

**Zur Kenntnis der Indolo[2,3-*d*]tropone und
Indolo[2,3-*d*]tropolone –
Über Aufbau, Strukturmanipulation und
synthesewissenschaftliche Herausforderungen**

Dissertation

Zur Erlangung des Akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Technische Universität Dortmund
Fakultät für Chemie und Chemische Biologie

Vorgelegt von: Lars Benedix
Geboren am 26.05.1996 in Castrop-Rauxel

Erstgutachter:

Prof. Dr. Martin Hiersemann

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Andreas Steffen

Dortmund, 07.11.2025

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Name, Vorname
(Surname, first name)

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

***Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.**

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Danksagung und Widmung

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert:

Tymann, D. C.; Benedix, L.; Iovkova, L.; Pallach, R.; Henke, S.; Tymann, D. Hiersemann, M. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 11974–11978.

Gierok, J.; Benedix, L.; Hiersemann, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 3748–3758.

Eine Publikation mit dem Titel „Indolo[2,3-*d*]tropone-Derived Tolanooids by Alkyne-de Mayo-Reaction for Scaffold Construction and Access to Indolo[2,3-*d*]tropolones“ der Autoren Lars Benedix, David Mroß und Martin Hiersemann befand sich zum Zeitpunkt der Einreichung dieser Arbeit im Veröffentlichungsprozess.

Die folgende Arbeit entstand in einer Zeit globaler Krisen in einer Schwere und Häufung, wie sie die Welt zuletzt vor vielleicht 100 Jahren erlebte. Diese Zeit war für mich, wie auch für viele Menschen in meinem persönlichen Umfeld geprägt von einem Gefühl wachsender Unsicherheit und Sorgen, die über jene des Alltagslebens deutlich hinausgingen. Hinter einer Dissertation steht niemals nur eine Einzelperson und insbesondere vor diesem Hintergrund möchte ich die folgenden Zeilen nutzen, all jenen Menschen zu danken, die diese Arbeit erst ermöglicht haben.

Zunächst danke ich Herrn Prof. Dr. Martin Hiersemann für die Erstbegutachtung meiner Arbeit sowie der Möglichkeit, diese interessante und interdisziplinäre Themenstellung unter größter akademischer Freiheit in seiner Arbeitsgruppe bearbeiten zu können. Ich danke Herrn Prof. Dr. Andreas Steffen für die Zweitbegutachtung dieser Arbeit und die Möglichkeit, die photophysikalischen Messungen in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können. Weiterhin danke ich seinem Mitarbeiter Herrn Dr. Benjamin Hupp für die umfassende technische und theoretische Unterstützung bei ebenjenen Messungen. Frau Dr. Iovkova und Herrn David Mroß danke ich für die Messung und Lösung der Kristallstruktur. Auch danken möchte ich Herrn Dr. David Tymann für die theoretische Unterstützung bei den quantenchemischen Rechnungen.

Ich danke außerdem meinen Kollegen Jonas Gerlach, Sophia Frank, Jan Gierok, Jan Wiese, Annika Behnke, Kai Terlinden und Phillip Heilen, die mich über einen langen Weg bis zur Promotion begleitet haben und in denen ich Freunde fürs Leben gefunden habe.

Größter Dank gebührt meiner Familie, allen voran meinen Eltern, für ihren unerschütterlichen Support auf meinem bisherigen Lebensweg, ohne den ich die Universität Dortmund nie erreicht hätte und meiner Freundin Sara, die ich, während dieser für mich prägenden Zeit der Promotion kennenlernen durfte.

Zum Schluss möchte ich der gesamten HüttenCrew danken, meinem Freundeskreis aus meiner Heimatstadt Castrop-Rauxel, gleichsam eine Institution in meinem Leben, die mir seit mehr als 10 Jahren die Treue hält und seither ein Anker und eine Stütze in meinem Leben ist, die ich nie mehr missen möchte.

Ich möchte diese Arbeit den Menschen widmen, die ich in der Zeit ihrer Erstellung verloren habe, ich werde euch nicht vergessen.

Du. Forscher im Laboratorium. Wenn sie dir morgen befehlen, du sollst einen neuen Tod erfinden gegen das alte Leben, dann gibt es nur eins: Sag NEIN!

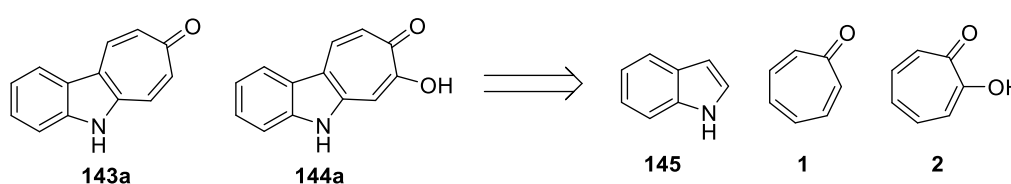
Aus „Dann gibt es nur eins!“ von Wolfgang Borchert, **1947**.

Überblick

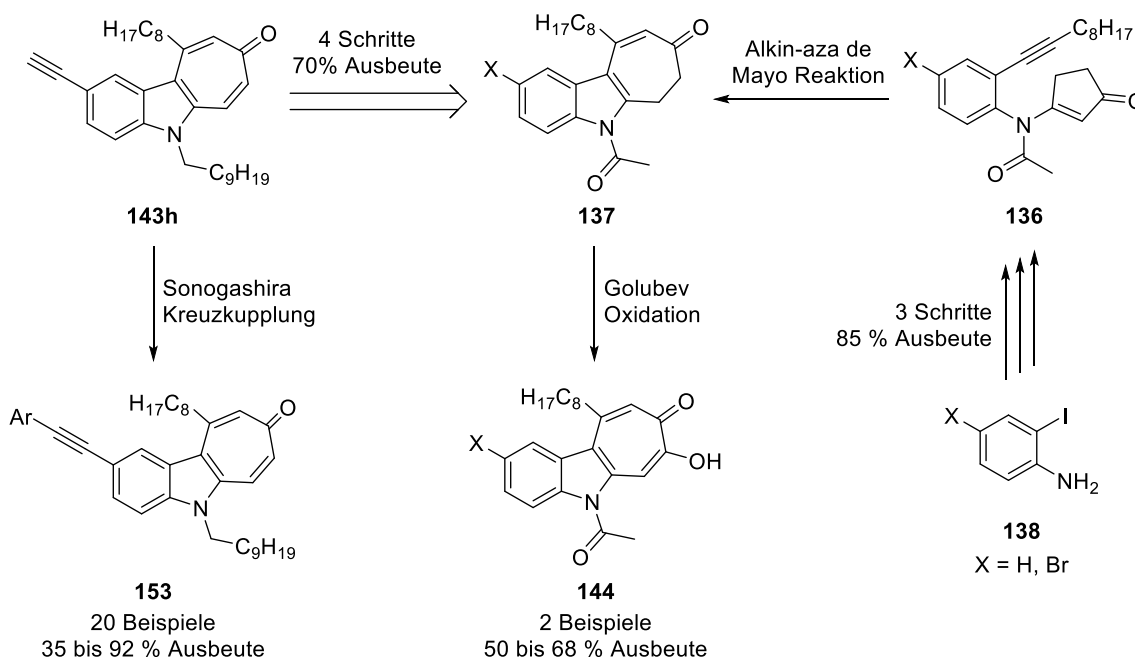
Zur Kenntnis der Indolo[2,3-*d*]tropone und Indolo[2,3-*d*]tropolone – Über Aufbau, Strukturmanipulation und syntheseswissenschaftliche Herausforderungen

*Schlagwörter: Photochemie, Heteroaromaten, Indolsynthese, Alkin-aza de Mayo Reaktion, Indolo[2,3-*d*]tropone, Indolo[2,3-*d*]tropolone, Tolanoide, Fluoreszenz*

Die nachfolgende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und gezielten Strukturmanipulation von Indolo[2,3-*d*]troponen **143** und Indolo[2,3-*d*]tropolonen **144**. Diese neuartigen Aromatensysteme setzen sich formal aus einem Tropon **1** bzw. Tropolon **2** anelliert an ein Indol **145** zusammen.



Während zu **143** bereits wenige Arbeiten in der Literatur existieren, fehlen Arbeiten zu **144** bis dato völlig. Im Ergebnis der Arbeit wurde ein robuster, modularer, synthetischer Zugang zum Strukturmotiv **143** etabliert; auf derselben Route konnten auch die ersten Beispiele für das Strukturmotiv **144** aufgebaut werden.



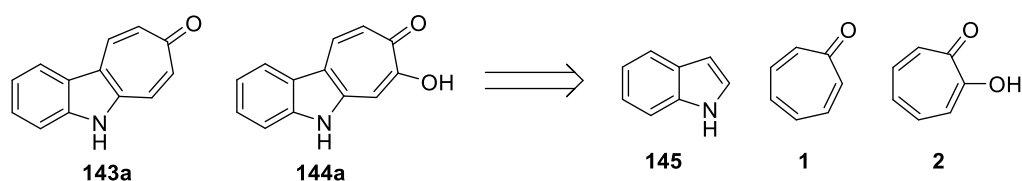
Im Rahmen von Versuchen der gezielten Strukturmanipulation wurde ausgehend von **143h** eine Bibliothek von 20 lumineszenten Tolanoiden **153** aufgebaut und die photophysikalischen Eigenschaften anhand zweier Beispiele untersucht. Des Weiteren wurde das Tautomerieverhalten von **144** mithilfe von DFT-Rechnungen untersucht.

Abstract

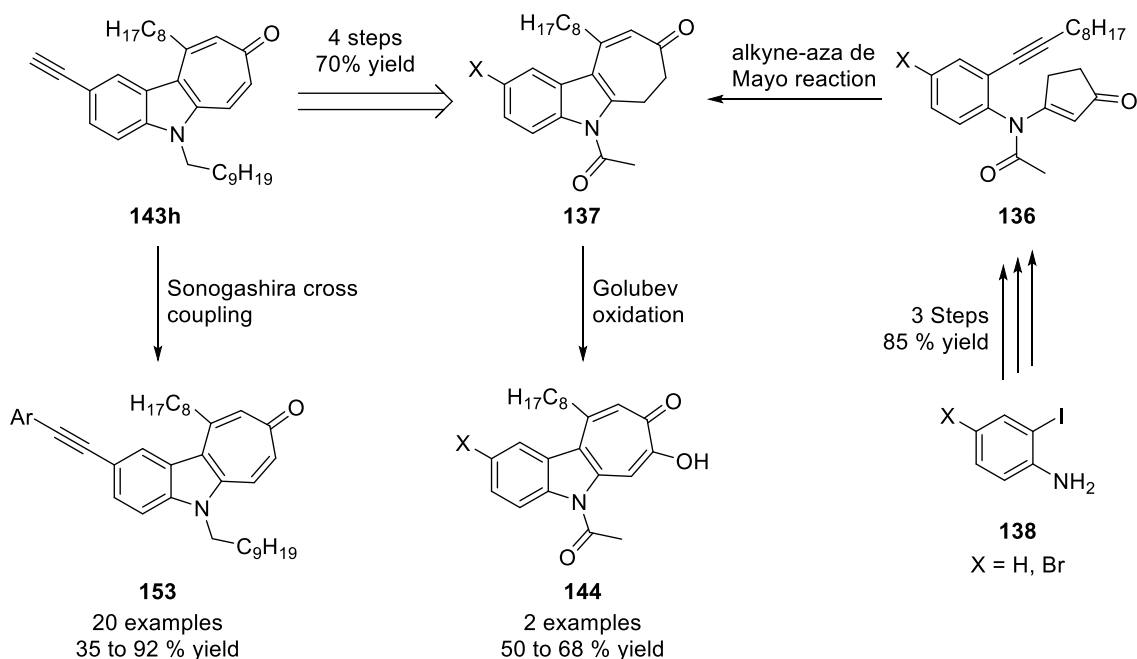
Contributions to the Knowledge of Indolo[2,3-*d*]tropones and Indolo[2,3-*d*]tropolones – On Synthesis, Structural Manipulation and Scientific Challenges

*Keywords: photochemistry, heteroaromatic hydrocarbons, indole synthesis, alkyne-aza de Mayo reaction, indolo[2,3-*d*]tropones, indolo[2,3-*d*]tropolones, tolanoids, fluorescence*

The following work concerns the synthesis and targeted structural manipulation of indolo[2,3-*d*]tropones **143** and indolo[2,3-*d*]tropolones **144**. These novel classes of aromatic hydrocarbons are formally constituted of a tropone moiety **1** or rather tropolone moiety **2** fused to an indole core **145**.



While few works regarding **143** have since been published, studies concerning **144** are completely absent in the literature to this date. As a result of this work, a robust, modular synthetic access to structural motif **143** was established; following the same route, the first examples for structural motif **144** were also made accessible.



Attempts on the targeted structural manipulation resulted in the build-up of a library of 20 luminescent tolanoids **153**, starting from **143h**, of which two have been surveyed in detail for their photophysical properties. Furthermore, the tautomerism of **144** has been studied using DFT calculations.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	9
1.1 Über Tropone und Tropolone	9
1.1.1 Theoretischer und wissenschaftshistorischer Hintergrund.....	9
1.1.2 Tropone und Tropolone in der Naturstoffsynthese	13
1.2 Über Photochemie und -physik	17
1.2.1 Photochemie und -physik in der Natur.....	17
1.2.2 Photochemie im Labor: (2+2)-Cycloadditionen von Enonen	23
1.2.3 Photophysik im Labor: Fluoreszenzfarbstoffe und deren Anwendung	29
1.3 Über die Bedeutung von Tolanen und Tolanoiden als Strukturklasse.....	32
2. Hintergrund und Zielstellung.....	36
2.1 Die Alkin-aza de Mayo Reaktion.....	36
2.2 Grundlagenforschung zu Indolo[2,3- <i>d</i>]troponen und Indolo[2,3- <i>d</i>]tropolonen	42
3. Ergebnisse	44
3.1 Synthese und Strukturmanipulation von Indolo[2,3- <i>d</i>]troponen.....	44
3.2 Aufbau von tolanoiden Indolo[2,3- <i>d</i>]troponen 153a bis 153t	49
3.3 Photophysikalische Messungen der tolanoiden Indolo[2,3- <i>d</i>]tropone 153a und 153b	52
3.4 Synthese von Indolo[2,3- <i>d</i>]tropolonen	55
3.5 Theoretische Rechnungen zur Tautomerie von Indolo[2,3- <i>d</i>]tropolonen	59
4. Zusammenfassung und Ausblick.....	61
4.1 Zusammenfassung.....	61
4.2 Ausblick	62
5. Allgemeine Angaben zu den experimentellen Arbeiten.....	66
5.1 Methoden und Apparaturen.....	66
5.2 Chemikalien und Lösungsmittel.....	67
5.3 Dünnschichtchromatographie.....	68
5.4 NMR Spektroskopie	68
5.5 FT-IR-Spektroskopie	69
5.6 Photophysikalische Messungen.....	69
5.7 Elementaranalyse	70
5.8 Massenspektrometrie	70
5.9 Schmelzpunkte	70
5.10 Theoretische Berechnungen	70
5.11 Röntgenstrukturanalyse	71
5.12 Abkürzungsverzeichnis	72
6. Vorschriften und Charakterisierung	73
6.1 4-Brom-2-(1-decin-1-yl)-anilin (139a)	73
6.2 3-(4-Brom-2-(1-dec-1-in-1-yl)anilin)-cyclopent-2-en-1-on (140a).....	74
6.3 <i>N</i> -(4-Brom-2-(1-decin-1-yl)phenyl)- <i>N</i> -(4-oxocyclopent-2-en-1-yl)acetamid (136d).....	76
6.4 2-Brom-5-decyl-10-octyl-6,7-dihydroindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (137j).....	77
6.5 5-Acetyl-2-brom-10-octyl-6,7-dihydroindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (137h).....	78
6.6 2-Brom-5-decyl-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (143g).....	80
6.7 5-Acetyl-2-brom-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropolon (144d).....	81
6.8 5-Decyl-10-octyl-2-((trimethylsilyl)ethinyl)indolo[2,3- <i>d</i>]tropon (143i)	82

6.9 5-Decyl-2-ethinyl-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (143h)	84
6.10 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Tolanoide (153a bis 153t).....	85
6.10.1 5-Decyl-2-(phenylethinyl)-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153a)	86
6.10.2 5-Decyl-2-((4-nitrophenyl)ethinyl)-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153b).....	87
6.10.3 5-Decyl-2-((2-bromphenyl)ethinyl)-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153c)	88
6.10.4 5-Decyl-2-((3-methoxyphenyl)ethinyl)-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153d)	89
6.10.5 5-Decyl-2-((3-fluorphenyl)ethinyl)-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153e)	90
6.10.6 2-((4-Acetylphenyl)ethinyl)-5-decyl-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153f)	91
6.10.7 5-Decyl-2-((4-(methylthio)phenyl)ethinyl)-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153g)	93
6.10.8 5-Decyl-2-((4-(methylsulfonyl)phenyl)ethinyl)-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153h)	94
6.10.9 Methyl-4-((5-decyl-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon)ethinyl)benzoat (153i).....	95
6.10.10 5-Decyl-2-(3,5-dinitrophenyl)ethinyl)-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153j).....	96
6.10.11 5-Decyl-2-(mesitylethyinyl)-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153k)	97
6.10.12 5-Decyl-2-((2,4,6-trichlorphenyl)ethinyl)-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153l)	99
6.10.13 5-Decyl-2-((4-benzoylphenyl)ethinyl)-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153m)	100
6.10.14 4-((5-Decyl-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon)ethinyl)- <i>N</i> -phenylphtalimid (153n).....	101
6.10.15 <i>tert</i> -Butyl-3-((5-decyl-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon)ethinyl)-9 <i>H</i> -carbazol-9-carboxylat (153o)	102
6.10.16 5-Decyl-2-((2-aminopyrimidin-5-yl)ethinyl)-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153p)	104
6.10.17 5-Decyl-2-(thiophen-2-ylethinyl)-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153q)	105
6.10.18 5-Decyl-2-(thiazol-4-ylethinyl)-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (153r).....	106
6.10.19 2,2'-(1,2-Phenylenbis(ethin-2,1-diyl))bis(5-decyl-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon) (153s)	107
6.10.20 <i>tert</i> -Butyl-3,6-bis((5-decyl-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon-2-yl)ethinyl)-9 <i>H</i> -carbazol-9-carboxylat (153t).....	108
6.11 <i>tert</i> -Butyl-3-iod-9 <i>H</i> -carbazol-9-carboxylat (165n)	109
6.12 <i>tert</i> -Butyl-3,6-diiod-9 <i>H</i> -carbazol-9-carboxylat (165s)	110
6.13 2-(1-Benzyl-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-yl)-5-decyl-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (152a)	111
6.14 <i>N</i> -(2-(Dec-1-in-1-yl)phenyl)- <i>N</i> -(3-oxocyclopent-1-en-1-yl)acetamid (136e).....	112
6.15 5-Acetyl-10-octyl-6,7-dihydroindolo[2,3- <i>d</i>]tropon (137m)	113
6.16 5-Acetyl-10-octylindolo[2,3- <i>d</i>]tropolon (144e).....	114
7. Quantenchemische Rechnungen.....	116
7.1 Tropolon 144g	116
7.2 Tautomer 144gT	117
7.3 Übergangszustand 144gTS	118
7.4 Tropolon 144h	120
7.5 Tautomer 144hT	121
7.6 Übergangszustand 144hTS	123
8. Photophysikalische Messungen	124
9. Anhang.....	129

1. Einleitung

1.1 Über Tropone und Tropolone

1.1.1 THEORETISCHER UND WISSENSCHAFTSHISTORISCHER HINTERGRUND

Als Tropone bzw. Tropolone werden organische Verbindungen bezeichnet, welche das Cyclohepta-2,4,6-trienon- **1** bzw. 2-Hydroxy-cyclohepta-2,4,6-trienon-Strukturmotiv **2** aufweisen (Abbildung 1).¹

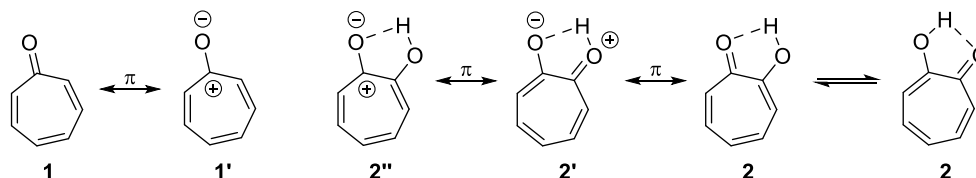


Abbildung 1: Tropon (**1**) und Tropolon (**2**) nebst ihrer wichtigsten π -Resonanzstrukturen bzw. Tautomere.

Aus ihrer Struktur, die über 75 Jahre unverstanden blieb, ergeben sich einzigartige, molekulare Eigenschaften. In der Literatur werden Tropone und Tropolone häufig als nichtbenzoide Aromaten bezeichnet, also Systeme, welche, trotz Fehlen eines klassischen Benzolringes, der Hückel-Regel entsprechen und sich chemisch ähnlich wie Aromaten verhalten.² Während es sich bei klassischen, nichtbenzoiden Aromaten, wie dem Cyclopentadienyl-Anion (**3**), dem Tropylium-Kation (**4**) und dem Azulen (**5**) nach allem Dafürhalten tatsächlich um Systeme handelt, welche in allen ihren π -Resonanzstrukturen der Hückel-Regel entsprechen,³ kann dies für Tropon (**1**) und Tropolon (**2**) diskutiert werden (Abbildung 2).

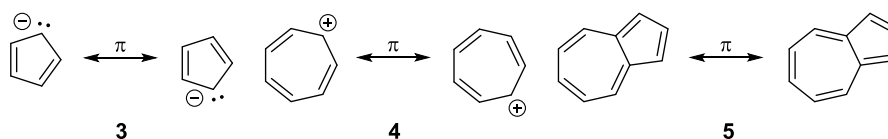


Abbildung 2: Nichtbenzoide aromatische Systeme am Beispiel von Cyclopentadienyl-Anion (**3**), Tropylium-Kation (**4**) und Azulen (**5**).

In Abbildung 1 sind neben den Grundzustandsstrukturen auch die jeweils wichtigsten π -Resonanzstrukturen dargestellt. Im Falle von Tropon (**1**) entspricht die zweitwichtigste **1'**, wie auch die weiteren denkbaren π -Resonanzstrukturen der Hückel-Regel. Im Falle von Tropolon (**2**) hingegen erfüllt die all-Oktett- π -Resonanzstruktur **2'** wie auch die Grundzustandsstrukturen beider Moleküle **1** und **2** diese nicht, da hierbei ein π -Elektron der Carbonylgruppe am π -System beteiligt ist. Die weiteren π -Resonanzstrukturen von Tropolon **2''** entsprechen hingegen der Hückel-Regel. Nun handelt es sich bei solchen Betrachtungen um Modellvorstellungen, welche anhand von Extremfällen diskutiert werden; dennoch lässt sich aus der Sicht des Synthetikers folgern, dass Tropon (**1**) und Tropolon (**2**) nicht als „echte“ Aromaten betrachtet werden können, da die wahre elektronische Struktur stets ein gewichtetes Mittel aller beitragender π -Resonanzstrukturen ist. Die der Erwartung nach am stärksten beitragenden Strukturen **1** bzw. **2** und **2'**, welche der Hückel-Regel nicht gerecht werden, überwiegen die aromatischen π -Resonanzstrukturen **1'** bzw. **2''**, woraus ein verminderter,

¹ Moss, G. P.; Smith, P. A. S.; Tavernier, D. *Pure & Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307–1375.

² Hückel, E. *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204–286. Hückel, E. *Z. Phys.* **1931**, *72*, 310–337.

³ Doering, W. v. E.; Knox, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3203–3206.

aber dennoch nachweisbarer, aromatischer Charakter von Tropon (**1**) und Tropolon (**2**) resultiert. So erklärt sich beispielsweise die erhöhte Lewis-Basizität des Tropons (**1**).

Bisher unerwähnt blieb die außergewöhnliche Tautomeriestabilisierung des Tropolons (**2**), dargestellt in Abbildung 1 durch eine dynamische, interne Wasserstoffbrückenbindung. Hierbei führt die Übertragung des Hydroxyl-Wasserstoffatoms gleichzeitig zu einer konzentrierten Verlagerung der π -Elektronen im Siebenring, woraus eine extrem geringe Tautomerisierungsbarriere, wie auch eine verringerte Azidität im Vergleich zur Benzoesäure **10** resultieren. Bei substituierten Tropolonen, bei denen beide Tautomere nicht identisch sind, führt dies zu einem dynamischen Gleichgewicht beider Tautomere in Lösung. Neben dem häufig nur als Tropolon bezeichneten α -Tropolon (**2**) existieren auch noch die als β - und γ -Tropolon bezeichneten Konstitutionsisomere **6** und **7**. Auch hier ist eine Tautomeriestabilisierung möglich. Aufgrund der räumlichen Trennung der Sauerstoffatome ist jedoch keine Ausbildung einer internen Wasserstoffbrückenbindung möglich und die Stabilisierung folglich wesentlich geringer (Abbildung 3).⁴

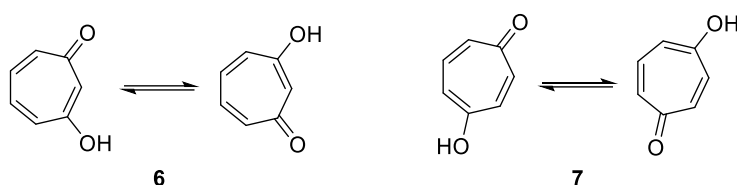


Abbildung 3: Struktur und Tautomerie von β -Tropolon (**6**) und γ -Tropolon (**7**).

Trotz Tautomeriestabilisierung zeigen viele Tropolone unter Baseneinwirkung eine rasche Isomerisierung zur entsprechenden Benzoesäure. Diese verläuft vermutlich über eine Kaskade aus Benzilsäure-Umlagerung⁵ und anschließender Eliminierung, sie kann aber auch über einen Mechanismus ähnlich der Favorskii-Umlagerung⁶ formuliert werden (Abbildung 4).⁷

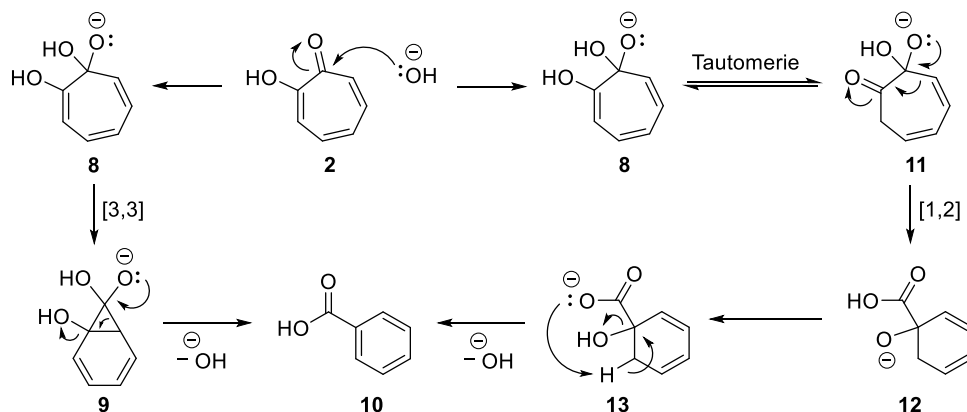


Abbildung 4: Vereinfachter Mechanismus der Umlagerung von Tropolon (**2**) zu Benzoesäure (**10**); links: Favorskii-artige Umlagerung, rechts: Benzilsäure Umlagerung mit anschließender Eliminierung.

Die Geschichte der Tropolone beginnt, wie eingangs erwähnt, weit vor dem Verständnis ihrer elektronischen Struktur. 1869 synthetisierte und beschrieb GIRARD das Purpurogallin (**15**),

⁴ Ein extensiver Review-Artikel hierzu: Pauson, P. L. *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 9–136.

⁵ Liebig, J. *Ann. Phar.* **1838**, *25*, 1–31.

⁶ Deutsche Fassung: Favorskii, A. *J. Prakt. Chem.* **1895**, *51*, 533–563.

⁷ Doering, W. v. E.; Denney, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4619–4622. Andrew, I. G.; Segal, W. *J. Chem. Soc.* **1964**, 607–613. Segal, W. *J. Chem. Soc.* **1964**, 613–615.

ein Oxidationsprodukt des Pyrogallols (**14**) (Abbildung 4).⁸ Vermutlich wurde die Verbindung **15** sogar bereits 1845 von BÜCHNER beobachtet, jedoch nicht gefällt und charakterisiert.⁹

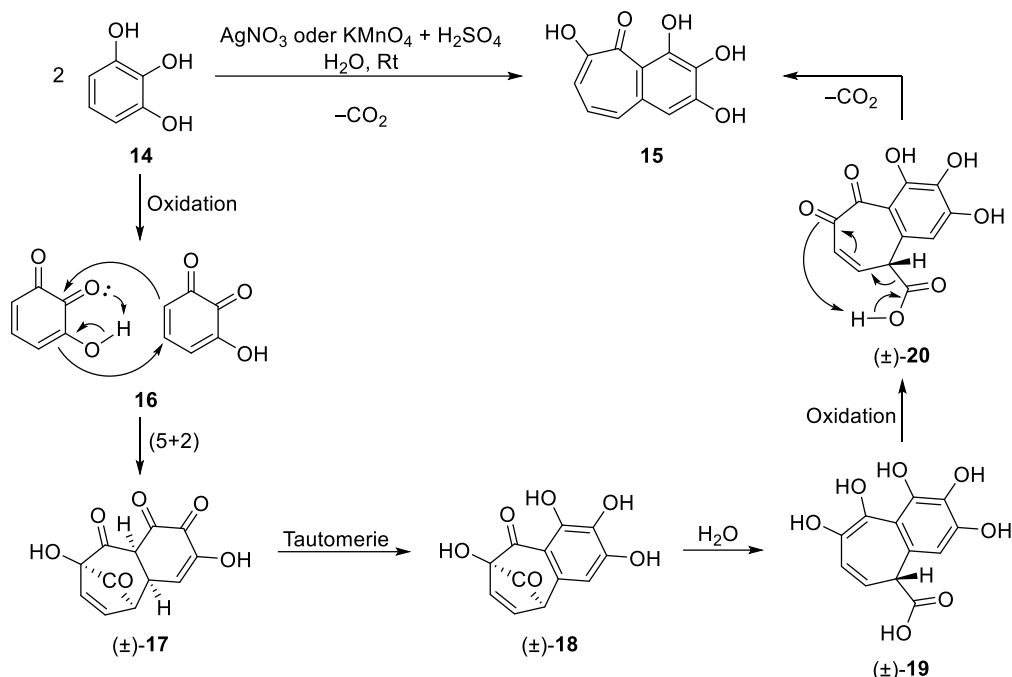


Abbildung 5: Synthese von Purpurogallin durch GIRARD mit vereinfachtem Reaktionsmechanismus.¹⁰

Die erste Herausforderung bestand in der Bestimmung der korrekten Summenformel, diese wurde von Girard mit $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_9$ angegeben. Erst 1903 formulierten STEVEN und PERKIN schließlich die korrekte Summenformel von $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$, indem sie viele der bis dato veröffentlichten Experimente mit Purpurogallin (**9**) reproduzierten. Sie konnten dabei bestätigen, dass es über vier Hydroxylgruppen verfügte, indem sie das entsprechende Tetraacetat bildeten. Eine Methylierung nach WILLIAMSON¹¹ hingegen lieferte nur ein trimethyliertes Produkt, woraus sie schlossen, dass sich eine Hydroxylgruppe offenbar anders verhielt. Aus den weiteren Aufzeichnungen wird klar, dass die Umsetzung von Purpurogallin (**9**) bzw. dessen Derivaten mit verschiedenen Basen zu der in Abbildung 4 gezeigten Isomerisierung geführt haben mussten. Diese Ergebnisse ohne Kenntnis der besonderen Struktur von Purpurogallin (**9**) korrekt zu interpretieren, war mit den damaligen Möglichkeiten jedoch schlicht unmöglich.¹²

Ab den 1930er Jahren wurde eine steigende Anzahl von Naturstoffen isoliert, welche durch ihr Tropolon-Strukturmotiv die Isolatoren, trotz inzwischen fortgeschrittener Methodiken, noch immer vor große Herausforderungen bezüglich ihrer Strukturaufklärung stellen. Zu nennen wären als frühe Beispiele die 1932 aus Schimmelpilzen der Art *Penicillium aurantio-griseum* isolierte Puberulasäure (**21**) und Puberulonsäure (**22**) und die 1942 aus *Talaromyces stipitatus* isolierte Stipitatsäure (**23**) (Abbildung 6).¹³

⁸ Kurzbericht zu finden in: Friedel, C. *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 554–563. Deutsche Fassung: Girard, A. *Z. Chem.* **1870**, *6*, 86.

⁹ Büchner, P. *Liebigs Ann. Chem.* **1845**, *53*, 175–220.

¹⁰ Dürckheimer, W.; Paulus, E. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 224–225. Armstrong, S. M.; Patel, T. R. J. *Basic Microbiol.* **1994**, *34*, 123–135.

¹¹ Williamson, A. *Philos. Mag.* **1850**, *37*, 350–356.

¹² Perikin, A. G.; Steven, A. B. *J. Chem. Soc., Trans.* **1903**, *83*, 192–201.

¹³ Birkinshaw, J. H.; Raistrick, H. *Biochem. J.* **1932**, *26*, 441–453. J. H. Birkinshaw, J. H.; Chambers, A. R.; Raistrick, H. *Biochem. J.* **1942**, *36*, 242–251.

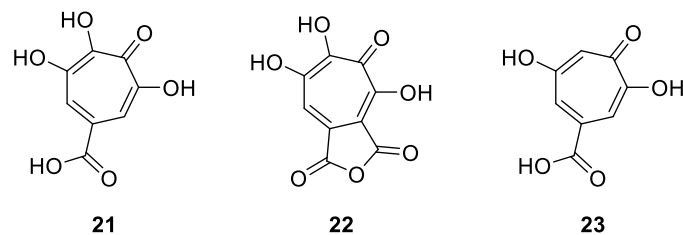


Abbildung 6: Strukturen der Pilzmetaboliten Puberulasäure (**21**), Puberulonsäure (**22**) und Stipitatsäure (**23**).

1933 wurde die Gruppe der Thujaplicine (**24**, **25** und **26**) von ANDERSON und SHERRARD aus dem amerikanischen Riesen-Lebensbaum *Thuja plicata* isoliert.¹⁴ Unabhängig voneinander wurde β -Thujaplicin (**25**) 1936 unter dem Namen Hinokitiol von NOZOE aus der taiwanischen Variante der Hinoki-Scheinzypresse *Chamaecyparis obtusa* isoliert und charakterisiert.¹⁵ Er war es auch, der sich als früher Pionier der Tropolon-Chemie eingängig mit dessen Chemie und Strukturaufklärung befasste. So erkannte er zunächst, dass es sich bei dem Hinokitin (**27**), welches zuvor von HIRAO dargestellt wurde,¹⁶ um einen Eisen-Chelatkomplex des Hinokitiols (**25**) handelte und beschrieb in Folge die auch für andere Tropolone charakteristische Eigenschaft, Chelatkomplexe mit diversen Übergangsmetallen zu bilden (Abbildung 7).

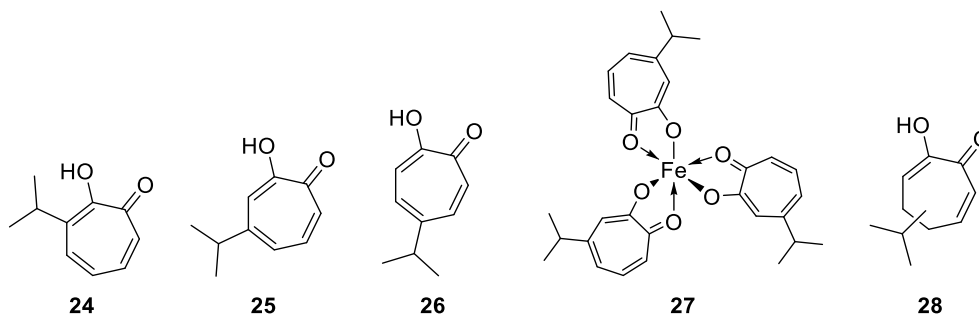


Abbildung 7: Strukturen von α -Thujaplicin (**24**), β -Thujaplicin/Hinokitiol (**25**), γ -Thujaplicin (**26**), Hinokitin (**27**) und Dihydrohinokitiol (**28**)¹⁷.

Mit dem Beginn des Pazifikkrieges 1937 entfielen Exporte wissenschaftlicher Werke und Veröffentlichungen aus Europa nach Japan und nach dem Eintritt Japans in den Zweiten Weltkrieg 1941 auf Seiten der Achsenmächte auch jene aus Amerika. Ab diesem Zeitpunkt waren Wissenschaftler in ganz Japan, so auch NOZOE, gezwungen, ihre Forschungen weitestgehend ohne internationalen Austausch durchzuführen, sofern diese unter den Bedingungen eines Großkrieges überhaupt möglich waren. Da das Öl der Hinoki-Scheinzypresse tatsächlich von militärischer Bedeutung war bzw. die von Hinokitin (**27**) befreite Fraktion hiervon, konnte er in dieser Zeit eine große Menge Hinokitiol (**25**) gewinnen und für weitergehende Studien nutzen. So führte er erste Evaluierungen der antibakteriellen Eigenschaften gegen Tuberkulose-Erreger durch,¹⁸ unternahm Versuche durch chemische Abbauxperimente die Position der Isopropyleinheit zu bestimmen und postulierte 1944 als erster das cyclische,

¹⁴ Erste Isolation: Anderson, A. B.; Sherrard, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 3813–3819. Strukturaufklärung: H. Erdtman, H.; Gripenberg, J. *Nature* **1948**, *161*, 719. Erdtman, H.; Gripenberg, J. *Nature* **1949**, *164*, 316.

¹⁵ Nozoe, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1936**, *11*, 295–298.

¹⁶ Hirao, N. *J. Chem. Soc. Jpn.* **1926**, *47*, 666–671.

¹⁷ Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung war die genaue Position der Isopropyleinheit noch ungeklärt.

¹⁸ Nozoe, T.; Katsura, S.; Kainosho M. *J. Med. Assoc. Formosa* **1941**, *40*, 1557–1628. Nozoe, T.; Katsura, S.; Kainosho M. *J. Trop. Med.* **1944**, *Suppl. Vol. 1*, 1–7.

siebengliedrige 1,2-Diketon in der Enolform als zentrales Strukturmotiv von Hinokitiol (**25**).¹⁹ Unglücklicherweise formulierte er ausgehend von seinen Ergebnissen der Abbauprodukte, entgegen seiner 1936 korrekt bestimmten Elementaranalyse, ein Dihydro-Derivat des Hinokitiols (**28**) und scheiterte somit knapp an dessen Strukturaufklärung.²⁰

Außerhalb Japans blieben NOZOE'S Studien durch den Krieg zunächst unbeachtet und so war es DEWAR, der 1945 am Beispiel der Stipitatsäure (**23**) (Abbildung 6) anhand der bis dato gesammelten experimentellen Ergebnisse dessen korrekte Strukturformel postulierte.²¹ Durch seinen Strukturvorschlag war er in der Lage, alle zu Beginn des Kapitels beschriebenen Phänomene, wie dessen Tautomerie (vgl. Abbildung 1), den aromatischen Charakter²² und die Umlagerung zur Benzoesäure (vgl. Abbildung 4) zu erklären. Er war es auch, der der Strukturklasse den Namen Tropolon (**2**) gab, abgeleitet von Tropyriden (**31**)²³ und dem Suffix -olon für die Hydroxyketon-Einheit. Entsprechend nannte er das Desoxyderivat des Tropolons (**2**) Tropon (**1**) (Abbildung 8).

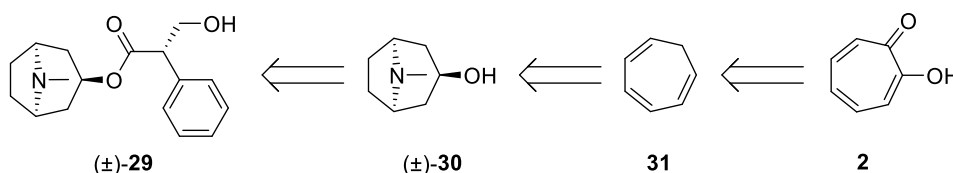


Abbildung 8: Illustration der Namensherkunft von Tropolon (**2**) ausgehend von Atropin ((±)-**29**) über Tropin ((±)-**30**) und Tropyriden (Cycloheptatrien, **31**).

Ungeachtet der ursprünglichen Herkunft des Präfixes Trop- von Atropin ((±)-**29**) ist es auch durch die Bedeutung des griechischen Wortes Tropos (deutsch Wandlung/Wendung) sehr treffend für diese faszinierende Strukturklasse.

1.1.2 TROPONE UND TROPOLONE IN DER NATURSTOFFSYNTHESE

Obwohl eine Vielzahl tropolonoider Naturstoffe bekannt sind, so handelt es sich doch um ein verhältnismäßig seltenes Strukturmotiv. Natürliche Tropone sind darüber hinaus noch seltener. Dies hängt vermutlich auch mit der geringen Anzahl natürlicher Produzenten zusammen, so sind Naturstoffe mit Tropon- (**1**) und Tropolon-Strukturmotiv (**2**) bislang fast ausschließlich aus wenigen Pflanzen, Pilzen und Bakterien bekannt. Bei Tropolonen aus marinen Quellen legen aktuelle Studien nahe, dass diese ebenfalls von Bakterien produziert werden, welche mit marinen Organismen, wie Schwämmen oder Weichtieren, in Symbiose leben. Die Frage nach den tatsächlichen Produzenten mariner Tropolone ist, wie so häufig in der Naturstoffforschung, noch immer Gegenstand aktueller Untersuchungen.²⁴

Aus Sicht des Synthetikers bieten troponoide bzw. tropolonoide Naturstoffe interessante Zielmoleküle aus gleich mehreren Gründen: Zum einen besitzen besonders Tropolone aufgrund ihrer Chelat- und Redox-Eigenschaften häufig erstaunlich starke biologische Aktivität-

¹⁹ Nozoe, T.; Katsura, S. *J. Pharm. Soc. Jpn.* **1944**, *64*, 181–185.

²⁰ Asao, T.; Ito, S.; Murata, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 899–928.

²¹ Dewar, M. J. S. *Nature* **1945**, *155*, 50–51. Dewar, M. J. S. *Nature* **1945**, *155*, 141–142.

²² Bei Umsatz mit Brom wurde eine elektrophile, aromatische Substitution statt einer elektrophilen Addition beobachtet.

²³ Ladenburg, A. *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 2126–2131. Willstätter, R.; Waser, E. *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 3423–3445.

²⁴ Zwei Reviews zu diesem Thema: Guo, H.; Roman, D.; Beemelmans, C. *Nat. Prod. Rep.* **2019**, *36*, 1137–1155. Liu, N.; Song, W.; Schienebeck, C. M.; Zhang, M.; Tang, W. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 9281–9305.

ten; zum anderen stellt das Tropolon-Strukturmotiv (**2**) an sich eine besondere syntheseswissenschaftliche Herausforderung dar und nicht selten sind die Ausbeuten bei dessen Synthese vergleichsweise moderat und häufig ist auch die Synthese der letzte Schritt der Strukturaufklärung vieler Naturstoffe.

Der einfachste tropolonoide Naturstoff ist Tropolon (**2**) selbst, gefunden unter anderem im Bakterium *Burkholderia plantarii*.²⁵ Die erste Synthese erfolgte 1950 durch DOERING und KNOX über die direkte Oxidation von Tropyriden (**31**) mit Kaliumpermanganat (Abbildung 9).²⁶

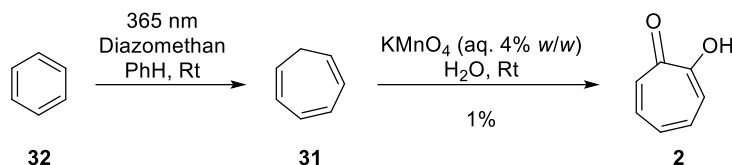


Abbildung 9: Synthese von Tropolon (**2**) durch Direktoxidation von Tropyriden (**31**) erhalten über die Buchner-Ringerweiterung von Benzol (**32**).²⁷

Die Ausbeute dieser Direktoxidationsstrategie fiel sehr gering aus und war den chemischen Möglichkeiten der damaligen Zeit geschuldet. In der modernen Naturstoffsynthese tropolonoide bzw. tropolonoide Naturstoffe wurden über mittlerweile gut 75 Jahre eine Reihe Strategien zum Aufbau und der Funktionalisierung geeigneter Cycloheptan-Derivate entwickelt, welche hier anhand einiger ausgewählter Beispiele vorgestellt werden sollen.

In der Totalsynthese von Nezukon (**37**), isoliert aus dem Japanischen Lebensbaum *Thuja standishii*,²⁸ aus dem Jahr 1991, konstruieren DAVIES und Mitarbeiter den Siebenring über die Bildung und anschließende Cope-Umlagerung²⁹ eines Divinylcyclopropans (\pm)-**35**. Das entstehende Cycloheptadien (\pm)-**36** wird im Anschluss methyliert und abschließend zu Nezukon (**37**) eliminiert (Abbildung 10).³⁰

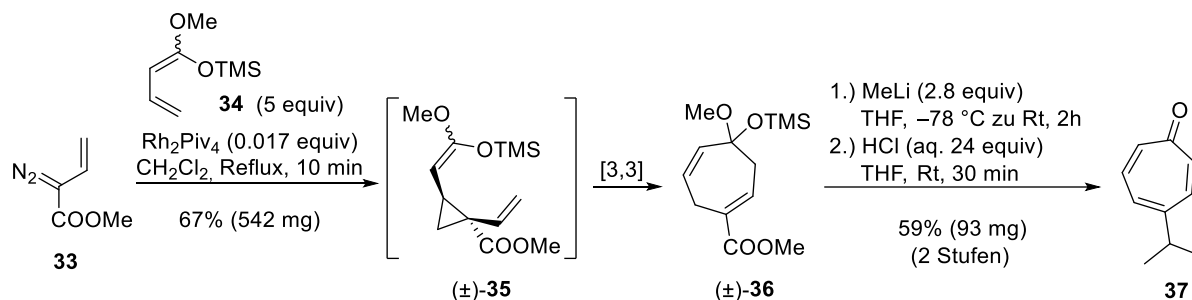


Abbildung 10: Synthese von Nezukon (**37**) über Divinylcyclopropan-Umlagerung von (\pm)-**35**.

Die von FELDMANN et al. 2002 veröffentlichte Totalsynthese von Pareitron (**43**),³¹ isoliert aus *Cissampelos pareira*,³² verwendet eine intramolekulare (1+2)-Cycloaddition eines unter gleichzeitigem Ringschluss in situ generierten Carbens **40** im Stil einer spektakulären Buch-

²⁵ Azegami, K.; Nishiyama, K.; Watanabe, Y.; Suzuki, T.; Yoshida, M.; Nose, K.; Toda, S. *Ann. Phytopathol. Soc. Jpn.* **1985**, *51*, 315–317.

²⁶ Doering, W. V. E.; Knox, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2305–2306.

²⁷ Buchner, E.; Curtius, T. *Chem. Ber.* **1885**, *18*, 2377–2379.

²⁸ Hirose, Y.; Tomita, B.; Nakatsuka, T. *Tetrahedron Letters* **1966**, *7*, 5875–5875. Hirose, Y.; Nakatsuka, T. *Mokuzai Gakkaishi* **1967**, *13*, 123–125. V. Hirose, V.; Tomita, B.; Nakatsuka, T. *Agric. Biol. Chem.* **1968**, *32*, 249–251.

²⁹ Vogel, E. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 4–26. Vogel, E.; Ott, K.-H.; Gajek, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *644*, 172–188.

³⁰ Davies, H. M. L.; Clark, T. J.; Kimmer, G. F. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6440–6447.

³¹ Feldman, K. S.; Cutarelli, T. D.; Di Florio, R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8528–8537.

³² Morita, H.; Takeya, K.; Itokawa, H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1995**, *5*, 597–598.

ner-Ringerweiterung²⁷. Das entstandene Azulen **42** wird in zwei Schritten zu Pareitronon (**43**) oxidiert (Abbildung 11).

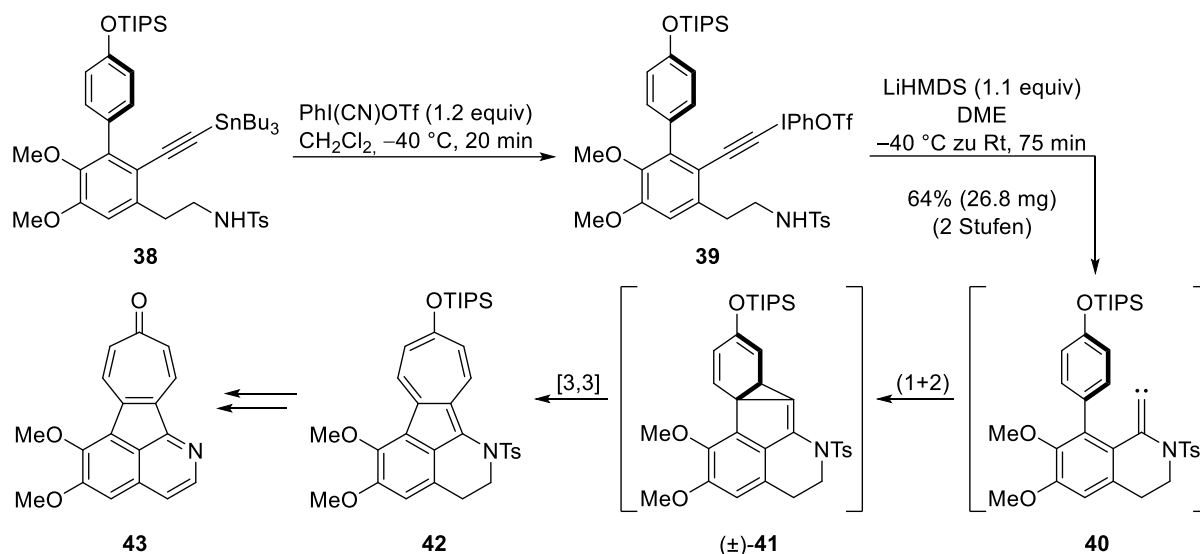


Abbildung 11: Synthese von Pareitronon (**43**) durch intramolekulare Buchner-Ringerweiterung.

Wie in Abbildung 5 schon angedeutet, stellt die (5+2)-Cycloaddition ebenfalls ein mächtiges Werkzeug zur Synthese von Tropolonen dar. Angelehnt an die Arbeiten von HENDRICKSON³³ und BALDWIN³⁴, verwendete die Arbeitsgruppe um Li eine (5+2)-Cycloaddition für die enantioselective Synthese gleich mehrerer Tropolonoide, unter anderem (–)-Colchicin ((–)-**48**) (Abbildung 12).³⁵

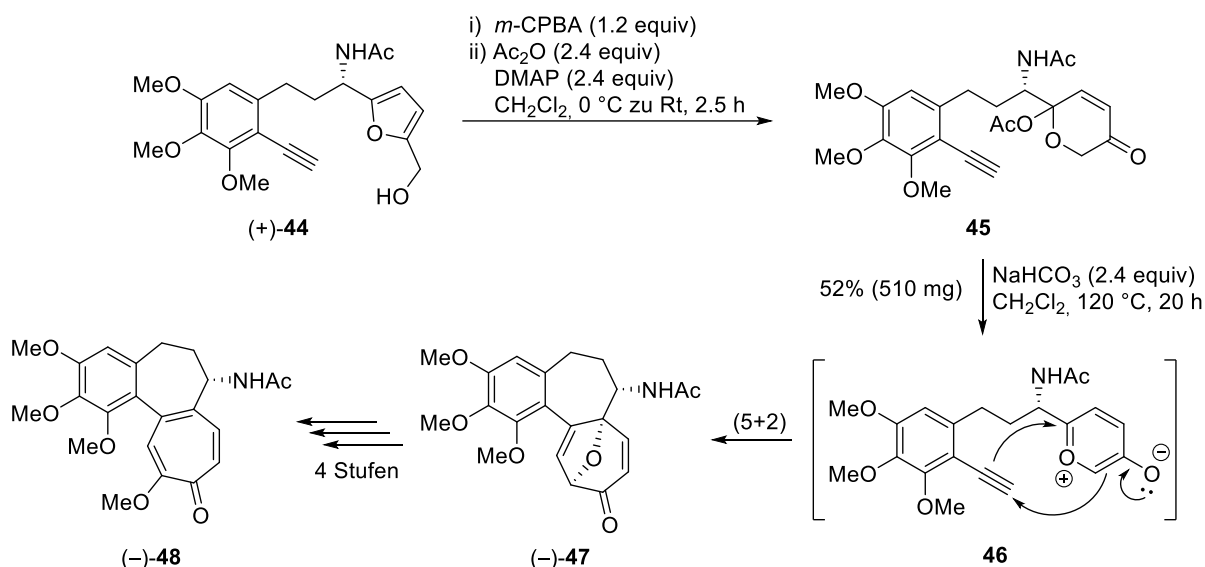


Abbildung 12: Synthese des Kerns von (–)-Colchicin ((–)-**48**) über (5+2)-Cycloaddition nach HENDRICKSON.

Bei diesem handelt es sich um ein bereits seit Jahrhunderten bekanntes Alkaloid aus der Herbstzeitlosen *Colchicum autumnale*.³⁶ Hierbei wird zunächst über eine Achmatowicz-

³³ Hendrickson, J. B.; Farina J. S. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3359–3361.

³⁴ Baldwin, J. E.; Mayweg, A. V. W.; Pritchard, G. J.; Adlington, R. M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4543–4545.

³⁵ Chen, B.; Liu, X.; Hu, Y.-J.; Zhang, D.-M.; Deng, L.; Lu, J.; Min, L.; Ye, W.-C.; Li, C.-C. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4961–4966.

³⁶ Geiger, P.L. *Liebigs Ann. Chem.* **1833**, *7*, 269–280.

Reaktion³⁷ ein Synthons **45** für ein Oxopyryliumion **46** aufgebaut und dieses im Anschluss der eigentlichen (5+2)-Cycloaddition unterworfen.

Die Synthese des Rubrolon Aglycons **54** wurde 2000 von BOLGER und Mitarbeitern durch eine Sequenz aus Diels-Alder Reaktion³⁸ mit dem speziellen Dienophil **50** und anschließender Ringaufweitung realisiert (Abbildung 13).³⁹ Eine abgeschlossene Naturstoffsynthese des Rubrolons ((-)-**55**), einem Tropoloalkaloid, isoliert aus dem Bakterium *Streptomyces enchinoruber*,⁴⁰ wurde bis dato nicht veröffentlicht.

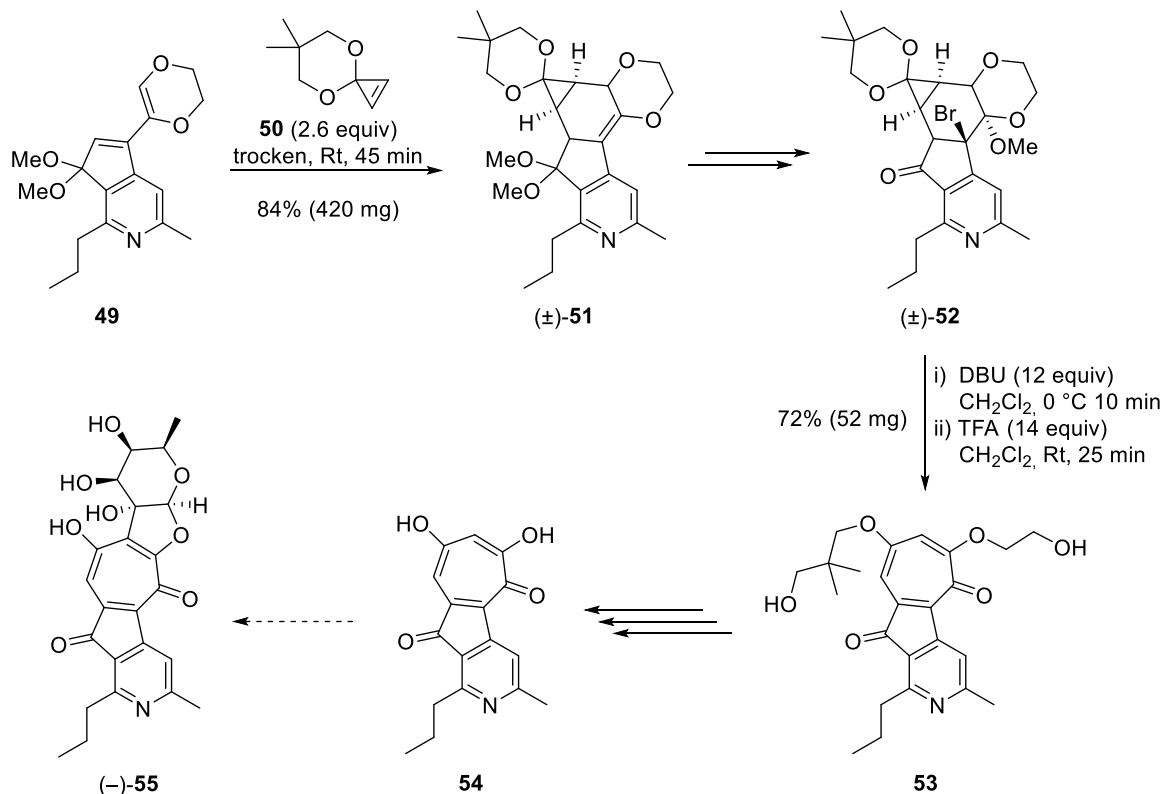


Abbildung 13: Synthese des Rubrolon Aglycons **54** durch Diels-Alder Reaktion mit **50** mit anschließender Ringweiterung.

Als letzter Ansatz sei an dieser Stelle die 2021 veröffentlichte Synthese mehrerer Sesquiterpen-tropolone von SAHRLA et al. vorgestellt,⁴¹ darunter (-)-Epolone B ((-)-**62**), isoliert aus dem Pilzstamm *Phoma* sp. (MF 4728) (Abbildung 14).⁴² In dieser wird das Tropolon **59** über eine (2+2)-Enon-Alken-Cycloaddition mit anschließender Fragmentierung unter zwei-Kohlenstoffatom Ringerweiterung aufgebaut. Im Anschluss erfolgt eine nicht minder beeindruckende retro-Diels-Alder-Diels-Alder Kaskade unter Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid zum Tropolonmethylether (-)-**61** mit anschließender Verseifung zum fertigen Naturstoff (-)-**62** (Abbildung 14).

³⁷ Achmatowicz, O., Jr.; Bukowski, P.; Szechner, B.; Zwierzchowska, Z.; Zamojski, A. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 1973–1996.

³⁸ Diels, O.; Alder, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98–122.

³⁹ Boger, D. L.; Ichikawa, S.; Jiang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12169–12173.

⁴⁰ Schuep, W.; Blount, J. F.; Williams, T. H.; Stempel, A. *J. Antibiot.* **1978**, *31*, 1226–1232.

⁴¹ Bemis, C. Y.; Ungarean, C. N.; Shved, A. S.; Jamieson, C. S.; Hwang, T.; Lee, K. S.; Houk, K. N.; Sarlah, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6006–6017.

⁴² Harris, G. H.; Hoogsteen, K.; Silverman, K. C.; Raghoobar, S. L.; Bills, G. F.; Lingham, R. B.; Smith, J. L.; Dougherty, H. W.; Cascales, C.; Pelaez, F. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 2139–2144.

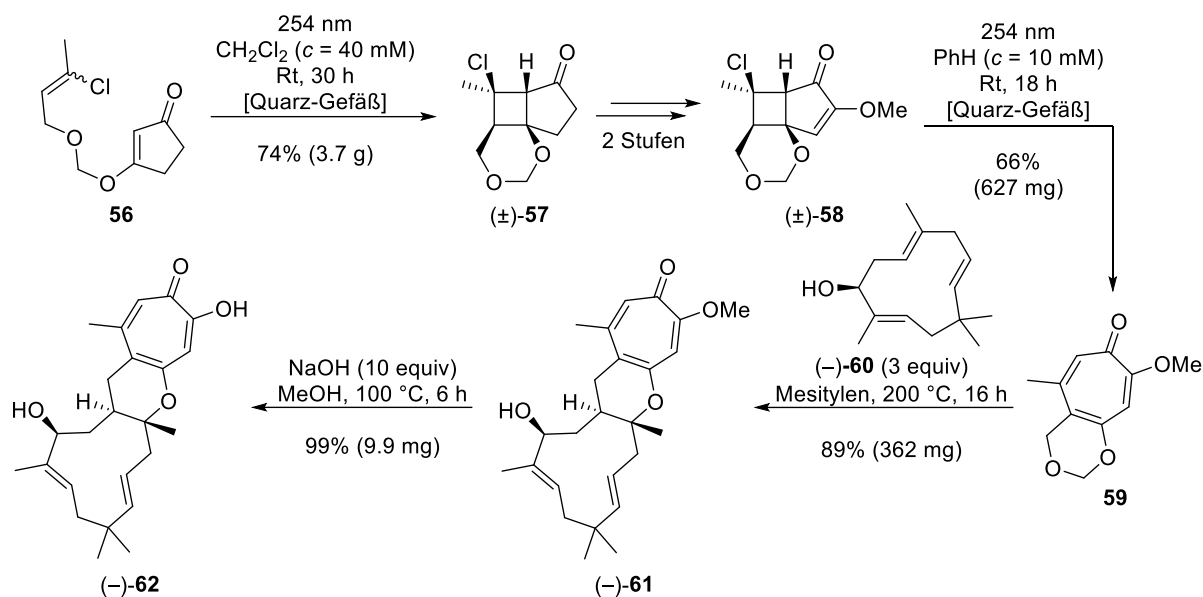


Abbildung 14: Synthese von (-)-Epolone B ((-)-62) via (2+2)-Cycloaddition mit anschließender Fragmentierung.

Besonders dieser letzten Strategie wird im Verlaufe der Arbeit noch eine besondere Rolle zukommen. Im Kapitel 1.2.2 werden hierzu auch noch weitere Ringexpansionen via Enon-Photocycloadditionen erläutert.

Abschließend lässt sich konstatieren, dass bisweilen vor allem verschiedene Cycloadditionen zur Konstruktion geeigneter Siebenringe zur Tropon- und Tropolonsynthese in konstitutionell anspruchsvollen Umfeldern verwendet werden. Es sei angemerkt, dass auch Ringschlussreaktionen, wie die Ringschlussmetathese oder die En-In-Metathese oder auch andere intermolekulare, metallkatalysierte Reaktionen bereits zur Tropolonsynthese genutzt wurden, wenn auch bislang mit begrenzter Anwendung in der konkreten Naturstoffsynthese.²⁴

1.2 Über Photochemie und -physik

1.2.1 PHOTOCHEMIE UND -PHYSIK IN DER NATUR

Sowohl photophysikalische als auch photochemische Prozesse sind integrale Bestandteile des Lebens auf der Erde. Zum allgemeinen Verständnis ist in Abbildung 15 ein einfaches Energieniveaudiagramm mit den wichtigsten photophysikalischen Übergängen dargestellt. Bei photophysikalischen Untersuchungen sind häufig die beiden strahlenden Übergänge (Lumineszenz) von Interesse, die sich in die kurzlebige, spinerlaubte Fluoreszenz und die langlebige, spinverbotene Phosphoreszenz unterteilen. In der Photochemie erfolgt zunächst die Anregung eines Chromophors⁴³ in einen angeregten Singulett- oder aber durch anschließende Interkombination in einen Triplett-Zustand; häufig geschieht die Anregung durch direkte Absorption eines Photons. Im Falle organischer Moleküle werden in der Regel nichtbindende bzw. π -Elektronen in ein anbindendes π^* -Orbital angehoben; entsprechend werden diese Übergänge als $n\pi^*$ - bzw. $\pi\pi^*$ -Übergänge bezeichnet. Nach KASHAS Regel⁴⁴ fallen die allermeisten Moleküle aus höher angeregten Energiezuständen zunächst schnell in den niedrigsten Energiezustand einer gegebenen Multiplizität zurück. Aus diesem heraus erfolgt anschließend eine chemische Reaktion.

⁴³ Chromophor (deutsch farbringend): Molekülteil, welcher Photonen im UV-Vis Bereich absorbiert.

⁴⁴ Kasha, M. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.

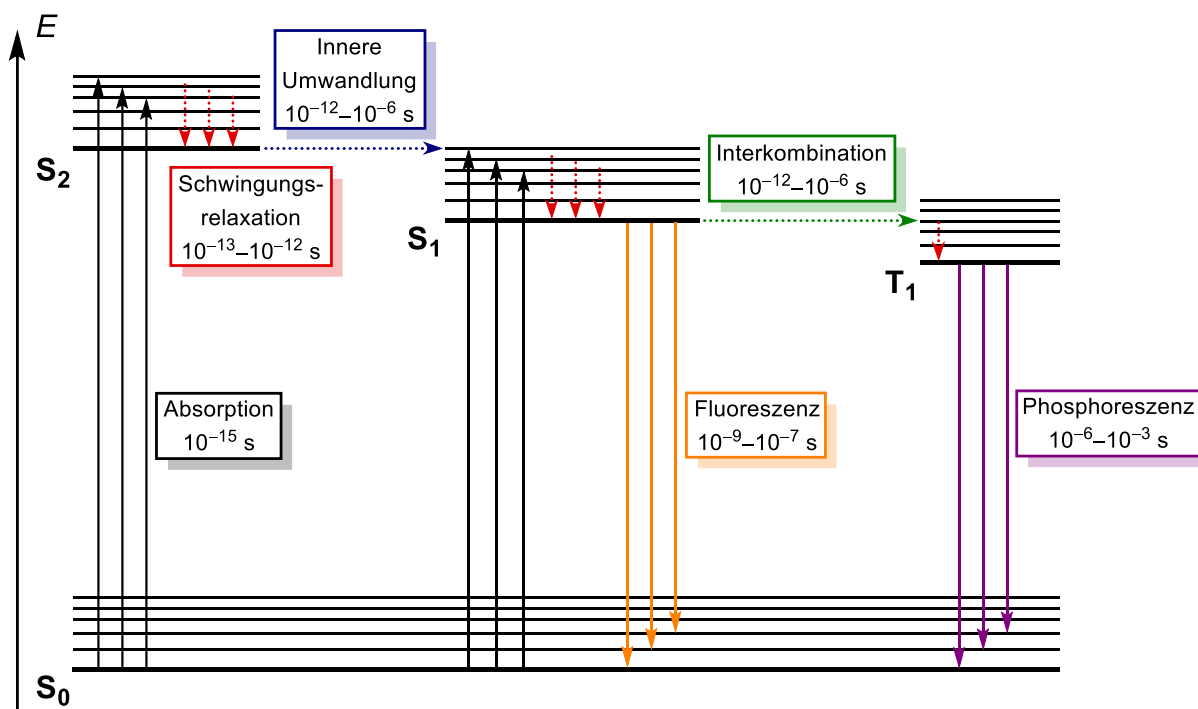


Abbildung 15: Vereinfachtes Energieniveaudiagramm; E = Energie, die ersten drei Singulett-Zustände sind mit S_0 , S_1 und S_2 gekennzeichnet, der niederenergetischste Triplet-Zustand mit T_1 , die durchschnittlichen Lebenszeiten der einzelnen Übergänge sind unter der jeweiligen Bezeichnung angegeben.⁴⁵

Vereinfacht ausgedrückt kann bei photochemischen Reaktionen die Absorption des Photons als Überwindung der Aktivierungsbarriere aufgefasst werden. Die Anregung kann auch über einen Photosensibilisator erfolgen, also ein Molekül, welches zunächst ein Photon absorbiert, in einen elektronisch angeregten Zustand übergeht und über einen Energietransfer⁴⁶ das eigentliche Zielmolekül anregt. Auf diese Weise lassen sich auch photochemische Reaktionen mit Molekülen bewerkstelligen, welche im Emissionsbereich der Photonenquelle gar nicht oder nur wenig absorbieren bzw. bei denen die direkte Anregung nicht zum gewünschten, reaktiven Zustand führt.⁴⁷

Mit Sicherheit eines der schönsten irdischen Phänomene ist die Biolumineszenz. Schon ARISTOTELES beschrieb um 350 vor Christus in seiner Schrift „De Anima“ das Phänomen, dass einige Organismen, sowohl terrestrische wie auch marine, in der Lage sind, ohne merkliche Abgabe von Wärme zu leuchten. Ein eindrucksvolles Beispiel zeigt Abbildung 16. Es sollte jedoch noch mehr als zwei Jahrtausende dauern, bis ein erstes wissenschaftliches Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse entwickelt werden konnte.

Als erster isolierte DUBOIS aus dem Schnellkäfer *Pyrophorus noctilucus* die beiden fundamentalen Bausteine, die jeder Biolumineszenz zugrunde liegen. Ein Molekül, das er Luciferin ((-)-**63**) nannte (von lateinisch Lucifer, deutsch Lichtbringer), welches in der chemischen Reaktion mithilfe eines Enzyms, das er Luciferase nannte, oxidiert wird.⁴⁸ Das Produkt dieser Reak-

⁴⁵ Orientiert an: Klán, P.; Wirz, J. A Crash Course in Photophysics and a Classification of Primary Photoreactions. *Photochemistry of Organic Compounds*; Coxon, J., Bailey, P., Field, L., Gladysz, J. A., Parsons, P., Stang, P., Eds.; Wiley, 2009; S. 25–72.

⁴⁶ Theorie nach Förster: Förster, T. *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55–75. Theorie nach Dexter: Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836–850.

⁴⁷ Klán, P.; Wirz, J. *Photochemistry of Organic Compounds*; Coxon, J., Bailey, P., Field, L., Gladysz, J. A., Parsons, P., Stang, P., Eds.; Wiley, 2009.

⁴⁸ Dubois, R. C. R. *Seances Soc. Biol. Fil.* **1885**, *2*, 559. Dubois, R. C. R. *Seances Soc. Biol. Fil.* **1885**, *37*, 559–562.

tion, das Oxyluciferin (**67**) wird in einem elektronisch angeregten Zustand gebildet und fällt im Anschluss unter Lumineszenz in den Grundzustand zurück. Somit handelt es sich bei der Biolumineszenz um die natürliche Form der Chemolumineszenz. Heutzutage werden auf Basis der Ergebnisse von Dubois alle Oxygenasen, die eine Biolumineszenzreaktion katalysieren, als Luciferase bezeichnet, wie auch alle Substrate solcher Reaktionen als Luciferin.⁴⁹



Abbildung 16: „Meeresleuchten“ vor der Küste Norderneys, ausgelöst durch lumineszierende Dinoflagellaten, welche durch den Wellengang stimuliert werden (Foto: Stephan Sprinz).⁵⁰

Der wohl am besten untersuchte biolumineszente Organismus ist das nordamerikanische Glühwürmchen *Photinus pyralis*. Wie auch der oben erwähnte Schnellkäfer *Pyrophorus noctilucus* gehört es, wie alle lumineszenten Käfer, zur Überfamilie der *Elateroidea*. Ebenfalls gemeinsam ist allen lumineszenten *Elateroidea* dieselbe zugrunde liegende Lumineszenzreaktion. Diese erreicht mit bis zu 41% die höchste Effizienz aller bisher untersuchten Biolumineszenzreaktionen. Trotz der langen und intensiven Beforschung sind einige Details noch immer nicht vollständig aufgeklärt, ein vereinfachter Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 17 dargestellt.

⁴⁹ Ein Review zur Geschichte der Biolumineszenz: Schramm, S.; Weiß, D. *ChemBioChem* **2024**, *25*, e202400106.

⁵⁰ Meeresleuchten in einem Fluthaken am Nordstrand auf Norderney (Lizenz: [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)); *Wikimedia Commons*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Meeresleuchten_auf_Norderney.jpg (Aufgerufen 2025-08-15)

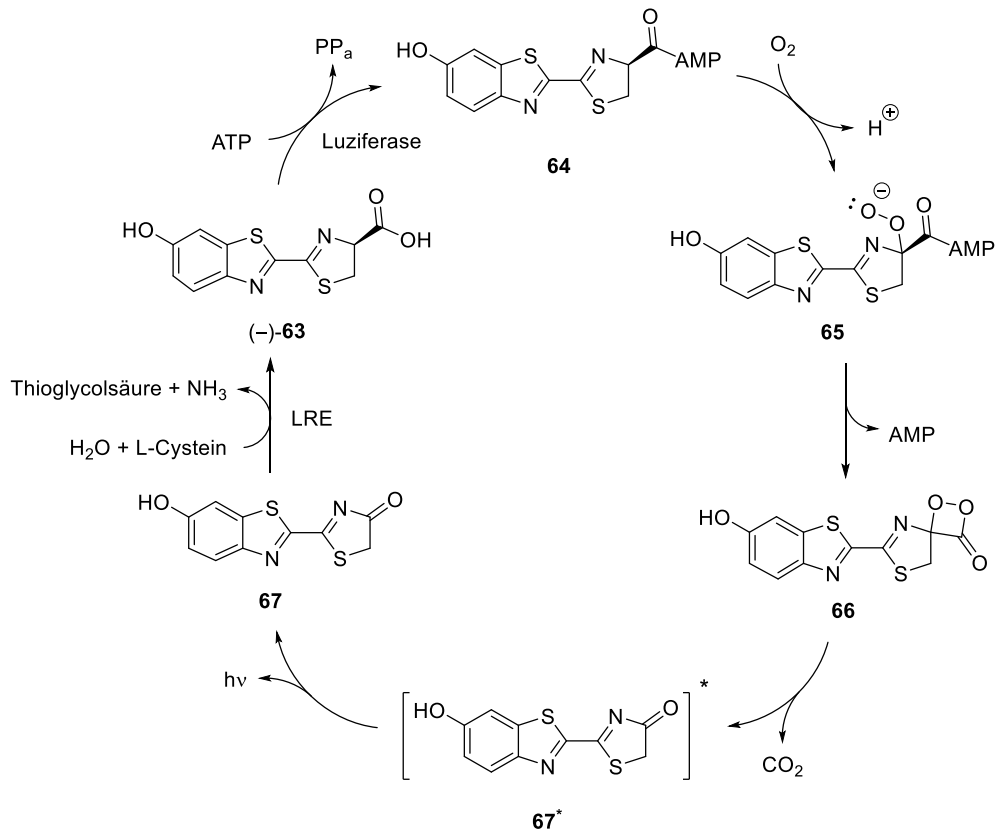


Abbildung 17: Vereinfachter Zyklus der Glühwürmchen-Biolumineszenz; ATP = Adenosintriphosphat, PP_a anorganisches Pyrophosphat (P₂O₇⁴⁻), AMP = Adenosinmonophosphat, LRE Luciferin regenerierendes Enzym.

Zunächst wird das Luciferin ((-)-**63**) mithilfe der Luciferase in den Aktivester **64** überführt. Dieser reagiert mit Luftsauerstoff und bildet das Peroxidanium **65** welches zum instabilen Dioxetanon **65** cyclisiert. Dioxetanone sind häufige Intermediate in Biolumineszenzreaktionen, wobei sich die Strukturen der einzelnen Luciferine jedoch von Spezies zu Spezies stark unterscheiden. Das Dioxetanon zerfällt im Anschluss zum elektronisch angeregten Oxyluciferin **67*** und dieses fällt unter Lumineszenz abschließend in den Grundzustand zurück. Die Regeneration des Luziferins erfolgt mithilfe des Luciferin regenerierenden Enzyms (LRE), welches das Oxiluciferin **67** zunächst unter Abspaltung von Thioglycolsäure zum Cyanid hydrolysiert und anschließend durch Addition von L-Cystein das Luciferin ((-)-**63**) zurückbildet.⁵¹ Ausnahmslos alle bisher untersuchten Biolumineszenz-Reaktionen basieren auf der Oxidation aktivierter Luziferine durch Luftsauerstoff. Bevor Cyanobakterien vor etwa 2.4 Milliarden Jahren durch oxygene Photosynthese begannen, die Erdatmosphäre allmählich mit Sauerstoff anzureichern, waren alle bis dahin entwickelten Lebensformen an eine anaerobe Lebensweise angepasst. Das plötzliche Aufkommen von Sauerstoff, als „giftiges Abfallprodukt“ der oxygenen Photosynthese, stellte eine enorme Herausforderung für das bis dahin entwickelte Leben auf der Erde dar und wird daher auch als „Große Sauerstoffkatastrophe“ bezeichnet. Vor diesem Hintergrund und in Verbindung mit der großen Diversität an Spezies, welche die Fähigkeit zur Biolumineszenz unabhängig voneinander entwickelten (u.a. Pilze, Bakterien, Einzeller und Insekten) entstand die Hypothese, dass die frühe Biolumineszenz

⁵¹ Cheng, Y. Y.; Liu, Y. J. *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 1719–1727. ⁵¹ Ein Review zur Glühwürmchen-Biolumineszenz: Al-Handawi, M. B.; Polavaram, S.; Kurlevskaya, A.; Commins, P.; Schramm, S.; Carrasco-López, C.; Lui, N. M.; Solntsev, K. M.; Laptanok, S. P.; Navizet, I. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 13207–13234.

zunächst ein zufälliges Resultat des Abbauversuchs von Sauerstoff gewesen sein könnte. Im weiteren Verlauf der Evolution wurde sie dann für verschiedenste Überlebensstrategien umfunktioniert.^{49 52}

Für das heutige Leben auf der Erde hingegen ist die oxygene Photosynthese von unmöglich zu überschätzender Bedeutung. Neben den Cyanobakterien haben auch Pflanzen, Algen und einige weitere Bakterien die Fähigkeit entwickelt, unter Lichteinwirkung aus Wasser und Kohlenstoffdioxid verschiedene Kohlenhydrate aufzubauen (Abbildung 18).

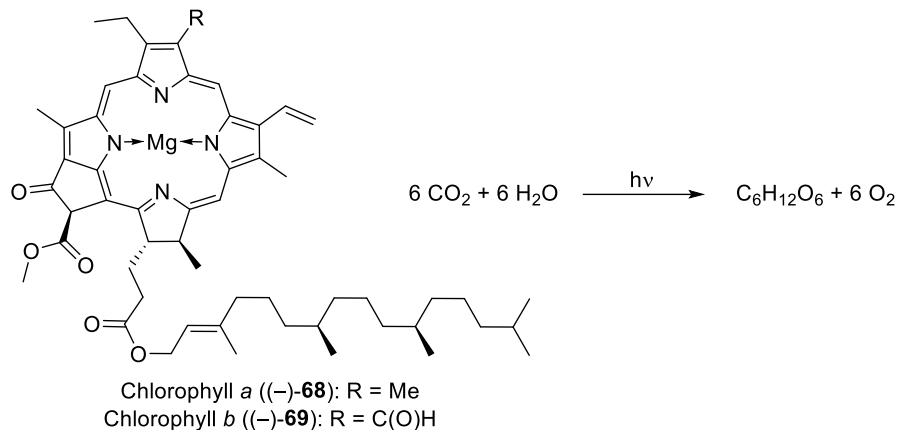


Abbildung 18: Struktur der Chlorophylle *a* ((-)-68) und *b* ((-)-69) (links) und Bruttoreaktionsgleichung der oxygenen Photosynthese (rechts).

Diese dienen unzähligen Lebewesen als Nahrung und der nebenbei anfallende Sauerstoff ist überlebensnotwendig für alle aeroben Lebensformen. Durch ^{18}O -Markierung konnte nachgewiesen werden, dass der freigesetzte Sauerstoff aus der Oxidation von Wasser stammt; Kohlenstoffdioxid hingegen wird zu Kohlenhydraten reduziert. Die Bruttoreaktion ist stark endergonisch, um den enormen Energiebedarf von ca. 686.4 kcal/mol zu decken sind der Theorie nach 48 bis 60 Lichtquanten je Molekül Kohlenhydrat notwendig. Diese werden von Pigmenten, wie den Chlorophyllen⁵³ absorbiert, von welchen die beiden wichtigsten Pflanzen-Chlorophylle in Abbildung 18 dargestellt sind. Diese dienen, im Kontext der Photochemie gesprochen, als Photosensibilisatoren, welche nach schneller Rückkehr in den S_1 -Zustand⁴⁴ über hocheffiziente Energietransfers⁴⁶ die aufgenommene Energie an die Reaktionszentren der als Photosysteme I und II bezeichneten Proteinkomplexe weiterleiten. Hier findet schließlich eine Ein-Elektronen-Übertragungsreaktion (SET) statt, welche genutzt wird, um Wasser zu oxidieren (Photosystem II) und chemische Energie in Form von ATP und NADPH für die anschließende Fixierung und Reduktion von CO_2 zu generieren (Photosystem I). Bei diesen Prozessen arbeiten bis zu 2400 Chlorophyll-Einheiten zusammen.

Insgesamt betrachtet ist die Photosynthese also eine photochemische Reaktion, welche eine (Multi-)Photonensensibilisierung für eine anschließende Photoredox-Katalyse⁵⁴ nutzt, um Sonnenlicht als chemische Energie nutzbar zu machen.⁵⁵

⁵² Timmins, G. S.; Jackson, S. K.; Swartz, H. M. *J. Mol. Evol.* **2001**, *52*, 321–332. Ein Review zur Evolution der Luciferase: Delroisse, J.; Duchatelet, L.; Flammang, P.; Mallefet, J. *Front. Mar. Sci.* **2021**, *8*, 673620.

⁵³ Eine weitere Pigmentgruppe sind die Carotinoide; beide liegen gebunden als Teil der Photosysteme I und II vor.

⁵⁴ Ein Review hierzu: Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.

⁵⁵ Wild, A.; Schmitt, V. *Biochemische und physiologische Versuche mit Pflanzen*; Springer Spektrum, 2012. Aktuelle Reviews zur Funktionsweise der Photosynthese: Chenu, A.; Scholes, G. D. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2015**, *66*, 69–96. Nelson, N.; Junge,

Auch im menschlichen Körper spielen photochemische Prozesse eine tragende Rolle, allen voran beim Sehvorgang. Hierbei dient das Carotoinoid (11Z)-Retinal als Sensormolekül, welches in Form des entsprechenden Imins (11Z)-**70** gebunden an ein Opsin vorliegt. Durch Lichteinwirkung wird dieses in das all-(E)-Retinal (all-(E)-**70**) isomerisiert (Abbildung 19).

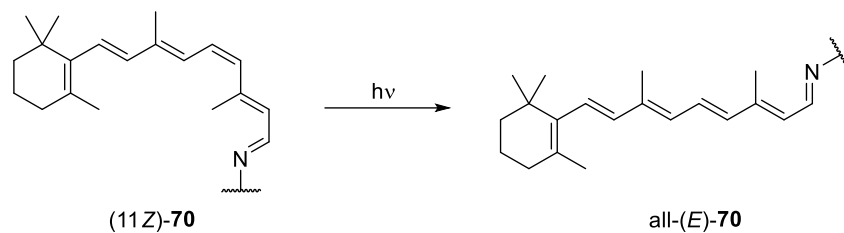


Abbildung 19: Isomerisierung des (11Z)-Retinals ((11Z)-**70**) zum all-(E)-Retinal (all-(E)-**70**) jeweils in Form des entsprechenden Imins gebunden an ein Opsin im menschlichen Auge.

Die durch die Isomerisierung bedingte Geometrieänderung des Moleküls wirkt sich auf die Tertiärstruktur des Opsins aus und löst so eine Signalkaskade aus.⁵⁶ Die für diese Isomerisierung nötige Wellenlänge hängt dabei vom jeweiligen Opsin ab; die drei Photopsine in den Zapfen des Auges absorbieren gebunden an (11Z)-**70** bei etwa 420 nm (Blaurezeptor), 535 nm (Grünrezeptor) und 565 nm (Rotrezeptor) und ermöglichen so das Farbsehen; das Skotopsin in den Stäbchen des Auges gebunden an (11Z)-**70** absorbiert hingegen bei etwa 500 nm mit einer wesentlich höheren Empfindlichkeit und ermöglicht so das Dämmerungs- und Nachtsehen, jedoch nur in Graustufen aufgrund der einheitlichen Wellenlänge.⁵⁷

Eine weitere, wichtige Photoreaktion ist die Synthese des Vitamins D₃ ((+)-**73**) ausgehend von 7-Dehydrocholesterol ((-)-**71**) (Provitamin D₃). Dieses wird anschließend durch zwei enzymatische Oxidationen in die physiologisch aktive Form ((+)-**74**) überführt (Abbildung 20).⁵⁸ Die Tatsache, dass der Körper in der Lage ist, Vitamin D₃ ((+)-**73**) selbstständig zu bilden, disqualifiziert es eigentlich als Vitamin.⁵⁹ Nichtsdestoweniger ist die Synthese davon abhängig, dass genügend UV-B Strahlung (280 bis 315 nm) auf die Haut trifft. Dies kann zu Vitamin-D₃-Mangel in den dunklen Wintermonaten führen. Da Vitamin D₃ unter anderem den Calciumhaushalt im Körper reguliert, kann sich ein starker Mangel in Knochenerweichung äußern (genannt Osteomalazie bei Erwachsenen, Rachitis bei Kindern). Als Nahrungsergänzungsmittel wurde zur Vorbeugung früher häufig Lebertran gegeben. Dieser war unmittelbar nach Ende des Ersten Weltkrieges aufgrund der herrschenden Lebensmittelknappheit in Deutschland jedoch sehr teuer geworden; insbesondere in den schlecht ausgeleuchteten Arbeiterwohnungen erkrankten daher in dieser Zeit viele Kinder schwer an Rachitis. HULDSCHINSKY erkannte im Winter 1918/1919, dass erkrankte Kinder allein durch UV-B-Bestrahlung („Künstliche Höhensonne“) geheilt werden konnten.⁶⁰

W. *Annu. Rev. Biochem.* **2015**, *84*, 26.1–26.25. Fischer, W. W.; Hemp, J.; Johnson, J. E. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **2016**, *44*, 647–683. Stirbet, A.; Lazár, D.; Guo, Y.; Govindjee, G. *Ann. Bot.* **2020**, *126*, 511–537.

⁵⁶ *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 3rd ed.; Griesbeck, A., Oelgemöller, M., Ghetti, F., Eds.; CRC Press, 2012.

⁵⁷ Bowmaker, J. K.; Dartnall, H. J. *J Physiol.* **1980**, *298*, 501–511.

⁵⁸ Norman, A. W. *Am. J. Clin. Nutr.* **1998**, *67*, 1108–1110.

⁵⁹ Die historische Definition klassifiziert Vitamine als lebensnotwendige Stoffe, die mit der Nahrung aufgenommen werden müssen (essenziell).

⁶⁰ Huldshinsky, K. *Dtsch. Med. Wochenschr.* **1919**, *45*, 712–713.

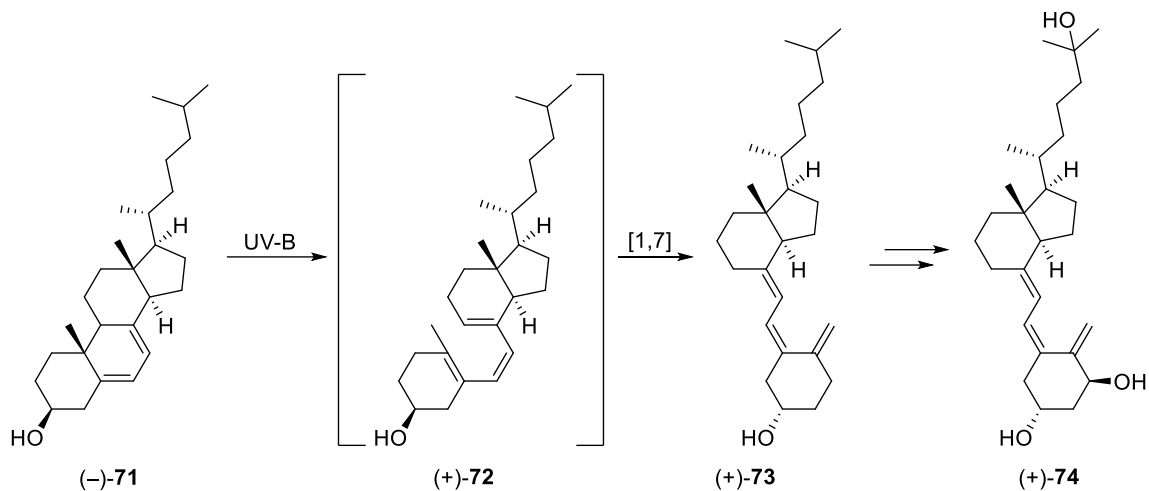


Abbildung 20: Synthese von Vitamin D₃ ((+)-**73**) ausgehend von 7-Dehydrocholesterol ((-)-**71**) über photochemische 6π -elektrocyclischer Ringöffnung mit anschließender [1,7]-sigmatroper Wasserstoffverschiebung.

Während also ohne ausreichende Nahrungsergänzung UV-B Strahlung für den menschlichen Körper überlebensnotwendig ist, ist UV-C Strahlung (100 bis 280 nm) hingegen äußerst schädlich. Diese führt zu einer Dimerisierung von Thymin-Basen **75** in der DNS der Hautzellen durch (2+2)-Photocycloaddition (Abbildung 21).

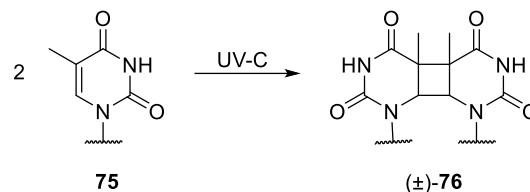


Abbildung 21: Dimerisierung zweier Thymin-Basen der DNS durch UV-C-Strahlung.

Dieser Prozess ist reversibel durch enzymatische (2+2)-Cycloreversion, kann aber, bei Hemmung der entsprechenden Enzyme, zu einer bestehenden Punktmutation der DNS und damit potenziell zu Hautkrebs führen.⁶¹

1.2.2 PHOTOCHEMIE IM LABOR: (2+2)-CYCLOADDITIONEN VON ENONEN

In Kapitel 1.1.2 wurde bereits eine Enon-Alken-(2+2)-Photocycloaddition vorgestellt, bei dieser handelt es sich um eine tradierte Methode zum Aufbau von Cyclobutanen, welche unter anderem auch für Ringerweiterungsreaktionen genutzt werden können. Die erste Enon-Alken-Photocycloaddition wurde im Jahre 1908 von CIAMICIAN und SILBER beobachtet, als sie eine wässrig-alkoholische Lösung von Carvon (**77**) ein Jahr dem Sonnenlicht aussetzten (Abbildung 22).⁶²

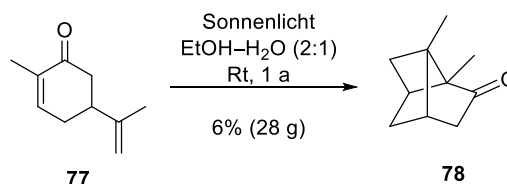


Abbildung 22: Bildung des Carvoncamphers (**78**) durch intramolekulare Enon-Alken-(2+2)-Photocycloaddition von Carvon (**77**).

⁶¹ Schreier, W. J.; Schrader, T. E.; Koller, F. O.; Gilch, P.; Crespo-Hernández, C. E.; Swaminathan, V. N.; Carell, T.; Zinth, W.; Kohler, B. *Science* **2007**, *315*, 625–629.

⁶² Ciamician, G.; Silber, P. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 1928–1935.

Hierbei beobachteten sie die Abscheidung eines gelben Öls am Gefäßboden und stellten bei dessen genauerer Untersuchung fest, dass es ein Konstitutionsisomer des Carvons (**78**) enthält. Aus dem Vergleich mit Campher und den Ergebnissen bereits bekannter (2+2)-Cycloadditionen schlossen sie intuitiv auf die korrekte Konstitution von **78**.⁶³ Seitdem wurde diese Reaktion intensiv erforscht und stellt vielleicht eine der wichtigsten photochemischen Methoden in der organischen Synthese dar.⁶⁴

Das Chromophor der Reaktion ist das Enon; in Abbildung 23 sind zum Verständnis ein Energieniveaudiagramm eines Enons und ein UV-Vis-Spektrum von Cyclohex-2-en-1-on (**79**)⁶⁵ als beispielhaftes Enon dargestellt.

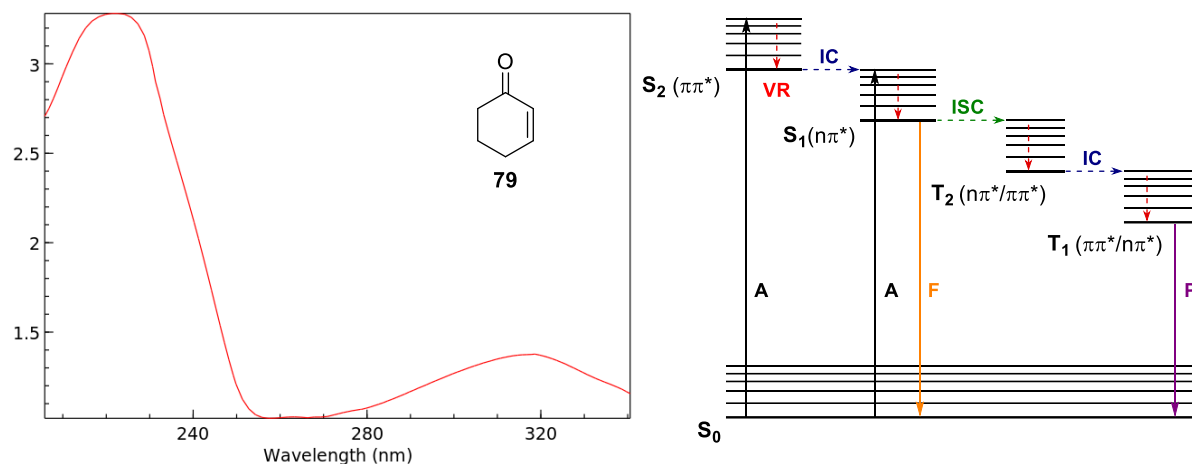


Abbildung 23: UV-Vis-Spektrum von Cyclohex-2-en-1-on (**79**) (rechts): $\lambda_{\max} = 230$ nm entspricht dem $\pi\pi^*$ -Übergang und $\lambda_{\max} = 320$ nm entspricht dem $n\pi^*$ -Übergang; Energieniveaudiagramm (links): horizontale Linien entsprechen den Schwingungszuständen, Singulett-Zustände sind mit S und Triplett-Zustände mit T gekennzeichnet, Orbitalübergänge in Klammern, A = Absorption, VR (vibronic relaxation) = Schwingungsrelaxation, IC (internal conversion) = innere Umwandlung, F = Fluoreszenz, ISC (intersystem crossing) = Interkombination, P = Phosphoreszenz.⁶⁶

Das UV-Spektrum zeigt zwei Absorptionsbanden, wovon die intensive Bande mit $\lambda_{\max} = 230$ nm dem $\pi\pi^*$ -Übergang entspricht und $\lambda_{\max} = 320$ nm dem $n\pi^*$ -Übergang. Es sind also zwei Anregungen möglich: Einmal die der π -Bindung durch Bestrahlung im UV-C-Bereich, welche für eine (2+2)-Cycloaddition notwendig wäre und die der nichtbindenden Elektronen am Sauerstoff-Atom durch Bestrahlung im UV-B-Bereich. Die Anregung der π -Bindung führt jedoch in den S_2 -Zustand, weswegen auch bei Anregung mit kurzwelligem Licht nach KASHA⁴⁴ eine schnelle innere Umwandlung in den S_1 -Zustand erfolgen würde. Der S_1 -Zustand zerfällt nun jedoch nicht unter Fluoreszenz, sondern zeigt eine schnelle Interkombination in den T_2 -Zustand; dieser wiederum zerfällt, erneut nach KASHA, durch innere Umwandlung in den T_1 -Zustand. Beide Triplett-Zustände können am besten als Mischzustände mit partiellem $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Charakter aufgefasst werden. Der T_1 -Zustand des cyclischen Enons ist hierbei lang-

⁶³ Die konkrete Strukturaufklärung erfolgte erst 1957: Büchi, G.; Goldman, I. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4741–4748.

⁶⁴ Einige aktuelle Reviews zur Bedeutung von (2+2)-Photocycloadditionen mitunter von Enonen: Poplata, S.; Tröster, A.; Zou, Y.-Q.; Bach, T. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9748–9815. Kärkäs, M. D.; Porco, J. A., Jr.; Stephenson, C. R. J. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9683–9747. Sarkar, D.; Bera, N.; Ghosh, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1310–1326.

⁶⁵ Kovaleva, V.N.; Stremok, L. P.; Kozlov, N. G. *J. Org. Chem. USSR* **1976**, *12*, 72. Abgerufen über: 2-Cyclohexen-1-one; NIST Chemistry WebBook – SRD 69. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C930687&Mask=400> (Aufgerufen 2025-08-13)

⁶⁶ Sinngemäß adaptiert aus: Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J.C. Photochemistry of Enones and Dienones. *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*; University Science Books, 2010; S. 801–845.

lebig genug, um eine (2+2)-Cycloaddition zu ermöglichen.⁶⁷ Da durch beide Anregungsmodi der T_1 -Zustand erreicht wird, werden Enon-Alken-(2+2)-Photocycloadditionen in der Regel mit UV-B-Strahlung durchgeführt.⁶⁸ Abbildung 24 zeigt den Versuch der Darstellung einer prototypischen Enon-Alken-Photocycloaddition im Rahmen der Valence-Bond-Theorie. Zur Veranschaulichung der Multiplizitäten sind in den angeregten Zuständen die ungepaarten Elektronen als Pfeile anstelle von Punkten dargestellt.

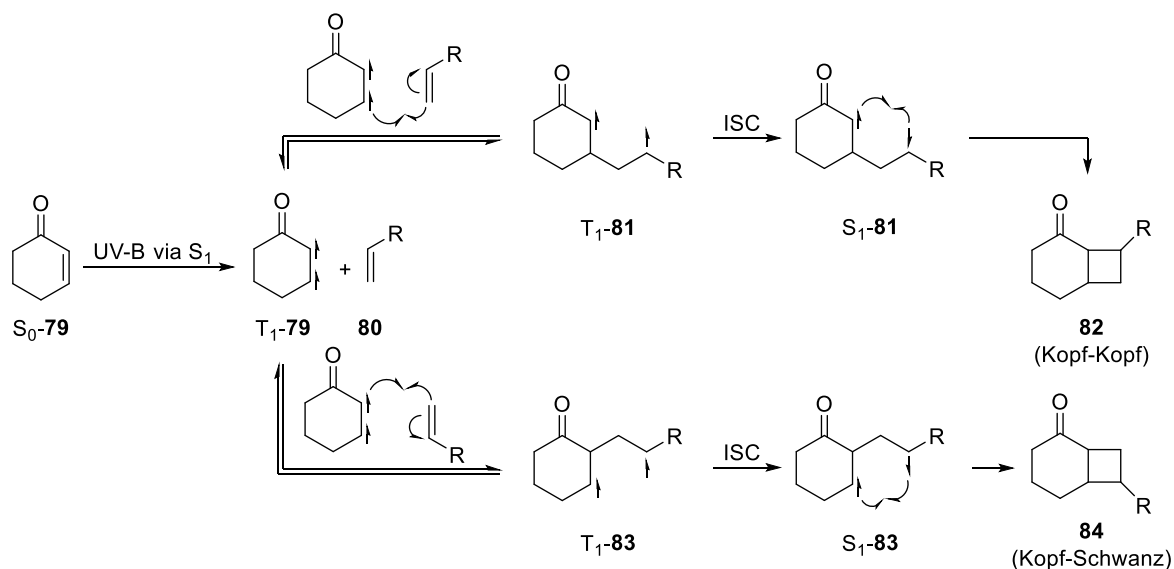


Abbildung 24: Vereinfachter Mechanismus der (2+2)-Photocycloaddition von Cyclohex-2-en-1-on (**79**) mit einem Alken **80**; Oberer Pfad: Kopf-Kopf-Verknüpfung, Unterer Pfad: Kopf-Schwanz-Verknüpfung.

Hierbei sind zwei Angriffsmodi des Triplett-Biradikals T_1 -**79** möglich, dargestellt im oberen und unteren Pfad, diese werden als Kopf-Kopf und Kopf-Schwanz Verknüpfung bezeichnet. Nach Knüpfung der ersten C/C-Bindung entstehen gemäß der Spinerhaltung zwei neue Triplett-Biradikale T_1 -**81** und T_1 -**83**. Zur Knüpfung der zweiten C/C-Bindung muss erst eine Interkombination zu den Singulett-Biradikalen S_1 -**81** und S_1 -**83** erfolgen; diese konkurriert mit der Dissoziation zurück in die Ausgangsstoffe T_1 -**79** und **80**. Abschließende, intramolekulare Rekombination von S_1 -**81** und S_1 -**83** liefert die zwei möglichen konstitutionsisomeren Cyclobutane **82** und **84**. Das Verhältnis von **82** und **84** ist hierbei stark abhängig von der Natur des Substituenten R.⁶⁹ Auch ist aufgrund des schrittweisen, biradikalischen Verlaufs im Gegensatz zu einer pericyclisch verlaufenden [2+2]-Cycloaddition keine generelle Vorhersage des stereochemischen Verlaufes möglich.

Wie oben bereits erwähnt, können Cyclobutane auch zur Kettenverlängerungen bzw. Ringweiterungen (vgl. Abbildung 14) genutzt werden. Die de Mayo Reaktion stellt eine solche Methode zur zwei-Kohlenstoffatom-Homologisierung dar. Sie besteht aus einer Sequenz aus

⁶⁷ Lineare Enone können durch Rotation um die aufgelöste Doppelbindung schnell strahlungslos deaktivieren.

⁶⁸ Crimmins, M. T.; Reinhold, T. L. *Org. React.* **1993**, *44*, 297–588. Abe, M.; Ye, J.; Mishima, M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3808–3820. (46) Abe, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.

⁶⁹ Corey, E. J.; Bass, J. D.; LeMahieu, R.; Mitra, R. B. A *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5570–5583. Hastings, D. J.; Weedon, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8525–8527. Andrew, D.; Hastings, D. J.; Weedon, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10870–10882. Suishu, T.; Shimo, T.; Somekawa, K. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 3545–3556.

(2+2)-Cycloaddition einer vinylogenen Carbonsäure (1,3-Deketon) mit einem Alken unter anschließender Cyclobutan-Ringöffnung in einer retro-Aldolreaktion (Abbildung 25).⁷⁰

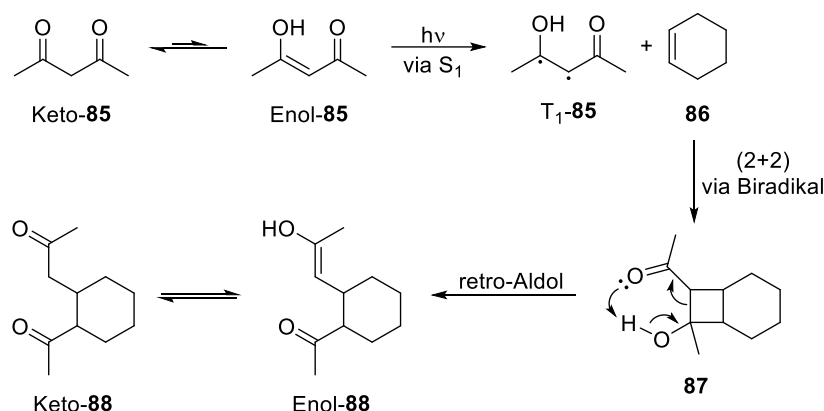


Abbildung 25: Vereinfachter Mechanismus des Originalsperiments der de Mayo Reaktion.

Die Cycloaddition an sich verläuft ähnlich dem in Abbildung 24 gezeigten Mechanismus, der Unterschied besteht darin, dass das Enon-Strukturmotiv in der Enol-Form des Acetylacetons (Enol-85) steckt. Das resultierende π -Donor- π -Akzeptor-funktionalisierte Cyclobutan 87 ist dann in der Lage, seine Ringspannung durch spontane Öffnung zum 1,5-Diketon abzubauen. Potentiell problematisch sind auch hier die Positions- und Diastereoselektivität und zusätzlich die Tatsache, dass die Reaktion durch die Keto-Enol Tautomerie weiter limitiert wird.

Enon-Photocycloadditionen mit Alkinen sind in der Literatur deutlich seltener beschrieben als mit Alkenen.⁷¹ Dies hängt vermutlich auch mit der erhöhten Reaktivität der hierbei gebildeten Cyclobutene zusammen, welche eine noch höhere Ringspannung und eine reaktive Doppelbindung aufweisen. Für Enon-Alkin-Photocycloadditionen, welche zur Ringerweiterung genutzt werden, gibt es noch weniger Beispiele.

Eines veröffentlichten Kim und Mitarbeiter 1995, in welchem sie Durochinon (89) in Gegenwart von Phenylacetylen (90) und Tolan (93) bestrahlten (Abbildung 26).⁷² Interessant hierbei ist, dass, die beiden entstehenden Cyclobutene in ein π -System eingebettet sind, ein Styrol im Falle von (\pm)-91 und ein (*Z*)-Stilben im Falle von (\pm)-94. Damit können diese erneut photochemisch angeregt werden, um eine disrotatorische 4π -elektrocyclische Ringöffnung zu vollführen. Im Falle von (\pm)-91 läuft diese spontan unter den Reaktionsbedingungen der (2+2)-Cycloaddition als zwei-Photonen-Prozess ab. Im Falle von (\pm)-94 ist erneute Bestrahlung mit UV-C-Strahlung nötig, die hierbei beobachtete Ausbeute ist wesentlich geringer, vermutlich aufgrund photochemischer Nebenreaktionen.

⁷⁰ De Mayo, P.; Takeshita, H.; Sattar, A. B. M. A. *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 119. De Mayo, P.; Takeshita, H. *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 440–449. De Mayo, P. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 41–47.

⁷¹ Für ausgewählte Beispiele siehe: Wang, T. Z.; Paquette, L. A. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5232–5234. Gerber, P.; Keese, R. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3987–3988. Mancini, I.; Cavazza, M.; Guella, G.; Pietra, F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 2181–2185. Winkler, J. D.; McLaughlin, E. C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 227–229. Le Liepvre, M.; Ollivier, J.; Aitken, D. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5953–5962. Tedaldi, L. M.; Aliev, A. E.; Baker, J. R. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4725–4727. Elliott, L. D.; Knowles, J. P.; Koovits, P. J.; Maskill, K. G.; Ralph, M. J.; Lejeune, G.; Edwards, L. J.; Robinson, R. I.; Clemens, I. R.; Cox, B.; Pascoe, D. D.; Koch, G.; Eberle, M.; Berry, M. B.; Booker-Milburn, K. I. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15226–15232. Hervann, F.; Rasore, G.; Declerck, V.; Aitken, D. J. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 8212–8222. Flores, R.; Font, J.; Alibés, R.; Figueredo, M. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3835–3845.

⁷² Kim, S. S.; Kim, A. R.; Yoo, D. J.; Shim, S. C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1995**, *16*, 797–799.

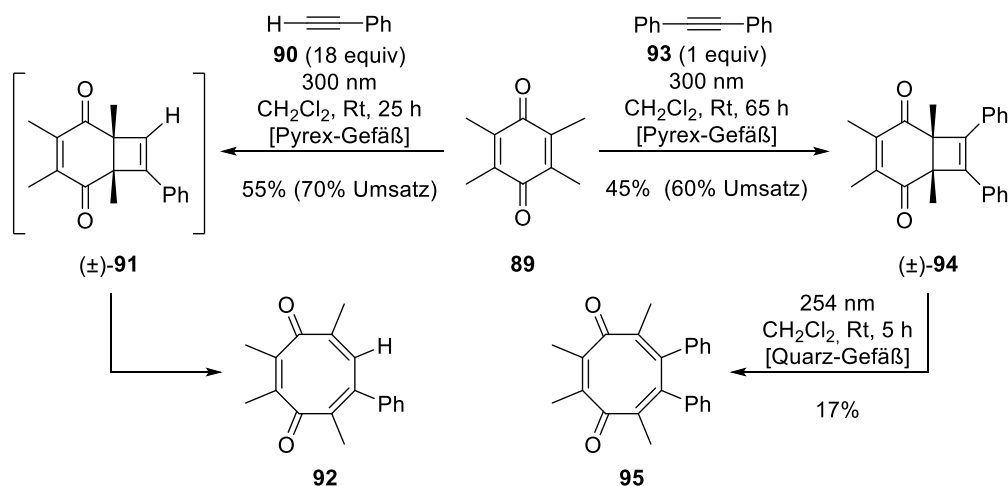


Abbildung 26: Photochemische Zwei-Kohlenstoffatom Ringerweiterung mittels Enon-Alkin Photocycloaddition mit anschließender photochemischer 4π -elektrocyclischer Ringöffnung.

STOLTZ et al. nutzten 2011 im Rahmen ihrer Totalsynthese des (+)-Liphagals ((+)-**100**)⁷³ ebenfalls eine Enon-Alkin-Photocycloaddition zur zwei-Kohlenstoffatom Ringerweiterung (Abbildung 27).⁷⁴

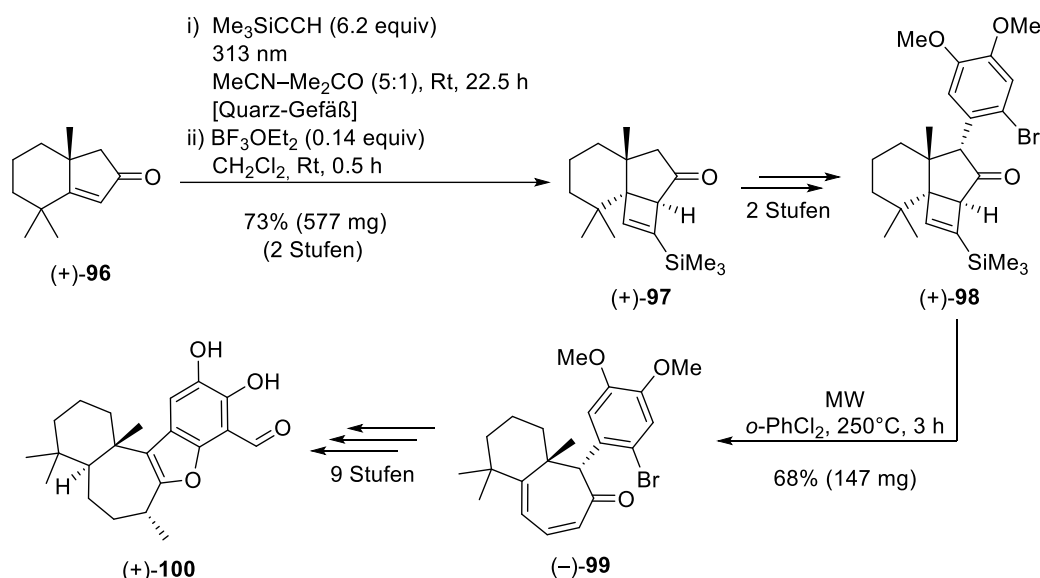


Abbildung 27: Synthese von (+)-Liphagal ((+)-**100**) unter Verwendung einer Enon-Alkin Photocycloaddition.

Hier wird das Cyclobuten thermisch geöffnet, wobei die Autoren keine genaueren Angaben über den Mechanismus der Öffnung machen. Eine thermische 4π -elektrocyclische Ringöffnung gilt in solchen Systemen als „verboten“, da sie konrotatorisch verläuft und damit zu einem cyclischen (*E,Z*)-Dien führt, welche bei Ringgrößen unterhalb von 9 Kohlenstoffatomen extrem gespannt und damit sehr instabil sind. Daher erscheint ein radikalischer Mechanismus als wahrscheinlich.

Eine systematische Studie der Gruppe um BROOKER-MILBURN aus dem Jahr 2015 beschreibt die zwei-Kohlenstoffatom Ringerweiterung cyclischer Anhydride **101** mit Ringgrößen zwischen 5 und 15 Kohlenstoffatomen (Abbildung 28).⁷⁵

⁷³ Marion, F.; Williams, D. E.; Patrick, B. O.; Hollander, I.; Mallon, R.; Kim, S. C.; Roll, D. M.; Feldberg, L.; van Soest, R.; Andersen, R. J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 321–324.

⁷⁴ Day, J. J.; McFadden, R. M.; Virgil, S. C.; Kolding, H.; Alleva, J. L.; Stoltz, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6814–6818.

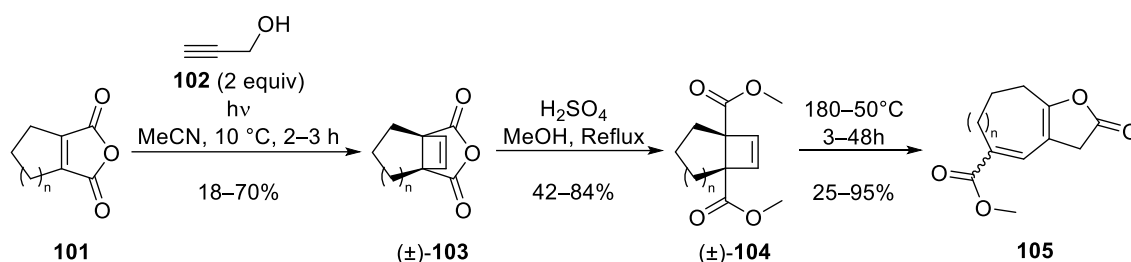


Abbildung 28: Zwei-Kohlenstoffatom Ringerweiterung durch Enon-Alkin Photocycloaddition mit anschließender thermischer 4 π -elektrocyclischer Ringöffnung, $n = 1-11$.

Hierbei verwendeten sie Propargylalkohol (**102**) als Alkin und öffneten diese, nach Methanolyse des Anhydrids, tatsächlich über eine thermische 4 π -elektrocyclische Ringöffnung. Im Falle der Diene **105** mit Ringgröße 7, 8 und 9 behilft sich das entstehende (*E,Z*)-Dien zweier [1,5]-sigmatroper Wasserstoffverschiebungen, welche dann zur stabilen (*Z,Z*)-Konfiguration führen. Bei den Größeren Ringen hingegen bleibt die (*E,Z*)-Konfiguration bestehen.

Bis zu ihrer systematischen Erforschung in der Arbeitsgruppe HIERSEMANN existierten zur Alkin de Mayo Reaktion lediglich zwei Einzelbeispiele. Eines hiervon veröffentlichten NAITO und KANEKO 1983 (Abbildung 29).⁷⁶

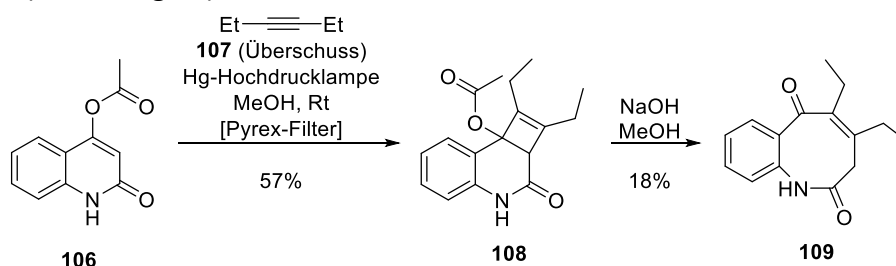


Abbildung 29: Schrittweise (unterbrochene), intermolekulare Alkin de Mayo Reaktion des vinylogenen Anhydrids **106** mit 3-Hexin (**107**).

Hierbei wird das vinyloge Anhydrid **106** zunächst in Gegenwart eines Überschusses 3-Hexin (**107**) mit einer Breitband-Lichtquelle mit UV-C-Filter bestrahlt. Das entstandene Cyclobuten **108** wird anschließend durch eine Verseifung des Essigsäureesters in ein π -Donor- π -Akzeptor-funktionalisiertes Cyclobuten überführt. Dieses lagert dann sofort, analog zur de Mayo Reaktion, in einer retro-Aldolreaktion in das Benzoazocan **109** um.

Das zweite Beispiel stammt von CAVAZZA und PIETRA aus dem Jahre 1986. Hierbei bestrahlten sie eine mit Ethin gesättigte Lösung des vinylogenen Methylesters **110** mit einer Breitband-Lichtquelle mit UV-C-Filter. Das hierbei intermediär gebildete Cyclobuten wurde nicht beobachtet, sondern lagerte direkt zum Cycloheptadienon **111** um (Abbildung 30).⁷⁷ Die augenscheinlich niedrige Ausbeute erklärt sich hierbei durch den geringen Umsatz von **110** (16%), welches gleichzeitig als interner Filter zum Schutz von **111** vor Weiterreaktion eingesetzt wurde.

⁷⁵ Ralph, M. J.; Harrowven, D. C.; Gaulier, S.; Ng, S.; Booker-Milburn, K. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1527–1531.

⁷⁶ Naito, T.; Kaneko, C. *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, *31*, 366–369.

⁷⁷ Cavazza, M.; Pietra, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1480–1481.

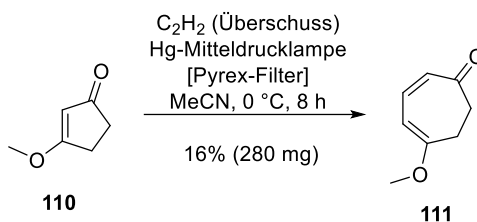


Abbildung 30: Erste, ununterbrochene, intermolekulare Alkyne de Mayo Reaktion des vinylogenen Methylesters **110** mit einem Überschuss Ethin.

In Kapitel 2.1 wird die Entwicklung der oben erwähnten intramolekularen Alkyne de Mayo Reaktion in der Arbeitsgruppe HIERSEMANN skizziert, welche den Grundstein für diese Arbeit legte.

1.2.3 PHOTOPHYSIK IM LABOR: FLUORESCENZFARBSTOFFE UND DEREN ANWENDUNG

Wie auch die Tierwelt die Biolumineszenz für verschiedenste Zwecke nutzt, z.B. als Mittel zur Kommunikation, als Beuteköder oder für verschiedene Verteidigungsstrategien,⁴⁹ so spielt die gezielte Nutzung lumineszenter Moleküle im Labor und in unserem modernen Alltag eine immer stärkere Rolle.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet fluoreszenter Moleküle oder sogar biolumineszenter Organismen ist die Verwendung als Indikator. Ein tradiertes Beispiel hierfür ist der Luminol-Test, welcher auch in der heutigen Forensik noch immer zum Nachweis kleinster Blutmengen in genutzt wird (Abbildung 31).

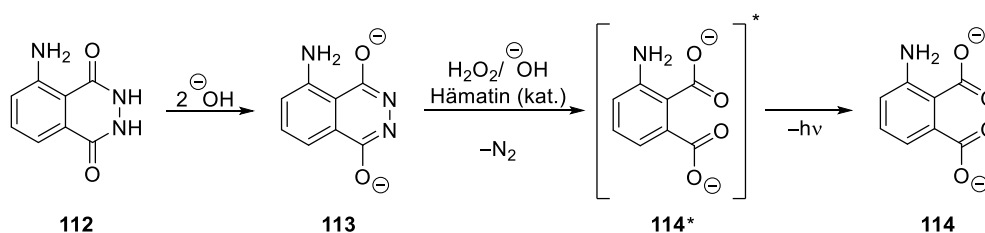


Abbildung 31: Stark vereinfachter Reaktionsmechanismus des Luminol-Tests.

Hierbei dient Hämatin aus getrockneten Blutresten als Katalysator sowohl der Oxidation des Luminoldianions (**113**) als auch dessen Zersetzung zum angeregten Phthalat **114***. Hierdurch wird die Intensität der Chemolumineszenz massiv verstärkt und ermöglicht so den Nachweis.⁷⁸

Ein anderes Beispiel aus der Natur stellt das Bakterium *Aliivibrio fischeri* dar, welches als Indikator für Wasserqualität genutzt wird.⁷⁹ Diese Bakterien sind in der Lage, ihre Koloniegroße zu erfassen und mit ihrer Biolumineszenz erst ab einer bestimmten Größe zu beginnen, die für eine optisch wahrnehmbare Lumineszenz notwendig ist (Abbildung 33). Weiterhin reagieren sie sehr empfindlich auf Schadstoffe im Trinkwasser, was unmittelbar durch Erlöschen der Lumineszenz detektiert werden kann.⁴⁹

⁷⁸ Ein Review hierzu: Barni, F.; Lewis, S. W.; Berti, A.; Miskelly, G. M.; Lago, G. *Talanta* **2007**, *72*, 896–913.

⁷⁹ DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW). *Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von Vibrio fischeri (Leuchtbakterientest) – Teil 1*, DIN EN ISO 11348-1:2023-12; Berlin, 2023.

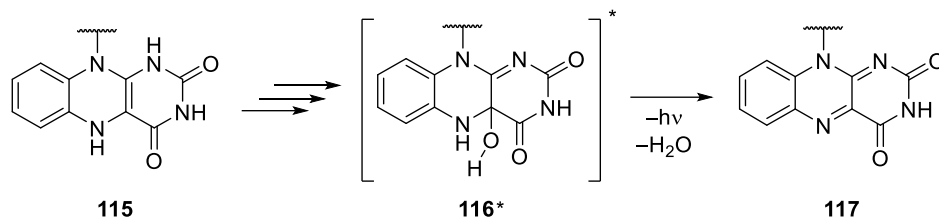


Abbildung 33: Verkürzte Lumineszenzreaktion in *Aliivibrio fischeri*.⁸⁰

Das in Abbildung 17 gezeigte Luciferin (–)-**63** kann als Indikator für ATP genutzt werden, auf welches es schon in geringsten Mengen bei gleichzeitigem Vorhandensein von Sauerstoff mit detektierbarer Lumineszenz reagiert.⁸¹ Dies lässt sich auch für das Bioimaging nutzen, also Bildgebungsverfahren biologischer Prozesse in lebenden Organismen.

Im Kontext des Bioimaging hat vielleicht kein Werkzeug innerhalb kürzester Zeit derart an Anwendungsträchtigkeit gewonnen, wie das grün fluoreszierende Protein (GFP) (Abbildung 34). Dieses stammt ursprünglich aus der Qualle *Aequorea victoria* und stellt einen ungiftigen Fluoreszenzfarbstoff dar, der sich, als entsprechender DNS-Strang codiert, mittels Ligation in verschiedenste Zellen einschleusen lässt.⁸² Die Entdeckung und Entwicklung des GFP als Werkzeug der Biotechnologie wurde 2008 schließlich mit dem Chemie-Nobelpreis geehrt.⁸³

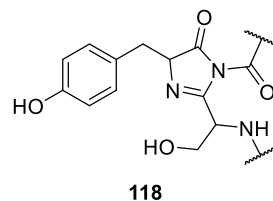


Abbildung 34: Chromophor des grün fluoreszierenden Proteins.

Eins der aktuell wohl am stärksten beforschten Felder zur Verwendung organischer Fluoreszenzfarbstoffe sind organische, Licht-emittierende Dioden (OLED). In den letzten 30 Jahren vollzogen sich auf diesem Gebiet eine Reihe bedeutender Fortschritte, die zu einer stetig steigenden Zahl kommerziell verfügbarer OLED-Displays insbesondere innerhalb der letzten Jahre führten.

Der Vorteil im Vergleich zu klassischen Displays wie LCDs besteht darin, dass keine Hintergrundbeleuchtung notwendig ist, was einerseits den Energieverbrauch senkt und andererseits die Kontraste verbessert. Weiterhin bieten OLED-Displays hohe Farbbrillanz und die Möglichkeit, besonders dünne und sogar flexible Displays zu realisieren. Die Anregung zur Lumineszenz (vgl. Abbildung 15) erfolgt hierbei durch Anlegen einer Spannung, entweder direkt durch Rekombination der gebildeten Ladungsträger, also oxidiertem Anoden- und reduziertem Kathodenmaterial, in der emittierenden Schicht oder aber durch anschließenden Energietransfer⁴⁶ an den eigentlichen Lumineszenzfarbstoff (Abbildung 35).

⁸⁰ Eberhard, A.; Burlingame, A. L.; Eberhard, C.; Kenyon, G. L.; Neelson, K. H.; Oppenheimer, N. J. *Biochemistry* **1981**, *20*, 2444–2449.

⁸¹ Li, S.; Ruan, Z.; Zhang, H.; Xu, H. *Eur. J. Med. Chem.* **2021**, *211*, 113111. Doyle, T. C.; Burns, S. M.; Contag, C. H. *Cell. Microbiol.* **2004**, *6*, 303–317.

⁸² Ein Review hierzu: Zimmer, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 759–782.

⁸³ *Advanced information*; NobelPrize.org, Nobel Prize Outreach 2025.

<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2008/advanced-information/> (Aufgerufen 2025-08-17)

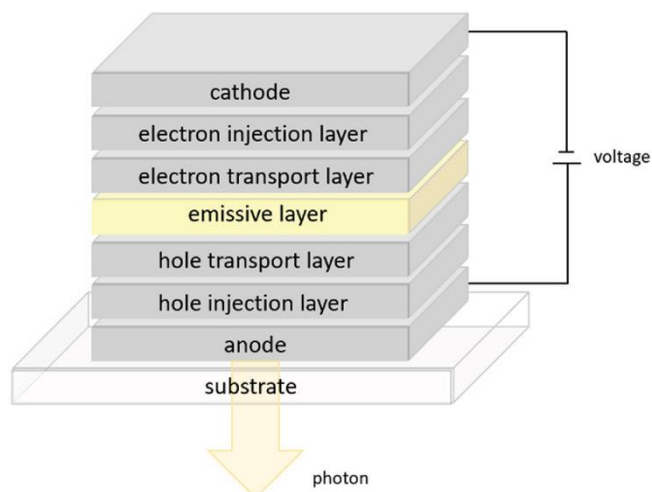


Abbildung 35: Schematischer Schichtenaufbau einer organischen, lichtemittierenden Diode (OLED).⁸⁴

Der Hauptunterschied zur optischen Anregung liegt darin, dass hierbei vermehrt Triplett-Exzitonen gebildet werden, welche bei Rekombination zu angeregten Triplett-Zuständen führen; das Verhältnis von Triplett- zu Singulett-Exzitonen liegt statistisch bei 3:1.⁸⁵

Dies führte in der ersten OLED-Generation, welche Fluoreszenzfarbstoffe als Emitter verwendete, zu einer maximal möglichen Effizienz von 25%. Ein weiteres Problem bestand in der Reaktivität der Triplett-Zustände, welche entweder durch Wärmeentwicklung zerfallen oder aber zu chemischen Reaktionen führen, welche sich beide negativ auf die Lebenszeit der Diode auswirken. Bei der zweiten OLED-Generation wurden Phosphoreszenzfarbstoffe verwendet, welche einerseits aus dem Triplett-Zustand emittieren und darüber hinaus eine schnelle Interkombination ermöglichten, um auch die Singulett-Exzitonen nutzbar zu machen. Hierbei lag die theoretische Effizienz zwar bei 100%, jedoch wurde dies mit der Verwendung teurer und synthetisch schwer zugänglicher Schwermetallkomplexe erkauft. Die dritte Generation schließlich setzt auf thermisch aktivierte, verzögerte Fluoreszenz (englisch thermally activated delayed fluorescence, TADF). Hierbei ermöglicht eine sehr kleine Energiedifferenz zwischen Triplett- und Singulett-Zustand eine thermisch aktivierte Interkombination in den Singulettzustand und somit ebenfalls eine maximale, theoretische Effizienz von 100% ohne die Verwendung von Metallen (Abbildung 36).

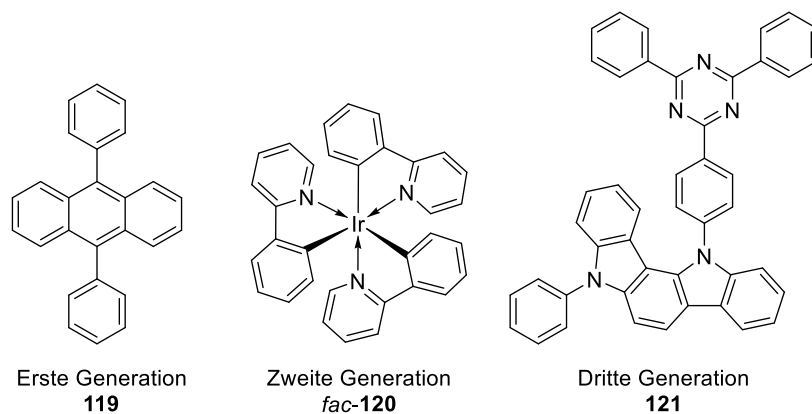


Abbildung 36: Beispiele für Emitter der ersten, zweiten und dritten OLED-Generation.⁸⁶

⁸⁴ Bild aus: Hong, G.; Gan, X.; Leonhardt, C.; Zhang, Z.; Seibert, J.; Busch, J. M.; Bräse, S. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005630. (Lizenz: CC BY 4.0)

⁸⁵ Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B.* **1999**, *60*, 14422–14428.

Ein weiterhin bestehendes Problem aktueller OLED liegt in der kurzen Lebensdauer, insbesondere blauer Emitter, da eine blaue Emission einen hochenergetischen S_1 -Zustand voraussetzt, welcher ebenfalls zu Abbaureaktionen im Material führen kann. Aus diesem Grund sind OLED der vierten Generation aktuell in akademischen wie industriellen Kreisen ein stark beforschtes Gebiet. Hierbei werden, wie eingangs erwähnt, verschiedene Wege erprobt, wie durch Sensibilisierung eine indirekte Anregung des Emitters vorzugsweise via Förster Resonanz Energietransfer⁸⁷ erreicht und so eine schnelle, effiziente Fluoreszenz realisiert werden kann.⁸⁸

1.3 Über die Bedeutung von Tolanen und Tolanoiden als Strukturklasse

Der Name Tolan für Diphenylethin (**93**) geht auf LIMPRICHT und SCHWANERT zurück. Diese synthetisierten es 1868 durch doppelte Eliminierung von 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**122**) mit ethanolischer Kalilauge (Abbildung 37).⁸⁹

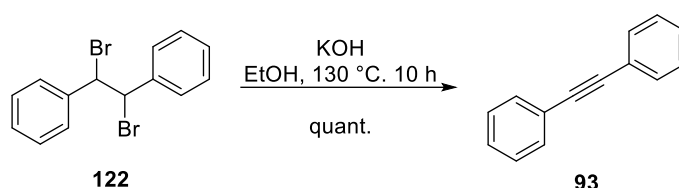


Abbildung 37: Synthese von Tolan durch doppelte Eliminierung.

Der Name leitet sich dabei von Toluol ab. In der Literatur werden Diarylethine überwiegend als Tolane bezeichnet; aufgrund der Namensherkunft von Toluol erscheint es jedoch sinnvoll, Tolane, welche sich zum Teil nicht von (substituierten) Toluolen ableiten, als Tolanoide zu bezeichnen. Konkret bedeutet dies, dass alle Tolane, die sich formal aus mindestens einem Heteroaromaten bzw. nichtbenzoiden Aromaten zusammensetzen im Kontext dieser Arbeit als Tolanoide bezeichnet werden.

Seit ihrer Entdeckung vor knapp 160 Jahren, haben Tolane als Strukturmotiv enorm an Bedeutung gewonnen. Dies zeigt sich schon durch eine einfache Suchanfrage mittels SciFinder®. Allein in den letzten 20 Jahren haben sich die jährlichen Publikationen zu Tolanen mehr als verdoppelt (Abbildung 38).⁹⁰ Dieser rapide Anstieg erklärt sich unter anderem mit dem Bedeutungsgewinn der supramolekularen Chemie, für deren Beforschung 1987 ein erster und 2016 schließlich ein zweiter Nobelpreis verliehen wurde.⁹¹ Insbesondere unmittelbar vor dem letzten Nobelpreis, konkret verliehen für die Entwicklung molekularer Maschinen, steigt die Anzahl an Publikationen noch einmal signifikant an.

⁸⁶ Beispiel **119**: Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799–801. Beispiel *fac*-**120**: Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4–6. Beispiel **121**: Zhang, D.; Song, X.; Cai, M.; Kaji, H.; Duan, L. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705406.

⁸⁷ Dieser verläuft Singulett-selektiv und lässt sich, durch hinreichend großen Abstand zwischen den Emittlern, aufgrund seiner wesentlich größeren Reichweite gegenüber dem konkurrierenden, unselektiven Dexter-Energietransfer begünstigen.

⁸⁸ Ein aktueller Review zur Geschichte, Entwicklung und Zukunft von OLED: Hong, G.; Gan, X.; Leonhardt, C.; Zhang, Z.; Seibert, J.; Busch, J. M.; Bräse, S. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005630.

⁸⁹ Limpricht, H.; Schwanert, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1868**, *145*, 330–350.

⁹⁰ Zahlen ermittelt mithilfe von SciFinder®: Tolane (Publication Year: 1925 to 2025). *SciFinder*. CAS. <https://scifinder-n.cas.org/search/reference/68b0d9c11d75e0002349ea76/1>

⁹¹ Nobelpreis 1987: *Speed read*; NobelPrize.org, Nobel Prize Outreach 2025.

<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1987/speedread/> (Aufgerufen 2025-09-01)

Nobelpreis 2016: *Advanced information*; NobelPrize.org, Nobel Prize Outreach 2025.

<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/advanced-information/> (Aufgerufen 2025-09-01)

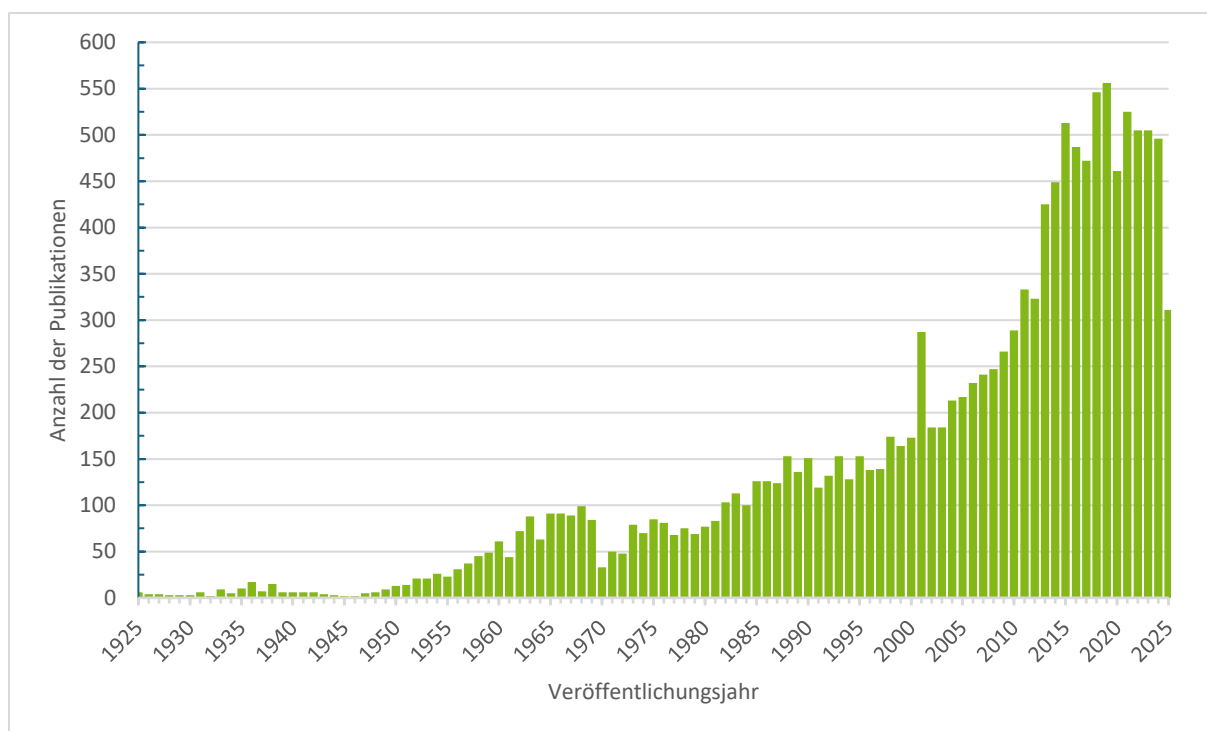


Abbildung 38: Anzahl der Publikationen zum Stichwort „Tolane“ in den letzten 100 Jahren.

In der modernen, supramolekularen Chemie spielen vor allem selbst-assemblierende Strukturen, wie Koordinationskäfige oder metallorganische Netzwerke (englisch metal organic framework, kurz MOF) eine große Rolle.⁹² Hierbei dienen Tolane und Tolanoide als häufige, strukturgebende Einheiten verschiedener Liganden. Die Alkin-Einheiten dienen dabei als „verlängerte Einfachbindungen“, welche zur Erreichung unterschiedlichster Geometrien eingesetzt werden können.⁹³

Aus der Geometrie von Tolanen und Tolanoiden ergeben sich des Weiteren einzigartige, optoelektronische Eigenschaften. So handelt es sich hierbei auch um rigide, hochsymmetrische, ausgedehnte π -Systeme mit nur einem dominierenden Freiheitsgrad, nämlich der „freien Drehbarkeit“ der Phenylringe um die Einfachbindungen. Die Stellung der Phenylringe zueinander bestimmt hierbei über die möglichen Emissionsmodi lumineszenter Tolane und Tolanoide (Abbildung 39).⁹⁴

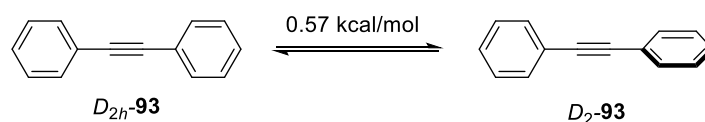


Abbildung 39: Rotation der beiden Phenylringe in Tolan (**93**) gegeneinander mit Rotationsbarriere.

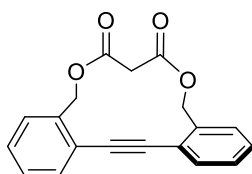
Während die planare Konformation ($D_{2h}\text{-93}$) theoretisch nach Anregung fluoresziert, bieten verdrillte Tolane ($D_2\text{-93}$) unter Tieftemperaturbedingungen die Möglichkeit für eine Interkombination in den Triplettzustand und anschließende Phosphoreszenz. Unter Normalbedingungen erfolgt jedoch, unabhängig von der Konformation, eine schnelle, strahlungslose Desaktivierung durch Rotation der Phenylringe.

⁹² Ein Review zu Koordinationskäfigen: Han, M.; Engelhard, D. M.; Clever, G. H. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1848–1860. Ein Review zu MOFs: Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2013**, *341*, 1230444.

⁹³ Toyota, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5398–5424.

⁹⁴ Kramer, M.; Bunz, U. H. F.; Dreuw, A. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 946–953.

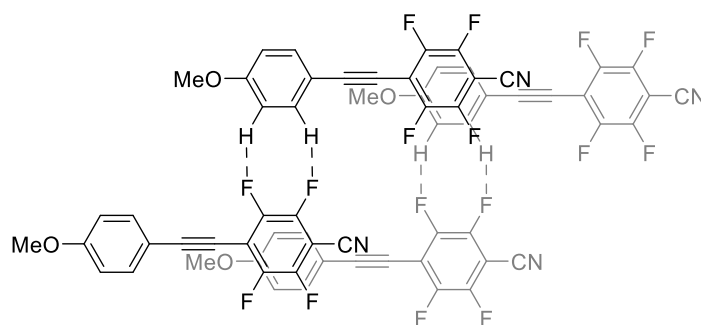
Zur Lösung dieses Problems synthetisierte die Gruppe um BUNZ eine Reihe verdrillter Tolane, bei welchen die Phenylringe durch lange Seitenketten miteinander verbunden sind, was ihre Drehbarkeit stark einschränkt. Das so erhaltene Tolan **123** zeigt bei 77K eingeschlossen in ein organisches Glas (Diethylether–*i*-Pentan–Ethanol (5:5:2)) nach Anregung eine langlebige Phosphoreszenz. In Lösung bei Raumtemperatur wird hingegen eine Fluoreszenz durch Konformationsänderung in die planare Konformation beobachtet (Abbildung 40).⁹⁵



123

Abbildung 40: „Gebundenes“, phosphoreszentes Tolan **123** mit einem Torsionswinkel von ca. 79°.

Ein anderer Ansatz wird von der Gruppe um YAMADA und KONNO verfolgt. Dieser setzt auf teilweise fluoridierte Push-Pull-Typ Tolane, welche durch intramolekulare Charge-Transfer-Übergänge in der Lage sind zu emittieren. Aufgrund der Rotation der Phenylringe ist die Quantenausbeute⁹⁶ in Lösung meist gering. Im Festkörper hingegen ist bei einigen Beispielen ein interessantes Phänomen zu beobachten, das als aggregationsinduzierte Emissionsverstärkung (englisch aggregation induced emission enhancement, kurz AIEE) bezeichnet wird.⁹⁷ Hierbei wird eine höhere Quantenausbeute in Aggregaten (zum Beispiel durch selbst-assemblierung) bzw. im Festkörper beobachtet, was eigentlich kontraintuitiv ist, da in Aggregaten unter normalen Umständen intermolekulare Desaktivierungsprozesse zunehmen. Im Falle dieser Tolane basiert die AIEE auf der Selbstassemblierung durch Ausbildung von Fluor-Wasserstoffbrückenbindungen und π -Stapel, welche die Drehbarkeit der Phenylringe einschränken (Abbildung 41).⁹⁸



124

Abbildung 41: Fluoreszentes Push-Pull-Typ Tolan **124** von YAMADA und KONNO mit angedeuteten Wechselwirkungen im Festkörper; Quantenausbeute Φ_f in Lösung (10 μ M in CH_2Cl_2) = 0.22, im Festkörper = 0.93; Emissionsmaxima λ_{max} in Lösung = 435 nm, im Festkörper = 475 nm.

MORISAKI et al. konnten eine Reihe Tolane basierend auf [2.2]Paracyclophanen aufbauen. Diese planar chiralen Tolane zeigen eine Selbstassemblierung zu helikalen Tertiärstrukturen,

⁹⁵ Menning, S.; Krämer, M.; Coombs, B. A.; Rominger, F.; Beeby, A.; Dreuw, A.; Bunz, U. H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2160–2163.

⁹⁶ Verhältnis absorbiertes zu emittierter Photonen.

⁹⁷ Mei, J.; Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Tang, Y.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429–5479.

⁹⁸ Yamada, S.; Konno, T. *Chem. Rec.* **2023**, *23*, e202300094.

welche aufgrund ihrer Chiralität zur zirkular polarisierten Lumineszenz (CPL) fähig sind (Abbildung 42).⁹⁹

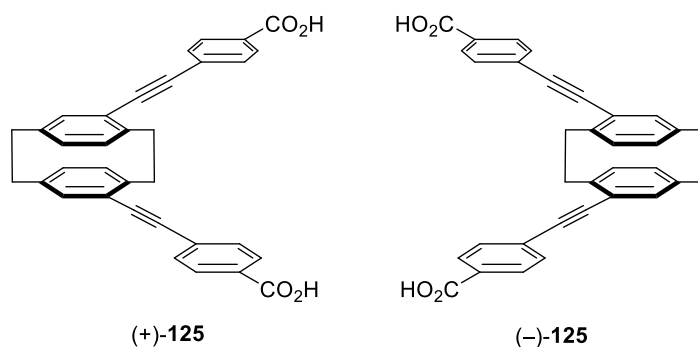


Abbildung 42: Fluoreszente, planar chiral Tolane (+)-**125** und (-)-**125** von MORISAKI und Mitarbeitern.

Auch in der medizinischen Chemie sind Tolane und Tolanoide in zunehmendem Maße anzutreffen. So evaluierten die Gruppen um LI und YI eine Reihe Tolanoide hinsichtlich ihrer biologischen Aktivitäten.¹⁰⁰

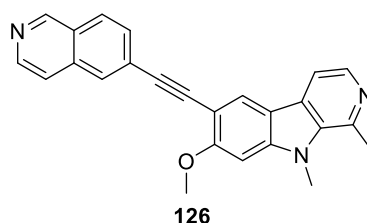


Abbildung 43: Zytotoxisches Tolan **126** mit hoher Aktivität und Selektivität für humane Krebszelllinien.

Hierbei zeigt das Tolanoide **126** die höchste in dieser Studie gemessene Aktivität gegen humane Lungen-, Leber- und Brustkrebszelllinien (Abbildung 43).

Auch können Tolane durch gezielte 1,2-Difunktionalisierung in andere Materialien überführt werden. Ein Beispiel hierfür ist die Arbeit von VELASCO und Mitarbeitern.¹⁰¹ Hierbei wurden Tolane **127** durch Huisgen Cycloaddition¹⁰² mit Natriumazid zu Triazolen **128** umgesetzt und anschließend zu blauen TADF-Emittern **129** funktionalisiert (Abbildung 44).

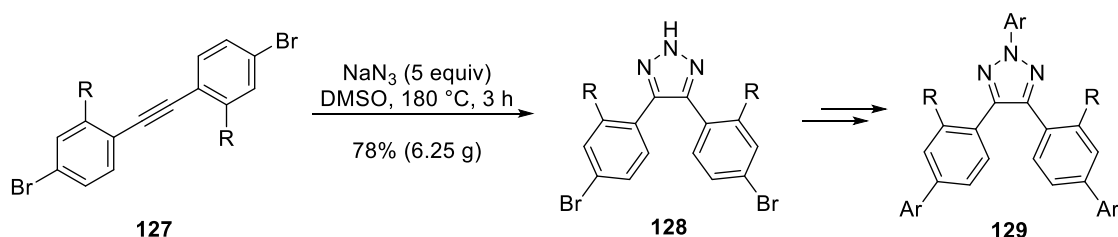


Abbildung 44: Synthese blauer TADF-Emitter **129** durch Huisgen Cycloaddition mit anschließender Funktionalisierung.

Diese effiziente Synthesestrategie wird von den Autoren als „click-to-bend“ bezeichnet in Anlehnung an die resultierende gewinkelten Geometrie des Triazols **128** und die Click-Chemie,¹⁰³ zu der auch die Huisgen Cycloaddition zählt.

⁹⁹ Yukimoto, S.; Inoue, R.; Ito, T.; Morisaki, Y. *Asian J. Org. Chem.* **2025**, *14*, e202400624.

¹⁰⁰ Hu, D.; Han, G.; Yu, S.; Ren, H.; Li, X.; Xu, J.; Feng, J.; Yi, D. *Chem. Biodiversity* **2025**, e00130.

¹⁰¹ Reig, M.; Gozálviz, C.; Bujaldón, R.; Bagdzianas, G.; Ivaniuk, K.; Kostiv, N.; Volyniuk, D.; Grazulevicius, J. V.; Velasco, D. *Dyes Pigm.* **2017**, *137*, 24–35.

¹⁰² Huisgen, R. *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357–396.

¹⁰³ Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.

2. Hintergrund und Zielstellung

2.1 Die Alkin-aza de Mayo Reaktion

Das nachfolgende Kapitel skizziert die Entwicklung der intramolekularen Alkin de Mayo Reaktion und ihre anschließende Weiterentwicklung zur intramolekularen Alkin-aza de Mayo Reaktion in der Arbeitsgruppe HIERSEMANN.¹⁰⁴

Die Arbeiten zur intramolekularen Alkin de Mayo Reaktion begann im Rahmen der Totalsynthese des marinen Tetraterpenoids Gukulenin A ((-)-**130**)¹⁰⁵ (Abbildung 45).

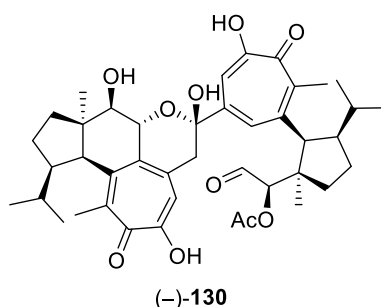


Abbildung 45: Struktur des marinen Tetraterpenoids Gukulenin A ((-)-**130**).

Dieses beeindruckende Tetraterpenoid verfügt neben 10 Chiralitätszentren in seiner polycyclischen Struktur auch über zwei Tropoloneinheiten. Wie in Kapitel 1.1.2 bereits erwähnt, stellen diese in ihrer Synthese eine besondere Herausforderung dar; dies gilt insbesondere im Falle des Gukulenin A ((-)-**130**) aufgrund seines hohen Substitutionsgrades.

Als Strategie zum Aufbau des Siebenringes wurde eine zwei-Kohlenstoffatom Ringerweiterung bestehend aus einer Enon-Alkin-(2+2)-Photocycloaddition mit anschließender Fragmentierung des entstehenden Cyclobutens erdacht (vgl. Abbildung 29). Die Verwendung eines Alkins anstelle eines Alkens wurde erwogen, da ein Cyclobuten einerseits zwei Chiralitätszentren weniger als ein Cyclobutan aufweist und andererseits durch seine noch größere Ringspannung die anschließende Fragmentierung erleichtert werden sollte. Zusätzlich sollte die Reaktion intramolekular verlaufen, um den Angriffsmodus des Enons am Alkin zu steuern. Einen ersten Anhaltspunkt für eine solche Strategie bot eine Arbeit von TEDALDI und BAKER (Abbildung 46).¹⁰⁶

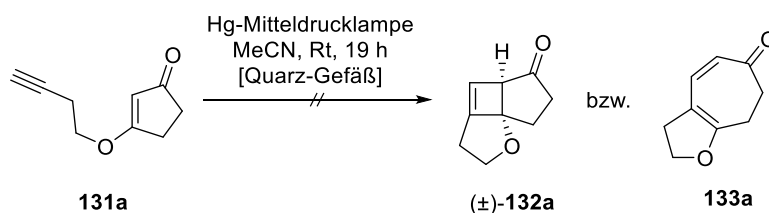


Abbildung 46: Erster Versuch einer intramolekularen Alkin de Mayo Reaktion.

¹⁰⁴ Für die ausführliche Entwicklung der intramolekularen Alkin de Mayo Reaktion siehe: Tymann, D. Studien zur Totalsynthese des marinen Tetraterpenoids Gukulenin A und Entwicklung einer intramolekularen Alkin-(Aza)-de Mayo-Reaktion. *Dissertation, Technische Universität Dortmund, 2018.* und Bednarzick, U. Studien zur intramolekularen Enon-Alkin-[2+2]-Photocycloaddition im Rahmen einer photoinduzierten Zweikohlenstoff-Ringerweiterung. Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, 2016.

Für die ausführliche Weiterentwicklung der intramolekularen Alkin-aza de Mayo Reaktion siehe: Tymann, D. C. Entwicklung einer intramolekularen Alkin-(Aza)-de Mayo Reaktion: Aufbau und Modifikation von Cyclohepta-, Cyclooctadienonen und Cyclohepta[b]indolen. *Dissertation, Technische Universität Dortmund, 2019.*

¹⁰⁵ Park, S. Y.; Choi, H.; Hwang, H.; Kang, H.; Rho, J.-R. *J. Nat. Prod.* **2010**, *73*, 734–737.

¹⁰⁶ Tedaldi, L. M. Novel methods in [2+2] photocycloadditions and cysteine modification. *Dissertation, University College London, 2011.*

In dieser bestrahlten die Autoren einen Homopropargylester des 1,3-Cyclopentandions **131a** mit einer Breitbandemissionsquelle, also den üblichen Bedingungen einer Enon-(2+2)-Photocycloaddition. Hierbei konnten sie jedoch trotz verschiedener erprobter Reaktionsbedingungen keine definierten Reaktionsprodukte erhalten.

Konzeptionell stellt dieser Versuch eine intramolekulare Alkin-Variante der de Mayo Reaktion dar, die alle der oben erwünschten Vorteile mit sich bringt. So ist hierbei nur eine Kopf-Schwanz-Verknüpfung möglich (vgl. Abbildung 24) und es können aller Wahrscheinlichkeit nach nur zwei Diastereomere gebildet werden, welche nach Fragmentierung in ein einzelnes Produkt **133a** übergehen. Das entstehende Cyclobuten (\pm)-**132a** sollte sich durch seine Ringspannung und die π -Donor- π -Akzeptor-Substitution leicht in einer retro-Aldolreaktion öffnen lassen. Des Weiteren wird auch das Problem der limitierenden Keto-Enol-Tautomerie gelöst, da durch die Veresterung des 1,3-Cyclopentandions mit einem Homopropargylalkohol die Enol-Form und damit die anzuregende Doppelbindung fixiert wird.

Die entscheidende Frage bestand darin, ob es möglich sein würde, Reaktionsbedingungen zu finden, um die intramolekulare Alkin de Mayo Reaktion zum Erfolg zu führen. Im Kontext der Totalsynthese von Gukulenin A ((-)-**130**) wurde dazu ein hypothetisches Experiment entworfen (Abbildung 47).

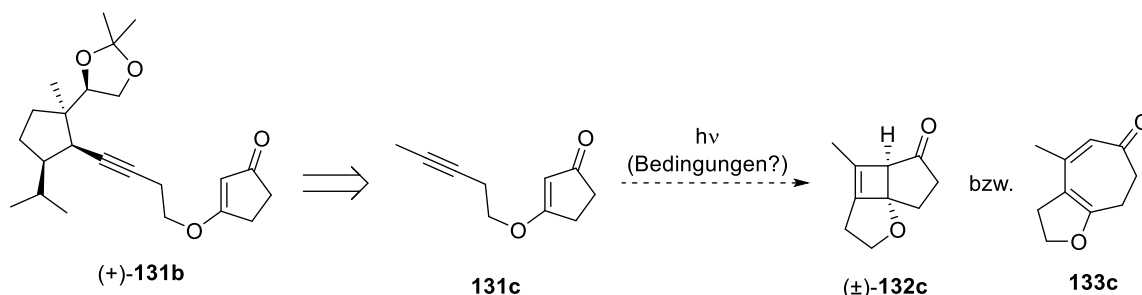


Abbildung 47: Entwurf eines Testsubstrates **121c** zur Untersuchung der intramolekularen Alkin de Mayo Reaktion.

Basierend auf der bis zu diesem Zeitpunkt etablierten Route zur Synthese des Gukulenin A ((-)-**130**) wurde ein geeignetes Photosubstrat (+)-**131b** entworfen. Da dieses jedoch eine Vielzahl an Stufen zur Synthese benötigt hätte und unklar war, ob es überhaupt möglich wäre, die Reaktion zum Erfolg zu führen, wurde das Testsubstrat **131c** gewählt, um mögliche Reaktionsbedingungen zu erproben. Dieses war durch Veresterung von 1,3-Cyclopentandion **135a** mit dem Homopropargylalkohol **134** leicht zugänglich. Anschließend wurde **131c** mit einer UV-B-Lichtquelle mit definiertem Emissionsspektrum ($\lambda = 280\text{--}350\text{ nm}$) bestrahlt, um möglichen photochemischen Folgereaktionen des entstehenden Cyclobutens (\pm)-**132c** vorzubeugen (Abbildung 48). Hiermit sollte analog zur Enon-Alken-Photocycloaddition der $n\pi^*$ -Übergang angeregt werden. Des Weiteren wurde das Lösungsmittel zuvor rigoros entgast, um Sauerstoff auszuschließen, welcher einerseits als Quencher¹⁰⁷ die Reaktion unterbinden oder aber angeregt als starkes Oxidationsmittel das Startmaterial zersetzen könnte

¹⁰⁷ Molekül, welches mit einem angeregten Molekül reagieren und anschließend strahlungslos in den Grundzustand übergehen kann.

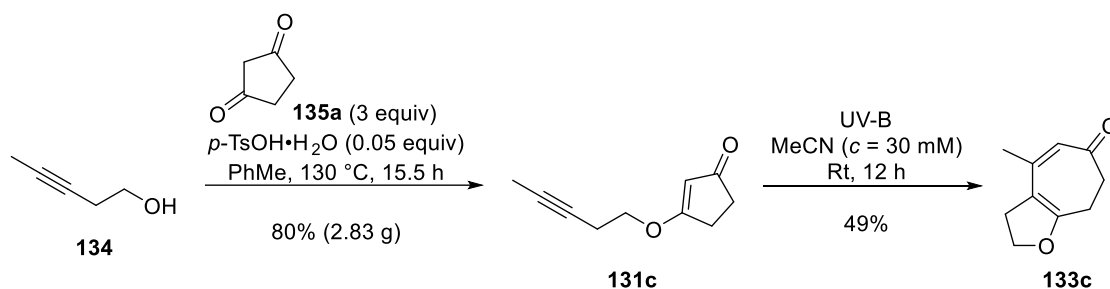


Abbildung 48: Synthese des vinylogenen Esters **131c** und anschließende intramolekulare Alkin de Mayo Reaktion zum Dienon **133c**.

Dieses erste Experiment lieferte sofort einen durchschlagenden Erfolg; auch wenn der Umsatz unvollständig blieb, wurde die Bildung eines neuen Produktes beobachtet, welches sich bei genauerer Untersuchung als das erwünschte Dienon **133c** herausstellte, das Cyclobuten (\pm)-**132c** wurde dabei nicht beobachtet. Damit leistete die Reaktion beide Transformationen, also die Cycloaddition und die Fragmentierung in einem Schritt, analog zur intermolekularen Variante (s. Abbildung 30). In der Folge wurde nun versucht, die Reaktion zu vollständigem Umsatz zu treiben, wobei zunächst die Bestrahlungsdauer verlängert wurde. Da dies unter den ansonsten gleichbleibenden Bedingungen nicht möglich war,¹⁰⁸ wurde ein UV-Vis Spektrum von **133c** aufgenommen, welches eine mittelstarke, breite Absorption im UV-B-Bereich ($\pi\pi^*$ -Übergang) zeigte. Dies führte zu der Hypothese, dass **133c**, wie etwa **110** in der intermolekularen Variante, als interner Filter wirkte und somit den vollständigen Umsatz verhinderte. Da **131c** neben dem sehr schwachen $\pi\pi^*$ -Übergang im UV-B-Bereich auch noch einen sehr starken $\pi\pi^*$ -Übergang im UV-C-Bereich aufwies, in welchem **133c** wiederum keine Absorption zeigte, wurde anschließend auf eine *quasi*-monochromatische UV-C-Emissionsquelle ($\lambda = 254 \text{ nm}$) gewechselt. Dies erbrachte schließlich den vollständigen Verbrauch des Startmaterials und eine Ausbeute von 66%. Anschließend wurde ein Lösungsmittel-Screening unternommen, wobei sich 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) als der beste Kompromiss einer hohen Ausbeute, kurzer Reaktionszeit und tragbaren Kosten erwies (Abbildung 49).¹⁰⁹

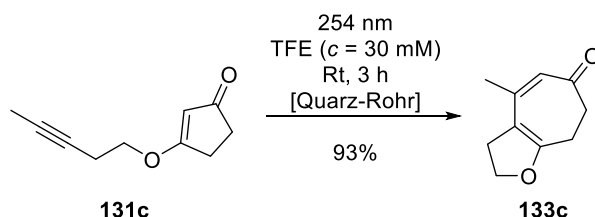


Abbildung 49: Finalisiertes Protokoll der intramolekularen Alkin de Mayo Reaktion.

Damit waren ideale Bedingungen für die intramolekulare Alkin de Mayo Reaktion etabliert. Ihre Effizienz und Effektivität zum Aufbau von Cycloheptadienonen aus vergleichsweise einfach zugänglichen Vorläufern in Verbindung mit ihrer Präzedenzlosigkeit in der Literatur, stiftete zu einer systematischen Untersuchung über ihre Möglichkeiten und Grenzen an. Insgesamt konnten 27 Substrate erfolgreich umgesetzt werden, wobei sowohl andere Linker-

¹⁰⁸ Die maximale erreichbare Ausbeute lag bei 65%, wobei bei zunehmender Bestrahlungsdauer die Anzahl beobachteter Nebenprodukte stetig zunahm.

¹⁰⁹ 1,1,1,3,3,3-Hexafluoropropanol lieferte in derselben Zeit eine Ausbeute von 95%, dieses ist jedoch sehr teuer (etwa 220€ je Liter) und kann Carbamate spontan spalten.

Typen zwischen dem Enon-Chromophor und dem Alkin, als auch ein sechsgliedriges Chromophor verwendet wurden und somit auch Cyclooctadienone erfolgreich zugänglich gemacht werden konnten.¹¹⁰ Unter diesen Beispielen war auch das zuvor von TEDALDI und BAKER erfolglos erprobte Substrat **131a**, was zu der Theorie führte, dass die Verwendung einer Breitbandemissionsquelle tatsächlich zu einer Zersetzung des Additionsproduktes (\pm)-**132a** bzw. des Fragmentierungsproduktes **133a** geführt haben könnte. Auch der Einfluss von Sauerstoff wurde untersucht und es konnte gezeigt werden, dass dieser sich ebenfalls sehr negativ auf den Reaktionserfolg auswirken kann. Schlussendlich konnte sogar das komplexe Substrat (\pm)-**131b** mit einer Ausbeute von 92% umgesetzt werden, was die Mächtigkeit dieser neu geschaffenen Methodik nachdrücklich unter Beweis stellte. Im Rahmen der ersten Studien wurden auch vinyloge Homopropargylimide sowie ein vinyloger Homopropargylthioester erfolgreich als Substrate erprobt. Erstere stellten die ersten Beispiele der Alkin-aza de Mayo Reaktion dar (Abbildung 50).

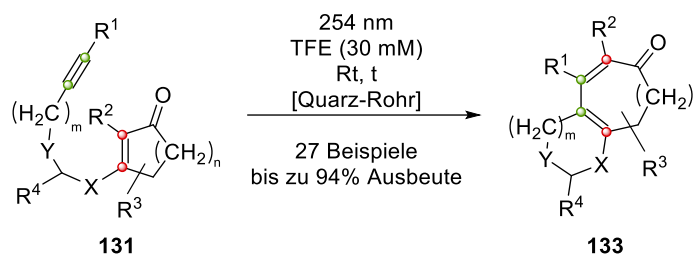


Abbildung 50: Erprobtes Substratspektrum der intramolekularen Alkin de Mayo Reaktion; $t = 9\text{--}24$ h; $n = 1,2$; $m = 0,1$; $X = O, S, \text{NBoc}$; $Y = \text{CH}_2, \text{O}$; $R = \text{H}$, unterschiedliche organische bzw. metallorganische Substituenten.

Im Rahmen der nun auch etablierten Alkin-aza de Mayo Reaktion ergab sich die Frage, ob es auch möglich wäre, solche vinylogen Imide **136** der Reaktion zu unterwerfen, bei denen ein Phenylring Teil des Linkers ist. Im Ergebnis wären dann über diesen Reaktionsweg eine de-Novo-Indolsynthese zur Darstellung von Cyclohepta[*b*]indolen **137** möglich (Abbildung 51).

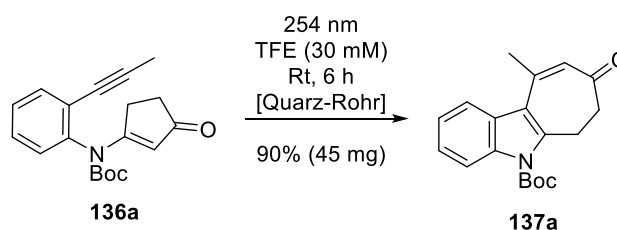


Abbildung 51: Erstes Beispiel zur Indolsynthese mittels Alkin-aza de Mayo Reaktion.

Ein erster Versuch unter denselben etablierten Bedingungen mit dem Substrat **136a** führte direkt zum Erfolg. Die dabei verwendete *tert*-Butyloxycarbonyl-Gruppe (Boc-Gruppe) am Stickstoffatom, eigentlich eine Carbamat-Schutzgruppe, hatte sich im Falle stickstoffhaltiger Photosubstrate als notwendig erwiesen; ohne eine π -Akzeptorgruppe am Stickstoffatom wurde kein Umsatz beobachtet, was den Schluss nahelegt, dass das „freie“ Elektronenpaar am Stickstoffatom zu einer Desaktivierung des angeregten Substrates beiträgt; des Weiteren wirkte diese durch ihren sterischen Einfluss Löslichkeitsproblemen der Photoprodukte **137** entgegen. Die sich hieraus ergebenden Möglichkeiten führten in der Folge zu einer zweiten Studie, welche sich mit dem Substratspektrum der Alkin-aza de Mayo Reaktion befasste im

¹¹⁰ Tymann, D.; Tymann, D. C.; Bednarzick, U.; Iovkova-Berends, L.; Rehbein, J.; Hiersemann, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15553–15557.

Hinblick auf die Synthese von Cyclohepta[*b*]indolen.¹¹¹ Ein besonderer Vorteil besteht hierbei in der leichten Zugänglichkeit der Substrate **136** in einer modularen Synthesesequenz, bestehend aus einer Sonogashira Kreuzkupplung,¹¹² anschließender Kondensation mit einem Diketon **135** und abschließender *N*-Acylierung zum Photosubstrat **136**, welche ein enormes Potential zur Diversifizierung bietet (Abbildung 52).

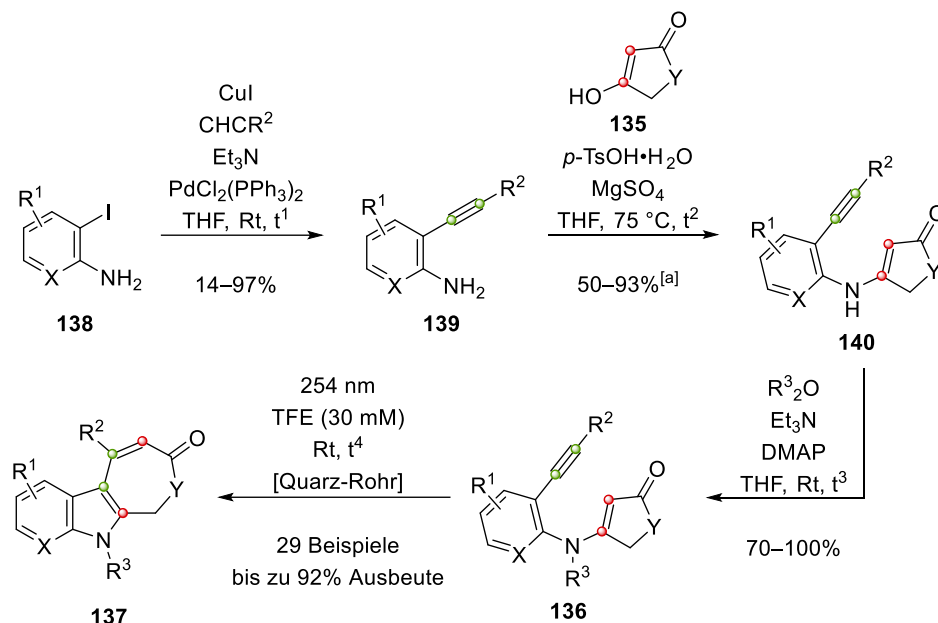


Abbildung 52: Modulare Substratsynthese und erprobtes Substratspektrum der Indolsynthese durch intramolekulare Alkin-aza de Mayo Reaktion; $t^1 = 0.5\text{--}19.5$ h; $t^2 = 0.25\text{--}5$ h; $t^3 = 0.25\text{--}2.75$ h; $t^4 = 4\text{--}72$ h; X = CH, N; Y = CH₂, O, NBoc, NAc; R¹, R² = H, unterschiedliche organische bzw. metallorganische Substituenten, R³ = Boc, Ac; [a]: Für einige Aniline **139** wurden abweichende Bedingungen verwendet.¹¹¹

Mit 29 erfolgreichen Beispielen konnte auch für die Indolsynthese ein enormes Potential zur Synthese von Cyclohepta[*b*]indolen demonstriert werden; Cycloocta[*b*]indole konnten hingegen nicht zugänglich gemacht werden.

Während bei Bestrahlung einiger in Abbildung 50 gezeigter Vorläufer die Bildung eines Cyclobutens (\pm)-**132** tatsächlich beobachtet werden und deren thermische Öffnung durch retro-Aldolreaktion bestätigt werden konnte, wurden entsprechende Cyclobutene (\pm)-**142** bei der Indolsynthese nicht beobachtet.¹¹³ Dies führte zu der Frage, auf welchem Reaktionspfad diese zumindest intermediär auftretenden Additionsprodukte fragmentieren. Einerseits wäre auch hier eine thermische Öffnung des Cyclobutens (\pm)-**142** durch eine retro-Mannich Reaktion denkbar, jedoch wäre zu erwarten, dass diese durch die π -Akzeptorgruppe am Stickstoffatom im Vergleich zur retro-Aldolreaktion verlangsamt wäre und somit ein Cyclobuten (\pm)-**142**, wenigstens in einem Falle, hätte beobachtet werden müssen. Interessant ist nun, dass bei der Bildung des Cyclobutens (\pm)-**142** aber auch ein neues π -System entsteht, nämlich ein Styrol. Wie auch in Abbildung 26 müsste dieses unter den Bedingungen der (2+2)-Cycloaddition anregbar sein. Dies würde zu einer disrotatorischen 4 π -elektrocyclischen Ring-

¹¹¹ Tymann, D. C.; Benedix, L.; Iovkova, L.; Pallach, R.; Henke, S.; Tymann, D. Hiersemann, M. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 11974–11978.

¹¹² Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.

¹¹³ Es wurden extensive Versuche unternommen, verschiedene Nebenprodukte der Photoreaktion als Cyclobuten (\pm)-**132** zu identifizieren, jedoch handelte es sich bei allen untersuchten Nebenprodukten um undefinierte Substanzgemische.

öffnung führen, welche sofort das stabile Isomer (*Z,Z*)-**137** ergäbe. Die Reaktion verläuft sehr ähnlich der Enon-Alken-Photocycloaddition in Abbildung 24; ungepaarte Elektronen sind auch in Abbildung 53, zur Veranschaulichung der Multiplizität, als Pfeile dargestellt.

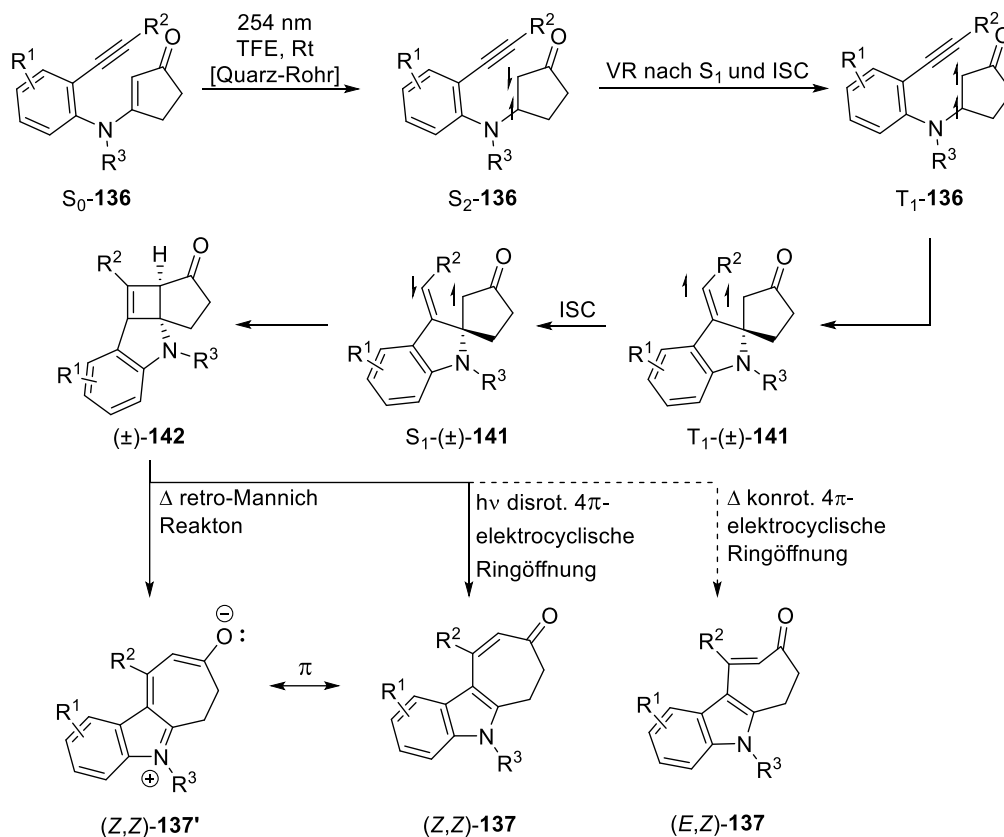


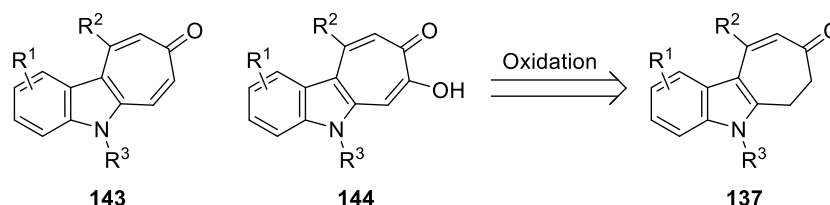
Abbildung 53: Vereinfachter Reaktionsmechanismus der Indolsynthese durch Alkin-aza de Mayo Reaktion.

Zur Klärung der Frage des Öffnungspfades wurden quantenchemische (TD)DFT-Rechnungen angestellt.¹¹¹ Bei diesen Gasphasenrechnungen konnte zunächst nur ein direkter Pfad zu (*E,Z*)-**137** durch eine thermische 4π -elektrocyclische Ringöffnung gefunden werden (vgl. Abbildung 28); (*E,Z*)-**137** dürfte jedoch in der Realität stark gespannt sein und damit kaum eine Rolle spielen, zumal auch keine Isomerisierung von (*E,Z*)-**137** zu (*Z,Z*)-**137** gefunden werden konnte. Eine photochemische Anregung des Styrols zur 4π -elektrocyclische Ringöffnung würde als pericyclische Reaktion vermutlich über den S_1 -Zustand verlaufen, was nur mittels extrem aufwändiger *ab initio* Rechnungen korrekt simuliert werden kann. Auf Basis der (TD)DFT-Rechnungen konnte durch Formulieren expliziter Wechselwirkungen der Carbonylgruppe mit zwei Lösungsmittelmolekülen schließlich ein Mechanismus zur retro-Mannich-Reaktion gefunden werden, welcher zu (*Z,Z*)-**137'** führt. Kontrollexperimente mit aprotischen Lösungsmitteln zeigten eine deutliche Verringerung der Ausbeute, sodass eine schnelle, Lösungsmittel-assistierte retro-Mannich-Reaktion nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Eine photochemische 4π -elektrocyclische Ringöffnung scheint allerdings gegenüber einer schnellen retro-Mannich-Reaktion der wahrscheinlichere Öffnungsmechanismus zu sein, in Anbetracht der starken Desaktivierung des Stickstoffatoms.¹¹⁴

¹¹⁴ Diesen Öffnungsmechanismus legen auch Untersuchungen eines stickstofffreien Photosubstrates nahe, welches unter den etablierten Bedingungen ebenfalls fragmentiert; s. hierzu: Podlesny, A. Studien zur Totalsynthese des Pareitropans mittels einer photochemisch vermittelten Zweikohlenstoffatom-Ringerweiterung zum Aufbau eines Benzo[*a*]azulen-Grundkörpers. Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, 2021.

2.2 Grundlagenforschung zu Indolo[2,3-*d*]troponen und Indolo[2,3-*d*]tropolonen

Cyclohepta[*b*]indole gelten als „privilegiertes Strukturmotiv in Naturstoffsynthese und Wirkstoffdesign“ und wurden bereits in mehreren Reviews behandelt.¹¹⁵ Darüber hinaus handelte es sich bei **137** um ein tricyclisches Ringsystem, welches einen einfachen Zugang zum Indolo[2,3-*d*]tropon- **143** und Indolo[2,3-*d*]tropolon-Strukturmotiv **144** bieten sollte (Abbildung 54).



Abbildungen 54: Indolo[2,3-*d*]tropon- **143** und Indolo[2,3-*d*]tropolon-Strukturmotiv **144**.

Indolo[2,3-*d*]tropon **143** und Indolo[2,3-*d*]tropolon **144** stellen dabei ein interessantes Aromatensystem dar, welches sich formal aus Indol (**145**) und den beiden im Kapitel 1.1 intensiv behandelten „nichtbenzoiden“ Aromaten Tropon **1** bzw. Tropolon **2** zusammensetzt. So stellt das Indolo[2,3-*d*]tropon **143** durch sein Anellierungsmuster gleichzeitig ein doppelt vinyloges Amid dar. Das Indolo[2,3-*d*]tropolon **144** sollte darüber hinaus über die im Kapitel 1.1.2 erläuterten besonderen Eigenschaften des Tropolons **2** verfügen (Abbildung 55).

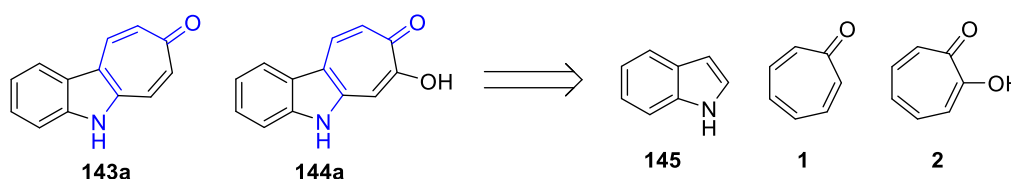


Abbildung 55: Stammverbindungen Indolo[2,3-*d*]tropon **143a** und Indolo[2,3-*d*]tropolon **144a** abgeleitet von Indol **145** und Tropon **1** bzw. Tropolon **2**; doppelt vinyloges Amid-Strukturmotiv markiert in blau.

Während auch vor der Studie von HIERSEMANN et al.¹¹¹ zu Indolo[2,3-*d*]troponen **143** einige wenige Erwähnungen in der Literatur existieren, befasste sich keine hiervon mit einem systematischen Zugang zu diesen oder der Untersuchung ihrer spezifischen Eigenschaften.¹¹⁶ Zu den Indolo[2,3-*d*]tropolonen **144** existierte bis dato gar kein synthetischer Zugang. Gegen Ende der zweiten Studie wurde nach einem synthetischen Zugang zu Indolo[2,3-*d*]troponen **143** gesucht. Eine Möglichkeit fand sich in der Verwendung des Mukaiyama-Reagenzes¹¹⁷ **146** zur oxidativen Dehydrierung (Abbildung 56). Dieses brachte jedoch den Nachteil, dass dessen Abbauprodukte chromatographisch nicht von **143** zu trennen waren. Ein alternativer Weg wurde im Rahmen der Masterarbeit des Autors¹¹⁸ gefunden und ebenfalls veröffentlicht; der Hintergrund dieser Methode wird in Kapitel 3.4 genauer erläutert. Hierbei wurde elementares Iod als Oxidationsmittel eingesetzt, welches neben seiner viel besseren Verfüg-

¹¹⁵ Stempel, E.; Gaich, T. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2390–2402. Gierok, J.; Benedix, L.; Hiersemann, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 3748–3758.

¹¹⁶ Dupas, G.; Duflos, J.; Quéguiner, G. *J. Heterocyclic Chem.* **1980**, *17*, 93–96. Yamashita, Y.; Suzuki, D.; Masumura, M. *Heterocycles*, **1984**, *22*, 791–794. Liu, X.; Zhou, Y.; Qi, X.; Li, R.; Liu, P.; Dong, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202310697. Liu, Z.-L.; Wang, Y.-X.; Yang, Z.-Q.; Yang, Y.-H.; Liu, Y.-P.; Hao, W.-J.; Jiang, B. *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 8908–8911.

¹¹⁷ Mukaiyama, T.; Matsuo, J.-I.; Kitagawa, H. *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 1250–1251.

¹¹⁸ Benedix, L. Studien zu Aufbau und Strukturmanipulation von Indolo[3,2-*d*]troponen als Strukturmotiv in neuartigen Helicenen, Technische Universität Dortmund, 2019.

barkeit und ohne das Auftreten nicht abtrennbarer Koppelprodukte für alle späteren Oxidationen von **137** zu **143** verwendet wurde.

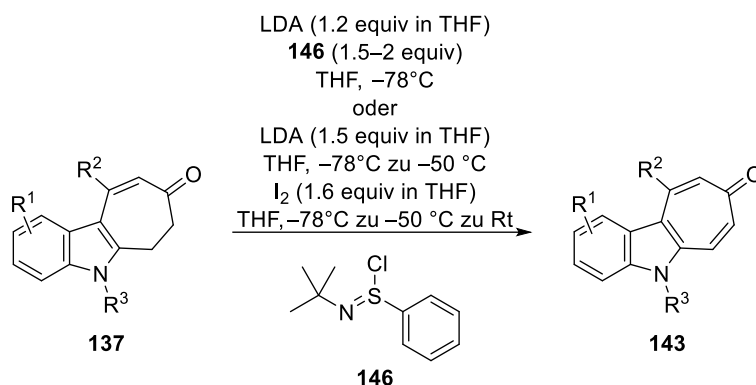


Abbildung 56: Bedingungen zur oxidativen Dehydrierung von **137** zu **143**.

Nachdem also ein synthetischer Zugang zur den Indolo[2,3-*d*]troponen **143** etabliert war, bot sich nun die Möglichkeit, das chemische und physikalische Verhalten dieser neuartigen Aromatenklasse eingehend zu erforschen. Das Ziel der oben erwähnten Masterarbeit¹¹⁸ bestand darin, **143** und **144** in größere π -Systeme zu integrieren, genauer in die [7]Helicene (\pm)-**149a** und (\pm)-**150a** (Abbildung 57).

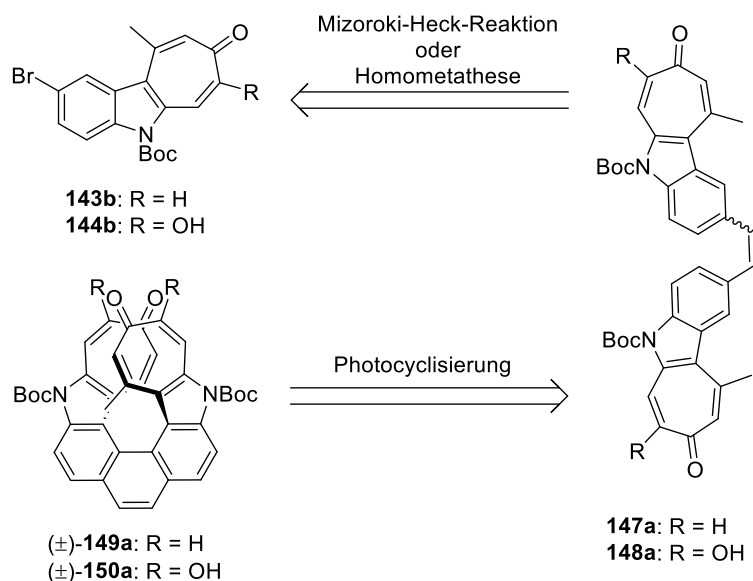


Abbildung 57: Zielstellung der vorangegangenen Arbeit: Aufbau von (\pm)-**149a** und (\pm)-**150a** ausgehend von **143b** bzw. **144b**.¹¹⁸

Insoweit stellt die vorliegende Arbeit hier eine lückenlose Fortsetzung dieser Studien dar, auch wenn sich in ihrem Verlaufe die einbettenden π -Systeme schließlich änderten. Des Weiteren stand auch die Suche nach einer geeigneten Oxidationsmethode von **137** zu **144** an, welche sich in den Händen verschiedener Wissenschaftler der Arbeitsgruppe HIERSEMANN als nicht trivial erwiesen hatte und auch im Rahmen der Masterarbeit nicht realisiert werden konnte. Die aus den systematischen Untersuchungen von Indolo[2,3-*d*]troponen **143** gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse, die abschließend auch noch in einen Zugang zu den Indolo[2,3-*d*]tropolonen **144** mündeten, werden in den folgenden Kapiteln detailliert erörtert. Den Anfang dieser Arbeit stellte die Suche nach einem Zugang zum Homodimer **147a** dar.

3. Ergebnisse

3.1 Synthese und Strukturmanipulation von Indolo[2,3-*d*]troponen

Während der Studie zur Indolsynthese mittels Alkin-aza de Mayo Reaktion (Abbildung 52) fiel auf, dass eine Acetylgruppe am Stickstoffatom des Photosubstrates **136b** die Bildung des Photoproduktes **137b** um mehr als das Doppelte beschleunigte (Abbildung 58).¹¹⁹

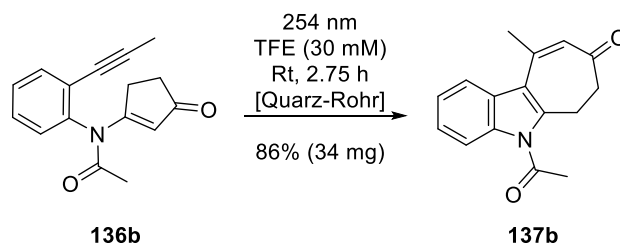


Abbildung 58: Beschleunigung der Photoreaktion durch Variation der π -Akzeptorgruppe am Stickstoffatom.

Hierbei wurde zwar eine etwas geringere Ausbeute erzielt, was sich aber durch die Labilität der Acetylgruppe im Vergleich zur Boc-Gruppe erklärt. Diese wurde während der Photoreaktion bereits teilweise abgespalten. Im Verlaufe der Studien sollte sich dieser Umstand noch als Vorteil erweisen, denn die Boc-Gruppe erbrachte noch einen weiteren Nachteil, nämlich ihre allmähliche Abspaltung bei erhöhten Reaktionstemperaturen um die 100 °C. Dies schränkte die synthetischen Optionen zur Strukturmanipulation des Dihydroindolo[2,3-*d*]tropons **137c**, der Schlüsselverbindung den vorangegangenen Studien,¹¹⁸ enorm ein. Nach einiger Optimierungsarbeit konnte **137c** schließlich in das Indolo[2,3-*d*]tropon **143b** überführt und anschließend durch eine Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung¹²⁰ vinyliert werden (Abbildung 59).

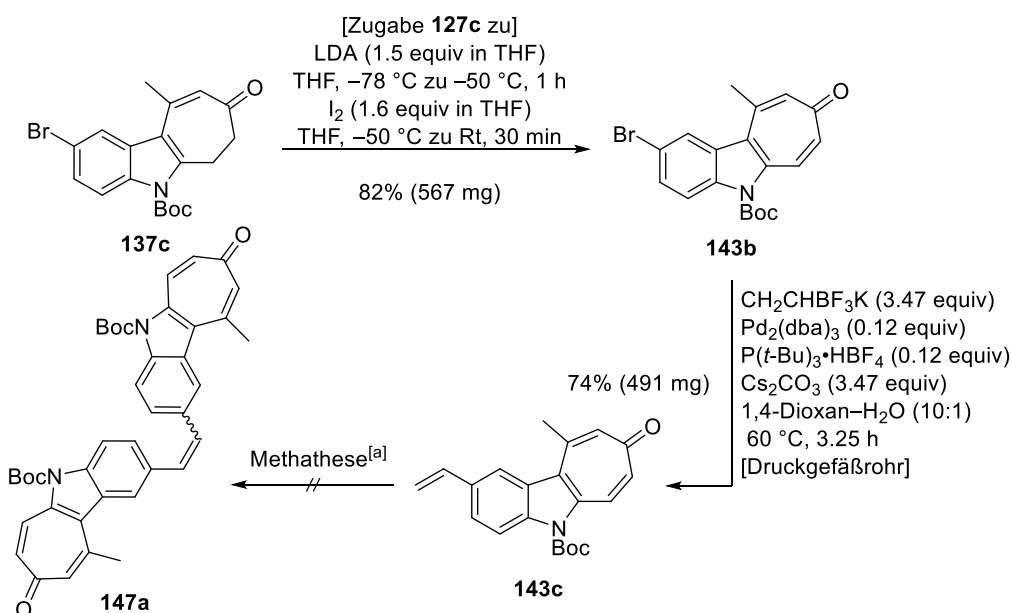


Abbildung 59: Darstellung des Vinylindolo[2,3-*d*]tropons **143c** ausgehend von **137c**; [a]: s. Tabelle 1.

Ein anschließendes Screening von Reaktionsbedingungen für die Metathese von **143c** zu **147a** (Abbildung 59) mit 6 unterschiedlichen Metathese-Katalysatoren in drei unterschiedlichen Lösungsmitteln erbrachte jedoch keinerlei Erfolge (Tabelle 1).

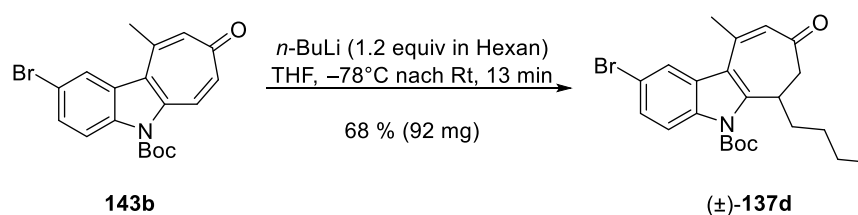
¹¹⁹ Im Vergleich zur entsprechenden Reaktion von **136a** zu **137a** in Abbildung 51.

¹²⁰ Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866–867.

Tabelle 1: Erprobte Reaktionsbedingungen der angestrebten Homomethathese von **143c**, Reaktionszeit: 24h.

Versuch	Lösungsmittel	Temperatur	Katalysator	Ergebnis
1	CH ₂ Cl ₂	45 °C	Grubbs II	Keine Reaktion
2	CH ₂ Cl ₂	45 °C	Hoveyda-Grubbs II	Keine Reaktion
3	CH ₂ Cl ₂	45 °C	Zhan 1B	Zersetzung
4	CH ₂ Cl ₂	45 °C	nitro-Grela	Zersetzung
5	CH ₂ Cl ₂	45 °C	Steward-Grubbs	Keine Reaktion
6	CH ₂ Cl ₂	45 °C	AmMet-Ts	Keine Reaktion
7	THF	75 °C	Grubbs II	Keine Reaktion
8	THF	75 °C	Hoveyda-Grubbs II	Keine Reaktion
9	THF	75 °C	Zhan 1B	Keine Reaktion
10	THF	75 °C	nitro-Grela	Zersetzung
11	THF	75 °C	Steward-Grubbs	Keine Reaktion
12	THF	75 °C	AmMet-Ts	Keine Reaktion
13	PhMe	115 °C	Grubbs II	Keine Reaktion
14	PhMe	115 °C	Hoveyda-Grubbs II	Keine Reaktion
15	PhMe	115 °C	Zhan 1B	Keine Reaktion
16	PhMe	115 °C	nitro-Grela	Keine Reaktion
17	PhMe	115 °C	Steward-Grubbs	Keine Reaktion
18	PhMe	115 °C	AmMet-Ts	Keine Reaktion

Bei diesem Screening erwies sich die Abspaltung der Boc-Gruppe erstmals als hinderlich, aufgrund der geringen Löslichkeit des entstehenden Dihydroindolo[2,3-*d*]tropons **137f**. So konnte nicht mehr ausgeschlossen werden, dass **147a** aufgrund möglicher Unlöslichkeiten nicht isoliert werden konnte. Daher wurde versucht, den Aldehyd **143d** zugänglich zu machen, um diesen in der Folge einer McMurry Kupplung¹²¹ zu **147a** zu unterwerfen. Die erste Strategie sah einen Lithium-Halogen-Austausch von **143b** mit *n*-BuLi vor, um durch anschließendes Abfangen mit DMF zum Aldehyd **143d** zu kommen. Jedoch wurde bereits vor Zugabe von DMF ein Verbrauch von **143b** und Bildung eines neuen Produktes beobachtet, welches sich später als das 1,4-Additionsprodukt (±)-**137d** herausstellte; Abbildung 60 zeigt die optimierten Bedingungen der Reaktion.

**Abbildung 60:** Schnelle 1,4-Addition von *n*-BuLi an das Indolo[2,3-*d*]tropon **133b**.

Dieses zunächst verblüffende Ergebnis führte zu explorativen Versuchen mit *t*-BuLi und MeLi. MeLi zeigte ebenfalls die Bildung eines analogen Additionsproduktes, wenn auch mit unvollständigem Umsatz, wohingegen im Falle von *t*-BuLi Zersetzung eintrat. Die Bevorzugung der 1,4-Addition gegenüber eines Lithium-Halogen-Austauschs könnte mit dem dirigierenden Effekt der Boc-Gruppe zusammen mit einer relativen Labilität der angegriffenen Doppelbindung erklärt werden.

¹²¹ McMurry, J. E.; Fleming M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708–4709.

Daher wurde an dieser Stelle ein weiterer Strategiewechsel unternommen und versucht, den Aldehyd **143d** über eine Lemieux-Johnson Oxidation¹²² ausgehend von **143c** zugänglich zu machen. Diese gelang ebenso überraschend ohne Probleme und auf Antrieb, der Versuch einer McMurry Kupplung zu **147a** lieferte keine Ausbeute (Abbildung 61).

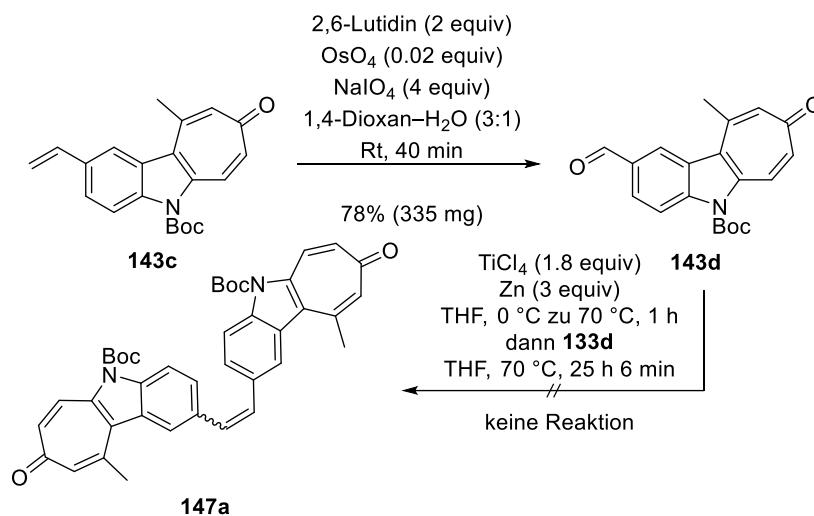


Abbildung 61: Oxidative Spaltung des Vinylindolo[2,3-*d*]tropons **143c** zum Aldehyd **143d** und anschließender Versuch einer McMurry Kupplung.¹²³

Der Aldehyd **143d** zeigte eine tiefblaue Lumineszenz bei Bestrahlung mit 365 nm, da dieser allerdings auch erneut sehr schwer löslich war, wurde die Strategie erneut angepasst und anknüpfend an die Ergebnisse aus Abbildung 58 ein neues Photosubstrat **136c** aufgebaut (Abbildung 62).

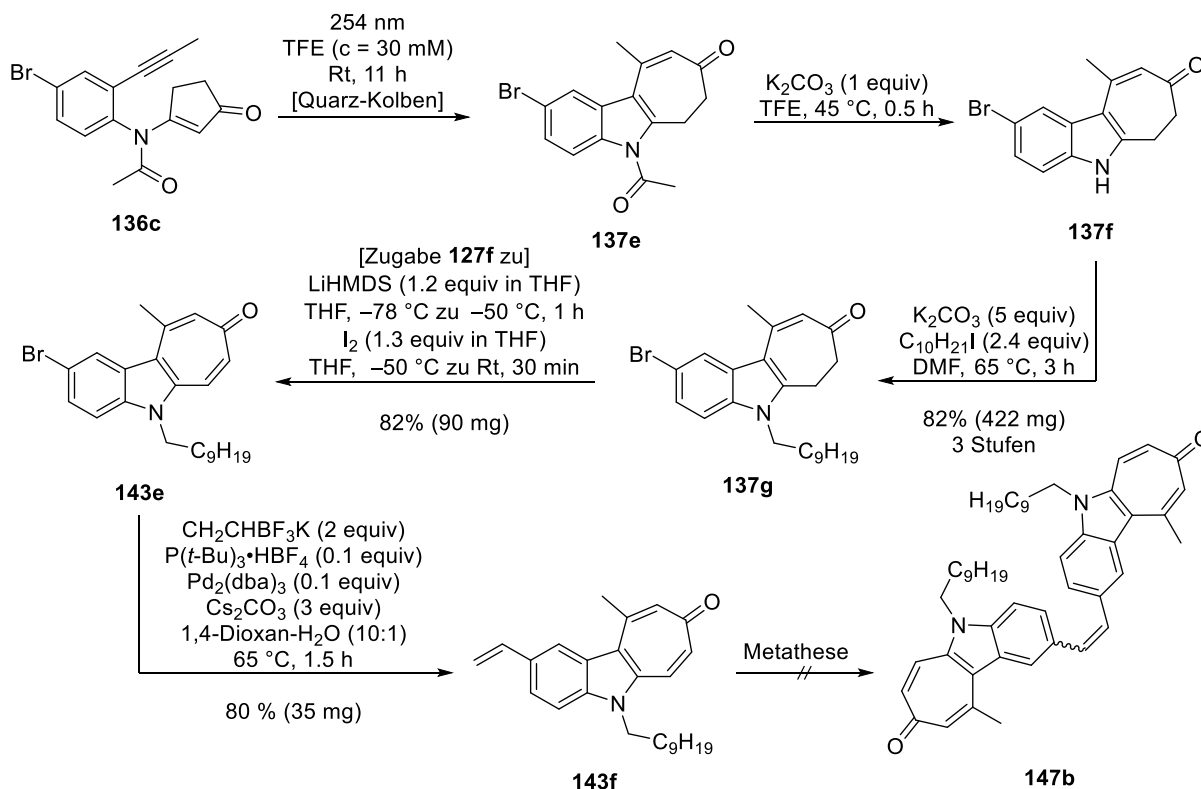


Abbildung 62: Synthese des Vinylindolo[2,3-*d*]tropons **133f** als neuer Metathesevorläufer für **147b**.

¹²² Pappo, R.; Allen, D. S.; Lemieux, R. U.; Johnson, W. S. *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 478–479.

¹²³ Fürstner, A.; Bogdanovic, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2442–2469.

Das hieraus hervorgegangene Dihydroindolo[2,3-*d*]tropon **137e** konnte mithilfe von Kaliumcarbonat direkt im Anschluss an die Photoreaktion zu **137f** verseift werden. Dieses ließ sich als Rohprodukt direkt mithilfe von 1-Ioddecan in das nun wieder gut lösliche Dihydroindolo[2,3-*d*]tropon **137g** überführen. Danach ergab sich das Problem, dass das Protokoll zur oxidativen Dehydrierung aus Abbildung 59 auf **137g** eine Ausbeute von nur noch 65% lieferte. Daher wurde die Base zum wesentlich weniger basischen LiHMDS gewechselt, was bei ansonsten sehr ähnlichen Bedingungen zu einer Ausbeute von 82% führte. Ebenfalls leicht optimierte Bedingungen der Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung führten schließlich zum Vinylindolo[2,3-*d*]tropons **143f**. Anschließende Versuche der Homometathese von **143f** zu **137b** wurden durch dessen schlechte Löslichkeit in Lösungsmitteln abseits von Dichlormethan erschwert und blieben erfolglos. Ein exploratives Experiment einer Lemieux-Johnson Oxidation von **143f** zeigte ebenfalls die Bildung eines Aldehyds.¹²⁴ Erneut konnte nicht mehr ausgeschlossen werden, dass **137c** aufgrund möglicher Unlöslichkeiten nicht isoliert werden konnte. Daher musste die Strategie ein weiteres Mal verfeinert werden (Abbildung 63).

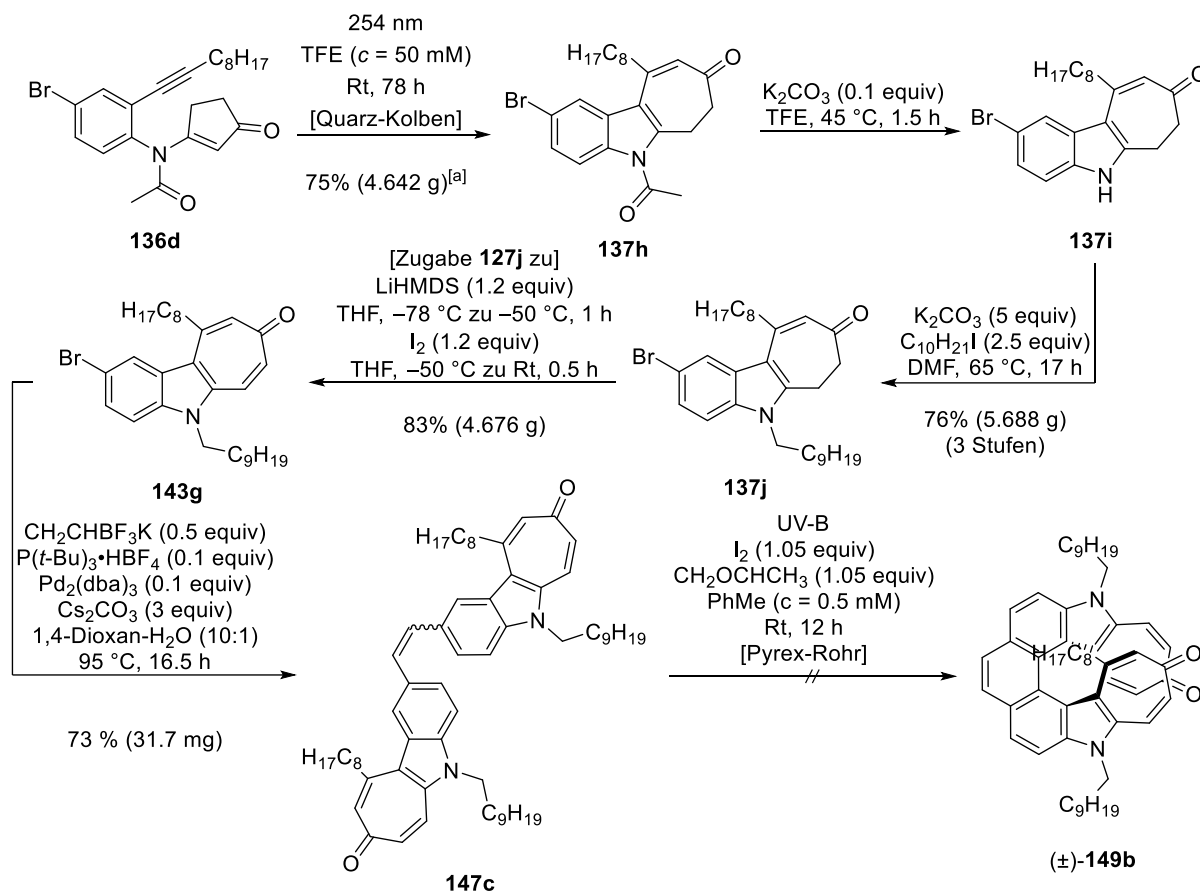


Abbildung 63: Aufbau des Indolo[2,3-*d*]tropons **143g** und anschließende Kaskade aus Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung und Mizoroki-Heck Reaktion zum Homodimer **137d**; [a]: Bei der Isolation ohne Abspaltung der Acetylgruppe wurde **136d** 76 h bestahlt, die Ausbeute von **137j** bezieht sich ebenfalls auf **136d**.

Hierfür musste zunächst ein neues Photosubstrat **136d** aufgebaut werden.¹²⁵ Eine weitere Alkylkette wurde hierbei eingeführt, um den Löslichkeitsproblemen endgültig Herr zu wer-

¹²⁴ Analog zu **143d**, hier nicht gezeigt, da neben einem ¹H-NMR keine weiteren analytischen Daten aufgenommen wurden.

¹²⁵ Die ersten zwei Stufen der Synthese (Abbildung 52) wurden erstmals von ANDRE MEYER durchgeführt und charakterisiert.

den. Dabei erwiesen sich die bisher erarbeiteten Protokolle aus Abbildung 62 als gut übertragbar. Im Verlauf der weiteren Studien, als sich herauskristallisierte, dass dies die Finale Synthese-Route werden würde, wurden die Substanzmengen drastisch erhöht, um Zeit zu sparen und die Skalierbarkeit der bisher etablierten Methodik zu demonstrieren. Mit einer großen Menge **143g** in Händen wurden weitere Versuche unternommen, ein entsprechendes Homodimer **147c** zugänglich zu machen. Hierbei wurde ein weiteres spektakuläres Ergebnis erzielt; beim Versuch einer Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung wurde hierbei kaum Bildung des zu erwarteten entsprechenden Vinylindolo[2,3-*d*]tropons¹²⁶ beobachtet, sondern stattdessen ein neongelbes, festes Hauptprodukt, welches sich bei näherer Untersuchung aller Wahrscheinlichkeit nach als das Homodimer **147c** herausstellte. Dieses war vermutlich in einer Kaskade aus Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung und Mizoroki-Heck Reaktion¹²⁷ entstanden und lieferte damit einen ersten Vorläufer zur Synthese des [7]Helicens (\pm)-**149b** entsprechend Abbildung 57. Abbildung 63 zeigt die optimierten Bedingungen der Kaskadenreaktion. Das Problem war, dass hierbei ein schätzungsweise 2:1 Verhältnis (*E*)-**137d** zu (*Z*)-**137d** entstand, was im NMR nur sehr schwer im Detail zu analysieren war. Ein zusätzliches Massenspektrum bestätigte jedoch ebenfalls, dass das Molekül die passende Masse von 920,44 ($[M+H]^+$ -Peak) aufwies. Erste Versuche oxidativer Photocyclisierungen zum entsprechenden [7]Helicens (\pm)-**149b** scheiterten jedoch.

Da nicht klar war, ob die Cyclisierung von **147c** überhaupt würde erfolgreich sein können und keine Möglichkeit gefunden wurde, ein analoges reines (*Z*)-Homodimer darzustellen, entstand die Idee, statt des Alken-Linkers zwischen den beiden Indolo[2,3-*d*]tropon-Einheiten einen Alkin-Linker **147d** einzuführen. Hierfür wäre ein Ethynylindolo[2,3-*d*]tropon **143h** ein geeigneter Baustein (Abbildung 64).

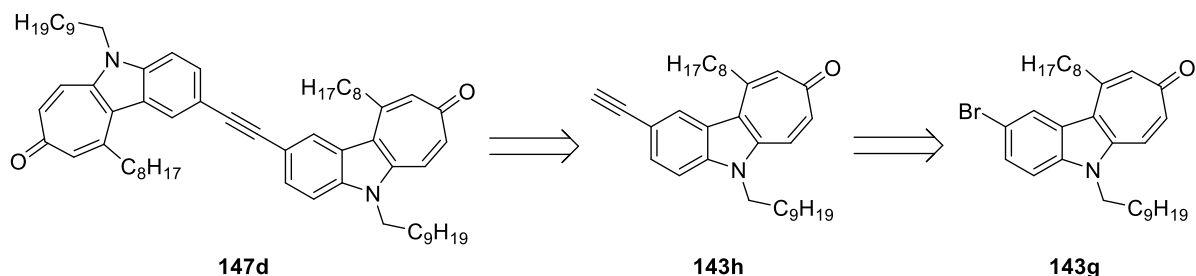


Abbildung 64: Idee eines Ethynyl-Homodimers **147d** abgeleitet vom Indolo[2,3-*d*]tropons **143g**.

Ein Ethynyl-Homodimer **147d** könnte sich im Anschluss vielleicht durch 1,2-Difunktionalisierung in ein entsprechendes (*Z*)-Homodimer überführen lassen (vgl. Abbildung 44). Zunächst musste aber ein synthetischer Zugang zu **143h** gefunden werden. Dies erwies sich als nicht trivial, da **143g** unter vielen erprobten Sonogashira Kreuzkupplungsbedingungen nicht vollständig zum Ethynylindolo[2,3-*d*]tropon **143i** reagierte. Nach einigem Optimierungsaufwand konnte schließlich ein Protokoll etabliert werden, welches **143i** in guter Ausbeute bei vollständigem Umsatz lieferte. Die abschließende Desilylierung von **143i** lieferte dann schlussendlich das Ethynylindolo[2,3-*d*]tropon **143h** als hochreinen, sonnengelben Fest-

¹²⁶ Analog zu **133f**, hier nicht gezeigt, da neben einem ¹H-NMR keine weiteren analytischen Daten aufgenommen wurden.

¹²⁷ Heck, R. F.; Nolley, J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.

stoff. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die Reaktionsbedingungen stetig optimiert (Abbildung 65).

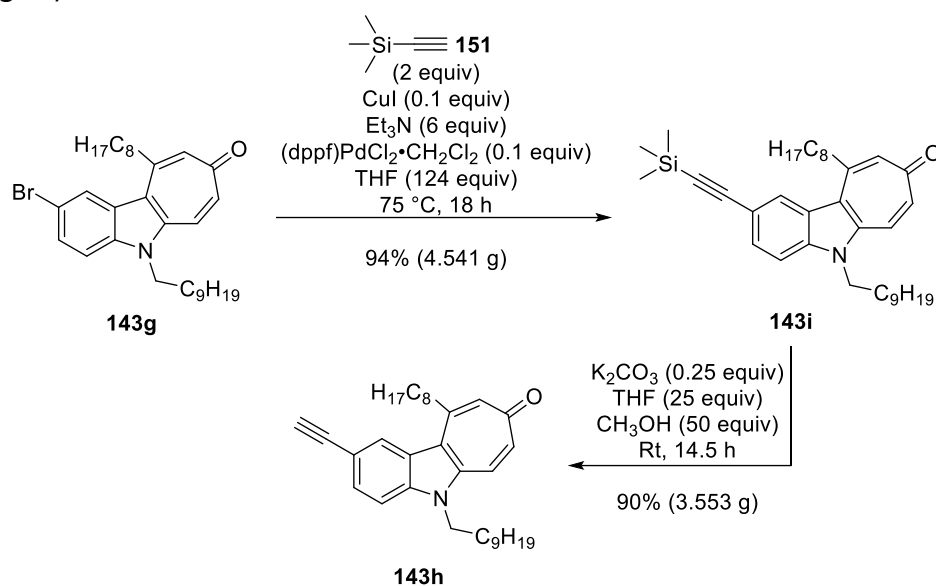


Abbildung 65: Optimierte Bedingungen zur Synthese des Ethynylindolo[2,3-*d*]tropons **143h** ausgehend von **143g**.

Damit war ein effizienter Zugang zu **143h** ausgehend von **136d** gelegt. Dessen Synthese eingeschlossen,¹²⁸ konnte **143h** mit einer Gesamtausbeute von 45% im Multigramm-Maßstab in 8 individuellen Syntheseschritten dargestellt werden. Versuche, mit **143h** eine Sonogashira-Kreuzkupplung mit **143g** zum Ethinyl-Homodimer **147d** zu gelangen, erwiesen sich als problematisch, hier wurde in der Regel keinerlei Umsatz beobachtet.

Aufgrund des stetig steigenden Interesses an Tolanen und Tolanoiden als Material- und Wirkstoffmoleküle (s. Kapitel 1.3) entstand die Idee, ausgehend von **143h** eine Bibliothek neuartiger Tolanoide aufzubauen. Diese wird in Kapitel 3.2 detailliert vorgestellt, durch ihren Aufbau wurde **143h** zu einer Art Schlüsselverbindung, um das Indolo[2,3-*d*]tropon-Strukturmotiv **143** in größere π -Systeme einzubetten. Als „proof of principle“ wurde **143h** auch einer Huisgen Cycloaddition unterworfen, welche auf Anhieb in sehr guter Ausbeute ablief (Abbildung 66).

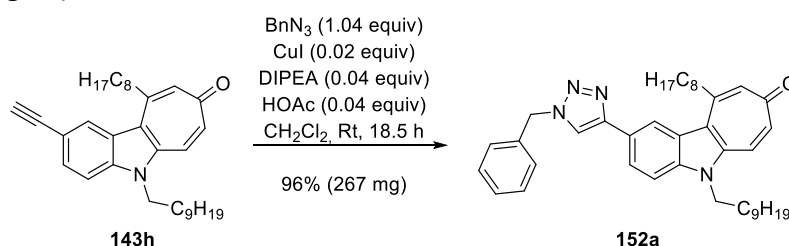


Abbildung 66: Huisgen-Cycloaddition des Ethynylindolo[2,3-*d*]tropons **143h** mit Benzylazid.

3.2 Aufbau von tolanoiden Indolo[2,3-*d*]troponen **153a** bis **153t**

Zum Aufbau tolanoider Indolo[2,3-*d*]troponen **153** mussten zunächst geeignete Bedingungen für eine entsprechende Sonogashira Kreuzkupplung gefunden werden. Auch diese ließ sich nicht auf Anhieb realisieren. Aufgrund des Wertes von **143h** boten sich Palladium(0)-Präkatalysatoren an, da bei der Reduktion von Palladium(II)-Präkatalysatoren eine oxidative

¹²⁸ Für Details siehe: Kapitel 6.1 bis 6.3.

Kupplung des Alkyls auftreten kann.¹²⁹ Schlussendlich konnte ein Reaktionsprotokoll entwickelt werden, bei welchem auf strikten Sauerstoffausschluss zu achten war (Abbildung 67).

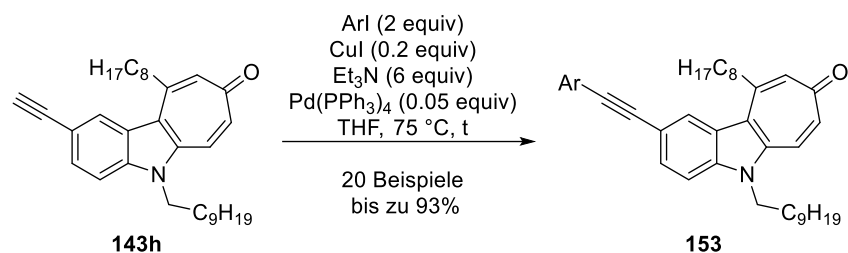


Abbildung 67: Optimiertes Sonogashira-Protokoll zur Synthese tolanoider Indolo[2,3-d]tropone **153**; t = 6–20.5 h.

Die Kupfer-Beladung wurde hierbei erhöht, um neben dessen Rolle als Co-Katalysator und Eigenschaften als Free-Ligand-Scavanger zu nutzen und damit die Aufreinigung von **153** zu erleichtern. Abbildung 68 zeigt die ersten 14 Tolanoide, welche mithilfe des in Abbildung 67 gezeigten Protokolls, synthetisiert werden konnten.

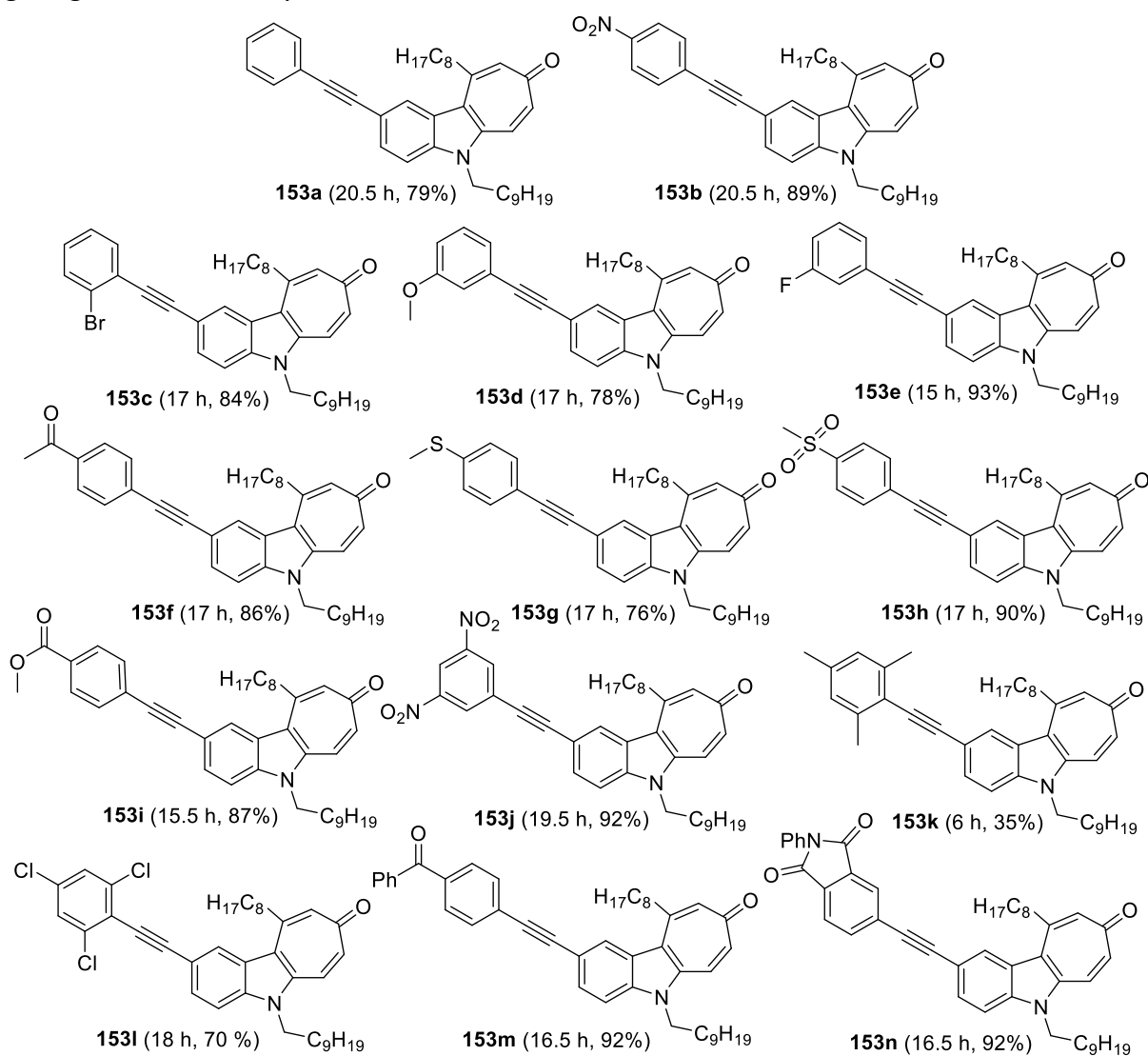


Abbildung 68: Realisierte tolanoide Indolo[2,3-d]tropone **153a** bis **153n** mit Reaktionszeit und isolierter Ausbeute; Sonogashira Kreuzkupplung von **153a** und **153b** wurden in einem 1 molaren Maßstab durchgeführt, **153c** bis **153n** wurde in einem 0.1 molaren Maßstab durchgeführt.

¹²⁹ Das Produkt ist das einer Glaser Kupplung: Glaser, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422–424.

Zunächst wurden die Reaktionsbedingungen anhand des einfachsten Beispiels **153a** durch Sonogashira Kreuzkupplung mit einfachem Iodbenzol optimiert. Bei den weiteren Beispielen fiel auf, dass insbesondere *para*- π -Akzeptorsubstituierte Aromaten **153b**, **153f**, **153h**, **153i**, und **153m** eine deutlich größere Ausbeute ergaben. Ähnlich verhielt es sich mit anderweitig durch elektronenziehende Substituenten desaktivierten Aromaten (**153e**, **153j**, und **153n**). Durch elektronenschiebende Substituenten aktivierte Aromaten (**153d**, **153g** und **153c**) hingegen zeigten Ausbeuten, welche mit der von **153a** vergleichbar sind. **153k** stellt einen Grenzfall dar, mit der geringsten Ausbeute, vermutlich hauptsächlich durch den sterischen Anspruch der Methylgruppen, möglicherweise aber auch durch deren elektronenschiebenden Effekt. Das am stärksten desaktivierte und gleichzeitig sterisch anspruchsvollste Beispiel **153l** liegt ausbeutentechnisch zwischen **153a** und **153k**.

Anschließend wurden noch eine Reihe Heteroaromaten, unter den in Abbildung 67 gezeigten Bedingungen erprobt (Abbildung 69). Hierbei lieferten schwefelhaltige Heteroaromaten **153q** und **153r** eine deutlich höhere Ausbeute im Vergleich zu (ausschließlich) stickstoffhaltigen Heteroaromaten **153o** und **153p**.

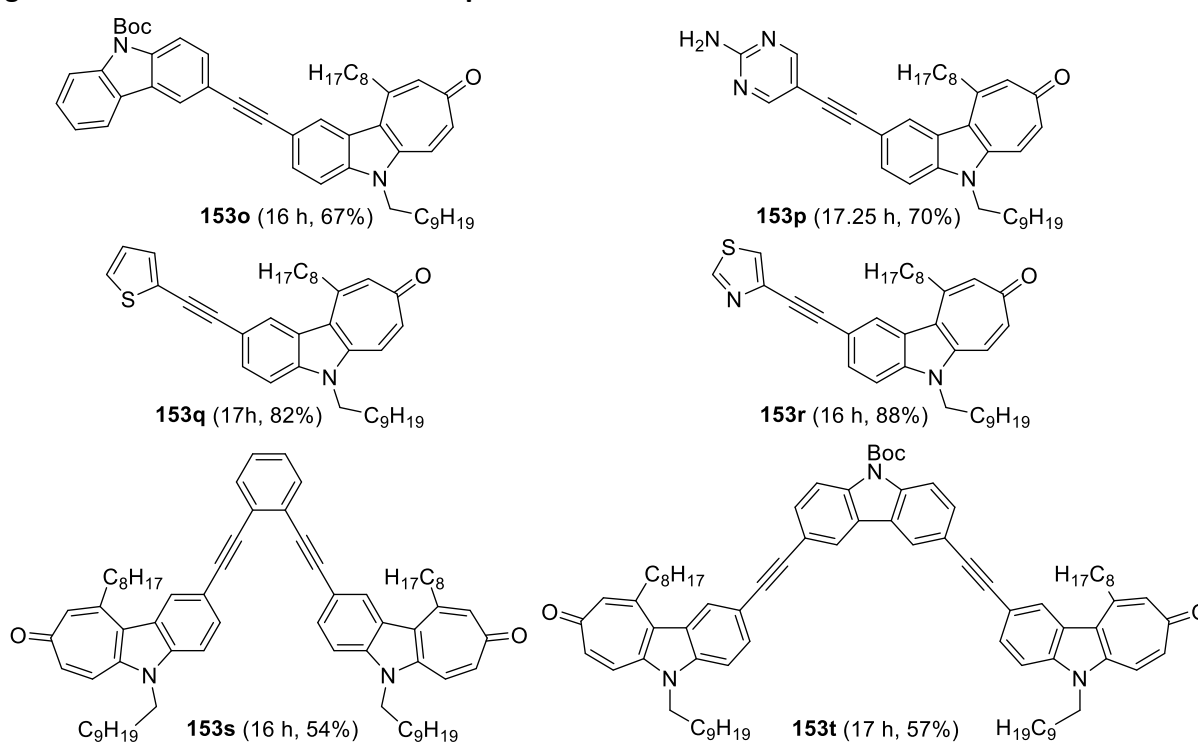


Abbildung 69: Realisierte tolanoide Indolo[2,3-*d*]tropone **153o** bis **153t** mit Reaktionszeit und isolierter Ausbeute; Sonogashira Kreuzkupplungen wurde in einem 0.1 molaren Maßstab durchgeführt.

Abschließend wurden unter denselben Bedingungen auch zwei bidirektionale Sonogashira Kreuzkupplungen zu den Tolanoiden **153s** und **153t** realisiert, mit dem einzigen Unterschied, dass hierbei die Aromaten als Mindermengenkomponekte eingesetzt wurden.¹³⁰ Die hierbei erzielten Ausbeuten fallen mit 54% bzw. 57% zwar deutlich geringer aus, angesichts der Größe von **153s** und **153t** und ihrer Zugänglichkeit ohne weitere Optimierung der zuvor etablierten Bedingungen, ist dies jedoch zu verschmerzen.

¹³⁰ Für Details siehe: Kapitel 6.10.19 und 6.10.20.

Ein Vergleich von **153t** und **153c** demonstriert hingegen die größte Einschränkung des in Abbildung 67 gezeigten Protokolls, nämlich seine Beschränkung auf Aryliodide. Bei der Synthese von **153c** war keine Bildung von **153t** zu beobachten. Aus diesem Grund war diese Methodik leider auch ungeeignet, das ursprünglich angestrebte Homodimer **147d** aufzubauen. Abschließend wurden auch Versuche der 1,2-Difunktionalisierung des Tolanoids **153a** unternommen. Eine Diels-Alder Reaktion mit Tetracyclon (**154**) wurde erprobt, um so vielleicht doch noch zu einem Helicen-Vorläufer **155** zu kommen (Abbildung 70).

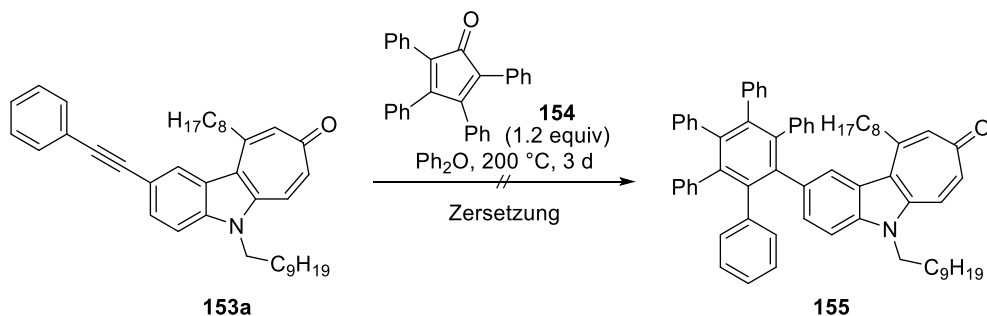


Abbildung 70: Versuch einer Diels-Alder Reaktion mit Tetracyclon (**154**).

Während bei Reaktionstemperaturen um 150 °C gar keine Reaktion erfolgte, konnte bei 200 °C ein langsamer Verbrauch des Tolanoids **153a** beobachtet werden. Ein Versuch der chromatographischen Reinigung förderte jedoch lediglich undefinierte Zersetzungsprodukte zutage.

Auch eine Huisgen Cycloaddition von **153a** erweist sich als nicht erfolgreich (Abbildung 71).

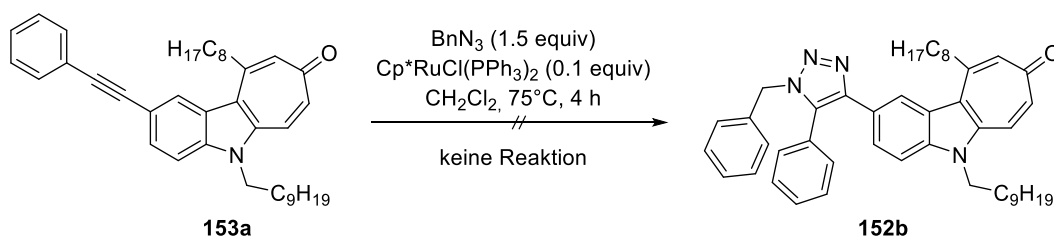


Abbildung 71: Versuch einer Huisgen Cycloaddition des Tolanoids **153a** mit Benzylazid.

3.3 Photophysikalische Messungen der tolanoiden Indolo[2,3-*d*]tropone **153a** und **153b**

Bereits während der Synthese des Alkins **143h** (Abbildung 65) fiel auf, dass sowohl dieses als auch **143i** unter UV-Bestrahlung ($\lambda = 365$ nm) schon in kleinen Mengen auf dem DC lumineszierten. Dieser Effekt verstärkte sich augenscheinlich noch weiter bei den resultierenden Tolanoide **153**, von denen ausnahmslos alle lumineszierten. Inspiriert durch die Arbeiten von YAMADA und KONNO (Abbildung 41)⁹⁸ wurden die Tolanoide **153a** und **153b** ausgewählt, um deren photophysikalische Eigenschaften genauer zu untersuchen. Dabei wurde **153b** aufgrund seiner auffallend gelben Lumineszenz ausgewählt, während **153a** als Kontrollgruppe diente. Die beiden Verbindungen **153a** und **153b** wurden daraufhin im zehnfachen Maßstab (im Vergleich zu **153c** bis **153t**) synthetisiert und vor der Untersuchung mehrfach chromatographisch gereinigt und getrocknet. Da beide Verbindungen unter Argon- und Luftatmosphäre augenscheinlich keine Unterschiede in ihrer Lumineszenz zeigten, wurde bereits hier vermutet, dass es sich um Fluoreszenz handelte, da Phosphoreszenz in der Regel durch Sauerstoff gelöscht wird (Abbildung 72).

Die photophysikalischen Messungen wurden dennoch unter Argon-Atmosphäre durchgeführt, um mögliche Photooxidationen während der Messungen zu unterbinden, was sich in explorativen Experimenten auch als berechtigte Sorge erweisen sollte.



Abbildung 72: Tolanoide **153a** (links) und **153b** (rechts) unter Luftatmosphäre unter UV-Bestrahlung (365 nm).

Zunächst wurden Absorptions- und Emissionsspektren in Lösung aufgenommen. Dabei fiel auf, dass **153a** auch unter Argon-Atmosphäre nicht photostabil war. Experimente in einem größeren Maßstab ergaben jedoch kein definiertes Produkt bei UV-B Bestrahlung, sondern lediglich eine undefinierte Mischung von Zersetzungsprodukten.

153b verhielt sich derweil völlig stabil unter den Messbedingungen (Abbildung 73).

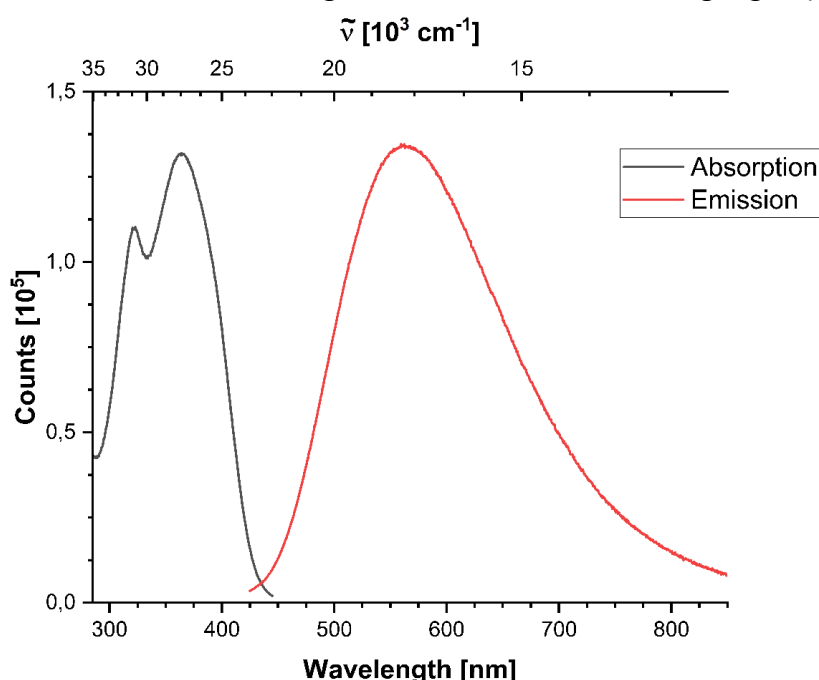


Abbildung 73: Absorptions-Emissions-Spektrum von **153b** in THF $c = 5 \mu\text{M}$.

Hierbei zeigte dieses eine breite Absorption zwischen 300 und 450 nm mit zwei Maxima bei 330 und 365 nm. Die Emission erstreckte sich von 425 bis über 800 nm mit einem Maximum bei etwa 550 nm.

Anschließend wurden Absorptions- und Emissionsspektren von **153a** und **153b** im Festkörper aufgenommen, wobei sich beide als stabil unter den Messbedingungen erwiesen (Abbildung 74 und Abbildung 75).

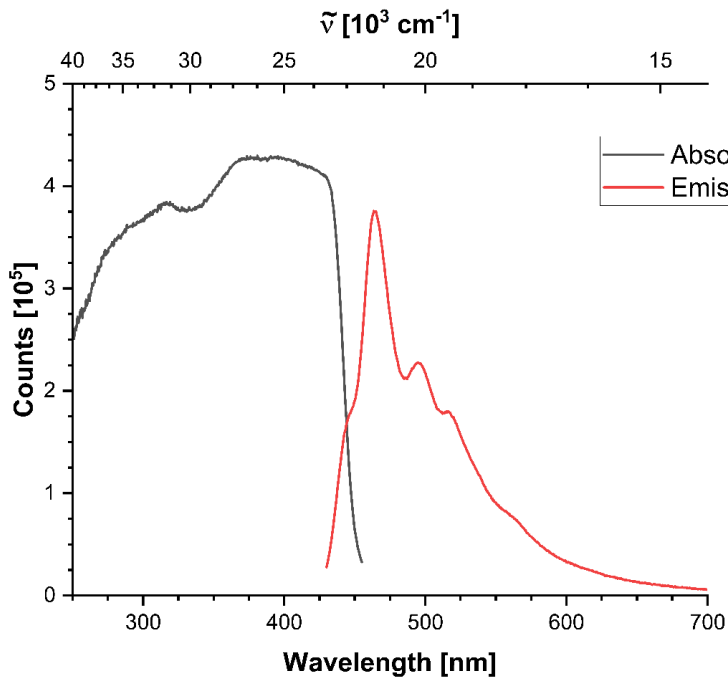


Abbildung 74: Absorptions-Emissions-Spektrum von **153a** im Festkörper.

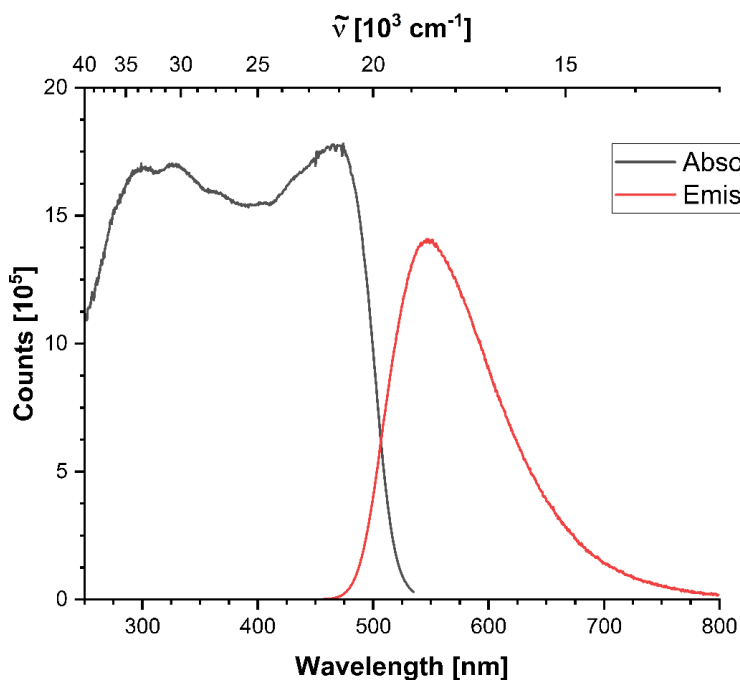


Abbildung 75: Absorptions-Emissions-Spektrum von **153b** im Festkörper.

Erwartbar zeigten beide Feststoffe eine sehr breite Absorption zwischen 250 und 450 nm (**153a**) bzw. 525 nm (**153b**). Während **153b** erneut ein nahezu identisches Emissionsverhalten im Vergleich zur Messung in Lösung zeigte, wies **153a** ein gänzlich anderes Emissionsspektrum auf. Dieses besaß ein scharfes Maximum bei 465 nm mit drei Schultern bei 500, 525 und 560 nm. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass der dem Indolo[2,3-*d*]tropon ge-

genüberstehende Aromat nicht nur Einfluss auf die Wellenlänge, sondern vermutlich auch den Emissionsmechanismus nimmt. Während das Emissionsverhalten von **153b** mit den Push-Pull-Typ Tolanen von YAMADA und KONNO gut vergleichbar ist, was einen Charge-Transfer Übergang vom Indolo[2,3-*d*]tropon-Teil zum Nitrobenzol-Teil suggerierete, scheint bei **153a** der Indolo[2,3-*d*]tropon-Teil das eigentliche Luminophor¹³¹ zu sein. Es wäre denkbar, dass **153a** als Azulen-Derivat aus dem S₂-Zustand luminesziert, also eine Emission, die Kashas Regel⁴⁴ widerspricht.¹³² Dabei handelt es sich jedoch nur um Spekulationen, zur genauen Aufklärung müssten weitergehende, quantenchemische Rechnungen angestellt werden.

Als nächstes wurden die Lumineszenzlebenszeiten bestimmt, diese betrug 0.28 ns für **153a** im Festkörper und für **153b** 0.98 ns im Festkörper und 3.7 ns in Lösung. Diese sehr kurzen Lebenszeiten legen sehr nahe, dass es sich bei der Lumineszenz tatsächlich um Fluoreszenz handelt.

Abschließend wurden die Quantenausbeuten von **153a** (1.4% im Festkörper) und **153b** (12.5% im Festkörper; 2% in Lösung) bestimmt. Der große Unterschied zwischen der Quantenausbeute von **153b** zwischen Festkörper und Lösung könnte auch hier auf eine aggregationsinduzierte Emissionsverstärkung hindeuten.⁹⁷

3.4 Synthese von Indolo[2,3-*d*]tropolonen

Während der gesamten Arbeit wurden an verschiedenen Stellen Versuche unternommen, einen Zugang zu den Indolo[2,3-*d*]tropolonen **144** zu finden. Ein erster Versuch bestand in einer Riley Oxidation¹³³ von **137c** (Abbildung 76).

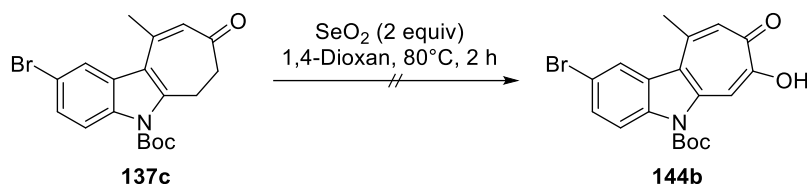


Abbildung 76: Versuch einer Riley Oxidation zur Synthese von **144b**.

Diese verlief sehr unsauber und lieferte ein Produkt, bei dem es sich höchstwahrscheinlich um das Tropon **134b** handelte, untrennbar mit selenhaltigen Koppelprodukten verunreinigt. Die nächste Idee bestand in der Synthese eines α -Iodketons **137j** und dessen anschließender Kornblum Oxidation¹³⁴ zu **144b** (Abbildung 77).

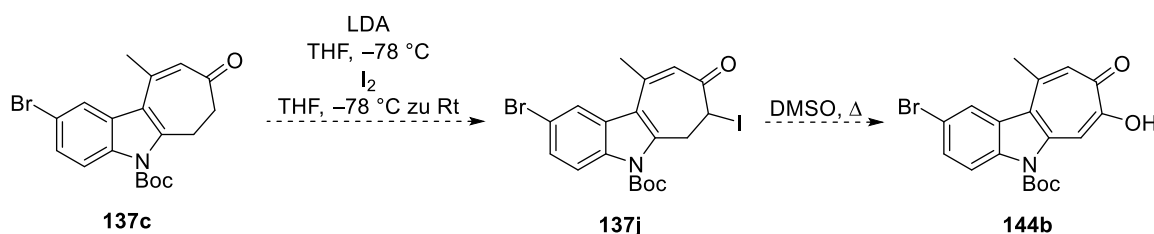


Abbildung 77: Überlegungen hinter der in Abbildung 59 vorgestellten Methodik.

¹³¹ Photonen emittierender Molekülteil.

¹³² Dunlop, D.; Ludviková, L.; Banerjee, A.; Ottosson, H.; Slanina, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 21569–21575.

¹³³ Riley, H. L.; Morley, J. F.; Friend, N. A. C. *J. Chem. Soc.* **1932**, 1875–1883.

¹³⁴ Kornblum, N.; Jones, W. J.; Anderson, G. J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4113–4114.

Hierzu wurde das Dihydroindolo[2,3-*d*]tropons **137c** mit LDA behandelt und anschließend mit elementarem Iod abgefangen, doch an Stelle des Dihydroindolo[2,3-*d*]tropons **137j** eliminierte dieses sofort zum Indolo[2,3-*d*]tropon **143b** und legte damit den Grundstein für die Methodik aus Abbildung 59.

Der nächste Versuch bestand in der Behandlung von **143b** mit Hydrazin, um zum Aminotropon **143k** zu gelangen und dieses anschließend mit KOH in das Indolo[2,3-*d*]tropolons **144b** zu überführen (Abbildung 78).²⁰

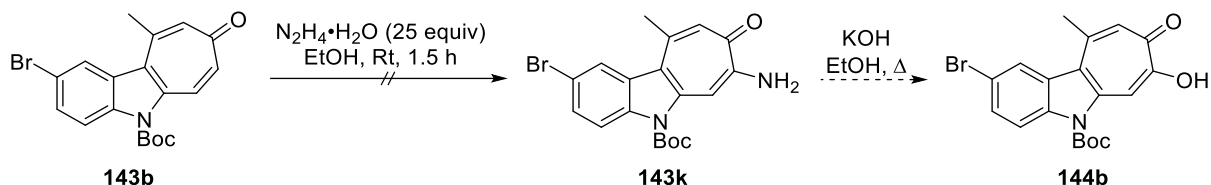


Abbildung 78: Versuch der Synthese des Aminotropon **143j** als Vorläufer für **144b**.

Die Umsetzung führte jedoch ausschließlich zu unlöslichem Material.

Ein weiterer Versuch wurde unternommen, **137c** mit elementarem Sauerstoff unter Einwirkung von DABCO zum Tropolon **144b** zu oxidieren (Abbildung 79).¹³⁵

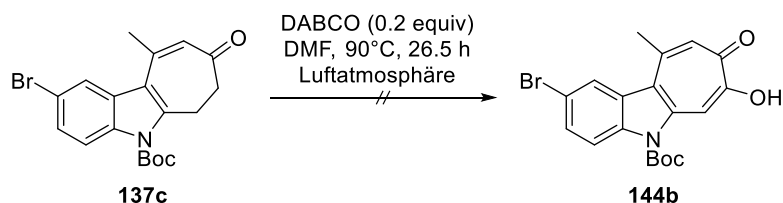


Abbildung 79: Versuch der Oxidation von **137c** zu **144b** mit Luftsauerstoff.

Als einziges Produkt konnte hierbei jedoch nur das Produkt der Carbamatspaltung **137f** beobachtet werden.

Schließlich wurden weitere Versuche erst einmal bis nach der Synthese und Charakterisierung der Tolanoide **153a** bis **153t** zurückgestellt. Dann schließlich wurde ein neuer Versuch unternommen, wobei das zu diesem Zeitpunkt in großen Mengen verfügbare Dihydroindolo[2,3-*d*]tropons **137l** mit dem Oxoammoniumsalz **156a** behandelt wurde (Abbildung 80).¹³⁶

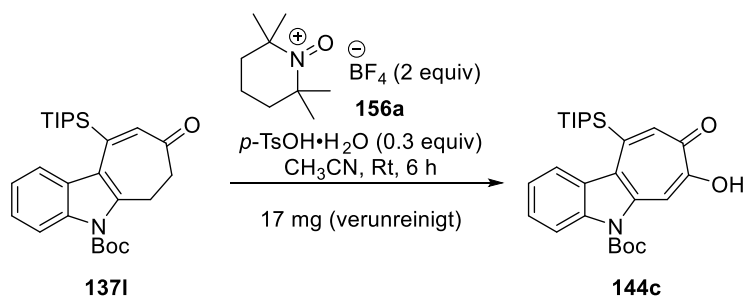


Abbildung 80: Erste erfolgreiche Synthese eines Indolo[2,3-*d*]tropolons **144c**

Hierbei bildeten sich verschiedene Produkte, welche innerhalb mehrerer Versuche spektroskopisch untersucht wurden. Während bei den meisten Produkten anhand der schwer interpretierbaren NMR-Spektren kein konkreter Strukturvorschlag aufgestellt werden konnte, wies eines jedoch jene Signalsätze im aromatischen Bereich auf, die auf das Indolo[2,3-

¹³⁵ Qi, C.; Jiang, H.; Huang, L.; Chen, Z.; Chen, H. *Synthesis* **2011**, *2011*, 387–396.

¹³⁶ Dieses wurde von SARA STAMM unter der Anleitung von DAVID TYMANN synthetisiert.

d]tropolon **144c** schließen ließen. Trotz allem war auch dieses stark verunreinigt, sodass keine Ausbeute bestimmt werden konnte.

Anknüpfend an diesen kleinen Erfolg wurde dann das Dihydroindolo[2,3-d]tropons **137h** zum ersten Mal ohne Abspaltung der Acetylgruppe isoliert¹³⁷ und im Anschluss mit **156a** behandelt (Abbildung 81).

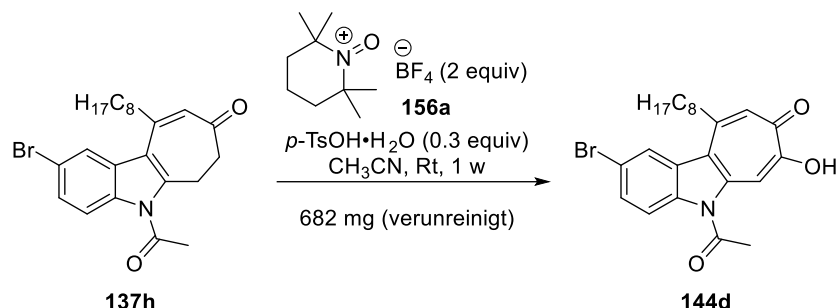


Abbildung 81: Übertragung der Reaktionsbedingungen aus Abbildung 78 auf das Substrat **137h**.

Dies erwies sich als Glücksgriff, während von **137i** nur kleine Mengen überhaupt zu **144c** oxidierten, bildete sich hier im Verlaufe mehrerer Tage eine große Menge gelben Niederschlags, der sich als das Tropolon **144d** erwies (Abbildung 79). Das einzige Problem bestand darin, dass dieses auf Silikagel nicht stabil war (auch nicht nach Desaktivierung desselben) und somit eine säulenchromatographische Reinigung nicht infrage kam. Damit war es ohne Weiteres nicht möglich, die *para*-Toluolsulfonsäure von **144d** zu trennen; auch Versuche der Reinigung durch Umkristallisierung erwiesen sich als nicht erfolgreich.

Dieses Problem konnte schließlich durch die Verwendung des sauren Ionenauschers Amberlyst™ 15 gelöst werden. Dieser konnte zunächst mit **144d** zusammen abgefiltert und durch anschließendes Lösen desselben abgetrennt werden. Diese Vorgehensweise lieferte schließlich **144d** ohne weitere Aufreinigung in höchster Reinheit. In einem NMR-Röhrchen konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels (CDCl₃) einige lange, goldschimmernde Nadeln von **144d** erhalten werden, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse. Das finalisierte Protokoll und die Kristallstruktur, welche das Indolo[2,3-d]tropolon-Strukturmotiv **144** bestätigte, sind in Abbildung 82 dargestellt.

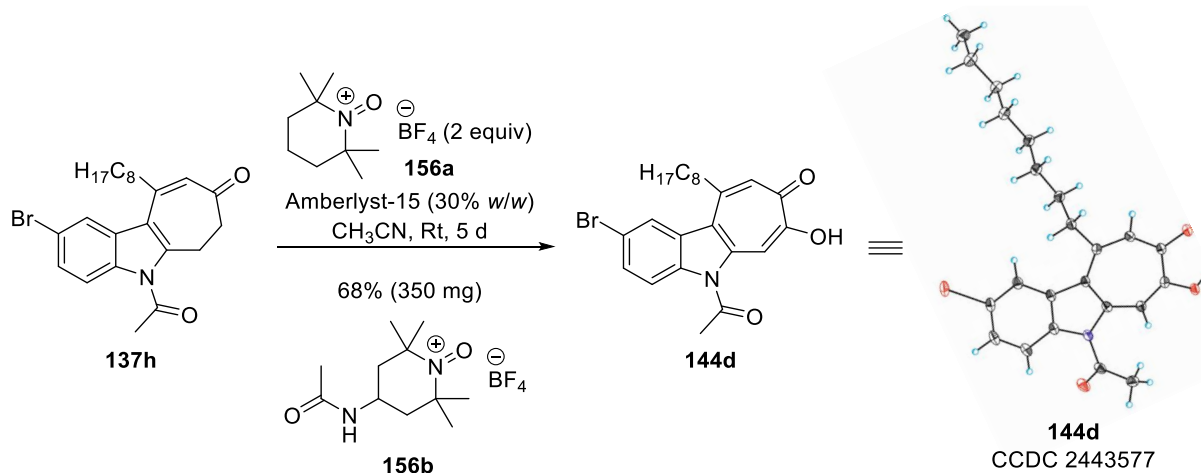


Abbildung 82: Finalisiertes Protokoll zur Oxidation von **137h** mithilfe des Oxoammoniumsalzes **156a**, das Bobbitt-Salz führte unter analogen Bedingungen hingegen zur Zersetzung von **137h**; links: Kristallstruktur von **144d**.

¹³⁷ Eine π -Akzeptorgruppe war notwendig, um die Oxidation des Stickstoffatoms zu vermeiden.

Bei Optimierungsversuchen des Protokolls fiel auf, dass die Reaktion äußerst empfindlich auf die Natur des Oxoammoniumsalzes **156** reagierte. So führte das fast identische Bobbitt-Salz¹³⁸ **156b** zu keinerlei isolierbarem Produkt.

Im Grunde handelt es sich bei der säurekatalysierten Oxidation von enolisierbaren Ketonen **157** zu 1,2-Diketonen **159** mithilfe sich von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin ableitender Oxoammoniumsalze **156** um eine recht alte Methode. Sie wurde zuerst bereits vom Entdecker dieser Oxoammoniumsalze **156** GOLUBEV 1972 beschrieben (Abbildung 83).¹³⁹

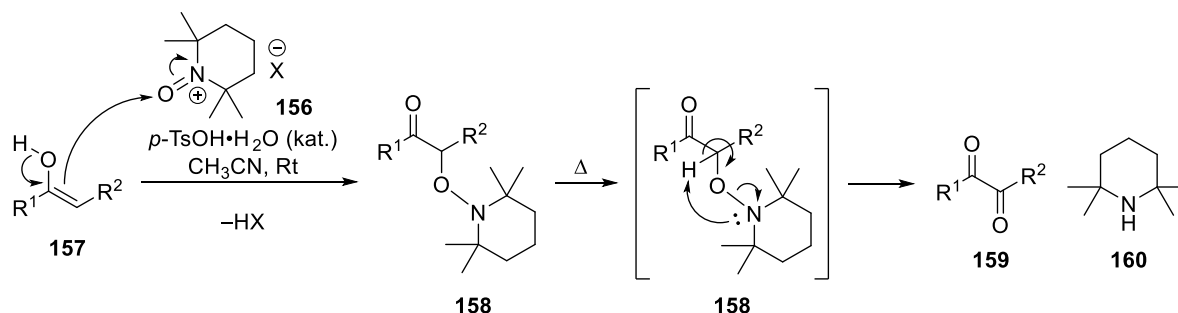


Abbildung 83: Vereinfachter Mechanismus der Golubev Oxidation zur Synthese von 1,2-Diketonen **159**.

Heutzutage scheint diese Reaktion etwas in Vergessenheit geraten zu sein und Oxoammoniumsalze **156** vornehmlich als ordinäre Oxidationsmittel für etwa Alkohole verwendet.¹⁴⁰ Die Besonderheit der Oxidation von **137h** zu **144c** besteht darin, dass die Golubev Oxidation normalerweise nach erfolgter Addition des Oxoammoniumsalzes **156** erhöhte Reaktions Temperaturen zur Bildung des Diketons **159** benötigt. Im Falle der Indolo[2,3-*d*]tropolone **144** scheint die gewonnene Stabilität durch den aromatischen Charakter auszureichen (Vgl. Kapitel 1.1.1), um die Aktivierungsbarriere so weit abzusenken, dass die vollständige Reaktionssequenz bei Raumtemperatur abläuft.

Da sich im Falle des Substrates **137l** gezeigt hatte, dass für den Erfolg der Reaktion die Wahl des richtigen Oxoammoniumsalzes **156** für das richtige Substrat **137** entscheidend war, wurde abschließend das Substrat **137m** nach der etablierten Route aufgebaut¹⁴¹ und anschließend denselben Reaktionsbedingungen unterworfen (Abbildung 84).

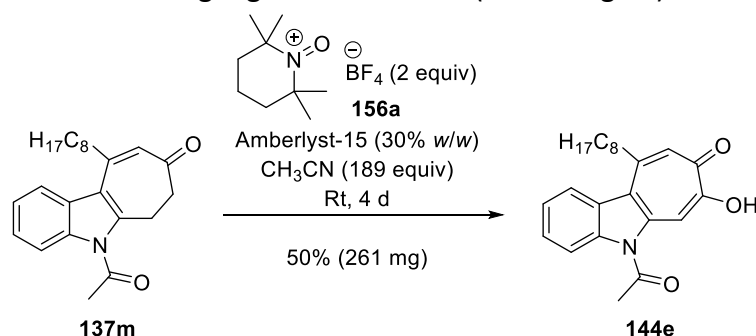


Abbildung 84: Erfolgreiche Anwendung des entwickelten Protokolls der Golubev Oxidation auf **137m**.

Auch hierbei konnte das entsprechende Indolo[2,3-*d*]tropolon **144e** isoliert werden. Es bestand also nun ein genereller Zugang zu **144** ausgehend von acetylierten **137**.

¹³⁸ Bobbitt, J. M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9367–9374.

¹³⁹ V. A. Golubev, R. V. Miklyush *J. Org. Chem. USSR* **1972**, *8*, 1376–1377.

¹⁴⁰ Ein Review hierzu: Bray, J. M.; Stephens, S. M.; Weierbach, S. M.; Vargas, K.; Lambert, K. M. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 14063–14092.

¹⁴¹ Für Details siehe: Kapitel 6.14 und 6.15.

Leider erwies sich deren Labilität hierbei als echtes Hindernis; mit Verlust der Acetylgruppe bildeten sich häufig unlösliche Niederschläge.¹⁴² Dies passierte vor allem bei diversen Versuchen, **144d** und **144e** mit beispielsweise mit Kupfersalzen zu komplexieren. Aufgrund mangelnder Zeit konnte bis zum Schluss leider kein Metall-Komplex von **144d** und **144e** erhalten werden. Am vielversprechendsten waren gegen Ende Versuche, einen Bor-Komplex **144e** zu bilden (Abbildung 85).

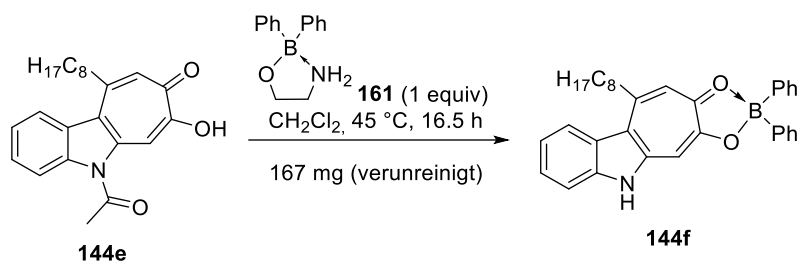


Abbildung 85: Versuch der Komplexierung von **144e** mit **161**.

Hierbei konnte zunächst die saubere Bildung eines Produktes beobachtet werden. Gleichzeitig zeigte sich aber auch hier eine allmähliche Abspaltung der Acetylgruppe. Bedauerlicherweise erwies sich **144f** auch als sehr reaktiv. So reagierte **144f** mutmaßlich mit Ethylacetat, da nach Kontakt mit Ethylacetat stets eine starke Veränderung des NMR-Spektrums beobachtet wurde; auch hier wurde eine genaue Strukturaufklärung durch starke Verunreinigungen verunmöglicht. Mit Dichlormethan hingegen trat keine Veränderung des Spektrums ein, allerdings wurde mit diesem als Eluent keine befriedigende Reinigung bei der Säulenchromatographie erreicht; bei dem so erhaltenen, verunreinigten Produkt handelte es sich aber mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit um den gewünschten Komplex **144f**.¹⁴³

3.5 Theoretische Rechnungen zur Tautomerie von Indolo[2,3-*d*]tropolonen

Die NMR-Spektren der Indolo[2,3-*d*]tropolone **144d** und **144e** zeigten beide je einen scharfen Signalsatz. Die Struktur in Lösung wurde anhand von 2D-NMR-Spektren bestimmt; der Lösungsvorschlag hieraus entsprach der durch die Kristallstruktur bestimmten Struktur im Festkörper.¹⁴⁴ Dies warf die Frage auf, ob in Lösung, wie in Kapitel 1.1.1 beschrieben, ein dynamisches Gleichgewicht der beiden Tautomere vorliegt, oder tatsächlich eines der beiden derart viel stabiler ist, sodass nur dieses eine Tautomer in Lösung vorliegt. Hierfür wurden die beiden Modellverbindungen **144g** und **144h** zur theoretischen Analyse gewählt und im Anschluss DFT-Rechnungen angestellt auf dem Theorieniveau CAM-B3LYP-GD3(BJ)/def2-TZVP in Verbindung mit dem SMD-Modell zur Lösungsmittelsimulation (CHCl₃).¹⁴⁵ Hierfür wurden neben den Strukturen **144g** und **144h** die beiden Tautomere **144gT** und **144hT** optimiert. Ein Vergleich der berechneten Gibbs-Energien (ΔG) ergab dabei einen energetischen Unterschied von ca. 1.2 kcal/mol zwischen **144g** und **144gT** und von ca. 1.1 kcal/mol zwischen **144h** und **144hT** (Abbildung 86).

¹⁴² Via NOESY-NMR (s. Kapitel 9) konnte eine freie Drehung der Acetylgruppe nachgewiesen werden, was suggeriert, dass das Elektronenpaar am Stickstoffatom nicht mehr mit dieser wechselwirkt und sie damit keine Mesomeriestabilisierung erfährt, was die Labilität erklärt.

¹⁴³ Der vermeintliche, acetylierte Komplex konnte als Nebenprodukt ebenfalls isoliert werden (38 mg).

¹⁴⁴ Details, s. Kapitel 6.7 bzw. 6.16 und 9.

¹⁴⁵ Details s. Kapitel 5.10 und 7.

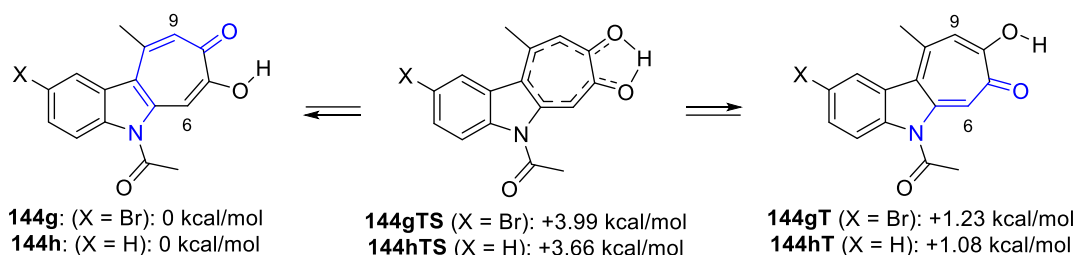


Abbildung 86: Berechnetes Tautomeriegleichgewicht der Modellverbindungen **144g** und **144h** mit den zugehörigen relativen Gibbs-Energien; vinyloge Amid-Struktur motive markiert in blau; simuliert auf dem Theorieniveau CAM-B3LYP-GD3(BJ)/def2-TZVP/SMD (CHCl₃) bei $T = 298.15$ K.

Hieraus wurden gemäß (1) die Gleichgewichtskonstanten $K(\mathbf{144g}/\mathbf{144gT})$ (0.126) und $K(\mathbf{144h}/\mathbf{144hT})$ (0.161) bestimmt, die ein Verhältnis von ca. 89:11 **144g** zu **144gT** bzw. 86:14 **144h** zu **144hT** in Lösung suggerieren würden.

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (1)$$

Hierbei ist R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur.

Anschließend wurden die Gibbs-Energien (ΔG) der beiden Übergangszustände der Wasserstoffwanderung **144gTS** und **144hTS** berechnet, um zu bestimmen, ob bei Raumtemperatur ein schneller Austausch der beiden Tautomere **144g** und **144gT** bzw. **144h** und **144hT** stattfinden kann. Für **144gTS** ergab sich dabei ein Wert von ca. 4 kcal/mol und für **144hT** ein Wert von ca. 3.7 kcal/mol. Damit müsste laut Rechnungen ein schneller Austausch bei Raumtemperatur möglich sein, wobei **144g** und **144h** die klar dominierenden Tautomere sind.

Dieses Ergebnis war anfangs überraschend, da von einem größeren Energieunterschied zwischen **144g** und **144gT** bzw. **144h** und **144hT** ausgegangen wurde, da **144g** und **144h** über ein intaktes Indolsystem und ein doppelt vinyloges Amid verfügen, während das Indolsystem bei **144gT** und **144hT** aufgelöst wird. Diese Umlagerung des π -Systems führt jedoch zur Bildung eines neuen, einfach vinylogenen Amids, was die relativ hohe Stabilität von **144gT** und **144hT** teilweise erklären könnte. Die so erhaltenen Werte sind allerdings sehr gut mit denen aus theoretischen Studien anderer Tropolone vergleichbar.¹⁴⁶

Offen blieb noch die Frage, warum angesichts dieser Ergebnisse dennoch ein einzelner Signalsatz beobachtet wird. Eine Möglichkeit wäre, dass die Signale der Protonen 6 und 9 der Tautomere **144gT** und **144hT** in den Signalen der Protonen 9 und 6 der Tautomere **144g** und **144h** liegen, da diese bei der Umlagerung des π -Systems gewissermaßen ihr elektronisches Umfeld „tauschen“. Hierbei müsste aber davon ausgegangen werden, dass sich die Signale am Phenylring ebenfalls nicht merklich verschieben. Damit würde das NMR-Spektrum ein gewichtetes Mittel aus beiden Tautomeren repräsentieren. Allerdings wurden keine Hinweise hierauf gefunden, wie zum Beispiel doppelt positive Kopplungen im HSQC-NMR oder entsprechende NOE im NOESY-Spektrum. Es ist allerdings auch denkbar, dass die Tautomere **144gT** und **144hT** schlicht im Rauschen der ¹H und ¹³C-Spektren verschwinden. Zukünftige Strategien zur endgültigen Klärung dieser Frage werden in Kapitel 4.2 diskutiert.

¹⁴⁶ R. L. Redington *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1600–1607. K. Pei, Y. Ma, X. Zheng *Comput. Theor. Chem.* **2006**, *774*, 43–47. D. Ö. Isin, N. Karakus *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 1877–1882.

4. Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Diese Arbeit bietet einen ersten, tiefergehenden Einblick in die Chemie der Indolo[2,3-*d*]tropone **143** nach der Dissertation von DINA TYMANN.¹⁰⁴

Kapitel 3.1 demonstriert die Modularität der in diesem Forschungsprojekt entwickelten Methodik. Durch die schwere Löslichkeit vieler Indolo[2,3-*d*]tropone **143** waren insgesamt zwei lange Alkylketten nötig, um zum ausreichend löslichen Indolo[2,3-*d*]tropon **143g** zu gelangen. Die Substitution des Bromatoms erwies sich häufig komplizierter als erwartet. Bei vielen Kreuzkupplungsreaktionen war einiger Optimierungsaufwand notwendig, nicht selten konnten bei vielen Kupplungspartnern keine funktionalen Protokolle entwickelt werden. Es konnte jedoch auch eine Reihe erfolgreicher Kreuzkupplungen realisiert werden. Ebenso überraschend ist, dass das Indolo[2,3-*d*]tropon **143b** eine 1,4-Addition mit Lithiumorganyle anstelle eines Lithium-Halogen-Austausches zeigt (Abbildung 60).

Eine weitere Besonderheit bestand in den Oxidationsreaktionen der Dihydroindolo[2,3-*d*]tropone **137** zu den Indolo[2,3-*d*]troponen **143** bzw. Indolo[2,3-*d*]tropolonen **144** (Abbildung 55). Im ersteren Falle konnte eine effektive Oxidation des entsprechenden Lithium-Enolats mit elementarem Iod entwickelt werden, bestehend aus einer augenscheinlich unkomplizierten Substitutions-Eliminierungs-Kaskade über ein α -Iodketon wie etwa **137k** (vgl. Abbildung 59 und 77). Während ihrer Entwicklung stellte sich jedoch heraus, dass diese unter starker Substratkontrolle ablief und überdies äußerst temperaturempfindlich war, was zur Folge hatte, dass die Bedingungen für jedes entsprechende Dihydroindolo[2,3-*d*]tropon **137** häufig neu optimiert werden mussten. Auch war diese Methode in den meisten Fällen nicht auf andere Dihydrotropone anwendbar. Nichtsdestotrotz stellte sie im Rahmen dieser Arbeit unter der Verwendung verschiedener Basen einen robusten Zugang zu einer beträchtlichen Zahl Indolo[2,3-*d*]tropone **143** dar (vgl. Abbildung 59, 62 und 63). Das so erhaltene Indolo[2,3-*d*]tropon **143g** konnte in eine ganze Reihe neuartiger π -Systeme diversifiziert werden, darunter das Homodimer **147c** (Abbildung 63) und das Alkin **143h** (Abbildung 64). Ausgehend von Letzterem wurde dann eine Bibliothek von insgesamt 20 verschiedenen, fluoreszenten Tolanoïden **153a–153t** aufgebaut (Abbildung 68 und 69). Die fluoreszenten Eigenschaften wurden anhand der Beispiele **153a** und **153b** untersucht (Abbildung 73 bis 75). Die Oxidation Dihydroindolo[2,3-*d*]tropone **137** zu den Indolo[2,3-*d*]tropolonen **144** konnte zum Abschluss der Arbeit als letzter Durchbruch erzielt werden. In den vorangegangenen Studien im Arbeitskreis¹⁰⁴ hatte sich diese als äußerst schwierig erwiesen. Auch im Verlaufe dieser Arbeit wurden einige Strategien hierzu erprobt (Abbildung 76 bis 79). Mit der Verwendung des von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin abgeleiteten Oxoammoniumsalzes **156a** konnte schließlich eine kleine Menge des Indolo[2,3-*d*]tropolons **144c** erhalten und untersucht werden (Abbildung 80). Auf Basis dieser Ergebnisse konnte dann in sorgfältiger Optimierungsarbeit ein Protokoll entwickelt werden, um die Indolo[2,3-*d*]tropolone **144d** und **144e** zugänglich zu machen; von **144d** konnte zusätzlich sogar eine Kristallstruktur erhalten werden (Abbildung 82 und 84). Versuche, diese in verschiedene Komplexe zu überführen, konnten in Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr realisiert werden; Hauptgrund war die labile, für den Erfolg der Golubev Oxidation aber leider notwendige, Acetylgruppe.

Abbildung 87 fasst die Hauptergebnisse dieser Arbeit zusammen.

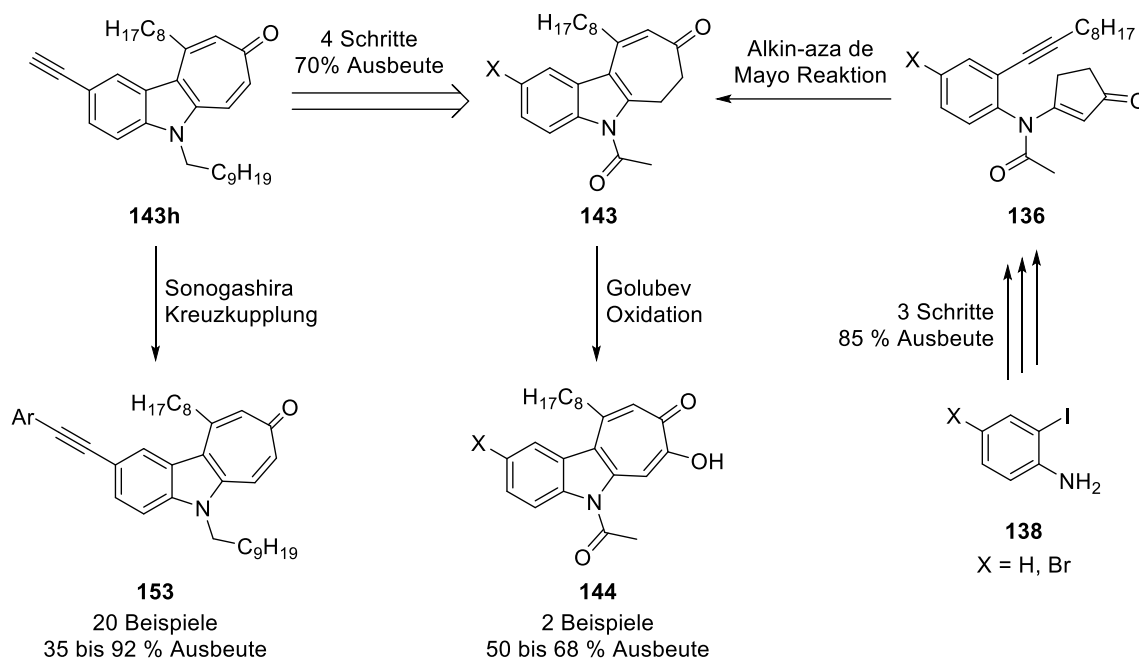


Abbildung 87: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Dissertation.

Die Schlüsselverbindung dieser Syntheseroute **143h** konnte ausgehend vom kommerziellen Anilin **138a** über 8 individuelle, synthetische Schritte mit einer Gesamtausbeute von 45% im Multigramm Maßstab aufgebaut werden.

Weiterhin konnten die allermeisten Strukturmanipulationen der Indolo[2,3-*d*]tropone **143** durch sorgfältige Optimierungsarbeit in Ausbeuten über 80% realisiert werden. Hierin zeigt sich auch der modulare Charakter der in dieser Arbeit vorgestellten Methoden. Trotz Änderungen der Struktur der einzelnen Indolo[2,3-*d*]tropone **143** lassen sich die Methoden im Großen und Ganzen gut übertragen. Eine Huisgen Cycloaddition wurde zusätzlich durchgeführt als „proof of principal“, dass **143h** als Schlüsselverbindung zur Inkooperierung des Indolo[2,3-*d*]tropon-Strukturmotivs **143** in größere π -Systeme angesehen werden kann (Abbildung 66).

Die Indolo[2,3-*d*]tropolone **144d** und **144e** konnten über 5 Stufen in einer Gesamtausbeute von 43% bzw. 29% mit der „vergessenen“ Golubev Oxidation als finalen Schritt aufgebaut werden. Die Synthese von Indolo[2,3-*d*]tropolonatokomplexen konnte bis zum Ende dieser Arbeit leider nicht erfolgreich abgeschlossen werden.

4.2 Ausblick

Bereits in der Studie zur Synthese der Cyclohepta[*b*]indole **137** (Abbildung 52)¹¹¹ konnte eine enorme synthetische Flexibilität demonstriert werden. Hierin besteht auch die Fülle an Möglichkeiten, welche diese Arbeit eröffnet. Da sich viele Reaktivitäten unterschiedlicher Indolo[2,3-*d*]tropone **143** bzw. Indolo[2,3-*d*]tropolone **144** als generalisierbar gezeigt hatten, ist mit der Verwendung einer Acetylschutzgruppe anstelle einer Boc-Gruppe ein systematischer, modularer Zugang zu diesen beiden Verbindungsklassen erschlossen.

In Zukunft könnten also auf Basis dieser Ergebnisse eine ganze Reihe neuer Indolo[2,3-*d*]tropone **143** bzw. Indolo[2,3-*d*]tropolone **144** aufgebaut werden (Abbildung 88).

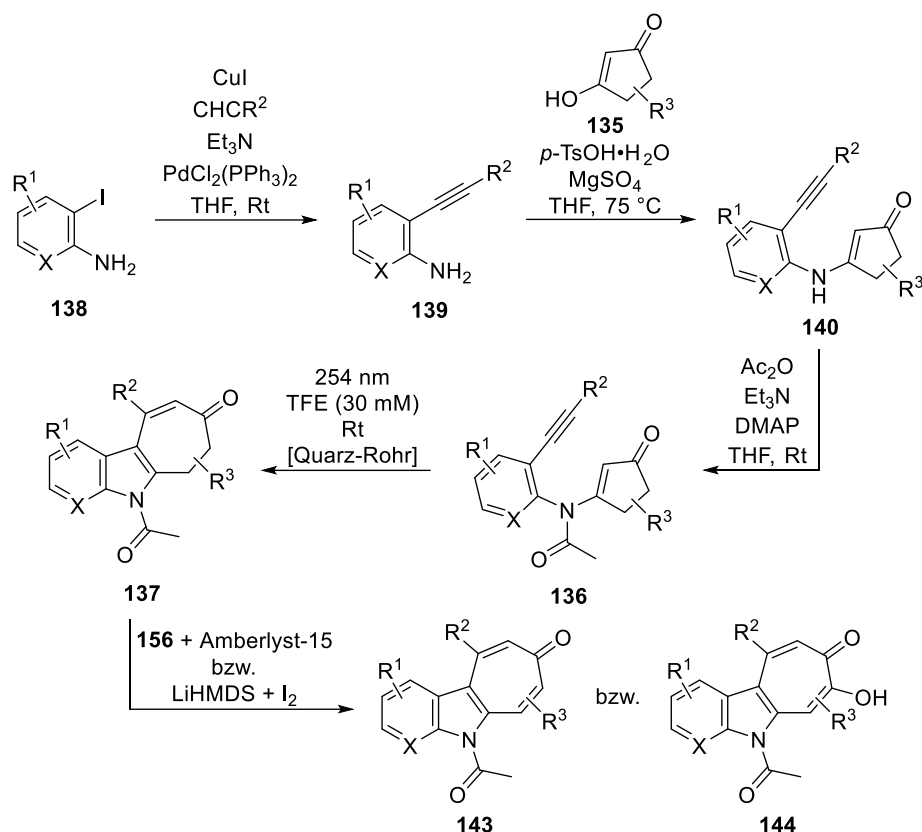


Abbildung 88: Systematischer, modularer Zugang zu den Indolo[2,3-*d*]troponen **143** bzw. Indolo[2,3-*d*]troponen **144** als Ausgangspunkt zukünftiger Arbeiten; $X = CH, N$.

Bereits die 1,4-Addition von *n*-BuLi an das neue Indolo[2,3-*d*]tropon **143b** demonstriert ein erstes Beispiel, das neuer Indolo[2,3-*d*]tropon-Strukturmotiv nach dessen Aufbau zu funktionalisieren (Abbildung 60). Eventuell lassen sich die durch die 1,4-Addition erhaltenen Enolate (\pm)-**162** gleich wieder zu neuen Indolo[2,3-*d*]troponen **163** oxidieren (Abbildung 89).

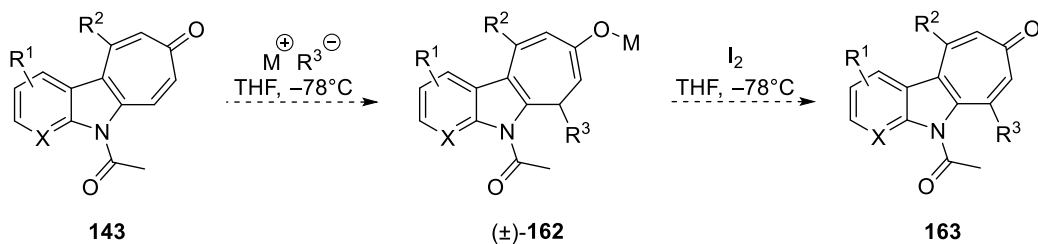


Abbildung 89: 1,4-Addition von Metallorganen an Indolo[2,3-*d*]tropon **143** und anschließende Oxidation des entstehenden Enolats (\pm)-**162** mit elementarem Iod zur gezielten Funktionalisierung des Siebenrings; $X = CH, N$; $M = Metallion$.

Hierin bestünde eine prinzipielle Möglichkeit, Indolo[2,3-*d*]tropon **143** gezielt in der 6-Position zu substituieren. Im Hinblick auf die Emittereigenschaften der Tolanoide **153** könnten auf diese Weise auch Tolanoide mit stärker substituierten Indolo[2,3-*d*]tropon-Einheiten aufgebaut werden (Abbildung 88 und 89). Es wären systematische Studien hin zu vielversprechenden Emittermaterialien denkbar (Abbildung 90).

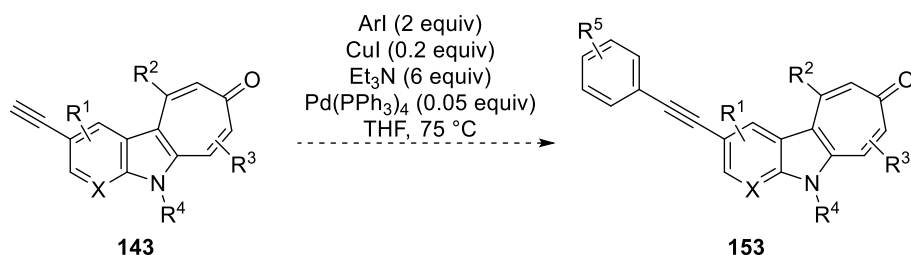


Abbildung 90: Weitere Diversifizierung der Tolanoide **153** zum Beispiel zur Untersuchung der Emittereigenschaften; X = CH, N.

Eine weitere Strategie, die weiterverfolgt werden sollte, sind Versuche zur 1,2-Difunktionalisierung der Tolanoide **153** hin zu neuen Materialmolekülen oder sogar Vorläufern für die Synthese von Helicenen **149** (Abbildung 91).

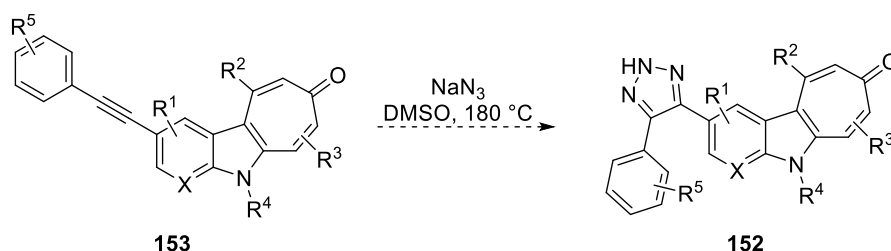


Abbildung 91: Mögliche Huisgen Cycloaddition von **153** in Anlehnung an die Arbeit von VELASCO et al.¹⁰¹; X = CH, N.

Insbesondere sollten aber weitere Studien mit dem Homodimer **147c** durchgeführt werden, zu dem bereits ein Zugang existiert. Denkbar wären, neben Ansätzen zur oxidativen Photocyclisierung, auch Versuche thermischer Cyclisierungen (Abbildung 92).¹⁴⁷

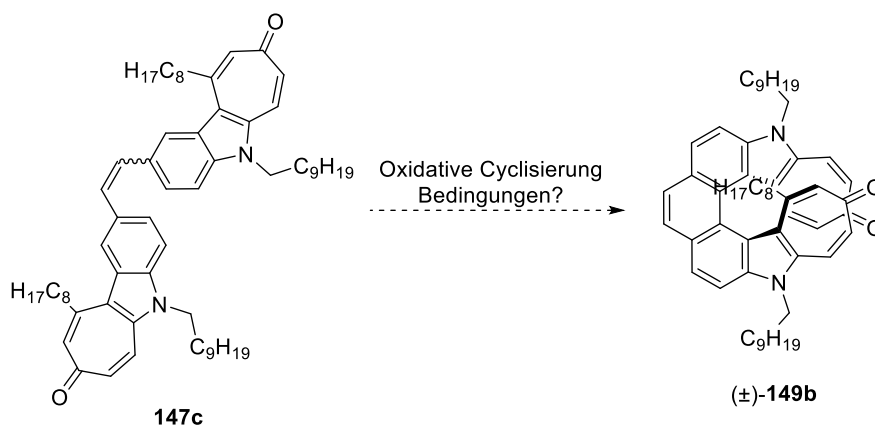


Abbildung 92: Zukünftige Versuche zur oxidativen Cyclisierung des Stilbens **147c**.

Sollten geeignete Bedingungen für dieses Beispiel gefunden werden, könnten auch hier systematische Untersuchungen zum modularen Aufbau unterschiedlicher [7]Helicene (\pm)-**149** folgen.

¹⁴⁷ Einige ausgewählte Beispiele zur oxidativen Cyclisierung von Stilbenen: Jørgensen, K. B. *Molecules* **2010**, *15*, 4334–4358. Matsushima, T.; Kobayashi, S.; Watanabe, S. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7799–7806. Chen, F.; Tanaka, T.; Hong, Y. S.; Mori, T.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14688–14693. Saal, F.; Zhang, F.; Holzapfel, M.; Stolte, M.; Michail, E.; Moos, M.; Schmiedel, A.; Krause, A.-M.; Lambert, C.; Würthner, F.; Ravat, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 21298–21303. J. Seylar, J.; Stasiouk, D.; Simone, D. L.; Varshney, V.; Heckler, J. E.; McKenzie, R.; *RSC Adv.* **2021**, *11*, 6504–6508. Xu, Q.; Wang, C.; He, J.; Li, X.; Wang, Y.; Chen, X.; Sun, D.; Jiang, H. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2970–2976. Ein Review zur oxidativen Dimerisierung von Aromaten: Zhang, Y.; Pun, S. H.; Miao, Q. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 14554–14593.

Bei der Synthese der Indolo[2,3-*d*]tropolone **144** darüber hinaus sollten noch Versuche zur Golubev Oxidation bei tiefen Temperaturen erfolgen, um die Ausbeuten verbessern zu können und so größere Materialmengen für weitere Untersuchungen zugänglich zu machen (Abbildung 93).

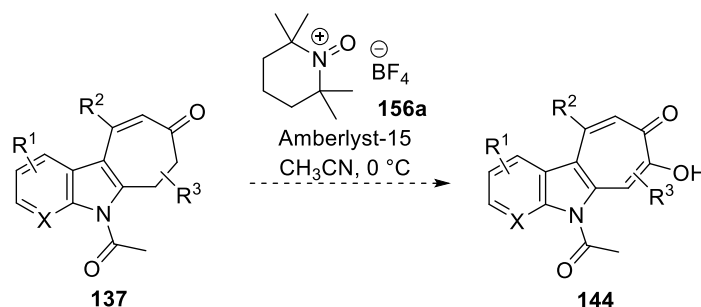


Abbildung 93: Versuche zur Tieftemperaturführung der Golubev Oxidation von **137**; X = CH, N.

Für solche Versuche würde sich die Verwendung eines Cryostaten anbieten.

Auch sollten dringend Versuche zur Synthese von Indolo[2,3-*d*]tropolone **144** mit robusteren *N*- π -Akzeptorgruppen unternommen werden, um weitere Versuche zur Komplexbildung zu ermöglichen (Abbildung 94).

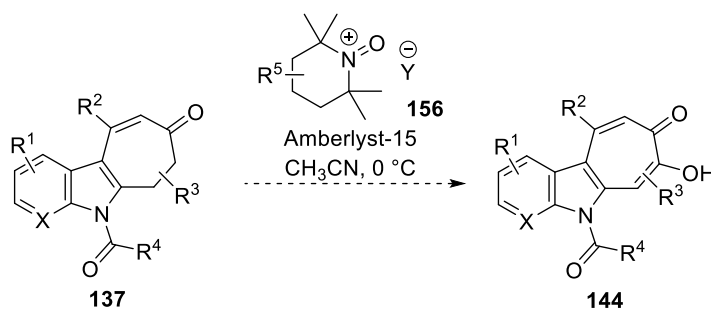


Abbildung 94: Versuche zur Golubev-Oxidation von **137** mit unterschiedlichen *N*- π -Akzeptorgruppen unter der Verwendung verschiedener Oxoammoniumsalze **156**; X = CH, N; Y = Gegenion.

Aus den Optimierungsarbeiten zur Golubev Oxidation (Abbildungen 80 bis 82) war bereits klar geworden, dass bei der Optimierung der Reaktion vor allem auch unterschiedliche Oxoammoniumsalze **156** erprobt werden sollten. Sollten hierfür passende Bedingungen gefunden werden, stünde die Tür zur weiteren Untersuchung der Indolo[2,3-*d*]tropolone **144** weit offen (Abbildung 95).

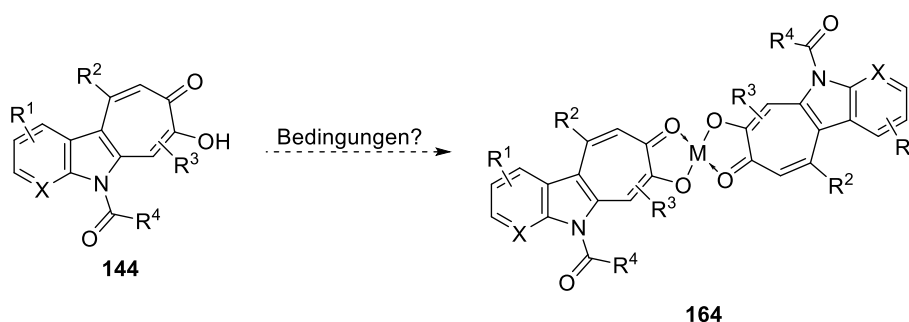


Abbildung 95: Zukünftige Versuche zur Komplexbildung der Indolo[2,3-*d*]tropolone **144**; X = CH, N; M = Metallion.

Gerade diese Metallkomplexe könnten besonders interessante Eigenschaften besitzen.

Abschließend betrachtet ist im Ergebnis dieser Arbeit ein erster Grundstein zur Synthese und weiteren Erforschung der Indolo[2,3-*d*]tropone **143** bzw. Indolo[2,3-*d*]tropolone **144** gelegt. Die modulare Herangehensweise eröffnet schier unendliche Möglichkeiten zur Synthese interessanter, neuartiger Aromatensysteme. In Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen könnten umfassende Studien folgen, etwa zur Erforschung der elektronischen, optischen und biologischen Eigenschaften der Indolo[2,3-*d*]tropone **143** bzw. Indolo[2,3-*d*]tropolone **144**. Der Fantasie sind hierbei keine Grenzen gesetzt und die große, synthetische Flexibilität sollte der Theorie nach die Synthese quasi maßgeschneiderter **143** bzw. **144** erlauben. Des Weiteren wurden mögliche Lewis-basische Eigenschaften der Indolo[2,3-*d*]tropone **143** noch gar nicht untersucht, somit könnten auch diese über Ligandeneigenschaften verfügen. Im Zuge solcherlei Untersuchungen könnten überdies weitere, wertvolle Erkenntnisse zur gezielten Strukturmanipulation der Indolo[2,3-*d*]tropone **143** bzw. Indolo[2,3-*d*]tropolone **144** gewonnen werden. Dies wäre auch ein weiterer Lackmustest für das Spektrum und die Belastbarkeit der bisher erschlossenen Methodik.

5. Allgemeine Angaben zu den experimentellen Arbeiten

5.1 Methoden und Apparaturen

Die Alkin-aza de Mayo Reaktionen wurden in einem Photoreaktor der Firma Luzchem (Modell: LZC-4V) in Quarzkolben mit einem Fassungsvermögen von 250 mL durchgeführt. Zur Bestrahlung dienten 14 Fluoreszenzlampen des Typs LZC-UVC (Emissionsmaximum 254 nm). Zur Durchführung von Reaktionen bei Raumtemperatur dienten Normalschliff-Glasapparaturen, für Reaktionen bei erhöhten Temperaturen dienten starkwandige Glasrohre bzw. -kolben mit Innengewinde (Druckgefäßrohre) und passenden Schraubverschlüssen mit Dichtungsring. Sämtliche Reaktionsgefäße wurden vor ihrer Befüllung mit Magnetrührkernen ausgestattet und anschließend mit einem Heißluftföhn der Firma Steinel (Modell: H 2020 E, 630 °C) im Argon-Gegenstrom ausgeheizt und mit einem Septum versehen. Alle Reaktionen wurden unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Feststoffe wurden unter Argon-Gegenstrom über Wägebepapier und, falls nötig, Trichter zugegeben. Flüssigkeiten wurden über das Septum mithilfe von Einwegspritzen und Einwegkanülen bzw. mithilfe von, bei 140 °C gelagerten, Glasspritzen und Metallkanülen zugegeben. Die Spritzen wurden vor Zugabe von Flüssigkeiten dreimal mit Argon gespült. Zum Beheizen der Reaktionsgefäße dienten Magnetrührheizplatten der Firma Heidolph (Modell: Hei-PLATE Sensor Advanced) mit integriertem Thermostat zur Temperaturkontrolle sowie Silikonölbäder. Zur Kühlung von Reaktionen dienten Dewargefäße gefüllt mit Aceton-Kältebädern, welche mittels flüssigen Stickstoffs auf -78 °C gekühlt wurden; die Temperaturkontrolle erfolgte dabei über Tieftemperaturthermometer. Angaben zu Ausbeuten beziehen sich immer auf die Minderkomponente, also diejenige Substanz, dessen eingesetzte Menge als ein Äquivalent festgelegt wurde. Prozentuale Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzte Stoffmenge der Minderkomponente. Verwendet wurde eine Waage der Firma Sartorius (Modell: Entris II BCE224I-1S). Säulenchromatographische Aufreinigung von Rohprodukten erfolgte in Glassäulen von 1 cm bis 3 cm Durchmesser. Als stationäre Phase diente dabei Silikagel der Firma Merck (Korngröße 40 µm bis 64 µm). Als mobile Phase dienten variable Gemische aus Cyclohexan und Ethyl-

acetat bzw. Dichlormethan und Methanol, die angegebenen Mischungsverhältnisse beziehen sich auf eingesetzte Volumina. Der Konzentrationsgradient der Laufmittelgemische erfolgte stets von unpolar nach polar. Die Lösungsmittel Cyclohexan und Ethylacetat wurden vor ihrer Verwendung an Rotationsverdampfern der Marke Heidolph (Modell: Hei-Vap Value; Wasserbadtemperatur 40 °C, Modell: Hei-Vap Value Digital) destilliert. Die Säulenchromatographie wurde unter Überdruck mithilfe von Pressluft beschleunigt.¹⁴⁸ Zur Aufkonzentration der gereinigten Produkte dienen ebenfalls Rotationsverdampfer der Firma Heidolph. Verbleibende Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck mithilfe einer Pumpe der Firma Vacuubrand (Modell: RZ 6 Paket) und ggf. eines Ofens der Marke Büchi (Modell: B-585) entfernt.

5.2 Chemikalien und Lösungsmittel

Für die Versuche wurden Chemikalien von folgenden Firmen bezogen, diese wurden, sofern nicht anders angegeben, unmittelbar, ohne vorherige Aufreinigung eingesetzt.

abcr: 1-Ioddecan (98%, stab. mit Kupfer), Di-*tert*-butyldicarbonat (97%)

Alfa: 2-Amino-5-iodpyrimidin (97%)

ACROS: *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan), Amberlyst™ 15, (dppf)PdCl₂·CH₂Cl₂ (95 %)

BLDpharm: 3,6-Diiodo-9H-carbazol (98%)

Carbolution: Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid (99 %), 4-(Dimethylamino)pyridine (99 %)

CARL ROTH: Essigsäureanhydrid (99 %), *N,N*-Diisopropylethylamin (>99%)

flourochem: Cyclopentan-1,3-dion (97 %), 4-Brom-2-iodanilin (95 %), Ethyltrimethylsilan (98%), Iodbenzol (99%), 1-Brom-2-iodbenzol (98%), 3-Iodanisol (98%), 4-Iodacetophenon (98%), 4-Iodthioanisol (97%), 4-Iodbenzophenon (98%), 3-Iod-9H-Carbazol (95%), 2-Iodthiophen (98%), 1,2-Diiodbenzol (98%)

Fluka: *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (97.5 %)

Grüssing: Magnesiumsulfat (99 %), Iod (99.5 %), Triethylamin (99 %), Kaliumcarbonat (99.5 %), Essigsäure (100%)

Riedel-de-Haën: Kupferiodid (99 %)

Sigma Aldrich: 1-Fluor-3-iodbenzol (99%)

TCI: 1-Decin (>95 %), 1-Iod-4-nitrobenzol (99%), 4-Iodbenzoesäuremethylester (>98%), Iodmesitylen (>98%), 1,3,5-Trichlor-2-iodbenzol (>95%)

thermo scientific: 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (98 %)

2,2,2-Trifluorethanol (TFE) wurde zunächst über Kaliumcarbonat und Magnesiumsulfat (3:1 *m/m*) absolutiert und anschließend unter Argon auf aktiviertes 4 Å Molekularsieb destilliert. Frisch destilliertes TFE enthält nach Bestimmung durch Karl-Fischer-Titration¹⁴⁹ etwa 68 ppm H₂O. Der Wassergehalt erhöht sich nach einer Woche auf etwa 908 ppm. CDCl₃ wurde über aktiviertem 3 Å Molekularsieb gelagert.

Vor Verwendung in Photoreaktionen wurde TFE nach der freeze-pump-thaw-Methode (3 Cyclen) entgast und vor Verwendung unter Argon maximal einen Tag gelagert. Tetrahydro-

¹⁴⁸ Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.

¹⁴⁹ Fischer, K. *Angew. Chem.* **1935**, *48*, 394–396.

furan, Acetonitril und Dichlormethan wurden zuvor in einer Lösungsmittelrocknungsanlage der Firma M. Braun GmbH (Modell: MB SPS 800) absolutiert.

Vor der Verwendung wurde kommerzieller Amberlyst™ 15 gründlich mit Wasser gewaschen, gefiltert und in einer Petrischale für mindestens drei Tage an der Luft getrocknet ("bench dry").

5.3 Dünnschichtchromatographie

Zur Reaktionskontrolle sowie Analyse der durch Säulenchromatographie gewonnenen Fraktionen wurden DC-Alu-Platten Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma Merck verwendet, als Laufmittel dienten hauptsächlich Gemische aus Ethylacetat und Cyclohexan. Bei hochpolaren Verbindungen wurde ein 20:1 Gemisch aus Ethylacetat und Methanol verwendet. Analyse der Chromatogramme erfolgte zunächst unter einer UV-Lampe der Firma M&S Laborgeräte GmbH (Modell: UVHC-60) bei einer Wellenlänge von 254 nm. Im Anschluss wurden die DC-Platten mit dem Kägi-Miescher-Anfärbereagenz (2.53 Vol.-% Anisaldehyd, 0.96 Vol.-% konz. Essigsäure, 93.06 Vol.-% Ethanol, 3.45 Vol.-% konz. Schwefelsäure)¹⁵⁰ oder dem Ruhemann-Anfärbereagenz (5 g/L Ninhydrin in Ethanol, 0.02 Vol.-% konz. Essigsäure)¹⁵¹ (zum spezifischen Nachweis von primären Aminen) getränkt und mit einem Heißluftföhn der Firma Steinel (Modell: H 2020 E, 230 °C) angefärbt.

5.4 NMR Spektroskopie

Die Aufnahme der ¹H-, ¹³C- sowie COSY-, HSQC- und HMBC-NMR-Spektren erfolgte durch Spektrometer der Firma Bruker. Die folgenden Modelle wurden verwendet: Bruker Avance III HD NanoBay (400 MHz), Bruker Avance NEO (500 MHz), Bruker Avance III HD (600 MHz) (600 MHz), AV 700 Avance III HD (700 MHz). Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Chloroform von Eurisotop (CDCl₃, 99.8%), dieses diente zugleich als Referenz der chemischen Verschiebung (Probensignal CDCl₃: ¹H-NMR δ 7.27 ppm (s), ¹³C-NMR δ 77.16 ppm (t)).¹⁵²

Zur Prozessierung der Spektren diente das Programm MestReNova¹⁵³. Alle chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben, die Abkürzungen der Multiplizitäten der Signale in ¹H-Spektren lauten wie folgt s = Singulett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, m = Multiplett. Kombinationen mehrerer Kürzel bezeichnen weitere Aufspaltungen eines Signals durch mehrere, chemisch nicht äquivalente Kopplungspartner, wie etwa td = Dublett vom Triplett. Bei allen Signalen in ¹³C-Spektren handelt es sich, sofern nicht anders angegeben, um Singulett. Die Zuordnung der Signale im ¹³C-Spektrum zu den einzelnen Kohlenstoffatomen des jeweiligen Molekülgerüsts erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (COSY, HSQC, HMBC), auch die Signale im ¹H-Spektrum wurden den entsprechenden, wasserstofftragenden Kohlenstoffatomen zugeordnet. Sofern keine genaue Zuordnung der Kohlenstoffatome zu ihren respektiven Signalen erfolgte, wurde mithilfe von DEPT-135-Spektren die Anzahl der Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen, deren Signale im ¹³C-Spektrum erfasst wurden, bestimmt.

¹⁵⁰ a) Miescher, K. *Helv. Chim. Acta* **1946**, *29*, 743. b) Miescher, K.; Kägi, H. *Helv. Chim. Acta* **1949**, *32*, 761.

¹⁵¹ Ruhemann, S. *J. Chem. Soc., Trans.* **1911**, *99*, 792–800.

¹⁵² Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.

¹⁵³ *MestReNova*, Ver. 14.2.1; Mestrelab Research, 2021.

5.5 FT-IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme von IR-Spektren diente ein Spektrometer der Firma Bruker (Modell: Tensor 27). Bei diesem wurde die Probe direkt und ohne Lösungsmittel auf den Kristall aufgetragen (Typ: Platinum ATR), sofern es sich bei der Probe um einen Feststoff handelte, wurde dieser fixiert. Zum Start der Messung sowie zum Prozessieren diente das Programm OPUS¹⁵⁴. Der Messbereich erstreckte sich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} . In den Spektren wurde die entsprechende Wellenzahl gegen die prozentuale Transmission aufgetragen, die Grundlinienkorrektur erfolgte nach der Gummibandmethode. In den analytischen Daten wurden die wichtigsten Banden auf eine Nachkommastelle gerundet angegeben und mit folgenden Abkürzungen bezeichnet, s = stark, m = mittel, w = schwach.

5.6 Photophysikalische Messungen

Die UV-Vis-Spektren der Verbindungen **136d**, **137h**, **136e**, **137m** wurden mit einem VWR Doppelstrahl-UV-Vis-Spektrophotometer (Typ UV-6300PC) aufgenommen. Die Proben wurden in 1 cm langen Quarz-Küvetten in kommerziellem Lösungsmittel unter Luftatmosphäre vorbereitet. Die UV-Vis-Spektren der Verbindungen **153a** und **153b** wurden mit einem Perkin-Elmer LAMBDA 265 UV-Vis Spektrophotometer aufgenommen. Alle photophysikalischen Messungen der Verbindungen **153a** und **153b** wurden entweder in trockenen, entgasten Lösungen oder im Festkörper (amorph, gemahlen, im Vakuum getrocknet) unter inerten Bedingungen durchgeführt. Die Proben wurden in verschließbaren 1 cm langen Quarz-Küvetten in einer Glovebox vorbereitet. Anregungs- und Emissionsspektren wurden mit einem Edinburgh Instrument FLS1000 Spektrometer aufgenommen, bestückt mit einer 450 W Xenon-Gasentladungslampe, doppelten Monochromatoren für die Anregungs- sowie Emissionsstrahlengänge und einem rot-sensitiven Photomultiplier (PMT-980, 200-870 nm) als Detektor (Festkörpermessungen von **153a** und **153b**) bzw. einem Edinburgh Instrument FS5 Spektrometer, bestückt mit einer 150 W Xenon-Gasentladungslampe, doppelten Monochromatoren für die Anregungs- sowie Emissionsstrahlengänge und einem rot-sensitiven Photomultiplier (PMT-980) als Detektor (Messungen in Lösung von **153b**). Die Anregungs- und Emissionsspektren wurden mithilfe der Standardkorrekturen des Herstellers für die Intensität der Anregungsquelle und der Empfindlichkeit des Detektors korrigiert. Quantenausbeuten von Lösungen wurden mithilfe eines Quantaurus-QY Absolute PL Quantenausbeutenspektrometers (C11347- 11 Series: Standard type) bestimmt (Verbindung **153b**). Quantenausbeuten von Festkörpern wurden mithilfe des FLS1000 Spektrometers, angeschlossen an eine Ulbricht-Kugel (EI Cryosphere Option) mit einem Probenhalter von Oxford Instruments (Modell: MicrostatN)) bestimmt (Verbindungen **153a** und **153b**). Lumineszenzlebenszeiten wurden mithilfe des Edinburgh Instrument FS5 Spektrometers bestimmt, bestückt mit einer gepulsten Laserdiode (EPL, 365 nm) mit einer Pulslänge von 50 ns und einem zeitkorrelierten Einzelphotonenzählmoduls (TCSPC) (Verbindungen **153a** und **153b**). Die Emissionen wurden im rechten Winkel zur Lichtquelle gemessen.

¹⁵⁴ OPUS, Ver. 7.0; Bruker Corporation, 2011.

5.7 Elementaranalyse

Für Elementaranalysen wurde ein Gerät der Firma Leco genutzt (Modell: CHNS-932). Im Analyseverfahren wurde die jeweilige eingesetzte Probe bei 1000 °C verbrannt. Die Analyse der verschiedenen Verbrennungsgase erlaubte die Ermittlung der prozentualen Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in der jeweiligen Probe.

5.8 Massenspektrometrie

Zur hochauflösenden LCMS wurde ein Spektrometer der Firma Bruker (Modell: timsTOF) verwendet. Als Lösungsmittel diente HPLC-Grade THF (Probenkonzentration 1 mg/mL). Die Ionisierung erfolgte nach der ESI-Methode. Gemessen wurde im positiven Modus.

5.9 Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden mithilfe eines Schmelzpunktmessgerätes der Firma Büchi (Modell: B-540) bestimmt. Alle Schmelzpunkte sind in einem Bereich von drei Grad Celsius angegeben und beziehen sich auf den Bereich, in dem die Probe restlos aufschmolz.

5.10 Theoretische Berechnungen

Alle theoretischen Berechnungen zu molaren Massen, exakten Massen und Gewichtsprozenten der einzelnen Elemente in den untersuchten Molekülen erfolgten mithilfe des Programms ChemDraw.¹⁵⁵ Die molaren Massen sind auf zwei Nachkommastellen gerundet.

Alle DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 16¹⁵⁶ unter der Verwendung des dispersionskorrigierten Hybrid-Austauschfunktionals CAM-B3LYP-GD3(BJ) mit dem Basissatz def2-TZVP¹⁵⁷ berechnet. Implizite Lösungsmittelleffekte wurden mithilfe des SMD-Lösungsmittelmodells¹⁵⁸ simuliert mit den passenden Parametern für Chloroform (CHCl₃). Geometrien stationärer Punkte wurden vollständig ohne Symmetriebeschränkungen optimiert und mithilfe von harmonischen Schwingungsfrequenzrechnungen als Minima oder Sattelpunkte charakterisiert. Die Abwesenheit imaginärer Frequenzen kennzeichnete hierbei ein Minimum (NIMAG = 0), während Übergangszustände eine imaginäre Frequenz aufwiesen (NIMAG = 1). Die XYZ-Koordinaten, wie auch die Visualisierung berechneter Strukturen wurden mithilfe des Programms GaussView 6¹⁵⁹ generiert.

¹⁵⁵ ChemDraw, Ver. 23.1.2; Revvity Signals, 2025.

¹⁵⁶ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian*, Ver. 16, Revision C.01; Gaussian Inc., 2019.

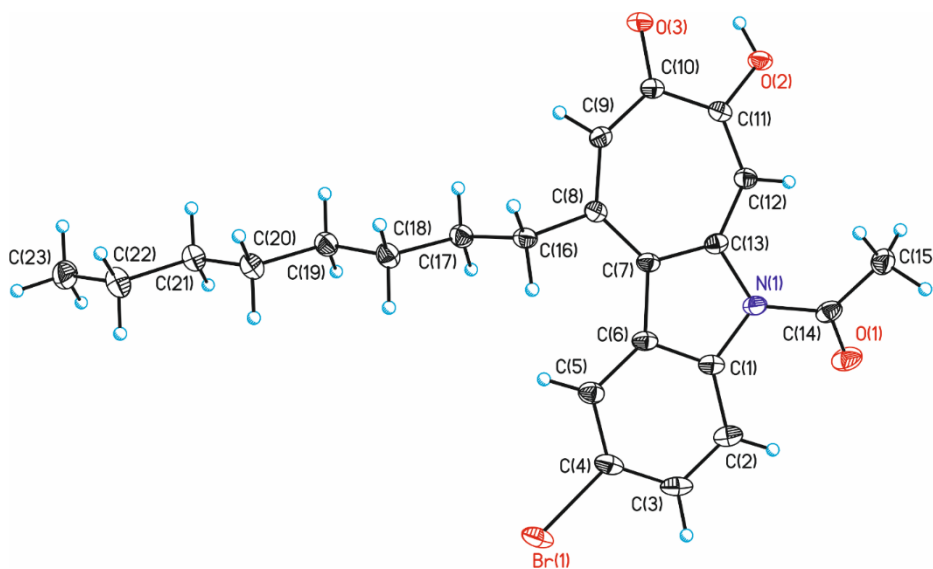
¹⁵⁷ def2-TZVP: Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305. CAM-B3LYP: Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57. D3 Version der Grimme-Dispersion: a) Goerigk, L.; Grimme, S. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 291–309. b) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465. Becke-Johnson Dämpfung: a) Johnson, E. R.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 024101. b) Johnson, E. R.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174104.

¹⁵⁸ Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.

¹⁵⁹ Dennington, R.; Keith, T. A.; Millam, J. M. *GaussView*, Ver. 6; Semichem Inc., 2016.

5.11 Röntgenstrukturanalyse

Die Verbindung **144d** wurde aus CDCl_3 durch Verdampfen bei 25 °C kristallisiert. Ein klarer, grünlich-gelber, nadelförmiger Kristall von **144d** wurde auf einem MiTeGen-Mikroträger mit Perfluorether-Öl montiert. Die Daten wurden von dem schockgekühlten Einkristall bei 100 K auf einem Bruker D8 VENTURE Doppelwellenlängen-Mo/Cu-Vierkreisdiffraktometer mit einer mikrofokusversiegelten Röntgenröhre unter Verwendung einer Spiegeloptik als Monochromator und einem Bruker PHOTON II Detektor gesammelt. Das Diffraktometer war mit einem Niedertemperaturgerät ausgestattet und verwendete $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Alle Daten wurden mit SAINT integriert, es wurde eine Multi-Scan-Absorptionskorrektur mit SADABS durchgeführt.¹⁶⁰ Die Struktur wurde mit dualen Methoden unter Verwendung von SHELXT gelöst und mit Vollmatrix-Least-Squares-Methoden gegen F2 mit XL unter Verwendung von Olex2 verfeinert.¹⁶¹ Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Verschiebungsparametern verfeinert. Alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden isotrop an berechneten Positionen unter Verwendung eines Reitmodells verfeinert, wobei ihre U_{iso} -Werte auf das 1,5-fache des U_{eq} ihrer Pivot-Atome für terminale sp^3 -Kohlenstoffatome und das 1,2-fache für alle anderen Kohlenstoffatome beschränkt wurden. Die kristallographischen Daten für die hier beschriebene Struktur wurden bei dem Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.¹⁶² CCDC 2443577 enthält die ergänzenden kristallographischen Daten für diese Arbeit. Diese Daten können kostenlos vom Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/structures bezogen werden. Dieser Bericht und die CIF Datei wurden mittels FinalCif¹⁶³ generiert.



¹⁶⁰ a) SAINT, Ver. 8.40B; Bruker AXS Inc., 2021. b) Krause, L.; Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D. *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 3–10.

¹⁶¹ a) Sheldrick G. M. *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8. b) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8. c) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.

¹⁶² Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171–179.

¹⁶³ Kratzert, D. *FinalCif*, Ver. 139. <https://dkratzert.de/finalcif.html>.

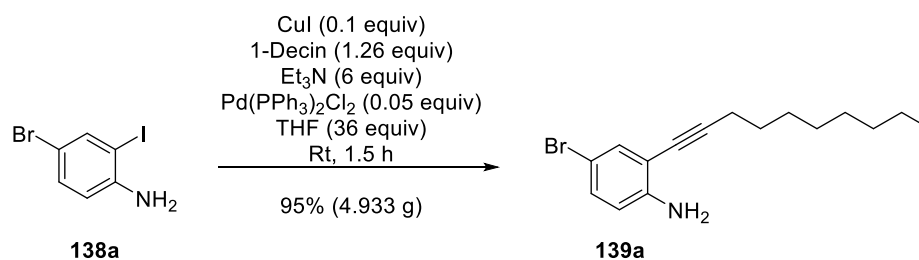
5.12 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
A	Absorption
Ac	Acetyl- (CH ₃ CO–)
AIEE	Aggregation Induced Emission Enhancement (Aggregationsinduzierte Emissionsverstärkung)
AMP	Adenosinmonophosphat (C ₁₀ H ₁₄ N ₅ O ₇ P)
Ar	Aryl-
ATP	Adenosintrphosphat (C ₁₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ P ₃)
Bn	Benzyl (C ₆ H ₅ CH ₂ –)
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl ((CH ₃) ₃ COC(O)–)
Bu	Butyl (CH ₃ (CH ₂) ₃ –)
bzw.	Beziehungsweise
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (C ₁₀ H ₁₆)
CPL	Circularly Polarized Luminescence (zirkular polarisierten Lumineszenz)
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (C ₆ H ₁₂ N ₂)
dba	Dibenzylidenaceton (C ₁₇ H ₁₄ O)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (C ₉ H ₁₆ N ₂)
DIPEA	Diisopropylethylamin (C ₈ H ₁₉ N)
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylpyridin-4-amin (C ₇ H ₁₀ N ₂)
DME	1,2-Dimethoxyethan (C ₄ H ₁₀ O ₂)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid (C ₃ H ₇ NO)
DMSO	Dimethylsulfoxid (C ₂ H ₆ OS)
DNS	Desoxyribonukleinsäure
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (C ₃₄ H ₂₈ FeP ₂)
E	Energie
equiv	Äquivalent
F	Fluoreszenz
GFP	Grün fluoreszierendes Protein
HMDS	Hexamethyldisilazan (C ₆ H ₁₉ NSi ₂)
<i>i</i> -	Iso- (verzweigt)
IC	Internal Conversion (innere Umwandlung)
LDA	Lithiumdiisopropylamid (C ₆ H ₁₄ LiN)
ISC	Intersystem Crossing (Interkombination)
IRF	Instrument Response Funktion
LCD	Liquid-Crystal Display (Flüssigkristallbildschirm)
LRE	Luciferin regenerierendes Enzym
<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure (C ₇ H ₅ ClO ₃)
Me	Methyl (CH ₃ –)
<i>n</i> -	Normal (unverzweigt)
NADPH	Reduziertes Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat (C ₂₁ H ₂₉ N ₇ O ₁₇ P ₃)
NOE	Nuclear Overhauser effect (Kern-Overhauser-Effekt)
OLED	Organische Licht-Emittierende Diode
P	Phosphoreszenz
Ph	Phenyl- (C ₆ H ₅ –)
Piv	Pivalyl- ((CH ₃) ₃ CC(O)–)

Abkürzung	Bedeutung
PPa	Anorganisches Pyrophosphat ($P_2O_7^{4-}$)
Rt	Raumtemperatur
s.	Siehe
SET	Single Electron Transfer (Einelektronenübertragung)
TADF	Thermally Assisted Delayed Fluorescence (thermisch assistierte verzögerte Fluoreszenz)
(TD)DFT	(Time Dependant) Density Functional Theory ((zeitabhängige) Dichtefunktionaltheorie)
tert- bzw. t-	Tertiär (CH_3C-)
Tf	Triflyl- (CF_3SO_2-)
TFA	2,2,2-Trifluoressigsäure ($C_2HF_3O_2$)
TFE	2,2,2-Trifluorethanol ($C_2H_3F_3O$)
THF	Tetrahydrofuran (C_4H_8O)
TIPS	Triisopropylsilyl- ($C_9H_{21}Si-$)
TMS	Trimethylsilyl- (C_3H_9Si-)
Ts	Tosyl- (CH_3PhSO_2-)
UV-Vis	Ultraviolet-Visible- (Ultraviolett-Sichtbar-) ($\lambda = 200-700$ nm)
vgl.	Vergleiche
VR	Vibronische Relaxation

6. Vorschriften und Charakterisierung

6.1 4-Brom-2-(1-decin-1-yl)-anilin (**139a**)



In einem mit einem Septum verschlossenen Einhalsrundkolben ($V_{\max} = 100$ mL) wurden 4-Brom-2-iodanilin (**138a**, C_6H_5BrIN , 297.92 g/mol, 5 g, 16.78 mmol, 1 equiv) und Kupfer(I)-iodid (CuI, 190.45 g/mol, 319 mg, 1.67 mmol, 0.1 equiv) in Substanz vorgelegt und anschließend in THF (C_8H_8O , 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 40 mL, 35.56 g, 493 mmol, 29 equiv) suspendiert. Zur resultierenden schwarzen Suspension wurden 1-Decin ($C_{10}H_{18}$, 138.25 g/mol, 0.766 g/mL, 3.8 mL, 2.911 g, 21.06 mmol, 1.26 equiv) und Triethylamin ($C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 14 mL, 10.164 g, 100.4 mmol, 5.98 equiv) nacheinander bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur stark gerührt, bis eine homogene Reaktionslösung vorlag. Anschließend wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid ($C_{36}H_{30}Cl_2P_2Pd$, 701.90 g/mol, 589 mg, 0.84 mmol, 0.05 equiv) bei Raumtemperatur zugegeben und die Lösung mit THF (C_8H_8O , 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 10 mL, 8.89 g, 123 mmol, 7

equiv) verdünnt. Nach der Zugabe färbte sich die Lösung kurzzeitig braun, bevor sie erneut schwarz wurde und sich merklich erwärmte. Die schwarze Lösung wurde für 90 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein schwarzer Niederschlag bildete. Nach Zugabe von wässrigem NH_4Cl (gesättigt, 50 mL) wurde die zweiphasige Mischung für kurze Zeit stark gerührt und anschließend unter Spülen mit Ethylacetat in einen Scheidetrichter (250 mL) überführt. Die blaue wässrige Phase wurde abgetrennt und die schwarze organische Phase mit wässriger HCl (1M, 50 mL), wässrigem K_2CO_3 (gesättigt, 50 mL) und wässrigem NaCl (gesättigt, 50 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden verworfen, die schwarze organische Phase getrocknet (MgSO_4) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (200 mbar bis 10 mbar, 40 °C) entfernt. Der schwarze ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan zu Cyclohexan–Ethylacetat 250:1) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (200 mbar bis 10 mbar, 40 °C) und am Feinvakuum (0.2 mbar, 50 °C) entfernt. Das Anilin **139a** ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{BrN}$, 308.26 g/mol, 4.933 g, 16 mmol, 95%) wurde als braunes Öl isoliert.

Rf **139a**: 0.53 (Cyclohexan–Ethylacetat, 5:1, Ninhydrin)

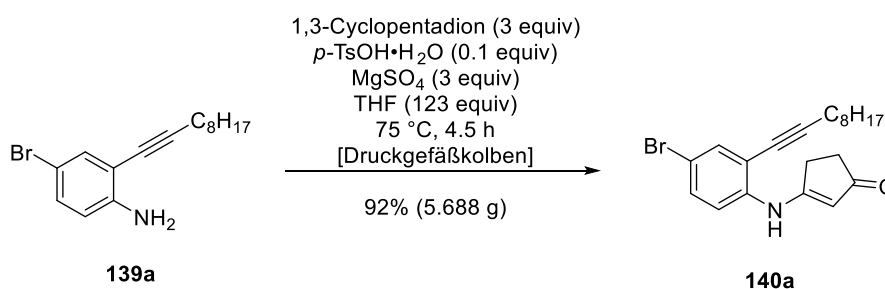
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.34 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.15 (dd, J = 8.6, 2.4 Hz, 1H), 6.56 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 4.16 (br. s, 2H), 2.45 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 1.67–1.52 (m, 2H), 1.51–1.38 (m, 2H), 1.39–1.21 (m, 8H), 0.93–0.84 (m, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 146.8 (C), 134.3 (CH), 131.7 (CH), 115.7 (CH), 111.1 (C), 109.0 (C), 97.3 (C), 76.0 (C), 32.0 (CH_2), 29.34 (CH_2), 29.25 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.0 (CH_2), 22.8 (CH_2), 19.8 (CH_2), 14.3 (CH_3).

IR: ν [cm^{-1}] = 3480 (w), 3385 (w), 2925 (m), 2855 (w), 1610 (m), 1485 (s), 1465 (w), 1405 (w), 1375 (w), 1300 (w), 1250 (w), 1150 (w), 1080 (w), 880 (w), 840 (w), 810 (m), 705 (w), 725 (w), 635(w), 565 (w), 470 (w).

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BrN}$ [M-H]⁺: 308.1008; gefunden: 308.1008.

6.2 3-(4-Brom-2-(1-dec-1-yl)anilin)-cyclopent-2-en-1-on (**140a**)



In einem mit einem Septum verschlossenen Druckgefäßkolben ($V_{\max} = 175$ mL) aus Glas mit Schraubverschluss wurden das Anilin **139a** ($C_{16}H_{22}BrN$, 308.26 g/mol, 4.933 g, 16 mmol, 1 equiv), 1,3-Cyclopentandion ($C_5H_6O_2$, 98.04 g/mol, 4.71 g, 48.04 mmol, 3 equiv), *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat ($C_7H_8O_3S \cdot H_2O$, 190.22 g/mol, 305 mg, 1.6 mmol, 0.1 equiv) und Magnesiumsulfat ($MgSO_4$, 120.37 g/mol, 5.778 g, 48 mmol, 3 equiv) in THF (C_8H_8O , 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 160 mL, 142 g, 1.97 mol, 123 equiv) bei Raumtemperatur suspendiert. Das Septum wurde entfernt, der Druckgefäßkolben mit einem Schraubdeckel verschlossen und das resultierende braune Reaktionsgemisch bei 75 °C im vorgeheizten Ölbad für 4.5 h gerührt. Das braune Reaktionsgemisch wurde nach abkühlen auf Raumtemperatur über Celite filtriert und der Kolben mit Ethylacetat gespült. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt (200 mbar bis 10 mbar, 40 °C) und der braune ölige Rückstand unter Rühren in einem Gemisch aus CH_2Cl_2 (200 mL) und wässrigem Kaliumcarbonat (gesättigt, 200 mL) gelöst. Das resultierende zweiphasige Gemisch wurde unter Spülen mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter (500 mL) überführt. Die beiden braunen Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3×100 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurden verworfen, die vereinigten organischen Phasen getrocknet (Na_2SO_4) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt (650 mbar bis 10 mbar, 40 °C). Der tiefbraune ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 zu $CH_2Cl_2-CH_3OH$, 100:1) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (700 mbar bis 10 mbar, 40 °C) und am Feinvakuum (0.2 mbar, 75 °C) entfernt. Das vinyloge Amid **140a** ($C_{21}H_{26}BrNO$, 388.35 g/mol, 5.688 g, 14.65 mmol, 92%) wurde als rotbraunes, zähes Öl isoliert.

R_f **140a**: 0.48 (Ethylacetat–Methanol, 20:1, Anisaldehyd)

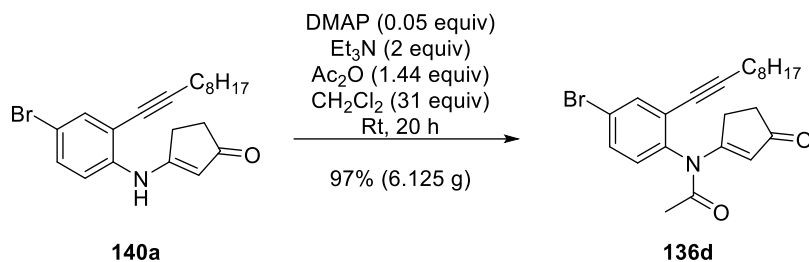
1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 7.53 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.40 (dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.04 (br. s, 1H), 5.70 (s, 1H), 2.82–2.76 (m, 2H), 2.52–2.45 (m, 4H), 1.69–1.59 (m, 2H), 1.50–1.41 (m, 2H), 1.38–1.23 (m, 8H), 0.92–0.85 (m, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 206.0 (C), 169.9 (C), 139.5 (C), 135.1 (CH), 131.9 (CH), 119.8 (CH), 116.6 (C), 115.9 (C), 104.8 (CH), 100.1 (C), 74.7 (C), 33.3 (CH₂), 32.0 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.2 (CH₂), 28.7 (CH₂), 22.8 (CH₂), 19.7 (CH₂), 14.3 (CH₃).

IR: ν [cm^{-1}] = 2925 (w), 2855 (w), 1655 (w), 1520 (s), 1480 (w), 1435 (w), 1395 (w), 1290 (w), 1185 (m), 1125 (w), 1080 (w), 820 (w), 625 (w), 490 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{21}H_{26}BrNO$: C, 65.0; H, 6.8; N, 3.6; Gefunden: C, 65.0; H, 7.1; N, 3.5.

6.3 *N*-(4-Brom-2-(1-decin-1-yl)phenyl)-*N*-(4-oxocyclopent-2-en-1-yl)acetamid (136d)



In einem mit einem Septum verschlossenen Einhalsrundkolben ($V_{\text{max}} = 50 \text{ mL}$) wurde das vinyloge Amid **140a** ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{BrNO}$, 388.35 g/mol , 5.688 g , 14.65 mmol , 1 equiv) bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 (84.93 g/mol , 1.325 g/mL , 29 mL , 38.425 g , 452 mmol , 31 equiv) gelöst. Zu der resultierenden orange-beigen Lösung wurden DMAP ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol , 90 mg , 0.74 mmol , 0.05 equiv), Triethylamin ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol , 0.726 g/mL , 4 mL , 2.904 g , 28.7 mmol , 1.96 equiv) und frisch destilliertes Acetanhydrid ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, 102.09 g/mol , 1.08 g/mL , 2 mL , 2.16 g , 21.16 mmol , 1.44 equiv) nacheinander zugegeben. Die Lösung wurde für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich braun-beige verfärbte. Nach Zugabe von wässrigem KOH (20% w/w, 50 mL) wurde das entstehende zweiphasige Gemisch stark gerührt, wobei es sich merklich erwärmte. Nach etwa 15 Minuten war die Wärmentwicklung abgeklungen. Das zweiphasige Gemisch wurde unter Spülen mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter (250 mL) überführt und mit wässriger KOH (20% w/w, 30 mL) verdünnt. Nach dem Waschen wurden die Phasen getrennt und die organische Phase mit wässriger HCl (1M, 50 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden verworfen, die organische Phase getrocknet (Na_2SO_4) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (650 mbar bis 10 mbar, $40 \text{ }^\circ\text{C}$) entfernt. Der braune ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 zu $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$, 100:1) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (700 mbar bis 10 mbar, $40 \text{ }^\circ\text{C}$) und am Feinvakuum (0.2 mbar, $75 \text{ }^\circ\text{C}$) entfernt. Das vinyloge Imid **136d** ($\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BrNO}_2$, 430.39 g/mol , 6125 mg , 14.23 mmol , 97%) wurde als zähes braunes Öl isoliert.

R_f **136d**: 0.24 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1, Anisaldehyd)

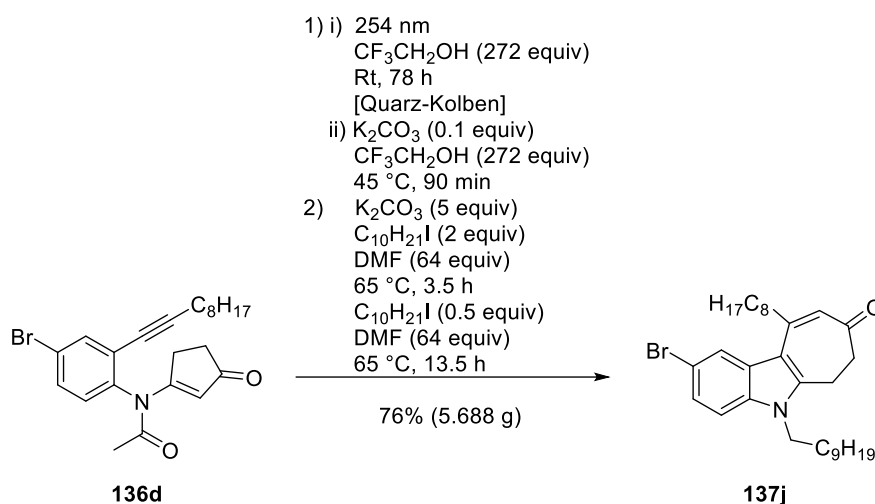
$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.68 (d, $J = 2.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.53 (dd, $J = 8.4, 2.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.11 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1H), 5.72 (t, $J = 1.6 \text{ Hz}$, 1H), 2.90–2.81 (m, 2H), 2.39–2.31 (m, 4H), 1.93 (s, 3H), 1.53–1.46 (m, 2H), 1.36–1.24 (m, 10H), 0.87 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 207.1 (C), 171.7 (C), 170.4 (C), 141.0 (C), 136.4 (CH), 132.5 (CH), 130.1 (CH), 126.2 (C), 123.4 (C), 116.3 (CH), 99.7 (C), 74.4 (C), 34.1 (CH_2), 31.9 (CH_2), 30.4 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.1 (CH_2), 28.9 (CH_3), 28.5 (CH_2), 25.1 (CH_2), 22.7 (CH_2), 19.5 (CH_2), 14.2 (CH_3).

IR: ν [cm^{-1}] = 2925 (w), 2855 (w), 2230 (w), 1710 (m), 1675 (m), 1570 (s), 1480 (w), 1430 (w), 1365 (w), 1335 (m), 1280 (m), 1255 (m), 1185 (m), 1175 (m), 1075 (w), 1015 (w), 975 (w), 885 (w), 855 (w), 725 (w), 595 (m), 510 (w).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BrNO}_2$: C, 64.2; H, 6.6; N, 3.3; gefunden: C, 64.2; H, 6.8; N, 3.2.

6.4 2-Brom-5-decyl-10-octyl-6,7-dihydroindolo[2,3-d]tropon (**137j**)



Eine orangene Stammlösung des vinylogenen Imids **136d** ($\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BrNO}_2$, 430.39 g/mol, 6.125 g, 14.23 mmol, 1 equiv) in 2,2,2-Trifluorethanol ($\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3\text{O}$, 100.04 g/mol, 1.383 g/mL, 10 mL, 13.83 g, 138 mmol, 10 equiv) wurde auf zwei mit einem Septum verschlossenen Quarz-Kolben ($V_{\text{max}} = 250$ mL) gleichmäßig verteilt. Anschließend wurde mit 2,2,2-Trifluorethanol ($\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3\text{O}$, 100.04 g/mol, 1.383 g/mL, jeweils 135 mL, 186.71 g, 1.866 mol, 262 equiv) aufgefüllt. Die beiden Kolben wurden mit Glasstopfen verschlossen und mit vier Schichten Parafilm um den Übergangsbereich zwischen Stopfen und Gefäß versiegelt. Anschließend wurden die blassgelben Lösungen unter starkem Rühren für 78 h mit monochromatischem Licht (Wellenlänge 254 nm) in Photoreaktor einem (Luzchem LZC-4V) bestrahlt, wobei sich die Lösungen langsam braunorange verfärbten. Nach Ende der Bestrahlung wurden beide Reaktionslösungen mit Kaliumcarbonat versetzt (K_2CO_3 , 138.2 g/mol, jeweils 98 mg, jeweils 0.71 mmol, jeweils 0.1 equiv). Die resultierenden heterogenen Mischungen wurden 90 Minuten im vorgeheizten Ölbad bei 45 °C stark gerührt, wobei sie etwas aufhellten und der Feststoff allmählich in Lösung ging. Anschließend wurden die Lösungen unter Spülen mit Ethylacetat in einem Rundkolben ($V_{\text{max}} = 500$ mL) vereinigt und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (90 bis 10 mbar, 40 °C) entfernt. Der Kolben wurde mit einem Septum verschlossen, unter Argon gesetzt und der feste tiefbraune Rückstand wurde in DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 73.09 g/mol, 0.944 g/mL, 71 mL, 67.02 g, 917 mmol, 64 equiv) aufgenommen. Zur resultierenden schwarzen Lösung wurde erst Kaliumcarbonat (K_2CO_3 , 138.2 g/mol, 9.837 g, 71.18 mmol, 5 equiv) und dann 1-Ioddecan ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{I}$, 268.18 g/mol, 1.257 g/mL, 6 mL, 7.542 g, 28.12 mmol, 1.98

equiv) gegeben. Das heterogene schwarze Gemisch wurde für 3.5 h bei 65 °C im vorgeheizten Ölbad stark gerührt. Anschließend wurde weiteres 1-Ioddecan ($C_{10}H_{21}I$, 268.18 g/mol, 1.257 g/mL, 1.5 mL, 1.886 g, 7.03 mmol, 0.5 equiv) zugegeben und die Lösung für weitere 13.5 h erhitzt. Das schwarze Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und der Kolben mit Ethylacetat gespült. Das Filtrat wurde mit Ethylacetat (140 mL) verdünnt und unter Spülen mit Ethylacetat in einen Scheidetrichter (500 mL) überführt. Die resultierende schwarze Lösung wurde anschließend mit gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung (1×100 mL) und mit gesättigter wässriger $NaCl$ -Lösung (3×100 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden verworfen, die organische Phase getrocknet (Na_2SO_4) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (175 mbar bis 10 mbar, 40 °C) entfernt. Der schwarze ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan–Ethylacetat 250:1 zu 20:1) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (200 mbar bis 10 mbar, 40 °C) und am Feinvakuum (0.2 mbar, 75 °C) entfernt. Das Indolo[2,3-*d*]dihydrotropon **137j** ($C_{31}H_{46}BrNO$, 528.62 g/mol, 5.688 g, 10.76 mmol, 76%) wurde als braunes, hartes Harz isoliert.

R_f **137j**: 0.7 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1, Anisaldehyd)

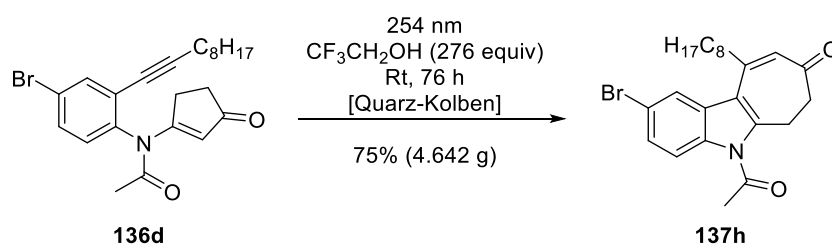
1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 7.88 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.32 (dd, J = 8.6, 1.8 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 6.08 (s, 1H), 4.14 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 3.04–2.99 (m, 2H), 2.85–2.79 (m, 2H), 2.74–2.68 (m, 2H), 1.77–1.69 (m, 2H), 1.63–1.54 (m, 2H), 1.44–1.18 (m, 24H), 0.91–0.84 (m, J = 7.0, 3.3 Hz, 6H).

^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 199.9 (C), 153.3 (C), 145.0 (C), 135.0 (C), 127.6 (C), 124.7 (CH), 124.3 (CH), 123.4 (CH), 114.7 (C), 111.5 (CH), 43.9 (CH₂), 41.5 (CH₂), 39.0 (CH₂), 32.0 (CH₂), 31.9 (CH₂), 30.3 (CH₂), 29.59 (CH₂), 29.58 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.42 (CH₂), 29.39 (CH₂), 29.37 (CH₂), 29.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 22.8 (CH₂), 19.8 (CH₂), 14.2 (CH₃).

IR: ν [cm^{-1}] = 2920 (s), 2850 (m), 1620 (s), 1575 (m), 1505 (m), 1445 (s), 1365 (w), 1325 (m), 1280 (w), 1240 (w), 1220 (w), 1205 (w), 1150 (w), 1070 (w), 990 (w), 855 (w), 805 (w), 720 (w), 680 (w), 600 (w), 575 (w), 480 (w), 430 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{31}H_{46}BrNO$: C, 70.4; H, 8.8; N, 2.7; gefunden: C, 70.3; H, 8.8; N, 2.8.

6.5 5-Acetyl-2-brom-10-octyl-6,7-dihydroindolo[2,3-*d*]tropon (**137h**)



Eine orangene Stammlösung des vinylogenen Imids **136d** ($C_{23}H_{28}BrNO_2$, 430.39 g/mol, 6.16 g, 14.31 mmol, 1 equiv) in 2,2,2-Trifluorethanol ($C_2H_3F_3O$, 100.04 g/mol, 1.383 g/mL, 10 mL, 13.83 g, 138 mmol, 10 equiv) wurde auf zwei mit einem Septum verschlossenen Quarz-Kolben ($V_{max} = 250$ mL) gleichmäßig verteilt. Anschließend wurde mit 2,2,2-Trifluorethanol ($C_2H_3F_3O$, 100.04 g/mol, 1.383 g/mL, jeweils 138 mL, 190.85 g, 1.91 mol, 267 equiv) aufgefüllt. Die beiden Kolben wurden mit Glasstopfen verschlossen und mit vier Schichten Parafilm um den Übergangsbereich zwischen Stopfen und Gefäß versiegelt. Anschließend wurden die blassgelben Lösungen unter starkem Rühren für 76 h mit monochromatischem Licht (Wellenlänge 254 nm) in einem kommerziell verfügbaren Photoreaktor (Luzchem LZC-4V) bestrahlt, wobei sich die Lösungen langsam braunorange verfärbten. Nach dem Ende der Bestrahlung wurden beide Reaktionslösungen unter Spülen mit Ethylacetat in einem Rundkolben (500 mL) vereinigt und das Gemisch am Rotationsverdampfer (90 mbar, 40 °C) eingengt (auf etwa 50 mL). Die tiefbraune Lösung wurde unter Spülen mit Ethylacetat in einen Scheidetrichter überführt und mit Ethylacetat (250 mL) aufgefüllt. Die resultierende orangefarbene Lösung wurde anschließend mit gesättigtem wässrigem NaCl (250 mL) und mit Wasser (250 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden verworfen, die organische Phase getrocknet (Na_2SO_4) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (175 mbar bis 10 mbar) entfernt. Der braune ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan–Ethylacetat 50:1 zu 10:1) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (200 mbar bis 10 mbar, 40 °C) und am Feinvakuum (0.2 mbar, 75 °C) entfernt. Das Indolo[2,3-*d*]dihydrotropon **137h** ($C_{23}H_{28}BrNO_2$, 430.39 g/mol, 4.642 g, 10.79 mmol, 75%) wurde als orangefarbenes Harz isoliert.

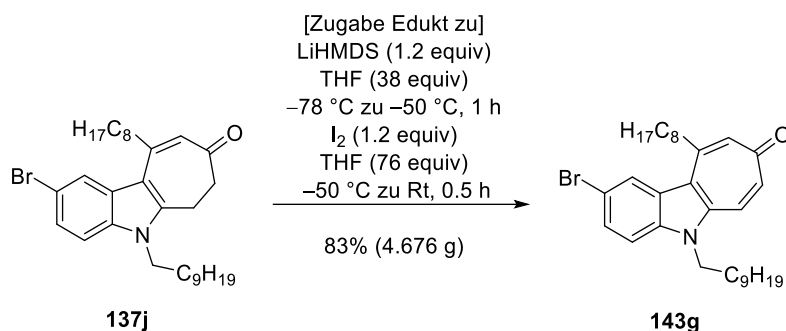
R_f **137h**: 0.4 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1, Anisaldehyd)

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 7.84 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.42 (dd, $J = 8.9, 2.0$ Hz, 1H), 6.24 (s, 1H), 3.41–3.36 (m, 2H), 2.84–2.77 (m, 5H), 2.76–2.71 (m, 2H), 1.54–1.46 (m, 2H), 1.37–1.19 (m, 10H), 0.86 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 201.4 (C), 170.4 (C), 149.9 (C), 143.7 (C), 134.4 (C), 129.4 (C), 128.3 (CH), 127.1 (CH), 123.3 (CH), 118.3 (C), 117.2 (C), 115.8 (CH), 43.9 (CH₂), 38.1 (CH₂), 31.9 (CH₂), 29.34 (CH₂), 29.26 (CH₂), 29.25 (CH₂), 28.9 (CH₂), 28.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 21.3 (CH₂), 14.2 (CH₃).

IR: ν [cm^{-1}] = 2920 (s), 2850 (m), 1620 (s), 1575 (m), 1505 (m), 1445 (s), 1365 (w), 1325 (m), 1280 (w), 1240 (w), 1220 (w), 1205 (w), 1150 (w), 1070 (w), 990 (w), 855 (w), 805 (w), 720 (w), 680 (w), 575 (w), 560 (w), 480 (w), 430 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{31}H_{46}BrNO$: C, 64.2; H, 6.6; N, 3.3; gefunden: C, 64.3; H, 6.5; N, 3.3.

6.6 2-Brom-5-decyl-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**143g**)

In einem mit einem Septum verschlossenen Schlenkkolben ($V_{\max} = 250$ mL) wurde Hexamethyldisilazan (HMDS, $C_6H_{19}NSi_2$, 161.4 g/mol, 0.776 g/mL, 2.9 mL, 2.25 g, 13.94 mmol, 1.3 equiv) in THF (C_8H_8O , 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 11 mL, 9.779 g, 136 mmol, 13 equiv) bei Raumtemperatur gelöst. Die klare farblose Lösung wurde im Aceton–Stickstoff-Bad bei -78 °C gerührt und *n*-Butyllithium (C_4H_9Li , 64.06 g/mol, 2.5 M in Hexan, 5.2 mL, 13 mmol, 1.21 equiv) zugegeben. Die resultierende farblose Lösung wurde für 10 Minuten gerührt. Anschließend wurde zu dieser Lösung bei -78 °C eine beige, klare Lösung des Indolo[2,3-*d*]dihydrotropons **137j** ($C_{31}H_{46}BrNO$, 528.62 g/mol, 5.688 g, 10.76 mmol, 1 equiv) in THF (C_8H_8O , 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 22 mL, 19.558 g, 271 mmol, 25 equiv) über einen Zeitraum von 10 Minuten zugetropft. Die Lösung verfärbte sich braun und wurde für eine Stunde gerührt, wobei das Aceton–Stickstoff-Bad -50 °C erreichte. Bei dieser Temperatur wurde eine schwarzbraune Lösung von Iod (I_2 , 253.81 g/mol, 3.277 g, 12.91 mmol, 1.2 equiv) in THF (C_8H_8O , 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 33 mL, 29.337 g, 407 mmol, 38 equiv) über einen Zeitraum von 3 Minuten zugetropft. Nach weiteren fünf Minuten wurde das Aceton–Stickstoff-Bad entfernt und die schwarze Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 25 Minuten auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zugabe von wässrigem KOH (20% w/w, 10 mL) und wässrigem $Na_2S_2O_3$ (gesättigt, 50 mL) wurde das entstehende zweiphasige Gemisch für kurze Zeit sehr stark gerührt, wobei sich die organische Phase beige färbte. Das zweiphasige Gemisch wurde unter Spülen mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter (250 mL) überführt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden verworfen, die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (Na_2SO_4) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (650 mbar bis 10 mbar, 40 °C) entfernt. Der braune feste Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 zu CH_2Cl_2 – CH_3OH , 100:1) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (700 mbar bis 10 mbar, 40 °C) und am Feinvakuum (0.2 mbar, 75 °C) entfernt. Das Indolo[2,3-*d*]tropon **143g** ($C_{31}H_{44}BrNO$, 526.6 g/mol, 4.677 g, 8.88 mmol, 83%) als gelbbrauner Feststoff isoliert.

R_f **143g**: 0.43 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 89–91 °C

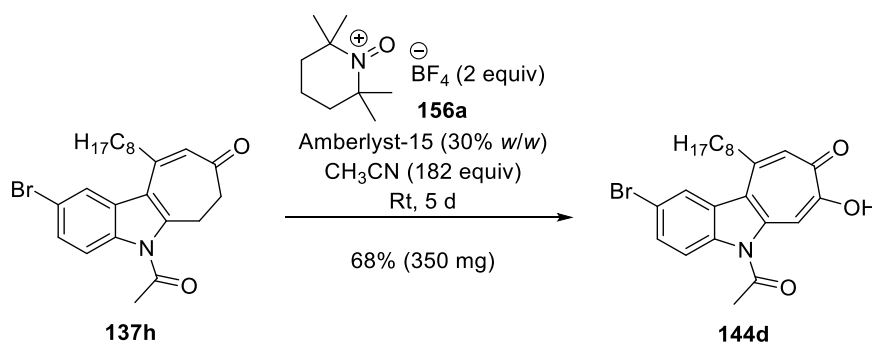
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.21 (t, J = 2.3 Hz, 1H), 7.59–7.54 (m, 2H), 7.37 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.12 (dd, J = 12.4, 2.7 Hz, 1H), 6.92 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 4.36 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 3.10–3.07 (m, 2H), 1.86–1.74 (m, 4H), 1.59–1.51 (m, 2H), 1.42–1.19 (m, 22H), 0.92–0.82 (m, 6H).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 186.1 (C), 149.7 (C), 139.3 (C), 136.77 (CH), 136.75 (C) 133.8 (CH), 128.8 (CH), 126.2 (CH), 125.9 (C), 124.2 (CH), 120.3 (C), 115.4 (C), 111.8 (CH), 43.9 (CH_2), 39.8 (CH_2), 31.95 (CH_2), 31.94 (CH_2), 30.0 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.59 (CH_2), 29.55 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.36 (CH_2), 29.3 (CH_2), 27.2 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.24 (CH_3), 14.23 (CH_3).

IR: ν [cm^{-1}] = 2950 (w), 2920 (s), 2850 (m), 1620 (w), 1580 (s), 1560 (w), 1465 (s), 1370 (m), 1335 (w), 1260 (w), 1205 (w), 1075 (w), 990 (w), 890 (w), 865 (m), 825 (m), 800 (s), 725 (m), 640 (w), 600 (w), 575 (w), 525 (w), 515 (w), 440 (w).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{BrNO}$: C, 70.7; H, 8.4; N, 2.7; gefunden: C, 70.5; H, 8.7; N, 2.5.

6.7 5-Acetyl-2-brom-10-octylindolo[2,3-d]tropolon (**144d**)



In einem mit einem Septum verschlossenen Einhalsrundkolben ($V_{\text{max}} = 50$ mL) wurde das analysenreine Indolo[2,3-d]dihydrotropolon **137h** ($\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BrNO}_2$, 430.39 g/mol, 500 mg, 1.16 mmol, 1 equiv) in Acetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, 41.05 g/mol, 0.786 g/mL, 11 mL, 8.65 g, 211 mmol, 182 equiv) bei Raumtemperatur gelöst. Zu der resultierenden fahl-gelben klaren Lösung wurde zunächst Amberlyst™ 15 („bench-dry“, 150 mg, 30% w/w bezogen auf 6) und dann das Oxoniumsalz **156a** ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{NO} \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, 249.06 g/mol, 565 mg, 2.3 mmol, 1.98 equiv)¹⁶⁴ gegeben. Die Lösung verfärbte sich schlagartig braun und wurde im Anschluss fünf Tage bei Raumtemperatur kräftig gerührt. In dieser Zeit fiel nach und nach ein gelber Niederschlag aus. Die resultierende Suspension wurde im Anschluss eine Nacht bei -28 °C im Tiefkühler gelagert. Die noch kalte Suspension wurde unter Spülen mit ebenso kaltem Acetonitril in einen Glasfiltertiegel mit Fritte (beladen mit einer Schicht Celite) überführt. Die Lösung wurde in einen Einhalsrundkolben abgesaugt und der Filterkuchen in der in der Fritte zuerst mit wenig kaltem Acetonitril und dann mit wenig kaltem Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat

¹⁶⁴ Synthetisiert in exakter Übereinstimmung nach: Cao, L.; Huo, H.; Zeng, H.; Lu, Y. Y. D.; Gong, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 4764–4773.

wurde verworfen, der Kolben gewechselt und der Filterkuchen in der Fritte in CH_2Cl_2 gelöst. Die resultierende gelbe Lösung wurde durch die Fritte abgesaugt. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer (650 mbar bis 10 mbar, 40 °C) eingedunstet. Entfernen des Lösemittels am Feinvakuum (0.2 mbar, 50 °C) ermöglichte die Isolierung und Charakterisierung des Indolo[2,3-*d*]tropolons **144d** ($\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{BrNO}_3$, 444.37 mmol, 350 mg, 0.79 mmol, 68%) in Form eines hellgelben Feststoffs.

R_f **144d**: 0.45 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, KMnO_4)

Smp.: 144–146 °C

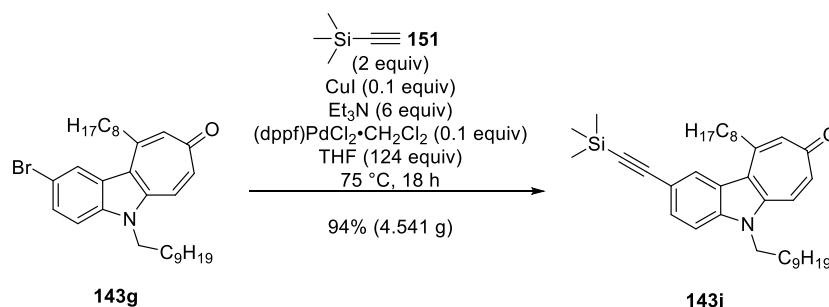
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.15 (d, J = 1.8 Hz, 1H, 1-CH), 8.03 (s, 1H, 6-CH), 7.86 (d, J = 8.9 Hz, 1H, 4-CH), 7.58 (dd, J = 8.9, 1.8 Hz, 1H, 3-CH), 7.35 (s, 1H, 9-CH), 3.20–3.14 (m, 2H, Oct–1- CH_2), 2.85 (s, 3H, OAc- CH_3), 1.83–1.75 (m, 2H, Oct–2- CH_2), 1.53–1.61 (m, 2H), 1.44–1.25 (m, 8H), 0.93–0.84 (m, 3H), kein α -Tropolon-OH-Signal detektiert.

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 175.6 (8-C), 171.3 (OAc-C), 160.5 (7-C), 151.1 (10-C), 142.0 (5a-C), 136.1 (4a-C), 129.8 (3-CH), 129.1 (9-CH), 127.6 (10b-C), 125.9 (1-CH), 121.4 (10a-C), 117.7 (2-C), 115.5 (4-CH), 105.5 (6-CH), 40.3 (Oct–1- CH_2), 31.9 (CH_2), 30.0 (Oct–2- CH_2), 29.53 (CH_2), 29.49 (CH_2), 29.3 (CH_2), 28.3 (OAc- CH_3), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

IR: ν [cm^{-1}] = 3180 (w), 2915 (w), 2850 (w), 1715 (w), 1625 (w), 1580 (w), 1535 (w), 1470 (m), 1430 (w), 1410 (w), 1375 (w), 1360 (w), 1280 (m), 1235 (w), 1205 (m), 1160 (m), 1125 (w), 1075 (w), 1005 (w), 925 (w), 895 (w), 860 (w), 800 (w), 775 (w), 730 (w), 650 (w), 605 (w), 575 (w), 525 (w), 445 (w).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{BrNO}_3$: C, 62.2; H, 5.9; N, 3.2; gefunden: C, 61.8; H, 6.1; N, 3.2.

6.8 5-Decyl-10-octyl-2-((trimethylsilyl)ethynyl)indolo[2,3-*d*]tropon (**143i**)



In einem mit einem Septum verschlossenen Druckgefäßkolben ($V_{\text{max}} = 175$ mL) aus Glas mit Schraubverschluss wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143g** ($\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{BrNO}$, 526.6 g/mol, 4.676 g, 8.88 mmol, 1 equiv) in THF ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 40 mL, 35.56 g, 493 mmol, 56

equiv) gelöst. Zur resultierenden tiefbraunen Lösung wurde Kupfer(I)-iodid (CuI, 190.45 g/mol, 169 mg, 0.87 mmol, 0.1 equiv), Ethynyltrimethylsilan (**151**) (C₅H₁₀Si, 98.22 g/mol, 0.709 g/mL, 2.5 mL, 1.773 g, 18.05 mmol, 2 equiv), Triethylamin (C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 7.4 mL, 5.372 g, 53.09 mmol, 5.98 equiv) und (dppf)PdCl₂·CH₂Cl₂ (C₃₅H₃₀Cl₄FeP₂Pd, 816.64 g/mol, 725 mg, 0.89 mmol, 0.1 equiv) bei Raumtemperatur gegeben. Die entstehende braune Suspension wurde mit THF (C₈H₈O, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 49 mL, 43.56 g, 604 mmol, 68 equiv) verdünnt und für etwa 10 Minuten bei Raumtemperatur stark gerührt, bis eine homogene schwarzbraune Reaktionslösung vorlag. Das Septum wurde entfernt, der Kolben mit einem Schraubdeckel verschlossen und die Lösung für 18 Stunden im vorgeheizten Ölbad bei 75 °C stark gerührt. Während des Erhitzens bildete sich ein schwarzer Niederschlag in großen Mengen. Nach dem Erhitzen wurde die Suspension bei Raumtemperatur über Celite filtriert und das Filtrat unter Spülen mit Ethylacetat in einen Scheidetrichter (250 mL) überführt. Die organische Phase wurde mit wässrigem NH₄Cl (gesättigt, 75 mL), wässriger HCl (1M, 75 mL), wässrigem K₂CO₃ (gesättigt, 75 mL) und schließlich mit wässrigem NaCl (gesättigt, 75 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden verworfen, die tiefbraune, organische Phase getrocknet (Na₂SO₄) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (300 mbar bis 10 mbar, 40 °C) entfernt. Der braune ölige Rückstand wurde chromatografisch gereinigt (CH₂Cl₂ zu CH₂Cl₂-CH₃OH 100:1) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (700 mbar bis 10 mbar, 40 °C) und am Feinvakuum (0.2 mbar, 75 °C) entfernt. Das Indolo[2,3-*d*]tropon **143i** (C₃₆H₅₃NOSi, 543.91 g/mol, 4.541 g, 8.35 mmol, 94%) wurde als beigebrauner Feststoff isoliert.

R_f **143i**: 0.47 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 99–101 °C

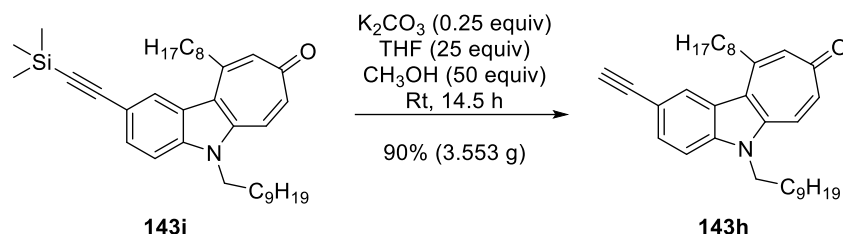
¹H NMR (700 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.21 (s, 1H), 7.60–7.55 (m, 2H), 7.41 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.13 (dd erscheint als dt, *J* = 12.4, 2.7 Hz, 1H), 6.95 (d, erscheint als t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 4.37 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.14 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.86–1.77 (m, 4H), 1.53–1.60 (m, 2H), 1.44–1.16 (m, 22H), 0.93–0.79 (m, 6H), 0.29 (s, 9H).

¹³C NMR (176 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 186.0 (C), 150.0 (C), 139.5 (C), 137.8 (C), 136.6 (CH), 134.0 (CH), 129.5 (CH), 128.0 (CH), 124.2 (CH), 124.1 (C), 121.0 (C), 116.8 (C), 110.4 (CH), 106.0 (C), 93.2 (C), 43.9 (CH₂), 39.9 (CH₂), 31.97 (CH₂), 31.95 (CH₂), 30.0 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.58 (CH₂), 29.56 (CH₂), 29.43 (CH₂), 29.39 (CH₂), 29.36 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.82 (CH₂), 22.78 (CH₂), 14.23 (CH₃), 14.22 (CH₃), 0.19 (CH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 2920 (w), 2855 (w), 2155 (w), 1620 (w), 1600 (w), 1580 (m), 1545 (w), 1490 (m), 1470 (m), 1375 (w), 1335 (w), 1250 (w), 1195 (w), 1090 (w), 905 (w), 840 (s), 760 (w), 700 (w), 645 (w), 610 (w), 510 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{36}H_{53}BrNOSi$: C, 79.5; H, 9.8; N, 2.6; gefunden: C, 79.4; H, 9.9; N, 2.5.

6.9 5-Decyl-2-ethynyl-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**143h**)



In einem mit einem Septum verschlossenen Einhalsrundkolben ($V_{max} = 50$ mL) wurde bei Raumtemperatur das Indolo[2,3-*d*]tropon **143i** ($C_{36}H_{53}NOSi$, 543.91 g/mol, 4.541 g, 8.35 mmol, 1 equiv) in THF (C_4H_8O , 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 17 mL, 15.11 g, 210 mmol, 25 equiv) gelöst. Zu der resultierenden tiefbraunen Lösung wurden Methanol (CH_4O , 32.04 g/mol, 0.791 g/mL, 17 mL, 13.45 g, 420 mmol, 50 equiv) und Kaliumcarbonat (K_2CO_3 , 138.2 g/mol, 289 mg, 2.09 mmol, 0.25 equiv) gegeben. Die entstandene braune Suspension wurde für 14.5 Stunden bei Raumtemperatur stark gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (300 mbar bis 10 mbar, 40 °C) entfernt. Der braune ölige Rückstand wurde chromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 zu $CH_2Cl_2-CH_3OH$ 100:1) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (700 mbar bis 10 mbar, 40 °C) und am Feinvakuum (0.2 mbar, 75 °C) entfernt. Das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** ($C_{33}H_{45}NO$, 471.73 g/mol, 3.553 g, 7.53 mmol, 90%) als sonnengelber Feststoff isoliert.

R_f **143h**: 0.56 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 93–95 °C

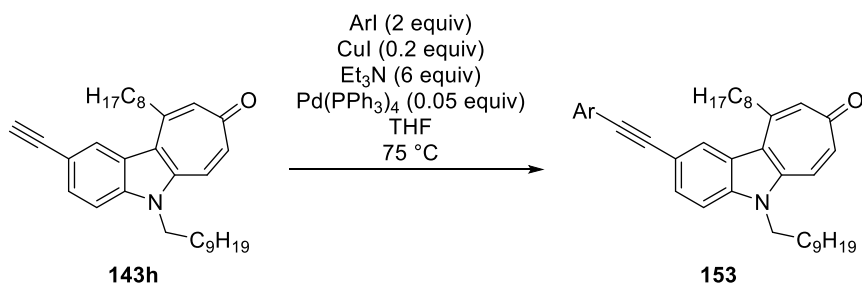
1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 8.21 (s, 1H), 7.59–7.52 (m, 2H), 7.41 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.10 (dd, $J = 12.4, 2.7$ Hz, 1H), 6.90 (s, 1H), 4.34 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 3.11–3.04 (m, 3H), 1.84–1.73 (m, 4H), 1.56–1.48 (m, 2H), 1.41–1.18 (m, 22H), 0.89–0.83 (m, 6H).

^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 186.0 (C), 149.7 (C), 139.4 (C), 137.8 (C), 136.6 (CH), 133.9 (CH), 129.4 (CH), 128.0 (CH), 124.12 (CH), 124.1 (C), 120.8 (C), 115.6 (C), 110.5 (CH), 84.4 (C), 76.3 (CH), 43.8 (CH₂), 39.7 (CH₂), 31.9 (CH₂), 31.89 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.54 (CH₂), 29.51 (CH₂), 29.47 (CH₂), 29.35 (CH₂), 29.31 (CH₂), 29.28 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.7 (CH₂), 14.19 (CH₃), 14.18 (CH₃).

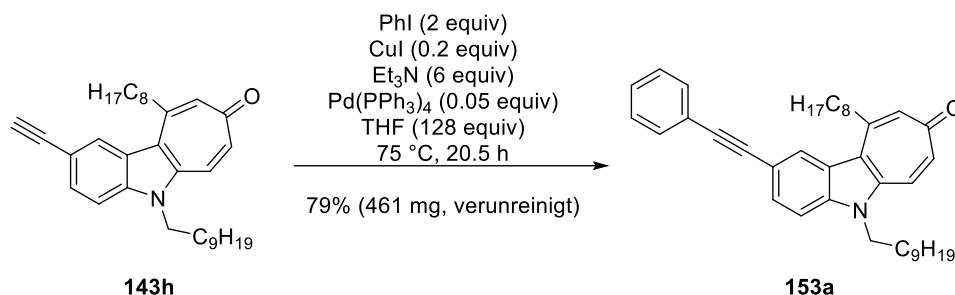
IR: ν [cm^{-1}] = 3310 (w), 2920 (s), 2850 (m), 1620 (m), 1600 (s), 1580 (m), 1540 (s), 1490 (s), 1470 (m), 1380 (m), 1330 (m), 1260 (m), 1190 (w), 1090 (w), 960 (w), 885 (w), 875 (w), 860 (w), 820 (m), 720 (w), 650 (m), 610 (w), 590 (s), 560 (w), 530 (w), 480 (w), 450 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{33}H_{45}BrNO$: C, 84.0; H, 9.6; N, 3.0; gefunden: C, 83.9; H, 9.6; N, 3.0.

6.10 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Tolanoide (**153a** bis **153t**)



In einem mit einem Septum verschlossenen Glasdruckrohr ($V_{\max} = 15$ mL) mit Schraubverschluss wurde bei Raumtemperatur das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** ($C_{33}H_{45}NO$, 471.73 g/mol, 1 equiv) und Kupfer(I)-iodid (CuI, 190.45 g/mol, 0.2 equiv) in Substanz vorgelegt. Zugabe von THF (C_8H_8O , 72.11 g/mol, 0.889 g/mL) ergab eine gelbe Suspension, die unter Rühren durch Durchleiten mit Argon (insgesamt etwa 15 Minuten) gespült wurde. Anschließend wurden das entsprechende Aryliodid (2 equiv) und Triethylamin ($C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 6 equiv) zugegeben. Die resultierende gelbe Suspension wurde bei Raumtemperatur kräftig gerührt, bis eine homogene Reaktionslösung vorlag. Nach Zugabe von Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0) ($C_{72}H_{60}P_4Pd$, 1155.56 g/mol, 0.05 equiv) färbte sich die gelbe Lösung schlagartig schwarz. Die Argonzuleitung und das Septum wurden entfernt und das Glasdruckrohr mit einem Schraubdeckel verschlossen. Die Reaktionsmischung wurde bei 75 °C im vorgeheizten Ölbad gerührt. Während des Erwärmens wurde die Aufhellung der Reaktionsmischung beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde unter Spülen mit Ethylacetat in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde mit wässrigem Ammoniumchlorid (gesättigt), wässriger HCl (1 M), wässrigem Kaliumcarbonat (gesättigte) und schließlich mit wässrigem Natriumchlorid (gesättigt) gewaschen. Die vereinigten, wässrigen Phasen wurden verworfen, die organische Phase getrocknet (Na_2SO_4) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt (200 mbar bis 10 mbar, 40 °C). Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (CH_2Cl_2 zu CH_2Cl_2 - CH_3OH 100:1) und anschließendes Verdampfen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (700 mbar bis 10 mbar, 40 °C) und am Feinvakuum (0.2 mbar, 75 °C) ermöglichte die Isolierung und Charakterisierung des entsprechenden Tolanoids **153**.

6.10.1 5-Decyl-2-(phenylethynyl)-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**153a**)

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** (C₃₃H₄₅NO, 471.73 g/mol, 500 mg, 1.06 mmol, 1 equiv) mit Iodbenzol (C₆H₅I, 204.01 g/mol, 1.833 g/mL, 0.24 mL, 440 mg, 2.16 mmol, 2.04 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 40 mg, 0.21 mmol, 0.2 equiv), Et₃N (C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.89 mL, 646 mg, 6.38 mmol, 6.02 equiv) und Pd(PPh₃)₄ (C₇₂H₆₀P₄Pd, 1155.56 g/mol, 62 mg, 0.05 mmol, 0.05 equiv) in THF (C₈H₈O, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 11 mL, 9.779 g, 136 mmol, 128 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 20.5 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich orange verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (50 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH₂Cl₂ zu CH₂Cl₂–CH₃OH 100:1). Das Tolanoind **153a** (C₃₉H₄₉NO, 547.83 g/mol, 461 mg, 0.84 mmol, 79%, verunreinigt mit Spuren von CH₂Cl₂) wurde als blassgelber Feststoff isoliert.

R_f 13a: 0.43 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd).

R_f **153a**: 0.43 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 92–94 °C

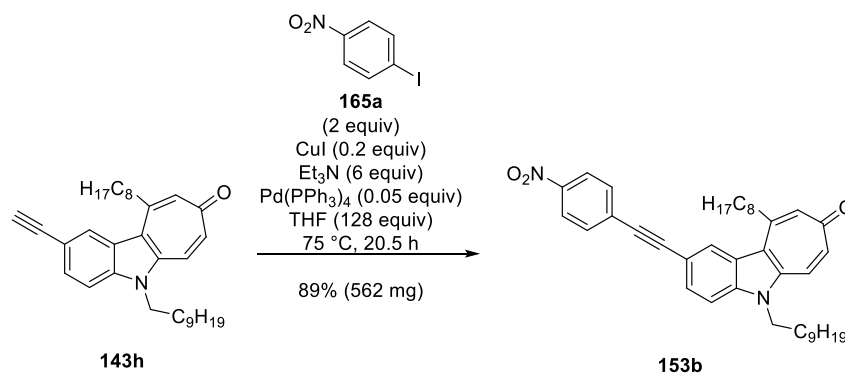
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.27 (s, 1H), 7.64 (dd, J = 8.6, 1.4 Hz, 1H), 7.60–7.54 (m, 3H), 7.45 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.40–7.31 (m, 3H), 7.13 (dd, J = 12.4, 2.6 Hz, 1H), 6.95 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 4.37 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 3.15 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 1.88–1.78 (m, 4H), 1.61–1.53 (m, 2H), 1.44–1.19 (m, 22H), 0.90–0.80 (m, 6H).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.1 (C), 149.9 (C), 139.4 (C), 137.7 (C), 136.5 (CH), 133.9 (CH), 131.6 (CH), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 127.4 (CH), 124.3 (C), 124.2 (CH), 123.5 (C), 121.0 (C), 116.9 (C), 110.6 (CH), 90.2 (C), 88.7 (C), 43.9 (CH₂), 39.9 (CH₂), 31.9 (CH₂), 30.0 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.58 (CH₂), 29.57 (CH₂), 29.56 (CH₂), 29.43 (CH₂), 29.39 (CH₂), 29.35 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.79 (CH₂), 22.76 (CH₂), 14.22 (CH₃), 14.17 (CH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 2950 (w), 2920 (s), 2850 (m), 1620 (m), 1600 (s), 1580 (m), 1540 (s), 1490 (s), 1470 (s), 1370 (s), 1350 (w), 1320 (w), 1260 (m), 1220 (w), 1200 (w), 1090 (w), 955 (w), 885 (w), 880 (w), 860 (w), 810 (w), 750 (m), 720 (m), 690 (w), 660 (m), 600 (w), 560 (w), 540 (w), 520 (w), 500 (w), 450 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{39}H_{49}NO$: C, 85.5; H, 9.0; N, 2.6; gefunden: C, 85.1; H, 9.1; N, 2.2.

6.10.2 5-Decyl-2-((4-nitrophenyl)ethynyl)-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**153b**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** ($C_{33}H_{45}NO$, 471.73 g/mol, 501 mg, 1.06 mmol, 1 equiv) mit 4-Nitro-1-iodbenzol (**165a**) ($C_6H_4INO_2$, 249.01 g/mol, 528 mg, 2.12 mmol, 2 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 40 mg, 0.21 mmol, 0.2 equiv), Et₃N ($C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.89 mL, 646 mg, 6.38 mmol, 6.02 equiv) und Pd(PPh₃)₄ ($C_{72}H_{60}P_4Pd$, 1155.56 g/mol, 61 mg, 0.053 mmol, 0.05 equiv) in THF (C_4H_8O , 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 11 mL, 9.779 g, 136 mmol, 128 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 20.5 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich orange verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (50 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 zu $CH_2Cl_2-CH_3OH$ 100:1). Das Tolanoind **153b** ($C_{39}H_{48}N_2O_3$, 592.82 g/mol, 562 mg, 0.95 mmol, 89%) wurde als leuchtend gelber Feststoff isoliert.

R_f **153b**: 0.45 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 131–133 °C

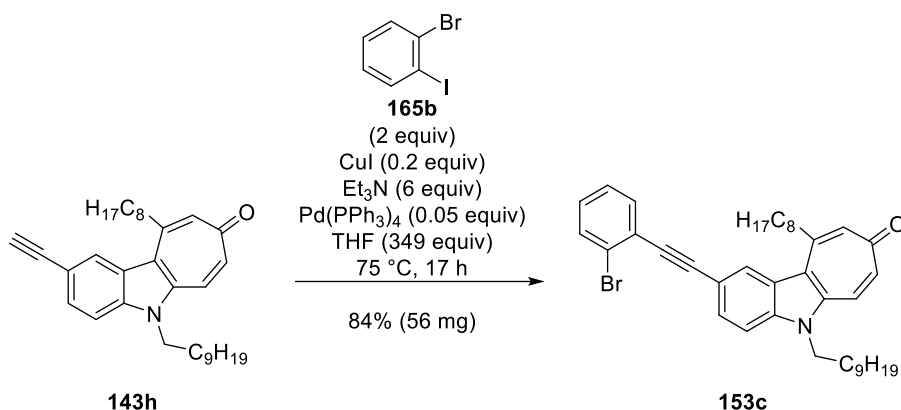
¹H NMR (700 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.29 (s, 1H), 8.21 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.70–7.63 (m, 3H), 7.58 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.13 (dd, *J* = 12.4, 2.6 Hz, 1H), 6.94 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 4.39 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.17–3.12 (m, 2H), 1.88–1.79 (m, 4H), 1.60–1.53 (m, 2H), 1.47–1.13 (m, 22H), 0.88–0.79 (m, 6H).

¹³C NMR (176 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.0 (C), 149.6 (C), 146.9 (C), 139.6 (C), 138.1 (C), 136.8 (CH), 134.1 (CH), 132.2 (CH), 130.5 (C), 129.2 (CH), 127.9 (CH), 124.3 (C), 124.2 (CH), 123.8 (CH), 120.9 (C), 115.6 (C), 110.8 (CH), 95.9 (C), 87.0 (C), 43.9 (CH₂), 39.8 (CH₂), 31.91 (CH₂), 31.90 (CH₂), 29.89 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.55 (CH₂), 29.53 (CH₂), 29.51 (CH₂), 29.38 (CH₂), 29.36 (CH₂), 29.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.75 (CH₂), 22.73 (CH₂), 14.2 (CH₃), 14.1 (CH₃).

IR: ν [cm^{-1}] = 2920 (m), 2850 (w), 2200 (w), 1625 (w), 1580 (s), 1550 (w), 1520 (m), 1480 (s), 1380 (w), 1340 (s), 1100 (w), 850 (w), 800 (w), 750 (w), 720 (w), 690 (w), 610 (w), 520 (w).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 79.0; H, 8.2; N, 4.7; gefunden: C, 78.9; H, 8.6; N, 4.7.

6.10.3 5-Decyl-2-((2-bromphenyl)ethynyl)-10-octylindolo[2,3-d]tropon (**153c**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-d]tropon **143h** ($\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{NO}$, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit 2-Brom-1-iodbenzol (**165b**) ($\text{C}_6\text{H}_4\text{BrI}$, 282.91 g/mol, 2.203 g/mL, 27.2 μL , 60 mg, 0.212 mmol, 2 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et₃N ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und Pd(PPh₃)₄ ($\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pd}$, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarzgrüne Reaktionslösung wurde für 17 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich gelb verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 zu CH_2Cl_2 - CH_3OH 100:1). Das Tolanoide **153c** ($\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{BrNO}$, 626.72 g/mol, 56 mg, 0.089 mmol, 84%) wurde als gelber Feststoff isoliert.

R_f **153c**: 0.38 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 92–94 °C

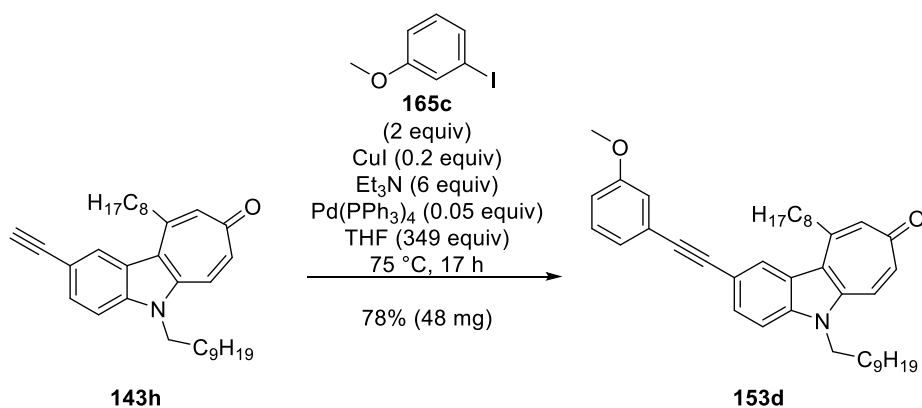
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.29 (s, 1H), 7.65 (dd, J = 8.6, 1.3 Hz, 1H), 7.62 (dd, J = 8.1, 1.2 Hz, 1H), 7.61–7.53 (m, 2H), 7.44 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.29 (td, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.18 (td, J = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.11 (dd, J = 12.4, 2.6 Hz, 1H), 6.93 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 4.36 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 3.14–3.08 (m, 2H), 1.86–1.77 (m, 4H), 1.61–1.53 (m, 2H), 1.43–1.17 (m, 22H), 0.90–0.80 (m, 6H).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 186.0 (C), 149.8 (C), 139.4 (C), 137.8 (C), 136.6 (CH), 133.9 (CH), 133.1 (CH), 132.6 (CH), 129.3 (CH), 129.1 (CH), 127.5 (CH), 127.2 (CH), 125.7 (C), 125.6 (C), 124.3 (C), 124.1 (CH), 120.9 (C), 116.5 (C), 110.6 (CH), 94.9 (C), 87.4 (C), 43.8 (CH_2), 39.9 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.9 (CH_2), 30.1 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.60 (CH_2), 29.56 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.41 (CH_2), 29.37 (CH_2), 29.3 (CH_2), 27.2 (CH_2), 22.78 (CH_2), 22.75 (CH_2), 14.20 (CH_3), 14.17 (CH_3).

IR: ν [cm^{-1}] = 2920 (s), 2850 (m), 2360 (w), 2210 (w), 1620 (m), 1580 (s), 1550 (m), 1480 (s), 1380 (m), 1320 (m), 1260 (w), 1210 (w), 1085 (w), 1040 (w), 1030 (w), 880 (w), 840 (w), 800 (w), 745 (m), 670 (w), 650 (w), 600 (w), 545 (w), 520 (w), 510 (w), 440 (w).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{BrNO}$: C, 74.7; H, 7.7; N, 2.2; gefunden: C, 74.6; H, 7.7; N, 2.2.

6.10.4 5-Decyl-2-((3-methoxyphenyl)ethynyl)-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**153d**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** ($\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{NO}$, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit 1-Iodo-3-methoxybenzol (**165c**) ($\text{C}_7\text{H}_7\text{IO}$, 234.04 g/mol, 1.965 g/mL, 25.1 μL , 49 mg, 0.209 mmol, 1.97 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et_3N ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ($\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pd}$, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 17 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich grün verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 zu CH_2Cl_2 - CH_3OH 100:1). Das Tolanoide **153d** ($\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{NO}_2$, 577.85 g/mol, 48 mg, 0.083 mmol, 78%) wurde als gelbbraunes, festes Harz isoliert.

R_f **153d**: 0.32 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

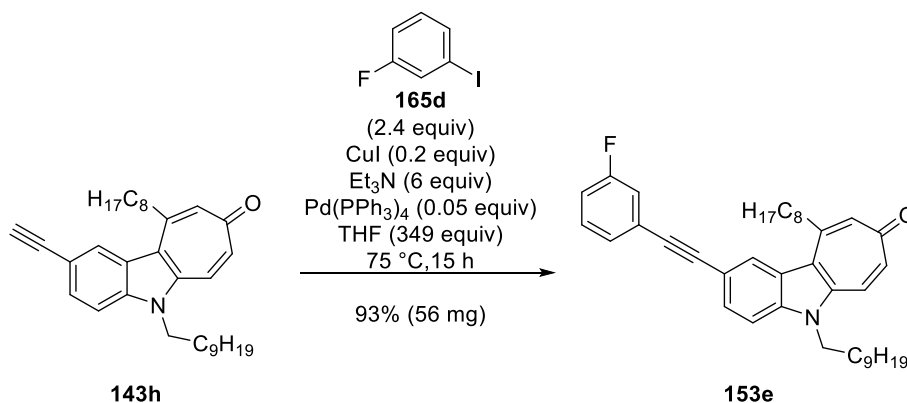
^1H NMR (700 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.26 (s, 1H), 7.63 (dd, J = 8.6, 1.3 Hz, 1H), 7.57 (d, J = 12.4 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.27 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.16 (dt, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.12 (dd, J = 12.3, 2.6 Hz, 1H), 7.09 (dd, J = 2.7, 1.4 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 6.90 (dd, J = 8.3, 1.5 Hz, 1H), 4.37 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.17–3.12 (m, 2H), 1.87–1.79 (m, 4H), 1.60–1.53 (m, 2H), 1.44–1.17 (m, 22H), 0.91–0.80 (m, 6H).

^{13}C NMR (176 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 186.0 (C), 159.5 (C), 149.8 (C), 139.4 (C), 137.7 (C), 136.5 (CH), 133.9 (CH), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 127.4 (CH), 124.5 (C), 124.4 (C), 124.23 (CH), 124.19 (CH), 120.9 (C), 116.8 (C), 116.5 (CH), 114.8 (CH), 110.6 (CH), 90.0 (C), 88.6 (C), 55.4 (CH₃), 43.8 (CH₂), 39.8 (CH₂), 31.9 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.63 (CH₂), 29.57 (CH₂), 29.56 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.41 (CH₂), 29.38 (CH₂), 29.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.8 (CH₂), 22.7 (CH₂), 14.2 (CH₃), 14.1 (CH₃).

IR: ν [cm^{-1}] = 2920 (s), 2850 (m), 1625 (m), 1580 (s), 1550 (m), 1465 (s), 1375 (m), 1330 (m), 1280 (w), 1260 (w), 1230 (s), 1120 (w), 1090 (w), 1040 (s), 930 (w), 880 (w), 850 (w), 830 (w), 800 (m), 780 (m), 720 (w), 680 (m), 600 (w), 560 (w), 520 (w), 450 (w).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{NO}_2$: C, 83.1; H, 8.9; N, 2.4; gefunden: C, 82.8; H, 9.1; N, 2.5.

6.10.5 5-Decyl-2-((3-fluorphenyl)ethynyl)-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**153e**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** ($\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{NO}$, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit 3-Fluor-1-iodbenzol (**165d**) ($\text{C}_6\text{H}_4\text{FI}$, 222.0 g/mol, 1.89 g/mL, 0.03 mL, 57 mg, 0.257 mmol, 2.4 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et₃N ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und Pd(PPh₃)₄ ($\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pd}$, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 15 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich orange verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch

gereinigt (CH₂Cl₂ zu CH₂Cl₂–CH₃OH 100:1). Das Tolanoid **153e** (C₃₉H₄₈FNO, 565.82 g/mol, 56 mg, 0.099 mmol, 93%) wurde als beiger Feststoff isoliert.

R_f **153e**: 0.33 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 84–86 °C

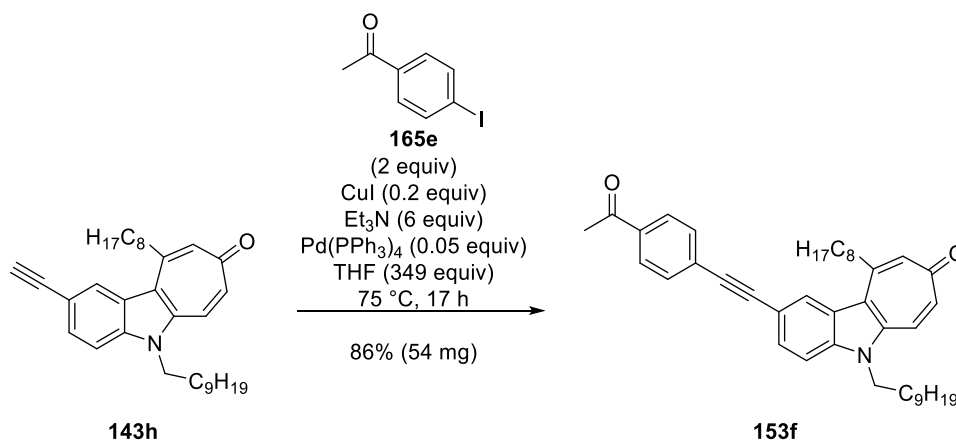
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.25 (s, 1H), 7.62 (dd, *J* = 8.6, 1.4 Hz, 1H), 7.57 (d, *J* = 12.5 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.36–7.28 (m, 2H), 7.26–7.22 (m, 1H), 7.12 (dd, *J* = 12.4, 2.6 Hz, 1H), 7.07–7.02 (m, 1H), 6.93 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 4.37 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.13 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 1.87–1.77 (m, 4H), 1.60–1.52 (m, 2H), 1.44–1.17 (m, 22H), 0.90–0.80 (m, 6H).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.0 (C), 163.4 (C), 161.7 (C), 149.8 (C), 139.5 (C), 137.8 (C), 136.6 (CH), 133.9 (CH), 130.0 (d, *J* = 8.7 Hz, CH), 129.1 (CH), 127.50 (d, *J* = 1.5 Hz, CH), 127.49 (CH), 125.4 (d, *J* = 9.5 Hz, C), 124.2 (d, *J* = 17.1 Hz, CH), 120.9 (C), 118.3 (d, *J* = 22.7 Hz, CH), 116.37 (C), 115.6 (d, *J* = 21.2 Hz, CH), 110.6 (CH), 91.2 (C), 87.4 (d, *J* = 3.5 Hz, C), 43.9 (CH₂), 39.8 (CH₂), 31.9 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.56 (CH₂), 29.54 (CH₂), 29.42 (CH₂), 29.38 (CH₂), 29.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.76 (CH₂), 22.75 (CH₂), 14.2 (CH₃), 14.1 (CH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 2920 (m), 2850 (w), 2210 (w), 1620 (w), 1610 (w), 1580 (s), 1540 (w), 1490 (s), 1470 (s), 1380 (m), 1340 (w), 1320 (w), 1260 (w), 1200 (w), 1155 (w), 1110 (w), 950 (w), 870 (m), 820 (w), 780 (s), 720 (w), 680 (m), 610 (w), 570 (w), 540 (w), 520 (w), 500 (w), 450 (w).

Elementaranalyse berechnet für C₃₉H₄₈FNO: C, 82.8; H, 8.6; N, 2.5; gefunden: C, 82.5; H, 8.7; N, 2.6.

6.10.6 2-((4-Acetylphenyl)ethynyl)-5-decyl-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**153f**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** ($C_{33}H_{45}NO$, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit 4-Iodacetophenon (**165e**) (C_8H_7IO , 246.05 g/mol, 52 mg, 0.211 mmol, 1.99 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et_3N ($C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und $Pd(PPh_3)_4$ ($C_{72}H_{60}P_4Pd$, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF (C_8H_8O , 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende braune Reaktionslösung wurde für 17 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich orange verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 zu $CH_2Cl_2-CH_3OH$, 100:1). Das Tolanoide **153f** ($C_{41}H_{51}NO_2$, 589.86 g/mol, 54 mg, 0.092 mmol, 86%) wurde als beiger Feststoff isoliert.

R_f **153f**: 0.38 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 110–112 °C

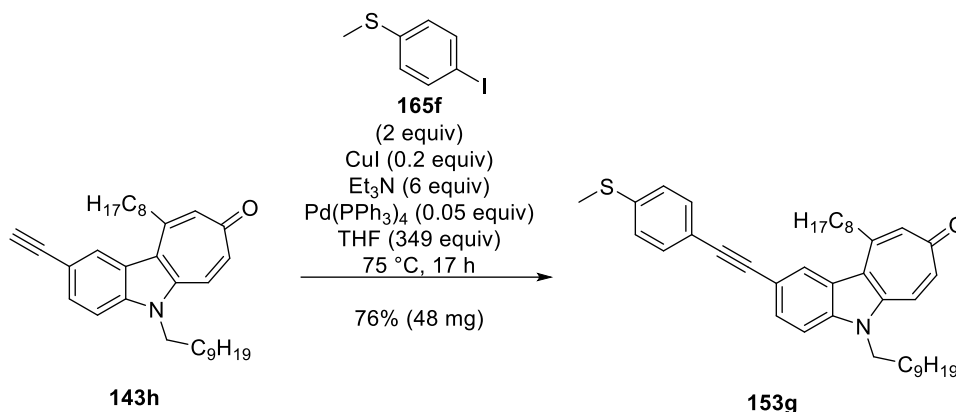
1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.27 (s, 1H), 7.93 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.66–7.59 (m, 3H), 7.56 (d, J = 12.4 Hz, 1H), 7.47 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.11 (dd, J = 12.3, 2.6 Hz, 1H), 6.93 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 4.37 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 3.15–3.10 (m, 2H), 2.61 (s, 3H), 1.86–1.78 (m, 4H), 1.60–1.53 (m, 2H), 1.44–1.17 (m, 22H), 0.88–0.78 (m, 6H).

^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 197.4 (C), 186.0 (C), 149.7 (C), 139.5 (C), 137.9 (C), 136.7 (CH), 136.2 (C), 134.0 (CH), 131.7 (CH), 129.2 (CH), 128.44 (C), 128.40 (CH), 127.6 (CH), 124.3 (C), 124.2 (CH), 120.9 (C), 116.2 (C), 110.7 (CH), 93.8 (C), 88.0 (C), 43.9 (CH₂), 39.8 (CH₂), 31.91 (CH₂), 31.90 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.55 (CH₂), 29.53 (CH₂), 29.52 (CH₂), 29.39 (CH₂), 29.36 (CH₂), 29.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 26.7 (CH₃), 22.8 (CH₂), 22.7 (CH₂), 14.19 (CH₃), 14.15 (CH₃).

IR: ν [cm^{-1}] = 2920 (s), 2850 (m), 2210 (w), 1680 (s), 1625 (m), 1580 (s), 1550 (m), 1480 (s), 1400 (w), 1380 (m), 1350 (m), 1320 (w), 1260 (s), 1180 (w), 1125 (w), 960 (w), 880 (w), 830 (m), 800 (m), 720 (w), 690 (w), 640 (w), 590 (w), 510 (w), 450 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{41}H_{51}NO_2$: C, 83.5; H, 8.7; N, 2.3; gefunden: C, 83.2; H, 8.5; N, 2.6.

6.10.7 5-Decyl-2-((4-(methylthio)phenyl)ethynyl)-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**153g**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** (C₃₃H₄₅NO, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit 4-Iodthioanisole (**165f**) (C₇H₇IS, 250.1 g/mol, 53 mg, 0.212 mmol, 2 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et₃N (C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und Pd(PPh₃)₄ (C₇₂H₆₀P₄Pd, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF (C₈H₈O, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 17 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich orange verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH₂Cl₂ zu CH₂Cl₂–CH₃OH 100:1). Das Tolanoid **153g** (C₄₀H₅₁NOS, 593.91 g/mol, 48 mg, 0.081 mmol, 76%) wurde als beiger Feststoff isoliert.

R_f **153g**: 0.41 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

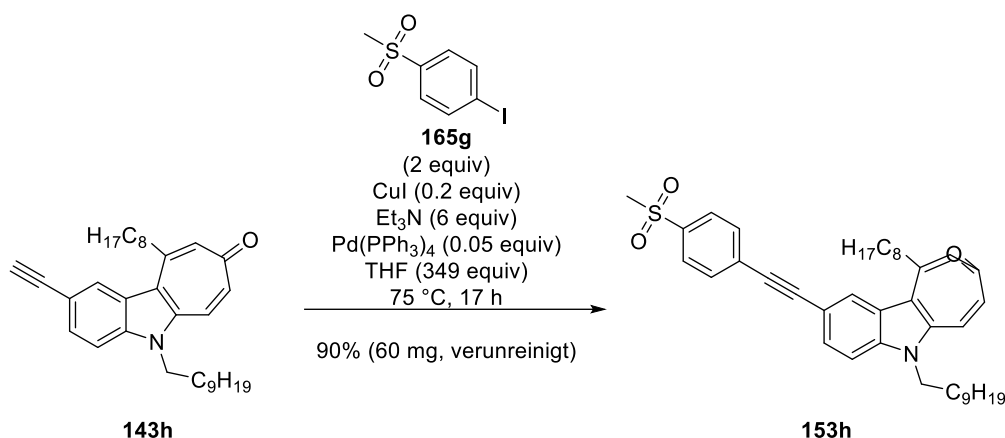
¹H NMR (700 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.24 (s, 1H), 7.61 (dd, *J* = 8.6, 1.4 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 7.48–7.42 (m, 3H), 7.21 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.11 (dd, *J* = 12.3, 2.6 Hz, 1H), 6.93 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 4.36 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 3.16–3.11 (m, 2H), 2.50 (s, 3H), 1.86–1.77 (m, 4H), 1.59–1.51 (m, 2H), 1.43–1.18 (m, 22H), 0.90–0.81 (m, 6H).

¹³C NMR (176 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.0 (C), 149.8 (C), 139.4 (C), 139.3 (C), 137.6 (C), 136.5 (CH), 133.8 (CH), 131.9 (CH), 129.1 (CH), 127.2 (CH), 126.0 (CH), 124.3 (C), 124.2 (CH), 120.9 (C), 119.8 (C), 116.9 (C), 110.6 (CH), 90.3 (C), 88.5 (C), 43.8 (CH₂), 39.8 (CH₂), 31.9 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.63 (CH₂), 29.56 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.41 (CH₂), 29.37 (CH₂), 29.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.78 (CH₂), 22.75 (CH₂), 15.5 (CH₃), 14.20 (CH₃), 14.18 (CH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 2910 (m), 2850 (m), 1620 (w), 1580 (m), 1545 (w), 1490 (s), 1470 (s), 1440 (m), 1375 (m), 1340 (w), 1260 (w), 1210 (w), 1120 (w), 1090 (w), 1015 (w), 960 (w), 860 (w), 815 (s), 720 (w), 650 (w), 600 (w), 550 (w), 520 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{40}H_{51}NO$: C, 80.9; H, 8.7; N, 2.4; gefunden: C, 80.6; H, 9.1; N, 2.3.

6.10.8 5-Decyl-2-((4-(methylsulfonyl)phenyl)ethynyl)-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**153h**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** ($C_{33}H_{45}NO$, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit 1-Iod-4-(methylsulfonyl)benzol (**165g**) ($C_7H_7IO_2S$, 282.1 g/mol, 60 mg, 0.213 mmol, 2.01 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et₃N ($C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und Pd(PPh₃)₄ ($C_{72}H_{60}P_4Pd$, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF (C_8H_8O , 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 17 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich orange verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH₂Cl₂ zu CH₂Cl₂–CH₃OH 100:1). Das Tolanoind **153h** ($C_{40}H_{51}NO_3S$, 625.91 g/mol, 60 mg, 0.096 mmol, 90%, verunreinigt mit ≤ 5% einer unbekanntenen, NMR-sichtbaren Verunreinigung) wurde als beiger Feststoff isoliert.

R_f **153h**: 0.28 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 135–137 °C

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.27 (s, 1H), 7.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.63 (dd, *J* = 8.6, 1.3 Hz, 1H), 7.57 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 7.48 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.11 (dd, *J* = 12.3, 2.6 Hz, 1H), 6.92 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 4.37 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 3.15–3.10 (m, 2H), 3.07 (s, 3H), 1.86–1.77 (m, 4H), 1.59–1.52 (m, 2H), 1.42–1.16 (m, 22H), 0.88–0.77 (m, 6H).

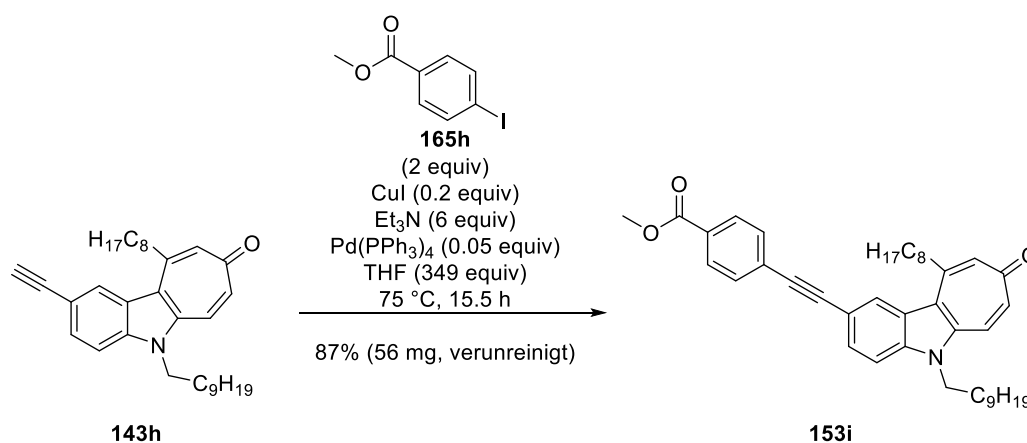
¹³C NMR (176 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.0 (C), 149.5 (C), 139.6 (C), 139.5 (C), 138.0 (C), 136.7 (CH), 134.0 (CH), 132.2 (CH), 129.5 (C), 129.1 (CH), 127.7 (CH), 127.5 (CH), 124.3 (C), 124.1 (CH), 120.8 (C), 115.7 (C), 110.8 (CH), 94.5 (C), 87.0 (C), 44.6 (CH₃), 43.9 (CH₂), 39.8

(CH₂), 31.88 (CH₂), 31.87 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.52 (CH₂), 29.50 (CH₂), 29.48 (CH₂), 29.35 (CH₂), 29.33 (CH₂), 29.29 (CH₂), 27.1 (CH₂), 22.72 (CH₂), 22.71 (CH₂), 14.17 (CH₃), 14.14 (CH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 2920 (w), 2850 (w), 2210 (w), 1730 (w), 1620 (w), 1580 (m), 1550 (w), 1480 (m), 1380 (w), 1310 (m), 1280 (w), 1210 (w), 1140 (m), 1120 (w), 1080 (w), 960 (w), 880 (w), 830 (w), 800 (w), 775 (w), 720 (w), 670 (w), 590 (w), 550 (w), 530 (w), 500 (w).

Elementaranalyse berechnet für C₄₀H₅₁NO₃S: C, 76.8; H, 8.2; N, 2.2; gefunden: C, 77.4; H, 8.5; N, 2.5.

6.10.9 Methyl-4-((5-decyl-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon)ethinyl)benzoat (**153i**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** (C₃₃H₄₅NO, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit Methyl-4-iodbenzoat (**165h**) (C₈H₇IO₂, 262.05 g/mol, 56 mg, 0.214 mmol, 2.02 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et₃N (C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und Pd(PPh₃)₄ (C₇₂H₆₀P₄Pd, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF (C₈H₈O, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 15.5 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich gelb verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH₂Cl₂ zu CH₂Cl₂-CH₃OH 100:1). Das Tolanoide **153i** (C₄₁H₅₁NO₃, 605.86 g/mol, 56 mg, 0.092 mmol, 87%, verunreinigt mit ≤ 5% einer unbekanntenen, NMR-sichtbaren Verunreinigung) wurde als gelber Feststoff isoliert.

R_f **153i**: 0.39 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 112–114 °C

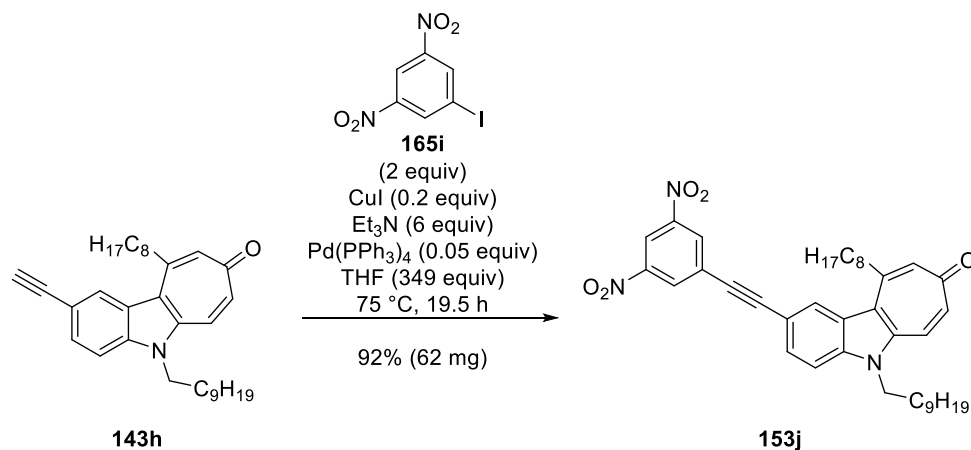
^1H NMR (700 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.26 (s, 1H), 8.04–7.98 (m, 2H), 7.63 (dd, J = 8.6, 1.4 Hz, 1H), 7.62–7.57 (m, 2H), 7.56 (d, J = 12.4 Hz, 1H), 7.46 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.11 (dd, J = 12.4, 2.6 Hz, 1H), 6.92 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 4.36 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 3.92 (s, 3H), 3.14–3.09 (m, 2H), 1.86–1.77 (m, 4H), 1.59–1.52 (m, 2H), 1.42–1.15 (m, 22H), 0.89–0.78 (m, 6H).

^{13}C NMR (176 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 185.9 (C), 166.5 (C), 149.6 (C), 139.4 (C), 137.8 (C), 136.5 (CH), 133.8 (CH), 131.4 (CH), 129.5 (CH), 129.3 (C), 129.1 (CH), 128.2 (C), 127.5 (CH), 124.2 (C), 124.1 (CH), 120.8 (C), 116.2 (C), 110.6 (CH), 93.3 (C), 87.9 (C), 52.2 (CH_3), 43.8 (CH_2), 39.7 (CH_2), 31.83 (CH_2), 31.81 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.54 (CH_2), 29.46 (CH_2), 29.44 (CH_2), 29.43 (CH_2), 29.30 (CH_2), 29.28 (CH_2), 29.2 (CH_2), 27.1 (CH_2), 22.66 (CH_2), 22.65 (CH_2), 14.10 (CH_3), 14.06 (CH_3).

IR: ν [cm^{-1}] = 2920 (m), 2850 (m), 2210 (w), 1720 (m), 1620 (w), 1600 (w), 1580 (m), 1550 (w), 1480 (m), 1430 (w), 1400 (w), 1380 (w), 1310 (m), 1270 (s), 1180 (w), 1100 (m), 1020 (w), 880 (w), 850 (w), 810 (w), 770 (w), 720 (w), 690 (w), 610 (w), 515 (w).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{NO}_3$: C, 81.3; H, 8.5; N, 2.3; gefunden: C, 81.1; H, 8.5; N, 2.2.

6.10.10 5-Decyl-2-(3,5-dinitrophenyl)ethynyl)-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**153j**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** ($\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{NO}$, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit 1-Iod-3,5-dinitrobenzol (**165i**) ($\text{C}_6\text{H}_3\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_4$, 294.0 g/mol, 62 mg, 0.211 mmol, 1.99 equiv)¹⁶⁵ in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et_3N ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ($\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pd}$, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 19.5 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie

¹⁶⁵ Synthetisiert in exakter Übereinstimmung nach: Baik, W.; Luan, W.; Lee, H. J.; Yoon, C. H.; Koo, S.; Kim, B. H. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 213–219.

sich grün verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH₂Cl₂ zu CH₂Cl₂-CH₃OH 100:1). Das Tolanoind **153j** (C₃₉H₄₇N₃O₅, 637.82 g/mol, 62 mg, 0.097 mmol, 92%) wurde als gelber Feststoff isoliert.

R_f **153j**: 0.46 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 118–120 °C

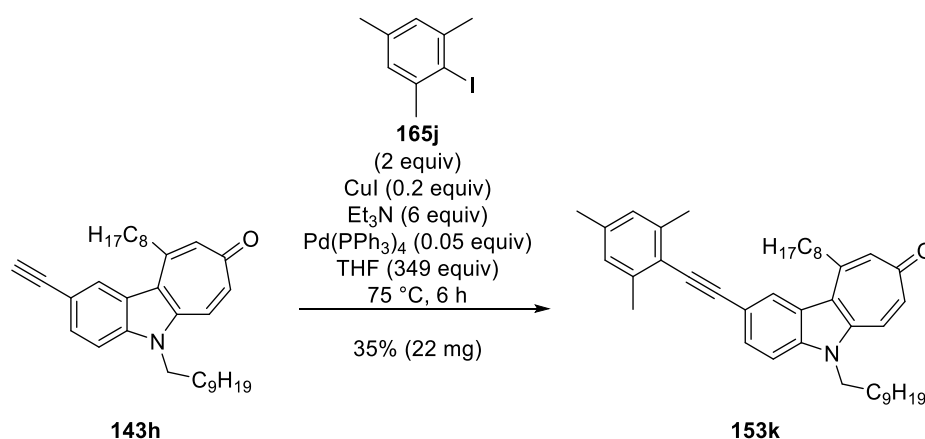
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.93 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H), 8.64 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 8.32 (s, 1H), 7.67 (dd, *J* = 8.6, 1.3 Hz, 1H), 7.59 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 7.53 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.13 (dd, *J* = 12.4, 2.6 Hz, 1H), 6.94 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 4.41 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.16 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 1.90–1.79 (m, 4H), 1.61–1.53 (m, 2H), 1.46–1.14 (m, 22H), 0.91–0.74 (m, 6H).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.0 (C), 149.3 (C), 148.6 (C), 139.7 (C), 138.3 (C), 137.0 (CH), 134.2 (CH), 131.1 (CH), 129.1 (CH), 128.1 (CH), 127.4 (C), 124.3 (C), 124.1 (CH), 120.8 (C), 117.6 (CH), 114.4 (C), 111.0 (CH), 96.3 (C), 84.5 (C), 44.0 (CH₂), 39.7 (CH₂), 31.91 (CH₂), 31.89 (CH₂), 29.80 (CH₂), 29.79 (CH₂), 29.57 (CH₂), 29.55 (CH₂), 29.53 (CH₂), 29.52 (CH₂), 29.36 (CH₂), 29.34 (CH₂), 29.32 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.73 (CH₂), 22.70 (CH₂), 14.2 (CH₃), 14.1 (CH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 2920 (m), 2850 (w), 2210 (w), 1620 (w), 1580 (w), 1540 (s), 1470 (s), 1380 (s), 1340 (w), 1260 (w), 1150 (w), 1070 (w), 920 (w), 900 (w), 875 (w), 840 (w), 810 (w), 730 (s), 655 (w), 605 (w), 520 (w).

Elementaranalyse berechnet für C₃₉H₄₇N₃O₅: C, 73.4; H, 7.4; N, 6.6; gefunden: C, 73.7; H, 7.6; N, 6.2.

6.10.11 5-Decyl-2-(mesitylethynyl)-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**153k**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** (C₃₃H₄₅NO, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit 2-Iodmesitylen (**165j**) (C₉H₁₁I, 246.09 g/mol, 52 mg, 0.211 mmol, 1.99 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et₃N (C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und Pd(PPh₃)₄ (C₇₂H₆₀P₄Pd, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF (C₈H₈O, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 6 Stunden bei 75 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH₂Cl₂ zu CH₂Cl₂-CH₃OH 100:1). Das Tolanoid **153k** (C₄₂H₅₅NO, 589.91 g/mol, 22 mg, 0.037 mmol, 35%) wurde als gelber Feststoff isoliert.

R_f **153k**: 0.51 (Cyclohexan-Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 101–103 °C

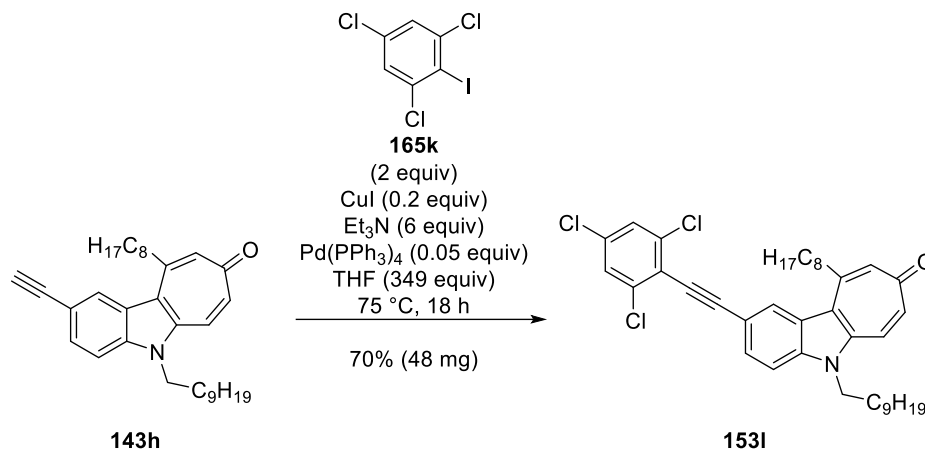
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.26 (s, 1H), 7.64 (dd, *J* = 8.6, 1.3 Hz, 1H), 7.59 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.14 (dd, *J* = 12.3, 2.5 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 6.92 (s, 2H), 4.39 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.18–3.12 (m, 2H), 2.52 (s, 6H), 2.31 (s, 3H), 1.89–1.80 (m, 4H), 1.63–1.55 (m, 2H), 1.46–1.16 (m, 22H), 0.92–0.81 (m, 6H).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.1 (C), 150.0 (C), 140.1 (C), 139.5 (C), 137.8 (C), 137.6 (C), 136.5 (CH), 133.9 (CH), 129.1 (CH), 127.8 (CH), 126.8 (CH), 124.4 (C), 124.2 (CH), 121.0 (C), 120.2 (C), 117.8 (C), 110.6 (CH), 97.9 (C), 86.7 (C), 43.9 (CH₂), 40.1 (CH₂), 31.98 (CH₂), 31.96 (CH₂), 30.3 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.64 (CH₂), 29.60 (CH₂), 29.56 (CH₂), 29.41 (CH₂), 29.39 (CH₂), 29.36 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.80 (CH₂), 22.78 (CH₂), 21.5 (CH₃), 21.2 (CH₃), 14.23 (CH₃), 14.19 (CH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 2920 (m), 2850 (w), 1620 (w), 1600 (w), 1580 (m), 1540 (s), 1490 (s), 1440 (s), 1375 (w), 1340 (w), 1255 (w), 890 (w), 870 (w), 850 (w), 820 (w), 720 (w), 680 (w), 600 (w), 520 (w).

HRMS (ESI) berechnet für C₄₂H₅₆NO [M-H]⁺: 590.4356; gefunden: 590.4363.

6.10.12 5-Decyl-2-((2,4,6-trichlorphenyl)ethynyl)-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**153l**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** (C₃₃H₄₅NO, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit 1,3,5-Trichlor-2-iodbenzol (**165k**) (C₆H₂Cl₃I, 307.34 g/mol, 65 mg, 0.211 mmol, 1.99 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et₃N (C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und Pd(PPh₃)₄ (C₇₂H₆₀P₄Pd, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF (C₈H₈O, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 18 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich orange verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH₂Cl₂ zu CH₂Cl₂-CH₃OH 100:1). Das Tolanoind **153l** (C₃₉H₄₆Cl₃NO, 651.15 g/mol, 48 mg, 0.074 mmol, 70%) wurde als beiger Feststoff isoliert.

R_f **153l**: 0.53 (Cyclohexan-Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 141–143 °C

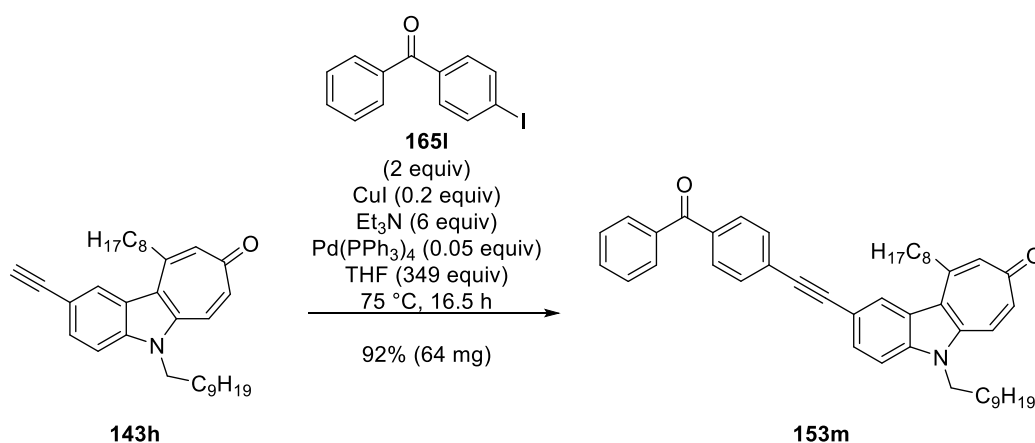
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.28 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.66 (dd, *J* = 8.6, 1.3 Hz, 1H), 7.55 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 7.45 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.36 (s, 2H), 7.11 (dd, *J* = 12.4, 2.6 Hz, 1H), 6.92 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 4.37 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.11–3.05 (m, 2H), 1.88–1.75 (m, 4H), 1.60–1.52 (m, 2H), 1.43–1.15 (m, 22H), 0.90–0.81 (m, 6H).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.0 (C), 149.7 (C), 139.5 (C), 138.1 (C), 137.4 (C), 136.8 (CH), 134.1 (CH), 133.9 (C), 129.1 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 124.3 (C), 124.1 (CH), 122.4 (C), 120.9 (C), 115.9 (C), 110.7 (CH), 101.9 (C), 82.24 (C), 43.9 (CH₂), 40.0 (CH₂), 32.0 (CH₂), 31.9 (CH₂), 30.2 (CH₂), 29.81 (CH₂), 29.78 (CH₂), 29.59 (CH₂), 29.57 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.79 (CH₂), 22.76 (CH₂), 14.21 (CH₃), 14.18 (CH₃).

IR: ν [cm^{-1}] = 2920 (m), 2850 (w), 2220 (w), 1620 (m), 1580 (s), 1550 (w), 1540 (w), 1465 (s), 1375 (s), 1340 (w), 1255 (w), 1220 (w), 1180 (w), 1120 (w), 1080 (w), 880 (w), 850 (m), 810 (m), 800 (m), 710 (w), 650 (w), 610 (w), 600 (w), 570 (w), 550 (w), 520 (m), 430 (w).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{Cl}_3\text{NO}$: C, 71.9; H, 7.1; N, 2.2; gefunden: C, 72.3; H, 7.3; N, 2.1.

6.10.13 5-Decyl-2-((4-benzoylphenyl)ethynyl)-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**153m**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** ($\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{NO}$, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit 4-Iodbenzophenon (**165I**) ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{IO}$, 308.12 g/mol, 65 mg, 0.211 mmol, 1.99 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et₃N ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und Pd(PPh₃)₄ ($\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pd}$, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 16.5 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich gelb verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 zu CH_2Cl_2 - CH_3OH 100:1). Das Tolanoïd **153m** ($\text{C}_{46}\text{H}_{53}\text{NO}_2$, 651.94 g/mol, 64 mg, 0.098 mmol, 92%) wurde als beiger Feststoff isoliert.

R_f **153m**: 0.44 (Cyclohexan-Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 116–118 °C

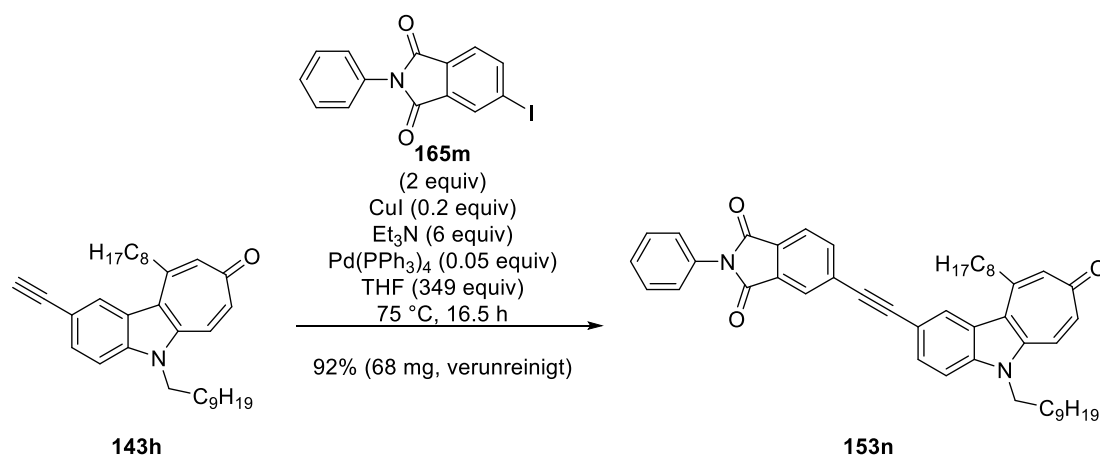
¹H NMR (700 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.29 (s, 1H), 7.83–7.77 (m, 4H), 7.65 (d, J = 8.3 Hz, 3H), 7.62–7.55 (m, 2H), 7.51–7.46 (m, 3H), 7.12 (dd, J = 12.4, 2.6 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 4.38 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 3.15 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 1.87–1.79 (m, 4H), 1.61–1.54 (m, 2H), 1.47–1.16 (m, 22H), 0.89–0.80 (m, 6H).

^{13}C NMR (176 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 196.0 (C), 186.0 (C), 149.7 (C), 139.5 (C), 137.9 (C), 137.5 (C), 136.71 (C), 136.66 (CH), 134.0 (CH), 132.6 (CH), 131.4 (CH), 130.2 (CH), 130.0 (CH), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 127.9 (C), 127.6 (CH), 124.3 (C), 124.2 (CH), 120.9 (C), 116.3 (C), 110.7 (CH), 93.5 (C), 88.1 (C), 43.9 (CH_2), 39.8 (CH_2), 31.9 (CH_2), 29.9 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.55 (CH_2), 29.53 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.36 (CH_2), 29.3 (CH_2), 27.2 (CH_2), 22.8 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.20 (CH_3), 14.17 (CH_3).

IR: ν [cm^{-1}] = 2920 (m), 2850 (m), 2220 (w), 1660 (m), 1625 (m), 1580 (s), 1550 (m), 1480 (s), 1400 (m), 1380 (s), 1350 (w), 1310 (m), 1270 (s), 1170 (w), 1120 (w), 940 (w), 920 (w), 880 (w), 850 (m), 810 (m), 790 (w), 740 (w), 700 (s), 660 (w), 610 (w), 510 (w), 450 (w).

HRMS (ESI) berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{NO}_2$ [M-H] $^+$: 652.4149; gefunden: 652,4161.

6.10.14 4-((5-Decyl-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon)ethinyl)-*N*-phenylphthalimid (**153n**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** ($\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{NO}$, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit 4-Iod-*N*-phenylphthalimid (**165m**) ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{INO}_2$, 349.13 g/mol, 74 mg, 0.212 mmol, 2 equiv)¹⁶⁶ in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et_3N ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ($\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pd}$, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 16.5 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich orange verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 zu CH_2Cl_2 - CH_3OH 100:1). Das Tolanoide **153n** ($\text{C}_{47}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_3$, 692.4 g/mol, 68 mg, 0.098 mmol, 92%, verunreinigt mit $\leq 5\%$ einer unbekannt, NMR-sichtbaren Verunreinigung) wurde als gelber Feststoff isoliert.

¹⁶⁶ Synthetisiert in exakter Übereinstimmung nach: a) Perry, R. J.; Wilson, B. D. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7482–7485. b) Furukawa, S.; Yasuda, T. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 14806–14815.

R_f **153n**: 0.39 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 186–188 °C

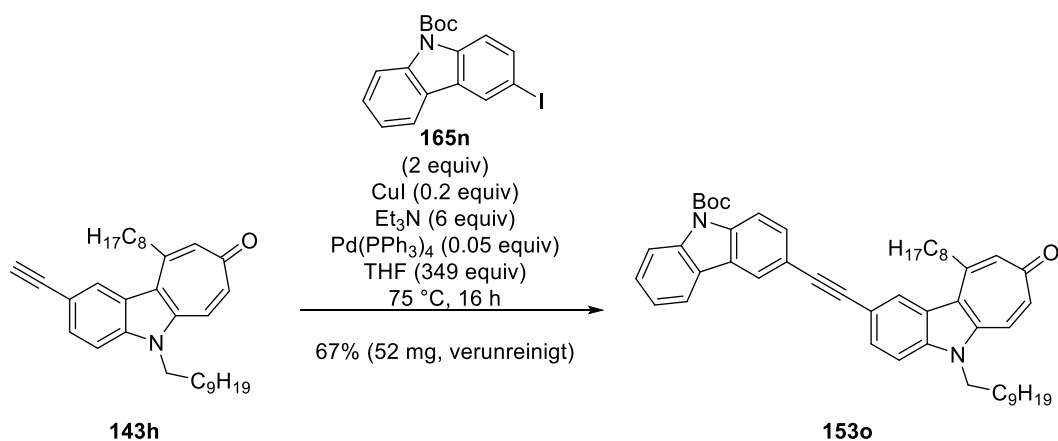
¹H NMR (700 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.30 (s, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.94–7.88 (m, 2H), 7.66 (dd, *J* = 8.5, 1.3 Hz, 1H), 7.57 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 7.52–7.47 (m, 3H), 7.46–7.42 (m, 2H), 7.40 (tt, *J* = 6.9, 1.2 Hz, 1H), 7.12 (dd, *J* = 12.4, 2.6 Hz, 1H), 6.94 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 4.38 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 3.16–3.12 (m, 2H), 1.87–1.79 (m, 4H), 1.61–1.54 (m, 2H), 1.44–1.16 (m, 22H), 0.89–0.79 (m, 6H).

¹³C NMR (176 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.0 (C), 166.74 (C), 166.69 (C), 149.5 (C), 139.6 (C), 138.1 (C), 137.1 (CH), 136.8 (CH), 134.1 (CH), 132.2 (C), 131.7 (C), 130.3 (C), 130.2 (C), 129.21 (CH), 129.18 (CH), 128.2 (CH), 127.8 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (CH), 124.3 (C), 124.1 (CH), 123.8 (CH), 120.8 (C), 115.5 (C), 110.8 (CH), 95.4 (C), 87.2 (C), 43.9 (CH₂), 39.7 (CH₂), 31.91 (CH₂), 31.90 (CH₂), 29.82 (CH₂), 29.79 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.54 (CH₂), 29.52 (CH₂), 29.51 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.34 (CH₂), 29.32 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.7 (CH₂), 14.19 (CH₃), 14.16 (CH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 2920 (w), 2850 (w), 2210 (w), 1780 (w), 1710 (s), 1620 (w), 1580 (m), 1545 (w), 1490 (s), 1465 (w), 1380 (s), 1340 (w), 1260 (w), 1215 (w), 1180 (w), 1110 (w), 960 (w), 885 (w), 875 (w), 850 (w), 820 (w), 750 (m), 740 (w), 720 (w), 690 (w), 680 (w), 630 (w), 610 (w), 600 (w), 560 (w), 550 (w), 530 (w), 510 (w), 500 (w), 430 (w).

Elementaranalyse berechnet für C₄₇H₅₂N₂O₃: C, 81.5; H, 7.6; N, 4.0; gefunden: C, 81.4; H, 7.8; N, 3.9.

6.10.15 tert-Butyl-3-((5-decyl-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon)ethinyl)-9*H*-carbazol-9-carboxylat (**153o**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** (C₃₃H₄₅NO, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit *tert*-Butyl-3-iod-9*H*-carbazol-9-carboxylat

(165n) ($C_{17}H_{16}INO_2$, 393.22 g/mol, 83 mg, 0.211 mmol, 1.99 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et_3N ($C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und $Pd(PPh_3)_4$ ($C_{72}H_{60}P_4Pd$, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF (C_8H_8O , 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 16 Stunden bei 75 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 zu $CH_2Cl_2-CH_3OH$ 100:1). Das Tolanoide **153o** ($C_{50}H_{60}N_2O_3$, 737.04 g/mol, 52 mg, 0.071 mmol, 67%, verunreinigt mit $\leq 5\%$ einer unbekanntenen, NMR-sichtbaren Verunreinigung) wurde als gelbes Harz isoliert.

R_f **153o**: 0.39 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

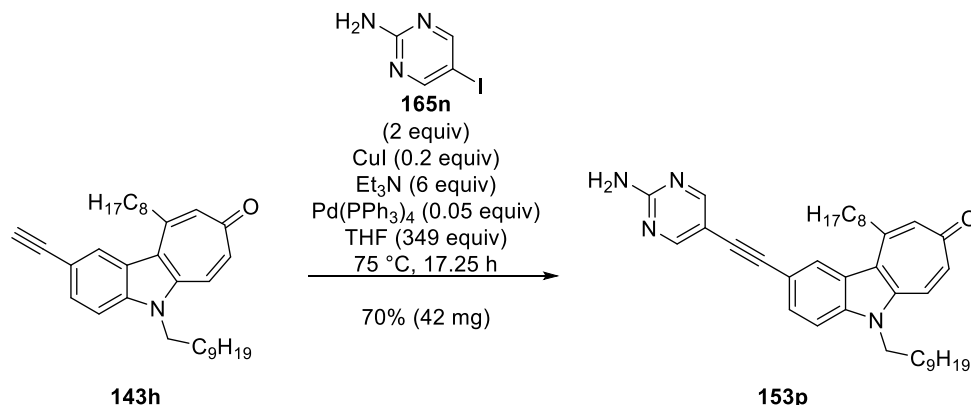
1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.31–8.27 (m, 3H), 8.14 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.70–7.61 (m, 2H), 7.55 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H), 7.51–7.47 (m, 1H), 7.44 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.39–7.32 (m, 1H), 7.12 (dd, $J = 12.4, 2.6$ Hz, 1H), 6.95 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 4.34 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 3.19–3.13 (m, 2H), 1.89–1.79 (m, 4H), 1.78 (s, 9H), 1.64–1.56 (m, 2H), 1.47–1.19 (m, 22H), 0.90–0.78 (m, 6H).

^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 186.0 (C), 150.9 (C), 149.8 (C), 139.4 (C), 138.9 (C), 138.1 (C), 137.6 (C), 136.5 (CH), 133.8 (CH), 130.5 (CH), 129.2 (CH), 127.6 (CH), 127.2 (CH), 126.0 (C), 125.2 (C), 124.3 (C), 124.2 (CH), 123.3 (CH), 122.8 (CH), 120.9 (C), 119.8 (CH), 118.0 (C), 117.1 (C), 116.45 (CH), 116.40 (CH), 110.6 (CH), 89.6 (C), 89.1 (C), 84.4 (C), 43.8 (CH₂), 39.8 (CH₂), 31.9 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.58 (CH₂), 29.55 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.38 (CH₂), 29.35 (CH₂), 28.5 (CH₃), 27.2 (CH₂), 22.78 (CH₂), 22.76 (CH₂), 14.21 (CH₃), 14.18 (CH₃).

IR: ν [cm^{-1}] = 2920 (w), 2850 (w), 2210 (w), 1780 (w), 1710 (s), 1620 (w), 1580 (m), 1545 (w), 1490 (s), 1465 (m), 1380 (s), 1340 (w), 1260 (w), 1215 (w), 1180 (w), 1110 (w), 960 (w), 885 (w), 875 (w), 850 (w), 820 (w), 750 (w), 740 (m), 720 (w), 690 (w), 680 (w), 630 (w), 610 (w), 600 (w), 560 (w), 550 (w), 530 (w), 510 (w), 500 (w), 430 (w).

Elementaranalyse berechnet für $C_{50}H_{60}N_2O_3$: C, 81.5; H, 8.2; N, 3.8; gefunden: C, 81.2; H, 8.4; N, 3.5.

6.10.16 5-Decyl-2-((2-aminopyrimidin-5-yl)ethynyl)-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**153p**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** (C₃₃H₄₅NO, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit 5-Iodpyrimidin-2-amin (**165o**) (C₄H₄IN₃, 221 g/mol, 47 mg, 0.213 mmol, 2.01 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et₃N (C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und Pd(PPh₃)₄ (C₇₂H₆₀P₄Pd, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF (C₈H₈O, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 17.25 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich rot färbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH₂Cl₂ zu CH₂Cl₂–CH₃OH 100:1). Das Tolanoide **153p** (C₃₇H₄₈N₄O, 564.82 g/mol, 42 mg, 0.074 mmol, 70%) wurde als gelber Feststoff isoliert.

R_f **153p**: 0.22 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 148–150 °C

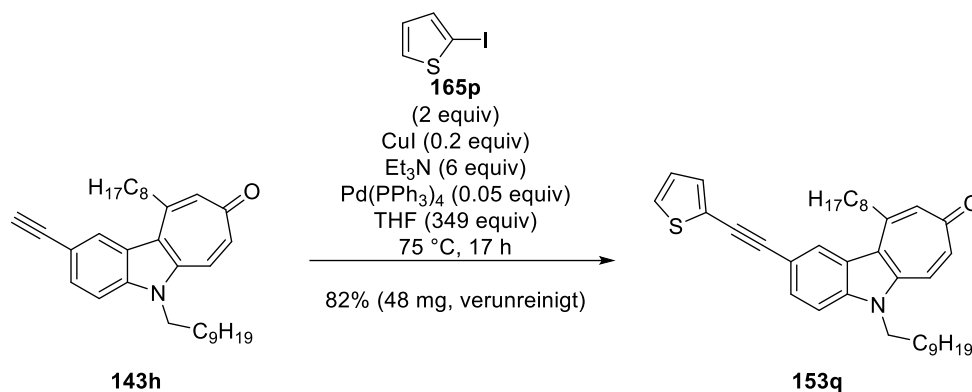
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.47 (s, 2H), 8.22 (s, 1H), 7.63–7.50 (m, 2H), 7.45 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.11 (dd, *J* = 12.4, 2.6 Hz, 1H), 6.92 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 5.59 (s, 2H), 4.36 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.16–3.08 (m, 2H), 1.89–1.74 (m, 4H), 1.60–1.48 (m, 2H), 1.44–1.13 (m, 22H), 0.93–0.74 (m, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.0 (C), 161.3 (C), 160.5 (CH), 149.8 (C), 139.5 (C), 137.7 (C), 136.6 (CH), 133.9 (CH), 129.0 (CH), 127.1 (CH), 124.3 (C), 124.2 (CH), 120.9 (C), 116.4 (C), 110.7 (CH), 109.2 (C), 93.4 (C), 82.8 (C), 43.8 (CH₂), 39.8 (CH₂), 31.91 (CH₂), 31.90 (CH₂), 29.84 (CH₂), 29.79 (CH₂), 29.54 (CH₂), 29.52 (CH₂), 29.49 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.32 (CH₂), 29.32 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.73 (CH₂), 22.72 (CH₂), 14.19 (CH₃), 14.15 (CH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 3320 (w), 3180 (w), 2920 (m), 2850 (w), 2210 (w), 1620 (w), 1590 (m), 1460 (s), 1370 (w), 1335 (w), 1260 (w), 1220 (w), 800 (w), 720 (w), 740 (m), 720 (w), 605 (w), 520 (w).

HRMS (ESI) berechnet für $C_{37}H_{48}N_4O$ [M-H]⁺: 565.3901; gefunden: 565.3910.

6.10.17 5-Decyl-2-(thiophen-2-ylethynyl)-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**153q**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** ($C_{33}H_{45}NO$, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit 2-Iodthiophen (**165p**) (C_4H_3IS , 210.03 g/mol, 1.902 g/mL, 23.4 μ L, 44.5 mg, 0.212 mmol, 2 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et₃N ($C_6H_{15}N$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und Pd(PPh₃)₄ ($C_{72}H_{60}P_4Pd$, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF (C_8H_8O , 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 17 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich orange färbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH₂Cl₂ zu CH₂Cl₂-CH₃OH 100:1). Das Tolanoide **153q** ($C_{37}H_{47}NOS$, 553.85 g/mol, 48 mg, 0.087 mmol, 82%, verunreinigt mit $\leq 5\%$ einer unbekanntenen, NMR-sichtbaren Verunreinigung) wurde als beiger Feststoff isoliert.

R_f **153q**: 0.5 (Cyclohexan-Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 102–104 °C

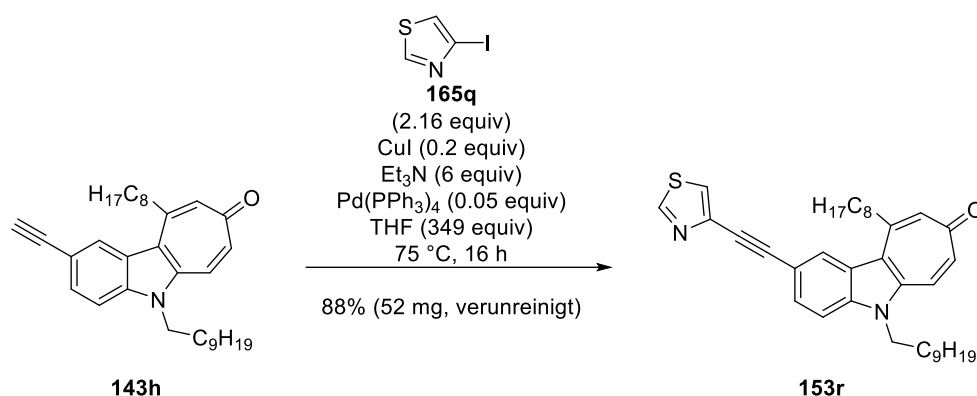
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.23 (s, 1H), 7.64–7.51 (m, 2H), 7.44 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.33–7.27 (m, 2H), 7.11 (dd, $J = 12.4, 2.6$ Hz, 1H), 7.02 (dd, $J = 5.1, 3.7$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 4.36 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 3.17–3.09 (m, 2H), 1.89–1.74 (m, 4H), 1.61–1.49 (m, 2H), 1.45–1.15 (m, 22H), 0.91–0.79 (m, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.0 (C), 149.8 (C), 139.4 (C), 137.7 (C), 136.6 (CH), 133.9 (CH), 131.8 (CH), 129.0 (CH), 127.22 (CH), 127.17 (CH), 124.3 (C), 124.2 (CH), 123.6 (C), 120.9 (C), 116.5 (C), 110.6 (CH), 93.8 (C), 81.9 (C), 43.8 (CH₂), 39.8 (CH₂), 31.92 (CH₂), 31.91 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.58 (CH₂), 29.56 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.8 (CH₂), 22.7 (CH₂), 14.20 (CH₃), 14.17 (CH₃), das Signal einer CH-Gruppe bei 131.8 ppm kann nicht getrennt aufgelöst werden.

IR: ν [cm^{-1}] = 2920 (m), 2850 (w), 2210 (w), 1620 (w), 1600 (w), 1580 (m), 1540 (w), 1490 (s), 1470 (s), 1380 (m), 1330 (w), 1260 (w), 1210 (w), 1090 (w), 960 (w), 880 (w), 820 (s), 720 (w), 690 (s), 610 (w), 570 (w), 540 (w), 505 (w).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{NOS}$: C, 80.2; H, 8.6; N, 2.5; gefunden: C, 80.0; H, 8.6; N, 2.5.

6.10.18 5-Decyl-2-(thiazol-4-ylethynyl)-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon (**153r**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** ($\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{NO}$, 471.73 g/mol, 50 mg, 0.106 mmol, 1 equiv) mit 4-Iodthiazol (**165q**) ($\text{C}_3\text{H}_2\text{ISN}$, 211.02 g/mol, 48.4 mg, 0.229 mmol, 2.16 equiv)¹⁶⁷ in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.2 equiv), Et₃N ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.09 mL, 65 mg, 0.642 mmol, 6.1 equiv) und Pd(PPh₃)₄ ($\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pd}$, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 349 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 16 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich gelb färbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 zu CH_2Cl_2 – CH_3OH 100:1). Das Tolanoide **153r** ($\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{OS}$, 554.84 g/mol, 52 mg, 0.094 mmol, 88%, verunreinigt mit $\leq 5\%$ einer unbekanntenen, NMR-sichtbaren Verunreinigung) wurde als beiger Feststoff isoliert.

R_f **153r**: 0.4 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 102–104 °C

¹H NMR (700 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.82 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.66 (dd, J = 8.6, 1.4 Hz, 1H), 7.60–7.55 (m, 2H), 7.45 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.11 (dd, J = 12.4, 2.6 Hz, 1H), 6.93 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 4.37 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 3.14 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.86–1.77 (m, 4H), 1.56–1.49 (m, 2H), 1.44–1.15 (m, 22H), 0.89–0.78 (m, 6H).

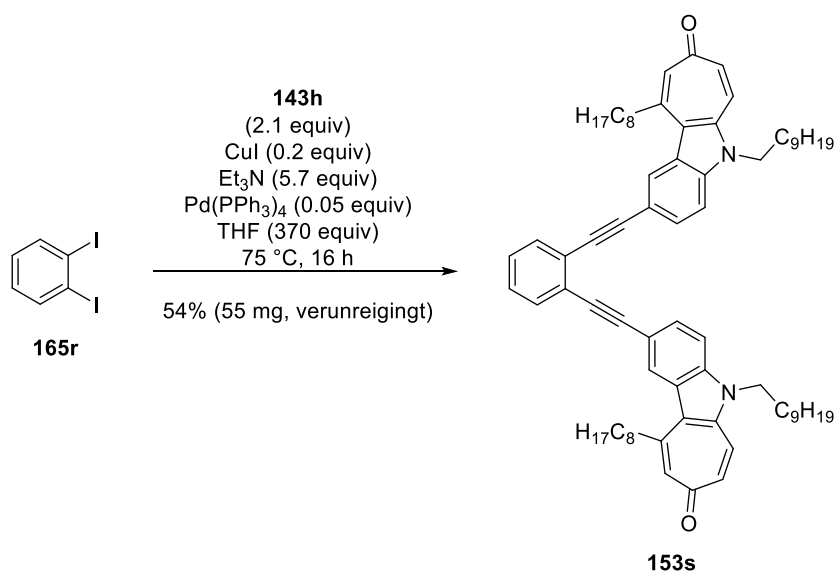
¹⁶⁷ Synthetisiert in exakter Übereinstimmung nach: Kusamoto, T.; Yamamoto, H. M.; Kato, M. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4533–4541.

^{13}C NMR (176 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 186.0 (C), 152.7 (CH), 149.7 (C), 139.5 (C), 138.8 (C), 137.9 (C), 136.6 (CH), 133.9 (CH), 129.3 (CH), 127.6 (CH), 124.24 (C), 124.18 (CH), 122.0 (CH), 121.0 (C), 115.9 (C), 110.6 (CH), 90.4 (C), 82.3 (C), 43.9 (CH_2), 39.6 (CH_2), 31.91 (CH_2), 31.89 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.55 (CH_2), 29.52 (CH_2), 29.47 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 27.2 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.19 (CH_3), 14.16 (CH_3).

IR: ν [cm^{-1}] = 2920 (w), 2850 (w), 2200 (w), 1620 (w), 1600 (w), 1580 (w), 1540 (w), 1470 (m), 1380 (w), 1330 (w), 1260 (w), 1210 (w), 1105 (w), 940 (w), 880 (w), 820 (m), 720 (w), 690 (w), 670 (w), 610 (w), 570 (w), 540 (w), 500 (w).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 77.9; H, 8.4; N, 5.1; gefunden: C, 77.5; H, 8.3; N, 5.0.

5.10.19 2,2'-(1,2-Phenylenbis(ethin-2,1-diyl))bis(5-decyl-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon) (**153s**)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** ($\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{NO}$, 471.73 g/mol, 99 mg, 0.21 mmol, 2.1 equiv) mit 1,2-Diodobenzol (**165r**) ($\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2$, 329.91 g/mol, 2.524 g/mL, 13.1 μL , 33 mg, 0.1 mmol, 1 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.21 equiv), Et₃N ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.08 mL, 58 mg, 0.573 mmol, 5.7 equiv) und Pd(PPh₃)₄ ($\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pd}$, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 370 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 16 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich orange färbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 zu CH_2Cl_2 - CH_3OH 50:1). Das Tolanoid **153s** ($\text{C}_{72}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_2$, 1019.56 g/mol, 55 mg, 0.054 mmol, 54%, contaminated with $\leq 5\%$ of an unknown, NMR-visible impurity) wurde als orangenes Harz isoliert.

R_f **153s**: 0.17 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

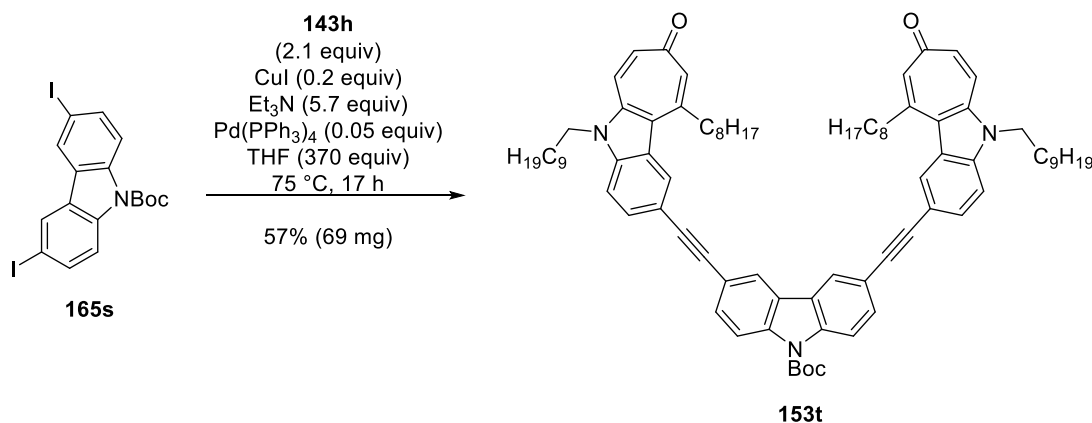
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.05 (s, 2H), 7.47 (dd, *J* = 8.6, 1.3 Hz, 2H), 7.43–7.35 (m, 2H), 7.27–7.22 (m, 4H), 7.18–7.11 (m, 2H), 6.77 (dd, *J* = 12.3, 2.6 Hz, 2H), 6.33 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 4.17 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 2.06–2.00 (m, 4H), 1.63 (p, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.30–0.91 (m, 52H), 0.68 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H), 0.62–0.53 (m, 6H).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 185.8 (C), 149.2 (C), 139.2 (C), 137.8 (C), 136.6 (CH), 132.6 (CH), 131.0 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 126.9 (C), 124.4 (C), 124.2 (CH), 120.4 (C), 116.7 (C), 110.5 (CH), 95.1 (C), 88.3 (C), 43.8 (CH₂), 38.9 (CH₂), 31.92 (CH₂), 31.86 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.58 (CH₂), 29.56 (CH₂), 29.39 (CH₂), 29.37 (CH₂), 29.34 (CH₂), 29.33 (CH₂), 29.2 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.7 (CH₂), 14.2 (CH₃), 14.1 (CH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 2920 (s), 2850 (m), 2200 (w), 1620 (m), 1580 (s), 1465 (m), 1380 (m), 1340 (w), 1260 (w), 1090 (w), 880 (w), 800 (m), 750 (m), 720 (w), 610 (w), 510 (w).

Elementaranalyse berechnet für C₇₂H₉₂N₂O₂: C, 85.0; H, 9.1; N, 2.8; gefunden: C, 84.7; H, 9.0; N, 2.8.

6.10.20 tert-Butyl-3,6-bis((5-decyl-10-octylindolo[2,3-*d*]tropon-2-yl)ethynyl)-9H-carbazol-9-carboxylat (153t)



Entsprechend der allgemeinen Vorschrift wurde das Indolo[2,3-*d*]tropon **143h** (C₃₃H₄₅NO, 471.73 g/mol, 99 mg, 0.21 mmol, 2.1 equiv) mit *tert*-Butyl-3,6-diiod-9H-carbazol-9-carboxylat (**165s**) (C₁₇H₁₅I₂NO₂, 519.12 g/mol, 52 mg, 0.1 mmol, 1 equiv) in Gegenwart von CuI (190.45 g/mol, 4 mg, 0.021 mmol, 0.21 equiv), Et₃N (C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.08 mL, 58 mg, 0.574 mmol, 5.7 equiv) und Pd(PPh₃)₄ (C₇₂H₆₀P₄Pd, 1155.56 g/mol, 6 mg, 0.005 mmol, 0.05 equiv) in THF (C₈H₈O, 72.11 g/mol, 0.889 g/mL, 3 mL, 2.667 g, 37 mmol, 370 equiv) umgesetzt. Die resultierende schwarze Reaktionslösung wurde für 17 Stunden bei 75 °C gerührt, wobei sie sich gelb färbte. Die Reaktionsmischung wurde entsprechend der

allgemeinen Vorschrift gewaschen (20 mL je wässriger Lösung), getrocknet und chromatographisch gereinigt (CH₂Cl₂ zu CH₂Cl₂–CH₃OH 50:1). Das Tolanoid **153t** (C₈₃H₁₀₃N₃O₄, 1206.75 g/mol, 69 mg, 0.057 mmol, 57%) wurde als orangenes Harz isoliert.

R_f **153t**: 0.14 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

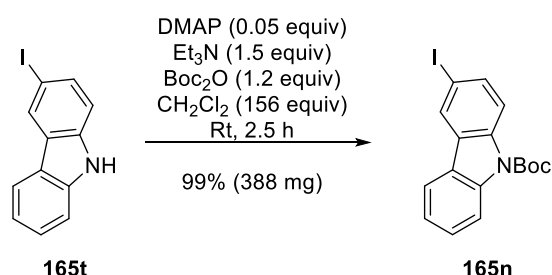
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.29–8.22 (m, 4H), 8.10 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 7.67 (ddd, *J* = 13.6, 8.6, 1.5 Hz, 4H), 7.55 (d, *J* = 12.5 Hz, 2H), 7.47 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.11 (dd, *J* = 12.3, 2.6 Hz, 2H), 6.92 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 4.36 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 3.13–3.08 (m, 4H), 1.87–1.80 (m, 8H), 1.79 (s, 9H), 1.62–1.55 (m, 4H), 1.48–1.16 (m, 44H), 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H), 0.82 (td, *J* = 5.8, 2.8 Hz, 6H).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 186.0 (C), 150.6 (C), 149.8 (C), 139.4 (C), 138.4 (C), 137.6 (C), 136.5 (CH), 133.7 (CH), 131.0 (CH), 129.2 (CH), 127.2 (CH), 125.3 (C), 124.3 (C), 124.2 (CH), 122.9 (CH), 120.9 (C), 118.3 (C), 117.0 (C), 116.4 (CH), 110.6 (CH), 89.8 (C), 88.9 (C), 84.8 (C), 43.8 (CH₂), 39.8 (CH₂), 31.9 (CH₂), 29.9 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.64 (CH₂), 29.57 (CH₂), 29.55 (CH₂), 29.45 (CH₂), 29.39 (CH₂), 29.3 (CH₂), 28.5 (CH₃), 27.2 (CH₂), 22.79 (CH₂), 22.75 (CH₂), 14.21 (CH₃), 14.20 (CH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 2920 (m), 2850 (w), 2360 (w), 1730 (w), 1620 (w), 1580 (m), 1470 (s), 1370 (w), 1350 (s), 1300 (w), 1260 (w), 1220 (m), 1160 (s), 1030 (w), 940 (w), 880 (w), 820 (w), 730 (w), 660 (w), 590 (w), 510 (w).

Elementaranalyse berechnet für C₈₃H₁₀₃N₃O₄: C, 82.6; H, 8.6; N, 3.5; gefunden: C, 82.4; H, 8.8; N, 3.2.

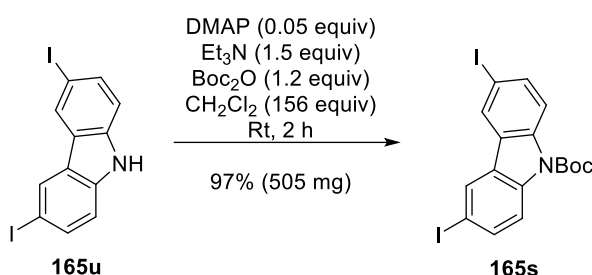
6.11 *tert*-Butyl-3-iod-9*H*-carbazol-9-carboxylat (**165n**)



In einem mit einem Septum verschlossenen Einhalsrundkolben ($V_{\max} = 50$ mL) wurde 3-Iod-9*H*-carbazol (**165t**) (C₁₂H₈I₁N, 293.11 g/mol, 293 mg, 1 mmol, 1 equiv) bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂ (84.93 g/mol, 1.325 g/mL, 10 mL, 13.25 g, 156 mmol, 156 equiv) gelöst. Zu der resultierenden farblosen Lösung wurden DMAP (C₇H₁₀N₂, 122.17 g/mol, 6 mg, 0.05 mmol, 0.05 equiv), Triethylamin (C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.21 mL, 152 mg, 1.5 mmol, 1.5 equiv) und Di-*tert*-butyldicarbonat (C₁₀H₁₈O₅, 218.25 g/mol, 0.95 g/mL, 0.28 mL, 266 mg,

1.22 mmol, 1.22 equiv) nacheinander zugegeben. Die Lösung wurde für 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich unter Gasentwicklung gelblich verfärbte. Anschließend wurde Silicagel (etwa die 20-fache Menge bezogen auf 33) zugegeben und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (650 mbar bis 10 mbar, 40 °C) entfernt. Das weiße pulverige Rohprodukt wurde auf eine mit Kieselgel beladene Chromatographiesäule geladen. Die säulenchromatographische Reinigung (Cyclohexan zu Cyclohexan–Ethylacetat 100:1) und das Entfernen der Lösemittel am Rotationsverdampfer (700 mbar bis 10 mbar, 40 °C) und am Feinvakuum (0.2 mbar, 75 °C) ermöglichte die Isolierung von *tert*-Butyl-3-iod-9*H*-carbazol-9-carboxylat (**165n**, C₁₇H₁₆INO₂, 393.22 g/mol, 388 mg, 0.099 mmol, 99%) in Form eines weißen Feststoffs. Die analytischen Daten entsprachen denen in der Literatur.¹⁶⁸

6.12 *tert*-Butyl-3,6-diiod-9*H*-carbazol-9-carboxylat (**165s**)

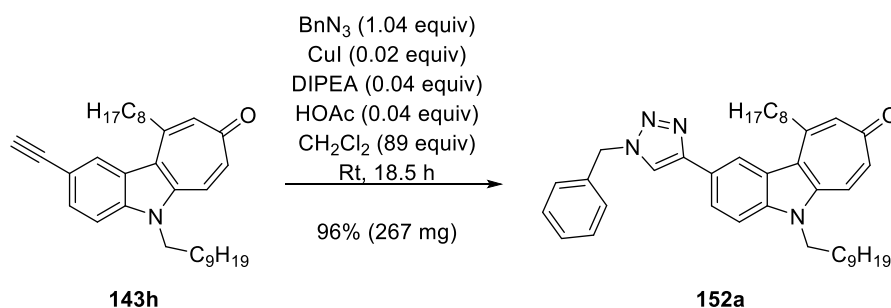


In einem mit einem Septum verschlossenen Einhalsrundkolben ($V_{\max} = 50$ mL) wurde 3,6-Diiod-9*H*-carbazol (**165u**) (C₁₂H₇I₂N, 419 g/mol, 419 mg, 1 mmol, 1 equiv) bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂ (84.93 g/mol, 1.325 g/mL, 10 mL, 13.25 g, 156 mmol, 156 equiv) suspendiert. Zu der resultierenden farblosen Suspension wurden DMAP (C₇H₁₀N₂, 122.17 g/mol, 6 mg, 0.05 mmol, 0.05 equiv), Triethylamin (C₆H₁₅N, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 0.21 mL, 152 mg, 1.5 mmol, 1.5 equiv) und Di-*tert*-butyldicarbonat (C₁₀H₁₈O₅, 218.25 g/mol, 0.95 g/mL, 0.28 mL, 266 mg, 1.22 mmol, 1.22 equiv) nacheinander zugegeben. Die Lösung wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Feststoffe langsam in Lösung gingen und die Lösung sich unter Gasentwicklung gelblich verfärbte. Anschließend wurde Silicagel (etwa die 20-fache Menge bezogen auf 34) zugegeben und die Lösemittel am Rotationsverdampfer (650 mbar bis 10 mbar, 40 °C) entfernt. Das weiße pulverige Rohprodukt wurde auf eine mit Kieselgel beladene Chromatographiesäule geladen. Die säulenchromatographische Reinigung (Cyclohexan zu Cyclohexan–Ethylacetat 100:1) und das Entfernen der Lösemittel am Rotationsverdampfer (700 mbar bis 10 mbar, 40 °C) und am Feinvakuum (0.2 mbar, 75 °C) ermöglichte die Isolierung von *tert*-Butyl-3,6-diiod-9*H*-carbazol-9-carboxylat (**165s**, C₁₇H₁₅I₂NO₂, 519.12 g/mol, 505 mg, 0.097 mmol, 97%) in Form eines weißen Feststoffs. Die Analytischen Daten entsprachen denen in der Literatur.¹⁶⁹

¹⁶⁸ Ye, C.; Lin, Q.; Chen, Y.; Wu, F.; Gong, H. *Org. Biomol. Chem.* **2025**, *23*, 1596–1601.¹⁶⁹ Albrecht, K.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2244–2251.¹⁷⁰ Shao, C.; Wang, X.; Zhang, Q.; Luo, S.; Zhao, J.; Hu, Y. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6832–6836.

¹⁶⁹ Albrecht, K.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2244–2251.¹⁷⁰ Shao, C.; Wang, X.; Zhang, Q.; Luo, S.; Zhao, J.; Hu, Y. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6832–6836.

6.13 2-(1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-5-decyl-10-octylindolo[2,3-d]tropon (**152a**)



Die folgende Vorschrift wurde adaptiert aus der Literatur.¹⁷⁰ Durch Zugabe von Diisopropylethylamin (0.32 mL) und Eisessig (0.1 mL) zu CH_2Cl_2 (10 mL) wurde eine Stammlösung hergestellt. In einem mit einem Septum verschlossenen Glasdruckrohr ($V_{\text{max}} = 15$ mL) mit Schraubverschluss wurde bei Raumtemperatur das Indolo[2,3-d]tropon **143h** ($\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{NO}$, 471.73 g/mol, 215 mg, 0.46 mmol, 1 equiv) und Kupfer(I)-iodid (CuI , 190.45 g/mol, 2 mg, 0.01 mmol, 0.02 equiv) in Substanz vorgelegt. Zugabe von CH_2Cl_2 (84.93 g/mol, 1.325 g/mL, 2.5 mL, 3.31 g, 39 mmol, 85 equiv) ergab eine gelbe Suspension. Anschließend wurde eine farblose Stammlösung (0.1 mL) von Diisopropylethylamin (DIPEA , $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$, 129.24 g/mol, 0.1 mL der Stammlösung enthielten 2.4 mg, 0.02 mmol, 0.04 equiv) und Eisessig ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 60.05 g/mol, 0.1 mL der Stammlösung enthielten 1.1 mg, 0.02 mmol, 0.04 equiv) in CH_2Cl_2 (84.93 g/mol, 1.325 g/mL, 0.1 mL der Stammlösung enthielten rechnerisch 129 mg, 1.52 mmol, 3.3 equiv) zugegeben. Die gelbe Suspension wurde bei Raumtemperatur kräftig gerührt, bis eine homogene Reaktionslösung vorlag. Nach Zugabe von Benzylazid ($\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$, 133.15 g/mol, 64.4 mg, 0.48 mmol, 1.04 equiv)¹⁷¹ wurde das Glasdruckrohr mit einem Schraubdeckel verschlossen und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 18.5 Stunden gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Die Reaktionsmischung wurde auf eine mit Kieselgel beladene Chromatographiesäule geladen. Säulenchromatographische Reinigung (CH_2Cl_2 zu CH_2Cl_2 – CH_3OH 50:1) und anschließendes Verdampfen der Lösemittel am Rotationsverdampfer (700 mbar bis 10 mbar, 40 °C) und am Feinvakuum (0.2 mbar, 75 °C) ermöglichte die Isolierung und Charakterisierung des Triazols **152a** ($\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}$, 604.88 g/mol, 267 mg, 0.44 mmol, 96%) in Form eines beigen Feststoffs. Die Konstitution des Triazols **152a** wurde nach Interpretation der Ergebnisse eines HMBC-Experiments zugeordnet. Das zweite denkbare konstitutionisomere Triazol wurde experimentell nicht beobachtet.

R_f **152a**: 0.27 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, Anisaldehyd)

Smp.: 118–120 °C

¹H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.50 (s, 1H), 7.91 (dd, $J = 8.6, 1.4$ Hz, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.55 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.43–7.31 (m, 5H), 7.09 (dd, $J = 12.4, 2.6$ Hz,

¹⁷⁰ Shao, C.; Wang, X.; Zhang, Q.; Luo, S.; Zhao, J.; Hu, Y. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6832–6836.

¹⁷¹ Campbell-Verduyn, L. S.; Feringa, B. L.; Mirfeizi, L.; Dierckx, R. A.; Elsinga, P. H. *Chem. Commun.* **2009**, *16*, 2139–2141.

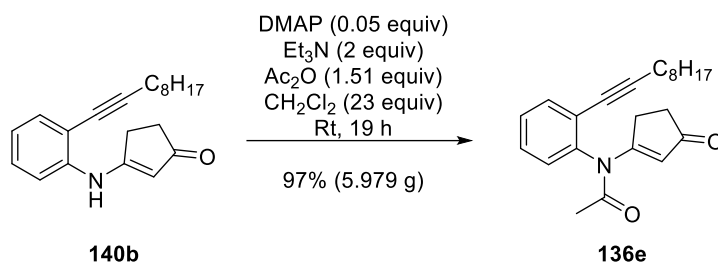
1H), 6.91 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 5.61 (s, 2H), 4.36 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 3.17–3.11 (m, 2H), 1.86–1.75 (m, 4H), 1.56–1.48 (m, 2H), 1.45–1.15 (m, 22H), 0.89–0.81 (m, 6H).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 186.0 (C), 150.1 (C), 148.8 (C), 139.3 (C), 138.0 (C), 136.2 (CH), 134.8 (C), 133.6 (CH), 129.3 (CH), 128.9 (CH), 128.2 (CH), 124.8 (C), 124.6 (C), 124.3 (CH), 124.2 (CH), 121.2 (C), 120.7 (CH), 119.2 (CH), 110.8 (CH), 54.4 (CH_2), 43.8 (CH_2), 40.0 (CH_2), 31.94 (CH_2), 31.92 (CH_2), 30.0 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.62 (CH_2), 29.56 (CH_2), 29.55 (CH_2), 29.54 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.33 (CH_2), 29.27 (CH_2), 27.2 (CH_2), 22.75 (CH_2), 22.74 (CH_2), 14.20 (CH_3), 14.20 (CH_3).

IR: ν [cm^{-1}] = 2920 (w), 2850 (w), 2200 (w), 1625 (w), 1610 (w), 1585 (m), 1550 (w), 1470 (s), 1380 (w), 1350 (w), 150 (w), 1220 (w), 1180 (w), 1140 (w), 890 (w), 870 (w), 860 (w), 815 (w), 770 (w), 710 (m), 700 (w), 640 (w), 520 (w), 470 (w), 440 (w), 420 (w).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}$: C, 79.4; H, 8.7; N, 9.3; gefunden: C, 79.3; H, 8.8; N, 9.3.

6.14 *N*-(2-(Dec-1-yn-1-yl)phenyl)-*N*-(3-oxocyclopent-1-en-1-yl)acetamid (**136e**)



In einem mit einem Septum verschlossenen Einhalsrundkolben ($V_{\text{max}} = 50$ mL) wurde das vinyloge Amid **140b** ($\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}$, 309.45 g/mol, 5.427 g, 17.54 mmol, 1 equiv)¹¹¹ bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 (84.93 g/mol, 1.325 g/mL, 26 mL, 34.45 g, 406 mmol, 23 equiv) gelöst. Die resultierende orange-beige Lösung wurde nacheinander mit DMAP ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122.17 g/mol, 107 mg, 0.88 mmol, 0.05 equiv), Triethylamin ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 101.19 g/mol, 0.726 g/mL, 4.8 mL, 3.485 g, 34.44 mmol, 1.96 equiv) und frisch destilliertem Acetanhydrid ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, 102.09 g/mol, 1.08 g/mL, 2.5 mL, 2.7 g, 26.45 mmol, 1.51 equiv) versetzt. Die Lösung wurde für 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich braun-beige verfärbte. Nach Zugabe von wässrigem KOH (20% w/w, 50 mL) wurde das entstandene zweiphasige Gemisch stark gerührt, wobei es sich merklich erwärmte. Nach etwa 15 Minuten war die Wärmentwicklung abgeklungen. Das zweiphasige Gemisch wurde unter Spülen mit CH_2Cl_2 in einen Scheidetrichter (250 mL) überführt und mit wässriger KOH (20% w/w, 30 mL) verdünnt. Nach dem Waschen wurden die Phasen getrennt und die organische Phase mit wässriger HCl (1M, 50 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden verworfen, die organische Phase getrocknet (Na_2SO_4) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (650 mbar bis 10 mbar,

40 °C) entfernt. Der braune ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan–Ethylacetat 5:1 zu CH₂Cl₂–CH₃OH 250:1) und die Lösemittel am Rotationsverdampfer (700 mbar bis 10 mbar, 40 °C) und am Feinvakuum (0.2 mbar, 75 °C) entfernt. Das vinyloge Imid **136e** (C₂₃H₂₉NO₂, 351.49 g/mol, 5.979 g, 17.01 mmol, 97%) wurde als fahl beiges Öl isoliert.

R_f **136e**: 0.17 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1, Anisaldehyd)

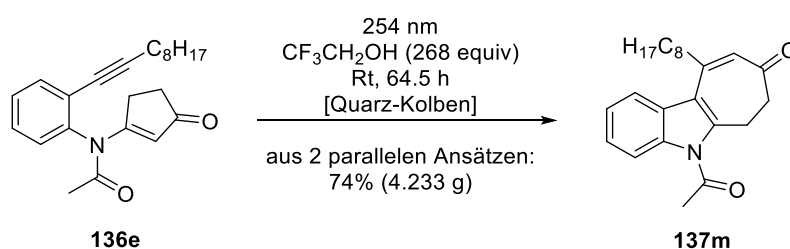
¹H NMR (700 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.57–7.51 (m, 1H), 7.43–7.37 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 5.73 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H), 2.94–2.82 (m, 2H), 2.40–2.31 (m, 4H), 1.93 (s, 3H), 1.54–1.46 (m, 2H), 1.39–1.20 (m, 10H), 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H).

¹³C NMR (176 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 207.5 (C), 172.3 (C), 171.0 (C), 142.1 (C), 133.6 (CH), 129.6 (CH), 129.3 (CH), 128.7 (CH), 124.3 (C), 116.2 (CH), 98.0 (C), 75.5 (C), 34.1 (CH₂), 32.0 (CH₂), 30.5 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.2 (CH₂), 28.9 (CH₂), 28.6 (CH₂), 25.1 (CH₃), 22.8 (CH₂), 19.5 (CH₂), 14.2 (CH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 2920 (m), 2850 (w), 2230 (w), 1710 (s), 1670 (s), 1560 (s), 1490 (w), 1450 (w), 1440 (w), 1410 (m), 1365 (s), 1330 (s), 1280 (s), 1180 (s), 1160 (s), 1075 (w), 1020 (w), 1000 (w), 980 (w), 880 (s), 850 (w), 805 (m), 770 (m), 750 (w), 720 (w), 635 (w), 510 (m).

Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₂₉NO₂: C, 78.6; H, 8.3; N, 4.0; gefunden: C, 78.8; H, 8.3; N, 4.1.

6.15 5-Acetyl-10-octyl-6,7-dihydroindolo[2,3-*d*]tropon (**137m**)



Eine orangene Stammlösung des vinylogenen Imids **136e** (C₂₃H₂₉NO₂, 351.49 g/mol, 5.692 g, 16.19 mmol, 1 equiv) in 2,2,2-Trifluorethanol (C₂H₃F₃O, 100.04 g/mol, 1.383 g/mL, 10 mL, 13.83 g, 138 mmol, 9 equiv) wurde auf zwei mit einem Septum verschlossenen Quarz-Kolben (V_{max} = 250 mL) gleichmäßig verteilt. Anschließend wurde mit 2,2,2-Trifluorethanol (C₂H₃F₃O, 100.04 g/mol, 1.383 g/mL, jeweils 157 mL, jeweils 217.13 g, jeweils 2.17 mol, jeweils 268 equiv) aufgefüllt. Die beiden Kolben wurden mit Glasstopfen verschlossen und mit vier Schichten Parafilm um den Übergangsbereich zwischen Stopfen und Gefäß versiegelt. Anschließend wurden die blassgelben Lösungen unter starkem Rühren für 64.5 h mit monochromatischem Licht (Wellenlänge 254 nm) in einem kommerziell verfügbaren Photoreaktor

(Luzchem LZC-4V) bestrahlt, wobei sich die Lösungen langsam braunorange verfärbten. Nach dem Ende der Bestrahlung wurden beide Reaktionslösungen unter Spülen mit Ethylacetat in einem Rundkolben (500 mL) vereinigt und das Gemisch am Rotationsverdampfer (90 mbar, 40 °C) eingengt (auf etwa 20 mL). Die tiefbraune Lösung wurde unter Spülen mit Ethylacetat in einen Scheidetrichter überführt und mit Ethylacetat (100 mL) aufgefüllt. Die resultierende orangene Lösung wurde anschließend mit gesättigtem wässrigem NaCl (1×100 mL) und mit Wasser (1×100 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden verworfen, die organische Phase getrocknet (Na₂SO₄) und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (175 mbar bis 10 mbar) entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (Cyclohexan–Ethylacetat 20:1 zu 5:1) des braunen öligen Rückstands und das Entfernen der Lösemittel am Rotationsverdampfer (200 mbar bis 10 mbar, 40 °C) und am Feinvakuum (0.2 mbar, 75 °C) ermöglichte die Isolierung und die Charakterisierung des Indolo[2,3-*d*]dihydrotropons **137m** (C₂₃H₂₉NO₂, 351.49 g/mol, 4.233 g, 12.04 mmol, 74%) in Form eines orangenen zähen Öls.

R_f **137m**: 0.43 (Cyclohexan–Ethylacetat, 2:1, Anisaldehyd)

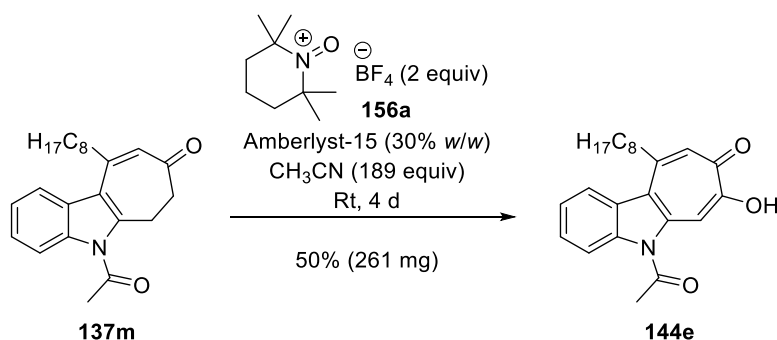
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.82 (dt, *J* = 8.5, 0.8 Hz, 1H), 7.76–7.69 (m, 1H), 7.36–7.26 (m, 2H), 6.25 (s, 1H), 3.44–3.39 (m, 2H), 2.88–2.83 (m, 2H), 2.82 (s, 3H), 2.77–2.70 (m, 2H), 1.54–1.46 (m, 2H), 1.37–1.17 (m, 10H), 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 201.8 (C), 170.8 (C), 150.7 (C), 142.8 (C), 135.6 (C), 128.0 (CH), 127.8 (C), 124.3 (CH), 123.7 (CH), 120.6 (CH), 118.9 (C), 114.3 (CH), 43.9 (CH₂), 38.3 (CH₂), 31.9 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.2 (CH₂), 28.9 (CH₂), 28.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 21.2 (CH₂), 14.2 (CH₃).

IR: ν [cm⁻¹] = 2920 (m), 2850 (w), 1710 (s), 1645 (s), 1600 (w), 1550 (w), 1450 (m), 1370 (s), 1290 (s), 1200 (s), 1120 (w), 1035 (w), 1010 (w), 880 (w), 745 (s), 720 (m), 610 (w), 430 (w).

Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₂₉NO₂: C, 78.6; H, 8.3; N, 4.0; gefunden: C, 78.8; H, 8.2; N, 4.0.

6.16 5-Acetyl-10-octylindolo[2,3-*d*]tropolon (**144e**)



In einem mit einem Septum verschlossenen Einhalsrundkolben ($V_{\max} = 50$ mL) wurde das Indolo[2,3-*d*]dihydrotropin **137m** ($C_{23}H_{29}NO_2$, 351.49 g/mol, 500 mg, 1.42 mmol, 1 equiv) in Acetonitril (C_2H_3N , 41.05 g/mol, 0.786 g/mL, 14 mL, 11 g, 268 mmol, 189 equiv) bei Raumtemperatur gelöst. Zu der resultierenden fahl-gelben klaren Lösung wurde zunächst Amberlyst™ 15 („bench-dry“, 150 mg, 30% w/w bezogen auf 38) und dann das Oxoammoniumsalz **156a** ($C_9H_{18}BF_4NO \cdot 1/3H_2O$, 249.06 g/mol, 691 mg, 2.77 mmol, 1.95 equiv)¹⁶⁴ gegeben. Die Lösung verfärbte sich schlagartig braun und wurde im Anschluss vier Tage bei Raumtemperatur kräftig gerührt. In dieser Zeit fiel nach und nach ein gelber Niederschlag aus. Die resultierende Suspension wurde im Anschluss eine Nacht bei -28 °C im Tiefkühler gelagert. Die noch kalte Suspension wurde unter Spülen mit ebenso kaltem Acetonitril in einen Glasfiliertiegel mit Fritte (beladen mit einer Schicht Celite) überführt. Die Lösung wurde in einen Einhalsrundkolben abgesaugt und der Filterkuchen in der Fritte zuerst mit wenig kaltem Acetonitril und dann mit wenig kaltem Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wurde verworfen, der Kolben gewechselt und der Filterkuchen in der Fritte in CH_2Cl_2 gelöst. Die resultierende gelbe Lösung wurde durch die Fritte abgesaugt. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer (650 mbar bis 10 mbar, 40 °C) eingeeengt. Entfernen des Lösemittels am Feinvakuum (0.2 mbar, 50 °C) ermöglichte die Isolierung und Charakterisierung des Indolo[2,3-*d*]tropolons **144e** ($C_{23}H_{27}NO_3$, 365.47 mmol, 261 mg, 0.71 mmol, 50%) in Form eines hellgelben Feststoffs.

R_f **144e**: 0.61 (Cyclohexan–Ethylacetat, 1:1, $KMnO_4$)

Smp.: 120–122 °C

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 8.16 (s, 1H, 6-CH), 8.06 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, 1-CH), 7.95 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, 4-CH), 7.54–7.48 (m, 1H, 3-CH), 7.46–7.40 (m, 1H, 2-CH), 7.39 (s, 1H, 9-CH), 3.29–3.23 (m, 2H, Oct–1- CH_2), 2.88 (s, 3H, OAc- CH_3), 1.86–1.78 (m, 2H, Oct–2- CH_2), 1.59–1.51 (m, 2H), 1.43–1.20 (m, 8H), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H); kein α -Tropolon-OH-Signal detektiert.

^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 175.3 (8-C), 171.7 (OAc-C), 160.4 (7-C), 151.3 (10-C), 141.8 (5a-C), 137.5 (4a-C), 129.0 (9-CH), 127.1 (3-CH), 126.0 (10b-C), 124.3 (2-CH), 123.3 (1-CH), 122.7 (10a-C), 114.2 (4-CH), 105.9 (6-CH), 40.4 (Oct–1- CH_2), 31.9 (CH_2), 30.0 (Oct–2- CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.3 (CH_2), 28.3 (OAc- CH_3), 22.8 (CH_2), 14.2 (CH_3).

IR: ν [cm^{-1}] = 3180 (w), 2920 (w), 2850 (w), 1710 (m), 1615 (w), 1590 (m), 1580 (w), 1540 (w), 1470 (s), 1440 (w), 1410 (m), 1375 (w), 1355 (m), 1300 (m), 1280 (s), 1240 (s), 1200 (s), 1155 (s), 1120 (m), 1020 (w), 920 (w), 900 (w), 780 (m), 740 (m), 720 (w), 710 (m), 650 (w), 620 (w), 600 (w), 560 (w), 520 (m), 480 (w), 450 (w).

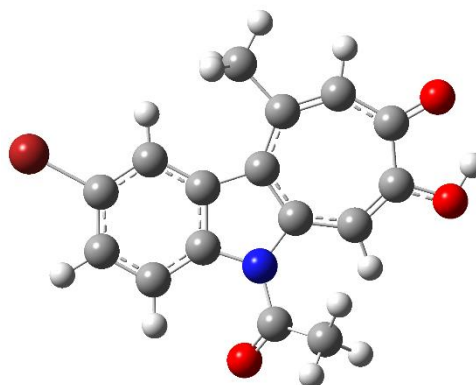
Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{27}NO_3$: C, 75.6; H, 7.5; N, 3.8; gefunden: C, 75.3; H, 7.5; N, 3.8.

7. Quantenchemische Rechnungen

7.1 Tropolon 144g

#opt freq CAM-B3LYP-GD3(BJ)/def2-TZVP+SMD(chloroform)

C	29.619.397	0.0462984	-0.0311371
C	28.866.427	14.300.593	-0.1208721
C	16.544.804	20.474.723	-0.1645275
C	0.5215347	12.499.257	-0.1188216
C	0.5842780	-0.1469296	-0.0233197
C	18.423.455	-0.7524820	0.0206737
N	-0.8244072	16.270.258	-0.0986089
C	-16.134.214	0.4770152	-0.0708169
C	-0.7863552	-0.6458260	0.0084445
C	-30.068.539	0.5863906	-0.2463460
C	-39.401.333	-0.3888860	-0.1985260
C	-37.669.282	-18.298.852	0.0214899
C	-24.996.198	-24.667.923	0.1201961
C	-12.132.039	-20.039.547	0.0905059
O	-48.244.179	-24.810.071	0.0631255
C	-0.1563678	-30.694.327	0.1728351
C	-12.251.246	29.725.139	0.0662436
O	-0.5516157	38.464.778	-0.4155165
C	-24.116.176	32.844.262	0.9282136
O	-52.188.417	-0.0611195	-0.3731193
Br	46.763.808	-0.7760517	0.0178867
H	37.870.486	20.255.018	-0.1637487
H	15.825.513	31.184.418	-0.2489916
H	19.619.886	-18.171.999	0.0953682
H	-34.023.207	15.659.859	-0.4652308
H	-26.137.649	-35.394.045	0.2148145
H	0.4826234	-30.527.704	-0.7105794
H	0.4780751	-29.271.467	10.478.407
H	-0.6094164	-40.543.601	0.2419341
H	-21.294.316	41.412.004	15.380.225
H	-32.537.637	35.934.024	0.3081371
H	-27.174.758	24.626.303	15.679.809
H	-56.991.626	-0.9179401	-0.2826482



	Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum	Force	0.000052	0.000450	YES
RMS	Force	0.000009	0.000300	YES
Maximum	Displacement	0.000632	0.001800	YES
RMS	Displacement	0.000167	0.001200	YES
Predicted change in Energy=-3.092354D-08				

Optimization completed.

-- Stationary point found.

SCF Done: E(RCAM-B3LYP) = -3471.59559666 A.U. after 1 cycles

- Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin.

Pressure 1.00000 Atm.

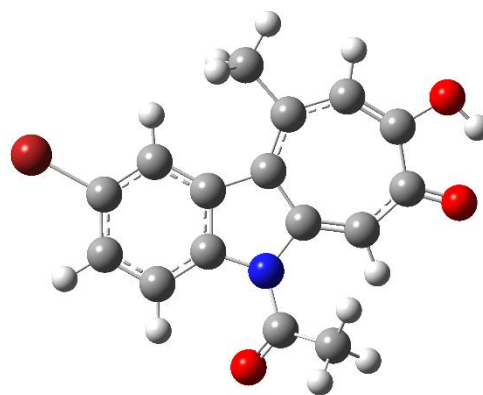
Zero-point correction=	0.249882 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.267334
Thermal correction to Enthalpy=	0.268278
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.203708
Sum of electronic and zero-point Energies=	-3471.355811
Sum of electronic and thermal Energies=	-3471.338359
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-3471.337415
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-3471.401985

	E (Thermal)	CV	S
	Kcal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	167.755	68.047	135.899

7.2 Tautomer **144gT**

#opt freq CAM-B3LYP-GD3(BJ)/def2-TZVP+SMD(chloroform)

C	29.622.130	0.0386231	-0.0430492
C	28.912.924	14.170.867	-0.1464186
C	16.583.964	20.425.667	-0.1844577
C	0.5231166	12.554.841	-0.1155423
C	0.5842217	-0.1384239	-0.0080069
C	18.334.026	-0.7522179	0.0282650
N	-0.8259139	16.469.658	-0.0865140
C	-16.388.359	0.5056845	-0.0809585
C	-0.7885324	-0.6456742	0.0359433
C	-12.127.229	29.875.442	0.1045311
C	-24.275.792	32.963.544	0.9278733
O	-0.5082108	38.691.251	-0.3209067
C	-29.875.315	0.6200466	-0.2911457
C	-39.937.045	-0.3634484	-0.2663032
C	-37.141.305	-17.787.013	-0.0078206
C	-25.281.275	-24.234.184	0.1638183
C	-11.976.068	-19.603.029	0.1500929
O	-51.976.996	-0.0903981	-0.4500537
O	-48.312.248	-24.944.902	0.0184466
C	-0.1698422	-30.481.032	0.2820564
Br	46.691.500	-0.7983673	-0.0069599
H	37.928.040	20.095.870	-0.2060182
H	15.925.954	31.123.464	-0.2808075



H	19.447.447	-18.172.928	0.1089756
H	-27.587.987	24.695.111	15.482.542
H	-21.614.959	41.469.783	15.531.798
H	-32.489.062	36.118.712	0.2839562
H	-33.784.639	15.995.933	-0.5153762
H	-26.424.168	-34.908.538	0.3065403
H	-55.388.150	-18.264.042	-0.1644143
H	0.4595682	-30.998.605	-0.6075814
H	0.4794890	-28.777.284	11.408.520
H	-0.6462548	-40.161.476	0.4084802

	Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum	Force	0.000011	0.000450	YES
RMS	Force	0.000002	0.000300	YES
Maximum	Displacement	0.000781	0.001800	YES
RMS	Displacement	0.000134	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-3.196715D-09

Optimization completed.

-- Stationary point found.

SCF Done: E(RCAM-B3LYP) = -3471.60295526 A.U. after 1 cycles

- Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin.

Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction=	0.249415 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.266955
Thermal correction to Enthalpy=	0.267899
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.202927
Sum of electronic and zero-point Energies=	-3471.353540
Sum of electronic and thermal Energies=	-3471.336000
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-3471.335056
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-3471.400028

	E (Thermal)	CV	S
	Kcal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	167.517	68.132	136.746

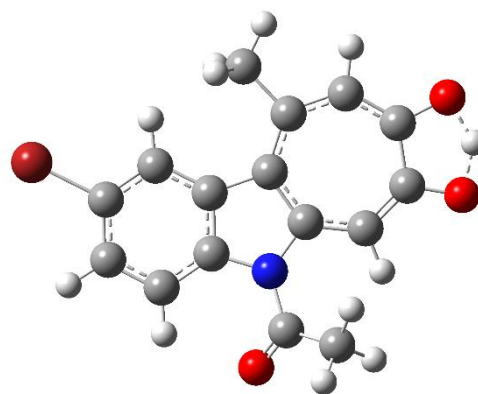
7.3 Übergangszustand

144gTS

#opt freq CAM-B3LYP-GD3(BJ)/def2-TZVP+SMD(chloroform)

C	29.579.193	0.0414789	-0.0347459
C	28.859.485	14.224.389	-0.1321231
C	16.531.944	20.428.834	-0.1745941
C	0.5200465	12.496.238	-0.1183895
C	0.5790463	-0.1452892	-0.0165523
C	18.336.743	-0.7536949	0.0257474

N	-0.8268025	16.353.264	-0.0943337
C	-16.307.856	0.4970168	-0.0735969
C	-0.7953384	-0.6461599	0.0199485
C	-30.051.390	0.6233759	-0.2501752
C	-39.505.929	-0.3691261	-0.2080005
C	-37.157.150	-18.050.720	-0.0036877
C	-25.099.534	-24.654.502	0.1309809
C	-12.059.865	-19.849.623	0.1157659
O	-48.504.456	-24.069.689	-0.0078074
C	-0.1568166	-30.544.347	0.2252351
C	-12.176.682	29.845.357	0.0668722
O	-0.5399123	38.512.152	-0.4221320
C	-23.944.982	33.093.773	0.9369194
O	-52.135.768	-0.1701932	-0.3485423
Br	46.682.785	-0.7887911	0.0111484
H	37.869.713	20.163.969	-0.1822952
H	15.838.966	31.133.798	-0.2654725
H	19.520.656	-18.178.758	0.1048385
H	-33.998.848	16.051.737	-0.4567206
H	-26.194.985	-35.368.671	0.2383885
H	0.4814587	-30.650.237	-0.6589811
H	0.4792679	-28.941.364	10.957.374
H	-0.6148978	-40.348.165	0.3191541
H	-20.964.022	41.608.182	15.467.910
H	-32.366.923	36.307.681	0.3234678
H	-27.075.166	24.895.997	15.757.323
H	-54.634.323	-13.786.865	-0.2002712



	Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum	Force	0.000112	0.000450	YES
RMS	Force	0.000010	0.000300	YES
Maximum	Displacement	0.000664	0.001800	YES
RMS	Displacement	0.000118	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-2.441975D-08

Optimization completed.

-- Stationary point found.

SCF Done: E(RCAM-B3LYP) = -3471.59559666 A.U. after 1 cycles

- Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin.

Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction=

0.245872 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy=

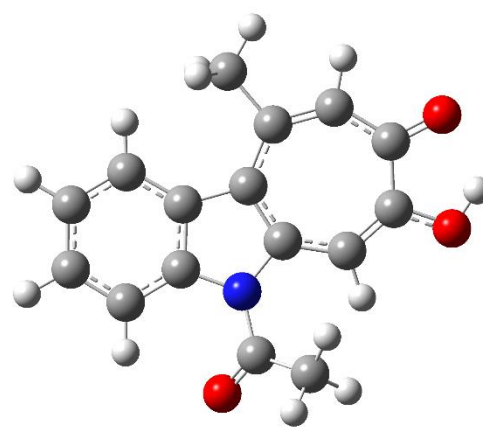
0.262917

Thermal correction to Enthalpy=	0.263861
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.199972
Sum of electronic and zero-point Energies=	-3471.349725
Sum of electronic and thermal Energies=	-3471.332680
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-3471.331736
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-3471.395625

	E (Thermal) Kcal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	164.983	66.419	134.466

7.4 Tropolon 144h

	#opt freq CAM-B3LYP-GD3(BJ)/def2-TZVP+SMD(chloroform)	
C	36.117.666	-19.902.614
C	41.517.611	-0.7108731
C	33.348.493	0.3996153
C	19.636.756	0.1937893
C	13.895.673	-10.814.633
C	22.469.637	-21.847.688
N	0.9302449	11.388.171
C	-0.2927109	0.4684408
C	-0.0595243	-0.9063253
C	-14.881.860	11.924.702
C	-27.613.353	0.7428365
C	-32.575.059	-0.6204686
C	-24.126.010	-17.578.537
C	-10.544.289	-19.233.151
O	-44.963.677	-0.7264404
C	-0.5928104	-33.499.816
C	11.755.113	25.201.061
O	21.664.035	30.012.215
C	0.2576498	33.337.016
O	-37.542.936	16.143.002
H	42.697.281	-28.484.326
H	52.251.364	-0.5804510
H	37.471.572	13.904.661
H	18.728.153	-31.900.551
H	-14.011.229	22.459.598
H	-29.967.477	-26.646.625
H	-14.421.188	-40.229.398
H	-0.0153042	-36.333.054
H	0.0391662	-34.985.474
H	-0.3855761	27.382.132
H	-0.3543902	39.906.118



H 0.8969123 39.697.195 15.341.134
 H -45.691.598 10.651.615 -0.2930291

	Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum	Force	0.000000	0.000450	YES
RMS	Force	0.000000	0.000300	YES
Maximum	Displacement	0.000045	0.001800	YES
RMS	Displacement	0.000007	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-3.949416D-12

Optimization completed.

-- Stationary point found.

SCF Done: E(RCAM-B3LYP) = -897.920319222 A.U. after 1 cycles

- Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin.

Pressure 1.00000 Atm.

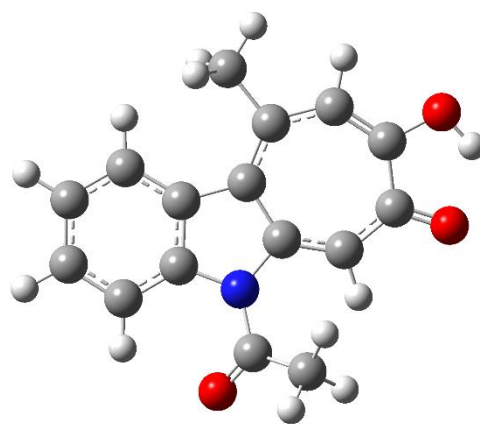
Zero-point correction=	0.260118 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.276038
Thermal correction to Enthalpy=	0.276982
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.217052
Sum of electronic and zero-point Energies=	-897.660201
Sum of electronic and thermal Energies=	-897.644281
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-897.643337
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-897.703267

	E (Thermal) Kcal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	173.217	63.824	126.134

7.5 Tautomer **144hT**

#opt freq CAM-B3LYP-GD3(BJ)/def2-TZVP+SMD(chloroform)

C	35.902.146	-20.275.128	-0.0594771
C	41.403.988	-0.7577984	-0.1586993
C	33.340.424	0.3661662	-0.1937400
C	19.648.669	0.1794057	-0.1228113
C	13.818.402	-10.889.050	-0.0167262
C	22.201.933	-22.020.493	0.0118310
N	0.9418275	11.456.093	-0.0908202
C	-0.3019190	0.5025431	-0.0852944
C	-0.0712734	-0.9101586	0.0305593
C	12.054.839	25.127.363	0.1105749
C	0.2673592	33.285.091	0.9509913
O	22.286.300	29.870.958	-0.3177841
C	-14.493.047	12.221.172	-0.2929426
C	-27.943.808	0.8099875	-0.2678305
C	-31.938.869	-0.5752795	-0.0121456



C	-24.341.549	-16.902.078	0.1632462
C	-10.386.780	-18.883.582	0.1524541
O	-37.394.389	16.062.793	-0.4494948
O	-45.163.161	-0.7009225	0.0116349
C	-0.6248002	-33.251.265	0.2984123
Br	42.364.728	-28.949.164	-0.0423691
H	52.140.318	-0.6381876	-0.2191102
H	37.570.340	13.512.552	-0.2888834
H	18.319.239	-32.020.665	0.0853325
H	-0.3989334	27.335.134	15.677.970
H	0.8938813	39.575.945	15.812.294
H	-0.3257321	39.906.001	0.3200756
H	-13.469.906	22.724.454	-0.5153207
H	-30.239.647	-25.869.737	0.3083450
H	-48.382.105	0.2179819	-0.1672917
H	-14.912.889	-39.615.846	0.4547362
H	-0.1100801	-36.754.016	-0.5974929
H	0.0500547	-34.595.602	11.434.348

	Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum	Force	0.000000	0.000450	YES
RMS	Force	0.000000	0.000300	YES
Maximum	Displacement	0.000048	0.001800	YES
RMS	Displacement	0.000011	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-4.750291D-12

Optimization completed.

-- Stationary point found.

SCF Done: E(RCAM-B3LYP) = -3471.60295526 A.U. after 1 cycles

- Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin.

Pressure 1.00000 Atm.

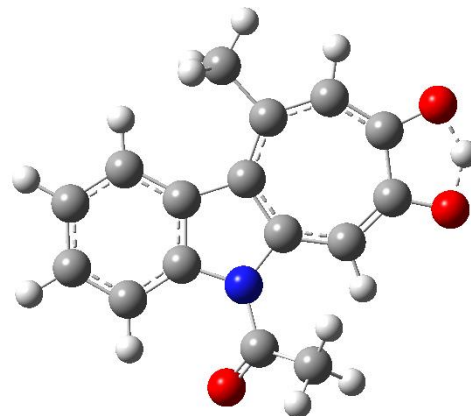
Zero-point correction=	0.259528 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.275569
Thermal correction to Enthalpy=	0.276513
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.216183
Sum of electronic and zero-point Energies=	-897.658200
Sum of electronic and thermal Energies=	-897.642159
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-897.641215
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-897.701544

	E (Thermal)	CV	S
	Kcal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	172.922	63.985	126.974

7.6 Übergangszustand**144hTS**

#opt freq CAM-B3LYP-GD3(BJ)/def2-TZVP+SMD(chloroform)

C	35.925.568	-20.133.098	-0.0197687
C	41.408.203	-0.7403213	-0.1156401
C	33.303.002	0.3772656	-0.1644656
C	19.599.757	0.1818848	-0.1131322
C	13.769.283	-10.871.027	-0.0105947
C	22.245.617	-21.959.958	0.0340028
N	0.9343596	11.401.904	-0.0937991
C	-0.2994678	0.4935122	-0.0726800
C	-0.0754175	-0.9046677	0.0230939
C	-14.665.611	12.310.507	-0.2489707
C	-27.605.158	0.7784846	-0.2117536
C	-32.065.207	-0.6051367	-0.0100558
C	-24.334.311	-17.403.860	0.1316646
C	-10.527.193	-19.063.291	0.1227113
O	-44.921.817	-0.6244647	-0.0204588
C	-0.6079262	-33.358.138	0.2444305
C	11.970.993	25.190.820	0.0639312
O	21.893.760	29.884.390	-0.4314591
C	0.2996375	33.406.619	0.9408666
O	-37.940.001	15.325.389	-0.3563784
H	42.427.636	-28.774.871	0.0102227
H	52.147.151	-0.6170922	-0.1608286
H	37.495.349	13.647.116	-0.2562360
H	18.446.370	-31.987.301	0.1088026
H	-13.716.196	22.853.919	-0.4538111
H	-30.179.923	-26.449.340	0.2403918
H	-14.631.806	-39.967.065	0.3524598
H	-0.0526325	-36.460.620	-0.6412879
H	0.0396842	-34.744.784	11.098.532
H	-0.3487303	27.504.149	15.807.286
H	-0.3071280	40.120.273	0.3329401
H	0.9549001	39.610.732	15.505.343
H	-45.669.435	0.5711609	-0.2126438



	Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum	Force	0.000095	0.000450	YES
RMS	Force	0.000009	0.000300	YES
Maximum	Displacement	0.000717	0.001800	YES
RMS	Displacement	0.000084	0.001200	YES
Predicted change in Energy=-1.823142D-08				
Optimization completed.				

-- Stationary point found.

SCF Done: E(RCAM-B3LYP) = -897.910329916 A.U. after 1 cycles

- Thermochemistry -

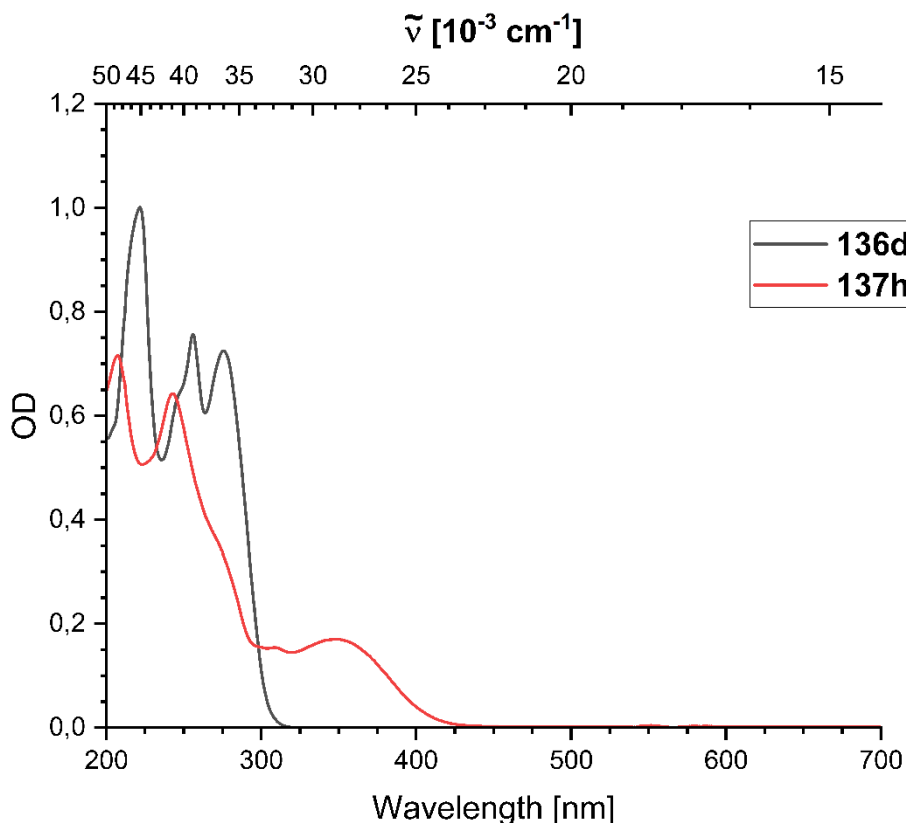
Temperature 298.150 Kelvin.

Pressure 1.00000 Atm.

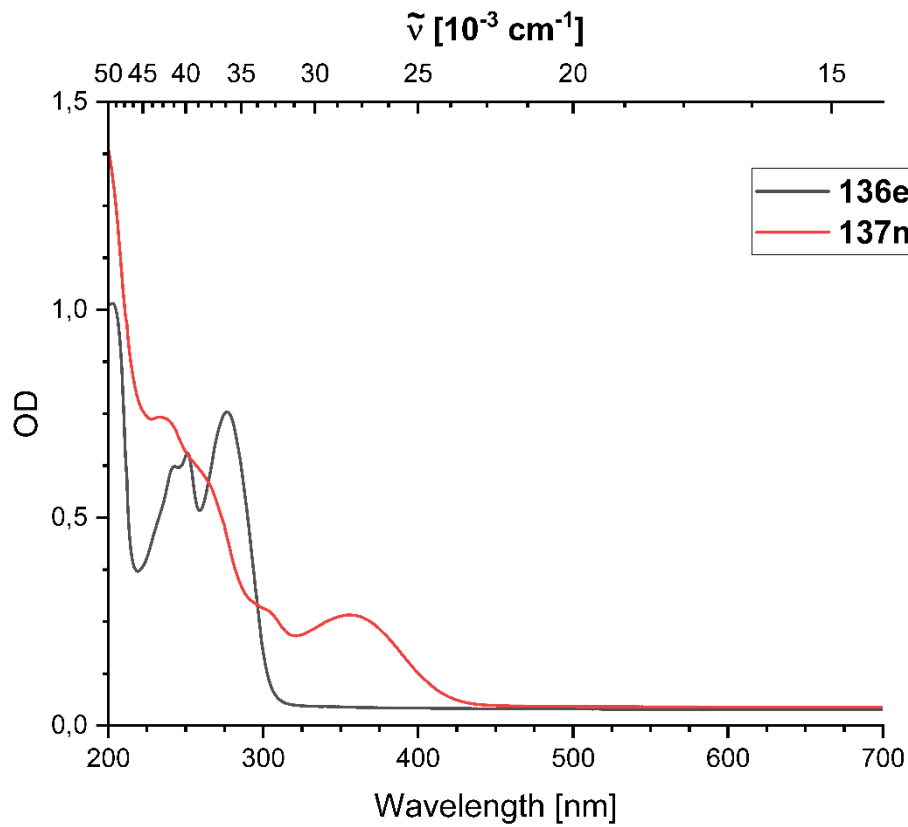
Zero-point correction=	0.255964 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.271548
Thermal correction to Enthalpy=	0.272492
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.212898
Sum of electronic and zero-point Energies=	-897.654366
Sum of electronic and thermal Energies=	-897.638782
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-897.637838
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-897.697432

	E (Thermal) Kcal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	170.399	62.266	125.427

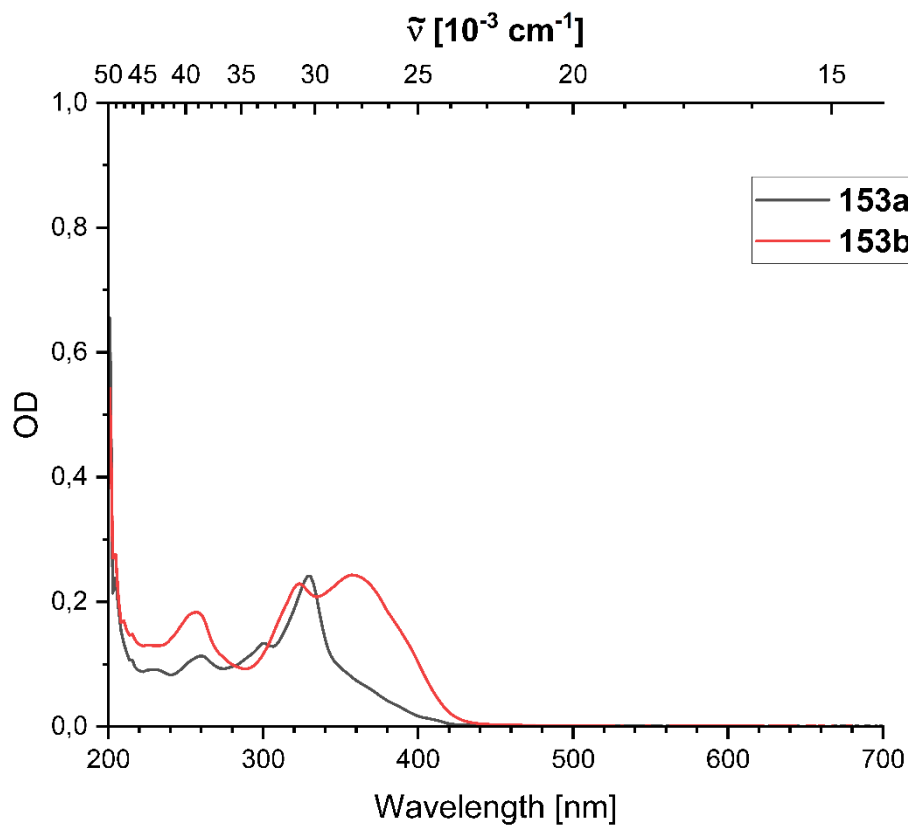
8. Photophysikalische Messungen



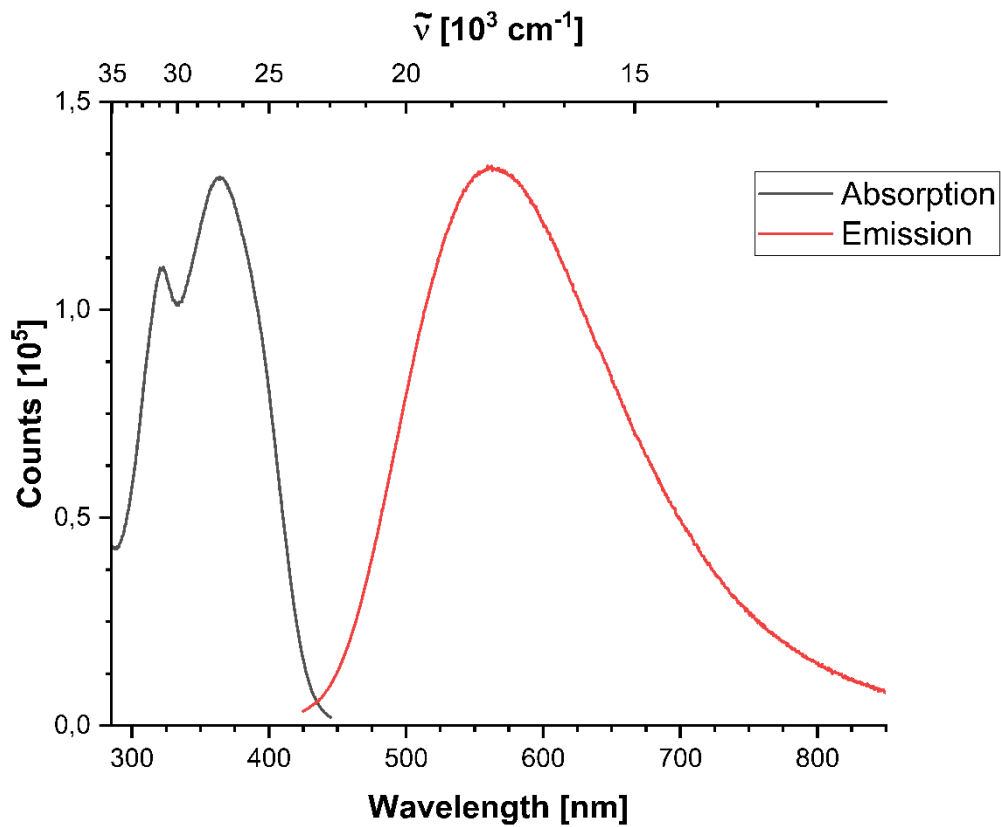
UV-Vis-Spektrum von **136d** (Edukt) and **137h** (Produkt) in TFE $c = 30 \mu\text{M}$.



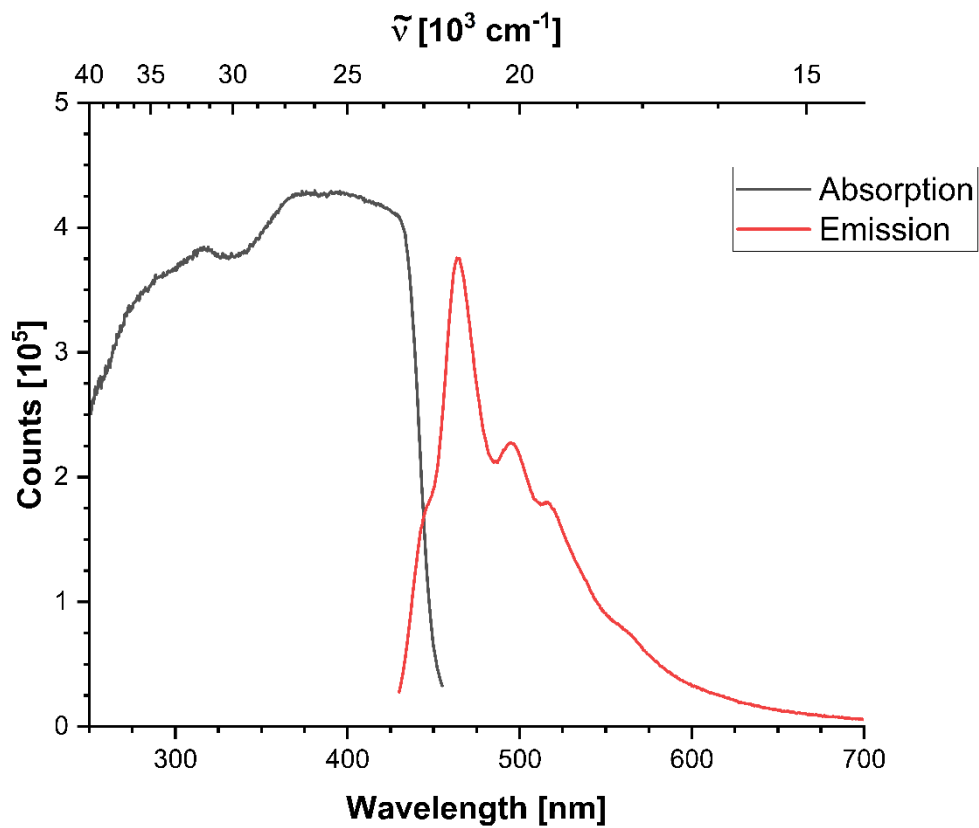
UV-Vis-Spektrum von **136e** (Edukt) und **137m** (Produkt) in TFE $c = 30 \mu\text{M}$.



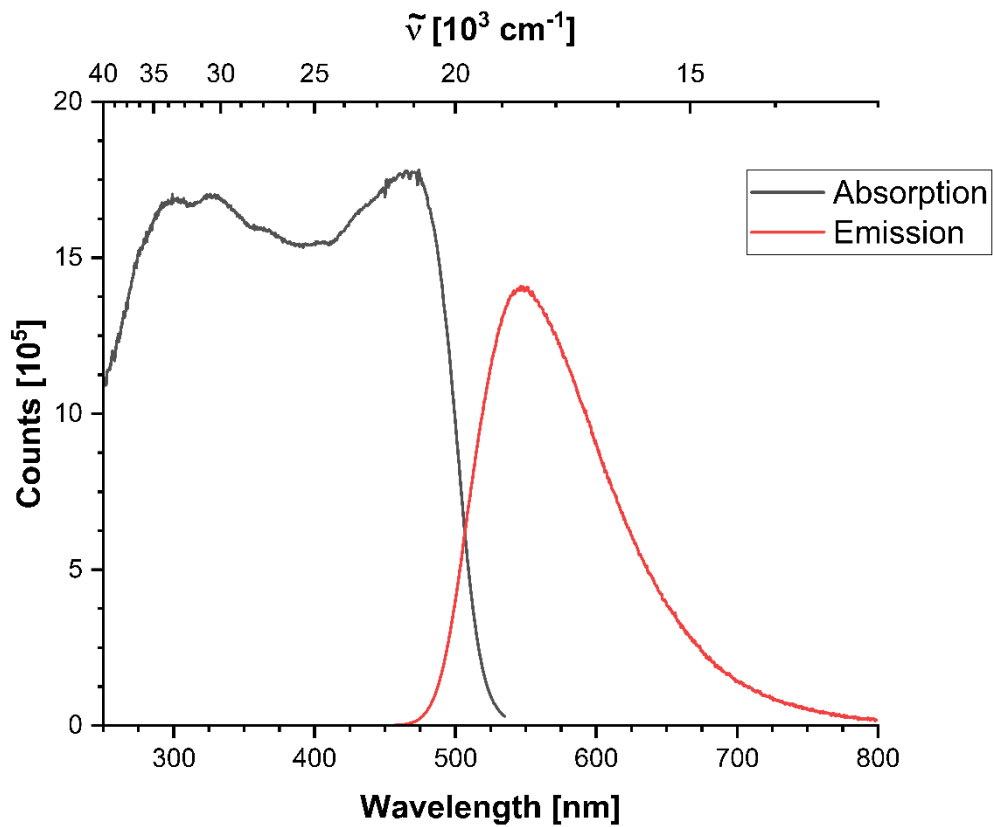
UV-Vis-Spektrum von **153a** und **153b** in THF $c = 5 \mu\text{M}$.



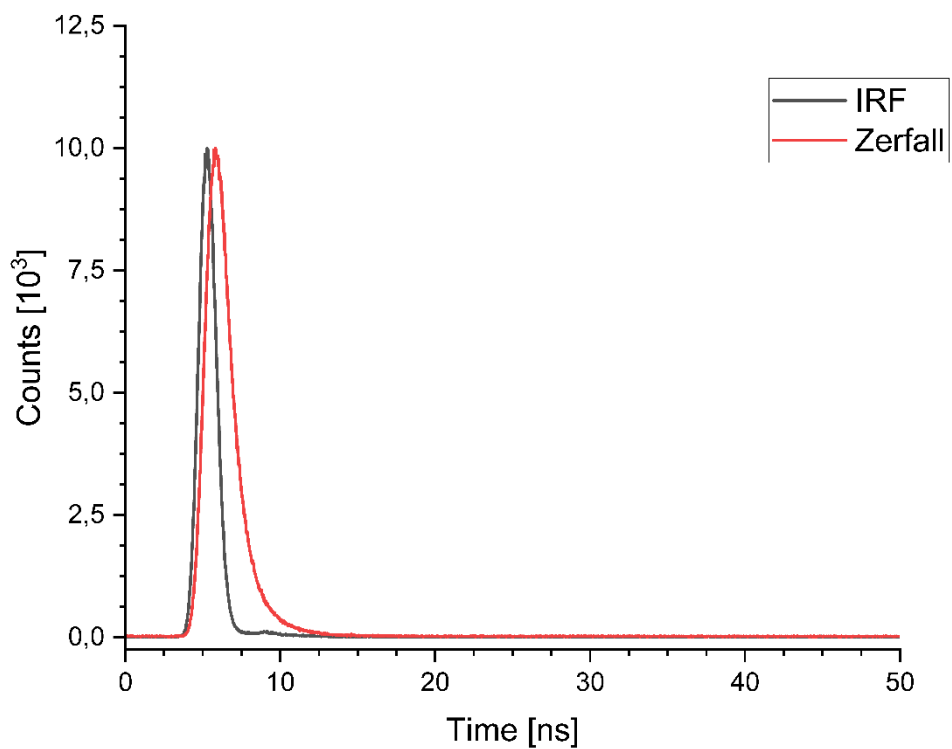
Absorptions-Emissions-Scan von **153b** in THF $c = 5 \mu\text{M}$.



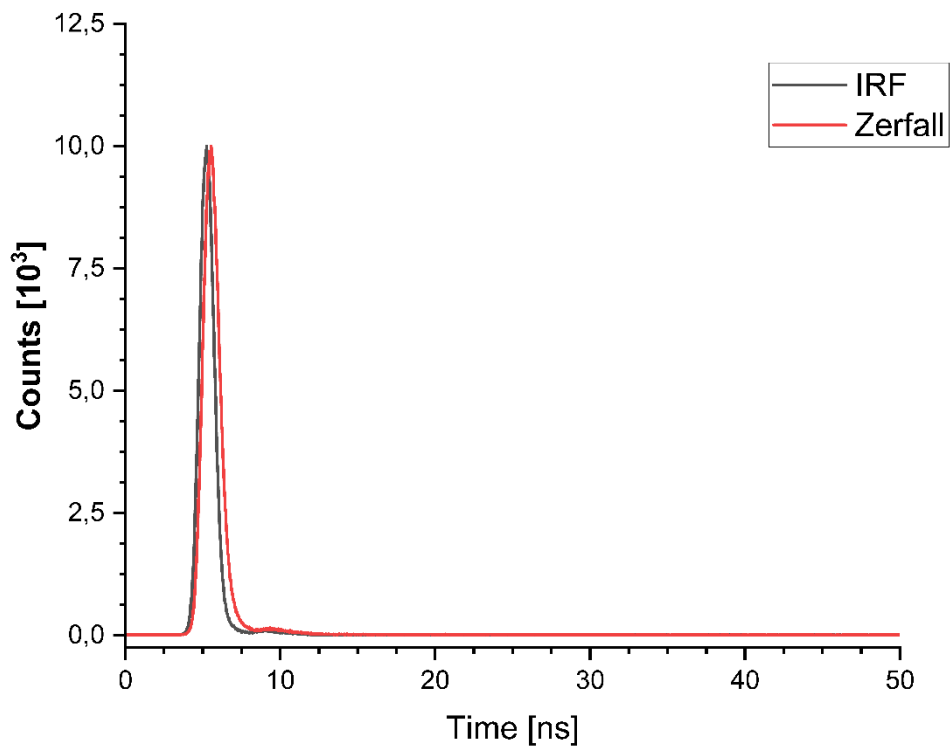
Absorptions-Emissions-Scan von **153a** im Festkörper.



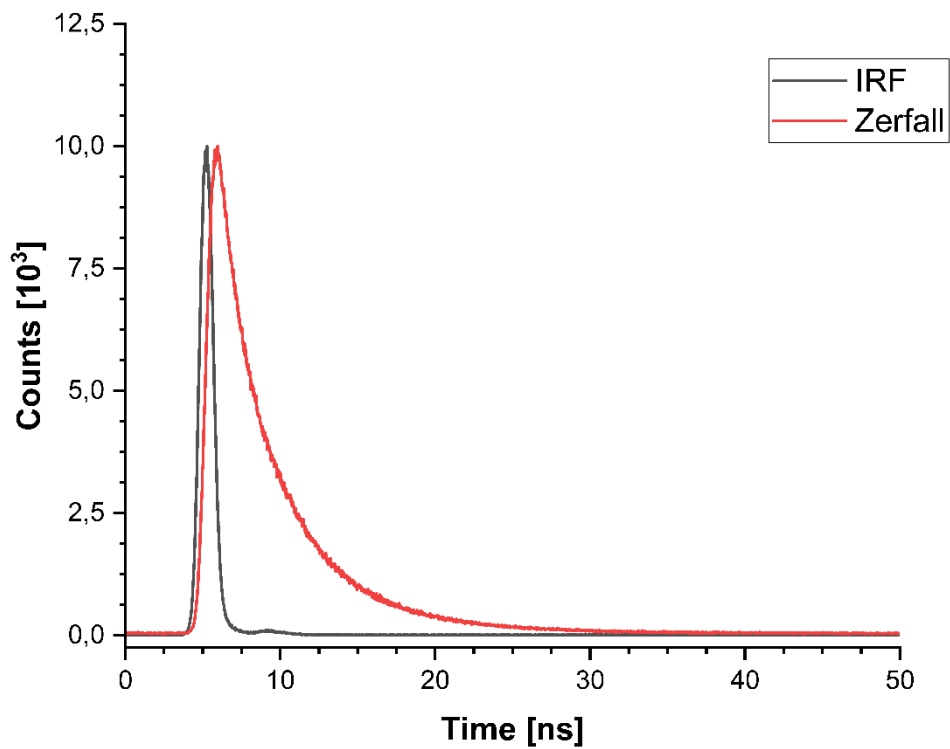
Absorptions-Emmissions-Scan von **153b** im Festkörper.



IRF-Zerfall-Scan von **153b** in THF $c = 5 \mu\text{M}$; Lebenszeit: 0.98 ns (reconv.-fit).



IRF-Zerfall-Scan von **153a** in solid; Lebenszeit: 0.28 ns (reconv.-fit).

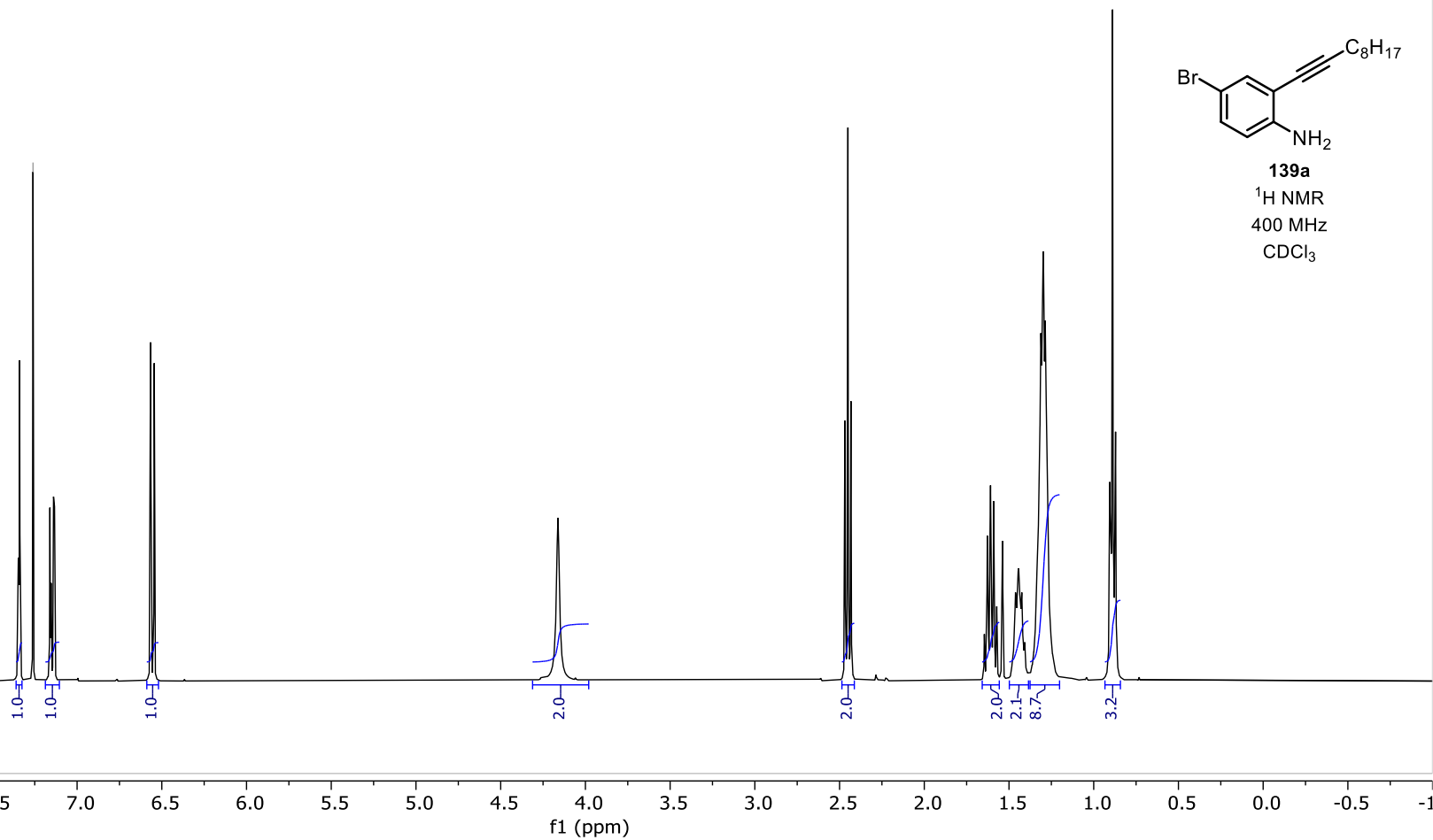
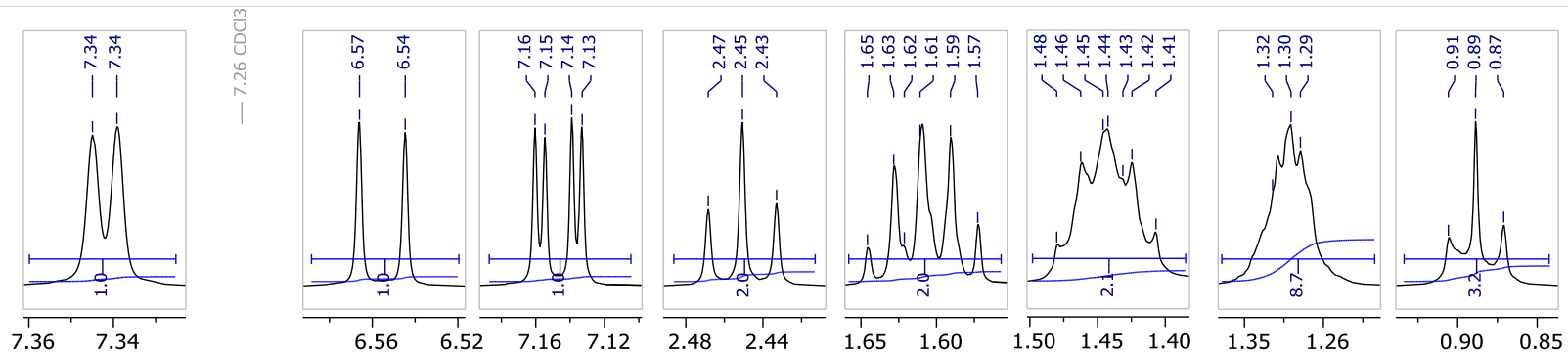


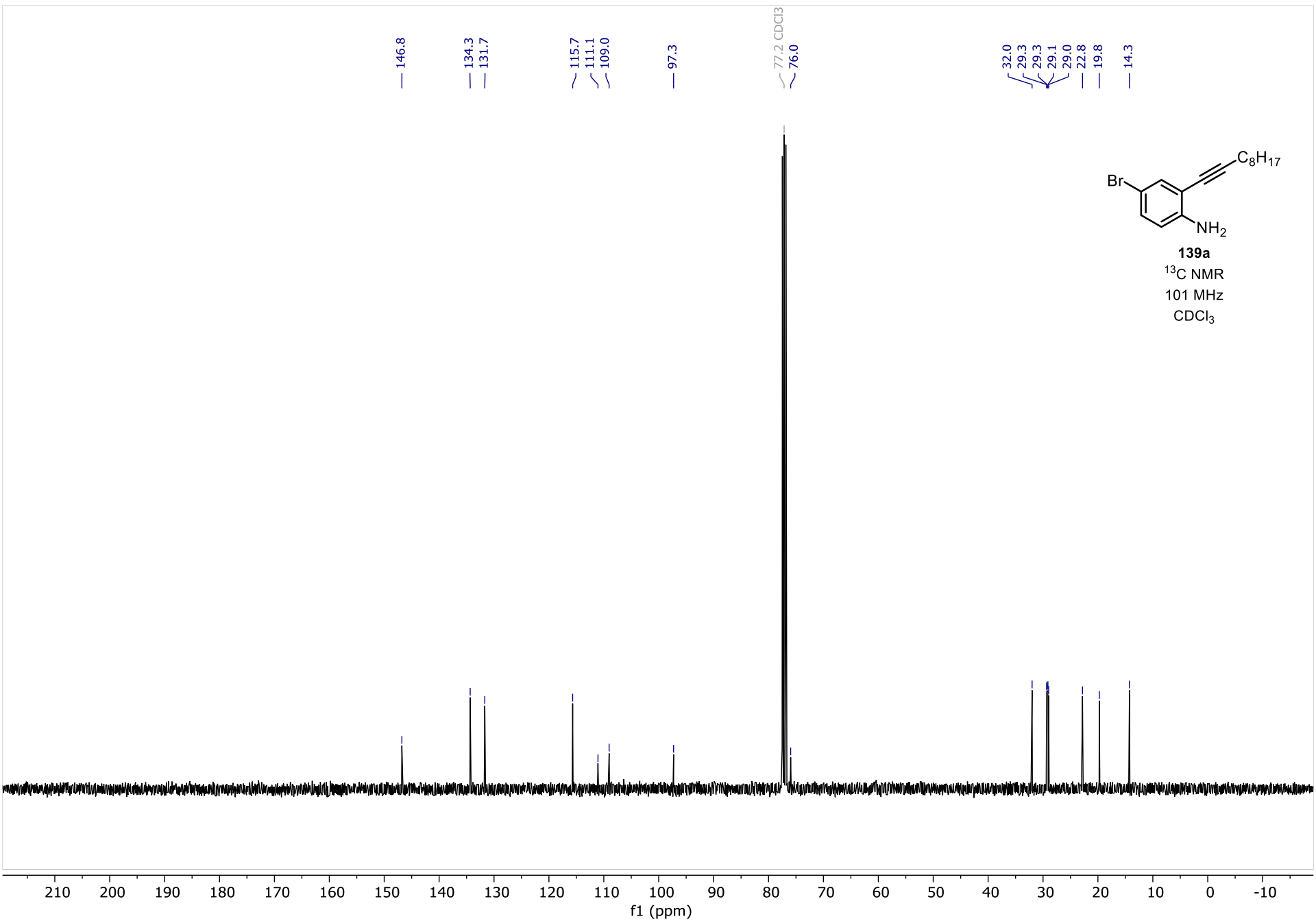
IRF-Zerfall-Scan von **153b** im Festkörper; Lebenszeit: 3.7 ns (tail-fit).

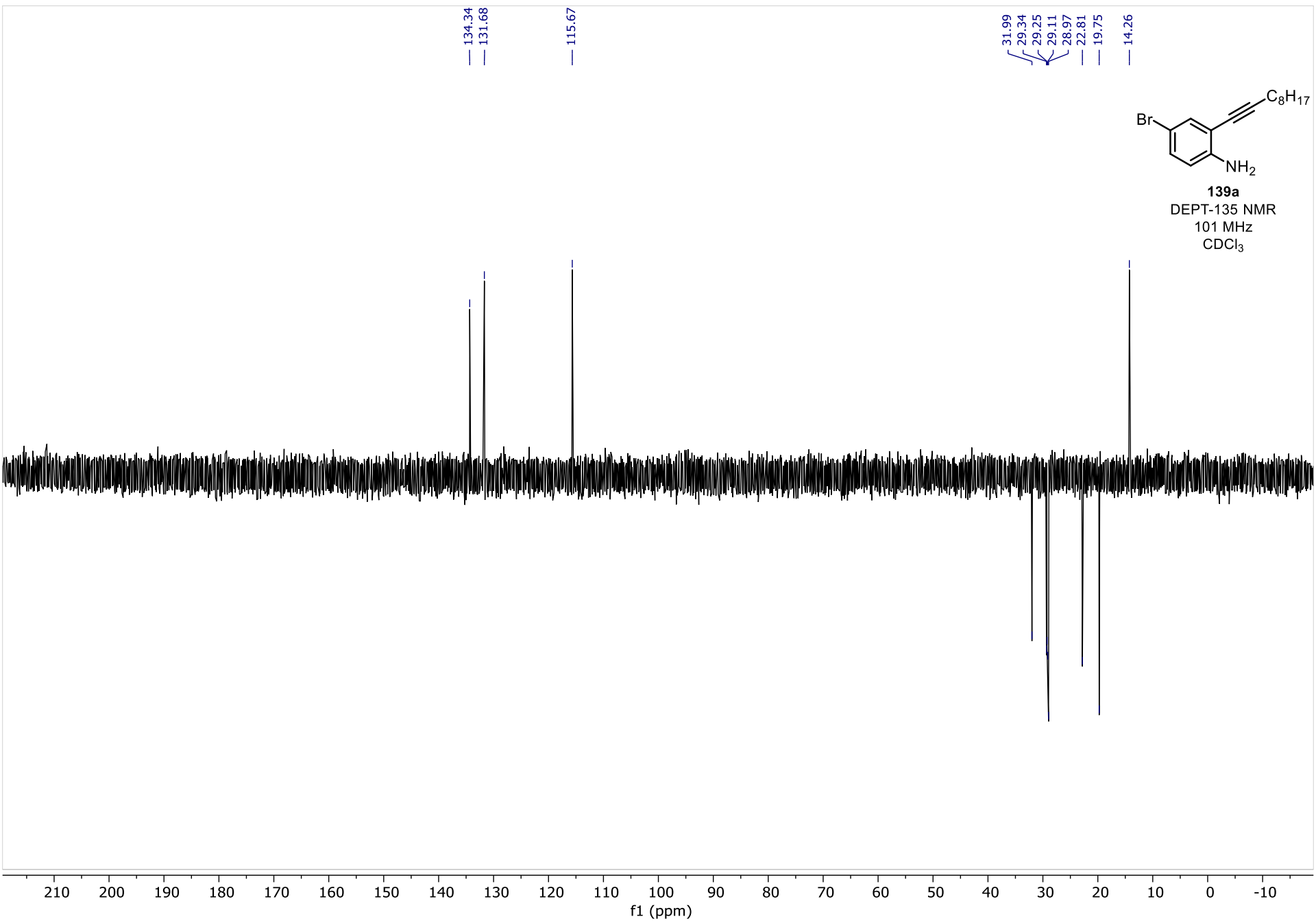
Quantenausbeute **153a** im Festkörper: 1.4%; Quantenausbeute von **153b** in THF $c = 5 \mu\text{M}$: 2%, im Festkörper 12.5%.

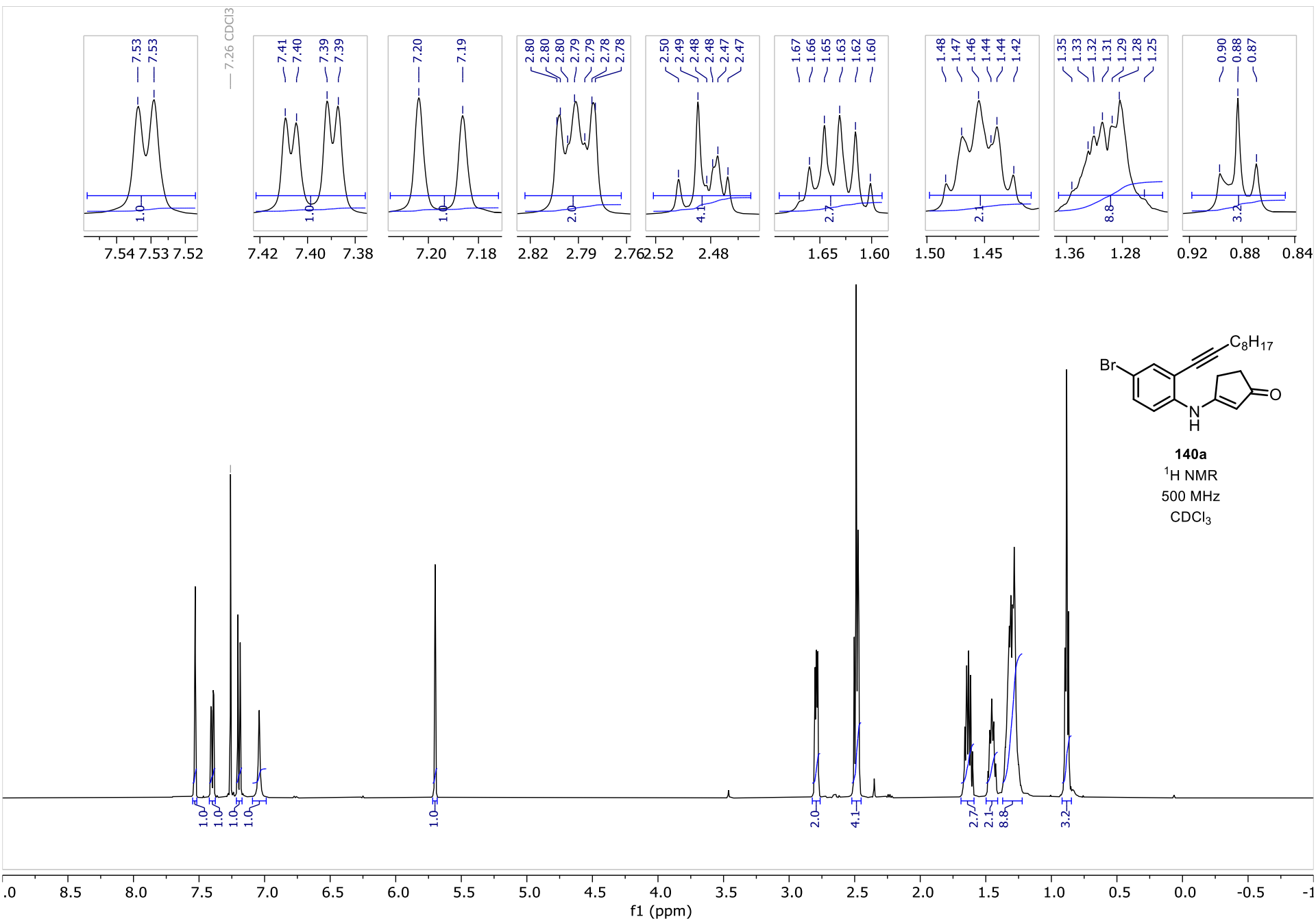
9. Anhang

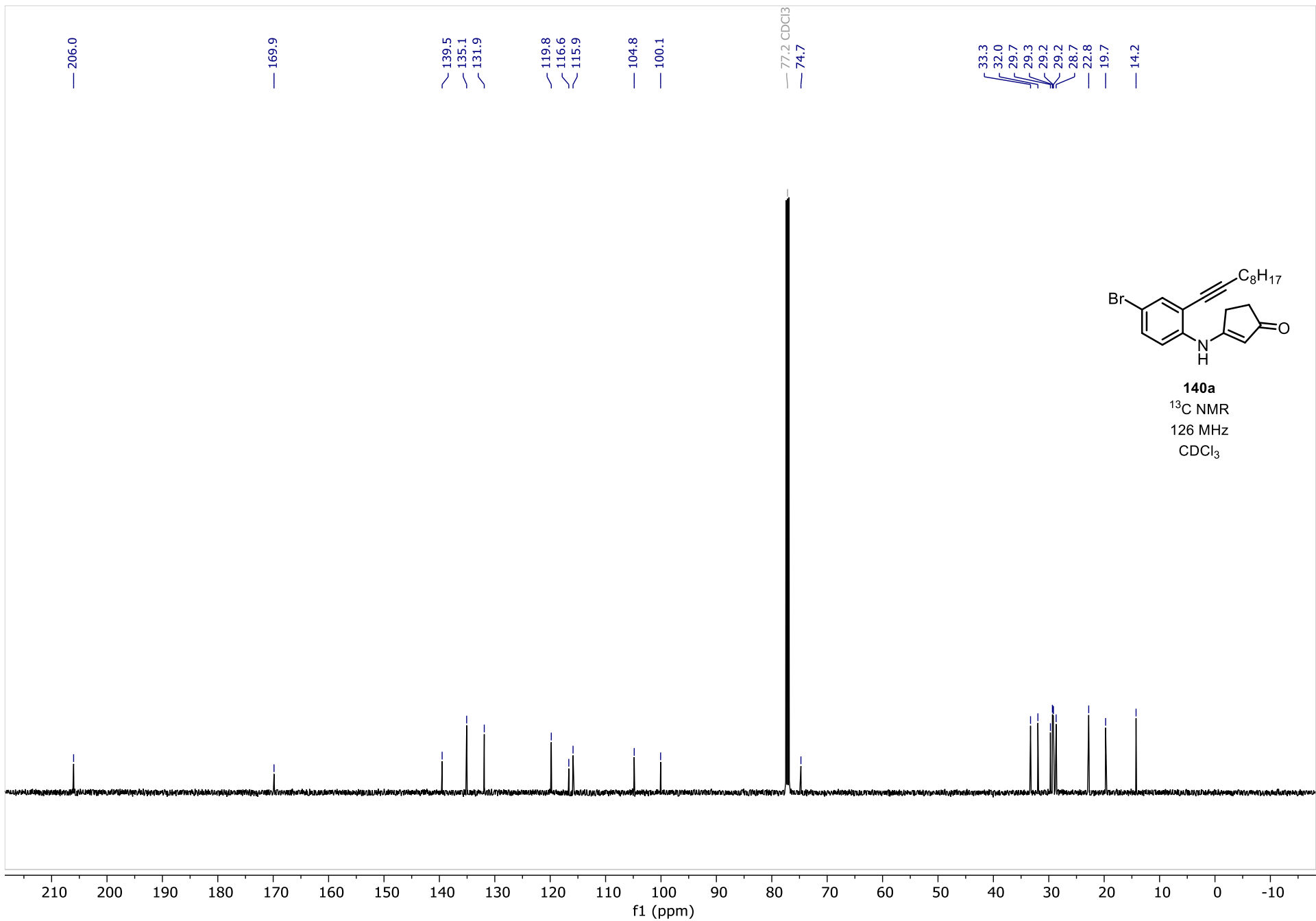


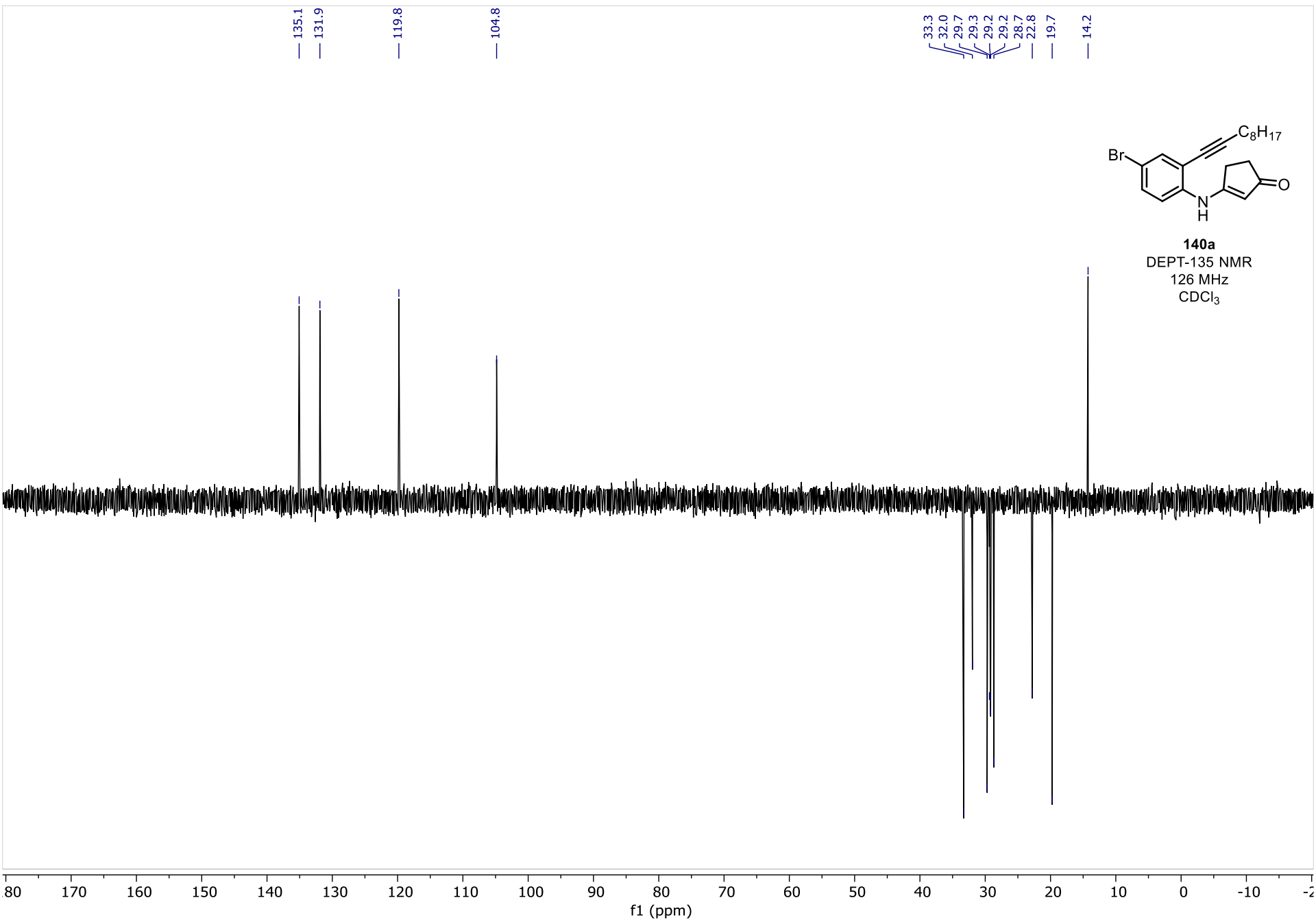


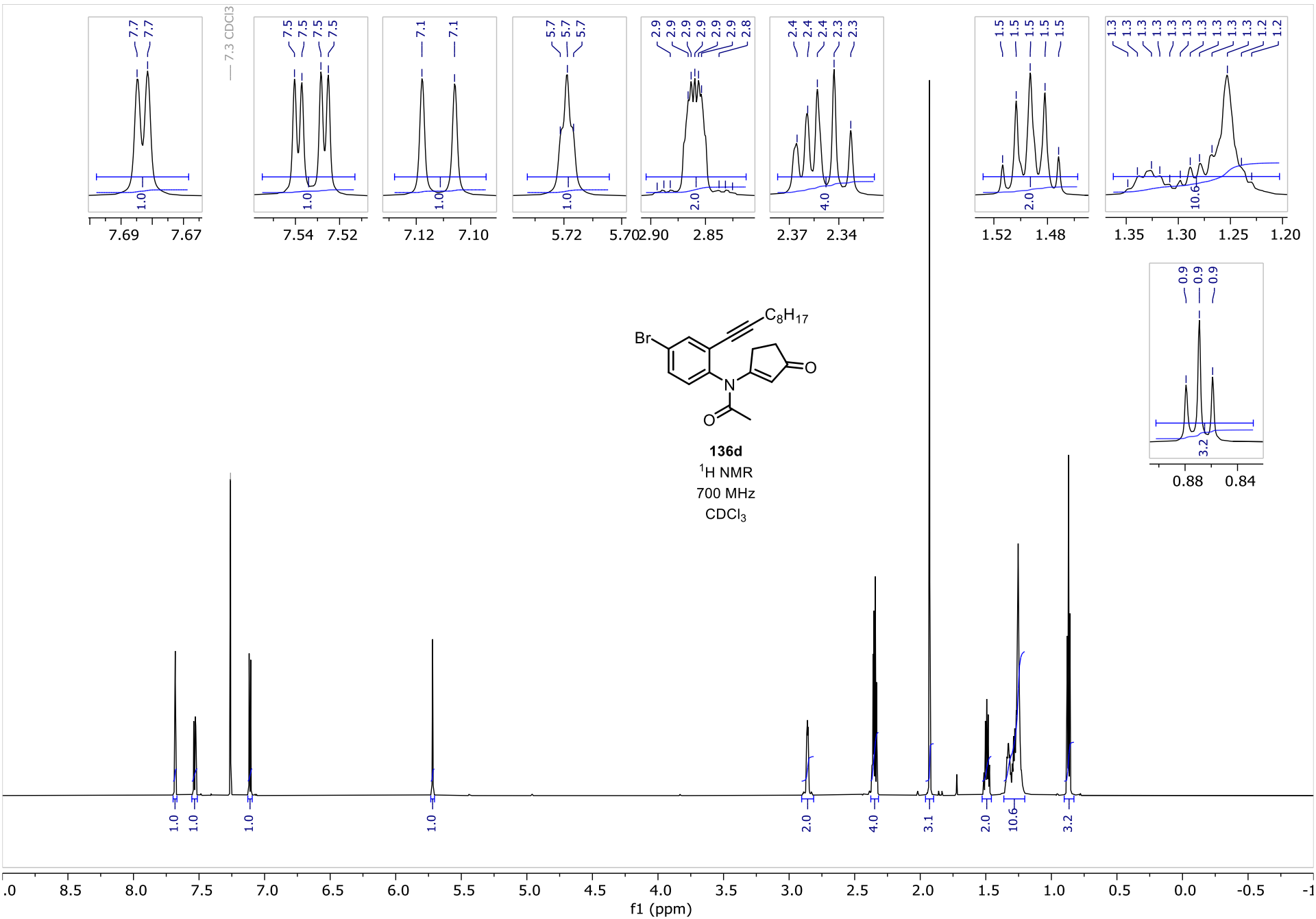


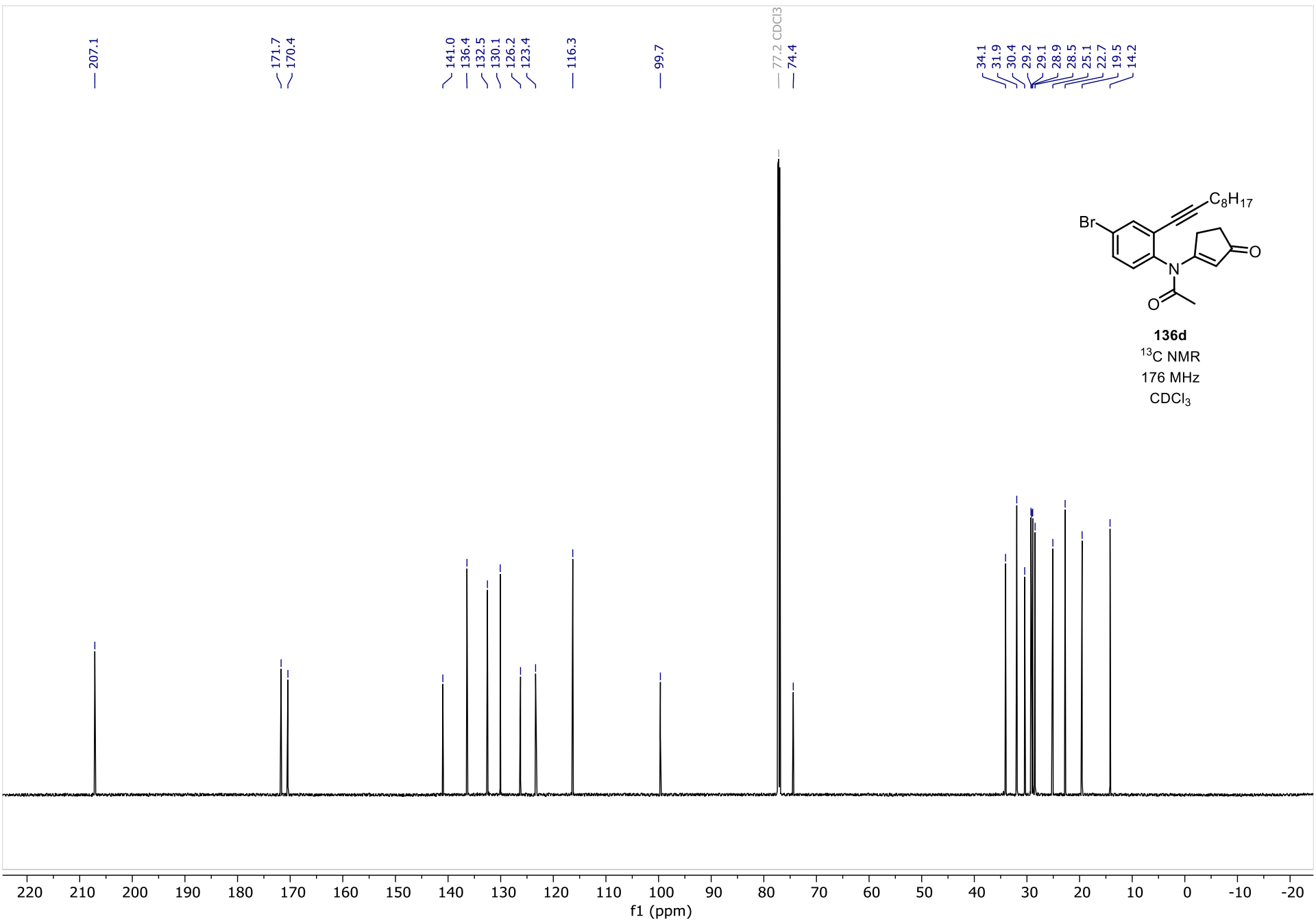


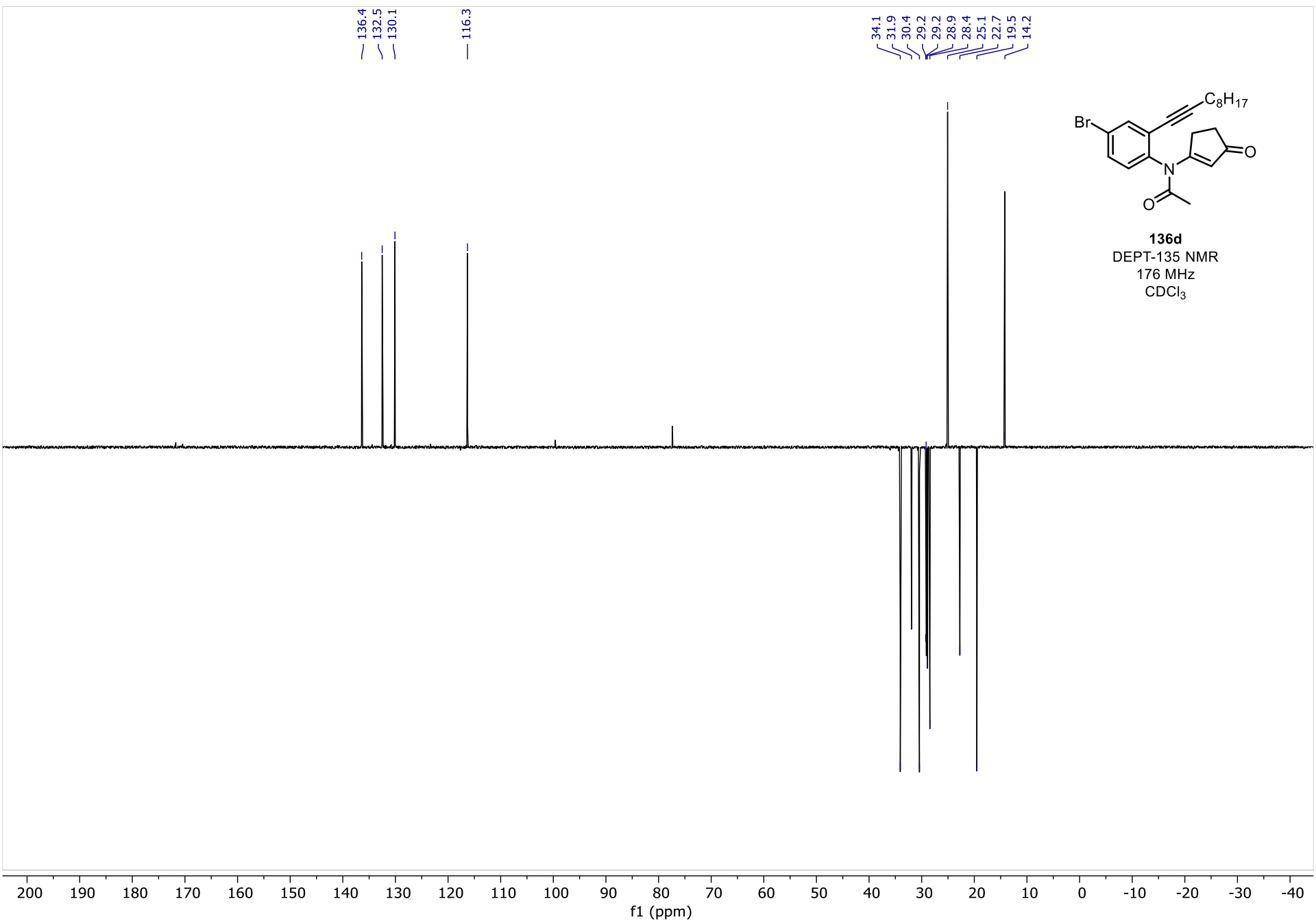


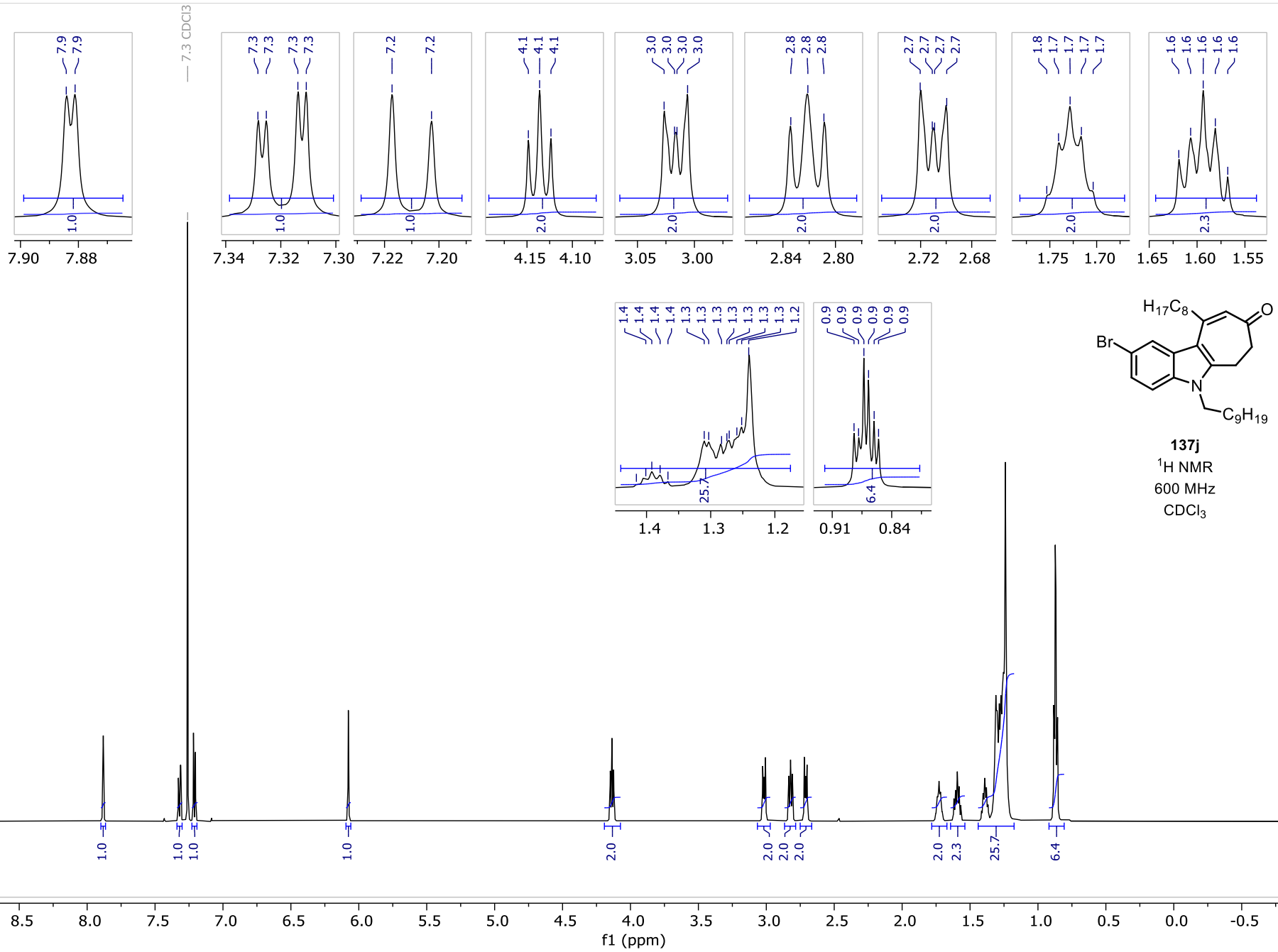












— 199.9

— 153.4

— 145.0

— 135.0

127.6

124.7

124.3

123.4

— 114.7

— 111.5

— 77.2 CDCl₃

43.9

41.5

39.0

32.0

31.9

30.3

29.6

29.6

29.5

29.4

29.4

29.4

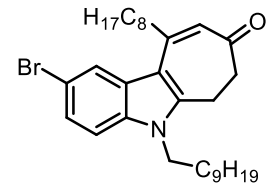
29.3

27.1

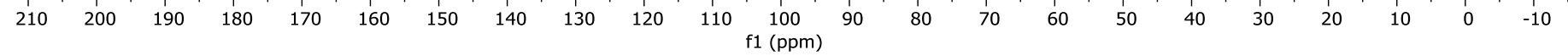
22.8

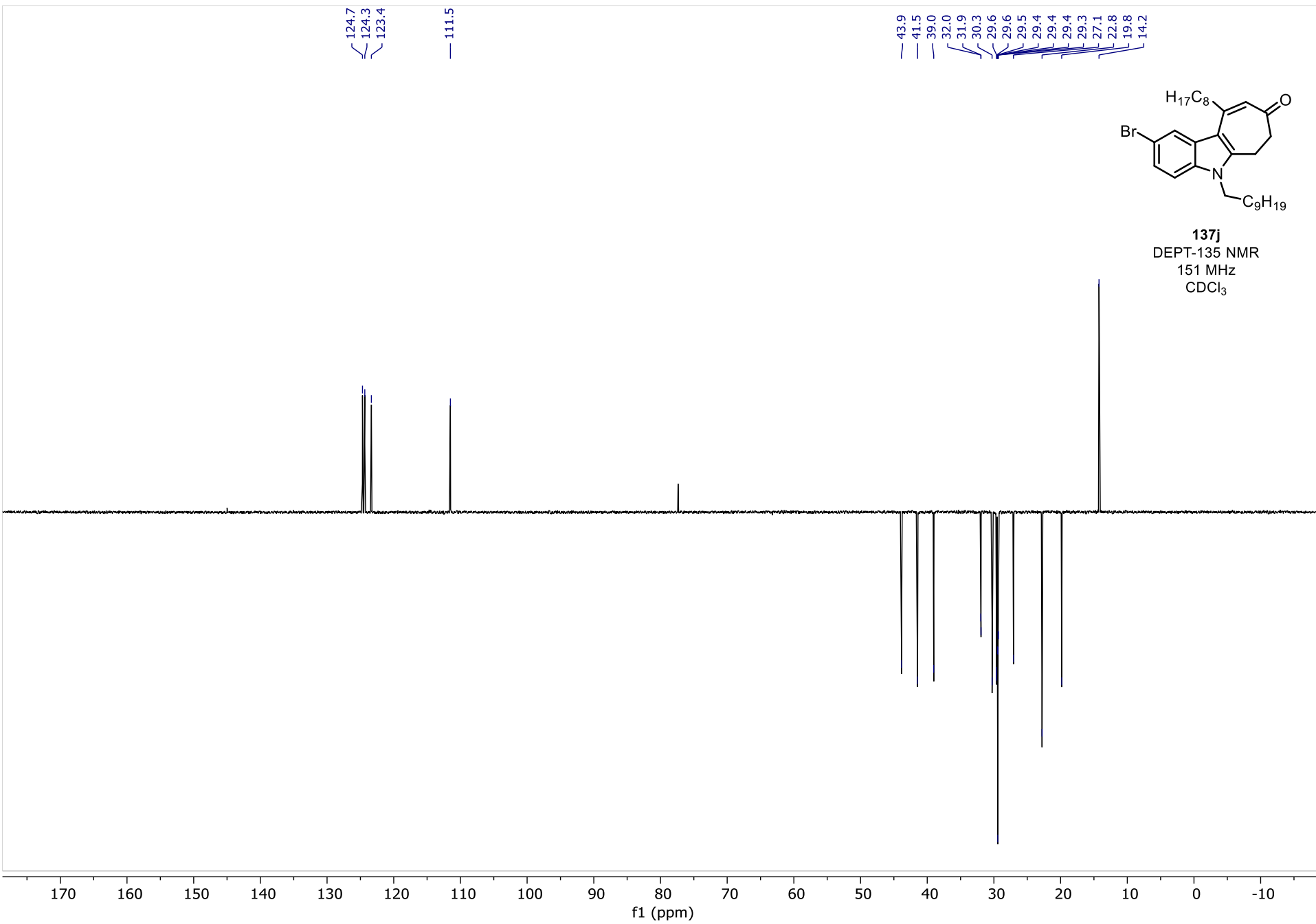
19.8

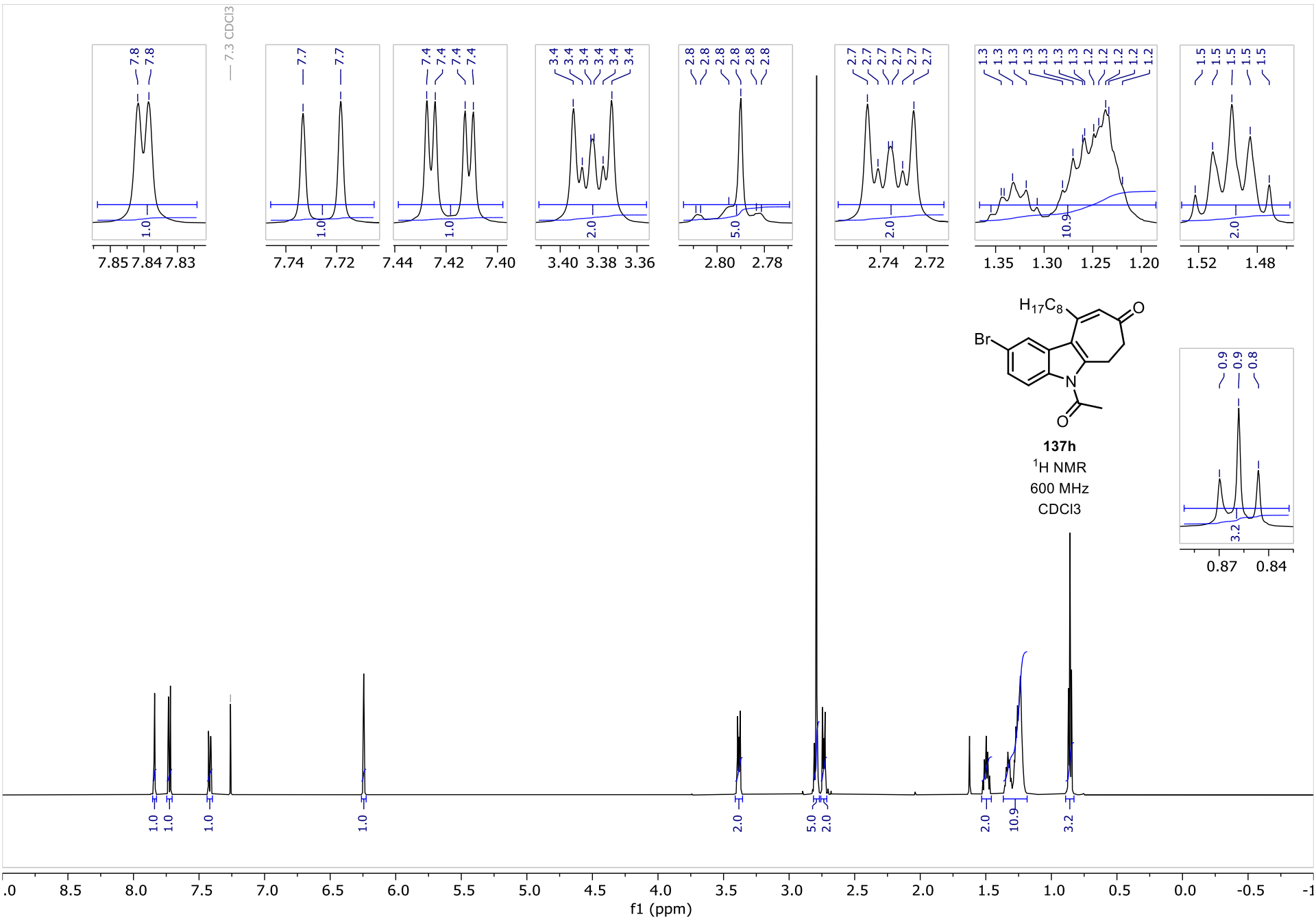
— 14.2

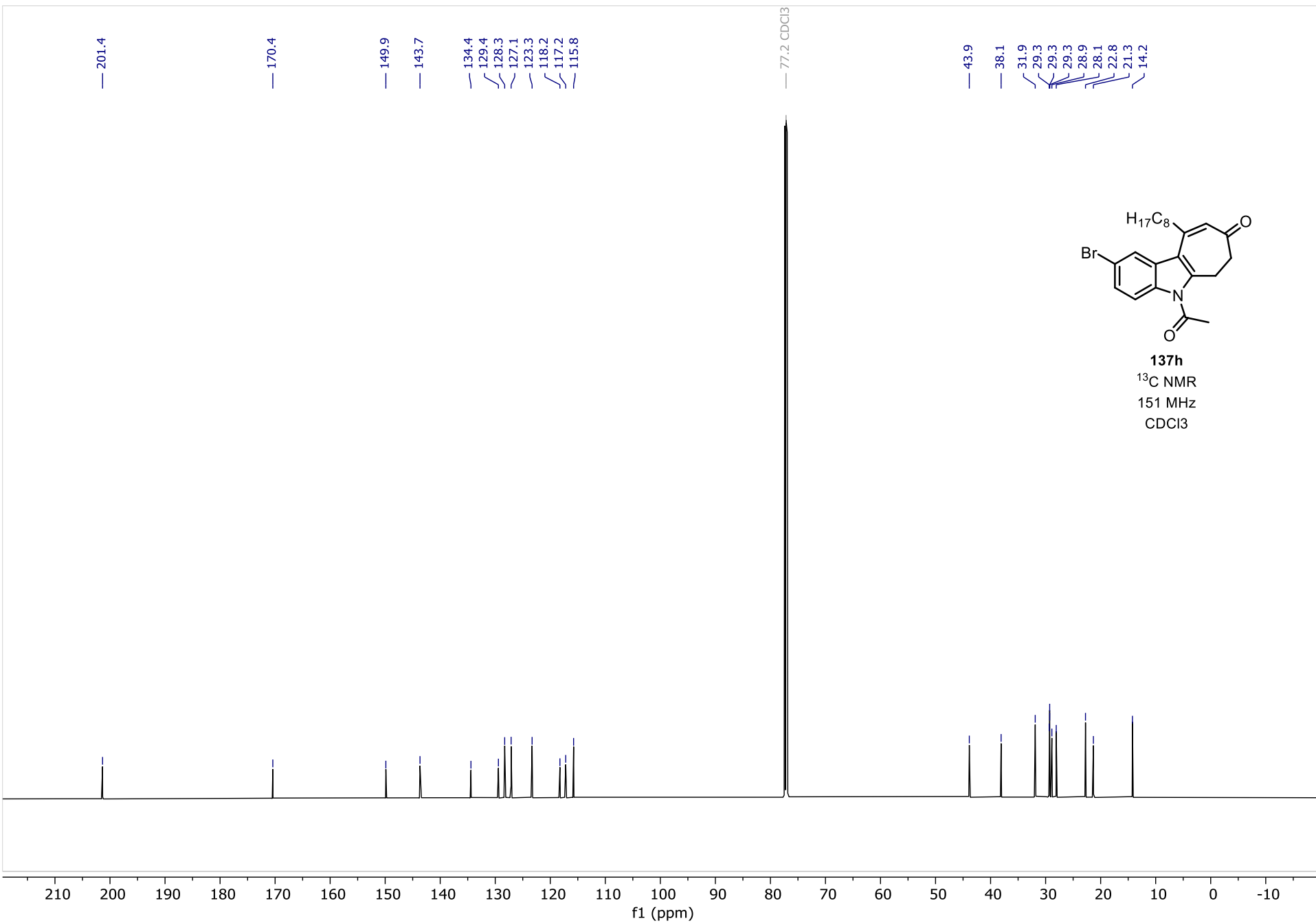


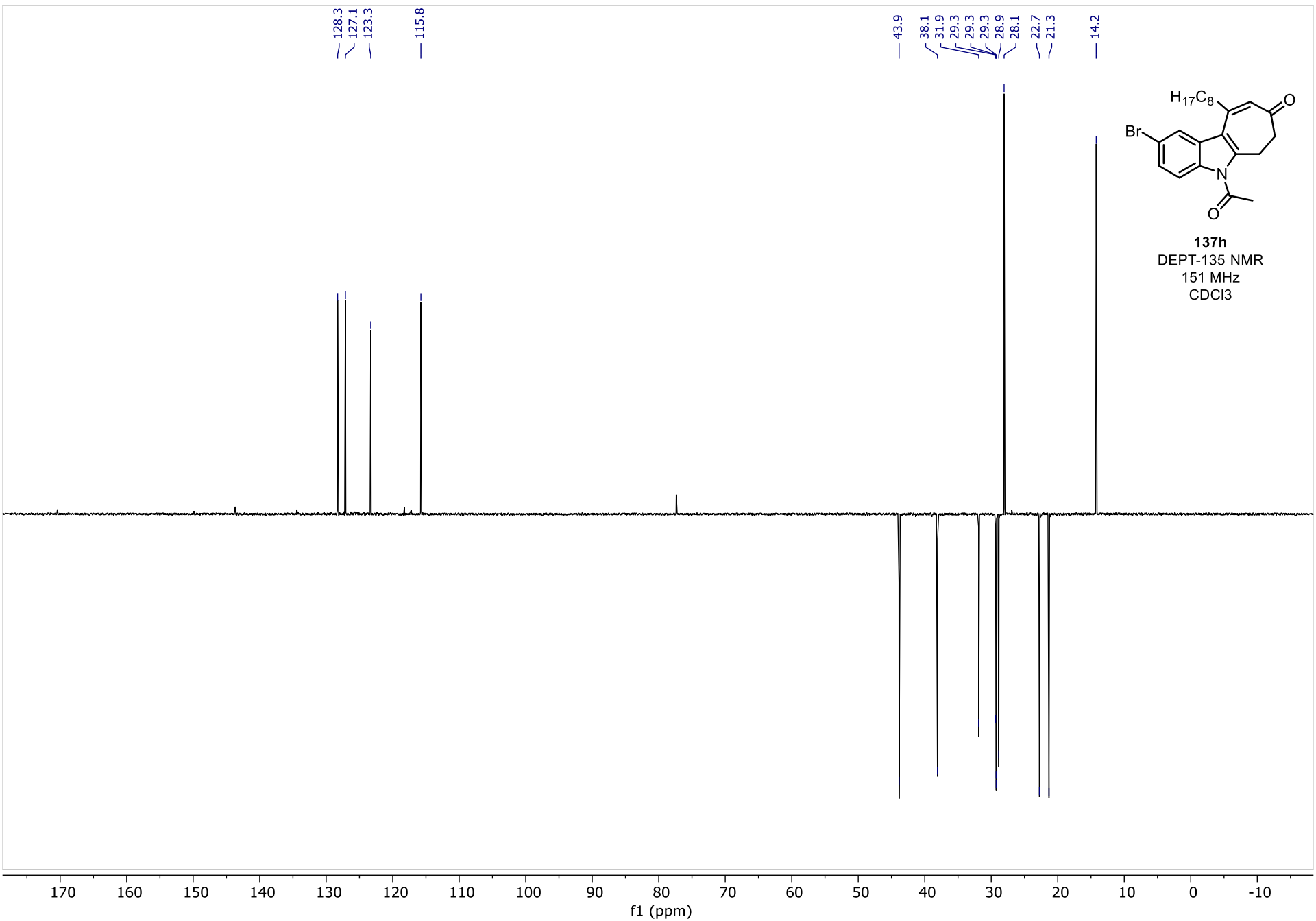
137j
¹³C NMR
151 MHz
CDCl₃

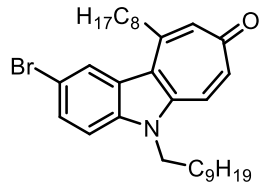






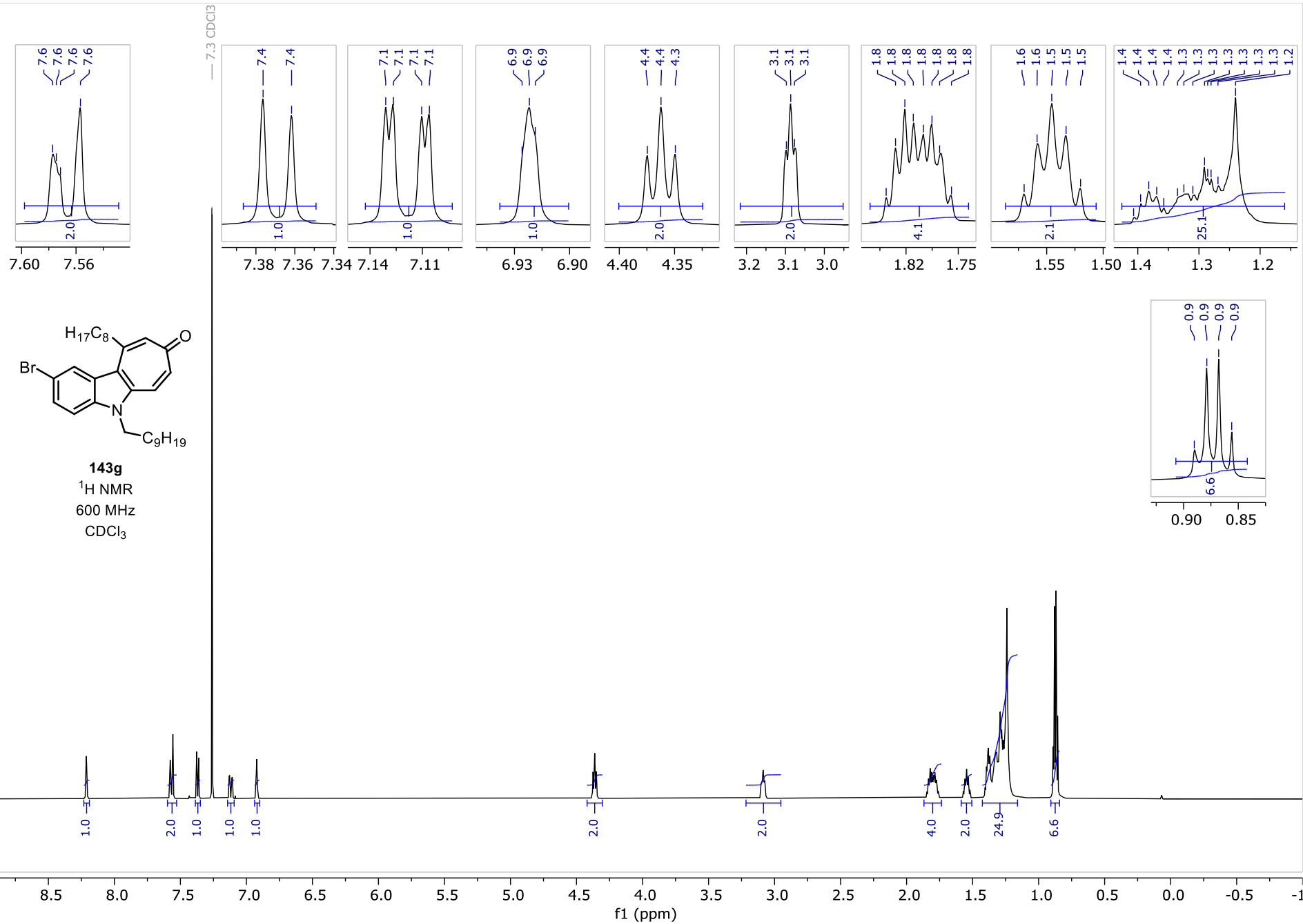


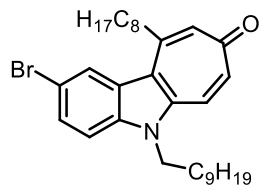




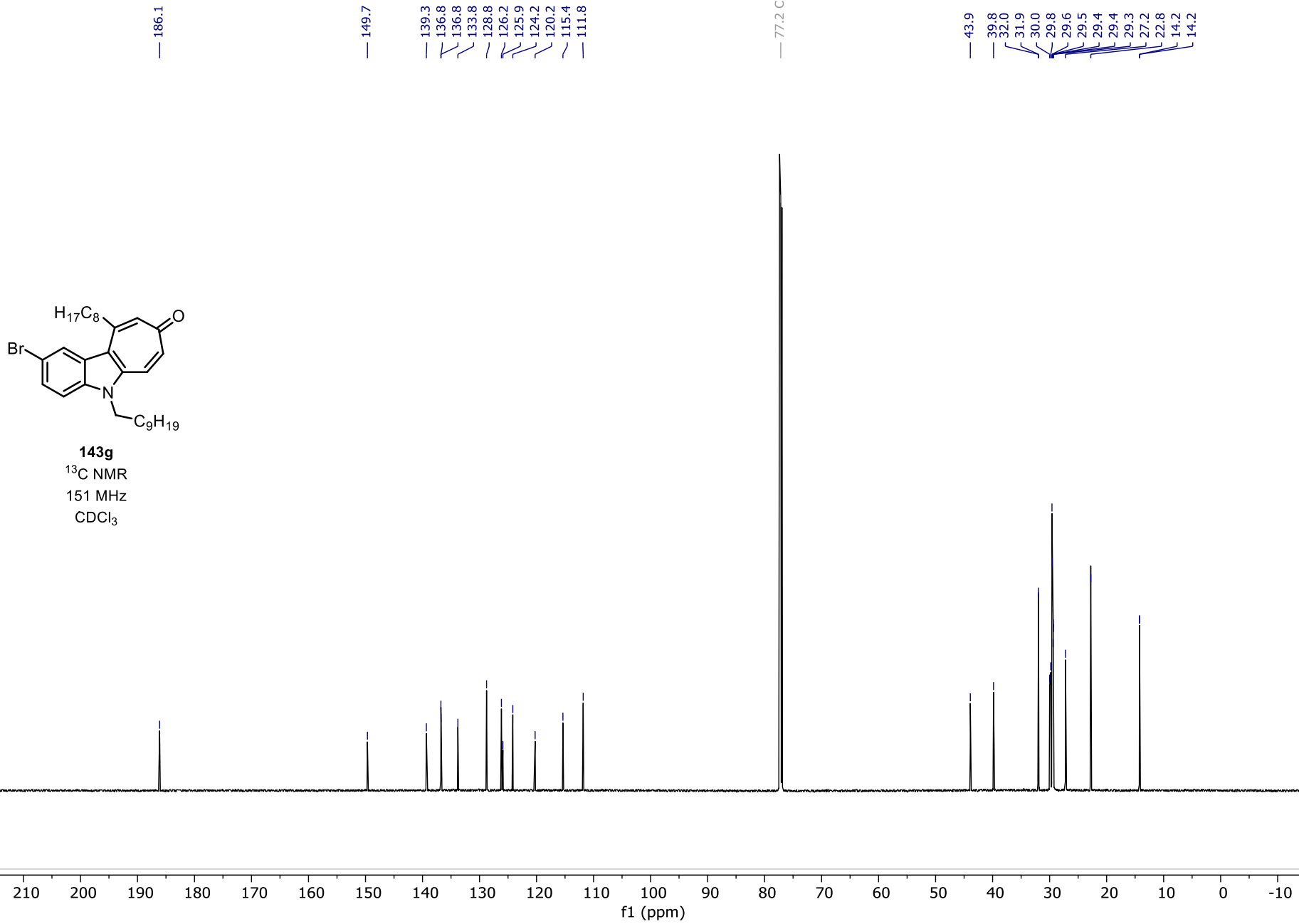
143g

¹H NMR
600 MHz
CDCl₃





143g
¹³C NMR
151 MHz
CDCl₃



136.8

133.8

128.8

126.2

124.2

111.8

43.9

39.8

32.0

31.9

30.0

29.8

29.5

29.4

29.4

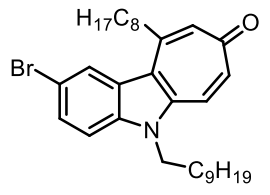
29.3

27.2

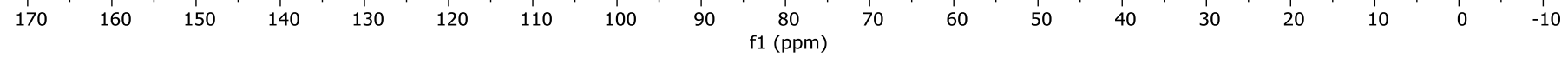
22.8

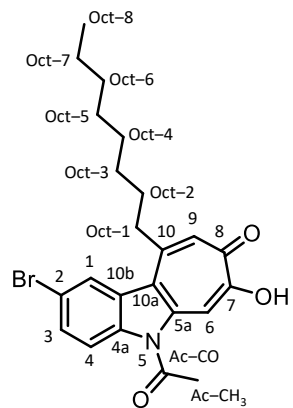
14.2

14.2



143g
DEPT-135 NMR
151 MHz
CDCl₃





144d

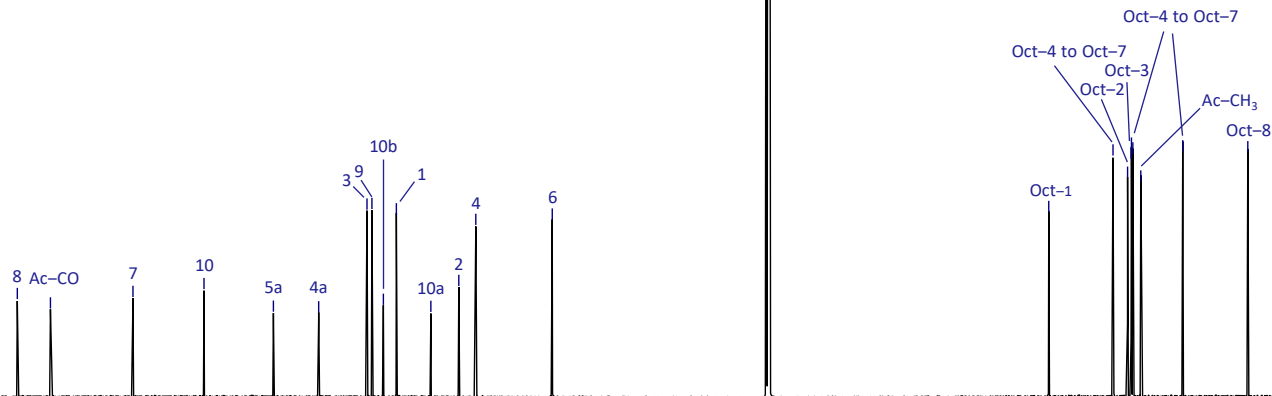
¹³C NMR
151 MHz
CDCl₃

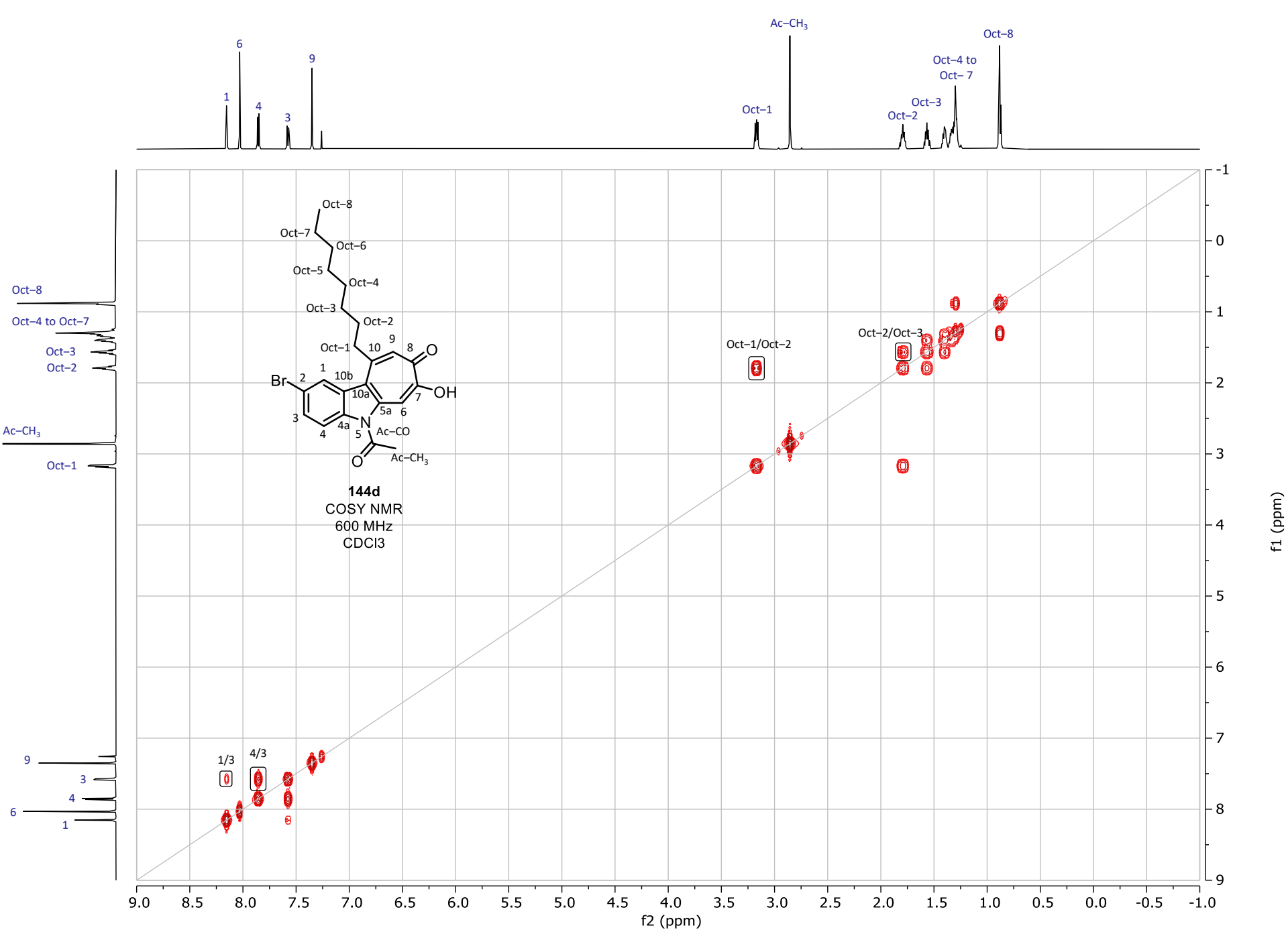
— 175.6
— 171.3
— 160.5
— 151.1
— 142.0
— 136.1
— 129.8
— 129.1
— 127.6
— 125.9
— 121.4
— 117.7
— 115.5
— 105.5

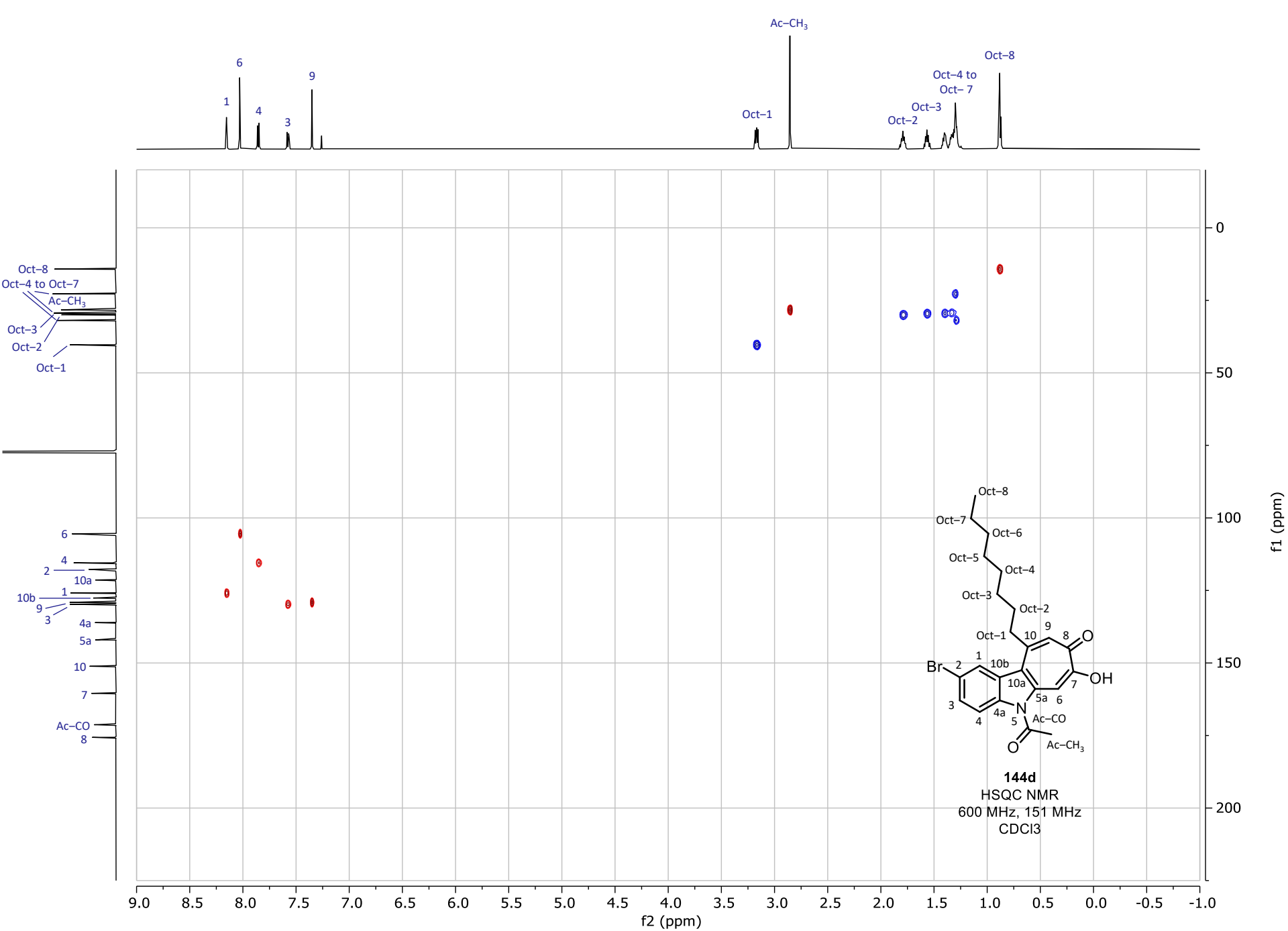
— 77.2 CDCl₃

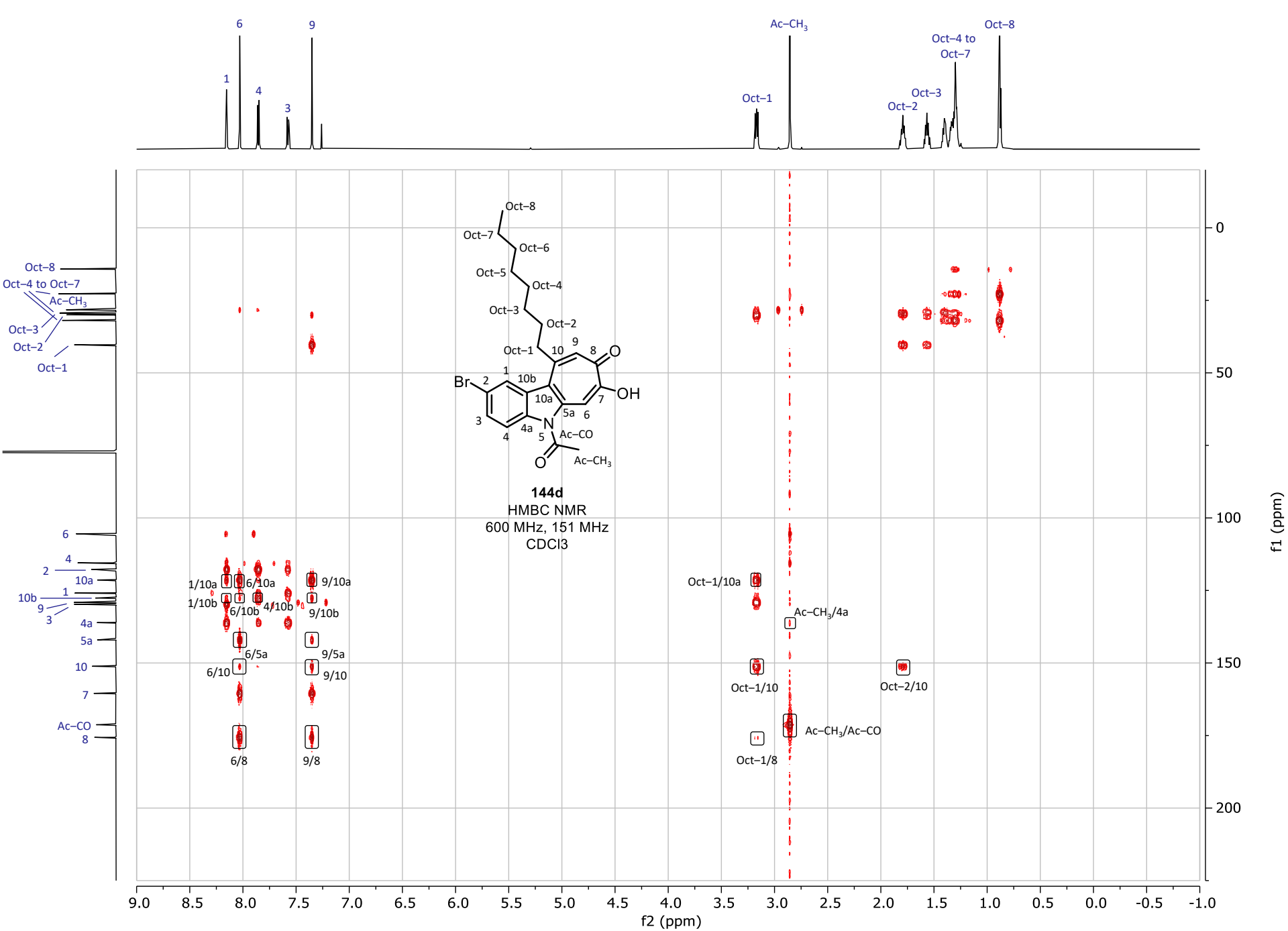
— 40.3
— 31.9
— 30.0
— 29.5
— 29.5
— 29.3
— 28.3
— 22.8
— 14.2

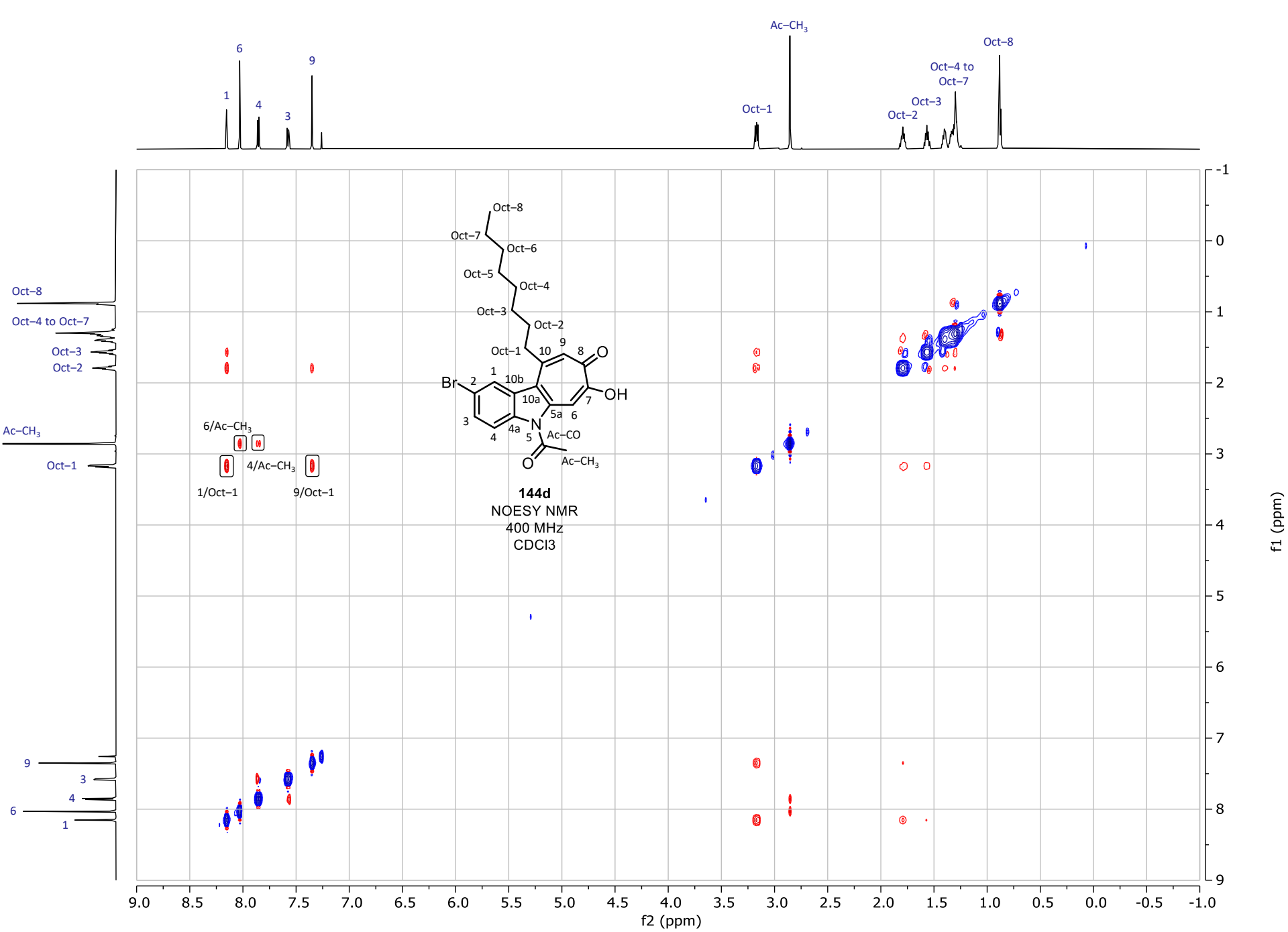
220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20
f1 (ppm)

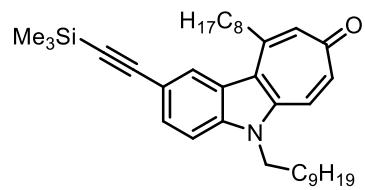
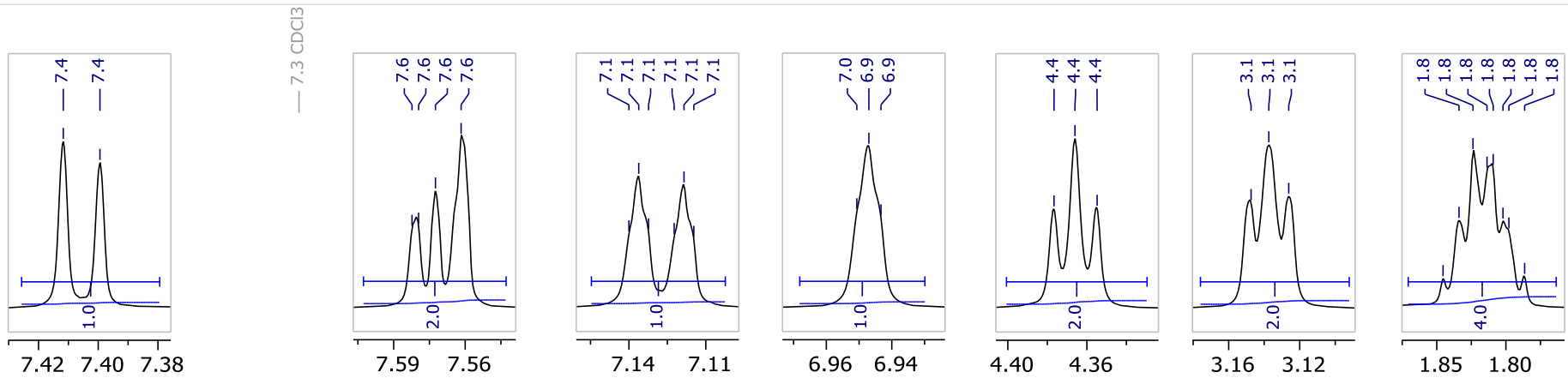




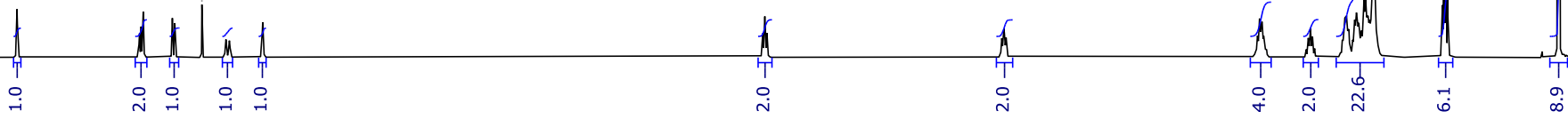
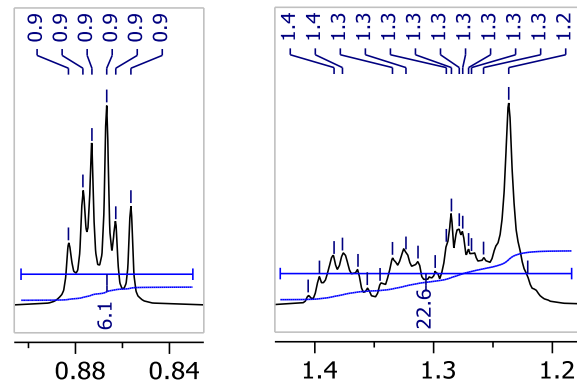


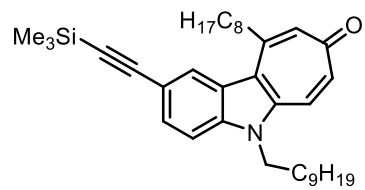






143i
¹H NMR
 700 MHz
 CDCl₃





143i
 ^{13}C NMR
176 MHz
 CDCl_3

— 186.0

— 150.0

139.5

137.8

136.6

134.0

129.5

128.0

124.2

124.1

121.0

116.8

— 110.4

— 106.0

— 93.2

77.2- CDCl_3

43.9

39.9

32.0

32.0

30.1

29.8

29.7

29.6

29.6

29.4

29.4

27.2

22.8

22.8

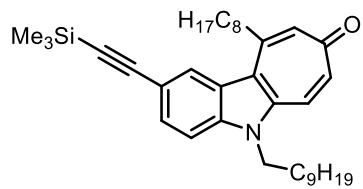
14.2

14.2

— 0.2

220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20

f1 (ppm)



143i
DEPT-135 NMR
176 MHz
CDCl₃

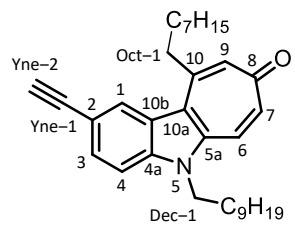
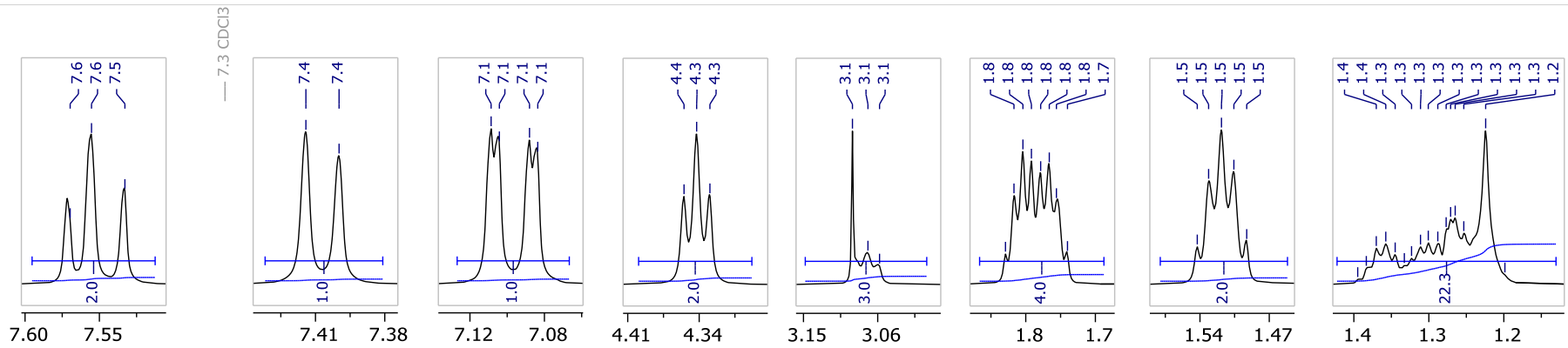
136.6
134.0
129.5
128.0
124.2

110.4

43.9
39.9
32.0
32.0
30.1
29.8
29.7
29.6
29.6
29.4
29.4
27.2
22.8
22.8
14.2
14.2

0.2

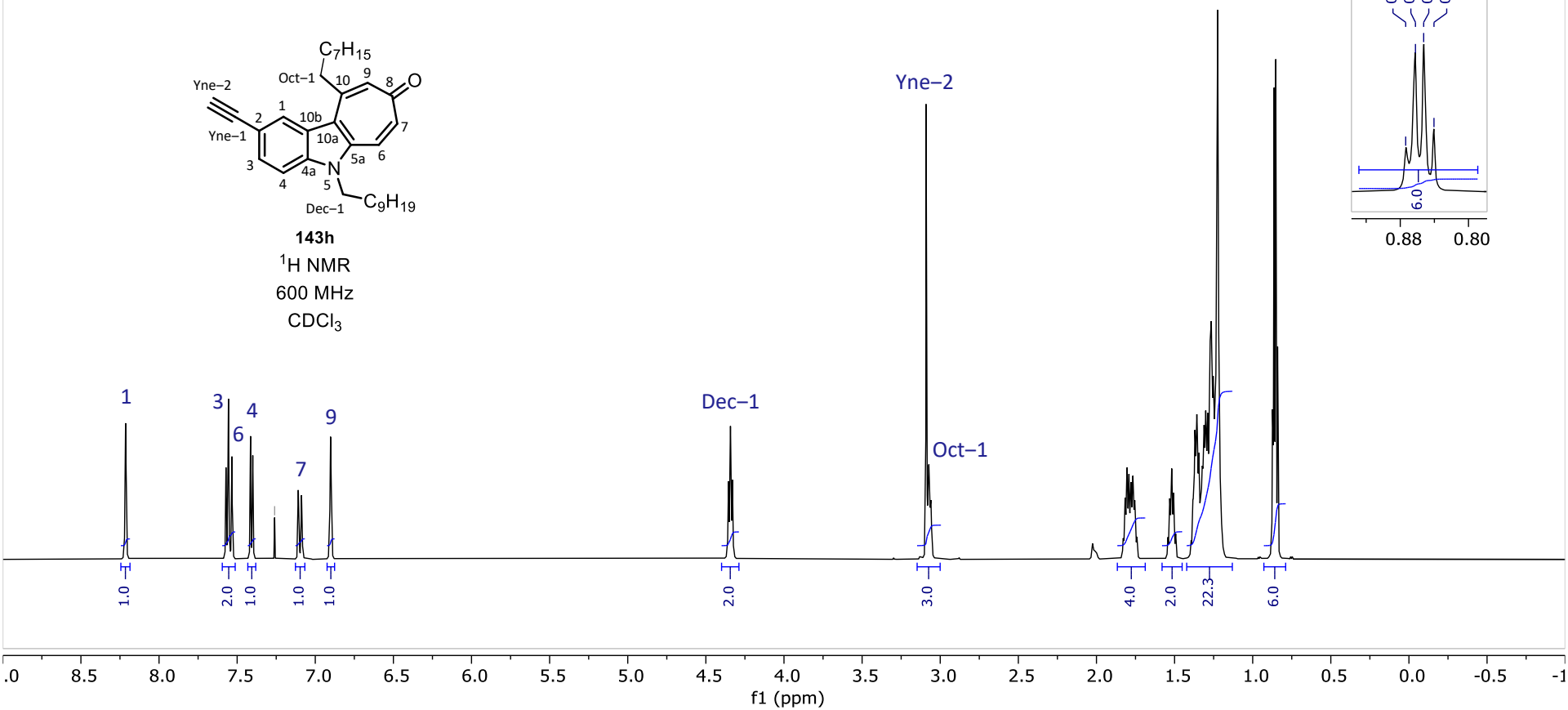
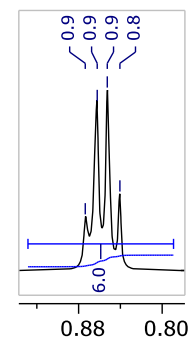
200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20 -30 -40
f1 (ppm)

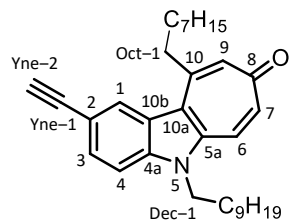


143h

¹H NMR
600 MHz
CDCl₃

Oct-8 to Oct-2 +
Dec-10 to Dec-2



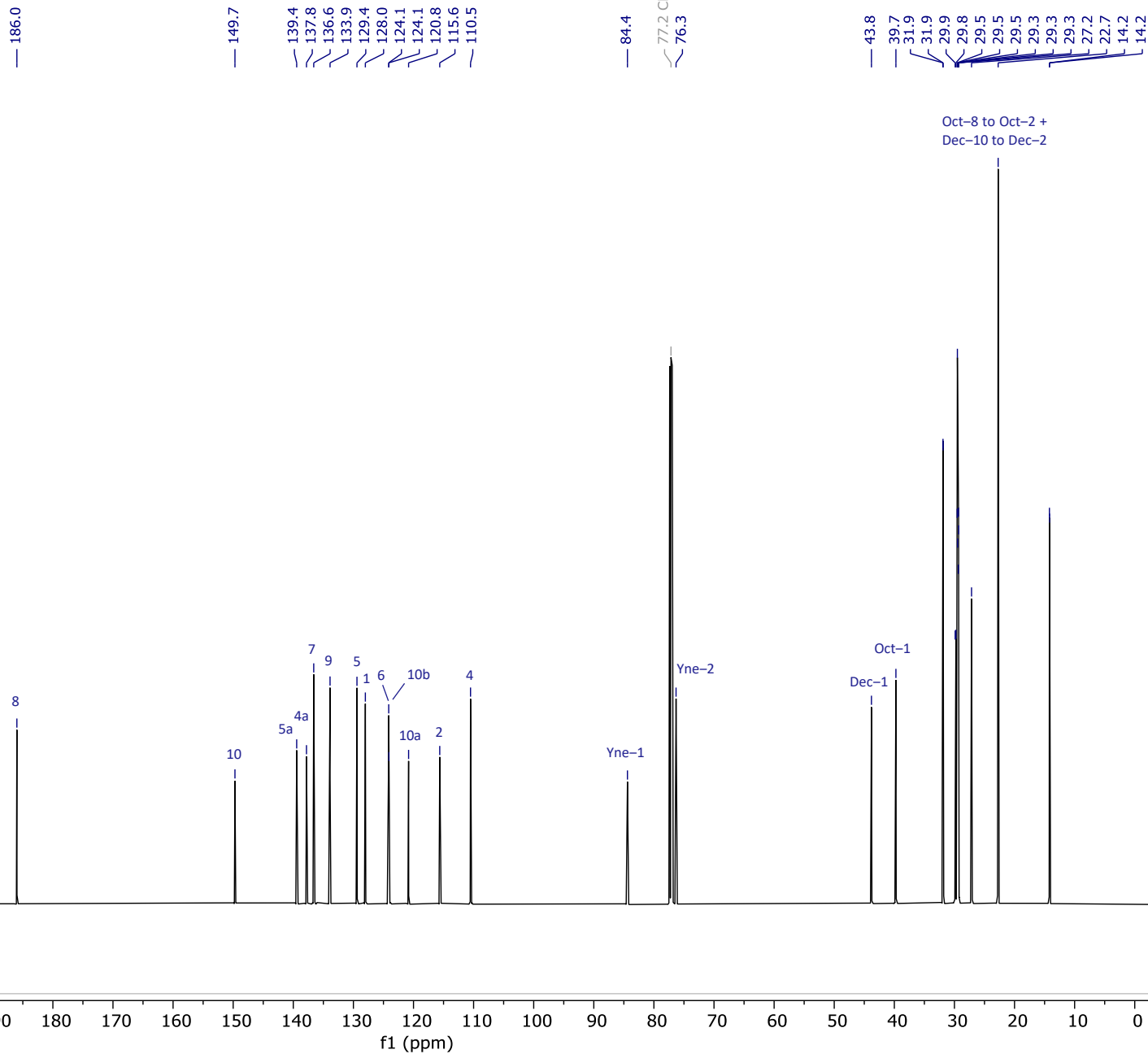


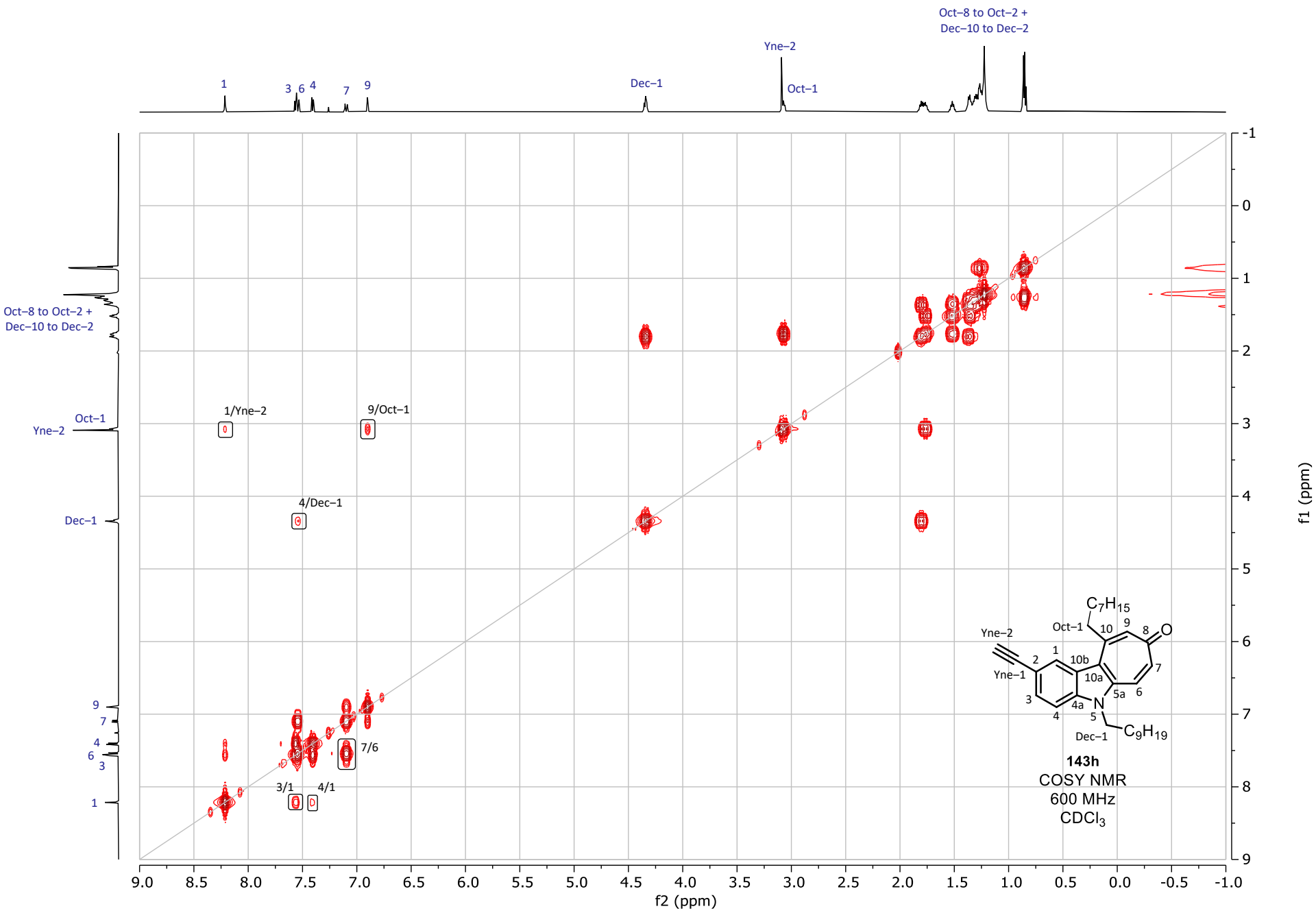
143h

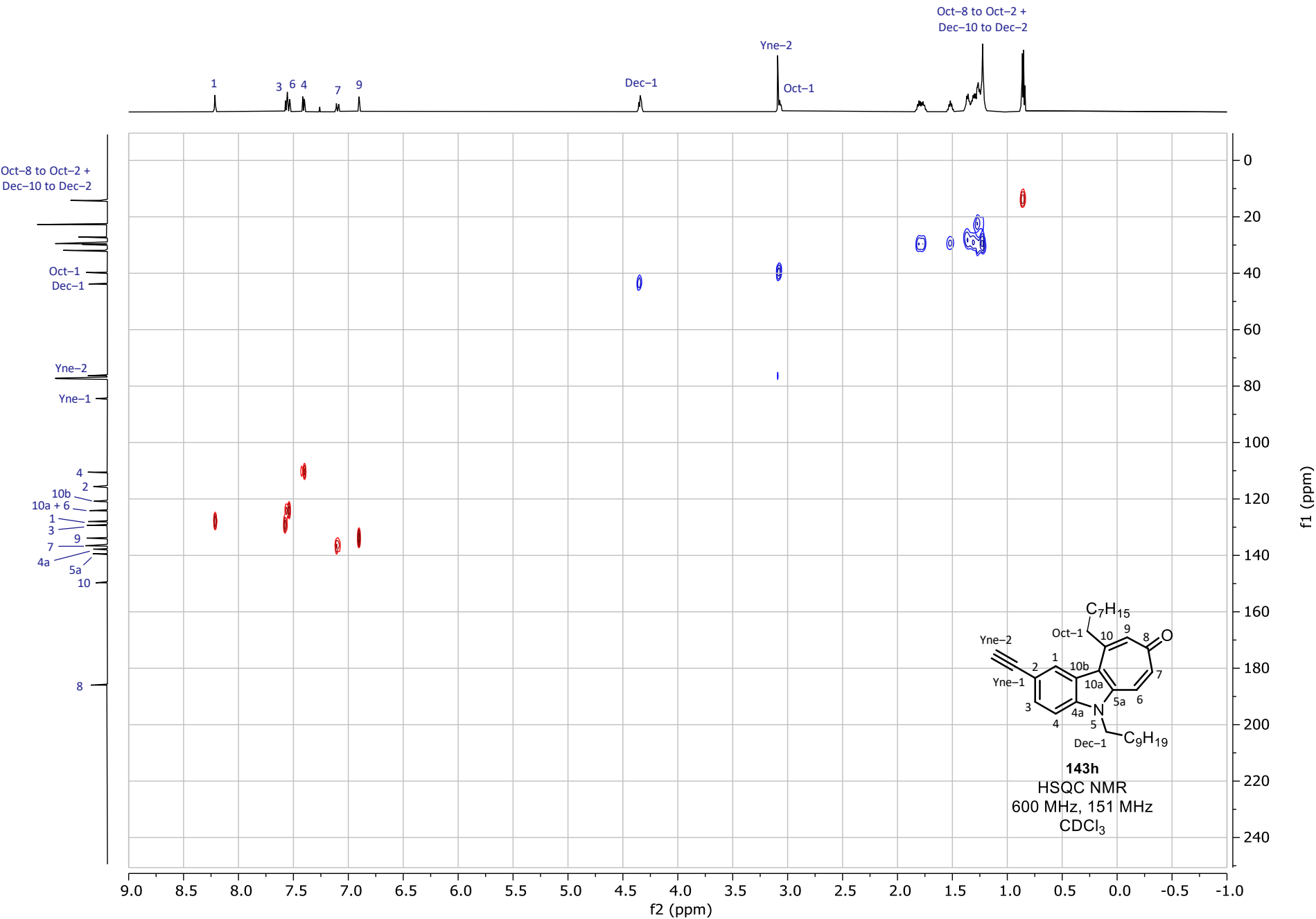
^{13}C NMR

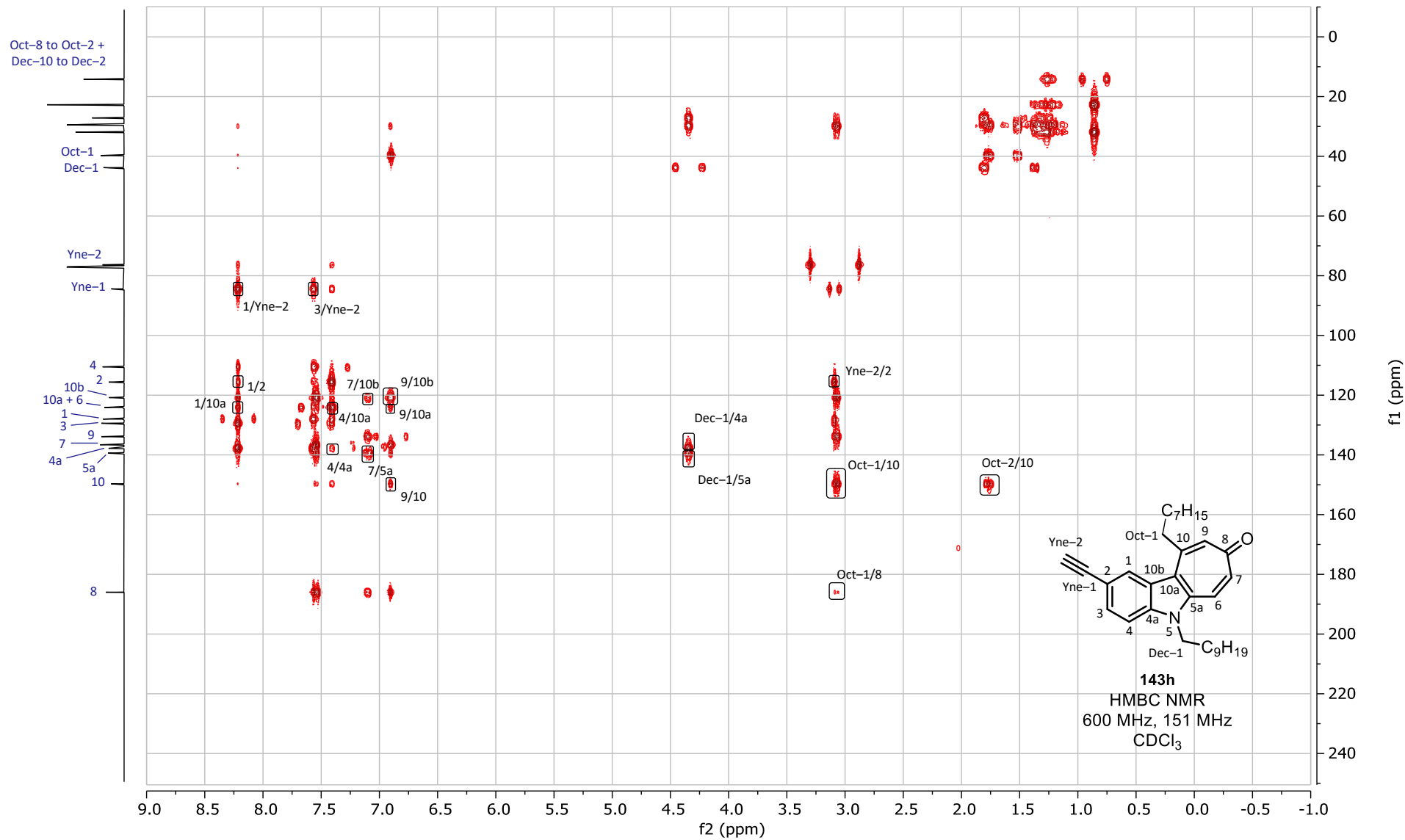
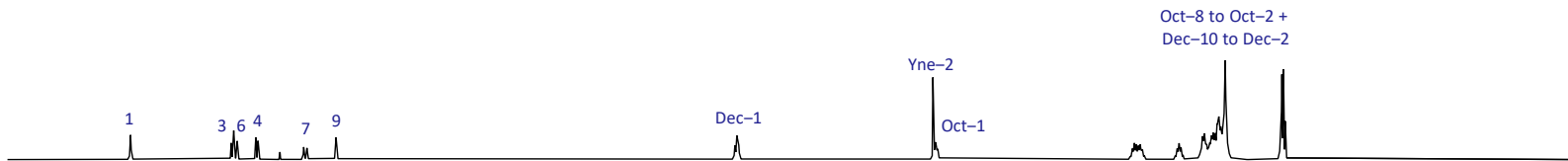
151 MHz

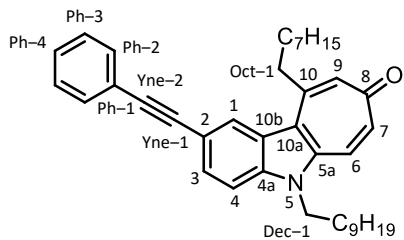
CDCl_3





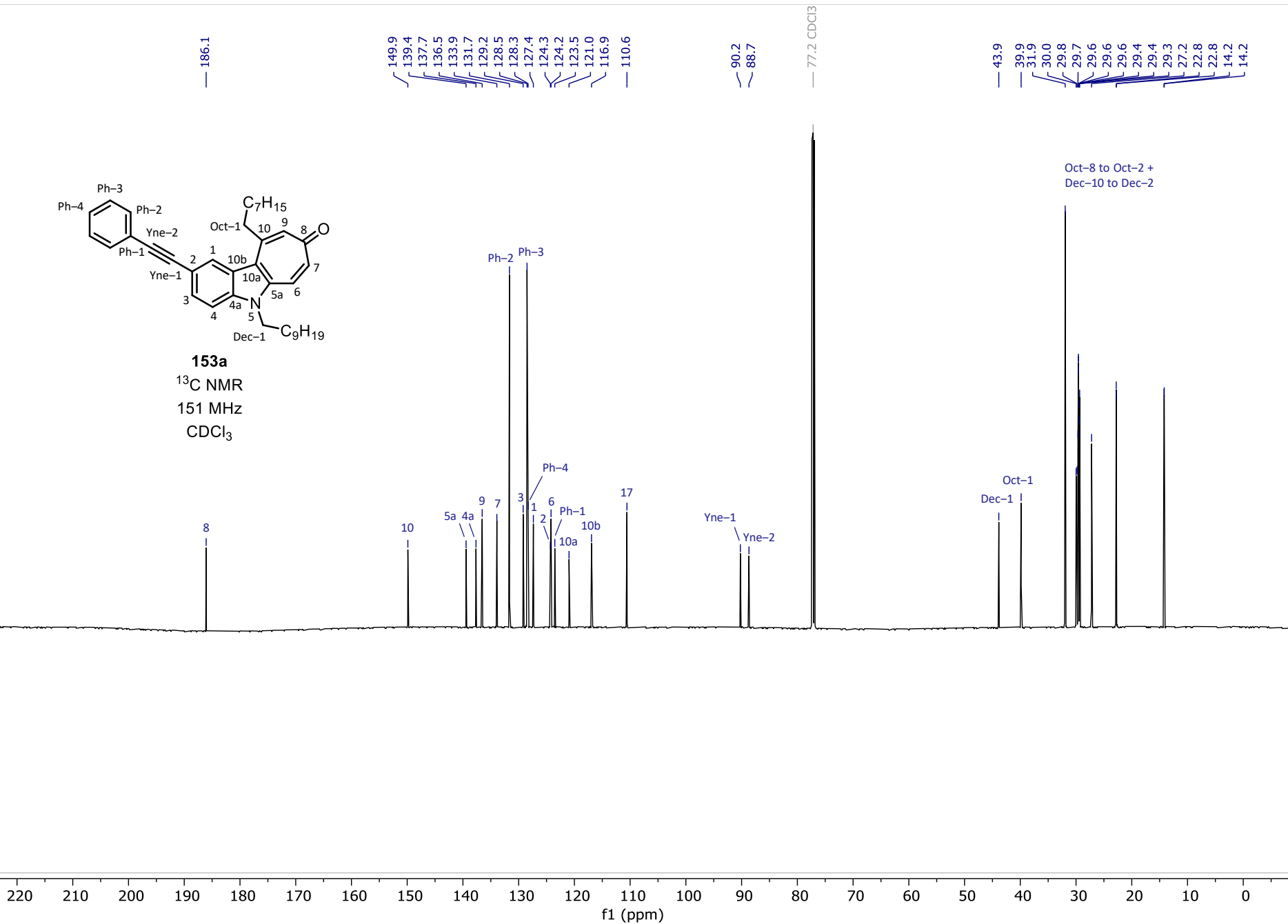


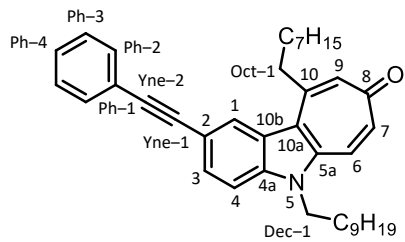




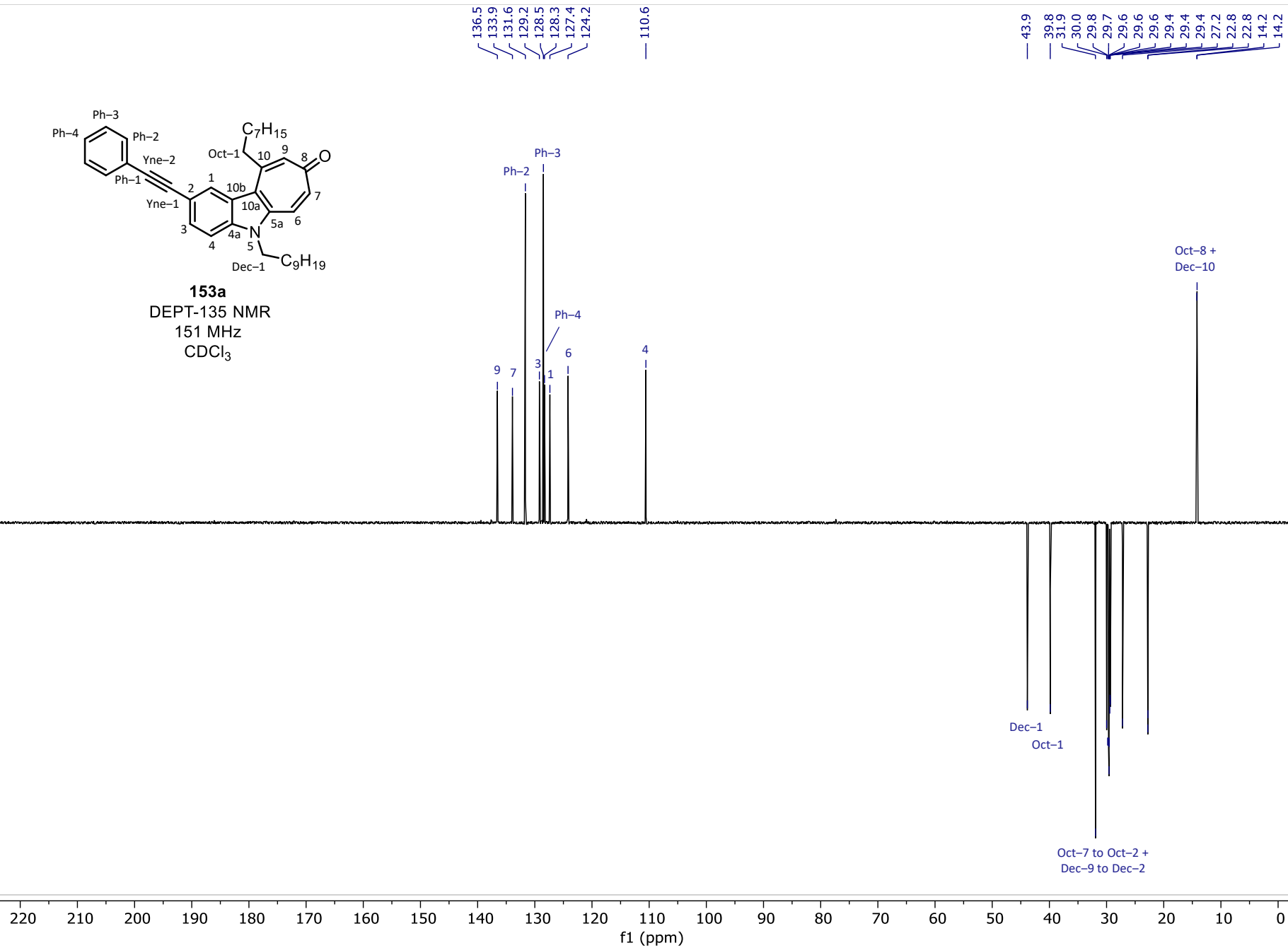
153a

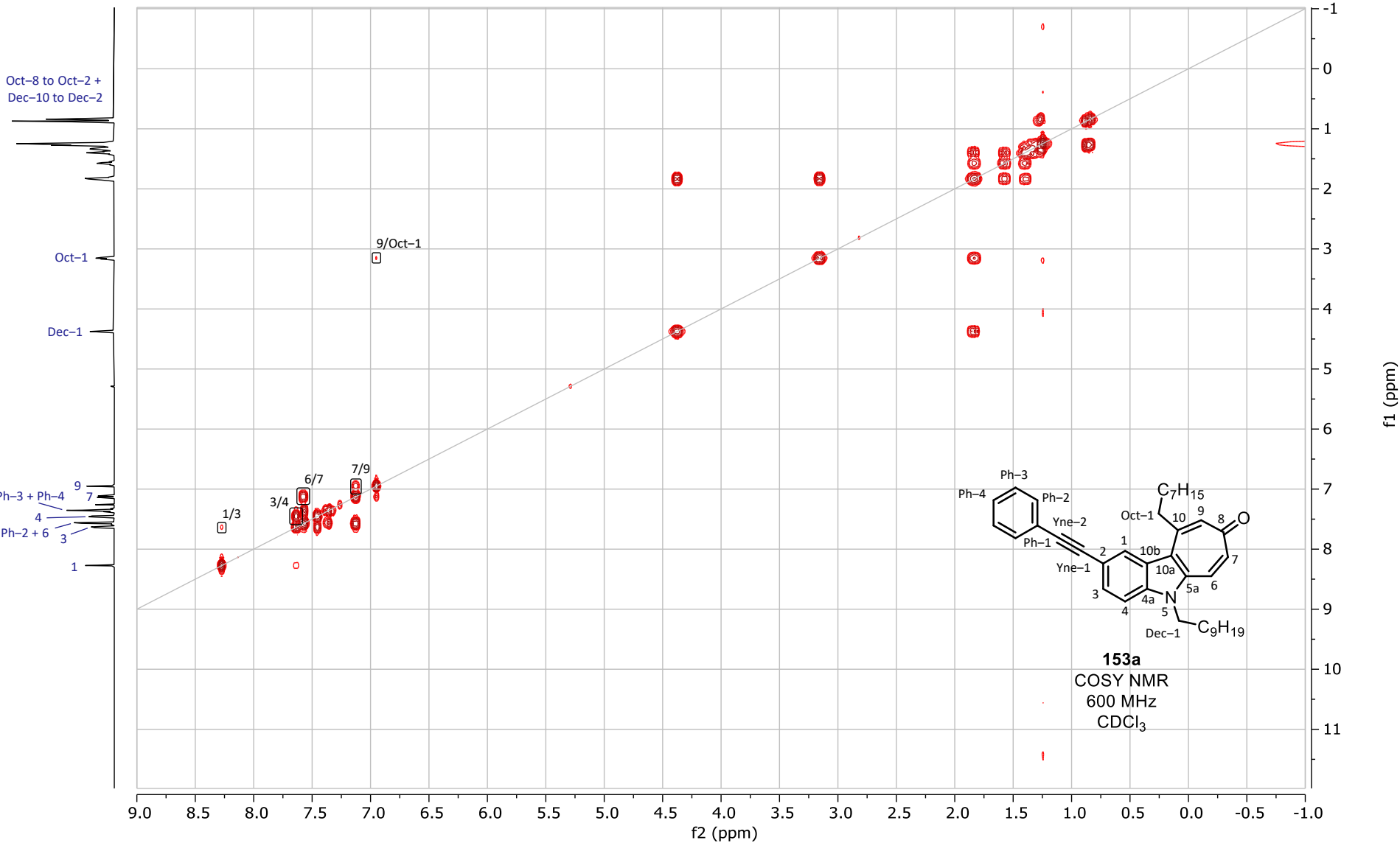
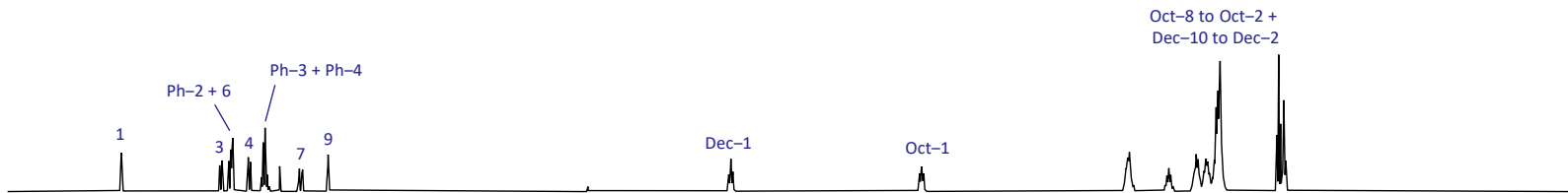
^{13}C NMR
151 MHz
 CDCl_3

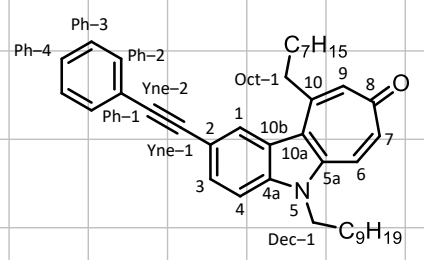
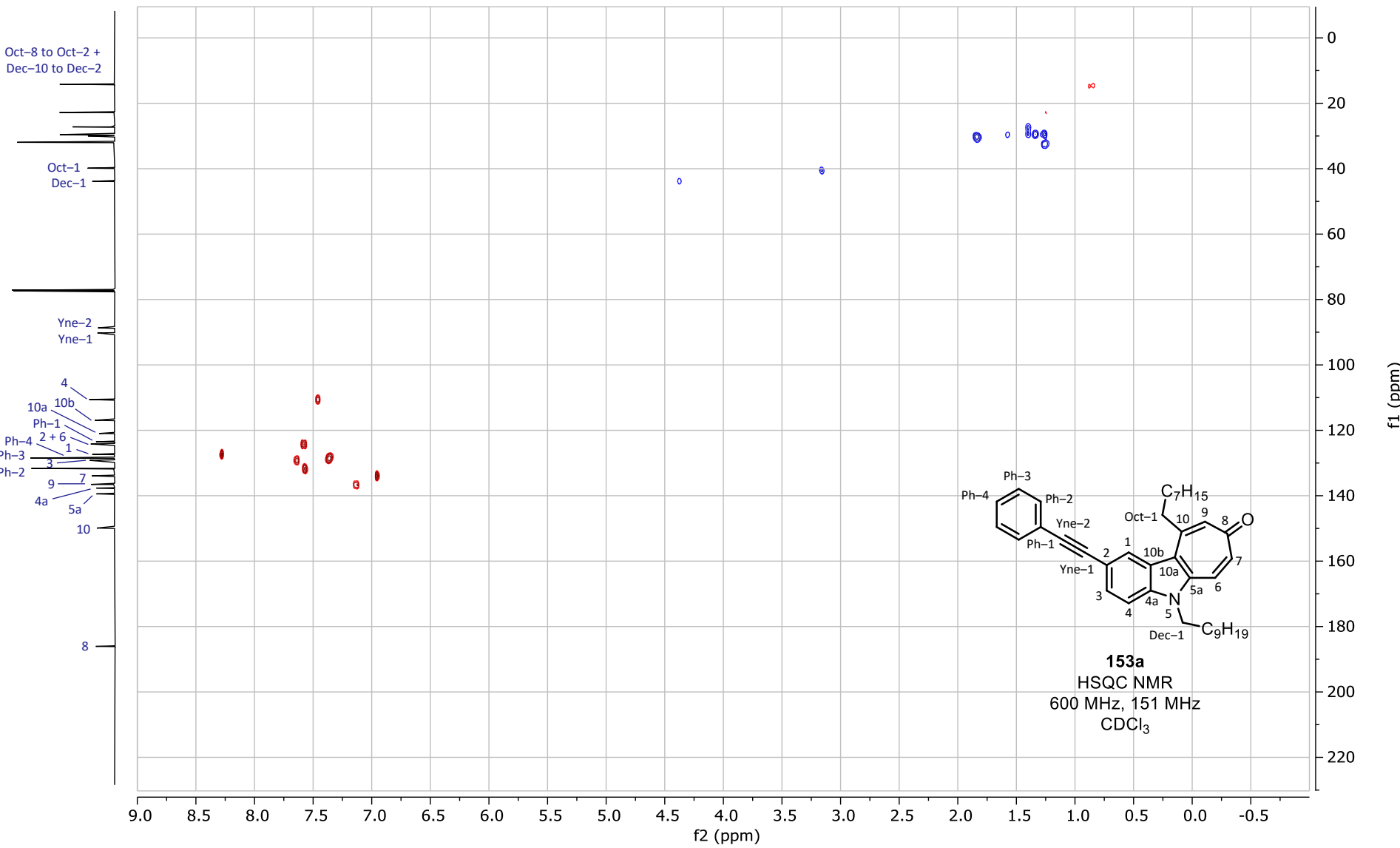
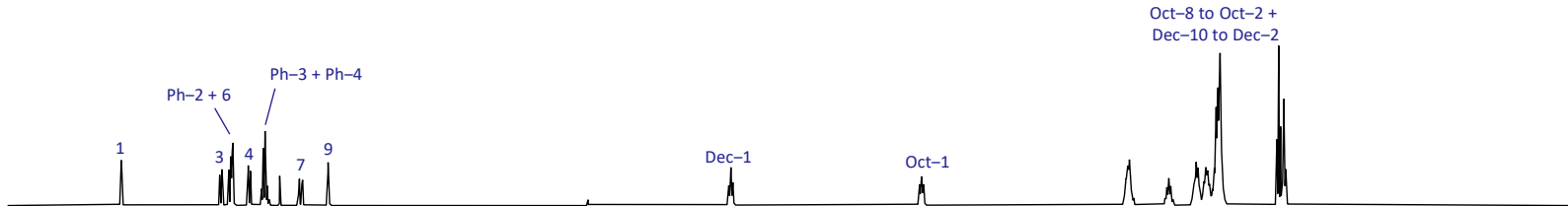


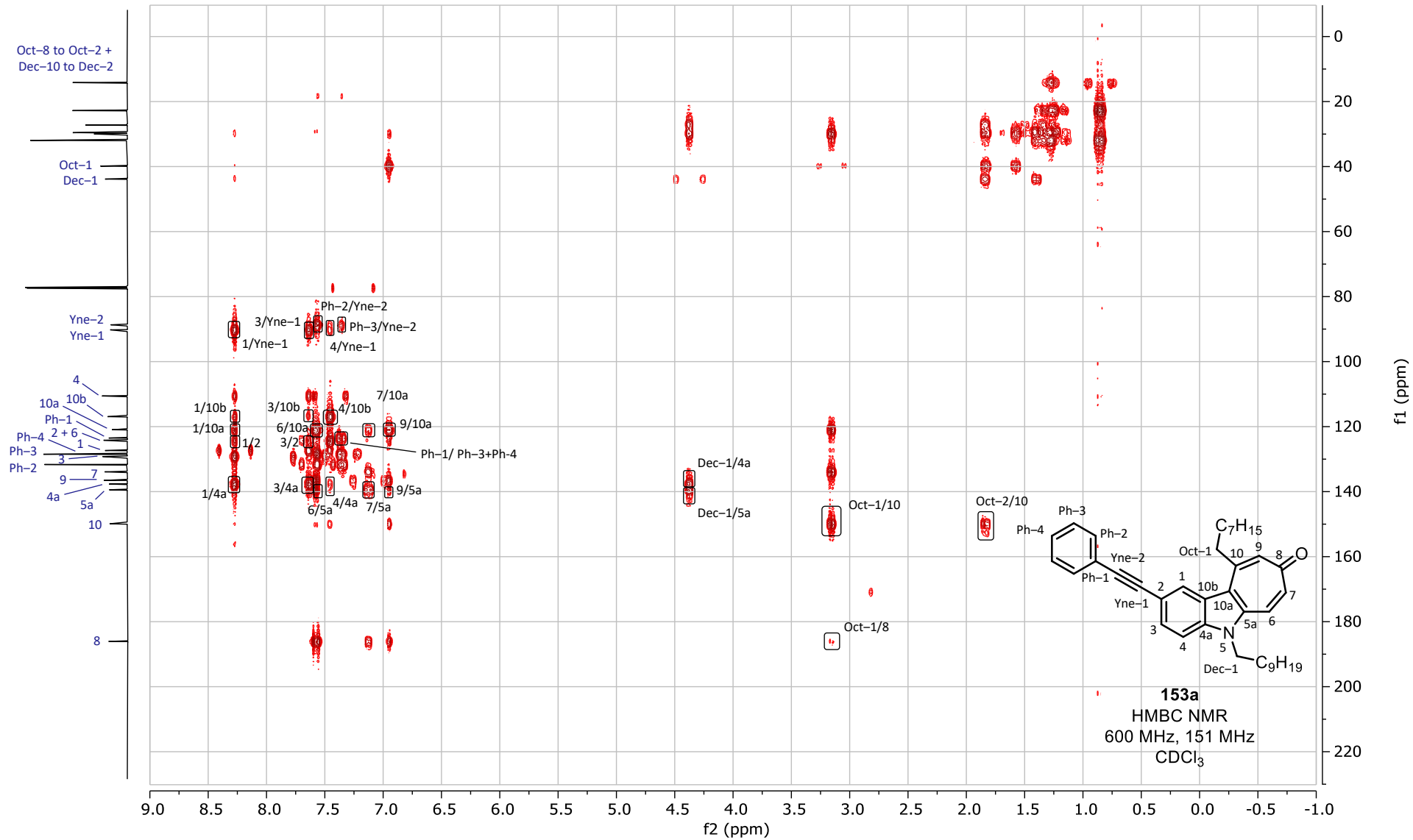
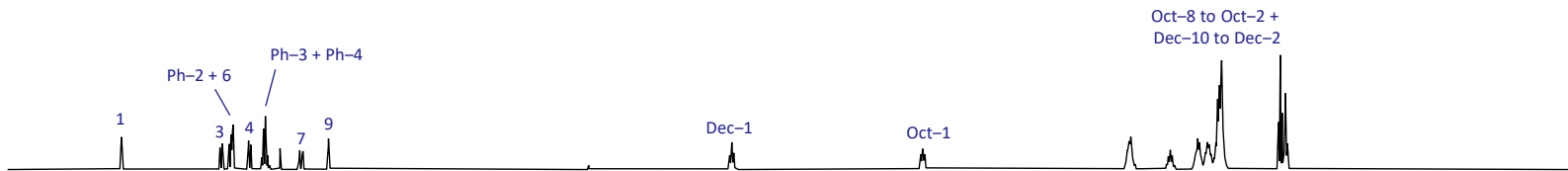


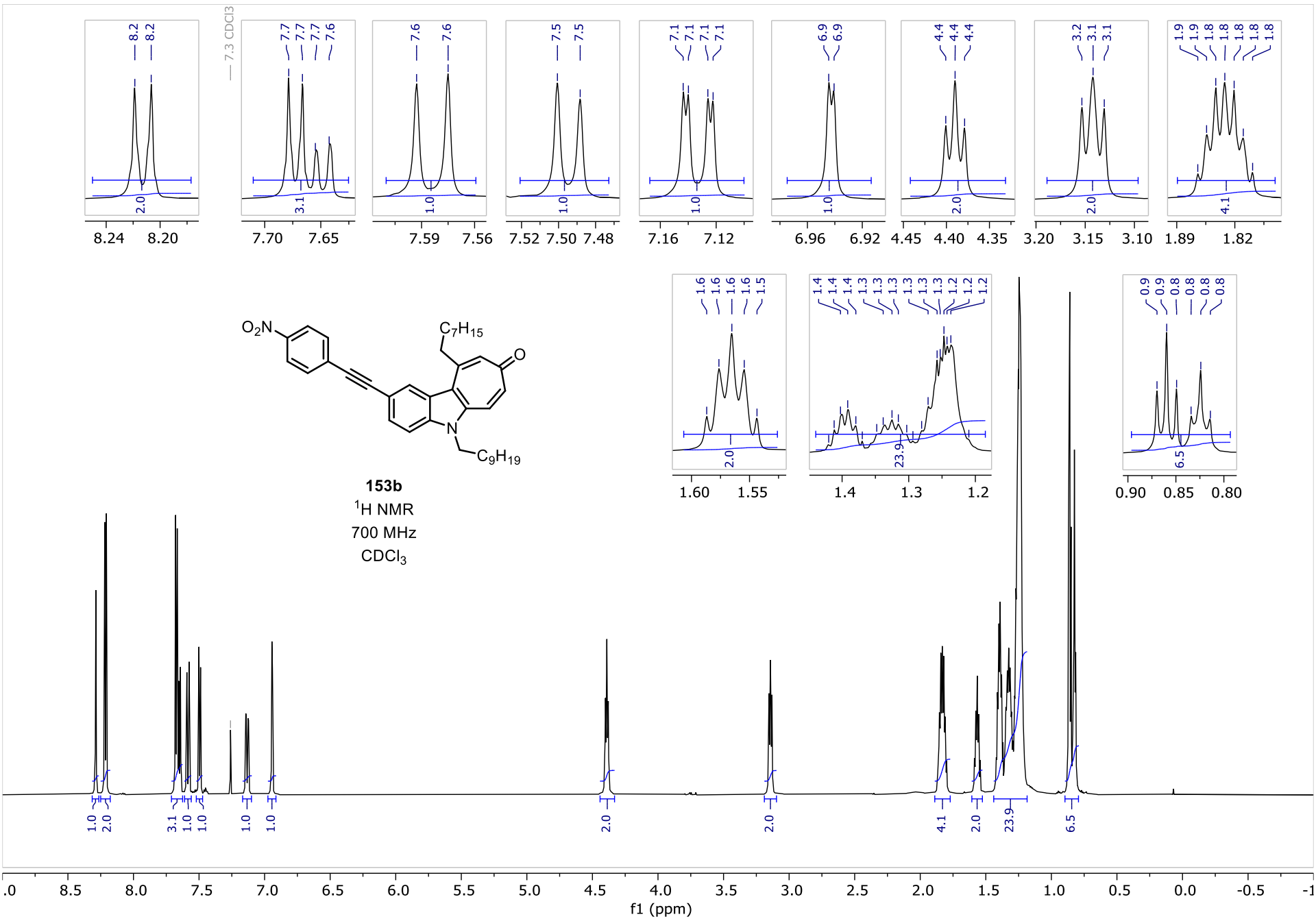
153a
DEPT-135 NMR
151 MHz
CDCl₃

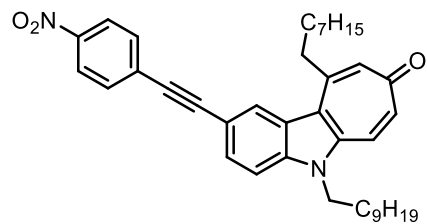




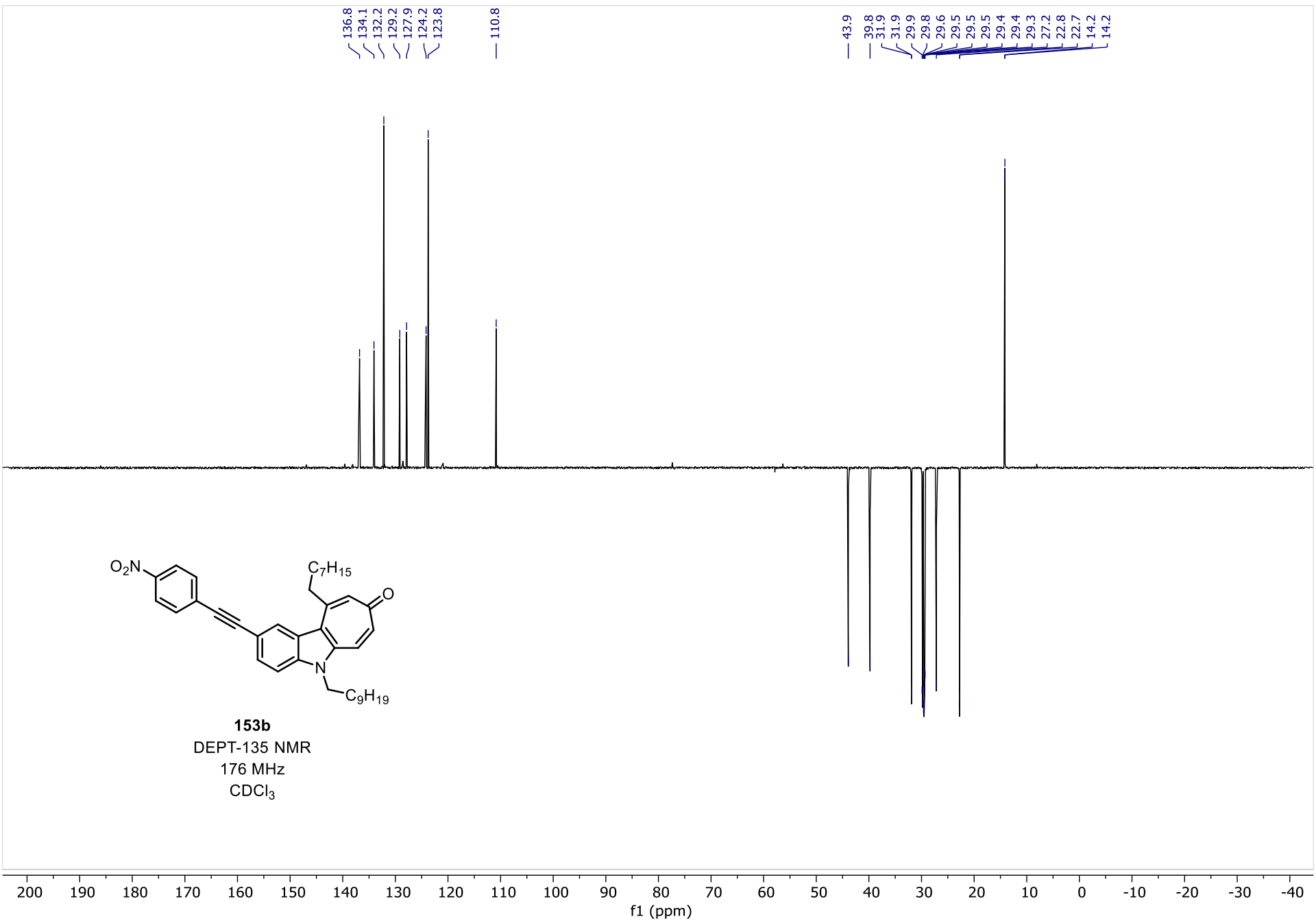


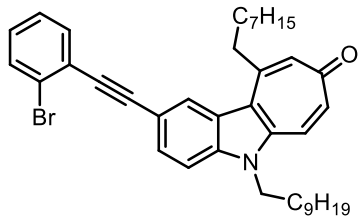
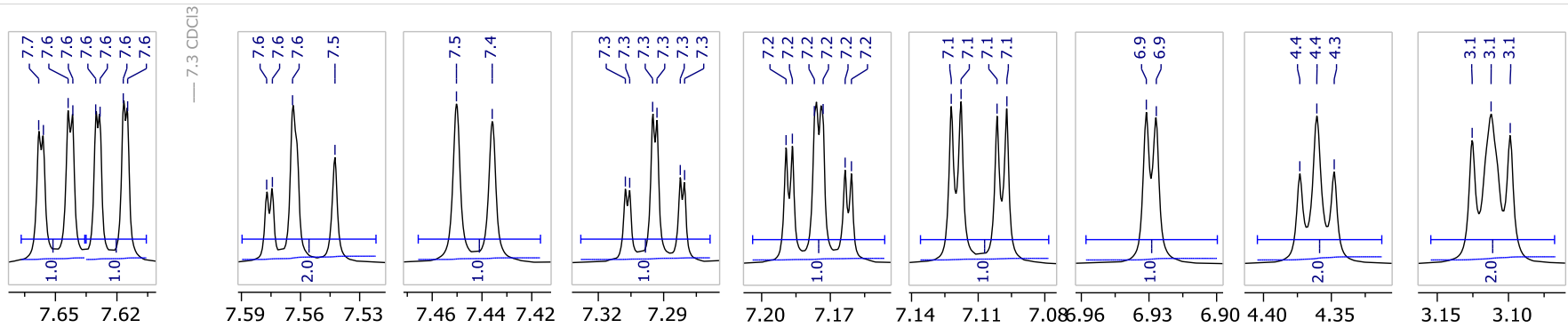






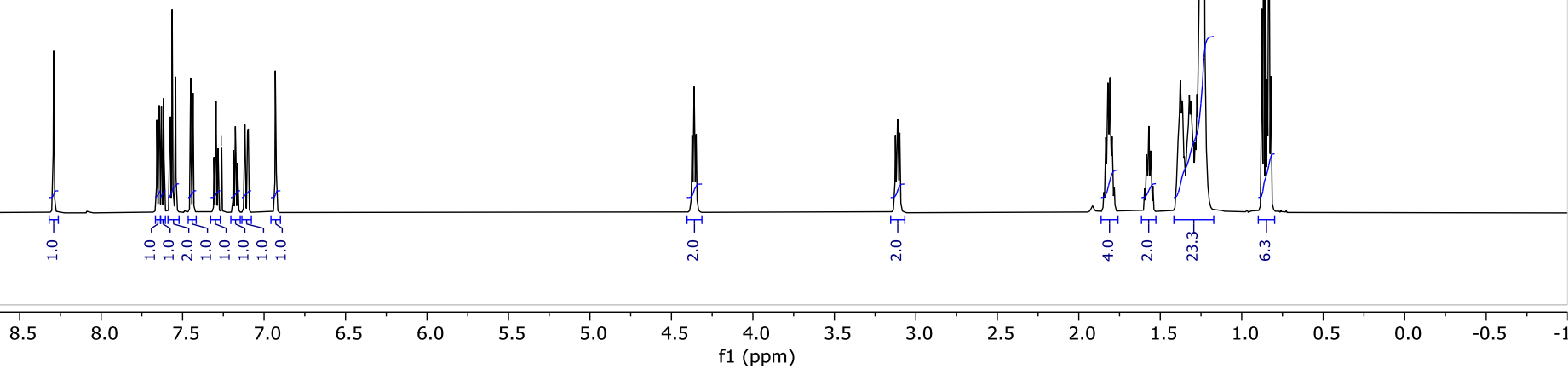
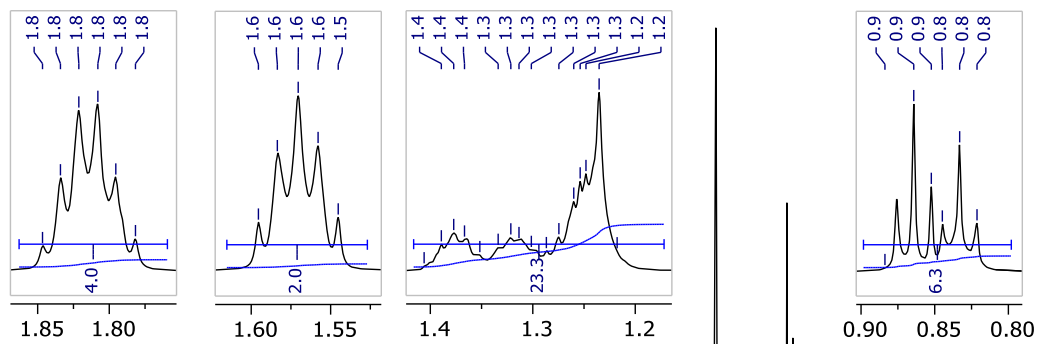
153b
DEPT-135 NMR
176 MHz
 CDCl_3

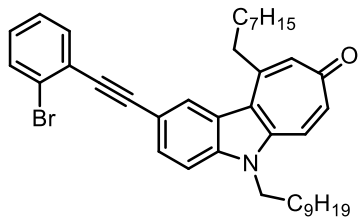




153c

¹H NMR
600 MHz
CDCl₃



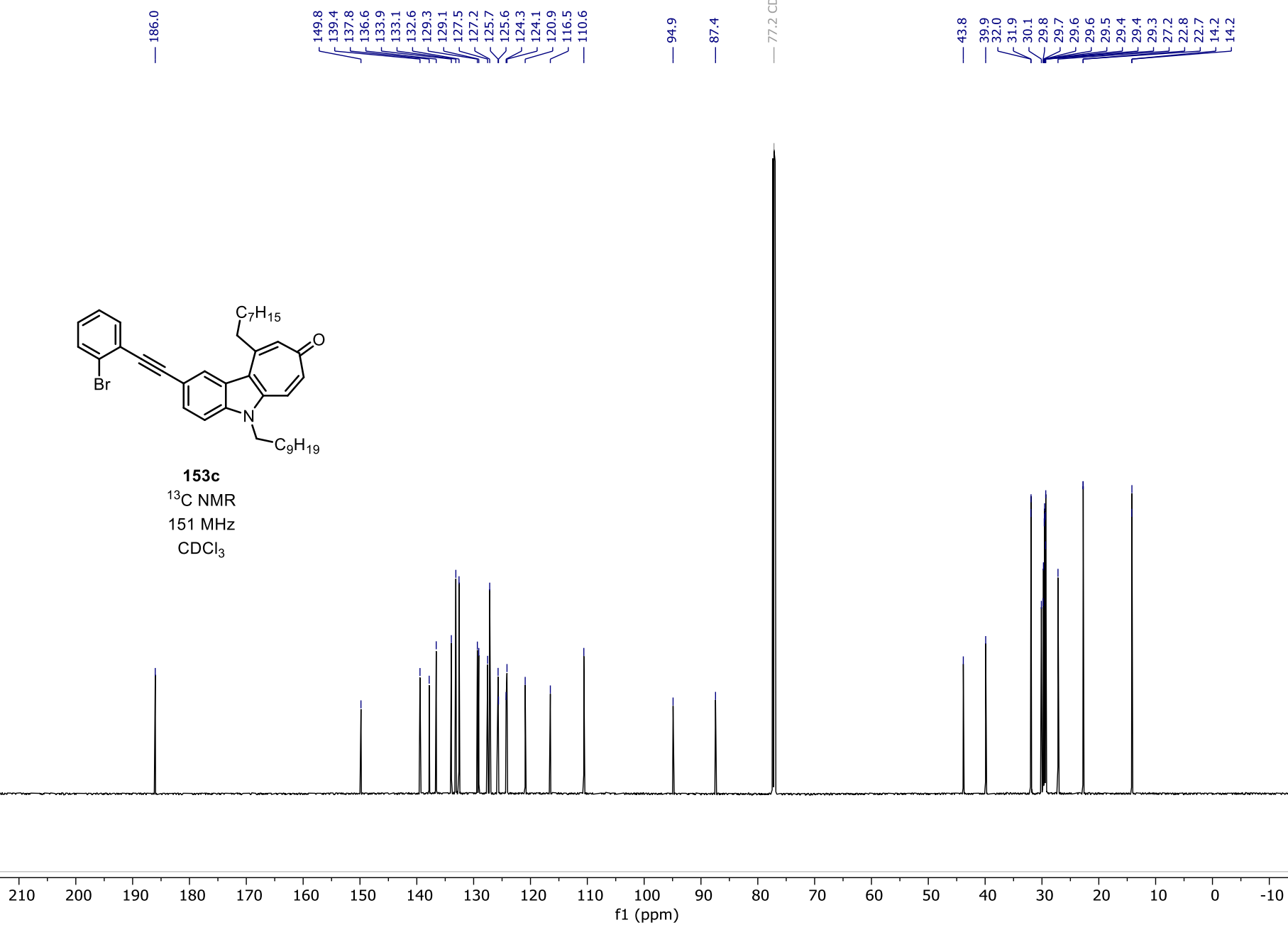


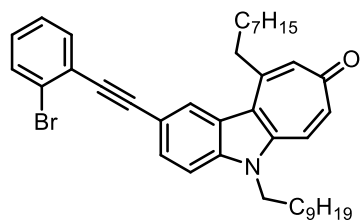
153c

¹³C NMR

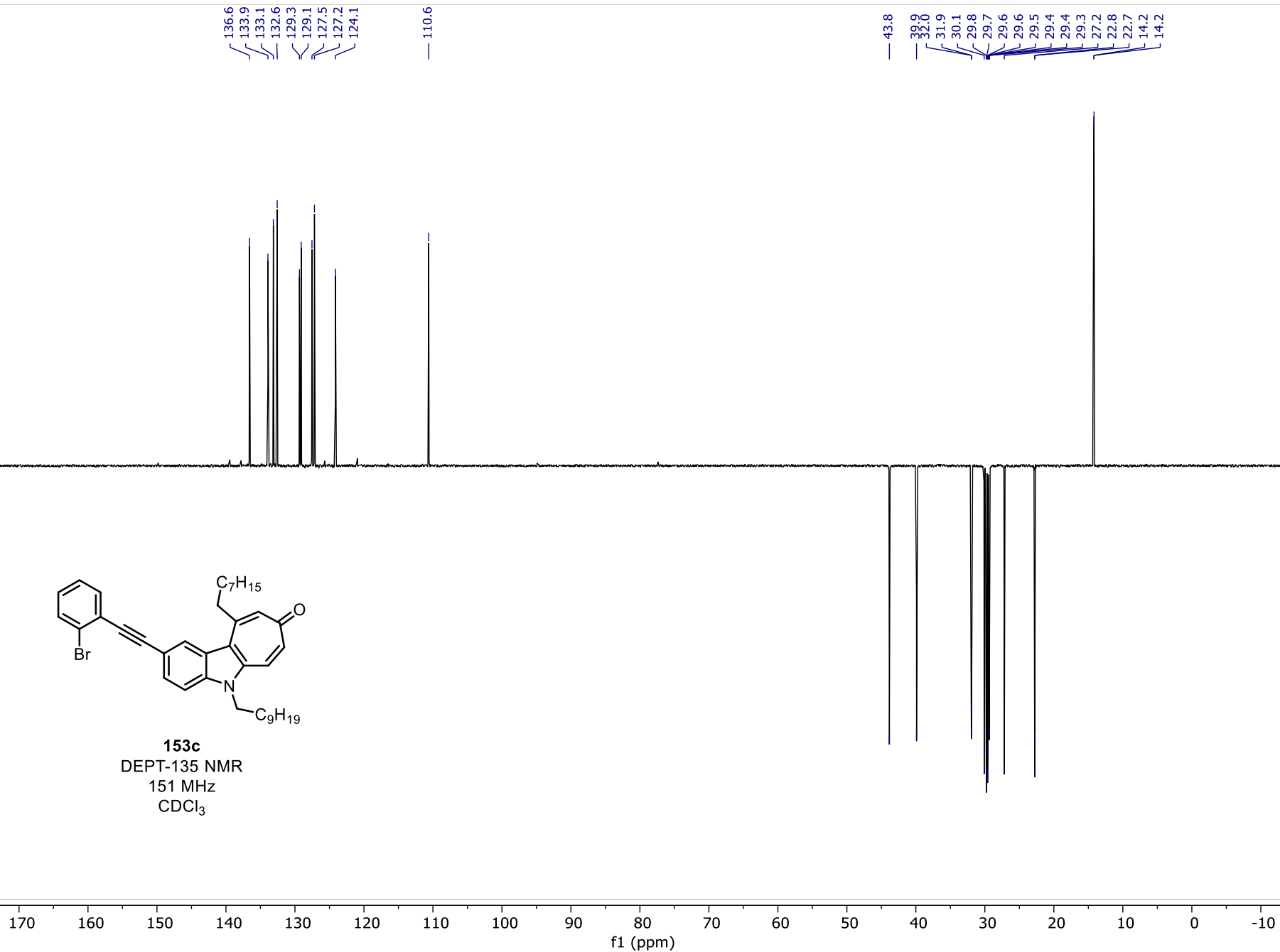
151 MHz

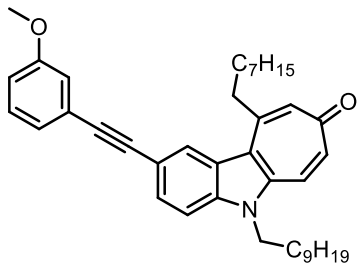
CDCl₃





153c
DEPT-135 NMR
151 MHz
CDCl₃





153d
 ^{13}C NMR
176 MHz
 CDCl_3

— 186.0

— 159.5

— 149.9

— 139.4

— 137.7

— 136.5

— 133.9

— 129.5

— 129.2

— 127.4

— 124.5

— 124.3

— 124.2

— 124.2

— 120.9

— 116.8

— 116.5

— 114.8

— 110.6

— 90.0

— 88.6

— 77.2 CDCl_3

— 55.4

— 43.8

— 39.8

— 31.9

— 29.9

— 29.8

— 29.6

— 29.6

— 29.5

— 29.4

— 29.4

— 29.3

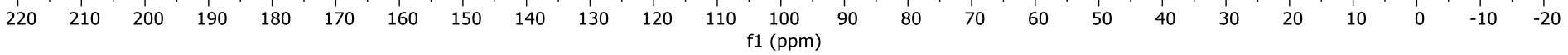
— 27.2

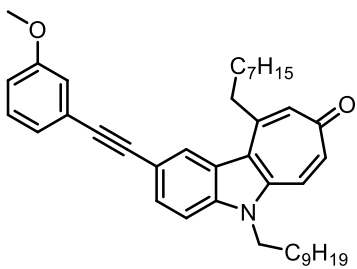
— 22.8

— 22.8

— 14.2

— 14.1





153d
 DEPT-135 NMR
 176 MHz
 CDCl₃

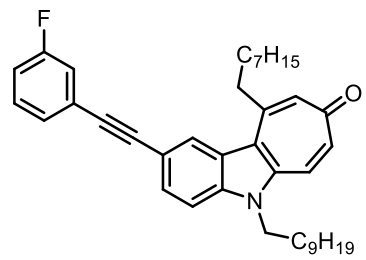
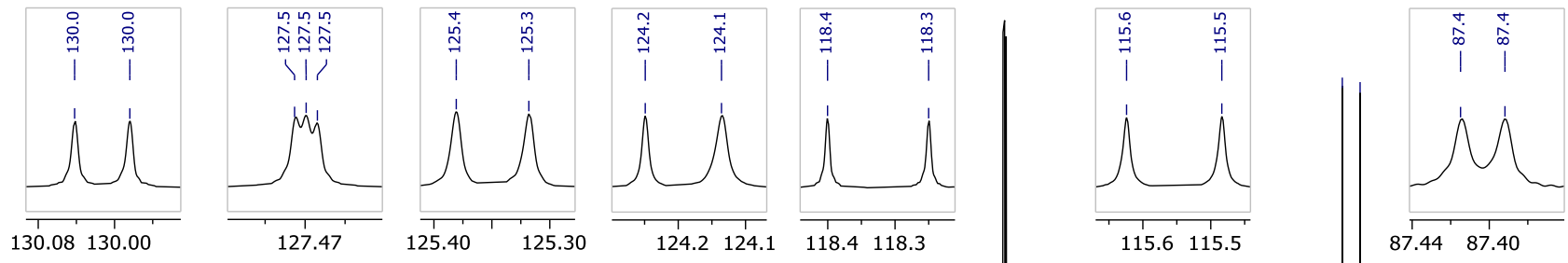
136.5
 133.9
 129.5
 129.2
 127.4
 124.2
 124.2
 116.5
 114.8
 110.6

55.4

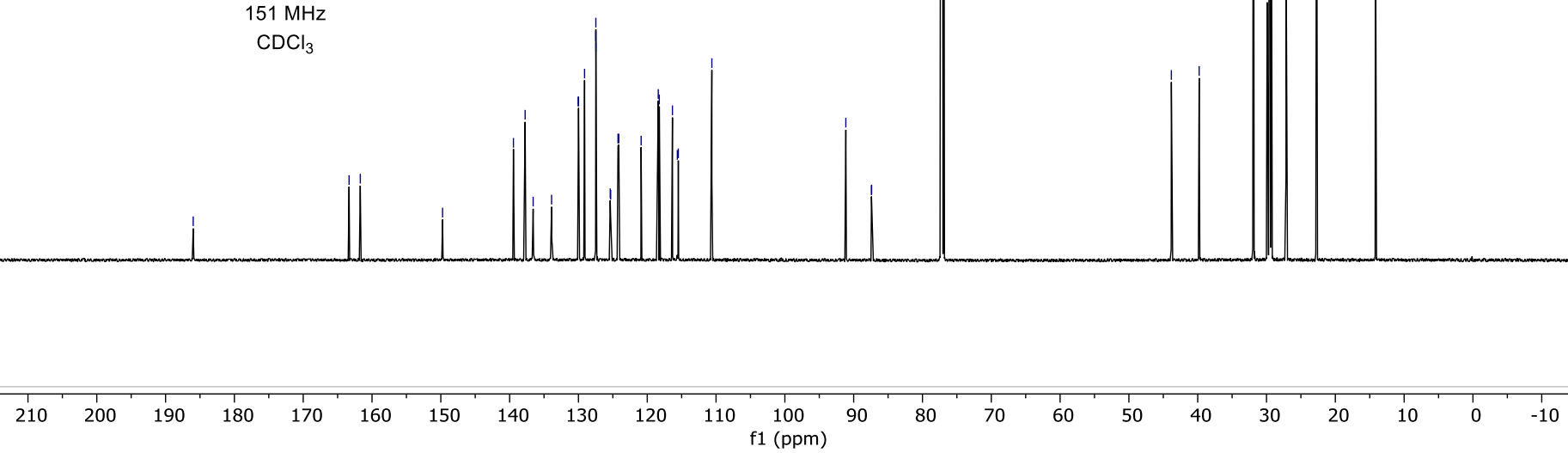
43.8
 39.8
 31.9
 29.9
 29.8
 29.6
 29.6
 29.5
 29.6
 29.4
 29.4
 29.3
 27.2
 22.8
 14.2
 14.1

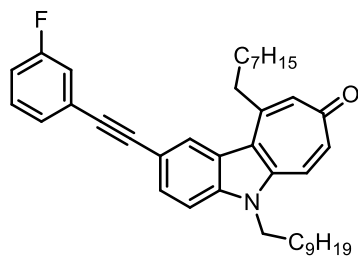
200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20 -30 -40
 f1 (ppm)

186.0
163.3
161.7
149.7
139.4
137.7
136.6
133.9
130.0
130.0
129.1
127.5
127.5
127.5
125.4
125.4
125.3
124.2
124.1
124.1
120.9
118.4
118.3
116.3
115.6
115.5
110.6
91.1
87.4
87.4
43.8
39.8
31.9
29.9
29.8
29.6
29.5
29.5
29.4
29.3
29.3
27.2
22.7
22.7
14.2
14.1

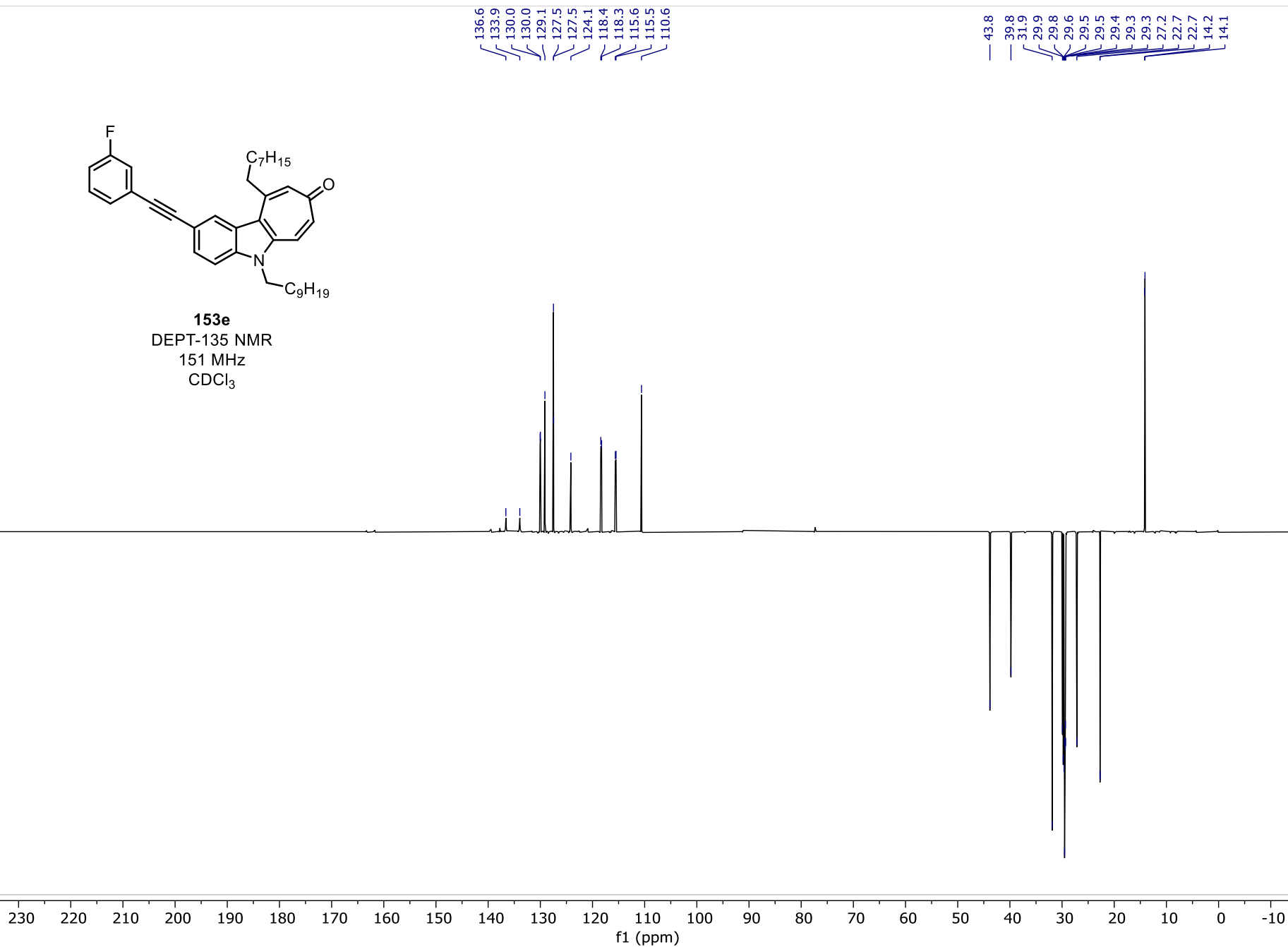


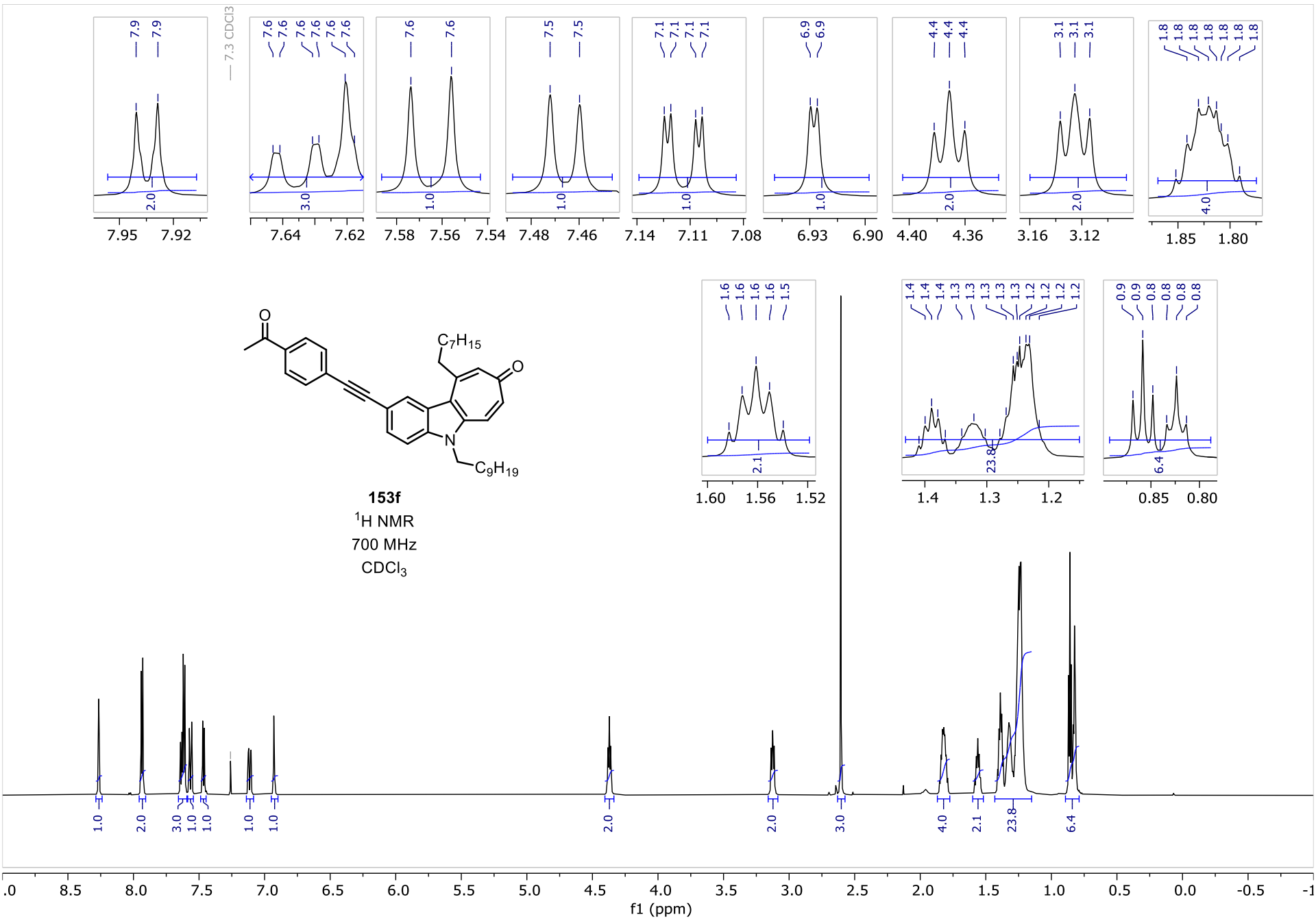
153e
¹³C NMR
 151 MHz
 CDCl₃

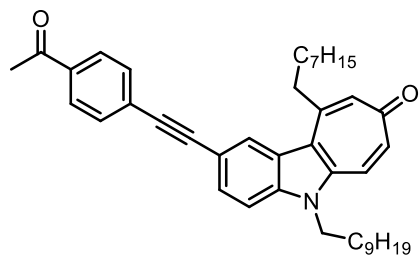




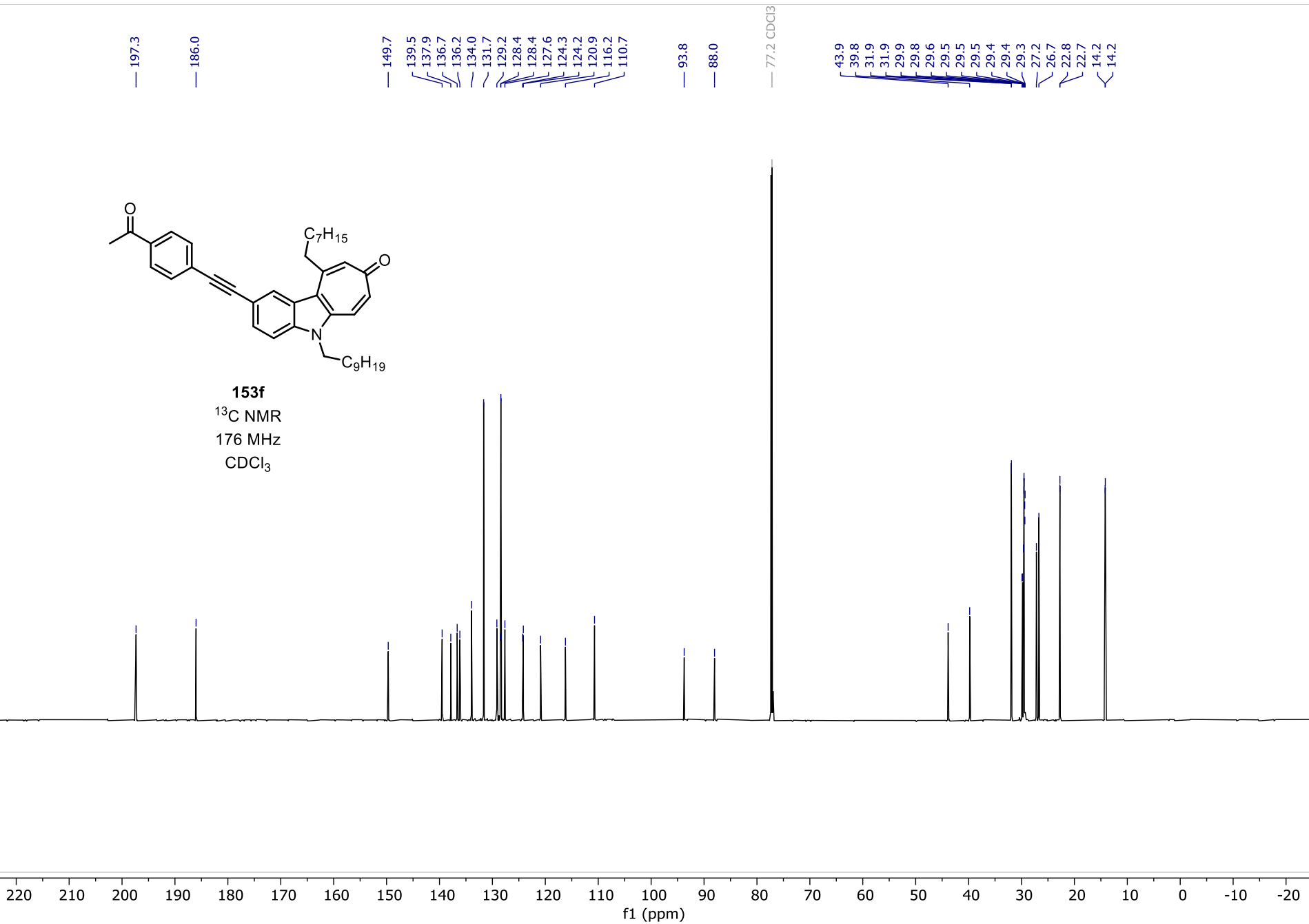
153e
DEPT-135 NMR
151 MHz
CDCl₃

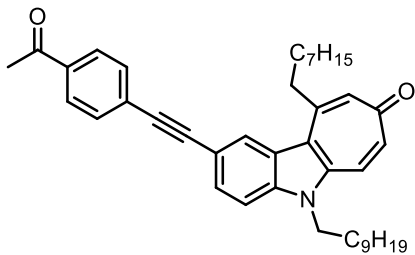






153f
¹³C NMR
176 MHz
CDCl₃





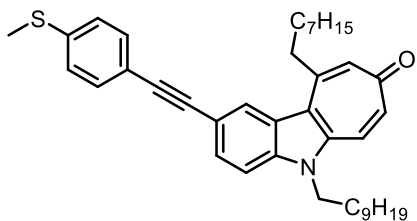
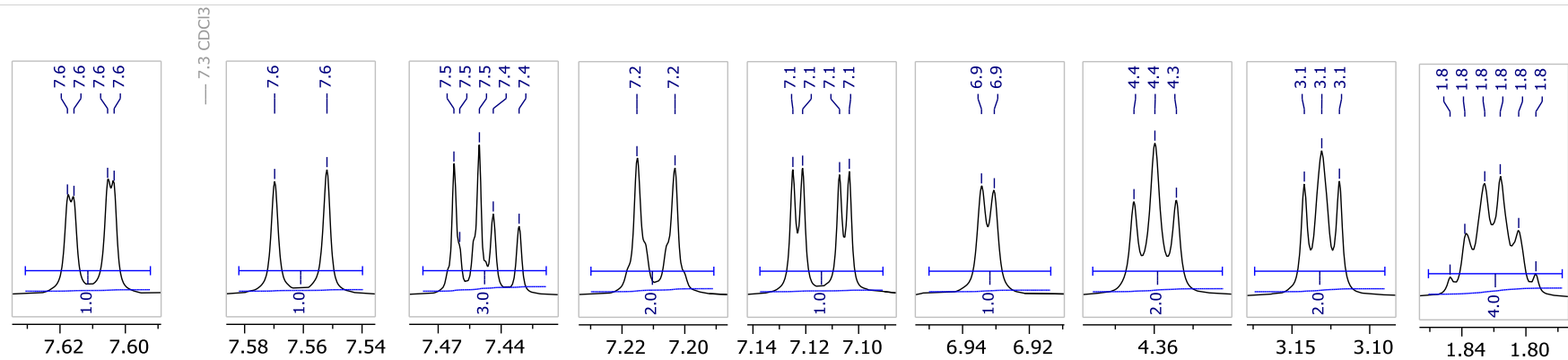
153f
DEPT-135 NMR
176 MHz
CDCl₃

136.7
134.0
131.7
129.2
128.4
127.6
124.2

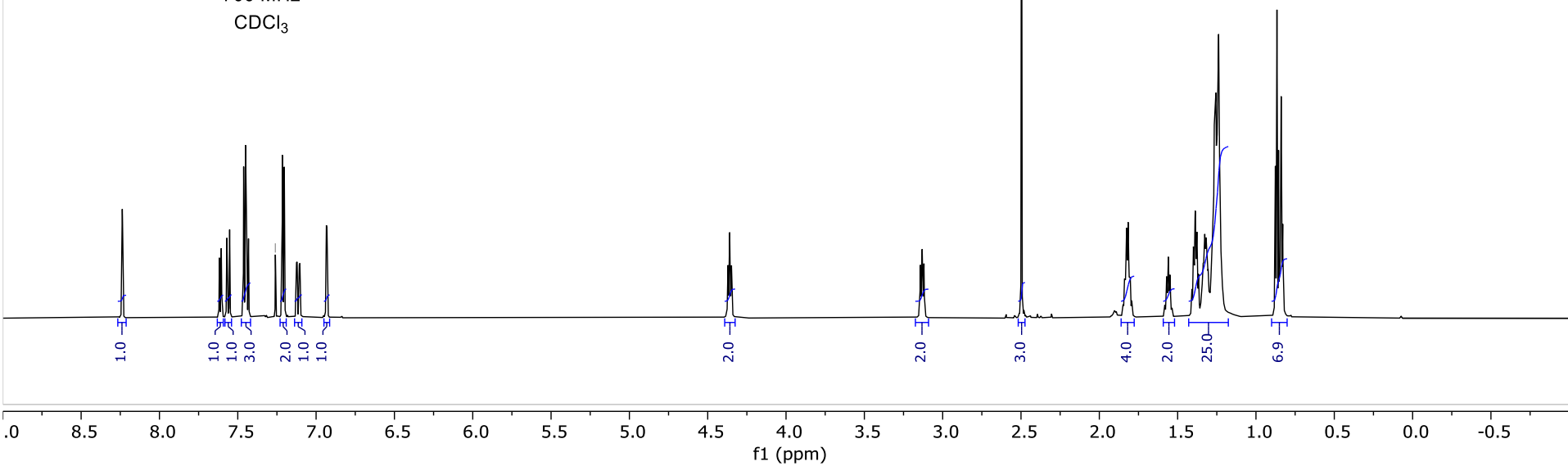
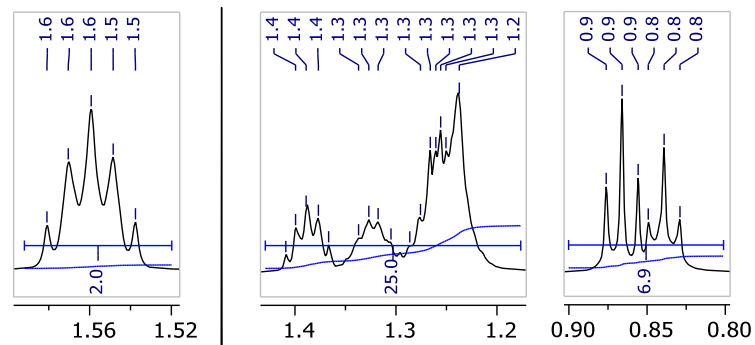
110.7

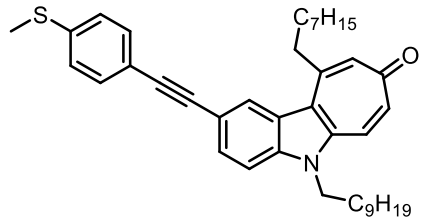
43.9
39.8
31.9
29.9
29.8
29.6
29.5
29.5
29.5
29.4
29.4
29.3
27.2
26.7
22.8
22.7
14.2
14.2

200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20 -30 -40
f1 (ppm)



153g
¹H NMR
 700 MHz
 CDCl₃





153g
¹³C NMR
176 MHz
CDCl₃

186.0

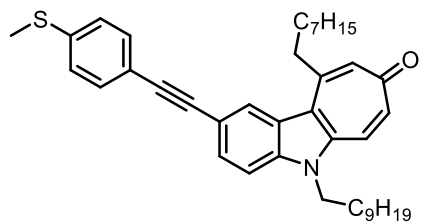
149.8
139.4
139.3
137.6
136.5
133.8
131.9
129.1
127.2
126.0
124.3
124.2
120.9
119.8
116.9
110.6

90.3
88.5

77.2 CDCl₃

43.8
39.8
31.9
29.9
29.8
29.6
29.5
29.4
29.4
29.3
27.2
22.8
22.7
15.5
14.2
14.2

220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20
f1 (ppm)



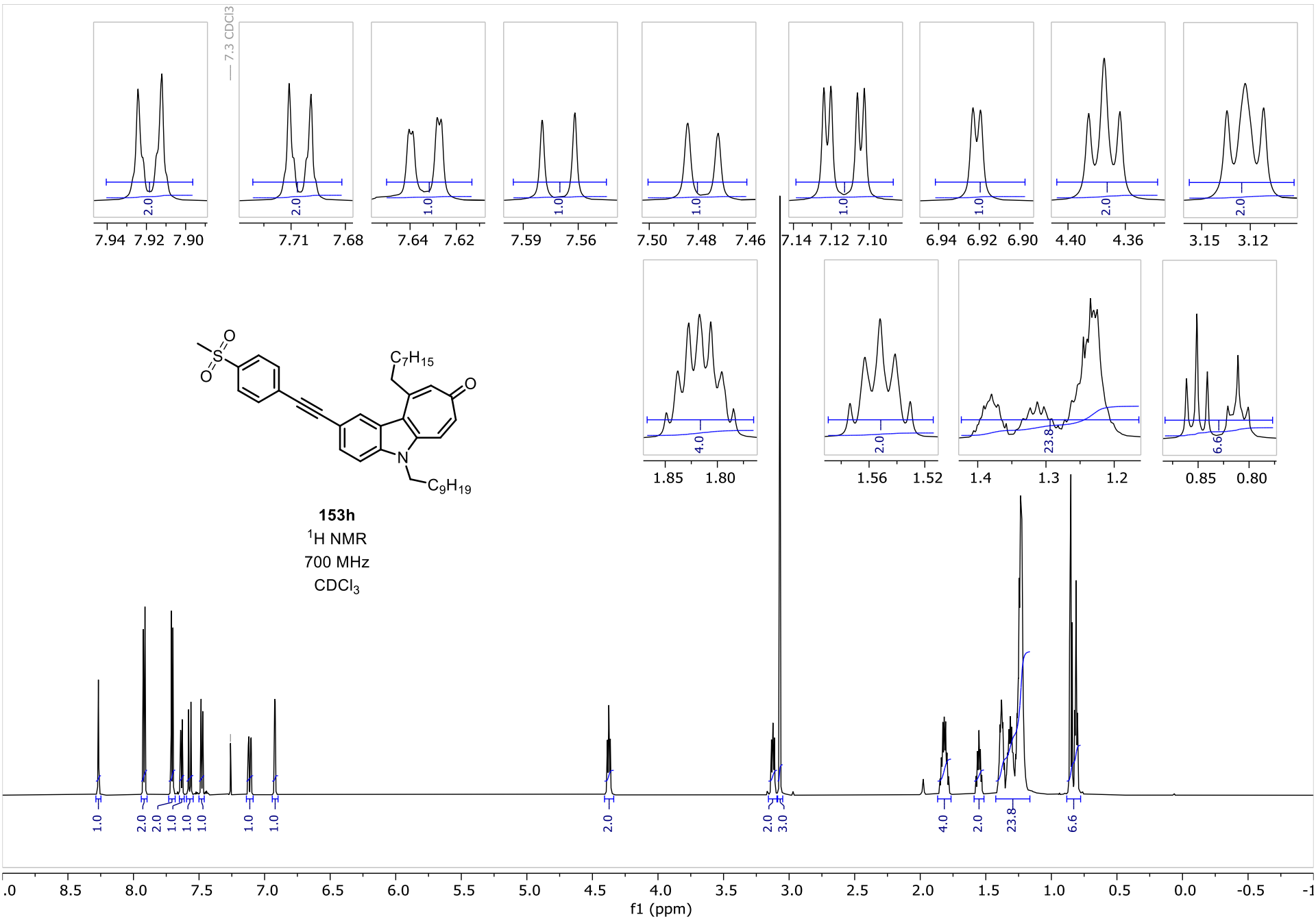
153g
DEPT-135 NMR
176 MHz
CDCl₃

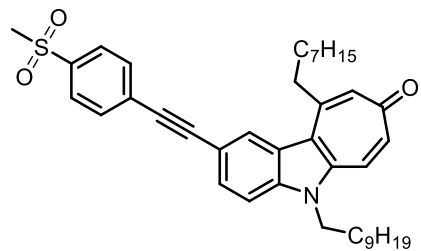
136.5
133.8
131.9
129.1
127.2
126.0
124.2

110.6

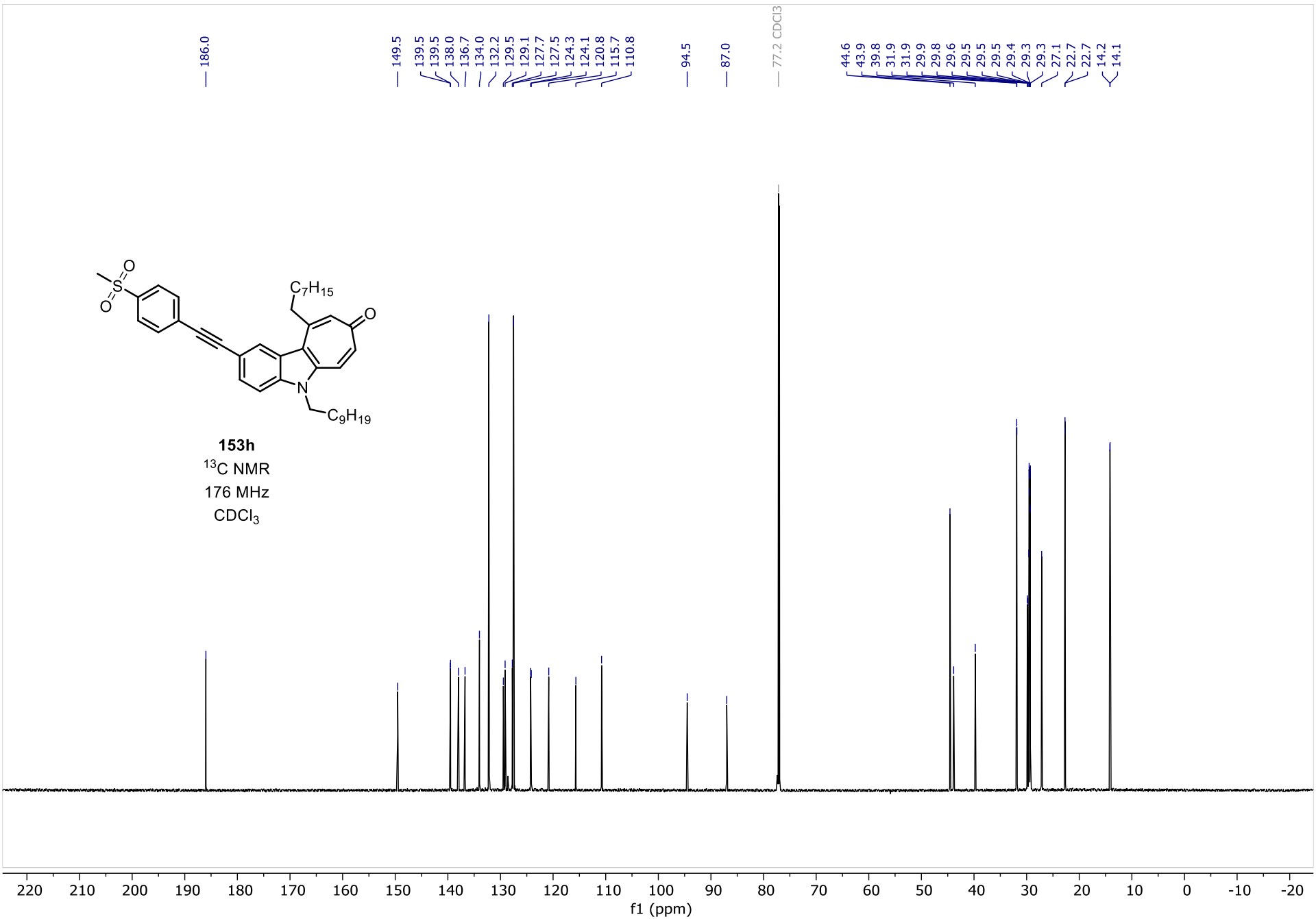
43.8
39.8
31.9
29.9
29.8
29.6
29.6
29.5
29.4
29.4
29.3
27.2
22.8
22.7
15.5
14.2
14.2

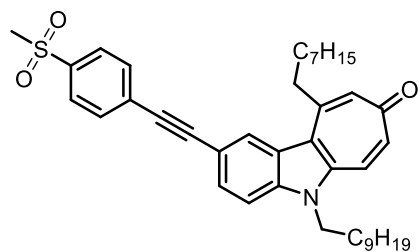
200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20 -30 -40
f1 (ppm)





153h
 ^{13}C NMR
176 MHz
 CDCl_3





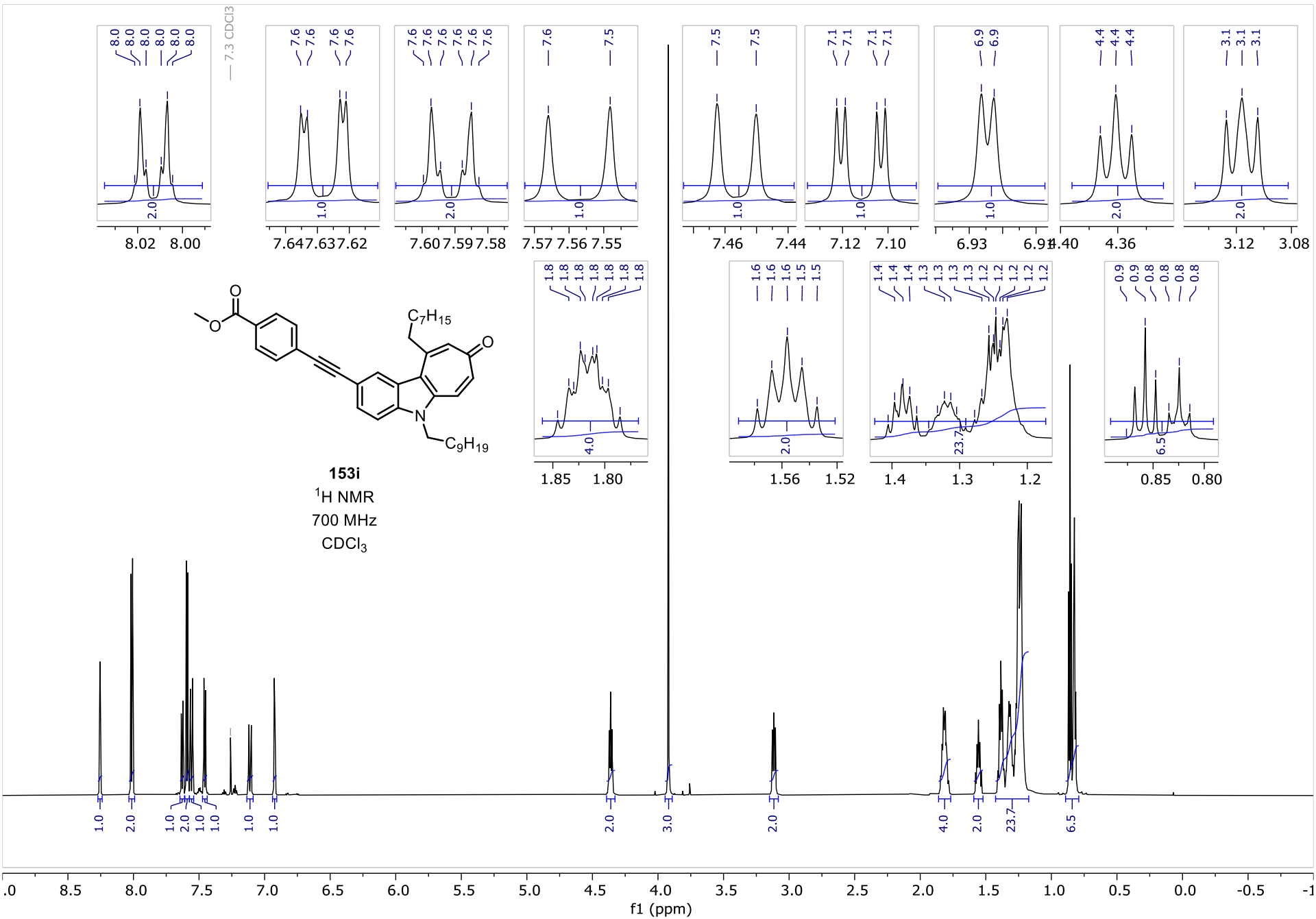
153h
DEPT-135 NMR
176 MHz
CDCl₃

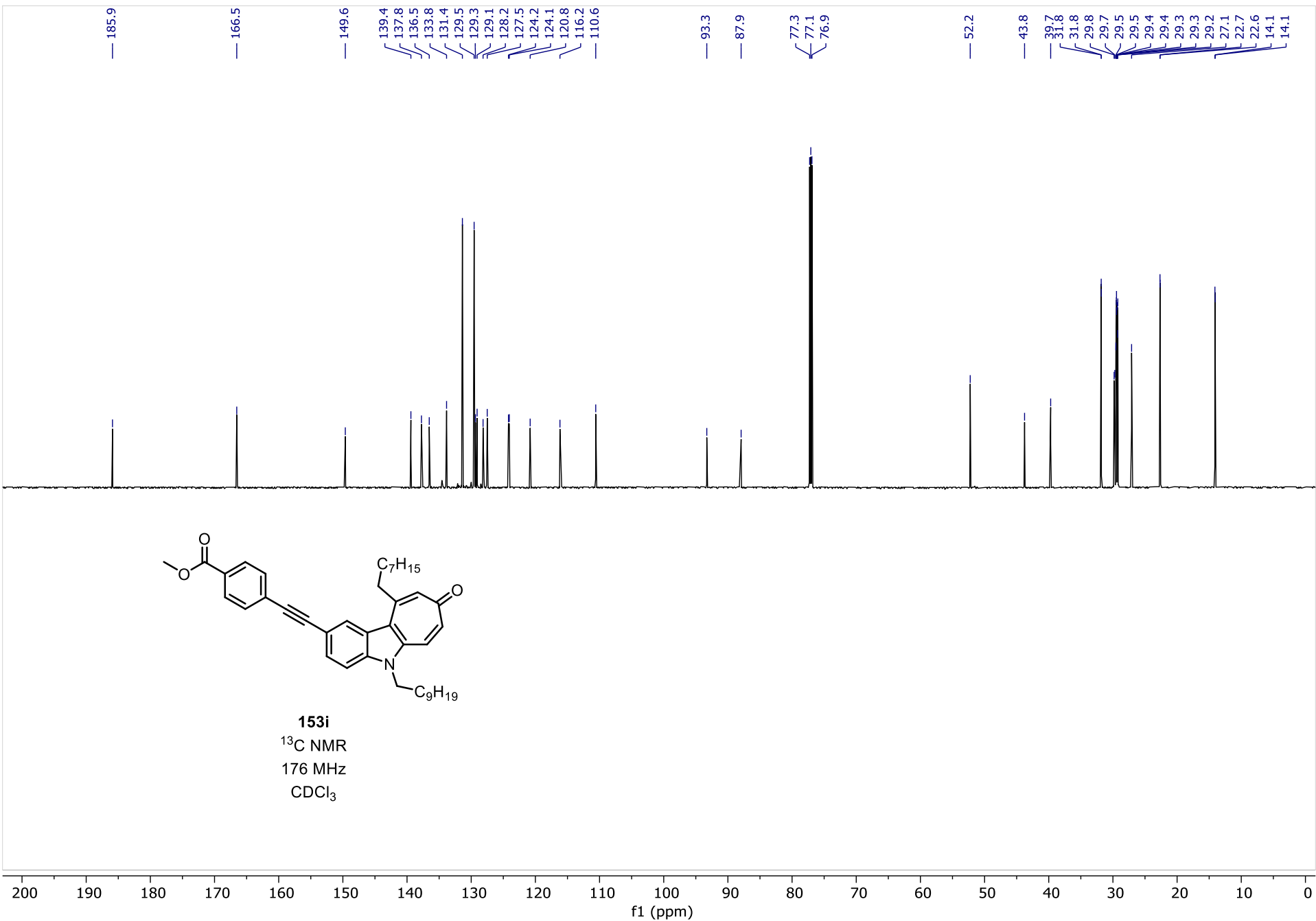
136.7
134.0
132.2
129.1
127.7
127.5
124.1

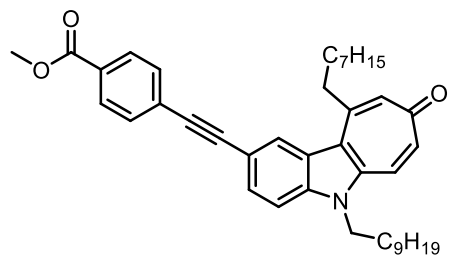
110.8

44.6
43.9
39.8
31.9
29.9
29.8
29.6
29.5
29.5
29.4
29.3
27.1
22.7
22.7
14.2
14.1

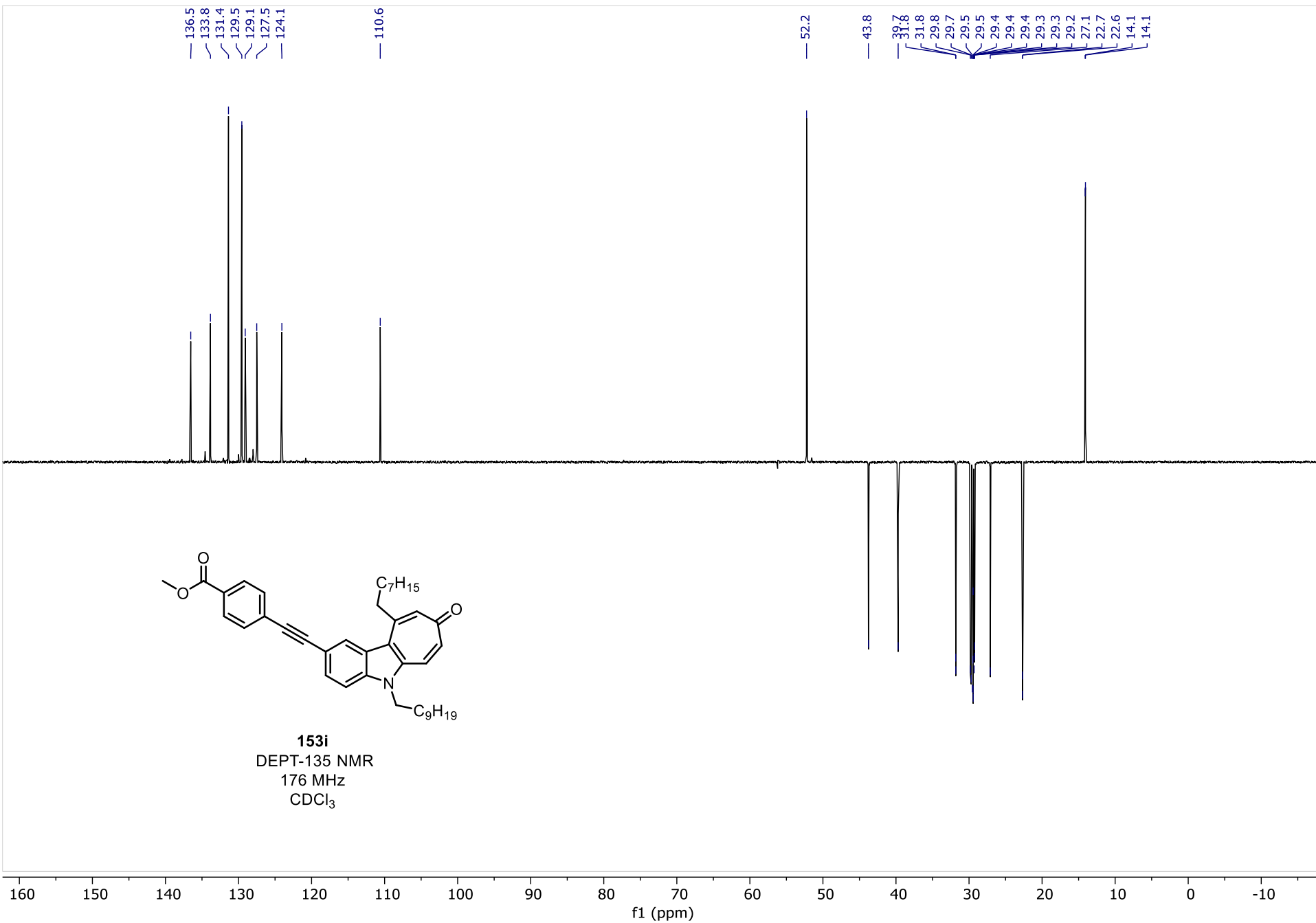
200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20 -30 -40
f1 (ppm)

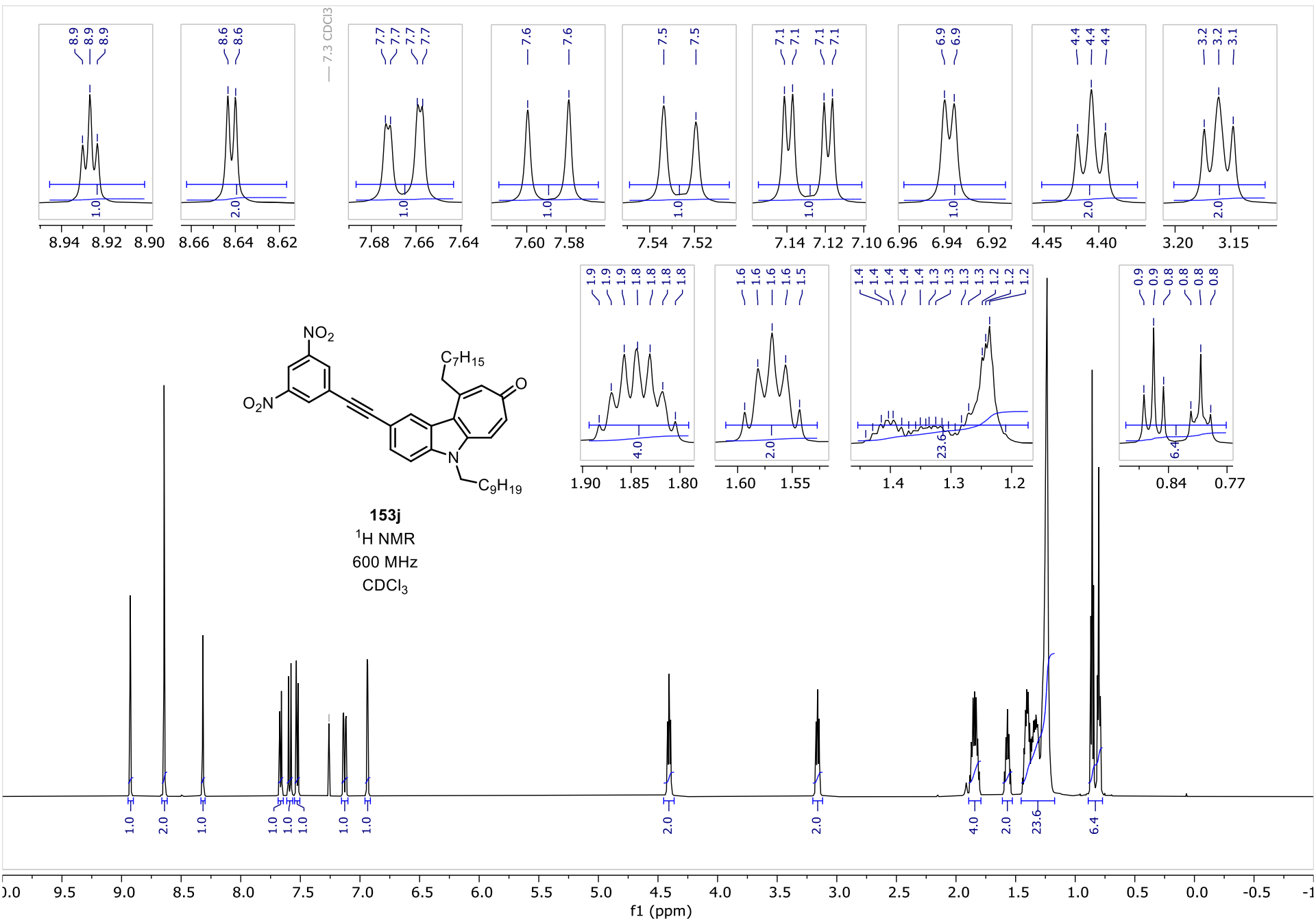


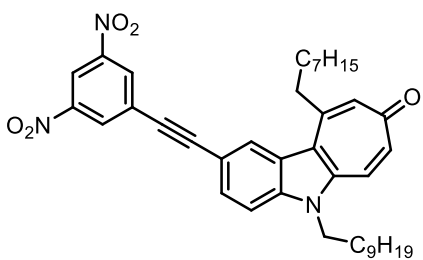




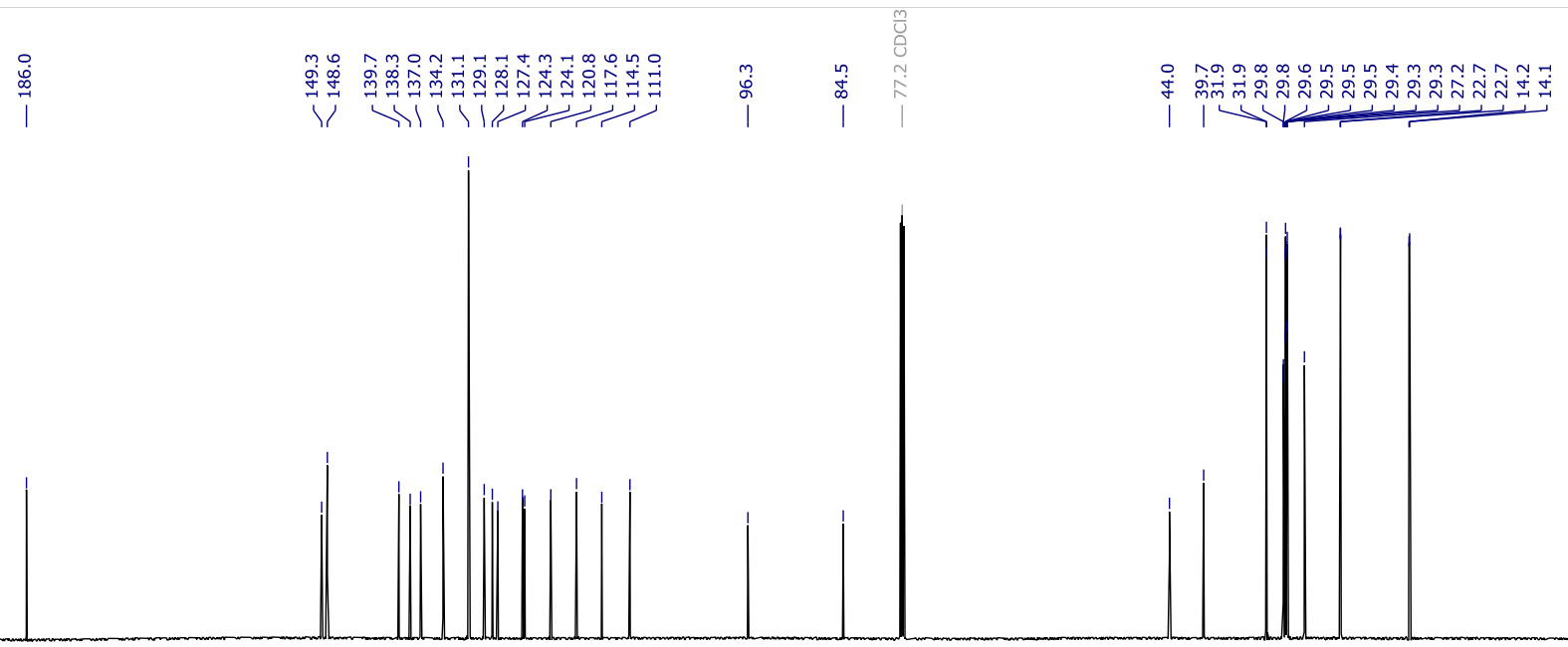
153i
DEPT-135 NMR
176 MHz
CDCl₃





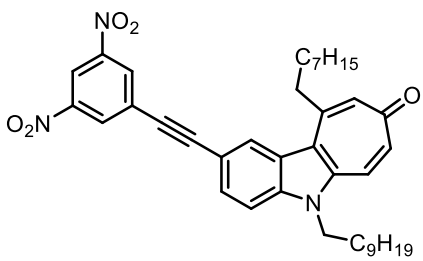


153j
¹³C NMR
151 MHz
CDCl₃



210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

f1 (ppm)

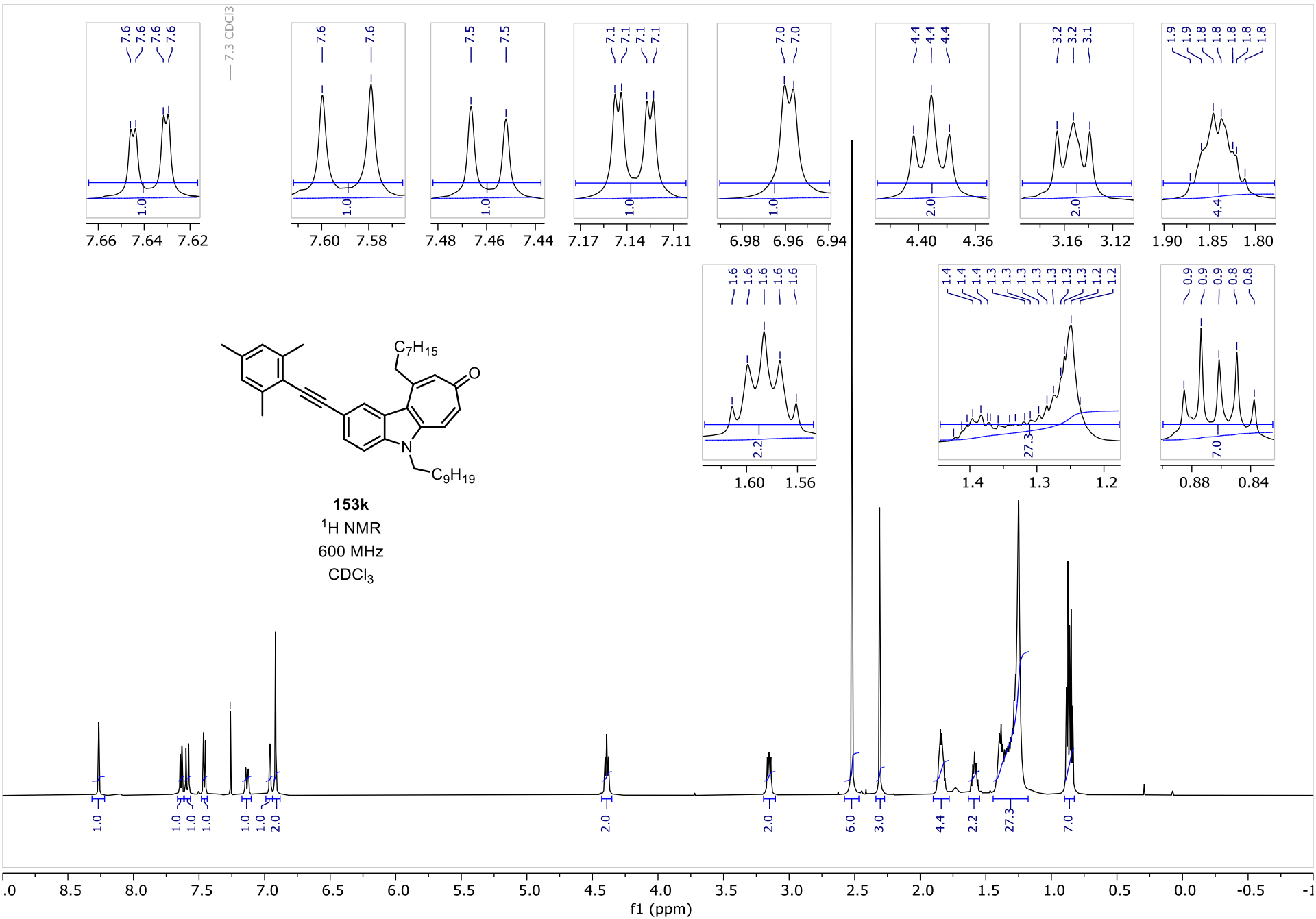


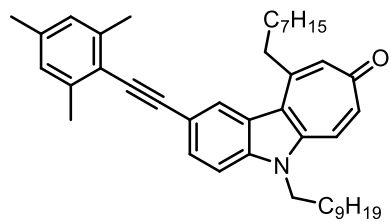
153j
 DEPT-135 NMR
 151 MHz
 CDCl₃

137.0
 134.2
 131.1
 129.1
 128.1
 124.1
 117.6
 111.0

44.0
 37.6
 31.9
 29.8
 29.8
 29.6
 29.5
 29.5
 29.5
 29.4
 29.3
 29.3
 27.2
 22.7
 22.7
 14.2
 14.1

170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10
 f1 (ppm)





153k
¹³C NMR
151 MHz
CDCl₃

186.1

150.0
140.1
139.5
137.8
137.6
136.5
133.9
129.1
127.8
126.8
124.4
124.2
121.0
120.2
117.8
110.6

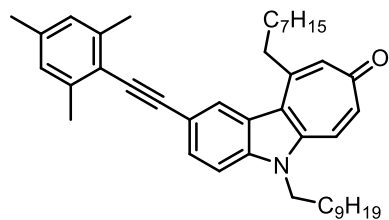
97.9

86.7

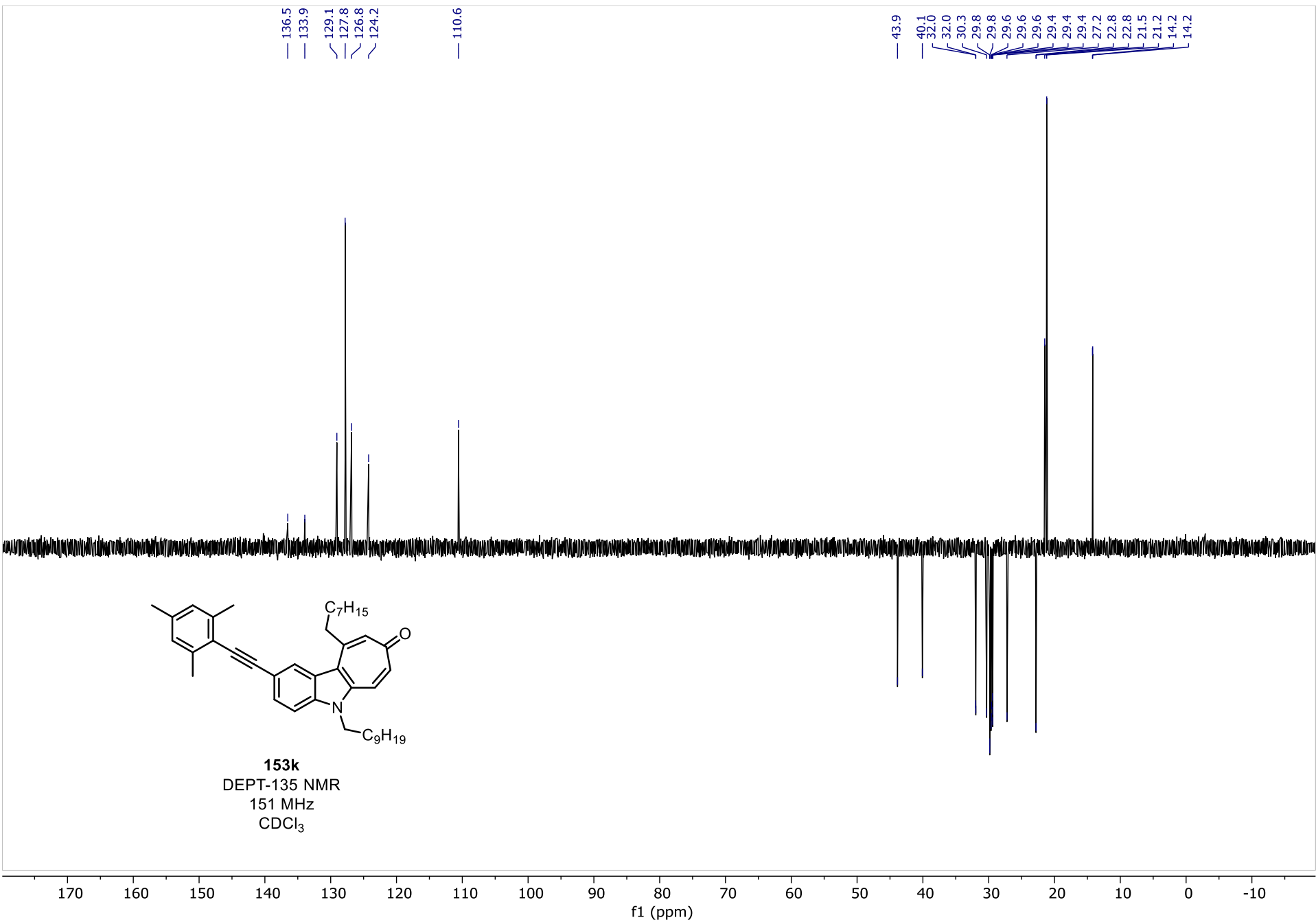
77.2 CDCl₃

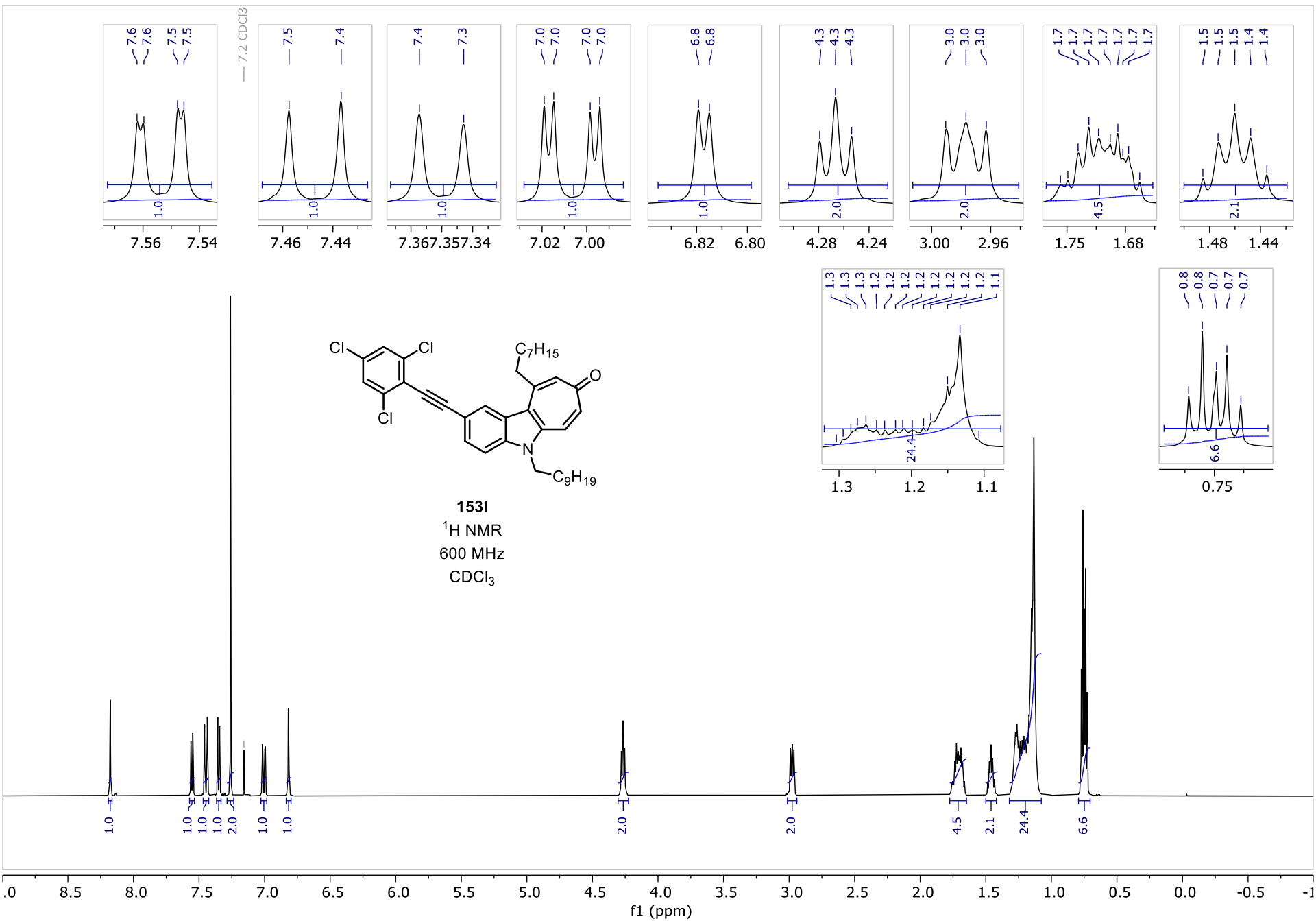
43.9
40.1
32.0
32.0
30.3
29.8
29.6
29.6
29.4
29.4
27.2
22.8
22.8
21.5
21.2
14.2
14.2

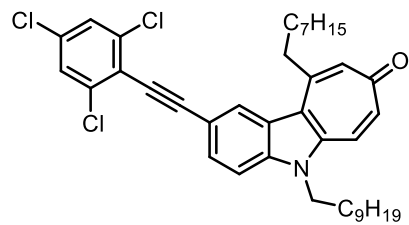
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10
f1 (ppm)



153k
DEPT-135 NMR
151 MHz
 $CDCl_3$







153I
¹³C NMR
151 MHz
CDCl₃

186.0

149.7

139.5

138.1

137.4

136.8

134.1

133.9

129.1

127.9

127.8

124.3

124.1

122.4

120.9

115.9

110.7

101.9

82.2

77.2 CDCl₃

43.9

40.0

32.0

31.9

30.2

29.8

29.8

29.6

29.6

29.5

29.4

29.3

27.2

22.8

22.8

14.2

14.2

210

200

190

180

170

160

150

140

130

120

110

100

90

80

70

60

50

40

30

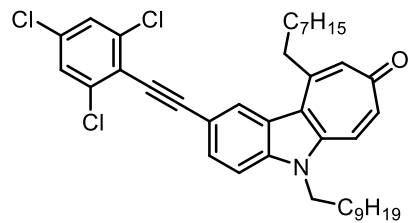
20

10

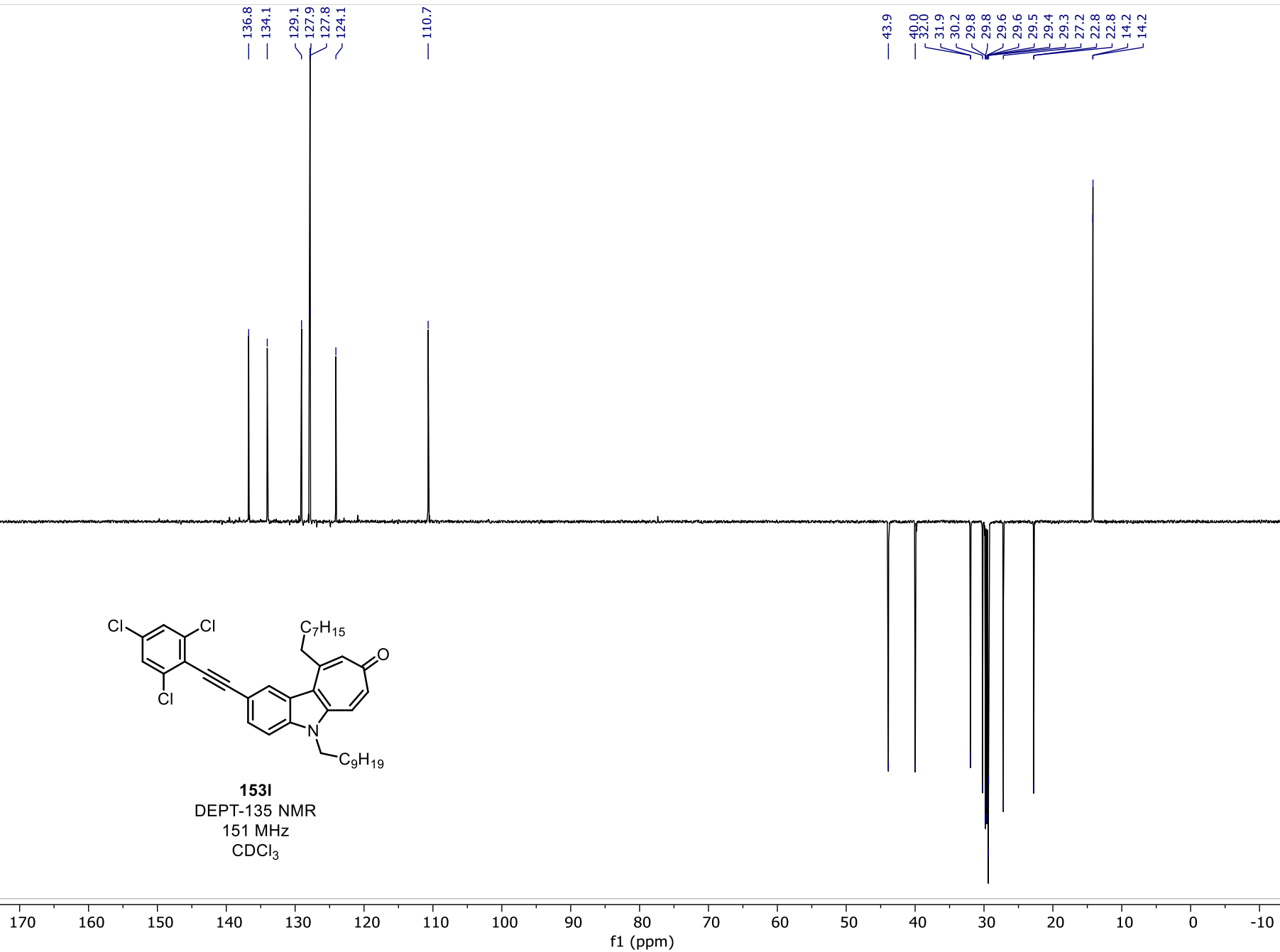
0

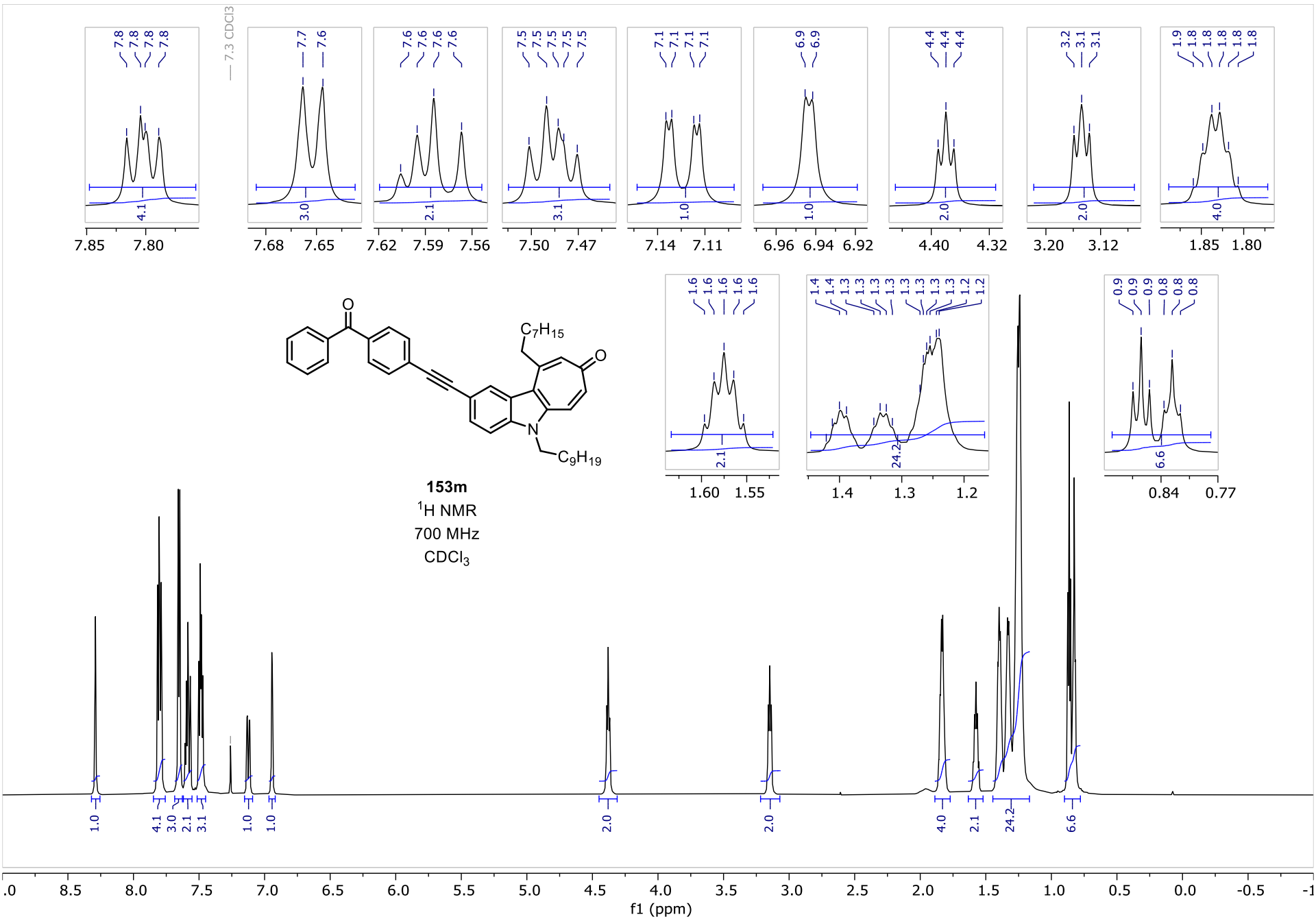
-10

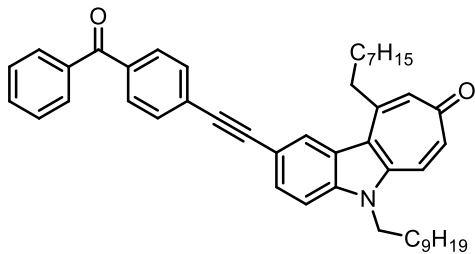
f1 (ppm)



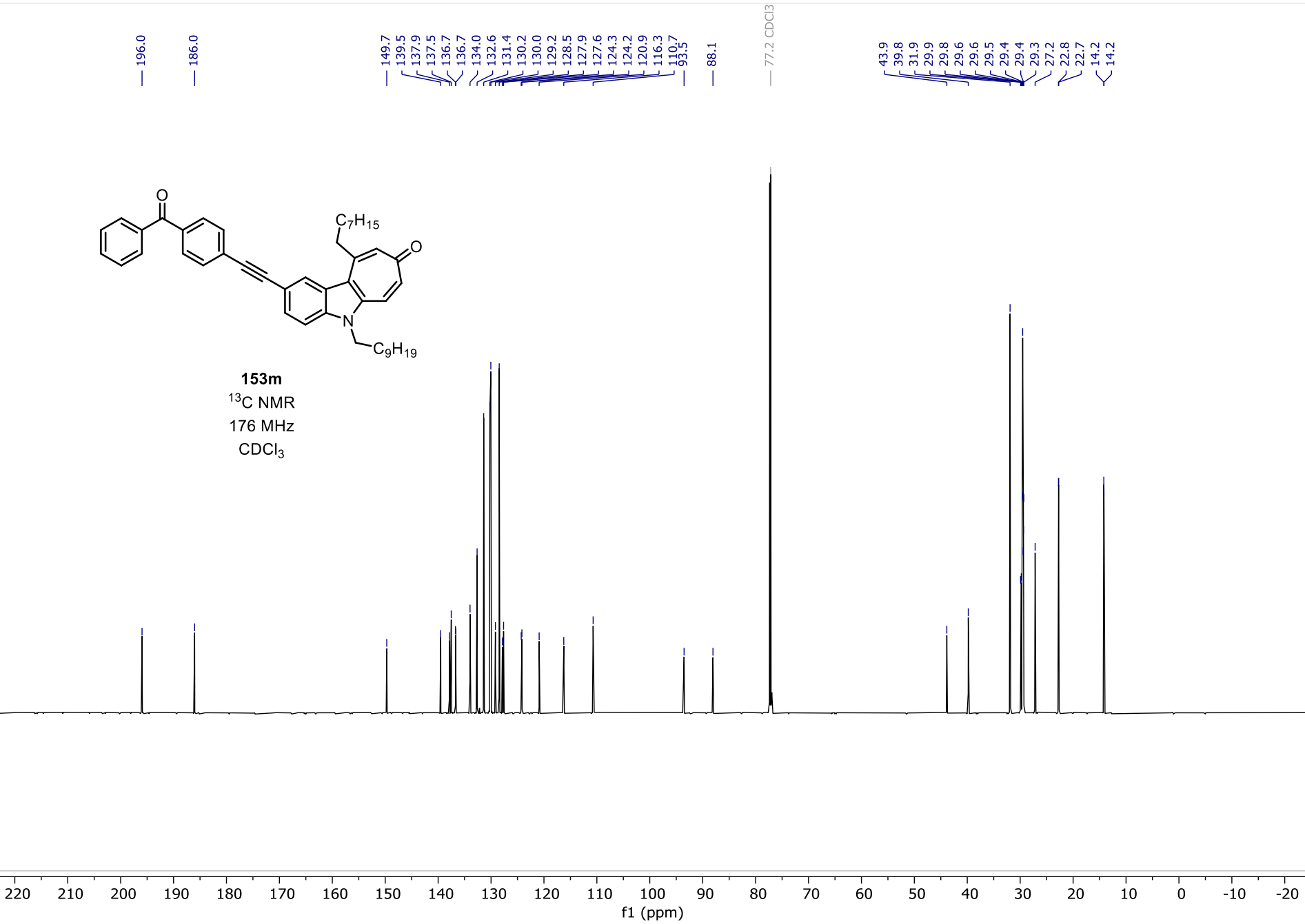
153I
DEPT-135 NMR
151 MHz
CDCl₃

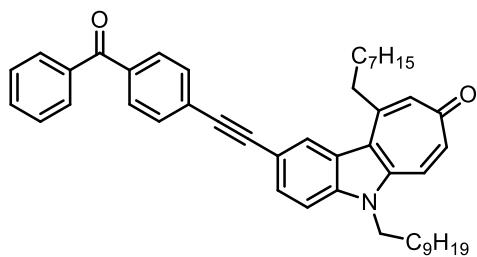






153m
¹³C NMR
176 MHz
CDCl₃





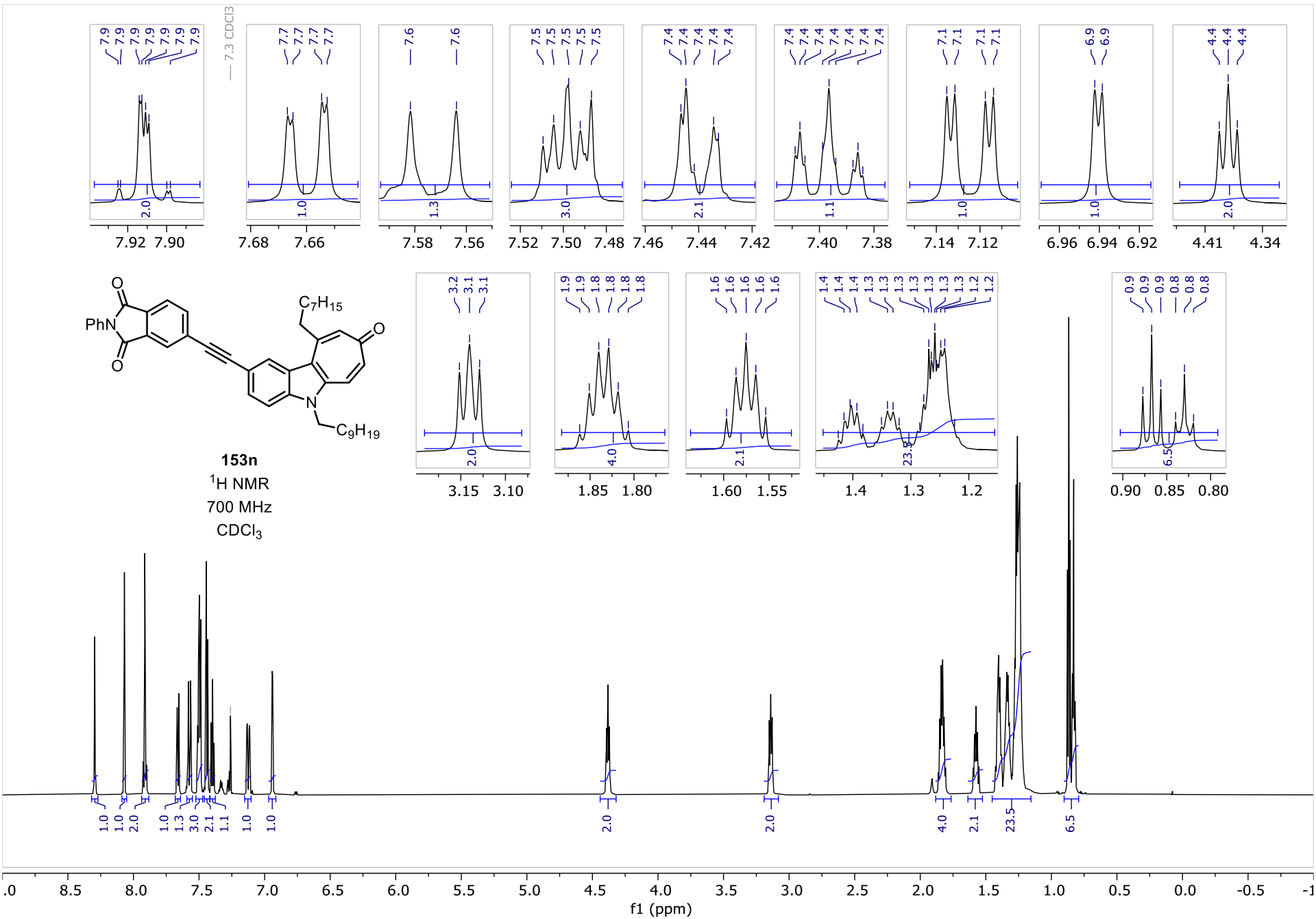
153m
DEPT-135 NMR
176 MHz
CDCl₃

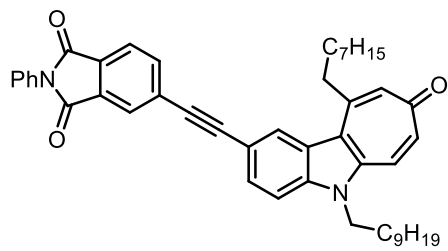
136.7
134.0
132.6
131.4
130.2
130.0
129.2
128.5
127.6
124.2

110.7

43.9
39.8
31.9
29.9
29.8
29.6
29.5
29.4
29.4
29.3
27.2
22.8
22.7
14.2
14.2

200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20 -30 -40
f1 (ppm)





153n

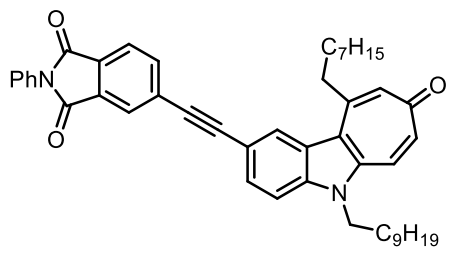
^{13}C NMR

176 MHz

$CDCl_3$

186.0
166.7
166.7
149.5
139.6
138.1
137.1
136.8
134.1
132.2
131.7
130.3
130.2
129.2
129.2
128.2
127.8
126.5
126.4
124.3
124.1
123.8
120.9
115.5
110.8
95.4
87.2
77.2 $CDCl_3$
43.9
39.7
31.9
31.9
29.8
29.8
29.6
29.5
29.5
29.5
29.4
29.3
29.3
27.2
22.7
14.2
14.2

220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20
f1 (ppm)

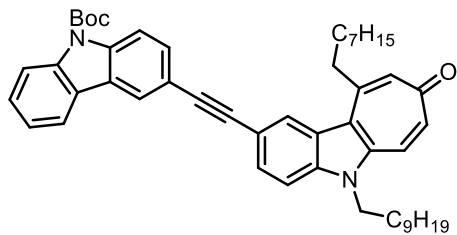
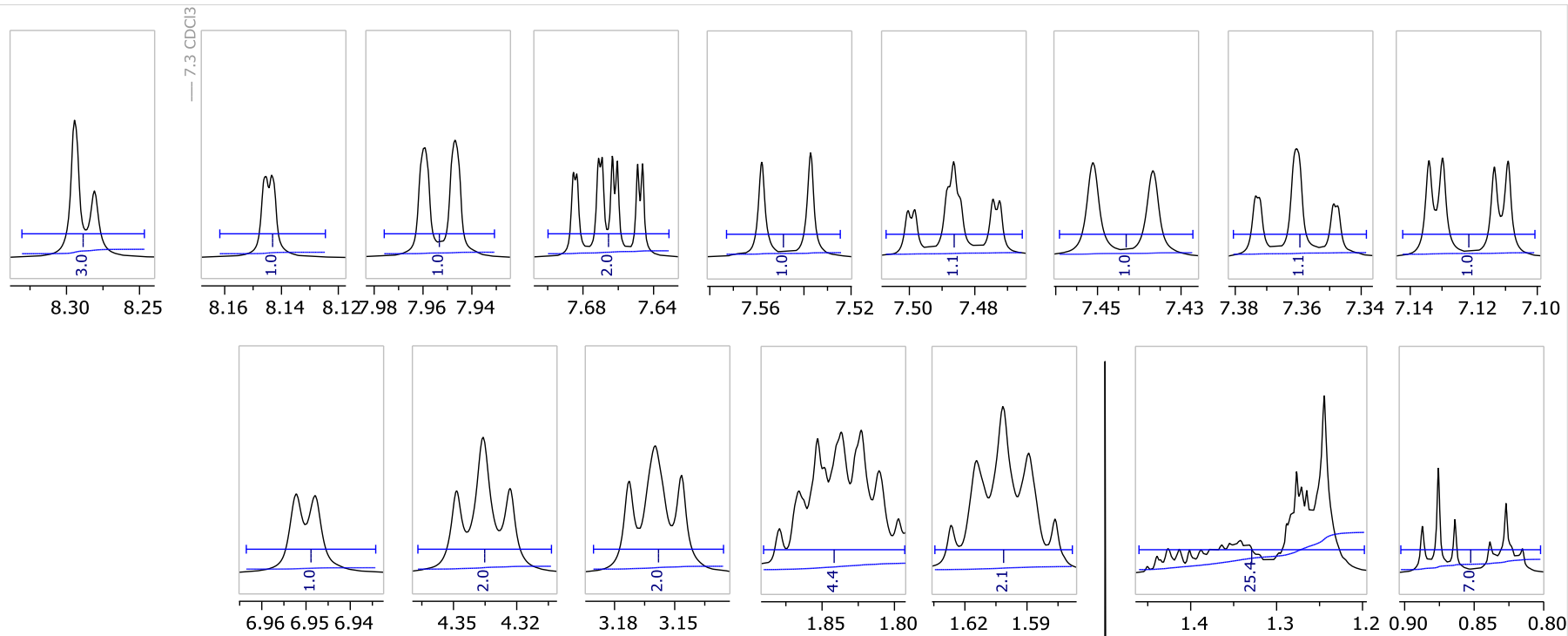


153n
DEPT-135 NMR
176 MHz
CDCl₃

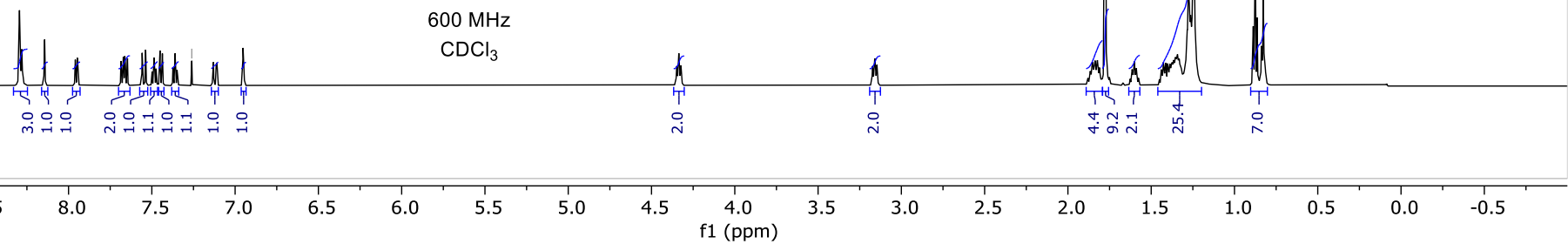
137.1
136.8
134.1
129.2
129.2
128.2
127.8
126.5
126.4
124.1
123.8
110.8

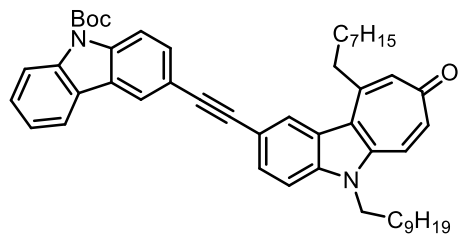
43.9
39.7
31.9
31.9
29.8
29.8
29.6
29.5
29.5
29.5
29.4
29.3
29.3
27.2
22.7
14.2
14.2

200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20 -30 -40
f1 (ppm)



153o
¹H NMR
 600 MHz
 CDCl₃





153o
¹³C NMR
 151 MHz
 CDCl₃

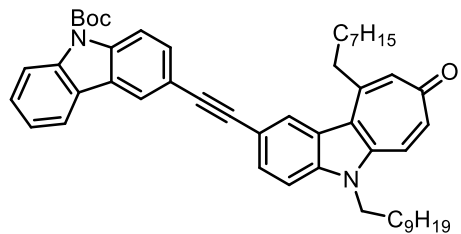
186.0
 150.9
 149.8
 139.4
 138.9
 138.1
 137.6
 136.5
 133.8
 130.6
 129.2
 127.6
 127.2
 126.0
 125.2
 124.3
 124.2
 123.3
 122.8
 120.9
 119.8
 118.0
 117.1
 116.4
 116.4
 110.6

89.6
 89.1
 84.4

77.2 CDCl₃

43.8
 39.8
 31.9
 29.9
 29.8
 29.7
 29.6
 29.6
 29.5
 29.4
 29.3
 28.5
 27.2
 22.8
 22.8
 14.2
 14.2

210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10
 f1 (ppm)

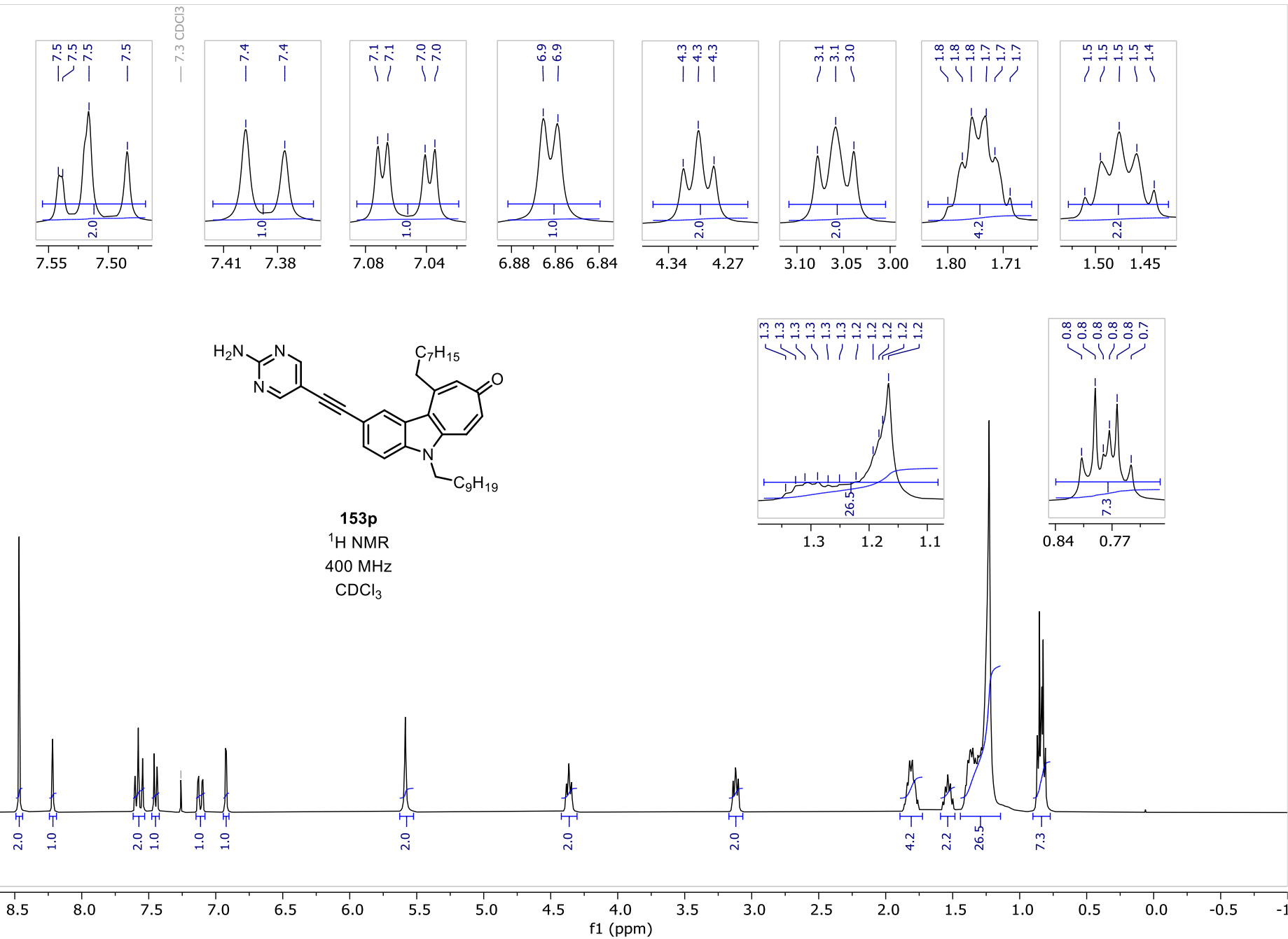


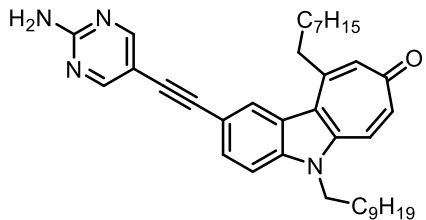
153o
 DEPT-135 NMR
 151 MHz
 CDCl₃

136.5
 133.8
 130.5
 129.2
 127.6
 127.2
 124.2
 123.3
 122.8
 119.8
 116.4
 110.6

43.8
 39.8
 31.9
 29.9
 29.8
 29.7
 29.6
 29.5
 29.4
 29.3
 28.5
 27.2
 22.8
 14.2
 14.2

170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10
 f1 (ppm)





153p
¹³C NMR
101 MHz
CDCl₃

— 186.0

— 161.3

— 160.5

— 149.8

— 139.5

— 137.7

— 136.6

— 133.9

— 129.0

— 127.1

— 124.3

— 124.2

— 120.9

— 116.4

— 110.7

— 109.1

— 93.4

— 82.8

— 77.2 CDCl₃

— 43.8

— 39.8

— 31.9

— 29.8

— 29.8

— 29.5

— 29.5

— 29.5

— 29.4

— 29.3

— 29.3

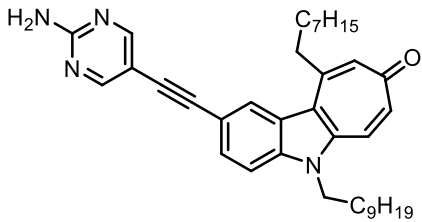
— 27.2

— 22.7

— 14.2

— 14.2

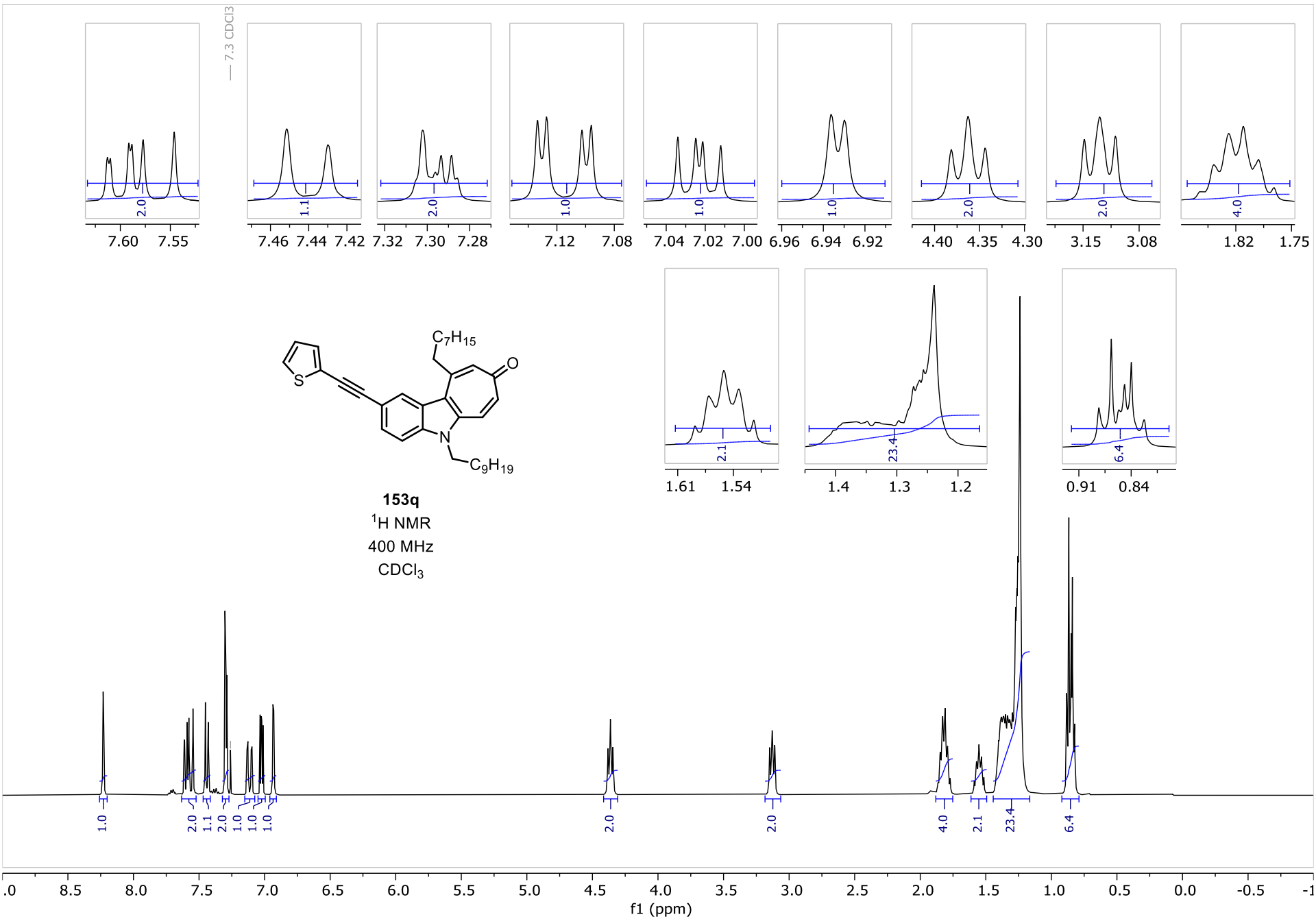
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10
f1 (ppm)

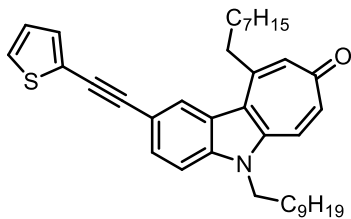


153p
DEPT-135 NMR
101 MHz
CDCl₃

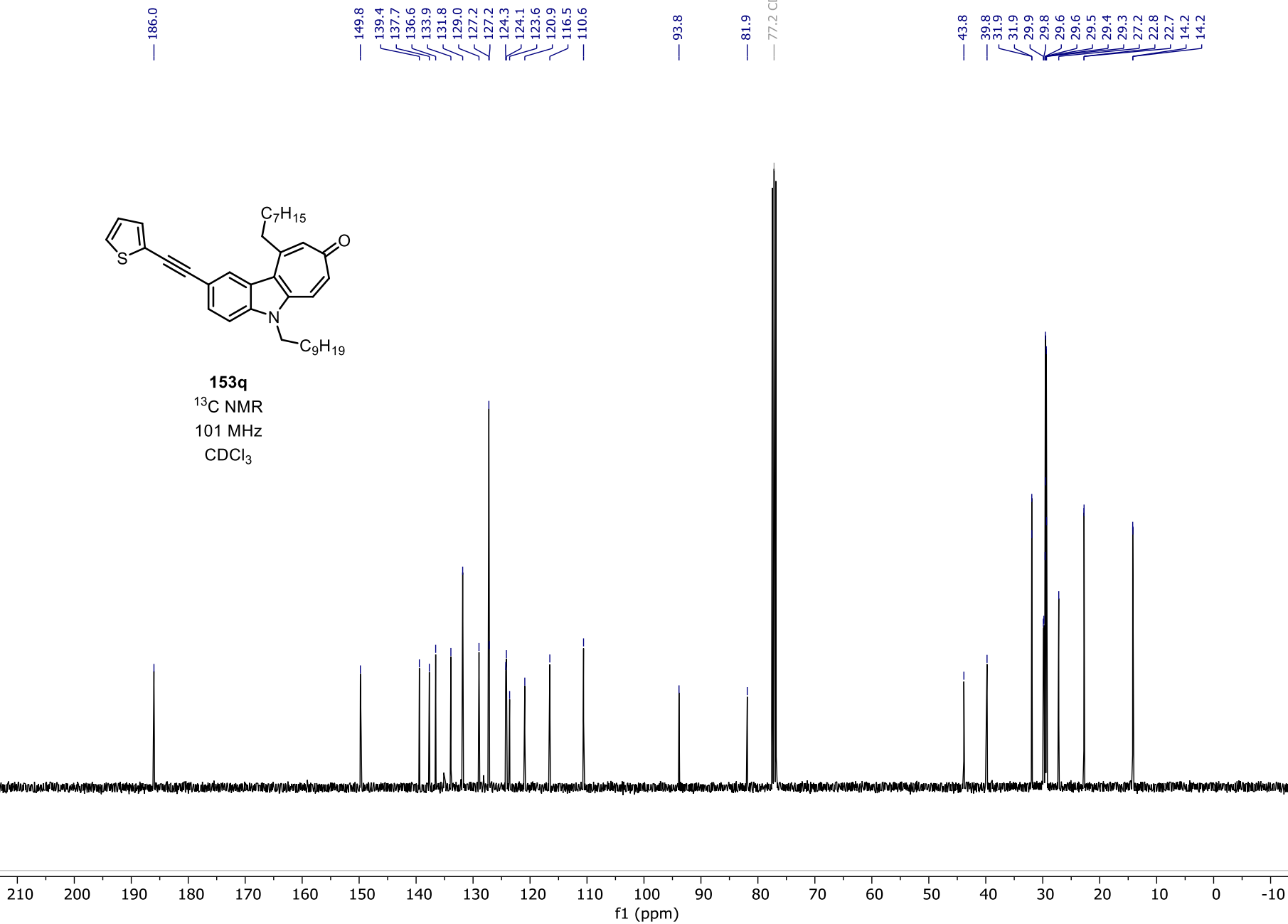
160.5
136.6
133.9
129.0
127.1
124.2
110.7
43.8
39.8
31.9
31.9
29.8
29.8
29.5
29.5
29.5
29.4
29.3
29.3
27.2
22.7
22.7
14.2
14.2

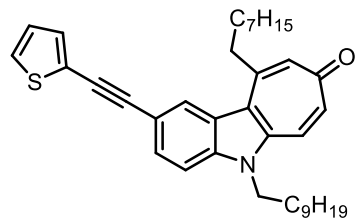
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10
f1 (ppm)



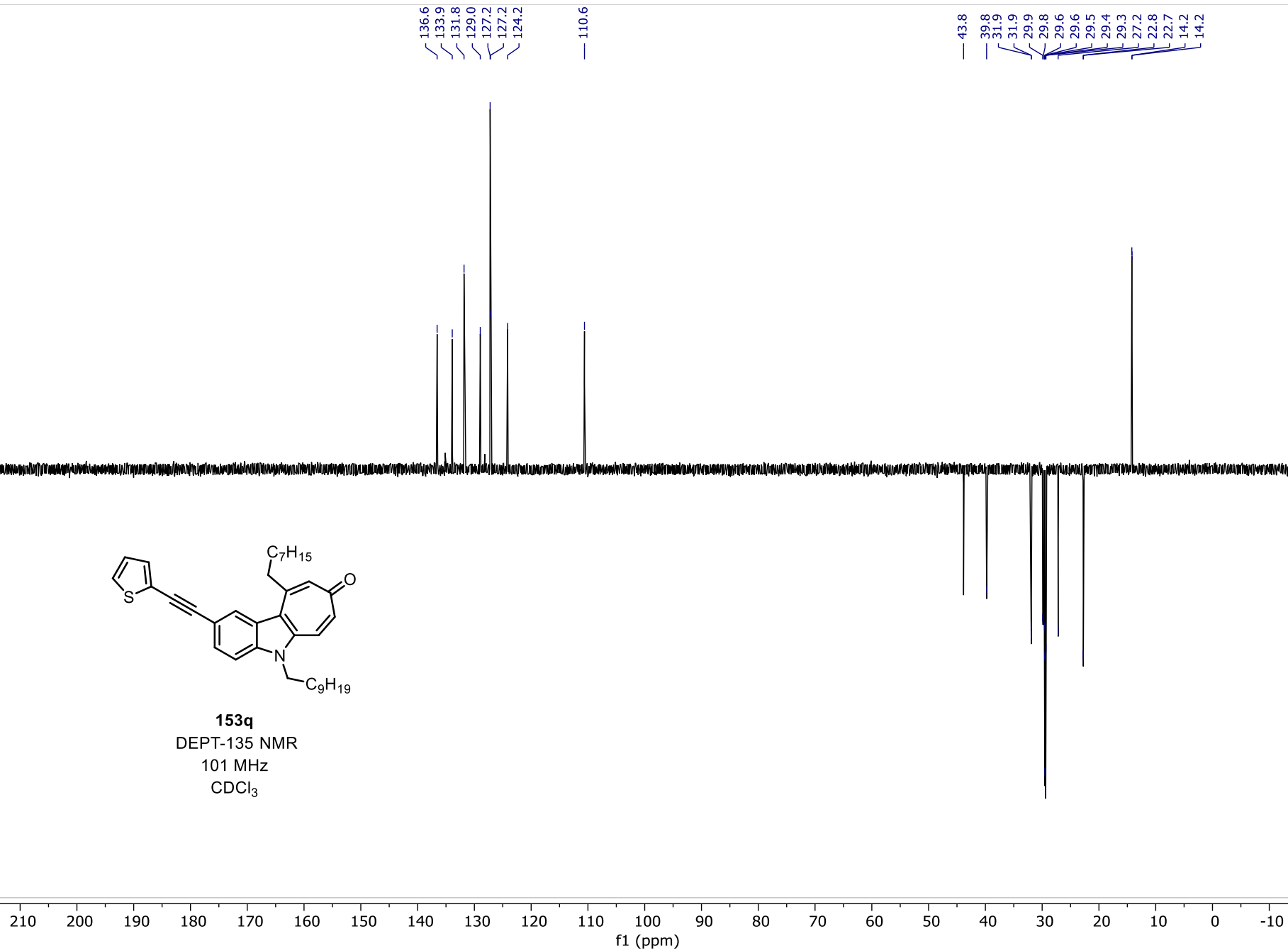


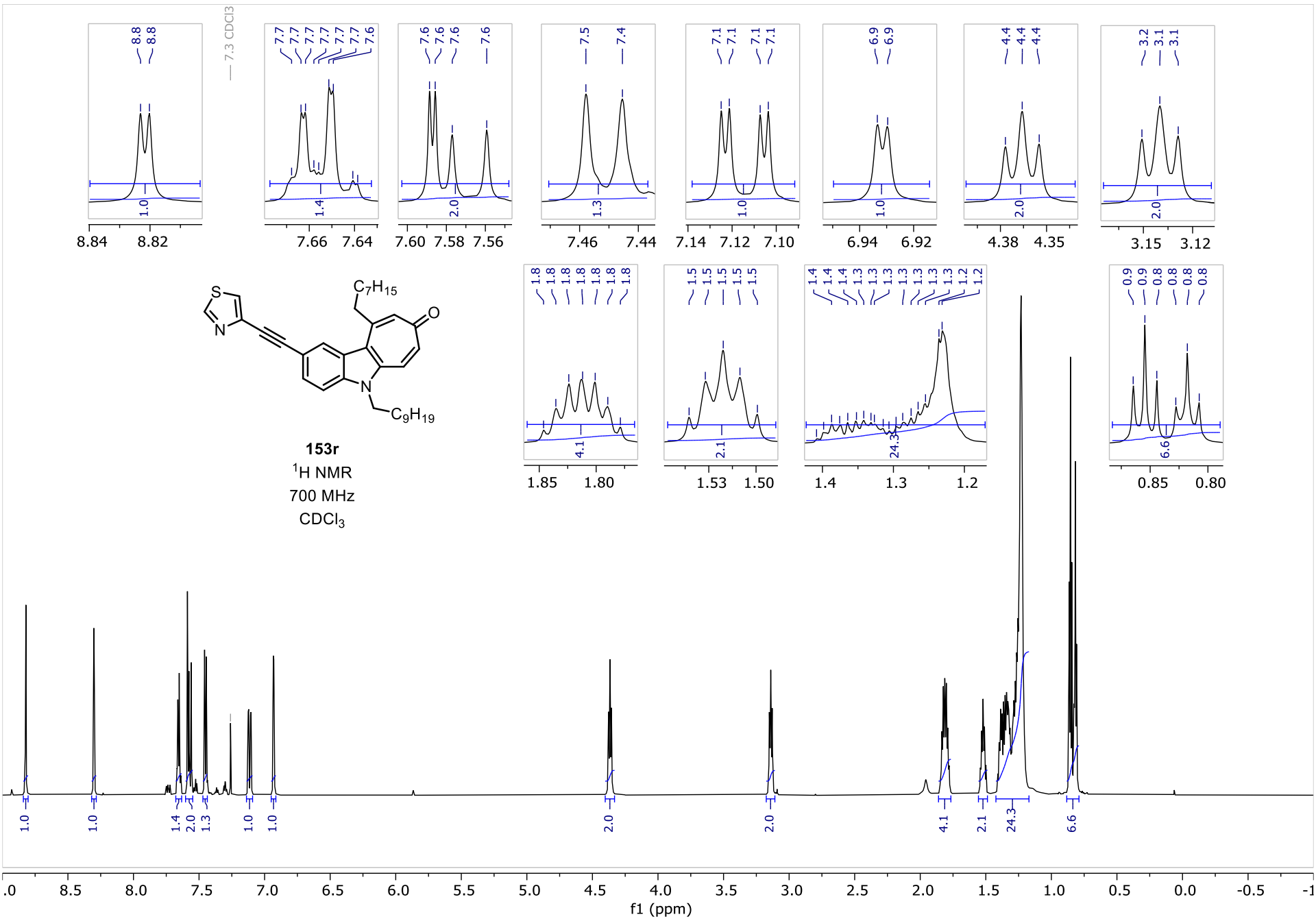
153q
¹³C NMR
101 MHz
CDCl₃

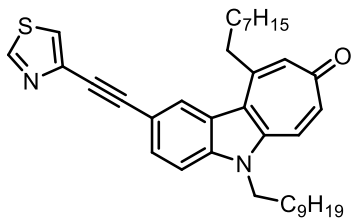




153q
DEPT-135 NMR
101 MHz
CDCl₃







153r
¹³C NMR
176 MHz
CDCl₃

— 186.0

— 152.7
— 149.7

139.5
138.8
137.9
136.6
133.9
129.3
127.6
124.2
124.2
122.0
121.0
115.9
110.6

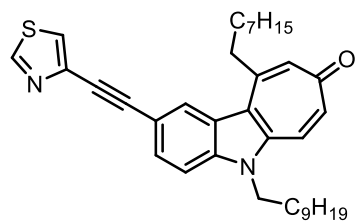
— 90.4

— 82.3

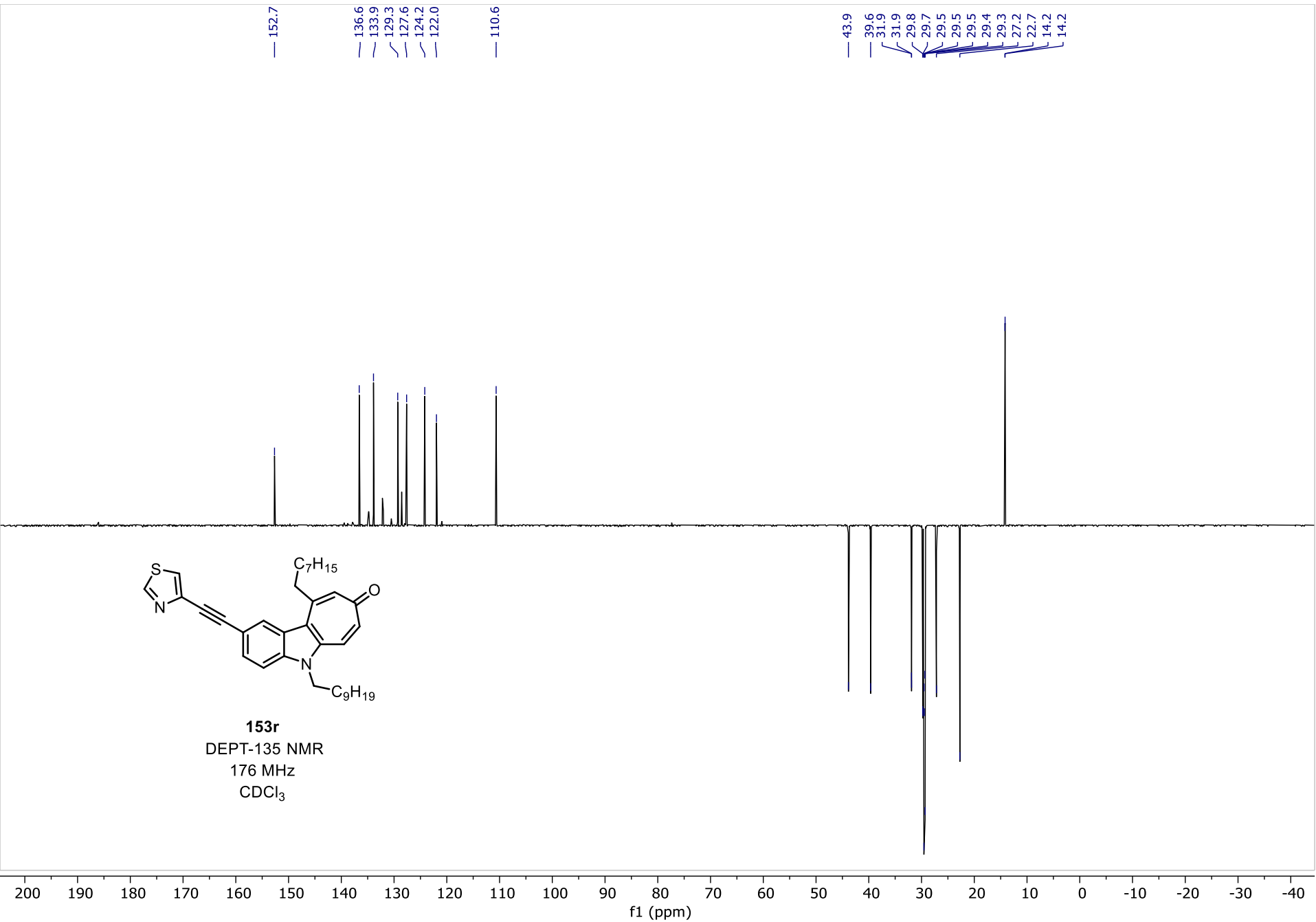
— 77.2 CDCl₃

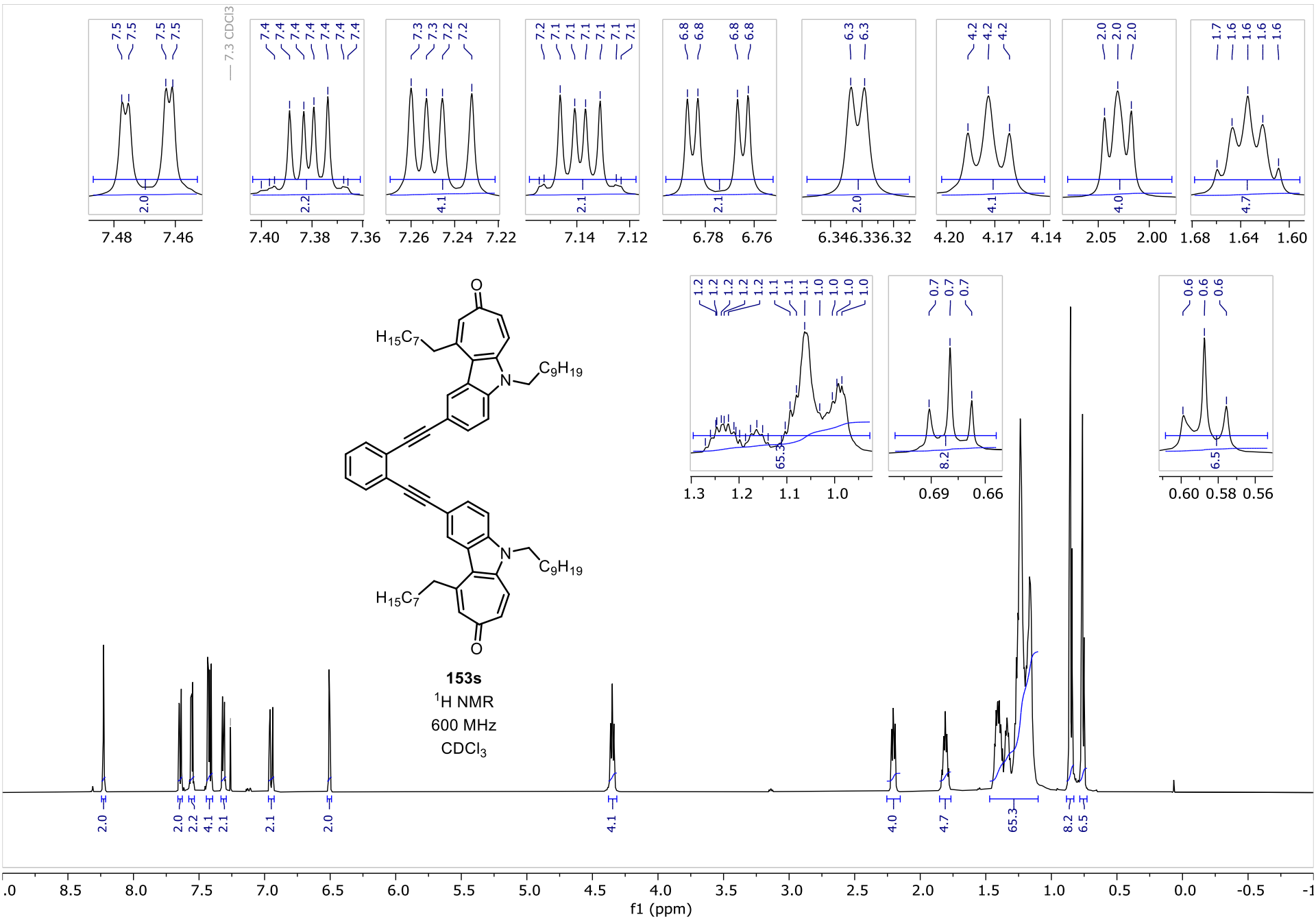
43.9
39.6
31.9
31.9
29.8
29.7
29.5
29.5
29.5
29.4
29.3
27.2
22.7
14.2
14.2

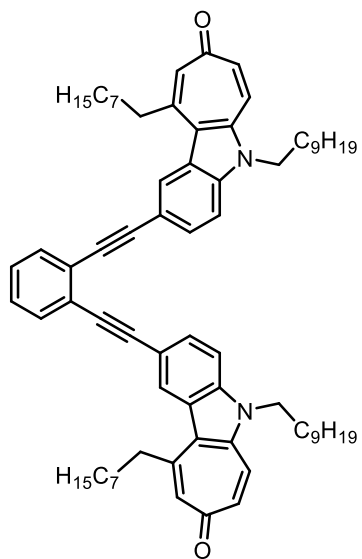
220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20
f1 (ppm)



153r
DEPT-135 NMR
176 MHz
 $CDCl_3$

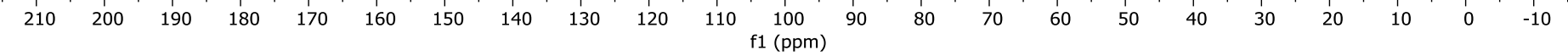


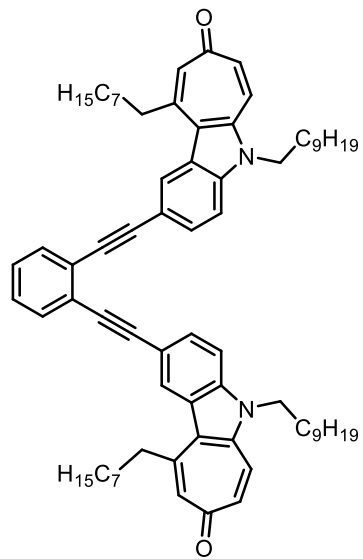




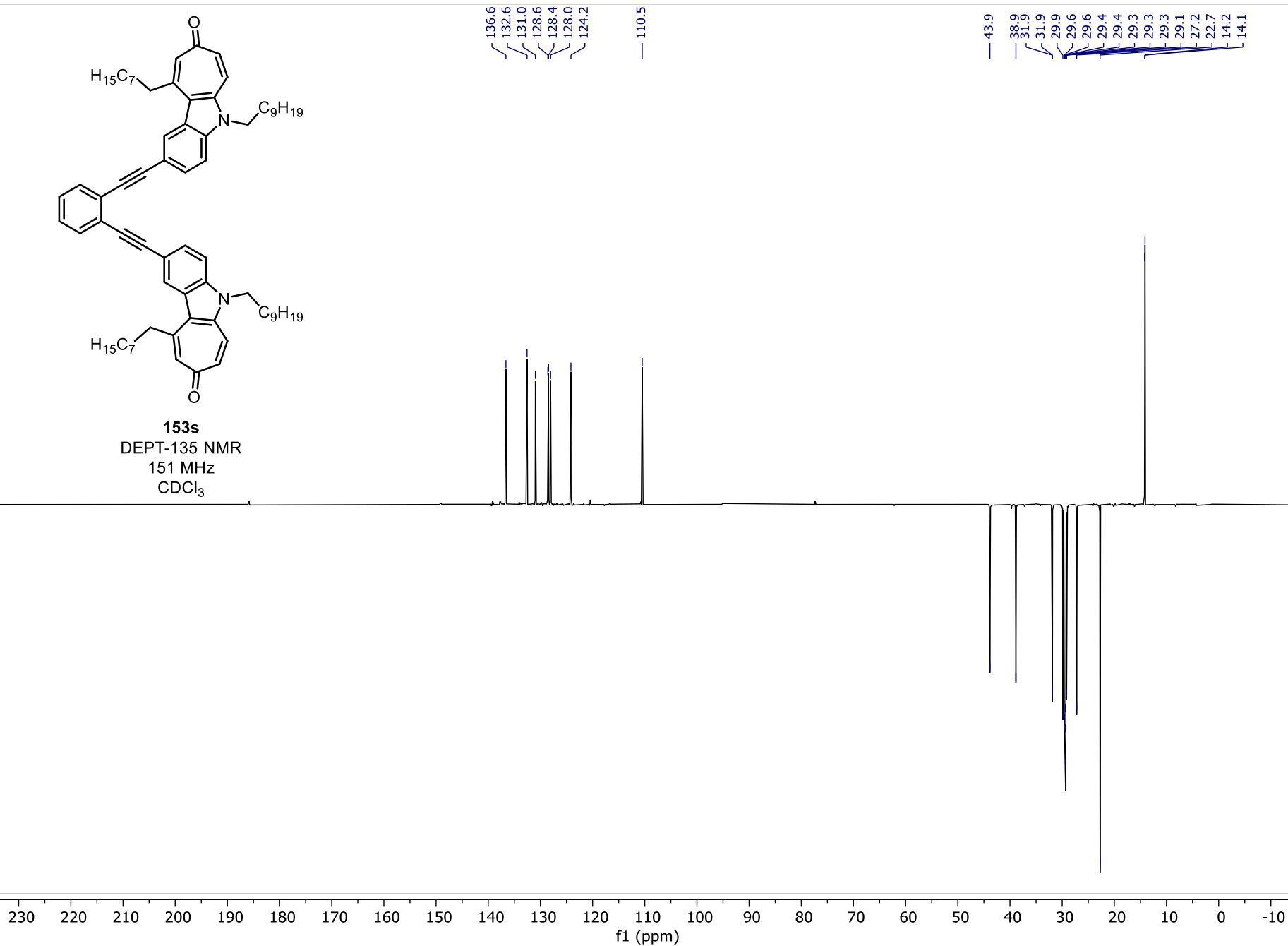
153s
¹³C NMR
 151 MHz
 CDCl₃

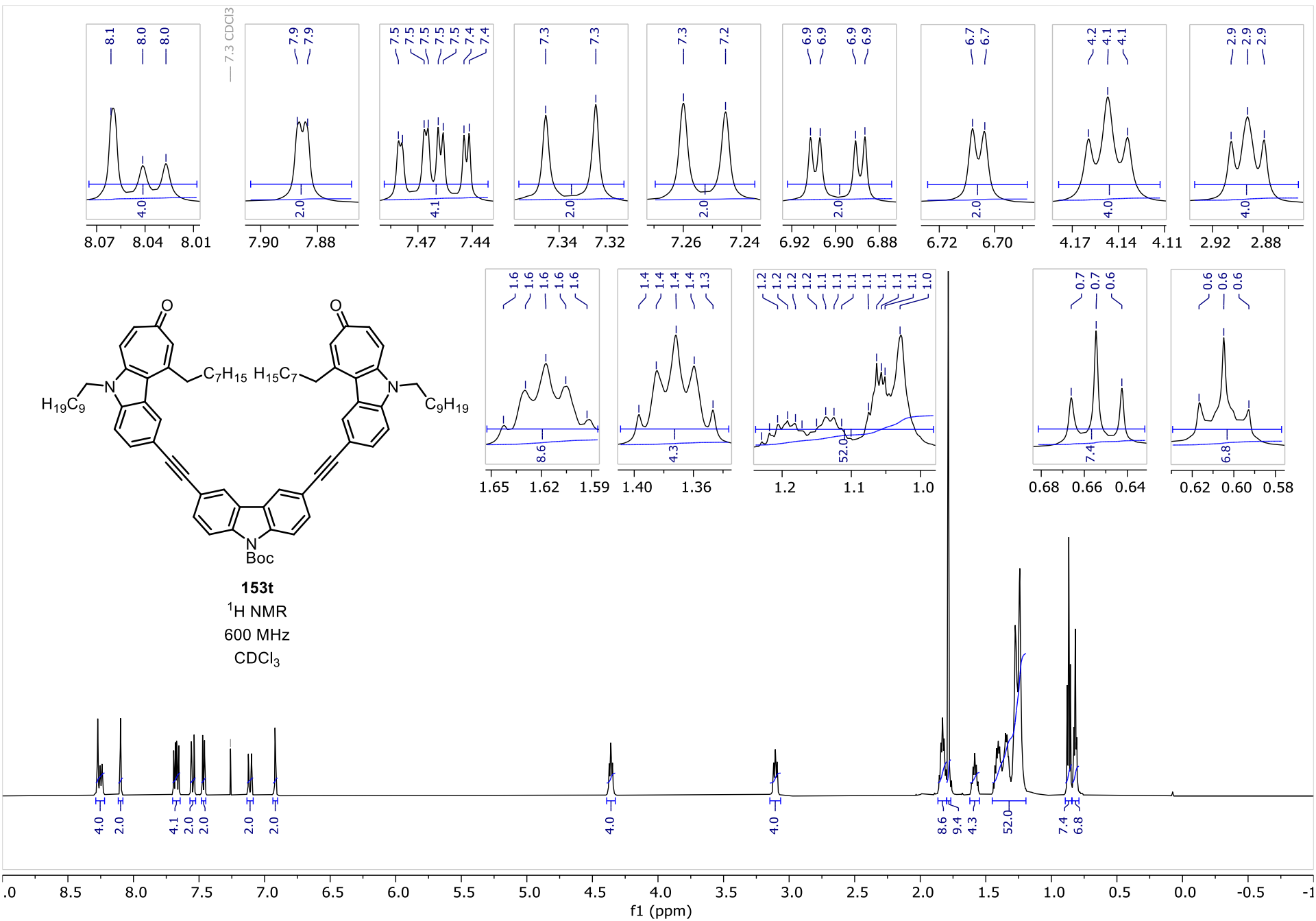
- 185.8
- 149.2
- 139.2
- 137.8
- 136.6
- 132.6
- 131.0
- 128.6
- 128.4
- 128.0
- 126.9
- 124.5
- 124.1
- 120.4
- 116.8
- 110.5
- 95.1
- 88.3
- 77.2 CDCl₃
- 43.9
- 38.9
- 31.9
- 29.9
- 29.6
- 29.6
- 29.4
- 29.4
- 29.3
- 29.3
- 29.2
- 27.2
- 22.7
- 14.2
- 14.1

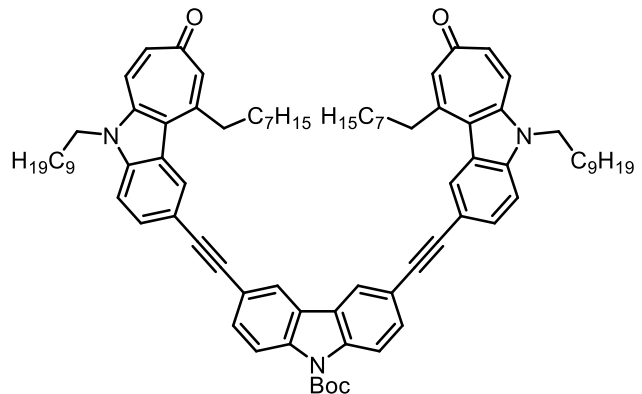




153s
 DEPT-135 NMR
 151 MHz
 CDCl₃

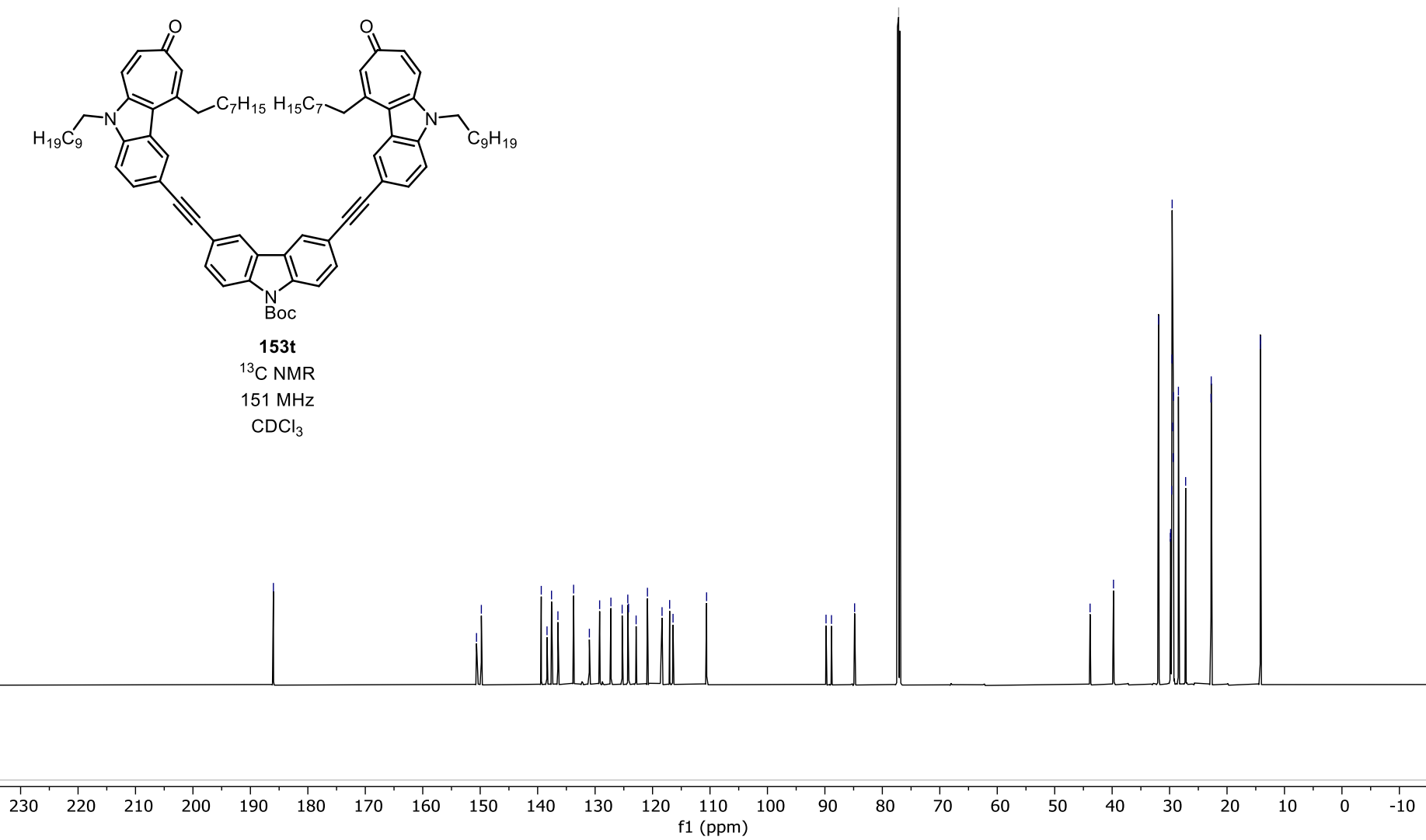


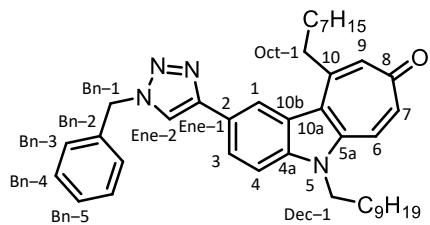




153t
¹³C NMR
 151 MHz
 CDCl₃

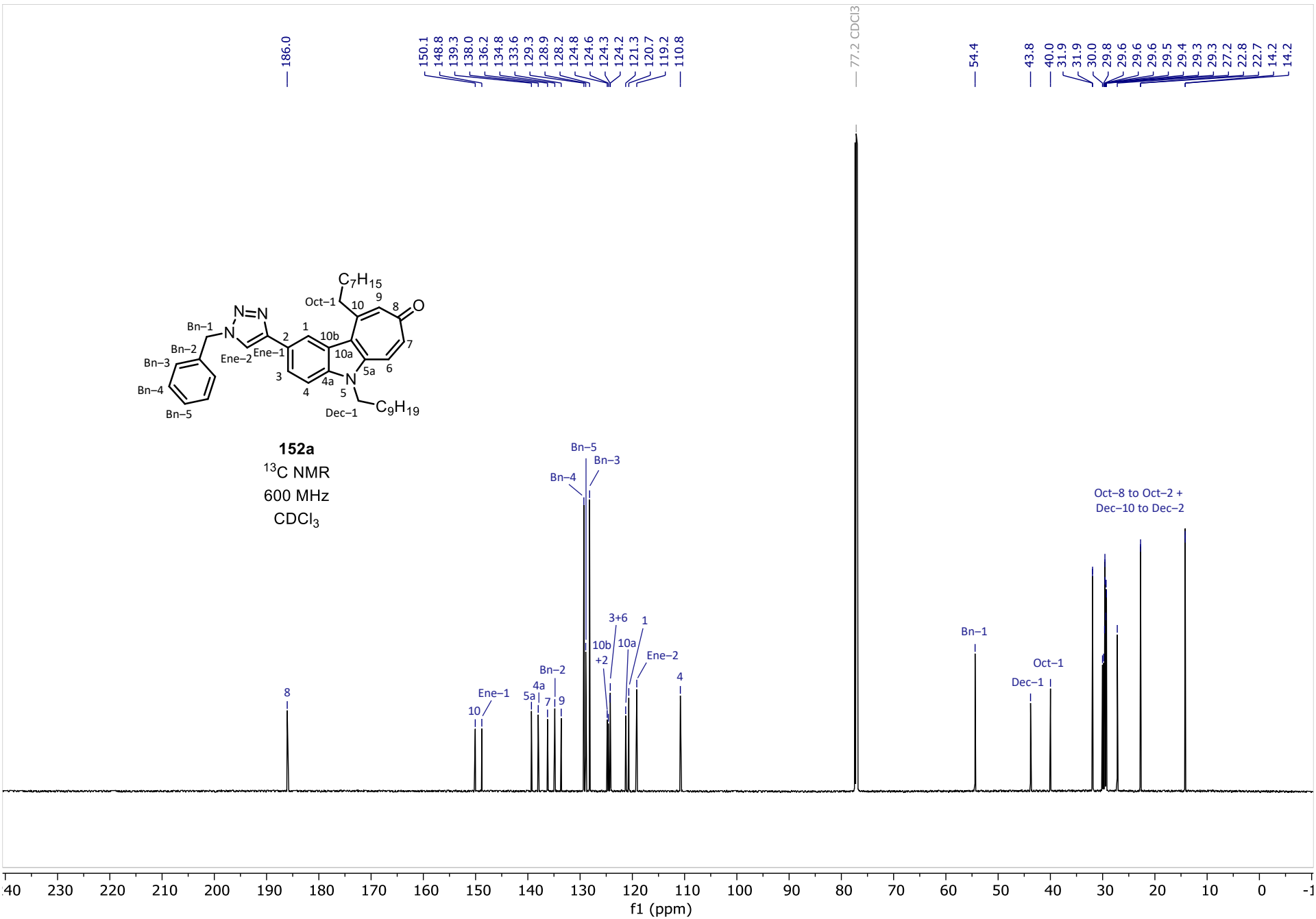
- 186.0
- 150.6
- 149.8
- 139.4
- 138.4
- 137.6
- 136.5
- 133.7
- 131.0
- 129.2
- 127.2
- 125.3
- 124.3
- 124.2
- 122.9
- 120.9
- 118.3
- 117.0
- 116.4
- 110.6
- 89.8
- 88.9
- 84.8
- 77.2 CDCl₃
- 43.8
- 39.8
- 31.9
- 29.9
- 29.8
- 29.6
- 29.6
- 29.6
- 29.5
- 29.4
- 29.3
- 28.5
- 27.2
- 22.8
- 22.8
- 14.2
- 14.2

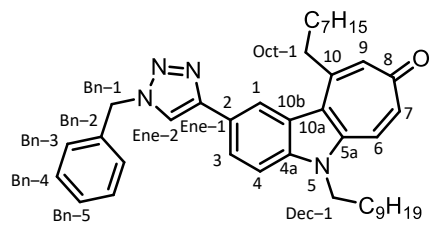




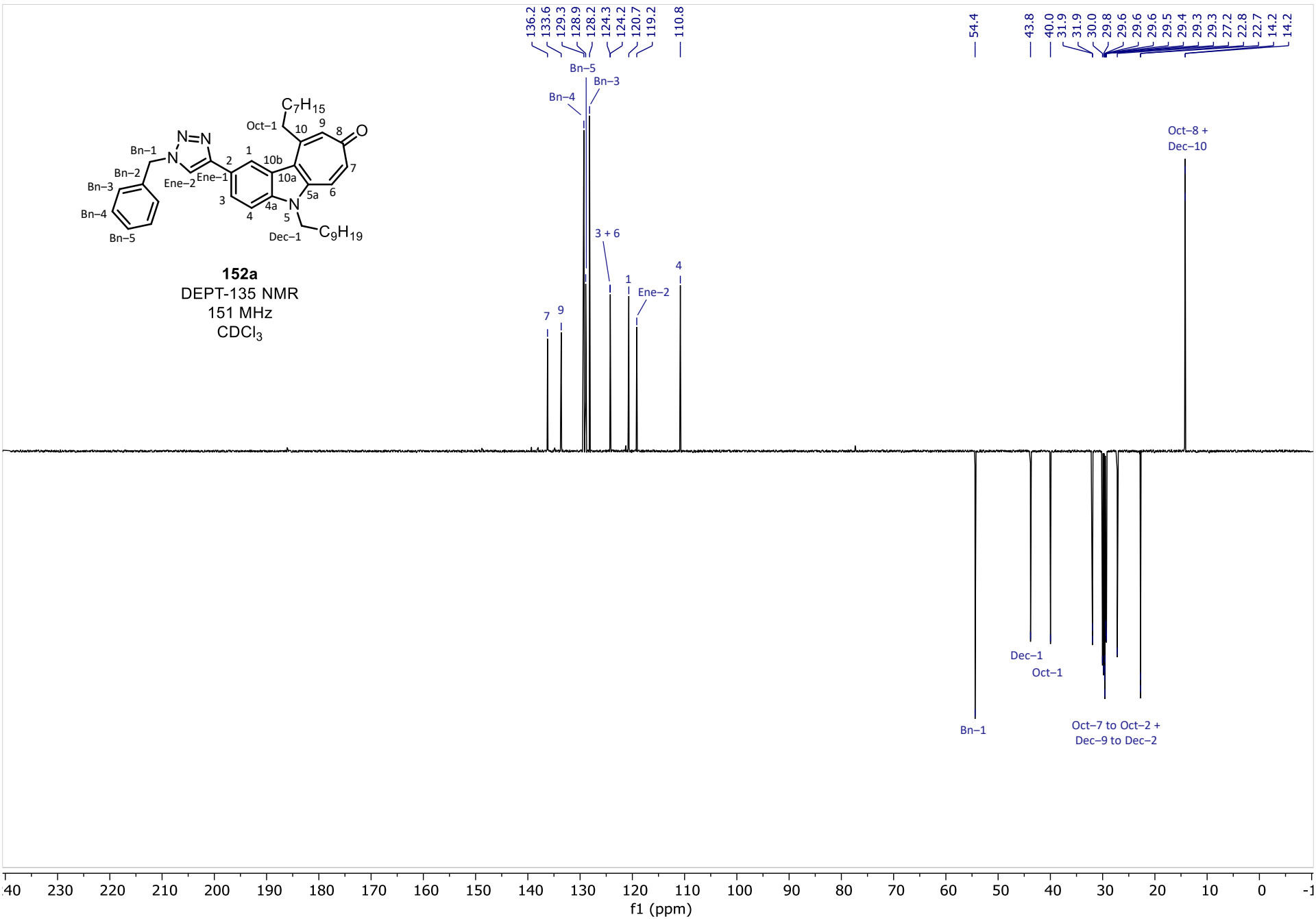
152a

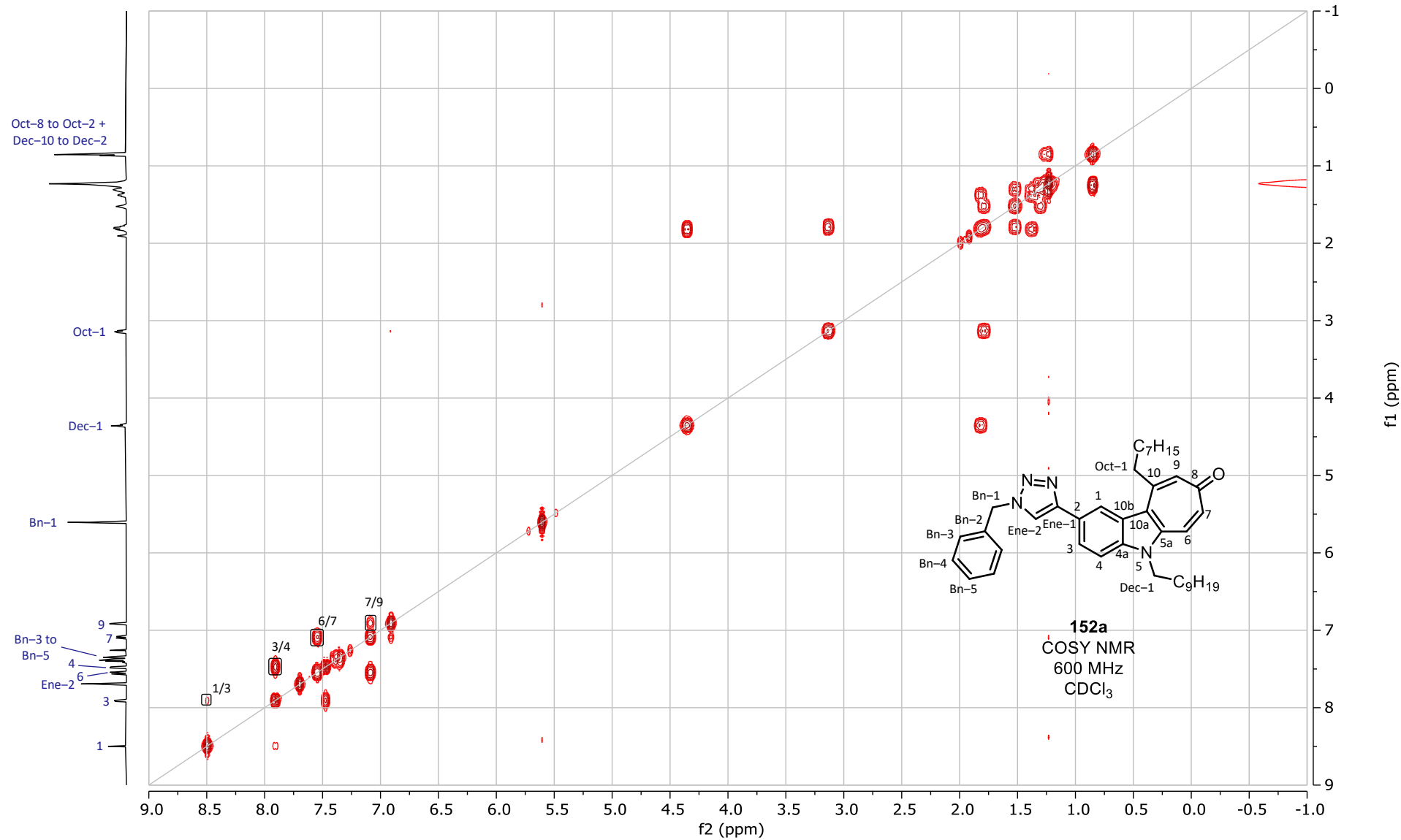
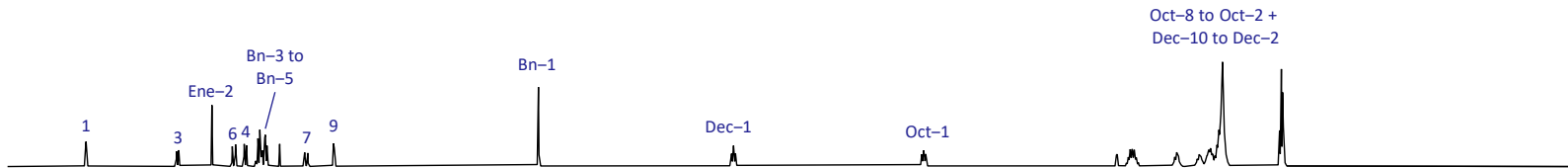
^{13}C NMR
600 MHz
 CDCl_3

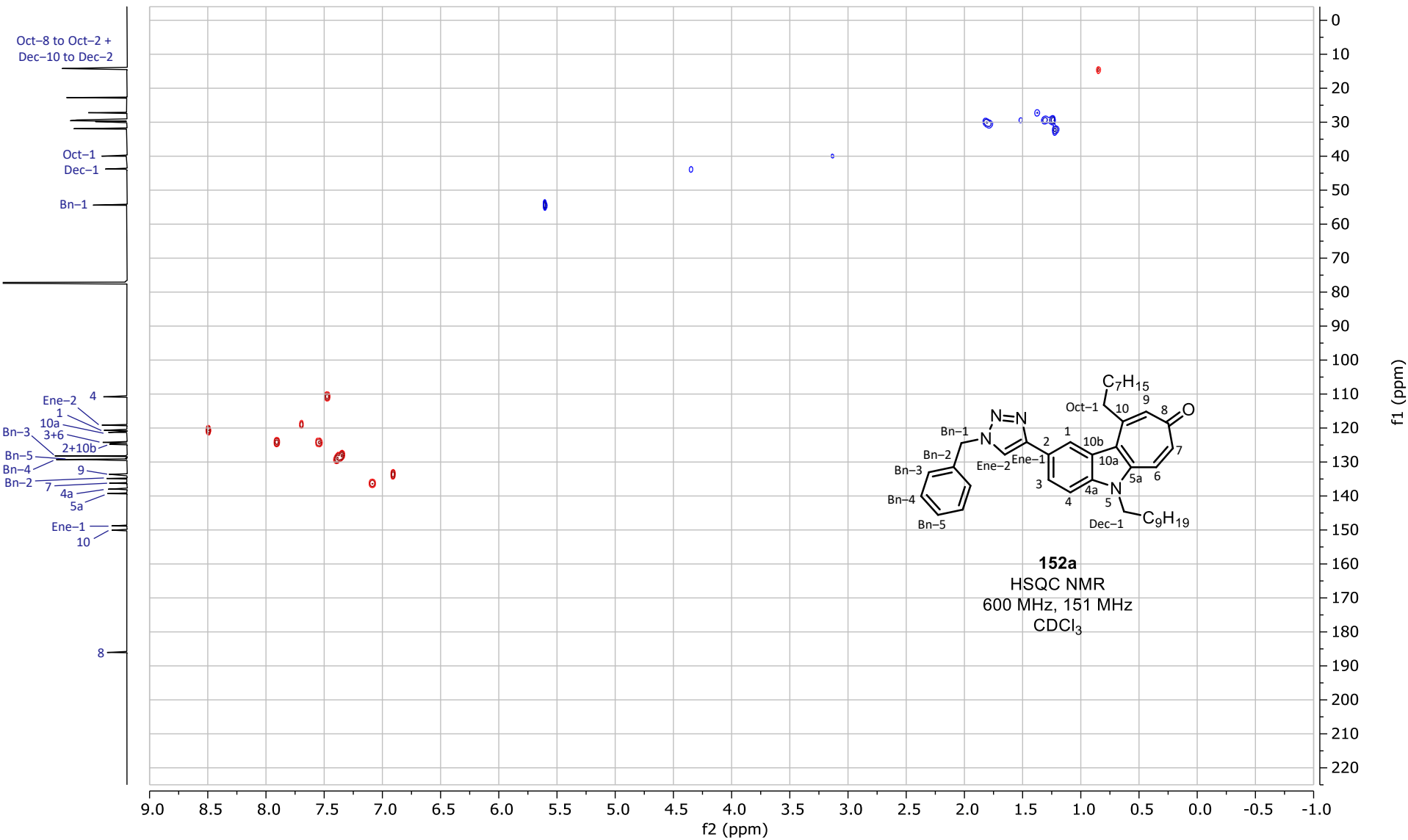
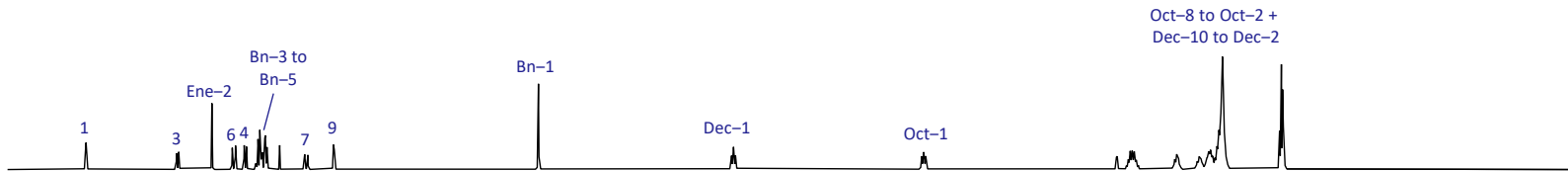


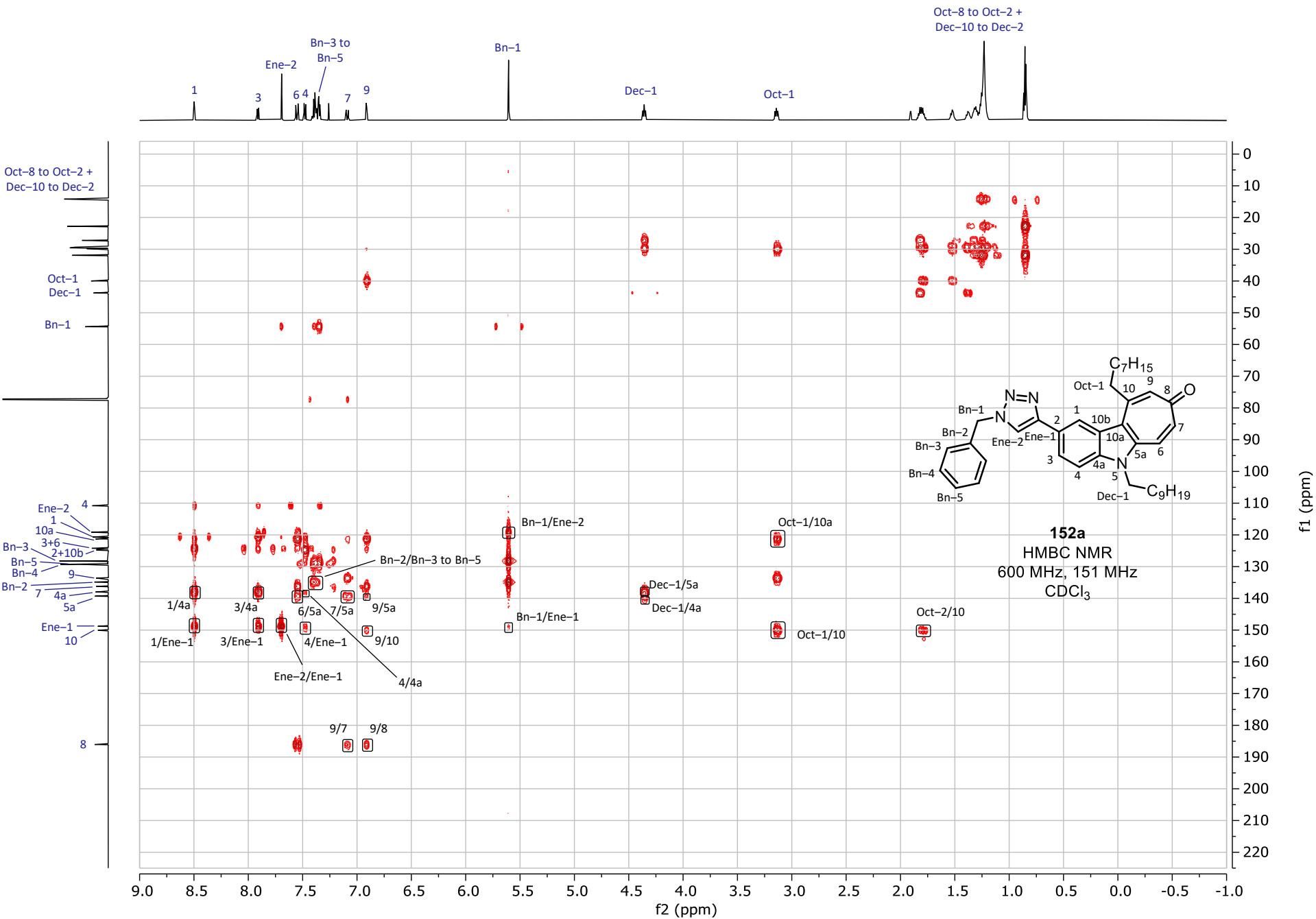


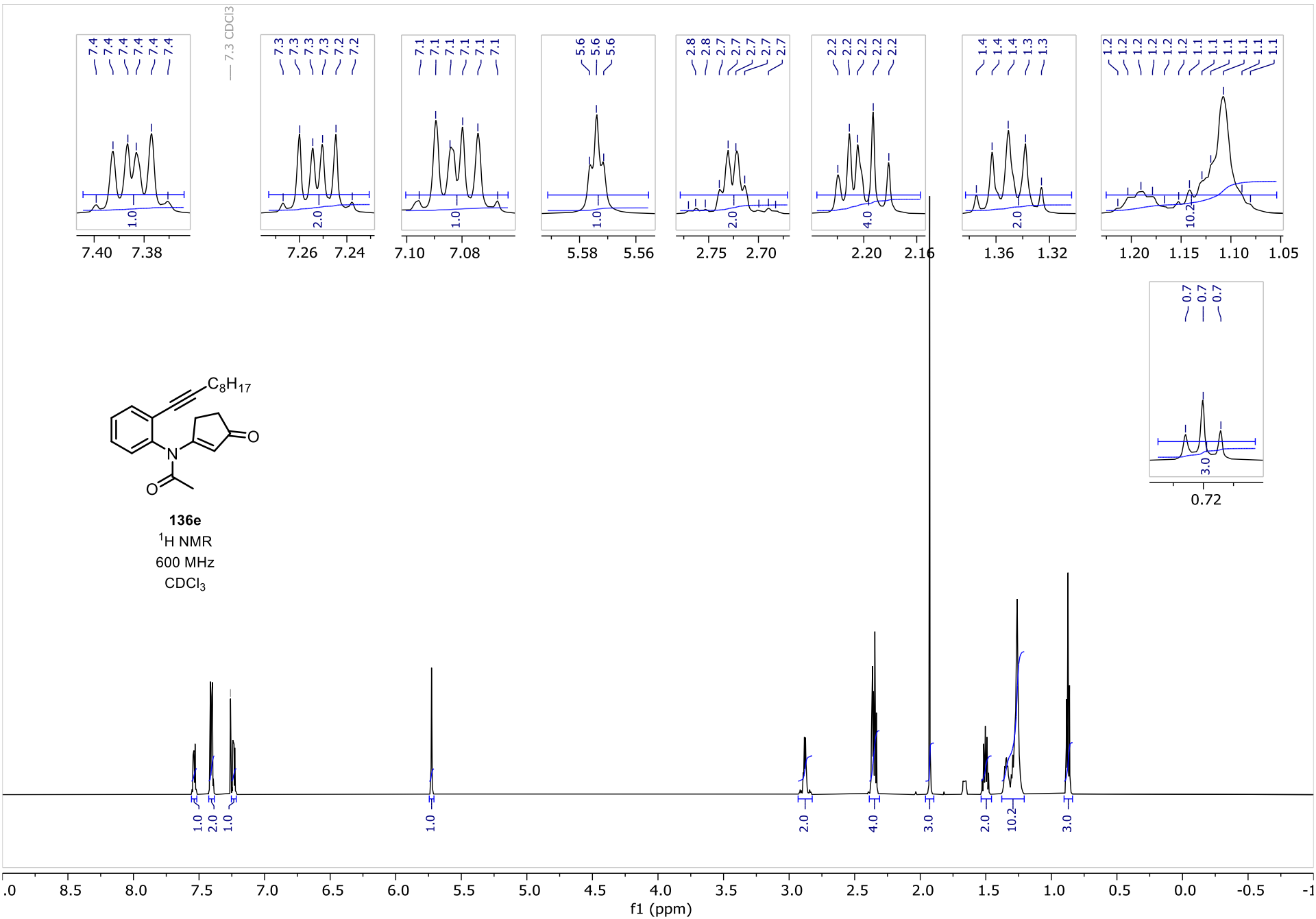
152a
DEPT-135 NMR
151 MHz
CDCl₃

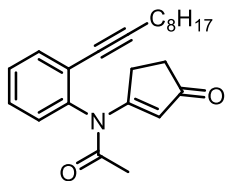










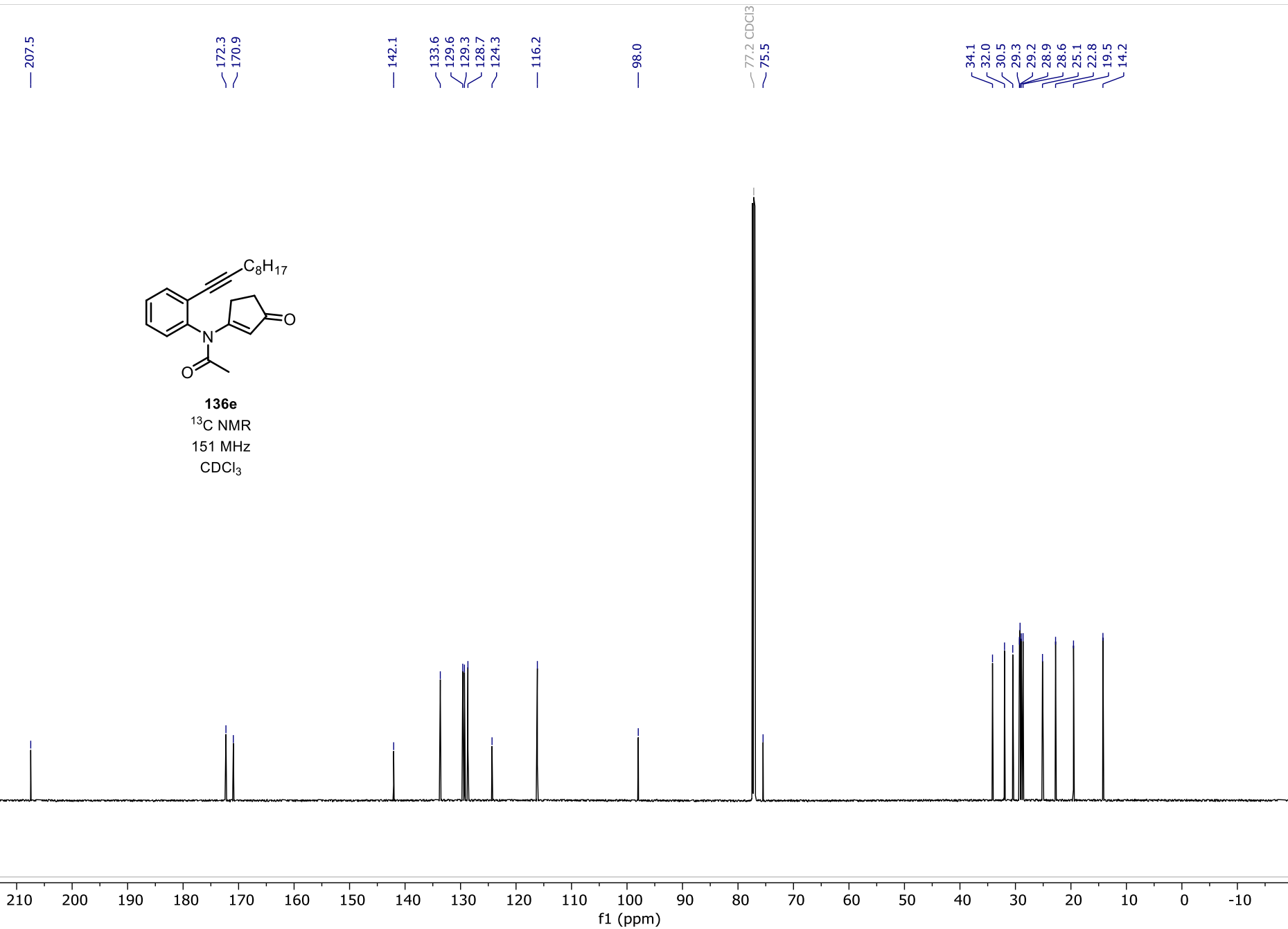


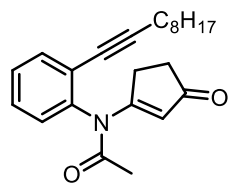
136e

¹³C NMR

151 MHz

CDCl₃





136e
DEPT-135 NMR
151 MHz
 $CDCl_3$

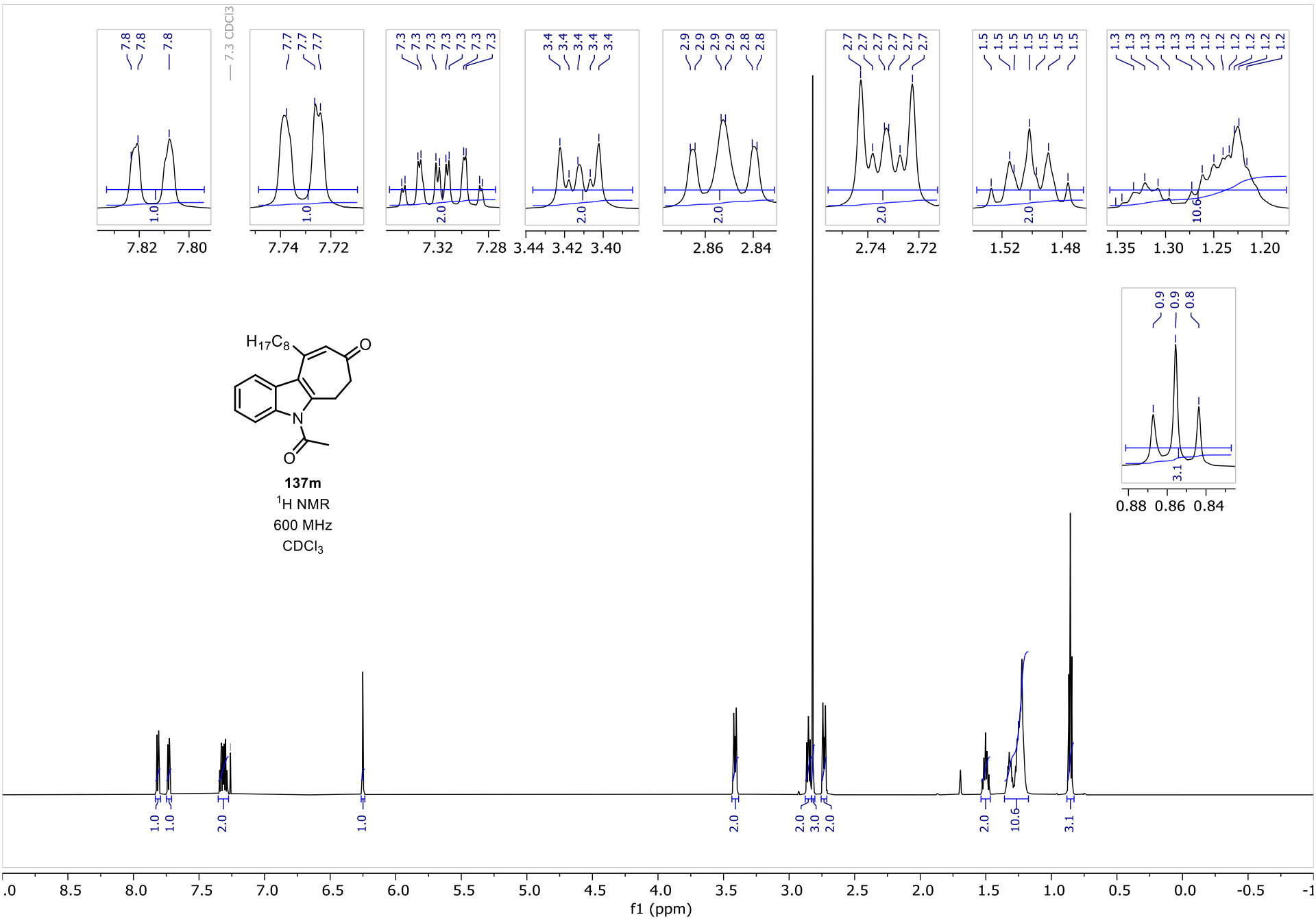
133.6
129.6
129.3
128.7

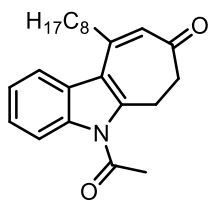
116.2

34.1
32.0
30.5
29.3
29.2
28.9
28.6
25.1
22.8
19.5
14.2

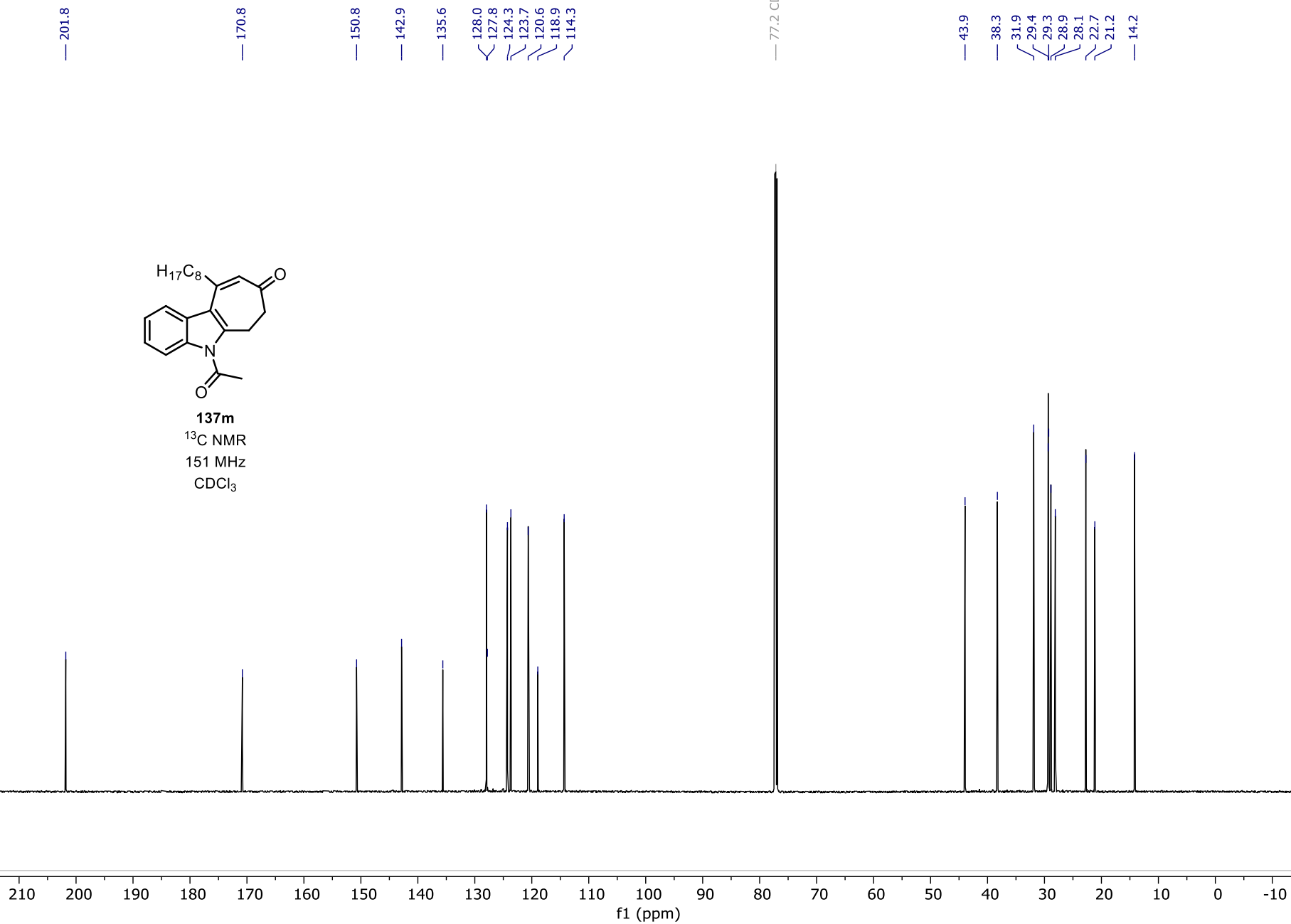
170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

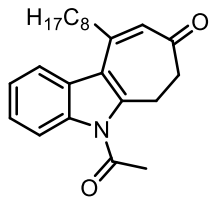
f1 (ppm)





137m
 ^{13}C NMR
151 MHz
 $CDCl_3$

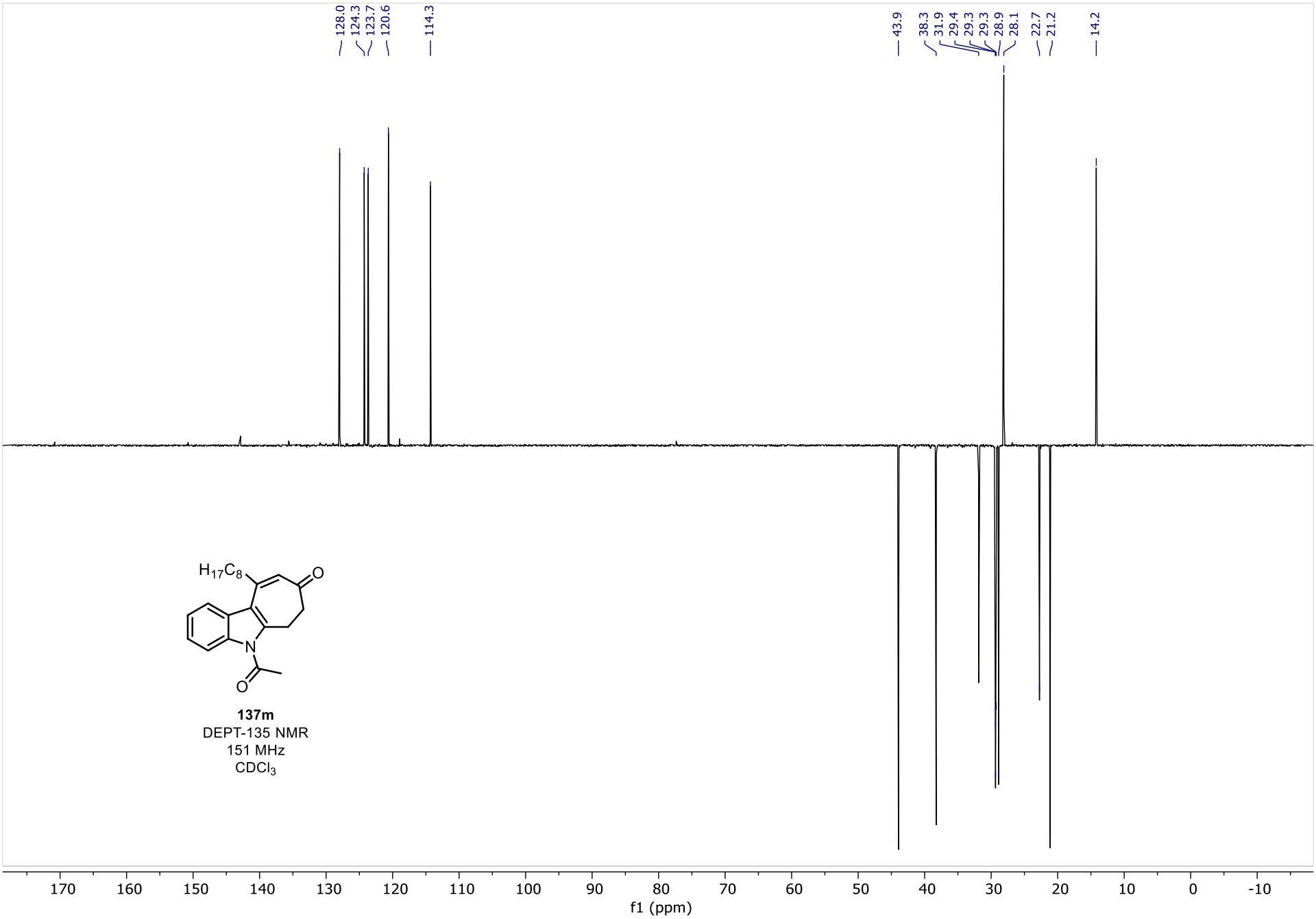


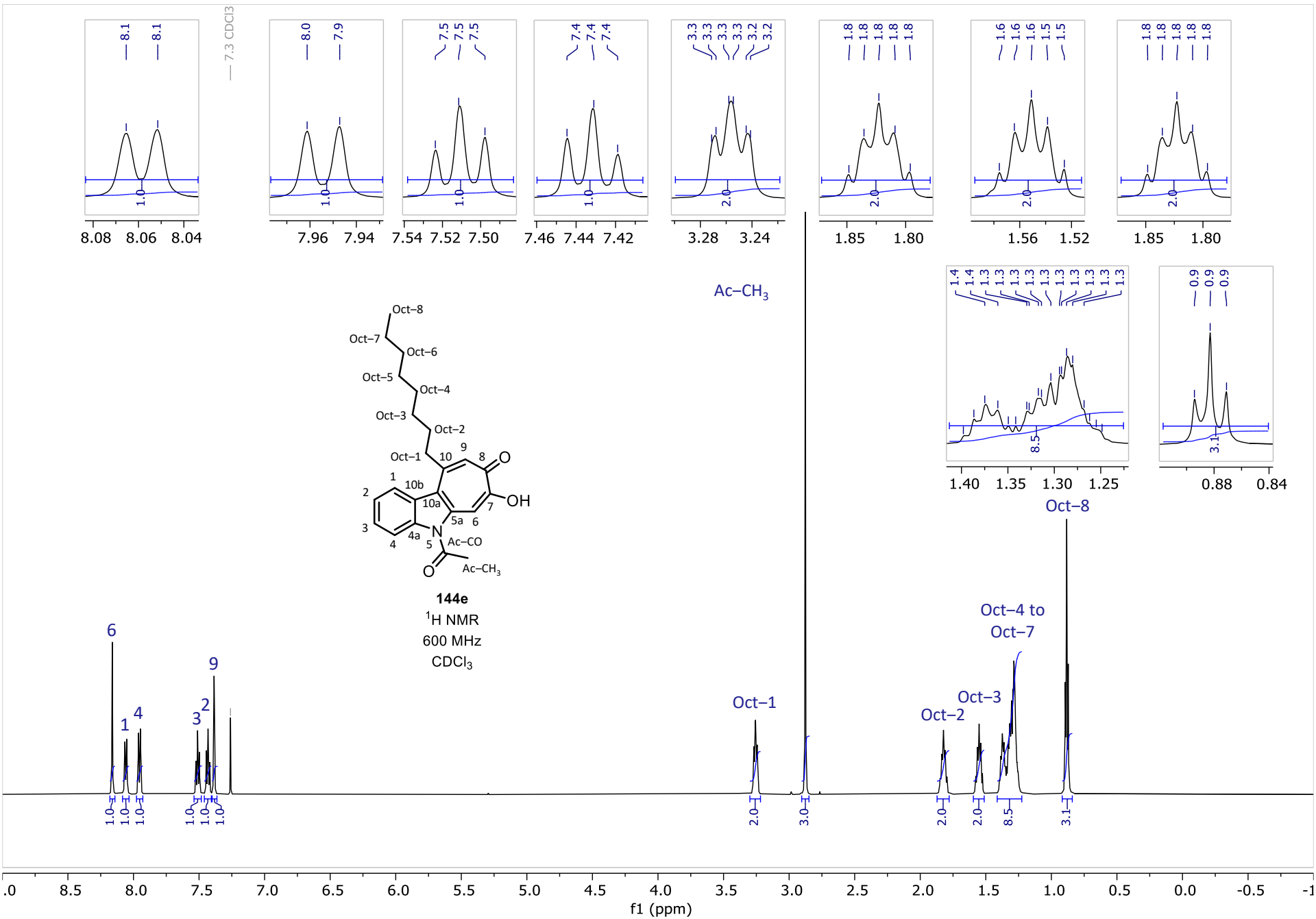


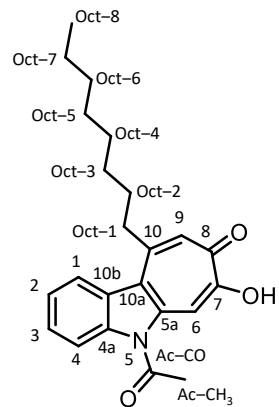
137m
DEPT-135 NMR
151 MHz
CDCl₃

128.0
124.3
123.7
120.6
114.3
43.9
38.3
31.9
29.4
29.3
29.3
28.9
28.1
22.7
21.2
14.2

170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10
f1 (ppm)







144e

^{13}C NMR

151 MHz

CDCl_3

— 175.3
— 171.7

— 160.4

— 151.3

— 141.8

— 137.5

— 129.0

— 127.1

— 126.0

— 124.3

— 123.3

— 122.7

— 114.2

— 105.9

— 77.2, CDCl_3

— 40.4

— 31.9

— 30.0

— 29.6

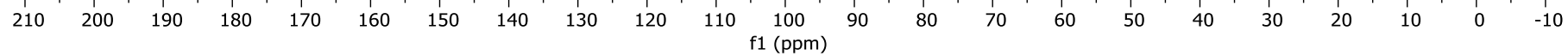
— 29.5

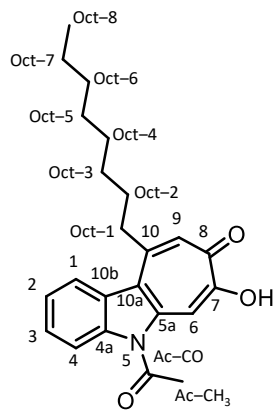
— 29.3

— 28.3

— 22.8

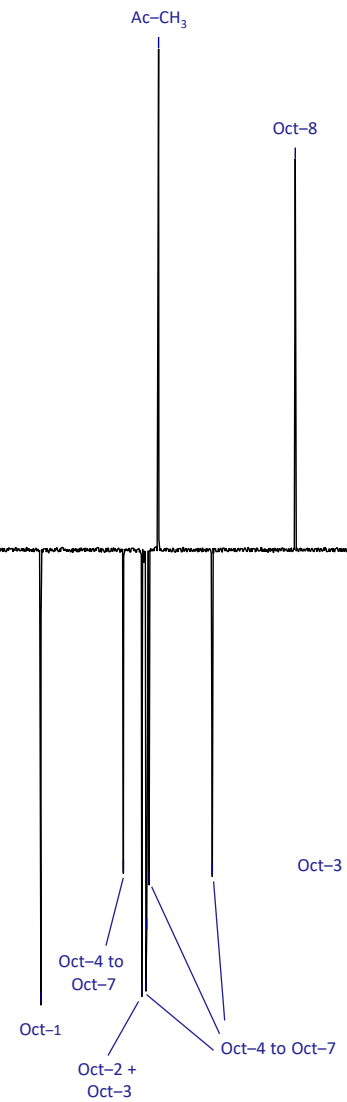
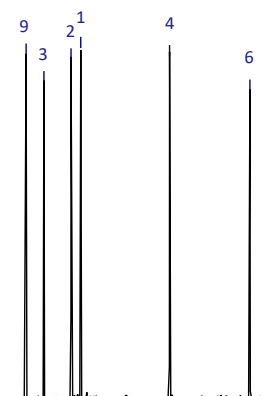
— 14.2



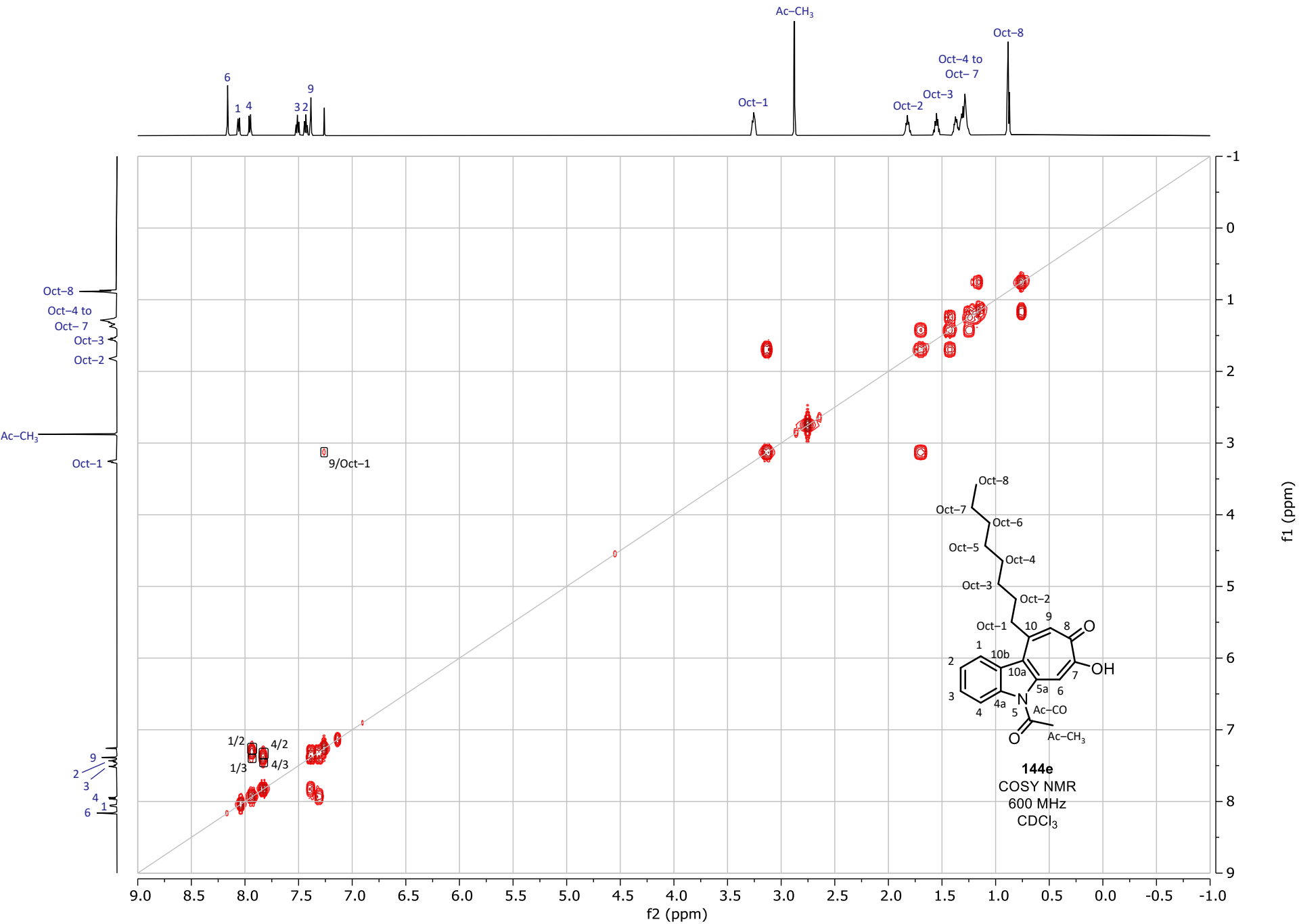


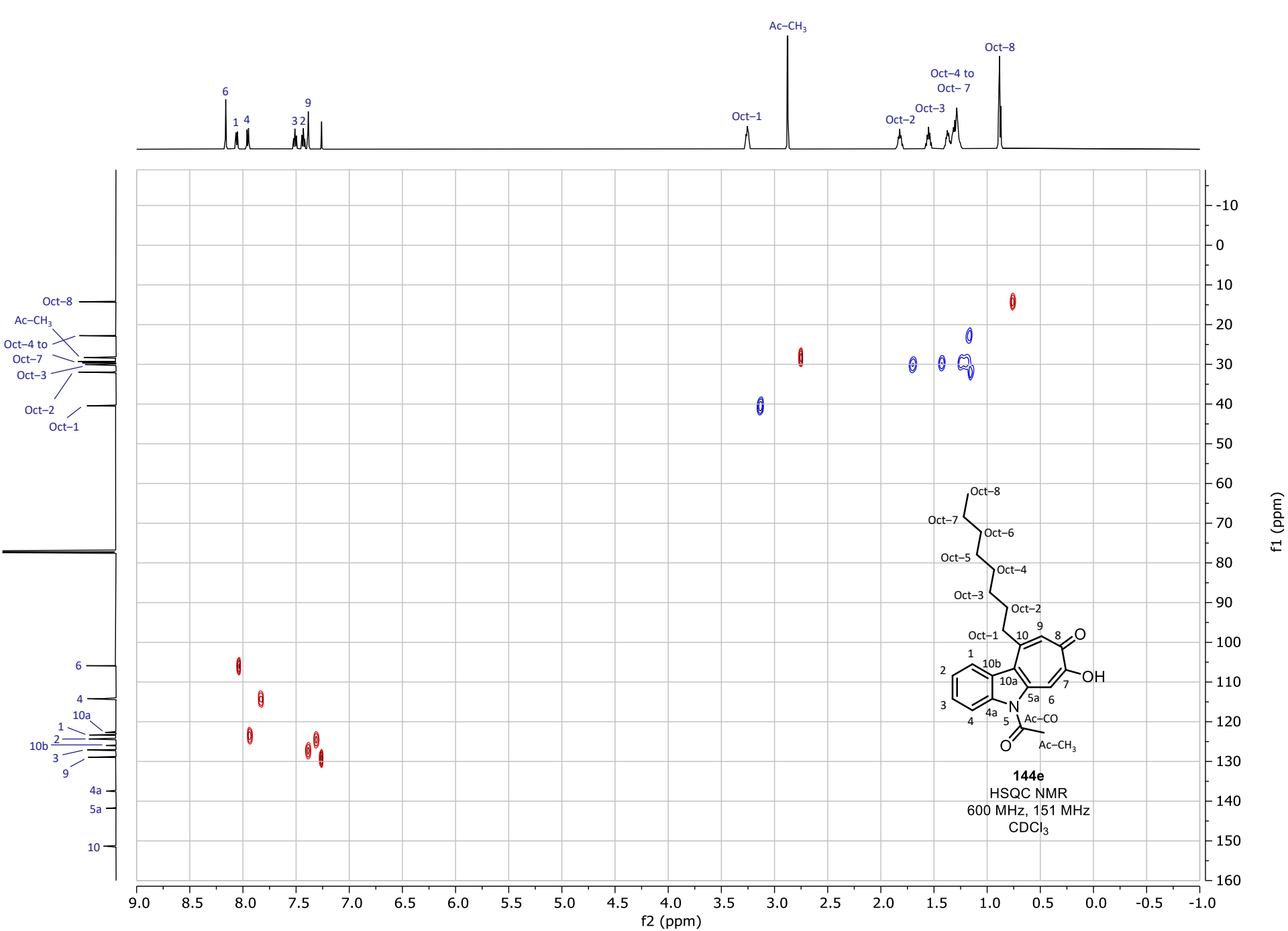
144e
DEPT-135 NMR
151 MHz
CDCl₃

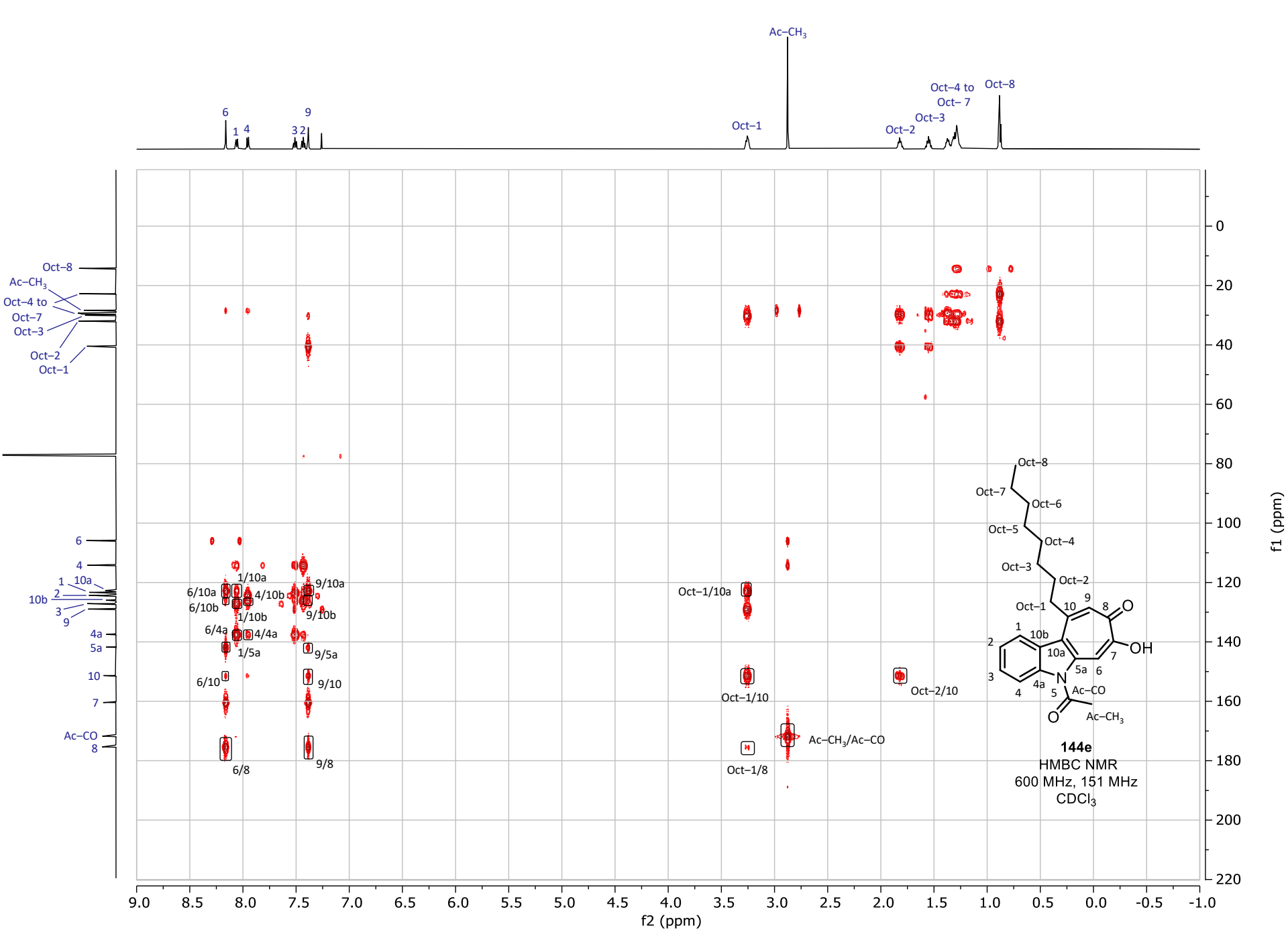
129.0
127.1
124.3
123.3
114.2
105.9
40.4
31.9
30.0
29.6
29.5
29.3
28.3
22.8
14.2

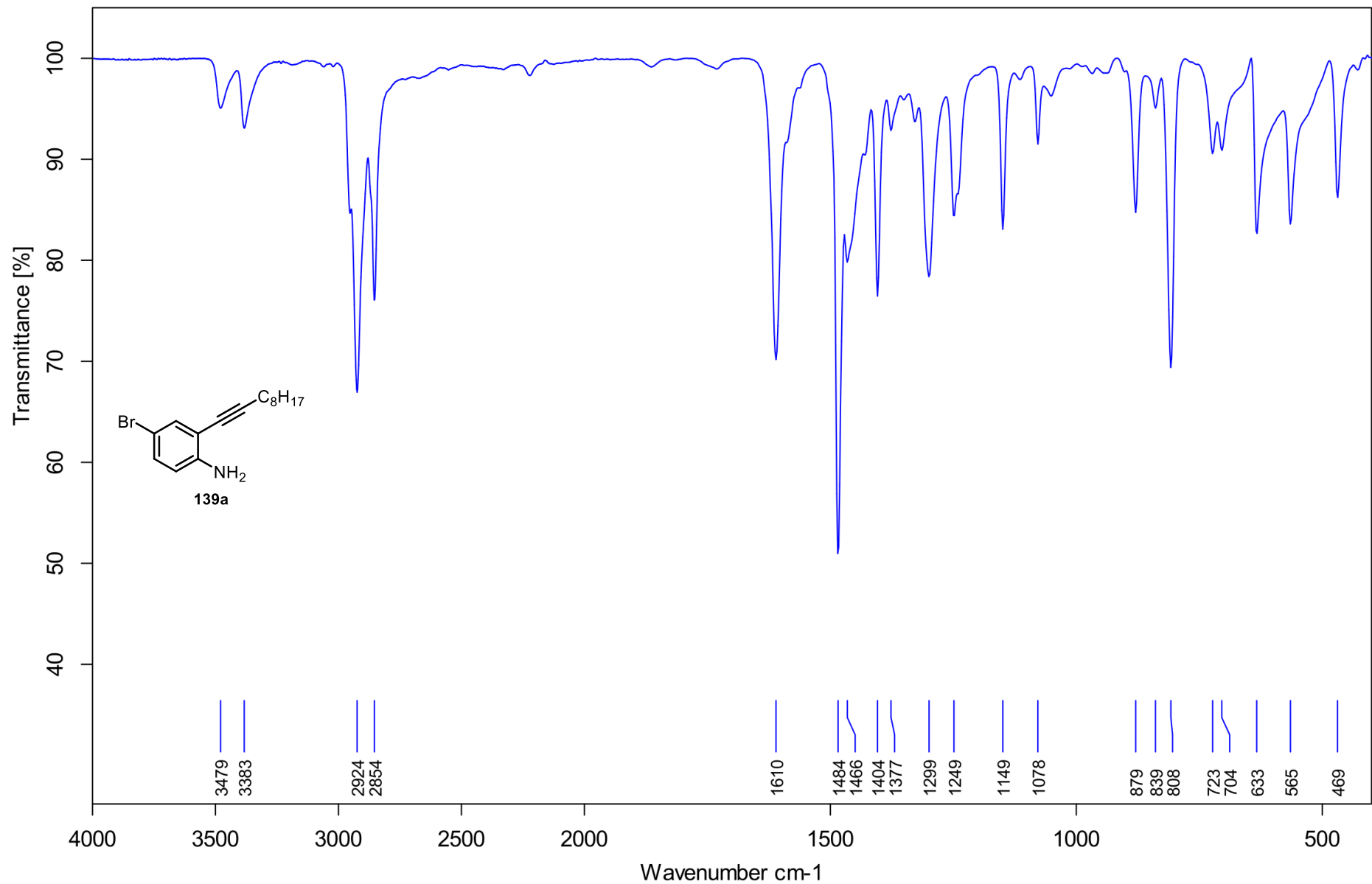


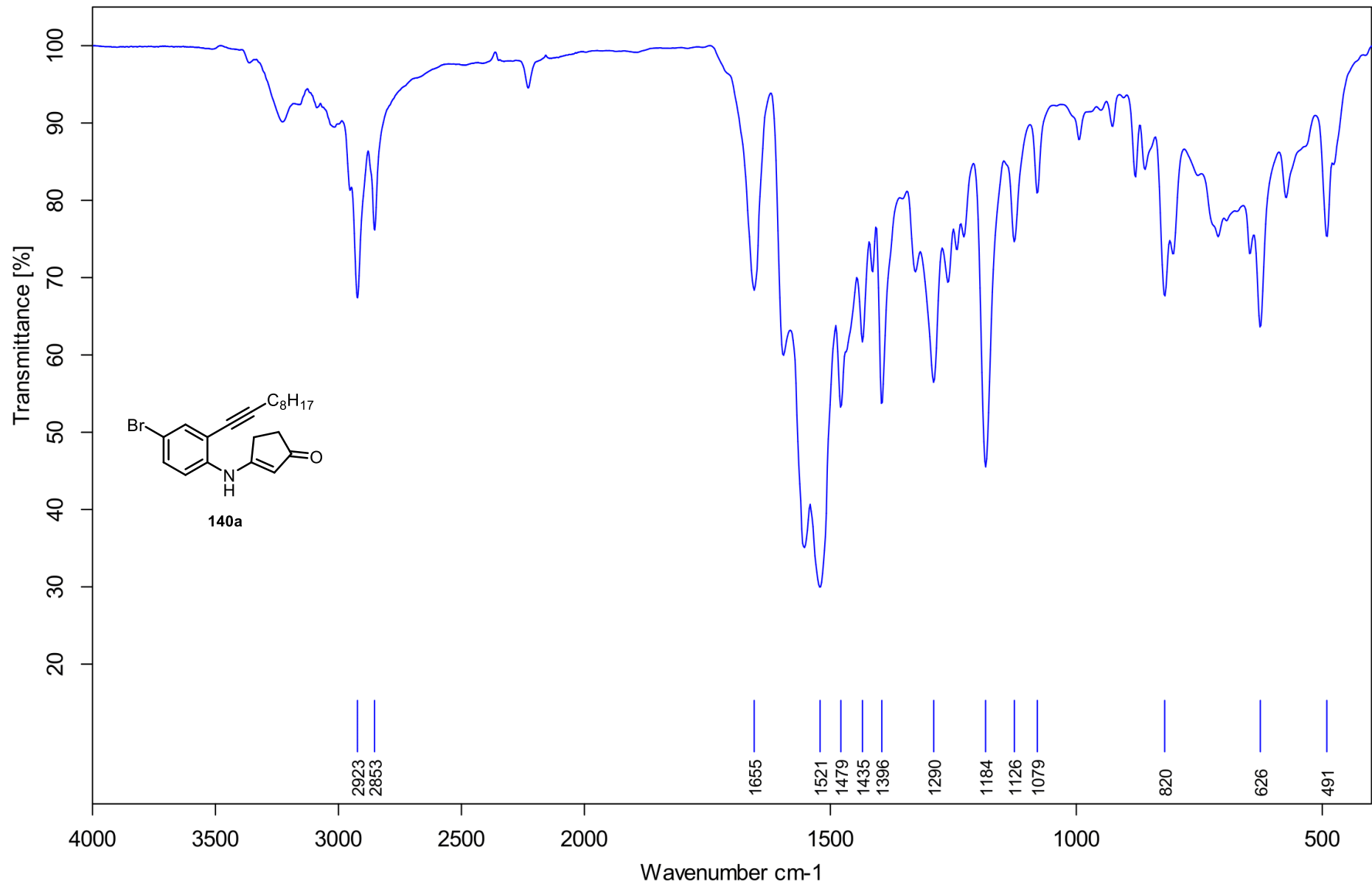
170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10
f1 (ppm)

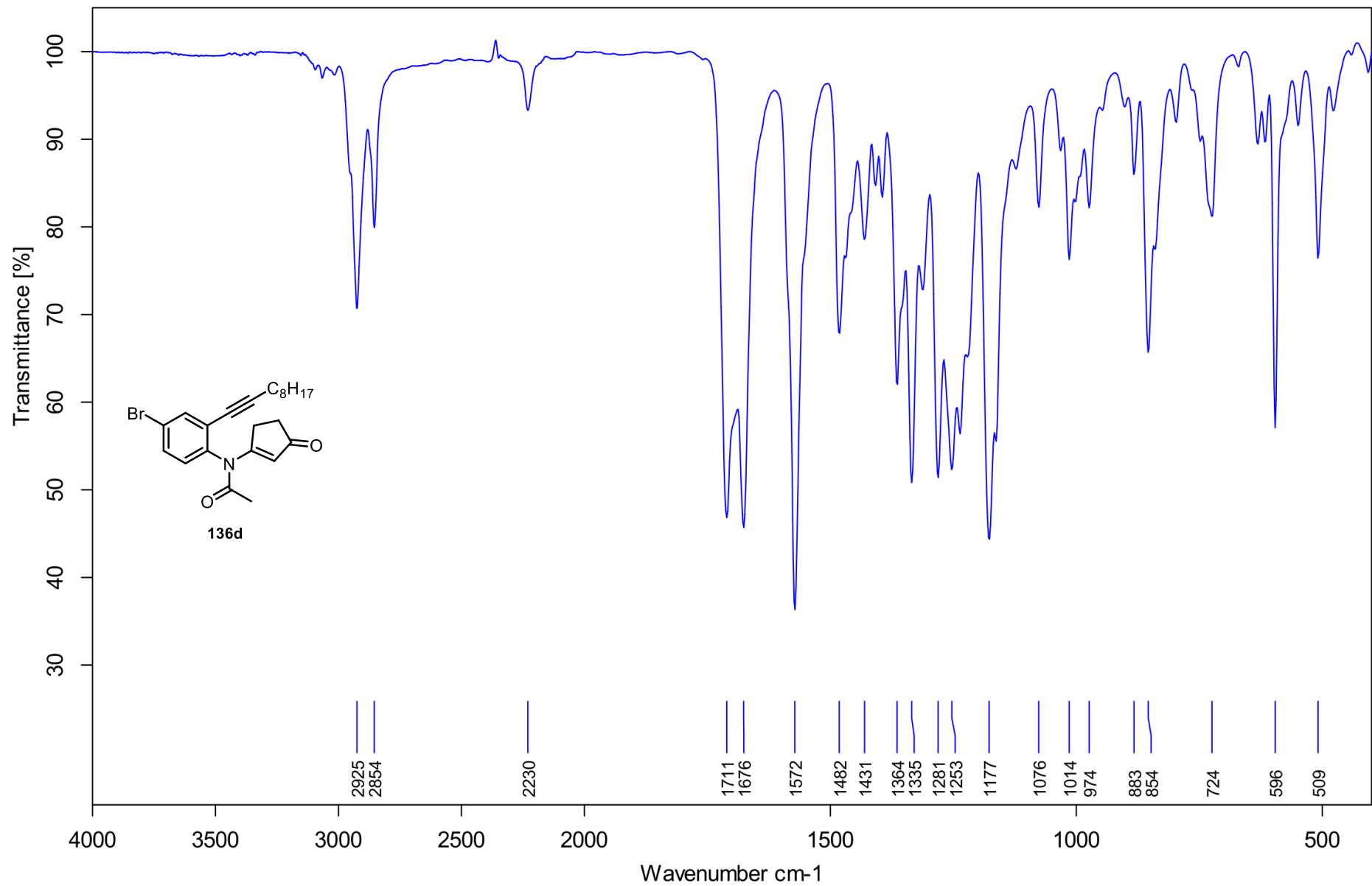


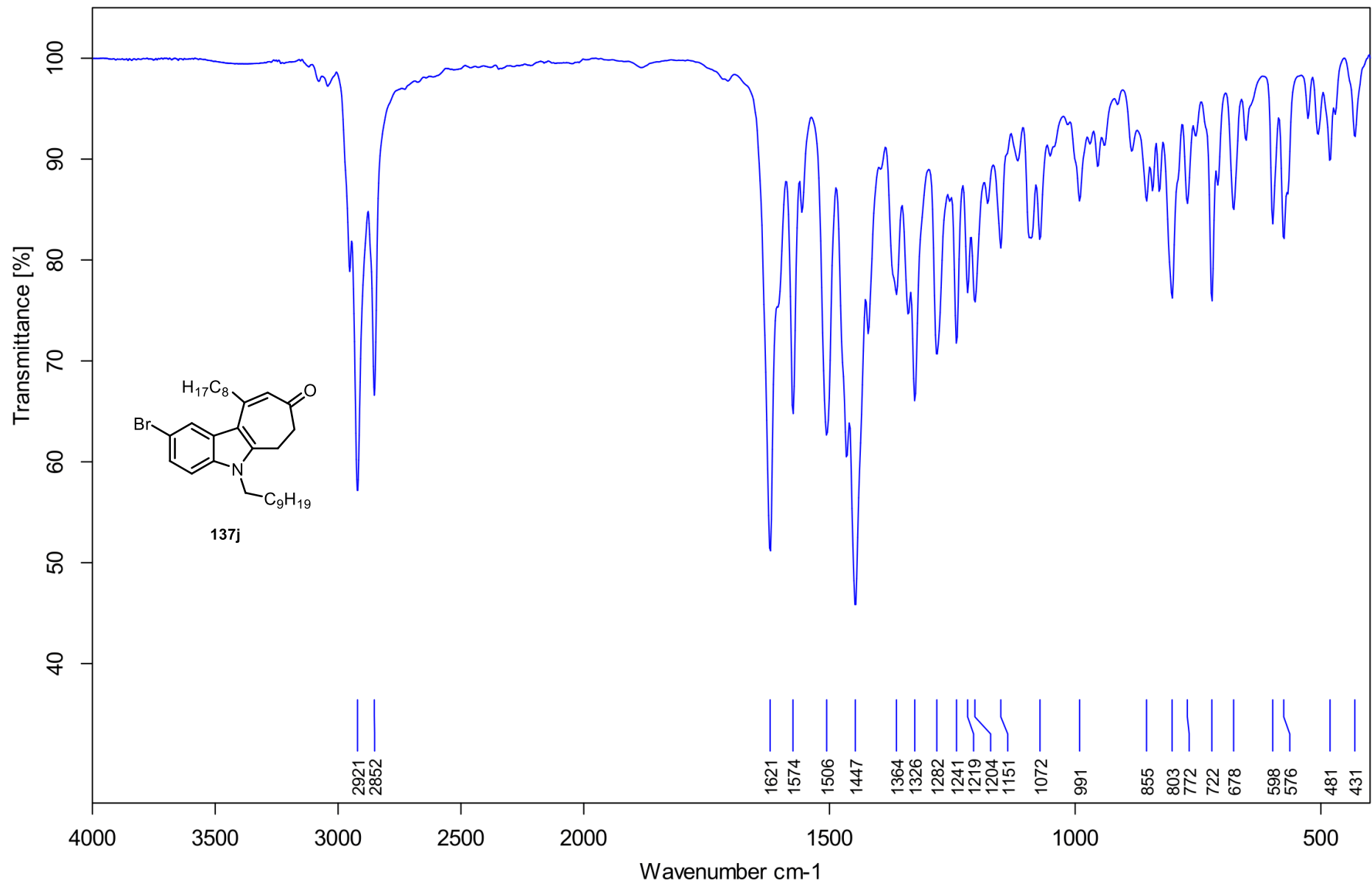


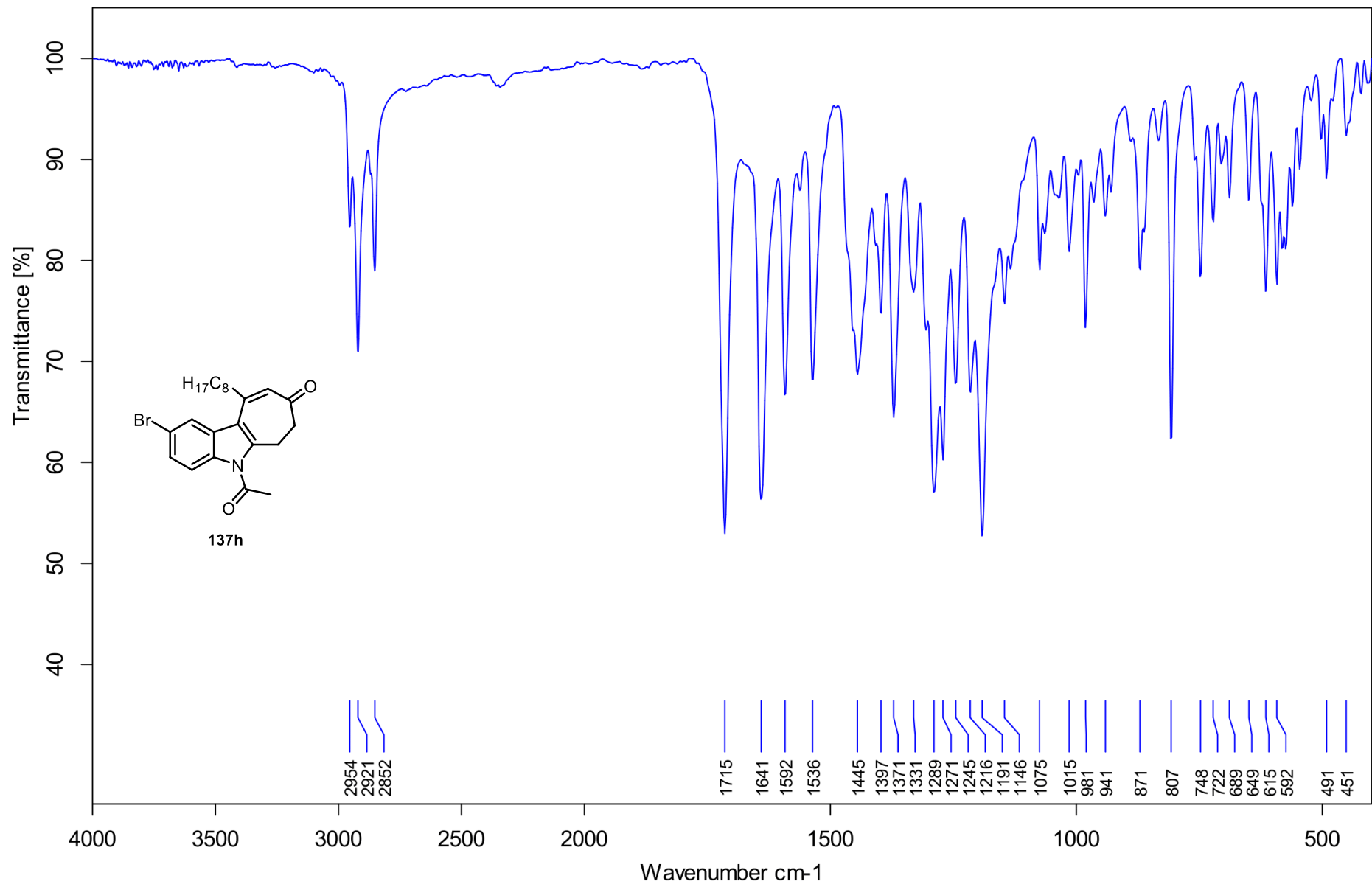


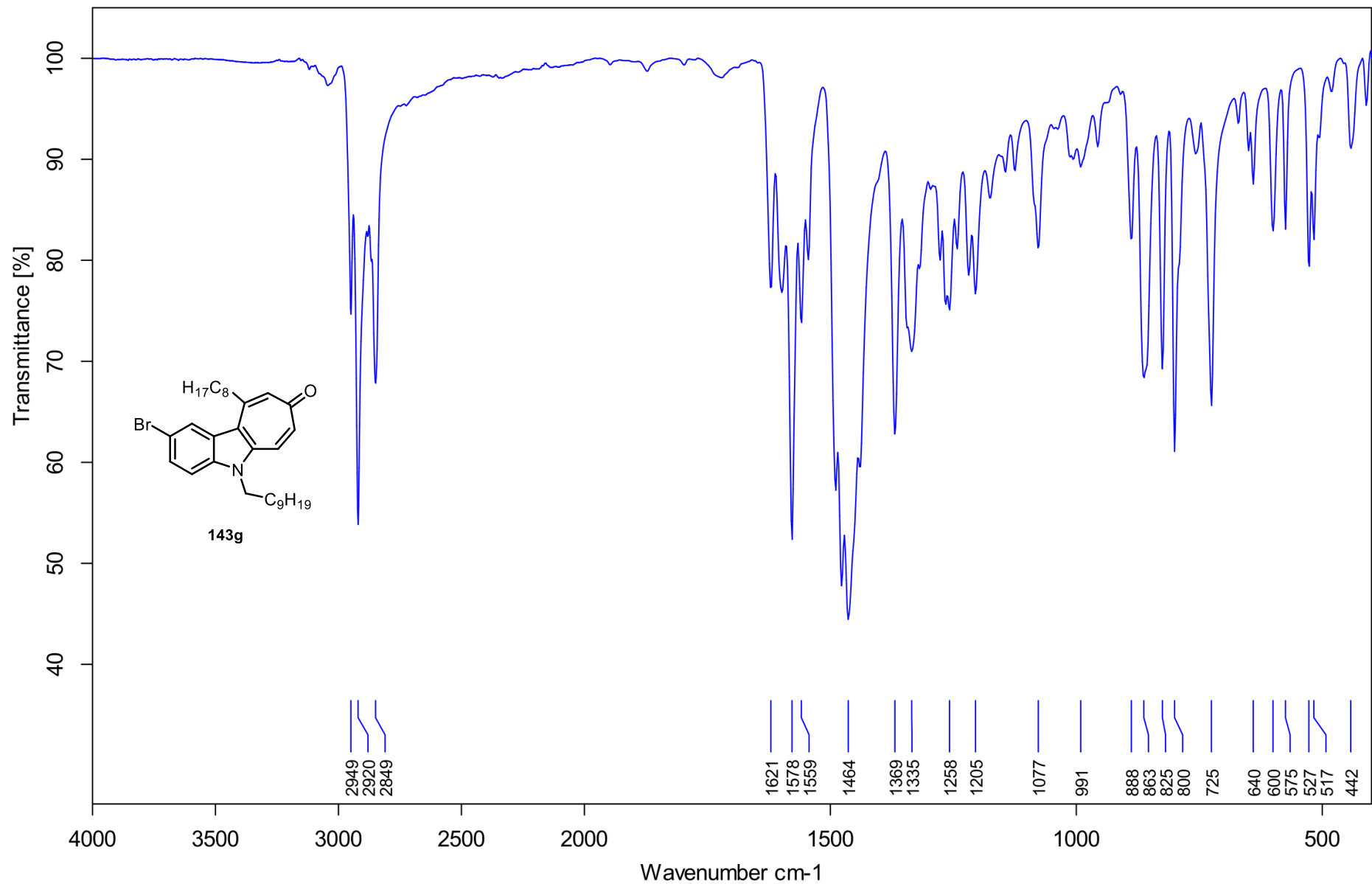


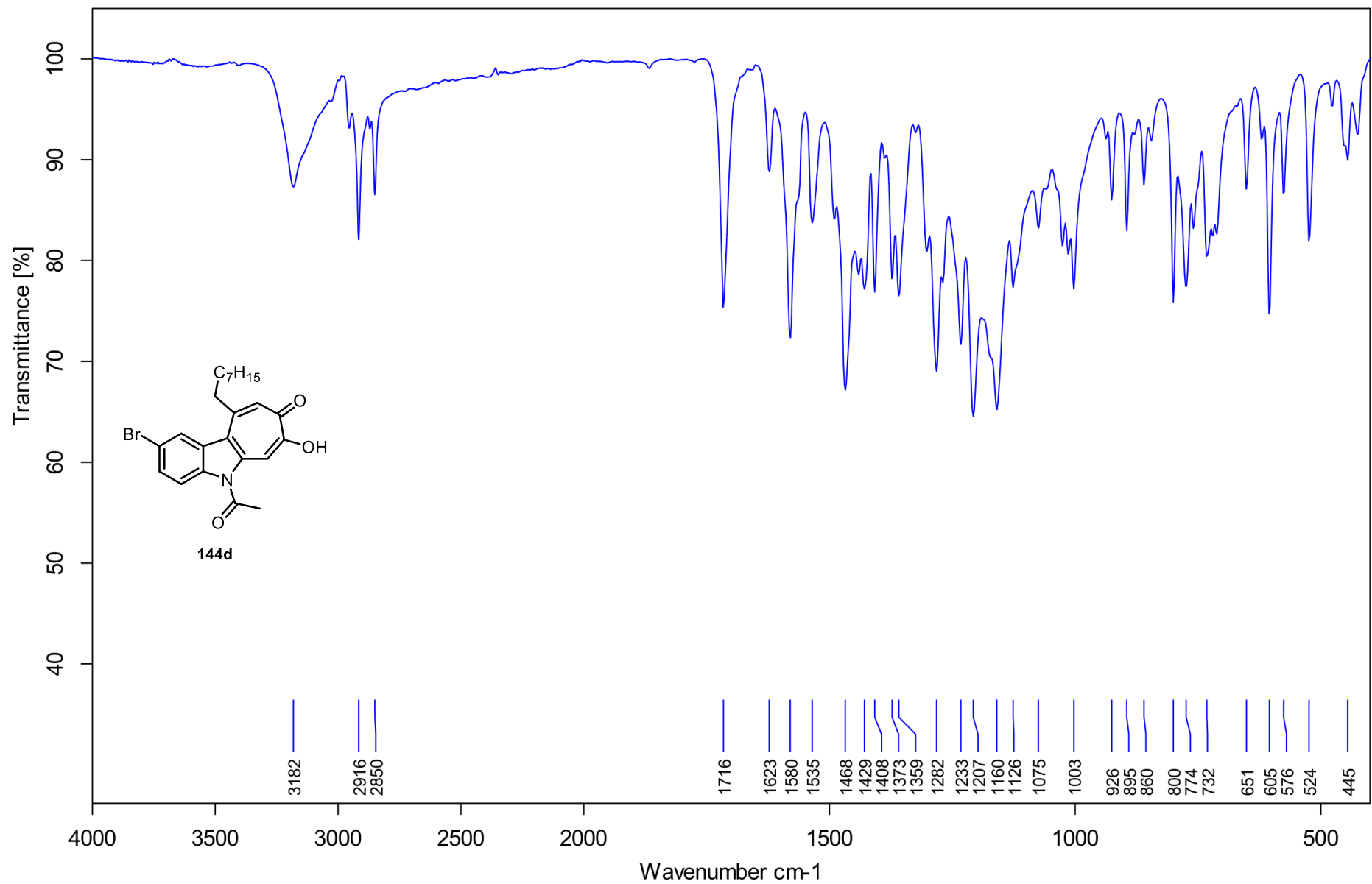


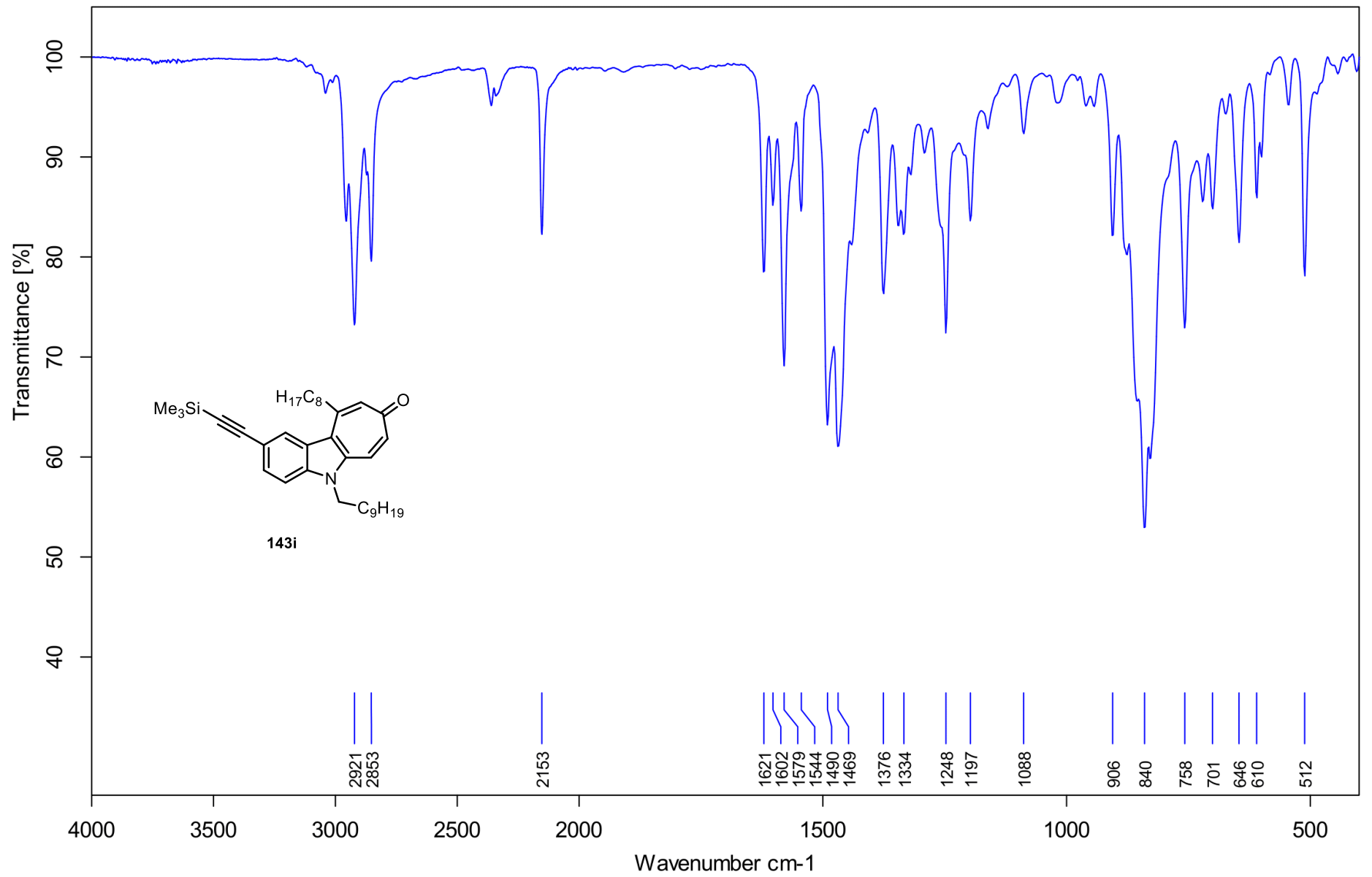


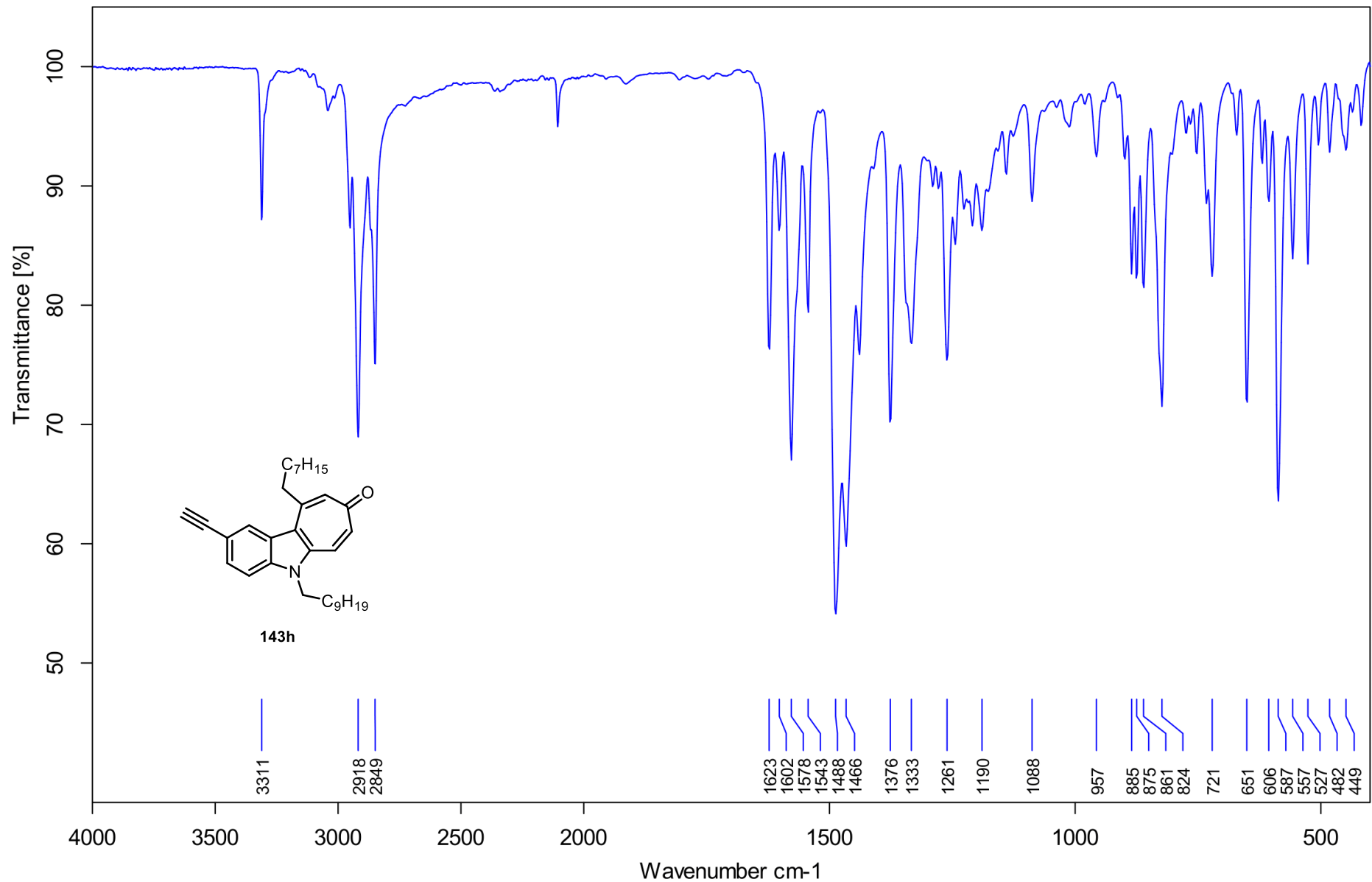


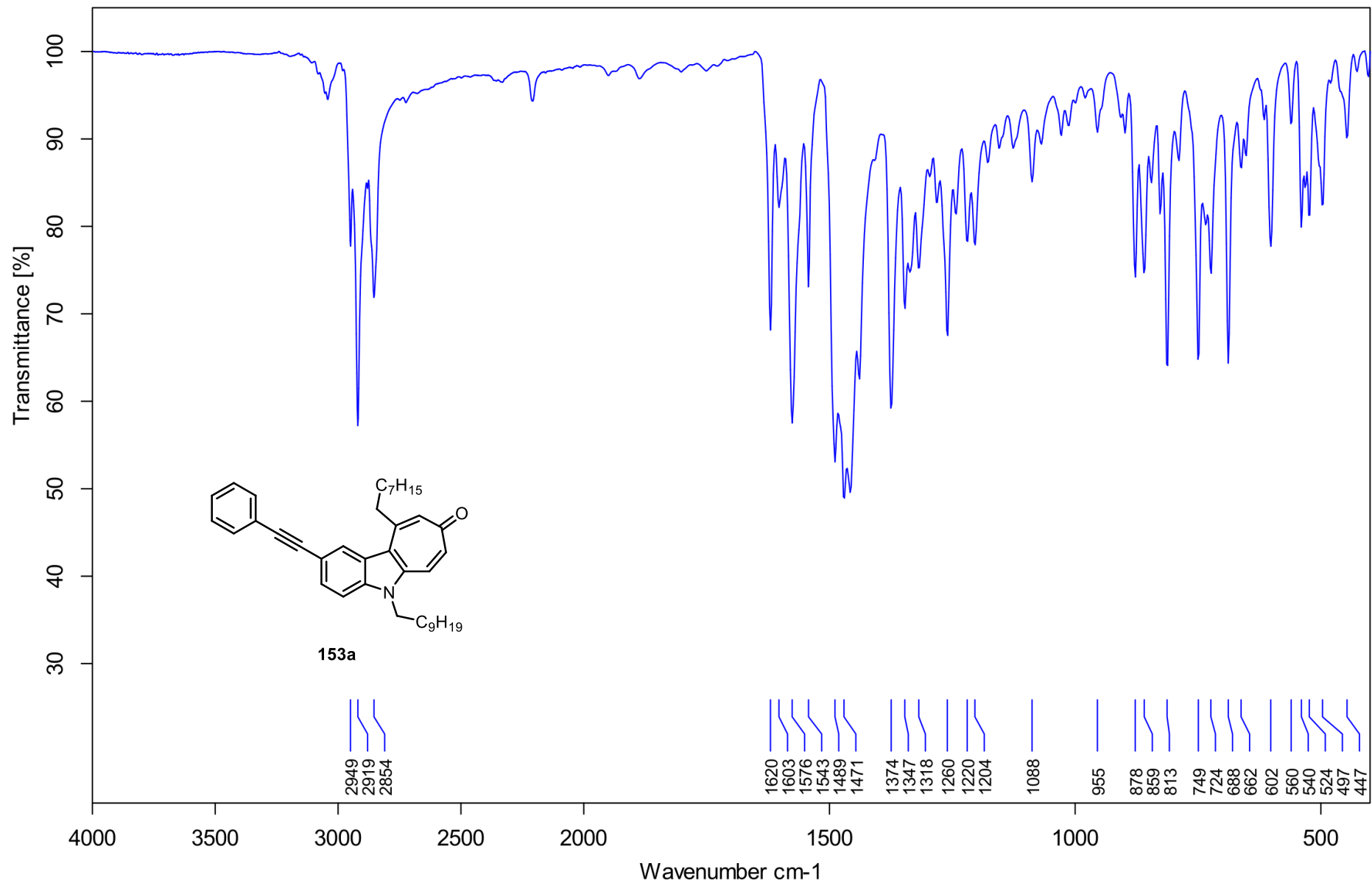


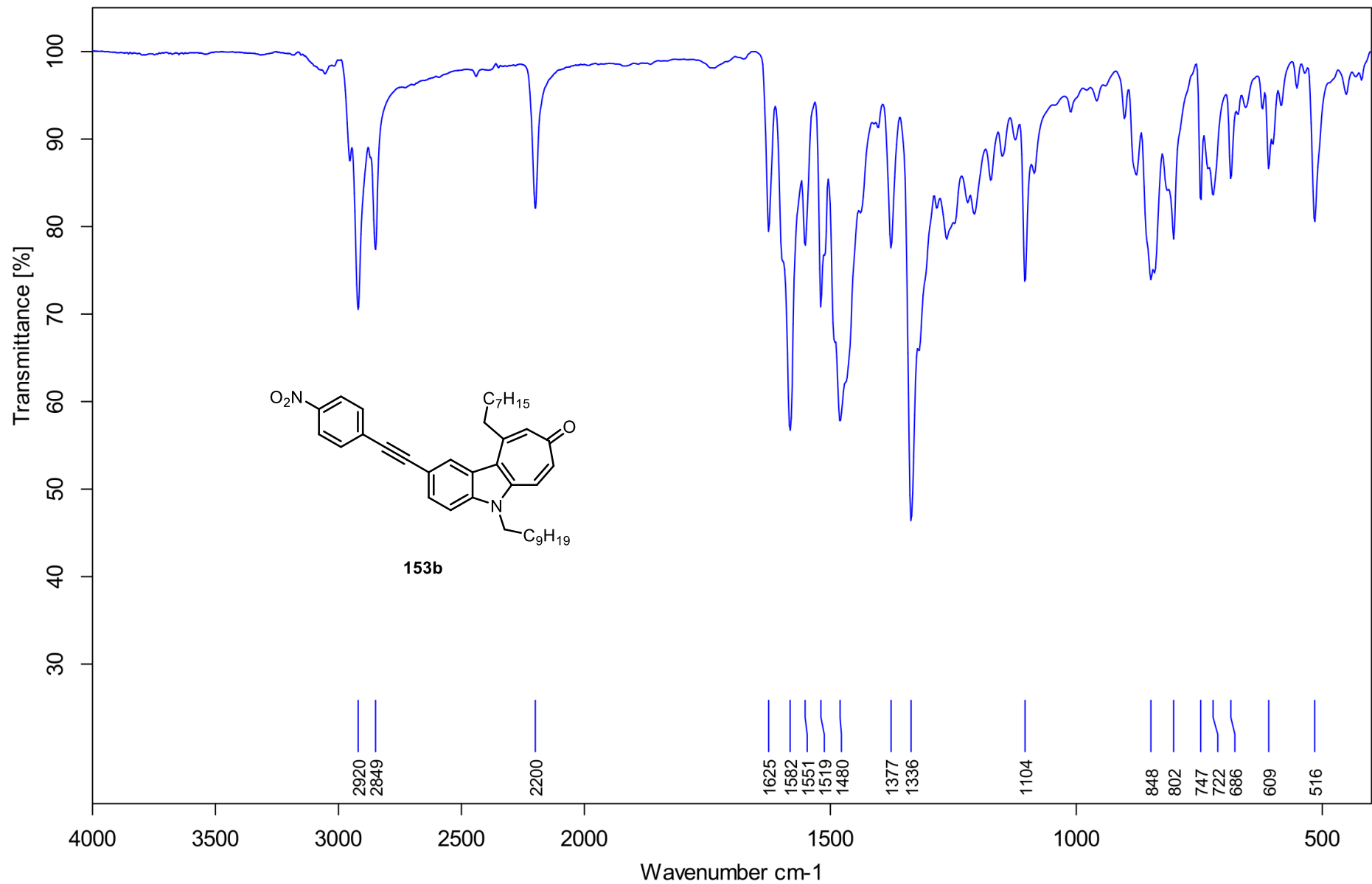


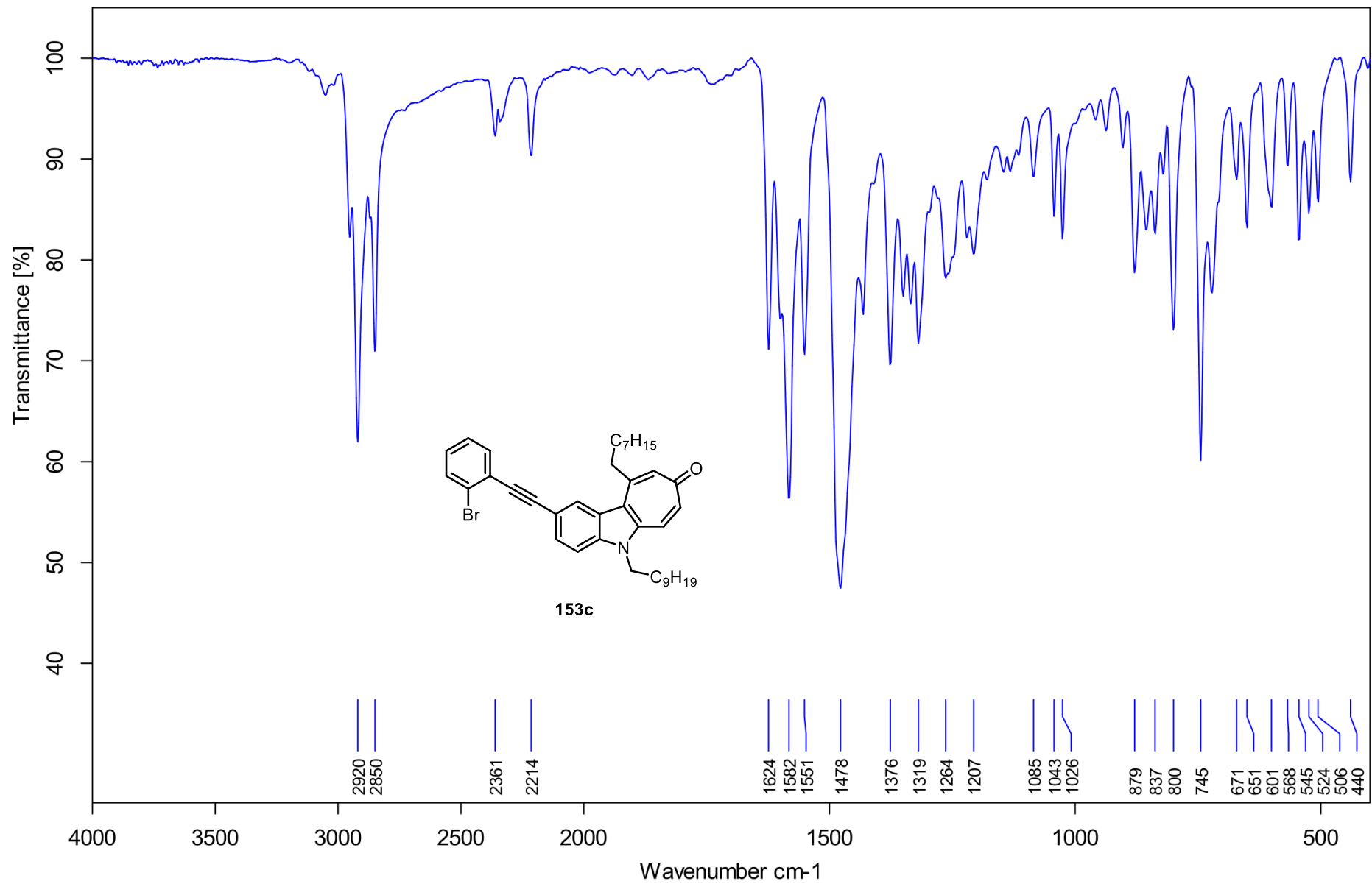


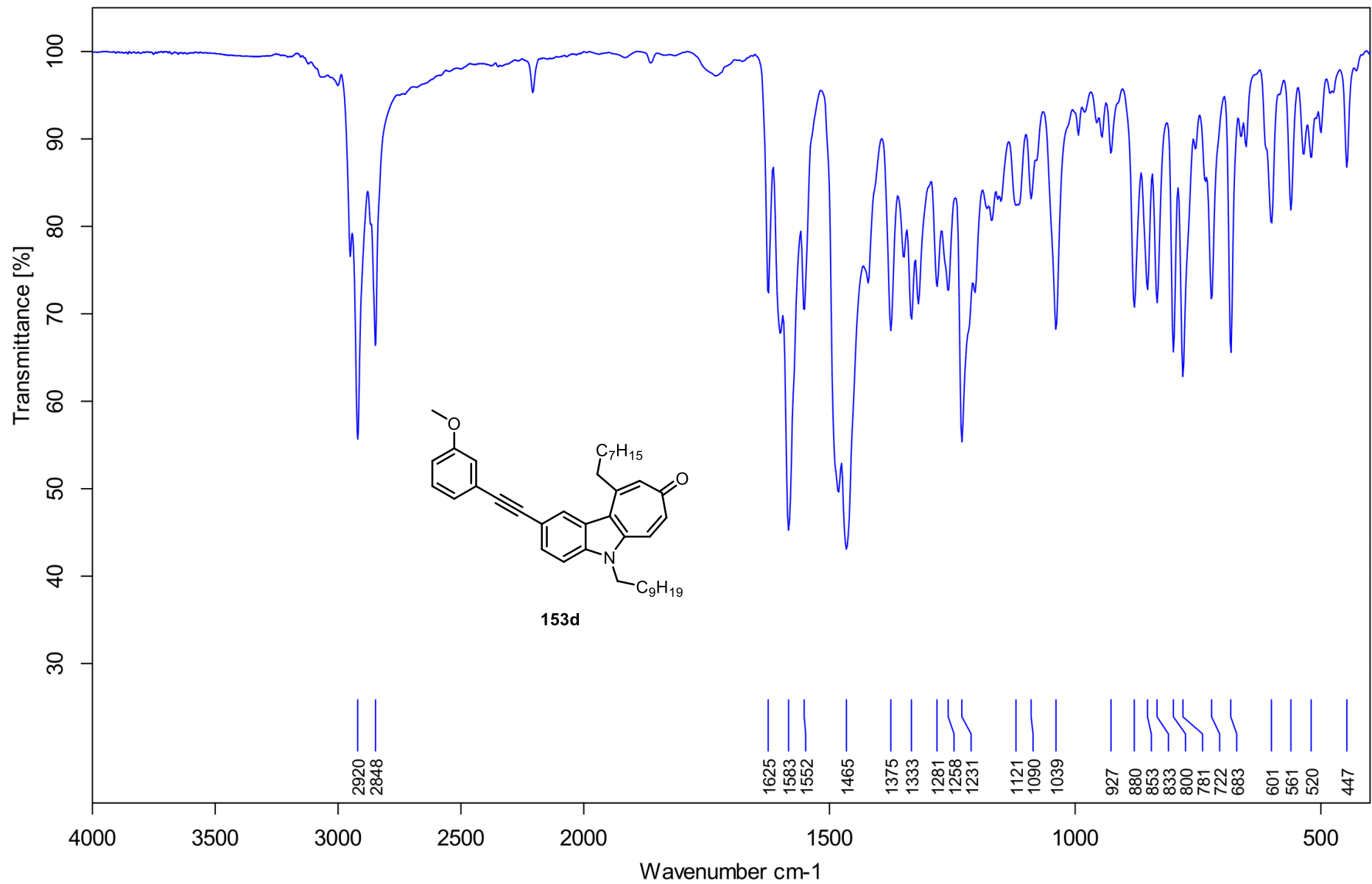


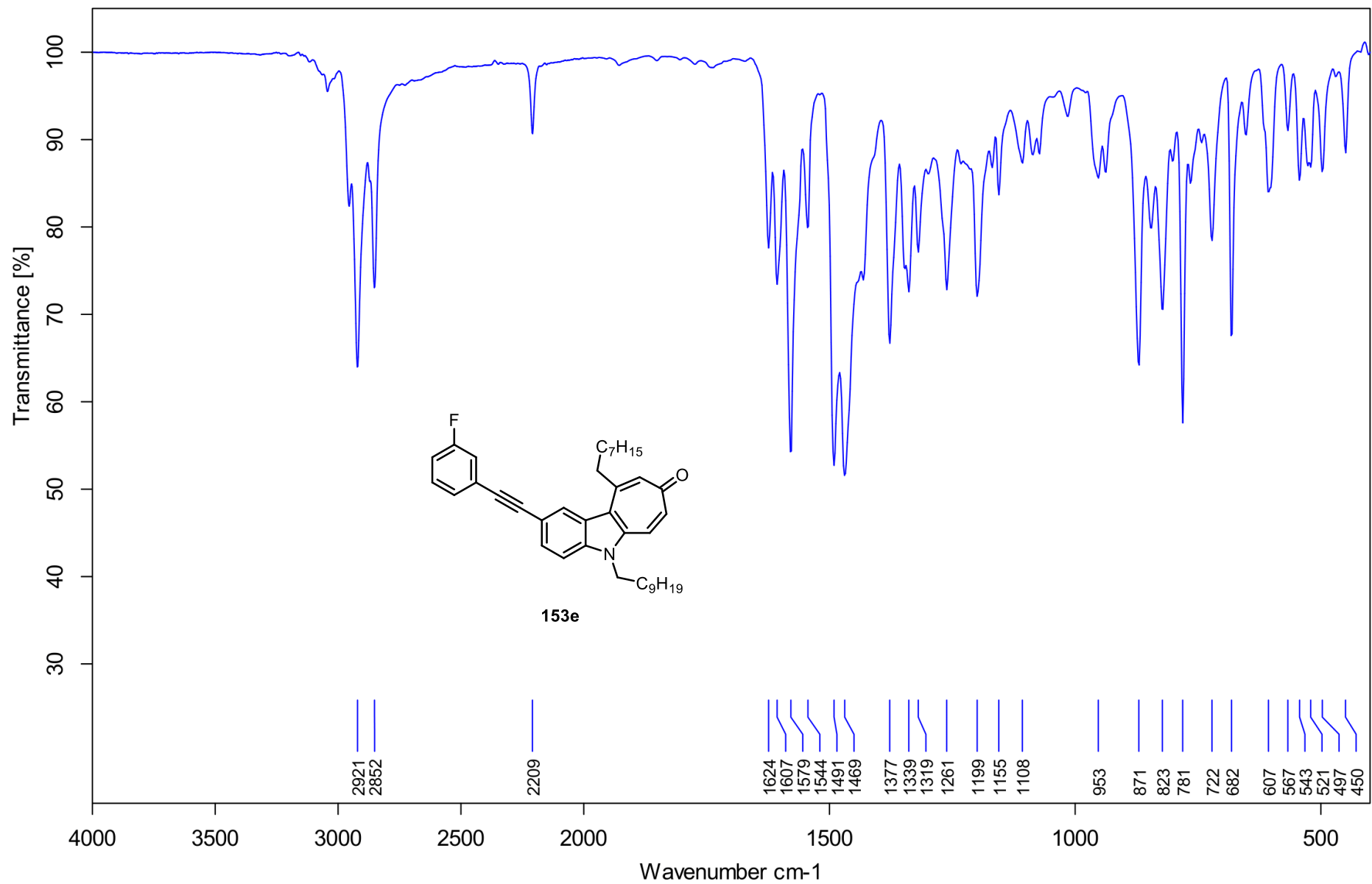


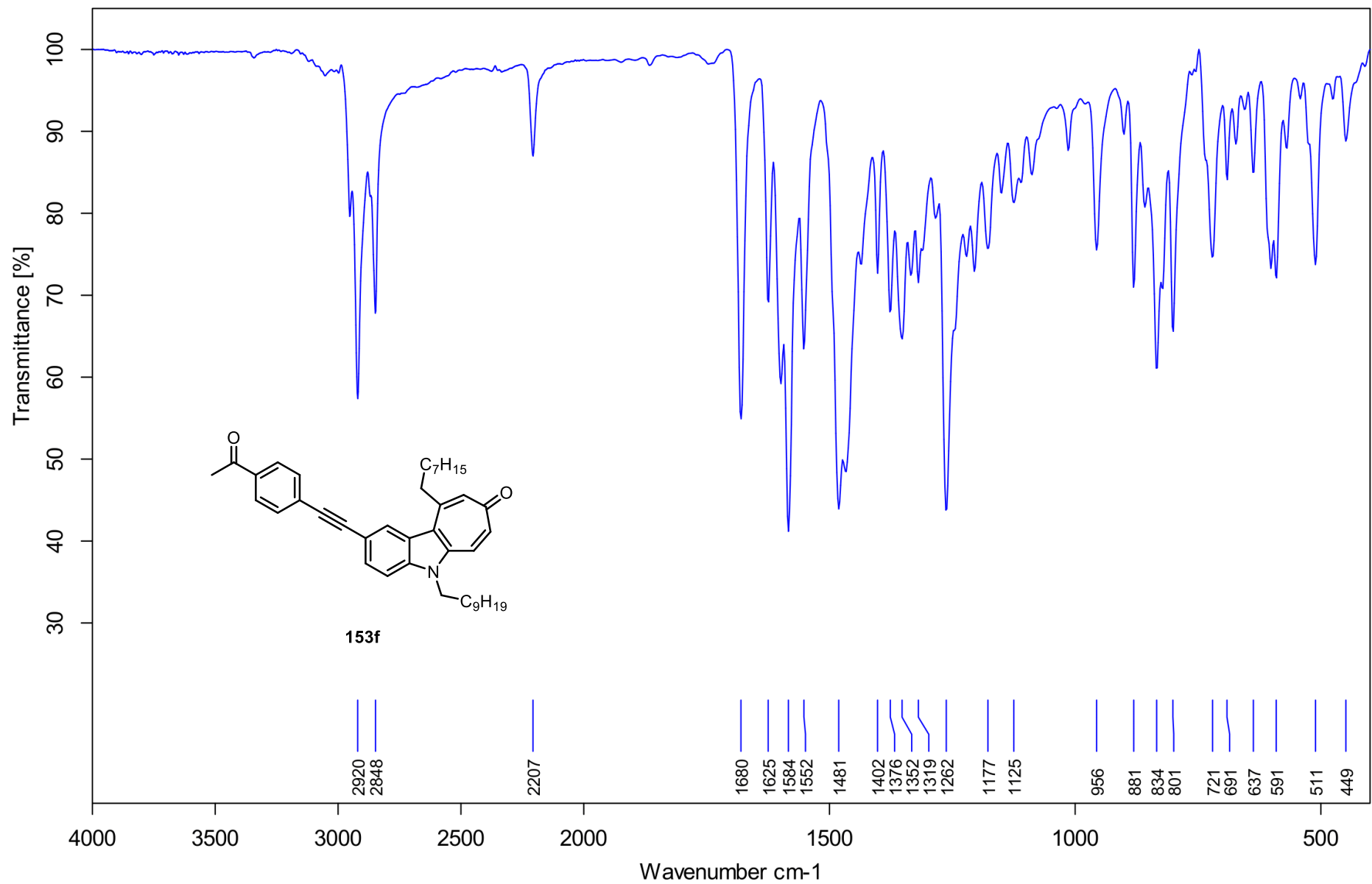


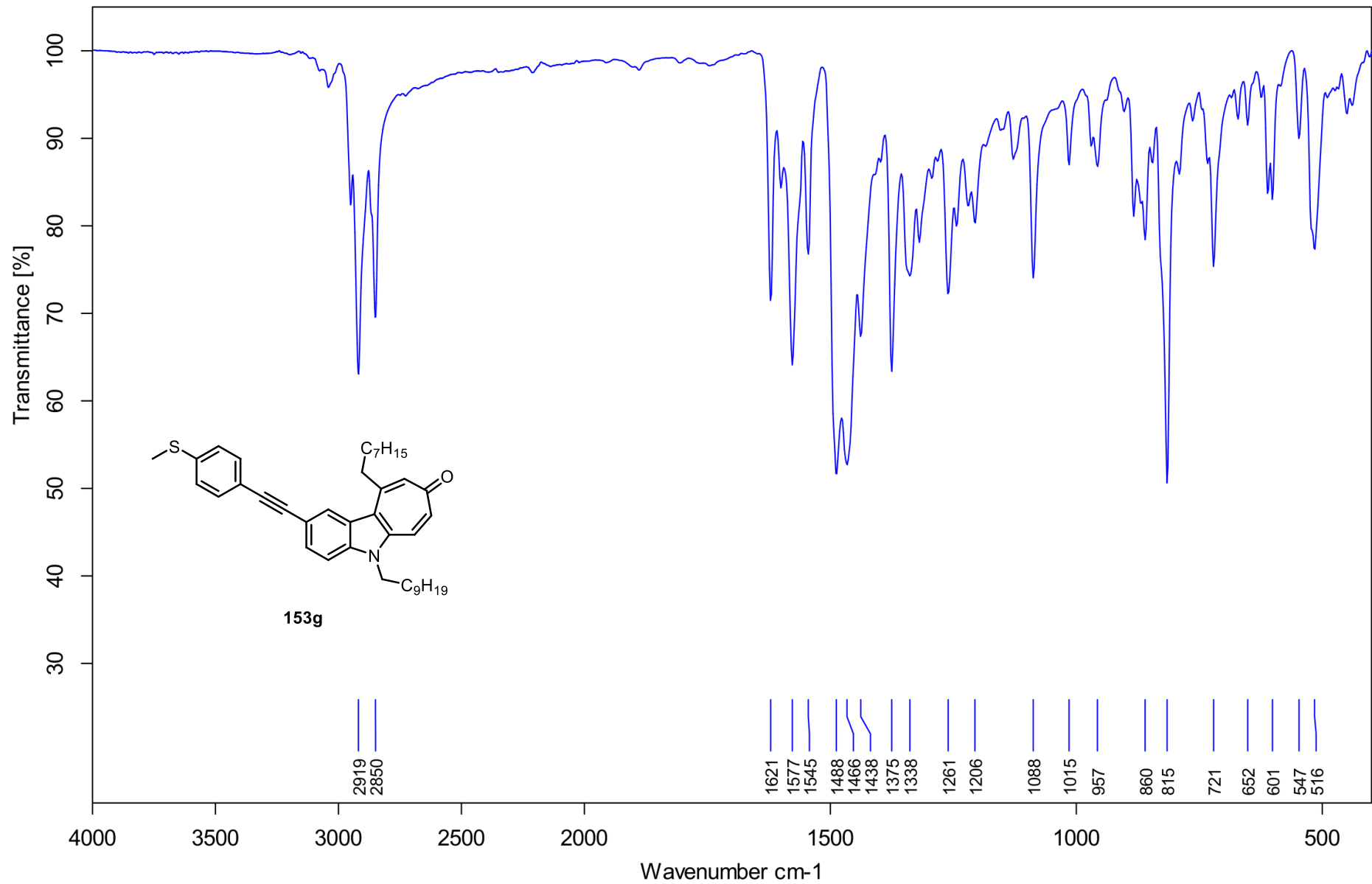


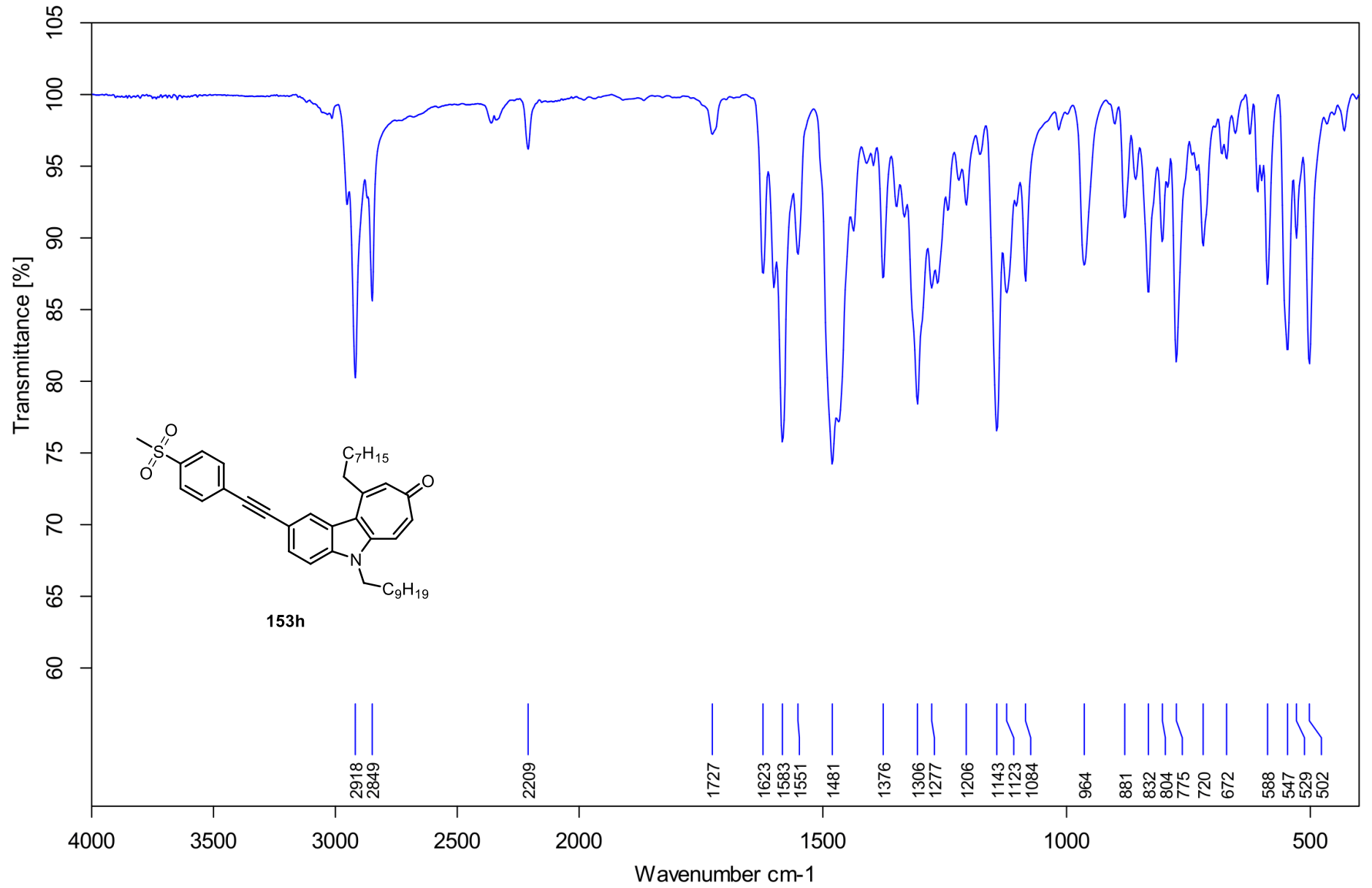


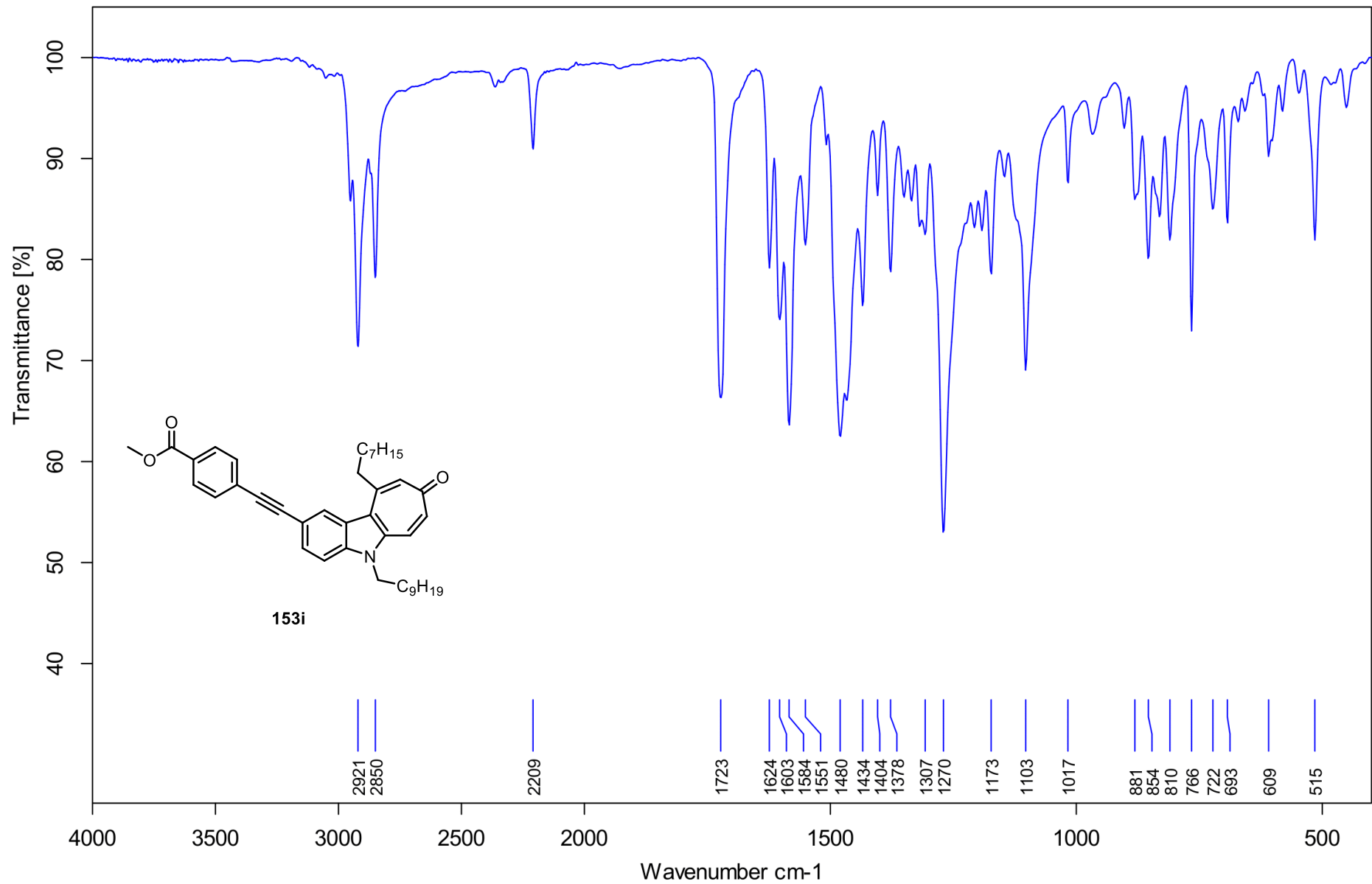


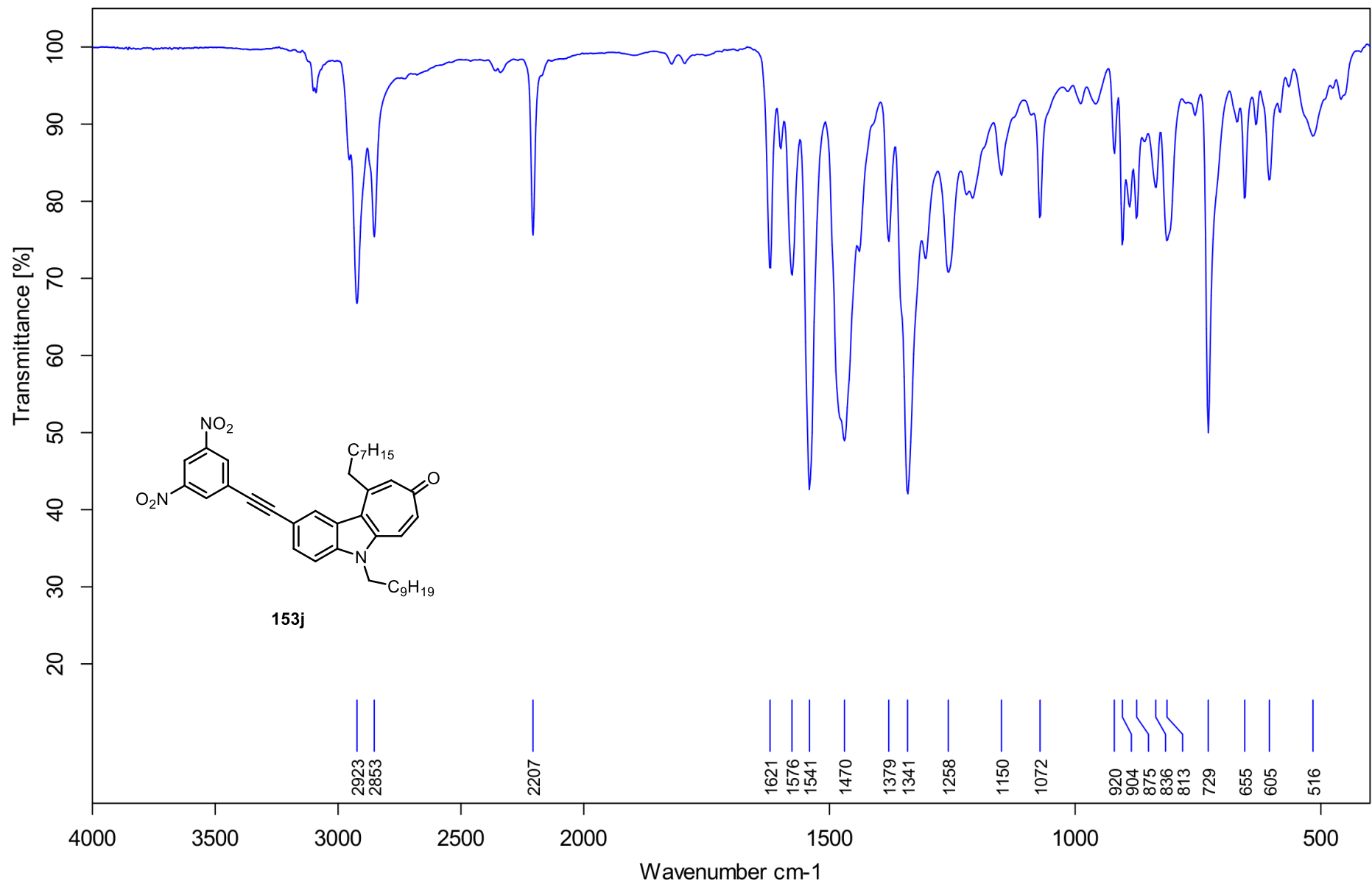


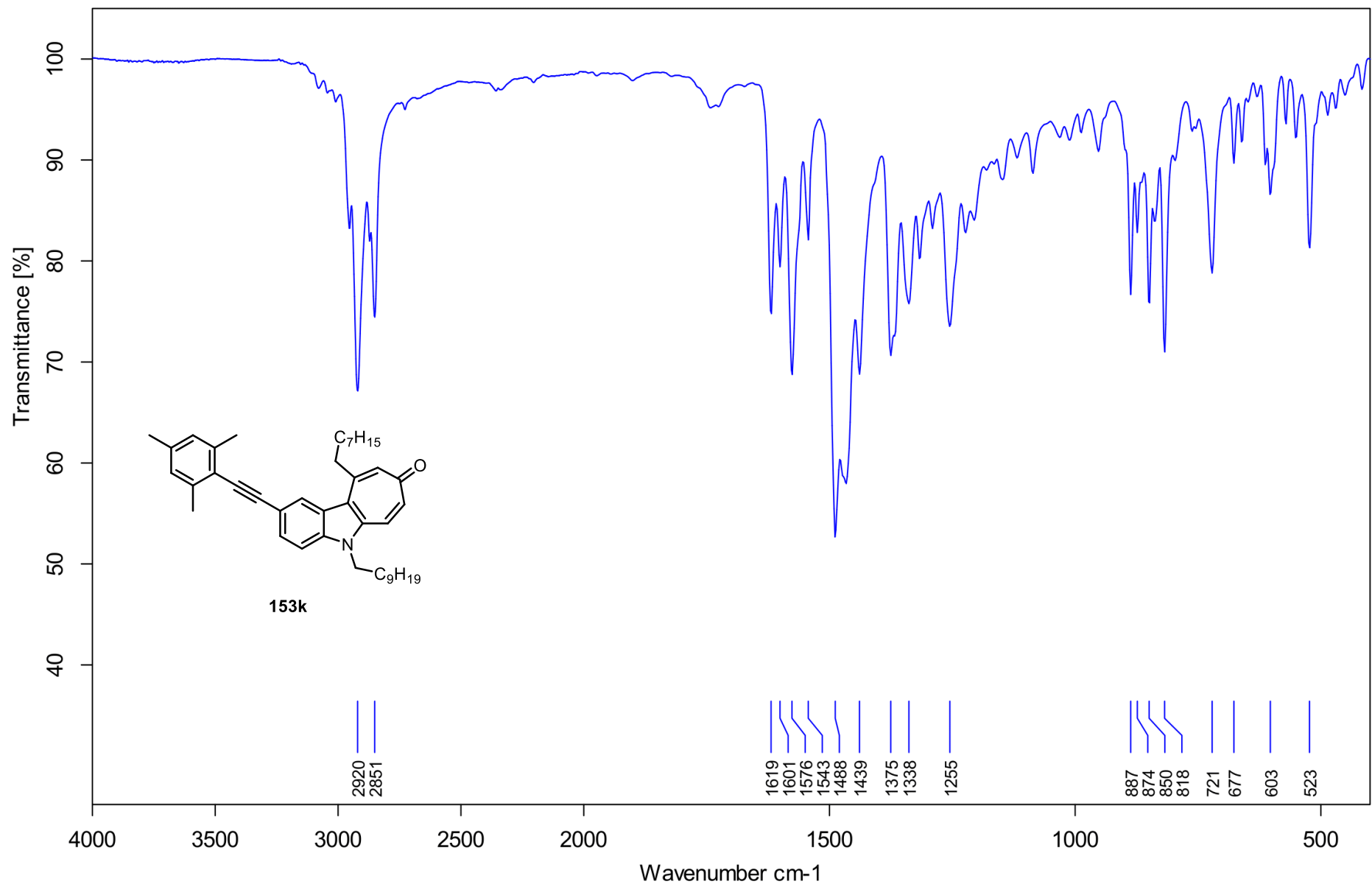


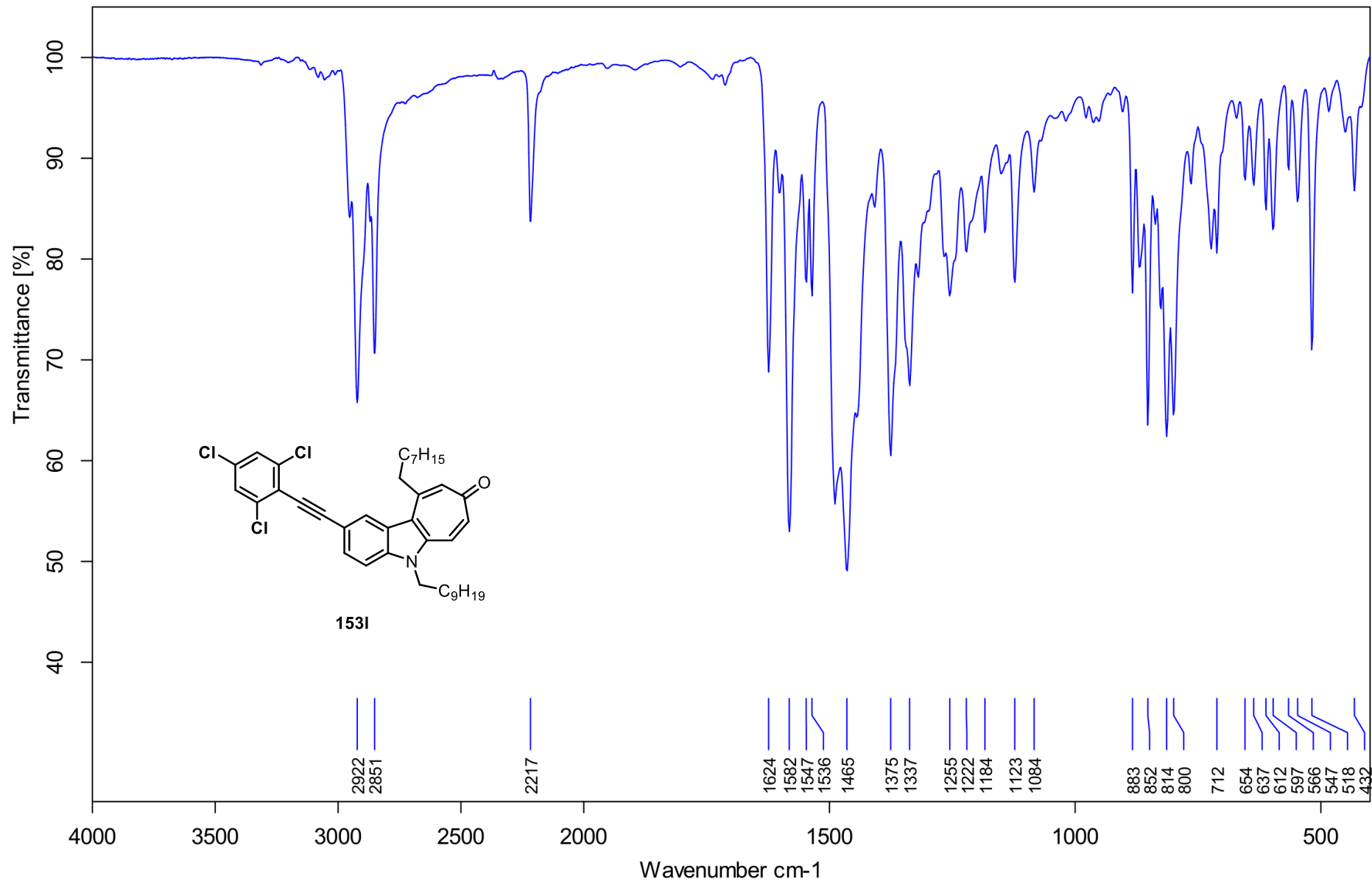


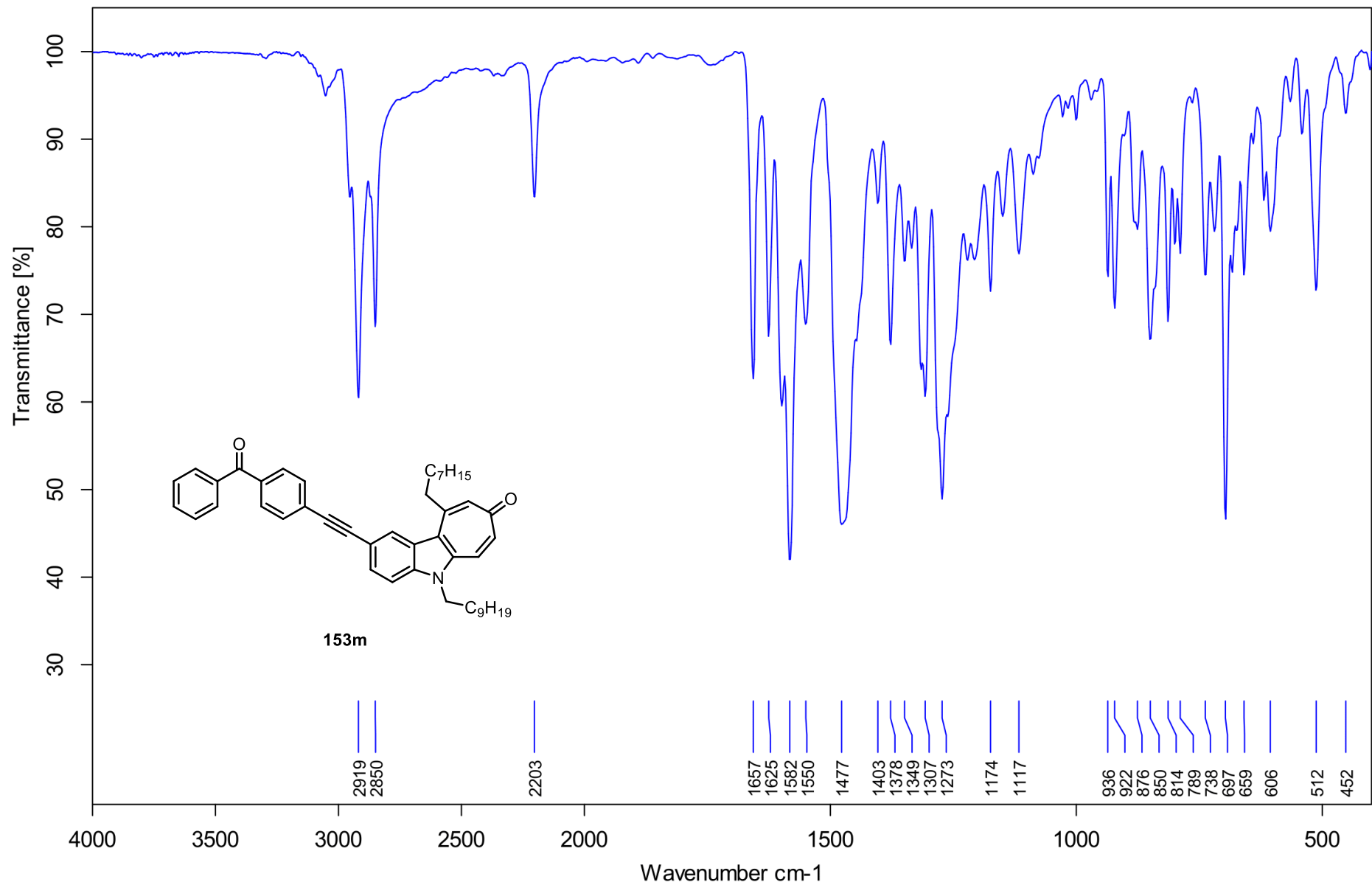


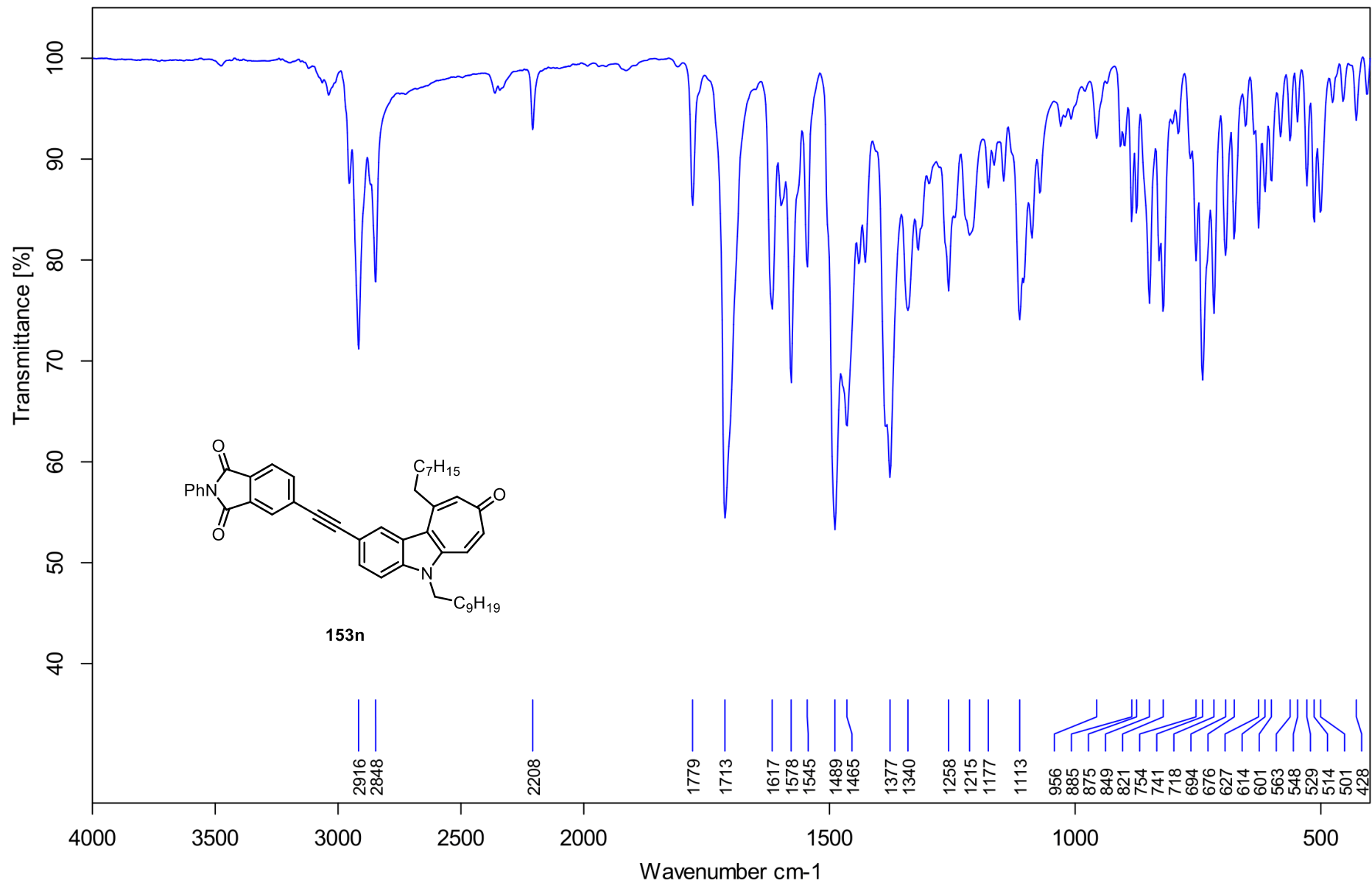


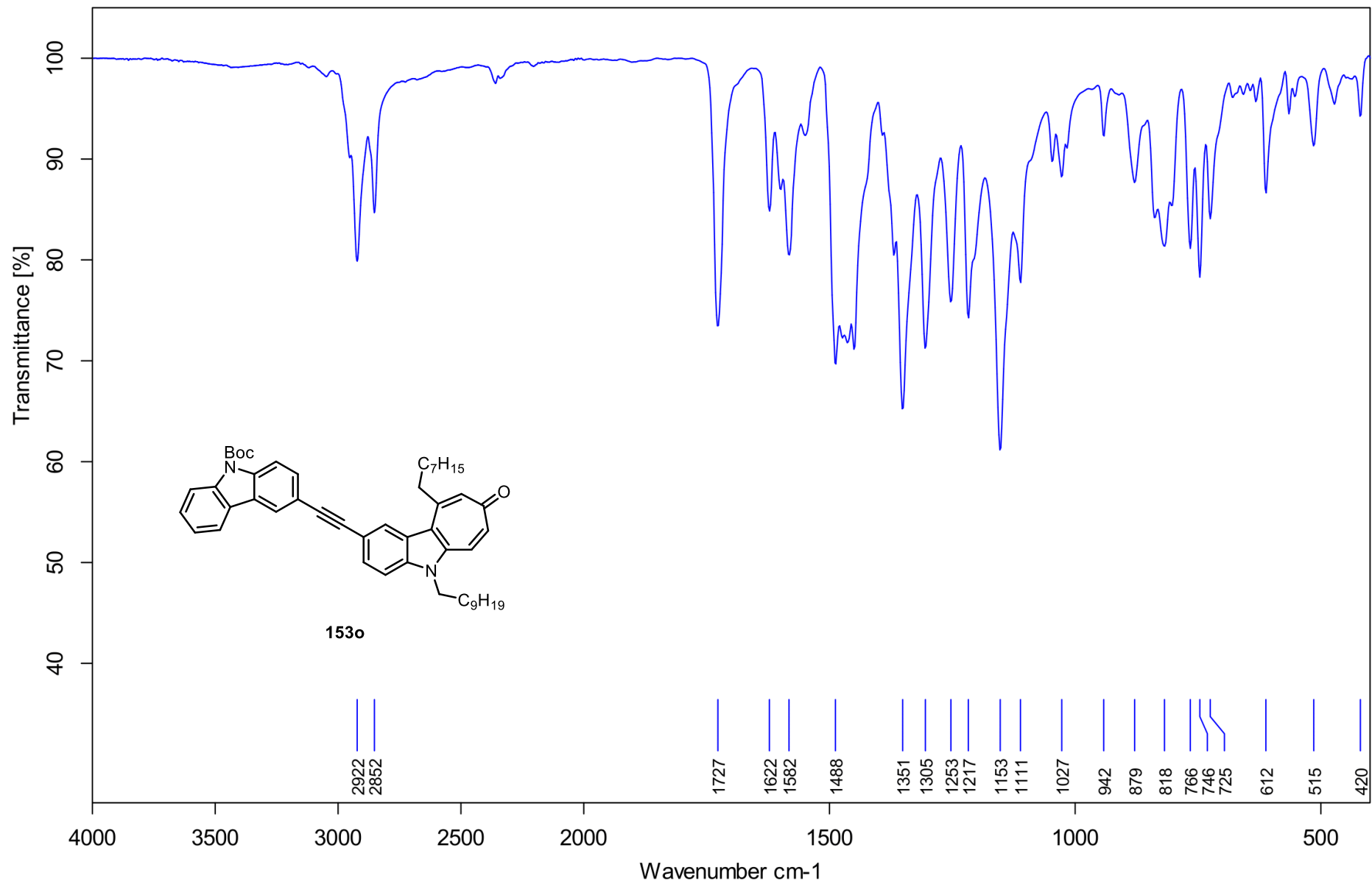


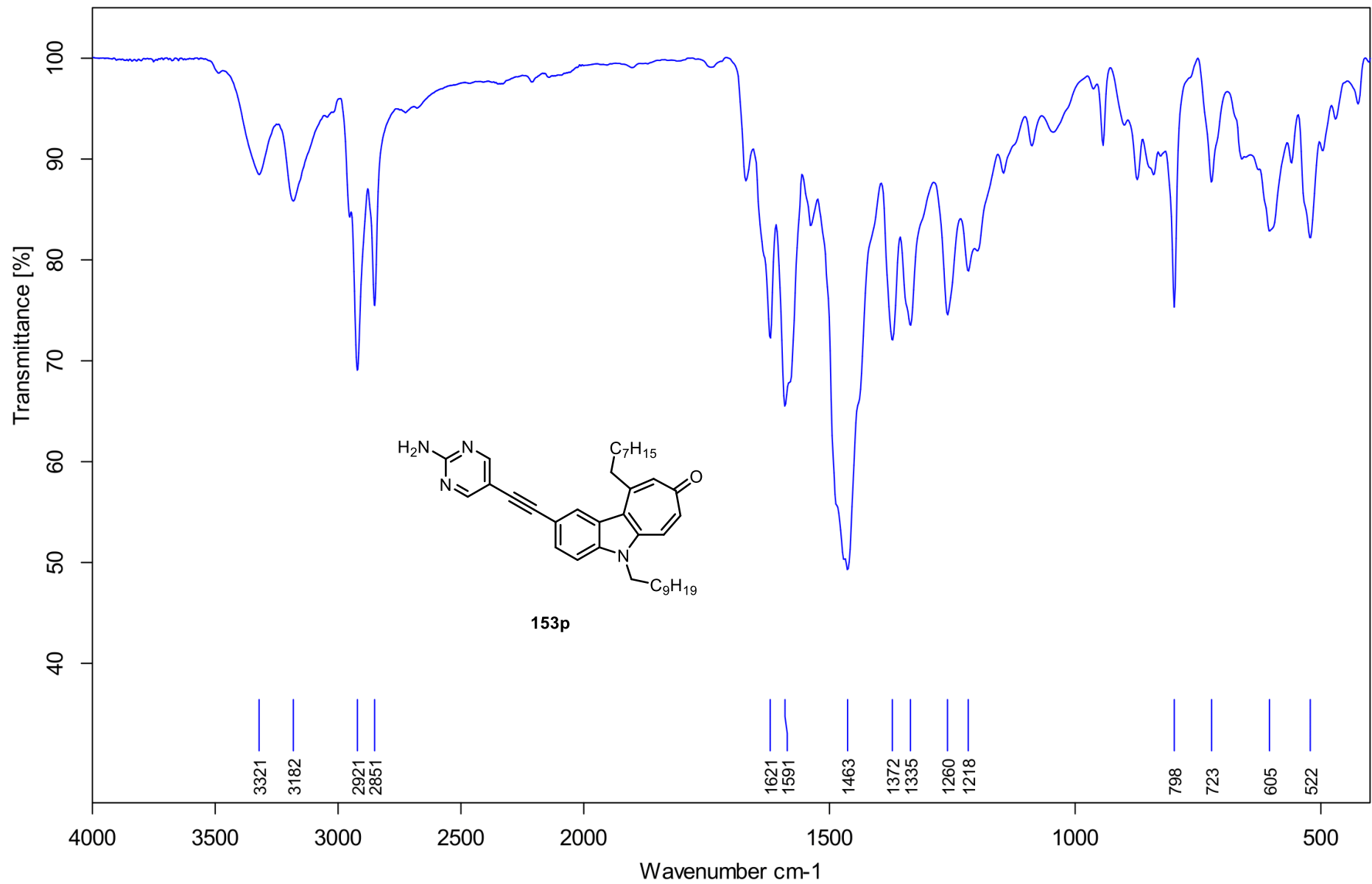


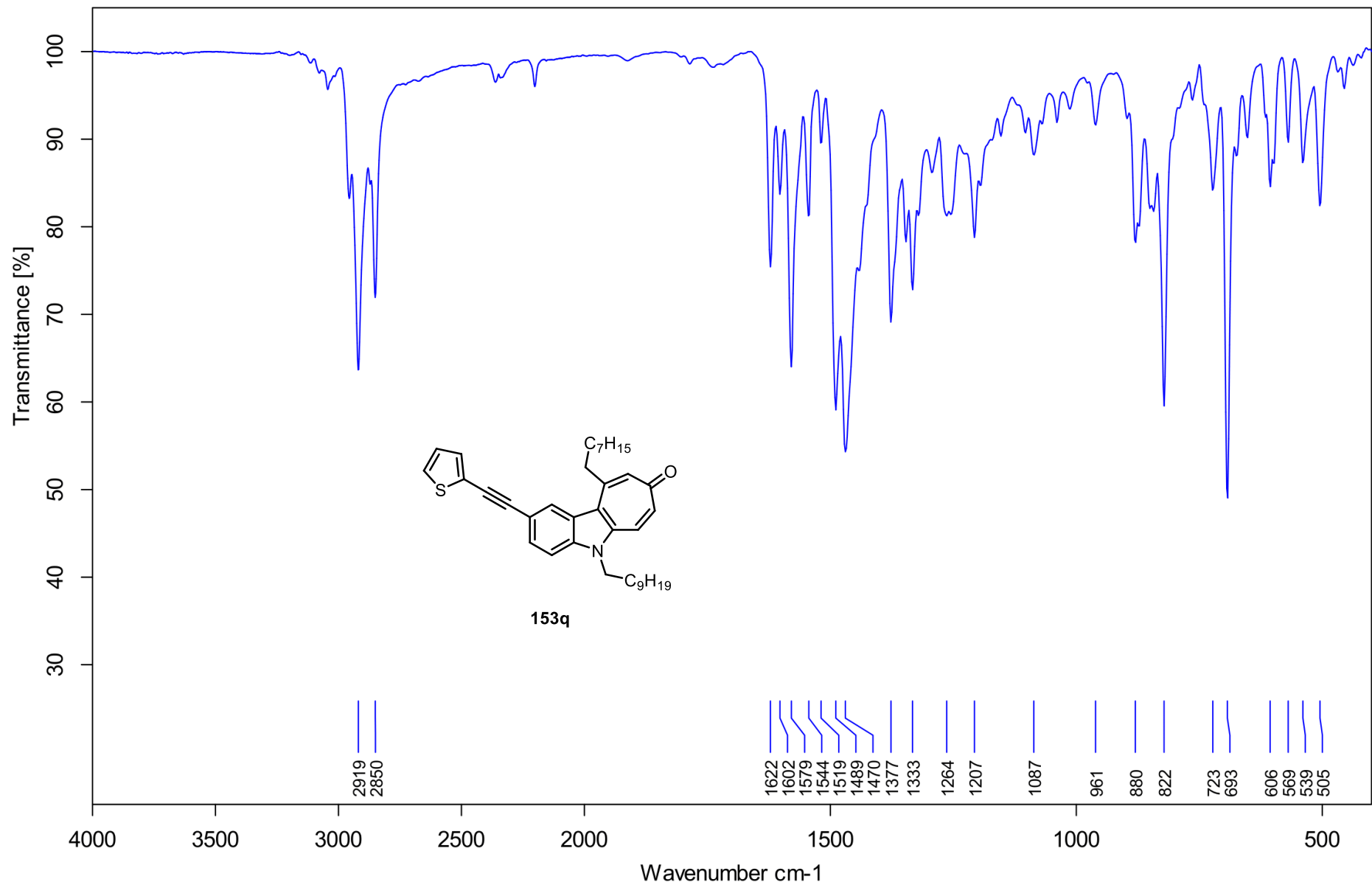


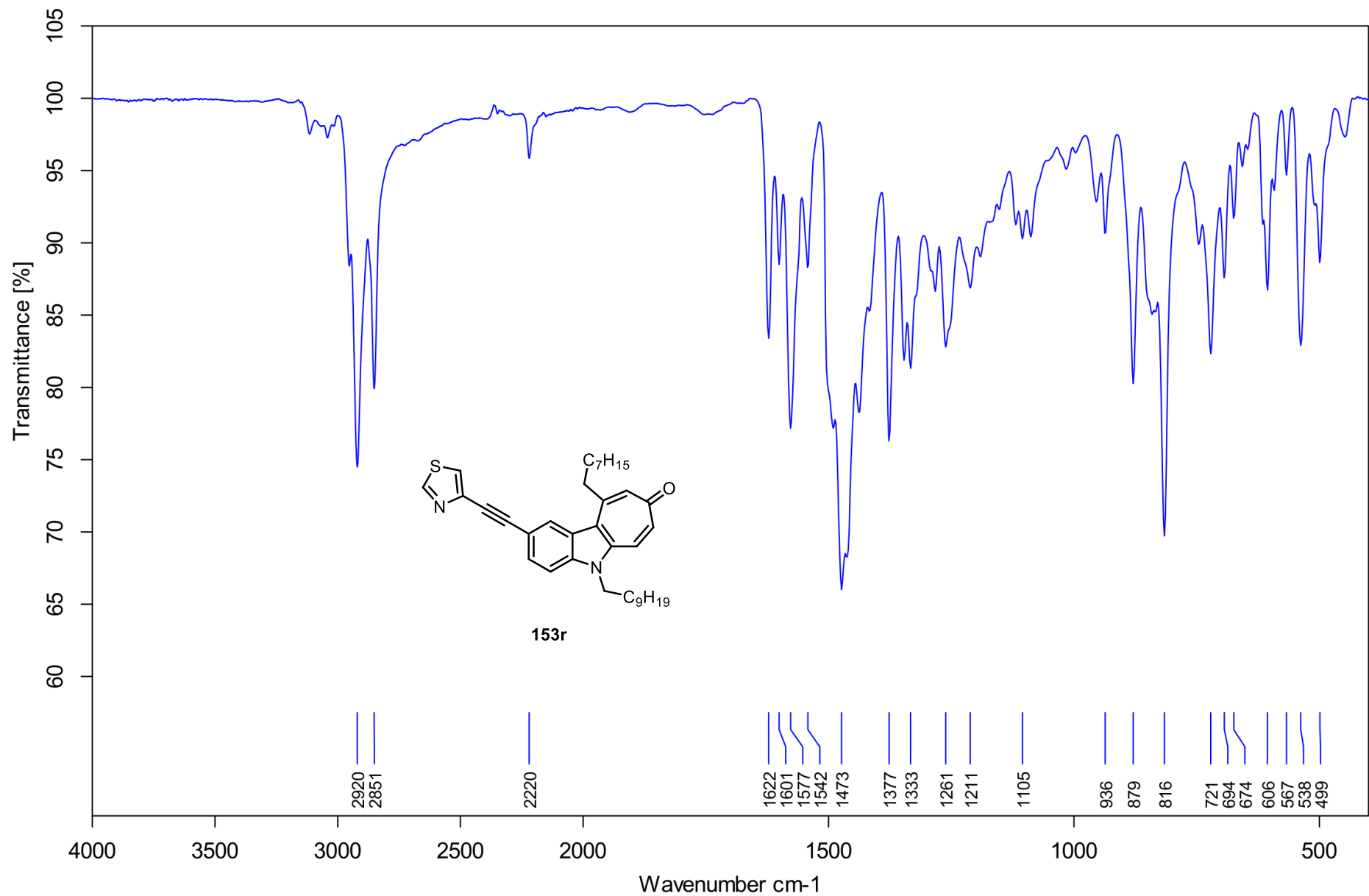


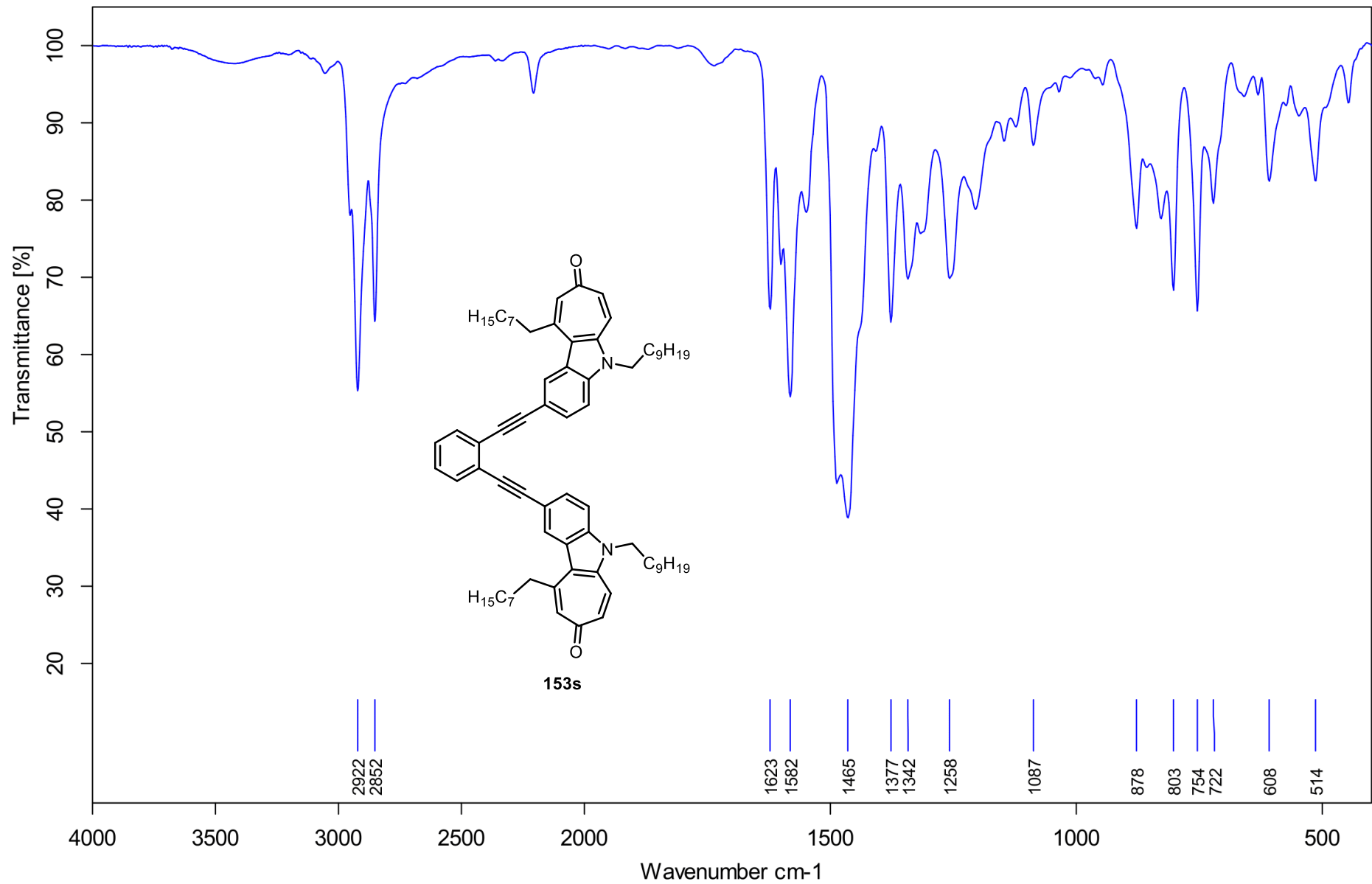


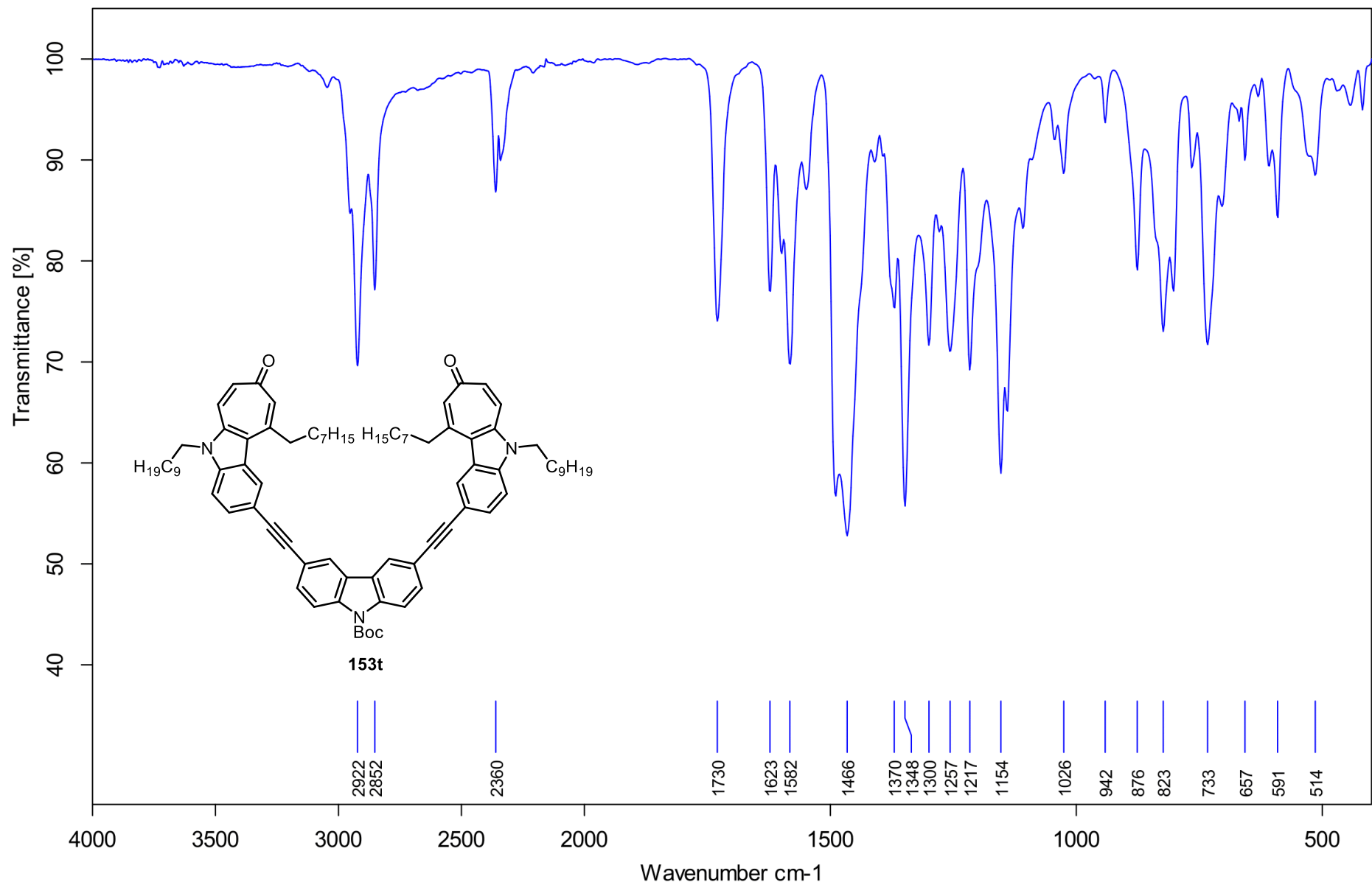


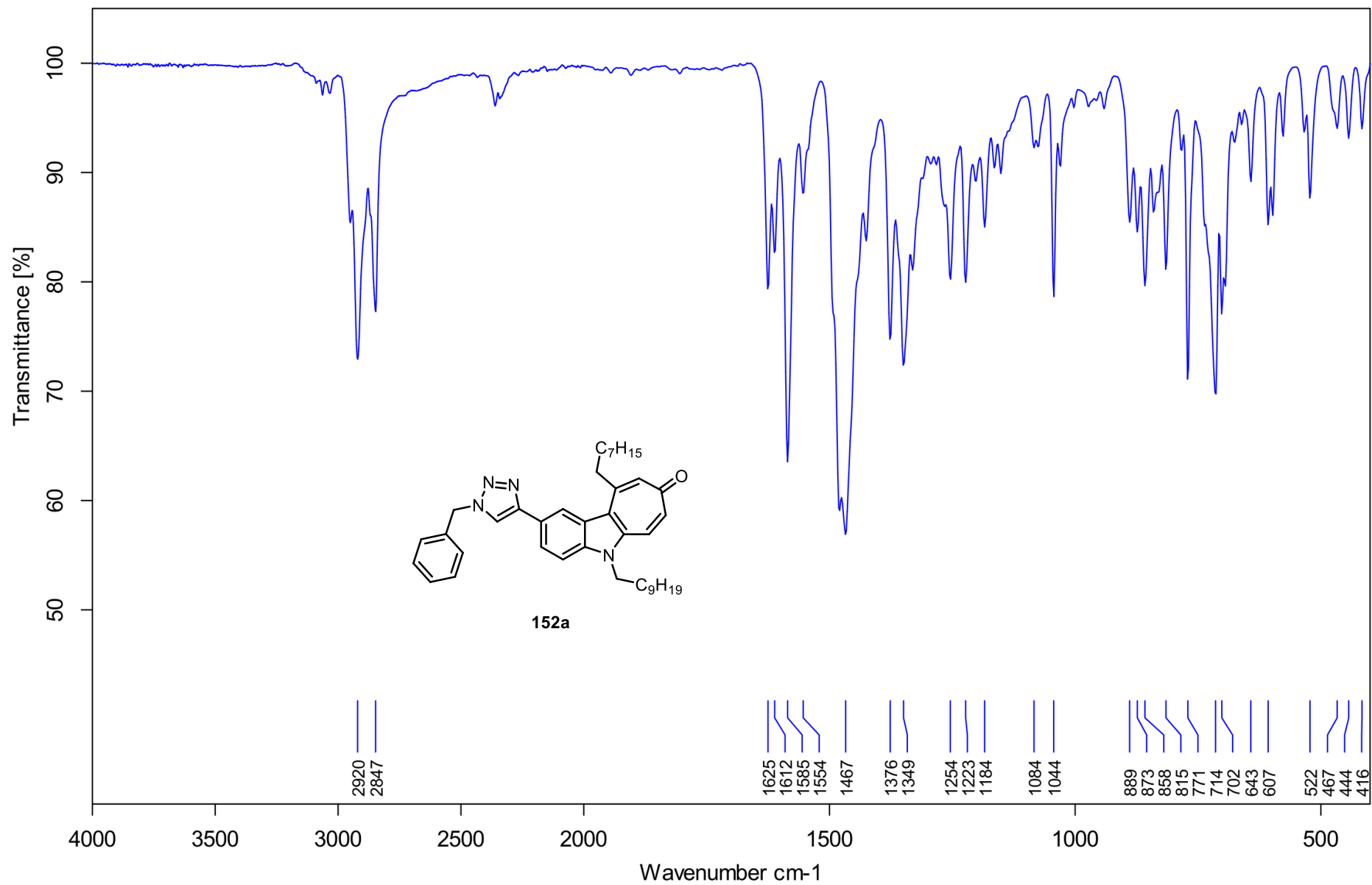


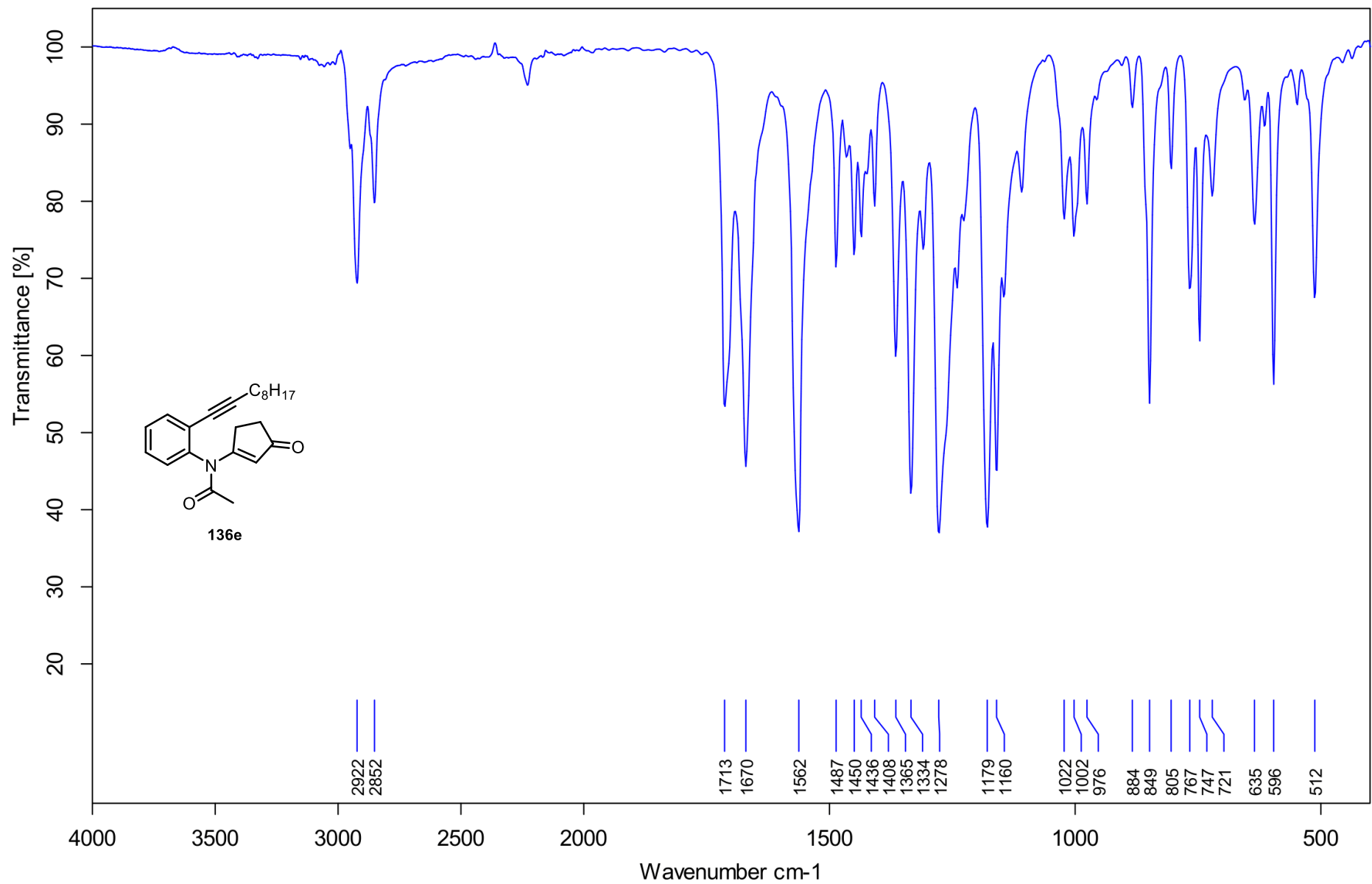


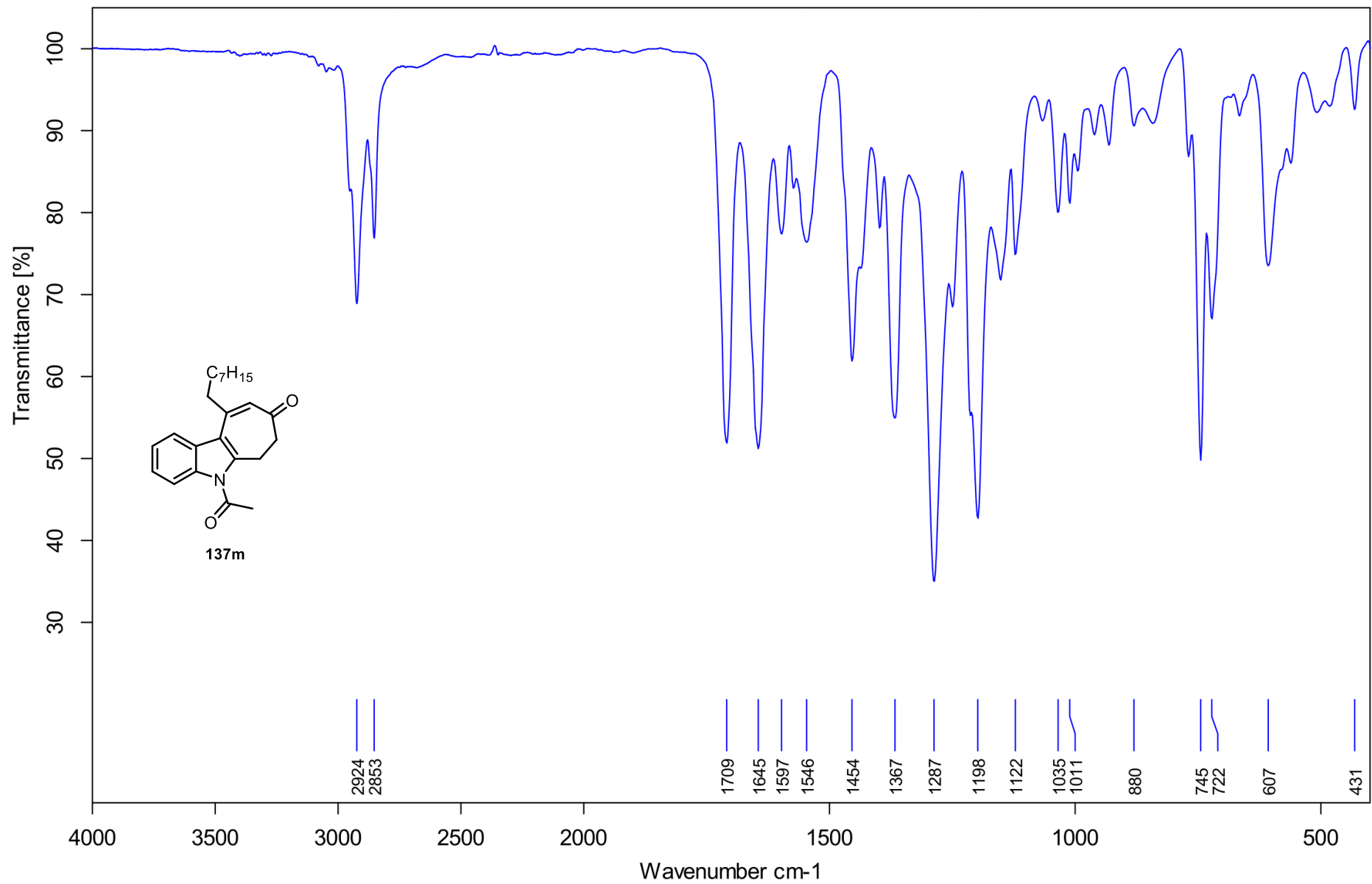


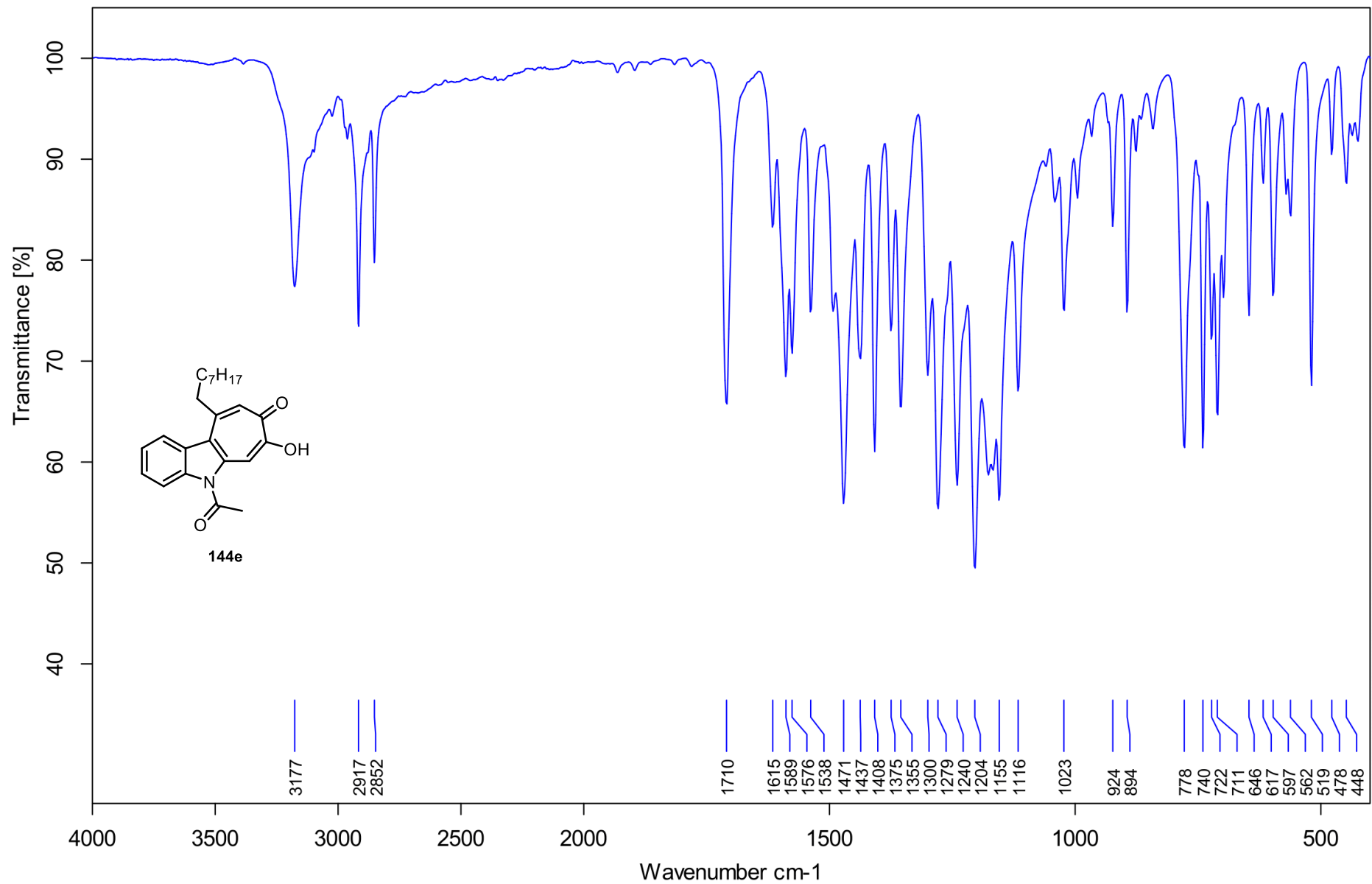




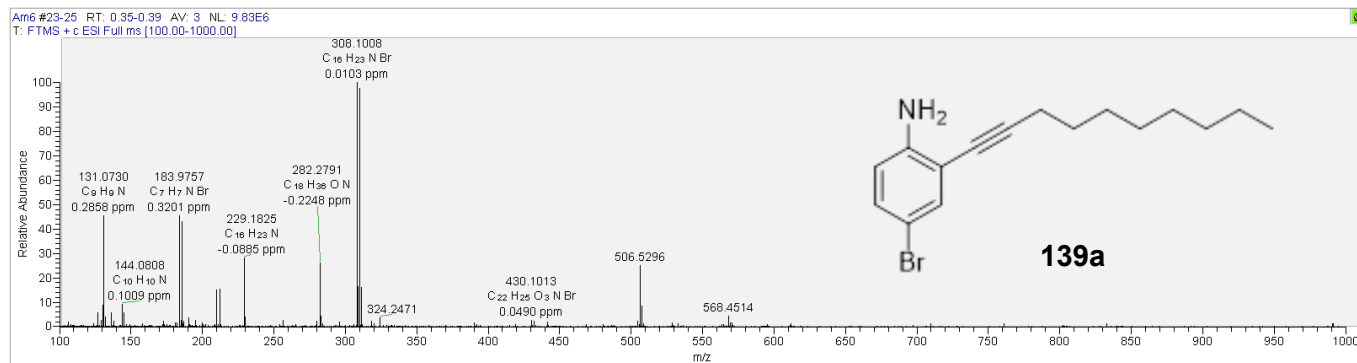




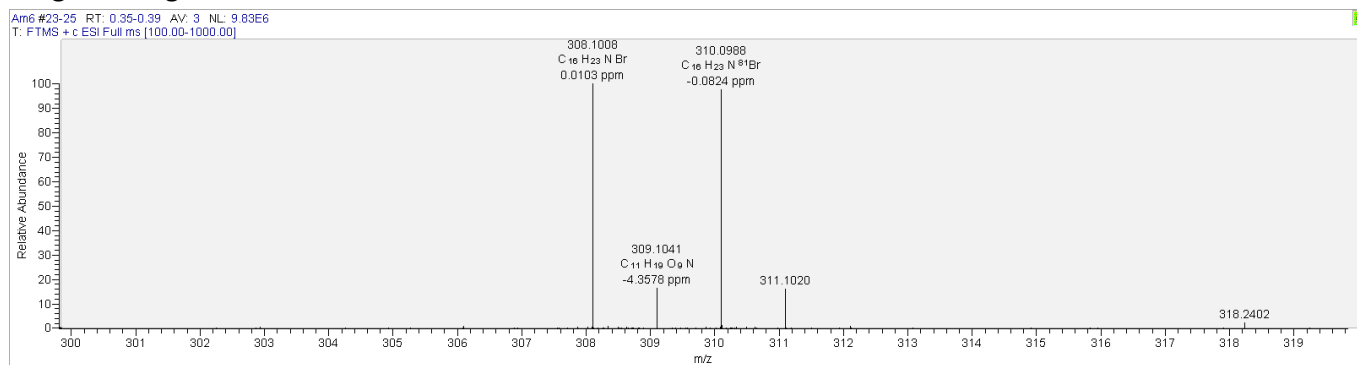




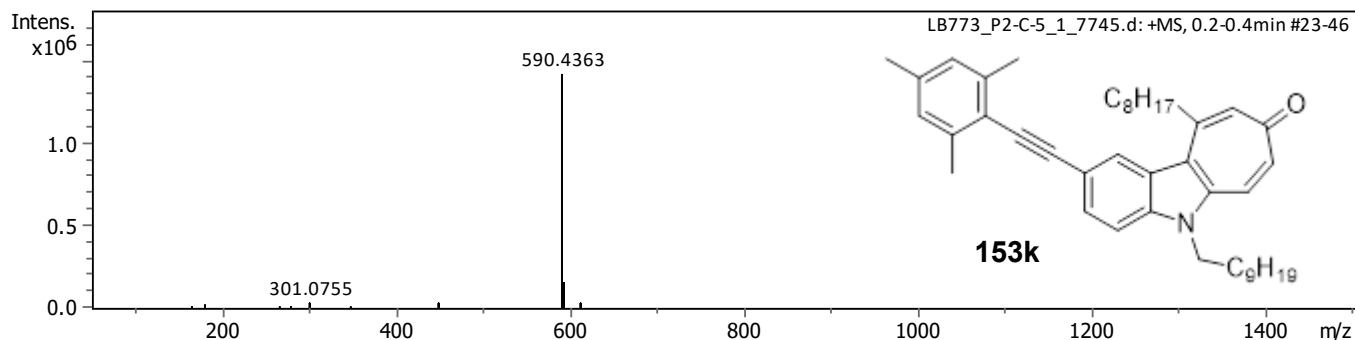
Gesamtes Spektrum:



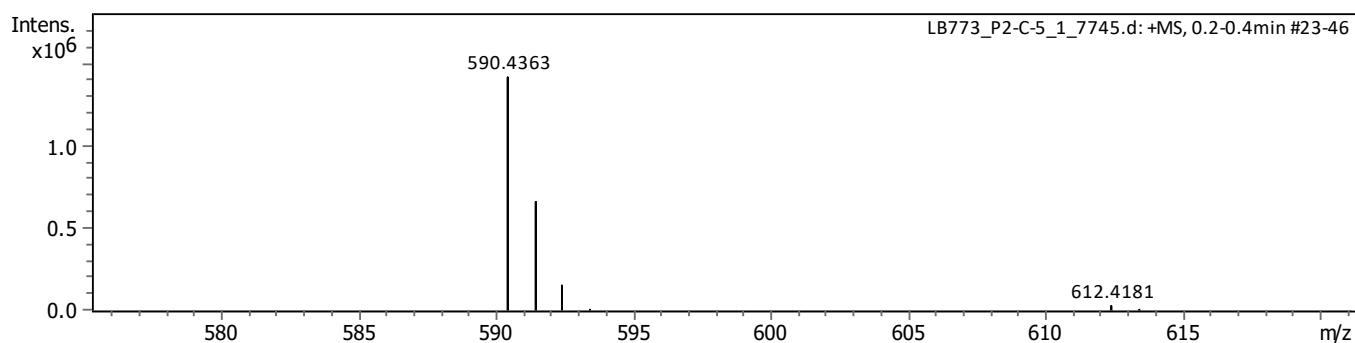
Vergrößerungen:



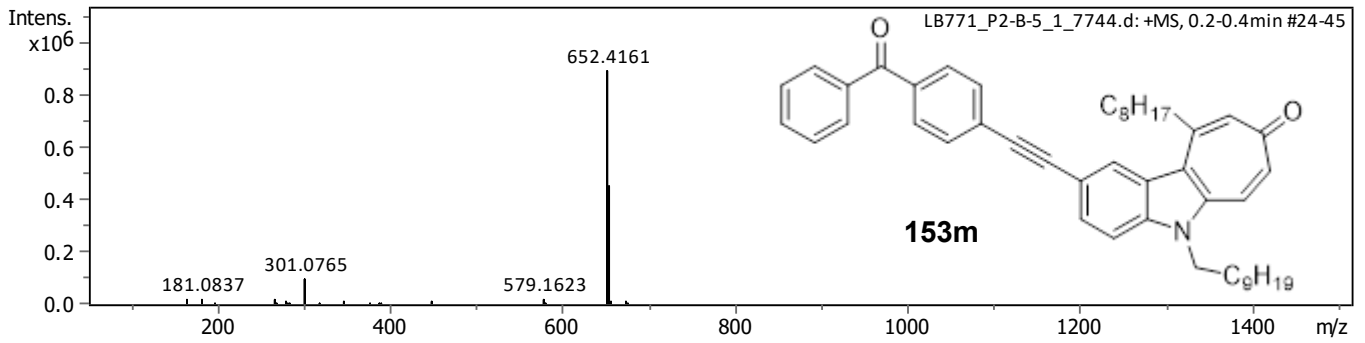
Full spektrum:



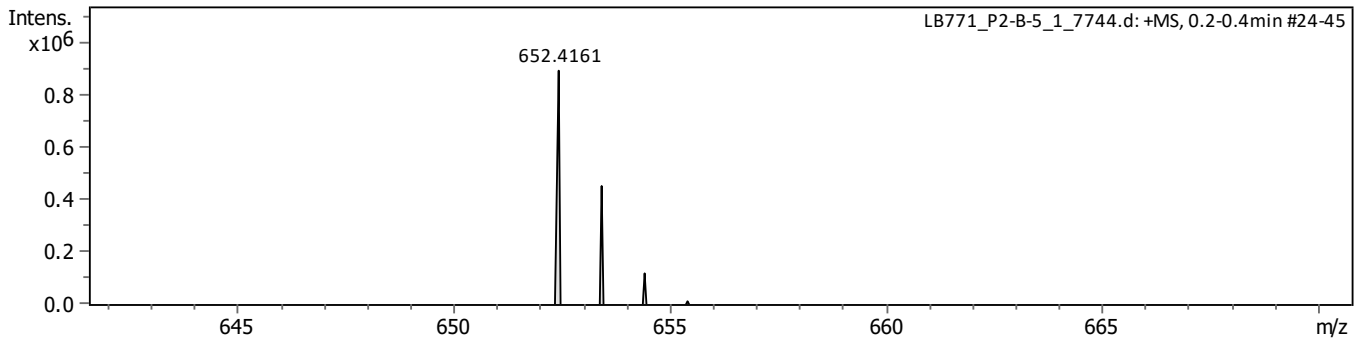
Zoom:



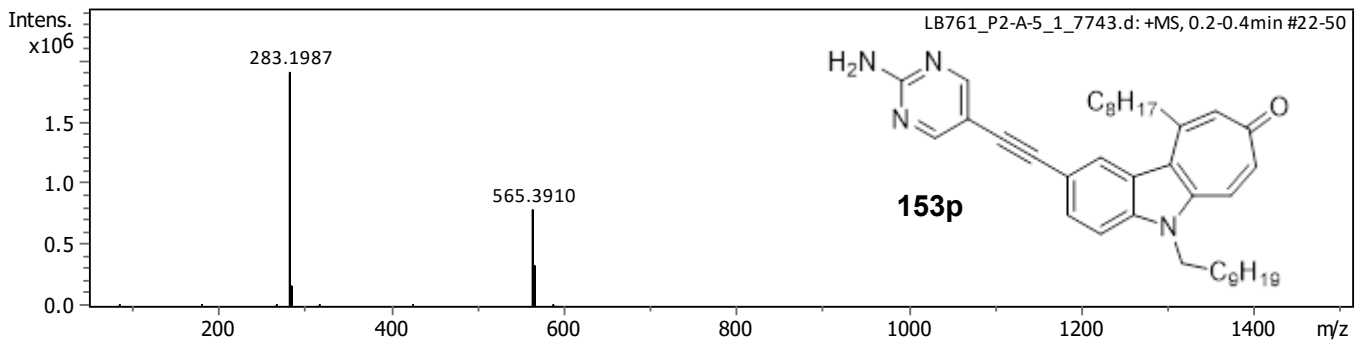
Full Spektrum:



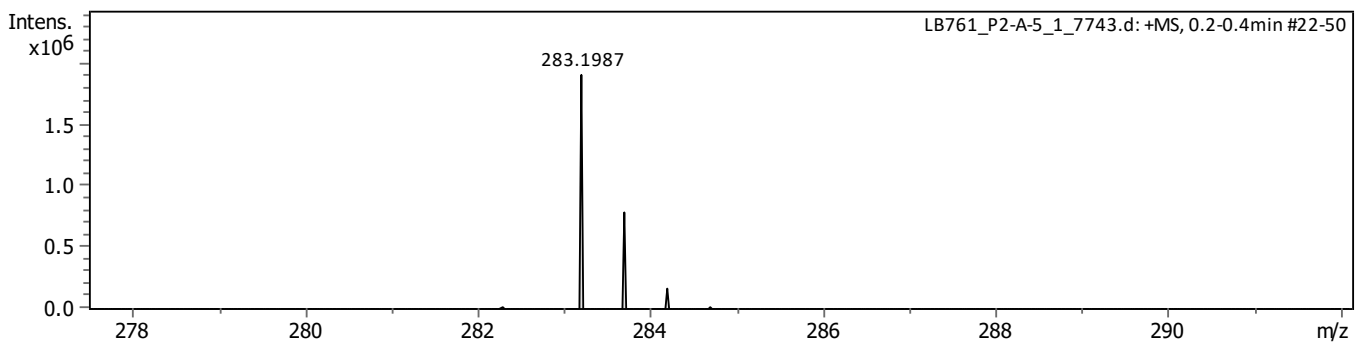
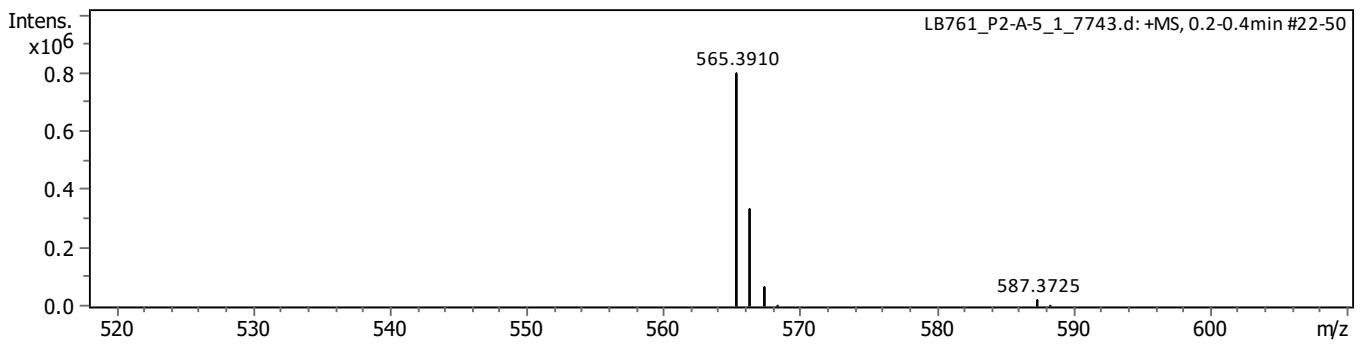
Zoom:



Full spektrum:



Zoom:



Elementaranalysenauftrag

Auftraggeber

Tel.

13.10.20
Datum

AM7

Probenbezeichnung
(max. 7 Stellen)

Die Substanz enthält: C₂₁H₁₆BrNO

M
Smp: _____ auf Abruf? _____

Luftempfindlich:

Sdp: _____

Hygroskopisch:

Bemerkungen: Behälter unter Argon

Einwaage:

theor.

prax.

a) 1,914

a

b

b) 1,300

% C: 64,9

65,0

65,3

% H: 6,7

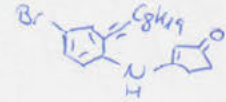
7,1

6,5

% N: 3,6

3,5

3,6



Arbeitskreisleiter

15.10.20

Datum der Ausfüllung

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber:

Tel.:

Datum: 12.1.2021

Probenbezeichnung: CG-913

Summenformel: C₂₂H₂₀BrNO₂

Luftempfindlich?

Hygroskopisch?

Struktur:



Auswertung

berechnet:

gemessen:

%C: 64,19

1. 64,2

2. 64,3

3.

%H: 6,56

6,8

7,0

%N: 3,25

3,2

3,3

Einwaage:

1,798

2,462

Datum, Unterschrift: 14.1.2021

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: _____

Tel.: _____

Datum: 11.2.21

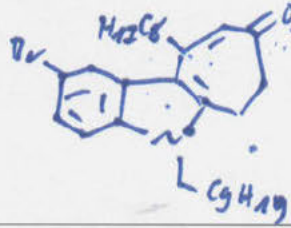
Probenbezeichnung: BB4 18429

Summenformel: C₂₁H₂₆N₂O

Luftempfindlich?

Hygroskopisch?

Struktur:



Auswertung

berechnet:

gemessen:

%C: 70,4

1. 70,3

2. 70,3

3. _____

%H: 8,8

8,8

9,0

%N: 2,7

2,8

2,4

Einwaage:

1,372

1,646

Datum, Unterschrift: 5.2.21

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: _____

Tel.: _____

Datum: 24.01.2024

Probenbezeichnung: LB897

Summenformel: C₂₃H₂₈BrNO₂

Luftempfindlich? Ja

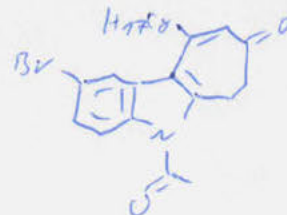
Nein

Hygroskopisch? Ja

Nein

Einwaage: a) 1,881

b) 2,059



Auswertung

berechnet:

gemessen: 1.

2.

%C: 64,2

64,3

64,1

%H: 6,6

6,5

6,6

%N: 3,3

3,3

3,1

Datum, Unterschrift: 26.1.24

Elementaranalyseauftrag

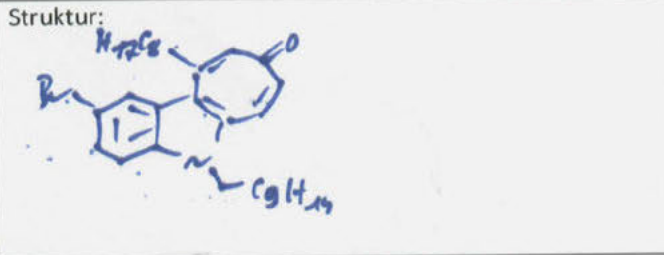
Auftraggeber: [redacted]

Tel.: [redacted] Datum: 4.2.21

Probenbezeichnung: LB428

Summenformel: C₂₁H₁₄N₂O

Luftempfindlich?
Hygroskopisch?



Auswertung

berechnet:	gemessen:		
	1.	2.	3.
%C: 70,7	70,5	70,4	
%H: 8,4	8,7	8,9	
%N: 2,7	2,5	2,5	
Einwaage:	1,394	1,718	

Datum, Unterschrift: 5.2.21 [redacted]

Elementaranalyseauftrag

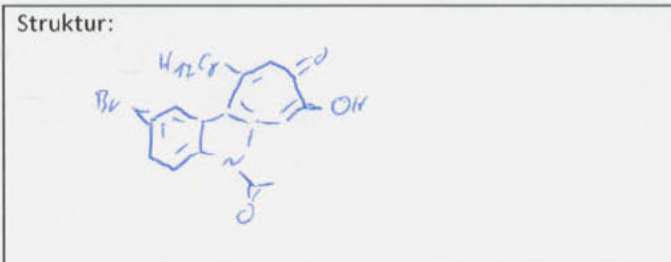
Auftraggeber: [redacted]

Tel.: [redacted] Datum: 19.2.24

Probenbezeichnung: LB911

Summenformel: C₂₃H₂₆N₂O₃

Luftempfindlich?
Hygroskopisch?



Auswertung

berechnet:	gemessen:		
	1.	2.	3.
%C: 62,2	61,7	61,8	
%H: 5,9	6,1	6,1	
%N: 3,2	3,1	3,2	
Einwaage:	1,031	1,033	

Datum, Unterschrift: 19.2.24 [redacted]

Elementaranalysenauftrag

Auftraggeber [REDACTED] Tel. [REDACTED]

6.4.22
Datum

CB636
Probenbezeichnung
(max. 7 Stellen)

Die Substanz enthält: C₂₆H₄₅NOSi

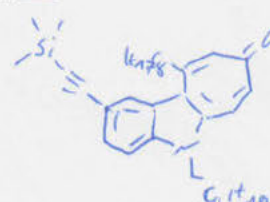
M Smp: / auf Abruf? ja

Luftempfindlich:

Sdp: /

Hygroskopisch:

Bemerkungen: Behälter unter Ar



Einwaage:

theor.

prax.

a) 1,281

a

b

% C: 79,5 79,3 79,4

b) 1,150

% H: 9,8 9,9 9,9

% N: 2,6 2,6 2,5

[REDACTED]
Arbeitskreisleiter

7.4.22
Datum der A [REDACTED]

Elementaranalysenauftrag

Auftraggeber [REDACTED] Tel. [REDACTED]

6.4.22
Datum

CB639
Probenbezeichnung
(max. 7 Stellen)

Die Substanz enthält: C₂₆H₄₅NO

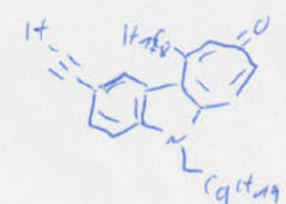
M Smp: / auf Abruf? ja

Luftempfindlich:

Sdp: /

Hygroskopisch:

Bemerkungen: Behälter unter Ar



Einwaage:

theor.

prax.

a) 0,922

a

b

% C: 84,0 83,8 83,9

b) 1,374

% H: 9,6 9,3 9,6

% N: 3,0 2,9 3,0

[REDACTED]
Arbeitskreisleiter

7.4.22
Datum der A [REDACTED]

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: [REDACTED]

Tel.: [REDACTED]

Datum: 29.7.23

Probenbezeichnung: LB 794

Summenformel: C₃₉H₄₉NO

Luftempfindlich? Ja

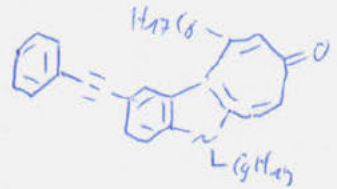
Nein

Hygroskopisch? Ja

Nein

Einwaage: a) 0,904

b) 1,107



Auswertung

berechnet:

gemessen: 1.

2.

%C: 85.5

85.1

85.0

%H: 9.0

9.1

9.5

%N: 2.6

2.2

2.4

Datum, Unterschrift: 31.3.23

Elementaranalysenauftrag

Auftraggeber: [REDACTED]

Tel.: [REDACTED]

26.9.22

Datum

LQ666

Probenbezeichnung
(max. 7 Stellen)

Die Substanz enthält: C₃₉H₄₉N₂O₃

Smp.: 11

auf Abruf? nein

Luftempfindlich:

Sdp.: 3

Hygroskopisch:

Bemerkungen: Behälter unter Au

Einwaage:

theor.

prax.

a) 1,967

a

b

%C: 79.0

78.9

78.9

b) 2,414

%H: 8.2

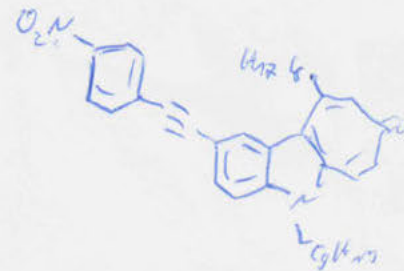
8.6

8.8

%N: 4.7

4.5

4.5



Arbeitskreisleiter

28.9.22

Datum der Ausfü

Elementaranalysenauftrag

Auftraggeber [REDACTED] Tel. [REDACTED] Datum 23.11.22 Probenbezeichnung LB 755
(max. 7 Stellen)

Die Substanz enthält: C₂₉H₁₈BrNO

M Smp.: _____ auf Abruf? ja

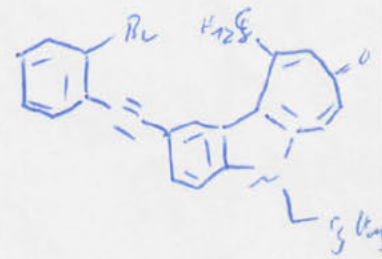
Luftempfindlich:

Sdp.: _____

Hygroskopisch:

Bemerkungen: _____

	Einwaage:	theor.		prax.	
		a	b	a	b
a.)	<u>1,384</u>	% C: <u>74,7</u>	<u>74,6</u>	<u>74,8</u>	
b.)	<u>2,110</u>	% H: <u>7,7</u>	<u>7,7</u>	<u>7,9</u>	
		% N: <u>2,2 2,2</u>	<u>2,2</u>	<u>2,2</u>	



Arbeitskreisleiter [REDACTED] Datum der Ausf. 24.11.22 [REDACTED]

Elementaranalysenauftrag

Auftraggeber [REDACTED] Tel. [REDACTED] Datum 1.5.22 Probenbezeichnung LB662
(max. 7 Stellen)

Die Substanz enthält: C₄₀H₅₁NO₂

M Smp.: _____ auf Abruf? ja

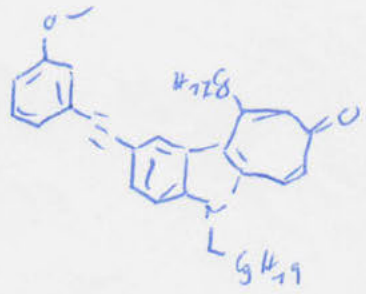
Luftempfindlich:

Sdp.: _____

Hygroskopisch:

Bemerkungen: Behalter unter Au

	Einwaage:	theor.		prax.	
		a	b	a	b
a.)	<u>0,993</u>	% C: <u>83,1</u>	<u>82,5</u>	<u>82,8</u>	
b.)	<u>1,410</u>	% H: <u>8,9</u>	<u>8,9</u>	<u>9,1</u>	
		% N: <u>2,5</u>	<u>2,2</u>	<u>2,5</u>	



Arbeitskreisleiter [REDACTED] Datum der Ausf. 5.5.22 [REDACTED]

Elementaranalysenauftrag

Auftraggeber [REDACTED] Tel. [REDACTED]

Datum: 7.3.21

Probenbezeichnung

(max. 7 Stellen)

Die Substanz enthält: C₁₉H₁₈FNO

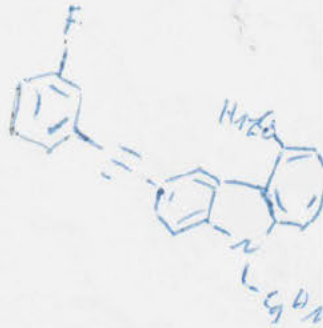
M Smp.: _____ auf Abruf? ja

Luftempfindlich:

SDP: _____

Hygroskopisch:

Bemerkungen: Behälter unter Ar



Einwaage:

theor.

prax.

a) 1,341

a

b

% C: 82.8 82.5 _____

b.)

% H: 8.6 8.7 _____

% N: 2.5 2.6 _____

Arbeitskreisleiter

8.4.22

Datum der Auswertung

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: [REDACTED]

Tel.: [REDACTED]

Datum: 6.12.22

Probenbezeichnung: LB770

Summenformel: C₁₂H₉N₂O₂

Luftempfindlich? Ja

Nein

Hygroskopisch? Ja

Nein

Einwaage: a) 0.986

b) 1.011

Auswertung

berechnet:

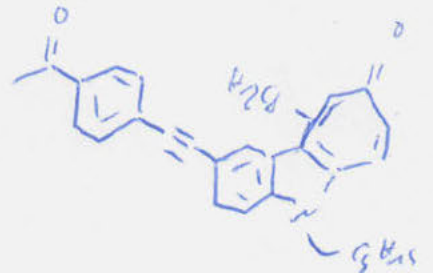
gemessen: 1.

2.

%C: 83.5 83.2 83.1

%H: 8.7 8.5 8.6

%N: 2.3 2.6 2.3



Datum, Unterschrift: 7.12.22

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: [redacted]

Tel.: [redacted]

Datum: 20.4.23

Probenbezeichnung: LB827

Summenformel: $C_{40}H_{51}NO_2S$

Luftempfindlich? Ja

Nein

Hygroskopisch? Ja

Nein

Einwaage: a) 0,972

b) 1,520

Auswertung

berechnet:

gemessen: 1.

2.

%C: 76,8

77,4

77,0

%H: 8,2

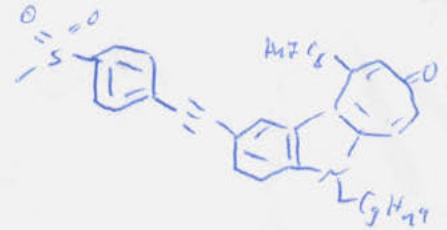
8,5

8,5

%N: 2,2

2,5

2,3



Datum, Unterschrift: 21.4.23 [redacted]

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: [redacted]

Tel.: [redacted]

Datum: 20.4.23

Probenbezeichnung: LB826

Summenformel: $C_{40}H_{51}NO_2S$

Luftempfindlich? Ja

Nein

Hygroskopisch? Ja

Nein

Einwaage: a) 2,019

b) 1,474

Auswertung

berechnet:

gemessen: 1.

2.

%C: 80,9

80,6

80,4

%H: 8,7

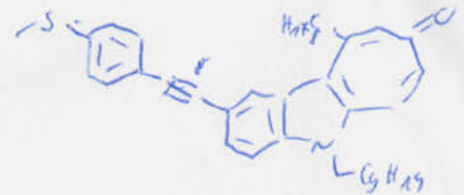
9,1

8,9

%N: 2,4

2,3

2,4



Datum, Unterschrift: 21.4.23 [redacted]

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: [redacted] Tel.: [redacted] Datum: 27.4.23

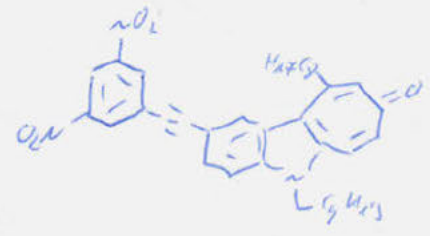
Probenbezeichnung: L3811 Summenformel: C₂₉H₁₇N₃O₅

Luftempfindlich? Ja Nein
Hygroskopisch? Ja Nein

Einwaage: a) 0,968 b) 1,492

Auswertung

berechnet:	gemessen: 1.	2.
%C: <u>73,4</u>	<u>73,7</u>	<u>73,8</u>
%H: <u>7,4</u>	<u>7,6</u>	<u>7,8</u>
%N: <u>6,6</u>	<u>6,2</u>	<u>6,4</u>



Datum, Unterschrift: 28.4.23 [redacted]

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: [redacted] Tel.: [redacted] Datum: 6.2.23

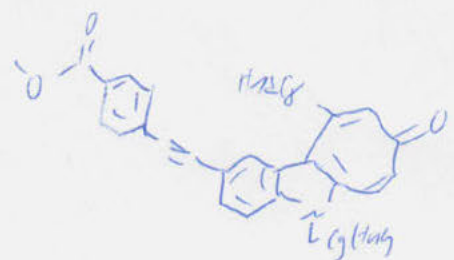
Probenbezeichnung: L3768 Summenformel: C₁₇H₁₅N₃O₃

Luftempfindlich? Ja Nein
Hygroskopisch? Ja Nein

Einwaage: a) 1,166 b) 1,764

Auswertung

berechnet:	gemessen: 1.	2.
%C: <u>81,3</u>	<u>81,1</u>	<u>81,1</u>
%H: <u>8,5</u>	<u>8,5</u>	<u>8,7</u>
%N: <u>2,3</u>	<u>2,2</u>	<u>2,1</u>



Datum, Unterschrift: 7.2.23 [redacted]

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: [Redacted]

Datum: 1.12.22

Probenbezeichnung: LB759

Tel.:

Datum

Probenbezeichnung (max. 7 Stellen)

Die Substanz enthält: $C_{19}H_{16}Cl_3NO$

M Smp.: _____

auf Abruf? Ja

Luftempfindlich:

Sdp.: _____

Hygroskopisch:

Bemerkungen: _____

Einwaage:

theor.

prax.

a) 1,368

a

b

b) 1,674

% C: 71,9

72,4

72,3

% H: 7,1

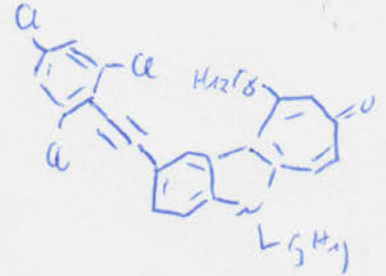
7,2

7,3

% N: 2,2

2,3

2,1



Arbeitskreisleiter: [Redacted]

Datum der Ausfu: 2.12.22

Datum der Ausfu

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: [Redacted]

Tel.: [Redacted]

Datum: 6.12.22

Probenbezeichnung: LB771

Summenformel: $C_{14}H_{12}NO_2$

Luftempfindlich? Ja

Nein

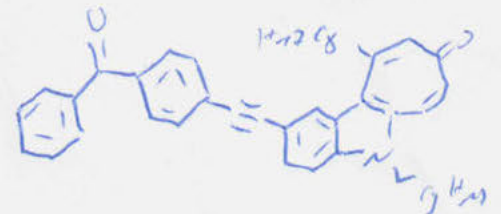
Hygroskopisch? Ja

Nein

Einwaage: a) _____

b) _____

Auswertung



berechnet:

gemessen: 1.

2.

%C: 84,8

84,2

84,1

%H: 8,2

8,2

8,3

%N: 2,2

2,2

2,2

Datum, Unterschrift: 7.12.22

[Redacted Signature]

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: [redacted]

Tel.: [redacted]

Datum: 29.3.23

Probenbezeichnung: LB 795

Summenformel: $C_{47}H_{52}N_2O_2$

Luftempfindlich? Ja

Nein

Hygroskopisch? Ja

Nein

Einwaage: a) 0,900

b) 1,338

Auswertung

berechnet:

gemessen: 1.

2.

%C: 81,85

81,4

82,0

%H: 7,6

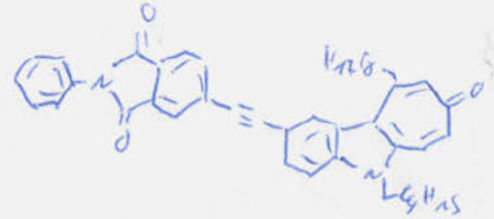
7,8

8,0

%N: 4,0

3,9

4,0



Datum, Unterschrift: 31.3.23 [redacted]

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: [redacted]

Tel.: [redacted]

Datum: 27.4.23

Probenbezeichnung: LB 802

Summenformel: $C_{50}H_{60}N_2O_2$

Luftempfindlich? Ja

Nein

Hygroskopisch? Ja

Nein

Einwaage: a) 2,336

b) 1,277

Auswertung

berechnet:

gemessen: 1.

2.

%C: 81,5

81,3

81,2

%H: 8,2

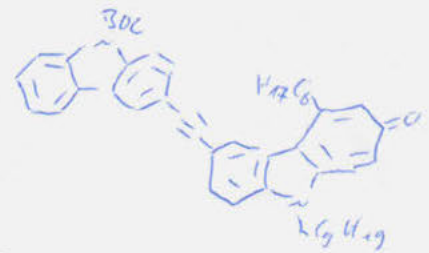
8,6

8,4

%N: 3,8

3,5

3,5



Datum, Unterschrift: 28.4.23 [redacted]

Elementaranalysenauftrag

Auftraggeber: [REDACTED] Tel. [REDACTED]

Datum: 23.11.22

Probenbezeichnung: LB 758 (max. 7 Stellen)

Die Substanz enthält: C₂₇H₄₇NOS

Smp.: _____ auf Abruf? Ja

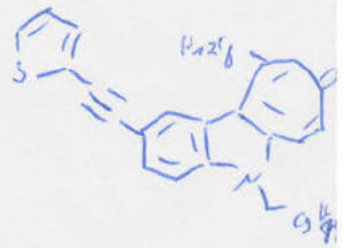
Luftempfindlich:

Sdp.: _____

Hygroskopisch:

Bemerkungen: _____

Einwaage:	theor.		prax.	
		a	b	
a) <u>0,991</u>	% C: <u>80,2</u>	<u>80,1</u>	<u>80,0</u>	
b) <u>1,193</u>	% H: <u>8,6</u>	<u>8,2</u>	<u>8,6</u>	
	% N: <u>2,5</u>	<u>2,3</u>	<u>2,5</u>	



Arbeitskreisleiter: [REDACTED]

Datum der Ausfü: 24.11.22 [REDACTED]

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: [REDACTED]

Tel.: [REDACTED]

Datum: 21.12.22

Probenbezeichnung: LB774

Summenformel: C₃₆H₄₆N₂O₅

Luftempfindlich? Ja Hygroskopisch? Ja

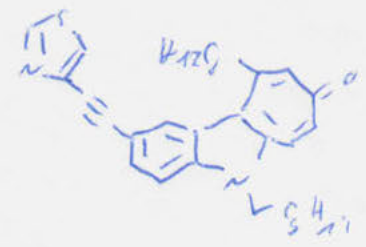
Nein Nein

Einwaage: a) 1,003

b) 1,371

Auswertung

berechnet:	gemessen:	
	1.	2.
%C: <u>77,9</u>	<u>77,5</u>	<u>77,4</u>
%H: <u>8,4</u>	<u>8,3</u>	<u>8,4</u>
%N: <u>5,01</u>	<u>5,0</u>	<u>4,9</u>



Datum, Unterschrift: 21.12.22 [REDACTED]

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: [redacted]

Tel.: [redacted]

Datum: 26.4.23

Probenbezeichnung: LB796

Summenformel: C₇₂H₉₂N₂O₂

Luftempfindlich? Ja

Nein

Hygroskopisch? Ja

Nein

Einwaage: a) 1,145

b) _____

Auswertung

berechnet:

gemessen: 1.

2.

%C: 85,0

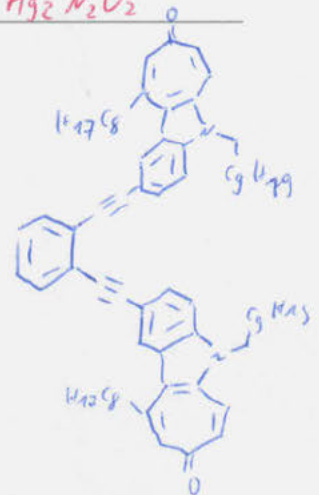
84,7

%H: 9,1

5,0

%N: 2,8

2,8



Datum, Unterschrift: 27.4.23 [redacted]

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: [redacted]

Tel.: [redacted]

Datum: 26.4.23

Probenbezeichnung: LB790

Summenformel: C₈₃H₁₀₂N₃O₄

Luftempfindlich? Ja

Nein

Hygroskopisch? Ja

Nein

Einwaage: a) 1,498

b) 1,577

Auswertung

berechnet:

gemessen: 1.

2.

%C: 82,6

82,4

82,4

%H: 8,6

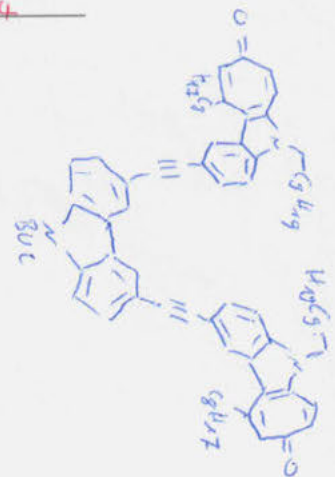
8,8

8,8

%N: 3,5

3,2

3,2



Datum, Unterschrift: 27.4.23 [redacted]

Elementaranalyseauftrag

[Redacted]

Auftraggeber: [Redacted]

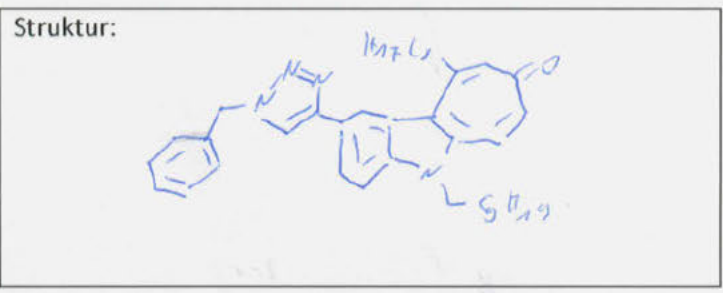
Tel.: [Redacted] Datum: 12.12.24

Probenbezeichnung: LB942

Summenformel: C₁₆H₁₂N₄O

Luftempfindlich?
Hygroskopisch?

↳ Behälter unter Argon



Auswertung

berechnet:	gemessen:		
	1.	2.	3.
%C: <u>79.4</u>	<u>79.4</u>	<u>79.3</u>	
%H: <u>8.7</u>	<u>8.8</u>	<u>8.8</u>	
%N: <u>9.3</u>	<u>9.1</u>	<u>9.3</u>	
Einwaage:	<u>1.514</u>	<u>1.667</u>	

Datum, Unterschrift: 13.12.24 [Redacted]

Elementaranalyseauftrag

Auftraggeber: [Redacted]

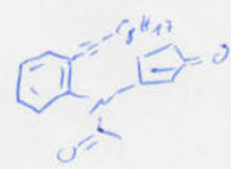
Tel.: [Redacted] Datum: 20.12.23

Probenbezeichnung: LB901A

Summenformel: C₂₂H₂₉N₂O₂

Luftempfindlich? Ja Nein
Hygroskopisch? Ja Nein

Einwaage: a) 1.404 b) 2.062



Auswertung

berechnet:	gemessen:	
	1.	2.
%C: <u>78.6</u>	<u>78.8</u>	<u>78.6</u>
%H: <u>8.3</u>	<u>8.3</u>	<u>8.5</u>
%N: <u>4.0</u>	<u>4.1</u>	<u>3.9</u>

Datum, Unterschrift: 22.12.23 [Redacted]

Elementaranalyseauftrag

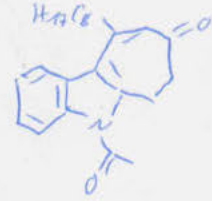
Auftraggeber: [redacted] Tel.: [redacted] Datum: 24.01.2024

Probenbezeichnung: LB904 Summenformel: C₂₃H₂₉NO₂

Luftempfindlich? Ja Nein

Hygroskopisch? Ja Nein

Einwaage: a) 1,394 b) 1,257



Auswertung

berechnet:	gemessen: 1.	2.
%C: <u>78.6</u>	<u>78.8</u>	<u>78.8</u>
%H: <u>8.3</u>	<u>8.2</u>	<u>8.3</u>
%N: <u>4.0</u>	<u>4.0</u>	<u>3.9</u>

Datum, Unterschrift: 26.1.24 [redacted]

Elementaranalyseauftrag

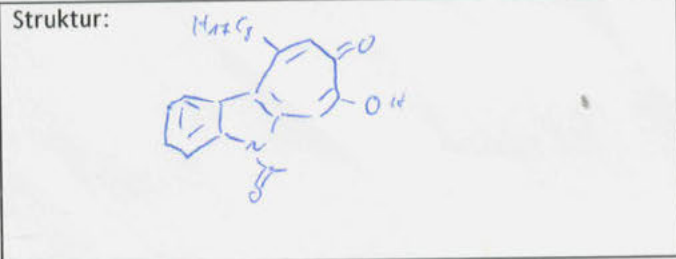
Auftraggeber: [redacted]

Tel.: [redacted] Datum: 19.2.24

Probenbezeichnung: LB912 Summenformel: C₂₂H₂₇NO₂

Luftempfindlich?

Hygroskopisch?



Auswertung

berechnet:	gemessen: 1.	2.	3.
%C: <u>75.6</u>	<u>75.4</u>	<u>75.3</u>	
%H: <u>7.5</u>	<u>7.4</u>	<u>7.5</u>	
%N: <u>3.8</u>	<u>4.0</u>	<u>3.8</u>	
Einwaage:	<u>1,015</u>	<u>1,255</u>	

Datum, Unterschrift: 19.2.24 [redacted]