

Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen an 3-Vinylindolen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Dorothee Rau

aus Berlin

Bonn 2005

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
<http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online> elektronisch publiziert.

1. Referent: Prof. Dr. S. Blechert
2. Referent: Prof. Dr. S. Bräse

Tag der Promotion: 9. September 2005

Erscheinungsjahr: 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1998 bis Januar 2005 am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Steckhan und nach dessen Tod von Herrn Prof. Dr. S. Blechert angefertigt.

Herrn Prof. Dr. S. Blechert von der TU Berlin danke ich für die bereitwillige Übernahme der Betreuung dieser Arbeit, für wertvolle Diskussionen, seine stete Hilfsbereitschaft und für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. S. Bräse danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. A. Gansäuer danke ich für die Übernahme des Promotionsverfahrens.

Mein besonderer Dank gilt meinem verstorbenen Doktorvater, Herrn Prof. Dr. E. Steckhan. Er bleibt sowohl in wissenschaftlicher als auch in menschlicher Hinsicht ein Vorbild.

*Für Eberhard Steckhan
und Tatjana Wallishauser*

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeiner Teil	13
1.1 Einleitung	13
1.2 Theorie des photoinduzierten Elektronentransfers.....	14
1.2.1 Angeregte Zustände.....	15
1.2.2 Redoxeigenschaften angeregter Zustände	17
1.2.3 Reaktionen von Molekülen im angeregten Zustand	18
1.2.3.1 Energietransfer	19
1.2.3.2 Primärer Elektronentransfer.....	20
1.2.4 Reaktive Zwischenstufen des primären Elektronentransfers.....	20
1.2.5 Thermodynamik des Elektronentransfers.....	22
1.2.6 Kinetik des Elektronentransfers - Die <i>Marcus</i> -Theorie.....	24
1.2.7 Sekundärer Elektronentransfer	30
1.2.8 Photoinduzierte Elektronentransferkatalyse	32
1.3 Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen	34
1.3.1 Klassische <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen.....	34
1.3.2 Erzeugung der Radikalkationen	36
1.3.3 Cyclohexadiene als Diene	39
1.3.4 Indole als Dienophile	42
1.3.5 Vinylindole als Diene.....	46
1.3.6 Der Mechanismus der Radikalkationen-katalysierten <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen	48

2. Spezieller Teil	57
2.1. Motivation und Zielsetzung.....	57
2.2 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse.....	61
2.3 Auswahl der geeigneten Reaktionspartner.....	64
2.3.1 Die Konformation des Diens.....	65
2.3.2 Die Differenz der HOMO-Energien der Edukte.....	66
2.3.3 Der [1,5]-H-Shift am Diensystem des 3-Vinylindols.....	68
2.3.4 Der Angriff des Dienophils am Radikalkation des 3-Vinylindols.....	68
2.4 Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen des 3-Vinylindols 1,1,1-Tri-fluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on (50).....	69
2.4.1 Radikalkationen-katalysierte <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen von 3-Vinylindol 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on (50) und Styrolen mit elektronenziehenden Substituenten	69
2.4.1.1 4-Fluorstyrol als Dienophil.....	70
2.4.1.2 4-Chlorstyrol als Dienophil (66).....	73
2.4.2 Radikalkationen-katalysierte <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen von (50) und Styrolen mit elektronenschiebenden Substituenten.....	74
2.4.2.1 3-Methylstyrol (70) als Dienophil.....	75
2.4.2.2 4-Alkylsubstituierte Styrole als Dienophile.....	64
2.4.2.3 4-Methoxystyrol (73) als Dienophil.....	76
2.4.3 Radikalkationen-katalysierte <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen von (50) und bicyclischen und heterocyclischen Dienophilen.....	79
2.4.3.1 Inden (59) als Dienophil.....	79
2.4.3.2 Indol-Derivate als Dienophile.....	80
2.4.4 Zusammenfassung und Ausblick.....	81
2.5. Variation des Diens.....	84
2.5.1 4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on (89) als Dien für Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen Variation des Diens.....	87
2.5.1.1 Synthese von 4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on (87).....	88
2.5.1.2 Elektronentransfer-induzierte <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen von 4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on (87).....	88
2.5.2 3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril (89) als Dien für Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen.....	90
2.5.2.1 Synthese von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril (89).....	90
2.5.2.2 Elektronentransfer-induzierte <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril (89).....	91

2.5.3	3-(Indol-3-yl)-acrylsäureethylester (88) als Dien für Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen	93
2.5.3.1	Synthese von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäureethylester (88)	93
2.5.3.2	Elektronentransfer-induzierte <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäureethylester (88)	94
2.5.4	3-(2-Nitroethenyl)-indol (91) als Dien für Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen	95
2.5.4.1	Synthese von 3-(2-Nitroethenyl)-indol (91)	95
2.5.4.2	Elektronentransfer-induzierte <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen von 3-(2-Nitroethenyl)-indol (91)	96
2.5.5	2-Cyano-3-(indol-3-yl)-acrylsäurenitril (90) als Dien für Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen	96
2.5.5.1	Synthese von 2-Cyano-3-(indol-3-yl)-acrylsäurenitril (90)	97
2.5.5.2	Elektronentransfer-induzierte <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen von 2-Cyano-3-(indol-3-yl)-acrylsäurenitril (90)	97
2.5.6	2-(Indol-3-yl)-maleinsäureanhydrid (92) als Dien für Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen	98
2.5.6.1	Versuch der Synthese von 2-(<i>N</i> -Tosylindol-3-yl)-maleinsäureanhydrid (92) .	99
2.6	Zusammenfassung und Ausblick	100

3. Experimenteller Teil.....	101
3.1 Allgemeine Angaben	101
3.1.1 Analytik.....	101
3.1.2 Geräte und Chemikalien	104
3.2 Synthese der Dienophile.....	105
3.2.1 Synthese von 4- <i>tert</i> -Butylstyrol (72)	105
3.2.2 Darstellung von <i>N</i> -Tosylindol (80).....	107
3.3 Synthesen der 3-Vinylindole	109
3.3.1 Darstellung von 4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on (87).....	109
3.3.2 Synthese von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäureethylester (88)	111
3.3.3 Darstellung von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril (89).....	113
3.3.4 Darstellung von 2-Cyano-3-(indol-3-yl)-acrylsäurenitril (90).....	115
3.3.5 Darstellung von 3-(2-Nitroethenyl)-indol (91)	117
3.3.6 Versuchte Synthese von 2-(<i>N</i> -Tosylindol-3-yl)-maleinsäureanhydrid (92) bzw. 2-(<i>N</i> -TCBoc-indol-3-yl)-maleinsäureanhydrid (120)	119
3.3.6.1 Darstellung von 3-Acetoxymercurio- <i>N</i> -toluolsulfonylindol (113)	119
3.3.6.2 Synthese von 3-Brom- <i>N</i> -Toluensulfonylindol (114).....	121
3.3.6.3 Versuchte Synthese von <i>N</i> -Tosyl-indol-3-ylboronsäure aus 3-Acetoxy- mercurio- <i>N</i> -tosylindol	123
3.3.6.4 Versuchte Synthese von <i>N</i> -Tosyl-indol-3-yl-boronsäure aus 3-Brom- <i>N</i> -tosylindol.....	123
3.3.6.5 Darstellung von <i>N</i> -TCBoc-Indol	125
3.3.6.6 Synthese von <i>N</i> -TCBoc-3-tributylstannyllindol (119)	127
3.3.6.7 Versuchte Synthese bzw. 2-(<i>N</i> -TCBoc-indol-3-yl)-maleinsäureanhydrid (<i>Stille</i> -Kupplung).....	128
3.4 Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen von 3-Vinylindolen.....	129
3.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	129
3.4.2 Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen von 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)- but-3-en-2-on (50).....	130
3.4.2.1 Synthese von 1-Phenyl-3-(trifluoracetyl)-carbazol (53).....	130
3.4.2.2 Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)-3-trifluoracetylcarbazol (67)	132
3.4.2.3 Synthese von 1-(3-Methylphenyl)-3-trifluoracetylcarbazol (74)	134
3.4.2.4 Synthese von 6-Trifluoracetyl-indeno[1,2a]carbazol (60)	135
3.4.2.5 Synthese von 1-(4-Chlorphenyl)-3-trifluoracetylcarbazol (58).....	137
3.4.2.6 Synthese von 1-(4-Methoxyphenyl)-3-trifluoracetylcarbazol (76).....	138
3.4.2.7 Versuche zu Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen von 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on (50) mit 4-Alkylstyrolen	139

3.4.2.8	Versuche zu Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen von 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on (50) mit Indol-Derivaten	141
3.4.3	Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril (89)	142
3.4.3.1	Synthese von 1-(Phenyl)-3-cyanocarbazol (100)	142
3.4.3.2	Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)-3-cyanocarbazol (101)	143
3.4.3.3	Synthese von 1-(3-Methylphenyl)-3-cyanocarbazol (102)	144
3.4.3.4	Synthese von 6-Cyano-indeno[1,2a]carbazol (103)	146
3.4.4	Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen von 4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on (87)	147
3.4.4.1	Synthese von 1-Phenyl-3-acetylcarbazol (95)	147
3.4.4.2	Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)-3-acetylcarbazol (96)	149
4.	Abkürzungsverzeichnis.....	151
5.	Literaturverzeichnis.....	155

1. Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung

Chemische Reaktionen gehen mit der Umorganisation der Elektronenhülle der beteiligten Moleküle einher. Dabei steuert die Anordnung der Valenzelektronen und deren Veränderung im Reaktionsverlauf die Geometrie der Produktmoleküle.

In der organischen Chemie wird die große Gruppe der polaren Reaktionen durch Bewegungen von Elektronenpaaren beschrieben.

Das Verständnis des Mechanismus einer Reaktionen ermöglicht eine bessere Vorhersagbarkeit der Produkte und eine gezieltere Beeinflussung des Reaktionsverlaufs durch eine ausgewählte Reaktionsführung. Reaktionen lassen sich dann zielgerichtet zur Darstellung eines bestimmten Produkts einsetzen. Ein Beispiel dafür ist die vermehrte Anwendung der *Diels-Alder*-Reaktion und anderer pericyclischer Reaktionen nach der Veröffentlichung der *Woodward-Hoffmann*-Regeln.¹ Heute kennt man eine Reihe von Voraussetzungen, die die Edukte einer *Diels-Alder*-Reaktion erfüllen müssen und auch zahlreiche Möglichkeiten, den Reaktionsverlauf zu beeinflussen und damit die Produktausbeuten zu steigern.

Im Unterschied zu den polaren Reaktionen werden bei Reaktionen unter Beteiligung von Radikalen oder Radikationen einzelne Elektronen verschoben. Innerhalb der Theorie des Elektronentransfers ist eines der grundlegenden Postulate, dass Elektronen nur einzeln übertragen werden können.² Diese Forderung steht im Gegensatz zu den allgemein anerkannten Formulierungen für die Mechanismen der polaren Reaktionen.³ Für eine Reihe von Reaktionen lassen sich sowohl ein polarer Mechanismus mit der Verschiebung von Elektronenpaaren als auch ein radikalischer mit der Übertragung einzelner Elektronen formulieren und begründen.

Die Zahl der Reaktionen, für die ein Mechanismus unter Beteiligung eines single electron transfers (SET) angenommen bzw. bewiesen ist, ist seit den Pionierarbeiten von *Kornblum*, *Russell* und *Bunnett*⁴ stark angestiegen. Zu ihnen gehören u.a. viele metallorganische Reaktionen. Dieser Anstieg ist zum einen auf experimentelle Methoden zurückzuführen, die die Beobachtung radikalischer Intermediate erlauben, zum anderen auf das bessere Ver-

¹ R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797-869.

² L. Ebersson, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1982**, *18*, 79-185.

³ A. Pross, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 212-219.

⁴ (a) N. Kornblum, *Angew. Chem.* **1975**, *14*, 797-803; (b) G. A. Russell, W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5663-5665; *ibid.* **1968**, *90*, 347-393; (c) J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.*

ständnis der theoretischen Grundlagen des Elektronentransfers, das seinerseits die Formulierung von Reaktionsmechanismen ermöglichte. Das weitergehende Verständnis hat in diesen Fällen zu einer verstärkten Anwendung geführt. So erleichtert auch der von *Steckhan et al.* postulierte Mechanismus⁵ für die Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen den gezielten Einsatz dieser Reaktionsgruppe.

Im Folgenden sollen die Grundlagen des lichtinduzierten Elektronentransfers im Mittelpunkt stehen, da diese Methode im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Erzeugung der für den Ablauf der Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen benötigten Radikal-kationen eingesetzt wird.

1.2 Theorie des photoinduzierten Elektronentransfers

Lichtinduzierte chemische Umsetzungen waren schon im 18. Jahrhundert bekannt. Mit der Entdeckung der Elementarteilchen und der anschließenden Entwicklung der Quantenmechanik wurde es möglich, ein tiefergehendes Verständnis für die Vorgänge bei diesen Reaktionen zu erlangen. In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts begann die Idee des photoinduzierten Elektronentransfers Gestalt anzunehmen.⁶ Bekannte photochemische Prozesse, darunter auch die Photosynthese, wurden mit dem Phänomen des Elektronentransfers in Verbindung gebracht.⁷ Den qualitativen Beschreibungen der Energetik des Elektronentransfers in den 40er Jahren⁸ folgten quantitative Ansätze von *Marcus*⁹ und von *Rehm* und *Weller*.¹⁰ Die Verbesserung der Untersuchungsmethoden bis zum heutigen Tag hin haben viele Aspekte dieser Theorien experimentell bestätigt, andere widerlegt und zahlreiche Anhaltspunkte für ihre Weiterentwicklung gegeben. Reaktionen unter der Beteiligung von Elektronentransfer-Prozessen sind in chemischen und biologischen Systemen weit verbreitet. Daher ist die Erforschung und das Verständnis dieser Vorgänge bis heute von großem Interesse.¹¹

1978, 11, 413-420.

⁵ (a) O. Wiest, E. Steckhan, F. Grein, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4034-4037; (b) O. Wiest, E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 932-934.

⁶ H. D. Roth, *Top. Curr. Chem.* **1990**, 156, 1-19.

⁷ F. Weigert, *Z. Phys. Chem.* **1923**, 106, 313-327.

⁸ E. Rabinowitch, J. Weiss, *Nature* **1936**, 138, 1098-1106.

⁹ R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966-978.

¹⁰ H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1968**, 72, 257-262.

¹¹ (a) P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13148-13168; (b) P. Piotrowiak, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 143-150.

1.2.1 Angeregte Zustände

Trifft elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen im sichtbaren oder im ultravioletten Bereich auf ein Molekül, so ergibt sich eine Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld des Moleküls und dem des Photons. Das Molekül nimmt die Energie des Photons auf. Dabei werden Elektronen meist aus dem HOMO (highest occupied molecular orbital) in höhere unbesetzte Orbitale angehoben. Das Molekül geht in einen angeregten Zustand über.

Die Elektronenbewegungen sind um Größenordnungen schneller als die Kernbewegungen (siehe Tabelle 1) und können daher in erster Näherung als von ihnen unabhängig betrachtet werden (*Born-Oppenheimer-Näherung*). Übertragen auf die Anregung von Elektronen bedeutet das, dass die Atomkerne während der Anhebung des Elektrons in ihrer Position verbleiben (vertikaler Übergang gemäß *Franck-Condon-Prinzip*).

Tabelle 1: Mittlere Geschwindigkeiten von Elektronen- und Kernbewegungen im Molekül

Art des Vorgangs	Dauer des Vorgangs
Absorption A	10^{15} s^{-1}
Interconversion IC	$10^{13} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$
Kernbewegung (Schwingung)	$10^{12} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$
Solvensreorientierung	$10^{11} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$
Fluoreszenz F	$10^5 - 10^9 \text{ s}^{-1}$
Intersystem Crossing ISC	10^6 s^{-1}
Phosphoreszenz P	$10^3 - 10^5 \text{ s}^{-1}$

Die Schwingungsniveaus der elektronischen Zustände entsprechen verschiedenen Molekülgeometrien, die sich durch die Variation von Bindungslängen und -winkeln ergeben. Für ein Molekül im angeregten Zustand sind die Abstände der Kerne im Schwingungsgrundzustand aufgrund der Anhebung eines Elektrons in ein antibindendes Orbital gegenüber dem Grundzustand vergrößert. Ein gemäß *Franck-Condon-Prinzip* vertikaler Übergang erfolgt also dann in ein höheres Schwingungsniveau des angeregten Zustands.

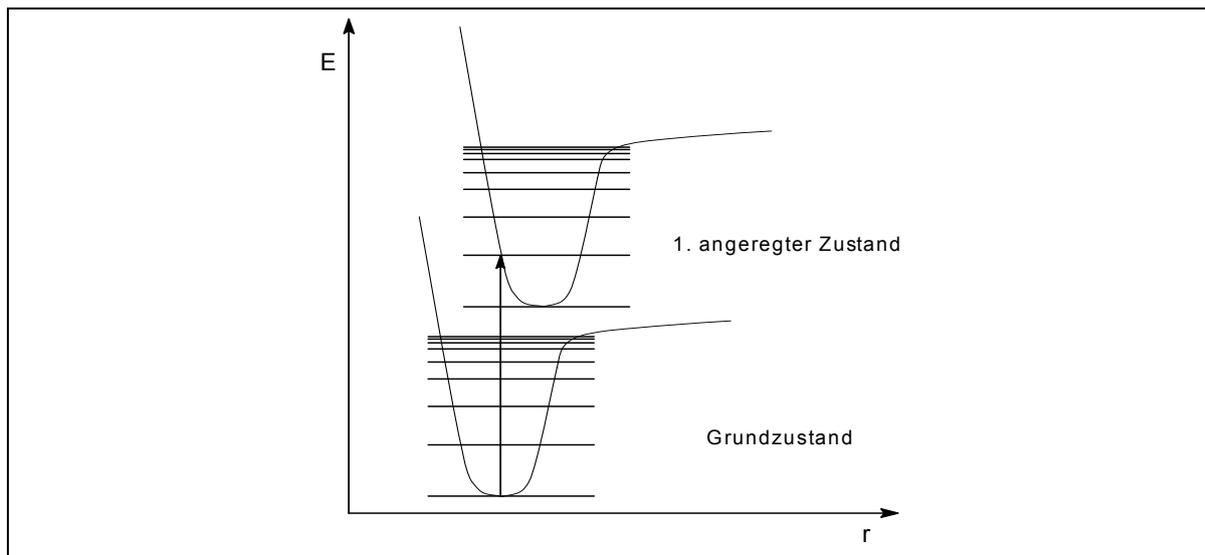


Abb. 1: Vertikaler Übergang eines Elektrons vom Schwingungsgrundniveau zu einem höheren Schwingungsniveau im ersten angeregten Zustand

Der Verlust der Schwingungsenergie verläuft strahlungslos über Kollisionen mit anderen Molekülen, bei denen sie in kinetische Energie umgewandelt wird. Die Relaxation zum Schwingungsgrundzustand geht mit der Veränderung der Molekülgeometrie einher.

Einem kurzlebigen angeregten Zustand stehen mehrere Zerfallswege zur Verfügung. Man unterscheidet strahlende von strahlungslosen Übergängen. Die Vorgänge sind in einem vereinfachten *Jablonski-Diagramm*¹² dargestellt.

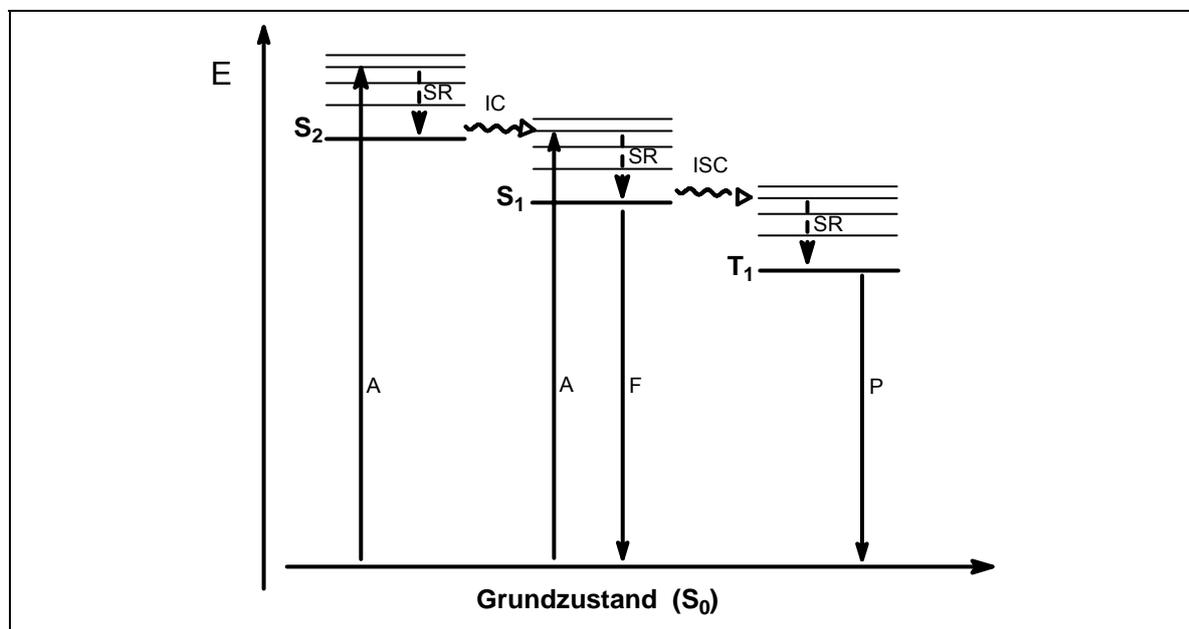


Abb. 2: Vereinfachtes *Jablonski-Diagramm*; A= Absorption, IC= Interconversion, ISC= Intersystem Crossing, F= Fluoreszenz, P= Phosphoreszenz, SR= Schwingungsrelaxation, \longrightarrow = strahlender Übergang, \rightsquigarrow = strahlungsloser Übergang, $-\text{--}\longrightarrow$ = Energieverlust durch Kollision

¹² M. Julliard, M. Chanon, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 425-506.

Bei strahlenden Übergängen geht das Molekül unter Abgabe der überschüssigen Energie in Form von Strahlung in einen niedrigeren energetischen Zustand, üblicherweise den Grundzustand, über. Findet der Übergang zwischen zwei Zuständen gleicher Multiplizität statt, so spricht man von Fluoreszenz (F), haben sie unterschiedliche Multiplizitäten, von Phosphoreszenz (P).

Strahlungslose Übergänge treten zwischen energetisch gleichwertigen Schwingungsniveaus unterschiedlicher Zustände auf. Finden sie zwischen Zuständen gleicher Multiplizität statt, werden sie als Interconversion (IC) bezeichnet. Da sie deutlich schneller verlaufen als der entsprechende strahlende Übergang Fluoreszenz, findet letztere vorwiegend aus dem ersten angeregten Zustand statt (*Kasha's rule*).¹³ Aus dem gleichen Grund ist dieser auch der für chemische Reaktionen bzw. den Elektronentransfer ausschlaggebende Zustand.

Ein Intersystem Crossing (ISC) ist der strahlungslose Übergang zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher Multiplizität und somit nach den Auswahlregeln der Spektroskopie spin-verboden. Er findet daher nur sehr langsam und mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit statt.

Diese Wahrscheinlichkeit ist abhängig von der Stärke der Wechselwirkung der beiden Zustände miteinander, die sich durch die Größe des Überlappungsintegrals der Wellenfunktionen quantitativ beschreiben lässt (*Fermi's golden rule*).

$$\text{Rate (s}^{-1}\text{)} = \frac{2\pi}{h} \cdot \rho \cdot \langle H_{ij} \rangle^2$$

mit h = Plancksches Wirkungsquantum, ρ = Zustandsdichte, $\langle H_{ij} \rangle$ = Überlappungsintegral

Man beobachtet solche Übergänge bevorzugt bei Molekülen mit schweren Atomen, wegen der dort auftretenden besonders großen Spin-Bahn-Kopplung (Schweratomeffekt).

1.2.2 Redox Eigenschaften angeregter Zustände

Ein angeregtes Molekül ist verglichen mit seinem Grundzustand sowohl ein besserer Elektronendonator, als auch ein besserer Elektronenakzeptor.

Nach *Koopmans* Theorem¹⁴ entspricht die HOMO-Energie dem Ionisierungspotential (IP) eines Moleküls. Im angeregten Zustand ist ein Elektron vom HOMO in das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) des Moleküls angehoben worden, es daraus zu entfernen, erfordert weniger Energie. Zugleich entsteht durch die Anhebung des Elektrons ein „Loch“

¹³ z.B. A. Albini, *Synthesis* **1981**, 249-264.

¹⁴ P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford **1983**, 2. Aufl..

im niedriger liegenden HOMO des Grundzustands, das durch ein aufzunehmendes Elektron aufgefüllt werden kann. Die Elektronenaffinität nimmt also gegenüber dem Grundzustand, in dem ein solches Elektron das LUMO besetzen müsste, zu.

Die durch die Anregung veränderte Lage der Orbitale zueinander kann vernachlässigt werden.¹⁵

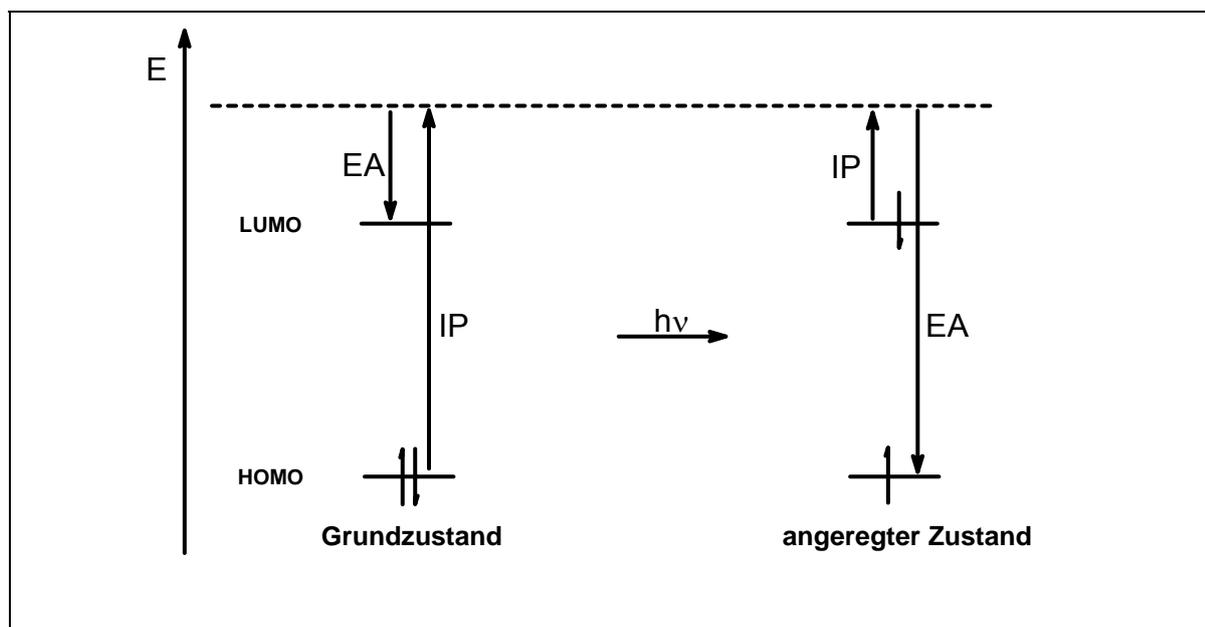


Abb. 3: MO-Diagramm zur Veranschaulichung der Redox Eigenschaften des Grundzustands und des angeregten Zustands (IP = Ionisierungspotential, EA = Elektronenaffinität)

1.2.3 Reaktionen von Molekülen im angeregten Zustand

Neben den in Kapitel 1.2.1 beschriebenen photophysikalischen Vorgängen gibt es eine Vielzahl photochemischer Reaktionen von Molekülen im angeregten Zustand.

Dazu gehören die Photoionisierung, die Fragmentierung oder die Photoisomerisierung als intramolekulare photochemische Prozesse. Intermolekulare Varianten sind die Additionsreaktionen an ein anderes Molekül, die Abstraktion eines Wasserstoffatoms, der Energie- und der Elektronentransfer.

Im Fall von Energie- bzw. Elektronentransfer spricht man von „Quenching“, da die Moleküle der angeregten Spezies ohne Abgabe von Strahlung in den Grundzustand überführt werden. Die von dieser Spezies ausgehende Fluoreszenz sinkt oder wird vollständig gelöscht. Gleichzeitig werden die Moleküle des „Quenchers“ angeregt.

¹⁵ F. D. Saeva, G. R. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 299-303.

1.2.3.1 Energietransfer

Beim Energietransfer unterscheidet man zwischen zwei grundlegenden Mechanismen, dem Elektronenaustausch und dem Dipol-Dipol-Mechanismus:

Abb. 4 veranschaulicht die Varianten des Elektronenaustauschs. Dabei werden unabhängig voneinander zwei einzelne Elektronen intermolekular übertragen. Dies geschieht meist zeitgleich (Abb. 4, mittlere Zeile), kann aber auch sukzessiv erfolgen (Abb. 4, obere und untere Zeile). Da für diesen Mechanismus eine Überlappung der entsprechenden Orbitale nötig ist, müssen sich die Moleküle auf einen Abstand $\leq 10 \text{ \AA}$ annähern.

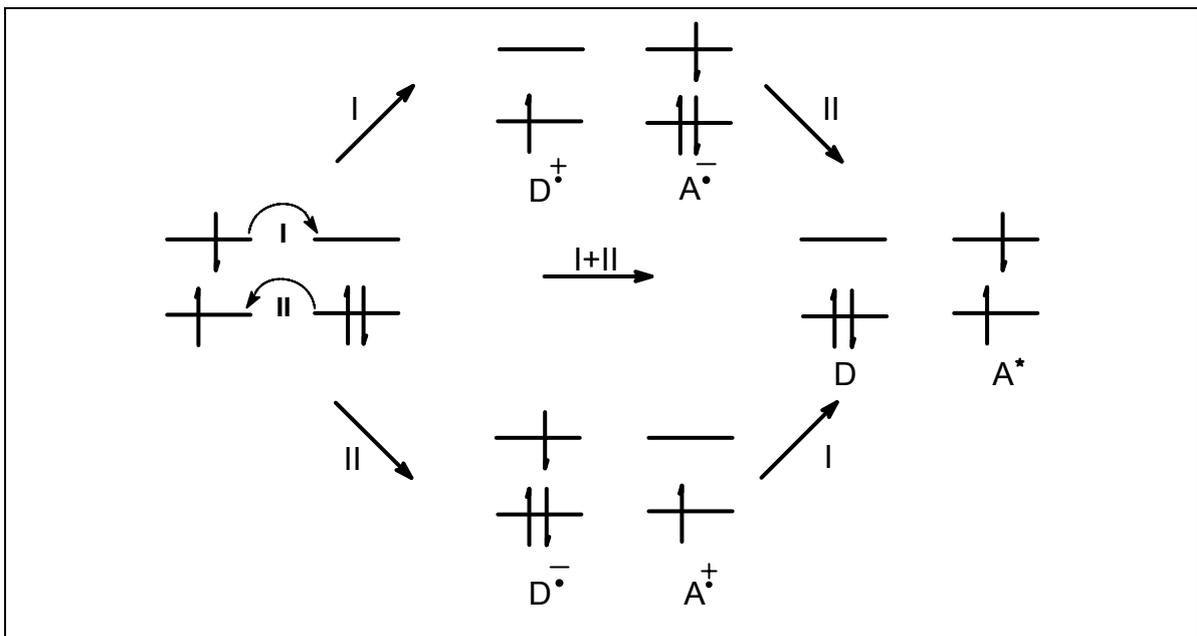


Abb. 4: Energietransfer nach dem Elektronenaustauschmechanismus zwischen einem angeregten Donor (D) und einem Akzeptor (A) im Grundzustand

Der Energietransfer nach dem Dipol-Dipol-Mechanismus ist auch über Distanzen größer als 100 \AA möglich. Dabei finden durch coulombsche Resonanzwechselwirkung in beiden Molekülen je ein intramolekularer Elektronenübergang statt. Die angeregte Spezies fällt in den Grundzustand zurück, der „Quencher“ wird angeregt.

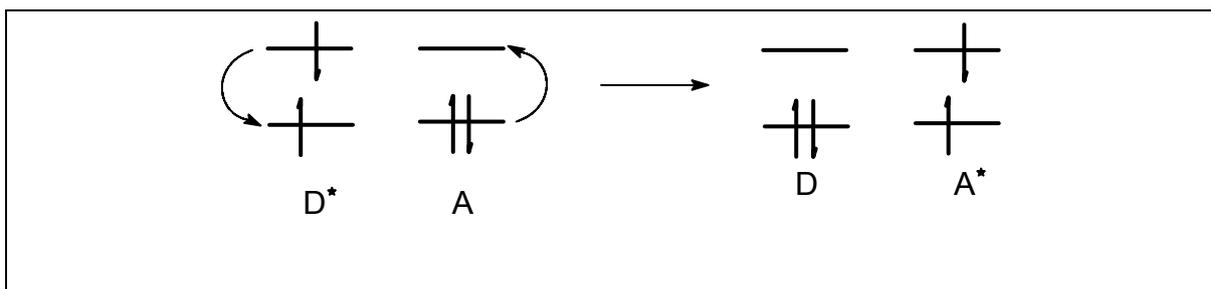


Abb. 5: Energietransfer nach dem Dipol-Dipol-Mechanismus zwischen einem angeregten Donor und einem Akzeptor im Grundzustand

1.2.3.2 Primärer Elektronentransfer

Der Elektronentransfer ist eine zweite Möglichkeit der Fluoreszenzlöschung. Dabei wird von einem angeregten Molekül ein Elektron auf ein anderes Molekül übertragen. Die dafür notwendige Orbitalüberlappung erfordert, wie beim Energietransfer (Kapitel 1.2.3.1) beschrieben, eine Annäherung der beiden Moleküle auf Abstände um 7 Å.

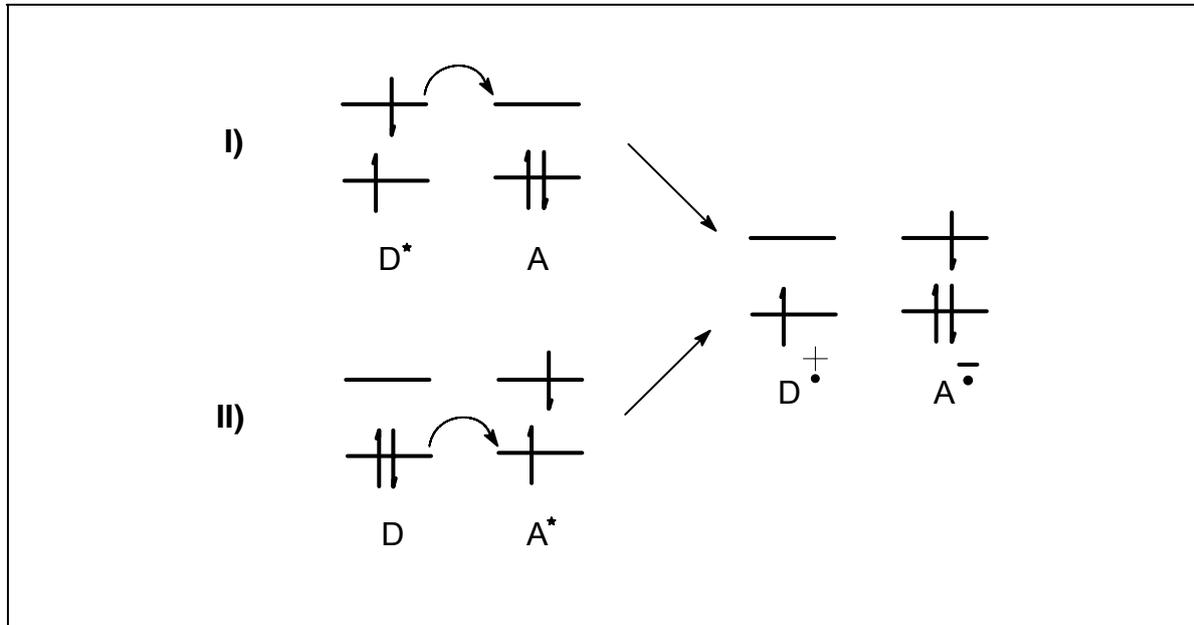


Abb. 6: Elektronentransfer zwischen einem angeregten Molekül und einem Molekül im Grundzustand

Grundsätzlich kann das angeregte Molekül sowohl als Donor (Abb. 6, I) als auch als Akzeptor (Abb. 6, II) fungieren.

1.2.4 Reaktive Zwischenstufen des primären Elektronentransfers

Ausgehend von der Annahme, dass die Donor- und Akzeptormoleküle von einer Solvenshülle umgeben in der Lösung frei beweglich und die Zusammenstöße als Voraussetzung für den Elektronentransfer zufällig sind, entfaltet sich ein breites Spektrum von möglichen reaktiven Zwischenstufen für Elektronentransferreaktionen, die sich in ihrer Geometrie und Elektronenverteilung unterscheiden (siehe Abb. 7). Zwei von ihnen lassen sich experimentell nachweisen und sind wie folgt definiert: Der sogenannte Encounter-Komplex (ENC) ist ein Stoßkomplex aus Akzeptor und Donor, einer davon im angeregten Zustand, in dem die Moleküle durch eine Solvensschicht voneinander getrennt sind. Findet der Elektronentransfer innerhalb dieser Spezies statt, wird als Produkt ein solvensgetrenntes Ionenpaar (SSIP) erhalten. Dieser Weg des Elektronentransfers wird durch polare Lösungsmittel unterstützt, da diese das SSIP besser zu stabilisieren vermögen als unpolare.

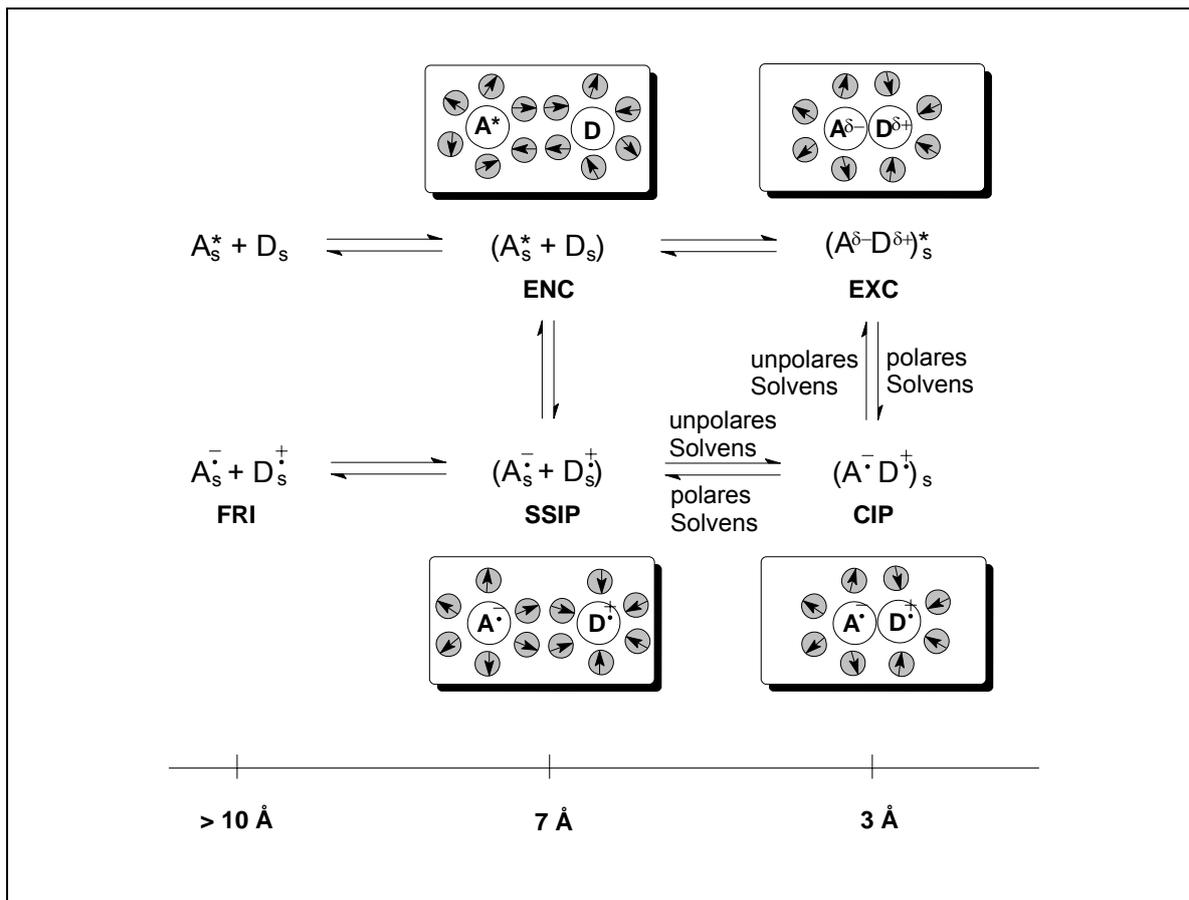


Abb. 7: Reaktive Zwischenstufen des Elektronentransfers

ENC= Enounter-Komplex, EXC= Exciplex, FRI= freie Radikale, SSIP= solvensgetrenntes Ionenpaar, CIP= Kontaktionenpaar, s= solvatisiert

Die zweite definierte Spezies wird als Exciplex bezeichnet. Das ist ein in der Regel relativ stabiler angeregter Komplex aus Donor und Akzeptor, in dem der Abstand zwischen beiden der Summe ihrer Radien entspricht. Zwischen Donor und Akzeptor gibt es bindende Wechselwirkungen (Bindungsenergien $\sim 5\text{-}20 \text{ kcal/mol}$), die aus einem partiellen Ladungstransfer resultieren. Das Ausmaß des Ladungstransfers ist abhängig von der Polarität des Lösungsmittels, da ein polares Lösungsmittel die entstandenen Partialladungen besser zu stabilisieren vermag.

Die folgende Wellenfunktion beschreibt die elektronischen Wechselwirkungen in einem Exciplex als Summe der möglichen Zustände:

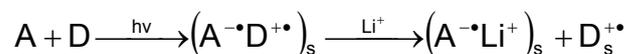
$$\Psi \approx c_1 \cdot \Psi(D^*A) + c_2 \cdot \Psi(DA^*) + c_3 \cdot \Psi(D^{+\bullet}A^{-\bullet})$$

Je größer c_3 gegen c_1 und c_2 , desto polarer ist der Exciplex. Ist $c_3 \gg c_1$ und c_2 , also der Ladungstransfer vollständig, so spricht man von einem Kontaktionenpaar (CIP).

Damit die entstandenen Radikale zur Weiterreaktion mit anderen Reaktionspartnern zur Verfügung stehen, müssen sie zu freien Radikalen (FRI) dissoziieren. Auch dieser

Prozess wird durch ein polares Medium unterstützt: So variieren z.B. die Geschwindigkeitskonstanten für die Dissoziation eines Exciplex bzw. CIP in Radikationen zwischen $5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ in polaren zu weniger als 10^6 s^{-1} in unpolaren Lösungsmitteln.¹⁶

Die Bildung freier Radikationen aus den Ionenpaaren (CIP oder SSIP) kann mit Hilfe des sogenannten speziellen Salzeffekts beschleunigt werden. Darunter versteht man im Allgemeinen eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit von Ionenreaktionen schwacher Elektrolyte durch die Zugabe eines starken Elektrolyten, der andere Ionen bildet als der schwache Elektrolyt. Als Ursache für diesen Effekt nimmt man einen Ionenaustausch im Lösungsmittelkäfig an. Für den photoinduzierten Elektronentransfer werden meist anorganische Salze zugesetzt, im unten gezeigten Beispiel wird ein Lithium-Kation gegen das Donor-Radikalkation ausgetauscht.^{17, 18}



1.2.5 Thermodynamik des Elektronentransfers

Eine Elektronentransferreaktion läuft spontan ab, wenn die Freie Energie ΔG negativ ist. Für den Elektronentransfer zwischen zwei Molekülen im Grundzustand gilt in der Gasphase:

$$\Delta G = IP_D - EA_A$$

ΔG = Freie Energie der Elektronentransferreaktion; IP_D = Ionisationspotential des Donors; EA_A = Elektronenaffinität des Akzeptors

Für Moleküle im Grundzustand ist der Wert für ΔG in der Regel positiv, da das Ionisationspotential des Donors IP_D größer ist als die Elektronenaffinität des Akzeptors EA_A . Befindet sich ein Molekül in einem angeregten Zustand, dann ändert sich die oben genannte Gleichung zu:

- a) Elektronentransfer zwischen angeregtem Donor und Akzeptor im Grundzustand

$$\Delta G = IP_{D^*} - EA_A \quad \text{mit} \quad IP_{D^*} = IP_D - E_{\text{excit}}$$

- b) Elektronentransfer zwischen angeregtem Akzeptor und Donor im Grundzustand

$$\Delta G = IP_D - EA_{A^*} \quad \text{mit} \quad EA_{A^*} = EA_A + E_{\text{excit}}$$

¹⁶ A. Weller, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1885-1880.

¹⁷ J. Mattay, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, 36, 376-382.

¹⁸ J. Mattay, *Synthesis* **1989**, 233-252.

E_{excit} ist die Anregungsenergie, die für die Anhebung eines Elektrons vom HOMO in das LUMO des Moleküls benötigt wird. Für $EA_A > IP_D$ läuft der Elektronentransfer nach der Anregung spontan ab.

Bei dieser vereinfachten Betrachtung werden die elektrostatischen Effekte, die sich aus der Abstoßung der gleichnamigen Ladungen bei der Paarung von zwei Elektronen ergeben und die das Ionisierungspotential des Donors und die Elektronenaffinität des Akzeptors senken, vernachlässigt.

Für Elektronentransferreaktionen in Lösung ersetzt man IP_D und EA_A durch die jeweiligen Redoxpotentiale, die als messbare Größen leicht zugänglich sind und eine lineare Abhängigkeit von IP und EA aufweisen.¹⁹ Außerdem müssen sowohl die Coulombwechselwirkungen zwischen den durch den Elektronentransfer entstandenen geladenen Spezies als auch deren Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel berücksichtigt werden (ΔE_{coul}). Man erhält die *Rehm-Weller*-Gleichung für die Abschätzung der freien Energie der Bildung eines solvensgetrennten Ionenpaares (SSIP) mit dem Abstand a in einem Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstante ϵ :

$$\Delta G_{\text{SSIP}} = E_{\frac{1}{2}}^{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\frac{1}{2}}^{\text{red}}(\text{A}) - \Delta E_{\text{excit}} + \Delta E_{\text{coul}}$$

$E_{\frac{1}{2}}^{\text{ox}}$ = Oxidationspotential des Donors

$E_{\frac{1}{2}}^{\text{red}}$ = Reduktionspotential des Akzeptors,

ΔE_{excit} = Anregungsenergie

$$\Delta E_{\text{coul}} = \frac{eN}{4\pi\epsilon_0 a} \left[\frac{1}{\epsilon} - \frac{2}{37.5} \right]$$

e = Elementarladung, a = Abstand der Radikationen

In die Berechnung von ΔG für Exciplexe gehen zusätzlich die Größen: der Dipolradius r , das Dipolmoment μ , und die Energiedifferenz zwischen stabilisierenden und destabilisierenden Orbitalwechselwirkungen ein.²⁰ Eine tatsächliche Berechnung gestaltet sich schwierig, da diese Werte nicht zugänglich sind. Es lässt sich aber zeigen, dass die leichter zugänglichen ΔG_{SSIP} -Werte eine sinnvolle Abschätzung auch für die freien Reaktionsenergien von Exciplexen erlauben.²¹

¹⁹ D. Rehm, A. Weller, *Z. Phys. Chem.* **1970**, 69, 183-200.

²⁰ G. J. Karvanos, *Top. Curr. Chem* **1990**, 156, 21-58.

²¹ J. Mattay, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 849-870.

Der Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die Größe von ΔG spiegelt sich im Term E_{coul} wider, in den die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 eingeht. Eine zusammenfassende Darstellung liefert Abb. 8:

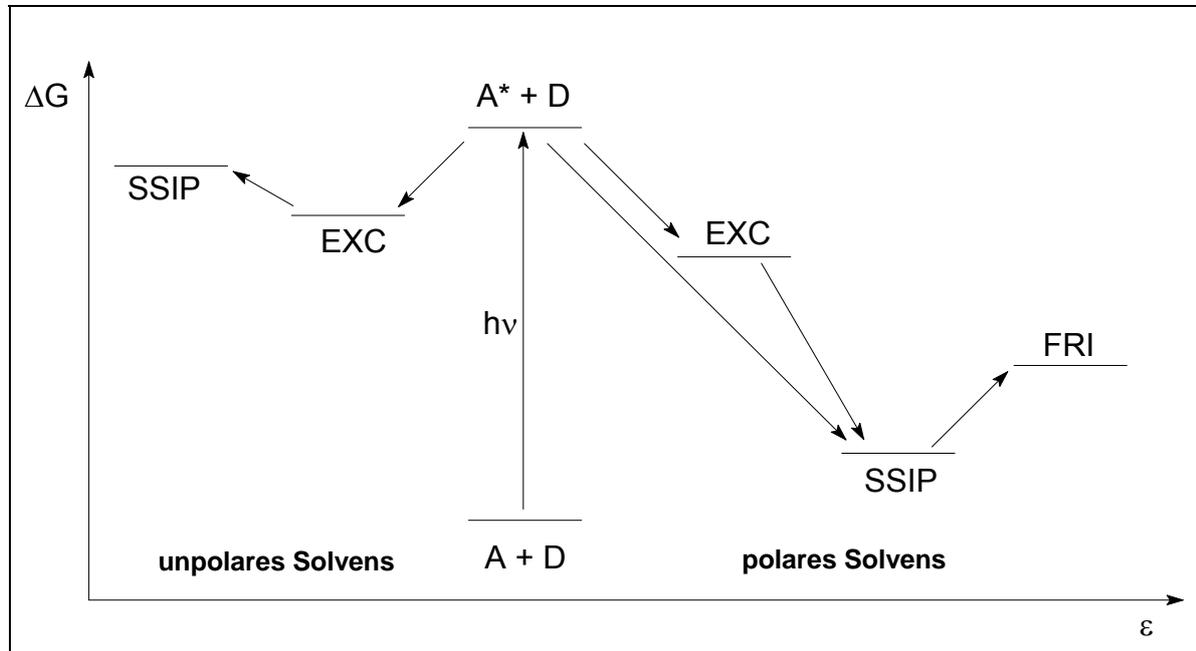


Abb. 8: Zwischenstufen des Elektronentransfers in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Exergonische Elektronenübertragungen ($\Delta G < 0$) verlaufen, unabhängig von den gebildeten Intermediaten, diffusionskontrolliert. Es bilden sich Radikationenpaare (CIP oder SSIP) oder freie Radikationen (FRI).

Ist ΔG für einen Elektronentransfer positiv, so kann ein Elektronentransfer über die Bildung von Exciplexen erfolgen. Er konkurriert jedoch mit dem Energietransfer als Quenching-Prozess.

1.2.6 Kinetik des Elektronentransfers - Die *Marcus*-Theorie

R. A. Marcus veröffentlichte 1956 erste Beiträge zu einer Theorie zur Kinetik des Elektronentransfers⁹, die heute seinen Namen trägt. Im Jahr 1992 erhielt er für seine Arbeiten auf diesem Gebiet den Nobelpreis für Chemie.

Marcus beschreibt die Vorgänge bei einem Elektronentransfer in Anlehnung an die Theorie des aktivierten Komplexes bei chemischen Reaktionen. Dieser aktivierte Komplex bildet sich aus dem Donor und dem Akzeptor unter Aufwendung von Aktivierungsenergie, in ihm findet der Elektronentransfer statt. Seine Existenz schloss *Marcus* aus folgender Überlegung: Geht man davon aus, dass Elektronenbewegungen deutlich schneller sind als

Kernbewegungen, so ergibt sich gemäß dem *Franck-Condon-Prinzip*, dass sich während des Elektronentransfers die Kernkoordinaten und die Solvathülle der beteiligten Spezies nicht verändern. Dies formulierte *Libby* für die Selbstaustauschprozesse an komplexen Kationen.²² Setzt man zusätzlich voraus, dass die Anordnung der Kerne und die Lösungsmittelkoordination einer Spezies von ihrem Ladungszustand abhängt, sich also Edukte und Produkte des Elektronentransfers darin unterscheiden, so ergibt sich als Konsequenz aus der Einhaltung des *Franck-Condon-Prinzips* eine Verletzung des Energieerhaltungssatzes, da die Produkte ohne Zuführung von Energie in einem energetisch ungünstigeren Zustand entstünden. Damit der Elektronentransfer unter Einhaltung des Energieerhaltungssatzes stattfinden kann, muss das System zunächst in einen Zustand angehoben werden, in dem die Anordnung der Kerne und der Lösungsmittelmoleküle für Edukte und Produkte gleich sind (siehe Abb.: 9, unterschiedliche Kernanordnung und Solvation werden durch unterschiedlich große Radien symbolisiert). Diese Verzerrung bezeichnet man als Reorganisation.²

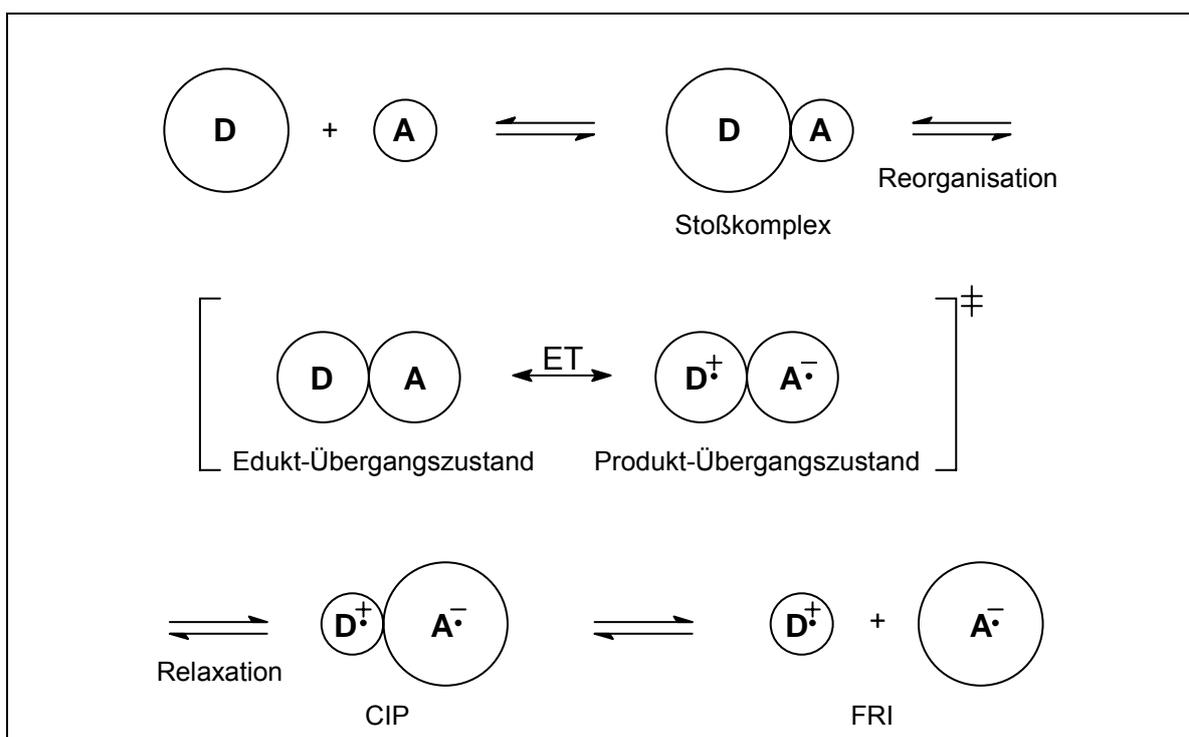


Abb. 9: Mechanismus des Elektronentransfers nach R. A. Marcus, A = Akzeptor, D = Donor, ET = Elektronentransfer

Der Übergangszustand besitzt zwei Formen, den Edukt-Übergangszustand vor dem eigentlichen Elektronentransfer mit einer den Edukten entsprechenden Elektronenstruktur und den Produkt-Übergangszustand danach mit der Elektronenstruktur der Produkte. Erst im Anschluss erfolgt eine Relaxation der Kernkoordinaten und der Lösungsmittelsphäre.

²² R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161-1280.

Unter Berücksichtigung der *Born-Oppenheimer*-Näherung, des *Franck-Condon*-Prinzips und des Energieerhaltungssatzes ergibt sich, dass die Kernkoordinaten und die Koordinationssphäre der Eduktmoleküle ihre Gleichgewichtslage verlassen und die energiereichere Anordnung des aktivierten Komplexes annehmen. Der Elektronentransfer erfolgt mit der Geschwindigkeitskonstante k_{ET} :

$$k_{ET} = \nu_n \cdot \kappa_{el} \cdot e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

ν_n = Kernfrequenz; κ_{el} = elektronische Energiebarriere; (vereinfacht ≈ 1); ΔG^\ddagger = freie Aktivierungsenergie

ν_n ist die Stoßfrequenz, mit der Donor- und Akzeptormoleküle mit ausreichender Energie aufeinandertreffen. κ_{el} ist die sogenannte elektronische Barriere: Der Elektronentransfer von Donor zu Akzeptor erfordert die Überlappung der beteiligten Orbitale. Die Güte dieser Überlappung hat daher Einfluss auf seine Geschwindigkeit. Als Maß dafür gehen in den Faktor κ_{el} der Abstand zwischen den Reaktanden, die räumliche Orientierung und die Symmetrie der beteiligten Orbitale ein.

Für die Geschwindigkeit eines Elektronentransfers in Lösung müssen zusätzlich die Geschwindigkeitskonstanten für die Diffusion von Donor und Akzeptor zueinander und die der möglichen Nebenreaktionen berücksichtigt werden.

Diese Vorgänge lassen sich auch durch die Betrachtung der Potentialflächen der Edukte und der Produkte der Elektronentransferreaktion veranschaulichen. Abb. 10 zeigt eine schematische Darstellung der Profile dieser Flächen. Die Scheitelpunkte entsprechen den jeweiligen Gleichgewichtslagen der Kerne für Edukte und Produkte. Der Schnittpunkt der beiden Flächen entspricht der Kernanordnung des aktiven Komplexes.

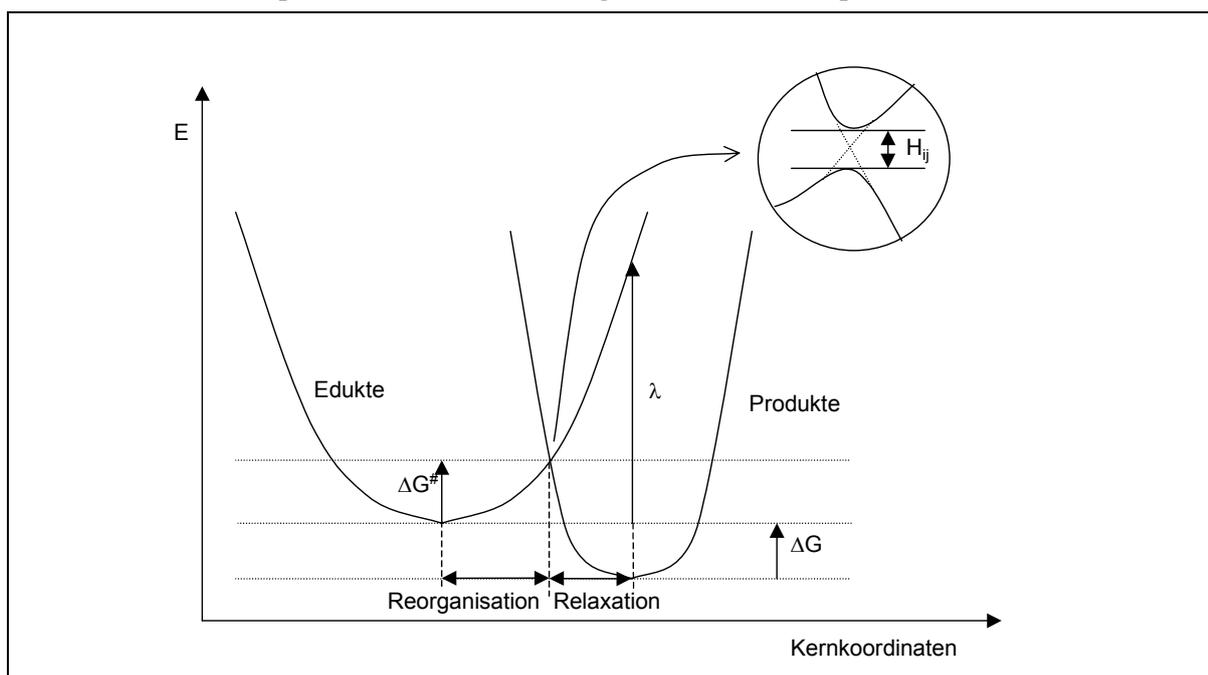


Abb. 10: Potentialkurven für Edukte und Produkte einer exergonischen Elektronentransferreaktion

Aufgrund der elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Zuständen des Systems ergibt sich im Bereich des Schnittpunktes eine Aufspaltung der beiden Energiehyperflächen, deren Größe proportional zum Überlappungsintegral H_{ij} der Zustände ist (Abb.: 10, Kreis). Sie ermöglicht den Übergang des Systems vom Edukt- in den Produktzustand. Sind die Wechselwirkungen stark und ist die Aufspaltung damit groß, ist die Reaktion adiabatisch. Die Wahrscheinlichkeit, mit der das System von der Edukt- in die Produktkurve übergeht, ist dann annähernd 1 (siehe κ_{el}). Die Energie, die zum Erreichen dieses Punktes aufgewendet werden muss, ist die Aktivierungsenergie des Elektronentransfers ΔG^\ddagger .

Nach *Marcus* ergibt sich zwischen der freien Aktivierungsenergie und der freien Reaktionsenergie ein quadratischer Zusammenhang:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \cdot \left(1 + \frac{\Delta G}{\lambda} \right)^2$$

ΔG^\ddagger = Freie Aktivierungsenergie für den Elektronentransfer; ΔG = Freie Reaktionsenergie;

λ = Reorganisationsenergie

Die Reorganisationsenergie λ ist die Energie, die aufgewendet werden muss, um die Kernanordnung der Edukte ohne Elektronentransfer soweit zu verzerren, dass sie der Gleichgewichtslage der Produkte entspricht. Sie setzt sich zusammen aus einem Term λ_i , der die Energie beschreibt, die zur Veränderung der Kernkoordinaten benötigt wird, und einem Term λ_s , der die Energie beschreibt, die zur Umordnung der Solvenshülle aufgewendet werden muss.²³

Aus dem quadratischen Zusammenhang von ΔG^\ddagger und ΔG ergibt sich eine Region, in dem die Geschwindigkeit einer Reaktion trotz steigender Triebkraft sinkt. Sie wird als inverser *Marcus*-Bereich (*Marcus Inverted Region*) bezeichnet (Abb. 11 und 12).

Die Kurve mit der stärkeren Linie in der Mitte von Abb. 11 zeigt schematisch den quadratischen Zusammenhang von ΔG und ΔG^\ddagger , links des Wertes $-\lambda$ befindet sich der inverse *Marcus*-Bereich. Außerdem sind verkleinerte Darstellungen von Abb. 10 für verschiedene ΔG -Werte eingefügt, ganz rechts ist $\Delta G = 0$, ΔG^\ddagger ist positiv.

²³ J. R. Bolton, M. D. Archer, in: *Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems, Advances in Chemistry Series 1991*, 228, 7-25.

Wird $\Delta G < 0$, wird also die Produktpotentialkurve in Abb. 10 vertikal nach unten verschoben, durchläuft ΔG^\ddagger zunächst bei $\Delta G = -\lambda$, dem Scheitelpunkt der Parabel, mit $\Delta G^\ddagger = 0$ ein Minimum (Abb.: 11, Mitte). Wird $\Delta G \ll 0$ (Abb.: 11, links), steigt ΔG^\ddagger wieder an.

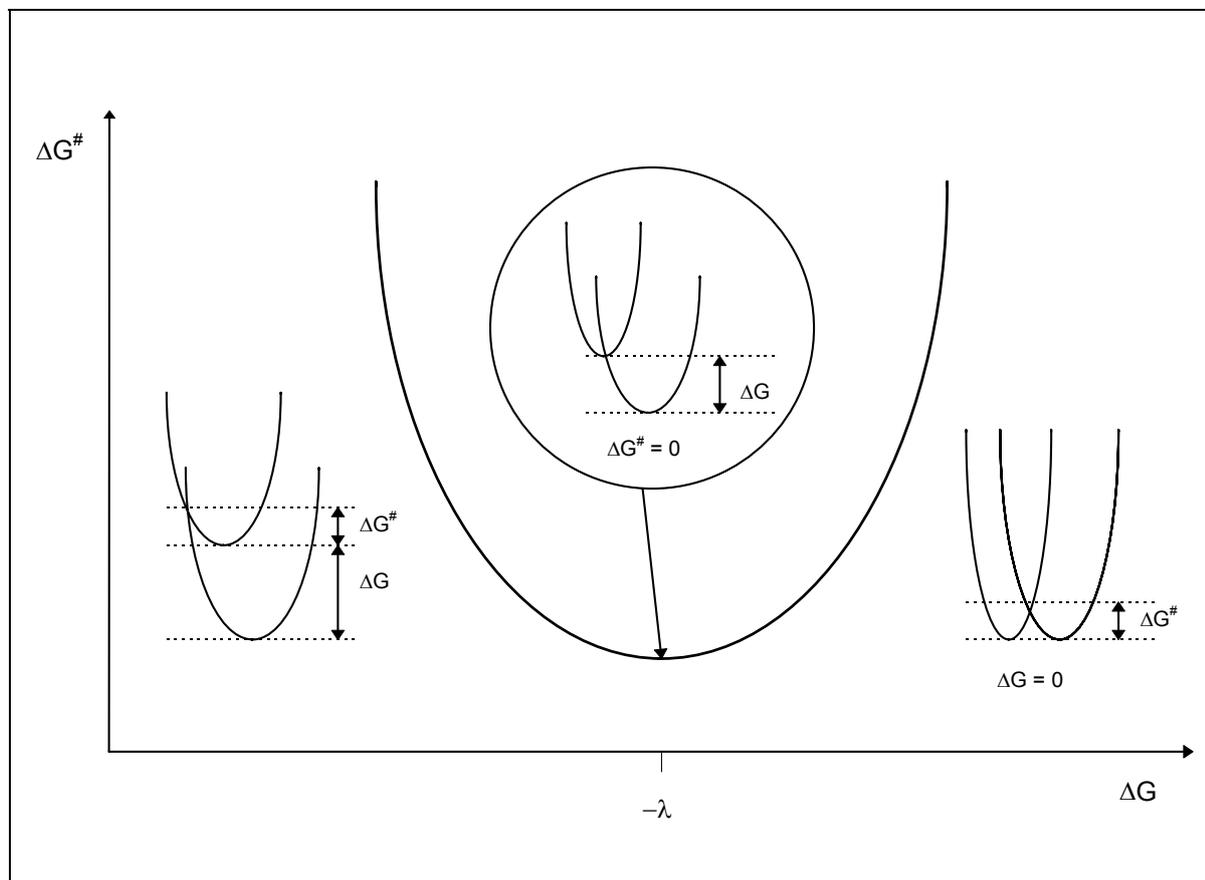


Abb. 11: Zusammenhang von ΔG und ΔG^\ddagger nach der *Marcus*-Theorie mit den dazugehörigen Anordnungen der Potentialkurven

Der inverse *Marcus*-Bereich war lange ein umstrittener Teil der *Marcus*-Theorie, da sich seine Existenz experimentell nicht nachweisen ließ.²⁴ Vielmehr wurde in zahlreichen Experimenten²⁵ der von *Rehm* und *Weller* postulierte Zusammenhang²⁶ zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k und der Freien Energie ΔG einer Elektronentransferreaktion gefunden. Dabei nähert sich k mit steigender Triebkraft der Reaktion einem Grenzwert an, der der Geschwindigkeitskonstante der diffusionskontrollierten Reaktion k_{diff} entspricht.

²⁴ G. Grampp, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 724-726.

²⁵ z.B.: (a) D. G. Nocera, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7349-7350; (b) J. L. Marshall, S. R. Stobart, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3027-3029; (c) F. Scandola, V. Balzani, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2519-2523.

²⁶ (a) D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834-837, (b) *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259-271.

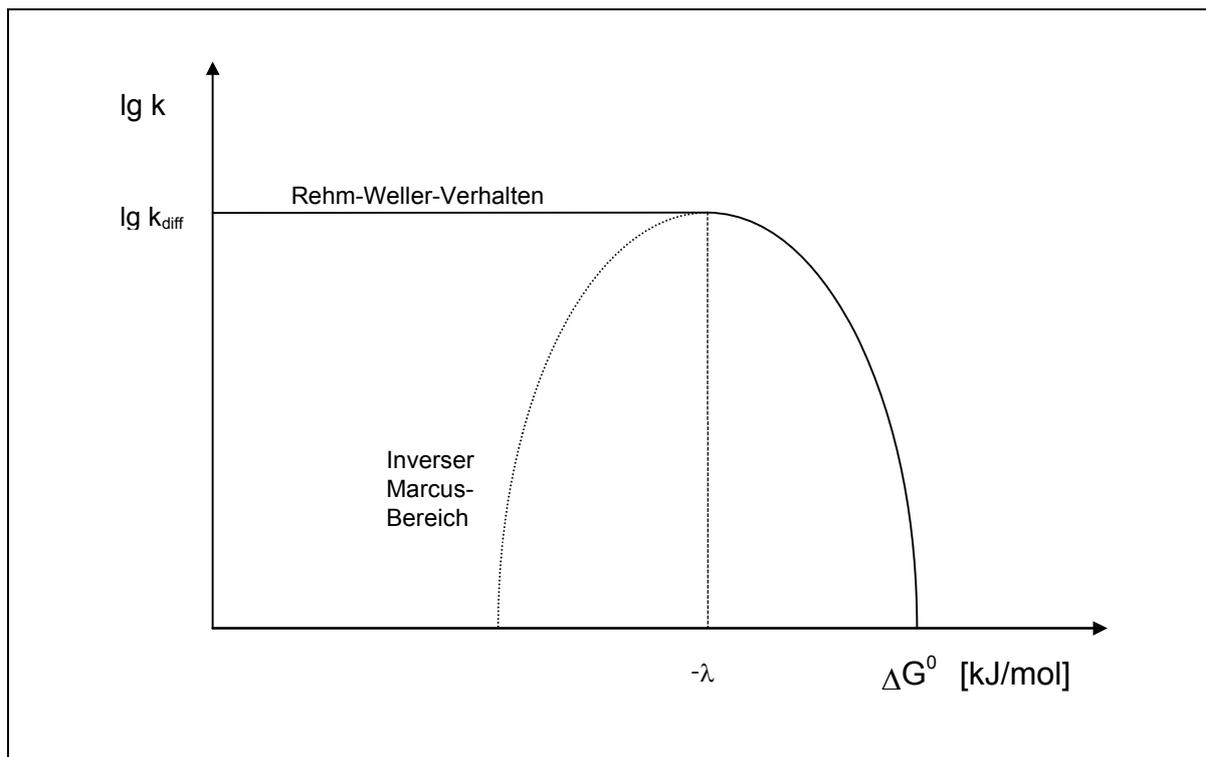


Abb. 12: Graphen für den Elektronentransfer nach *Marcus* und nach *Rehm* und *Weller*

Erste Hinweise auf die Existenz des inversen *Marcus*-Bereichs wurden Ende der 70er Jahre von *Creutz* und *Sutin* bei der Untersuchung der Lumineszenz des Elektronentransfers an Ruthenium-Bipyridyl-Komplexen gefunden.²⁷

Erst 1984, mehr als 20 Jahre nach der Vorhersage durch *Marcus*, gelang *Miller et al.*²⁸ der experimentelle Nachweis des inversen *Marcus*-Bereichs für unimolekulare Reaktionen. Sie verwendeten dafür verschiedene Biphenyle als Elektronendonoren und aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. Chinone als Akzeptoren, die über ein Steroidgerüst als Spacer miteinander verbunden waren. In der Folge wurde für viele Systeme mit festem Donor-Akzeptor-Abstand ein Verhalten entsprechend dem inversen *Marcus*-Bereich gefunden,²⁹ so z.B. für Porphyrin/Chinon-Kombinationen als Photosynthesemodelle,³⁰ für Elektronentransfer über lange Distanzen in Proteinen,³¹ für photoinduzierten Elektronentransfer in organischen Gläsern³² oder in Schmelzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen.³³

²⁷ C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *99*, 241-243.

²⁸ J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047-3049

²⁹ C. Turro, J. M. Zaleski, Y. M. Karabatsos, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6060-6067 und darin zitierte Literatur.

³⁰ M. R. Wasielewski, M. P. Niewczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1080-1082; G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3673-3683.

³¹ G. McLendon, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 160-167.

³² J. R. Miller, J. V. Beitz, R. K. Huddleston, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5057-5068.

³³ K. Kemnitz, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 305-310.

Mittlerweile gibt es auch eine Reihe von Beispielen, in denen *Marcus*-Verhalten für bimolekulare Reaktionen nachgewiesen wurde: Erste Hinweise darauf fanden *Mussell* und *Nocera* bei Untersuchungen der Chemilumineszenz an Metall-Bipyridin-Komplexen.³⁴ Die direkte Beobachtung dieses Phänomens gelang für den thermischen³⁵ bzw. Rückelektro-
nentransfer³⁶ an Iridium-Pyridyl-Komplexen. Die jeweiligen photoinduzierten Vergleichs-
reaktionen zeigten *Rehm-Weller*-Verhalten.³⁷

Für das Fehlen des inversen *Marcus*-Bereichs bei letzteren gibt es verschiedene Erklärungsansätze, von denen jedoch keiner experimentell eindeutig bewiesen werden konnte: Neben den Überlegungen zu der Rolle von Tunneleffekten^{23,38} beim Elektronentransfer, zu Abhängigkeiten vom Ladungszustand der Reaktanden und der Lösungsmittelpolarität (*Mataga-Kakitani*-Theorie)³⁷ steht die Annahme, dass beim bimolekularen Hin-Elektronentransfer niedrig liegende angeregte Zustände der entstehenden radikalischen Produkte eine Rolle spielen könnten, deren Existenz spektroskopisch nachgewiesen ist.

1.2.7 Sekundärer Elektronentransfer

Die durch primären Elektronentransfer entstandenen Radikationen sind reaktive Teilchen, die eine Reihe verschiedener Folgereaktionen eingehen können. Diese bezeichnet man zusammenfassend als sekundären Elektronentransfer. Welche von ihnen auftritt, ist abhängig von der Struktur der Reaktanden und der Polarität des Lösungsmittels.

Die häufigste Folgereaktion, der Rückelektro-
nentransfer, ist stets unerwünscht, da er nicht zu Produkten führt, sondern die Edukte zurückliefert. Er findet ausgehend vom CIP oder vom SSIP statt, die für einen Rückelektro-
nentransfer ausreichend kleine Abstände zwischen Donor und Akzeptor aufweisen. Es wurde eine ganze Reihe von Methoden entwickelt, um diese Reaktion zu unterdrücken,³⁹ dazu gehören die Unterstützung der Ionen-
dissoziation durch polare Lösungsmittel und die Nutzung des oben beschriebenen speziellen Salzeffekts.¹⁸

³⁴ R. D. Mussell, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2764-2772.

³⁵ T. M. Cleskey, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6935-6937.

³⁶ C. Zou, J. B. Miers, R. M. Ballew, D. D. Diott, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7823-7825; T. M. Cleskey, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *163*, 319-322

³⁷ P. Suppan, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *163*, 95-130.

³⁸ R. A. Marcus, P. Sniders, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 622-630.

³⁹ M. A. Fox, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *159*, 67-101.

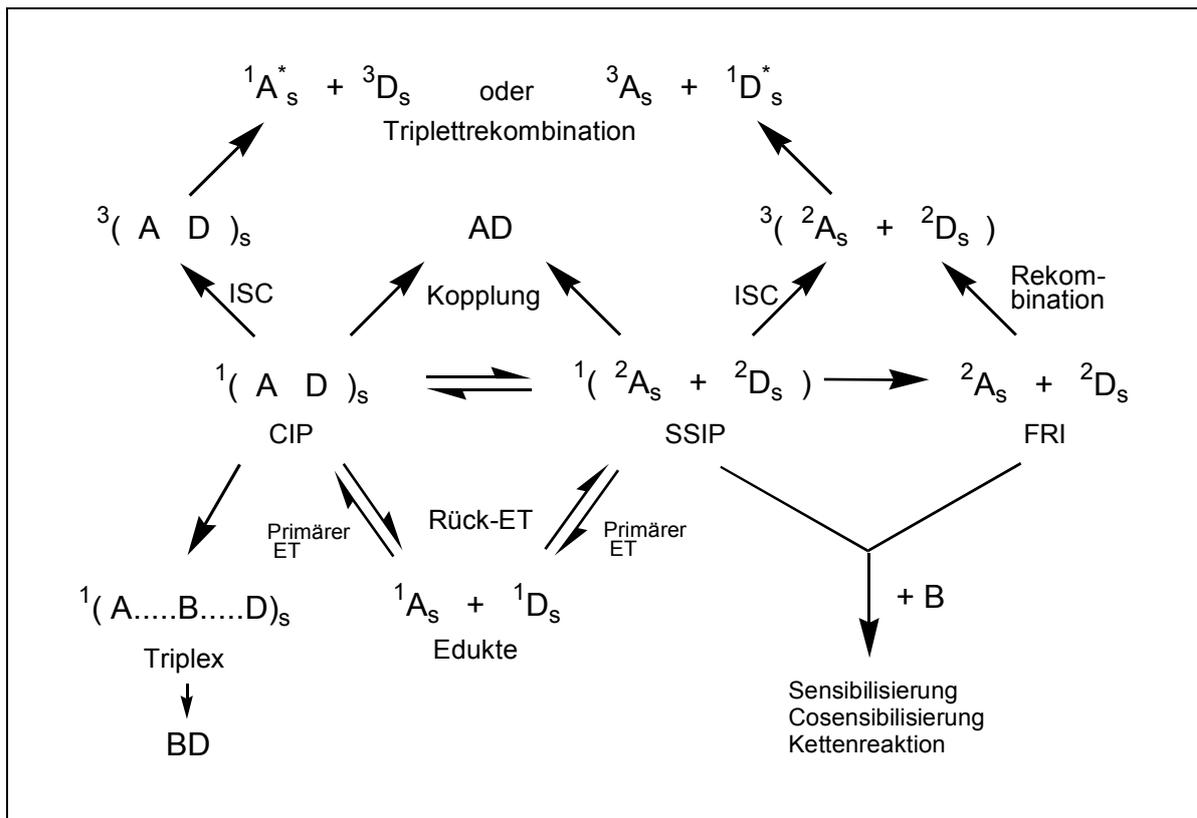


Abb.13: Wege des sekundären Elektronentransfers

Ein System von Radikalen (CIP oder SSIP) kann durch Intersystem Crossing (ISC) in den Tripletzzustand übergehen. Die beiden wichtigsten weiterführenden Wege sind dann zum einen die Ionenpaardissoziation (nicht dargestellt) und zum anderen die Triplettrekombination, die letztendlich einen Rückelektronentransfer darstellt, der aber wegen der vorangegangenen Spinumkehr einen der Reaktionspartner im Tripletzzustand hervorbringt. Dieser Vorgang ist besonders dann begünstigt, wenn die Energie des Triplettradikalenpaares höher liegt als die des Tripletzzustandes einer der beiden Reaktanden.

Weitere Varianten des sekundären Elektronentransfers sind die Kopplung der Radikale zu stabilen Dimeren, der oft eine Protonenverschiebung vorausgeht, und die Bildung von Triplexen (ternäre Komplexe), die sich ausgehend vom Exciplex bzw. Kontaktionenpaar unter Einbeziehung eines weiteren Reaktanden vollzieht. Die Triplexe zerfallen anschließend in stabile Produkte.

Ebenfalls in Gegenwart eines weiteren Reaktanden finden ausgehend von SSIP oder FRI Sensibilisierungen, Cosensibilisierungen und Kettenreaktionen statt.⁴⁰ Dieser Weg des sekundären Elektronentransfers ist neben der Triplexroute für die synthetische Nutzung des Elektronentransfers von großer Bedeutung.

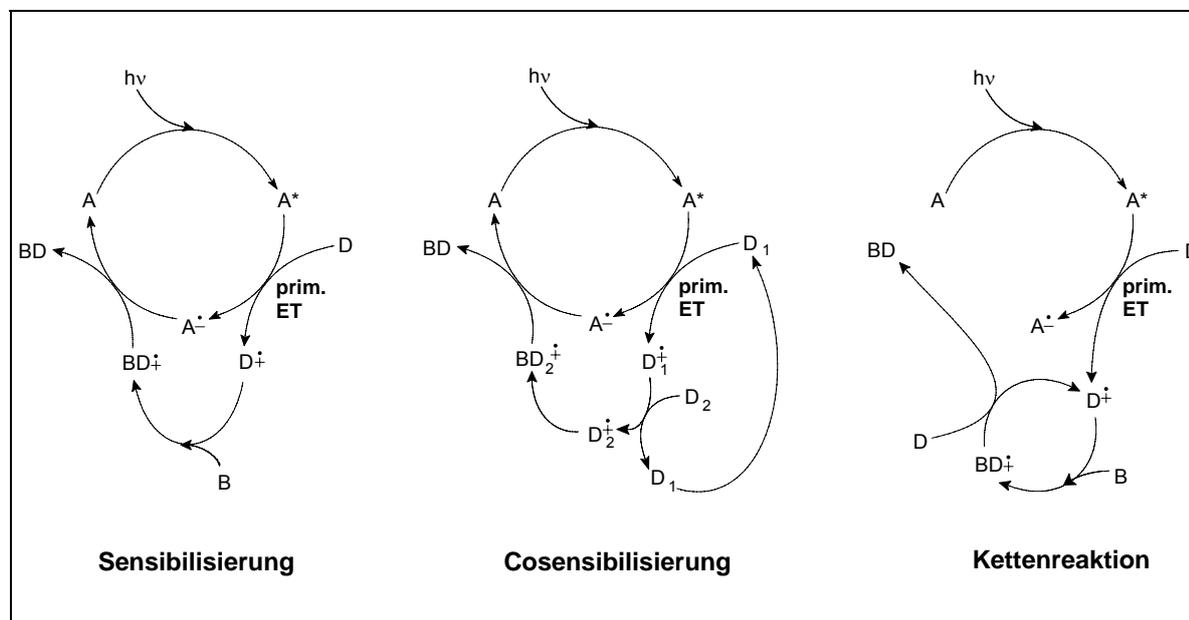


Abb. 14: Drei verschiedene Arten des sekundären Elektronentransfers

Die in dieser Arbeit betrachteten Cycloadditionen fallen unter die Definition der Sensibilisierung.

1.2.8 Photoinduzierte Elektronentransferkatalyse

Ermöglicht oder beschleunigt ein lichtinduzierter primärer Elektronentransfer eine Folgereaktion und wird der dazu verwendete Sensibilisator während der Reaktion durch einen Rückelektronentransfer zurückgebildet, steht also damit der Reaktion für einen weiteren Zyklus zur Verfügung, so spricht man von photoinduzierter Elektronentransferkatalyse. Diese Definition ergibt sich, wenn der primäre Elektronentransfer als katalytischer Schritt verstanden wird. Danach zählen die als Sensibilisierungen und Cosensibilisierungen bekannten Folgereaktionen zu den katalytischen, die Elektronentransfer-induzierten Kettenreaktionen hingegen nicht, da der Sensibilisator nicht automatisch zurückgewonnen wird (siehe auch Abb.: 14).

⁴⁰ G. J. Karvanos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, New York, Cambridge Weinheim 1993

Eine etwas andere Einteilung ergibt sich, wenn man *Wrightons* Definition der Photokatalyse⁴¹ zu Grunde legt. Er versteht darunter die Photogenerierung eines Katalysators aus einem thermisch inerten Vorläufer, mit dem die Umsetzung des Substrats sowohl bezüglich der verbrauchten Photonen als auch bezüglich des Katalysators katalytisch verläuft.

Ausgehend davon nahmen *Julliard* und *Chanon* eine Klassifizierung in drei Gruppen vor,¹² die die Vielzahl der unter diese Definition fallenden Reaktionen systematisiert. Die Unterschiede liegen dabei im Mechanismus.

Zur Klasse I zählen Reaktionen, bei denen das Substrat selbst der Vorläufer für den Katalysator ist. Der photoinduzierte Elektronentransfer ist hier also der erste Schritt einer Kettenreaktion.

Dies gilt auch für die Reaktionen in Klasse II, der Unterschied zu Klasse I besteht darin, dass hier nicht das Substrat selbst, sondern eine inerte prokatalytische Substanz der Vorläufer für den Katalysator ist.

In Klasse III sind die Redox-Photosensibilisierungen zusammengefasst, bei denen der Katalysator eine photochemisch angeregte Spezies ist, die einen Elektronentransfer mit dem Substrat initiiert. Dieses durchläuft dann anschließend eine gewünschte Folgereaktion.

Die Kettenreaktionen aus Klasse I und II sind bezogen auf die Photonen katalytisch, bezüglich des Katalysators sind sie dann katalytisch, wenn man die reaktive Spezies, die die Kette trägt, als Katalysator definiert. Die Sensibilisierungen sind bezogen auf den Sensibilisator katalytisch, Photonen sind jedoch in stöchiometrischer Menge erforderlich, da sie bei jedem Zyklus des Katalysators zugeführt werden müssen.

⁴¹ (a) M. S. Wrighton, D. S. Ginley, M. A. Schroeder, D. L. Morse, *Pure & Appl. Chem.* **1975**, *41*, 671-697; (b) M. S. Wrighton, J. L. Graff, C. L. Reichel, R. D. Sanner, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1980**, *333*, 188-207.

1.3 Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen

1.3.1 Klassische *Diels-Alder*-Reaktionen

Die von *Otto Diels* und *Karl Alder*⁴² 1928 erstmals beschriebenen [4+2]-Cycloadditionen sind heute ein fester Bestandteil des Reaktionsrepertoires des organischen Synthetikers. Die zahlreichen Anwendungen⁴³ in der Naturstoffsynthese⁴⁴ und im Aufbau komplexer cyclischer Molekülbausteine⁴⁵ lassen sich auf die vielfältigen Vorteile dieser Reaktion zurückführen. So liefert sie aus einfachen Edukten unter Toleranz vieler funktioneller Gruppen bei in der Regel milden Bedingungen regio- und stereoselektiv Kohlenstoffsechsringe.⁴⁶

Allerdings wird die Auswahl der möglichen Reaktionspartner dadurch stark eingeschränkt, dass vorzugsweise Umsetzungen von Edukten, die komplementäre Elektronendichten aufweisen, erfolgreich durchgeführt werden können. Die Ursache dieses entscheidenden Nachteils soll im Folgenden erläutert werden.

Vereinfachend werden dazu nur die Grenzorbitale der Reaktanden betrachtet. Dies ist nach der FMO-Theorie (*frontier molecular orbital*) von *Fukui*⁴⁷ für die Beschreibung pericyclischer Reaktionen, zu denen die *Diels-Alder*-Reaktion als Cycloaddition zählt, ausreichend. Während der Reaktion treten das höchste besetzte Orbital (HOMO) des einen Reaktanden und das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) des anderen Reaktanden miteinander in Wechselwirkung. Laut Störungstheorie ist der Energiegewinn bei der Ausbildung des entsprechenden Molekülorbitals immer dann besonders groß, wenn diese Orbitale energetisch dicht beieinander liegen. Von den drei möglichen, in Abb. 15 dargestellten Varianten erfüllen die links und die rechts abgebildeten diese Voraussetzung deutlich besser als die in der Mitte abgebildete. Daher verlaufen sie mit deutlich höherer Geschwindigkeit. In Abb. 15 links ist die Wechselwirkung eines elektronenreichen Diens mit dementsprechend energetisch hoch liegendem HOMO mit einem elektronenarmen Dienophil mit niedrig liegendem LUMO gezeigt. In diesem Fall handelt es sich nach der

⁴² O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98-122.

⁴³ C. P. Dell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1998**, 3873-3905.

⁴⁴ z. B.: K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1742-1773; K. C. Nikolaou, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2800-2843; Y. Suzuki, T. Murata, K. Takao, K. Tadano, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2002**, 60, 679-690.

⁴⁵ L. J. v. Boxtel, S. Körbe, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2283-2292.

⁴⁶ E. J. Corey, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1724-1741.

⁴⁷ (a) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 57-64; (b) K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1970**, 15,

Klassifizierung von Sustmann⁴⁸ um eine *Diels-Alder*-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf. Ganz rechts findet sich der umgekehrte Fall mit elektronenarmem Dien und elektronenreichem Dienophil, der Elektronenbedarf wird als invers bezeichnet. Eine neutrale *Diels-Alder*-Reaktion ist in der Mitte abgebildet, in diesem Fall weisen Dien und Dienophil ähnliche Elektronendichten auf.

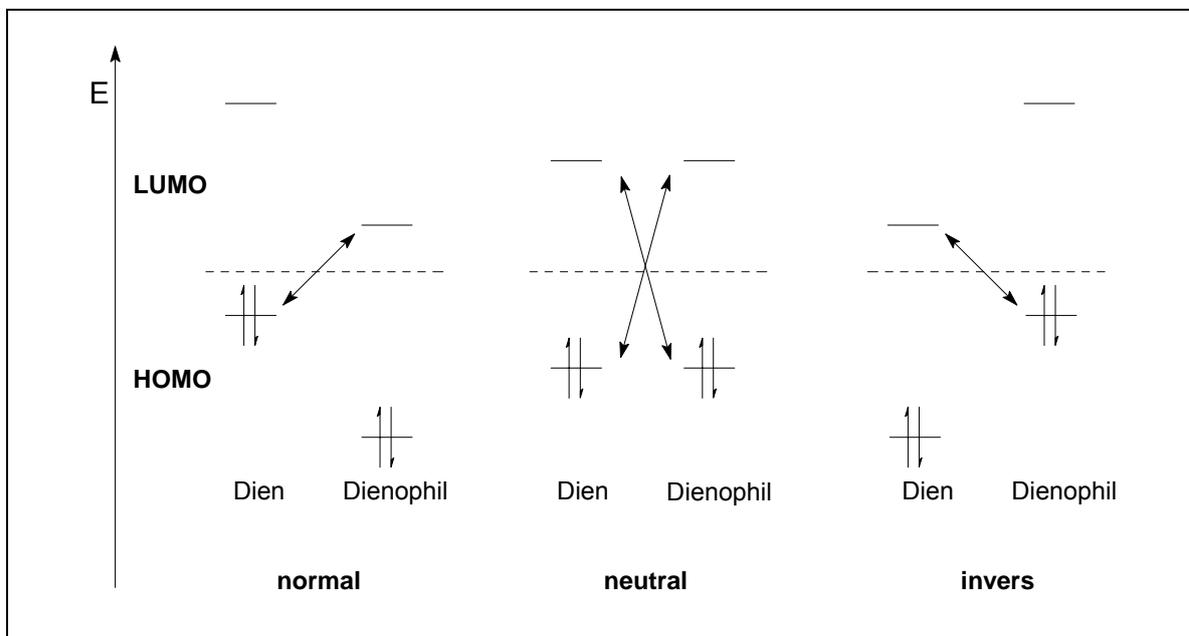


Abb. 15: Elektronische Varianten der klassischen *Diels-Alder*-Reaktion

Neutrale *Diels-Alder*-Reaktionen finden nur sehr langsam und meist unter drastischen Bedingungen (Druck, Temperatur) statt.⁴⁹

Es gibt zahlreiche Methoden⁵⁰ normale und inverse *Diels-Alder*-Reaktionen zu beschleunigen. Sehr weit verbreitet ist die Katalyse mit *Lewis*säuren,⁵¹ die sich an elektronenziehende Substituenten anlagern und damit die Elektronendichte im Molekül bzw. die Energie der relevanten Grenzorbitale verändern. Aber auch Brønstedtsäuren⁵², katalytische Antikörper⁵³

1-85; K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 361-369.

⁴⁸ J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773-801.

⁴⁹ z.B. (a) S. Laugrand, A. Guingnant, J. d'Angelo, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1289-1290; (b) W. J. Noble, H. Kelm, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 887-903; (c) K. Matsumoto, A. Sera, T. Uchida, *Synthesis* **1985**, 1-26; (d) K. Matsumoto, A. Sera, *Synthesis* **1985**, 999-1027.

⁵⁰ U. Pindur, G. Lutz, C. Otto, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 741-761.

⁵¹ (a) I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, 2. Nachdr. d. 1. korrigierten Nachdr. 1988, Verlag Chemie Weinheim **1990**, (b) F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, L. Vacarro, *Eur. Org. Chem.* **2001**, *93*, 439-455.

⁵² (a) G. A. Olah, P. S. Iyer, G. K. Prakash, *Synthesis* **1986**, 513-531; (b) P. G. Gassmann, D. A. Singleton, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3075-3076; (c) P. G. Gassmann, D. B. Gorman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8624-8627.

⁵³ (a) J. A. Xu, Q. L. Deng, J. G. Chen, K. N. Houk, J. Bartek, D. Hilvert, I. A. Wilson, *Science* **1999**, *286*, 2345-2348; (b) J. K. Lee, K. N. Houk, *Science* **1997**, *275*, 942-943; (c) V. E. Gouverneur, K. N. Houk, T. B. Depascual, *Science* **1993**, *262*, 204-208, (d) D. Hilvert, K. W.

und heterogene anorganische Systeme⁵⁴ wie Zeolithe, Druck und Ultraschallwellen werden eingesetzt.

Die meisten dieser Verfahren haben auf sogenannte neutrale *Diels-Alder*-Reaktionen keinen oder zu wenig Einfluss, als dass sie ausreichende Beschleunigung bewirken könnten. Diese lässt sich in diesem Falle wesentlich besser durch einen Elektronentransfer herbeiführen. Dabei wird aus einem der Edukte ein Radikalkation erzeugt. Durch Entfernen eines Elektrons aus dem HOMO entsteht ein SOMO (singly occupied molecular orbital). Gleichzeitig sinkt die Elektronendichte deutlich, die entsprechenden Grenzorbitale (SOMO und LUMO) des Radikalkations werden energetisch abgesenkt. Damit ergeben sich für die relative Anordnung der Grenzorbitale der beiden Reaktionspartner zueinander ähnliche Bedingungen wie bei einer normalen bzw. inversen *Diels-Alder*-Reaktion.

Im Prinzip ist dieser Effekt auch durch einen Elektronentransfer zum Radikalanion denkbar. Dies findet jedoch im Zusammenhang mit der Beschleunigung von *Diels-Alder*-Reaktionen kaum Anwendung und soll deshalb an dieser Stelle nicht vertieft werden.

Insgesamt ist der Elektronentransfer also ein geeignetes Instrument, die Anzahl der möglichen Eduktkombinationen für *Diels-Alder*-Reaktionen erheblich zu erweitern, da sich auf diese Weise auch zwei elektronenreiche Verbindungen miteinander umsetzen lassen.

1.3.2 Erzeugung der Radikalkationen

Radikalkationen lassen sich auf drei unterschiedlichen Wegen erzeugen:

- 1) thermisch
- 2) elektrochemisch
- 3) photochemisch

Für den thermisch initiierten Elektronentransfer werden Salze stabiler Radikalkationen eingesetzt, z. B. von Thianthrenen oder von Triarylaminen⁵⁵. Sie entziehen dem jeweiligen Reaktionspartner ein Elektron, es entsteht ein neues Radikalkation. Auch Übergangsmetallsalze bzw. -komplexe⁵⁶ finden Verwendung.

Hill, K. D. Nared, M.-T. M. Auditor, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9261-9267.

⁵⁴ (a) U. Pindur, M. Haber, *Heterocycles* **1991**, *32*, 1463-1470; (b) G. Hondrogiannis, R. M. Pagni, G. W. Kabalka, R. Kurt, D. Cox, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2303-2306.

⁵⁵ L. Ebersson, B. Olofsson, J. O. Svensson, *Acta Chem. Scand. B* **1992**, *46*, 1005-1015; (b) L. Ebersson, B. Olofsson, *Acta Chem. Scand. B* **1991**, *45*, 316-326; N. L. Bauld, W. Yueh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8845-8846; W. Yueh, L. Bauld, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1995**, 871-873.

⁵⁶ z.B. M. Schmittel, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *169*, 184-230.

Bei der elektrochemischen Erzeugung von Radikalkationen⁵⁷ findet der Elektronentransfer an der Oberfläche einer Elektrode statt. Dabei ist vorteilhaft, dass die Potentiale relativ leicht variiert werden können, dass ferner kein zusätzliches Reagenz nötig ist und dass die Radikalkationen nicht als Ionenpaare entstehen. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass in der Nähe der Elektrode eine hohe Radikalkationenkonzentration auftritt und dadurch Nebenreaktionen, wie z. B. Polymerisationen, begünstigt werden.

Photochemisch lässt sich der Elektronentransfer in einigen Fällen direkt oder schonender mit Hilfe von Sensibilisatoren induzieren. Diese Substanzen absorbieren in der Regel Licht im sichtbaren Bereich und werden meist in katalytischen Mengen eingesetzt. Zu den häufig verwendeten Substanzklassen gehören aromatische Ketone in Kombination mit LiClO_4 , Dicyanoarene und Triarylpyryliumsalze (Abb. 16).

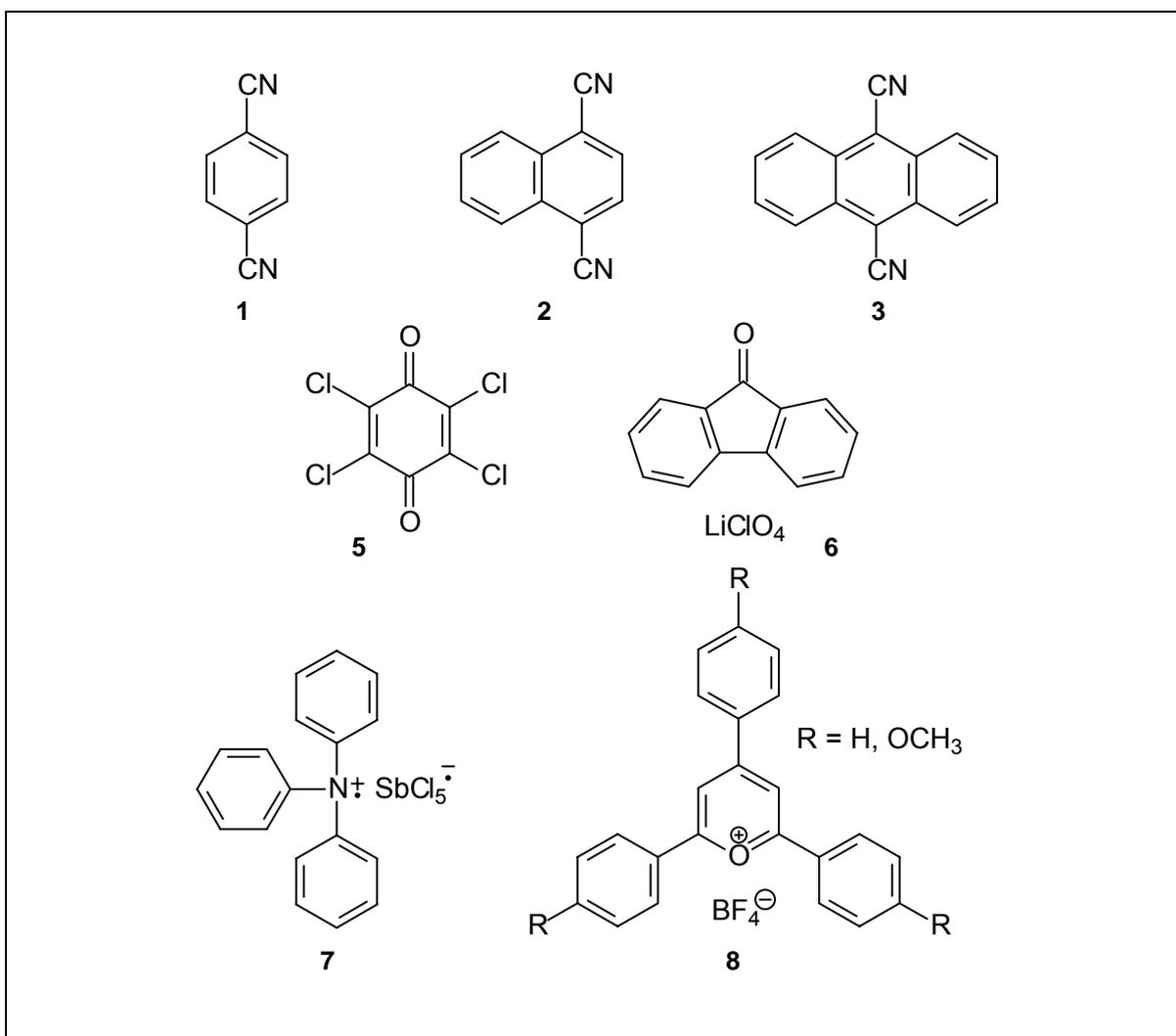


Abb. 16: Photochemische und thermische Sensibilisatoren zur Erzeugung von Radikalkationen

⁵⁷ z.B.: a) C. F. Gürtler, S. Blechert, E. Steckhan, *J. Org. Chem* **1996**, 61, 4136-4143; (b) *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 447-452.

Für die photochemisch induzierten Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen verwendete *Steckhan* als erster die Triarylpyryliumsalze als Sensibilisatoren.⁵⁸ Sie reagieren als Elektronenakzeptoren und erzeugen so Radikalkationen aus dem jeweiligen Substrat (Abb. 17, rechts). Der entscheidende Vorteil dieser Substanzklasse ist, dass die photoaktive Spezies ein Kation ist und so beim Elektronentransfer anstelle eines Anions ein neutrales Teilchen entsteht. Dies erleichtert aufgrund der fehlenden elektrostatischen Anziehung die Dissoziation aus dem aktivierten Komplex der Elektronenübertragung und damit die nachfolgenden Reaktionsschritte des entstandenen Radikalkations. Der Rückelektronentransfer als unproduktiver Folgeschritt ist durch die rasche Dissoziation benachteiligt.

Außerdem sind die Triarylpyryliumsalze synthetisch relativ einfach zugänglich und ihr Oxidationspotential durch die Einführung verschiedener Substituenten in die Arylreste in einer gewissen Bandbreite relativ leicht variierbar.

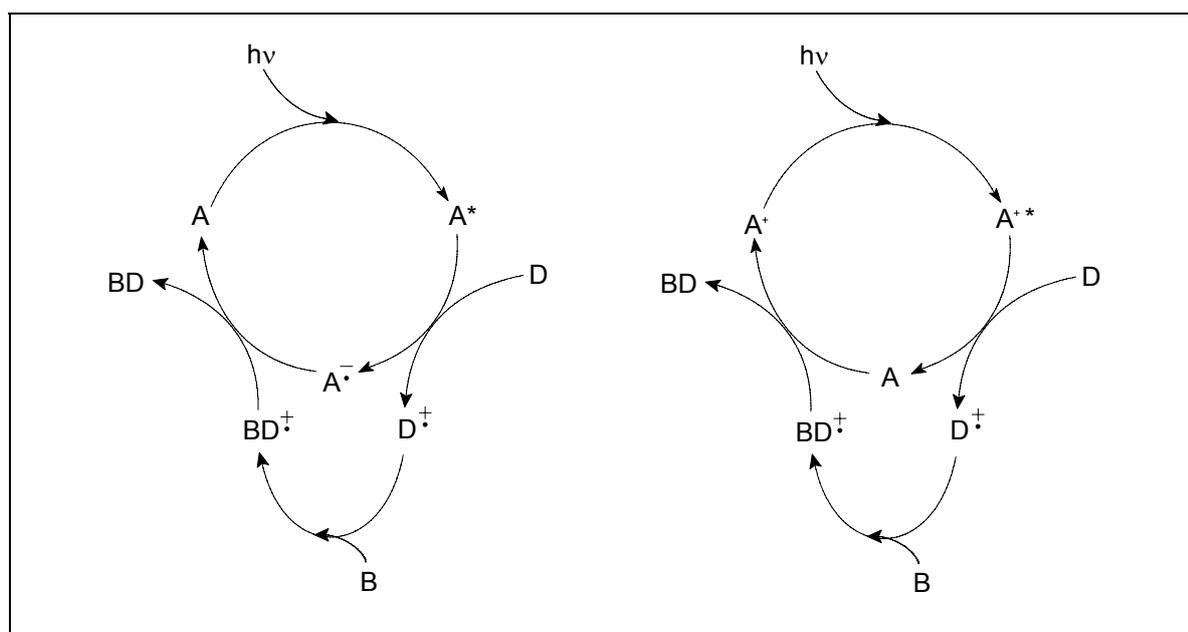


Abb. 17: Mechanismen des Elektronentransfers via ungeladener (links) und positiv geladener (links) Photosensibilisatoren

Schon 1942 diskutierte *Woodward* für die klassischen *Diels-Alder*-Reaktionen zwischen Edukten mit stark unterschiedlichem Elektronenbedarf einen Mechanismus, der einen Elektronentransfer als einen der Cyclisierung vorangehenden Schritt beinhaltet.⁵⁹

Die ersten Cycloadditionen über Radikationen wurden 1964 von *Ellinger* beschrieben. Es handelte sich um eine [2+2]-Cycloaddition von *N*-Vinylcarbazol,⁶⁰ die als Nebenreaktion

⁵⁸ J. Mlcoch, E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 429-431.

⁵⁹ R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 3058-3059.

⁶⁰ P. Ellinger, *Polymer* **1964**, *5*, 559-578.

bei der radikalischen Polymerisation abläuft. Später wurde sie von *Ledwith*⁶¹ als Radikal-kettenreaktion identifiziert.

Die ersten photoinduzierten Radikalkationen-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktionen sind die im folgenden Kapitel näher beschriebenen Dimerisierungen von Cyclohexadien.⁶²

1.3.3 Cyclohexadiene als Diene

Die [4+2]-Dimerisierung von Cyclohexadien ist schon seit langem bekannt und daher besonders gut untersucht. Sie lässt sich thermisch als klassische, neutrale *Diels-Alder*-Reaktion nur unter drastischen Bedingungen (200°C, 20 h) mit mäßigen Ausbeuten (30 %) durchführen.⁶³ *Schenck et al.* erhielten bei direkten photochemischen Umsetzungen von Cyclohexadien in Substanz das *Diels-Alder*-Produkt als Neben-, bei Einsatz von γ -Strahlen als Energiequelle sogar als Hauptprodukt.⁶² In beiden Fällen entstand ausschließlich das *exo*-Diastereomer **10b**. Später wurde für die Bildung der *Diels-Alder*-Produkte ein Mechanismus unter der Beteiligung eines Radikalkations angenommen.⁶⁴

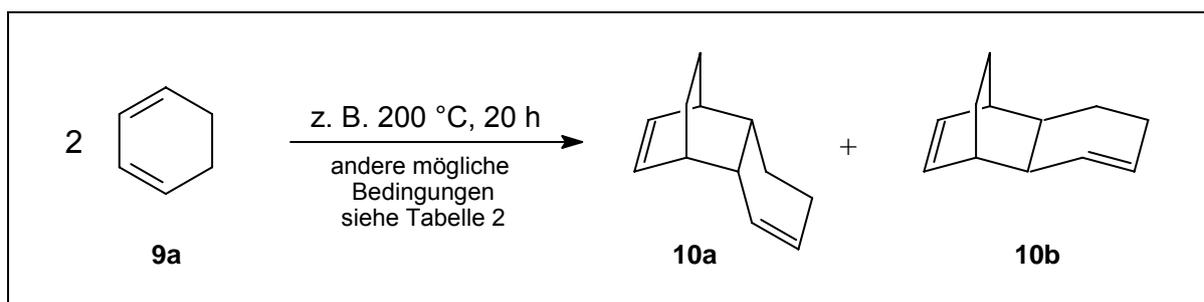


Abb. 18: Dimerisierung von Cyclohexadien

Bei der gezielten Erzeugung von Radikalkationen mittels Triarylaminiumsalzen^{65,66} als thermische oder Dicyanoarenen⁶⁷ als photochemische Sensibilisatoren wurde ausschließlich das *Diels-Alder*-Dimerisierungsprodukt erhalten. Gegenüber der klassischen *Diels-Alder*-Reaktion liefen diese Reaktionen unter deutlich milderen Bedingungen wesentlich

⁶¹ A. Bell, R. A. Crellin, H. Fujii, A. Ledwith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 251-252.

⁶² G. O. Schenck, S.-P. Mannsfeld, G. Schomburg, C. H. Krauch, *Z. Naturforsch.* **1964**, *19B*, 18-22.

⁶³ (a) D. Valentine, N. J. Turro Jr., G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5202-5208.
(b) F. G. Klärner, B. M. J. Dogan, O. Ermer, W. v. Doering, M. P. Cohen, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 109-111.

⁶⁴ (a) G. C. Calhoun, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6870-6871, (b) R. Schutte, G. R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3715-3720, (c) T. L. Penner, D. G. Whitten, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2861-2867.

⁶⁵ D. J. Belville, D. D. Wirth, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 718-720.

⁶⁶ (a) L. Ebersson, B. Olofsson, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 316-326, (b) K. T. Lorenz, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1157-1160.

⁶⁷ D. W. Reynolds, N. L. Bauld, *Tetrahed. Lett.* **1985**, *26*, 2539-2542.

schneller, mit deutlich besseren Ausbeuten und mit einer leicht erhöhten *endo/exo*-Selektivität ab (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Verschiedene Methoden zur Dimerisierung von Cyclohexadien

Reaktionsbedingungen	Ausbeute <i>Diels-Alder-Produkt</i>	Verhältnis <i>endo/exo</i>	Nebenprodukte	Bemerkung
200°C, 20 h ⁶³	30 %	4:1	(-)	klassisch, nicht katalysiert
Ar ₃ N ⁺ , SbCl ₆ , 0°C, 15 min ⁶⁵	70%	5:1	(-)	thermisch induzierte ET-Katalyse
γ-Strahlung, Benzol ⁶²	70 %	nur <i>exo</i>	Polymere	photochemisch induzierter ET
hν (λ >330 nm), direkt ⁶²	33 %	nur <i>exo</i>	[2+2]-Cycloadditionsprodukt ^a	photochemisch induzierter ET
hν, DCN, CH ₃ CN ⁶⁸	31 %	14:1	[2+2]-Cycloadditionsprodukt >1%	photochemisch induzierte ET-Katalyse
hν (λ>330 nm), DCA, CH ₂ Cl ₂ ⁶⁹	60 %	4:1	(-)	
hν, p-Choranil, CH ₃ CN ⁶⁹	46 %	24:1	(-)	
hν, Fluorenol, LiClO ₄ , CH ₃ CN ⁷⁰	60 %	1:1	(-)	
hν, TPP, CH ₂ Cl ₂ ⁷¹	80 %	6:1	(-)	
hν, TPP (polymergebunden) ⁷²	16 %	12:1	[2+2]-Cycloadditionsprodukt >1%	

^a unter diesen Bedingungen stellen die beiden diastereomeren [2+2]-Cycloadditionsprodukte zusammen das Hauptprodukt dar. [4+2]: [2+2] ist ca. 1:2.

ET = Elektronentransfer; DCN = 1,4-Dicyanonaphthalen, DCA = 9,10-Dicyanoanthracen, TPP = Triphenylpyryliumtetrafluoroborat

⁶⁸ J. Mattay, G. Trampe, J. Runsink, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1991-2005.

⁶⁹ C. R. Jones, B. J. Allman, A. Mooring, B. Spahic, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 652-654.

⁷⁰ J. Mattay, J. Gersdorf, J. Mertes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1088-1090.

⁷¹ J. Mlcoch, E. Steckhan, in *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*, S. Torii (Hrsg.), Tokio **1987**, 28, 79-83.

⁷² J. Mattay, M. Vondenhof, R. Denig, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 951-958.

Steckhan und *Mlcoch* führten die Dimerisierungen mit Triarylpyryliumsalzen als Photosensibilisatoren durch.⁵⁸ Das erlaubte geringere Katalysatorkonzentrationen, kürzere Reaktionszeiten und die Benutzung einfacherer Lichtquellen.

Mit Hilfe dieser neuen Methoden wurden auch substituierte Cyclohexadiene zu *Diels-Alder*-Produkten dimerisiert.^{58,73} Unter Beibehaltung des Diens wurden Variationen des Dienophils vorgenommen. So setzte *Bauld* offenkettige Olefine, *Steckhan* und *Mlcoch* Styrole erfolgreich als Dienophile ein, wobei sie die Dimerisierungsprodukte der Styrole dabei als Nebenprodukt erhielten.

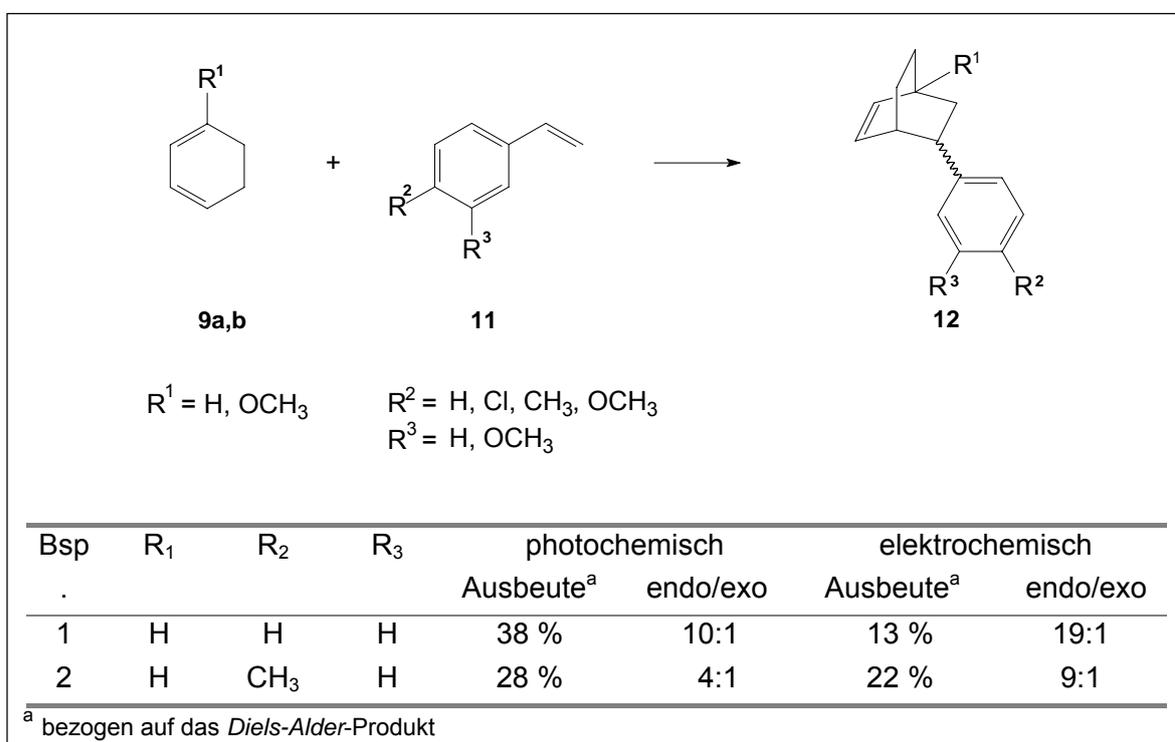


Abb. 19: Photoinduzierte Radikalkationen-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion von Cyclohexadienen mit Styrolen

Auch gelang erstmals eine elektrochemisch initiierte [4+2]-Cycloaddition,⁷⁴ die im Vergleich mit der photochemischen Variante etwas schlechtere Ausbeute an *Diels-Alder*-Produkt lieferte, dafür aber z.T. erheblich höhere *endo/exo*-Selektivitäten zeigte. Als Nebenprodukt der elektrochemischen Umsetzung erhält man die *Diels-Alder*-Dimerisierungsprodukte des Cyclohexadiens. Ein Problem der elektrochemischen Reaktionsführung besteht in der Gefahr, dass die hohe Radikalkationenkonzentration in der Nähe der Anode zur Polymerisation der Reaktanden auf der Elektrodenoberfläche führen kann und die Elektrode damit passiviert wird. Um dieses Problem zu umgehen, wurde bei sehr niedriger Stromdichte in einer ungeteilten Zelle unter Zusatz von 2,6-Lutidin gearbeitet. Im Zuge dieser

⁷³ R. A. Pabon, D. J. Belville, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5158-5159

⁷⁴ J. Mlcoch, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1081-1084.

Arbeiten konnte auch das von *Bauld*⁶⁵ postulierte Prinzip der Rollenselektivität widerlegt werden, nach dem Radikalkationen-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktionen immer über das Radikalkation des Diens verlaufen müssen.^{71,74}

1.3.4 Indole als Dienophile

Der Einsatz von Indolen als Dienophil in *Diels-Alder*-Reaktionen ist besonders attraktiv, da man als Produkte Carbazolderivate erhält. Diese stellen ein in Naturstoffen häufig vorkommendes Strukturelement dar. Aufgrund ihrer für *Diels-Alder*-Reaktionen relativ hohen Elektronendichte ist jedoch die Umsetzung in klassischen [4+2]-Cycloadditionen nur sehr begrenzt möglich, da als Diene nur extrem elektronenarme Verbindungen⁷⁵, wie z.B. Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid⁷⁶, Nitrosoolefine⁷⁷ oder Biphenylsulfonylbutadien⁷⁸ eingesetzt werden können.⁷⁹ Es handelt sich also um *Diels-Alder*-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf. Auch intramolekulare Varianten sind bekannt.⁸⁰

Mit substituierten Diazinen, Triazinen und Tetrazinen lässt sich durch die Abspaltung von molekularem Stickstoff aus dem [4+2]-Cycloadditionsprodukt das Reaktionsgleichgewicht zu Gunsten der Produkte verschieben.

Einige wenige Beispiele gibt es für *Diels-Alder*-Reaktionen von Indolen mit normalem Elektronenbedarf.⁸¹ Sie erfordern allerdings die Substitution des Indolmoleküls mit elektronenziehenden Gruppen an 1- und 3-Position und werden entweder bei sehr hohen Temperaturen, unter hohem Druck, durch *Lewis*säure-Katalyse oder Kombinationen davon durchgeführt.⁸² Als Diene dienen dabei z.B. Isopren, Butadien oder Cyclohexadien. Intramolekulare Beispiele sind ebenfalls bekannt.⁸³

Auch in diesem Bereich ermöglicht die Elektronentransfer-Katalyse eine erhebliche Erweiterung der Möglichkeiten an Eduktkombinationen.

⁷⁵ M.-F. Hsieh, P. D. Rao, C.-C. Liao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 1441-1442.

⁷⁶ M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 856-867.

⁷⁷ D. E. Davies, T. I. Gilchrist, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1983**, 1479-1481.

⁷⁸ A. Pawda, Y. Gareau, B. Harrison, A. Rodriguez, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3540-3545.

⁷⁹ (a) S. C. Benson, J. H. Li, J. K. Snyder, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5285-5287; (b) D. L. Bogner, S. M. Sakya, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1415-1423, (c) S. C. Benson, C. A. Polabrica, J. K. Snyder, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4610-4614.

⁸⁰ G. A. Kraus, J. Raggon, P. J. Thomas, D. Bougie, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5605-5608.

⁸¹ (a) E. Wenkert, P. D. R. Moeller, S. R. Piettre, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7188-7194; (b) A. Chrétien, I. Chataigner, N. L'Hélias, S. P. Piettre, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7990-8002.

⁸² I. Chataigner, E. Hess, L. Toupet, S. R. Piettre, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 515-518.

⁸³ G. A. Kraus, D. Bougie, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2425-2428.

Wiest⁸⁴ und Steckhan⁸⁵ gelang es, sowohl elektro- als auch photochemisch mittels Triarylpyryliumsensibilisatoren Indole als Dienophile mit Cyclohexadien umzusetzen.

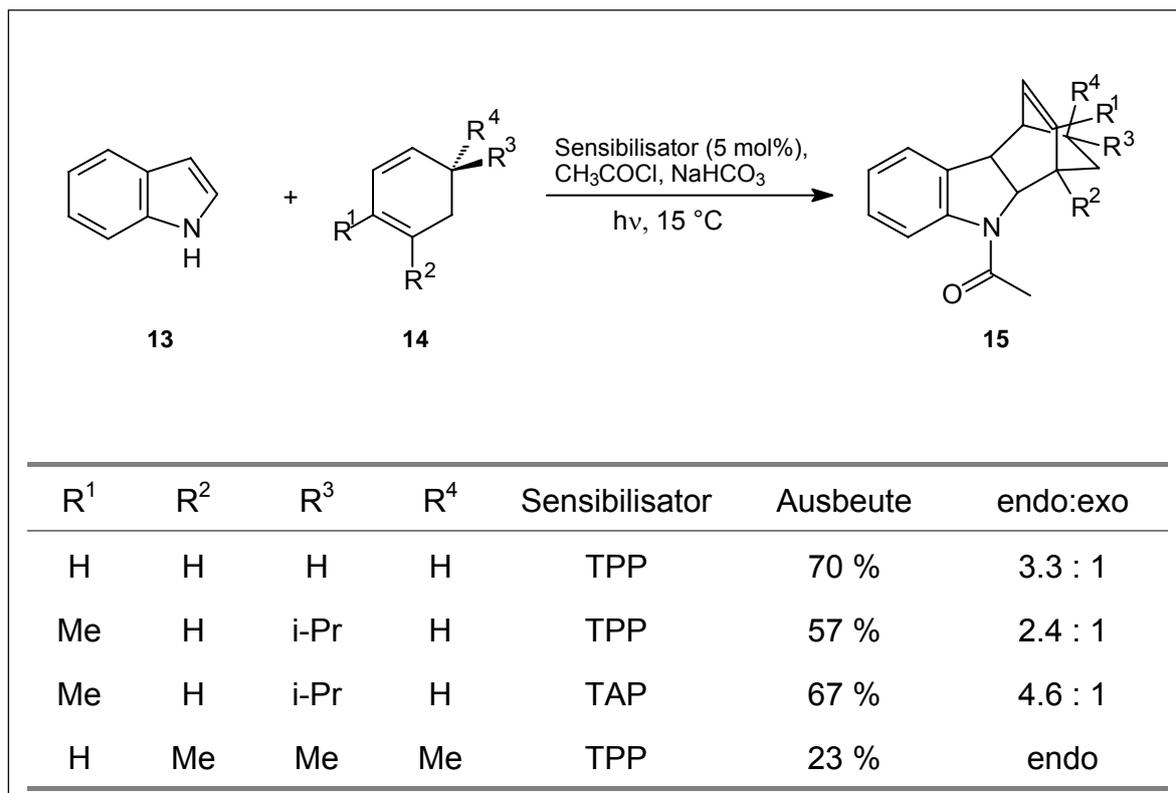


Abb. 20: Photoinduzierte Radikalkationen-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion von Indol mit Cyclohexadien

Das Produkt der *Diels-Alder*-Reaktion ist leichter oxidierbar als die Edukte und bewirkt so eine Fluoreszenzlöschung des Sensibilisators. Die Zugabe von Acetylchlorid fängt das Produkt ab und ermöglicht auf diese Weise deutlich höhere Ausbeuten.

Ein weiterer Vorteil für Radikalkationen-katalysierte [4+2]-Cycloadditionen ist die starre, für die Reaktion notwendige *s-cis*-Konfiguration des Diens. Offenkettige Diene konnten deshalb bisher nicht erfolgreich eingesetzt werden. Eine Verbindungsklasse, die diesen Anspruch erfüllt und die zudem ein interessantes Produktspektrum eröffnet, sind die von Haberl und Steckhan untersuchten exocyclischen Diene.⁸⁶⁻⁸⁷

⁸⁴ O. Wiest, *Dissertation*, Bonn **1993**.

⁸⁵ A. Gieseler, E. Steckhan, O. Wiest, *Synlett* **1990**, 275-277.

⁸⁶ U. Haberl, *Dissertation*, Bonn **2000**.

⁸⁷ U. Haberl, E. Steckhan, S. Blechert, O. Wiest, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2859-2865.

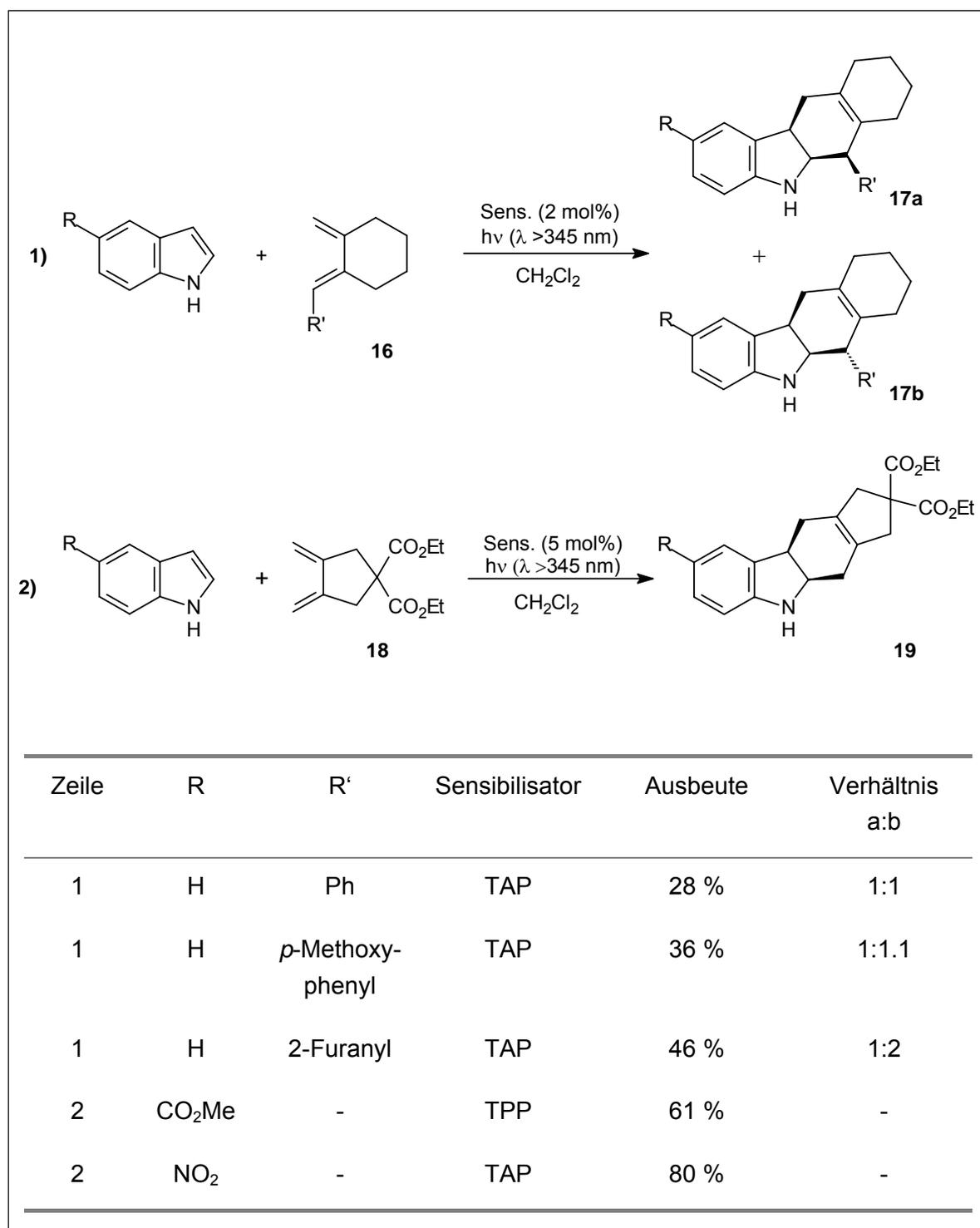


Abb. 21: Photoinduzierte Radikalkationen-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion von Indol mit exocyclischen Dienen

Alle Reaktionen verlaufen regioselektiv, die neu entstandene Verknüpfung zwischen 5- und 6-Ring ist immer *cis*-konfiguriert.

In dem Sechsring des exocyclischen Diens lassen sich Sollbruchstellen einbauen, die nach der Spaltung funktionalisierte Carbazolderivate liefern und Folgereaktionen möglich machen.⁸⁸ Abb. 22 gibt eine Übersicht über die untersuchten Systeme.

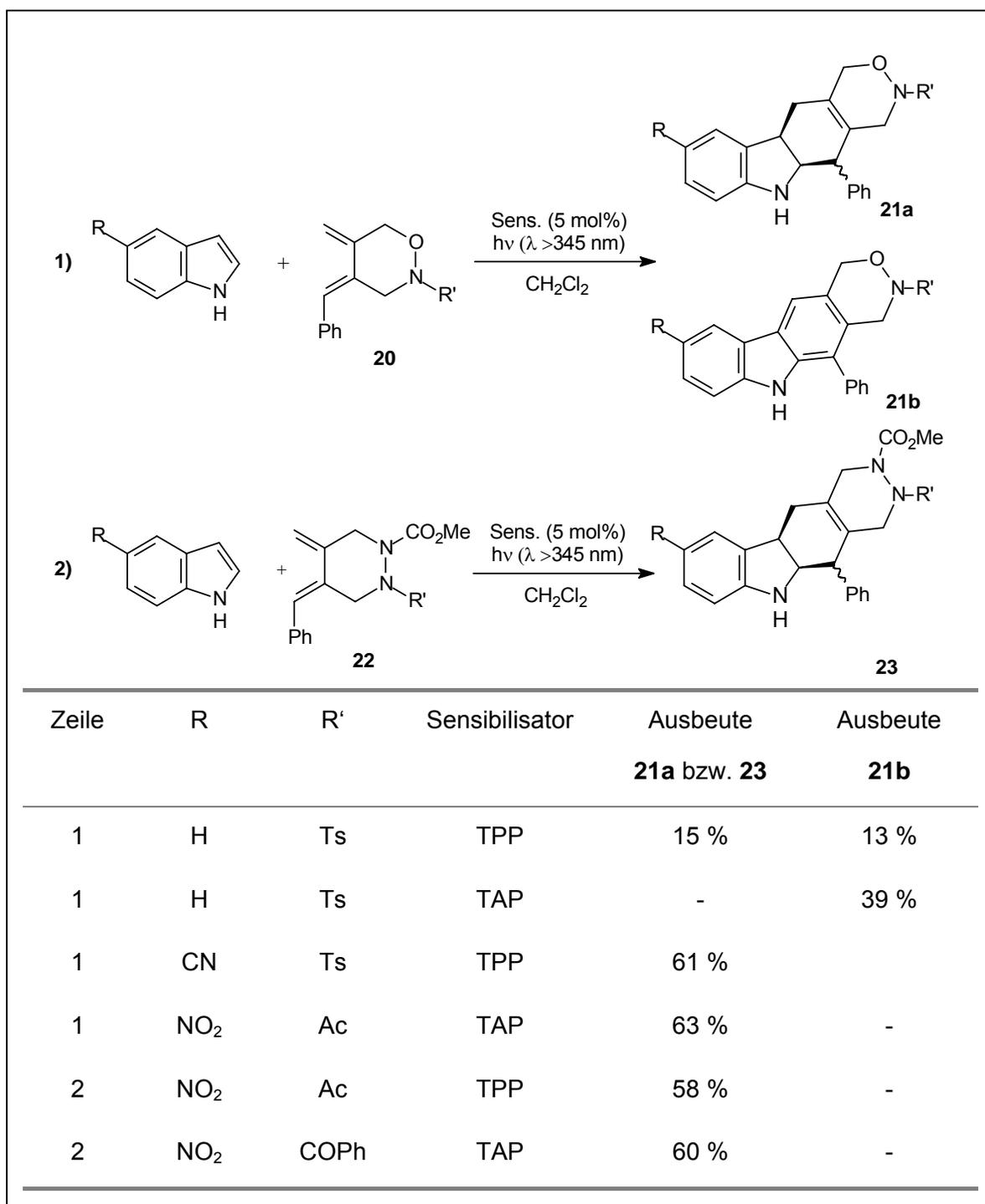


Abb. 22: Photoinduzierte Radikalkationen-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion von Indol mit exocyclischen Dienen mit Sollbruchstelle

⁸⁸ T. Peglow, S. Blechert, E. Steckhan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 433-434.

Neben den erwarteten *Diels-Alder*-Produkten wurden auch die zum aromatischen System oxidierten Produkte **21b** gefunden. Bei den nicht aromatischen Produkten **21a** und **23** ist die Brücke in allen Fällen *cis*-konfiguriert, die Diastereomere liegen immer im Verhältnis 1:1 vor.

1.3.5 Vinylindole als Diene

Das Carbazolgerüst lässt sich auch ausgehend von Vinylindolen als Dienen mit entsprechenden Dienophilen in einer *Diels-Alder*-Reaktion aufbauen. Durch ein von *Blechert* entwickeltes Syntheseverfahren⁸⁹ sind akzeptorsubstituierte 2-Vinylindole in einer großen Variationsbreite leicht zugänglich. In klassischen *Diels-Alder*-Reaktionen erfordern sie den Einsatz sehr elektronenarmer Dienophile⁹⁰, hoher Temperaturen oder Katalysatoren wie z.B. Trifluoressigsäure oder Montmorillonit⁹¹.

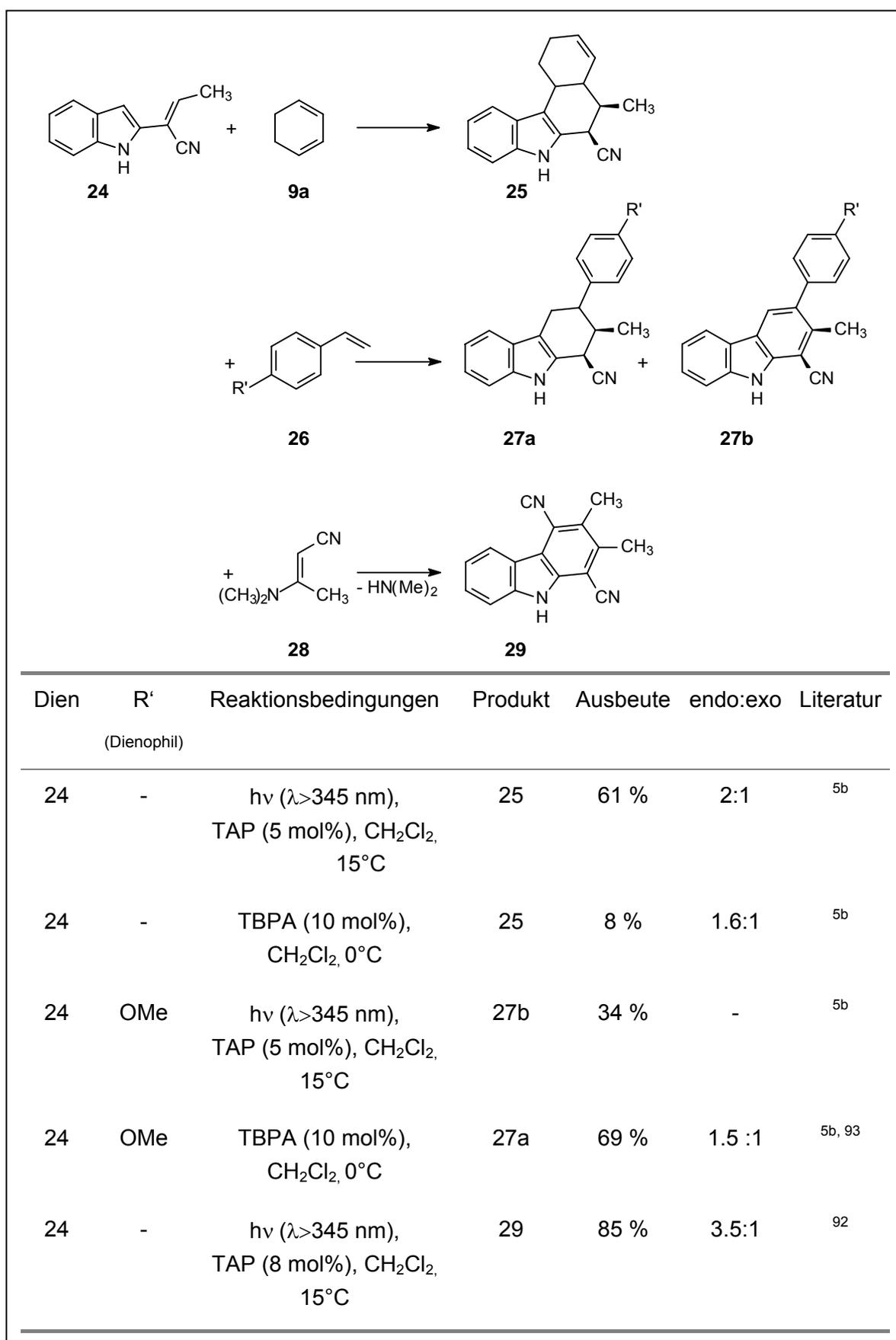
In Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen wurden sie mit verschiedenen elektronenreichen Dienophilen umgesetzt: Außer den bereits erprobten Cyclohexadienen und Styrolen,^{5b} kamen hier auch push-pull-Verbindungen, wie z. B. **27** und **30**, zum Einsatz.⁹²

⁸⁹ S. Blechert, R. Knier, H. Schroers, T. Wirth, *Synthesis* **1995**, 592-604.

⁹⁰ (a) H. Schroers, *Dissertation*, Bonn **1989**; (b) J. Levi, J. Sapi, J.-Y. Laronze, D. Royer, L. Toupet, *Synlett* **1992**, 141-142.

⁹¹ S. Blechert, T. Wirth, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6621-6624.

⁹² C. F. Gürtler, S. Blechert, E. Steckhan, *Synlett* **1994**, 141-142.

Abb. 23: Beispiele Elektronentransfer-induzierter *Diels-Alder*-Reaktionen von 2-Vinylindolen

Zusätzlich zu den erwarteten Cycloadditionsprodukten wurden bei einigen Reaktionen der 2-Vinylindole in Kombination mit verschiedenen push-pull-Dienophilen auch die Produkte der Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion gefunden, bei der das freie Elektronenpaar am Indol-Stickstoff als Teil des Diensystems reagiert. Die Umsetzungen wurden sowohl photochemisch mit Hilfe von Triarylpyryliumverbindungen, als auch elektrochemisch an einer Kohlenstoff-Elektrode durchgeführt. Waren die 2-Vinylindole in 3-Position substituiert, wurde in den meisten Fällen nur das Hetero-*Diels-Alder*-Produkt **31b** gefunden.

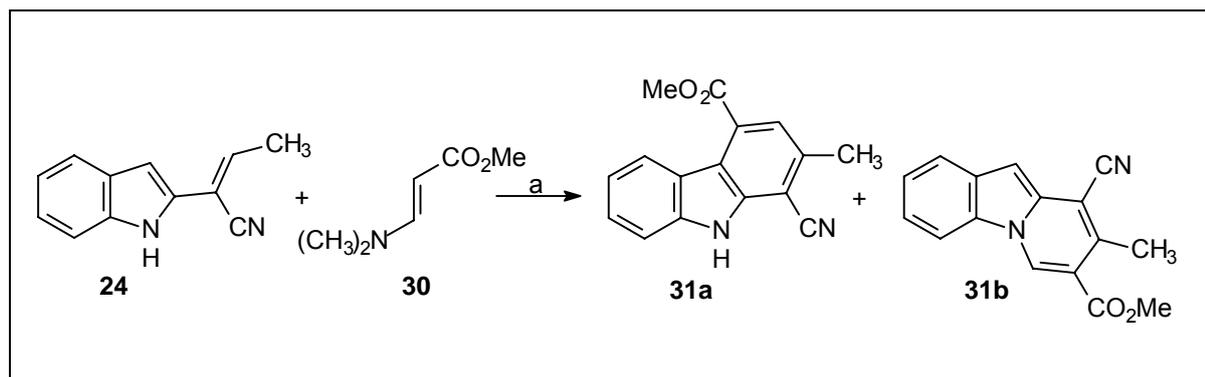


Abb. 24: Radikalkationen-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktionen von 2-Vinylindolen mit Enaminoestern

^aphotochemisch: $h\nu$ ($\lambda > 345$ nm), TAP (5 mol%), CH_2Cl_2 , 15 °C

elektrochemisch: C-Anode, 0.1M LiClO_4 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1, 15 °C

1.3.6 Der Mechanismus der Radikalkationen-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktionen

Das Verständnis des Mechanismus einer chemischen Reaktion ist ein wichtiger Schritt im Prozess vom „trial and error“-Prinzip hin zu rational geplanten Synthesen.

Kenntnisse über Übergangszustände und Intermediate ermöglichen Vorhersagen bezüglich der notwendigen Eigenschaften der Edukte, bezüglich ihrer Reaktivitäten und der Regio- und Stereoselektivitäten der chemischen Umsetzung und damit eine gezielte Beeinflussung des Reaktionsverlaufs.

Die breite Anwendung von *Diels-Alder*-Reaktionen in der synthetischen, organischen Chemie lässt sich als eine zeitliche und kausale Folge der *Woodward-Hoffmann*-Regeln betrachten. Mit Hilfe der FMO-Theorie ließen sich die im Experiment beobachteten Selektivitäten anschaulich erklären.

Aus nachfolgenden semiempirischen und *ab initio*-Berechnungen am Stammsystem der *Diels-Alder*-Reaktion 1,3-Butadien/Ethen ergeben sich zwei mögliche Mechanismen: Den ersten charakterisiert ein den Vorstellungen der *Woodward-Hoffmann*-Regeln entsprechender konzertierter und synchroner Verlauf, den zweiten ein zweistufiger Weg über ein Diradical.

dikal-Intermediat (Two-step-Variante). In diesem Zusammenhang bedeutet „synchron“ die gleichzeitige Ausbildung der beiden neuen σ -Bindungen, der Begriff „konzertiert“ beschreibt einen Reaktionsverlauf in einem kinetischen Schritt. Eine konzertierte Reaktion muss nicht zwangsläufig synchron verlaufen, in diesem Fall wird von einer „two-stage“-Reaktion gesprochen.

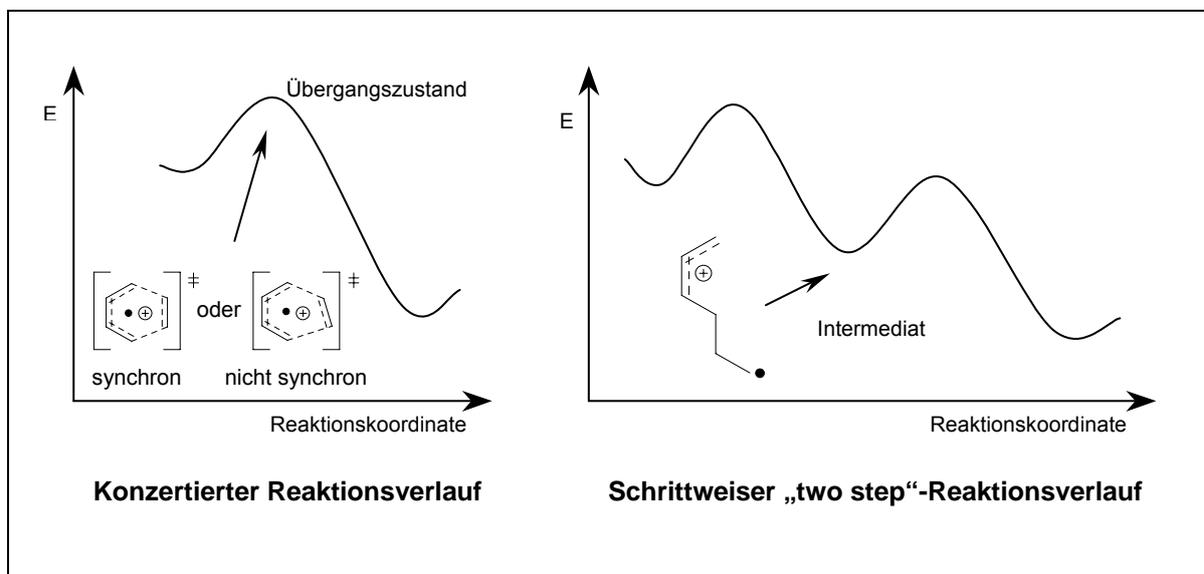


Abb. 25: Energieprofile von konzertiertem und schrittweisem Reaktionsverlauf von *Diels-Alder*-Reaktionen

Für die Grundreaktion von 1,3-Butadien mit Ethen besteht heute der Konsens über einen konzertierten Mechanismus mit aromatischem Übergangszustand.

Radikalkationen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften drastisch von den entsprechenden neutralen Molekülen. Damit ist auch ein von den klassischen *Diels-Alder*-Reaktionen abweichender Mechanismus zu erwarten. Experimentelle Ansätze zu seiner Aufklärung konnten keine befriedigenden Ergebnisse liefern. Ein Beispiel hierfür ist die inzwischen widerlegte Rollenselektivität.⁶⁵ Erste theoretische Arbeiten am Stammsystem 1,3-Butadien/Ethen von *Bauld*⁹⁴ unter Anwendung semiempirischer Methoden (MINDO3/UHF) ermittelten einen nicht synchronen Mechanismus mit einem Intermediat. Aus heutiger Sicht muss die Eignung der gewählten Methode zur Unterscheidung zwischen einem synchronen und einem nicht synchronen Verlauf angezweifelt werden. Spätere *ab initio*-Berechnungen bestätigten jedoch die fehlende Synchronität. Die Berechnung der Energiehyperfläche der Reaktion mit Methoden der Dichtefunktional-Theorie (DFT) und C1-Methoden von *Haberl* und *Wiest*⁹⁵ lässt weitergehende Aussagen zu.

⁹⁴ (a) N. L. Bauld, D. J. Bellville, R. Pabon, R. Chelsky, G. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2378-2382; (b) D. J. Bellville, N. L. Bauld, *Tetrahedron*. **1986**, *42*, 6167-6173.

⁹⁵ U. Haberl, O. Wiest, E. Steckhan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6730-6736.

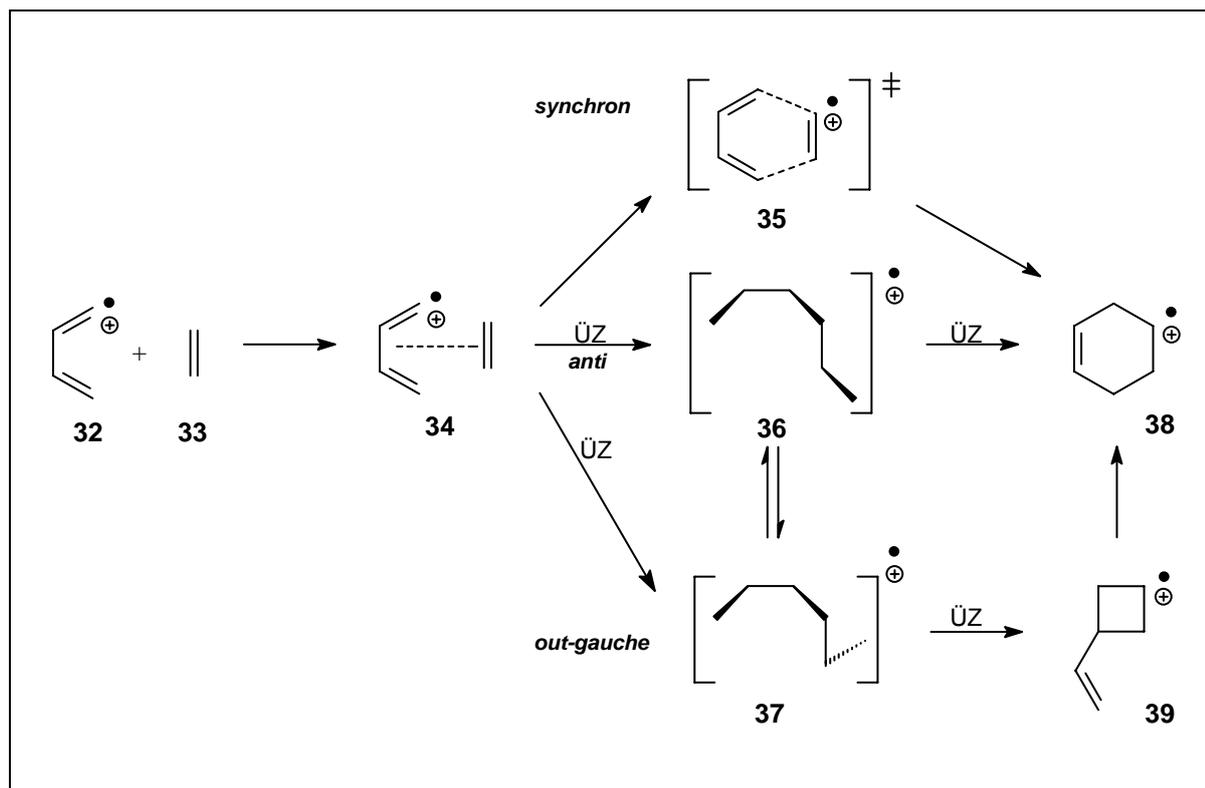


Abb. 26: Mögliche Reaktionswege für die Radikalkationen-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion von 1,3-Butadien und Ethen

Ausgehend vom Radikalkation des leichter oxidierbaren Butadiens und des Ethens bildet sich zunächst ein Radikalkation-Dienophil-Komplex. Dafür ist offenbar keine Aktivierungsenergie aufzuwenden. Über eine kleine Energiebarriere wird die C₄-C₅-Bindung geschlossen. Dabei ergeben sich zwei Intermediate unterschiedlicher Konformation, die miteinander im Gleichgewicht stehen: Das *anti*-Intermediat **36** ist energetisch etwas günstiger als das *out-gauche*-Intermediat **37**. Es führt unter Aufwendung von Aktivierungsenergie zum Cyclohexenyl-Radikalkation **38**. Intermediat **37** vollzieht ebenfalls über eine Energiebarriere einen Ringschluss zum Vinylcyclobutan-Radikalkation **39**, das sich in das Produktradikalkation **38** umlagern kann. Der *out-gauche*-Pfad ist insgesamt gegenüber dem *anti*-Verlauf energetisch benachteiligt. Er kann aber bei bestimmten sterischen Verhältnissen relevant werden, die z.B. durch am Stammsystem vorhandene Substituenten hervorgerufen werden. Es sind Beispiele Elektronentransfer-induzierter *Diels-Alder*-Reaktionen bekannt, bei denen Cyclobutanringe als Neben- oder sogar Hauptprodukt auftreten. So liefern Umsetzungen von 2-Vinylbenzofuran als Dien und mit Styrol als Dienophil ausschließlich das [2+2]-Cycloadditionsprodukt (Abb. 27).⁹⁶ Mit 4-Methylstyrol werden Produktgemische aus [2+2]- und [4+2]-Cycloadditionsprodukt erhalten.

⁹⁶ (a) J. Botzem, *Dissertation*, Bonn 1996; (b) J. Botzem, U. Haberl, E. Steckhan, S. Blechert, *Acta Chem. Scand.* 1998, 52, 175-193.

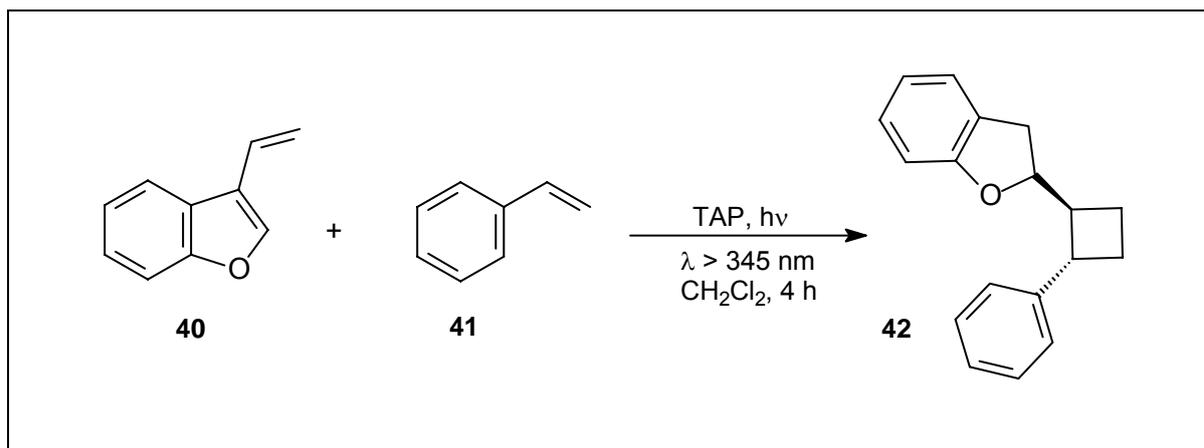


Abb. 27: Mögliche Reaktionswege für die Radikalkationen-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion von 1,3-Butadien und Ethen

In diesen Fällen ist offensichtlich der *out-gauche*-Weg bevorzugt und der Rückelektro-
nentransfer schneller als die Umlagerung des Cyclobutanyl-Radikalkations zum
Cyclohexenyl-Radikalkation.

Der in den Rechnungen ebenfalls betrachtete Weg über einen symmetrischen Übergangs-
zustand ist energetisch mit Abstand der ungünstigste.

Diese Ergebnisse, die von *Haberl* und *Wiest* auf QCISD(T)/6-31G**/QCISD/6-31G*-Ni-
veau erzielt wurden, werden durch zeitgleiche, unabhängige Untersuchungen von *Hofmann*
und *Schäfer*⁹⁷ auf UCCSD(T)/DZP//UMP2(fc)/DZP-Niveau im Prinzip bestätigt. Letztere
finden zusätzlich noch eine Anzahl weiterer Intermediate auf der Hyperfläche. Dies zeigt
ein generelles Problem der Hyperflächen solcher Reaktionen, die gewöhnlich sehr eben
sind. Das hat zum einen die Folge, dass die Unterschiede in den Rechenmethoden zum
Tragen kommen und diese zu unterschiedlichen Ergebnissen und damit zu abweichenden
Interpretationen der Reaktionsmechanismen führen können. Zum anderen spiegelt eine
relativ ebene Hyperfläche wider, dass die alternativen Reaktionswege des Systems ener-
getisch nur wenig differieren. Das bedeutet, dass bei der Rechnung ausgeklammerte
Faktoren, wie z. B. die Stabilisierungen einzelner Intermediate durch Lösungsmittel den
mechanistischen Verlauf einer Reaktion leicht beeinflussen können. Insgesamt wird es in
einem solchen Fall schwieriger, generelle, auf ähnliche Reaktionen übertragbare Aussagen
zu machen. Sie sind aber in jedem Fall eher qualitativer als quantitativer Natur.

Die relative Flachheit der Hyperfläche erklärt aber auch die deutliche Beschleunigung, die
die Radikalkationen-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktionen gegenüber der jeweiligen neu-
tralen Entsprechung erfahren. Da offensichtlich keine hohen Energiebarrieren überwunden
werden müssen, sind die aufzubringenden Aktivierungsenergien der einzelnen Elementar-

⁹⁷ (a) M. Hofmann, H. F. Schäfer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6719-6729; (b) M. Hofmann,

reaktionen im Vergleich niedrig.

Der für die Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktionen stufenweise Mechanismus und das Intermediat **36** weisen eine gewisse Ähnlichkeit zu dem für klassische *Diels-Alder*-Reaktionen diskutierten zweistufigen Mechanismus über ein Diradikal auf (siehe Abb. 28).⁹⁸

Im klassischen Fall ist der konzertierte Weg energetisch günstiger, da eine homolytische Bindungsspaltung zum Diradikal energetisch sehr aufwendig und der im konzertierten Mechanismus durchlaufene Übergangszustand aufgrund seiner Aromatizität deutlich begünstigt ist. Ist eines der Edukte ein Radikalkation, so ist der Übergangszustand der konzertierten Reaktion nicht mehr aromatisch, also nicht mehr energetisch begünstigt. Zugleich ist die Spaltung der Ein-Elektronen-Bindung im Radikalkation deutlich erleichtert, so dass für Radikalkationen, wie in Abb. 28, rechts gezeigt, der schrittweise Verlauf der energetisch günstigere ist.

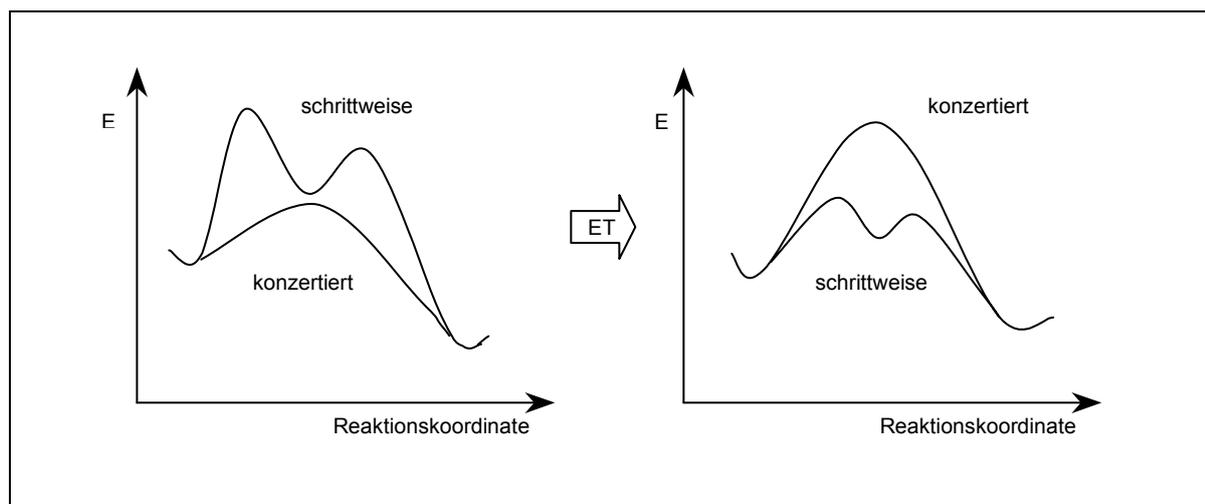


Abb. 28: Einfluss des Elektronentransfers auf den Mechanismus von pericyclischen Reaktionen (schematische Darstellung)

Für andere Dien-Dienophil-Systeme ist die theoretische Behandlung dadurch begrenzt, dass durch die größeren Moleküle die notwendige Datenmenge so anwächst, dass sowohl bei den zur Verfügung stehenden Methoden als auch bei der benötigten Rechenleistung immer wieder Grenzen erreicht wurden und werden.

Erste semiempirische Rechnungen zum Mechanismus von Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktionen mit Indolen als Dienophil stammen von *Wiest*. Er ermittelte auf AM1/UHF-Niveau die Minimum Energy Reaction Pathways (MERP) für die Bildung der

H. F. Schäfer III, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8895-8905.

⁹⁸ N. J. Saettel, J. Oxgaard, O. Wiest, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *105*, 1429-1439.

beiden neuen σ -Bindungen zwischen einem Indolylradikalkation und verschiedenen Cyclohexadien-Spezies. Dazu werden die Bindungsabstände schrittweise variiert und die dazugehörige Bildungswärme ermittelt, alle anderen Parameter wie Bindungslängen im Molekül und Bindungswinkel werden konstant gehalten. Bei einem MERP handelt es sich somit um einen Schnitt durch die zu der Reaktion gehörende Energiehyperfläche.

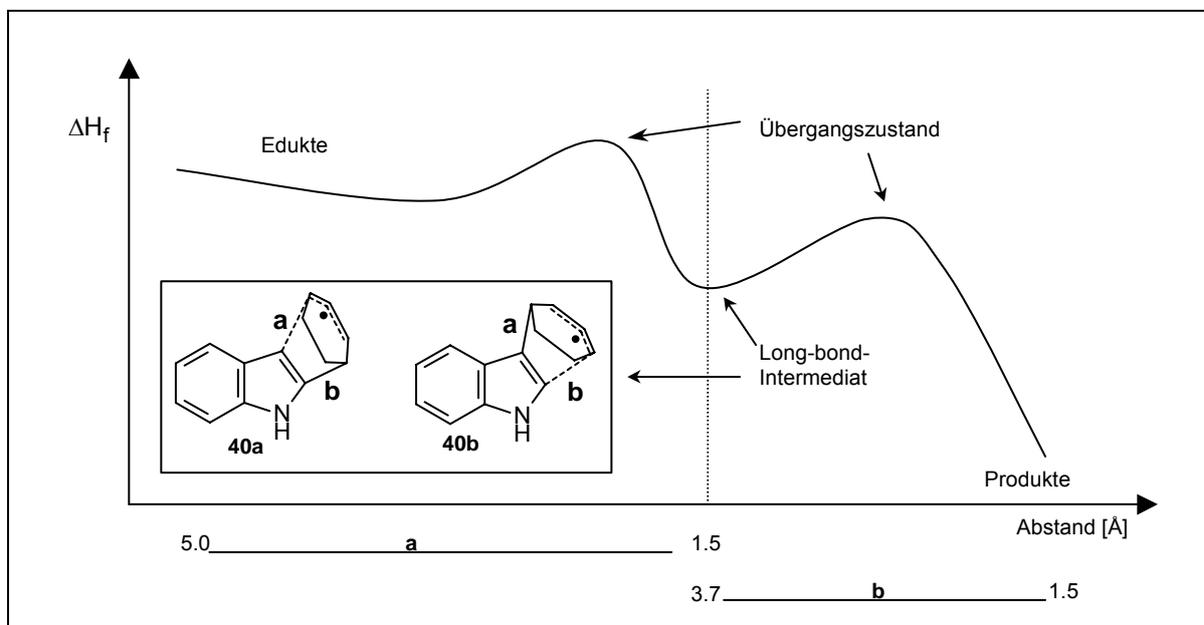


Abb. 29: Schematische Darstellung des MERP für die Radikalkationen-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion von Indol und Cyclohexadien über das long-bond-Intermediat **40**

Aus den Berechnungen ließ sich ableiten, dass der Angriff des Indolylradikalkations über die 3-Position des Indols verläuft: Es bildet sich ein distonisches Radikalkation⁹⁹ mit einer am Stickstoffatom stabilisierten positiven Ladung und einem ebenfalls günstigen Allylradikal, das dem abgebildeten long-bond-Intermediat **40** entspricht. Bei einem solchen Intermediat ist eine der beiden neu zu bildenden σ - Bindungen schon ausgebildet, während der zweite Bindungsabstand noch sehr groß ist.

Heute ist dieses Verfahren kritisch zu betrachten, da bei dieser Vorgehensweise aufgrund der Ausblendung verschiedener, durchaus relevanter Parameter nicht zwingend der tatsächlich energieärmste Weg gefunden wird. Außerdem lässt der MERP keine Aussage bezüglich der Synchronität zu.

Die erste Hyperfläche für dieses Reaktionssystem berechnete *Haberl* mit semiempirischen Methoden auf AM1/UHF-Niveau. Sie wird von den Bindungsabständen a und b, die zwischen 1.4 Å und 4.0 Å variiert wurden, und der Bildungswärme aufgespannt. Es erwies sich auch hier der synchrone Weg als der ungünstigste, da er direkt über ein deutliches Ma-

⁹⁹ Als distonisches Radikalkation bezeichnet man eine Spezies, bei der die positive Ladung und das ungepaarte Elektron räumlich voneinander getrennt sind.

ximum verläuft. Von beiden möglichen asynchronen Mechanismen ist der Angriff, der über die 3-Position des Indols erfolgt und der zunächst die Bindung **a** schließt, energetisch bevorzugt.

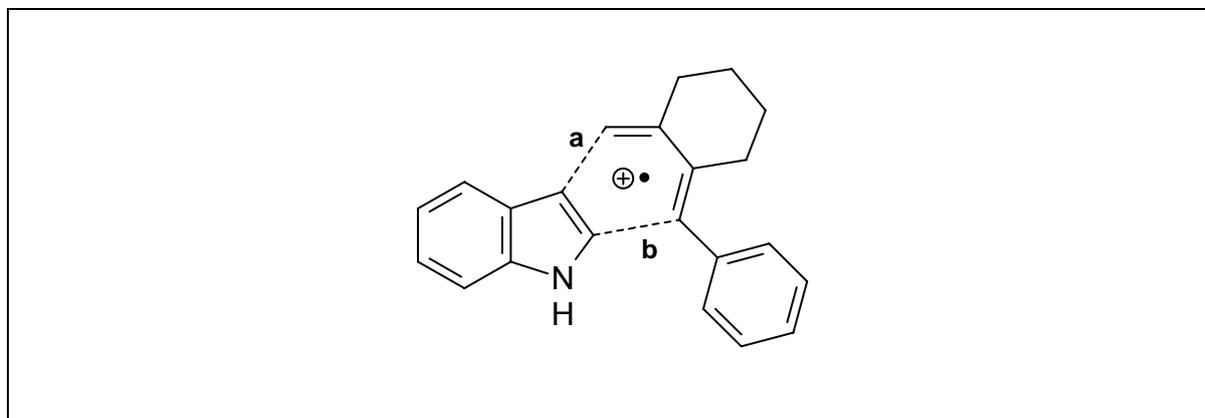


Abb. 30: Darstellung der möglichen Angriffe **a** und **b** zwischen Indolyradikalkation und exocyclischem Dien **16a**

Ein lokales Minimum deutet auf die Existenz eines long-bond-Intermediates hin. Die Länge der zweiten Bindung beträgt zunächst ungefähr 4 Å. Vergleicht man die beiden möglichen long-bond-Intermediate, so wird plausibel, dass eines energetisch begünstigt ist: Das Intermediat **41** ist ein distonisches Radikalkation mit einer stabilisierten positiven Ladung am Indol-Stickstoffatom und einem durch einen aromatischen Substituenten stabilisierten Allylradikal.

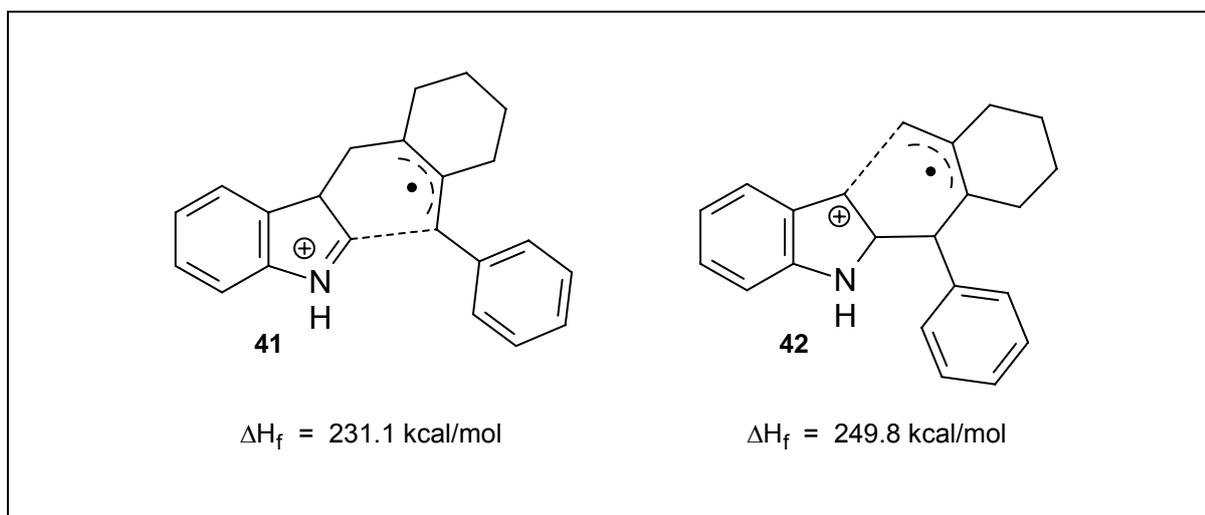


Abb. 31: Long-bond-Intermediate für die Radikalkationen-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion von Indol mit dem exocyclischem Dien **16a**

Die Existenz des long-bond-Intermediates vermag zu erklären, dass im Experiment zwei Diastereomere gefunden werden. Sie entstehen bei ausreichender Lebensdauer des Intermediats durch Drehung um die Einfachbindung. Durch separate Berechnung aller möglichen long-bond-Intermediate des Systems lassen sich die gefundenen Regio- und Stereo-

selektivitäten verifizieren. Es sollte möglich sein, aus Rechnungen für andere Systeme diesbezüglich Vorhersagen treffen zu können. Später wurden ausgesuchte Punkte der Hyperfläche und die Intermediate mit *ab initio*- und DFT-Methoden bestätigt.

Man nimmt also nach derzeitigem Kenntnisstand folgenden Mechanismus an:

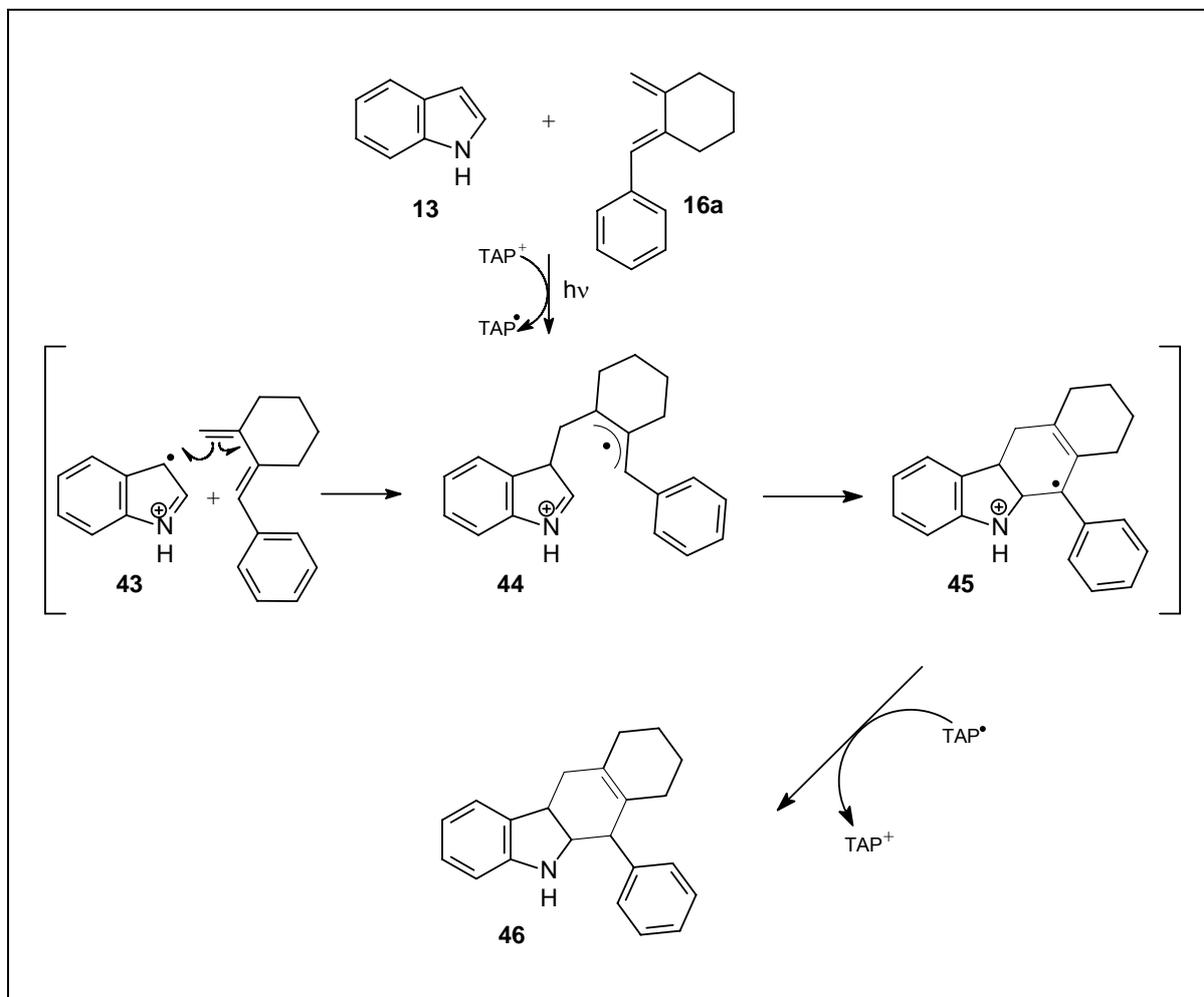


Abb. 32: Reaktionsmechanismus für Elektronentransfer-induzierte *Diels-Alder*-Reaktionen am Beispiel Indol/exocyclisches Dien **39**

Nach der Bildung des Radikalkations aus dem leichter oxidablen Edukt erfolgt zunächst die Ausbildung einer neuen σ -Bindung a zum sogenannten long-bond-Intermediat **44**, in dem der zweite Bindungsabstand b noch sehr groß ist. Anschließend wird auch b geschlossen, es entsteht das Produktradikalkation **45**, das durch einen Rückelektronentransfer das *Diels-Alder*-Produkt **46** ergibt.

2. Spezieller Teil

2.1. Motivation und Zielsetzung

Carbazole und ihre Derivate sind sowohl aus medizinischer als auch aus technischer Sicht eine interessante Verbindungsklasse. Sie kommen als Bausteine der Carbazolalkaloide¹⁰⁰ in zahlreichen Naturstoffen vor, von denen viele aufgrund ihrer antibiotischen, antiviralen oder cytotoxischen¹⁰¹ Eigenschaften in das Interesse der Wirkstoffforschung gerückt sind. So sind z.B. die Carbazomycine die ersten Antibiotika, die einen Carbazolring enthalten. Abb. 33 und Tabelle 3 zeigen einige Vertreter dieser Gruppe.

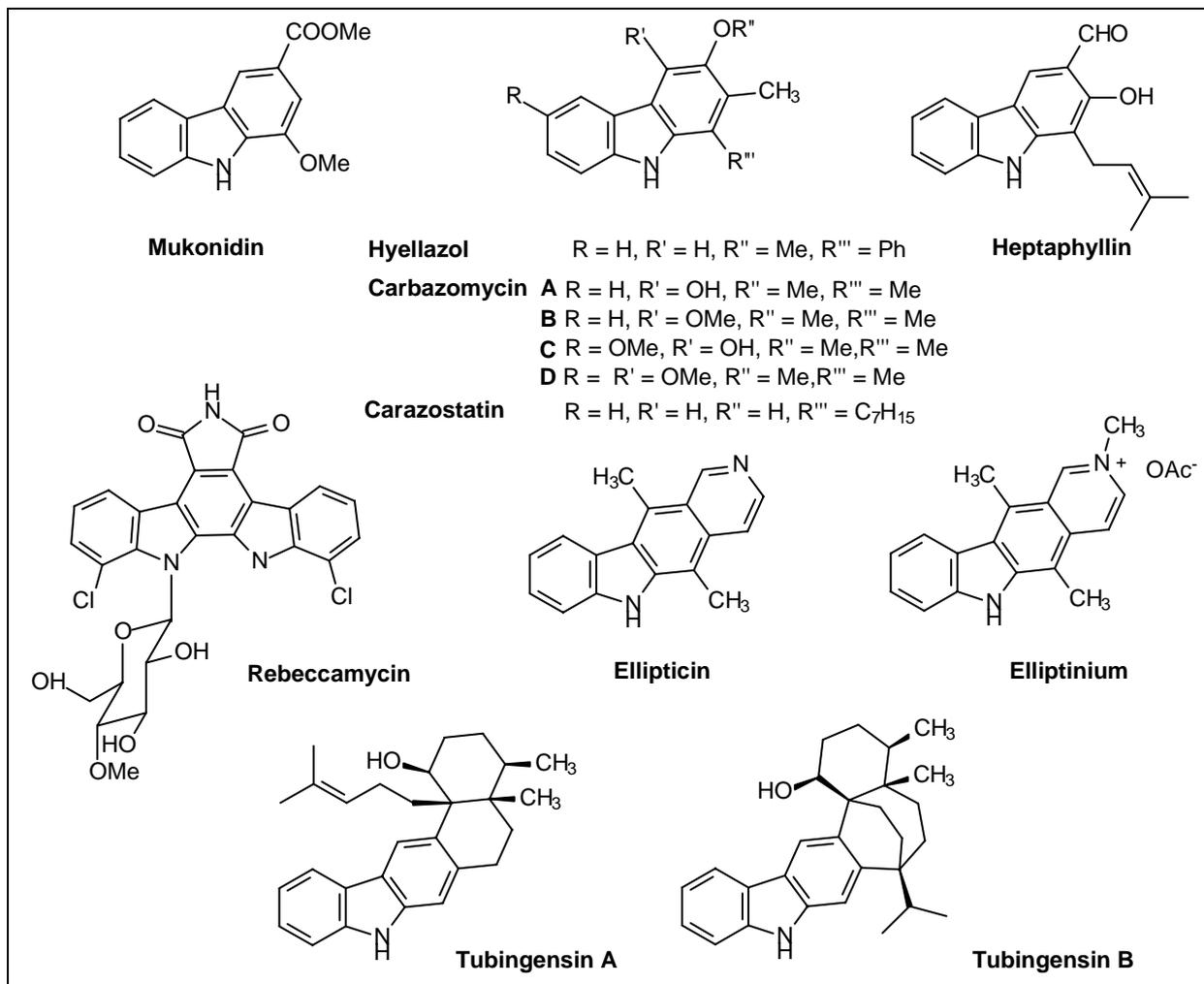


Abb. 33: Ausgewählte Beispiele von biologisch wirksamen Carbazolalkaloiden und ihren Derivaten

¹⁰⁰ M. Lounasmaa, A. Tolvanen, *Nat. Prod. Rep.* **2000**, 17, 175-191.

¹⁰¹ (a) L. Govindasamy, V. Rjakannan, D. Velmurugan, A. K. Mohanakrishnan, P. C. Srinivasan, *Cryst. Res. Technol.* **2003**, 38, 182-192; (b) R. L. Hudkins, J. L. Diebold, T. S. Angeles, E. Knight Jr., *J. Med. Chem.* **1997**, 40, 2994-2996.

Tabelle 3: Beispiele für Carbazolalkaloide und ihre Wirkungen

Carbazolalkaloid	Vorkommen	Wirkung ggf. Wirkmechanismus
Hyellazol ¹⁰²	Hyella caespitosa (marine Blaualge)	
Carbazomycin AD ¹⁰³	Actinomyce-Arten , z. B. Streptovercillium ehimense (mycelbildende Bakterien,)	antibiotisch
Carazostatin ¹⁰⁴	Streptomyces chromofucus (mycelbildende Bakterien,)	antioxidativ (Radikalfänger)
Ellipticin ¹⁰⁵	Ochrosia elliptica Labilladiere (tropische immergrüne Pflanze) Acidosperma-Arten (Baum aus der Familie der Apocynaceae/Hundsgiftgewächse)	mutagen, cytotoxisch, antitumor Incalation in die DNA, Inhibierung der Topoisomerase II
Elliptinium ⁵	wird synthetisch hergestellt und ist im klinischen Einsatz	antitumor
Tubingensin A ¹⁰⁶	Aspergillus tubingensis (Schimmelpilz)	antiviral
Tubingensin B ⁶	Aspergillus tubingensis (Schimmelpilz)	cytotoxisch
Mukonidin ¹⁰⁷	Rutaceae-Familie (Citrus-Familie)	
Heptaphyllin ¹⁰⁸	Clausena harmandiana Rutaceae-(Citrus)-Familie	antiplasmodisch, wirksam gegen Malaria
Rebeccamycin ¹⁰⁹	Saccharotrix aerocolonigenes (mycelbildende Bakterien,)	Antitumor Inhibierung der Topoisomerase I

¹⁰² T. Kawasaki, Y. Nonaka, M. Akahane, N. Maeda, M. Sakamoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1777-1781; E. M. Beccalli, A. Marchesini, T. Pilati, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 579-587.

¹⁰³ T. Naid, T. Kihatara, M. Kaneda, S. Nakamura, *J. Antibiot.* **1987**, *40*, 157-164; K. Sakano, K. Shimaru, S. Nakamura *J. Antibiot.* **1980**, *33*, 683-689.

¹⁰⁴ S. Kato et al. *J. Antibiot.* **1989**, *42*, 1879-1885.

¹⁰⁵ G. W. Gribble, M. G. Saulnier, J. A. Obaza-Nutaitis, D. M. Ketcha, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5891-5899.

¹⁰⁶ J. Bergman, B. Pelcman, *Pure & Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1967-1976.

¹⁰⁷ H.-J. Knölker, M. Wolpert, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5317-5322; H.-J. Knölker, J. Knöll, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2003**, 1170-1171.

¹⁰⁸ S. Saxena, N. Pant, D. C. Jain, R. S. Bhakuni, *Current Science* **2003**, *85*, 1314-1329, C. Yenjai, S. Sriprontan, P. Sriprajun, P. Kittakooop, A. Jintasirikul, M. Tanticharoen, Y. Thebtaranonth, *Planta Med.* **2000**, *66*, 277-279.

¹⁰⁹ M. Prudhomme, *Curr. Med. Chem.* **2000**, *7*, 1189-1212.

Für technische Anwendungen sind Carbazolderivate als Bausteine für die Herstellung von Homo- und Copolymeren von Interesse.¹¹⁰ Mit ihren Licht-emittierenden Eigenschaften sollen sie in der Entwicklung von Leuchtdioden eingesetzt werden, die je nach Aufbau der Polymere rotes, blaues oder grünes Licht ausstrahlen.

Besonders der mögliche Einsatz von Carbazolderivaten in der Medizin hat dazu geführt, dass zahlreiche Synthesen für Carbazolsysteme entwickelt wurden.^{6, 111} Einige von ihnen bedienen sich der klassischen *Diels-Alder*-Reaktion, ausgehend von Indol-Derivaten.¹¹² Diese sind allerdings aufgrund des notwendigen inversen Elektronenbedarfs in ihrem Einsatz eingeschränkt.

Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen bieten einen einfachen Zugang zu Carbazol- bzw. hydrierten Carbazolsystemen, der die Möglichkeiten der klassischen *Diels-Alder*-Reaktion ergänzt. Generell gibt es mehrere vorstellbare Wege ein Carbazolsystem ausgehend von Indolderivaten mittels einer [4+2]-Cycloaddition, aufzubauen (Abb. 34).

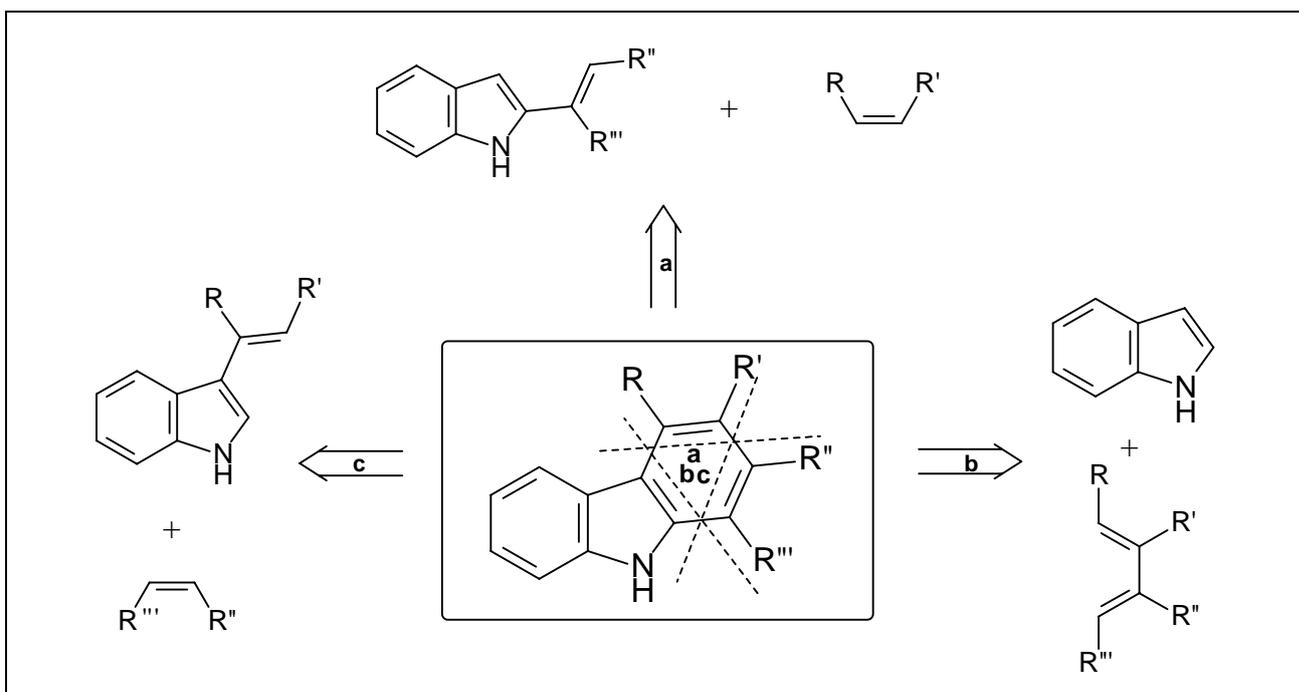


Abb. 34: Synthesewege für Carbazolderivate mittels [4+2]-Cycloadditionen

¹¹⁰ J.-F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2002**, 35, 8413-8417; (b) Y. Roh, A. Leal, N. L. Bauld, *Abstr. 224th Nat. Meeting Boston* **2002**, 18-22; (c) N. L. Bauld, Y. Roh, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1437-1439.

¹¹¹ (a) H.-J. Knölker, *Synlett* **1992**, 371-387; C. J. Moody, *Synlett* **1994**, 681-688; (b) H.-J. Knölker, K. R. Reddy, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4303-4427 (c) U. Pindur, Y. S. Kim, F. Mehrabani, *Curr. Med. Chem.* **1996**, 6, 29-69; (d) A. R. Katrizky, G. Zhang, L. Xie, I. Ghivinga, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7558-7563.

¹¹² (a) U. Pindur, L. Pfeuffer, *Chemiker-Zeitung* **1986**, 110, 95-99; (b) U. Pindur, H. Erfanian-Abdaest, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 771-773; (c) P. I. van Broeck, P. E. van Daren, S. M. Toppet, G. J. Hoornaert, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 415-419; (d) G. W. Gribble, D. J. Kearvy, D. A. Davis, M. S. Saulnier, B. Pelcman, T. C. Barden, M. P. Sibi, E.R. Olson, J. J. BelBruno, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5878-5891; (e) J. Berman, B. Pelcman, *Pure & Appl. Chem.* **1990**, 62, 1967-1976.

Der Weg **a**, ausgehend von 2-Vinyllindolen als Dien, und der Weg **b**, ausgehend von Indol als Dienophil, wurden mittels Elektronentransfer-induzierter Syntheserouten bereits von *Wiest* und *Gürtler*^{5b,87,89,113} bzw. *Haberl*¹¹⁴ verwirklicht. Der Weg **c** ausgehend von 3-Vinyllindolen wurde erstmals von *Haberl* im Rahmen seiner an einem Beispiel Dissertation erfolgreich besprochen (siehe Kap. 2.2).⁸⁶

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen aufbauend auf die Ergebnisse von *Haberl* Untersuchungen zu Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktionen an 3-Vinyllindolen durchgeführt werden. Dabei sollen insbesondere unterschiedlich substituierte Styrol-Derivate als Dienophile dienen. Styrol selbst und verschiedene seiner Derivate sind als Dienophile für Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen etabliert (siehe Kap. 1.3.3 und 1.3.5). Sie sind mit einer Vielzahl von Substituenten in unterschiedlichen Positionen kommerziell erhältlich oder synthetisch leicht zugänglich.

Zum einen kann so mit Hilfe dieser Reaktion Diversität in das Substitutionsmuster der erhaltenen Carbazolderivate erzeugt werden, ein Aspekt, der bezüglich der Entwicklung von Wirkstoffen mit einem Carbazol-Baustein von synthetischem Interesse ist.

Zum anderen können Substituenten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften den Ablauf der Radikalkationen-katalysierten [4+2]-Cycloaddition beeinflussen.

Um Erkenntnisse darüber zu erhalten, wurden gezielt elektronenziehende (-I-Effekt > +M-Effekt) und elektronenschiebende Substituenten (+I-Effekt bzw. +M-Effekt > -I-Effekt) eingesetzt.

Die zweite Möglichkeit, Diversität in die Produktpalette einzubringen, ist die Veränderung des Substitutionsmusters am Dien selbst. Dazu soll unter Berücksichtigung der elektronischen Anforderungen der Reaktion an das Dien (siehe Kap. 2.3) endständige Substituent der exocyclischen Doppelbindung des Diensystems variiert werden. Die entsprechenden 3-Vinyllindole sollen synthetisiert und anschließend in Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktionen eingesetzt werden.

¹¹³ C. F. Gürtler, S. Blechert, E. Steckhan, *Angew. Chem* **1995**, 107, 2025-2026.

¹¹⁴ U. Haberl, *Diplomarbeit*, Bonn **1995**.

2.2. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

3-Vinylindole konnten in einigen Beispielen in klassischen *Diels-Alder*-Reaktionen eingesetzt werden.¹¹⁵ Erste Versuche mit 3-Vinylindolen als Dienen in Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktionen unternahm bereits *Wiest*⁹³ im Rahmen seiner Dissertation. Er setzte die Diene **47** und **48** jeweils mit den Dienophilen **9a** und **49** ein, konnte jedoch in keinem Fall eine Umsetzung beobachten. Für die Dien-Dienophil-Kombination **48/9a** ist schon die in Kap. 2.3 näher erläuterte empirische Voraussetzung bezüglich der Differenz der HOMO-Energien nicht erfüllt. Als weitere Erklärung für das Ausbleiben der Radikalkationen-katalysierten [4+2]-Cycloaddition ist für das Dien **48** vorstellbar, dass das im Mechanismus postulierte distonische Radikalkation durch das ausgedehnte π -System soweit stabilisiert wird, dass eine Cycloaddition im Anschluss nicht erfolgt. Bei dem Dien **47** kann das Ausbleiben der erwarteten Reaktion auch auf sterische Gründe zurückzuführen sein.

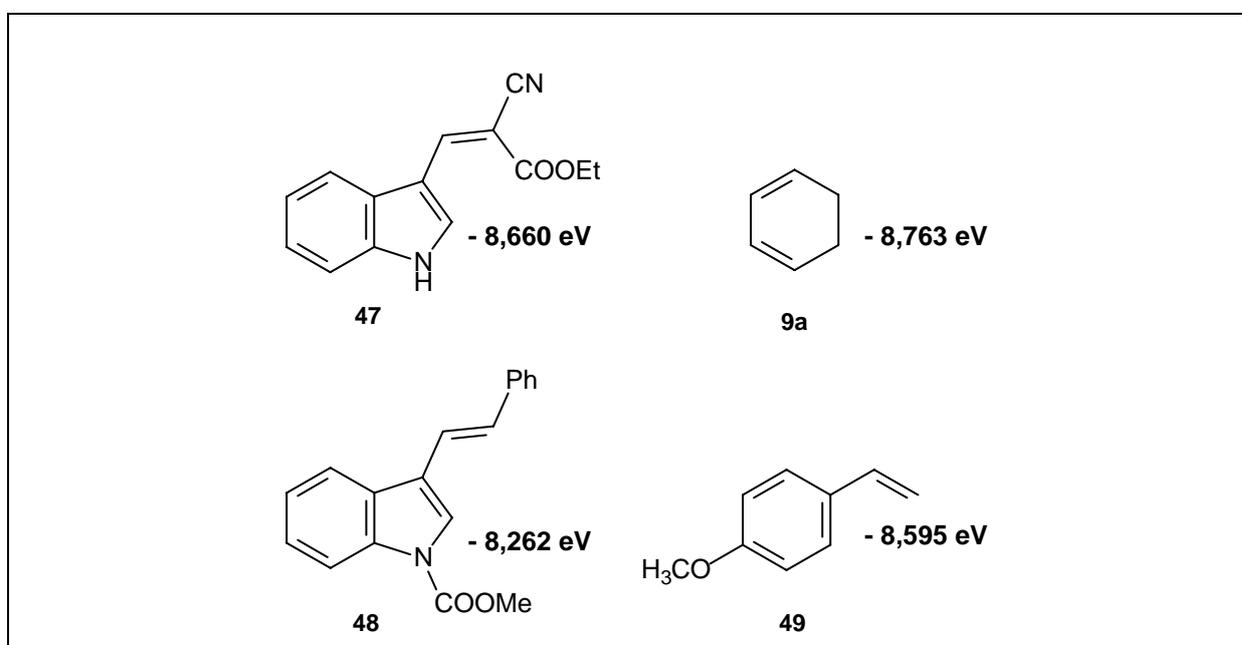


Abb. 35: Edukte für die ersten Versuche von Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen mit 3-Vinylindolen als Dien

*Haberl*⁸⁶ gelang es im Rahmen seiner Dissertation das kommerziell erhältliche 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **50**, in dem die COCF₃-Gruppe die Reaktivität des distonischen Radikalkations steigert, erfolgreich als Dien in Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktionen einzusetzen. Als Dienophil diente zum Beispiel Styrol **51** (Abb. 36):

¹¹⁵ E. Gonzalez, U. Pindur, D. Schollmeyer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1996**, 1767-1771.

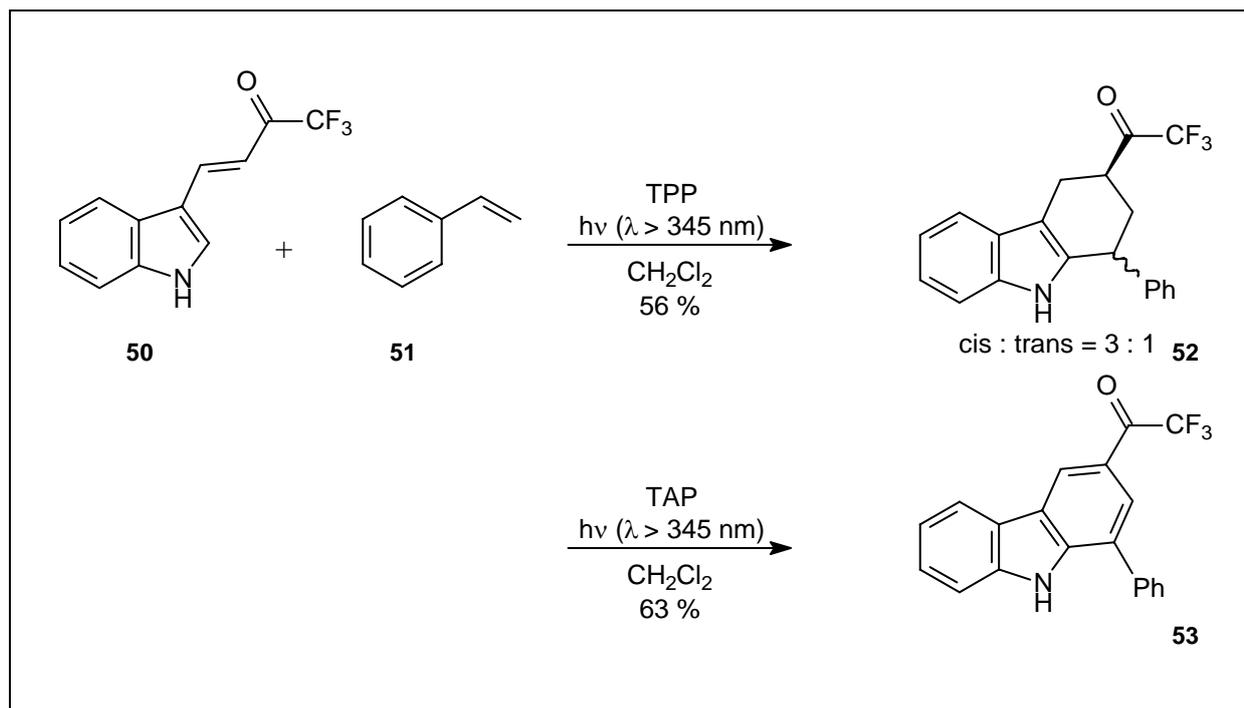


Abb. 36: Abhängigkeit der erhaltenen Produkte der Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktion von 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **47** mit Styrol **48** vom eingesetzten Sensibilisator TPP bzw. TAP

Mit Triphenylpyryliumtetrafluoroborat (TPP) als Sensibilisator wurden unter vollständiger Regioselektivität zwei diastereomere Tetrahydrocarbazole im *cis:trans*-Verhältnis 3:1 erhalten, in denen das Indolgerüst durch einen [1,3]-H-Shift auf der Stufe des Produktradikalkations zurückgebildet wird. Bei der Verwendung von Trianisylpyryliumtetrafluoroborat (TAP) als Elektronentransfer-Katalysator entstand das vollständig aromatisierte Produkt. Es ist also möglich, durch diese einfache Variation bei der Synthese von Carbazolderivaten einen Oxidationsschritt vom Tetra- bzw. Dihydrocarbazol zu aromatischem System einzusparen. Unter elektrochemischer Reaktionsführung wurden hauptsächlich Polymerisationsprodukte erhalten. Der Anteil des *Diels-Alder*-Produkts liegt unter 5%.

Haberl postulierte für die Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen des Diens **50** mit Styrol den in Abb. 37 dargestellten Mechanismus, den er durch die Berechnung der entsprechenden Energiehyperflächen bestätigen konnte. Sie zeigen, dass es sich um einen nicht synchronen, nicht konzertierten Reaktionsverlauf handelt. Die synchrone Ausbildung beider im Verlauf der Reaktion gebildeten Bindungen ist energetisch stark benachteiligt. Der Reaktionsweg mit dem geringsten Energieaufwand (MERP) verläuft über das long-bond-Intermediat **55**.

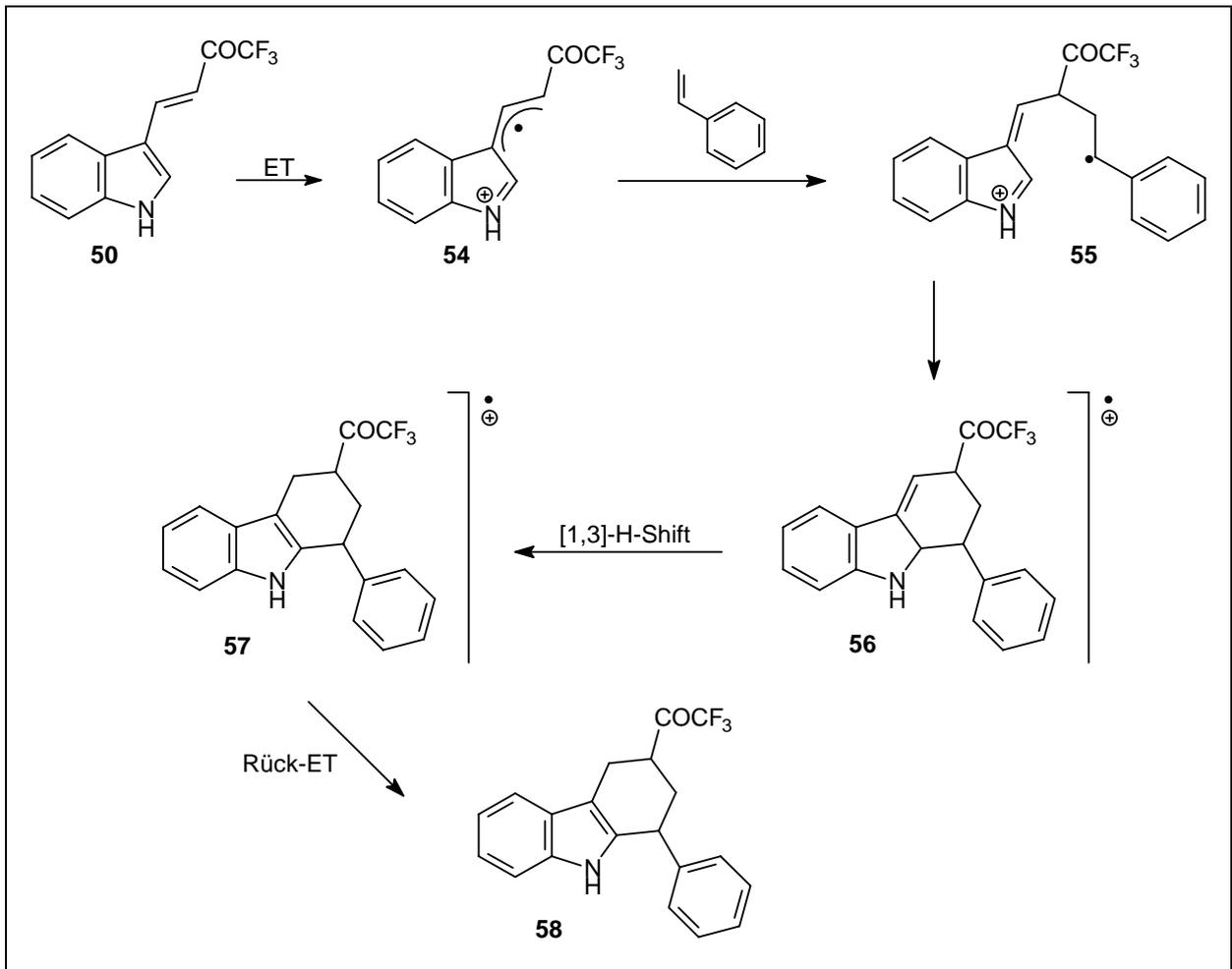


Abb. 37: Mechanismus der Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktion zwischen dem Dien **50** und Styrol **51**

Außerdem ergaben die Berechnungen der Energiehyperflächen des *cis*- bzw. *trans*-Produktes, dass die Aktivierungsenergie und die Energie des Intermediats des *trans*-Diastereomers höher lagen als die des *cis*-Diastereomers, dass also letzteres energetisch bevorzugt ist. Dies deckt sich mit der experimentell gefundenen Diastereoselektivität.

Mit Inden als Dienophil liefert das Dien **50** mit TAP als Sensibilisator das entsprechende Carbazolderivat, mit TPP erhielt *Haberl* ein Gemisch von Tetrahydro-, Dihydro- und Carbazol. Die Regioselektivität war vollständig und wurde durch NOE-Experimente verifiziert.

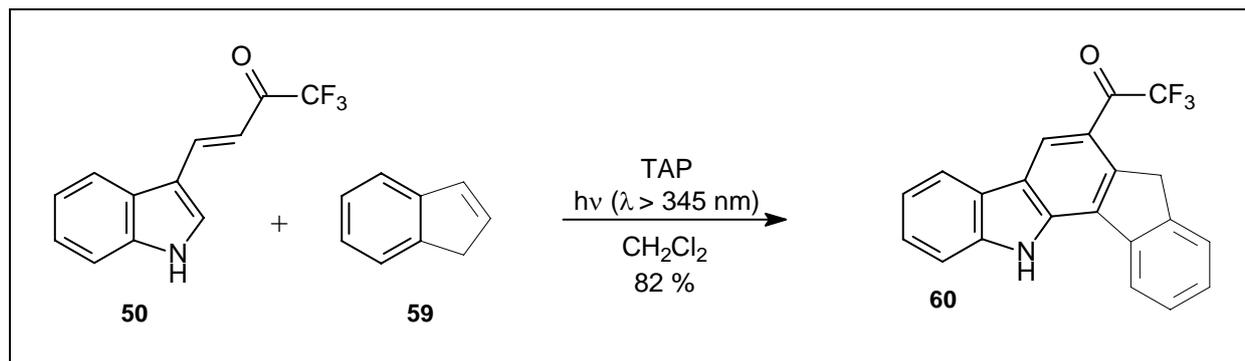


Abb. 38: Elektronentransfer-induziertes *Diels-Alder*-Reaktion von 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **50** mit Inden **59** als Dienophil und TAP als Sensibilisator

Haberl setzte auch das β -akzeptor-substituierte Enamin **61** ein. Es handelt sich hier um einen Vertreter einer Reihe von push-pull-substituierte Dienophilen, die sich in Elektronentransfer-induzierten Cycloadditionen mit 2-Vinyllindolen als vielseitige Reaktionspartner erwiesen.

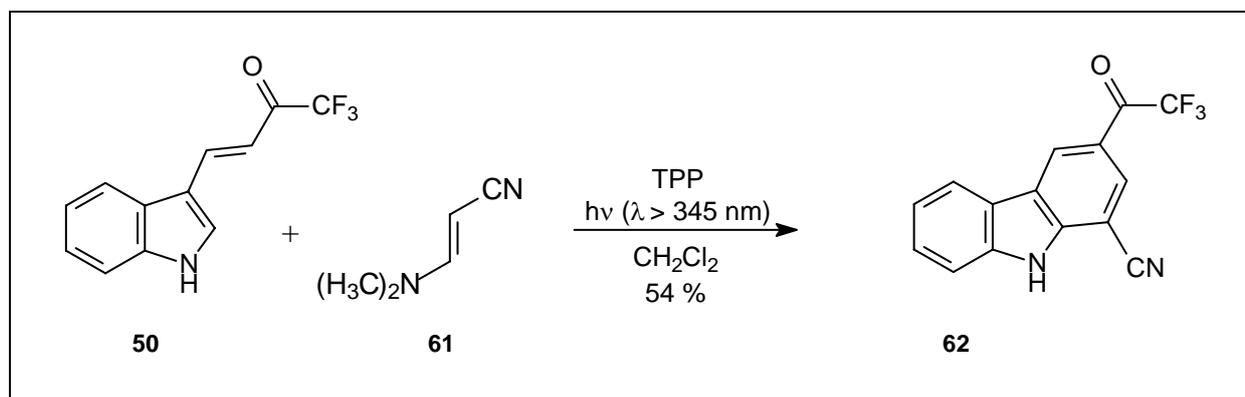


Abb. 39: Elektronentransfer-induziertes *Diels-Alder*-Reaktion von 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **50** mit 3-(*N,N*-Dimethylamino)-acrylnitril **61** als Dienophil und TPP als Sensibilisator

Dabei wurde festgestellt, dass in diesem Fall vermutlich auf der Stufe des Produktradikalkations eine Eliminierung von Dimethylamin erfolgt.

2.3. Auswahl der geeigneten Reaktionspartner

Elektronentransfer-induzierte *Diels-Alder*-Reaktionen werden an Dien/Dienophil-Paaren durchgeführt, deren HOMO-Energien sehr ähnlich sind. Die Erfahrung zeigt, dass die Differenz dieser HOMO-Energien 0,5 eV nicht überschreiten sollte.

Um ein Dien erfolgreich in einer Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloaddition mit einem Dienophil umsetzen zu können, müssen die Edukte folgende Voraussetzungen erfüllen:

1. Das Dien sollte vorwiegend in *s-cis*-Konformation vorliegen.
2. Die Differenz HOMO-Energien der Edukte darf nicht mehr als 0,5 eV betragen.
3. Es darf kein 1,5-H-Shift am Diensystem des 3-Vinyllindols stattfinden.

4. Der Angriff des Dienophils sollte bevorzugt an Position 9 des 3-Vinylindol-Radikalkations stattfinden.

2.3.1 Die Konformation des Diens

Dass das Dien in *s-cis*-Konformation vorliegen sollte, gilt grundsätzlich für alle *Diels-Alder*-Reaktionen. Im Fall der Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen ist es aber besonders von Bedeutung. Im Gegensatz zu einem neutralen Molekül, das für die Konformationsänderung von einem möglicherweise energieärmeren *s-trans* zu einem *s-cis*-Konformer eine Rotation um eine Einfachbindung vollziehen muss, ist auf der Stufe des Radikalkations eine Rotation um eine allylische Bindung nötig. Daher sind die Energiebarrieren zwischen beiden möglichen Konformeren für Radikalkationen deutlich höher als bei den entsprechenden neutralen Molekülen. B3LYP-Berechnungen am Stammsystem (1,3-Butadien/Ethen) haben ergeben, dass auf der Stufe des Radikalkations eine solche Isomerisierung nicht stattfindet.

Durch einfache Berechnungen lässt sich im Vorfeld die Energiedifferenz für beide Konformere des neutralen Moleküls feststellen und damit die energetisch bevorzugte Konformation abschätzen.

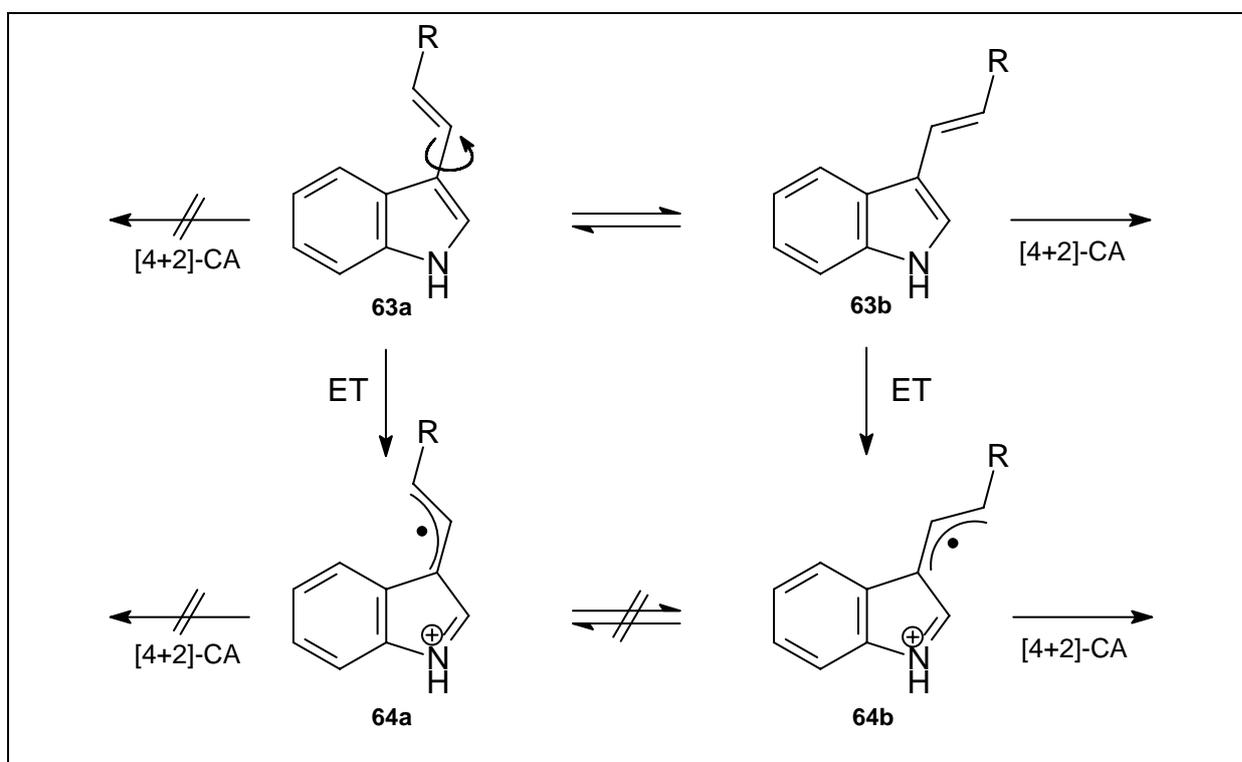


Abb. 40: *s-cis*- und *s-trans*-Konformation eines neutralen 3-Vinylindolmoleküls und des entsprechenden Radikalkations, CA = Cycloaddition

2.3.2 Die Differenz der HOMO-Energien der Edukte

Diese empirische Regel wurde zunächst bei elektrochemisch initiierten Radikalkationen-katalysierten [4+2]-Cycloadditionen von *Mlcoch* und *Steckhan* beobachtet und formuliert: Die Differenz der Oxidationspotentiale sollte die 500 mV nicht übersteigen.^{58,71,74}

Das Oxidationspotential $E_p(\text{Ox})$ einer Verbindung D korreliert gemäß

$$E_p(\text{Ox})(\text{D}^{\bullet+} / \text{D}) = \text{IP}(\text{D}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{D}^{\bullet+}) + \text{const.}$$

mit ihrem Ionisationspotential IP. Dieses entspricht wiederum laut *Koopmans* Theorem¹⁴ ihrer HOMO-Energie. Diese Korrelation konnte sowohl von *Wiest* als auch von *Haberl* für jeweils unterschiedliche Verbindungsklassen gezeigt werden. Für die im Zusammenhang mit dieser Arbeit wichtigen substituierten Styrole wurden folgende literaturbekannte Oxidationspotentiale mit den entsprechenden HOMO-Energien korreliert:

Tabelle 4: Gemessene $E_p(\text{Ox})$ und berechnete HOMO-Energien für ausgewählte Styrol-Derivate¹¹⁶

Verbindung	$E_p(\text{Ox})$ [mV]	E(HOMO) [eV]
Styrol 51	1530	-9,034
4-Chlorstyrol 66	1560	-9,063
4-Methylstyrol 71	1340	-8,827
4-Methoxystyrol 49	960	-8,595
Inden 69	1300	-8,897

¹¹⁶ Die Oxidationspotentiale wurden cyclovoltammetrisch in Acetonitril mit LiClO_4 als Leitsalz (0,1 mol/l) mit Pt als Arbeitselektrode und Ag/AgNO_3 als Referenz bestimmt.

Daraus ergibt sich durch lineare Regression folgender Graph für die Korrelation:

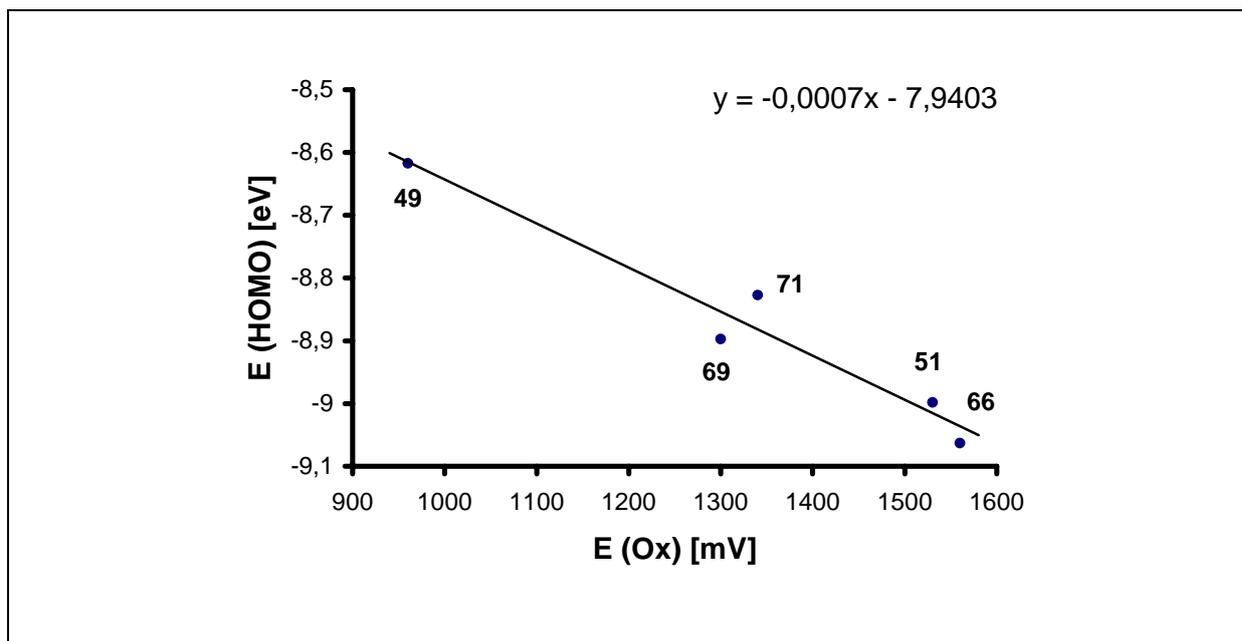


Abb. 41: Korrelation der gemessenen $E_p(\text{Ox})$ (gegen eine Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode) und der berechneten $E(\text{HOMO})$ -Werte für eine Auswahl von Styrolen

Das bedeutet eine deutliche Vereinfachung der Überprüfung dieser Voraussetzung, da die HOMO-Energien einfacher Moleküle mit quantenchemischen Methoden leicht zugänglich sind.

Es wurden daher für alle eingesetzten Verbindungen die HOMO-Energien mit dem Computerprogramm *HyperChem 5.0* bzw. *Hyperchem 7.5* berechnet. Zunächst wurde die Molekülstruktur mit einer Kraftfeldrechnung voroptimiert. Dazu wurde ein MM+-Kraftfeld verwendet, das vornehmlich für kleine organische Moleküle entwickelt wurde und bezüglich der Parametrisierung eng mit dem MM2-Kraftfeld verwandt ist. Es enthält im Vergleich zu letzterem lediglich einige Ergänzungen (z. B. Kraftkonstanten, einen modifizierten bond-stretch-Energieterm). Anschließend wurde die Molekülstruktur semiempirisch auf AM1-Niveau mit einem *Polak-Ribière*-Algorithmus optimiert. Semiempirische Programme arbeiten, so wie *ab initio*-Verfahren mit dem *Hartree-Fock*-Formalismus. Für ungeladene Moleküle kommt das RHF-Verfahren (registered *Hartree-Fock*) zur Anwendung. Für open shell-Systeme, wie sie in Radikalkationen vorliegen, wird das UHF-Verfahren (unregistered *Hartree-Fock*) genutzt. Nach einer abschließenden single point-Berechnung wurden die HOMO-Energien erhalten.¹¹⁷

¹¹⁷ Im Folgenden werden nur die für die durchgeführten Experimente relevanten HOMO-Energien aufgeführt. Eine Übersicht über alle berechneten Moleküle befindet sich im Anhang.

2.3.3 Der [1,5]-H-Shift am Diensystem des 3-Vinyllindols

Dieses Kriterium bezieht sich auf die in dieser Arbeit untersuchten 3-Vinyllindole, die dazu neigen durch einen [1,5]-H-Shift in Verbindung **63c** überzugehen.¹¹⁸ Letztere steht aufgrund ihres *s-trans*-konfigurierten Diensystems für *Diels-Alder*-Reaktionen nicht zur Verfügung. Verhindern lässt sich dies durch eine Acylierung des Indolstickstoffs oder durch elektronenziehende Substituenten R an der vinyllischen Doppelbindung.¹¹⁹

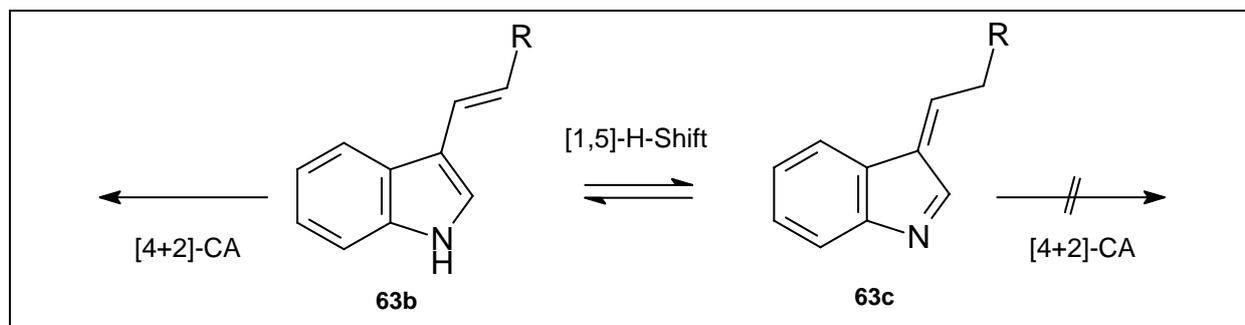


Abb. 42: [1,5]-H-Shift bei 3-Vinyllindolen, CA = Cycloaddition

2.3.4 Der Angriff des Dienophils am Radikalkation des 3-Vinyllindols

In dem Fall, dass der Angriff des Dienophils auf das Radikalkation des 3-Vinyllindols auf dessen Position 9 (siehe Abb. 43) erfolgt, kann das gewünschte [4+2]-Cycloadditionsprodukt gebildet werden. Dazu sollte das Radikalkation an dieser Stelle die höchste Spindichte aufweisen. Auch diese lässt sich mit quantenchemischen Rechnungen bestimmen. Akzeptorsubstituenten R am C-9 der vinyllischen Doppelbindung erhöhen dort die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons.

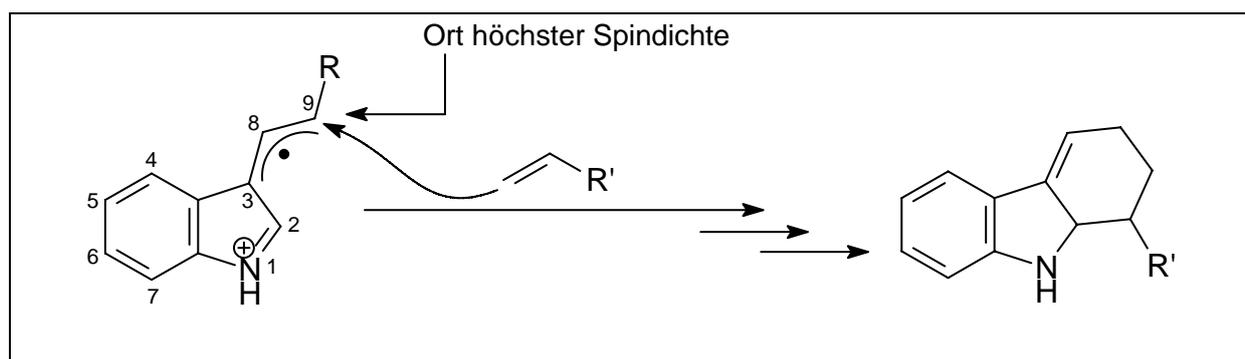


Abb. 43: Für Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen günstige Spindichteverteilung im Radikalkation des 3-Vinyllindols

¹¹⁸ R. A. Jones in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Hrsg. A. R. Katritzky), Pergamon, Oxford **1984**.

¹¹⁹ (a) D. J. Chadwick in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Hrsg. A. R. Katritzky), Pergamon, Oxford **1984**, (b) R. C. Blume, H. G. Lindwall, *J. Org. Chem.* **1946**, *11*, 185-188.

2.4 Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen des 3-Vinylindols 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on (50)

Das 3-Vinylindol 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **50** wurde bereits von *Haberl* in einigen Beispielreaktionen eingesetzt (siehe Kap. 2.2). Die im vorangegangenen Kapitel aufgeführten Voraussetzungen wurden also bereits überprüft und sind insofern erfüllt, als dass für das *s-cis*-Konformer des Diens energetisch um 1,3 kcal/mol gegenüber dem *s-trans*-Konformer begünstigt ist, d.h. dass das Dien in ausreichendem Maße in der erwünschten Konformation vorliegt. Des Weiteren wurde für das Radikalkation die größte Spindichte am C-9 ermittelt.

Bei allen im Folgenden beschriebenen Reaktionen werden das Dien 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **50** und Dienophil im Stoffmengenverhältnis 1:1 und das Sensibilisatorsalz (10 mol%) unter Sauerstoffausschluss in Dichlormethan bestrahlt. Als Lichtquelle dient eine Xenonlampe (mit Filter für Wellenlängen $\lambda > 345\text{nm}$).

2.4.1 Radikalkationen-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktionen von 3-Vinylindol 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on (50) und Styrolen mit elektronenziehenden Substituenten

1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **50** besitzt eine HOMO-Energie von $-8,761\text{eV}$. Damit ergeben sich für die Umsetzung mit 4-Fluorstyrol und 4-Chlorstyrol Differenzen, die innerhalb der empirischen Grenze von $0,5\text{ eV}$ liegen; beide Verbindungen stellen also geeignete Dienophile dar.

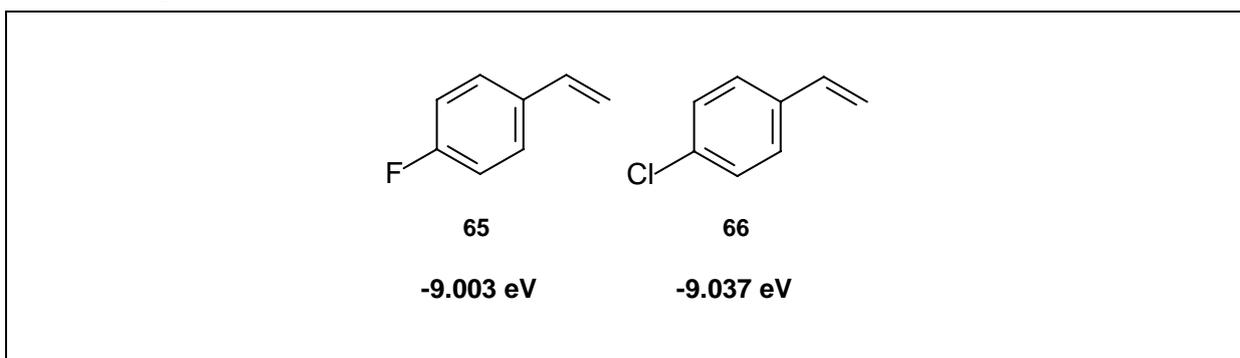


Abb. 44: HOMO-Energien von *p*-Fluor- und *p*-Chlorstyrol

Bei beiden Substituenten beruht die elektronenziehende Wirkung darauf, dass der $-I$ -Effekt größer ist als der $+M$ -Effekt. Styrolerivate, bei denen die elektronenziehenden Eigenschaften aus einem $-M$ -Effekt resultieren, kamen nicht zum Einsatz. So erfüllt z.B. das 3-Nitrostyrol mit einer HOMO-Energie von $-9,895\text{ eV}$ die unter Kap. 2.3.2 erläuterten Bedingungen nicht.

2.4.1.1 4-Fluorstyrol als Dienophil

Zunächst wurde das System 4-Fluorstyrol **65**/1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **50** mit TAP als Katalysator umgesetzt. Von den möglichen Produkten der Radikalkationen-katalysierten [4+2]-Cycloaddition wurde ausschließlich das bis zum Carbazol oxidierte Produkt gefunden (siehe Abb. 45). Solche *in situ*-Oxidationen von Cyclohexensystemen zu aromatischen Verbindungen, wurden auch von *Haberl* schon beobachtet (Kap. 2.2).

Die gaschromatographische Überwachung der Reaktion ergab, dass nach sieben Tagen Belichtungsdauer keine Edukte mehr vorhanden waren. Die isolierte Ausbeute betrug 47 %. Als mögliche Nebenreaktion werden Polymerisationsreaktionen angenommen, dafür spricht, dass bei einer gaschromatographischen Untersuchung keine weiteren Nebenprodukte gefunden wurden. Des Weiteren bildet sich ein Niederschlag an der Gefäßwand, wie bei vielen anderen Beispielen der PET-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktionen auch.

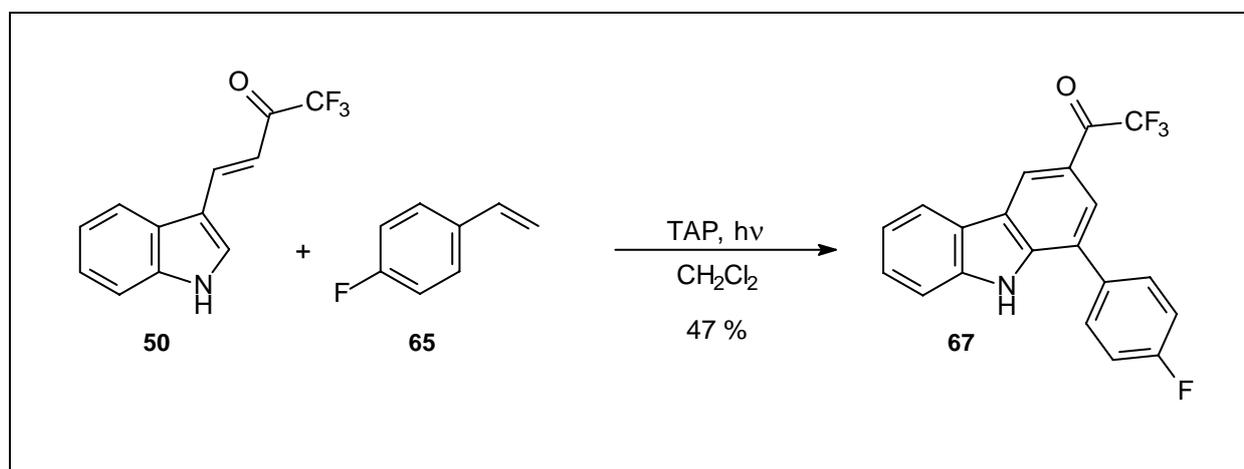


Abb. 45: Elektronentransfer-induzierte *Diels-Alder*-Reaktion von 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **50** mit 4-Fluorstyrol **65**

Die untersuchte Reaktion ist vollständig regioselektiv. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen von *Haberl*, der für die Umsetzung von **50** mit Styrol/TAP (siehe Kap. 2.2) ebenfalls nur ein Regioisomer fand. Er konnte mittels NOE-Untersuchungen und HH-Kopplungen im $^1\text{H-NMR}$ nachweisen, dass es sich um das in Abb. 36 (Kap 2.2) dargestellt Isomer handelt. Dessen Regiochemie entspricht der der Verbindung **67**.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Regiochemie de Produkts **67** mit Hilfe eines gekoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Experiments nachgewiesen werden. Das war möglich, da durch den Fluorsubstituenten der Styrolkomponente CF-Kopplungen verursacht werden, die die eindeutige Zuordnung der NMR-Signale für die entscheidenden C-Atome ermöglicht.

Dazu wurde besonderes Augenmerk auf das Signal des Carbonyl-C-Atoms des Produkts gelegt. Dieses ließ sich im breitbandenkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgrund seiner Ver-

schiebung von 179,15 ppm und seiner Aufspaltung zum Quartett mit der charakteristischen Kopplungskonstanten von 33,3 Hz für eine $^2J_{CF}$ -Kopplung zu den Fluor-Atomen (Spin = $\frac{1}{2}$) der CF_3 -Gruppe eindeutig zuordnen.

Im gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich bei Aromaten oft die $^3J_{CH}$ -Kopplungen mit Kopplungskonstanten in der Größenordnung von ca. 5-10 Hz beobachten. Die entsprechenden $^2J_{CH}$ - und $^4J_{CH}$ -Kopplungen besitzen deutlich kleinere Kopplungskonstanten (jeweils ca. 1 Hz) und sind daher im Spektrum deutlich seltener sichtbar.

Die beiden möglichen in Abb. 46 dargestellten Regioisomere **67** und **67a** unterscheiden sich darin, dass Verbindung **67** zwei H-Atome in *ortho*-Position zum $COCF_3$ -Substituenten besitzt, die für eine $^3J_{CH}$ -Kopplung mit dem Carbonyl-C-Atom zur Verfügung stehen, Verbindung **67a** hingegen nur ein solches H-Atom besitzt.

Im gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum wird also für die Aufspaltung des Signals der Carbonylfunktion für Verbindung **67** ein Quartett von Pseudo-Tripletts, für die Verbindung **67a** jedoch nur ein Quartett von Dubletts oder ein Quartett von Dubletts von Dubletts erwartet, abhängig davon, ob die $^4J_{CH}$ -Kopplung zum *meta*-ständigen H-Atom sichtbar wird oder nicht.

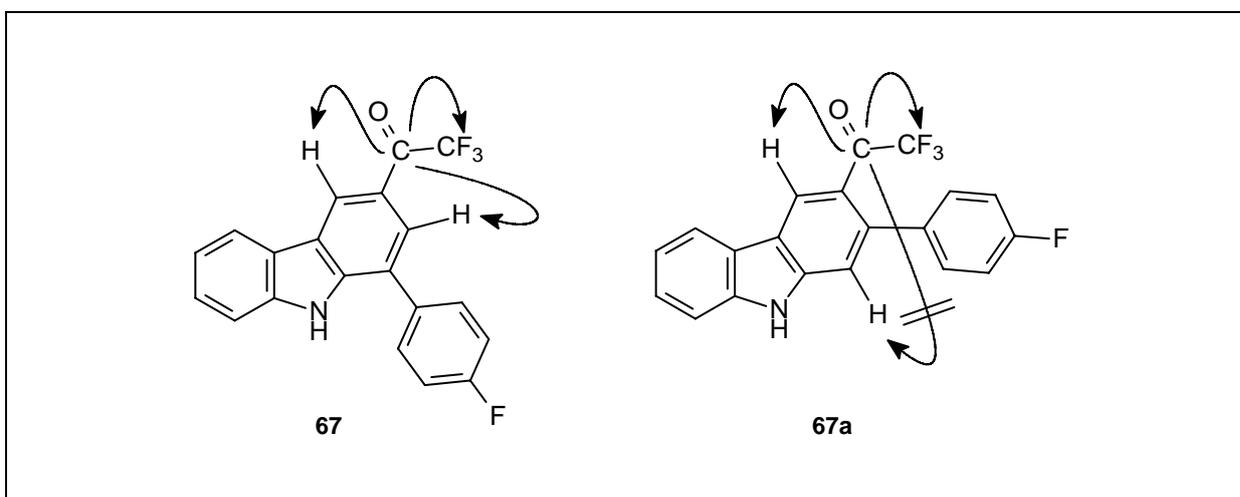


Abb. 46: Mögliche und beobachtete Kopplungen des Carbonyl-C-Atoms des Dien **67** im gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum

Das gekoppelte Experiment zeigte ein Quartett von Tripletts mit den Kopplungskonstanten 33,3 Hz für die $^2J_{CF}$ -Kopplung und 4,0 Hz für die $^3J_{CH}$ -Kopplung zu zwei H-Atomen. Dieser Befund ist nur mit der Struktur der Verbindung **67** vereinbar und bestätigt damit die von *Haberl* gefundene Regiochemie der Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen von 3-Vinylindolen mit Styrol.

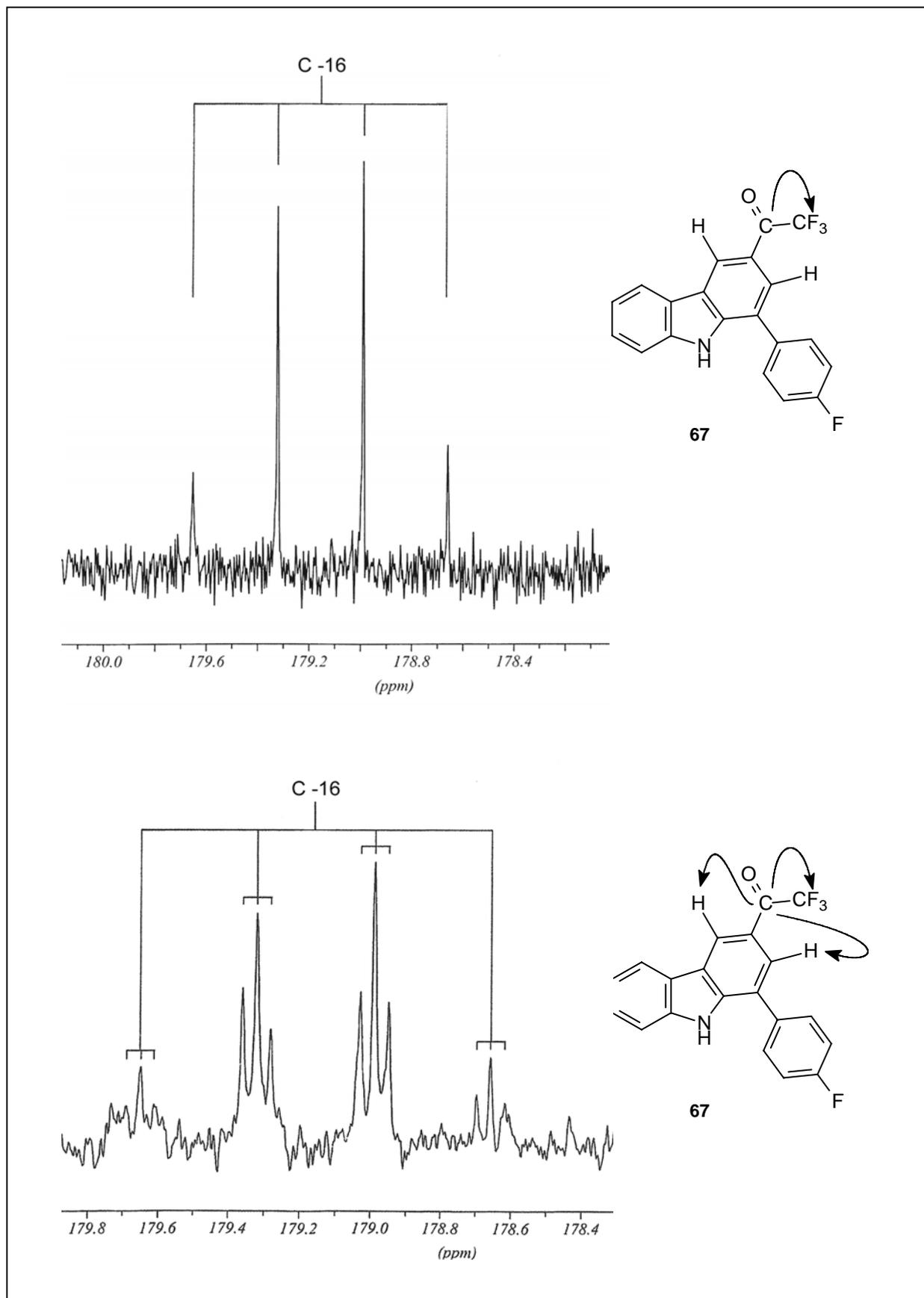


Abb. 47: Multipletts des Carbonyl-C-Atom von **67** im breitbandenkoppelten und gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum

2.4.1.2 4-Chlorstyrol als Dienophil (66)

Die Umsetzung mit 4-Chlorstyrol **66** lieferte unter den oben genannten Reaktionsbedingungen nach drei Tagen ebenfalls das zum Carbazol **68** oxidierte Cycloadditionsprodukt in einer Ausbeute von 37%.

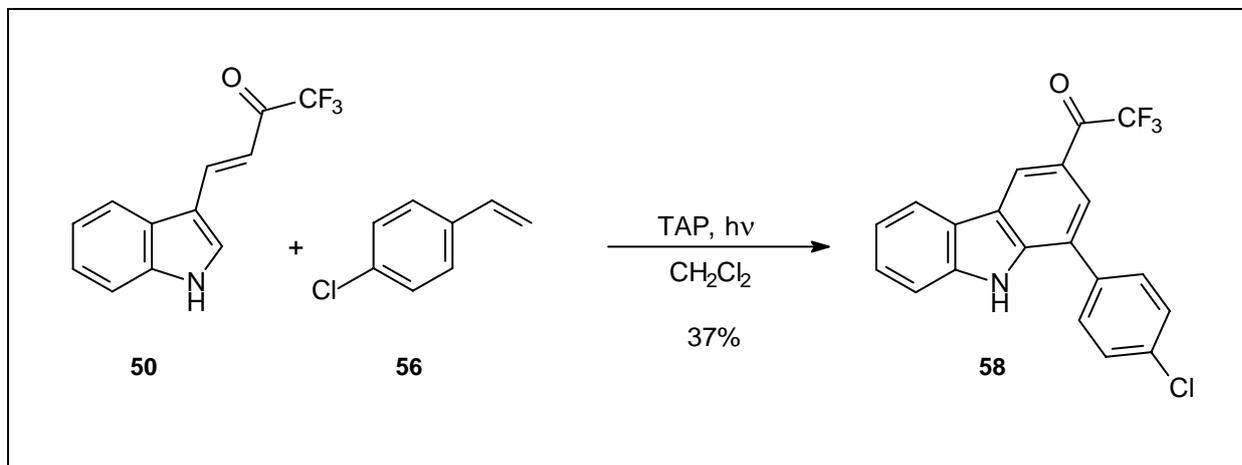


Abb. 48: Elektronentransfer-induzierte *Diels-Alder*-Reaktion von 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **50** mit 4-Chlorstyrol **66**

Wurde unter sonst gleichen Bedingungen TPP statt TAP eingesetzt, konnten mittels gaschromatographischer Analytik zwei Produkte beobachtet werden, von denen eines mit einer Masse von 274 m/z einer Dimerisierung des 4-Chlorstyrols und anschließender Oxidation entsprechen könnte. Dafür spricht sowohl die Fragmentisierung des Massenspektrums als auch die Isotopenverteilung des Molekülpeaks. Die Dimerisierung verlief in diesem Fall über eine [4+2]-Cycloaddition des 4-Chlorstyrols, bei der eines der Moleküle als Dien und das zweite als Dienophil fungiert, zu einem Tetrahydronaphthalin-Derivat **69**, das unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zum Dihydronaphthalin-Derivat weiter oxidiert wird. Der Mechanismus dieser Reaktion wird in Kap. 2.4.2.3 (Abb. 54) näher beschrieben.

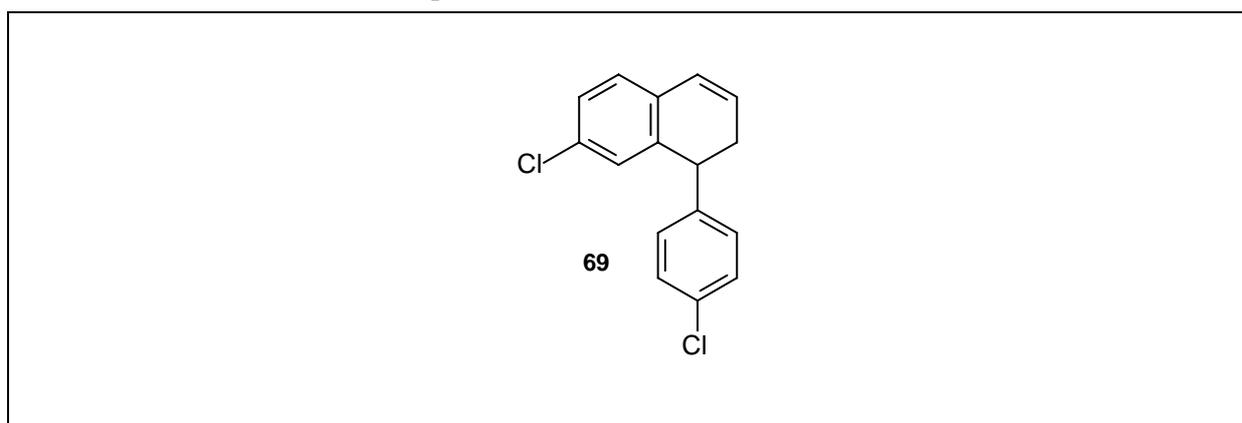


Abb. 49: [4+2]-Dimerisierungsprodukt **69** von 4-Chlorstyrol

Das zweite beobachtete Produkt konnte mittels des Massenspektrums nicht identifiziert werden. Es handelt sich dabei nicht um ein [4+2]-Cycloadditionsprodukt aus dem Dien **50** und Chlorstyrol. Auf weitere Analytik wurde aufgrund der geringen Produktmengen verzichtet.

2.4.2 Radikalkationen-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktionen von (**50**) und Styrolen mit elektronenschiebenden Substituenten

Im weiteren Verlauf wurden Styrole mit elektronenschiebenden Substituenten als Dienophile in Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktionen getestet. Eingesetzt wurden dabei das 3-Methylstyrol **70**, das 4-Methylstyrol **71** und das 4-*tert*-Butylstyrol **72**, deren Alkylgruppen einen +I-Effekt besitzen, und das 4-Methoxystyrol **73**, in dem die Methoxygruppe durch ihren +M-Effekt die Elektronendichte im aromatischen System erhöht.

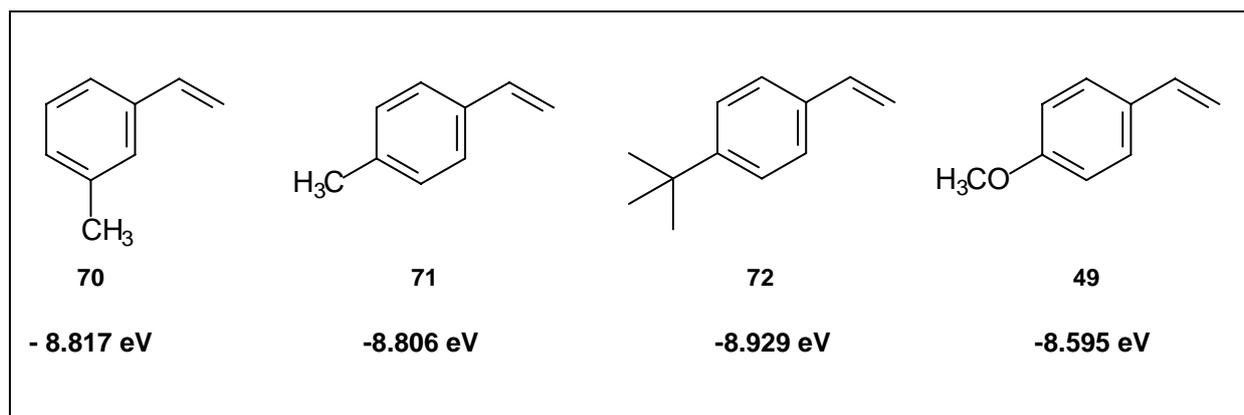


Abb 50: HOMO-Energien von diversen Alkylstyrolen **70-72** und Methoxystyrol **49**

Die HOMO-Energien dieser Styrole wurden wie unter Kap. 2.3 beschrieben ermittelt. Alle in Abb. 50 aufgeführten Styrole erfüllen die empirische Bedingung bezüglich der Differenz der HOMO-Energien, die in Kombination mit dem Dien **50** jeweils unter der Grenze von 0,5 eV liegt.

Andere +M-substituierte Styrole, wie z.B. 4-Aminostyrol ($-7,978 \text{ eV}$), besitzen HOMO-Energien, die außerhalb dieses Grenzwerts liegen.

Die Styrole **70**, **71** und **49** waren kommerziell erhältlich, das 4-*tert*-Butylstyrol **72** wurde in einer *Wittig*-Reaktion aus 4-*tert*-Butylbenzaldehyd und Methyltriphenylphosphoniumbromid hergestellt.¹¹⁴

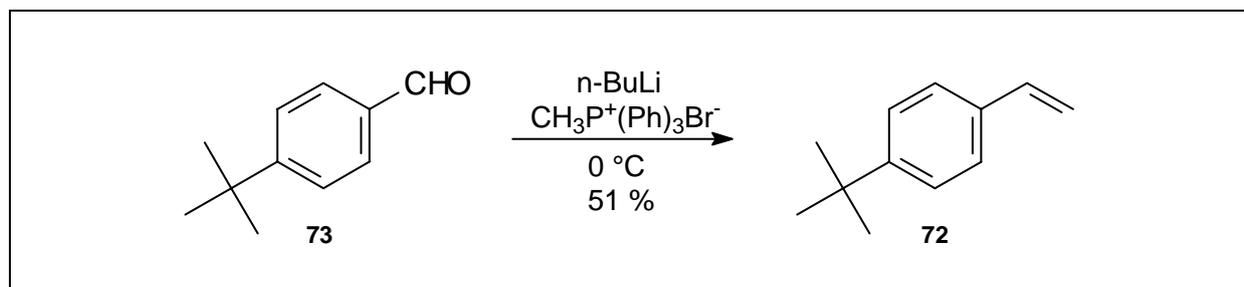


Abb. 51: *Wittig*reaktion zur Synthese des 4-*tert*-Butylstyrols **72**

Die verschiedenen Dienophile wurden mit dem Dien **50** im Molverhältnis 1:1 in kleinen Testansätzen mit TAP als Sensibilisator belichtet.

2.4.2.1 3-Methylstyrol (70) als Dienophil

Die Reaktion von Dien **50** mit 3-Methylstyrol **70** ergibt als Hauptprodukt das zum Carbazol weiteroxidierte [4+2]-Cycloadditionsprodukt **74** in 36 % Ausbeute. Außerdem ließ sich gaschromatographisch ein Nebenprodukt nachweisen. Hierbei handelt es sich um ein Dimerisierungsprodukt der Styrolkomponente.¹²⁷

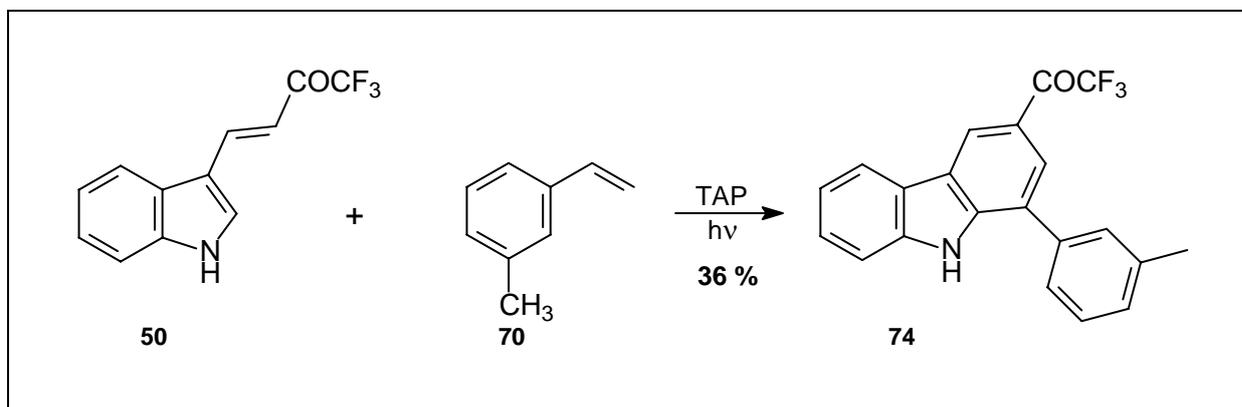


Abb. 52: Ergebnisse der lichtinduzierten Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen von 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **50** mit 3-Methylstyrol **70**

2.4.2.2 4-Alkylsubstituierte Styrole als Dienophile

Bei den Reaktionen mit 4-Methylstyrol **71** bzw. 4-*tert*-Butylstyrol **72** mit Verbindung **50** wurden unter den oben angegebenen Bedingungen Produktgemische erhalten, die unter anderem aus Dimerisierungsprodukten des jeweiligen Styrols zusammengesetzt sind. Die gaschromatographische Reaktionskontrolle zeigte schon nach kürzerer Reaktionszeit (14-20 h) den vollständigen Verbrauch des Dienophils, während das Dien noch in größeren Mengen vorhanden war. Eine ebenfalls zu beobachtende Belegung der Glaswände des Reaktionsgefäß legt auch hier die Vermutung nahe, dass unter den Reaktionsbedingungen unerwünschte Polymerisationsreaktionen stattfanden. In beiden Fällen kann das gemischte [4+2]-Cycloadditionsprodukt gaschromatographisch mit massenselektivem Detektor nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Mengen konnte es nicht isoliert werden.

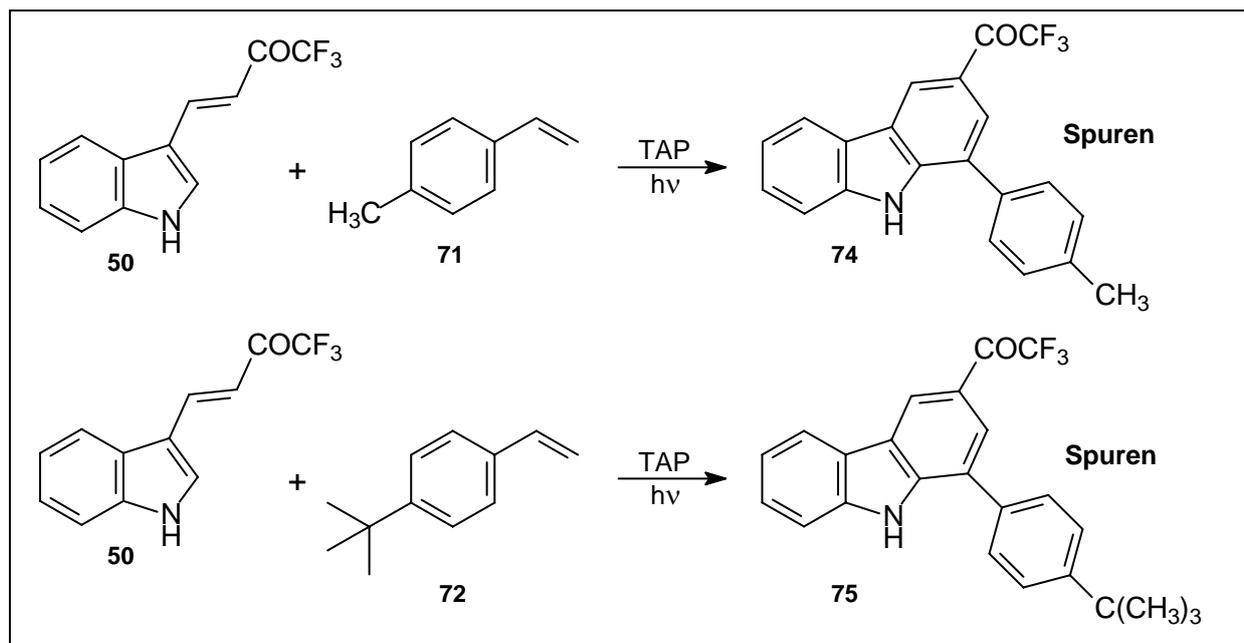


Abb. 53: Ergebnisse der lichtinduzierten Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen von 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **50** mit *para*-alkylsubstituierten Styrolen

2.4.2.3 4-Methoxystyrol (**73**) als Dienophil

Die HOMO-Energie von 4-Methoxystyrol **73** liegt mit $-8,595$ eV innerhalb der sinnvollen Differenz von $0,5$ eV, aber oberhalb der HOMO-Energie des Diens 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **50**. Das bedeutet, dass in diesem Fall im Gegensatz zu den bisher eingesetzten Dienophilen ein Reaktionsverlauf über das Radikalkation des Styrols zu erwarten ist. Die gaschromatographische Beobachtung des Reaktionsverlaufs ergab, dass nach ca. 24 Stunden kein Dienophil mehr, das Dien **50** dagegen aber noch zu großen Teilen im Reaktionsgemisch vorhanden war. Das erwartete [4+2]-Cycloadditionsprodukt konnte nur in Spuren im MS detektiert werden. Zusätzlich fand sich im Gaschromatogramm eine Hauptfraktion der Masse von 264 m/z (siehe Abb. 54/77). Es ließ sich eine Belegung der Wand des Reaktionsgefäßes feststellen, was auf eine unerwünschte Polymerisationsreaktion hindeutet.

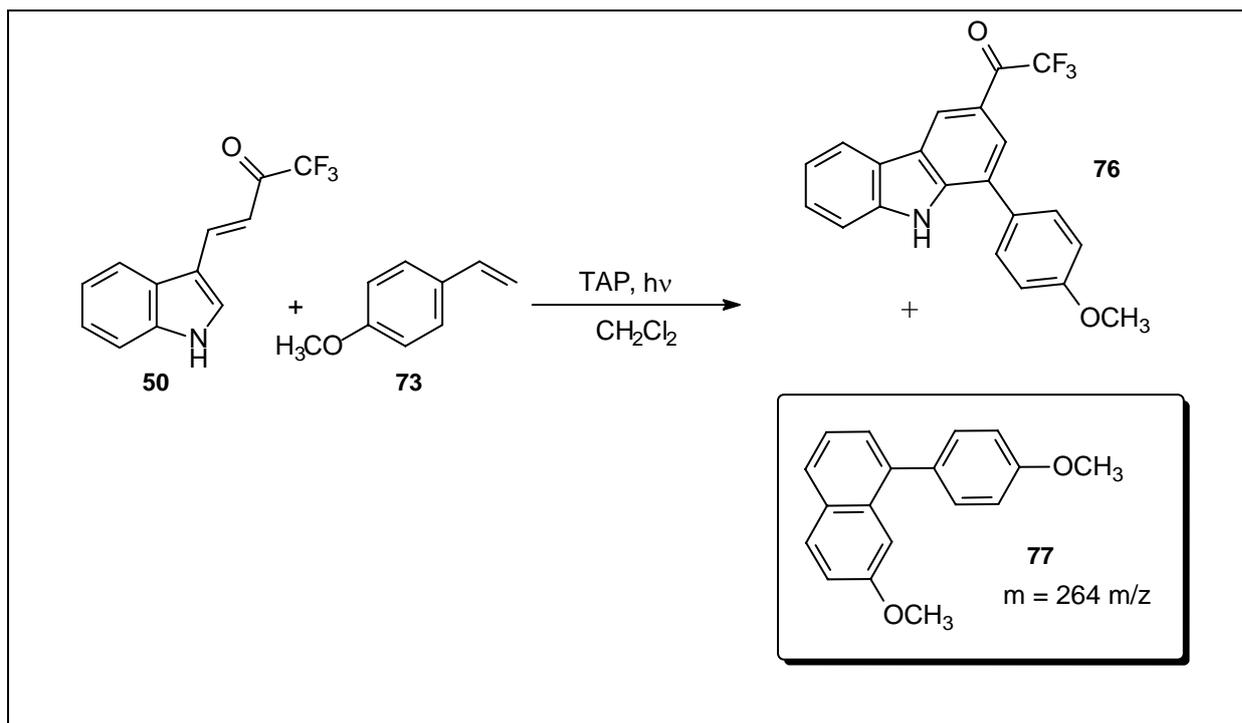


Abb. 54: Ergebnisse der lichtinduzierten Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen von 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **50** mit 4-Methoxystyrol **73**

Nach Zugabe der gleichen Menge des Dienophils konnte nach weiteren 48 Stunden der Umsatz des Diens zwar gesteigert werden (das Verhältnis des Integrals des GC-Signals des *Diels-Alder*-Produkts zu dem des Diens steigt von ca. 0.25 auf ca. 4), wobei nicht geklärt werden konnte, welcher Anteil des Diens durch Polymerisation verloren geht. Der Anteil an gekreuztem [4+2]-Cycloadditionsprodukt **76** gegenüber dem unerwünschten Dimerisationsprodukt ließ sich auf diese Weise jedoch nicht steigern (hier ergab der Vergleich des Verhältnisses der GC-Signale von Dimerisierungsprodukt und *Diels-Alder*-Produkt vor und nach der Nachdosierung von 4-Methoxystyrol keine nennenswerte Veränderung). Insgesamt waren die erhaltenen Mengen Produkt so gering, dass auf eine Isolierung verzichtet werden musste.

Die gefundene Hauptfraktion lässt auf ein Dimerisierungsprodukt des 4-Methoxystyrols schließen. Seine Molekülmasse von 264 m/z ist um 4 Masseneinheiten kleiner als für das Dimerisierungsprodukt zu erwarten wäre. Es findet also zusätzlich zur Dimerisierung eine Oxidation statt. Diese Beobachtung ist mit der Annahme einer [2+2]-Cycloaddition zum entsprechenden Cyclobutan-Derivat nicht vereinbar. Vielmehr muss angenommen werden, dass eine [4+2]-Cycloaddition des 4-Methoxystyrols mit sich selbst vorliegt. Solche Dimerisierungen des Methoxystyrols sind literaturbekannt.¹²⁰

Dazu liegen Untersuchungen von *Schepp* und *Johnston* vor, bei denen photochemisch erzeugte Radikalkationen des Styrols unter anderem in einer [4+2]-Cycloaddition zum

¹²⁰ N. P. Schepp, L. J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6895-6903.

Tetrahydronaphthalin dimerisierten, das anschließend intermediär in Gegenwart des Sensibilisators Chloranil zum Dihydronaphthalin-Derivat **78** oxidiert wurde. Dabei wurde in Acetonitril und einer Wellenlänge von 350 nm gearbeitet. Abhängig von der Styrolkonzentration wurde das Cyclobutan-Derivat **79**, das Dihydronaphthalin-Derivat **78** bzw. eine Mischung beider möglicher Produkte erhalten.

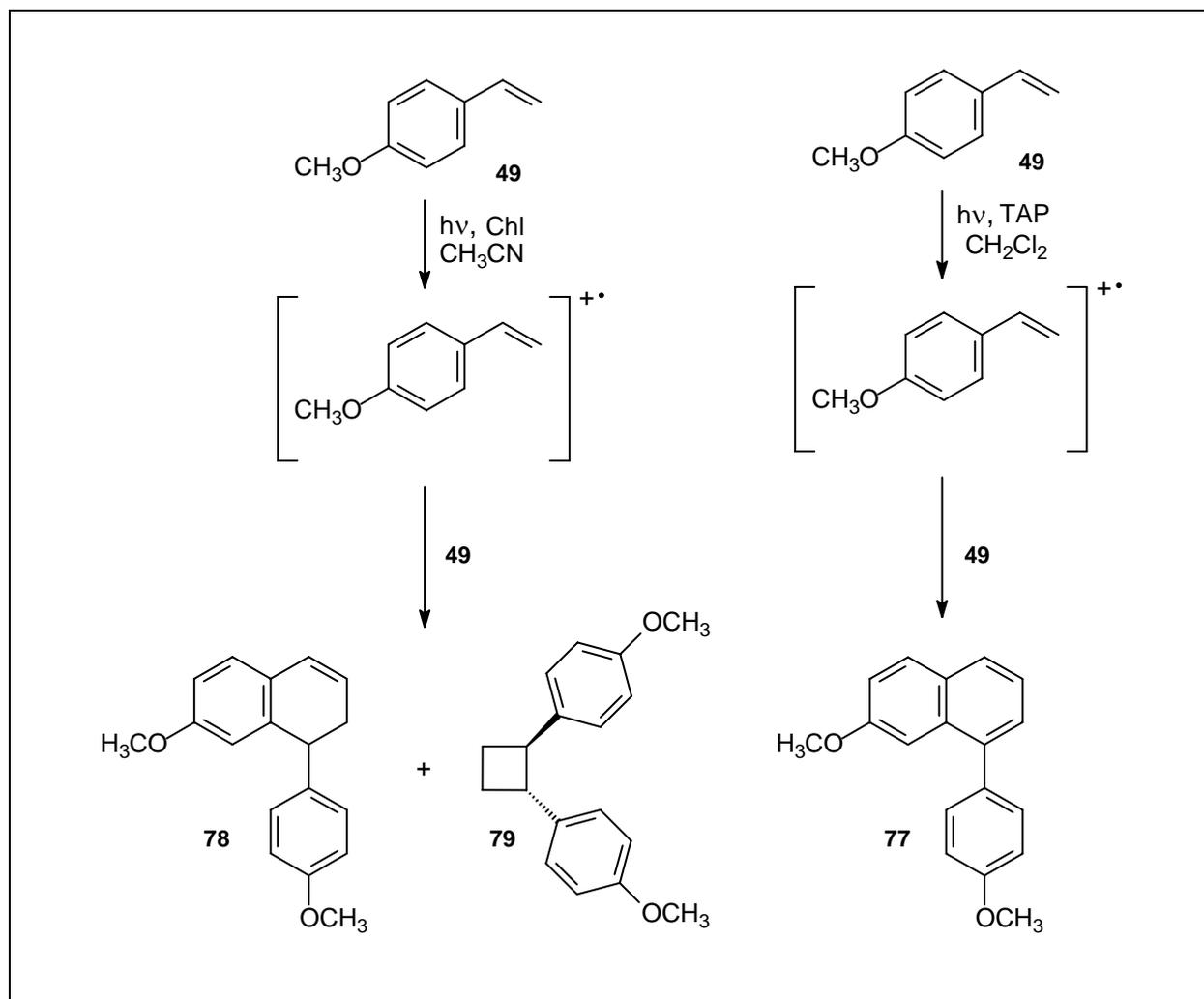


Abb. 55: Vergleich der Ergebnisse der Dimerisierung von 4-Methoxystyrol über Radikalkationen mit Chloranil (Chl) bzw. TAP als Sensibilisator

Oxidationen der [4+2]-Cycloadditionsprodukte bei der Verwendung von TAP als Sensibilisator sind zunächst von *Haberl*, aber in großem Umfang auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet worden. Dabei wurden meist vollständig zum Aromaten oxidierte Produkte erhalten, im vorliegenden Fall das Naphthalin-Derivat **77** mit der Masse 264 m/z.

2.4.3 Radikalkationen-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktionen von (**50**) und bicyclischen und heterocyclischen Dienophilen

Die in Abb. 56 dargestellten bicyclischen und heterocyclischen Dienophile besitzen HOMO-Energien, die nahe genug an der des Diens **50** ($-8,617$ eV) liegen. Die Verbindungen waren kommerziell erhältlich. Lediglich das *N*-Tosylindol wurde ausgehend von Indol und Tosylchlorid synthetisiert.¹²¹

Bei Einsatz der bicyclischen Systeme wird als Produkt ein Pentacyclus erwartet.

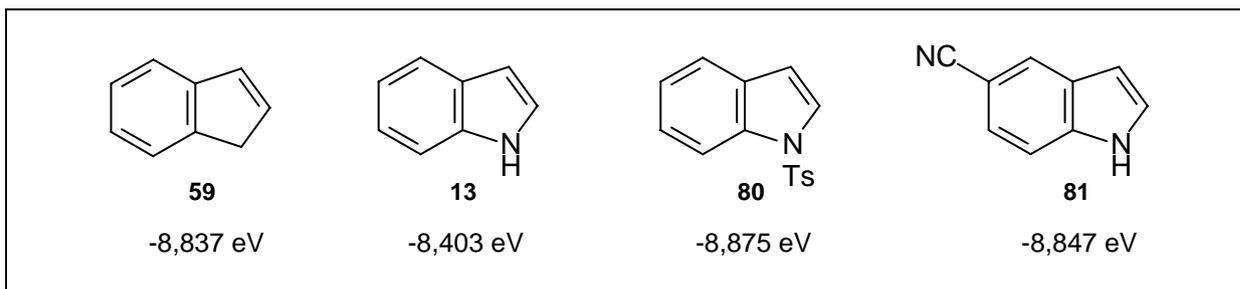


Abb. 56: HOMO-Energien bicyclischer und heterocyclischer Dienophile

2.4.3.1 Inden (**59**) als Dienophil

Inden wurde bereits von *Haberl* erfolgreich eingesetzt (siehe Kap. 2.2). Der Versuch wurde im Rahmen dieser Arbeit unter den in Kap. 2.4 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Um die Ausbeuten der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Belichtungsreaktionen miteinander vergleichbar zu machen, wurden alle Reaktionen mit der Belichtungszeit von 4 Tagen durchgeführt.

Die Elektronentransfer-induzierte *Diels-Alder*-Reaktion lieferte unter den oben angeführten Bedingungen regioselektiv das von *Haberl* beschriebene Carbazolsystem mit einer Ausbeute von 57 %. Betrachtet man das Inden als ein Styrol-Derivat, so wird ebenfalls die bei den Styrolen beobachtete Regiochemie für das Cycloadditionsprodukt erhalten.

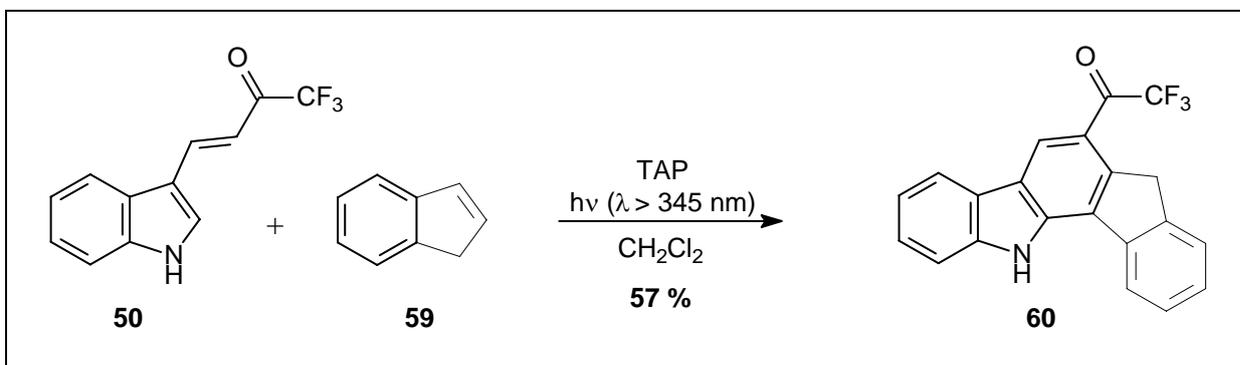


Abb. 57: Elektronentransfer-induzierte *Diels-Alder*-Reaktion von **50** mit Inden **59**

¹²¹ M. G. Saulnier, G. W. Gribble, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 757-761.

2.4.3.2 Indol-Derivate als Dienophile

Der Einsatz von Indol als Dienophil in Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen ist bereits bei den Umsetzungen mit exocyclischen Dienen und Cyclohexadien erprobt worden (siehe Kap. 1.3.4).^{86,93,114} Wie in diesen Versuchen ist das Indol mit einer HOMO-Energie von $-8,403$ eV auch bei der Umsetzung mit dem 3-Vinylindol **50** die leichter zu oxidierende Komponente, so dass ein Reaktionsweg über das Radikalkation des Dienophils beschritten wird.

Interessant ist dabei, an welcher Stelle der Angriff des Indol-Radikalkations am Molekül des 3-Vinylindols erfolgt. Wird die Position C-9 angegriffen, so entsteht ein C2-symmetrischer Pentacyclus, der als Strukturelement des Alkaloids Rebeccamycin von synthetischem Interesse ist. Dieses in *Saccharotrix aerocolonigenes* vorkommene Carbazol-Alkaloid besitzt, wie auch viele seiner Derivate Topoisomerase I-inhibierende Wirkung.¹⁰⁹ Erfolgt der Angriff jedoch am C-2-Atom, so ergibt sich eine schon beim Einsatz von Inden beobachtete Regiochemie mit einem unsymmetrischen Cycloadditionsprodukt.

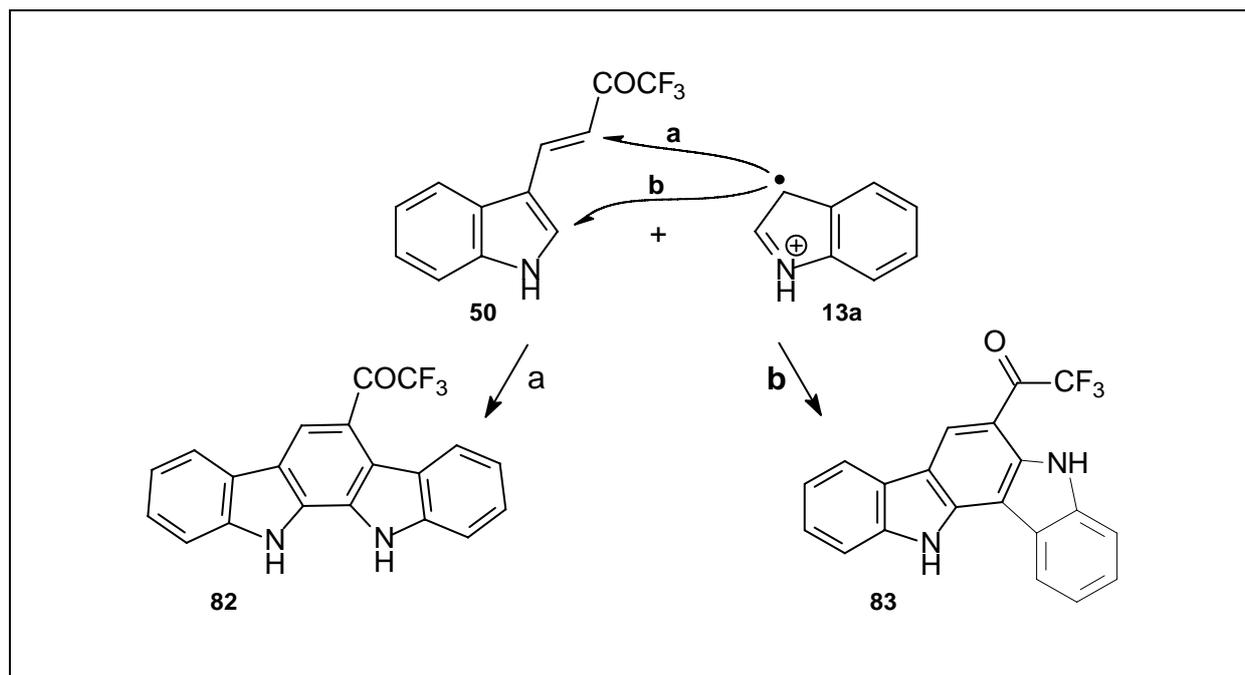


Abb. 58: Mögliche Regioisomere der Elektronentransfer-induzierte *Diels-Alder*-Reaktion von **50** mit Indol **13**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Indole als Dienophile eingesetzt: Das Indol selbst, das 5-Cyanoindol und das *N*-Tosylindol.

Das als Dienophil bereits erprobte Indol zeigte mit dem 3-Vinylindol **50** als Dien überraschend keine Umsetzung.

Bisher verliefen alle Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen mit dem 3-Vinyllindol **50** als Dien über dessen Radikalkation. In vorliegendem Fall ist zum ersten Mal das Dienophil leichter oxidierbar (siehe oben). Um auszuschließen, dass dies der Grund für das Ausbleiben der Cycloaddition ist, wurde das 5-Cyanoindol als Dienophil eingesetzt.

Es weist mit $-8,847$ eV eine HOMO-Energie auf, die kleiner ist als die des Diens. Damit ist ein Reaktionsverlauf über das Radikalkation des Diens begünstigt.

Mit dem Einsatz des *N*-Tosylindols, das ebenfalls keine Umsetzung zeigte, konnte ausgeschlossen werden, dass die Ergebnisse der beiden vorangegangenen Reaktionen auf einer Beeinflussung des Reaktionsverlaufs durch die NH-Gruppe beruhen.

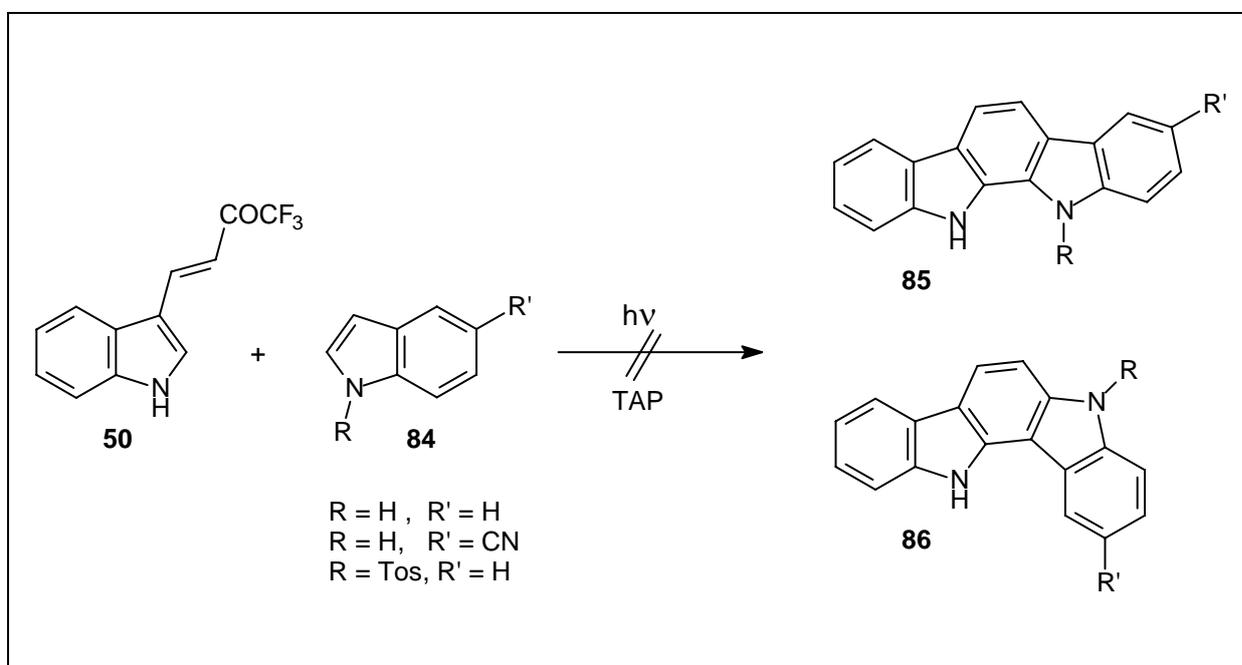


Abb. 59: Versuche zu Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktionen von **50** mit Indolen

2.4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Das 3-Vinyllindol 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on **50** lässt sich mit einer Reihe von unterschiedlich substituierten Styrolen in Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen umsetzen. Besonders gute Ergebnisse konnten beim Einsatz von Styrol selbst und bei seinen akzeptorsubstituierten Derivaten erzielt werden. Diese Dienophile zeigen keine oder nur eine geringe Neigung zur Dimerisierung.

Die Verwendung der Donor-substituierten Styrole erwies sich als komplizierter. Besonders die Umsetzungen mit *para*-alkylsubstituierten Verbindungen lieferten in der GC-Analytik Produktgemische, die größere Mengen Dimerisierungsprodukte und nur Spuren des erwarte-

ten Cycloadditionsprodukt enthielten. Das 3-Methylstyrol dagegen lieferte das entsprechende Carbazol-Derivat in annehmbaren Ausbeuten.

Beim Einsatz von 4-Methoxystyrol wurde als Hauptprodukt das ebenfalls in einer [4+2]-Cycloaddition entstandene oxidierte Dimer **77** des Styrols gefunden. Dies steht zunächst im Gegensatz zu den Beobachtungen von *Wiest*, der im Rahmen seiner Dissertation das 4-Methoxystyrol mit Ausbeuten von 34 % mit dem 2-Vinylindol 3-Methyl-2-(2-indolyl)acrylnitril **24** in einer Elektronentransfer-induzierten Reaktion zum [4+2]-Cycloadditionsprodukt umsetzen konnte (Kap. 1.3.5. Abb. 23).

Im Unterschied zu der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dien/Dienophil-Kombination lag in der von *Wiest* untersuchten Reaktion die HOMO-Energie des 4-Methoxystyrols mit $-8,595$ eV unter der des Diens **24** ($-8,420$ eV). In diesem Fall verlief die Reaktion über das Radikalkation des Diens, das dann mit der Styrolkomponente abreagierte. In der in dieser Arbeit untersuchten Dien/Dienophilkombination ist dieser Sachverhalt genau umgekehrt. Das 4-Methoxystyrol besitzt im Vergleich mit dem eingesetzten 3-Vinylindol **50** (HOMO-Energie $-8,761$ eV) die höhere HOMO-Energie ($-8,595$ eV). Der photoinduzierte Elektronentransfer erzeugt in diesem Fall das Radikalkation des Styrols, das nun offensichtlich zwei Möglichkeiten hat weiter zu reagieren: Zum einen in der beabsichtigten Weise mit dem 3-Vinylindol zum entsprechenden Carbazol-Derivat **75**, zum anderen mit einem weiteren Molekül 4-Methoxystyrol zum oben beschriebenen Naphthalin-Derivat **77**. Die gefundenen Ergebnisse zeigen, dass letztere Reaktion bevorzugt abläuft.

Bis auf den Fall des 4-Methoxystyrols kann das unterschiedliche Verhalten der untersuchten Styrole nicht befriedigend erklärt werden. Zu beachten ist hier aber, dass alle eingesetzten Dienophile der empirischen Regel zu den Differenzen der HOMO-Energien genügen. Es wird an dieser Stelle offensichtlich, dass diese Regel eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für die Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktionen darstellt; d.h. nicht alle Dien/Dienophil-Kombinationen, die diese Regel erfüllen, lassen sich auch miteinander umsetzen.

Bei den untersuchten Reaktionssystemen liegt der einzige Unterschied in den verschiedenen Substituenten bzw. deren Position im Styrol. Da bis auf die oben diskutierte Ausnahme des 4-Methoxystyrols alle Reaktionen über das Radikalkation des 3-Vinylindols **50** verlaufen, manifestiert sich dieser Unterschied in dem Angriff auf das Dienophil, bzw. in den entstehenden unterschiedlichen long-bond-Intermediaten. Diese können im weitesten Sinne als Benzylradikale verstanden werden, da das ungepaarte Elektron an der Benzylposition die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat. Eine Untersuchung zur Stabilität von Benzylradikalkationen von *Adam et al.*¹²² stützt sich auf experimentelle Parameter aus ESR-Messungen an 1,3-Diarylcyclopentanyl-Triplett-Diradikalen. Diese eignen sich als Modellsysteme für Benzylra-

¹²² W. Adam, H. M. Harrer, F. Kita, H.-G. Korth, W. M. Nau, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1419-1426.

dikale. Das konnte *Adam* durch Korrelation dieser Parameter mit berechneten α -Spindichten und Radikalstabilisierungsenergien von Cumyl- und Benzylradikalen zeigen.

Dabei wurde das Substitutionsmuster der Arylreste der Diradikale mit einer großen Zahl von verschiedenen Resten in *meta*- und *para*-Stellung variiert, um Aussagen zu deren elektronischen Einfluss auf die Radikalstabilität zu erhalten.

Hier zeigen alle *meta*-Substituenten unabhängig davon, ob sie elektronenziehend oder -schiebend sind, eine Destabilisierung der Benzylradikale. Als Bezugsgröße dient immer das unsubstituierte Benzylradikal.

Damit lässt sich erklären, dass das 3-Methylstyrol gute Umsätze zeigt. Es kann angenommen werden, dass ein weniger stabiles, reaktiveres long-bond-Intermediat schneller unter Ringschluss zum Produktradikalkation abreagiert.

Auch *para*-Fluor- und *para*-Methoxy-Substituenten wirken destabilisierend auf Benzylradikale. Die *para*-Methylgruppe und ein *para*-Chlor-Atom hingegen stabilisieren sie.

Dass das Kriterium der HOMO-Energiedifferenz allein nicht ausreichend zuverlässig eine [4+2]-Cycloaddition vorherzusagen vermag, wird auch beim Einsatz der Indolderivate deutlich, die alle keine Umsetzung zeigten.

Deshalb sind für die Verbesserung der Vorhersagbarkeit, die ein wichtiges Kriterium der effektiven Anwendung einer Reaktion ist, weitere Untersuchungen der Zwischenprodukte notwendig. Diese können aufklären, welcher zusätzliche Faktor Einfluß auf die Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktionen hat.

Die Betrachtung der SOMO-Energien der Reaktanden erschien zunächst sinnvoll, da im Falle der Cycloaddition ausgehend von Radikalkationen das entsprechende SOMO involviert ist. Es konnten daraus jedoch keine weiterführenden Erkenntnisse gewonnen werden.

Die Möglichkeit, Intermediate der Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktion experimentell zu untersuchen, könnte weitere Erkenntnisse zu deren Mechanismus liefern und damit die Vorhersagbarkeit zu verbessern. Ein vielversprechender Ansatz dazu ist die von *Metzler et al.* eingesetzte Methode des ESI-MS-MS. Dabei wird ein ESI-Massenspektrometer (electrospray ionization) mit einem Mikroreaktor gekoppelt, so dass *in situ*-Untersuchungen von Reaktionen möglich sind. Zur Identifizierung der Intermediate wird eine MS-MS-Kopplung verwendet. *Metzler et al.* haben auf diese Weise bereits Radikalkation-induzierte Cycloadditionen untersucht.¹²³

¹²³ (a) S. Fuermeier, J. O. Metzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14485-14492; (b) S. Meyer, J. O. Metzger, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377*, 1108-1114; (c) J. Griep-Raming, S. Meyer, T. Bruhn, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2863-2866.

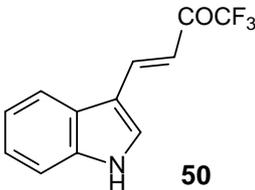
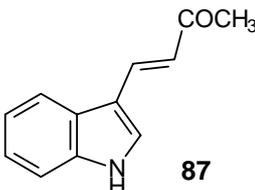
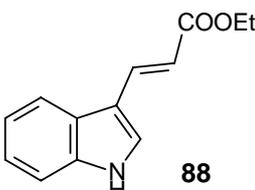
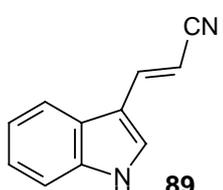
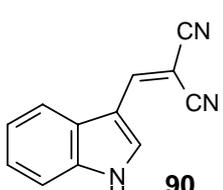
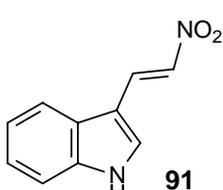
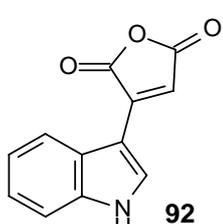
2.5. Variation des Diens

Wie in Kap. 2.3 beschrieben müssen 3-Vinyldiole, die als Diene in Radikalkationen-katalysierten [4+2]-Cycloadditionen eingesetzt werden sollen, mehrere Voraussetzungen erfüllen. Dazu gehört zum einen, dass das Dien-System der Verbindungen die *s-cis*-Konformation bevorzugt. Die Energiedifferenz lässt sich rechnerisch ermitteln. Besitzt die *s-cis*-Konformation die niedrigere Energie so kann angenommen werden, dass ein ausreichender Teil der Verbindung in dieser Konformation vorliegt und somit als Dien zur Verfügung steht.

Zum zweiten benötigen die Verbindungen erfahrungsgemäß eine elektronenziehende Gruppe an der endständigen Vinylstellung der exocyclischen Doppelbindung. Das minimiert die Gefahr eines [1,5]-H-Shifts, der zu einem *s-trans*-konfigurierten konjugierten Doppelbindungssystem führt und favorisiert den Angriff des Dienophils auf die C-9-Position des Dien-Radikalkations. Dort ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons besonders groß. Dieser Angriff führt zum erwünschten Cycloadditionsprodukt.

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wurde die elektronenziehende Gruppe variiert. Für folgende Verbindungen wurden die HOMO-Energie, die energetisch günstigere Konformation des Diens-Systems und der Ort der höchsten Spindichte im Radikalkation auf semiempirischen Niveau rechnerisch bestimmt. Eine graphische Darstellung der Spindichte erfolgt in den Unterkapiteln zu den einzelnen 3-Vinyldiolen.

Tabelle 5: Ergebnisse der semiempirischen Berechnungen zu 3-Vinylindolen

Dien	HOMO-Energie	Bevorzugte Konformation (Energiedifferenz zwischen <i>s-cis</i> und <i>s-trans</i>)	Ort der höchsten Spindichte
 50	-8,761 eV	<i>s-cis</i> (1,3 kcal/mol)	C-9
 87	-8,694 eV	<i>s-cis</i> (2,6 kcal/mol)	C-9
 88	-8,477 eV	<i>s-cis</i> (1,6 kcal/mol)	C-9
 89	-8,498 eV	<i>s-cis</i> (1,2 kcal/mol)	C-9
 90	-8,778 eV	<i>s-cis</i> (3,6 kcal/mol)	C-9
 91	-8,889 eV	<i>s-cis</i> (1,1 kcal/mol)	C-9
 92	-8,832 eV	<i>s-cis</i> (2,1 kcal/mol)	C-9

Auch für die hier vorgestellten Verbindungen wurde die Korrelation zwischen berechneter HOMO-Energie und gemessenem Oxidationspotential überprüft:

Tabelle 6: Oxidationspotentiale und HOMO-Energien der 3-Vinylindole

Verbindung	$E_p(\text{Ox})$ [mV]	$E(\text{HOMO})$ [eV]
50	1396	-8,761
87	1250	-8,694
88	1220	-8,477
90	1404	-8,498
91	1534	-8,889

Die Messung der Oxidationspotentiale erfolgte mittels Cyclovoltammetrie mit einer glassy-carbon-Arbeits Elektrode mit Tetrabutylammoniumtetraphenylborat als Leitsalz (0,1M in Acetonitril) gegen eine Kalomelelektrode als Referenz. Als Gegenelektrode diente ein Platindraht.

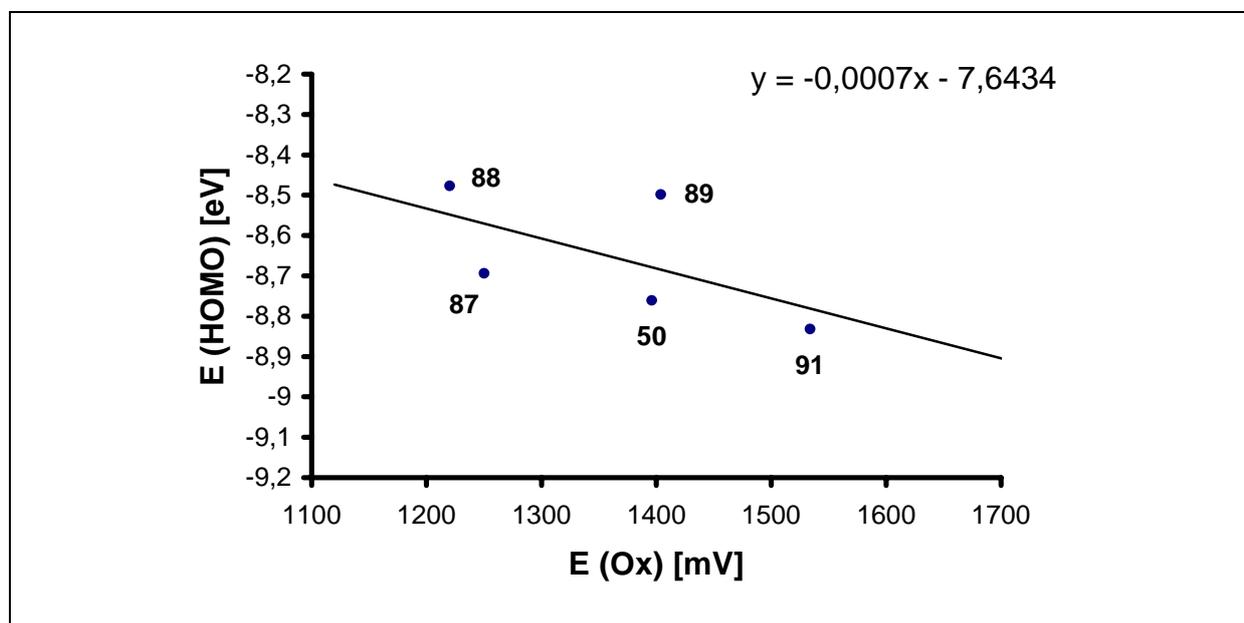


Abb. 60: Korrelation der gemessenen $E_p(\text{Ox})$ und der berechneten $E(\text{HOMO})$ -Werte für eine Auswahl von 3-Vinylindolen

Im Fall der 3-Vinylindole ist eine zuverlässige Korrelation zwischen den gemessenen Oxidationspotentialen und den berechneten HOMO-Energien nicht deutlich zu erkennen; eine Tendenz lässt sich jedoch ablesen.

2.5.1 4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on (**87**) als Dien für Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen

Das 3-Vinylindol 4-(3-Indolyl)-but-3-en-2-on **87** liegt *s-cis*-Konformation vor (siehe Tabelle 5) und besitzt mit der COCH₃-Gruppe einen endständigen elektronenziehenden Substituenten an der exocyclischen Doppelbindung. Deshalb weist sein Radikalkation dort die höchste Spindichte auf (siehe Abb. 61).

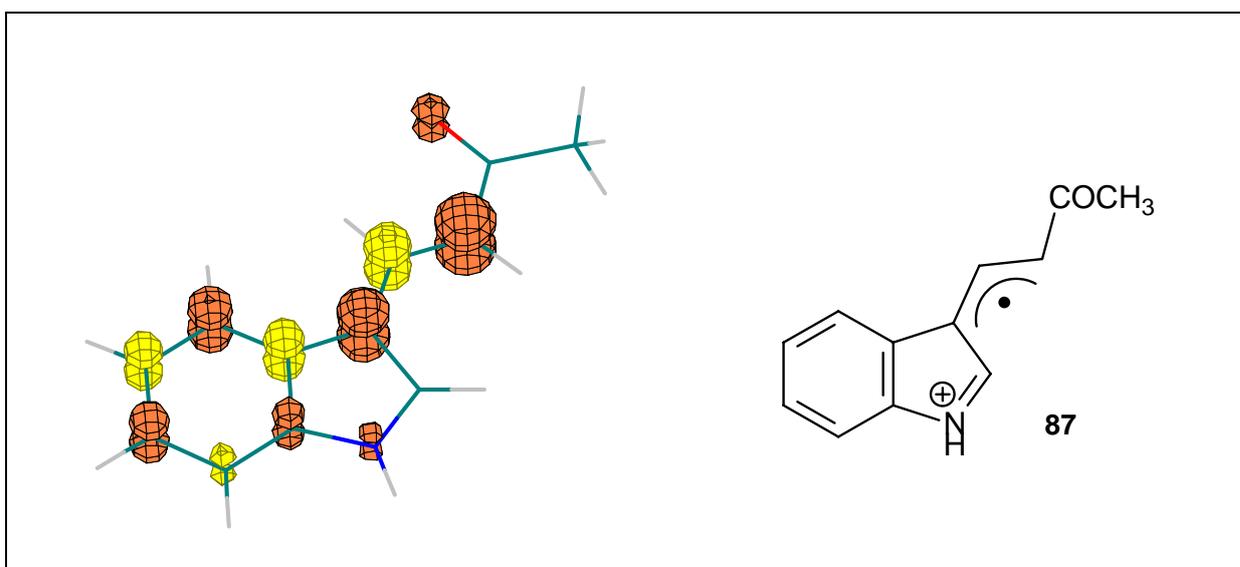


Abb. 61: Spindichten im Radikalkation **87** - Der Isosurface-Plot stellt die Bereiche höchster Spindichte dar

Mit einer HOMO-Energie von $-8,694$ eV liegt das Dien **87** nicht weit entfernt von dem bereits gut untersuchten 3-Vinylindol **50**. Damit stehen im Toleranzbereich für die Differenz der HOMO-Energien von $0,5$ eV für die Elektronentransfer-induzierte *Diels-Alder*-Reaktion eine Reihe erprobter Dienophile zur Verfügung. Es wurden Styrol als Standard-Dienophil, sowie 4-Fluorstyrol, 3-Methylstyrol und Inden, die sich mit **50** gut umsetzen ließen, und das 4-Methylstyrol, das mit **50** keine Umsetzung zeigte, eingesetzt.

Die Reaktionen wurden unter den in Kap. 2.4 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. In allen Fällen diente TAP als Katalysator.

2.5.1.1 Synthese von 4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on (**87**)

Das Dien 4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on **87** ist durch eine einfache Aldolkondensation aus 3-Indol-3-carbaldehyd und Aceton zugänglich.¹²⁴

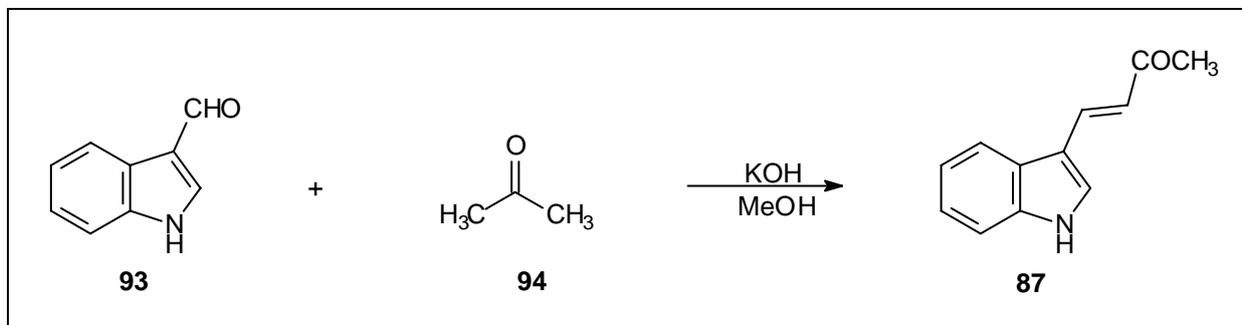


Abb. 62: Synthese von 4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on **87**

Das Dien konnte mit 29 % Ausbeute erhalten werden. Bei der Isolierung erwies sich die Abtrennung des Indol-3-carbaldehyds als schwierig. Zunächst wurde GC-MS-Analytik eingesetzt, um das Produkt zu identifizieren. Erst mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol und eine anschließende säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan/Methanol 10:1 ergaben ein weitgehend gereinigtes Produkt.

Da für die beabsichtigten Radikalkationen-katalysierte [4+2]-Cycloadditionen keine Störung durch geringe Mengen des Edukts zu erwarten waren, wurde Verbindung **87** in der erhaltenen Reinheit als Edukt eingesetzt.

2.5.1.2 Elektronentransfer-induzierte *Diels-Alder*-Reaktionen von 4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on (**87**)

Mit einer HOMO-Energie von $-8,694$ eV liegt das 3-Vinyllindol **89** energetisch nahe an der bereits gut untersuchten Verbindung **50**. Zum Styrol als Standard-Dienophil besteht eine HOMO-Energie-Differenz von $0,304$ eV, die deutlich innerhalb des empirischen Grenzwertes von $0,5$ eV liegt.

¹²⁴ J. Bergman, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 970-974.

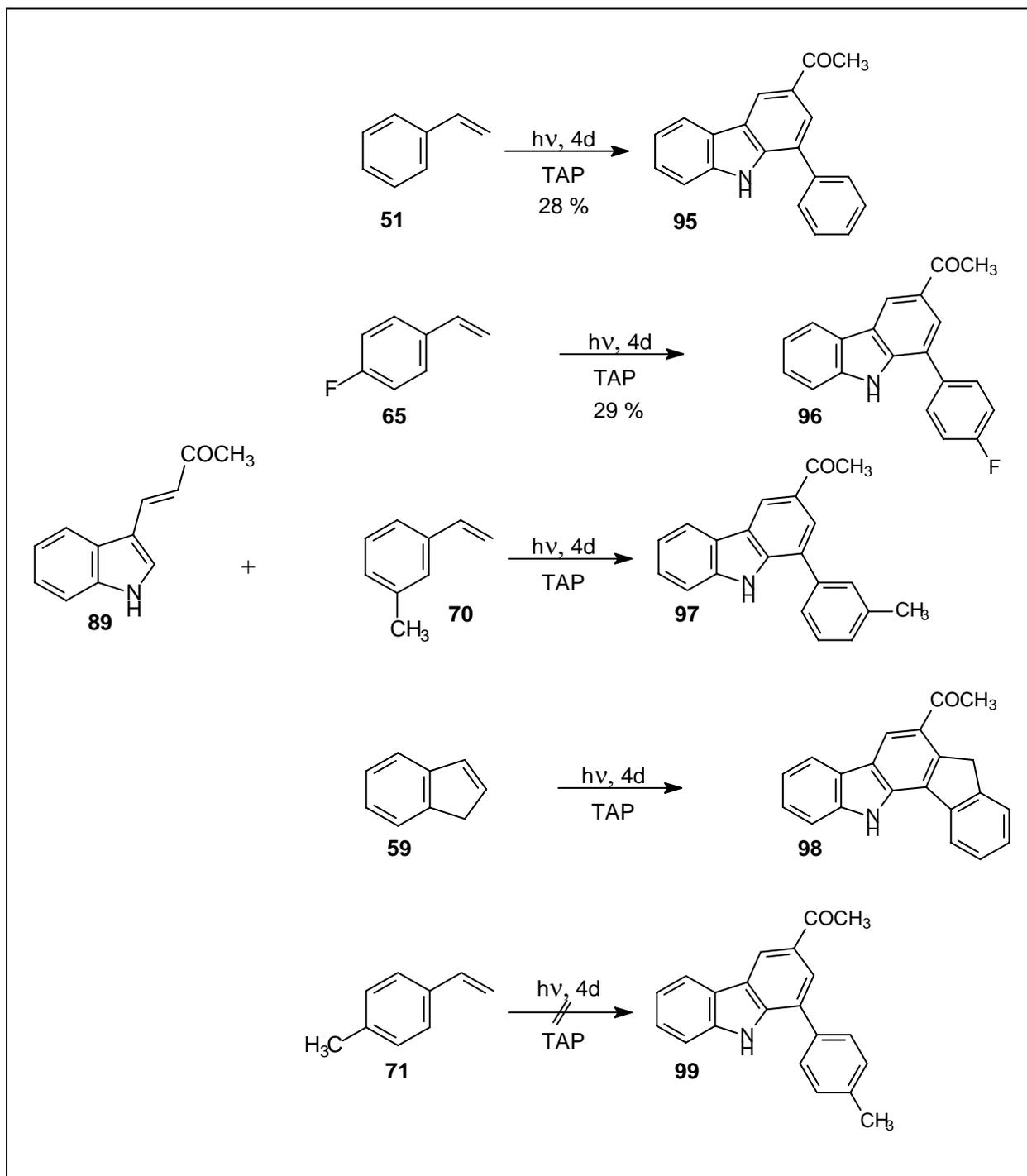


Abb. 63: Radikalkationen-katalysierte [4+2]-Cycloadditionen mit 4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on **87** als Dien

Alle eingesetzten Dienophile, bis auf das 4-Methylstyrol, liefern die erwarteten Cycloadditionsprodukte. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Beobachtungen, die bei der Umsetzung des Diens **50** gemacht wurden. Auch hier wurde in Kombination mit dem Dienophil 4-Methylstyrol keine Umsetzung beobachtet.

2.5.2 3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril (**89**) als Dien für Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen

Das 3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril **89** liegt in der um 1,6 kcal/mol energieärmeren *s-cis*-Konformation vor (siehe Tabelle 5). Sein Radikalkation besitzt seine höchste Spindichte am C-9.

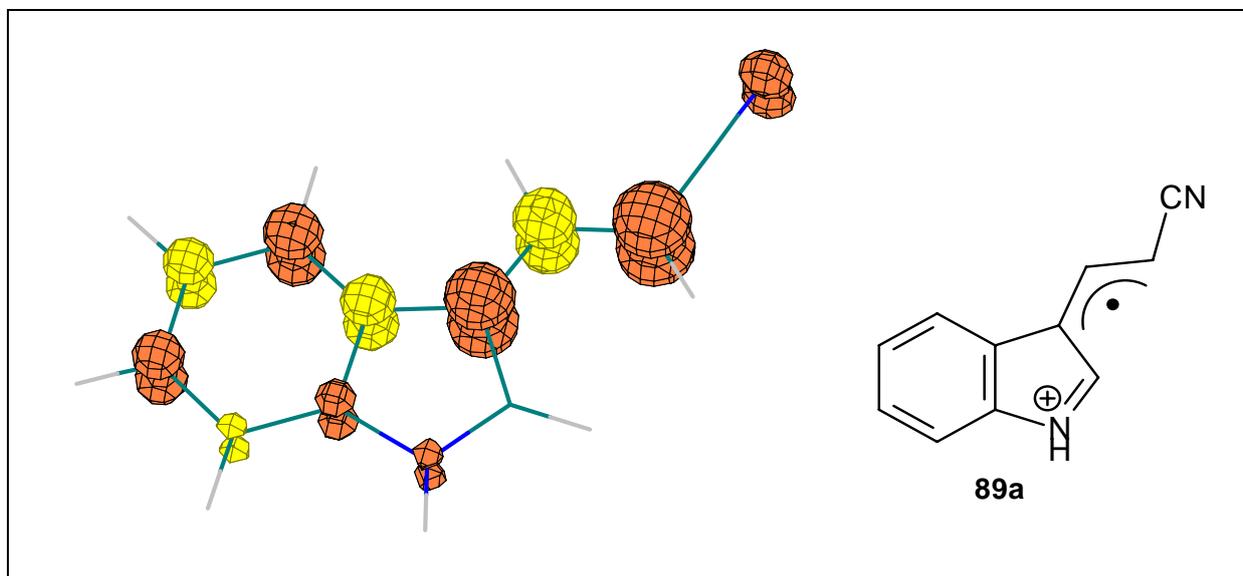


Abb. 64: Spindichten im Radikalkation **89a** - Der Isosurface-Plot stellt die Bereiche höchster Spindichte dar.

Die HOMO-Energie von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril **89** liegt mit $-8,498$ eV so, dass es mit bereits erprobten Dienophilen Styrol **51**, 4-Fluorstyrol **65**, 3-Methylstyrol **70** und Inden **59** eingesetzt werden kann. Der Abstand zwischen den HOMOs der Dienophile Styrol und 4-Fluorstyrol und dem Dien **89** ist mit 0,5eV bzw. 0,51 eV sehr groß und an der Grenze der empirischen Regel.

2.5.2.1 Synthese von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril (**89**)

Das Dien 3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril **89** ist aus Indol-3-carbaldehyd **93** durch eine *Horner-Wadworth-Emmons*-Reaktion zugänglich. Es wird mit einer Ausbeute von 68 % erhalten.¹²⁵

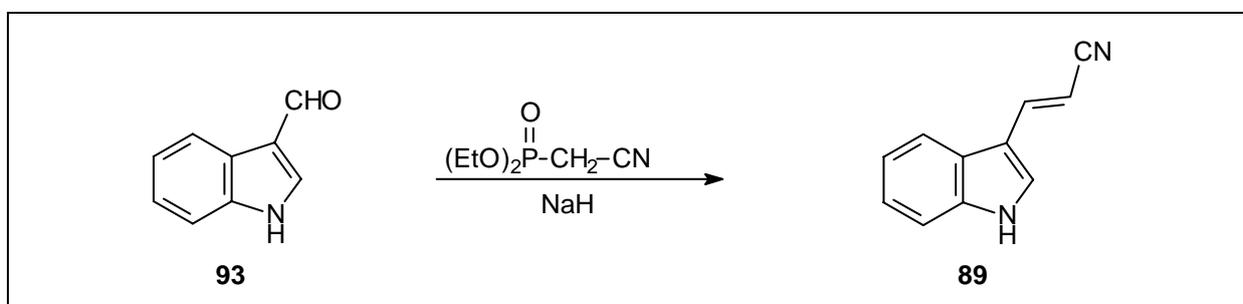


Abb. 65: Synthese von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril **89**

¹²⁵ S. Brooks, M. Sainsbury, D. K. Weerasinge, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3019-3022.

2.5.2.2 Elektronentransfer-induzierte *Diels-Alder*-Reaktionen von 3-(Indol-3-yl)-acrylnitril (**89**)

Das Dien 3-(Indol-3-yl)-acrylnitril **89** wurde zusammen mit den Dienophilen Styrol, 4-Fluorstyrol, 3-Methylstyrol und Inden in Radikalkationen-katalysierten [4+2]-Cycloadditionen eingesetzt. Es wurden in allen Fällen das entsprechende [4+2]-Cycloadditionsprodukt erhalten.

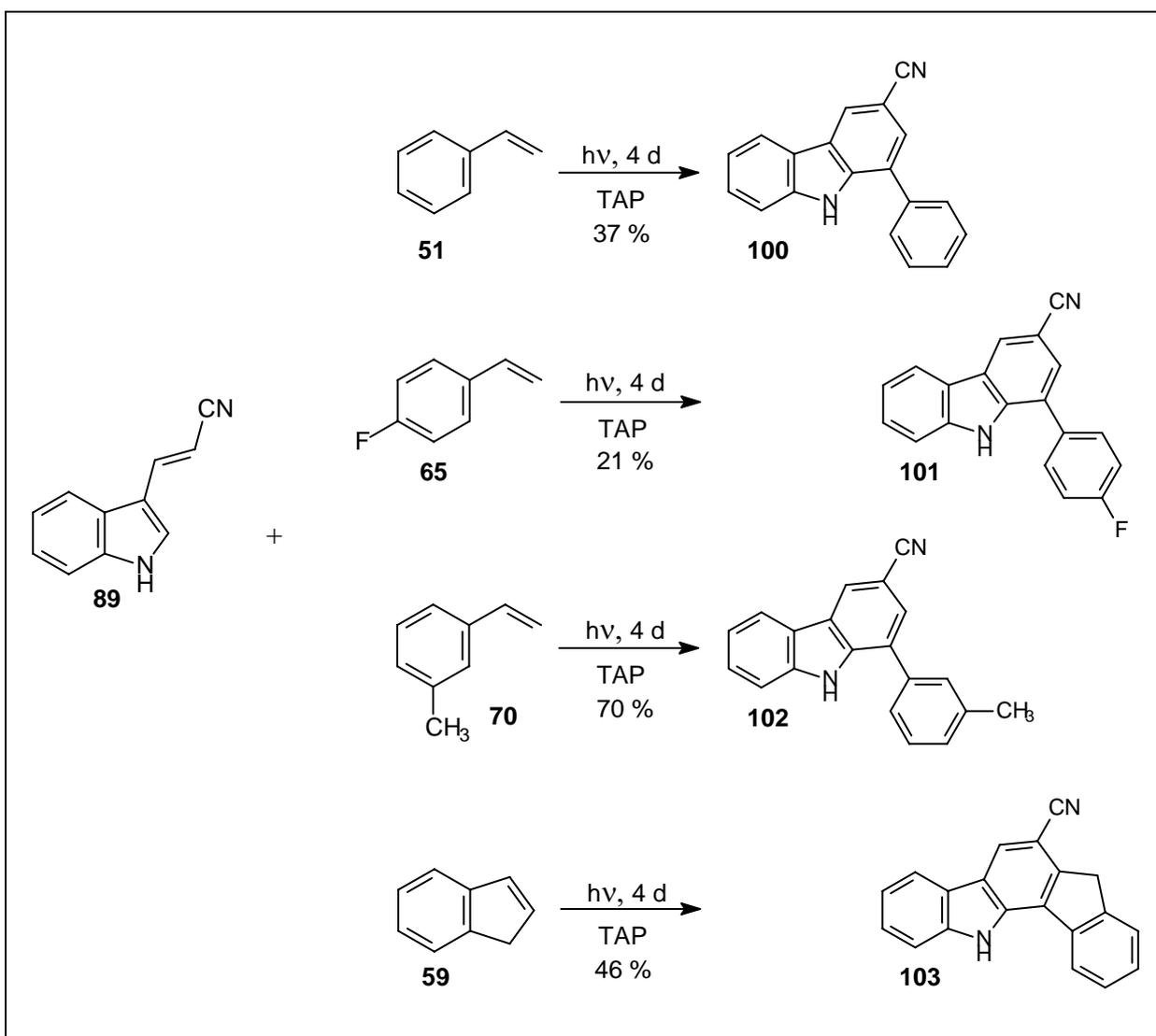


Abb. 66: Radikalkationen-katalysierte [4+2]-Cycloadditionen mit 3-(Indol-3-yl)-acrylnitril **89**

Es konnte in allen Fällen das vollständig zum aromatischen System oxidierte [4+2]-Cycloadditionsprodukt beobachtet werden. Dabei fällt auf, dass die Ausbeuten der Umsetzungen mit Styrol und 4-Fluorstyrol, deren HOMO-Energien an der empirischen Grenze für die Differenz der HOMO-Energie liegen, im Vergleich zu den beiden anderen Dienophilen deutlich niedriger liegen.

Die im folgenden vorgestellten Dienophile liegen mit ihren HOMO-Energien im empirischen Toleranzbereich von 0,5 eV, liefern aber in der Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktion nicht die erwarteten Produkte.

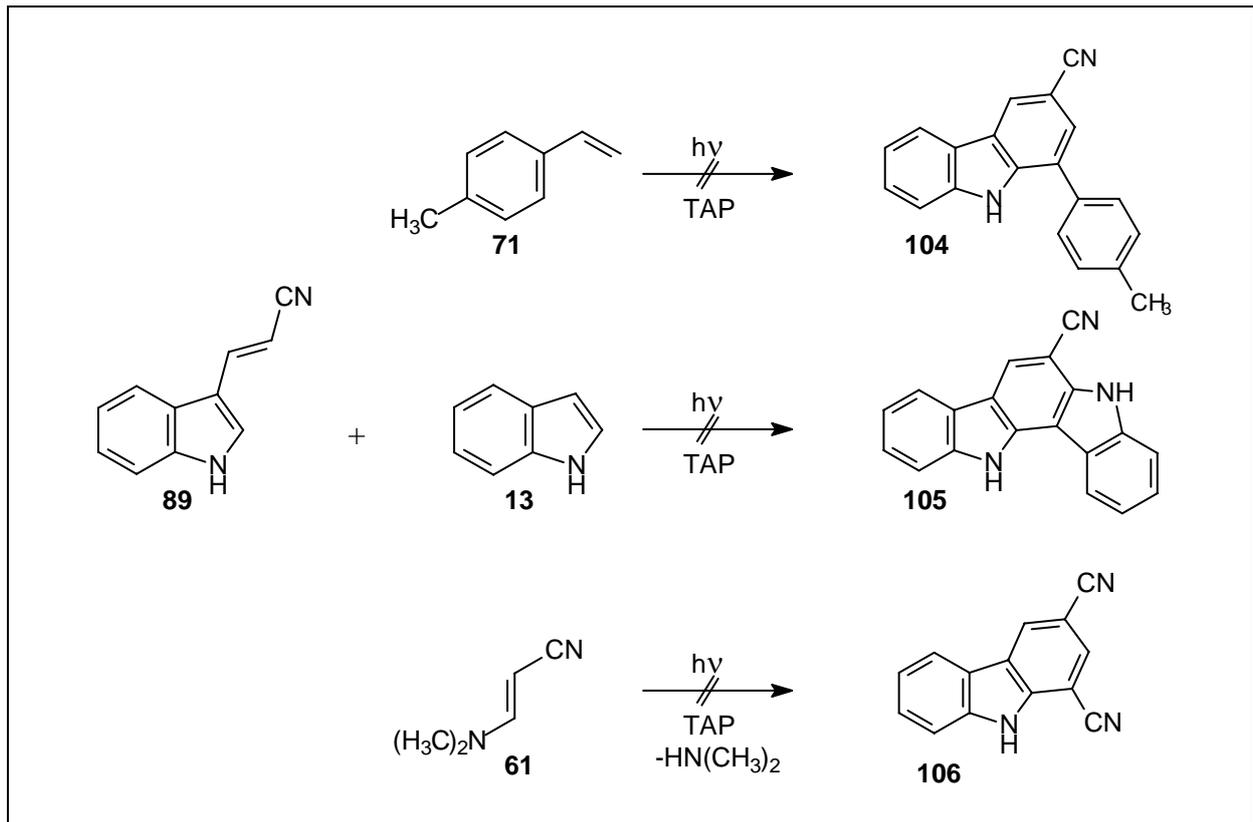


Abb. 67: Radikalkationen-katalysierte [4+2]-Cycloadditionen mit 3-(3-Indolyl)-acrylsäurenitril **89**

2.5.3 3-(Indol-3-yl)-acrylsäureethylester (**88**) als Dien für Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen

Auch das 3-(Indol-3-yl)-acrylsäureethylester **88** enthält mit der COOEt-Gruppe einen endständigen elektronenziehenden Substituenten an der exocyclischen Doppelbindung. Es liegt in der für *Diels-Alder*-Reaktionen notwendigen *s-cis*-Konformation vor und sein Radikalkation besitzt am C-9 die höchste Spindichte.

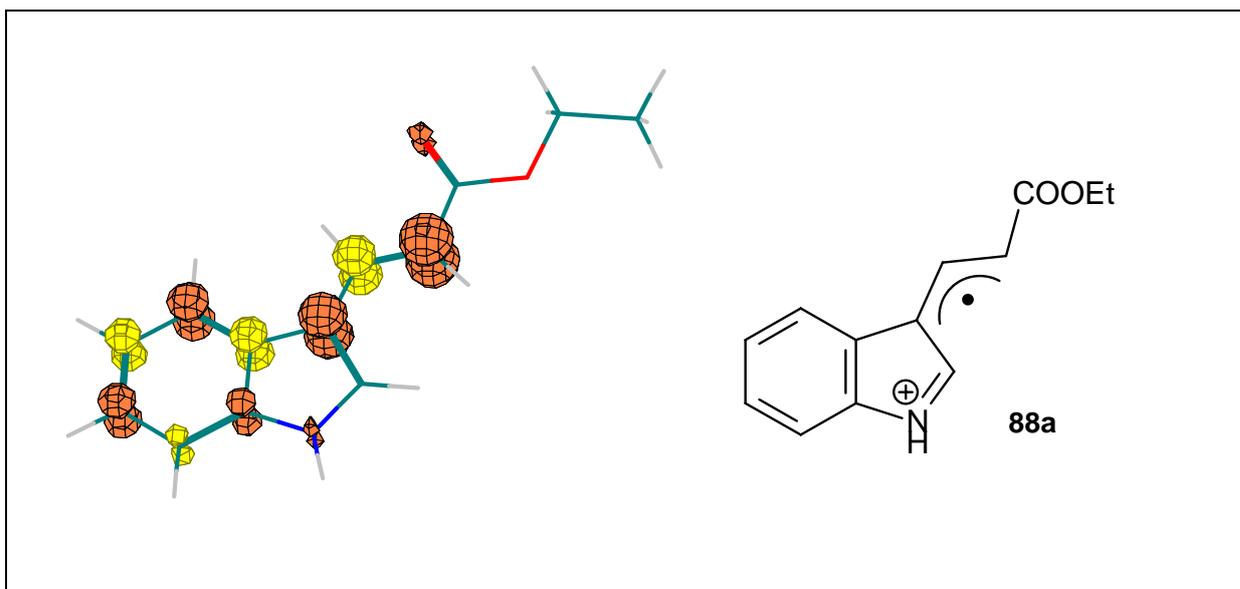


Abb. 68: Spindichten im Radikalkation **88a** - Der Isosurface-Plot stellt die Bereiche höchster Spindichte dar

2.5.3.1 Synthese von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäureethylester (**88**)

Ebenfalls über eine *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion erhält man aus Indol-3-carbaldehyd **93** und Triethylphosphonoacetat das 3-Vinylindol **88** in einer Ausbeute von 62%.¹²⁶

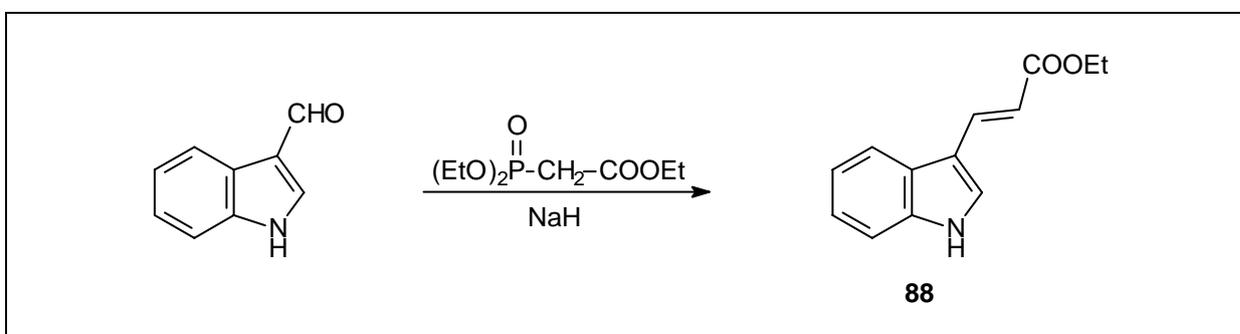


Abb. 69: Synthese von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäureethylester **88**

¹²⁶ H. Ishiyama, M. Takemura, M. Tsuda, J. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1999**, 1163-1166.

2.5.3.2 Elektronentransfer-induzierte *Diels-Alder*-Reaktionen von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäureethylester (**88**)

Um die Eignung des 3-(Indol-3-yl)-acrylsäureethylester **88** als Dien für Elektronentransfer-induzierte *Diels-Alder*-Reaktionen zu testen, wurde versucht es zusammen mit den bereits bewährten Dienophilen Styrol, 4-Fluorstyrol und Inden umgesetzt. Zusätzlich wurde wieder das 4-Methylstyrol getestet:

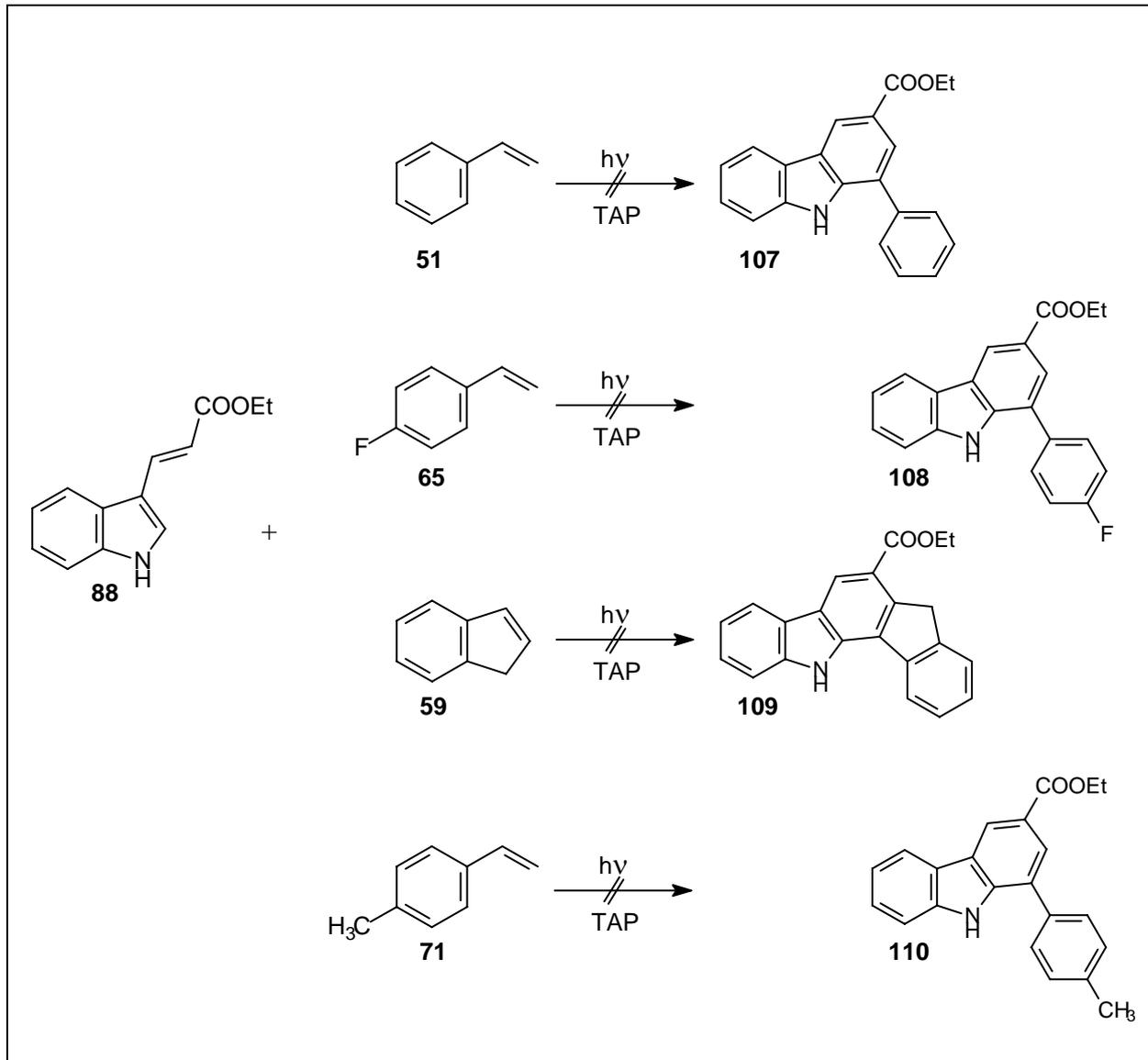


Abb. 70: Radikalkationen-katalysierte [4+2]-Cycloadditionen mit 3-(Indol-3-yl)-acrylsäureethylester **88** als Dien

Mit keinem der eingesetzten Dienophile lässt sich eine Umsetzung beobachten. In allen untersuchten Fällen bleiben die Edukte unverändert erhalten.

2.5.4 3-(2-Nitroethenyl)-indol (**91**) als Dien für Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen

Im 3-Vinylindol 3-(2-Nitroethenyl)-indol **91** sorgt die NO₂-Gruppe dafür, dass die Spindichte des Radikalkations an der C-9-Position am größten ist. Es liegt in der energieärmeren *s-cis*-Konformation vor und besitzt eine HOMO-Energie von -8,889 eV.

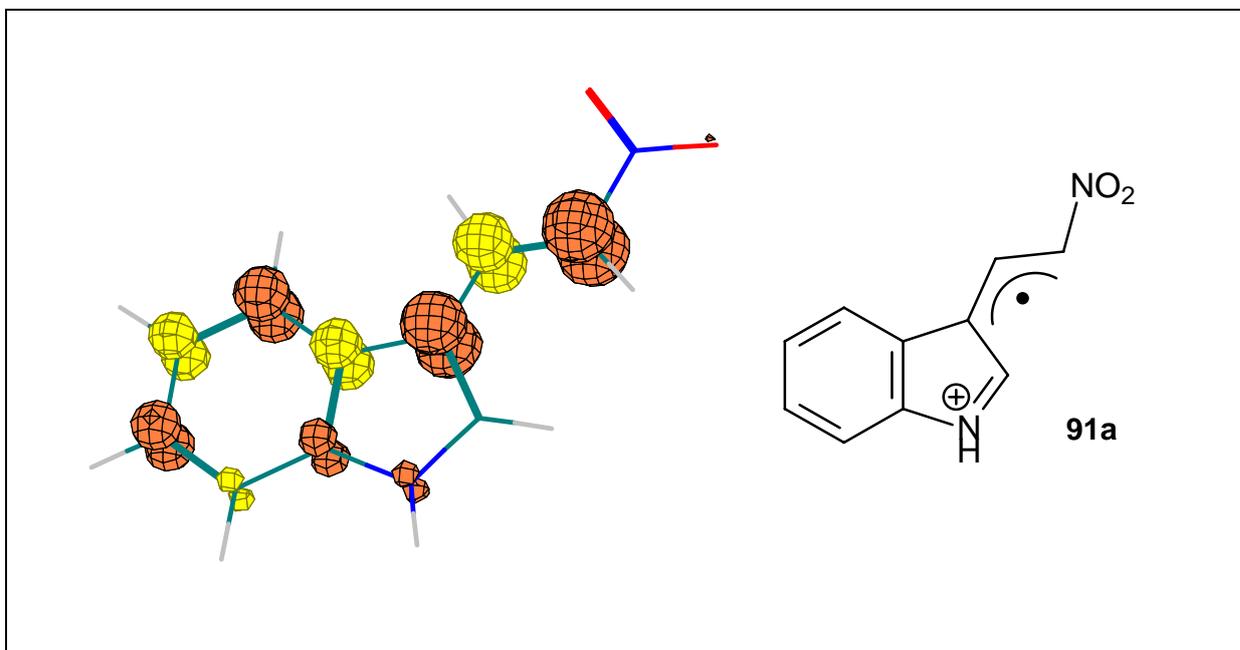


Abb. 71: Spindichten im Radikalkation **91a** - Der Isosurface-Plot stellt die Bereiche höchster Spindichte dar.

2.5.4.1 Synthese von 3-(2-Nitroethenyl)-indol (**91**)

Eine weitere Variation eines akzeptorsubstituierten 3-Vinylindols stellt das 3-(2-Nitroethenyl)-indol dar. Es wird aus Indol-3-carbaldehyd **93** und Nitroethan in der *Henry*-Variante der Aldolkondensation mit einer Ausbeute von 75 % synthetisiert.¹²⁷

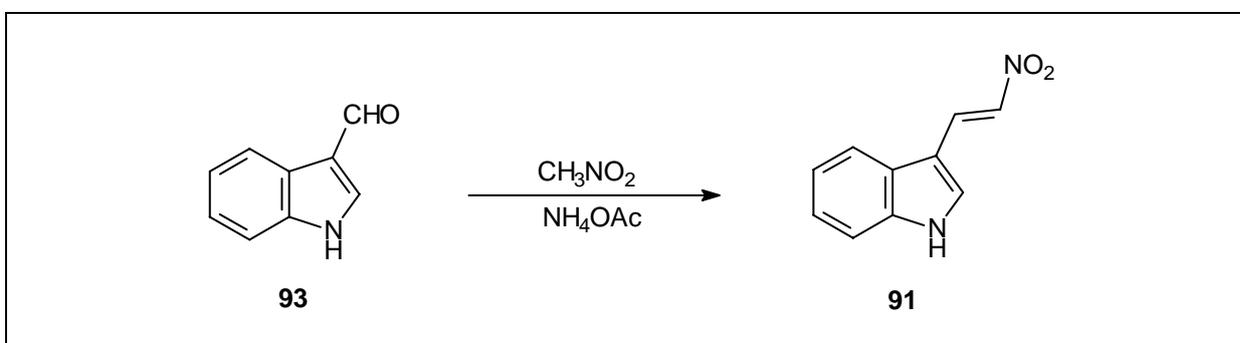


Abb. 72: Synthese von 3-(2-Nitroethenyl)-indol **91**

¹²⁷ J. H. Markgraf, M. Finkelstein, J. R. Cort, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 461-471.

2.5.4.2 Elektronentransfer-induzierte *Diels-Alder*-Reaktionen von 3-(2-Nitroethenyl)-indol (**91**)

Das Dien 3-(2-Nitroethenyl)-indol **91** wurde mit den Dienophilen Styrol **51**, 4-Fluorstyrol **65** und Inden in Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktionen eingesetzt. Bei allen Reaktionen wurde ein Produktgemisch beobachtet. Sowohl das 3-(2-Nitroethenyl)-indol **91** als auch die Bestandteile des Produktgemischs waren thermisch so instabil, dass die sonst übliche gaschromatographische Reaktionskontrolle und die Bestimmung der Produkte mittels einer GC-MS-Kopplung in diesem Fall nicht möglich waren. Der Versuch der Auftrennung durch präparative Schichtchromatographie ergab einzelne Produktfraktionen, deren Menge eine weitere Analytik nicht erlaubten.

2.5.5 2-Cyano-3-(indol-3-yl)-acrylsäurenitril (**90**) als Dien für Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen

Das 3-Vinylindol 2-Cyano-3-(indol-3-yl)-acrylsäurenitril **90** besitzt zwei elektronenziehende Gruppen in endständiger Vinylposition. Günstig ist dabei, dass ein der Elektronentransfer-induzierten *Diels-Alder*-Reaktion abträglicher 1,5-H-Shift in dieser Verbindung unmöglich ist. Auch sollte die zweite elektronenziehende Gruppe die Wirkung der ersten bezüglich der Spindichte verstärken. Nachteilig für eine Radikalkationen-katalysierte [4+2]-Cycloaddition könnte sich der erhöhte Raumanpruch durch die zweite Cyanogruppe auswirken, da diese in einem ebenen Doppelbindungssystem genau in die Richtung ragt, aus der der Angriff des Dienophils auf das Edukt-Radikalkation erfolgen sollte.

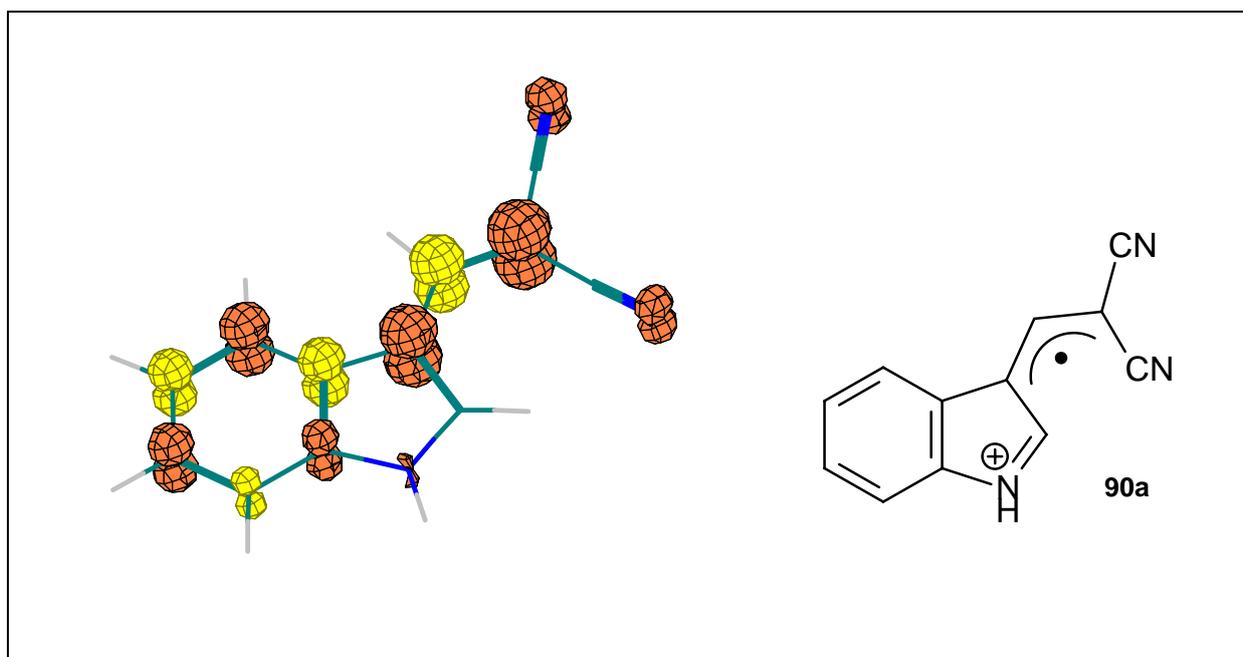


Abb. 73: Spindichten im Radikalkation **90a** - Der Isosurface-Plot stellt die Bereiche höchster Spindichte dar.

2.5.5.1 Synthese von 2-Cyano-3-(indol-3-yl)-acrylsäurenitril (**90**)

Das Vinylindol **90** ist durch eine Knoevenagel-Reaktion aus Indol-3-carbaldehyd **93** und Malonsäuredinitril mit einer Ausbeute von 75 % zugänglich.

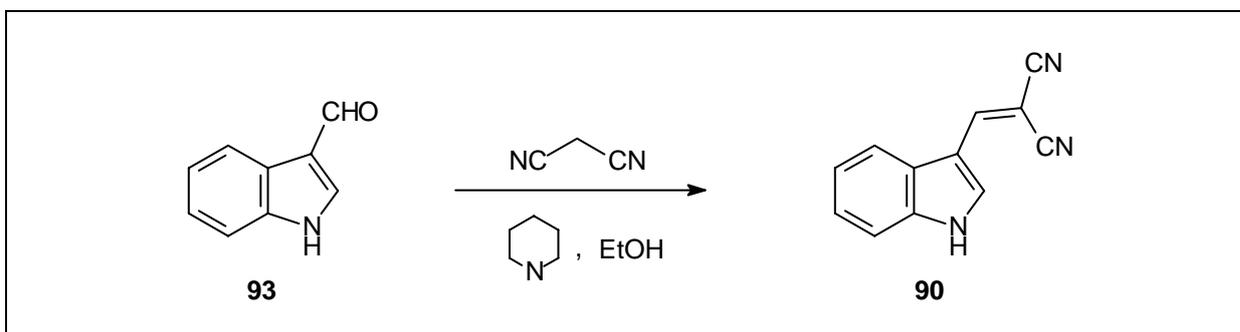


Abb. 74: Synthese von 2-Cyano-3-(indol-3-yl)-acrylsäurenitril **90**

2.5.5.2 Elektronentransfer-induzierte *Diels-Alder*-Reaktionen von 2-Cyano-3-(indol-3-yl)-acrylsäurenitril (**90**)

Bei einer HOMO-Energie von $-8,778$ eV für das 3-Vinylindol **90** bietet sich auch hier das Standard-Dienophil Styrol (HOMO-Energie $-8,998$ eV) an:

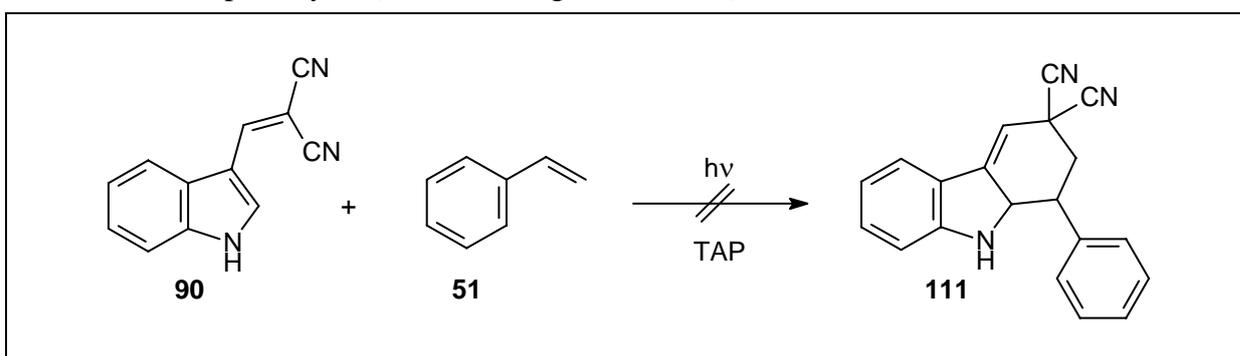


Abb. 75: Radikalkationen-katalysierte [4+2]-Cycloadditionen mit 2-Cyano-3-(3-indolyl)-acrylsäurenitril **90** als Dien

In diesem Reaktionssystem ließ sich keine Umsetzung beobachten. Die Reaktion wurde gaschromatographisch überwacht. Mit fortschreitender Belichtungsdauer verschwand das Styrol, das vermutlich polymerisierte. Dies deckt sich mit Beobachtung, dass sich ein dünner Film auf der Glaswand des Reaktionsgefäßes bildet.

Eine ähnliche Beobachtung machte schon *Wiest*⁹³ im Rahmen seiner Dissertation als er das zweifach akzeptorsubstituierte 3-Vinylindol **47** (siehe Abb. 35) als Dien in einer Radikalkationen-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktion umzusetzen versuchte. Auch hier konnte kein [4+2]-Cycloadditionsprodukt beobachtet werden. In diesem Fall wurde die räumliche Hinderung durch die noch voluminösere COOEt-Gruppe bewirkt.

2.5.6 2-(3-Indolyl)-maleinsäureanhydrid (**92**) als Dien für Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen

Das 3-Vinylindol **92** trägt ebenfalls zwei elektronenziehende Gruppen, die jedoch im Gegensatz zu den beiden Nitrilfunktionen im 3-Vinylindol **90** an verschiedenen C-Atomen der exocyclischen Doppelbindung sitzen. Trotzdem weist sein Radikalkation am C-9 die höchste Spindichte auf (Abb. 76).

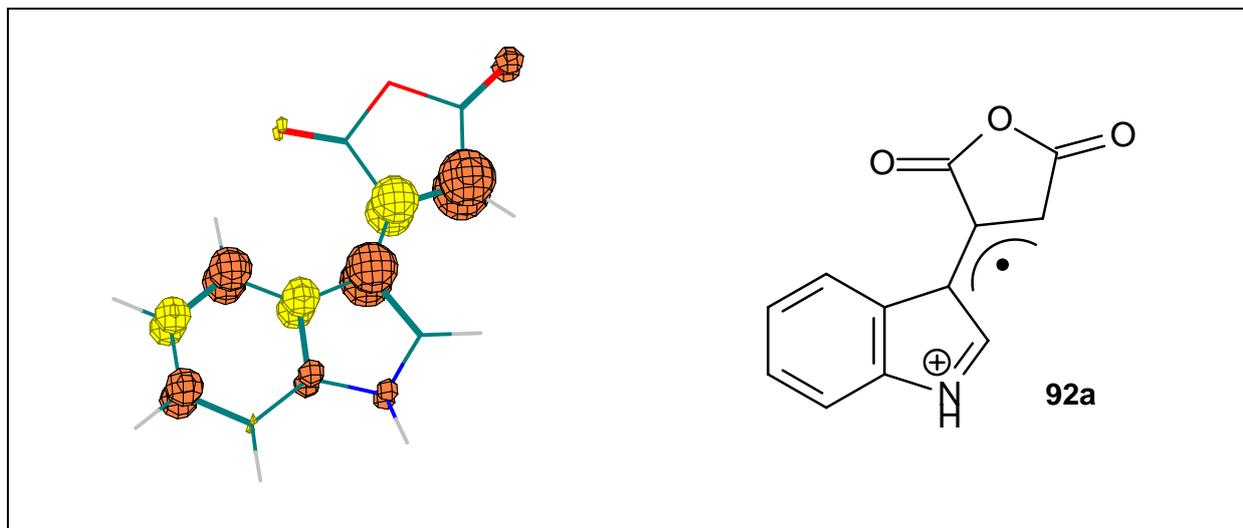


Abb. 76: Spindichten im Radikalkation **92a** - Der Isosurface-Plot stellt die Bereiche höchster Spindichte dar.

Besonders interessant am Einsatz des Diens **92** ist seine strukturelle Nähe zu Naturstoffen wie z.B. dem Rebecamycin (siehe Abb. 33). Ein Carbazolsystem der Form **112** lässt sich gegebenenfalls durch Umsetzung von **92** mit den Dienophilen Indol oder Inden über eine Elektronentransfer-katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion in kurzen Syntheserouten erhalten.

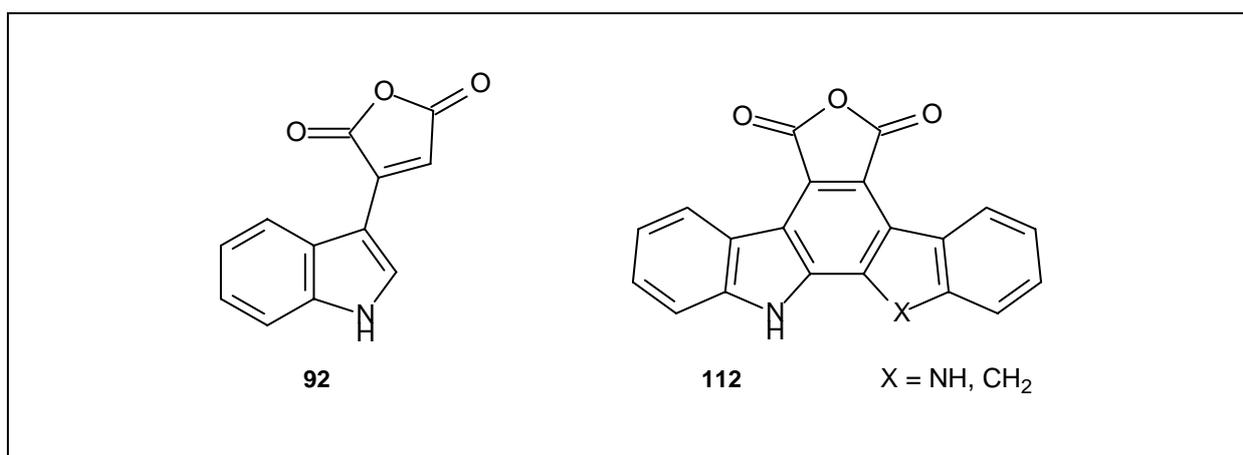


Abb. 77: 2-(Indol-3-yl)-maleinsäureanhydrid **92** und das zu erwartende [4+2]-Cycloadditionsprodukt aus **92** und Indol bzw. Inden

2.5.6.1 Versuch der Synthese von 2-(3-*N*-Tosylindolyl)-maleinsäureanhydrid (**92**)

Die Gruppe der Palladium-katalysierten CC-Verknüpfungen ist mit der Möglichkeit ein geschütztes Indol mit 2-Brommaleinsäure zu koppeln ein attraktives Instrument zur Synthese des 3-Vinylindols **92** in wenigen Reaktionsschritten.

Der zuerst versuchte Reaktionsweg führte über eine Suzuki-Reaktion zum 2-(3-*N*-Tosylindolyl)-maleinsäureanhydrid **92**.¹²⁸

Zur Herstellung der benötigten Boronsäure **115** wurde in einem ersten Schritt der Indolstickstoff mit einer Tosylgruppe geschützt.¹²⁹ Anschließend wurde eine Funktionalisierung der 3-Position vorgenommen: Sowohl der Weg über die Bromierung¹³⁰ als auch die Herstellung des Quecksilberorganyls¹³¹ verliefen in mit sehr guten Ausbeuten.

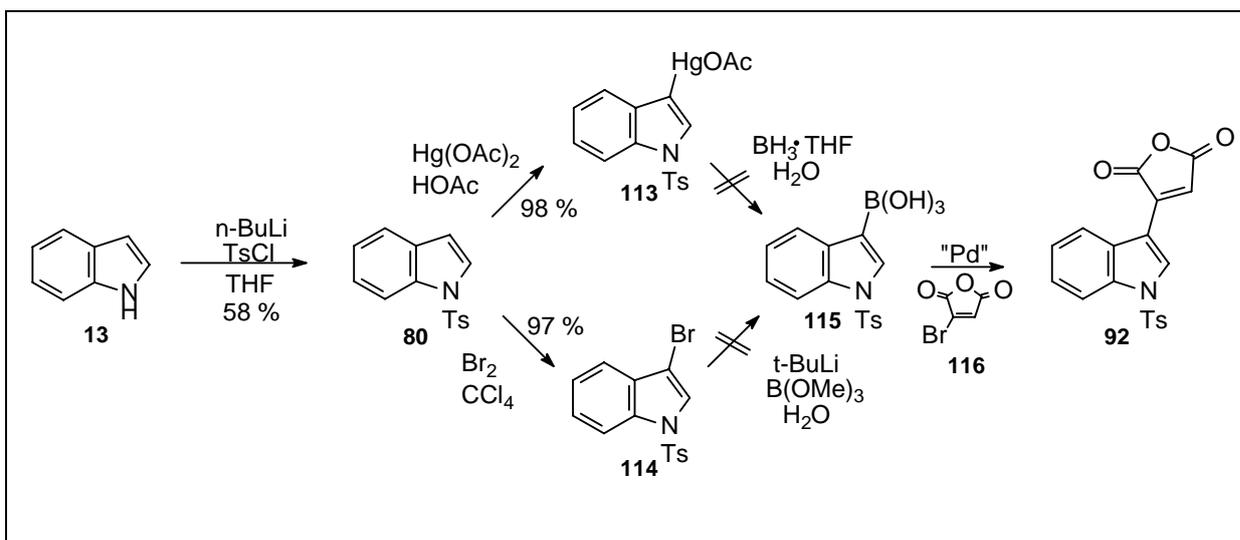


Abb. 78: Geplante Syntheseroute zum 2-(3-*N*-Tosylindolyl)-maleinsäureanhydrid **92**

Leider ließen sich weder das *N*-Tosyl-3-Bromindol^{128,130} noch *N*-Tosyl-3-indolylquecksilberacetat¹³¹ **113** zur Indolylboronsäure **115** umsetzen, so dass das Edukt für die geplante *Suzuki*-Reaktion nicht zur Verfügung stand.

Des Weiteren wurde versucht eine Kupplung der beiden Komponenten über eine *Stille*-Reaktion zu erreichen. Dazu wurde zunächst das 3-Iodindol **117** hergestellt.¹³² Da sich dieses als so instabil erwies, dass es sich über Nacht im Kühlschrank zersetzte, musste es sofort geschützt und Tributylstannan umgesetzt werden. Als Schutzgruppe wurde hier nicht die Tosylgruppe verwendet, da sie einerseits die HOMO-Energie des Diens stark ungünstig beeinflusst und sie sich andererseits nur unter drastischen Bedingungen wieder abspalten läßt. Unter dem Gesichtspunkt der leichten Entfernung wurde die Trichlor-*tert*-

¹²⁸ B. Jiang, C. Yang, *Heterocycles* **2000**, 53, 1489-1498

¹²⁹ M. Saulnier, G. W. Gribble, *J. Org. Chem* **1982**, 47, 757-761.

¹³⁰ S. C. Conway, G. W. Gribble, *Heterocycles* **1990**, 30, 627-633.

¹³¹ a) Q. Zheng, Y. Yang, A. R. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2235-2238; (b) Q. Zheng, Y. Yang, A. R. Martin, *Heterocycles* **1994**, 37, 1761-1772.

¹³² V. Bocchi, G. Palla, *Synthesis* **1982**, 1096-1097.

butyloxycarbonylgruppe (TCBoc), eine Variante der Boc-Schutzgruppe eingeführt.¹³³ Das Tributylindolylstannan wurde erhalten,¹³⁴ zeigte aber beim Versuch es in einer *Stille*-Reaktion zu koppeln¹³⁵ keine Umsetzung.

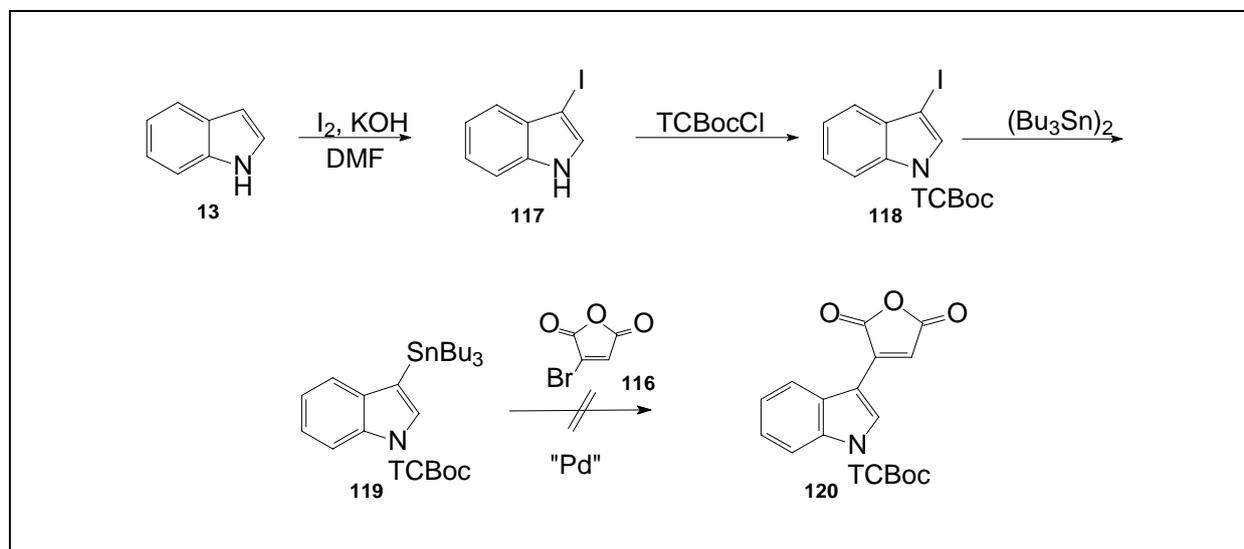


Abb. 80: Versuche zur Synthese von 2-(3-N-TCBoc-Indolyl)-maleinsäureanhydrid **120** mittels *Stille*-Kupplung

2.6 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich eine Reihe von 3-Vinylindolen als Dien in photoinduzierten Elektronentransfer-katalysierten *Diels-Alder*-Reaktionen umsetzen ließen. Es war möglich, über den endständigen Substituenten an der exocyclischen Doppelbindung des 3-Vinylindols Diversität einzuführen. Wenn auch mit der Einschränkung, dass es sich dabei um eine elektronenziehende Gruppe handeln muss (siehe Kap. 2.3).

Auch zeigte sich, dass nicht jede Verbindung, die die Voraussetzungen (siehe Kap. 2.3) erfüllt, als Dien geeignet ist. So ließ sich das 3-Vinylindol **88** trotz seiner COOEt-Gruppe nicht umsetzen.

Eine weitere Möglichkeit, Diversität der Produkte zu erhalten, wäre die Einführung von Substituenten am Benzolring des Indols. Eine Reihe von 4-, 5-, und 6-substituierten Indolen sind kommerziell erhältlich. Sie könnten mittels einer *Vielsmeyer*-Formylierung in das entsprechende Indol-3-carbaldehyd und diese dann in entsprechenden Kondensationsreaktionen (Aldol, *Knoevenagel*) oder *Wittig*- bzw. *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktionen zu verschiedenen 3-Vinylindolen umgesetzt werden. Zu beachten wäre hier sicherlich, dass auch diese Substituenten einen elektronischen Einfluß auf das Diensystem des 3-Vinylindols haben werden.

¹³³ M. Jonas, *Dissertation*, Berlin **1999**.

¹³⁴ (a) P. G. Ciattini, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2405-2408; (b) H. Azizian, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 215, 49-58.

¹³⁵ E. M. Becalli; M. L. Gellini, M. Marchesini, *Tetrahedron* **1998**, 54, 6909-6918.

3. Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Angaben

3.1.1 Analytik

Zur Charakterisierung der dargestellten Substanzen wurden folgende Geräte und Materialien verwendet:

¹H-NMR

Bruker	300 MHz
Bruker AC 400	400 MHz

Alle Geräte sind hergestellt von der Firma Bruker Analytische Meßtechnik AG (Karlsruhe).

Die chemischen Verschiebungen werden in ppm, auf das jeweilige Lösungsmittel als interner Standard bezogen angegeben. Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett.

¹³C-NMR

Bruker	75,5 MHz
Bruker AC 400	100,6 MHz

Die chemischen Verschiebungen werden in ppm, auf das jeweilige Lösungsmittel als interner Standard bezogen angegeben. Die Spektren sind in der Regel breitbandentkoppelt. In einigen Fällen wurden Kohlenstoffkonnektivitäten aus DEPT- und gekoppelten Experimenten erhalten. Die Signalmultiplizitäten der gekoppelten Spektren werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett

Infrarotspektroskopie

Die Messungen erfolgten auf dem FT-IR 1600 der Firma Perkin-Elmer. Die Wellenzahl ν sind in cm^{-1} angegeben, die Bandenintensitäten werden wie folgt abgekürzt: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach. Die Feststoffe werden als KBr-Presslinge, die Flüssigkeiten als Film zwischen KBr-Presslingen vermessen.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit den Geräten MS-30 und MS-50 der Firma A.E.I. (Manchester) oder MAT 95 XL der Firma ThermoQuest (Bremen) mit der Datenverarbeitung DS 50 gemessen. Es handelt sich um 70 eV-EI-Spektren. Die Temperatur der Ionenquelle betrug jeweils 180 °C, die Probenaufgabe erfolgte über Direkteinlass oder Hotbox. Mit diesen Geräten wurden auch die exakten Massenbestimmungen (Hochauflösungen) durchgeführt, die, wenn nicht anders angegeben auf den Molekülpeak $[M^+]$ bezogen sind.

GC/MS

Das Gerät der Firma Hewlett-Packard (heute Agilent) besteht aus einem Gaschromatographen GC-5890 gekoppelt mit dem massenselektiven Detektor MSD-5790, Ionisierungsenergie 70 eV. Die Trennung erfolgt auf einer HP-1 Kapillarsäule (Länge 12.5 m, Durchmesser 0.2 mm, Filmdicke 0.33 μm). Als Trägergas dient Helium. Injektor: Split 250 °C, Transferlinie 280 °C.

Es werden folgende Temperaturprogramme verwendet:

- P1: Anfangstemperatur 40 °C (1 min), Heizrate 10 °C/min, Endtemperatur 250 °C (20 min)
- P2: Anfangstemperatur 60 °C (4 min), Heizrate 30 °C/min, Endtemperatur 260 °C (10 min)

Gaschromatographie

Der Gaschromatograph GC-5890 stammt von der Firma Hewlett-Packard; Kapillarsäule HP-1 (Länge 12.5 m, Durchmesser 0.2 mm, Filmdicke 0.33 μm). Trägergas ist Stickstoff; Injektor: Split 250°C; Transferlinie 280 °C. Es werden folgende Temperaturprogramme verwendet:

- P1: Anfangstemperatur 40 °C (1 min), Heizrate 10 °C/min, Endtemperatur 250 °C (10 min)
- P2: Anfangstemperatur 60 °C (0.5 min), Heizrate 50 °C/min, Endtemperatur 260 °C (10 min)

Analysenwaage

Satorius, Modell 2004 MP

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte werden mit einem Kofler-Heiztischmikroskop der Firma Reichelt, Wien, gemessen und sind in °C unkorrigiert angegeben.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Die analytische Dünnschichtchromatographie erfolgt an DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0,2 mm der Firma Merck, Darmstadt. Angegeben sind die R_F-Werte und das verwendete Laufmittel. Die Detektion der Substanzen erfolgte mit einer UV-Lampe Typ 204 AC der Firma Hanau-Quarzlampen GmbH, in der Iodkammer (300 mg Iod auf 100 ml Kieselgel) bzw. durch Aufsprühen einer Seebach-Lösung (2,5 g Molybdätophosphorsäure, 1 g Cer(IV)nitrat in 6 ml konz. H₂SO₄ und 90,5 ml H₂O) mit anschließender Entwicklung im Heißluftstrom.

Präparative Schichtchromatographie (PSC)

Die präparative Schichtchromatographie erfolgt an PSC-Glasplatten Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 2 mm mit Konzentrierungszone (4 cm) der Firma Merck, Darmstadt. Angegeben wird das verwendete Laufmittel. Die Detektion erfolgt mit einer UV-Lampe, wie unter „Dünnschichtchromatographie“ angegeben.

Säulenchromatographie

Die Flash-Chromatographie wurde nach Still¹³⁶ an Kieselgel der Firma Merck, Darmstadt (Korngröße 0,04 – 0,063 mm) durchgeführt.

Elementaranalysen

Mikroanalytisches Labor des Kekulé-Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn.

¹³⁶ W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.

3.1.2 Geräte und Chemikalien

Belichtungsapparatur

Als Reaktionsgefäße dienen Schlenkgefäße mit Kühlmantel verschiedener Größe (10 ml, 50 ml, 100 ml)

Lichtquelle

Als Lichtquelle dient eine 450 W Xenon-Lampe (Osram XBO 450 OFR), Lampengehäuse LAX 1450 der Firma Müller Elektronik Optik, Moosinning, ausgerüstet mit einem long pass Filter 5146 ($\lambda > 345$ nm) der Firma Oriel Co., Stanford, CT (USA).

Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel wurden destillativ gereinigt. Tetrahydrofuran und Diethylether wurden über Kalium getrocknet, Dichlormethan über Calciumhydrid. DMSO wurde absolut von der Firma Fluka bezogen. Für die Belichtungen wurde Dichlormethan p.a. der Firma Riedel-de-Haën verwendet.

Chemikalien

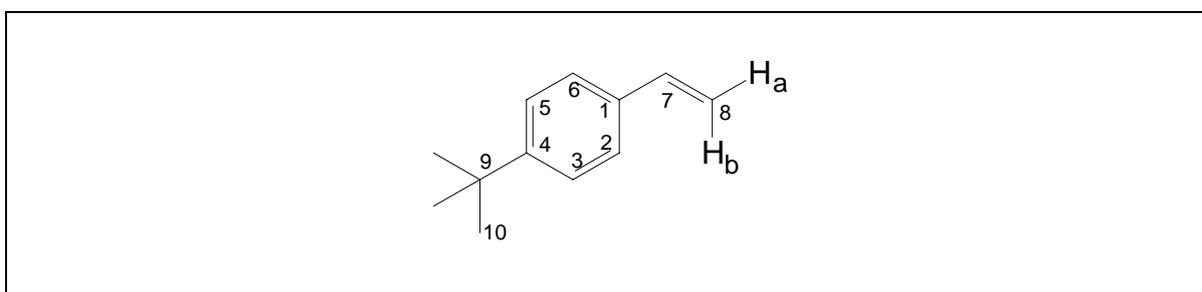
Alle käuflichen Chemikalien wurden sofern nicht anders angegeben ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

3.2 Synthese der Dienophile

3.2.1 Synthese von 4-*tert*-Butylstyrol (72)

Summenformel: $C_{12}H_{16}$

Molmasse: 160.25 g/mol



Ansatz:	4- <i>tert</i> -Butylbenzaldehyd	1.62 g	0.01 mmol	1.1 ml
	Methyltriphenylphosphinbromid	3.58 g	0.01 mmol	
	<i>n</i> -Butyllithium (1.6M in Hexan)		0.01 mmol	6.25 ml

Zu einer Suspension von 3.58 g Methyltriphenylphosphinbromid in 40 ml absolutem Tetrahydrofuran werden bei 0°C 6.25 ml *n*-Butyllithium schnell zugetropft und 20 min gerührt. Anschließend werden 1.1 ml 4-*tert*-Butylbenzaldehyd in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran zugetropft. Das Kältebad wird entfernt und das Reaktionsgemisch wird weitere 3h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 40 ml Wasser gequencht, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält ein gelbes Öl, aus dem im Kühlschrank ein weißer Feststoff (Triphenylphosphinoxid) auskristallisiert. Es wird dreimal im Ultraschallbad mit Petrolether extrahiert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan: Diethylether 40:1). Man erhält ein farbloses Öl.

Ausbeute: 813 mg 5.1 mmol 51 % der Theorie

Analytik:

R_f-Wert: 0.72 (Cyclohexan/Diethylether 40:1)

GC(P2): 2.5 min

GC-MS(P2): 160 (M⁺, 26%), 145 (M⁺- CH₃, 100%), 128 (12%), 117 (65%), 105 (C₈H₉⁺, 13%), 91 (C₇H₇⁺, 13%), 77 (C₆H₅⁺, 12%), 63 (5%), 51 (C₄H₃⁺, 10%)

MS: 160 (M⁺, 27%), 145 (M⁺- CH₃, 100%), 128 (9%), 117 (34%), 105 (C₈H₉⁺, 14%), 91 (C₇H₇⁺, 12%), 77 (C₆H₅⁺, 7%), 63 (5%), 55 (7%)

HR-MS: ber.: 160.1252 gef.: 160.1250

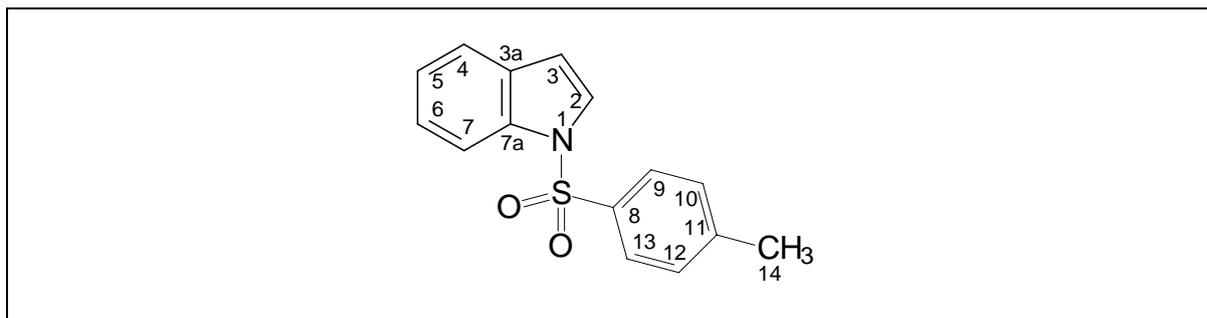
¹H-NMR: [ppm] = 1.24 (s, 9H, H-10), 5.11 (dd, 1H, 10.9 Hz, 1.0 Hz, H-8b), 5.63 (dd, 1H, 17.6 Hz, 1.0 Hz, H-8b), 6.92 (dd, 1H, 17.6 Hz, 10.9 Hz, H-7), 7.25-7.31 (m, 4H, H-2/H-3/H-5/H-6)

¹³C-NMR: [ppm] = 31.32 (C-10), 34.59 (C-9), 112.99 (C-8), 125.44, 125.96 (C-2, C-3, C-5, C-6), 134.89, 136.65 (C-7, C-1), 150.91 (C-4)

3.2.2 Darstellung von *N*-Tosylindol (**80**)¹²¹

Summenformel: $C_{15}H_{13}NSO_2$

Molmasse: 271.33 g/mol



Ansatz:	Indol	10 g	0.085 mol
	<i>n</i> -Butyllithium (1,6 M in Hexan)	56 ml	0.089 mol
	Tosylchlorid	17 g	0.089 mol
	Tetrahydrofuran	80 ml	

Zu einer Lösung von 10 g Indol in abs. THF werden unter Schutzgasatmosphäre bei -78°C 56 ml *n*-Butyllithium langsam zugeetropt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei 0°C gerührt. Es fällt ein feiner weißer Feststoff aus. Anschließend wird wieder auf -78°C gekühlt und 17 g Tosylchlorid so zugegeben, daß die Innentemperatur -60°C nicht übersteigt. Die Reaktionslösung erwärmt sich über Nacht auf Raumtemperatur und wird dann in 2%ige wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 2%iger wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und jeweils zweimal mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält ein weinrotes Öl aus dem im Kühlschrank nach 40 h ein weißer Feststoff auskristallisiert.

Ausbeute: 13.28 g 0.049 mol 58 %

Analytik:

R_f-Wert: 0.43 (Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1)

Schmelzpunkt: 85 °C

GC(P2): 5.13 min

GC-MS: 271 (M⁺, 79%), 155 (C₇H₇O₂S⁺, 71%) 116 (M⁺- C₇H₇O₂S, 52%), 91 (C₇H₇⁺, 100%), 65 (C₅H₅⁺, 30%), 51 (C₄H₃⁺, 9%)

MS: 271 (M⁺, 100%), 155 (C₇H₇O₂S⁺, 42%) 116 (M⁺- C₇H₇O₂S, 30%), 91 (C₇H₇⁺, 51%), 65 (C₅H₅⁺, 9%), 51 (C₄H₃⁺, 2%)

HR-MS: ber.: 271.0667 gef.: 271.0665

IR: 3116.0 (m), 1651.5 (w), 1595.4 (m), 1526.6 (w), 1493.3 (w), 1445.5 (s), 1400.2 (w), 1368.6 (s), 1307.1 (w), 1291.9 (w), 1260.3 (s), 1202.4 (m), 1187.5 (s), 1168.0 (s), 1127.8 (s), 1089.5 (s), 1016.0 (m), 988.8 (m), 879.5 (w), 842.3 (w), 810.5 (m), 773.4 (s), 755.7 (s), 727.8 (m), 703.9 (m), 678.1 (s), 645.3 (m)

EA: gef.: C 66.26% H 4.96% N 5.15% S 11.97%
 ber.: C 66.40% H 4.83% N 5.16% S 11.82%

¹H-NMR: [ppm] = 2.21 (s, 3H, H-14), 6.55 (dd, 1H, 3.72 Hz, 0.85 Hz, H-3), 7.09 (dd, 2H, 8.34 Hz, 0.47 Hz, H-10/H-12), 7.12 (ddd, 1H, 7.73 Hz, 7.37 Hz, 1.42 Hz, H-5), 7.21 (ddd, 1H, 8.17 Hz, 7.37 Hz, 1.20 Hz, H-6), 7.42 (ddd, 1H, 7.73 Hz, 1.20 Hz, 0.76 Hz, H-4), 7.47 (d, 1H, 3.72 Hz, H-2) 7.66 (d, 2H, 8.34 Hz, H-9/H-13), 7.92 (ddd, 1H, 8.17 Hz, 1.42 Hz, 0.76 Hz, H-7)

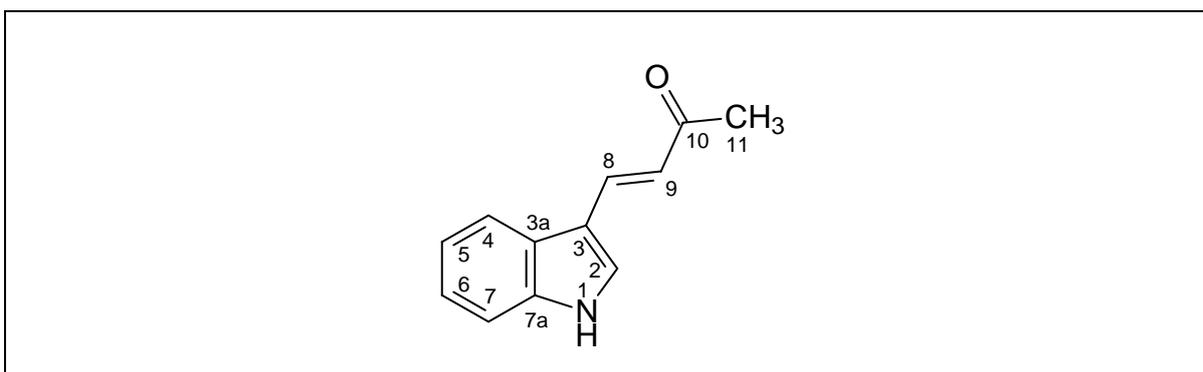
¹³C-NMR: [ppm] = 21.51 (C-14), 109.04 (C-3), 113.56 (C-7), 121.39, 123.29, 124.56, 126.36, 126.81, 129.87, 130.78, 134.89, 135.39, 144.93 (C-8)

3.3 Synthesen der 3-Vinylindole

3.3.1 Darstellung von 4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on (87)

Summenformel: $C_{12}H_{11}NO$

Molmasse: 185 g/mol



Ansatz:	Indol-3-carbaldehyd	14.5 g	0.1 mol	
	Aceton	0.3 mol	22 ml	
	Kaliumhydroxyd	11.2 g	0.2 mol	in 100 ml H ₂ O
	Methanol	100 ml		

Zu einer Suspension von 14.5 g Indol-3-carbaldehyd in 100 ml Methanol werden 22 ml Aceton gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 10 °C (Innentemperatur) gekühlt, 100 ml einer 2M-Kaliumhydroxid-Lösung werden langsam zugetropft und anschließend 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Das Reaktionsgemisch mit 400 ml Wasser hydrolysiert. Die dabei ausfallenden orange-rote Kristalle werden abfiltriert und anschließend im Filtrat der pH-Wert 8 eingestellt. Der nun ausfallende gelbe Feststoff wird abermals abfiltriert, die Phasen des Filtrats werden getrennt und die wässrige Phase wird zweimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält weiteren gelben Feststoff. Zur Aufreinigung wird zunächst aus Toluol umkristallisiert und anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (CH₂Cl₂/CH₃OH 10:1) gereinigt wird.

Ausbeute: 9.4 g 0.051 mol 51 % der Theorie

Analytik:

R_F-Wert: 0.49 (CH₂Cl₂/CH₃OH 10:1)

Schmelzpunkt: (107 °C)

GC(P2): 4.98 min

GC-MS: 185 (M⁺, 68%), 170 (M⁺-CH₃, 100%), 115 (C₈H₅N⁺, 36%),
77 (C₆H₅⁺, 16%), 70 (C₄H₈N⁺, 16%), 60 (13%), 51 (C₄H₃⁺, 11%)

MS: 186 (M⁺+1, 10%), 185 (M⁺, 74%), 171 (M⁺+1-CH₃, 12%),
170 (M⁺-CH₃, 100%), 145 (18%), 144 (C₁₀H₁₀N⁺, 23%),
115 (C₈H₅N⁺, 20%), 89 (5%), 63 (2%)

HR-MS: ber.: 185.0841 gef.: 185.0843

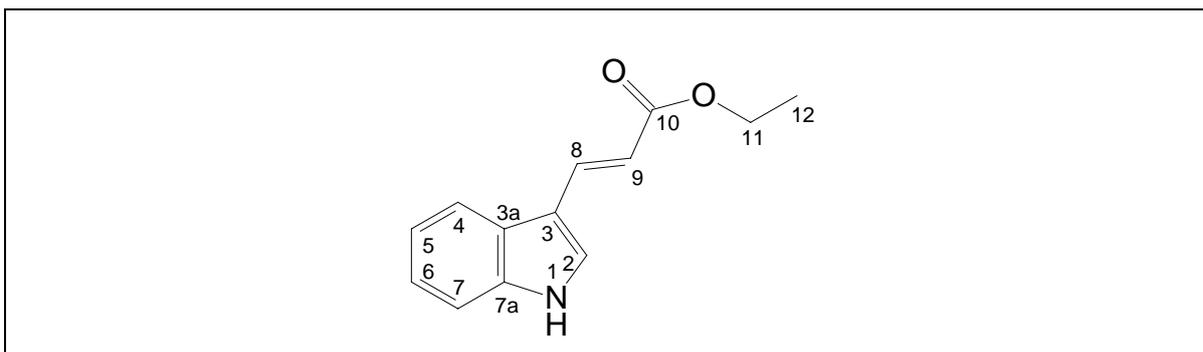
¹H-NMR: [ppm] = 2.31 (s, 3H, H11), 6.72 (d, 1H, 16.11 Hz, H-9), 7.14-7.24 (m, 2H,
H-5 und H-6), 7.34 (m, 1H, H-7), 7.42 (d, 2.83 Hz, H-2), 7.71 (d,
1H, 16.11 Hz, H-8), 7.82 (m, 1H, H-4), 9.03 (s, 1H, NH)

¹³C-NMR: [ppm] = 27.32 ((qd, ¹J_{CH} = 127.0 Hz, ³J_{CH} = 1.7 Hz, C-11), 112.04 (dd, ¹J_{CH}
= 160.8 Hz, ³J_{CH} = 7.6 Hz, C-7), 113.50 (m, C-3), 120.44 (ddm, ¹J_{CH}
= 158.3 Hz, ³J_{CH} = 7.3 Hz, C-6) 121.67 (dd, ¹J_{CH} = 159.5 Hz, ³J_{CH} =
7.7 Hz, C-4), 123.00 (dm, ¹J_{CH} = 157.0 Hz, C-2), 123.48 (ddt, ¹J_{CH} =
161.1 Hz, ³J_{CH} = 7.9 Hz, ²J_{CH} = 1.4 Hz, C-5) 125.34 (m, C-3a),
129.76 (ddd, ¹J_{CH} = 183.3 Hz, ²J_{CH} = 5.3 Hz, ³J_{CH} = 4.0 Hz, C-9)
137.35 (m, C-7a), 137.82 (dm, ¹J_{CH} = 150.6 Hz, C-8) , 199.11 (dq,
²J_{CH} = 6.2 Hz, ²J_{CH} = 3.0 Hz, C-10)

3.3.2 Synthese von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäureethylester (88)

Summenformel: $C_{13}H_{13}NO_2$

Molmasse: 215.25 g/mol



Ansatz:	Indol-3-carbaldehyd:	2.9 g	20 mmol	
	Triethylphosphonoacetat:	10.1 g	45 mmol	9.02 ml
	Natriumhydrid:	1.2 g	50mmol	

Zu einer Suspension von 1.2 g Natriumhydrid in 20 ml abs. THF werden innerhalb von 30 min bei 0 °C 9.02 ml Triethylphosphonoacetat in 50 ml abs. THF getropft. Es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung von 2.9 g Indol-3-carbaldehyd in 50 ml abs. THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 8 h unter Rückfluß erhitzt und danach mit 30 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan: Essigsäureethylester 5:1). Man erhält einen orangen Feststoff.

Ausbeute:	2.68 g	12 mmol	62 % der Theorie
-----------	--------	---------	------------------

Analytik:

R_f-Wert: 0.1 (Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1)

Schmelzpunkt: 79 °C

GC (P2): 5.17 min

GC-MS(P2): 215 (M⁺, 100%), 200 (M⁺-CH₃, 4%), 187 (M⁺-C₂H₄, 8%), 170 (M⁺-C₂H₅O, 89%), 143 (C₁₀H₉N⁺, 44%), 130 (C₉H₈N⁺, 5%), 115 (C₈H₅N⁺, 26%), 89 (7%), 71 (10%), 63 (5%)

MS: 215 (M⁺, 100%), 187 (M⁺-C₂H₄, 9%), 170 (M⁺-C₂H₅O, 98%), 143 (C₁₀H₉N⁺, 44%), 130 (C₉H₈N⁺, 4%), 115 (C₈H₅N⁺, 30%), 85 (6%), 71 (4%),

HR-MS: ber.: 215.0946 gef.: 215.0943

IR: 3282 (m), 2981 (w), 1672 (s), 1619 (s), 1574 (m), 1516 (m), 1478 (w), 1434 (s), 1396 (m), 1368 (m), 1305 (m), 1285 (s), 1244 (s), 1132 (m), 1049 (m), 978 (m), 853 (w), 831 (m), 788 (w), 748 (m), 726 (w)

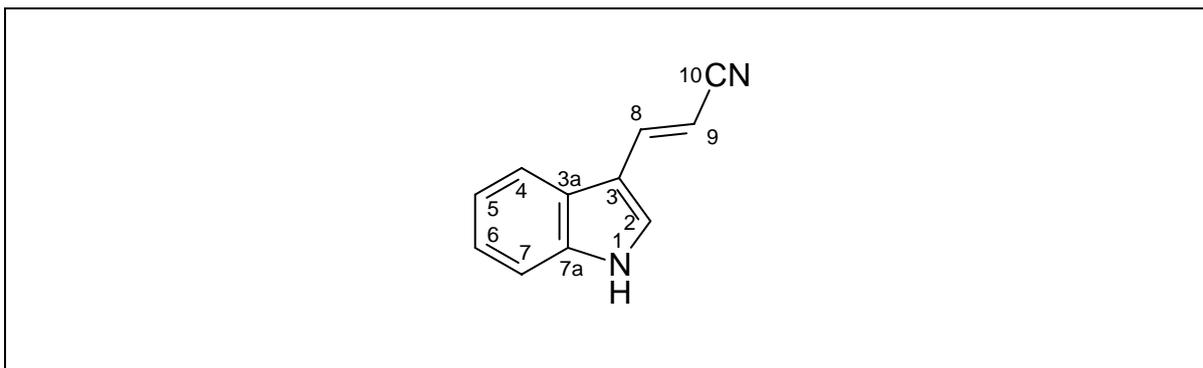
EA: gef.: C 72.06% H 6.08% N 6.41%
 ber.: C 72.54% H 6.09% N 6.51%

¹H-NMR: [ppm] = 1.26 (t, 3H, 7.18 Hz, H-12), 4.20 (q, 2H, 7.18 Hz, H-11), 6.38 (d, 1H, 16.00 Hz, H-9), 7.17 (m, 2H, H-5 und H-6), 7.31 (m, 2H, H-2 und H-7), 7.80 (m, 1H, H-4), 7.84 (d, 1H, 16.00 Hz, H-8), 9.03 (s, 1H, NH)

¹³C-NMR: [ppm] = 14.51 (q, ¹J_{CH} = 126.9 Hz, C-12), 60.35 (tq, ¹J_{CH} = 147.0 Hz, ²J_{CH} = 4.5 Hz, C-11), 112.05 (ddm, ¹J_{CH} = 161.5 Hz, ³J_{CH} = 6.7 Hz, C-7) 112.97 (dd, ¹J_{CH} = 161.6 Hz, ³J_{CH} = 3.8 Hz, C-2), 113.35 (m, C-3), 120.47 (dm, ¹J_{CH} = 164.8 Hz, C-6), 121.51 (ddd, ¹J_{CH} = 159.6 Hz, ³J_{CH} = 7.3 Hz, ²J_{CH} = 1.1 Hz, C-4), 123.31 (ddm, ¹J_{CH} = 160.7 Hz, ³J_{CH} = 8.1 Hz, C-5) 125.31 (m, C-3a), 129.48 (ddd, ¹J_{CH} = 183.2, ²J_{CH} = 5.5 Hz, ⁴J_{CH} = 3.8 Hz, C-9), 137.29 (m, C-7a), 138.76 (dd, ¹J_{CH} = 153.0 Hz, ²J_{CH} = 2.4 Hz, C-8), 168.84 (m, C-10)

3.3.3 Darstellung von 3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril (89)Summenformel: $C_{11}H_8N_2$

Molmasse: 168 g/mol



Ansatz:	Indol-3-carbaldehyd	2.97 g	
	Diethylphosphonoacetonitril	6 g	5.3 ml
	Natriumhydrid	0.81 g	
	Tetrahydrofuran	120 ml	

Zu einer Suspension von 0.81 g Natriumhydrid in 30 ml abs. Tetrahydrofuran tropft man 5.3 ml Diethylphosphonoacetonitril so zu, daß die Innentemperatur zwischen 0 °C und 5 °C bleibt. Es werden weitere 40 ml Tetrahydrofuran zugegeben, um zu verhindern, dass das Reaktionsgemisch fest wird. Eine Lösung von 2.97 g Indol-3-carbaldehyd in 50 ml Tetrahydrofuran wird langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei 0 °C über Nacht gerührt und anschließend mit Eis hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält einen hellgelben Feststoff.

Ausbeute: 2.33 g 68 % der Theorie Lit.: 73 %

Analytik:

R_f-Wert: 0.38 (PE:EE 3:2)

Schmelzpunkt: 148 °C Lit.: 147 –148 °C

GC(P2): 5,57 min

GC/MS(P2): 168 (M⁺, 100%), 140 (M⁺-H₂CN, 31%), 114 (11%),
84 (C₅H₁₀N⁺, 5%), 70 (C₄H₈N⁺, 6%), 63 (7%), 50 (4%)

MS: 169 (M⁺+1, 13%), 168 (M⁺, 100%), 141 (M⁺+1-H₂CN, 18%),
140 (M⁺-H₂CN, 33%), 114 (14%), 84 (C₅H₁₀N⁺, 3%),
70 (C₄H₈N⁺, 4%), 63 (7%)

HR-MS: ber.: 168.06875 gef.: 168.0688

IR: 3300.9 (s), 2210.3 (s), 1609.7 (s), 1575.2 (m), 1515.7 (m), 1492.7
(w), 1461.8 (w), 1429.2 (s), 1299.0 (w), 1246.0 (s), 1112.3 (m),
1015.2 (w), 957.6 (m), 782.2 (m), 733.5 (m), 678.2 (w)

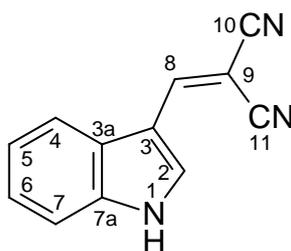
EA: gef.: C 63.44% H 4.41% N 14.90%
ber.: C 63.83% H 4.28% N 14.89%

¹H-NMR: [ppm] = 6.03 (d, 1H, 16.7 Hz, H-9); 7.12 - 7.24 (m, 2H, H-5 und H-6); 7.48
(d, 1H, 7.7 Hz, H-4); 7.73 (d, 1H, 16.7 Hz, H-8); 7.86 (s, 1H, H-2);
7.90 (d, 1H, 7.6 Hz, H-7); 11.82 (s, 1H, NH)

¹³C-NMR: [ppm] = 88.91 (dd, ¹J_{CH} = 173 Hz, ²J_{CH} = 3.0 Hz, C-9), 112.42 (m, C-3),
112.83 (dd, ¹J_{CH} = 160 Hz, ³J_{CH} = 7.6 Hz, C-7), 120.30 (dd, ¹J_{CH} =
160 Hz, ³J_{CH} = 8.1 Hz, C-6), 120.97 (dd, ³J_{CH} = 8.8 Hz, ²J_{CH} = 2.6
Hz, C-10), 121.49 (ddd, ¹J_{CH} = 159 Hz, ³J_{CH} = 7.3 Hz, ²J_{CH} = 0.9 Hz,
C-4), 123.13 (ddd, ¹J_{CH} = 159 Hz, ³J_{CH} = 7.4 Hz, ²J_{CH} = 1.0 Hz, C-
5), 124.96 (m, C-3a), 131.75 (dd, ¹J_{CH} = 185 Hz, ³J_{CH} = 4.6 Hz, C-
2), 137.67 (m, C-7a) 144.75 (d, ¹J_{CH} = 153 Hz, C-8)

3.3.4 Darstellung von 2-Cyano-3-(indol-3-yl)-acrylsäurenitril (90)Summenformel: $C_{12}H_7N_3$

Molmasse: 193 g/mol



Ansatz:	Indol-3-carbaldehyd	7.25 g	0.05 mol
	Malodinitril	5.65 g	0.05 mol
	Piperidin	0.5 ml	
	Ethanol	87.5 ml	

Zu einer Lösung von 7.25 g Indol-3-carbaldehyd in 40 ml Ethanol gibt man 5.65 g Malodinitril und 0.5 ml Piperidin. Das Reaktionsgemisch wird für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert wird.

Ausbeute: 7.26 g 38 mmol 75 % der Theorie

Analytik:

R_f-Wert: 0.11 (CH:EE 5:1)

Schmelzpunkt: 226 °C

GC(P2): 5,57 min

GC/MS: 193 (100%, M⁺), 166 (17%, M⁺-HCN), 139 (9%, 166-HCN), 115 (3,2%, 139-CH₂), 101, 96, 83 (3,2%)

HR-MS: ber.: 193.0640 gef.: 193.0646

IR: 3275.3 (s), 2217.7 (s), 1589.8 (m), 1568.6 (s), 1507.9 (s), 1494.0 (s), 1459.3 (m), 1437.8 (m), 1341.8 (s), 1253.1 (w), 1234.9 (s), 1148.0 (m), 797.8 (w), 741.8 (m), 615.5 (m)

EA: ber.: C 74.60% H 3.65% N 21.75%
gef.: C 74.40% H 3.51% N 21.71%

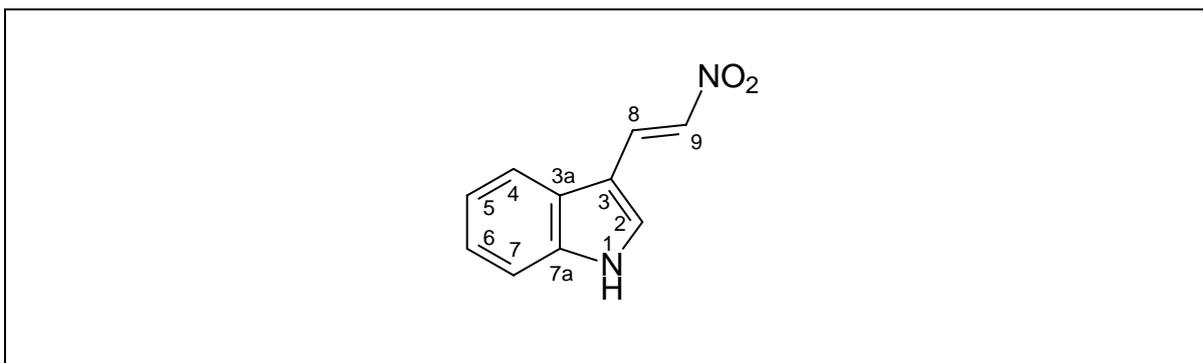
¹H-NMR: [ppm] = 7.23-7.34 (m, 2H, H-6, H-5); 7.57 (dm, 1H, 6.97 Hz, H-7); 8.02 (dm, 1H, 6.78 Hz, H-4); 8.50 (s, 1H, H-2 oder H-8); 8.67 (s, 1H, H-2 oder H-8); 12.62 (s, 1H, NH)

¹³C-NMR: [ppm] = 69.70 (s, C-9); 111.39 (dm, ³J_{CH} = 8.2 Hz, C-3); 113.45 (d, ¹J_{CH} = 161 Hz, C-7); 116,29 (d, ³J_{CH} = 7.8 Hz, C-10); 116.35 (d, ³J_{CH} = 13.4 Hz, C-11); 119.46 (dd, ¹J_{CH} = 162 Hz, 8.5 Hz, C-6); 122.97 (ddd, ¹J_{CH} = 160 Hz, ³J_{CH} = 7.5 Hz, ²J_{CH} = 1.3 Hz, C-4); 124.36 (ddd, ¹J_{CH} = 160 Hz, ³J_{CH} = 7.8 Hz, ²J_{CH} = 1.6 Hz, C-5); 127.12 (m, C-3a); 133.69 (dd, ¹J_{CH} = 187 Hz, ³J_{CH} = 7.8 Hz, C-2); 136.60 (m, C-7a); 152.93 (d, ¹J_{CH} = 160 Hz, C-8)

3.3.5 Darstellung von 3-(2-Nitroethenyl)-indol (91)

Summenformel: $C_{10}H_8N_2O_2$

Molmasse: 188.18 g/mol



Ansatz:	Indol-3-carbaldehyd	4.7 g	32.4 mmol
	Ammoniumacetat	1 g	13 mmol
	Nitromethan	20 ml	

4.7 g Indol-3-carbaldehyd und 1 g Natriumacetat werden in 20 ml Nitromethan suspendiert und 45 min unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen fällt ein oranger Feststoff aus, der aus Ethanol umkristallisiert und anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester 2:1) gereinigt wird.

Ausbeute:	4.58 g	0,024 mol	75 %	Lit.: 70,3 %
-----------	--------	-----------	------	--------------

Analytik:

R _f -Wert:	0.21 (CH:EE 2:1)
-----------------------	------------------

Schmelzpunkt:	168 °C	Lit.: 169 °C
---------------	--------	--------------

MS:	189 (M ⁺ +1, 10%), 188 (M ⁺ , 100%), 145 (C ₁₀ H ₁₁ N ⁺ , 14%), 141 (M ⁺ -NO ₂ , 53%), 115 (C ₈ H ₅ N ⁺ , 40%), 89 (8%), 77 (C ₆ H ₅ ⁺ , 3%), 3 (5%), 51(C ₄ H ₃ ⁺ , 2%)
-----	--

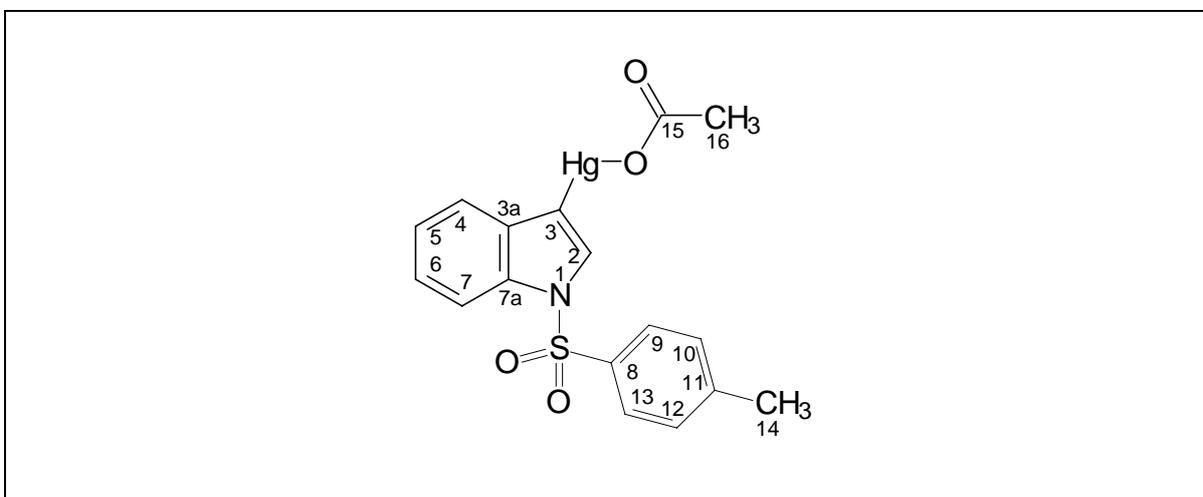
HR-MS:	ber.: 188.058577	gef.: 188.0585
EA:	gef.: C 63.59% H 4.47% N 14.93%	
	ber.: C 63.83% H 4.28% N 14.89%	
IR:	3406.7 (s), 3106.0 (m), 1616.1 (s), 1576.8 (m), 1518.2 (w), 1474.1 (s), 1425.3 (m), 1308.3 (s), 1252.0 (m), 1235.1 (s), 1193.6 (m), 1129.8 (m), 1104.3 (s) 970.8 (s) 799.0 (s), 764.1 (w), 750.2 (s), 642.0(w)	
$^1\text{H-NMR}$: [ppm] =	7.22 (ddd, 1H, 7.55 Hz, 7.22 Hz, 1.29 Hz, H-5), 7.27 (ddd, 1H, 7.82 Hz, 7.22 Hz, 1.12 Hz, H-6), 7.52 (ddd, 1H, 7.82 Hz, 1.29 Hz, 0.92 Hz, H-7); 7.93 (ddd, 1H, 7.55 Hz, 1.12 Hz, 0.92 Hz, H-4), 7.99 (d, 1H, 13.39 Hz, H-9), 8.23 (s, 1H, H-2), 8.40 (d, 1H, 13.39 Hz, H-8), 12.22 (s, 1H, NH)	
$^{13}\text{C-NMR}$: [ppm] =	108.65, 113.23, 120.89, 122.32, 123.76, 125.06, 131.55, 135.10, 136.69, 138.12	

3.3.6 Versuchte Synthese von 2-(*N*-Tosylindol-3-yl)-maleinsäureanhydrid (92) bzw. 2-(*N*-TCBoc-indol-3-yl)-maleinsäureanhydrid (120)

3.3.6.1 Darstellung von 3-Acetoxymercurio-*N*-toluolsulfonylindol (113)

Summenformel: $C_{13}H_{13}NO_2$

Molmasse: 375.77g/mol



Ansatz:	<i>N</i> -Toluolsulfonylindol	4.49 g	16.6 mmol
	Quecksilber(II)acetat	5.45 g	16.6 mmol
	Essigsäure	150 ml	

Die Lösung von 5.45 g Quecksilber(II)acetat in 150 ml Essigsäure wird eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann abfiltriert. Zu dem Filtrat werden 4.49 g *N*-Toluolsulfonylindol gegeben und weitere vier Stunden gerührt. Es fällt ein feinpulvriger weißer Feststoff aus. Er wird abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck und bei nicht mehr als 40 °C eingengt. Unter Kühlung fällt weiteres Produkt aus. Der Feststoff wird aus Essigsäure umkristallisiert, wobei die Temperatur unter 40 °C gehalten wird.

Ausbeute: 8.20 g 15,4 mmol 93 % der Theorie Lit.: 91 %

Analytik:

R_f-Wert: 0.2 (Cyclohexan/Essigester 5:1)

Schmelzpunkt: 187 °C

HR-MS: ber.: 527.0428 gef.: 527.0380

EA: gef.: C 38.57% H 2.86% N 4.24% S 5.80%
ber.: C 38.53% H 2.85% N 4.64% S 6.05%

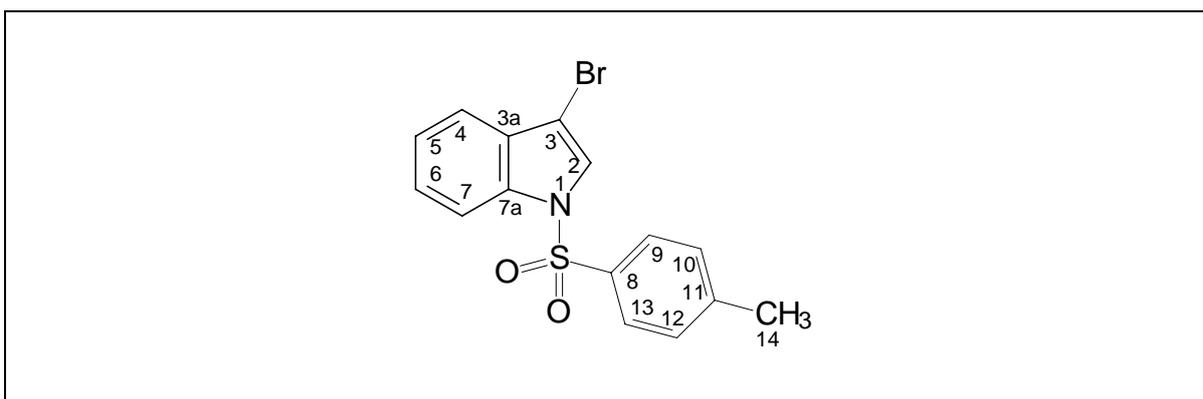
IR: 1641.0 (m), 1596.3 (m), 1510.1 (w), 1444.1 (m), 1369.5 (s), 1281.4 (s), 1187.1 (m), 1172.5 (s), 1123.7 (s), 1090.2 (s), 1028.0 (m), 924.7 (m), 804.7 (m), 759.3 (m), 694.0 (s), 659.0 (m)

¹H-NMR: [ppm] = 1.04 (s, 3H, H-16), 2.26 (s, 3H, H-14), 7.12-7.20 (m, 3H, H-10/H-12, H-5), 7.26 (dd, 1H, 7.6 Hz, H-6), 7.40 (s, 1H, H-2), 7.43 (d, 1H, 7.6 Hz, H-7), 7.69 (d, 2H, 8.4 Hz, H-9, H-13), 7.93 (d, 1H, 8.4 Hz, H-4)

¹³C-NMR: [ppm] = 21.61, 22.78 (C-14, C-16), 113.70, 122.52, 123.65, 125.20, 126.90, 130.01, 131.26, 134.51, 135.09, 145.26 (C-8), 177.48 (C-15)

3.3.6.2 Synthese von 3-Brom-*N*-Toluolsulfonylindol (114)¹²⁹Summenformel: $C_{15}H_{12}NSO_2Br$

Molmasse: 350.23 g/mol



Ansatz:	<i>N</i> -Toluolsulfonylindol	5.62 g	20 mmol	
	Brom	3.4 g	21 mmol	1.1 ml
	Tetrachlorkohlenstoff	57 ml		

Zu einer Lösung von 5.62 g *N*-Toluensulfonylindol in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff wird unter Schutzgasatmosphäre innerhalb von 15 Minuten eine Lösung von 3.4 g Brom in 17 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 h gerührt und anschließend in gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird mit je 30 ml 10%er Natriumthiosulfat-Lösung, Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit einem Gemisch aus Natriumsulfat und Aktivkohle getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält einen weißen Feststoff.

Ausbeute:	6.79 g	19 mmol	97% der Theorie
-----------	--------	---------	-----------------

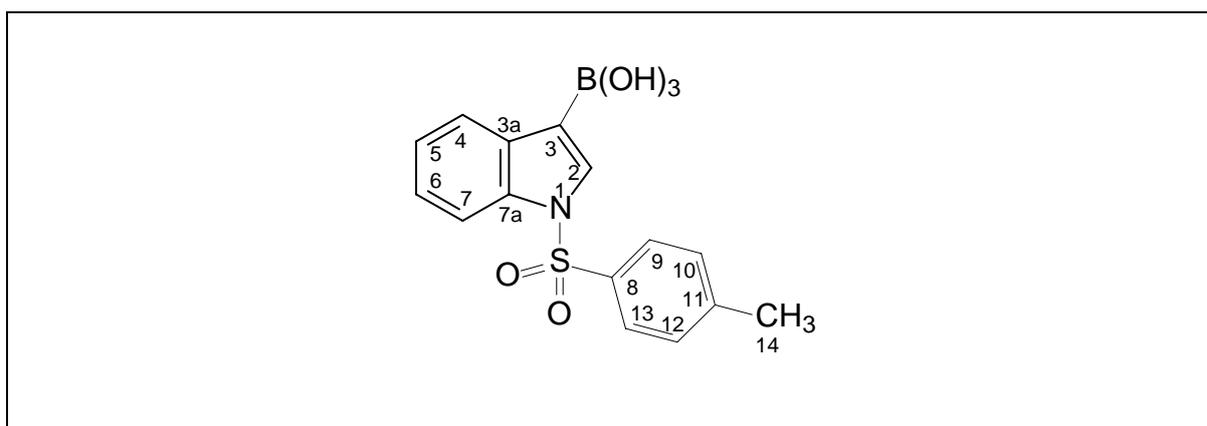
Analytik:

Schmelzpunkt:	117 °C
GC(P2):	5.84 min
GC-MS(P2):	349 (M ⁺ , 69%), 194 (M ⁺ -C ₇ H ₇ O ₂ S, 56%), 155 (C ₇ H ₇ O ₂ S ⁺ , 84%), 139 (C ₇ H ₇ OS ⁺ , 14%), 115 (C ₈ H ₅ N ⁺ , 32%), 91 (C ₇ H ₇ ⁺ , 100%), 65 (C ₅ H ₅ ⁺ , 34%), 51 (C ₄ H ₃ ⁺ , 8%)
MS:	351 (M ⁺ (Br=81), 100%), 349 (M ⁺ (Br=79), 99%), 196 (M ⁺ (Br=81)-C ₇ H ₇ O ₂ S, 68%), 194 (M ⁺ (Br=79)-C ₇ H ₇ O ₂ S, 70%), 155 (C ₇ H ₇ O ₂ S ⁺ , 84%), 139 (C ₇ H ₇ OS ⁺ , 10%), 115 (C ₈ H ₅ N ⁺ , 23%), 91 (C ₇ H ₇ ⁺ , 66%), 65 (C ₅ H ₅ ⁺ , 9%)
HR-MS:	ber.: 348.9772 gef.: 348.9771
IR:	3129.5 (m), 1919.0 (w), 1593.8 (m), 1490.8 (w), 1441.1 (m), 1375.6 (s), 1263.8 (m), 1173.4 (s), 1123.5 (s), 1086.7 (s), 1028.7 (s), 928.5 (m), 813.8 (m), 754.0 (s), 704.8 (s), 658.4 (s)
¹ H-NMR: [ppm] =	2.24 (s, 3H, H-14), 7.12 (dd, 2H, 8.5 Hz, 0.6 Hz, H-10/H-12), 7.21 (ddd, 1H, 7.8 Hz, 7.3 Hz, 1.0 Hz, H-6), 7.28 (ddd, 1H, 8.3 Hz, 7.3 Hz, 1.3 Hz, H-5), 7.40 (ddd, 1H, 7.8 Hz, 1.3 Hz, 0.7 Hz, H-7), 7.68 (d, 2H, 8.5 Hz, H-9, H-13), 7.91 (ddd, 1H, 8.3 Hz, 1.0 Hz, 0.9 Hz, H-4)
¹³ C-NMR: [ppm] =	21.58 (C-14), 99.61 (C-3), 113.63 (C-7), 120.07, 123.90, 124.82, 125.75, 126.93, 129.79, 130.03, 134.32, 134.93, 145.37 (C-8)

3.3.6.3 Versuchte Synthese von *N*-Tosyl-3-indolylboronsäure¹²⁹ aus 3-Acetoxymercurio-*N*-tosylindol

Summenformel: $C_{15}H_{14}BNO_4S$

Molmasse: 315.15 g/mol



Ansatz:	3-Acetoxymercurio- <i>N</i> -tosylindol	295 mg	0,5 mmol	
	Boran-Lösung (1M in THF)		5 mmol	5 ml
	Tetrahydrofuran	14 ml		

Zu einer Suspension von 295 mg 3-Acetoxymercurio-*N*-Toluolsulfonylindol in 14 ml abs. Tetrahydrofuran werden unter Schutzgasatmosphäre 5 ml Boranlösung (1M in THF) zugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 2.8 ml Wasser erhält man eine klare Lösung und elementares Quecksilber. Dieses wird abfiltriert und das Filtrat bei 40°C unter vermindertem Druck eingeeengt. Der weiße Rückstand wird mit 30 ml THF/ Ethylacetat (1/9) aufgenommen und das unlösliche Material abfiltriert. Das Filtrat wird zweimal mit je 10 ml Wasser extrahiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält ein braunes Öl, das kein Produkt enthält.

3.3.6.4 Versuchte Synthese von *N*-Tosyl-3-indolylboronsäure¹²⁹ aus 3-Brom-*N*-Tosylindol

Variante 1

Ansatz:	3-Brom- <i>N</i> -Toluolsulfonylindol	4 g	11,5 mmol
	<i>tert</i> -Butyllithium (1,5M in Pentan)	25 mmol	17 ml
	Trimethylborat	5 mmol	1.7 ml
	Tetrahydrofuran	100 ml	

Zu einer Lösung von 4 g 3-Brom-*N*-Toluensulfonylindol in abs. THF werden unter Schutzgasatmosphäre bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Trockeneis/Diethylether/ $\text{N}_2(1)$ - Kältebad) 17 ml *tert*-Butyllithium-Lösung (1,5M in Pentan) so zugetropft, dass die Innentemperatur $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht übersteigt. Das Reaktionsgemisch wird 10 min gerührt, anschließend werden 1.7 ml Trimethylborat schnell zugegeben. Über Nacht wird auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird mit 25 ml 3M HCl versetzt und zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 50 ml Wasser und mit 50 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über einem Gemisch aus Magnesiumsulfat und Aktivkohle getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält ein braunes Öl. Beim Aufnehmen in Petrolether (40/60)/Dichlormethan 1:1 fällt ein weißes Pulver aus. Das Filtrat wird eingeeengt und das als Rückstand erhaltene braune Öl wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan:Ethylacetat 20:1) gereinigt. Bei der isolierten Verbindung handelt es sich um *N*-Toluolsulfonylindol.

Variante 2

Ansatz:	3-Brom- <i>N</i> -Toluolsulfonylindol	700 mg	2 mmol
	<i>tert</i> -Butyllithium (1,5M in Pentan)		25 mmol 1.5 ml
	Trimethylborat	935 mg	9 mmol 1.1 ml
	Tetrahydrofuran	15 ml	

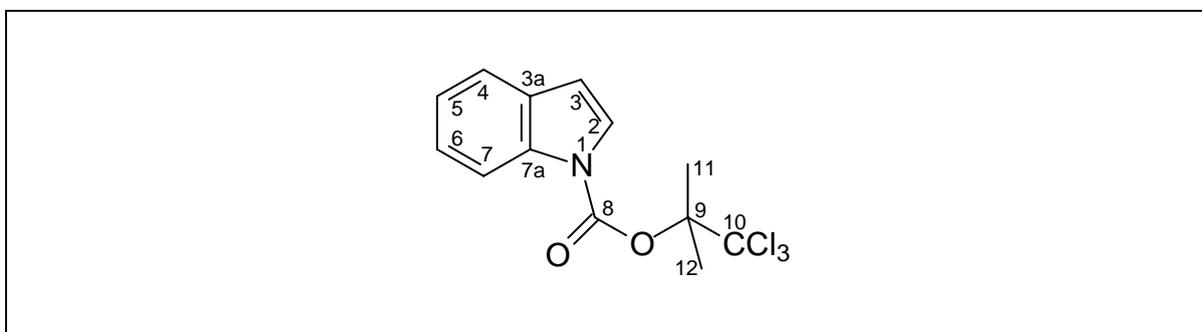
Zu einer Lösung von 700 mg 3-Brom-*N*-Toluensulfonylindol in abs. Tetrahydrofuran werden unter Argonatmosphäre bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.5 ml *tert*-Butyllithium (1,5M in Pentan) zugetropft. Die Lösung färbt sich zunächst tiefgelb und später braun. Es wird 40 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend 1.1 ml Trimethylborat tropfenweise zugegeben. Nach weiteren 2 h Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden je 2 ml Methanol und Wasser zugesetzt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch

dreimal mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wurde ein weißer Feststoff isoliert, bei dem es sich nicht um *N*-Tosyl-3-indolylboronsäure handelt.

3.3.6.5 Darstellung von *N*-TcBoc-Indol

Molmasse: $C_{13}H_{12}Cl_3NO_2$

Summenformel: 320.60 g/mol



Ansatz:	Indol	1.7 g	15 mmol	
	Chlorameisensäure-2,2,2-			
	trichlor- <i>tert</i> -butylester:	3.6 g	15 mmol	
	Triethylamin:		20 mmol	2.7 ml

1.7 g Indol, 3.6 g Chlorameisensäure-2,2,2-trichlor-*tert*-butylester (TCBocCl) und 2.7 ml Triethylamin werden in 40 ml Dichlormethan 2h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in 200 ml einer Ammoniumchlorid-Lösung gegossen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält ein rotes Öl, das säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan) gereinigt wird. Als Produkt ist ein weißer kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 1.32 g 4.14 mmol 28 %

Analytik:

R_f-Wert: 0.73 (Cyclohexan/Essigsäureethylester 10:1)

GC(P2): 5.15 min

GC-MS(P2): 321 (M⁺+1, 24%), 319 (23%), 198 (18%), 161 (C₄H₆Cl₃⁺, 100%),
144 (C₉H₆NO⁺, 32%), 117 (C₈H₆N⁺, 84%), 89 (45%), 63 (18%)

HR-MS: ber.: 318.9934 gef.: 318.9928

EA: ber.: C 48.70% H 3.77% N 4.37%
gef.: C 48.71% H 3.73% N 4.29%

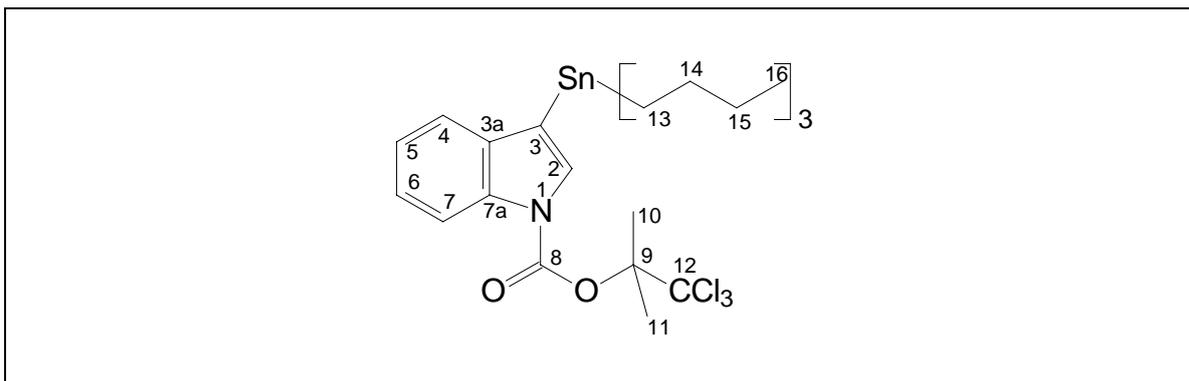
IR: 3158 (w), 3002 (w), 1744 (s), 1597 (w), 1533 (m), 1455 (s), 1380
(s), 1349 (s), 1250 (s), 1208 (m), 1176 (m), 1155 (s), 1120 (s),
1083 (m), 1030 (s), 902 (w), 881 (w), 801 (s), 749 (s), 720 (m), 643
(w)

¹H-NMR: [ppm] = 2.03 (s, 6H, H-11/H-12), 6.52 (d, 1H, 3.73 Hz, H-3), 7.18 (ddd, 1H,
7.80 Hz, 7.24 Hz, 0.90 Hz, H-5), 7.26 (ddd, 1H, 8.19 Hz, 7.24 Hz,
0.98 Hz, H-6), 7.49 (d, 1H, 7.71 Hz, H-7), 7.53 (d, 1H, 3.73 Hz, H-
2), 8.18 (d, 1H, 8.19 Hz, H-4)

¹³C-NMR: [ppm] = 21.62 (C-11/C-12), 105.77 (C-10), 108.45 (C-3), 115.16 (C-7),
121.03 (C-6), 123.26 (C-4), 124.65 (C-5), 125.76 (C-2), 130.53 (C-
3a)

3.3.6.6 Synthese von *N*-TCBoc-3-tributylstannylindol (119)Summenformel: $C_{18}H_{23}Cl_3NO_2Sn$

Molmassen: 510.43 g/mol



Ansatz:	Indol	908 mg	4 mmol
	Iod	1.03 g	4.05 mmol
	Kaliumhydroxid	540 mg	10 mmol
	Chlorameisensäure- 2,2,2-trichlor- <i>tert</i> -butylester	960 mg	4 mmol
	Triethylamin	0.7 ml	
	Hexabutyldistannan	2.6 ml	5.2 mmol
	Palladium(II)acetat	28 mg	0.13 mmol
	Triphenylphosphin	66 mg	0.25 mmol

Zu einer Lösung von 908 mg Indol und 540 mg Kaliumhydroxid in 20 ml DMF wird zügig eine Lösung von 1.03 g Iod in 20 ml DMF zugetropft. Danach wird das Reaktionsgemisch in 200 ml Eiswasser gegossen, das Ammoniak (0.5%) und Kaliumdisulfit (0.1%) enthält. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und in 10 ml Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 960 mg Chlorameisensäure-2,2,2-trichlor-*tert*-butylester und 0.7 ml Triethylamin wird das Reaktionsgemisch 2h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird in 5 ml DMF aufgenommen und nach der Zugabe von 2.6 ml Hexabutyldistannan, 28 mg Palladium(II)acetat und 66 mg Triphenylphosphin 4 h bei 75 °C unter Argonathmosphäre gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter Natriumchloridlösung versetzt und dreimal mit

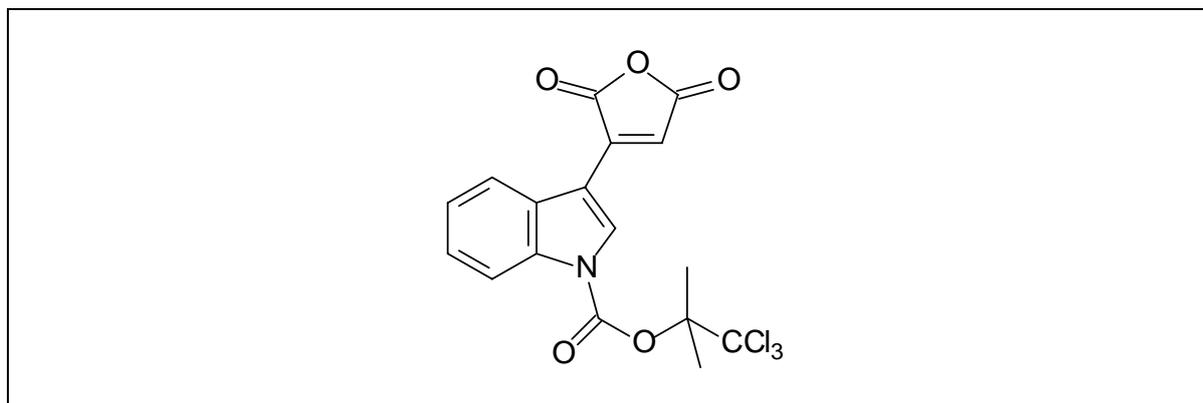
Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (n-Pentan/Dichlormethan 20:1, 2% Triethylamin).

Ausbeute: 2.29 g 0.38 mmol 94 % der Theorie

3.3.6.7 Versuchte Synthese bzw. 2-(3-(*N*-TCBoc)-indolyl)-maleinsäureanhydrid (*Stille*-Kupplung)

Summenformel: $C_{17}H_{12}Cl_3NO_5$

Molekülmasse: 416.64 g/mol



Ansatz:	2-Brommaleinsäureanhydrid	30 mg	0.17 mmol
	Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium	4 mg	0.004 mmol
	<i>N</i> -TCBoc-3-tributylstanny lindol	125 mg	0.21 mmol
	Lithiumchlorid	22 mg	0.5 mmol
	Kupfer(I)iodid	16 mg	0.08 mmol
	Tetrahydrofuran		

Es werden 30 mg 2-Brommaleinsäureanhydrid in 4 ml abs. Tetrahydrofuran vorgelegt und 22 mg Lithiumchlorid, 16 mg Kupfer(I)iodid, 4 mg Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium und 125 mg *N*-TCBoc-3-tributylstanny lindol dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter Rückfluss erhitzt. Eine DC-Reaktionskontrolle zeigte keine Umsetzung.

3.4 Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen von 3-Vinyllindolen

3.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

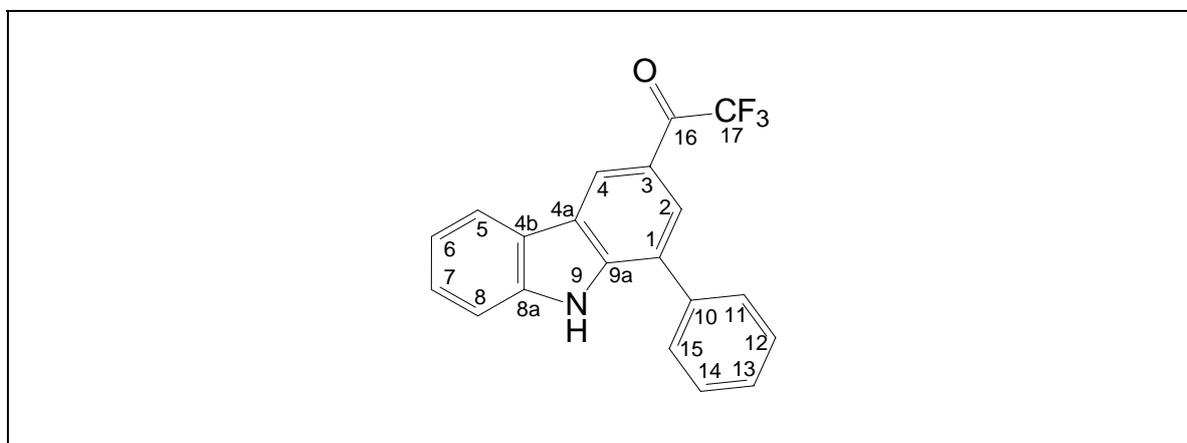
In einem speziell angefertigten Schlenkgefäß mit Kühlmantel werden unter Argon-athmosphäre das Dien, das Dienophil und das Piryliumsalz in Dichlormethan gelöst. Das Reaktionsgemisch wird im Ultraschallbad unter vermindertem Druck entgast und anschließend durch 15 minütiges Durchleiten eines Argonstromes von restlichem Sauerstoff befreit. Danach wird die Lösung unter Rühren mit einer 450 W Xenonlampe unter Verwendung eines long pass cut-off-Filters ($\lambda > 345$ nm) für die jeweils angegebene Zeit belichtet. Während der Belichtung wird die Temperatur mit Hilfe eines Kryostaten auf 20 °C gehalten. Nach der Beendigung der Reaktion wird das Piryliumsalz mit einer kurzen Filtriersäule abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird entweder durch Säulenchromatographie oder durch präparative Schichtchromatographie gereinigt.

3.4.2 Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen von 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on (50)

3.4.2.1 Synthese von 1-Phenyl-3-(trifluoracetyl)-carbazol (53)

Summenformel: $C_{20}H_{12}F_3NO$

Molmasse: 339.31 g/mol



Ansatz:	1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-			
	but-3-en-2-on	12 mg	0.05 mmol	
	Styrol	10 mg	0.05 mmol	11 μ l
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	2.5 mg	0.005 mmol	
	Dichlormethan	5 ml		

Die Belichtungsreaktion wird nach der allgemeinen Vorschrift (siehe oben) durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 4 Tage. Die Aufreinigung erfolgt mittels präparativer Schichtchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1). Man erhält einen orangen Feststoff.

Ausbeute: 9.8 mg 58 % Lit.: 63 % (längere Belichtungsdauer)

Analytik:

R_f-Wert: 0.42

Schmelzpunkt: 109 °C Lit.: 107 °C

GC (P1): 22.17 min

GC-MS (P1): 339 (M⁺, 67%), 270 (M⁺- CF₃, 100%), 241 (M⁺- HCOCF₃, 61%), 135 (16%), 120 (36%), 106 (10%)

HR-MS: ber.: 339.087 gef.: 339.087

¹H-NMR: [ppm] = 7.36 (ddd, 1H, 7.9 Hz, 6.7 Hz, 1.3 Hz, H-6), 7.46 (ddd, 1H, 8.1 Hz, 1.3 Hz, 0.9 Hz, H-8), 7.48 - 7.53 (m, 2H, H-7 und H-13), 7.59 (m, 2H, H-12 und H-14), 7.67 (dd, 2H, 8.3 Hz, 1.3 Hz, H-11 und H-15), 8.16 (dq, 1H, 1.8 Hz, 0.9 Hz, H-2), 8.19 (ddd, 1H, 7.9 Hz, 1.8 Hz, 0.9 Hz, H-5), 8.61 (s, 1H, NH), 8.81 (m, 1H, H-4)

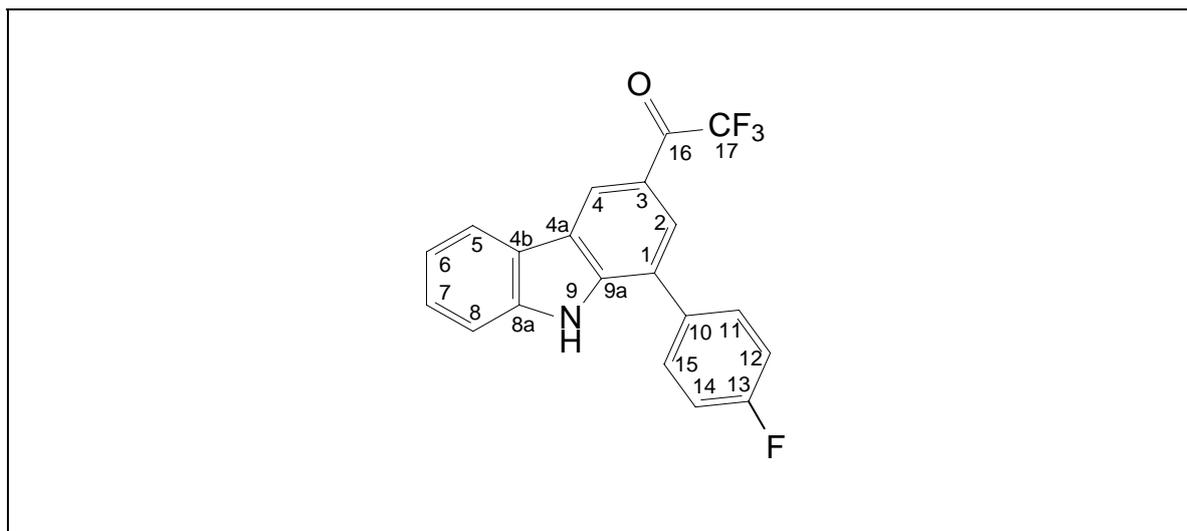
¹³C-NMR: [ppm] = 111.36 (C-8) 115.87 (q, ¹J_{CF} = 291.6 Hz, C-17), 120.96, 121.29 (C-5 und C-6), 122.31 (C-1) , 123.12 (q, ⁴J_{CF} = 2.5 Hz, C-4) 123.54, 125.69 (C-4a oder C-4b), 127.41 (C-7), 127.51 (q, ⁴J_{CF} = 1.9 Hz, C-2), 128.36 , 128.52 (C-11, C-12, C-13, C-14 und C-15), 128.85 (C-3), 129.62 (C-11, C-12, C-13, C-14 und C-15), 137.26 (C-10), 139.98 , 141.65 (C-8a und C-9a), 180.13 (q, ⁴J_{CF} = 34.2 Hz, C-16)

Zur Zuordnung der Signale wurden sowohl ein breitbandenkoppeltes als auch ein gekoppeltes ¹³C-Spektrum ausgewertet.

3.4.2.2 Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)-3-trifluoracetylcarbazol (67)

Summenformel: $C_{20}H_{11}F_4NO$

Molmasse: 57.30 g/mol



Ansatz:	1,1,1- Trifluor-4-(indol-3-yl)- but-3-en-2-on	12 mg	0.05 mmol	
	4-Fluorstyrol	6.1 mg	0.05 mmol	7 μ l
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	2.5 mg	0.005 mmol	
	Dichlormethan	5 ml		

Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 4 Tage. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1). Man erhält einen orangen Feststoff.

Ausbeute: 8.4 mg 47 %

Analytik:

R_f-Wert: 0.36 (Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1)

Schmelzpunkt: 169 °C

GC(P1): 22.05 min

GC-MS(P1): 357 (M⁺, 78%), 288 (M⁺-CF₃, 100%), 259 (M⁺-COCF₃, 69%), 144 (C₁₀H₁₀N⁺, 10%), 129 (C₉H₈N⁺, 18%), 115 (C₈H₅N⁺, 10%), 69 (CF₃⁺, 2%)

MS: 357 (M⁺, 59%), 288 (M⁺-CF₃, 100%), 259 (M⁺-COCF₃, 63%), 144 (C₁₀H₁₀N⁺, 12%), 129 (C₉H₈N⁺, 14%)

HR-MS: ber.: 357.0777 gef.: 357.0781

¹H-NMR: [ppm] = 7.30 (ddd, 1H, 7.8 Hz, 7.1 Hz, 0.8 Hz, H-6), 7.44 (pseudo-t, 2H, ³J_{CH} = ³J_{HF} = 8.8 Hz, H-12 und H-14), 7.51 (ddd, 1H, 8.1 Hz, 7.1 Hz, 1.1 Hz, H-7), 7.61 (d, 1H, 8.1 Hz, H-8), 7.76 (dd, 2H, 8.8 Hz, ⁴J_{HF} = 5.4 Hz, H-11, H-15), 7.95 (m, 1H, H-2), 8.38 (d, 1H, 7.8 Hz, H-5), 8.89 (m, 1H, H-4), 11.86 (s, 1H, NH)

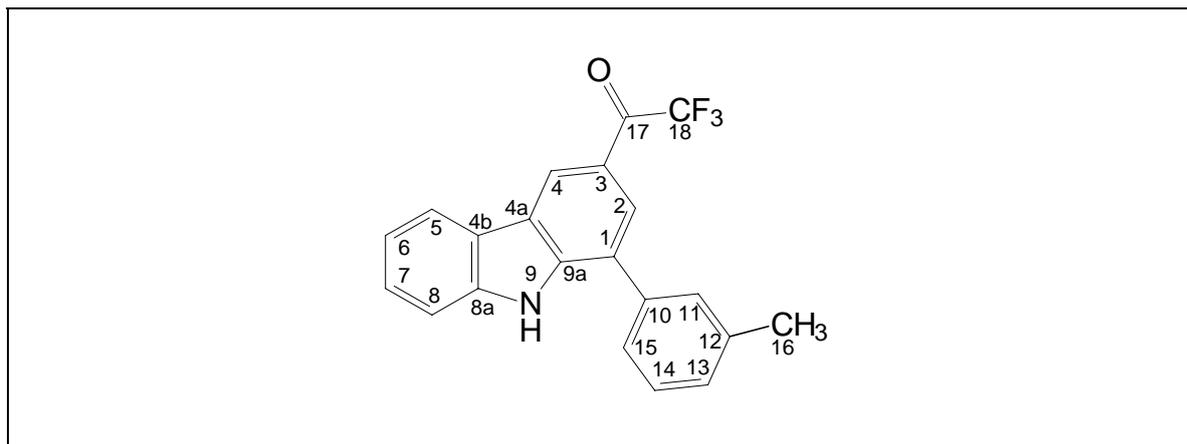
¹³C-NMR: [ppm] = 112.77 (dd, ¹J_{CH} = 163.9 Hz, 7.9 Hz, C-8), 116.50 (ddd, ¹J_{CH} = 164.6 Hz, ²J_{CF} = 21.6 Hz, ²J_{CH} = 4.2 Hz, C-12 und C-14), 117.49 (q, 292.2 Hz, C-17), 120.89 (s, C-1), 121.08 (dd, ¹J_{CH} = 161.7 Hz, ³J_{CH} = 8.1 Hz, C-6), 121.44 (dd, ¹J_{CH} = 161.5 Hz, ³J_{CH} = 7.5 Hz, C-5), 122.96 (m, C-4a oder C-4b), 123.41 (ddq ¹J_{CH} = 163.1 Hz, ³J_{CH} = 6.6 Hz, ⁴J_{CF} = 2.4 Hz, C-4), 124.09 (dd, J = 5.6 Hz, 2.4 Hz, C-4a oder C-4b), 125.13 (t, ²J_{CH} = 3.5 Hz, C-3), 127.07 (ddq, ¹J_{CH} = 160.9 Hz, ³J_{CH} = 4.8 Hz, ⁴J_{CF} = 1.2 Hz, C-2), 127.66 (dm, ¹J_{CH} = 156.6 Hz, C-7), 131.17 (dt, ¹J_{CH} = 161.9 Hz, ³J_{CF} = 8.1 Hz, C-11/C-15), 133.63 (tdd, ³J_{CH} = 7.7 Hz, ²J_{CH} = 4.4 Hz, ⁴J_{CF} = 3.3 Hz, C-10), 141.52 (pseudo-tm, ³J_{CH} = 8.9 Hz, C-9a), 142.05 (pseudo-td, ³J_{CH} = 8.0 Hz, ²J_{CH} = 4.9 Hz, C-8a), 162.58 (dt, ¹J_{CF} = 245.2 Hz, ³J_{CH} = 10.5 Hz, ²J_{CH} = 5.3 Hz, C-13), 179.15 (dt, 33.3 Hz, 4.0 Hz, C-16)

Zur Zuordnung der Signale wurden sowohl ein breitbandenkoppeltes als auch ein gekoppeltes ¹³C-Spektrum ausgewertet.

3.4.2.3 Synthese von 1-(3-Methylphenyl)-3-trifluoracetylcarbazol (74)

Summenformel: $C_{21}H_{14}F_3NO$

Molmasse: 353.34 g/mol



Ansatz:	1,1,1- Trifluor-4-(indol-3-yl)-		
	but-3-en-2-on	12 mg	0.05 mmol
	3-Methylstyrol	5.9 mg	0.05 mmol 6.5 μ l
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	2.5 mg	0.0005 mmol
	Dichlormethan	5 ml	

Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 4 Tage. Die Aufreinigung erfolgt mittels präparativer Schichtchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1).

Ausbeute: 6.3 mg 0.018 mmol 36 %

Analytik:

R_f -Wert: 0.28 (Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1)

GC (P1): 22.96 min

GC-MS(P1): 353 (M^+ , 88%), 284 ($M^+ - CF_3$, 100%), 256 ($M^+ - COCF_3$, 17%), 241 (29%), 142 (17%), 120 (15%)

1H -NMR: [ppm] = 2.41 (s, 3H, H-16), 7.17 (s, 1H, H-2), 7.27 (ddd, 1H, $J = 7.8$ Hz, 6.3 Hz, 1.7 Hz, H-6), 7.37-7.46 (m, 5H, H-7, H-8; H-13, H-14, H-15), 8.08 (dd, 1H, $J = 1.2$ Hz, 0.5 Hz, H-11), 8.11 (dd, 1H, $J = 7.8$ Hz, 0.8 Hz, H-5), 8.56 (s, 1H, NH), 8.73 (m, 1H, H-4)

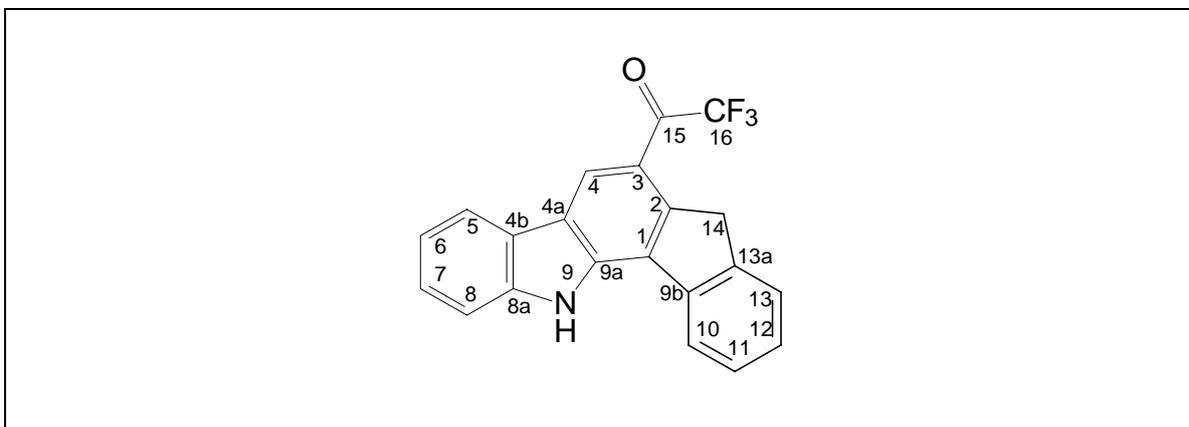
^{13}C -NMR: [ppm] = 21.53 (s, C-16), 111.31 (s, C-8), 117.28 (q, $^1J_{CF} = 291.6$ Hz, C-18) 120.88, 121.18 (C-4 und C-5), 122.20 (C-1), 122.98 (q, $^3J_{CF} = 2.6$ Hz, C-2 oder C-4), 123.50, 123.80 (C-4a und C-4b), 125.26, 125.81, 127.30, 127.41 (q, $^4J_{CF} = 1.4$ Hz, C-2 oder C-4), 129.03, 129.22, 129.40, 137.15, 139.44, 139.92, 141.67 (C-8a, C-9a, C-10 und C-12), 179.94 (q, $^2J_{CF} = 33.9$ Hz, C-17)

Zur Zuordnung der Signale wurden sowohl ein breitbandenkoppeltes als auch ein gekoppeltes ^{13}C -Spektrum ausgewertet.

3.4.2.4 Synthese von 6-Trifluoracetyl-indeno[1,2a]carbazol (60)

Summenformel: $C_{21}H_{12}F_3NO$

Molmasse: 351.32 g/mol



Ansatz:	1,1,1- Trifluor-4-(indol-3-yl)- but-3-en-2-on	12 mg	0.05 mmol	
	Inden	5.8 mg	0.05 mmol	6 μ l
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	2.5 mg	0.005 mmol	
	Dichlormethan	5 ml		

Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 4 Tage. Die Aufreinigung erfolgt mittels präparativer Schichtchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1).

Ausbeute: 12.8 mg 0.029 mmol 57 %

Analytik:

R_f-Wert: 0.42 (Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1)

Schmelzpunkt: 110 °C

GC (P1): 7.19 min

GC-MS (P1): 351 (M⁺, 86%), 282 (M⁺-CF₃, 100%), 254 (M⁺-COCF₃, 97%), 226 (12%), 175 (10%), 141 (28%), 127 (57%), 113 (30%), 100 (11%), 87 (7%)

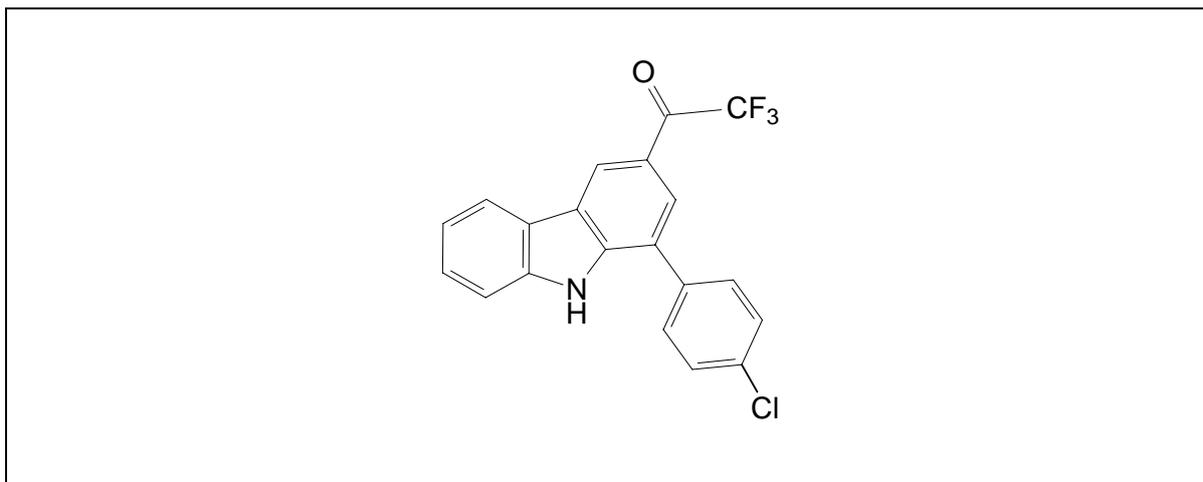
¹H-NMR: [ppm] = 4.40 (s, 2H, H-14), 7.35 (ddd, 1H, 7.9 Hz, 7.1 Hz, 0.9 Hz, H-6), 7.44 (ddd, 1H, 7.5 Hz, 7.4 Hz, 1.0 Hz, H-12), 7.56 (ddd, 1H, 8.1 Hz, 7.1 Hz, 1.1 Hz, H-7), 7.57 (ddd, 1H, 7.6 Hz, 7.5 Hz, 0.8 Hz, H-11), 7.75 (ddd, 1H, 8.1 Hz, 0.9 Hz, 0.9 Hz, H-8), 7.76 (ddd, 1H, 7.4 Hz, 0.8 Hz, 0.5 Hz, H-13), 8.39 (d, 1H, 7.9 Hz, H-5), 8.54 (d, 1H, 7.6 Hz, H-10), 8.79 (q, 1H, ⁵J_{HF} = 2.1 Hz, H-4), 12.22 (s, 1H, NH)

¹³C-NMR: [ppm] = 29.40 (s, C-14), 112.76 (s, C-8), 117.48 (q, ¹J_{CF} = 292.8 Hz, C-16), 117.57, 121.06, 121.26, 122.10, 122.89, 122.99 (q, ³J_{CF} = 3.9 Hz, C-3), 123.09 (q, ⁴J_{CF} = 0.8 Hz, C-4), 125.29, 126.26, 127.13, 127.28, 127.45, 137.78, 138.59, 141.55, 143.81, 145.47, 179.13 (q, ²J_{CF} = 32.8 Hz, C-15)

Zur Zuordnung der Signale wurden sowohl ein breitbandenkoppeltes als auch ein gekoppeltes ¹³C-Spektrum ausgewertet.

3.4.2.5 Synthese von 1-(4-Chlorphenyl)-3-trifluoracetylcarbazol (**58**)Summenformel: $C_{20}H_{11}ClF_3NO$

Molmasse: 373.76 g/mol



Ansatz:	1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-			
	but-3-en-2-on	200 mg	0.84 mmol	
	Inden	117 mg	0.84 mmol	107 μ l
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	40 mg	0.08 mmol	
	Dichlormethan	50 ml		

Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 4 Tage. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1).

Man erhält ein 78.5 mg eines gelblichen Öls, das neben dem 1-(4-Chlorphenyl)-3-trifluoracetylcarbazol **58** auch das Dimerisierungsprodukt **59** des Chlorstyrols enthält.

Analytik:

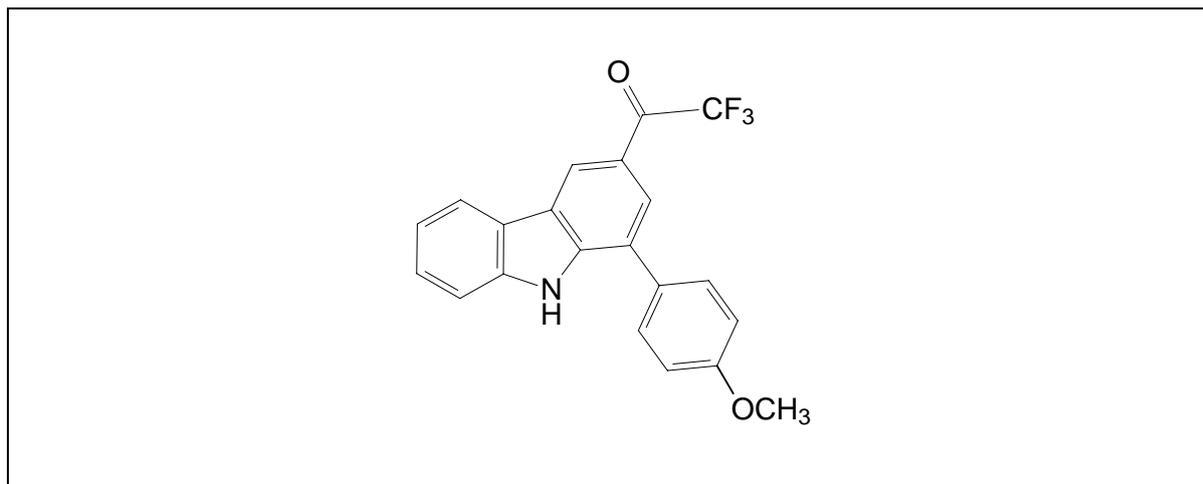
GC (P1): 24.4 min

GC-MS (P1): 373(M^+ , 76%), 304 (M^+-CF_3 , 100%), 241 (M^+-COCF_3 , 63%), 116 (17%), 120 (37%)

3.4.2.6 Synthese von 1-(4-Methoxyphenyl)-3-trifluoracetylcarbazol (76)

Summenformel: $C_{21}H_{14}F_3NO_2$

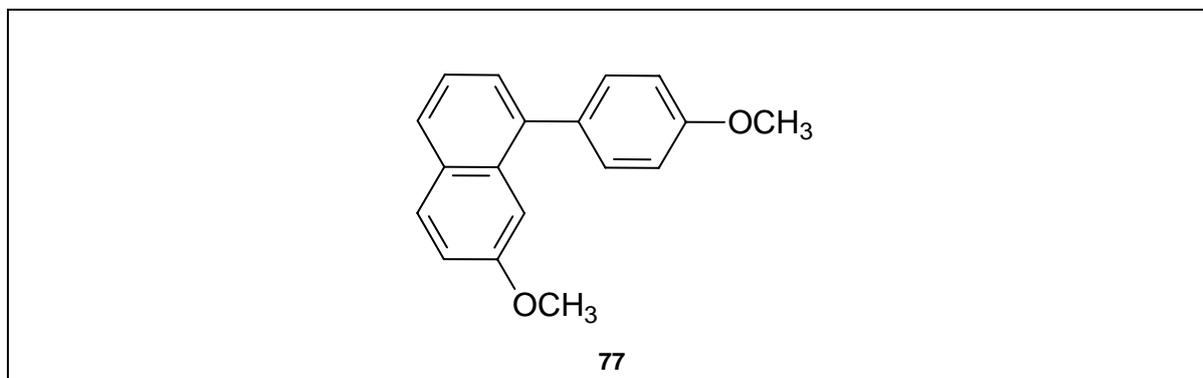
Molmasse: 369.34 g/mol



Ansatz:	1,1,1- Trifluor-4-(indol-3-yl)- but-3-en-2-on	100 mg	0.42 mmol	
	4-Methoxystyrol	56 mg	0.42 mmol	56 μ l
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	20 mg	0.04 mmol	
	Dichlormethan	25 ml		

Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 3 Tage.

Im GC-MS lässt sich sowohl das erwartete *Diels-Alder*-Produkt als auch das Dierisierungsprodukt **77** nachweisen.



Analytik:

GC (P1): 25.4 min

GC-MS (P1): 369(M⁺, 88%), 300 (M⁺-CF₃, 100%), 272 (M⁺-COCF₃, 12%), 228 (33%), 150 (18%), 114 (16%)

Analytik:

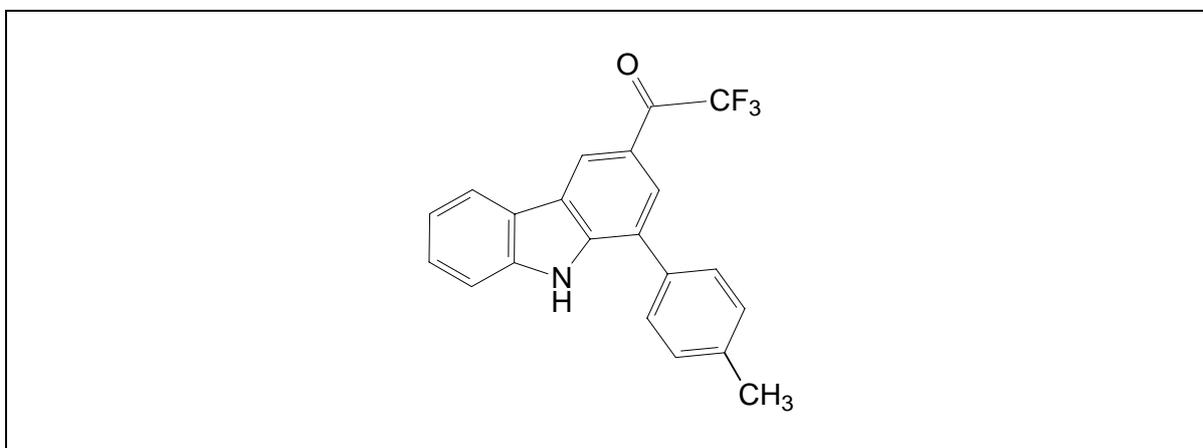
GC (P1): 19.2 min

GC-MS (P1): 268 (M⁺, 55%), 240 (16%), 209 (17%), 160 (C₁₁H₉O⁺, 100 %),

3.4.2.7 Versuche zu Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen von 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on (50) mit 4-Alkylstyrolen

Summenformel: C₂₁H₁₄F₃NO

Molmasse: 353.34 g/mol



Ansatz:	1,1,1- Trifluor-4-(indol-3-yl)-			
	but-3-en-2-on	50 mg	0.21mmol	
	4-Methylstyrol	24.8 mg	0.21 mmol	56 µl
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	9.7 mg	0.02 mmol	
	Dichlormethan	15 ml		

Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 4 Tage. Im GC-MS lässt das erwartete Produkt nur in Spuren detektieren.

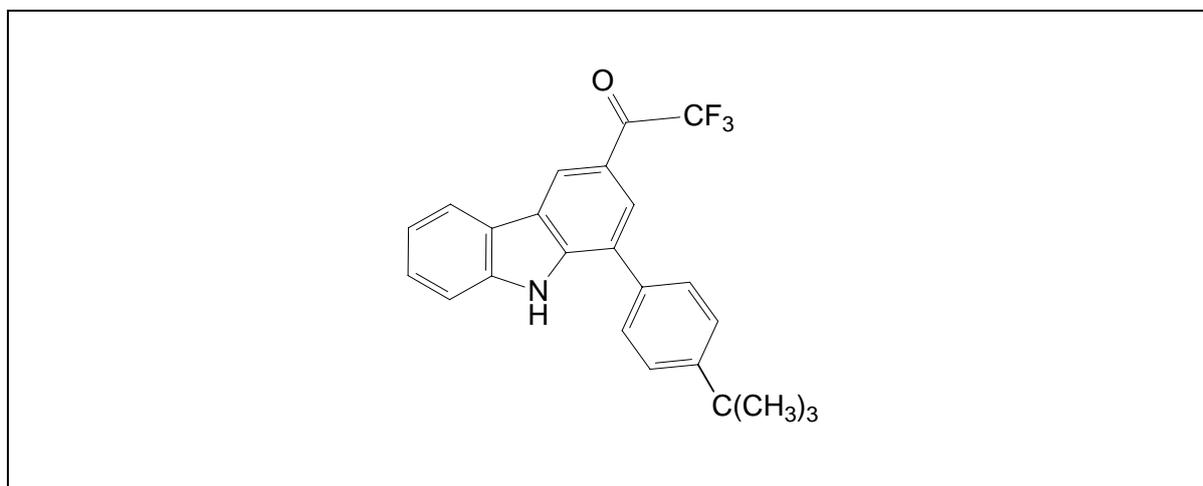
Analytik:

GC (P1): 23.4 min

GC-MS (P1): 353 (M^+ , 67%), 284 ($M^+ - CF_3$, 100%), 256 ($M^+ - COCF_3$, 22%), 241 (42%), 142 (20%), 120 (27%), 106 (10%), 65 (8%)

Summenformel: $C_{24}H_{20}F_3NO$

Molmasse: 395.42 g/mol



Ansatz:	1,1,1- Trifluor-4-(3-indolyl)-		
	but-3-en-2-on	12 mg	0.05 mmol
	4- <i>tert</i> -Butylstyrol	8 mg	0.05 mmol
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	2.5 mg	0.005 mmol
	Dichlormethan	5 ml	

Analytik:

GC (P1): 26.2 min

GC-MS (P1): 395 (M^+ , 42%), 326 ($M^+ - CF_3$, 100%), 281 (60%), 207 (100%), 191 (13%), 133 (11%), 73 (11%)

3.4.2.8 Versuche zu Elektronentransfer-induzierten [4+2]-Cycloadditionen von 1,1,1-Trifluor-4-(indol-3-yl)-but-3-en-2-on (50) mit Indol-Derivaten

Ansatz:	1,1,1- Trifluor-4-(indol-3-yl)- but-3-en-2-on	12 mg	0.05 mmol	
	Indol	6 mg	0.05 mmol	56 μ l
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	2.5 mg	0.005 mmol	
	Dichlormethan	5 ml		

Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 4 Tage. Gaschromatographisch lässt sich nach 3 Tagen keine Umsetzung beobachten

Ansatz:	1,1,1- Trifluor-4-(indol-3-yl)- but-3-en-2-on	12 mg	0.05 mmol	
	<i>N</i> -Tosyl-indol	14 mg	0.05 mmol	
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	2.5 mg	0.005 mmol	
	Dichlormethan	5 ml		

Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 3 Tage. Gaschromatographisch lässt sich nach 3 Tagen keine Umsetzung beobachten

Ansatz:	1,1,1- Trifluor-4-(indol-3-yl)- but-3-en-2-on	100 mg	0.42 mmol	
	5-Cyanoindol	57 mg	0.042 mmol	
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	18 mg	0.004 mmol	
	Dichlormethan	25 ml		

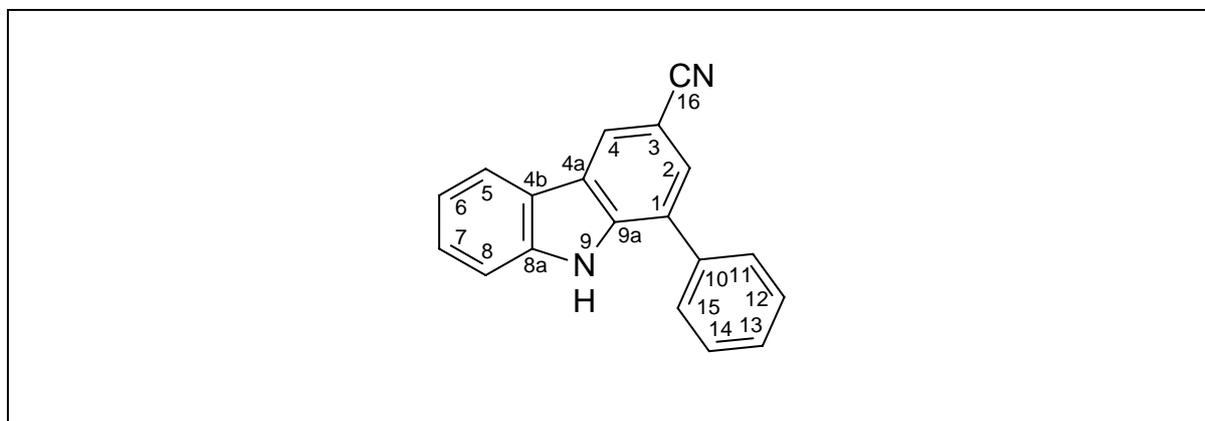
Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 3 Tage. Gaschromatographisch lässt sich nach 3 Tagen keine Umsetzung beobachten

3.4.3 Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen von 3-(Indol-3-yl)-acrylnitril (89)

3.4.3.1 Synthese von 1-(Phenyl)-3-cyanocarbazol (100)

Summenformel: $C_{19}H_{12}N_2$

Molmasse: 268.32 g/mol



Ansatz:	3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril	8.4 mg	0.05 mmol	
	Styrol	5.2 mg	0.05 mmol	6 μ l
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	2.5 mg	0.005 mmol	
	Dichlormethan	5 ml		

Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 4 Tage. Die Reinigung des Produkts erfolgte durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1).

Ausbeute: 5 mg 37% der Theorie

Analytik:

R_f -Wert: 0.24 (Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1)

GC (P1): 25,1 min

GC-MS: 268(M⁺, 100%), 241 (M⁺-CN, 4 %), 134 (7%), 117 (6 %), 94 (5 %)

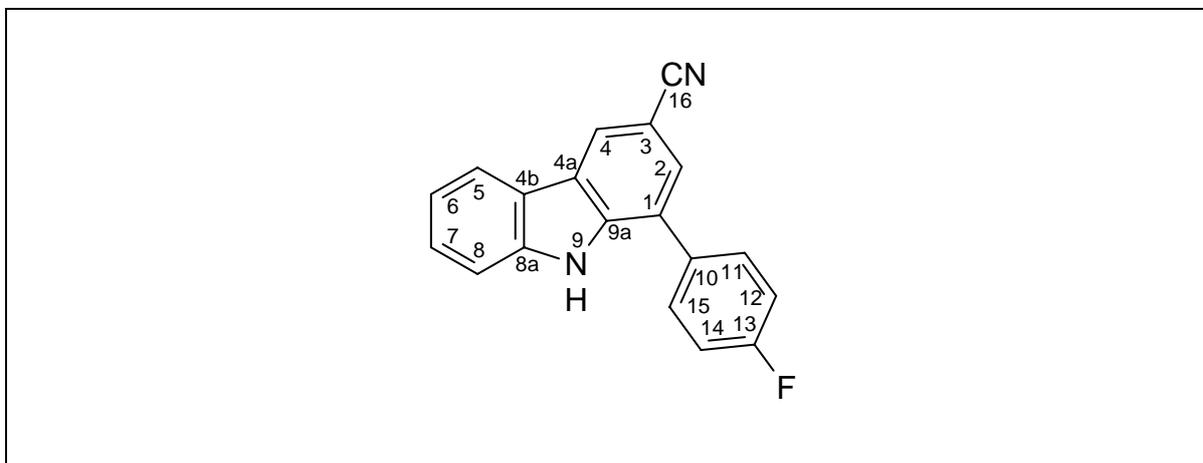
¹H-NMR: [ppm] = 7.27 (ddd, 1H, J = 7.9 Hz, 7.1 Hz, 0.92 Hz, H-6); 7.32 (m, 1H, H-13), 7.48 (ddd, 1H, J = 8.2 Hz, 7.1 Hz, H-7), 7.52 (m, 1H, H-15); 7.54 (m, 1H, H-11); 7.60 (m, 1H, H-8); 7.72 (d, J = 1.5 Hz, 1H, H-2), 8.27 (d, 1H, J = 7.9 Hz, H-5) 8.70 (dd, 1H, J = 1,5 Hz, 0.5 Hz, H-4)

¹³C-NMR: [ppm] = 102.02, 110.19, 119.33, 119.83, 119.95, 121.62, 122.92, 123.23, 125.05, 126.42, 127.29, 127.55, 127.56, 128.61, 135.92, 138.33, 138.80

3.4.3.2 Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)-3-cyanocarbazol (101)

Summenformel: C₁₉H₁₁FN₂

Molmasse: 286.31 g/mol



Ansatz:	3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril	8.4 mg	0.05 mmol	
	4-Fluorstyrol	6.1 mg	0.05 mmol	7 µl
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	2.5 mg	0.005 mmol	
	Dichlormethan	5 ml		

Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 4 Tage. Die Reinigung des Produkts erfolgte durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1).

Man erhält einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 3.0 mg 21% der Theorie

Analytik:

R_F-Wert: 0.28

Schmelzpunkt: >220 °C

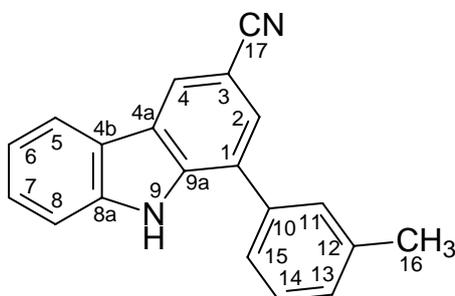
GC(P1): 23.86 min

GC-MS: 286 (M⁺, 100%), 207 (37%), 143 (46%), 106 (24%), 87 (33%), 69 (73%), 56 (41%)

3.4.3.3 Synthese von 1-(3-Methylphenyl)-3-cyanocarbazol (102)

Summenformel: C₂₀H₁₄N₂

Molmasse: 282.34 g/mol



Ansatz:	3-(Indol-3-yl)-acrylsäurenitril	8.4 mg	0.05 mmol	
	3-Methylstyrol	6 mg	0.05 mmol	6 μ l
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	2.5 mg	0.005 mmol	
	Dichlormethan	5 ml		

Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 4 Tage. Die Reinigung des Produkts erfolgte durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1).

Ausbeute: 9.8 mg 0.035 mmol 70%

Analytik:

R_f-Wert: 0.29 (Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1)

Schmelzpunkt: 212 °C

GC (P1): 26.51 min

GC-MS (P1): 282 (M⁺, 100%), 266 (16%), 254 (5%), 140 (8%), 127 (7%)

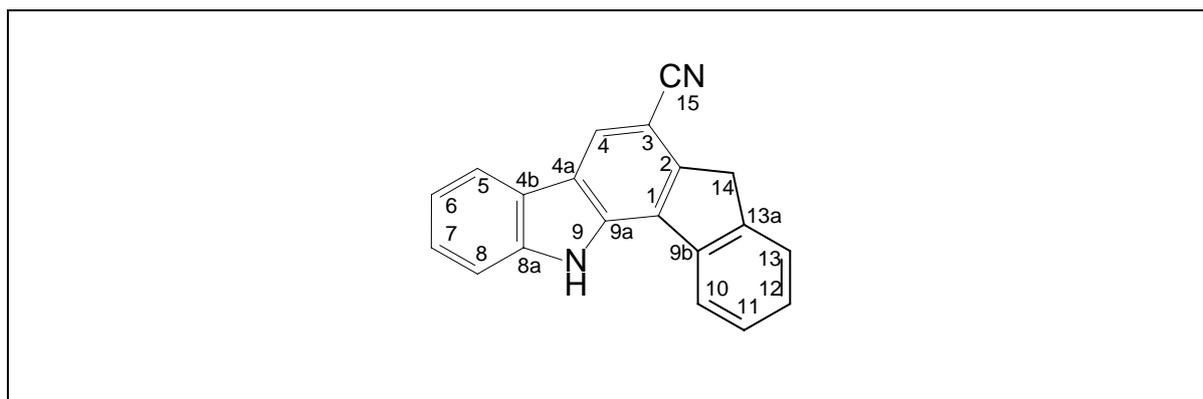
¹H-NMR: [ppm] = 2.44 (s, 3H, H-16), 7.27 (ddd, 1H, J = 7.9 Hz, 7.1 Hz, 0.9 Hz, H-6), 7.32 (dt, 1H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} 0.7 Hz, H-13), 7.46 - 7.51 (m, 2H, H-7 und H-14), 7.52 (dt, 1H, J = 7.6 Hz, 1.4 Hz, H-15), 7.55 (dd, 1H, J = 1.4 Hz, 0.7 Hz, H-11), 7.60 (dd, 1H, J = 8.2 Hz, 0.9 Hz, H-8), 7.72 (d, 1H, J = 1.54 Hz, H-2), 8.27 (d, 1H, J = 7.9 Hz, H-5), 8.70 (d, 1H, J = 1.54 Hz, H-4), 11.62 (s, 1H, NH)

¹³C-NMR: [ppm] = 21.58 (C-16), 101.41, 112.51, 120.47, 120.79, 121.26, 122.19, 123.97, 124.87, 126.10, 126.38, 127.40, 128.39, 129.23, 129.47, 129.72, 137.00, 138.83, 139.52, 141.19

3.4.3.4 Synthese von 6-Cyano-indeno[1,2a]carbazol (103)

Summenformel: $C_{20}H_{12}N_2$

Molmasse: 280.32 g/mol



Ansatz:	3-(3-Indolyl)-acrylsäurenitril	8.4 mg	0.05 mmol	
	Inden	5.8 mg	0.05 mmol	6 μ l
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	2.5 mg	0.005 mmol	
	Dichlormethan	5 ml		

Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 4 Tage. Die Reinigung des Produkts erfolgte durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1).

Ausbeute: 6.4 mg 0.023 mmol 46 % der Theorie

Analytik:

GC(P1): 31.4 min

GC-MS: 280 (M^+ , 18%), 167 (39%), 149 (100%), 113 (9%), 71 (15%), 57 (22%)

$^1\text{H-NMR}$: [ppm] = 4.32 (s, 2H, H-14), 7.37 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, H-6 oder H-11), 7.50 (pseudo-td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 7.5 Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, H-6 oder H-11) 7.59 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, H-7 oder H-12), 7.63 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, H-7 oder H-12), 7.77 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H-8 oder H-13), 7.79 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H-8 oder H-13), 8.34 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H-5 oder H-10), 8.57 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H-5 oder H-10), 8.75 (s, 1H, H-4), 12.10 (s, 1H, NH)

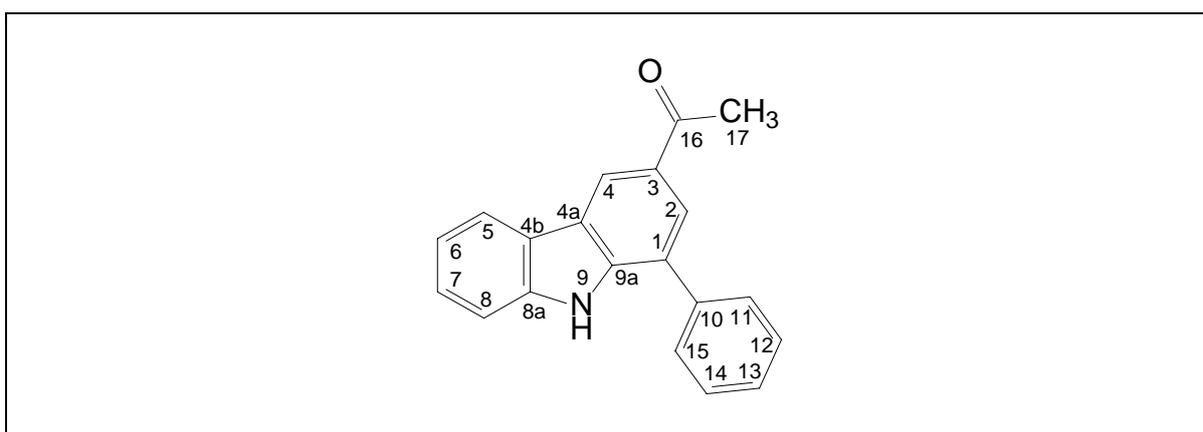
$^{13}\text{C-NMR}$: [ppm] = 37.43, 98.64, 112.39, 119.50, 120.72, 122.28, 122.32, 123.37, 123.88, 125.34, 125.59, 127.13, 127.21, 127.52, 135.92, 139.43, 141.19, 142.71, 144.50

3.4.4 Elektronentransfer-induzierte [4+2]-Cycloadditionen von 4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on (50)

3.4.4.1 Synthese von 1-Phenyl-3-acetylcabazol (95)

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}$

Molmasse: 285.35 g/mol



Ansatz:	4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on	9.3 mg	0.05 mmol	
	Styrol	10 mg	0.05 mmol	11 μl
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	2.5 mg	0.005 mmol	
	Dichlormethan	5 ml		

Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 4 Tage. Die Reinigung des Produkts erfolgte durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1).

Ausbeute: 4 mg 0.014 mmol 28 % der Theorie

Analytik:

GC(P1): 26.2 min

GC-MS: 285 (M^+ , 158%), 270 ($M^+ - CH_3$, 100%), 241 ($M^+ - COCH_3$, 63%), 136 (27%), 120 (28%), 57 (16%)

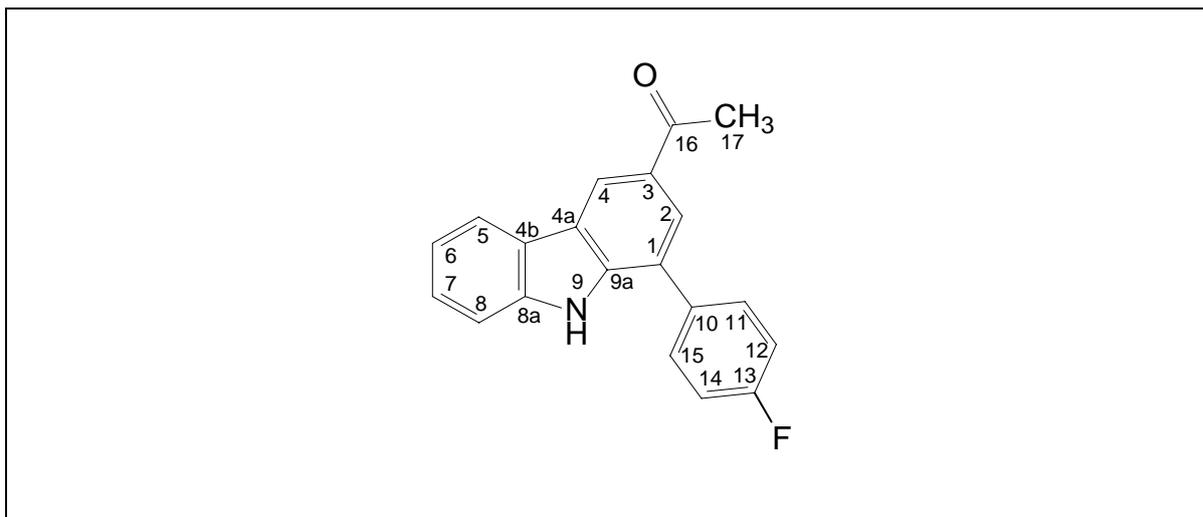
1H -NMR: [ppm] = 2.71 (s, 3H, H-17), 7.25 (ddd, 1H, $J = 7.9$ Hz, 7.1 Hz, 0.9 Hz, H-6), 7.44 (ddd, 1H, $J = 8.1$ Hz, 7.1 Hz, 1.1 Hz, H-7), 7.50 (tt, 1H, $J = 7.6$ Hz, 1.3 Hz, H-13), 7.58 (dm, 1H, $J = 8.1$ Hz, H-8), 7.61 (pseudo-tm, 2H, $J = 7.6$ Hz, H-12 und H-14), 7.74 (dd, 2H, $J = 7.6$ Hz, 1.3 Hz, H11 und H-15), 7.97 (d, 1H, 1.6 Hz, H-2), 8.29 (dm, 1H, $J = 7.9$ Hz, H-5), 8.84 (d, 1H, $J = 1.6$ Hz, H-4), 11.48 (s, 1H, NH)

^{13}C -NMR: [ppm] = 27.16 (C-17), 112.46 (C-8), 120.18, 120.99, 121.44, 123.29, 123.56, 124.90, 126.06, 126.81, 128.20, 128.97, 129.30, 129.55, 138.26 (C-10), 140.25, 141.36 (C-8a und C-9a), 197.51 (C-16)

3.4.4.2 Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)-3-acetylcarbazol (96)

Summenformel: $C_{20}H_{14}FNO$

Molmasse: 303.34 g/mol



Ansatz:	4-(Indol-3-yl)-but-3-en-2-on	9.3 mg	0.05 mmol	
	4-Fluorstyrol	6.1 mg	0.05 mmol	7 μ l
	Trianisylpyryliumtetrafluoroborat	2.5 mg	0.005 mmol	
	Dichlormethan	5 ml		

Die Belichtung wird nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 3 Tage. Danach ist kein Dien mehr vorhanden. Die Reinigung des Produkts erfolgte durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1).

Ausbeute: 4.4 mg 0.015 mmol 29 % der Theorie

Analytik:

R_f-Wert: 0.82 (Cyclohexan/Essigsäureethylester 5:1)

GC(P1): 25.7 min

GC-MS: 303 (M⁺, 74%), 288 (M⁺-CH₃, 100%), 259 (M⁺-COCH₃, 36%), 144 (17%), 129 (20%), 78 (18%), 50 (35%)

4. Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor	ΔE	Energiedifferenz
A*	Akzeptor im angeregten Zustand	ΔE_{coul}	Coulombenergie
Å	Ångström	ΔE_{excit}	Anregungsenergie
Abb.	Abbildung	ENC	Encounter-Komplex
Ac	Acetyl	ESI	electrospray ionization
AM1	Austin Model 1 (semiempirisches Verfahren)	ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
B3LYP	Dichtefunktional nach Becke, Lee, Yang und Parr	ET	Elektronentransfer
ber.	berechnet	eV	Elektronenvolt
CA	Cycloaddition	EXC	Exciplex
Chl	Chloranil	FMO	frontier molecular orbital
CIP	Kontaktionenpaar	FRI	freie Radikationen
d	Dublett	F	Fluoreszenz
D	Donor	gef.	gefunden
DC	Dünnschicht- chromatographie	ΔG	Freie Energie
DCA	9,10-Dicyanoanthracen	ΔG^\ddagger	Freie Aktivierungsenergie
DCN	1,4-Dicyanonaphthalen	GC	Gaschromatograph
DFT	Dichtefunktionaltheorie	GC-MS	Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	h	Stunden und Plancksches Wirkungsquantum
DMSO	Dimethylsulfoxid	h ν	Belichtung
E	Energie	ΔH_f	Bindungswärme
EA	Elementaranalyse und Elektronenaffinität	HF	Hartree-Fock
$E^{\text{Ox}}_{1/2}(\text{D})$	Oxidationspotential des Donors	H_{ij}	Überlappungsintegral
$E^{\text{Red}}_{1/2}(\text{A})$	Reduktionspotentials des Akzeptors	HOMO	highest occupied molecular orbital
		HR-MS	hochaufgelöste Massenspektrometrie
		Hrsg.	Herausgeber

Hz	Hertz	QCISD	QCI with singlets and doublets
IC	interconversion		
IP	Ionisationspotential	QCISD(T)	QCI with singlets, doublets and triplets
IR	Infrarotspektroskopie		
ISC	intercrossing system	r	Radius
J	Kopplungskonstante im NMR	RHF	restricted Hartree-Fock
k	Geschwindigkeitskonstante	s	solvatisiert, stark, Sekunde oder Singulett
kcal	Kilokalorie	ss	sehr stark
kJ	Kilojoule	SCF	self-consistent field
Lit.	Literatur	SET	single electron transfer
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital	SR	Schwingungrelaxation
m	mittel oder Multiplett	SSIP	solvensgetrenntes Ionenpaar
M ⁺	Molekülionenpeak	SOMO	singly occupied molecular orbital
MERP	minimum energy reaction pathway	t	Triplett
MHz	Megahertz	T	Temperatur
MINDO	modified intermediate neglect of differential overlap	Tab.	Tabelle
MS	Massenspektrometrie	TAP	Trianisylpyrylium-tetrafluoroborat
MO	Molekülorbital	TBPA	Tris(4-bromphenyl)-aminiumhexachloroantimonat
NMR	nuclear magnetic resonance	TCBoc	Trichlor- <i>tert</i> -butyloxycarbonyl-gruppe
NOE	nuclear <i>Overhauser</i> effect	THF	Tetrahydrofuran
ppm	parts per million	TPP	Triphenylpyryliumtetrafluoroborat
P	Phosphoreszenz	Ts	Tosyl
PET	Photoinduzierter Elektronentransfer	UHF	unrestricted Hartree-Fock
Ph	Phenyl	ÜZ	Übergangszustand
PSC	Präparative Schichtchromatographie	w	schwach
QCI	quadratic configuration interaction		

		λ_s	äußere
κ_{el}	elektronische Energiebarriere	ν	Reorganisationsenergie Frequenz
λ	Wellenlänge oder Reorganisationsenergie	ν_n	Kernfrequenz
λ_i	innere Reorganisationsenergie	ρ	Zustandsdichte
		\ddagger	Übergangszustand

5. Literaturverzeichnis

- ¹ R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797-869.
- ² L. Ebersson, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1982**, *18*, 79-185.
- ³ A. Pross, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 212-219.
- ⁴ (a) N. Kornblum, *Angew. Chem.* **1975**, *14*, 797-803; (b) G. A. Russell, W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5663-5665; *ibid.* **1968**, *90*, 347-393; (c) J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 413-420.
- ⁵ (a) O. Wiest, E. Steckhan, F. Grein, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4034-4037; (b) O. Wiest, E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 932-934.
- ⁶ H. D. Roth, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *156*, 1-19.
- ⁷ F. Weigert, *Z. Phys. Chem.* **1923**, *106*, 313-327.
- ⁸ E. Rabinowitch, J. Weiss, *Nature* **1936**, *138*, 1098-1106.
- ⁹ R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966-978.
- ¹⁰ H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 257-262.
- ¹¹ (a) P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13148-13168; (b) P. Piotrowiak, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 143-150.
- ¹² M. Julliard, M. Chanon, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 425-506.
- ¹³ z.B. A. Albin, *Synthesis* **1981**, 249-264.
- ¹⁴ P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford **1983**, 2. Aufl.
- ¹⁵ F. D. Saeva, G. R. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 299-303.
- ¹⁶ A. Weller, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1885-1880.
- ¹⁷ J. Mattay, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, *36*, 376-382.
- ¹⁸ J. Mattay, *Synthesis* **1989**, 233-252.
- ¹⁹ D. Rehm, A. Weller, *Z. Phys. Chem.* **1970**, *69*, 183-200.
- ²⁰ G. J. Karvanos, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *156*, 21-58.
- ²¹ J. Mattay, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 849-870.
- ²² R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161-1280.
- ²³ J. R. Bolton, M. D. Archer, in: *Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems, Advances in Chemistry Series* **1991**, *228*, 7-25.
- ²⁴ G. Grampp, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 724-726.
- ²⁵ z.B.: (a) D. G. Nocera, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7349-7350; (b) J. L. Marshall, S. R. Stobart, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3027-3029; (c) F. Scandola, V. Balzani, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2519-2523.
- ²⁶ (a) D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834-837, (b) *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259-271.
- ²⁷ C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *99*, 241-243.
- ²⁸ J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047-3049.

- ²⁹ C. Turro, J. M. Zaleski, Y. M. Karabatsos, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6060-6067 und darin zitierte Literatur.
- ³⁰ M. R. Wasielewski, M. P. Niewczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1080-1082; G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller, *J. Phys. Chem* **1986**, *90*, 3673-3683.
- ³¹ G. McLendon, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 160-167.
- ³² J. R. Miller, J. V. Beitz, R. K. Huddleston, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5057-5068.
- ³³ K. Kemnitz, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 305-310.
- ³⁴ R. D. Mussell, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2764-2772.
- ³⁵ T. M. Cleskey, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6935-6937.
- ³⁶ C. Zou, J. B. Miers, R. M. Ballew, D. D. Diott, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7823-7825; T. M. Cleskey, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *163*, 319-322
- ³⁷ P. Suppan, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *163*, 95-130.
- ³⁸ R. A. Marcus, P. Sniders, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 622-630.
- ³⁹ M. A. Fox, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *159*, 67-101.
- ⁴⁰ G. J. Karvanos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, New York, Cambridge Weinheim **1993**
- ⁴¹ (a) M. S. Wrighton, D. S. Ginley, M. A. Schroeder, D. L. Morse, *Pure & Appl. Chem.* **1975**, *41*, 671-697; (b) M. S. Wrighton, J. L. Graff, C. L. Reichel, R. D. Sanner, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1980**, *333*, 188-207.
- ⁴² O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98-122.
- ⁴³ C. P. Dell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 3873-3905.
- ⁴⁴ z. B.: K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1742-1773; K. C. Nicolaou, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2800-2843; Y. Suzuki, T. Murata, K. Takao, K. Tadano, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2002**, *60*, 679-690.
- ⁴⁵ L. J. v. Boxtel, S. Körbe, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2283-2292.
- ⁴⁶ E. J. Corey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1724-1741.
- ⁴⁷ (a) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57-64; (b) K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1970**, *15*, 1-85; K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 361-369.
- ⁴⁸ J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773-801.
- ⁴⁹ z.B. (a) S. Laugrand, A. Guingnant, J. d'Angelo, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1289-1290; (b) W. J. Noble, H. Kelm, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 887-903; (c) K. Matsumoto, A. Sera, T. Uchida, *Synthesis* **1985**, 1-26; (d) K. Matsumoto, A. Sera, *Synthesis* **1985**, 999-1027.
- ⁵⁰ U. Pindur, G. Lutz, C. Otto, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 741-761.
- ⁵¹ (a) I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, 2. Nachdr. d. 1. korrigierten Nachdr. 1988, Verlag Chemie Weinheim **1990**, (b) F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, L. Vacarro, *Eur. Org. Chem.* **2001**, *93*, 439-455.
- ⁵² (a) G. A. Olah, P. S. Iyer, G. K. Prakash, *Synthesis* **1986**, 513-531; (b) P. G. Gassmann, D. A. Singleton, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3075-3076; (c) P. G. Gassmann, D. B. Gorman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8624-8627.
- ⁵³ (a) J. A. Xu, Q. L. Deng, J. G. Chen, K. N. Houk, J. Bartek, D. Hilvert, I. A. Wilson, *Science*

- 1999**, 286, 2345-2348; (b) J. K. Lee, K. N. Houk, *Science* **1997**, 275, 942-943; (c) V. E. Gouverneur, K. N. Houk, T. B. Depascual, *Science* **1993**, 262, 204-208, (d) D. Hilvert, K. W. Hill, K. D. Nared, M.-T. M. Auditor, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9261-9267.
- ⁵⁴ (a) U. Pindur, M. Haber, *Heterocycles* **1991**, 32, 1463-1470; (b) G. Hondrogiannis, R. M. Pagni, G. W. Kabalka, R. Kurt, D. Cox, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2303-2306.
- ⁵⁵ L. Ebersson, B. Olofsson, J. O. Svensson, *Acta Chem. Scand. B* **1992**, 46, 1005-1015; (b) L. Ebersson, B. Olofsson, *Acta Chem. Scand. B* **1991**, 45, 316-326; N. L. Bauld, W. Yueh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8845-8846; W. Yueh, L. Bauld, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1995**, 871-873.
- ⁵⁶ z.B. M. Schmittel, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 169, 184-230.
- ⁵⁷ z.B.: a) C. F. Gürtler, S. Blechert, E. Steckhan, *J. Org. Chem* **1996**, 61, 4136-4143; (b) *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 447-452.
- ⁵⁸ J. Mlcoch, E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 429-431.
- ⁵⁹ R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 3058-3059.
- ⁶⁰ P. Ellinger, *Polymer* **1964**, 5, 559-578.
- ⁶¹ A. Bell, R. A. Crellin, H. Fujii, A. Ledwith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 251-252.
- ⁶² G. O. Schenck, S.-P. Mannsfeld, G. Schomburg, C. H. Krauch, *Z. Naturforsch.* **1964**, 19B, 18-22.
- ⁶³ (a) D. Valentine, N. J. Turro Jr., G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5202-5208. (b) F. G. Klärner, B. M. J. Dogan, O. Ermer, W. v. Doering, M. P. Cohen, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 109-111.
- ⁶⁴ (a) G. C. Calhoun, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6870-6871, (b) R. Schutte, G. R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3715-3720, (c) T. L. Penner, D. G. Whitten, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2861-2867.
- ⁶⁵ D. J. Belville, D. D. Wirth, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 718-720.
- ⁶⁶ (a) L. Ebersson, B. Olofsson, *Acta Chem. Scand.* **1991**, 45, 316-326, (b) K. T. Lorenz, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1157-1160.
- ⁶⁷ D. W. Reynolds, N. L. Bauld, *Tetrahed. Lett.* **1985**, 26, 2539-2542.
- ⁶⁸ J. Mattay, G. Trampe, J. Runsink, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1991-2005.
- ⁶⁹ C. R. Jones, B. J. Allman, A. Mooring, B. Spahic, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 652-654.
- ⁷⁰ J. Mattay, J. Gersdorf, J. Mertes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1088-1090.
- ⁷¹ J. Mlcoch, E. Steckhan, in *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*, S. Torii (Hrsg.), Tokio **1987**, 28, 79-83.
- ⁷² J. Mattay, M. Vondenhof, R. Denig, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 951-958.
- ⁷³ R. A. Pabon, D. J. Belville, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5158-5159.
- ⁷⁴ J. Mlcoch, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1081-1084.
- ⁷⁵ M.-F. Hsieh, P. D. Rao, C.-C. Liao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 1441-1442.
- ⁷⁶ M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 856-867.
- ⁷⁷ D. E. Davies, T. I. Gilchrist, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1983**, 1479-1481.
- ⁷⁸ A. Pawda, Y. Gareau, B. Harrison, A. Rodriguez, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3540-3545.
- ⁷⁹ (a) S. C. Benson, J. H. Li, J. K. Snyder, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5285-5287; (b) D. L. Bogner,

- S. M. Sakya, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1415-1423, (c) S. C. Benson, C. A. Polabrica, J. K. Snyder, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4610-4614.
- ⁸⁰ G. A. Kraus, J. Raggon, P. J. Thomas, D. Bougie, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5605-5608.
- ⁸¹ (a) E. Wenkert, P. D. R. Moeller, S. R. Piettre, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7188-7194; (b) A. Chrétien, I. Chataigner, N. L'Hélias, S. P. Piettre, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7990-8002.
- ⁸² I. Chataigner, E. Hess, L. Toupet, S. R. Piettre, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 515-518.
- ⁸³ G. A. Kraus, D. Bougie, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2425-2428.
- ⁸⁴ O. Wiest, *Dissertation*, Bonn **1993**.
- ⁸⁵ A. Gieseler, E. Steckhan, O. Wiest, *Synlett* **1990**, 275-277.
- ⁸⁶ U. Haberl, *Dissertation*, Bonn **2000**.
- ⁸⁷ U. Haberl, E. Steckhan, S. Blechert, O. Wiest, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2859-2865.
- ⁸⁸ T. Peglow, S. Blechert, E. Steckhan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 433-434.
- ⁸⁹ S. Blechert, R. Knier, H. Schroers, T. Wirth, *Synthesis* **1995**, 592-604.
- ⁹⁰ (a) H. Schroers, *Dissertation*, Bonn **1989** (b) J. Levi, J. Sapi, J.-Y. Laronze, D. Royer, L. Toupet, *Synlett* **1992**, 141-142.
- ⁹¹ S. Blechert, T. Wirth, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6621-6624.
- ⁹² C. F. Gürtler, S. Blechert, E. Steckhan, *Synlett* **1994**, 141-142.
- ⁹³ O. Wiest, *Dissertation*, Bonn **1993**.
- ⁹⁴ (a) N. L. Bauld, D. J. Bellville, R. Pabon, R. Chelsky, G. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2378-2382; (b) D. J. Bellville, N. L. Bauld, *Tetrahedron*. **1986**, *42*, 6167-6173.
- ⁹⁵ U. Haberl, O. Wiest, E. Steckhan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6730-6736.
- ⁹⁶ (a) J. Botzem, *Dissertation*, Bonn **1996**; (b) J. Botzem, U. Haberl, E. Steckhan, S. Blechert, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 175-193.
- ⁹⁷ (a) M. Hofmann, H. F. Schäfer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6719-6729; (b) M. Hofmann, H. F. Schäfer III, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8895-8905.
- ⁹⁸ N. J. Saettel, J. Oxgaard, O. Wiest, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *105*, 1429-1439.
- ⁹⁹ Als distonisches Radikalkation bezeichnet man eine Spezies, bei der die positive Ladung und das ungepaarte Elektron räumlich voneinander getrennt sind.
- ¹⁰⁰ M. Lounasmaa, A. Tolvanen, *Nat. Prod. Rep.* **2000**, *17*, 175-191.
- ¹⁰¹ (a) L. Govindasamy, V. Rjakkannan, D. Velmurugan, A. K. Mohanakrishnan, P. C. Srinivasan, *Cryst. Res. Technol.* **2003**, *38*, 182-192; (b) R. L. Hudkins, J. L. Diebold, T. S. Angeles, E. Knight Jr., *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 2994-2996.
- ¹⁰² T. Kawasaki, Y. Nonaka, M. Akahane, N. Maeda, M. Sakamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 1777-1781; E. M. Beccalli, A. Marchesini, T. Pilati, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 579-587.
- ¹⁰³ T. Naid, T. Kihatara, M. Kaneda, S. Nakamura, *J. Antibiot.* **1987**, *40*, 157-164; K. Sakano, K. Shimaru, S. Nakamura *J. Antibiot.* **1980**, *33*, 683-689.
- ¹⁰⁴ S. Kato et al. *J. Antibiot.* **1989**, *42*, 1879-1885.
- ¹⁰⁵ G. W. Gribble, M. G. Saulnier, J. A. Obaza-Nutaitis, D. M. Ketcha, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5891-5899.
- ¹⁰⁶ J. Bergman, B. Pelcman, *Pure & Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1967-1976.

- ¹⁰⁷ H.-J. Knölker, M. Wolpert, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5317-5322; H.-J. Knölker, J. Knöll, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2003**, 1170-1171.
- ¹⁰⁸ S. Saxena, N. Pant, D. C. Jain, R. S. Bhakuni, *Current Science* **2003**, *85*, 1314-1329, C. Yenjai, S. Sripontan, P. Sriprajun, P. Kittakoop, A. Jintasirikul, M. Tanticharoen, Y. Thebtaranonth, *Planta Med.* **2000**, *66*, 277-279.
- ¹⁰⁹ M. Prudhomme, *Curr. Med. Chem.* **2000**, *7*, 1189-1212.
- ¹¹⁰ J.-F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8413-8417; (b) Y. Roh, A. Leal, N. L. Bauld, *Abstr. 224th Nat. Meeting Boston* **2002**, 18-22; (c) N. L. Bauld, Y. Roh, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1437-1439.
- ¹¹¹ (a) H.-J. Knölker, *Synlett* **1992**, 371-387; C. J. Moody, *Synlett* **1994**, 681-688; (b) H.-J. Knölker, K. R. Reddy, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4303-4427 (c) U. Pindur, Y. S. Kim, F. Mehrabani, *Curr. Med. Chem.* **1996**, *6*, 29-69; (d) A. R. Katritzky, G. Zhang, L. Xie, I. Ghivinga, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7558-7563.
- ¹¹² (a) U. Pindur, L. Pfeuffer, *Chemiker-Zeitung* **1986**, *110*, 95-99; (b) U. Pindur, H. Erfanian-Abdaest, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 771-773; (c) P. I. van Broeck, P. E. van Daren, S. M. Toppet, G. J. Hoornaert, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 415-419; (d) G. W. Gribble, D. J. Kearvy, D. A. Davis, M. S. Saulnier, B. Pelcman, T. C. Barden, M. P. Sibi, E. R. Olson, J. J. BelBruno, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5878-5891; (e) J. Berman, B. Pelcman, *Pure & Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1967-1976.
- ¹¹³ C. F. Gürtler, S. Blechert, E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2025-2026.
- ¹¹⁴ U. Haberl, *Diplomarbeit*, Bonn **1995**.
- ¹¹⁵ E. Gonzalez, U. Pindur, D. Schollmeyer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1996**, 1767-1771.
- ¹¹⁶ Die Oxidationspotentiale wurden cyclovoltammetrisch in Acetonitril mit LiClO₄ als Leitsalz (0,1 mol/l) mit Pt als Arbeitselektrode und Ag/AgNO₃ als Referenz bestimmt.
- ¹¹⁷ Im Folgenden werden nur die für die durchgeführten Experimente relevanten HOMO-Energien aufgeführt. Eine Übersicht über alle berechneten Moleküle befindet sich im Anhang.
- ¹¹⁸ R. A. Jones in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Hrsg. A. R. Katritzky), Pergamon, Oxford **1984**.
- ¹¹⁹ (a) D. J. Chadwick in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Hrsg. A. R. Katritzky), Pergamon, Oxford **1984**, (b) R. C. Blume, H. G. Lindwall, *J. Org. Chem.* **1946**, *11*, 185-188.
- ¹²⁰ N. P. Schepp, L. J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6895-6903.
- ¹²¹ M. G. Saulnier, G. W. Gribble, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 757-761.
- ¹²² W. Adam, H. M. Harrer, F. Kita, H.-G. Korth, W. M. Nau, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1419-1426.
- ¹²³ (a) S. Fuermeier, J. O. Metzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14485-14492; (b) S. Meyer, J. O. Metzger, *Anal. Bionnal. Chem.* **2003**, *377*, 1108-1114; (c) J. Griep-Raming, S. Meyer, T. Bruhn, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2863-2866.
- ¹²⁴ J. Bergman, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 970-974.
- ¹²⁵ S. Brooks, M. Sainsbury, D. K. Weerasinge, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3019-3022.
- ¹²⁶ H. Ishiyama, M. Takemura, M. Tsuda, J. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1999**, 1163-1166.
- ¹²⁷ J. H. Markgraf, M. Finkelstein, J. R. Cort, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 461-471.

- ¹²⁸ B. Jiang, C. Yang, *Heterocycles* **2000**, *53*, 1489-1498
- ¹²⁹ M. Saulnier, G. W. Gribble, *J. Org. Chem* **1982**, *47*, 757-761.
- ¹³⁰ S. C. Conway, G. W. Gribble, *Heterocycles* **1990**, *30*, 627-633.
- ¹³¹ a) Q. Zheng, Y. Yang, A. R. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2235-2238; (b) Q. Zheng, Y. Yang, A. R. Martin, *Heterocycles* **1994**, *37*, 1761-1772.
- ¹³² V. Bocchi, G. Palla, *Synthesis* **1982**, 1096-1097.
- ¹³³ M. Jonas, *Dissertation*, Berlin **1999**.
- ¹³⁴ (a) P. G. Ciattini, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2405-2408; (b) H. Azizian, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 49-58.
- ¹³⁵ E. M. Becalli; M. L. Gellini, M. Marchesini, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6909-6918.
- ¹³⁶ W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.