden Elementarschritte selenbasierter Alkenfunktionalisierungen unter katalytischen Bedingungen. Besonders das Wechselspiel des Diselenidkatalysators mit dem eingesetzten Oxidationsmittel sollte detailliert untersucht werden, da dieser Teilschritt als zentraler Aspekt selenkatalysierter Umsetzungen angenommen wurde. Die erhaltenen Erkenntnisse sollten in zukünftigen Alkenfunktionalisierungen helfen, die Bedingungen präziser auf die Bedürfnisse von Substrat, Nucleophil und Katalysator abstimmen zu können.

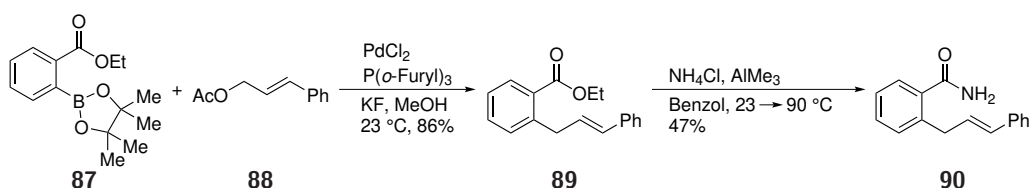
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Selenkatalysierte intramolekulare Aminierung zur Synthese von Indolen

3.1.1 Voruntersuchungen zur Indolbildung

Aufbauend auf den Studien von BREDER *et al.* zur intermolekularen Imidierung^[162] und intramolekularen Acyloxylierung von Alkenen^[167] sollte das auf der Verwendung von NFSI basierende Katalysekonzept weiterentwickelt werden. Der Fokus lag auf der Entwicklung von Reaktionsbedingungen, die den Einsatz exogener Nucleophile ermöglichen. Von besonderem Interesse war die Ausarbeitung selenkatalysierter, intermolekularer Aminierungsprotokolle mit exogenem Nucleophil, da diese Reaktionen im Bereich der Selenkatalyse bisher nicht realisiert werden konnten. Als ersten Schritt hin zu diesem Ziel wurden intramolekulare Aminierungen mit exogenem Nucleophil durchgeführt, um ein größeres Verständnis der Reaktivität von NFSI in Umsetzungen mit exogenem Nucleophil zu erhalten. Darüber hinaus sollte untersucht werden, welche Stickstoffquellen hinsichtlich ihrer Reaktivität kompatibel mit der Selen- π -Säure-Katalyse sind.

Als erstes Testsubstrat einer intramolekularen, selenkatalysierten C–N-Bindungsknüpfung wurde das zu den Benzoesäuren **67** (vgl. Schema 1.8) analoge Benzamid **90** gewählt. Die Synthese von Verbindung **90** erfolgte in zwei Stufen ausgehend von der Boronsäure **87** (Schema 3.1). Der allylierte Ester **89** wurde durch Umsetzung der Boronsäure **87** mit Cinnamylacetat (**88**) in einer Pd-katalysierten TSUJI-TROST-Reaktion in sehr guten 86% Ausbeute erhalten.^[194] Die nachfolgende Überführung des Esters in das Amid **90** gelang unter herkömmlichen Bedingungen nicht. Weder methanolische noch wässrige Ammoniaklösungen ergaben das gewünschte Produkt, unabhängig vom verwendeten Aktivator.^[195–197] Erst der Einsatz eines aus NH_4Cl und AlMe_3 *in situ* erzeugten Aluminiumamidreagenzes ergab das Amid **90** in einer mäßigen Ausbeute von 47%.^[198]

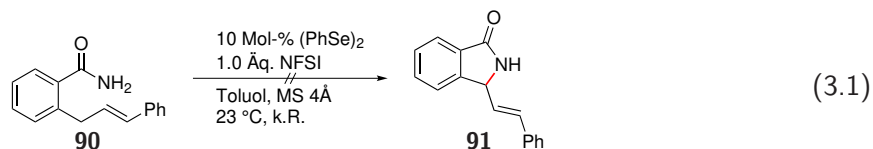


Schema 3.1: Synthese des *ortho*-allylierten Benzamids **90** ausgehend von der Boronsäure **87**.

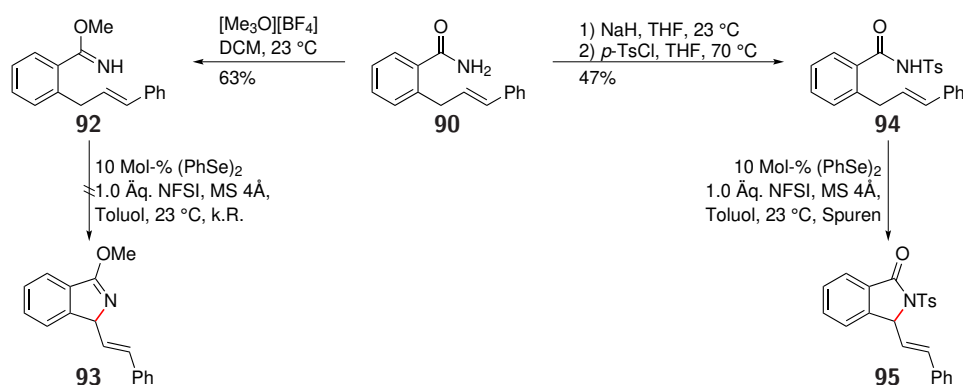
Für die nachfolgende Diselenid-katalysierte Zyklisierung wurden die Standardbedingungen der Acyloxylierung verwendet.^[167] Verbindung **90** wurde mit 10 Mol-% $(\text{PhSe})_2$ und 1.0 Äq. NFSI in Toluol bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Unter diesen Bedingungen konnte jedoch keinerlei Reaktion festgestellt werden, und das Edukt wurde quantitativ zurückerhalten (Gleichung 3.1). Ursächlich hierfür ist vermutlich die im Vergleich zu den Carbonsäuren **67** deutlich geringere Nu-

3 Ergebnisse und Diskussion

kleophilie der analogen Amide. Diese resultiert hauptsächlich aus dem hohen pK_S -Wert des Amids und der damit verbundenen schlechten Deprotonierbarkeit. Um die Reaktivität des N-Atoms zu erhöhen wurde Verbindung **90** in das Imidat **92** und das Tosylimid **94** überführt.



Beide Darstellungen erfolgten in einer Stufe direkt aus dem Benzamid **90** (Schema 3.2). Das Imidat **92** konnte durch Umsetzung mit $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ in DCM in 63% Ausbeute erhalten werden und das Tosylimid **94** wurde durch Deprotonierung mit NaH und anschließende Tosylierung mit *p*-TsCl in 47% Ausbeute gebildet.^[199] Die nachfolgende Zyklisierung wurde unter den selben Bedingungen wie im Fall des Benzamids **90** durchgeführt. Bei Verwendung des Imidats wurde analog zum Amid keine Umsetzung des Substrats beobachtet, das Tosylimid **94** lieferte hingegen Spuren eines Produkts, das durch massenspektrometrische Messungen und durch Vergleich der chemischen Verschiebungen und der Kopplungsmuster der ^1H -NMR-Signale mit denen der Isobenzofuranone **68** (vgl. Schema 1.8) als das gewünschte Produkt **95** identifiziert werden konnte.

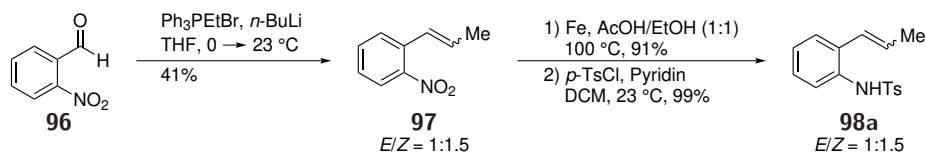


Schema 3.2: Synthesen des Imidats **92** und des Tosylimids **94** und Versuch der Zyklisierung dieser Verbindungen mittels Selen- π -Säure-Katalyse.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Azidifizierung des Stickstoffatoms durch dessen Tosylierung ein Weg sein könnte um eine effektive intramolekulare Aminierung zu realisieren. *N*-Tosylierte Amide scheiden jedoch aufgrund ihrer immer noch zu geringen Reaktivität als Nucleophile aus. Als Alternative zu den Imiden wurden *N*-Tosylanilide als Substrate gewählt. Diese haben den Vorteil, dass die Azidität der N–H-Bindung durch den stark elektronenziehenden Sulfonylsubstituenten signifikant erhöht wird, was die Deprotonierung des Stickstoffs erleichtert. Da im Fall *ortho*-allylierter Aniline eine ungünstige 4-*exo*-*trig*-Zyklisierung stattfinden müsste, wurde die Substratstruktur zugunsten der *ortho*-vinylierten Derivate variiert. Das Testsubstrat **98a** wurde in drei Stufen ausgehend von *ortho*-Nitrobenzaldehyd (**96**) synthetisiert. Durch eine WITTIG-Reaktion mit Ph_3EtPBr wurde Verbindung **96** in 41% Ausbeute in das vinylierte Derivat **97** überführt. Das Produkt wurde nahezu als 1:1-Mischung der beiden Doppelbindungsisomere erhalten. Dies stellte für die geplante selenkatalysierte Umsetzung jedoch kein Problem dar, da beide Isomere zum selben Produkt führen würden. Darüber hinaus würde der Einsatz eines Isomerengemisches in der Katalyse durch die

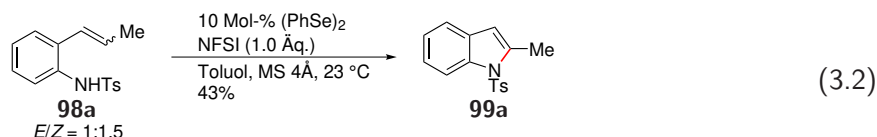
3.1 Selenkatalysierte intramolekulare Aminierung zur Synthese von Indolen

Analyse des jeweiligen Umsatzes der beiden Isomere Rückschlüsse auf die Chemoselektivität bezüglich der Doppelbindungskonfiguration zulassen. Die NO₂-Gruppe konnte durch Behandlung mit Fe und AcOH reduziert werden, wodurch das Anilin in einer sehr guten Ausbeute von 91% erhalten wurde.^[200] Die nachfolgende Tosylierung mit *p*-TsCl und Pyridin als Base lieferte das gewünschte *N*-Tosylanilid **98a** ebenfalls in einer exzellenten Ausbeute von 99%.^[201]



Schema 3.3: Synthese des Tosylanilids **98a** ausgehend von *ortho*-Nitrobenzaldehyd (**96**).

Die anschließende Zyklisierung des Tosylanilids **98a** wurde unter Verwendung von 10 Mol-% (PhSe)₂, 1.0 Äq. NFSI und etwas Molekularsieb in Toluol bei Raumtemperatur durchgeführt (Gleichung 3.2). Unter diesen Bedingungen konnte das Indol **99a** in einer akzeptablen, nicht optimierten Ausbeute von 43% erhalten werden. Dies ist das erste Beispiel einer intramolekularen Aminierungsreaktion mittels Selen- π -Säure-Katalyse. Bisherige vergleichbare chalcogenbasierte Zyklisierungsreaktionen basierten auf dem Einsatz eines Überschusses an Sulfeniumverbindungen als Oxidationsmittel.^[202–204] Entgegen des untersuchten Tosylimids **94** scheint die Tosylamidgruppe einen guten Kompromiss zwischen der Azidität der N–H-Bindung und der Nukleophilie des N-Atoms darzustellen, was in einer für die Zyklisierung geeigneten Reaktivität resultiert. Aufbauend auf diesem vielversprechenden Ergebnis wurden in der Folge die Reaktionsbedingungen optimiert und die Substratbreite der Umsetzung näher untersucht.^[1]



3.1.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen

In einem ersten Schritt der Optimierung der Reaktionsparameter wurden verschiedene Lösungsmittel als Reaktionsmedium untersucht. Als Testsubstrat für alle Optimierungsschritte wurde Verbindung **98a** gewählt. Die Standardbedingungen, von denen ausgehend die Optimierung durchgeführt wurde, bestanden aus dem Einsatz von 10 Mol-% (PhSe)₂, 1.05 Äq. NFSI und einer Spatelspitze Molekularsieb 4 Å im entsprechenden Lösungsmittel mit einer Konzentration von 0.1 M. Die Reaktionen wurden 16 Stunden bei Raumtemperatur unter einer Argonatmosphäre gerührt und die Ausbeuten mittels ¹H-NMR-Integration mit 4-Bromanisol als internem Standard bestimmt. Die Ergebnisse der Variation des Lösungsmittels sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Die besten Ausbeuten mit 47% beziehungsweise 46% wurden in Toluol und Benzol erzielt (Tabelle 3.1, Einträge 1 und 2). Diese Ergebnisse sind analog zu der Zyklisierung der Benzoesäuren **67** unter Verwendung des identischen Katalysatorsystems.^[167] In DCM wurde das Produkt in einer vergleichbaren Ausbeute von 43% erhalten (Eintrag 3). Bei der Verwendung von etherischen Lösungsmitteln konnte das Indol **99a** nur in geringen Ausbeuten von 11–14% erhalten werden, der Einsatz von MeNO₂, MeCN oder *n*-Hexan resultierte ebenfalls nur in geringer Produktbildung

Tabelle 3.1: Optimierung des verwendeten Lösungsmittel für die selenkatalysierte Indolbildung ausgehend von dem Tosylamid **98a**.^a

Eintrag	Lösungsmittel	Ausbeute [%] ^b
1	Toluol	47
2	Benzol	46
3	DCM	43
4	THF	14
5	Et ₂ O	12
6	1,4-Dioxan	11
7	MeNO ₂	10
8	MeCN	9
9	<i>n</i> -Hexan	17
10	MeOH	k.R.
11	DMF	k.R.
12	DMSO	k.R.

^a170 μ mol des Edukts **98a** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels ¹H-NMR Spektroskopie mit 4-Bromanisol als internem Standard.

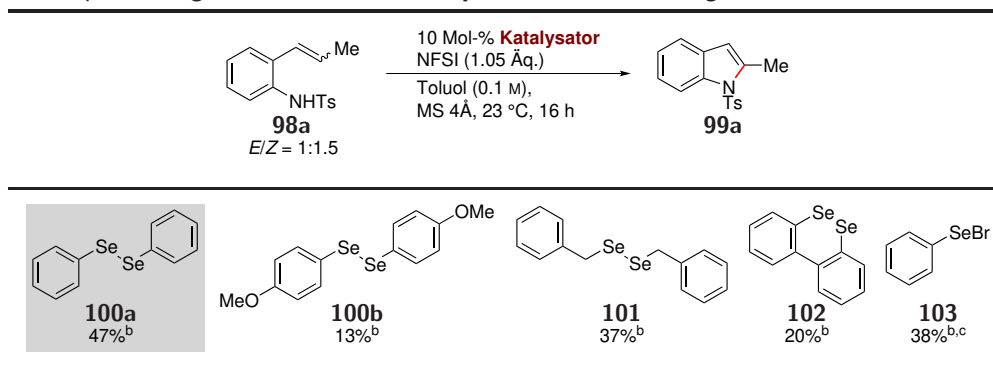
(Einträge 4-9). In sehr polaren Lösungsmitteln konnte kein Umsatz beobachtet werden. Mögliche Ursachen für diese Beobachtungen sind ungünstige Wechselwirkungen der Lösungsmittel mit den empfindlichen, oxidierten Selenpezies (DMF, DMSO) oder ein konkurrierender nukleophiler Angriff des Lösungsmittels auf das intermediäre Seleniraniumion (MeOH). Die genauen Gründe für die Unverträglichkeit dieser Lösungsmittel mit der Zyklisierung blieben jedoch unklar.

Nach der Ermittlung des optimalen Reaktionsmediums wurde der Einfluss verschiedener Selenkatalysatoren auf die Zyklisierung untersucht. Neben Diphenyldiselenid wurden das elektronenreichere 4,4'-Dimethoxyderivat **100b**, Dibenzylidiselenid (**101**), das Biphenyldiselenid **102** und Phenylselenbromid (**103**) eingesetzt (Tabelle 3.2). Da zu diesem Zeitpunkt noch nicht klar war, ob das Vorhandensein einer Se–Se-Bindung für die Katalyse erforderlich ist, sollte der Einsatz von Phenylselenbromid Erkenntnisse für die Beantwortung dieser Frage liefern. Die Verwendung des Biphenyldiselenids **102** sollte in Folge einer potentiell auftretenden Spaltung der Se–Se-Bindung im Verlauf der Reaktion die Rekombination der Bindung durch die räumliche Nähe der Se-Zentren

3.1 Selenkatalysierte intramolekulare Aminierung zur Synthese von Indolen

und somit die Regeneration des aktiven Katalysators erleichtern.

Tabelle 3.2: Optimierung des verwendeten Katalysators bei der Bildung der Indole **99a**.^a



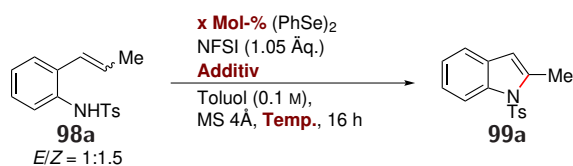
^a170 μmol des Edukts **98a** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie mit 4-Bromanisol als internem Standard; ^c20 Mol-% wurden verwendet.

Vergleichbare Ausbeuten zur Verwendung von Diphenyldiselenid konnten nur mit Dibenzyl-diselenid und Phenylselenbromid erhalten werden. Die ähnliche Performanz des Benzylderivats **101** war wenig überraschend und wurde auch in anderen Arbeiten beobachtet.^[181] Der Einsatz von Phenylselenbromid als Katalysator lieferte Verbindung **99a** in 38% Ausbeute. Diese Beobachtung steht in starkem Gegensatz zu den von BREDER *et al.* berichteten Imidierungen^[162] und Acyloxylierungen,^[167] bei denen die Verwendung von Phenylselenbromid als Katalysator die Produktbildung verhinderte. Vor allem vor dem Hintergrund der zur Acyloxylierung identischen Reaktionsbedingungen (vgl. Schema 1.8) ist dieses Ergebnis verblüffend und legt den Schluss nahe, dass das Vorhandensein einer Se–Se-Bindung für den katalytischen Umsatz nicht essentiell ist. Darüber hinaus lassen die hier gemachten Beobachtungen, unabhängig von der Verwendung von Diphenyldiselenid oder Phenylselenbromid, ein gemeinsames Intermediat als wahrscheinlich erscheinen. Bei der Verwendung des Methoxyderivats **100b** wurde erstaunlicherweise nur eine geringe Ausbeute von 13% erhalten, obwohl sich methoxylierte Diselenide in konzeptuell ähnlichen Funktionalisierungen als geeignete Katalysatoren erwiesen haben.^[169] Ein ähnliches Ergebnis wurde durch den Einsatz des Biphenyldiselenids **102** erzielt. Um auszuschließen, dass die Produktbildung auf Spuren von Palladium oder Eisen aus früheren Reaktionsschritten zurückzuführen ist, wurden PdCl_2 und FeCl_3 anstelle des Selenkatalysators eingesetzt. In beiden Fällen konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Neben der Art des Lösungsmittels hatte auch dessen Qualität und die verwendete Atmosphäre einen Einfluss auf die Produktbildung. Wurde die Reaktion an Luft durchgeführt sank die erhaltene Ausbeute des Produkts **99a** auf 20% und bei der zusätzlichen Verwendung von nicht wasserfreiem Toluol wurde die Zielverbindung in nur 13% Ausbeute gebildet (Tabelle 3.3, Einträge 2 und 3). Einen weitaus signifikanteren Einfluss auf die erzielte Ausbeute hatte die Variation der Reaktionstemperatur (Einträge 4–6). Bei Verringerung der Temperatur auf 0 °C wurde eine deutlich verminderte Reaktivität beobachtet, was in einer geringen Ausbeute von 13% resultierte. Durch die sukzessive Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 40 °C beziehungsweise 100 °C konnte die Produktbildung bis auf 61% Ausbeute gesteigert werden. Eine weitere Vergrößerung der erzielten Ausbeute gelang durch die Variation der Katalysatorbeladung (Einträge 7–14). Interessanterweise

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.3: Optimierung der Reaktionstemperatur, der Katalysatorbeladung und der Verwendung von Additiven bei der Synthese der Indole **99**.^a

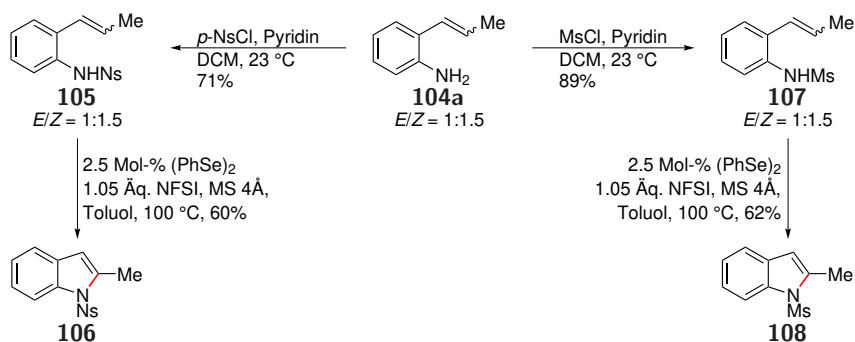


Eintrag	Katalysatorbeladung [x Mol-%]	Temperatur [°C]	Additiv (Äq.)	Ausbeute [%] ^b
1	10	23	—	47
2 ^c	10	23	—	20
3 ^{c,d}	10	23	—	13
4	10	0	—	13
5	10	40	—	54
6	10	100	—	61
7	20	100	—	61
8	5+5	100	—	70
9	5	100	—	66
10	2.5	100	—	71
11	1	100	—	56
12	—	100	—	Spuren
13 ^e	5	100	—	63
14 ^e	2.5	100	—	65
15	2.5	100	2,6-Di- <i>t</i> -butylpyridin (1.0)	46
16	2.5	100	AcOH (1.0)	60
17 ^f	2.5	100	—	29
18 ^g	2.5	100	—	18

^a170 μmol des Edukts **98a** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie mit 4-Bromanisol als internem Standard; ^can Luft; ^dungetrocknetes Toluol wurde verwendet; ^ePhSeBr wurde als Katalysator verwendet; ^fKonzentration war 0.3 M; ^gKonzentration war 0.5 M.

3.1 Selenkatalysierte intramolekulare Aminierung zur Synthese von Indolen

resultierte eine Zunahme der eingesetzten Katalysatormenge nicht in einer erhöhten Ausbeute (Eintrag 7). Durch die schrittweise Verringerung der Katalysatorbeladung konnte die Ausbeute hingegen gesteigert werden, bis zu einem Maximum von 71% bei der Verwendung von 2.5 Mol-% (PhSe)₂ (Eintrag 10). Die weitere Herabsetzung der Katalysatormenge auf 1 Mol-% resultierte in einer verminderten Produktbildung und das Weglassen des Katalysators verhinderte die Produktbildung, was die Notwendigkeit der Selenspezies für eine erfolgreiche Zyklisierung belegt (Einträge 11 und 12). Im Fall hoher Katalysatorbeladungen lassen sich die Beobachtungen vermutlich auf eine unter den Reaktionsbedingungen zu rasche Zersetzung des NFSI zurückführen, was einen vollständigen Umsatz des Substrats verhindert. Katalysatorbeladungen unter 2.5 Mol-% resultieren hingegen wahrscheinlich in einer zu niedrigen Konzentration der katalytisch aktiven Spezies, was sich durch eine stark verlangsamte Reaktionsgeschwindigkeit ausdrückt. Wurde PhSeBr als Katalysator verwendet, konnten auch bei hohen Temperaturen mit (PhSe)₂ vergleichbare Ausbeuten erzielt werden (Einträge 13 und 14). Um eine Beteiligung BRØNSTED-saurer Spezies im Katalysezyklus auszuschließen, wurde der Reaktionsmischung die nicht-nukleophile Base 2,6-Di-*tert*-butylpyridin hinzugefügt (Eintrag 15). Unter diesen Bedingungen wurde das Produkt **99a** in moderaten 46% Ausbeute erhalten, was BRØNSTED-Säure-Katalyse für die untersuchte Umsetzung unwahrscheinlich macht. Die leicht verringerte Ausbeute ist vermutlich auf eine konkurrierende Wechselwirkung des LEWIS-basischen Pyridins mit katalytisch aktiven Selenspezies zurückzuführen. Ähnliche Wechselwirkungen wurden von anderen Autoren im Zusammenhang mit Selenoelektrophilen diskutiert (vgl. Unterabschnitt 1.2.2),^[18,141,169] und vergleichbare Ausbeuteeinbußen wurden von BREDER *et al.* im Kontext der selenkatalysierten Imidierung bei der Verwendung pyridinhaltiger Diselenide beobachtet.^[162] Durch die Zugabe von BRØNSTED-Säure konnte keine Steigerung der Ausbeute erreicht werden, wie von DENMARK und Mitarbeitern für die asymmetrische Selenofunktionalisierung berichtet.^[112] Eine erhöhte Konzentration der Reaktionsmischung hatte ebenfalls keinen positiven Effekt und resultierte in stark verminderten Ausbeuten (Einträge 17 und 18).



Schema 3.4: Synthese der Sulfonaniline **105** und **107** ausgehend vom Anilin **104a**.

In einem letzten Optimierungsschritt wurden die Sulfonsubstituenten am Stickstoff variiert. Neben dem Tosylanilid **98a** wurden die Nosyl- und Mesylderivate **105** und **107** synthetisiert. Die Synthesen gelangen analog zur Darstellung von Verbindung **98a** durch Umsetzung des Anilins **104a** mit den entsprechenden Sulfonsäurechloriden (Schema 3.4) in sehr guten Ausbeuten. Die Natur der Sulfonsubstituenten hatte nur eine geringe Auswirkung auf die Ausbeuten der Indolbildung. Weder das elektronenärmere Derivat **105** noch das leicht elektronenreichere Derivat **107** lieferte das entsprechende Produkt **106** beziehungsweise **108** in einer zum Tosylderivat **98a** verbesserten

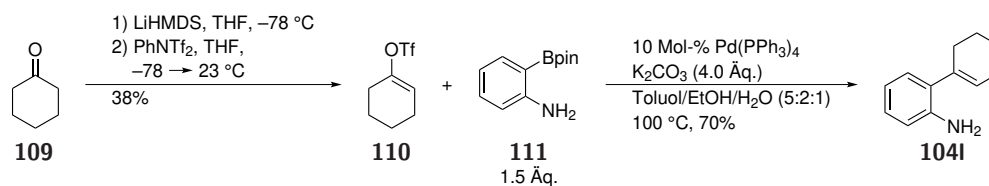
Ausbeute. Die Ersetzung der Sulfonsubstituenten durch Acylgruppen resultierte im Verlust jeglicher Reaktivität im Bezug auf die Zyklisierung.^[1] Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass der pK_S -Wert der N–H-Bindung für eine erfolgreiche Umsetzung von entscheidender Bedeutung ist. Lediglich die Sulfonamide sind mit $pK_S \approx 12$ -15 azide genug um unter den Reaktionsbedingungen deprotoniert zu werden.^[205–207] Ähnliche Ergebnisse wurden von anderen Forschungsgruppen im Rahmen verwandter Zyklisierungen dokumentiert.^[202–204,208,209]

3.1.3 Untersuchung der Substratbreite der selenkatalysierten Indolbildung

3.1.3.1 Darstellung der Substrate für die selenkatalysierte Indolbildung

Nach der Ermittlung der optimalen Reaktionsparameter wurde die Substratbreite der $C(sp^2)$ -H-Aminierung näher untersucht. Abweichend von der vorgestellten Darstellung des Substrats **98a** wurde aus Gründen der Schrittökonomie^[2–4] eine alternative Syntheseroute zum Aufbau der *ortho*-vinylierten Tosylanilide **98** gewählt. Diese Strategie basierte auf der SUZUKI-MIYAURA-Kupplung der *ortho*-Bromaniline **112** mit den Alkenylboronsäuren **113**^[210] und der Tosylierung der vinylierten Aniline **104**.^[201] Eine umgekehrte Reaktionsabfolge wäre besonders im Rahmen der Variation des Alkenteils von Vorteil gewesen, erwies sich aber als synthetisch nicht effektiv. Problematisch bei dieser Reihenfolge der Syntheseschritte war vermutlich der infolge der Tosylierung stark erhöhte sterische Anspruch der Aminoinheit, was in einer geringen Ausbeute der SUZUKI-MIYAURA-Reaktion resultierte.

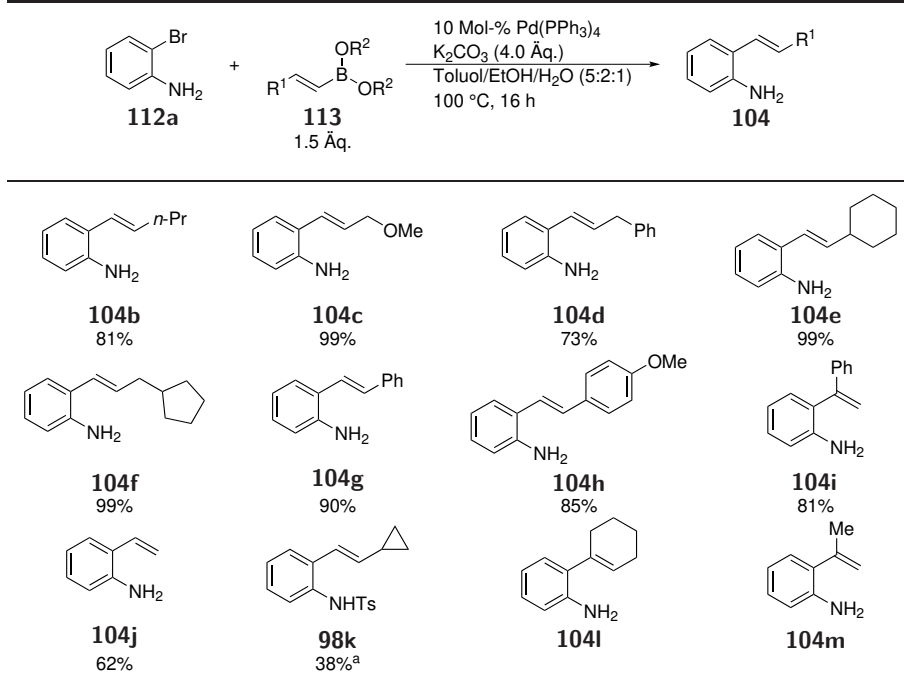
Die Darstellung der Aniline **104b–j** gelang ausgehend von 2-Bromanilin (**112a**) durch Umsetzung mit den Boronsäuren **113** unter Pd-Katalyse (Tabelle 3.4). Unter diesen Bedingungen konnten sowohl alkyl- als auch arylsubstituierte Alkenylaniline in sehr guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten werden. Bei der Synthese von Verbindung **98k** wurde die oben erwähnte inverse Reaktionsabfolge angewendet. Als Substrat dieser Umsetzung diente *N*-Tosyl-2-bromanilin, was in der Bildung des Tosylanilids **98k** in einer moderaten Ausbeute von 38% resultierte. Die Aniline **104l** und **104m** konnten unter den Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden. In beiden Fällen konnte kein vollständiger Umsatz des Substrats erreicht werden und die Produkte wurden stark durch 2-Bromanilin (**112a**) verunreinigt erhalten. Eine säulenchromatographische Aufreinigung der Substanzgemische gelang nicht. Verbindung **104l** wurde in einer alternativen Synthesesequenz ausgehend von Cyclohexanon (**109**) dargestellt (Schema 3.5). Der Schlüssel zur erfolgreichen Synthese von Verbindung **104l** bestand in der Vertauschung der Rollen von Elektrophil und Nukleophil in der SUZUKI-MIYAURA-Reaktion. Enolatbildung und Umsetzung mit PhNTf_2 lieferte das Elektrophil **110**,^[211] das anschließend mit dem Boronsäureester **111** das gewünschte Produkt **104l** in einer Ausbeute von 70% lieferte.^[210]



Schema 3.5: Synthese des Cyclohexenylanilins **104l** ausgehend von Cyclohexanon (**109**); pin = Pinakol.^[1]

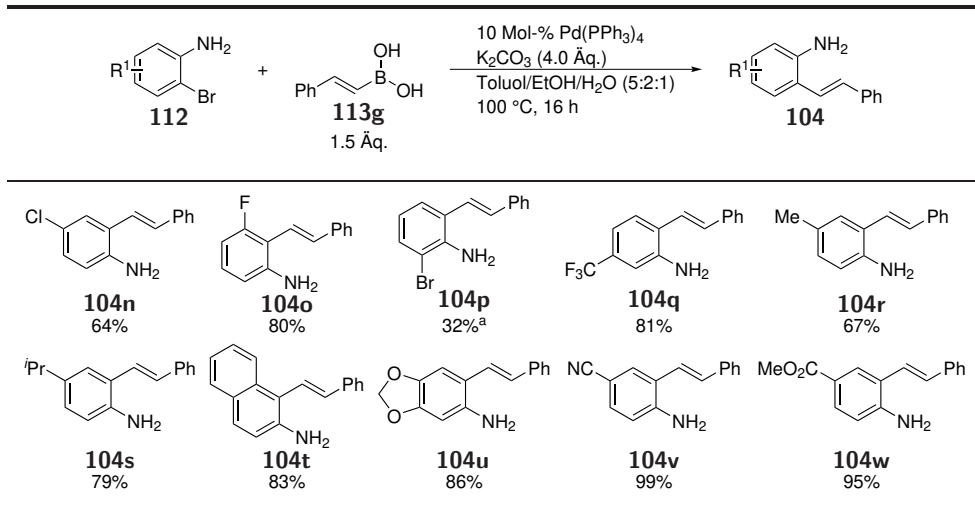
3.1 Selenkatalysierte intramolekulare Aminierung zur Synthese von Indolen

Tabelle 3.4: Synthese der am Alkenteil variierten Aniline **104** mittels SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion. [1]



^aDie Alkenylierung wurde ausgehend von *N*-Tosyl-2-bromanilin durchgeführt.

Tabelle 3.5: Synthese der am aromatischen Kern variierten Aniline **104** mittels SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion. [1]



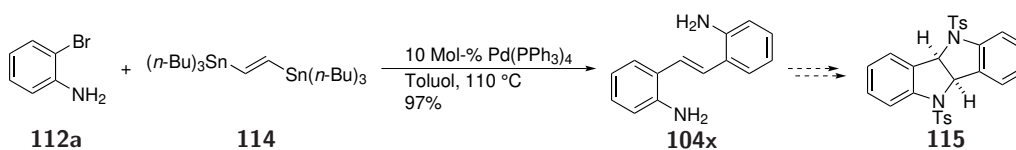
^a1.0 Äq. der Boronsäure **113g** wurden verwendet.

Neben der Variation des Alkenteils wurde auch das Substitutionsmuster am aromatischen Kern verändert. Die entsprechenden Aniline wurden analog zur Synthese der Verbindungen **104b–j** ausgehend von den substituierten Bromanilinen **112** mittels SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplung dargestellt (Tabelle 3.5). Die Produkte wurden in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten. Lediglich die Darstellung des bromierten Derivats **104p** gestaltete sich schwierig. Problematisch war bei dieser Verbindung die Konkurrenz zwischen der gewünschten Mono- und der Dialkenylierung beider

3 Ergebnisse und Diskussion

Bromsubstituenten. Um die Monoalkenylierung zu begünstigen musste die eingesetzte Menge der Boronsäure auf 1.0 Äq. gesenkt werden.

Zusätzlich zu den monoaminierten Derivaten wurde auch das Diaminostilben **104x** synthetisiert. MUÑIZ zeigte, dass sich diaminierte Stilbene unter Pd-Katalyse in die Bisindoline **115** überführen lassen.^[212] Der Einsatz analoger Substrate in der Selen- π -Säure-katalysierten Zyklisierung sollte zeigen, ob unter geeigneten Reaktionsbedingungen die gleiche Chemoselektivität erreicht werden kann. Die Synthese von Verbindung **104x** wurde nach der Vorschrift von MUÑIZ durchgeführt (Schema 3.6).^[212] 2-Bromanilin (**104a**) wurde in einer STILLE-Kupplung mit dem Bisstannylethen **114** zur Reaktion gebracht, was in der Bildung des Diaminostilbens **104x** in einer exzellente Ausbeute von 97% resultierte. Die nachfolgende Derivatisierung der N-Atome gefolgt von der selenkatalysierten Zyklisierung sollte zur Bildung des *syn*-diaminierten Produkts **115** führen.

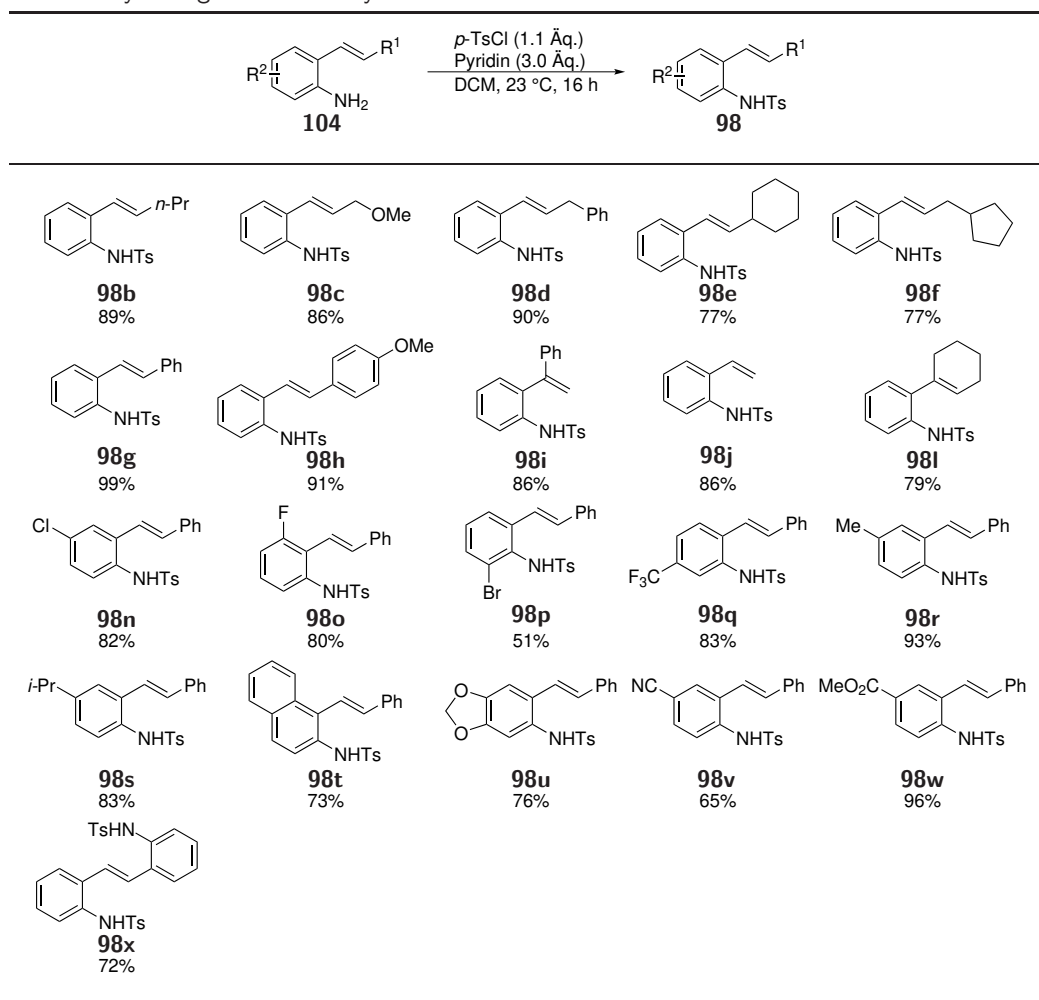


Schema 3.6: Synthese des Diaminostilbens **104x** ausgehend von 2-Bromanilin (**112a**) nach MUÑIZ^[212] und geplante Zyklisierung zum Bisindolin **115**.

Die Tosylierung der erhaltenen Aniline erfolgte analog zur Darstellung von Verbindung **98a** durch Umsetzung mit *p*-TsCl und Pyridin als Base in DCM bei Raumtemperatur.^[201] Unter diesen Bedingungen konnten alle Aniline in guten bis exzellenten Ausbeuten in die Tosylamide **98** überführt werden (Tabelle 3.6).

3.1.3.2 Selenkatalysierte Zyklisierung der Tosylanilide **98**

Als erstes wurde der Einfluss der Substituenten am Alkenteil auf die Produktbildung untersucht (Schema 3.7, **99a–i**). Sowohl aliphatisch als auch alizyklisch substituierte Alkene ergaben die entsprechenden Indole in guten bis sehr guten Ausbeuten. Neben unverzweigten Ketten wurden auch in allylischer Position verzweigte oder funktionalisierte Substrate toleriert, ohne dass ein negativer Einfluss auf die Ausbeute festgestellt wurde (**99c** und **99e**). Die besten Ausbeuten wurden bei der Verwendung arylsubstituierter Substrate erzielt. So konnten die Stilbenderivate **98g** und **98h** in nahezu quantitativer Ausbeute in die korrespondierenden Indole überführt werden. Im Fall des Substrats **98h** wurde eine regioisomere Produktmischung erhalten. Die Ursache ist vermutlich eine intramolekulare *ipso*-Substitution der Seleneinheit in Folge der Oxidation durch NFSI, begünstigt durch den elektronenreichen Anisylsubstituenten. Die nachfolgende Öffnung des dreigliedrigen Rings in Intermediat **II** durch Eliminierung verläuft vermutlich nicht regiospezifisch und resultiert in der beobachteten Regioisomerenmischung. Ein ähnliches Verhalten wurde in vergleichbaren Zyklisierungsreaktionen beobachtet.^[213] Die erfolgreiche Umsetzung alkyl- und benzylsubstituierter Tosylanilide stellt eine wichtige Erweiterung analoger Ringschlussreaktionen unter radikalischen Bedingungen dar, die auf die Zyklisierung von Stilbenderivaten beschränkt sind.^[213] Ein radikalischer Mechanismus erscheint vor diesem Hintergrund für die vorliegende selenkatalysierte Umsetzung unwahrscheinlich. Unterstützt wird diese Annahme durch die erfolgreiche Synthese des Cyclopropylderivats **99k**, bei der keinerlei ringgeöffnete Produkte erhalten wurden. Für die effektive Zyklisierung

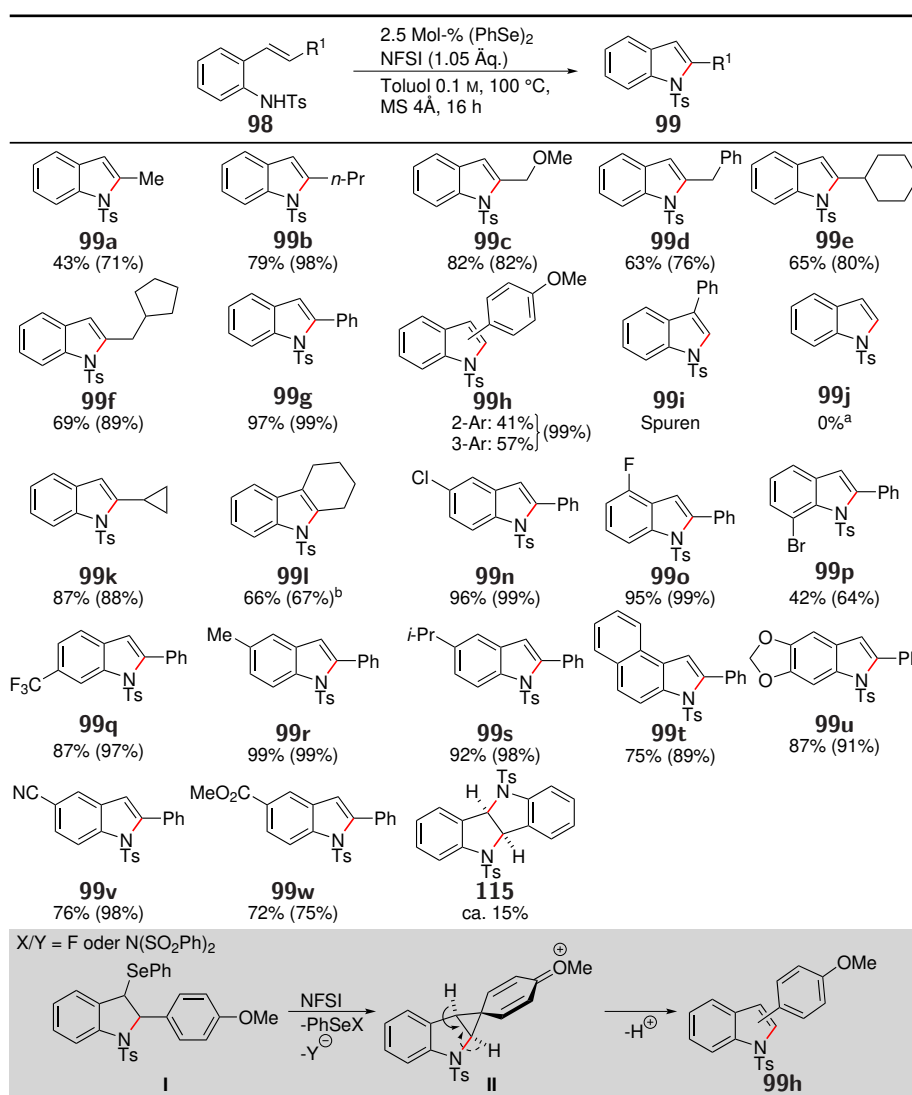
Tabelle 3.6: Tosylierung der *ortho*-vinylierten Aniline **104**.^[1]

des sterisch gehinderten Anilins **98l** musste die Katalysatorbeladung auf 5 Mol-% erhöht werden. Unter diesen modifizierten Bedingungen konnte das Tetrahydrocarbazol **99l** in 66% Ausbeute erhalten werden. Eine Limitierung der entwickelten Methodik stellt die Verwendung terminaler Alkene dar. Weder das Indol **99i** noch Verbindung **99j** konnten unter den optimierten Reaktionsbedingungen erhalten werden. Bei der Verwendung des Substrats **98j** kam es anstelle der intramolekularen Aminierung zur Bildung des Produkts der intermolekularen Imidierung mit NFSI in 71% Ausbeute. Die Ursache der Inkompatibilität terminaler Alkene mit den Reaktionsbedingungen ist unklar. Eine Möglichkeit ist die zu geringe Stabilisierung des intermediären Seleniraniumions, was zu einer zu kurzen Lebenszeit dieser Spezies führen könnte um eine erfolgreiche Funktionalisierung zu ermöglichen. Alternativ könnte eine ungenügende Stabilisierung der Intermediate in ihrer oxidativen Zersetzung resultieren, was eine erfolgreiche Produktbildung verhindert.

Substitution am aromatischen Kern des Anilins hatte kaum Einfluss auf die Zyklisierungsreaktion (Schema 3.7, **99n–w**) Sowohl elektronenziehende als auch -schiebende Substituenten ermöglichten die Produktbildung in exzellenten Ausbeuten, ebenso wie Substitution in der 4-, 5- oder 6-Position. Lediglich die Anwesenheit von Seitengruppen in der 7-Position führte zu verminderten isolierten Ausbeuten (Schema 3.7, **99p**). Ursächlich ist vermutlich die sterische Wechselwirkung des

3 Ergebnisse und Diskussion

Substituenten in der 7-Position mit der Tosylamidgruppe, was in einer für die Zyklisierung ungünstigen Ausrichtung des Nucleophils resultiert. Zusätzlich zu den exzellenten Ausbeuten zeichnete sich die selenkatalysierte Indolbildung auch durch die große Toleranz funktioneller Gruppen aus. Neben Ethern, Nitrilen, Estern und Substraten mit labilen C–H-Bindungen wurden auch verschiedene Halogenide unter den Reaktionsbedingungen toleriert. Die letztgenannten Funktionalitäten sind vor allem vor dem Hintergrund einer Übergangsmetall-katalysierten Weiterderivatisierung von großem Interesse. Die Zyklisierung des Diaminostilbens **98x** analog zu MUÑIZ^[212] lieferte das Bisindolinderivat **115** nur in einer geringen Ausbeute von ca. 15% als Bestandteil einer untrennbaren Produktmischung. Der Nachweis der Bildung von Verbindung **115** gelang durch den Vergleich mit Literaturdaten.^[212] Das Hauptproblem bei der Umsetzung von Verbindung **98x** war die geringe Löslichkeit unter den Reaktionsbedingungen. Da das katalytische System sehr polare Lösungsmittel nicht toleriert, konnte die Produktbildung für dieses Substrat nicht optimiert werden.



Schema 3.7: Untersuchung der Substratbreite der selenkatalysierten Indolbildung (oben) und mechanistisches Szenario für die Bildung des Produkts **99h**; Werte in Klammern beziehen sich auf per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmte Ausbeuten; ^adas intermolekulare Imidierungsprodukt mit NFSI wurde in 71% Ausbeute erhalten; ^b5 Mol-% (PhSe)₂ wurden verwendet.^[1]

3.1 Selenkatalysierte intramolekulare Aminierung zur Synthese von Indolen

Aufbauend auf den exzellenten Ergebnissen bei der Zyklisierung elektronenziehend substituierter Anilinderivate wurde der Einsatz vinylierter Aminopyridine als Substrate der selenkatalysierten Aminierung untersucht. Die entwickelte Methodik böte unter Verwendung dieser Edukte einen alternativen Zugang zu funktionalisierten Azaindolen,^[214–216] einer Verbindungsklasse, die aufgrund ihrer biologischen Aktivität von großem synthetischem Interesse ist.^[217–222] Die Synthese der *ortho*-vinylierten Aminopyridine verlief analog zu den Anilinderivaten **104** per SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung^[210] und lieferte die Produkte **117a–d** in sehr guten Ausbeuten (Tabelle 3.7). Die nachfolgende Tosylierung^[201] führte jedoch nur im Fall der Aminopyridine **117a** und **117d** zur Bildung der monotosylierten Produkte **118a** und **118d** (Tabelle 3.8). Bei Verwendung der Aminopyridine **117b** und **117c** wurde anstelle der gewünschten Funktionalisierung die zweifache Tosylierung an der Aminogruppe oder an der Aminogruppe und am aromatischen N-Atom beobachtet. Da die Difunktionalisierung nicht unterdrückt werden konnte, wurde zur Darstellung des Derivats **118c** eine alternative Syntheseroute gewählt, die auf der Ditosylierung der Aminogruppe gefolgt von deren Monodetosylierung^[223] beruhte. Auf diese Weise konnte das Produkt **118c** durch Behandlung des in der Tosylierung generierten Ditosylderivats mit TBAF in THF in einer akzeptablen Ausbeuten von 37% erhalten werden. Die Synthese der Verbindung **118b** gelang durch die Verwendung von NaH als Base in THF und Durchführung der Reaktion bei 0 °C in 52% Ausbeute.

Tabelle 3.7: Synthese der *ortho*-vinylierten Aminopyridine **117**.^[1]

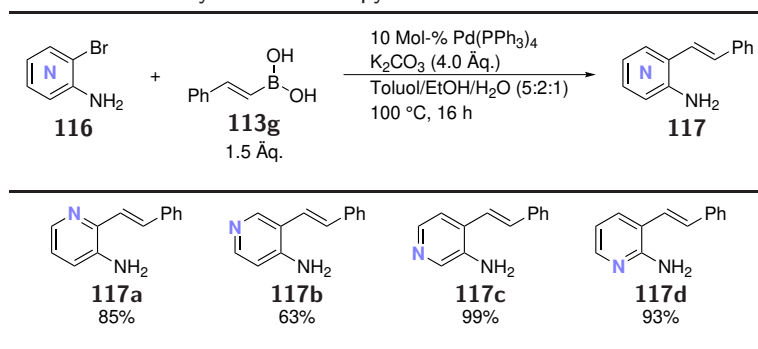
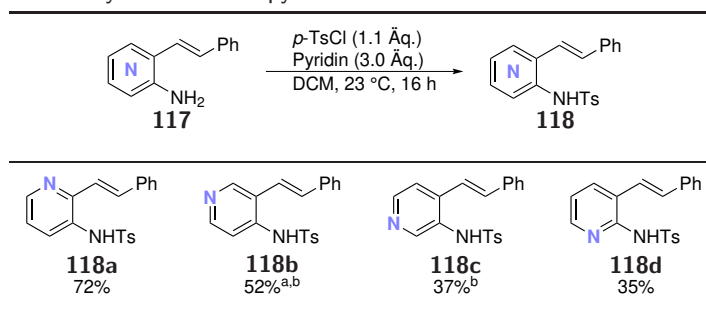


Tabelle 3.8: Synthese der tosylierten Aminopyridine **118**.^[1]



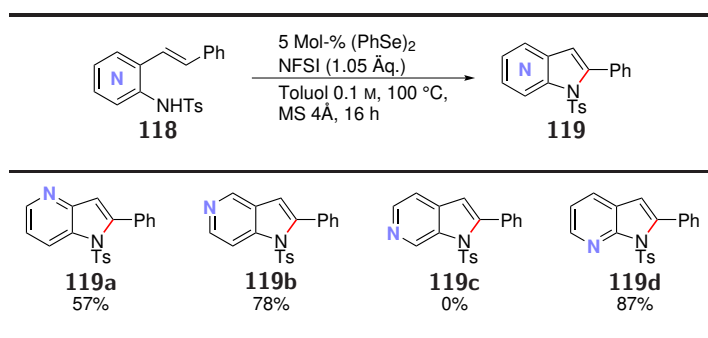
^aNaH (2.0 Äq.) und *p*-TsCl (2.0 Äq.) wurden in THF bei 0 °C verwendet; ^bdas Rohprodukt wurde mit TBAF (1.1 Äq.) in THF behandelt.

Um eine effektive Zyklisierung der Aminopyridine **118** zu gewährleisten musste die Katalysatorbeladung auf 5 Mol-% erhöht werden. Unter diesen modifizierten Bedingungen konnten die

3 Ergebnisse und Diskussion

Azaindole **119a**, **119b** und **119d** in 57-87% Ausbeute erhalten werden (Tabelle 3.9). Bei der Verwendung des Substrats **118c** konnte trotz vollständigen Umsatzes nur ein Nebenprodukt in ca. 50% Ausbeute isoliert werden, bei dem es sich nicht um das Startmaterial handelte. Dieses Nebenprodukt wies ebenfalls zwei vinylische H-Atome auf, was per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt werden konnte. Die genaue Struktur dieser Verbindung konnte jedoch nicht aufgeklärt werden. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eindrucksvoll die große Robustheit der entwickelten Selen- π -Säure-katalysierten Zyklisierungsreaktion und ihre Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen. Besonders im Bezug auf die elektronische Struktur des Substrats zeichnet sich die Methodik durch eine breite Anwendbarkeit aus. Kurze Zeit nach unserem Bericht schilderten ZHAO *et al.* ein analoges Zyklisierungsprotokoll, dass die hier gemachten Beobachtungen bezüglich der Toleranz funktioneller Gruppen und diverser elektronischer Strukturen der Substrate bestätigte.^[224]

Tabelle 3.9: Selenkatalysierte Zyklisierung der *ortho*-vinylierten Aminopyridine **118** zur Synthese der Azaindole **119**.^[1]



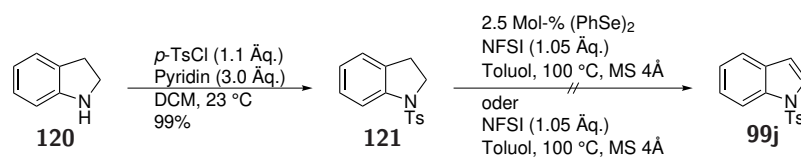
3.1.4 Mechanistische Untersuchungen zur selenkatalysierten Indolsynthese

Neben der Untersuchung der Substratbreite der Umsetzung wurden auch mechanistische Experimente durchgeführt, um einen genaueren Einblick in die zugrundeliegenden Elementarschritte der Zyklisierung zu erhalten. Von besonderer mechanistischer Bedeutung waren die Fragen, (1) ob die Reaktion auf einer BRØNSTED-Säure-katalysierten Hydroaminierung^[225] gefolgt von der Oxidation des resultierenden Indolins anstelle einer selenkatalysierten Alkenfunktionalisierung beruht; (2) ob die Se–Se-Bindung im Laufe der Reaktion, wie für andere Oxidationsmittel postuliert,^[71,76,94] oxidativ gespalten wird oder (PhSe)₂ die katalytisch aktive Spezies ist; (3) welche katalytisch aktive Spezies im Fall einer oxidativen Spaltung der Se–Se-Bindung vorliegt.

Zur Beantwortung der Frage nach einer möglichen BRØNSTED-Säure-katalysierten Hydroaminierung (vmtl. HF aus NFSI) gefolgt von einer nachgeschalteten Oxidation wurde das *N*-Tosylindolin **121** synthetisiert (Schema 3.8). Dieses stellt das hypothetische Produkt der gemutmaßten intramolekularen Hydroaminierung dar^[225] und würde in der Folge zum Indol **99j** oxidiert werden. Um die Oxidation zu erreichen wurde Verbindung **121** den Bedingungen der selenkatalysierten Aminierung (1.05 Äq. NFSI, Toluol, 100 °C) in Anwesenheit und Abwesenheit von (PhSe)₂ ausgesetzt. Weder mit noch ohne Katalysator wurde die Bildung des Oxidationsprodukts **99j** oder der Umsatz zu einem anderen Produkt festgestellt. Diese Ergebnisse, zusammen mit der Beobachtung, dass die Anwesenheit einer Base der Produktbildung nicht hinderlich ist (vgl. Tabelle 3.3), schließen eine Hydroaminierungs-Oxidations-Kaskade als mechanistische Hypothese aus. Die Um-

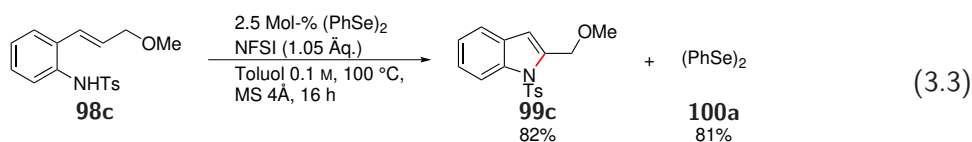
3.1 Selenkatalysierte intramolekulare Aminierung zur Synthese von Indolen

setzung basiert folglich auf der selenkatalysierten Aktivierung der Doppelbindung, was das Schicksal der Se–Se-Bindung in den Fokus der mechanistischen Untersuchungen rückt.

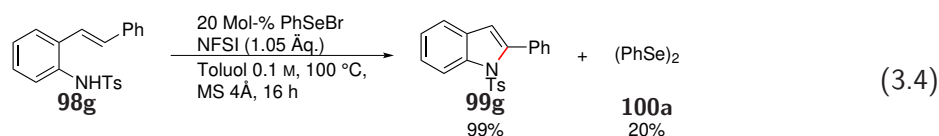


Schema 3.8: Synthese des Indolins **121** [201] und der Versuch der Oxidation zum Indol **99j** unter den Bedingungen der Zyklisierung.

Ausgangspunkt für die Untersuchungen zur Rolle der Se–Se-Bindung war die Tatsache, dass neben $(\text{PhSe})_2$ auch der Einsatz von PhSeBr vergleichbare Ausbeuten ermöglichte (vgl. Tabelle 3.2). Dieses Ergebnis legte den Schluss nahe, dass der Ringschluss bei beiden Katalysatoren möglicherweise über eine gemeinsame, monomere Selenpezies verläuft. Entgegen dieser Annahme konnten nach erfolgter Reaktion keine monomeren Selenpezies reisoliert werden. Als einzige selenhaltige Verbindung wurde $(\text{PhSe})_2$ zurückerhalten (Gleichung 3.3). Ein dissoziativer Mechanismus erschien auf Basis der Reisolierung von $(\text{PhSe})_2$ unwahrscheinlich, da eine Abfolge aus oxidativer Fragmentierung und reduktiver Rekombination unter den oxidativen Reaktionsbedingungen wenig plausibel wirkte.



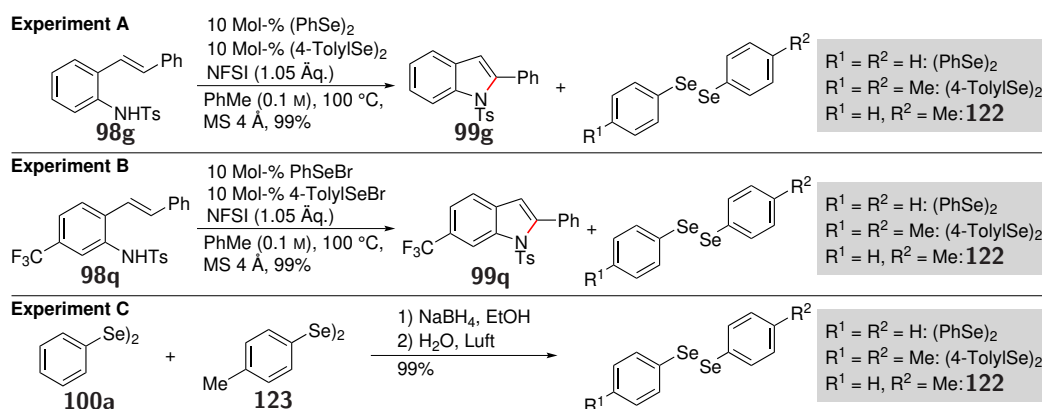
Interessanterweise wurde bei der Verwendung von PhSeBr als Katalysator das gleiche Ergebnis erhalten. Entgegen der Erwartungen konnte bei der Zyklisierung des Substrats **98g** mit 20 Mol-% PhSeBr nach erfolgter Reaktion ausschließlich $(\text{PhSe})_2$ als selenhaltige Spezies in 20% Ausbeute reisoliert werden (Gleichung 3.4). Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass es trotz der oxidierenden Umgebung einen Mechanismus geben muss, nach dem die Rekombination der Se–Se-Bindung unter den Reaktionsbedingungen möglich ist. Welcher Art der Rekombinationsmechanismus ist konnte bisher nicht geklärt werden. Am wahrscheinlichsten ist ein Szenario, bei dem ein Selenoelektrophil (z.B. PhSeBr) auf ein Selenofunktionalisierungsprodukt (vgl. Schema 3.7, **I**) übertragen wird. Dies führt zur Rückbildung der Se–Se-Bindung und aktiviert gleichzeitig die PhSe -Gruppe für die Entfernung aus dem Intermediat, sodass in der Folge $(\text{PhSe})_2$ als Neutralteilchen eliminiert werden kann. Ein vergleichbarer Mechanismus wurde von TIECCO und Mitarbeitern für die Deselenierung selenoaminierter Verbindungen vermittelt durch PhSeCl vorgeschlagen.^[76]



Um zu klären, ob eine Dissoziations-Rekombinations-Kaskade auch bei der Verwendung von Diseleniden als Katalysatoren wirksam ist, wurden Kreuzexperimente durchgeführt. In einem ersten Experiment wurde eine äquimolare Mischung aus $(\text{PhSe})_2$ und $(4\text{-TolylSe})_2$ (jeweils 10 Mol-%) als Katalysator verwendet (Kreuzexperiment A). Im Fall einer Spaltung und Rekombination

3 Ergebnisse und Diskussion

der Bindung würde eine statistische 1:1:2-Mischung aus den ungekreuzten und dem gekreuzten Diselenid erhalten werden. Das Tolyldiselenid wurde nach einer Vorschrift von DENMARK *et al.* aus 4-Bromtoluol in 61% Ausbeute hergestellt.^[169] Die Zyklisierung des Anilins **98g** unter Verwendung der Katalysatormischung ergab das Indol **99g** in 99% Ausbeute und ermöglichte die Reisolierung der Selenpezies (Schema 3.9). Die Analyse der reisolierten Selenverbindungen per ¹H-NMR-Spektroskopie ergab ausschließlich Resonanzen, die den ungekreuzten Diseleniden zugeordnet werden konnten (Abbildung 3.1), was auf einen nicht-dissoziativen Mechanismus hinwies. Ein analoges Spektrum wurde bei der Analyse der reisolierten Diselenidmischung des Kreuzexperiments B erhalten. Dieses Ergebnis war überraschend, da bei der Rekombination der Selenbromide aufgrund der nahezu gleichen elektronischen Eigenschaften der Arylsubstituenten eine statistische Mischung erwartet wurde. Vermutlich sind die chemischen Umgebungen im gekreuzten Diselenid **122** und den ungekreuzten Derivaten so ähnlich, dass eine Unterscheidung der Spezies per ¹H-NMR-Spektroskopie aufgrund gleicher chemischer Verschiebungen nicht möglich ist. Unterstützt wurde diese These durch den Vergleich mit einer authentischen Probe der statistischen Mischung (C), die durch reduktive Spaltung einer 1:1-Mischung der Diselenide gefolgt von aerober Reoxidation hergestellt wurde (Abbildung 3.1).



Schema 3.9: Kreuzexperimente mit Mischungen der Diseleniden (A), der Selenbromide (B) bei der Zyklisierung der Aniline **98g** und **98q** und separate Synthese der statistischen Mischung (C).^[1]

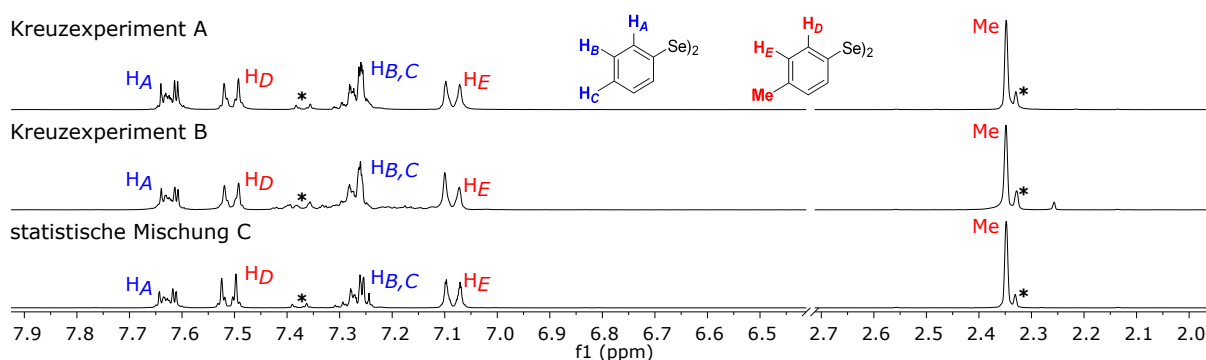


Abbildung 3.1: ¹H-NMR-Spektren der aus den Kreuzexperimenten reisolierten Diselenidmischungen (oben und Mitte) und authentische statistische Mischung (unten);^[1] mit * markierte Signale gehören zu 4-Bromtoluol, das aus der Synthese von (4-TolylSe)₂ stammt.

3.1 Selenkatalysierte intramolekulare Aminierung zur Synthese von Indolen

Als Alternative zur ^1H -NMR-Spektroskopie wurde die Gaschromatographie (GC) als Analysemethode verwendet. Die aus dem Kreuzexperiment A erhaltene Katalysatormischung wies, analog zu den ^1H -NMR-Messungen, im Gaschromatogramm ausschließlich Signale der ungekreuzten Diselenide auf (Abbildung 3.2, oben). Entgegen den Erwartungen wurden bei der Analyse der Diselenidmischung des Kreuzexperiments B ebenfalls nur die ungekreuzten Diselenide beobachtet (Abbildung 3.2, unten). Ein Vergleich mit dem Chromatogramm der separat hergestellten statistischen Mischung C bestätigte die Vermutung, dass auch im Fall der GC-Analyse die Beobachtung des gekreuzten Diselenids nicht möglich ist. Das Fehlen des Signals von Verbindung **122** ist wahrscheinlich ein thermisches Artefakt der GC-Messung. Vor dem Hintergrund der geringen Bindungsenergie des Diselenids von ca. 79 kcal/mol^[226] erscheint ein homolytischer Bindungsbruch aufgrund der hohen thermischen Belastung plausibel. In der Folge kommt es zur chromatographischen Auftrennung der monomeren Arylselenradikale, bis nur noch eine Rekombination zu den homodimeren Strukturen möglich ist. Eine analoge homolytische Dissoziation der Se–Se-Bindung wurde für Di-alkyldiselenide unter thermischen^[227,228] und photochemischen Bedingungen^[228] berichtet.

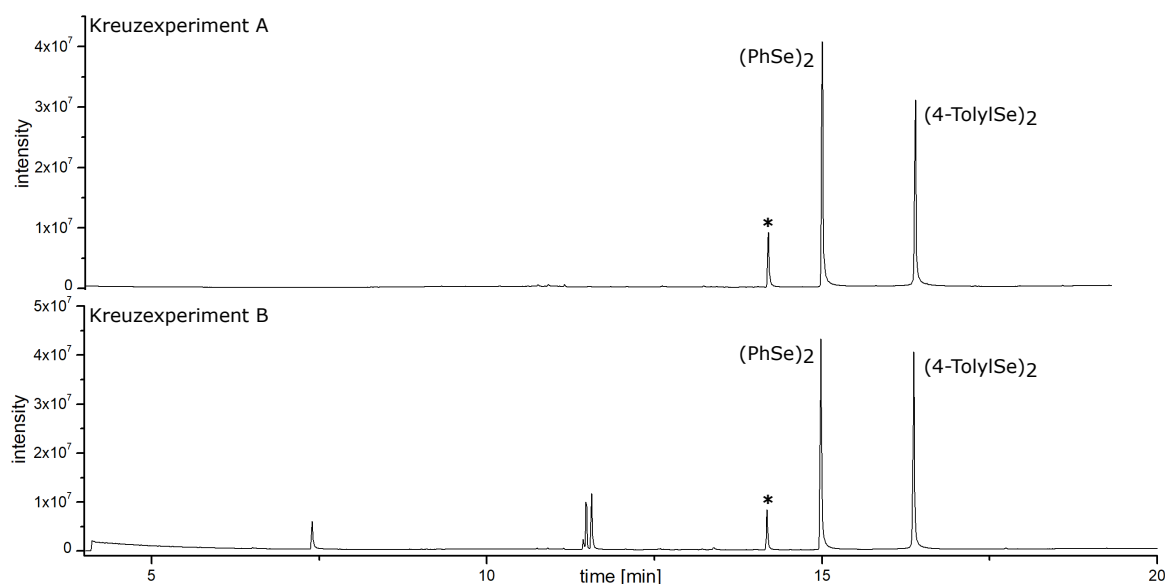


Abbildung 3.2: Gaschromatogramme der aus den Kreuzexperimenten reisolieren Diselenidmischungen;^[1] mit * markierte Signale gehören zu 4-Bromtoluol, das aus der Synthese von $(4\text{-TolylSe})_2$ stammt.

Da sich die Diselenidmischungen als sehr empfindlich herausstellten, musste erneut eine alternative Methode gesucht werden, die die Analyse unter deutlich weniger invasiven Bedingungen ermöglichte. Letztendlich wurde die ^{77}Se -NMR-Spektroskopie als geeignete Methodik identifiziert. Sie zeichnet sich durch sehr milde Analysebedingungen aus und der ^{77}Se -Kern reagiert im Bezug auf die chemische Verschiebung deutlich empfindlicher als ^1H auf geringste Unterschiede der elektronischen Umgebung. Im ^{77}Se -NMR-Spektrum der reisolieren Katalysatormischung des Diselenid-Kreuzexperiments A (vgl. Schema 3.9, A) wurden Resonanzen von $(\text{PhSe})_2$ (462.1 ppm) und $(4\text{-TolylSe})_2$ (473.6 ppm) beobachtet (Abbildung 3.3). Darüber hinaus gab es zwei weitere Signale bei 459.7 ppm und 476.1 ppm. Beide Signale konnten durch das Auftreten einer Kopplung in einem $^{77}\text{Se}/^{77}\text{Se}$ -COSY-Experiment dem gekreuzten Diselenid **122** zugeordnet werden. Die Integration der Signale bestätigte ebenfalls die erwartete 2:1:1-Mischung zwischen gekreuzten und ungekreuzten Diseleniden, was die Spaltung der Se–Se-Bindung bei der Verwendung von Diseleni-

3 Ergebnisse und Diskussion

den als Katalysatoren bewies. Analoge Ergebnisse wurden im Fall der Mischung des Selenbromid-Kreuzexperiments B, sowie bei der Analyse der authentischen statistischen Mischung C erhalten.

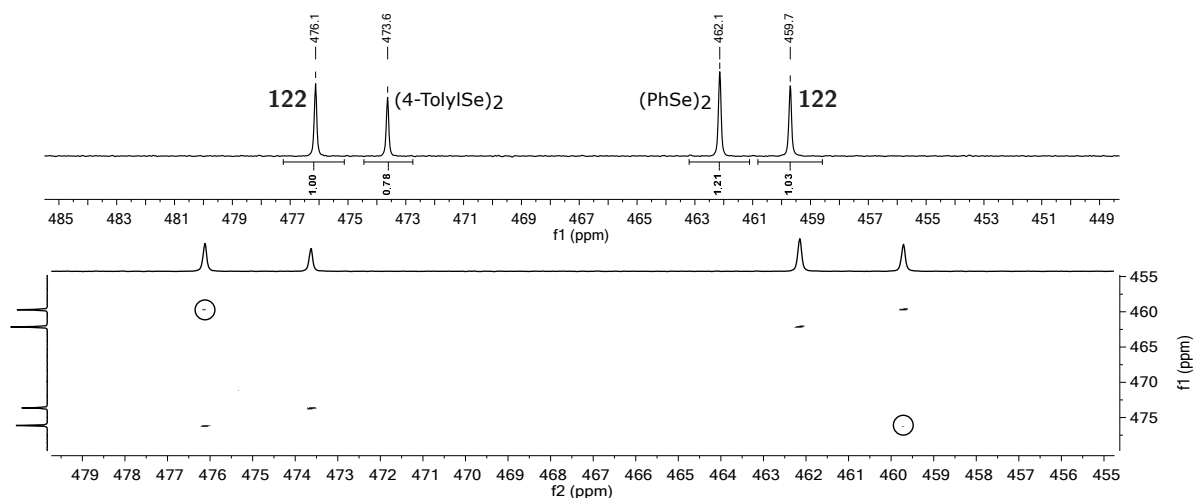


Abbildung 3.3: ^{77}Se -NMR-Spektrum der Katalysatormischung des Diselenid-Kreuzexperiments (oben) und $^{77}\text{Se}/^{77}\text{Se}$ -COSY-Experiment derselben Diselenidmischung (unten).^[1]

Nachdem festgestellt wurde dass die Se–Se-Bindung im Laufe der Reaktion gebrochen wird, stellte sich die Frage nach der Struktur der katalytisch aktiven Selenespezies. Verschiedene Autoren hatten postuliert, dass es in Folge der Reaktion des Diselenid-Präkatalysators mit dem Oxidationsmittel zur Bildung von Se^{II} -Addukten kommt, die der Struktur von PhSeCl und PhSeBr vergleichbar sind. Die Gegenionen dieser Selenoelektrophile entstammen dem jeweiligen Oxidationsmittel.^[71,93,94,155,169] Um festzustellen, ob eine analoge Reaktion auch bei der Kombination des Diselenids mit NFSI stattfindet, wurde eine äquimolare Mischung von $(\text{PhSe})_2$ und NFSI in THF gelöst und mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie (HR-MS) untersucht. Entgegen den Erwartungen wurden keine oxidierten Addukte aus Diselenid und Oxidationsmittel (z.B. PhSeF oder $\text{PhSeN}(\text{SO}_2\text{Ph})_2$) beobachtet. Stattdessen wurde eine Hauptkomponente erhalten, die einem Addukt aus $(\text{PhSe})_2$ und PhSe^+ mit der Zusammensetzung $(\text{PhSe})_3^+$ entspricht (Abbildung 3.4). Die Bildung solcher trimerer Kationen ist für Schwefel bekannt^[202,203,229] und wurde für $(\text{PhS})_2$ mittels Zyklovoltammetrie (CV) detailliert untersucht.^[230] Die Bildung analoger kationischer Selentrimere wurde bisher für das Trimethyl- und ein Perfluoralkylderivat berichtet.^[231,232] Den Autoren gelang die Erzeugung des Kations durch Einelektronenoxidation des Diselenids mit SbCl_5 . Darüber hinaus konnte eine Kristallstruktur des Produkts $[(\text{MeSe})_3][\text{SbCl}_6]$ erhalten werden, die eine gewinkelte Anordnung der drei Selenatome mit einem Bindungswinkel nahe 90° ergab.^[231] Aufbauend auf dieser Arbeit wurde der aus der Reaktion von $(\text{PhSe})_2$ und NFSI erhaltene kationische Verbindung die in Abbildung 3.4 gezeigte Struktur **124** zugeordnet. Ob es sich in der flüssigen Phase, analog zum Festkörper, um eine offenkettige Molekülgeometrie handelt oder aufgrund dynamischer Austauschprozesse ein zyklisches Selentrimere vorliegt, ist unklar. Die Signale im Bereich um 750 und 900 Masseneinheiten konnten homologen, oligomeren Strukturen mit vier oder mehr Selenatomen zugeordnet werden, was anhand der charakteristischen Isotopenmuster ersichtlich war. Die genauen Zusammensetzungen dieser Verbindungen konnten nicht abschließend aufgeklärt werden. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass es sich bei der vorliegenden Untersuchung um das erste Beispiel handelt, bei dem ein Kation von der Art des Trimers **124**, aufbauend auf MS-

3.1 Selenkatalysierte intramolekulare Aminierung zur Synthese von Indolen

Experimenten, als im Rahmen der Selen- π -Säure-Katalyse potentiell bedeutsam postuliert wurde. Da keine Spezies der Form PhSeF oder PhSeN(SO₂Ph)₂ gebildet wurden, liegt der Schluss nahe, dass das Trimer **124** und/oder höhere Homologe die eigentliche katalytisch aktive Spezies sein könnten. Ob dies ein Sonderfall des Oxidationsmittels NFSI ist oder ein generelles Phänomen bei der Verwendung von Diselenid-Präkatalysatoren darstellt konnte aufgrund der limitierten Datenlage zu diesem Zeitpunkt nicht ermittelt werden. Diese Frage wurde in einem anderen Kontext und zu einem späteren Zeitpunkt der Doktorarbeit intensiv erörtert (vgl. Abschnitt 3.3).

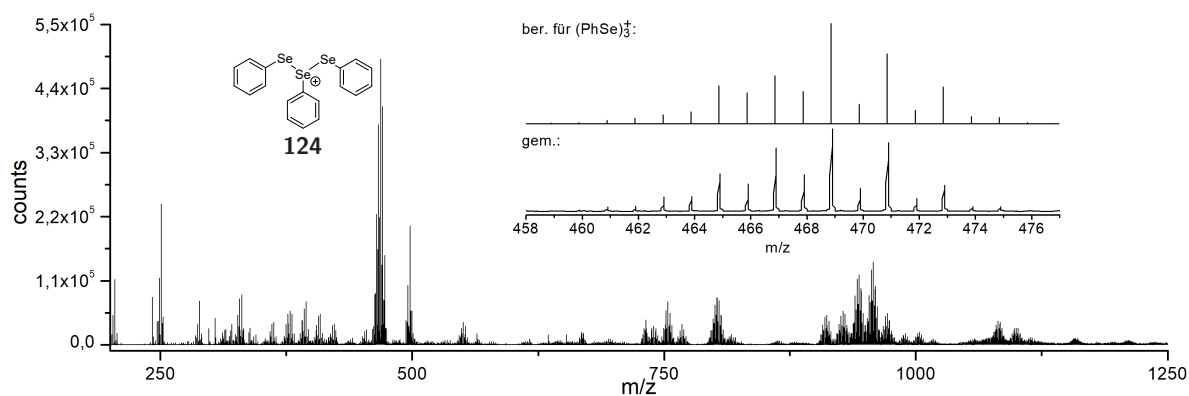
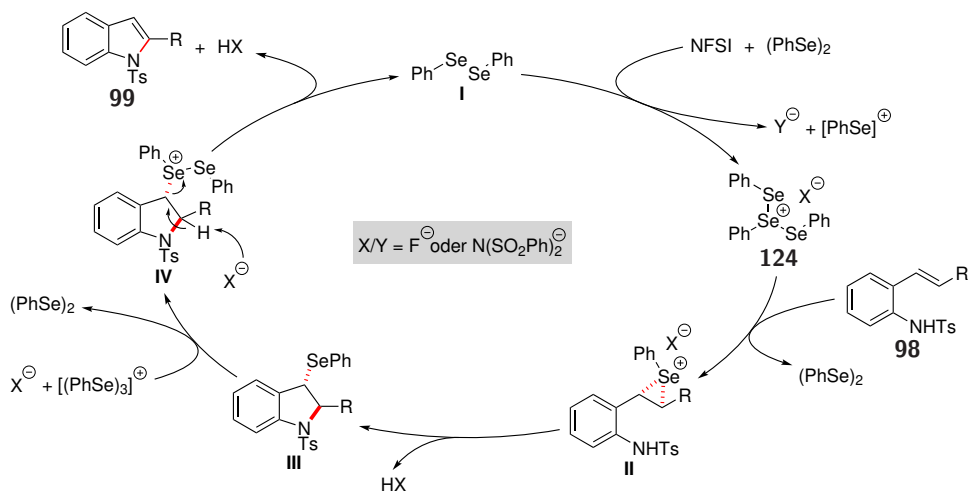


Abbildung 3.4: Massenspektrum einer äquimolaren Mischung aus (PhSe)₂ und NFSI; die Einfügung stellt das prominente Signal um 470 Masseneinheiten in Kombination mit der Simulation für die Zusammensetzung (PhSe)₃⁺ vergrößert dar.

Unter Berücksichtigung aller mechanistischen Experimente wurde der in Schema 3.10 abgebildete Mechanismus vorgeschlagen. Die initiale Oxidation von (PhSe)₂ durch NFSI liefert unter Beteiligung eines weiteren Äquivalents (PhSe)₂ das stabilisierte Kation **124**. Dieses überträgt in der Folge eine PhSe-Gruppe auf das Alken, was in der Bildung des Seleniraniumions **II** resultiert. Ähnliche Reaktionen von Schwefeltrimeren mit Alkenen wurden von LAM und GEIGER beschrieben.^[230] Nach dem Ringschluss zum Selenofunktionalisierungsintermediat **III** wird ein PhSe⁺-Kation auf die PhSe-Gruppe übertragen, was die C–Se-Bindung aktiviert und in der Produktfreisetzung durch Eliminierung resultiert. Gemäß der mechanistischen Hypothese kommt dem Selenotrimer **124** eine wichtige Rolle zu. Dieses dient im postulierten Szenario nicht nur der Aktivierung des Alkens und der C–Se-Bindung, sondern erklärt auch die Rekombination der Se–Se-Bindung unter den oxidativen Reaktionsbedingungen.^[76] Die Bildung von PhSeF und PhSeN(SO₂Ph)₂ oder die direkte Oxidation des Intermediats **III** können als alternative Reaktionspfade an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, zumindest die Generierung von PhSeF erscheint jedoch aufgrund der Instabilität dieser Verbindung unwahrscheinlich.^[180] Darüber hinaus erklärt die direkte Oxidation von Verbindung **III** durch NFSI, wie für andere Oxidationsmittel postuliert,^[71,93,94,155] die Rekombination der Se–Se-Bindung nicht. Ein weiteres Argument für die Beteiligung des Trimers **124** im Katalysezyklus liefern Ergebnisse von BREDER *et al.*, nach denen PhSeBr im Kontext der selenkatalysierten Imidierungen^[162] und Acyloxylierungen^[167] als Katalysator ungeeignet ist. Ausschließlich Diselenide waren in den genannten Umsetzungen katalytisch aktiv. Diese Ergebnisse erklären sich vor dem Hintergrund der Bildung des Trimers **124** dadurch, dass im Fall von PhSeBr eine Stabilisierung der entstehenden PhSe⁺-Kationen nicht möglich ist, was den katalytischen Umsatz möglicherweise zum Erliegen bringt. (PhSe)₂ hingegen ist in der Lage die PhSe⁺-Kationen durch die Bildung

3 Ergebnisse und Diskussion

des Trimers **124** zu stabilisieren und einen katalytischen Umsatz zu ermöglichen. Diese Ergebnisse unterstreichen die wichtige Rolle, die sowohl $(\text{PhSe})_2$ als auch $(\text{PhSe})_3^+$ bei der Verwendung von NFSI als Oxidationsmittel möglicherweise spielen.

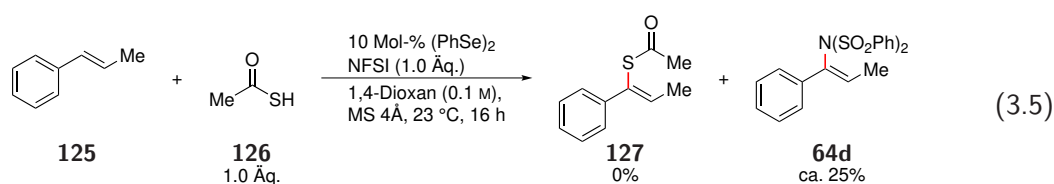


Schema 3.10: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung der Indole **99** aus den Tosylaniliden **98** mittels Selen- π -Säure-Katalyse.^[1]

3.2 Inter- und intramolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

3.2.1 Entwicklung des Konzepts der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-katalysierten Alkenfunktionalisierung

In der Folge der Indolbildung sollte die Funktionalisierung nicht aktivierter Alkene mit NFSI als Oxidationsmittel auf alternative, intermolekulare Derivatisierungen mit exogenen Nucleophilen erweitert werden. Die Schwierigkeit bestand in der Wahl eines geeigneten Nucleophils, das schneller reagiert als das aus NFSI gebildete Sulfonimid. Im Rahmen der Untersuchungen zur Substratbreite der Indolbildung wurde festgestellt, dass das endogene Imid in bestimmten Fällen sogar in der Lage ist schneller zu reagieren als intramolekulare Nucleophile (Schema 3.7, **99j**), was die Wichtigkeit einer hohen Reaktivität des exogenen Nucleophils unterstreicht. Um die exogene gegenüber der endogenen Funktionalisierung zu begünstigen, wurde die sehr nucleophile Thioessigsäure (**126**) als Testsubstrat eingesetzt.^[233] Diese wurde unter der Verwendung von NFSI, PIDA und PIFA als Oxidationsmittel mit β -Methylstyrol zur Reaktion gebracht (Gleichung 3.5). Lediglich beim Einsatz von NFSI konnte ein Umsatz des Substrats beobachtet werden, entgegen des erwarteten Reaktionsprodukts **127** wurde jedoch das Imid **64d** in ca. 25% Ausbeute erhalten. Dieses Ergebnis ist analog zu der von BREDER *et al.* entwickelten intermolekularen Imidierung.^[162] Eine mögliche Ursache der hohen Reaktivität des Sulfonimids und anderer endogener Nucleophile ist die Bildung eines Kontaktionepaars oder einer kovalent gebundenen Spezies mit dem Selenoelektrophil. Dies hätte zur Folge, dass sich das endogene Nucleophil nach der Bildung des Seleniraniumions in großer räumlicher Nähe zu diesem befände, was die Öffnung des Seleniraniumions durch das entsprechende endogene Nucleophil stark begünstigt. Vor dem Hintergrund der hohen Reaktivität endogener Nucleophile und der daraus resultierenden großen Schwierigkeiten bei der Entwicklung eines intermolekularen Funktionalisierungsprotokolls mit exogenen Nucleophilen, wurde die Variation des eingesetzten Oxidationsmittels in den Fokus der Methodenentwicklung gerückt. Diese stellte den Schlüssel für eine erfolgreiche Realisierung einer intermolekularen, Selen- π -Säure-katalysierten Alkenfunktionalisierung mit exogenen Nucleophilen dar.



Der Einsatz herkömmlicher in der Selen- π -Säure-Katalyse eingesetzter Oxidationsmittel wurde für die Entwicklung einer intermolekularen Funktionalisierungsmethodik mit exogenem Nucleophil verworfen. Dies geschah aufgrund der Generierung endogener Nucleophile (*N*-Haloimide, PIDA, PIFA), niedriger Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), geringer Atomökonomie^[190] verbunden mit hoher Kostenintensität (*N*-Fluorpyridiniumverbindungen) oder schwieriger Handhabung der Oxidantien, hervorgerufen durch Korrosivität oder Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, *N*-Fluorpyridiniumverbindungen). Unter Berücksichtigung der auftretenden Probleme bei der Verwendung gängiger Oxidationsmittel, wurde Luftsauerstoff als optimaler Elektronenakzeptor für die Entwicklung eines breit anwendbaren, intermolekularen Funktionalisie-

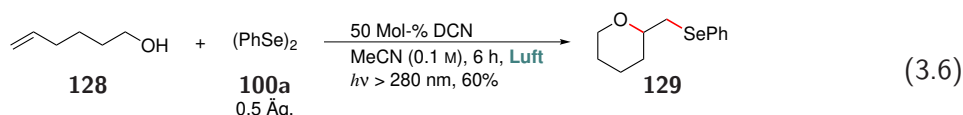
rungsprotokolls identifiziert. Dieses Oxidationsmittel zeichnet sich durch seine freie Verfügbarkeit, seine Unbedenklichkeit im Hinblick auf Sicherheit und Handhabung und die Kompatibilität mit einer sehr großen Bandbreite funktioneller Gruppen aus. Darüber hinaus wird als einziges Nebenprodukt, wie später noch gezeigt wird, Wasser generiert, das selbst nur ein mäßiges Nukleophil ist und falls nötig der Reaktion auf einfachem Weg entzogen werden kann (z.B. mittels Molekularsieb). In Analogie zu biologischen Systemen lassen sich Methoden, die auf der Verwendung von molekularem O_2 als terminalem Oxidationsmittel basieren in zwei konzeptionell verschiedene Klassen unterteilen. Auf der einen Seite gibt es so genannte Oxygenase-Reaktionen, bei denen O_2 nicht nur der terminale Elektronenakzeptor ist, sondern bei denen darüber hinaus mindestens eins der Sauerstoffatome in das Zielmolekül integriert wird.^[234] Für die Entwicklung einer intermolekularen Selen- π -Säure-Katalyse mit exogenem Nukleophil sind Reaktionen der anderen Kategorie von Bedeutung, bei denen O_2 ausschließlich als Elektronenakzeptor fungiert. Diese sogenannten Oxidase-Reaktionen stehen seit einigen Jahren zunehmend im Fokus der Entwicklung neuartiger Konzepte zur Oxidation einfacher Substrate und zur oxidativen Funktionalisierung simpler Alkene. Große Fortschritte in diesem Bereich wurden bei der Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren gemacht. Unter Einsatz von Cu-,^[235,236] Pd-^[237,238] und anderen Metallkatalysatoren^[239] konnten vielfältige Oxidationen von Alkoholen und Aminen unter milden Bedingungen realisiert werden. Darüber hinaus sind bei der Wahl eines geeigneten Liganden oxidative Alkenfunktionalisierungen mit O_2 als terminales Oxidationsmittel *via* Pd-Katalyse möglich.^[240–244] Ebenso im Bereich metallkatalysierter C–H-Aktivierungen haben Oxidase-Protokolle breite Anwendung gefunden.^[245–250] Im Gegensatz dazu sind vergleichbare Reaktionen unter metallfreien Bedingungen immer noch rar,^[251–254] und organokatalytische Alkenfunktionalisierungen, bei denen die C–Het-Bindungsknüpfung infolge einer carbophilen Aktivierung^[122] des Alkens stattfindet und die den Einsatz molekularen Sauerstoffs als terminales Oxidationsmittel erlauben, waren bis dato nicht bekannt.

Die große Herausforderung bei der Entwicklung einer Selen- π -Säure-Katalyse mit Sauerstoff als terminales Oxidationsmittel bestand in der Harmonisierung des Elektronenflusses. Bei der Reduktion von O_2 zu H_2O handelt es sich um einen $4-e^-$ -Prozess, die selenkatalysierte, oxidative Funktionalisierung des Alkens ist hingegen ein $2-e^-$ -Prozess. Da O_2 und der Diselenidkatalysator in Lösung nicht spontan miteinander reagieren, war eine Mediation beider Redoxprozesse notwendig. Viele metallbasierte Oxidase-Prozesse benötigen ebenfalls einen Mediator, um zwischen der Redoxchemie von O_2 und der des Metalls zu vermitteln. Als Redoxmediatoren wurden diverse N-Oxide,^[235,236] Cu^{II}-Salze,^[237,255,256] Nitrosoverbindungen^[243] und Photokatalysatoren^[247,248] verwendet. Unter metallfreien Bedingungen wurden bisher nur wenige Methoden berichtet, die die Kombination eines organokatalytischen $2-e^-$ -Prozesses mit der $4-e^-$ -Redoxchemie von O_2 ermöglichen.^[257]

Der Ausgangspunkt für die Entwicklung einer intermolekularen Selen- π -Säure-Katalyse mit exogenem Nukleophil und O_2 als terminales Oxidationsmittel waren Arbeiten von PANDEY *et al.* über die photochemische Selenofunktionalisierung nichtaktivierter Alkene.^[191–193,258,259] Den Autoren gelang die Selenoetherifizierung verschiedener Olefine unter Verwendung von O_2 als terminales Oxidationsmittel. Als Redoxmediator verwendeten PANDEY und Mitarbeiter 1,4-Dicyanophthalin (DCN), dessen photoangeregter Zustand ($\lambda > 280$ nm) als Einelektronenoxidationsmittel diente. Unter diesen Bedingungen können sowohl aus Diseleniden^[191,258] als auch aus Alkylseleniden^[192,259] elektrophile Selenspezies generiert werden, die zur Aktivierung einfacher Alkene genutzt werden können (Gleichung 3.6). Darüber hinaus konnten PANDEY *et al.* zeigen, dass eine einstufige Sequenz

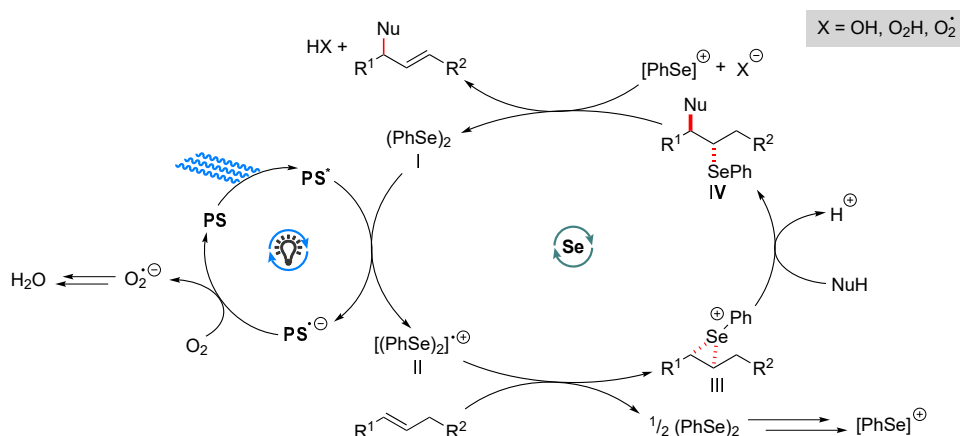
3.2 Inter- und intramolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

aus stöchiometrischer Selenofunktionalisierung und Deselenierung unter photooxidativen Bedingungen möglich ist.^[192] Eine katalytische Umsetzung des Konzepts wurde von den Autoren jedoch nicht beschrieben. Eine alternative Methode zur Generierung elektrophiler Selenspezies unter photochemischen Bedingungen wurde kürzlich von RAGAINS *et al.* berichtet.^[260,261] Die Autoren stellten fest, dass die Kombination eines Diselenids mit CBr_4 unter Bestrahlung bei $\lambda = 455 \text{ nm}$ zur Bildung von PhSeBr führt und in der Folge Selenofunktionalisierungen ermöglicht. Ein Photosensibilisator ist nicht notwendig, da der Mechanismus vermutlich auf dem homolytischen Bindungsbruch der Se–Se-Bindung gefolgt von der Abstraktion eines Br-Radikals beruht.^[260]



Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die Kombination eines Diselenid-Katalysators (2-e^- -Oxidation des Alkens) und eines Photokatalysators (Eielektronenoxidation des Diselenids) in Verbindung mit Luftsauerstoff (4-e^- -Oxidationsmittel) als gangbarer Weg zur Funktionalisierung von Alkenen mit exogenem Nukleophil postuliert. Die gleichzeitige Verwendung eines Photokatalysators und eines Organo- oder Metallkatalysators zur Realisierung neuer Reaktivitäten und Selektivitäten hat in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erfahren^[262–268] und eine große Bandbreite multikatalytischer Systeme hervorgebracht, die sich in Bezug auf die Wechselwirkungen der verschiedenen beteiligten Katalysatoren und Substrate grundlegend unterscheiden. Die Kategorisierung der Interaktion unterschiedlicher Katalysatoren ist bisher nicht einheitlich geregelt und es wurden in der Literatur viele verschiedene Klassen multikatalytischer Systeme vorgeschlagen.^[269–279] Im Rahmen dieser Arbeit wird, aufbauend auf Berichten von MACMILLAN,^[271] SUNOJ,^[274] YOON^[276] und SCHEIDT,^[277] eine Einteilung in kooperative, duale und sequentielle Katalysekonzepte vorgenommen. Bei kooperativen Systemen handelt es sich gemäß dieser Einteilung um solche, bei denen die Katalysatoren unabhängig voneinander unterschiedliche Substrate oder funktionelle Gruppen aktivieren und ausschließlich diese aktivierten Spezies zur Produktbildung beitragen. Zu dieser Kategorie zählen ebenso bifunktionale und doppelt aktivierende Katalysen.^[271,274,277] Im Gegensatz dazu steht bei dualen Katalysekonzepten die direkte Wechselwirkung der einzelnen Katalysatorspezies im Vordergrund. Die Aktivierung der Substrate erfolgt in der Regel durch einen Katalysator und die Interaktion mit dem anderen Katalysator dient hauptsächlich der Anpassung der Oxidationsstufe.^[276] Bei der sequentiellen Katalyse bildet der erste Katalysator mit dem Substrat ein Zwischenprodukt, das in der Folge vom zweiten Katalysator in das Produkt überführt wird.^[274] In den meisten Fällen, in denen ein Photo- mit einem Organo- oder Metallkatalysator kombiniert wird, handelt es sich um kooperative Katalysekonzepte oder Mischformen aus kooperativer und dualer Katalyse.^[106–108,280–283] Demgegenüber stellt die geplante Kombination aus Photoredox- und Selen- π -Säure-Katalyse ein reines duales Katalysekonzept dar, bei dem der Photokatalysator ausschließlich zur Anpassung der Oxidationsstufe des Selenkatalysators eingesetzt wird und mittels Photoelektronentransfers (PET) zwischen zwei Multielektronenprozessen vermittelt. Ein zentrales Merkmal der geplanten Methodik ist die Abwesenheit von Radikalspezies der Substrate. Die selenkatalysierte Alkenfunktionalisierung behält in diesem Szenario ihren ionischen Charakter, und damit ihre ausgeprägte Chemo- und Regioselektivität, bei. Die geschickte Verzahnung verschiedener Ein- und Mehrelektronenprozesse würde somit die Emulation eines ionischen Prozesses unter radika-

lischen Reaktionsbedingungen ermöglichen. Vergleichbare Konzepte sind bisher ausschließlich für die Kombination von Photo- und Metallkatalysatoren beschrieben worden. Der Photosensibilisator dient in diesen Umsetzungen der Erzeugung hoher Oxidationsstufen des Metalls (z.B. Ni^{III}, Cu^{III}, Pd^{IV}) um reduktive Eliminierungen zu ermöglichen, die unter anderen Bedingungen thermodynamisch ungünstig sind, [284–287] und/oder der Kopplung der Metallkatalyse an die Redoxchemie von O₂. [247, 248, 286, 287] Analoge duale Katalysekonzepte im Bereich metallfreier Katalyse wurden bisher nicht beschrieben. Die mechanistische Arbeitshypothese zur Entwicklung der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse ist in Schema 3.11 dargestellt. Nach der Anregung eines geeigneten Photosensibilisators (PS) kommt es zur Oxidation des Diselenidkatalysators, der durch den Zerfall des resultierenden Radikalkations **II** elektrophile Selenespezies freisetzt. [191, 258, 259] Diese generieren mit dem Alken das Seleniraniumkation **III**, das durch ein exogenes Nukleophil angegriffen wird und in der Folge das Selenofunktionalisierungsintermediat **IV** bildet. Durch die abschließende Übertragung eines Selenoelektrophils auf das Intermediat **IV** wird das Produkt freigesetzt und gleichzeitig der Diselenidkatalysator regeneriert. Die Reoxidation des Photokatalysators erfolgt durch O₂. Weder das nach der Regenerierung des Photosensibilisators gebildete Superoxid, noch das durch dessen Zerfall freigesetzte Wasser wären in diesem Szenario ausreichend gute Nukleophile, um in einer endogenen Funktionalisierung den Einbau des exogenen Nukleophils zu unterbinden.



Schema 3.11: Mechanistische Arbeitshypothese für die Entwicklung einer dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse; PS = Photosensibilisator.

3.2.2 Identifikation einer geeigneten Katalysatorkombination für die duale Photoredox-/Selen- π -Säure-katalysierte Alkenfunktionalisierung

Der wichtigste Schritt bei der Entwicklung der geplanten dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse war die Identifikation eines geeigneten Photosensibilisators. Dieser soll sich dadurch auszeichnen, dass (1) das Reduktionspotential des angeregten Zustands (E_{red}^*) oberhalb des Oxidationspotentials von Diphenyldiselenid liegt ($E_{ox} = 1.35$ V vs. SCE); [288] (2) sich das Radikalanion des Photosensibilisators durch Sauerstoff reoxidieren lässt; (3) der Photokatalysator und, falls vorhanden, sein Gegenion ausschließlich mit dem Diselenidkatalysator reagieren und nicht mit den anderen Reaktionsteilnehmern wechselwirken; und (4) die Anregung des Photokatalysators im sichtbaren Bereich möglich ist. Durch die Verwendung sichtbaren Lichts sollte der Einsatz leistungsarmer und ener-

3.2 Inter- und intramolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

gieweffizienter LEDs zur Bestrahlung ermöglicht werden. Dies hat den Vorteil, dass die energetische Belastung der Reaktion deutlich geringer ist als bei der Verwendung von UV-Licht und dass keine speziellen Glasapparaturen für die Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda < 400$ nm erforderlich sind. Durch Vergleich mit der Literatur wurden die in Abbildung 3.5 gezeigten Verbindungen als potentiell geeignete Photosensibilisatoren identifiziert. Herkömmliche metallbasierte Photokatalysatoren (z.B. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$) schieden aufgrund der zu geringen Redoxpotentiale der angeregten Zustände aus.^[266] Im Fall von 1,4-Dicyanonaphthalin (DCN) liegt das Absorptionsmaximum im NUV-Bereich, jedoch existiert darüber hinaus eine signifikante Absorption im sichtbaren Bereich, weshalb die Verbindung als Katalysator in Betracht gezogen wurde. Die angegebenen Reduktionspotentiale der angeregten Zustände $E_{red}^*(PS^*/PS'^{-})$ sind berechnete Werte, die näherungsweise aus dem Reduktionspotential des Grundzustands $E_{red}(PS/PS'^{-})$ und der Emissionswellenlänge des angeregten Zustands $E_{0,0}$ nach

$$E_{red}^*(PS^*/PS'^{-}) = E_{red}(PS/PS'^{-}) + E_{0,0} \quad (3.7)$$

ermittelt werden können.^[267,289] Bei allen angegebenen Redoxpotentialen handelt es sich um die Potentiale des ersten angeregten Singulett-Zustands S^1 , da die Quantenausbeuten Φ_{ISC} für den Wechsel in den Triplett-Zustand (intersystem crossing, ISC) in der Regel zu gering sind um eine effektive Beteiligung des Triplett-Zustands zu ermöglichen.^[267,289–297] Lediglich die Acridiniumverbindung **132**^[298] und das Triphenylpyryliumsalz **133** weisen aufgrund stärkeren ISCs jeweils eine signifikante Population des Triplett-Zustands T^1 auf.^[267,294,296]

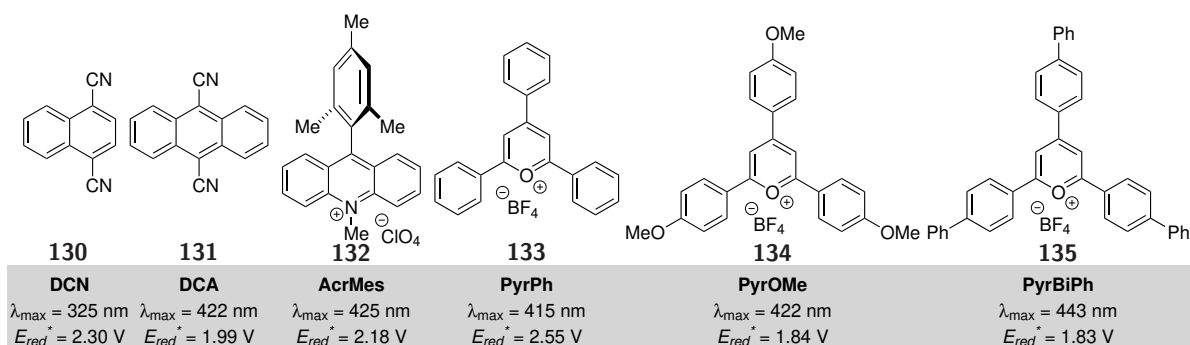
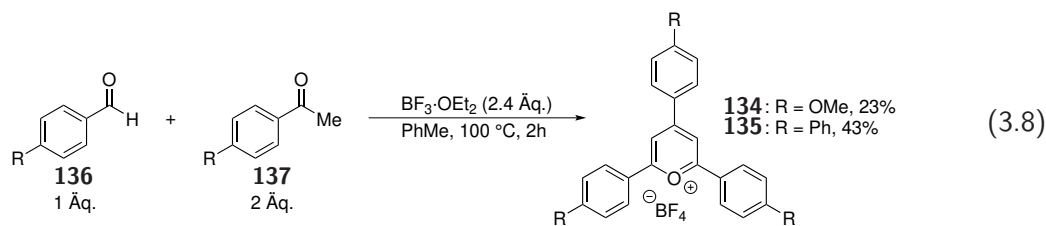
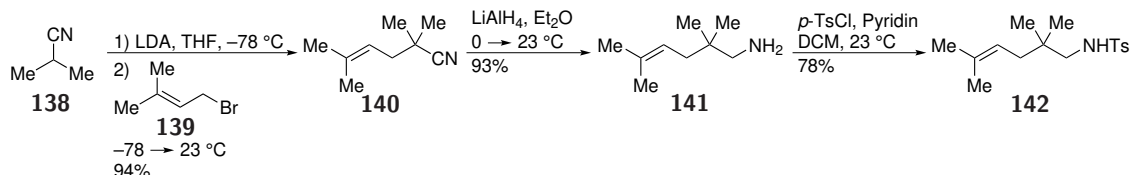


Abbildung 3.5: Untersuchte Photokatalysatoren im Rahmen der Entwicklung einer dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse; die angegebenen Redoxpotentiale beziehen sich auf die gesättigte Kalomelektrode (saturated calomel electrode, SCE) als Referenzelektrode.^[267,289–297]

Die Synthese der Pyryliumsalze **134** und **135** erfolgte nach einer Vorschrift von STECKHAN und Mitarbeitern durch die Kondensation des entsprechenden Aldehyds **136** mit dem jeweiligen Acetophenon **137** unter LEWIS-sauren Bedingungen (Gleichung 3.8).^[289] Auf diese Weise konnten das Methoxyderivat **134** in 23% und das Biphenylderivat **135** in 43% Ausbeute als die Tetrafluorboratsalze erhalten werden. Die Verbindungen **130-133** waren kommerziell erhältlich.



Als Testsubstrat wurde, aufbauend auf der selenkatalysierten Indolbildung,^[1,224] das Tosylamid **142** gewählt. Die Synthese von Verbindung **142** erfolgte ausgehend von Isobutyronitril (**138**) durch Deprotonierung und Umsetzung des Nitrilenolats mit dem Allylbromid **139** (Schema 3.12). Unter Verwendung von LDA als Base in THF konnte das Nitril **140** in einer exzellenten Ausbeute von 94% erhalten werden.^[299] Die nachfolgende Reduktion mit LiAlH₄ liefert das Amin **141** in 93% Ausbeute.^[299] Durch Umsetzung mit *p*-TsCl und Pyridin konnte das Amin **141** erfolgreich in das Tosylamid **142** überführt werden.^[201]



Schema 3.12: Synthese des Testsubstrats **142** für die duale Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse.^[201,299]

Für die photooxidative Zyklisierung des Substrats **142** wurden unter Standardbedingungen 10 Mol-% (PhSe)₂ und 5 Mol-% des jeweiligen Photokatalysators eingesetzt. Als Reaktionsmedium wurde aufgrund der guten Lösungsmittleigenschaften MeCN gewählt. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur unter einer Luftatmosphäre durchgeführt und für die Bestrahlung wurden blaue LEDs verwendet, deren Emissionswellenlänge $\lambda = 465$ nm entsprach. Die Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst. Bei der Verwendung von DCN (**130**) und DCA (**131**) (Einträge 1 und 2) wurde nur ein unvollständiger Umsatz des Substrats erreicht. In den ¹H-NMR-Spektren beider Reaktionsmischungen konnte jeweils das Substrat und eine identische neue Spezies beobachtet werden. Dieses Reaktionsprodukt wies jedoch keine Signale im Doppelbindungsbereich des Spektrums auf, weshalb es sich bei der Verbindung nicht um eines der beiden erwarteten Zyklisierungsprodukte **143** oder **144** handelte. Die Isolierung dieses Nebenprodukts aus den Reaktionsmischungen gelang nicht. Durch den Vergleich mit dem ¹H-NMR-Spektrum eines Kontrollperiments ohne Photokatalysator (Eintrag 7), bei dem das gleiche Ergebnis erhalten wurde, konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Bildung des Nebenprodukts nicht um einen photosensibilisierten Prozess handelte. Vermutlich war eine radikalische Hintergrundreaktion, ausgelöst durch PhSe-Radikale,^[228] ursächlich für das Auftreten dieser unidentifizierten Verbindung. Im Gegensatz zu DCN und DCA wurde bei der Verwendung der anderen Photokatalysatoren ein (nahezu) vollständiger Umsatz des Substrats erreicht (Einträge 3-6). Anstelle der Produktbildung wurde in allen Fällen jedoch die Zersetzung des Substrats beobachtet.

Das Problem bei der Zyklisierung von Verbindung **142** war vermutlich das zu geringe Redoxpotential des Alkens. Laut Messungen von NICEWICZ und Mitarbeitern liegen die Oxidationspotentiale styrylischer und dreifach substituierter Doppelbindung meist zwischen 1.2-2.0 V vs.

Tabelle 3.10: Zyklisierung des Tosylamids **142** mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse.^a

Eintrag	Photosensibilisator (PS)	Umsatz [%] ^b	Ausbeute [%] ^b
1	DCN (130)	29	0
2	DCA (131)	24	0
3	AcrMes (132)	100	0
4	PyrPh (133)	96	0
5	PyrOMe (134)	90	0
6	PyrBiPh (135)	100	0
7	—	21	0

^a200 μ mol des Edukts **142** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels ¹H-NMR Spektroskopie mit 4-Bromanisol als internem Standard.

SCE.^[106] Zusätzlich resultiert eine geminale Dimethylsubstitution, wie in Verbindung **142**, in einem verminderten Redoxpotential.^[106] Die Autoren konnten darüber hinaus zeigen, dass sich viele styrylische und dreifach substituierte Alkene unter Verwendung des Acridiniumkatalysators **132** direkt oxidieren lassen, was in der Bildung der entsprechenden Radikalkationen resultiert.^[106–108] Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse und vor dem Hintergrund der ähnlich hohen Redoxpotentiale der angeregten Zustände, erscheint eine direkte Oxidation des Alkens **142** auch im Fall der Katalysatoren **133**, **134** und **135** wahrscheinlich und würde die beobachtete Zersetzung des Substrats erklären. Um die direkte Oxidation des Edukts durch den verwendeten Photokatalysator zu unterbinden, wurde als alternatives Substrat der β,γ -ungesättigte Ester **145** eingesetzt. Die Verwendung dieser Verbindung hatte den Vorteil, dass die 1,2-disubstituierte Doppelbindung ein Redoxpotential von >2.0 V aufweist^[106,300] und dieses infolge der selenkatalysierten Funktionalisierung durch Bildung des α,β -ungesättigten Produkts^[162] noch weiter ansteigt.^[300] Da DCN und DCA in den bisherigen Photoreaktionen keinen Photoelektronentransfer mit dem Substrat oder dem Diselenid zeigten, wurden diese Photokatalysatoren bei der weiteren Optimierung nicht berücksichtigt.

Um die Kompatibilität disubstituierter Alkene mit den Reaktionsbedingungen zu testen, wurde das Substrat **145** mit 10 Mol-% (PhSe)₂ und 5 Mol-% des jeweiligen Photokatalysators unter Bestrahlung bei $\lambda = 465$ nm an Luft umgesetzt. Als Nukleophil dienten 2.0 Äq. einer Carbonsäure (AcOH oder PivOH, Tabelle 3.11). Entgegen der versuchten Zyklisierung des Substrats **142**, kam es beim Einsatz des Esters **145** nicht zur Zersetzung des Edukts. Stattdessen wurde bei der Verwendung der Photosensibilisatoren **132**, **134** und **135**, unabhängig von der eingesetzten Säure, der gewünschte Diester **147** in Ausbeuten von 10-19% erhalten (Einträge 1, 2, 5-8). Neben dem

3 Ergebnisse und Diskussion

Katalyseprodukt **147** wurde beim Einsatz der genannten Katalysatoren zusätzlich das Selenofunktionalisierungsprodukt **148** in substantieller Menge gebildet. Dieses ist vermutlich ein Intermediat auf dem Weg zu Verbindung **147** und liegt bei der Verwendung von PivOH als Nukleophil nach 16 h Reaktionszeit in maximaler Konzentration vor (Einträge 2, 6 und 8). Ein zunächst unbekanntes Nebenprodukt konnte isoliert und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Massenspektrometrie als das Hydroperoxid **149** identifiziert werden. Ursächlich für die Bildung dieses Nebenprodukts ist vermutlich eine SCHENCK-EN-Reaktion des Alkens mit durch den Photokatalysator generiertem $^1\text{O}_2$.^[301,302] Die höchsten Umsätze wurden beim Einsatz des Acridiniumsalzes **132** und der Pyryliumverbindung **134** erzielt (Einträge 1,2,5 und 6), wobei der Pyryliumkatalysator, besonders bei der Verwendung von AcOH als Nukleophil, eine höhere Reaktivität aufwies. Das Biphenylderivat **135** war deutlich weniger aktiv und der Photosensibilisator **133** bewirkte erstaunlicherweise gar keinen Umsatz des Substrats. Da mit Verbindung **133** als Katalysator noch nicht einmal die En-Reaktion mit $^1\text{O}_2$ beobachtet werden konnte, ist davon auszugehen, dass unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 465 \text{ nm}$ der angeregte Zustand dieses Photosensibilisators nicht zugänglich ist. Die bei der Acyloxylierung von Verbindung **145** gemachten Beobachtungen zeigen deutlich, dass die Entwicklung der postulierten dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse möglich ist und dass unter Anwendung dieses neuartigen Katalysekonzepts die selenkatalysierte Funktionalisierung simpler Alkene mit exogenen Nukleophilen realisiert werden kann. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden in der Folge die Reaktionsbedingungen der Umsetzung optimiert.

Tabelle 3.11: Acyloxylierung des Esters **145** mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse.^a

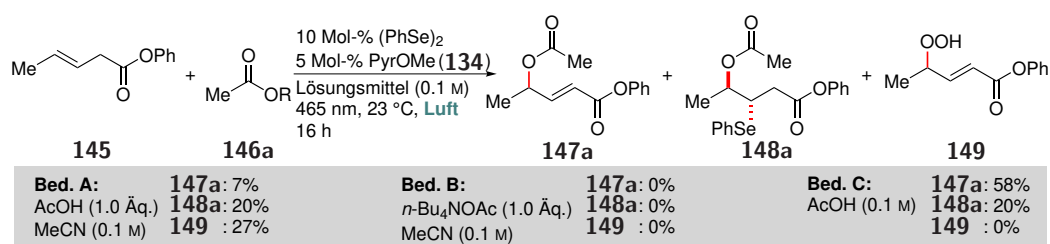
Eintrag	Photosensibilisator (PS)	Säuren 146	Ausbeute [%] ^b		
			147	148	149
1	AcrMes (132)	AcOH	12	13	15
2	AcrMes (132)	PivOH	19	20	11
3	PyrPh (133)	AcOH	0	0	0
4	PyrPh (133)	PivOH	0	0	0
5	PyrOMe (134)	AcOH	19	13	38
6	PyrOMe (134)	PivOH	14	19	21
7	PyrBiPh (135)	AcOH	12	8	4
8	PyrBiPh (135)	PivOH	10	20	3

^a284 μmol des Edukts **145** wurden verwendet; ^bDifferenz zu 100% entspricht nicht umgesetztem Startmaterial.

3.2.3 Intermolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

3.2.3.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen der intermolekularen Acyloxylierung

In einem ersten Schritt der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden die Quelle des Nucleophils und dessen Konzentration näher untersucht (Schema 3.13). Da sich PyrOMe (**134**) in den vorangegangenen Experimenten als der effektivste Katalysator erwiesen hatte und im Vergleich mit anderen Photosensibilisatoren ein geringeres Redoxpotential aufweist, wurde diese Verbindung als Standardkatalysator für die Bestrahlung gewählt. Unter Verwendung von 1.0 Äq. AcOH konnte das gewünschte Funktionalisierungsprodukt **147a** nur in 7% Ausbeute erhalten werden (Bedingungen A). Das Hauptprodukt unter diesen Bedingungen war das SCHENCK-EN-Produkt **149**. Ursächlich für die beobachtete Produktverteilung sind vermutlich die ungünstigen Konzentrationsverhältnisse, die in der bevorzugten Löschung des angeregten Zustands des Photokatalysators durch Energietransfer auf $^3\text{O}_2$ unter Bildung von $^1\text{O}_2$ resultieren. Obwohl dieser Vorgang für andere Triarylpyryliumverbindungen langsam und ineffizient ist,^[267,294,303] reicht die Menge an zur Verfügung stehendem Diselenid nicht aus, um den angeregten Zustand effektiv abzufangen. Ein weiteres Problem ist wahrscheinlich die geringe Konzentration des Nucleophils, durch die das entstehende Seleniraniumion nur langsam in das Zwischenprodukt **148a** und anschließend in das Produkt **147a** überführt wird. Um die Reaktivität des Nucleophils zu erhöhen, wurde das deutlich nukleophilere Tetra-*n*-butylammoniumacetat verwendet (Bedingungen B). Der Einsatz dieses Nucleophils führte jedoch innerhalb weniger Minuten zum Erlöschen der Fluoreszenz, vermutlich aufgrund des nukleophilen Angriffs des Acetats auf den aromatischen Kern des Pyryliumsalzes gefolgt von der Zersetzung des Katalysators.^[304,305] Da die Verwendung eines Äquivalents der Säure nur zu geringer Produktbildung führte, wurde in einem nächsten Schritt AcOH als Lösungsmittel eingesetzt (Bedingungen C). Dies resultierte in einer deutlich verbesserten Bildung des Diesters **147a** mit einer Ausbeute von 58%. Neben dem Entstehen von 20% des Selenofunktionalisierungsprodukts **148a** konnte darüber hinaus keinerlei Bildung des Hydroperoxids **149** in Folge einer SCHENCK-EN-Reaktion festgestellt werden. Eine mögliche Ursache für das Ausbleiben der Hydroperoxidbildung ist die deutlich geringere Lebenszeit von $^1\text{O}_2$ in polar protischem Medium.^[306] Aufgrund des sehr guten Ergebnisses mit AcOH als Lösungsmittel, bildeten diese Bedingungen den Ausgangspunkt für alle weiteren Optimierungen.



Schema 3.13: Optimierung des Nucleophils für die intermolekulare Acyloxylierung.

Im nächsten Schritt wurde das Reaktionsmedium weiter optimiert. Um eine ausreichende Menge an Nucleophil zu gewährleisten, wurden 1:1-Mischungen aus AcOH und dem jeweiligen Lösungsmittel verwendet. Darüber hinaus wurde die Reaktionsmischung kräftig gerührt (700 rpm) um

3 Ergebnisse und Diskussion

sicherzugehen, dass die Lösung permanent O₂-gesättigt war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.12 zusammengefasst.^[307] Bei der alleinigen Verwendung von AcOH als Lösungsmittel wurde mit 52% eine der Funktionalisierung des Substrats **145** vergleichbare Ausbeute erzielt (Eintrag 1). Eine deutliche Steigerung konnte durch den Einsatz von MeCN oder Aceton als Kosolvens erzielt werden, wodurch das Produkt **151a** in 83% bzw. 71% Ausbeute erhalten wurde (Einträge 2 und 3). Der Einsatz von Toluol oder THF, für viele selenkatalysierte Umsetzungen gut geeignete Lösungsmittel,^[1,162,167] führte jedoch nur zu geringen Ausbeuten des Diesters **151a** (Einträge 4 und 5). Erstaunlicherweise konnten mit DMSO oder DMF mit Toluol und THF vergleichbare Ausbeuten erzielt werden. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu anderen Umsetzungen, bei denen die Verwendung dieser Lösungsmittel die Produktbildung verhinderte.^[1,162,224] Durch den Einsatz von 1,2-Dichlorethan (DCE) konnte eine Ausbeute von 67% erreicht werden (Einträge 6-8). Ausschlaggebend für die starken Ausbeuteunterschiede war vermutlich die variierende Löslichkeit des Photosensibilisators in den verwendeten Lösungsmitteln. Vollständig gelöst lag der Katalysator **134** nur in AcOH und Mischungen mit MeCN oder Aceton vor, in DCE/AcOH war Verbindung **134** nahezu vollständig gelöst. In allen anderen Lösungsmittelgemischen hat sich der Photokatalysator fast gar nicht (PhMe, THF) oder nur sehr langsam (DMSO, DMF) gelöst, weshalb bei der Verwendung dieser Reaktionsmedien eine geringere effektive Konzentration des Photokatalysators vorlag.

Tabelle 3.12: Optimierung des Lösungsmittels für die intermolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse.^a,^[307]

Eintrag	Lösungsmittel	Ausbeute [%] ^b
1	AcOH	52
2	MeCN	83
3	Aceton	71
4	Toluol	27
5	THF	29
6	DMSO	20
7	DMF	33
8	DCE	67

^a500 μ mol des Edukts **150a** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels ¹H-NMR Spektroskopie mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internem Standard; DCE = 1,2-Dichlorethan.

Neben der Art des eingesetzten Lösungsmittelgemisches waren auch dessen Mischungsverhältnis, Konzentration und die jeweilige Katalysatorbeladung von großer Bedeutung für die Produkt-

3.2 Inter- und intramolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

bildung (Tabelle 3.13). Die sukzessive Verringerung des AcOH-Anteils im Lösungsmittel führte zu einer maximalen Ausbeute von >95% bei einem MeCN/AcOH-Verhältnis von 3:2. Die weitere Minimierung des AcOH-Anteils resultierte jedoch in einer abnehmenden Produktbildung bis zu

Tabelle 3.13: Optimierung des Lösungsmittelverhältnisses, der Katalysatorbeladungen und der Konzentration für die intermolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse.^a

Eintrag	MeCN/AcOH	(PhSe ₂) [x Mol-%]	PyrOMe [y Mol-%]	Ausbeute [%] ^b
1	1:1	10	5	83
2	3:2	10	5	>95
3	7:3	10	5	72
4	4:1	10	5	61
5	9:1	10	5	50
6	19:1	10	5	26
7	3:2	10	2.5	76
8	3:2	10	1	69
9	3:2	10	0.5	58
10	3:2	5	5	52
11	3:2	2.5	5	55
12	3:2	1	5	14
13^c	3:2	10	5	>95
14 ^d	3:2	10	5	89
15	3:2	10	0	0
16	3:2	0	5	0
17 ^e	3:2	10	5	0
18 ^f	3:2	10	5	Spuren

^a500 μ mol des Edukts **150a** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels ¹H-NMR Spektroskopie mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internem Standard; ^c0.2 M; ^d0.5 M; ^eunter Lichtausschluss; ^funter einer Argon-Atmosphäre in entgastem Lösungsmittel.

3 Ergebnisse und Diskussion

einer Ausbeute von nur 26% bei einem Mischungsverhältnis von 19:1 (Einträge 1-6). Bei allen Reaktionen wurde ein vollständiger Umsatz erreicht, der sich auf das Produkt und bei sinkender AcOH-Konzentration zunehmend auf das Hydroperoxid **152** aufteilte, das bei einem MeCN/AcOH-Verhältnis von 19:1 die Hauptkomponente der Reaktionsmischung war. Darüber hinaus wurde bei geringen AcOH-Anteilen das Auftreten weiterer, bisher unbekannter Nebenprodukte beobachtet. Die Beladung mit (PhSe)₂ oder PyrOMe (**134**) konnte nicht weiter gesenkt werden. Sowohl bei der Verwendung geringerer Mengen des Photokatalysators (Einträge 7-9), als auch bei der Verringerung der (PhSe)₂-Beladung (Einträge 10-12) wurden niedrigere Ausbeuten erzielt. Ursächlich hierfür ist ein mit sinkender Katalysatorbeladung zunehmend unvollständiger Umsatz des Substrats. Lediglich die Konzentration der Reaktionsmischung konnte auf 0.2 M verdoppelt werden (Eintrag 13). Abschließend wurde eine Reihe an Kontrollexperimenten durchgeführt (Einträge 15-18). Beim Weglassen je eines der Katalysatoren konnte keine Produktbildung beobachtet werden, ebenso wenig bei der Durchführung der Reaktion unter Lichtausschluss. Wurden für die Umsetzung entgaste Lösungsmittel und eine Argonatmosphäre verwendet, konnte die Bildung des Diesters **152** in Spuren beobachtet werden, was der stöchiometrischen Reaktion des Photokatalysators entsprach.

Um eine Verminderung der eingesetzten Säureäquivalente zu erreichen, was vor allem in Hinblick auf den Einsatz fester Carbonsäuren von großem Interesse war, wurden alle in der Reaktion auftretenden Nebenprodukte isoliert und identifiziert. Dies sollte Aufschluss über mögliche alternative Reaktionspfade geben und die gezielte Unterdrückung dieser Nebenreaktionen ermöglichen. Zusätzlich zu dem bereits bekannten Hydroperoxid **152** wurden das Keton **153**, das Amid **154** und das Lakton **155** als auftretende Nebenprodukte identifiziert (Abbildung 3.6). Das Hydroperoxid **152** ist in allen Fällen das dominante Nebenprodukt, gefolgt von dem Keton **153**, das möglicherweise aus ersterem durch eine zur KORNBLUM-DELAMARE-Umlagerung analogen Fragmentierung hervorgeht.^[308] Unterhalb von ungefähr 5 Äq. an Säure wird Verbindung **152** als Hauptprodukt gebildet. Im ESI-Massenspektrum des Hydroperoxids **152** konnte ebenfalls der entsprechende Allylalkohol **156** nachgewiesen werden. Bei dieser Verbindung ist unklar, ob es sich um ein in der Reaktion entstandenes Nebenprodukt oder lediglich um ein Artefakt der massenspektrometrischen Analyse von Verbindung **152** handelt. Das Auftreten der Nebenprodukte **152** und **153** kann auf die SCHENCK-EN-Reaktion des Substrats mit ¹O₂ zurückgeführt werden. Das Amid **154** konnte auf eine RITTER-artige Reaktion des Substrats mit dem Lösungsmittel zurückgeführt werden. Verbindung **154** wird jedoch nur in Spuren gebildet und hat keine größeren Auswirkungen auf die Ausbeute des gewünschten Produkts **151a**. Ähnliches gilt für das Lakton **155**, das vermutlich nach der Spaltung des Esters und der Zyklisierung der freien Säure unter den Reaktionsbedingungen in geringen Mengen entsteht. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse ist der wichtigste Aspekt zur Verminderung der Menge eingesetzter Säure bei Erhalt der hohen Ausbeute des gewünschten Diesters **151a** die Kontrolle der ¹O₂-Konzentration in der Reaktionsmischung.

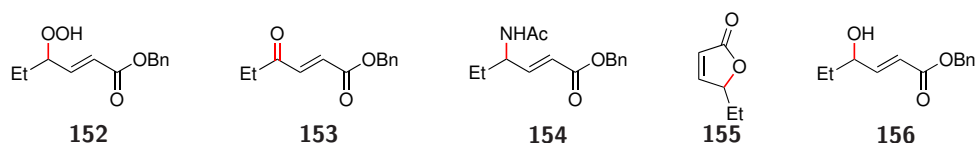
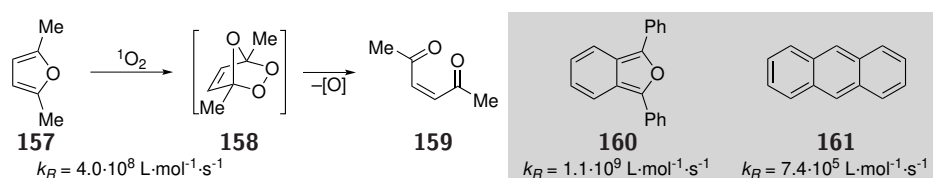


Abbildung 3.6: Nebenprodukte der Photoredox-/Selen- π -Säure-katalysierten intermolekularen Acyloxylierung beim Einsatz geringer Mengen an Säure.

Da sich die Bildung von $^1\text{O}_2$ bei Verwendung des Photokatalysators **134** nicht verhindern lässt, wurde in der Folge nach einem Weg gesucht, die Reaktion des gebildeten $^1\text{O}_2$ mit dem Alken zu verhindern. Um dies zu erreichen wurden drei Möglichkeiten in Betracht gezogen: (1) die physikalische Deaktivierung des $^1\text{O}_2$ zurück in den $^3\text{O}_2$ -Grundzustand; (2) die chemische Deaktivierung des $^1\text{O}_2$ durch Reaktion mit einem Opfersubstrat; (3) die Erhöhung der Diselenidkonzentration und die Veränderung des $(\text{PhSe})_2/\text{PyrOMe}$ -Verhältnisses zugunsten von $(\text{PhSe})_2$, um die bevorzugte Reaktion des angeregten Photokatalysators mit dem Diselenidkatalysator zu erreichen. Die Variante der physikalischen Deaktivierung, obwohl die ressourcenschonendere Alternative, schied aus, da die meisten bekannten physikalischen Deaktivatoren strukturell auf dem Carotingerüst oder Derivaten davon basieren^[309] und das Vorhandensein weiterer Doppelbindungen aufgrund der Reaktivität oxidierter Selenpezies zu Chemoselektivitätsproblemen geführt hätte. Das $(\text{PhSe})_2/\text{PyrOMe}$ -Verhältnis erschien unter den verbleibenden Optionen nur die zweite Wahl zu sein, da die Beladung an $(\text{PhSe})_2$ nicht weiter erhöht werden sollte und die stark verminderte Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verringerung der PyrOMe-Beladung ein Problem darstellte. Folglich wurden zuerst verschiedene chemische Deaktivatoren eingesetzt, deren Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit $^1\text{O}_2$ (k_R) oberhalb derjenigen von einfachen disubstituierten Alkenen ($k_R \approx 1 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[306] liegt (Schema 3.14). Um die Wirksamkeit der chemischen Deaktivierung von $^1\text{O}_2$ zu testen, wurde in einem Kontrollexperiment die zeitliche Zersetzung des Deaktivators **157** mit 5 Mol-% PyrOMe (**134**) bei Bestrahlung an Luft untersucht. Es wurde eine konstante Zersetzungsrate von ca. 8 Mol-% pro Stunde ermittelt. Per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte außerdem das Diketon **159** nachgewiesen werden, das das Zerfallsprodukt des Sekundärozonids **158** ist.

Leider konnte durch den Einsatz des Deaktivators **157** keine verbesserte Ausbeute des Produkts **151a** erzielt werden. Unter Verwendung von 2.0 Äq. AcOH und 0.5 Äq. von Verbindung **157** konnte keinerlei Umsatz des Substrats **150a** festgestellt werden. Die Anregung des Photosensibilisators war unter diesen Bedingungen nicht problematisch, was durch die Bildung von $^1\text{O}_2$ und die resultierende langsame Umwandlung von Verbindung **157** in das Diketon **159** belegt werden konnte. Weder die Verwendung größerer Mengen an Deaktivator, noch die Erhöhung der Säureäquivalente und der Einsatz der Deaktivatoren **160** und **161** resultierten in einer erfolgreichen Produktbildung. Die Ursache für die Inhibierung der Reaktion bei der Verwendung der Verbindungen **157**, **160** und **161** ist unklar. Eine Möglichkeit ist die Bildung eines angeregten Komplexes (Exciplex) der Deaktivatoren mit dem Photokatalysator oder, im Fall der Furane, eine LEWIS-basische Wechselwirkung mit dem Diselenidkatalysator oder oxidierten Selenpezies, die die Bildung des Seleniraniumions verhindert. Neben den herkömmlichen Reaktionsbedingungen wurden ebenfalls die langsame Zugabe des Deaktivators über einen Zeitraum von 8 Stunden oder die Verwendung einer reinen O_2 -Atmosphäre untersucht, was jedoch nicht zur Umsetzung des Substrats führte.



Schema 3.14: Getestete Verbindungen zur chemischen Deaktivierung von $^1\text{O}_2$ und die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit $^1\text{O}_2$.^[306]

3 Ergebnisse und Diskussion

Da die Deaktivierung von $^1\text{O}_2$ nicht erfolgreich war, wurde versucht, durch die Verringerung der Photokatalysatorbeladung und den resultierenden größeren Überschuss an $(\text{PhSe})_2$ relativ zum Photosensibilisator dessen Reaktion mit dem Diselenid gegenüber der Reaktion mit O_2 zu begünstigen. Um die vollständige Umsetzung des Substrats bei geringen Katalysatorbeladungen zu gewährleisten, wurden die Reaktionen unter einer O_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst. Unter Standardbedingungen wurde ein Verhältnis des Produkts **151a** zu den beiden Nebenprodukten **152** und **153** von 1.0:1.1:0.4 ermittelt, das sich bei der Verringerung der Photokatalysatorkonzentration auf 1 Mol-% nicht nennenswerte änderte (Einträge 1-3). Beginnend mit 0.5 Mol-% PyrOMe (**134**) verbesserte sich dieses Verhältnis und erreichte bei der Verwendung von 0.1 Mol-% des Sensibilisators mit 1.0:0.7:0.1 das Optimum (Eintrag 5). Wurde die Menge des eingesetzten Photokatalysators noch weiter verringert konnte keine Verbesserung des Produkt/Nebenprodukte-Verhältnisses mehr erreicht werden und auch der Umsatz des Substrats sank auf ca. 30%.

Tabelle 3.14: Minimierung der SCHENCK-EN-Nebenprodukte durch Variation der Photokatalysatorkonzentration.^a

Reaction scheme: **150a** + **146a** (5.0 Äq.) $\xrightarrow[23\text{ }^\circ\text{C, O}_2, 16\text{ h}]{10\text{ Mol-\% (PhSe)}_2, x\text{ Mol-\% PyrOMe (134), MeCN (0.1 M), 465 nm}$ **151a** + **152** + **153**

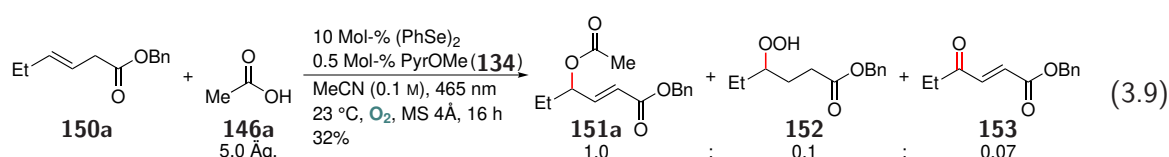
Eintrag	PyrOMe [x Mol-%]	Umsatz [%]	151a:152:153^b
1	5	100	1.0:1.1:0.4
2	2.5	100	1.0:1.2:0.4
3	1	100	1.0:1.1:0.3
4	0.5	100	1.0:0.8:0.2
5	0.1	100	1.0:0.7:0.1
6	0.05	ca. 30	1.0:0.8:0.1

^a500 μmol des Edukts **150a** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie durch Integration charakteristischer Signale.

Aufgrund der Annahme, dass Wasser als Nukleophil für die Bildung des möglichen Nebenprodukts **156** verantwortlich sein könnte, wurde der Einfluss der Lösungsmittelqualität auf die Produktverteilung untersucht. Der Wassergehalt des Lösungsmittels hatte keine Auswirkungen auf das Verhältnis der gebildeten Produkte, jedoch wurde festgestellt, dass die Zugabe von 4 Å Molekularsieb zu einer drastisch reduzierten Bildung der Nebenprodukte **152** und **153** führte. Der Effekt des Molekularsiefs ist unklar. Möglich wäre eine physikalische Deaktivierung des $^1\text{O}_2$ durch Energietransfer auf das Silikatgitter. Dem entgegen stehen zahlreiche Berichte, bei denen die Generierung von $^1\text{O}_2$ in den Poren verschiedener Silikate gelungen ist.^[310–312] Eine weitere mögliche Erklärung beruht auf der Azidität von Zeolithen, die, analog zu hohen AcOH-Konzentrationen, in einer ver-

3.2 Inter- und intramolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

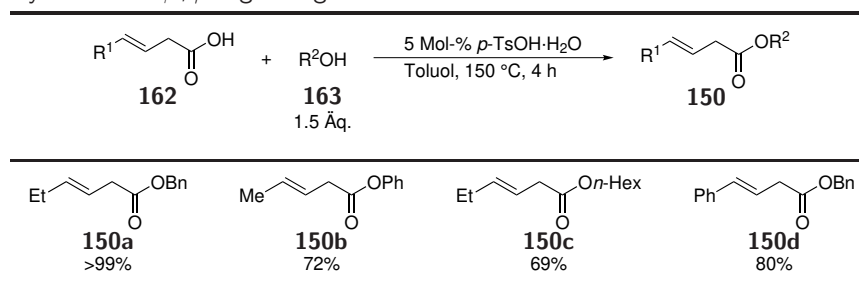
kürzten Lebensdauer von $^1\text{O}_2$ resultieren könnte.^[306] In einem letzten Versuch zur Unterdrückung der SCHENCK-EN-Reaktion wurde die Kombination einer niedrigen Photokatalysatorkonzentration und der Zugabe von Molekularsieb untersucht (Gleichung 3.9). Unter diesen Bedingungen konnte die Bildung der $^1\text{O}_2$ -Nebenprodukte fast vollständig unterdrückt werden, jedoch wurde das Produkt **151a** bei vollständigem Umsatz nur in einer geringen Ausbeute von 32% erhalten. Durch die Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte keine eindeutige Spezies als Nebenprodukt identifiziert werden und der Versuch, eventuelle Nebenprodukte chromatographisch aus der Reaktionsmischung zu isolieren, war nicht erfolgreich. Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass es bei der Verwendung geringerer Mengen an Säure zu einer teilweisen Zersetzung des Substrats kam. Durch die Variation der Estergruppe konnte keine erhöhte Ausbeute des gewünschten Produkts erzielt werden. Da bei der Verwendung geringer Säurekonzentrationen keine zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden konnten, wurde die Substratbreite der Reaktion unter Verwendung der Säure als Kosolvens (40 vol%) untersucht.



3.2.3.2 Untersuchung der Substratbreite der intermolekularen Acyloxylierung

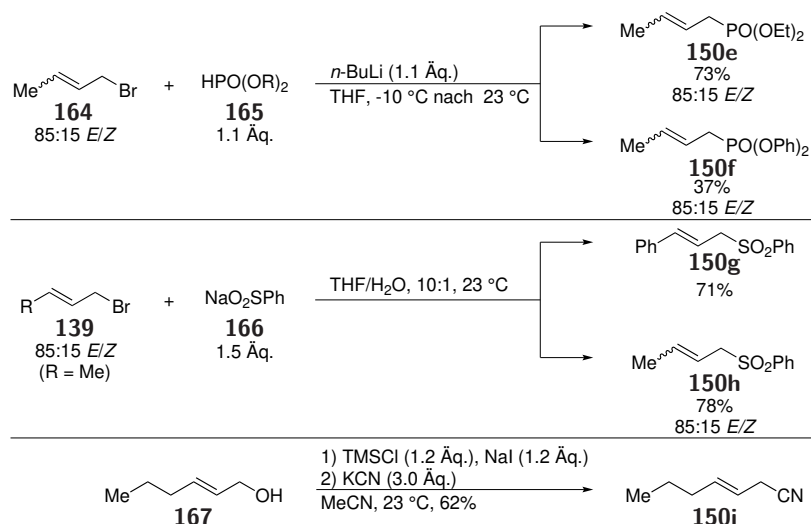
Die für die Variation des Alkenteils benötigten β,γ -ungesättigten Ester konnten in einer Stufe durch eine FISCHER-Veresterung aufgebaut werden (Tabelle 3.15). Die Umsetzung der β,γ -ungesättigten Säure **162** mit 1.5 Äq. des jeweiligen Alkohols **163** unter Säurekatalyse lieferte die Ester **150a-d** in guten bis exzellenten Ausbeuten.^[307] Neben Estern wurden ebenfalls Phosphonate, Sulfone und ein Nitril als elektronenziehende Komponente verwendet. Die Phosphonate wurden durch Deprotonierung der Phosphonsäureester und Umsetzung mit Crotylbromid synthetisiert^[313] und die Sulfone wurden mittels Substitution eines Allylbromids durch Phenylsulfinat dargestellt.^[307] Die Synthese der Sulfone **150g** und **150h** wurde von Herrn Frederik Kramm im Rahmen seines Abteilungspraktikums durchgeführt.^[314] Das Nitril **150i** wurde aus dem Allylalkohol **167** durch Umsetzung mit NaI, TMSCl und KCN erhalten (Schema 3.15).^[162] Alle Substrate konnten in akzeptablen bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden.

Tabelle 3.15: Synthese der β,γ -ungesättigten Estersubstrate **150a-d** mittels FISCHER-Veresterung.^[307]



Die dargestellten Substrate **150a-i** wurden unter Verwendung von 10 Mol-% $(\text{PhSe})_2$ und 5 Mol-% PyrOMe (**134**) in einer MeCN/AcOH-Mischung unter Bestrahlung in die entsprechenden

3 Ergebnisse und Diskussion



Schema 3.15: Synthese der elektronenziehend substituierten Alkensubstrate **150e–i** für die intermolekulare Acyloxylierung.^[307]

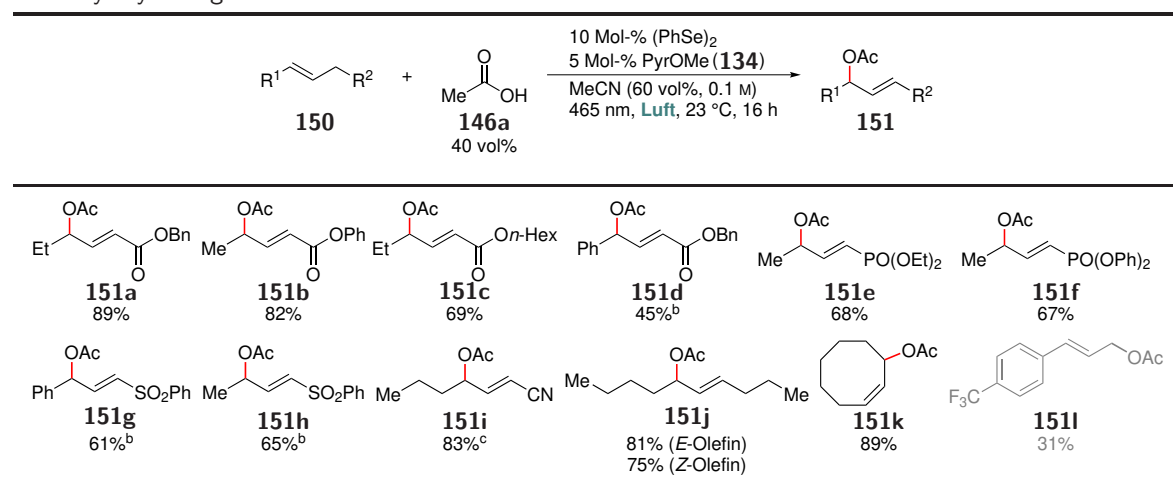
Acyloxylierungsprodukte **151** überführt. Zusätzlich zu den selbst synthetisierten Verbindungen wurden (*E*)- und (*Z*)-Dec-5-en (**150j_E** und **150j_Z**), (*Z*)-Cycloocten (**150k**) und das Allylbenzol **150l** eingesetzt, die im Gegensatz zu den anderen Substraten keine Präfunktionalisierung aufwiesen. Die Ergebnisse der katalytischen Reaktionen sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst (die Synthese grau hinterlegter Produkte wurde von Herrn Christian Depken durchgeführt).^[315] Die Verwendung der Ester **150a** und **150b**, die eine dialkylsubstituierte Doppelbindung aufweisen, resultierte in exzellenten isolierten Ausbeuten der Katalyseprodukte von 89% bzw. 82%. Der Hexylester **151c** konnte in einer guten Ausbeute von 69% erhalten werden, der Einsatz des styrylischen Substrats **150d** führte unter Standardbedingungen jedoch nur zu Spuren des gewünschten Produkts. Um eine akzeptable Ausbeute des Diesters **151d** zu erhalten, war es nötig, die Reaktion unter einer O₂-Atmosphäre durchzuführen. Ursächlich für die Probleme bei der Verwendung des Substrats **150d** war vermutlich das geringe Redoxpotential der konjugierten Doppelbindung,^[106] was in einer mit der Selenkatalyse konkurrierenden, direkten Oxidation des Substrats resultierte. Darüber hinaus kam es vermehrt zur SCHENCK-EN-Reaktion mit ¹O₂, was durch die Isolierung des entstehenden Ketons als bedeutendes Nebenprodukt ersichtlich war. Neben Estern konnten auch andere elektronenziehende Gruppen enthaltende Alkene in die entsprechenden allylischen Acetate überführt werden (**151e–i**). Die acetylierten Phosphonate **151e** und **151f** konnten in guten Ausbeuten erhalten werden, unabhängig vom sterischen Anspruch der Phosphonsäureestergruppen. Die Umsetzung der Sulfone erforderte, analog zur Synthese des Produkts **151d**, eine O₂-Atmosphäre. Unter diesen Bedingungen wurden die Produkte **151g** und **151h** in 61% bzw. 65% Ausbeute erhalten, es kam aber ebenfalls zur vermehrten Bildung des jeweiligen Ketons infolge einer SCHENCK-EN-Reaktion. Eine sehr gute Ausbeute des Katalyseprodukts wurde bei der Verwendung des Nitrils **150i** erhalten. Die Umsetzung dieses Substrats erforderte eine etwas längere Reaktionszeit, lieferte das Produkt **151i** unter aeroben Bedingungen jedoch in 83% Ausbeute.

Um die Grenzen der entwickelten Methodik auszuloten, wurden die symmetrischen, unfunktionalisierten Kohlenwasserstoffe **150j** und **150k** als Substrate verwendet. Erstaunlicherweise konnten die Produkte **151j** und **151k** in sehr guten Ausbeuten von 81% und 89% isoliert werden, ohne,

3.2 Inter- und intramolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

dass eine Erhöhung der O₂-Konzentration vonnöten war. Darüber hinaus wurden in Bezug auf die Doppelbindungsposition exklusiv die allylischen Produkte erhalten. Dies zeigt, dass eine dirigierende Funktionalität (z.B. eine elektronenziehende Gruppe) nicht notwendig ist, um eine hochgradig regio-selektive Eliminierung der Seleninheit zu erreichen. Diese Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung der Methodik für die Darstellung von Allylestern, einer für viele Folgereaktionen wichtigen Verbindungsklasse, aus einfachen Alkenen unter atomökonomischen^[190] Bedingungen. Weniger geeignete Substrate für die entwickelte Umsetzung waren Allylbenzole. Zwar konnte das trifluormethylierte Cinnamylacetat **151i** unter den Standardbedingungen in 31% Ausbeute erhalten werden, die Synthese des methoxylierten und des unsubstituierten Derivats gelang jedoch nicht. Analog zu Verbindung **150d** ist bei diesen Substraten vermutlich die Oxidation der styrylischen Doppelbindung des Katalyseprodukts problematisch. Lediglich das elektronenarme Derivat **151i** ist gegenüber der Oxidation weitestgehend inert.

Tabelle 3.16: Untersuchung der Substratbreite der Photoredox-/Selen- π -Säure-katalysierten, intermolekularen Acyloxylierung bei Variation des Alkens.^a[307]



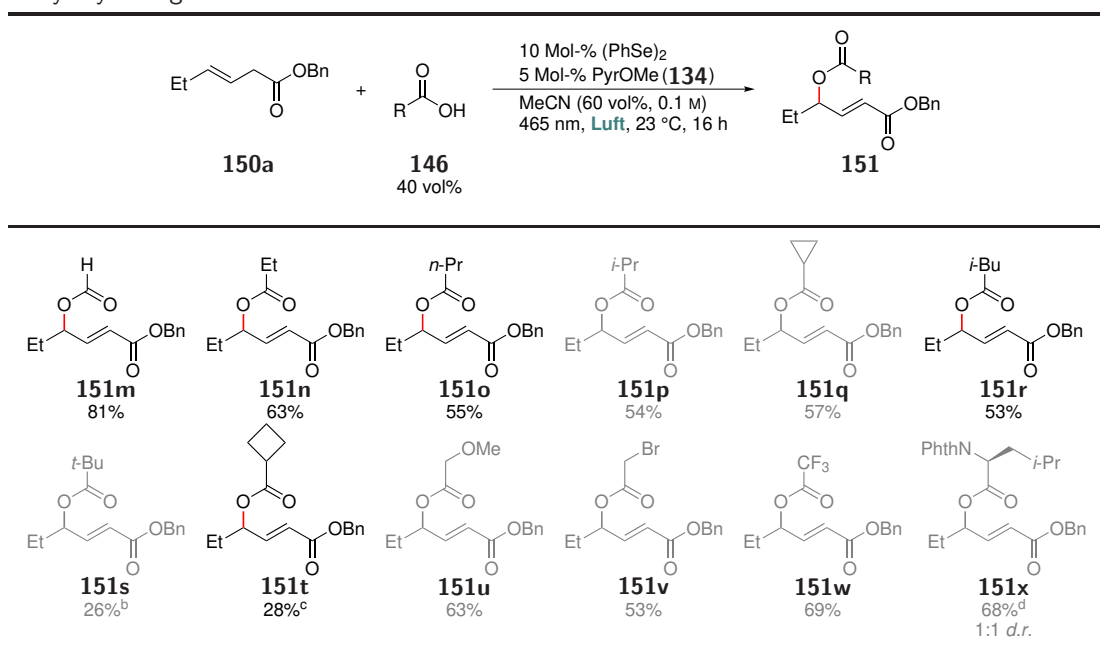
^a1 mmol des Substrats **150** wurde verwendet; ^bunter O₂-Atmosphäre; ^c24 h Reaktionszeit; ausgegraute Produkte wurden von Herrn Christian Depken synthetisiert.^[315]

In einem weiteren Schritt zur Untersuchung der Substratbreite wurde die Variation des eingesetzten Nucleophils vorgenommen. Es wurde eine repräsentative Auswahl flüssiger oder niedrig schmelzender Carbonsäuren verwendet, die verschiedene sterische Profile aufwiesen, unterschiedliche funktionelle Gruppen enthielten und deren pK_s -Werte sich über einen weiten Bereich erstreckten. Auf diese Weise sollten die Einflüsse der genannten Parameter auf die Produktbildung untersucht werden. Als Standardsubstrat für die Umsetzungen wurde das Alken **150a** gewählt (Tabelle 3.17, grau hinterlegte Produkte wurden von Herrn Christian Depken synthetisiert).^[315] Bei der Verwendung von Ameisensäure wurde das Reaktionsprodukt **151m** in einer sehr guten Ausbeute von 81% erhalten. Um festzustellen, ob der sterische Anspruch der Säure bei der Produktbildung eine Rolle spielt, wurden Propionsäure und verschiedene Isomere von Butan- und Pentansäure als Nucleophile eingesetzt. Die sukzessive Verlängerung der Kohlenstoffkette resultierte nur in einem geringen Rückgang der isolierten Ausbeute auf 63% (**151n**) bzw. 55% (**151o**). Innerhalb der Gruppe der Butansäureisomere hatte die Sterik keinen nennenswerten Einfluss auf die Produktbildung. Die α -verzweigten Derivate Isobuttersäure und Cyclopropancarbonsäure lieferten die entsprechenden

3 Ergebnisse und Diskussion

Funktionalisierungsprodukte **151p** und **151q** in Ausbeuten, die derjenigen bei der Verwendung von Buttersäure vergleichbar waren (vgl. Produkt **151o**). Entgegen dieser Beobachtungen wurde in der Reihe der homologen Pentansäureisomere eine ausgeprägte Korrelation zwischen dem sterischen Anspruch der eingesetzten Carbonsäure und der erzielten Ausbeute festgestellt. Bei der Verwendung der in α -Position unverzweigten Isovaleriansäure konnte der Diester **151r** in akzeptablen 53% Ausbeute isoliert werden. Die Nutzung der Isomere Pivalin- und Cyclobutancarbonsäure resultierte hingegen in drastisch verminderter Produktbildung und signifikant längeren Reaktionszeiten. Die Darstellung von 26% des Produkts **151s** erforderte 72 Stunden Reaktionszeit und Verbindung **151t** konnte erst nach 96 Stunden in 28% Ausbeute erhalten werden.

Tabelle 3.17: Untersuchung der Substratbreite der Photoredox-/Selen- π -Säure-katalysierten, intermolekularen Acyloxylierung bei Variation der Carbonsäure.^a[307]



^a1 mmol des Substrats **150** wurde verwendet; ^b72 h Reaktionszeit; ^c96 h Reaktionszeit; ^d5.0 Äq. *N*-Phthaloylleucin wurden unter einer O₂-Atmosphäre verwendet; Phth = phthaloyl; ausgegraute Produkte wurden von Herrn Christian Depken synthetisiert.^[315]

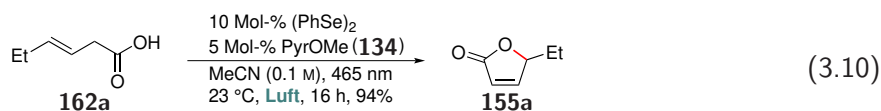
Der Einfluss der Säurestärke auf die Reaktion war weit weniger ausgeprägt als derjenige der Sterik. Neben Essigsäure ($pK_s = 4.75$) konnten auch Methoxyessigsäure ($pK_s = 3.54$),^[316] Bromessigsäure ($pK_s = 2.86$)^[316] und sogar Trifluoressigsäure ($pK_s = 0.23$)^[316] als Nucleophile eingesetzt werden. Die entsprechenden Produkte **151u–w** wurden in Ausbeuten von 53–69% erhalten. Diese Ergebnisse belegen eindrucksvoll, dass die entwickelte Methodik über mindestens vier Größenordnungen der Säurestärke hinweg effektiv bleibt und selbst stark saure Bedingungen toleriert. Ähnliche Beobachtungen in Bezug auf die Robustheit selenkatalysierter Umsetzungen bei der gleichzeitigen Verwendung starker Säuren wurden von DENMARK und Mitarbeitern gemacht.^[114–117,124] Die Toleranz stark saurer Bedingungen konnte später von BREDER *et al.* mit der Verwendung von Phosphorsäurediestern als Nucleophile in einer dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-katalysierten Funktionalisierung von Alkenen genutzt werden.^[317] Neben einfachen Carbonsäuren können auch *N*-geschützte Aminosäuren in der intermolekularen Acyloxylierung als Nucleophile eingesetzt wer-

den, was durch die Synthese des Aminosäureesters **151x** gezeigt werden konnte. Die Reaktion erforderte eine O₂-Atmosphäre, um einen akzeptablen Umsatz zu gewährleisten, konnte aber mit nur 5.0 Äq. *N*-Phthaloylleucin durchgeführt werden.

3.2.4 Intramolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

3.2.4.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen der intramolekularen Acyloxylierung

Nachdem gezeigt werden konnte, dass sich die neu entwickelte duale Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse zur oxidativen Funktionalisierung einfacher Alkene eignet und sowohl die Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel, sowie exogenen Nukleophilen ermöglicht, sollte untersucht werden, ob sich die Methodik auf die Zyklisierung β,γ -ungesättigter Carbonsäuren erweitern lässt. Produkte dieser verallgemeinerten Methodik wären die Laktone **155**,^[142,149,152,155,241,318] deren Darstellung unter Oxidase-Bedingungen die Vorteile der Redoxökonomie^[319] dehydrogenierender Kupplungen mit dem günstigen chemischen Profil des Oxidationsmittels O₂ kombinieren würde.^[320] Ein Hinweis auf die Eignung der Säuren **162** als Substrate einer Laktonisierungsreaktion wurde durch die Isolierung des Nebenprodukts **155** erhalten (vgl. Abbildung 3.6), das vermutlich nach der Spaltung des Esters unter den Reaktionsbedingungen der Photoredox-/Selenkatalyse zum Lakton cyclisiert. In einem ersten Versuch zur Verallgemeinerung der Umsetzung wurde die Säure **162a** unter den Standardbedingungen der intermolekularen Veresterung (10 Mol-% (PhSe)₂, 5 Mol-% PyrOMe (**134**)) in MeCN an Luft umgesetzt. Unter diesen Bedingungen konnte das Produkt **155a** in einer exzellenten Ausbeute von 94% isoliert werden (Gleichung 3.10). Aufbauend auf diesem sehr guten Ergebnis wurden die Bedingungen als Standard genommen, von dem aus die Reaktionsparameter der Umsetzung optimiert wurden. Die gesamte Optimierung wurde von Herrn Rene Rieger im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt.^[320,321]



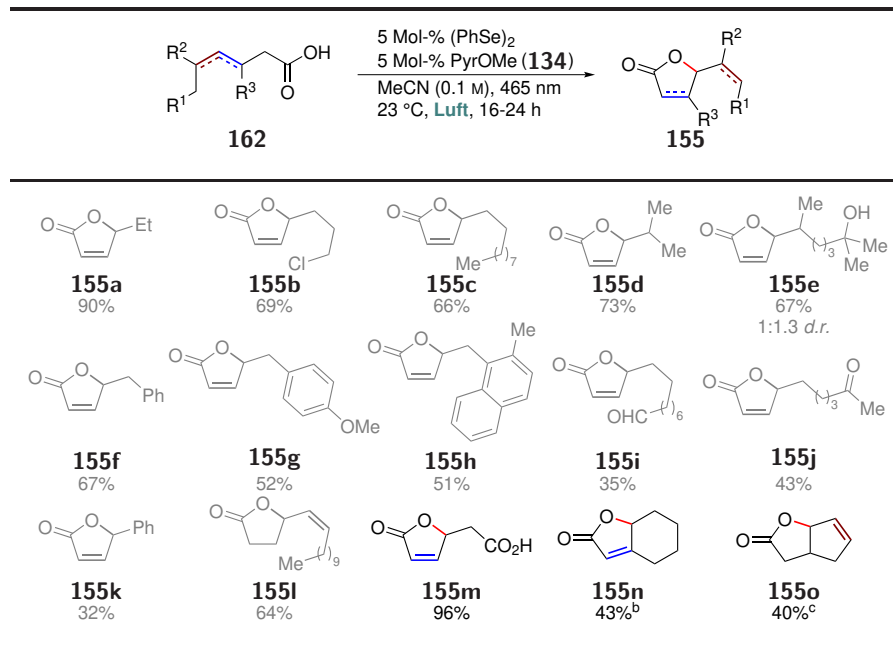
Analog zur intermolekularen Umsetzung, war auch bei der Laktonisierung die Wahl des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung für die Produktbildung. Die Verwendung von Toluol oder etherischen Lösungsmitteln führte nicht zur Bildung des Produkts **155a**. Der Grund ist vermutlich die geringe Löslichkeit des Photokatalysators **134** unter diesen Bedingungen (vgl. Tabelle 3.12). Beim Einsatz von MeCN und DCE wurde das gewünschte Lakton nahezu quantitativ gebildet und die Verwendung von Aceton als Reaktionsmedium lieferte das Zyklisierungsprodukt immer noch in 63% Ausbeute. Aufgrund des leicht besseren Ergebnisses wurde MeCN als Standardlösungsmittel verwendet. Die Beladung des Diselenidkatalysators konnte bei der Laktonisierung auf 5 Mol-% gesenkt werden, ohne dass eine verringerte Ausbeute des Produkts **155a** erhalten wurde. Eine weitere Senkung der Diselenidkonzentration resultierte im unvollständigen Umsatz des Substrats und in stark verminderter Produktbildung. Ähnliches gilt für den Photokatalysator **134**, dessen Beladung unter Beibehaltung der Ausbeute nicht weiter gesenkt werden konnte. Analog zur intermolekularen Veresterung wurden Kontrollexperimente durchgeführt (vgl. Tabelle 3.13). Sowohl das Weglassen eines der beiden Katalysatoren, als auch die Durchführung der Reaktion unter Lichtausschluss oder

einer Argonatmosphäre führte zum Ausbleiben jeglichen Umsatzes des Substrats.

3.2.4.2 Untersuchung der Substratbreite der intramolekularen Acyloxylierung

Nach der Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen wurde die Substratbreite der Umsetzung näher untersucht. Die notwendigen Substrate wurden von Frau Katharina Rode und Herrn Rene Rieger synthetisiert.^[320–322] In einer ersten Reihe von Experimenten wurde der Ringschluss der β,γ - und γ,δ -ungesättigten Carbonsäuren **162a–o** untersucht (Tabelle 3.18, grau hinterlegte Produkte wurden von Frau Katharina Rode und Herrn Rene Rieger synthetisiert).^[321,322] Im Fall der β,γ -ungesättigten Derivate war die 5-*endo*-trig-Zyklisierung zu den α,β -ungesättigten Laktonen der einzig realistische Reaktionspfad. Beim Vorhandensein der Doppelbindung in der γ,δ -Position waren sowohl eine 5-*exo*-, als auch eine 6-*endo*-Zyklisierung möglich, wie von WIRTH und Mitarbeitern bei der Laktonisierung vergleichbarer Substrate berichtet.^[161] Der Einsatz der γ,δ -ungesättigten Substrate sollte Aufschluss über die Selektivität der Reaktion in Bezug auf die Zyklisierungsrichtung geben.

Tabelle 3.18: Untersuchung der Substratbreite der Photoredox-/Selen- π -Säure-katalysierten, intramolekularen Acyloxylierung für β,γ - und γ,δ -ungesättigte Substrate.^a [320]



^a 1 mmol des Substrats **162** wurde verwendet; ^b 10 Mol-% (PhSe)₂, 72 h Reaktionszeit; ^c 40 h Reaktionszeit; ausgegraute Produkte wurden von Frau Katharina Rode und Herrn Rene Rieger synthetisiert.^[321,322]

Bei der Verwendung alkylsubstituierter Substrate konnten die Produkte **155a–e** in Ausbeuten von 66–90% erhalten werden. Sowohl Halogenidsubstituenten als auch freie Alkohole wurden unter den Reaktionsbedingungen toleriert und sogar Verzweigungen des Edukts in allylischer Position, die in anderen selenkatalysierten Umsetzungen problematisch waren,^[169] hatten keinen negativen Einfluss auf die Produktbildung (**155d** und **155e**). Analog zu anderen selenkatalysierten Umsetzungen, konnte bei der Anwesenheit benachbarter Stereozentren keine ausgeprägte Diastereoselektivität der Zyklisierung festgestellt werden (**155e**).^[152,179,307] Benzylgruppen tragende Alkene

wurden ebenfalls toleriert und lieferten die entsprechenden Produkte **155f–h** in moderaten bis guten Ausbeuten. Weniger gut geeignete Ausgangsverbindungen waren Säuren, die Aldehyd- und Ketofunktionalitäten enthielten, und Substrate mit styrylischen Doppelbindungen. Die Produkte **155i** und **155j** konnten nur in mäßigen Ausbeuten von 35% bzw. 43% erhalten werden und das Styrolderivat **162k** lieferte das korrespondierende Lakton **155k** nur in 32% Ausbeute. Bei letztgenannter Verbindung war vermutlich das niedrige Redoxpotential der Doppelbindung^[106] und die daraus resultierende direkte Oxidation des Olefins ausschlaggebend für die verringerte Produktbildung. Der sterische Druck des Aromaten als Ursache für die geringe Ausbeute erscheint vor dem Hintergrund einer Arbeit von MARUOKA *et al.*, bei der Styrolderivate exzellente Substrate in einer verwandten selenkatalysierten Laktonisierung waren, unwahrscheinlich.^[152] Vergleichbare Ergebnisse bei der Umsetzung von Styrolderivaten unter photochemischen Bedingungen wurden bei der intermolekularen, selenkatalysierten Veresterung erhalten (vgl. Tabelle 3.16).^[307] Entgegen der bei der Verwendung β,γ -ungesättigter Carbonsäuren auftretenden 5-*endo*-trig-Zyklisierung, wurde beim Einsatz einer γ,δ -ungesättigten Säure das 5-*exo*-Produkt **155l** erhalten. Beim Ringschluss dieses Substrats wurde keinerlei 6-*endo*-Laktonisierung beobachtet, was die hohe Selektivität der selenkatalysierten Zyklisierung für die Bildung fünfgliedriger Ringe unterstreicht.

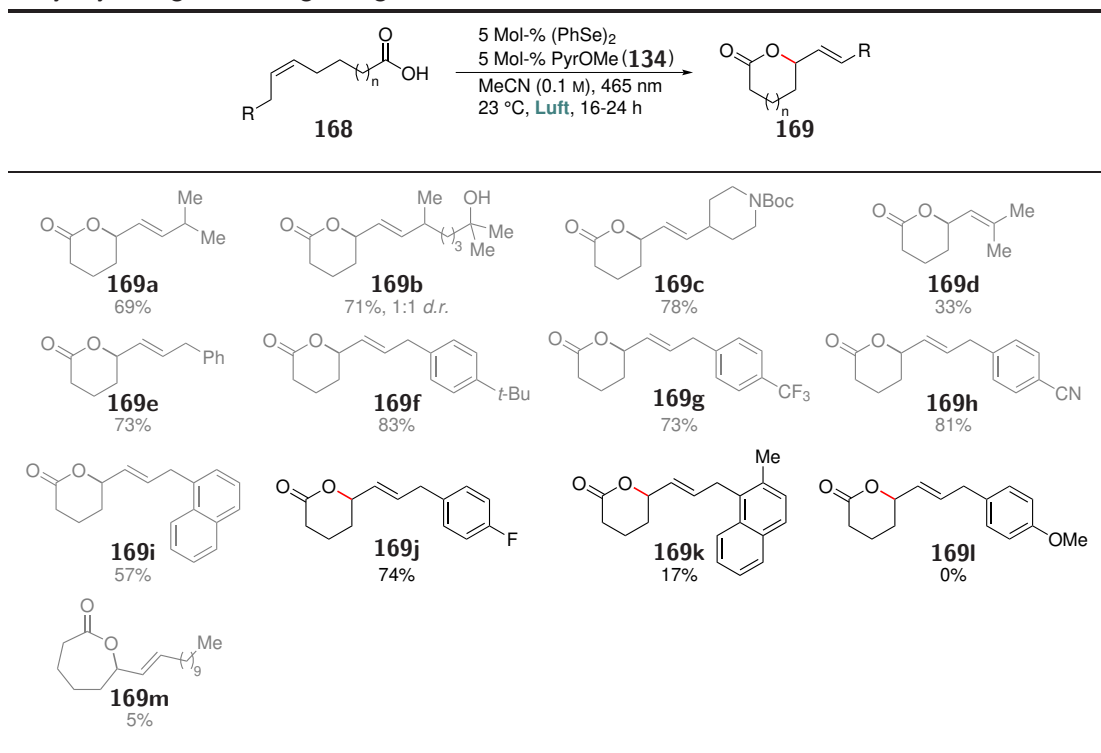
In einem Versuch, eine Difunktionalisierung eines Alkens zu erreichen, wurde die Disäure **162m** als Edukt der Laktonisierung verwendet. Vergleichbare Difunktionalisierungsreaktionen wurden in geringen Ausbeuten bei der selenkatalysierten Indolbildung beobachtet (vgl. Schema 3.7). Die Zyklisierung von Verbindung **162m** führte jedoch anstelle der Difunktionalisierung zur Bildung des Laktons **155m** in einer exzellenten Ausbeute von 96%. Neben einfachen, disubstituierten Alkenen wurden die herausfordernden Substrate **162n** und **162o** eingesetzt, deren erfolgreiche Laktonisierung zur Bildung bicyklischer Systeme führen würde. Um den Ringschluss dieser Ausgangsverbindungen zu ermöglichen, mussten die Reaktionsbedingungen leicht angepasst werden. Durch die deutliche Erhöhung der Reaktionszeiten und, im Fall der Säure **162n**, der Diselenidbelastung, konnten die Produkte **155n** und **155o** in moderaten Ausbeuten von 43% bzw. 40% erhalten werden.

Um die Bildung sechsgliedriger Ringe zu erreichen, wurden die δ,ϵ -ungesättigten Carbonsäuren **168** als Substrate verwendet. Da die konkurrierende 7-*endo*- im Vergleich zur 6-*exo*-Zyklisierung benachteiligt ist, konnten die δ -Valerolaktone **169** als Produkte erhalten werden (Tabelle 3.19, grau hinterlegte Produkte wurden von Frau Katharina Rode und Herrn Rene Rieger synthetisiert).^[321,322] Die erhaltenen Laktone wurden grundsätzlich in guten Ausbeuten gebildet. Sowohl verzweigte als auch unverzweigte Substrate zyklisierten unter den Reaktionsbedingungen effektiv. Analog zu den Säuren **162** wurden protische funktionelle Gruppen toleriert (vgl. Verbindung **169b**) und darüber hinaus konnte auch das säurelabile Carbamat **169c** in einer guten Ausbeute von 78% erhalten werden. Substrate, die verschieden substituierte Aromaten enthielten, wurden ebenfalls in guten bis sehr guten Ausbeuten in die Produkte **169e–h** überführt. Einen signifikanten Einfluss auf die Produktbildung hatte die Sterik um die neu entstehende Doppelbindung. Das im Vergleich zu Verbindung **169e** sterisch stärker abgeschirmte Produkt **169i** wurde in einer leicht verminderten Ausbeute von 57% gebildet und der noch raumforderndere 2-Methylnaphthylsubstituent bewirkte eine Abnahme der Produktbildung auf nur 17% (**169k**). Ähnliche Tendenzen wurden bei Alkylsubstitution beobachtet. Entgegen der mit 69% guten isolierten Ausbeute bei der Bildung des Laktons **169a**, wurde das um ein Kettenglied kürzere Derivat **169d**, das zusätzlich eine trisubstituierte Doppelbindung

3 Ergebnisse und Diskussion

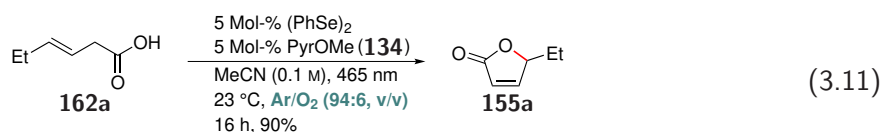
enthält, nur in 33% Ausbeute erhalten. Das methoxylierte Produkt **169l** wurde unter den Bedingungen der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse nicht gebildet. Die Gründe hierfür sind unklar. Abschließend wurde durch den Einsatz der ϵ,ζ -ungesättigten Petroselinensäure (**168m**) die Synthese eines siebengliedrigen Laktons mittels 7-*exo*-Zyklisierung versucht. Das gewünschte Produkt **169m** wurde jedoch nur in 5% Ausbeute generiert.

Tabelle 3.19: Untersuchung der Substratbreite der Photoredox-/Selen- π -Säure-katalysierten, intramolekularen Acyloxylierung für δ,ϵ -ungesättigte Substrate.^a [320]



^a1 mmol des Substrats **168** wurde verwendet; ausgegraute Produkte wurden von Frau Katharina Rode und Herrn Rene Rieger synthetisiert. [321,322]

Ein wichtiger Aspekt bei O_2 -abhängigen Umsetzungen ist die leichte Entzündlichkeit vieler organischer Lösungsmittel in Anwesenheit mittlerer bis hoher O_2 -Konzentrationen (20-100 vol%). OSTERBERG und STAHL konnten kürzlich zeigen, dass das Risiko einer Entzündung des Lösungsmittel/ O_2 -Gemisches unterbunden werden kann, wenn die O_2 -Konzentration unterhalb eines lösungsmittelspezifischen Grenzwerts bleibt (limiting oxygen concentration, LOC). [323] Viele abiotische Oxidase-Prozesse erfordern jedoch eine reine O_2 -Atmosphäre um effektiv abzulaufen [241,242,249,250,324] und liefern bei der Verwendung geringerer O_2 -Konzentrationen leicht bis stark verminderte Ausbeuten des gewünschten Produkts. [244,325] Obwohl immer mehr



O_2 -basierte Methoden den Einsatz von Luftsauerstoff zulassen, [245–247,326] sind Berichte über abio-

3.2 Inter- und intramolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

tische Oxidase-Prozesse bei reduzierten O₂-Konzentrationen (<20 Vol%) immer noch rar. Um die Effektivität der entwickelten Laktonisierung bei niedrigen O₂-Konzentrationen zu testen, wurde die Zyklisierung der Säure **162a** unterhalb der Entzündungsgrenze des MeCN/O₂-Gemisches von ca. 11.9 Vol% O₂^[323] durchgeführt (Gleichung 3.11). Unter diesen Bedingungen wurde das Produkt **155a** in einer exzellenten Ausbeute von 90% erhalten. Dieses Ergebnis unterstreicht die Effizienz der entwickelten Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse auch bei sehr geringen O₂-Konzentrationen.

3.3 Mechanistische Untersuchungen zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

Nachdem erfolgreich demonstriert werden konnte, dass die Kombination von Photoredox- und Selen- π -Säure-Katalyse einen geeigneten Weg darstellt, um die Verwendung exogener Nucleophile in intra- und intermolekularen Funktionalisierungen zu ermöglichen,^[307] wurde der Fokus der weiteren Untersuchungen auf den zugrundeliegenden Mechanismus dieser Umsetzungen gelegt. Folgende Fragen waren im Rahmen dieser Analyse von zentraler Bedeutung: (1) Welche Rolle übernimmt Sauerstoff, die eines 2-e⁻- oder eines 4-e⁻-Oxidationsmittels? (2) Welche Selenspezies werden infolge der Oxidation des Diselenids gebildet und wie vermitteln diese Spezies zwischen den Einelektronentransferprozessen des Photoredoxkatalysators und den Zweielektronenprozessen der ionischen Alkenfunktionalisierung? (3) Auf welche Art erfolgt die Freisetzung des Produkts aus dem Selenofunktionalisierungsintermediat? (4) Spielen neben dem bekannten Funktionalisierungsintermediat weitere Zwischenprodukte eine Rolle? (5) Welcher Reaktionsschritt ist geschwindigkeitsbestimmend? (6) Sind Radikalketten an der Umsetzung beteiligt? (7) Welchen Einfluss haben unterschiedliche Substituenten sowohl am aromatischen Kern der Selenkatalysatoren als auch an der olefinischen Doppelbindung auf die Redoxpotentiale der relevanten Selenspezies? Die Beantwortung dieser Fragen war für die Weiterentwicklung des Katalysekonzeptes von elementarer Bedeutung, um zum Beispiel die Entwicklung besserer Katalysatoren, die Identifizierung vorteilhafter Additive oder die Anpassung der Redoxpotentiale an leichter oxidierbare Substrate oder Nucleophile zu ermöglichen. Im Rahmen verschiedener Kooperationen mit den Arbeitsgruppen um Frau Prof. Dr. Christina M. Thiele (*in situ* NMR-Spektroskopie, Technische Universität Darmstadt), Herrn Prof. Dr. Konrad Koszinowski (Massenspektrometrie, Georg-August-Universität Göttingen), Frau Prof. Dr. Julia Rehbein (DFT-Berechnungen, Universität Regensburg) und Frau Prof. Dr. Inke Siewert (Zyklovoltammetrie, Georg-August-Universität Göttingen) konnten die der Reaktion zugrundeliegenden Elementarschritte aus verschiedenen Blickwinkeln mit vielfältigen Methoden untersucht werden.

3.3.1 Mechanistische Untersuchungen am Beispiel der intermolekularen Acyloxylierung

Einleitende mechanistische Untersuchungen zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse wurden im Kontext der intermolekularen Veresterung durchgeführt (vgl. Unterabschnitt 3.2.3). Als erster Schritt wurde der postulierte Elektronentransfer zwischen dem Diselenid- und dem Photokatalysator näher beleuchtet. Um sicherzugehen, dass die Löschung des angeregten Zustands des Photokatalysators ausschließlich durch das Diselenid und nicht das Substrat hervorgerufen wird, wurden Mischungen aus beiden Katalysatoren und aus Photosensibilisator und Alken einer STERN-VOLMER-Analyse unterzogen. Gemäß der STERN-VOLMER-Gleichung,^[327,328]

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 \cdot [Q] \quad (3.12)$$

wobei I_0 und I die ungelöschte bzw. gelöschte Fluoreszenzintensität, k_q die bimolekulare Löschkonstante, τ_0 die Lebensdauer des angeregten Zustands in Abwesenheit einer löschenden Verbindung und $[Q]$ die Konzentration der löschenden Verbindung sind, wurde die Fluoreszenzlöschung des Photosensibilisators **134** durch (PhSe)₂ bei verschiedenen Konzentrationen untersucht und

mit derjenigen des Alkens **150d** verglichen (Abbildung 3.7). Bei der Verwendung von $(\text{PhSe})_2$ konnte eine lineare Korrelation zwischen der steigenden Konzentration des Diselenids und der Abnahme der Fluoreszenzintensität beobachtet werden. Diese Fluoreszenzlöschung des angeregten Zustands durch $(\text{PhSe})_2$ bestätigt das Vorhandensein einer direkten Wechselwirkung beider Katalysatoren. Ob es sich bei dieser Interaktion um einen dynamischen Prozess (z.B. Elektronentransfer infolge bimolekularer Stöße) oder einen statischen Prozess (z.B. Komplexbildung beider Spezies) handelt, kann basierend auf den durchgeführten Messungen nicht ausgesagt werden. Die STERN-VOLMER-Konstante K_{SV} für die Löschung des Photokatalysators beträgt für $(\text{PhSe})_2$ bei 20 °C $K_{SV} = 83.0 \pm 0.30 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Konstante ist definiert gemäß

$$K_{SV} = k_q \cdot \tau_0 \quad (3.13)$$

und ergab sich aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 3.7. Um auszuschließen, dass das Alken bevorzugt mit dem angeregten Photosensibilisator reagiert, wurde zusätzlich die Fluoreszenzlöschung durch das Alken **150c** untersucht. Für diese Verbindung konnte jedoch keine nennenswerte Fluoreszenzlöschung mit dem angeregten Zustand des Photokatalysators nachgewiesen werden, was eine direkte Oxidation des Alkens durch den angeregten Photosensibilisator ausschließt.

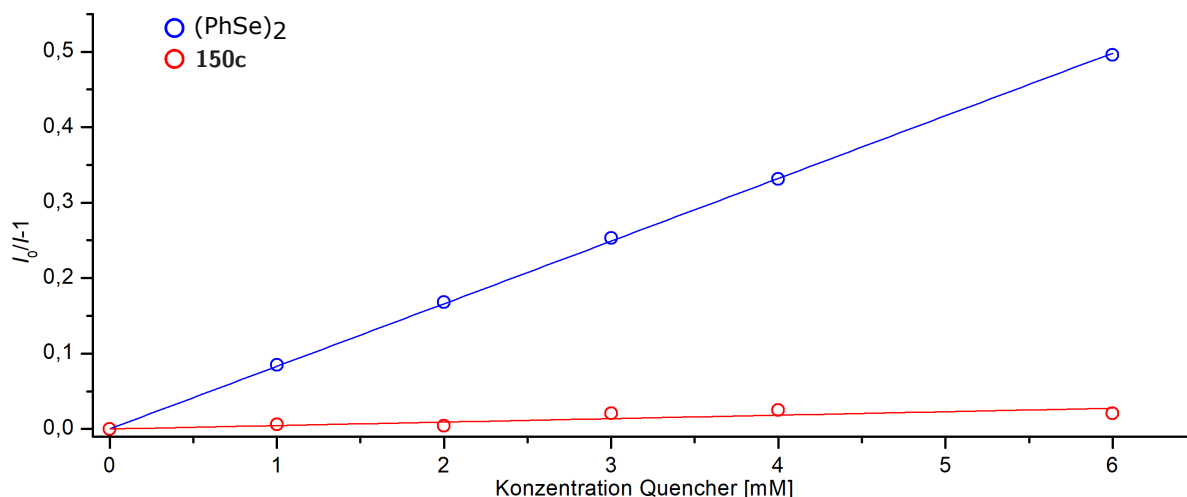


Abbildung 3.7: STERN-VOLMER-Analysen der Kombinationen des Photokatalysators **134** mit 10-60 Äq. von entweder $(\text{PhSe})_2$ oder dem Alken **150c**; die Konzentration des Katalysators **134** betrug 100 μM .

Von weiterer großer Bedeutung zu Beginn der mechanistischen Studien war das mögliche Auftreten langlebiger, produktbildender Radikalkettenreaktionen. Aufbauend auf den durchgeführten Kontrollexperimenten (vgl. Abschnitt 3.2, Tabelle 3.13)^[307] konnte nicht ausgeschlossen werden, dass die Bestrahlung lediglich ein Initiierungsereignis auslöst und die eigentliche Produktbildung auf Radikalketten zurückzuführen ist. Um diese Möglichkeit näher zu untersuchen, wurde ein Experiment mit unterbrochener Bestrahlung durchgeführt (Abbildung 3.8). In diesem Versuch wurde die Reaktionslösung in Intervallen von je zwei Stunden abwechselnd Bestrahlung und Dunkelheit ausgesetzt. Die Ausbeute wurde alle 30 Minuten per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Innerhalb der ersten 120 Minuten der Bestrahlung konnte ein Anstieg der Produktbildung auf 11% beobachtet werden. Während der anschließenden Dunkelperiode blieb die Produktkonzentration hingegen konstant und nahm erst mit Beginn der nächsten Bestrahlungsperiode wieder zu. In

3 Ergebnisse und Diskussion

der abschließenden Phase unter Lichtausschluss kam die Produktbildung erneut vollständig zum Erliegen. Unter Berücksichtigung der gemachten Beobachtungen erschienen langlebige, produktbildende Radikalketten unwahrscheinlich. Das Auftreten kurzker Radikalketten konnte mittels der unterbrochenen Bestrahlung nicht ausgeschlossen werden und wurde durch die Bestimmung der Quantenausbeute im späteren Verlauf der mechanistischen Untersuchungen näher analysiert (vgl. Unterunterabschnitt 3.3.2.3). Während der ersten Bestrahlungsperiode wurde festgestellt, dass die Reaktion eine Initiierungsphase durchläuft und erst nach ca. 60-90 Minuten signifikante Mengen des Produkts **151c** gebildet werden. Dieses Ergebnis war für die Durchführung kinetischer Messungen von großer Bedeutung, da die kinetische Analyse der Gesamtreaktion aufgrund der auftretenden Initiierungsphase ausgehend von $(\text{PhSe})_2$ mittels *initial rate*-Methode nicht durchgeführt werden konnte.

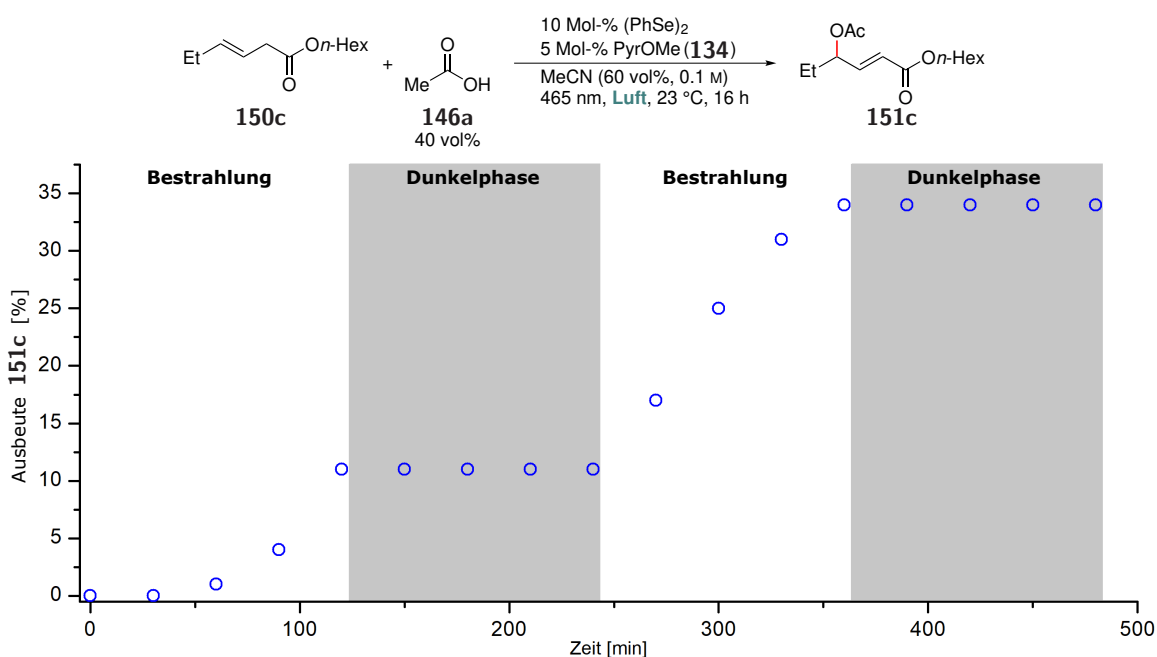
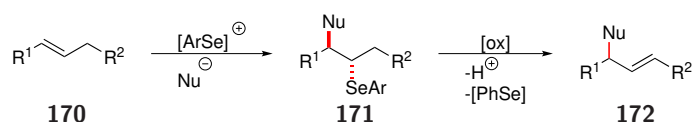


Abbildung 3.8: Intervallbestrahlungsexperimente zur Prüfung auf langlebige Radikalkettenreaktionen; die Ausbeuten wurden per ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard.

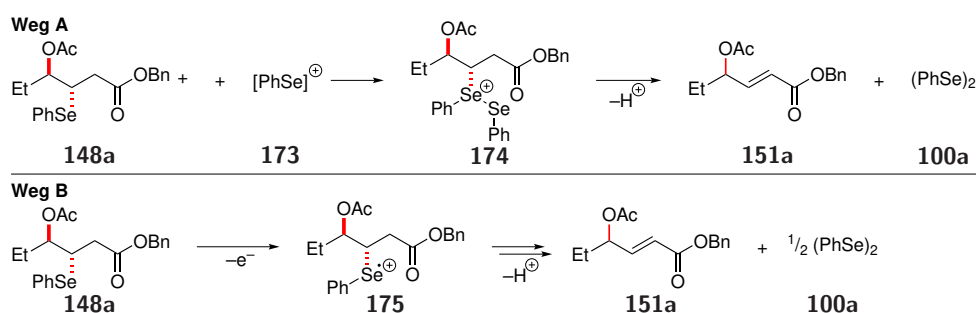
Eine weitere wichtige Frage war die nach der Produktfreisetzung aus dem Intermediat **148a**. Im Kontext vieler selenkatalysierter Umsetzungen wurde die Bildung selenofunktionalisierter Intermediate **171** postuliert, aus denen das Produkt über einen oxidativen Weg freigesetzt wird (Schema 3.16).^[71,93,94,155,179,181] Analoge Verbindungen wurden ebenfalls im Rahmen der intermolekularen Veresterung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse beobachtet (vgl. Schema 3.13).^[307]



Schema 3.16: Postulierte Bildung des Selenofunktionalisierungsintermediats **171** und Produktfreisetzung aus dieser Spezies.

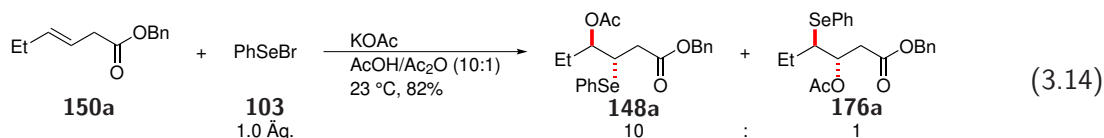
3.3 Mechanistische Untersuchungen zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

In den meisten Fällen Selen- π -Säure-katalysierter Umsetzungen wurde die direkte Oxidation des Zwischenprodukts **171** als produktbildend postuliert,^[71,93,94,155,179,181] was jedoch nicht die im Rahmen der selenkatalysierten Indolbildung beobachtete Regenerierung der Se–Se-Bindung erklärt.^[1] Die bisherige mechanistische Hypothese über die Freisetzung des Produkts aus dem Intermediat beruht auf der Aktivierung der PhSe-Gruppe durch eine präoxidierte Selenspezies (vgl. Unterabschnitt 3.2.1, Schema 3.11). Dieser Vorgang würde die Se–Se-Bindung regenerieren und die Produktfreisetzung unter Eliminierung von (PhSe)₂ ermöglichen (Schema 3.17, Weg A).^[76] Ein alternatives Szenario basiert auf der direkten Oxidation des Intermediats **148a** unter Bildung des Radikalkations **175**, das anschließend einen Eliminierungsprozess durchläuft, der das Produkt **151a** und eventuell (PhSe)₂ freisetzt (Schema 3.17, Weg B). Der Mechanismus dieses Eliminierungsprozesses war bis dato unbekannt und sollte im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht werden (vgl. Unterabschnitt 3.3.2.5, Unterabschnitt 3.3.3).



Schema 3.17: Mechanistische Szenarien für die Freisetzung des Produkts **151a** aus dem Selenofunktionsierungsintermediat **148a** unter oxidativen Bedingungen durch Übertragung eines Selenelektrophils (Weg A) oder direkte Oxidation des Intermediats (Weg B).

Um zu klären, welchem Pfad die Produktfreisetzung folgt, wurde das Intermediat **148a** unterschiedlichen oxidativen Bedingungen zur Deselenierung ausgesetzt (Tabelle 3.20). Das benötigte selenoacetylierte Substrat **148a** konnte in einer Stufe ausgehend von dem Alken **150a** durch Umsetzung mit PhSeBr in einem Acetatpuffer in 82% Ausbeute als eine 10:1 Mischung des gewünschten Isomers mit dem Regioisomer **176a** erhalten werden (Gleichung 3.14).^[75]



Unter den Standardreaktionsbedingungen (10 Mol-% (PhSe)₂, 5 Mol-% PyrOMe) konnte das Produkt nur in 18% Ausbeute erhalten werden, neben 80% reisolierten Startmaterials. Ein vergleichbares Ergebnis wurde unter ausschließlicher Verwendung von (PhSe)₂ erhalten (Tabelle 3.20, Einträge 1 und 2). Wurde der Photosensibilisator **134** als alleiniger Katalysator eingesetzt, konnte das Produkt in einer deutlich verbesserten Ausbeute von 62% isoliert werden (Eintrag 3). Diese Ergebnisse waren unerwartet und zeigten, dass die Anwesenheit von (PhSe)₂ sich nachteilig auf die Produktfreisetzung auswirkt. Darüber hinaus legen die gemachten Beobachtungen den Schluss nahe, dass die direkte Oxidation des Intermediats produktbildend ist (vgl. Schema 3.17, Weg B), was durch das Ausbleiben jeglichen Umsatzes bei der Verwendung von PhSeBr bei Raumtemperatur

3 Ergebnisse und Diskussion

weiter unterstützt wurde (Eintrag 4). Eine mögliche Erklärung für die signifikanten Unterschiede der Produktbildung in Anwesenheit und Abwesenheit von $(\text{PhSe})_2$ lieferte die Annahme einer bevorzugten und reversiblen Oxidation des Diselenids. Durch einen hypothetisch begünstigten Elektronentransfer zwischen dem Diselenid und dem angeregten Zustand des Photokatalysators würde die Oxidation des Intermediats inhibiert, was die Produktfreisetzung erheblich erschwert. Dieses Szenario würde auch die Beobachtung erklären, wonach die Produktbildungsgeschwindigkeit in der Reaktion mit PyrOMe als alleiniger Katalysator (Eintrag 3) im Lauf der Reaktion rapide abnimmt. Durch die während der Umsetzung auftretende Akkumulation an $(\text{PhSe})_2$ (freigesetzt aus dem Substrat) kommt es vermutlich zu einer immer stärkeren Inhibierung der Oxidation von Verbindung **148a**, was die Reaktion schließlich fast zum Erliegen bringt. Die Ursache für die geringe Produktbildung im Fall des Einsatzes von $(\text{PhSe})_2$ (Eintrag 2) ist unklar. Da neben der Freisetzung des Produkts **151a** bei der alleinigen Verwendung von PyrOMe ebenfalls die Bildung von $(\text{PhSe})_2$ beobachtet wurde, konnte Verbindung **148a** auch als Präkatalysator für die direkte Funktionalisierung von Alkenen verwendet werden (Eintrag 5). Unter Einsatz von 20 Mol-% des Intermediats **148a** und 5 Mol-% PyrOMe in MeCN/AcOH (3:2) konnte das Alken **150a** in 70% Ausbeute in das acetylierte Produkt **151a** überführt werden. Dieses Ergebnis untermauert die Rolle des Selenofunktionalisierungsintermediats als integraler Bestandteil des Katalysezyklusses und deutet auf die Möglichkeit hin, dass das Intermediat **148a** als Reservoir für $(\text{PhSe})_2$ dient und die während der Katalyse hauptsächlich existierende, selenhaltige Spezies sein könnte. Ebenfalls lieferten die Ergebnisse einen deutlichen Hinweis darauf, dass die Produktfreisetzung über die direkte Einelektronenoxidation des Intermediats gefolgt von dessen Fragmentierung erfolgen könnte (Schema 3.17, Weg B). Genauere Erkenntnisse zur Rolle von Verbindung **148a** im Katalysezyklus und zu einem möglichen Mechanismus der Freisetzung von Produkt und Diselenid aus dem Intermediat wurden

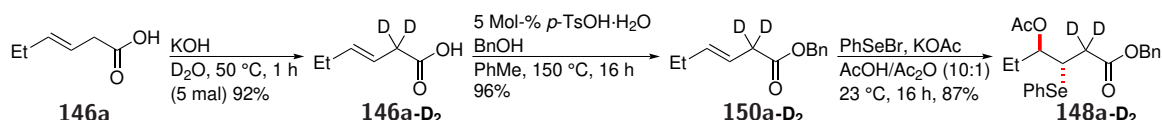
Tabelle 3.20: Untersuchungen zur Freisetzung des Produkts **151a** aus dem Intermediat **148a** unter verschiedenen oxidativen Bedingungen.^{a, [307]}

Eintrag	(SePh) ₂ [Mol-%]	PyrOMe [Mol-%]	PhSeBr	Ausbeute [%] ^b
1	10	5	—	18
2	10	—	—	16
3	—	5	—	62
4	—	—	1.0 Äq.	k.R.
5 ^c	—	5	—	70

^a500 μmol des Edukts **148a** wurden verwendet; ^bisolierte Ausbeute; ^cdas Alken **150a** (1.0 Äq.) wurde als Substrat verwendet zusammen mit 20 Mol-% des Intermediats **148a** (entspricht 10 Mol-% $(\text{PhSe})_2$) in MeCN/AcOH (3:2).

im Rahmen der mechanistischen Untersuchungen am Beispiel der Laktonisierung erhalten. Diese Ergebnisse werden an späterer Stelle detailliert diskutiert (vgl. Unterabschnitt 3.3.2).

Neben der Art der Produktfreisetzung aus dem Intermediat **148a**, wurde ebenfalls untersucht, ob es sich bei der Eliminierung der PhSe-Gruppe um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umsetzung handelt. Da eine C–H-Bindung am Eliminierungsschritt beteiligt ist, wurde das Vorhandensein eines Isotopeneffekts untersucht. Das für diese Analyse benötigte deuterierte Derivat der Verbindung **148a** wurde in drei Stufen ausgehend von *trans*-Hex-3-ensäure (**162a**) synthetisiert (Schema 3.18). Durch die mehrfache Behandlung der Säure **162a** mit 5 M KOH in D₂O konnte die α,α^1 -dideuterierte Säure **162a-D₂** in 92% Ausbeute erhalten werden.^[329] Die nachfolgende FISCHER-Veresterung und Selenofunktionalisierung^[75] lieferten das gewünschte Produkt **148a-D₂** in einer sehr guten Ausbeute von 77% über drei Stufen. Analog zur Synthese des undeuterierten Derivats **148a**, wurden ebenfalls etwa 10% des isomeren Produkts **176a-D₂** erhalten.



Schema 3.18: Synthese des dideuterierten Selenofunktionalisierungsintermediats **148a-D₂** ausgehend von *trans*-Hex-3-ensäure (**162**).

In einem ersten kinetischen Experiment wurde der Isotopeneffekt in α -Position bei Eliminierung der PhSe-Einheit untersucht. Zu diesem Zweck wurden das Intermediat **148a** und das dideuterierte Derivat **148a-D₂** jeweils mit 5 Mol-% PyrOMe (**134**) unter Bestrahlung an Luft in das Produkt **151a(-D)** überführt. Die Produktbildung wurde bis ca. 20% Umsatz in Intervallen von 10 Minuten mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt (Abbildung 3.9). Im Rahmen der kinetischen Untersuchung wurde innerhalb von 30 Minuten ein Anstieg der Produktausbeute auf 17.5% (H) bzw. 17% (D) festgestellt. Die Produktbildungsraten k_{obs} konnten einer Auftragung der Produktkonzentration gegen die Zeit aus der jeweiligen Steigung entnommen werden und wurden bestimmt zu $k_{obs}^H = 9.68 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und $k_{obs}^D = 9.75 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Gemäß der Formel zur Berechnung des kinetischen Isotopeneffekts

$$KIE = \frac{k_{obs}^H}{k_{obs}^D} \quad (3.15)$$

wurde für die Eliminierung ein Wert von $KIE = 0.993$ ermittelt. Demnach handelt es sich bei der Eliminierung der PhSe-Einheit nicht um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Um die während der Katalyse herrschenden Konzentrationsverhältnisse besser abbilden zu können, wurde der Einfluss der Deuterierung in α -Position auf den Gesamtprozess untersucht. Da die Reaktion bei der Verwendung von (PhSe)₂ eine Initiierungsphase durchläuft (vgl. Abbildung 3.8) und die Analyse der *initial rate* aus diesem Grund nicht möglich ist, wurde das Alken **150a** mit 20 Mol-% des Intermediats **148a** als Präkatalysator umgesetzt (Abbildung 3.10). Unter diesen Bedingungen ist auch in der Frühphase der Umsetzung eine lineare Produktbildung gewährleistet, was per ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden konnte. Analog zur Analyse des Eliminierungsschritts wurden Produktbildungsraten von $k_{obs}^H = 1.45 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und $k_{obs}^D = 1.48 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt, die einen kinetischen Isotopeneffekt von $KIE = 0.980$ ergaben. Auffällig bei

3 Ergebnisse und Diskussion

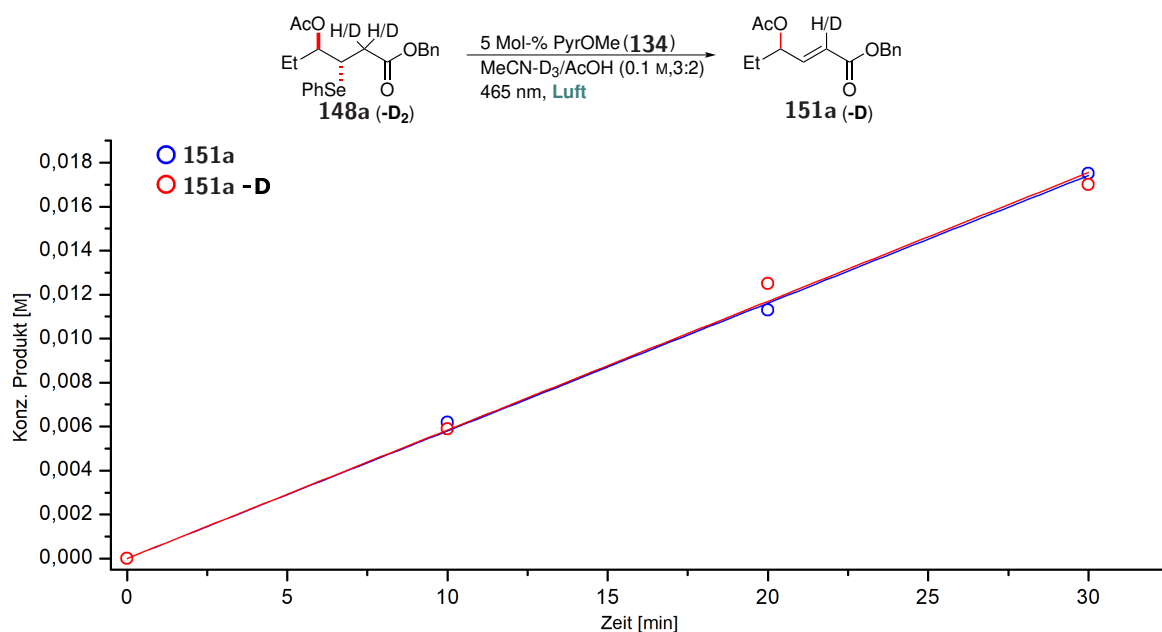


Abbildung 3.9: Kinetische Untersuchung der *initial rate* für die Freisetzung des Produkts **151a**(-D) aus dem Selenofunktionalisierungsintermediat; 500 μ mol des Edukts **148a**(-D₂) wurden verwendet; die Ausbeuten wurden per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard; alle Ausbeuten sind Mittelwerte zweier unabhängiger Versuche.

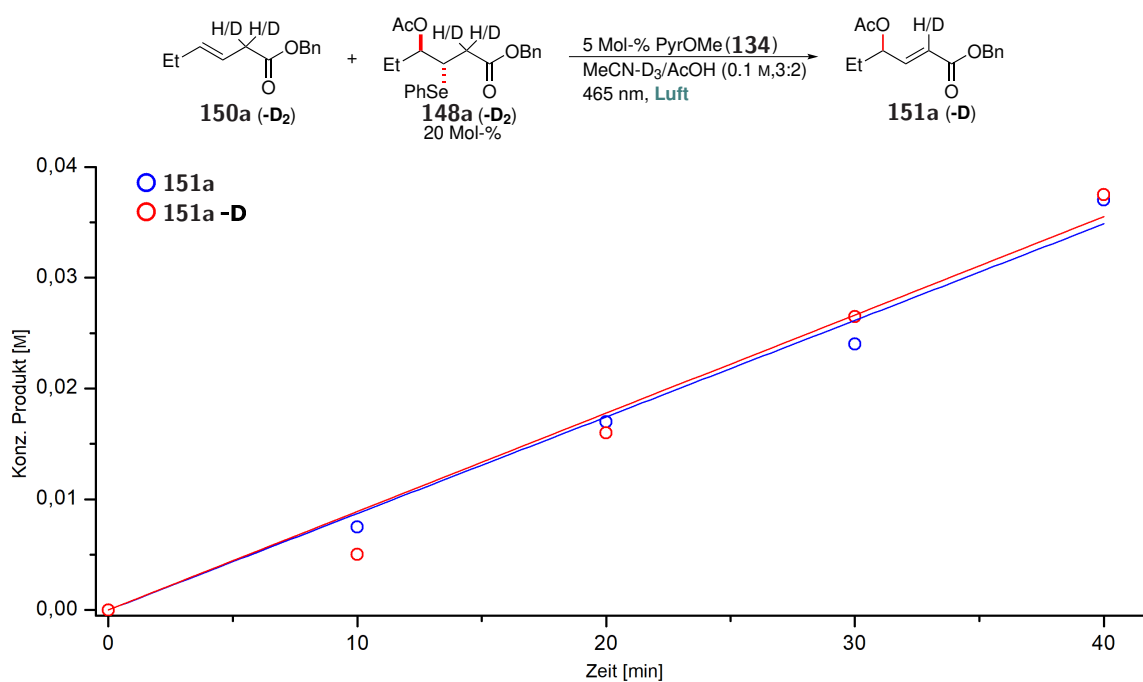


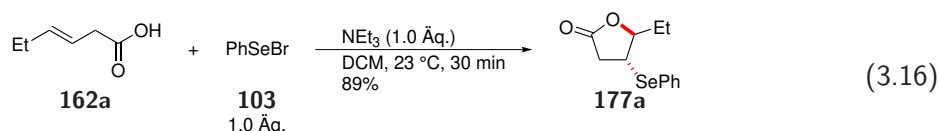
Abbildung 3.10: Kinetische Untersuchung der *initial rate* für die Gesamtreaktion der intermolekularen Veresterung bei Umsetzung des Substrats **150a**(-D₂) in das Produkt **151a**(-D); 500 μ mol des Edukts **150a**(-D₂) wurden verwendet; die Ausbeuten wurden per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard; alle Ausbeuten sind Mittelwerte zweier unabhängiger Versuche.

der Bestimmung des Isotopeneffekts waren die auftretenden Produktbildungsraten, die im Vergleich zur Messung ausgehend vom Funktionalisierungsintermediat signifikant größer waren. Da ein auftretender Teilprozess nicht langsamer sein kann als die Gesamtreaktion, deuteten diese Differenzen zwischen Eliminierungs- und Gesamtgeschwindigkeit von fast 50% auf einen systematischen Fehler der kinetischen Messungen hin. Die Art des auftretenden Fehlers war zu diesem Zeitpunkt unklar. Um die mechanistische Analyse der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse zu vereinfachen, wurden alle weiteren Experimente im Kontext der deutlich weniger fehleranfälligen Laktonisierung unternommen.^[320]

3.3.2 Mechanistische Untersuchungen am Beispiel der intramolekularen Acyloxylierung

3.3.2.1 Untersuchungen zur Produktfreisetzung aus dem Intermediat

Als erster Schritt der weiteren mechanistischen Untersuchungen wurde analysiert, ob die bei der intermolekularen Veresterung beobachtete, direkte Oxidation des Intermediats auch im Fall der intramolekularen Acyloxylierung verantwortlich für die Produktfreisetzung war. Das benötigte Substrat **177a** wurde ausgehend von *trans*-Hex-3-ensäure (**162a**) und PhSeBr in 89% Ausbeute erhalten (Gleichung 3.16).^[330]



Die nachfolgenden Versuche der oxidativen Freisetzung des Laktons **155a** wurden analog zum intermolekularen Fall durchgeführt (vgl. Tabelle 3.20). Die erhaltenen Ergebnisse waren bei Verwendung des Laktons **177a** noch eindeutiger als für die azyklische Verbindung **148a** (Tabelle 3.21). Bei der gleichzeitigen Nutzung beider Katalysatoren konnte nur ein minimaler und beim alleinigen Einsatz von (PhSe)₂ überhaupt kein Umsatz des Substrats festgestellt werden (Einträge 1 und 2). Letztere Beobachtung traf auch auf die Verwendung von PhSeBr zu. Lediglich die ausschließliche Nutzung des Photokatalysators **134** resultierte in der Bildung des Produkts **155a** in 74% Ausbeute. Das Intermediat **177a** konnte in Kombination mit der Säure **162a** ebenfalls als Präkatalysator eingesetzt werden, wodurch das Lakton **155a** in einer exzellenten Ausbeute von 89% erhalten wurde (Einträge 4 und 5). Analog zum azyklischen Substrat, wurde während der Produktfreisetzung unter Verwendung von PyrOMe eine im Lauf der Reaktion stark abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, vermutlich aufgrund des gemutmaßten inhibierenden Effekts des gebildeten Diselenids. Dieses konnte in beiden Fällen nach erfolgter Reaktion in 70% (Eintrag 3) bzw. 58% Ausbeute (Eintrag 5) isoliert werden. Die erhaltenen Ergebnisse unterstreichen die Rolle der Selenofunktionalisierungsintermediate **148a** und **177a** als integraler Bestandteil des Katalysezyklus und belegen, dass die Produktfreisetzung aus den Intermediaten **148a** und **177a** über ihre direkte Oxidation abläuft. Ein genaueres Bild über die mechanistischen Teilschritte der Produktfreisetzung wurde im Rahmen der massenspektrometrischen und zykovoltammetrischen Untersuchungen erhalten (vgl. Unterunterabschnitt 3.3.2.5, Unterabschnitt 3.3.3).

Tabelle 3.21: Untersuchungen zur Freisetzung des Produkts **155a** aus dem Intermediat **177a** unter verschiedenen oxidativen Bedingungen.^{a, [320]}

Eintrag	(SePh) ₂ [Mol-%]	PyrOMe [Mol-%]	PhSeBr	Ausbeute [%] ^b
1	5	5	—	Spuren
2	5	—	—	k.R.
3 ^c	—	5	—	74
4	—	—	1.0 Äq.	k.R.
5 ^{d,e}	—	5	—	89

^a1.00 mmol des Edukts **177a** wurden verwendet; ^bisolierte Ausbeute; ^c70% (PhSe)₂ reisoliert; ^ddas Alken **162a** (1.0 Äq.) wurde als Substrat verwendet zusammen mit 20 Mol-% des Intermediats **177a**; ^e58% (PhSe)₂ reisoliert.

3.3.2.2 Die Rolle von O₂: 2-e⁻- versus 4-e⁻-Oxidationsmittel

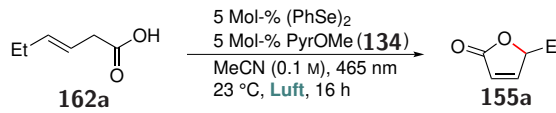
Im Anschluss wurde die Rolle von O₂ näher untersucht. Aus mechanistischer Sicht bestanden die Möglichkeiten, dass O₂ entweder als 2-e⁻- oder als 4-e⁻-Oxidationsmittel fungiert. Im erstgenannten Fall wäre das Reduktionsprodukt H₂O₂, wohingegen im letztgenannten Szenario H₂O das Endprodukt der O₂-Reduktion wäre. Um zwischen beiden Redoxpfaden zu unterscheiden, wurden verschiedene Reaktionslösungen nach erfolgreicher Produktbildung auf die jeweils gebildeten Sauerstoffspezies untersucht.

Der Nachweis von mutmaßlich gebildetem H₂O₂ wurde qualitativ mittels Iod-Stärke-Papier durchgeführt. Während der Zyklisierung der Säure **162a** wurde in Intervallen von einer Stunde je eine Probe entnommen und auf die Bildung von H₂O₂ getestet.^[320] Eine weitere Probe wurde nach vollständiger Produktbildung in analoger Weise untersucht (Tabelle 3.22). Zu keinem Zeitpunkt der Reaktion konnte eine detektierbare Menge an H₂O₂ festgestellt werden (Einträge 1-5). Um sicherzugehen, dass die Messung bei Anwesenheit von H₂O₂ positive Ergebnisse liefert und eine ausreichende Empfindlichkeit für die Detektierung kleiner Peroxidmengen aufweist, wurden Kontrollexperimente durchgeführt (Einträge 6 und 7). In diesen wurden separaten Reaktionslösungen nach erfolgreicher Produktbildung unterschiedliche Mengen an H₂O₂ hinzugefügt und mittels Iod-Stärke-Papier auf Peroxide getestet. Sowohl bei einer finalen H₂O₂-Konzentration von 100 mM, als auch bei einer sehr geringen Konzentration von ~10 mM war der Peroxidtest positiv. Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, dass H₂O₂ während der Reaktion, wenn überhaupt, in sehr geringen Konzentrationen gebildet wird und nicht das terminale Reduktionsprodukt von O₂ darstellt. Die Anwesenheit größerer Mengen an Peroxid in der Reaktionslösung konnte somit ausgeschlossen werden. Diese Ergebnisse erscheinen auch vor dem Hintergrund der Reisolierung des Diselenidkatalysators plausibel, da viele Diselenide durch das Einwirken von Peroxiden in die entsprechenden Selenoxosäu-

3.3 Mechanistische Untersuchungen zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

ren überführt werden.^[82,90,91] Eine Reisolierung des Katalysators in Anwesenheit stöchiometrischer Mengen H₂O₂ wäre demnach nicht wahrscheinlich.

Tabelle 3.22: Untersuchungen zur Bildung von H₂O₂ bei der Zyklisierung der Säure **162a** mittels Iod-Stärke-Nachweis.^{a, [320]}

		
Eintrag	Zeit [h]	Iod-Stärke-Nachweis
1	1	negativ
2	2	negativ
3	3	negativ
4	4	negativ
5 ^b	16	negativ
6 ^{b,c}	16	positiv
7 ^{b,d}	16	positiv

^a1.00 mmol des Edukts **162a** wurden verwendet; ^bvollständiger Umsatz; ^cextern hinzugefügtes H₂O₂, 100 mM finale H₂O₂-Konzentration; ^dextern hinzugefügtes H₂O₂, ~10 mM finale H₂O₂-Konzentration.

Der Nachweis von möglicherweise gebildetem Wasser wurde mittels ESI-Massenspektrometrie in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. Konrad Koszinowski (Georg-August-Universität Göttingen) durchgeführt.^[331] Da H₂O selbst aufgrund seiner geringen Masse mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln nicht nachweisbar war, wurde ein indirekter Nachweis gewählt. Dieser basierte auf der Hydrolyse einer wasserempfindlichen Verbindung mit ¹⁸O-markiertem H₂O, gefolgt von der massenspektrometrischen Untersuchung des ¹⁸O-angereicherten Analyten. Der erste Schritt bestand in der Identifikation einer geeigneten Verbindung, die vorhandenes H₂O verlässlich bindet, ohne dass es zur Kreuzreaktion mit einem der anwesenden Reaktionsteilnehmer kommt, und deren hydrolysierte Spezies ein guter Analyt für die massenspektrometrische Analyse ist. Als Kandidaten für die Rolle des Analyten wurden die in Abbildung 3.11 abgebildeten Säurechloride in Betracht gezogen. Im Zuge der Untersuchungen stellte sich Phosphorylchlorid (**180**) als ideale Verbindung zum Nachweis von Wasser in der Reaktionslösung heraus. Die Hydrolyse des Sulfonsäurechlorids **178** konnte im Massenspektrum nicht nachgewiesen werden und Verbindung **179** wies nur einen geringen Grad der Hydrolyse auf. Bei der Verwendung des Säurechlorids **180** kam es hingegen selektiv zur Monohydrolyse, und das resultierende Dichlorid konnte verlässlich per Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

Nachdem ein geeigneter Analyt identifiziert werden konnte, wurde der Einfluss der Atmosphäre auf den Sauerstoffeinbau in das Säurechlorid untersucht. In zwei Kontrollexperimenten

3 Ergebnisse und Diskussion

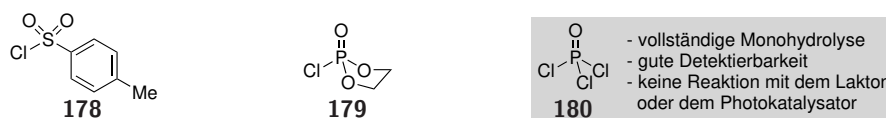


Abbildung 3.11: Getestete Analyten für den Nachweis von H₂O infolge der Hydrolyse mittels ESI-Massenspektrometrie.^[320,331]

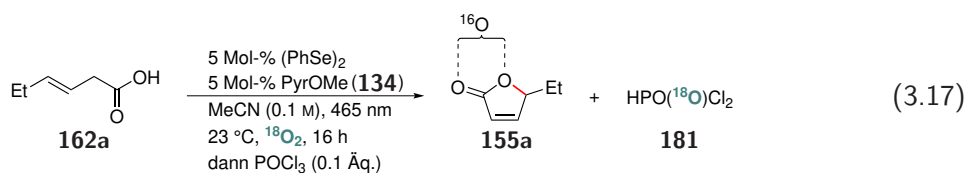
wurde zu einer trockenen und entgasten Lösung von POCl₃ (**180**) in MeCN unter Argon bzw. ¹⁶O₂ jeweils H₂¹⁸O hinzugefügt (Tabelle 3.23, Einträge 1 und 2). In beiden Fällen wurde der Einbau von ¹⁸O mit einer Isotopenreinheit von 94% bzw. 84% beobachtet. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Atmosphäre nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf den ¹⁸O-Einbau hatte und hauptsächlich die Hydrolyse des Säurechlorids für das beobachtete Isotopenmuster verantwortlich war. Aufbauend auf den Kontrolleexperimenten wurde die Zyklisierung des Alkens **162a** unter einer ¹⁸O₂-Atmosphäre durchgeführt (Eintrag 3, Gleichung 3.17). Das eingesetzte Lösungsmittel wurde vor der Reaktion gründlich getrocknet und entgast, um jedwede Verunreinigung mit ¹⁶O₂ oder H₂¹⁶O auszuschließen. Nachdem per ¹H-NMR-Spektroskopie ein vollständiger Umsatz des Substrats festgestellt werden konnte, wurde zur Reaktionslösung POCl₃ hinzugefügt und die erhaltene Mischung mittels ESI-Massenspektrometrie analysiert. Es wurde ein durchschnittlicher ¹⁸O-Einbau von 73% ermittelt. Darüber hinaus konnte bei der Untersuchung des in der Zyklisierung gebildeten Laktone **155a** keinerlei ¹⁸O-Markierung des Produkts festgestellt werden. Diese Ergebnisse belegten die Bildung von H₂O während der Reaktion und bestätigten die Rolle von O₂ als 4-e⁻-Oxidationsmittel. Zusätzlich konnte durch den fehlenden Einbau von ¹⁸O in das Produkt gezeigt werden, dass es sich bei der entwickelten dualen Photoredox-/Selen-π-Säure-Katalyse um ein artifizielles Oxidase-Protokoll handelt. Es konnte an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden, ob es im Lauf der Reaktion zur Bildung von sehr geringen Mengen an H₂O₂ kommt, das sofort weiterreduziert

Tabelle 3.23: Untersuchungen über den Einbau von H₂¹⁸O₂ in das Säurechlorid **180** zum Nachweis von H₂O mittels ESI-Massenspektrometrie.^{a, [320,331]}

Eintrag	Bedingungen	¹⁸ O-Einbau [P] ⁻ [%]	¹⁸ O-Einbau [P] ₂ H ⁻ [%]	mittlerer ¹⁸ O-Einbau [%]
1	POCl ₃ , H ₂ ¹⁸ O, Argon	94	94	94
2	POCl ₃ , H ₂ ¹⁸ O, ¹⁶ O ₂	84	84	84
3 ^b	162a , 5 Mol-% (PhSe) ₂ , 5 Mol-% PyrOMe, POCl ₃ , 465 nm, 18 O ₂	72	73	73

^a[P] = P(¹⁶O)OCl₂; ^b1.00 mmol des Edukts **162a** wurden verwendet.

wird, oder ob die Disproportionierung intermediär gebildeten Superoxids für die Bildung von H_2O verantwortlich ist. [332,333]



3.3.2.3 Bestimmung der Quantenausbeute

Aufbauend auf den Intervallbestrahlungsexperimenten (vgl. Abbildung 3.8), sollte abschließend geklärt werden, ob Radikalkettenprozesse bei der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse eine Rolle spielen. Zu diesem Zweck wurde die Quantenausbeute der Laktonisierung des Alkens **162a** mittels chemischer Aktinometrie nach MELCHIORRE und Mitarbeitern [334] in einer Variante von GLORIUS *et al.* ermittelt. [335]

In einem ersten Schritt zur Bestimmung der Quantenausbeute, wurde der Photonenfluss innerhalb des Probengefäßes ermittelt (vgl. Kapitel 5). Dieser konnte grafisch erhalten werden aus dem zeitlichen Verlauf des photochemischen Zerfalls des verwendeten Ferrioxalat-Aktinometers in Fe^{II} -Ionen, einem Prozess mit bekannter Quantenausbeute. Um die Bildungsrate an Fe^{II} -Ionen zu erhalten, wurde die Aktinometerlösung bei $\lambda = 465 \text{ nm}$ bestrahlt und über einen Zeitraum von einer Minute in Intervallen von 10 Sekunden die Konzentration der gebildeten Fe^{II} -Ionen durch Komplexbildung mit Phenanthrolin bestimmt. Der Photonenfluss ergab sich aus der Steigung einer Auftragung $n(\text{Fe}^{2+})$ gegen t nach

$$F = \frac{dn(\text{Fe}^{2+})}{dt} \cdot \frac{1}{\Phi(\lambda)(1 - 10^{-A(\lambda)})} \quad (3.18)$$

Bei $\Phi(\lambda)$ und $A(\lambda)$ handelt es sich um die Quantenausbeute der Bildung von Fe^{II} [336] bzw. die Absorbanz der Aktinometerlösung bei der Wellenlänge λ . [320] Unter Berücksichtigung des in Abbildung 3.12 dargestellten zeitlichen Verlaufs der Fe^{II} -Bildung wurde ein Photonenfluss von $F = 4.323 \cdot 10^{-8} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt.

Nach der Ermittlung des Photonenflusses konnte die Quantenausbeute der Umsetzung bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde die Säure **162a** unter identischen Bedingungen im Vergleich zur Aktinometerlösung (Bestrahlungsapparatur und -intensität) in das Lakton **155a** überführt. Die Stoffmenge an gebildetem Produkt **155a** wurde ins Verhältnis gesetzt mit der Menge der von der Lösung absorbierten Photonen und lieferte aus der Steigung der resultierenden Auftragung die Quantenausbeute (Abbildung 3.13). Die Menge der von der Lösung absorbierten Photonen entsprach aufgrund der starken Absorption der Reaktionslösung näherungsweise der Menge einfallender Photonen, weshalb die Stoffmenge der absorbierten Photonen direkt aus dem Photonenfluss bestimmt werden konnte. [335] Es wurde eine virtuelle Quantenausbeute von $\Phi' = 0.0702 \pm 0.00114$ ermittelt. Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der Reaktion (ein gebildetes Produktmolekül pro zwei absorbierte Photonen) ergab sich eine Quantenausbeute von $\Phi = 0.144 \pm 0.00228$. Vor diesem Hintergrund ist das Auftreten langlebiger und auch kurzlebiger Radikalketten äußerst unwahrscheinlich.

3 Ergebnisse und Diskussion

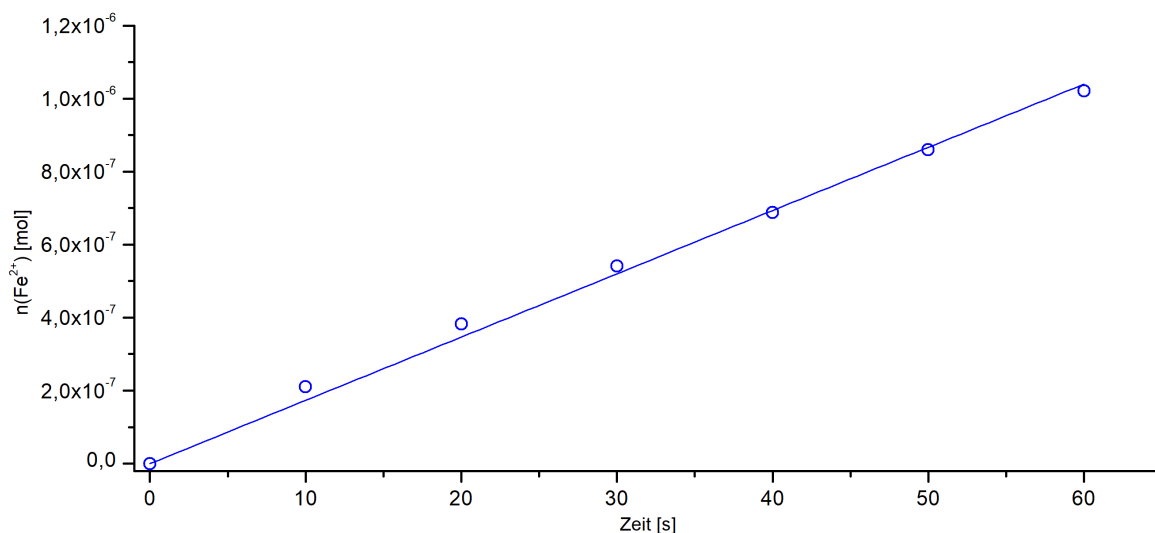


Abbildung 3.12: Bestimmung des Photonenflusses einfallender Photonen zur Ermittlung der Quantenausbeute; Stoffmengen an Fe^{II} wurde aus der Absorption des mit Phenanthrolin gebildeten [Fe(phen)₃]²⁺-Komplexes bestimmt (vgl. Kapitel 5).^[320]

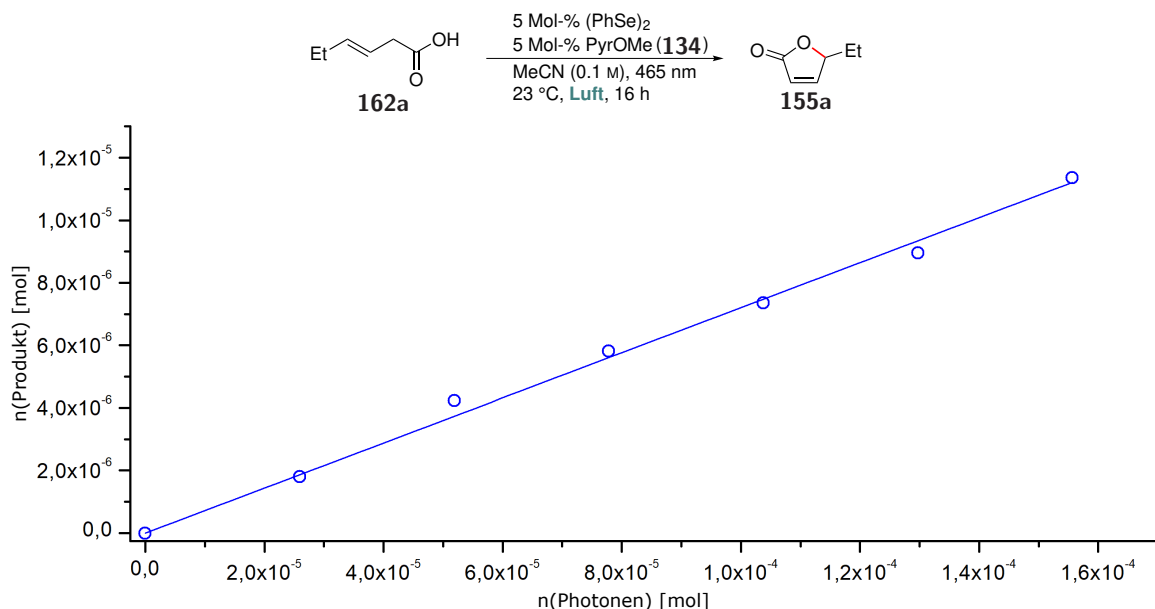


Abbildung 3.13: Bestimmung der Quantenausbeute bei der Zyklisierung der Säure **162a**.^[320]

3.3.2.4 Aufnahme eines Reaktionsprofils und kinetische Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie

Zu Beginn der kinetischen Untersuchungen wurde ein komplettes Reaktionsprofil der Zyklisierung der Säure **162a** aufgenommen, um ein genaueres Bild der Konzentrationsverhältnisse während der Reaktion zu erhalten und um, falls vorhanden, bisher unbekannte Spezies zu identifizieren. Durch die Umsetzung unter den Laktonisierungsbedingungen (10 Mol-% (PhSe)₂, 5 Mol-% PyrOMe (**134**), MeCN, 465 nm) und die regelmäßige Bestimmung der Anteile aller auftretenden Verbindungen, konnte das in Abbildung 3.14 dargestellte Profil erhalten werden. Es wurde, entgegen den Stan-

3.3 Mechanistische Untersuchungen zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

Standardbedingungen, eine erhöhte Diselenidkonzentration verwendet, um eine einfache Beobachtbarkeit aller auftretenden Spezies zu gewährleisten. Analog zu den Intervallbestrahlungsexperimenten (vgl. Abbildung 3.8), konnte eine Initiierungsphase der Produktbildung von etwa 100 Minuten festgestellt werden. Nachdem die Freisetzung des Produkts bis ca. 200 Minuten stark zunahm, erreichte sie in der Folge einen linearen Bereich, bis sie bei hohen Umsätzen wieder begann abzufachen. Die Abnahme des Edukts war hingegen über die gesamte Dauer der Reaktion bis ungefähr 95% Umsatz linear. Analog zur linearen Abnahme der Eduktkonzentration wurde ein korrespondierender Anstieg der Konzentration des Selenofunktionalisierungsintermediats **177a** beobachtet. Diese erreichte innerhalb von 150 Minuten bei 20% ein Plateau, das der maximal möglichen Konzentration entsprach und fast über die gesamte Reaktionsdauer bestehen blieb. Erst bei hohen Umsätzen begann die Konzentration des Intermediats **177a** langsam abzunehmen. Das Diselenid verhielt sich spiegelbildlich zu dem Zwischenprodukt **177a**. Nachdem es schnell verbraucht wurde, konnte über einen Großteil des Beobachtungszeitraums kein $(\text{PhSe})_2$ nachgewiesen werden. Erst ab 600 Minuten Reaktionszeit wurde das Diselenid in der Reaktionslösung wieder beobachtet.

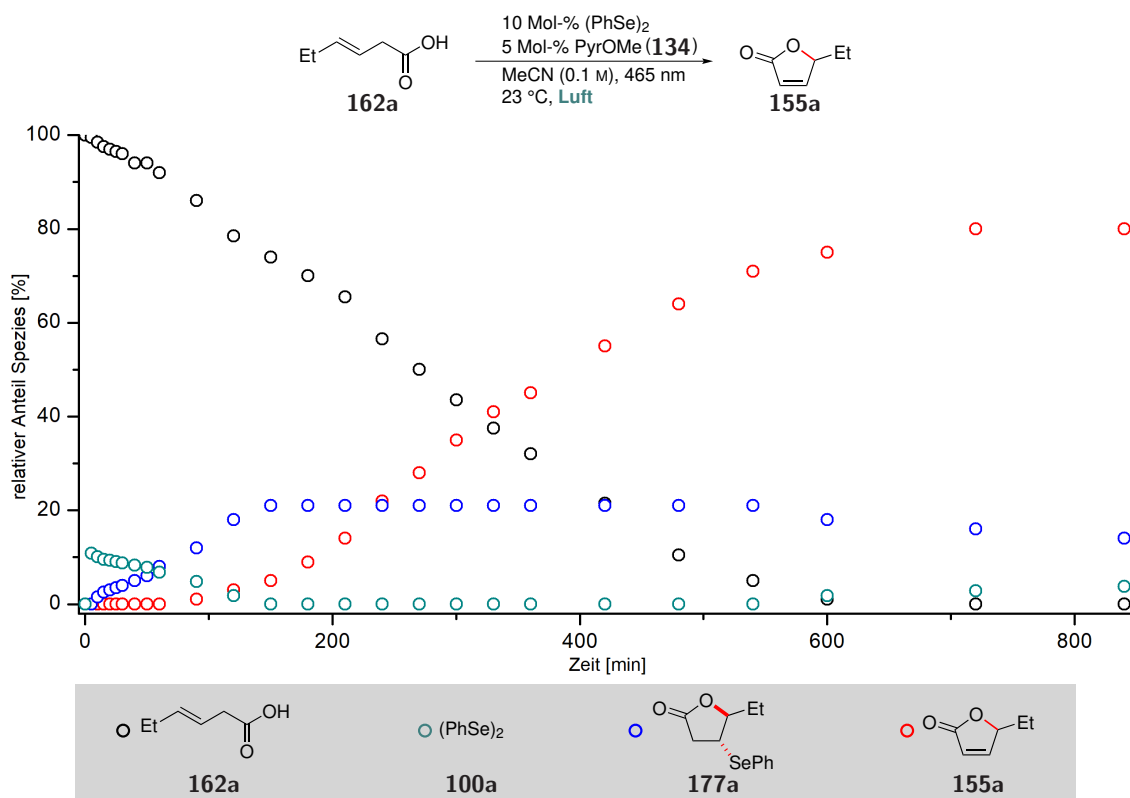


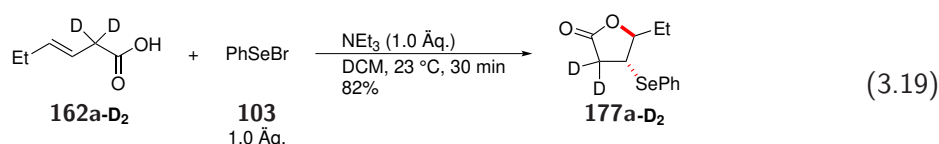
Abbildung 3.14: Reaktionsprofil der Laktonisierung der Säure **162a**; 4.00 mmol des Edukts **162a** wurden verwendet; die Ausbeuten wurden per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard.^[320]

Die gemachten Beobachtungen erhärteten den Verdacht einer bevorzugten Oxidation des Diselenids im Vergleich zum Funktionalisierungsintermediat. Entsprechend dieses Szenarios, kommt es in der Frühphase der Reaktion ausschließlich zur Oxidation noch vorhandenen Diselenids und folglich zur Bildung von Verbindung **177a**. Erst wenn die Konzentration von $(\text{PhSe})_2$ so klein wird, dass der angeregte Zustand des Photokatalysators nicht mehr effektiv durch das Diselenid gelöscht

3 Ergebnisse und Diskussion

werden kann, beginnt die Freisetzung des Produkts durch die direkte Oxidation des Intermediats **177a**. Während der Reaktion gebildetes Diselenid wird sofort reoxidiert und reagiert sehr schnell mit dem Alken **162a** unter Bildung von Verbindung **177a**. Die Menge an $(\text{PhSe})_2$, und damit die Inhibierung der Oxidation des Zwischenprodukts, nimmt erst gegen Ende der Reaktion wieder zu, wenn nicht mehr genug Alken vorhanden ist, um oxidierte Selenpezies effektiv abzufangen. Diese Annahme erklärt auch die Beobachtung, dass die Produktbildungsgeschwindigkeit ab ungefähr 90% Umsatz stark abnimmt. Neben den hier genannten konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keinerlei zusätzlich auftretende Spezies identifiziert werden. Aus dem Reaktionsprofil der Zyklisierung war außerdem ersichtlich, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nach der Bildung des Intermediats **177a** erfolgen muss, da diese Verbindung im Lauf der Reaktion akkumuliert wurde. Aus diesem Grund konzentrierten sich die folgenden kinetischen Untersuchungen auf Prozesse nach der Bildung des Selenolaktons **177a**. Mögliche Kandidaten für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt waren ein langsamer Elektronentransfer zwischen dem angeregten Photokatalysator und dem Intermediat **177a** oder eine langsame Eliminierung der PhSe-Gruppe nach erfolgter Oxidation.

Die Möglichkeit einer geschwindigkeitsbestimmenden PhSe-Gruppen-Eliminierung wurde, analog zur intermolekularen Veresterung, durch die Ermittlung des kinetischen Isotopeneffekts bei Deuterierung der α -H-Atome untersucht. Das deuterierte Selenolakton **177a-D₂** wurde ausgehend von der Säure **162a-D₂** durch Umsetzung mit PhSeBr in 82% Ausbeute erhalten (Gleichung 3.19).^[330]



Die nachfolgende Analyse der *initial rate* wurde unter Verwendung von 5 Mol-% PyrOMe in MeCN-D_3 bis zu einem maximalen Umsatz von ca. 10% durchgeführt (Abbildung 3.15). Die ermittelten Reaktionsraten für die Freisetzung des Produkts betragen $k_{obs}^H = 1.16 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und $k_{obs}^D = 1.21 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Aus diesen Werten ergab sich ein kinetischer Isotopeneffekt von $KIE = 0.959$. Dieses Ergebnis sprach gegen ein Szenario, in dem der C–H-Bindungsbruch während der Eliminierung der PhSe-Gruppe geschwindigkeitsbestimmend ist. Folglich verblieben eine langsame Oxidation des Intermediats **177a** oder weitere Elementarschritte zwischen dem Elektronentransfer und dem C–H-Bindungsbruch als Kandidaten für den langsamsten Reaktionsschritt.

Aufgrund der Unwahrscheinlichkeit eines geschwindigkeitsbestimmenden Bruchs der C–H-Bindung, wurde die Oxidation des Selenolaktons **177a** näher untersucht. Da sowohl das Selenofunktionalisierungsintermediat **177a** als auch der Photokatalysator **134** an dem Elektronentransferprozess beteiligt sind, wurden die Konzentrationen beider Spezies variiert und der Einfluss dieser Änderungen auf die Produktbildungsraten untersucht. Auf diese Weise sollte die Ordnung beider Verbindungen in Bezug auf die Gesamtreaktion ermittelt werden. Als erste Komponente wurde der Einfluss der Konzentration des Intermediats **177a** auf die Reaktionsgeschwindigkeit analysiert. Zu diesem Zweck wurde das Alken **162a** mit 1-30 Mol-% des Selenolaktons **177a** und 5 Mol-% PyrOMe umgesetzt (Abbildung 3.16). Im Rahmen der Untersuchungen wurde ein signifikanter Zusammenhang der Produktbildungsgeschwindigkeit mit der Konzentration des Selenolaktons **177a** festgestellt. Bei sehr geringen Konzentrationen (1-2 Mol-%) waren die Reaktionsgeschwindigkeiten und deren Unterschiede nur sehr gering und wiesen eine starke Streuung auf, wohingegen bei

3.3 Mechanistische Untersuchungen zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

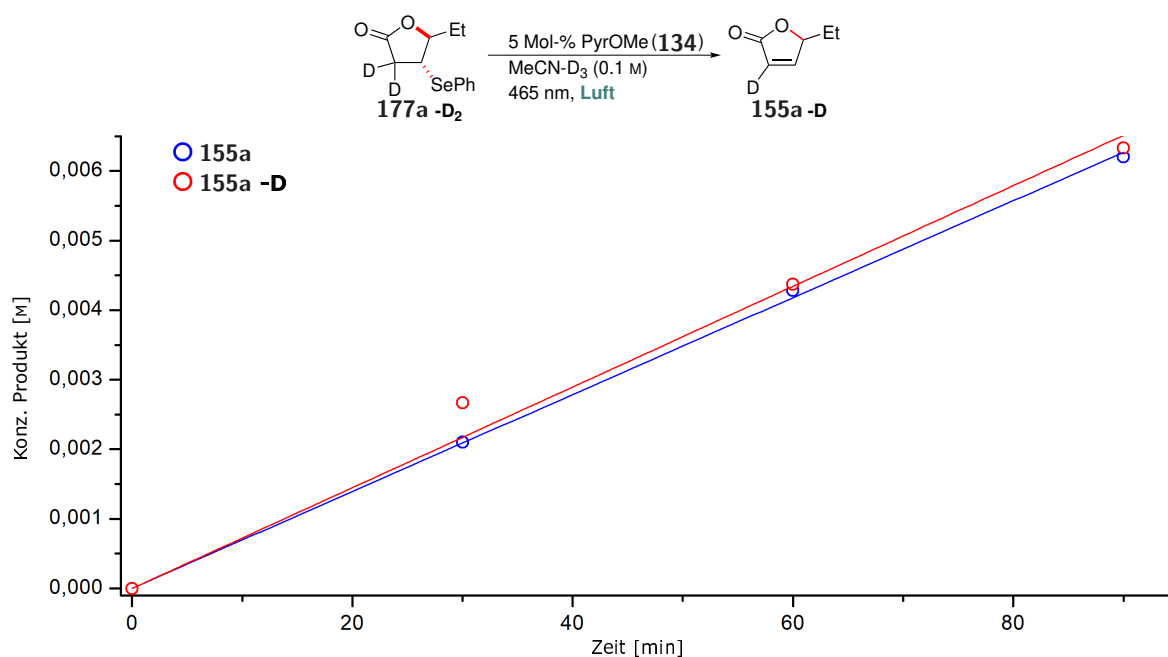


Abbildung 3.15: Kinetische Untersuchung der *initial rate* für die Freisetzung des Produkts **155a(-D)** aus dem Selenfunktionalisierungsintermediat; 1.00 mmol des Edukts **177a(-D₂)** wurden verwendet; die Ausbeuten wurden per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard; alle Ausbeuten sind Mittelwerte aus vier unabhängigen Versuchen.

der Verwendung größerer Mengen des Intermediats die Produktbildungsgeschwindigkeit eine klare Abhängigkeit von der jeweiligen Konzentration aufwies. Zur Bestimmung der Ordnung wurden die aus den Steigungen der Auftragung erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten doppelt logarithmisch gegen die jeweiligen Konzentrationen des Selenolaktone **177a** aufgetragen (Abbildung 3.17). Die Reaktionsordnung im Selenofunktionalisierungsintermediat ergab sich aus dieser Auftragung aus der Steigung und wurde bestimmt als 0.58 ± 0.04 . Der ermittelte Wert war jedoch nur bedingt belastbar, da die ermittelten Reaktionsraten bei Wiederholung des jeweiligen Experiments zum Teil stark variierten. Die Datenpunkte für die Reaktionen mit 1, 1.5 und 2 Mol-% konnten zur Ermittlung der Ordnung des Intermediats nicht herangezogen werden, da die Werte der Reaktionsraten eine hohe Varianz aufwiesen und nicht reproduzierbar waren.

Versuche, in analoger Weise die Ordnung im Photokatalysator zu bestimmen, waren nicht erfolgreich. Wurde die Konzentration des Pyryliumsalzes **134** im Bereich zwischen 0.1-10 Mol-% variiert, konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden. Wie bereits im intermolekularen Fall (vgl. Unterabschnitt 3.3.1) und bei der Bestimmung der Ordnung in Verbindung **177a** beobachtet, variierten die Reaktionsraten zwischen Einzelexperimenten unter ansonsten identischen Bedingungen zum Teil stark. Unterschiedliche O₂-Konzentrationen konnten als Fehlerquelle ausgeschlossen werden. Sowohl bei der Verwendung von Luft, als auch beim Einsatz einer O₂-Atmosphäre kam es zu Unterschieden der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeiten von bis zu 50%. Dabei war es unerheblich, ob eine O₂- oder Luftatmosphäre vorlag und mit welcher Geschwindigkeit die Reaktionslösung gerührt wurde. Im Rahmen der Versuche zur Verminderung der starken Streuung der Messergebnisse, konnte die Bestrahlungsintensität als Ursache der mangelnden Reproduzierbarkeit identifiziert werden. Je nach Bestrahlungsapparatur wurden, unter ansonsten identischen

3 Ergebnisse und Diskussion

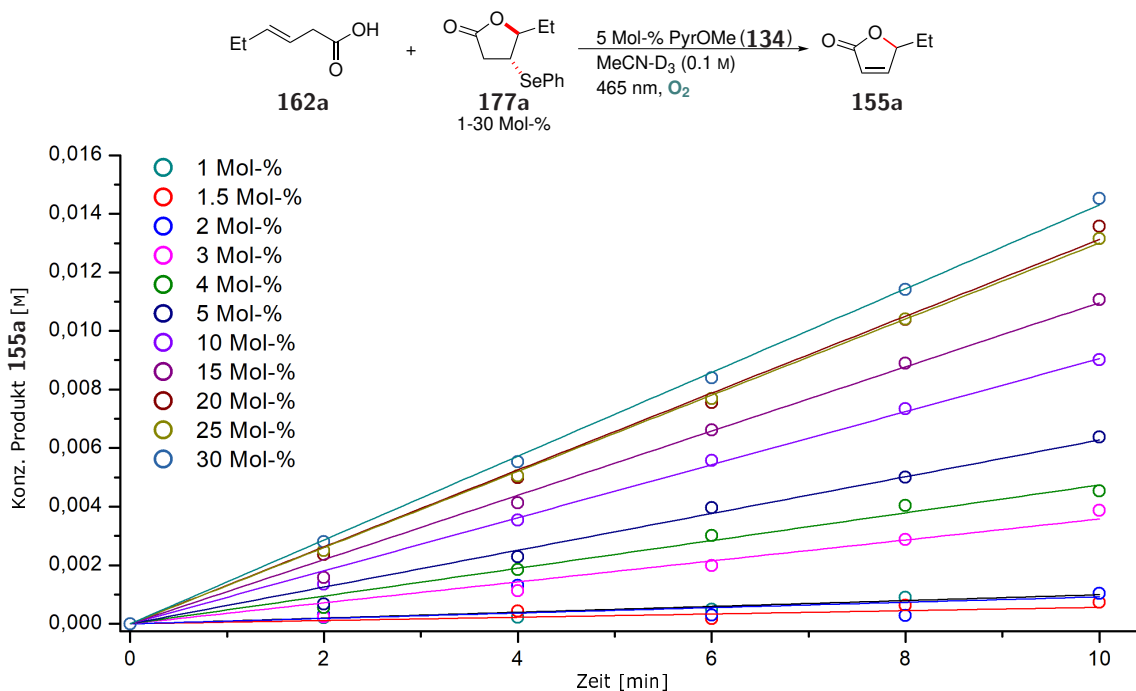


Abbildung 3.16: Kinetische Untersuchung der *initial rate* für die Bildung des Produkts **155a** bei Variation der Konzentration des Selenofunktionalisierungsintermediats **177a** im Bereich von 1-30 Mol-%; 1.00 mmol des Edukts **162a** wurden verwendet; die Ausbeuten wurden per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard.

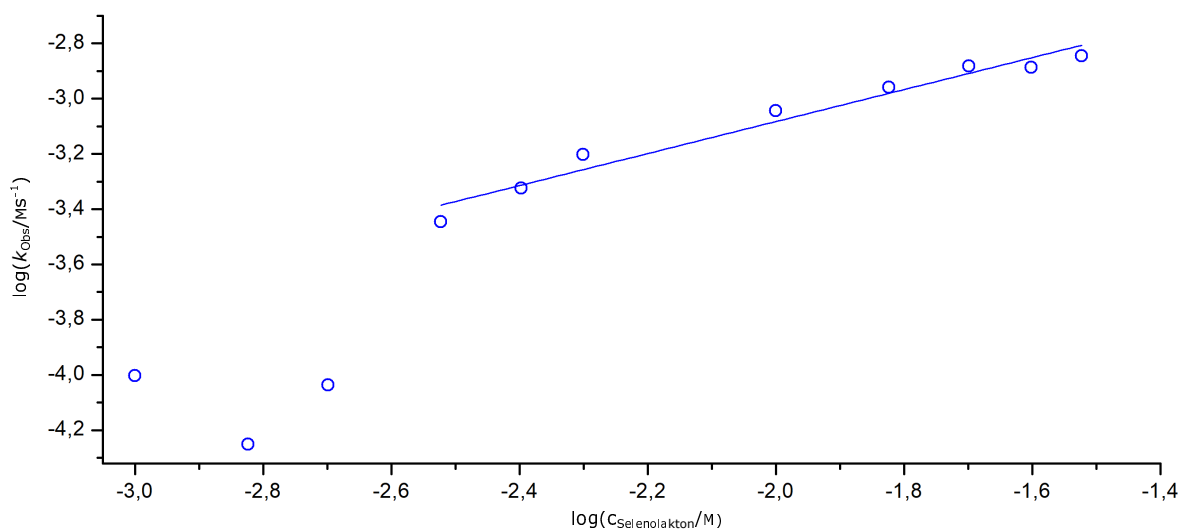


Abbildung 3.17: Grafische Bestimmung der Ordnung des Intermediats **177a** bezüglich der Oxidation.

Bedingungen, stark voneinander abweichende Reaktionsraten ermittelt. Da die Bestrahlungsintensität im Reaktionsgefäß von vielen unterschiedlichen Faktoren abhängig war (verwendete Bestrahlungsapparatur, Geometrie und Qualität des Reaktionsgefäßes, Entfernung des Reaktionsgefäßes von der Strahlungsquelle) und nicht alle Parameter von Reaktion zu Reaktion exakt reproduziert werden konnten, war ein alternativer Ansatz zur Durchführung der kinetischen Messungen nötig.

3.3 Mechanistische Untersuchungen zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

Zur Vermeidung der genannten Probleme wurde, in Kooperation mit Frau Prof. Dr. Christina M. Thiele und Herrn Dr. Jonas Kind (Technische Universität Darmstadt), die Analyse der Reaktionen mittels *in situ* NMR-Spektroskopie unter gleichzeitiger Bestrahlung der Probe durchgeführt.^[337–339] Die Bestrahlung der Lösung im Inneren des NMR-Geräts erfolgte durch einen Glasfaser-Lichtleiter, der in das jeweilige NMR-Röhrchen geführt wurde. Diese Methode hatte den Vorteil, dass zum Einen die Bestrahlungsintensität sehr genau über die Ausgangsleistung der Lichtquelle gesteuert werden und zum Anderen die Strahlung, unter Umgehung der Gefäßwand, direkt in das Innere des Reaktionsgefäßes gelangen konnte. Da unter *in situ*-Bedingungen kein kontinuierlicher Austausch der Atmosphäre möglich und im NMR-Rohr nur eine geringe Oberfläche für die Diffusion von O₂ in die Lösung verfügbar war, musste gewährleistet sein, dass die O₂-Konzentration in der Probe ausreichend hoch und ihre Abnahme im Rahmen der kinetischen Messungen für den Umsatz unerheblich war. Aus diesem Grund wurde das Lösungsmittel für alle *in situ*-Messungen mit O₂ gesättigt und die jeweilige Messung unter einer O₂-Atmosphäre durchgeführt. Alle in der Folge beschriebenen NMR-Experimente und deren Auswertung wurden von Frau Prof. Dr. Christina M. Thiele und Herrn Dr. Jonas Kind durchgeführt.^[320,340]

In einem ersten Satz an Experimenten wurde die Konzentration des Intermediats **177a** bei der Zyklierung der Säure **162a** im Bereich von 2.5-20 Mol-% variiert (Abbildung 3.18). Die Bestrahlungsintensität wurde während dieser Messungen konstant gehalten bei $I_{hv} = 1900 \mu W \cdot cm^{-2}$. Analog zu den bisherigen Messungen (vgl. Abbildung 3.16), wurde im Rahmen der *in situ*-Experimente eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Intermediats **177a** festgestellt. Die doppelt logarithmische Auftragung der mittleren Reaktionsraten gegen die

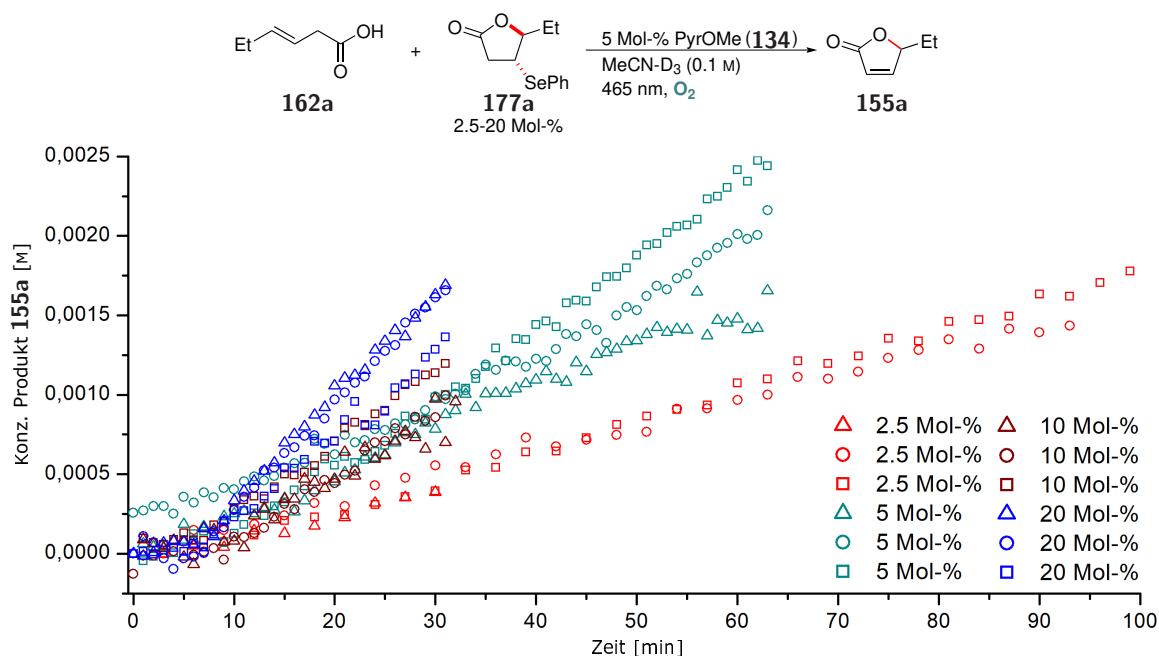


Abbildung 3.18: Kinetische Untersuchung der *initial rate* für die Bildung des Produkts **155a** bei Variation der Konzentration des Selenofunktionsierungsintermediats **177a** im Bereich von 2.5-20 Mol-% mittels *in situ*-NMR-Spektroskopie; konstante Bestrahlungsintensität von $I_{hv} = 1900 \mu W \cdot cm^{-2}$; die Ausbeuten wurden bestimmt mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard.^[320,340]

3 Ergebnisse und Diskussion

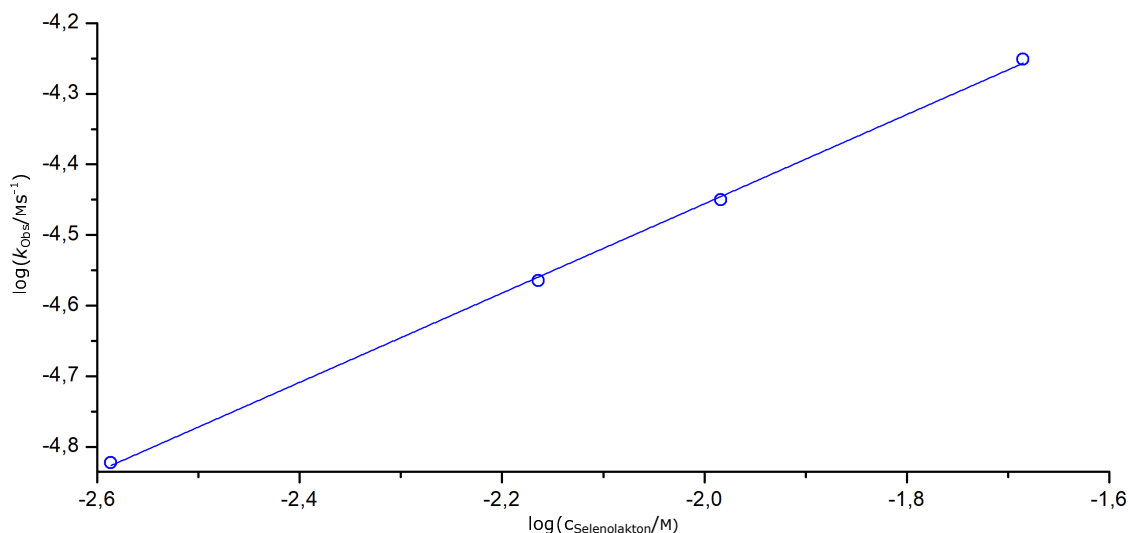


Abbildung 3.19: Grafische Bestimmung der Ordnung des Intermediats **177a** mittels *in situ*-NMR-Spektroskopie bei einer konstanten Bestrahlungsintensität von $I_{h\nu} = 1900 \mu W \cdot cm^{-2}$; die Reaktionsraten für die jeweilige Konzentration entsprechen den Mittelwerten der aus Abbildung 3.18 erhaltenen Raten.^[320,340]

jeweilige Konzentration ergab für das Intermediat **177a** eine Ordnung von 0.63 ± 0.01 . Dieses Ergebnis stand in guter Übereinstimmung mit der ermittelten Ordnung aus den Experimenten mit Probenentnahme und deutete auf eine Beteiligung des Selenofunktionalisierungsintermediats am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin.

Aufgrund des starken Einflusses der Lichtintensität auf die Produktbildung, wurde diese im nächsten Schritt variiert. Da die Bestrahlungsleistung näherungsweise mit der Konzentration des angeregten Photokatalysators korreliert, konnte auf diese Weise eine Aussage über den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration des angeregten Photosensibilisators gemacht werden. Zur Feststellung der Reaktionsgeschwindigkeiten wurde die Produktbildung ausgehend von dem Alken **162a** mit 5 Mol-% des Katalysators **134** und 5-10 Mol-% des Intermediats **177a** bei niedriger ($I_{h\nu} = 1900 \mu W \cdot cm^{-2}$) und hoher Lichtintensität ($I_{h\nu} = 4223 \mu W \cdot cm^{-2}$) untersucht. Eine noch höhere Strahlungsleistung ($I_{h\nu} = 6255 \mu W \cdot cm^{-2}$) resultierte in signifikanter Linienverbreiterung der NMR-Signale und verhinderte die verlässliche Analyse der Reaktionsgeschwindigkeit, weshalb diese Intensität bei den kinetischen Messungen nicht berücksichtigt wurde. Ursächlich war vermutlich die hohe Konzentration an Radikalen bei solch intensiver Bestrahlung. Die aus den Kinetiken erhaltenen Konzentrationsprofile sind in Abbildung 3.20 dargestellt. Neben der Konzentration des Intermediats **177a** zeigte auch die Lichtintensität, und damit die Konzentration des angeregten Zustands des Photokatalysators, einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Der beschleunigende Effekt einer höheren Bestrahlungsleistung war bei den Messungen unabhängig von der eingesetzten Menge des Intermediats **177a** und fiel in beiden Fällen (5 Mol-% bzw. 10 Mol-% **177a**) ähnlich aus. Darüber hinaus wurde für die Konzentration von Verbindung **177a** ein zu früheren Messungen ähnlicher Einfluss auf die Produktbildungsgeschwindigkeit ermittelt (vgl. Abbildung 3.18), der ebenfalls unabhängig von der Lichtintensität war. Aus der Analyse der Reaktionsgeschwindigkeiten konnte eine Ordnung in der Lichtintensität von 0.824 (10 Mol-% **177a**) bzw. 0.821 (5 Mol-% **177a**) ermittelt werden (vgl. Kapitel 5), woraus gefolgert wurde, dass die Reaktion nah an erster Ordnung im angeregten Zustands des Photokatalysators

134 ist. Unter Berücksichtigung aller kinetischen Untersuchungen wurde geschlossen, dass sowohl der angeregte Zustand des Photosensibilisators als auch das Intermediat **177a** am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind. Unter dieser Prämisse stellt der langsame Elektronentransfer zwischen dem angeregten Pyryliumsalz **134** und dem Selenolaktone **177a**, gefolgt von der schnellen Fragmentierung des resultierenden Radikalkations, ein plausibles Szenario für einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

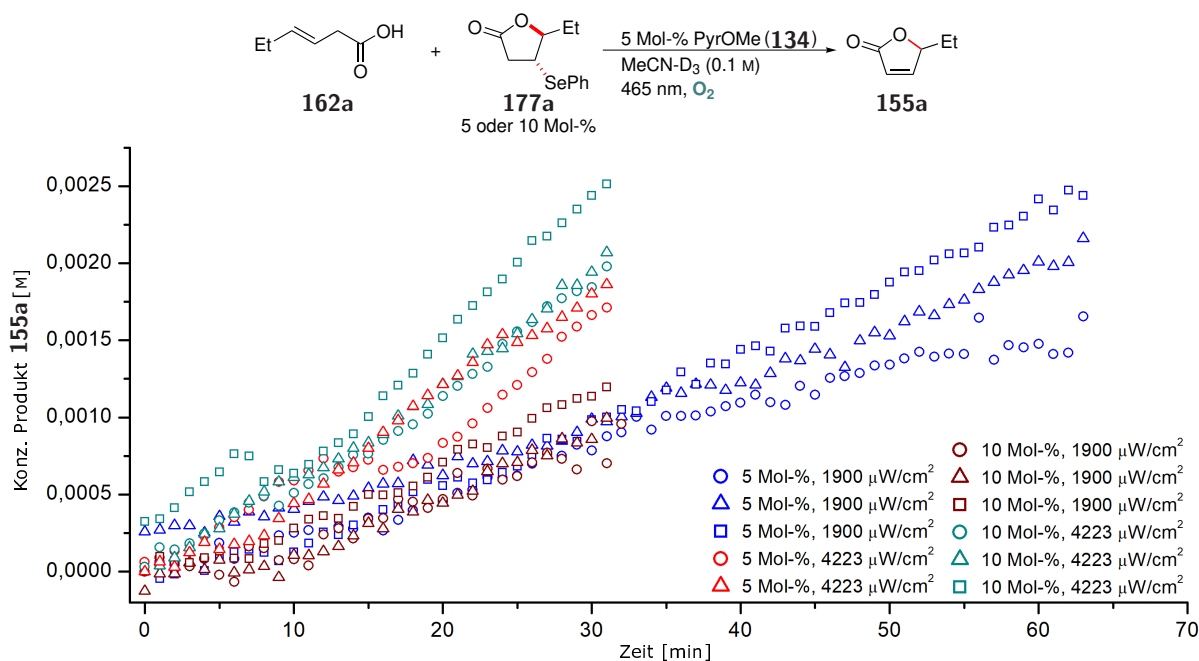
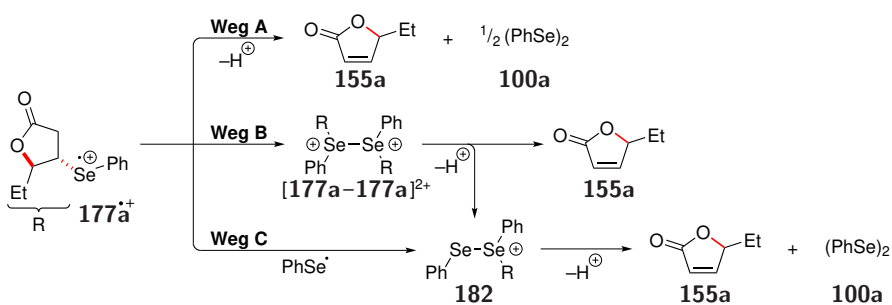


Abbildung 3.20: Kinetische Untersuchung der *initial rate* für die Bildung des Produkts **155a** bei Variation der Bestrahlungsintensität unter Verwendung von 5-10 Mol-% der Verbindung **177a** mittels *in situ*-NMR-Spektroskopie; die Ausbeuten wurden bestimmt mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard.^[320,340]



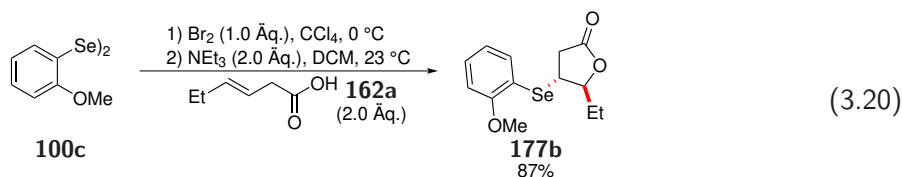
Schema 3.19: Mögliche Szenarien für die Freisetzung des Produkts **155a** aus dem Intermediat **177a**.^[320]

Die Natur dieser vermuteten Fragmentierungsreaktion war zu diesem Zeitpunkt unklar. Als mögliche Wege der Produktfreisetzung aus dem Radikalkation **177a**^{•+} wurden eine spontane Deprotodeselenierung (Schema 3.19, Weg A), eine Dimerisierung unter Bildung des Dikations **[177a-177a]**²⁺ gefolgt von einer Eliminierung (Weg B) oder eine Rekombination mit PhSe -Radikalen^[228] gefolgt von einer Eliminierung vermutet (Weg C). Im Fall des Dikations **[177a-177a]**²⁺ würde durch den Verlust eines Produktmoleküls das Kation **182** gebildet, das ebenfalls durch die Rekombination des Radikalkations **177a**^{•+} mit einem PhSe -Radikal zugänglich wäre. Das

Auftreten von Diselenonium- und Disulfoniumdikationen, die strukturell zu Spezies **[177a–177a]**²⁺ analog sind, wurde für die Eielektronenoxidation von Arylseleniden und -sulfiden in der Literatur bereits beschrieben.^[341–343] Um den Mechanismus der Produktfreisetzung aus dem Intermediat **177a** besser zu verstehen, wurde dieser Prozess in der Folge massenspektrometrisch untersucht.

3.3.2.5 Massenspektrometrische Untersuchungen der auftretenden Eielektronenoxidationsprodukte

Die durchgeführten massenspektrometrischen Messungen wurden in Kooperation mit Herrn Prof. Dr. Konrad Koszinowski (Georg-August-Universität Göttingen) durchgeführt.^[331] Um eine detailliertere Strukturinformation über die beobachteten Spezies zu erhalten, wurden relevante Ionen massenselektiert und mittels stoßinduzierten Zerfalls (collision induced decay, CID) fragmentiert. Als stöchiometrisches Eielektronenoxidationsmittel zur Emulation der Photooxidation wurde **[NO][BF₄]** verwendet. Da die Oxidationskraft von **[NO][BF₄]** nicht ausreicht, um das Intermediat **177a** zu oxidieren, wurde das methoxylierte Derivat **177b** als Standardsubstrat der massenspektrometrischen Messungen gewählt. Durch die Variation des Arylsubstituenten konnte das Redoxpotential des Selenatoms ausreichend stark gesenkt werden, um die Oxidation durch **[NO][BF₄]** zu ermöglichen. Verbindung **177b** wurde ausgehend von dem Diselenid **100c** durch Überführung in das entsprechende Selenbromid und anschließende Umsetzung mit der Säure **162a** in 87% Ausbeute erhalten (Gleichung 3.20). Das Diselenid **100c** wurde nach einer Vorschrift von DENMARK *et al.* synthetisiert.^[169]



Zur Aufnahme der Massenspektren wurde einer Lösung von Verbindung **177b** in DCM eine äquimolare Menge **[NO][BF₄]** hinzugefügt und die resultierende Mischung anschließend per ESI-Massenspektrometrie untersucht. In allen gemessenen Spektren konnten die Diselenoniumspezies **183** und **185** beobachtet werden (Abbildung 5.28). Das Auftreten von Verbindung **185** ist vermutlich auf ein Assoziat des postulierten Dikations **186** mit Wasser zurückzuführen, das aus der Probenlösung oder dem Messgerät stammt. Bei der gezielten Fragmentierung des Kations **185** mittels CID wurde die simultane Abspaltung eines Produkt- und eines Wassermoleküls beobachtet. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass ausgehend von dem Kation **185** (und vermutlich ebenfalls von dem Dikation **186**) sowohl die Produktfreisetzung *via* Eliminierung als auch die Bildung des Diselenoniumkations **183** abläuft, wie in Schema 3.19 postuliert (Weg B). Die Freisetzung des Produkts aus dem Kation **183** konnte mittels CID nicht beobachtet werden, da infolge der Eliminierung zwei Neutralspezies gebildet würden, die per Massenspektrometrie nicht nachweisbar sind. Vor dem Hintergrund der beobachteten Reaktivität des Dikations **185**, erscheint ein solcher Reaktionspfad jedoch auch für das Kation **183** plausibel. Ein weiterer interessanter Aspekt war der zeitliche Verlauf des relativen Vorkommens der Verbindungen. Spektren, die direkt nach der Zugabe des Oxidationsmittels aufgenommen wurden, zeigten eine deutlich höhere Signalintensität des Kations **185** im Vergleich zu einer nur marginalen Intensität der Verbindung **183**. Im Lauf

der Zeit kehrte sich dieses Verhältnis zugunsten des Kations **183** um, bis diese Verbindung im Vergleich zu Spezies **185** eine deutlich größere Signalintensität aufwies. Eine mögliche Erklärung wäre ein konzentrationsabhängiger Wechsel des dominanten Pfads der Produktfreisetzung (Weg B \rightarrow Weg C). Obwohl der Kollaps des Radikalkations **177b** $^{\bullet+}$ (bzw. **177a** $^{\bullet+}$) mittels einer spontanen Deprotodeselenierung nicht völlig ausgeschlossen werden kann (vgl. Schema 3.19, Weg A), lieferten die gemachten Beobachtungen starke Indizien für das Ablaufen der Produktfreisetzung über die kationischen Diselenoniumspezies **183** und **186** (bzw. **182** und **[177a–177a]** $^{2+}$, Wege B und C).

Neben den kationischen Diselenidderivaten **183** und **185**, wurde im Massenspektrum infolge der Einelektronenoxidation des Intermediats **177b** ebenfalls das trimere Kation **184** als prominente Spezies beobachtet. Verbindung **184** ist analog zu dem Selenoniumkation **124**, das im Rahmen der mechanistischen Untersuchungen zur selenkatalysierten Indolbildung infolge der Oxidation durch NFSI beobachtet wurde (vgl. Unterabschnitt 3.1.4, Abbildung 3.4). Das Rational für das Auftreten des Trimers **184** beruht auf der Einelektronenoxidation des Diselenids **100c**,^[230–232] das über die Produktfreisetzungswegen B und C *in situ* gebildet wird (vgl. Schema 3.19).

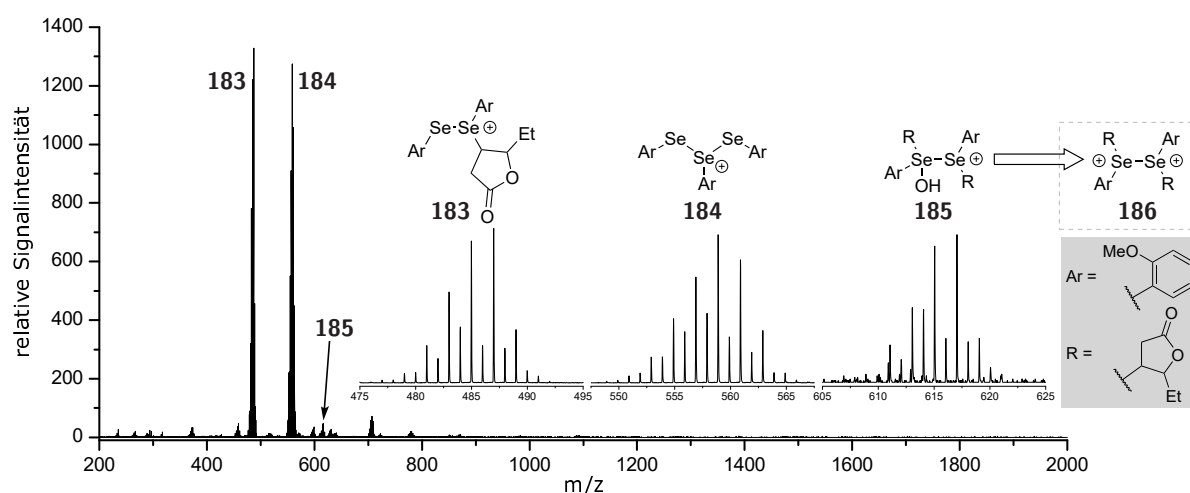


Abbildung 3.21: Im positiven Modus aufgenommenes Massenspektrum der Produkte der Oxidation von Verbindung **177b** (10 mM) mit **[NO][BF₄]** (1.0 Äq.) in DCM; die Einfügungen zeigen Vergrößerungen der Signale um 487, 559 und 617 Masseneinheiten; die Isotopenmuster aller zugeordneten Spezies stimmen mit der jeweiligen Simulation überein.^[320,331]

Zur Unterstützung dieser Hypothese, und um nachzuweisen, dass das Auftreten der trimeren Spezies **184** auf die Einelektronenoxidation *in situ* gebildeten Diselenids zurückgeführt werden kann, wurde Verbindung **100c** mit **[NO][BF₄]** oxidiert und das Massenspektrum der Oxidationsprodukte aufgenommen (Abbildung 3.22). In diesem Spektrum konnte ebenfalls das Trimer **184** beobachtet werden. In Analogie zu ähnlichen Prozessen^[231,232] belegt dieses Ergebnis, dass es möglich ist, trimere Selenoniumkationen unter Einelektronenoxidationsbedingungen ausgehend von Diseleniden zu generieren. Zusätzlich wurde im Spektrum das Kation **187** beobachtet. Eine mögliche Vorläuferverbindung des trimeren Selenoniumkations **184** ist das Dikation **[100c–100c]** $^{2+}$, das, entsprechend der Bildung des Dikations **[177a–177a]** $^{2+}$, möglicherweise durch die Dimerisierung des Radikalkations **100c** $^{\bullet+}$ entsteht. Ein analoges Schwefeltetramer wurde von LAM und GEIGER als Intermediat der Bildung des trimeren Sulfoniumkations **189** mittels anodischer Oxidation von

3 Ergebnisse und Diskussion

(PhS)₂ vorgeschlagen (Schema 3.20).^[230] Zusätzlich zu den Kationen **184** und **187** wurden oligomere Selenoniumverbindungen mit vier oder mehr Selenatomen beobachtet. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit der Tendenz vieler kationischer Selenverbindungen, oligomere Ketten und Zyklen zu bilden.^[344]

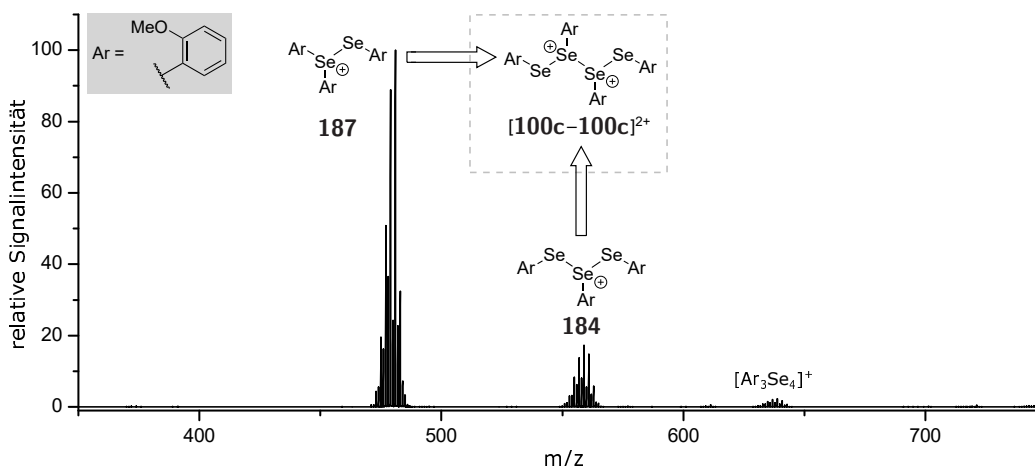
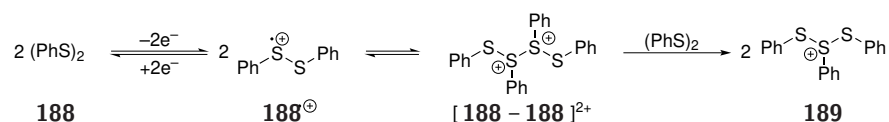


Abbildung 3.22: Im positiven Modus aufgenommenes Massenspektrum der Produkte der Oxidation des Diselenids **100c** (10 mM) mit [NO][BF₄] (0.67 Äq.) in DCM; die Isotopenmuster aller zugeordneten Spezies stimmen mit der jeweiligen Simulation überein.^[320,331]



Schema 3.20: Postulierter Mechanismus der Bildung des Schwefeltrimers **189** infolge der Einelektronenoxidation von (PhS)₂ nach LAM und GEIGER.^[230]

Um weitere Informationen über das trimere Selenoniumkation zu erhalten, wurde das Produkt der Einelektronenoxidation von (PhSe)₂ mit [NO][BF₄] mittels ⁷⁷Se-NMR-Spektroskopie untersucht. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit des Diselenids **100c** mit (PhSe)₂, konnte davon ausgegangen werden, dass infolge der Einelektronenoxidation von (PhSe)₂ ebenfalls ein trimeres Selenoniumkation gebildet wird. Diese Vermutung wurde von den gemessenen ⁷⁷Se-NMR-Spektren bestätigt. Infolge der Oxidation von (PhSe)₂ mit 0.67 Äq. [NO][BF₄] konnte im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum eine einzelne Spezies mit einer chemischen Verschiebung von δ = 665.3 ppm beobachtet werden (Abbildung 3.23, b). Das Signal befand sich somit zwischen den Resonanzen eines Diselenids ((PhSe)₂, δ = 461.6 ppm, a) und eines monomeren Selenoelektrophils (PhSeBr, δ = 871.6 ppm, c). Dieses Ergebnis spricht für die Bildung eines trimeren Selenoniumkations, bei dem es durch dynamische Austauschprozesse zur Überführung der inäquivalenten Selenatome ineinander kommt. Zur Untersuchung des erhaltenen Oxidationsprodukts auf dynamische Austauschprozesse, wurden temperaturabhängige ⁷⁷Se-NMR-Spektren gemessen (Abbildung 3.24). Bei sukzessiver Verringerung der Temperatur auf -75 °C konnten zwei Prozesse beobachtet werden. Zum einen kam es zu einer starken Linienverbreiterung der Signale, was für das Vorhandensein eines dynamischen Austauschprozesses spricht. Die Koaleszenztemperatur konnte im untersuchten Temperaturbereich jedoch nicht erreicht werden und eine weitere Abkühlung der Probe war aufgrund des verwendeten

3.3 Mechanistische Untersuchungen zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

Lösungsmittels nicht möglich. Zum anderen wurde mit sinkender Temperatur eine Hochfeldverschiebung des Signals beobachtet. Die Ursache dieses Phänomens ist unklar. Eine Möglichkeit wären sich mit der Temperatur ändernde Bindungslängen, was in einer veränderten Abschirmung der Selenatome resultiert und die Hochfeldverschiebung hervorruft. Vor dem Hintergrund des sehr großen Bereichs der ^{77}Se -chemischen Verschiebung ist eine Änderung um 20 ppm jedoch nicht sehr ausgeprägt, weshalb diese Verschiebung nicht näher analysiert wurde. Zusammenfassend legen die per Massenspektrometrie und ^{77}Se -NMR-Spektroskopie erhaltenen Daten die Bildung trimerer Selenoniumkationen infolge der Einelektronenoxidation von Diseleniden nahe. Darüber hinaus scheint in Lösung das Auftreten dynamischer Austauschprozesse plausibel, die die Selenatome ineinander überführen. Weitere Untersuchungen kationischer Selenespezies und der an ihrer Bildung beteiligten Oxidationsprozesse wurden im Rahmen zykl voltammetrischer Messungen durchgeführt (vgl. Unterabschnitt 3.3.3).

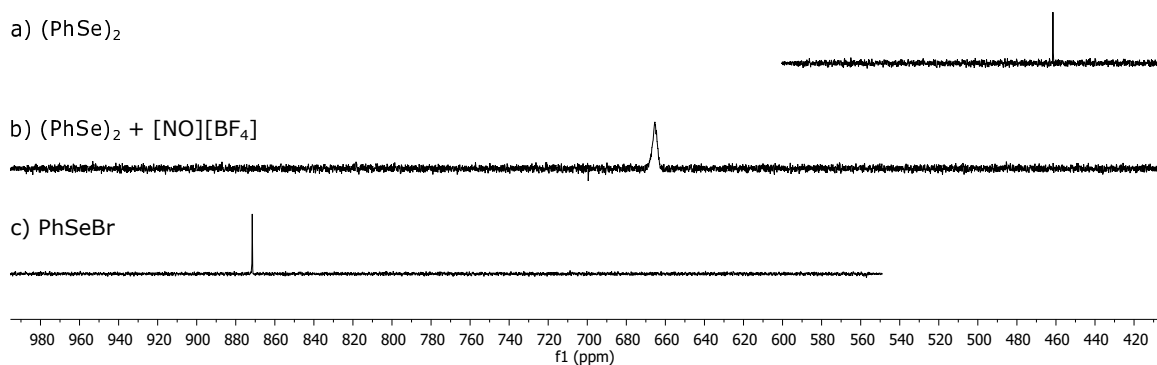


Abbildung 3.23: ^{77}Se -NMR-Spektren von a) $(\text{PhSe})_2$; b) dem Oxidationsprodukt der Reaktion von $(\text{PhSe})_2$ mit 0.67 Äq. $[\text{NO}][\text{BF}_4]$; c) PhSeBr ; alle Spektren wurden in CD_2Cl_2 aufgenommen.

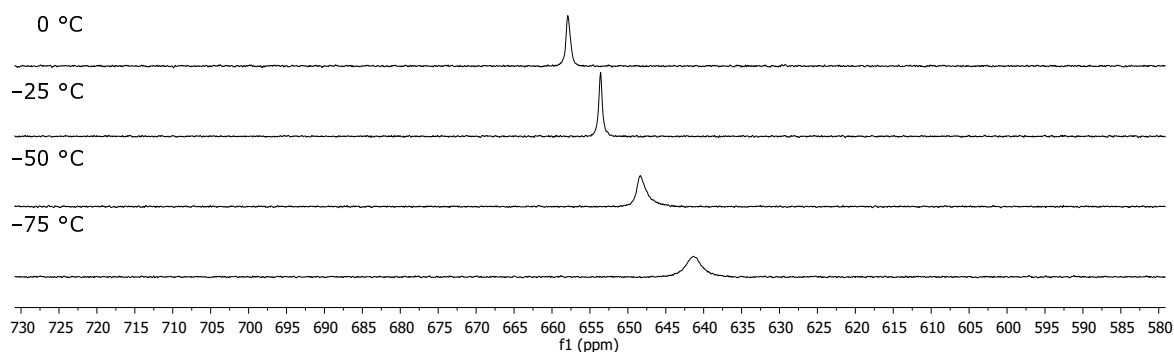
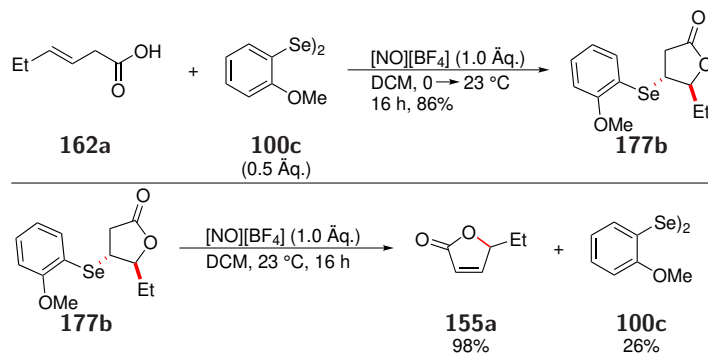


Abbildung 3.24: ^{77}Se -NMR-Spektren des Oxidationsprodukts der Reaktion von $(\text{PhSe})_2$ mit 0.67 Äq. $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ bei tiefen Temperaturen; alle Spektren wurden in CD_2Cl_2 aufgenommen.

Das Auftreten trimerer und oligomerer Kationen wirft die Frage auf, ob diese Bestandteil des Katalysezyklus sind oder parallel zur ablaufenden Katalyse gebildet werden. Um diese Frage zu klären, wurde die Eignung des Kations **184** für die elektrophile Aktivierung von Alkenen untersucht. Zu diesem Zweck wurde das *in situ* generierte Trimer **184** (hergestellt aus dem Diselenid **100c** und $[\text{NO}][\text{BF}_4]$) für den Versuch der Synthese des Selenofunktionalisierungsintermediats **177b** verwendet (Schema 3.21). Unter diesen Bedingungen konnte das Selenofunktionalisierungsintermediat **177b** in einer sehr guten Ausbeute von 86% erhalten werden. Zusätzlich zu dem gewünschten

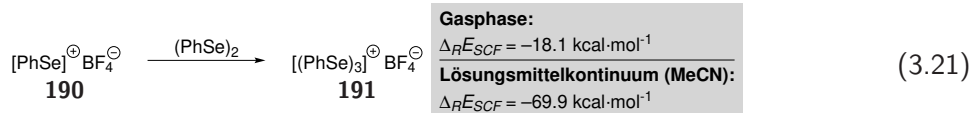
3 Ergebnisse und Diskussion

Produkt wurde das Lakton **155a** in geringer Menge gebildet. Die anschließende Freisetzung des Produkts **155a** aus dem Intermediat unter Verwendung von $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ lieferte die Zielverbindung nahezu quantitativ und ermöglichte ebenfalls die Reisolierung des regenerierten Diselenids **100c** in 26% Ausbeute.



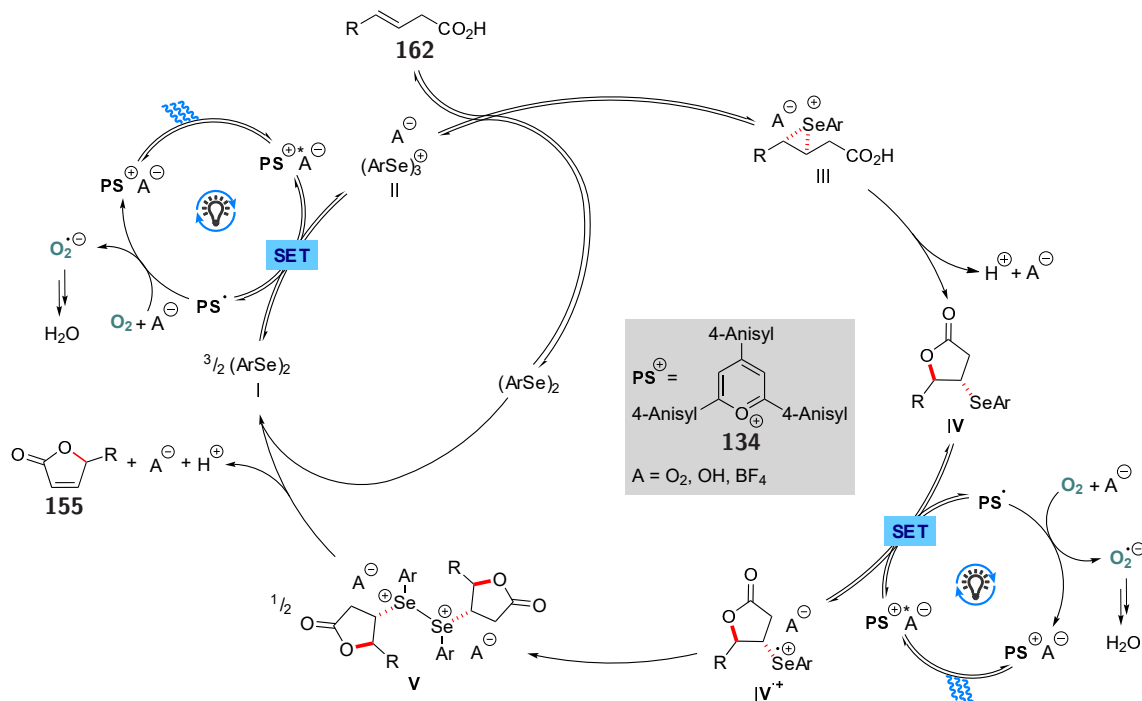
Schema 3.21: Bildung des Selenolaktons **177b** (oben) und des Produkts **155a** (unten) unter Verwendung von $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ als Oxidationsmittel.^[320]

Zusammenfassend zeigen die per Massenspektrometrie erhaltenen Ergebnisse, dass die Freisetzung des Produkts aus dem Intermediat **177** vermutlich über Diselenoniumkationen abläuft (Schema 3.19, Wege B und C). Diese Spezies spielen ebenfalls eine Schlüsselrolle bei der Regenerierung des Diselenidkatalysators, der anschließend erneut den Katalysezyklus durchläuft. Die Oxidation des Diselenids resultiert in der Bildung oligomerer Selenoniumkationen ($[(\text{PhSe})_n]^{m+}$), die für die Funktionalisierung des Alkens höchstwahrscheinlich von Bedeutung sind. Diese Hypothese wird unterstützt durch die Beobachtung, dass unter Bedingungen zur Generierung trimerer und oligomerer Selenoniumkationen, ausgehend von dem Alken **162a** dieselben Intermediate und Produkte gebildet werden, wie unter den Bedingungen der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse. Hinweise auf monomere Selenkationen vom Typ PhSeX , wie für andere selenkatalysierte Umsetzungen postuliert,^[71,93,94,155,169] wurden nicht erhalten. Durch quantenchemische Berechnungen, durchgeführt von Frau Prof. Dr. Julia Rehbein (Universität Regensburg) unter Verwendung des M06-2X/6-311+G**-Basissatzes,^[345–348] konnte gezeigt werden, dass trimere Selenoniumspezies vom Typ $[(\text{ArSe})_3]^+$ im Vergleich zu den monomeren Spezies ArSe^+ eine deutlich höhere Stabilität aufweisen. So wurde für die Verbindungen **190** und **191** in der Gasphase ein Energieunterschied von $\Delta_R E_{SCF} = -18.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ zugunsten von Verbindung **191** festgestellt (Gleichung 3.21).^[320,345] Unter Einbeziehung des Lösungsmittels MeCN in einem impliziten Lösungsmittelmodell^[349] wuchs dieser Unterschied sogar auf $\Delta_R E_{SCF} = -69.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ an.^[320,345] Diese Ergebnisse decken sich mit Berichten von POLESCHNER^[180] und FUJIHARA,^[350] in denen festgestellt wurde, dass die Bildung freier $[\text{ArSe}]^+$ -Kationen die Anwesenheit stark LEWIS-basischer, koordinierender Seitengruppen zur Stabilisierung dieser Spezies erfordert. Vor diesem Hintergrund erscheint die Vermutung zulässig, dass trimere und oligomere Selenoniumspezies auch in anderen selenkatalysierten Alkenfunktionalisierungen, bei denen keine stark LEWIS-basischen Seitengruppen oder Additive anwesend sind, eine Rolle spielen.



3.3.2.6 Vorläufiges Mechanistisches Szenario für die duale Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

Unter Einbeziehung aller bisherigen mechanistischen Untersuchungen, wird der in Schema 3.22 skizzierte Katalysezyklus postuliert.^[320] Im ersten Schritt wird der Diselenidkatalysator durch den angeregten Zustand des Photokatalysators zum Radikalkation $\text{I}^{\bullet+}$ oxidiert und bildet, möglicherweise über ein zu Verbindung $[\mathbf{100c-100c}]^{2+}$ analoges Dikation, das trimere Selenoniumkation **II** oder ein vergleichbares oligomeres Kation.^[230-232,344] Diese Spezies überträgt in der Folge eine elektrophile ArSe-Gruppe auf das Alken **162**, was in der Bildung des Seleniraniumions **III** und anschließend im Ringschluss zum Selenofunktionalisierungsintermediat **IV** resultiert. Alternativ wäre auch die direkte Reaktion des Dikations $[\mathbf{100-100}]^{2+}$ mit dem Alken möglich, was neben der Bildung des Intermediats **IV** ein Äquivalent des Trimers **II** freisetzen würde. Ergebnisse, die auf ein solches Szenario hindeuten, wurden im Rahmen zykovoltammetrischer Messungen erhalten (vgl. Unterabschnitt 3.3.3). Durch einen zweiten SET wird das Radikalkation $\text{IV}^{\bullet+}$ generiert, das unter Bildung des Dikations **V** dimerisiert. Über die in Schema 3.19 dargestellten Zerfallswege B und C wird das Produkt **155** freigesetzt und der Diselenidkatalysator regeneriert. Der reduzierte Zustand des Photokatalysators wird durch Sauerstoff reoxidiert und das gebildete Superoxid reagiert anschließend zu H_2O weiter, wodurch der Katalysezyklus geschlossen wird. Geschwindigkeitsbestim-



Schema 3.22: Mechanistisches Postulat des Katalysezyklus der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse unter Einbeziehung aller bisherigen mechanistischen Untersuchungen.^[320]

ment ist in diesem Szenario vermutlich der Einelektronentransfer auf den Photokatalysator während der Oxidation des Intermediats **IV**.^[320] Neben der Dimerisierung der Radikalkationen **I**^{•+} und **IV**^{•+} unter Bildung des jeweiligen Dikations, ist für beide Spezies ebenfalls eine Rekombination mit freien PhSe-Radikalen zum jetzigen Zeitpunkt nicht auszuschließen, da diese unter photochemischen Bedingungen permanent aus Diseleniden freigesetzt werden.^[228] In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass Rekombinationsreaktionen radikalischer Selenspezies in vielen Fällen nahezu diffusionskontrolliert ablaufen,^[351,352] weshalb ein solcher Reaktionspfad nicht ausgeschlossen werden kann. Trotz der durchgeführten Experimente, war der Mechanismus für die Bildung des Triselenoniumkations **II** immer noch unklar. Um nähere Informationen über die zugrundeliegenden Elementarschritte dieser Umwandlung zu erhalten, war es nötig, eine im Vergleich zu den bisher verwendeten Methoden deutlich schnellere Analysetechnik einzusetzen. Aus diesem Grund wurde dieser Teilschritt des Katalysezyklus in der Folge mittels Zyklovoltammetrie näher beleuchtet. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde ebenfalls der Einfluss der Substituenten am Aromaten und am Substrat auf die Redoxpotentiale der beteiligten Selenspezies analysiert. Diese Erkenntnisse stellen die Grundlage dar für die Abschätzung der notwendigen Oxidationskraft des Photosensibilisators und ermöglichen die bessere Abstimmung der verwendeten Diselenid- und Photokatalysatoren auf die gewünschten Substrate und Nukleophile.

3.3.3 Untersuchungen der auftretenden Oxidationsprozesse mittels Zyklovoltammetrie

Ziel der elektrochemischen Studien war zum einen, ein besseres Verständnis der beteiligten Elementarschritte nach Einelektronenoxidation der Spezies **I** und **IV** zu erhalten. Zum anderen sollte, mit der Untersuchung der Redoxpotentiale verschieden substituierter Diselenide und Selenofunktionalisierungsintermediate, eine genauere Kenntnis über das Potentialfenster erhalten werden, in dem die Umsetzung abläuft. Die detaillierte Analyse beider Sachverhalte sollte die bessere Abstimmung des angelegten Potentials (photo- oder elektrochemisch) auf den verwendeten Diselenidkatalysator und dadurch die Verminderung ungewollter Nebenreaktionen durch ein zu hohes Potential, sowie die Verbesserung der Energieeffizienz ermöglichen. Gleichmaßen bildeten die Untersuchungen die Basis für die Entwicklung einer elektrochemischen Umsetzung von Substraten, deren Funktionalisierung unter photochemischen Bedingungen nicht erfolgreich war. Vergleichbare Methoden, die auf der elektrochemischen Generierung elektrophiler Selenspezies basieren, wurden nur sporadisch berichtet,^[353–357] und eine detaillierte, auf den Mechanismus fokussierte Untersuchung der elektrochemischen Funktionalisierung einfacher Alkene katalysiert durch Diselenide, wurde bis heute nicht dokumentiert. Alle in diesem Unterkapitel geschilderten elektrochemischen Untersuchungen, sowie deren Auswertung, wurden im Rahmen einer Kooperation von Frau Prof. Dr. Inke Siewert und Frau Mona Wilken (Georg-August-Universität Göttingen) durchgeführt.^[358]

3.3.3.1 Elektrochemische Oxidation des Diselenids und des Selenofunktionalisierungsintermediats

Im ersten Schritt der zyklolvoltammetrischen Untersuchungen (cyclic voltammetry, CV) wurde Diphenyldiselenid (**100a**) unter elektrochemischen Bedingungen oxidiert. Alle Messungen wurden in getrocknetem und entgastem MeCN unter Verwendung einer Glaskohlenstoffelektrode mit

n -Bu₄NPF₆ als Leitsalz durchgeführt. Die angegebenen Potentiale sind referenziert auf das Ferrocen/Ferrocinium-Redoxpaar.^[358] Im CV des Diselenids **100a** konnten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.1 V·s⁻¹ drei Redoxereignisse festgestellt werden, zwei anodische Prozesse bei \sim 0.95 V ($E_{pa,1}$) und 1.04 V ($E_{pa,2}$) und ein kathodischer Prozess bei -0.43 V ($E_{pk,1}$) (Abbildung 3.25). Diese Beobachtung stimmt gut mit Ergebnissen von SASAKI und Mitarbeitern überein.^[288] Bei Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit auf über 2 V·s⁻¹ verschwanden die Wellen bei 1.04 V bzw. -0.43 V und ein neues Redoxereignis bei -0.15 V ($E_{pk,2}$) konnte beobachtet werden. Diese Ergebnisse deuten auf mehrere, der Oxidation des Diselenids **100a** nachgelagerte, Folgereaktionen hin, eine schnelle Reaktion, die zur Bildung der Spezies mit einer Reduktion bei -0.15 V führt, und eine langsame Reaktion, die in der Generierung der Spezies mit einer Reduktion bei -0.43 V resultiert. Darüber hinaus schien die bei 1.04 V oxidierte Spezies ebenfalls das Produkt einer langsamen Reaktion zu sein. Aufgrund der großen Separierung der Wellen konnte bei der Oxidation des Diselenids von einem irreversiblen Prozess ausgegangen werden. Darüber hinaus wies das erste Ereignis $E_{pa,1}$ ein sich mit dem natürlichen Logarithmus der Vorschubgeschwindigkeit $\ln(v)$ anodisch verschiebendes Potential $E_{pa,1}$ auf. Basierend auf diesen Feststellungen wurde geschlossen, dass es sich bei der Oxidation des Diselenids **100a** um einen irreversiblen Elektronentransfer oder um einen Elektronentransfer gefolgt von einer schnellen chemischen Reaktion handelt.^[359,360] Aufgrund der geringen Stabilität des Radikalkations **100a**^{•+},^[288,341,356,357,361] schien eine schnelle Folgereaktion ein plausibles Szenario zu sein.

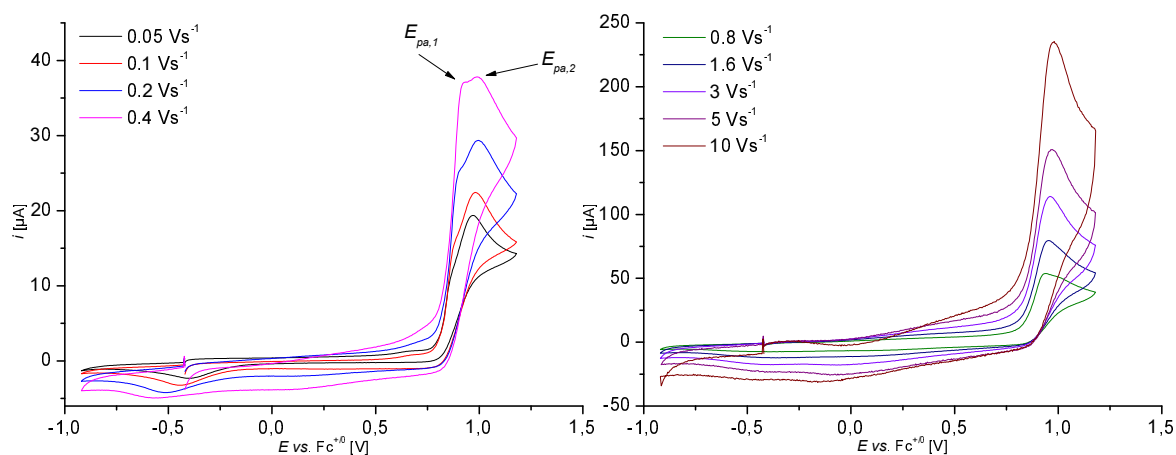


Abbildung 3.25: CVs von (PhSe)₂ in MeCN bei Variation der Vorschubgeschwindigkeit im Bereich von 0.05-10 V·s⁻¹; $I = 0.1$ M n -Bu₄NPF₆, [(PhSe)₂] \approx 0.72 M.^[358]

Bei Zugabe der ungesättigten Säure **162a** änderte sich das CV drastisch (Abbildung 3.26, links). Von den bisher auftretenden Redoxereignissen, konnte nur noch die Oxidation des Diselenids bei 0.95 V beobachtet werden. Zusätzlich traten neue anodische Redoxereignisse bei 1.15 V ($E_{pa,3}$) und bei deutlich höherem Potential auf ($E_{pa,4}$). Die Welle bei 1.15 V konnte durch unabhängige Messungen der Oxidation des Selenofunktionalisierungsintermediats **177a** zugeordnet werden.^[358] Diese Welle konnte auch bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten (10 V·s⁻¹) ohne ein Absinken des Stroms beobachtet werden, was, in Kombination mit dem Fehlen der Ereignisse bei 1.04 V und -0.43 V, für eine saubere und sehr schnelle Bildung des Selenolaktons **177a** spricht. Die Oxidation des Intermediats **177a** bei 1.15 V war ebenfalls irreversibel, was durch das Fehlen einer Rückwelle ersichtlich war. Zusätzlich deutete die anodische Verschiebung des Potentials $E_{pa,3}$ mit

3 Ergebnisse und Diskussion

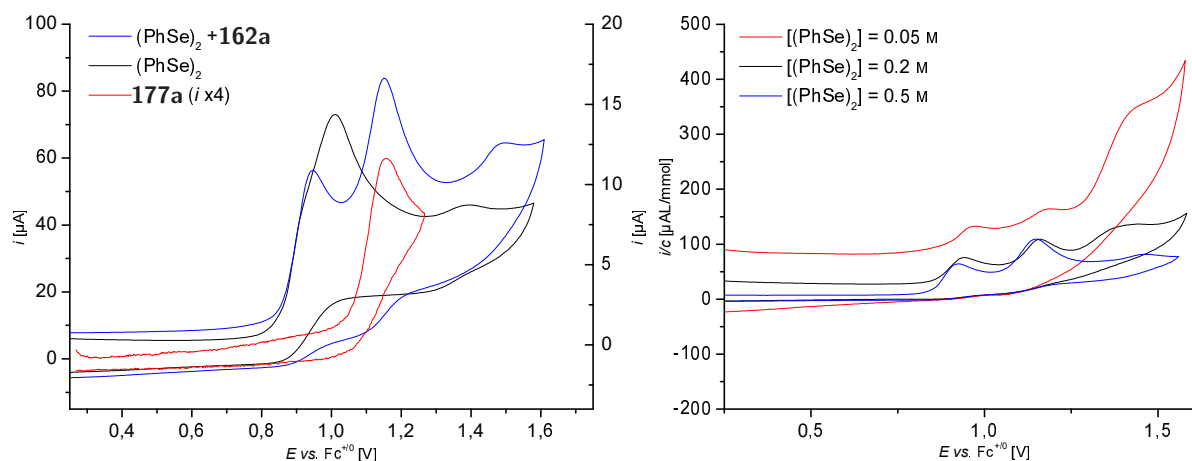


Abbildung 3.26: links: CVs von $(\text{PhSe})_2$, **177a** und einer Mischung aus $(\text{PhSe})_2$ + 10 Äq. **162a** in MeCN, $[(\text{PhSe})_2] = 1 \text{ mM}$, $[\text{177a}] = 0.25 \text{ mM}$, die rechte Y-Achse gehört zur Messung von Verbindung **177a**; rechts: konzentrationsabhängige Messung von $(\text{PhSe})_2$ und **162a**, $[\text{162a}] = 5 \text{ mM}$; $v = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $l = 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$.^[358]

dem natürlichen Logarithmus der Vorschubgeschwindigkeit $\ln(v)$ auf eine chemische Folgereaktion hin.^[358] Interessante Ergebnisse wurden bei Variation der Konzentration des Diselenids **100a** erhalten. Aufgrund der schnellen Bildungsgeschwindigkeit des Selenolaktos **177a** konnte davon ausgegangen werden, dass bei sich ändernder $(\text{PhSe})_2$ -Konzentration auch die Konzentration von Verbindung **177a** in gleicher Weise variiert. Sowohl die Oxidation des Diselenids ($E_{pa,1}$) als auch diejenige des Selenolaktos **177a** ($E_{pa,3}$) wiesen ein sich bei steigender Konzentration kathodisch verschiebendes Potential auf (Abbildung 3.26, rechts). Dies deutet in beiden Fällen auf bimolekulare Prozesse hin, die der Oxidation des Diselenids bzw. des Selenolaktos **177a** nachgelagert sind.^[358]

Mögliche Kandidaten für die zu den Redoxereignissen bei 1.04 V, -0.15 V und -0.43 V gehörenden Verbindungen waren die kationischen Selspezies $[\text{PhSe}]^+$ bzw. $[(\text{PhSe})_3]^+$ (**124**). Zur Klärung dieser Vermutung wurden beide Spezies separat synthetisiert und gesondert voneinander mittels CV, NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert. Das trimere Selenoniumkation **124** wurde, analog zu Spezies **184**, durch Umsetzung mit 0.67 Äq. $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ dargestellt. Das Kation $[\text{PhSe}]^+$ wurde ausgehend von PhSeBr durch Zugabe von AgPF_6 erhalten. Die erfolgreiche Bildung beider Spezies wurde aus den erhaltenen ^1H -NMR-, ^{77}Se -NMR- und Massenspektren geschlossen (vgl. Kapitel 5).^[358] Das CV der Verbindung $[(\text{PhSe})_3][\text{BF}_4]$ zeigte eine Reduktionswelle bei -0.38 V , die auch ohne einen vorherigen anodischen Durchgang vorhanden war. Darüber hinaus wurden Oxidationsereignisse bei 0.92 V und 1.03 V beobachtet. Entgegen der Messung von $(\text{PhSe})_2$, verschwand die Oxidationswelle bei 1.03 V auch bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten nicht, was für die Freisetzung der zugehörigen Spezies aus dem Trimer **124** sprach. Bei Zugabe des Alkens **162a** wurde, analog zu $(\text{PhSe})_2$, das Verschwinden der Ereignisse bei -0.38 V und 1.03 V und das Auftauchen der Oxidation des Intermediats **177a** bei 1.15 V beobachtet. Entgegen der Messung des Diselenids in Anwesenheit des Alkens, wurde im Fall des Trimers **124** ein deutlich größerer Strom der Oxidationswelle bei 1.15 V gegenüber dem Ereignis bei 0.92 V ermittelt. Dies deutete auf eine Bildung des Selenolaktos **177a** durch Reaktion des Trimers **124** mit dem Alken **162a** hin, gefolgt von der Reaktion des *in situ* gebildeten Produkts der Oxidation von $(\text{PhSe})_2$ mit

dem Alken, ebenfalls unter der Bildung von Verbindung **177a**.^[358] Im CV des $[\text{PhSe}]^+$ -Kations wurden zwei Redoxprozesse bei -0.43 V und $\sim 1.01\text{ V}$ beobachtet. Dies deutete, auch im Fall der anderen CVs, auf die Bildung von PhSe^+ als Ursache der Redoxereignisse bei -0.43 V und 1.04 V hin. Bei Zugabe des Alkens **162a** wurde ebenfalls die Bildung des Selenolaktons **177a** beobachtet. Sowohl bei $[(\text{PhSe})_3]^+$ als auch bei $[\text{PhSe}]^+$ handelte es sich jedoch nicht um das kinetisch relevante Intermediat für die Bildung des Intermediats **177a**. Beide Spezies wiesen eine zu geringe Bildungsgeschwindigkeit auf, um für das Entstehen des Intermediats **177a** hauptsächlich verantwortlich zu sein. Das Radikalkation des Diselenids, $100a^{\bullet+}$, konnte basierend auf konzentrationsabhängigen Messungen als relevante Spezies ebenfalls ausgeschlossen werden, da die Bildung des Intermediats **177a** zweiter Ordnung im Diselenid **100a** war. Dies legt eine bimolekulare Reaktion infolge der Oxidation des Diselenids nahe und spricht gegen die direkte Selenierung des Alkens ausgehend vom Radikalkation $100a^{\bullet+}$, da dieser Prozess erster Ordnung in Verbindung $100a^{\bullet+}$ wäre (vgl. Kapitel 5).^[358]

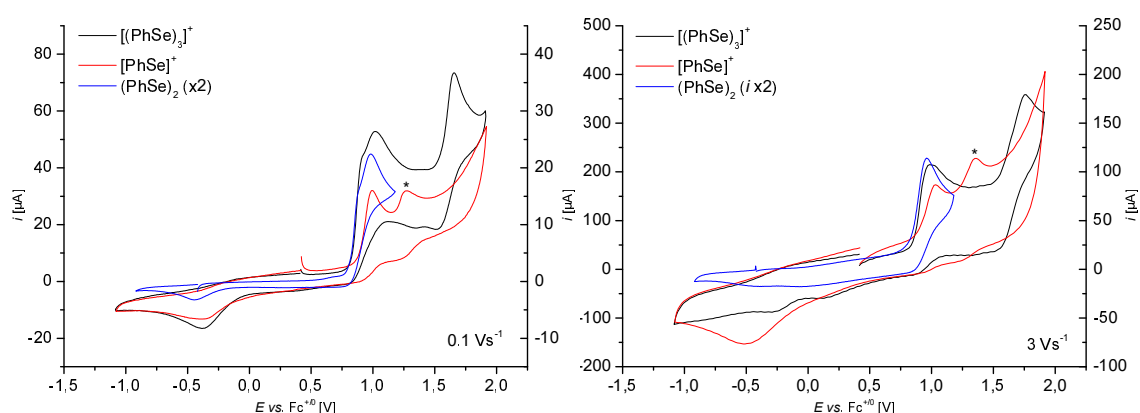
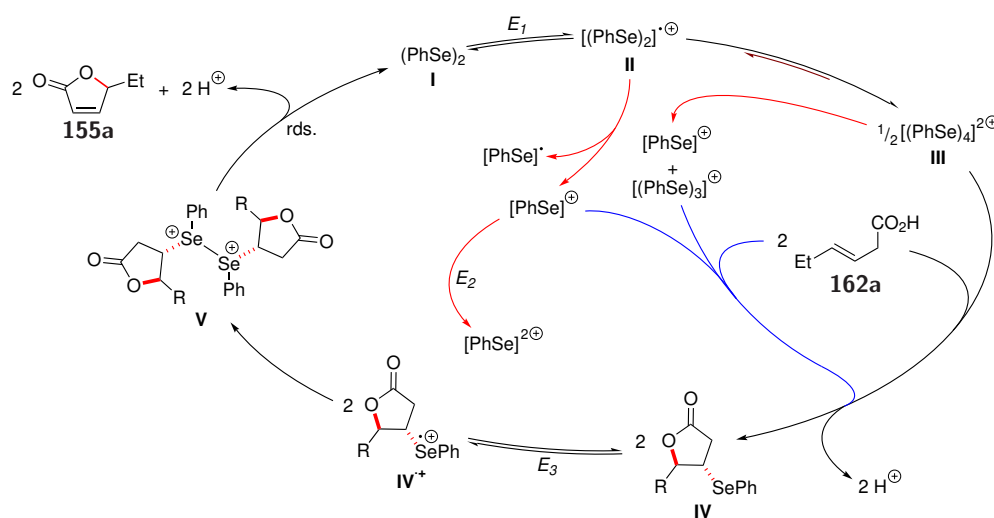


Abbildung 3.27: CVs von *in situ* generiertem $[(\text{PhSe})_3]\text{BF}_4$ und $[\text{PhSe}]\text{PF}_6$ in MeCN bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten und Vergleich mit dem CV von $(\text{PhSe})_2$; $I = 0.1\text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$; die rechte Y-Achse gehört jeweils zur Messung von $(\text{PhSe})_2$; das mit * markierte Redoxereignis ist, basierend auf separaten Messungen, vermutlich auf PhSeBr zurückzuführen.^[358]

Aufgrund der sehr viel schnelleren Bildung des Intermediats **177a** verglichen mit den Spezies $[(\text{PhSe})_3]^+$ und $[\text{PhSe}]^+$, und aufbauend auf den konzentrationsabhängigen Messungen,^[358] wurde der in Schema 3.23 dargestellte Mechanismus für die Diselenid-katalysierte Zyklisierung der Säure **162a** unter elektrochemischen Bedingungen postuliert. Nach initialer Oxidation unter Bildung des Radikalkations **II**, kommt es zur schnellen Dimerisierung dieser Spezies, was in der Bildung des tetrameren Dikations $[\mathbf{100a}\text{--}\mathbf{100a}]^{2+}$ (Spezies **III**) resultiert. Die Generierung analoger, alkylsubstituierter Selen- und Tellurverbindungen mittels Einelektronenoxidation der entsprechenden Dichalogenide ist bekannt.^[362,363] Die Alternative Bildung des dimeren Radikalkations $[\mathbf{100a}\text{--}\mathbf{100a}]^{\bullet+}$, das aus der bimolekularen Reaktion des Radikalkations **II** mit $(\text{PhSe})_2$ resultieren würde, konnte ausgeschlossen werden, da pro $(\text{PhSe})_2$ -Molekül 1.1 Elektronen transferiert wurden und keinerlei Reversibilität der Oxidation von $(\text{PhSe})_2$ beobachtbar war. Die Bildung der Spezies **III** liefert ebenfalls eine plausible Erklärung für das Auftreten der Kationen $[\text{PhSe}]^+$ und $[(\text{PhSe})_3]^+$, die in diesem Szenario durch Dissoziation des Dikations **III** freigesetzt werden. Das Kation $[(\text{PhSe})_3]^+$ könnte darüber hinaus ebenfalls durch die Reaktion eines weiteren Äquivalents $(\text{PhSe})_2$ mit dem Dikation **III** gebildet werden. In Anwesenheit der Säure **162a** reagiert die Spezies **III** sehr schnell mit zwei Äqui-

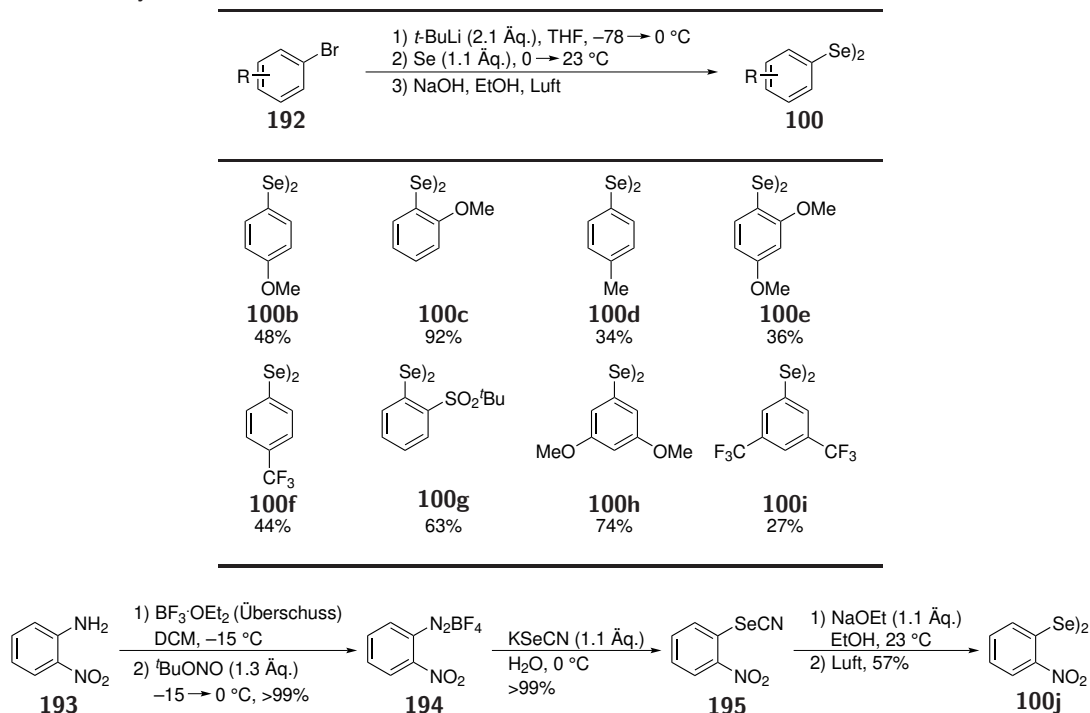
valenten des Alkens unter Bildung des Intermediats **IV**. Die anschließende Oxidation von Spezies **IV** und deren Dimerisierung resultiert in der Bildung des Dikations **V**. Unterstützt wird diese Hypothese durch die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen der Einelektronenoxidation von Verbindung **177b** (vgl. Abbildung 5.28).^[320] Darüber hinaus wurden ähnliche Prozesse für die Einelektronenoxidation von Arylalkylseleniden und -sulfiden beschrieben.^[341–343] Die Produktfreisetzung erfolgt aus dem Dikation **V** mittels Eliminierung. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Umsetzung findet nach der Oxidation des Intermediats **IV** statt.^[358] Die mittels CV erhaltenen Ergebnisse haben darüber hinaus ebenfalls große Bedeutung für den photochemischen Fall und die vermutete Beteiligung des dikationischen Tetramers **III** (vgl. Unterunterabschnitt 3.3.2.6). Basierend auf den CV-Daten scheint diese Spezies auch im photochemischen Fall nicht nur ein zentrales Intermediat auf dem Weg zur Bildung des Trimers $[(\text{PhSe})_3]^+$ zu sein, sondern zusätzlich auch ein wichtiger Überträger elektrophiler Selenpezies.



Schema 3.23: Postulat des Reaktionsmechanismus der elektrochemischen Oxidation von $(\text{PhSe})_2$ in Abwesenheit (rot) und Anwesenheit der Säure **162a** (schwarz); die blauen Reaktionswege stellen weniger bedeutende Produktbildungswege in Anwesenheit des Alkens **162a** dar; rds. = rate-determining step.^[358]

3.3.3.2 Manipulation der Redoxpotentiale durch Variation der Substituenten

Zur Ermittlung des Einflusses verschiedener Substituenten auf die Redoxpotentiale von Diselenid und Selenofunktionalisierungsintermediat, wurde eine Reihe an Diseleniden mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften synthetisiert. Die Verbindungen **100b–i** konnten nach einer Vorschrift von DENMARK *et al.* ausgehend von dem jeweiligen Arylbromid hergestellt werden (Tabelle 3.24)^[169] und wurden in geringen bis exzellenten Ausbeuten erhalten. Die starke Variation der isolierten Ausbeuten ist in vielen Fällen auf die signifikante Bildung des entsprechenden Diarylselenids als Nebenprodukt zurückzuführen. Die Synthese des Diselenids **100j** gelang auf diese Weise nicht. Zur Darstellung dieser Verbindung musste eine alternative Syntheseroute gewählt werden. Entsprechend dieser Route wurde das Nitroanilin **193** in einer SANDMEYER-artigen Reaktionssequenz in das Selenocyanat **195**^[364] und anschließend in einer akzeptablen Ausbeute von 57% in das nitrierte Diselenid **100j** überführt (Schema 3.24).^[365] Die Selenolaktone **177b–j** wurden durch die Oxidation des Diselenids in Anwesenheit der Säure **162a** *in situ* erzeugt.

Tabelle 3.24: Synthese der unterschiedlich substituierten Diselenide **100b–i**.**Schema 3.24:** Synthese des nitrierten Diselenids **100j** ausgehend von dem Nitroanilin **193**.^[364,365]**Tabelle 3.25:** Potentiale E_{pa} der ersten anodischen Welle der Diselenide **100a–j** und Selenolaktone **177a–j** und Energiedifferenz ΔE zwischen beiden Redoxprozessen.^{a, [358]}

Eintrag	Diselenid	$E_{pa,1}$ [V]	Selenolaktone	$E_{pa,2}$ [V]	ΔE [V]
1	100a	~0.95	177a	1.15 ^b	0.20
2	100b	0.80	177b	0.94	0.14
3	100c	0.82	177c	0.99	0.17
4	100d	0.87	177d	1.08	0.21
5	100e	~0.6	177e	0.79	0.19
6	100f	1.13	177f	1.35	0.22
7	100g	1.20	177g	1.32 ^b	0.12
8	100h	0.91	177h	1.11	0.20
9	100i	~1.35	177i	— ^c	—
10	100j	1.28	177j	1.40	0.12

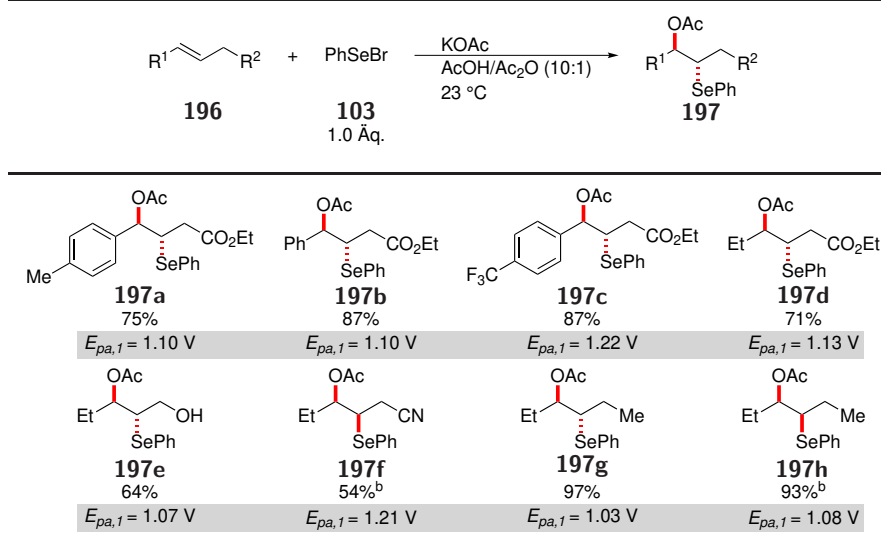
^a $v = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $I = 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, $[\mathbf{100}] = 0.5\text{--}0.6 \text{ mM}$, $[\mathbf{177}] = 5 \text{ mM}$, MeCN; ^büber unabhängige Messung des isolierten Selenolaktons bestimmt; ^cOxidationswelle lag außerhalb des Potentialfensters des Lösungsmittels; Redoxpotentiale angegeben gegen $\text{Fc}^{+/0}$.

Die ermittelten Potentiale der Oxidationswelle $E_{pa,1}$ zeigten die erwartete Abhängigkeit von der elektronischen Natur der jeweiligen Substituenten (Tabelle 3.25). Elektronenschiebende Gruppen (**100b–e**) resultierten in verringerten Redoxpotentialen verglichen mit $(\text{PhSe})_2$ (**100a**) und elektronenziehend funktionalisierte Diselenide (**100f–j**) zeigten erhöhte Potentiale. Das niedrigste Redoxpotential mit ~ 0.6 V wurde für das 2,4-dimethoxylierte Derivat **100e** erhalten und das mit ~ 1.35 V höchste Potential für das zweifach trifluormethylierte Diselenid **100i**. Bis auf die Verbindungen **100g** und **100j**, wiesen alle Diselenide weitere Oxidationsereignisse auf. Diese fanden, analog zu $(\text{PhSe})_2$, entweder nah an der ersten Oxidationswelle (**100d,e,i**) oder bei signifikant höherem Potential statt (**100b,c,f**). Die Oxidationen aller gemessenen Diselenide waren irreversibel.^[358,366] Mit Ausnahme der ersten Welle, verschwanden bei Zugabe des Alkens **162a** alle weiteren Redoxereignisse. Bei den Verbindungen **100b–f,h,j** tauchte, analog zu $(\text{PhSe})_2$, eine zweite Oxidationswelle auf, bei der es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um die Oxidation der Selenofunktionalisierungsintermediate **177b–f,h,j** handelt. Das Potential des Selenolaktone **177g** wurde in einer separaten Messung ausgehend von der isolierten Verbindung bestimmt, und im Fall des Diselenids **100i** konnte innerhalb des Lösungsmittelfensters keine weitere Oxidation beobachtet werden. Die Bildung der Selenolaktone **177** verlief sehr schnell, was durch das Verhältnis der beobachteten Maximalströme beider Oxidationsereignisse und dessen Unabhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit ersichtlich war.^[358] Die gemessenen Redoxpotentiale der Selenolaktone **177b–f,h,j** $E_{pa,2}$ folgten dem Trend der entsprechenden Diselenide und lagen ca. 0.1–0.2 V oberhalb der jeweiligen Diselenidoxidation. Aufgrund des sehr ähnlichen Verhaltens aller Spezies, erschienen vergleichbare Bildungswege plausibel, vermutlich mit dem Dikation $[\mathbf{100-100}]^{2+}$ als Schlüsselintermediat.

Zur Untersuchung des Einflusses der Alkylsubstituenten auf das Redoxpotential des Selenofunktionalisierungsintermediats wurden die Verbindungen **197a–h** synthetisiert. Die Darstellung gelang, analog zur Bildung von Verbindung **148a**, durch Umsetzung des jeweiligen Alkens **196** mit PhSeBr in einem Acetatpuffer und lieferte die Produkte **197** in 54–97% Ausbeute (Tabelle 3.26).^[75] Die Substituenten am Alkylteil haben nur einen geringen Einfluss auf das Redoxpotential des Selenofunktionalisierungsintermediats **197** und führten zu Werten zwischen 1.03 V (**197g**) und 1.22 V (**197c**). Der größte Einfluss war bei der Anwesenheit stark elektronenziehender Substituenten in der Kohlenstoffkette messbar, was in einer anodischen Verschiebung der Potentiale in den Bereich um 1.2 V resultierte. Die relative Anordnung der Substituenten zueinander (*anti* vs. *syn*) hatte keinen nennenswerten Einfluss auf die Redoxpotentiale. Vor dem Hintergrund der deutlich stärkeren elektronischen Kopplung des Selenatoms an den aromatischen Kern, stimmten diese Ergebnisse mit den Erwartungen überein.

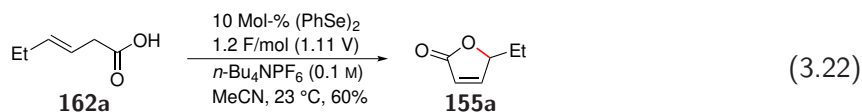
3.3.3.3 Anodische Selen- π -Säure-Katalyse zur Alkenfunktionalisierung

Basierend auf den Ergebnissen der CV-Experimente, wurde in einem abschließenden Schritt untersucht, ob die Alkenfunktionalisierung mittels anodischer Selen- π -Säure-Katalyse realisiert werden kann. Zu diesem Zweck wurde das Alken **162a** in einer Elektrolyse mit kontrolliertem Potential (controlled potential electrolysis, CPE) mit 10 Mol-% $(\text{PhSe})_2$ in MeCN umgesetzt (Gleichung 3.22). Beim Anlegen eines Potentials, das der Oxidation des Intermediats **177a** entspricht, konnte innerhalb von 20 Minuten ein starker Abfall des Stroms, verbunden mit der vollständigen Entfärbung der Lösung, festgestellt werden. In der Folge sank der Strom deutlich langsamer ab (vgl. Kapitel 5).^[358] Diese Beobachtungen stimmten mit dem Szenario der initialen und sehr schnellen Bildung des Se-

Tabelle 3.26: Synthese und Redoxpotentiale $E_{pa,1}$ der am Alkenteil modifizierten Selenolaktone **197**.^a[358]

^a $v = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $I = 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, $[\mathbf{197}] = 1 \text{ mM}$, MeCN; ^bausgehend vom Z-Alken; Redoxpotentiale angegeben gegen $\text{Fc}^{+/0}$.

lenofunktionalisierungsintermediats **177a**, gefolgt von dessen geschwindigkeitsbestimmender Umwandlung in das Produkt **155a**, überein.^[358] Nach der Injektion von 15.6 C ($1.2 \text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$) konnte per ^1H -NMR-Spektroskopie kein Startmaterial mehr festgestellt werden. Es wurde eine NMR-Ausbeute des Produkts **155a** von 60% und ein FARADAY'scher Wirkungsgrad von 55% ermittelt.^[358]



In einem Experiment in großem Maßstab konnte das gewünschte Laktone **155a** in einer verbesserten isolierten Ausbeute von 78% erhalten werden (Tabelle 3.27, Eintrag 1). Aufbauend auf diesem vielversprechenden Ergebnis wurde die Veresterung einiger weiterer Alkene mittels anodischer Selen- π -Säure-Katalyse untersucht. Die Disäure **162m** konnte in einer sehr guten Ausbeute von 86% in das Laktone **155m** überführt werden, die Synthese des Derivats **155p** gelang unter den Standardbedingungen jedoch nicht. Problematisch bei diesem Substrat war die Oxidation des Alkens im Bereich der Oxidation des Selenofunktionalisierungsintermediats. Um eine erfolgreiche Umsetzung in das Produkt **155p** zu erreichen, musste anstelle von $(\text{PhSe})_2$ das Diselenid **100b** als Katalysator verwendet werden (Eintrag 3). Dies ermöglichte die Durchführung der Elektrolyse bei einem angelegten Potential von $E^{appl} = 0.95 \text{ V}$ vs. $\text{Fc}^{+/0}$, bei dem das Alken unangetastet blieb und das gewünschte Produkt **155p** in 58% Ausbeute erhalten werden konnte. Dieses Ergebnis verdeutlicht eindrucksvoll die Möglichkeit die Redoxpotentiale der beteiligten Selenspezies durch die Wahl eines geeigneten Diselenids an das Substrat anpassen zu können. Dies stellt einen Vorteil der anodischen Selen- π -Säure-Katalyse gegenüber der photooxidativen Variante dar, bei der die Umsetzung des Substrats **162p** aufgrund der hohen Oxidationskraft der kompatiblen Photokatalysatoren nicht möglich gewesen wäre. Neben intramolekularen Umsetzungen konnte auch das Alken **150m** in die allylisch veresterten Produkte **151y** und **151z** in 59% bzw. 40% Ausbeute überführt

3 Ergebnisse und Diskussion

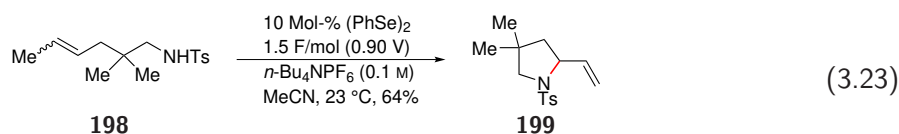
werden. In beiden Fällen wurde regioselektiv das allylische Produkt mit einer starken Präferenz für die *E*-konfigurierte Doppelbindung erhalten (*E/Z* > 90:10).

Tabelle 3.27: Anodische Selen- π -Säure-katalysierte Darstellung der Laktone **155** und der Ester **151**.^{a [358]}

Eintrag	Kat.	Alken	Produkt	E^{appl} [V] ^b	Ausbeute [%] ^c
1	100a			1.10	78%
2	100a			1.10	86%
3	100b			0.95	58%
4 ^d	100a			1.05	59%
5 ^e	100a			1.05	40%

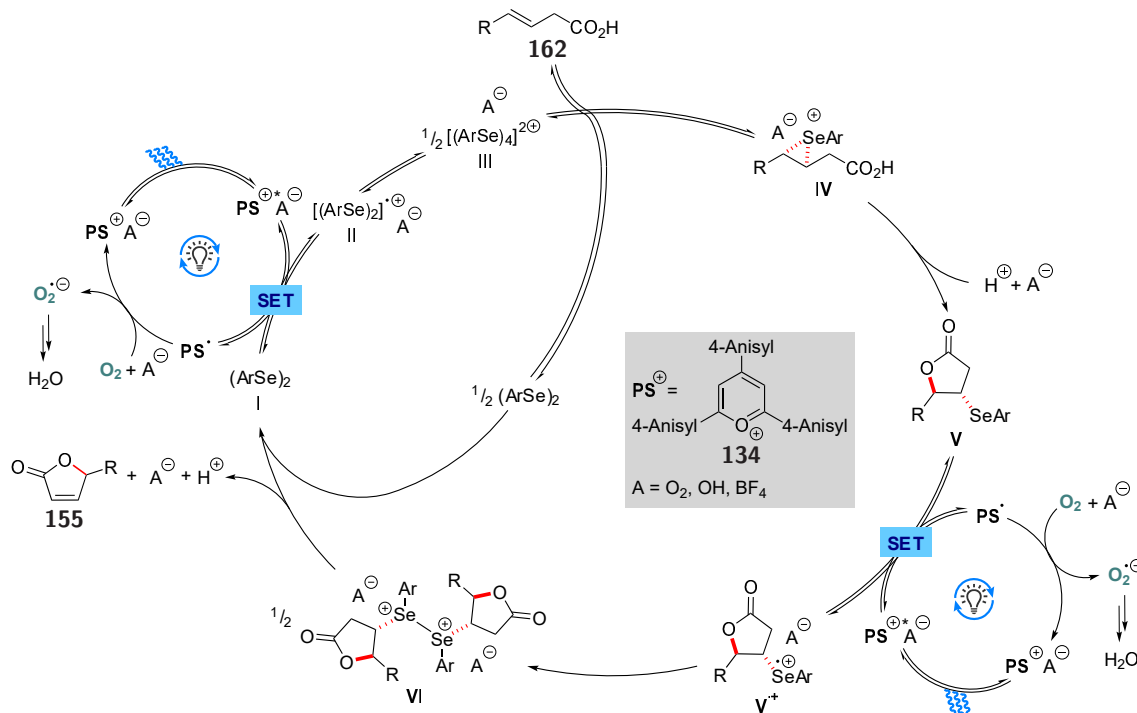
^a0.7-1.0 mmol Alken, 10 Mol-% Kat., MeCN, 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆; ^bgegen Fc^{+/0}; ^cisolierte Ausbeute; ^dAcOH (20 Äq.) als Nukleophil; ^eHCO₂H (30 Äq.) als Nukleophil.

Nach erfolgreicher elektrosynthetischer Darstellung der Ester **151** und **155**, wurde die Zyklisierung des Tosylamids **198** untersucht. Das Substrat **198** wurde analog zu Verbindung **142** hergestellt (vgl. Unterabschnitt 3.2.2, Schema 3.12; Kapitel 5). Die Zyklisierung des Tosylamids **198** erfolgte bei einem Potential von 0.90 V über 22 Stunden (Gleichung 3.23). Das gewünschte Produkt **199** konnte in einer isolierten Ausbeute von 64% erhalten werden. Dieses Ergebnis ist ein weiterer Beleg für die Vorteile der Elektrosynthese zur Feinabstimmung der angelegten Potentiale auf die verwendeten Katalysatoren und Substrate. Eine vergleichbare Zyklisierung unter photochemischen Bedingungen war nicht erfolgreich und resultierte in der oxidativen Zersetzung der Ausgangsverbindung (vgl. Unterabschnitt 3.2.2, Tabelle 3.10).



3.3.4 Postulat des operativen Mechanismus der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

Als Abschluss der mechanistischen Untersuchungen wird an dieser Stelle ein verallgemeinerter Reaktionsmechanismus für die duale Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse vorgeschlagen, der neben den Experimenten zur photochemischen Veresterung auch die Erkenntnisse aus den zykovoltammetrischen Messungen berücksichtigt. Zwar handelt es sich bei CV-Experimenten um Reaktionen an der Phasengrenze fest/flüssig innerhalb einer Grenzschicht, dennoch werden vermutlich in beiden Fällen (photo- und elektrochemisch) infolge der auftretenden Oxidationsprozesse identische Radikalkationen generiert, weshalb analoge Folgereaktionen plausibel erscheinen. Der erste Schritt des Mechanismus besteht folglich in der Oxidation des Diselenids unter Bildung des Radikalkations **II** (Schema 3.25). Dieses dimerisiert zum Dikation **III**^[342,343,362,363] und überträgt ein PhSe-Elektrophil auf das Alken **162**. Die nachfolgende Zyklisierung zum Intermediat **V** und dessen Einelektronenoxidation liefert das Radikalkation **V**^{•+}, das ebenfalls unter Bildung des Dikations **VI** dimerisiert. Die zweifache Produktfreisetzung aus dieser Spezies regeneriert den Diselenidkatalysator und beschließt den Katalysezyklus. Neben dem Dikation **III** spielen vermutlich noch andere oligomere Selenoniumkationen,^[230–232,344] wie zum Beispiel das Trimer **184**, bei der Funktionalisierung des Alkens eine wichtige Rolle. Diese würden im postulierten Szenario nach der Reaktion mit einem Äquivalent des Alkens aus dem Tetramer **III** gebildet und ebenfalls mit dem Olefin unter Bildung des Intermediats **V** reagieren. Die beobachteten Unterschiede zwischen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten sind vermutlich auf die verschiedenen Konzentrationsverhältnisse der beteiligten Selenpezies unter photo- und elektrochemischen Bedingungen zurückzuführen.



Schema 3.25: Postulat des Reaktionsmechanismus der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse unter Einbeziehung aller mechanistischen Untersuchungen.^[320]

3.4 Herausfordernde Nukleophile und alternative Reaktivitäten

3.4.1 Harte Nukleophile in der Selen- π -Säure-Katalyse

Nach der erfolgreichen Etablierung intra- und intermolekularer Umsetzungen mit exogenen Nukleophilen mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse wurde versucht, die Methodik auf herausfordernde, harte Nukleophile zu erweitern. Als repräsentative Beispiele wurden allylische Fluorierungen, Cyanierungen und Azidierungen mit jeweils nukleophilem (Pseudo)Halogenid ins Auge gefasst. Obwohl stöchiometrische Selenofluorierungen^[56,57,367–369] und -azidierungen^[61,156,370,371] berichtet wurden, waren katalytische Varianten der entsprechenden Umsetzungen bisher weitgehend unbekannt. Lediglich ein Beispiel einer selenkatalysierten, allylischen Fluorierung mit elektrophilem Fluorid wurde kürzlich von ZHAO *et al.* berichtet.^[372] Diese Umsetzung erforderte den Einsatz einer elektrophilen Fluorquelle, die gleichzeitig als Oxidationsmittel fungierte und im Lauf der Reaktion ein nukleophiles Fluorid freisetzte (endogenes Nukleophil).

Um die Verwendung eines exogenen, nukleophilen Fluorids zu ermöglichen, wurde die allylische Fluorierung einfacher Alkene unter den Bedingungen der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse untersucht. Als Substrate wurden unsubstituierte Zykloalkene verwendet, um eine Reaktion der zum Teil sehr reaktiven Fluoridquellen mit dem Startmaterial zu verhindern. In ersten Versuchen wurden die in MeCN löslichen Fluoride AgF und CsF eingesetzt (Tabelle 3.28, Einträge 1 und 2). Vor allem die Verwendung von AgF erschien vielversprechend, da sich diese Verbindung in Selenofluorierungen als geeignetes Nukleophil für die Öffnung von Seleniraniumionen erwiesen hatte.^[369] Leider konnte weder für AgF noch für CsF ein Umsatz des Substrats beobachtet werden. Gleiches galt für die Verwendung von KF und KHF₂ als Fluoridquelle (Einträge 3 und 4). In beiden Fällen wurde [18]-Krone-6 zur Erhöhung der Löslichkeit hinzugefügt.^[373] Der Wechsel des Gegenions von einem Metallkation zu *n*-Bu₄N⁺ hatte ebenfalls keinen positiven Effekt und resultierte, ebenso wie die Verwendung aller bisher getesteten Fluoridquellen, in einem schnellen Verlöschen der Fluoreszenz (Eintrag 5). Da die Zersetzung des Photokatalysators aufgrund der hohen Basizität und ausgeprägten Nukleophilie gelösten Fluorids im aprotischen Lösungsmittel als Ursache vermutet wurde, kam das Addukt *n*-Bu₄NF·4*t*-BuOH zum Einsatz. SOHN *et al.* berichteten für diesen Komplex eine stark verringerte Basizität bei gleichbleibender bis steigender Nukleophilie des Fluorids im Vergleich zu *n*-Bu₄NF.^[374] Die Verwendung dieser Verbindung war jedoch nicht erfolgreich (Eintrag 6) und führte ebenfalls zum Verlöschen der Fluoreszenz. Da alle bisherigen Versuche mit anionischem Fluorid erfolglos waren, wurde in der Folge der Einsatz HF-haltiger Fluoridquellen untersucht. Dies sollte Basizität und Nukleophilie des Fluorids soweit abschwächen, dass der Photokatalysator intakt blieb. Obwohl mit keinem der HF enthaltenden Komplexe die Bildung eines allylischen Fluorids beobachtet werden konnte (Einträge 7-9), führte deren Verwendung zu einer deutlich verbesserten Lebensdauer des Photokatalysators, was am Erhalt der Fluoreszenz auch nach 16 Stunden Reaktionszeit ersichtlich war.

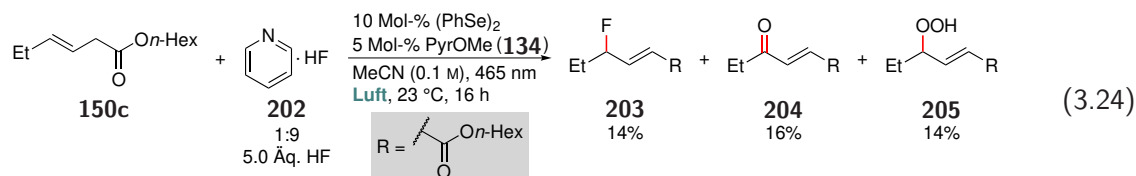
Aufbauend auf diesen Ergebnissen, wurde die Fluorierung des β,γ -ungesättigten Esters **150c** mit Pyridin/HF näher untersucht. Der Wechsel des Substrats sollte die Eliminierung der PhSe-Gruppe nach erfolgter Selenofluorierung vereinfachen. Im Rahmen dieser Experimente konnte das gewünschte allylische Fluorid **203** in einer Ausbeute von 14% isoliert werden (Gleichung 3.24), was die Durchführbarkeit einer allylischen Fluorierung mit exogenem, nukleophilem Fluorid unter den Bedingungen der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse belegt. Neben dem allylischen Fluorid

Tabelle 3.28: Versuche der allylischen Fluorierung mit exogenem, nucleophilem Fluorid unter den Bedingungen der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse.^a

Eintrag	n	Fluoridquelle	Ausbeute [%] ^b
1	7	AgF	k.R.
2	7	CsF	k.R.
3	7	KF + [18]-Krone-6	k.R.
4	3	KHF ₂ + [18]-Krone-6	k.R.
5	3	<i>n</i> -Bu ₄ NF	k.R.
6	3	<i>n</i> -Bu ₄ NF·4 <i>t</i> -BuOH	k.R.
7	3	Pyridin/HF (1:9)	k.R.
8	3	Pyridin/HF (1:1)	k.R.
9	3	DMPU/HF (1:1)	k.R.

^a500 μ mol des Edukts **200** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels ¹H-NMR Spektroskopie mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard; DMPU = Dimethylpropylenharnstoff.

wurden die SCHENCK-EN-Produkte **204** und **205** in 16% bzw. 14% Ausbeute gebildet. Leider konnte dieses Ergebnis bei mehrmaliger Durchführung der Reaktion unter identischen Bedingungen nicht reproduziert werden, und auch die Variation des Substrats hatte keinen positiven Einfluss auf die Produktbildung. Neben dem häufigen Verlöschen der Fluoreszenz, war auch die Handhabung von Pyridin/HF problematisch und erschwerte die Reproduktion des Ergebnisses zusätzlich. Aufgrund der geringen Stabilität des Photokatalysators sowohl bei der Verwendung von anionischem Fluorid als auch beim Einsatz von HF, wurde dieser Problematik in der Folge größere Aufmerksamkeit gewidmet.



Um zu bestätigen, dass die Zersetzung des Photokatalysators **134** durch Fluorid ursächlich für das Erlöschen der Fluoreszenz war, wurde einer Lösung der Verbindung **134** in MeCN ohne Bestrahlung ein Überschuss an CsF hinzugefügt. Nach einer Stunde wurde das resultierende

3 Ergebnisse und Diskussion

^1H -NMR-Spektrum aufgenommen und mit dem Spektrum des Photokatalysators vor der Zugabe von CsF verglichen (Abbildung 3.28). Im ^1H -NMR-Spektrum konnte infolge der CsF-Zugabe die vollständige Zersetzung des Photokatalysators beobachtet werden, was durch das Ausbleiben jeglicher Fluoreszenz bei Einschalten der Bestrahlung bestätigt werden konnte. Ursächlich war vermutlich der nukleophile Angriff des Fluorids auf den aromatischen Kern des Pyryliumsalzes. Ähnliche Zersetzungswege wurden für analoge Strukturen nachgewiesen.^[304,305] Da mit Azid und Cyanid vergleichbare Ergebnisse erhalten wurden, war die Variation des Photokatalysators notwendig, um eine höhere Stabilität zu erzielen und den Einsatz härterer Nucleophile zu ermöglichen.

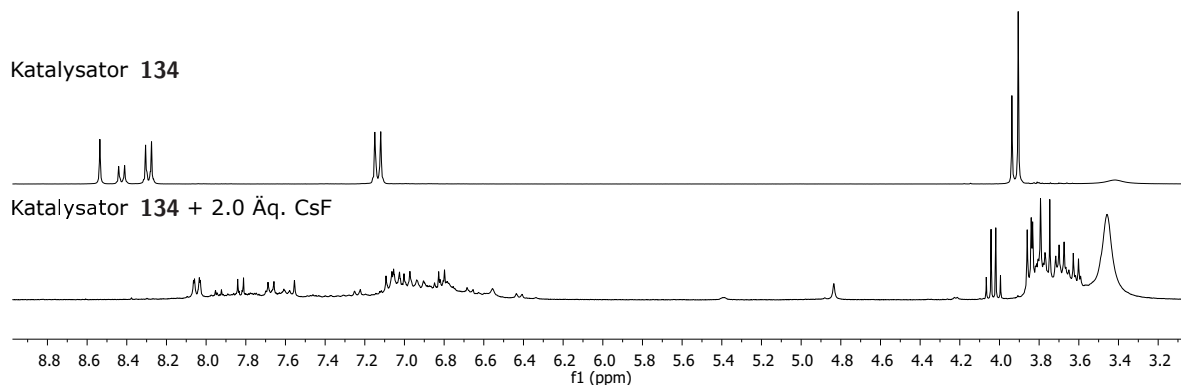


Abbildung 3.28: ^1H -NMR-Spektren des Photokatalysators **134** vor (oben) und nach (unten) der Zugabe von 2.0 Äq. CsF; gemessen in $\text{DMSO}-d_6$.

3.4.2 Identifizierung neuer Katalysatorkombinationen

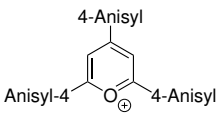
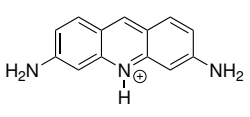
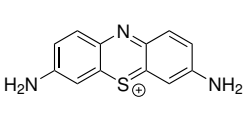
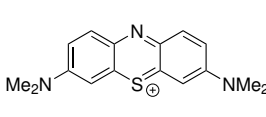
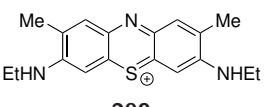
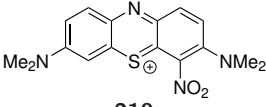
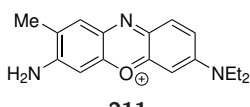
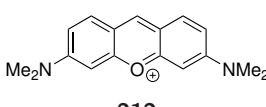
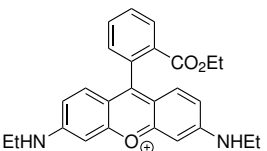
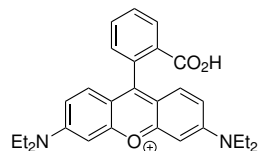
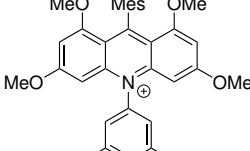
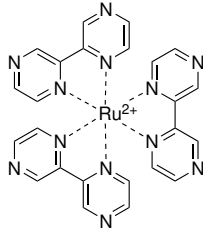
Die im Rahmen der CV-Experimente ermittelten Redoxpotentiale der Diselenide und der entsprechenden Selenofunktionalisierungsintermediate bildeten die Basis für die Identifizierung neuer Kombinationen aus Photo- und Selenkatalysator. Dies war von besonderer Wichtigkeit, um in zukünftigen Umsetzungen die Potentiale besser auf die verwendeten Substrate und Nucleophile abstimmen zu können, wodurch auch leichter oxidierbare Spezies für die duale Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse zugänglich gemacht werden sollten. Darüber hinaus sollte ein Photokatalysator gefunden werden, der gegenüber stark nukleophilen Bedingungen (z.B. Fluorid, Azid, Cyanid) toleranter ist und dessen angeregter Zustand ein mit der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse kompatibles Redoxpotential aufweist. Die untere Grenze des relevanten Potentialfensters entsprach der Oxidation leicht oxidierbarer Selenofunktionalisierungsintermediate (ca. 1.4 V vs. SCE, vgl. Tabelle 3.25) und die obere Grenze bezog sich auf die Oxidation einfacher disubstituierter Alkene (ca. 2.0 V vs. SCE).^[106] Das Auffinden geeigneter Kombinationen aus Photo- und Selenkatalysator geschah mittels STERN-VOLMER-Analyse und anschließender Bestätigung in einer Testreaktion.

3.4.2.1 Stern-Volmer-Analysen verschiedener Katalysatorkombinationen

Aufbauend auf Literaturberichten, wurden die in Tabelle 3.29 dargestellten Verbindungen aufgrund ihrer Anregungswellenlängen und Redoxpotentiale der angeregten Zustände als potentielle Kandidaten neuer Photokatalysatoren in Betracht gezogen.^[267,375–377] Zusätzlich zu den Phenothiazinen **207–210**, wiesen auch das Phenoxazin **211** und die Xanthenfarbstoffe **212–214** passende

Werte auf. Basierend auf einem Bericht von DIROCCO und NICEWICZ über die Synthese und photophysikalischen Eigenschaften modifizierter Acridiniumsalze,^[376] wurde ebenfalls Verbindung **215** näher untersucht. Der stark oxidierende Katalysator **216** stellt den einzigen metallbasierten Photosensibilisator dar, der aufgrund seines ausreichend hohen Redoxpotentials und der einfachen Verfügbarkeit getestet werden konnte.^[377] Zur Untersuchung auf mögliche Wechselwirkungen, wurde jeder Photosensibilisator STERN-VOLMER-Analysen mit einer Reihe an Diseleniden unterzogen. Alle nachfolgenden Messungen wurden in MeOH durchgeführt, da die Absorptionsspektren einiger Photokatalysatoren in MeCN nicht konstant waren. Ob diese zeitlichen Änderungen auf Zersetzungsprozesse zurückzuführen waren oder andere Ursachen hatten, konnte nicht geklärt werden. In einer groben Vorauswahl wurde für jeden Photosensibilisator die Fluoreszenzlöschung durch einen 10-70-fachen Überschuss an Bis-(4-methoxyphenyl)diselenid (**100b**), Diphenyldiselenid (**100a**) und Bis-(4-(trifluormethyl)phenyl)diselenid (**100f**) untersucht.^[378]

Tabelle 3.29: Kandidaten geeigneter Photokatalysatoren für die duale Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse.^a

 134 PyrOMe $\lambda_{\max} = 422 \text{ nm}$ $E_{\text{red}}^* = 1.84 \text{ V}$	 206 Proflavin-H $\lambda_{\max} = 456 \text{ nm}^b$ $E_{\text{red}}^* = 1.82 \text{ V}$	 207 Thionin $\lambda_{\max} = 601 \text{ nm}^b$ $E_{\text{red}}^* = 1.35 \text{ V}$	 208 Methyleneblau $\lambda_{\max} = 653 \text{ nm}^b$ $E_{\text{red}}^* = 1.60 \text{ V}$
 209 Neumethylenblau N $\lambda_{\max} = 626 \text{ nm}$ $E_{\text{red}}^* = 1.34 \text{ V}$	 210 Methylengrün $\lambda_{\max} = 649 \text{ nm}^b$ $E_{\text{red}}^* = 1.28 \text{ V}$	 211 Brilliantkresylblau $\lambda_{\max} = 617 \text{ nm}$ $E_{\text{red}}^* = 1.67 \text{ V}$	 212 Pyronin Y $\lambda_{\max} = 546 \text{ nm}$ $E_{\text{red}}^* = 1.47 \text{ V}$
 213 Rhodamin 6G $\lambda_{\max} = 528 \text{ nm}$ $E_{\text{red}}^* = 1.48 \text{ V}$	 214 Rhodamin B $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}^b$ $E_{\text{red}}^* = 1.26 \text{ V}$	 215 AcridOMe $\lambda_{\max} = 411 \text{ nm}$ $E_{\text{red}}^* = 1.65 \text{ V}$	 216 [Ru(bpz)₃]²⁺ $\lambda_{\max} = 443 \text{ nm}$ $E_{\text{red}}^* = 1.45 \text{ V}$

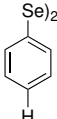
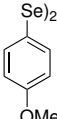
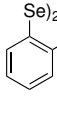
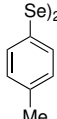
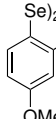
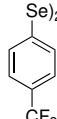
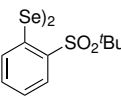
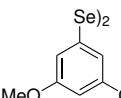
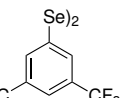
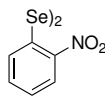
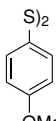
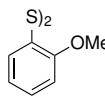
^aalle Redoxpotentiale sind gegen SCE referenziert; die Absorptionsmaxima wurden in MeOH (10 μM) gemessen;

^bzeitlich veränderliches Absorptionsspektrum in MeCN.

Neben Verbindung **134**, konnte lediglich für die Photokatalysatoren **206**, **213**, **215** und **216** eine Fluoreszenzlöschung festgestellt werden.^[378] Um die Kombinationsmöglichkeiten dieser Verbindungen mit einer größeren Auswahl an Dichalkogeniden zu testen, wurde in einer weiteren Reihe an Experimenten die Fluoreszenzlöschung mit den in Tabelle 3.30 dargestellten Diseleniden und Disulfiden untersucht. Die Disulfide **217a** und **217b** konnten durch Oxidation des jeweiligen Thiophenols erhalten werden.^[379] Die Redoxpotentiale der Dichalkogenide wurden im Rahmen der

zyklovoltammetrischen Analyse bestimmt (vgl. Unterunterabschnitt 3.3.3.1) und lagen für die Disulfide ~ 0.2 V oberhalb der entsprechenden Diselenide.^[358] Um das Ausmaß der Fluoreszenzlöschung mit dem bisher verwendeten System vergleichen zu können, wurden zuerst die STERN-VOLMER-Konstanten für die Kombinationen von PyrOMe (**134**) mit den Diseleniden **100a**, **100b** und **100f** bestimmt.^[327,328] Die resultierenden Werte nahmen mit steigender Elektronendichte zu und wurden bestimmt zu $K_{SV} = 85.1 \pm 4.70 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**100f**), $K_{SV} = 116 \pm 2.52 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**100a**) und $K_{SV} = 162 \pm 6.33 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**100b**) (Tabelle 3.31).

Tabelle 3.30: Auswahl an Dichalkogeniden für die STERN-VOLMER-Analyse der Photokatalysatoren **206**, **213**, **215** und **216**.^a

					
100a	100b	100c	100d	100e	100f
$E_{pa,1} = 1.35 \text{ V}$	$E_{pa,1} = 1.20 \text{ V}$	$E_{pa,1} = 1.22 \text{ V}$	$E_{pa,1} = 1.27 \text{ V}$	$E_{pa,1} = 1.00 \text{ V}$	$E_{pa,1} = 1.53 \text{ V}$
					
100g	100h	100i	100j	217a	217b
$E_{pa,1} = 1.60 \text{ V}$	$E_{pa,1} = 1.31 \text{ V}$	$E_{pa,1} = 1.75 \text{ V}$	$E_{pa,1} = 1.68 \text{ V}$	$E_{pa,1} = 1.37 \text{ V}$	$E_{pa,1} = 1.41 \text{ V}$

^a die angegebenen Potentiale sind aufgrund besserer Vergleichbarkeit gegen SCE referenziert.^[358,380]

Die ermittelten STERN-VOLMER-Konstanten^[327,328,378] bewegten sich für Proflavin (**206**) im Bereich von ~ 30 - $80 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und wiesen in Bezug auf die elektronischen Eigenschaften des Diselenids keinen klaren Trend auf (Tabelle 3.31). Zum Teil variierten die erhaltenen Werte stark, was in Fehlergrößen bis zu 10% resultierte. Ein ähnliches Bild wurde bei der Verwendung von Rhodamin 6G (**213**) erhalten. Für die elektronenarmen Diselenide **100f**, **100g**, **100i** und **100j** konnte in diesem Fall keine Fluoreszenzlöschung festgestellt werden, was in Einklang war mit den entsprechenden Redoxpotentialen des angeregten Photokatalysators (1.48 V vs. SCE) und der Diselenide (1.53-1.75 V vs. SCE).^[267,358,375] Die Fluoreszenz des methoxylierten Acridiniumsalzes **215**^[376] wurde von nahezu allen Diseleniden effektiv gelöscht. Lediglich das sulfonylierte Diselenid **100g** wies eine geringe STERN-VOLMER-Konstante auf ($K_{SV} = 27.1 \pm 2.84 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die übrigen Werte waren mit PyrOMe (**134**) vergleichbar und nahmen mit steigender Elektronendichte des Diselenids zu. Der höchste Wert mit $K_{SV} = 301 \pm 4.15 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ wurde für das *para*-methoxylierte Diselenid **100b** erhalten. Die insgesamt effektivste Fluoreszenzlöschung wurde bei Verwendung des Ru-Komplexes **216** beobachtet. Dem Redoxpotential des angeregten Zustands entsprechend (1.45 V vs. SCE),^[377] kam es für diesen Photokatalysator beim Einsatz elektronenarmer Diselenide nicht zur Löschung der Fluoreszenz. Im Fall der elektroneutralen oder elektronenreichen Derivate **100a-e** und **100h** nahm die Fluoreszenzintensität bei steigender Diselenidkonzentration hingegen deutlich ab und folgte darüber hinaus dem Trend der Elektronendichte. Die größte STERN-VOLMER-Konstante wurde, analog zum Photokatalysator **215**, für das *para*-methoxylierte Diselenid **100b** erhalten ($K_{SV} = 2020 \pm 60.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$). Der ermittelte Wert war im Vergleich zu den metall-

freien Photosensibilisatoren um eine Größenordnung höher, was vermutlich auf die deutlich längere Lebenszeit des angeregten Triplett-Zustands von Verbindung **216** ($\tau_f = 740$ ns)^[377] im Vergleich mit den angeregten Zuständen der übrigen untersuchten Photokatalysatoren ($\tau_f = 4-12$ ns)^[267,376] zurückzuführen war. Im Fall der Disulfide **217a** und **217b** konnte für Proflavin (**206**) und Rhodamin 6G (**213**) nur eine sehr geringe bzw. keine Fluoreszenzlöschung ermittelt werden. Lediglich die Fluoreszenz der Photokatalysatoren **215** und **216** wurde von den Disulfiden signifikant gelöscht. Die sehr viel stärkere Wechselwirkung mit dem Ru-Komplex **216** wurde, analog zu den Diseleniden, auf die deutlich längere Lebensdauer des angeregten Zustands zurückgeführt.^[377]

Tabelle 3.31: STERN-VOLMER-Konstanten der Diselenide **100a–j** bei Verwendung der Photokatalysatoren **134**, **206**, **213**, **215** und **216**.

Diselenide	Photokatalysator				
	134	206	213	215	216
K_{SV} [$L \cdot mol^{-1}$]					
<i>m,m'</i> -CF ₃ (100i)	—	83.9 ± 3.00	—	159 ± 11.3	—
<i>p</i> -CF ₃ (100f)	85.1 ± 4.70	48.2 ± 2.67	—	96.3 ± 6.00	—
<i>o</i> -NO ₂ (100j)	—	78.0 ± 8.61	—	562 ± 46.8	—
<i>o</i> -SO ₂ <i>t</i> -Bu (100g)	—	35.2 ± 3.59	—	27.1 ± 2.84	—
H (100a)	116 ± 2.52	53.1 ± 1.15	23.2 ± 1.88	76.9 ± 4.12	140 ± 29.6
<i>p</i> -Me (100d)	—	76.6 ± 2.99	25.9 ± 2.14	187 ± 3.50	870 ± 9.71
<i>m,m'</i> -OMe (100h)	—	48.4 ± 5.47	52.6 ± 3.21	126 ± 4.02	261 ± 14.1
<i>p</i> -OMe (100b)	162 ± 6.33	79.9 ± 1.78	44.4 ± 9.22	301 ± 4.15	2020 ± 60.0
<i>o</i> -OMe (100c)	—	43.9 ± 4.05	25.7 ± 1.51	103 ± 5.61	992 ± 18.8
<i>o,p</i> -(OMe) ₂ (100e)	—	40.5 ± 1.62	28.8 ± 4.44	144 ± 2.15	1930 ± 15.5
Disulfide					
<i>p</i> -OMe (217a)	—	32.7 ± 3.40	—	42.6 ± 1.95	643 ± 23.1
<i>o</i> -OMe (217b)	—	27.5 ± 4.71	—	58.3 ± 5.76	275 ± 17.0

Um die Eignung der potentiell kompatiblen Katalysatoren **206**, **213**, **215** und **216** für die duale Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse zu testen, wurde im nächsten Schritt die Performanz des jeweiligen Photosensibilisators in einer chemischen Umsetzung untersucht. Als Testreaktion wurde die Zyklisierung der Carbonsäure **162a** zu dem Lakton **155a** (vgl. Unterabschnitt 3.2.4) gewählt. Aufgrund der effektiven Fluoreszenzlöschung wurde das *para*-methoxylierte Diselenid **100b** in den Versuchen als Diselenidkatalysator eingesetzt. Entgegen den Standardbedingungen der Laktonisierung, wurde DCE anstelle von MeCN als Reaktionsmedium verwendet, da dieses Lösungsmittel in

3 Ergebnisse und Diskussion

Bezug auf die Löslichkeit der Photokatalysatoren einen guten Kompromiss darstellte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.32 zusammengefasst. Beim Einsatz von Proflavin (**206**) oder Rhodamin 6G (**213**) wurde nur eine geringe Produktbildung von 20% bzw. 3% erreicht, was vor dem Hintergrund der relativ ineffektiven Wechselwirkung beider Katalysatoren mit dem Diselenid (ersichtlich aus den geringen STERN-VOLMER-Konstanten) nicht verwunderlich war. Im Fall von Proflavin kam es im Lauf der Reaktion darüber hinaus zum Verlöschen der Fluoreszenz, vermutlich aufgrund der Zersetzung des Katalysators. Die Situation bei der Verwendung des Acridiniumkatalysators **215** und des Ru-Komplexes **216** war grundlegend verschieden. In beiden Reaktionen konnte bereits in der Frühphase eine signifikante Produktbildung festgestellt werden, die im Fall der Verbindung **215** im vollständigen Umsatz des Substrats und einer Ausbeute des Laktons **155a** von 95% resultierte. Bei der Verwendung des Katalysators **216** wurde eine deutlich schnellere Zyklisierungsgeschwindigkeit der Säure **162a** beobachtet, die im Lauf der Reaktion jedoch stark abnahm und schließlich ganz zum Erliegen kam. Dies wurde begleitet von einem stetigen Intensitätsverlust der Fluoreszenz, bis zu ihrem völligen Verlöschen, und resultierte in einer nur geringen Ausbeute des Produkts **155a** von 29%. Eine mögliche Ursache wäre die Zersetzung des Katalysators durch Selenespezies. Zusätzlich zu den Diseleniden wurde die Zyklisierung unter Verwendung des Disulfids **217a** durchgeführt (Einträge 5 und 6). Als Photokatalysatoren wurden die Verbindungen **215** und **216** eingesetzt, da diese Spezies in den STERN-VOLMER-Studien als einzige eine nennenswerte Wechselwirkung mit den Disulfiden zeigten. Unter diesen Bedingungen konnte jedoch keine Bildung des Laktons **155a** beobachtet werden. In beiden Fällen kam es nur zu einem sehr geringen Umsatz des Substrats, der bei Verwendung des Acridiniumkatalysators **215** auf die SCHENCK-EN-Reaktion des Alkens mit $^1\text{O}_2$ zurückgeführt werden konnte. Die Menge der im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtbaren Methoxygruppensignale des Disulfids legte dessen Zersetzung unter den Reaktionsbedingungen nahe.

Tabelle 3.32: Laktonisierung der Säure **162a** unter Verwendung der Photokatalysatoren **206**, **213**, **215** und **216**.^a

Eintrag	Photosensibilisator	Dichalkogenid	Umsatz [%]	Ausbeute [%] ^b
1	Proflavin-H (206)	100b	33	20
2 ^c	Rhodamin 6G (213)	100b	15	3
3	AcridOMe (215)	100b	100	95
4	[Ru(bpz) ₃] ²⁺ (216)	100b	38	29
5	AcridOMe (215)	217a	~10	0
6	[Ru(bpz) ₃] ²⁺ (216)	217a	~5	0

^a1.00 mmol des Edukts **162a** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard; ^cBestrahlung bei $\lambda = 540$ nm; DCE = 1,2-Dichlorethan, PS = Photosensibilisator.

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse konnte das Acridiniumsalz **215** als leistungsstarker und mit der Selenkatalyse kompatibler Photokatalysator identifiziert werden. Erste Testexperimente zeigten für diese Verbindung eine im Vergleich zu PyrOMe (**134**) deutlich erhöhte Stabilität gegenüber Azid und Cyanid, was das Potential dieses Photosensibilisators für zukünftige Umsetzungen mit harten Nukleophilen unterstreicht. Aufgrund des zu diesem Zeitpunkt bereits weit fortgeschrittenen Stadiums des Promotionsvorhabens, konnte die Verwendung des Photokatalysators **215** in der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse nicht weiter untersucht werden.

3.4.3 Neue Reaktivitäten unter Verwendung von Selenkatalysatoren und -redoxauxiliaren

Aufbauend auf den im Lauf der Arbeit erhaltenen Ergebnissen und basierend auf den Erkenntnissen über die Reaktivität elektrophiler Selenspezies, wurden erste Pilotexperimente zur Erweiterung der etablierten Selen- π -Säure-katalysierten Umsetzungen auf alternative Bindungsknüpfungen durchgeführt. Von besonderem Interesse in diesem Kontext war der Einsatz von Alkinen als Substrate selenkatalysierter π -Bindungsfunktionalisierungen, mit dem Ziel, modifizierte Allene unter oxidativen Bedingungen aufzubauen. Darüber hinaus wurde die Nutzung der Einelektronenoxidation von Arylalkylseleniden zur Initiierung von Gerüstumlagerungen näher untersucht. Auf diese Weise sollten in einem iterativen Prozess modifizierte Cycloalkanone durch Ringerweiterung aufgebaut werden.

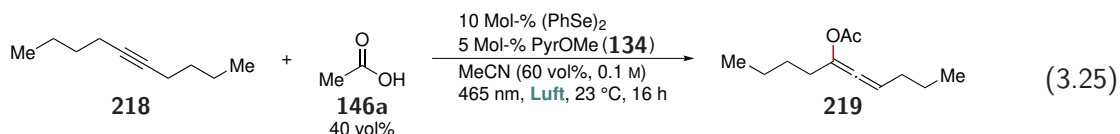
3.4.3.1 Synthese funktionalisierter Allene mittels Selen- π -Säure-Katalyse

Die selenvermittelte Funktionalisierung von Alkinen ist ein lange bekannter Prozess. Durch den stöchiometrischen Einsatz elektrophiler Selenspezies konnte eine große Vielfalt intra- und intermolekularer Oxo-,^[381–384] Amino-,^[385–388] Carbo-^[389–391] und Haloselenierungen^[392–395] realisiert werden. Darüber hinaus gelang die Selenofunktionalisierung von Alkinen ebenfalls unter Verwendung photochemisch generierter Selenelektrophile.^[396,397] Die oxidative Freisetzung des korrespondierenden Allens aus den erhaltenen Vinylseleniden ist jedoch nur für wenige Fälle bekannt,^[398–400] und eine selenkatalysierte Variante, die beide Teilprozesse in einem Reaktionsschritt vereint, wurde bis heute nicht berichtet.

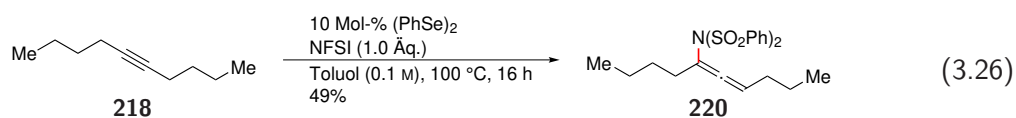
In einem ersten Versuch zur katalytischen, oxidativen Alkinfunktionalisierung, wurde Dec-5-in (**218**) den Standardbedingungen der intermolekularen Acyloxylierung entsprechend umgesetzt (Gleichung 3.25). Unter diesen Bedingungen wurde nur ein mäßiger Umsatz der Ausgangsverbindung festgestellt. Eine genauere Aussage über die verbliebene Menge des Startmaterials war aufgrund der Flüchtigkeit der Verbindung und der geringen Flüchtigkeit der verwendeten Lösungsmittel nicht möglich. Neben einer Spezies, die eine PhSe-Gruppe enthielt, konnte aus der Reaktionsmischung ein Produkt in geringer Menge isoliert werden, bei dem es sich möglicherweise um das gewünschte acetoxylierte Allen **219** handelte. Im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung konnte eine charakteristische Resonanz bei $\delta = 4.36$ ppm beobachtet werden, die ein *tt*-Kopplungsmuster aufwies. Dieses Signal wäre mit dem vinyllischen H-Atom des Allens kompatibel. Der Alkylbereich des Spektrums konnte nicht genau analysiert werden, da, aufgrund der Flüchtigkeit des Produkts, das Lösungsmittel nicht komplett entfernt werden konnte und dessen Signale mit denen des Produkts überlagerten. Lediglich die Anwesenheit einer OAc-Gruppe im Produkt erschien aufgrund eines prominenten Singulett bei $\delta = 2.37$ ppm wahrscheinlich. Da die erfolgreiche Bildung des Allens auf der

3 Ergebnisse und Diskussion

Basis der vorhandenen Datenlage nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte, wurde ein alternativer Ansatz gewählt.

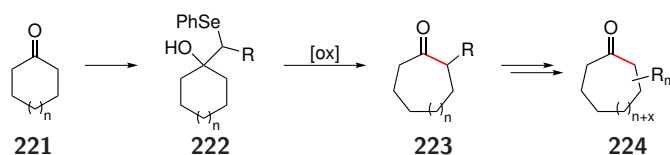


Um die Flüchtigkeit des erhaltenen Katalyseprodukts zu reduzieren, wurde, anstelle der Kombination aus Photokatalysator und AcOH, NFSI als Oxidationsmittel verwendet (Gleichung 3.26). Zusätzlich wurde die Reaktion bei 100 °C durchgeführt, um die Freisetzung des Produkts aus dem Intermediat zu erleichtern. Unter diesen Bedingungen konnte ein Reaktionsprodukt in 49% Ausbeute erhalten werden, das mittels ¹H-, ¹³C-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie als das Imidoallen **220** identifiziert werden konnte. Ausschlaggebend bei der Charakterisierung der Verbindung war, neben der ermittelten Feinmasse, das ¹³C-NMR-Spektrum, das eine für das zentrale C-Atom eines Allens charakteristische Resonanz bei $\delta = 206.1$ ppm aufwies.^[401] Das vinyliche H-Atom der Verbindung **220** wies ebenfalls nur eine geringe Verschiebung von $\delta = 5.05$ ppm auf, trotz der Anwesenheit des stark elektronenziehenden Bissulfonylimids. Die erhaltene Ausbeute von 49% unter nicht optimierten Bedingungen belegt eindrucksvoll, dass die selenkatalysierte Überführung eines Alkins in ein funktionalisiertes Allen unter oxidativen Bedingungen möglich ist.



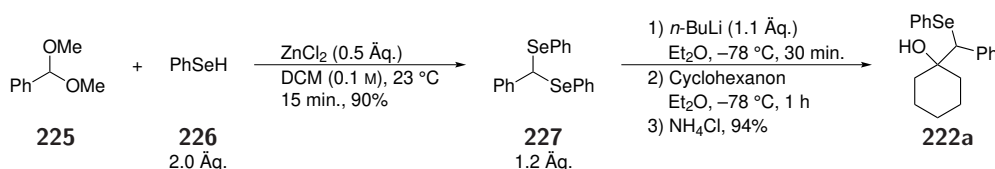
3.4.3.2 Nutzung von Arylseleniden als Redoxauxiliare in Gerüstumlagerungen

Neben der Funktionalisierung von Olefinen, bietet die Redoxchemie von Arylselenverbindungen viele weitere Möglichkeiten zur Funktionalisierung diverser Substrate unter oxidativen Bedingungen. Eine solche Möglichkeit ist die Semipinakolumlagerung tertiärer Alkohole infolge der Oxidation von β -Hydroxyseleniden (Schema 3.26). In diesem Szenario wird aus einem Keton der β -selenierte, tertiäre Alkohol **222** aufgebaut. Die anschließende Oxidation initiiert eine Semipinakolumlagerung, die nach der Migration eines Substituenten in der Bildung des Ketons **223** resultiert. Wie in Schema 3.26 dargestellt, lag der Fokus auf dem Einsatz zyklischer Ketone, bei denen es durch die Migration eines Ringglieds zu einer Ringexpansion kommen sollte. Da nach erfolgter Umlagerung das Keton regeneriert würde, böte die postulierte Reaktionsabfolge eine Plattform für die Entwicklung eines iterativen Ringexpansionsprotokolls, das den Aufbau divers substituierter Cycloalkanone in wenigen Schritten ermöglichen würde. Vergleichbare Umlagerungen ausgehend von β -Hydroxyselenoethern wurden in den 80er Jahren intensiv von KRIEF *et al.*^[402–406] und anderen^[407,408] untersucht. Im Rahmen dieser Studien gelang die Ringexpansion von Cycloalkanonen bis zur maximalen Ringgröße eines siebengliedrigen Rings, die Umsetzung benötigte jedoch große Mengen an Oxidationsmitteln^[406,408] oder Carbenen^[403,404,407] um effektiv abzulaufen. Die Initiation der Umlagerung durch Einelektronenoxidation des Selenatoms wurde in der Literatur bislang nicht beschrieben.



Schema 3.26: Konzept der selenvermittelten Semipinakolumlagerung infolge der Oxidation des Selenids **222**.

Basierend auf den Arbeiten zur photochemischen Oxidation von Diseleniden und Selenoethern, wurde die Semipinakolumlagerung zu Verbindung **222** analoger Alkohole näher beleuchtet. Als Standardedukt wurde das von Cyclohexanon abgeleitete Phenylselenid **222a** verwendet. Die Synthese von Verbindung **222a** erforderte das Selenoacetal **227**, das in einer Transacetalisierung aus Benzaldehyddimethylacetal (**225**) und Phenylselenol (**226**) unter LEWIS-Säure-Vermittlung in 90% Ausbeute erhalten werden konnte.^[409] Die nachfolgende Lithiierung des Selenoacetals und die Reaktion des Anions mit Cyclohexanon lieferte das Hydroxyselenid **222a** in einer exzellenten Ausbeute von 94%.^[410]



Schema 3.27: Synthese des β -Hydroxyselenids **222a** zur oxidativen Semipinakolumlagerung.

Nach der erfolgreichen Darstellung des Substrats **222a** wurde dessen Ringerweiterung unter oxidativen Bedingungen untersucht (Tabelle 3.33). Ausgangspunkt der Untersuchung bildete die Verwendung des Photokatalysators **134** in Kombination mit Na_2HPO_4 als Base (Eintrag 1). Unter diesen Bedingungen kam es zur vollständigen Zersetzung des Substrats. Auch der Wechsel des Photokatalysators und die Zugabe von $(\text{PhSe})_2$ als Kokatalysator resultierten nicht in der Bildung des gewünschten Produkts (Einträge 2 und 3), genauso wenig wie die Durchführung der Reaktion unter einer O_2 -Atmosphäre (Eintrag 4). In allen Fällen kam es zu einer oxidativen Pinakolsplaltung des Substrats in Cyclohexanon und Benzaldehyd. Um die Zersetzung der Startverbindung oder oxidierter Intermediate durch H_2O aus dem Lösungsmittel als Fehlerquelle auszuschließen, wurde die Reaktion unter Verwendung von Molekularsieb durchgeführt. Unter diesen Bedingungen konnte das Produkt **223a** jedoch ebenfalls nicht erhalten werden (Eintrag 5).

Da die Anwendung von Photokatalysatoren zur Oxidation des Hydroxyselenids **222a** nicht erfolgreich war, wurde in der Folge auf andere Oxidationsmittel zurückgegriffen. Beim Einsatz von NFSI wurde das gewünschte Umlagerungsprodukt **223a** erstmals in einer geringen Ausbeute von 10% erhalten. Durch den Wechsel des Lösungsmittels konnte die Produktbildung leicht auf 15% gesteigert werden. Zusätzlich zum gewünschten Cycloheptanon **223a** traten mehrere Nebenprodukte auf, die jedoch nicht identifiziert werden konnten (Einträge 6 und 7). Die Verwendung des Oxidationsmittels *N*-Fluor-2,4,6-trimethylpyridiniumtetrafluorborat (TMPyF), das von ZHAO *et al.* in einer selenkatalysierten Pyridinierung erfolgreich angewendet wurde,^[181] führte nicht zur Bildung des siebengliedrigen Rings. Eine deutliche Steigerung der Produktbildung wurde durch den Einsatz von $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ erreicht. Da das Redoxpotential von $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ nicht ausreicht um Arylselenide analog

3 Ergebnisse und Diskussion

zu Verbindung **222a** direkt zu oxidieren, wurde $(\text{PhSe})_2$ zur Erzeugung elektrophiler Selenpezies hinzugefügt. Unter diesen Bedingungen konnte das Produkt **223a** in einer akzeptablen Ausbeute von 50% erhalten werden (Eintrag 9). Die Verwendung von $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ lieferte das Produkt nur in Spuren. Obwohl die Initiierung der Semipinakolumlagerung unter photochemischen Bedingungen bisher nicht erfolgreich war, konnte gezeigt werden, dass die Auslösung entsprechender Gerüstumlagerungsreaktionen durch die Einelektronenoxidation von Arylseleniden grundsätzlich möglich ist. Weitere Experimente zur Optimierung und Generalisierung der Umsetzung verbleiben Bestandteil zukünftiger Studien im Arbeitskreis.

Tabelle 3.33: Versuche der Semipinakolumlagerung des β -Hydroxyselenids **222a** in das Cycloheptanon **223a** unter oxidativen Bedingungen.^a

Eintrag	Bedingungen	Ausbeute [%]
1	5 Mol-% PyrOMe (134), Na_2HPO_4 (1.0 Äq.), MeCN, 465 nm, Luft	0 ^b
2	5 Mol-% AcridOMe (215), MeCN, 465 nm, Luft	0 ^b
3	5 Mol-% $(\text{PhSe})_2$, 5 Mol-% AcridOMe (215), MeCN, 465 nm, Luft	0 ^b
4	5 Mol-% $(\text{PhSe})_2$, 5 Mol-% AcridOMe (215), MeCN, 465 nm, O_2	0 ^b
5	5 Mol-% $(\text{PhSe})_2$, 5 Mol-% AcridOMe (215), MeCN, 465 nm, O_2 , 4 ÅMS	0 ^b
6 ^c	NFSI (1.0 Äq.), THF	10
7 ^c	NFSI (1.0 Äq.), Toluol	15
8 ^c	TMPyF (1.0 Äq.), THF	k.R.
9 ^c	5 Mol-% $(\text{PhSe})_2$, $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ (1.0 Äq.), DCM	50
10 ^c	$[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ (1.0 Äq.), DCM	Spuren

^a200 μmol des Edukts **222a** wurden verwendet; ^b(teilweise) Zersetzung des Substrats in Cyclohexanon und Benzaldehyd; ^cunter einer Argonatmosphäre; MS = Molekularsieb, TMPyF = *N*-Fluor-2,4,6-trimethylpyridiniumtetrafluorborat.

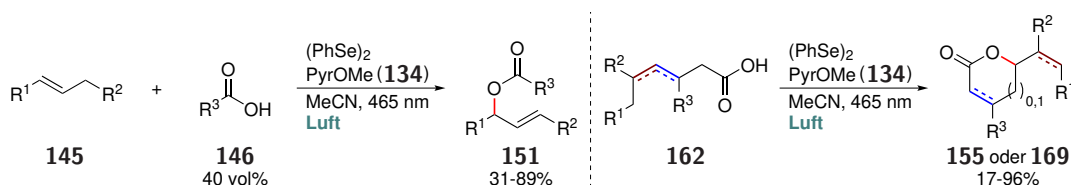
4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die von BREDER *et al.* entwickelte intermolekulare Imidierung einfacher Alkene mit NFSI als Oxidationsmittel^[162] auf die Selen- π -Säure-katalysierte Synthese von Indolen erweitert werden.^[1] Hiermit konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von NFSI als Oxidationsmittel neben dem Einbau des endogenen Imids auch intramolekulare Umsetzungen mit exogenen Nucleophilen möglich sind. Unter Verwendung von nur 2.5 Mol-% (PhSe)₂ gelang die Darstellung der vielfältig substituierten und funktionalisierten Indole **99** in sehr guten Ausbeuten. Neben den Anilinsubstraten, gelang unter leicht modifizierten Bedingungen ebenfalls die Zyklisierung der anspruchsvollen Aminopyridine **118** zur Synthese der Azaindole **119**. Diese Ergebnisse unterstreichen die Robustheit der Methodik und stellen das erste Beispiel einer selenkatalysierten C–N-Bindungsknüpfung mit exogenem Nucleophil dar. Im Rahmen der mechanistischen Studien zur Selen- π -Säure-katalysierten Indolbildung wurde darüber hinaus festgestellt, dass es bei der Verwendung von NFSI als Oxidationsmittel, analog zu anderen Oxidantien,^[71,151,155,169,189] zum Bruch der Se–Se-Bindung kommt. Entgegen der von anderen Autoren vorgeschlagenen Addukte mit dem Oxidationsmittel,^[71,93,169,179] konnte mittels Massenspektrometrie das trimere Selenoniumkation **124** als Reaktionsprodukt der Oxidation des Diselenids durch NFSI nachgewiesen werden. Die Bildung dieser Spezies ist von einiger mechanistischer Bedeutung und legt den Schluss nahe, dass oligomere Selenoniumkationen bei der Bildung von Seleniraniumionen eventuell eine Rolle spielen. Hinweise zur Unterstützung dieser Hypothese wurden zu einem späteren Zeitpunkt der Arbeit im Rahmen mechanistischer Untersuchungen zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse erhalten.

Aufbauend auf diesen Ergebnisse wurde versucht, die NFSI-basierte Selenkatalyse auf intermolekulare Umsetzungen mit exogenem Nucleophil zu erweitern, was jedoch nicht erfolgreich war. Problematisch in diesem Zusammenhang war der bevorzugte Einbau des aus NFSI generierten endogenen Imids, was die Reaktion des Seleniraniumions mit exogenen Nucleophilen verhinderte. Um ebensolche Funktionalisierungen zu realisieren, war die Identifikation eines neuartigen Oxidationsmittels notwendig, das kein starkes, endogenes Nucleophil freisetzt, nicht direkt mit dem Substrat reagiert, eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen besitzt, leicht handhabbar ist und eine hohe Atomökonomie^[190] aufweist. Basierend auf diesen Kriterien wurde O₂ als ideales Oxidationsmittel identifiziert. Der Schlüssel zum Erfolg bei der Entwicklung einer Selenkatalyse mit O₂ als terminales Oxidationsmittel war die Kombination der Selen- π -Säure-Katalyse mit einem Photoredoxkatalysator zur Harmonisierung des Elektronenflusses.^[191,192,258,259] Dies ermöglichte die Kopplung eines 4-e⁻-Oxidationsmittels (O₂) an einen 2-e⁻-Redoxprozess (Selen- π -Säure-Katalyse) mittels eines 1-e⁻-Redoxmediators (PyrOMe (**134**)).^[307] Um das Anwendungspotential der neu entwickelten dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse zu testen, wurde die regiospezifische, intermolekulare Acyloxylierung einfacher, interner Alkene mit Carbonsäuren durchgeführt,^[307] eine Umsetzung, für die vergleichbare metallkatalysierte Verfahren bislang nicht beschrieben wurden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

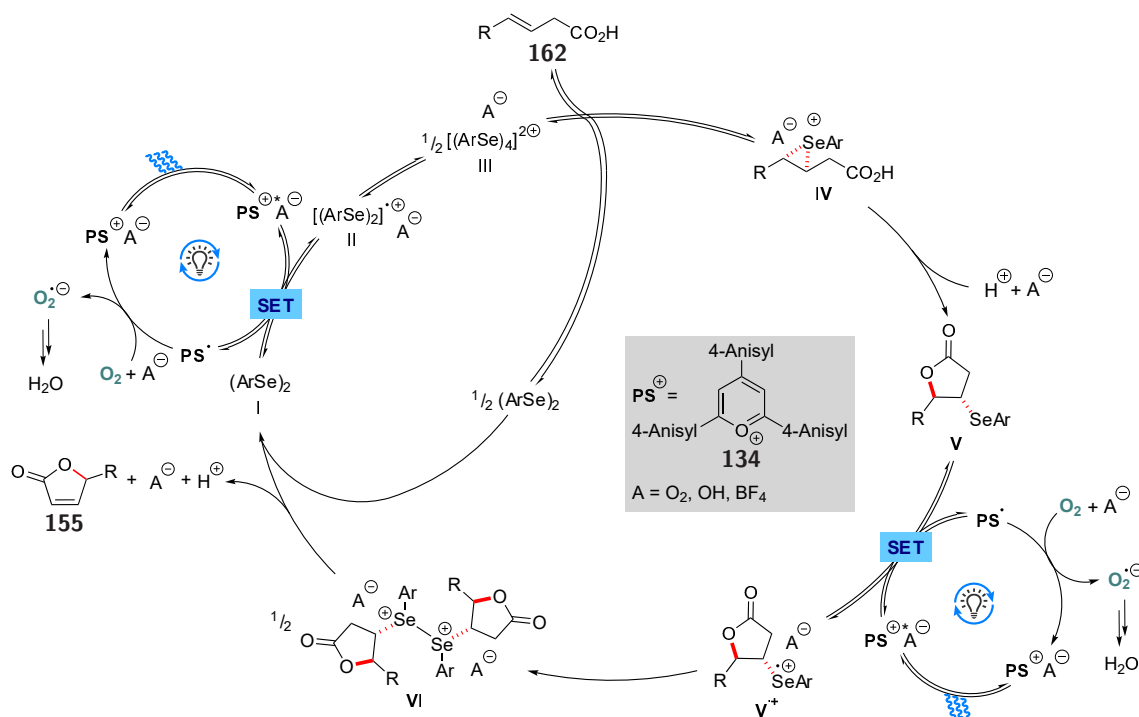
Unter Verwendung eines Katalysatorsystems bestehend aus $(\text{PhSe})_2$ und dem Pyryliumsalz **134** konnten diverse Olefine in guten bis exzellenten Ausbeuten in die allylischen Ester **151** überführt werden (Schema 4.1, links). Neben präfunktionalisierten Substraten, wurden auch unfunktionalisierte, interne Alkene unter den Reaktionsbedingungen toleriert, eine Substratklasse, die in vielen metallkatalysierten Umsetzungen aufgrund der Isomerisierung interner Doppelbindungen problematisch ist.^[7] Durch die Anwendung der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse konnte somit eine breit anwendbare, intermolekulare Alkenfunktionalisierung mit exogenen Nukleophilen realisiert werden. Die entwickelte Methodik ließ sich ebenfalls auf die intramolekulare Veresterung zur Synthese fünf- und sechsgliedriger Laktone erweitern.^[320] Unter leicht modifizierten Bedingungen konnten diverse β,γ - und γ,δ -ungesättigte Carbonsäuren in einer 5-*endo*- bzw. 6-*exo*-Zyklisierung in die entsprechenden Laktone **155** und **169** überführt werden (Schema 4.1, rechts). Zusätzlich konnte die O_2 -Konzentration in der Gasphase ohne Verlust der katalytischen Aktivität auf 6 Vol.-% gesenkt werden, was vor dem Hintergrund sicherheitsrelevanter Aspekte besonders im Hinblick auf industrielle Anwendungen von großem Interesse ist.



Schema 4.1: Inter- und intramolekulare Acyloxylierung der Alkene **145** und **162** mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse.

Neben den synthetischen Studien wurde dem Mechanismus der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse große Aufmerksamkeit gewidmet. In Kooperation mit Frau Prof. Dr. Christina M. Thiele (Technische Universität Darmstadt), Herrn Prof. Dr. Konrad Koszinowski (Georg-August-Universität Göttingen), Frau Prof. Dr. Julia Rehbein (Universität Regensburg) und Frau Prof. Dr. Inke Siewert (Georg-August-Universität Göttingen) konnte die duale Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse am Beispiel der Laktonisierung intensiv mechanistisch analysiert werden. Dabei kamen verschiedene Analysemethoden zum Einsatz, was die Beleuchtung der zugrundeliegenden Elementarschritte aus verschiedenen Blickwinkeln ermöglichte.^[320] Im Rahmen der mechanistischen Untersuchungen konnte zum einen bestätigt werden, dass O_2 , entsprechend des postulierten Szenarios, als 4-e^- -Akzeptor fungiert und als Reduktionsprodukt H_2O freisetzt. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die Freisetzung des Produkts aus dem Intermediat **V** nicht wie bislang vermutet durch die Übertragung eines Selenoelektrophils initiiert wird, sondern die direkte Oxidation des Intermediats durch den Photokatalysator gefolgt von einem Dimerisierungsschritt die Produktfreisetzung auslöst (Schema 4.2). Kinetische Studien per *in situ*-NMR-Spektroskopie unter gleichzeitiger Bestrahlung der Probe ergaben darüber hinaus, dass sowohl der angeregte Photokatalysator als auch das Intermediat **V** am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind, weshalb ein langsamer Elektronentransfer vom Intermediat auf den angeregten Photosensibilisator als geschwindigkeitsbestimmend angenommen wird.^[320] Die genauere Analyse dieses Oxidationsschritts mittels Massenspektrometrie legte die Dimerisierung der resultierenden Radikalkationen $\text{V}^{\bullet+}$ zu dem Dikation **VI** nahe. Zusätzlich wurden, analog zu den mechanistischen Untersuchungen im Rahmen der Indolsynthesen, oligomere Selenoniumspezies infolge der Einelektronenoxidation von Diseleniden beobachtet, was

deren potentielle Bedeutung für die Selen- π -Säure-Katalyse unterstreicht. Es wird vermutet, dass diese oligomeren Selenoniumspezies für die Übertragung einer ArSe-Gruppe auf das Alken und somit für die Bildung des mechanistisch zentralen Seleniraniumions **IV** mitverantwortlich sind. Genauere Erkenntnisse über die ablaufenden Prozesse nach erfolgter Oxidation des Diselenids und Selenofunktionalisierungsintermediats wurden im Rahmen intensiver Untersuchungen beider Redoxereignisse mittels Zyklovoltammetrie erhalten.^[358] Diese Experimente zeigten, dass es infolge beider Einelektronenoxidationsprozesse höchstwahrscheinlich zur Bildung der dikationischen Dimere **III** und **VI** kommt, die für die Alkenaktivierung (**III**) bzw. die Produktfreisetzung (**VI**) verantwortlich sind. Das Auftreten analoger dikationischer Spezies wurde im Rahmen der Einelektronenoxidation verschiedener Diaryldisulfide^[230] sowie Dialkyldiselenide und -telluride berichtet.^[362,363] Die Einbeziehung der Ergebnisse aller durchgeführten mechanistischen Experimente ermöglichte das Postulat des in Schema 4.2 dargestellten Reaktionsmechanismus, basierend auf experimentellen Befunden.



Schema 4.2: Postulat des Reaktionsmechanismus der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse unter Einbeziehung aller mechanistischen Untersuchungen.^[320]

Zusätzlich zu den mechanistischen Studien wurde mittels CV der Einfluss der Substituenten am Arylteil und am Substrat auf die Redoxpotentiale der beteiligten Selenpezies näher untersucht. Im Rahmen dieser Studien konnte eine starke Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften der Arylsubstituenten festgestellt werden, wohingegen die Art des Substrats kaum Einfluss auf das Redoxpotential der Selenpezies hatte (Abbildung 4.1). Diese Ergebnisse liefern die Grundlage für die genauere Abstimmung der Redoxpotentiale von Diselenid und Photokatalysator aufeinander und bilden die Basis für den Einsatz leichter oxidierbarer Substrate und Nukleophile in zukünftigen Umsetzungen. Darüber hinaus erlauben sie eine Einschätzung der auftretenden Redoxpotentiale in neuen Umsetzungen und ermöglichen somit die gezielte Wahl geeigneter Katalysatoren. Neben den mechanistischen Studien konnte ebenfalls die anodische, Selen- π -Säure-katalysierte Zyklisierung des

4 Zusammenfassung und Ausblick

Tosylamids **198** zum Pyrrolidin **199** in 64% isolierter Ausbeute realisiert werden.^[358] Dies stellt eine wichtige Weiterentwicklung der Methodik dar, da die Zyklisierung analoger Tosylamide unter photochemischen Bedingungen aufgrund der Oxidation des Substrats durch den stark oxidierenden Photokatalysator **134** nicht erfolgreich war.

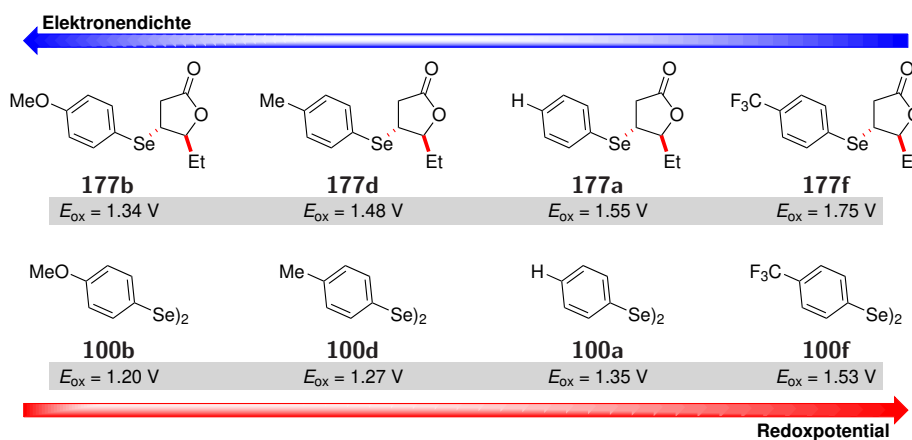
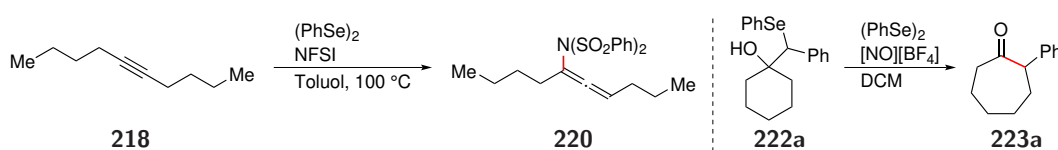


Abbildung 4.1: Übersicht über die Redoxpotentiale einiger repräsentativer Selenpezies und über die Abhängigkeit von der Substitution des Aromaten; alle Potentiale sind gegen SCE angegeben.^[358]

Basierend auf den ermittelten Redoxpotentialen und unterstützt durch STERN-VOLMER-Analysen konnte mit dem Acridiniumsalz **215** ein neuer, mit der Selen- π -Säure-Katalyse kompatibler Photokatalysator identifiziert werden. Dies war erforderlich, da sich das Pyryliumsalz **134** als wenig resistent gegenüber stark nukleophilen Bedingungen herausstellte, was den Einsatz harter Nucleophile, wie zum Beispiel Fluorid, Azid oder Cyanid, verhinderte. Zum Abschluss der Arbeit wurden Pilotexperimente zur Erweiterung der etablierten Selen- π -Säure-katalysierten Umsetzungen und der damit verbundenen Redoxchemie auf neue Substrate und Synthesprobleme durchgeführt. Im Rahmen dieser Versuche wurden erste positive Ergebnisse bezüglich des Einsatzes von Alkinen als Substrate selenkatalysierter Olefinfunktionalisierungen erhalten. Darüber hinaus konnte die selenvermittelte Ringexpansion mittels einer Semipinakolumlagerung, ausgelöst durch die Eielektronenoxidation des β -Hydroxyselenids **222a**, realisiert werden.



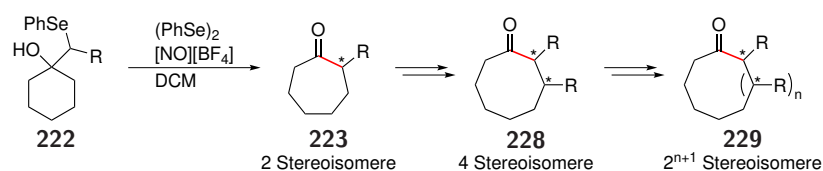
Schema 4.3: Pilotexperimente zur Erweiterung der Selen- π -Säure-Katalyse und Selen-Redoxchemie auf neue Substrate und Umsetzungen.^[320]

Aufbauend auf den erhaltenen Ergebnissen, steht die Weiterentwicklung der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse im Zentrum zukünftiger Arbeiten. Intermolekulare Phosphatierungen^[317] und intramolekulare Etherifizierungen^[411] konnten unter Anwendung dieses Katalysekonzepts bereits realisiert werden, was die Übertragbarkeit der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse auf andere exogene Nucleophile belegt. Darüber hinaus ist besonders die Etablierung der Methodik im Bereich inter- und intramolekularer C–N-, C–S- und C–Hal-Bindungsknüpfungen von großem Interesse, um die Anwendbarkeit im Kontext komplexerer Synthesprobleme zu erweitern. Ein erstes

Beispiel, bei dem die entwickelte duale Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse erfolgreich im Rahmen der Naturstoffsynthese eingesetzt werden konnte, wurde 2017 von STARK, BREDER und CHRISTMANN im Kontext der Totalsynthese von (+)-Greek tobacco lactone berichtet.^[412] In diesem Zusammenhang stellte sich die selenbasierte Katalysestrategie in einem Schlüsselschritt der Syntheseroute als metallbasierten Verfahren überlegen heraus. Dieses Ergebnis deutet auf das Anwendungspotential der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse im Bereich der Totalsynthese hin, das in zukünftigen Studien noch weiter untersucht werden wird.

Neben der oxidativen Knüpfung von C–N-, C–S- und C–Hal-Bindungen, steht auch die Verwendung harter Nucleophile im Fokus weiterer Entwicklungen. Vor dem Hintergrund der gegenüber PyrOMe (**134**) deutlich gesteigerten Stabilität des Katalysators **215** unter stark nucleophilen Bedingungen, wird dieser Photokatalysator vermutlich von großer Bedeutung sein für die Entwicklung allylischer Fluorierungen, Azidierungen und Cyanierungen mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen scheint zusätzlich das Verhältnis zwischen protoniertem und anionischem Nucleophil eine große Rolle zu spielen. Um dieses Gleichgewicht zu steuern, erscheint der Einsatz stark saurer und nicht nucleophiler Additive, wie zum Beispiel Sulfonsäuren, vielversprechend. Im Rahmen der intermolekularen Acyloxylierung wurde gezeigt, dass stark saure Bedingungen toleriert werden.^[307] Ähnliche Ergebnisse wurden von DENMARK *et al.* erhalten.^[112]

Zur Etablierung der selenabhängigen Ringexpansion mittels Semipinakolumlagerung sind noch viele weitere Schritte notwendig. Ein großes Problem in diesem Zusammenhang stellt die Synthese des Selenoacetals **227** dar. Die Darstellung von Verbindung **227** war schwer reproduzierbar und lieferte stark variierende Ergebnisse. Darüber hinaus weisen nur alkyl- oder arylsubstituierte Acetale eine moderate Stabilität auf. Die Synthese der analogen Ketale ist aufgrund ihrer geringen Stabilität sehr schwierig und nur für wenige Beispiele bekannt.^[409] Diese Probleme machen eine alternative Synthesestrategie zur Darstellung der β -Hydroxyselenide **222**, bevorzugt ausgehend von dem analogen Arylselenid, notwendig. Ein weiteres Problem bei der Entwicklung stellen stereochemische Aspekte der Umsetzung dar (Schema 4.4). Die Generierung eines neuen Stereozentrums pro Umlagerungsschritt macht die Kontrolle der Konfiguration des Zentrums obligatorisch, um die Entwicklung eines nützlichen, iterativen Ringexpansionsprozesses zu ermöglichen. Der kritische Reaktionsschritt in diesem Kontext ist vermutlich die Addition des Selenids an das Keton, da die nachfolgende Umlagerung höchstwahrscheinlich stereospezifisch abläuft. Analoge enantioselektive Additionsreaktionen wurden von NAKAMURA und Mitarbeitern berichtet, jedoch waren die Substratbreite sehr begrenzt und die erzielten Enantiomeren- und Diastereomerenüberschüsse oft nur mäßig,^[410] weshalb die Addition in Bezug auf Substratbreite und Enantioselektivität weiterentwickelt werden muss.



Schema 4.4: Exponentielle Zunahme der Anzahl möglicher Stereoisomere bei der iterativen Semipinakolumlagerung des Selenoalkohols **222**.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ein weiteres wichtiges Feld für die Weiterentwicklung der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse stellt der Einsatz von Alkinen als Substrate dar. Die im Rahmen der Pilotexperimente erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass es prinzipiell möglich ist Alkine unter den photochemischen Bedingungen zu funktionalisieren. Eine große Rolle in diesem Zusammenhang wird vermutlich die Reaktionstemperatur spielen, da die Eliminierung der Seleneinheit aus vinyli-scher Position unter Bildung des Allens vermutlich schwierig ist. Um genauere Kenntnis über günstige Reaktionsbedingungen zum erfolgreichen Ablaufen dieser Prozesse zu erlangen, wird es wichtig sein, die einzelnen Teilschritte, die Selenofunktionalisierung von Alkinen und die anschließende oxidative Allenfreisetzung, gesondert voneinander unter stöchiometrischen Bedingungen zu studieren. Bei erfolgreicher Übertragung der stöchiometrischen Reaktionsbedingungen auf eine katalytische Version stehen vielfältige Derivatisierungsmöglichkeiten zur Auswahl. Neben der Darstellung unterschiedlich funktionalisierter Allene sind dies vor allem die En-In-Zyklisierung unter Einbau eines zusätzlichen exogenen Nukleophils und die inter- oder intramolekulare Difunktionalisierung unter Bildung tetrasubstituierter Alkene.

5 Experimentalteil

5.1 Materialien und Methoden

5.1.1 Präparative Methoden

Reaktionen mit Feuchtigkeits- und/oder Oxidationsempfindlichen Substraten oder Produkte wurden unter Anwendung der SCHLENCK-Technik in einer Inertgasosphäre durchgeführt. Als Inertgas diente über Blaugel getrocknetes Argon. Alle unter Inertbedingungen eingesetzten Reaktionsgefäße wurden vor Gebrauch dreimal unter Vakuum ausgeheizt und mit Argon gespült. Für Tieftemperaturreaktionen wurde eine für die jeweilige Temperatur geeignete Kältemischung verwendet (Aceton/flüssiger Stickstoff, *iso*-Propanol/Trockeneis, Wasser/Eis). Für Tieftemperaturreaktionen mit langer Reaktionszeit wurde ein Kryostat verwendet.

5.1.2 Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Edukte und Reagenzien wurden von den Firmen *ABCR, Acros Organics, Alfa Aesar, Sigma Aldrich, Fisher Scientific, TCI, ChemPUR und VWR* in der Qualität *zur Synthese* bezogen und, sofern nicht anders vermerkt, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Trockene Lösungsmittel für Schutzgasreaktionen wurden einem *MB SPS-800 Solvent Purification System* der Firma *MBraun* entnommen (Toluol, Et₂O, THF, DCM, DMF) oder über einem geeigneten Trocknungsmittel destilliert und anschließend unter einer Argonatmosphäre über Molekularsieb gelagert. Lösungsmittel für Reaktionen, die nicht unter einer Argonatmosphäre abliefen, wurden in der Qualität *zur Analyse* ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Lösungsmittel für säulenchromatographische Trennungen wurden in technischer Qualität bezogen und vor der Benutzung destilliert.

5.1.3 Analysemethoden

Der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie und NMR-Spektroskopie verfolgt. Zur dünn-schichtchromatographischen Analyse wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumplatten des Typs *Alugram[®] Sil G/UV254* der Firma *Macherey-Nagel* verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm bzw. 360 nm und/oder durch Anfärben mithilfe einer Kaliumpermanganat- oder Anisaldehydlösung.

Die Aufreinigung von Substanzgemischen erfolgte, je nach Verbindung, durch Destillation oder Säulenchromatographie. Säulenchromatographische Trennungen wurden unter Verwendung von Kieselgel des Typs *Silica 60* der Firma *Merck* mit einer Korngröße von 0.063-0.200 mm (70-230 Mesh ASTM) durchgeführt. Ausbeuten beziehen sich, sofern nicht anders vermerkt, auf isolierte Substanzen mit einer Sauberkeit $\geq 95\%$ (basierend auf ¹H-NMR-Spektren).

Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät *Melting Point Meter M5000* der Firma *Krüss Optronic* ermittelt.

5 Experimentalteil

IR-Spektren fester und flüssiger Proben wurden als Dünnschicht mit den Geräten *FT-IR Alpha* der Firma *Bruker*, sowie *FT/IR-4600LE* der Firma *JASCO*, jeweils mit einem *ATR*-Probenmodul, gemessen. Spektren wurden in einem Wellenzahlbereich von 375-4000 cm^{-1} aufgenommen.

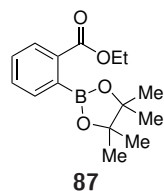
NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders vermerkt, an den Geräten *Unity-300* und *AMX 300* (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz), *Inova 400* (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz, ^{77}Se : 76 MHz) und *Inova 500* (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 126 MHz, ^{77}Se : 95 MHz) der Firma *Varian* aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind in Werten der δ -Skala angegeben. Als Standard diente das Lösungsmittel. Signalmultiplizitäten sind als Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Quintett (quint), Sextett (sext) oder Multiplett (m) angegeben.

Die Aufnahme von Massenspektren erfolgte, sofern nicht anders vermerkt, mit den Geräten *microTOF* und *APEX IV 7T FTICR* der Firma *Bruker Daltonics*, sowie *AccuTOF* der Firma *Jeol*. Als Ionisationstechniken wurden die Elektronenstoß-Ionisation (EI) und die Elektrospray-Ionisation (ESI) eingesetzt. Für ESI⁻-Messungen wurden die Substanzen in MeOH gelöst, für ESI⁺-Messungen in MeOH + 0.1% Ameisensäure.

5.2 Selenkatalysierte intramolekulare Aminierung zur Synthese von Indolen

5.2.1 Voruntersuchungen

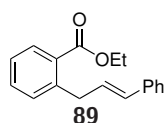
Verbindung 87^[413]



Eine Lsg. von (2-(Ethoxycarbonyl)phenyl)boronsäure (1.00 g, 5.15 mmol, 1.00 Äq.) und Pinakol (609 mg, 5.15 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (10 mL) wird unter Wasserabscheidung 24 h bei 150 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 9:1). Die Zielverbindung wird als gelber Feststoff (1.19 g, 4.29 mmol, 83%) erhalten.

DC: $R_f = 0.56$ (*n*-Pentan/EtOAc, 9:1); **Smp.:** 68 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2982, 1704, 1340, 1281, 1141, 1060, 856, 755, 655 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.36 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 1.40 (s, 12 H), 4.36 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 7.38 (ddd, $J = 7.8, 5.3, 3.5$ Hz, 1 H), 7.46-7.49 (m, 2 H), 7.91 (dt, $J = 7.8, 0.9$ Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.4, 24.9, 61.2, 83.9, 128.4, 128.5, 128.7, 131.6, 132.0, 133.4, 167.9; **HR-MS** (ESI): [C₁₅H₂₁O₄B]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 277.1610; ber.: 277.1608.

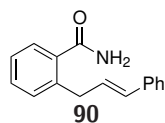
Verbindung 89^[194]



Zu einer entgasten Lsg. von Cinnamylacetat (**88**) (74.0 mg, 420 μmol , 1.00 Äq.), PdCl₂ (3.7 mg, 21 μmol , 0.05 Äq.) und Tri-(2-furyl)phosphin (9.8 mg, 42 μmol , 0.10 Äq.) in MeOH (3 mL) wird eine Lsg. von KF (61.0 mg, 1.05 mmol, 2.50 Äq.) und Boronsäureester **87** (150 mg, 540 μmol , 1.30 Äq.) in MeOH (2 mL) gegeben und die resultierende Mischung wird 24 h bei 23 °C gerührt. Ges. wässr. NaCl-Lsg.

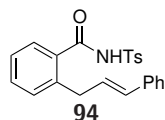
(5 mL) wird zugegeben und die Mischung wird mit Et₂O (3 \times 5 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. NaCl-Lsg. (10 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 50:1). Die Zielverbindung wird als farbloses Öl (86.1 mg, 319 μmol , 76%) erhalten.

DC: $R_f = 0.38$ (*n*-Pentan/DCM, 3:2); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3026, 2981, 1713, 1253, 1129, 1079, 965, 739, 691 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.37 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 3.76-3.95 (m, 2 H), 4.35 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 6.34-6.44 (m, 2 H), 7.17 (m, 1 H), 7.22-7.29 (m, 3 H), 7.29-7.34 (m, 3 H), 7.43 (td, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1 H), 7.88 (dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.4, 37.6, 60.9, 126.0, 126.1, 126.9, 128.3, 129.2, 130.0, 130.4, 130.8, 130.9, 131.9, 137.5, 141.4, 167.5; **HR-MS** (ESI): [C₁₈H₁₈O₂]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 267.1381; ber.: 267.1380.

Verbindung 90^[198]

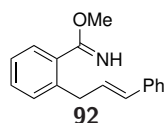
Zu einer Suspension von NH_4Cl (214 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Benzol (4 mL) wird AlMe_3 (2 M in Toluol, 2.0 mL, 288 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und die Mischung wird bis zum Ende der Gasentwicklung bei Raumtemperatur gerührt. 0.9 mL dieser Stammlösung werden zu einer Lsg. des Esters **89** (53.0 mg, 200 μmol , 1.00 Äq.) in Benzol (2 mL) gegeben und die Mischung wird 12 h bei 100 °C gerührt. Bei 0 °C wird 5%ige wässr. HCl (3 mL) zugefügt und die Mischung wird mit EtOAc (3 \times 3 mL) extrahiert. Die org. Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 7:3). Die Zielverbindung wird als weißer Feststoff (22 mg, 93 μmol , 47%) erhalten.

DC: $R_f = 0.15$ (*n*-Pentan/EtOAc, 7:3); **Smp.:** 143-146 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3373, 3184, 3024, 1640, 1622, 1392, 965, 765, 740, 665, 636 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.69-3.82 (m, 2 H), 5.85 (s, 1 H), 5.94 (s, 1 H), 6.31-6.44 (m, 2 H), 7.18 (m, 1 H), 7.23-7.28 (m, 3 H), 7.29-7.33 (m, 3 H), 7.38 (td, $J = 7.5, 1.4 \text{ Hz}$, 1 H), 7.48 (dd, $J = 7.6, 1.4 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 36.7, 126.0, 126.2, 126.3, 127.1, 127.3, 128.4, 129.1, 130.5, 130.6, 131.2, 135.1, 137.2, 138.1, 171.7; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 238.1232; ber.: 238.1226.

Verbindung 94^[199]

Zu einer Suspension von NaH (60% in Mineralöl, 32.0 mg, 790 μmol , 1.50 Äq.) in trockenem THF (5 mL) unter einer Argonatmosphäre wird das Benzamid **90** (125 mg, 527 μmol , 1.00 Äq.) gegeben und die Mischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. *p*-TsCl (201 mg, 1.05 mmol, 2.00 Äq.) wird zugegeben und die Reaktionslösung wird 16 h bei 70 °C gerührt. Die Mischung wird mit H_2O (5 mL) verdünnt und mit EtOAc (3 \times 5 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc/AcOH, 7:3:0.1). Die Zielverbindung wird als gelber Feststoff (98.2 mg, 250 μmol , 47%) erhalten.

DC: $R_f = 0.55$ (*n*-Pentan/EtOAc/AcOH, 7:3:0.1); **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.42 (s, 3 H), 3.62 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 2 H), 6.09-6.36 (m, 2 H), 7.11-7.38 (m, 9 H), 7.38-7.51 (m, 2 H), 7.99 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H), 8.52 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.7, 36.5, 126.1, 126.5, 127.2, 127.7, 128.3, 128.4, 128.4, 129.5, 131.0, 131.5, 131.9, 132.2, 135.4, 137.0, 139.5, 145.0, 166.0; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 392.1304; ber.: 392.1315.

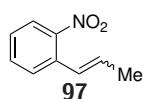
Verbindung 92

Zu einer Lsg. des Benzamids **90** (125 mg, 527 μmol , 1.00 Äq.) in trockenem DCM (5 mL) unter einer Argonatmosphäre wird $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ (93.0 mg, 632 μmol , 1.20 Äq.) gegeben und die resultierende Lsg. wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit DCM (5 mL) verdünnt und mit 1 M NaOH (3 \times 5 mL)

gewaschen. Die wässr. Phase wird mit DCM (5 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 7:3). Die Zielverbindung wird als farbloses Öl (83.3 mg, 330 μmol , 63%) erhalten.

DC: $R_f = 0.36$ (*n*-Pentan/EtOAc, 7:3); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3324, 3024, 2944, 1637, 1435, 1342, 1164, 1100, 1068, 941, 738, 691 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.54-3.63 (m, 2 H), 3.90 (s, 3 H), 6.30 (dt, $J = 15.8, 6.4 \text{ Hz}$, 1 H), 6.39 (dt, $J = 15.8, 1.3 \text{ Hz}$, 1 H), 7.14-7.54 (m, 10 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 37.1, 53.4, 126.0, 126.4, 127.1, 127.7, 128.4, 128.7, 129.8, 130.1, 131.3, 135.3, 137.0, 137.2; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 252.1390; ber.: 252.1383.

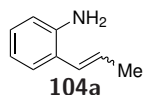
Verbindung 97^[414]



Zu einer Suspension von Ethyltriphenylphosphoniumbromid (21.1 g, 59.6 mmol, 1.80 Äq.) in trockenem THF (150 mL) unter einer Argonatmosphäre wird bei 0 °C *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 30.4 mL, 4.87 g, 76.1 mmol, 2.30 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird 2 h bei 0 °C gerührt. Eine Lsg. von 2-Nitrobenzaldehyd (**96**) (5.00 g, 33.1 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (50 mL) wird zugetropft. Die Lsg. wird weitere 2 h bei 0 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Ges. wässr. NH_4Cl -Lsg. (100 mL) wird hinzugefügt und die Phasen werden getrennt. Die wässr. Phase wird mit Et_2O ($3 \times 100 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rückstands an Kieselgel (*n*-Pentan) ergibt die Zielverbindung als gelbe Flüssigkeit (2.22 g, 13.6 mmol, 41%, $E/Z = 1.4:1$).

DC: $R_f = 0.16$ (*n*-Pentan); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2915, 1517, 1342, 960, 856, 784, 734, 699 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): *E*-Isomer: δ (ppm) = 1.92 (dd, $J = 6.7, 1.8 \text{ Hz}$, 3 H), 6.23 (dq, $J = 15.6, 6.7 \text{ Hz}$, 1 H), 6.83 (m, 1 H), 7.31 (ddd, $J = 8.4, 7.2, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 7.49 (dddd, $J = 7.9, 7.2, 1.3, 0.6 \text{ Hz}$, 1 H), 7.54 (m, 1 H), 7.84 (ddd, $J = 8.4, 1.3, 0.4 \text{ Hz}$, 1 H); *Z*-Isomer: δ (ppm) = 1.70 (dd, $J = 7.1, 1.8 \text{ Hz}$, 3 H), 5.92 (dq, $J = 11.5, 7.1 \text{ Hz}$, 1 H), 6.69 (m, 1 H), 7.34-7.41 (m, 2 H), 7.54 (m, 1 H), 7.97 (ddd, $J = 8.2, 1.4, 0.5 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.3, 18.8, 124.3, 124.5, 126.0, 126.1, 127.3, 127.6, 128.3, 128.9, 131.5, 131.9, 132.5, 132.6, 132.8, 133.3; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_9\text{H}_9\text{NaNO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 186.0516; ber.: 186.0525.

Verbindung 104a^[200]



Zu einer Lsg. des Nitrostyrols **97** (2.10 g, 12.9 mmol, 1.00 Äq.) in EtOH/AcOH (1:1, 50 mL) wird Eisenpulver (2.87 g, 51.5 mmol, 4.00 Äq.) gegeben und die resultierende Suspension wird 3 h bei 100 °C gerührt. Die Mischung wird mit EtOAc (100 mL) verdünnt und mit ges. wässr. NaHCO_3 -Lsg. ($3 \times 50 \text{ mL}$) gewaschen. Die org. Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rückstands an Kieselgel (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1) ergibt die Zielverbindung als gelbe Flüssigkeit (1.56 g, 11.7 mmol, 91%, $E/Z = 1.4:1$).

DC: $R_f = 0.21$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3372, 3020, 2912, 1615, 1489, 1454,$

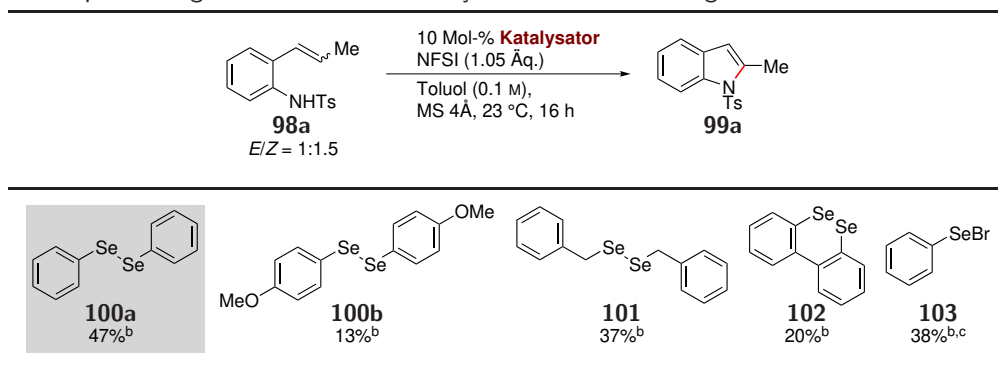
5 Experimentalteil

966, 745 cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.73 (dq, $J = 7.0, 1.8$ Hz, 1.25 H, *Z*-Isomer), 1.89 (dq, $J = 6.6, 1.7$ Hz, 1.75 Hz, *E*-Isomer), 3.67 (2 H), 5.87 (dq, $J = 11.3, 7.0$ Hz, 0.42 H, *Z*-Isomer), 6.07 (dq, $J = 15.6, 6.6$ Hz, 0.58 H, *E*-Isomer), 6.30 (dq, $J = 11.3, 1.8$ Hz, 0.42 H, *Z*-Isomer), 6.40 (dq, $J = 15.6, 1.8$ Hz, 0.58 H, *E*-Isomer), 6.65 (dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, 0.58 H, *E*-Isomer), 6.67-6.76 (m, 1.31 H), 6.98-7.09 (m, 1.25 H), 7.19 (dd, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 0.58 H, *E*-Isomer); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.6, 19.0, 115.1, 115.8, 117.9, 118.8, 122.9, 124.4, 125.8, 126.5, 127.2, 127.7, 127.7, 127.8, 128.7, 129.7, 143.1, 143.8; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 134.0967; ber.: 134.0970.

5.2.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Zu einer Lösung des Tosylanilids **98a** (50.0 mg, 174 μmol , 1.00 Äq.) im entsprechenden Lösungsmittel werden unter einer Argonatmosphäre MS 4 Å (Spatelspitze), $(\text{PhSe})_2$ und NFSI (57.6 mg, 183 μmol , 1.05 Äq.) hinzugegeben. Die resultierende Mischung wird bei der gewünschten Temperatur 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und die Ausbeute wird per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt mit 4-Bromanisol als interner Standard.^[1]

Tabelle 5.1: Optimierung des verwendeten Katalysators bei der Bildung der Indole **99**.^a



^a170 μmol des Edukts **98a** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie mit 4-Bromanisol als internem Standard; ^c20 Mol-% wurden verwendet.

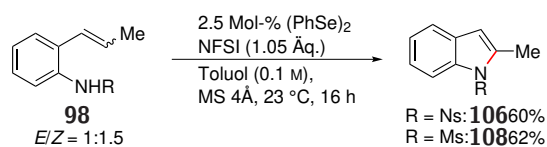
Tabelle 5.2: Optimierung des verwendeten Lösungsmittel für die selenkatalysierte Indolbildung ausgehend von dem Tosylamid **98a**.^a

10 Mol-% (PhSe)₂
NFSI (1.05 Äq.)
Lösungsmittel (0.1 M),
MS 4Å, 23 °C, 16 h

98a $E/Z = 1:1.5$ → **99a**

Eintrag	Lösungsmittel	Ausbeute [%] ^b
1	Toluol	47
2	Benzol	46
3	DCM	43
4	THF	14
5	Et ₂ O	12
6	1,4-Dioxan	11
7	MeNO ₂	10
8	MeCN	9
9	<i>n</i> -Hexan	17
10	MeOH	k.R.
11	DMF	k.R.
12	DMSO	k.R.

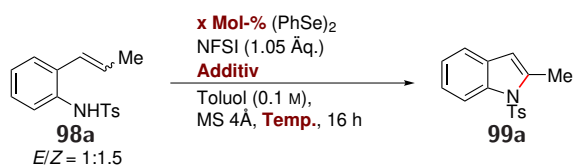
^a170 µmol des Edukts **98a** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels ¹H-NMR Spektroskopie mit 4-Bromanisol als internem Standard.



(5.1)

5.2 Selenkatalysierte intramolekulare Aminierung zur Synthese von Indolen

Tabelle 5.3: Optimierung der Reaktionstemperatur, der Katalysatorbeladung und der Verwendung von Additiven bei der Synthese der Indole **99**.^a



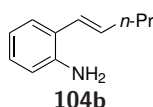
Eintrag	Katalysatorbeladung [x Mol-%]	Temperatur [°C]	Additiv (Äq.)	Ausbeute [%] ^b
1	10	23	—	47
2 ^c	10	23	—	20
3 ^{c,d}	10	23	—	13
4	10	0	—	13
5	10	40	—	54
6	10	100	—	61
7	20	100	—	61
8	5+5	100	—	70
9	5	100	—	66
10	2.5	100	—	71
11	1	100	—	56
12	—	100	—	Spuren
13 ^e	5	100	—	63
14 ^e	2.5	100	—	65
15	2.5	100	2,6-Di- <i>t</i> -butylpyridin (1.0)	46
16	2.5	100	AcOH (1.0)	60
17 ^f	2.5	100	—	29
18 ^g	2.5	100	—	18

^a170 μmol des Edukts **98a** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie mit 4-Bromanisol als internem Standard; ^can Luft; ^dungetrocknetes Toluol wurde verwendet; ^ePhSeBr wurde als Katalysator verwendet; ^fKonzentration war 0.3 M; ^gKonzentration war 0.5 M.

5.2.3 Synthese der Aniline 104 und Aminopyridine 117^[1]

Allgemeine Vorschrift A:^[210] Zu einer entgasten Lsg. des Bromanilins **112**, K₂CO₃ (553 mg, 4.00 mmol, 4.00 Äq.) und Pd(PPh₃)₄ (116 mg, 100 µmol, 0.10 Äq.) in Toluol/EtOH/H₂O (5:2:1, 20 mL) wird unter einer Argonatmosphäre die Boronsäure **113** gegeben (1.50 Äq.) und die resultierende Mischung wird 16 h bei 100 °C gerührt. H₂O und DCM werden hinzugefügt und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wird mit DCM (3 x) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstands an Kieselgel erhalten.

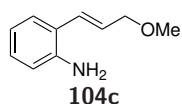
Verbindung 104b



Allgemeine Vorschrift A: 2-Bromanilin (172 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Pent-1-en-1-ylboronsäure (171 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), gelbe Flüssigkeit, Ausbeute: 131 mg, 812 µmol, 81%.

DC: $R_f = 0.32$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3372, 3023, 2957, 2927, 2870, 1616, 1490, 1455, 1293, 1261, 1157, 968, 745 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.00 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H), 1.54 (qt, $J = 7.3, 7.3 \text{ Hz}$, 2 H), 2.24 (tdd, $J = 7.3, 7.0, 1.6 \text{ Hz}$, 2 H), 3.73 (s, 3 H), 6.11 (dt, $J = 15.6, 7.0 \text{ Hz}$, 1 H), 6.43 (dtd, $J = 15.6, 1.6, 0.7 \text{ Hz}$, 1 H), 6.69 (ddd, $J = 7.8, 1.2, 0.5 \text{ Hz}$, 1 H), 6.78 (dddd, $J = 7.6, 7.5, 1.2, 0.7 \text{ Hz}$, 1 H), 7.07 (ddd, $J = 7.8, 7.6, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 7.26 (ddd, $J = 7.5, 1.6, 0.5 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.7, 22.6, 35.5, 115.8, 118.9, 124.4, 125.4, 127.3, 127.8, 133.1, 143.3; **HR-MS** (ESI): [C₁₁H₁₆N]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 162.1281; ber.: 162.1277.

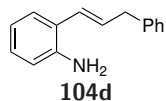
Verbindung 104c



Allgemeine Vorschrift A: 2-Bromanilin (172 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-2-(3-Methoxyprop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (297 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), gelbe Flüssigkeit, Ausbeute: 163 mg, 999 µmol, 99%.

DC: $R_f = 0.11$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3355, 2927, 2822, 1621, 1491, 1456, 1308, 1114, 1084, 971, 749 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.39 (s, 3 H), 3.74 (s, 2 H), 4.09 (dd, $J = 5.9, 1.5 \text{ Hz}$, 2 H), 6.15 (dt, $J = 15.8, 5.9 \text{ Hz}$, 1 H), 6.63-6.68 (m, 2 H), 6.74 (ddd, $J = 7.7, 7.3, 1.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.06 (ddd, $J = 7.9, 7.3, 1.3 \text{ Hz}$, 1 H), 7.26 (ddd, $J = 7.7, 1.3, 0.5 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 57.9, 73.3, 116.0, 118.9, 123.0, 127.5, 127.6, 128.0, 128.6, 143.7; **HR-MS** (EI): [C₁₀H₁₃NO]⁺ ([M]⁺): gem.: 163.0995; ber.: 163.0997.

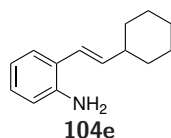
Verbindung 104d



Allgemeine Vorschrift A: 2-Bromanilin (172 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-(3-Phenylprop-1-en-1-yl)boronsäure (243 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), gelbe Flüssigkeit, Ausbeute: 153 mg, 731 μ mol, 73%.

DC: $R_f = 0.22$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3370, 3025, 1616, 1601, 1490, 1454, 1300, 1267, 968, 744, 695, 501, 462 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.57 (dd, $J = 6.9, 1.4 \text{ Hz}$, 2 H), 3.69 (s, 2 H), 6.23 (dd, $J = 5.6, 6.9 \text{ Hz}$, 1 H), 6.48 (dd, $J = 15.6, 1.4 \text{ Hz}$, 1 H), 6.64-6.79 (m, 2 H), 7.05 (ddd, $J = 7.9, 7.3, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 7.15 (m, 1 H), 7.19-7.28 (m, 3 H), 7.28-7.34 (m, 2H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 39.7, 115.9, 118.9, 126.1, 126.6, 127.3, 128.0, 128.4, 128.5, 129.2, 131.1, 140.1, 143.3; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 210.1286; ber.: 210.1277.

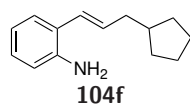
Verbindung 104e



Allgemeine Vorschrift A: 2-Bromanilin (172 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-(2-Cyclohexylvinyl)boronsäure (231 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), gelbe Flüssigkeit, Ausbeute: 201 mg, 998 μ mol, 99%.

DC: $R_f = 0.32$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3379, 2920, 2849, 1616, 1490, 1448, 1302, 1259, 968, 745 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.06-1.41 (m, 5 H), 1.55-1.87 (m, 5 H), 2.13 (m, 1 H), 3.68 (s, 2 H), 6.02 (dd, $J = 15.8, 7.0 \text{ Hz}$, 1 H), 6.35 (m, 1 H), 6.65 (ddd, $J = 7.8, 1.3, 0.4 \text{ Hz}$, 1 H), 6.73 (dddd, $J = 7.7, 7.5, 1.3, 0.5 \text{ Hz}$, 1 H), 7.03 (ddd, $J = 7.8, 7.5, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 7.22 (dddd, $J = 7.7, 1.6, 0.5, 0.4 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 26.0, 26.1, 33.1, 41.5, 115.8, 118.9, 122.6, 124.5, 127.3, 127.7, 139.0, 143.3; **HR-MS** (EI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}]^+$ ($[\text{M}]^+$): gem.: 201.1508; ber.: 201.1517.

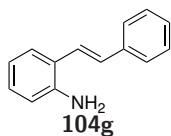
Verbindung 104f



Allgemeine Vorschrift A: 2-Bromanilin (172 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-2-(3-Cyclopentylprop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (354 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), gelbe Flüssigkeit, Ausbeute: 200 mg, 993 μ mol, 99%.

DC: $R_f = 0.29$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3378, 2946, 2864, 1616, 1490, 1454, 1303, 1262, 1157, 969, 745 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.13-1.28 (m, 2 H), 1.45-1.70 (m, 4 H), 1.72-1.85 (m, 2 H), 1.95 (ttt, $J = 7.4, 7.4, 7.3 \text{ Hz}$, 1 H), 2.23 (ddd, $J = 7.3, 7.1, 1.4 \text{ Hz}$, 2 H), 3.70 (s, 2 H), 6.08 (dt, $J = 15.6, 7.1 \text{ Hz}$, 1 H), 6.39 (m, 1 H), 6.66 (ddd, $J = 7.8, 1.2, 0.4 \text{ Hz}$, 1 H), 6.74 (dddd, $J = 7.8, 7.3, 1.2, 0.5 \text{ Hz}$, 1 H), 7.04 (dddd, $J = 7.8, 7.3, 1.6, 0.3 \text{ Hz}$, 1 H), 7.23 (dddd, $J = 7.8, 1.6, 0.5, 0.4 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 25.1, 32.3, 39.7, 40.0, 115.8, 118.8, 124.5, 125.6, 127.3, 127.8, 132.6, 143.2; **HR-MS** (EI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}]^+$ ($[\text{M}]^+$): gem.: 201.1520; ber.: 201.1517.

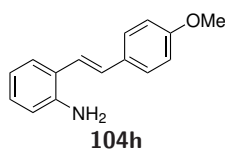
Verbindung 104g



Allgemeine Vorschrift A: 2-Bromanilin (172 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (222 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), gelber Feststoff, Ausbeute: 175 mg, 896 μ mol, 90%.

DC: $R_f = 0.32$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 90-92 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3356, 3026, 1594, 1487, 1456, 1254, 966, 744, 689, 500 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.76 (s, 2 H), 6.72 (dd, $J = 7.9, 1.2 \text{ Hz}$, 1 H), 6.83 (dd, $J = 7.5, 1.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.00 (d, $J = 16.1 \text{ Hz}$, 1 H), 7.12 (m, 1 H), 7.18 (d, $J = 16.1 \text{ Hz}$, 1 H), 7.29 (m, 1 H), 7.33-7.46 (m, 2 H), 7.49-7.57 (m, 3 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 116.2, 119.1, 123.8, 124.2, 126.4, 127.2, 127.5, 128.6, 128.6, 130.3, 137.6, 143.9; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 196.1125; ber.: 196.1121.

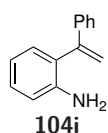
Verbindung 104h



Allgemeine Vorschrift A: 2-Bromanilin (172 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-(4-Methoxystyryl)boronsäure (267 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), gelber Feststoff, Ausbeute: 191 mg, 848 μ mol, 85%.

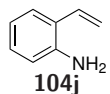
DC: $R_f = 0.19$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 115-118 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3436, 3360, 3008, 2956, 2835, 1602, 1510, 1457, 1302, 1279, 1249, 1175, 1031, 966, 830, 812, 749, 519 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.82 (s, 2 H), 3.86 (s, 3 H), 6.74 (dd, $J = 7.8, 1.2 \text{ Hz}$, 1 H), 6.83 (m, 1 H), 6.87-7.00 (m, 3 H), 7.06 (d, $J = 16.1 \text{ Hz}$, 1 H), 7.12 (ddd, $J = 7.8, 7.6, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 7.37-7.51 (m, 3 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 55.3, 114.1, 116.2, 119.2, 122.1, 124.2, 127.0, 127.5, 128.3, 129.9, 130.4, 143.7, 159.3; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 226.1228; ber.: 226.1226.

Verbindung 104i



Allgemeine Vorschrift A: 2-Bromanilin (172 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (1-Phenylvinyl)boronsäure (222 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), weißer Feststoff, Ausbeute: 158 mg, 807 μ mol, 81%.

DC: $R_f = 0.28$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 78-79 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3474, 3380, 3054, 1612, 1489, 1453, 1302, 910, 750, 705 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.49 (s, 2 H), 5.37 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 5.81 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 6.70 (ddd, $J = 7.9, 1.2, 0.5 \text{ Hz}$, 1 H), 6.80 (td, $J = 7.4, 1.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.08-7.21 (m, 2 H), 7.28-7.52 (m, 5 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 115.5, 116.1, 118.3, 126.3, 126.6, 127.3, 128.0, 128.5, 128.7, 130.8, 139.6, 143.9, 147.1; **HR-MS** (EI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}]^+$ ($[\text{M}]^+$): gem.: 194.0975; ber.: 194.0970.

Verbindung 104j**104j**

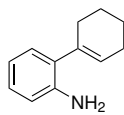
Allgemeine Vorschrift A: 2-Bromanilin (172 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), 4,4,5,5-Tetramethyl-2-vinyl-1,3,2-dioxaborolan (231 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), farblose Flüssigkeit, Ausbeute: 74.2 mg, 623 μ mol, 62%.

DC: $R_f = 0.17$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3363, 3028, 1625, 1490, 1454, 1303, 1257, 991, 908, 746 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.74 (s, 2 H), 5.32 (dd, $J = 11.0, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 5.63 (dd, $J = 17.4, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 6.64-6.85 (m, 3 H), 7.09 (m, 1 H), 7.29 (ddt, $J = 7.7, 1.6, 0.5 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 115.6, 116.0, 118.8, 124.0, 127.3, 128.7, 132.7, 143.6; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_8\text{H}_9\text{N}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 120.0808; ber.: 120.0808.

Verbindung 110^[211]**110**

Zu einer Lsg. von Hexamethyldisilazan (806 μ L, 629 mg, 3.90 mmol, 1.30 Äq.) in trockenem THF (7.5 mL) wird unter einer Argonatmosphäre bei -78°C *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.56 mL, 250 mg, 3.90 mmol, 1.30 Äq.) getropft und die Mischung wird 1 h bei -78°C gerührt. Die resultierende Lsg. von LiHMDS wird bei -78°C zu einer Lsg. von frisch destilliertem Cyclohexanon (310 μ L, 294 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (7.5 mL) getropft und die Mischung wird 1 h bei -78°C gerührt. Eine Lsg. von *N*-Phenylbis(trifluormethansulfonimid) (1.50 g, 4.20 mmol, 1.40 Äq.) in trockenem THF (15 mL) wird zugetropft. Die Lsg. wird über 4 h auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Ges. wässr. NH_4Cl -Lsg. (5 mL) wird hinzugefügt und die Lsg. mit H_2O (20 mL) verdünnt. Die Mischung wird mit DCM ($3 \times 20 \text{ mL}$) extrahiert, die vereinigten org. Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan). Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (262 mg, 1.14 mmol, 38%) erhalten.

DC: $R_f = 0.38$ (*n*-Pentan); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2942, 1689, 1413, 1199, 1139, 1030, 979, 878, 830, 607 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.47-1.69 (m, 2 H), 1.69-1.84 (m, 2 H), 2.09-2.22 (m, 2 H), 2.23-2.35 (m, 2 H), 5.73 (m, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.0, 22.6, 23.9, 27.6, 118.4, 118.5 (q, $J = 320.2 \text{ Hz}$), 149.3; **textbfHR-MS** (EI): $[\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3\text{S}]^+$ ($[\text{M}]^+$): gem.: 230.0222; ber.: 230.0224.

Verbindung 104i**104i**

Allgemeine Vorschrift A: Cyclohex-1-en-1-yltrifluormethansulfonat (230 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilin (328 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), farbloses Öl, Ausbeute: 121 mg, 698 μ mol, 70%.

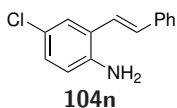
DC: $R_f = 0.25$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3462, 3370, 2924, 1610, 1491, 1449, 1290, 1142, 917, 745, 480 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.62-1.82 (m, 4 H), 2.12-2.28 (m, 4 H), 3.72 (s, 2 H), 5.75 (tt, $J = 3.6, 1.7 \text{ Hz}$, 1 H), 6.68 (dd, $J = 7.9, 1.1 \text{ Hz}$, 1 H), 6.72 (ddd, $J = 7.5, 7.4, 1.1 \text{ Hz}$, 1 H), 6.97 (dd, $J = 7.5, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 7.03 (ddd,

5 Experimentalteil

$J = 7.9, 7.4, 1.6$ Hz, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 22.1, 23.1, 25.4, 29.3, 115.3, 118.2, 126.7, 127.4, 128.6, 130.4, 136.4, 143.1;

textbfHR-MS (EI): $[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}]^+([\text{M}]^+)$: gem.: 173.1207; ber.: 173.1204.

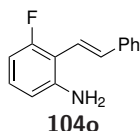
Verbindung 104n



Allgemeine Vorschrift A: 2-Brom-4-chloranilin (206 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (222 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), gelber Feststoff, Ausbeute: 146 mg, 636 μmol , 64%.

DC: $R_f = 0.10$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 66-68 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3429, 3354, 1631, 1480, 1415, 1245, 957, 911, 809, 750, 688, 497$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.43 (s, 2 H), 6.68 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 6.97 (d, $J = 16.0$ Hz, 1 H), 7.04 (ddd, $J = 8.5, 2.4, 1.0$ Hz, 1 H), 7.07 (d, $J = 16.0$ Hz; 1 H), 7.26 (m, 1 H), 7.30-7.37 (m, 2 H), 7.37 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H), 7.45-7.52 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 117.9, 122.7, 124.6, 125.9, 126.6, 126.7, 128.0, 128.2, 128.7, 131.7, 137.0, 141.3; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NCl}]^+([\text{M} + \text{H}]^+)$: gem.: 230.0735; ber.: 230.0731.

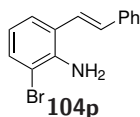
Verbindung 104o



Allgemeine Vorschrift A: 2-Brom-3-fluoranilin (190 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (222 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), gelbes Öl, Ausbeute: 116 mg, 544 μmol , 54%.

DC: $R_f = 0.14$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3376, 3027, 1619, 1570, 1464, 1243, 989, 778, 750, 691, 503$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.01 (s, 2 H), 6.46-6.54 (m, 2 H), 6.93-7.03 (m, 2 H), 7.11 (d, $J = 16.7$ Hz, 1 H), 7.24 (m, 1 H), 7.31- 7.38 (m, 2 H), 7.47-7.52 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 105.5 (d, $J = 23.3$ Hz), 111.5 (d, $J = 2.8$ Hz), 111.9 (d, $J = 16.0$ Hz), 118.5 (d, $J = 2.7$ Hz), 126.4, 127.8, 128.5 (d, $J = 11.0$ Hz), 128.7, 134.0 (d, $J = 5.9$ Hz), 137.5, 145.9 (d, $J = 5.9$ Hz), 161.5 (d, $J = 245.9$ Hz);
textbfHR-MS (EI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FN}]^+([\text{M}]^+)$: gem.: 213.0951; ber.: 213.0954.

Verbindung 104p

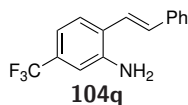


Allgemeine Vorschrift A: 2,6-Dibromanilin (502 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (296 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (232 mg, 200 μmol , 0.10 Äq.), K_2CO_3 (1.11 g, 8.00 mmol, 4.00 Äq.), Toluol/EtOH/ H_2O (5:2:1, 40 mL), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), gelber Feststoff, Ausbeute: 175 mg, 635 μmol , 32%.

DC: $R_f = 0.33$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 60-61 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3356, 3023, 1606, 1449, 1262, 1041, 962, 763, 721, 688$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.26 (s, 2 H), 6.66 (dd, $J = 7.8, 7.8$ Hz, 1 H), 6.97 (d, $J = 16.0$ Hz, 1 H), 7.11 (d, $J = 16.0$ Hz, 1 H), 7.22-7.41 (m, 5 H), 7.46-7.54 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 110.5, 119.3, 124.0, 125.2, 126.5, 126.5, 127.9, 128.7, 131.7, 131.8, 137.1, 141.6;

textbfHR-MS (EI): $[C_{14}H_{12}BrN]^+([M]^+)$: gem.: 273.0156; ber.: 273.0153.

Verbindung 104q

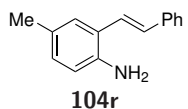


Allgemeine Vorschrift A: 2-Brom-5-(trifluormethyl)anilin (480 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (296 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (232 mg, 200 μmol, 0.10 Äq.), K₂CO₃ (1.11 g, 8.00 mmol, 4.00 Äq.), Toluol/EtOH/H₂O (5:2:1, 40 mL), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), gelber Feststoff, Ausbeute: 426 mg, 1.62 mmol, 81%.

DC: $R_f = 0.28$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 106-107 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3358, 1633, 1615, 1571, 1434, 1336, 1250, 1174, 1114, 1092, 968, 919, 878, 816, 760, 692, 508 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.01 (s, 2 H), 6.93 (dd, $J = 1.6, 0.9 \text{ Hz}$, 1 H), 6.99-7.06 (m, 2 H), 7.10(d, $J = 16.1 \text{ Hz}$, 1 H), 7.29 (m, 1 H), 7.33-7.40 (m, 2 H), 7.45 (dd, 8.1, 0.9 Hz, 1 H), 7.48-7.54 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 112.6 (q, $J = 3.9 \text{ Hz}$), 115.5 (q, $J = 3.9 \text{ Hz}$), 122.9, 124.1 (q, $J = 271.9 \text{ Hz}$), 126.6, 126.9 (q, $J = 1.7 \text{ Hz}$), 127.6, 128.1, 128.8, 130.4 (q, $J = 32.2 \text{ Hz}$), 132.4, 137.0, 143.9;

textbfHR-MS (EI): $[C_{15}H_{12}F_3N]^+([M]^+)$: gem.: 263.0928; ber.: 263.0922.

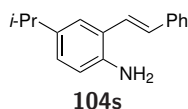
Verbindung 104r



Allgemeine Vorschrift A: 2-Brom-4-methylanilin (186 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (222 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), gelber Feststoff, Ausbeute: 140 mg, 669 μmol, 67%.

DC: $R_f = 0.14$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 109-112 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3435, 3354, 1616, 1500, 1446, 1272, 1159, 974, 816, 756, 725, 691, 559, 517, 485, 465 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.28 (s, 3 H), 4.40 (s, 2 H), 6.69 (dd, $J = 8.0, 2.1 \text{ Hz}$, 1 H), 6.91 (dd, $J = 8.0, 1.7 \text{ Hz}$, 1 H), 6.98 (d, $J = 16.0 \text{ Hz}$, 1 H), 7.18 (d, $J = 16.0 \text{ Hz}$, 1 H), 7.21-7.26 (m, 2 H), 7.29-7.35 (m, 2 H), 7.48-7.51 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 20.6, 117.0, 117.1, 124.1, 124.5, 126.4, 127.5, 127.5, 128.6, 129.3, 130.3, 137.6, 140.2; **HR-MS** (ESI): $[C_{15}H_{16}N]^+([M + H]^+)$: gem.: 210.1281; ber.: 210.1277.

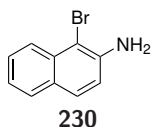
Verbindung 104s



Allgemeine Vorschrift A: 2-Brom-4-isopropylanilin (214 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (222 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), gelbe Flüssigkeit, Ausbeute: 187 mg, 788 μmol, 79%.

DC: $R_f = 0.17$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3363, 2956, 1616, 1495, 1270, 961, 818, 751, 729, 690, 609, 562, 506 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.24 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 6 H), 2.84 (hept, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 1 H), 3.77 (s, 2 H), 6.67 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1 H), 6.95-7.01 (m, 2 H), 7.17 (d, $J = 16.1 \text{ Hz}$, 1 H), 7.22-7.27 (m, 2 H), 7.31-7.38 (m, 2 H), 7.48-7.52 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 24.2, 33.4, 116.5, 123.8, 124.6, 125.0, 126.4, 126.7, 127.5, 128.7, 130.0, 137.7, 139.8, 141.8;

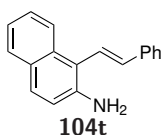
textbfHR-MS (EI): $[C_{17}H_{19}N]^+([M]^+)$: gem.: 237.1523; ber.: 237.1517.

1-Bromnaphthalin-2-amin^[415]

Zu einer Lsg. von 2-Naphthylamin (500 mg, 3.49 mmol 1.00 Äq.) in DMF (10 mL) wird bei 0 °C *N*-Bromsuccinimid (653 mg, 3.67 mmol 1.05 Äq.) hinzugefügt und die resultierende Lsg. wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. 1 M wässr. NaOH (20 mL) und DCM (20 mL) werden zugegeben, die Phasen getrennt und die wässr. Phase wird mit DCM (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit H₂O (3 × 50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Zielverbindung wird als schwarzer Feststoff (762 mg, 3.43 mmol 98%) erhalten und wird ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Smp.: 60-62 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3408, 3292, 3172, 3049, 1622, 1500, 1467, 1428, 1386, 1348, 1281, 1242, 1209, 1132, 972, 923, 806, 737 cm⁻¹; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.35 (s, 2 H), 6.99 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 7.27 (ddd, *J* = 8.1, 6.9, 1.1 Hz, 1 H), 7.49 (ddd, *J* = 8.4, 6.9, 1.3 Hz, 1 H), 7.60, (ddd, *J* = 8.7, 0.6, 0.6 Hz, 1 H), 7.67 (dddd, *J* = 8.1, 1.3, 0.7, 0.6 Hz, 1 H), 8.02 (dddd, *J* = 8.4, 1.1, 0.7, 0.6 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 104.0, 117.7, 122.9, 124.9, 127.7, 128.1, 128.5, 128.6, 133.1, 142.0;

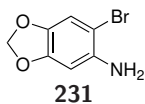
textbfHR-MS (EI): [C₁₀H₈BrN]⁺([M]⁺): gem.: 220.9845; ber.: 220.9840.

Verbindung 104t

Allgemeine Vorschrift A: 1-Bromnaphthalin-2-amin (222 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (222 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), gelbes Öl, Ausbeute: 202 mg, 823 μ mol, 82%.

DC: *R_f* = 0.22 (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3366, 3022, 1616, 1511, 1271, 1145, 970, 809, 742, 690 cm⁻¹; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.24 (s, 2 H), 6.94- 7.07 (m, 2 H), 7.23-7.49 (m, 5 H), 7.45-7.69 (m, 3 H), 7.74 (dd, *J* = 8.1, 0.9 Hz, 2 H), 7.96 (m, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 115.4, 118.4, 122.4, 123.4, 123.7, 126.3, 126.5, 127.8, 128.2, 128.3, 128.7, 128.7, 133.2, 135.2, 137.3, 141.4;

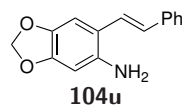
textbfHR-MS (EI): [C₁₈H₁₅N]⁺([M]⁺): gem.: 245.1210; ber.: 245.1204.

6-Brombenzo[*d*][1,3]dioxol-5-amin^[416]

Zu einer Lsg. von Benzo[*d*][1,3]dioxol-5-amin (500 mg, 3.65 mmol 1.00 Äq.) in DCM/MeOH (2:1, 22.5 mL) wird *n*-Bu₄NBr₃ (2.02 g, 4.19 mmol 1.15 Äq.) hinzugefügt und die resultierende Lsg. wird 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Die Lsg. wird mit Et₂O (30 mL) verdünnt und mit 10%iger wässr. Na₂S₂O₃-Lsg. (2 × 30 mL) und ges. wässr. NaCl-Lsg. (30 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1) und liefert die Zielverbindung als braunen Feststoff (388 mg, 1.80 mmol 49%).

DC: *R_f* = 0.22 (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 73-74 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3421, 3307, 2905, 1637, 1610, 1499, 1474, 1427, 1264, 1230, 1189, 1115, 1031, 928, 827, 675 cm⁻¹; **¹H-NMR** (500 MHz,

CDCl₃): δ (ppm) = 3.79 (s, 2 H), 5.85 (s, 2 H), 6.34 (s, 1 H), 6.86 (s, 1 H); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 97.7, 98.7, 101.2, 111.9, 138.7, 140.7, 147.9;
 textbfHR-MS (EI): [C₇H₆BrNO₂]⁺([M]⁺): gem.: 214.9585; ber.: 214.9582.

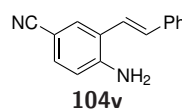
Verbindung 104u

Allgemeine Vorschrift A: 6-Bromobenzo[*d*][1,3]dioxol-5-amin (216 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (222 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), gelber Feststoff, Ausbeute: 206 mg, 861 μ mol, 86%.

DC: R_f = 0.11 (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 133-135 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3475, 3393, 2903, 1613, 1478, 1238, 1193, 1170, 1034, 935, 749, 687, 511, 492 cm⁻¹;

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.74 (s, 2 H), 5.90 (s, 2 H), 6.33 (s, 1 H), 6.86 (d, J = 16.0 Hz, 1 H), 6.95 (s, 1 H), 7.12 (d, J = 16.0 Hz, 1 H), 7.27 (m, 1 H), 7.31-7.41 (m, 2 H), 7.46-7.53 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 98.3, 100.8, 106.0, 116.4, 123.8, 126.2, 127.2, 128.2, 128.6, 137.8, 139.2, 141.2, 148.1;

textbfHR-MS (EI): [C₁₅H₁₃NO₂]⁺([M]⁺): gem.: 239.0939; ber.: 239.0946.

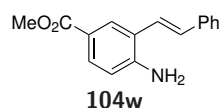
Verbindung 104v

Allgemeine Vorschrift A: 4-Amino-3-brombenzonnitril (197 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (222 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), gelbes Öl, Ausbeute: 221 mg, 1.00 mmol, >99%.

DC: R_f = 0.11 (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3473, 3370, 3237, 2213, 1599, 1501, 1306, 964, 820, 756, 727, 691, 595, 543, 509 cm⁻¹;

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.31 (s, 2 H), 6.67 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 6.95 (d, J = 16.2 Hz, 1 H), 6.99 (d, J = 16.2 Hz, 1 H), 7.26-7.33 (m, 2 H), 7.34-7.39 (m, 2 H), 7.47-7.51 (m, 2 H), 7.60 (d, J = 1.9 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 100.9, 115.5, 119.9, 121.8, 123.7, 126.6, 128.2, 128.8, 131.5, 132.2, 132.7, 136.6, 147.8;

textbfHR-MS (EI): [C₁₅H₁₃N₂]⁺([M]⁺): gem.: 220.0994; ber.: 220.1000.

Verbindung 104w

Allgemeine Vorschrift A: 4-Amino-3-brombenzoesäuremethylester (230 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (222 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), gelbes Öl, Ausbeute: 241 mg, 951 μ mol, 95%.

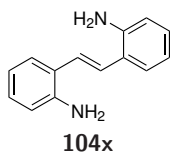
DC: R_f = 0.15 (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 115-117 °C; **IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$ = 3479, 3349, 3234, 1686, 1641, 1599, 1501, 1439, 1428, 1280, 1239, 1193, 1151, 1105, 956, 754, 690, 552, 503 cm⁻¹; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.87 (s, 3 H), 4.20 (s, 2 H), 6.67 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.05 (s, 2 H), 7.27 (m, 1 H), 7.31-7.38 (m, 2 H), 7.46-7.53 (m, 2 H), 7.77 (dd, J = 8.4, 2.0 Hz, 1 H), 8.08 (d, J = 2.0 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 51.7, 115.0, 120.3, 122.8, 123.0, 126.5, 127.9, 128.7, 129.4, 130.4, 131.7, 137.2, 148.2, 167.1;

5 Experimentalteil

textbfHR-MS (EI): $[C_{16}H_{15}NO_2]^+([M]^+)$: gem.: 253.1109; ber.: 253.1103.

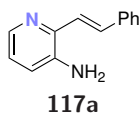
Verbindung 104x^[212]



Zu einer entgasten Lsg. von 2-Bromanilin (516 mg, 3.00 mmol, 2.00 Äq.) und $Pd(PPh_3)_4$ (173 mg, 150 μ mol, 0.10 Äq.) in trockenem Toluol (15 mL) unter einer Argonatmosphäre wird (*E*)-Bis(tri-*n*-butylstannyl)ethen (803 μ L, 909 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird 16 h bei 110 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (SiO_2/KF , 10:1) gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 2:1). Die Zielverbindung wird als oranger Feststoff (313 mg, 1.47 mmol, 97%) erhalten.

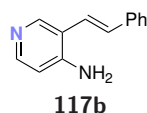
DC: $R_f = 0.27$ (*n*-Pentan/EtOAc, 2:1); **Smp.:** 113-116 °C (Zersetzung); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3415, 3026, 1614, 1572, 1491, 1452, 1253, 962, 741, 478\text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm) = 5.18 (s, 4 H), 6.56 (ddd, $J = 8.3, 7.2, 1.3\text{ Hz}$, 2 H), 6.65 (dd, $J = 8.0, 1.2\text{ Hz}$, 2 H), 6.94 (ddd, $J = 8.0, 7.1, 1.6\text{ Hz}$, 2 H), 7.12 (s, 2 H), 7.53 (dd, $J = 7.9, 1.6\text{ Hz}$, 2 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm) = 115.4, 116.3, 122.0, 123.1, 125.9, 127.8, 145.9; textbfHR-MS (EI): $[C_{14}H_{14}N_2]^+([M]^+)$: gem.: 211.1237; ber.: 211.1230.

Verbindung 117a



Allgemeine Vorschrift A: 3-Amino-2-brompyridin (173 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (222 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit DCM/MeOH (100:1), gelber Feststoff, Ausbeute: 167 mg, 851 μ mol, 85%.
DC: $R_f = 0.38$ (DCM/MeOH, 100:1); **Smp.:** 136-138 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3453, 3299, 3154, 1640, 1577, 1450, 1249, 1137, 986, 796, 766, 736, 687, 577, 508\text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.80 (s, 2 H), 6.91-7.00 (m, 2 H), 7.18 (d, $J = 15.7\text{ Hz}$, 1 H), 7.26 (m, 1 H), 7.29-7.38 (m, 2 H), 7.49-7.59 (m, 2 H), 7.65 (d, $J = 15.7\text{ Hz}$, 1 H), 8.08 (dd, $J = 3.8, 2.3\text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 121.9, 122.9, 123.3, 126.9, 128.0, 128.6, 132.9, 137.0, 140.0, 140.3, 141.5; **HR-MS** (ESI): $[C_{13}H_{13}N_2]^+([M + H]^+)$: gem.: 197.1077; ber.: 197.1073.

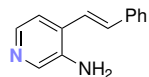
Verbindung 117b



Allgemeine Vorschrift A: 4-Amino-3-brompyridin (346 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (444 mg, 3.00 mmol, 1.50 Äq.), $Pd(PPh_3)_4$ (232 mg, 200 μ mol, 0.10 Äq.), K_2CO_3 (1.11 g, 8.00 mmol, 4.00 Äq.), Toluol/EtOH/H₂O (5:2:1, 40 mL), Elution mit EtOAc/ NEt_3 (50:1), gelber Feststoff, Ausbeute: 309 mg, 1.57 mmol, 79%.
DC: $R_f = 0.13$ (EtOAc/ NEt_3 , 50:1); **Smp.:** 155-157 °C (Zersetzung); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3440, 3141, 1645, 1590, 1554, 1487, 1427, 1280, 1263, 1189, 1040, 961, 876, 825, 759, 740, 691\text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm) = 6.20 (s, 2 H), 6.55 (d, $J = 5.6\text{ Hz}$, 1 H), 7.07 (d, $J = 16.2\text{ Hz}$, 1 H), 7.18-7.43 (m, 4 H), 7.63 (d, $J = 7.1\text{ Hz}$, 2 H), 7.91 (d, $J = 5.6\text{ Hz}$, 1 H), 8.41 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm) = 109.4, 117.0, 121.9, 126.4, 127.2, 127.9,

128.4, 137.5, 146.7, 148.0, 151.4; **HR-MS** (ESI): $[C_{13}H_{13}N_2]^+$ ($[M + H]^+$): gem.: 197.1076; ber.: 197.1073.

Verbindung 117c

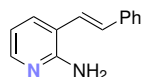


117c

Allgemeine Vorschrift A: 2-Amino-3-brompyridin (346 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (444 mg, 3.00 mmol, 1.50 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (232 mg, 200 μmol, 0.10 Äq.), K₂CO₃ (1.11 g, 8.00 mmol, 4.00 Äq.), Toluol/EtOH/H₂O (5:2:1, 40 mL), Elution mit DCM/MeOH (25:1), gelber Feststoff, Ausbeute: 396 mg, 2.00 mmol, >99%.

DC: $R_f = 0.06$ (DCM/MeOH, 25:1); **Smp.:** 181-185 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3191, 1640, 1586, 1547, 1497, 1422, 1252, 969, 816, 732, 690, 536 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 5.58 (s, 2 H), 7.08-7.50 (m, 6 H), 7.57-7.80 (m, 3 H), 8.03 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 118.6, 122.0, 126.8, 127.8, 128.5, 128.6, 130.5, 131.3, 131.4, 134.2, 136.9, 137.2, 138.5, 142.0; **HR-MS** (ESI): $[C_{13}H_{13}N_2]^+$ ($[M + H]^+$): gem.: 197.1073; ber.: 197.1073.

Verbindung 117d



117d

Allgemeine Vorschrift A: 3-Amino-4-brompyridin (173 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (222 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (1:2), gelber Feststoff, Ausbeute: 182 mg, 927 μmol, 93%.

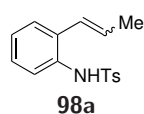
DC: $R_f = 0.19$ (*n*-Pentan/EtOAc, 1:2); **Smp.:** 108-109 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3319, 3177, 3025, 1606, 1450, 1275, 1175, 964, 744, 692, 540 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.62 (s, 2 H), 6.71 (dd, $J = 7.4, 5.0 \text{ Hz}$, 1 H), 6.98 (s, 2 H), 7.26 (m, 1 H), 7.31-7.38 (m, 2 H), 7.43-7.51 (m, 2 H), 7.59 (dd, $J = 7.5, 1.8 \text{ Hz}$, 1 H), 8.02 (dd, $J = 5.0, 1.8 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 114.9, 118.3, 123.0, 126.5, 128.0, 128.7, 131.7, 134.7, 137.0, 147.3, 155.9;

HR-MS (EI): $[C_{13}H_{12}N_2]^+$ ($[M]^+$): gem.: 196.0996; ber.: 196.1000.

5.2.4 Synthese der Sulfonylanilide **98**, **105** und **107** und der *N*-Tosylaminopyridine **118**

Allgemeine Vorschrift B:^[201] Zu einer Lsg. des Anilins **104** oder Aminopyridins **117** in DCM (0.1 M) werden Pyridin (3.00 Äq.) und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (1.10 Äq.) gegeben und die resultierende Lsg. wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. H₂O wird zugegeben, die Phasen werden getrennt und die wässr. Phase wird mit DCM (3 ×) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit 1 M HCl (2 ×) und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

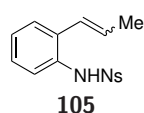
Verbindung **98a**



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104a** (213 mg, 1.60 mmol, 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (335 mg, 1.76 μmol, 1.10 Äq.), Pyridin (387 μL, 379 mg, 4.80 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 408 mg, 1.42 mmol, 89%, *E/Z* = 1.9:1, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.10$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 97-99 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3270, 1485, 1395, 1324, 1154, 1089, 759, 686, 657, 564, 535 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.50 (dd, $J = 6.2, 1.0 \text{ Hz}$, 1.03 H, *Z*-Isomer), 1.75 (dd, $J = 6.6, 1.7 \text{ Hz}$, 1.97 H, *E*-Isomer), 2.35 (s, 1.03 H, *Z*-Isomer), 2.36 (s, 1.97 H, *E*-Isomer), 5.80-5.96 (m, 1.34 H), 6.08 (m, 0.66 H, *E*-Isomer), 6.40 (s, 1.32 H, *E*-Isomer), 6.51 (s, 0.68 H, *Z*-Isomer), 6.97-7.24 (m, 5.15 H), 7.31 (m, 0.66 H, *E*-Isomer), 7.53 (m, 0.34 H, *Z*-Isomer), 7.56-7.63 (m, 1.96 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.2, 18.7, 21.5, 121.0, 124.4, 124.5, 124.6, 125.2, 126.2, 127.1, 127.2, 127.2, 127.7, 128.0, 128.8, 129.5, 129.5, 129.8, 130.6, 131.9, 132.5, 132.8, 134.2, 136.5, 143.8, 143.8; **HR-MS** (ESI): [C₁₆H₁₈NO₂S]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 288.1054; ber.: 288.1053.

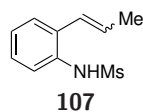
Verbindung **105**



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104a** (100 mg, 751 μmol, 1.00 Äq.), *p*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid (183 mg, 826 μmol, 1.10 Äq.), Pyridin (182 μL, 178 mg, 2.25 mmol, 3.00 Äq.), DCM (2 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 170 mg, 534 μmol, 71%, *E/Z* = 1:1.7, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.22$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 88-91 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3244, 1606, 1527, 1344, 1331, 1165, 1089, 853, 759, 733, 680, 606, 555 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.46-1.52 (m, 1.11 H, *E*-Isomer), 1.72 (dd, $J = 6.4, 1.5 \text{ Hz}$, 1.89 H, *Z*-Isomer), 5.79-5.96 (m, 1.63 H), 6.04 (m, 0.37 H, *E*-Isomer), 6.58 (s, 0.74 H, *E*-Isomer), 6.64 (m, 1.26 H, *Z*-Isomer), 7.04 (dddd, $J = 7.6, 1.8, 0.5, 0.5 \text{ Hz}$, 0.63 H, *E*-Isomer), 7.09-7.35 (m, 2.33 H), 7.54 (dd, $J = 8.1, 1.2 \text{ Hz}$, 0.63 H, *Z*-Isomer), 7.82-7.92 (m, 1.47 H), 8.19-8.28 (m, 1.41 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.3, 18.8, 121.9, 124.1, 124.1, 124.2, 124.7, 125.5, 125.7, 127.3, 127.4, 128.0, 128.3, 128.4, 128.5, 129.5, 130.1, 131.0, 131.4, 132.3, 133.0, 133.2, 145.1, 145.1, 150.2; **HR-MS** (ESI): [C₁₅H₁₄NaN₂O₄S]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 341.0555; ber.: 341.0566.

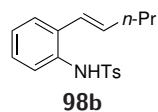
Verbindung 107



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104a** (100 mg, 751 μmol , 1.00 Äq.), Methansulfonsäurechlorid (95 mg, 826 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (182 μL , 178 mg, 2.25 mmol, 3.00 Äq.), DCM (2 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 141 mg, 667 μmol , 89%, *E/Z* = 1:2, farbloses Öl.

DC: R_f = 0.16 (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3273, 3020, 1488, 1391, 1319, 1147, 965, 909, 749, 511 cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.67 (dd, J = 7.0, 1.9 Hz, 2 H, *Z*-Isomer), 1.91 (dd, J = 6.6, 1.8 Hz, 1 H, *E*-Isomer), 2.97 (s, 2 H, *Z*-Isomer), 2.97 (s, 1 H, *E*-Isomer), 6.03 (dq, J = 11.2, 7.0 Hz, 0.67 H, *Z*-Isomer), 6.15 (dq, J = 15.6, 6.6 Hz, 0.33 H, *E*-Isomer), 6.34 (dq, J = 11.2, 1.9 Hz, 0.67 H, *Z*-Isomer), 6.44 (s, 1.34 H, *Z*-Isomer), 6.46 (s, 0.66 H, *E*-Isomer), 6.53 (dq, J = 15.6, 1.8 Hz, 0.33 H, *E*-Isomer), 7.10-7.19 (m, 1.34 H, *Z*-Isomer), 7.20-7.30 (m, 1 H), 7.38 (dddd, J = 7.7, 1.6, 0.5, 0.5 Hz, 0.33 H, *E*-Isomer), 7.44 (dd, J = 8.0, 1.2 Hz, 0.33 H, *E*-Isomer), 7.54 (dd, J = 8.2, 0.8 Hz, 0.67 H, *Z*-Isomer); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.5, 18.9, 39.7, 39.8, 119.8, 123.3, 124.5, 124.5, 125.2, 126.2, 127.4, 128.0, 128.2, 128.3, 130.1, 131.1, 131.8, 132.0, 132.8, 134.3; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NaNO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 234.0568; ber.: 234.0559.

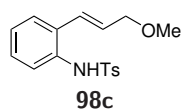
Verbindung 98b



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104b** (118 mg, 732 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (153 mg, 805 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (177 μL , 174 mg, 2.20 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 205 mg, 650 μmol , 89%, weißer Feststoff.

DC: R_f = 0.30 (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 82-84 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3276, 2958, 2926, 1599, 1488, 1401, 1333, 1162, 1091, 813, 754, 665, 566 cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 1.38 (tq, J = 7.3, 7.2 Hz, 2 H), 2.04 (ddt, J = 7.2, 6.9, 1.5 Hz, 2 H), 2.35 (s, 3 H), 5.90 (td, J = 15.6, 6.9 Hz, 1 H), 6.09 (dt, J = 15.6, 1.5 Hz, 1 H), 6.60 (s, 1 H), 7.05-7.15 (m, 2 H), 7.15-7.21 (m, 2 H), 7.25 (m, 1 H), 7.34 (dd, J = 7.8, 1.6 Hz, 1 H), 7.59 (d, J = 8.3 Hz, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 13.6, 21.5, 22.2, 35.2, 123.9, 124.7, 126.2, 127.0, 127.1, 127.7, 129.5, 132.6, 132.8, 135.6, 136.5, 143.7; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 316.1366; ber.: 316.1366.

Verbindung 98c



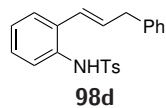
Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104c** (187 mg, 1.15 mmol, 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (240 mg, 1.26 mmol, 1.10 Äq.), Pyridin (277 μL , 272 mg, 3.45 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (3:1), Ausbeute: 314 mg, 989 μmol , 86%, gelber Feststoff.

DC: R_f = 0.08 (*n*-Pentan/EtOAc, 3:1); **Smp.:** 90-92 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3160, 2945, 1739, 1597, 1487, 1426, 1329, 1156, 1086, 965, 906, 808, 765, 661, 540 cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.36 (s, 3 H), 3.33 (s, 3 H), 3.93 (dd, J = 5.7, 1.6 Hz, 2 H), 5.99 (td, J = 15.8, 5.7 Hz, 1 H), 6.39 (td, J = 15.8, 1.6 Hz, 1 H), 6.47 (s, 1 H), 7.12 (td, J = 7.6,

5 Experimentalteil

1.4 Hz, 1 H), 7.15-7.22 (m, 3 H), 7.28 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1 H), 7.31 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1 H), 7.59 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 58.2, 72.7, 125.1, 126.2, 126.5, 127.1, 127.2, 128.4, 129.6, 130.3, 131.9, 133.1, 136.5, 143.8; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NaNO}_3\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 340.0975; ber.: 340.0978.

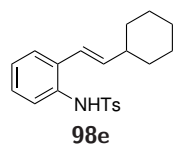
Verbindung 98d



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104d** (135 mg, 645 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (135 mg, 710 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (156 μL , 153 mg, 1.94 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 210 mg, 578 μmol , 90%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.25$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 146-150 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3292, 1599, 1487, 1399, 1331, 1164, 1092, 963, 907, 818, 756, 700, 668$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.34 (s, 3 H), 2.41 (d, $J = 6.4$ Hz, 2 H), 6.05 (dt, $J = 15.6, 6.4$ Hz, 1 H), 6.16 (dt, $J = 15.6, 1.3$ Hz, 1 H), 6.52 (s, 1 H), 7.06-7.36 (m, 11 H), 7.53 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 39.4, 125.0, 125.1, 126.3, 126.4, 127.1, 127.2, 128.0, 128.6, 128.6, 129.5, 132.4, 132.9, 133.9, 136.4, 139.4, 143.7; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NaNO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 386.1182; ber.: 386.1185.

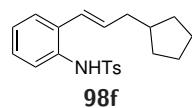
Verbindung 98e



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104e** (211 mg, 1.05 mmol, 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (210 mg, 1.15 mmol, 1.10 Äq.), Pyridin (254 μL , 249 mg, 3.14 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 286 mg, 805 μmol , 77%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.31$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 131-133 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3274, 2914, 2846, 1490, 1416, 1332, 1290, 1156, 1091, 929, 816, 755, 662, 564$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.93-1.37 (m, 5 H), 1.58-1.79 (m, 5 H), 1.96 (m, 1 H), 2.36 (s, 3 H), 5.58 (dd, $J = 15.8, 6.5$ Hz, 1 H), 6.00 (dd, $J = 15.8, 1.1$ Hz, 1 H), 6.52 (s, 1 H), 6.98-7.29 (m, 5 H), 7.34 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1 H), 7.58 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 25.9, 26.0, 32.6, 41.2, 121.3, 125.0, 126.3, 126.9, 127.1, 127.6, 129.5, 132.8, 132.8, 136.6, 141.4, 143.7; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{KNO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 394.1234; ber.: 394.1238.

Verbindung 98f

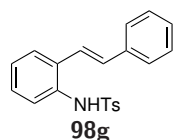


Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104f** (275 mg, 1.37 mmol, 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (286 mg, 1.50 mmol, 1.10 Äq.), Pyridin (331 μL , 324 mg, 4.10 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 376 mg, 1.06 mmol, 77%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.31$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 129-131 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3251, 2936, 2854, 1488, 1412, 1333, 1290, 1155, 1091, 972, 931, 813, 753, 658, 559$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.01-1.17 (m, 2 H), 1.41-1.92 (m, 7 H), 2.07 (ddd, $J = 6.9, 6.9, 1.3$ Hz, 2 H), 2.36 (s, 3 H), 5.90 (dt, $J = 15.7, 6.9$ Hz, 1 H), 6.06 (dt, $J = 15.7, 1.3$ Hz, 1 H), 6.52

(s, 1 H), 7.05-7.16 (m, 2 H), 7.18 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.25 (dd, $J = 7.4, 1.8$ Hz, 1 H), 7.35 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1 H), 7.58 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 25.1, 32.3, 39.5, 39.7, 124.2, 124.5, 126.2, 127.1, 127.1, 127.7, 129.5, 132.5, 132.8, 135.3, 136.6, 143.7; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 356.1676; ber.: 356.1679.

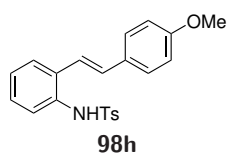
Verbindung 98g



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104g** (150 mg, 768 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (161 mg, 845 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (186 μL , 182 mg, 2.30 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 292 mg, 767 μmol , >99%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.19$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 138-140 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3278, 1595, 1495, 1455, 1387, 1328, 1157, 1087, 965, 900, 813, 760, 675, 538$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.27 (s, 3 H), 6.55 (s, 1 H), 6.75 (d, $J = 16.2$ Hz, 1 H), 6.80 (d, $J = 16.2$ Hz, 1 H), 7.14 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.18-7.38 (m, 8 H), 7.47 (m, 1 H), 7.59 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 122.6, 126.6, 126.6, 126.7, 127.0, 127.1, 128.1, 128.4, 128.6, 129.6, 132.2, 133.2, 133.2, 136.5, 136.6, 143.9; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 350.1202; ber.: 350.1209.

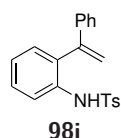
Verbindung 98h



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104h** (181 mg, 803 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (168 mg, 884 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (194 μL , 191 mg, 2.41 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 276 mg, 727 μmol , 91%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.17$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 114-117 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3277, 2835, 1605, 1512, 1330, 1295, 1250, 1160, 1090, 1032, 814, 665, 567, 539$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.28 (s, 3 H), 3.81 (s, 3 H), 6.62-6.76 (m, 3 H), 6.84 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.09-7.29 (m, 6 H), 7.35 (m, 1 H), 7.44 (m, 1 H), 7.60 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.4, 55.3, 114.0, 120.4, 126.4, 126.5, 126.9, 127.1, 127.9, 128.0, 129.5, 129.6, 131.7, 133.0, 133.4, 136.6, 143.8, 159.6; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NaNO}_3\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 402.1137; ber.: 402.1134.

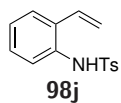
Verbindung 98i



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104i** (110 mg, 563 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (118 mg, 620 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (136 μL , 134 mg, 1.69 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 170 mg, 486 μmol , 86%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.29$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.39 (s, 3 H), 4.92 (d, $J = 1.0$ Hz, 1 H), 5.72 (d, $J = 1.0$ Hz, 1 H), 6.55 (s, 1 H), 7.00-7.40 (m, 10 H), 7.46 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.73 (m, 1 H).

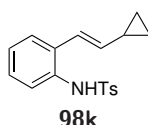
Verbindung 98j



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104j** (120 mg, 1.01 mmol, 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (211 mg, 1.11 mmol, 1.10 Äq.), Pyridin (244 μ L, 239 mg, 3.02 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 237 mg, 867 μ mol, 86%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.23$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 112 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3258, 1597, 1392, 1325, 1156, 1087, 925, 818, 769, 691, 541 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.41 (s, 3 H), 5.28 (dd, $J = 11.0, 1.2 \text{ Hz}$, 1 H), 5.52 (dd, $J = 17.4, 1.2 \text{ Hz}$, 1 H), 6.47-6.65 (m, 2 H), 7.12-7.29 (m, 4 H), 7.31-7.40 (m, 2 H), 7.63 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 118.3, 124.8, 126.4, 126.9, 127.2, 128.6, 129.6, 131.5, 132.7, 133.1, 136.4, 143.9; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 274.0898; ber.: 274.0896.

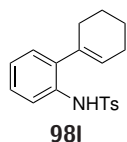
Verbindung 98k



Allgemeine Vorschrift A: *N*-(2-Bromphenyl)-4-methylbenzolsulfonamid (400 mg, 1.23 mmol, 1.00 Äq.), K_2CO_3 (678 mg, 4.92 mmol, 4.00 Äq.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (142 mg, 123 μ mol, 0.10 Äq.), (*E*)-2-(2-Cyclopropylvinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (357 mg, 1.84 mmol, 1.50 Äq.), Toluol/EtOH/ H_2O (5:2:1, 32 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 146 mg, 466 μ mol, 38%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.25$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 100-102 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3274, 3008, 1649, 1486, 1393, 1332, 1161, 1089, 955, 905, 815, 758, 669, 563 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.35-0.43 (m, 2 H), 0.73-0.82 (m, 2 H), 1.41 (m, 1 H), 2.37 (s, 3 H), 5.37 (dd, $J = 15.5, 9.1 \text{ Hz}$, 1 H), 6.14 (d, $J = 15.5 \text{ Hz}$, 1 H), 6.50 (s, 1 H), 7.03-7.16 (m, 2 H), 7.16-7.23 (m, 3 H), 7.32 (dd, $J = 7.8, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 7.59 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.4, 14.7, 21.5, 121.2, 124.7, 126.3, 126.7, 127.2, 127.5, 129.5, 132.5, 132.5, 136.6, 139.5, 143.7; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 314.1213; ber.: 314.1209.

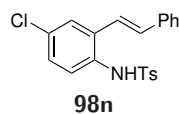
Verbindung 98l



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104l** (86 mg, 496 μ mol, 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (104 mg, 546 μ mol, 1.10 Äq.), Pyridin (120 μ L, 118 mg, 1.49 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 128 mg, 391 μ mol, 79%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.41$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 121-123 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3276, 2934, 1596, 1487, 1402, 1385, 1334, 1165, 1089, 893, 812, 761, 671, 573, 535 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.51-1.72 (m, 6 H), 2.01-2.15 (m, 2 H), 2.34 (s, 3 H), 5.33 (m, 1 H), 6.91-6.97 (m, 2 H), 7.02 (td, $J = 7.5, 1.3 \text{ Hz}$, 1 H), 7.13-7.21 (m, 3 H), 7.56 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2 H), 7.62 (dd, $J = 8.2, 1.3 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.4, 21.6, 22.8, 25.2, 30.0, 120.9, 124.5, 127.1, 127.5, 128.4, 128.6, 129.5, 133.0, 135.1, 135.8, 136.4, 143.7; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 328.1368; ber.: 328.1366.

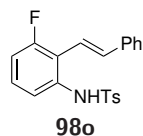
Verbindung 98n



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104n** (132 mg, 575 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (121 mg, 632 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (139 μL , 136 mg, 1.72 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 180 mg, 469 μmol , 82%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.23$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 163-164 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3259, 1595, 1475, 1375, 1329, 1158, 1086, 955, 809, 753, 689, 672, 581, 547, 518, 498 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.31 (s, 3 H), 6.62 (s, 1 H), 6.74 (d, $J = 16.1$ Hz, 1 H), 6.81 (d, $J = 16.1$ Hz, 1 H), 7.15-7.25 (m, 3 H), 7.27-7.41 (m, 6 H), 7.48 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H), 7.63 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 121.4, 126.3, 126.8, 127.1, 128.2, 128.3, 128.5, 128.7, 129.8, 131.7, 132.9, 133.3, 135.0, 136.2, 136.2, 144.2; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ClNaNO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 406.0632; ber.: 406.0639.

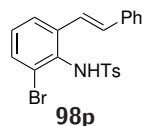
Verbindung 98o



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104o** (114 mg, 535 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (112 mg, 588 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (129 μL , 127 mg, 1.60 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 158 mg, 430 μmol , 80%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.22$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 141-142 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3290, 1461, 1387, 1326, 1159, 1090, 1007, 971, 816, 754, 673, 561, 534 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.39 (s, 3 H), 6.56 (d, $J = 16.6$ Hz, 1 H), 6.68 (s, 1 H), 6.84 (d, $J = 16.6$ Hz, 1 H), 6.95 (m, 1 H), 7.15-7.43 (m, 9 H), 7.67 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 133.4 (d, $J = 23.0$ Hz), 116.7, 120.2 (d, $J = 15.1$ Hz), 120.2 (d, $J = 3.3$ Hz), 126.6, 127.1, 128.3 (d, $J = 10.1$ Hz), 128.4, 128.6, 129.7, 135.2 (d, $J = 5.1$ Hz), 136.4 (d, $J = 13.8$ Hz), 136.8 (d, $J = 8.3$ Hz), 144.2, 160.5 (d, $J = 248.8$ Hz); **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{FNO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 368.1109; ber.: 368.1115.

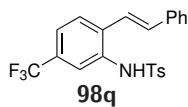
Verbindung 98p



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104p** (158 mg, 576 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (121 mg, 634 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (140 μL , 137 mg, 1.73 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 126 mg, 294 μmol , 51%, gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.19$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3260, 3060, 1597, 1433, 1328, 1159, 1090, 906, 812, 778, 750, 727, 690, 664, 572, 542 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.33 (s, 3 H), 6.38 (s, 1 H), 7.03 (d, $J = 16.4$ Hz, 1 H), 7.11-7.21 (m, 3 H), 7.24-7.53 (m, 7 H), 7.60 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.72 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 124.4, 125.3, 125.5, 127.0, 127.7, 128.0, 128.6, 128.8, 129.5, 130.7, 131.6, 132.0, 136.6, 136.9, 138.7, 144.1; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BrNO}_2\text{S}]^-$ ($[\text{M} - \text{H}]^-$): gem.: 426.0170; ber.: 426.0169.

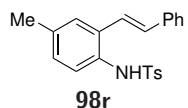
Verbindung 98q



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104q** (380 mg, 1.44 mmol, 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (303 mg, 1.59 mmol, 1.10 Äq.), Pyridin (350 μ L, 343 mg, 4.33 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 497 mg, 1.19 mmol, 83%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.22$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 140-142 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3259, 3059, 1597, 1327, 1163, 1118, 1106, 931, 763, 708, 689, 666, 564, 544 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.33 (s, 3 H), 6.76 (s, 1 H), 6.90 (s, 2 H), 7.21 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.27-7.41 (m, 5 H), 7.46 (dd, $J = 8.3, 1.8$ Hz, 1 H), 7.57-7.69 (m, 4 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 121.3, 123.2 (q, $J = 3.9$ Hz), 123.4 (q, $J = 3.8$ Hz), 123.5 (q, $J = 272.2$ Hz), 126.9, 127.1, 127.2, 128.7, 128.7, 129.8, 130.2 (q, $J = 33.0$ Hz), 133.6, 134.5, 136.1, 136.4 (q, $J = 1.4$ Hz), 144.4; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 418.1079; ber.: 418.1083.

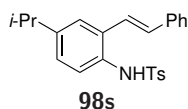
Verbindung 98r



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104r** (122 mg, 583 μ mol, 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (122 mg, 641 μ mol, 1.10 Äq.), Pyridin (141 μ L, 138 mg, 1.75 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 197 mg, 542 μ mol, 93%, weißer Feststoff.

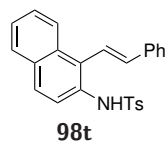
DC: $R_f = 0.19$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 116 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3251, 2921, 1598, 1488, 1388, 1330, 1157, 1087, 957, 809, 681, 592, 553, 525 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.31 (s, 3 H), 2.37 (s, 3 H), 6.42 (s, 1 H), 6.79 (s, 2 H), 7.07 (dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, 1 H), 7.18 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.22-7.40 (m, 7 H), 7.62 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.1, 21.4, 122.8, 126.6, 126.9, 127.2, 127.4, 128.0, 128.6, 129.2, 129.6, 130.6, 131.6, 133.4, 136.6, 136.8, 137.1, 143.8; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NaNO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 386.1187; ber.: 386.1185.

Verbindung 98s



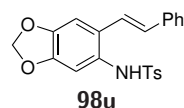
Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104s** (181 mg, 763 μ mol, 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (160 mg, 839 μ mol, 1.10 Äq.), Pyridin (185 μ L, 181 mg, 2.29 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 249 mg, 636 μ mol, 83%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.25$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 122-123 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3278, 2959, 1595, 1491, 1433, 1393, 1329, 1158, 1088, 968, 902, 814, 757, 705, 674, 612, 561, 510 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.28 (d, $J = 6.9$ Hz, 6 H), 2.32 (s, 3 H), 2.93 (hept, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 6.43 (s, 1 H), 6.82 (s, 2 H), 7.13 (dd, $J = 8.3, 2.1$ Hz, 1 H), 7.19 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.24-7.39 (m, 7 H), 7.64 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.4, 23.9, 33.8, 123.2, 124.3, 126.5, 126.6, 127.1, 127.3, 127.9, 128.5, 129.6, 130.8, 131.5, 133.4, 136.8, 136.8, 143.7, 147.9; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{KNO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 430.1238; ber.: 430.1238.

Verbindung 98t

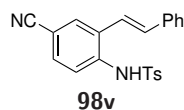
Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104t** (164 mg, 669 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (140 mg, 735 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (162 μL , 159 mg, 2.01 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 194 mg, 486 μmol , 73%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.27$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 134-135 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3248, 1595, 1405, 1330, 1160, 1090, 971, 867, 818, 807, 750, 675, 621, 550, 538, 522, 507 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.40 (s, 3 H), 6.38 (d, $J = 16.7$ Hz, 1 H), 6.86 (d, $J = 16.7$ Hz, 1 H), 7.01 (s, 1 H), 7.20 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.34-7.51 (m, 7 H), 7.62 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.77-7.95 (m, 4 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 121.4, 121.6, 125.2, 125.4, 126.4, 126.5, 126.6, 127.1, 128.2, 128.7, 128.7, 128.8, 129.7, 131.3, 131.5, 132.2, 135.9, 136.5, 137.8, 143.9; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 400.1363; ber.: 400.1366.

Verbindung 98u

Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104u** (189 mg, 790 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (166 mg, 869 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (191 μL , 187 mg, 2.37 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 235 mg, 597 μmol , 76%, gelber Feststoff.

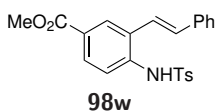
DC: $R_f = 0.14$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 172-175 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3271, 2904, 1596, 1481, 1359, 1327, 1153, 1035, 957, 899, 804, 753, 679, 580, 549, 529, 511 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.28 (s, 3 H), 6.01 (s, 2 H), 6.40 (s, 1 H), 6.25 (d, $J = 16.1$ Hz, 1 H), 6.75 (d, $J = 16.1$ Hz, 1 H), 6.88 (s, 1 H), 6.97 (s, 1 H), 7.17 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.20-7.36 (m, 5 H), 7.63 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.4, 101.7, 104.9, 109.1, 122.6, 126.4, 127.0, 127.2, 127.8, 128.4, 128.5, 129.7, 130.1, 136.4, 136.8, 143.9, 147.3, 147.6; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{KNO}_4\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 432.0662; ber.: 432.0666.

Verbindung 98v

Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104v** (186 mg, 844 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (177 mg, 929 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (204 μL , 200 mg, 2.53 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (3:1), Ausbeute: 205 mg, 547 μmol , 65%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.31$ (*n*-Pentan/EtOAc, 3:1); **Smp.:** 162-164 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3299, 2224, 1600, 1493, 1414, 1339, 1297, 1249, 1161, 1089, 909, 808, 752, 689, 656, 609, 565, 544, 506 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.36 (s, 3 H), 6.85 (s, 2 H), 7.21-7.27 (m, 3 H), 7.30-7.45 (m, 5 H), 7.49 (dd, $J = 8.4, 1.9$ Hz, 1 H), 7.57 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.68-7.74 (m, 3 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 109.2, 118.3, 120.2, 123.4, 126.9, 127.1, 128.7, 128.8, 129.9, 130.9, 131.5, 131.9, 135.1, 135.7, 135.9, 137.6, 144.6; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]^-$ ($[\text{M} - \text{H}]^-$): gem.: 373.1015; ber.: 373.1016.

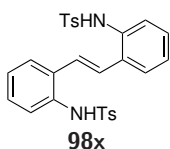
Verbindung 98w



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104w** (196 mg, 774 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (162 mg, 851 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (188 μL , 184 mg, 2.32 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (3:1), Ausbeute: 302 mg, 741 μmol , 96%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.31$ (*n*-Pentan/EtOAc, 3:1); **Smp.:** 136-137 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3271, 2951, 1718, 1605, 1495, 1440, 1407, 1330, 1293, 1279, 1250, 1232, 1158, 1125, 1089, 923, 750, 656, 586, 544 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.33 (s, 3 H), 3.93 (s, 3 H), 6.02 (d, $J = 16.2 \text{ Hz}$, 1 H), 6.86 (d, $J = 16.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.10 (s, 1 H), 7.20 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H), 7.29-7.43 (m, 5 H), 7.53 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1 H), 7.68 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H), 7.89 (dd, $J = 8.5, 2.0 \text{ Hz}$, 1 H), 8.14 (d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.4, 52.2, 121.3, 123.6, 126.8, 127.1, 127.5, 128.3, 128.3, 128.6, 129.3, 129.8, 131.3, 133.8, 136.1, 136.3, 137.6, 144.2, 166.4; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{KNO}_4\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 446.0820; ber.: 446.0823.

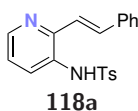
Verbindung 98x



Allgemeine Vorschrift B: Anilin **104x** (290 mg, 1.38 mmol, 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (578 mg, 3.03 mmol, 2.20 Äq.), Pyridin (668 μL , 655 mg, 8.27 mmol, 6.00 Äq.), DCM (10 mL); filtriert und mit 1 M HCl (20 mL), H₂O (20 mL) und kaltem DCM (20 mL) gewaschen; Ausbeute: 516 mg, 995 μmol , 72%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.74$ (EtOAc); **Smp.:** 230-235 °C (Zersetzung); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3266, 1597, 1493, 1457, 1394, 1326, 1157, 1088, 815, 757, 679, 543 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 2.21 (s, 6 H), 6.93 (s, 2 H), 7.07 (dd, $J = 7.8, 1.6 \text{ Hz}$, 2 H), 7.19-7.29 (m, 8 H), 7.39 (dd, $J = 7.8, 1.7 \text{ Hz}$, 2 H), 7.52 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 4 H), 9.73 (s, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 20.7, 124.4, 125.5, 126.4, 126.5, 127.6, 127.9, 129.5, 133.2, 133.8, 137.4, 142.9; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{KN}_2\text{O}_4\text{S}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 557.0943; ber.: 557.0966.

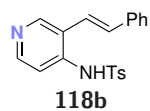
Verbindung 118a



Allgemeine Vorschrift B: Aminopyridin **117a** (150 mg, 764 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (160 mg, 841 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (185 μL , 181 mg, 2.29 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); nicht mit HCl gewaschen; Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (2:1), Ausbeute: 193 mg, 551 μmol , 72%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.34$ (*n*-Pentan/EtOAc, 2:1); **Smp.:** 130-132 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3022, 2764, 1577, 1450, 1327, 1240, 1160, 1092, 970, 914, 873, 811, 766, 682, 655, 545 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.16 (s, 3 H), 6.87 (d, $J = 15.6 \text{ Hz}$, 1 H), 7.02-7.12 (m, 3 H), 7.17-7.32 (m, 6 H), 7.45 (d, $J = 15.6 \text{ Hz}$, 1 H), 7.51-7.69 (m, 3 H), 8.42 (dd, $J = 4.7, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.3, 120.7, 122.4, 126.9, 127.2, 128.4, 128.4, 129.7, 129.8, 135.1, 135.2, 136.0, 136.1, 144.2, 147.7, 150.8; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 351.1165; ber.: 351.1162.

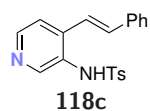
Verbindung 118b



Zu einer Lsg. des Aminopyridins **117b** (218 mg, 1.11 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (10 mL) unter einer Argonatmosphäre wird NaH (60% in Mineralöl, 89 mg, 2.22 mmol, 2.00 Äq.) bei 0 °C gegeben und die resultierende Mischung wird 1 h gerührt. Eine Lsg. von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (466 mg, 2.44 mmol, 2.20 Äq.) in trockenem THF (2 mL) wird bei 0 °C zugetropft und die resultierende Lsg. wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. H₂O (10 mL) wird hinzugefügt und die Mischung wird mit DCM (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. NaCl-Lsg. (20 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in THF (10 mL) gelöst und Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (1 M in THF, 1.22 mL, 319 mg, 1.22 mmol, 1.10 Äq.) wird zugegeben. Die Lsg. wird 30 min. gerührt. H₂O (10 mL) wird hinzugefügt und die Mischung mit DCM (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. NaCl-Lsg. (20 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 1:3). Die Zielverbindung wird als weißer Feststoff (203 mg, 579 μmol, 52%) erhalten.

DC: $R_f = 0.14$ (*n*-Pentan/EtOAc, 1:3); **Smp.:** 220-225 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3211, 3025, 2943, 2867, 1631, 1598, 1477, 1370, 1207, 1179, 1118, 1051, 973, 801, 754, 688, 562, 552, 540, 509 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 2.33 (s, 3 H), 7.24-7.32 (m, 4 H), 7.33-7.41 (m, 3 H), 7.44-7.52 (m, 2 H), 7.73 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H), 7.88 (dd, $J = 6.9, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 8.34 (s, 1 H), 12.81 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 20.8, 112.2, 122.0, 124.7, 125.9, 126.4, 127.8, 128.6, 128.7, 129.0, 130.4, 131.3, 131.4, 131.9, 131.9, 137.1, 140.9, 141.3; **HR-MS** (ESI): [C₂₀H₁₉N₂O₂S]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 351.1157; ber.: 351.1162.

Verbindung 118c



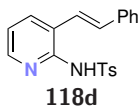
Allgemeine Vorschrift B: Aminopyridin **117c** (380 mg, 1.94 mmol, 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (406 mg, 2.13 mmol, 1.10 Äq.), Pyridin (469 μL, 459 mg, 5.81 mmol, 3.00 Äq.), DCM (10 mL); nicht mit HCl gewaschen; Elution mit *n*-Pentan/EtOAc. Zu einer Lsg. des Rohprodukts (218 mg, 432 μmol, 1.00 Äq.) in THF (3 mL) wird Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (1 M in THF, 475 μL, 124 mg, 475 μmol, 2.00 Äq.) getropft und die resultierende Mischung wird 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Es wird H₂O (3 mL) zugegeben und die Mischung wird mit DCM (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 1:1). Die Zielverbindung wird als weißer Feststoff (150 mg, 428 μmol, 99%, 37% über zwei Stufen) erhalten.

DC: $R_f = 0.15$ (*n*-Pentan/EtOAc, 1:1); **Smp.:** 160-162 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3045, 1594, 1392, 1336, 1170, 1088, 967, 767, 661, 564, 538 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.26 (s, 3 H), 6.95 (d, $J = 16.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.03 (d, $J = 16.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.15 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2 H), 7.28-7.38 (m, 5 H), 7.42 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.59 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2 H), 8.35 (d, $J = 0.6 \text{ Hz}$, 1 H), 8.41 (dd, $J = 5.2, 0.6 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 21.4, 119.5, 120.5, 127.2,

5 Experimentalteil

127.2, 128.7, 129.0, 129.4, 129.8, 135.1, 135.8, 136.1, 142.0, 144.3, 148.1, 149.4; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 351.1166; ber.: 351.1162.

Verbindung 118d



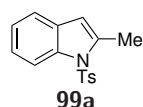
Allgemeine Vorschrift B: Aminopyridin **117d** (157 mg, 800 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (168 mg, 880 μmol , 1.10 Äq.), Pyridin (194 μL , 190 mg, 2.40 mmol, 3.00 Äq.), DCM (5 mL); nicht mit HCl gewaschen; Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (1:2), Ausbeute: 99 mg, 283 μmol , 35%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.47$ (*n*-Pentan/EtOAc, 1:2); **Smp.:** 159-161 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3219, 1589, 1531, 1447, 1383, 1347, 1253, 1129, 1082, 967, 736, 692, 666, 571, 552 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.36 (s, 3 H), 6.63 (dd, $J = 7.0, 7.0 \text{ Hz}$, 1 H), 7.12 (d, $J = 16.5 \text{ Hz}$, 1 H), 7.19-7.29 (m, 3 H), 7.30-7.39 (m, 3 H), 7.44-7.55 (m, 3 H), 7.82 (ddd, $J = 7.4, 1.8, 0.7 \text{ Hz}$, 1 H), 7.87 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2 H), 12.64 (s, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.4, 111.7, 121.8, 126.1, 127.0, 128.3, 128.7, 129.0, 129.3, 132.3, 135.8, 136.7, 140.5, 142.4, 152.0; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{KN}_2\text{O}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 389.0725; ber.: 389.0721.

5.2.5 Synthese der Indole 99 und Azaindole 119

Allgemeine Vorschrift C:^[1] Zu einer Suspension des *N*-Tosylanilids **98** oder *N*-Tosylaminopyridins **118** (300 μmol , 1.00 Äq.) mit Molekularsieb 4 Å (Spatelspitze, ~20 mg) in trockenem Toluol (5 mL) unter einer Argonatmosphäre werden NFSI (99.0 mg, 315 μmol , 1.05 Äq.) und $(\text{PhSe})_2$ (2.3 mg, 7.5 μmol , 0.025 Äq.) gegeben. Die resultierende Mischung wird 16 h bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

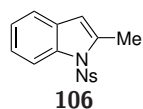
Verbindung 99a



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98a** (50 mg, 174 μmol , 1.00 Äq.), NFSI (55 mg, 174 μmol , 1.00 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (5.4 mg, 17 μmol , 0.10 Äq.), PhMe (1.5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 21 mg, 74 μmol , 43%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.27$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 63-65 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2928, 1596, 1452, 1364, 1238, 1170, 1149, 1090, 1050, 809, 744, 704, 688, 657, 580, 535 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.32 (s, 3 H), 2.58 (d, $J = 1.1 \text{ Hz}$, 3 H), 6.32 (q, $J = 1.1 \text{ Hz}$, 1 H), 7.13-7.28 (m, 4 H), 7.38 (ddd, $J = 7.5, 1.6, 0.7 \text{ Hz}$, 1 H), 7.64 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H), 8.14 (dddd, $J = 8.3, 1.1, 0.8, 0.7 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 15.7, 21.5, 109.5, 114.5, 119.9, 123.4, 123.7, 126.3, 129.6, 129.8, 136.3, 137.0, 137.3, 144.6; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 286.0899; ber.: 286.0896.

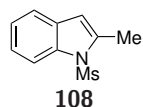
Verbindung 106



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98a** (55 mg, 174 μmol , 1.00 Äq.), NFSI (58 mg, 183 μmol , 1.05 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (1.4 mg, 4.4 μmol , 0.025 Äq.), PhMe (3 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 23 mg, 73 μmol , 42%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.26$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 122-124 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3104, 2929, 1606, 1530, 1374, 1347, 1236, 1179, 1150, 1089, 1054, 854, 739, 686, 637, 610, 595, 574, 539, 461 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.59 (d, $J = 1.2 \text{ Hz}$, 3 H), 6.39 (q, $J = 1.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.19-7.29 (m, 2 H), 7.39 (ddd, $J = 7.5, 1.4, 0.7 \text{ Hz}$, 1 H), 7.90 (d, $J = 9.1 \text{ Hz}$, 2 H), 8.09 (m, 1 H), 8.22 (d, $J = 9.1 \text{ Hz}$, 2 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 15.9, 111.0, 114.3, 120.3, 124.1, 124.3, 124.4, 127.5, 129.8, 136.7, 137.0, 144.2, 150.4; **textbfHR-MS** (EI): $[\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}]^+$ ($[\text{M}]^+$): gem.: 316.0513; ber.: 316.0518.

Verbindung 108



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98a** (37 mg, 174 μmol , 1.00 Äq.), NFSI (58 mg, 183 μmol , 1.05 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (1.4 mg, 4.4 μmol , 0.025 Äq.), PhMe (3 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 17 mg, 81 μmol , 47%, farbloses Öl.

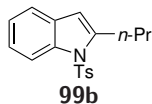
DC: $R_f = 0.25$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2930, 1708, 1605, 1454, 1356, 1242, 1168, 1150, 1057, 961, 770, 748, 511 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.56 (d, $J = 1.2 \text{ Hz}$, 3 H), 3.01 (s, 3 H), 6.40 (m, 1 H), 7.19-7.28 (m, 2 H), 7.45 (m, 1 H), 7.96 (m, 1 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 15.6, 40.7, 109.4, 113.9, 120.1,

5 Experimentalteil

123.6, 123.9, 129.7, 136.6, 137.3;

textbfHR-MS (EI): [C₁₀H₁₁NO₂S]⁺ ([M]⁺): gem.: 209.0507; ber.: 209.0511.

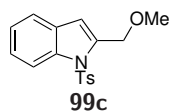
Verbindung 99b



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98b** (95 mg, 300 μmol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 74 mg, 236 μmol, 79%, weißer Feststoff.

DC: *R_f* = 0.39 (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 77 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2961, 1595, 1453, 1358, 1182, 1166, 1138, 1089, 1043, 1027, 805, 748, 717, 666, 633, 569, 540 cm⁻¹; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.02 (t, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.78 (qt, *J* = 7.4, 7.3 Hz, 2 H), 2.31 (s, 3 H), 2.96 (dt, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 2 H), 6.37 (dt, *J* = 1.2, 1.0, 1.0 Hz, 1 H), 7.12-7.27 (m, 4 H), 7.39 (m, 1 H), 7.60 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 8.15 (m, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.9, 21.5, 22.1, 31.0, 108.7, 114.8, 120.0, 123.4, 123.7, 126.2, 129.7, 129.8, 136.2, 137.2, 142.3, 144.5; **HR-MS** (ESI): [C₁₈H₂₀NO₂S]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 314.1202; ber.: 314.1209.

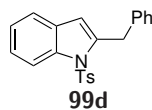
Verbindung 99c



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98c** (95 mg, 300 μmol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 78 mg, 247 μmol, 82%, farbloses Öl.

DC: *R_f* = 0.17 (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2926, 1597, 1450, 1366, 1172, 1150, 1088, 1052, 811, 746, 667, 577, 539 cm⁻¹; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.31 (s, 3 H), 3.41 (s, 3 H), 4.82 (d, *J* = 0.9 Hz, 2 H), 6.64 (dt, *J* = 0.9, 0.8 Hz, 1 H), 7.13-7.33 (m, 4 H), 7.46 (ddd, *J* = 7.6, 1.4, 0.7 Hz, 1 H), 7.78 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 8.11 (dddd, *J* = 8.4, 0.8, 0.8, 0.8 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 21.5, 58.2, 67.8, 111.0, 114.4, 120.8, 123.4, 124.6, 126.7, 129.0, 129.6, 135.9, 137.0, 137.3, 144.7; **HR-MS** (ESI): [C₁₇H₁₇NaNO₃S]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 338.0820; ber.: 338.0821.

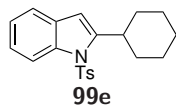
Verbindung 99d



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98d** (109 mg, 300 μmol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 58 mg, 160 μmol, 63%, weißer Feststoff.

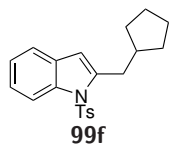
DC: *R_f* = 0.37 (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 113-116 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3030, 1597, 1494, 1451, 1367, 1172, 1142, 1090, 1049, 906, 810, 728, 707, 664, 629, 577, 537, 510 cm⁻¹; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.32 (s, 3 H), 4.36 (s, 2 H), 6.10 (dt, *J* = 1.1, 1.0 Hz, 1 H), 7.07-7.38 (m, 10 H), 7.53 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 8.15 (dddd, *J* = 8.4, 1.0, 0.9, 0.9 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 21.5, 35.2, 110.9, 114.7, 120.3, 123.4, 124.0, 126.4, 126.6, 128.5, 129.4, 129.7, 136.1, 137.2, 138.0, 141.0, 144.6; textbfHR-MS (EI): [C₂₂H₁₉NO₂S]⁺ ([M]⁺): gem.: 361.1146; ber.: 361.1137.

Verbindung 99e



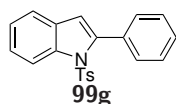
Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98e** (107 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 69 mg, 195 μmol , 65%, weißer Feststoff. **DC:** $R_f = 0.30$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 144-145 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2936, 2917, 2850, 1598, 1453, 1360, 1173, 1121, 1089, 1036, 808, 759, 730, 688, 654, 625, 580, 570, 549, 537 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.13-1.55 (m, 5 H), 1.69-1.90 (m, 3 H), 2.01-2.15 (m, 2 H), 2.30 (s, 3 H), 3.30 (m, 1 H), 6.38 (dd, $J = 0.8, 0.8 \text{ Hz}, 1 \text{ H}$), 7.09-7.23 (m, 4 H), 7.38 (m, 1 H), 7.53 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}, 2 \text{ H}$), 8.14 (m, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.8, 26.5, 26.9, 34.7, 37.6, 107.5, 115.6, 120.3, 123.7, 124.0, 126.4, 129.9, 130.4, 136.4, 137.5, 144.7, 148.8; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 354.1512; ber.: 354.1522.

Verbindung 99f



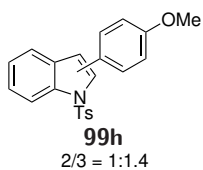
Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98f** (107 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 73 mg, 207 μmol , 69%, weißer Feststoff. **DC:** $R_f = 0.30$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 122 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2952, 2851, 1593, 1450, 1361, 1171, 1133, 1090, 1044, 805, 747, 715, 666, 573, 540 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.11-1.30 (m, 2 H), 1.46-1.71 (m, 4 H), 1.73-1.89 (m, 2 H), 2.30 (s, 3 H), 2.36 (m, 1 H), 2.97 (dd, $J = 7.2, 1.1 \text{ Hz}, 2 \text{ H}$), 6.37 (td, $J = 1.1, 1.0 \text{ Hz}, 1 \text{ H}$), 7.10-7.27 (m, 4 H), 7.38 (m, 1 H), 7.58 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}, 2 \text{ H}$), 8.14 (m, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 25.1, 32.7, 35.7, 39.0, 109.5, 114.9, 120.0, 123.4, 123.7, 126.2, 129.7, 129.9, 136.2, 137.2, 142.1, 144.5; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 354.1513; ber.: 354.1522.

Verbindung 99g



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98g** (105 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 101 mg, 291 μmol , 97%, weißer Feststoff. **DC:** $R_f = 0.31$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 133-134 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2922, 1595, 1490, 1449, 1365, 1185, 1166, 1090, 1051, 757, 697, 655, 579, 569, 538 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.27 (s, 3 H), 6.53 (d, $J = 0.8 \text{ Hz}, 1 \text{ H}$), 6.98-7.06 (m, 2 H), 7.21-7.30 (m, 3 H), 7.35 (m, 1 H), 7.38-7.47 (m, 4 H), 7.46-7.53 (m, 2 H), 8.31 (dddd, $J = 8.4, 0.9, 0.9, 0.8 \text{ Hz}, 1 \text{ H}$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 113.6, 116.6, 120.6, 124.3, 124.7, 126.7, 127.4, 128.6, 129.1, 130.3, 130.5, 132.4, 134.6, 138.2, 142.1, 144.5; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 348.1040; ber.: 348.1053.

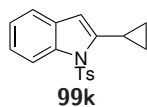
Verbindung 99h



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98h** (114 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 113 mg, 299 μmol , >99%, 3-Isomer/2-Isomer = 1.4:1, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.24$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2930, 1611, 1504, 1446, 1368, 1247, 1170, 1128, 1088, 1020, 1004, 835, 810, 746, 708, 661, 599, 565, 536 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.26 (s, 1.25 H, 2-Isomer), 2.31 (s, 1.75 H, 3-Isomer), 3.85 (s, 1.75 H, 3-Isomer), 3.87 (s, 1.25 H, 2-Isomer), 6.47 (d, $J = 0.8$ Hz, 0.42 H, 2-Isomer), 6.87-7.10 (m, 3.03 H), 7.14-7.46 (m, 5.07 H), 7.51 (d, $J = 8.8$ Hz, 1.16 H, 3-Isomer), 7.62 (s, 0.58 H, 3-Isomer), 7.73 (ddd, $J = 7.8, 1.4, 0.7$ Hz, 0.58 H, 3-Isomer), 7.79 (d, $J = 8.4$ Hz, 0.84 H, 2-Isomer), 8.05 (m, 0.58 H, 3-Isomer), 8.30 (dddd, $J = 8.3, 0.9, 0.9, 0.8$ Hz, 0.42 H, 2-Isomer); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 21.5, 55.3, 55.3, 112.6, 112.8, 112.9, 113.8, 114.3, 116.6, 120.4, 120.4, 122.3, 123.4, 123.7, 124.2, 124.5, 124.7, 124.7, 125.4, 126.7, 126.8, 129.0, 129.1, 129.3, 129.5, 129.8, 130.6, 131.6, 133.0, 134.7, 135.2, 135.5, 138.1, 142.0, 144.4, 144.9, 159.1, 160.0; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 378.1158; ber.: 378.1158.

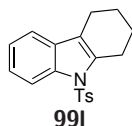
Verbindung 99k



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98k** (100 mg, 319 μmol , 1.00 Äq.), NFSI (106 mg, 335 μmol , 1.05 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (2.5 mg, 8.0 μmol , 0.025 Äq.), PhMe (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 87 mg, 279 μmol , 87%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.47$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 84-87 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3009, 1595, 1450, 1365, 1170, 1144, 1120, 1089, 1077, 1022, 809, 745, 704, 687, 656, 567, 541 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.51-0.62 (m, 2 H), 0.89-0.99 (m, 2 H), 2.32 (s, 3 H), 2.42 (ttd, $J = 8.3, 5.3, 1.1$ Hz, 1 H), 6.16 (dd, $J = 1.1, 1.0$ Hz, 1 H), 7.14-7.21 (m, 3 H), 7.24 (ddd, $J = 8.5, 7.3, 1.4$ Hz, 1 H), 7.37 (ddd, $J = 7.7, 1.4, 0.8$ Hz, 1 H), 7.70 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 8.19 (dddd, $J = 8.5, 1.0, 0.9, 0.8$ Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.4, 9.4, 21.5, 106.0, 114.4, 120.1, 123.3, 123.8, 126.5, 129.3, 129.6, 136.5, 137.3, 144.1, 144.5; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 312.1056; ber.: 312.1053.

Verbindung 99l

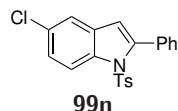


Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98l** (98 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), NFSI (99 mg, 315 μmol , 1.05 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (4.6 mg, 15.0 μmol , 0.05 Äq.), PhMe (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 65 mg, 200 μmol , 66%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.35$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 100-102 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2925, 1597, 1452, 1363, 1215, 1177, 1164, 1130, 1087, 813, 744, 662, 583, 572, 539 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.71-1.92 (m, 4 H), 2.31 (s, 3 H), 2.57 (tt, $J = 5.9, 2.0$ Hz, 2 H), 3.00 (ddt, $J = 6.3, 4.1, 2.0$ Hz, 2 H), 7.12-7.18 (m, 2 H), 7.19-7.35 (m, 3 H), 7.64 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 8.15 (m, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.1, 21.5,

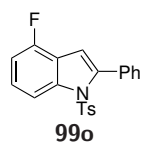
22.0, 23.2, 24.6, 114.3, 117.9, 118.5, 123.1, 123.8, 126.3, 129.7, 130.3, 135.3, 136.2, 136.3, 144.4;
HR-MS (ESI): $[C_{19}H_{20}NO_2S]^+$ ($[M + H]^+$): gem.: 326.1204; ber.: 326.1209.

Verbindung 99n



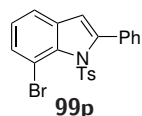
Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98n** (115 mg, 300 μ mol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 110 mg, 288 μ mol, 96%, gelber Feststoff.
DC: $R_f = 0.30$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 132-134 °C; **IR (ATR)**: $\tilde{\nu} = 1599, 1445, 1375, 1176, 1049, 808, 761, 723, 684, 657, 581, 563, 541 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.28 (s, 3 H), 6.46 (d, $J = 0.8 \text{ Hz}$, 1 H), 7.04 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H), 7.22 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H), 7.29 (dd, $J = 8.9, 2.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.38-7.48 (m, 6 H), 8.22 (m, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 112.6, 117.7, 120.2, 124.9, 126.8, 127.5, 128.9, 129.3, 130.0, 130.3, 131.7, 131.8, 134.5, 136.6, 143.6, 144.8;
HR-MS (EI): $[C_{21}H_{16}ClNO_2S]^+$ ($[M]^+$): gem.: 381.0589; ber.: 381.0590.

Verbindung 99o



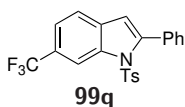
Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98o** (110 mg, 300 μ mol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 104 mg, 285 μ mol, 95%, weißer Feststoff.
DC: $R_f = 0.32$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 112 °C; **IR (ATR)**: $\tilde{\nu} = 3055, 1593, 1479, 1433, 1369, 1163, 1066, 778, 763, 699, 657, 645, 625, 576, 543, 519 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.29 (s, 3 H), 6.62 (d, $J = 0.8 \text{ Hz}$, 1 H), 6.94 (ddd, $J = 9.3, 8.3, 0.7 \text{ Hz}$, 1 H), 7.00-7.10 (m, 2 H), 7.21-7.33 (m, 3 H), 7.38-7.52 (m, 5 H), 8.10 (ddd, $J = 8.3, 0.8, 0.8 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 108.4, 109.5 (d, $J = 18.4 \text{ Hz}$), 112.5 (d, $J = 3.9 \text{ Hz}$), 119.4 (d, $J = 21.9 \text{ Hz}$), 125.3 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$), 126.8, 127.5, 128.9, 129.3, 130.4, 131.9, 134.5, 140.2 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$), 142.1, 144.8, 155.4 (d, $J = 248.5 \text{ Hz}$); **HR-MS** (ESI): $[C_{21}H_{17}FNO_2S]^+$ ($[M + H]^+$): gem.: 366.0953; ber.: 366.0959.

Verbindung 99p



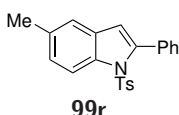
Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98p** (120 mg, 280 μ mol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 50 mg, 117 μ mol, 42%, gelber Feststoff.
DC: $R_f = 0.22$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 160-162 °C (Zersetzung); **IR (ATR)**: $\tilde{\nu} = 1595, 1410, 1370, 1173, 1088, 1015, 941, 745, 691, 652, 631, 580, 566, 539, 524 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.29 (s, 3 H), 6.45 (s, 1 H), 6.89-7.00 (m, 4 H), 7.12 (dd, $J = 7.8, 7.7 \text{ Hz}$, 1 H), 7.28-7.43 (m, 6 H), 7.55 (dd, $J = 7.8, 1.1 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 113.1, 114.5, 120.0, 126.6, 127.4, 127.9, 128.5, 128.8, 128.9, 130.8, 132.0, 133.9, 135.9, 140.3, 144.5, 147.1; **HR-MS** (ESI): $[C_{21}H_{17}BrNO_2S]^+$ ($[M + H]^+$): gem.: 426.0158; ber.: 426.0158.

Verbindung 99q



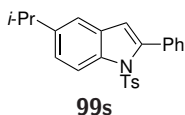
Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98q** (125 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 109 mg, 262 μmol , 87%, gelber Feststoff. **DC:** $R_f = 0.27$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 129-131 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 1598, 1489, 1426, 1379, 1327, 1175, 1155, 1112, 1088, 1059, 988, 847, 760, 696, 656, 599, 584, 563, 536 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.29 (s, 3 H), 6.57 (d, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 7.05 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.20-7.30 (m, 2 H), 7.34-7.62 (m, 7 H), 8.63 (dd, $J = 1.4, 0.8$ Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 112.6, 113.9 (q, $J = 4.4$ Hz), 120.9 (q, $J = 3.8$ Hz), 121.0, 124.6 (q, $J = 272.0$ Hz), 126.7 (q, $J = 46.2$ Hz), 126.8, 127.6, 129.1, 129.4, 130.4, 131.5, 132.8 (q, $J = 1.5$ Hz), 134.5, 137.3, 144.6, 145.1; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 416.0926; ber.: 416.0927.

Verbindung 99r



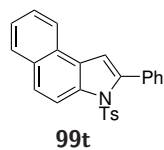
Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98r** (109 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 107 mg, 296 μmol , 99%, gelber Feststoff. **DC:** $R_f = 0.36$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 94-96 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2916, 1600, 1462, 1372, 1171, 1090, 1048, 985, 804, 759, 693, 655, 584, 544, 527 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.26, (s, 3 H), 2.40 (s, 3 H), 6.46 (d, $J = 0.8$ Hz, 1 H), 7.02 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.11, 7.29 (m, 4 H), 7.37-7.45 (m, 3 H), 7.45-7.53 (m, 2 H), 8.17 (m, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.2, 21.5, 113.5, 116.3, 120.6, 126.1, 126.7, 127.4, 128.5, 129.1, 130.2, 130.8, 132.5, 133.9, 134.6, 136.5, 142.2, 144.3; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 362.1208; ber.: 362.1209.

Verbindung 99s



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98s** (117 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 107 mg, 275 μmol , 92%, farbloses Öl. **DC:** $R_f = 0.31$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2959, 1597, 1468, 1370, 1187, 1173, 1090, 1059, 812, 752, 688, 675, 659, 643, 587, 544 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.27 (d, $J = 6.9$ Hz, 6 H), 2.27 (s, 3 H), 2.97 (hept, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 6.48 (d, $J = 0.8$ Hz, 1 H), 6.98-7.06 (m, 2 H), 7.18-7.30 (m, 5 H), 7.36-7.49 (m, 4 H), 8.20 (ddd, $J = 8.6, 0.7, 0.7$ Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 24.3, 33.9, 113.6, 116.3, 117.8, 123.8, 126.8, 127.4, 128.5, 129.1, 130.3, 130.6, 132.5, 134.8, 136.6, 142.0, 144.4, 145.1; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 390.1514; ber.: 390.1522.

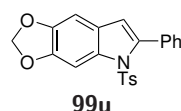
Verbindung 99t



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98t** (120 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 90 mg, 226 μmol , 75%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.28$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 163-165 °C (decomposition); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 1367, 1164, 1064, 807, 763, 698, 685, 657, 589, 544 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.23 (s, 3 H), 7.00 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H), 7.08 (d, $J = 0.8 \text{ Hz}$, 1 H), 7.30 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H), 7.40-7.60 (m, 13 H), 7.77 (d, $J = 9.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.92 (dd, $J = 8.0, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 8.06 (ddd, $J = 7.5, 1.7, 0.8 \text{ Hz}$, 1 H), 8.47 (dd, $J = 9.2, 0.8 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.4, 111.8, 116.2, 123.2, 125.2, 125.3, 126.3, 126.4, 126.6, 126.9, 127.5, 128.4, 128.5, 129.2, 130.5, 130.8, 132.5, 134.9, 135.1, 141.1, 144.6; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 398.1200; ber.: 398.1209.

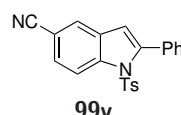
Verbindung 99u



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98u** (118 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 102 mg, 261 μmol , 87%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.19$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 176-178 °C (decomposition); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2915, 1597, 1455, 1367, 1314, 1185, 1166, 1137, 1030, 935, 859, 760, 695, 668, 653, 597, 578, 544, 521 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.28 (s, 3 H), 5.99 (s, 2 H), 6.39 (s, 1 H), 6.77 (s, 1 H), 6.99-7.08 (m, 2 H), 7.20-7.28 (m, 2 H), 7.35-7.51 (m, 5 H), 7.82 (d, $J = 0.6 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 98.5, 99.4, 101.3, 113.9, 125.0, 126.8, 127.4, 128.3, 129.2, 130.1, 132.5, 133.1, 134.4, 141.2, 144.5, 145.6, 146.4; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{KNO}_4\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{K}]^+$): gem.: 430.0508; ber.: 430.0510.

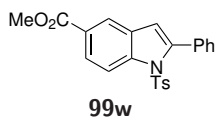
Verbindung 99v



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98v** (112 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 85 mg, 228 μmol , 76%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.25$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 118-119 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2228, 1598, 1458, 1374, 1171, 1051, 810, 755, 691, 680, 658, 588, 566, 543 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.30 (s, 3 H), 6.55 (d, $J = 0.8 \text{ Hz}$, 1 H), 6.99-7.12 (m, 2 H), 7.17-7.27 (m, 2 H), 7.37-7.52 (m, 5 H), 7.59 (dd, $J = 8.7, 1.7 \text{ Hz}$, 1 H), 7.78 (dd, $J = 1.7, 0.7 \text{ Hz}$, 1 H), 8.40 (dd, $J = 8.7, 0.7 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.6, 107.7, 112.0, 117.1, 125.3, 126.8, 127.6, 129.3, 129.5, 130.2, 130.5, 131.1, 134.6, 139.8, 144.1, 145.3; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{KN}_2\text{O}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{K}]^+$): gem.: 411.0551; ber.: 411.0564.

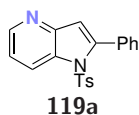
Verbindung 99w



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98w** (122 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 87 mg, 215 μmol , 72%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.24$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 166-167 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 1706, 1596, 1435, 1382, 1311, 1187, 1174, 1126, 1087, 1055, 759, 694, 675, 656, 585, 540, 514 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.27 (s, 3 H), 3.92 (s, 3 H), 6.58 (d, $J = 0.8 \text{ Hz}$, 1 H), 6.99-7.07 (m, 2 H), 7.21-7.29 (m, 2 H), 7.37-7.49 (m, 5 H), 8.03 (dd, $J = 8.8, 1.8 \text{ Hz}$, 1 H), 8.15 (dd, $J = 1.8, 0.7 \text{ Hz}$, 1 H), 8.34 (ddd, $J = 8.8, 0.8, 0.7 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 52.1, 113.2, 116.1, 122.8, 125.8, 126.2, 126.8, 127.5, 128.9, 129.3, 130.1, 130.4, 131.8, 134.6, 140.8, 143.3, 144.9, 167.1; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{KNO}_4\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{K}]^+$): gem.: 444.0659; ber.: 444.0666.

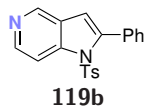
Verbindung 119a



Allgemeine Vorschrift C: *N*-Tosylaminopyridin **118a** (105 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), NFSI (99 mg, 315 μmol , 1.05 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (4.6 mg, 15.0 μmol , 0.05 Äq.), PhMe (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (1:1), Ausbeute: 60 mg, 172 μmol , 57%, gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.28$ (*n*-Pentan/EtOAc, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3061, 1572, 1491, 1410, 1373, 1177, 1166, 1119, 1089, 1056, 793, 760, 694, 658, 575, 564, 541 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.28 (s, 3 H), 6.72 (d, $J = 0.8 \text{ Hz}$, 1 H), 7.00-7.06 (m, 2 H), 7.19 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H), 7.26 (dd, $J = 8.5, 4.8 \text{ Hz}$, 1 H), 7.39-7.48 (m, 5 H), 8.52 (dd, $J = 4.8, 1.4 \text{ Hz}$, 1 H), 8.55 (ddd, $J = 8.5, 1.4, 0.8 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 114.0, 119.2, 123.8, 126.8, 127.6, 129.3, 129.4, 130.5, 131.3, 131.8, 134.4, 145.1, 145.6, 146.9, 148.5; **textbfHR-MS** (EI): $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M}]^+$): gem.: 348.0940; ber.: 348.0932.

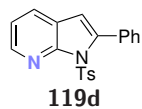
Verbindung 119b



Allgemeine Vorschrift C: *N*-Tosylaminopyridin **118b** (105 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), NFSI (99 mg, 315 μmol , 1.05 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (4.6 mg, 15.0 μmol , 0.05 Äq.), PhMe (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc/ NEt_3 (50:50:1), Ausbeute: 82 mg, 235 μmol , 78%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.24$ (*n*-Pentan/EtOAc/ NEt_3 , 50:50:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3042, 1594, 1452, 1375, 1260, 1176, 1089, 812, 757, 694, 658, 582, 561, 540 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.30 (s, 3 H), 6.56 (d, $J = 0.8 \text{ Hz}$, 1 H), 7.00-7.10 (m, 2 H), 7.22-7.27 (m, 2 H), 7.36-7.47 (m, 5 H), 8.17 (dt, $J = 5.9, 0.9, 0.8 \text{ Hz}$, 1 H), 8.51 (d, $J = 5.9 \text{ Hz}$, 1 H), 8.80 (d, $J = 0.9 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.6, 110.4, 110.8, 126.2, 126.8, 127.5, 128.5, 129.2, 129.5, 130.7, 131.1, 134.8, 142.6, 143.5, 144.4, 145.3; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 349.1002; ber.: 349.1005.

Verbindung 119d



Allgemeine Vorschrift C: *N*-Tosylaminopyridin **118d** (105 mg, 300 μmol , 1.00 Äq.), NFSI (99 mg, 315 μmol , 1.05 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (4.6 mg, 15.0 μmol , 0.05 Äq.), PhMe (5 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (3:1), Ausbeute: 85 mg, 244 μmol , 81%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.16$ (*n*-Pentan/EtOAc, 3:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2924, 1595, 1373, 1259, 1172, 1120, 1089, 1072, 1028, 813, 758, 693, 659, 645, 574, 559, 540 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.30 (s, 3 H), 6.47 (s, 1 H), 7.08-7.20 (m, 3 H), 7.38-7.48 (m, 3 H), 7.49-7.58 (m, 2 H), 7.69-7.79 (m, 3 H), 8.46 (dd, $J = 4.8, 1.7 \text{ Hz}$, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.5, 109.0, 119.5, 122.3, 127.6, 127.7, 128.7, 128.8, 129.2, 129.8, 132.6, 135.7, 142.2, 144.6, 144.7, 150.1; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 349.1004; ber.: 349.1005.

5.2.6 Mechanistische Experimente

5.2.6.1 Oxidation des Indolins 121^[1]

Verbindung 121



121

Allgemeine Vorschrift B: Indolin (200 mg, 1.68 mmol, 1.00 Äq.), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (352 mg, 1.85 mmol, 1.10 Äq.), Pyridin (406 μ L, 398 mg, 5.03 mmol, 3.00 Äq.), DCM (10 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (5:1), Ausbeute: 458 mg, 1.68 mmol, >99%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.24$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **Smp.:** 99-101 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2875, 1597, 1479, 1345, 1237, 1165, 1102, 1043, 974, 816, 752, 710, 658, 616, 576, 537 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.34 (s, 3 H), 2.81-2.92 (m, 2 H), 3.89 (dd, $J = 8.8, 8.0 \text{ Hz}$, 2 H), 6.95 (td, $J = 7.4, 1.0 \text{ Hz}$, 1 H), 7.05 (m, 1 H), 7.12-7.24 (m, 3 H), 7.59-7.70 (m, 3 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 21.5, 27.8, 49.9, 114.9, 123.6, 125.0, 127.2, 127.6, 129.6, 131.7, 133.9, 141.9, 144.0; **HR-MS** (ESI): [C₁₅H₁₆NO₂S]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 274.0895; ber.: 274.0896.

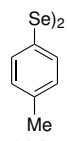
Oxidationsversuch Variante 1: Zu einer Suspension des *N*-Tosylindolins **121** (137 mg, 500 μ mol, 1.00 Äq.) mit Molekularsieb 4 Å (Spatelspitze, ~20 mg) in trockenem Toluol (5 mL) unter einer Argonatmosphäre werden NFSI (166 mg, 525 μ mol, 1.05 Äq.) und (PhSe)₂ (3.90 mg, 12.5 μ mol, 0.025 Äq.) gegeben. Die resultierende Mischung wird 16 h bei 100 °C gerührt.

Oxidationsversuch Variante 2: Zu einer Suspension des *N*-Tosylindolins **121** (137 mg, 500 μ mol, 1.00 Äq.) mit Molekularsieb 4 Å (Spatelspitze, ~20 mg) in trockenem Toluol (5 mL) unter einer Argonatmosphäre wird NFSI (166 mg, 525 μ mol, 1.05 Äq.) gegeben. Die resultierende Mischung wird 16 h bei 100 °C gerührt.

In keinem der Fälle konnte die Bildung des entsprechenden *N*-Tosylindols beobachtet werden (vgl. Unterabschnitt 3.1.4, Schema 3.8).

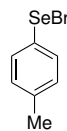
5.2.6.2 Kreuzexperimente^[1]

Für ein Katalysatorkreuzexperiment werden 20 Mol-% (10 Mol-% + 10 Mol-%) einer äquimolaren Mischung von entweder (PhSe)₂/(*p*-TolSe)₂ oder PhSeBr/*p*-TolSeBr in der selenkatalysierten Zyklisierungsreaktion nach der allgemeinen Vorschrift C verwendet. Nach 16 h Reaktionszeit wird die erfolgreiche Bildung des Indols mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Petrolether als Eluent. Die gelbe Diselenidmischung wird isoliert und mittels ⁷⁷Se-NMR-Spektroskopie und GC/MS-Spektrometrie (2 min. bei 40 °C, 40 °C → 300 °C über 15 min., 3 min. bei 300 °C) analysiert.

1,2-Di-*p*-tolylselenane (100d)^[169]**100d**

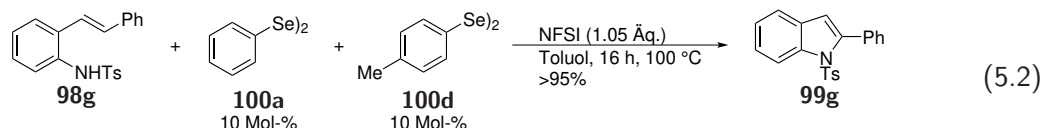
Zu einer Lsg. von *p*-Bromtoluol (709 μL , 1.00 g, 5.85 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (20 mL) unter einer Argonatmosphäre wird *t*-BuLi (1.7 M in Pentan, 6.88 mL, 749 mg, 11.7 mmol, 2.00 Äq.) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ getropft. Die Mischung wird 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Selenpulver (462 mg, 5.85 mmol, 1.00 Äq.) wird in einer Portion hinzugefügt, die Lsg. wird über 4 h auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Zu der resultierenden klaren, farblosen Lsg. werden 1 M HCl (4 mL) und H_2O (20 mL) hinzugefügt und die Mischung wird mit Et_2O ($3 \times 20\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird in EtOH (10 mL) gelöst. Festes NaOH (1 Pellet) wird hinzugefügt und die Mischung wird 2 h an Luft gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan). Die Zielverbindung wird als gelber Feststoff (605 mg, 1.78 mmol, 61%) erhalten.

DC: $R_f = 0.36$ (*n*-Pentan); **Smp.:** $40\text{ }^\circ\text{C}$; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2914, 1485, 1394, 1300, 1206, 1178, 1037, 1012, 796, 480\text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.34 (s, 6 H), 7.07 (d, $J = 7.7\text{ Hz}$, 4 H), 7.49 (d, $J = 7.7\text{ Hz}$, 4 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.1, 127.6, 129.9, 132.3, 137.9; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (95 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 473.6; **MS (EI):** $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Se}_2]^+$ ($[\text{M}]^+$): gem.: 341.9; ber.: 341.9.

***p*-Tolylselenbromid (232)**^[417]**232**

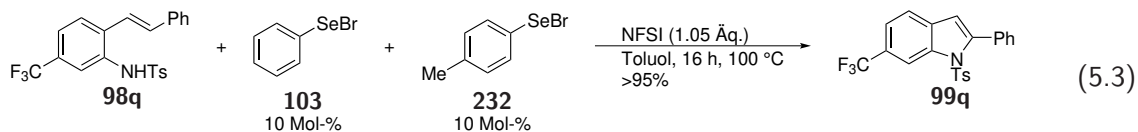
Zu einer Lsg. des Diselenids **100d** (100 mg, 294 μmol , 1.00 Äq.) in trockenem Et_2O (5 mL) unter einer Argonatmosphäre wird eine Lsg. von Br_2 in CCl_4 (1 M, 294 μL , 47 mg, 294 μmol , 1.00 Äq.) bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ getropft und die Mischung wird 30 min. bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und die Zielverbindung wird als dunkelrotes Öl (125 mg, 500 μmol , 85%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.43 (s, 3 H), 7.21 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2 H), 7.77 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.4, 126.1, 130.3, 136.0, 141.4; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 874.6; **textbfHR-MS (EI):** $[\text{C}_7\text{H}_7\text{BrSe}]^+$ ($[\text{M}]^+$): gem.: 249.8892; ber.: 249.8893.

Kreuzexperiment Diselenide

Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98g** (349 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), NFSI (331 mg, 1.05 mmol, 1.05 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (31.2 mg, 100 μmol , 0.10 Äq.), Diselenid **100d** (34.0 mg, 100 μmol , 0.10 Äq.), Toluol (15 mL); Elution mit *n*-Pentan; reisierte Ausbeute der Diselenidmischung: 45 mg, 69%, gelbe Flüssigkeit.

Kreuzexperiment Selenbromide



Allgemeine Vorschrift C: Tosylanilid **98q** (290 mg, 695 μmol , 1.00 Äq.), NFSI (230 mg, 729 μmol , 1.05 Äq.), Phenylselenbromid (16.4 mg, 69.5 μmol , 0.10 Äq.), *p*-Tolylselenbromid (17.4 mg, 69.5 μmol , 0.10 Äq.), Toluol (10 mL); Elution mit *n*-Pentan; reisierte Ausbeute der Diselenidmischung: 21 mg, 62%, gelbe Flüssigkeit.

Tabelle 5.4: ^{77}Se -NMR-Daten der reisierten Diselenidmischungen aus den Kreuzexperimenten. [1]

	Kreuzexperiment			
	(PhSe) ₂	(<i>p</i> -TolSe) ₂	Diselenide	Selenbromide
^{77}Se -NMR				
Verschiebung [δ] (CDCl ₃)	462.2	473.6	462.2, 459.7, 473.6, 476.1	462.2, 459.7, 473.6, 476.1
Retentionszeit GC [min]	14.99	16.38	15.00, 16.38	14.99, 16.40

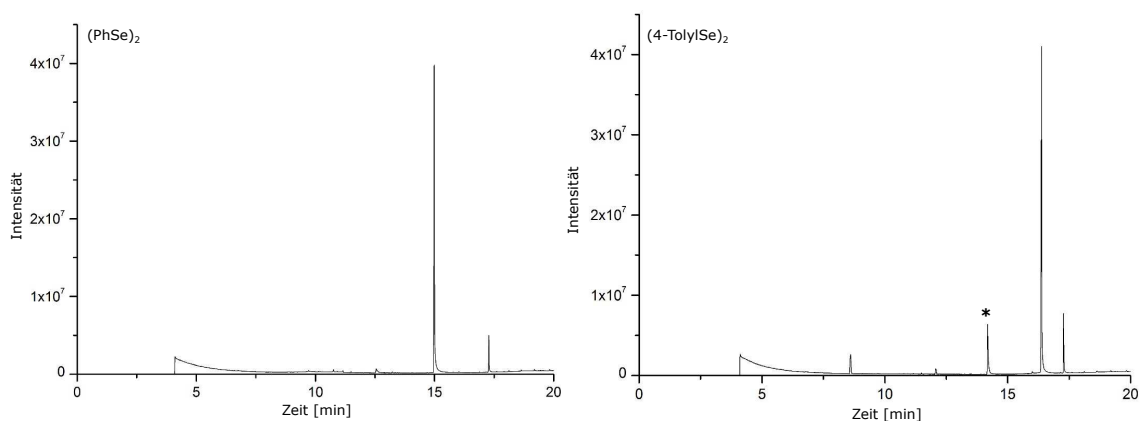


Abbildung 5.1: Gaschromatogramme von (PhSe)₂ (links) und (4-TolylSe)₂ (rechts); das mit * markierte Signal gehört zu 4-Bromtoluol, das aus der Katalysatorsynthese stammt.

5.2 Selenkatalysierte intramolekulare Aminierung zur Synthese von Indolen

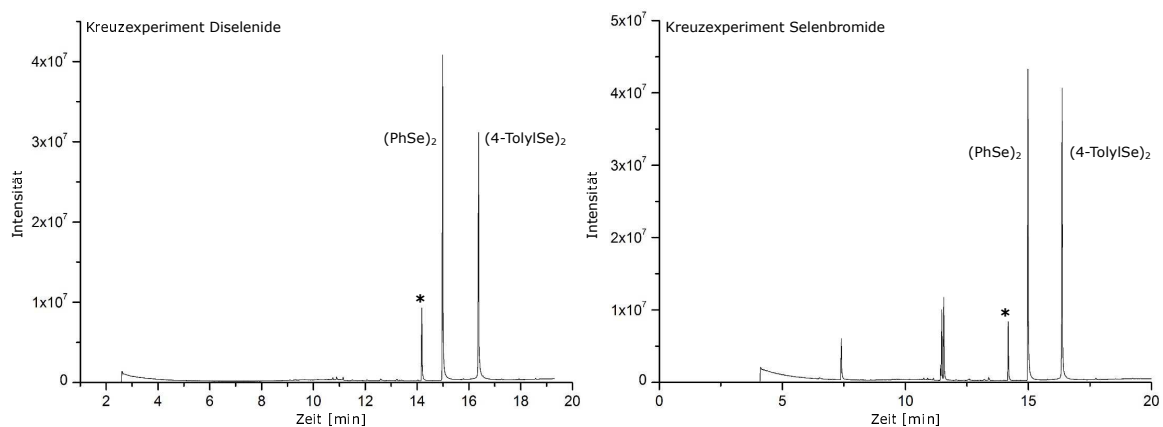


Abbildung 5.2: Gaschromatogramme der reisolierten Katalysatormischungen des Diselenid-Kreuzexperiments (links) und des Selenbromid-Kreuzexperiments (rechts); das mit * markierte Signal gehört zu 4-Bromtoluol, das aus der Katalysatorsynthese stammt.

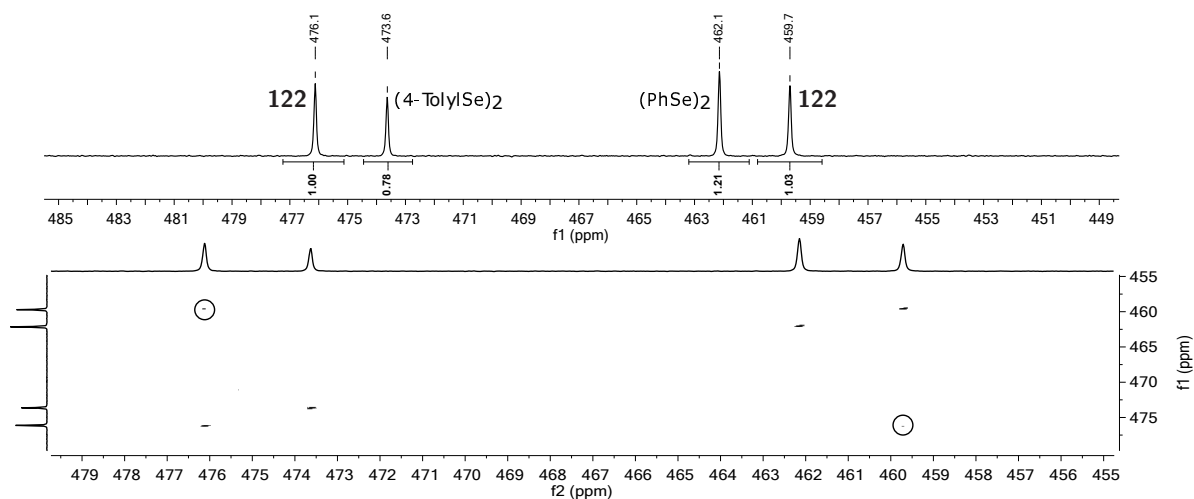


Abbildung 5.3: ^{77}Se -NMR-Spektrum der Katalysatormischung des Diselenid-Kreuzexperiments (oben) und $^{77}\text{Se}/^{77}\text{Se}$ -COSY-Experiment derselben Diselenidmischung (unten).

5.2.6.3 Massenspektrometrische Analyse

Die Probenlösungen wurden mittels einer gasdichten Spritze bei einer typischen Flussrate von 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ in die ESI-Quelle eines *microTOF-Q II* Massenspektrometers der Firma *Bruker Daltonics* injiziert. Die ESI-Quelle wurde mit einer Edelstahlkapillare und mit N_2 als Zerstäuber- (typisches Vorvakuum von 0.7 bar) und Trocknungsgas (typische Flussrate von 5 L/min) betrieben. Massenspektren wurden im positiven Modus über einen Bereich von 50-2000 m/z mit einer ESI-Spannung von -4.5 kV und einer reduzierten Temperatur des Trocknungsgases von 60 $^\circ\text{C}$ aufgenommen, um die Zersetzung möglicher thermolabiler Spezies zu verhindern. Das Massenspektrometer wurde mit einer Mischung aus CF_3COOH und Phosphazenen in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ extern kalibriert. Die detektierten Ionen wurden auf Basis ihrer exakten m/z -Verhältnisse, ihrer Isotopenmuster und ihres Fragmentierungsverhaltens in der Gasphase identifiziert. Zur Fragmentierung wurden Ionen mittels eines Quadrupol-Massenfilters massenselektiert, auf kinetische Energien beschleunigt und mit N_2

5 Experimentalteil

kollidieren gelassen. Zur Berechnung theoretischer m/z -Verhältnisse und zur Simulation von Isotopenmustern, wurde das *Bruker DataAnalysis* Softwarepaket benutzt.

Probenvorbereitung

Eine Lsg. von $(\text{PhSe})_2$ (31.2 mg, 100 μmol , 1.00 Äq.) in trockenem DCM (10 mL) unter einer Argonatmosphäre wurde hergestellt. Unmittelbar vor der Messung wurde dieser Lsg. bei Raumtemperatur NFSI (31.5 mg, 100 μmol , 1.00 Äq.) hinzugefügt. Die Mischung wurde 5 min. gerührt, bevor mit den massenspektrometrischen Messungen begonnen wurde.

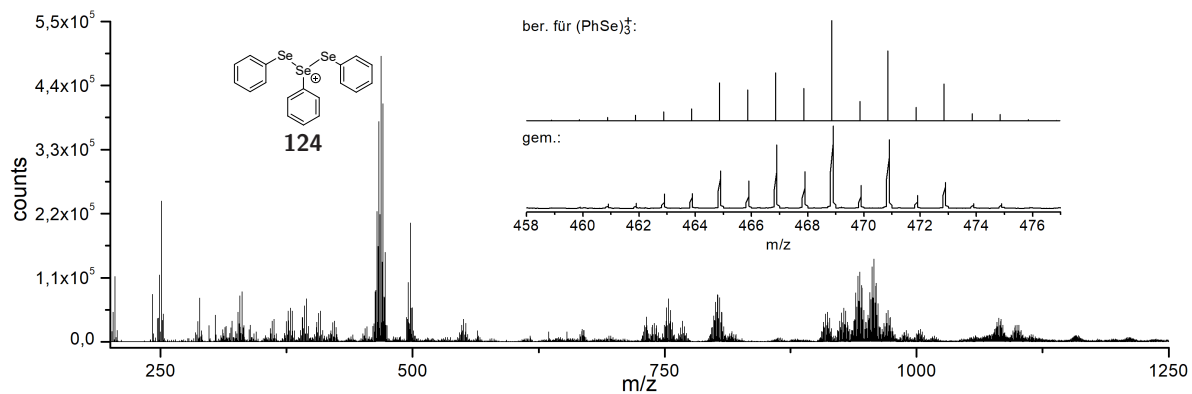
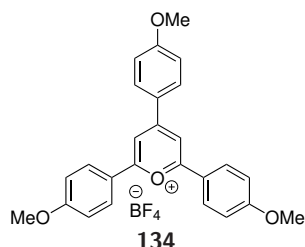


Abbildung 5.4: Massenspektrum einer äquimolaren Mischung aus $(\text{PhSe})_2$ und NFSI; die Einfügung stellt das prominente Signal um 470 Masseneinheiten in Kombination mit der Simulation für die Zusammensetzung $(\text{PhSe})_3^+$ vergrößert dar.

5.3 Intermolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

5.3.1 Darstellung der Photokatalysatoren 134 und 135 und des Tosylamids 142

Photokatalysator 134^[289]

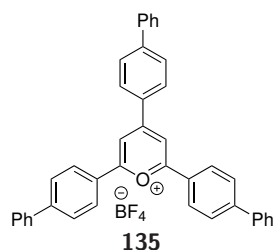


Zu einer Lösung von 4^l-Methoxyacetophenon (15.0 g, 100 mmol, 2.00 Äq.) und frisch destilliertem 4-Methoxybenzaldehyd (6.08 mL, 6.81 g, 50.0 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Toluol (5 mL) unter einer Argonatmosphäre wird langsam $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (14.8 mL, 17.0 g, 120 mmol, 2.40 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird für 2 h bei 100 °C gerührt. Der freigesetzte Et_2O wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird in Aceton gelöst. Et_2O wird hinzuge-

fügt, der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. Das Produkt wird als roter Feststoff (5.53 g, 11.4 mmol, 23%) erhalten.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2941, 2841, 1585, 1482, 1457, 1434, 1258, 1235, 1174, 1016, 829, 562, 518 \text{ cm}^{-1}$;
¹H-NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 3.91 (s, 6 H), 3.94 (s, 3 H), 7.04-7.21 (m, 6 H), 8.29 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4 H), 8.43 (d, $J = 9.1 \text{ Hz}$, 2 H), 8.54 (s, 2 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 55.8, 55.9, 110.3, 115.1, 115.2, 121.0, 124.2, 130.4, 132.2, 161.5, 164.4, 165.2, 167.4;
HR-MS (ESI): $[\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_4]^+$ ($[\text{M} - \text{BF}_4^-]^+$): gem.: 399.1587; ber.: 399.1591.

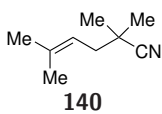
Photokatalysator 135^[289]



Zu einer Lösung von 4^l-Phenylacetophenon (3.92 g, 20.0 mmol, 2.00 Äq.) und frisch destilliertem 4-Phenylbenzaldehyd (1.82 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Toluol (10 mL) unter einer Argonatmosphäre wird langsam $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2.96 mL, 3.41 g, 24.0 mmol, 2.40 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird für 2 h bei 100 °C gerührt. Der freigesetzte Et_2O wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird in Aceton gelöst. Et_2O wird hinzuge-

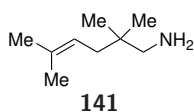
fügt, der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert. Das Produkt wird als roter Feststoff (2.11 g, 4.34 mmol, 43%) erhalten.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3033, 1621, 1589, 1484, 1459, 1244, 1203, 1052, 1002, 838, 762, 722, 692 \text{ cm}^{-1}$;
¹H-NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 7.46-7.61 (m, 9 H), 7.84-7.93 (m, 6 H), 8.03-8.13 (m, 6 H), 8.65 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 4 H), 8.72 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 2 H), 9.17 (s, 2 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 114.3, 127.1, 127.2, 127.7, 127.7, 127.9, 129.0, 129.1, 129.1, 129.2, 129.3, 130.8, 131.1, 138.0, 138.0, 146.1, 146.5, 163.5, 169.1; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{41}\text{H}_{29}\text{O}]^+$ ($[\text{M} - \text{BF}_4^-]^+$): gem.: 537.2210; ber.: 537.2213.

Verbindung 140^[299]

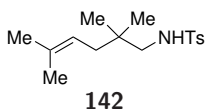
Zu einer Lösung von Di-*iso*-propylamin (1.40 mL, 1.01 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (20 mL) wird bei 0 °C unter einer Argonatmosphäre *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 4.00 mL, 641 mg, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) getropft und die Mischung wird 10 min. bei 0 °C gerührt. Isobutyronitril (897 µL, 691 mg, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) wird zugegeben und nach 10 min. wird 1-Brom-3-methylbut-2-en (1.16 mL, 1.49 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt. Die resultierende Lösung wird 30 min. bei 0 °C gerührt. Es wird ges. wässr. NH₄Cl-Lösung (20 mL) zugegeben und die Mischung mit DCM (3 × 20 mL) extrahiert. Die org. Phasen werden mit ges. wässr. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und der Feststoff wird abfiltriert. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 20:1). Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (1.29 g, 9.40 mmol, 94%) erhalten.

DC: $R_f = 0.42$ (*n*-Pentan/EtOAc, 20:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3220, 2975, 2934, 2234, 1451, 1378, 1195, 1158, 879, 835, 775 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.29 (s, 6 H), 1.61-1.63 (m, 3 H), 1.74 (dq, $J = 1.5, 0.7 \text{ Hz}$, 3 H), 2.20 (dq, $J = 7.7, 2.0 \text{ Hz}$, 2 H), 5.19-5.25 (m, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 18.0, 25.9, 26.2, 32.8, 39.1, 118.1, 125.2, 136.4; textbfHR-MS (EI): [C₉H₁₅N]⁺ ([M]⁺): gem.: 137.1206; ber.: 137.1204.

Verbindung 141^[299]

Zu einer Suspension von LiAlH₄ (1.07 g, 28.2 mmol, 3.10 Äq.) in trockenem Et₂O (50 mL) wird bei 0 °C unter einer Argonatmosphäre eine Lösung des Nitrils **140** (1.25 g, 9.11 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Et₂O (10 mL) über 30 min. getropft und die Mischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von festem Na₂SO₄·10H₂O bis zum Ende der Gasentwicklung beendet. Die Mischung wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (1.20 g, 8.49 mmol, 93%) erhalten.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2960, 2925, 1566, 1467, 1373, 1316, 816 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.80 (s, 6 H), 1.10 (s, 2 H), 1.52-1.61 (m, 3 H), 1.68 (q, $J = 1.3 \text{ Hz}$, 3 H), 1.82-1.88 (m, 2 H), 2.40 (s, 2 H), 5.13 (m, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 17.8, 24.6, 26.0, 35.7, 37.6, 52.7, 120.7, 132.9; **HR-MS** (ESI): [C₉H₂₀N]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 142.1591; ber.: 142.1590.

Verbindung 142^[201]

Zu einer Lösung des Amins **141** (900 mg, 6.37 mmol, 1.00 Äq.) und Pyridin (1.56 mL, 1.51 g, 19.1 mmol, 3.00 Äq.) in DCM (15 mL) wird *p*-TsCl (1.34 g, 7.01 mmol, 1.10 Äq.) gegeben und die Mischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird H₂O (15 mL) zugegeben und die Lösung wird mit DCM (3 × 15 mL) extrahiert. Die org. Phasen werden mit 1 M HCl (2 × 15 mL) und ges. wässr. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und der Feststoff wird abfiltriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatogra-

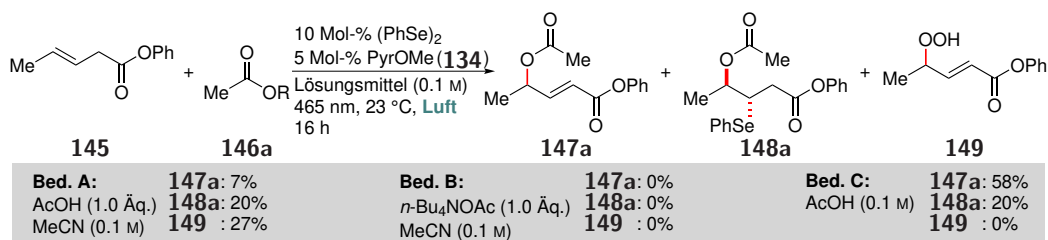
5.3 Intermolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

phisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 3:1). Die Zielverbindung wird als weißer Feststoff (1.47 g, 4.98 mmol, 78%) erhalten.

DC: $R_f = 0.43$ (*n*-Pentan/EtOAc, 3:1); **Smp.:** 64–66 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3285, 2963, 2924, 1451, 1324, 1158, 1094, 1069, 845, 813, 661, 551 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.81 (s, 6 H), 1.52 (d, $J = 1.3 \text{ Hz}$, 3 H), 1.64 (d, $J = 1.3 \text{ Hz}$, 3 H), 1.84 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2 H), 2.40 (s, 3 H), 2.65 (d, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 2 H), 4.62 (t, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 1 H), 5.01 (m, 1 H), 7.28 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2 H), 7.72 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 17.8, 21.5, 24.8, 26.0, 34.8, 37.8, 53.0, 119.7, 127.1, 129.6, 134.0, 137.0, 143.2; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 296.1686; ber.: 296.1679.

5.3.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Zu einer Lsg. von (*E*)-Hex-3-ensäurebenzylester (102 mg, 500 μ mol, 1.00 Äq.) in einer Mischung des entsprechenden Lösungsmittels mit AcOH (0.1 M) unter einer Luftatmosphäre werden (PhSe)₂ und der Photokatalysator **134** gegeben. Die resultierende Mischung wird bei Raumtemperatur kräftig gerührt (750 rpm) und für 16 h bei $\lambda = 465$ nm bestrahlt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und die Ausbeute mittels ¹H-NMR-Spektroskopie mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als interner Standard bestimmt.



Schema 5.1: Optimierung des Nucleophils für die intermolekulare Acyloxylierung.

Tabelle 5.5: Optimierung des Lösungsmittels für die intermolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse.^a, [307]

Eintrag	Lösungsmittel	Ausbeute [%] ^b
1	AcOH	52
2	MeCN	83
3	Aceton	71
4	Toluol	27
5	THF	29
6	DMSO	20
7	DMF	33
8	DCE	67

^a500 μ mol des Edukts **150a** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels ¹H-NMR Spektroskopie mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internem Standard; DCE = 1,2-Dichlorethan.

5.3 Intermolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

Tabelle 5.6: Optimierung des Lösungsmittelverhältnisses, der Katalysatorbeladungen und der Konzentration für die intermolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse.^a

CC=CC(=O)OBn (150a) + CC(=O)O (146a) $\xrightarrow[\text{MeCN (z vol\%, 0.1 M), 465 nm, Luft, 23 }^\circ\text{C, 16 h}]{\text{x Mol-\% (PhSe)}_2, \text{y Mol-\% PyrOMe (134)}}$ CC(=O)OC(C)C=CC(=O)OBn (151a)

Eintrag	MeCN/AcOH	(PhSe ₂) [x Mol-%]	PyrOMe [y Mol-%]	Ausbeute [%] ^b
1	1:1	10	5	83
2	3:2	10	5	>95
3	7:3	10	5	72
4	4:1	10	5	61
5	9:1	10	5	50
6	19:1	10	5	26
7	3:2	10	2.5	76
8	3:2	10	1	69
9	3:2	10	0.5	58
10	3:2	5	5	52
11	3:2	2.5	5	55
12	3:2	1	5	14
13^c	3:2	10	5	>95
14 ^d	3:2	10	5	89
15	3:2	10	0	0
16	3:2	0	5	0
17 ^e	3:2	10	5	0
18 ^f	3:2	10	5	Spuren

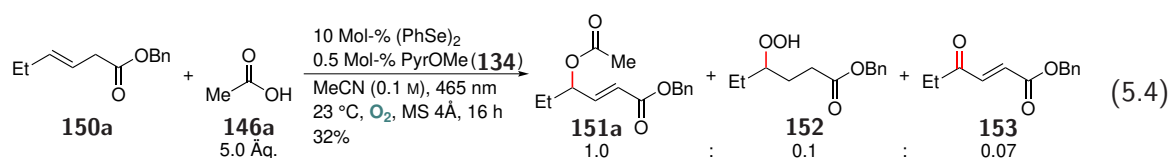
^a500 μ mol des Edukts **150a** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels ¹H-NMR Spektroskopie mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internem Standard; ^c0.2 M; ^d0.5 M; ^eunter Lichtausschluss; ^funter einer Argon-Atmosphäre in entgastem Lösungsmittel.

Tabelle 5.7: Minimierung der SCHENCK-EN-Nebenprodukte durch Variation der Photokatalysatorkonzentration.^a

10 Mol-% (PhSe)₂
x Mol-% PyrOMe (**134**)
MeCN (0.1 M), 465 nm
23 °C, O₂, 16 h

Eintrag	PyrOMe [x Mol-%]	Umsatz [%]	151a:152:153 ^b
1	5	100	1.0:1.1:0.4
2	2.5	100	1.0:1.2:0.4
3	1	100	1.0:1.1:0.3
4	0.5	100	1.0:0.8:0.2
5	0.1	100	1.0:0.7:0.1
6	0.05	ca. 30	1.0:0.8:0.1

^a500 µmol des Edukts **150a** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels ¹H-NMR Spektroskopie durch Integration von charakteristischer Signale.



5.3.2.1 Versuche zur chemischen Deaktivierung von $^1\text{O}_2$

Zur Überprüfung der erfolgreichen Quenchung von $^1\text{O}_2$ durch den Quencher **157**, wurden Verbindung **157** (96.1 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und der Photokatalysator **134** (24.3 mg, 50.0 μmol , 0.05 Äq.) in $\text{MeCN-}d_3$ (10 mL) gelöst und bei Raumtemperatur bei $\lambda = 465 \text{ nm}$ bestrahlt. Die verbliebene Menge des Quenchers **157** und die Menge des gebildeten Diketons **159** wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner über einen Zeitraum von 270 min. ermittelt (Abbildung 5.5).

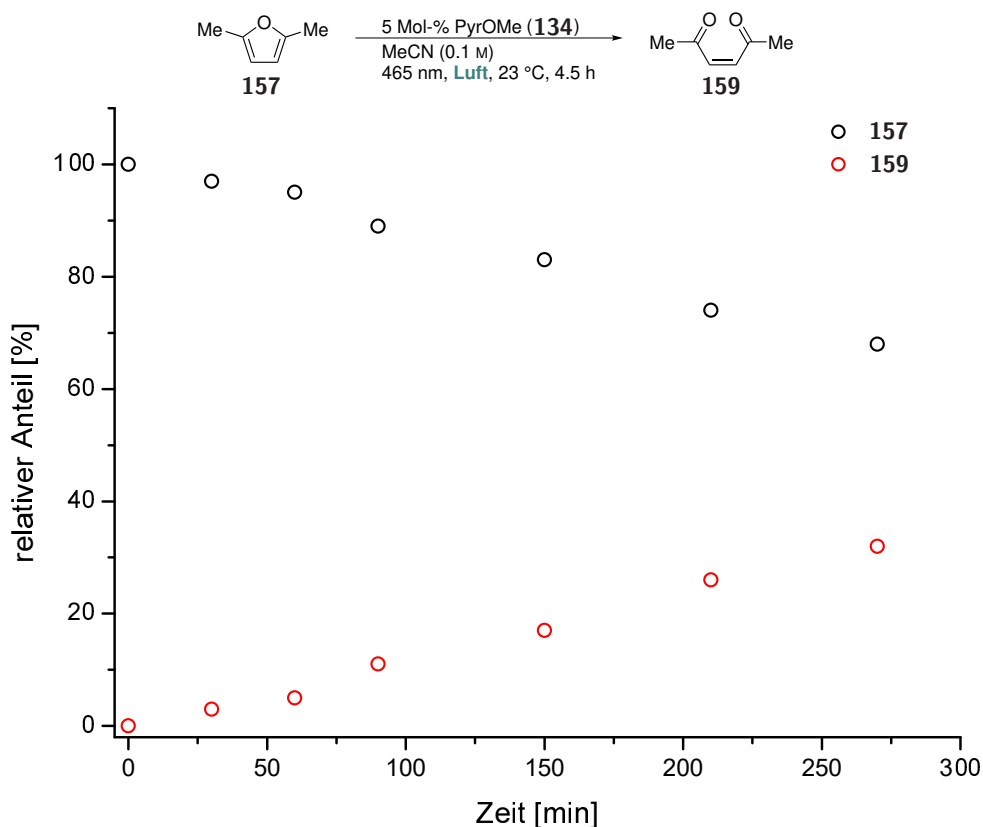


Abbildung 5.5: Zeitliche Umwandlung des Quenchers **157** in das Diketon **159** durch $^1\text{O}_2$.

Zur Testung auf erfolgreiche $^1\text{O}_2$ -Deaktivierung in der Katalyse, wurde zu einer Lsg. von dem Alken **150b** (176 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (31.2 mg, 100 μmol , 0.10 Äq.) und PyrOMe (**134**) (24.3 mg, 50.0 μmol , 0.05 Äq.) in MeCN/AcOH (3:2, 5 mL) der entsprechende Quencher gegeben. Die resultierende Lsg. wurde 16 h bei Raumtemperatur unter Bestrahlung bei $\lambda = 465 \text{ nm}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und die Ausbeute wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als interner Standard bestimmt (Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8: Versuche zur chemischen Deaktivierung von $^1\text{O}_2$ in der Katalyse durch den Einsatz der Quencher **157**, **160** und **161**.^a

Eintrag	Quencher	Äq. Quencher	Äq. AcOH	Ausbeute [%] ^b
1	157	0.5	2	k.R.
2	157	1	2	k.R.
3	157	2	2	k.R.
4	157	3	2	k.R.
5	157	1	10	k.R.
6	160	1	10	k.R.
7	161	1	10	k.R.

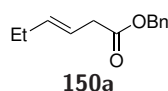
^a1.00 mmol des Edukts **150b** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internem Standard.

5.3.3 Synthese der Alkene 150

Die Synthesen der Sulfone **150g** und **150h** wurde von Herrn Frederik Kramm im Rahmen seines Abteilungspraktikums durchgeführt.^[314]

Allgemeine Vorschrift D: Zu einer Lsg. der Carbonsäure **162** (1.00 Äq.) in Toluol (0.1 M) in einer DEAN-STARK-Apparatur werden der Alkohol **163** (2.00 Äq.) und *p*-TsOH·H₂O (0.05 Äq.) gegeben. Die resultierende Mischung wird 16 h bei 150 °C gerührt. Die Lsg. wird auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, mit EtOAc (50 mL) verdünnt und mit ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. (3 × 50 mL) und ges. wässr. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit EtOAc (50 mL) reextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

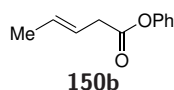
Verbindung 150a



Allgemeine Vorschrift D: (*E*)-Hex-3-ensäure (3.12 mL, 3.00 g, 26.3 mmol, 1.00 Äq.), *p*-TsOH·H₂O (250 mg, 1.31 mmol, 0.05 Äq.), Benzylalkohol (5.47 mL, 5.68 g, 52.6 mmol, 2.00 Äq.), Toluol (25 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 5.35 g, 26.2 mmol, >99%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.54$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3034, 2963, 1734, 1455, 1233, 1151, 966, 734, 695 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.99 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.94-2.15 (m, 2 H), 2.96-3.21 (m, 2 H), 5.12 (s, 2 H), 5.45-5.72 (m, 2 H), 7.24-7.45 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.4, 25.5, 38.0, 66.2, 120.4, 128.1, 128.1, 128.5, 135.9, 136.4, 172.0; **HR-MS** (ESI): [C₁₃H₁₆NaO₂]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 227.1045; ber.: 227.1043.

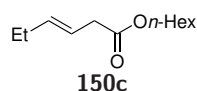
Verbindung 150b



Allgemeine Vorschrift D: (*E*)-Pent-3-ensäure (2.03 mL, 2.00 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.), *p*-TsOH·H₂O (190 mg, 1.00 mmol, 0.05 Äq.), Phenol (3.76 g, 40.0 mmol, 2.00 Äq.), Toluol (2 mL), 48 h Reaktionszeit; Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 2.54 g, 14.4 mmol, 72%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.46$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2919, 1753, 1592, 1492, 1192, 1161, 1127, 964, 928, 892, 814, 746, 688, 500 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.51-1.88 (m, 3 H), 3.26 (dd, $J = 5.4, 1.3$ Hz, 2 H), 5.22-5.80 (m, 2 H), 7.03-7.12 (m, 2 H), 7.21 (m, 1 H), 7.31-7.41 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 17.9, 38.1, 121.5, 122.1, 125.7, 129.3, 130.1, 150.7, 170.5; **HR-MS** (ESI): [C₁₁H₁₃O₂]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 177.0905; ber.: 177.0910.

Verbindung 150c

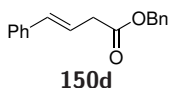


Allgemeine Vorschrift D: (*E*)-Hex-3-ensäure (2.08 mL, 2.00 g, 17.5 mmol, 1.00 Äq.), *p*-TsOH·H₂O (167 mg, 876 μ mol, 0.05 Äq.), *n*-Hexanol (4.37 mL, 3.58 g, 35.0 mmol, 2.00 Äq.), Toluol (50 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 2.38 g, 12.0 mmol, 69%, farblose Flüssigkeit.

5 Experimentalteil

DC: $R_f = 0.52$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2958, 2930, 2858, 1736, 1460, 1241, 1160, 966 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.80-0.91 (m, 3 H), 0.97 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 3 H), 1.20-1.40 (m, 6 H), 1.52-1.67 (m, 2 H), 1.96-2.10 (m, 2 H), 2.94-3.05 (m, 2 H), 4.05 (t, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 2 H), 5.39-5.67 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 13.5, 14.0, 22.6, 25.6, 25.6, 28.6, 31.5, 38.2, 64.7, 120.6, 136.1, 172.2; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NaO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 221.1518; ber.: 221.1512.

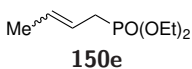
Verbindung 150d



Allgemeine Vorschrift D: (*E*)-4-Phenylbut-3-ensäure (500 mg, 3.08 mmol, 1.00 Äq.), *p*-TsOH·H₂O (29.3 mg, 154 μmol , 0.05 Äq.), Benzylalkohol (480 μL , 500 mg, 4.62 mmol, 1.50 Äq.), Toluol (25 mL); Elution mit *n*-Pentan/Et₂O (20:1), Ausbeute: 621 mg, 2.46 mmol, 80%, weißer Feststoff.

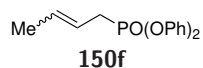
DC: $R_f = 0.15$ (*n*-Pentan/Et₂O, 20:1); **Smp.:** 35-36 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3029, 1731, 1496, 1450, 1236, 1145, 963, 734, 692, 494 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.29 (dd, $J = 7.0, 1.4 \text{ Hz}$, 2 H), 5.15 (s, 2 H), 6.31 (dt, $J = 15.9, 7.0 \text{ Hz}$, 1 H), 6.49 (dt, $J = 15.9, 1.4 \text{ Hz}$, 1 H), 7.19-7.40 (m, 10 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 38.4, 66.6, 121.5, 126.3, 127.5, 128.2, 128.3, 128.5, 128.6, 133.6, 135.8, 136.8, 171.4; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NaO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 275.1044; ber.: 275.1043.

Verbindung 150e^[313]



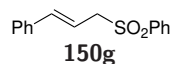
Zu einer Lösung von Diethylphosphonat (1.05 mL, 1.13 g, 8.15 mmol, 1.10 Äq.) in trockenem THF (25 mL) unter einer Argonatmosphäre wird *n*-BuLi (2.5 M 3.26 mL, 522 mg, 8.15 mmol, 1.10 Äq.) bei -10 °C getropft und die Mischung wird 10 min. gerührt. Eine Lösung von Crotylbromid (85% *trans*, 762 μL , 1.00 g, 7.41 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (2 mL) wird zugetropft und die Mischung wird 30 min. bei -10 °C gerührt. Ges. wässr. NH₄Cl-Lösung (30 mL) wird zugegeben und die Mischung wird mit DCM (3 \times 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O, 2:1). Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (1.04 g, 5.39 mmol, 73%, 85:15 *E/Z*) erhalten.

DC: $R_f = 0.14$ (*n*-Pentan/EtOAc, 2:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3471, 2981, 1392, 1248, 1021, 956, 777, 519 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = *E*-Isomer: 1.29 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 6 H), 1.67 (dddd, $J = 6.8, 5.7, 2.8, 1.4 \text{ Hz}$, 3 H), 2.51 (ddq, $J = 21.4, 7.4, 1.3 \text{ Hz}$, 2 H), 3.98-4.16 (m, 4 H), 5.39 (m, 1 H), 5.59 (m, 1 H); *Z*-Isomer: 1.29 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 6 H), 1.63 (dddd, $J = 7.6, 4.7, 1.9, 1.0 \text{ Hz}$, 3 H), 2.55-2.63 (m, 2 H), 4.01-4.14 (m, 4 H), 5.42 (m, 1 H), 5.68 (m, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 16.4 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$), 18.0 (d, $J = 2.6 \text{ Hz}$), 30.4 (d, $J = 139.9 \text{ Hz}$), 61.8 (d, $J = 6.7 \text{ Hz}$), 119.5 (d, $J = 11.3 \text{ Hz}$), 130.7 (d, $J = 14.8 \text{ Hz}$); **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{P}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 193.0985; ber.: 193.0988.

Verbindung 150f^[313]

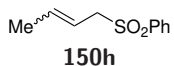
Zu einer Lösung von Diphenylphosphonat (1.06 mL, 1.29 g, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) in trockenem THF (20 mL) unter einer Argonatmosphäre wird *n*-BuLi (2.0 M 2.75 mL, 352 mg, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ getropft und die Mischung wird 10 min. gerührt. Eine Lösung von Crotylbromid (85% *trans*, 514 μL , 675 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (2 mL) wird zugetropft und die Mischung wird 30 min. bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Ges. wässr. NH_4Cl -Lösung (30 mL) wird zugegeben und die Mischung wird mit DCM ($3 \times 50\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. NaCl -Lösung (50 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/ Et_2O , 2:1). Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (538 mg, 1.87 mmol, 37%, 85:15 *E/Z*) erhalten.

DC: $R_f = 0.11$ (*n*-Pentan/ Et_2O , 2:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3030, 1590, 1487, 1272, 1212, 1186, 1160, 918, 757, 687, 574, 490\text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = *E*-Isomer: 1.67-1.75 (m, 3 H), 2.78-2.92 (m, 2 H), 5.43-5.74 (m, 2 H), 7.12-7.20 (m, 6 H), 7.25-7.34 (m, 4 H); *Z*-Isomer: 1.61-1.67 (m, 3 H), 2.86-2.99 (m, 2 H), 5.60-5.86 (m, 2 H), 7.09-7.17 (m, 6 H), 7.23-7.31 (m, 4 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = *E*-Isomer: 18.0 (d, $J = 2.8\text{ Hz}$), 30.4 (d, $J = 140.1\text{ Hz}$), 118.2 (d, $J = 11.8\text{ Hz}$), 120.5 (d, $J = 4.4\text{ Hz}$), 125.0 (d, $J = 1.3\text{ Hz}$), 129.6 (d, $J = 1.1\text{ Hz}$), 132.1 (d, $J = 15.5\text{ Hz}$), 150.3 (d, $J = 8.9\text{ Hz}$); *Z*-Isomer: 12.9 (d, $J = 2.8\text{ Hz}$), 25.4 (d, $J = 140.9\text{ Hz}$), 117.5 (d, $J = 11.7\text{ Hz}$), 120.5 (d, $J = 5.3\text{ Hz}$), 125.0, 129.6, 129.9 (d, $J = 15.2\text{ Hz}$), 150.3 (d, $J = 9.0\text{ Hz}$); **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{P}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 289.0991; ber.: 289.0988.

Verbindung 150g^[314]

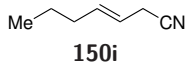
Zu einer Lösung von Cinnamylbromid (1.18 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF/ H_2O (10:1, 22 mL) wird Natriumbenzolsulfonat (1.48 g, 9.00 mmol, 1.50 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit EtOAc (50 mL) und H_2O (50 mL) verdünnt und die Phasen werden getrennt. Die org. Phase wird mit H_2O (50 mL) gewaschen und die wässr. Phasen werden mit EtOAc (50 mL) reextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/ EtOAc , 5:1). Die Zielverbindung wird als farbloses Öl (1.10 g, 4.26 mmol, 71%) erhalten.

DC: $R_f = 0.11$ (*n*-Pentan/ EtOAc , 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2974, 2904, 1318, 1291, 1158, 1132, 1083, 980, 906, 735, 688, 563, 528, 493\text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.93 (dd, $J = 7.6, 1.2\text{ Hz}$, 2 H), 6.08 (dt, $J = 15.7, 7.6\text{ Hz}$, 1 H), 6.35 (dt, $J = 15.7, 1.2\text{ Hz}$, 1 H), 7.19-7.35 (m, 5 H), 7.47-7.58 (m, 2 H), 7.62 (m, 1 H), 7.81-7.94 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 60.5, 115.1, 126.6, 128.5, 128.6, 129.1, 133.8, 135.7, 138.3, 139.2; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NaO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 281.0608; ber.: 281.0607.

Verbindung 150h^[314]

Zu einer Lösung von Crotylbromid (85% *trans*, 534 μL , 700 mg, 5.19 mmol, 1.00 Äq.) in THF/ H_2O (10:1, 22 mL) wird Natriumbenzolsulfonat (1.28 g, 7.78 mmol, 1.50 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit EtOAc (50 mL) und H_2O (50 mL) verdünnt und die Phasen werden getrennt. Die org. Phase wird mit H_2O (50 mL) gewaschen und die wässr. Phasen werden mit EtOAc (50 mL) reextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1). Die Zielverbindung wird als farblos Öl (798 mg, 4.07 mmol, 78%, 85:15 *E/Z*) erhalten.

DC: $R_f = 0.13$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2917, 1446, 1296, 1138, 1084, 965, 761, 728, 687, 593, 533 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = *E*-Isomer: 1.65 (dd, $J = 6.5, 1.5 \text{ Hz}$, 3 H), 3.71 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H), 5.40 (dtq, $J = 14.8, 7.2, 1.7 \text{ Hz}$, 1 H), 5.54 (dqt, $J = 15.1, 6.4, 1.1 \text{ Hz}$, 1 H), 7.46-7.57 (m, 2 H), 7.62 (m, 1 H), 7.81-7.86 (m, 2 H); *Z*-Isomer: 1.32 (dd, $J = 7.0, 1.9 \text{ Hz}$, 3 H), 3.83 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H), 5.41 (m, 1 H), 5.80 (m, 1 H), 7.50-7.56 (m, 2 H), 7.61 (m, 1 H), 7.85-7.89 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.1, 60.1, 116.9, 128.4, 129.0, 133.6, 136.5; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NaO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 219.0446; ber.: 219.0450.

Verbindung 150i^[162]

Zu einer Mischung von NaI (1.80 g, 12.0 mmol, 1.20 Äq.) in MeCN (15 mL) wird TMSCl (1.53 mL, 1.31 g, 12.0 mmol, 1.20 Äq.) bei Raumtemperatur getropft und die Mischung wird 5 min. gerührt. (*E*)-Hex-2-en-1-ol (1.18 mL, 1.00 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) wird zugegeben und die resultierende Mischung wird 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. KCN (1.95 g, 30.0 mmol, 3.00 Äq.) wird zugegeben und es wird für weitere 16 h gerührt. H_2O (10 mL) wird hinzugefügt und die Mischung wird mit Et_2O ($3 \times 15 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit 10%iger wässr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (15 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1). Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (675 mg, 6.18 mmol, 62%) erhalten.

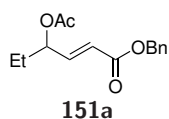
DC: $R_f = 0.56$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2961, 2931, 2874, 2251, 1459, 1418, 1380, 968 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.89 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H), 1.40 (sext, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H), 2.03 (dt, $J = 7.3, 7.2 \text{ Hz}$, 2 H), 3.05 (dd, $J = 7.3, 0.6 \text{ Hz}$, 2 H), 5.32 (m, 1 H), 5.81 (m, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 13.5, 20.4, 21.9, 34.1, 117.1, 117.8, 136.1; **HR-MS** (EI): $[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}]^+$ ($[\text{M} - \text{H}]^+$): gem.: 108.0814; ber.: 108.0813.

5.3.4 Synthese der allylischen Ester 151

Die Synthesen der Katalyseprodukte **151**, **p**, **q**, **s**, **u**–**x** wurde von Herrn Christian Depken durchgeführt.^[315]

Allgemeine Vorschrift E: Zu einer Lsg. des Alkens **150** (1.00 mmol, 1.00 Äq.) in MeCN/Säure (3:2, 5 mL) werden (PhSe)₂ (31.2 mg, 100 μ mol, 0.10 Äq.) und Photokatalysator **134** (24.3 mg, 50.0 μ mol, 0.05 Äq.) gegeben. Die resultierende Mischung wird unter einer Luftatmosphäre und unter Bestrahlung bei $\lambda = 465$ nm stark gerührt (750 rpm), bis mittels DC der vollständige Umsatz des Edukts festgestellt wird. DCM (50 mL) wird zugegeben und die Lsg. wird mit ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. (2 \times 50 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit DCM (2 \times 50 mL) reextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

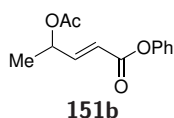
Verbindung 151a



Allgemeine Vorschrift E: Alken **150a** (204 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), AcOH (2 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 10:1; Ausbeute: 234 mg, 892 μ mol, 89%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.23$ (*n*-Pentan/Et₂O, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2971, 1720, 1662, 1373, 1229, 1164, 1016, 978, 750, 696$ cm⁻¹; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.62-1.75 (m, 2 H), 2.08 (s, 3 H), 5.17 (s, 2 H), 5.33 (tdd, $J = 6.7, 5.3, 1.6$ Hz, 1 H), 5.97 (dd, $J = 15.8, 1.6$ Hz, 1 H), 6.87 (dd, $J = 15.8, 5.3$ Hz, 1 H), 7.20-7.44 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.3, 21.0, 26.9, 66.4, 73.5, 121.3, 128.0, 128.2, 128.5, 135.7, 145.7, 165.7, 169.9; **HR-MS** (ESI): [C₁₅H₁₈NaO₄]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 285.1100; ber.: 285.1097.

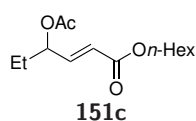
Verbindung 151b



Allgemeine Vorschrift E: Alken **150b** (176 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), AcOH (2 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 10:1; Ausbeute: 191 mg, 817 μ mol, 82%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.17$ (*n*-Pentan/Et₂O, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2985, 1734, 1660, 1593, 1492, 1372, 1230, 1193, 1136, 1044, 962, 751, 688$ cm⁻¹; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.41 (d, $J = 6.7$ Hz, 3 H), 2.11 (s, 3 H), 5.55 (qdd, $J = 6.6, 4.8, 1.7$ Hz, 1 H), 6.15 (dd, $J = 15.7, 1.7$ Hz, 1 H), 7.01-7.13 (m, 3 H), 7.24 (m, 1 H), 7.32-7.41 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 19.6, 21.1, 68.8, 120.2, 121.5, 125.9, 129.4, 148.4, 150.6, 164.4, 170.0; **HR-MS** (ESI): [C₁₃H₁₄NaO₄]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 257.0786; ber.: 257.0784.

Verbindung 151c



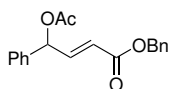
Allgemeine Vorschrift E: Alken **150c** (252 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), AcOH (2 mL), 24 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 10:1; Ausbeute: 177 mg, 690 μ mol, 69%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.28$ (*n*-Pentan/Et₂O, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2933, 2860, 1744, 1721,$

5 Experimentalteil

1663, 1460, 1372, 1228, 1171, 1018, 978 cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.74-0.99 (m, 6 H), 1.16-1.44 (m, 6 H), 1.51-1.76 (m, 4 H), 2.07 (s, 3 H), 4.10 (t, $J = 6.7$ Hz, 2 H), 5.31 (tdd, $J = 6.6, 5.4, 1.6$ Hz, 1 H), 5.91 (dd, $J = 15.8, 1.6$ Hz, 1 H), 6.79 (dd, $J = 15.8, 5.4$ Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.3, 14.0, 21.0, 22.6, 25.6, 26.9, 28.6, 31.5, 64.8, 73.5, 121.6, 144.9, 165.9, 169.9; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NaO}_4]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 279.1567; ber.: 279.1567.

Verbindung 151d

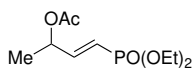


151d

Allgemeine Vorschrift E: Alken **150d** (252 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), AcOH (2 mL), O_2 -Atmosphäre, 16 h; Elution mit *n*-Pentan/ Et_2O , 5:1; Ausbeute: 141 mg, 453 μmol , 45%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.50$ (*n*-Pentan/ Et_2O , 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3033, 1718, 1659, 1455, 1371, 1222, 1161, 1018, 977, 750, 695$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.11 (s, 3 H), 5.16 (d, $J = 1.1$ Hz, 2 H), 6.07 (dd, $J = 15.7, 1.8$ Hz, 1 H), 6.38 (dd, $J = 5.0, 1.8$ Hz, 1 H), 7.04 (dd, $J = 15.7, 5.0$ Hz, 1 H), 7.24-7.45 (m, 10 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.0, 66.5, 74.1, 121.3, 127.4, 128.3, 128.4, 128.6, 128.8, 128.8, 135.7, 137.0, 145.2, 165.7, 169.6; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NaO}_4]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 333.1098; ber.: 333.1097.

Verbindung 151e

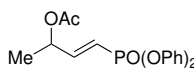


151e

Allgemeine Vorschrift E: Alken **150e** (192 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), AcOH (2 mL), 16 h; Elution mit Et_2O ; Ausbeute: 169 mg, 675 μmol , 68%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.17$ (Et_2O); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2983, 1738, 1372, 1231, 1018, 955, 810, 522$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.11-1.41 (m, 9 H), 2.01 (s, 3 H), 3.85-4.19 (m, 4 H), 5.38 (m, 1 H), 5.75 (dddd, $J = 19.0, 17.2, 1.7, 0.7$ Hz, 1 H), 6.62 (dddd, $J = 22.4, 17.2, 4.4, 0.7$ Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 16.3 (d, $J = 6.3$ Hz), 19.4 (d, $J = 1.9$ Hz), 21.0, 61.8 (d, $J = 5.6$ Hz), 69.5 (d, $J = 22.5$ Hz), 116.7 (d, $J = 188.2$ Hz), 150.3 (d, $J = 5.4$ Hz), 169.6; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{P}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 251.1044; ber.: 251.1043.

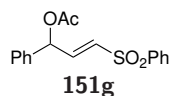
Verbindung 151f



151f

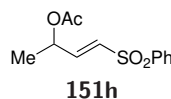
Allgemeine Vorschrift E: (288 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), AcOH (2 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/ Et_2O , 1:1; Ausbeute: 231 mg, 668 μmol , 67%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.15$ (*n*-Pentan/ Et_2O , 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2985, 1738, 1590, 1487, 1372, 1271, 1210, 1185, 1161, 921, 761, 688, 511$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.31 (d, $J = 6.7$ Hz, 3 H), 2.06 (s, 3 H), 5.45 (m, 1 H), 6.05 (ddd, $J = 21.0, 17.2, 1.7$ Hz, 1 H), 6.87 (ddd, $J = 23.8, 17.2, 4.4$ Hz, 1 H), 7.06-7.23 (m, 6 H), 7.23-7.41 (m, 4 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 19.3 (d, $J = 2.0$ Hz), 21.0, 69.5 (d, $J = 23.5$ Hz), 115.6 (d, $J = 192.9$ Hz), 120.6 (d, $J = 4.5$ Hz), 125.2 (d, $J = 1.5$ Hz), 129.7, 150.1 (d, $J = 7.8$ Hz), 153.3 (d, $J = 5.8$ Hz), 169.7; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{P}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 347.1050; ber.: 347.1043.

Verbindung 151g

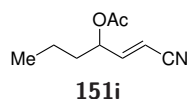
Allgemeine Vorschrift E: Alken **150g** (258 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), AcOH (2 mL), O₂-Atmosphäre, 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 5:1; Ausbeute: 192 mg, 607 μ mol, 61%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.14$ (*n*-Pentan/Et₂O, 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3062, 1738, 1447, 1371, 1307, 1222, 1144, 1084, 1021, 971, 751, 686, 592, 557, 529 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.07 (s, 3 H), 6.41 (dd, $J = 4.3, 1.8 \text{ Hz}$, 1 H), 6.55 (dd, $J = 15.0, 1.8 \text{ Hz}$, 1 H), 7.03 (dd, $J = 15.0, 4.3 \text{ Hz}$, 1 H), 7.22-7.40 (m, 5 H), 7.46-7.69 (m, 3 H), 7.78-7.91 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 21.0, 73.2, 127.4, 127.7, 128.9, 129.0, 129.3, 130.8, 133.5, 136.0, 139.8, 142.7, 169.1; **HR-MS** (ESI): [C₁₇H₁₆NaO₄S]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 339.0663; ber.: 339.0662.

Verbindung 151h

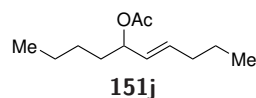
Allgemeine Vorschrift E: (196 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), AcOH (2 mL), O₂-Atmosphäre, 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 5:1; Ausbeute: 164 mg, 645 μ mol, 65%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.19$ (*n*-Pentan/Et₂O, 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3061, 1738, 1307, 1229, 1143, 1085, 1043, 957, 826, 753, 718, 687, 590, 574, 553, 522 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.33 (d, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 3 H), 2.01 (s, 3 H), 5.47 (m, 1 H), 6.45 (dd, $J = 15.1, 1.7 \text{ Hz}$, 1 H), 6.88 (dd, $J = 15.1, 4.3 \text{ Hz}$, 1 H), 7.42-7.65 (m, 3 H), 7.77-7.91 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 19.3, 20.9, 67.8, 127.6, 129.3, 130.2, 133.5, 139.8, 144.2, 169.5; **HR-MS** (ESI): [C₁₂H₁₄NaO₄S]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 277.0508; ber.: 277.0505.

Verbindung 151i

Allgemeine Vorschrift E: Alken **150i** (109 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), AcOH (2 mL), 24 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 20:1; Ausbeute: 139 mg, 831 μ mol, 83%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.24$ (*n*-Pentan/Et₂O, 20:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2963, 2876, 2227, 1737, 1373, 1224, 1025, 966 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.90 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H), 1.20-1.46 (m, 2 H), 1.47-1.72 (m, 2 H), 2.07 (s, 3 H), 5.34 (m, 1 H), 5.48 (dd, $J = 16.4, 1.7 \text{ Hz}$, 1 H), 6.60 (dd, $J = 16.4, 5.3 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.6, 18.1, 20.8, 35.5, 72.0, 100.1, 116.5, 151.9, 169.8; **HR-MS** (ESI): [C₉H₁₃NNaO₂]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 190.0841; ber.: 190.0838.

Verbindung 151j

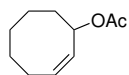
Allgemeine Vorschrift E: Dec-5-en (140 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), AcOH (2 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 20:1; Ausbeute: ausgehend von (*E*)-Dec-5-en: 161 mg, 813 μ mol, 81%, farblose Flüssigkeit; ausgehend von (*Z*)-Dec-5-en: 148 mg, 748 μ mol, 75%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.24$ (*n*-Pentan/Et₂O, 20:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2958, 2931, 2863, 1736, 1465, 1370, 1233,$

5 Experimentalteil

1017, 967 cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.64-0.98 (m, 6 H), 1.08-1.68 (m, 9 H), 1.87-2.06 (m, 4 H), 5.13 (q, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 5.32 (ddt, $J = 15.3, 7.4, 1.4$ Hz, 1 H), 5.63 (dtd, $J = 15.3, 6.7, 0.8$ Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 13.5, 13.9, 21.3, 22.0, 22.4, 27.3, 34.2, 75.0, 128.5, 134.0, 170.3; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 199.1695; ber.: 199.1693.

Verbindung 151k

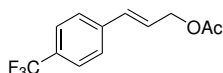


151k

Allgemeine Vorschrift E: (Z)-Cycloocten (111 mg, 1.01 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), AcOH (2 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/ Et_2O , 20:1; Ausbeute: 151 mg, 897 μmol , 89%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.46$ (*n*-Pentan/ Et_2O , 20:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2928, 2858, 1732, 1450, 1370, 1237, 1028, 960, 904, 756, 712$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.25-1.75 (m, 7 H), 1.87 (tdd, $J = 8.0, 3.8, 1.7$ Hz, 1 H), 2.01 (s, 3 H), 2.01-2.35 (m, 2 H), 5.44 (ddd, $J = 10.8, 7.0, 1.3$ Hz, 1 H), 5.55-5.74 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.4, 23.3, 25.8, 26.3, 28.7, 35.1, 72.3, 129.7, 130.6, 170.4; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NaO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 191.1042; ber.: 191.1043.

Verbindung 151l^[315]

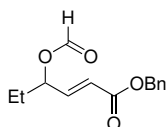


151l

Allgemeine Vorschrift E: 4-(Trifluormethyl)allylbenzol (186 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), AcOH (2 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/ Et_2O , 10:1; Ausbeute: 76.0 mg, 311 μmol , 31%, farblose Flüssigkeit; enthält 9% eines zyklisierten Indan-Nebenprodukts.

DC: $R_f = 0.21$ (*n*-Pentan/ Et_2O , 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2937, 1737, 1322, 1225, 1162, 1115, 1065, 1016, 967, 854, 738, 596$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.10 (s, 3 H), 4.73 (dd, $J = 6.3, 1.5$ Hz, 2 H), 6.36 (dt, $J = 15.9, 6.2$ Hz, 1 H), 6.66 (dt, $J = 16.0, 1.5$ Hz, 1 H), 7.46 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.56 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 20.9, 64.6, 124.1 (q, $J = 271.9$ Hz), 125.6 (q, $J = 3.8$ Hz), 126.0, 126.7, 129.2, 129.8, 129.8 (q, $J = 32.5$ Hz), 132.3, 132.9, 139.6, 170.7; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{NaO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 267.0598; ber.: 267.0603.

Verbindung 151m

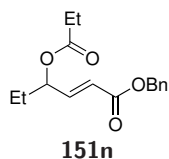


151m

Allgemeine Vorschrift E: Alken **150a** (204 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), Ameisensäure (2 mL), 24 h; Elution mit *n*-Pentan/ Et_2O , 5:1; Ausbeute: 201 mg, 810 μmol , 81%, farblose Flüssigkeit.

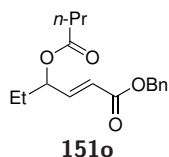
DC: $R_f = 0.22$ (*n*-Pentan/ Et_2O , 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2972, 1716, 1662, 1456, 1378, 1270, 1154, 977, 739, 696$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.62-1.79 (m, 2 H), 5.17 (s, 2 H), 5.46 (tdd, $J = 6.9, 5.3, 1.3$ Hz, 1 H), 6.02 (dd, $J = 15.8, 1.6$ Hz, 1 H), 6.87 (dd, $J = 15.8, 5.3$ Hz, 1 H), 7.28-7.45 (m, 5 H), 8.08 (s, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.2, 26.8, 66.5, 73.3, 121.9, 128.3, 128.3, 128.6, 135.7, 144.8, 160.0, 165.6; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NaO}_4]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 271.0943;

ber.: 271.0941.

Verbindung 151n

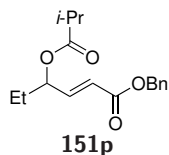
Allgemeine Vorschrift E: Alken **150a** (204 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), Propionsäure (2 mL), 24 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 5:1; Ausbeute: 173 mg, 626 μ mol, 63%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.24$ (*n*-Pentan/Et₂O, 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2974, 1720, 1662, 1457, 1378, 1269, 1160, 1080, 978, 739, 697 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.91 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 3 H), 1.14 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 3 H), 1.60-1.76 (m, 2 H), 2.36 (q, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2 H), 5.17 (s, 2 H), 5.35 (dddd, $J = 6.8, 6.0, 5.2, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 5.97 (dd, $J = 15.8, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 6.88 (dd, $J = 15.8, 5.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.27-7.41 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.1, 9.2, 26.9, 27.6, 66.4, 73.2, 121.2, 128.3, 128.3, 128.5, 135.8, 146.0, 165.8, 173.5; **HR-MS** (ESI): [C₁₆H₂₀NaO₄]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 299.1258; ber.: 299.1254.

Verbindung 151o

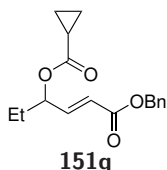
Allgemeine Vorschrift E: Alken **150a** (204 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), Buttersäure (2 mL), 24 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 5:1; Ausbeute: 158 mg, 545 μ mol, 55%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.22$ (*n*-Pentan/Et₂O, 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2968, 2878, 1721, 1661, 1456, 1380, 1269, 1160, 977, 741, 696 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.90 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H), 0.94 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H), 1.59-1.75 (m, 4 H), 2.27-2.35 (m, 2 H), 5.16 (d, $J = 12.4 \text{ Hz}$, 1 H), 5.17 (d, $J = 12.4 \text{ Hz}$, 1 H), 5.35 (dddd, $J = 6.8, 6.0, 5.1, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 5.97 (dd, $J = 15.7, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 6.88 (dd, $J = 15.7, 5.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.26-7.43 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.2, 13.6, 18.4, 26.9, 36.2, 66.4, 73.2, 121.2, 128.3, 128.3, 128.6, 135.8, 146.0, 165.8, 172.7; **HR-MS** (ESI): [C₁₇H₂₂NaO₄]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 313.1411; ber.: 313.1410.

Verbindung 151p^[315]

Allgemeine Vorschrift E: Alken **150a** (204 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), Isobuttersäure (2 mL), 48 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 10:1; Ausbeute: 157 mg, 540 μ mol, 54%, farblose Flüssigkeit; zusammen mit 9% des γ -oxygenierten Substrats.

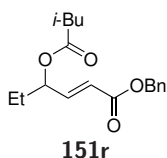
DC: $R_f = 0.28$ (*n*-Pentan/Et₂O, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2972, 1720, 1661, 1456, 1268, 1150, 1069, 977, 744, 696 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.91 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H), 1.17 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H), 1.18 (d, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3 H), 1.57-1.79 (m, 2 H), 2.58 (m, 1 H), 5.14 (d, $J = 12.4 \text{ Hz}$, 1 H), 5.19 (d, $J = 12.4 \text{ Hz}$, 1 H), 5.35 (m, 1 H), 5.97 (dd, $J = 15.8, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 6.89 (dd, $J = 15.8, 5.1 \text{ Hz}$, 1 H), 7.27-7.38 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.1, 18.8, 19.0, 26.8, 34.1, 66.3, 73.0, 121.0, 128.2, 128.3, 128.5, 135.7, 146.1, 165.8, 176.0; **HR-MS** (ESI): [C₁₇H₂₂NaO₄]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 313.1414; ber.: 313.1410.

Verbindung 151q^[315]

Allgemeine Vorschrift E: Alken **150a** (204 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), Cyclopropan-carbonsäure (2 mL), 24 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 10:1; Ausbeute: 164 mg, 569 μmol, 57%, farblose Flüssigkeit.

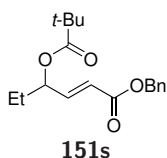
DC: $R_f = 0.20$ (*n*-Pentan/Et₂O, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2971, 1719, 1661, 1393, 1263, 1158, 1064, 1027, 977, 912, 740, 696 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.78-1.08 (m, 7 H), 1.54-1.81 (m, 3 H), 5.14 (d, $J = 12.7 \text{ Hz}$, 1 H), 5.19 (d, $J = 12.7 \text{ Hz}$, 1 H), 5.35 (tdd, $J = 6.5, 5.1, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 5.99 (dd, $J = 15.7, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 6.88 (dd, $J = 15.7, 5.1 \text{ Hz}$, 1 H), 7.28-7.38 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.5, 8.6, 9.2, 12.8, 26.8, 66.3, 73.2, 121.1, 128.2, 128.3, 128.5, 135.7, 146.0, 165.8, 173.9; **HR-MS** (ESI): [C₁₇H₂₀NaO₄]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 311.1255; ber.: 311.1254.

Verbindung 151r



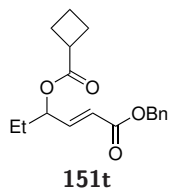
Allgemeine Vorschrift E: Alken **150a** (204 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), Isovaleriansäure (2 mL), 24 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 5:1; Ausbeute: 162 mg, 529 μmol, 53%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.28$ (*n*-Pentan/Et₂O, 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2962, 1721, 1661, 1455, 1371, 1249, 1161, 1116, 976, 739, 696 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.91 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H), 0.95 (d, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 6 H), 1.62-1.76 (m, 2 H), 2.10 (m, 1 H), 2.18-2.24 (m, 2 H), 5.16 (d, $J = 12.3 \text{ Hz}$, 1 H), 5.17 (d, $J = 12.3 \text{ Hz}$, 1 H), 5.36 (dddd, $J = 6.7, 6.0, 5.2, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 5.98 (dd, $J = 15.8, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 6.88 (dd, $J = 15.8, 5.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.27-7.40 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.3, 22.4, 22.4, 25.7, 26.9, 43.4, 66.4, 73.2, 121.3, 128.3, 128.6, 135.8, 146.0, 165.8, 172.1; **HR-MS** (ESI): [C₁₈H₂₄NaO₄]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 327.1569; ber.: 327.1567.

Verbindung 151s^[315]

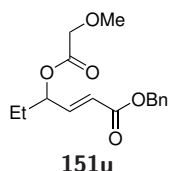
Allgemeine Vorschrift E: Alken **150a** (204 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), Pivalinsäure (2 mL), 48 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 10:1; Ausbeute: 78 mg, 256 μmol, 26%, gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.21$ (*n*-Pentan/Et₂O, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2971, 1721, 1661, 1456, 1273, 1146, 977, 739, 696 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.90 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H), 1.21 (s, 9 H), 1.56-1.80 (m, 2 H), 5.15 (d, $J = 12.3 \text{ Hz}$, 1 H), 5.19 (d, $J = 12.3 \text{ Hz}$, 1 H), 5.33 (m, 1 H), 5.96 (dd, $J = 15.7, 1.7 \text{ Hz}$, 1 H), 6.89 (dd, $J = 15.7, 4.9 \text{ Hz}$, 1 H), 7.26-7.44 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.2, 26.9, 27.2, 39.0, 66.4, 73.0, 120.9, 128.3, 128.3, 128.6, 135.8, 146.3, 165.9, 177.5; **HR-MS** (ESI): [C₁₈H₂₄NaO₄]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 327.1569; ber.: 327.1567.

Verbindung 151t

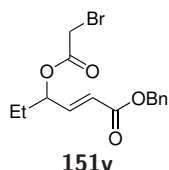
Allgemeine Vorschrift E: Alken **150a** (204 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), Cyclobutancarbonsäure (2 mL), 96 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 5:1; Ausbeute: 84 mg, 278 μ mol, 28%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.25$ (*n*-Pentan/Et₂O, 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2970, 1720, 1661, 1455, 1376, 1248, 1157, 1053, 977, 738, 696$ cm⁻¹; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.90 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.57-1.79 (m, 2 H), 1.82-2.08 (m, 2 H), 2.12-2.40 (m, 2 H), 3.16 (m, 1 H), 5.14 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H), 5.18 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H), 5.34 (m, 1 H), 5.96 (dd, $J = 15.7, 1.6$ Hz, 1 H), 6.88 (dd, $J = 15.7, 5.1$ Hz, 1 H), 7.25-7.46 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.2, 18.4, 25.2, 25.3, 26.9, 38.1, 66.4, 73.0, 121.1, 128.3, 128.3, 128.6, 135.8, 146.1, 165.9, 174.5; **HR-MS** (ESI): [C₁₈H₂₂NaO₄]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 325.1413; ber.: 325.1410.

Verbindung 151u^[315]

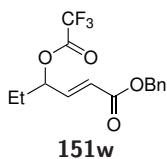
Allgemeine Vorschrift E: Alken **150a** (204 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), Methoxyessigsäure (2 mL), 24 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 1:1; Ausbeute: 179 mg, 613 μ mol, 61%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.31$ (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2937, 1755, 1719, 1661, 1455, 1379, 1269, 1166, 1125, 978, 741, 697$ cm⁻¹; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.66-1.79 (m, 2 H), 3.43 (s, 3 H), 4.01 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H), 4.08 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H), 5.13 (d, $J = 12.5$ Hz, 1 H), 5.18 (d, $J = 12.5$ Hz, 1 H), 5.44 (m, 1 H), 5.99 (dd, $J = 15.8, 1.5$ Hz, 1 H), 6.87 (dd, $J = 15.8, 5.4$ Hz, 1 H), 7.28-7.37 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.2, 26.8, 59.4, 66.5, 69.7, 74.0, 121.8, 128.3, 128.5, 135.7, 145.1, 165.6, 169.4; **HR-MS** (ESI): [C₁₆H₂₀NaO₅]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 315.1204; ber.: 315.1203.

Verbindung 151v^[315]

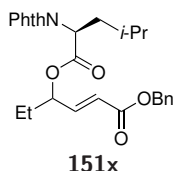
Allgemeine Vorschrift E: Alken **150a** (204 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), Bromoessigsäure (2 mL), 24 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 3:1; Ausbeute: 180 mg, 528 μ mol, 53%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.31$ (*n*-Pentan/Et₂O, 3:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2971, 1718, 1661, 1267, 1163, 1106, 975, 739, 696$ cm⁻¹; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.60-1.85 (m, 2 H), 3.84 (s, 2 H), 5.17 (s, 2 H), 5.38 (m, 1 H), 6.04 (dd, $J = 15.8, 1.5$ Hz, 1 H), 6.87 (dd, $J = 15.8, 5.3$ Hz, 1 H), 7.27-7.41 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.1, 25.5, 26.7, 66.4, 75.3, 121.9, 128.3, 128.5, 135.6, 144.5, 165.5, 166.3; **HR-MS** (ESI): [C₁₅H₁₇BrNaO₄]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 363.0205; ber.: 363.0202.

Verbindung 151w^[315]

Allgemeine Vorschrift E: Alken **150a** (204 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (3 mL), Trifluoressigsäure (2 mL), 24 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 3:1; Ausbeute: 218 mg, 689 μmol, 69%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.26$ (*n*-Pentan/Et₂O, 3:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2976, 1784, 1722, 1661, 1309, 1272, 1220, 1148, 976, 730, 696 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.96 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H), 1.75-1.91 (m, 2 H), 5.18 (d, $J = 12.4 \text{ Hz}$, 1 H), 5.19 (d, $J = 12.4 \text{ Hz}$, 1 H), 5.49 (qd, $J = 6.3, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 6.05 (dd, $J = 15.8, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 6.86 (dd, $J = 15.8, 5.6 \text{ Hz}$, 1 H), 7.26-7.44 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.9, 26.7, 66.7, 77.9, 114.3 (q, $J = 285.9 \text{ Hz}$), 123.1, 128.4, 128.4, 128.6, 135.5, 142.5, 156.6 (q, $J = 42.8 \text{ Hz}$), 165.2; **¹⁹F-NMR** (283 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -75.0; **HR-MS** (ESI): [C₁₅H₁₅F₃NaO₄]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 339.0822; ber.: 339.0815.

Verbindung 151x^[315]

Allgemeine Vorschrift E: Alken **150a** (204 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (5 mL), *L*-*N*-Phthaloylleucin (1.31 g, 5.00 mmol, 5.00 Äq.), Molekularsieb (gepulvert, 4 Å, 30 mg), O₂ atmosphere, 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 3:1; Ausbeute: 315 mg, 688 μmol, 68%, $dr = 1:1$, gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.32$ (*n*-Pentan/Et₂O, 3:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2957, 1712, 1384, 1247, 1173, 1056, 978, 718, 529 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.72-1.03 (m, 12 H), 1.15-1.40 (m, 6 H), 1.41-1.80 (m, 5 H), 1.94 (dddd, $J = 14.4, 10.3, 8.4, 4.4 \text{ Hz}$, 1 H), 2.35 (m, 1 H), 4.00-4.18 (m, 2 H), 4.97 (ddd, $J = 11.4, 7.1, 4.4 \text{ Hz}$, 1 H), 5.37 (m, 1 H), 5.87 (ddd, $J = 15.8, 10.3, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 6.75 (ddd, $J = 15.8, 5.5, 3.1 \text{ Hz}$, 1 H), 7.64-7.77 (m, 2 H), 7.80-7.91 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.0, 9.1, 14.0, 14.0, 21.0, 21.0, 22.5, 23.2, 23.2, 25.0, 25.1, 25.6, 26.8, 26.9, 28.5, 31.4, 31.4, 37.2, 37.2, 50.7, 50.9, 64.8, 64.8, 75.1, 75.2, 122.2, 122.2, 123.5, 123.5, 123.6, 131.7, 131.7, 134.2, 134.2, 134.3, 144.1, 144.1, 166.0, 166.0, 167.7, 167.7, 169.0, 169.0; **HR-MS** (ESI): [C₂₆H₃₆NO₆]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 458.2540; ber.: 458.2537.

5.4 Intramolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

5.4.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Zu einer Lsg. von (*E*)-Hex-3-ensäure (**162a**) (57.1 mg, 500 μ mol, 1.00 Äq.) im entsprechenden Lösungsmittel (0.1 M) unter einer Luftatmosphäre werden (PhSe)₂ und der Photokatalysator **134** gegeben. Die resultierende Mischung wird bei Raumtemperatur kräftig gerührt (750 rpm) und für 16 h bei $\lambda = 465$ nm bestrahlt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und die Ausbeute mittels ¹H-NMR-Spektroskopie mit 1,3,5-Trimethoxybenzol oder 1,4-Dimethoxybenzol als interner Standard bestimmt. Die gesamte Optimierung wurde von Herrn Rene Rieger im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt.^[321]

Tabelle 5.9: Optimierung des Lösungsmittels für die intramolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse.^[321]

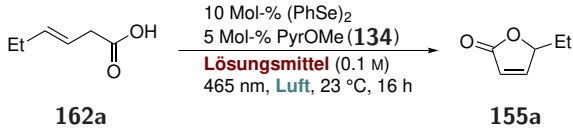
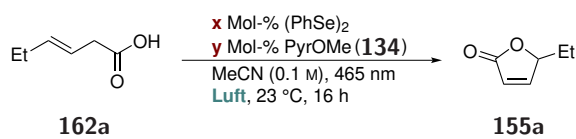
		
Eintrag	Lösungsmittel	Ausbeute [%]
1	1,4-Dioxan	0
2	DCE	95
3	Toluol	0
4	THF	Spuren
5	Aceton	63
6	MeCN	>95

Tabelle 5.10: Optimierung der Katalysatorbeladungen und der Konzentration und Kontrolleexperimente für die intermolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse.^[321]

Eintrag	(PhSe ₂) [x Mol-%]	PyrOMe [y Mol-%]	Ausbeute [%] ^b
1	10	5	>95
2	5	5	>95
3	4	5	80
4	3	5	50
5	2.2	5	27
6	1	5	26
7	5	3	41
8	5	2.5	64
9	5	0.3	52
10 ^a	5	5	41
11 ^b	5	5	55
12	10	—	0
13	—	5	0
14 ^c	10	5	0
15 ^d	10	5	0

^a0.2 M; ^b0.5 M; ^cunter Lichtausschluss; ^dunter einer Argon-Atmosphäre in entgastem Lösungsmittel.

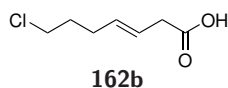
5.4.2 Synthese der Alkene 162 und 168

Alle in diesem Unterkapitel geschilderten Substratsynthesen wurden von Herrn Rene Rieger und Frau Katharina Rode durchgeführt.^[320–322]

Allgemeine Vorschrift F: Malonsäure (2.20 Äq.) wird in DMSO (0.8 M) gelöst und eine Lsg. von Piperidin (0.02 Äq.) und AcOH (0.02 Äq.) in DMSO (0.03 M) wird zugetropft. Die Lsg. wird auf 65 °C erwärmt, der entsprechende Aldehyd (1.00 Äq.) wird zugetropft und die resultierende Mischung wird 3 h bei 75 °C gerührt. H₂O wird zugegeben und die Lsg. wird mit Et₂O (3 ×) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Allgemeine Vorschrift G: Zu einer Suspension des entsprechenden phosphoniumbromids (2.00 Äq.) in THF (0.6 M) wird bei 0 °C KO^t-Bu (4.00 Äq.) gegeben und die Mischung wird 30 min. gerührt. Eine Lsg. des entsprechenden Aldehyds (1.00 Äq.) in THF (2 M) wird zugetropft. Die Lsg. wird auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und 2 h gerührt. Ges. wässr. NH₄Cl-Lsg. wird zugegeben, die Mischung wird mit Et₂O (3 ×) extrahiert und mit H₂O (2 ×) und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

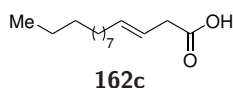
Verbindung 162b



Allgemeine Vorschrift F: Malonsäure (570 mg, 5.47 mmol, 2.20 Äq.), Piperidin (4.2 mg, 50 μ mol, 0.02 Äq.), AcOH (3.0 mg, 50 μ mol, 0.02 Äq.), 5-Chlorpentanal (300 mg, 2.49 mmol, 1.00 Äq.), DMSO (12+3 mL), 20 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 1:1; Ausbeute: 310 mg, 1.91 mmol, 77%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.50$ (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2928, 1704, 1407, 1289, 1221, 968, 793, 724, 651, 467, 414 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.70-1.94 (m, 2 H), 2.15-2.26 (m, 2 H), 3.10 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 2 H), 3.53 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 2 H), 5.49-5.63 (m, 2 H), 10.84 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 29.6, 31.9, 37.8, 44.4, 122.5, 133.5, 178.5; **HR-MS** (ESI): [C₇H₁₀ClO₂]⁻ ([M - H]⁻): gem.: 161.0375; ber.: 161.0369.

Verbindung 162c



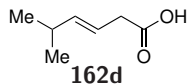
Allgemeine Vorschrift F: Malonsäure (1.86 g, 17.9 mmol, 2.20 Äq.), Piperidin (9.8 mg, 163 μ mol, 0.02 Äq.), AcOH (13.9 mg, 163 μ mol, 0.02 Äq.), *n*-Dodecanal (1.50 g, 8.14 mmol, 1.00 Äq.), DMSO (40+5 mL), 3 h; Elution mit Et₂O/AcOH, 98:2; Ausbeute: 458 mg, 2.03 mmol, 25%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.65$ (Et₂O); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2918, 2850, 1692, 1467, 1427, 1405, 1293, 1238, 965, 909, 722, 680, 431 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.75-0.96 (t, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 3 H), 1.17-1.47 (m, 16 H), 1.84-2.28 (m, 2 H), 2.87-3.36 (d, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 2 H), 5.31-5.79 (m, 2 H), 11.12 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.3, 22.8, 29.3, 29.3, 29.5,

5 Experimentalteil

29.6, 29.8, 32.1, 32.6, 38.0, 120.8, 135.8, 178.7; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NaO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 249.1824; ber.: 249.1825.

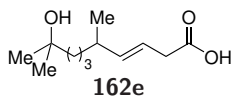
Verbindung 162d



Allgemeine Vorschrift F: Malonsäure (3.99 g, 38.3 mmol, 2.20 Äq.), Piperidin (29.7 mg, 348 μmol , 0.02 Äq.), AcOH (20.9 mg, 348 μmol , 0.02 Äq.), Isovaleraldehyd (1.50 g, 17.4 mmol, 1.00 Äq.), DMSO (40+5 mL), 3 h; Vakuumdestillation (96 mbar, 150 °C); Ausbeute: 1.11 g, 8.66 mmol, 39%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.50$ (*n*-Pentan/ Et_2O , 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2959, 2871, 1706, 1466, 1409, 1285, 1221, 969, 675, 625, 466, 413 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.98 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 6 H), 2.29 (m, 1 H), 3.06 (d, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 2 H), 5.39-5.68 (m, 2 H), 11.7 (s, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 22.3, 31.1, 37.9, 118.1, 142.4, 178.9; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2]^-$ ($[\text{M} - \text{H}]^-$): gem.: 127.0767; ber.: 127.0765.

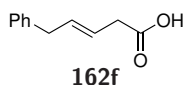
Verbindung 162e



Allgemeine Vorschrift F: Malonsäure (1.99 g, 19.2 mmol, 2.20 Äq.), Piperidin (10.5 mg, 174 μmol , 0.02 Äq.), AcOH (14.8 mg, 174 μmol , 0.02 Äq.), 3,7-Dimethyl-7-hydroxyoctanal (1.50 g, 8.71 mmol, 1.00 Äq.), DMSO (40+5 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/ Et_2O , 1:1; Ausbeute: 1.59 g, 7.42 mmol, 85%, farbloses Öl.

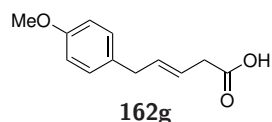
DC: $R_f = 0.05$ (*n*-Pentan/ Et_2O , 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2965, 2934, 1708, 1458, 1403, 1375, 1283, 1209, 1158, 968, 903, 763, 622 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.97 (d, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 3 H), 1.19 (s, 6 H), 1.23-1.50 (m, 6 H), 2.05-2.22 (m, 1 H), 3.04 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$), 5.36-5.54 (m, 2 H), 6.48 (s, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 20.6, 21.9, 29.1, 29.2, 36.7, 37.2, 37.9, 43.8, 71.6, 119.8, 140.9, 177.5; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NaO}_3]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 237.1466; ber.: 237.1461.

Verbindung 162f



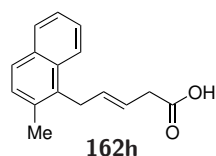
Allgemeine Vorschrift F: Malonsäure (2.56 g, 24.6 mmol, 2.20 Äq.), Piperidin (19.0 mg, 220 μmol , 0.02 Äq.), AcOH (13.4 mg, 220 μmol , 0.02 Äq.), 3-Phenylpropanal (1.50 g, 11.2 mmol, 1.00 Äq.), DMSO (40+5 mL), 3 h; Elution mit *n*-Pentan/ Et_2O , 3:1; Ausbeute: 550 mg, 3.12 mmol, 28%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.20$ (*n*-Pentan/ Et_2O , 3:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3027, 2901, 1704, 1494, 1417, 1286, 1220, 1156, 968, 932, 745, 698, 490 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.14 (dd, $J = 6.7, 1.0 \text{ Hz}$, 2 H), 3.41 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 2 H), 5.54-5.90 (m, 2 H), 7.15-7.39 (m, 5 H), 10.5 (s, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 37.8, 39.0, 122.5, 126.3, 128.6, 128.7, 133.9, 140.0, 178.6; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2]^-$ ($[\text{M} - \text{H}]^-$): gem.: 175.0766; ber.: 175.0765.

Verbindung 162g

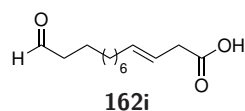
Allgemeine Vorschrift F: Malonsäure (697 mg, 6.70 mmol, 2.20 Äq.), Piperidin (5.2 mg, 61 μ mol, 0.02 Äq.), AcOH (3.7 mg, 61 μ mol, 0.02 Äq.), 3-(4-Methoxyphenyl)propionaldehyd (500 mg, 3.05 mmol, 1.00 Äq.), DMSO (8+2 mL), 10 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 5:1; Ausbeute: 133 mg, 645 μ mol, 43%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.07$ (*n*-Pentan/Et₂O, 5:1); **Smp.:** 58 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3033, 3001, 2953, 2932, 2906, 2836, 1704, 1610, 1584, 1510, 1464, 1418, 1299, 1241, 1176, 1108, 1034, 969, 937, 813, 557, 521$ cm⁻¹; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.13 (dd, $J = 6.7, 1.1$ Hz, 2 H), 3.35 (d, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 3.80 (s, 3 H), 5.61 (dtt, $J = 15.1, 6.8, 1.2$ Hz, 1 H), 5.75 (m, 1 H), 6.65-6.91 (m, 2 H), 7.02-7.20 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 37.8, 38.2, 55.4, 114.0, 122.0, 129.5, 132.0, 134.3, 158.0, 178.4; **HR-MS** (ESI): [C₁₂H₁₄NaO₃]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 229.0834; ber.: 229.0835.

Verbindung 162h

Allgemeine Vorschrift F: Malonsäure (458 g, 4.40 mmol, 2.20 Äq.), Piperidin (3.4 mg, 40 μ mol, 0.02 Äq.), AcOH (2.4 mg, 40 μ mol, 0.02 Äq.), 3-(2-Methylnaphthalin-1-yl)propanal (397 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), DMSO (12+3 mL), 19 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 1:1; Ausbeute: 333 mg, 1.39 mmol, 69%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.20$ (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3047, 2922, 1703, 1511, 1418, 1283, 1217, 968, 907, 807, 736, 658, 437$ cm⁻¹; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.50 (s, 3 H), 3.04 (dd, $J = 6.9, 1.1$ Hz, 2 H), 3.85 (dd, $J = 5.9, 0.8$ Hz, 2 H), 5.49 (m, 1 H), 5.79 (m, 1 H), 7.33 (dd, $J = 7.9, 4.0$ Hz, 1 H), 7.39-7.53 (m, 2 H), 7.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.82 (m, 1 H), 8.00 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 20.3, 31.7, 37.7, 122.1, 123.8, 124.7, 126.1, 126.7, 128.7, 129.4, 132.3, 132.5, 132.6, 132.7, 133.9, 178.1; **HR-MS** (ESI): [C₁₆H₁₆NaO₂]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 263.1043; ber.: 263.1048.

Verbindung 162i

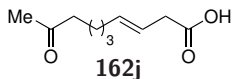
Zu einer entgasten Lsg. von 4-Butensäure (0.26 g, 3.0 mmol, 1.00 Äq.) und 10-Undecenal (1.50 g, 9.00 mmol, 3.00 Äq.) in DCM (6.0 mL) wird HOVEYDA-GRUBBS-Katalysator 2. Gen. (94 mg, 0.15 mmol, 0.05 Äq.) gegeben. Die Lsg. wird 13 h auf 40 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 3:1). Die Zielverbindung wird als braune Flüssigkeit (389 mg, 1.72 mmol, 57%) erhalten.

DC: $R_f = 0.21$ (*n*-Pentan/EtOAc, 3:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2925, 2854, 1708, 1463, 1410, 1290, 1220, 1167, 968, 935$ cm⁻¹; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.18-1.45 (m, 11 H), 1.62 (quint, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 2.03 (q, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 2.42 (td, $J = 7.4, 1.9$ Hz, 2 H), 2.96-3.23 (m, 2 H), 5.43-5.70 (m, 2 H), 9.76 (t, $J = 1.9$ Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 22.2, 29.1,

5 Experimentalteil

29.2, 29.2, 29.3, 29.4, 32.5, 37.9, 44.0, 120.9, 135.6, 178.2, 203.2; **HR-MS** (ESI): $[C_{13}H_{21}O_3]^-$ ($[M - H]^-$): gem.: 225.1496; ber.: 225.1496.

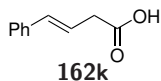
Verbindung 162j



DMAP (17 mg, 0.14 mmol, 0.10 Äq.) wird in DMF (3.5 mL) gelöst und Malonsäure (147 mg, 1.41 mmol, 1.00 Äq.) wird zugegeben. 7-Oxooctanal (200 mg, 1.41 mmol, 1.00 Äq.) wird hinzugefügt und die resultierende Lsg. wird 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Et₂O wird zugegeben und die Lsg. wird mit ges. wässr. NH₄Cl-Lsg., H₂O, ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. und H₂O gewaschen. Die vereinigten wässr. Phasen werden mit Et₂O reextrahiert und die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O, 1:2). Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (61 mg, 0.33 mmol, 23%, Produktmischung aus α,β - und β,γ -ungesättigtem Produkt, $\alpha,\beta/\beta,\gamma = 1:1.45$) erhalten.

DC: $R_f = 0.36$ (Et₂O); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2931, 2859, 1703, 1654, 1410, 1361, 1282, 1222, 1171, 971 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.15-1.74 (m, 20.2 H), 1.96-2.10 (m, 4.2 H), 2.10-2.15 (m, 8.9 H), 2.16-2.28 (m, 2.6 H), 2.34 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 1.6 H), 2.38-2.46 (m, 6.4 H), 3.01-3.16 (m, 3.3 H), 5.28-5.67 (m, 2.9 H), 5.80 (dt, $J = 15.6, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 7.04 (dt, $J = 15.6, 7.0 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 23.5, 23.5, 23.6, 24.6, 27.9, 28.7, 28.7, 28.8, 30.0, 30.1, 32.2, 32.3, 34.0, 37.9, 43.6, 43.7, 43.7, 120.8, 121.4, 134.7, 152.0, 171.6, 177.8, 209.1, 209.3; **HR-MS** (ESI): $[C_{10}H_{16}NaO_3]^+$ ($[M + Na]^+$): gem.: 207.0994; ber.: 207.0992.

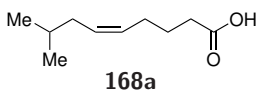
Verbindung 162k



Allgemeine Vorschrift F: Malonsäure (2.86 g, 27.5 mmol, 2.20 Äq.), Piperidin (21.3 mg, 250 μmol , 0.02 Äq.), AcOH (15.0 mg, 250 μmol , 0.02 Äq.), phenylacetaldehyde (1.50 g, 12.5 mmol, 1.00 Äq.), DMSO (40+5 mL), 24 h; umkristallisiert aus Toluol/*n*-Hexan, 10:1; Ausbeute: 1.21 g, 7.46 mmol, 60%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.65$ (*n*-Pentan/EtOAc, 1:1); **Smp.:** 80-84 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3058, 2950, 2886, 1698, 1493, 1403, 1295, 1205, 972, 910, 742, 691, 666, 519, 491, 408 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.33 (dd, $J = 7.1 \text{ Hz}, 1.4 \text{ Hz}$, 2 H), 6.31 (dt, $J = 15.9, 7.1 \text{ Hz}$, 1 H), 6.55 (d, $J = 15.9 \text{ Hz}$, 1 H), 7.14-7.52 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 38.2, 120.9, 126.5, 127.8, 128.7, 134.1, 136.8, 178.0; **textbfHR-MS** (EI): $[C_{10}H_{10}O_2]^+$ ($[M]^+$): gem.: 162.0685; ber.: 162.0681.

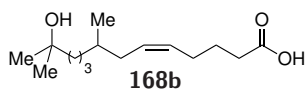
Verbindung 168a



Allgemeine Vorschrift G: (4-Carboxybutyl)triphenylphosphoniumbromid (1.77 g, 4.00 mmol, 2.00 Äq.), KO*t*-Bu (898 mg, 8.00 mmol, 4.00 Äq.), Isovaleraldehyd (170 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), THF (40 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 3:1; Ausbeute: 204 mg, 1.20 mmol, 60%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.50$ (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3008, 2954, 2870, 1706, 1461, 1412, 1384, 1366, 1314, 1241, 1167, 1122, 928, 826, 703, 481 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.89 (d, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 6 H), 1.53-1.77 (m, 3 H), 1.87-1.95 (m, 2 H), 2.01-2.17 (m, 2 H), 2.37 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2 H), 5.24-5.54 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 22.6, 24.8, 26.8, 28.9, 33.6, 36.6, 128.9, 130.1, 179.9; **HR-MS** (ESI): [C₁₀H₁₇O₂]⁻ ([M - H]⁻): gem.: 169.1234; ber.: 169.1234.

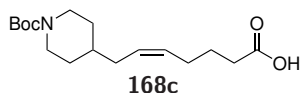
Verbindung 168b



Allgemeine Vorschrift G: (4-Carboxybutyl)triphenylphosphoniumbromid (1.77 g, 4.00 mmol, 2.00 Äq.), KO*t*-Bu (898 mg, 8.00 mmol, 4.00 Äq.), 3,7-Dimethyl-7-hydroxyoctanal (345 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), THF (40 mL), 16 h; Elution mit Et₂O; Ausbeute: 311 mg, 1.21 mmol, 61%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.20$ (Et₂O); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2935, 2869, 1707, 1459, 1377, 1198, 1158, 934, 906, 763, 699, 495 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.87 (d, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 3 H), 1.12 (m, 1 H), 1.21 (s, 6 H), 1.25-1.52 (m, 6 H), 1.70 (quint, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H), 1.82 (m, 1 H), 2.01-2.14 (m, 3 H), 2.34 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H), 5.30-5.53 (m, 2 H), 6.40 (s, 2 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 19.9, 21.8, 24.8, 26.7, 29.2, 29.3, 33.5, 33.6, 34.3, 37.2, 44.1, 71.6, 129.3, 129.8, 178.9; **HR-MS** (ESI): [C₁₅H₂₈NaO₃]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 279.1929; ber.: 279.1931.

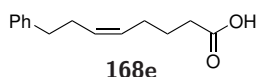
Verbindung 168c



Allgemeine Vorschrift G: (4-Carboxybutyl)triphenylphosphoniumbromid (1.77 g, 4.00 mmol, 2.00 Äq.), KO*t*-Bu (898 mg, 8.00 mmol, 4.00 Äq.), *N*-Boc-4-piperidinacetaldehyd (470 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), THF (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 3:1; Ausbeute: 257 mg, 830 μmol , 42%, gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.20$ (Et₂O); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2935, 2869, 1707, 1459, 1377, 1198, 1158, 934, 906, 763, 699, 495 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.87 (d, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 3 H), 1.12 (m, 1 H), 1.21 (s, 6 H), 1.25-1.52 (m, 6 H), 1.70 (quint, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H), 1.82 (m, 1 H), 2.01-2.14 (m, 3 H), 2.34 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H), 5.30-5.53 (m, 2 H), 6.40 (s, 2 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 19.9, 21.8, 24.8, 26.7, 29.2, 29.3, 33.5, 33.6, 34.3, 37.2, 44.1, 71.6, 129.3, 129.8, 178.9; **HR-MS** (ESI): [C₁₅H₂₈NaO₃]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 279.1929; ber.: 279.1931.

Verbindung 168e



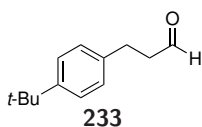
Allgemeine Vorschrift G: (4-Carboxybutyl)triphenylphosphoniumbromid (1.77 g, 4.00 mmol, 2.00 Äq.), KO*t*-Bu (898 mg, 8.00 mmol, 4.00 Äq.), 3-Phenylpropanal (268 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), THF (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 1:1; Ausbeute: 320 mg, 1.46 mmol, 73%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.20$ (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2924, 2856, 1704, 1495, 1453, 1411,$

5 Experimentalteil

1239, 1029, 931, 747, 697, 582, 478 cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.64 (quin, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 2.05 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 2.30 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 2.35 (q, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 2.67 (t, $J = 7.7$ Hz, 2 H), 5.26-5.59 (m, 2 H), 10.53 (s, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 24.6, 26.6, 29.3, 33.5, 36.0, 125.9, 128.4, 128.6, 129.8, 130.6, 142.1, 180.2; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NaO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 241.1191; ber.: 241.1199.

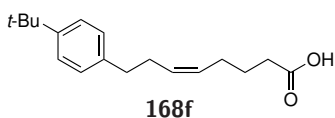
Verbindung 233



DESS-MARTIN-Periodinan (4.40 g, 10.4 mmol, 2.00 Äq.) wird unter einer Argonatmosphäre in trockenem DCM (20 mL) gelöst und die Lsg. wird auf 0 °C gekühlt. 3-(4-(tert-Butyl)phenyl)propan-1-ol (998 mg, 5.19 mmol, 1.00 Äq.) wird zugegeben und die Lsg. 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit DCM (10 mL) verdünnt und mit ges. wässr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. (50 mL), 1 M wässr. NaOH (50 mL) und ges. wässr. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen. Die org. Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 20:1). Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (519 mg, 2.73 mmol, 53%) erhalten.

DC: $R_f = 0.47$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2960, 2906, 2869, 2822, 2720, 1722, 1516, 1463, 1392, 1363, 1268, 1202, 1109, 1056, 1020, 862, 831, 564, 403$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.31 (s, 9 H), 2.65-2.85 (m, 2 H), 2.85-3.05 (m, 2 H), 6.94-7.22 (m, 2 H), 7.27-7.41 (m, 2 H), 9.83 (t, $J = 1.5$ Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 27.7, 31.5, 34.5, 45.4, 125.6, 128.1, 137.3, 149.3, 202.0; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NaO}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 213.1240; ber.: 213.1250.

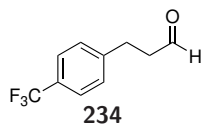
Verbindung 168f



Allgemeine Vorschrift G: (4-Carboxybutyl)triphenylphosphoniumbromid (2.42 g, 5.45 mmol, 2.00 Äq.), $\text{KO}t\text{-Bu}$ (1.22 g, 10.9 mmol, 4.00 Äq.), Aldehyd **233** (519 mg, 2.73 mmol, 1.00 Äq.), THF (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 2:1; Ausbeute: 579 mg, 2.11 mmol, 77%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.57$ (*n*-Pentan/EtOAc, 2:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2956, 1704, 1514, 1411, 1363, 1268, 1240, 1202, 933, 829, 562$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.29 (s, 9 H), 1.61 (quint, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 1.96-2.10 (m, 2 H), 2.22-2.40 (m, 4 H), 2.61 (dd, $J = 8.8, 6.7$ Hz, 2 H), 5.33 (m, 1 H), 5.46 (m, 1 H), 7.04-7.17 (m, 2 H), 7.25-7.35 (m, 2 H), 10.64 (s, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 24.6, 26.6, 29.3, 31.6, 33.2, 34.5, 35.5, 125.3, 128.2, 129.0, 130.4, 139.0, 148.7, 179.0; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{NaO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 297.1826; ber.: 297.1825.

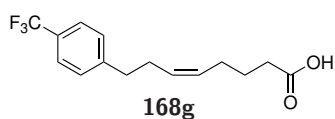
Verbindung 234



DESS-MARTIN-Periodinan (3.82 g, 9.01 mmol, 2.00 Äq.) wird unter einer Argonatmosphäre in trockenem DCM (20 mL) gelöst und die Lsg. wird auf 0 °C gekühlt. 3-(4-(Trifluormethyl)phenyl)propan-1-ol (920 mg, 4.51 mmol, 1.00 Äq.) wird zugegeben und die Lsg. 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit DCM (10 mL) verdünnt und mit ges. wässr. Na₂S₂O₃-Lsg. (50 mL), 1 M wässr. NaOH (50 mL) und ges. wässr. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen. Die org. Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 8:1). Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (592 mg, 2.93 mmol, 65%) erhalten.

DC: $R_f = 0.21$ (*n*-Pentan/EtOAc, 8:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2929, 1710, 1619, 1439, 1419, 1324, 1219, 1165, 1123, 1067, 1018, 834 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.78 (dt, $J = 7.4, 1.1 \text{ Hz}$, 2 H), 2.97 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2 H), 7.23-7.33 (m, 2 H), 7.40-7.65 (m, 2 H), 9.78 (t, $J = 1.1 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 27.9, 45.0, 124.4 (q, $J = 271.7 \text{ Hz}$), 125.6 (q, $J = 3.7 \text{ Hz}$), 128.8 (q, $J = 32.0 \text{ Hz}$), 128.8, 144.7 (q, $J = 1.4 \text{ Hz}$), 200.8; **¹⁹F-NMR** (282 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -62.5 (s); **HR-MS** (ESI): [C₁₀H₈F₃O]⁻ ([M - H]⁻): gem.: 201.0533; ber.: 201.0533.

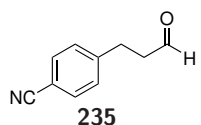
Verbindung 168g



Allgemeine Vorschrift G: (4-Carboxybutyl)triphenylphosphoniumbromid (2.54 g, 5.74 mmol, 2.00 Äq.), KO*t*-Bu (1.29 g, 11.5 mmol, 4.00 Äq.), Aldehyd **234** (580 mg, 2.87 mmol, 1.00 Äq.), THF (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 3:1; Ausbeute: 478 mg, 1.67 mmol, 58%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.21$ (*n*-Pentan/Et₂O, 2:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2938, 1705, 1618, 1416, 1322, 1241, 1160, 1109, 1065, 1018, 933, 841, 717, 631, 489 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.44-1.76 (m, 2 H), 2.00 (tdd, $J = 7.7, 6.8, 1.2 \text{ Hz}$, 2 H), 2.19-2.47 (m, 4 H), 2.70 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2 H), 5.25-5.52 (m, 2 H), 7.24-7.31 (m, 2 H), 7.47-7.55 (m, 2 H), 11.27 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 24.5, 26.5, 29.0, 33.4, 35.8, 124.5 (q, $J = 271.8 \text{ Hz}$), 125.3 (q, $J = 3.8 \text{ Hz}$), 128.4 (q, $J = 32.3 \text{ Hz}$), 129.5, 129.7, 130.3, 146.1, 179.7; **¹⁹F-NMR** (282 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -62.3 (s); **HR-MS** (ESI): [C₁₅H₁₇F₃NaO₂]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 309.1080; ber.: 309.1073.

Verbindung 235



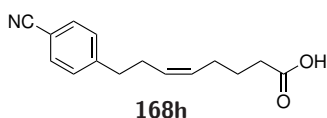
Zu einer Mischung aus 4-Brombenzonitril (1.46 g, 8.00 mmol, 1.00 Äq.), Pd(dba)₂ (92.0 mg, 160 μ mol, 0.02 Äq.) und 2-(Di-*tert*-butylphosphanyl)-1-phenyl-1*H*-indol (162 mg, 480 μ mol, 0.06 Äq.) werden Allylalkohol (601 μ L, 511 mg, 8.80 mmol, 1.10 Äq.), Dicyclohexylmethylamin (1.88 mL, 1.72 g, 8.80 mmol, 1.10 Äq.) und trockenes DMF (15 mL) gegeben. Die resultierende Mischung wird 1 h bei 100 °C gerührt. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abkühlen gelassen,

5 Experimentalteil

EtOAc (100 mL) wird zugegeben und die Lsg. wird mit H₂O (5 × 15 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O, 2:1) Die Zielverbindung wird als gelbe Flüssigkeit (296 mg, 1.86 mmol, 23%) erhalten.

DC: $R_f = 0.09$ (*n*-Pentan/Et₂O, 2:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2828, 2727, 2226, 1719, 1607, 1505, 1409, 1177, 1056, 817, 555 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.80 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H), 2.99 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H), 7.26-7.32 (m, 2 H), 7.52-7.59 (m, 2 H), 9.79 (s, 1 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 28.0, 44.5, 110.2, 118.8, 129.2, 132.3, 146.0, 200.2; **HR-MS** (ESI): [C₁₀H₉NNaO]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 182.0571; ber.: 182.0576.

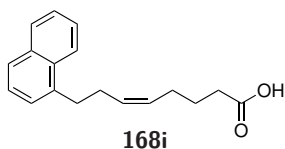
Verbindung 168h



Allgemeine Vorschrift G: (4-Carboxybutyl)triphenylphosphoniumbromid (1.50 g, 3.40 mmol, 2.00 Äq.), KO*t*-Bu (760 mg, 6.80 mmol, 4.00 Äq.), Aldehyd **235** (270 mg, 1.70 mmol, 1.00 Äq.), THF (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 1:1; Ausbeute: 210 mg, 863 μmol , 51%, gelbes Öl.

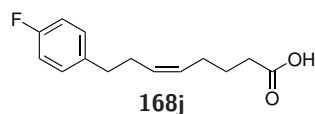
DC: $R_f = 0.21$ (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3007, 2932, 2861, 2227, 1703, 1607, 1505, 1412, 1239, 1177, 936, 841, 823, 554 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.56-1.65 (m, 2 H), 1.96-2.07 (m, 2 H), 2.29 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2 H), 2.32-2.39 (m, 2 H), 2.72 (dd, $J = 8.2, 7.0 \text{ Hz}$, 2 H), 5.29-5.50 (m, 2 H), 7.26-7.31 (m, 2 H), 7.52-7.66 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 24.5, 26.5, 28.7, 33.3, 36.1, 109.9, 119.2, 129.1, 129.5, 129.9, 132.2, 147.7, 179.6; **HR-MS** (ESI): [C₁₅H₁₇NO₂]⁻ ([M - H]⁻): gem.: 242.1185; ber.: 242.1187.

Verbindung 168i



Allgemeine Vorschrift G: (4-Carboxybutyl)triphenylphosphoniumbromid (1.77 g, 4.00 mmol, 2.00 Äq.), KO*t*-Bu (898 mg, 8.00 mmol, 4.00 Äq.), 3-(Naphthalin-1-yl)propanal (370 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), THF (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 4:1; Ausbeute: 249 mg, 930 μmol , 47%, gelbes Öl.

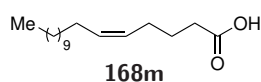
DC: $R_f = 0.07$ (*n*-Pentan/Et₂O, 4:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3043, 3006, 2921, 2850, 1703, 1596, 1510, 1457, 1434, 1410, 1239, 1205, 937, 859, 796, 774, 732, 481, 423 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.58 (quint, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2 H), 1.90-2.04 (m, 2 H), 2.22 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2 H), 2.44-2.67 (m, 2 H), 3.10-3.16 (m, 2 H), 5.38 (m, 1 H), 5.57 (m, 1 H), 7.33 (m, 1 H), 7.40 (dd, $J = 8.2, 7.0 \text{ Hz}$, 1 H), 7.50 (dddd, $J = 18.9, 8.1, 6.8, 1.4 \text{ Hz}$, 2 H), 7.72 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.85 (m, 1 H), 8.05 (m, 1 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 24.6, 26.6, 28.6, 33.1, 33.4, 123.8, 125.5, 125.6, 125.9, 126.2, 126.8, 128.9, 129.3, 130.2, 132.0, 134.0, 138.0, 179.7; **HR-MS** (ESI): [C₁₈H₁₉O₂]⁻ ([M - H]⁻): gem.: 267.1391; ber.: 267.1391.

Verbindung 168j

4-Fluor-1-brombenzol (2.50 g, 14.0 mmol, 1.00 Äq.) wird in trockenem THF (28 mL) gelöst, auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 5.60 mL, 14.0 mmol, 1.00 Äq.) wird zugegeben. Die Lsg. wird 1 h bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, eine Lsg. von CuCN·2 LiCl (1 M in THF, 7.00 mL, 7.00 mmol, 0.50 Äq.) wird zugegeben und die resultierende Mischung wird weitere 15 min. gerührt. TMSCl (6.10 g, 56.0 mmol, 4.00 Äq.) und Acrolein (1.60 g, 28.0 mmol, 2.00 Äq.) werden gleichzeitig zugegeben und die Lsg. wird 18 h bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. H₂O (35 mL) wird zugefügt und die Mischung wird mit Et₂O (3 × 35 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden bis zum Ende der Blaufärbung mit konz. NH₃-Lsg. gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch eine kleine Menge Kieselgel filtriert (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1). Das Rohprodukt wird für den nächsten Reaktionsschritt ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Allgemeine Vorschrift G: (4-Carboxybutyl)triphenylphosphoniumbromid (4.08 g, 9.20 mmol, 2.00 Äq.), KO*t*-Bu (2.06 mg, 18.4 mmol, 4.00 Äq.), Rohprodukt des ersten Reaktionsschritts (700 mg, ca. 4.60 mmol, ca. 1.00 Äq.), THF (17 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 2:1; Ausbeute: 191 mg, 808 μmol , 7% (2 Schritte), gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.33$ (*n*-Pentan/EtOAc, 2:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2927, 1705, 1601, 1509, 1413, 1221, 1157, 1097, 1016, 930, 826, 700, 538\text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.62 (quint, $J = 7.7\text{ Hz}$, 2 H), 2.03 (q, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2 H), 2.27-2.36 (m, 4 H), 2.63 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2 H), 5.26-5.55 (m, 2 H), 6.82-7.00 (m, 2 H), 7.04-7.17 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 24.7, 26.6, 29.5, 33.5, 35.3, 115.1 (d, $J = 21.1\text{ Hz}$), 129.3, 129.8, 129.9, 137.6 (d, $J = 3.3\text{ Hz}$), 161.3 (d, $J = 243.0\text{ Hz}$), 179.8; **¹⁹F-NMR** (282 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -117.8 (tt, $J = 8.9, 5.5\text{ Hz}$); **HR-MS** (ESI): [C₁₄H₁₇FN₂O₂]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 259.1099; ber.: 259.1105.

Verbindung 168m

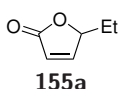
Allgemeine Vorschrift G: (5-Carboxypentyl)triphenylphosphoniumbromid (2.3 g, 5.0 mmol, 2.00 Äq.), KO*t*-Bu (1.12 g, 10.0 mmol, 4.00 Äq.), dodecanal (0.46 g, 2.5 mmol, 1.00 Äq.), THF (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 1:1; Ausbeute: 582 mg, 2.06 mmol, 82%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.29$ (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **Smp.:** $35\text{ }^{\circ}\text{C}$; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2922, 2853, 1708, 1461, 1412, 1288, 1234, 934, 721\text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.71-0.93 (m, 3 H), 1.01-1.36 (m, 18 H), 1.35-1.49 (m, 2 H), 1.56-1.73 (m, 2 H), 1.90-2.20 (m, 4 H), 2.28-2.42 (m, 2 H), 5.26-5.45 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.3, 22.9, 24.4, 26.9, 27.4, 29.3, 29.5, 29.5, 29.7, 29.8, 29.8, 29.9, 32.1, 34.0, 129.1, 130.7, 179.8; **HR-MS** (ESI): [C₁₈H₃₃O₂]⁻ ([M - H]⁻): gem.: 281.2487; ber.: 281.2486.

5.4.3 Synthese der Laktone **155** und **169**

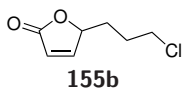
Die Synthesen der Katalyseprodukte **155a–l** und **169a–i,m** wurden von Herrn Rene Rieger und Frau Katharina Rode durchgeführt.^[320–322]

Allgemeine Vorschrift H: Zu einer Lsg. des Alkens **162** oder **168** (1.00 mmol, 1.00 Äq.) in MeCN (10 mL) werden (PhSe)₂ (15.6 mg, 50.0 µmol, 0.05 Äq.) und Photokatalysator **134** (24.3 mg, 50.0 µmol, 0.05 Äq.) gegeben. Die resultierende Mischung wird unter einer Luftatmosphäre und unter Bestrahlung bei $\lambda = 465$ nm stark gerührt (750 rpm), bis mittels DC der vollständige Umsatz des Edukts festgestellt wird. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Verbindung 155a^[321,322]

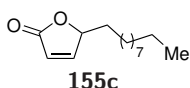
Allgemeine Vorschrift H: (*E*)-Hex-3-ensäure (114 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 3:1; Ausbeute: 101 mg, 901 µmol, 90%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.24$ (*n*-Pentan/EtOAc, 3:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2973, 2938, 2882, 1744, 1460, 1337, 1163, 1109, 1010, 991, 964, 900, 873, 855, 819, 705$ cm⁻¹; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.99 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.59-1.94 (m, 2 H), 4.99 (ddd, $J = 7.1, 3.4, 1.6$ Hz, 1 H), 6.10 (dd, $J = 5.7, 2.0$ Hz, 1 H), 7.44 (dd, $J = 5.7, 1.2$ Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.1, 26.4, 84.4, 121.9, 156.1, 173.3; **HR-MS** (ESI): [C₆H₉O₂]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 113.0593; ber.: 113.0597.

Verbindung 155b^[321,322]

Allgemeine Vorschrift H: Alken **162b** (167 mg, 1.03 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit Et₂O; Ausbeute: 114 mg, 710 µmol, 69%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.40$ (Et₂O); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2923, 1744, 1444, 1329, 1162, 1105, 1087, 1007, 964, 903, 816, 754, 647$ cm⁻¹; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.71 (m, 1 H), 1.85-2.12 (m, 3 H), 3.51-3.66 (m, 2 H), 5.08 (m, 1 H), 6.13 (dd, $J = 5.7, 2.0$ Hz, 1 H), 7.45 (dd, $J = 5.7, 1.5$ Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 28.1, 30.7, 44.4, 82.5, 121.9, 155.8, 172.7; **HR-MS** (ESI): [C₇H₁₀ClO₂]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 161.0363; ber.: 161.0364.

Verbindung 155c^[321,322]

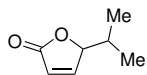
Allgemeine Vorschrift H: Alken **162c** (226 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 1:1; Ausbeute: 148 mg, 660 µmol, 66%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.30$ (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3097, 2916, 2850, 1738, 1471, 1324, 1171, 1106, 1008, 901, 824, 704$ cm⁻¹; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 1.21-1.32 (m, 14 H), 1.37-1.50 (m, 2 H), 1.60-1.81 (m, 2 H), 5.03 (ddt, $J = 7.3, 5.4, 1.7$ Hz, 1 H), 6.09 (dd, $J = 5.7, 2.0$ Hz, 1 H), 7.44 (dd, $J = 5.7, 1.5$ Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.2, 22.8, 25.1, 29.4, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 32.0,

5.4 Intramolekulare Acyloxylierung mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

33.3, 83.6, 121.7, 156.4, 173.3; **HR-MS** (ESI): $[C_{14}H_{25}O_2]^+$ ($[M + H]^+$): gem.: 225.1852; ber.: 225.1849.

Verbindung 155d^[321,322]

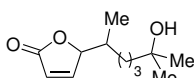


155d

Allgemeine Vorschrift H: Alken ?? (131 mg, 1.01 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 1:1; Ausbeute: 94 mg, 745 μ mol, 73%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.20$ (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2966, 2877, 1782, 1747, 1467, 1295, 1163, 1091, 993, 890, 832, 814, 706 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.98 (d, $J = 6.8$ Hz, 6 H), 2.04 (ddq, $J = 6.8, 3.4, 1.0$ Hz, 1 H), 4.84 (ddd, $J = 5.7, 1.6, 0.3$ Hz, 1 H), 6.12 (dd, $J = 5.8, 2.0$ Hz, 1 H), 7.45 (dd, $J = 5.8, 1.5$ Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 17.7, 18.0, 31.7, 88.1, 122.3, 155.0, 173.2; **HR-MS** (ESI): $[C_7H_{10}NaO_2]^+$ ($[M + Na]^+$): gem.: 149.0575; ber.: 149.0573.

Verbindung 155e^[321,322]

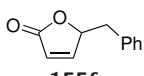


155e

Allgemeine Vorschrift H: Alken **162e** (216 mg, 1.01 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit Et₂O; Ausbeute: 144 mg, 678 μ mol, 67%, *d.r.* = 1:1.3, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.20$ (Et₂O); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3474, 2966, 2936, 1741, 1464, 1377, 1163, 1092, 1017, 907, 817, 705 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.88-0.96 (m, 3 H), 1.21 (s, 6 H), 1.31-1.55 (m, 6 H), 1.92 (m, 1 H), 4.94 (m, 1 H), 6.13 (ddd, $J = 5.7, 2.8, 2.1$ Hz, 1 H), 7.44 (ddd, $J = 7.4, 5.8, 1.5$ Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.4, 15.0, 21.8, 21.9, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 32.9, 33.2, 36.3, 36.7, 43.9, 43.9, 70.9, 70.9, 86.8, 87.4, 122.2, 122.4, 154.7, 155.2, 173.0, 173.2; **HR-MS** (ESI): $[C_{12}H_{20}NaO_3]^+$ ($[M + Na]^+$): gem.: 235.1307; ber.: 235.1305.

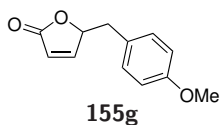
Verbindung 155f^[321,322]



155f

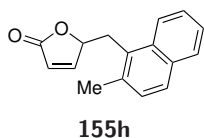
Allgemeine Vorschrift H: Alken **162f** (180 mg, 1.02 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 1:1; Ausbeute: 118 mg, 677 μ mol, 67%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.15$ (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3088, 3030, 2921, 1743, 1495, 1454, 1335, 1158, 1098, 1021, 899, 810, 747, 699, 533 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.98 (dd, $J = 13.8, 7.0$ Hz, 1 H), 3.17 (dd, $J = 13.9, 6.4$ Hz, 1 H), 5.24 (m, 1 H), 6.09 (dd, $J = 5.7, 1.8$ Hz, 1 H), 7.18-7.38 (m, 5 H), 7.42 (ddd, $J = 5.8, 1.4, 0.6$ Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 39.8, 83.5, 122.1, 127.3, 128.7, 129.4, 134.9, 155.5, 172.7; **HR-MS** (ESI): $[C_{11}H_{10}NaO_2]^+$ ($[M + Na]^+$): gem.: 197.0577; ber.: 197.0573.

Verbindung 155g^[321,322]

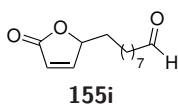
Allgemeine Vorschrift H: Alken **162g** (206 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 23 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 2:1; Ausbeute: 106 mg, 519 μmol, 52%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.19$ (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2916, 2837, 1743, 1612, 1584, 1511, 1464, 1337, 1300, 1244, 1178, 1159, 1097, 1071, 1025, 981, 916, 902, 857, 843, 811, 782, 748, 695, 668, 615, 557, 532 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.91 (dd, $J = 14.0, 7.0 \text{ Hz}$, 1 H), 3.10 (dd, $J = 14.0, 6.2 \text{ Hz}$, 1 H), 3.79 (s, 3 H), 5.19 (dddd, $J = 7.0, 6.2, 2.0, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 6.06 (ddt, $J = 5.7, 2.0, 0.4 \text{ Hz}$, 1 H), 6.75-6.91 (m, 2 H), 7.05-7.18 (m, 2 H), 7.39 (dd, $J = 5.7, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 38.9, 55.4, 83.7, 114.2, 122.1, 126.8, 130.5, 155.6, 158.8, 172.8; **HR-MS** (ESI): [C₁₂H₁₃O₃]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 205.0861; ber.: 205.0859.

Verbindung 155h^[321,322]

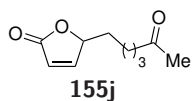
Allgemeine Vorschrift H: Alken **162h** (240 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 1:1; Ausbeute: 122 mg, 512 μmol, 51%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.25$ (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3051, 2926, 1745, 1599, 1512, 1332, 1158, 1097, 1027, 904, 810, 727, 648, 470 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.52 (s, 3 H), 3.37 (dd, $J = 14.0, 9.0 \text{ Hz}$, 1 H), 3.77 (dd, $J = 14.0, 6.4 \text{ Hz}$, 1 H), 5.34 (ddt, $J = 8.3, 6.4, 1.7 \text{ Hz}$, 1 H), 6.11 (dd, $J = 5.7, 2.0 \text{ Hz}$, 1 H), 7.26 (dd, $J = 5.7, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 7.35 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1 H), 7.54 (ddd, $J = 8.5, 6.8, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 7.46 (ddd, $J = 8.0, 6.8, 1.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.72 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1 H), 7.81-7.87 (m, 1 H), 7.94 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 20.9, 32.6, 82.9, 121.5, 122.9, 125.0, 126.7, 127.8, 127.9, 129.0, 129.3, 132.2, 132.7, 134.9, 156.1, 172.6; **HR-MS** (ESI): [C₁₆H₁₄NaO₂]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 261.0887; ber.: 261.0886.

Verbindung 155i^[321,322]

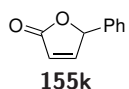
Allgemeine Vorschrift H: Alken **162i** (238 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 48 h; Elution mit *n*-Pentan/EtOAc; Ausbeute: 78 mg, 0.35 mmol, 35%, gelbe Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.17$ (*n*-Pentan/EtOAc, 3:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2927, 2855, 1749, 1720, 1602, 1464, 1162, 1100, 1011, 898, 816, 706, 669, 511 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.17-1.53 (m, 12 H), 1.56-1.90 (m, 4 H), 2.42 (td, $J = 7.3, 1.8 \text{ Hz}$, 2 H), 5.03 (ddt, $J = 7.2, 5.3, 1.8 \text{ Hz}$, 1 H), 6.10 (dd, $J = 5.7, 2.0 \text{ Hz}$, 1 H), 7.44 (dd, $J = 5.7, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 9.76 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 22.2, 25.2, 29.3, 29.3, 29.4, 29.4, 33.4, 44.1, 83.5, 121.7, 156.2, 173.1, 202.7; **HR-MS** (ESI): [C₁₃H₂₁O₃]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 225.1492; ber.: 225.1485.

Verbindung 155j^[321,322]

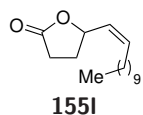
Allgemeine Vorschrift H: Alken **162j** (35 mg, 0.19 mmol, 1.00 Äq.), (PhSe)₂ (2.8 mg, 8.9 μ mol, 0.05 Äq.), Photokatalysator **134** (4.3 mg, 8.9 μ mol, 0.05 Äq.), MeCN (2.0 mL), 19 h; Elution mit Et₂O; Ausbeute: 15 mg, 81 μ mol, 43%, gelbe Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.21$ (Et₂O); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2930, 2866, 1745, 1709, 1358, 1163, 1102, 1012, 900, 818 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.33-1.57 (m, 2 H), 1.52-1.69 (m, 3 H), 1.78 (m, 1 H), 2.12 (d, $J = 0.5 \text{ Hz}$, 3 H), 2.44 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2 H), 5.03 (ddt, $J = 7.5, 5.1, 1.8 \text{ Hz}$, 1 H), 6.09 (dd, $J = 5.7, 2.0 \text{ Hz}$, 1 H), 7.44 (dd, $J = 5.7, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (76 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 23.3, 24.6, 30.1, 33.1, 43.3, 83.2, 121.8, 156.2, 173.1, 208.6; **HR-MS** (ESI): [C₁₀H₁₅O₃]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 183.1019; ber.: 183.1016.

Verbindung 155k^[321,322]

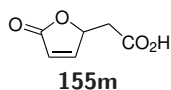
Allgemeine Vorschrift H: Alken **162k** (326 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 1:1; Ausbeute: 103 mg, 643 μ mol, 32%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.30$ (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3090, 3033, 2919, 1788, 1748, 1495, 1454, 1267, 1155, 1089, 1028, 894, 852, 812, 761, 699, 616, 482 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.02 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 1 H), 6.23 (dd, $J = 5.6, 2.1 \text{ Hz}$, 1 H), 7.25-7.48 (m, 5 H), 7.55 (dd, $J = 5.6, 1.7 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 84.5, 121.0, 126.6, 129.1, 129.4, 134.3, 155.9, 173.2; **HR-MS** (ESI): [C₁₀H₈O₂]⁺ ([M]⁺): gem.: 160.0521; ber.: 160.0524.

Verbindung 155l^[321,322]

Allgemeine Vorschrift H: (*Z*)-Hexadec-4-ensäure (254 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 3:1; Ausbeute: 161 mg, 637 μ mol, 64%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.43$ (*n*-Pentan/Et₂O, 3:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2923, 2853, 1773, 1459, 1326, 1173, 968, 914, 756 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.84-0.91 (m, 3 H), 1.15-1.49 (m, 16 H), 1.88-2.18 (m, 3 H), 2.36 (m, 1 H), 2.46-2.59 (m, 2 H), 4.89 (m, 1 H), 5.48 (ddt, $J = 15.3, 7.1, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 5.80 (m, 1 H); **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.3, 22.9, 28.9, 29.0, 29.1, 29.3, 29.5, 29.7, 29.8, 29.8, 32.1, 32.3, 81.3, 127.4, 135.8, 177.0; **HR-MS** (ESI): [C₁₆H₂₉O₂]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 253.2163; ber.: 253.2162.

Verbindung 155m

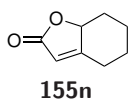
Allgemeine Vorschrift H: (*E*)-Hex-3-endisäure (144 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit EtOAc/AcOH, 100:1; Ausbeute: 136 mg, 961 μ mol, 96%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.04$ (EtOAc/AcOH, 100:1); **Smp.:** 100-102 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3079, 1697, 1395, 1336, 1294, 1223, 1157, 1109, 1044, 923, 864, 820, 789, 671, 640, 578 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-**

5 Experimentalteil

NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 2.52 (dd, J = 16.5, 8.1 Hz, 1 H), 2.83 (dd, J = 16.5, 5.0 Hz, 1 H), 5.39 (dddd, J = 8.1, 5.0, 2.0, 1.6 Hz, 1 H), 6.23 (dd, J = 5.7, 2.0 Hz, 1 H), 7.79 (dd, J = 5.7, 1.6 Hz, 1 H), 12.55 (s, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 37.3, 79.5, 120.7, 157.6, 170.5, 172.5; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_6\text{H}_6\text{NaO}_4]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 165.0154; ber.: 165.0158.

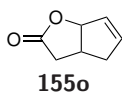
Verbindung 155n



Allgemeine Vorschrift H: 2-(Cyclohex-1-en-1-yl)essigsäure (140 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (31.2 mg, 100 μmol , 0.10 Äq.), MeCN (10 mL), 72 h; Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 3:1; Ausbeute: 60 mg, 434 μmol , 43%, farbloses Öl.

DC: R_f = 0.28 (*n*-Pentan/EtOAc, 3:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2941, 2863, 1734, 1645, 1447, 1335, 1293, 1239 1166, 1127, 1068, 1034, 939, 907, 887, 849, 832, 725, 650, 578, 523 cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.13-1.54 (m, 3 H), 1.80-2.06 (m, 2 H), 2.22 (m, 1 H), 2.49 (ddq, J = 11.7, 5.7, 2.6 Hz, 1 H), 2.82 (ddt, J = 13.9, 4.1, 2.0 Hz, 1 H), 4.63 (m, 1 H), 5.67 (t, J = 1.9 Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 22.5, 26.6, 28.1, 34.3, 81.4, 112.3, 172.0, 173.4; **HR-MS** (EI): $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2]^+$ ($[\text{M}]^+$): gem.: 138.0686; ber.: 138.0681.

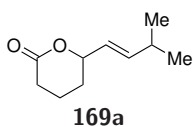
Verbindung 155o



Allgemeine Vorschrift H: 2-(Cyclopent-2-en-1-yl)essigsäure (126 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 40 h; Elution mit *n*-Pentan/ Et_2O , 2:1; Ausbeute: 50 mg, 403 μmol , 40%, farblose Flüssigkeit.

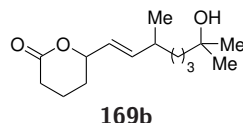
DC: R_f = 0.18 (*n*-Pentan/ Et_2O , 2:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2926, 1757, 1361, 1337, 1164, 1108, 1002, 954, 914, 855, 762, 709 cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.20-2.35 (m, 2 H), 2.65-2.88 (m, 2 H), 3.10 (m, 1 H), 5.48 (dtt, J = 7.6, 2.2, 1.1 Hz, 1 H), 5.84 (dq, J = 5.7, 2.2 Hz, 1 H), 6.05 (dtd, J = 5.7, 2.4, 0.9 Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 35.1, 36.1, 39.6, 89.5, 128.9, 136.8, 176.9; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_7\text{H}_8\text{NaO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 147.0417; ber.: 147.0417.

Verbindung 169a^[321,322]



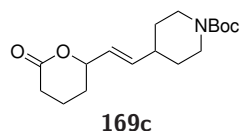
Allgemeine Vorschrift H: Alken **168a** (170 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/ Et_2O , 1:1; Ausbeute: 116 mg, 689 μmol , 69%, gelbes Öl.

DC: R_f = 0.29 (*n*-Pentan/ Et_2O , 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2957, 2870, 1729, 1464, 1339, 1231, 1160, 1032, 971, 927, 657, 570, 466 cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.99 (dd, J = 6.8, 1.4 Hz, 6 H), 1.65 (m, 1 H), 1.78-1.99 (m, 3 H), 2.30 (ddtd, J = 13.4, 7.4, 6.7, 1.7 Hz, 1 H), 2.46 (ddd, J = 17.7, 8.3, 6.8 Hz, 1 H), 2.57 (dddd, J = 17.7, 6.8, 5.4, 1.3 Hz, 1 H), 4.75 (dddt, J = 10.2, 6.7, 3.5, 0.8 Hz, 1 H), 5.43 (ddd, J = 15.5, 6.6, 1.4 Hz, 1 H), 5.73 (ddd, J = 15.5, 6.6, 1.2 Hz, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.4, 22.1, 28.6, 29.6, 30.8, 81.0, 125.2, 141.4, 171.6; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NaO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 191.1139; ber.: 191.1043.

Verbindung 169b^[321,322]

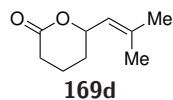
Allgemeine Vorschrift H: Alken **168b** (282 mg, 1.10 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit Et₂O; Ausbeute: 198 mg, 778 μ mol, 71%, *d.r.* = 1:1, farblose Flüssigkeit.

DC: R_f = 0.24 (Et₂O); **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3437, 2961, 1724, 1462, 1373, 1236, 1160, 1091, 1034, 970, 929, 910 cm⁻¹; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.98 (dd, J = 6.7, 2.2 Hz, 3 H), 1.18 (d, J = 0.5 Hz, 6 H), 1.26-1.47 (m, 6 H), 1.67 (m, 1 H), 1.76-1.99 (m, 3 H), 2.15 (m, 1 H), 2.37-2.65 (m, 2 H), 4.75 (ddd, J = 9.7, 6.2, 3.1 Hz, 1 H), 5.44 (dd, J = 15.6, 6.3 Hz, 1 H), 5.63 (dddd, J = 15.5, 7.6, 4.0, 1.0 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 18.3, 18.4, 22.1, 22.1, 20.3, 20.3, 29.4, 29.4, 28.6, 28.6, 29.6, 37.2, 37.2, 36.5, 36.5, 44.0, 43.9, 71.1, 80.7, 80.8, 126.5, 126.5, 139.9, 140.0, 171.6; **HR-MS** (ESI): [C₁₅H₂₆NaO₃]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 277.1779; ber.: 277.1774.

Verbindung 169c^[321,322]

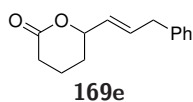
Allgemeine Vorschrift H: Alken **168c** (257 mg, 830 μ mol, 1.00 Äq.), (PhSe)₂ (13.2 mg, 42.0 μ mol, 0.05 Äq.), Photokatalysator **134** (20.1 mg, 42.0 μ mol, 0.05 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 1:1; Ausbeute: 201 mg, 650 μ mol, 78%, gelbes Öl.

DC: R_f = 0.10 (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2974, 2930, 2851, 1733, 1684, 1421, 1365, 1274, 1231, 1160, 1092, 1033, 968, 929, 867, 753, 665, 461 cm⁻¹; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.10-1.36 (m, 2 H), 1.43 (s, 9 H), 1.54-1.70 (m, 3 H), 1.74-2.01 (m, 3 H), 2.12 (m, 1 H), 2.35-2.63 (m, 2 H), 2.70 (t, J = 12.7 Hz, 2 H), 4.07 (d, J = 13.4 Hz, 2 H), 4.74 (ddt, J = 9.8, 6.8, 2.5 Hz, 1 H), 5.47 (ddd, J = 15.6, 6.3, 1.2 Hz, 1 H), 5.70 (ddd, J = 15.6, 6.5, 1.1 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 18.3, 28.5, 28.5, 29.6, 31.5, 38.6, 43.7, 79.5, 80.6, 126.9, 137.8, 154.9, 171.4; **HR-MS** (ESI): [C₁₇H₂₇NNaO₄]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 332.1835; ber.: 332.1832.

Verbindung 169d^[321,322]

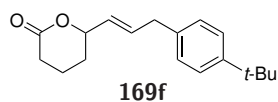
Allgemeine Vorschrift H: (*E*)-7-Methyloct-5-ensäure (156 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit Et₂O; Ausbeute: 51 mg, 330 μ mol, 33%, gelbes Öl.

DC: R_f = 0.29 (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2934, 2880, 1725, 1442, 1377, 1341, 1233, 1181, 1027, 925, 869, 820, 659, 571, 454 cm⁻¹; **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.62 (m, 1 H), 1.70 (d, J = 1.5 Hz, 3 H), 1.74 (d, J = 1.5 Hz, 3 H), 1.77-2.04 (m, 3 H), 2.45 (ddd, J = 17.7, 8.6, 7.1 Hz, 1 H), 2.58 (m, 1 H), 5.01 (ddd, J = 10.3, 8.6, 3.1 Hz, 1 H), 5.23 (ddt, J = 8.6, 2.6, 1.2 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 18.5, 18.7, 25.8, 28.6, 29.6, 77.6, 123.3, 138.5, 171.8; **HR-MS** (EI): [C₉H₁₄O₂]⁺ ([M]⁺): gem.: 154.0987; ber.: 154.0994.

Verbindung 169e^[321,322]

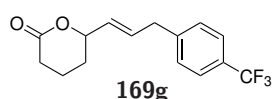
Allgemeine Vorschrift H: Alken **168e** (225 mg, 1.03 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit Et₂O; Ausbeute: 164 mg, 758 μmol, 73%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.60$ (Et₂O); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2951, 2916, 1729, 1494, 1453, 1339, 1233, 1177, 1033, 971, 927, 747, 699 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.64 (m, 1 H), 1.80-2.03 (m, 3 H), 2.40-2.65 (m, 2 H), 3.40 (d, $J = 6.7$ Hz, 2 H), 4.80 (m, 1 H), 5.56 (ddt, $J = 15.4, 6.4, 1.5$ Hz, 1 H), 5.93 (m, 1 H), 7.14-7.34 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 18.4, 28.4, 29.6, 38.6, 80.5, 126.4, 129.4, 128.6, 128.7, 132.9, 139.4, 171.4; **HR-MS** (ESI): [C₁₄H₁₇O₂]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 217.1221; ber.: 217.1223.

Verbindung 169f^[321,322]

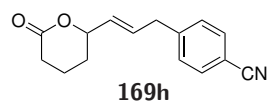
Allgemeine Vorschrift H: Alken **168f** (274mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 2:1; Ausbeute: 201 mg, 738 μmol, 74%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.40$ (*n*-Pentan/EtOAc, 2:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2957, 2905, 2869, 1732, 1512, 1462, 1363, 1233, 1177, 1089, 1034, 970, 927, 836, 816, 553 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.31 (s, 9 H), 1.68 (m, 1 H), 1.77-2.09 (m, 3 H), 2.47 (ddd, $J = 17.6, 8.3, 6.8$ Hz, 1 H), 2.59 (ddd, $J = 17.7, 6.8, 5.5, 1.2$ Hz, 1 H), 3.24-3.39 (m, 2 H), 4.79 (m, 1 H), 5.57 (ddt, $J = 15.4, 6.4, 1.5$ Hz, 1 H), 5.93 (dtd, $J = 15.4, 6.8, 1.2$ Hz, 1 H), 6.99-7.17 (m, 2 H), 7.28-7.45 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 18.4, 28.5, 29.7, 31.5, 34.5, 38.1, 80.6, 125.5, 128.4, 129.3, 133.2, 136.4, 149.3, 171.4; **HR-MS** (ESI): [C₁₈H₂₄O₂Na]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 295.1669; ber.: 295.1669.

Verbindung 169g^[321,322]

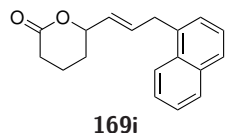
Allgemeine Vorschrift H: Alken **168g** (286 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 2:1; Ausbeute: 208 mg, 732 μmol, 73%, gelbe Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.21$ (*n*-Pentan/Et₂O, 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2954, 1731, 1617, 1417, 1321, 1234, 1159, 1107, 1065, 1034, 1017, 970, 926, 847, 821, 733, 593 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.46-2.07 (m, 4 H), 2.29-2.69 (m, 2 H), 3.42 (d, $J = 6.7$ Hz, 2 H), 4.78 (m, 1 H), 5.55 (ddt, $J = 15.4, 6.2, 1.5$ Hz, 1 H), 5.90 (dtd, $J = 15.4, 6.7, 1.2$ Hz, 1 H), 7.21-7.31 (m, 2 H), 7.47-7.56 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 18.4, 28.5, 29.7, 38.4, 80.2, 124.3 (q, $J = 270.8$ Hz), 125.5 (q, $J = 3.9$ Hz), 128.7 (q, $J = 32.3$), 129.0, 130.2, 131.5, 143.5 (q, $J = 1.6$ Hz), 171.1; **¹⁹F-NMR** (282 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -62.4 (s); **HR-MS** (ESI): [C₁₅H₁₅F₃NaO₂]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 307.0918; ber.: 307.0916.

Verbindung 169h^[321,322]

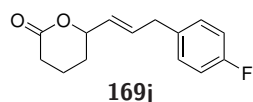
Allgemeine Vorschrift H: Alken **168h** (189 mg, 780 μmol , 1.00 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (12.2 mg, 39.0 μmol , 0.05 Äq.), Photokatalysator **134** (19.4 mg, 39.0 μmol , 0.05 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/ Et_2O , 1:1; Ausbeute: 152 mg, 630 μmol , 81%, gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.07$ (*n*-Pentan/ Et_2O , 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2952, 2226, 1726, 1606, 1504, 1338, 1232, 1176, 1088, 1034, 972, 927, 847, 821, 550 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.64 (m, 1 H), 1.76-2.08 (m, 3 H), 2.47 (ddd, $J = 17.7, 8.4, 6.8 \text{ Hz}$, 1 H), 2.58 (m, 1 H), 3.40-3.48 (m, 2 H), 4.80 (m, 1 H), 5.58 (ddt, $J = 15.4, 6.2, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 5.90 (dtd, $J = 15.5, 6.7, 1.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.26-7.29 (m, 2 H), 7.54-7.70 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.4, 28.4, 29.6, 38.6, 80.1, 110.4, 119.0, 129.5, 130.8, 130.9, 132.5, 145.1, 171.1; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NNaO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 264.0995; ber.: 264.0995.

Verbindung 169i^[321,322]

Allgemeine Vorschrift H: Alken **168i** (249 mg, 930 μmol , 1.00 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (15.0 mg, 47.0 μmol , 0.05 Äq.), Photokatalysator **134** (23.0 mg, 47.0 μmol , 0.05 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/ Et_2O , 1:1; Ausbeute: 141 mg, 530 μmol , 57%, gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.17$ (*n*-Pentan/ Et_2O , 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3048, 3011, 2952, 2882, 1727, 1596, 1509, 1440, 1394, 1340, 1232, 1161, 1089, 1032, 969, 926, 777, 750, 665, 554, 466, 425, 407 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.61 (m, 1 H), 1.73-1.97 (m, 3 H), 2.44 (ddd, $J = 17.6, 8.2, 6.8 \text{ Hz}$, 1 H), 2.55 (m, 1 H), 3.85 (dd, $J = 6.4, 1.6 \text{ Hz}$, 2 H), 4.78 (dddd, $J = 10.9, 6.2, 2.8, 1.1 \text{ Hz}$, 1 H), 5.55 (ddt, $J = 15.5, 6.2, 1.7 \text{ Hz}$, 1 H), 6.08 (dtd, $J = 15.5, 6.3, 1.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.33 (m, 1 H), 7.41 (dd, $J = 8.2, 7.0 \text{ Hz}$, 1 H), 7.45-7.56 (m, 2 H), 7.75 (dt, $J = 8.0, 1.0 \text{ Hz}$, 1 H), 7.86 (m, 1 H), 7.98 (m, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.3, 28.4, 29.6, 35.7, 80.4, 124.0, 125.7, 126.1, 126.6, 127.3, 128.9, 132.0, 132.3, 134.0, 135.6, 171.3; **HR-MS** (EI): $[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2]^+$ ($[\text{M}]^+$): gem.: 266.1308; ber.: 266.1307.

Verbindung 169j

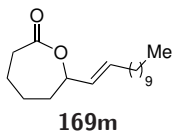
Allgemeine Vorschrift H: Alken **168j** (170 mg, 719 μmol , 1.00 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (11.2 mg, 36.0 μmol , 0.05 Äq.), Photokatalysator **134** (17.5 mg, 36.0 μmol , 0.05 Äq.), MeCN (10 mL), 16 h; Elution mit *n*-Pentan/ Et_2O , 1:1; Ausbeute: 140 mg, 598 μmol , 83%, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.28$ (*n*-Pentan/ Et_2O , 1:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2952, 1728, 1601, 1507, 1339, 1218, 1156, 1033, 971, 926, 822, 751 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.55-2.04 (m, 4 H), 2.35-2.69 (m, 2 H), 3.34 (dd, $J = 6.7, 1.5 \text{ Hz}$, 2 H), 4.78 (dddd, $J = 10.9, 6.4, 2.8, 1.0 \text{ Hz}$, 1 H), 5.51 (ddt, $J = 15.4, 6.3, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 5.89 (dtd, $J = 15.4, 6.7, 1.4 \text{ Hz}$, 1 H), 6.90-7.00 (m, 2 H), 7.05-7.14 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.2, 28.3, 29.5, 37.6, 80.2, 115.2 (d, $J = 21.2 \text{ Hz}$), 129.4, 130.0 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$), 132.6, 134.9 (d, $J = 3.4 \text{ Hz}$), 161.5 (d, $J = 243.9 \text{ Hz}$), 171.2; **$^{19}\text{F-NMR}$** (282 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -117.1 (tt, $J = 8.7, 5.4 \text{ Hz}$);

5 Experimentalteil

HR-MS (ESI): $[C_{14}H_{16}O_2F]^+$ ($[M + H]^+$): gem.: 235.1130; ber.: 235.1129.

Verbindung 169m^[321,322]



Allgemeine Vorschrift H: Alken **168m** (282 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), MeCN (10 mL), 20 h; Elution mit *n*-Pentan/Et₂O, 3:1; Ausbeute: 13 mg, 46 μmol, 5%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.43$ (*n*-Pentan/Et₂O, 3:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2923, 2853, 1730, 1457, 1347, 1328, 1277, 1251, 1226, 1175, 1039, 1009, 967, 847, 699, 564 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-**

NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.88 (t, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 3 H), 1.18-1.41 (m, 17 H), 1.51-1.80 (m, 3 H), 1.88-2.06 (m, 4 H), 2.57-2.73 (m, 2 H), 4.70 (dd, $J = 9.4, 6.7 \text{ Hz}$, 1 H), 5.53 (ddt, $J = 15.4, 6.8, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 5.74 (dtd, $J = 15.0, 6.8, 1.1 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.3, 22.8, 23.0, 28.3, 29.0, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 32.0, 32.3, 35.2, 35.5, 81.1, 128.8, 133.5, 175.4; **HR-MS** (ESI): $[C_{18}H_{32}NaO_2]^+$ ($[M + Na]^+$): gem.: 303.2297; ber.: 303.2295.

5.5 Mechanistische Experimente zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

5.5.1 Fluoreszenzlöschungsexperimente

Für Fluoreszenzlöschungsexperimente wurde ein Spektrofluorometer des Typs *JASCO FP-6500* bei 20 °C verwendet. Die Anregungswellenlänge betrug $\lambda = 465$ nm. Die Emission wurde bei $\lambda = 539$ nm aufgenommen.

Eine entgaste lsg. von PyrOMe **134** (100 μM) und dem entsprechenden Quencher ((PhSe)₂ oder Alken **150c**) in der jeweiligen Konzentration in MeCN wird bei $\lambda = 465$ nm bestrahlt und die resultierenden Intensitäten der Fluoreszenz bei $\lambda = 539$ nm werden ermittelt. Die Messungen wurden in 10 mm Quarzküvetten unter einer N₂-Atmosphäre aufgenommen. Auftragungen wurden entsprechend der STERN-VOLMER-Gleichung^[327,328]

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 \cdot [Q] \quad (5.5)$$

erstellt, wobei I_0 und I die ungelöschte bzw. gelöschte Fluoreszenzintensität, k_q die bimolekulare Löschungskonstante, τ_0 die Lebensdauer des angeregten Zustands in Abwesenheit einer löschenden Verbindung und $[Q]$ die Konzentration der löschenden Verbindung sind. Die STERN-VOLMER-Konstanten konnten aus der Steigung einer Auftragung $\frac{I_0}{I} - 1$ gegen $[Q]$ bestimmt werden. Es wurden folgende STERN-VOLMER-Konstanten für die Löschung der Fluoreszenz von PyrOMe (**134**) bei 20 °C ermittelt:

$$\text{(PhSe)}_2: K_{SV} = 83.0 \pm 0.30 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Alken } \mathbf{150c}: K_{SV} = 4.59 \pm 0.71 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

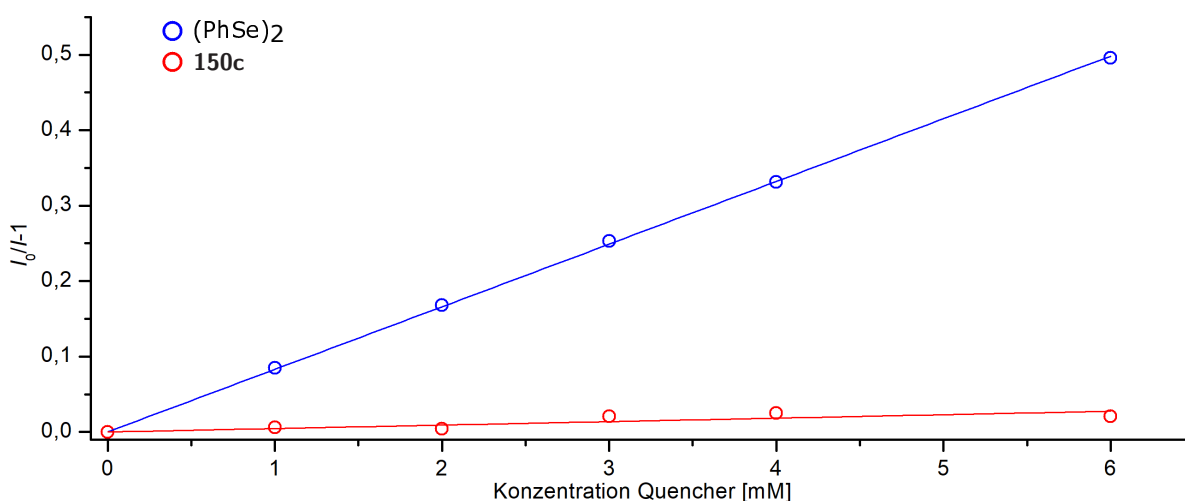


Abbildung 5.6: STERN-VOLMER-Analysen der Kombinationen des Photokatalysators **134** mit 10-60 Äq. von entweder (PhSe)₂ oder dem Alken **150c**; die Konzentration des Katalysators **134** betrug 100 μM .

5.5.2 Intervallbestrahlungsexperimente

Eine Lsg. von dem Alken **150c** (99.2 mg, 500 μmol , 1.00 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (15.6 mg, 50.0 μmol , 0.10 Äq.), PyrOMe (**134**) (12.1 mg, 25.0 μmol , 0.05 Äq.), einigen Tropfen 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard und AcOH (1 mL) in CD_3CN (4 mL) wird unter einer Luftatmosphäre kräftig gerührt. Die Mischung wird bei $\lambda = 465 \text{ nm}$ bestrahlt und die Ausbeute des Veresterungsprodukts wird alle 30 min. mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Nach 120 min. wird der Reaktionskolben mit Aluminiumfolie umhüllt und die Bestrahlung gestoppt. Die Bestimmung der Ausbeute wird fortgesetzt. Nach 120 min. wird die Bestrahlung für weitere 120 min. fortgesetzt. Eine abschließende Dunkelphase von 120 min. beschließt das Experiment.

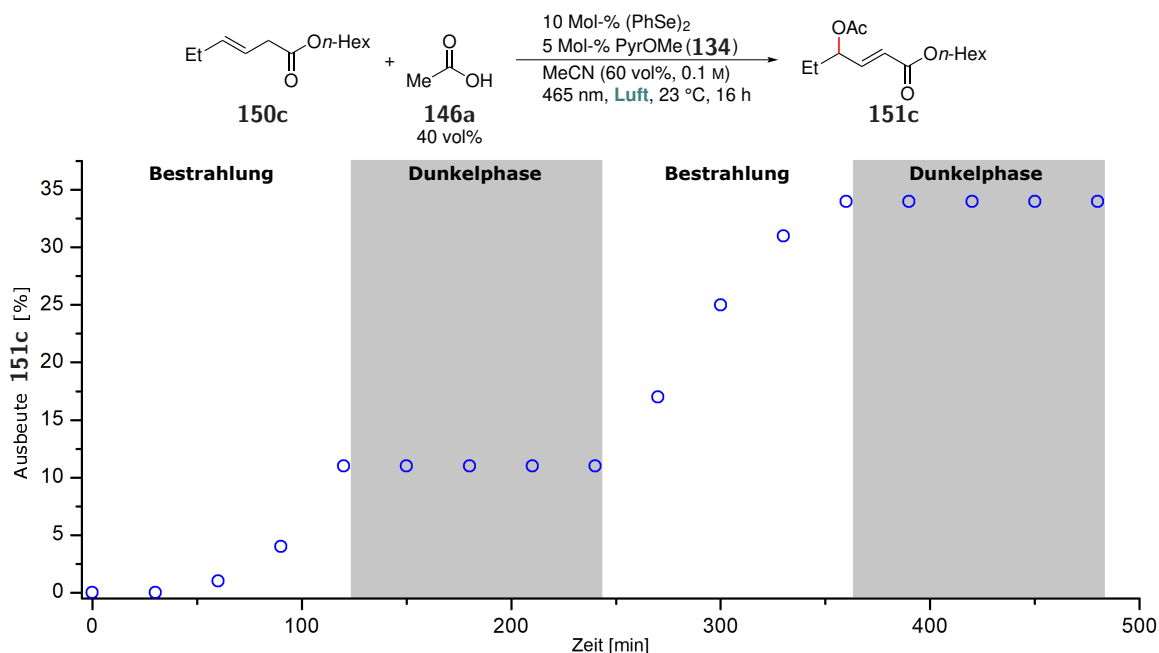
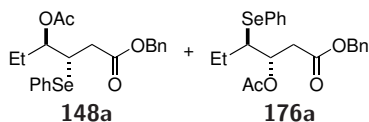


Abbildung 5.7: Intervallbestrahlungsexperimente zur Prüfung auf langlebige Radikalkettenreaktionen; die Ausbeuten wurden per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard.

5.5.3 Produktfreisetzung aus den Selenfunktionalisierungsintermediaten **148a** und **177a**

Verbindung **148a**

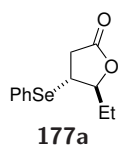


Zu einer Lsg. von PhSeBr (944 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) in einem Acetatpuffer (5 mL AcOH, 0.5 mL Ac₂O, 0.7 g KOAc) wird (*E*)-Hex-3-ensäurebenzylester (**150a**) (817 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. DCM (50 mL) wird zugegeben und

die Mischung wird mit ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. (2 × 50 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit DCM (50 mL) reextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (EtOAc/*n*-Pentan, 1:10). Die Zielverbindung wird als farbloses Öl (1.38 g, 3.29 mmol, 82%) als untrennbare Mischung mit 20% des regioisomeren Produkts **176a** erhalten.

DC: $R_f = 0.19$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2969, 1732, 1476, 1455, 1437, 1371, 1227, 1186, 737, 692 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = **148a**: 0.82 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.64-1.78 (m, 2 H), 1.90 (s, 3 H), 2.65 (dd, $J = 16.2, 9.2$ Hz, 1 H), 2.82 (dd, $J = 16.2, 5.2$ Hz, 1 H), 3.66 (ddd, $J = 9.2, 6.0, 5.2$ Hz, 1 H), 4.99 (ddd, $J = 7.7, 6.0, 4.8$ Hz, 1 H), 5.08-5.19 (m, 2 H), 7.19-7.37 (m, 8 H), 7.57 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 2 H); **176a**: 1.12 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.41-1.57 (m, 2 H), 1.67 (s, 3 H), 2.78 (dd, $J = 15.9, 4.5$ Hz, 1 H), 2.89 (dd, $J = 15.9, 8.8$ Hz, 1 H), 3.32 (ddd, $J = 9.7, 5.4, 4.5$ Hz, 1 H), 5.03-5.12 (m, 2 H), 5.39 (ddd, $J = 9.0, 5.4, 3.9$ Hz, 1 H), 7.19-7.38 (m, 8 H), 7.52-7.56 (m, 2 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.6, 12.8, 20.4, 20.7, 24.6, 25.2, 37.0, 37.1, 43.1, 51.6, 66.5, 66.7, 72.9, 76.9, 127.6, 128.1, 128.2, 128.3, 128.4, 128.5, 129.0, 129.1, 134.8, 135.3, 135.7, 170.0, 170.2, 170.3, 171.2; **⁷⁷Se-NMR** (76 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = **148a**: 370.6; **176a**: 317.4; **HR-MS** (ESI): [C₂₁H₂₄NaO₄Se]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 443.0737; ber.: 443.0733.

Verbindung **177a**



Zu einer Lsg. von (*E*)-Hex-3-ensäure (**162a**) (1.14 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) und NEt₃ (1.39 mL, 1.01 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (50 mL) unter einer Argonatmosphäre wird PhSeBr (2.60 g, 11.0 mmol, 1.10 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Die Lsg. wird mit 1 M HCl (2 × 50 mL), ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. (50 mL) und ges. wässr. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (DCM). Die Zielverbindung wird als gelbes Öl (2.27 g, 8.43 mmol, 84%) erhalten.

DC: $R_f = 0.50$ (DCM); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2968, 1771, 1578, 1476, 1437, 1211, 1167, 1079, 1021, 998, 960, 933, 885, 737, 691, 670, 468 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.97 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.62 (m, 1 H), 1.80 (dq, $J = 14.3, 7.5, 4.2$ Hz, 1 H), 2.56 (dd, $J = 18.1, 8.7$ Hz, 1 H), 2.91 (dd, $J = 18.1, 8.5$ Hz, 1 H), 3.49 (td, $J = 8.6, 7.1$ Hz, 1 H), 4.31 (m, 1 H),

7.26-7.43 (m, 3 H), 7.49-7.61 (m, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.7, 26.8, 36.4, 38.5, 87.1, 126.1, 129.0, 129.5, 136.0, 174.6; $^{77}\text{Se-NMR}$ (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 375.4; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NaO}_2\text{Se}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 293.0056; ber.: 293.0052.

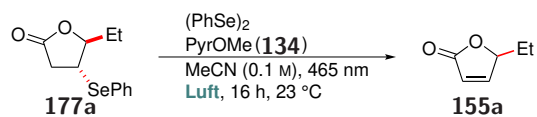
5.5.3.1 Eliminierungsexperimente

Zu einer Lsg. des jeweiligen Intermediats (**148a** (210 mg, 500 μmol , 1.00 Äq.) oder **177a**) (269 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in MeCN (5-10 mL) werden entsprechend den Angaben in den Tabellen 5.11 und 5.12 $(\text{PhSe})_2$ (0.05 Äq.) und PyrOMe (**134**) (0.05 Äq.) gegeben. Die resultierende Lsg. wird 16 h unter Bestrahlung bei $\lambda = 465$ nm unter einer Luftatmosphäre gerührt. In den Reaktionen ohne PhSe und PyrOMe wird zu dem jeweiligen Intermediat PhSeBr (1.00 Äq.) gegeben und die Reaktion ohne Bestrahlung gerührt. Im Fall der Reaktionen mit dem Intermediat als Katalysator werden folgende Mengen verwendet: Intermediat **148a** (41.9 mg, 100 μmol , 1.00 Äq.), Alken **150a** (102 mg, 500 μmol , 1.00 Äq.) oder Intermediat **177a** (53.8 mg, 200 μmol , 0.20 Äq.), Alken **162a** (114 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 5.11: Untersuchungen zur Freisetzung des Produkts **151a** aus dem Intermediat **148a** unter verschiedenen oxidativen Bedingungen.^{a, [307]}

Eintrag	$(\text{SePh})_2$ [Mol-%]	PyrOMe [Mol-%]	PhSeBr	Ausbeute [%] ^b
1	10	5	—	18
2	10	—	—	16
3	—	5	—	62
4	—	—	1.0 Äq.	k.R.
5 ^c	—	5	—	70

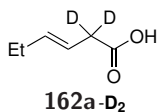
^a500 μmol des Edukts **148a** wurden verwendet; ^bisolierte Ausbeute; ^cdas Alken **150a** (1.0 Äq.) wurde als Substrat verwendet zusammen mit 20 Mol-% des Intermediats **148a** (entspricht 10 Mol-% $(\text{PhSe})_2$) in MeCN/AcOH (3:2).

Tabelle 5.12: Untersuchungen zur Freisetzung des Produkts **155a** aus dem Intermediat **177a** unter verschiedenen oxidativen Bedingungen.^{a, [320]}

Eintrag	(SePh) ₂ [Mol-%]	PyrOMe [Mol-%]	PhSeBr	Ausbeute [%] ^b
1	5	5	—	Spuren
2	5	—	—	k.R.
3 ^c	—	5	—	74
4	—	—	1.0 Äq.	k.R.
5 ^{d,e}	—	5	—	89

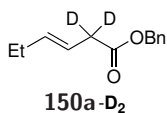
^a1.00 mmol des Edukts **177a** wurden verwendet; ^bisolierte Ausbeute; ^c70% (PhSe)₂ reisoliert; ^ddas Alken **162a** (1.0 Äq.) wurde als Substrat verwendet zusammen mit 20 Mol-% des Intermediats **177a**; ^e58% (PhSe)₂ reisoliert.

5.5.4 Kinetische Experimente mit Probenentnahme

Verbindung 162a-D₂

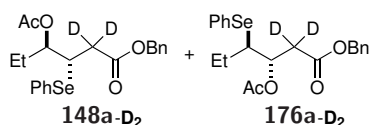
Eine Lösung von (*E*)-Hex-3-ensäure (**162a**) (4.00 g, 35.0 mmol, 1.00 Äq.) in 5 M KOH in D₂O (20 mL) wird 1 h bei 50 °C gerührt und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Vorgang wird vier mal wiederholt. Nach dem letzten Durchgang wird die Lsg. mit 1 M HCl auf pH = 2 gebracht und mit DCM (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (4.01 g, 34.5 mmol, >99%) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.97 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H), 2.04 (qdd, *J* = 7.5, 6.2, 1.6 Hz, 2 H), 5.47 (d, *J* = 15.4 Hz, 1 H), 5.62 (dt, *J* = 15.4, 6.3 Hz, 1 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.3, 25.5, 37.2 (p, *J* = 19.8 Hz), 119.6, 137.0, 178.7; **HR-MS** (ESI): [C₆H₇D₂O₂]⁻ ([M - H]⁻): gem.: 115.0731; ber.: 115.0734.

Verbindung 150a-D₂

Allgemeine Vorschrift D: (*E*)-Hex-3-ensäure--D₂ (**162a--D₂**) (900 mg, 7.75 mmol, 1.00 Äq.), *p*-TsOH·H₂O (73.7 mg, 387 μmol, 0.05 Äq.), Benzylalkohol (1.21 mL, 1.26 g, 11.6 mmol, 1.50 Äq.), Toluol (20 mL); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc (10:1), Ausbeute: 1.54 g, 7.47 mmol, 96%, farblose Flüssigkeit.

DC: *R_f* = 0.64 (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.97 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H), 2.04 (qdd, *J* = 7.5, 6.1, 1.4 Hz, 2 H), 5.11 (s, 2 H), 5.51 (d, *J* = 15.4 Hz, 1 H), 5.61 (dt, *J* = 15.4, 6.1 Hz, 1 H), 7.27-7.40 (m, 5 H); **¹³C-NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.4, 25.5, 38.0, 66.3, 120.3, 128.1, 128.2, 128.5, 135.9, 136.5, 172.0.

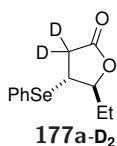
Verbindung 148a-D₂

Zu einer Lsg. von PhSeBr (944 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) in einem Acetatpuffer (5 mL AcOH, 0.5 mL Ac₂O, 0.7 g KOAc) wird (*E*)-Hex-3-ensäurebenzylester--D₂ (**150a--D₂**) (825 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. DCM (50 mL) wird zugegeben und die Mischung wird mit ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. (2 × 50 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit DCM (50 mL) reextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (EtOAc/*n*-Pentan, 1:10). Die Zielverbindung wird als farbloses Öl (1.47 g, 3.49 mmol, 87%) als untrennbare Mischung mit 20% des regioisomeren Produkts **176a** erhalten.

DC: *R_f* = 0.19 (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = **148a-D₂**: 0.82 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.60-1.82 (m, 2 H), 1.90 (s, 3 H), 3.64 (d, *J* = 6.0 Hz, 1 H), 4.99 (ddd, *J* = 7.8, 6.0, 4.7 Hz, 1 H), 5.11 (d, *J* = 11.8 Hz, 1 H), 5.13 (d, *J* = 11.8 Hz, 1 H), 7.14-7.42 (m, 8 H), 7.45-7.67 (m, 2 H); **176a-D₂**: 1.12 (t, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.39-1.55 (m, 2 H), 1.66 (s,

3 H), 3.32 (ddd, $J = 9.7, 5.4, 4.5$ Hz, 1 H), 5.05 (d, $J = 12.2$ Hz, 1 H), 5.10 (d, $J = 12.2$ Hz, 1 H), 5.38 (d, $J = 5.4$ Hz, 1 H), 7.14-7.42 (m, 8 H), 7.45-7.67 (m, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.6, 12.8, 20.5, 20.7, 24.6, 25.2, 42.9, 51.5, 66.5, 66.6, 72.8, 76.8, 127.6, 128.1, 128.1, 128.3, 128.3, 128.4, 128.5, 129.0, 129.1, 134.8, 135.3, 135.6, 170.1, 170.2, 170.4, 171.3; $^{77}\text{Se-NMR}$ (95 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = **148a-D₂**: 367.7; **176a-D₂**: 315.1.

Verbindung 177a-D₂



Zu einer Lsg. von (*E*)-Hex-3-ensäure--D₂ (**162a--D₂**) (517 mg, 4.45 mmol, 1.00 Äq.) und NEt_3 (617 μL , 450 mg, 4.45 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (25 mL) unter einer Argonatmosphäre wird PhSeBr (1.05 g, 4.45 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird 60 min. bei Raumtemperatur gerührt. Die Lsg. wird mit 1 M HCl (2 \times 25 mL), ges. wässr. NaHCO_3 -Lsg. (25 mL) und ges. wässr. NaCl -Lsg. (25 mL) gewaschen. Die vereinigten org. Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (DCM). Die Zielverbindung wird als gelbes Öl (996 mg, 3.67 mmol, 82%) erhalten.

DC: $R_f = 0.47$ (DCM); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2968, 1767, 1578, 1476, 1460, 1437, 1346, 1176, 1104, 1073, 1049, 1021, 1000, 962, 917, 738, 691, 696, 471$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.97 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.62 (m, 1 H), 1.80 (dq, $J = 14.3, 7.5, 4.2$ Hz, 1 H), 3.47 (dt, $J = 7.3, 1.2$ Hz, 1 H), 4.31 (ddd, $J = 7.9, 7.1, 4.2$ Hz, 1 H), 7.28-7.44 (m, 3 H), 7.48-7.63 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.7, 26.8, 38.4, 87.1, 126.1, 129.0, 129.5, 136.0, 174.7; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 374.3; **HR-MS (ESI):** $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{D}_2\text{NaO}_2\text{Se}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 295.0178; ber.: 295.0177.

Allgemeine Vorschrift: Experimente ausgehend vom Intermediat 148a oder 177a

Zu einer Lsg. des Intermediats **148a(-D₂)** oder **177a(-D₂)** (1.00 mmol, 1.00 Äq.) in CD_3CN (10 mL) werden PyrOMe (**134**) (24.3 mg, 50.0 μmol , 0.05 Äq.) und einige Tropfen 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard gegeben. Im Fall der intermolekularen Acyloxylierung wird ein Lösungsmittelgemisch aus $\text{CD}_3\text{CN}/\text{AcOH}$ (3:2, 5 mL) verwendet. Die resultierende Lsg. wird unter einer Luftatmosphäre bei $\lambda = 465$ nm bestrahlt und kräftig gerührt (750 rpm). Alle 10-30 min. wird per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie die Ausbeute des gebildeten Produkts bestimmt.

Allgemeine Vorschrift: Experimente der Gesamtreaktion

Zu einer Lsg. des Alkens **150a(-D₂)** oder **162a(-D₂)** (1.00 mmol, 1.00 Äq.) und der entsprechenden Menge des Intermediats **148a(-D₂)** oder **177a(-D₂)** in CD_3CN (10 mL) werden PyrOMe (**134**) (24.3 mg, 50.0 μmol , 0.05 Äq.) und einige Tropfen 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard gegeben. Im Fall der intermolekularen Acyloxylierung wird ein Lösungsmittelgemisch aus $\text{CD}_3\text{CN}/\text{AcOH}$ (3:2, 5 mL) verwendet. Die resultierende Lsg. wird unter einer Luftatmosphäre bei $\lambda = 465$ nm bestrahlt und kräftig gerührt (750 rpm). Alle 10-30 min. wird per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie die Ausbeute des gebildeten Produkts bestimmt.

5 Experimentalteil

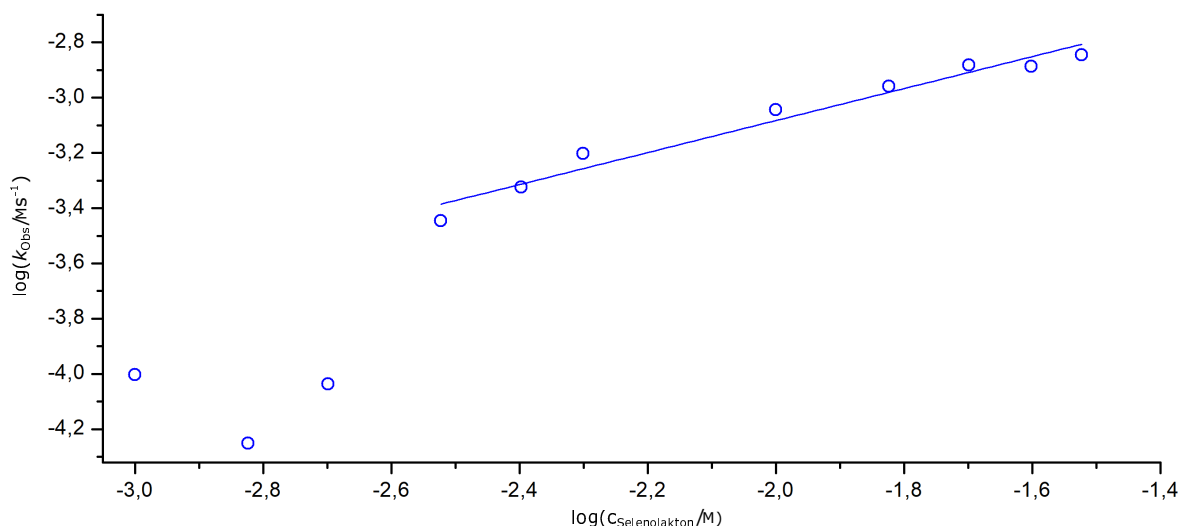


Abbildung 5.12: Grafische Bestimmung der Ordnung des Intermediats **177a** bezüglich der Oxidation.

Ordnung in Verbindung **177a**: 0.58 ± 0.04

5.5.4.3 Aufnahme eines Reaktionsprofils der intramolekularen Acyloxylierung

Zu einer Lsg. von dem Alken **162a** (457 mg, 4.00 mmol, 1.00 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (125 mg, 400 μmol , 0.10 Äq.) und dem Photokatalysator **134** (97.3 mg, 200 μmol , 0.05 Äq.) in CD_3CN (20 mL) wurden einige Tropfen 1,1,2,2-Tetrachlorethan (ca. 1.00 Äq.) als interner Standard gegeben. In regelmäßigen Abständen wurden Proben entnommen (500 μL), in ein NMR-Röhrchen umgefüllt und sofort mit Aluminiumfolie umwickelt, um eine Hintergrundreaktion durch Umgebungslicht zu verhindern. ^1H -NMR-Messungen wurden bei 300 MHz und 298 K mit 8 Scans pro Probe durchgeführt. Eine Referenzprobe wurde bei $t = 0$ min. entnommen und alle später entnommenen Proben wurden auf diese erste Probe referenziert. Zur Bestimmung der Menge der entsprechenden Spezies im Reaktionsmedium, wurden die Integrale der Referenzsignale (Abbildung 5.13, unten) mit dem Integral des Standards ($\delta = 6.30$ ppm) verglichen. Der Reaktionsfortschritt wurde über einen Zeitraum von 14 h beobachtet.

5.5 Mechanistische Experimente zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

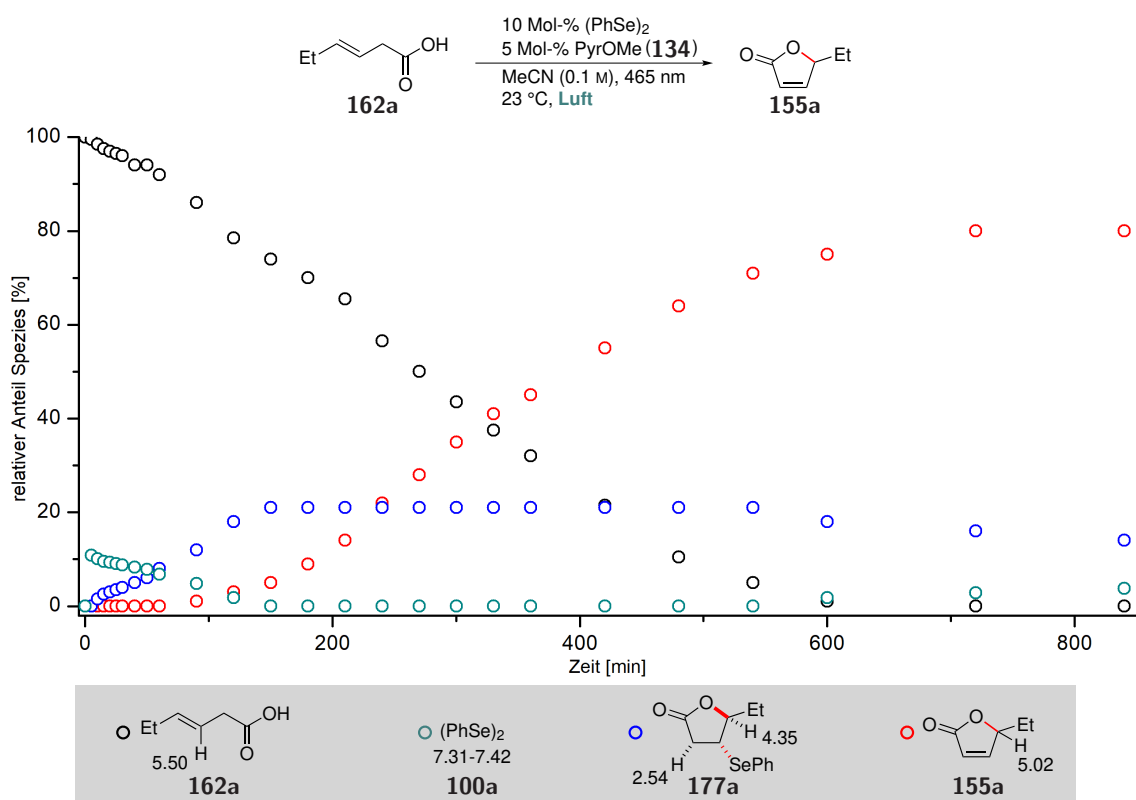


Abbildung 5.13: Reaktionsprofil der Laktonisierung der Säure **162a**; 4.00 mmol des Edukts **162a** wurden verwendet; die Ausbeuten wurden per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard; die zur Bestimmung der Ausbeuten verwendeten Referenzsignale der jeweiligen Spezies sind unten angegeben.^[320]

5.5.5 Bestimmung des Reduktionsprodukts von O₂

5.5.5.1 Untersuchung auf H₂O-Bildung

Während der Umsetzung gebildetes H₂O wurde mit Phosphorylchlorid abgefangen und die resultierenden Hydrolyseprodukte wurden mittels ESI-Massenspektrometrie analysiert. Zu Beginn der Isotopenmarkierungsexperimente wurden Kontrollexperimente durchgeführt. In diesen Kontrollexperimenten wurden je 100 µmol POCl₃ zu Lösungen von H₂¹⁸O in trockenem und entgastem MeCN unter der jeweiligen Atmosphäre hinzugefügt und die entsprechenden Mischungen wurden 1 h bei Raumtemperatur gerührt (Tabelle 5.13, Proben A und B, Abbildungen 5.14-5.19). Zur Analyse wurden die Probelösungen mit einer gasdichten Spritze in die ESI-Quelle eines *microTOF-Q II* Massenspektrometers der Firma *Bruker Daltonics* injiziert (typische Flussrate von 8 µL/min.). Die ESI-Quelle wurde mit einer Edelstahl-Kapillare und mit N₂ als Zerstäuber- (typisches Vorvakuum von 0.7 bar) und Trocknungsgas (typische Flussrate von 5 L/min.) betrieben. Es wurden Spektren im negativen Modus über einen Bereich von 50-1000 m/z mit einer ESI-Spannung von +3.5 kV und einer Temperatur des Trocknungsgases von 200 °C aufgenommen. Das Massenspektrometer wurde extern kalibriert mit einer Mischung aus CF₃COOH und Phosphazenen in H₂O/MeCN. Die detektierten Ionen wurden auf der Basis ihres exakten m/z-Verhältnisses und ihres Isotopenmusters identifiziert. Zur Berechnung theoretischer m/z-Verhältnisse und zur Simulation von Isotopenmustern wurde das *Bruker DataAnalysis* Softwarepaket verwendet. Die in diesem Unterabschnitt geschilderten massenspektrometrischen Experimente wurden von Herrn Prof. Dr. Konrad Koszinowski durchgeführt.^[331]

Tabelle 5.13: Untersuchungen über den Einbau von H₂¹⁸O₂ in das Säurechlorid **180** zum Nachweis von H₂O mittels ESI-Massenspektrometrie.^{a, [320,331]}

Probe	Bedingungen	¹⁸ O-Einbau [P] ⁻ [%]	¹⁸ O-Einbau [P] ₂ H ⁻ [%]	mittlerer ¹⁸ O-Einbau [%]
A	POCl ₃ , H ₂ ¹⁸ O, Argon	94	94	94
B	POCl ₃ , H ₂ ¹⁸ O, ¹⁶ O ₂	84	84	84
C ^b	162a , 5 Mol-% (PhSe) ₂ , 5 Mol-% PyrOMe, POCl ₃ , 465 nm, 18 O ₂	72	73	73

^a[P] = P(¹⁶O)OCl₂; ^b1.00 mmol des Edukts **162a** wurden verwendet.

Die Kontrollexperimente ergaben einen nur geringen Einfluss der Atmosphäre auf den Sauerstoffeinbau. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass nur die Hydrolyse von POCl₃ das Isotopenmuster des Analyten bestimmte. Basierend auf diesen Beobachtungen, wurde eine Lsg. von (*E*)-3-Hexensäure (**162a**) (114 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), (PhSe)₂ (15.6 mg, 50.0 µmol, 0.05 Äq.) und PyrOMe (**134**) (24.3 mg, 50.0 µmol, 0.05 Äq.) in trockenem und entgastem MeCN (10 mL)

in eine $^{18}\text{O}_2$ Atmosphäre eingebracht. Die Mischung wurde bei $\lambda = 465$ nm bestrahlt und kräftig gerührt (750 rpm). Nachdem mittels ^1H -NMR-Spektroskopie die vollständige Produktbildung festgestellt werden konnte, wurde POCl_3 zugefügt und die Mischung wurde 1 h gerührt, um die Hydrolyse zu vervollständigen (Probe C). Eine Probe dieser Lsg. wurde wie oben beschrieben in die ESI-Quelle injiziert. Die massenspektrometrische Analyse dieser Probe ergab einen durchschnittlichen $^{18}\text{O}_2$ -Einbau von 73%. Darüber hinaus konnte kein $^{18}\text{O}_2$ -Einbau in das Laktoneprodukt **155a** beobachtet werden (Tabelle 5.13, Probe C, Abbildungen 5.20-5.24).

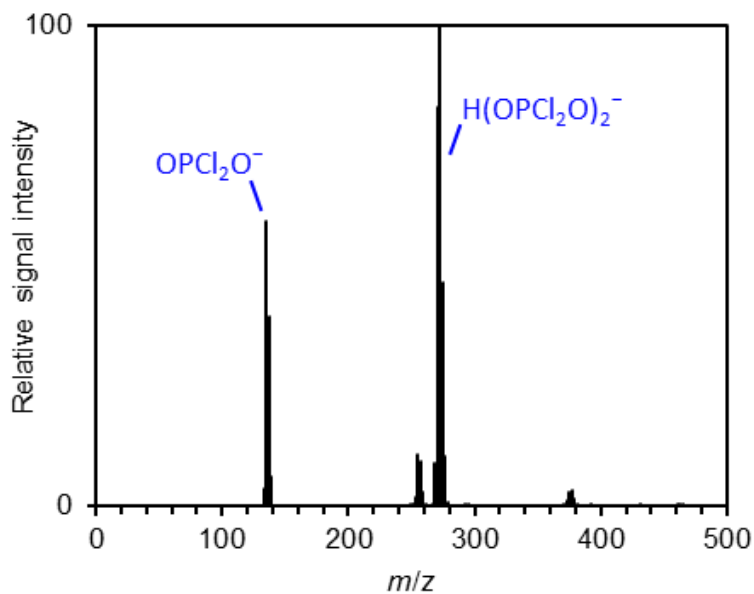


Abbildung 5.14: Im negativen Modus aufgenommenes ESI-Massenspektrum einer Lsg. von POCl_3 und H_2^{18}O in MeCN unter einer Argonatmosphäre (Probe A).^[331]

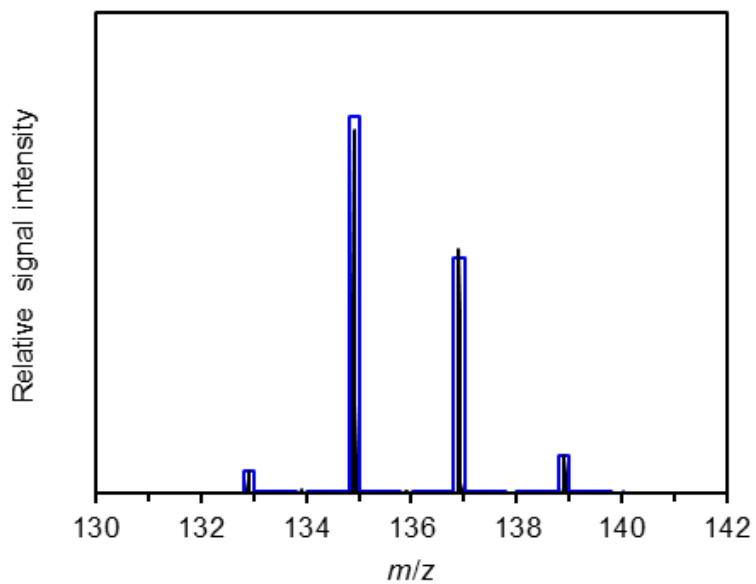


Abbildung 5.15: Ausschnitt des im negativen Modus aufgenommenen ESI-Massenspektrums einer Lsg. von POCl_3 und H_2^{18}O in MeCN unter einer Argonatmosphäre (Probe A) zusammen mit dem simulierten Isotopenmuster einer Mischung aus $\text{P}^{16}\text{O}_2\text{Cl}_2^- / \text{P}^{16}\text{O}^{18}\text{OCl}_2^-$ in einem Verhältnis von 6:94.^[331]

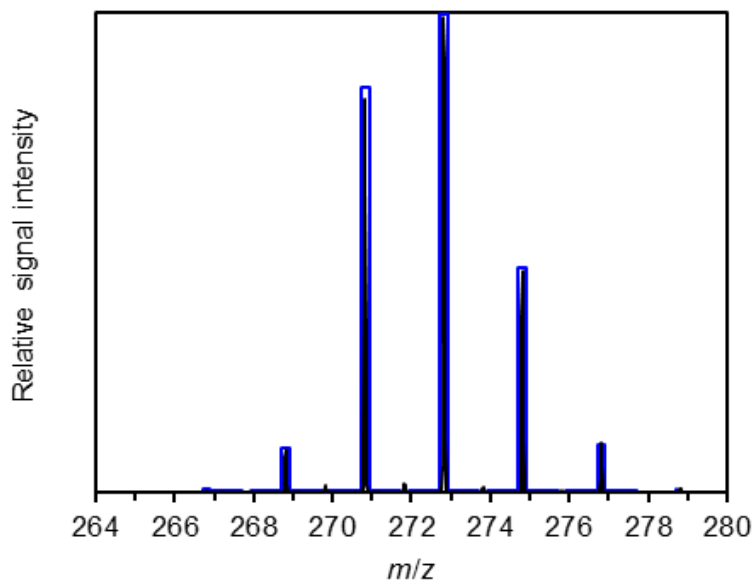


Abbildung 5.16: Ausschnitt des im negativen Modus aufgenommenen ESI-Massenspektrums einer Lsg. von POCl_3 und H_2^{18}O in MeCN unter einer Argonatmosphäre (Probe A) zusammen mit dem simulierten Isotopenmuster einer Mischung aus $\text{P}_2^{16}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{H}^- / \text{P}_2^{16}\text{O}_3^{18}\text{OCl}_4\text{H}^- / \text{P}_2^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{H}^-$ in einem Verhältnis von 1:10:89. Diese Verteilung entspricht einem durchschnittlichen Sauerstoffeinbau infolge der Hydrolyse von 94%.^[331]

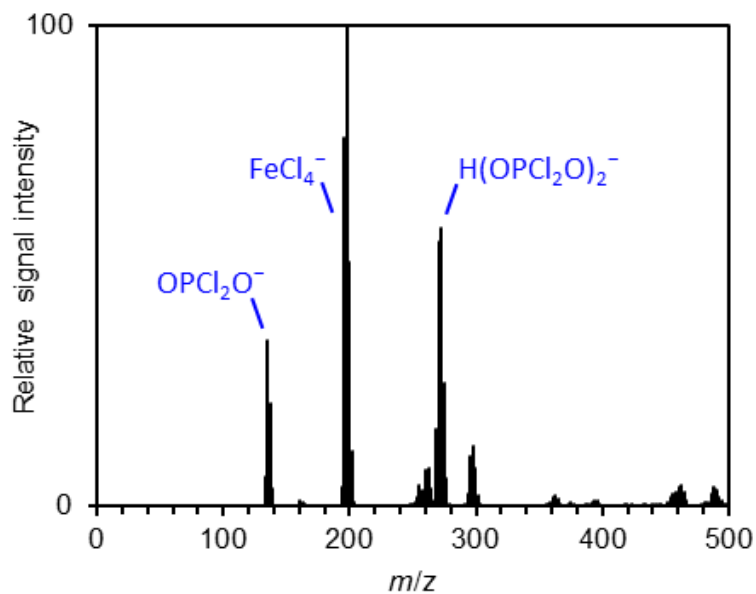


Abbildung 5.17: Im negativen Modus aufgenommenes ESI-Massenspektrum einer Lsg. von POCl_3 und H_2^{18}O in MeCN unter einer $^{16}\text{O}_2$ -Atmosphäre (Probe A). Das beobachtete FeCl_4^- ist vermutlich auf die Korrosion der Edelstahl-Kapillare zurückzuführen.^[331]

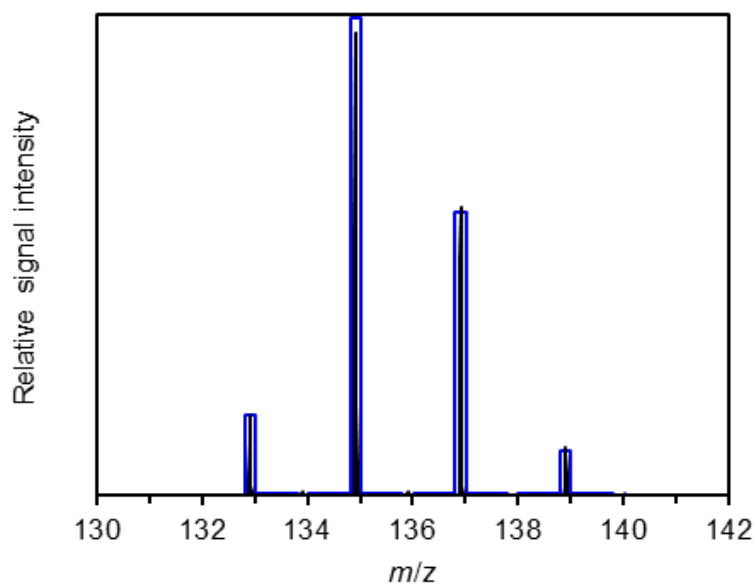


Abbildung 5.18: Ausschnitt des im negativen Modus aufgenommenen ESI-Massenspektrums einer Lsg. von POCl_3 und H_2^{18}O in MeCN unter einer Argonatmosphäre (Probe B) zusammen mit dem simulierten Isotopenmuster einer Mischung aus $\text{P}^{16}\text{O}_2\text{Cl}_2^-$ / $\text{P}^{16}\text{O}^{18}\text{OCl}_2^-$ in einem Verhältnis von 16:84.^[331]

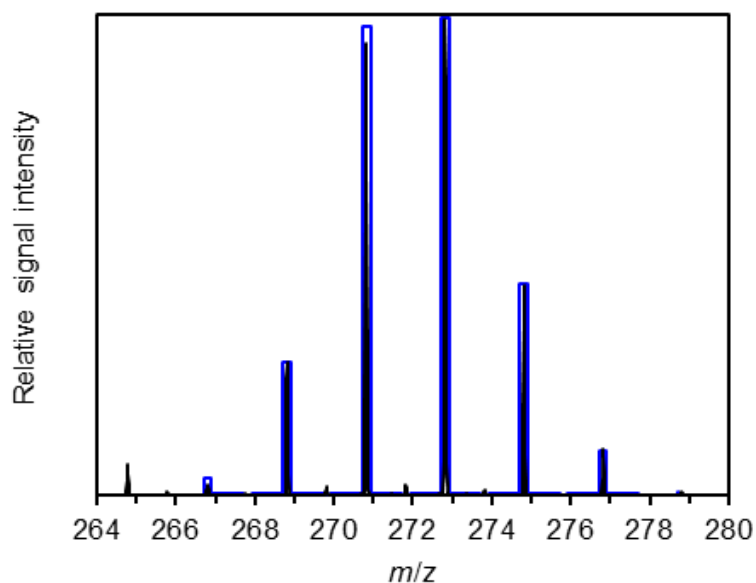


Abbildung 5.19: Ausschnitt des im negativen Modus aufgenommenen ESI-Massenspektrums einer Lsg. von POCl_3 und H_2^{18}O in MeCN unter einer Argonatmosphäre (Probe B) zusammen mit dem simulierten Isotopenmuster einer Mischung aus $\text{P}_2^{16}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{H}^- / \text{P}_2^{16}\text{O}_3^{18}\text{OCl}_4\text{H}^- / \text{P}_2^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{H}^-$ in einem Verhältnis von 4:25:71. Diese Verteilung entspricht einem durchschnittlichen Sauerstoffeinbau infolge der Hydrolyse von 84%.^[331]

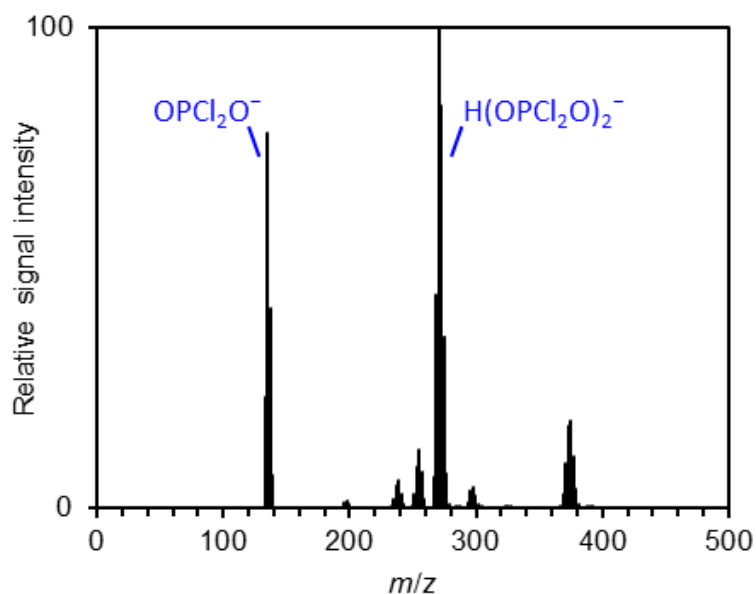


Abbildung 5.20: Im negativen Modus aufgenommenes ESI-Massenspektrum einer Lsg. von POCl_3 und den Produkten der Laktonisierung der Säure **162a** in Gegenwart von $(\text{PhSe})_2$ und Photokatalysator **134** unter Bestrahlung bei $\lambda = 465 \text{ nm}$ in MeCN unter einer $^{18}\text{O}_2$ -Atmosphäre (Probe C).^[331]

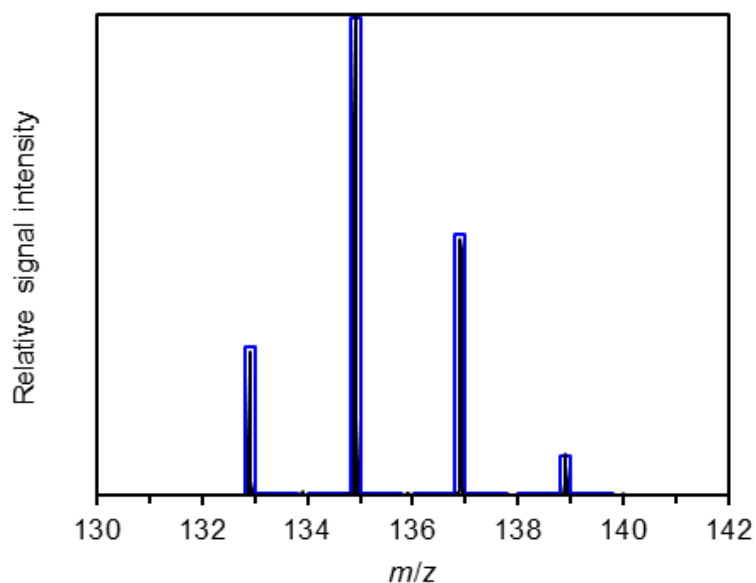


Abbildung 5.21: Ausschnitt des im negativen Modus aufgenommenen ESI-Massenspektrums einer Lsg. von POCl_3 und den Produkten der Laktonisierung der Säure **162a** in Gegenwart von $(\text{PhSe})_2$ und Photokatalysator **134** unter Bestrahlung bei $\lambda = 465 \text{ nm}$ in MeCN unter einer $^{18}\text{O}_2$ -Atmosphäre (Probe C) zusammen mit dem simulierten Isotopenmuster einer Mischung aus $\text{P}^{16}\text{O}_2\text{Cl}_2^- / \text{P}^{16}\text{O}^{18}\text{OCl}_2^-$ in einem Verhältnis von 28:72.^[331]

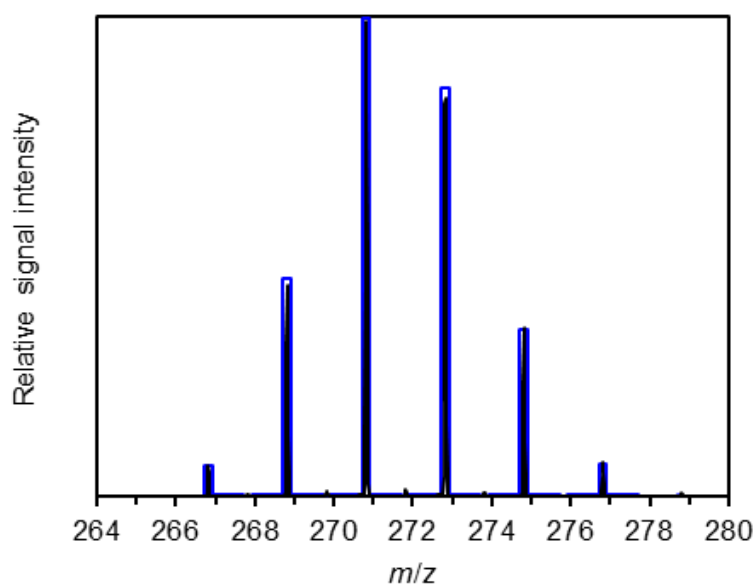


Abbildung 5.22: Ausschnitt des im negativen Modus aufgenommenen ESI-Massenspektrums einer Lsg. von POCl_3 und den Produkten der Laktonisierung der Säure **162a** in Gegenwart von $(\text{PhSe})_2$ und Photokatalysator **134** unter Bestrahlung bei $\lambda = 465 \text{ nm}$ in MeCN unter einer $^{18}\text{O}_2$ -Atmosphäre (Probe C) zusammen mit dem simulierten Isotopenmuster einer Mischung aus $\text{P}_2^{16}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{H}^- / \text{P}_2^{16}\text{O}_3^{18}\text{OCl}_4\text{H}^- / \text{P}_2^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{H}^-$ in einem Verhältnis von 7:41:52. Diese Verteilung entspricht einem durchschnittlichen Sauerstoffeinbau infolge der Hydrolyse von 73%.^[331]

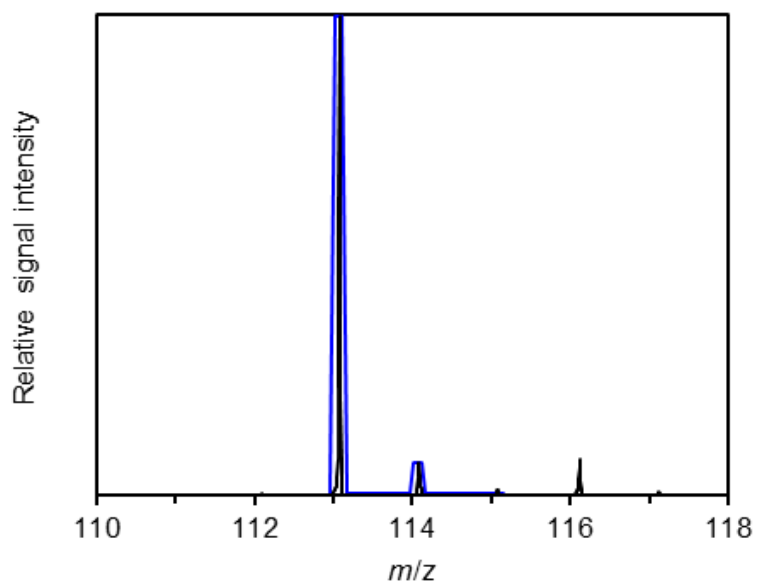


Abbildung 5.23: Ausschnitt des im positiven Modus aufgenommenen ESI-Massenspektrums einer Lsg. von POCl_3 und den Produkten der Laktonisierung der Säure **162a** in Gegenwart von $(\text{PhSe})_2$ und Photokatalysator **134** unter Bestrahlung bei $\lambda = 465 \text{ nm}$ in MeCN unter einer $^{18}\text{O}_2$ -Atmosphäre (Probe C) zusammen mit dem simulierten Isotopenmuster von $(\mathbf{155a})\text{H}^+$ ohne den Einbau von ^{18}O .^[331]

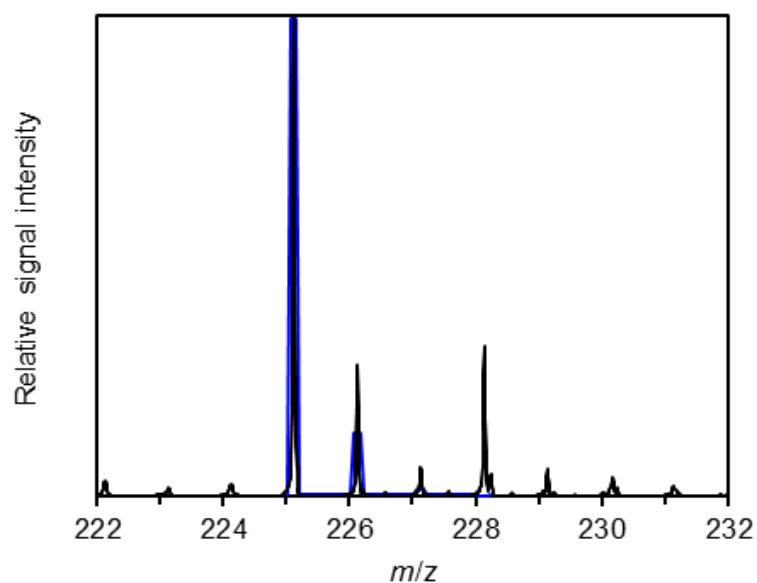


Abbildung 5.24: Ausschnitt des im positiven Modus aufgenommenen ESI-Massenspektrums einer Lsg. von POCl_3 und den Produkten der Laktonisierung der Säure **162a** in Gegenwart von $(\text{PhSe})_2$ und Photokatalysator **134** unter Bestrahlung bei $\lambda = 465 \text{ nm}$ in MeCN unter einer $^{18}\text{O}_2$ -Atmosphäre (Probe C) zusammen mit dem simulierten Isotopenmuster von $(\mathbf{155a})_2\text{H}^+$ ohne den Einbau von ^{18}O .^[331]

5.5.5.2 Untersuchung auf H₂O₂-Bildung

Um die Bildung von H₂O₂ während der Reaktion zu untersuchen, wurde ein qualitativer H₂O₂-Test unter Verwendung von KI-Stärke-Papier durchgeführt. Ausgehend von dem Alken **162a** entsprechend der allgemeinen Vorschrift H (vgl. Unterabschnitt 5.4.3), wurde die Reaktionslösung in Zeitintervallen von 1 h und nach Beendigung der Reaktion auf die Bildung von H₂O₂ untersucht (Tabelle 5.14, Einträge 1-5). Zusätzlich wurden zwei Kontrollexperimente durchgeführt, in denen H₂O₂ (30% in H₂O) zu vollständig abgelaufenen Laktonisierungsreaktionen (ausgehend von dem Alken **162a**) hinzugefügt wurde (Tabelle 5.14, Einträge 6 und 7). Keiner der KI-Stärke-Nachweise der Laktonisierungsreaktionen war positiv (Einträge 1-5). Lediglich die Proben mit extern hinzugefügtem H₂O₂ zeigten einen positiven Nachweis (Einträge 6 und 7), sowohl bei hohen (100 mM H₂O₂) als auch bei niedrigen (~10 mM H₂O₂) H₂O₂-Konzentrationen. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde geschlossen, dass H₂O₂ im Lauf der Reaktion nur in sehr kleinen Konzentrationen anwesend sein kann.

Tabelle 5.14: Untersuchungen zur Bildung von H₂O₂ bei der Zyklisierung der Säure **162a** mittels Iod-Stärke-Nachweis.^{a, [320]}

Eintrag	Zeit [h]	Iod-Stärke-Nachweis
1	1	negativ
2	2	negativ
3	3	negativ
4	4	negativ
5 ^b	16	negativ
6 ^{b,c}	16	positiv
7 ^{b,d}	16	positiv

^a1.00 mmol des Edukts **162a** wurden verwendet; ^bvollständiger Umsatz; ^cextern hinzugefügtes H₂O₂, 100 mM finale H₂O₂-Konzentration; ^dextern hinzugefügtes H₂O₂, ~10 mM finale H₂O₂-Konzentration.

5.5.6 Bestimmung der Quantenausbeute

Die Bestimmung der Quantenausbeute geschah mittels chemischer Aktinometrie unter Verwendung eines Ferrioxalat-Aktinometers. Die Messungen wurden nach MELCHIORRE *et al.* [334] in einer Variante von GLORIUS und Mitarbeitern durchgeführt. [335] Folgende Lösungen wurden zur Bestimmung der Quantenausbeute vorbereitet:

1. Aktinometerlsg.: Kaliumferrioxalatrihydrat (295 mg) und konz. H₂SO₄ (140 µL) werden in H₂O gelöst und auf ein Endvolumen von 50 mL verdünnt; diese Lsg. wurde unter Lichtabschluss gelagert
2. Pufferlsg.: NaOAc (4.94 g) und konz. H₂SO₄ (1 mL) werden in H₂O und auf ein Endvolumen von 100 mL verdünnt
3. Reaktionslsg.: Alken **162a** (114 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), Intermediat **177a** (26.9 mg, 100 µmol, 0.10 Äq.), Photokatalysator **134** (24.3 mg, 50.0 µmol, 0.05 Äq.) und 1,1,2,2-Tetrachlorethan (ca. 1 mmol, interner Standard) werden in CD₃CN (10 mL) gelöst

5.5.6.1 Bestimmung des Photonenflusses

1 mL der Aktinometerlsg. (1) wurde in eine Quartzküvette mit einer optischen Weglänge von $l = 1$ cm gefüllt und wurde bei $\lambda = 450$ nm für eine bestimmte Zeit (0-60 s; 10 s Intervalle) bestrahlt. Die Lichtintensität wurde auf 2000 lx an der Oberfläche der Küvette eingestellt. Nach der Bestrahlung wurde die Lsg. in einen Maßkolben zu einer Lsg. von 1,10-Phenanthrolin (1.0 mg) in 2 mL der Pufferlsg. (2) gegeben und die resultierende Mischung wurde auf ein Endvolumen von 10 mL verdünnt. Die Absorbanz des entstandenen [Fe(phen)₃]²⁺-Komplexes bei 510 nm wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie aufgenommen. Auf die gleiche Weise wurde eine Referenzprobe mit 1 mL nicht bestrahlter Aktinometerlsg. (1) hergestellt. Aus der Absorbanz kann die Stoffmenge von gebildetem Fe^{II} bestimmt werden nach

$$n(\text{Fe}^{2+}) = \frac{v_{\text{irr}}v_1(A - A_0)}{10^3v_2l\epsilon(510\text{nm})} \quad (5.6)$$

mit

- v_{irr} : bestrahltes Volumen der Aktinometerlsg. (1 mL)
- v_1 : Endvolumen der Lsg. zur Komplexierung (10 mL)
- v_2 : Menge der bestrahlten Probe, die zur Komplexierung genutzt wurde (1 mL)
- A : gemessene Absorbanz bei $\lambda = 510$ nm
- A_0 : Absorbanz der Referenzprobe bei $\lambda = 510$ nm
- l : optische Weglänge der Küvette (1 cm)
- $\epsilon(510\text{nm})$: Extinktionskoeffizient von [Fe(phen)₃]²⁺ bei 510 nm ($11100\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Die Stoffmenge an gebildetem Fe^{II} wurde gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 5.25). Aus der Steigung dieser Auftragung konnte der Photonenfluss F bestimmt werden nach

$$F = \frac{\frac{dn(\text{Fe}^{2+})}{dt}}{\Phi(450\text{nm})(1 - 10^{-A(450\text{nm})})} \quad (5.7)$$

mit

- $\frac{dn(\text{Fe}^{2+})}{dt}$: Steigung einer Auftragung $n(\text{Fe}^{2+})$ gegen t ($1.733 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$)
- $\Phi(450\text{nm})$: Quantenausbeute der Fe^{II} -Bildung bei 450 nm (0.9)^[336]
- $A(450\text{nm})$: Absorbanz der Aktinometerlsg. (1) bei 450 nm (bestimmt zu 0.2560)

Unter Verwendung der Werte aus den Gleichungen 5.6 und 5.7 wurde ein Photonenfluss von $F = 4.323 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt.

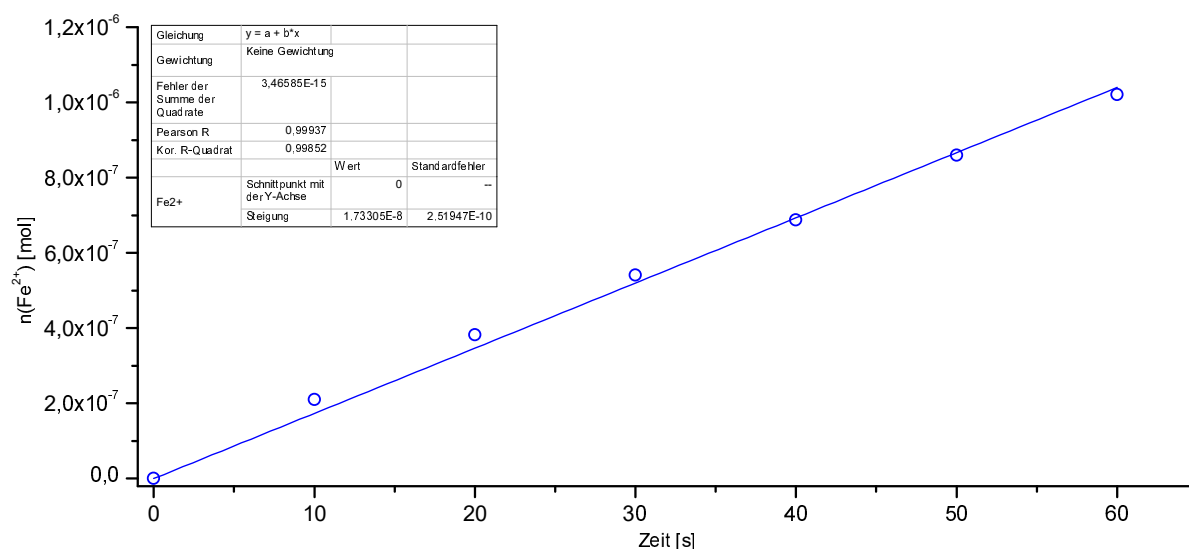


Abbildung 5.25: Bestimmung des Photonenflusses einfallender Photonen zur Ermittlung der Quantenausbeute; Stoffmengen an Fe^{II} wurde aus der Absorption des mit Phenanthrolin gebildeten $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ -Komplexes bestimmt.

5.5.6.2 Ermittlung der Quantenausbeute

1 mL der Reaktionslsg. (3) wurde in eine Quartzküvette mit einer optischen Weglänge von 1 cm gefüllt und wurde bei $\lambda = 450 \text{ nm}$ für eine bestimmte Zeit (0-6 min.; 1 min. Intervalle) bestrahlt. Die Lichtintensität wurde auf 2000 lx an der Oberfläche der Küvette eingestellt. Nach der Bestrahlung wurde die Ausbeute an gebildetem Produkt **155a** mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Die Ausbeuten des Laktone **155a** wurden gegen die Stoffmenge von der Reaktionslsg. absorbierter Photonen aufgetragen (Abbildung 5.26). Die Menge der von der Lösung absorbierten Photonen entsprach aufgrund der starken Absorption der Reaktionslösung ($A > 3$) näherungsweise der Menge einfallender Photonen, weshalb die Stoffmenge der absorbierten Photonen direkt aus dem Photonenfluss bestimmt werden konnte.^[335] Die virtuelle Quantenausbeute entspricht der Steigung

5 Experimentalteil

der Auftragung in Abbildung 5.26. Sie wurde bestimmt zu $\Phi' = 0.0702 \pm 0.00114$. Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der Reaktion (ein gebildetes Produktmolekül pro zwei absorbierte Photonen) ergab sich eine Quantenausbeute von $\Phi = 0.144 \pm 0.00228$.

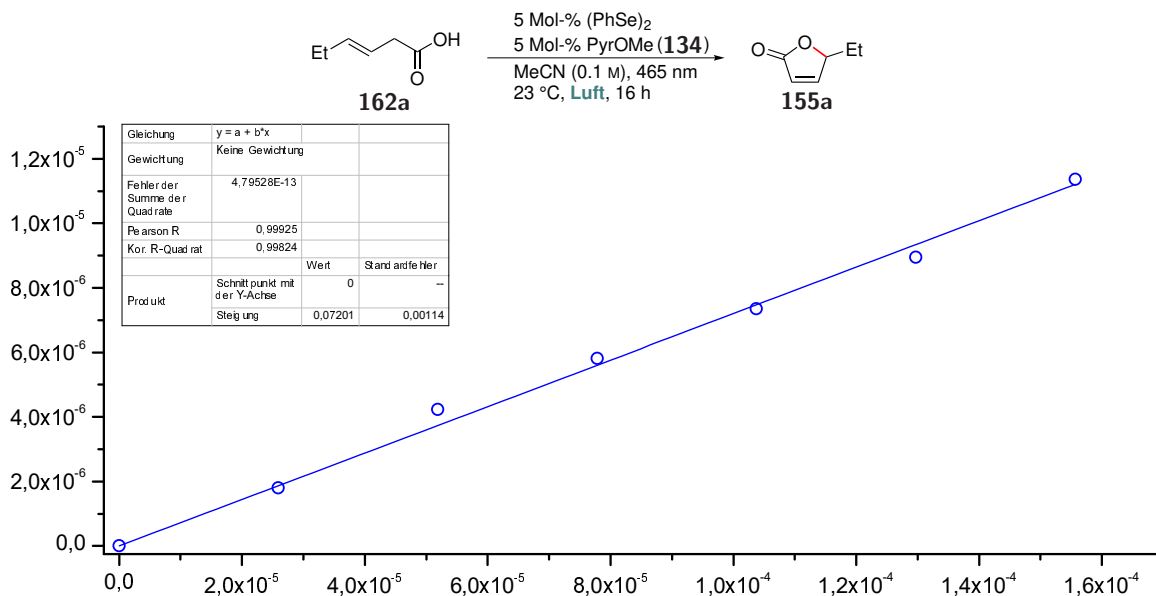
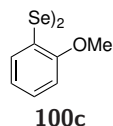


Abbildung 5.26: Bestimmung der Quantenausbeute bei der Zyklisierung der Säure **162a**.

5.5.7 Massenspektrometrische Untersuchungen der Einelektronenoxidationsprodukte

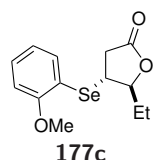
Verbindung 100c^[169]



Zu einer Lsg. von 2-Bromanisol (2.37 mL, 3.56 g, 19.1 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (100 mL) unter einer Argonatmosphäre wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ über 30 min. *t*-BuLi (1.6 M in THF, 25.0 mL, 2.56 g, 40.0 mmol, 2.10 Äq.) gegeben. Die resultierende Lsg. wird 15 min. bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 45 min. bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Selenpulver (1.65 g, 21.0 mmol, 1.10 Äq.) wird zugegeben, die resultierende Mischung wird 15 min. bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 45 min. bei Raumtemperatur gerührt. 1 M HCl (20 mL) und H_2O (100 mL) werden zugegeben. Die Mischung wird mit Et_2O ($3 \times 100\text{ mL}$) extrahiert, die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird in EtOH (50 mL) gelöst. Festes NaOH (2 Pellets) wird zugegeben und die Mischung wird 2 h an Luft gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1). Die Zielverbindung wird als gelber Feststoff (3.27 g, 8.79 mmol, 92%) erhalten.

DC: $R_f = 0.41$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3000, 2936, 2834, 1571, 1464, 1429, 1266, 1233, 1180, 1158, 1121, 1050, 1015, 785, 746, 710, 652, 568\text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.89 (s, 6 H), 6.80 (dd, $J = 8.1, 1.2\text{ Hz}$, 2 H), 6.86 (ddd, $J = 7.4, 1.2\text{ Hz}$, 2 H), 7.19 (ddd, $J = 8.1, 7.4, 1.6\text{ Hz}$, 2 H), 7.55 (dd, $J = 7.7, 1.6\text{ Hz}$, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 55.9, 110.1, 118.7, 121.9, 128.1, 130.6, 156.8; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 332.6; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NaO}_2\text{Se}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 396.9228; ber.: 396.9219.

Verbindung 177c



Zu einer Lsg. des Diselenids **100c** (744 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in CCl_4 (4 mL) wird bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lsg. von Brom (320 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in CCl_4 (1 mL) gegeben und die Mischung wird 30 min. gerührt. Die Lsg. des resultierenden Selenylbromids wird zu einer Lsg. von (*E*)-Hex-3-ensäure (**162a**) (457 mg, 4.00 mmol, 2.00 Äq.) und NEt_3 (533 μL , 405 mg, 4.00 mmol, 2.00 Äq.) in DCM (25 mL) gegeben und die resultierende Mischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. DCM (30 mL) wird zugegeben und die Lsg. wird mit 1 M HCl ($2 \times 50\text{ mL}$), ges. wässr. NaHCO_3 -Lsg. (50 mL) und ges. wässr. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit DCM (50 mL) reextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (DCM). Die Zielverbindung wird als farbloses Öl (709 mg, 2.37 mmol, 59%) erhalten.

DC: $R_f = 0.47$ (DCM); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2967, 2936, 1770, 1578, 1473, 1431, 1271, 1242, 1211, 1164, 1123, 1093, 1057, 1019, 960, 933, 791, 748, 657, 573\text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.96 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 3 H), 1.60 (m, 1 H), 1.78 (dq, $J = 14.2, 7.5, 4.4\text{ Hz}$, 1 H), 2.58 (dd, $J = 18.2, 8.3\text{ Hz}$, 1 H), 2.93 (dd, $J = 18.2, 8.6\text{ Hz}$, 1 H), 3.61 (td, $J = 8.4, 6.8\text{ Hz}$, 1 H), 3.85 (s, 3 H), 4.32 (ddd, $J = 7.8, 6.8, 4.3\text{ Hz}$, 1 H), 6.85-6.94 (m, 2 H), 7.33 (ddd, $J = 8.3, 7.4, 1.7\text{ Hz}$,

1 H), 7.48 (dd, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.6, 27.0, 36.6, 36.9, 55.8, 87.3, 111.0, 115.4, 121.5, 130.6, 136.6, 159.2, 175.1; $^{77}\text{Se-NMR}$ (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 309.0; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NaO}_3\text{Se}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 323.0160; ber.: 323.0157.

5.5.7.1 Massenspektrometrische Messungen

Die Probenlösungen wurden mittels einer gasdichten Spritze bei einer typischen Flussrate von 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ in die ESI-Quelle eines *microTOF-Q II* Massenspektrometers der Firma *Bruker Daltonics* injiziert. Die ESI-Quelle wurde mit einer Edelstahlkapillare und mit N_2 als Zerstäuber- (typisches Vorvakuum von 0.7 bar) und Trocknungsgas (typische Flussrate von 5 L/min) betrieben. Massenspektren wurden im positiven Modus über einen Bereich von 50-2000 m/z mit einer ESI-Spannung von -4.5 kV und einer reduzierten Temperatur des Trocknungsgases von 60 °C aufgenommen, um die Zersetzung möglicher thermolabiler Spezies zu verhindern. Das Massenspektrometer wurde mit einer Mischung aus CF_3COOH und Phosphazenen in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ extern kalibriert. Die detektierten Ionen wurden auf Basis ihrer exakten m/z -Verhältnisse, ihrer Isotopenmuster und ihres Fragmentierungsverhaltens in der Gasphase identifiziert. Zur Fragmentierung wurden Ionen mittels eines Quadrupol-Massenfilters massenselektiert, auf kinetische Energien beschleunigt und mit N_2 kollidieren gelassen. Zur Berechnung theoretischer m/z -Verhältnisse und zur Simulation von Isotopenmustern, wurde das *Bruker DataAnalysis* Softwarepaket benutzt. Die in diesem Unterabschnitt geschilderten massenspektrometrischen Experimente wurden von Herrn Prof. Dr. Konrad Koszinowski durchgeführt.^[331]

Einelektronenoxidation des Selenolaktons 177c

Eine Lsg. des Selenolaktons **177c** (29.9 mg, 100 μmol , 1.00 Äq.) in trockenem DCM (10 mL) unter einer Argonatmosphäre wurde hergestellt. Unmittelbar vor dem Beginn der massenspektrometrischen Messungen wurde $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ (11.7 mg, 100 μmol , 1.00 Äq.) bei 0 °C zugegeben. Die Mischung wurde 5 min. gerührt bevor mit den Messungen begonnen wurde.

Tabelle 5.15: Zuordnungen und Summenformeln, sowie experimentelle und theoretische m/z -Verhältnisse der gebildeten Kationen infolge der Einelektronenoxidation des Selenolaktons **177c** (10 mM) mit $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ in DCM (Ar = *o*-MeO-C₆H₄, R = 5-Ethyltetrahydrofuran-2-on-4-yl).

Ion	Summenformel	m/z (experimentell)	m/z (theoretisch)
$\text{Ar}_2\text{Se}_2\text{R}^+$	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{Se}_2^+$	486.989	486.993
$(\text{ArSe})_3^+$	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Se}_3^+$	558.897	558.900
$\text{Ar}_2\text{Se}_2\text{R}_2\text{OH}^+$	$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{O}_7\text{Se}_2^+$	617.053	617.056

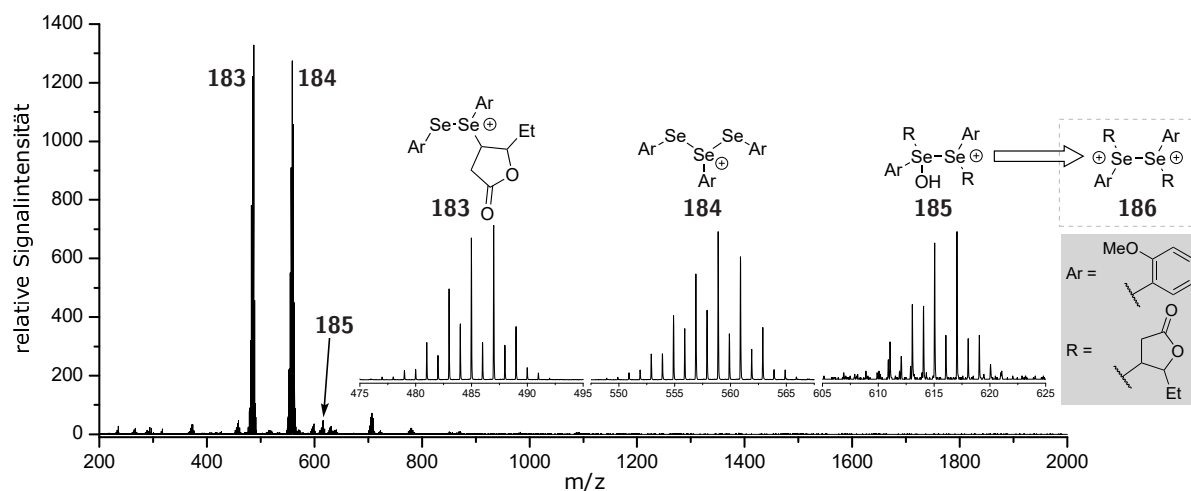


Abbildung 5.27: Im positiven Modus aufgenommenes Massenspektrum der Produkte der Oxidation von Verbindung **177b** (10 mM) mit $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ (1.0 Äq.) in DCM; die Einfügungen zeigen Vergrößerungen der Signale um 487, 559 und 617 Masseneinheiten.^[331]

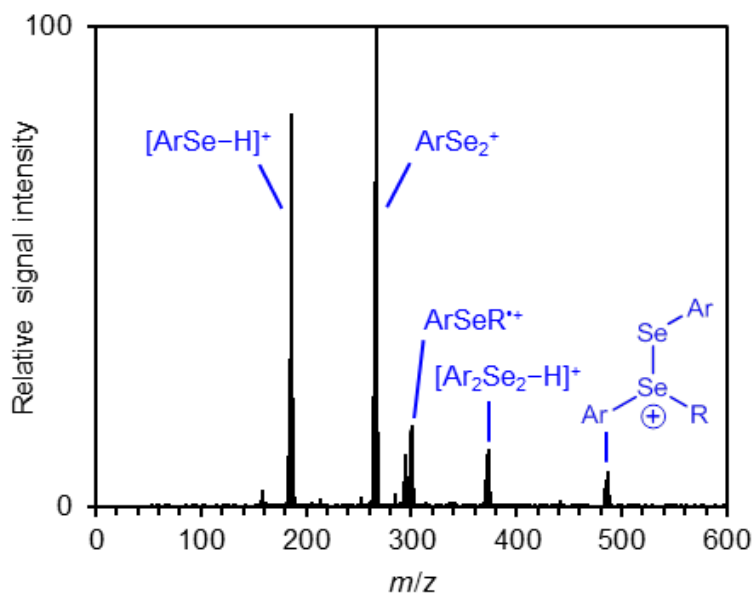


Abbildung 5.28: Massenspektrum von massenselektiertem $\text{Ar}_2\text{Se}_2\text{R}^+$ (zentriert bei $m/z = 487$, $\text{Ar} = o\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = 5\text{-Ethyltetrahydrofuran-2-on-4-yl}$) und der Fragmentionen infolge des stoßinduzierten Zerfalls ($E_{\text{LAB}} = 20\text{V}$).^[331]

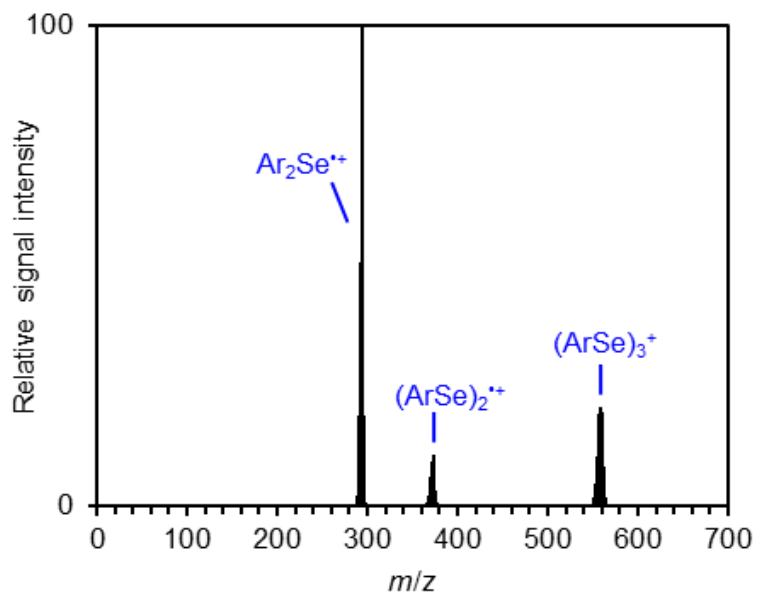


Abbildung 5.29: Massenspektrum von massenselektiertem $(\text{ArSe})_3^+$ (zentriert bei $m/z = 559$, $\text{Ar} = o\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$) und der Fragmentationen infolge des stoßinduzierten Zerfalls ($E_{\text{LAB}} = 10\text{V}$).^[331]

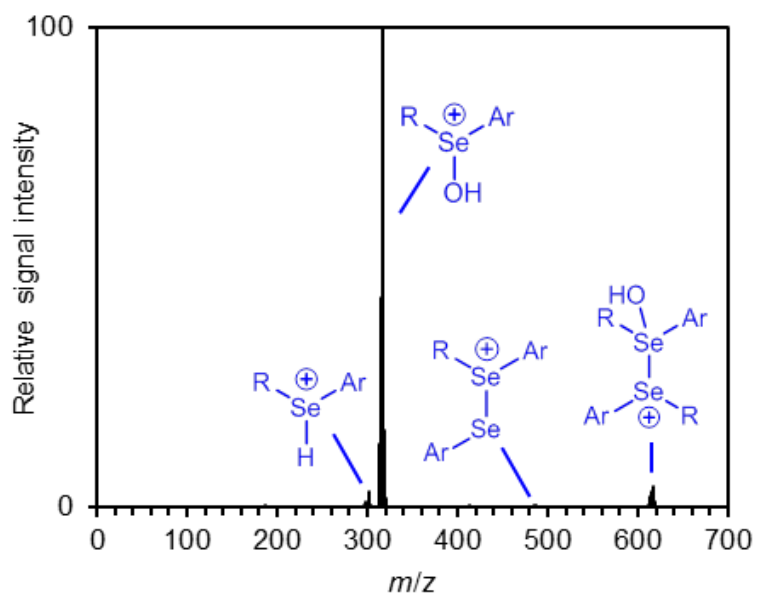


Abbildung 5.30: Massenspektrum von massenselektiertem $\text{Ar}_2\text{Se}_2\text{R}_2\text{OH}^+$ (zentriert bei $m/z = 617$, $\text{Ar} = o\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = 5\text{-Ethyltetrahydrofuran-2-on-4-yl}$) und der Fragmentationen infolge des stoßinduzierten Zerfalls ($E_{\text{LAB}} = 5\text{V}$).^[331]

Tabelle 5.16: Zuordnungen und Summenformeln, sowie experimentelle und theoretische m/z-Verhältnisse der gebildeten Kationen infolge der Einelektronenoxidation des Diselenids **100c** (10 mM) mit [NO][BF₄] in DCM (Ar = *o*-MeO-C₆H₄).

Ion	Summenformel	m/z (experimentell)	m/z (theoretisch)
Ar ₂ Se ^{•+}	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ Se ⁺	294.010	294.015
Ar ₂ SeOH ⁺	C ₁₅ H ₁₅ O ₃ Se ⁺	311.013	311.018
Ar ₃ Se ₂ ⁺	C ₂₁ H ₂₁ O ₃ Se ₂ ⁺	480.982	480.982
(ArSe) ₃ ⁺	C ₂₁ H ₂₁ O ₃ Se ₃ ⁺	558.901	558.900
Ar ₃ Se ₄ ⁺	C ₂₁ H ₂₁ O ₃ Se ₄ ⁺	638.818	638.818

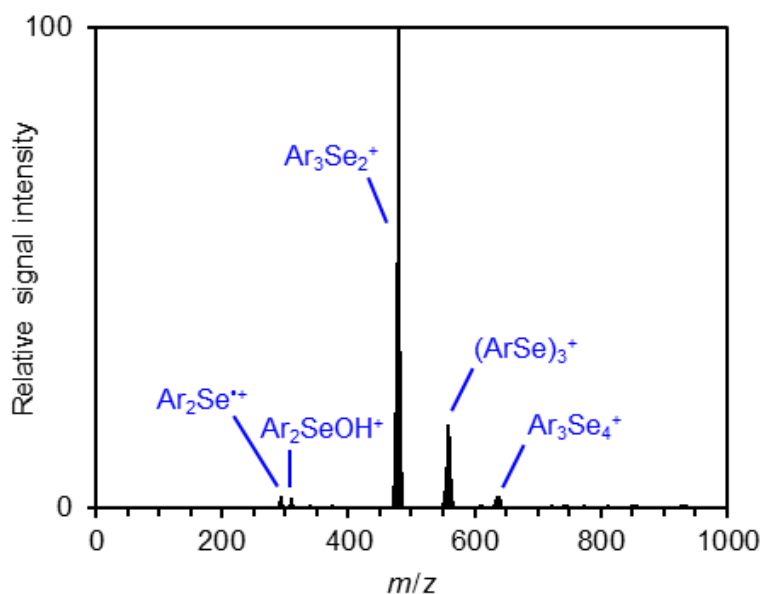


Abbildung 5.31: Im positiven Modus aufgenommenes Massenspektrum einer Lsg. der Einelektronenoxidationsprodukte bei Reaktion des Diselenids **100c** (10 mM, Ar = *o*-MeO-C₆H₄) mit [NO][BF₄] in DCM.^[331]

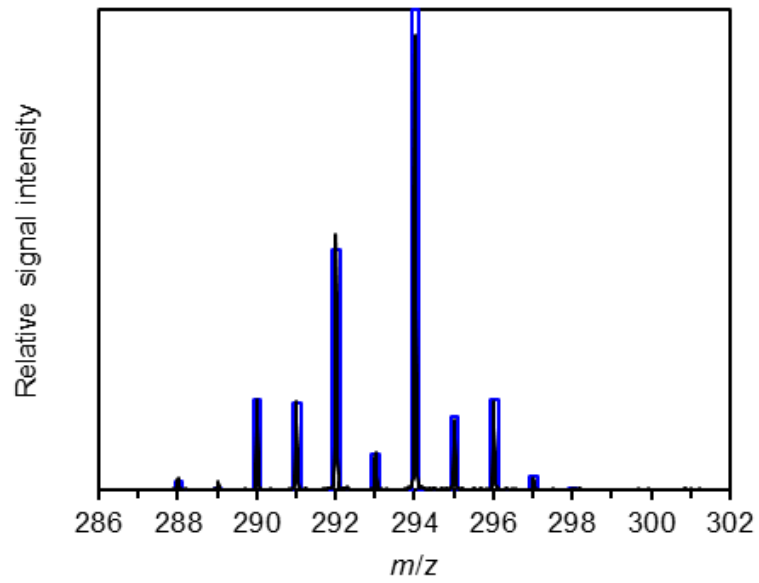


Abbildung 5.32: Gemessenes (schwarz) und simuliertes (blau) Isotopenmuster von $\text{Ar}_2\text{Se}^{\bullet+}$ ($\text{Ar} = o\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$).^[331]

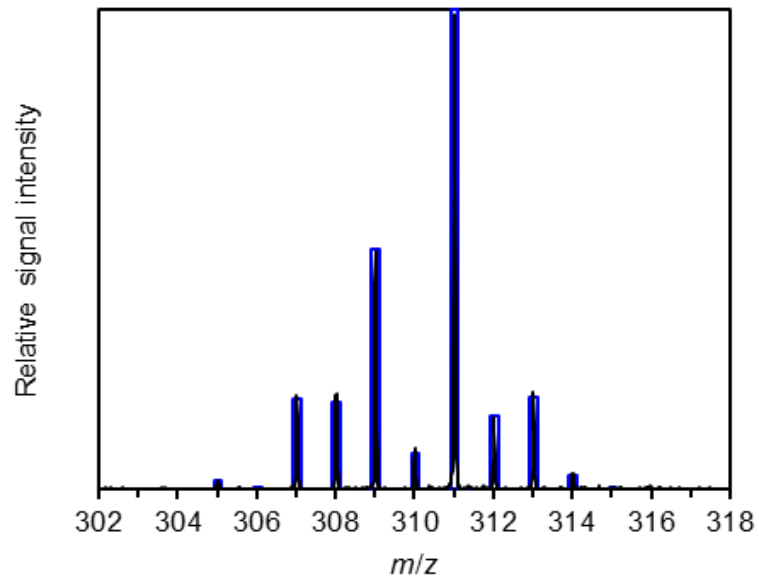


Abbildung 5.33: Gemessenes (schwarz) und simuliertes (blau) Isotopenmuster von Ar_2SeOH^+ ($\text{Ar} = o\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$).^[331]

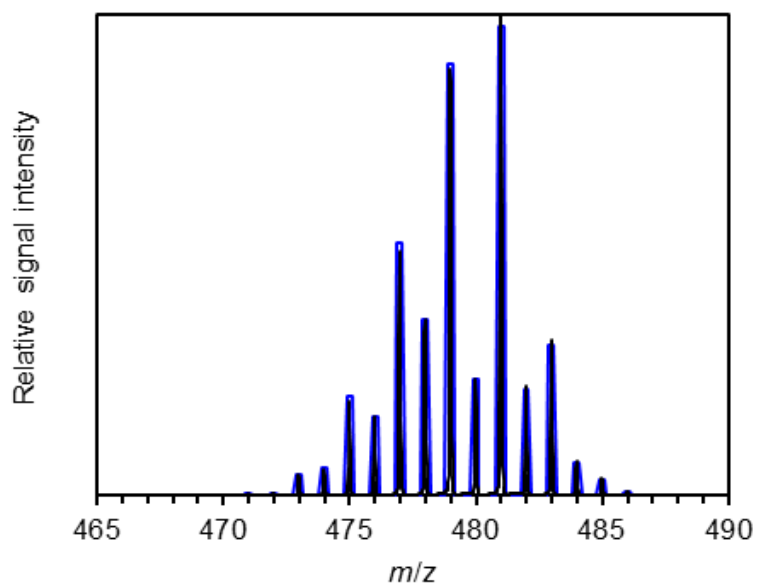


Abbildung 5.34: Gemessenes (schwarz) und simuliertes (blau) Isotopenmuster von Ar_3Se_2^+ ($\text{Ar} = o\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$).^[331]

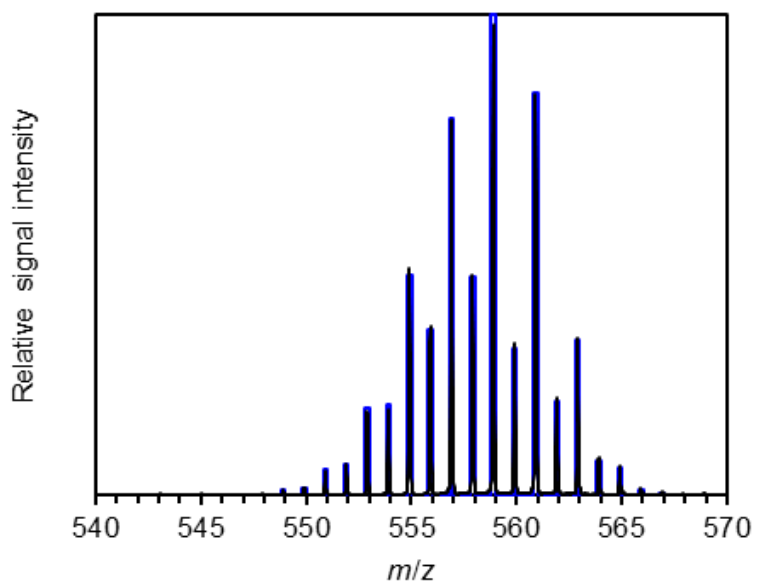


Abbildung 5.35: Gemessenes (schwarz) und simuliertes (blau) Isotopenmuster von $(\text{ArSe})_3^+$ ($\text{Ar} = o\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$).^[331]

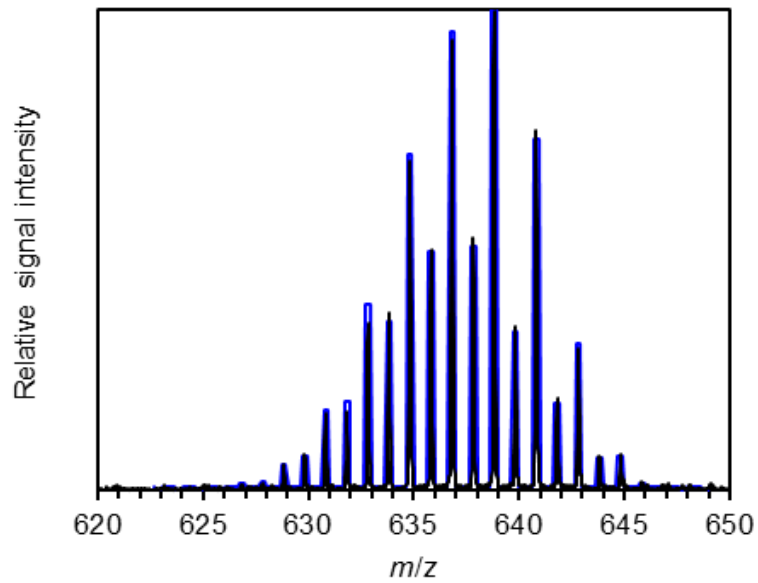


Abbildung 5.36: Gemessenes (schwarz) und simuliertes (blau) Isotopenmuster von Ar_3Se_4^+ ($\text{Ar} = o\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$).^[331]

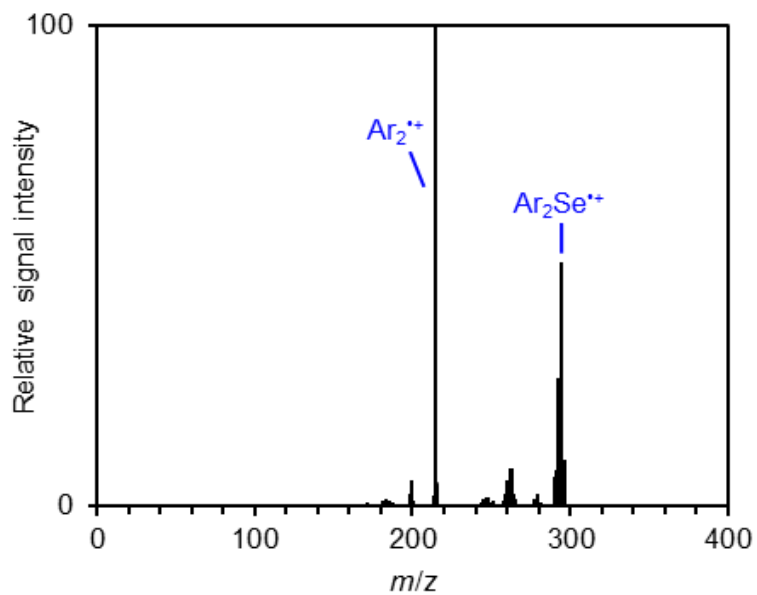


Abbildung 5.37: Massenspektrum von massenselektiertem $\text{Ar}_2\text{Se}^{\bullet+}$ (zentriert bei $m/z = 294$, $\text{Ar} = o\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$) und der Fragmentionen infolge des stoßinduzierten Zerfalls ($E_{LAB} = 15\text{V}$).^[331]

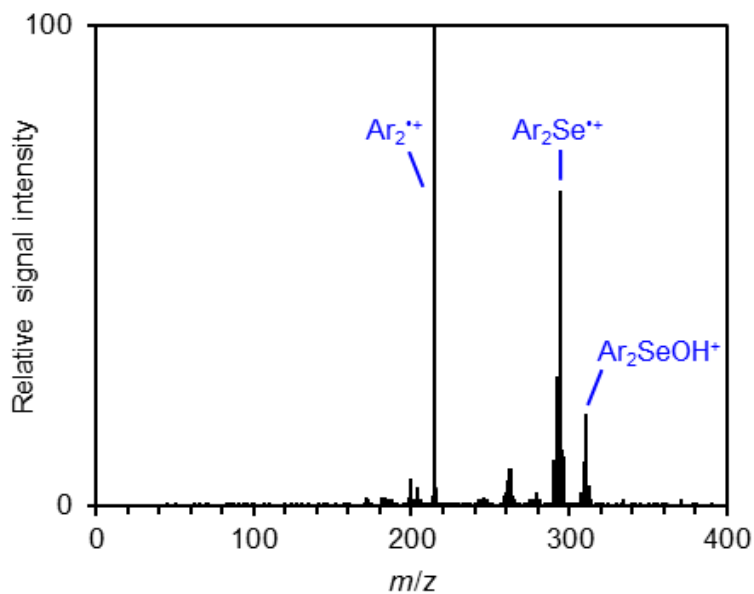


Abbildung 5.38: Massenspektrum von massenselektiertem Ar_2SeOH^+ (zentriert bei $m/z = 311$, $\text{Ar} = o\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$) und der Fragmentationen infolge des stoßinduzierten Zerfalls ($E_{\text{LAB}} = 25\text{V}$).^[331]

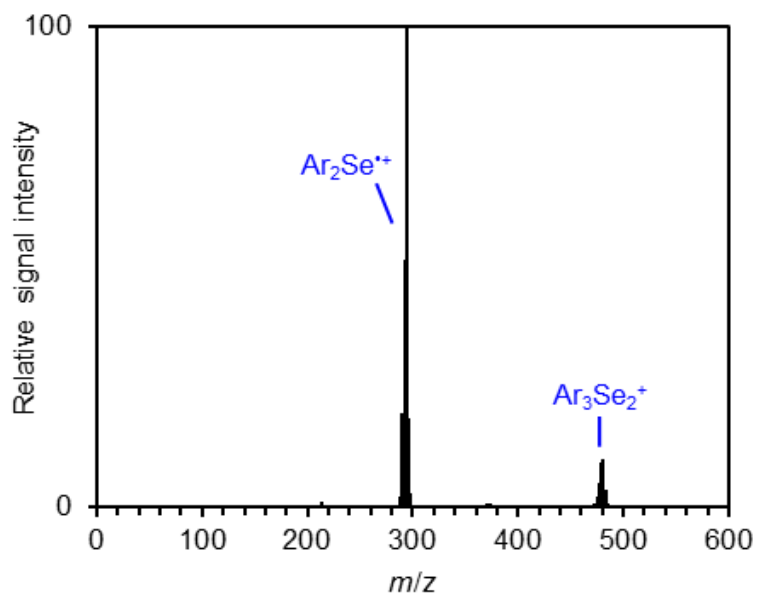
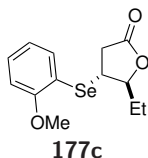


Abbildung 5.39: Massenspektrum von massenselektiertem Ar_3Se_2^+ (zentriert bei $m/z = 479$, $\text{Ar} = o\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$) und der Fragmentationen infolge des stoßinduzierten Zerfalls ($E_{\text{LAB}} = 15\text{V}$).^[331]

5.5.7.2 Bildung des Intermediats **177c** und des Produkts **155a** unter Einsatz eines Eielektronenoxidationsmittels

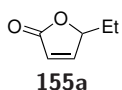
Verbindung **177c**

Zu einer Lsg. von (*E*)-Hex-3-ensäure (**162a**) (114 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (10 mL) unter einer Argonatmosphäre wird bei 0 °C [NO][BF₄] (117 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (DCM). Das Selenolaktone **177c** wird als farbloses Öl (256 mg, 855 µmol, 86%) erhalten.



Verbindung **155a**

Zu einer Lsg. des Selenolaktone **177c** (299 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (10 mL) unter einer Argonatmosphäre wird bei 0 °C [NO][BF₄] (117 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 3:1). Das Lakton **155a** wird als farblose Flüssigkeit (110 mg, 981 µmol, 98%) erhalten.



5.5.8 Kinetische Messungen mittels *in situ* NMR-Spektroskopie

Alle in diesem Abschnitt geschilderten Experimente sowie deren Auswertung wurden von Herrn Dr. Jonas Kind und Frau Prof. Dr. Christina M. Thiele durchgeführt.^[340]

5.5.8.1 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem *V-630 Spektrophotometer* der Firma *Jasco* durchgeführt. Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen des Photokatalysators **134** in MeCN wurden hergestellt (Tabelle 5.17) und in Quartzküvetten mit einer optischen Weglänge von $l = 0.01$ mm gemessen. Zur Erstellung der Stammlösung wurden 36.1 mg des Photokatalysators **134** in einem Maßkolben in 10 mL MeCN gelöst.

Tabelle 5.17: UV/Vis-Proben zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten des Photokatalysators **134**.

Probe	Verdünnung	Konzentration 134 [mmol/L]
A	—	7.42
B	1:1	3.71
C	1:3	1.86
D	1:9	0.742

5.5.8.2 NMR-Spektroskopie

in situ-NMR unter Bestrahlung

Entsprechend der Literatur,^[338] wurde die *in situ* Bestrahlung der NMR-Proben unter Verwendung eines Glasfaser-Lichtleiters (*Thorlabs BFH 48-1000*) und eines koaxialen Schaftensatzes (*WGS-5BL-SP, Wilmad LabGlass*) durchgeführt. Der Lichtleiter war direkt an den Lichtleiter der Lichtquelle (*Lumatec Superlite 410*, ausgerüstet mit einem Bandenfilter mit Transmission von 400-500 nm) gekoppelt. Die Lichtintensität am Ausgang des Lichtleiters wurde unter Verwendung eines Photometerkugel- (*AVASPHERE-50-IRRAD, Avantes*) und eines UV/Vis-Detektors (*AVASPEC-ULS3648, Avantes*) gemessen. Es wurden Werte von 1900, 4223 und 6255 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ermittelt.

Probenvorbereitung

Acetonitril- d_3 wurde von *Sigma Aldrich* bezogen (99.8 Atom%) und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Alle Reaktionsmischungen wurden aus Stammlösungen hergestellt (Tabelle 5.18). Stammlösung A enthielt das Edukt **162a**, den Photokatalysator **134** und das in 2-Position deuterierte Produkt **155a-D**. Stammlösung B enthielt das Selenolaktin **177a**. Zur Herstellung der Lösungen für die *initial rate*-Experimente, wurden die Stammlösungen A und B mit einer variablen Menge CD_3CN verdünnt (Tabelle 5.19). Für jedes Experiment wurden 0.42 mL der entsprechenden Lsg.

5 Experimentalteil

in ein NMR-Röhrchen mit einer 5 mm dicken Wandung (*Wilmad LabGlass, 527-PP-7*) überführt und kurz vor der Messung für 150 s mit O₂ gespült. Anschließend wurde der koaxiale Schaftsteinsatz mit dem Lichtleiter in das Probenröhrchen eingesetzt. Nach dem Transfer des Probenröhrchens ins Spektrometer, der Vorbereitung des Spektrometers und dem Anschluss des Lichtleiters an die Lichtquelle, wurden die NMR-Experimente umgehend gestartet. Die Lichtquelle wurde nach einigen Messungen eingeschaltet.

Tabelle 5.18: Zusammensetzung der Stammlösungen für die *initial rate*-Experimente.

Substanz	Stammlösung A	Stammlösung B
m Photokat. 134 [mg]	36.48	—
m Alken 162a [mg]	171.125	—
m Lakton 155a-D [mg]	17.2	—
m Intermediat 177a [mg]	—	810.06
V CD ₃ CN [mL]	10.00	5.00

Tabelle 5.19: Zusammensetzung der Probenlösungen für die *initial rate*-Experimente.

Stammlsg. A [μL]	Stammlsg. B [μL]	CD ₃ CN [μL]	1,1,2,2- Tetrachlorethan [μL]	Intermediat 177a [Mol-%]
1500	750	0	2	20
1500	375	375	2	10
1500	187.5	562.5	2	5
1500	93.75	656.25	2	2.5

NMR-Experimente

Alle *in situ*-NMR-Experimente wurden auf einem *Avance III HD* Spektrometer der Firma *Bruker* mit einer Protonenfrequenz von 700.173 MHz und ausgerüstet mit einem 5 mm QCI (¹H, ¹³C, ¹⁹F, ¹⁵N) Kryo-Probenkopf mit z-Gradienten durchgeführt. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Messungen ohne Rotation der Probe bei 301 K durchgeführt.

Initial rate-Experimente mit 20, 10, 5 und 2.5 Mol-% des Selenolaktone **177a** wurden als Pseudo-2D-Experimente mit 64k Datenpunkten der in direkten Dimension über einen Spektralbereich von 20.14 ppm mit 2.32 s Aufnahmezeit durchgeführt. Für 20, 10 und 5 Mol-% wurden Einzelmessungsexperimente mit einer Abklingzeit von 60 s eingesetzt. Dies resultierte in einer zeitli-

chen Auflösung von einem Spektrum pro Minute. Für Messungen mit 2.5 Mol-% des Selenolaktos **177a** wurde ein Mittelwert aus zwei Scans mit einer Abklingzeit von 90 s verwendet. In diesem Fall wurden die Spektren mit einer zeitlichen Auflösung von drei Minuten aufgezeichnet.

Alle Pseudo-2D-Experimente wurden apodisiert unter Anwendung exponentieller Multiplikation mit 0.3 Hz Linienverbreiterung. Datenebenen wurden einer Nullauffüllung auf 128k Datenpunkte unterzogen und in der direkten Dimension FOURIER-transformiert. Anschließend wurden alle Datenebenen manuell phasenkorrigiert. 1D-Spektren wurden aus diesen Datenebenen extrahiert. Die Basislinienkorrektur wurde automatisch durchgeführt.

Messung der Relaxationszeiten

Longitudinale Relaxationszeiten von Mischungen des Edukts **162a**, des Photokatalysators **134**, des Selenolaktos **177a** und des Produkts **155a(-D)** wurden mit einem *inversion recovery*-Experiment gemessen.^[418] Das Experiment wurde als Pseudo-2D-Experiment durchgeführt, mit 8 indirekten Inkrementen variabler Verzögerung (0.01 s, 9.5 s, 20 s, 0.2 s, 15 s, 5 s, 1 s, 3 s), 8 Scans pro Inkrement und einer Abklingzeit von einer Minute. FIDs jedes Scans wurden innerhalb von 2.32 s über einen Spektralbereich von 20.13 ppm mit 64k Datenpunkten aufgenommen. Die resultierende Datenebene wurde einer Nullauffüllung unterzogen und in der direkten Dimension apodisiert. Nach der FOURIER-Transformation in der direkten Dimension wurden Phasen- und Basislinienkorrektur durchgeführt.

DOSY-Messungen

DOSY-Experimente wurden als doppelt stimulierte Echos mit bipolaren Gradienten unter Verwendung der *Bruker*-Sequenz (dstebpgp3s) durchgeführt. In der Protonendimension wurden FIDs innerhalb von 4.65 s mit 64k Datenpunkten über einen Spektralbereich von 20.14 ppm aufgenommen. Für jeden Punkt in der Diffusionsdimension wurden 16 Scans der Protonendimension unter Nutzung einer Abklingzeit von 60 s akkumuliert. In der Diffusionsdimension wurden 64 Punkte gemessen, unter Anwendung eines 500 ms langen, geglätteten, rechteckigen Gradienten mit einer konstanten Diffusionszeit von 150 ms. Die Stärke des Gradienten wurde über 64 Punkte der Diffusionsdimension linear von 2-98% variiert (48.15 G/cm).

Die resultierenden Pseudo-2D-Datenebenen wurden einer Nullauffüllung auf 128k Datenpunkte in der Protonendimension unterzogen und mittels exponentieller Multiplikation apodisiert (LB = 0.3 Hz). Nach der FOURIER-Transformation in der Protonendimension wurden Phasen- und Basislinienkorrektur durchgeführt. DOSY-Auftragungen wurden mit *Bruker Dynamics Center 2.32* erstellt.

5.5.8.3 Ergebnisse der *in situ*-NMR-Experimente

In *initial rate*-Experimenten wurde die Konzentration des Selenolaktos **177a** im Bereich von 2.5-20 Mol-% variiert, um Informationen über die Abhängigkeit der Reaktionskaskade von der Konzentration von Verbindung **177a** zu erhalten. Darüber hinaus wurde bei konstanter Konzentration von Verbindung **177a** die Lichtintensität variiert. Zur Durchführung dieser Experimente wurden das Startmaterial **162a**, das Intermediat **177a** und der Photokatalysator **134** im während der

Messungen sukzessiver NMR-Spektren im Inneren des NMR-Spektrometers mit blauem Licht bestrahlt. Zum Erhalt eines zeitabhängigen Konzentrationsprofils wurden Signale aller Spezies integriert und auf den internen Standard 1,1,2,2-Tetrachlorethan referenziert. Das Konzentrationsprofil des Produkts **155a** war von besonderem Interesse, da dessen Steigung bei geringen Umsätzen die Bildungsgeschwindigkeit von Verbindung **155a** repräsentierte. Durch den Vergleich der Bildungsraten bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen des Selenolaktons **177a** oder bei verschiedenen Lichtintensitäten, konnte die Reaktionsordnung der Bildung des Produkts **155a** im Hinblick auf das Intermediat **177a** und den angeregten Photokatalysator **134*** bestimmt werden.

Photo- und Chemometrie der verwendeten Lichtquellen und Photokatalysator **134**

Die Bestrahlung der Reaktionsmischung im NMR-Rohr wurde mittels eines Glasfaser-Aufbaus und einer breitbandigen Lichtquelle mit einem geeigneten Bandenfilter durchgeführt (420-500 nm, Abbildung 5.40).

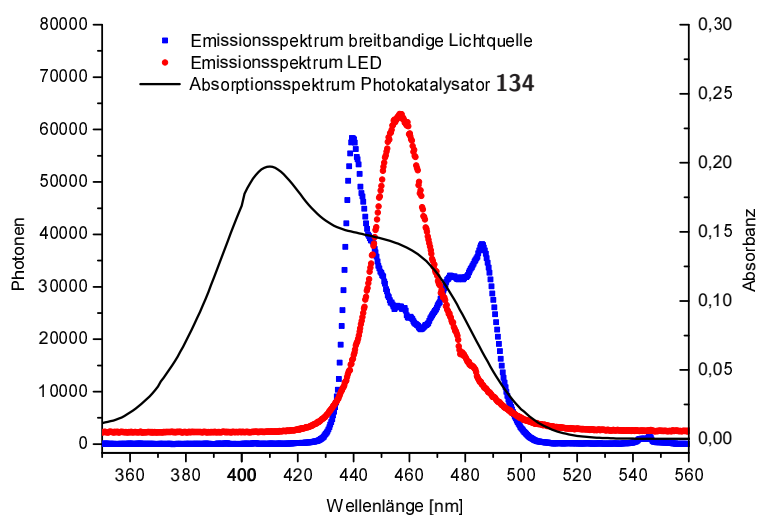


Abbildung 5.40: Blau: Emissionsspektrum der breitbandigen Lichtquelle mit Bandenfilter (blau) für *in situ*-NMR-Experimente; rot: Emissionsspektrum der LED für Batchexperimente; schwarz: Absorptionsspektrum des Photokatalysators **134**.

Dieses Experiment sollte einen Einblick geben in die Abhängigkeit der Reaktionskaskade von der Konzentration des angeregten Photokatalysators **134***. Um eine lineare Absorptivität des Katalysators **134** im verwendeten Konzentrationsbereich zu gewährleisten, wurden bei unterschiedlichen Konzentrationen des Photosensibilisators **134** UV/Vis-Spektren gemessen (Abbildung 5.41, links). Für Konzentrationen unter 4 mM konnte eine lineare Abhängigkeit der Absorbanz beobachtet werden (Abbildung 5.41, rechts). Unter diesen Bedingungen wurde ein Extinktionskoeffizient von $\epsilon = 127495 \text{ mol}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ gemessen. Dieser Wert von in der Literatur angegebenen Werten ($33000 \text{ mol}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[419] ab. Es wird vermutet, dass diese Differenzen auf Unterschiede der Temperatur, der Qualität des Lösungsmittels und der Konzentration des Analyten zurückzuführen sind. Aufbauend auf den Messungen konnte für Konzentrationen unter 4 mM ein lineares Verhalten der Photoreaktivität angenommen werden.

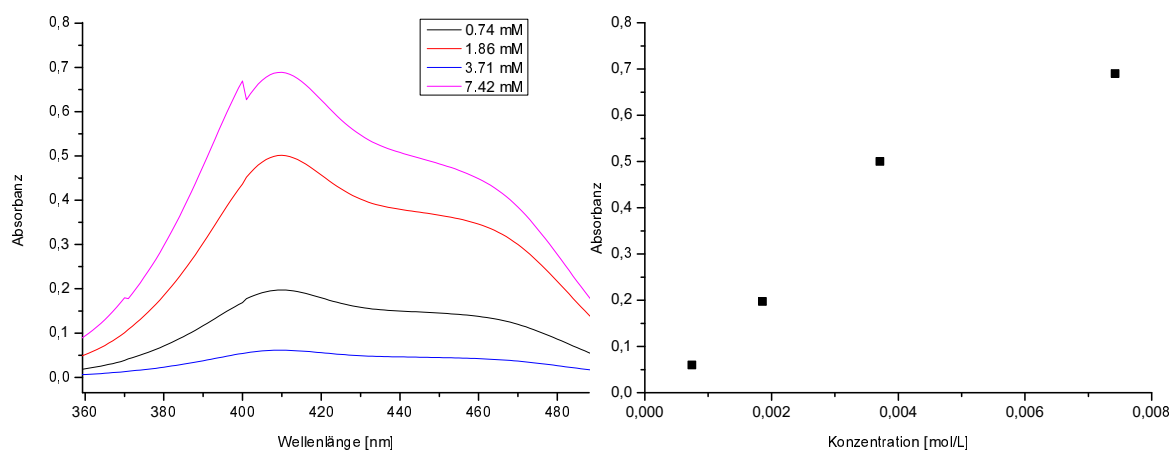


Abbildung 5.41: Links: UV/Vis-Spektren des Photokatalysators **134** in MeCN bei unterschiedlicher Konzentration; in 0,01 mm Quartzküvetten bei Raumtemperatur gemessen; rechts: Absorbanz der jeweiligen Konzentration bei 450 nm.

Generelle Aspekte von *in situ*-NMR-Experimenten unter Bestrahlung und Signalzuordnung

Zur Bestimmung der Konzentration aller auftretenden Spezies wurden relative Signalintegrale verwendet. Experimente zur Ermittlung des Einflusses der Konzentration des Selenolaktons **177a** auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurden bei variabler Konzentration des Intermediats **177a** (2,5, 5, 10, 20 Mol-%) und konstanter Konzentration des Alkens **162a** (0,1 M), des Photokatalysators **134** (5 Mol-%) und des deuterierten Produkts **155a(-D)** durchgeführt. Signale dieser Mischungen wurden den jeweiligen Spezies wie in Abbildung 5.42 dargestellt zugeordnet.

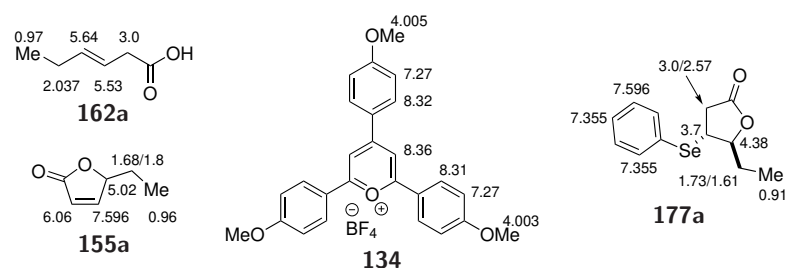


Abbildung 5.42: Zuordnung der chemischen Verschiebungen der Reaktionsmischung bei 301 K in CD_3CN .

Während der Bestrahlung wird der Photokatalysator **134** zu seinem neutralen Radikal reduziert und durch O_2 reoxidiert. Es ist daher davon auszugehen, dass während der Experimente eine geringe Konzentration kurzlebiger Radikale in der Reaktionslösung anwesend ist. Folglich variierten die Signalintensitäten beim Einschalten der Lichtquelle (Abbildung 5.43, a). Die Abnahme der Signalintensität war für alle Spezies von gleichem Ausmaß, was durch die Referenzierung auf 1,1,2,2-Tetrachlorethan als externer Standard nachgewiesen werden konnte. Bei geringen Bestrahlungsintensitäten konnte darüber hinaus keine signifikante Linienverbreiterung festgestellt werden (Abbildung 5.43, b). Bei höheren Lichtintensitäten wurden Linienverbreiterungen und Signalverzerrungen beobachtet (Abbildung 5.43, c), wodurch die Entnahme von Geschwindigkeitskonstanten aus den NMR-Spektren unzuverlässig wurde. Aus diesem Grund wurde eine hohe Bestrahlungsintensität von $6255 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ für kinetische Studien nicht berücksichtigt. Die Ursache dieser Verbreite-

rungen und Verzerrungen könnten höhere Radikalkonzentrationen oder Inhomogenitäten der Probe sein. Die Integration der Signale des Photokatalysators **134** bei der geringsten Bestrahlungsintensität ergab eine nahezu konstante Konzentration des Katalysators **134** während der Bestrahlung (Abbildung 5.43, d). Diese Beobachtung legt den Schluss nahe, dass der Anteil der reduzierten Form des Photokatalysators **134** sehr gering war und im Umkehrschluss die Reoxidation der reduzierten Form sehr schnell im Vergleich zu anderen Prozessen, wie z.B. der Bildung des Intermediats **177a**.

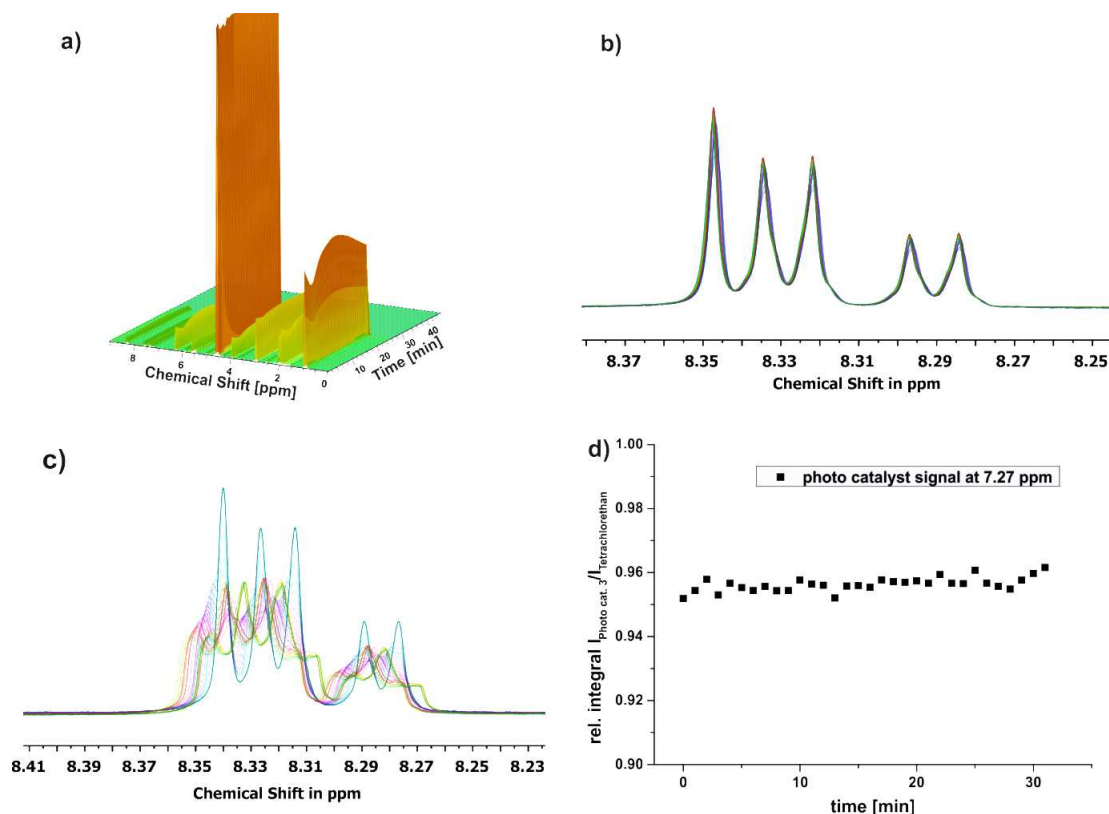


Abbildung 5.43: a) Intensitätsverlust der Signale beim Einschalten der Lichtquelle; b) ^1H -NMR-Signale des Photokatalysators **134** während der Bestrahlung mit blauem Licht der Intensitäten $1900 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und c) $6255 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; d) relatives Integral des Photokatalysatorsignals bei 7.27 ppm verglichen mit dem Referenzsignal von 1,1,2,2-Tetrachlorethan während der Bestrahlung mit blauem Licht der Intensität $1900 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Neben der Abnahme der Signalintensitäten kam es infolge des Einschaltens der Lichtquelle zusätzlich zu einer signifikanten Verschiebung der Signale (verglichen mit dem externen Standard 1,1,2,2-Tetrachlorethan). Darüber hinaus wurde beim Einschalten der Lichtquelle für das COOH-Proton der Säure **162a** und das H_2O -Signal eine Linienverbreiterung beobachtet. Dies kann durch einen sich ändernden pH-Wert infolge der Bestrahlung erklärt werden. Der chemische Austausch ausgelöst durch die Bestrahlung scheint unwahrscheinlich, da beide Signale noch Tage nach der Bestrahlung breit waren. Diese Linienverbreiterung hatte einen signifikanten Einfluss auf die Basislinie und resultierte in manchen Fällen in einem Scheitern der automatischen Basislinienkorrektur oder resultierte in einer Überlappung anderer Signale mit dem COOH- oder H_2O -Signal. Das für die Bestimmung der Produktkonzentration verwendete Signal bei 6.06 ppm war von diesen Effekten jedoch nicht betroffen.

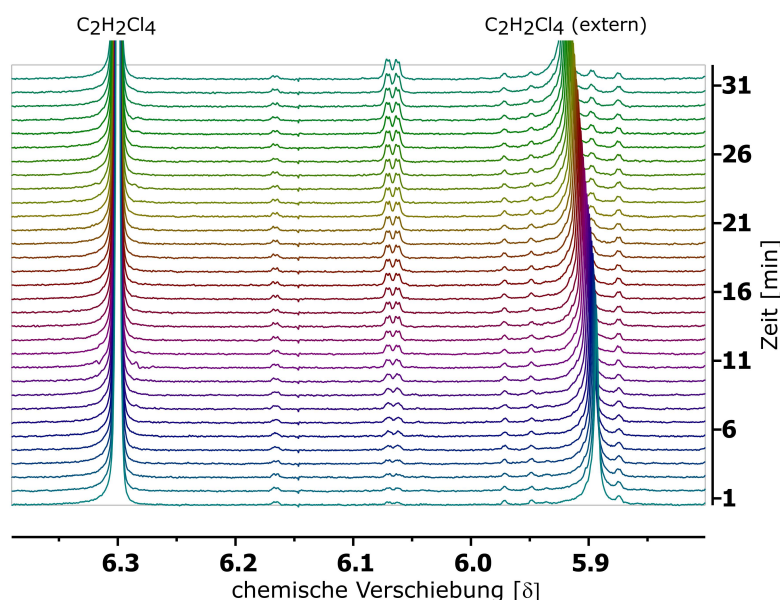


Abbildung 5.44: Vergrößerter Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums während der Bestrahlung mit blauem Licht. Eine Verschiebung der relativen chemischen Verschiebung der externen Referenz kann während der Bestrahlung beobachtet werden (400-500 nm, $1900 \mu\text{W}/\text{cm}^2$).

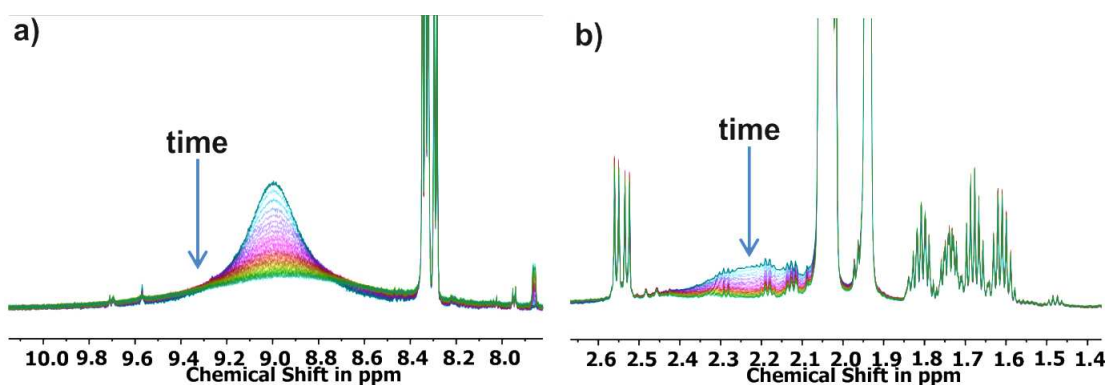


Abbildung 5.45: a) $^1\text{H-NMR}$ -Signal der COOH-Gruppe des Alkens **162a** während der Bestrahlung mit blauem Licht ($1900 \mu\text{W}/\text{cm}^2$); b) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung während der Bestrahlung mit blauem Licht (400-500 nm, $1900 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) mit breitem H_2O -Signal.

Bildung eines Nebenprodukts

Während der Reaktion nahmen die Signalintensitäten des Produkts **155a** zu und diejenigen des Edukts **162a** und des Selenolaktons **177a** ab (Abbildung 5.46). Für kurze Bestrahlungszeiten nahm das Protonensignal proportional zum Produktsignal zu und erreichte später ein Plateau. Darüber hinaus konnte während der Bestrahlung das Auftauchen eines unbekannten Signals bei 7.84 ppm beobachtet werden. Ein Vergleich des *in situ*-Experiments mit dem Batchexperiment ergab, dass das unbekannte Signal in beiden Fällen beobachtet werden konnte (Abbildung 5.47), obwohl es im Batchexperiment zu einem späteren Zeitpunkt auftauchte. Auch einige Wochen nach der Bestrahlung konnte das Signal in den entsprechenden Proben noch beobachtet werden, sodass von einer

gewissen Stabilität der zugehörigen Spezies ausgegangen werden kann.

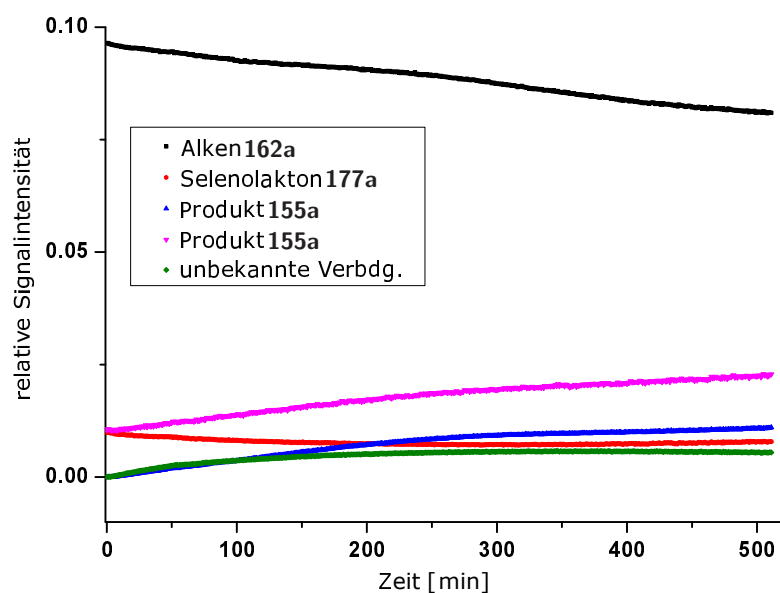


Abbildung 5.46: Konzentrationsprofile des Alkens **162a**, des Intermediats **177a** und des Produkts **155a** während der Bestrahlung mit blauem Licht (400-500 nm, 1900 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$).

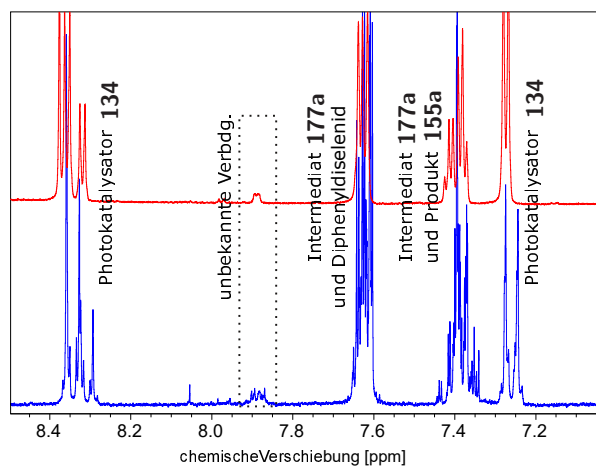


Abbildung 5.47: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des *in situ*-Experiments (rot, 32 min. Reaktionszeit, 700 MHz Protonenfrequenz) und des Batchexperiments (blau, 300 min. Reaktionszeit, 300 MHz Protonenfrequenz); in beiden Spektren wurde das Signal der unbekanntes Verbindung mit einem gestrichelten Kasten markiert.

Da vermutet wurde, dass infolge der Produktfreisetzung aus der Spezies **177a** (PhSe)₂ oder kationische Selenspezies gebildet werden, wurde die Reaktionslösung auf $^1\text{H}/^{77}\text{Se}$ -Korrelationen untersucht. HSQC-, HMBC- und COSY-Experimente (Abbildungen 5.48 und 5.49) legten den Schluss nahe, dass es sich bei der unbekanntes Verbindung um ein monosubstituiertes aromatisches System handelt.

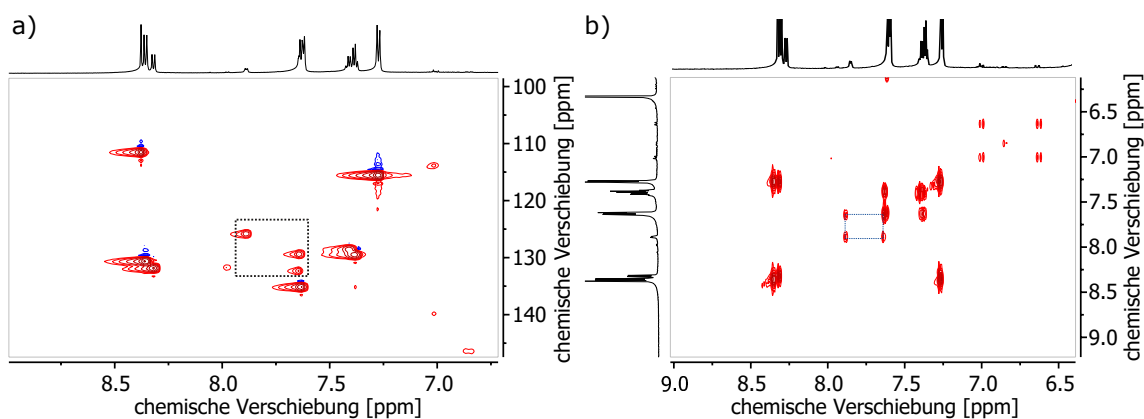


Abbildung 5.48: a) Vergrößerung eines HSQC-Spektrums der Reaktionsmischung (301 K, 700 MHz Protonenfrequenz); aromatische Signale der unbekannten Verbindung sind mit einem gestrichelten Kasten markiert; b) Vergrößerung eines COSY-Spektrums der Reaktionsmischung (301 K, 700 MHz Protonenfrequenz); skalare Kopplungen innerhalb der unbekannten Verbindung sind mit einem gestrichelten Kasten markiert.

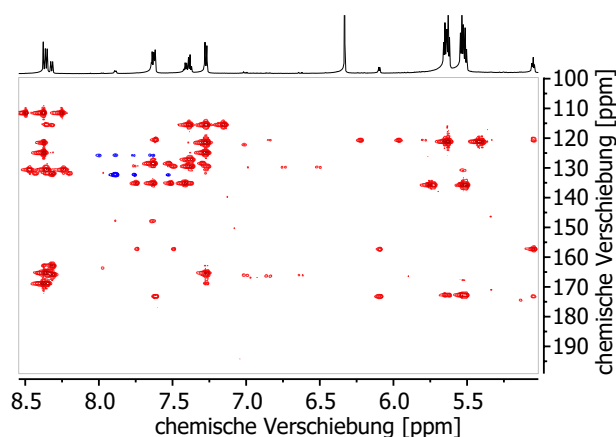


Abbildung 5.49: Vergrößerung eines HMBC-Spektrums der Reaktionsmischung (301 K, 700 MHz Protonenfrequenz); Korrelationen der unbekannten Verbindung sind mit blauer Farbe markiert.

Im Fall einer aromatischen Selenspezies werden in entsprechenden HSQC- und COSY-Experimenten $^1\text{H}/^{77}\text{Se}$ -Korrelationen erwartet. In einem $^1\text{H}/^{77}\text{Se}$ -HMBC-Spektrum konnten in einem Bereich von -600 - 1000 ppm keine solchen Korrelationen beobachtet werden (Abbildung 5.50). Es ist unklar ob dies durch die Abwesenheit von Selenatomen in der unbekannten Spezies oder ihre geringe Konzentration hervorgerufen wurde.

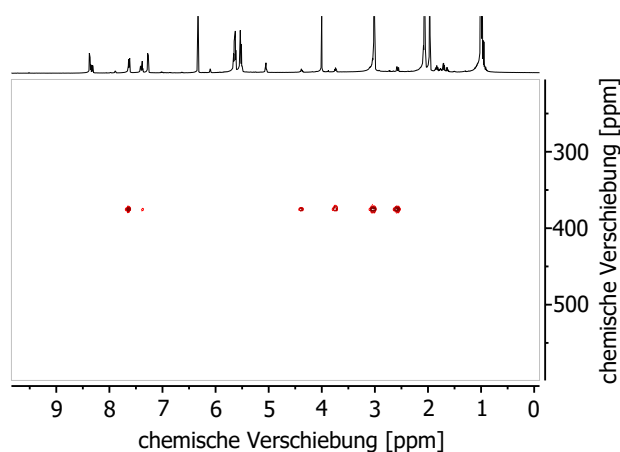


Abbildung 5.50: Vergrößerung eines $^1\text{H}/^{77}\text{Se}$ -HMBC-Spektrums der Reaktionsmischung (301 K, 114.53 MHz Se-Resonanzfrequenz, NS = 128, TD1 = 256); alle erwarteten Korrelationen des Selenolaktons **177a** können beobachtet werden, aber keine weiteren Korrelationen zu anderen Signalen waren im Spektrum anwesend.

Ein DOSY-Experiment der Reaktionsmischung ergab für die unbekannte Verbindung einen Diffusionskoeffizienten, und damit einen hydrodynamischen Radius, der nahe an demjenigen von $(\text{PhSe})_2$ oder dem Intermediat **177a** lag. Eine mono- oder trimere selenokationische Struktur ist für die unbekannte Verbindung somit weniger wahrscheinlich als eine dimere selenokationische Struktur (Abbildung 5.51).

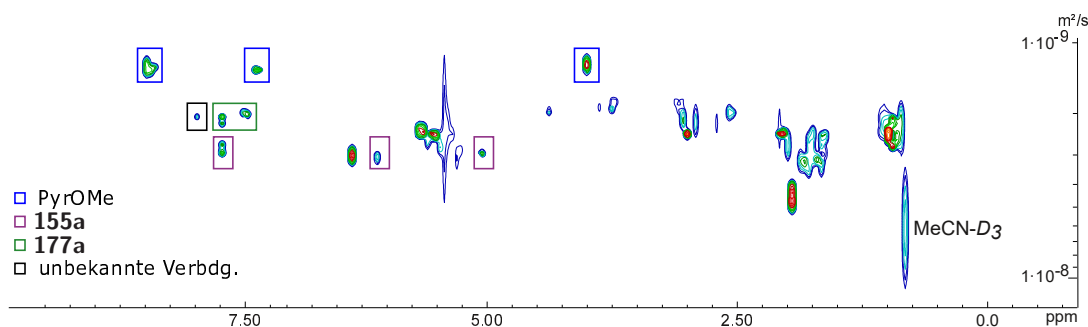


Abbildung 5.51: DOSY-Auftragung der Reaktionsmischung infolge der Bestrahlung mit blauem Licht; der für die unbekannte Verbindung bestimmte Diffusionskoeffizient ist mit einer schwarzen Box markiert.

Bestimmung des O_2 -Levels in den Reaktionsmischungen

Da O_2 in NMR-Experimenten als Quelle für Relaxation dient, konnte das O_2 -Level in den NMR-Proben durch die Messung der longitudinalen Relaxationskonstanten bestimmt werden. Um ein qualitatives Bild des O_2 -Levels in den *initial rate*-Experimenten zu erhalten, wurde die T_1 -Relaxationskonstante einer frisch O_2 -gesättigten Reaktionslösung ermittelt und mit den Relaxationskonstanten von Reaktionsmischungen nach erfolgter Reaktion verglichen. Es wurde eine Verlängerung der T_1 -Relaxationszeiten infolge der Bestrahlung mit blauem Licht beobachtet, was mit dem erwarteten Verbrauch von O_2 während der Reaktion übereinstimmt. Obwohl keine quantitativen Aussagen über die O_2 -Konzentration in der Probe gemacht werden konnten, waren diese Beobachtungen für die Durchführung der NMR-Experimente relevant, da für quantitative NMR-Messungen Abkling-

5.5 Mechanistische Experimente zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

zeiten der Magnetisierung verwendet werden sollten, die dem 3-5fachen der T_1 -Relaxationszeit entsprechen. Für das Protonensignal des Produkts **155a** bei 6.06 ppm ergaben sich beispielsweise Relaxationszeiten von 3.92 s (frisch O₂-gesättigte Probe) bis 19.66 s (2.5 Mol-% **177a**, 50 min. Bestrahlung). Um während der gesamten Dauer der Bestrahlung eine quantitative Messung der NMR-Spektren zu ermöglichen, wurde eine ausreichend große Abklingzeit der Magnetisierung von mindestens 60 s verwendet.

Tabelle 5.20: T_1 -Relaxationszeiten von vier verschiedenen Probenlösungen zu unterschiedlichen Zeiten.

Signal [ppm]	Zuordnung	10 Mol-%	10 Mol-%	2.5 Mol-%	20 Mol-%	10 Mol-%
		177a , frisch O ₂ - gesättigt	177a , 60 min. Be- strahlung	177a , 50 min. Be- strahlung	177a , 40 min. Be- strahlung	177a , 50 min. Be- strahlung
		T_1 [s]	T_1 [s]	T_1 [s]	T_1 [s]	T_1 [s]
8.339	PS 134	1.08	1.20	1.40	1.13	1.36
8.313	PS 134	1.53	1.85	2.26	1.67	2.04
8.276	PS 134	1.27	1.49	1.91	1.52	1.94
7.590	177a + 155a	3.43	5.50	15.82	3.97	9.19
7.345	Interm. 177a	3.25	5.02	9.28	3.87	5.83
7.242	PS 134	1.71	2.17	2.69	1.92	2.40
6.295	C ₂ H ₂ Cl ₄	4.59	7.55	19.55	5.51	10.24
6.064	Prod. 155a	3.92	6.68	19.66	5.42	10.04
5.5	Alken 162a	3.64	5.64	11.09	4.01	6.91
5.018	Prod. 155a-D	3.71	5.91	13.08	4.53	8.44
4.349	Interm. 177a	3.23	4.55	9.42	4.10	5.88
3.965	PS 134	1.06	1.24	1.40	1.08	1.35
3.707	Interm. 177a	3.07	4.08	8.32	3.79	5.27
2.982	Alken 162a	2.68	3.72	5.62	3.10	4.06
2.554	Interm. 177a	2.64	3.46	6.64	2.77	4.12
2.027	Alken 162a	3.05	4.47	7.36	3.56	5.29
1.933	MeCN	4.19	6.67	17.00	5.03	9.80
1.611	177a + 155a	1.91	2.41	7.05	2.29	4.95
0.96	alle CH ₃ - Gruppen	2.98	4.24	6.53	3.25	4.73

initial rate-Experimente

Reaktionsraten wurden basierend auf den Integralen der Signale des Produkts **155a** bei 6.06 und 5.02 ppm berechnet. Die Konzentration des Intermediats **177a** wurde aus dem Integral des Signals bei 7.4 ppm bestimmt. Messungen wurden für jede Anfangskonzentration des Intermediats **177a** drei mal durchgeführt (Abbildungen 5.52-5.55). Zwischen diesen Messreihen wurden geringe Unterschiede der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt, die kleinen Abweichungen der Probenzusammensetzung und Strahlungsintensitäten zugeschrieben wurden. Für eine zunehmende Anfangskonzentration des Intermediats **177a** wurde eine steigende Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet (Abbildung 5.56).

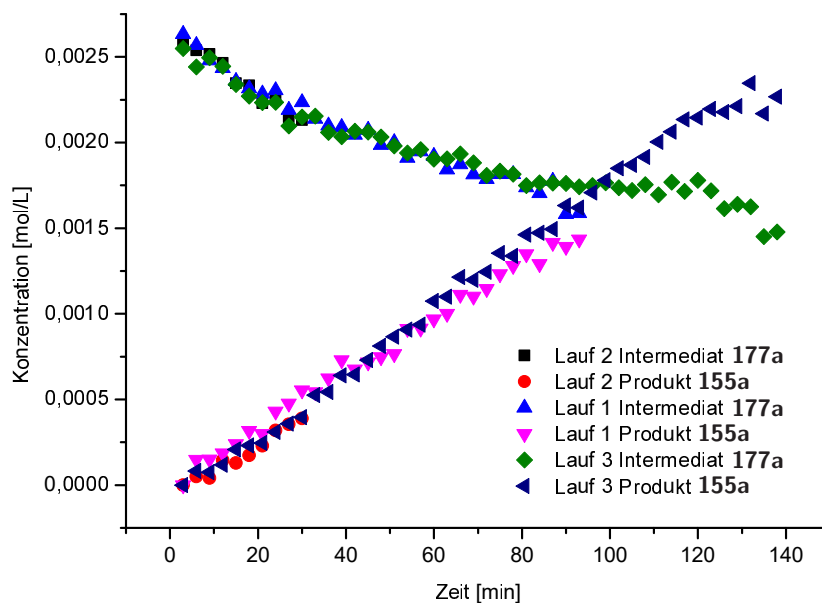


Abbildung 5.52: Konzentrationen des Intermediats **177a** und des Produkts **155a** für eine Anfangskonzentration des Intermediats **177a** von 2.5 mmol/L (301 K, 1900 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ Lichtintensität).

5 Experimentalteil

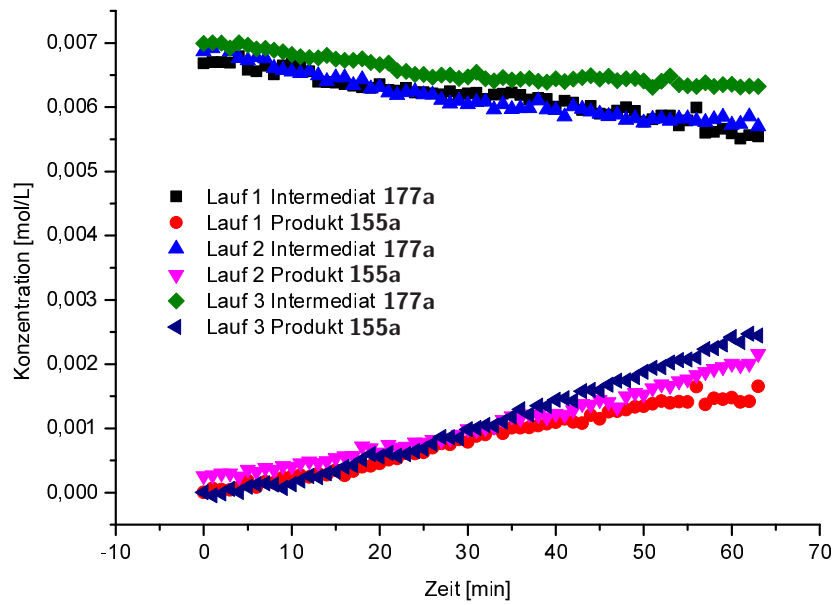


Abbildung 5.53: Konzentrationen des Intermediats **177a** und des Produkts **155a** für eine Anfangskonzentration des Intermediats **177a** von 7 mmol/L (301 K, 1900 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ Lichtintensität).

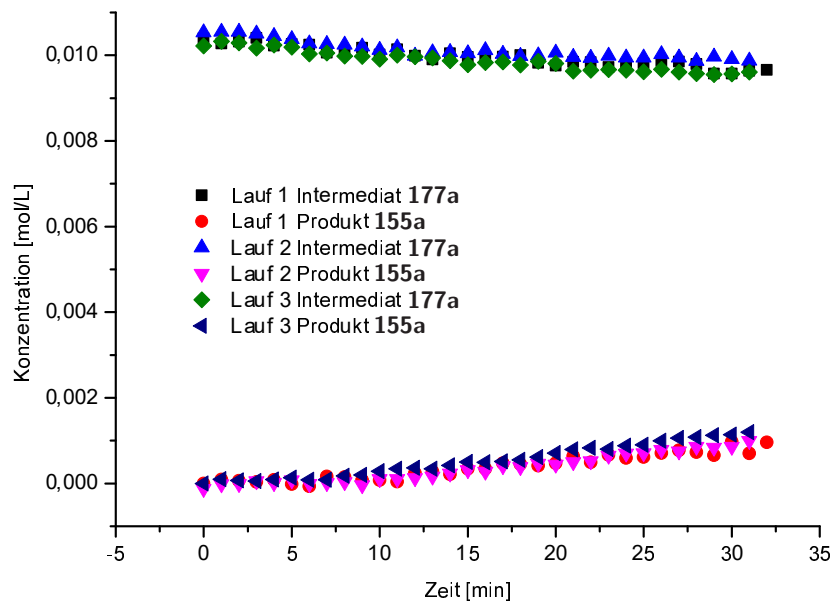


Abbildung 5.54: Konzentrationen des Intermediats **177a** und des Produkts **155a** für eine Anfangskonzentration des Intermediats **177a** von 10.5 mmol/L (301 K, 1900 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ Lichtintensität).

5.5 Mechanistische Experimente zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

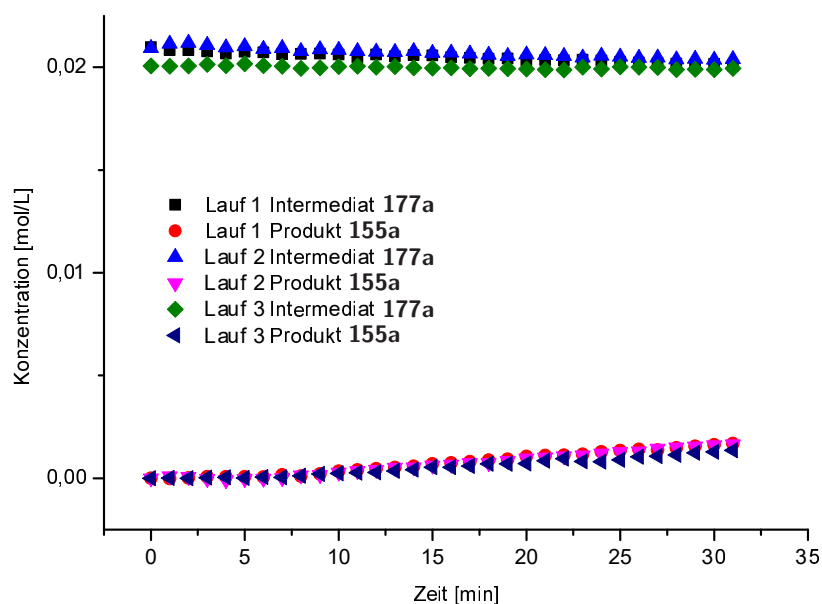


Abbildung 5.55: Konzentrationen des Intermediats **177a** und des Produkts **155a** für eine Anfangskonzentration des Intermediats **177a** von 20 mmol/L (301 K, 1900 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ Lichtintensität).

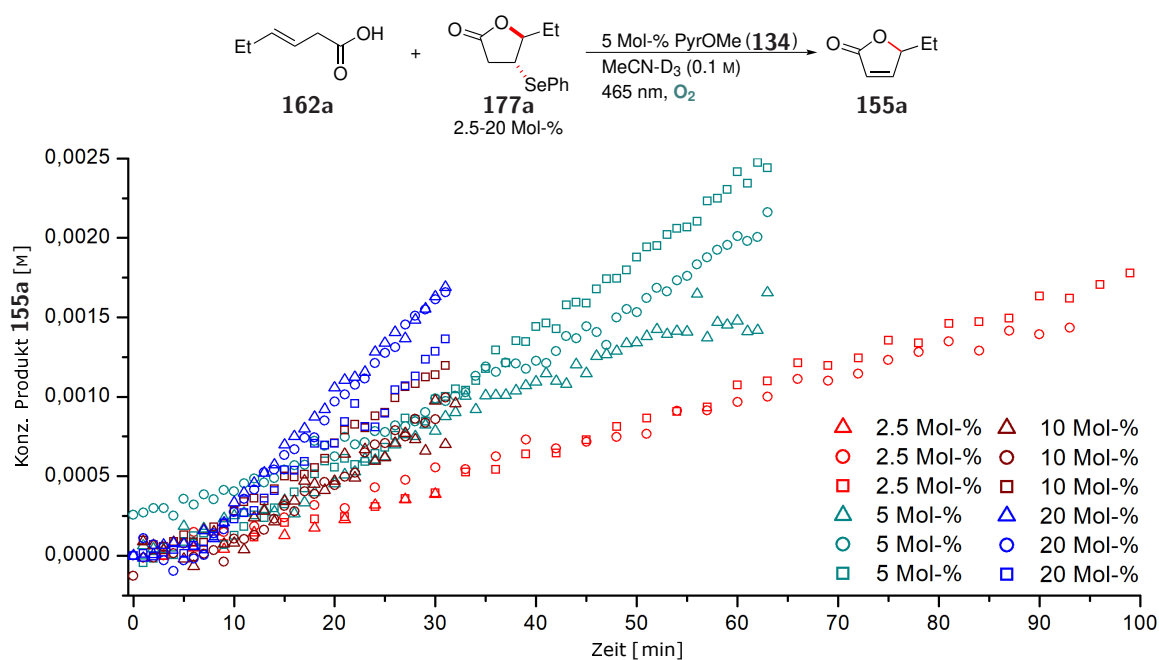


Abbildung 5.56: Kinetische Untersuchung der *initial rate* für die Bildung des Produkts **155a** bei Variation der Konzentration des Selenofunktionalisierungsintermediats **177a** im Bereich von 2,5-20 Mol-% mittels *in situ*-NMR-Spektroskopie; konstante Bestrahlungsintensität von $I_{h\nu} = 1900 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Die Produktbildungsgeschwindigkeit nahm auch bei Erhöhung der Lichtintensität und konstanter Konzentration des Intermediats **177a** zu (Abbildung 5.57). Dies legte den Schluss nahe, dass sowohl das Licht (und damit der angeregte Photokatalysator **134***) und das Intermediat **177a** am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind.

5 Experimentalteil

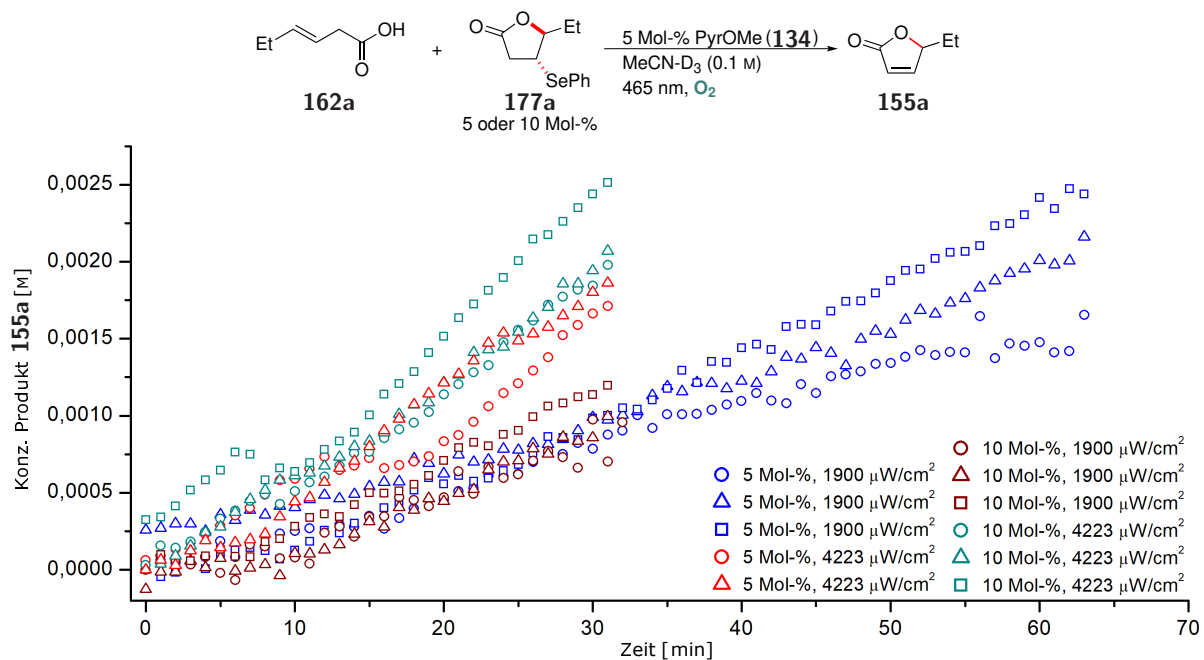


Abbildung 5.57: Kinetische Untersuchung der *initial rate* für die Bildung des Produkts **155a** bei Variation der Bestrahlungsintensität unter Verwendung von 5-10 Mol-% des Intermediats **177a** mittels *in situ*-NMR-Spektroskopie.

Doppelt logarithmische Auftrugungen der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die Anfangskonzentration des Intermediats **177a** ergaben Steigungen von 0.5 und 0.8. Dies deutet auf eine Reaktion zwischen nullter und erster Ordnung in Bezug auf die Freisetzung des Produkts **155a** aus dem Intermediat **177a** hin. Es kann davon ausgegangen werden, dass zwei oder mehr Elementarschritte an der Reaktionskaskade beteiligt sind.

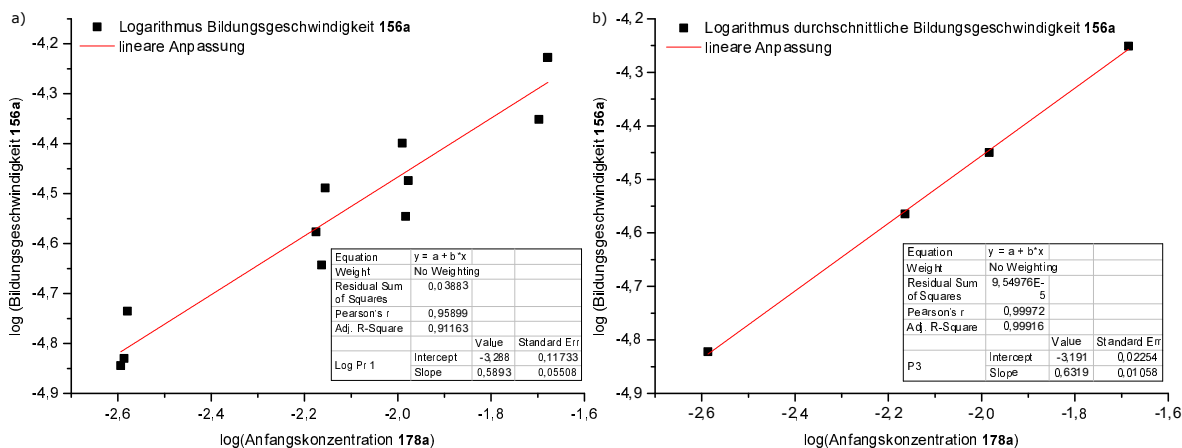


Abbildung 5.58: a) doppelt logarithmische Auftragung der Bildungsgeschwindigkeit des Produkts **155a** gegen die Anfangskonzentration des Intermediats **177a**; b) doppelt logarithmische Auftragung der durchschnittlichen Bildungsgeschwindigkeit des Produkts **155a** gegen die Anfangskonzentration des Intermediats **177a**.

Bei einer doppelt logarithmischen Auftragung der relativen Lichtintensität (1900 μW/cm² und 4322 μW/cm², relative Lichtintensitäten von 1.0 und 2.27) gegen die Produktbildungsgeschwindigkeit

5.5 Mechanistische Experimente zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

keit wurden Steigungen von 0.82 bestimmt (5 Mol-% **177a** und 10 Mol-% **177a**, Abbildung 5.59). Dies legt den Schluss nahe, dass die Aktivierung des Intermediats **177a** nahe an erster Ordnung im angeregten Photokatalysator **134*** ist. Für die Experimente mit 10 Mol-% Intermediat **177a** wurden die Produktsignale bei 5.02 und 6.06 ppm zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet. Bei den Experimenten mit 5 Mol-% Intermediat **177a** wichen die Integrale der Signale bei 5.02 und 6.06 ppm voneinander ab, aufgrund von Schwierigkeiten bei der Basislinienkorrektur. In diesen Experimenten wurden ausschließlich die Integrale des Produktsignals bei 6.06 ppm zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet.

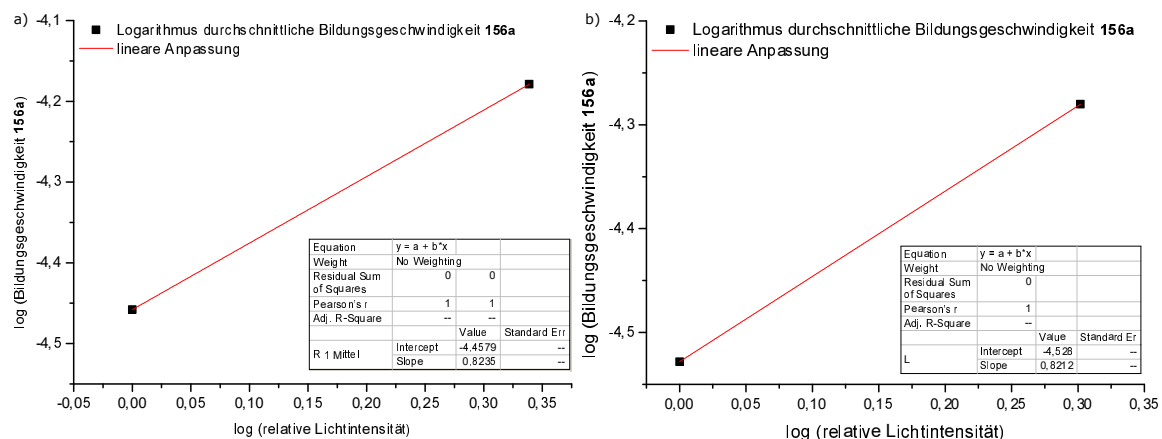


Abbildung 5.59: a) doppelt logarithmische Auftragung der durchschnittlichen Bildungsgeschwindigkeit des Produkts **155a** gegen die relative Lichtintensität (5 Mol-% **177a**); b) doppelt logarithmische Auftragung der durchschnittlichen Bildungsgeschwindigkeit des Produkts **155a** gegen die relative Lichtintensität (10 Mol-% **177a**).

5.5.9 DFT-Berechnungen

Quantenchemische Berechnungen wurden mit dem *Gaussian09.D01* Softwarepaket^[420] unter Verwendung des M06-2X/6-311+G**-Basissatzes^[346–348] durchgeführt. Alle Strukturen wurden mittels Frequenzberechnungen entweder als Grundzustand (keine imaginären Frequenzen) oder als Übergangszustand (eine imaginäre Frequenz) vollständig optimiert und charakterisiert, sofern nicht anders angegeben. Thermodynamische Daten wurden unter Anwendung des Ansatzes des harmonischen Oszillators erhalten. Angegebene Enthalpien und freie Energien sind nicht skaliert, beinhalten aber eine Korrektur der Nullpunktenergie. Stabilisierungen kationischer Spezies aufgrund von Solvatisierung wurden mittels eines polarisierten Kontinuummodells (PCM, Tabelle 5.21)^[349] unter Verwendung der Spezifikationen für MeCN implizit modelliert. Die quantenchemischen Berechnungen wurden von Frau Prof. Dr. Julia Rehbein durchgeführt.^[345]

PhSe⁺

xyz-Matrix (generiert mit gabedit; Koordinaten in Å):

Se	1.8067090000	0.0002010000	0.0000270000
C	-0.0746000000	0.0037860000	-0.0001000000
C	-0.7408270000	1.2332180000	-0.0000380000
C	-2.1315850000	1.2015340000	-0.0000010000
C	-2.8220610000	-0.0036620000	0.0000750000
C	-2.1251920000	-1.2050850000	0.0000310000
C	-0.7341280000	-1.2296650000	-0.0000750000
H	-0.2207690000	2.1831190000	-0.0001920000
H	-2.6672800000	2.1435780000	-0.0000190000
H	-3.9042610000	-0.0066210000	0.0001440000
H	-2.6555020000	-2.1502150000	0.0000550000
H	-0.2099210000	-2.1774540000	-0.0002510000

thermodynamische Daten:

Nullpunktskorrektur: 0.182664 (Hartree/Partikel)
 thermische Korrektur der Energie: 0.195730
 thermische Korrektur der Enthalpie: 0.196674
 thermischen Korrektur der freien GIBBS-Energie: 0.138770
 Summe der elektronischen und Nullpunktenergien: -5266.148419
 Summe der elektronischen und thermischen Energien: -5266.135353
 Summe der elektronischen und thermischen Enthalpien: -5266.134408
 Summe der elektronischen und thermischen freien GIBBS-Energien: -5266.192312

gesamt:

$$E(\text{thermisch}) = 122.822 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$CV = 48.033 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

5.5 Mechanistische Experimente zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

$$S = 121.869 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

PhSeBF₄

xyz-Matrix (generiert mit gabedit; Koordinaten in Å):

Se	-0.1899770000	1.4633910000	-0.3166390000
C	1.3200430000	0.3327770000	-0.1217880000
C	1.4275910000	-0.8240080000	-0.8981390000
C	2.5432850000	-1.6386360000	-0.7556430000
C	3.5482660000	-1.2928860000	0.1438550000
C	3.4437310000	-0.1359620000	0.9105070000
C	2.3264090000	0.6797330000	0.7833580000
H	0.6360030000	-1.0822230000	-1.5900590000
H	2.6292370000	-2.5421910000	-1.3466790000
H	4.4188160000	-1.9298630000	0.2482730000
H	4.2282740000	0.1282190000	1.6089680000
H	2.2260120000	1.5780560000	1.3800530000
B	-2.5763840000	-0.9952430000	0.1113060000
F	-3.3633960000	-0.1651100000	-0.5483970000
F	-1.2824950000	0.5575160000	0.8398050000
F	-1.6046160000	-1.6124570000	-0.5474710000
F	-2.9109560000	-1.4085250000	1.3155910000

(PhSe)₂

xyz-Matrix (generiert mit gabedit; Koordinaten in Å):

C	-3.3361440000	-1.2320250000	-0.9302720000
C	-2.9667500000	-2.4294120000	-0.3209240000
C	-1.9657520000	-2.4399820000	0.6433650000
C	-1.3287720000	-1.2545680000	1.0012580000
C	-1.7024750000	-0.0579780000	0.3918880000
C	-2.7075700000	-0.0447480000	-0.5751700000
Se	-0.7840670000	1.5607820000	0.8793390000
Se	0.7841000000	1.5607670000	-0.8793270000
C	1.7024700000	-0.0580180000	-0.3918880000
C	1.3286630000	-1.2546140000	-1.0011810000
C	1.9656190000	-2.4400430000	-0.6432960000
C	2.9667030000	-2.4294800000	0.3209050000
C	3.3362030000	-1.2320850000	0.9301740000
C	2.7076480000	-0.0447950000	0.5750830000
H	-4.1175220000	-1.2226810000	-1.6810900000

5 Experimentalteil

H	-3.4609210000	-3.3525860000	-0.5997820000
H	-1.6715180000	-3.3701310000	1.1151190000
H	-0.5323440000	-1.2571510000	1.7367040000
H	-2.9852320000	0.8896110000	-1.0482840000
H	0.5321730000	-1.2571890000	-1.7365610000
H	1.6713030000	-3.3701970000	-1.1149880000
H	3.4608570000	-3.3526640000	0.5997540000
H	4.1176490000	-1.2227470000	1.6809200000
H	2.9853940000	0.8895700000	1.0481370000

thermodynamische Daten:

Nullpunktskorrektur: 0.182664 (Hartree/Partikel)

thermische Korrektur der Energie: 0.195730

thermische Korrektur der Enthalpie: 0.196674

thermischen Korrektur der freien GIBBS-Energie: 0.138770

Summe der elektronischen und Nullpunktsenergien: -5266.148419

Summe der elektronischen und thermischen Energien: -5266.135353

Summe der elektronischen und thermischen Enthalpien: -5266.134408

Summe der elektronischen und thermischen freien GIBBS-Energien: -5266.192312

gesamt:

$$E(\text{thermisch}) = 122.822 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$CV = 48.033 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S = 121.869 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(PhSe)₃⁺

xyz-Matrix (generiert mit gabedit; Koordinaten in Å):

H	-1.8228930000	-1.7799130000	2.0274450000
C	-3.1945540000	-0.1908090000	2.5090780000
H	-3.0952520000	-0.3250800000	3.5793570000
C	-4.0486930000	0.7856200000	2.0010590000
C	-4.1983710000	0.9488210000	0.6264060000
H	-3.5898810000	0.2641000000	-1.3231320000
Se	0.3479210000	-0.5839310000	-1.0817240000
Se	-1.6338070000	-1.9225030000	-0.9434180000
C	-2.6228360000	-0.8276290000	0.2649970000
C	-2.4781710000	-1.0074340000	1.6424270000
H	-4.6112210000	1.4139460000	2.6814180000
H	-4.8732970000	1.7008540000	0.2363430000
C	-3.4840950000	0.1430770000	-0.2515980000

5.5 Mechanistische Experimente zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

Se	1.4071250000	-1.1277200000	0.9704730000
C	3.0227510000	-0.1638990000	0.5955990000
C	4.0804730000	-0.8261460000	-0.0301740000
C	5.2644050000	-0.1368030000	-0.2605720000
C	5.3855620000	1.1934660000	0.1318830000
C	4.3262090000	1.8450150000	0.7576690000
C	3.1358390000	1.1687610000	0.9949740000
H	3.9799280000	-1.8640410000	-0.3233420000
H	6.0933180000	-0.6406640000	-0.7422020000
H	6.3129230000	1.7238230000	-0.0474750000
H	4.4278820000	2.8777440000	1.0672180000
H	2.3090810000	1.6661780000	1.4876960000
C	-0.3839870000	1.1734680000	-0.7841930000
C	-0.6132510000	1.6733660000	0.4920620000
C	-1.1949950000	2.9302110000	0.6114420000
C	-1.5414410000	3.6551280000	-0.5256970000
C	-1.3058470000	3.1342390000	-1.7947720000
C	-0.7187710000	1.8814930000	-1.9359450000
H	-0.3570720000	1.0968000000	1.3727920000
H	-1.3829700000	3.3383120000	1.5971580000
H	-1.9938560000	4.6340810000	-0.4221430000
H	-1.5698300000	3.7031480000	-2.6776620000
H	-0.5303630000	1.4722980000	-2.9225620000

thermodynamische Daten:

Nullpunktskorrektur: 0.276136 (Hartree/Partikel)

thermische Korrektur der Energie: 0.296468

thermische Korrektur der Enthalpie: 0.297412

thermischen Korrektur der freien GIBBS-Energie: 0.222506

Summe der elektronischen und Nullpunktsenergien: -7898.972395

Summe der elektronischen und thermischen Energien: -7898.952063

Summe der elektronischen und thermischen Enthalpien: -7898.951119

Summe der elektronischen und thermischen freien GIBBS-Energien: -7899.026025

gesamt:

$$E(\text{thermisch}) = 186.036 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$CV = 74.667 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S = 157.653 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(PhSe)₃BF₄

xyz-Matrix (generiert mit gabedit; Koordinaten in Å):

H	0.4526970000	2.5421970000	1.2501170000
C	-0.2949670000	3.5614660000	-0.4807370000
H	0.6346460000	4.0982240000	-0.6309350000
C	-1.3622040000	3.7076100000	-1.3611660000
C	-2.5370380000	2.9764850000	-1.1849300000
H	-3.5430800000	1.4832250000	0.0025680000
Se	-0.8840990000	-1.2530240000	0.8864190000
Se	-1.6730660000	0.6296650000	2.1435900000
C	-1.5698620000	1.9329750000	0.7473060000
C	-0.4003370000	2.6830190000	0.5947530000
H	-1.2750090000	4.3909030000	-2.1978110000
H	-3.3650230000	3.0982700000	-1.8731640000
C	-2.6457780000	2.0760600000	-0.1334540000
Se	0.9293710000	-0.1916040000	-0.2725150000
C	2.0885970000	-1.7254470000	-0.1977350000
C	3.3447550000	-1.5390850000	0.3731070000
C	4.2258160000	-2.6144910000	0.4141010000
C	3.8485650000	-3.8561560000	-0.0890000000
C	2.5926480000	-4.0255560000	-0.6638040000
C	1.7103530000	-2.9532080000	-0.7360660000
H	3.6371330000	-0.5655810000	0.7493900000
H	5.2090930000	-2.4760080000	0.8467710000
H	4.5379230000	-4.6908020000	-0.0442660000
H	2.3048810000	-4.9856740000	-1.0752550000
H	0.7483060000	-3.0693530000	-1.2233870000
C	-2.3229850000	-1.3793500000	-0.4101280000
C	-2.2567350000	-0.7606300000	-1.6524690000
C	-3.3448390000	-0.8747550000	-2.5139730000
C	-4.4714360000	-1.5942160000	-2.1341020000
C	-4.5224470000	-2.2084510000	-0.8848280000
C	-3.4460860000	-2.1035390000	-0.0140890000
H	-1.3799930000	-0.1987900000	-1.9492490000
H	-3.3039580000	-0.3955520000	-3.4848070000
H	-5.3117270000	-1.6807650000	-2.8122030000
H	-5.3980550000	-2.7727090000	-0.5884950000
H	-3.4848950000	-2.5752010000	0.9616320000
B	3.2756920000	2.1812480000	-0.4736270000
F	3.0668160000	3.2361700000	-1.3433060000
F	2.7428290000	0.9685180000	-1.1029800000

5.5 Mechanistische Experimente zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

F	2.5501120000	2.3766010000	0.7204250000
F	4.6055140000	1.9502390000	-0.2023940000

BF_4^-

xyz-Matrix (generiert mit gabedit; Koordinaten in Å):

B	-0.0000030000	0.0001340000	-0.0001180000
F	-0.0304760000	1.3954430000	0.1940420000
F	0.0054100000	-0.6482860000	1.2509800000
F	1.1631530000	-0.3495410000	-0.7149790000
F	-1.1380860000	-0.3976900000	-0.7299770000

thermodynamische Daten:

Nullpunktskorrektur: 0.014220 (Hartree/Partikel)

thermische Korrektur der Energie: 0.018605

thermische Korrektur der Enthalpie: 0.019549

thermischen Korrektur der freien GIBBS-Energie: -0.013406

Summe der elektronischen und Nullpunktsenergien: -424.529663

Summe der elektronischen und thermischen Energien: -424.525278

Summe der elektronischen und thermischen Enthalpien: -424.524334

Summe der elektronischen und thermischen freien GIBBS-Energien: -424.557289

gesamt:

$$E(\text{thermisch}) = 11.675 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$CV = 14.404 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S = 69.359 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(E)-Pent-3-ensäure

xyz-Matrix (generiert mit gabedit; Koordinaten in Å):

C	-1.9109870000	0.4323370000	-0.0214130000
C	-0.8260830000	-0.1869620000	0.4313150000
H	-1.8910230000	1.5163020000	-0.1230510000
C	-3.1834810000	-0.2561060000	-0.4111700000
H	-3.1025270000	-1.3364510000	-0.2817760000
H	-4.0218420000	0.1018650000	0.1924210000
H	-3.4303550000	-0.0510270000	-1.4563570000
H	-0.8195730000	-1.2694440000	0.5333290000
C	0.4420510000	0.5270300000	0.8164340000
H	0.3361950000	1.6067180000	0.7199650000

5 Experimentalteil

H	0.7041230000	0.2896010000	1.8534670000
C	1.6103370000	0.1052850000	-0.0422270000
O	2.2996690000	0.8336260000	-0.6986650000
O	1.8096490000	-1.2282420000	0.0099080000
H	2.5594380000	-1.4301420000	-0.5655830000

thermodynamische Daten:

Nullpunktskorrektur: 0.124670 (Hartree/Partikel)

thermische Korrektur der Energie: 0.132625

thermische Korrektur der Enthalpie: 0.133570

thermischen Korrektur der freien GIBBS-Energie: 0.091216

Summe der elektronischen und Nullpunktsenergien: -345.623379

Summe der elektronischen und thermischen Energien: -345.615423

Summe der elektronischen und thermischen Enthalpien: -345.614479

Summe der elektronischen und thermischen freien GIBBS-Energien: -345.656832

gesamt:

$$E(\text{thermisch}) = 83.224 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$CV = 27.133 \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S = 89.140 \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

anti-Pent-3-ensäureseleniraniumion

xyz-Matrix (generiert mit gabedit; Koordinaten in Å):

H	-1.5879630000	0.8897190000	1.9815940000
C	-3.0063640000	-0.6755430000	1.5735060000
H	-3.3636770000	-0.7167030000	2.5949040000
C	-3.5563490000	-1.5093320000	0.6041020000
C	-3.1126680000	-1.4501200000	-0.7138700000
H	-1.7634500000	-0.5038900000	-2.0988200000
C	1.2957270000	1.0682600000	0.6857660000
C	1.4487450000	0.3837950000	-0.5841340000
H	0.8562090000	0.4790940000	1.4869070000
C	2.1765290000	2.2129970000	1.0825730000
H	2.4685610000	2.8212280000	0.2252500000
H	1.7033670000	2.8437760000	1.8333340000
Se	-0.2275100000	1.5392150000	-0.6168070000
C	-1.5593240000	0.2595500000	-0.0864830000
C	-2.0024340000	0.2242370000	1.2331660000
H	-4.3414060000	-2.2042210000	0.8760390000
H	-3.5488850000	-2.0950950000	-1.4664610000

5.5 Mechanistische Experimente zur dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

C	-2.1084310000	-0.5582280000	-1.0724520000
H	3.0808930000	1.7694990000	1.5118260000
H	2.1422070000	0.8415970000	-1.2859380000
C	1.3056020000	-1.1090380000	-0.6745470000
H	0.4049890000	-1.4667420000	-0.1656620000
H	1.2695530000	-1.4620710000	-1.7053860000
C	2.5002280000	-1.7211320000	0.0472950000
O	3.1930950000	-1.1130950000	0.8151360000
O	2.6478800000	-3.0015150000	-0.2665640000
H	3.3995680000	-3.3652810000	0.2257340000

thermodynamische Daten:

Nullpunktskorrektur: 0.218827 (Hartree/Partikel)

thermische Korrektur der Energie: 0.233010

thermische Korrektur der Enthalpie: 0.233954

thermischen Korrektur der freien GIBBS-Energie: 0.175749

Summe der elektronischen und Nullpunktsenergien: -2978.444029

Summe der elektronischen und thermischen Energien: -2978.429847

Summe der elektronischen und thermischen Enthalpien: -2978.428903

Summe der elektronischen und thermischen freien GIBBS-Energien: -2978.487107

gesamt:

$$E(\text{thermisch}) = 146.216 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$CV = 52.407 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S = 122.502 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Tabelle 5.21: Solvatisierungsenergien.

Eintrag	Verbindung	E_{SCF} (Gasphase) [a.u.]	E_{SCF} (PCM, MeCN) [a.u.]	E_{solv} [kcal/mol]
1	(PhSe) ₂	-5266.331083	-5266.337102	-3.9
2	PhSe ⁺	-2632.73654	-2632.858731	-76.7
3	(PhSe) ₃ ⁺	-7899.248531	-7899.30719	-36.8
4	(PhSe) ₂ + SePh ⁺ → (PhSe) ₃ ⁺	-113.5 kcal/mol	-69.9 kcal/mol	+43.6

Tabelle 5.22: Einfluss des Gegenions.

Eintrag	Verbindung	E_{SCF} (Gasphase)	$\Delta_R E_{SCF}$ [kcal/mol] ^a	$\Delta_R E_{SCF}$ [kcal/mol] ^b
1	(PhSe) ₃ BF ₄	-8323.901022	-72.8	-18.1
2	PhSeBF ₄	-3057.541039	-163.5	—
3	PhSe ⁺	-2632.736540	—	—
4	(PhSe) ₂	-5266.331083	—	—
5	BF ₄ ⁻	-424.543883	—	—

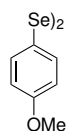
^aBildung des BF₄-Salzes aus dem freien Kation (PhSe⁺; (PhSe)₃⁺) und BF₄⁻; ^bBildung von (PhSe)₃BF₄ aus PhSeBF₄ und (PhSe)₂.

5.6 Elektrochemische Experimente

5.6.1 Synthese der Diselenide 100

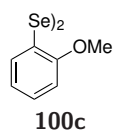
Allgemeine Vorschrift I:^[169] Zu einer Lsg. des Arylbromids (1.00 Äq.) in trockenem THF (100 mL) unter einer Argonatmosphäre wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ über 30 min. *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Pentan, 2.10 Äq.) gegeben. Die resultierende Lsg. wird 15 min. bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 45 min. bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Selenpulver (1.10 Äq.) wird zugegeben, die resultierende Mischung wird 15 min. bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 45 min. bei Raumtemperatur gerührt. 1 M HCl (20 mL) und H_2O (100 mL) werden zugegeben. Die Mischung wird mit Et_2O ($3 \times 100\text{ mL}$) extrahiert, die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird in EtOH (50 mL) gelöst. Festes NaOH (2 Pellets) wird zugegeben und die Mischung wird 2 h an Luft gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Verbindung 100b



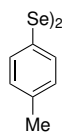
Allgemeine Vorschrift I: 4-Bromanisol (2.53 mL, 3.78 g, 20.2 mmol, 1.00 Äq.), *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Pentan, 25.0 mL, 2.72 g, 42.4 mmol, 2.10 Äq.), Selenpulver (1.75 g, 22.2 mmol, 1.10 Äq.); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 10:1; Ausbeute: 1.80 g, 4.84 mmol, 48%, gelber Feststoff.
100b DC: $R_f = 0.39$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** $50\text{--}52\text{ }^{\circ}\text{C}$; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3015, 2964, 2938, 2839, 2029, 1579, 1568, 1485, 1454, 1440, 1284, 1236, 1171, 1099, 1017, 1002, 817, 807, 787, 594, 512, 502\text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.79 (s, 6 H), 6.79 (dd, $J = 8.9, 5.2\text{ Hz}$, 2 H), 7.49 (dd, $J = 8.9, 5.2\text{ Hz}$, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 55.3, 114.7, 121.9, 135.4, 160.0; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 504.3; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NaO}_2\text{Se}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 396.9194; ber.: 396.9219.

Verbindung 100c



Allgemeine Vorschrift I: 2-Bromanisol (2.52 mL, 3.78 g, 20.2 mmol, 1.00 Äq.), *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Pentan, 25.0 mL, 2.72 g, 42.4 mmol, 2.10 Äq.), Selenpulver (1.75 g, 22.2 mmol, 1.10 Äq.); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 10:1; Ausbeute: 3.46 g, 9.30 mmol, 92%, gelber Feststoff.
100c DC: $R_f = 0.41$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3000, 2936, 2834, 1571, 1464, 1429, 1266, 1233, 1180, 1158, 1121, 1050, 1015, 785, 746, 710, 652, 568\text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.89 (s, 6 H), 6.80 (dd, $J = 8.1, 1.2\text{ Hz}$, 2 H), 6.86 (ddd, $J = 7.4, 1.2\text{ Hz}$, 2 H), 7.19 (ddd, $J = 8.1, 7.4, 1.6\text{ Hz}$, 2 H), 7.55 (dd, $J = 7.7, 1.6\text{ Hz}$, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 55.9, 110.1, 118.7, 121.9, 128.1, 130.6, 156.8; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 332.6; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NaO}_2\text{Se}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 396.9228; ber.: 396.9219.

Verbindung 100d

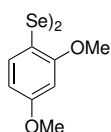


100d

Allgemeine Vorschrift I: 4-Bromtoluol (2.49 mL, 3.46 g, 20.2 mmol, 1.00 Äq.), *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Pentan, 25.0 mL, 2.72 g, 42.4 mmol, 2.10 Äq.), Selenpulver (1.75 g, 22.2 mmol, 1.10 Äq.); Elution mit *n*-Pentan; Ausbeute: 1.17 g, 3.44 mmol, 34%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.36$ (*n*-Pentan); **Smp.:** 38-40 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2913, 1485, 1393, 1300, 1205, 1177, 1037, 1012, 796, 480 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.35 (s, 6 H), 7.08 (dd, $J = 8.1, 4.0 \text{ Hz}$, 4 H), 7.50 (dd, $J = 8.1, 4.0 \text{ Hz}$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.1, 127.6, 129.9, 132.3, 137.9; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 474.2; **HR-MS** (EI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Se}_2]^+$ ($[\text{M}]^+$): gem.: 341.9430; ber.: 341.9429.

Verbindung 100e

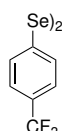


100e

Allgemeine Vorschrift I: 1-Brom-2,4-dimethoxybenzol (2.91 mL, 4.39 g, 20.2 mmol, 1.00 Äq.), *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Pentan, 25.0 mL, 2.72 g, 42.4 mmol, 2.10 Äq.), Selenpulver (1.75 g, 22.2 mmol, 1.10 Äq.); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 3:1; Ausbeute: 1.56 g, 3.61 mmol, 36%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.19$ (*n*-Pentan/EtOAc, 3:1); **Smp.:** 123-125 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3089, 3003, 2961, 2834, 1590, 1478, 1458, 1433, 1405, 1303, 1274, 1240, 1203, 1155, 1055, 1027, 906, 815, 784, 622, 598 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.67 (s, 6 H), 3.70 (s, 6 H), 6.27-6.34 (m, 4 H), 7.40 (dd, $J = 8.0, 0.7 \text{ Hz}$, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 55.4, 55.8, 98.6, 105.6, 110.1, 133.8, 158.5, 161.2; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 368.5; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NaO}_4\text{Se}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 456.9416; ber.: 456.9431.

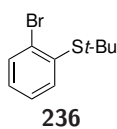
Verbindung 100f



100f

Allgemeine Vorschrift I: 4-Brombenzotrifluorid (2.83 mL, 4.55 g, 20.2 mmol, 1.00 Äq.), *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Pentan, 25.0 mL, 2.72 g, 42.4 mmol, 2.10 Äq.), Selenpulver (1.75 g, 22.2 mmol, 1.10 Äq.); Elution mit *n*-Pentan; Ausbeute: 1.98 g, 4.41 mmol, 44%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.32$ (*n*-Pentan); **Smp.:** 58 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 1597, 1494, 1397, 1320, 1161, 1101, 1067, 1008, 947, 819, 771, 718, 683, 586 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.47-7.53 (m, 4 H), 7.66-7.72 (m, 4 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 123.8, (q, $J = 272.2 \text{ Hz}$), 126.1 (q, $J = 3.7 \text{ Hz}$), 130.0 (q, $J = 32.8 \text{ Hz}$), 130.7, 134.8 (q, $J = 1.7 \text{ Hz}$); **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 453.1; **HR-MS** (EI): $[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_6\text{Se}_2]^+$ ($[\text{M}]^+$): gem.: 449.8847; ber.: 449.8863.

Verbindung 236^[421]

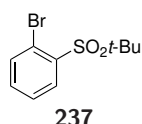
236

Zu einer Lsg. von 2-Bromthiophenol (9.00 g, 47.6 mmol, 1.00 Äq.) in *tert*-Butylchlorid (40 mL) wird AlCl_3 (31.7 mg, 2.40 mmol, 0.05 Äq.) in kleinen Portionen gegeben und die Mischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. H_2O (100 mL) wird zugegeben und die Mischung wird mit Et_2O ($3 \times 50 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen

werden mit ges. wässr. NaHCO_3 -Lsg. (50 mL) und ges. wässr. NaCl -Lsg. (50 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Feststoff wird abfiltriert, das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan) gereinigt. Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (9.76 g, 39.8 mmol, 84%) erhalten.

DC: $R_f = 0.22$ (*n*-Pentan; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.37 (s, 9 H), 7.17-7.33 (m, 2 H), 7.69 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.70 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H).

Verbindung 237^[422]

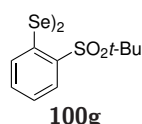


Zu einer Lsg. von (2-Bromphenyl)(*tert*-butyl)sulfan (**236**) (9.50 g, 38.8 mmol, 1.00 Äq.) in DCM (100 mL) wird *m*CPBA (16.7 g, 96.9 mmol, 2.50 Äq.) gegeben und die Mischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lsg. wird mit ges. wässr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. (100 mL) und ges. wässr. NaHCO_3 -Lsg. (100 mL) gewaschen.

Die wässr. Phase wird mit DCM (2 × 50 mL) reextrahiert und die vereinigten org. Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Der Feststoff wird abfiltriert, das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/*EtOAc*, 3:1) gereinigt. Die Zielverbindung wird als weißer Feststoff (5.23 g, 18.9 mmol, 40%) erhalten.

DC: $R_f = 0.21$ (*n*-Pentan/*EtOAc*, 3:1); **Smp.:** 85-87 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3086, 2985, 1572, 1474, 1445, 1423, 1297, 1136, 1122, 1094, 1023, 776, 737, 708, 654, 630, 570, 520, 479 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.39 (s, 9 H), 7.42 (td, $J = 7.5, 2.0$ Hz, 1 H), 7.48 (td, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1 H), 7.76 (dd, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1 H), 8.05 (dd, $J = 7.6, 2.1$ Hz, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 24.0, 62.5, 122.9, 127.5, 134.4, 134.9, 135.1, 136.3; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrNaO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 298.9714; ber.: 298.9712.

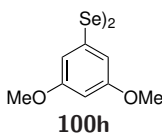
Verbindung 100g



Allgemeine Vorschrift I: 1-Brom-2-(*tert*-butylsulfonyl)benzol (5.00 g, 18.0 mmol, 1.00 Äq.), *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Pentan, 22.3 mL, 2.43 g, 37.9 mmol, 2.10 Äq.), Selenpulver (1.57 g, 19.8 mmol, 1.10 Äq.); Elution mit *n*-Pentan/*EtOAc*, 1:3; Ausbeute: 3.14 g, 5.67 mmol, 63%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.63$ (*n*-Pentan/*EtOAc*, 1:3); **Smp.:** 200-204 °C (decomposition); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2985, 1571, 1476, 1436, 1421, 1395, 1363, 1285, 1138, 1111, 1082, 1019, 765, 735, 706, 648, 632, 568, 519, 474 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.43 (s, 9 H), 7.32-7.43 (m, 2 H), 7.79 (m, 1 H), 7.83 (m, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 23.8, 62.6, 126.7, 131.5, 132.8, 133.6, 133.8, 134.2; $^{77}\text{Se-NMR}$ (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 476.2; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Se}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{NH}_4]^+$): gem.: 571.9882; ber.: 571.9942.

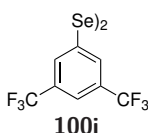
Verbindung 100h



Allgemeine Vorschrift I: 1-Brom-3,5-dimethoxybenzol (4.39 g, 20.2 mmol, 1.00 Äq.), *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Pentan, 25.0 mL, 2.72 g, 42.4 mmol, 2.10 Äq.), Selenpulver (1.75 g, 22.2 mmol, 1.10 Äq.); Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 10:1; Ausbeute: 3.22 g, 7.45 mmol, 74%, gelber Feststoff.

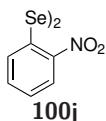
DC: $R_f = 0.12$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 75-77 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3066, 2997, 2932, 2827, 1570, 1447, 1413, 1328, 1269, 1247, 1203, 1151, 1101, 1058, 1034, 986, 920, 842, 807, 768, 676, 604, 537 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.73 (s, 12 H), 6.31 (t, $J = 2.2$ Hz, 2 H), 6.77 (d, $J = 2.2$ Hz, 4 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 55.4, 100.4, 109.4, 132.3, 160.8; **⁷⁷Se-NMR** (76 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 471.3; **HR-MS** (ESI): [C₁₆H₁₉O₄Se₂]⁺ ([M + H]⁺): gem.: 434.9602; ber.: 434.9611.

Verbindung 100i



Allgemeine Vorschrift I: 1,3-Bis(trifluormethyl)-5-brombenzol (5.92 g, 20.2 mmol, 1.00 Äq.), *t*-BuLi (1.7 M in *n*-Pentan, 25.0 mL, 2.72 g, 42.4 mmol, 2.10 Äq.), Selenpulver (1.75 g, 22.2 mmol, 1.10 Äq.); Elution mit *n*-Pentan; Ausbeute: 1.56 g, 2.67 mmol, 27%, gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.24$ (*n*-Pentan); **Smp.:** 165 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 1581, 1424, 1332, 1284, 1172, 1109, 1062, 812, 735, 672, 571, 495 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.60 (t, $J = 7.9$ Hz, 2 H), 7.88 (d, $J = 7.9$ Hz, 4 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 122.9 (q, $J = 275.0$ Hz), 130.1 (q, $J = 5.9$ Hz), 130.3, 137.1 (q, $J = 29.6$ Hz); **⁷⁷Se-NMR** (76 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 504.3; **HR-MS** (EI): ein hochaufgelöstes Massenspektrum der Verbindung konnte nicht erhalten werden, weshalb die Zielverbindung anhand ihres Isotopenmusters im EI-Massenspektrum identifiziert wurde.

Verbindung 100j^[423]

Zu BF₃·Et₂O (7 mL) wird bei -15 °C unter einer Argonatmosphäre eine Lsg. von 2-Nitroanilin (5.00 g, 36.2 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (50 mL) gegeben und die resultierende Mischung wird 15 min. gerührt. Eine Lsg. von *t*-BuONO (5.60 mL, 4.85 g, 47.1 mmol, 1.30 Äq.) in trockenem DCM (20 mL) wird zugetropft. Die Mischung wird 30 min. bei -15 °C und 30 min. bei 0 °C gerührt. Kaltes *n*-Pentan (50 mL, 0 °C) wird zugegeben, der Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Et₂O (200 mL, 0 °C) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Die Zielverbindung wird als weißer Feststoff (8.55 g, 36.1 mmol, >99%) erhalten und ohne weitere Aufarbeitung für den nächsten Schritt verwendet.

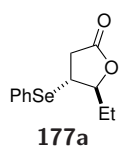
Das Diazoniumsalz (8.55 g, 36.1 mmol, 1.00 Äq.) wird in H₂O (150 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lsg. wird eine Lsg. von KSeCN (5.72 g, 39.7 mmol, 1.10 Äq.) in H₂O (40 mL) getropft und die resultierende Mischung wird 30 min. bei 0 °C gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit H₂O (100 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Die Zielverbindung wird als brauner Feststoff (8.20 g, 36.1 mmol, >99%) erhalten und ohne weitere Aufarbeitung für den nächsten Schritt verwendet.

Das Selenocyanat (8.20 g, 36.1 mmol, 1.00 Äq.) wird in abs. EtOH (150 mL) gelöst, Natrium (913 mg, 39.7 mmol, 1.10 Äq.) wird in kleinen Portionen über 10 min. zugegeben und die resultierende Mischung wird 2 h an Luft gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit EtOH (200 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Die Zielverbindung wird als gelber Feststoff (4.16 g, 10.3 mmol, 57%) erhalten.

Smp.: 203-206 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 1585, 1564, 1496, 1447, 1323, 1301, 1251, 1098, 1029, 852, 780, 724, 695, 672, 644, 476 cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.41 (ddd, J = 8.1, 7.2, 1.4 Hz, 2 H), 7.49 (ddd, J = 8.1, 7.2, 1.5 Hz, 2 H), 7.89 (dd, J = 8.0, 1.1 Hz, 2 H), 8.34 (dd, J = 8.3, 1.4 Hz, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 126.4, 127.6, 128.7, 131.6, 134.7, 146.6; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 486.0; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{Se}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 426.8702; ber.: 426.8709.

5.6.2 Synthese der Selenofunktionalisierungsintermediate **177** und **197** und der Substrate für die anodische Selen- π -Säure-Katalyse

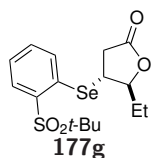
Verbindung **177a**



Zu einer Lsg. von (*E*)-Hex-3-ensäure (**162a**) (1.14 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) und NEt_3 (1.39 mL, 1.01 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (50 mL) unter einer Argonatmosphäre wird PhSeBr (2.60 g, 11.0 mmol, 1.10 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Die Lsg. wird mit 1 M HCl (2×50 mL), ges. wässr. NaHCO_3 -Lsg. (50 mL) und ges. wässr. NaCl -Lsg. (50 mL) gewaschen. Die vereinigten org. Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (DCM). Die Zielverbindung wird als gelbes Öl (2.27 g, 8.43 mmol, 84%) erhalten.

DC: R_f = 0.50 (DCM); **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 2968, 1771, 1578, 1476, 1437, 1211, 1167, 1079, 1021, 998, 960, 933, 885, 737, 691, 670, 468 cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.97 (t, J = 7.4 Hz, 3 H), 1.62 (m, 1 H), 1.80 (dq, J = 14.3, 7.5, 4.2 Hz, 1 H), 2.56 (dd, J = 18.1, 8.7 Hz, 1 H), 2.91 (dd, J = 18.1, 8.5 Hz, 1 H), 3.49 (td, J = 8.6, 7.1 Hz, 1 H), 4.31 (m, 1 H), 7.26-7.43 (m, 3 H), 7.49-7.61 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.7, 26.8, 36.4, 38.5, 87.1, 126.1, 129.0, 129.5, 136.0, 174.6; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 375.4; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NaO}_2\text{Se}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 293.0056; ber.: 293.0052.

Verbindung **177g**



Zu einer Lsg. des Diselenids **100g** (1.10 g, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in CCl_4 (8 mL) wird bei 0 °C eine Lsg. von Brom (320 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in CCl_4 (2 mL) gegeben und die Mischung wird 30 min. gerührt. Die Lsg. des resultierenden Selenylbromids wird zu einer Lsg. von (*E*)-Hex-3-ensäure (**162a**) (474 μL , 457 mg, 4.00 mmol, 2.00 Äq.) und NEt_3 (533 μL , 405 mg, 4.00 mmol, 2.00 Äq.) in DCM (25 mL) gegeben und die resultierende Mischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. DCM (25 mL) wird zugegeben und die Lsg. wird mit 1 M HCl (2×50 mL), ges. wässr. NaHCO_3 -Lsg.

5 Experimentalteil

(50 mL) und ges. wässr. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit DCM (50 mL) reextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (DCM). Die Zielverbindung wird als farbloses Öl (200 mg, 514 μmol, 26%) erhalten.

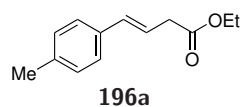
DC: $R_f = 0.28$ (DCM); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2971, 1773, 1445, 1291, 1254, 1213, 1169, 1139, 1113, 1088, 1028, 968, 754, 734, 709, 652, 632, 568, 519, 478 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.04 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H), 1.38 (s, 9 H), 1.67-1.89 (m, 2 H), 2.65 (dd, $J = 18.2, 6.9 \text{ Hz}$, 1 H), 3.21 (dd, $J = 18.2, 8.4 \text{ Hz}$, 1 H), 3.82 (ddd, $J = 8.4, 6.9, 5.9 \text{ Hz}$, 1 H), 4.37 (ddd, $J = 7.9, 6.0, 4.5 \text{ Hz}$, 1 H), 7.36-7.45 (m, 2 H), 7.50 (ddd, $J = 8.0, 7.1, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 7.92 (dd, $J = 8.0, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.8, 23.8, 27.8, 36.9, 37.4, 62.4, 85.6, 126.5, 131.1, 133.8, 134.4, 134.6, 135.2, 174.4; **⁷⁷Se-NMR** (76 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 439.6; **HR-MS** (ESI): [C₁₆H₂₂NaO₄Se]⁺ ([M + Na]⁺): gem.: 413.0299; ber.: 413.0296.

Allgemeine Vorschrift J: Zu einer Lsg. des entsprechenden Aldehyds (5.00 mmol, 1.00 Äq.) und (2-Carboxyethyl)-triphenylphosphoniumbromid (6.00 mmol, 1.20 Äq.) in trockenem THF (20 mL) untern einer Argonatmosphäre wird bei -78 °C KO^t-Bu (1 M in THF, 12.5 mL, 1.40 g, 12.5 mmol, 2.50 Äq.) über 2 h getropft. Die resultierende Mischung wird über 16 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird in DCM (50 mL) gelöst. Die Lsg. wird mit H₂O (50 mL) gewaschen, die wässr. Phase wird mit angesäuert (pH = 1, 1 M HCl) und mit DCM (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt und direkt für den nächsten Reaktionsschritt verwendet.

Die ungesättigte Carbonsäure wird in abs. EtOH (20 mL) gelöst, es wird *p*-TsOH·H₂O (47.6 mg, 250 μmol, 0.05 Äq.) zugegeben und die Mischung wird 16 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird in Et₂O (50 mL) gelöst. Die Lsg. wird mit ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. (2 × 50 mL) und ges. wässr. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen und die vereinigten wässr. Phasen werden mit Et₂O (50 mL) reextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Allgemeine Vorschrift K: Zu einer Lsg. von PhSeBr (472 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) in einem Acetatpuffer (5 mL AcOH, 0.5 mL Ac₂O, 0.7 g KOAc) wird das entsprechende Alken **196** (2.00 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. DCM (50 mL) wird zugegeben und die Mischung wird mit ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. (2 × 50 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wird mit DCM (50 mL) reextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

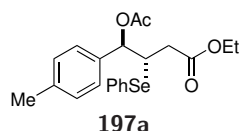
Verbindung 196a



Allgemeine Vorschrift J: erster Schritt: 4-Methylbenzaldehyd (601 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 3:1; zweiter Schritt: Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 25:1; Ausbeute: 758 mg, 3.71 mmol, 74% über zwei Stufen, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.49$ (*n*-Pentan/EtOAc, 25:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2980, 1731, 1513, 1368, 1292, 1245, 1152, 1027, 966, 942, 832, 785, 503 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.27 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3 H), 2.32 (s, 3 H), 3.21 (dd, $J = 7.1, 1.5 \text{ Hz}$, 2 H), 4.16 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2 H), 6.24 (dt, $J = 15.8, 7.1 \text{ Hz}$, 1 H), 6.45 (dt, $J = 15.8, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 7.07-7.13 (m, 2 H), 7.23-7.28 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.2, 21.1, 38.5, 60.7, 120.8, 126.1, 129.2, 133.2, 134.1, 137.2, 171.6; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 205.1226; ber.: 205.1223.

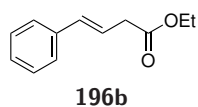
Verbindung 197a



Allgemeine Vorschrift K: Alken **196a** (408 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 10:1; Ausbeute: 630 mg, 1.50 mmol, 75%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.23$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2981, 1732, 1370, 1224, 1181, 1019, 947, 812, 739, 692, 541 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.23 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3 H), 1.99 (s, 3 H), 2.30 (s, 3 H), 2.64 (dd, $J = 16.2, 9.2 \text{ Hz}$, 1 H), 2.80 (dd, $J = 16.2, 5.2 \text{ Hz}$, 1 H), 3.83 (ddd, $J = 9.2, 6.5, 5.2 \text{ Hz}$, 1 H), 4.00-4.22 (m, 2 H), 5.93 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 1 H), 7.04-7.10 (m, 2 H), 7.11-7.16 (m, 2 H), 7.18-7.30 (m, 3 H), 7.43-7.51 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.1, 20.9, 21.1, 36.8, 45.2, 60.8, 77.4, 126.9, 128.0, 128.4, 128.9, 128.9, 135.0, 135.4, 138.0, 169.6, 171.2; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 370.4; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NaO}_4\text{Se}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 443.0732; ber.: 443.0733.

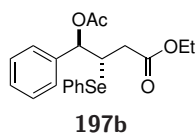
Verbindung 196b



Allgemeine Vorschrift J: erster Schritt: Benzaldehyd (531 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 3:1; zweiter Schritt: Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 25:1; Ausbeute: 763 mg, 4.01 mmol, 80% über zwei Stufen, farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.21$ (*n*-Pentan/EtOAc, 25:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2982, 1730, 1448, 1369, 1294, 1248, 1152, 1096, 1026, 964, 742, 691, 502 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.27 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3 H), 3.23 (dd, $J = 7.0, 1.4 \text{ Hz}$, 2 H), 4.16 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2 H), 6.29 (dt, $J = 15.9, 7.0 \text{ Hz}$, 1 H), 6.48 (dt, $J = 15.9, 1.4 \text{ Hz}$, 1 H), 7.18-7.39 (m, 5 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.2, 38.4, 60.7, 121.8, 126.2, 127.5, 128.5, 133.3, 136.8, 171.5; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NaO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 213.0895; ber.: 213.0886.

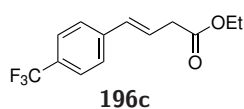
Verbindung 197b



Allgemeine Vorschrift K: Alken **196b** (380 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 10:1; Ausbeute: 709 mg, 1.75 mmol, 87%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.14$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2981, 1731, 1476, 1437, 1370, 1222, 1096, 1021, 949, 739, 692, 670, 601, 544, 473 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.23 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3 H), 2.01 (s, 3 H), 2.65 (dd, $J = 16.3, 9.2 \text{ Hz}$, 1 H), 2.80 (dd, $J = 16.3, 5.2 \text{ Hz}$, 1 H), 3.83 (ddd, $J = 9.2, 6.3, 5.2 \text{ Hz}$, 1 H), 4.03-4.16 (m, 2 H), 5.97 (d, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 1 H), 7.19-7.31 (m, 8 H), 7.43-7.50 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.1, 20.9, 36.7, 45.2, 60.8, 77.4, 126.9, 128.1, 128.2, 128.3, 128.4, 129.0, 135.4, 137.9, 169.6, 171.2; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 371.5; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NaO}_4\text{Se}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 429.0585; ber.: 429.0577.

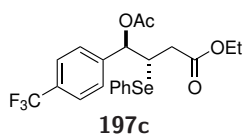
Verbindung 196c



Allgemeine Vorschrift J: erster Schritt: 4-Trifluormethylbenzaldehyd (871 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 3:1; zweiter Schritt: Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 25:1; Ausbeute: 883 mg, 3.42 mmol, 68% über zwei Stufen, farblose Flüssigkeit.

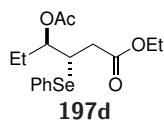
DC: $R_f = 0.41$ (*n*-Pentan/EtOAc, 25:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2992, 1718, 1614, 1406, 1376, 1322, 1273, 1197, 1157, 1109, 1065, 1013, 971, 955, 942, 857, 837, 799, 759, 734, 646, 596, 396 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.27 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3 H), 3.25 (dd, $J = 6.9, 1.3 \text{ Hz}$, 2 H), 4.17 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2 H), 6.39 (dt, $J = 15.9, 6.9 \text{ Hz}$, 1 H), 6.50 (m, 1 H), 7.39-7.49 (m, 2 H), 7.49-7.59 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.2, 38.3, 60.9, 124.2 (q, $J = 272.0 \text{ Hz}$), 124.7, 125.5 (q, $J = 3.8 \text{ Hz}$), 126.4, 129.3 (q, $J = 32.3 \text{ Hz}$), 132.1, 140.3 (q, $J = 1.1 \text{ Hz}$), 171.2; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{NaO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 281.0758; ber.: 281.0760.

Verbindung 197c



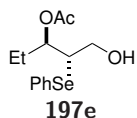
Allgemeine Vorschrift K: Alken **196c** (516 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 10:1; Ausbeute: 819 mg, 1.73 mmol, 87%, weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.20$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); m.p.: 78 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2982, 1733, 1372, 1322, 1221, 1163, 1122, 1065, 1015, 950, 832, 739, 692, 606 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.25 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3 H), 2.00 (s, 3 H), 2.68 (dd, $J = 16.3, 9.0 \text{ Hz}$, 1 H), 2.84 (dd, $J = 16.3, 5.1 \text{ Hz}$, 1 H), 3.79 (ddd, $J = 8.9, 7.4, 5.1 \text{ Hz}$, 1 H), 4.07-4.21 (m, 2 H), 5.94 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1 H), 7.14-7.19 (m, 2 H), 7.23 (m, 1 H), 7.31-7.37 (m, 4 H), 7.45-7.49 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.2, 20.8, 36.9, 44.9, 61.0, 77.1, 123.9 (q, $J = 272.2 \text{ Hz}$), 125.1 (q, $J = 3.8 \text{ Hz}$), 127.6, 128.1, 128.4, 129.0, 130.4 (q, $J = 32.5 \text{ Hz}$), 135.1, 141.9 (q, $J = 1.1 \text{ Hz}$), 169.5, 171.0; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 371.3; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{NaO}_4\text{Se}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 497.0445; ber.: 497.0450.

Verbindung 197d

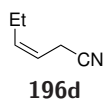
Allgemeine Vorschrift K: (*E*)-Hex-3-ensäureethylester (284 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 10:1; Ausbeute: 508 mg, 1.42 mmol, 71%, farbloses Öl (zusammen mit 8% des regioisomeren Produkts).

DC: $R_f = 0.47$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2973, 1732, 1578, 1477, 1437, 1370, 1229, 1192, 1021, 953, 740, 692, 469 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.82 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H), 1.24 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3 H), 1.63-1.79 (m, 2 H), 1.92 (s, 3 H), 2.58 (dd, $J = 16.2, 9.2 \text{ Hz}$, 1 H), 2.76 (dd, $J = 16.2, 5.3 \text{ Hz}$, 1 H), 3.63 (ddd, $J = 9.1, 6.0, 5.3 \text{ Hz}$, 1 H), 4.04-4.21 (m, 2 H), 4.98 (ddd, $J = 7.8, 6.0, 4.8 \text{ Hz}$, 1 H), 7.20-7.31 (m, 3 H), 7.56-7.62 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.8, 14.1, 20.7, 25.1, 37.1, 43.2, 60.8, 76.9, 128.0, 128.3, 129.1, 135.2, 170.4, 171.4; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 368.0; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NaO}_4\text{Se}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 381.0585; ber.: 381.0576.

Verbindung 197e

Allgemeine Vorschrift K: (*E*)-Pent-3-en-1-ol (172 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 3:1; Ausbeute: 387 mg, 1.28 mmol, 64%, farbloses Öl (als 3:1-Mischung mit dem regioisomeren Produkt).

DC: $R_f = 0.21$ (*n*-Pentan/EtOAc, 3:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3459, 3056, 2968, 2936, 2878, 1727, 1578, 1476, 1460, 1437, 1370, 1231, 1048, 1020, 964, 885, 738, 691, 696, 605, 468 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.86 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H), 1.71 (m, 1 H), 1.87 (m, 1 H), 2.00 (s, 3 H), 3.07 (s, 1 H), 3.43 (ddd, $J = 7.0, 5.9, 4.9 \text{ Hz}$, 1 H), 3.64-3.85 (m, 2 H), 5.06 (ddd, $J = 8.5, 7.0, 3.9 \text{ Hz}$, 1 H), 7.21-7.32 (m, 3 H), 7.50-7.61 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.6, 20.8, 25.4, 52.5, 61.8, 75.7, 128.0, 129.2, 134.5, 134.8, 170.9; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 304.1; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NaO}_3\text{Se}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 325.0314; ber.: 325.0314.

Verbindung 196d^[162]

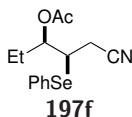
Zu einer Mischung von KI (1.99 g, 12.0 mmol, 1.20 Äq.) in MeCN (25 mL) wird TMSCl (1.53 mL, 1.31 g, 12.0 mmol, 1.20 Äq.) bei Raumtemperatur getropft und die Mischung wird 5 min. gerührt. (*Z*)-Pent-3-en-1-ol (861 mg, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) wird zugegeben und die resultierende Mischung wird 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. KCN (1.95 g, 30.0 mmol, 3.00 Äq.) wird zugegeben und es wird für weitere 5 d gerührt. Die Reaktionslsg. wird mit Et_2O (50 mL) verdünnt, die Lsg. wird mit H_2O ($2 \times 50 \text{ mL}$) gewaschen und die vereinigten wässr. Phasen werden mit Et_2O ($2 \times 50 \text{ mL}$) reextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. (50 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Feststoff wird abfiltriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/ Et_2O , 10:1). Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (840 mg, 8.83 mmol, 88%, $Z/E = 3:1$) erhalten.

DC: $R_f = 0.19$ (*n*-Pentan/ Et_2O , 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3030, 2968, 2936, 2877, 2250, 1655, 1461, 1417, 1286, 1071, 969, 907, 864, 792, 729 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = *Z*-

5 Experimentalteil

Isomer: 0.98 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H), 2.05 (m, 1 H), 2.94-3.13 (m, 2 H), 5.33 (m, 1 H), 5.65 (dt, $J = 10.7, 7.3, 1.7$ Hz, 1 H); *E*-Isomer: 0.97 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H), 2.05 (m, 1 H), 2.94-3.13 (m, 2 H), 5.33 (m, 1 H), 5.83 (m, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = *Z*-Isomer: 13.4, 15.3, 20.6, 116.1, 137.5; *E*-Isomer: 13.0, 20.3, 25.1, 118.2, 137.7.

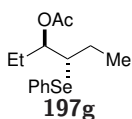
Verbindung 197f



Allgemeine Vorschrift K: Alken **196d** (140 mg, 1.47 mmol, 1.00 Äq.), PhSeBr (347 mg, 1.47 mmol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 5:1; Ausbeute: 246 mg, 793 μmol , 54%, gelbes Öl (als 4:1-Mischung mit dem *anti*-Produkt).

DC: $R_f = 0.14$ (*n*-Pentan/EtOAc, 5:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2970, 2248, 1736, 1578, 1476, 1437, 1371, 1223, 1106, 1020, 956, 740, 692, 466$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.74-1.87 (m, 2 H), 2.06 (s, 3 H), 2.67 (dd, $J = 17.1, 6.8$ Hz, 1 H), 2.78 (dd, $J = 17.1, 7.2$ Hz, 1 H), 3.38 (td, $J = 7.0, 3.1$ Hz, 1 H), 5.05 (ddd, $J = 7.2, 6.4, 3.1$ Hz, 1 H), 7.21-7.42 (m, 3 H), 7.55-7.72 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.0, 20.8, 22.3, 25.3, 43.3, 76.2, 117.8, 128.7, 129.5, 135.5, 136.0, 170.5; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 360.7; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NNaO}_2\text{Se}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 334.0324; ber.: 334.0317.

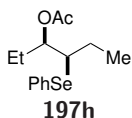
Verbindung 197g



Allgemeine Vorschrift K: (*E*)-Hex-3-en (168 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 10:1; Ausbeute: 583 mg, 1.95 mmol, 97%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.47$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2967, 2934, 2876, 1729, 1578, 1476, 1460, 1437, 1370, 1230, 1111, 1019, 955, 737, 691, 469$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.85 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.10 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.57 (m, 1 H), 1.65-1.85 (m, 3 H), 1.86 (s, 3 H), 3.21 (ddd, $J = 9.4, 5.0, 4.5$ Hz, 1 H), 4.95 (ddd, $J = 8.5, 5.0, 4.3$ Hz, 1 H), 7.18-7.30 (m, 3 H), 7.49-7.61 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.0, 12.8, 20.8, 24.5, 24.6, 52.3, 77.6, 127.4, 128.9, 129.9, 134.7, 170.7; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 323.0; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NaOSe}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 323.0543; ber.: 323.0521.

Verbindung 197h

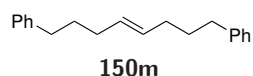


Allgemeine Vorschrift K: (*Z*)-Hex-3-en (168 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.), Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 10:1; Ausbeute: 557 mg, 1.86 mmol, 93%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.36$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3058, 2966, 2934, 2876, 1735, 1578, 1476, 1459, 1437, 1370, 1228, 1122, 1019, 954, 889, 796, 736, 691, 669, 466$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.04 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.62 (m, 1 H), 1.69-1.91 (m, 3 H), 3.15 (ddd, $J = 8.6, 5.6, 3.6$ Hz, 1 H), 5.02 (ddd, $J = 8.3, 4.7, 3.6$ Hz, 1 H), 7.20-7.33 (m, 3 H), 7.51-7.63 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.2, 12.9, 21.0, 25.0, 25.7, 51.8, 77.4, 127.2, 128.9, 130.0, 134.1, 170.7; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 329.2; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NaO}_2\text{Se}]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$):

gem.: 323.0527; ber.: 323.0521.

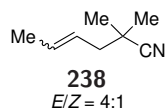
Verbindung 150m



Zu einer Suspension von 4-Phenylbutanal (658 μL , 671 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) und (3-Phenylpropyl)-triphenylphosphoniumbromid (2.77 g, 6.00 mmol, 1.20 Äq.) in trockenem THF (20 mL) unter einer Argonatmosphäre wird KO^tBu (1 M in THF, 12.5 mL, 1.40 g, 12.5 mmol, 2.50 Äq.) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ über 2 h getropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Mischung unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird in DCM (50 mL) gelöst. Die Lösung wird mit 1 M HCl ($2 \times 50\text{ mL}$) gewaschen und die wässr. Phase wird mit DCM (50 mL) reextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan). Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (924 mg, 3.91 mmol, 78%) erhalten.

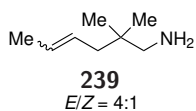
DC: $R_f = 0.35$ (*n*-Pentan); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3061, 3024, 2921, 2854, 1941, 1865, 1801, 1742, 1652, 1602, 1494, 1453, 1074, 1029, 901, 746, 718, 694\text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.16-2.42 (m, 4 H), 2.60 (dd, $J = 8.7, 6.7\text{ Hz}$, 4 H), 5.45 (ddd, $J = 5.7, 4.4, 1.2\text{ Hz}$, 2 H), 7.04-7.42 (m, 10 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 29.2, 35.9, 125.7, 128.1, 128.4, 129.3, 141.9; **HR-MS** (EI): $[\text{C}_{18}\text{H}_{20}]^+$ ($[\text{M}]^+$): gem.: 236.1566; ber.: 236.1565.

Verbindung 238^[299]

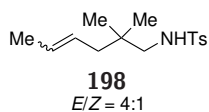


Zu einer Lösung von Di-*iso*-propylamin (1.40 mL, 1.01 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (20 mL) wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ unter einer Argonatmosphäre *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 4.00 mL, 641 mg, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) getropft und die Mischung wird 10 min. bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Isobutyronitril (897 μL , 691 mg, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) wird zugegeben und nach 10 min. wird Crotylbromid (85%, 1.03 mL, 1.35 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt. Die resultierende Lösung wird 30 min. bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Es wird ges. wässr. NH_4Cl -Lösung (20 mL) zugegeben und die Mischung mit DCM ($3 \times 20\text{ mL}$) extrahiert. Die org. Phasen werden mit ges. wässr. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und der Feststoff wird abfiltriert. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 20:1). Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (1.04 g, 8.44 mmol, 84%, $E/Z = 4:1$) zusammen mit einer geringen Menge des verzweigten Produkts erhalten.

DC: $R_f = 0.39$ (*n*-Pentan/EtOAc, 20:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2977, 2936, 2234, 1452, 1390, 1369, 1265, 1199, 968, 925, 735\text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.28 (s, 6 H), 1.69 (dq, $J = 6.3, 1.1\text{ Hz}$, 3 H), 2.17 (dp, $J = 6.9, 1.0\text{ Hz}$, 2 H), 5.41-5.64 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 17.9, 26.1, 32.4, 43.9, 123.9, 124.7, 130.6.

Verbindung 239^[299]

Zu einer Suspension von LiAlH_4 (860 mg, 22.7 mmol, 3.10 Äq.) in trockenem Et_2O (50 mL) wird bei 0°C unter einer Argonatmosphäre eine Lösung des Nitrils **238** (900 mg, 7.31 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Et_2O (10 mL) über 30 min. getropft und die Mischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von festem $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bis zum Ende der Gasentwicklung beendet. Die Mischung wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Zielverbindung wird ohne weitere Aufarbeitung für den nächsten Reaktionsschritt verwendet.

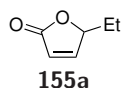
Verbindung 198^[201]

Zu einer Lösung des Amins **239** und Pyridin (1.77 mL, 1.73 g, 21.9 mmol, 3.00 Äq.) in DCM (50 mL) wird *p*-TsCl (1.53 g, 8.04 mmol, 1.10 Äq.) gegeben und die Mischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird H_2O (50 mL) zugegeben und die Lösung wird mit DCM (2×50 mL) extrahiert. Die org. Phasen werden mit 1 M HCl (2×50 mL), ges. wässr. NaCl-Lösung (50 mL) und ges. wässr. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und der Feststoff wird abfiltriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/ EtOAc , 10:1). Die Zielverbindung wird als weißer Feststoff (1.00 g, 3.55 mmol, 49% über zwei Stufen, $E/Z = 4:1$) zusammen mit einer geringen Menge des verzweigten Produkts erhalten.

DC: $R_f = 0.18$ (*n*-Pentan/ EtOAc , 10:1); **Smp.:** 68°C ; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3276, 2958, 2929, 2870, 1598, 1457, 1409, 1323, 1288, 1160, 1095, 1061, 972, 922, 893, 811, 739, 665, 571, 551, 511\text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.80 (s, 6 H), 1.54-1.65 (m, 3 H), 1.80-1.87 (m, 2 H), 2.40 (s, 3 H), 2.63 (d, $J = 6.7$ Hz, 2 H), 4.67 (t, $J = 6.7$ Hz, 1 H), 5.18-5.44 (m, 2 H), 7.19-7.35 (m, 2 H), 7.60-7.80 (m, 2 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 17.9, 21.5, 24.9, 34.2, 42.7, 52.7, 126.5, 127.0, 128.3, 129.6, 137.0, 143.2; **HR-MS (ESI):** $[\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}]^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): gem.: 282.1528; ber.: 282.1522.

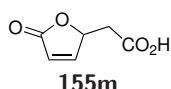
5.6.3 Funktionalisierung von Alkenen mittels anodischer Selen- π -Säure-Katalyse

Allgemeine Vorschrift L:^[358] Das Diselenid **100** (10 Mol-%) wurde in MeCN (30 mL) mit 0.1 M *n*- Bu_4PF_6 als Elektrolyt gelöst. Nach der Zugabe des Substrats (und falls nötig des Nukleophils) wurde die Lösung bei konstantem Potential elektrolysiert. Die Elektrolysen wurden beendet wenn mehr als 105% der benötigten Ladung (für 1 mmol Substrat werden theoretisch 212 C Ladung benötigt) injiziert wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Verbindung 155a

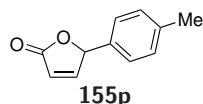
Allgemeine Vorschrift L: **100a** (31.3 mg, 100 μmol , 0.10 Äq.), **162a** (113 mg, 1.01 mmol, 1.00 Äq.), $E^{\text{appl}} = 1.10 \text{ V vs. Fc}^{+/0}$ für 17 h, 341 C; Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 3:1; Ausbeute: 88.1 mg, 784 μmol , 78%, farblose Flüssigkeit.

Die analytischen Daten stimmen mit den oben berichteten überein (vgl. Unterabschnitt 5.4.3).

Verbindung 155m

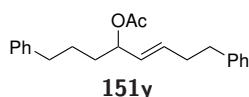
Allgemeine Vorschrift L: **100a** (31.0 mg, 99.3 μmol , 0.10 Äq.), **162m** (145 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), $E^{\text{appl}} = 1.10 \text{ V vs. Fc}^{+/0}$ für 16 h, 311 C; Elution mit EtOAc/AcOH, 100:1; Ausbeute: 122 mg, 858 μmol , 86%, weißer Feststoff.

Die analytischen Daten stimmen mit den oben berichteten überein (vgl. Unterabschnitt 5.4.3).

Verbindung 155p

Allgemeine Vorschrift L: **100b** (37.2 mg, 99.9 μmol , 0.10 Äq.), **162p** (177 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), $E^{\text{appl}} = 0.95 \text{ V vs. Fc}^{+/0}$ für 15 h, 405 C; Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 5:1; Ausbeute: 101 mg, 580 μmol , 58%, gelbe Flüssigkeit.

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur berichteten überein.^[155]

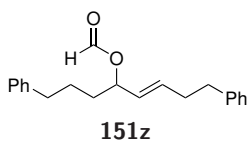
Verbindung 151y

Allgemeine Vorschrift L: **100a** (31.4 mg, 101 μmol , 0.10 Äq.), **150m** (239 mg, 1.01 mmol, 1.00 Äq.), AcOH (1.15 mL, 1.21 g, 20.1 mmol, 20.0 Äq.), $E^{\text{appl}} = 1.05 \text{ V vs. Fc}^{+/0}$ für 68 h, 224 C; mit DCM (50 mL) verdünnt und mit ges. wässr. NaHCO_3 -Lsg. (50 mL) gewaschen; Elution

mit *n*-Pentan/EtOAc, 20:1; Ausbeute: 175 mg, 594 μmol , 59%, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.40$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3451, 3061, 3025, 2926, 1732, 1602, 1494, 1453, 1369, 1231, 1018, 968, 743, 696 \text{ cm}^{-1}$; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.81-2.15 (m, 5 H), 2.54-2.71 (m, 2 H), 3.33-3.45 (m, 2 H), 5.28 (tdd, $J = 7.1, 6.0, 0.9 \text{ Hz}$, 1 H), 5.50 (ddt, $J = 15.3, 7.1, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 5.88 (dtd, $J = 15.3, 6.8, 0.9 \text{ Hz}$, 1 H), 7.08-7.37 (m, 10 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.3, 31.6, 36.1, 38.6, 74.0, 125.8, 125.9, 126.1, 128.2, 128.3, 128.4, 128.4, 129.5, 132.6, 139.6, 141.2, 170.1; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NaO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 317.1512; ber.: 317.1512.

Verbindung 151z

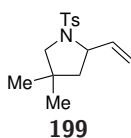


Allgemeine Vorschrift L: **100a** (31.3 mg, 100 μmol , 0.10 Äq.), **150m** (237 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), HCO_2H (1.13 mL, 1.38 g, 30.0 mmol, 30.0 Äq.), $E^{\text{appl}} = 1.01\text{-}1.06$ V vs. $\text{Fc}^{+/0}$ für 110 h, 244 C; mit DCM (50 mL) verdünnt und mit ges. wässr. NaHCO_3 -Lsg. (50 mL) gewaschen; Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 20:1; Ausbeute: 113 mg, 403 μmol , 40%,

farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.41$ (*n*-Pentan/EtOAc, 20:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3061, 3025, 2921, 1718, 1602, 1494, 1453, 1163, 1028, 1007, 970, 908, 739, 696$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.83-2.17 (m, 2 H), 2.53-2.78 (m, 2 H), 3.31-3.47 (m, 2 H), 5.38 (m, 1 H), 5.51 (ddt, $J = 15.2, 7.3, 1.5$ Hz, 1 H), 5.93 (dtd, $J = 15.3, 6.8, 0.9$ Hz, 1 H), 7.03-7.38 (m, 10 H), 8.08 (s, 1 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 31.4, 36.0, 38.5, 74.1, 126.0, 126.2, 128.3, 128.4, 128.5, 128.5, 128.9, 133.6, 139.4, 141.0, 190.4; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NaO}_2]^+$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$): gem.: 303.1356; ber.: 303.1356.

Verbindung 199



Allgemeine Vorschrift L: **100a** (22.2 mg, 71.1 μmol , 0.10 Äq.), **198** (200 mg, 0.71 mmol, 1.00 Äq.), $E^{\text{appl}} = 1.00$ V vs. $\text{Fc}^{+/0}$ für 22 h, 211 C; Elution mit *n*-Pentan/EtOAc, 10:1; Ausbeute: 127 mg, 455 μmol , 64%, farbloses Öl.

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur berichteten überein.^[424]

5.6.4 Elektrochemische Messungen und NMR- und Massenspektren von $[\text{PhSe}]^+$ und $[(\text{PhSe})_3]^+$

Alle elektrochemischen Messungen sowie NMR- und Massenspektren elektrophiler Selenspezies wurden von Frau Mona Wilken und Frau Prof. Dr. Inke Siewert durchgeführt.^[425] Die genauen Messbedingungen sowie alle CVs, NMR- und Massenspektren können der Literatur entnommen werden.^[358]

5.7 Herausfordernde Nucleophile und alternative Reaktivitäten

5.7.1 Versuche zur allylischen Fluorierung einfacher Alkene mittels dualer Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse

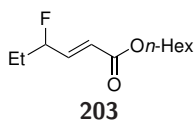
5.7.1.1 Allylische Fluorierung von Cycloocten

Zu einer Mischung von (*Z*)-Cycloocten (55.0 mg, 500 μ mol, 1.00 Äq.), (PhSe)₂ (15.6 mg, 50.0 μ mol, 0.10 Äq.), PyrOMe (**134**) (12.2 mg, 25.0 μ mol, 0.05 Äq.), Molekularsieb (gepulvert, 4 Å, Spatelspitze) und 1,1,2,2-Tetrachlorethan (ca. 1 Äq., interner Standard) in CD₃CN (5 mL) wird die entsprechenden Fluoridquelle (1.50 mmol, 3.00 Äq.) gegeben. Die resultierende Mischung wird 16 h bei Raumtemperatur unter einer Luftatmosphäre bei $\lambda = 465$ nm bestrahlt. Die Ausbeute des allylischen Fluorids wird durch mittels ¹H-NMR-Integration von Spektren zum Zeitpunkt *t*₀ und nach der Reaktion bestimmt (Tabelle 5.23).

Tabelle 5.23: Versuche der allylischen Fluorierung mit exogenem, nucleophilem Fluorid unter den Bedingungen der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse.^a

Eintrag	n	Fluoridquelle	Ausbeute [%] ^b
1	7	AgF	k.R.
2	7	CsF	k.R.
3	7	KF + [18]-Krone-6	k.R.
4	3	KHF ₂ + [18]-Krone-6	k.R.
5	3	<i>n</i> -Bu ₄ NF	k.R.
6	3	<i>n</i> -Bu ₄ NF·4 <i>t</i> -BuOH	k.R.
7	3	Pyridin/HF (1:9)	k.R.
8	3	Pyridin/HF (1:1)	k.R.
9	3	DMPU/HF (1:1)	k.R.

^a500 μ mol des Edukts **200** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels ¹H-NMR Spektroskopie mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard; DMPU = Dimethylpropylenharnstoff.

5.7.1.2 Allylische Fluorierung des Esters **150c**Verbindung **203**

Zu einer Mischung von dem Ester **150c** (99.2 mg, 500 μmol , 1.00 Äq.), $(\text{PhSe})_2$ (15.6 mg, 50.0 μmol , 0.10 Äq.) und PyrOMe (**134**) (12.2 mg, 25.0 μmol , 0.05 Äq.) in MeCN (5 mL) wird HF·Pyridin (70% HF, 71.5 mg, 2.50 mmol, 5.00 Äq.) gegeben. Die resultierende Mischung wird 16 h bei Raumtemperatur unter einer Luftatmosphäre bei $\lambda = 465 \text{ nm}$ bestrahlt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O, 5:1) gereinigt. Die Zielverbindung wird als farbloses Öl (15.1 mg, 69.4 μmol , 14%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.80-0.93 (m, 3 H), 0.98 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H), 1.19-1.43 (m, 6 H), 1.53-1.68 (m, 4 H), 4.13 (t, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 2 H), 5.01 (dtdd, $J = 48.3, 6.0, 4.2, 1.8 \text{ Hz}$, 1 H), 6.04 (dt, $J = 15.8, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), 6.86 (ddd, $J = 20.5, 15.8, 4.2 \text{ Hz}$, 1 H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.8 (d, $J = 5.5 \text{ Hz}$), 14.0, 22.5, 25.6, 27.8 (d, $J = 21.8 \text{ Hz}$), 28.6, 31.4, 64.8, 92.3 (d, $J = 173.8 \text{ Hz}$), 121.3 (d, $J = 11.0 \text{ Hz}$), 144.7 (d, $J = 18.9 \text{ Hz}$), 166.1; ¹⁹F-NMR (283 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -185.4 (dddd, $J = 48.1, 23.6, 21.8, 20.4, 1.4 \text{ Hz}$).

5.7.1.3 Untersuchungen zur Zersetzung des Photokatalysators **134**

Zu einer Lsg. des Photokatalysators **134** (97.3 mg, 200 μmol , 1.00 Äq.) in MeCN (5 mL) wird CsF (60.8 mg, 400 μmol , 2.00 Äq.) gegeben und die resultierende Lsg. wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird eine Probe entnommen (1 mL), das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird in DMSO-*d*₆ (0.5 mL) gelöst. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Probe wird gemessen und mit einem Spektrum des Photokatalysators **134** vor der Zugabe von CsF verglichen (Abbildung 5.60).

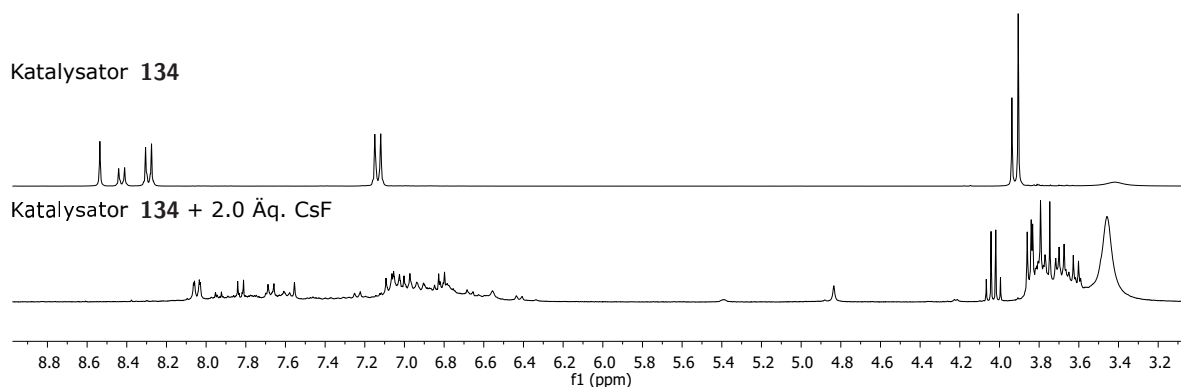
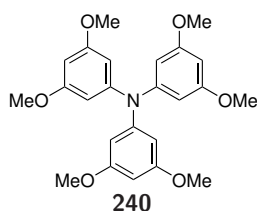
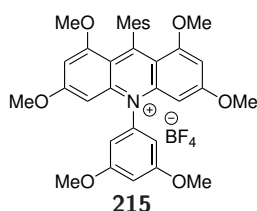


Abbildung 5.60: ¹H-NMR-Spektren des Photokatalysators **134** vor (oben) und nach (unten) der Zugabe von 2.0 Äq. CsF; gemessen in DMSO-*d*₆.

5.7.2 Identifizierung neuer Katalysatorkombinationen

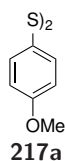
Verbindung 240^[376]

Zu einer Mischung von Chlor[(tri-*tert*-butylphosphin)-2-(2-aminobiphenyl)]-palladium(II) (76.7 mg, 150 μ mol, 0.015 Äq.), 1-Brom-3,5-dimethoxybenzol (4.34 g, 20.0 mmol, 2.00 Äq.) und 3,5-Dimethoxyanilin (1.53 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) wird unter einer Argonatmosphäre trockenes THF (60 mL) gegeben und die resultierende Lsg. wird durch das Durchblubbern von Argon (15 min.) entgast. KO t -Bu (1.0 M in THF, 40.0 mL, 4.49 g, 40.0 mmol, 4.00 Äq.) wird zugegeben und die resultierende Mischung wird 19 h bei 60 °C gerührt. H₂O (100 mL) wird zugefügt und die Mischung wird mit Et₂O (3 \times 150 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. NaCl-Lsg. (200 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und der Feststoff wird abfiltriert. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung für den nächsten Reaktionsschritt verwendet.

Verbindung 215^[376]

Zu einer Lsg. von dem Triarylamin **240** und 2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid (3.50 mL, 3.84 mg, 21.0 mmol, 2.10 Äq.) in Chlorbenzol (100 mL) wird langsam TfOH (884 μ L, 1.50 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) getropft und die resultierende Mischung wird 18 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktionslsg. wird mit wässr. NaBF₄-Lsg. (2 M, 3 \times 50 mL) und H₂O (2 \times 100 mL) gewaschen. Die org. Phase wird auf 30 mL eingeeengt und Et₂O (250 mL) wird zugegeben. Bei beginnender Bildung eines Niederschlags wird die Mischung 30 min. gerührt und weiterer Et₂O (300 mL) wird langsam zugegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Die Zielverbindung wird als orangener Feststoff (2.21 g, 3.45 mmol, 35%) erhalten.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2942, 1599, 1454, 1417, 1370, 1264, 1239, 1217, 1203, 1158, 1123, 1045, 1009, 986, 928, 842, 829, 787, 754, 674, 508 cm⁻¹; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.81 (s, 6 H), 2.35 (s, 3 H), 3.46 (s, 6 H), 3.83 (s, 6 H), 3.90 (s, 6 H), 6.16 (d, J = 2.3 Hz, 2 H), 6.48 (dd, J = 2.3, 0.4 Hz, 2 H), 6.58 (d, J = 2.2 Hz, 2 H), 6.81 (t, J = 2.2 Hz, 1 H), 6.88 (dd, J = 1.3, 0.7 Hz, 2 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 20.2, 21.1, 56.2, 56.5, 57.1, 92.8, 97.5, 102.8, 105.6, 113.3, 127.0, 132.0, 136.4, 137.5, 139.8, 144.7, 160.7, 162.3, 163.2, 168.3; **HR-MS** (ESI): [C₃₄H₃₆NO₆]⁺ ([M - BF₄]⁺): gem.: 554.2538; ber.: 554.2537.

Verbindung 217a^[379]

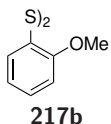
Zu einer Lösung von 4-Methoxythiophenol (2.00 g, 14.3 mmol, 1.00 Äq.) in CHCl₃ (50 mL) wird *N,N*-Dibrom-2,2-dimethylhydanthoin (1.02 g, 3.57 mmol, 0.25 Äq.) gegeben und die resultierende Lsg. wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit H₂O (50 mL) und ges. wässr. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc,

5 Experimentalteil

10:1). Die Zielverbindung wird als gelbes Öl (1.98 g, 7.11 mmol, 99%) erhalten.

DC: $R_f = 0.34$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2936, 2833, 1587, 1487, 1459, 1438, 1286, 1239, 1168, 1103, 1087, 1026, 820, 795, 636, 621, 520 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.78 (s, 6 H), 6.82 (dd, $J = 8.8, 5.3 \text{ Hz}$, 4 H), 7.38 (8.8, 5.3 Hz, 4 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 55.3, 114.6, 128.4, 132.6, 159.9; **HR-MS** (ESI): [C₁₄H₁₅O₂S₂]⁺([M + H]⁺): gem.: 279.0506; ber.: 279.0508.

Verbindung 217b^[379]



Zu einer Lösung von 2-Methoxythiophenol (2.00 g, 14.3 mmol, 1.00 Äq.) in CHCl₃ (50 mL) wird *N,N*-Dibrom-2,2-dimethylhydanthoin (1.02 g, 3.57 mmol, 0.25 Äq.) gegeben und die resultierende Lsg. wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit H₂O (50 mL) und ges. wässr. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, der Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1). Die Zielverbindung wird als weißer Feststoff (1.94 g, 6.97 mmol, 97%) erhalten.

DC: $R_f = 0.41$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **Smp.:** 113-115 °C; **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 2966, 2938, 2836, 1576, 1462, 1448, 1432, 1303, 1269, 1233, 1182, 1158, 1131, 1056, 1036, 1018, 839, 788, 737, 712, 675, 571, 502, 442 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.88 (s, 6 H), 6.84 (dd, $J = 8.2, 1.2 \text{ Hz}$, 2 H), 6.89 (ddd, $J = 7.8, 7.4, 1.2 \text{ Hz}$, 2 H), 7.17 (ddd, $J = 8.2, 7.4, 1.6 \text{ Hz}$, 2 H), 7.51 (dd, $J = 7.8, 1.6 \text{ Hz}$, 2 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 55.9, 110.5, 121.3, 124.6, 127.7, 156.6; **HR-MS** (ESI): [C₁₄H₁₅O₂S₂]⁺([M + H]⁺): gem.: 279.0502; ber.: 279.0508.

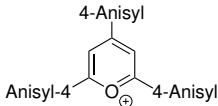
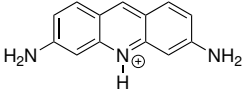
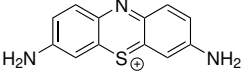
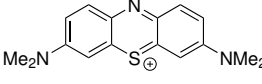
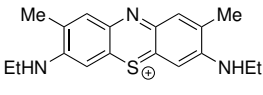
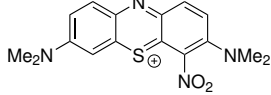
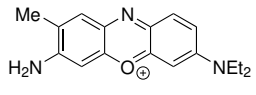
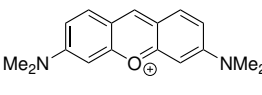
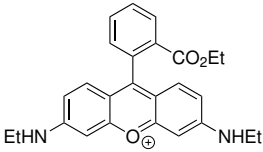
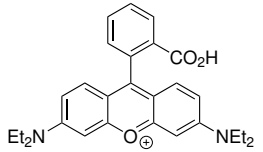
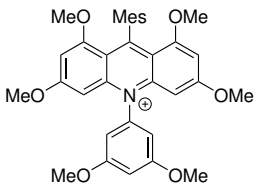
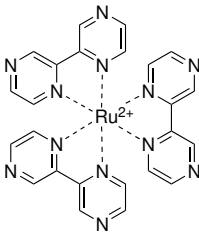
5.7.2.1 Stern-Volmer-Analysen von Kombinationen der Diselenide 100 und Disulfide 217 mit neuen Photokatalysatoren

Für STERN-VOLMER-Analysen wurden sowohl vom jeweiligen Dichalkogenid als auch vom entsprechenden Photokatalysator 20 µM Stammlösungen hergestellt. Dazu wurden 20 µmol der Verbindung in 10 mL MeOH gelöst (Dichalkogenid: Lsg. **A**; Photokatalysator: Lsg. **B**). Im Fall des Photokatalysators wurde die resultierende Lsg. **B** um den Faktor 100 verdünnt (Lsg. **C**). Im Fall der Dichalkogenide wurde aus der Stammlsg. **A** entsprechend der in Tabelle 5.24 dargestellten Mengen eine Konzentrationsreihe hergestellt (Lösungen **D**). Für die STERN-VOLMER-Probe wurden je 100 µL der Lsg. **C** und 100 µL der jeweiligen Lsg. **D** kombiniert, was in einer Endkonzentration des Photokatalysators von 10 µM und einer Endkonzentration des Dichalkogenids von 100-700 µM resultierte. Die anschließenden Messungen der Fluoreszenz wurden auf einem CLARIOstar well-plate reader der Firma BMG LABTECH gemessen. Jede Messung wurde vierfach durchgeführt. Die Anregungs- und Fluoreszenzwellenlängen jedes untersuchten Katalysators sind in in Tabelle 5.25 zusammengefasst. Die Fluoreszenz der Verbindungen **207-212** und **214** wurde durch keines der verwendeten Dichalkogenide gelöscht, weshalb diese Verbindungen nicht weiter berücksichtigt wurden. Die STERN-VOLMER-Konstanten K_{SV} wurden gemäß der STERN-VOLMER-Gleichung (Gleichung 5.5)^[327,328] aus der Steigung von Auftragungen $\frac{I_0}{I} - 1$ gegen $[Q]$ ermittelt.

Tabelle 5.24: Verdünnungsreihen für die STERN-VOLMER-Analyse.

Menge Lsg. A [μL]	Menge MeOH [μL]	res. Konz. Dichalkogenid (Lsg. D)	Lsg. C + Lsg. D [μL]	Endkonz. Dichalkoge- nid/Photokat.
0	500	0 μM	100 + 100	0 $\mu\text{M}/10 \mu\text{M}$
50	450	200 μM	100 + 100	100 $\mu\text{M}/10 \mu\text{M}$
100	400	400 μM	100 + 100	200 $\mu\text{M}/10 \mu\text{M}$
150	350	600 μM	100 + 100	300 $\mu\text{M}/10 \mu\text{M}$
200	300	800 μM	100 + 100	400 $\mu\text{M}/10 \mu\text{M}$
250	250	1 mM	100 + 100	500 $\mu\text{M}/10 \mu\text{M}$
300	200	1.2 mM	100 + 100	600 $\mu\text{M}/10 \mu\text{M}$
350	150	1.4 mM	100 + 100	700 $\mu\text{M}/10 \mu\text{M}$

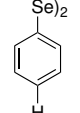
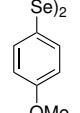
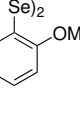
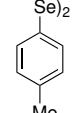
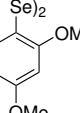
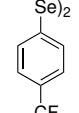
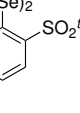
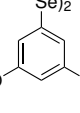
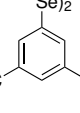
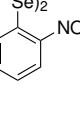
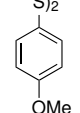
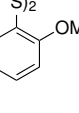
Tabelle 5.25: Kandidaten geeigneter Photokatalysatoren für die duale Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse.^a

 <p>134 PyrOMe $\lambda_{\text{Abs}} = 422 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{Em}} = 529 \text{ nm}$</p>	 <p>206 Proflavin-H $\lambda_{\text{Abs}} = 456 \text{ nm}^{\text{b}}$ $\lambda_{\text{Em}} = 496 \text{ nm}$</p>	 <p>207 Thionin $\lambda_{\text{Abs}} = 601 \text{ nm}^{\text{b}}$ $\lambda_{\text{Em}} = 622 \text{ nm}$</p>	 <p>208 Methyleneblau $\lambda_{\text{Abs}} = 653 \text{ nm}^{\text{b}}$ $\lambda_{\text{Em}} = 671 \text{ nm}$</p>
 <p>209 Neumethylenblau N $\lambda_{\text{Abs}} = 626 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{Em}} = 647 \text{ nm}$</p>	 <p>210 Methylengrün $\lambda_{\text{Abs}} = 649 \text{ nm}^{\text{b}}$ $\lambda_{\text{Em}} = 667 \text{ nm}$</p>	 <p>211 Brilliantkresylblau $\lambda_{\text{Abs}} = 617 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{Em}} = 636 \text{ nm}$</p>	 <p>212 Pyronin Y $\lambda_{\text{Abs}} = 546 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{Em}} = 565 \text{ nm}$</p>
 <p>213 Rhodamin 6G $\lambda_{\text{Abs}} = 528 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{Em}} = 553 \text{ nm}$</p>	 <p>214 Rhodamin B $\lambda_{\text{Abs}} = 545 \text{ nm}^{\text{b}}$ $\lambda_{\text{Em}} = 569 \text{ nm}$</p>	 <p>215 AcridOMe $\lambda_{\text{Abs}} = 411 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{Em}} = 553 \text{ nm}$</p>	 <p>216 [Ru(bpz)₃]²⁺ $\lambda_{\text{Abs}} = 443 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{Em}} = 591 \text{ nm}$</p>

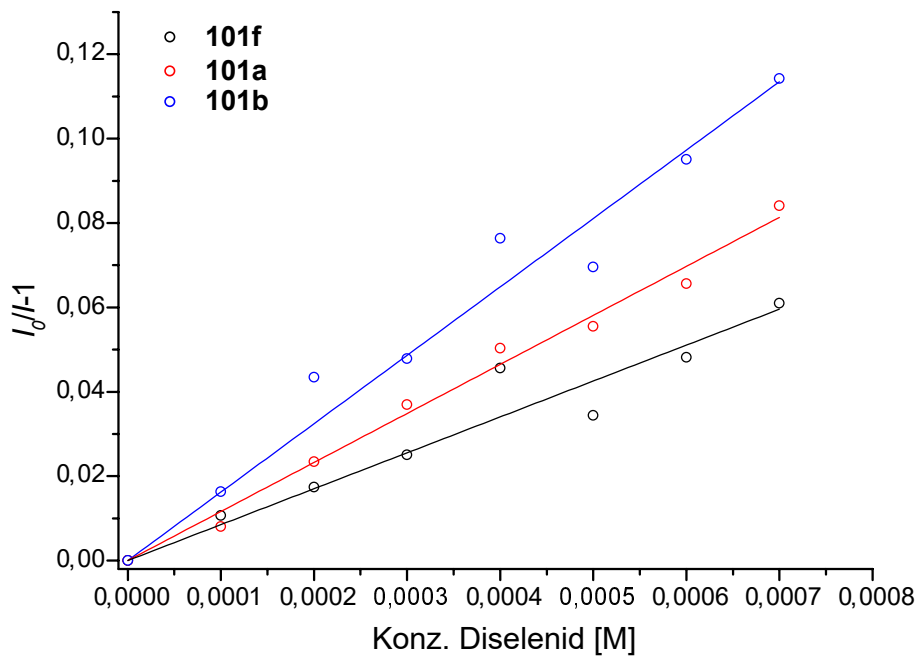
^aalle Redoxpotentiale sind gegen SCE referenziert; die Absorptionsmaxima wurden in MeOH (10 μM) gemessen;

^bzeitlich veränderliches Absorptionsspektrum in MeCN.

Tabelle 5.26: Auswahl an Dichalkogeniden für die STERN-VOLMER-Analyse der Photokatalysatoren **206**, **213**, **215** und **216**.^a

					
100a	100b	100c	100d	100e	100f
$E_{pa,1} = 1.35$ V	$E_{pa,1} = 1.20$ V	$E_{pa,1} = 1.22$ V	$E_{pa,1} = 1.27$ V	$E_{pa,1} = 1.00$ V	$E_{pa,1} = 1.53$ V
					
100g	100h	100i	100j	217a	217b
$E_{pa,1} = 1.60$ V	$E_{pa,1} = 1.31$ V	$E_{pa,1} = 1.75$ V	$E_{pa,1} = 1.68$ V	$E_{pa,1} = 1.37$ V	$E_{pa,1} = 1.41$ V

^adie angegebenen Potentiale sind aufgrund besserer Vergleichbarkeit gegen SCE referenziert. [358,380]

**Abbildung 5.61:** STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **134** mit 10-70 Äq. der Diselenide **100a,b,f**; $\lambda_{Abs} = 422$ nm, $\lambda_{Em} = 529$ nm.

5 Experimentalteil

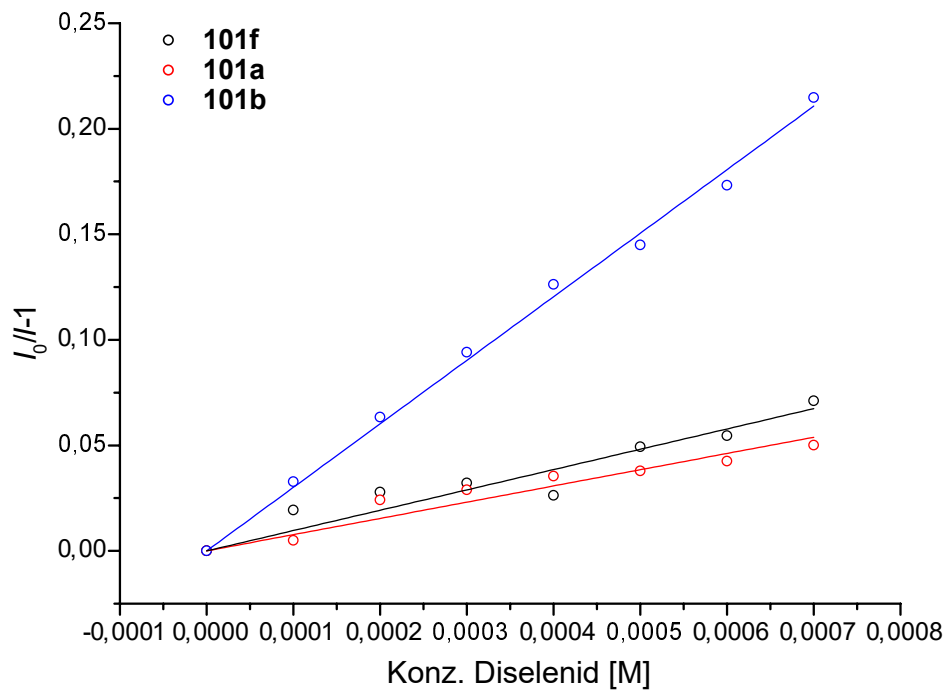


Abbildung 5.62: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **215** mit 10-70 Äq. der Diselenide **100a,b,f**; $\lambda_{Abs} = 411 \text{ nm}$, $\lambda_{Em} = 553 \text{ nm}$.

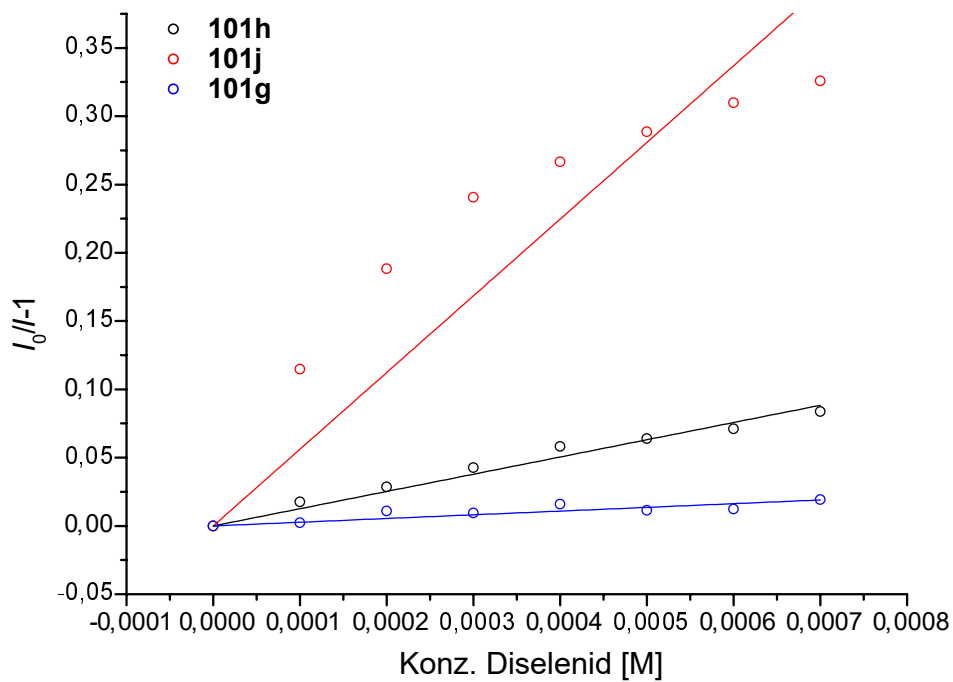


Abbildung 5.63: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **215** mit 10-70 Äq. der Diselenide **100g,h,j**; $\lambda_{Abs} = 411 \text{ nm}$, $\lambda_{Em} = 553 \text{ nm}$.

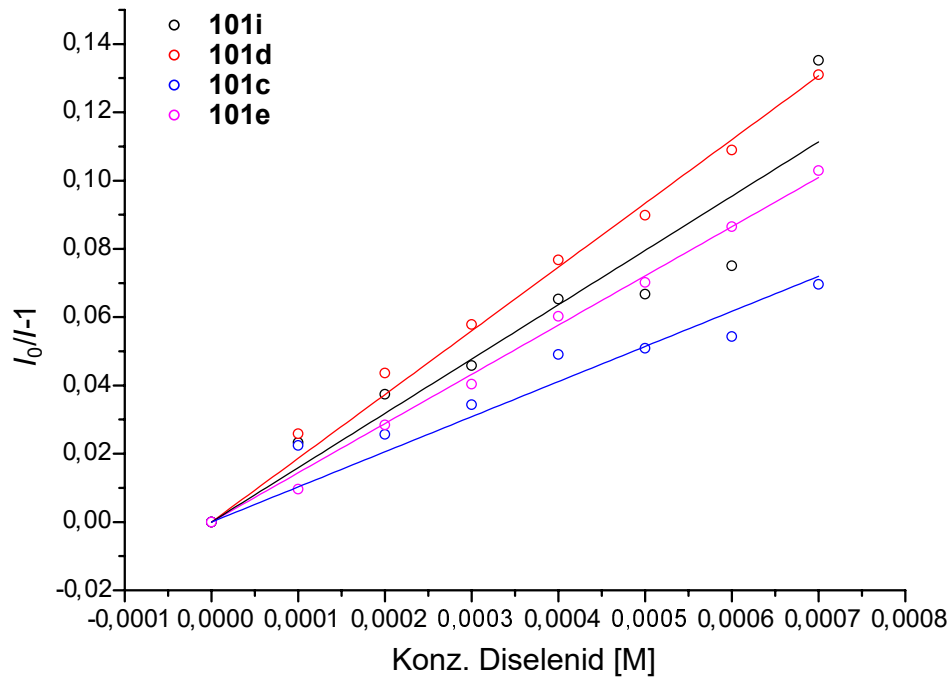


Abbildung 5.64: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **215** mit 10-70 Äq. der Diselenide **100c-e,i**; $\lambda_{Abs} = 411 \text{ nm}$, $\lambda_{Em} = 553 \text{ nm}$.

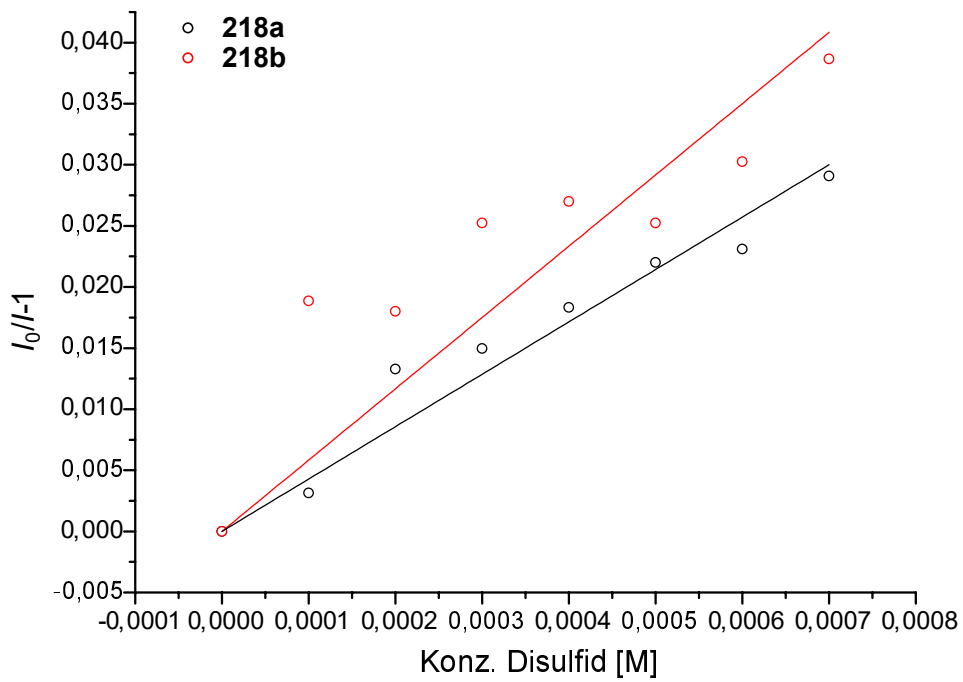


Abbildung 5.65: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **215** mit 10-70 Äq. der Disulfide **217a,b**; $\lambda_{Abs} = 411 \text{ nm}$, $\lambda_{Em} = 553 \text{ nm}$.

5 Experimentalteil

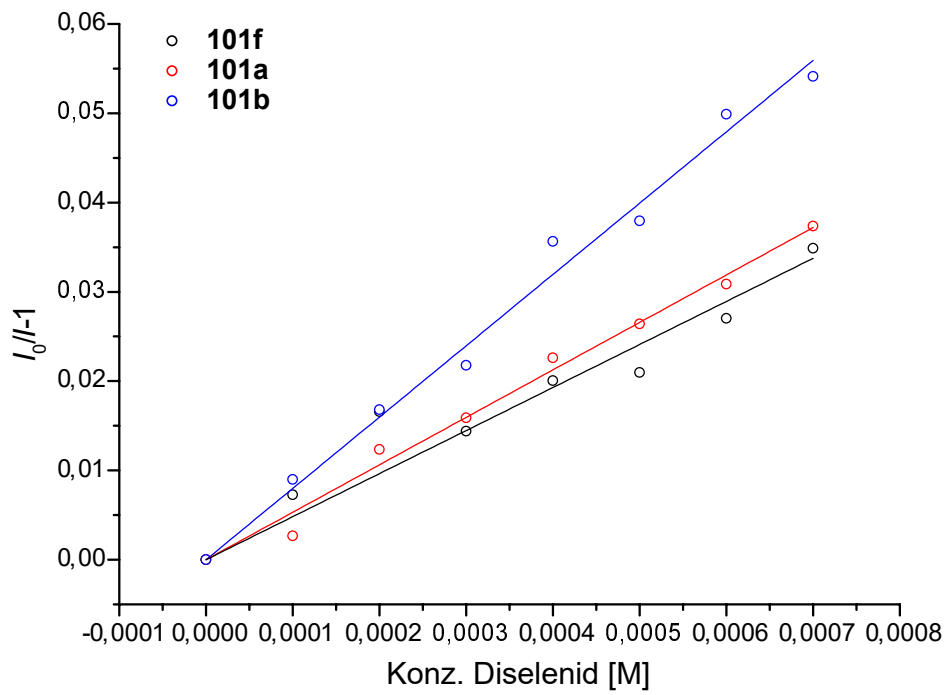


Abbildung 5.66: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **206** mit 10-70 Äq. der Diselenide **100a,b,f**; $\lambda_{Abs} = 456 \text{ nm}$, $\lambda_{Em} = 496 \text{ nm}$.

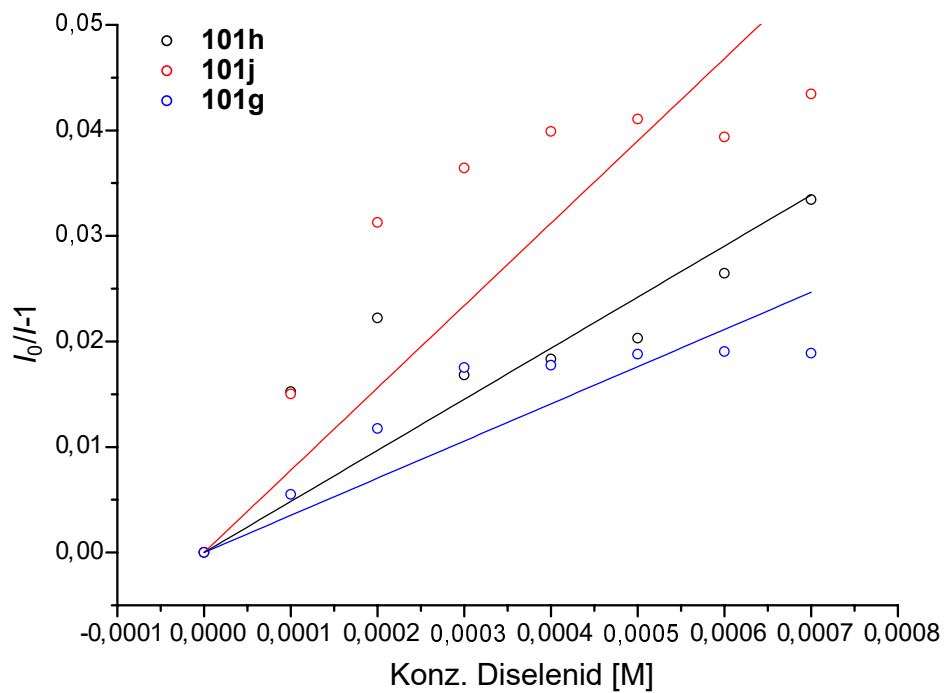


Abbildung 5.67: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **206** mit 10-70 Äq. der Diselenide **100g,h,j**; $\lambda_{Abs} = 456 \text{ nm}$, $\lambda_{Em} = 496 \text{ nm}$.

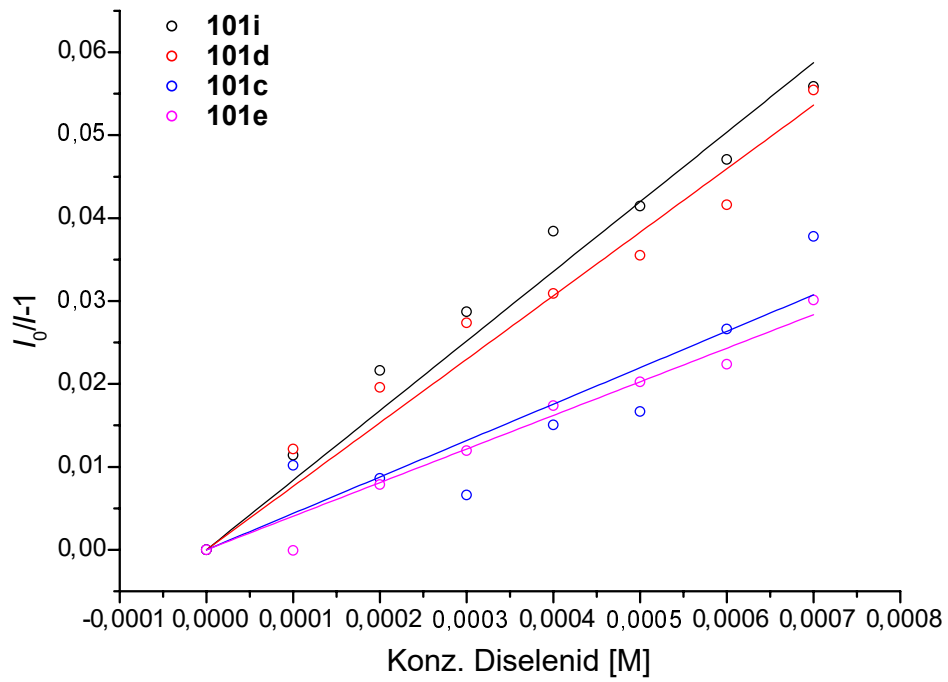


Abbildung 5.68: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **206** mit 10-70 Äq. der Diselenide **100c-e,i**; $\lambda_{Abs} = 456 \text{ nm}$, $\lambda_{Em} = 496 \text{ nm}$.

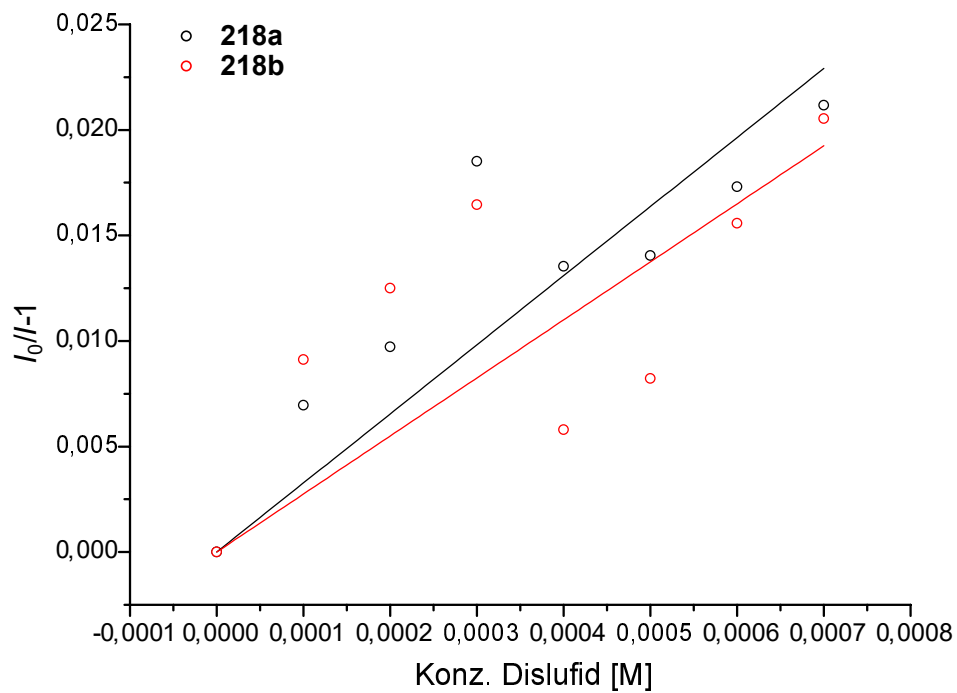


Abbildung 5.69: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **206** mit 10-70 Äq. der Disulfide **217a,b**; $\lambda_{Abs} = 456 \text{ nm}$, $\lambda_{Em} = 496 \text{ nm}$.

5 Experimententeil

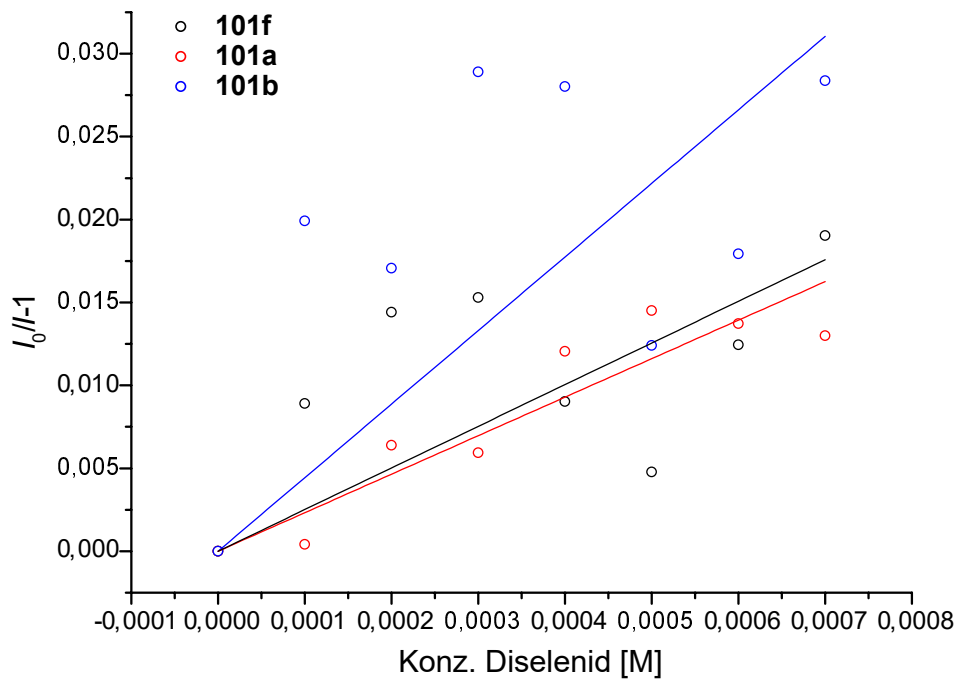


Abbildung 5.70: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **213** mit 10-70 Äq. der Diselenide **100a,b,f**; $\lambda_{Abs} = 528$ nm, $\lambda_{Em} = 553$ nm.

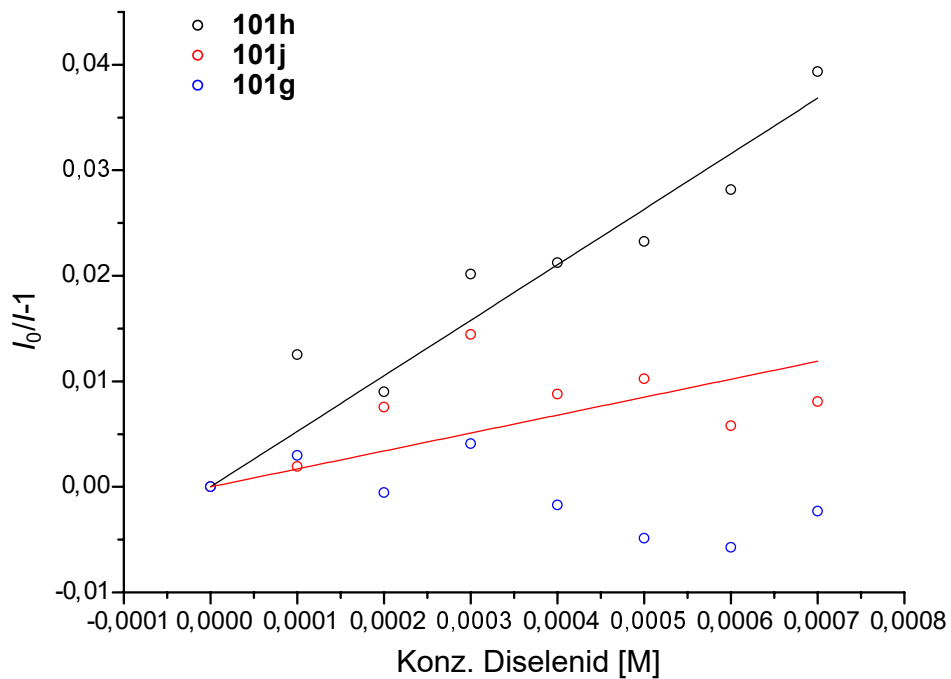


Abbildung 5.71: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **213** mit 10-70 Äq. der Diselenide **100g,h,j**; $\lambda_{Abs} = 528$ nm, $\lambda_{Em} = 553$ nm.

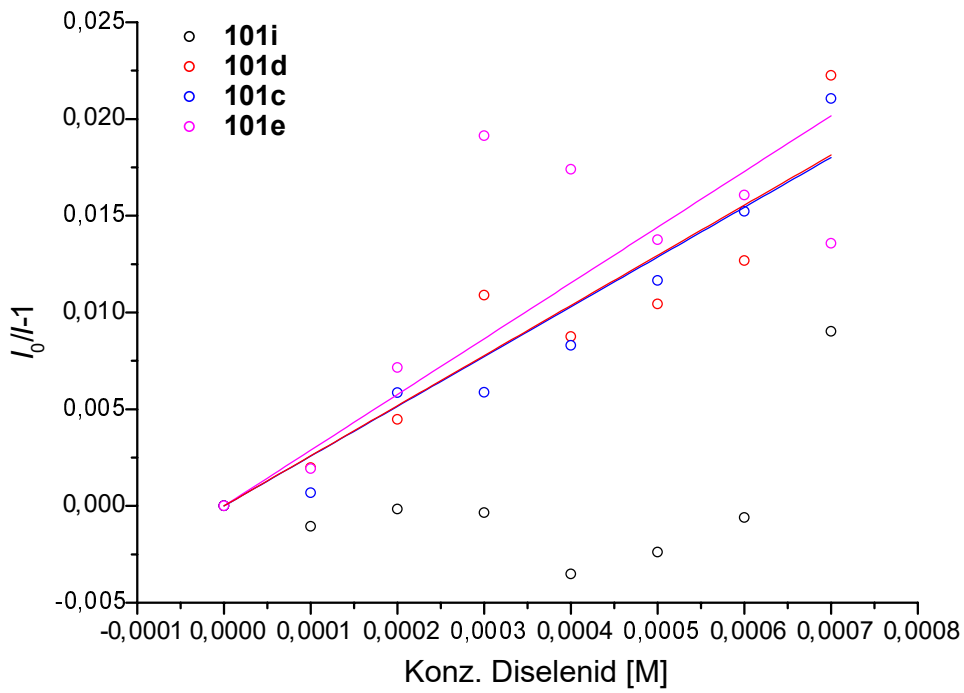


Abbildung 5.72: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **213** mit 10-70 Äq. der Diselenide **100c-e,i**; $\lambda_{Abs} = 528$ nm, $\lambda_{Em} = 553$ nm.

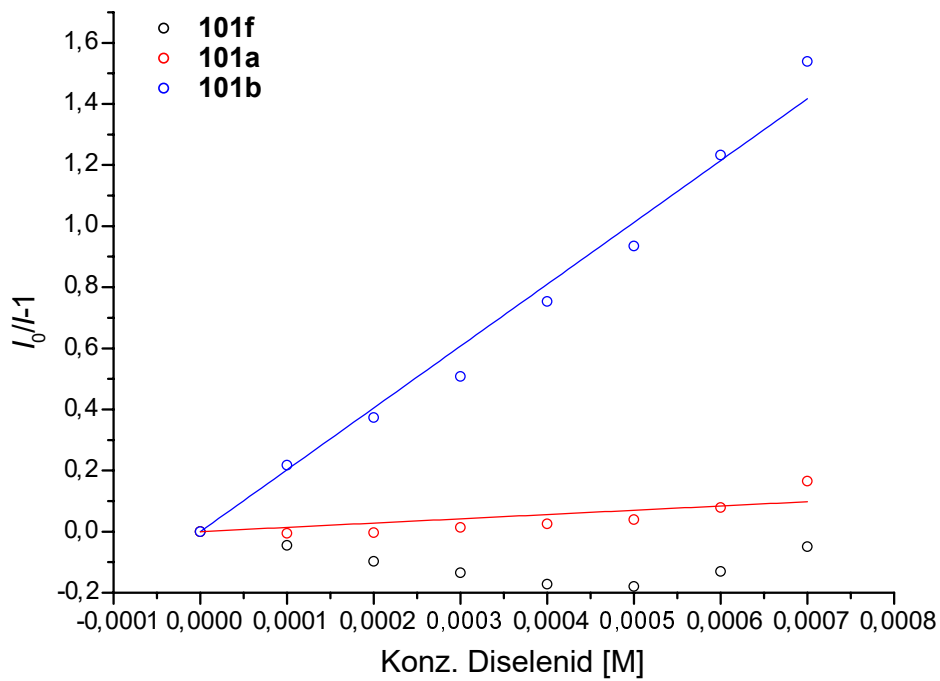


Abbildung 5.73: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **216** mit 10-70 Äq. der Diselenide **100a,b,f**; $\lambda_{Abs} = 443$ nm, $\lambda_{Em} = 591$ nm.

5 Experimentaltteil

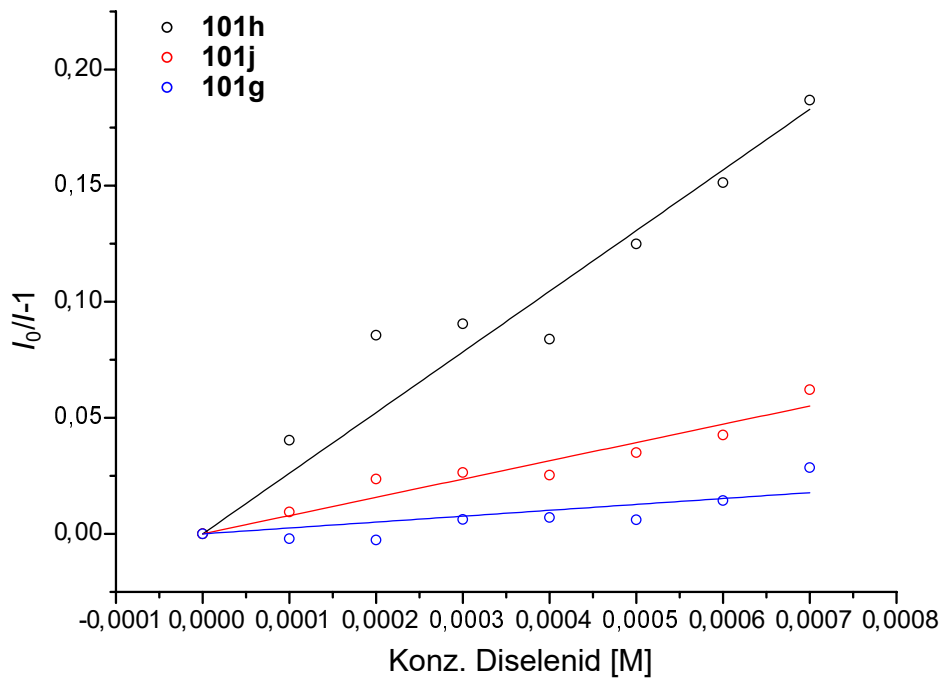


Abbildung 5.74: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **216** mit 10-70 Äq. der Diselenide **100g,h,j**; $\lambda_{Abs} = 443 \text{ nm}$, $\lambda_{Em} = 591 \text{ nm}$.

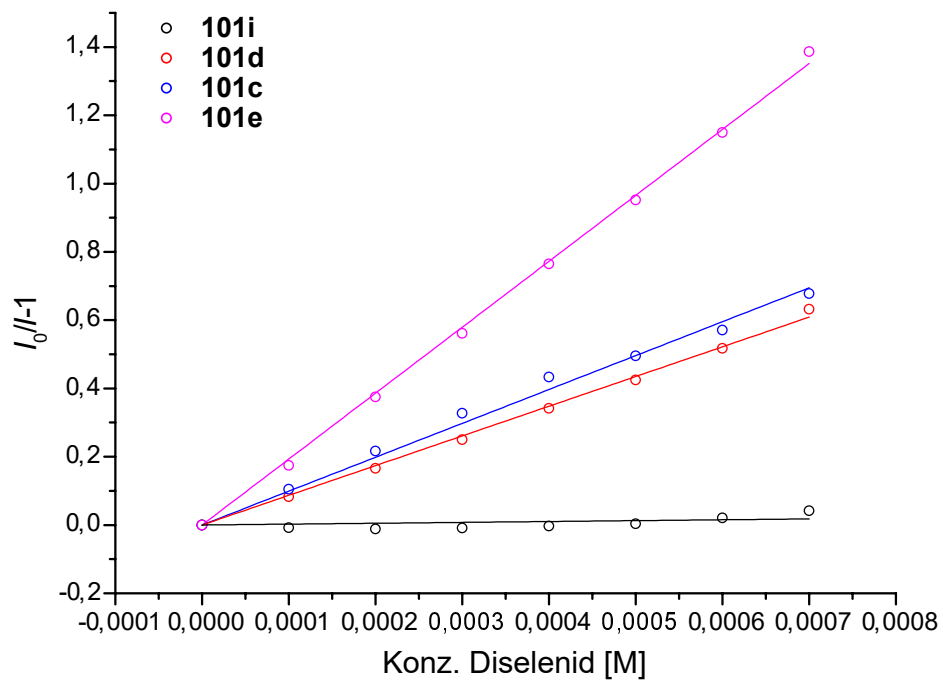


Abbildung 5.75: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **216** mit 10-70 Äq. der Diselenide **100c-e,i**; $\lambda_{Abs} = 443 \text{ nm}$, $\lambda_{Em} = 591 \text{ nm}$.

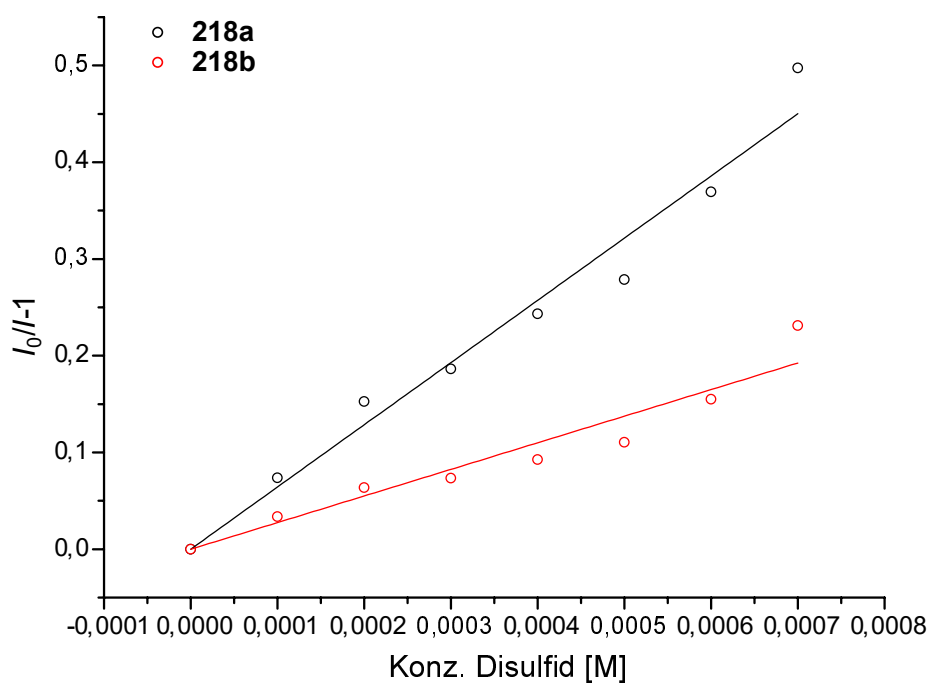


Abbildung 5.76: STERN-VOLMER-Analysen des Photokatalysators **216** mit 10-70 Äq. der Disulfide **100a,b**; $\lambda_{Abs} = 443$ nm, $\lambda_{Em} = 591$ nm.

Die resultierenden STERN-VOLMER-Konstanten sind in Tabelle 5.27 zusammengefasst.

Tabelle 5.27: STERN-VOLMER-Konstanten der Diselenide **100a–j** bei Verwendung der Photokatalysatoren **134**, **206**, **213**, **215** und **216**.

Diselenide	Photokatalysator				
	134	206	213	215	216
$K_{SV} [L \cdot mol^{-1}]$					
<i>m,m'</i> -CF ₃ (100i)	—	83.9 ± 3.00	—	159 ± 11.3	—
<i>p</i> -CF ₃ (100f)	85.1 ± 4.70	48.2 ± 2.67	—	96.3 ± 6.00	—
<i>o</i> -NO ₂ (100j)	—	78.0 ± 8.61	—	562 ± 46.8	—
<i>o</i> -SO ₂ <i>t</i> -Bu (100g)	—	35.2 ± 3.59	—	27.1 ± 2.84	—
H (100a)	116 ± 2.52	53.1 ± 1.15	23.2 ± 1.88	76.9 ± 4.12	140 ± 29.6
<i>p</i> -Me (100d)	—	76.6 ± 2.99	25.9 ± 2.14	187 ± 3.50	870 ± 9.71
<i>m,m'</i> -OMe (100h)	—	48.4 ± 5.47	52.6 ± 3.21	126 ± 4.02	261 ± 14.1
<i>p</i> -OMe (100b)	162 ± 6.33	79.9 ± 1.78	44.4 ± 9.22	301 ± 4.15	2020 ± 60.0
<i>o</i> -OMe (100c)	—	43.9 ± 4.05	25.7 ± 1.51	103 ± 5.61	992 ± 18.8
<i>o,p</i> -(OMe) ₂ (100e)	—	40.5 ± 1.62	28.8 ± 4.44	144 ± 2.15	1930 ± 15.5
Disulfide					
<i>p</i> -OMe (217a)	—	32.7 ± 3.40	—	42.6 ± 1.95	643 ± 23.1
<i>o</i> -OMe (217b)	—	27.5 ± 4.71	—	58.3 ± 5.76	275 ± 17.0

5.7.2.2 Testreaktionen kompatibler Katalysatorkombinationen

Zu einer Lsg. von (*E*)-Hex-3-ensäure (**162a**) (114 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und dem Diselenid **100b** (18.6 mg, 50.0 μmol, 0.05 Äq.) in DCE (10 mL) wird der entsprechende Photokatalysator (**206**, **213**, **215** oder **216**) (50.0 μmol, 0.05 Äq.) gegeben. Die resultierende Lsg. wird 16 h bei Raumtemperatur unter einer Luftatmosphäre bei λ = 465 nm (**213**: λ = 540 nm) gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und die Ausbeute wurde mittels ¹H-NMR-Integration mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard ermittelt (??).

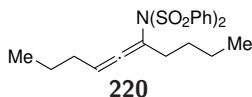
Tabelle 5.28: Laktonisierung der Säure **162a** unter Verwendung der Photokatalysatoren **206**, **213**, **215** und **216**.^a

Eintrag	Photosensibilisator	Dichalkogenid	Umsatz [%]	Ausbeute [%] ^b
1	Proflavin-H (206)	100b	33	20
2 ^c	Rhodamin 6G (213)	100b	15	3
3	AcridOMe (215)	100b	100	95
4	[Ru(bpz) ₃] ²⁺ (216)	100b	38	29
5	AcridOMe (215)	217a	~10	0
6	[Ru(bpz) ₃] ²⁺ (216)	217a	~5	0

^a1.00 mmol des Edukts **162a** wurden verwendet; ^bbestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard; ^cBestrahlung bei $\lambda = 540$ nm; DCE = 1,2-Dichlorethan, PS = Photosensibilisator.

5.7.3 Neue Reaktivitäten unter Verwendung von Selenkatalysatoren und Redoxauxiliaren

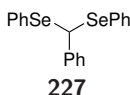
Verbindung 220



Zu einer Lösung von 5-Decin (**218**) (138 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und $(\text{PhSe})_2$ (31.2 mg, 100 μmol , 0.10 Äq.) in trockenem Toluol (10 mL) unter einer Argonatmosphäre wird NFSI (315 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird 16 h bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1). Die Zielverbindung wird als farbloses Öl (212 mg, 489 μmol , 49%) erhalten.

DC: $R_f = 0.32$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.73-1.01 (m, 6 H), 1.16-1.49 (m, 6 H), 1.70-1.94 (m, 2 H), 2.23-2.35 (m, 2 H), 5.05 (tt, $J = 7.4, 3.8$ Hz, 1 H), 7.42-7.80 (m, 6 H), 7.87-8.20 (m, 4 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 13.6, 14.0, 22.0, 22.1, 28.9, 30.4, 33.2, 98.9, 106.7, 128.6, 128.8, 128.9, 128.9, 129.0, 133.6, 133.8, 134.9, 206.1; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NNaO}_4\text{S}_2]^+([\text{M} + \text{Na}]^+)$: gem.: 456.1276; ber.: 456.1274.

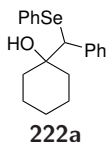
Verbindung 227



Zu einer Lösung von Benzaldehyddimethylacetal (304 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq.) und frisch destilliertem Phenylselenol (720 mg, 4.00 mmol, 2.00 Äq.) in trockenem und entgastem MeNO_2 (20 mL) unter einer Argonatmosphäre wird ZnCl_2 (1.9 M in 2-MeTHF, 526 μL , 136 mg, 1.00 mmol, 0.50 Äq.) gegeben und die resultierende Mischung wird 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 35 °C unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Al_2O_3 gereinigt (neutral, BROCKMANN I, *n*-Pentan/EtOAc, 50:1). Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (723 mg, 1.80 mmol, 90%) erhalten.

DC: $R_f = 0.22$ (Al_2O_3 , *n*-Pentan); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3054, 3024, 1577, 1490, 1474, 1449, 1436, 1065, 1021, 998, 770, 736, 689$ cm^{-1} ; **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 5.48 (s, 1 H), 7.10-7.31 (m, 11 H), 7.37-7.46 (m, 4 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 43.8, 127.5, 127.9, 128.0, 128.3, 128.9, 131.0, 134.5, 141.2; **$^{77}\text{Se-NMR}$** (76 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 470.3; **HR-MS** (ESI): $[\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NaSe}_2]^+([\text{M} + \text{Na}]^+)$: gem.: 426.9452; ber.: 426.9478.

Verbindung 222a



Zu einer Lösung des Selenoacetals **227** (690 mg, 1.72 mmol, 1.20 Äq.) in trockenem Et_2O (7.5 mL) unter einer Argonatmosphäre wird bei -78 °C *n*-BuLi (1.9 M in THF, 828 μL , 101 mg, 1.57 mmol, 1.10 Äq.) getropft und die resultierende Mischung wird 30 min. bei -78 °C gerührt. Es wird eine Lsg. von Cyclohexanon (140 mg, 1.43 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Et_2O (7.5 mL) zugetropft und die Lsg. wird 1 h bei -78 °C gerührt. Ges. wässr. NH_4Cl -Lsg. (10 mL) wird bei -78 °C zugegeben und die Mischung wird nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur mit Et_2O (3×10 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wässr. NaCl -Lsg. (25 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und der Feststoff

wird abfiltriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1) gereinigt. Die Zielverbindung wird als farblose Flüssigkeit (424 mg, 1.23 mmol, 86%) erhalten.

DC: $R_f = 0.31$ (*n*-Pentan/EtOAc, 10:1); **IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3474, 3053, 3027, 2927, 2854, 1577, 1475, 1449, 1372, 1351, 1308, 1265, 1241, 1159, 1130, 1073, 1022, 972, 735, 691 \text{ cm}^{-1}$; **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.09 (m, 1 H), 1.37-1.68 (m, 8 H), 1.89 (m, 1 H), 2.08 (s, 1 H), 4.24 (s, 1 H), 7.02-7.44 (m, 10 H); **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 21.9, 22.1, 25.5, 35.4, 37.2, 64.5, 74.0, 126.9, 127.4, 128.0, 128.9, 129.6, 130.5, 134.3, 140.5; **⁷⁷Se-NMR** (76 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 374.7; **HR-MS** (ESI): [C₁₉H₂₂NaOSe]⁺([M + Na]⁺): gem.: 369.0728; ber.: 369.0729.

5.7.3.1 Versuche zur Ringerweiterung der Verbindung 222a

Photokatalytische Bedingungen

Zu einer Lösung des Selenoalkohols **222a** (69.1 mg, 200 μmol , 1.00 Äq.) in CD₃CN (2 mL) werden der entsprechende Photokatalysator (10.0 μmol , 0.05 Äq.) und die jeweiligen Additive (vgl. Tabelle 5.29) gegeben. Die resultierende Mischung wird 16 h bei Raumtemperatur unter einer Luft- oder O₂-Atmosphäre bei $\lambda = 465 \text{ nm}$ bestrahlt. Die Ausbeute wird per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als interner Standard.

Mit stöchiometrischem Oxidationsmittel

Zu einer Lösung des Selenoalkohols **222a** (69.1 mg, 200 μmol , 1.00 Äq.) im entsprechenden trockenen Lösungsmittel (2 mL) wird das jeweilige Oxidationsmittel (200 μmol , 1.00 Äq.) (vgl. Tabelle 5.29) gegeben. Die resultierende Mischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Ausbeute wird per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt durch Vergleich des Integrals des Produktsignals bei 3.74 ppm mit dem Integral der aromatischen Signale.

Tabelle 5.29: Versuche der Semipinakolumlagerung des β -Hydroxyselenids **222a** in das Cycloheptanon **223a** unter oxidativen Bedingungen.^a

Eintrag	Bedingungen	Ausbeute [%]
1	5 Mol-% PyrOMe (134), Na ₂ HPO ₄ (1.0 Äq.), MeCN, 465 nm, Luft	0 ^b
2	5 Mol-% AcridOMe (215), MeCN, 465 nm, Luft	0 ^b
3	5 Mol-% (PhSe) ₂ , 5 Mol-% AcridOMe (215), MeCN, 465 nm, Luft	0 ^b
4	5 Mol-% (PhSe) ₂ , 5 Mol-% AcridOMe (215), MeCN, 465 nm, O ₂	0 ^b
5	5 Mol-% (PhSe) ₂ , 5 Mol-% AcridOMe (215), MeCN, 465 nm, O ₂ , 4 ÅMS	0 ^b
6 ^c	NFSI (1.0 Äq.), THF	10
7 ^c	NFSI (1.0 Äq.), Toluol	15
8 ^c	TMPyF (1.0 Äq.), THF	k.R.
9 ^c	5 Mol-% (PhSe) ₂ , [NO][BF ₄] (1.0 Äq.), DCM	50
10 ^c	[Me ₃ O][BF ₄] (1.0 Äq.), DCM	Spuren

^a200 μ mol des Edukts **222a** wurden verwendet; ^b(teilweise) Zersetzung des Substrats in Cyclohexanon und Benzaldehyd; ^cunter einer Argonatmosphäre; MS = Molekularsieb, TMPyF = *N*-Fluor-2,4,6-trimethylpyridiniumtetrafluorborat.

6 Literaturverzeichnis

- [1] S. Ortgies, A. Breder, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2748–2751.
- [2] P. A. Wender, M. P. Croatt, B. Witulski, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7505–7511.
- [3] P. A. Wender, V. A. Verma, T. J. Paxton, T. H. Pillow, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 40–49.
- [4] P. A. Wender, B. L. Miller, *Nature* **2009**, *460*, 197–201.
- [5] R. I. McDonald, G. Liu, S. S. Stahl, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2981–3019.
- [6] I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2381–2391.
- [7] S. Mann, L. Benhamou, T. Sheppard, *Synthesis* **2015**, *47*, 3079–3117.
- [8] T. V. Baiju, E. Gravel, E. Doris, I. N. Namboothiri, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3993–4000.
- [9] G. Yin, X. Mu, G. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2413–2423.
- [10] S. E. Allen, R. R. Walvoord, R. Padilla-Salinas, M. C. Kozlowski, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6234–6458.
- [11] A. García-Cabeza, F. Moreno-Dorado, M. Ortega, F. Guerra, *Synthesis* **2016**, *48*, 2323–2342.
- [12] S. Muthusamy, N. Kumarswamyreddy, V. Kesavan, S. Chandrasekaran, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 5551–5559.
- [13] Z. Zhuang, W.-W. Liao, *SYNLETT* **2014**, *25*, 905–910.
- [14] Y. Meng, L.-N. Guo, H. Wang, X.-H. Duan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7540.
- [15] Y.-M. Li, X.-H. Wei, X.-A. Li, S.-D. Yang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11701.
- [16] S. Tang, K. Liu, C. Liu, A. Lei, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1070–1082.
- [17] G. S. Sauer, S. Lin, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5175–5187.
- [18] S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638.
- [19] A. J. Cresswell, S. T.-C. Eey, S. E. Denmark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15642–15682.
- [20] C. K. Tan, Y.-Y. Yeung, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7985–7996.
- [21] C. K. Tan, W. Z. Yu, Y.-Y. Yeung, *Chirality* **2014**, *26*, 328–343.
- [22] R. M. Romero, T. H. Wöste, K. Muñiz, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 972–983.
- [23] R. M. Moriarty, J. S. Khosrowshahi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2809–2812.
- [24] C. Röben, J. A. Souto, Y. González, A. Lishchynskiy, K. Muñiz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9478–9482.
- [25] J. A. Souto, Y. González, A. Iglesias, D. Zian, A. Lishchynskiy, K. Muñiz, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1103–1111.
- [26] M. Çelik, C. Alp, B. Coşkun, M. S. Gültekin, M. Balci, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3659–3663.
- [27] A. de Mico, R. Margarita, L. Parlanti, G. Piancatelli, A. Vescovi, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 16877–16882.
- [28] W. Kong, P. Feige, T. de Haro, C. Nevado, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2469–2473.

- [29] T. Kitamura, K. Muta, J. Oyamada, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10431–10436.
- [30] J. A. Souto, D. Zian, K. Muñiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7242–7245.
- [31] S. Haubenreisser, T. H. Wöste, C. Martínez, K. Ishihara, K. Muñiz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 413–417.
- [32] P. Mizar, R. Niebuhr, M. Hutchings, U. Farooq, T. Wirth, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1614–1617.
- [33] S. M. Banik, J. W. Medley, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5000–5003.
- [34] S. M. Banik, J. W. Medley, E. N. Jacobsen, *Science* **2016**, *353*, 51–54.
- [35] E. M. Woerly, S. M. Banik, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13858–13861.
- [36] S. M. Banik, K. M. Mennie, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9152–9155.
- [37] A. Breder, S. Ortgies, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 2843–2852.
- [38] S. Ortgies, A. Breder, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5828–5840.
- [39] T. Wirth (Ed.), *Organoselenium chemistry: Synthesis and reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [40] H. Lecher, F. Holschneider, K. Köberle, W. Speer, P. Stöcklin, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 409–416.
- [41] R. A. Turner, R. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1009–1012.
- [42] N. Kharasch, H. L. Wehrmeister, H. Tigerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1612–1615.
- [43] N. Kharasch, C. M. Buess, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2724–2728.
- [44] W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* **1953**, *36*, 1278–1282.
- [45] G. Hölzle, W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41*, 593–603.
- [46] T. Hori, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1689–1697.
- [47] K. C. Nicolaou, Z. Lysenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3185–3187.
- [48] G. A. Kraus, M. J. Taschner, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1175–1176.
- [49] S. V. Ley, P. J. Murray, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1252–1253.
- [50] M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Chianelli, D. Bartoli, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1417–1420.
- [51] N. Miyoshi, Y. Ohno, K. Kondo, S. Murai, N. Sonoda, *Chem. Lett.* **1979**, *8*, 1309–1312.
- [52] T. Hori, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4208–4210.
- [53] J. N. Denis, J. Vicens, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 2697–2700.
- [54] D. Liotta, G. Zima, M. Saindane, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1258–1267.
- [55] L. Engman, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4086–4094.
- [56] K. Uneyama, M. Kanai, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3583–3586.
- [57] B. Panunzi, A. Picardi, M. Tingoli, *SYNLETT* **2004**, 2339–2342.
- [58] A. Toshimitsu, T. Aoai, H. Owada, S. Uemura, M. Okano, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4727–4733.
- [59] A. Toshimitsu, S. Uemura, M. Okano, N. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5246–5251.
- [60] R. Hernández, E. I. León, J. A. Salazar, E. Suárez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 312–314.
- [61] A. Hassner, A. S. Amarasekara, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5185–5188.
- [62] B. M. Trost, S. J. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4263–4265.

- [63] R. P. Alexander, I. Paterson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5911–5914.
- [64] S. K. Patel, I. Paterson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1315–1318.
- [65] N. Kharasch, S. J. Assony, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1081–1082.
- [66] H. J. Reich, J. M. Renga, I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5434–5447.
- [67] K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2697–2699.
- [68] H. J. Reich, S. K. Shah, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3250–3252.
- [69] K. B. Sharpless, R. F. Lauer, A. Y. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6137–6139.
- [70] E. Vedejs, S. Larsen, F. G. West, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2170–2174.
- [71] T. Hori, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4204–4208.
- [72] D. G. Garratt, G. H. Schmid, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3599–3606.
- [73] A. M. Morella, A. Ward, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1197–1200.
- [74] A. M. Morella, A. Ward, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2899–2900.
- [75] L. Engman, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 884–890.
- [76] M. Tiecco, L. Testaferri, C. Santi, C. Tomassini, F. Marini, L. Bagnoli, A. Temperini, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 429–435.
- [77] M. Tiecco, L. Testaferri, A. Temperini, L. Bagnoli, F. Marini, C. Santi, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1752–1764.
- [78] M. A. Cooper, A. Ward, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7963–7972.
- [79] S.-R. Sheng, H.-R. Luo, Z.-Z. Huang, W.-K. Sun, X.-L. Liu, *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 2693–2699.
- [80] M. Senatore, A. Lattanzi, S. Santoro, C. Santi, G. Della Sala, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6205.
- [81] S. Uemura, S.-i. Fukuzawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 471.
- [82] C. Santi, M. Tiecco, L. Testaferri, C. Tomassini, S. Santoro, G. Bizzoca, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2008**, *183*, 956–960.
- [83] W. Dumont, A. Krief, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 350–351.
- [84] T. M. Mitzel, C. Palomo, K. Jendza, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 136–145.
- [85] A. El-Laghdach, Y. Díaz, S. Castellón, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2821–2822.
- [86] S. Lin, S. D. Lies, C. S. Gravatt, T. P. Yoon, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 368–371.
- [87] S. E. Denmark, D. J. P. Kornfilt, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 3192–3222.
- [88] R. T. Taylor, L. A. Flood, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5160–5164.
- [89] P. Gogoi, S. D. Sharma, D. Konwar, *Lett. Org. Chem.* **2007**, *4*, 249–252.
- [90] S. Santoro, C. Santi, M. Sabatini, L. Testaferri, M. Tiecco, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2881–2884.
- [91] C. Santi, R. Di Lorenzo, C. Tidei, L. Bagnoli, T. Wirth, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 10530–10535.
- [92] L. Yu, J. Wang, T. Chen, Y. Wang, Q. Xu, *Appl. Organometal. Chem.* **2014**, *28*, 652–656.
- [93] M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, L. Bagnoli, C. Santi, *SYNLETT* **1993**, *1993*, 798–800.
- [94] M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, L. Bagnoli, C. Santi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, *30*, 637–639.
- [95] M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1165.
- [96] Z. B. Alfassi (Ed.), *S-Centered Radicals*, John Wiley & Sons, New York, **1999**.

- [97] E. Denisov, C. Chatgililoglu, A. Shestakov, T. Denisova, *Int. J. Chem. Kinet.* **2009**, *41*, 284–293.
- [98] Y.-R. Luo (Ed.), *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*, CRC Press, Boca Raton, **2003**.
- [99] F. Dénès, M. Pichowicz, G. Povie, P. Renaud, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2587–2693.
- [100] B. P. Roberts, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 25–35.
- [101] H.-S. Dang, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 67–76.
- [102] K. Yoshikai, T. Hayama, K. Nishimura, K.-I. Yamada, K. Tomioka, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 681–683.
- [103] J. A. Enquist, B. M. Stoltz, *Nature* **2008**, *453*, 1228–1231.
- [104] J. A. Enquist, S. C. Virgil, B. M. Stoltz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9957–9969.
- [105] H. Yokoe, C. Mitsuhashi, Y. Matsuoka, T. Yoshimura, M. Yoshida, K. Shishido, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8854–8857.
- [106] D. S. Hamilton, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18577–18580.
- [107] T. M. Nguyen, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9588–9591.
- [108] A. J. Perkowski, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10334–10337.
- [109] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17024–17035.
- [110] K. A. Margrey, D. A. Nicewicz, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1997–2006.
- [111] S. E. Denmark, W. R. Collins, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3801–3804.
- [112] S. E. Denmark, D. Kalyani, W. R. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15752–15765.
- [113] S. E. Denmark, H. M. Chi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3655–3663.
- [114] S. E. Denmark, D. J. P. Kornfilt, T. Vogler, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15308–15311.
- [115] S. E. Denmark, A. Jaunet, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6419–6422.
- [116] S. E. Denmark, A. Jaunet, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 140–171.
- [117] S. E. Denmark, H. M. Chi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8915–8918.
- [118] D. W. Tay, I. T. Tsoi, J. C. Er, G. Y. C. Leung, Y.-Y. Yeung, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1310–1313.
- [119] S. J. Balkrishna, C. D. Prasad, P. Panini, M. R. Detty, D. Chopra, S. Kumar, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9541–9552.
- [120] J. Luo, Z. Zhu, Y. Liu, X. Zhao, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3620–3623.
- [121] X. Liu, R. An, X. Zhang, J. Luo, X. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5846–5850.
- [122] A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449.
- [123] J. Carreras, G. Gopakumar, L. Gu, L. Gu, A. Gimeno, P. Linowski, J. Petušková, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18815–18823.
- [124] S. E. Denmark, E. Hartmann, D. J. P. Kornfilt, H. Wang, *Nature Chem.* **2014**, *6*, 1056–1064.
- [125] A. J. Havlik, N. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1207–1210.
- [126] G. Capozzi, O. de Lucchi, V. Lucchini, G. Modena, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 2603–2604.
- [127] D. G. Garratt, G. H. Schmid, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1027–1028.
- [128] G. H. Schmid, D. G. Garratt, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 3991–3994.
- [129] W. H. Mueller, P. E. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2075–2081.
- [130] N. Kharasch, A. J. Havlik, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3734–3737.
- [131] H. Kwart, R. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5678–5685.

- [132] S. J. Cristol, R. P. Arganbright, G. D. Brindell, R. M. Heitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6035–6039.
- [133] G. H. Schmid, V. M. Csizmadia, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 1338–1341.
- [134] S. E. Denmark, M. G. Edwards, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7293–7306.
- [135] S. E. Denmark, W. R. Collins, M. D. Cullen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3490–3492.
- [136] G. Borodkin, E. I. Chernyak, M. M. Shakirov, V. Shubin, *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, *33*, 418–419.
- [137] G. Borodkin, E. I. Chernyak, M. M. Shakirov, V. G. Shubin, *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, *34*, 1563–1568.
- [138] T. I. Sølling, S. B. Wild, L. Radom, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 509–514.
- [139] X. Wang, K. N. Houk, M. Spichy, T. Wirth, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8567–8576.
- [140] S. E. Denmark, T. Vogler, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11737–11745.
- [141] A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4357–4416.
- [142] T. G. Back, B. P. Dyck, *Chem. Commun.* **1996**, 2567.
- [143] Y. Nishibayashi, J. Deo Singh, S. Uemura, S.-i. Fukuzawa, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3115–3118.
- [144] Y. Nishibayashi, S. K. Srivastava, H. Takada, S.-i. Fukuzawa, S. Uemura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2321.
- [145] S.-i. Fukuzawa, K. Takahashi, H. Kato, H. Yamazaki, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7711–7716.
- [146] T. Wirth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1726–1728.
- [147] T. Wirth, G. Fragale, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1894–1902.
- [148] T. Wirth, G. Fragale, M. Spichy, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3376–3381.
- [149] M. Tiecco, L. Testaferri, C. Santi, C. Tomassini, F. Marini, L. Bagnoli, A. Temperini, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1118.
- [150] L. Uehlin, G. Fragale, T. Wirth, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1125.
- [151] M. Tiecco, L. Testaferri, F. Marini, C. Santi, L. Bagnoli, A. Temperini, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 747–757.
- [152] Y. Kawamata, T. Hashimoto, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5206–5209.
- [153] J. A. Tunge, S. R. Mellegaard, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1205–1207.
- [154] S. R. Mellegaard, J. A. Tunge, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8979–8981.
- [155] D. M. Browne, O. Niyomura, T. Wirth, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3169–3171.
- [156] M. Tingoli, M. Tiecco, D. Chianelli, R. Balducci, A. Temperini, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6809–6813.
- [157] M. Tingoli, M. Tiecco, L. Testaferri, R. Balducci, *SYNLETT* **1993**, *1993*, 211–212.
- [158] M. Tingoli, M. Tiecco, L. Testaferri, A. Temperini, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 1769–1778.
- [159] G. Fragale, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1998*, 1361–1369.
- [160] S. A. Shahzad, C. Venin, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 3465–3472.
- [161] F. V. Singh, T. Wirth, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6504–6507.
- [162] J. Trenner, C. Depken, T. Weber, A. Breder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8952–8956.
- [163] J. Trenner, *Entwicklung und Anwendung von Selenkatalysatoren für die oxidative Funktionalisierung von Olefinen*, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2013**.

- [164] Z. Deng, J. Wei, L. Liao, H. Huang, X. Zhao, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1834–1837.
- [165] H. Hu, J. Tian, Y. Liu, Y. Liu, F. Shi, X. Wang, Y. Kan, C. Wang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 2842–2847.
- [166] D. Takeda, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1242–1245.
- [167] F. Krätzschmar, M. Kabel, D. Delony, A. Breder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7030–7034.
- [168] R. Karmakar, P. Pahari, D. Mal, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6213–6284.
- [169] A. J. Cresswell, S. T.-C. Eey, S. E. Denmark, *Nature Chem.* **2014**, *7*, 146–152.
- [170] D. K. Bedke, C. D. Vanderwal, *Nat. Prod. Rep.* **2011**, *28*, 15–25.
- [171] C. Nilewski, E. M. Carreira, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 1685–1698.
- [172] W.-J. Chung, C. D. Vanderwal, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 718–728.
- [173] M. L. Landry, N. Z. Burns, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1260–1271.
- [174] S. E. Denmark, W. E. Kuester, M. T. Burk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10938–10953.
- [175] V. A. Soloshonok, D. J. Nelson, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 744–758.
- [176] H. Meerwein, K.-F. Zenner, R. Gipp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *688*, 67–77.
- [177] G. K. Helmkamp, H. N. Cassey, B. A. Olsen, D. J. Pettitt, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 933–935.
- [178] S. H. Smallcombe, M. C. Caserio, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5826–5833.
- [179] R. Guo, J. Huang, H. Huang, X. Zhao, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 504–507.
- [180] H. Poleschner, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6565–6574.
- [181] L. Liao, R. Guo, X. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3201–3205.
- [182] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3381–3383.
- [183] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3383–3387.
- [184] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1989–1992.
- [185] N. Kirai, S. Iguchi, T. Ito, J. Takaya, N. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. J.* **2013**, *86*, 784–799.
- [186] B. L. Kohn, T. Rovis, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2889–2892.
- [187] T. Hashimoto, Y. Kawamata, K. Maruoka, *Nature Chem.* **2014**, *6*, 702–705.
- [188] T. Wirth, G. Fragale, *Synthesis* **1998**, *1998*, 162–166.
- [189] M. Tiecco, L. Testaferri, C. Santi, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 797–803.
- [190] B. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471–1477.
- [191] G. Pandey, V. J. Rao, U. T. Bhalerao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 416.
- [192] G. Pandey, B. B. V. S. Sekhar, U. T. Bhalerao, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5650–5651.
- [193] G. Pandey, S. R. Gadre, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 201–210.
- [194] G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4311–4314.
- [195] M. W. Bundesmann, S. B. Coffey, S. W. Wright, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3879–3882.
- [196] T. Hoegberg, P. Stroem, M. Ebner, S. Raemsby, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2033–2036.
- [197] M. Woods, A. D. Sherry, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4401–4408.
- [198] J. I. Levin, E. Turos, S. M. Weinreb, *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 989–993.
- [199] Y.-H. Jhan, T.-W. Kang, J.-C. Hsieh, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1155–1159.
- [200] M. Shen, B. E. Leslie, T. G. Driver, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5056–5059.
- [201] T. W. Liwosz, S. R. Chemler, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12771–12777.
- [202] K. Okuma, I. Takeshita, T. Yasuda, K. Shioji, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 1122–1123.

- [203] K. Okuma, T. Yasuda, I. Takeshita, K. Shioji, Y. Yokomori, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8250–8254.
- [204] T. Izumi, M. Sugano, T. Konno, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 899–904.
- [205] F. G. Bordwell, D. Algrim, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2507–2508.
- [206] F. G. Bordwell, H. E. Fried, D. L. Hughes, T. Y. Lynch, A. V. Satish, Y. E. Whang, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3330–3336.
- [207] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463.
- [208] R. Samanta, K. Matcha, A. P. Antonchick, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 5769–5804.
- [209] L. S. Hegedus, J. M. McKearin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2444–2451.
- [210] S. Maity, N. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9562–9566.
- [211] B.-Y. Lim, B.-E. Jung, C.-G. Cho, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4492–4495.
- [212] K. Muñoz, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14542–14543.
- [213] Y. H. Jang, S. W. Youn, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3720–3723.
- [214] A. Frischmuth, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10084–10088.
- [215] N. M. Barl, E. Sansiaume-Dagousset, K. Karaghiosoff, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10093–10096.
- [216] J.-Y. Mérour, S. Routier, F. Suzenet, B. Joseph, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 4767–4834.
- [217] A. Echalié, K. Bettayeb, Y. Ferandin, O. Lozach, M. Clément, A. Valette, F. Liger, B. Marquet, J. C. Morris, J. A. Endicott, B. Joseph, L. Meijer, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 737–751.
- [218] S. Gourdain, J. Dairou, C. Denhez, L. C. Bui, F. Rodrigues-Lima, N. Janel, J. M. Delabar, K. Cariou, R. H. Dodd, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 9569–9585.
- [219] B. Daydé-Cazals, B. Fauvel, M. Singer, C. Feneyrolles, B. Bestgen, F. Gassiot, A. Spenlinhauer, P. Warnault, N. van Hijfte, N. Borjini, G. Chev e, A. Yasri, *J. Med. Chem.* **2016**, *59*, 3886–3905.
- [220] W. Lee, J. J. Crawford, I. Aliagas, L. J. Murray, S. Tay, W. Wang, C. E. Heise, K. P. Hoeflich, H. La, S. Mathieu, R. Mintzer, S. Ramaswamy, L. Rouge, J. Rudolph, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, *26*, 3518–3524.
- [221] E. Altmann, P. Erbel, M. Renatus, M. Schaefer, A. Schlierf, A. Druet, L. Kieffer, M. Sorge, K. Pfister, U. Hassiepen, M. Jones, S. Ruedisser, D. Ostermeier, B. Martoglio, A. B. Jefferson, J. Quancard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1294–1297.
- [222] N. Sreenivasachary, H. Kroth, P. Benderitter, A. Hamel, Y. Varisco, D. T. Hickman, W. Froestl, A. Pfeifer, A. Muhs, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2017**, *27*, 1405–1411.
- [223] A. Yasuhara, M. Kameda, T. Sakamoto, *Chem. Pharm. Bull.* **1999**, *47*, 809–812.
- [224] X. Zhang, R. Guo, X. Zhao, *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1334–1337.
- [225] B. Schlummer, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1471–1474.
- [226] B. M. R. Carvalho, L. F. Bauermann, Cavalcante, Samir F. de A., R. B. Freitas, H. C. Vital, E. R. Andrade, *Int. J. Adv. Res.* **2015**, *3*, 265–271.
- [227] J. Y. C. Chu, J. W. Lewicki, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2491–2493.
- [228] S. Ji, W. Cao, Y. Yu, H. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6781–6785.
- [229] F. Aida, K. Oyaizu, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 102–109.
- [230] K. Lam, W. E. Geiger, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8020–8027.

- [231] R. Laitinen, R. Steudel, R. Weiss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1095.
- [232] J. Passmore, E. K. Richardson, P. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1006.
- [233] X.-H. Duan, B. Maji, H. Mayr, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 8046–8050.
- [234] Y. Liang, J. Wei, X. Qiu, N. Jiao, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4912–4945.
- [235] S. D. McCann, S. S. Stahl, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1756–1766.
- [236] B. L. Ryland, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8824–8838.
- [237] S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3400–3420.
- [238] S. S. Stahl, *Science* **2005**, *309*, 1824–1826.
- [239] Q. Cao, L. M. Dornan, L. Rogan, N. L. Hughes, M. J. Muldoon, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4524–4543.
- [240] A. N. Campbell, S. S. Stahl, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 851–863.
- [241] R. M. Trend, Y. K. Ramtohul, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17778–17788.
- [242] G. Liu, G. Yin, L. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4733–4736.
- [243] Z. K. Wickens, P. E. Guzmán, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 236–240.
- [244] C. C. Pattillo, I. I. Strambeanu, P. Calleja, N. A. Vermeulen, T. Mizuno, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1265–1272.
- [245] X. Chen, X.-S. Hao, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6790–6791.
- [246] M. Miyasaka, K. Hirano, T. Satoh, R. Kowalczyk, C. Bolm, M. Miura, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 359–361.
- [247] D. C. Fabry, J. Zoller, S. Raja, M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10228–10231.
- [248] D. C. Fabry, M. A. Ronge, J. Zoller, M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2801–2805.
- [249] A. Bechtoldt, C. Tirler, K. Raghuvanshi, S. Warratz, C. Kornhaaß, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 264–267.
- [250] R. Mei, H. Wang, S. Warratz, S. A. Macgregor, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6759–6763.
- [251] J. F. Teichert, T. den Hartog, M. Hanstein, C. Smit, B. ter Horst, V. Hernandez-Olmos, B. L. Feringa, A. J. Minnaard, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 309–315.
- [252] Y. Imada, H. Iida, T. Kitagawa, T. Naota, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5908–5920.
- [253] K. Chen, P. Zhang, Y. Wang, H. Li, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2344.
- [254] H. Iida, Y. Imada, S.-I. Murahashi, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 7599–7613.
- [255] J. A. Keith, P. M. Henry, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9038–9049.
- [256] A. Stirling, N. N. Nair, A. Lledós, G. Ujaque, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4940–4952.
- [257] J. Zhang, L. Wang, Q. Liu, Z. Yang, Y. Huang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11662–11664.
- [258] G. Pandey, B. B. V. S. Sekhar, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4019–4023.
- [259] G. Pandey, B. B. V. Soma Sekhar, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7367–7372.
- [260] E. S. Conner, K. E. Crocker, R. G. Fernando, F. R. Fronczek, G. G. Stanley, J. R. Ragains, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5558–5561.
- [261] M. Spell, X. Wang, A. E. Wahba, E. Conner, J. Ragains, *Carbohydr. Res.* **2013**, *369*, 42–47.
- [262] J. W. Beatty, C. R. J. Stephenson, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1474–1484.
- [263] D. P. Hari, B. König, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6688–6699.

- [264] D. A. Nicewicz, T. M. Nguyen, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 355–360.
- [265] M. Peña-López, A. Rosas-Hernández, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5006–5008.
- [266] M. Reckenthäler, A. G. Griesbeck, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2727–2744.
- [267] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.
- [268] M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. MacMillan, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898–6926.
- [269] E. L. Margelefsky, R. K. Zeidan, M. E. Davis, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1118.
- [270] L. Stegbauer, F. Sladojevich, D. J. Dixon, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 942–958.
- [271] A. E. Allen, D. W. C. MacMillan, *Chem. Sci.* **2012**, *2012*, 633–658.
- [272] M. N. Hopkinson, B. Sahoo, J.-L. Li, F. Glorius, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3874–3886.
- [273] J. J. Devery III, C. R. J. Stephenson, *Nature* **2015**, *519*, 42–43.
- [274] G. Jindal, H. K. Kisan, R. B. Sunoj, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 480–503.
- [275] S. Afewerki, A. Córdova, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13512–13570.
- [276] K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035–10074.
- [277] M. H. Wang, K. A. Scheidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14912–14922.
- [278] P. Lang, M. Schwalbe, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17398–17412.
- [279] J. K. Matsui, S. B. Lang, D. R. Heitz, G. A. Molander, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2563–2575.
- [280] D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, *322*, 77–80.
- [281] D. A. Nagib, M. E. Scott, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10875–10877.
- [282] Z. Zuo, D. T. Ahneman, L. Chu, J. A. Terrett, A. G. Doyle, D. W. C. MacMillan, *Science* **2014**, *345*, 437–440.
- [283] J. D. Griffin, M. A. Zeller, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11340–11348.
- [284] J. A. Terrett, J. D. Cuthbertson, V. W. Shurtleff, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2015**, *524*, 330–334.
- [285] S. Z. Tasker, T. F. Jamison, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9531–9534.
- [286] S. Choi, T. Chatterjee, W. J. Choi, Y. You, E. J. Cho, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4796–4802.
- [287] W.-J. Yoo, T. Tsukamoto, S. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6587–6590.
- [288] A. Kunai, J. Harada, J. Izumi, H. Tachihara, K. Sasaki, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 1361–1366.
- [289] M. Martiny, E. Steckhan, T. Esch, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1671–1682.
- [290] Y. Wang, O. Haze, J. P. Dinnocenzo, S. Farid, R. S. Farid, I. R. Gould, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6970–6981.
- [291] H. Görner, K.-D. Warzecha, M. Demuth, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9964–9973.
- [292] I. R. Gould, D. Ege, J. E. Moser, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4290–4301.
- [293] R. C. Kanner, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 678–681.
- [294] R. Akaba, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 291.
- [295] M. A. Miranda, M. A. Izquierdo, R. Pérez-Ruiz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2478–2482.
- [296] A. C. Benniston, A. Harriman, P. Li, J. P. Rostron, H. J. van Ramesdonk, M. M. Groeneveld, H. Zhang, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16054–16064.
- [297] A. C. Benniston, A. Harriman, P. Li, J. P. Rostron, J. W. Verhoeven, *Chem. Commun.* **2005**, 2701–2703.

- [298] H. Kotani, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15999–16006.
- [299] O. Kanno, W. Kuriyama, Z. J. Wang, F. D. Toste, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9919–9922.
- [300] T. Shono, *Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis*, Vol. 20 of *Reactivity and Structure: Concepts in Organic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1984**.
- [301] G. O. Schenck, *Naturwissenschaften* **1948**, *35*, 28–29.
- [302] M. Prein, W. Adam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 477–494.
- [303] M. A. Miranda, H. Garcia, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1063–1089.
- [304] T. Zimmermann, G. W. Fischer, M. Reinhardt, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 400–401.
- [305] F. Heidarzadeh, F. Abadast, *Orient. J. Chem.* **2011**, *27*, 1421–1436.
- [306] F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, *24*, 663–1021.
- [307] S. Ortgies, C. Depken, A. Breder, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2856–2859.
- [308] N. Kornblum, H. E. DeLaMare, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 880–881.
- [309] C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1685–1757.
- [310] B. Cojocar, M. Laferrière, E. Carbonell, V. Parvulescu, H. García, J. C. Scaiano, *Langmuir* **2008**, *24*, 4478–4481.
- [311] J. Shailaja, J. Sivaguru, V. Ramamurthy, *J. Photochem. Photobiol. A* **2016**, *331*, 197–205.
- [312] R. J. Robbins, V. Ramamurthy, *Chem. Commun.* **1997**, 1071–1072.
- [313] M. R. Binns, R. K. Haynes, A. G. Katsifis, P. A. Schober, S. C. Vonwiller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5411–5423.
- [314] F. Kramm, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2016**.
- [315] C. Depken, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2016**.
- [316] J. F. J. Dippy, S. R. C. Hughes, A. Rozanski, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2492.
- [317] C. Depken, F. Krätzschmar, R. Rieger, K. Rode, A. Breder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2459–2463.
- [318] E. E. Alberto, A. L. Braga, M. R. Detty, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 10476–10481.
- [319] N. Z. Burns, P. S. Baran, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2854–2867.
- [320] S. Ortgies, R. Rieger, K. Rode, K. Koszinowski, J. Kind, C. M. Thiele, J. Rehbein, A. Breder, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7578–7586.
- [321] R. Rieger, *Untersuchungen zur oxidativen Laktonisierung von Alkensäuren mittels kooperativer Selenkatalyse*, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2017**.
- [322] K. Rode, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2017**.
- [323] P. M. Osterberg, J. K. Niemeier, C. J. Welch, J. M. Hawkins, J. R. Martinelli, T. E. Johnson, T. W. Root, S. S. Stahl, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 1537–1543.
- [324] A. Wang, H. Jiang, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3846–3847.
- [325] K. S. Yoo, J. O'Neill, S. Sakaguchi, R. Giles, J. H. Lee, K. W. Jung, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 95–101.
- [326] Y. Gao, G. Wang, L. Chen, P. Xu, Y. Zhao, Y. Zhou, L.-B. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7956–7957.
- [327] O. Stern, M. Volmer, *Physikalische Z.* **1919**, *20*, 183–188.
- [328] D. Hager, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16986–16989.

- [329] D. C. Gay, P. J. Spear, A. T. Keatinge-Clay, *ACS Chem. Biol.* **2014**, *9*, 2374–2381.
- [330] V. Divac, Z. Bugarčić, *Synthesis* **2009**, *2009*, 3684–3688.
- [331] K. Koszinowski, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2016**.
- [332] B. H. J. Bielski, A. O. Allen, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1048–1050.
- [333] Y. Li, G. Zhong, H. Yu, H. Wang, F. Peng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 21950–21959.
- [334] Ł. Woźniak, J. J. Murphy, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5678–5681.
- [335] A. Tlahuext-Aca, M. N. Hopkinson, B. Sahoo, F. Glorius, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 89–93.
- [336] S. R. Kandukuri, A. Bahamonde, I. Chatterjee, I. D. Jurberg, E. C. Escudero-Adán, P. Melchiorre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1485–1489.
- [337] I. Kuprov, P. J. Hore, *J. Mag. Res.* **2004**, *171*, 171–175.
- [338] C. Feldmeier, H. Bartling, E. Riedle, R. M. Gschwind, *J. Mag. Res.* **2013**, *232*, 39–44.
- [339] J. Kind, L. Kaltschnee, M. Leyendecker, C. M. Thiele, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12506–12509.
- [340] J. Kind, C. M. Thiele, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2017**.
- [341] V. V. Jouikov, D. S. Fattakhova, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 220–230.
- [342] D. H. Evans, N. E. Gruhn, J. Jin, B. Li, E. Lorange, N. Okumura, N. A. Macías-Ruvalcaba, U. I. Zakai, S.-Z. Zhang, E. Block, R. S. Glass, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1997–2009.
- [343] S. Zhang, X. Wang, Y. Sui, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14666–14669.
- [344] T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 789–899.
- [345] J. Rehbein, Universität Hamburg, Hamburg, **2016**.
- [346] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Account.* **2008**, *120*, 215–241.
- [347] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [348] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [349] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.
- [350] H. Fujihara, H. Mima, N. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10153–10154.
- [351] A. H. Holm, L. Yusta, P. Carlqvist, T. Brinck, K. Daasbjerg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2148–2157.
- [352] C. P. Andrieux, P. Hapiot, J. Pinson, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7783–7788.
- [353] O. Niyomura, M. Cox, T. Wirth, *SYNLETT* **2006**, 251–254.
- [354] Y. Ashikari, A. Shimizu, T. Nokami, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16070–16073.
- [355] S. Torii, K. Uneyama, M. Ono, T. Bannou, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4606–4608.
- [356] A. Bewick, D. E. Coe, G. B. Fuller, J. M. Mellor, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3827–3828.
- [357] A. Bewick, D. E. Coe, M. Libert, J. M. Mellor, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *144*, 235–250.
- [358] M. Wilken, S. Ortgies, A. Breder, I. Siewert, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10901–10912.
- [359] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications 2nd ed.*, Wiley, Hoboken, NJ, **2001**.

- [360] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application*, RSC Publishing, Cambridge, **2012**.
- [361] P. S. Lakkaraju, K. Shen, H. D. Roth, H. García, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7381–7384.
- [362] B. Mueller, H. Poleschner, K. Seppelt, *Dalton Trans.* **2008**, 4424–4427.
- [363] H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12838–12842.
- [364] Y. Pang, B. An, L. Lou, J. Zhang, J. Yan, L. Huang, X. Li, S. Yin, *J. Med. Chem.* **2017**, *60*, 7300–7314.
- [365] A. Y. Makarov, F. Blockhuys, I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, M. M. Shakirov, A. V. Zibarev, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3699–3710.
- [366] O. Mallow, M. A. Khanfar, M. Malischewski, P. Finke, M. Hesse, E. Lork, T. Augenstein, F. Breher, J. R. Harmer, N. V. Vasilieva, A. Zibarev, A. S. Bogomyakov, K. Seppelt, J. Beckmann, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 497–504.
- [367] S. Tomoda, Y. Usuki, *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 1235–1236.
- [368] J. R. McCarthy, D. P. Matthews, C. L. Barney, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 973–976.
- [369] S. Bloom, J. L. Knippel, M. G. Holl, R. Barber, T. Lectka, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4576–4580.
- [370] M. Tiecco, L. Testaferri, A. Temperini, L. Bagnoli, F. Marini, C. Santi, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 2167–2179.
- [371] M. Tiecco, L. Testaferri, C. Santi, C. Tomassini, F. Marini, L. Bagnoli, A. Temperini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3131–3133.
- [372] R. Guo, J. Huang, X. Zhao, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 926–930.
- [373] C. L. Liotta, H. P. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2250–2252.
- [374] D. W. Kim, H.-J. Jeong, S. T. Lim, M.-H. Sohn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8404–8406.
- [375] S. P. Pitre, C. D. McTiernan, J. C. Scaiano, *ACS Omega* **2016**, *1*, 66–76.
- [376] A. Joshi-Pangu, F. Lévesque, H. G. Roth, S. F. Oliver, L.-C. Campeau, D. Nicewicz, D. A. DiRocco, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7244–7249.
- [377] R. J. Crutchley, A. B. P. Lever, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7128–7129.
- [378] K. Rode, M. Palomba, S. Ortgies, R. Rieger, A. Breder, *Synthesis* **2018**, *50*, 3875–3885.
- [379] G. La Regina, V. Gatti, V. Famigliani, F. Piscitelli, R. Silvestri, *ACS Comb. Sci.* **2012**, *14*, 258–262.
- [380] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [381] T. Toru, S. Fujita, E. Maekawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1082.
- [382] T. G. Back, K. Raman Muralidharan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1957–1960.
- [383] T. Yao, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5936–5942.
- [384] D. Yue, N. Della Ca, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3381–3388.
- [385] Q. Huang, J. A. Hunter, R. C. Larock, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2973–2976.
- [386] G. Zheng, J. Zhao, Z. Li, Q. Zhang, J. Sun, H. Sun, Q. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3513–3518.
- [387] M. Zora, D. Demirci, A. Kivrak, Y. Kelgokmen, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 993–997.
- [388] Q. Shi, P. Li, Y. Zhang, L. Wang, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1322–1330.

- [389] X. Zhang, S. Sarkar, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 236–243.
- [390] S. A. Worlikar, T. Kesharwani, T. Yao, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1347–1353.
- [391] X. Zhang, T. Yao, M. A. Campo, R. C. Larock, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1177.
- [392] C. Saluzzo, G. Alvernhe, D. Anker, G. Haufe, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2127–2130.
- [393] Y. Usuki, M. Iwaoka, S. Tomoda, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 1507–1510.
- [394] H. Poleschner, M. Heydenreich, K. Spindler, G. Haufe, *Synthesis* **1994**, *1994*, 1043–1049.
- [395] H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6461–6464.
- [396] G. Pandey, B. B. V. S. Sekhar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, *23*, 780–782.
- [397] G. Pandey, B. Soma Sekhar, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1483–1494.
- [398] T. G. Back, M. V. Krishna, K. R. Muralidharan, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4146–4153.
- [399] L.-P. Liu, M. Shi, *Chem. Commun.* **2004**, 2878–2879.
- [400] W. Yuan, Y. Wei, M. Shi, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1280–1285.
- [401] R. H. A. M. Janssen, R. J. J. Ch. Lousberg, M. J. A. de Bie, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1981**, *100*, 85–94.
- [402] D. Labar, J. L. Laboureur, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 983–986.
- [403] A. Krief, J. L. Laboureur, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 702.
- [404] A. Krief, J. L. Laboureur, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1545–1548.
- [405] A. Krief, J. L. Laboureur, W. Dumont, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1549–1552.
- [406] A. Krief, W. Dumont, J. L. Laboureur, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3265–3268.
- [407] L. A. Paquette, J. R. Peterson, R. J. Ross, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5200–5204.
- [408] B. M. Trost, M. K. T. Mao, J. M. Balkovec, P. Buhlmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4965–4973.
- [409] M. Clarembreau, A. Cravador, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krief, J. Lucchetti, D. van Ende, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4793–4812.
- [410] S. Nakamura, T. Aoki, T. Ogura, L. Wang, T. Toru, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8916–8923.
- [411] K. Rode, R. Rieger, S. Ortgies, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2018**.
- [412] S. Leisering, I. Riaño, C. Depken, L. J. Gross, M. Weber, D. Lentz, R. Zimmer, C. B. W. Stark, A. Breder, M. Christmann, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1478–1481.
- [413] S. Fu, X. Lian, T. Ma, W. Chen, M. Zheng, W. Zeng, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5834–5837.
- [414] J.-B. Zhu, P. Wang, S. Liao, Y. Tang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3054–3057.
- [415] A. Wasilewska, B. A. Woźniak, G. Doridot, K. Piotrowska, N. Witkowska, P. Retailleau, Y. Six, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11759–11767.
- [416] O. Baudoin, F. Claveau, S. Thoret, A. Herrbach, D. Guénard, F. Guéritte, *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 3395–3400.
- [417] M. Tiecco, L. Testaferri, C. Santi, C. Tomassini, S. Santoro, F. Marini, L. Bagnoli, A. Temperini, F. Costantino, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 4867–4873.
- [418] J. S. Frye, *Concepts Magn. Reson.* **1989**, *1*, 27–33.
- [419] A. T. Balaban, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2001**.

- [420] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, 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, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [421] J. Liu, G. Chen, J. Xing, J. Liao, *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 575–579.
- [422] N. Stühr-Hansen, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 641–646.
- [423] R. Wang, L. Chen, P. Liu, Q. Zhang, Y. Wang, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11343–11349.
- [424] E. S. Sherman, P. H. Fuller, D. Kasi, S. R. Chemler, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3896–3905.
- [425] M. Wilken, I. Siewert, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, **2017**.

Verzeichnis der Schemata

Schema 1.1	Regioselektivität Thiochlorierung	4
Schema 1.2	Reaktivität Chalkogenintermediate	5
Schema 1.3	LEWIS-Basen-Aktivierung von Elektrophilen	7
Schema 1.4	Chalkogen- π -Säure-Aktivierung von Alkenen	8
Schema 1.5	Produkte Selenofunktionalisierung mit PhSeCl und Nachweis Seleniraniumion	11
Schema 1.6	Mechanismen Erosion ee Seleniraniumion	13
Schema 1.7	selenkatalysierte Laktonisierung der Säuren 48 nach WIRTH <i>et al.</i>	16
Schema 1.8	selenkatalysierte Bildung von Isobenzofuranonen mittels C(sp^3)-H-Funktionalisierung	20
Schema 1.9	selenkatalysierte <i>syn</i> -Dichlorierung nach DENMARK <i>et al.</i>	22
Schema 1.10	Mechanismus intramolekulare allylische Etherifizierung und Amidierung	24
Schema 1.11	intermolekulare Pyridinierung von 1,3-Dienen und Alkenen nach ZHAO <i>et al.</i>	25
Schema 1.12	chiraler Selenkatalysator nach MARUOKA <i>et al.</i>	26
Schema 3.1	Synthese des <i>ortho</i> -allylierten Benzamids 90	31
Schema 3.2	Synthesen des Imidats 92 und des Tosylimids 94 und Versuch der Zyklisierung	32
Schema 3.3	Synthese des Tosylanilids 98	33
Schema 3.4	Synthese der Sulfonaniline 105 und 107	37
Schema 3.5	Synthese des Anilins 104I	38
Schema 3.6	Synthese des Diaminostilbens 104x	40
Schema 3.7	Substratbreite selenkatalysierte Indolbildung	42
Schema 3.8	Synthese des Indolins 121 und Versuch der Oxidation	45
Schema 3.9	Kreuzexperimente Katalysatormischung selenkatalysierte Indolbildung	46
Schema 3.10	postulierter Mechanismus der selenkatalysierten Indolbildung	50
Schema 3.11	Konzept duale Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse	54
Schema 3.12	Synthese des Tosylamids 142	56
Schema 3.13	Optimierung Nukleophil intermolekulare Acyloxylierung	59
Schema 3.14	Deaktivatoren für 1O_2	63
Schema 3.15	Synthese der elektronenziehend substituierten Alkensäure 150e-i	66
Schema 3.16	postulierte Bildung Intermediat 171 und Produktfreisetzung	76
Schema 3.17	mechanistische Szenarien Produktfreisetzung aus dem Intermediat 148a	77
Schema 3.18	Synthese dideuteriertes Intermediat 148a-D₂	79
Schema 3.19	mögliche Mechanismen Produktfreisetzung	93
Schema 3.20	Trimerbildung Schwefel	96
Schema 3.21	Bildung Intermediat 177b und Produkt 155b mit [NO][BF ₄]	98
Schema 3.22	Mechanismuspostulat duale Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse	99

Schema 3.23	Mechanismuspostulat Selen- π -Säure-Katalyse unter elektrochemischen Bedingungen	104
Schema 3.24	Synthese des Diselenids 100j	104
Schema 3.25	finale Mechanismuspostulat duale Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse . . .	109
Schema 3.26	Konzept selenvermittelte Semipinakolumlagerung	119
Schema 3.27	Synthese Selenoalkohol 222a	119
Schema 4.1	Zusammenfassung inter- und intramolekulare Acyloxylierung	122
Schema 4.2	Mechanismuspostulat duale Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse	123
Schema 4.3	Pilotexperimente neue Umsetzungen	124
Schema 4.4	Bildung Stereoisomere bei Ringerweiterung	125
Schema 5.1	Optimierung Nukleophil intermolekulare Acyloxylierung	174

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1	Beispiele generierter Chalkogeniraniumionen	9
Abbildung 1.2	Selektivität der Öffnung von Thiiraniumionen	10
Abbildung 3.1	NMR-Spektren der aus den Kreuzexperimenten isolierten Diselenidmischungen	46
Abbildung 3.2	Gaschromatogramme der aus den Kreuzexperimenten isolierten Diselenidmischungen	47
Abbildung 3.3	⁷⁷ Se-NMR-Spektren der Katalysatormischung des Diselenid-Kreuzexperiments	48
Abbildung 3.4	Massenspektrum einer äquimolaren Mischung aus (PhSe) ₂ und NFSI	49
Abbildung 3.5	untersuchte Photokatalysatoren für Entwicklung der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse	55
Abbildung 3.6	Nebenprodukte intermolekulare Acyloxylierung	62
Abbildung 3.7	STERN-VOLMER-Analyse des Photokatalysators 134	75
Abbildung 3.8	Intervallbestrahlungsexperimente	76
Abbildung 3.9	<i>initial rate</i> Kinetik Selenofunktionalisierungsintermediat 148a	80
Abbildung 3.10	<i>initial rate</i> Kinetik intermolekulare Veresterung Gesamtreaktion	80
Abbildung 3.11	getestete Analyten für den Nachweis von H ₂ O	84
Abbildung 3.12	Bestimmung des Photonenflusses	86
Abbildung 3.13	Bestimmung der Quantenausbeute	86
Abbildung 3.14	Reaktionsprofil der intramolekularen Acyloxylierung	87
Abbildung 3.15	<i>initial rate</i> Kinetik Selenofunktionalisierungsintermediat 177a	89
Abbildung 3.16	<i>initial rate</i> Kinetik und Reaktionsordnung Selenofunktionalisierungsintermediat 177a	90
Abbildung 3.17	Bestimmung der Ordnung Selenofunktionalisierungsintermediat 177a	90
Abbildung 3.18	<i>initial rate</i> Kinetik und Reaktionsordnung Selenofunktionalisierungsintermediat 177a <i>in situ</i> -NMR	91
Abbildung 3.19	Bestimmung der Ordnung Selenofunktionalisierungsintermediat 177a <i>in situ</i> -NMR	92
Abbildung 3.20	<i>initial rate</i> Kinetik und Reaktionsordnung Bestrahlungsintensität <i>in situ</i> NMR	93
Abbildung 3.21	Massenspektrum der Oxidation des Intermediats 177b	95
Abbildung 3.22	Massenspektrum der Oxidation des Diselenids 100c	96
Abbildung 3.23	⁷⁷ Se-NMR-Spektrum des Trimers 124	97
Abbildung 3.24	⁷⁷ Se-NMR-Spektrum des Trimers 124 tiefe Temperaturen	97
Abbildung 3.25	CVs von (PhSe) ₂ bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten	101
Abbildung 3.26	CVs von (PhSe) ₂ , (PhSe) ₂ + 162a und 177a und konzentrationsabhängige Messungen	102
Abbildung 3.27	CVs von (PhSe) ₂ , PhSe ⁺ und [(PhSe) ₃] ⁺	103
Abbildung 3.28	Stabilität Photokatalysator 134 gegenüber Fluorid	112

Abbildung 4.1	repräsentative Übersicht Redoxpotentiale	124
Abbildung 5.1	GC Diselenide	168
Abbildung 5.2	GC Kreuzexperimente	169
Abbildung 5.3	⁷⁷ Se-NMR-Spektren der Katalysatormischung des Diselenid-Kreuzexperimentes	169
Abbildung 5.4	Massenspektrum einer äquimolaren Mischung aus (PhSe) ₂ und NFSI	170
Abbildung 5.5	Zersetzung ¹ O ₂ -Quencher 157	177
Abbildung 5.6	STERN-VOLMER-Analyse von des Photokatalysators 134	212
Abbildung 5.7	Intervallbestrahlungsexperimente	213
Abbildung 5.8	<i>initial rate</i> Kinetik Selenofunktionalisierungsintermediat 148a	219
Abbildung 5.9	<i>initial rate</i> Kinetik intermolekulare Veresterung Gesamtreaktion	219
Abbildung 5.10	<i>initial rate</i> Kinetik Selenofunktionalisierungsintermediat 177a	220
Abbildung 5.11	<i>initial rate</i> Kinetik Ordnung Selenofunktionalisierungsintermediat 177a	220
Abbildung 5.12	Bestimmung der Ordnung Selenofunktionalisierungsintermediat 177a	221
Abbildung 5.13	Reaktionsprofil Laktonisierung	222
Abbildung 5.14	Isotopenmarkierung POCl ₃ ¹⁸ O ₂ unter Argon	224
Abbildung 5.15	Isotopenmuster PO ₂ Cl ₂ ⁻ Probe A	225
Abbildung 5.16	Isotopenmuster P ₂ O ₄ Cl ₄ H ⁻ Probe A	225
Abbildung 5.17	Isotopenmarkierung POCl ₃ ¹⁸ O ₂ unter ¹⁶ O ₂	226
Abbildung 5.18	Isotopenmuster PO ₂ Cl ₂ ⁻ Probe B	226
Abbildung 5.19	Isotopenmuster P ₂ O ₄ Cl ₄ H ⁻ Probe B	227
Abbildung 5.20	Isotopenmarkierung POCl ₃ Reaktion unter ¹⁸ O ₂	227
Abbildung 5.21	Isotopenmarkierung POCl ₃ Reaktion unter ¹⁸ O ₂	228
Abbildung 5.22	Isotopenmarkierung POCl ₃ Reaktion unter ¹⁸ O ₂	228
Abbildung 5.23	Isotopenmarkierung Lakton 155a unter ¹⁸ O ₂	229
Abbildung 5.24	Isotopenmarkierung Lakton 155a unter ¹⁸ O ₂ Teil 2	229
Abbildung 5.25	Bestimmung des Photonenflusses	232
Abbildung 5.26	Bestimmung der Quantenausbeute	233
Abbildung 5.27	Massenspektrum der Oxidation des Intermediats 177b	236
Abbildung 5.28	CID Ar ₂ Se ₂ R ⁺	236
Abbildung 5.29	CID (ArSe) ₃ ⁺	237
Abbildung 5.30	CID Ar ₂ Se ₂ R ₂ OH ⁺	237
Abbildung 5.31	Massenspektrum Einelektronenoxidationsprodukte Diselenid 100c	238
Abbildung 5.32	Simulation Ar ₂ Se ^{•+}	239
Abbildung 5.33	Simulation Ar ₂ SeOH ⁺	239
Abbildung 5.34	Simulation Ar ₃ Se ₂ ⁺	240
Abbildung 5.35	Simulation (ArSe) ₃ ⁺	240
Abbildung 5.36	Simulation Ar ₃ Se ₄ ⁺	241
Abbildung 5.37	CID Ar ₂ Se ^{•+}	241
Abbildung 5.38	CID Ar ₂ SeOH ⁺	242
Abbildung 5.39	CID Ar ₃ Se ₂ ⁺	242
Abbildung 5.40	Lichtquellen Vergleich mit Absorptionsspektrum Photokatalysator 134	247
Abbildung 5.41	Absorbanz Photokatalysator 134 bei unterschiedlicher Konzentration	248
Abbildung 5.42	Zuordnung chemische Verschiebungen <i>in situ</i> -NMR	248

Abbildung 5.43	NMR-Signalintensität bei Bestrahlung	249
Abbildung 5.44	Verschiebung NMR-Signale bei Bestrahlung	250
Abbildung 5.45	Verbreiterung NMR-Signale bei Bestrahlung	250
Abbildung 5.46	Konzentrationsprofile NMR-Signale bei Bestrahlung	251
Abbildung 5.47	Vergleich NMR Batch- und <i>in situ</i> -Experimente	251
Abbildung 5.48	HSQC und COSY unbekannte Verbindung	252
Abbildung 5.49	HMBC unbekannte Verbindung	252
Abbildung 5.50	$^1\text{H}/^{77}\text{Se}$ -HMBC unbekannte Verbindung	253
Abbildung 5.51	DOSY unbekannte Verbindung	253
Abbildung 5.52	<i>initial rate</i> 2.5 Mol-% 177a	256
Abbildung 5.53	<i>initial rate</i> 5 Mol-% 177a	257
Abbildung 5.54	<i>initial rate</i> 10 Mol-% 177a	257
Abbildung 5.55	<i>initial rate</i> 20 Mol-% 177a	258
Abbildung 5.56	<i>initial rate</i> Kinetik Ordnung Selenofunktionalisierungsintermediat 177a <i>in situ</i> -NMR	258
Abbildung 5.57	<i>initial rate</i> Kinetik Ordnung Bestrahlungsintensität <i>in situ</i> -NMR	259
Abbildung 5.58	Bestimmung Ordnung Intermediat 177a	259
Abbildung 5.59	Bestimmung Ordnung Lichtintensität	260
Abbildung 5.60	Stabilität PyrOMe gegenüber Fluorid	285
Abbildung 5.61	STERN-VOLMER PyrOMe (134) + 100a,b,f	289
Abbildung 5.62	STERN-VOLMER AcridOMe (215) + 100a,b,f	290
Abbildung 5.63	STERN-VOLMER AcridOMe (215) + 100g,h,j	290
Abbildung 5.64	STERN-VOLMER AcridOMe (215) + 100c-e,i	291
Abbildung 5.65	STERN-VOLMER AcridOMe (215) + 217a,b	291
Abbildung 5.66	STERN-VOLMER Proflavin (206) + 100a,b,f	292
Abbildung 5.67	STERN-VOLMER Proflavin (206) + 100g,h,j	292
Abbildung 5.68	STERN-VOLMER Proflavin (206) + 100c-e,i	293
Abbildung 5.69	STERN-VOLMER Proflavin (206) + 217a,b	293
Abbildung 5.70	STERN-VOLMER Rhodamin 6G (213) + 100a,b,f	294
Abbildung 5.71	STERN-VOLMER Rhodamin 6G (213) + 100g,h,j	294
Abbildung 5.72	STERN-VOLMER Rhodamin 6G (213) + 100c-e,i	295
Abbildung 5.73	STERN-VOLMER $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ (216) + 100a,b,f	295
Abbildung 5.74	STERN-VOLMER $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ (216) + 100g,h,j	296
Abbildung 5.75	STERN-VOLMER $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ (216) + 100c-e,i	296
Abbildung 5.76	STERN-VOLMER $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ (216) + 217a,b	297

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1	allylische Chlorierung nach TUNGE <i>et al.</i>	14
Tabelle 1.2	Identifikation für die Selenkatalyse geeigneter Iodoxidantien	15
Tabelle 1.3	Isocoumarin- und δ -Valerolaktonsynthese nach WIRTH <i>et al.</i>	17
Tabelle 1.4	allylische Imidierung nach BREDER <i>et al.</i>	18
Tabelle 1.5	vinylische Imidierung nach BREDER <i>et al.</i>	19
Tabelle 1.6	vinylische Imidierung nach ZHAO <i>et al.</i>	19
Tabelle 1.7	intramolekulare allylische Etherifizierung nach ZHAO <i>et al.</i>	23
Tabelle 1.8	intramolekulare allylische Amidierung nach ZHAO <i>et al.</i>	23
Tabelle 1.9	intramolekulare enantioselektive Laktonisierung nach MARUOKA <i>et al.</i>	27
Tabelle 3.1	Optimierung Lösungsmittel selenkatalysierte Indolbildung	34
Tabelle 3.2	Optimierung Katalysator selenkatalysierte Indolbildung	35
Tabelle 3.3	Optimierung der übrigen Parameter selenkatalysierte Indolbildung	36
Tabelle 3.4	Synthese der am Alkenteil variierten Aniline 104	39
Tabelle 3.5	Synthese der am aromatischen Kern variierten Aniline 104	39
Tabelle 3.6	Tosylierung der <i>ortho</i> -vinylierten Aniline 104	41
Tabelle 3.7	Synthese der <i>ortho</i> -vinylierten Aminopyridine 117	43
Tabelle 3.8	Synthese der tosylierten Aminopyridine 118	43
Tabelle 3.9	Zyklisierung der <i>ortho</i> -vinylierten Aminopyridine 118	44
Tabelle 3.10	photooxidative Zyklisierung des Tosylamids 142	57
Tabelle 3.11	photooxidative Acyloxylierung des Esters 145	58
Tabelle 3.12	Optimierung Lösungsmittel intermolekulare Acyloxylierung	60
Tabelle 3.13	Optimierung Katalysatorbelastungen, Lösungsmittelverhältnis und Konzentration intermolekulare Acyloxylierung	61
Tabelle 3.14	Versuch zur Minimierung der $^1\text{O}_2$ -Generierung	64
Tabelle 3.15	Synthese der β,γ -ungesättigten Ester 150a–d	65
Tabelle 3.16	Substratbreite der intermolekularen Acyloxylierung bei Variation des Alkens	67
Tabelle 3.17	Substratbreite der intermolekularen Acyloxylierung bei Variation der Säure	68
Tabelle 3.18	Substratbreite der intramolekularen Acyloxylierung für β,γ - und γ,δ -ungesättigte Substrate	70
Tabelle 3.19	Substratbreite der intramolekularen Acyloxylierung für δ,ϵ -ungesättigte Substrate	72
Tabelle 3.20	Freisetzung des Produkts aus dem Intermediat 148a	78
Tabelle 3.21	Freisetzung des Produkts aus dem Intermediat 177a	82
Tabelle 3.22	Untersuchung auf die Bildung von H_2O_2	83
Tabelle 3.23	Untersuchung des Einbaus von $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$	84
Tabelle 3.24	Synthese unterschiedlich substituierter Diselenide 100	105
Tabelle 3.25	Oxidationspotential der Verbindungen 100 und 177	105

Tabelle 3.26	Synthese und Redoxpotentiale der am Alkenteil modifizierten Selenolaktone 197	107
Tabelle 3.27	Anodische Selen- π -Säure-katalysierte Alkenfunktionalisierung	108
Tabelle 3.28	Versuche allylische Fluorierung	111
Tabelle 3.29	Kandidaten geeigneter Photokatalysatoren	113
Tabelle 3.30	Dichalkogenide und deren Potentiale für STERN-VOLMER-Analyse	114
Tabelle 3.31	STERN-VOLMER-Konstanten Diselenide 100a–j	115
Tabelle 3.32	Laktonisierung der Säure 162a andere Photokatalysatoren	116
Tabelle 3.33	Versuche Semipinakolumlagerung des β -Hydroxyselenids 222a	120
Tabelle 5.1	Optimierung Katalysator selenkatalysierte Indolbildung	133
Tabelle 5.2	Optimierung Lösungsmittel selenkatalysierte Indolbildung	134
Tabelle 5.3	Optimierung der übrigen Parameter selenkatalysierte Indolbildung	135
Tabelle 5.4	NMR-Daten reisolierte Diselenidmischungen	168
Tabelle 5.5	Optimierung Lösungsmittel intermolekulare Acyloxylierung	174
Tabelle 5.6	Optimierung Katalysatorbelastungen, Lösungsmittelverhältnis und Konzentration intermolekulare Acyloxylierung	175
Tabelle 5.7	Versuch zur Minimierung der $^1\text{O}_2$ -Generierung	176
Tabelle 5.8	Versuch $^1\text{O}_2$ -Deaktivierung Katalyse	178
Tabelle 5.9	Optimierung Lösungsmittel intramolekulare Acyloxylierung	192
Tabelle 5.10	Optimierung Katalysatorbelastungen und Konzentration intramolekulare Acyloxylierung	193
Tabelle 5.11	Freisetzung des Produkts aus dem Intermediat 148a	215
Tabelle 5.12	Freisetzung des Produkts aus dem Intermediat 177a	216
Tabelle 5.13	Untersuchung des Einbaus von $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$	223
Tabelle 5.14	Untersuchung auf die Bildung von H_2O_2	230
Tabelle 5.15	Zuordnungen und Feinmassen Einelektronenoxidationsprodukte 177c	235
Tabelle 5.16	Zuordnungen und Feinmassen Einelektronenoxidationsprodukte 177c	238
Tabelle 5.17	Lösungen UV/Vis Photokatalysator 134	244
Tabelle 5.18	Stammlösungen <i>in situ</i> NMR	245
Tabelle 5.19	Probenlösungen <i>in situ</i> NMR	245
Tabelle 5.20	Relaxationszeiten <i>in situ</i> NMR	255
Tabelle 5.21	Solvatisierung	268
Tabelle 5.22	Einfluss Gegenion	269
Tabelle 5.23	Versuche allylische Fluorierung	284
Tabelle 5.24	Konzentrationsreihe STERN-VOLMER	288
Tabelle 5.25	Kandidaten geeigneter Photokatalysatoren	288
Tabelle 5.26	Dichalkogenide und deren Potentiale für STERN-VOLMER-Analyse	289
Tabelle 5.27	STERN-VOLMER-Konstanten Diselenide 100a–j	298
Tabelle 5.28	Laktonisierung der Säure 162a andere Photokatalysatoren	299
Tabelle 5.29	Versuche Semipinakolumlagerung β -Hydroxyselenid 222a	302

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
AcOH	Essigsäure
AcrMes	9-Mesityl-10-methyl-10 λ^4 -acridinium
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
ATR	attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
bpy	2,2'-Bipyridin
bpz	2,2'-Bipyrazin
Bu	Butyl
c	Konzentration
Ch	Chalkogen
CID	collision induced decay (stoßinduzierter Zerfall)
cm	Zentimeter
COSY	correlation spectroscopy (Korrelationspektroskopie)
CPE	controlled potential electrolysis (Elektrolyse bei konstantem Potential)
CV	cyclic voltammetry (Zyklovoltammetrie)
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCA	9,10-Dicyanoanthracen
DCE	1,2-Dichlorethan

Abkürzungsverzeichnis

DCM	Dichlormethan
DCN	1,4-Dicyanonaphthalin
DFT	density functional theory (Dichtefunktionaltheorie)
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
$E_{0,0}$	Emissionswellenlänge des angeregten Zustands
Ed.	Edition
EDG	electron donating group (elektronenschiebende Gruppe)
ee	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
EI	Elektronenstoßionisation
E_{ox}	Oxidationspotential
E_{pa}	Peakpotential anodisches Redoxereignis
E_{pk}	Peakpotential kathodisches Redoxereignis
<i>e.r.</i>	enantiomeric ratio (Enantiomerenverhältnis)
E_{red}	Reduktionspotential)
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diethylether
EWG	electron withdrawing group (elektronenziehende Gruppe)
F	Farad
F	Photonenfluss
Fc ^{0/+}	Ferrocen/Ferrocinium-Redoxpaar
g	Gramm
GC	Gaschromatography
gem.	gemessen
ges.	gesättigt
GPC	gel permeation chromatography (Größenausschlusschromatography)

h	Stunde
Hal	Halogen
HAT	hydrogen atom transfer (Wasserstoffatomübertragung)
HOMO	highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
HR-MS	high resolution mass spectrometry (hochaufgelöste Massenspektrometrie)
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>iso</i> od. Strom
<i>I</i>	gelöschte Fluoreszenzintensität
<i>I₀</i>	ungelöschte Fluoreszenzintensität
<i>I_{hν}</i>	Bestrahlungsintensität
IR	Infrarotspektroskopie
ISC	intersystem crossing
<i>J</i>	skalare Kopplungskonstante
kat.	katalytisch
kcal	Kilokalorien
KIE	kinetischer Isotopeneffekt
<i>k_{obs}</i>	Produktbildungsrate
<i>k_q</i>	bimolekulare Löschungskonstante
<i>k_R</i>	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
<i>K_{SV}</i>	STERN-VOLMER-Konstante
k.R.	keine Reaktion
λ	Wellenlänge
L	Ligand od. Liter
LB	LEWIS-Base
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LED	light emitting diode (Licht emittierende Diode)
LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid
LM	Lösungsmittel

Abkürzungsverzeichnis

LNO	Lutidin- <i>N</i> -oxid
LOC	limiting oxygen concentration (limitierende Sauerstoffkonzentration für Lösungsmittelentzündung)
LUMO	lowest occupied molecular orbital (niedrigstes besetztes Molekülorbital)
<i>m</i>	<i>meta</i>
m	Multipllett
M	molar
[M]	Molekül- od. Metallion
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeNO ₂	Nitromethan
MeOH	Methanol
Mes	Mesityl
mg	Milligram
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mM	millimolar
mmol	Millimol
μA	Mikroampere
μL	Mikroliter
μmol	Mikromol
μW	Mikrowatt
MS	Massenspektrometrie od. Molekularsieb
Ms	Methansulfonyl
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid

NFSI	<i>N</i> -Fluorbisphenylsulfonimid
<i>n</i> -Hex	<i>n</i> -Hexyl
nm	Nanometer
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
Ns	<i>para</i> -Nitrophenylsulfonyl
Nu	Nukleophil
NUV	nahultraviolett
<i>o</i>	<i>ortho</i>
[ox]	Oxidationsmittel
<i>p</i>	<i>para</i>
Φ	Quantenausbeute
PET	Photoelektronentransfer
Ph	Phenyl
PhMe	Toluol
Phth	Phthaloyl
PIDA	Diacetoxyiodbenzol
PIFA	Bistrifluoracetoxyiodbenzol
pin	Pinakol
Piv	Pivaloyl
PivOH	Pivalinsäure
PMB	<i>para</i> -Methoxybenzyl
ppm	parts per million
ppy	(2-Pyridinyl- <i>N</i>)phenyl-C
Pr	Propyl
PS	Photosensibilisator
Py	Pyridyl
PyrBiPh	2,4,6-Tri-(<i>p</i> -biphenyl)pyryliumtetrafluorborat
PyrOMe	2,4,6-Tri-(<i>p</i> -anisyl)pyryliumtetrafluorborat
PyrPh	2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluorborat

Abkürzungsverzeichnis

q	Quartett
[Q]	Konzentration löschende Verbindung
quint	Quintett
<i>rac</i>	racemisch
rpm	rounds per minute (Umdrehungen pro Minute)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett od. Sekunde
SCE	saturated calomel electrode (gesättigte Kalomelektrode)
SET	single electron transfer (Einelektronentransfer)
Smp.	Schmelzpunkt
SPS	solvent purification system
<i>t</i>	<i>tert</i>
t	Triplett od. Zeit
τ	Lebensdauer des angeregten Zustands
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
Temp.	Temperatur
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin- <i>N</i> -oxid
Tf	Trifluormethansulfonyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Tri- <i>iso</i> -propylsilyl
TMPyF	<i>N</i> -Fluor-2,4,6-trimethylpyridinium
TMS	Trimethylsilyl
Ts	<i>para</i> -Toluolsulfonyl
UV	ultraviolett
V	Volt
wässr.	wässrig

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. Alexander Breder für die engagierte Betreuung meiner Doktorarbeit und die interessante Aufgabenstellung. Durch die angenehme Arbeitsatmosphäre mit anregenden fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen, sowie die Möglichkeit meine eigenen Ideen in die Gestaltung des Promotionsvorhabens einbringen und verfolgen zu können, hat mir die Zusammenarbeit stets viel Spaß gemacht und mich über die Zeit der Arbeit hinweg motiviert.

Darüber hinaus gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Lutz Ackermann für die Übernahme der Zweitbetreuung meiner Doktorarbeit, sowie Frau Prof. Dr. Inke Siewert, Frau Dr. Franziska Thomas, Herrn Dr. Max Hansmann und Herrn Prof. Dr. Konrad Koszinowski als Mitgliedern meiner Prüfungskommission.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Kooperationspartnern Frau Prof. Dr. Christina M. Thiele, Herrn Dr. Jonas Kind, Herrn Prof. Dr. Konrad Koszinowski, Frau Prof. Dr. Julia Rehbein, Frau Prof. Dr. Inke Siewert und Frau Mona Wilken für die tatkräftige Unterstützung bei den mechanistischen Experimenten im Rahmen der dualen Photoredox-/Selen- π -Säure-Katalyse. Ohne ihre Hilfe und Expertise wäre die umfangreiche Untersuchung der mechanistischen Elementarschritte in diesem Maße nicht möglich gewesen.

Ebenfalls gilt mein Dank dem Verband der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion durch ein Chemiefonds-Stipendium, sowie der Universität Göttingen und anderen Geldgebern für die Unterstützung unserer Arbeit.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Frau Gabriele Keil-Knepel für die engagierte Unterstützung bei allen erdenklichen administrativen Problemen und Fragestellungen, sowie bei der NMR-Abteilung um Herrn Dr. Michael John und der Abteilung für Analytik um Herrn Dr. Holm Frauendorf für die schnelle und zuverlässige Anfertigung von NMR- und Massenspektren.

Ein ganz besonderer Dank gilt Christian Depken, Katharina Rode, Felix Krätzschar, Rene Rieger und allen vorherigen und aktuellen Mitgliedern des AK Breder, sowie meinen Bachelorstudenten und Abteilungspraktikanten. Die Zusammenarbeit mit ihnen hat mir immer viel Spaß gemacht. Darüber hinaus haben sie mich immer unterstützt und meine gelegentlich auftretenden morgendlichen Verstimmungen stets ertragen. Ich habe die angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre immer genossen und hatte viel Spaß mit ihnen, sowohl innerhalb als auch außerhalb des Labors, was die Zeit meiner Promotion sehr angenehm gestaltet hat. Gleiches gilt für meine Freunde, die immer für mich da waren und mich wieder aufgebaut und motiviert haben wenn es im Labor mal nicht so gut lief. Außerdem haben sie es immer verstanden mich auf andere Gedanken zu bringen und ein bisschen von der Arbeit abzulenken.

Abschließend möchte ich meiner Familie für die Unterstützung danken, die sie mir über die gesamte Dauer meines Studiums hat zuteil werden lassen. Ohne diese Unterstützung wäre mein Studium nicht möglich gewesen. Sie haben stets an mich geglaubt und hatten immer ein offenes Ohr und Rat für mich, wofür ich sehr dankbar bin.

Curriculum Vitae

Persönliche Informationen

Name: Stefan Ortgies
Geburtstag: 24.02.1988
Geburtsort: Bremen
Nationalität: deutsch

Schulische Ausbildung

08/1994-07/1998 Grundschule der Freien Evangelischen Bekenntnisschule
Bremen

09/1998-06/2007 Gymnasium der Freien Evangelischen Bekenntnisschule
Bremen
Abiturnote: 1.5

Akademische Ausbildung

10/2008-09/2011 Bachelor of Science in Chemie an der Georg-August-
Universität Göttingen
Abschlussnote: 1.3 (mit Auszeichnung)

10/2011-10/2013 Master of Science in Chemie an der Georg-August-
Universität Göttingen
Titel der Masterarbeit (Mentor: PD Dr. Alexander Breder):
„Synthese chiraler Dibenzodiselenocinkatalysatoren zur
asymmetrischen oxidativen Funktionalisierung von Alkenen“
Abschlussnote: 1.3 (mit Auszeichnung)

06/2014-10/2018 Doktorarbeit in Chemie an der Georg-August-Universität
Göttingen
Titel der Doktorarbeit (Mentor: PD Dr. Alexander Breder):
„Studien zur oxidativen Funktionalisierung von Alkenen
mittels Selen- π -Säure- Katalyse“

Sonstiges

09/2007-08/2008	Zivildienst beim Diakonischen Werk Bremen
04/2015-12/2016	Chemiefondsstipendium des Verbands der Chemischen Industrie (VCI)

Veröffentlichungen

1. „Recent developments in sulfur- and selenium-catalyzed oxidative and isohypsic functionalization reactions of alkenes“ A. Breder, S. Orgies, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 2843-2852.
2. „Selenium-Catalyzed Oxidative C(sp²)-H Amination of Alkenes Exemplified in the Expedient Synthesis of (Aza-)Indoles“ S. Orgies, A. Breder, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2748-2751.
3. „Oxidative Allylic Esterification of Alkenes by Cooperative Selenium-Catalysis Using Air as the Sole Oxidant“ S. Orgies, C. Depken, A. Breder, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2856-2859.
4. „Oxidative Alkene Functionalizations via Selenium- π -Acid Catalysis“ S. Orgies, A. Breder, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5828-5840.
5. „Mechanistic and Synthetic Investigations on the Dual Selenium- π -Acid/Photoredox Catalysis in the Context of the Aerobic Dehydrogenative Lactonization of Alkenoic Acids“ S. Orgies, R. Rieger, K. Rode, K. Koszinowski, J. Kind, C. M. Thiele, J. Rehbein, A. Breder, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7578-7586.
6. „Mechanistic Studies on the Anodic Functionalization of Alkenes Catalyzed by Diselenides“ M. Wilken, S. Orgies, A. Breder, I. Siewert (zur Begutachtung eingereicht).
7. „Aerobic Allylation of Alcohols with Non-Activated Alkenes Enabled by Light-Driven Selenium- π -Acid Catalysis“ K. Rode, M. Palomba, S. Orgies, R. Rieger, A. Breder, *Synthesis* **2018**, *50*, 3875-3885.

Göttingen, 19.09.2018