

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig–Maximilians–Universität München

Rotationsbewegungen
im
Hemithioindigo–Chromophor

Monika Schildhauer

aus

Rosenheim, Deutschland

2020

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Dr. Henry Dube betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 17.01.2020

Monika Schildhauer

„Rotationsbewegungen im Hemithioindigo-Chromophor“

Dissertation eingereicht am: 27.01.2020

1. Gutachter: Dr. Henry Dube
2. Gutachter: Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff

Mündliche Prüfung am: 10.03.2020

Danksagung

Allen voran möchte ich gerne meinem Doktorvater Dr. Henry Dube danken, der mich mit sehr viel Enthusiasmus, Humor und Liebe zur Forschung angeleitet und betreut hat. Vielen Dank für die vielen Diskussionen, Ideen und Anregungen und die zehn Mal am Tag: „Und? Wie weit bist du schon, Moni?“

Herzlich danken möchte ich auch dem Zweitgutachter Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff.

Zudem möchte ich allen Professoren des Prüfungskomitees danken: Herrn Prof. Dr. Trapp, Herrn Prof. Dr. Bracher, Herrn Dr. Ofial und Herrn Prof. Dr. Carell. Ich hoffe, dass ich Ihnen allen mit meiner Arbeit die Freude an den Forschungsthemen des Arbeitskreises Dube etwas näher bringen konnte.

Natürlich möchte ich mich auch bei der gesamten Analytikabteilung bedanken. Danke an Sonja Kosak für die Messung der EI-Spektren, für kleine Schwätzchen zwischendurch oder die Süßigkeiten zur Stärkung; Danke an die NMR-Abteilung mit Claudia Ober, Petra Keilholz und Dr. David Stephenson für die Messung der NMR-Spektren. Im Speziellen möchte ich hier nochmals Herrn Dr. Stephenson (alias Stairway to haven, Stévé oder Stévensen (französisch ausgesprochen)) danken, der sich immer die Zeit für Tieftemperaturmessungen und alle weiteren speziellen Spezialmessungen des AK Dube genommen hat und diese mit einer Engelsgeduld mit uns allen durchgeführt hat. Außerdem möchte ich noch Susi Ebert und Robert Eicher für die Messungen der Elementaranalysen danken. Dem pensionierten Herrn Peter Mayer und Frau Breitenstein (alias Frau Broadenstone oder Broady) möchte ich für die Messung der Tieftemperatur-NMR-Messungen in der AC danken. Herrn Dr. Peter Mayer danke ich für die Messung der vielen Kristallstrukturen.

Großer Dank gilt allen meinen Kollegen des Ak Dube, die sich die Zeit genommen haben, meine Arbeit zu korrigieren. Danke für eure Mühe und Anstrengung und die vielen Nerven, die euch das gekostet haben muss!

Mein Dank gilt auch meinen Praktikanten: Danke an die Masterstudenten Julius Ness, Jennifer Teichert, Daniel Bindl, Eva-Maria Esslinger, Stefan Thumser, Aaron Gerwien und Kerstin Grill. Zu meiner großen Freude wurden die letzten drei genannten meine Kollegen im Ak Dube, so dass ich auch weiterhin mit euch zusammenarbeiten durfte. Danke auch an meine Forschungspraktikanten Nadine Hinkel, Martin Obermeier und Laura Köttner. Es hat mir wahnsinnig Spaß gemacht, euch alle betreuen zu dürfen!

Ein riesengroßes Dankeschön gilt natürlich dem gesamten Ak Dube: den schon fertigen Doktoren Manuel Güntner, Chris Petermayer, Ludwig Huber und Sandra Wiedbrauk und den PhD-Mitstreitern Florian Kink, Esteban Thumser, Nicolai Bach, Ed Uhl, Aaron Gerwien, Tom Bartelmann, Benni Regen-Pregizer und natürlich Kerstin Grill. Ich bin stolz, dass ich Teil dieses genialen Teams sein durfte.

Im Speziellen möchte ich nochmals Manuel Güntner danke sagen. Mit dir als Laborpartner meinen PhD anzufangen war das Beste, was mit passieren konnte! Ich hatte so wahnsinnig viel Spaß. Ich weiß nicht, wie oft ich vor Lachen unterm Tisch lag. Danke für diese geniale Zeit!

Danke möchte ich den Exil-PhDs Ed und Chris sagen. Ihr habt mich aufgenommen und mir in einer sehr schwierigen Phase zugehört und mich beraten. Das bedeutet mir wirklich viel! Nochmal Danke an Chris für diverse Diskussionen, sei es fachlicher oder privater Natur, die doch immer recht speziell waren. Danke an Ed für viele viele viele Gespräche, die mir wirklich wahnsinnig geholfen haben. Danke, dass du immer so ein guter Freund warst und bist!

Danke an Tom für die besten Augenbrauen der Welt. Mit dir zu lachen ist immer etwas Besonderes! Schön, dass wir uns während meiner PhD-Zeit noch besser kennen lernen durften. Das möchte ich nicht mehr missen!

Danke an Kerstin! Ich kann dir gar nicht sagen, wie sehr ich mich darüber gefreut habe, dass du im Ak Dube deinen PhD angefangen hast: „Kerstin, es ist Dienstag und es ist so schön, dass du da bist!“ Eine bessere Laborkollegin und inzwischen auch sehr gute Freundin hätte ich mir nicht wünschen können!

Außerdem möchte ich meiner Familie, meinen Freunden und Chris Danke sagen. Speziell nennen möchte ich außerdem Gini und Steffi, mit denen ich über alles reden konnte. Danke fürs Zuhören, die vielen Ratschläge und die immer willkommene Ablenkung (meistens mit viel Wein)!

Und schließlich danke an alle, die ich hier nicht nenne, aber trotzdem in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
Abs max.	Absorptionsmaximum
AcOH	Essigsäure
Äquiv.	Äquivalent
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
Ar	Aryl
<i>b</i>	breit
ber.	berechnet
BP	engl. Bicycle–Pedal (übersetzt: Fahrradpedal; spezieller Ausdruck für eine Form der photoinduzierten Bewegung)
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
CASSCF	Complete Active Space Self Consistent Field
<i>c</i> Hex	<i>Cyclo</i> –Hexan
CPhos	2-(2-Dicyclohexylphosphanylphenyl)- <i>N</i> 1, <i>N</i> 1, <i>N</i> 3, <i>N</i> 3-tetramethyl-benzo-1,3-diamin
<i>d</i>	Duplett
D	Donor
d.h.	das heißt
DADS	Decay Associated Difference Spectra
DBI	Doppelbindungsisomerisierung
DC	Dünnschichtchromatogramm
DCE	Dichlorethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>E</i>	entgegen
ε	molarer Absorptionskoeffizient
EA	Elementaranalyse
EBR	Einfachbindungsrotation
ESA	Excited State Absorption
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
Fluo max.	Fluoreszenzmaximum
GC	Gaschromatographie
GSB	Grundsatzbleiche (engl. Ground State Bleach)
HMBC	engl. Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HR	Hochauflösung (engl. high resolution)
HT	Hula–Twist
HTI	Hemithioindigo
<i>i</i> Hex	<i>iso</i> –Hexan
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> –Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kat.	katalytisch

konz.	konzentriert
KOtBu	Kalium- <i>tert</i> butanolat
λ	Wellenlänge
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LED	Leuchtdioden (engl. Light Emitting Diode)
<i>m</i>	Multipllett (NMR)
<i>m</i>	medium (engl. medium) (IR)
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	molar
<i>m/z</i>	Masse/Ladung
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl. Nuclear Magnetic Resonance)
NOE	Kern-Overhauser-Effekt (engl. Nuclear Overhauser Effect)
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
<i>p</i>	Quintett (NMR)
p.a.	pro Analyse
Pip	Piperidin
ppm	parts per million
PSS	photostationärer Zustand (engl. Photostationary State)
<i>q</i>	Quartett (NMR)
RT	Raumtemperatur (wenn nicht anders angegeben 23 °C)
<i>s</i>	Singulett (NMR)
<i>s</i>	stark (IR)
<i>sept</i>	Septett (NMR)
Smp	Schmelzpunkt
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TFA	Trifluoressigsäure (engl. Trifluoroacetic Acid)
THF	Tetrahydrofuran
TICT	verdrillte intramolekulare Ladungsübertragung (engl. Twisted Intramolecular Charge Transfer)
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
UHP	Hochleistung (engl. Ultra High Power)
UV	Ultraviolett
V	Volumen
vgl.	vergleiche

Vis	sichtbar (engl. Visible)
v	Frequenz
vs	sehr stark (engl. very strong)
vw	sehr schwach (engl. very weak)
w	schwach (engl. weak)
Z	zusammen
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	VI
Teil 1		
	Lichtbetriebene, unidirektionale molekulare Motoren auf Basis von Hemithioindigo	2
2	Einleitung	2
2.1	Molekulare Motoren und Maschinen	3
2.1.1	Lichtbetriebene molekulare Rotationsmotoren	11
2.1.2	Anwendungen lichtbetriebener unidirektionaler molekularer Motoren	21
2.1.3	Weitere lichtbetriebene Motorsysteme	25
2.2	Der Photoschalter Hemithioindigo (HTI)	30
3	Erster HTI-basierter unidirektionaler Motor	31
3.1	Einführung und Zielsetzung	31
3.2	Synthese	35
3.3	Ergebnisse und Diskussion	40
3.3.1	Röntgenkristallstrukturanalysen und molarer Absorptionskoeffizient von 1	40
3.3.2	NMR-Analysen von Motor 1	41
3.3.3	Bestimmung des Energieprofils des Grundzustandes von Motor 1	48
3.3.4	Untersuchungen mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie	49
3.3.5	Enantiomerenspezifische Analyse von 1	59
3.3.6	Theoretische Berechnungen des Energieprofils von 1	62
3.3.7	Messungen mittels zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie	65
3.3.8	Theoretische Berechnungen der Potentialfläche des angeregten Zustandes von 1 ...	70
3.4	Zusammenfassung und Ausblick	73
4	Ultraschneller unidirektionaler HTI-Motor	76
4.1	Einführung und Zielsetzung	76
4.2	Synthese	79
4.3	Ergebnisse und Diskussion	87
4.3.1	Röntgenkristallstrukturanalysen	87
4.3.2	Theoretische Berechnungen des Energieprofils von Motor 2	87
4.3.3	Bestimmung der thermischen Barriere von <i>E</i> nach <i>Z</i>	90

4.3.4	Untersuchungen der Photochemie von 2 mittels ^1H -NMR-Spektroskopie.....	94
4.3.5	Untersuchungen der Photochemie von 2 mittels UV/Vis-Spektroskopie.....	101
4.3.6	Photoisomerisierung bei Tieftemperatur.....	108
4.3.7	Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie zu Motor 2	112
4.3.8	Untersuchungen mittels transienter UV/Vis-Spektroskopie.....	115
4.3.9	Theoretische Berechnungen des angeregten Zustandes von Motor 2	121
4.3.10	Studien zur Protonierung von Motor 2	124
4.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	141
5	Substituierte unidirektionale HTI-Motoren.....	143
5.1	Einführung und Zielsetzung.....	143
5.2	Synthese.....	144
5.3	Ergebnisse und Diskussion.....	149
5.3.1	Röntgenkristallstrukturanalysen.....	149
5.3.2	Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie.....	152
5.3.3	Untersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie.....	165
5.3.4	Untersuchungen mittels Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektroskopie.....	174
5.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	185
Teil 2		
Untersuchungen alternativer Rotationsbewegungen in HTI-Derivaten.....		188
6	Einleitung.....	190
6.1	Hula-Twist (HT).....	190
6.2	Twistet Intramolecular Charge Transfer (TICT).....	196
7	Hula-Twist in HTI.....	199
7.1	Einführung und Zielsetzung.....	199
7.2	Synthese.....	201
7.3	Ergebnisse und Diskussion.....	217
7.3.1	Röntgenkristallstrukturanalysen.....	217
7.3.2	Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie.....	219
7.3.3	Untersuchungen mittels Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektroskopie.....	227
7.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	262
8	TICT in HTI.....	265
8.1	Einführung und Zielsetzung.....	265

8.2	Synthese.....	266
8.3	Ergebnisse und Diskussion.....	269
8.3.1	Röntgenkristallstrukturanalysen	269
8.3.2	Untersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie.....	270
8.3.3	Untersuchungen mittels Fluoreszenz-Spektroskopie	277
8.3.4	Untersuchungen mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie.....	279
8.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	286
9.	Donor-Akzeptor-HTIs.....	288
9.1	Einführung und Zielsetzung	288
9.2	Synthese.....	289
9.2.1	Darstellung der Aldehyde.....	289
9.2.2	Kondensationsreaktionen	299
9.2.3	Synthese weiterer D-A-HTIs.....	303
9.3	Ergebnisse und Diskussion.....	306
9.3.1	Röntgenkristallstrukturanalysen	306
9.3.2	Untersuchungen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie.....	307
9.3.3	Untersuchungen mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie	311
9.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	313
10	Experimenteller Teil.....	315
10.1	Materialien und Methoden	315
10.2	Experimentelle Methoden	327
11	Literatur.....	393
12	Anhang	399

1 Zusammenfassung

Teil 1 Lichtbetriebene, unidirektionale molekulare Motoren auf Basis von Hemithioindigo

Molekulare Motoren und Maschinen stehen im Mittelpunkt der aktuellen Forschung. Dies beweist die Vergabe des Chemienobelpreises 2016 an die Chemiker *Stoddart*, *Sauvage* und *Feringa*.^[1] Die Herangehensweisen der drei Chemiker an die Entwicklung und Umsetzung molekularer Maschinen waren dabei sehr unterschiedlich. Während *Stoddart* und *Sauvage* auf den Gebieten der Catenane und Rotaxane große Fortschritte erzielen konnten, baute *Feringa* seine Expertise im Bereich der lichtbetriebenen Rotationsmotoren aus. Allgemein betrachtet handelt es sich bei molekularen Motoren und Maschinen um Moleküle oder assemblierte Systeme, die durch einen externen Energieimpuls eine Bewegung oder bestimmte Funktion ausführen können.^[2] Die dazu benötigte Energie kann entweder chemischer, thermischer oder elektrischer Natur sein oder aber aus Licht stammen. Licht, insbesondere aus dem sichtbaren Bereich, bildet eine interessante Energiequelle, da sie nahezu unerschöpflich und unschädlich für biologische Systeme ist und keine unerwünschten Nebenprodukte entstehen. Durch photoresponsive Systeme lässt sich diese Energie nutzen. Für den Einsatz als molekulare Maschinen und Motoren sind lichtbetriebene molekulare Schalter mit großen Konformationsänderungen besonders interessant. Diese speziellen Verbindungen nutzen auch *Feringa* und seine Mitarbeiter. Ihre Systeme stützen sich auf sterisch überfrachtete Alkene, deren zentrale CC-Doppelbindung durch Lichteinwirkung *cis/trans*-isomerisiert. Durch diese Konfigurationsänderung wird eine unidirektionale Drehbewegung eingeleitet, die durch die spezifischen strukturellen Besonderheiten der Derivate Schritt für Schritt analysiert werden kann.

Bei Hemithioindigo (HTI) handelt es sich ebenfalls um einen Photoschalter. Dieser lässt sich auf einen Thioindigo- und Stilbenteil zurückführen, die über eine zentrale photoisomerisierbare CC-Doppelbindung miteinander verbunden sind. Die Doppelbindung kann in der *Z*- oder *E*-Konfiguration vorliegen. Durch die Einstrahlung von Licht oder durch thermische Energie können die beiden Isomere ineinander überführt werden. Von Vorteil gegenüber anderen gängigen Photoschaltern ist die Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes. Diese Eigenschaft macht HTI zu einem interessanten Anwärter für den Einsatz auf den Gebieten der Biologie und Technik.^[3]

In diesem Teil der Arbeit wurde in einer Zusammenarbeit mit *M. Güntner* der erste unidirektionale molekulare Rotationsmotor **1** auf Basis von HTI entwickelt und untersucht. *Abbildung 1* zeigt die Struktur von **1** und die Derivate **2**, **3** und **4**, die im weiteren Verlauf der Arbeit auf der Grundlage der Untersuchungen zu **1** hergestellt und bezüglich ihrer Motoreigenschaften untersucht wurden.

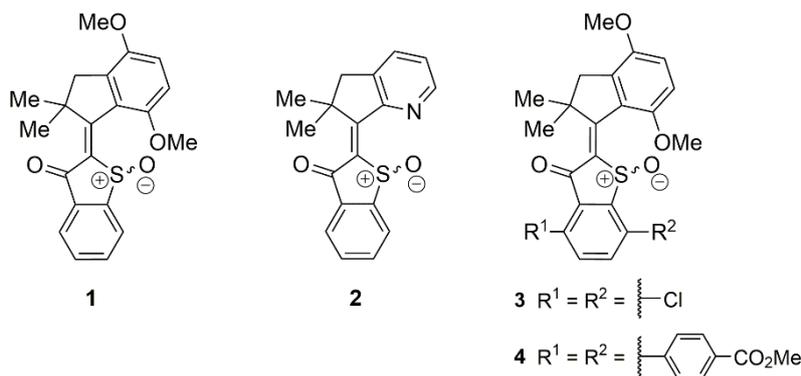


Abbildung 1 Strukturen der in dieser Arbeit untersuchten unidirektionalen molekularen Motoren **1** – **4** auf Basis von HTI.

Analog zu den molekularen Motoren von *Feringa* und seinen Mitarbeitern mussten die hier gezeigten Motorderivate neben der *Z/E*-Isomerie weitere Stereoinformationen beinhalten, um eine unidirektionale Rotationsbewegung ausführen zu können. Dazu wurde ein Stereozentrum ((*R*)/(*S*)) durch eine einfache Oxidation am Schwefel zum Sulfoxid eingeführt. Zusätzlich wurde der Stilbenteil über einen Cyclopentanring an den Thioindigoteil kondensiert, wodurch das HTI-Gerüst rigide wurde. Die daraus resultierende sterische Abstoßung der Substituenten führte zu einer weiteren Stereoinformation, einer (*P*)– oder (*M*)–Helix. Die aus der Kombination der Stereoinformationen gebildeten Diastereomere nahmen verschiedene energetische Zustände ein und konnten entweder photochemisch oder thermisch adressiert werden. Die abwechselnde Anregung mit Licht und Wärme führte zu einer vierstufigen, nacheinander ablaufenden Population der Diastereomere, wodurch in der Summe eine 360°–Drehung des Stilbenteils generiert werden konnte. *Abbildung 2* zeigt den Rotationsprozess und das entsprechende Energieprofil.

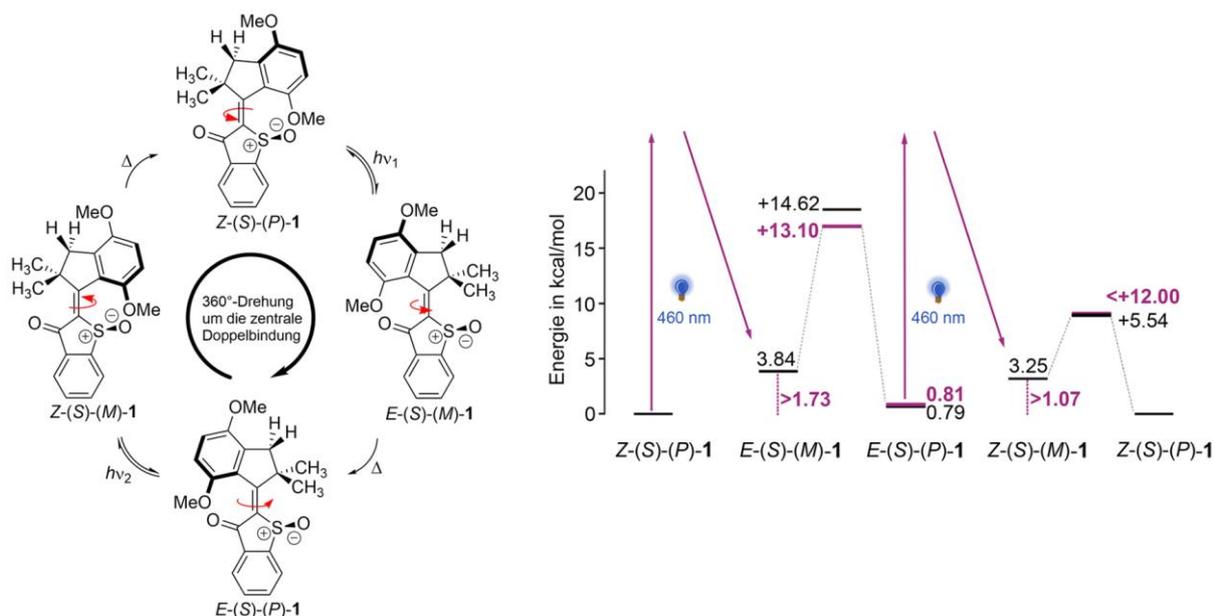


Abbildung 2 Schematische Darstellung der vierstufigen 360°-Rotation um die zentrale Doppelbindung des ersten HTI-Motors **1** am Beispiel des (S)-Isomers und das entsprechende Energieprofil mit den experimentellen (pink) und den theoretisch berechneten (schwarz) Werten.

Motor **1** war über einfache synthetische Methoden zugänglich und wurde in 7 Synthesestufen ausgehend von den kommerziell erhältlichen Verbindungen Phenylthioessigsäure und Dimethoxyphenylpropanensäure hergestellt. Den Schlüsselschritt bildete eine Lewis-Säure-katalysierte Kondensationsreaktion. Nach der erfolgreichen Synthese von **1** wurde die Drehbewegung mit verschiedenen spektroskopischen Methoden nachgewiesen. Die Strukturen der reinen racemischen Z- und E-Isomere und des enantiomerenreinen Z-(R)-(M)-Isomers konnten mittels Röntgenkristallstrukturanalysen identifiziert werden. Ausgehend vom thermodynamisch stabilen Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)-**1** konnten die ersten 180° der Drehbewegung mit Hilfe von Tieftemperatur-NMR-Analysen (bis -100 °C) und gleichzeitiger *in situ*-Bestrahlung eindeutig nachgewiesen und kinetische Daten gesammelt werden. Bei photochemischer Anregung von Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)-**1** mit Licht der Wellenlänge 460 nm wurde ein metastabiles Isomer E-(S)-(M)/E-(R)-(P)-**1** populiert, dessen thermischer Abbau mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt wurde. In diesem Zusammenhang konnte die Aktivierungsenergie für die thermische Helixinversion zwischen den Zuständen E-(S)-(M)/E-(R)-(P) und E-(S)-(P)/E-(R)-(M) mit $\Delta G^* = 13.1$ kcal/mol bestimmt werden. Die zweite 180°-Drehung ausgehend von E-(S)-(P)/E-(R)-(M)-**1** konnte nicht direkt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bewiesen werden, da der Wert der thermischen Barriere für die thermische Helixinversion des photochemisch gebildeten, metastabilen Z-(S)-(M)/Z-(R)-(P)-Isomers zu niedrig war. Der Ablauf der Drehbewegung konnte dennoch eindeutig bestätigt und die Direktionalität mit bis zu >95% bestimmt werden. Die Bestimmung des Circular dichroismus (CD) wurde an den zuvor aufgetrennten Enantiomeren von Motor **1** durchgeführt. Zusätzlich konnte die Anregung mit Sonnenlicht erfolgreich nachgewiesen werden. Mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen von *S. Thumser* konnten die

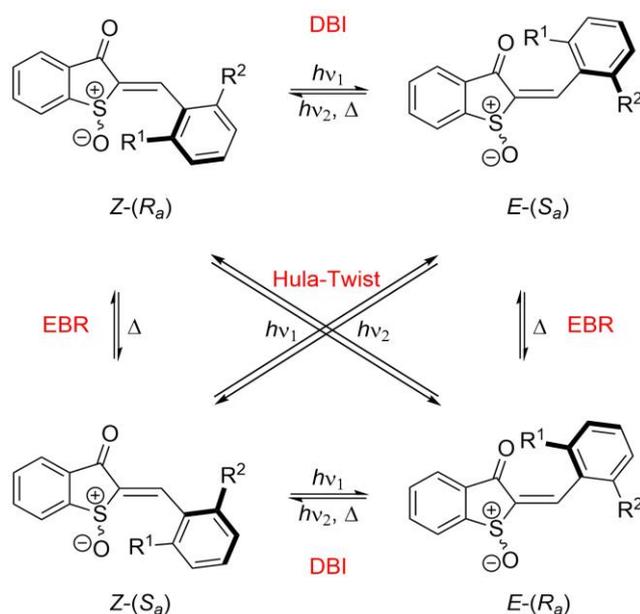
experimentell ermittelten Werte des Energieprofils im Grundzustand verifiziert und damit die 360°-Rotation nochmals bestätigt werden. Die Rechnungen zeigten eine Population des metastabilen Z-Isomers. Spätere Studien trugen zur weiteren Aufklärung des Rotationsmechanismus bei. Dazu wurden von *R. Wilcken* transiente Daten ausgewertet, wobei das metastabile Z-Isomer experimentell nachgewiesen werden konnte. Von *F. Rott* wurden quantenchemische Berechnungen der Potenzialfläche des angeregten Zustandes von Motor **1** durchgeführt. Zusammenfassend konnte der 360°-Rotationsmechanismus von Motor **1** mit Hilfe verschiedenster Studien vollständig aufgeklärt werden.

Die Erkenntnisse aus den Untersuchungen zu Motor **1** wurden für die Derivate **2**, **3** und **4** genutzt. Die Synthese dieser Derivate erfolgte analog zu **1** durch eine Kondensationsreaktion. Die quantenchemischen Berechnungen von *S. Thumser* zu Motor **2** wiesen auf eine ultraschnelle Motorbewegung im THz-Bereich hin. Die zu **2** durchgeführten Untersuchungen umfassten Röntgenkristallstrukturanalysen, Studien in Lösung mit Hilfe von Tieftemperatur-NMR- und Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie mit *in situ*-Anregung, sowie quantenchemische Berechnungen des Energieprofils im angeregten Zustand (von *F. Rott*). Alle Ergebnisse zeigten eine unidirektionale Bewegung um die zentrale Doppelbindung, die allerdings – anders als bei Motor **1** – über einen dreistufigen Prozess verläuft. Ein metastabiler Zustand mit Z-Konfiguration wurde nicht populiert.

Die Derivate **3** und **4** weisen Substituenten in *ortho*- und *meta*-Position zur Sulfoxid-Funktionalisierung am Thioindigoteil auf. Die Konfiguration der Doppelbindung der Isomere Z/E-**3** und Z/E-**4** konnten mittels Röntgenkristallstrukturanalysen oder über 2D-NMR-Spektroskopie analysiert werden. Alle weiteren Studien wurden in Lösung durchgeführt. Eine Photoisomerisierung um die Doppelbindung konnte für beide Derivate **3** und **4** bestätigt werden. Tieftemperatur-NMR-Analysen ließen auf eine unterschiedliche Rotationsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln schließen. Die Aktivierungsenergie von Motor **3** konnte in Toluol-*d*₈ mit $\Delta G^* = 13.16$ kcal/mol bestimmt werden. Zudem war es möglich, die unidirektionale Drehbewegung von Motor **3** nachzuweisen. Weitere Untersuchungen stehen noch aus. Die Rotationsbewegung von Motor **4** wurde im Zuge dieser Arbeit nicht mehr analysiert.

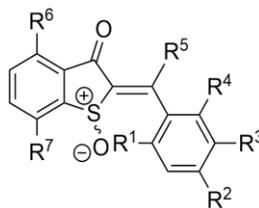
Teil 2 Untersuchungen alternativer Rotationsbewegungen in HTI-Derivaten

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit verschiedenen lichtinduzierten Bewegungsformen, die in HTI ablaufen können. HTI beinhaltet zwei Freiheitsgrade: die Rotation um die Doppelbindung und die Drehung um die Einfachbindung. Beide Freiheitsgrade können für eine Bewegungskontrolle genutzt werden, wenn das Substitutionsmuster des untersuchten HTI-Derivats entsprechend gewählt wird. Im ersten Teil der Arbeit wurde die freie Drehbarkeit der Einfachbindung unterbunden, um eine ausschließliche und unidirektionale Rotation um die zentrale Doppelbindung zu ermöglichen. In diesem Teil der Arbeit sollen HTI-Derivate untersucht werden, deren Einfachbindung frei drehbar bleibt. Auf diese Weise kann in HTI sowohl eine Isomerisierung um die Doppelbindung (DBI) als auch eine Rotation um die Einfachbindung (EBR) oder eine Kombination der beiden (Hula-Twist) ablaufen. Die verschiedenen Bewegungsmöglichkeiten zeigt *Schema 1*.



Schema 1 Verschiedene mögliche Bewegungsformen in HTI, die photochemisch oder thermisch ablaufen können. DBI = Doppelbindungs-Isomerisierung, EBR = Einfachbindungsrotation, Hula-Twist = Doppelbindungs-Isomerisierung und gleichzeitige Drehung um die benachbarte Einfachbindung zum Stilbenteil.

Die Rotation um eine Doppelbindung und gleichzeitige Drehung um eine Einfachbindung wird Hula-Twist (HT) genannt und wurde erstmals im Jahre 1985 eingeführt, um die primäre Sequenz des Sehprozesses von Rhodopsin zu erklären.^[4] Die Autoren postulierten diesen Isomerisierungsmechanismus für das Retinal-Chromophor auf Grund der begrenzten räumlichen Umgebung in der Protein-Matrix. Im speziellen sollte in einer HT-Isomerisierung lediglich eine CH-Gruppe um 180° aus der Molekülebene heraus gedreht werden und sich die benachbarten sterisch anspruchsvollen Reste innerhalb der Ebene entsprechend ausrichten. Da HTI das für HT erforderliche Strukturmotiv einer photoisomerisierbaren Doppelbindung mit einer benachbarten Einfachbindung aufweist, wurden neuartige HTI-Derivate synthetisiert und diesbezüglich untersucht. Die Verbindungen sind in der folgenden *Abbildung 3* aufgelistet.



117 - 120: $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Me}$; $R^3 = \text{F, Cl, Br oder I}$; $R^5 = R^6 = R^7 = \text{H}$;

121: $R^1 = \text{Me}$; $R^2 = R^4 = t\text{Bu}$; $R^3 = R^5 = R^6 = R^7 = \text{H}$;

122: $R^1 = R^5 = \text{Me}$; $R^2 = R^4 = t\text{Bu}$; $R^3 = R^6 = R^7 = \text{H}$;

123: $R^1 = \text{Me}$; $R^2 = R^4 = t\text{Bu}$; $R^3 = R^5 = \text{H}$; $R^6 = R^7 = \text{Cl}$;

173: $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = \text{Me}$; $R^3 = \text{Br}$; $R^6 = R^7 = \text{H}$.

Abbildung 3 Hergestellte HTI-Derivate zur Untersuchung einer photoinduzierten HT-Isomerisierung.

Alle Derivate konnten erfolgreich hergestellt werden. Die Synthesen konnten auf entsprechende kommerziell erhältliche Phenylthioessigsäuren und Vorstufen für die eingesetzten Aldehyde zurückgeführt werden. Den Schlüsselschritt aller Derivate bildete eine basenkatalysierte Kondensationsreaktion zur Ausbildung der zentralen Doppelbindung. Die Strukturen der HTIs **117** und **120** konnten mittels Röntgenkristallstrukturanalysen untersucht werden. In den Tieftemperatur-NMR-Analysen wurden Aufspaltungen der Signale der *Z*- oder *E*-Atropisomere beobachtet. Durch die Veränderung der Verhältnisse der Atropisomere zueinander sollten Drehungen um die Einfachbindung und folglich eine HT-Isomerisierung beobachtet werden können. In diesem Zusammenhang wurden die Werte für die Aktivierungsenergie ΔG^* der Rotation um die Einfachbindung im jeweiligen Isomer durch die Bestimmung der Koaleszenz für die Derivate **117**, **119**, **120**, **121** und **123** in CD_2Cl_2 bestimmt. Tabelle 1 zeigt eine Auflistung.

Tabelle 1 Ermittelte Werte für die Aktivierungsenergie ΔG^* der Rotation um die Einfachbindung und die resultierenden Halbwertzeiten $\tau_{1/2}$ bei $-105\text{ }^\circ\text{C}$.

	Derivat	Lösungsmittel	ΔG^* in kcal/mol	$\tau_{1/2}$ bei $-105\text{ }^\circ\text{C}$
1	<i>Z</i> - 117		≤ 10.0	2.0 s
2	<i>Z</i> - 119		≤ 10.1	2.9 s
3	<i>Z</i> - 120	CD_2Cl_2	10.6	12.5 s
4	<i>E</i> - 120		≤ 14.7	30 d
5	<i>Z</i> - 121		≤ 11.0	43.9 s
6	<i>Z</i> - 123		10.4	7.5 s

Die Aktivierungsenergien ΔG^* der *Z*-Isomere der untersuchten HTI-Derivate nehmen Werte zwischen 10 und 11 kcal/mol ein. Folglich befinden sich die *Z*-Atropisomere selbst bei sehr niedrigen Temperaturen ($-105\text{ }^\circ\text{C}$) in einem ständigen thermischen Gleichgewicht. Dies konnte in den

Tiefemperatur–NMR–Analysen der Photoisomerisierung aller Derivate bestätigt werden. Die durch Integration entsprechender Signale ermittelten Verhältnisse der *Z*–Atropisomere änderten sich weder thermisch, noch durch Belichtung. Im Vergleich dazu konnten infolge der Isomerisierung ausgehend vom jeweiligen untersuchten *Z*–Isomer Änderungen der Verhältnisse der *E*–Atropisomere in allen untersuchten HTI–Derivaten beobachtet werden. Diese Änderungen wiesen auf eine HT–Bewegung hin. Auf Grund des schnellen thermischen Gleichgewichts der *Z*–Atropisomere konnten allerdings in keinem der untersuchten HTI–Derivate die primären Photoprodukte und folglich eine HT–Photoisomerisierung eindeutig identifiziert werden.

Die Rotation um die Einfachbindung der Derivate **122** und **173** ist aufgrund des Methylsubstituenten an der Doppelbindung vollständig eingeschränkt. Die bei Raumtemperatur durchgeführten Photoisomerisierungsstudien wiesen ebenfalls auf eine HT–Bewegung hin. Ausführlichere Analysen wurden nicht durchgeführt.

Weitere Studien in diesem Teil der Arbeit befassten sich mit der Synthese und Untersuchung von HTIs, die infolge einer photochemischen Anregung einen Zustand mit getrennter Ladung einnehmen können. Dieser Zustand wird als verdrehter Ladungsübertragungszustand, kurz TICT–Zustand (*Twisted Intramolecular Charge Transfer*) bezeichnet. Dass HTI über eine derartige Form aus dem angeregten Zustand relaxieren kann, wurde erst kürzlich entdeckt.^[5] Die Population dieses Zustandes ließ sich in polaren Lösungsmitteln durch eine Anregung von HTI–Derivaten beobachten, die eine Vordrehung um die Einfachbindung und einen Elektronendonator in *ortho*– oder im Optimalfall in *para*–Stellung am Stilbenteil aufweisen. Infolgedessen wurden eine duale Fluoreszenz und niedrige Quantenausbeuten der Doppelbindungsisomerisierung festgestellt.

Beim Übergang in den TICT–Zustand muss der Stilbenteil aus seiner vorgedrehten Position entlang der Einfachbindung weiter drehen, um sich letztlich orthogonal zum Thioindigoteil zu positionieren. Bei der Relaxation in den Grundzustand dreht der Stilbenteil entweder zurück in die Ausgangsposition oder weiter um die Einfachbindung. Die zweite Möglichkeit sollte in dieser Studie untersucht werden. Dazu wurden die in der folgenden *Abbildung 4* gezeigten Derivate hergestellt.

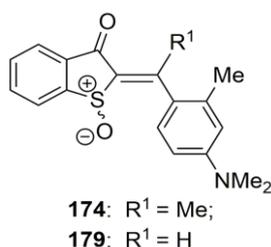


Abbildung 4 Die gezeigten HTI–Derivate wurden bezüglich einer Drehung um die Einfachbindung in polaren Lösungsmitteln untersucht. Diese Drehung sollte aus der Population eines TICT–Zustandes resultieren.

Die Analysen wurden mit Hilfe von UV/Vis–, Fluoreszenz–, und Tiefemperatur–¹H–NMR–Spektroskopie durchgeführt. Die Fluoreszenzspektren der beiden Derivate **174** und **179** zeigten keine

duale Fluoreszenz. Von Verbindung **179** konnte eine Kristallstruktur erhalten und die Konfiguration der Doppelbindung bestimmt werden. Der Torsionswinkel zwischen C(8)=C(9)–C(10)–C(11) beträgt 9.5°. Im Vergleich zu den Torsionswinkeln der Derivate aus der Literatur (bis zu 75°)^[5a,b] scheint dieser Wert sehr klein. Eine Kristallisation von Verbindung **174** gelang nicht. Die Aktivierungsenergie ΔG^* der Rotation um die Einfachbindung von **174** wurde in den Lösungsmitteln CD₂Cl₂ und Aceton-*d*₆ bestimmt. Die Werte sind in *Tabelle 2* angegeben.

Tabelle 2 Ermittelte Werte für die Aktivierungsenergie ΔG^* der Rotation um die Einfachbindung von **174** in CD₂Cl₂ und Aceton-*d*₆ und die resultierenden Halbwertzeiten $\tau_{1/2}$ bei -80 °C.

Derivat	Lösungsmittel	ΔG^* in kcal/mol	$\tau_{1/2}$ bei -80 °C
174	CD ₂ Cl ₂	13.5	6 min
	Aceton- <i>d</i> ₆	12.4	19.5 s

Die erhaltenen Werte zeigen, dass die Atropisomere von **174** bei -80 °C in beiden Lösungsmitteln in einem schnellen thermischen Gleichgewicht stehen. In den Untersuchungen mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie wurden weder thermisch, noch photochemisch induzierte Änderungen der Verhältnisse der Atropisomere festgestellt. Eine Drehung um die Einfachbindung konnte folglich nicht beobachtet werden. Ob die Verbindungen in polaren Lösungsmitteln über einen TICT-Zustand relaxieren, konnte mit den erhaltenen experimentellen Ergebnissen nicht ermittelt werden. Hierzu müssen weitere Daten mittels Messungen der transienten Absorption gesammelt werden.

Ein weiteres Projekt beinhaltete die Untersuchungen von HTI-Derivaten mit Donor (D)- und Akzeptor (A)-Substituenten in *ortho*-Stellung am Stilbenteil. Die Synthese verlief analog zu den bisher aufgezeigten HTI-Chromophoren. Den Schlüsselschritt bildete eine basenkatalysierte Kondensationsreaktion zur Ausbildung der zentralen Doppelbindung. Die eingesetzten Aldehyde wurden ausgehend von kommerziell erhältlichen Aldehyd-Vorstufen über *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungen hergestellt. *Abbildung 5* zeigt die untersuchten HTIs.

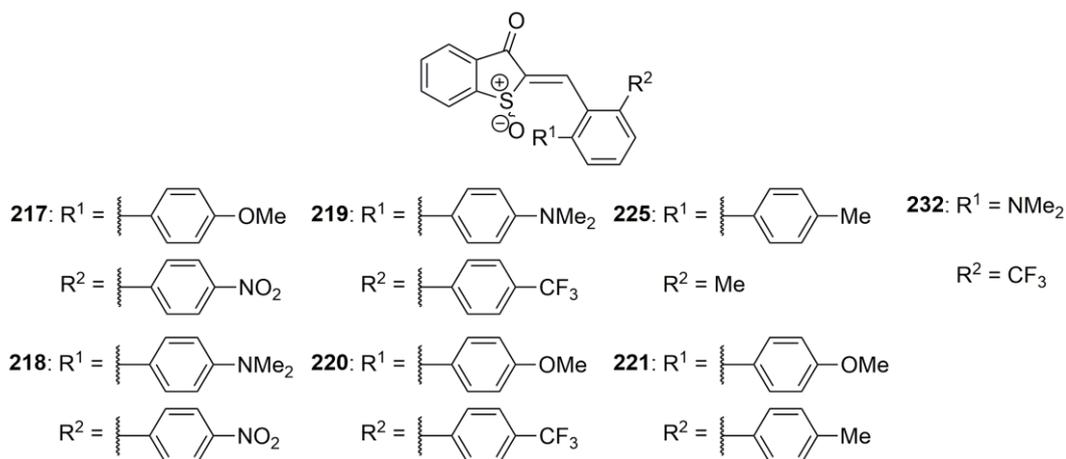


Abbildung 5 Hergestellte D–A–HTIs zur Untersuchung der Absorption.

Die Derivate sollten bezüglich einer Rotverschiebung der Absorption untersucht werden. Dabei konnte lediglich bei Derivat **232** nach der Isomerisierung eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen (bis 620 nm) beobachtet werden. Weitere Analysen hierzu stehen noch aus. In den Untersuchungen mittels ¹H–NMR–Spektroskopie wurden die HTI–Derivate durch die Bestrahlung mit Licht teilweise oder vollständig zersetzt. Diese möglicherweise definierte Zersetzung wäre für zukünftige Studien interessant.

Teil 1

Lichtbetriebene, unidirektionale
molekulare Motoren auf Basis von
Hemithioindigo

2 Einleitung

Die absolute Kontrolle in Bezug auf die Synthese von Molekülen oder die verschiedensten Bewegungsformen und Wirkungsweisen der hergestellten Substrate ist nach wie vor ein Ziel in der Chemie. Die Natur ist unser Lehrmeister. Sie zeigt, wie unzählige einzelne molekulare Komponenten in einem feinen Zusammenspiel für einen funktionierenden Ablauf in der Zelle sorgen und damit Leben überhaupt erst ermöglichen. Trotz des immensen Fortschritts der Wissenschaft ist es allerdings nach wie vor unmöglich, im Labor eine Zelle „nachzubauen“, geschweige denn eine ihrer komplexen biologischen Maschinen. Diese Maschinen auf molekularem Maßstab erzielen erstaunliche Ergebnisse, z.B. beim Transport innerhalb der Zelle, der Zellteilung, Muskelbewegung oder der Herstellung von ATP.^[6] Die Bewegungsabläufe in diesen kleinsten Kraftwerken bilden die Inspiration für die künstliche Synthese ähnlicher Systeme. Richard Feynman beschäftigte sich 1959 in seiner berühmten Rede „There Is Plenty of Room at the Bottom“ damit, wie diese Herstellung auf molekularer Ebene funktionieren soll.^[7] Mit seinen Ideen gab er den Anstoß für die spätere Nanotechnologie. Er plädierte dafür, einen Weg zu finden, Moleküle Atom für Atom aufzubauen bzw. die Technik so zu miniaturisieren, dass kleinste Maschinen den Aufbau im molekularen Maßstab übernehmen. Trotz fortschrittlicher Technologien sind bis dato nicht alle von Feynmans Ideen umsetzbar. Dennoch konnten z.B. im Bereich der molekularen Maschinen und Motoren viele neue Erkenntnisse erzielt werden.^[2a,8]

Heutzutage sind Maschinen oder Motoren aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Dabei lassen sich die makroskopischen Systeme, für die vor allem Kraft, Trägheit und Impuls eine Rolle spielen, nur schwer mit den Systemen auf molekularer Ebene vergleichen. Je kleiner der Maßstab, desto mehr wirken Viskosität, zufällige thermische Stöße oder andere äußere intermolekulare Kräfte auf die Moleküle oder assemblierten Systeme.^[2b] Die Maschinen und Motoren auf molekularer Ebene müssen aber vor allem gegen die Brown'sche Molekularbewegung arbeiten, was in der makroskopischen Welt der Fortbewegung in einem Hurrikan gleichkäme.^[9] Damit wird deutlich, mit welcher außerordentlichen Leistung und Effektivität diese Maschinen arbeiten und welchen Herausforderungen sich die Wissenschaftler bei der Entwicklung und Herstellung künstlicher Maschinen stellen müssen. 2016 wurden die Errungenschaften auf diesem Forschungsgebiet durch die Vergabe des Chemie-Nobelpreises gewürdigt. Die Chemiker *Fraser Stoddart*, *Jean-Pierre Sauvage* und *Ben L. Feringa* erhielten diese höchste Auszeichnung für „den Entwurf und die Synthese molekularer Maschinen“.^[11] Dadurch rückte dieses Forschungsgebiet stärker in den Fokus der allgemeinen Aufmerksamkeit. Die nachfolgenden Kapitel sollen einen Überblick über den aktuellen Stand der Forschung geben und vor allem die Fortschritte auf dem Gebiet der lichtbetriebenen molekularen Motoren näher beleuchten.

2.1 Molekulare Motoren und Maschinen

Eine Maschine ist dazu in der Lage, einen äußeren Energieimpuls in eine kontrollierte mechanische Bewegung umzuwandeln und dadurch Arbeit zu verrichten. Allgemein setzt sich eine Maschine aus mehreren Teilen zusammen, die nur in Verbindung miteinander die gewünschte Bewegungsform ausführen können, wobei sich einzelne Komponenten relativ zu den anderen bewegen.^[2a] Ein molekularer Motor kann entweder eigenständig als molekulare Maschine fungieren oder aber als Teil einer Maschine zu deren Funktionsweise beitragen. Im Allgemeinen lassen sich molekulare Motoren als Moleküle definieren, die einen externen Energieeinfluss dazu nutzen, um das System aus dem thermodynamischen Gleichgewicht zu bringen und dadurch eine gerichtete Bewegung auszuführen.^[1b,2a] Die ausgeführten Bewegungen laufen bei fortlaufender Energiezufuhr kontinuierlich und wiederholt ab. Als Stimulus kann photochemische, elektrische, thermische oder chemische Energie genutzt werden. Sehr gut dafür geeignet sind molekulare Schalter, da dynamisches Verhalten oder metastabile Zustände verhältnismäßig leicht einführbar bzw. adressierbar sind.^[1b] Zwischen den Begriffen Schalter und Motor muss allerdings differenziert werden. Die Darstellung in *Abbildung 6* soll die Abgrenzung der beiden Begriffe veranschaulichen

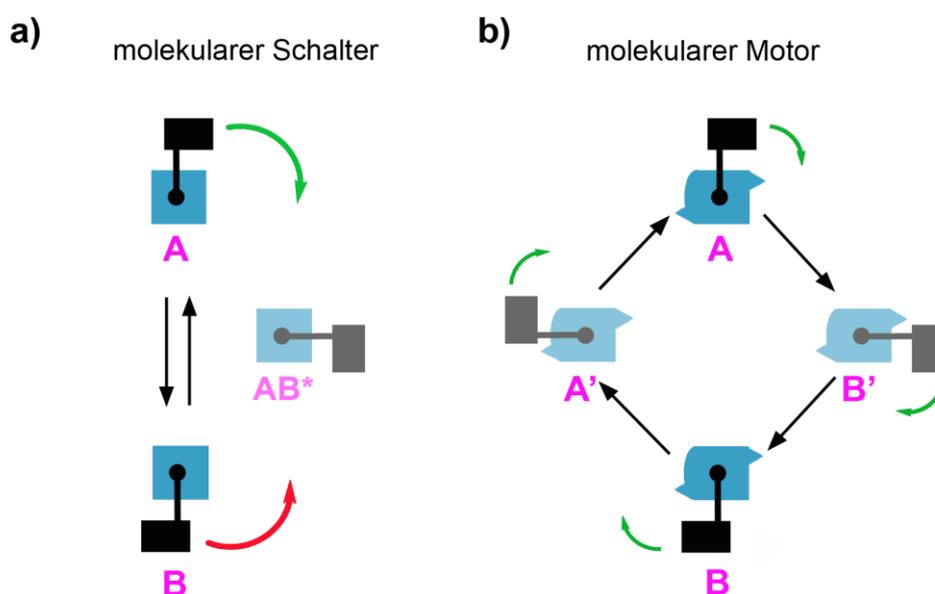


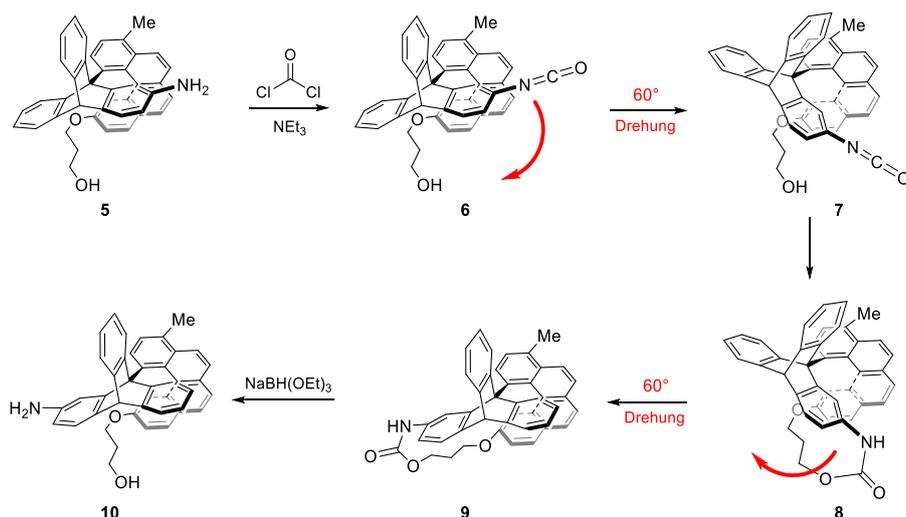
Abbildung 6 Schematische Darstellung eines molekularen Schalters und Motors. a) Die Bewegungsabläufe eines molekularen Schalters: Ausgehend von Zustand **A** führt ein externer Energieimpuls über einen Übergangszustand **AB*** zur Bildung von Zustand **B**, wobei sich der schwarze Molekülteil um 180° dreht (die Drehrichtung wird durch den grünen Pfeil angedeutet). Ein weiterer Energieimpuls überführt Zustand **B** wieder zurück in Zustand **A**. Der Rückweg entspricht dem Hinweg (siehe roter Pfeil) über den Übergangszustand **AB***, so dass die im ersten Schritt ausgeführte 180°-Drehung wieder aufgehoben wird. b) Die Bewegungsabläufe eines molekularen Rotationsmotors: Ausgehend von Zustand **A** führt ein externer Energieimpuls zu einer 180°-Drehung des schwarzen Molekülteils um eine zentrale Achse des Modells. Die Bildung des Zustandes **B** verläuft über einen metastabilen Zustand **B'**. Ein weiterer Energieimpuls überführt Zustand **B** wieder in Zustand **A**, wobei Zustand **A'**

durchlaufen wird. Die Drehrichtung im Uhrzeigersinn bleibt erhalten, so dass um weitere 180° gedreht wird. Die spezifische Struktur des molekularen Motors verhindert eine Rückwärtsbewegung. Die 180° -Rotation von **A** nach **B** wird durch die 180° -Rotation von **B** nach **A** nicht aufgehoben.

Die schematischen Darstellungen in der *Abbildung 6* zeigen die Unterschiede von molekularen Schaltern im Vergleich zu molekularen Motoren. In beiden Fällen führt ein Energieimpuls zu einem Übergang von **A** nach **B** und somit zu einer Drehung eines Molekülteils um 180° . Der Unterschied liegt in der Rückwärtsbewegung von **B** nach **A**. Während im Falle des molekularen Schalters für das Molekül keine Vorzugsrichtung vorliegt, entspricht der Rückweg von **B** nach **A** dem Hinweg von **A** nach **B**, so dass die zuvor durchgeführte 180° -Vorwärtsbewegung durch die Rückwärtsbewegung wieder aufgehoben wird. Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität bleibt erhalten.^[10] Da sich die beiden Bewegungen aufheben, kann keine Arbeit verrichtet werden. Im Falle des molekularen Motors entspricht der Rückweg von **B** nach **A** nicht dem ursprünglichen Hinweg **A** nach **B**. Die spezifische Struktur des Moleküls führt dazu, dass der Rückweg energetisch ungünstiger wird. Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität wird gebrochen. Anders ausgedrückt: Das System wird aus dem Gleichgewicht entfernt. Die Bewegungen von **A** nach **B** und von **B** nach **A** heben sich nicht gegenseitig auf und können somit effektiv genutzt werden, um Arbeit zu verrichten.

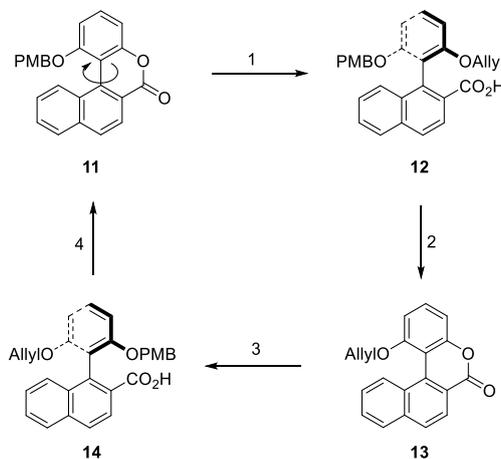
Um einen molekularen Motor oder eine molekulare Maschine zu entwickeln, muss in erster Linie geklärt werden, ob das System eine Rotationsbewegung oder eine Translationsbewegung ausführen soll. In diesem Zusammenhang werden häufig die bekanntesten Beispiele aus der Natur, ATPase und Kinesin, genannt. Bei ATPasen handelt es sich um molekulare Rotationsmotoren. In den ablaufenden Zyklen rotiert ein Teil des Enzyms um die eigene zentrale Achse. Im Vergleich dazu bewegt sich Kinesin translatorisch entlang von Mikrotubuli. Diese unterschiedlichen Bewegungsformen werden in vielen synthetische hergestellten molekularen Motoren und Maschinen imitiert.^[2,11] Da auch die Natur auf chemische Impulse zurückgreift, finden sich in der Literatur viele künstliche molekulare Maschinen, die mit chemischer Energie, wie beispielsweise Änderung des pH-Wertes, Komplezierungen oder Oxidationen bzw. Reduktionen,^[11-12] angetrieben werden. Auf Grund der Vielzahl von Wissenschaftlern, die sich mit dem Themengebiet der molekularen Motoren und Maschinen beschäftigen und außerordentliche Erkenntnisse zum Stand der Wissenschaft beitragen, können im Rahmen dieser Arbeit nur ausgewählte Beispiele genannt werden.

Kelly et al. erkannten erstmals eine direktionale 120° -Bewegung um eine Einfachbindung.^[13] *Schema 2* zeigt den Drehprozess. Das untersuchte Molekül **5** besteht aus einem Triptycyl und Helicen, die über eine Einfachbindung verbunden sind. Die Bindung bildet gleichzeitig die Rotationsachse.



Schema 2 Chemisch induzierte 120°-Drehung eines Triptycens um die Einfachbindung zum Helicen von **5**. Die Reaktion von **5** mit Phosgen zum Isocyanat **6** und eine Drehung des Triptyceteils um 60° (**7**) begünstigt die Folgereaktion zum Urethan **8**. Die entstehende Spannung in **8** wird durch eine weitere 60°-Drehung verringert (**9**). Die abschließende Reduktion führt zu **10**.

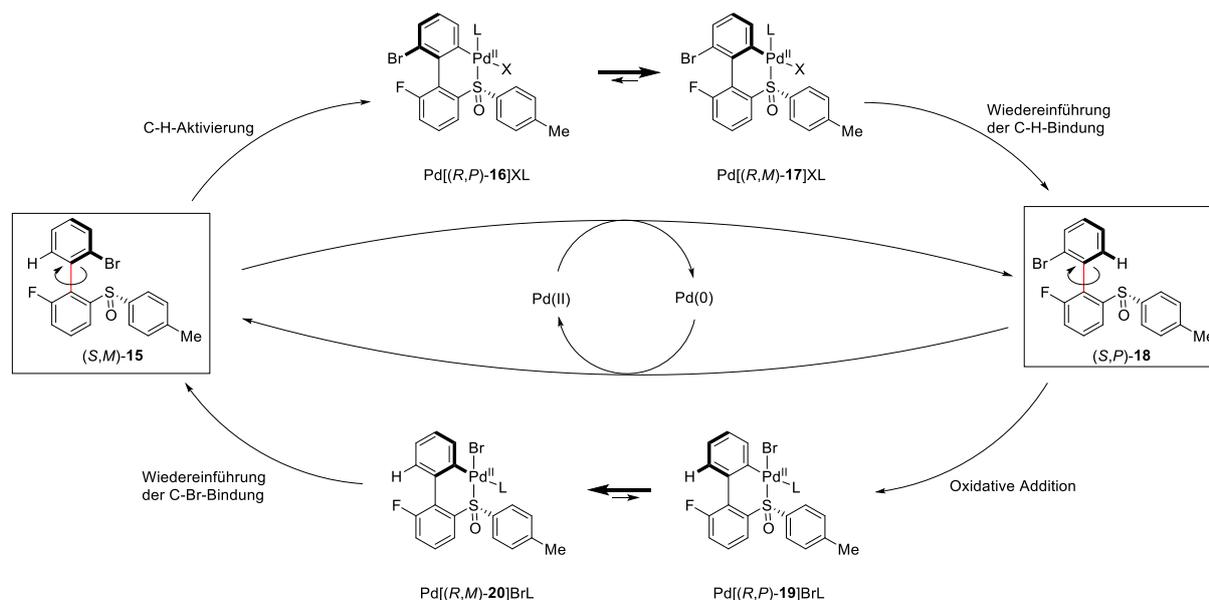
2005 gelang es der Gruppe um *Feringa*, einen chemisch betriebenen Rotationsmotor zu entwickeln, dessen Einfachbindung um 360° unidirektional rotieren kann.^[14] Die vollständige Rotation benötigte insgesamt zehn aufeinanderfolgende Syntheseschritte. Im folgenden *Schema 3* ist der Rotationszyklus von **11** gezeigt.



Schema 3 Rotationsablauf der ersten chemisch betriebenen 360°-Rotation: 1) Reduktion des Lactons; Alkylierung und Oxidation zu Carbonsäure-Derivat **12**. 2) Abspaltung von *para*-Methoxybenzyl und Lactonbildung zu Derivat **13**. 3) Reduktion des Lactons; Einführung der PMB-Schutzgruppe; Oxidation zu Carbonsäure-Derivat **14**. 4) Allylabspaltung und Lactonbildung zurück zu Derivat **11**.

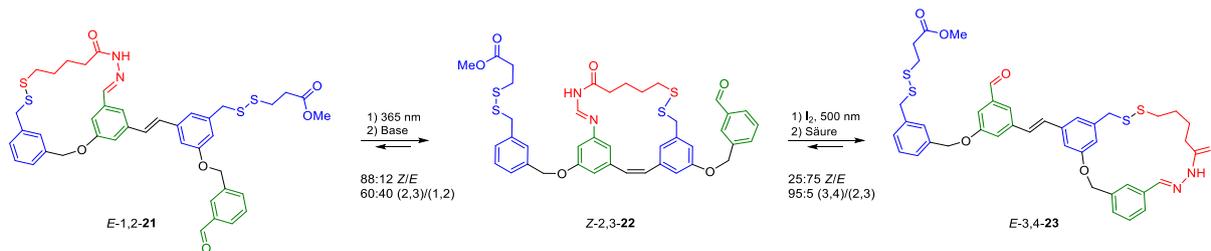
Um eine elegantere Alternative für eine chemisch betriebene Rotationsbewegung zu erhalten, nutzte die Gruppe in einer Folgestudie einen Pd-Redoxzyklus.^[15] Der Rotationsablauf ist in *Schema 4* gezeigt. Für die gewünschte Stereoinformation im untersuchten Biphenyl **15** sorgten ein Chiralitätszentrum am Schwefel und eine chirale Achse entlang der Einfachbindung. Genutzt wurde die selektive Reaktivität

der Pd(II) bzw. Pd(0)–Spezies bezüglich einer C–H–Aktivierung oder oxidativen Addition an das Substrat. Dabei konnte die Unidirektionalität durch die Energieunterschiede der Palladiumkomplexe Pd[(*R,P*)-**16**]XL und Pd[(*R,M*)-**17**]XL (energetisch günstiger) bzw. Pd[(*R,P*)-**19**]BrL und Pd[(*R,M*)-**20**]BrL (energetisch günstiger) gesteuert werden. Mit Hilfe von Natriumtriacetoxyborhydrid und *N*-Bomsuccinimid konnte der 360°–Rotationsmechanismus bewiesen werden. Da für den Ablauf vor allem die Oxidationsstufen des eingesetzten Palladiums eine Rolle spielen, müssen geeignete Reaktionspartner als chemischer Treibstoff gefunden werden, die eine kontinuierliche Rotationsbewegung ermöglichen.



Schema 4 Unidirektionale 360°–Rotation um eine Biarylachse (rot) basierend auf einem Pd–Redoxzyklus.

Eine künstlich induzierte translatorische Bewegung zeigt der erste molekulare „Walker“, der 2010 von Leigh und seinen Mitarbeitern entwickelt wurde.^[16] Durch zwei orthogonale dynamisch kovalente Reaktionen wurde eine alternierende Bindung zwischen Walker und Pfad ermöglicht. In der Folgestudie wurde Molekül **21** mit einer isomerisierbaren Doppelbindung funktionalisiert.^[17] Die Doppelbindungsisomerisierung des Stilbens bringt das System aus dem thermodynamischen Gleichgewicht, so dass die Vorwärtsbewegung bevorzugt und die Direktionalität der Bewegung verbessert wird. Der Ablauf ist in Schema 5 gezeigt. Die „Beine“ des Walkers (roter Molekülteil in Schema 5) bewegen sich durch die Kombination aus Photoanregung und einem säuren- bzw. basenkatalysierten Hydrazon- oder Disulfid–Austausch.



Schema 5 Molekularer Walker von *Leigh* und Mitarbeitern. Eine Kombination aus alternierenden photochemischen und chemischen Impulsen ermöglicht eine vierstufige Vorwärtsbewegung entlang des Pfades.

Auch auf dem Gebiet der Rotationsmotoren konnten *Leigh* und seine Gruppe mit neuen Erkenntnissen beitragen.^[18] In den von ihnen untersuchten Catenanen konnte eine direktionale 360°-Rotationsbewegung durch veränderte Bindungsaffinitäten in Abhängigkeit vom pH-Wert und dynamisch kovalenter Chemie erreicht werden. *Abbildung 7a)* zeigt die Struktur des funktionalisierten Kronenethers **24**⁺ mit den beiden Bindungsstellen Triazolium und Dibenzylamin. Letztere kann durch die Änderung des pH-Wertes protoniert oder deprotoniert werden. Zusätzlich wurden Disulfidsubstituenten eingeführt. Diese Gruppen reagieren säure- bzw. basenlabil und eignen sich deshalb für einen dynamisch kovalenten Austausch. In *Abbildung 7b)* ist der Ablauf der Rotationsbewegung des [2]Catenans **AB** gezeigt. Der Kronenether **25** (= **B**) ist an der positiv geladenen Triazolium-Stelle gebunden. Um den Rotationszyklus einzuleiten, wurde Trichloressigsäure und Triethylamin in einem Verhältnis von 4:1 zugeben. Zusätzlich wurde die Lösung mit Thiol **27**, Disulfid **28** und Hydrazid **26** versetzt. Durch die Änderung des pH-Wertes wird Dibenzylamin in **A** zum Dibenzylammonium protoniert, wodurch die Bindung des Kronenethers **B** an dieser Position thermodynamisch begünstigt wird. Gleichzeitig wird der Hydrazonsubstituent dynamisch kovalent ausgetauscht. Dadurch bewegt sich **B** entlang **A** zur bevorzugten Dibenzylammoniumbindungsstelle. Durch die Zugabe von Triethylamin, zersetzt sich Trichloressigsäure über die Zeit langsam in Chloroform und CO₂. Dadurch steigt der pH-Wert kontinuierlich an, bis die Dibenzylammoniumbindungsstelle durch die Base deprotoniert werden kann. Gleichzeitig findet ein basenkatalysierter Disulfidaustausch statt. **B** kann sich dadurch wieder in die gleiche Richtung zur Triazoliumbindungsstelle bewegen. In der Summe durchläuft **B** einen 360°-Rotationszyklus.

Die Autoren der Studie konnten diese unidirektionale Rotationsbewegung zudem an einem [3]Catenan zeigen. Mit jeweils zwei sich abwechselnden Triazolium- und Dibenzylaminbindungsstellen, sowie Hydrazon- und Disulfidsubstituenten lässt sich eine gerichtete Bewegung von zwei Kronenethern **B** um einen Makrozyklus **A'** erzeugen. Die verwendete Trifluoressigsäure und Base Triethylamin wurden in diesem Fall allerdings schrittweise zugegeben. *Abbildung 7c)* zeigt den Ablauf anhand eines vereinfachten Modells.

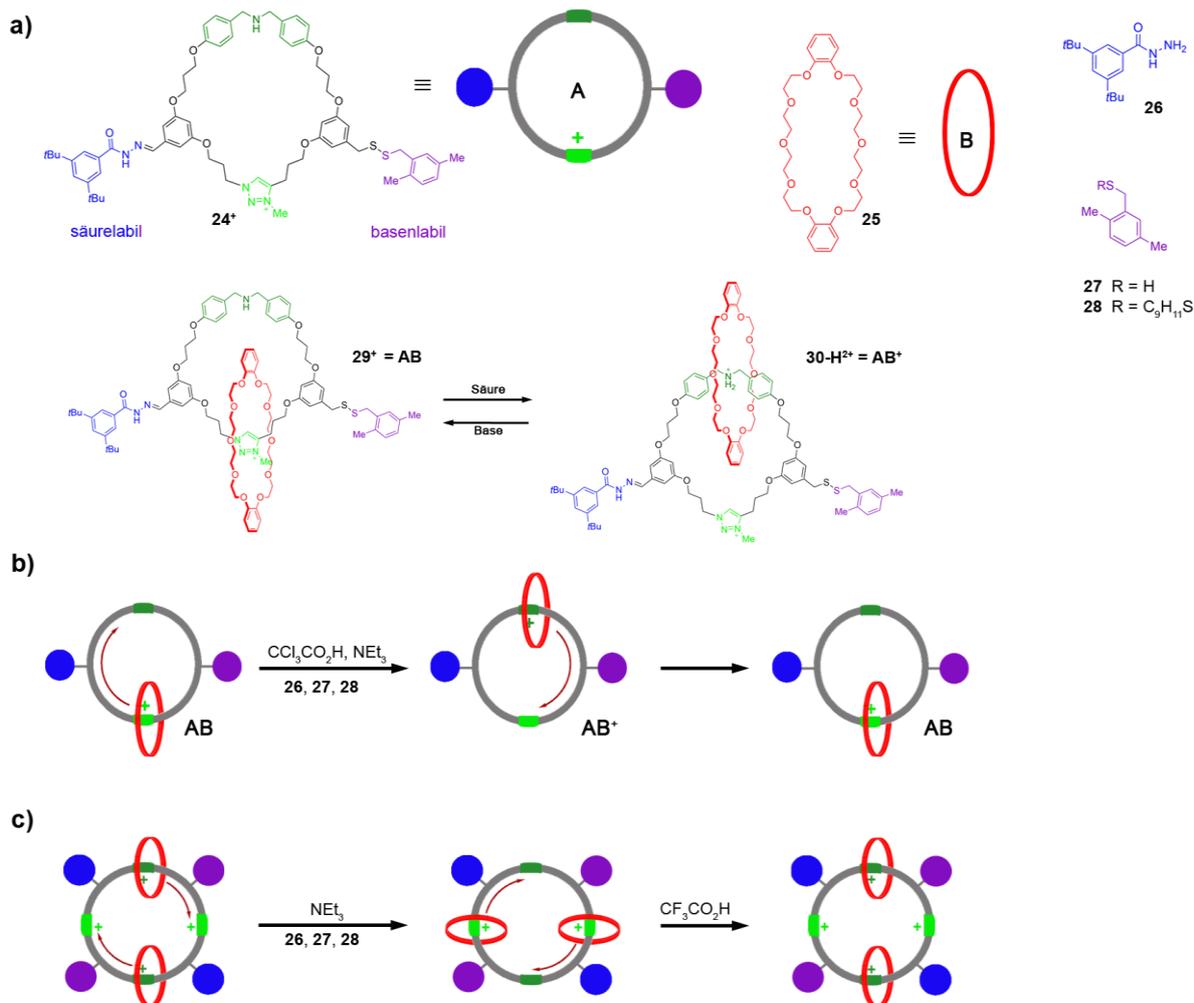


Abbildung 7 Unidirektionale 360°-Rotationsbewegung in einem [2]Catenan und [3]Catenan. a) Strukturen der Verbindungen 24^+ (= A), 25 (= B) – 28 und der [2]Catenane 29^+ (= AB) und 30-H^{2+} (= AB⁺). b) Schematische Darstellung der Rotationsbewegung anhand eines vereinfachten Modells. Eine Kombination aus Protonierung und säurekatalysiertem dynamisch kovalentem Austausch ermöglicht die Bildung von AB⁺ durch eine 180°-Rotation von B um A. Deprotonierung und basenkatalysierter dynamisch kovalenter Austausch ergeben eine weitere 180°-Drehung von B um A, wobei der Ausgangszustand AB zurückgebildet wird. c) Alternierende Zugabe von Base und Säure führt im Zusammenspiel mit dynamisch kovalenter Chemie zu einer 360°-Rotation beider Makrozyklen A um B.

Stoddart und Mitarbeitern gelang 2015 die Entwicklung einer künstlichen molekularen Pumpe.^[19] Der Aufbau dieser molekularen Maschine ist verhältnismäßig simpel, wie *Abbildung 8* zeigt. Um den gezeigten tetrakationischen Ring **32** aufzufädeln und in eine Richtung pumpen zu können, wurde Derivat **31** wie eine Art Hantel mit verschiedenen Funktionalisierungen (Dimethylpyridinium, Isopropylphenyl, Triazol, Stoppereinheit) hergestellt. Durch eine reduktive Umgebung wird die ursprüngliche Coulomb-Abstoßung zwischen **31** und **32** in eine anziehende Wechselwirkung umgekehrt, so dass **32** aufgefädelt und gebunden werden kann (siehe *Abbildung 8b*). Die anschließende Oxidation destabilisiert den Komplex. Im Allgemeinen wäre eine Entfädung des Ringes **32** thermodynamisch bevorzugt, allerdings wird dieser Reaktionspfad durch eine hohe Coulomb-Abstoßung verhindert und damit

kinetisch blockiert. Der tetrakationische Ring bewegt sich folglich weiter entlang der Hantel. Die Isopropylphenyleinheit wirkt als sterische Barriere und kann durch thermische Aktivierung (Heizen auf 40 °C) überwunden werden. Dadurch kann sich **32** auf der Sammelkette (= Alkylkette) von **31** positionieren und ein [2]Rotaxan bilden. Die Wiederholung der einzelnen Schritte (Reduktion, Oxidation und Heizen) ermöglicht die Bewegung eines zweiten tetrakationischen Rings **32** entlang der Achse. Dieser ordnet sich ebenfalls entgegen einem lokalen Konzentrationsgradienten auf der Sammelkette der Hantel **31** an und bildet ein [3]Rotaxan. **32** wird somit aus der Lösung in ein hochenergetisches supramolekulares System gepumpt.

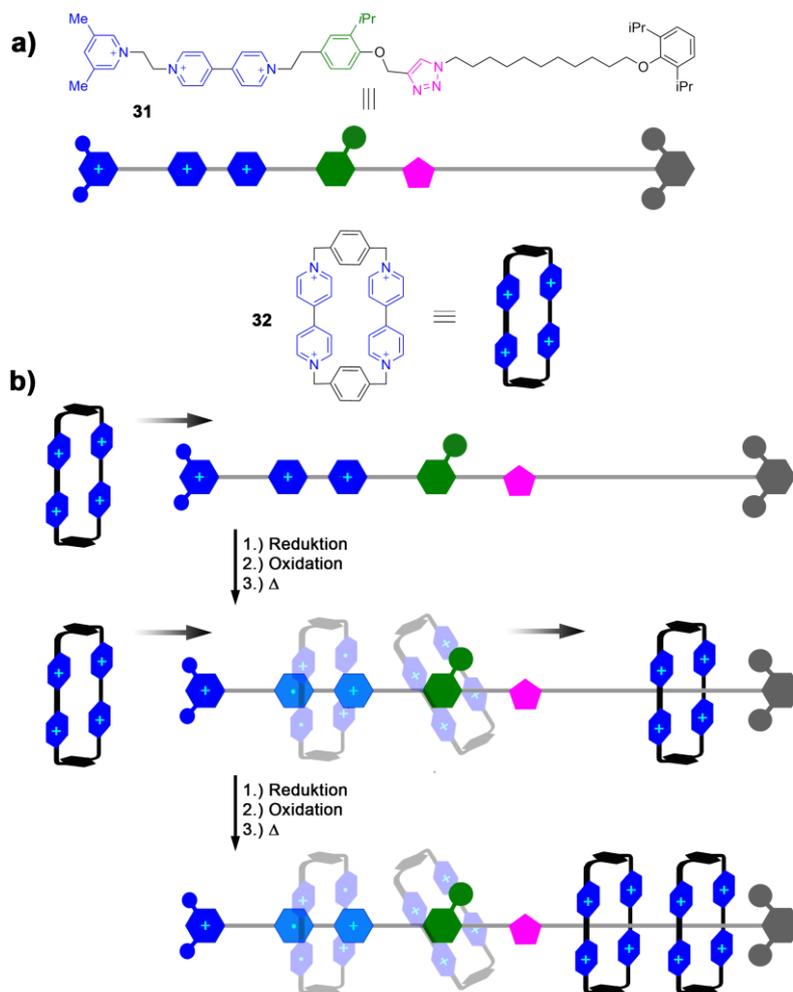


Abbildung 8 Von Stoddart und Mitarbeiter entwickelte molekulare Pumpe. a) Strukturen und vereinfachte Modelle der verwendeten Moleküle **31** und **32**. b) Ablauf des Pumpmechanismus. Durch eine Kombination aus Reduktion, Oxidation und thermischer Energie bewegt sich **32** entlang der Achse **31** und bildet schließlich ein [2]Rotaxan. Durch einen weiteren Zyklus wird ein zweiter Makrozyklus aufgefädelt und durchläuft die gleiche Bewegung, so dass ein [3]Rotaxan gebildet wird.

Im Jahr 2014 konnten *Credi* und Mitarbeiter mit Hilfe eines Pseudorotaxans eine ausschließlich lichtinduzierte unidirektionale Bewegung eines Makrozyklus entlang einer Achse zeigen.^[20] Das untersuchte Pseudorotaxan setzte sich aus simplen Komponenten zusammen: aus einem 2,3-Dinaphtho[24]Krone8-Makrozyklus **33** und einer Achse aufgebaut aus einer photoisomerisierbaren

Azobenzol-Einheit, einem zentralen Ammoniumion als Bindungsstelle und einer Methylcyclopentylstopper-Einheit (siehe Struktur **34** in *Abbildung 9*). Um den Bewegungsablauf verfolgen zu können, wurde im ersten Schritt der Komplex aus Makrozyklus **33** und Achse **34** gebildet. Dabei konnte festgestellt werden, dass das Auffädeln von **33** über die Azobenzoleinheit (verglichen zur entgegengesetzten Richtung über die Methylcyclopentyl-Einheit) energetisch bevorzugt abläuft. Im supramolekularen Komplex wird **33** vor allem über H-Brücken gebunden. In *Abbildung 9* sind alle Strukturen und ein schematischer Ablauf der Richtungslenkung der Bewegung gezeigt. Wird das gebildete Pseudorotaxan mit Licht angeregt, findet eine $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung des Azobenzols statt. Durch die veränderte sterische Umgebung wird gleichzeitig der supramolekulare Komplex geschwächt und ein Abfädeln des Makrozyklus über die Azobenzoleinheit energetisch ungünstig. Im weiteren Verlauf der Richtungslenkung fädelt sich der Makrozyklus bevorzugt über die Methylcyclopentyl-Einheit ab. Eine photochemische oder thermische Z/E -Isomerisierung des Azobenzols bringt das System wieder in den Ausgangszustand und der Bewegungsablauf kann mit dem Auffädeln des Makrozyklus wieder von neuem beginnen.

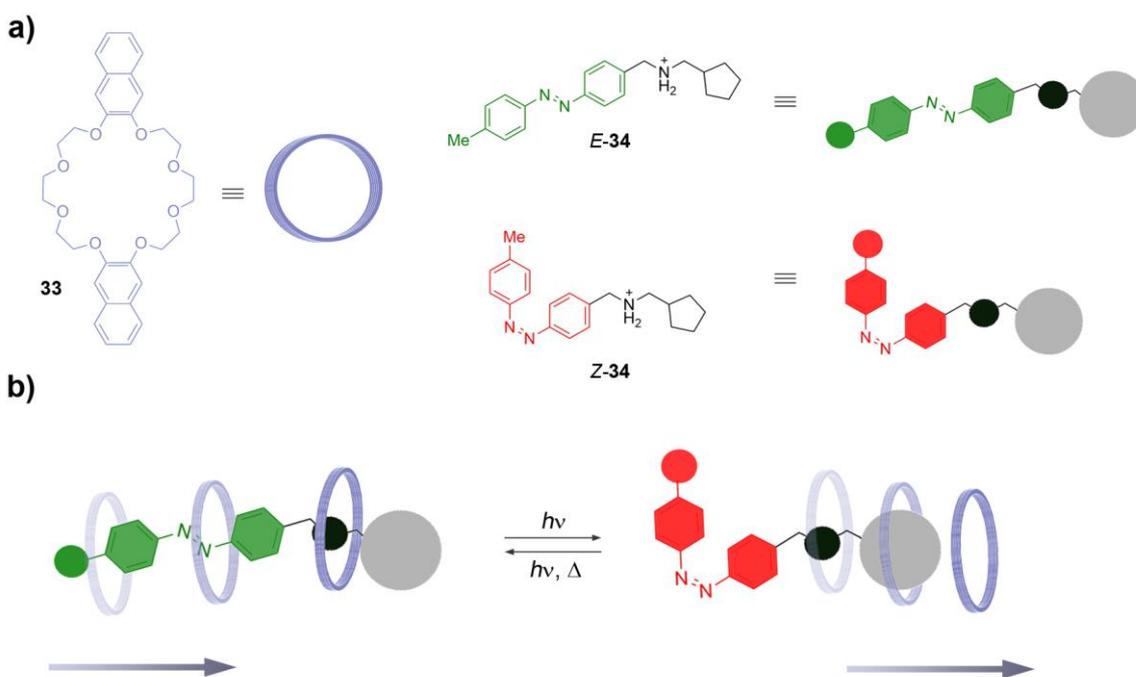


Abbildung 9 Photoinduzierte Richtungslenkung in einem Pseudorotaxan (Ammoniumbindungsstelle = schwarz, Methylcyclopentylstopper = grau, Azobenzoleinheit E = grün, Z = rot). Durch die $E \rightarrow Z$ -Photoisomerisierung wird ein Abfädeln über die Azobenzoleinheit energetisch ungünstig. Der Kronenether **33** (blau) wird zu einer Vorwärtsbewegung über den Methylcyclopentylstopper gezwungen. Die thermische $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung bringt das System zurück in den Ausgangszustand, so dass mit dem Auffädeln des Makrozyklus über das Azobenzol wieder ein neuer Bewegungsprozess begonnen werden kann.

2.1.1 Lichtbetriebene molekulare Rotationsmotoren

Der erste lichtbetriebene molekulare Motor

Der erste lichtbetriebene unidirektionale Motor wurde von *Feringa* und seinen Mitarbeitern 1999 entwickelt.^[21] Das in der Publikation beschriebene Molekül ist ein sterisch überfrachtetes Alken, aufgebaut aus zwei identischen Molekülhälften, die über eine photoisomerisierbare zentrale Doppelbindung miteinander verbunden sind. Jede Molekülhälfte weist eine Helix und ein Stereozentrum auf. Die Methylgruppen können entweder pseudo-axial oder pseudo-äquatorial orientiert sein. Durch die Kombination der einzelnen Stereoinformationen unterscheiden sich vier Diastereomere. In *Abbildung 10* sind die Strukturen der Diastereomere von Verbindung **35**, sowie der Ablauf der Rotationsbewegung gezeigt.

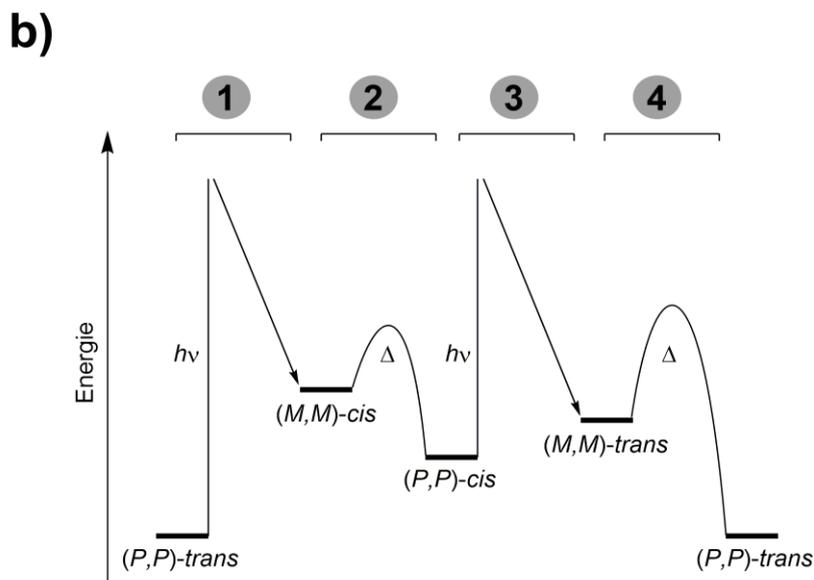
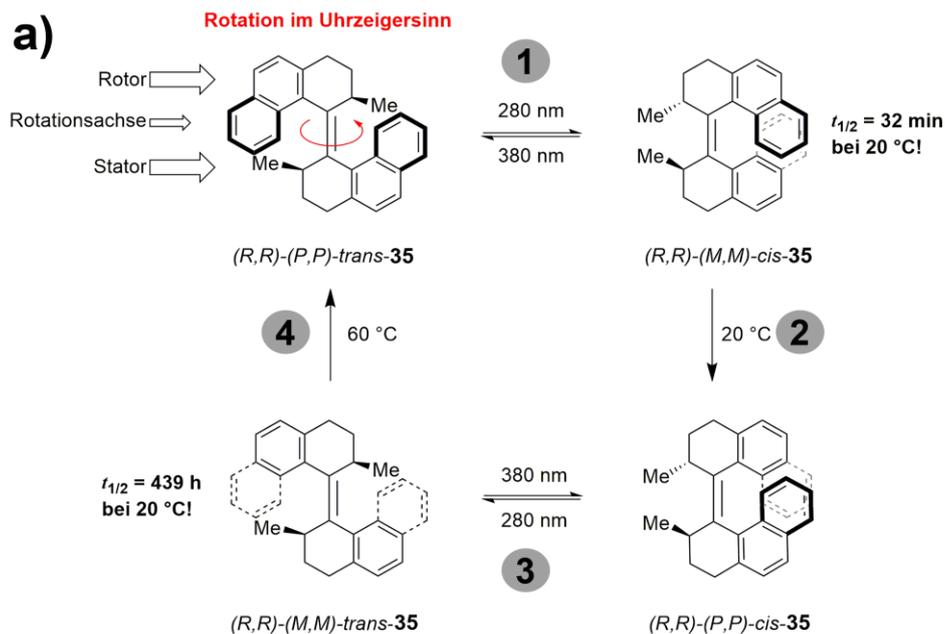


Abbildung 10 Rotationszyklus des ersten lichtbetriebenen molekularen Motors, sowie das Energieprofil der Diastereomere. Die unidirektionale Rotation des Rotors in Bezug zum Stator um die zentrale Doppelbindung wird durch einen photochemischen Schritt (1) induziert. Im nachfolgenden thermischen Schritt (2) findet eine Helixinversion statt. Durch die Wiederholung der photochemischen Anregung (3) und der thermischen Inversion der Helix (4) wird die 360° -Drehung im Uhrzeigersinn vervollständigt.

Die 360° -Drehung setzt sich zusammen aus einer alternierenden Abfolge von Bewegungen, die aus dem Einfluss von Licht und Wärme resultiert. Den ersten Schritt bildet dabei die Anregung mit UV-Licht (Schritt 1 in Abbildung 10), wobei eine *trans-cis*-Isomerisierung um die zentrale Doppelbindung stattfindet. Gleichzeitig wird die Helix invertiert und es bildet sich das metastabile Isomer $(R,R)-(M,M)-cis-35$. Verantwortlich für den energetisch ungünstigen Zustand dieses Isomers ist mitunter die pseudoäquatoriale Anordnung der Methylgruppen. In einem nachfolgenden thermischen Schritt (Schritt

2 in *Abbildung 10*) wird die sterische Spannung im Molekül durch eine Inversion der Helix von (M,M) zu (P,P) aufgehoben und somit das stabile Isomer (R,R) - (P,P) -*cis*-**35** gebildet, wobei sich die Methylgruppen wieder pseudoaxial anordnen können. Durch den großen Energieunterschied zwischen *cis*-metastabil und *cis*-stabil kann dieser thermische Schritt als irreversibel angesehen werden, wodurch die Vorwärtsrichtung der Rotation angetrieben wird. Die erneute Anregung mit UV-Licht (Schritt 3 in *Abbildung 10*) resultiert in der Bildung des metastabilen Isomers mit *trans*-Konfiguration der Doppelbindung ((R,R) - (M,M) -*trans*-**35**). In der sich anschließenden thermischen Helixinversion (Schritt 4 in *Abbildung 10*) wird schließlich das stabile Ausgangsisomer (R,R) - (P,P) -*cis*-**35** zurückgebildet und der 360° -Rotationszyklus abgeschlossen.

Während der vier Isomerisierungsschritte dreht sich ein Molekülteil (= Rotor in *Abbildung 10a*) in Bezug zum anderen Molekülteil (= Stator in *Abbildung 10a*) um 360° . Die Rotationsrichtung wird dabei durch die Konfiguration des Stereozentrums vorgegeben und verläuft in diesem Fall im Uhrzeigersinn. Durch die photochemische *trans-cis*-Isomerisierung wird das System aus dem Gleichgewicht entfernt und ein energetisch höher gelegenes, metastabiles Isomer gebildet (siehe Energieprofil in *Abbildung 10b*). Durch die thermische Helixinversion kehrt das Motormolekül wieder in eine stabile Form zurück (siehe Schritt 2, *Abbildung 10b*). Dieser Zustand lässt sich wiederrum erneut photochemisch anregen, wodurch ein weiteres energetisch höher gelegenes metastabiles Isomer gebildet wird (siehe Schritt 3 in *Abbildung 10b*) und dessen thermische Helixinversion (siehe Schritt 4 in *Abbildung 10b*) im ursprünglich eingesetzten Isomer resultiert. Damit lässt sich die Rotationsbewegung kontinuierlich fortführen, so lange die Treibstoffe Licht und Wärme vorhanden sind. Geschwindigkeitsbestimmend für diese Rotationsbewegung ist die thermische Helixinversion in Schritt 4.

Weiterentwicklung der *Feringa*-Motoren

Bei Derivat **35** handelt es sich um einen molekularen Motor der ersten Generation. Für eine kontinuierliche Rotationsbewegung zeigten sich die unterschiedlichen thermischen Barrieren unvorteilhaft, weshalb die nachfolgenden molekulare Motoren der zweiten Generation ein verändertes Moleküldesign aufwiesen.^[22] Durch die Einführung eines fast symmetrischen Statorfragments wurde das Problem der ungleichmäßigen Rotationsbewegung gelöst. Ein allgemeines Beispiel **36** für einen unidirektionalen Motor der zweiten Generation ist in *Abbildung 11* gezeigt.

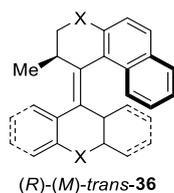


Abbildung 11 Allgemeine Struktur eines *Feringa*-Motors der zweiten Generation. Um ein einheitlicheres Rotationsverhalten zu erreichen, wurde das Molekül symmetrischer aufgebaut. Der Statorteil lässt sich auf eine symmetrische, trizyklische Einheit zurückführen.

Mit dem neuen Design einhergehend wurde die Anzahl der Stereozentren von ursprünglich zwei auf eins reduziert. Die unidirektionale Bewegung wurde dadurch nicht beeinflusst und konnte in allen untersuchten Derivaten beobachtet werden. In der dritten Motorgeneration wurde ein achirales Molekül auf dessen Unidirektionalität der Drehung untersucht.^[23] Die in *Abbildung 12* gezeigte *meso*-Form von **37** wurde aus zwei zusammengesetzten Motoren der 2. Generation gebildet.

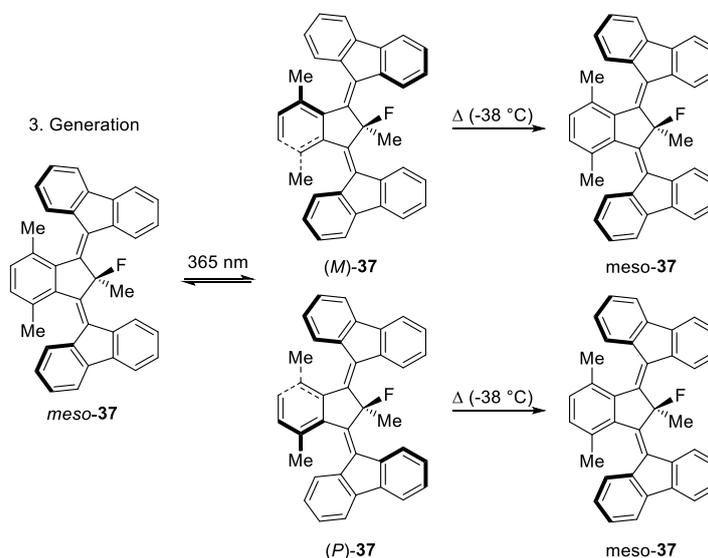


Abbildung 12 Achiraler unidirektionaler molekularer Motor **37** (3.Generation).

Das ursprüngliche Stereozentrum von **37** ist pseudoasymmetrisch und das Molekül damit achiral. Eine lichtinduzierte Anregung ausgehend vom thermodynamisch stabilsten Isomer resultierte in der Doppelbindungsisomerisierung jeweils nur einer Doppelbindung. Es konnte dementsprechend jeweils nur eine direktionale Bewegung eines Rotors beobachtet werden. Diese Studie konnte zeigen, dass mit geeigneten sterischen Voraussetzungen auch in einem Derivat ohne Stereozentrum eine unidirektionale Rotationsbewegung erzeugen lässt.

Weitere Studien der Gruppe um *Feringa* befassten sich vor allem mit der Beschleunigung der Rotationsbewegung, der Verschiebung der Absorption in den sichtbaren Bereich des Lichts sowie Anwendungsmöglichkeiten für eine Rotationsbewegung auf molekularer Ebene. In allen genannten Fällen wurden in den letzten Jahren erstaunliche Fortschritte gemacht. Um die Rotationsgeschwindigkeit zu verbessern, wurden verschiedene Ringgrößen, Substituenten mit unterschiedlichem sterischen Anspruch am Stereozentrum oder die Einführung von Heteroatomen untersucht. Durch die erheblich verringerten thermischen Barrieren konnten Rotationsgeschwindigkeiten bis in den MHz-Bereich erreicht werden.^[24] In *Abbildung 13* sind einige Derivate mit Angabe der Halbwertszeiten für den geschwindigkeitsbestimmenden thermischen Helixinversionsschritt gezeigt.

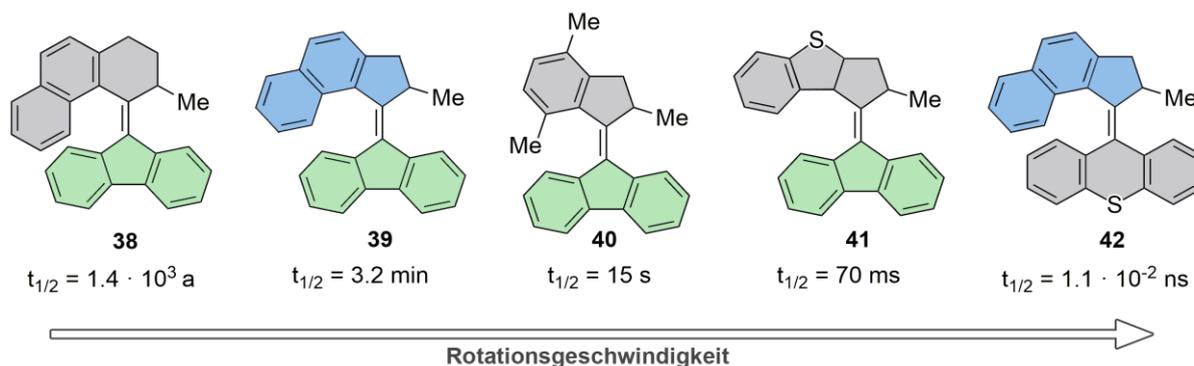


Abbildung 13 Verschiedene Strukturen von unidirektionalen Motoren **38** – **42**, geordnet nach zunehmender Rotationsgeschwindigkeit. Gleiche Molekülfragmente sind grün bzw. blau, unterschiedliche Molekülfragmente grau markiert. Die Werte für $t_{1/2}$ entsprechen der Halbwertszeit der Abnahme des metastabilen Isomers nach erfolgter Doppelbindungsisomerisierung bei 25 °C.

Die Derivate **38** – **42** zeigen eine signifikante Steigerung der Rotationsgeschwindigkeit bedingt durch die Änderung der jeweiligen molekularen Struktur. Verbindung **42** ist mit einer Geschwindigkeit im MHz-Bereich der bisher schnellste lichtbetriebene, unidirektionale *Feringa*-Motor. Studien zur Komplexierung mit Metallen zeigten ebenfalls eine Manipulation der Rotationsgeschwindigkeiten.^[25] Als Bindungsstelle wurde ein Diazafluoren eingeführt, das gleichzeitig als Stator fungierte. Den Rotor bildete ein Naphthalensubstituent (siehe Verbindung **43** in Abbildung 14). Die untersuchten Metalle sind in der Abbildung gezeigt.

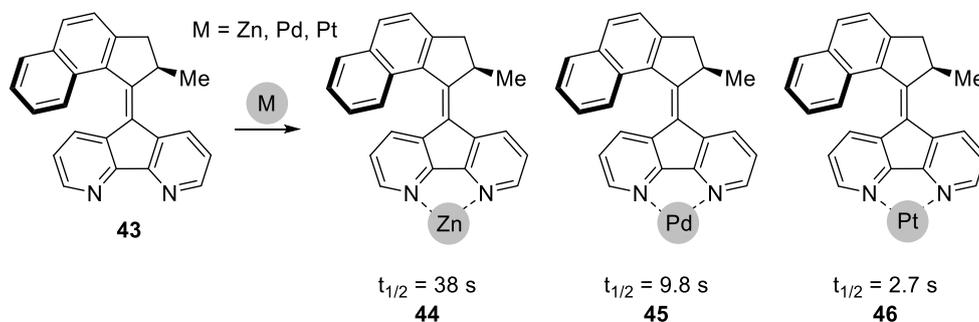


Abbildung 14 Studien zur Manipulation der Rotationsgeschwindigkeit von **43** durch die Komplexbildung mit den Metallen Zink, Palladium und Platin. Die Werte für $t_{1/2}$ entsprechen der Halbwertszeit der Abnahme des metastabilen Isomers nach erfolgter Doppelbindungsisomerisierung bei 25 °C.

Die Komplexbildung führt zur Kontraktion des Diazafluorenylteil und somit zu einer geringeren sterischen Abstoßung im Bereich der zentralen Doppelbindung. In der Folge beschleunigt sich die Rotation. Mit Hilfe von geeigneten Konkurrenzliganden lässt sich der Metall-Motor-Komplex wieder aufheben und erlaubt damit eine reversible „Feinjustierung“ der Rotationsgeschwindigkeit des in Abbildung 14 gezeigten Derivats **43**. Ein positiver Nebeneffekt der Komplexbildung ist die Verschiebung der Absorption in den sichtbaren Bereich des Spektrums.

Feringa–Motoren im sichtbaren Bereich des Spektrums

Die bisher vorgestellten Motorsysteme benötigen als Treibstoff überwiegend Licht aus dem UV-Bereich (< 400 nm). Für eine Anwendung in biologischen Systemen oder für Materialwissenschaften sind sie daher ungeeignet. Viele Untersuchungen beschäftigen sich deshalb mit der Verschiebung der Absorption in den energieärmeren Bereich des Spektrums.

Über einen inter- oder intramolekularen Triplett–Triplett-Energietransfer gelang es, einen molekularen Motor der zweiten Generation mit Licht aus dem sichtbaren Bereich anzuregen.^[26] Das dazu untersuchte Motorsystem **47** mit kovalent gebundenem Tetraphenylporphyrin ist in *Abbildung 15* gezeigt.

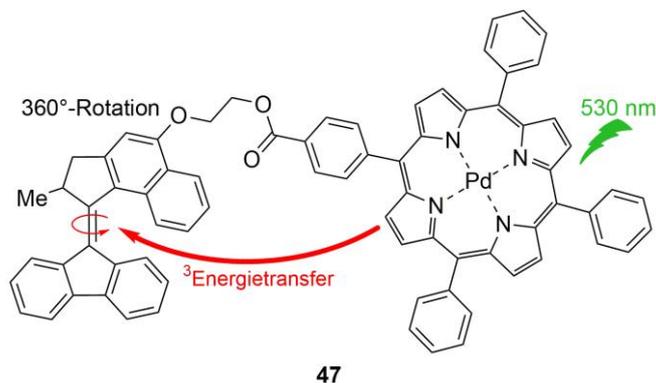


Abbildung 15 Untersuchtes Motorsystem **47**. Ein unidirektionaler molekularer Motor wurde kovalent an den Triplettensensibilisator Palladiumtetraphenylporphyrin gebunden. Nach der Anregung mit Licht der Wellenlänge 530 nm erfolgt ein intramolekularer Energietransfer, wodurch eine unidirektionale Drehung um die zentrale Doppelbindung induziert wird.

Die Eigenschaften des Palladiumtetraphenylporphyrins sind für die Verwendung als Triplettensensibilisator in Kombination mit einem molekularen Motor vorteilhaft: Das Chromophor weist eine Absorptionsbande auf, die nicht mit dem Absorptionsbereich des molekularen Motors überlappt. Damit lässt sich das Porphyrin selektiv mit Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums anregen, ohne eine Isomerisierung des Motors hervorzurufen. Zudem ist der gebildete Triplettzustand mit einer Dauer von bis zu 2 ms langlebig.

Um die Drehbewegung der zentralen Doppelbindung zu induzieren, wurde Licht der Wellenlänge 530 nm verwendet. Die Anregung führt zu einem Triplett–Energietransfer von Palladiumporphyrin zum molekularen Motor und somit über den T^1 -Zustand des überladenen Olefins zur Isomerisierung um die zentrale Doppelbindung. Das dabei gebildete metastabile *cis*-Isomer wird thermisch in das stabile *cis*-Isomer umwandelt. Dieser Prozess entspricht den ersten 180° der Drehbewegung. Durch eine erneute Anregung mit der gleichen Wellenlänge und einem weiteren thermischen Folgeschritt lässt sich die 360° -Drehung vervollständigen. Der Rotorteil in Derivat **47** rotiert somit mit Hilfe eines Energietransfers unidirektional um die zentrale Doppelbindung und kann mit Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums angetrieben werden. Dieser Effekt konnte mit ähnlicher Effizienz sowohl intermolekular mit einer 1:1-Mischung der beiden Verbindungen, als auch über einen intramolekularen Austausch in einem kovalenten System (siehe *Abbildung 15*) erreicht werden.

Einen anderen Lösungsansatz zur Verschiebung des Absorptionsbereichs zeigten die Studien zur Modifikationen der Molekülstruktur. Gute Ergebnisse wurden beispielsweise durch Vergrößerung des aromatischen Systems oder durch die Einführung von push–pull-Substituenten erhalten.^[27] In *Abbildung 16* sind die Strukturen der Verbindungen **48** – **51** mit Angabe des maximalen Absorptionsbereichs gezeigt.

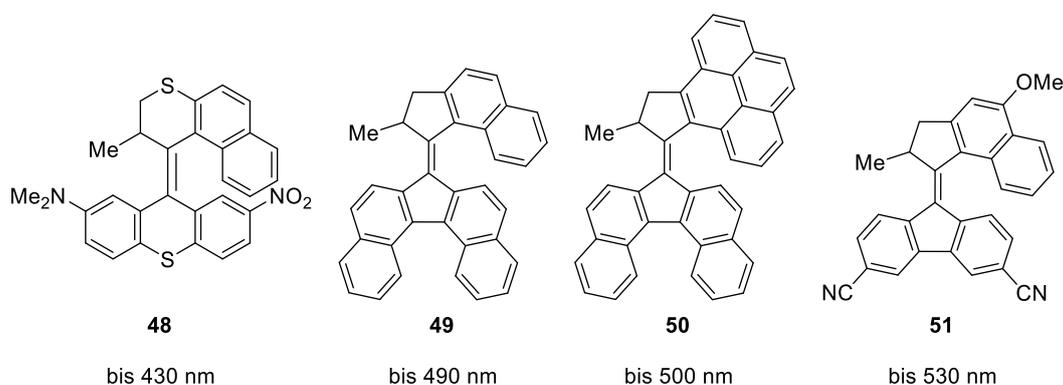


Abbildung 16 Unidirektionale molekulare Motoren **48** – **51** mit rotverschobenen Absorptionsbereichen bis zu 530 nm.

In Verbindung **48** beschränkt sich das push–pull–System auf die Statorhälfte, wodurch eine moderate Rotverschiebung der Absorption (bis 430 nm) erreicht wurde. Eine Vergrößerung des π -System wie in Verbindung **49** oder **50** erweiterte den Absorptionsbereich auf bis zu 500 nm. Bei Verbindung **51** erstreckt sich das eingeführte push–pull-System über die gesamte Verbindung und damit über das gesamte π -System vom Stator über die zentrale Doppelbindung zum Rotor. Damit wurde das beste Ergebnis mit einer Rotverschiebung bis zu 530 nm erreicht. In allen Fällen wurde die unidirektionale 360°-Drehung um die zentrale Doppelbindung der jeweiligen Verbindung infolge einer Anregung mit Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Methoden nachgewiesen.

In einer erst kürzlich veröffentlichten Studie wurde eine neue Klasse von unidirektionalen molekularen Motoren vorgestellt.^[28] Dabei wurde der Statorteil durch ein *N*-Methyloxindolfragment ersetzt. Der Rotor dieser neuen Verbindungen wurde entsprechend bisher bekannter Motorderivate ausgewählt. In *Abbildung 17* sind die untersuchten Derivate zusammen mit deren Absorptionsspektrum abgebildet.

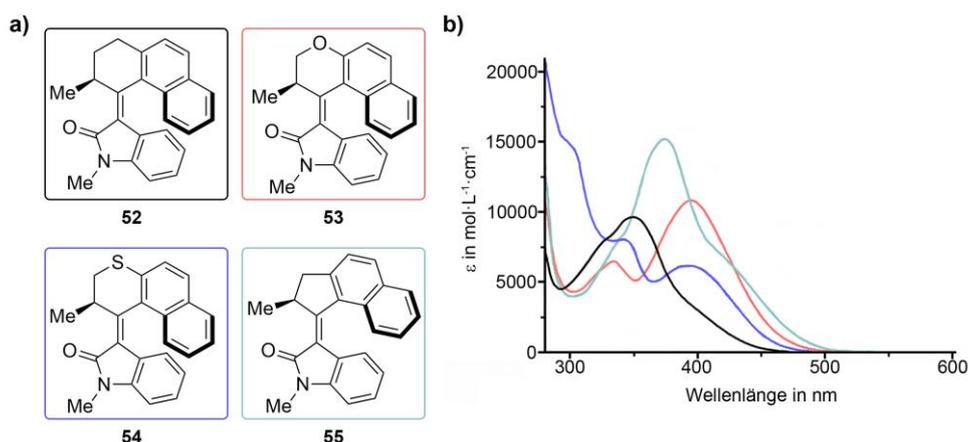


Abbildung 17 Neu entwickelte Motorderivate **52**–**55** mit *N*-Methyloxindolfragment als Stator. a) Alle Strukturen der hergestellten Derivate mit Farbcodierung zum jeweiligen Absorptionsspektrum in b).

Die Rotationsbewegung wurde durch Methoden wie NMR-, UV/Vis-, und CD-Spektroskopie sowie theoretischen Berechnungen nachgewiesen. Neben der Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums bietet diese neue Klasse von Motoren weitere Vorteile: Durch eine vereinfachte Synthese über eine Knoevenagel-Kondensation von kommerziell erhältlichem *N*-Methyloxindol und dem entsprechenden Keton werden die Derivate im Vergleich zu den bisher vorgestellten *Feringa*-Motoren, die in den meisten Fällen über eine verhältnismäßig aufwändige *Barton-Kellog*-Reaktion dargestellt werden, einfacher zugänglich. Das eingesetzte Oxindol-Gerüst erleichtert zudem eine spätere Funktionalisierung. Analog der *Feringa*-Motoren lässt sich die Rotationsgeschwindigkeit durch die Wahl des Ketons regulieren. Insgesamt machen die Eigenschaften der gezeigten Derivate **52**–**55** einen breitgefächerten Einsatz für verschiedenste Anwendungen möglich.

Unidirektionale lichtbetriebene molekulare Motoren auf Basis von Iminen

Im Jahre 2006 postulierte *Lehn* einen unidirektionalen Rotationsprozess für Imine.^[29] Der Bewegungsablauf sollte sich aus einer photochemischen Doppelbindungsisomerisierung und einer thermischen Stickstoffinversion zusammensetzen und durch die Wahl geeigneter Substituenten, sowie der Einführung eines Stereozentrums in direkter Umgebung der CN-Doppelbindung in eine Richtung verlaufen. Der postulierte Ablauf wurde acht Jahre später anhand eines chiralen *N*-Alkylimins mit photoisomerisierbarer CN-Doppelbindung untersucht.^[30] *Abbildung 18* zeigt Iminderivate **56** und **57**, die von *Lehn* und Mitarbeitern analysiert wurden und die möglichen Mechanismen der ablaufenden unidirektionalen Bewegungsprozesse.

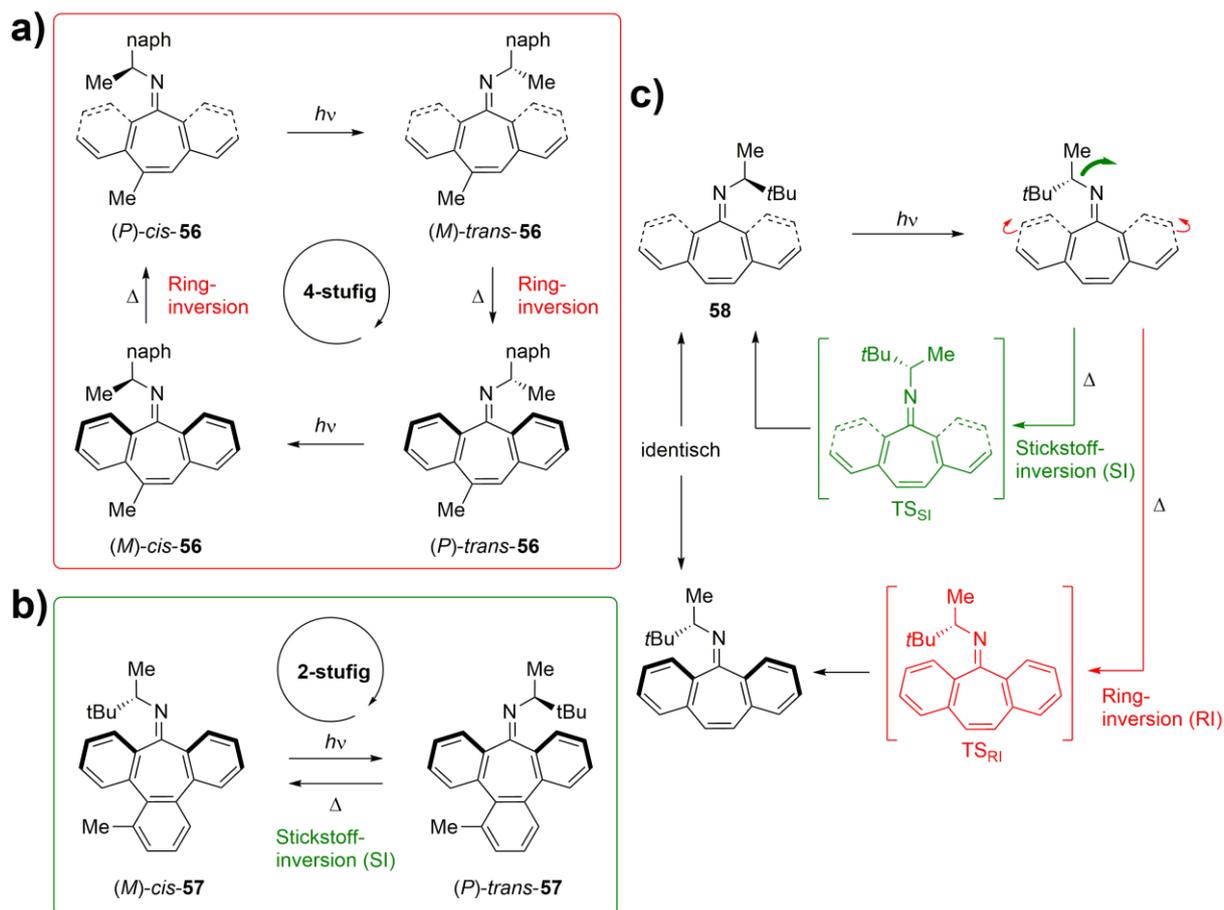


Abbildung 18 Unidirektionale Rotationsbewegung in Iminderivaten mit photoisomerisierbarer CN–Doppelbindung. a) Vierstufige Rotationsbewegung: Die Anregung von (*P*)–*cis*–**56** mit UV–Licht führt zu einer Photoisomerisierung um die CN–Bindung, wobei das metastabile Isomer (*M*)–*trans*–**56** entsteht. Durch die thermische Inversion des Ringes wird die Spannung innerhalb des Moleküls aufgehoben und das stabile (*P*)–*trans*–Isomer gebildet. Die Anregung dieser Diastereomers führt ebenfalls zu einer CN–Doppelbindungsisomerisierung und damit zur Bildung von (*M*)–*cis*–**56**, das durch eine thermische Ringinversion wieder in das Isomer (*P*)–*cis*–**56** überführt wird. Die vier einzelnen Bewegungsabläufe ergeben zusammen eine vierstufige 360°–Drehung um die CN–Doppelbindung. b) Zweistufige Rotationsbewegung: Die Anregung von (*M*)–*cis*–**57** mit UV–Licht führt zu einer Photoisomerisierung um die CN–Bindung, wobei das metastabile Isomer (*P*)–*trans*–**57** entsteht. Die thermische Reaktion verläuft im Gegensatz zu a) über eine Stickstoffinversion. Dabei wird das ursprüngliche Isomer (*M*)–*cis*–**57** gebildet. Die Rotationsbewegung läuft somit über zwei Stufen ab. c) Ablauf der möglichen thermischen Prozesse am Beispiel von Verbindung **58** über eine Ring– oder Stickstoffinversion, wobei zwei verschiedene Übergangszustände TS_{Si} und TS_{Ri} gebildet werden.

In verschiedenen Voruntersuchungen wurden Imin–Verbindungen ohne Substitution am Cycloheptatrienring hergestellt (in der Abbildung nicht gezeigt). Nach erfolgter Isomerisierung um die CN–Doppelbindung zeigten diese Derivate eine schnelle thermische Rückisomerisierung (<5 min), weshalb die Verbindungen für eine Untersuchung der Motorbewegung nicht geeignet waren. Weitere Derivate mit verschiedenen Substitutionsmustern am Cycloheptatrienring zeigten verbesserte Eigenschaften. Ein Beispiel hierfür ist die in *Abbildung 18a*) gezeigte Verbindung **56**. Ausgehend von

einer Mischung der vier Diastereomere wurde photochemisch mit UV-Licht angeregt. Dabei zeigten die beiden Isomere (*P*)-*cis* und (*P*)-*trans* eine Umwandlung in die jeweiligen Isomere (*M*)-*trans* bzw. (*M*)-*cis*. Die thermische Folgereaktion bei 25 °C verlief über eine Ringinversion, wobei die ursprünglich eingesetzten Isomere gebildet wurden. Eine Inversion am Stickstoff trat auf Grund der niedrigeren thermischen Barriere der Ringinversion nicht auf. Allgemein lässt sich somit durch eine abwechselnde photochemische und thermische Anregung von **56** eine 360°-Rotation erzeugen. Der Mechanismus der Bewegung entspricht den bekannten *Feringa*-Systemen.

Ein anderer Fall ergibt sich für Verbindung **57** (*Abbildung 18b*). Durch die Fusion eines dritten Benzolrings wird der untere Teil des Moleküls (= Stator) erheblich rigider, so dass die Barriere für die thermische Ringinversion erhöht wird. Das nach der Photoisomerisierung erhaltene Isomer (*P*)-*trans* wandelt sich nach Heizen auf 60 °C durch eine ablaufende thermische Stickstoffinversion zurück in das ursprünglich eingesetzte Isomer (*M*)-*cis*. Der gleiche Prozess lässt sich auch für die entsprechenden Diastereomere beobachten (nicht in der *Abbildung 18* gezeigt). Die Kombination dieser beiden Bewegungsabläufe führt zu einer unidirektionalen Rotation, die sich aus einer photochemisch induzierten Isomerisierung um die CN-Doppelbindung und der darauffolgenden thermischen Stickstoffinversion zusammensetzt und in nur zwei Schritten kontinuierlich und wiederholbar ablaufen kann. Durch das Stereozentrum in direkter Umgebung der CN-Doppelbindung wird die Richtung der Rotation bestimmt.

Die in dieser Studie erhaltenen Ergebnisse bezüglich einer unidirektionalen Bewegung vor allem in den photoinduzierten Schritten sind nicht ganz eindeutig. Die Autoren beschreiben, dass im Falle eines Stereozentrums in der unmittelbaren Umgebung der CN-Doppelbindung eine unidirektionale Bewegung abläuft. Trotz der in einer Folgestudie erhaltenen Ergebnisse, die sich auf Camphorquinonimine stützen,^[31] fehlt nach wie vor ein direkter experimenteller Beweis für die Unidirektionalität der Photoisomerisierung der in *Abbildung 18* gezeigten Verbindungen. Die Erklärungen der Autoren stützen sich auf eine unsymmetrische Potenzialfläche im angeregten Zustand, die zu einer bevorzugten Drehrichtung um die Doppelbindung führt. Theoretische Berechnungen, die eine derartige Annahme unterstützen, fehlen allerdings.

2.1.2 Anwendungen lichtbetriebener unidirektionaler molekularer Motoren

Welches große Potenzial lichtbetriebene unidirektionale Motoren haben, zeigen die vielen Veröffentlichungen der letzten zwei Jahrzehnte. Viele Studien legen die Grundlagen, um synthetische molekulare Motoren für verschiedenste Zwecke einsetzen zu können: Inzwischen ist es möglich, molekulare Motoren in Wasser zu betreiben^[32] oder die Rotationsrichtung umzudrehen.^[33] In einer erst kürzlich veröffentlichten Untersuchung konnten die Autoren zeigen, dass durch eine kovalente Bindung eines Dithienylethens an einen molekularen Motor die Rotationsbewegung an und ausgeschaltet werden kann.^[34] Zudem lässt sich die Rotationsbewegung molekularer Motoren durch geeignete Funktionalisierung auch durch chemische Einwirkungen beeinflussen.^[35]

Besonderes Augenmerk wurde vor allem auf die Steuerung und Nutzbarmachung der Rotationsbewegung gelegt. Dabei wurden verschiedene Aspekte beleuchtet, wie z.B. die Bewegungsübertragung auf die translatorische Ebene,^[36] die Übertragung von Chiralität^[37] oder die Sichtbarmachung der Rotationsbewegung für das bloße Auge.^[36b,38]

Allgemein laufen Rotationsbewegungen in Motorsystemen gerichtet ab. Umgeben von den Molekülen des eingesetzten Lösungsmittels ist die Netto-Bewegung allerdings gleich null. Um wirklich einen Effekt erzielen zu können, müssen die Moleküle systematisch ausgerichtet werden. Die Natur macht es uns vor: Die Rotationsbewegung von ATPase ist mitunter deswegen so effizient, weil das Protein auf der Zellmembran fixiert ist.^[6] Nach dem Vorbild der Natur beschäftigen sich deshalb viele Studien synthetischer molekularer Motoren mit der Assemblierung auf Oberflächen. Sechs Jahre nach der Veröffentlichung des ersten lichtbetriebenen molekularen Motors gelang es der Gruppe von *Feringa*, einen molekularen Motor der zweiten Generation auf der Oberfläche eines Goldnanopartikels zu assemblieren.^[39] In Voruntersuchungen dazu wurde festgestellt, dass bei zu geringem Abstand zwischen Motor und Oberfläche die Energie aus der photochemischen Anregung über eine Wechselwirkung mit der Oberfläche ausgelöscht wird. Aus diesem Grund bestehen die „Beine“ von **59** aus zwei C₈-Ketten, die mit zwei Thiol-Funktionalitäten eine Bindung an die Goldoberfläche ermöglichen, wie die folgende *Abbildung 19* zeigt.

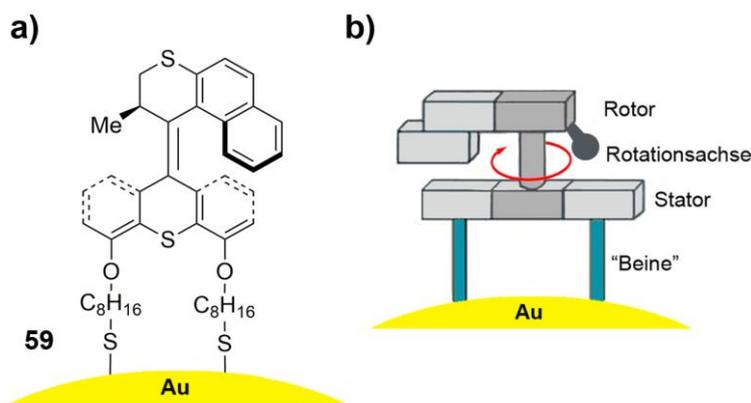


Abbildung 19 a) Struktur eines unidirektionalen Motors **59** mit zwei Thiolsubstituenten für eine zweifache Bindung auf einer Goldoberfläche. b) Schematische Modell des Motorsystems **59**.

Der Rotationsprozess von **59** läuft analog zu den bisher vorgestellten Motorsystemen über einen vierstufigen Prozess ab. Zwei photochemische Doppelbindungsisomerisierungen wechseln sich mit zwei thermischen Helixinversionsschritten ab. Nachgewiesen wurde die 360°-Rotation mit Hilfe von NMR- und CD-Spektroskopie. In weiteren Studien konnten molekulare Motoren auf Goldfilmen oder Quarzoberflächen assembliert und deren unidirektionale Bewegung beobachtet werden.^[38a,40] Im Zusammenhang mit den Studien zu Motoren auf Oberflächen und achiralen Motorderivaten wurde 2011 ein Nanoauto **60** entwickelt.^[36b] Dieses besteht aus vier Motorverbindungen, die als Räder des Autos eingesetzt werden und über eine Achse miteinander verbunden sind (siehe *Abbildung 20*).

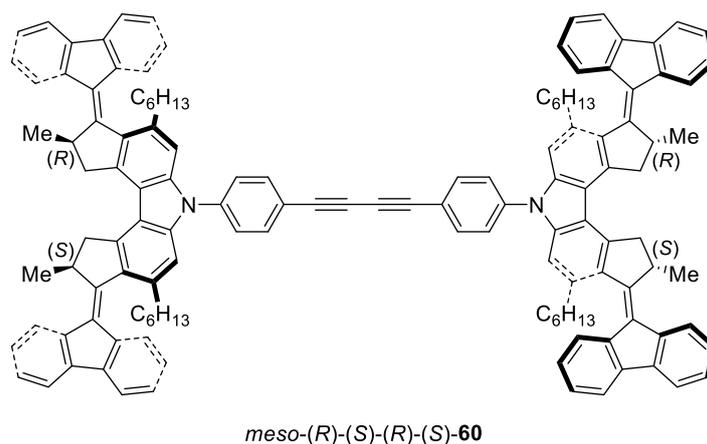


Abbildung 20 Struktur des Nanoautos **60**.

Die Kombination der Isomere zur *meso*-Form des Moleküls ermöglichte die Rotation der „Räder“ in die gleiche Richtung. Das Derivat wurde auf eine Kupferoberfläche sublimiert und mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops (STM) beobachtet. Durch Anlegen einer Spannung über die STM-Spitze begann sich das Nanoauto über die Oberfläche zu bewegen. Obwohl in diesem Fall keine photochemische Anregung genutzt wurde, postulieren die Autoren einen analogen Rotationsablauf um die Doppelbindung des jeweiligen molekularen Motors, so dass im Zusammenspiel eine translatorische Bewegung über die Kupferoberfläche beobachtet werden konnte.

Ein weiteres Beispiel für eine erfolgreiche Bewegungsübertragung wurde schon 5 Jahre zuvor veröffentlicht. In der Studie wurde ein Film cholesterischer Flüssigkristalle mit 1 Gew.% eines molekularen Motors versetzt.^[38b] Dieser Anteil reichte aus, um eine helikale Ausrichtung der Flüssigkristalle zu bewirken. Bei Bestrahlung mit UV-Licht konnte die Änderung der flüssigkristallinen Strukturen im Uhrzeigersinn verfolgt werden. Besonders beeindruckend war die Übertragung der Bewegung vom eingesetzten molekularen Motor auf ein makroskopisches Objekt. Dazu wurde ein knapp 3 µm langer Glasstab auf den Flüssigkristallfilm gelegt. Bei Bestrahlung mit UV-Licht drehte sich dieser im Uhrzeigersinn mit. Damit konnte erstmals eine Übertragung der Rotationsbewegung auf ein makroskopisches Objekt gezeigt werden.

Viele weitere Publikationen zeigen, wie effektiv sich lichtbetriebene molekulare Motoren nutzen lassen. Dazu gehören Untersuchungen zur asymmetrischen Katalyse,^[41] der Einbau von molekularen Motoren

in metallorganische Netzwerke^[42] oder eine photoresponsive Aggregation von amphiphilen Motorderivaten in Wasser, die je nach Energieinput die Form von Nanoröhren zu Vesikeln ändern können.^[43] Auf der Grundlage dieser Selbstaggregation konnten in einer Folgestudie ebenfalls amphiphile Motorderivate hergestellt werden, die in wässriger Umgebung zuerst Nanofasern bilden und sich im weiteren Verlauf zu Zentimeter langen Bündeln assemblieren, ähnlich dem Aufbau von Muskelfasern.^[44] Bei Anregung dieser Bündel fand eine unidirektionale Rotationsbewegung statt, wobei sich die Stränge bis zu 90° in Richtung der Lichtquelle zusammen zogen. Diese Kontraktionsbewegung konnte sowohl im wässrigen Medium als auch an Luft beobachtet werden. Zudem gelang es den Autoren, mit Hilfe dieser Stränge und Licht als Energiequelle ein 0.4 mg schweres Papierstück anzuheben und damit die Muskelbewegung nachzuahmen.

Auch andere Gruppen machen sich den immer größer werdenden Wissensstand auf dem Gebiet der molekularen Motoren zu nutze. 2015 stellte die Gruppe um *Giuseppone* ein Polyethylenglycol–Gel mit kovalent gebundenen *Feringa*–Motoren her, das sich durch die Anregung mit UV–Licht kontrahiert.^[45] Die unidirektionale Drehung des eingebauten Motors führte zu einer Aufwicklung der Polymerstränge. Bei kontinuierlichen Anregung mit Licht konnte beobachtet werden, wie sich das Gel nach und nach zusammenzieht und schließlich auf Grund der zu großen Spannung im Polymernetzwerk reißt. In einer erst kürzlich veröffentlichten Studie konnten die Autoren das verwendete Gel spannen und wieder entspannen.^[46] Um diesen Effekt zu erreichen, wurde das Polymer mit molekularen Motoren und Dithienylethenen funktionalisiert. In der folgenden *Abbildung 21* sind die Strukturen und der Bewegungsablauf schematisch gezeigt.

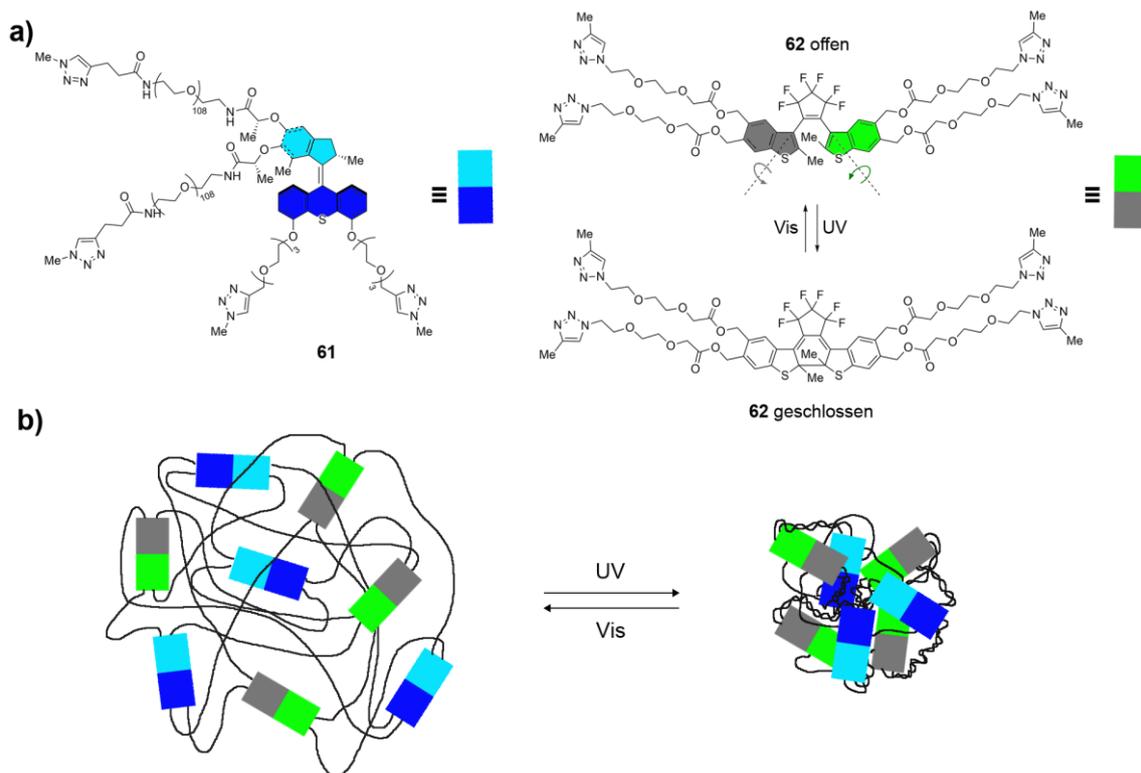


Abbildung 21 Kontraktion und Relaxation eines mit molekularen Motoren und Dithienylethen-Photoschaltern substituierten Polymergels. a) Molekülstrukturen des eingesetzten tetrasubstituierten molekularen Motors **61** und des tetrasubstituierten Dithienylethen-Photoschalters **62**. Anregung mit UV-Licht führt zur Rotation des molekularen Motors **61** um die zentrale Doppelbindung. Gleichzeitig bildet das Dithienylethen-Chromophor **62** die geschlossene Form. Durch Anregung mit Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums stoppt die Rotation des Motors und der Photoschalter **62** wandelt sich in die offene Form um. b) Schematische Darstellung der Spannung und Entspannung des Gels. Durch die Anregung mit UV-Licht rotiert der Motor um die zentrale Doppelbindung. Dadurch zieht sich das Polymernetzwerk zusammen. Durch die anschließende Bestrahlung mit Licht aus dem sichtbaren Bereich bildet **62** die offene Form, wodurch die Einfachbindungen frei drehbar werden (die Drehachsen sind in der Molekülstruktur angezeigt). In der Folge kann das Gel in den ursprünglichen Zustand relaxieren.

Um das Polyethylenglycolnetzwerk zu spannen, wurden die integrierten molekularen Motoren mit UV-Licht angeregt und so deren Rotation induziert. Gleichzeitig wurde der Photoschalter **62** in die geschlossene Form überführt. Das Absorptionsspektrum dieser geschlossenen Form liegt im sichtbaren Bereich des Spektrums. Dadurch konnte Chromophor **62** unabhängig vom eingesetzten molekularen Motor **61** angeregt werden. Bei Bestrahlung mit Licht aus dem sichtbaren Bereich stoppte die Rotationsbewegung von **61** und der Chromophor **62** wurde in die offene Form überführt. In dieser Form sind die Einfachbindungen zum Hexafluorocyclopentenring frei drehbar (Drehachse siehe gestrichelte Linien in Struktur **62** in *Abbildung 21a*). Dadurch konnte die zuvor aufgebaute Spannung im Gel bis zur Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts abgebaut werden. In einer kürzlich veröffentlichten mechanistischen Studie konnten zusätzliche Erkenntnisse bezüglich der optimalen Gelzusammensetzung erhalten werden.^[47]

Ein weiteres eindrucksvolles Beispiel, wie unidirektionale lichtbetriebene molekulare Motoren genutzt werden können, zeigte 2017 die Gruppe um Tour.^[48] Sie untersuchten, ob die Rotationsleistung der eingesetzten Motoren ausreicht, um sich in die Zellmembran von Krebszellen zu bohren und diese dadurch zu zerstören. Zum besseren Nachweis und zur Kontrolle der Bewegungen wurden Verbindungen mit verschiedenen Eigenschaften hergestellt: Derivate mit gebundenen Fluorophoren; Motorverbindungen ohne Fluorophore mit hoher Rotationsfrequenz bei Raumtemperatur; ein Referenzmolekül ohne Rotorfragment; eine Motorverbindung, die sich bei Raumtemperatur aufgrund der hohen thermischen Barriere der Helixinversion nicht dreht; und weitere Derivate, die bestimmte Peptidsequenzen zur Erkennung von Krebszellen tragen. Die umfassende Untersuchung konnte zeigen, dass vor allem die spezifisch funktionalisierten Motoren in der Lage sind, die Lipiddoppelschicht der Zellmembran durch die Rotationsbewegung aufzubrechen. Die dabei entstandenen Löcher führten zum Absterben der Zelle. Notwendige Voraussetzungen dafür waren Motoren mit relativ hohen Rotationsfrequenzen (~2 – 3 MHz). In Kontrollexperimenten konnte außerdem gezeigt werden, dass die eingesetzten Derivate nicht toxisch auf die Zellen wirken. Da für den Antrieb der Motoren UV-Licht benötigt wurde, mussten die Autoren zusätzlich klären, inwieweit die Schädigung der Zellen durch das UV-Licht hervorgerufen wird. Dabei konnte festgestellt werden, dass die beobachtete Zellnekrose durch den Einsatz der molekularen Motoren 40 – 50% schneller auftritt. Mit einer passenden Peptidfunktionalisierung am Stator konnten die Zielzellen erkannt, der Motor an die Zellmembran assembliert und die Lipiddoppelschicht mit Hilfe der lichtinduzierten Rotation des Motors aufgebrochen werden, wodurch die Zelle schließlich zerstört wurde. Inzwischen gelang es der Forschergruppe mit Hilfe einer 2-Photonenanregung im nahen Infrarotbereich den gleichen Effekt zu erzielen und so eine Anregung mit UV-Licht zu umgehen.^[49] Zukünftig sollen allerdings Motorsysteme mit Absorptionsbereichen im sichtbaren Bereich des Lichtes genutzt werden.

2.1.3 Weitere lichtbetriebene Motorsysteme

Inzwischen wurden auf der Grundlage bisheriger Erkenntnisse weitere Motorsysteme publiziert, die eine unidirektionale Rotationsbewegung durch einen Lichtstimulus ausführen sollen. Viele der nachfolgend vorgestellten Verbindungen wurden mittels hochqualitativer quantenchemischer Rechnungen untersucht. Die Strukturen sind in der folgenden *Abbildung 22* gezeigt.

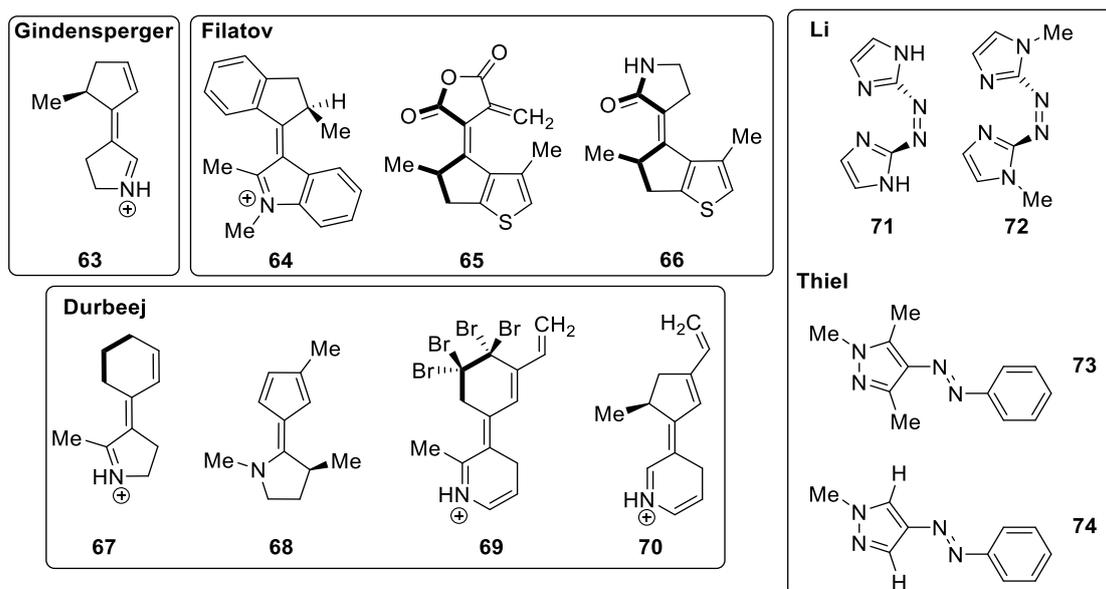


Abbildung 22 Mittels quantenchemischer Berechnungen untersuchte potenzielle Motorsysteme **63** – **74**.

2015 berechneten *Gindensperger* und Mitarbeiter die Potenzialfläche des angeregten Zustandes von einfachen Systemen auf der Basis von Indanylidene-Pyrrolin-Gerüsten (**63** in *Abbildung 22*).^[50] Die dabei erhaltenen Ergebnisse zeigten eine Isomerisierung um die Doppelbindung, die mehr als 70% unidirektional in beide Richtungen (*Z* nach *E* bzw. *E* nach *Z*) verlief. Die Unidirektionalität wurde auf einer Asymmetrie des angeregten Zustandes zurückgeführt und konnte in Systemen beobachtet werden, die lediglich eine geringe Torsion oder helikale Anordnung um die Doppelbindung ($\sim 2^\circ$) aufweisen. Für eine effektivere Unidirektionalität verwiesen die Autoren auf die Einführung eines Stereozentrums in allylischer Position zur zentralen Doppelbindung.

Die Gruppe um *Filatov* beschäftigte sich mit der Berechnung von Motorsystemen auf Basis von *N*-alkylierten Indanylbenzopyrrolen (siehe *Abbildung 22*, Struktur **64**).^[51] Diese Derivate weisen sowohl ein Stereozentrum als auch eine helikale Struktur auf. In ihren Studien konnten sie feststellen, dass vor allem die Helizität der Verbindung die Rotationsrichtung dirigiert. Eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung der Gruppe beschäftigte sich mit Fulgiden (siehe **65** in *Abbildung 22*) und deren Rotationsverhalten bei Anregung mit Licht.^[52] Die quantenchemischen Berechnungen und dynamischen Analysen zeigten eine unidirektionale Rotationsbewegung um die Doppelbindung, die ultraschnell (im Bereich 200 – 300 fs) und mit hohen Quantenausbeuten ($\phi \sim 0.55 - 0.68$) abläuft. Auf Grund der einfachen Synthese wären diese Verbindungen sehr leicht zugänglich. Ein experimenteller Nachweis der unidirektionalen Drehbewegung könnte sich jedoch aufgrund der postulierten schnellen Dynamik des Motorsystems schwierig gestalten. In einer weiteren Untersuchung postulierte die Gruppe einen 2-stufigen unidirektionalen Motor (siehe **66** in *Abbildung 22*), dessen Bewegung ausschließlich über zwei photochemische Schritte abläuft.^[53] Auch in diesem Fall wurden ausschließlich quantenchemische Berechnungen durchgeführt.

Durbeej und Mitarbeitern untersuchten Derivaten mit Schiff'schen Basen (siehe **67** – **70** in *Abbildung 22*).^[54] Die durchgeführten theoretischen Berechnungen ließen auf eine im Molekül vorhanden axiale

Chiralität als Mindestanforderung für den Ablauf einer unidirektionalen Drehbewegung schließen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten hohe Quantenausbeuten für die Isomerisierung um die Doppelbindung in beide Richtungen, schnelle Dynamiken der Photoisomerisierung und eine Anregung mit Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums für bestimmte Derivate.^[54c,d]

Erst kürzlich veröffentlichte die Gruppe um *Olivucci* eine Studie, in der das in *Abbildung 23* gezeigte Derivat **75** auf dessen potentielle unidirektionale Bewegung um die zentrale Doppelbindung infolge einer Anregung mit Licht untersucht wurde.^[55]

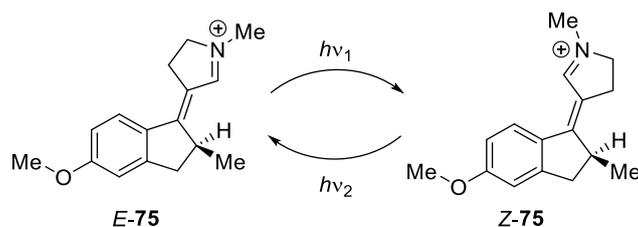


Abbildung 23 E/Z-Isomerisierung des potentiellen unidirektionalen Motors **75**.

Eine Kombination aus transienten Messungen mit quantenchemischen Berechnungen der Potentialfläche im angeregten Zustand sollte Aufschluss darüber geben, wie sich die Trajektorien des Moleküls verhalten. Die photochemischen Untersuchungen ergaben eine ultraschnelle Photoisomerisierung sowohl von $Z \rightarrow E$ als auch von $E \rightarrow Z$ mit guten Quantenausbeuten (20% bzw. 24%). Zudem ließen die schnell ablaufenden Prozesse darauf schließen, dass die 180° -Drehung ohne thermischen Schritt und damit ausschließlich photochemisch abläuft. Die Unidirektionalität wurde mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen untersucht und konnte lediglich für Z nach E beobachtet werden. Von E nach Z wurde eine Bewegung sowohl im als auch gegen den Uhrzeigersinn festgestellt, so dass in diesem Motorsystem keine 360° -Drehung um die Doppelbindung stattfindet. In ihrer Diskussion wiesen die Autoren zudem darauf hin, dass die von *Gindensperger*^[50] beschriebene geringfügige Torsion um die zentrale Doppelbindung nicht ausreicht, um eine unidirektionale Drehung vorhersagen zu können. Trotz der erhaltenen Ergebnisse wäre diese Verbindungsklasse ein interessanter Kandidat für den Einsatz als ultraschnelle, 2-stufige und ausschließlich photochemisch betriebene molekulare Motoren.

Ähnliche Ergebnisse zeigten die quantenchemischen Berechnungen der Gruppen *Li* und *Thiel* an chiralen Azobenzolderivaten (siehe Verbindungen **71**, **72** bzw. **73**, **74** in *Abbildung 22*).^[56] Die Berechnungen der Trajektorien wiesen auf eine stereospezifische unidirektionale Relaxation aus dem angeregten Zustand hin. Damit wären unidirektionale Bewegungen möglich, die aus der Form Potenzialfläche des angeregten Zustandes resultieren. Die Neigung zur direktionalen Bewegung lässt sich in dieser Studie auf eine helikale Anordnung der beiden Azobenzolhälften zueinander zurückführen, die die Bildung einer unsymmetrischen Potentialfläche bewirkt. Da aber in den untersuchten Systemen eine Racemisierung der chiralen Geometrien nicht verhindert werden kann, wird in der Summe keine gerichtete Bewegung ausgeführt.

In den komplexeren Motorsystemen von *Haberhauer* folgen die unidirektionalen Bewegungen keiner Rotationsbewegung um die eigene Achse.^[57] Es handelt sich um Systeme, deren Zusammenspiel aus Einzelbewegungen durch verschiedene Stimuli dazu führt, dass sich ein kleiner Teil des Moleküls unidirektional um eine fiktive Achse bewegt. Als Schalteinheit nutzen die Autoren eine Azobenzol-Einheit, die mit Licht betrieben wird. Die unidirektionale Bewegungsrichtung wird einerseits durch eine chirale, rigide Verlinkung einer Schalteinheit an einen Makrozyklus und andererseits durch die Komplexierung mit Zink (siehe Verbindung **76** in *Abbildung 24*)^[57b] oder durch Oxidation/Reduktion einer Thianthren-Einheit (siehe Verbindung **77** in *Abbildung 24*)^[57a] dirigiert. Die Systeme wurden mit Hilfe von spektroskopischen Methoden sowie quantenchemischen Berechnungen untersucht. In *Abbildung 24* sind die Verbindungen der beiden Studien gezeigt.

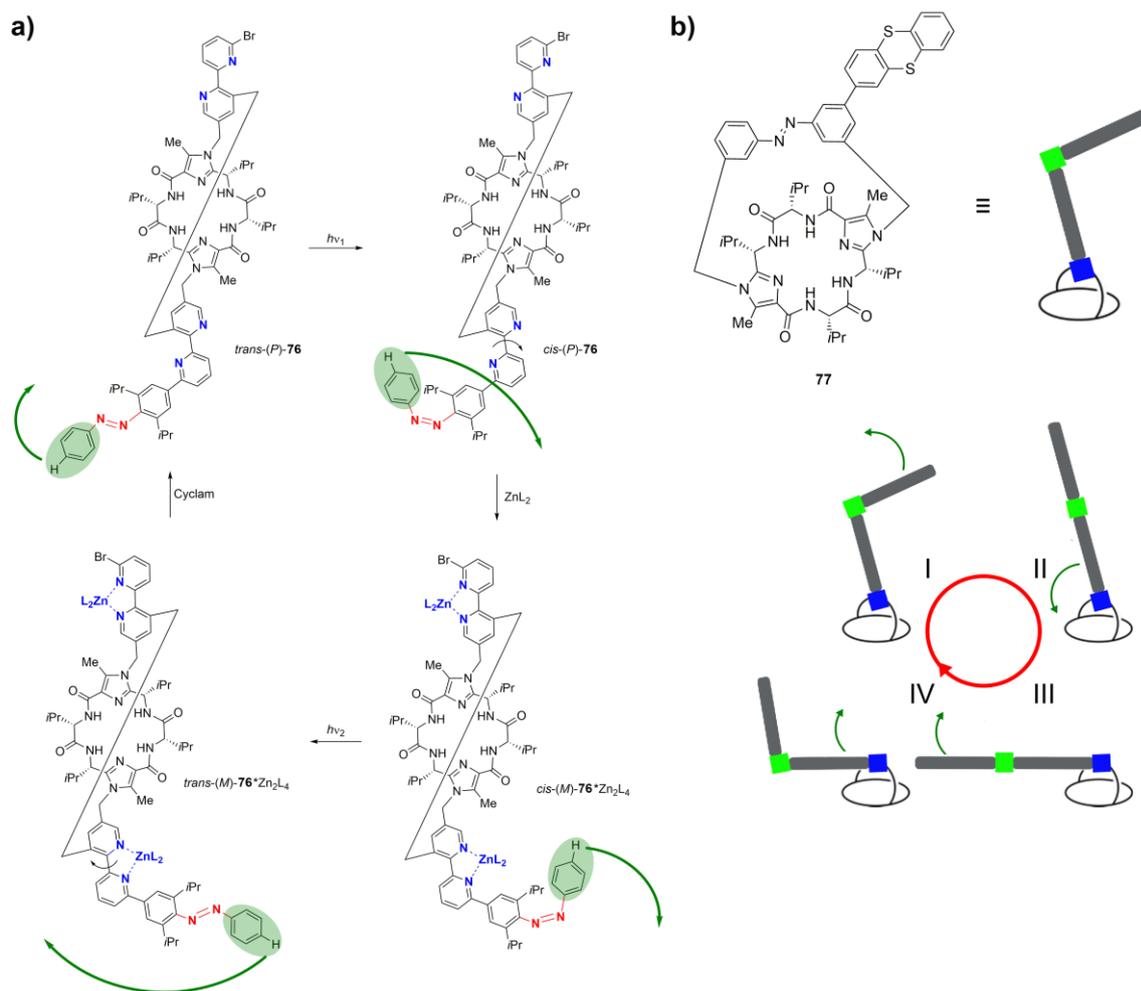


Abbildung 24 Motorsysteme von *Haberhauer* und Mitarbeitern. Die unidirektionale Bewegung eines Molekülteils verläuft um eine fiktive Achse. a) Der Bewegungsablauf des grün markierten Molekülteils in Verbindung **76** beginnt mit einer photochemischen Anregung, wodurch die Azobenzol-Einheit vom *trans*-Isomer in das *cis*-Isomer umgewandelt wird. Die sich anschließende Komplexierung mit $Zn(II)$ führt zu einer Drehung um die Einfachbindung. Ein weiterer photochemischer Schritt, sowie der nachfolgende Ligandenaustausch mit Cyclam vervollständigen den Bewegungsprozess. Grüne Pfeile zeigen die Drehrichtung an. b) Struktur von Verbindung **77** und deren schematische Darstellung. Die beweglichen „Gelenke“ (= Azobenzol-Einheit und Thianthren-

Einheit) sind blau und grün markiert. Durch den alternierenden Ablauf von Oxidation/photochemischer Anregung/Reduktion/photochemischer Anregung (**I**→**II**→**III**→**IV**) findet ein unidirektionaler Bewegungsablauf statt.

Die beiden gezeigten Motorsysteme sind ähnlich aufgebaut. In Verbindung **76** setzt sich der Bewegungsablauf aus vier alternierenden Schritten, zwei photochemischen Schritten und der Komplexierung mit Zn(II) bzw. einem Ligandenaustausch mit einem Cyclam-Liganden, zusammen. Dadurch ergibt sich in der Summe eine Rotationsbewegung des aromatischen Rings (in der *Abbildung 24a*) grün hervorgehoben) in Bezug auf eine fiktive Achse, die in diesem Fall senkrecht zur Papierebene steht. In Verbindung **77** findet eine Kombination aus Oxidation/Reduktion und zwei photochemischen Anregungen statt. Den ersten Schritt bildet dabei (ausgehend von **I**) die Oxidation der Thianthren-Einheit, wodurch sich das Molekül an dieser Achse linear ausrichtet (**II** in *Abbildung 24b*). Im nächsten Schritt wandelt sich *trans*-Azobenzol in *cis*-Azobenzol um, so dass das Molekül an dieser Achse „abknickt“ (**III** in *Abbildung 24b*). Die Bewegungsrichtung ist durch die Fixierung an den Makrozyklus vorgeben. Die nachfolgende Reduktion führt zu einer Rückbildung der ursprünglichen Struktur der Thianthren-Einheit (**IV** in *Abbildung 24b*). Anschließende Anregung mit Licht bildet den Ausgangszustand zurück (**I** in *Abbildung 24b*). Zusammenfassend beschreibt das Molekül eine Art gerichtete Faltung und Entfaltung, die durch elektrische und photochemische Energie angetrieben wird.

2.2 Der Photoschalter Hemithioindigo (HTI)

Das erstmals von Friedländer^[58] im Jahre 1906 hergestellte HTI-Chromophor ist ein unsymmetrisches Molekül, aufgebaut aus einem Thioindigo- und einem Stilbenteil. Die beiden Komponenten sind über eine zentrale Doppelbindung verbunden. Durch die Anregung mit Licht isomerisiert das im Allgemeinen thermodynamisch stabile *Z*-Isomer über eine 180°-Drehung um die zentrale Doppelbindung in das metastabile *E*-Isomer. Die Rückisomerisierung von *E* nach *Z* lässt sich mit Licht einer anderen Wellenlänge oder thermisch umsetzen. In *Abbildung 25* ist die Grundstruktur des Moleküls mit dem entsprechenden Photogleichgewicht gezeigt.

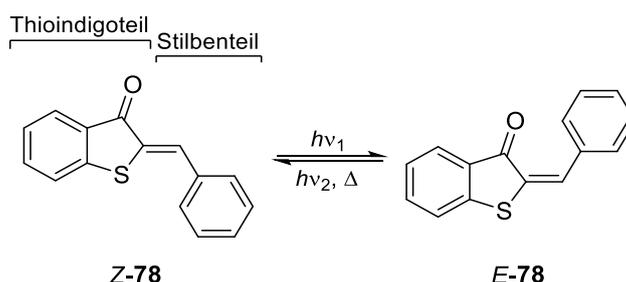


Abbildung 25 Grundstruktur von HTI **78** und dessen photochemisches Gleichgewicht.

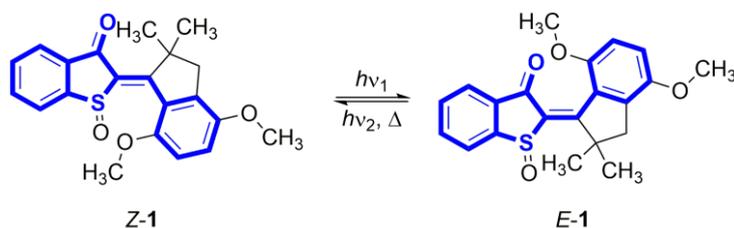
Wie in anderen bekannten Photoschaltern resultiert die Anregung mit Licht in einer Isomerisierung um die zentrale Doppelbindung. Diese starke geometrische Änderung wurde erstmals 1961 genauer untersucht.^[59] HTI weist gegenüber anderen Photoschaltern viele Vorteile auf:^[3] Das Chromophor kann mit Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums angeregt werden.^[60] HTI wird dadurch vor allem für Anwendungen im biologischen Bereich interessant, in dem schädliches UV-Licht nicht eingesetzt werden kann. Die Photoisomerisierung läuft sehr schnell ab, meist im Bereich von Pikosekunden.^[61] Zudem weisen die Isomere eine hohe Bistabilität auf. Da die thermischen Barrieren zwischen *Z* und *E* in den meisten Fällen verhältnismäßig hoch sind, können die Isomere getrennt untersucht werden. Die Photochromie der Isomere ermöglicht eine gezieltere Anregung der Isomere und damit die Optimierung der Ausbeuten durch die Photoisomerisierung. Ein weiterer Vorteil von HTI ist die Ermüdungsresistenz. Nach mehreren tausend Schaltzyklen nimmt die Effizienz der Photoisomerisierung kaum ab.^[62] Trotz der vielen positiven Eigenschaften des Photoschalters gibt es nach wie vor eine überschaubare Anzahl an Studien, die sich mit HTI befassen. In der wissenschaftlichen Suchmaschine *Scifinder* ergibt der Suchbegriff „hemithioindigo“ lediglich 73 Treffer. Im Vergleich dazu finden sich 26536 Einträge für den Suchbegriff „azobenzene“.* Dies zeigt, dass das Potenzial von HTI nach wie vor nicht annähernd ausgeschöpft wurde.

* SciFinder (Chemical Abstracts), Stand 13.11.2019.

3 Erster HTI-basierter unidirektionaler Motor

3.1 Einführung und Zielsetzung

In der Einleitung wurde Hemithioindigo als Photoschalter beschrieben, der durch Anregung mit Licht die Konfiguration der Doppelbindung ändern kann. Diese Isomerisierung zwischen der *Z*- und *E*-Form ist in *Abbildung 25* gezeigt und bildet die Grundlage für den Aufbau eines HTI-basierten, unidirektionalen molekularen Motors. Wie das Motorsystem von *Feringa*^[21] zeigt, wird die 360°-Bewegung um die zentrale Doppelbindung in vier Einzelschritte zerlegt, welche nacheinander in einer Kaskade ablaufen. Um ein molekulares Motorsystem dieser Art mit HTI-Photoschaltern realisieren zu können, muss die HTI-Grundstruktur substituiert und zusätzliche Stereoinformationen eingeführt werden (siehe folgendes Schema 6).



Schema 6 Struktur und photochemisches Gleichgewicht der Isomere *Z* und *E* von des ersten unidirektionalen HTI-Motors **1**. Die Grundstruktur von HTI ist blau hervorgehoben.

In *Schema 6* ist die Grundstruktur des unsubstituierten HTI-Moleküls blau hervorgehoben. Dieser Grundkörper weist zwei Freiheitsgrade auf: Zum einen die *Z/E*-Isomerisierung der zentralen Doppelbindung und zum anderen die freie Drehbarkeit um die Einfachbindung am Stilbenteil. Diese freie Drehbarkeit muss für eine kontrollierte 360°-Drehung um die zentrale Doppelbindung in HTI eingeschränkt werden. Bei Motor **1** aus *Schema 6* ist der Stilbenteil über einen Cyclopentanring an die Doppelbindung gebunden. Damit wird das HTI-Gerüst rigide, so dass eine zyklische 360°-Drehbewegung ausschließlich um die Doppelbindung erfolgen kann. Zusätzlich wird der Stilbenteil in *ortho*- und *meta*-Position mit Methoxygruppen substituiert, um die Absorption von **1** mehr in den Bereich des sichtbaren Lichts zu verschieben (gilt für die *ortho*-Substitution). Dadurch erhöht sich zudem der sterische Anspruch in diesem Bereich. Durch die Oxidation am Schwefel wird ein Stereozentrum eingeführt, wodurch **1** racemisch als (*R*)/(*S*)-Gemisch vorliegt. Im Bereich des Schwefels steigt dadurch der sterische Anspruch durch die Abstoßung zwischen Sulfoxid- und Methoxygruppe. Eine sterische Abstoßung findet ebenfalls auf Seiten der Methylgruppen und des Carbonylsauerstoffatoms statt. In Konsequenz daraus bildet das HTI-Derivat **1** eine helikale Form ((*P*)- und (*M*)-Helix) aus. Kombiniert man alle in **1** enthaltenen Stereoinformationen, also *E/Z*-, (*R*)/(*S*)- und (*M*)/(*P*)-Isomere, ergeben sich acht Isomere, wobei vier davon jeweils zueinander enantiomer bzw. diastereomer sind. In *Abbildung 26* sind alle Isomere gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind nicht

alle Beziehungen zueinander angegeben. Die farbigen Markierungen zeigen die Diastereomere (türkis) und Enantiomere (rot) zueinander an.

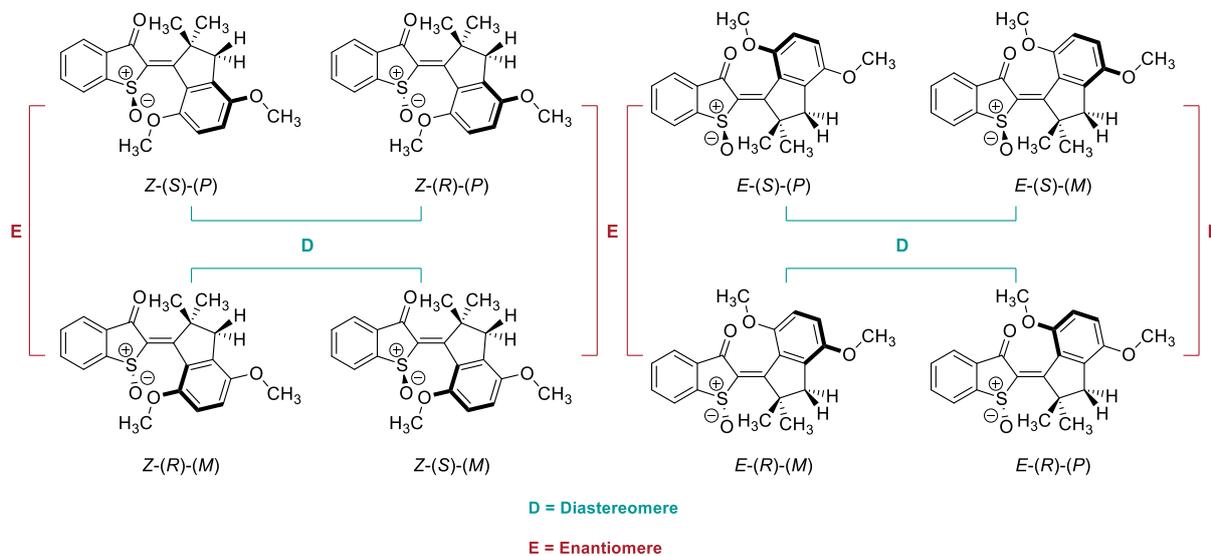
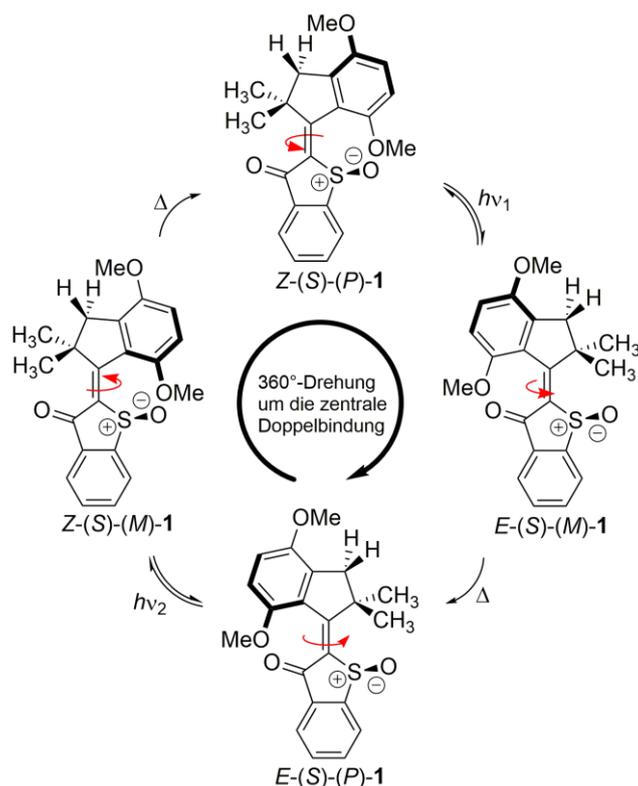


Abbildung 26 Acht Isomere, die durch die Stereoinformation in Motor **1** gebildet werden. Jeweils vier sind zueinander enantiomer oder diastereomer. Der Bezug zueinander ist durch farbige Markierungen (rot = Enantiomere; türkis = Diastereomere) angegeben. Der Übersichtlichkeit halber sind nicht alle Enantiomerenpaare und Diastereomerenpaare durch Markierungen verknüpft.

Interessant für spektroskopische Untersuchungen sind die jeweiligen Diastereomere, da ihre energetische Lage unterschiedlich ist und somit eine Adressierung mit verschiedenen Energiequellen (thermisch und photochemisch) ermöglicht wird. Unter photochemischer Anregung mit anschließender thermischer Equilibrierung zeigten die Messergebnisse eine Abfolge an nacheinander auftretenden Isomeren, die Rückschlüsse auf eine unidirektionale Drehung um die Doppelbindung gaben. Im nachfolgenden *Schema 7* ist eine Kaskade anhand des (*S*)-Isomers von **1** gezeigt. Allgemein werden die nachfolgenden Untersuchungen, wenn nicht anders angegeben, am (*S*)-Enantiomer erklärt. Die Messungen wurden in der Regel mit dem Racemat von **1** durchgeführt.



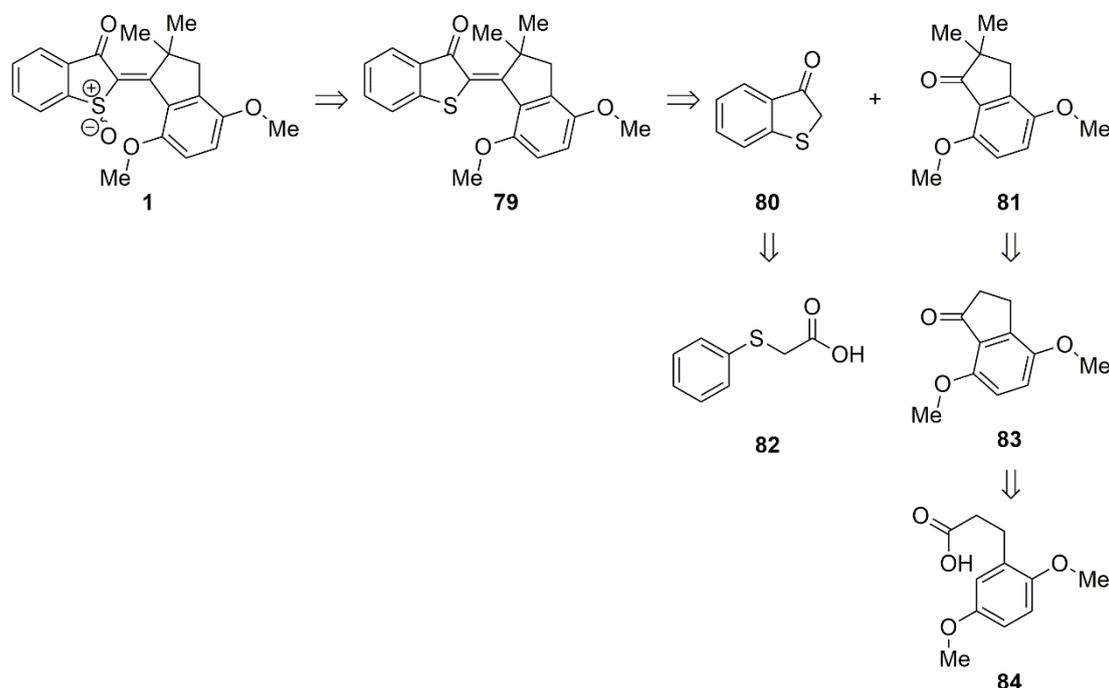
Schema 7 Allgemeiner Rotationszyklus von Motor 1.

Ausgehend vom $Z-(S)-(P)$ -Isomer von **1** wird photochemisch angeregt, wodurch im Verlauf der Relaxation aus dem angeregten Zustand das $E-(S)-(M)$ -Isomer gebildet wird. Dieses Isomer ist thermisch instabil, da sich die Methylgruppen und der Sauerstoff des oxidierten Schwefels sterisch abstoßen. Gleiches gilt für die Methoxygruppe in der näheren Umgebung des Carbonyls am Thioindigoteil. Um diesen ungünstigen Zustand zu verlassen, invertiert die Helix von (M) nach (P) . Das heißt, der Stilbenteil dreht sich zusammen mit der *ortho*-Methoxygruppe über das Sauerstoffatom des Carbonylsubstituenten. Dadurch richten sich die Methylgruppen in eine günstigere Position in Bezug zum Sulfoxid-Sauerstoffatom aus. Insgesamt werden damit die ersten 180° der Drehbewegung abgeschlossen. Ausgehend von Isomer $E-(S)-(P)$ -**1** wird nochmals photochemisch angeregt, wobei im Verlauf der Relaxation aus dem angeregten Zustand das metastabile Z -Isomer von **1** mit einer (M) -Helix gebildet wird. Dieses Isomer ist energetisch noch ungünstiger als das zuvor genannte $E-(S)-(M)$ -Isomer. Dies liegt an der ungünstigen Stellung des Stilbenteils in Bezug auf die Sulfoxidgruppe. Da sowohl Sulfoxid als auch die Methoxygruppe nach vorne zeigen (aus der Papierebene heraus), ergibt sich eine starke sterische Abstoßung beider Reste. Diese wiederum bewirkt, dass die Helixinversion (M) zu (P) abläuft und das Ausgangsisomer $Z-(S)-(P)$ gebildet wird, wodurch die zweite 180° -Drehung abgeschlossen wird. Zusammengefasst findet eine komplette 360° -Rotation des Stilbenteils um die zentrale Doppelbindung in Bezug zum Thioindigoteil statt. In *Schema 7* sind die einzelnen Drehbewegungen mit roten Pfeilen angezeigt. Die Rotationsrichtung hängt von der Konfiguration des Stereozentrums ab. Im gezeigten Beispiel liegt das chirale Zentrum in einer (S) -Konfiguration vor. Damit ergibt sich eine Drehrichtung im Uhrzeigersinn. Durch das (R) -Enantiomer dreht sich die

Drehrichtung um und verläuft damit gegen den Uhrzeigersinn. Wie diese Drehbewegung bewiesen werden kann, wird in den nächsten Kapiteln beschrieben. Zudem wird die vollständige Charakterisierung des Moleküls gezeigt und dessen photophysikalische Eigenschaften untersucht.

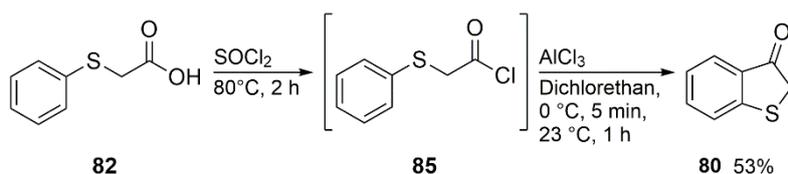
3.2 Synthese

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Untersuchung eines unidirektionalen Motors. Das Grundgerüst ist auf Hemithioindigo (HTI) zurückzuführen. Um einen molekularen Motor zu erhalten, sind verschiedene Stereoinformationen notwendig. Da HTI eine photoisomerisierbare Doppelbindung aufweist, ergibt sich die erste Stereoinformation aus den intrinsischen Eigenschaften des Grundchromophors. Zwei weitere Stereoinformationen werden durch eine Oxidation des Schwefels zum Sulfoxid (*R/S*) und durch eine helikale Form (*P/M*) gebildet, die sich aus den Struktureigenschaften des Moleküls ergibt. In *Schema 8* ist die Retrosynthese dieses HTI-Derivates **1** gezeigt. Erstmals wurde **1** von *M. Güntner* (Ak Dube) synthetisiert.



Schema 8 Retrosynthese des unidirektionalen Motors **1**. Die Synthese lässt sich auf die Verbindungen Phenylthioessigsäure **82** und Dimethoxyphenylpropansäure **84** als kommerziell erhältliche Edukte zurückführen.

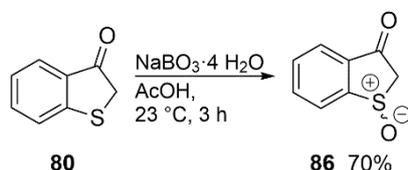
Die in *Schema 8* gezeigten retrosynthetischen Schritte beinhalten die Oxidation des HTIs **79**. Dieser soll in einer Kondensationsreaktion aus den beiden Reaktionspartnern Benzothiophenon **80** und Dimethoxyindanon **81** gebildet werden. **81** sollte ausgehend von kommerziell erhältlicher Dimethoxyphenylpropansäure **84** über einen intramolekularen säurekatalysierten Ringschluss zu **83**^[63] und einer nachfolgenden zweifachen Methylierung dargestellt werden.^[64] Benzothiophenon **80** lässt sich ausgehend von kommerziell erhältlicher Phenylthioessigsäure **82** mittels Carbonsäureaktivierung und anschließender *Friedel-Crafts*-Acylierung darstellen.^[65] Die Reaktionsbedingungen dazu sind in *Schema 9* gezeigt.



Schema 9 Darstellung von Benzothiophenon **80** ausgehend von Phenylthioessigsäure **82**. Nach einer Carbonsäureaktivierung mit Thionylchlorid wurde über eine intramolekulare *Friedel-Crafts*-Acylierung der Fünfring zum gewünschten Produkt **80** geschlossen. Das Carbonsäurechlorid **85** wurde nicht charakterisiert.

Um Benzothiophenon **80** herzustellen, wurde **82** mit Thionylchlorid refluxiert. Dabei fungierte SOCl₂ sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel. Überschüssiges SOCl₂ wurde mit Hilfe einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle *in vacuo* entfernt und der erhaltene Rückstand anschließend über eine *Friedel-Crafts*-Acylierung mit AlCl₃ bei 0 °C weiter umgesetzt. Benzothiophenon **80** ist sauerstoff- und lichtempfindlich und neigt zur Dimerisierung zu Thioindigo. Eine säulenchromatographische Reinigung war nur bedingt möglich, da die Dimerisierung auch säure- oder basenkatalytisch abläuft. Benzothiophenon **80** wurde deshalb als Rohprodukt eingesetzt. In der in *Schema 9* gezeigten Umsetzung wurden 53% des Rohprodukts erhalten.

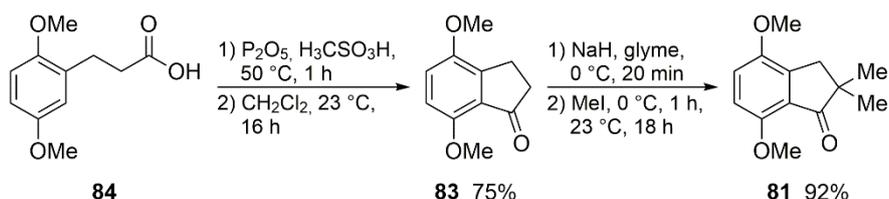
Für verschiedene Untersuchungen sollte **80** oxidiert werden. Dazu wurde Natriumperborat und konzentrierte Essigsäure verwendet. Durch die *in situ* entstandene Peressigsäure wurde selektiv zum Sulfoxid **86** oxidiert. *Schema 10* zeigt die Reaktionsbedingungen der Umsetzung.



Schema 10 Oxidation von **80** zu oxidiertem Benzothiophenon **86** in einer Ausbeute von 70%.

Bei der Oxidation wurde das Rohprodukt **80** eingesetzt. Das entstandene Produkt **86** konnte im Gegensatz zu **80** mittels Säulenchromatographie gereinigt und somit in einer Ausbeute von 70% elementaranalysenrein erhalten werden. **86** wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit für verschiedene Untersuchungen in Zusammenhang mit Kondensationsreaktionen zur Bildung von HTIs eingesetzt.

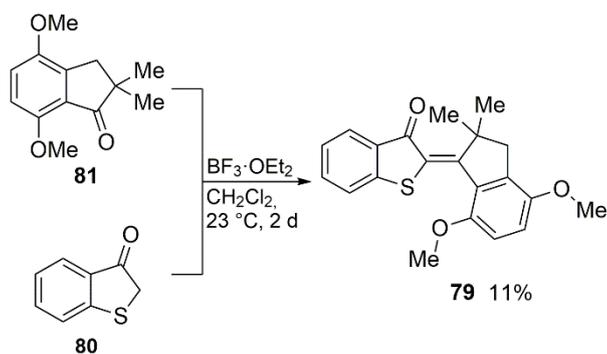
Dimethoxyindanon **83** wurde mit Hilfe eines säurekatalytischen intramolekularen Ringschlusses ausgehend von Dimethoxypropansäure **84** hergestellt. Um **83** zu Methylieren, wurde nach einer literaturbekannten Methode mit Natriumhydrid deprotoniert und weiter mit MeI zu **81** umgesetzt.^[64] In *Schema 11* sind die Reaktionsbedingungen der Umsetzung von **84** zu **83** und die anschließende Methylierung zu Verbindung **81** gezeigt.



Schema 11 Säurekatalysierter intramolekularer Ringschluss zu **83** und anschließende zweifache Methylierung zu **81**.

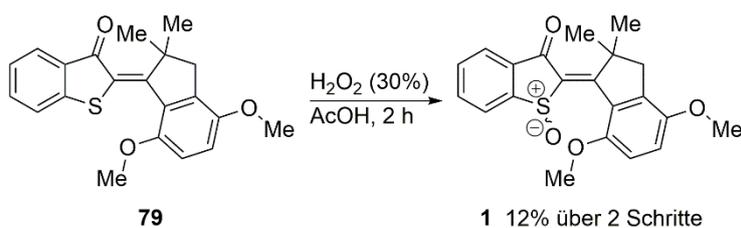
Bei der säurekatalytischen Umsetzung von **84** wurde das gewünschte Produkt **83** nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 75% erhalten. Die anschließende zweifache Methylierung ergab Produkt **81** nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 92%.

HTI **79** sollte über eine literaturbekannte Lewis-Säure katalysierte Kondensationsreaktion hergestellt werden.^[66] Als Lewis-Säure wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen sind in *Schema 12* gezeigt.



Schema 12 Kondensationsreaktion von Benzothiophenon **80** mit Indanon **81**. Es konnten 11% des sauberen HTIs **79** erhalten werden.

Die Umsetzung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurden beide Edukte **80** und **81** in CH_2Cl_2 unter Schutzgas vorgelegt und die Lewis-Säure zugegeben. In späteren Studien von *E. Uhl* (PhD-Student, AK Dube) konnten die Ausbeuten durch veränderte Reaktionsbedingungen verbessert werden (siehe Kapitel 5). Bei der Synthese von **79** wurden beide Isomere *Z* und *E* erhalten, deren Trennung über eine säulenchromatographische Reinigung möglich war. Ein Isomer konnte aufgrund des ähnlichen Elutionsverhaltens nicht vom Nebenprodukt Thioindigo abgetrennt werden, weshalb die Ausbeute nur für das andere Isomer bestimmt werden konnte (die Isomere *Z* und *E* wurden nicht zugeordnet). In der in *Schema 12* gezeigten Reaktion wurde **79** in einer Ausbeute von 11% erhalten. Für die Oxidation wurde HTI **79** hergestellt und anschließend als Rohprodukt eingesetzt. Als Oxidationsmittel wurde H_2O_2 (30%) in konzentrierter Essigsäure verwendet.^[67] Hierbei entsteht *in situ* Peressigsäure, die zu einer Oxidation des Schwefels zum Sulfoxid oder Sulfon (nicht gezeigt) führt. In *Schema 13* sind die Reaktionsbedingungen dieser Umsetzung zu HTI-Motor **1** abgebildet.

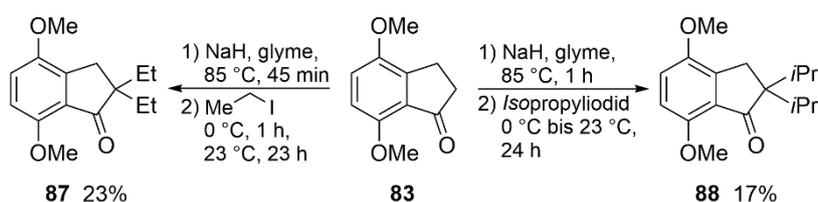


Schema 13 Oxidation von HTI **79** zu Motor **1** mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AcOH}$ (konz.). Die Ausbeute wurde ausgehend vom eingesetzten Indanon **81** über zwei Reaktionsstufen bestimmt.

In allen getesteten Ansätzen wurde H_2O_2 im großen Überschuss eingesetzt, wodurch die Ausbeuten nicht signifikant verbessert werden konnten. In vielen Fällen wurde eine Überoxidation zum Sulfon beobachtet, während das eingesetzte Edukt **79** nicht vollständig umgesetzt war. Zudem waren lange Reaktionszeiten notwendig. Insgesamt sind die hier angewandten Reaktionsbedingungen für die Oxidation noch nicht optimiert, was für die Darstellung von Motor **1** allerdings nicht maßgeblich war. Weitere Experimente mit Natriumperborat konnten dieses als geeigneteres Oxidationsmittel herausstellen. Das Reagenz erwies sich im Vergleich zu H_2O_2 auch bei einem Einsatz im Überschuss selektiver. Die Ausbeuten der Oxidation konnten dadurch verbessert werden.

Das erhaltene oxidierte HTI-Derivat **1** wurde in verschiedenen Studien bezüglich der photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften untersucht. Des Weiteren wurde die Rotationsbewegung des Stilbenteils studiert.

Zum besseren Nachweis der Rotationsbewegung sollten Derivate mit verschiedenen Substitutionsmustern hergestellt werden. Das Grundgerüst des Motors sollte dabei erhalten bleiben. Eine erste Idee für ein verändertes Moleküldesign war die Synthese von sterisch anspruchsvolleren Indanonderivaten **87** und **88** ausgehend von **83**. Die Reaktionsbedingungen sind in *Schema 14* gezeigt und lehnen sich an eine literaturbekannte Synthese an.^[64]



Schema 14 Darstellung der Indanon-Derivate **87** und **88** ausgehend von **83** in einer Ausbeute von 23% bzw. 17%.

Die Herstellung von **87** und **88** resultierte in verhältnismäßig niedrigen Ausbeuten (23% für **87** und 17% für **88**). Die Reaktionsbedingungen wurden nicht weiter optimiert. Analog zur Herstellung von Motor **1** sollten die Indanon-Derivate in einer Kondensationsreaktion eingesetzt werden. In *Tabelle 3* sind die dazu untersuchten Bedingungen aufgelistet.

Tabelle 3 Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Kondensationsreaktion von Ethylindanon **87** oder *i*Propylindanon **88** mit Benzothiophenon **80** oder oxidiertem Benzothiophenon **86**. In keinem der Ansätze konnte eine Produktbildung beobachtet werden.

	Indanon	Benzothiophenon	Reagenz	Lösungsmittel	Temperatur	Produkt?
1	88 (<i>iPr</i>)	80	BF ₃ ·OEt ₂	CH ₂ Cl ₂	23 – 50 °C	-
2			BF ₃ ·OEt ₂	CH ₂ Cl ₂	0 °C	-
3			BF ₃ ·OEt ₂	CH ₂ Cl ₂	23 °C	-
4		80	Piperidin	Benzol	100 °C	-
5	87 (Et)		Pyridin	Pyridin	100 °C	-
6		Piperidin	Benzol	100 °C	-	
7		86	Pyridin	Pyridin	100 °C	-
8		80	BF ₃ ·OEt ₂	CH ₂ Cl ₂	0 °C	-

Wie *Tabelle 3* zeigt, wurden verschiedene Bedingungen untersucht, um die sterisch anspruchsvolleren Indanone **87** und **88** mit Benzothiophenon **80** oder **86** zu kondensieren. Dazu wurden verschiedene Basen oder die Lewis-Säure BF₃·OEt₂ eingesetzt. In allen Ansätzen konnte kein Produkt beobachtet werden. Da der Fokus vor allem auf der Untersuchung der Eigenschaften von Motor **1** lag, wurden keine weiteren Reaktionsbedingungen bezüglich der Kondensationsreaktionen sterisch anspruchsvoller Indanone untersucht.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Röntgenkristallstrukturanalysen und molarer Absorptionskoeffizient von **1**

Zunächst muss die Struktur der jeweiligen Isomere *Z* und *E* von Motor **1** geklärt werden. Dazu eignet sich die Röntgenkristallstrukturanalyse.[†] Um geeignete Kristalle zu erhalten, wurden die Isomere mittels gewöhnlicher Säulenchromatographie getrennt und die reinen Isomere kristallisiert. Um zu gewährleisten, dass es sich bei den erhaltenen Kristallen nur um eine Spezies handelt, wurden vor der Analyse ¹H-NMR-Spektren der jeweiligen Isomere gemessen. Anschließende Röntgenkristallstrukturanalysen machten eine eindeutige Zuordnung zum jeweiligen Racemat von *Z*–(*S*)–(*P*)/*Z*–(*R*)–(*M*) und *E*–(*S*)–(*P*)/*E*–(*R*)–(*M*) bzw. Enantiomer möglich. In der *Abbildung 27* sind die Strukturen gezeigt.

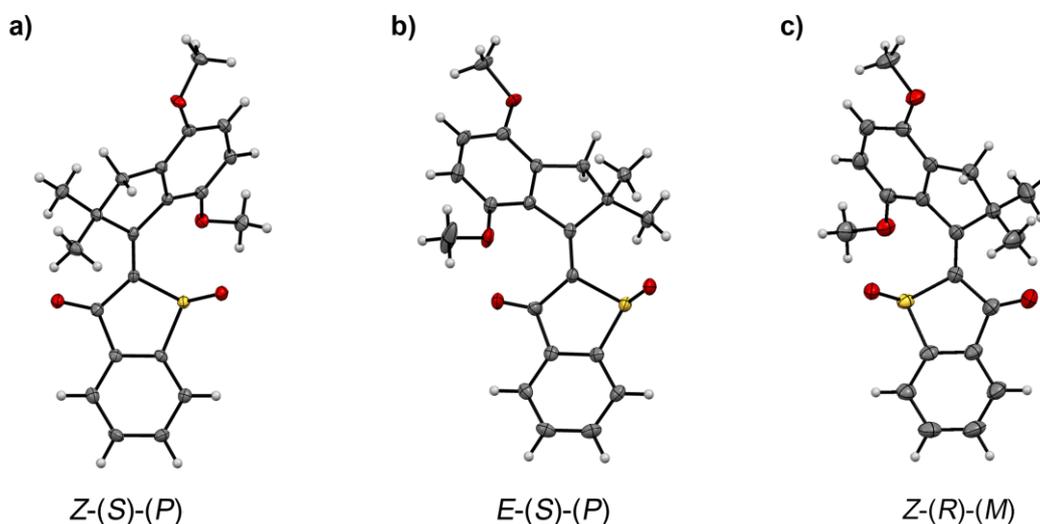


Abbildung 27 Kristallstrukturen von **1**. Die bei $T = 100$ K (*Z*–(*S*)–(*P*)/*Z*–(*R*)–(*M*), *E*–(*S*)–(*P*)/*E*–(*R*)–(*M*)) bzw. $T = 173$ K (*Z*–(*R*)–(*M*)) beobachteten Parameter für die Auslenkung der Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben. a) Struktur der racemischen *Z*–(*S*)–(*P*)/*Z*–(*R*)–(*M*)-Isomere. Hier ist das *Z*–(*S*)–(*P*)-Isomer gezeigt. b) Struktur der racemischen *E*–(*S*)–(*P*)/*E*–(*R*)–(*M*)-Isomere. Hier ist das *E*–(*S*)–(*P*)-Isomer gezeigt. c) Struktur des enantiomerenreinen *Z*–(*R*)–(*M*)-Isomers. Die Kristallisation wurde nach der Auftrennung der Enantiomere mittels chiraler HPLC (Retentionszeit 38 min, *CHIRALPAK*[®] IC-Säule der Firma *Diacel*, Laufmittel *n*-Heptan/ 2-PrOH 8:2 bei 40 °C) durchgeführt.

In der *Abbildung* sind die Strukturen so gezeigt, dass der Thioindigoteil planar in der Ebene liegt. Damit wird die räumliche Ausrichtung des Stilbenteils und der Substituenten verdeutlicht. Bei Betrachtung der Struktur des *Z*-Isomers (*Abbildung 27a*) fällt auf, dass sich der Stilbenteil und der *ortho*-Methoxysubstituent räumlich hinter das Sulfoxid-Sauerstoffatom orientiert. Auf der Seite des Carbonyls am Thioindigoteil befindet sich das Sauerstoffatom zwischen den beiden Methylgruppen. Durch die sterische Abstoßung bildet **1** eine helikale Form aus, wodurch sich der Stilbenteil räumlich

[†] Röntgenkristallstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Peter Mayer durchgeführt.

hinter den Thioindigoteil dreht. Für das Z –(S)–(P)–Isomer orientiert sich die Torsion der Helix in die Papierebene hinein (P –Helix), bei dessen Enantiomer Z –(R)–(M) aus der Papierebene heraus (M –Helix). Der sich daraus ergebende Torsionswinkel zwischen $SC=CC(Ar)$ beträgt für das Z –Isomer 12.8° . Die Bindungslänge der Doppelbindung ist mit 1.358 \AA nur geringfügig länger, als in planaren HTIs.^[68]

Die Kristallstruktur des E –(S)–(P)/ E –(R)–(M)–Isomers (Abbildung 27b), zeigt ebenfalls eine helikale Konfiguration. Der Torsionswinkel $C(\text{Carbonyl})C=CC(Ar)$ beträgt 16.2° . Das Sauerstoffatom des Sulfoxids orientiert sich zwischen die beiden Methylgruppen. Der Aromat des Stilbenteils mit der *ortho*–Methoxygruppe zeigt (aus der Papierebene heraus) über die Carbonylgruppe.

Die Struktur aus Abbildung 27c) entspricht dem reinen Z –(R)–(M)–Enantiomer von Motor **1**, das nach einer Auftrennung mittels chiraler HPLC kristallisiert werden konnte. Die räumliche Orientierung des Stilbenteils bzw. aller Substituenten entspricht dem Spiegelbild der in Abbildung 27a) gezeigten Struktur des Z –(S)–(P)–Isomers.

Durch getrennte Kristallisation von Z –**1** und E –**1** wurde die Bestimmung des molaren Absorptionskoeffizienten für die reinen Isomere vereinfacht. Abbildung 28 zeigt die Spektren für beide Isomere.

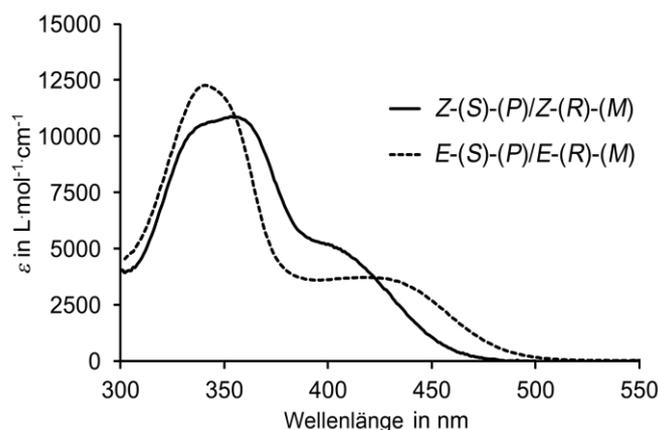


Abbildung 28 Molarer Absorptionskoeffizient ϵ der beiden Isomere Z –**1** (schwarz) und E –**1** (schwarz gestrichelt) in CD_2Cl_2 bei $23^\circ C$.

3.3.2 NMR–Analysen von Motor **1**

Die Kristallstrukturen ermöglichen eine eindeutige Zuordnung der Isomere Z –**1** und E –**1**. Die räumliche Anordnung in der Lösung kann sich allerdings von der Anordnung im Kristall unterscheiden. Um die räumliche Struktur von **1** in Lösung bestimmen zu können, wurden 2D–NMR–spektroskopische Methoden, wie NOESY und HMBC durchgeführt. Zunächst wurden die 1H –NMR–Spektren den jeweiligen Isomeren zugeordnet. Um eine Verwechslung auszuschließen, wurden die mittels Röntgenkristallstrukturanalysen untersuchten Kristalle von Z und E gelöst und getrennt untersucht. Die dabei erhaltenen Spektren für die racemischen Mischungen sind in Abbildung 29 gezeigt.

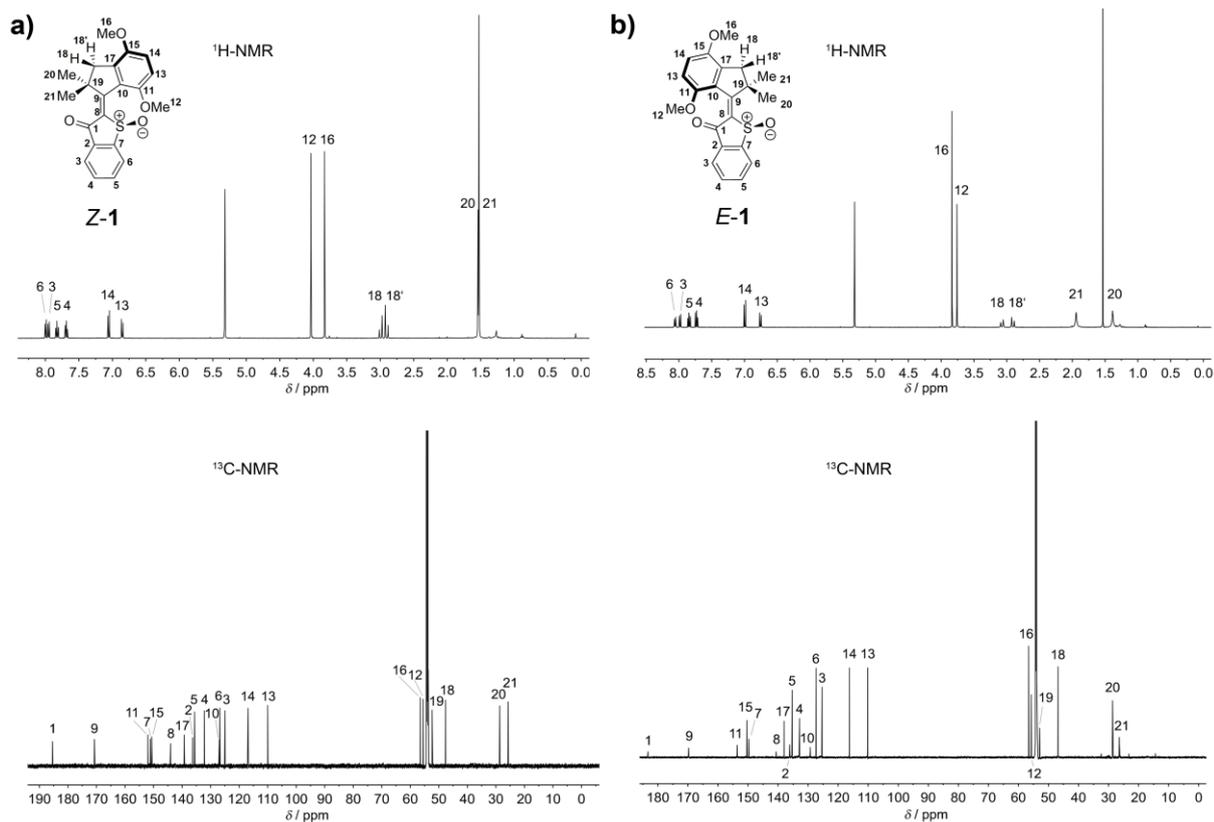


Abbildung 29 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Isomere **Z-1** (a) und **E-1** (b). Die Zuordnung der Isomere wurde mit Hilfe der für die Röntgenkristallstrukturanalysen verwendeten Kristalle durchgeführt. Der Übersichtlichkeit halber zeigen die Strukturen jeweils nur das (*S*)-Isomer.

Die gelösten Kristalle für die Isomere **Z** und **E** zeigten reine NMR-Spektren mit jeweils nur einer erkennbarer Spezies. Die dabei erhaltenen Signalsätze konnten somit eindeutig den Isomeren **Z** und **E** von Motor **1** zugeordnet werden.

Um Strukturinformation über **1** in Lösung zu erhalten, wurden NOESY-Spektren der getrennten Isomere mit verlängerter Mischzeit (3.6 s) aufgenommen. Durch die Verlängerung der Mischzeit in der Pulssequenz können sich Signale von Kopplungen über längere Distanzen entwickeln und dadurch detektiert werden.

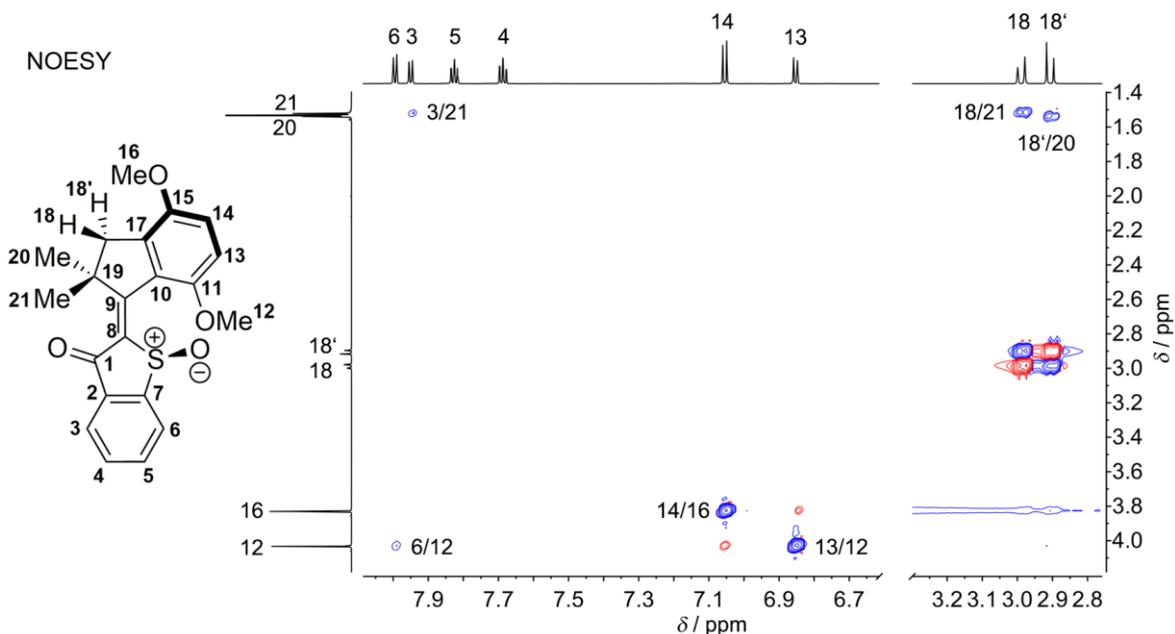


Abbildung 30 NOESY-Spektrum (800 MHz, 27 °C) von *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-**1** in CD₂Cl₂, gemessen mit 3.6 s Mischzeit. Die Signale sind den Protonen aus der Struktur von **1** mit Nummern zugeordnet. Kopplungen zwischen den Protonen 3/21, 6/12 weisen eindeutig auf die *Z*-Konfiguration hin.

Durch die Kopplungen der Protonen 3 zu 21 und 6 zu 12 konnte die Konfiguration von *Z*-**1** in Lösung bestätigt werden. Die relativen Signalintensitäten ließen zudem Rückschlüsse bezüglich der H-H-Abstände und folglich auch bezüglich der Struktur in Lösung zu. Der Abstand zwischen Methylgruppe 21 am Stilbenteil und Proton 3 am Thioindigoteil ist im Vergleich zu 6/12 verkürzt. Die beobachtete schwächere Kopplung zwischen Proton 6 am Thioindigoteil und der Methoxygruppe 12 am Stilbenteil ließ auf einen größeren Abstand schließen. Wie im Kristall auch, orientieren sich die Methoxygruppen in Richtung der aromatischen Protonen 13 und 14, was durch die beobachtbaren Kopplungen in den NOE-Messungen bestätigt werden konnte. Folglich fehlen Kopplungen zwischen den Protonen 18 und 18' und der Methoxygruppe 16. Zusammenfassend stimmen die Ergebnisse für die strukturelle Analyse von *Z*-**1** in Lösung mit der gemessenen Kristallstruktur überein.

Die beobachteten Kopplungen in den NOESY-Spektren des *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomers machten ebenfalls Rückschlüsse auf die räumliche Struktur in Lösung möglich. In Abbildung 31 ist das NOESY-Spektrum für *E*-**1** gezeigt.

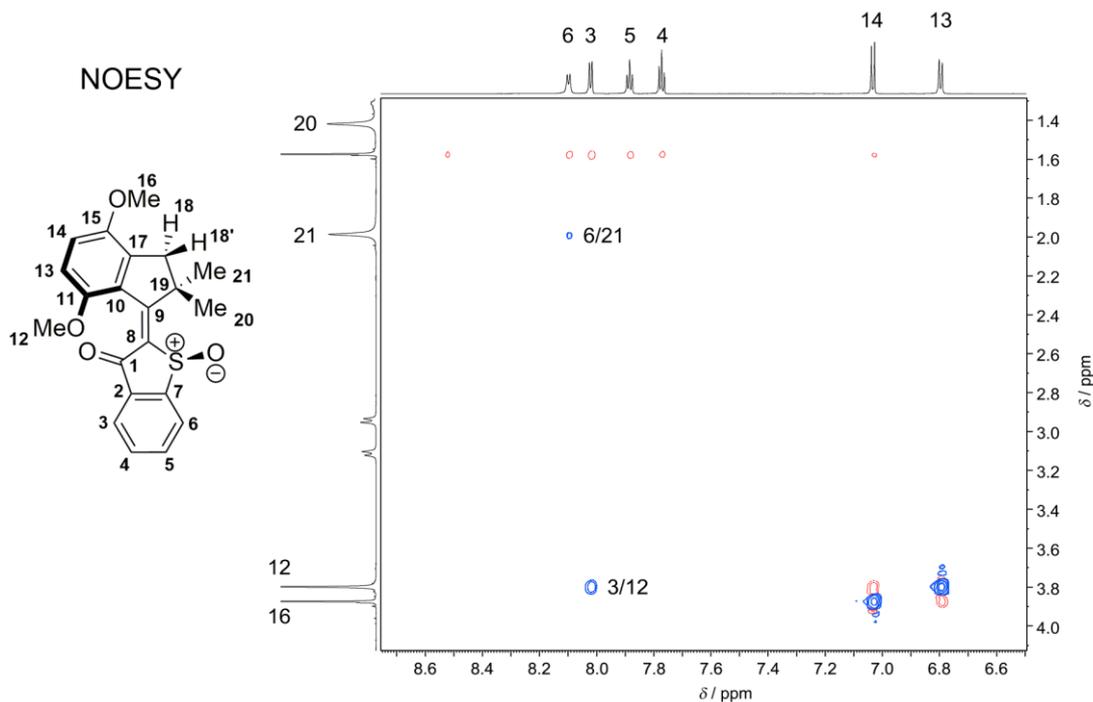


Abbildung 31 NOESY-Spektrum (800 MHz, 27 °C) von *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-**1** in CD_2Cl_2 , gemessen mit 3.6 s Mischzeit. Die Signale sind den Protonen aus der Struktur von *E*-**1** mit Nummern zugeordnet. Kopplungen zwischen den Protonen 3/12 und 6/21 bestätigen die *E*-Konfiguration.

Durch die NOE-Kopplungen der Protonen 3/12 und 6/21 konnte die *E*-Konfiguration bestätigt werden. Zudem zeigte das Spektrum die Kopplungen zwischen 13/12 und 14/16, so dass auch in dieser Struktur die Methoxygruppen in Richtung der aromatischen Protonen orientiert sind. Die räumliche Struktur von *E*-**1** in Lösung stimmt mit den erhaltenen Ergebnissen aus der Kristallstruktur überein.

Weitere strukturelle Erkenntnisse ließen sich aus den HMBC-Spektren ziehen. *Abbildung 32* zeigt beide HMBC-Spektren für die Racemate von *Z*-**1** und *E*-**1**. Für die Strukturaufklärung in Lösung war vor allem der aliphatische Teil des Spektrums von Interesse, weshalb in der *Abbildung* nur dieser Ausschnitt vergrößert wurde. Bei Betrachtung der Spektren von *Z*-**1** (*Abbildung 32a*) und *b*) fiel auf, dass die Kopplungen zwischen H-18' und C-21, sowie H-18 und C-9 fehlen. Dieser Effekt lässt sich mit Hilfe der *Karplus*-Beziehung erklären, nach der die Kopplungskonstante bei Torsionswinkeln $\sim 90^\circ$ sehr klein wird.^[69] Gemäß dieser Beziehung spannen C(21)-C(19)-C(18)-H(18') und C(9)-C(19)-C(18)-H(18) einen Torsionswinkel nahe 90° auf. Die aus der Kristallstruktur erhaltenen Werte betragen 93.6° und 96.8° , so dass sich eine gute Übereinstimmung ergab. Die räumliche Struktur von *Z*-**1** in Lösung entspricht somit der Struktur im Kristall.

Ähnliches galt für das *E*-Isomer von Motor **1**. In den HMBC-Spektren (*Abbildung 32c*) und *d*) fehlten ebenfalls mehrere Kopplungen: H-18'/C-21, H-18/C-9, H-18/C-15 und H-18/C-10. Die entsprechenden Torsionswinkel (C(21)-C(19)-C(18)-H(18')), C(9)-C(19)-C(18)-H(18), C(15)-C(17)-C(18)-H(18) und C(10)-C(17)-C(18)-H(18)) müssen somit ebenfalls annähernd 90° betragen. Verglichen mit der

Kristallstruktur konnte dieser Befund bestätigt werden (86.0° , 90.2° , 79.7° und 102.5°). Die Struktur von *E*-**1** in der Lösung stimmt somit ebenfalls gut mit der Struktur im Kristall überein.

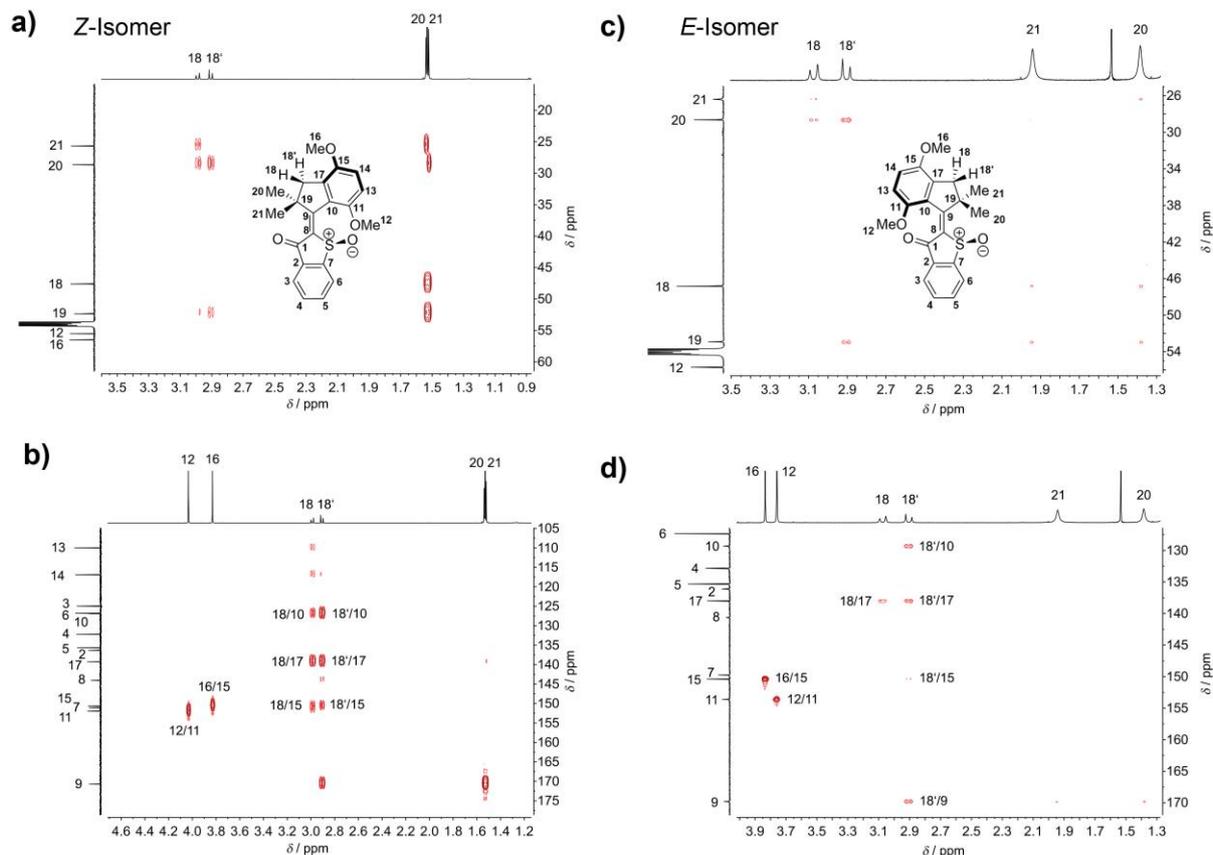


Abbildung 32 HMBC-Spektren der *Z*- (800 MHz, 27°C , CD_2Cl_2) und *E*-Isomere (600 MHz, 27°C) von Motor **1**. a) HMBC-Spektrum von *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-**1** mit dem aliphatischen Ausschnitt des Spektrums. Aufgrund eines Torsionswinkels C(21)-C(19)-C(18)-H(18') nahe 90° kann die Kopplung zwischen H-18' und C-21 nicht beobachtet werden. b) HMBC-Spektrum von *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-**1**. Der aliphatisch-aromatische Bereich des Spektrums ist abgebildet. Aufgrund eines Torsionswinkels C(9)-C(19)-C(18)-H(18) nahe 90° kann die Kopplung zwischen H-18 und C-9 nicht beobachtet werden. c) HMBC-Spektrum von *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-**1** mit dem aliphatischen Ausschnitt des Spektrums. Die Kopplung zwischen H-18' und C-21 fehlt, da der Torsionswinkel zwischen C(21)-C(19)-C(18)-H(18') annähernd 90° beträgt. d) HMBC-Spektrum von *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-**1**. Der aliphatisch-aromatische Bereich des Spektrums ist abgebildet. Die Kopplungen zwischen H-18 und C-9, H-18 und C-15, H-18 und C-10 fehlen, da der Torsionswinkel zwischen C(9)-C(19)-C(18)-H(18), C(15)-C(17)-C(18)-H(18) und C(10)-C(17)-C(18)-H(18) annähernd 90° beträgt.

Die Konformation der Kristallstrukturen von Motor **1** wurde durch die Ergebnisse aus den angewandten NMR-spektroskopischen Methoden in Lösung in guter Übereinstimmung ergänzt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass *Z*-**1** und *E*-**1** in Lösung mit ähnlicher räumlicher Struktur vorliegen wie im Kristall, was eine Interpretation der Ergebnisse in späteren Untersuchungen erleichtert.

Um die Photochemie von **1** zu untersuchen, wurden Isomerisierungsstudien bei 23°C durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung von **1** in CD_2Cl_2 mit Licht der Wellenlänge 405 nm angeregt. Das erhaltene

Isomerenverhältnis am photostationären Zustand (PSS) betrug 22% *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)-Isomer und 78% *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Isomer. Mit der Wellenlänge 490 nm wurden 83% *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*)-Isomer und 17% *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-Isomer erhalten. Unter 460 nm-Bestrahlung konnten 42% in Richtung des *E*-Isomers verschoben werden. Das *Z*-Isomer blieb mit 58% im Überschuss vorhanden. In der *Abbildung 33* sind die Spektren gezeigt, die nach der Anregung mit der jeweiligen Wellenlänge bis zum PSS erhalten wurden.

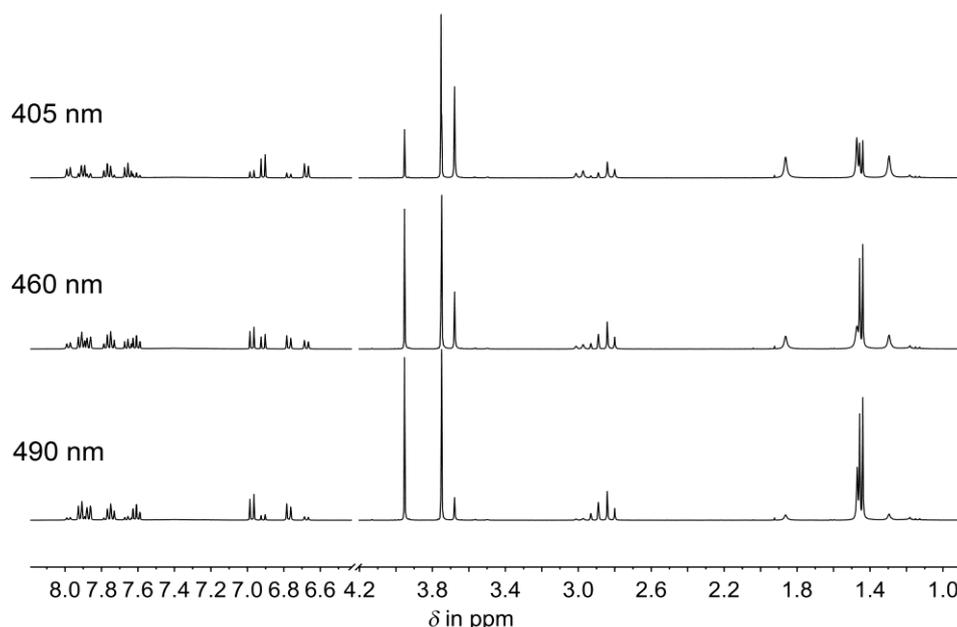


Abbildung 33 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) von **1** nach Erreichen des PSS ausgehend von reinem *Z*-Isomer durch Anregung mit verschiedenen Wellenlängen. Das beste Isomerenverhältnis *Z/E* (22/78) wurde durch Bestrahlung mit der Wellenlänge 405 nm erhalten. Die Verwendung der Wellenlängen 460 nm und 490 nm resultierten in den Verhältnissen 58/42 *Z/E* bzw. 83/17 *Z/E*.

Da für Anwendungen im biologischen Bereich eine Anregung mit sichtbarem Licht notwendig ist, wurden zusätzliche Studien mit der Wellenlänge 505 nm durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in *Abbildung 34* gezeigt. Ausgehend von reinem *Z*-**1** in CD_2Cl_2 wurden durch die Anregung mit der Wellenlänge 505 nm 13% des *E*-Isomers erhalten.

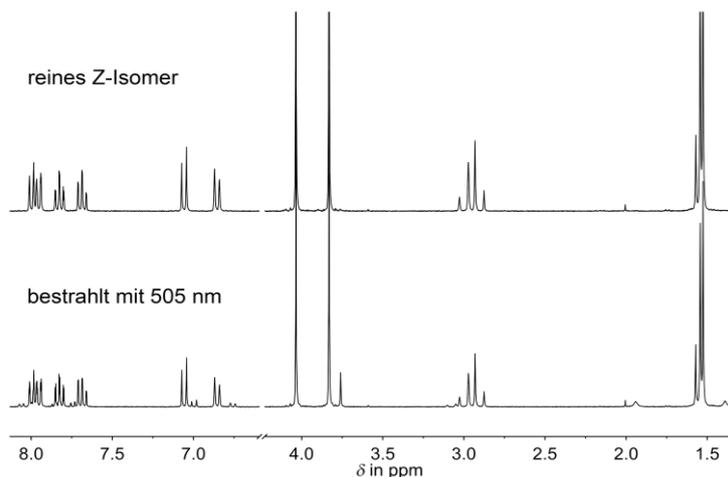


Abbildung 34 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) vor und nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 505 nm. Durch die Photoisomerisierung ausgehend von reinem *Z*-1 konnten 13% des *E*-Isomers erhalten werden.

Im Anschluss wurde eine Belichtung mit Sonnenlicht untersucht. Dazu wurden Lösungen des jeweils reinen *Z*- oder *E*-Isomers in CD_2Cl_2 für 20 min in der Sonne gelagert und mit Hilfe von NMR-Spektroskopie überprüft. Die Isomerenverhältnisse wurden mittels Integration bestimmt. *Abbildung 35* zeigt die erhaltenen Spektren.

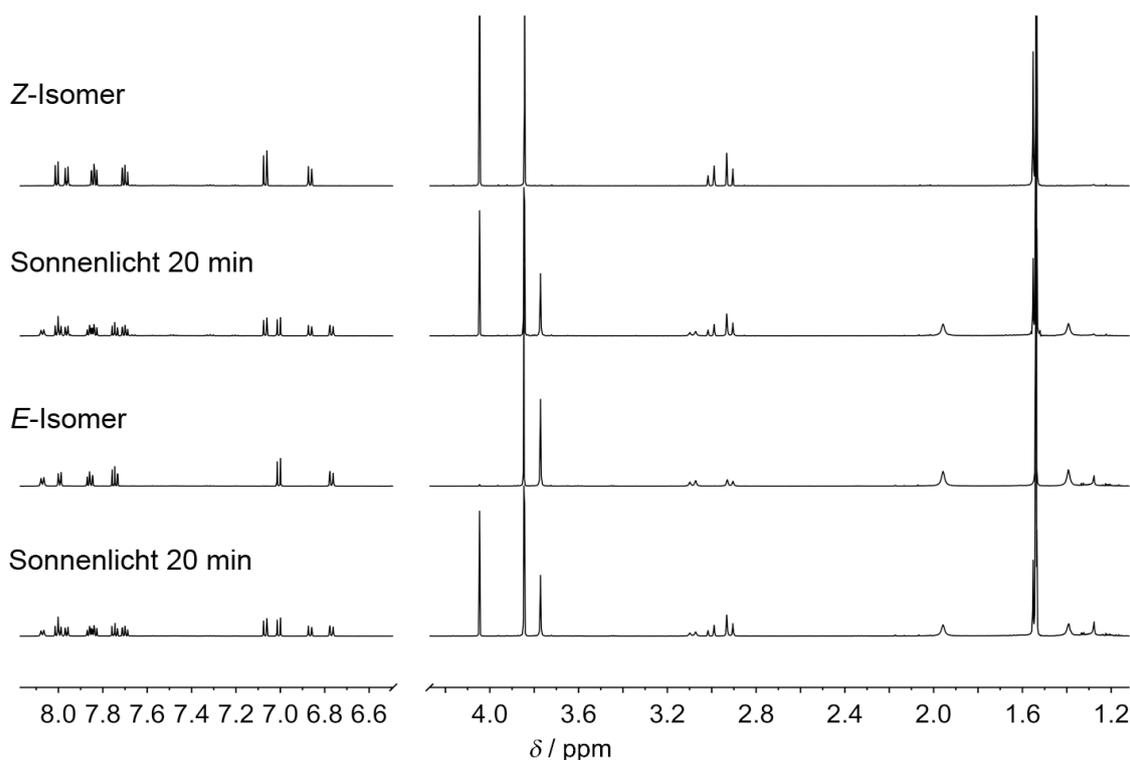


Abbildung 35 ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, CD_2Cl_2) vor und nach Belichtung der Isomere von **1** mit Sonnenlicht für 20 min. Ausgehend von reinem *Z*-Isomer konnten 53% des *E*-Isomers angereichert werden. Ausgehend von reinem *E*-Isomer wurden 47% des *Z*-Isomers erhalten.

Die erhaltenen Isomerenverhältnisse nach Bestrahlung mit Sonnenlicht stimmten für beide Lösungen überein (Z/E 47:53). Damit konnte bewiesen werden, dass Motor **1** mit Sonnenlicht eine Isomerisierung um die zentrale Doppelbindung eingeht.

3.3.3 Bestimmung des Energieprofils des Grundzustandes von Motor **1**

Um zu klären, welches Isomer die thermodynamisch stabilste Form bildet, wurde **1** in Toluol- d_8 gelöst und für 8 h auf 100 °C geheizt. Durch die Zufuhr von thermischer Energie läuft eine thermische Doppelbindungsisomerisierung ab (bei nicht zu hohen Werten für die thermische Barriere von Z nach E). Das Verhältnis von Z zu E wurde regelmäßig mittels ^1H -NMR-Spektroskopie überprüft. Bei konstantem Verhältnis befinden sich die Isomere im thermischen Gleichgewicht. Für Motor **1** in deuteriertem Toluol wurde das thermische Equilibrium bei einem Isomerenverhältnis von 75% des Z -**1** und 25% des E -**1** erreicht. Ein analoges Experiment wurde in Xylol- d_{10} durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung von **1** für 12 h auf 130 °C geheizt. Das erhaltene Verhältnis betrug 73% des Z -Isomers und 27% des E -Isomers. Durch die Experimente konnte das Z -(S)-(P)-Isomer bzw. dessen Enantiomer Z -(R)-(M) als die thermodynamisch stabilste Form identifiziert werden. Mit dem erhaltenen Verhältnis im thermischen Gleichgewicht konnte der Energieunterschied zwischen den Diastereomerenpaaren Z -(S)-(P)-**1** und E -(S)-(P)-**1** berechnet werden. Über die Änderung der *Gibbs*-Energie und der Gleichgewichtskonstanten K wurde mittels $\Delta G = -RT \ln K$ eine Energiedifferenz von 0.81 kcal/mol erhalten.

Die thermische $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung verläuft über eine Kinetik erster Ordnung. Mit der *Eyring*-Gleichung konnte der Wert der thermischen Barriere für den Übergang von E nach Z bestimmt werden. Die genaue Berechnung ist in den Materialien und Methoden aufgeführt. *Abbildung 36* zeigt den Ausschnitt des NMR-Spektrums (*Abbildung 36a*), der für die Integration der Signale benutzt wurde, die Änderung der Anteile der Isomere über die Zeit (*Abbildung 36b*) und die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k durch die Steigung der Ausgleichsgeraden (*Abbildung 36c*).

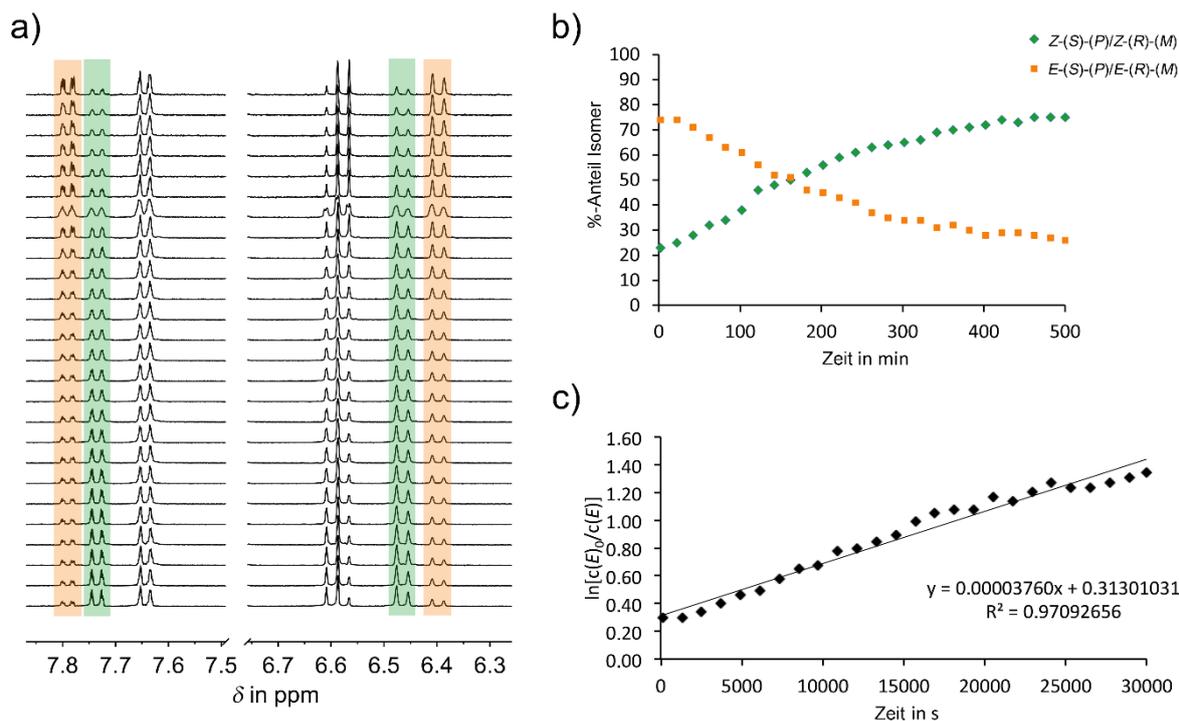


Abbildung 36 Thermische Isomerisierung des $E-(S)-(P)/E-(R)-(M)$ -Isomers (orange) in das $Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)$ -Isomer (grün) bei 100 °C in $\text{Toluol-}d_8$. Der Verlauf der Isomerisierung wurde mittels Integration bestimmter Signale im aromatischen Bereich des Spektrums (400 MHz) bestimmt und für die kinetische Analyse der Reaktion verwendet. Über einen Zeitraum von 8.3 h wurde nach jeweils 20 min ein Spektrum gemessen. a) Gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (9.5 mm in $\text{Toluol-}d_8$) ausgehend von einer Mischung aus E/Z -Isomeren in einem Verhältnis von 75/25. Der aromatische Bereich mit den entsprechenden Signalen wurde vergrößert. b) Veränderung des Verhältnisses von E/Z bei 100 °C über die Zeit in min. Das E -Isomer ist orange, das Z -Isomer grün gekennzeichnet. c) Auftragung des Logarithmus $\ln(c_0(E)/c(E))$ gegen die Zeit in s. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt die Geschwindigkeitskonstante $k_{(E \rightarrow Z)} = 0.000038\text{ s}^{-1}$.

Die Aktivierungsenergie $\Delta G^* = 29.54\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist verhältnismäßig hoch. Aus diesem Wert ergibt sich bei 25 °C eine Halbwertszeit von 16 a für das weniger stabile $E-(S)-(P)$ -Isomer. Die hohe Stabilität des E -Isomers machte eine Trennung der Isomere mittels herkömmlicher Säulenchromatographie möglich. Beide Isomere konnten separat voneinander in reiner Form kristallisiert und untersucht werden.

3.3.4 Untersuchungen mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie

Bei 23 °C konnten zwei der vier Diastereomere von **1** beobachtet werden. Der Nachweis einer unidirektionalen Bewegung ist damit jedoch nicht möglich. Um mögliche metastabile Derivate beobachten zu können, wurden Tieftemperatur-NMR-Messungen durchgeführt. Die Verschiebungen oder mögliche Verbreiterungen der Signale durch den Kühlprozess sollten durch eine erste Vergleichsmessung aufgezeigt werden. Dazu wurde eine $^1\text{H-NMR}$ -Messung von **Z-1** bei 22 °C mit

einer Messung bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ verglichen. Wie die beiden Spektren in *Abbildung 37* zeigen, lassen sich keine signifikanten Kühleffekte beobachten.

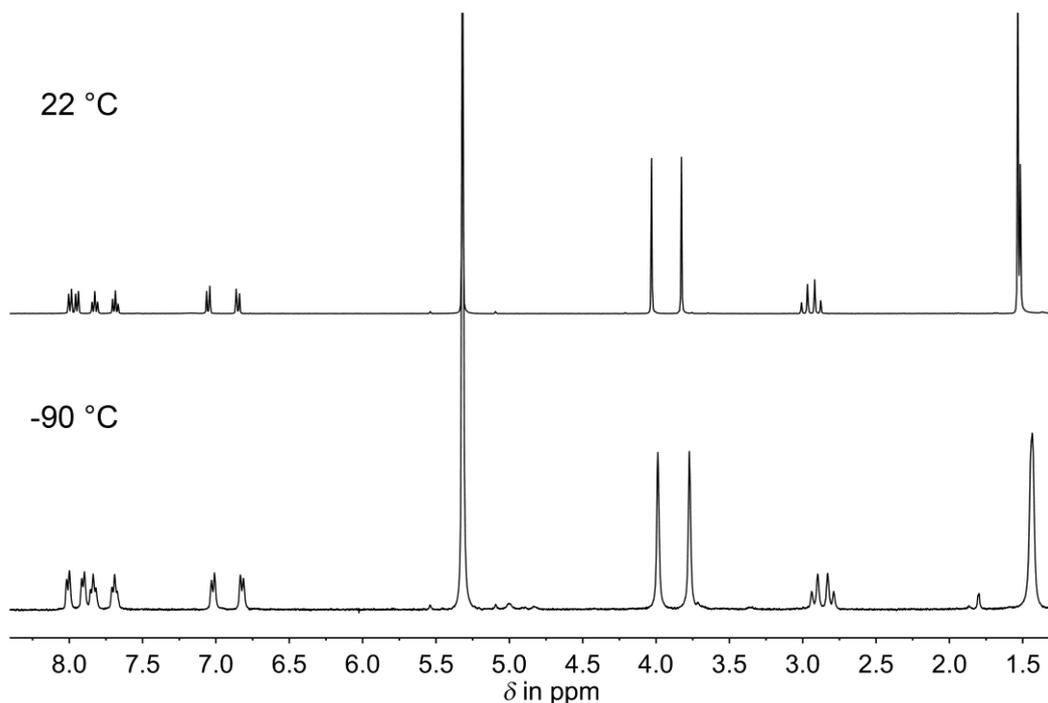


Abbildung 37 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) von $Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)-1$ in CD_2Cl_2 gemessen bei $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Vergleich der Spektren zeigt keine Verschiebungen der Signale infolge des Kühlprozesses.

Im nächsten Schritt galt es, die Z/E -Isomerisierung von **1** bei tiefer Temperatur mittels NMR-Spektroskopie nachzuverfolgen. Über eine Glasfaser-gekoppelte Lichtquelle konnte *in situ* im NMR-Gerät bestrahlt werden. Dazu wurde ein spezieller Aufbau verwendet: Eine Hochleistungs-LED (UHP LED) der Wellenlänge 460 nm wurde an eine Glasfaser gekoppelt und diese direkt in die Lösung im NMR-Röhrchen getaucht. Die Glasfaser wurde mit dem NMR-Röhrchen in das NMR-Gerät eingeführt, wodurch eine Bestrahlung und gleichzeitige NMR-Messung möglich wurde. Die Messreihen bei tiefer Temperatur wurden nach einem etablierten Verfahren durchgeführt. Die Lösung von entweder reinem Z -Isomer oder E -Isomer wurde bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ im NMR-Gerät bei gleichzeitiger NMR-Messung für eine bestimmte Zeitdauer bestrahlt, anschließend für einen bestimmten Zeitraum im Dunklen beobachtet, erwärmt und nochmals bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. Durch die Anregung sollte eine Isomerisierung in das metastabile Intermediat $E-(S)-(M)/E-(R)-(P)-1$ erfolgen. Die Bildung dieses metastabilen Isomers könnte durch einen neuen Signalsatz im ^1H -NMR-Spektrum identifiziert werden und ein auftretender thermischer Prozess, bei dem ein Isomer in ein anderes übergeht, beobachtet werden. Um den vollständigen Ablauf des thermischen Prozesses zu prüfen, sollte die Lösung erwärmt und anschließend erneut bei tiefer Temperatur gemessen werden.

In *Abbildung 38* sind die Ergebnisse der Messreihe ausgehend von reinem $Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)-1$ gezeigt. Die Signale des metastabilen Intermediats $E-(S)-(M)/E-(R)-(P)-1$ sind mit blau markiert. Das stabile Isomer $E-(S)-(P)/E-(R)-(M)-1$ ist orange hervorgehoben.

Ausgehend von reinem **Z-1** in CD_2Cl_2 wurde die Lösung mit Licht der Wellenlänge 460 nm (UHP LED) bestrahlt und in bestimmten Zeitabständen ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen. In der Abbildung sind die Messungen nach 2 min (Spektrum 2) und nach 4 min Anregung (Spektrum 3) gezeigt. Innerhalb dieser Zeit bildete sich ein neues Isomer mit einem Signalsatz, der bisher in den Messungen bei 23 °C nicht beobachtet werden konnte. Nach 4 min Bestrahlungsdauer wurde der PSS erreicht, wobei 45% des neuen Isomers erhalten wurden. Die Bestimmung des Verhältnisses wurde mittels Integration eindeutiger Signale im ^1H -NMR-Spektrum durchgeführt. Im weiteren Verlauf des Experiments wurde die Lichtquelle ausgeschaltet und im Dunkeln bei -90 °C weitere 60 min in bestimmten Zeitabständen gemessen.

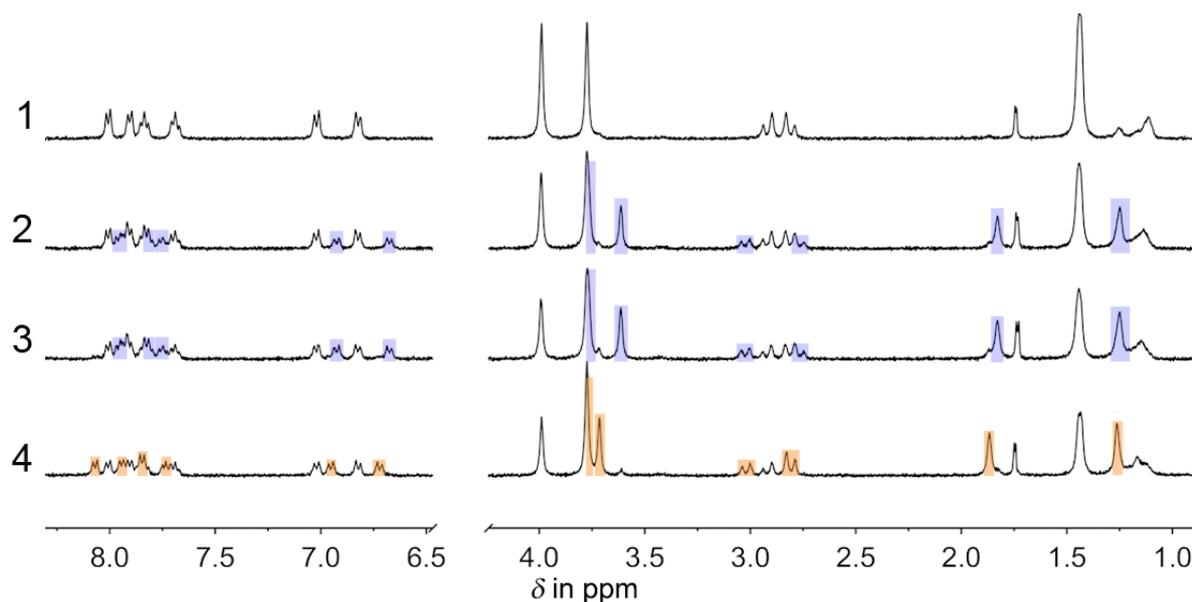


Abbildung 38 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) ausgehend von reinem **Z-1** (Spektrum 1) in CD_2Cl_2 ($c = 1.25 \text{ mM}$) bei -90 °C. Die Spektren wurden während der Bestrahlung mit der Wellenlänge 460 nm (Spektren 2 und 3) und nach 60-minütiger Messung im Dunkeln (Spektrum 4) aufgenommen. Durch die Anregung mit Licht wurde das metastabile Intermediat $E-(S)-(M)/E-(R)-(P)$ (blau hervorgehoben) gebildet, das im thermischen Schritt in das stabile $E-(S)-(P)/E-(R)-(M)$ -Isomer (orange hervorgehoben) übergeht. Spektrum 1: reines $Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)$ -Isomer. Spektrum 2: nach 2 min Bestrahlung mit 460 nm. Ein neuer Signalsatz wurde gebildet (blau). Spektrum 3: nach 4 min Bestrahlung mit 460 nm wurde der PSS erreicht, wobei 45% des neuen Isomers angereichert wurden. Der neue Signalsatz ist blau hervorgehoben. Spektrum 4: nach 60-minütiger Messung im Dunkeln bei -90 °C. Der Signalsatz des stabilen E -Isomers ($E-(S)-(P)/E-(R)-(M)$) ist orange hervorgehoben.

Spektrum 4 zeigt das letzte gemessene NMR-Spektrum der 60-minütigen Messreihe im Dunkeln bei -90 °C. Weitere Spektren, die während der 60 min aufgenommen wurden, sind der Übersichtlichkeit halber hier nicht abgebildet. Im Verlauf der Messzeit im Dunkeln konnte eine fast vollständige Abnahme des durch Anregung mit Licht gebildeten Signalsatzes beobachtet werden. Gleichzeitig stieg die Intensität der Signale des stabilen E -Isomers stetig an. In Spektrum 4 sind die Signale des neuen Intermediats annähernd vollständig abgebaut. Das NMR-Spektrum wird von den Signalen von **E-1** dominiert. Die Umwandlung dieses metastabilen Isomers in das stabile E -Isomer fand im Dunkeln ohne

Lichteinfluss statt, so dass es sich um einen thermischen Prozess handeln muss. Da der Signalsatz mehr den chemischen Verschiebungen von *E*-**1** entspricht, wurden die Signale einem metastabilen Isomer mit *E*-Konfiguration zugeordnet. Eine Veränderung der Signale von *Z*-**1** konnte über die gesamte Messdauer nicht beobachtet werden.

In einem weiteren Experiment wurde eine Lösung von reinem *Z*-**1** in CD_2Cl_2 bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ mit der Wellenlänge 460 nm (UHP LED) angeregt, wodurch die Bildung des neuen Signalsatzes beobachtet werden konnte. Anschließend wurde die Lichtquelle entfernt und das NMR-Röhrchen im NMR-Gerät auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. *Abbildung 39* zeigt einen Vergleich des Hochfeldbereichs mit den Signalen der Methoxygruppen der gemessenen ^1H -NMR-Spektren vor und nach dem Erwärmen auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$.

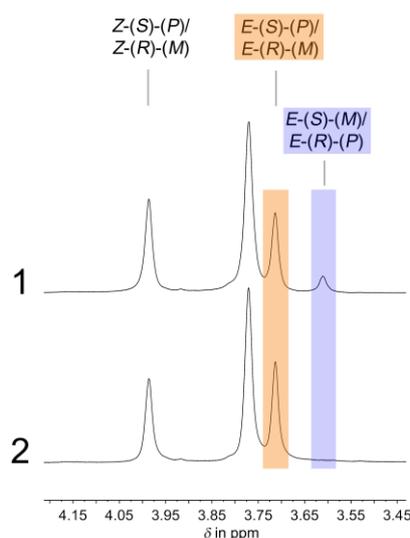


Abbildung 39 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) von Motor **1** in CD_2Cl_2 bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Der Ausschnitt zeigt die Signale der Methoxygruppen. Spektrum 1: Nach Bestrahlung mit der Wellenlänge 460 nm. Das gebildete metastabile *E*-Isomer ist blau hervorgehoben. Spektrum 2: Nach dem Erwärmen auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ für 5 min und erneutem Kühlen auf $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Das Spektrum zeigt kein Signal des metastabilen Isomers *E*-(*S*)-(M)/*E*-(*R*)-(P)-**1**. Die Umwandlung erfolgt vollständig in das stabile Isomer *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-**1**.

Der Vergleich der Spektren zeigte eindeutig, dass ein Signalsatz nach dem Erwärmen nicht mehr beobachtet werden konnte. Gleichzeitig wurde mittels Integration der entsprechenden Signale eine Zunahme des *E*-Anteils im Vergleich zum stabilen *Z*-Isomer festgestellt. Damit konnte belegt werden, dass eine thermische Umwandlung vorliegt.

Die gesammelten Ergebnisse aus den gemessenen ^1H -NMR-Spektren ließen darauf schließen, dass es sich bei dem erstmalig beobachteten Signalsatz um ein metastabiles *E*-Isomer handelt, welches in einem photochemischen Prozess gebildet und über einen thermischen Prozess ohne Lichteinfluss wieder abgebaut wird. Da der Abbau dieses Isomers und die Zunahme des Signalsatzes des stabilen *E*-Isomers parallel beobachtet wurden, liegt der Ablauf einer thermischen Helixinversion nahe, ähnlich der *Feringa*-Motoren.^[1b] Der neu gebildete Signalsatz kann somit dem metastabilen Isomer *E*-(*S*)-(M)/*E*-(*R*)-(P)-**1** zugeordnet werden, in dessen thermischer Umwandlung die Helix von *M* nach *P* (oder *P* nach

M) invertiert, so dass stabiles *E*-(*S*)-(*P*) (bzw. *E*-(*R*)-(*M*)) gebildet wird. Der gesamte Bewegungsprozess setzt sich wie folgt zusammen: Ausgehend von reinem *Z*-**1** wird durch photochemische Anregung das metastabile Intermediat *E*-(*S*)-(*M*)/*E*-(*R*)-(*P*)-**1** gebildet, das thermisch durch eine Helixinversion in stabiles *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-**1** übergeht. Zusammenfassend läuft eine gerichtete 180°-Drehung von *Z*-**1** nach *E*-**1** ab, die durch den Nachweis des metastabilen *E*-Isomers mit Hilfe der Messungen bei -90 °C bewiesen werden konnte.

Ähnliche Studien wurden ausgehend von reinem *E*-**1** durchgeführt. Dabei sollte das metastabile Isomer mit *Z*-Konfiguration nachgewiesen werden. Die Durchführung der Messreihen war in vielen Schritten analog. Untersucht wurde eine Lösung aus reinem *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-**1** in CD₂Cl₂ bei -90 °C. Um Signalverschiebungen oder Verbreiterungen durch den Kühlprozess nachvollziehen zu können, wurden die ¹H-NMR-Spektren bei 22 °C und -90 °C miteinander verglichen (siehe *Abbildung 40*). Die dabei beobachteten Verschiebungen waren vernachlässigbar.

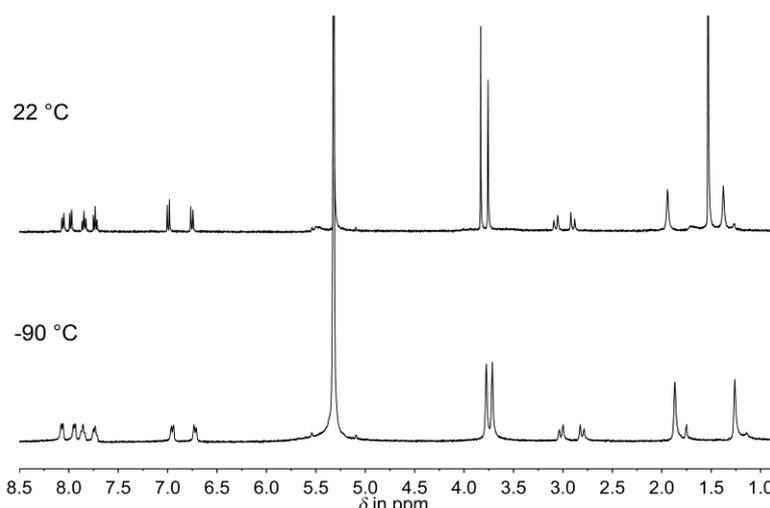


Abbildung 40 ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CD₂Cl₂) von *E*-**1** bei 22 °C und -90 °C. Die beobachteten Signalverschiebungen durch den Kühlprozess sind vernachlässigbar.

Für die sich anschließenden Isomerisierungsstudien mit *in situ* Bestrahlung im NMR-Gerät wurde ebenfalls die zuvor beschriebene Bestrahlungsapparatur mit gekoppelter Glasfaser benutzt. Ausgehend von reinem *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*)-**1** wurde bei -90 °C mit der Wellenlänge 460 nm (UHP-LED) beleuchtet und in bestimmten Zeitabständen ¹H-NMR-Spektren gemessen. In *Abbildung 41* sind die Spektren gezeigt. Um die Signaländerungen der ablaufenden Photokinetik zeitlich besser aufzulösen, wurde mit einer geringeren Leistung der LED eingestrahlt.

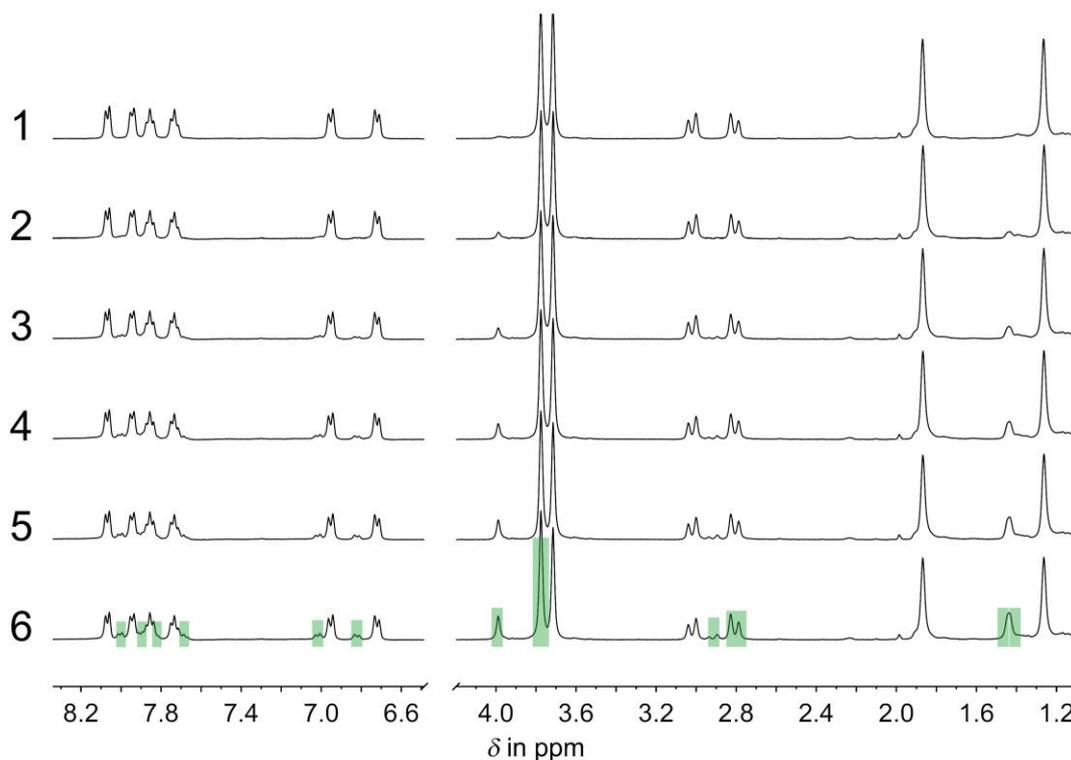


Abbildung 41 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) gemessen während der photochemischen Anregung ausgehend von E -**1** (Spektrum 1) in CD_2Cl_2 bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Die Bestrahlung wurde mit der Wellenlänge 460 nm (UHP LED) bei niedriger Leistung durchgeführt. Die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Spektren betragen 124 s. Im Verlauf der Messung konnte lediglich der sich langsam bildende Signalsatz des stabilen Z -Isomers (Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)) beobachtet werden, der in Spektrum 6 grün markiert ist.

Durch die verringerte Leistung der eingesetzten LED konnten die photochemischen Prozesse detaillierter beobachtet werden. Die Spektren 1 bis 6 wurden in einem zeitlichen Abstand von jeweils 124 s gemessen. Ausgehend von reinem E -Isomer wurde bei kontinuierlicher Bestrahlung lediglich der Signalsatz des stabilen Z -Isomers (Z -(S)-(P)/ Z -(R)-(M)) beobachtet. Ein zusätzlicher Signalsatz, der auf ein metastabiles Intermediat mit Z -Konfiguration hindeuten würde, konnte in diesem Experiment nicht identifiziert werden. Aus diesem Grund wurde eine weitere Untersuchung bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dazu wurde eine Mischung aus E -**1** und Z -**1** in Diethylether- d_{10} gelöst und bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ im NMR-Gerät mit der Wellenlänge 460 nm (UHP LED) angeregt. Die Zeitintervalle zwischen jeder Messung betragen ebenfalls 124 s. In *Abbildung 42* ist der Hochfeldbereich der NMR-Spektren mit den Signalen der Methoxygruppen gezeigt. Die entsprechenden Isomere sind farblich hervorgehoben.

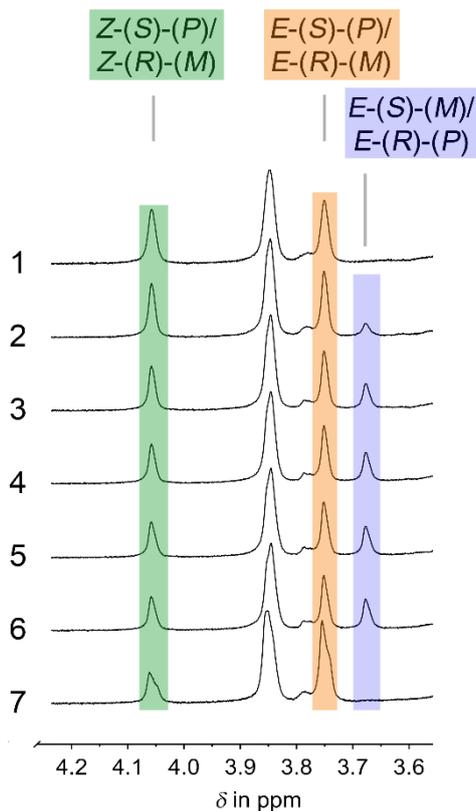


Abbildung 42 Hochfeldbereich der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, Diethylether- d_{10} , $-100\text{ }^\circ\text{C}$) mit den Signalen der Methoxygruppen von **1**. Ausgehend von einer 1:1-Mischung Z/E (Spektrum 1) (Z grün, E orange) wurden Spektren in Zeitintervallen von 124 s während kontinuierlicher Bestrahlung mit 460 nm (Spektren 2 - 6) gemessen. In diesem Zeitfenster wurden drei Signalsätze beobachtet. Ein vierter Signalsatz eines metastabilen Isomers mit Z -Konfiguration konnte nicht identifiziert werden. Nach der Belichtung wurde das NMR-Gerät auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend erneut auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, um ein weiteres ^1H -NMR-Spektrum zu messen (Spektrum 7). Die Signale des metastabilen E -Isomers (blau) konnten in Spektrum 7 nicht mehr beobachtet werden.

Spektrum 1 zeigt die 1:1-Mischung aus Z -**1** (grün) und E -**1** (orange). Mit Beginn der Belichtung bildete sich das metastabile E -Isomer (E - (S) - (M) / E - (R) - (P)), in der Abbildung blau markiert. Gleichzeitig nahmen die Intensitäten der Signale des Z -Isomers (Z - (S) - (P) / Z - (R) - (M)) ab, während die Signalintensitäten des stabilen E -Isomers (E - (S) - (P) / E - (R) - (M)) zunahm. In der Abbildung 42 betrifft das die Spektren 2 - 6. Im letzten Schritt des Experiments wurde auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und nach erneutem Kühlen auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen (Spektrum 7). In diesem Spektrum konnten ausschließlich die Signalsätze von Z -**1** und E -**1** identifiziert werden. Das metastabile E -Isomer (E - (S) - (M) / E - (R) - (P)) wurde vollständig thermisch in (E - (S) - (P) / E - (R) - (M))-**1** überführt. Eine weitere Veränderung des Spektrums bzw. ein neuer Signalsatz für das fehlende metastabile Z -Isomer wurde nicht beobachtet.

Mit den in dieser Messreihe erhaltenen Daten ließ sich ein oberes Limit für die Aktivierungsenergie des Übergangs zwischen Z - (S) - (M) und Z - (S) - (P) bestimmen. Davon ausgehend, dass bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ die thermische Helixinversion so schnell abläuft, dass das metastabile Isomer mit Z -Konfiguration nicht

beobachtet werden kann, muss die thermische Barriere für diesen thermischen Übergang weniger als 12 kcal/mol betragen.

Um die vollständige 360°-Drehung von Motor **1** beweisen zu können, wurde die Möglichkeit eines indirekten Nachweises untersucht. Dabei sollte untersucht werden, in welcher Reihenfolge die Signale der verschiedenen Diastereomere im NMR-Spektrum während kontinuierlicher Bestrahlung mit einer Lichtquelle auftauchen. Für die Untersuchung wurde eine Lösung von *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-**1** bzw. *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-**1** in CD₂Cl₂ bei -90 °C mit Hilfe der Bestrahlungsapparatur *in situ* im NMR-Gerät mit Licht der Wellenlänge 460 nm (UHP LED) angeregt. In *Abbildung 43* sind Ausschnitte der erhaltenen ¹H-NMR-Spektren gezeigt.

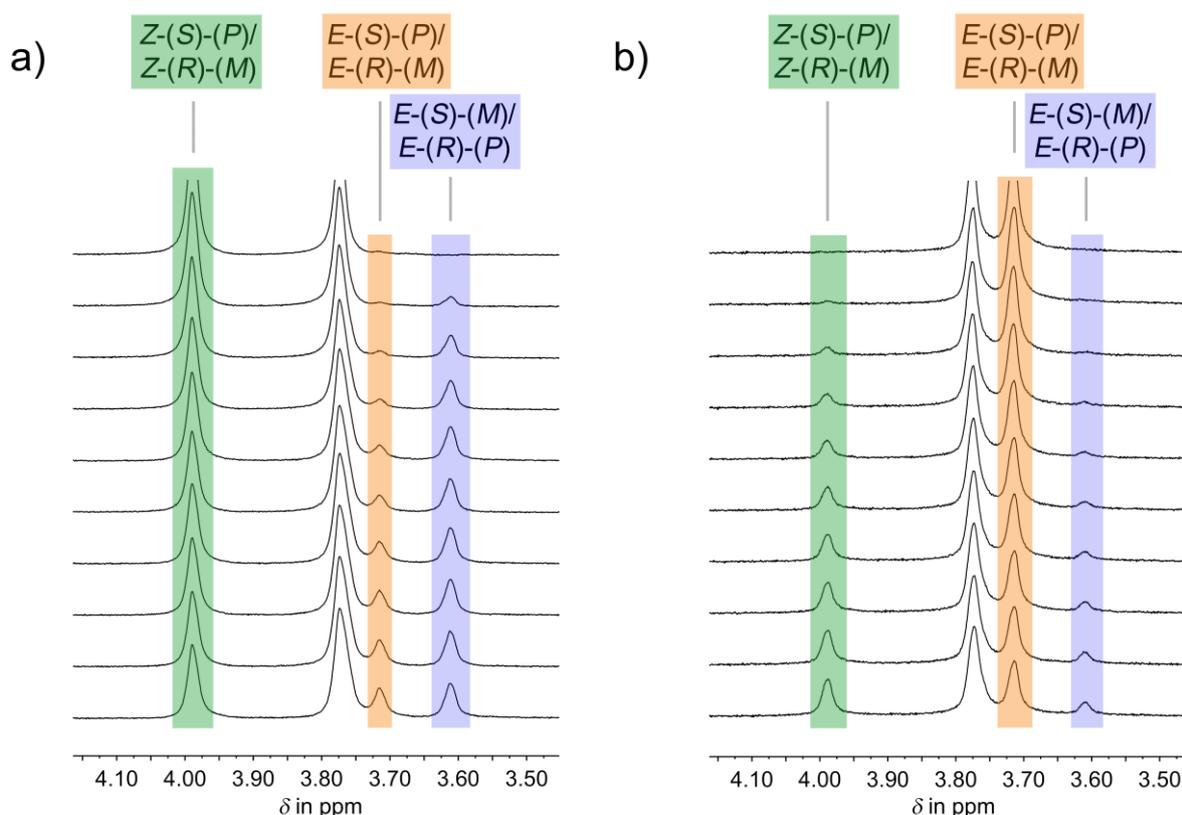


Abbildung 43 Hochfeldbereich der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz) der Photoisomerisierung (Anregung mit 460 nm) ausgehend von reinem *Z*-**1** (grün) bzw. *E*-**1** (orange) bei -90 °C. Die Signale der Methoxygruppen sind gezeigt. a) Ausgehend von reinem *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)-Isomer in CD₂Cl₂ (1.25 mM) lässt sich nach Beginn der Belichtung zuerst das Signal der Methoxygruppe des metastabilen *E*-Isomers (blau) beobachten. Erst im weiteren Verlauf der Messung bildet sich das Signal des stabilen *E*-Isomers (*E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)) (orange). b) Ausgehend von reinem *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)-Isomer (orange) in CD₂Cl₂ (2.7 mM) lässt sich nach Beginn der Belichtung zuerst das Signal der Methoxygruppe des stabilen *Z*-Isomers (*Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)) (grün) beobachten. Im weiteren Verlauf der Messung bildet sich das Signal des metastabilen *E*-Isomers (*E*-(*S*)-(M)/*E*-(*R*)-(P)) (blau).

In *Abbildung 43a*) wurde das Experiment ausgehend von reinem *Z*-Isomer begonnen. Im Verlauf der Messung nahm das Signal des metastabilen *E*-Isomers (blau) langsam zu. Erst im Anschluss ließ sich der Anstieg des Signals des stabilen *E*-Isomers (orange) beobachten. Der Ablauf der ersten 180°-

Drehung konnte somit nochmals bestätigt werden. In *Abbildung 43b*) wurde die Untersuchung ausgehend von $E-(S)-(P)/E-(R)-(M)$ (orange) durchgeführt. Nach Beginn der kontinuierlichen Bestrahlung nahm zuerst das Signal des Z -Isomers (grün) zu. Das metastabile Isomer mit Z -Konfiguration war auch in dieser Messung nicht nachweisbar. Weitere Anregung resultierte in der Bildung und langsamen Zunahme des Signals von $E-(S)-(M)/E-(R)-(P)$ (blau). Diese Beobachtung ließ sich dadurch erklären, dass sich dieses Isomer als Photoprodukt aus dem zuvor populierte Z -Isomer bildet. Durch diesen schrittweisen Ablauf konnte die zweite 180° -Drehbewegung indirekt nachgewiesen werden. Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen den Ablauf einer 360° -Drehbewegung. Die schrittweise Durchführung der gezeigten NMR-Analyse erlaubt eine Aussage darüber, welches Isomer in welches überführt wird, trotz des fehlenden Nachweises für ein metastabiles Z -Isomer.

Durch die Anregung mit Licht der Wellenlänge 460 nm wurde das eingesetzte $Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)$ -Isomer über eine Doppelbindungsisomerisierung in das metastabile Isomer $E-(S)-(M)/E-(R)-(P)$ -**1** umgewandelt. Die nachfolgende thermische Helixinversion überführte dieses Diastereomer in das stabile $E-(S)-(P)/E-(R)-(M)$. Durch diesen Prozess wird die mikroskopische Reversibilität gebrochen. Ein Reaktionsweg mit umgekehrter Abfolge zurück in das thermodynamisch stabilste $Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)$ -**1** ist nicht möglich. Würde die Rotationsbewegung rückwärts verlaufen, könnte das metastabile E -Isomer durch spektroskopische Methoden nachgewiesen werden. Um diese mögliche Rückwärtsbewegung der Rotation auszuschließen, wurde eine Lösung des reinen $E-(S)-(P)/E-(R)-(M)$ -Isomers in CD_2Cl_2 mit flüssigem Stickstoff ausgehend von $22^\circ C$ schockgefroren und anschließend bei $-90^\circ C$ im NMR-Gerät langsam aufgetaut, während in bestimmten Zeitabständen ein NMR-Spektrum (nach 165 s, 5 min und 7 min) aufgenommen wurde. Dabei konnten keine Signale des metastabilen Isomers mit E -Konfiguration beobachtet werden. Eine Rückwärtsdrehung, die die ausgeführte Rotationsbewegung wieder aufheben würde, konnte folglich ausgeschlossen werden. Soll die Rotationsbewegung ausgehend von $E-(S)-(P)/E-(R)-(M)$ -**1** fortgeführt werden, muss erneut photochemisch angeregt werden. Bei Bestrahlung dieses Isomers mit 460 nm fand eine Isomerisierung um die zentrale Doppelbindung in $Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)$ -**1** statt. Ein metastabiles Z -Isomer wurde nicht identifiziert. Trotz des fehlenden Nachweises lässt der schrittweise Ablauf der Einzelbewegung auf eine 360° -Drehung um die zentrale Doppelbindung schließen, davon ausgehend, dass der Energieunterschied zwischen metastabilem $Z-(S)-(M)$ -**1** und stabilem $Z-(S)-(P)$ -**1** mindestens 1.1 kcal/mol beträgt. Da die thermische Helixinversion der E -Isomere zu $>95\%$ [‡] in Richtung des stabilen E -Isomers ablief und durch photochemische Anregung des $E-(S)-(P)$ -Isomers kein $E-(S)-(M)$ -Isomer gebildet wurde, läuft die 360° -Drehung von Motor **1** mehr als 95% in eine Richtung ab.

[‡]Bei 95% ist eine Messungengenauigkeit des NMR-Gerätes von 5% miteingerechnet.

Zur Bestimmung der thermischen Barriere für die thermische Helixinversion von $E-(S)-(M)-1$ nach $E-(S)-(P)-1$, wurde eine ^1H -NMR-Messung bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 durchgeführt und die Abnahme des metastabilen E -Isomers über die Zeit durch Integration der entsprechenden Signale beobachtet. In *Abbildung 44* ist ein NMR-Ausschnitt mit entsprechenden Signalen zusammen mit der Abnahme des Isomers über die Zeit und der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k gezeigt.

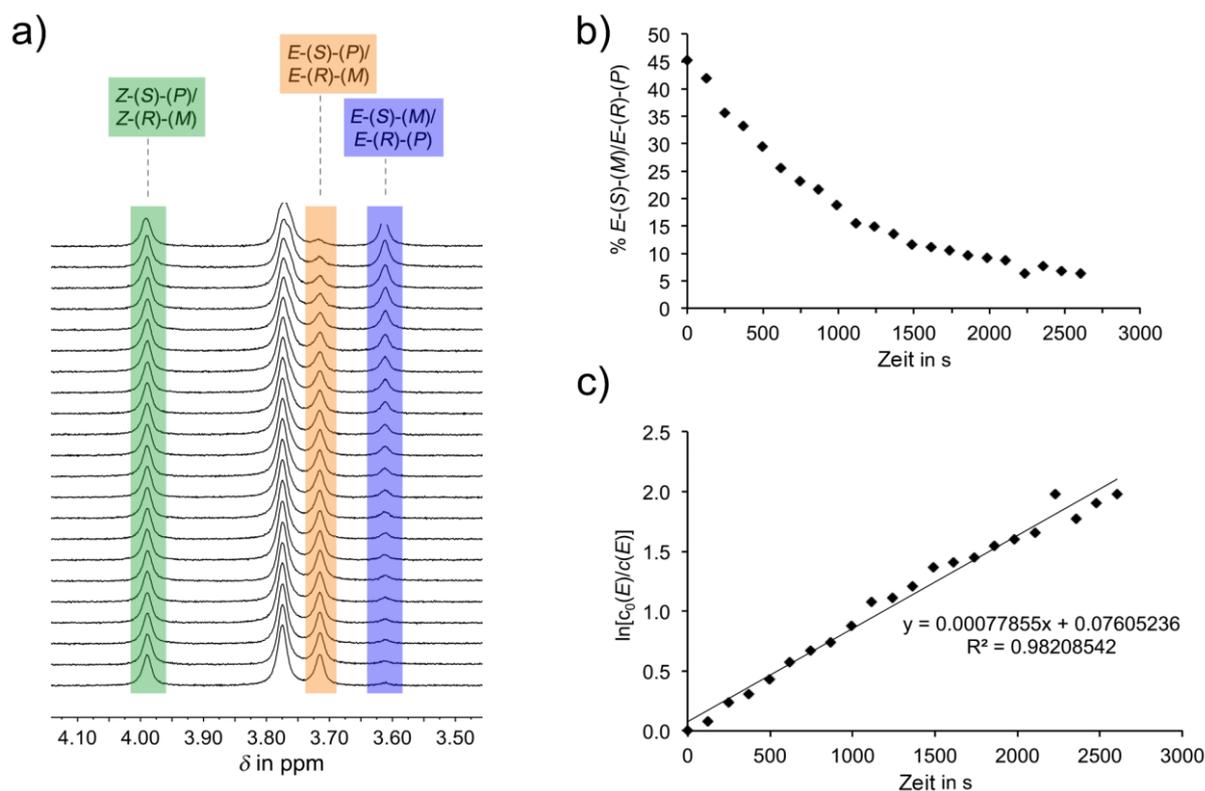


Abbildung 44 Kinetik der thermischen Helixinversion des metastabilen E -Isomers in das stabile E -Isomer in CD_2Cl_2 bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ nach Anregung mit der Wellenlänge 460 nm ausgehend von reinem Z -Isomer. a) Hochfeldbereich der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) zur Bestimmung des Isomerenverhältnisses mittels Integration (Z -Isomer grün, metastabiles E -Isomer blau, stabiles E -Isomer orange). Die gezeigten Signale entsprechen den Methoxygruppen. Das Zeitintervall zwischen den Spektren beträgt 124 s . Die gesamte Messung wurde über einen Zeitraum von 45 min durchgeführt. b) Abnahme des prozentualen Anteils des metastabilen $E-(S)-(M)$ -Isomers über die Zeit in s. c) Auftragung des Logarithmus $\ln(c_0(E)/c(E))$ gegen die Zeit in s. Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht der Geschwindigkeitskonstanten $k_{(E-(S)-(M) \rightarrow E-(S)-(P))} = 0.00078\text{ s}^{-1}$.

Die thermische Isomerisierung des $E-(S)-(M)$ -Isomers in das $E-(S)-(P)$ -Isomer entspricht einer Kinetik erster Ordnung. Die Umwandlung verlief zu 100% in das stabile E -Isomer. Damit ließ sich die Barriere über die *Eyring*-Gleichung (siehe Materialien und Methoden für die Formeln und genaue Herleitung der Berechnung) berechnen. Um die Geschwindigkeitskonstante k zu bestimmen, wurde der Logarithmus $\ln(c_0/c)$ gegen die Zeit t in s aufgetragen. Die Werte c_0 und c entsprechen dem Integral des E -Isomers zu Beginn der Messung bzw. am jeweiligen Zeitpunkt der weiteren Messungen. Die Gleichgewichtskonstante k für die thermische Isomerisierung wurde aus der Steigung der

Ausgleichsgeraden bestimmt und beträgt in diesem Fall $k_{(E-(S)-(M) \rightarrow E-(S)-(P))} = 0.00078 \text{ s}^{-1}$. Durch Einsetzen in die Gleichung (siehe Materialien und Methoden) ergibt sich für die thermische Helixinversion von $E_{(\text{metastabil})-1}$ zu $E_{(\text{stabil})-1}$ eine thermische Barriere $\Delta G^* = 13.10 \text{ kcal/mol}$.

3.3.5 Enantiomerenspezifische Analyse von 1

Um die Enantiomere unabhängig voneinander untersuchen zu können, wurde eine Trennung über eine chirale Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. High Performance Liquid Chromatography, HPLC) durchgeführt. Die getrennten Enantiomere sollten kristallisiert und CD-spektroskopisch analysiert werden. Desweiteren wurde Motor 1 hinsichtlich einer Racemisierung des chiralen Zentrums bei höheren Temperaturen untersucht.

Für die HPLC-Trennung wurde eine semipräparative *CHIRALPAK*[®] IC Säule der Firma *Diacel* verwendet. Die Trennung von *Z-1* und *E-1* wurde mit *n*-Heptan und 2-Propanol (8:2) bei 40 °C durchgeführt. Alle vier Enantiomere konnten voneinander getrennt werden. In *Abbildung 45* sind die entsprechenden Chromatogramme gezeigt. Für die Racemisierungsstudien wurden die enantiomerenreinen Isomere mit der Wellenlänge 470 nm angeregt und anschließend nochmals per HPLC aufgetrennt.

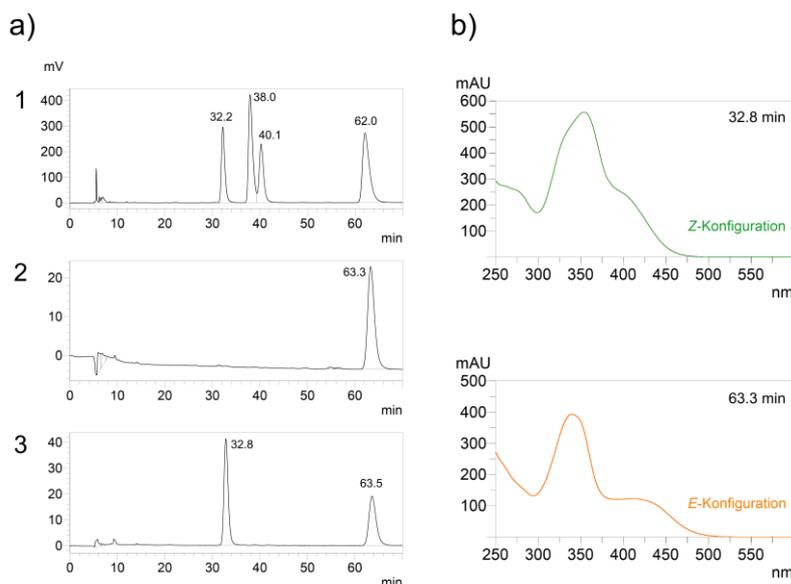


Abbildung 45 Test auf Racemisierung von 1 durch Belichtung mit 470 nm. a) HPLC-Chromatogramme nach der Trennung über eine semipräparative *CHIRALPAK*[®] IC Säule von *Diacel* in *n*-Heptan/2-PrOH (8:2) bei 40 °C. 1) Durch die Trennung der racemischen Mischung von *Z-1* und *E-1* konnten die vier stabilen Isomere *Z-(S)-(P)*, *Z-(R)-(M)*, *E-(S)-(P)*, *E-(R)-(M)* mit verschiedenen Retentionszeiten erhalten werden. 2) Chromatogramm des enantiomerenreinen *E*-Isomers nach der Auftrennung mit einer Retentionszeit von 63.3 min. 3) Chromatogramm nach Isomerisierung von enantiomerenreinem *E*-Isomer mit der Wellenlänge 470 nm. Es wurde das entsprechende *Z*-Isomer mit einer Retentionszeit von 32.8 min gebildet. b) UV/Vis-Spektren der enantiomerenreinen *Z*- (32.8 min) und *E*-Isomere (63.5 min).

In *Abbildung 45a* 1) wurden vier Signale mit jeweils unterschiedlicher Retentionszeit (32.2, 38.8, 40.1 und 62.0 min) im aufgenommenen Chromatogramm beobachtet. Die Enantiomere bzw. Diastereomere von Motor **1** konnten somit mittels HPLC getrennt werden. Das enantiomerenreine *E*-Isomer mit einer Retentionszeit von 62 min wurde verwendet, um Motor **1** hinsichtlich einer Racemisierung des chiralen Zentrums durch Lichteinfluss zu prüfen. Als Kontrolle wurde dieses Enantiomer mit der gleichen Methode mittels chiraler HPLC überprüft, wobei die Retentionszeit im erhaltenen Chromatogramm mit der des eingesetzten Enantiomers übereinstimmte und keine weiteren Signale beobachtet werden konnten (siehe *Abbildung 45a* 2). Das eluierte *E*-Isomer wurde gesammelt und die Lösung mit Licht der Wellenlänge 470 nm angeregt. Diese bestrahlte Lösung wurde mittels chiraler HPLC aufgetrennt. Das erhaltene Chromatogramm wies zwei Signal mit verschiedenen Retentionszeiten bei 32.8 min und 63.5 min (siehe *Abbildung 45a* 3) auf. Die beiden Signale konnten anhand der gemessenen UV/Vis-Spektren dem ursprünglich eingesetzten *E*-Enantiomer und dem entsprechenden Enantiomer mit *Z*-Konfiguration zugeordnet werden. Eine Racemisierung des Stereozentrums unter Lichteinstrahlung konnte nicht beobachtet werden. Es fand ausschließlich eine Isomerisierung um die Doppelbindung statt. Die UV/Vis-Spektren des zweiten Isomerenpaares (38.0 und 40.1 min) waren analog und wurden aus diesem Grund hier nicht abgebildet.

Im nächsten Schritt wurde der Circular dichroismus (CD) der einzelnen Enantiomere von Motor **1** gemessen. Dazu wurden die Isomere mittels chiraler HPLC (semipräparative *CHIRALPAK*[®] *IC* Säule von *Diacel*, 40 °C, *n*-Heptan/2-PrOH 8:2) getrennt, das Lösungsmittel entfernt und die enantiomerenreinen Isomere in CH₂Cl₂ gelöst. In *Abbildung 46* sind die gemessenen Spektren zusammen mit den dazugehörigen HPLC-Chromatogrammen für die beiden thermisch stabilen *Z*-Enantiomere gezeigt.

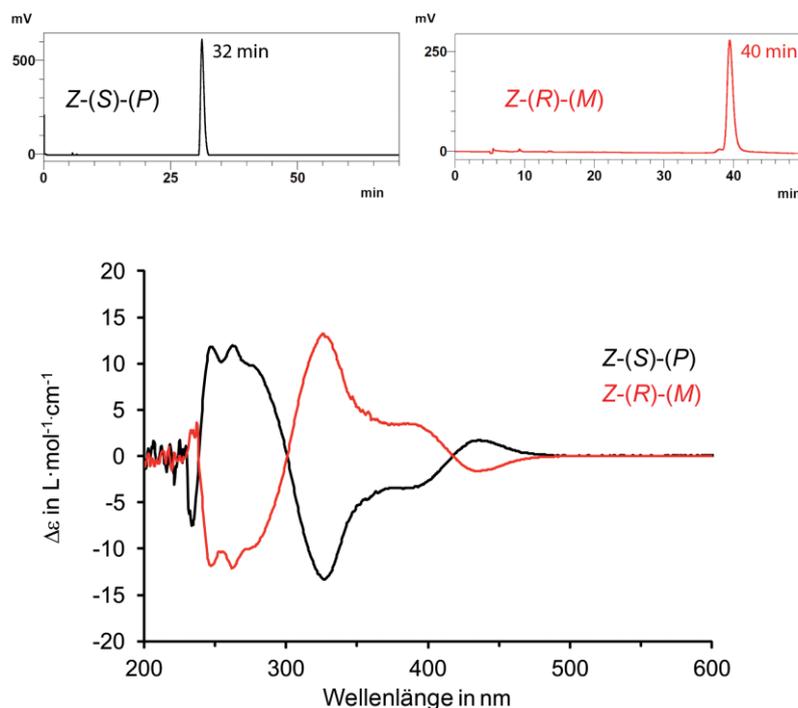


Abbildung 46 Molare CD-Spektren der thermisch stabilen *Z*-Isomere von **1**. Die Spektren wurden nach der Trennung mittels chiraler HPLC (semipräparative *CHIRALPAK*[®] *IC* Säule von *Diacel*, *n*-Heptan/2-PrOH 8:2, 40 °C) in CH₂Cl₂ vermessen und konnten den jeweiligen Retentionszeiten für das enantiomerenreine *Z*-(*S*)-(P) (schwarz, 32 min) und *Z*-(*R*)-(M) (rot, 40 min) zugeordnet werden.

Die gemessenen CD-Spektren zeigen konventionsgemäß entgegengesetzte Vorzeichen, was das Vorhandensein zweier Enantiomere bestätigt. Um die jeweiligen Enantiomere zuordnen zu können, wurde das Isomer der dritten Fraktion (siehe Abbildung 45a) kristallisiert und die erhaltenen Kristalle nochmals mittels chiraler HPLC überprüft. Das Enantiomer konnte dadurch als *Z*-(*R*)-(M) identifiziert und zugeordnet werden (rotes CD-Spektrum, dritte Fraktion mit Retentionszeit 40 min, siehe Abbildung 20a). Das zweite Isomer entspricht somit *Z*-(*S*)-(P) (schwarzes CD-Spektrum). Um die Reinheit der Isomere ein weiteres Mal zu überprüfen, wurde im Anschluss an die CD-Messung mittels chiraler HPLC aufgetrennt, wobei die in Abbildung 46 gezeigten Chromatogramme erhalten wurden. Eine Isomerisierung oder Racemisierung konnte in beiden Fällen nicht beobachtet werden.

Für die beiden Enantiomere von **1** mit *E*-Konfiguration wurde die gleiche Methodik angewandt. *Abbildung 47* zeigt die entsprechenden Chromatogramme und CD-Spektren.

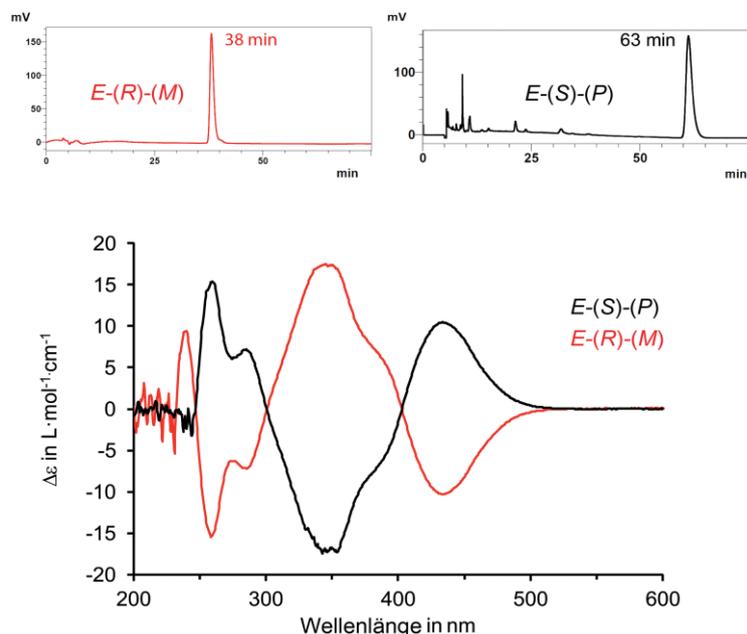


Abbildung 47 Molare CD-Spektren der thermisch stabilen *E*-Isomere von **1**. Die Spektren wurden nach der Trennung mittels chiraler HPLC (semipräparative *CHIRALPAK*[®] *IC* Säule, *n*-Heptan/2-PrOH 8:2, 40 °C) in CH₂Cl₂ vermessen und können den jeweiligen Retentionszeiten für das enantiomerenreine *E*-(*S*)-(P) (schwarz, 63 min) und *E*-(*R*)-(M) (rot, 38 min) zugeordnet werden.

Auch im Falle der *E*-Isomere konnten beide Enantiomere mittel CD-Spektroskopie nach- und zugewiesen werden. Zusätzlich wurde im Anschluss an die Messung nochmals die Reinheit der Isomere mittels HPLC überprüft, wobei die in *Abbildung 47* gezeigten Chromatogramme erhalten wurden. Das Enantiomer mit einer Retentionszeit von 63 min entspricht dabei *E*-(*S*)-(P) (schwarzes Spektrum), das Enantiomer mit einer Retentionszeit von 38 min *E*-(*R*)-(M) (rotes Spektrum).

3.3.6 Theoretische Berechnungen des Energieprofils von **1**

Zur Unterstützung der experimentellen Daten wurde das Energieprofil des Grundzustandes von **1** mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen von *S. Thumser* (PhD-Student, AK Dube) untersucht. Dazu wurde die energetische Lage der einzelnen Isomere sowie die fehlende thermische Barriere zwischen den Isomeren mit *Z*-Konfiguration berechnet. Für die theoretischen Berechnungen wurde das Programm *Gaussian09 Revision A.02*^[70] benutzt. Ausgehend von den Kristallstrukturen der Enantiomere von *Z*-(*S*)-(P) und *E*-(*S*)-(P) wurden Optimierungen auf dem MPW1K-Theorielevel mit dem Basissatz 6-31+G(d,p) durchgeführt. Die Werte wurden mit Hilfe des Programms *Gaussian09 Revision A.02* berechnet. Über die sich anschließende Frequenzanalyse konnten die berechneten Strukturen als Minimumstrukturen (oder Sattelpunkte der Übergangszustände) bestätigt werden. Das *Z*-

(*S*)-(*P*)-Isomer stellte hierbei das globale energetische Minimum dar. In Bezug zu dessen Energiewert konnten die Energien der anderen Isomere berechnet werden (für genauere Informationen zur Rechenmethode siehe ^[71])

Alle innerhalb dieser Untersuchung erhaltenen Werte sind zum Vergleich mit den experimentell erhaltenen Werten im folgenden Energiediagramm aus *Abbildung 48* gezeigt.

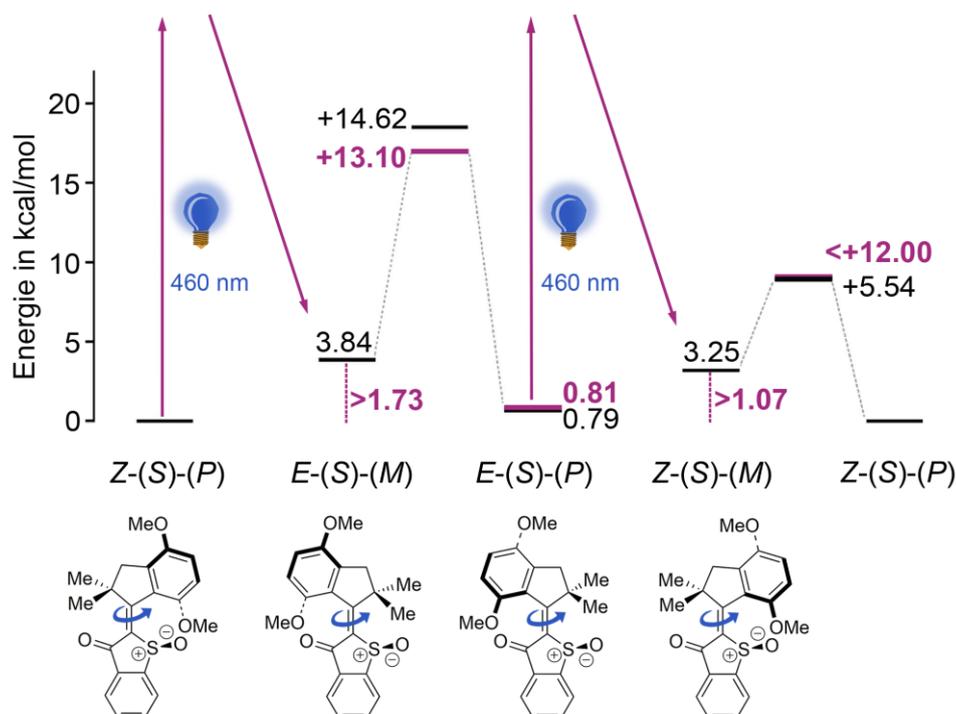


Abbildung 48 Energieprofil des HTI-Motors **1** mit allen berechneten Werten (schwarz) und den entsprechenden experimentellen Werten (magenta). Die quantenchemischen Rechnungen wurden mittels DFT (density functional theory) auf dem Theorielevel MPW1K / 6-31+G(d,p) durchgeführt. Es sind die Berechnungen und Strukturen der (*S*)-Form von **1** gezeigt. Die zwei 180°-Rotationen des Stilbenteils relativ zum Thioindigoteils sind mit einem blauen Pfeil verdeutlicht.

Die Drehrichtung im Uhrzeigersinn ist in der Abbildung mit einem blauen Pfeil angezeigt und bezieht sich auf die Blickrichtung ausgehend vom Thioindigoteil. Allgemein richtet sich Drehbewegung nach der räumlichen Ausrichtung des Stereozentrums. Im Falle des (*S*)-Enantiomers findet eine Drehung im Uhrzeigersinn statt ((*R*)-Form gegen den Uhrzeigersinn). Im ersten Schritt wird das thermodynamisch stabilste Isomer Z-(*S*)-(P) photochemisch angeregt und isomerisiert durch eine Drehung um die Doppelbindung im Uhrzeigersinn in das metastabile E-(*S*)-(M)-Isomer. Durch eine thermische Helixinversion geht das metastabile E-Isomer in das stabile E-(*S*)-(P)-Isomer über. Diese Helixinversion beinhaltet den verbleibenden Rotationsanteil zur Vervollständigung der ersten 180° um die zentrale Doppelbindung. Durch diesen thermischen Schritt wird eine photochemische Rückwärtsdrehung verhindert. Die mikroskopische Reversibilität wird gebrochen. Bei der darauffolgenden Anregung mit Licht läuft deshalb ausschließlich eine Vorwärtsdrehung ab. Dabei isomerisiert E-(*S*)-(P) in das stabile Z-(*S*)-(P)-Isomer. Die Helixinversion als Zwischenschritt konnte

bei -100 °C in Diethylether- d_8 nicht mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die erhaltenen experimentellen Daten zusammen mit den quantenchemischen Berechnungen zeigen jedoch ein kohärentes Bild der gesamten Rotationsbewegung. Zusammenfassend findet um die zentrale Doppelbindung eine 360°-Drehung des Stilbenteils relativ zum Thioindigoteil statt, deren experimentelle Messdaten mit Hilfe von theoretischen Berechnungen gestützt werden konnten.

3.3.7 Messungen mittels zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie

Um den Rotationsmechanismus von **1** inklusive der Photoisomerisierung besser aufzuklären, wurden in einer Kooperation mit Physikern des Lehrstuhls für BioMolekulare Optik der LMU München zeitaufgelöste Messungen der transienten Absorption durchgeführt. Alle hier gezeigten Messmethoden und Ergebnisse wurden von *R. Wilcken* (PhD-Student, AK *Prof. Riedle* am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik der LMU München) durchgeführt und entsprechend ausgewertet. Die Beschreibung und Durchführung der Experimente kann in der entsprechenden Publikation^[72] nachgelesen werden.

Die Messungen mittels zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie wurden ausgehend von reinem *Z-1* und *E-1* durchgeführt. Dabei wurde innerhalb von fs- bis ms-Zeitskalen gemessen, um die Photoisomerisierungsreaktion als auch die nachfolgenden thermischen Prozesse zeitlich auflösen zu können. In *Abbildung 49* sind die Daten der transienten Absorption für die Anregung beider thermisch stabiler Isomere zusammen mit den Beobachtungen der jeweiligen thermischen Helixinversion gezeigt.

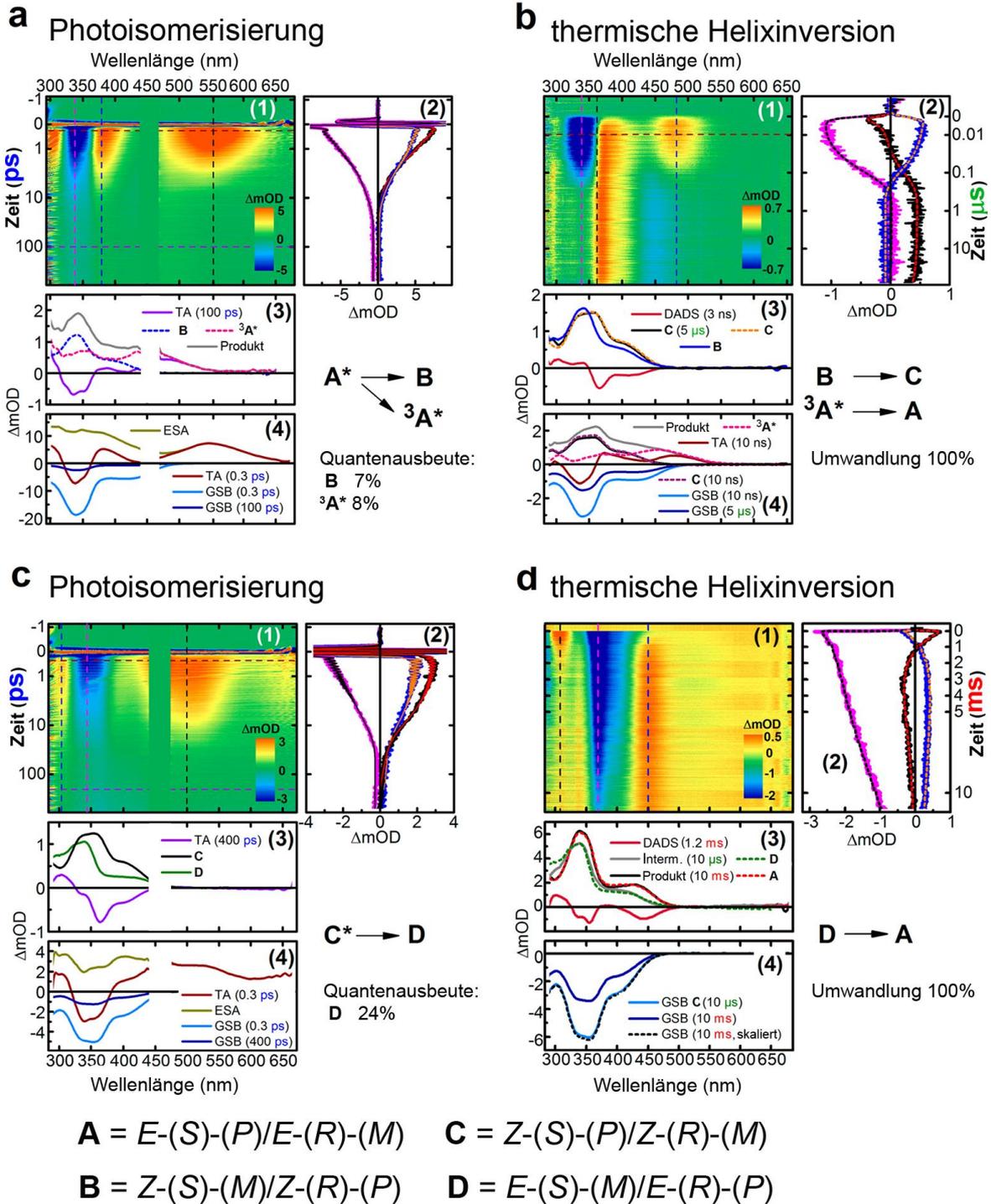


Abbildung 49 Zeitaufgelöste Absorptionsspektren von **1** in CH_2Cl_2 bei 22 °C nach der photochemischen Anregung mit 460 nm. Um die Abbildung übersichtlicher zu gestalten, wurden die Isomere mit **A** (E-(S)-(P)/E-(R)-(M)), **B** (Z-(S)-(M)/Z-(R)-(P)), **C** (Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)) und **D** (E-(S)-(M)/E-(R)-(P)) benannt. a) 1. Transiente Spektren nach der Anregung von **A**, gemessen innerhalb eines Zeitraums von fs/ps. 2. Mathematische Modellierung der kinetischen Daten der ablaufenden dynamischen Prozesse verschiedener auftretender Spezies in Abhängigkeit von bestimmten Wellenlängen (Farbcode entspricht den gestrichelten Linien aus 1a.) 3. Rekonstruierte Absorptionsspektren des Intermediats **B** und des Triplettzustandes $^3\text{A}^*$. Beide Intermediate werden nach dem Abklingen des angeregten Zustandes von **A*** populiert. 4. Spektrale Rekonstruktion der Absorption zu

Beginn der Messung und Vergleich mit dem Anteil der fehlenden Grundzustandsabsorption (*Ground State Bleach* GSB) zu einem späteren Messzeitpunkt, um die Quantenausbeute der Photoisomerisierung zu bestimmen. b) Transiente Spektren der thermischen Abnahme von **B** und $^3\text{A}^*$, gemessen innerhalb einer Zeitskala von ns/ μ s. 2. Mathematische Modellierung der kinetischen Daten der Abnahme von **B** und $^3\text{A}^*$. 3. Rekonstruktion der Absorptionsspektren des Produkts, das thermisch ausgehend von **B** entsteht. Das dabei erhaltene Spektrum entspricht dem Absorptionsspektrum von **C**. 4. Durch das Abklingen des Triplettzustandes $^3\text{A}^*$ wurde die Intensität des GSB bis zu 50% verringert. Das Signal des C-Isomers blieb dabei konstant. c) 1. Transiente Spektren nach der Anregung von **C**, gemessen innerhalb einer Zeitskala von fs/ps. 2. Mathematische Modellierung der kinetischen Daten der ablaufenden dynamischen Prozesse verschiedener auftretender Spezies in Abhängigkeit von bestimmten Wellenlängen (Farbcode entspricht den gestrichelten Linien aus b1.) 3. Rekonstruiertes Absorptionsspektrum des Intermediats **D**, das nach dem Abklingen von **C*** aus dem angeregten Zustand populierte wurde. 4. Vergleich des GSB zur Bestimmung der Quantenausbeute der Isomerisierung. d) Transiente Spektren während des thermischen Übergangs von **D** nach der Anregung von **C** mit einer Wellenlänge von 350 nm, gemessen innerhalb einer Zeitskala von ms. 2. Mathematisch modellierte kinetische Daten der Abnahme von **D**. 3. Rekonstruktion des Absorptionsspektrums des Produkts, das beim thermischen Übergang von **D** entsteht. Das dabei erhaltene Spektrum entspricht dem Absorptionsspektrum von **A**. 4. Der GSB nach der Anregung von **C** bleibt über einen Zeitraum von 10 ms konstant.

Nach der Anregung von **A** (= *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(M)) in CH_2Cl_2 bei 22 °C mit Laserpulsen der Wellenlänge 460 nm, konnte eine starke Absorption im angeregten Zustand = *Excited State Absorption* (ESA) beobachtet werden (rot, *Abbildung 49a*). Dieser Befund stimmt gut mit den bisher durchgeführten transienten Messungen an HTI-Photoschaltern überein.^[5a,b,68,73] Gleichzeitig ließ sich die fehlende Grundzustandsabsorption = *Ground State Bleach* (GSB) trotz einer Überlappung mit der ESA bei 350 nm beobachten (zum Vergleich blaues Spektrum *Abbildung 49 1b*). Die Abnahme der ESA fand innerhalb von 1.5 ps statt. Simultan entstand eine neue beobachtbare Absorptionsbande mit einer längeren Lebensdauer. In der Folge wurde der GSB um bis zu 85% abgeschwächt. Die spektrale Analyse dieser Spezies ergab ein Absorptionsspektrum mit einem Absorptionsbereich bis 550 nm. Dieser Absorptionsbereich konnte keinem der Isomere **A** – **D** zugeordnet werden. Genauere Analysen ergaben, dass sich diese Absorption aus der Absorption von Intermediat **B** (= *Z*-(*S*)-(M)/*Z*-(*R*)-(P)) und einem neuartigen Triplettzustand von **A** ($^3\text{A}^*$) zusammensetzte. Beide Spezies wurden gleichzeitig gebildet und konnten lediglich durch ihre unterschiedliche Dynamik zu einem späteren Zeitpunkt der Messung unterschieden werden.

Bei der verlängerten Messung bis in den Zeitraum von ns wurde eine Änderung der Produktabsorption innerhalb einer Zeitkonstante von 3 ns beobachtet, während der GSB unverändert blieb. Durch eine spektrale Analyse (*Decay-Associated Difference Spectra* DADS) konnte das Absorptionsspektrum dieser Spezies bestimmt werden, wobei viele Übereinstimmungen mit dem Absorptionsspektrum von **C** (= *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M)) gefunden werden konnten. Die spektralen Besonderheiten dieser Spezies entsprachen einem berechneten Absorptionsspektrum von **B**. Aus diesem Grund wurde die Spezies, die

1.5 ps nach der Anregung von **A** gebildet und thermisch innerhalb einer Zeitkonstante von 3 ns abgebaut wurde, dem bisher nicht nachweisbaren Intermediat **B** (= Z-(S)-(M)/Z-(R)-(P)) zugeordnet.

Noch langsamer lief die Abnahme der verbleibenden rotverschobenen Absorptionsbande (innerhalb von 100 ns) ab. Da gleichzeitig eine Schwächung der fehlenden Grundzustandsabsorption um bis zu 50% beobachtet wurde, entsprach dieser Prozess einer Rückgewinnung des ursprünglich angeregten Isomers **A**. Es handelt sich hierbei um einen unproduktiven Konkurrenzprozess (**A** zu **A**). **A** wird angeregt und fällt ohne Isomerisierung um die Doppelbindung wieder in den Grundzustand zurück. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre die Population eines Tripletzustandes $^3\mathbf{A}^*$. Die quantenchemischen Berechnungen im folgenden Kapitel 3.3.8 bestätigten diese Vermutung. Ein *Intersystem Crossing* (ISC) im angeregten Zustand von **A** führte zur Population eines Tripletzustandes $^3\mathbf{A}^*$ bevor auf der Reaktionskoordinate ein Torsionswinkel von 90° erreicht werden konnte. Die stark rotverschobene Absorption konnte somit diesem Tripletzustand $^3\mathbf{A}^*$ zugeordnet werden.

Nach der Relaxation des Tripletzustandes $^3\mathbf{A}^*$ zurück in S_0 -Zustand konnte eine langlebige Absorption beobachtet werden. Diese Absorption entsprach Isomer **C**. Die Depopulation von **B** (innerhalb von 3 ns) resultierte ausschließlich in der Bildung von **C**. Eine Schwächung des GSB konnte nicht beobachtet werden.

Durch die Anregung von **C** mit 460 nm konnte ebenfalls eine starke Absorption im angeregten Zustand (ESA) beobachtet werden, deren Bereich 285 – 700 nm (siehe *Abbildung 49c*) umfasste. Innerhalb von 7.9 ps war die ESA abgeklungen. Dabei wurde der GSB bis zu 76% abgeschwächt. Die vollständige Rekonstruktion des Spektrums ergab ein Absorptionsspektrum unterschiedlich zu **A**, **B** oder **C**. Die Form des Spektrums mit einem Plateau bei längeren Wellenlängen wies auf eine Spezies mit *E*-Konfiguration der Doppelbindung hin. Damit wurde das erhaltene Spektrum Isomer **D** zugeordnet.

Innerhalb eines Messzeitraums bis ns/ μ s konnten keine spektralen Veränderungen beobachtet werden, weshalb der Messbereich auf ms ausgeweitet wurde, um die thermische Helixinversion von **D** bei 22°C identifizieren zu können (siehe *Abbildung 49d*). Dieser thermische Übergang konnte zuvor mit Hilfe von Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie bei -90°C beobachtet werden (siehe Kapitel 3.3.4). In den zeitaufgelösten Absorptionmessungen wurde **D** innerhalb eines Zeitraums von 1.2 ms depopuliert und ausschließlich in **A** umgewandelt. Der zuvor ermittelte Wert für die thermische Barriere der Helixinversion ($0.57\text{ eV} = 13.1\text{ kcal/mol}$) konnte somit bestätigt werden. Zudem konnte die thermische Umwandlung von **D** nach **A** mit Hilfe dieser Messmethode erstmals bei Raumtemperatur beobachtet werden. Der minimale Energieunterschied zwischen **D** und **A** ($0.08\text{ eV} = 1.84\text{ kcal/mol}$) konnte ebenfalls bestimmt werden.

Zusammenfassend lassen sich damit folgende Aussagen treffen:

- Die Photoisomerisierung von **A** nach **B** läuft innerhalb von 1.5 ps mit einer Quantenausbeute $\Phi_{\mathbf{A/B}} = 7\%$ ab.
- Die Relaxation unproduktiven Tripletzustandes $^3\mathbf{A}^*$ wird innerhalb von 100 ns beobachtet und resultiert in einer Population von **A**.

- Die Quantenausbeute für diesen Prozess beträgt $\Phi_{A/\Delta A^*} = 8\%$.
- Die thermische Helixinversion verläuft ausschließlich von **B** nach **C**, wobei der Prozess bei 22 °C nach 3 ns vollständig abgelaufen ist. Dies entspricht einer Aktivierungsenergie von ~ 0.25 eV (= 5.76 kcal/mol) und stimmt mit dem Wert (0.24 eV = 5.53 kcal/mol) aus den quantenchemischen Berechnungen aus Kapitel 3.3.6 überein.
- Die Photoisomerisierung von **C** nach **D** läuft innerhalb von 7.9 ps ab.
- Die Quantenausbeute ist im Vergleich zur Isomerisierung von **A** nach **B** mit $\Phi_{C/D} = 24\%$ signifikant höher.
- Ein Triplettzustand wird bei der Anregung von **C** nicht beobachtet, so dass ein derartiger unproduktiver Konkurrenzprozess wegfällt.
- Der thermische Übergang von **D** nach **A** bei 22 °C konnte mittels zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie innerhalb eines Zeitraums von 1.2 ms beobachtet werden.

Damit konnte die vollständige directionale 360°-Drehung erstmals bei 22 °C direkt nachgewiesen werden. Der Wert für die thermische Barriere aus den NMR-Analysen wurde dabei bestätigt.

3.3.8 Theoretische Berechnungen der Potentialfläche des angeregten Zustandes von **1**

In einer weiteren Kooperation mit theoretischen Chemikern der Gruppe von *Prof. de Vivie-Riedle* wurden quantenchemische Berechnungen zur Aufklärung des Energieprofils im angeregten Zustand durchgeführt. Alle hier aufgeführten Rechenmethoden und die Auswertung der Ergebnisse wurden von *F. Rott* (PhD-Student, AK *de Vivie-Riedle*) durchgeführt. Dieses Kapitel soll lediglich einen groben Überblick geben. Genauere Informationen können der entsprechenden Publikation^[72] entnommen werden. Die nachfolgenden Erklärungen beziehen sich auf beide Enantiomere und somit auf die racemischen Mischungen. Der Einfachheit halber wurde das (*S*)-Isomers zur Diskussion herangezogen.

Für die ablaufenden Reaktionskoordinaten im angeregten Zustand von HTI-Motor **1** wurden verschiedene definierte Punkte entlang des Triplett- und des Singulettpotentials berechnet. Dazu wurde die Methode für den vollständigen aktiven Raum *SCF (CASSCF) / 6-31G** gewählt. Da durch die Größe von **1** nicht alle Orbitale in die Berechnungen miteinbezogen werden konnten, wurde der aktive Raum in Voruntersuchungen auf folgende 12 Elektronen und 11 Orbitale eingeschränkt:

- die zentrale CC-Doppelbindung (π_5),
- die CO-Doppelbindung (π_2),
- zwei Sets aus bindenden und antibindenden Orbitalen am Stilbenteil (π_3, π_4)
- ein Set am Thioindigoteil (π_1)
- das freie Elektronenpaar am Sauerstoff (n_1) der CO-Doppelbindung.

Die Pfade im angeregten Zustand entlang der Potentialfläche wurden ausgehend von den Isomeren *Z*-(*S*)-(*P*) oder *E*-(*S*)-(*P*) berechnet, um eine vollständige Beschreibung der 360°-Drehung zu ermöglichen. Das dabei erhaltene Energieprofil der einzelnen Zustände ist in *Abbildung 50* gezeigt.

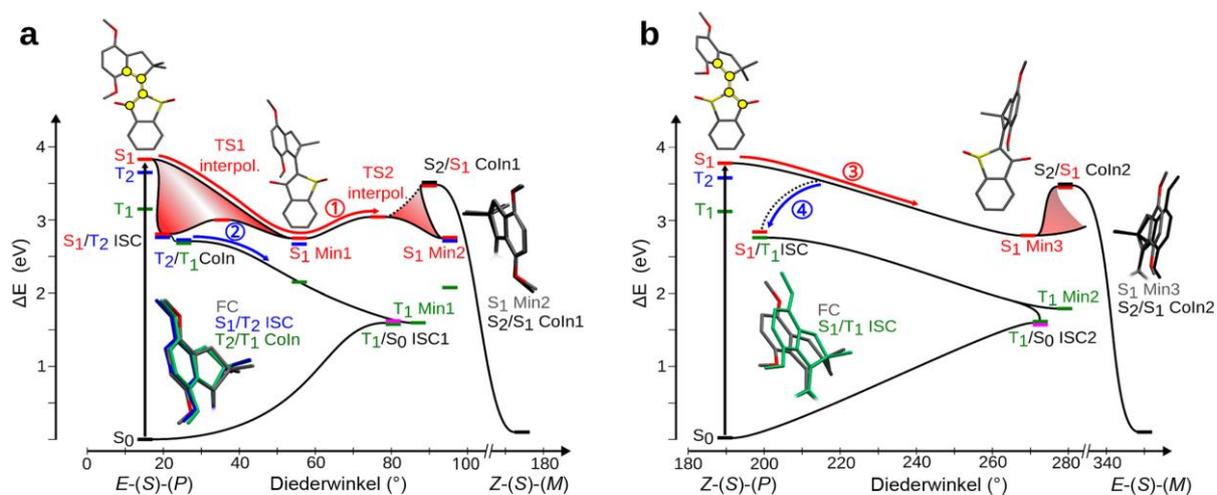


Abbildung 50 Berechnete Reaktionspfade der Photoanregung von *E*-(*S*)-(*P*) (a) und *Z*-(*S*)-(*P*) (b). Die erhaltenen Werte für ΔE (in eV) der optimierten Strukturen sind im Verhältnis zur jeweiligen Energie des Grundzustands von *E*-(*S*)-(*P*) und *Z*-(*S*)-(*P*) angegeben und wurden gegen den Torsionswinkel (in °) der zentralen Doppelbindung

aufgetragen (in der Abbildung der Franck–Condon (FC)-Geometrien gelb markiert). Weitere wichtige Geometrien sind in der Abbildung mit roten Flächen gekennzeichnet. Zudem sind die strukturellen Unterschiede am S_1/T_2 ISC (blau), S_1/T_1 ISC (grün) und an T_2/T_1 CoIn (grün) im Vergleich zu den Geometrien am FC-Punkt (grau) gezeigt. Die schwarzen Strukturen an den konischen Durchschneidungen S_2/S_1 CoIn zeigen die Unterschiede im Vergleich zu S_1 Min2 und S_1 Min3 (beide grau).

Ausgehend von $E-(S)-(P)$ mit einem Torsionswinkel der zentralen Doppelbindung von 16.3° führt die photochemische Anregung zur Besetzung des S_1 -Zustandes ($n\pi^*$). An diesem Punkt sind zwei verschiedene Wege möglich (in der *Abbildung 50a*) mit 1 und 2 gekennzeichnet). In Pfad 1 kann das System in das S_1 -Minimum relaxieren. Dabei wird die zentrale Doppelbindung gestreckt und rotiert um 56° . Durch eine weitere Drehung bis zu einem Winkel von 90° erreicht das Molekül eine konische Durchschneidung (CoIn1). Dabei durchläuft **1** einen Übergangszustand (TS2 interpol.). Die konische Durchschneidung erlaubt einen Übergang in den S_2 -Zustand und eine sich anschließende Relaxation auf die Potentialfläche des Grundzustandes von $Z-(S)-(M)$.

Ausgehend vom vorher genannten Übergangszustand (TS2 interpol.) kann **1** ein weiteres Minimum auf der S_1 -Potentialfläche (S_1 Min2) erreichen. Der Torsionswinkel der Doppelbindung beträgt in diesem Minimum 91.1° . Durch die Interpolation zwischen den beiden Geometrien der S_1 -Minima lässt sich eine obere Grenze für die Lage des Übergangszustandes TS2 ermitteln. Demnach liegt dieser Zustand energetisch gesehen niedriger, als die konische Durchschneidung CoIn1 (siehe die Lage von TS2 interpol. in *Abbildung 50a*). Auch vom zweiten Minimum S_1 gelangt das Molekül zur konischen Durchschneidung CoIn1, um direkt im Anschluss in den Grundzustand von $Z-(S)-(M)$ zu relaxieren. Da TS2 und CoIn1 energetisch niedriger liegen als der Franck–Condon (FC)-Punkt, besitzt das Molekül nach der Anregung genügend Energie, um in den Grundzustand von $Z-(S)-(M)$ überzugehen.

Der zweite Reaktionspfad (*Abbildung 50a*, 2) beginnt in der näheren Umgebung des FC-Punktes. Von dort kann das System den T_2 -Zustand ($n\pi^*$) über ein *Intersystem Crossing* (ISC) populieren. In diesem Zusammenhang wird die zentrale Doppelbindung gestreckt und der Stilbenteil leicht orthogonal zur Doppelbindung verdrillt, was in der *Abbildung 50a* durch die blaue Struktur aufgezeigt wird. Ein ISC ausgehend vom FC-Punkt liegt nahe, dennoch kann eine Rückwärtsbewegung ausgehend von S_1 Min1 nicht ausgeschlossen werden. Die Interpolation zwischen den Geometrien von S_1/T_2 ISC und S_1 Min1 ergibt eine obere Grenze für die Barriere dieses Übergangs (TS1 interpol. in *Abbildung 50a*). Diese Barriere liegt energetisch niedriger als der FC-Punkt, so dass nach der photochemischen Anregung der Triplettzustand (T_2) über beide Wege populiert werden kann. Durch eine Verdrillung des Stilbenteils erreicht das System ausgehend vom T_2 -Zustand eine energetisch nahe gelegene konische Durchschneidung (T_2/T_1 CoIn). Dadurch kann **1** direkt in das T_1 -Minimum (T_1 Min1) relaxieren. Der Prozess ist mit einer Rotation um die zentrale Doppelbindung und einer Verdrillung des Stilbenteils verbunden. Alle in Verbindung mit S_0 gefundenen ISC-Punkte sind unproduktive Prozesse, die zum Grundzustand von $E-(S)-(P)$ zurückführen und in denen keine Photoisomerisierung stattfindet.

Die Potenzialfläche des angeregten Zustandes von $Z-(S)-(P)$ und damit die Reaktionskoordinaten des zweiten Teils der unidirektionalen Rotationsbewegung sind schematisch in *Abbildung 50b*) gezeigt. Ausgehend von $Z-(S)-(P)$ mit einem Diederwinkel von 189.0° um die zentrale Doppelbindung führt die photochemische Anregung ebenfalls zu einer Besetzung des S_1 -Zustandes ($n\pi^*$). Von diesem Zustand sind analog zu $E-(S)-(P)$ zwei verschiedene Reaktionspfade möglich (siehe *Abbildung 50b*, 3 und 4). In Weg 3 relaxiert der S_1 -Zustand in das S_1 Min3-Minimum. Bei dieser Relaxation wird die zentrale Doppelbindung gestreckt und rotiert bis zu einem Winkel von 270° . Bei fortlaufender Rotation des Stilbenteils, erreicht das System bei 277.4° eine konische Durchschneidung (CoIn2) mit dem S_2 -Zustand. Dieser konische Schnitt CoIn2 liegt energetisch höher als das Minimum S_1 Min3, jedoch energetisch niedriger als die FC-Region. Dadurch wird ein Übergang in den S_2 -Zustand und folglich eine Relaxation direkt in den Grundzustand von $E-(S)-(M)$ möglich. Der Pfad über den Triplett-Zustand kann über ein ISC zwischen S_1 und T_1 ($\pi\pi^*$) erreicht werden. Dieses mögliche ISC befindet sich auf der Potenzialfläche weiter entfernt von der FC-Region bei einem Winkel von 195.8° . Die sich direkt anschließende Relaxation in das Minimum T_1 Min2 ist mit einer weiteren Drehung um die zentrale Doppelbindung bis zu einem Torsionswinkel von 280° verbunden. Auch in diesem Fall sind alle in Verbindung mit S_0 gefundenen ISC-Punkte in Bezug auf eine Photoisomerisierung ineffektiv. Das System fällt wieder zurück in den Grundzustand von $E-(S)-(M)$. Die populierten Triplettzustände bilden somit einen konkurrierenden Verlustkanal zur Rotationsbewegung um die Doppelbindung.

3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Teil der Arbeit beschreibt ein neuartiges HTI-Derivat **1**. Der Aufbau des Moleküls unterscheidet sich im Vergleich zur HTI-Grundstruktur (siehe *Abbildung 25* in Kapitel 2.2) durch verschiedene Merkmale: Das Schwefelatom ist zum Sulfoxid oxidiert, der Stilbenteil ist mit Methoxygruppen substituiert und über einen Cyclopentanring an die zentrale Doppelbindung gebunden, der mit zwei Methylgruppen substituiert ist. Durch den Cyclopentanring ist keine frei drehbare Einfachbindung zum Stilbenteil mehr vorhanden. Motor **1** wird dadurch rigider. Als Folge dieser strukturellen Eigenschaften ergeben sich verschiedene Stereoinformationen. Durch die Oxidation am Schwefel wird ein chirales Zentrum eingeführt, so dass zwischen der (*R*)- und (*S*)-Form unterschieden werden kann. Die eingeschränkten Rotationsmoden des Derivats führen zusammen mit einer sterischen Abstoßung zwischen den Substituenten am Stilbenteil und am Thioindigoteil zur Ausbildung einer helikalen Form ((*M*)- und (*P*)-Helix). Zusammen mit den Isomeren *Z* und *E*, die photochemisch oder thermisch ineinander überführbar sind, bilden sich vier Diastereomere (bzw. vier Enantiomere), deren energetische Lage den Ablauf einer unidirektionalen 360°-Drehung des Stilbenteils in Bezug zum Thioindigoteil zulässt. Der Prozess wird durch einen photochemischen Schritt begonnen, in dem das thermodynamisch stabile *Z*-Isomer in die metastabile Form des *E*-Isomers isomerisiert. Durch eine thermische Helixinversion wird anschließend das stabilere *E*-Isomer gebildet. Hierbei wird die Mikroreversibilität gebrochen. Beim nachfolgenden photochemischen Schritt ist eine Rückwärtsbewegung zum *Z*-Isomer nicht mehr möglich. Das System muss in einer Vorwärtsdrehung um die Doppelbindung in ein weiteres metastabiles Intermediat mit *Z*-Konfiguration übergehen, dessen thermische Helixinversion im zu Beginn eingesetzten, thermodynamisch stabilen *Z*-Isomer resultiert. In *Abbildung 51* ist diese Drehbewegung von **1** nochmals in Einzelschritten gezeigt.

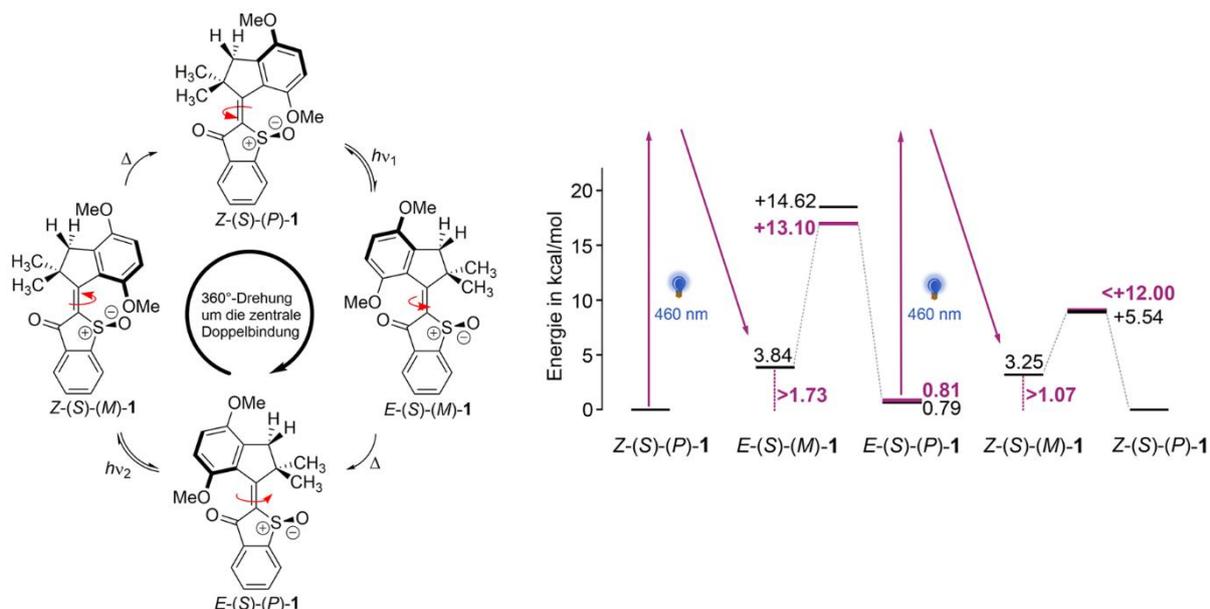


Abbildung 51 Schematische Darstellung der vierstufigen 360°-Rotation um die zentrale Doppelbindung des ersten HTI-Motors **1** und das entsprechende Energieprofil mit den experimentellen (lila) und den berechneten (schwarz) Werten.

Für diesen Prozess wurden die beteiligten Isomere, alle Intermediate sowie das Energieprofil für den Grundzustand mit Hilfe verschiedener Methoden untersucht. Zur Unterstützung der experimentell erhaltenen Daten wurden quantenchemische Berechnungen von *S. Thumser* durchgeführt. Mittels Kristallstrukturanalysen konnten die beiden stabilen *Z*- und *E*-Isomere eindeutig zugeordnet werden. Die Zuordnung in Lösung wurde mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die räumliche Struktur im kristallinen Zustand wurde mit Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie auch in Lösung bestätigt. Eine Trennung aller vier Enantiomere für *Z* und *E* wurde mittels präparativer chiralen HPLC durchgeführt. Eine Kristallisation eines Enantiomers von **1** ermöglichte eine exakte Zuordnung der einzelnen Enantiomere. Die unidirektionale 360°-Drehung wurde mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie bei -90 °C nachgewiesen. Da in diesen Untersuchungen die Population eines metastabilen Intermediats mit *Z*-Konfiguration nicht nachgewiesen werden konnte, wurden in einer Kooperation mit Physikern der LMU München[§] zeitaufgelöste Absorptionmessungen innerhalb eines Zeitskala von fs bis ms durchgeführt. Mit Hilfe dieser Studien konnten die Zeitskalen für die Photoisomerisierung, sowie der sich anschließenden thermischen Prozesse bestimmt werden. Des Weiteren konnte die Existenz des noch fehlenden *Z*-Intermediats bestätigt werden. In den Messungen konnte nach der Anregung von *E*-**1** ein bisher unbeobachteter Triplettzustand identifiziert werden. Dieser zur Isomerisierung konkurrierende Prozess blieb allerdings unproduktiv. Es fand lediglich eine Relaxation in das ursprüngliche *E*-Isomer statt. Mit diesen transienten Messungen konnte zum ersten Mal die vollständige 360°-Drehung des Motors **1** bei 22 °C Schritt für Schritt nachgewiesen und der vierstufige Ablauf eindeutig belegt werden.

[§] Alle Messungen und die dazugehörige Auswertungen wurden von *R. Wilcken* am Institut für BioMolekulare Optik der LMU München im AK *Prof. Riedle* durchgeführt.

Um die Untersuchungen zu **1** noch zu vervollständigen, wurden in einer weiteren Kooperation mit theoretischen Chemikern** der LMU München Berechnungen zum Energieprofil des angeregten Zustandes durchgeführt. In diesen Rechnungen konnte der Triplettzustand von **1** bestätigt werden. Zudem wurden Erkenntnisse über den energetischen Verlauf und die damit verbundenen Reaktionskoordinaten von **1** im angeregten Zustand erhalten.

Zusammenfassend wurde die unidirektionale 360°-Drehung und die damit zusammenhängenden thermischen Prozesse, sowie die Abläufe im angeregten Zustand für **1** untersucht und mittels quantenchemischer Berechnungen bestätigt. In zukünftigen Studien gilt es nun, die Struktur von **1** dahingehend zu modifizieren, dass eine makroskopische Anwendung zur Bewegungsübertragung oder zum Verrichten von Arbeit möglich wird.

Ein weiterer interessanter Aspekt findet sich in der Einstellbarkeit der Rotationsgeschwindigkeit wieder. Die Verlangsamung der Drehbewegung konnte in einer Publikation unserer Gruppe von *L. A. Huber*^[74] bewiesen werden. Dabei gelang es, das fehlende *Z*-Intermediat mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie nachzuweisen und somit die 360°-Drehung nochmals zu verifizieren. Das nächste Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem molekularen Design zur Beschleunigung der Motorbewegung.

** Der angeregte Zustand von **1** wurde von *F. Rott* im Ak *Prof. de Vivie-Riedle* berechnet.

4 Ultraschneller unidirektionaler HTI-Motor

4.1 Einführung und Zielsetzung

Der Aufbau des potentiellen Motors **2** wurde vom HTI-Grundgerüst abgeleitet und basiert auf den von Motor **1** bekannten Struktureigenschaften. Das Schwefelatom sollte zum Sulfoxid oxidiert werden. Dadurch bildet sich wie bei Motor **1** ein Stereozentrum (Konfigurationsisomere (*R*) und (*S*)). Der Stilbenteil sollte aus einem Pyridin-Substituenten aufgebaut werden, der über einen Cyclopentanring an die zentrale Doppelbindung gebunden ist. Aufgrund der sterischen Abstoßung des Carbonylsauerstoffatoms und der Methylgruppen, sowie durch die Abstoßung der freien Elektronenpaare am Stickstoff und am Sauerstoffatom des Sulfoxids ergibt sich eine helikale Struktur des Moleküls (Helixisomere (*P*) und (*M*)), wobei sich der Stilbenteil räumlich in die Papierebene hinein orientiert. Die intrinsisch enthaltene Doppelbindungsisomerie resultiert in den zwei möglichen Isomeren *Z* und *E*. Die Kombination aus den einzelnen Stereoinformationen im Molekül ergeben wie bei Motor **1** acht Isomere. Davon sind vier jeweils zueinander enantiomer und vier jeweils zueinander diastereomer. In *Abbildung 52* sind alle Diastereomere und Enantiomere gezeigt. Die Beziehungen zueinander sind der Übersichtlichkeit halber nicht für alle Isomere angegeben. Die farbigen Markierungen zeigen die Diastereomere (türkis) und Enantiomere (rot) zueinander an.

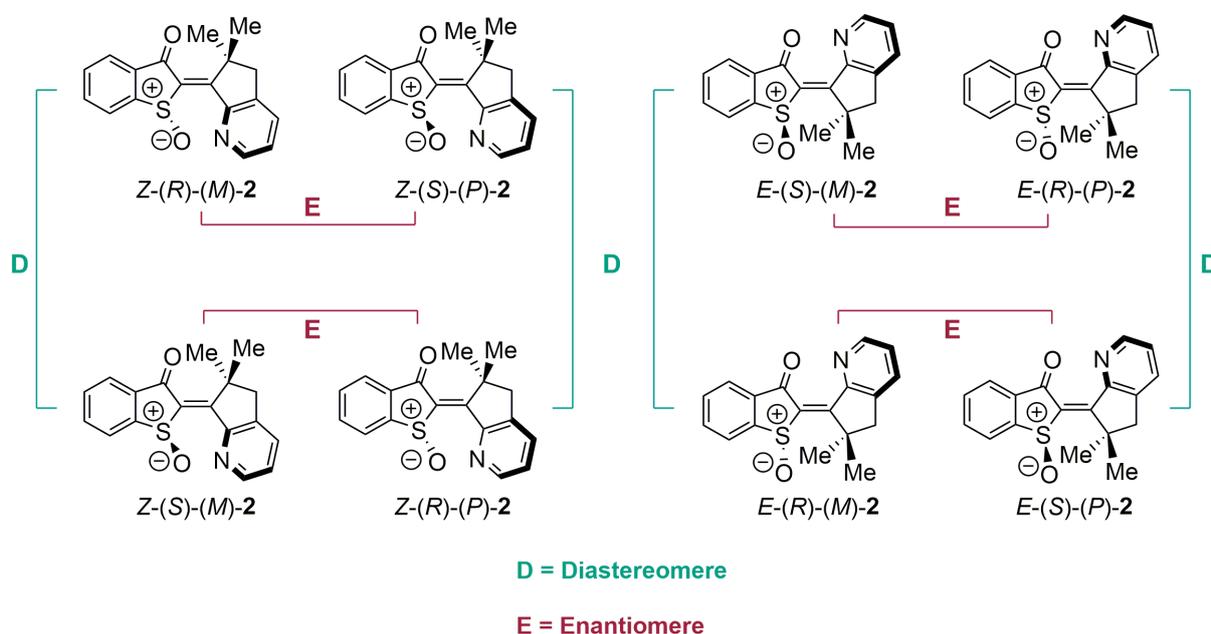
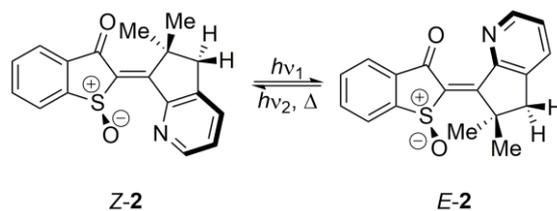


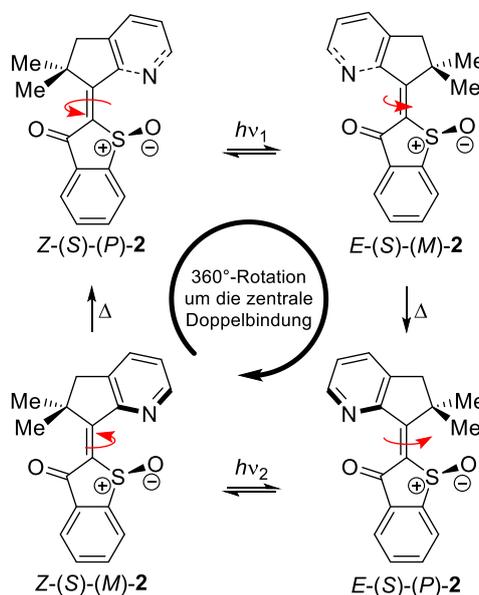
Abbildung 52 Acht Isomere, die durch die Stereoinformation im HTI-Molekül **2** gebildet werden. Jeweils vier sind zueinander enantiomer oder diastereomer. Der Bezug zueinander ist durch farbige Markierungen (rot = Enantiomere; türkis = Diastereomere) angegeben. Nicht alle Enantiomerenpaare und Diastereomerenpaare sind durch Markierungen angezeigt.

Die Struktur mit dem photochemischen Gleichgewicht zwischen den Isomeren *Z* und *E* ist für das (*S*)-Isomer beispielhaft in *Schema 15* gezeigt.



Schema 15 Photochemisches und thermisches Gleichgewicht zwischen thermodynamisch stabilem $Z-2$ und metastabilem $E-2$. In dieser Abbildung ist exemplarisch nur das $Z-(S)-(P)$ - und $E-(S)-(P)$ -Isomer gezeigt.

Wie das Schema zeigt, kann zwischen den beiden Isomeren Z und E durch photochemisch oder thermisch isomerisiert werden. Motor **2** wurde in Anlehnung an HTI-Motor **1** aufgebaut und sollte deshalb bezüglich einer unidirektionalen Rotationsbewegung des Stilbenteils untersucht werden. Bei einem zu Motor **1** analogen Ablauf ergäbe sich folgende Rotationssequenz: Den ersten Schritt der Drehbewegung bildet die Photoisomerisierung ausgehend vom thermodynamisch stabilen Z -Isomer ($Z-(S)-(P)$) in das metastabile E -Isomer ($E-(S)-(M)$). Dieses Isomer geht durch eine thermische Helixinversion in das stabile E -Isomer ($E-(S)-(P)$) über. Durch eine weitere photochemische Anregung wird das E -Isomer in das metastabile Z -Isomer ($Z-(S)-(M)$) umgewandelt, welches in einem letzten Schritt durch eine thermische Helixinversion das stabile Z -Isomer ($Z-(S)-(P)$) bildet. *Schema 16* zeigt den allgemeinen Ablauf der Rotationsbewegung. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde anhand des (S) -Isomer von **2** diskutiert.



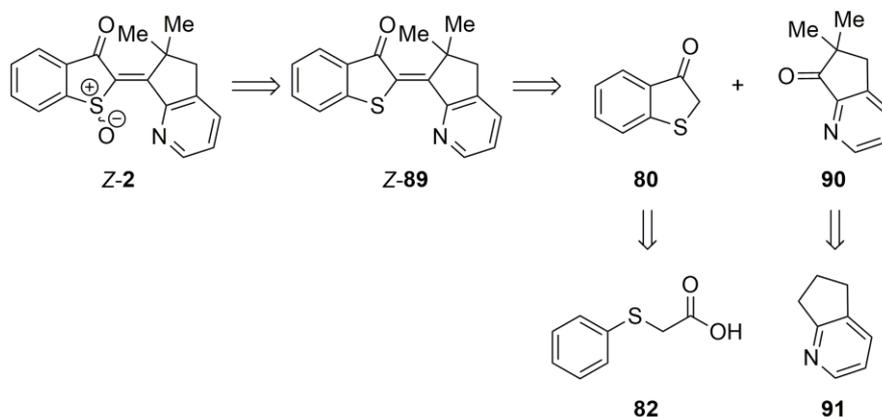
Schema 16 Unidirektionale Rotationsbewegung von HTI-Derivat **2**. Die photochemischen und thermischen Schritte wechseln sich ab.

Ziel dieser Untersuchungen war es, das Molekül erfolgreich herzustellen und vollständig zu charakterisieren. Neben der Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von **2** sollte die unidirektionale Motorbewegung mit den gängigen Analysemethoden nachgewiesen werden. Des Weiteren sollte geprüft werden, ob und wie sich eine Protonierung des Stickstoffs auf das

Isomerisierungsverhalten auswirkt und ob die Rotationsgeschwindigkeit von Motor **2** dadurch beeinflusst wird.

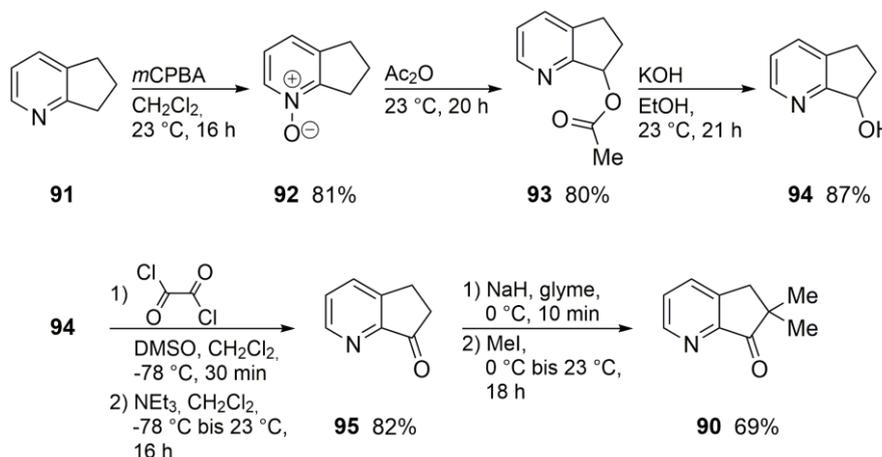
4.2 Synthese

In verschiedenen Studien wurde untersucht, ob und wie sich die Rotation um die Doppelbindung in HTI-Motoren verlangsamen lässt.^[74] In dieser Studie sollte der gegenteilige Fall untersucht werden. Durch eine Verringerung des sterischen Anspruchs im Bereich der zentralen Doppelbindung und damit im Bereich der Rotationsachse sollte die Rotationsbewegung beschleunigt werden. Dies sollte durch einen speziellen molekularen Aufbau erreicht werden. *Schema 17* zeigt die Verbindung **2** und deren Retrosynthese exemplarisch am *Z*-Isomer. Wie Motor **1** weist **2** eine isomerisierbare Doppelbindung, ein Stereozentrum am Schwefel und eine helikale Struktur des Stilbenteils auf.



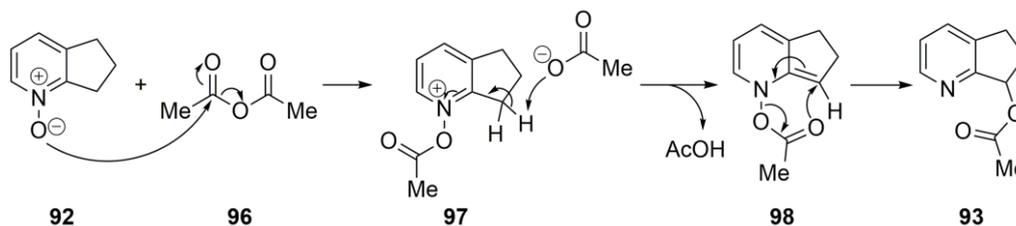
Schema 17 Retrosynthese von Verbindung **2**. Die Synthese kann auf die Verbindungen **82** und **91** zurückgeführt werden.

Das gewünschte Derivat sollte über eine Oxidation und eine vorhergehende Kondensation zwischen Benzothiophenon **80** und Indanon **90** hergestellt werden. Benzothiophenon **80** wurde über die in Kapitel 3.2 gezeigte literaturbekannte Route^[65] ausgehend von Phenylthioessigsäure **82** mittels Carbonsäureaktivierung durch Umsetzung mit SOCl_2 und anschließender *Friedel-Crafts*-Acylierung mit AlCl_3 hergestellt. Das eingesetzte Keton sollte in einer fünfstufigen literaturbekannten Syntheseroute^[75] hergestellt werden. Die Reaktionsbedingungen der Kaskade sind in *Schema 18* gezeigt.



Schema 18 Synthese von Verbindung **90** ausgehend von Cyclopentapyridin **91**.

Ausgehend von Cyclopentapyridin **91** wurde im ersten Schritt ein *N*-Oxid **92** durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) in einer Ausbeute von 81% hergestellt. Dieses wurde im nächsten Schritt mit Essigsäureanhydrid in einer *Boekelheide*-Reaktion^[76] zu **93** in einer Ausbeute von 80% umgesetzt. Der Mechanismus der Umlagerung ist in *Schema 19* gezeigt.



Schema 19 *Boekelheide*-Umlagerungsreaktion ausgehend von *N*-Oxid **92**. Die Umsetzung mit Essigsäureanhydrid **96** führt über die Zwischenstufen **97** und **98** zum gewünschten Umlagerungsprodukt **93**.

Die Reaktion beginnt mit einem nukleophilen Angriff des *N*-Oxids **92** auf ein elektrophiles Carbonyl-C-Atom des Essigsäureanhydrids **96**, wobei Intermediat **97** gebildet wird. Ein Acetat-Ion wird abgespalten und greift im nächsten Schritt ein α -acides Proton am Cyclopentanring an. Infolgedessen lagern sich die Elektronen um, wobei die Aromatizität des Pyridins aufgebrochen und Intermediat **98** gebildet wird. Im letzten Schritt findet eine Umlagerung der Acetatgruppe und gleichzeitige Rearomatisierung zu Verbindung **93** statt.

Im Anschluss wurde eine Esterverseifung mit Kaliumhydroxid durchgeführt, wobei der gewünschte Alkohol **94** in einer Ausbeute von 87% erhalten wurde. Die bisher genannten drei Stufen konnten einfach und schnell unter milden Bedingungen hergestellt werden. Auf Grund der Unempfindlichkeit konnten die Reaktionen über Nacht gerührt werden.

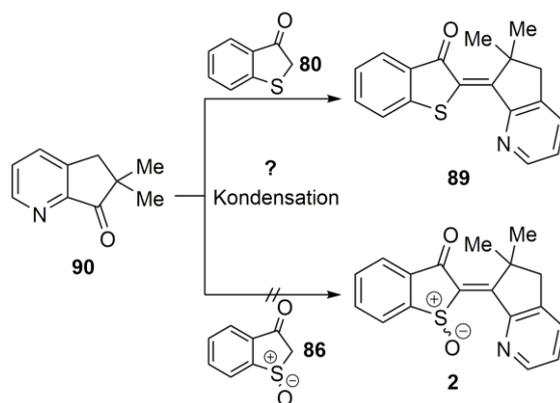
Die Umsetzung von **94** zu Keton **95** wurde nach den Reaktionsbedingungen einer *Swern*-Oxidation^[77] durchgeführt. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 82% hergestellt werden. Im letzten Schritt wurde **95** methyliert. Dabei wurde mit Natriumhydrid in α -Position deprotoniert und die deprotonierte Spezies mit Methyljodid umgesetzt. Es wurden verschiedene Reaktionsbedingungen untersucht, um die Ausbeute der Reaktion zu verbessern. Die untersuchten Bedingungen sind in *Tabelle 4* aufgelistet.

Tabelle 4 Getestete Reaktionsbedingungen zur Methylierung von Verbindung **95**.

	Base	Lösungsmittel	Temperatur	Produktbildung?
1	NaH	THF	40 °C	✓
2	KOtBu	THF	0 °C	✓
3	KOtBu	THF	-60°C	-
4	KOtBu	THF	-20°C	-
5	KOtBu	THF	-10°C	-
6	NEt ₃	Glyme	0 °C	✓
7	Piperidin	Glyme	0 °C	✓

Während der Untersuchungen wurde eine Protonierung von **90** durch das Säulenmaterial SiO_2 beobachtet, wodurch sich das Elutionsverhalten änderte. Die in *Schema 18* gezeigten Bedingungen zur Darstellung von **90** führten zu einer Ausbeute von 69%. Dabei wurde nicht wasserfrei oder unter Schutzgas gearbeitet. Bei der säulenchromatographischen Reinigung wurde das Säulenmaterial mit NEt_3 deaktiviert.

Im nächsten Schritt sollte die Kondensationsreaktion durchgeführt werden. Als Reaktionspartner wurden Benzothiophenon **80** oder oxidiertes Benzothiophenon **86** und Indanon **90** eingesetzt. Eine allgemeine Reaktionsgleichung ist in *Schema 20* gezeigt.



Schema 20 Untersuchte Reaktionspartner **90** mit **80** oder mit **86** in den Kondensationsreaktionen zu HTI **89** oder Motor **2**. Alle untersuchten Bedingungen sind in *Tabelle 5* mit den erhaltenen Ausbeuten aufgeführt.

In der nachfolgenden *Tabelle 5* sind alle durchgeführten Ansätze aufgelistet. In den Testansätzen der Kondensation mit oxidiertem Benzothiophenon **86** zu Motor **2** wurde kein Produkt beobachtet.

Tabelle 5 Untersuchte Reaktionsbedingungen der Kondensationsreaktion von **80** oder **86** mit **90**. Reaktionskontrolle erfolgte mittels GC-Massenspektrometrie und Dünnschichtchromatographie.

	90	Benzothiophenon	Base oder Lewis-Säure	Lösungsmittel	Temperatur	Produkt?
1	0.26 mmol	86 0.39 mmol (1.5 Äquiv.)	BF ₃ ·OEt ₂ 0.52 mmol (2 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 0.5 mL ohne	23 °C	-
2	Testansatz	86	BF ₃ ·OEt ₂	Lösungsmittel	23 °C	-
3	Testansatz	86	Piperidin	Benzol	23 °C	-
4	0.08 mmol	86 0.016 mmol (2 Äquiv.)	Piperidin (3 Tropfen)	Benzol 0.3 mL	90 °C	-
5	0.08 mmol	86 0.016 mmol (2 Äquiv.)	BF ₃ ·OEt ₂ k. A	CH ₂ Cl ₂ 0.5 mL	23 °C	-
6	0.22 mmol	86 0.43 mmol (2 Äquiv.)	BCl ₃ 0.24 mmol (1.1 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 0.5 mL	0 °C	-
7	0.06 mmol	80 0.012 mmol (2 Äquiv.)	BF ₃ ·OEt ₂ 0.09 mmol (1.5 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 1 mL	23 °C	keine Ausbeute bestimmt
8	0.06 mmol	80 0.012 mmol (2 Äquiv.)	BCl ₃ 0.09 mmol (1.5 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 1 mL	23 °C	keine Ausbeute bestimmt
9	0.06 mmol	80 0.012 mmol (2 Äquiv.)	FeCl ₃ 0.09 mmol (1.5 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 1 mL	23 °C	-
10	0.15 mmol	80 0.31 mmol (2 Äquiv.)	BCl ₃ 0.31 mmol (2 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 0.5 mL	23 °C	-
11	0.35 mmol	80 0.69 mmol (2 Äquiv.)	BF ₃ ·OEt ₂ 0.35 mmol (1 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 1.5 mL	0 °C	24%

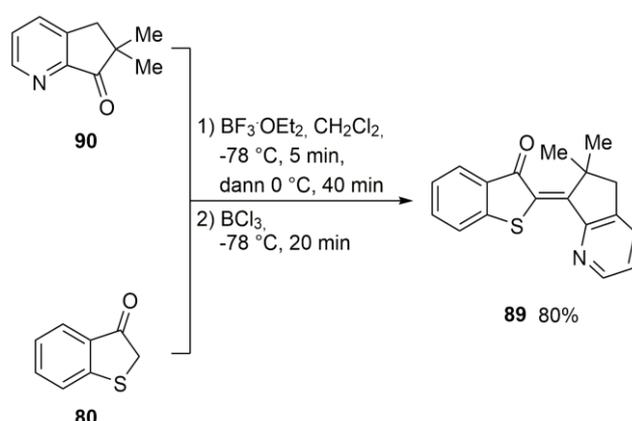
12	0.56 mmol	80 0.84 mmol (1.5 Äquiv.)	BF ₃ ·OEt ₂ 0.51 mmol (1.1 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 1.4 mL	0 °C	34%
13	0.14 mmol	80 0.27 mmol (2 Äquiv.)	BCl ₃ 0.30 mmol (2.2 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 0.41 mL	0 °C	-
14	2.57 mmol	80 3.86 mmol (1.5 Äquiv.)	BF ₃ ·OEt ₂ 5.14 mmol (2 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 6.5 mL	0 °C	16%
15	1.77 mmol	80 3.53 mmol (2 Äquiv.)	BF ₃ ·OEt ₂ 5.31 mmol (3 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 5.3 mL	0 °C	29%
16	0.77 mmol	80 1.15 mmol (1.5 Äquiv.)	BF ₃ ·OEt ₂ 5.31 mmol (3 Äquiv.) BCl ₃ 1.15 mmol (1.5 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 3.5 mL	-78 °C → 0 °C → -78 °C	80%
17	0.62 mmol	80 0.93 mmol (1.5 Äquiv.)	BCl ₃ 0.93 mmol (1.5 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 2 mL	-78 °C	4%

Da in früheren Studien des Arbeitskreises vor allem mit Piperidin oder BF₃·OEt₂ gute Ergebnisse erzielt wurden, konzentrierten sich die Untersuchungen anfangs auf diese beiden Reagenzien. In allen Fällen wurde kein Produkt beobachtet (Einträge 1 – 5). Eine basenkatalysierte Kondensation mit Piperidin und oxidiertem Benzothiophenon **86** als Reaktionspartner (Einträge 3 und 4) führte ebenfalls nicht zum gewünschten Produkt. In weiteren Testansätzen vor allem Lewis-Säure-katalysierte Kondensationsreaktionen untersucht. Als Lewis-Säuren wurden BF₃·OEt₂, BCl₃ oder FeCl₃ getestet. Bei den Ansätzen mit oxidiertem Benzothiophenon **86** konnte sowohl mit BF₃·OEt₂ als auch mit BCl₃ als Lewis-Säure keine Produktbildung beobachtet werden (Einträge 1, 2, 5, 6). Die Ansätze mit Benzothiophenon **80** als Reaktionspartner waren vielversprechender. Eine Erniedrigung der Temperatur resultierte in besseren Ausbeuten. Der Einsatz von BCl₃ führte in vielen Fällen bei einer Reaktionstemperatur von 23 °C zu einer Zersetzung der Edukte. Bei Verwendung von FeCl₃ (Eintrag 8) wurde ebenfalls eine Zersetzung festgestellt. Im weiteren Verlauf der Studie wurde die Versuchsdurchführung verändert. Es wurde mit zwei Kolben unter Schutzgas gearbeitet, in denen die beiden Edukte getrennt voneinander vorgelegt und gelöst wurden. Die verwendete Lewis-Säure wurde zu Benzothiophenon zugegeben. Die dabei erhaltene Lösung wurde mit einer Kanüle in den zweiten

Kolben zu Indanon **90** überführt. Die so durchgeführten Ansätze mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bei 0°C ergaben HTI **89** mit niedrigen Ausbeuten. Durch eine Kombination aus den Reagenzien $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und BCl_3 bei -78°C wurde **89** in einer Ausbeute von 80% erhalten (Eintrag 16). Ein Kontrollexperiment mit BCl_3 bei -78°C (Eintrag 17) ergab 4% Ausbeute, so dass der Einsatz beider Lewis-Säuren BCl_3 und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ erforderlich scheint. In einem weiteren Kontrollexperiment wurde die Temperatur konstant bei -78°C gehalten und die Lösung nicht auf 0°C erwärmt. Dies führte zu einer Ausbeute von lediglich 5%.

In den Aufreinigungsprozessen konnte eine pH-Sensibilität des gewünschten HTI-Derivats **89** festgestellt werden. Die Protonierung der Verbindung durch das Säulenmaterial resultierte in einem Farbwechsel von gelb nach orange. Um den dadurch veränderten Elutionseigenschaften entgegen zu wirken, wurde das Säulenmaterial mit NEt_3 deaktiviert

In *Schema 21* sind die genauen Reaktionsbedingungen zu Darstellung von HTI **89** gezeigt.



Schema 21 Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **89** in einer Ausbeute von 80% ausgehend von **90** und **80**.

Als letzten Syntheseschritt sollte der erhaltene HTI **89** zu Motor **2** oxidiert werden. Dazu wurden verschiedene Reaktionsbedingungen mit den Oxidationsmitteln H_2O_2 oder Natriumperborat untersucht. *Tabelle 6* zeigt eine Übersicht.

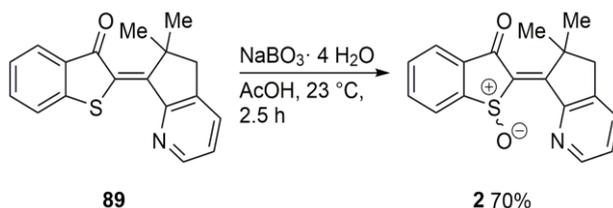
Tabelle 6 Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Oxidation von HTI **89** zu **2**.

	HTI 89	Oxidationsmittel	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	Produkt?
1	k. A.	H_2O_2 (30%) 4 Tropfen	AcOH 1 mL	23°C	2.5 h	Entfärbung der Lösung
2	k. A.	30 mg	AcOH 1 mL	23°C	14 h	-
3	0.031 mmol	$\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 0.034 mmol (1.1 Äquiv.)	AcOH 0.5 mL	23°C	3 d	✓
4	0.031 mmol	H_2O_2 (30%) 0.061 mmol	AcOH 0.5 mL	23°C	3 d	✓

		(2 Äquiv.)				
5	0.054 mmol	H ₂ O ₂ (30%) 0.05 mL	AcOH 0.5 mL	23 °C	7 h	✓
6	0.06 mmol	NaBO ₃ ·4 H ₂ O 0.12 mmol (2 Äquiv.)	AcOH 3 mL	23 °C	2.5 h	70%
7	0.031 mmol	NaBO ₃ ·4 H ₂ O 0.031 mmol (1 Äquiv.)	k. A.	23 °C	20 h	31%
8	0.30 mmol	NaBO ₃ ·4 H ₂ O 1.19 mmol (4 Äquiv.)	AcOH 10 mL	23 °C	15 h	53%
9	0.026 mmol	NaBO ₃ ·4 H ₂ O 1.19 mmol (4 Äquiv.) <i>m</i> CPBA	AcOH 8 mL	23 °C	3 h	Überoxidation
10	0.33 mmol	<i>m</i> CPBA 0.27 mmol (0.8 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 1.5 mL	23 °C	40 min	anderes Produkt
11	0.085 mmol	H ₂ O ₂ (30%) 2.70 mmol, (32 Äquiv.)	CH ₂ Cl ₂ 0.5 mL AcOH 0.5 mL	23 °C	7 h	61%

Die besten Ausbeuten wurden mit den Bedingungen aus den Einträgen 8, 11 und 6 aus *Tabelle 6* erhalten. Dabei wurde in den Einträgen 6 (70%) und 8 (53%) Natriumperborat eingesetzt. Eintrag 6 zeigt die besten Bedingungen und die beste Ausbeute. Allerdings konnte diese Ausbeute bei Umsetzung mit größeren Molmengen nicht reproduziert werden.

In *Schema 22* sind die Reaktionsbedingungen der Umsetzung mit Natriumperborat gezeigt.



Schema 22 Reaktionsbedingungen der Oxidation von HTI **89** zu **2** in einer Ausbeute von 70%.

Mit Ausnahme der Ansätze 10 und 11 wurde konzentrierte Essigsäure als Reagenz und Lösungsmittel benutzt und die Reaktion bei 23 °C durchgeführt. Bei der Umsetzung in Eintrag 11 wurde H₂O₂ (30%) so lange in Portionen zugegeben, bis in der Reaktionskontrolle ein zusätzliches Produkt beobachtet

werden konnte. Dieses entspricht dem zweifach oxidierten Produkt von HTI **89**. Eine vollständige Umsetzung von HTI **89** wurde in keinem der Ansätze beobachtet. Das eingesetzte Edukt konnte jedoch wieder zurückerhalten werden. In Eintrag 9 wurde Natriumperborat in Essigsäure eingesetzt, wobei nach 3 h Reaktionszeit ausschließlich das zweifach oxidierte Sulfon erhalten wurde. Die in *Tabelle 6* gezeigten Bedingungen, die zu einer angemessenen Ausbeute führten, waren in den meisten Fällen nicht reproduzierbar. In vielen Fällen wurde ein Nebenprodukt beobachtet, welches von *L. Köttner* (Forschungspraktikantin) identifiziert werden konnte. Längere Reaktionszeiten unter Verwendung von Natriumperborat, der Einsatz größerer Molmengen und die Umsetzung mit *m*CPBA (Eintrag 10) ließen dieses Produkt entstehen. Durch eine Kristallisation wurde das Nebenprodukt identifiziert. *Abbildung 53* zeigt die Kristallstruktur von **99**.

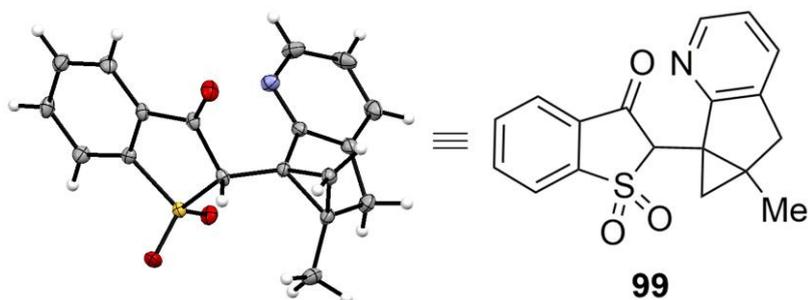


Abbildung 53 Kristallstruktur (Die bei $T = 110$ K beobachteten Parameter für die Auslenkung der Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben.) des häufig entstandenen Nebenprodukts **99** bei der Oxidation von HTI **89** mit Natriumperborat in konzentrierter Essigsäure bei Einsatz größerer Molmengen.

Das Schwefelatom in **99** liegt zweifach oxidiert als Sulfon vor. Die Doppelbindung des HTIs wurde in eine Einfachbindung umgewandelt. Zudem zeigt die Kristallstruktur einen Cyclopropanring, der vermutlich durch eine CH-Aktivierung und daraus resultierender Cyclisierung entstehen konnte. Da die Struktur von **99** keine isomerisierbare Doppelbindung mehr aufweist, konnte das Derivat in weiteren Studien nicht verwendet werden. Der Mechanismus der Reaktion zur Bildung von **99** wurde nicht aufgeklärt.

Der erfolgreich hergestellte Motor **2** wurde in weiteren Studien verwendet und bezüglich seiner photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften untersucht. Zudem wurde geprüft, ob es sich bei diesem Molekül um einen unidirektionalen molekularen Motor handelt.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Röntgenkristallstrukturanalysen

Die räumliche Struktur der Verbindungen **92**, **89** und **2** konnte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt werden.^{††} In der folgenden *Abbildung 54* sind die Strukturen gezeigt.

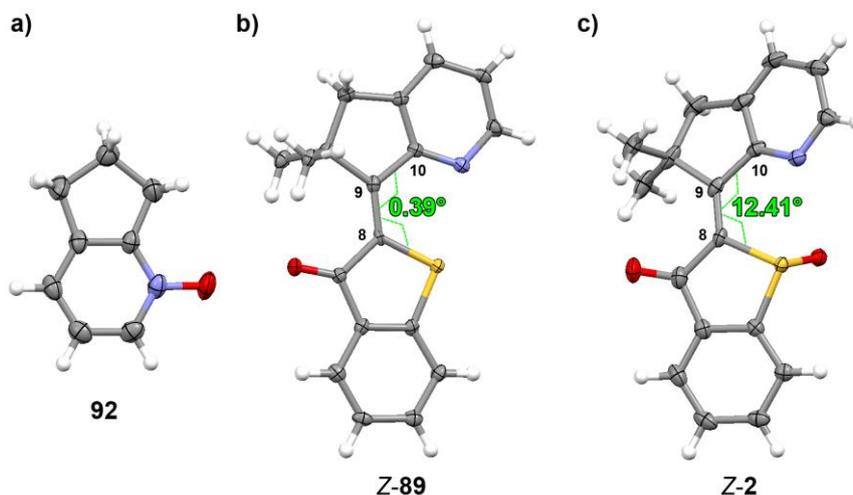


Abbildung 54 a) Kristallstruktur von **92**. Die bei $T = 173$ K beobachteten Parameter für die Auslenkung der Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben. b) Kristallstruktur von **Z-89**. Die bei $T = 100$ K beobachteten Parameter für die Auslenkung der Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben. Der Winkel $S-C(8)=C(9)-C(10)$ beträgt 0.39° . HTI **89** ist somit planar. c) Kristallstruktur von **Z-89**. Es ist das *Z*-(*R*)-(M)-Isomer der racemischen Mischung gezeigt. Die bei $T = 103$ K beobachteten Parameter für die Auslenkung der Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben. Der Winkel $S-C(8)=C(9)-C(10)$ beträgt 12.41° . Motor **2** ist somit nicht planar und weist eine helikale Struktur auf.

Mit den hier gezeigten Daten konnte die erfolgreiche Herstellung der Verbindungen **92**, **89** und **2** eindeutig belegt werden. Zusätzlich wurden strukturelle Informationen erhalten. HTI **89** liegt im Kristall als planares Molekül vor (Torsionswinkel $S-C(8)=C(9)-C(10) = 0.39^\circ$). Im Vergleich dazu zeigt Motor **2** eine helikale Struktur mit einem Torsionswinkel $S-C(8)=C(9)-C(10) = 12.41^\circ$. Wie bei Motor **1** ergibt sich dadurch eine Präorganisation für eine unidirektionale Rotationsbewegung. Mit Hilfe der erhaltenen Kristallstrukturen war zudem eine eindeutige Zuordnung der Signalsätze zu den jeweiligen Isomeren *Z* oder *E* in den 1H -NMR-Spektren möglich.

4.3.2 Theoretische Berechnungen des Energieprofils von Motor 2

Bei einer Rotationsbewegung eines unidirektionalen molekularen Motors handelt es sich meist um schrittweise ablaufende, einzelne Teilbewegungen. Wenn diese nacheinander ablaufen, wird eine

^{††} Röntgenkristallstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Peter Mayer durchgeführt.

vollständige 360°-Drehbewegung beschrieben.^[1b,2,21] Die „Zerstückelung“ der Bewegung lässt sich umsetzen, in dem die Diastereomere einer Verbindung (siehe *Abbildung 52*) mit unterschiedlichen energetischen Impulsen nacheinander ineinander überführt werden. Die unterschiedliche energetische Lage der einzelnen Isomere sowie deren Energieunterschiede ermöglichen, dass die Rotationsbewegung ablaufen kann. Dies macht die Bestimmung des Energieprofils von potenziellen molekularen Motoren unerlässlich. Um das Energieprofil des Grundzustandes von **2** (vier Isomere und zwei Übergangszustände) theoretisch zu berechnen, wurden drei verschiedene Methoden untersucht: B3LYP mit dem Basissatz 6-311G(d,p), B3LYP/PCM (CH₂Cl₂) (*Polarizable Continuum Model*) mit dem Basissatz 6-311G(d,p) und CH₂Cl₂-Parameter, um die Lösungsmittelleffekte mit einzubeziehen und MPW1K mit dem Basissatz 6-311G(d,p) in der Gasphase.^[78] Alle Rechnungen, die hier aufgeführt sind, wurden von *S. Thumser* (PhD-Student, AK Dube) durchgeführt. Für die theoretischen Berechnungen wurde das Programm *Gaussian09 Revision A.02*^[70] benutzt. *Abbildung 55* zeigt das erhaltene Energieprofil des Grundzustandes von Motor **2**. Die Werte für die verschiedenen Rechenmethoden sind in blau (MPW1K/6-311G(d,p)) schwarz (B3LYP/6-311G(d,p)) und grün (B3LYP/6-311G(d,p) PCM(CH₂Cl₂)) angegeben. Für die Berechnungen wurde die (*S*)-Form der Enantiomere verwendet. Die erhaltenen Werte stimmen für alle untersuchten Methoden gut überein.

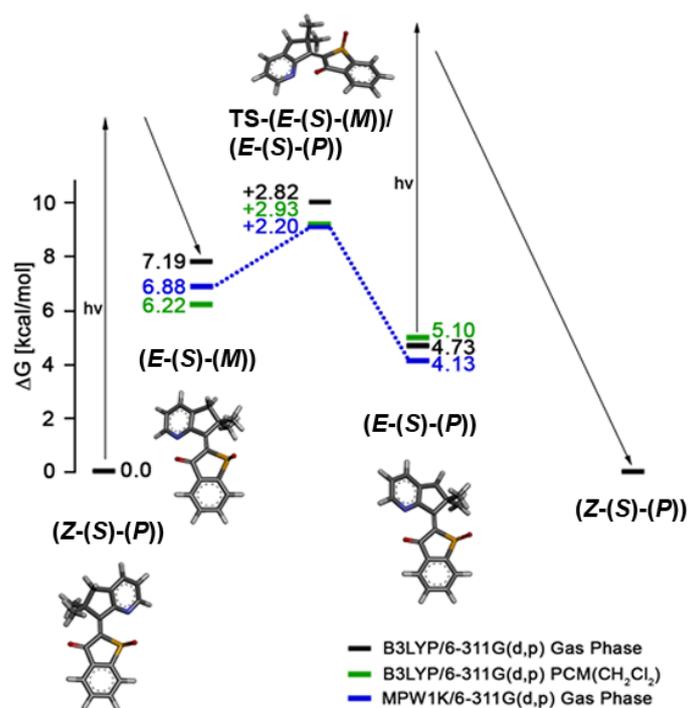
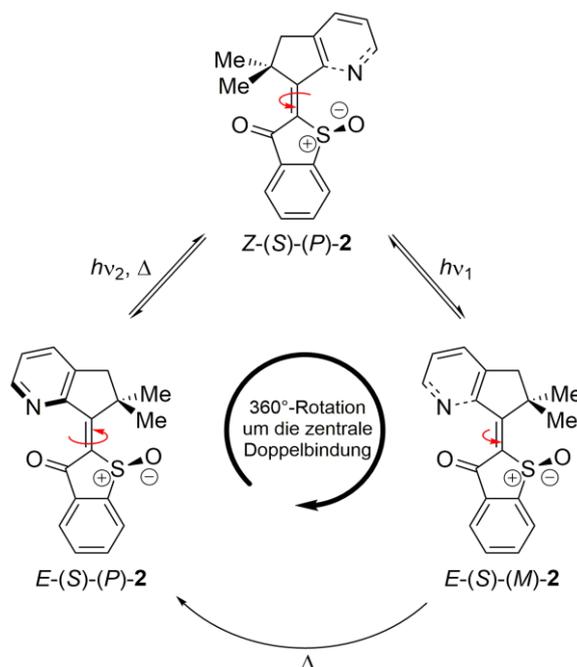


Abbildung 55 Energieprofil des Grundzustandes von Motor **2**. Berechnet wurde auf drei verschiedenen Theorielevel B3LYP/6-311G(d,p) PCM(CH₂Cl₂) (grün), B3LYP/6-311G(d,p) (schwarz) und MPW1K/6-311G(d,p) (blau). Die Energien sind in kcal/mol angegeben. Für die theoretische Beschreibung wurde das (*S*)-Enantiomer von **2** verwendet. Die optimierten berechneten Strukturen wurden mittels Frequenzanalyse als stationäre Punkte bestätigt. Die gezeigten Strukturen von **2** entsprechen den Strukturen jedes stationären Punktes

basierend auf den Berechnungen des Theorielevel MPW1K/6-311G(d,p). Die angegebenen Energien beziehen sich auf das thermodynamisch stabilste Isomer $Z-(S)-(P)-2$.

Allgemein konnten im Gegensatz zu Dimethoxymotor **1** nur drei Zustände statt vier berechnet werden. Wie die Abbildung zeigt, bildet $Z-(S)-(P)$ das thermodynamisch stabilste Isomer. Ausgehend davon wird durch photochemische Anregung das $E-(S)-(M)$ -Isomer gebildet. Die Struktur dieses Zustandes ist in *Abbildung 55* gezeigt. Das Isomer liegt im Vergleich zu $Z-(S)-(P)$ um 6.2 – 7.2 kcal/mol energetisch höher und bildet das instabilste Isomer. Durch einen thermischen Prozess lässt sich $E-(S)-(M)$ in $E-(S)-(P)$ umwandeln. Dieser Prozess entspricht der thermischen Helixinversion. Die Aktivierungsenergie, die zum Ablauf der Helixinversion nötig ist, konnte ebenfalls berechnet werden und beträgt zwischen 2.2 – 2.9 kcal/mol. Die entsprechende Struktur des Übergangszustandes ist in der *Abbildung 55* mit $TS-(E-(S)-(M))-(E-(S)-(P))$ angegeben. Im Vergleich zu Dimethoxymotor **1** (13.10 kcal/mol) ist der Wert für die thermische Barriere der Helixinversion von $E_{\text{metastabil}}$ nach E_{stabil} (2.2 – 2.9 kcal/mol) sehr klein. Bei 23 °C läuft dieser thermische Prozess innerhalb weniger Pikosekunden ab und liegt damit im zeitlichen Bereich der Photoisomerisierung von HTI.^[68] Der Nachweis des metastabilen Intermediats $E-(S)-(M)$ wäre in diesem Fall mit den zur Verfügung stehenden analytischen Methoden anspruchsvoll. Die niedrige Barriere kann durch die geringe sterische Hinderung im Bereich des Stickstoffatoms erklärt werden. Im Vergleich zu Motor **1** wurde Motor **2** nicht am Aromaten des Stilbenteils substituiert.

Nach einer photochemischen Anregung und annähernd zeitgleich stattfindenden thermischen Helixinversion wird das $E-(S)-(P)$ -Isomer gebildet, welches im Vergleich zu $Z-(S)-(P)-2$ im berechneten Energieprofil 4.1 – 5.1 kcal/mol energetisch höher liegt. Bei Methoxymotor **1** resultiert die photochemische Anregung des E -Isomers in einem metastabilen Isomer mit Z -Konfiguration. Ein Minimum für dieses Z -Isomer konnte in den quantenchemischen Berechnungen für **2** mit keiner der drei untersuchten Methoden beobachtet werden. Die Anregung von $E-(S)-(P)-2$ resultiert ohne thermischen Zwischenschritt direkt im anfangs eingesetzten stabilen $Z-2$. Die Unidirektionalität bleibt erhalten, da die mikroskopische Reversibilität durch den thermischen Zwischenschritt von $E_{\text{metastabil}}$ nach E_{stabil} gebrochen wurde. Laufen die Bewegungen (Z/E -Isomerisierung, Helixinversion, E/Z -Isomerisierung) nacheinander ab, führt dies laut Berechnungen zu einem dreistufigen molekularen Motor mit einer 360°-Rotation des Stilbenteils relativ zum Thioindigoteil. Damit wäre **2** der erste unidirektionale molekulare Motor, dessen Bewegung in drei Schritten abläuft und mit Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums betrieben werden kann. Zur Veranschaulichung ist in *Schema 23* der Rotationszyklus der dreistufigen Bewegung gezeigt.



Schema 23 Rotationszyklus von HTI-Motor 2. Die 360° -Drehbewegung des Stilbenteils relativ zum Thioindigoteil läuft im Vergleich zu Motor 1 in nur drei Stufen ab.

4.3.3 Bestimmung der thermischen Barriere von E nach Z

Die thermische Isomerisierung von $E-2$ nach $Z-2$ wurde mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Dazu wurde eine Lösung der Verbindung in Toluol- d_8 hergestellt und für 15 min mit 365 nm bestrahlt, um $E-2$ anzureichern. Das Verhältnis der Isomere zu Beginn der Messung wurde mittels Integration bestimmter Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt. In *Abbildung 56a*) ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** gezeigt. Signale, die zu Bestimmung der Verhältnisse untersucht wurden, sind grau (E) und grün (Z) hervorgehoben.

Um die thermische Isomerisierung verfolgen zu können, wurde im NMR-Gerät auf 40°C geheizt und in bestimmten Zeitintervallen jeweils ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessen. Die thermische Isomerisierung von E nach Z folgt der Kinetik einer unimolekularen Reaktion erster Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt linear von der Abnahme des E -Isomers ab. Nach 5 h konnte ausgehend von einer Mischung mit einem Verhältnis von 82:18 E/Z eine vollständige Isomerisierung zu 100% des reinen Z -Isomers beobachtet werden. *Abbildung 56b*) zeigt die Abnahme des E -Isomers und die gleichzeitige Zunahme des Z -Isomers.

Um die Geschwindigkeitskonstante $k_{(E \rightarrow Z)}$ zu berechnen, wurde der Logarithmus von c_0/c gegen die Zeit t in s aufgetragen. Dabei entspricht c_0 dem Anteil des E -Isomers zu Beginn der Messung und c dem Anteil des E -Isomers am Zeitpunkt der Messung. Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht der Geschwindigkeitskonstanten $k_{(E \rightarrow Z)}$. In *Abbildung 56c*) ist der Graph mit der entsprechenden Ausgleichsgeraden und der dazugehörigen Gleichung gezeigt. Die Steigung konnte mit Hilfe der Gleichung bestimmt werden. Damit ergibt sich für $k_{(E \rightarrow Z)} = 0.0001704 \text{ s}^{-1}$.

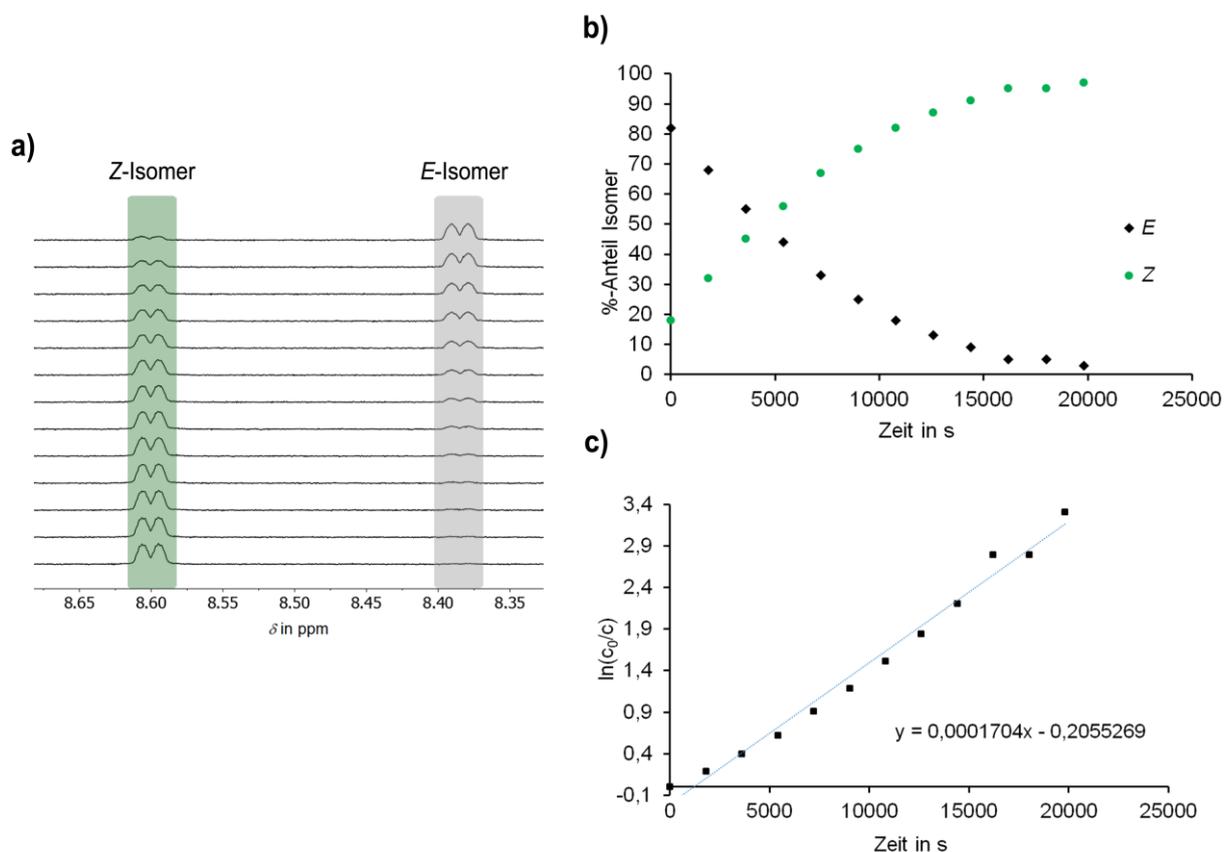


Abbildung 56 a) Thermische Isomerisierung von *E*-2 (grau) nach *Z*-2 (grün) in Toluol- d_8 . Die Isomerisierung wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (400 MHz) verfolgt. Dazu wurde eine Lösung von **2** in Toluol- d_8 mit 365 nm für 15 min bestrahlt. Das Verhältnis 82:18 *E/Z* wurde mittels Integration der gezeigten Signale bestimmt. Die Isomerisierung wurde bei 40 °C beobachtet, wobei nach jeweils 30 min ein NMR-Spektrum aufgenommen wurde. b) % des jeweiligen Isomers aufgetragen gegen die Zeit. *E*-2 (schwarz) geht thermisch in *Z*-2 (grün) über. Die Umwandlung verläuft zu 100%. c) Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_{(E \rightarrow Z)}$. Der Logarithmus $\ln(c_0/c)$ wurde gegen die Zeit t in s aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt $k_{(E \rightarrow Z)} = 0,0001704 \text{ s}^{-1}$.

Durch Einsetzen der entsprechenden Werte in die umgeformte *Eyring*-Gleichung (vgl. Materialien und Methoden) lässt sich die Aktivierungsenergie ΔG^* bestimmen. Damit erhält man $\Delta G^* = 23,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die thermische Isomerisierung von *E*-2 nach *Z*-2 in Toluol- d_8 .

Die thermische Barriere von *E*-2 nach *Z*-2 wurde zusätzlich in Ethanol- d_6 bestimmt. Dazu wurde eine Lösung der Verbindung mit 385 nm für 10 min bestrahlt. Ausgehend von einem Verhältnis von 68:32 von *E/Z* wurden über einen Zeitraum von 2 d wiederholt $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gemessen. In *Abbildung 57a*) sind die Spektren gezeigt. Die thermische Isomerisierung resultierte in 100% reinem *Z*-Isomer. In *Abbildung 57b*) ist die Umwandlung von *E* (schwarz) nach *Z* (grün) gezeigt.

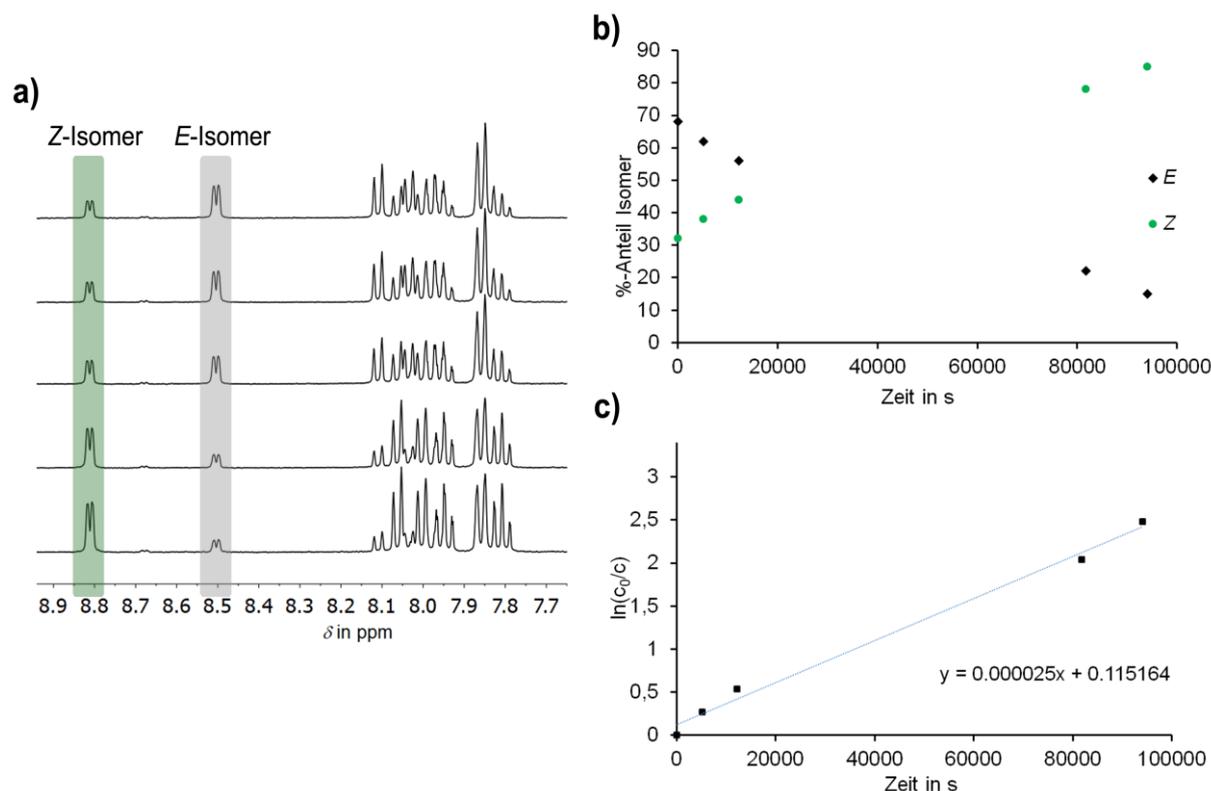


Abbildung 57 a) Thermische Isomerisierung von *E*-2 (grau) zu *Z*-2 (grün) in Ethanol- d_6 . Die Isomerisierung wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (400 MHz) verfolgt. Dazu wurde eine Lösung von **2** in Ethanol- d_6 ($c = 3.87 \cdot 10^{-3}$ mol/L) hergestellt und mit 385 nm für 10 min bestrahlt. Das Verhältnis 68:32 *E/Z* wurde mittels Integration der gezeigten Signale bestimmt. Die Isomerisierung wurde bei 23 °C beobachtet. b) % des jeweiligen Isomers aufgetragen gegen die Zeit. *E*-2 (schwarz) geht thermisch in *Z*-2 (grün) über. Die Umwandlung verläuft zu 100%. c) Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_{(E \rightarrow Z)}$. Der Logarithmus $\ln(c_0/c)$ wurde gegen die Zeit t in s aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt $k_{(E \rightarrow Z)} = 0.000025 \text{ s}^{-1}$.

Die Auftragung des Logarithmus $\ln(c_0/c)$ gegen die Zeit t in s ist in Abbildung 57c) zusammen mit der Ausgleichsgeraden und der dazugehörigen Gleichung gezeigt. Wie vorher schon erwähnt, wurde die Geschwindigkeitskonstante $k_{(E \rightarrow Z)}$ durch die Steigung der Ausgleichsgeraden ermittelt und ergab für $k_{(E \rightarrow Z)} = 0.000025 \text{ s}^{-1}$. Durch Einsetzen der Werte in die umgeformte Eyring-Gleichung konnte die Aktivierungsenergie ΔG^* der Isomerisierung von *E* nach *Z* in Ethanol- d_6 bei 23 °C bestimmt werden. Dabei erhält man für $\Delta G^* = 23.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Werte für die thermische Barriere in Toluol- d_8 und Ethanol- d_6 stimmen gut überein.

Zusätzlich dazu wurde die thermische Barriere für *E*-2 \rightarrow *Z*-2 in CD_2Cl_2 bestimmt. In Abbildung 58 sind die NMR-Spektren mit den entsprechenden Signalen gezeigt. Für die Messreihe wurde eine Lösung von Motor **2** in CD_2Cl_2 hergestellt. Nach Bestrahlung mit 385 nm für 5 min wurde ein Verhältnis von 75:25 *E/Z* erhalten. Ausgehend von diesem Verhältnis wurde über einen Zeitraum von 19 h alle 30 min bei 27 °C ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen und durch Integration das Verhältnis bestimmt. In Abbildung 58a) sind die NMR-Spektren genutzten Signalen von *Z* (grün) und *E* (grau) gezeigt. Die

Umwandlung von *E* nach *Z* ist in CD_2Cl_2 im Vergleich zu den Isomerisierungen in deuteriertem Toluol und Ethanol erheblich langsamer, wie *Abbildung 58b*) zeigt.

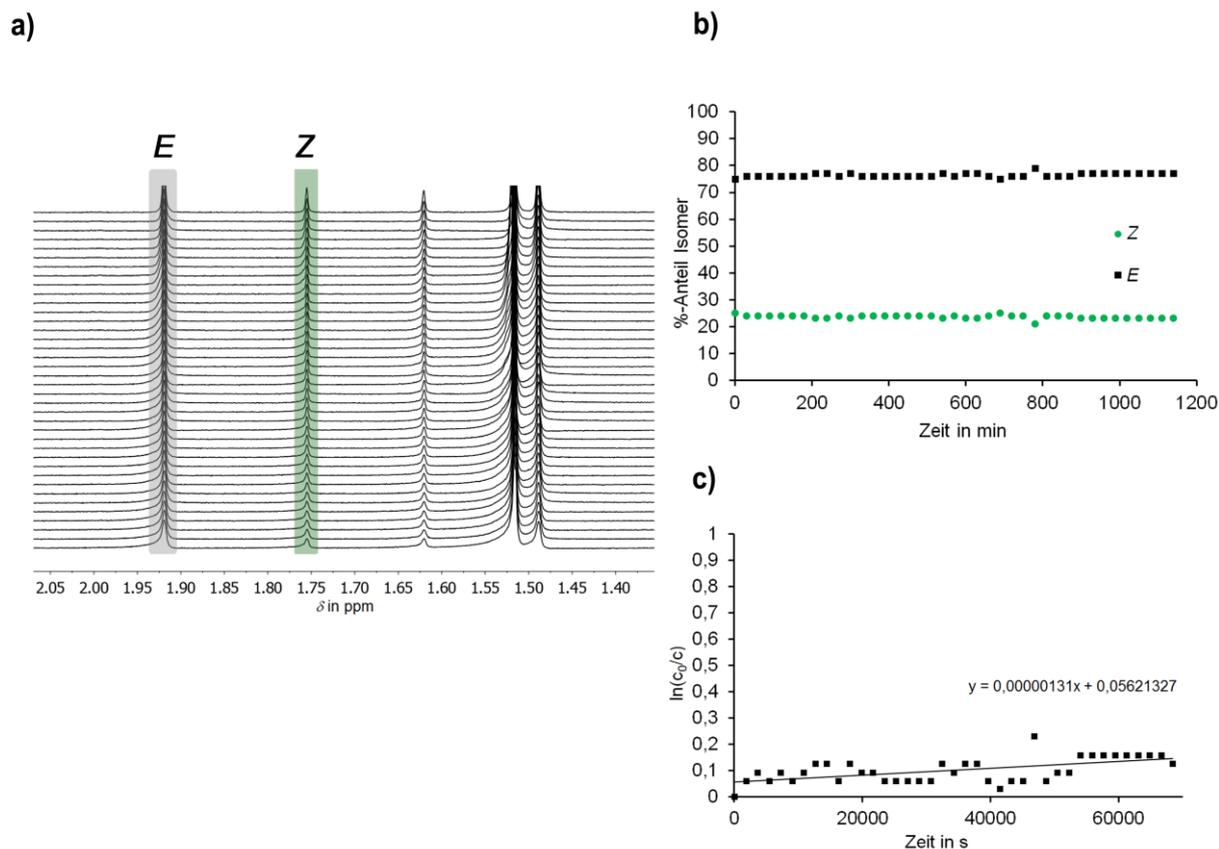


Abbildung 58 a) Thermische Isomerisierung von *E*-2 (grau) zu *Z*-2 (grün) in CD_2Cl_2 . Die Isomerisierung wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (400 MHz) verfolgt. Dazu wurde eine Lösung von **2** in CD_2Cl_2 hergestellt und mit 385 nm für 5 min bestrahlt. Das Verhältnis 75:25 *E/Z* wurde mittels Integration der gezeigten Signale bestimmt. Die Isomerisierung wurde bei 27 °C beobachtet. Innerhalb von insgesamt 19 h wurde nach jeweils 30 min ein NMR -Spektrum aufgenommen. *b)* % des jeweiligen Isomers aufgetragen gegen die Zeit. *E*-2 (schwarz) geht thermisch sehr langsam in *Z*-2 (grün) über. *c)* Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_{(E \rightarrow Z)}$. Der Logarithmus $\ln(c_0/c)$ wurde gegen die Zeit t in s aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt $k_{(E \rightarrow Z)} = 0.00000131 \text{ s}^{-1}$.

Da die thermische Isomerisierung nicht bis zu 100% des *Z*-Isomers durchgeführt wurde, konnte nur ein Mindestwert für die thermische Barriere zwischen *Z* und *E* in CD_2Cl_2 gegeben werden. In *Abbildung 58c)* konnte die Geschwindigkeitskonstante $k_{(E \rightarrow Z)} = 0.00000131 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Durch Einsetzen der Werte in die umgeformte *Eyring*-Gleichung erhält man für $\Delta G^* = 25.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der erhaltene Wert in CD_2Cl_2 weicht signifikant von den zuvor bestimmten Werten in deuteriertem Toluol und Ethanol ab. Dieser Effekt könnte durch eine Protonierung von Motor **2** am Stickstoff durch teilweise zersetztes CD_2Cl_2 erklärt werden, wodurch die Isomerstabilitäten beeinflusst werden könnten. Um dies zu vermeiden, müsste das Lösungsmittel nach Bestrahlung der hergestellten Lösung über Al_2O_3 filtriert und die Messung wiederholt werden.

In allen untersuchten Lösungsmitteln wurde *Z*-**2** als thermodynamisch stabileres Isomer beobachtet. Die thermische Isomerisierung resultierte in 100% *Z*-**2**. Mit Hilfe dieser Daten konnte ein Mindestwert für den Energieunterschied zwischen *Z* und *E* angegeben werden. Dazu wurde angenommen, dass 5% (Messungenauigkeit des NMR-Geräts) des verbleibenden *E*-Isomers nicht mehr detektiert werden konnten. Der Mindestwert wurde somit auf 1 kcal/mol festgelegt.

4.3.4 Untersuchungen der Photochemie von **2** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie

Die Photochemie von **2** wurde in verschiedenen Lösungsmitteln bei 23 °C untersucht. Dazu wurde eine Lösung von **2** im jeweiligen Lösungsmittel hergestellt und mit Licht der passenden Wellenlänge angeregt, um das *Z*-Isomer in das *E*-Isomer umzuwandeln. Die dabei erhaltene Mischung aus *E* und *Z* wurde anschließend mit einer anderen Wellenlänge bestrahlt, um die Rückisomerisierung zu *Z* zu induzieren. Als Lösungsmittel wurden Ethanol-*d*₆, Acetonitril-*d*₃, THF-*d*₈, Toluol-*d*₈ und CD₂Cl₂ verwendet.

In *Abbildung 59* sind die Bestrahlungsstudien in deuteriertem Ethanol und Acetonitril gezeigt. Die Konzentrationen der hergestellten Lösungen wurden zum besseren Vergleich auf ähnliche Werte angepasst. Die vorbereitete Lösung in deuteriertem Ethanol wurde für die Isomerisierung von *Z* nach *E* 15 min mit einer LED der Wellenlänge 385 nm bestrahlt. Dabei konnte *E*-**2** bis zu 80% angereichert werden (siehe *Abbildung 59a*) Spektrum 2). Die dabei erhaltene Mischung wurde für die Rückisomerisierung mit Licht der Wellenlänge 490 nm bestrahlt. Wie das NMR-Spektrum (*Abbildung 59a*) Spektrum 3) zeigt, konnten 85% *Z*-**2** zurückerhalten werden. Die Photoisomerisierung in Ethanol-*d*₆ konnte in beide Richtungen durchgeführt und wiederholt werden. In Acetonitril-*d*₃ ließ sich die *Z*→*E*-Isomerisierung nach Bestrahlung mit 385 nm für 10 min ebenfalls beobachten (siehe *Abbildung 59 b*), Spektrum 2). Dabei wurde die Lösung mit bis zu 73% des *E*-Isomers angereichert. Für die *E*/*Z*-Isomerisierung wurde die Mischung für 50 min mit 490 nm bestrahlt. Die Verhältnisse änderten sich dabei um 6% in Richtung des *Z*-Isomers (33%) (siehe *Abbildung 59b*) Spektrum 3).

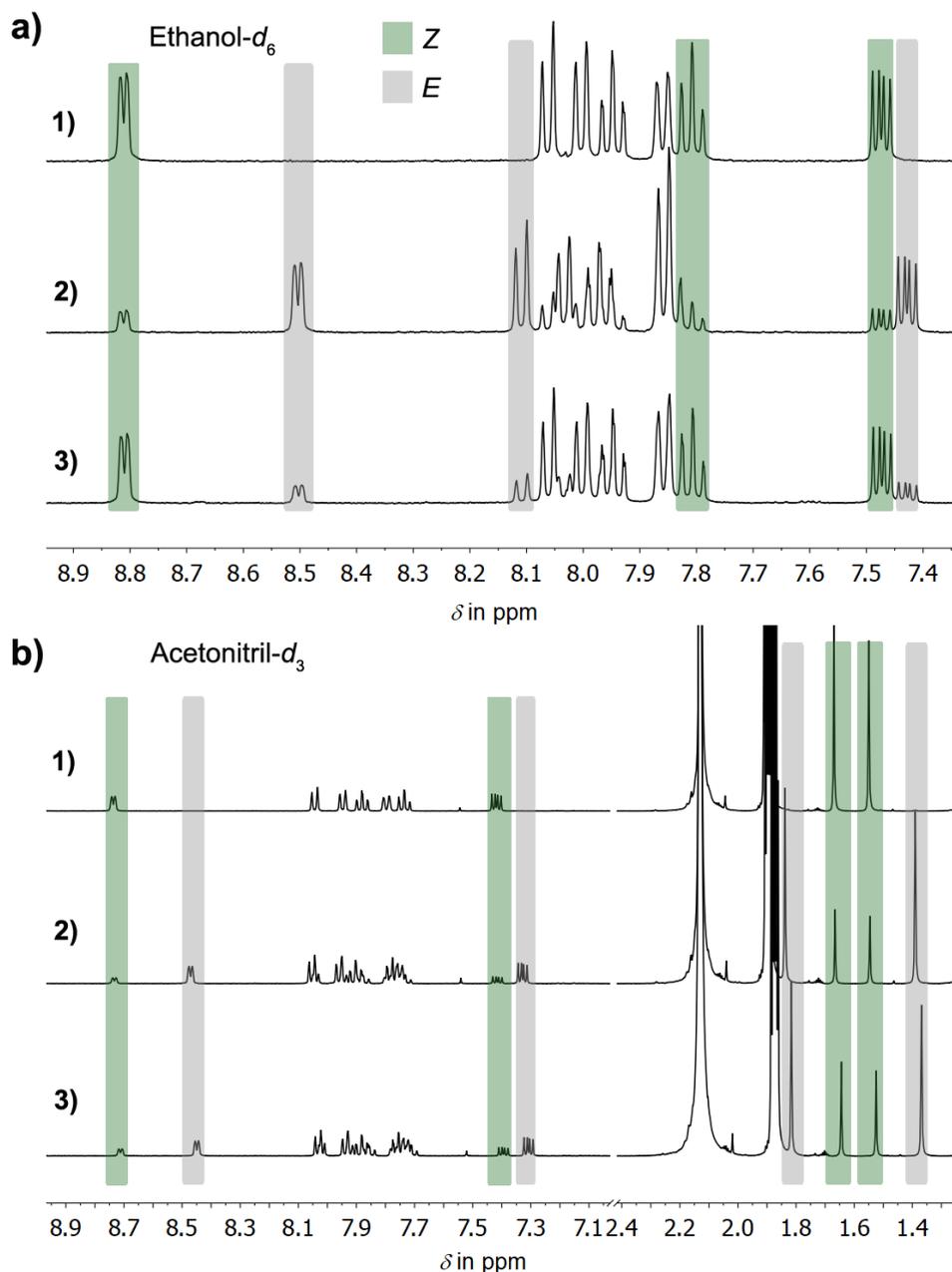


Abbildung 59 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz) der Bestrahlungsstudien von **2** gemessen in Ethanol- d_6 und Acetonitril- d_3 bei 23 °C. Zur Veranschaulichung wurden eindeutige Signale für Z (grün) und E (grau) hervorgehoben. Die Z \rightarrow E-Isomerisierung wurde mit der Wellenlänge 385 nm durchgeführt. Für die Rückisomerisierung von E nach Z wurde mit 490 nm angeregt. a) Isomerisierung von reinem Z-**2** in Ethanol- d_6 ($c = 3.87 \cdot 10^{-3}$ mol/L). 1) Reines Z-Isomer. 2) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach Bestrahlung mit 385 nm für 15 min. Das Verhältnis von Z/E beträgt 20:80. 3) Bestrahlung der Z/E-Mischung mit 490 nm für 50 min. Das Isomerenverhältnis von Z/E beträgt 85:15. b) Isomerisierung von reinem Z-**2** in Acetonitril- d_3 ($c = 3.68 \cdot 10^{-3}$ mol/L). 1) Reines Z-Isomer. 2) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach Bestrahlung mit 385 nm für 10 min. Das Verhältnis von Z/E beträgt 27:73. 3) Bestrahlung der Z/E-Mischung mit 490 nm für 50 min. Das Isomerenverhältnis von Z/E beträgt 33:67.

Abbildung 60 zeigt die Isomerisierung von **2** in CD_2Cl_2 , $\text{THF-}d_8$ und $\text{Toluol-}d_8$. Alle Studien wurden mit vergleichbaren Konzentrationen durchgeführt. In allen drei Fällen wurde für die Umwandlung von *Z* in *E* mit Licht der Wellenlänge 385 nm für 10 min angeregt. Dabei wurde *E-2* in CD_2Cl_2 bis zu 69%, in deuteriertem Toluol und THF bis zu 87% angereichert.

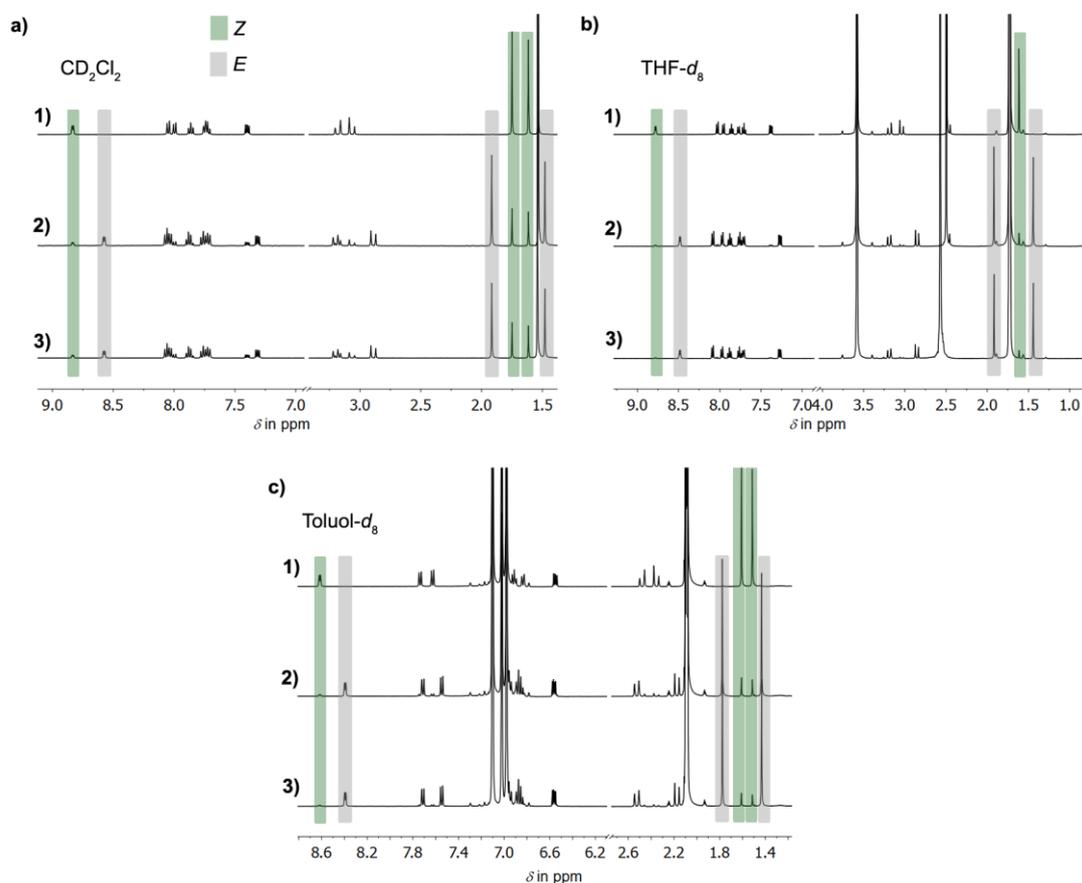


Abbildung 60 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz) der Bestrahlungsstudien von **2** gemessen in CD_2Cl_2 , $\text{THF-}d_8$ und $\text{Toluol-}d_8$. Zur Veranschaulichung wurden eindeutige Signale für *Z* (grün) und für *E* (grau) hervorgehoben. Die *Z*→*E*-Isomerisierung wurde mit der Wellenlänge 385 nm durchgeführt. Für die Rückisomerisierung von *E* nach *Z* wurde mit 490 nm angeregt. a) Isomerisierung von **2** in CD_2Cl_2 ($c = 2.12 \cdot 10^{-3}$ mol/L). 1) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von reinem *Z*. 2) Bestrahlung von reinem *Z*-Isomer mit 385 nm für 10 min ergibt ein Isomerenverhältnis *Z/E* von 29:71. 3) Rückisomerisierung mit 490 nm für 1 h 20 min. Das erhaltene Isomerenverhältnis *Z/E* beträgt 31:69. b) Isomerisierung von **2** in $\text{THF-}d_8$ ($c = 2.12 \cdot 10^{-3}$ mol/L). 1) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von reinem *Z*. 2) Bestrahlung von reinem *Z*-Isomer mit 385 nm für 10 min ergibt ein Isomerenverhältnis *Z/E* von 13:87. 3) Bestrahlung der *Z/E*-Mischung mit 490 nm für 50 min. Eine Rückisomerisierung konnte nicht beobachtet werden. Mit kontinuierlicher Bestrahlung wurde der *E*-Anteil weiter erhöht. Das erhaltene Isomerenverhältnis *Z/E* beträgt 9:91. c) Isomerisierung von **2** in $\text{Toluol-}d_8$ ($c = 3.65 \cdot 10^{-3}$ mol/L). 1) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von reinem *Z*. 2) Bestrahlung von reinem *Z*-Isomer mit 385 nm für 10 min ergibt ein Isomerenverhältnis *Z/E* von 13:87. 3) Rückisomerisierung mit 490 nm für 50 min. Eine Rückisomerisierung konnte nicht beobachtet werden. Mit kontinuierlicher Bestrahlung wurde der *E*-Anteil weiter erhöht. Das erhaltene Isomerenverhältnis *Z/E* beträgt 9:91.

Die $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung sollte mit Licht der Wellenlänge 490 nm umgesetzt werden. Wie in den Spektren 3) der *Abbildung 60 a) – c)* gezeigt ist, konnte das Isomerenverhältnis kaum oder gar nicht in Richtung des Z -Isomers verschoben werden. Im Falle von CD_2Cl_2 wurden lediglich 2% von E nach Z isomerisiert. In den Lösungsmitteln THF- d_8 und Toluol- d_8 wurde der E -Anteil durch die Bestrahlung mit 490 nm weiter auf bis zu 91% erhöht. Die Photoisomerisierung von E nach Z konnte in diesen Lösungsmitteln nicht beobachtet werden. Dagegen war die Umwandlung von Z nach E innerhalb eines großen Wellenlängenbereiches sehr effektiv. Die beobachtete Anregung bei 490 nm zeigte, dass im entsprechenden Lösungsmittel die Verwendung von Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums möglich ist.

Zusammenfassend wurde in allen Lösungsmitteln eine Isomerisierung von $Z-2$ nach $E-2$ mit E -Anteilen bis zu 91% beobachtet. Dabei konnten verschiedene Wellenlängen zur Anregung benutzt werden, die bis in den sichtbaren Bereich des Lichtes reichen. Bei der Rückisomerisierung ließ sich in CD_2Cl_2 , THF- d_8 und Toluol- d_8 kaum oder gar keine Änderung des Isomerenverhältnisses beobachten. In Acetonitril- d_3 wurden bis zu 6% des Z -Isomers erhalten. Das beste Verhältnis wurde mit 85/15 Z zu E in Ethanol- d_6 erreicht.

Das Isomerenverhältnis am photostationären Zustand (PSS) wurde in CD_2Cl_2 nach Anregung mit verschiedenen Wellenlängen (365, 385, 405, 435, 450, 470 nm) bestimmt. *Abbildung 61* zeigt einen Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren. Eindeutige Signale für Z (grün) und E (grau) wurden farblich hervorgehoben.

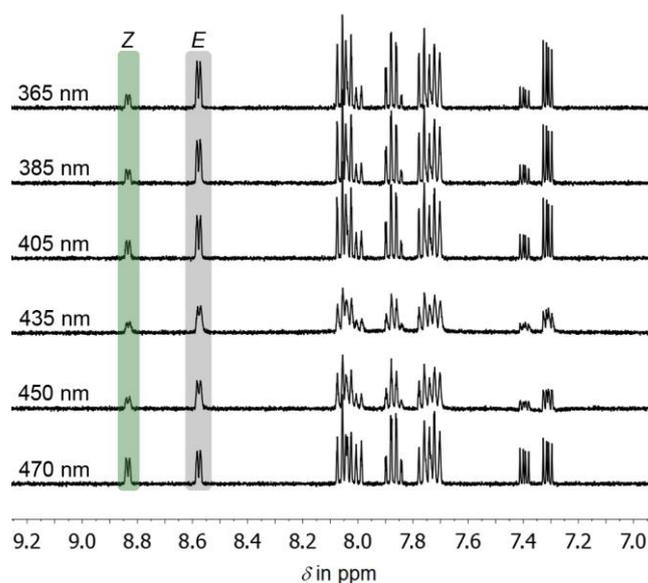


Abbildung 61 Tieffeldregion der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) von **2** in CD_2Cl_2 nach Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen. Das Isomerenverhältnis am PSS wurde durch Integration der Z (grün)- und E (grau)-Signale bestimmt. Mit den Wellenlängen 365 nm und 385 nm wurde für eine Dauer von 64 min angeregt. Bei allen anderen Wellenlängen (405 – 470 nm) betrug die Bestrahlungsdauer gesamt 24 min. Die erhaltenen Verhältnisse sind in *Tabelle 7* aufgelistet.

In der folgenden *Tabelle 7* sind die Verhältnisse der Isomere mit der entsprechenden Wellenlänge aufgelistet. Die Werte für CD₂Cl₂ sind separat aufgeführt. Alle weiteren untersuchten Lösungsmittel finden sich in *Tabelle 8*.

Tabelle 7 Isomerenverhältnis von *Z-2* zu *E-2* im PSS nach Anregung in CD₂Cl₂ mit verschiedenen Wellenlängen. Alle Werte wurden durch Integration eindeutiger Signale im ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz) erhalten (siehe *Abbildung 61*). Die höchsten Anteile des *E*-Isomers wurden fett hervorgehoben.

	Wellenlänge in nm	Bestrahlungsdauer in min	<i>Z-2</i> in %	<i>E-2</i> in %
1	365	64	24	76
2	385	64	23	77
3	405	24	28	72
4	435	24	28	72
5	450	24	27	73
6	470	24	45	55

Wie *Tabelle 7* zeigt, konnten die höchsten *E*-Anteile (76% und 77%) mit den Wellenlängen 365 nm und 385 nm erreicht werden. Mit Wellenlängen zwischen 405 und 450 nm wurden ähnlich hohe *E*-Anteile (bis zu 73%) erhalten. Die Anregung mit der Wellenlänge 470 nm führte zu 55% des *E*-Isomers. Somit lässt sich Motor **2** in CD₂Cl₂ mit einem Wellenlängenbereich von 365 – 470 nm anregen.

Ähnliche Untersuchungen wurden in weiteren deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die folgende *Tabelle 8* listet alle verwendeten Lösungsmittel der untersuchten Isomerisierung von *Z* nach *E*, Wellenlängen für die Bestrahlung, Bestrahlungsdauer und dabei erhaltenes Isomerenverhältnis auf.

Tabelle 8 Anteile von *E-2* und *Z-2* nach der Photoisomerisierung bis zum PSS in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln. Die Lösungen von **2** in Ethanol-*d*₆ ($3.87 \cdot 10^{-3}$ mol/L), THF-*d*₈ ($3.07 \cdot 10^{-3}$ mol/L), Acetonitril-*d*₃ ($3.68 \cdot 10^{-3}$ mol/L) und Toluol-*d*₈ ($3.65 \cdot 10^{-3}$ mol/L) wurden mit Licht der Wellenlänge 385 nm angeregt. Die Verhältnisse der Isomere wurden mittels Integration eindeutiger Signale im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) bestimmt.

	Lösungsmittel	Wellenlänge in nm	Zeit in min	Z in %	E in %
1	Ethanol- <i>d</i> ₆	385 nm	15	20	80
2	Tetrahydrofuran- <i>d</i> ₈		7	13	87
3	Acetonitril- <i>d</i> ₃		7	28	72
4	Toluol- <i>d</i> ₈		7	14	86

Die Tabelle zeigt, dass in allen Lösungsmitteln ein hoher Anteil (bis zu 87%) von *E-2* erhalten wurde. Die Bestrahlungsdauer betrug dabei (mit Ausnahme von Ethanol-*d*₆) bis zum Erreichen des PSS 7 min. Für die Anregung wurde eine Wellenlänge von 385 nm verwendet. Weitere Wellenlängen wurden für diese Lösungsmittel nicht getestet. Die hier erhaltenen Mischungen aus *Z-2* und *E-2* wurden für die anschließende Rückbestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen untersucht.

Tabelle 9 listet alle Lösungsmittel, das Startverhältnis zu Beginn der Messung, die für die Photoisomerisierung verwendete Wellenlänge, die Bestrahlungsdauer und die %-Anteile des jeweiligen Isomers auf.

Tabelle 9 Anteile von *E* und *Z* nach der *E*→*Z*-Photoisomerisierung bis zum PSS in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln. Die Bestrahlungsstudien wurden ausgehend von bestimmten Isomerenverhältnissen untersucht. Zur Anregung wurden die Wellenlängen 490, 470 und 450 nm verwendet. Die Anregungsdauer betrug zwischen 50 und 120 min. Die Ergebnisse mit dem höchsten *Z*-Anteil wurden fett hervorgehoben.

	Lösungsmittel	Startverhältnis <i>Z/E</i>	Wellenlänge in nm	Zeit in min	<i>Z</i> in %	<i>E</i> in %
1	Ethanol- <i>d</i> ₆	20/80		50	85	15
2	Tetrahydrofuran- <i>d</i> ₈	13/87	490	50	9	91
3	Acetonitril- <i>d</i> ₃	28/72		50	33	67
4	Toluol- <i>d</i> ₈	14/86		50	9	91
5	Ethanol- <i>d</i> ₆	33/67		120	50	50
6	Tetrahydrofuran- <i>d</i> ₈	10/90	470	120	11	89
7	Acetonitril- <i>d</i> ₃	35/65		120	33	67
9	Toluol- <i>d</i> ₈	12/88		120	11	89
10	Ethanol- <i>d</i> ₆	20/80		120	37	63
11	Tetrahydrofuran- <i>d</i> ₈	11/89	450	60	11	89
12	Acetonitril- <i>d</i> ₃	33/67		60	32	68
13	Toluol- <i>d</i> ₈	11/89		120	14	86

Die Auflistung aus *Tabelle 9* zeigt die untersuchten Wellenlängen, um ausgehend von den angegebenen Verhältnissen eine photoinduzierte Isomerisierung von *E* zurück nach *Z* zu ermöglichen. Untersucht wurden die Wellenlängen 490, 470 und 450 nm. Die Bestrahlungsdauer betrug zwischen 50 und 120 min. Wie man der Tabelle entnehmen kann, war nicht in allen Lösungsmitteln, bzw. nur mit bestimmten Wellenlängen eine *E*→*Z*-Isomerisierung möglich. In deuteriertem Toluol und THF ließ sich keine Rückisomerisierung beobachten. Die Isomerenverhältnisse blieben bei allen eingesetzten Wellenlängen annähernd gleich, unabhängig von der Bestrahlungsdauer. Im Falle von Acetonitril fand nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 490 nm eine leichte Verschiebung der Verhältnisse in Richtung *Z*-Isomer statt. Das *Z*-Isomer konnte hierbei um 5% angereichert werden. Der beste Umsatz wurde in deuteriertem Ethanol nach Bestrahlung mit 490 nm erhalten. Ausgehend von 20/80 *Z* zu *E* wurde die Lösung bis zu 85% mit *Z* angereichert. Mit den Wellenlängen 470 nm und 450 nm konnten ebenfalls gute Ergebnisse (50/50 und 37/63 *Z/E*) erzielt werden.

Zusammenfassend ist die Anregung von *Z* nach *E* mit einem breiten Wellenlängenbereich in verschiedenen Lösungsmitteln möglich. Die Isomerisierung läuft im geeigneten Lösungsmittel mit der richtigen Wellenlänge in beide Richtungen ab. Am besten war dies in Ethanol-*d*₆ zu beobachten. Durch

die Anregung mit Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums wird **2** für Anwendungen in biologischen Bereichen interessant.

4.3.5 Untersuchungen der Photochemie von **2** mittels UV/Vis-Spektroskopie

Molare Absorptionskoeffizienten ε in verschiedenen Lösungsmitteln

Die molaren Absorptionskoeffizienten ε wurden in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. In *Abbildung 62* sind die Werte für ε von *Z-2* und *E-2* in CH_2Cl_2 und Toluol angegeben. Die Messung wurde bei 23 °C durchgeführt.

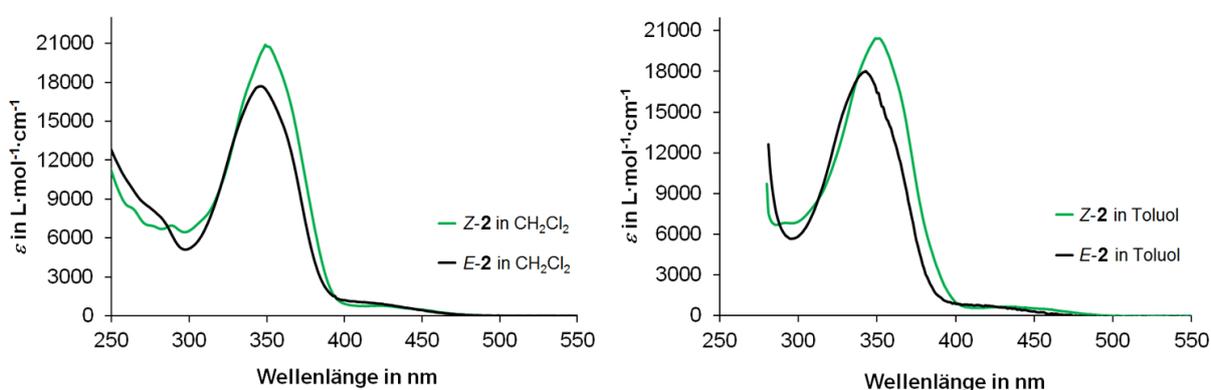


Abbildung 62 Molare Absorptionskoeffizienten ε von *Z-2* (grün) und *E-2* (schwarz) in CH_2Cl_2 und Toluol, gemessen bei 23 °C. Das *E*-Isomer wurde mittels semipräparativer chiraler HPLC isoliert.

E-2 konnte nicht über eine gewöhnliche Säulenchromatographie abgetrennt werden und wurde deshalb durch eine chirale semipräparative HPLC-Trennung erhalten. Dabei konnten vier Isomere isoliert werden, die mit Hilfe von NMR-Spektroskopie identifiziert wurden. Erhaltenes *E*-Isomer wurde vom Eluenten befreit und für die UV/Vis-Messungen im entsprechenden Lösungsmittel gelöst. Die Konzentration konnte nicht bestimmt werden. Um den molaren Absorptionskoeffizienten ε ohne die Konzentration berechnen zu können, wurde eine mathematische Anpassung des UV/Vis-Spektrums über die isosbestischen Punkte durchgeführt. Dazu wurden Lösungen von reinem *Z-2* in CH_2Cl_2 bzw. Toluol mit bekannter Konzentration hergestellt, in bestimmten Zeitabständen mit 385 nm angeregt und jeweils ein UV/Vis-Spektrum gemessen, um exakte isosbestische Punkte zu erhalten. An diesem Punkt sind die Absorptionen der *Z*- und *E*-Isomere gleich. Durch die bekannte Konzentration des *Z*-Isomers in Lösung und die isosbestischen Punkte der UV/Vis-Spektren kann das gemessene reine Spektrum von *E-2* mathematisch auf diese Punkte angeglichen werden und der molare Absorptionskoeffizient ε bestimmt werden. Wie die *Abbildung 62* zeigt, liegen die Werte in ähnlichen Bereichen.

Für *Z-2* wurde ε in weiteren Lösungsmitteln bestimmt. Die Spektren dazu sind in *Abbildung 63* gezeigt.

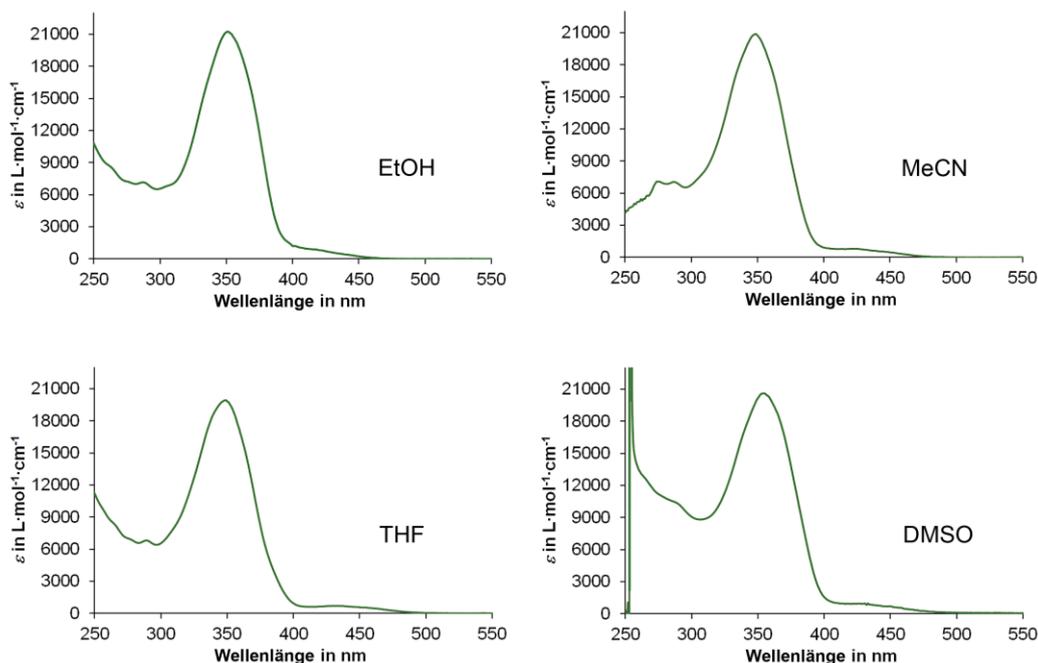


Abbildung 63 Molare Absorptionskoeffizienten ε von *Z-2* in Ethanol, Acetonitril, THF und DMSO, gemessen bei 23 °C.

Die Abbildung zeigt, dass ε in allen untersuchten Lösungsmitteln ähnliche Werte annimmt. Solvatochromie wurde nicht beobachtet. In *Tabelle 10* sind die erhaltenen Werte für ε am entsprechenden Absorptionsmaximum aufgelistet.

Tabelle 10 Auflistung des molaren Absorptionskoeffizienten ε am Absorptionsmaximum von *Z-2* und *E-2* in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel		Abs. max. (<i>Z-2</i>)	ε (<i>Z-2</i>) in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
1	CH_2Cl_2	351 nm	20745
2	Toluol	351 nm	20432
3	Ethanol	351 nm	21274
4	Acetonitril	348 nm	20872
5	THF	349 nm	19947
6	DMSO	354 nm	20615
Lösungsmittel		Abs. max. (<i>E-2</i>)	ε (<i>E-2</i>) in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
7	CH_2Cl_2	346 nm	17698
8	Toluol	343 nm	18012

UV/Vis Studien in verschiedenen Lösungsmitteln

In Anlehnung an die Studien mittels NMR-Spektroskopie sollte die *Z/E*- und *E/Z*-Isomerisierung von **2** mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Dazu wurden Lösungen von *Z-2* in CH₂Cl₂, Toluol, THF, EtOH, DMSO, MeCN und Cyclohexan mit bekannter Konzentration hergestellt. Die vorbereiteten Lösungen wurden mit verschiedenen Wellenlängen angeregt. In *Abbildung 64* sind die Bestrahlungsstudien in CH₂Cl₂ gezeigt. Wie im in Kapitel 4.3.4 erwähnt, konnte mit Hilfe verschiedener Wellenlängen erfolgreich isomerisiert werden. In diesem Fall wurde mit der Wellenlänge 305 nm bestrahlt.

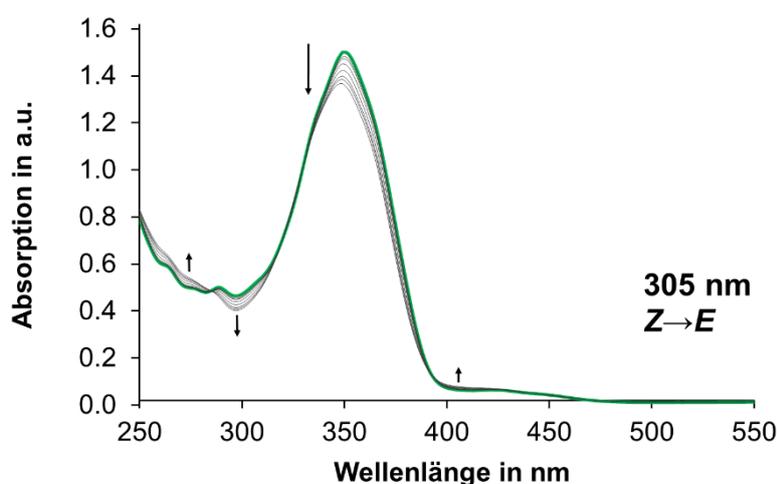


Abbildung 64 *Z/E*-Isomerisierung von **2** in CH₂Cl₂ durch Anregung mit Licht der Wellenlänge 305 nm. Bestrahlt wurde eine Lösung von reinem *Z-2* (grünes Spektrum) ($c = 6.68 \cdot 10^{-5}$ mol/L) für 10 s, 30 s, 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 20 min und 30 min (graue Spektren). Die Veränderungen des Absorptionsspektrums durch die Photoisomerisierung wurden mittels schwarzer Pfeile angezeigt. Es bilden sich drei isosbestische Punkte bei 285, 393, und 445 nm. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich hypsochrom um 3 nm von 351 nm zu 348 nm.

Die Bestrahlung wurde ausgehend von einer Lösung aus reinem *Z*-Isomer (grün) begonnen und wurde mit unterschiedlichen Zeitabständen bis zum photostationären Zustand (PSS) durchgeführt. Dieser wurde nach 30 min erreicht. Wie das Spektrum (*Abbildung 64*) zeigt, sind die Absorptionen des *Z*- und *E*-Isomers nicht getrennt. Es tritt kaum Photochromie auf. Das Absorptionsmaximum des *E*-Isomers verschiebt sich durch die Bestrahlung nur geringfügig um 3 nm. Die Verschiebung der Absorption ist hypsochrom und nicht bathochrom, wie für viele HTI-Derivate beobachtet.^[3,5a,b,68,71] Durch die Isomerisierung wurden drei isosbestische Punkte bei 285, 351 und 445 nm gebildet. Weitere gegebenenfalls auftretende isosbestische Punkte konnten aufgrund der zu ähnlichen Absorptionsspektren von *Z* und *E* nicht identifiziert werden.

Die Photoisomerisierung wurde in CH₂Cl₂ mit anderer Wellenlänge (385 nm) wiederholt. Die Bestrahlungsstudien wurden ausgehend von einer Lösung des reinen *Z*-Isomers begonnen. Die erhaltene

Mischung aus *Z* und *E* wurde anschließend mit Licht der Wellenlänge 470 nm bestrahlt, um die *E*→*Z*-Isomerisierung zu induzieren. *Abbildung 65* zeigt die erhaltenen UV/Vis-Spektren dieser Untersuchung.

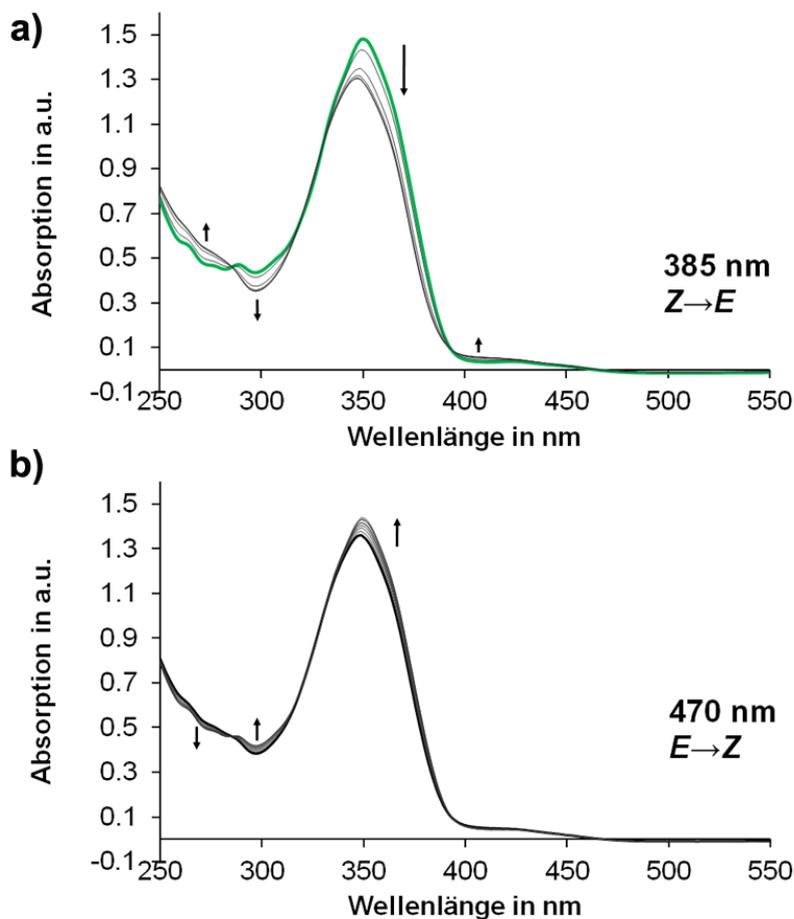


Abbildung 65 Z/E-Isomerisierung von **2** in CH_2Cl_2 . Die Absorptionsänderungen durch die Photoisomerisierung wurden mittels schwarzer Pfeile angezeigt. a) Eine Lösung von reinem *Z*-**2** (grünes Spektrum) ($c = 6.68 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) wurde für 10 s, 30 s, 1 min, 2 min und 5 min (graue Spektren) mit Licht der Wellenlänge 385 nm bestrahlt. Es wurden drei isobestische Punkte bei 285, 393 und 445 nm gebildet. Das Absorptionsmaximum liegt um 3 nm (351 nm zu 348 nm) hypsochrom verschoben. b) *E*/*Z*-Isomerisierung der erhaltenen *Z*/*E*-Mischung (schwarzes Spektrum). Mit Licht der Wellenlänge 470 nm wurde für 10 s, 20 s, 30 s, 40 s, 1 min, 2 min, 3 min und 5 min (graue Spektren) angeregt. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich zurück zu längeren Wellenlängen.

Wie die Spektren aus *Abbildung 65a*) zeigen, konnte die Isomerisierung von *Z*-**2** nach *E*-**2** durch eine Anregung mit 385 nm festgestellt werden. Es wurden drei isobestische Punkte gebildet und eine hypsochrome Verschiebung um 3 nm beobachtet. Das erhaltene Spektrum (schwarz) wurde anschließend in bestimmten Zeitintervallen mit 470 nm angeregt. Dadurch wurde das Absorptionsmaximum bathochrom zurück zu längeren Wellenlängen verschoben. In diesem Fall konnte – anders als in den Untersuchungen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie – eine Rückisomerisierung zum *Z*-Isomer beobachtet werden. Dieser Effekt lässt sich durch die höhere Verdünnung der Lösung erklären.

Die *Z/E*- und *E/Z*-Isomerisierung von **2** wurde in Ethanol mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die dabei erhaltenen Spektren sind in *Abbildung 66* dargestellt.

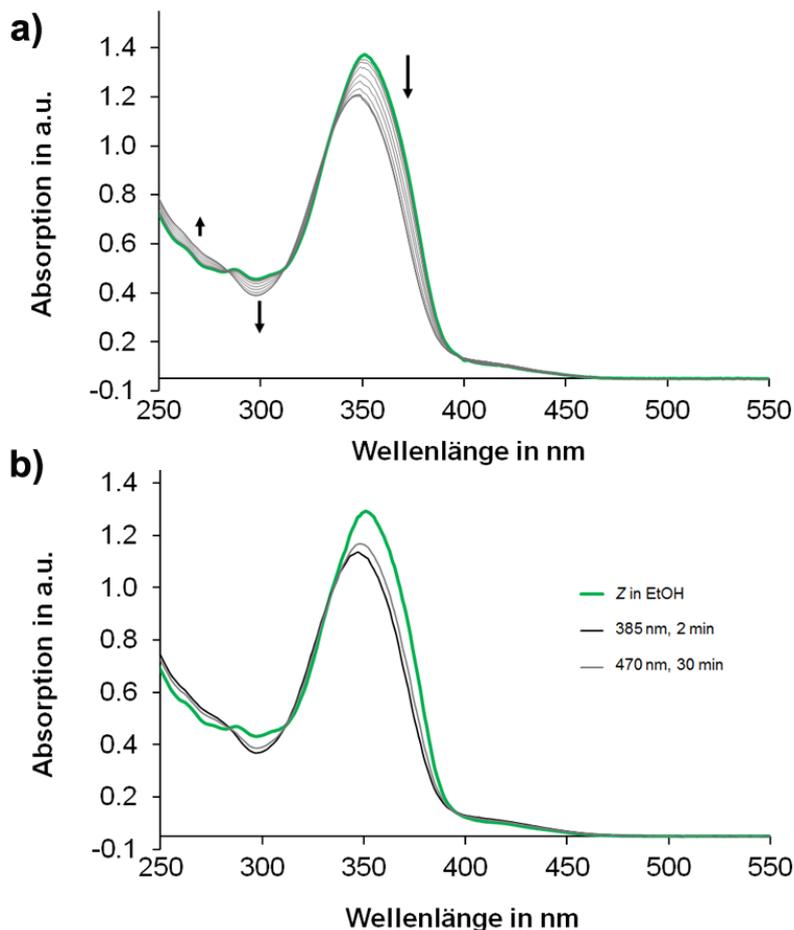


Abbildung 66 *Z/E*-Isomerisierung von **2** in Ethanol. Die Veränderungen des Absorptionsspektrums durch die Photoisomerisierung wurden mittels schwarzer Pfeile angezeigt. a) Eine Lösung von reinem *Z*-**2** (grünes Spektrum) ($c = 6,22 \cdot 10^{-5}$ mol/L) wurde für 2 s, 5 s, 10 s, 20 s, 40 s, 1 min, 2 min, 3 min, 4 min und 5 min (graue Spektren) mit Licht der Wellenlänge 385 nm bestrahlt. Es bilden sich vier isosbestische Punkte bei 285, 312, 334 und 397 nm. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich hypsochrom um 2 nm von 350 nm zu 348 nm. b) Eine Lösung aus reinem *Z*-Isomer (grünes Spektrum) in Ethanol ($c = 4,76 \cdot 10^{-5}$ mol/L) wurde für 2 min mit 385 nm bestrahlt. Die resultierende Mischung aus *Z*-**2** und *E*-**2** (schwarzes Spektrum) wurde anschließend für 30 min mit 470 nm bestrahlt (graues Spektrum). Das Absorptionsmaximum verschiebt sich dabei bathochrom zu längeren Wellenlängen.

Die Bestrahlung von **2** mit 385 nm in Ethanol führte zu vier sichtbaren isosbestischen Punkten bei 285, 312, 334 und 397 nm (siehe *Abbildung 66a*). Eine signifikante Photochromie konnte nicht beobachtet werden. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums beträgt 2 nm und ist damit noch geringer als in den zuvor diskutierten Spektren von **2** in CH_2Cl_2 . Um die *E/Z*-Isomerisierung beobachten zu können, wurde in einer weiteren Messung in Ethanol 2 min mit 385 nm und anschließend 30 min mit 470 nm angeregt (siehe *Abbildung 66b*). Dabei konnte eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu

längeren Wellenlängen beobachtet werden. In Ethanol kann somit in beide Richtungen isomerisiert werden.

Da in den bisher untersuchten Lösungsmitteln CH_2Cl_2 und Ethanol keine ausgeprägte Photochromie von **2** beobachtet wurde, sollten weitere Lösungsmittel mit unterschiedlichen Polaritäten untersucht werden. In *Abbildung 67* sind die entsprechenden Spektren gezeigt.

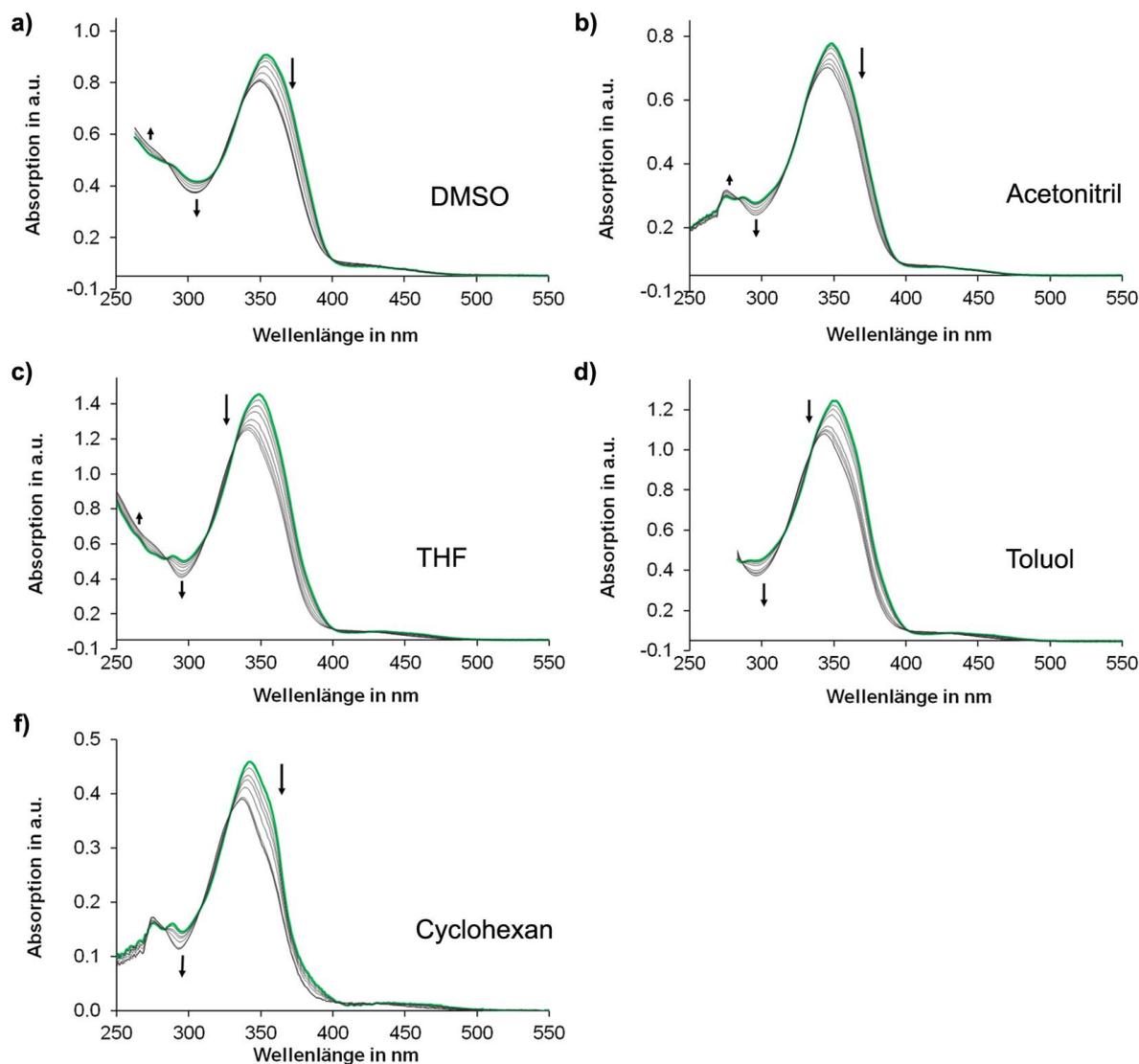


Abbildung 67 Z/E-Isomerisierung von **2** in DMSO, Acetonitril, THF, Toluol und Cyclohexan. Die Veränderungen des Absorptionsspektrums durch die Photoisomerisierung wurden mittels schwarzer Pfeile angezeigt. a) Eine Lösung von reinem Z-**2** (grünes Spektrum) in DMSO ($c = 4.16 \cdot 10^{-5}$ mol/L) wurde für 2 s, 5 s, 10 s, 20 s, 40 s, 1 min, 2 min und 3 min (graue Spektren) mit Licht der Wellenlänge 385 nm bestrahlt. Es bilden sich vier isobestische Punkte bei 284, 320, 336 und 399 nm. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich hypsochrom um 5 nm von 355 nm zu 350 nm. b) Eine Lösung von reinem Z-**2** (grünes Spektrum) in MeCN ($c = 3.48 \cdot 10^{-5}$ mol/L) wurde für 2 s, 5 s, 10 s, 20 s, 40 s, 1 min und 2 min (graue Spektren) mit Licht der Wellenlänge 385 nm bestrahlt. Es bilden sich vier isobestische Punkte bei 282, 318, 328 und 396 nm. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich hypsochrom um 3 nm von 347 nm zu 344 nm. c) Eine Lösung von reinem Z-**2** (grünes Spektrum) in THF

($c = 7.05 \cdot 10^{-5}$ mol/L) wurde für 2 s, 5 s, 10 s, 20 s, 40 s, 1 min und 2 min (graue Spektren) mit Licht der Wellenlänge 385 nm bestrahlt. Es bilden sich fünf isosbestische Punkte bei 285, 312, 333, 402 und 426 nm. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich hypsochrom um 9 nm von 349 nm zu 340 nm. d) Eine Lösung von reinem *Z*-**2** (grünes Spektrum) in Toluol ($c = 5.84 \cdot 10^{-5}$ mol/L) wurde für 2 s, 5 s, 10 s, 30 s, 45 s, 1 min, 2 min und 3 min (graue Spektren) mit Licht der Wellenlänge 385 nm bestrahlt. Es bilden sich fünf isosbestische Punkte bei 285, 316, 335, 353, 400 und 428 nm. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich hypsochrom um 7 nm von 351 nm zu 344 nm. f) Eine Lösung von reinem *Z*-**2** (grünes Spektrum) in Cyclohexan wurde für 2 s, 5 s, 10 s, 20 s, 40 s, 1 min und 2 min (graue Spektren) mit Licht der Wellenlänge 385 nm bestrahlt. Es bilden sich vier isosbestische Punkte bei 284, 308, 330 und 402 nm. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich hypsochrom um 4 nm von 341 nm zu 337 nm.

In allen hier untersuchten Lösungsmitteln konnte keine signifikante Photochromie beobachtet werden. Die Absorptionsmaxima liegen in ähnlichen Bereichen zwischen 337 und 355 nm, unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Motor **2** verhält sich nicht solvatochrom. Durch die Anregung mit 385 nm wurde in allen untersuchten Lösungsmitteln eine Photoisomerisierung in das *E*-Isomer beobachtet. Da die Absorptionsspektren nicht getrennt vorliegen, war eine spezifische Anregung des *E*-Isomers kaum durchführbar. Diese Eigenschaft kann zum Vorteil genutzt werden. Durch die annähernd gleichen Absorptionsspektren können mit einer Wellenlänge beide Isomere *Z* und *E* angeregt werden. Dadurch muss für eine lichtbetriebene unidirektionale Bewegung von **2** die Wellenlänge nicht geändert werden. Die Drehbewegung wird effektiver. Allgemein kann **2** mit Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums angeregt werden und vollzieht eine photoinduzierte 360°-Drehung des Stilbenteils relativ zum Thioindigoteil, die mit einer Wellenlänge durchgeführt werden kann.

4.3.6 Photoisomerisierung bei Tieftemperatur

Um zu prüfen, ob die unidirektionale Motorbewegung von **2** bei tiefen Temperaturen nachweisbar ist, wurden ^1H -NMR-Messungen bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und $-105\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Für die NMR-Messungen bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurde CD_2Cl_2 gewählt. Dieses Lösungsmittel hat drei Vorteile: die Löslichkeit von **2** in CD_2Cl_2 ist sehr gut, so dass **2** bei tiefer Temperatur nicht ausfällt; die Photoisomerisierung kann auf Grund eindeutiger Signalsätze nachverfolgt werden; und der Schmelzpunkt liegt bei $-95\text{ }^\circ\text{C}$. Für die Messung wurde eine Lösung von **2** hergestellt und zur Kontrolle ein ^1H -NMR-Spektrum bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Im Anschluss wurde das NMR-Röhrchen an die in Kapitel 3.3.4 erklärte LED-Apparatur gekoppelt und das NMR-Gerät auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Die Glasfaser wurde mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 450 nm verbunden. In *Abbildung 68* sind die NMR-Spektren der Messreihe gezeigt.

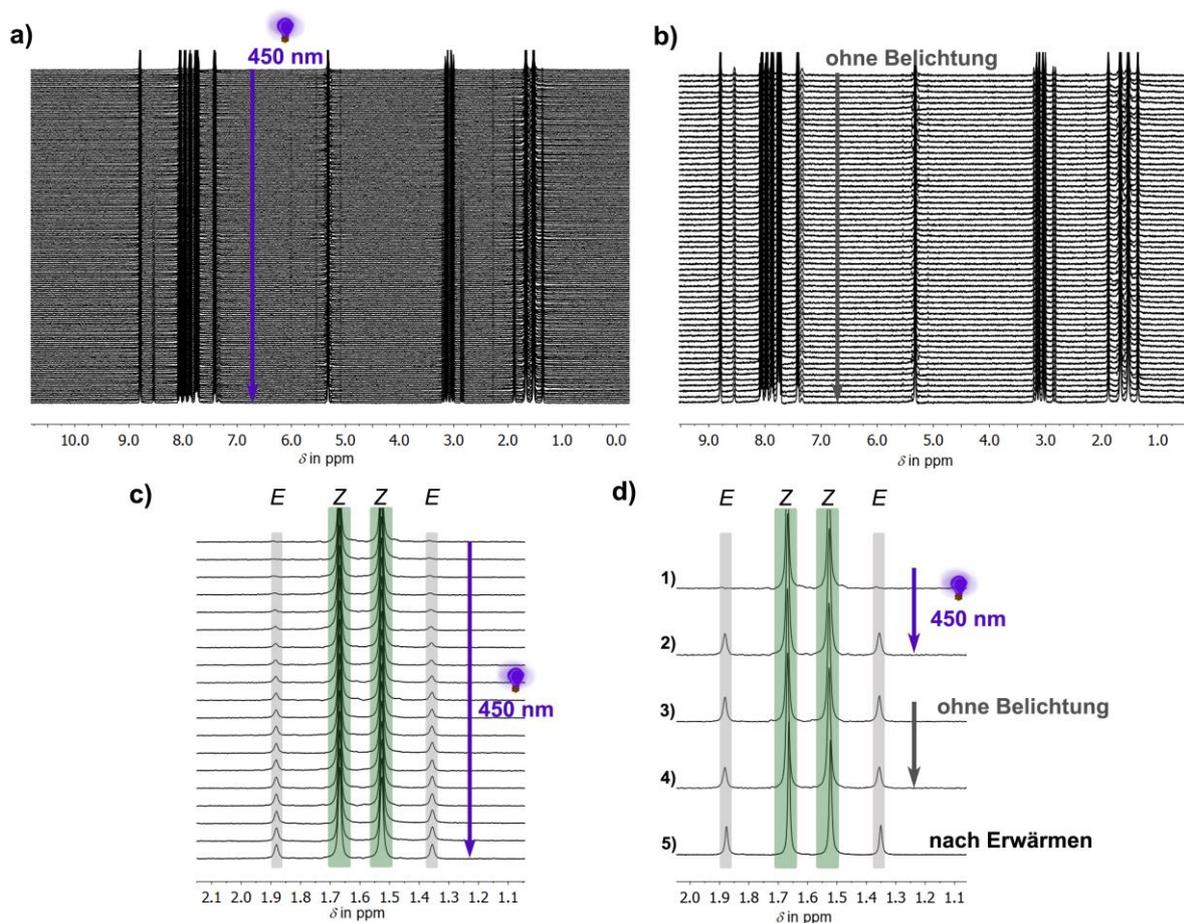


Abbildung 68 ^1H -NMR-Messungen von **2** (400 MHz) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 ($c = 0.012\text{ mol/L}$) während und nach der Anregung mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 450 nm (angezeigt durch einen lila Pfeil). Startpunkt war eine Lösung aus reinem **Z-2**. Die Messung wurde 15 min unter Lichteinstrahlung durchgeführt, wobei alle 5 s ein Spektrum (insgesamt 180 Spektren) aufgenommen wurde. Es wurden weitere 5 min (insgesamt 60 Spektren) ohne Bestrahlung gemessen (angezeigt durch einen grauen Pfeil), gefolgt von 2 min Erwärmen bei $23\text{ }^\circ\text{C}$. Abschließend wurde ein weiteres Spektrum bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. a) Gemessene ^1H -NMR-Spektren während der Bestrahlung mit 450 nm . b) Gemessene ^1H -NMR-Spektren im Dunklen nach dem Beenden der Belichtung, um

auftretende thermische Prozesse nachvollziehen zu können. Eine Änderung der Signalsätze wurde nicht beobachtet

c) Hochfeldregion der NMR-Spektren mit den Signalen der Methylgruppen. Jedes zehnte gemessene Spektrum während der Anregung mit 450 nm ist gezeigt. Ausgehend von reinem *Z*-Isomer (grün) ließ sich ausschließlich der neu auftretende Signalsatz des *E*-Isomers (grau) beobachten. d) Hochfeldregion der NMR-Spektren mit den Signalen der Methylgruppen. 1) Reines *Z*-2 zu Beginn der Messung. 2) Das letzte gemessene Spektrum während der Anregung mit Licht. 3) Das erste gemessene Spektrum, nachdem das LED-Licht ausgeschaltet wurde. 4) Das letzte Spektrum der 5-minütigen Messung im Dunklen. 5) Das Spektrum nach Erwärmen bei 23 °C und erneutem Kühlen auf -80 °C. Es konnte keine Änderung der Signalsätze beobachtet werden.

Wie *Abbildung 68* zeigt, wurde eine Messreihe durchgeführt. Ausgehend von reinem *Z*-2 wurde für 15 min mit Licht der Wellenlänge 450 nm angeregt und in einem Zeitabstand von jeweils 5 s ein Spektrum aufgenommen. Alle 180 gemessenen Spektren sind in *Abbildung 68a*) gezeigt. Zu Beginn der Anregung mit Licht konnte kein neuer Signalsatz beobachtet werden. Ein thermischer Prozess fand nicht statt. Im weiteren Verlauf der Messung bildeten sich die Signale von *E*-2. In *Abbildung 68b*) sind alle 60 gemessenen Spektren gezeigt, die nach der Anregung mit 450 nm im Dunklen gemessen wurden. Thermische Prozesse, die gegebenenfalls durch die Photoisomerisierung überdeckt und dadurch nicht als solche erkannt wurden, konnten nicht identifiziert werden. Die gezeigten Signale entsprechen den Signalsätzen von *Z*-2 und *E*-2. In *Abbildung 68c*) ist jedes zehnte Spektrum wiedergegeben, das während der Anregung mit Licht der Wellenlänge 450 nm aufgenommen wurde. Der gewählte Ausschnitt zeigt zwei Signalsätze mit den Signalen der Methylgruppen für *Z*-2 (grün) und *E*-2 (grau). Weitere Signale wurden nicht identifiziert. In *Abbildung 68d*) sind fünf Spektren gezeigt, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Messung aufgenommen wurden. Spektrum 1 entspricht reinem *Z*-Isomer zu Beginn der Messung. Spektrum 2 wurde als letztes Spektrum während der Bestrahlung mit 450 nm für 15 min aufgenommen. Spektrum 3 zeigt das erste im Dunklen gemessene Spektrum. Spektrum 4 entspricht dem letzten im Dunklen aufgenommenen Spektrum. Spektrum 5 wurde gemessen, nachdem für 2 min auf 23 °C erwärmt und das NMR-Röhrchen nochmals auf -80 °C gekühlt wurde. Wie ersichtlich, ließ sich keine Änderung erkennen. Ein thermischer Schritt, der auf eine Helixinversion von *E*-(*S*)-(M) nach *E*-(*S*)-(P) hindeuten und somit die directionale Drehbewegung beweisen könnte, wurde mit Hilfe dieser Messreihe bei -80 °C nicht beobachtet.

Aus diesem Grund wurde ein analoges Experiment bei -105 °C durchgeführt. Um den Schmelzpunkt von CD₂Cl₂ zu senken, wurde eine Mischung aus CD₂Cl₂/CS₂ im Verhältnis 4:1 als Lösungsmittel verwendet. *Abbildung 69* zeigt alle relevanten Spektren. Als Anregungswellenlänge wurde 450 nm verwendet. Die Anregung wurde im NMR-Gerät mit Hilfe der in Kapitel 3.3.4 erklärten Belichtungsapparatur durchgeführt.

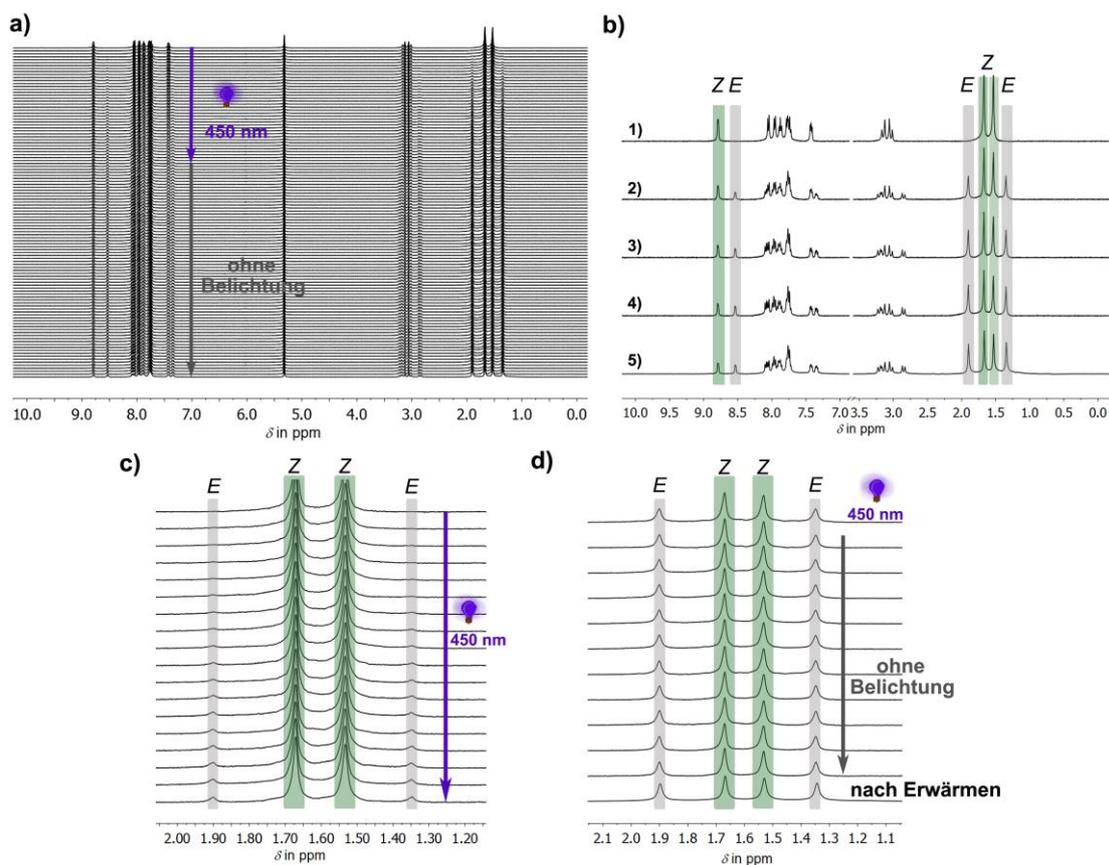


Abbildung 69 ^1H -NMR-Messungen von **2** (400 MHz) bei $-105\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ ($c = 0.012\text{ mol/L}$) während und nach der Anregung mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 450 nm (angezeigt durch einen lila Pfeil). Startpunkt war eine Lösung aus reinem *Z*-**2**. Es wurden insgesamt 219 NMR-Spektren aufgenommen, mit einer jeweiligen Messdauer von 3 s pro Spektrum (gesamte Messzeit 10 min 57 s). Nach der Anregung mit 450 nm für 3 min 51 s (77 Spektren) wurde für 7 min 6 s (142 Spektren) im Dunklen weitergemessen, um gegebenenfalls auftretende thermische Prozesse beobachten zu können. Im Anschluss wurde das NMR-Röhrchen für 2 min bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und wieder auf $-105\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, um ein weiteres NMR-Spektrum zu messen. a) Jedes zweite Spektrum der gesamten Messreihe (110 Spektren) ist abgebildet. Die Anregung mit 450 nm wurde bis einschließlich Spektrum 77 durchgeführt (lila Pfeil). Die sich anschließende Messung ohne Belichtung wurde mit einem grauen Pfeil markiert. Das letzte Spektrum wurde nach dem Erwärmen auf $23\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. b) Zur Veranschaulichung sind 5 Spektren gezeigt, die alle zu einem unterschiedlichen Zeitpunkt der Messreihe aufgenommen wurden. 1) Startspektrum mit reinem *Z*-Isomer. 2) Letztes gemessenes Spektrum während der Belichtung mit 450 nm, mit einem Verhältnis von 66:34 *E/Z*. 3) NMR-Spektrum gemessen 3 min 24 s nachdem die Lichtquelle ausgeschaltet wurde. Es konnten keine Änderungen der Signalsätze auf Grund thermischer Prozesse beobachtet werden. 4) Letztes gemessenes NMR-Spektrum während der Messreihe im Dunklen (nach 7 min 6 s). 5) NMR-Spektrum nach Erwärmen auf $23\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 min und erneutem Kühlen auf $-105\text{ }^\circ\text{C}$. Es konnten keine Veränderungen der Signalsätze beobachtet werden. c) Hochfeldregion mit den Signalen der Methylgruppen. Der Ausschnitt zeigt ausschließlich die zwei Signalsätze von *Z*-**2** (grün) und *E*-**2** (grau). d) Hochfeldregion mit den Signalen der Methylgruppen. Der Ausschnitt zeigt das letzte Spektrum während der Belichtung, die 10 folgenden Spektren ohne Belichtung und das Spektrum nach Erwärmen und erneutem Kühlen. Es konnten keine Veränderungen der Signalsätze oder weitere Signale beobachtet werden.

Diese Messreihe wurde ähnlich durchgeführt, wie die zuvor erläuterte Messung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Messzeit wurde mit 3 s sehr kurz gewählt, um schnelle thermische Änderungen im ^1H -NMR-Spektrum beobachten zu können. Insgesamt wurden 219 NMR-Spektren aufgenommen (in *Abbildung 69a* wurde jedes zweite Spektrum abgebildet). Davon wurden 77 Spektren während der Belichtung mit 450 nm gemessen. Da die thermische Barriere der Helixinversion vom metastabilen zum stabilen *E-2* gemäß theoretischer Berechnung sehr klein ist, sollten die Prozesse zu Beginn der Messung genau untersucht werden (*Abbildung 69c*). In diesem Zusammenhang konnte allerdings kein Signalsatz eines metastabilen Intermediats mit *E*-Konfiguration beobachtet werden, welches durch eine photochemische Doppelbindungsomerisierung gebildet wird und anschließend thermisch in das stabile *E*-Isomer übergeht. Im gesamten Verlauf der Messung konnten ausschließlich die Signale für *Z-2* und *E-2* identifiziert werden. Auf die Belichtung folgend wurde für insgesamt 7 min 6 s (entspricht 142 Spektren) im Dunklen gemessen. Dadurch sollten gegebenenfalls verdeckte thermische Umwandlungen beobachtbar gemacht werden. Auch in diesem Fall konnte keine Veränderung im Spektrum nachgewiesen werden (siehe *Abbildung 69 b*) und *c*). Abschließend wurde das NMR-Röhrchen 2 min bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Mit diesem Schritt sollte sichergestellt werden, dass thermische Prozesse, die bei $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ sehr langsam ablaufen, durch die Änderungen im Spektrum nachvollziehbar werden. Wie die Spektren in *Abbildung 69b*) und *d*) zeigen, konnte keine thermische Änderung des Spektrums identifiziert werden. Bei Vergleich des Spektrums vor und nach dem Erwärmen auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ fiel bei den Signalen der Methylgruppen eine leichte Veränderung der Integrale des *E*-Isomers auf. Dieser Effekt könnte durch eine verringerte Löslichkeit von *E-2* im Vergleich zu *Z-2* oder durch eine leichte Phasenverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum erklärt werden.

Allgemein konnte die direktionale Rotationsbewegung von **2** nicht mittels Tieftemperatur-NMR-Messungen untersucht werden. Die thermische Helixinversion, in der das metastabile *E*-Isomer in das stabile *E*-Isomer umgewandelt wird, scheint zu schnell abzulaufen. Mit der Messreihe bei $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ließ sich allerdings ein Maximalwert für die thermische Barriere angeben. Davon ausgehend, dass die NMR-Spektren eine Ungenauigkeit von 5% aufweisen, liegt dieser Wert bei 11.0 kcal/mol. Dies würde bei $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ einer Halbwertszeit von 40 s entsprechen. Da allerdings kein Intermediat beobachtet werden konnte, liegt der reale Wert der thermischen Barriere deutlich niedriger. Es ist ebenfalls möglich, dass die Quantenausbeute der Photoisomerisierung bei diesen Temperaturen klein ist und damit ein zu geringer Anteil des metastabilen *E*-Isomers populierte wurde.

4.3.7 Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie zu Motor 2

Gemäß der theoretischen Rechnungen ist die thermische Barriere der Helixinversion von $E-(S)-(M)$ nach $E-(S)-(P)$ mit 2 – 3 kcal/mol sehr niedrig, wodurch für einen Nachweis des metastabilen Isomers sehr tiefe Temperaturen notwendig werden. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen mittels Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie bei 100 K (= -173 °C) bzw. 80 K (= -193 °C) im organischen Glas durchgeführt. Dazu wurde ein Lösungsmittelgemisch bestehend aus Diethylether/*iso*Pentan/Ethanol (= EPA) im Verhältnis 5:5:1 hergestellt. Bei langsamer Kühlung dieses Gemisches bildet sich ein sogenanntes organisches Glas. Das heißt, dass das Lösungsmittel fest wird aber transparent bleibt und dadurch UV/Vis- oder CD-Messungen bei sehr tiefen Temperaturen bis zu 77 K durchgeführt werden können. Um bei diesen Temperaturen messen zu können, wurde eine spezielle Cryo-Küvette verwendet, die mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Die genaue Vorgehensweise ist in den Materialien und Methoden beschrieben. Alle folgenden Messungen wurden von *L. Köttner* (Forschungspraktikantin, Ak *Dube*) durchgeführt.

In einem ersten Schritt wurde getestet, ob im EPA-Lösungsmittelgemisch bei 23 °C eine Photoisomerisierung von **2** stattfindet. Dazu wurde eine EPA-Lösung von *Z*-**2** mit Licht der Wellenlänge 385 nm angeregt. *Abbildung 70* zeigt die erhaltenen UV/Vis-Spektren.

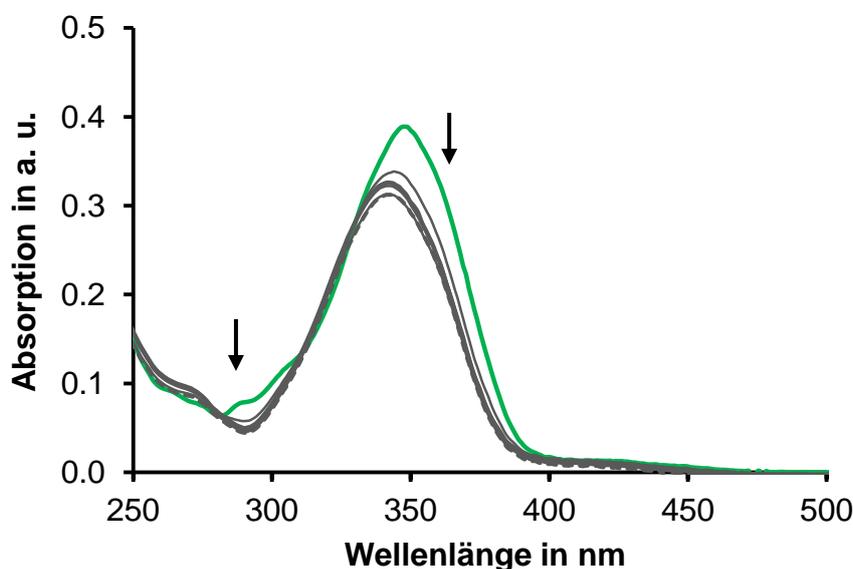


Abbildung 70 UV/Vis-Spektrum von **2** in EPA-Lösung ($c = 4,71 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Ausgehend von reinem *Z*-**2** (grün) wurde mit Licht der Wellenlänge 385 nm für 5 s, 15 s, 30 s, 1 min, 2 min, 7 min (graue Spektren) und 14 min (graues gestricheltes Spektrum) angeregt. Die Absorption nimmt ab. Es bilden sich zwei isosbestische Punkte bei 283 nm und 310 nm. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich um 6 nm hypsochrom von 350 nm auf 344 nm.

Wie die *Abbildung* zeigt, konnte **2** in EPA-Lösung isomerisiert werden. Das Absorptionsverhalten entsprach den bisherigen Untersuchungen in anderen Lösungsmitteln. Die Absorption nahm bei kontinuierlicher Bestrahlung ab. Es konnten zwei isosbestische Punkte bei 283 nm und 310 nm

beobachtet werden. Das Absorptionsmaximum verschob sich um 6 nm hypsochrom von 350 nm auf 344 nm. Aufgrund der beobachtbaren Doppelbindungsisomerisierung von **2** in EPA-Lösung wurden weitere UV/Vis-Messungen in EPA-Glas durchgeführt. **Z-2** wurde dazu in EPA-Lösungsmittel gelöst und in eine Quarz-Küvette ($d = 1$ cm) überführt. Diese Küvette wurde unter Stickstoff-Gegenstrom in der Cryo-Küvette positioniert. Im Anschluss wurde die Küvette auf die gewünschte Temperatur gekühlt.

Abbildung 71 zeigt die UV/Vis-Spektren der Bestrahlungsreihe von Motor **2** im organischen EPA-Glas bei 100 K.

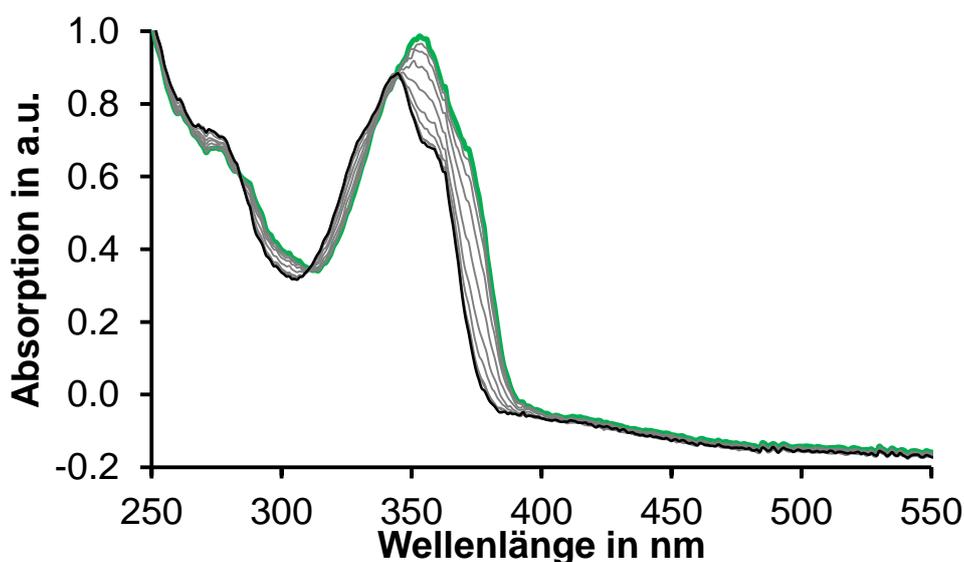


Abbildung 71 Isomerisierungsverhalten von **2** in EPA-Glas ($c = 4,71 \cdot 10^{-5}$ mol/L) bei 100 K. Ausgehend von reinem **Z-2** wurde für 10 s, 15 s, 30 s, 1 min, 1,5 min, 2 min, 5 min, 10 min und 30 min mit Licht der Wellenlänge 385 nm bestrahlt. Es bildeten sich drei isosbestische Punkte bei 285, 310 und 343 nm. Die Absorption nimmt ab. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich um 9 nm hypsochrom von 355 nm nach 346 nm.

Die Abbildung zeigt deutlich, dass bei 100 K im organischen EPA-Glas eine *Z/E*-Isomerisierung von stattfand. Die Absorption nahm bei kontinuierlicher Bestrahlung ab. Es wurden drei isosbestische Punkte bei 284, 310 und 343 nm gebildet. Das Absorptionsmaximum verschob sich um 9 nm hypsochrom von 355 nm nach 346 nm. Allgemein konnten im organischen EPA-Glas ähnliche Absorptionsänderungen beobachtet werden, wie bisher in Lösung bei 23 °C. Das Isomerisierungsverhalten änderte sich nicht. Um gegebenenfalls thermische Prozesse beobachten zu können, wurde die erhaltene Mischung aus *Z/E-2* im Anschluss an die Photoisomerisierung 30 min im Dunklen bei konstanter Temperatur im organischen Glas gelagert und ein weiteres UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Zusätzlich wurde das organische Glas auf 170 K erwärmt und erneut auf 100 K gekühlt. *Abbildung 72* zeigt alle UV/Vis-Spektren im Vergleich.

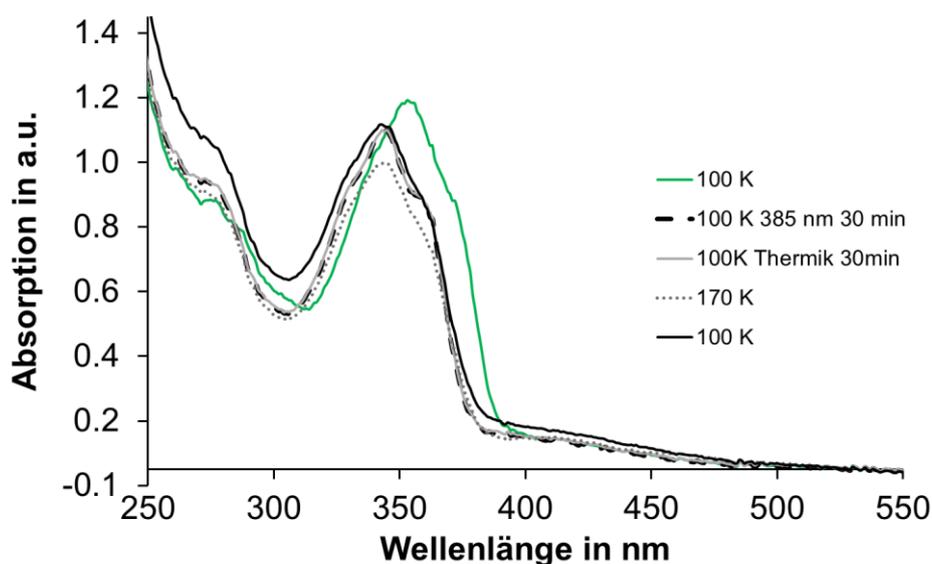


Abbildung 72 UV/Vis-Spektren von **2** in EPA-Glas bei 100 K. Ausgehend von reinem **Z-2** in EPA-Glas ($c = 4.71 \cdot 10^{-5}$ mol/L) (grün) wurde mit 385 nm für 30 min bestrahlt (schwarz gestrichelt). Nach 30 min im Dunklen wurde ein weiteres UV/Vis-Spektrum aufgenommen (grau), um gegebenenfalls auftretende thermische Änderungen nachverfolgen zu können. Das organische Glas wurde anschließend auf 170 K (-103.5 °C) erwärmt (grau gepunktet). Die Lösung wurde wieder auf 100 K gekühlt und ein weiteres UV/Vis-Spektrum gemessen (schwarz).

Wie die Abbildung zeigt, konnten keine thermischen Veränderungen der Absorptionsspektren beobachtet werden. Änderungen der Intensitäten der Absorption konnten auf Verschiebungen der Grundlinie durch Erwärmen und Kühlen zurückgeführt werden. Auf Grund des niedrigen Wertes für die thermische Barriere der Helixinversion ist ein Nachweis bei diesen Temperaturen möglicherweise nicht möglich. Die erhaltenen Spektren zeigen kaum Photochromie, so dass eine Identifizierung eines ablaufenden Prozesses zusätzlich verkompliziert wird.

Die Messung wurde bei 80 K (-193.5 °C) wiederholt und analog zur zuvor gezeigten Messreihe durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung von **2** in EPA-Lösungsmittel in eine Quarz-Küvette gefüllt und in der Cryo-Küvette auf 80 K gekühlt. In *Abbildung 73* sind die UV/Vis-Spektren der Messreihe gezeigt. Angeregt wurde mit Licht der Wellenlänge 385 nm.

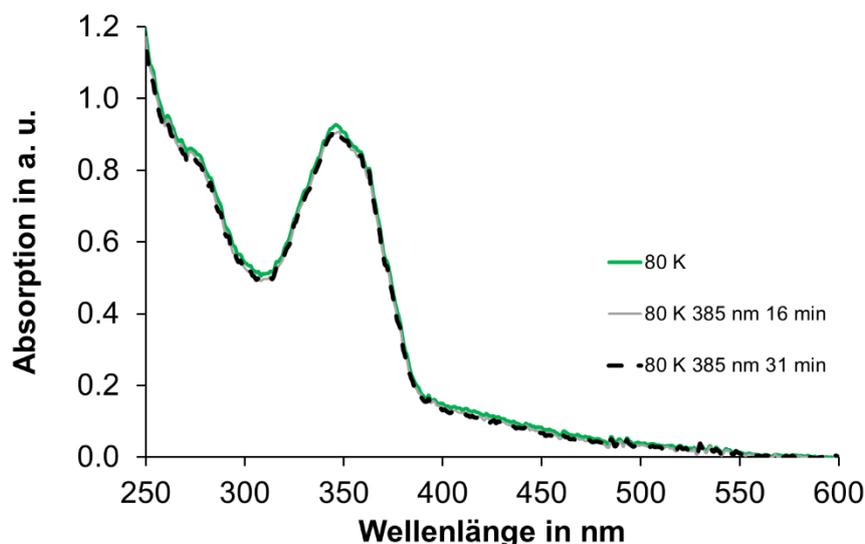


Abbildung 73 UV/Vis-Spektren von **2** in EPA-Glas ($c = 4.71 \cdot 10^{-5}$ mol/L) bei 80 K (-193.5 °C). Ausgehend von reinem *Z*-**2** wurde für 16 min und 31 min mit Licht der Wellenlänge 385 nm bestrahlt. Dabei konnte keine Isomerisierung beobachtet werden.

Die Abbildung zeigt, dass bei 80 K keine Doppelbindungsisomerisierung durch Anregung mit Licht der Wellenlänge 385 nm beobachtet werden konnte. Andere Wellenlängen wurden nicht untersucht. Erklärt werden kann die nicht auftretende Photoisomerisierung durch eine mögliche Verlangsamung der Doppelbindungsisomerisierung bei sehr tiefen Temperaturen. In zusätzlichen Studien müssten die Messzeiten erheblich verlängert werden. Weitere Untersuchungen mittels Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie wurden nicht durchgeführt. Ein thermisch instabiles Isomer mit *E*-Konfiguration konnte nicht identifiziert werden.

4.3.8 Untersuchungen mittels transienter UV/Vis-Spektroskopie

Motor **2** wurde nachfolgend mittels transienter UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Das Ziel dieser Messungen war der Nachweis des metastabilen *E*-(*S*)-(M)-Isomers. Die Messungen wurden von *R. Wilcken* (PhD-Student, AK *Riedle*) in einer Kooperation mit dem Lehrstuhl für BioMolekulare Optik der LMU München durchgeführt. Die genauen Messmethoden werden in dieser Arbeit nicht wiedergegeben.

Gemäß theoretischer Berechnungen liegt der Wert für die thermische Barriere der Helixinversion zwischen 2 – 3 kcal/mol. Die Halbwertszeit für diesen Prozess konnte mit Hilfe dieser Werte bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet werden. Dadurch ließ sich in etwa einschätzen, ob eine Messung mittels transienter Spektroskopie sinnvoll ist. Die Werte sind in *Tabelle 11* angegeben.

Tabelle 11 Werte für die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ bei verschiedenen Temperaturen in Bezug auf die theoretisch berechneten Barrieren für die thermische Helixinversion.

		2 kcal/mol	3 kcal/mol
1	$\tau_{1/2}$ (23 °C)	3 ps	18 ps
2	$\tau_{1/2}$ (-10 °C)	6 ps	39 ps
3	$\tau_{1/2}$ (-20 °C)	7 ps	51 ps

Mit Hilfe verschiedener transientser Messmethoden kann ein Messbereich von Femtosekunden (fs) bis Nanosekunden (ns) abgedeckt werden. Die *Z/E*-Isomerisierung von HTI läuft im Allgemeinen innerhalb weniger Pikosekunden (ps) ab. Falls die in der Tabelle aufgelisteten Halbwertszeiten für den thermischen Prozess realistisch sind, wäre durch die transienten Daten sowohl ein Nachweis der Doppelbindungsisomerisierung als auch der thermischen Helixinversion von **2** möglich.

Untersucht wurde die Isomerisierung von *Z* nach *E* bei 22 °C und -10 °C sowie von *E* nach *Z* bei 22 °C. Dazu wurde mit einem Laserpuls der Wellenlänge 360 nm angeregt.

In der ersten Messung wurde die Isomerisierung ausgehend von *E-2* untersucht. *Abbildung 74* zeigt die transiente Absorption und die daraus berechneten Differenzspektren (DADS), sowie die spektrale Analyse der Messung von *E-2* bei 22 °C.

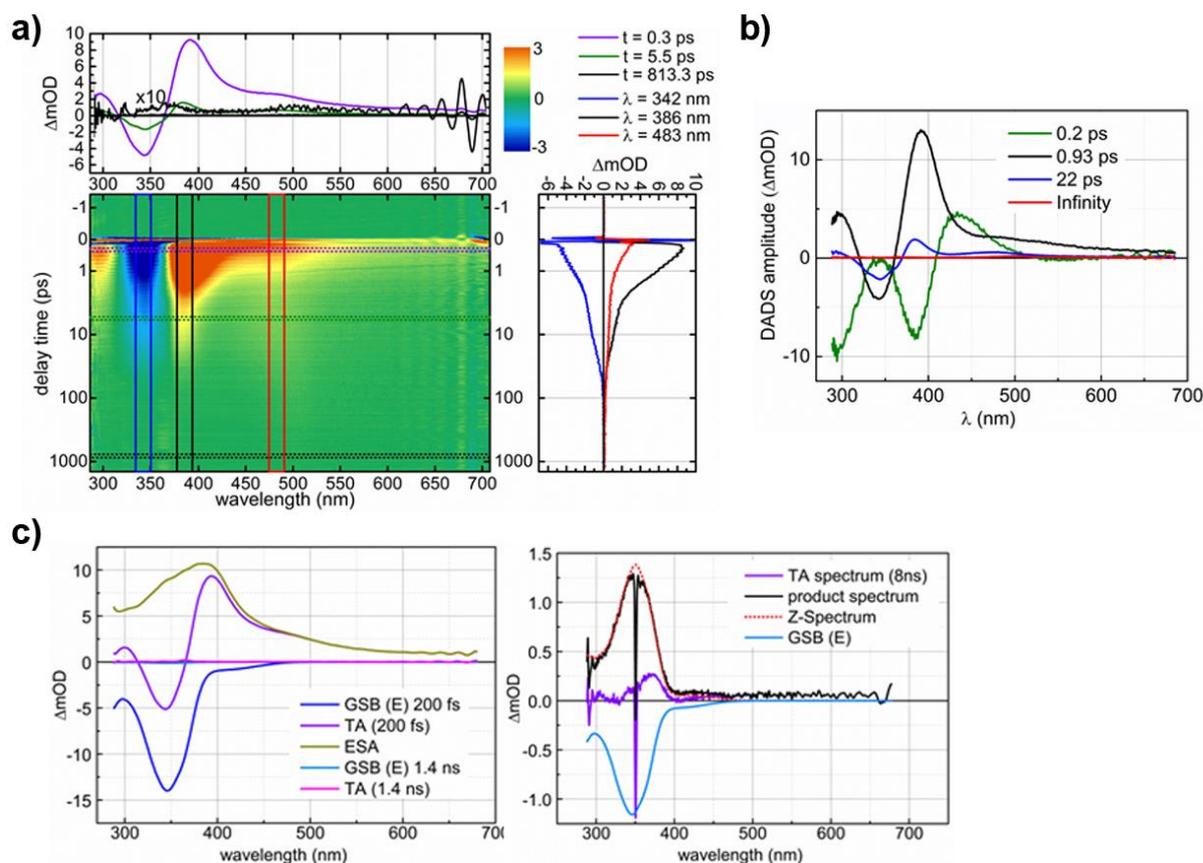


Abbildung 74 a) Transiente Absorption des *E*-Isomers von **2** im Bereich von fs/ps. Die Messung wurde bei 22 °C in CH₂Cl₂ nach Anregung mit 360 nm durchgeführt. b) Differenzspektren (DADS) aus der globalen Analyse der gemessenen Daten. c) Spektrale Analyse in Bezug auf die Anzahl der angeregten Moleküle (links) sowie bezüglich des erhaltenen Produktspektrums nach Durchlaufen aller Prozesse.

Nach der Anregung mit 360 nm wurden zwei Zeitkonstanten beobachtet, die der Abnahme der Grundzustandsbleiche (*Ground State Bleach* GSB) und dem Zerfall der Absorption im angeregten Zustand (*Excited State Absorption* ESA) zugeordnet wurden. Die erste Zeitkonstante mit 0.93 ps entspricht dem Übergang des angeregten Zustandes in den Grundzustand, also der Isomerisierung von *E*-**2** nach *Z*-**2**. Die zweite Zeitkonstante mit 22 ps entspricht der sich anschließenden thermischen Relaxation im Grundzustand. Nach einer mathematischen Rekonstruktion der Spektren konnte das beobachtete Produkt *Z*-**2** zugeordnet werden. Ein Intermediat, das thermisch abgebaut wird, wurde in diesem Fall nicht beobachtet. Die Beobachtung bestätigt die Vorhersagen der theoretischen Berechnungen, nach denen kein metastabiles Intermediat beim Übergang von *E*-(*S*)-(P) nach *Z*-(*S*)-(P) gebildet wird. Die Isomerisierung resultiert ohne thermischen Zwischenschritt direkt im thermodynamisch stabilen *Z*-Isomer. Für die *E*/*Z*-Isomerisierung wurde eine sehr niedrige Quantenausbeute $\varphi_{(E \rightarrow Z)} < 1\%$ gemessen. Die Messung wurde damit zusätzlich erschwert.

Die Untersuchung der *Z*/*E*-Isomerisierung wurde ausgehend von reinem *Z*-**2** bei 22 °C gemessen. Abbildung 75 zeigt die transiente Absorption und die daraus berechneten Differenzspektren (DADS), sowie die spektrale Analyse der Messung

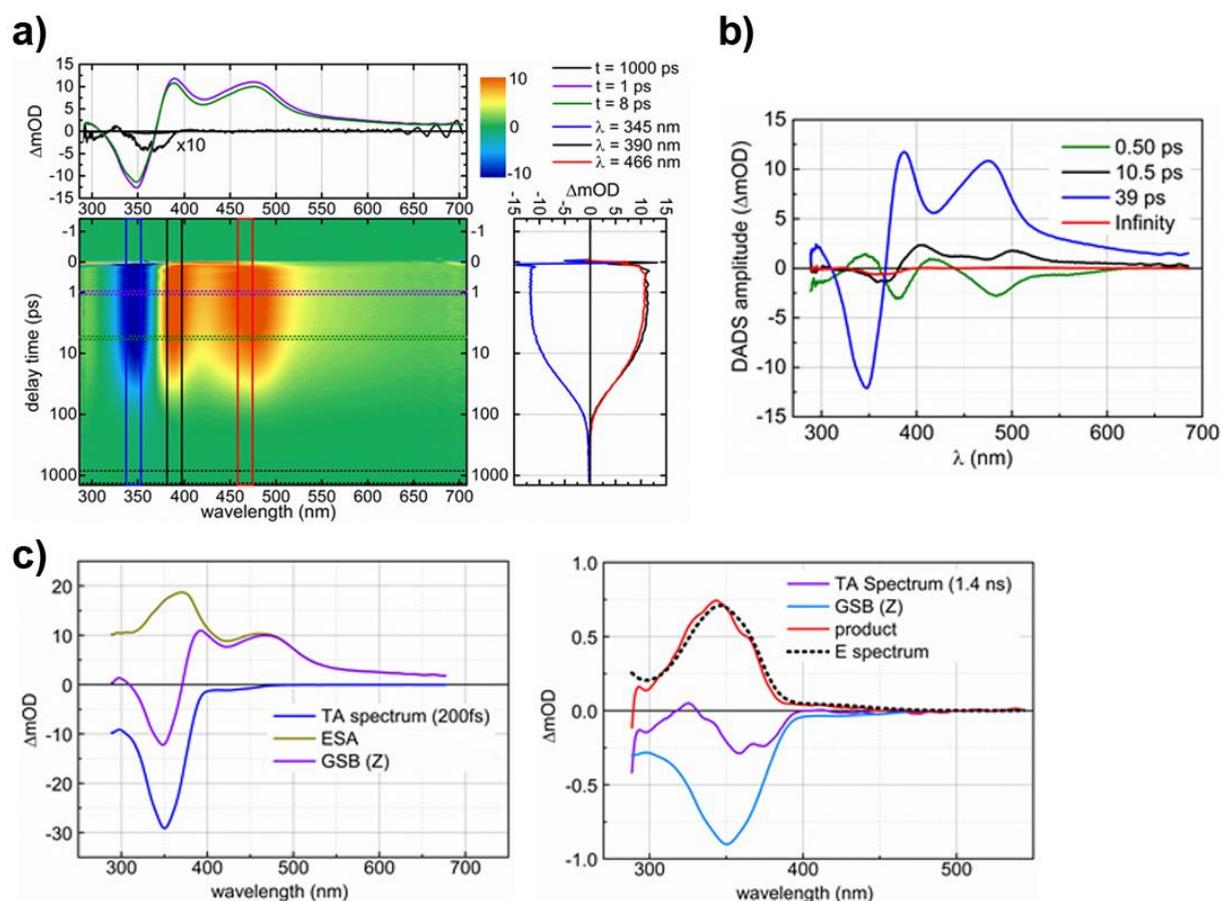


Abbildung 75 a) Transiente Absorption des Z-Isomers von 2 im Bereich von fs/ps. Die Messung wurde bei 22 °C in CH_2Cl_2 nach Anregung mit 360 nm durchgeführt. b) Differenzspektren (DADS) aus der globalen Analyse der gemessenen Daten. c) Spektrale Analyse in Bezug auf die Anzahl der angeregten Moleküle (links) sowie bezüglich des erhaltenen Produktspektrums nach Durchlaufen aller Prozesse.

In der Messung des Z-Isomers (siehe *Abbildung 75*) waren ESA und GSB nach 39 ps vollständig abgeklungen. Dies entspricht dem Isomerisierungsprozess von Z-2 nach E-2. Mit 39 ps ist die Photoisomerisierung sehr langsam. Davon ausgehend, dass die Barriere der thermischen Helixinversion zwischen 2 und 3 kcal/mol liegt, ergäbe sich für den thermischen Prozess eine Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ von etwa 3 – 18 ps bei 22 °C (siehe *Tabelle 11*). Damit wäre es nahezu unmöglich, diesen Prozess über eine transiente Messung nachzuweisen, wenn im Vergleich dazu die Photoisomerisierung innerhalb eines Zeitraums von 39 ps abläuft. Die Bildung eines metastabilen Intermediats wäre somit durch die langsame Photoisomerisierung verdeckt und könnte nicht beobachtet werden. Die geringe Quantenausbeute $\phi_{Z \rightarrow E} = 3\%$ erschwert zudem einen Nachweis. Die spektrale Analyse (siehe *Abbildung 75 c*, rechts) nach allen abgelaufenen Prozessen identifizierte E-2 als das gebildete Produkt.

Um den thermischen Schritt der Helixinversion zu verlangsamen, wurde eine weitere Messung bei -10 °C durchgeführt. *Abbildung 76* zeigt die transiente Absorption und die daraus berechneten Differenzspektren (DADS) von Z-2 bei -10 °C.

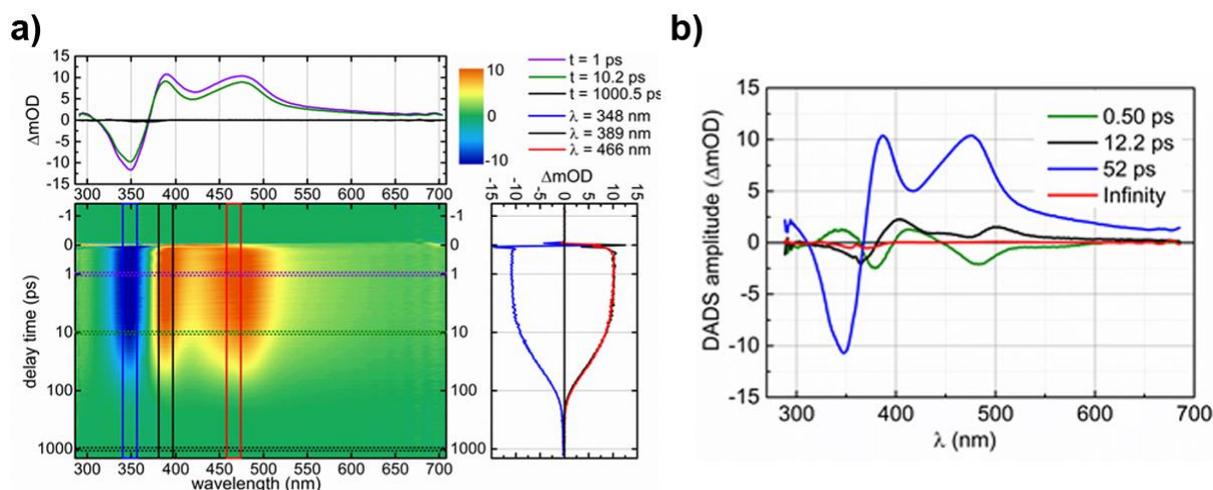


Abbildung 76 a) Transiente Absorption des Z-Isomers von **2** im Bereich von fs/ps. Die Messung wurde in CH_2Cl_2 nach Anregung mit 360 nm durchgeführt. Dabei wurde auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, um den thermischen Schritt zu verlangsamen. b) Differenzspektren (DADS) aus der globalen Analyse der gemessenen Daten.

Verglichen mit der Messung bei $22\text{ }^\circ\text{C}$ konnten nur wenige Unterschiede beobachtet werden. Es fiel auf, dass die vibronische Relaxation und die Abnahme des angeregten Zustandes auf 52 ps verlangsamt wurden (im Vergleich 39 ps bei $22\text{ }^\circ\text{C}$). Die Photoisomerisierung in **2** wird offensichtlich durch eine thermische Barriere an der konischen Durchschneidung (CoI) im angeregten Zustand beeinflusst. Durch die Kühlung wird deshalb die Geschwindigkeit der Isomerisierung verlangsamt. Stimmen die theoretisch berechneten Werte für die thermische Barriere der Helixinversion, sollte die Halbwertszeit bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 6 ps (2 kcal/mol) bzw. 39 ps (3 kcal/mol) betragen (Tabelle 11). Ein Nachweis des metastabilen Intermediats mit Hilfe von transienten Messungen wird daher nahezu unmöglich.

Zusammenfassend konnte in den transienten Messungen zur Photoisomerisierung des Z- und E-Isomers von **2** nach der Anregung und dem Ablauen aller Prozesse im angeregten Zustand das jeweils andere Isomer beobachtet werden. Diese Produkt-Signale änderten sich über die Zeit nicht mehr. Die Quantenausbeuten der Isomerisierungen in beide Richtungen sind mit $<1\%$ ($E \rightarrow Z$) und 3% ($Z \rightarrow E$) sehr niedrig, wodurch die Untersuchung erschwert wurde. Sowohl bei der Z/E- als auch bei der E/Z-Isomerisierung konnte kein Intermediat beobachtet werden. In Bezug auf die Isomerisierung von E nach Z stimmt dieser Befund mit den Vorhersagen aus den theoretischen Berechnungen überein, nach denen bei diesem Übergang keine thermische Helixinversion stattfindet und somit auch kein Intermediat beobachtet werden kann. Die E/Z-Isomerisierung von **2** lief innerhalb von 0.9 ps und damit sehr schnell ab. Im Gegensatz dazu war die Z/E-Isomerisierung mit 39 ps erheblich langsamer. Ein metastabiles Isomer konnte nicht beobachtet werden. Vor allem die sehr niedrige Quantenausbeute und die sehr langsame Isomerisierungsgeschwindigkeit (39 ps) machten einen Nachweis nahezu unmöglich. Dass ein metastabiles Intermediat E-(S)-(M)-**2** gebildet, aber dessen Signal durch die Prozesse der Isomerisierung vollständig überdeckt wird, konnte nicht ausgeschlossen werden.

In den transienten Absorptionsmessungen sollte durch Kühlung der thermische Prozess verlangsamt werden. Allerdings führte dies auch zu einer Verlangsamung der Photoisomerisierung. Die Theorie, nach der das System vor dem Erreichen der konischen Durchschneidung (CoI) im angeregten Zustand eine thermische Barriere überkommen muss, konnte somit bestätigt werden.

4.3.9 Theoretische Berechnungen des angeregten Zustandes von Motor 2

Um Motor 2 auf Unidirektionalität der Drehbewegung um die Doppelbindung zu prüfen, wurden theoretische Berechnungen des Energieprofils im angeregten Zustand durchgeführt. Alle Rechnungen wurden von *F. Rott* (PhD-Student, AK Prof. *de Vivie-Riedle*) durchgeführt und ausgewertet. Dieses Kapitel soll lediglich einen groben Überblick geben. Genauere Informationen können der entsprechenden Publikation^[79] entnommen werden. Die nachfolgenden Erklärungen beziehen sich auf beide Enantiomere und somit auf die racemischen Mischungen.

Für die ablaufenden Reaktionskoordinaten im angeregten Zustand von HTI-Motor 2 wurde die Methode für den vollständigen aktiven Raum *SCF (CASSCF) / 6-31G** gewählt. Da durch die Größe von 2 nicht alle Orbitale in die Berechnungen miteinbezogen werden konnten, wurde der aktive Raum in Voruntersuchungen auf folgende 12 Elektronen und 11 Orbitale eingeschränkt:

- die zentrale CC-Doppelbindung (π_5),
- die CO-Doppelbindung (π_2),
- zwei Sets aus bindenden und antibindenden Orbitalen am Stilbenteil (π_3, π_4)
- ein Set am Thioindigoteil (π_1)
- das freie Elektronenpaar am Sauerstoff (n_1) der CO-Doppelbindung.

Die Pfade im angeregten Zustand entlang der Potentialfläche wurden ausgehend von den Isomeren *Z-(S)-(P)* oder *E-(S)-(P)* berechnet, um eine vollständige Beschreibung der 360°-Drehung zu ermöglichen. Das jeweils erhaltene Energieprofil der einzelnen Zustände ist in *Abbildung 77a)* und *b)* gezeigt.

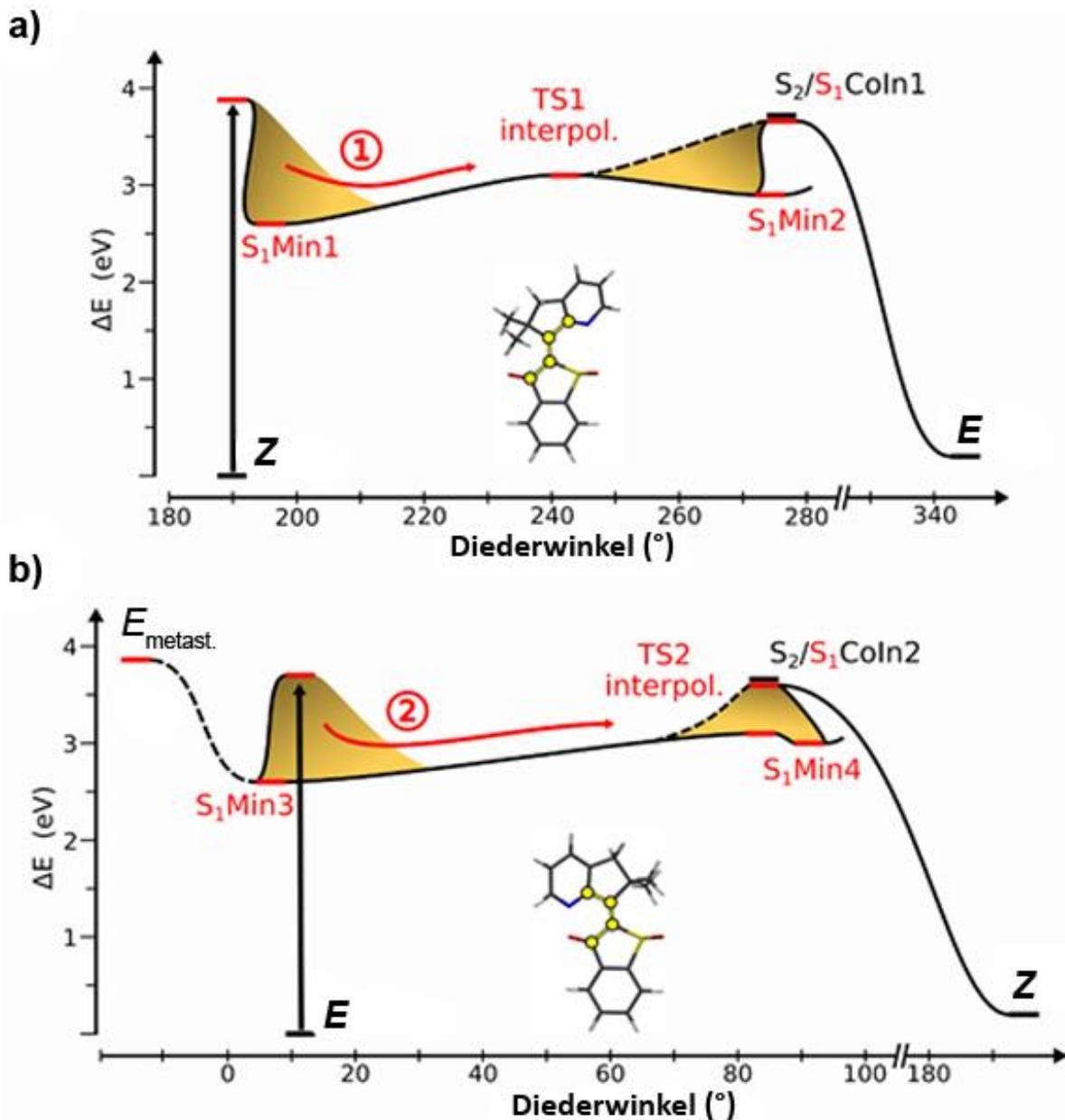


Abbildung 77 Berechneter Reaktionspfad im angeregten Zustand ausgehend von Z-2 (a) und E-2 (b). Die Energiewerte ΔE (in eV) der optimierten Strukturen sind gegen den Diederwinkel (in $^\circ$) der zentralen CC-Doppelbindung (in den Strukturen mit gelben Punkten markiert) aufgetragen. Zusätzliche wichtige Geometrien werden durch die gelben Flächen bzw. der Verlauf durch deren Gefälle angezeigt.

Ausgehend von Z-2 mit einem Torsionswinkel der Doppelbindung von 190.8° führt die Anregung mit Licht zu einer Besetzung des S_1 -Zustandes ($n\pi^*$). Direkt anschließend relaxiert das Molekül in ein S_1 -Minimum (siehe Abbildung S_1 Min1). Damit verbunden ist eine Verlängerung der CC-Doppelbindung auf 1.422 \AA , sowie eine Drehung um die Doppelbindung bis zu einem Torsionswinkel von 196.5° . Durch weitere Drehung um die Doppelbindung (275°) erreicht das Molekül eine konische Durchschneidung (CoIn1). Dabei wird ein Übergangszustand (TS1 interpol., siehe Pfad 1 in Abbildung 77 a) durchlaufen. Die konische Durchschneidung CoIn1 ermöglicht dem System den Übergang in den S_2 -Zustand. Von

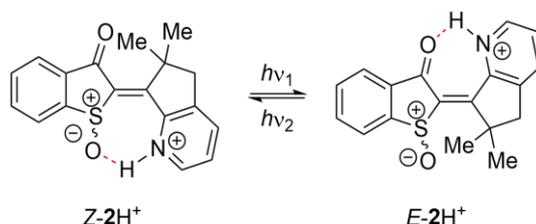
dort relaxiert das Molekül zurück auf die Potentialfläche des Grundzustandes von $E-2$. Die Doppelbindungsomerisierung von Z nach E ist damit abgeschlossen. Ein alternativer Weg ausgehend vom Übergangszustand TS1 interpol. führt über ein zweites Minimum auf der S_1 -Potentialfläche (S_1 Min2). In diesem zweiten Minimum ist die zentrale Doppelbindung um 275.2° verdreht. Durch die lineare Interpolation der Geometrien beider Minima lässt sich ein Maximalwert für die energetische Lage des Übergangszustandes TS1 ermitteln. Dieser liegt energetisch tiefer als die konische Durchschneidung CoIn1 (siehe TS1 interpol. in *Abbildung 77 a*). Ausgehend von S_1 Min2 kann das System ebenfalls die konische Durchschneidung CoIn1 erreichen und anschließend direkt in den Grundzustand von $E-2$ übergehen. Da die beiden Zustände TS1 und CoIn1 energetisch niedriger liegen als der Frank Condon Punkt FC, beinhaltet das Molekül nach der Anregung genügend Energie, um ausgehend von $Z-2$ den Grundzustand von $E-2$ erreichen zu können.

Der zweite Teil der 360° -Drehbewegung, die Isomerisierung von E nach Z , ist in *Abbildung 77b*) gezeigt. Die Bewegung beginnt ausgehend von $E-2$, dessen Doppelbindung um 13.8° verdrillt vorliegt. Nach der Anregung wird ebenfalls der S_1 -Zustand ($n\pi^*$) besetzt. Das System relaxiert in ein Minimum S_1 Min3. Auch hier ist die Relaxation mit einer Verlängerung der Doppelbindung auf 1.414 \AA und einer 7.8° -Rotation um diese verbunden. Wie die Berechnungen zeigen, steigt die Potentialfläche und damit die Energie in Richtung des metastabilen $E_{\text{metast.}}$ -Isomers an (siehe gestrichelte schwarze Linie Richtung $E_{\text{metast.}}$ in *Abbildung 77b*). Entlang dieses Reaktionspfades wurde kein weiteres Minimum gefunden. Damit lässt sich eine Rotation in die falsche Richtung, also eine Rückwärtsdrehung ausschließen. Eine weitere Vorwärtsdrehung um 84° ermöglicht den Zugang zu einer konischen Durchschneidung (CoIn2), bevor ein Übergangszustand (TS2 interpol.) durchlaufen wird. Durch die konische Durchschneidung ist ein Übergang in den S_2 -Zustand möglich, um von dort aus in den Grundzustand von $Z-2$ zu relaxieren. Mit dieser Bewegung ist die zweite Photoisomerisierung von E nach Z und somit die zweite 180° -Drehung abgeschlossen. Das zweite Minimum S_1 Min4 erreicht das System ausgehend vom Übergangszustand TS2. In diesem Minimum liegt die zentrale Doppelbindung um 275.2° verdrillt vor. Von S_1 Min4 ist der Zugang zur konischen Durchschneidung CoIn2 möglich, wodurch das System direkt in den Grundzustand von $Z-2$ relaxieren kann. Durch die lineare Interpolation zwischen den Geometrien beider Minima lässt sich eine obere Grenze der Lage für TS2 bestimmen. Diese liegt ebenfalls energetisch niedriger als der konische Schnitt CoIn2 (siehe TS2 interpol. in *Abbildung 77b*). Sowohl TS2 als auch CoIn2 liegen energetisch niedriger als der FC-Punkt. Damit beinhaltet das Molekül nach der Anregung genügend Energie, um den Grundzustand von $Z-2$ zu erreichen.

Zusammenfassend kann mit Hilfe der hier gezeigten quantenchemischen Berechnungen des Energieprofils im angeregten Zustand in Motor **2** der Ablauf einer unidirektionalen 360° -Rotation des Stilbenteils relativ zum Thioindigoteil bestätigt werden.

4.3.10 Studien zur Protonierung von Motor 2

Nachdem bei der Synthese von **2** die Tendenz zur Protonierung beobachtet wurde, sollten in diesem Kapitel die Einflüsse durch die Protonierung auf die physikalischen und photochemischen Eigenschaften genauer untersucht werden. In *Schema 24* ist das photochemische Gleichgewicht von 2H^+ gezeigt.



Schema 24 Photochemisches Gleichgewicht von protoniertem Motor 2H^+ . Die Wasserstoffbrückenbindung ist rot hervorgehoben.

Durch die Protonierung am Stickstoff wird am Stickstoff substituiert und damit der sterische Anspruch im Bereich der zentralen Doppelbindung erhöht. Ein daraus resultierender Effekt wäre eine möglicherweise verlangsamte Rotation um die zentrale Doppelbindung, so dass diese mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie bewiesen werden könnte. Um 2H^+ zu untersuchen, wurden verschiedene NMR-, Tieftemperatur-NMR- und UV/Vis-Messungen durchgeführt. Zudem wurde die thermische Barriere ΔG^* zwischen $Z\text{-H}^+$ und $E\text{-H}^+$ bestimmt.

Wie *Schema 24* zeigt, ist das Wasserstoffatom sowohl im *Z*-Isomer als auch im *E*-Isomer in naher Umgebung zu einem Sauerstoffatom. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ist daher sehr wahrscheinlich. Diese Wasserstoffbrückenbindungen könnten einen erheblichen Einfluss auf die räumliche Struktur der Isomere, die Stabilität der Isomere, sowie auf die thermischen Barrieren haben.

^1H -NMR-Spektren

Die Protonierung und die sich daraus ergebenden Effekte sollten mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht werden. Als Lösungsmittel wurde CD_2Cl_2 verwendet. Um **2** zu protonieren, wurde Trifluoressigsäure (TFA) im Überschuss zugegeben. In *Abbildung 78* sind die Spektren von reinem **Z-2** und reinem protoniertem **Z-2H⁺** in CD_2Cl_2 gezeigt.

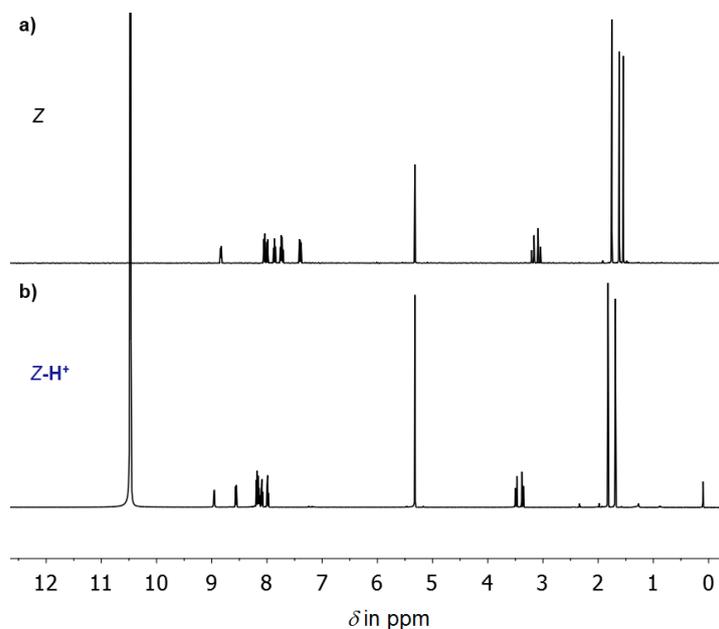


Abbildung 78 Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von reinem **Z-2** und **Z-2H⁺** in CD_2Cl_2 . a) Reines **Z**-Isomer. b) Reines protoniertes **Z-2H⁺** nach Zugabe von TFA (10 μL). Das Signal bei 10.47 ppm entspricht TFA.

Die Protonierung führte zu einer Verschiebung bestimmter Signale im NMR-Spektrum. Vor allem die aromatischen Signale am Pyridin-Gerüst wurden stark tieffeldverschoben. Zur genaueren Untersuchung wurde eine Titration mit TFA durchgeführt. Dazu wurde portionsweise TFA zu einer Lösung aus reinem **Z-2** in CD_2Cl_2 zugegeben und nach jeder Zugabe ein NMR-Spektrum gemessen. Die Verschiebungen der Signale konnten auf diese Weise genau beobachtet werden. In *Abbildung 79* sind die erhaltenen ^1H -NMR-Spektren gezeigt. Die Verschiebung der Signale ist mit Pfeilen angedeutet.

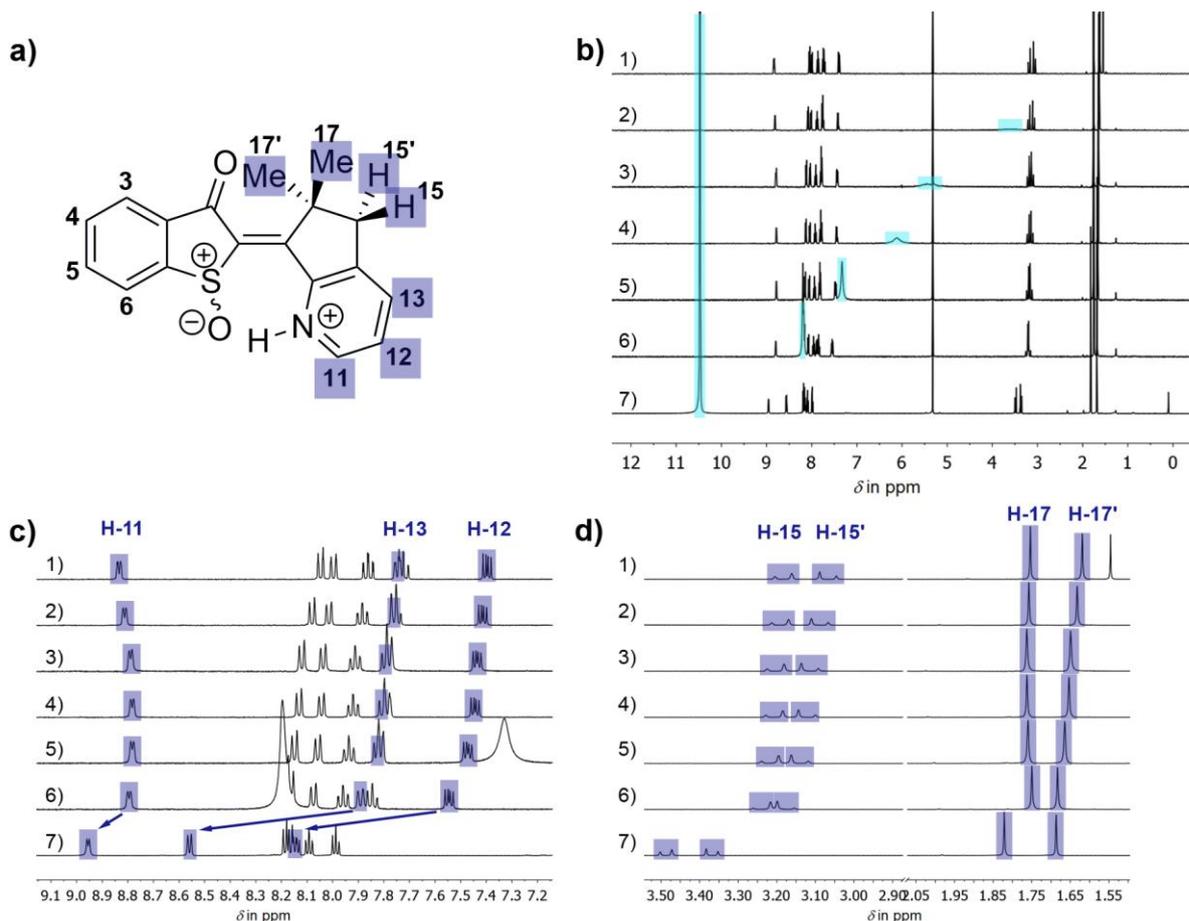


Abbildung 79 ^1H -NMR-Spektren von protoniertem **2** in CD_2Cl_2 . Ausgehend von reinem *Z*-Isomer können durch die Zugabe von TFA starke Signalverschiebungen beobachtet werden. a) Struktur von protoniertem *Z*- H^+ . Die Protonen mit den stärksten Verschiebungen sind blau markiert. b) Vollständige ^1H -NMR-Spektren. Das TFA-Signal und dessen Verschiebung ist türkis hervorgehoben. Ausgehend von reinem *Z*-Isomer ($c = 0.012$ mol/L, Spektrum 1, 400 MHz, 24 °C) wurden 3×0.5 μL (0.8 Äquiv.; Spektren 2 – 4, 400 MHz, 24 °C), 1 μL (1.6 Äquiv., Spektrum 5, 400 MHz, 24 °C), 2 μL (3.2 Äquiv.; Spektrum 6, 400 MHz, 24 °C) und 20 μL (32 Äquiv.; Spektrum 7, $c = 0.013$ mol/L, 600 MHz, 27 °C) TFA zugegeben. c) Tieffeldbereich der NMR-Spektren der Titration von **2** mit TFA. Die Signale mit den größten Verschiebungen H-11, H-12 und H-13 sind blau markiert. d) Hochfeldbereich der NMR-Spektren der Titration von **2** mit TFA. Gezeigt sind die Verschiebungen der Signale H-15 und H-15', sowie H-17 und H-17'.

Abbildung 79a) zeigt die Struktur von **2**- H^+ mit den Protonen, die durch die Protonierung am stärksten verschoben wurden (blau hervorgehoben). Abbildung 79b) zeigt alle vollständigen NMR-Spektren. Die Verschiebung des TFA-Signals (türkis) deutet auf einen dynamischen Prozess hin, da das Signal teilweise stark verbreitert auftritt (siehe Spektren 2-4). In Abbildung 79c) ist der Tieffeldbereich der NMR-Spektren vergrößert abgebildet. Alle aromatischen Signale des HTI-Moleküls wurden durch die Protonierung am Stickstoff beeinflusst. Am stärksten konnte der Effekt bei den Signalen der Protonen H-12 und H-13 am Stilbenteil beobachtet werden. Alle Verschiebungen sind zum besseren Vergleich in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12 NMR-Signale von *Z-2* und *Z-2H⁺* und deren Verschiebung durch die Protonierung mit TFA. Die stärksten Verschiebungen sind fett markiert.

		Signal <i>Z</i>	Signal <i>Z-H⁺</i>	Verschiebung Δ in ppm
1	H-C(3)	8.00	8.16	0.16
2	H-C(4)	7.76 – 7.71	7.99	0.27
3	H-C(13)		8.56	0.81
4	H-C(5)	7.86	8.09	0.23
5	H-C(6)	8.05	8.19	0.14
6	H-C(11)	8.83	8.96	0.13
7	H-C(12)	7.40	8.14	0.74
8	H-C(15)	3.18	3.49	0.31
9	H-C(15 [‘])	3.07	3.37	0.30
10	H-C(17)	1.75	1.82	0.07
11	H-C(17 [‘])	1.62	1.69	0.07

Im Hochfeldbereich konnten Verschiebungen vor allem bei den Protonen H-15 und H-15[‘] beobachtet werden. Am wenigsten beeinflusst wurden die Methylgruppen 17 und 17[‘].

Um die Signale der protonierten Spezies nach der Photoisomerisierung zuordnen zu können, wurde eine Lösung von reinem *Z-2* in CD₂Cl₂ hergestellt und mit TFA (10 μ L) versetzt. Diese Lösung wurde mit Licht der Wellenlänge 385 nm für 1 min bestrahlt und anschließend ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen (siehe *Abbildung 80b*, TFA-Signal = 7.05 ppm). Zum Vergleich wurde ein NMR-Spektrum einer Mischung aus *Z-2* und *E-2* in CD₂Cl₂ nach Isomerisierung für 10 min mit 385 nm gemessen. Dieses Spektrum ist in *Abbildung 80a*) gezeigt.

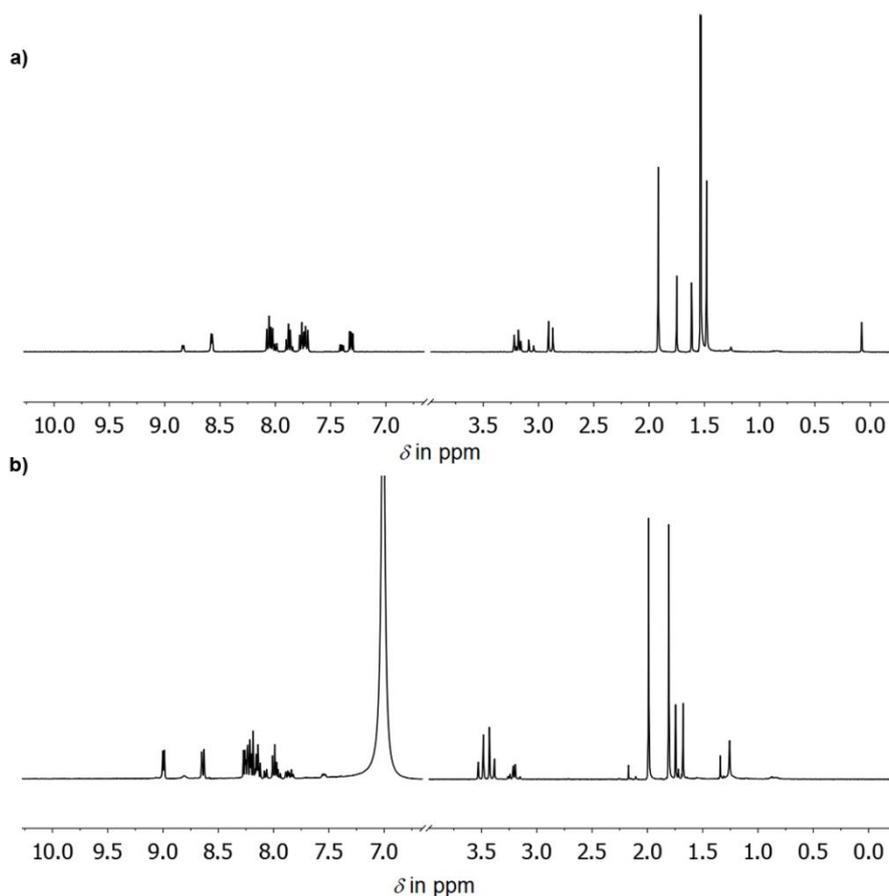


Abbildung 80 Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **2** und **2-H**⁺ in CD_2Cl_2 . a) Mischung aus *Z*-**2** und *E*-**2** nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 385 nm für 10 min. b) Mischung aus *E*-**2H**⁺ und *Z*-**2H**⁺ nach Zugabe von TFA (10 μL) und Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 385 nm für 1 min.

In beiden Spektren der Abbildung erkennt man die Isomere *Z* und *E* in einem bestimmten Verhältnis. Eine Isomerisierung um die zentrale Doppelbindung in **2-H**⁺ findet statt. Neben den Signalen von *Z*-**H**⁺ und *E*-**H**⁺ konnten weitere Signale beobachtet werden. Diese deuten auf eine Zersetzung des Produkts hin. Vor allem bei längerer Anregung mit Licht aus dem UV-Bereich nahmen diese Signale zu. Um dies zu untersuchen wurde eine Lösung aus *Z*-**2** in CD_2Cl_2 hergestellt und TFA (20 μL) zugegeben. Nach Anregung für 1, 2, 3, 5 und 10 min mit Licht der Wellenlänge 385 nm wurde jeweils ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen. Nach insgesamt 10 min Photoanregung wurde ein Verhältnis von 33:68 *Z*-**H**⁺/*E*-**H**⁺ erhalten. *Abbildung 81* zeigt die entsprechenden ^1H -NMR-Spektren.

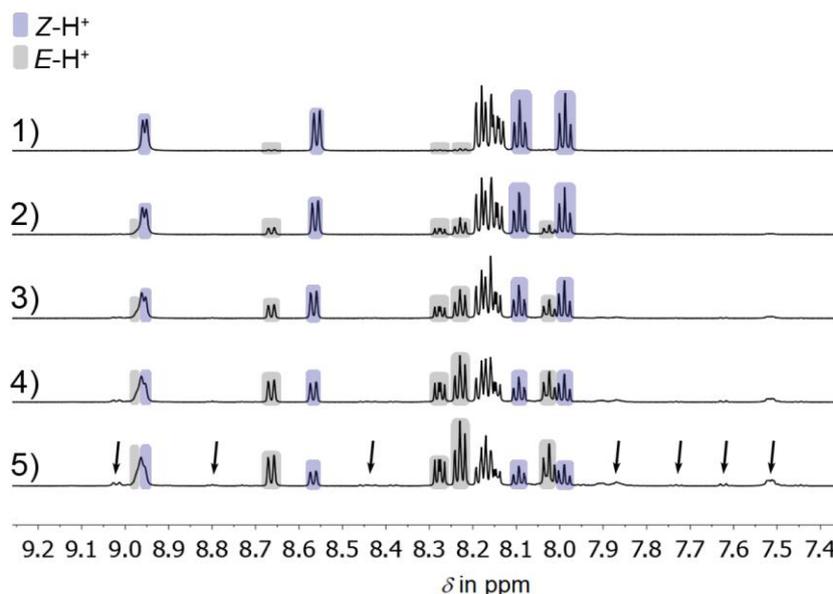


Abbildung 81 Photoisomerisierung einer Lösung aus $Z\text{-}2\text{H}^+$ in CD_2Cl_2 (0.013 mol/L) nach Zugabe von TFA (20 μL). Die Anregung wurde mit Licht der Wellenlänge 385 nm für 1, 2, 3, 5 und 10 min (Spektren 1 – 5) durchgeführt. Die Signale des protonierten Z -Isomers sind blau markiert. Signale des protonierten E -Isomers sind grau markiert. Schwarze Pfeile deuten Signale an, die auf eine Zersetzung von 2H^+ hindeuten.

Spektrum 5 (Abbildung 81) zeigt Signale, die auf eine Zersetzung von 2H^+ hindeuten. Diese Signale konnten ab einer Bestrahlungsdauer von etwa 2 min beobachtet werden. Die Anregung mit energiereichem UV-Licht führt folglich zu einer Photoisomerisierung und im weiteren Verlauf zu einer teilweisen Zersetzung. Wie groß der Anteil des Zersetzungsproduktes werden kann und ob eine vollständige Zersetzung von 2H^+ möglich ist, wurde nicht untersucht. Auch wurde nicht geprüft, ob nur ein Isomer oder beide protonierten Isomere gleichermaßen einer Zersetzung durch UV-Licht unterliegen.

Tieftemperatur-NMR-Messungen

Um zu prüfen, ob es sich bei 2H^+ um einen unidirektionalen Motor handelt, wurden Tieftemperatur- ^1H -NMR-Messungen bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Da die Protonierung einem dynamischen Prozess unterliegt, wurde in einer ersten Messreihe in $20\text{ }^\circ\text{C}$ Schritten gekühlt und jeweils ein NMR-Spektrum aufgenommen. Auf dieser Weise konnten die Verschiebungen der Signale genau beobachtet werden. Eine Zuordnung wurde damit vereinfacht. In Abbildung 82 sind die Spektren dazu gezeigt.

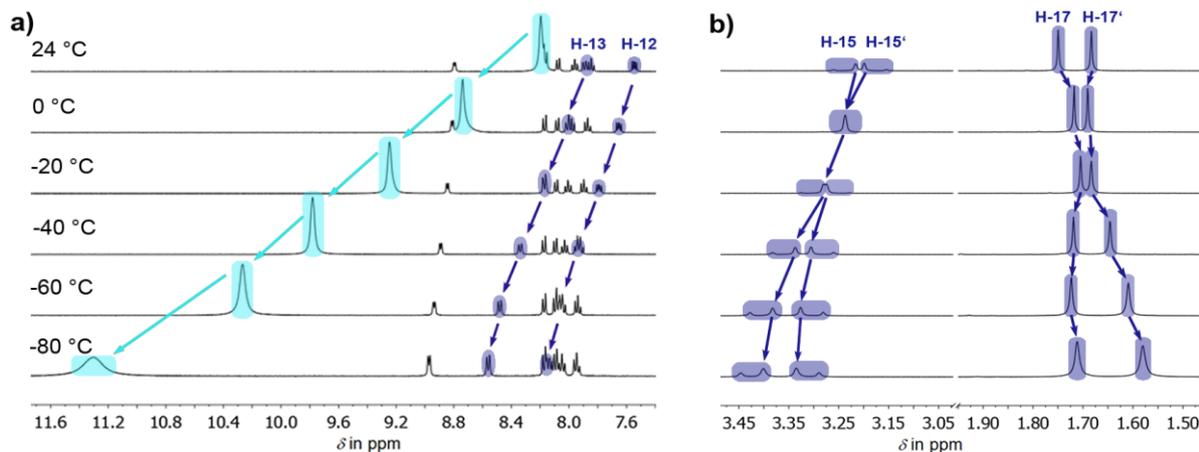


Abbildung 82 ^1H -NMR-Spektren von $Z\text{-H}^+$ in CD_2Cl_2 ($c = 0.012 \text{ mol/L}$) nach Zugabe von TFA ($4.5 \mu\text{L}$). Der Kühlprozess wurde in $20 \text{ }^\circ\text{C}$ -Schritten bis $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und jeweils ein NMR-Spektrum gemessen. Eindeutige Verschiebungen bestimmter Signale sind blau hervorgehoben, deren Verschiebungsrichtung mit blauen Pfeilen angedeutet. Die Verschiebung des TFA-Signals ist türkis markiert, die Verschiebungsrichtung mit türkisfarbenen Pfeilen angedeutet. a) Tieffeldbereich der NMR-Spektren. Die Signale H-13, H-12 und das TFA-Signal sind hervorgehoben. b) Hochfeldbereich der NMR-Spektren. Die Signale H-15/H-15' und H-17/H-17' sind hervorgehoben.

Durch den schrittweisen Kühlprozess konnte verfolgt werden, wie sich bestimmte Signale tieffeldverschieben. Besonders stark wurden die Signale der Protonen H-12 und H-13, sowie H-15 und H-15' verschoben. Die Methylgruppen wurden in Richtung Hochfeld verschoben, wobei der Effekt bei H-17' noch stärker auftritt, als bei H-17.

Im Folgenden wurden Bestrahlungsstudien der protonierten Spezies von **2** bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Um eine NMR-Messung mit gleichzeitiger Anregung mit einer Lichtquelle zu ermöglichen, wurde die unter Kapitel 3.3.4 beschriebene Bestrahlungsapparatur verwendet. Als Lichtquelle wurde eine LED (UHP) der Wellenlänge 365 nm eingesetzt. Während der Bestrahlung wurde nach jeweils 5 s ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen. Die gesamte Messdauer betrug 20 min . Davon wurden 15 min mit Licht angeregt und 5 min ohne Belichtung gemessen. In *Abbildung 83a*) sind alle 240 aufgenommenen NMR-Spektren dieser Messreihe gezeigt.

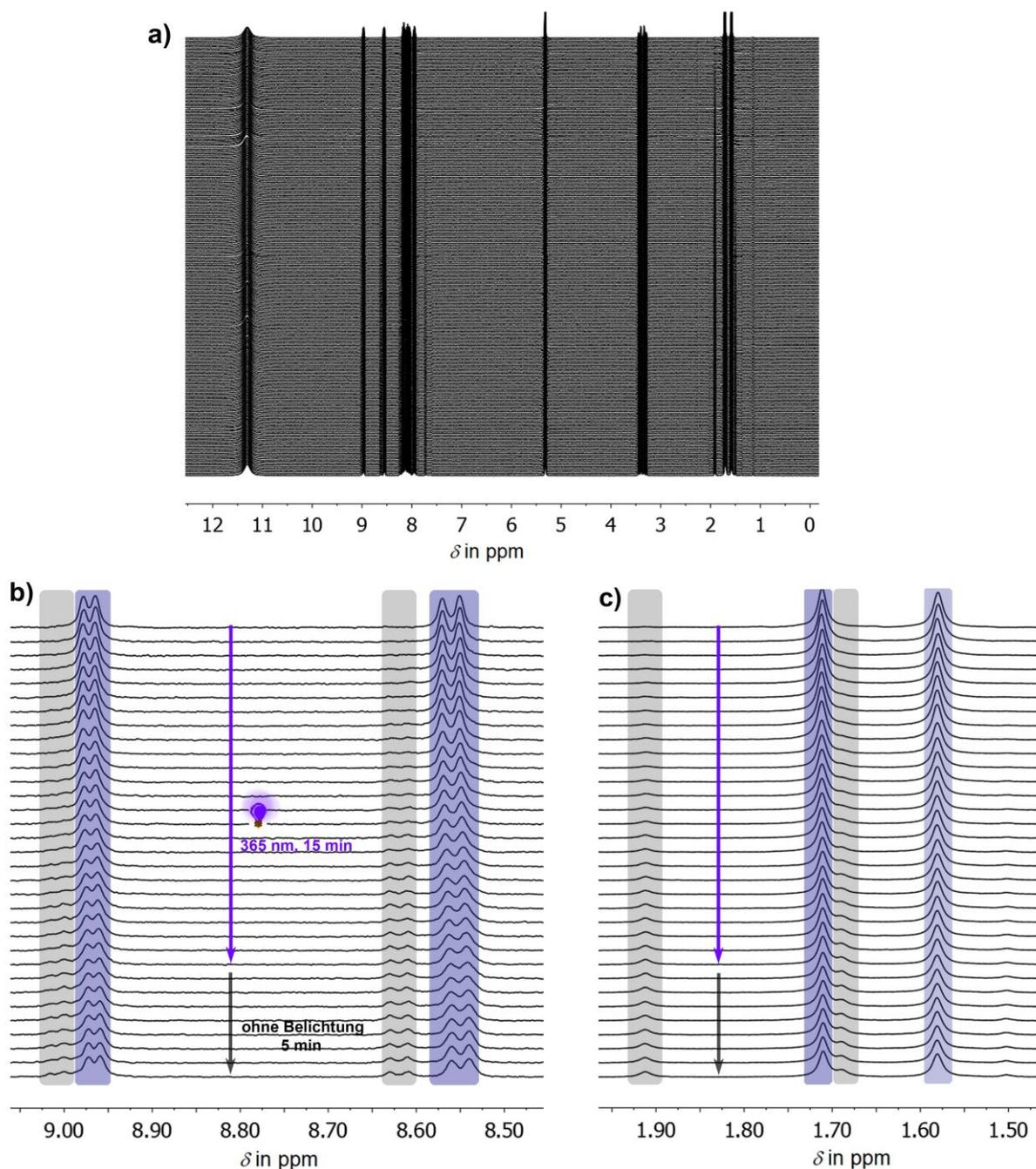


Abbildung 83 Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$) von protoniertem $Z\text{-2H}^+$ in CD_2Cl_2 ($c = 0.12\text{ mol/L}$). Das HTI-Molekül wurde durch Zugabe von TFA ($4.5\text{ }\mu\text{L}$) protoniert. Die NMR-Spektren wurden während und nach der Anregung mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 365 nm ausgehend von reinem $Z\text{-H}^+$ aufgenommen. Jedes Spektrum (insgesamt 240) entspricht einer Messdauer von 5 s. Bestrahlt wurde insgesamt 15 min. Anschließend wurde weitere 5 min im Dunklen gemessen, um gegebenenfalls auftretende thermische Prozesse beobachten zu können. a) Alle gemessenen 240 NMR-Spektren. b) Tieffeldbereich von 30 NMR-Spektren mit den Signalen H-11/H-12 von $Z\text{-H}^+$ (blau) und $E\text{-H}^+$ (grau). Während der gesamten Messdauer konnten keine thermischen Prozesse beobachtet werden. c) Hochfeldbereich von 30 NMR-Spektren mit den Signalen der Methylgruppen H-17/H-17' für $Z\text{-H}^+$ (blau) und $E\text{-H}^+$ (grau). Während der gesamten Messdauer konnten keine thermischen Prozesse beobachtet werden.

In der *Abbildung 83b)* und c) sind eindeutige Signale gezeigt, durch die der Verlauf der Photoisomerisierung gut beobachtet werden konnte. Dazu gehören die Signale der Protonen H-11 und H-12, sowie die Signale der Methylgruppen. Um die *Abbildung* übersichtlicher zu gestalten, wurden 30 NMR-Spektren abgebildet. Kontinuierliche Bestrahlung führte zur Bildung eines neuen Signalsatzes, der dem protonierten *E*-2H⁺-Isomer zugeordnet werden konnte. Die *Z/E*-Isomerisierung lief verhältnismäßig langsam ab. Zu keinem Zeitpunkt der Messung konnte ein weiterer Signalsatz beobachtet werden, der einem metastabilen Intermediat entsprechen würde. Die Rotationsbewegung von 2-H⁺ konnte folglich nicht mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bei -80 °C nachgewiesen werden. Der sterische Anspruch im Bereich der zentralen Doppelbindung scheint durch eine Protonierung am Stickstoff nicht auszureichen, um die Rotationsbewegung um die zentrale Doppelbindung von 2H⁺ signifikant zu verlangsamen. Bei nicht hinreichend hoher thermischer Barriere für die thermische Helixinversion kann der Übergang zwischen *E*_{metastabil} und *E*_{stabil} nicht mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Wenn zusätzlich eine niedrige Quantenausbeute für den *Z/E*-Photoisomerisierungsprozess vorliegt, wird der Nachweis zudem erschwert. Da in den NMR-Spektren durch Anregung mit Licht lediglich der Signalsatz von *E*-2H⁺ gebildet wurde, lässt sich keine Aussage darüber treffen, ob es sich bei 2H⁺ um einen unidirektionalen Motor handelt oder nicht.

Auf die zuvor erläuterte Messreihe wurde nachfolgend eine Kontrollmessung durchgeführt, bei der das NMR-Röhrchen für 2 min auf 23 °C erwärmt und anschließend erneut bei -80 °C gemessen wurde. Es sollte geprüft werden, ob thermische Prozesse ablaufen, die bei -80 °C nicht beobachtet werden konnten. Die entsprechenden NMR-Spektren sind in *Abbildung 84* miteinander verglichen. Die *Abbildung* zeigt ein belichtetes Spektrum und im Vergleich dazu das Spektrum nach Erwärmen und erneutem Kühlen.

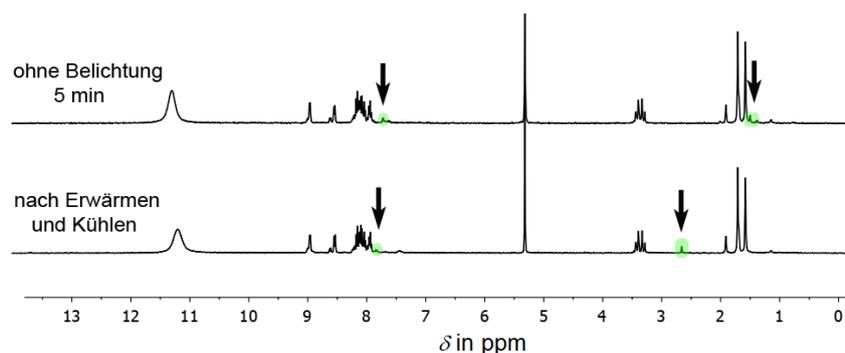


Abbildung 84 Tieftemperatur-NMR-Messungen (400 MHz, -80 °C) von *Z*-2H⁺ nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 365 nm für 15 min und Messung ohne Belichtung für 5 min. Das NMR-Röhrchen wurde für 2 min auf 23 °C erwärmt, erneut auf -80 °C gekühlt und nochmals ein NMR gemessen. Der Vergleich zeigt das Spektrum nach Belichtung und 5 min Messung im Dunklen und das Spektrum nach Erwärmen und erneutem Kühlen. Die Signalsätze von *Z*-2H⁺ und *E*-2H⁺ blieben unverändert. Änderungen konnten bei den Signalen der Zersetzungsprodukte (grün) beobachtet werden.

Die Spektren in der *Abbildung* zeigen keine thermischen Änderung der Signalsätze von *Z*-2H⁺ oder *E*-2H⁺. Stattdessen konnten Verschiebungen der Signalsätze der Zersetzungsprodukte beobachtet werden.

Bestimmung der thermischen Barriere von $Z-2H^+$ nach $E-2H^+$

Um das thermodynamisch stabilste Isomer von $2H^+$ identifizieren zu können, wurde die Barriere der thermischen Z/E -Isomerisierung mittels NMR-Spektroskopie in CD_2Cl_2 bestimmt. Motor **2** wurde durch Zugabe von TFA (20 μ L) protoniert und 10 min mit Licht der Wellenlänge 385 nm bestrahlt. Gemessen wurde in Zeitintervallen von 20 min für insgesamt 16 h und 40 min (insgesamt 50 Spektren) bei 27 °C. In *Abbildung 85* sind die Spektren dazu gezeigt. Durch die lichtinduzierte Doppelbindungsisomerisierung wurde das protonierte $E-2H^+$ -Isomer gebildet. Eine Umwandlung in $Z-2H^+$ fand nicht statt. Stattdessen nahm $E-2H^+$ weiter zu. Die thermodynamisch stabilste Form von protoniertem Motor **2** bildet demnach $E-2H^+$. Die Stabilitäten der Isomere drehen sich im Vergleich zu unprotoniertem **2** durch die Protonierung am Stickstoff um. In *Abbildung 85* ist die thermische Isomerisierung von $Z-2H^+$ nach $E-2H^+$ und dessen Kinetik erster Ordnung gezeigt.

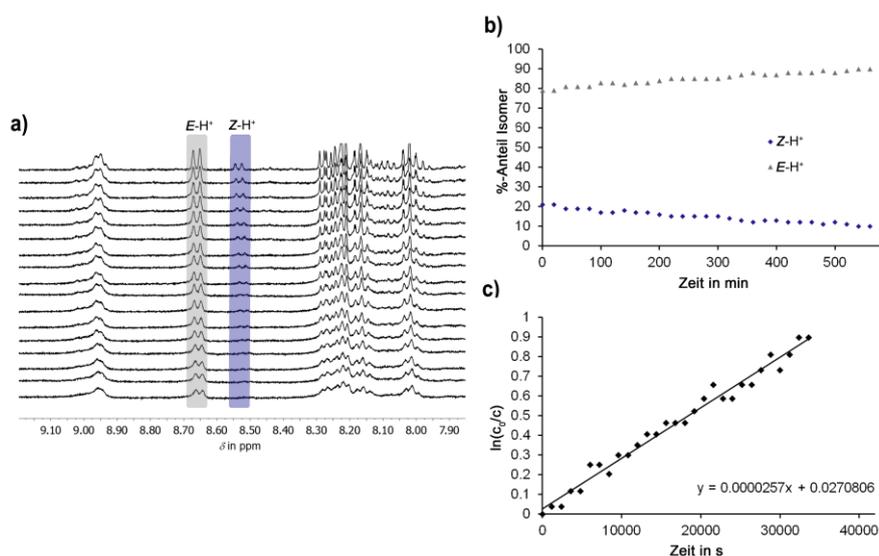


Abbildung 85 Thermische Isomerisierung von $Z-2H^+$ nach $E-2H^+$ in CD_2Cl_2 bei 27 °C. Die NMR-Spektren (400 MHz) wurden in zeitlichen Intervallen von 20 min gemessen. Die Gesamtmesszeit betrug 16 h 40 min (50 Spektren). Reines $Z-2$ wurde in CD_2Cl_2 gelöst ($c = 3,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und mit TFA (20 μ L) versetzt. Die erhaltene Lösung wurde für 10 min mit Licht der Wellenlänge 385 nm bestrahlt, so dass ein Ausgangsverhältnis von 21:79 $Z-H^+$ zu $E-H^+$ erhalten wurde. a) Ausschnitt der 1H -NMR-Spektren. Der Übersichtlichkeit halber wurde nur jedes dritte Spektrum mit den zur Integration verwendeten Signalen für $Z-H^+$ (blau) und $E-H^+$ (grau) gezeigt. b) Umwandlung von $Z-2H^+$ nach $E-2H^+$. Der Prozentanteil der Isomere ist gegen die Zeit t aufgetragen. Die thermische Isomerisierung resultiert in 100% $E-2H^+$. c) Kinetik der Reaktion erster Ordnung der thermischen Isomerisierung von $Z-H^+$ nach $E-H^+$. Der Logarithmus $\ln(c_0/c)$ ist gegen die Zeit t in s aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt die Geschwindigkeitskonstante $k_{(Z-H^+) \rightarrow (E-H^+)} = 0,0000257 \text{ s}^{-1}$.

In der thermischen Z/E -Isomerisierung wurden ausgehend von einem Verhältnis 21:79 $Z-H^+/E-H^+$ 100% des protonierten E -Isomers erhalten. Die Geschwindigkeitskonstante betrug $k_{(Z-H^+) \rightarrow (E-H^+)} = 0,0000257 \text{ s}^{-1}$ und wurde aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ermittelt. Durch Einsetzen der erhaltenen Werte in die *Eyring*-Gleichung (siehe Materialien und Methoden) wurde für die

Isomerisierung von $Z-H^+$ nach $E-H^+$ in CD_2Cl_2 bei 27 °C eine Aktivierungsenergie $\Delta G^* = 23.9\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten. Die thermische Isomerisierung wurde nicht in anderen Lösungsmitteln untersucht.

Molarer Absorptionskoeffizient und UV/Vis-Spektren von 2H^+

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollte 2H^+ mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Dazu wurde der molare Absorptionskoeffizient ε von $Z-2\text{H}^+$ bestimmt. *Abbildung 86* zeigt einen Vergleich der Spektren von $Z-2$ und $Z-2\text{H}^+$ in CH_2Cl_2 .

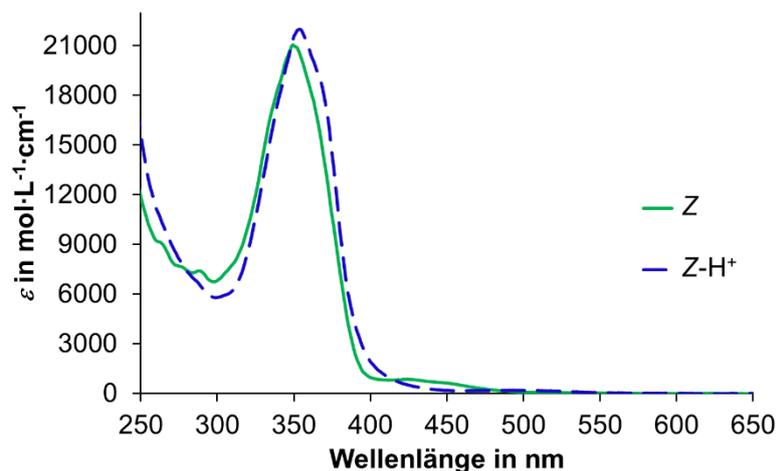


Abbildung 86 Molarer Absorptionskoeffizient ε von $Z-2$ und protoniertem $Z-2\text{H}^+$ in CH_2Cl_2 .

Das Absorptionsspektrum der protonierten $Z-2\text{H}^+$ weicht geringfügig von $Z-2$ ab. Das Abs max. von $Z-2\text{H}^+$ liegt um 4 nm bathochrom verschoben bei 355 nm. Die zweite Bande von $Z-2$ zwischen 400 und 470 nm konnte im Spektrum der protonierten Spezies nicht beobachtet werden.

Ein ähnliches UV/Vis-Spektrum wurde in THF erhalten, wie die folgende *Abbildung 87* zeigt.

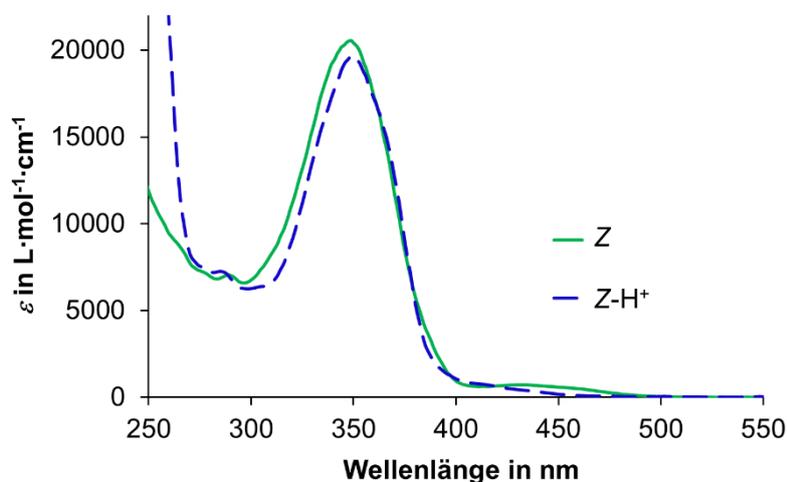


Abbildung 87 Molarer Absorptionskoeffizient ε von $Z-2$ und protoniertem $Z-2\text{H}^+$ in THF.

Das Isomerisierungsverhalten von 2H^+ wurde in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Für die in *Abbildung 88* durchgeführte Untersuchung wurde eine Lösung von reinem $Z-2$ in CH_2Cl_2 hergestellt und in eine UV/Vis-Küvette gefüllt. Zu dieser Lösung wurde TFA in großem Überschuss zugegeben. Die photoinduzierte Isomerisierung von $Z\text{-H}^+ \rightarrow E\text{-H}^+$ wurde mit Licht der Wellenlänge 385 nm mit unterschiedlichen Belichtungszeiten durchgeführt. Die $E\text{-H}^+ \rightarrow Z\text{-H}^+$ -Isomerisierung wurde mit Licht der Wellenlänge 530 oder 590 nm umgesetzt. In *Abbildung 88* sind die Untersuchungen zur photochemischen Anregung von 2H^+ in CH_2Cl_2 gezeigt.

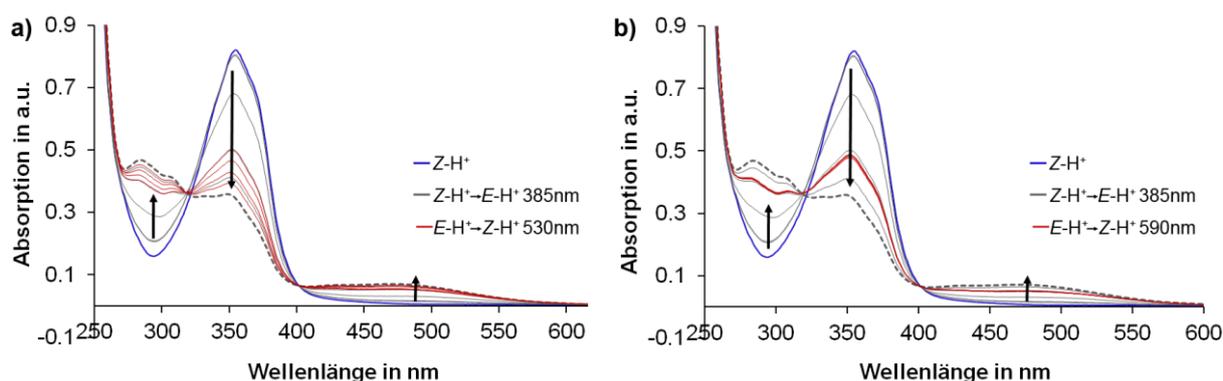


Abbildung 88 Isomerisierungsverhalten von 2H^+ in CH_2Cl_2 ($c = 4.15 \cdot 10^{-5}$ mol/L) nach Zugabe von TFA (0.2 mL). Angeregt wurde mit den Wellenlängen 385, 530 bzw. 590 nm. Die schwarzen Pfeile zeigen die Änderung der Absorption an. a) Ausgehend von reinem $Z\text{-H}^+$ wurde mit 385 nm für 5 s, 10 s, 30 s, 1 min, 1.5 min (graue Spektren) und 2 min bestrahlt (gestricheltes graues Spektrum). Anschließend wurde mit 530 nm für 10, 20, 40 und 50 s bestrahlt (rote Spektren). Es konnte nicht zurück zu 100% $Z\text{-H}^+$ isomerisiert werden. b) Ausgehend von reinem $Z\text{-H}^+$ wurde mit 385 nm für 5 s, 10 s, 30 s, 1 min, 1.5 min (graue Spektren) und 2 min bestrahlt (gestricheltes graues Spektrum). Anschließend wurde mit 590 nm für 10 s, 20 s, 30 s, 1 min und 2 min (rote Spektren) bestrahlt. Es konnte nicht zurück zu 100% $Z\text{-H}^+$ isomerisiert werden.

Ausgehend von reinem $Z\text{-H}^+$ (blau) wurde mit 385 nm in bestimmten Zeitintervallen angeregt. Die dabei erhaltenen Spektren sind in der *Abbildung* grau. Die Absorption nahm ab, gleichzeitig bildete sich ein neues Absorptionsmaximum bei 285 nm und eine neue Bande zwischen 400 nm und 600 nm. Es bilden sich isosbestische Punkte bei 323 und 403 nm. Für die $E\text{-H}^+ / Z\text{-H}^+$ -Isomerisierung wurden zwei verschiedene Wellenlängen 530 nm und 590 nm untersucht, mit deren Anregung annähernd gleiche Ergebnisse erzielt werden konnten. Eine Isomerisierung zurück zu 100% $Z\text{-H}^+$ wurde nicht erreicht. Die neue Bande bei langen Wellenlängen konnte durch eine Farbänderung der Lösung beobachtet werden, wie *Abbildung 89* zeigt.

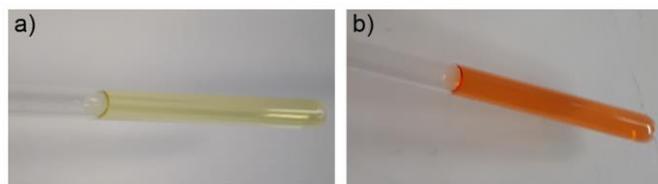


Abbildung 89 Protoniertes 2H^+ in CD_2Cl_2 . a) Reines $Z\text{-H}^+$ vor Bestrahlung. b) Mischung aus $Z\text{-H}^+$ und $E\text{-H}^+$ nach Bestrahlung mit 385 nm. Der Farbumschlag von gelb nach orange ist deutlich zu erkennen.

Die folgende Abbildung 90 zeigt die abwechselnde Z/E - bzw. E/Z -Isomerisierung ausgehend von reinem $Z\text{-H}^+$ (blaues Spektrum). Dazu wurde eine Lösung von reinem $Z\text{-2}$ in CH_2Cl_2 gelöst und in einer Quarz-Küvette mit TFA in großem Überschuss versetzt.

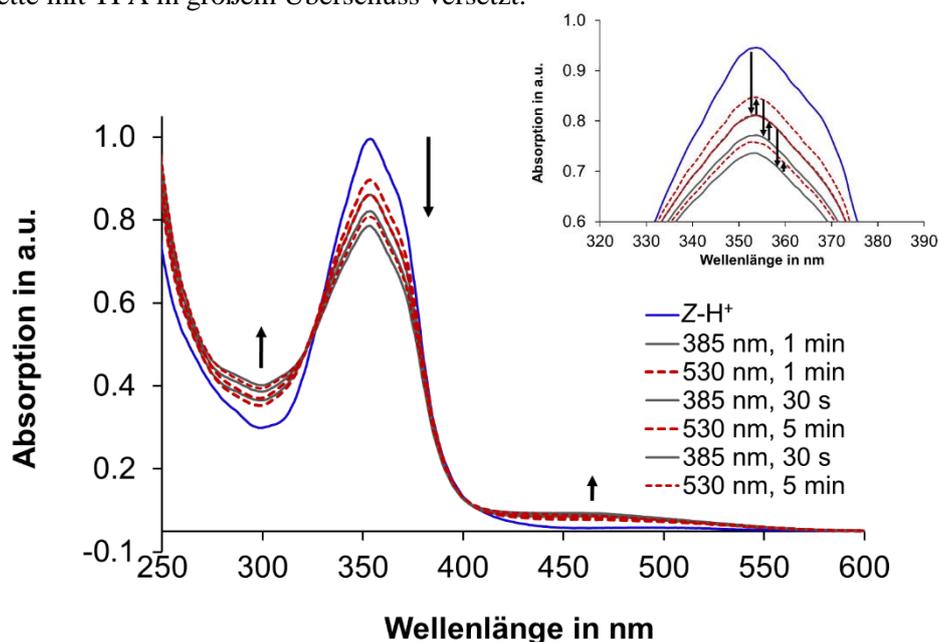


Abbildung 90 Isomerisierungsverhalten von protoniertem 2 in CH_2Cl_2 ($c = 4.32 \cdot 10^{-5}$ mol/L) nach Zugabe von TFA ($10 \mu\text{L}$). Ausgehend von reinem $Z\text{-H}^+$ wurde abwechselnd mit Licht der Wellenlänge 385 nm und 530 nm bestrahlt. In der Vergrößerung des Spektrums ist die alternierende Isomerisierung $Z\text{-H}^+/E\text{-H}^+$ bzw. $E\text{-H}^+/Z\text{-H}^+$ mit Pfeilen dargestellt. Allgemein nimmt die Absorption mit fortlaufender Bestrahlungsdauer ab. Die Rückisomerisierung läuft nicht vollständig zum reinen protonierten Z -Isomer ab.

Bestrahlt wurde abwechselnd mit 385 nm und 530 nm. Dabei ließ sich eine Abnahme der Absorption beobachten. Die Isomerisierung nach $Z\text{-H}^+$ lief in keinem der Schritte vollständig ab. Ein Anteil $Z\text{-H}^+$ konnte allerdings durch die Bestrahlung mit 530 nm zurückerhalten werden. Die Vergrößerung des Spektrums zeigt anhand von Pfeilen die alternierende Isomerisierung an.

Ähnliche Untersuchungen wurden in THF durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung von reinem $Z\text{-2}$ in THF hergestellt. Diese Lösung wurde in der Küvette vor der Messung mit TFA in großem Überschuss versetzt.

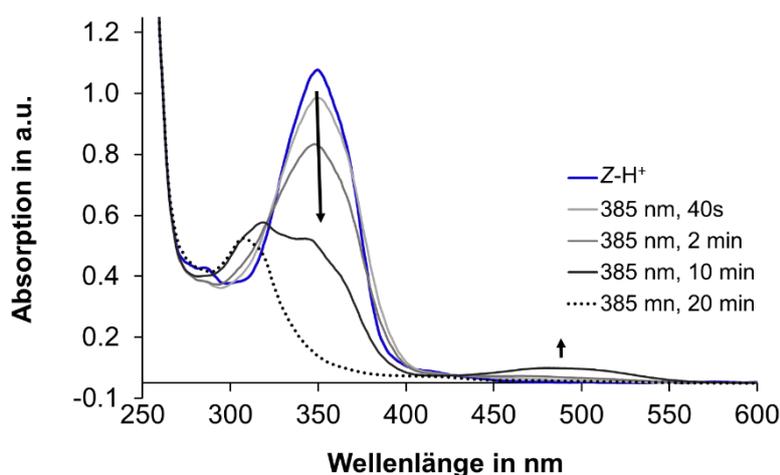


Abbildung 91 Isomerisierungsverhalten von protoniertem $Z-2H^+$ (blau) in THF ($c = 5.25 \cdot 10^{-5}$ mol/L) nach Zugabe von TFA (0.2 mL). Die Lösung wurde in einer Quarz-Küvette mit TFA versetzt und anschließend mit Licht der Wellenlänge 385 nm für 40 s, 2 min, 10 min (graue Spektren) und 20 min (schwarz gepunktet) bestrahlt. Es wurde ein isobestischer Punkt bei 425 nm gebildet. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich von 355 nm um 5 nm zu kürzeren Wellenlängen. Bei weiterer Anregung mit 385 nm (20 min) setzte Zersetzung ein (schwarz gepunktet).

Nach Bestrahlung mit 385 nm wurde jeweils ein UV/Vis-Spektrum gemessen (grauen Spektren in *Abbildung 91*). Allgemein nahm die Absorption ab und es bildete sich ein isobestischer Punkt bei 425 nm. Wie in CH_2Cl_2 wurde eine neue Absorptionsbande zwischen 430 nm und 560 nm gebildet. Bei weiterer kontinuierlicher Anregung setzte Zersetzung ein (siehe gepunktetes Spektrum).

Die Isomerisierung zurück in $Z-2H^+$ wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurde eine Lösung von reinem Z -Isomer in THF hergestellt und in einer Quarz-Küvette mit TFA versetzt. Die Lösung aus protoniertem Z wurde anschließend mit Licht der Wellenlänge 385 nm bestrahlt. Dabei fiel auf, dass die neue Bande zwischen 400 und 600 nm nicht gebildet wurde. Allgemein ließ sich kaum eine durch Belichtung verursachte Veränderung des Absorptionsspektrums beobachten. Lediglich das Absorptionsmaximum nahm ab. Die UV/Vis-Spektren aus *Abbildung 92* zeigen ein zu unprotoniertem $Z-2$ ähnliches Verhalten.

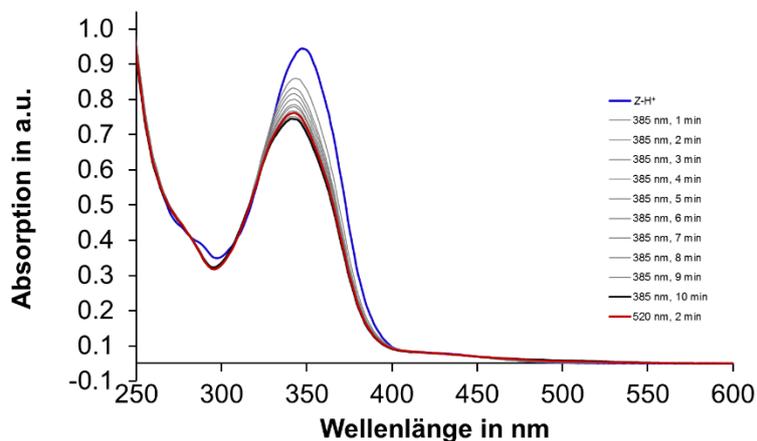


Abbildung 92 Absorptionsspektrum von protoniertem **2** in THF ($c = 4.77 \cdot 10^{-5}$ mol/L) nach Zugabe von TFA (10 μ L). Ausgehend von reinem $Z\text{-H}^+$ (blau) wurde für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 (grau) und 10 min (schwarz) mit 385 nm bestrahlt. Anschließend wurde für 2 min mit 520 nm (rot) bestrahlt.

In dieser Studie wurde im Verhältnis weniger TFA (10 μ L) zugegeben. Dies könnte eine Erklärung für die nicht auftretende Bande bei längeren Wellenlängen sein. Es scheint, dass eine zu geringe Zugabe von TFA zu einer unvollständigen Protonierung von **2** führt. Das Absorptionsverhalten entspricht somit unprotoniertem **2**, wie die Spektren zeigen.

Das gleiche photochemische Verhalten von **2** wurde in Ethanol beobachtet. Auch in diesem Fall wurde ein geringes Volumen von TFA (5 μ L) zugegeben. Eine Protonierung von **2** scheint nicht abzulaufen. Die Spektren hierzu sind in *Abbildung 93* gezeigt.

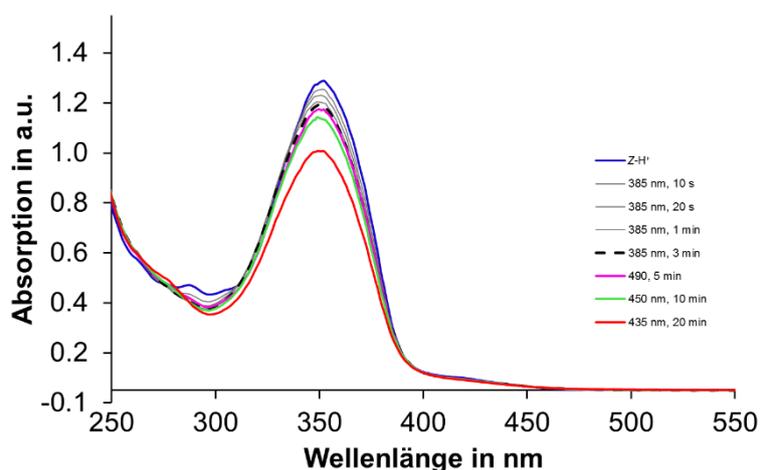


Abbildung 93 UV/Vis-Spektren von protoniertem **2** (blau) in Ethanol ($c = 4.76 \cdot 10^{-5}$ mol/L) nach Zugabe von TFA (10 μ L). Für die Isomerisierung wurde mit Licht der Wellenlänge 385 nm für 10 s, 20 s, 1 min (grau) und 3 min (schwarz gestrichelt) bestrahlt. Anschließend wurde eine Isomerisierung von $E\text{-H}^+$ nach $Z\text{-H}^+$ mit den Wellenlängen 490 (5 min, pink), 450 nm (10 min, hellgrün), und 435 nm (20 min, rot) untersucht, wobei keine Änderung in Richtung Z -Isomer beobachtet werden konnte.

Das Isomerisierungsverhalten entspricht dem von unprotoniertem **2**. Eine neue Bande zwischen 400 und 600 nm konnte nicht beobachtet werden. Eine Rückisomerisierung konnte nicht erreicht werden. Die untersuchten Wellenlänge 435, 450 und 490 nm führten zu einer Abnahme der Absorption. Ein isosbestischer Punkt wurde nicht gebildet. Eine Wiederholung der Untersuchung mit einem höheren Anteil TFA wurde nicht durchgeführt.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Teil der Arbeit wurde HTI-Motor **2** untersucht. Dessen Stilben-Teil weist eine Pyridin-Substitution in direkter Umgebung zur photoisomerisierbaren Doppelbindung auf. Mit Hilfe der Kristallstruktur von **2** konnte die räumliche Orientierung der Substituenten ermittelt werden. Wie Motor **1** liegt **2** in einer helikalen Anordnung vor. Da **2** die Stereoinformationen beinhaltet, die für den schrittweisen Ablauf einer unidirektionalen Rotation um die zentrale Doppelbindung notwendig sind, sollte die Verbindung diesbezüglich genauestens untersucht werden. Dazu wurden quantenchemische Berechnungen des Grundzustandes von **2** durchgeführt (Berechnungen von *S. Thumser*). Diese Berechnungen bestätigen eine unidirektionale Bewegung um die Doppelbindung. Die ersten 180° der Drehbewegung entsprechen dabei dem bereits bekannten Bewegungsablauf von HTI-Motor **1**. Ausgehend vom thermodynamisch stabilsten Isomer $Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)$ -**2** führt die photochemische Anregung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge zur Isomerisierung um die zentrale Doppelbindung, wobei das metastabile $E-(S)-(M)/E-(R)-(P)$ -Isomer gebildet wird. Dieses geht in einer sich anschließenden thermischen Helixinversion in das stabile Isomer $E-(S)-(P)/E-(R)-(M)$ -**2** über. Die Kombination aus photochemischer Anregung und thermischer Helixinversion resultiert in einer 180°-Drehung. Wird erneut photochemisch angeregt, findet eine weitere Isomerisierung um die Doppelbindung statt. Im Energieprofil von **2** wurde diesbezüglich kein Minimum eines metastabilen Isomers mit Z -Konfiguration gefunden. Die Isomerisierung verläuft damit direkt in das thermodynamisch stabile $Z-(S)-(P)/Z-(R)-(M)$ -Isomer. Damit ist die zweite 180°-Drehung abgeschlossen. Die 360°-Drehung läuft bei **2** im Gegensatz zu Motor **1** in einem dreistufigen Prozess ab (siehe *Schema 23*). Die theoretischen Berechnungen sagen zudem eine niedrige Barriere für den thermischen Schritt von $E-(S)-(M)/E-(R)-(P)$ -**2** nach $E-(S)-(P)/E-(R)-(M)$ -**2** voraus, so dass es sich bei **2** um einen ultraschnellen molekularen Motor handeln sollte.

Mittels verschiedener analytischer Methoden konnte das Energieprofil des Grundzustandes größtenteils experimentell bestimmt oder Grenzwerte angegeben werden. Der Nachweis des metastabilen $E-(S)-(M)/E-(R)-(P)$ -Isomers gelang allerdings weder mittels Tieftemperatur-NMR- oder UV/Vis-Spektroskopie, noch mittels transienter Absorptionsmessungen. Um einen Einblick in die Reaktionskoordinaten im angeregten Zustand zu erhalten und damit die Reaktionspfade von **2** nach Anregung einzusehen, wurden quantenchemische Berechnungen der Potenzialfläche des angeregten Zustandes durchgeführt (Berechnungen von *F. Rott*). Die Berechnungen bestätigen den Ablauf einer unidirektionalen 360°-Rotation um die zentrale Doppelbindung von Motor **2**.

Die beobachtete Sensitivität von HTI-Motor **2** gegenüber Änderungen des pH-Wertes ist ebenfalls sehr interessant. Die Studien zeigen, dass sich durch die Protonierung die Stabilitäten der Isomere $Z-2H^+$ und $E-2H^+$ ändern. Im Vergleich zu Motor **2** bildet nicht mehr $Z-2$ sondern im protonierten Fall $E-2H^+$ die thermodynamisch stabilste Form. Die Eigenschaften des HTIs als Photoschalter bleiben dabei erhalten. In zukünftigen Studien könnte untersucht werden, wie das Schaltverhalten und eine mögliche

Motorbewegung durch eine kombinierte Anwendung von Belichtung, Protonierung und Deprotonierung beeinflusst wird. Zudem könnte 2H^+ in Bezug auf eine mögliche Wasserlöslichkeit untersucht werden.

Aufgrund der interessanten Eigenschaften von HTI-Motor **2** sollten die Studien weiter geführt werden. In erster Linie müsste die Drehbewegung bewiesen werden. Da der thermische Prozess in **2** zu schnell abläuft, müsste eine Substitution in naher Umgebung zur zentralen Doppelbindung eingeführt werden, die in einer verlangsamten thermischen Helixinversion resultiert. In *Abbildung 94* sind die möglichen Derivate **100** und **101** gezeigt. Die Oxidation oder die Methylierung am Stickstoff erhöhen den sterischen Anspruch an der Doppelbindung. Die Barriere der thermischen Helixinversion könnte dadurch erhöht werden. Ein interessanter Nebeneffekt wäre eine mögliche Wasserlöslichkeit der Derivate. Bleibt die Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes, wären **100** und **101** äußerst interessant für biologische Anwendungen.

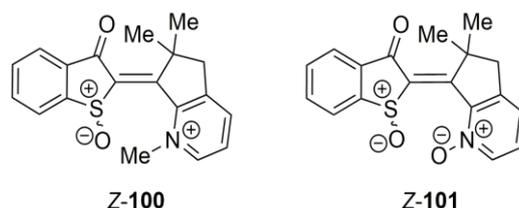


Abbildung 94 Derivate **100** und **101**, die für einen möglichen positiven Nachweis der unidirektionalen Motorbewegung genutzt werden könnten.

Interessant wäre auch eine Komplexbildung von **2** mit Metallen. Mit Sauerstoff und Stickstoff beinhaltet die Verbindung zwei mögliche Bindungsstellen für eine Komplexierung mit beispielsweise Zink, Palladium oder Platin. In *Abbildung 95* ist ein Beispiel für einen Metall-Motor-Komplex mit **2**.

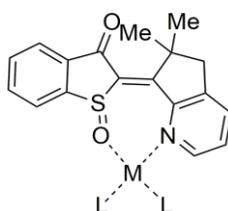


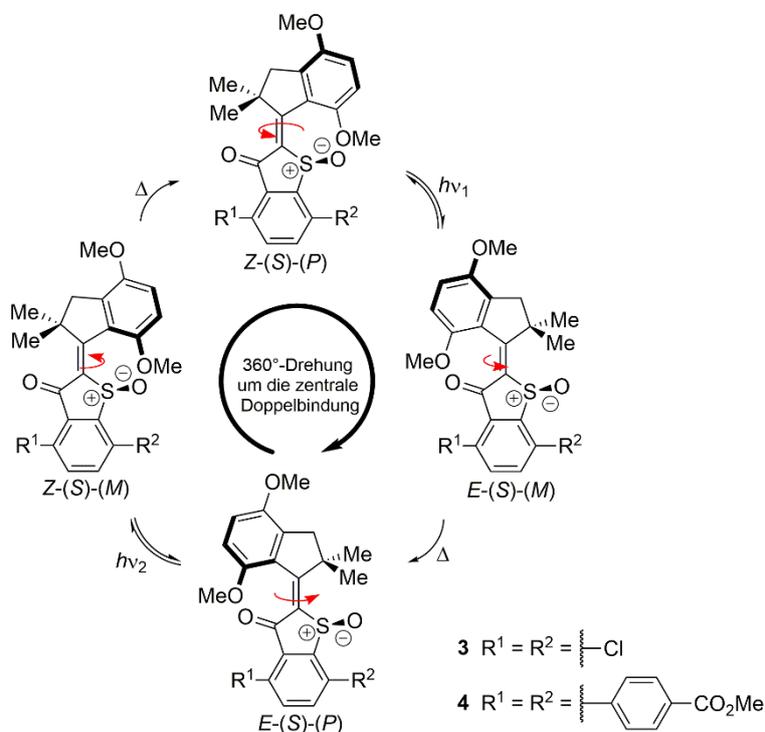
Abbildung 95 HTI-Derivat **2** mit Metallkoordination.

Interessant wäre, ob und wie **2** an Metalle bindet. Zudem könnte bezüglich einer möglichen isomerenspezifischen Bindung untersucht werden. In jedem Fall sollte durch die Koordination die Drehbewegung des Motors verlangsamt oder komplett gestoppt werden. Damit wäre eine Kontrolle der Drehbewegung und dessen Geschwindigkeit möglich.

5 Substituierte unidirektionale HTI-Motoren

5.1 Einführung und Zielsetzung

In Kapitel 3 wurde im Ausblick darauf hingewiesen, dass es in zukünftigen Studien darum gehen soll, molekulare Motoren strukturell zu modifizieren. Dazu sollte untersucht werden, ob und wie die Motorbewegung durch die Substitution beeinflusst werden kann. Zudem ist interessant, wie sich das Absorptionsspektrum der jeweiligen Isomere verhält und ob eine Verschiebung in längerwellige Bereiche möglich ist. Die Beschleunigung (siehe Kapitel 4 und die entsprechende Publikation^[79]) und Verlangsamung der Rotationsbewegung^[74] wurde durch eine Modifikation des Stilbenteils der jeweiligen HTI-Derivate erreicht. Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Substitution am Thioindigoteil. In *Schema 25* ist die 360°-Rotationsbewegung der HTI-Derivate **3** und **4** gezeigt.

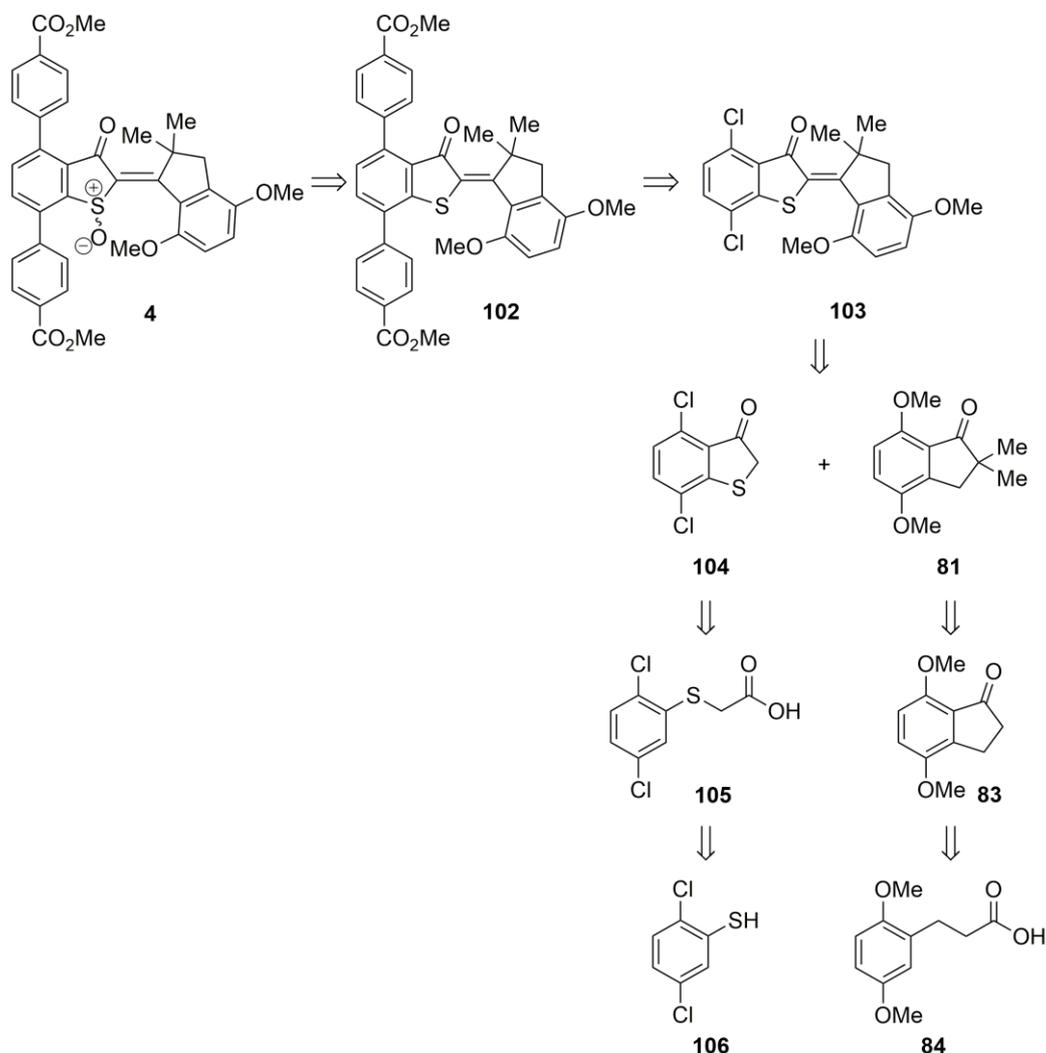


Schema 25 Allgemeiner Rotationsmechanismus der untersuchten HTI-Motorderivate **3** und **4** mit modifiziertem Thioindigoteil.

Da in direkter Nähe zum Stereozentrum bzw. in Umgebung der zentralen Doppelbindung kein Substituent eingeführt wird, sollte die Drehbewegung in den Verbindungen **3** und **4** nicht beeinflusst werden und eine ähnliche Rotationsgeschwindigkeit wie Motor **1** aufweisen. Die 360°-Rotationsbewegung sollte sich analog aus jeweils zwei alternierenden photochemischen und thermischen Schritten zusammensetzen. Nach der Synthese und vollständigen Charakterisierung sollten die Verbindungen **3** und **4** bezüglich ihrer photochemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Die Rotationsbewegung soll bewiesen und der mögliche Einfluss durch die Substituenten diskutiert werden.

5.2 Synthese

In *Schema 26* ist die Retrosynthese der Verbindung **4** mit zweifacher Substitution am Thioindigoteil gezeigt.

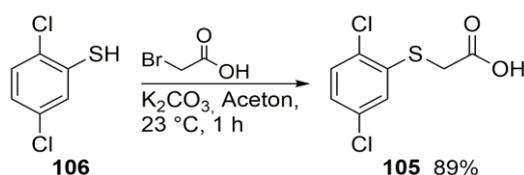


Schema 26 Retrosynthese von Motor **4**. Die Synthese lässt sich zurückführen auf die kommerziell erhältlichen Verbindungen **106** und Dimethoxyphenylpropansäure **84**.

Die in *Schema 26* gezeigte Retrosynthese von Motor **4** beinhaltet die Oxidation des Schwefels in HTI **102** als letzten Schritt der mehrstufigen Synthese, der auf eine Substitution der Chlorsubstituenten in HTI **103** über eine *Suzuki–Miyaura*-Kupplung^[80] folgt. Der Mechanismus der *Suzuki–Miyaura*-Reaktion wird in einem späteren Kapitel genauer erklärt. HTI **103** sollte mit Hilfe einer Lewis-Säure-katalysierten Kondensationsreaktion aus den Vorstufen **104** und **81** dargestellt werden. Dimethoxyindanon **81** sollte ausgehend von kommerziell erhältlicher Dimethoxyphenylpropansäure **84** über einen säurekatalysierten intramolekularen Ringschluss und anschließender Methylierung hergestellt werden. Die Reaktionsbedingungen hierzu wurden in Kapitel 3.2 diskutiert und sollen nicht wiederholt werden. Dichlorobenzothiophenon **104** kann auf das kommerziell erhältliche Thiol **106** zurückgeführt und in einer dreistufigen Synthese über eine S_N2-Reaktion zur

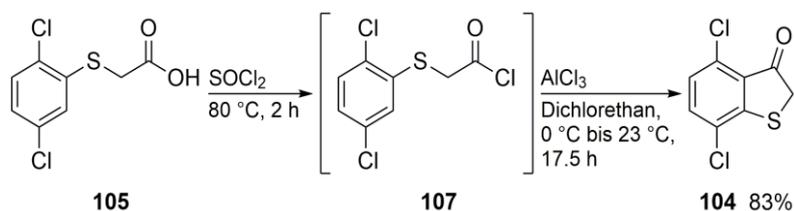
Dichlorophenylthioessigsäure **105**, anschließender Carbonsäureaktivierung mit Thionylchlorid und einer AlCl_3 -katalysierten *Friedel-Crafts*-Acylierung zum intramolekularen Ringschluss dargestellt werden. Alle in der Retrosynthese gezeigten Stufen konnten erfolgreich hergestellt und charakterisiert werden. Im Folgenden werden die Einzelschritte genauer erläutert.

Wie bereits beschrieben, sollte Dichlorophenylthioessigsäure **105** über eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion aus kommerziell erhältlichem Dichlorothiophenol **106** hergestellt werden. Dazu wurde **106** mit Kaliumcarbonat und Bromessigsäure umgesetzt. Die Reaktion verläuft im Allgemeinen schnell und mit sehr guten Ausbeuten und kann auf verschiedene Thiol-Derivate übertragen werden. In *Schema 27* sind die genauen Reaktionsbedingungen angegeben. Auf eine säulenchromatographische Reinigung konnte verzichtet werden.



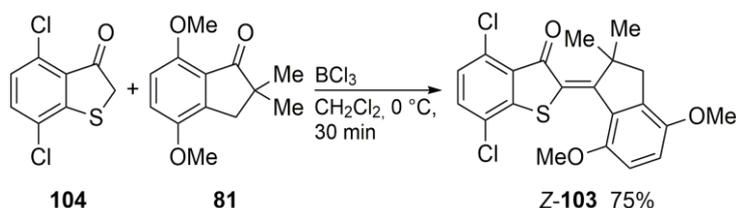
Schema 27 Darstellung von **105** durch eine Umsetzung von Thiol **106** mit Bromessigsäure und Kaliumcarbonat.

Die Umsetzung zu Thiocarbonsäure **105** resultierte in einer Ausbeute von 89%. In der gezeigten $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion wird das eingesetzte Thiol **106** durch die Base Kaliumcarbonat deprotoniert und greift Bromessigsäure nukleophil an, wobei Bromid als Abgangsgruppe abgespalten wird. Die dabei erhaltene Dichlorophenylthioessigsäure **105** wurde nachfolgend mit Hilfe von Thionylchlorid aktiviert, wobei SOCl_2 sowohl als Lösungsmittel als auch als Reagenz eingesetzt wurde. Das erhaltene Carbonsäurechlorid **107** wurde nicht isoliert und direkt anschließend in einer intramolekularen *Friedel-Crafts*-Acylierung mit AlCl_3 umgesetzt. Dabei wurde Dichlorobenzothiophenon **104** in einer Ausbeute von 83% erhalten. Die Reaktionsbedingungen sind in *Schema 28* gezeigt.



Schema 28 Carbonsäureaktivierung ausgehend von **105** zu Verbindung **107** und anschließender intramolekularer Ringschluss mittels *Friedel-Crafts*-Acylierung. Dichlorobenzothiophenon **104** konnte in einer Ausbeute von 83% hergestellt werden.

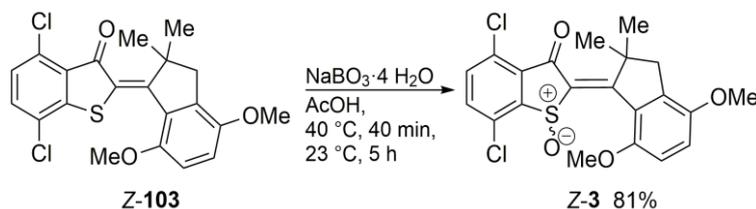
Im Vergleich zum unsubstituierten Benzothiophenon **80** konnte **104** auf Grund der besseren Stabilität säulenchromatographisch gereinigt werden. Die Neigung zur Dimerisierung ist in diesem Derivat erheblich geringer. Erhaltenes Dichlorobenzothiophenon **104** wurde in der nachfolgenden Kondensationsreaktion mit Indanon **81** eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen sind in *Schema 29* gezeigt.



Schema 29 Kondensationsreaktion zur Darstellung von HTI **103** in einer Ausbeute von 75%. Zur Umsetzung wurde die Lewis-Säure BCl_3 verwendet. Es wurde sowohl das *Z*- als auch das *E*-Isomer von **103** erhalten.

Wie das Schema zeigt, konnte bei der Darstellung von HTI **103** mit 75% eine gute Ausbeute erzielt werden. Ein neues Syntheseverfahren, in dem die beiden Edukte in getrennten Glaskolben vorgelegt und erst zu einem späteren Zeitpunkt vereinigt wurden, führte zu kürzeren Reaktionszeiten und einer erheblichen Verbesserung der Ausbeuten. Die genaue Durchführung ist im Methodenteil dieser Arbeit beschrieben. HTI **103** wurde säulenchromatographisch gereinigt und anschließend zur Bestimmung der Kristallstruktur aus Heptan umkristallisiert.

In einer nachfolgenden Oxidationsreaktion sollte ein Teil von **103** zur Motor **3** umgesetzt werden. Die Verbindung wurde in weiteren Studien genauer untersucht. Die Reaktionsbedingungen der Oxidationsreaktion sind im folgenden *Schema 30* gezeigt.



Schema 30 Oxidation von HTI **103** mit Natriumperborat in konzentrierter Essigsäure. Motor **3** wurde in einer Ausbeute von 81% in der *Z*- und *E*-isomeren Form erhalten.

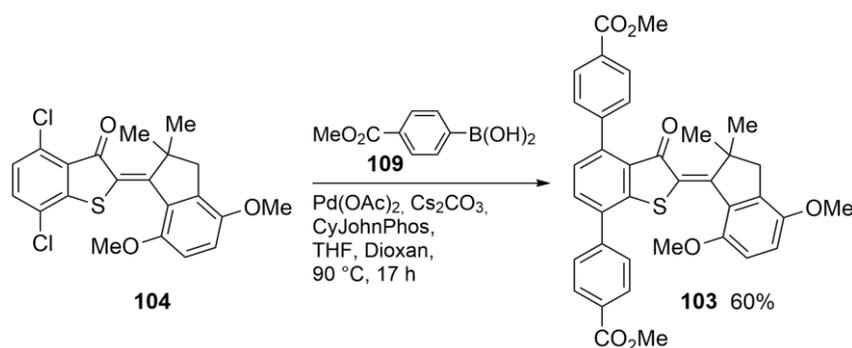
Die Oxidation wurde mit Natriumperborat in konzentrierter Essigsäure durchgeführt. Die *in situ* entstandene Peroxoessigsäure führte zu einer selektiven Oxidation des Schwefelatoms zum Sulfoxid **3**. Dichlormotor **3** wurde in einer Ausbeute von 81% erhalten. Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde die Verbindung in CH_2Cl_2 /Heptan kristallisiert. Der erhaltene Motor **3** wurde verschiedenen Photoisomerisierungsstudien und Tieftemperaturmessungen unterzogen, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

Als weitere Verbindung sollte HTI **102** hergestellt werden. Um die beiden Substituenten einzuführen, wurde eine zweifache *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung durchgeführt. Die dazu getesteten Reaktionsbedingungen sind in der folgenden *Tabelle 13* aufgelistet.

Tabelle 13 Getestete Reaktionsbedingungen der Suzuki–Miyaura-Kupplung zur Darstellung von HTI **102**. Da es sich in allen Fällen um Testansätze im kleinen Maßstab handelte, konnten keine Mengen angegeben werden.

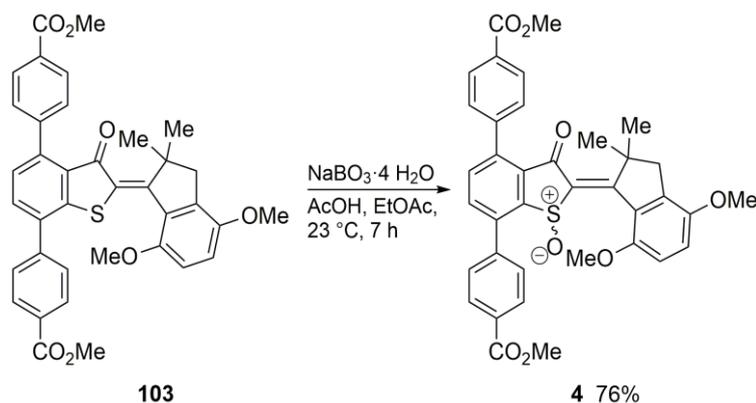
	Base	Katalysator	Ligand	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	Produkt?
1	Na ₂ CO ₃	Pd(OAc) ₂	-	DMF/H ₂ O 2:1			✓
2	Cs ₂ CO ₃	Pd(OAc) ₂	DavePhos	Dioxan			✓
3	Cs ₂ CO ₃	Pd(OAc) ₂	CyJohnPhos	Dioxan	23 °C → 70 °C	15 h dann 3 h	✓
4	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	-	THF			✓
5	Cs ₂ CO ₃	Pd(OAc) ₂	SPhos	Toluol			✓

In allen getesteten Ansätzen konnte das Produkt mittels GC–MS und DC beobachtet werden. Die Reaktionsbedingungen aus Eintrag 3 zeigten in den GC–MS–Untersuchungen das vielversprechendste Ergebnis. Die Bedingungen wurden in einer Reaktion im größerem Maßstab (0.24 mmol) angewandt, wobei 2.2 Äquiv. der Borsäure **109** eingesetzt wurden. Im Verlauf der Reaktion konnten in der Reaktionskontrolle vier verschiedene Produkte beobachtet werden. Diese konnten mittels ¹H–NMR–Spektroskopie einer einfach bzw. zweifach gekuppelten Spezies in der *Z*- und *E*-Form zugeordnet werden. Im folgenden Reaktionsansatz wurden die Äquivalente der Borsäure **109** erhöht. Auf Grund der schlechten Löslichkeit von HTI **104** in Dioxan wurde als weiteres Lösungsmittel THF zugegeben und die Reaktion auf 90 °C erhitzt. Mit diesen Bedingungen konnte der zweifach gekuppelte HTI **103** in einer Ausbeute von 60% erhalten werden. Da das Produkt in der anschließenden Oxidation weiter zu Motor **4** umgesetzt werden sollte, wurden die Reaktionsbedingungen zur Verbesserung der Ausbeute nicht optimiert. Die Reaktionsbedingungen der Umsetzung zu HTI **103** sind in *Schema 31* gezeigt.



Schema 31 Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung zur Darstellung von HTI **103** in einer Ausbeute von 60%. Das Produkt wurde als Mischung aus *Z*- und *E*-Isomer erhalten.

Die nachfolgende Oxidation von **103** wurde mit Natriumperborat in konzentrierter Essigsäure durchgeführt. Um die Löslichkeit von **103** zu verbessern, wurde EtOAc zugegeben. Nach der säulenchromatographischen Reinigung konnten 76% des gewünschten HTI-Motors **4** erhalten werden. In *Schema 32* sind die Reaktionsbedingungen der Umsetzung gezeigt.

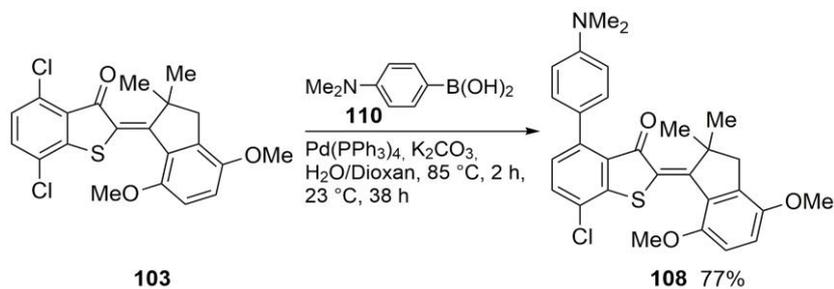


Schema 32 Oxidation von **103** zur Darstellung des substituierten molekularen Motors **4**. Die Umsetzung wurde mittels Natriumperborat/AcOH in EtOAc durchgeführt, wobei eine Ausbeute von 76% erhalten wurde. Das Produkt wurde als trennbares Gemisch der *Z*- und *E*-Isomere erhalten.

Das Produkt wurde als Mischung aus den beiden *Z*- und *E*-Isomeren erhalten, die mittels Säulenchromatographie getrennt wurden. Eine Kristallisation des HTI-Motors konnte bisher nicht erfolgreich durchgeführt werden. In den untersuchten Lösungsmitteln bildete **4** feine Nadeln, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse nicht geeignet waren.

Das somit erhaltene Produkt **4** wurde bezüglich der photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften untersucht, wobei der Einfluss der Substituenten auf die Geschwindigkeit der Rotationsbewegung geprüft wurde.

In einem Nebenprojekt wurde ein weiteres HTI-Derivat **108** hergestellt. Dabei sollte durch die Einführung eines starken Elektronendonors die Absorption der Verbindung möglichst bathochrom verschoben werden. Die Substitution der Chloratome sollte wie zuvor über eine zweifache *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung erfolgen. Als Hauptprodukt dieser Reaktion konnte ausschließlich das einfach substituierte Produkt **108** in einer Ausbeute von 77% isoliert werden. Die Reaktionsbedingungen der Umsetzung zu **108** sind in *Schema 33* gezeigt.



Schema 33 Darstellung von HTI **108** mittels *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 77% erhalten.

Eine Kristallisation des Moleküls war in den bisher untersuchten Lösungsmitteln nicht möglich. Um das Derivat als molekularen Motor einzusetzen, müsste das Schwefelatom zum Sulfoxid oxidiert werden. Die Oxidation des HTIs wurde nicht mehr durchgeführt.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Röntgenkristallstrukturanalysen

Zum eindeutigen Nachweis hergestellter Zwischenstufen und Endprodukte und zur Bestimmung der Konfiguration der Doppelbindung von HTI-Derivaten eignen sich am besten Röntgenkristallstrukturanalysen^{‡‡}. Dazu wurden die jeweiligen Derivate nach der säulenchromatographischen Reinigung in geeigneten Lösungsmitteln kristallisiert oder umkristallisiert. In *Abbildung 96* sind die Kristallstrukturen der Verbindungen **104** und **103** gezeigt.

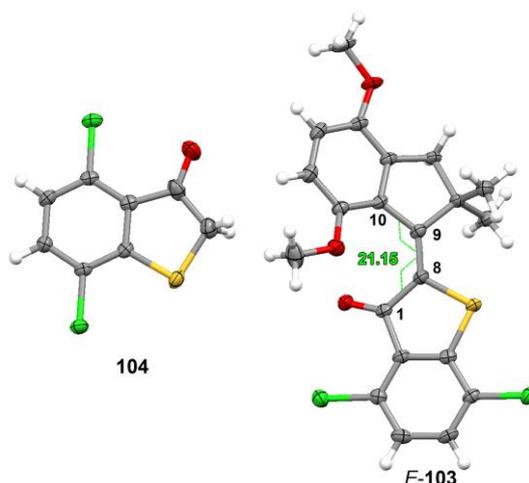


Abbildung 96 Kristallstrukturen von zweifach chloriertem Benzothiophenon **104** und HTI **103** in *E*-Konfiguration. Die bei $T = 113$ K (für Struktur **104**) bzw. $T = 103$ K (für Struktur **103**) beobachteten Parameter für die Auslenkung der Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben. Der Torsionswinkel zwischen $C(1)$ – $C(8)$ – $C(9)$ – $C(10)$ von **103** beträgt 21.15° . In der abgebildeten Struktur von **103** wurde der Thioindigoteil planar in der Ebene ausgerichtet, wodurch die räumliche Anordnung des Stilbenteils und der Substituenten übersichtlicher abgebildet wird.

Mit den angegebenen Kristallstrukturen konnte die erfolgreiche Synthese der beiden Derivate **103** und **104** eindeutig bestätigt werden. Die Kristalle von **104** wurden gelöst und mittels NMR-Spektroskopie überprüft.

Zur Bestimmung der Kristallstrukturen des *Z*- und *E*-Isomers von HTI **103** wurden die Isomere mittels Säulenchromatographie getrennt und anschließend umkristallisiert. Kristalle beider Isomere konnten bis *dato* nicht erhalten werden. Trotz der Trennung der Isomere wurden in den Röntgenkristallstrukturanalysen ausschließlich Strukturen von *E*-**103** erhalten. In den Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie der getrennten Fraktionen der Isomere konnten jeweils zwei verschiedene Signalsätze identifiziert werden. Die ausschließliche Bildung von Kristallen mit *E*-Konfiguration spricht für eine verhältnismäßig niedrige thermische Barriere zwischen den Isomeren *Z*-**103** und *E*-**103**. Dadurch wäre während der Umkristallisation eine Isomerisierung in das thermodynamisch stabilste

^{‡‡} Die Analysen wurden von Herrn Dr. Peter Mayer durchgeführt.

Isomer möglich, welches in diesem Fall dem *E*-Isomer entspricht. Die thermische Barriere zwischen *Z* und *E* wurde für HTI **103** nicht bestimmt, weshalb bezüglich der Stabilitäten der Isomere keine genauen Angaben gemacht werden können.

Bei Betrachtung der Kristallstruktur von *E*-**103** fällt auf, dass der Stilbenteil helikal vorliegt. Der Torsionswinkel zwischen C(1)–C(8)–C(9)–C(10) beträgt 21.15°. Ein Vergleich mit der Kristallstruktur des *Z*-Isomers konnte nicht angestellt werden. Auf Grund der Signale in den ¹H-NMR-Spektren scheint eine planare Form von *Z*-**103** sehr wahrscheinlich. In *Abbildung 97* sind die beiden ¹H-NMR-Spektren mit den entsprechenden Signalen gezeigt.

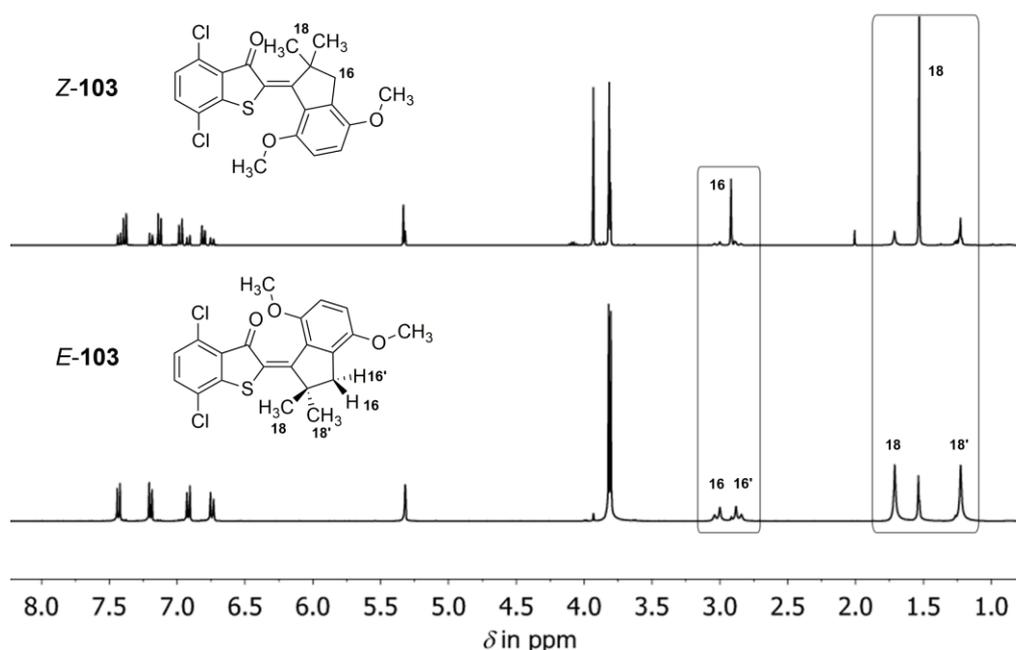


Abbildung 97 ¹H-NMR-Spektren (400 MHz) der *Z*- und *E*-Isomere von HTI **103**. Die Signale H-16 und CH₃-18 sind hervorgehoben. Die zusätzlichen Signale im Spektrum können *E*-**103** zugeordnet werden. Im Spektrum von *E*-**103** ist die Aufspaltung der Signale H-16 und H-16' sowie CH₃-18 und CH₃-18' deutlich zu erkennen.

In den Spektren der beiden Isomere sind die Signale 18 und 16 hervorgehoben. Im Vergleich zu *E*-**103** konnte im ¹H-NMR-Spektrum von *Z*-**103** keine Aufspaltung von H-16 oder CH₃-18 beobachtet werden. Dieser Effekt könnte durch eine planare Form der Verbindung erklärt werden. Wahrscheinlicher ist in diesem Fall, dass *Z*-**103** eine Helix bildet, dessen thermische Inversion auf der NMR-Zeitskala schnell verläuft. Ein Nachweis der Aufspaltung der Signale mittels NMR-Spektroskopie wäre bei 23 °C folglich nicht möglich. Dazu müssten Tieftemperatur-NMR-Studien durchgeführt werden. Entsprechende Analysen wurden im Zuge dieser Arbeit nicht durchgeführt. Für genaue strukturelle Informationen müsste *Z*-**103** bei tiefen Temperaturen kristallisiert werden.

Durch die Oxidation des Schwefels in HTI **103** zum Sulfoxid wurde ein chirales Zentrum in das Motormolekül **3** integriert. Damit können jeweils zwei Enantiomere ((*R*) und (*S*)) für *Z*-**3** und *E*-**3**

unterschieden werden. Die Kristallstrukturen wurden aus den Racematen erhalten und sind in *Abbildung 98* gezeigt.

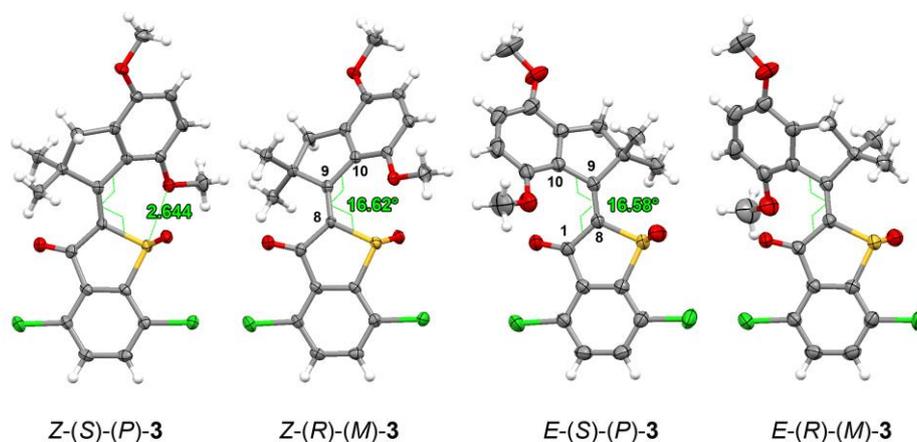


Abbildung 98 Röntgenkristallstrukturanalysen der Enantiomere *Z*-(*S*)-(P)-**3**, *Z*-(*R*)-(M)-**3**, *E*-(*S*)-(P)-**3** und *E*-(*R*)-(M)-**3**. Die bei $T = 143$ K (für *Z*-**3**) bzw. $T = 297$ K (für *E*-**3**) beobachteten Parameter für die Auslenkung der Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben. Die Kristalle wurden als Racemat der *Z*- oder *E*-Isomere erhalten. Der Abstand zwischen S und O(Methoxy) beträgt in *Z*-**3** 2.644 Å. Der Torsionswinkel S-C(8)-C(9)-C(10) beträgt im *Z*-Isomer 16.62°. Im *E*-Isomer beträgt der Torsionswinkel C(1)-C(8)-C(9)-C(10) 16.58°. In den abgebildeten Strukturen von Motor **3** wurde der Thioindigoteil planar in der Ebene ausgerichtet, wodurch die räumliche Anordnung des Stilbenteils und der Substituenten übersichtlicher abgebildet wird.

Um reine Kristalle zu erhalten, wurden die *Z*- bzw. *E*-Isomere mittels Säulenchromatographie getrennt und anschließend in geeigneten Lösungsmitteln kristallisiert. Die dadurch erhaltenen Kristalle wurden mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie auf ihre Reinheit überprüft und die racemischen Mischungen röntgenkristallographisch untersucht. In *Abbildung 98* sind die Enantiomere *Z*-(*S*)-(P) und *Z*-(*R*)-(M), sowie *E*-(*S*)-(P) und *E*-(*R*)-(M) gezeigt. Die Torsionswinkel zwischen S-C(8)-C(9)-C(10) bzw. C(1)-C(8)-C(9)-C(10) der Isomere *Z* und *E* liegen mit 16.62° und 16.58° in ähnlichen Bereichen. Im Vergleich dazu wurde in *Z*-**1** durch S-C(8)-C(9)-C(10) ein Torsionswinkel von 12.8° und in *E*-**1** durch C(1)-C(8)-C(9)-C(10) ein Torsionswinkel von 16.2° aufgespannt. Der größere Torsionswinkel in *Z*-**3** könnte auf die Chlorsubstituenten zurückgeführt werden. Der Effekt tritt in der Struktur von *E*-**3** nicht auf. Weitere signifikante Abweichungen zur Kristallstruktur von Motor **1** konnten nicht beobachtet werden. Wie in Motor **1** bildet der Stilbenteil in **3** je nach Orientierung des chiralen Zentrums ((*S*) oder (*R*)) durch eine Verdrehung um die zentrale Doppelbindung eine (*P*)- oder (*M*)-Helix aus.

Kristallstrukturen für HTI **102**, Motor **4** und HTI **108** konnten bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht erhalten werden.

5.3.2 Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie

Die Kristallstrukturen des HTIs **103** und des Motors **3** ermöglichten eine eindeutige Zuordnung der *Z*- und *E*-Isomere zum jeweiligen Signalsatz in den ^1H -NMR-Spektren. Zusätzlich zu den Kristalldaten sollte die räumliche Struktur der Verbindungen und die Ausrichtung der Substituenten in Lösung untersucht werden. Dazu wurden vor allem 2D-NMR-Methoden, wie NOESY- und HMBC-NMR-Spektroskopie verwendet. Die beobachteten Signale in den folgenden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden den jeweiligen Protonen oder Kohlenstoffatomen aus den angegebenen Strukturen zugeordnet, um die anschließende 2D-Auswertung übersichtlicher zu gestalten. Im weiteren Verlauf sollen die molekularen Motoren **3** und **4** sowie HTI **108** diskutiert werden. *Abbildung 99* und *Abbildung 100* zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von *Z*-**3**.

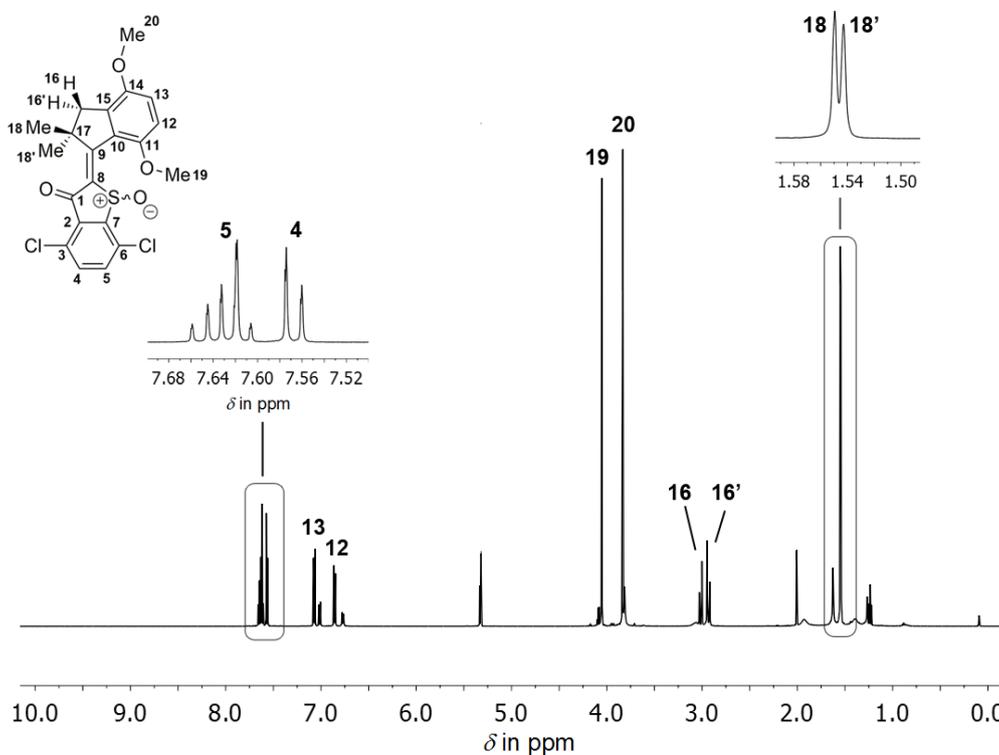


Abbildung 99 ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) des *Z*-Isomers von Motor **3**. Unübersichtliche Bereiche des Spektrums wurden nochmals vergrößert. Die zusätzlichen Signale können *E*-**3** zugeordnet werden. Die Signale wurden der Nummerierung aus der Struktur entsprechend zugeordnet.

Wie das Spektrum zeigt, konnten alle Signale eindeutig zugeordnet werden. Die Aufspaltung der Signale H-16 und H-18 deutet auf eine helikale Ausrichtung des Stilbenteils hin. Weitere auftretende Signale entsprechen *E*-**3**.

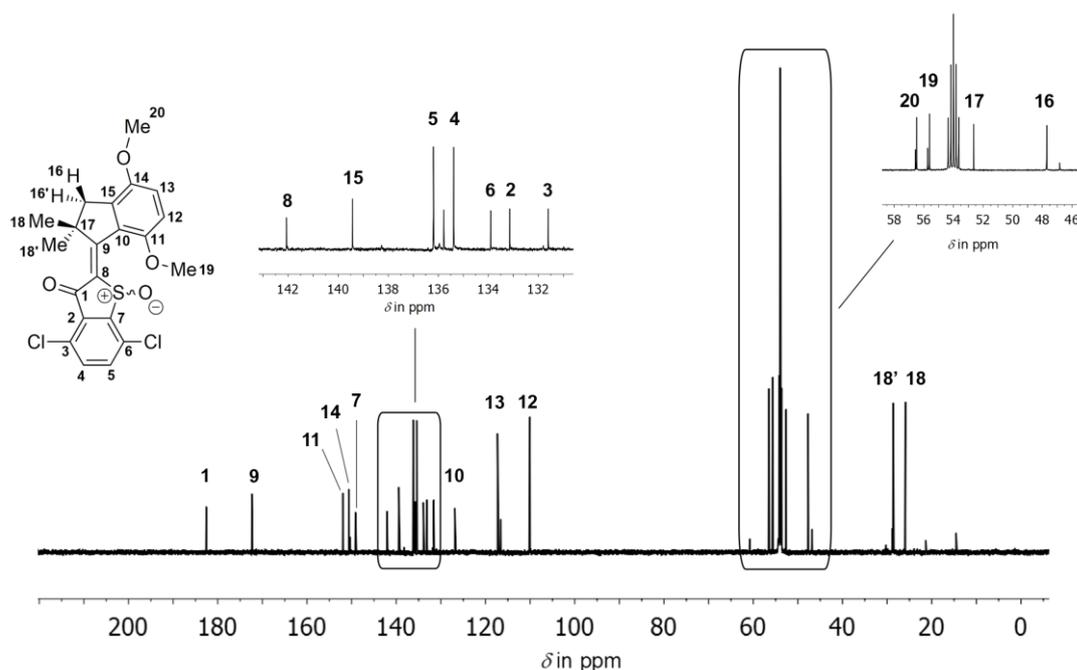


Abbildung 100 ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, CD_2Cl_2) des *Z*-Isomers von Motor **3**. Bei den verbleibenden Signalen handelt es sich um Signale von *E*-**3**. Unübersichtliche Bereiche des Spektrums wurden nochmals vergrößert. Die Signale wurden der Nummerierung aus der Struktur entsprechend zugeordnet.

Mit Hilfe von 2D-NMR-Methoden wie HSQC und HMBC konnten die Kohlenstoffsignale eindeutig zugeordnet werden. Für die gezeigten NMR-Untersuchungen wurden Kristalle gelöst, deren Struktur mit Hilfe von Röntgenkristallstrukturanalysen ermittelt wurde. Die Analyse ergab eine *Z*-Konfiguration der Doppelbindung. Die Signalsätze konnten folglich eindeutig *Z*-**3** zugeordnet werden.

Zur Untersuchung der räumlichen Struktur in Lösung wurden die HMBC-NMR-Spektren genauer untersucht. Zudem wurde ein NOESY-Spektrum gemessen. In *Abbildung 101* sind verschiedene Ausschnitte der Spektren gezeigt.

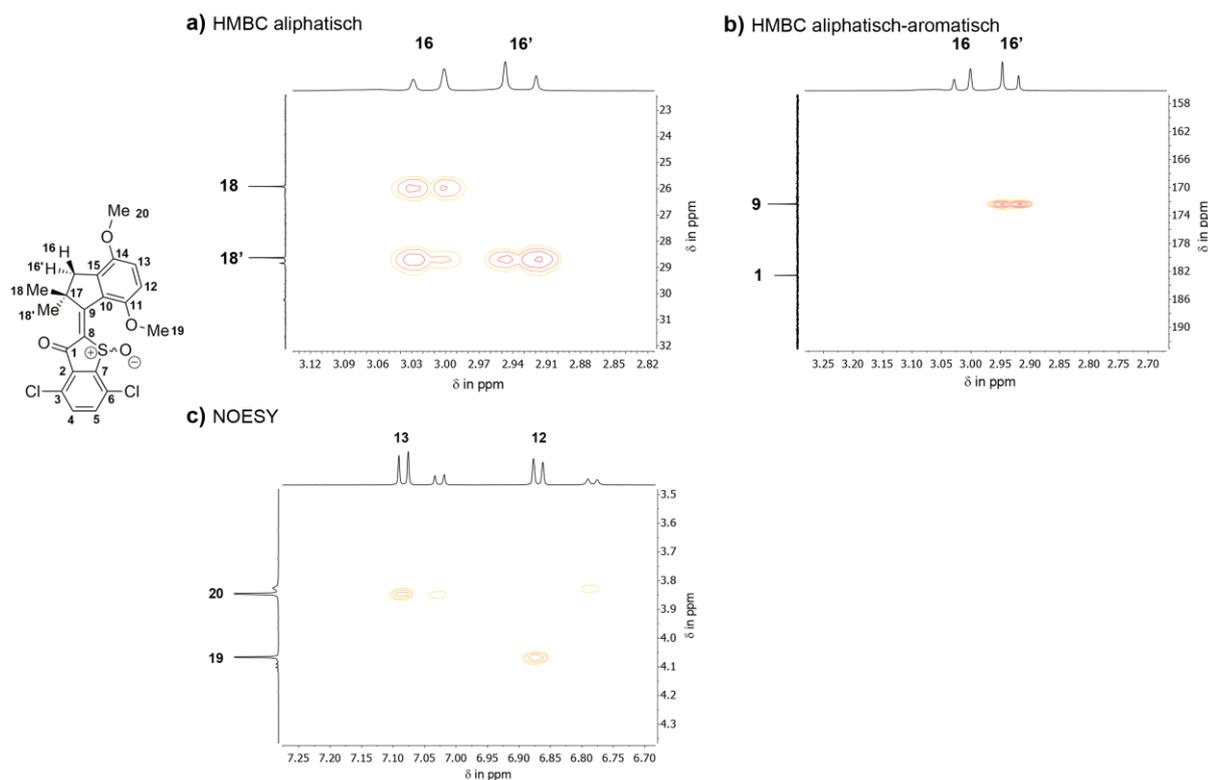


Abbildung 101 2D-NMR-Spektren von *Z-3*. a) Ausschnitt des HMBC-Spektrums des aliphatischen Bereichs. Die Kopplung zwischen 16'/18 ist nicht zu sehen, da der Torsionswinkel zwischen H(16')-C(16)-C(17)-C(18) annähernd 90° beträgt. b) Ausschnitt des HMBC-Spektrums des aliphatisch-aromatischen Bereichs von *Z-3*. Die Kopplung zwischen 16'/9 ist nicht zu sehen, da der Torsionswinkel zwischen H(16)-C(16)-C(17)-C(9) annähernd 90° beträgt. c) Ausschnitt des NOESY-Spektrums von *Z-3*. Die Kopplung der Signale 13/20 und 12/19 deuten auf eine zur Kristallstruktur analoge räumliche Anordnung der Methoxysubstituenten hin.

Analog zu Motor **1** konnten im HMBC-Spektrum von *Z-3* bestimmte Kopplungen nicht beobachtet werden. Hierzu zählen die Kopplungen zwischen 16'/18 und 16'/9. Der beobachtete Effekt kann mit Hilfe der Karplus-Beziehung^[69] erklärt werden, nach der die 3J -Kopplungskonstante bei einem Diederwinkel nahe 90° sehr klein wird. Die Torsionswinkel zwischen H(16')-C(16)-C(17)-C(18) und H(16)-C(16)-C(17)-C(9) sollten dementsprechend in der Lösung einen Winkel nahe 90° aufspannen. Die entsprechenden Winkel in der Kristallstruktur betragen 96.4° und 98.5° und somit annähernd 90°. Die Kopplungen zwischen 13/20 und 12/19 im NOESY-Spektrum zeigen, dass sich die beiden Methoxygruppen wie in den Kristallstrukturen auch in Richtung der aromatischen H-Atome 13 und 12 ausrichten. Die Struktur von *Z-3* in Lösung entspricht somit der zuvor ermittelten Kristallstruktur.

Analoge Untersuchungen wurden für *E-3* durchgeführt. *Abbildung 102* und *Abbildung 103* zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von *E-3*. Die Zuordnung der einzelnen Signale ist in den Spektren gezeigt.

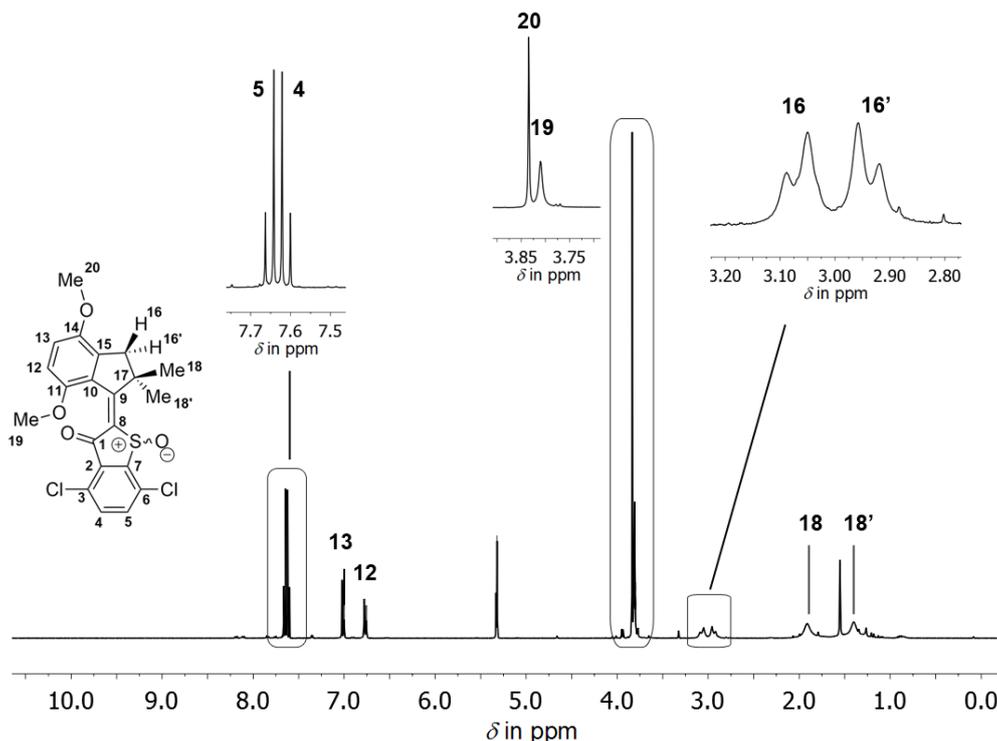


Abbildung 102 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) des *E*-Isomers von Motor **3**. Unübersichtliche Bereiche des Spektrums wurden nochmals vergrößert. Alle Signale sind der gezeigten Struktur entsprechend zugeordnet.

Die Signale der Protonen konnten der gezeigten Struktur von *E*-**3** zugeordnet werden. In Kombination mit den erhaltenen Daten aus den zuvor bestimmten Kristallstrukturen konnte der Signalsatz eindeutig *E*-**3** zugeordnet werden.

Die Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum war anspruchsvoller, da während der Messzeit *Z*-**3** gebildet wurde. Das erhaltene Spektrum wurde dadurch unübersichtlicher. Zudem traten einige Signale des *E*-Isomers sehr breit auf, weshalb mehrere Messungen durchgeführt werden mussten, um ein auswertbares Spektrum zu erhalten. In *Abbildung 103* ist das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von *E*-**3** gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber wurden einige Bereiche des Spektrums nochmals vergrößert dargestellt.

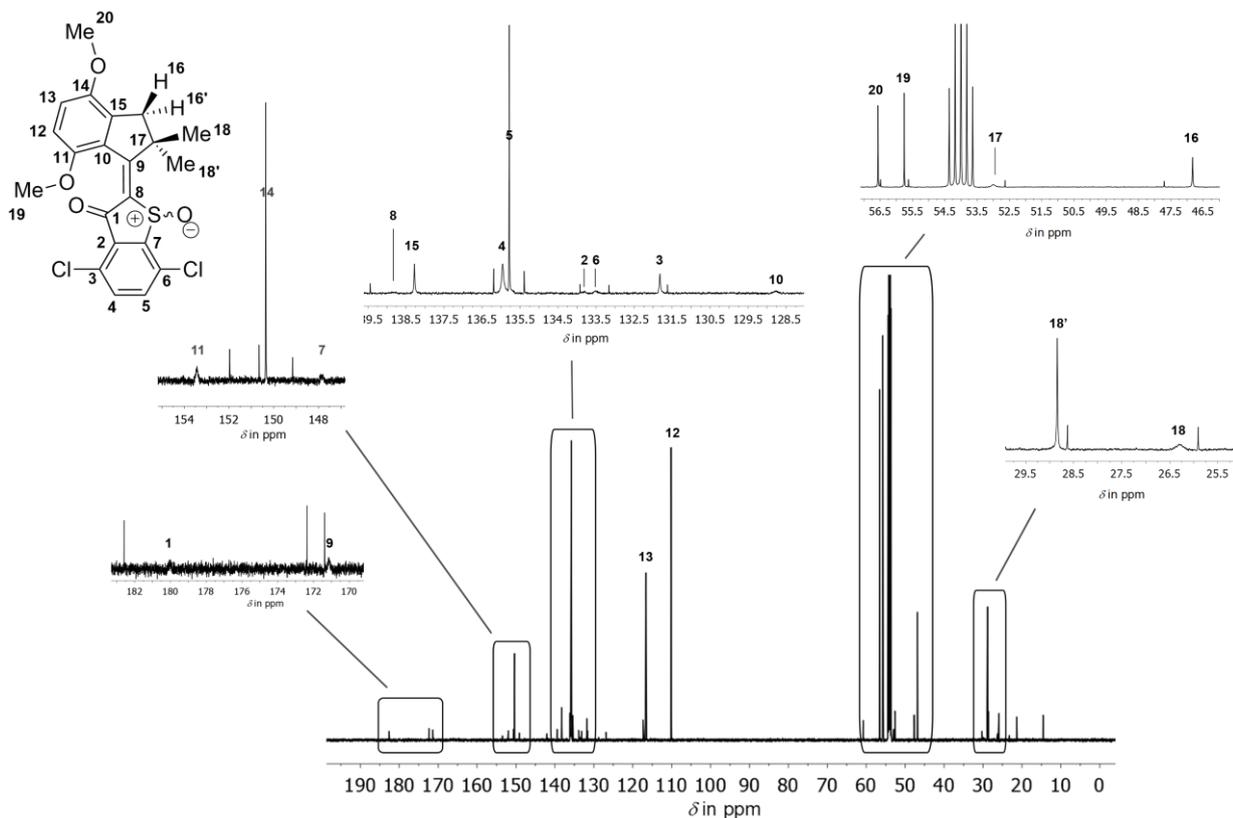


Abbildung 103 ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, CD_2Cl_2) des *E*-Isomers von Motor **3**. Nicht zugeordnete Signale entsprechen *Z*-**3**. Unübersichtliche Bereiche des Spektrums wurden nochmals vergrößert. Die Signale wurden der Nummerierung aus der Struktur entsprechend zugeordnet.

Alle Kohlenstoffsignale konnten unter Zuhilfenahme von 2D-NMR-Methoden zugeordnet werden.

Um eine genaue Aussage über die räumliche Anordnung von *E*-**3** in Lösung treffen zu können, sollten die 2D-NMR-Spektren, wie HMBC und NOESY genauer untersucht werden. Nach mehrmaligen Messungen konnten allerdings keine geeigneten Spektren erhalten werden. Wie vorher erwähnt, traten die beobachteten Signale sehr breit auf. Die Intensität war verhältnismäßig schwach. Dadurch konnten die notwendigen Kopplungen zur Bestimmung der Struktur in Lösung nicht beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass die räumliche Anordnung des *E*-Isomers von Motor **3** der zuvor gemessenen Kristallstruktur entspricht.

In der folgenden *Abbildung 104* und *Abbildung 105* sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des *Z*-Isomers von Motor **4** gezeigt.

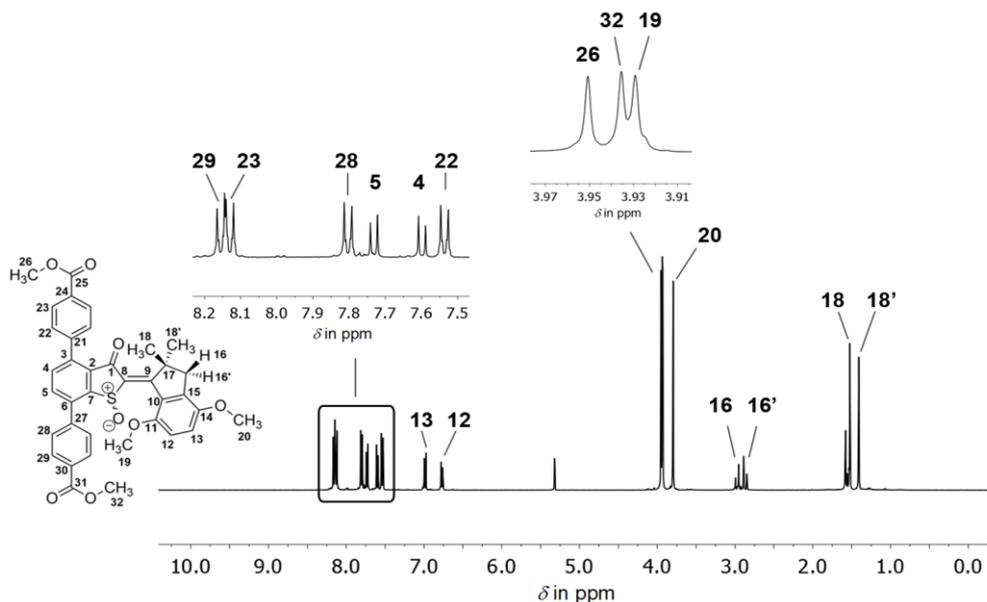


Abbildung 104 ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) von *Z*-**4**. Unübersichtliche Bereiche des Spektrums wurden nochmals vergrößert. Alle Signale sind der Struktur entsprechend zugeordnet. Die Aufspaltung der Signale 16/16' und 18/18' deutet auf eine helikale Form hin.

Wie in der *Abbildung* gezeigt, konnten alle Signale eindeutig zugeordnet werden. Die Signale der Protonen 16/16' und 18/18' weisen auf Grund ihrer Aufspaltung auf eine helikale Form hin. Ein Beweis mittels Röntgenkristallstrukturanalysen steht noch aus. In *Abbildung 105* ist die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale gezeigt.

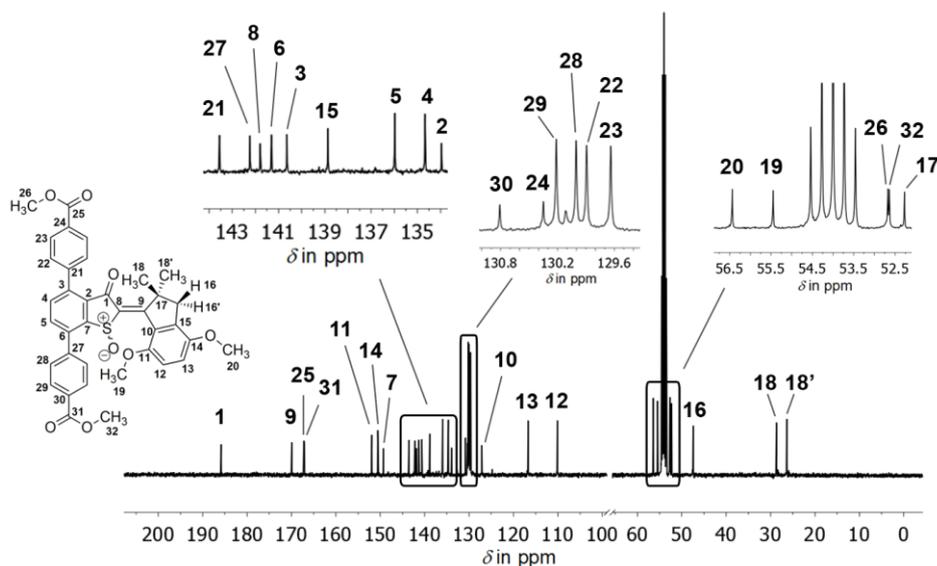


Abbildung 105 ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, CD_2Cl_2) von *Z*-**4**. Unübersichtliche Bereiche des Spektrums wurden nochmals vergrößert. Alle Signale sind der Struktur entsprechend zugeordnet.

Alle Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums konnten mit Hilfe von 2D-NMR-Methoden wie HSQC und HMBC eindeutig der in *Abbildung 105* gezeigten Struktur von *Z-4* zugeordnet werden.

In der folgenden *Abbildung 106* sind Ausschnitte der HMBC- und NOESY-NMR-Spektren von *Z-4* gezeigt. Anhand verschiedener Kopplungen konnte die Struktur des *Z*-Isomers von Motor **4** in Lösung bestimmt werden.

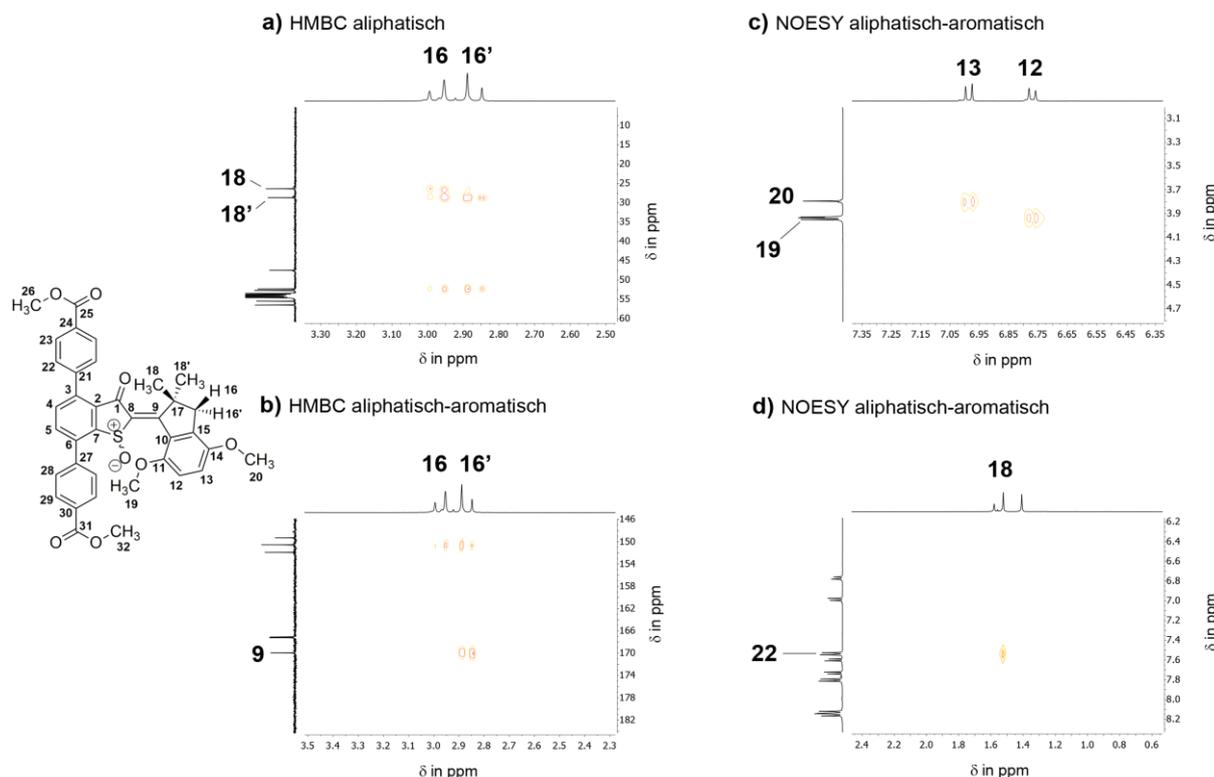


Abbildung 106 2D-NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) von *Z-4*. a) Ausschnitt des HMBC-Spektrums des aliphatischen Bereichs. Die Kopplung zwischen $16^{\prime}/18$ ist nicht zu sehen, da der Torsionswinkel zwischen $\text{H}(16^{\prime})\text{-C}(16)\text{-C}(17)\text{-C}(18)$ annähernd 90° beträgt. b) Ausschnitt des HMBC-Spektrums des aliphatisch-aromatischen Bereichs von *Z-4*. Die Kopplung zwischen $16/9$ ist nicht zu sehen, da der Torsionswinkel zwischen $\text{H}(16)\text{-C}(16)\text{-C}(17)\text{-C}(9)$ annähernd 90° beträgt. c) Ausschnitt des NOESY-Spektrums des aliphatisch-aromatischen Bereichs von *Z-4*. Die Kopplungen der Signale $13/20$ und $12/19$ deuten darauf hin, dass die Methoxysubstituenten in Richtung der aromatischen H-Atome 12 und 13 positioniert sind. d) Ausschnitt des NOESY-Spektrums des aliphatisch-aromatischen Bereichs von *Z-4*. Die Kopplung der Signale $18/22$ beweisen die *Z*-Konfiguration der Verbindung.

Wie in der *Abbildung* gezeigt, konnten im HMBC-Spektrum von *Z-4* keine Kopplungen zwischen $\text{H}16^{\prime}/\text{C}18$ (*Abbildung 106a*) oder $\text{H}16/\text{C}9$ (*Abbildung 106b*) beobachtet werden. Die Spektren von Motor **4** zeigen somit die gleichen Merkmale, wie die Spektren von Motor **1** und **3**. Entsprechend wurden die fehlenden Kopplungen mit Hilfe der Karplus-Beziehung^[69] erklärt. Die jeweiligen Torsionswinkel sollten demnach annähernd 90° betragen. Kristallstrukturanalysen zum Vergleich konnten nicht herangezogen werden.

Im NOESY-Spektrum der Verbindung konnten Kopplungssignale zwischen H13/H20 und H12/H19 (*Abbildung 106c*) gefunden werden. Analog der Motoren **1** und **3** orientieren sich die Methylsubstituenten der Methoxygruppen in der Struktur von *Z-4* in Richtung der aromatischen H-Atome 12 und 13. Die *Z*-Konfiguration der Verbindung konnte durch das Kopplungssignal zwischen H18/H22 eindeutig belegt (*Abbildung 106d*) werden. Da im ^1H -NMR-Spektrum eine Aufspaltung der Signale H16/H16' bzw. H18/H18' auftrat, scheint eine helikale Struktur sehr wahrscheinlich. Ein eindeutiger Beweis mittels Röntgenkristallstrukturanalyse steht allerdings noch aus. Bisher *dato* konnten keine Kristalle von *Z-4* erhalten werden. Die Orientierung der Helix in *Z-4* konnte mit Hilfe von NMR-Spektroskopie nicht bestimmt werden. Zudem ließ sich nicht feststellen, ob die Phenylsubstituenten im Thioindigoteil des Moleküls zueinander verdreht vorliegen. Allgemein stimmen die in den NMR-Spektren von *Z-4* beobachteten Merkmale gut mit den Daten für die Motoren **1** und **3** überein, so dass für *Z-4* in Lösung im weiteren Verlauf eine helikale Struktur mit *Z*-Konfiguration der Doppelbindung angenommen wurde.

Die nachfolgende *Abbildung 107* und *Abbildung 108* zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von *E-4*.

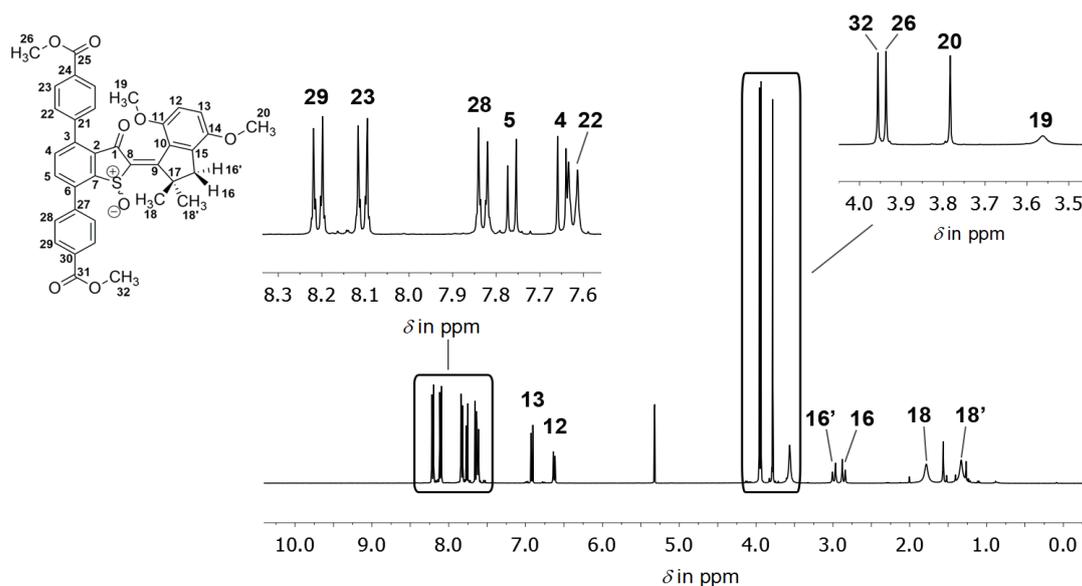


Abbildung 107 ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) von *E-4*. Unübersichtliche Bereiche des Spektrums wurden nochmals vergrößert. Alle Signale sind der Struktur entsprechend zugeordnet. Die Aufspaltung der Signale 16/16' und 18/18' deutet auf eine helikale Form hin.

Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum aus der *Abbildung* konnten der gezeigten Struktur von *E-4* zugeordnet werden. Die *E*-Konfiguration der Doppelbindung wurde mit Hilfe der Analysen aus den 2D-NMR-Daten bestimmt. Die Signale der Kopplungen sind in *Abbildung 109* gezeigt. Die Aufspaltung der Signale 16/16' und 18/18' deuten auf eine helikale Form hin. Die Orientierung der Helix konnte mit den NMR-Spektren nicht bestimmt werden.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum konnten die Signale unter Zuhilfenahme von verschiedenen 2D-NMR-Methoden eindeutig der gezeigten Struktur von *E-4* zugeordnet werden.

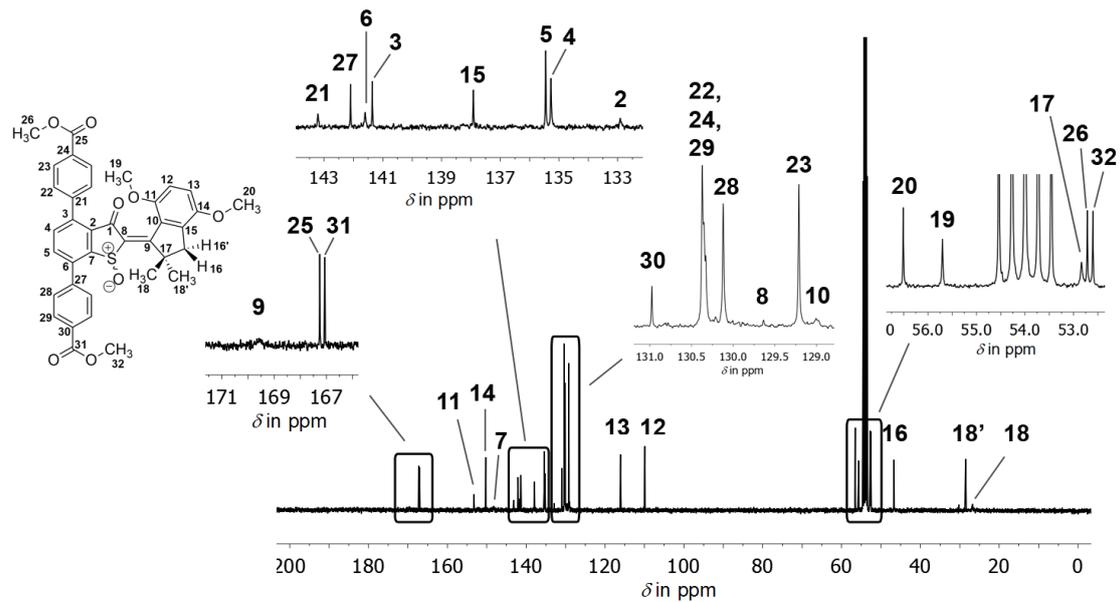


Abbildung 108 ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, CD_2Cl_2) des *E*-4. Unübersichtliche Bereiche des Spektrums wurden nochmals vergrößert. Nicht alle Signale konnten der Struktur entsprechend zugeordnet werden.

Die Zuordnung der Signale konnte nicht eindeutig durchgeführt werden, da bestimmte Signale (z.B. C(2), C(21), C(8), oder C(10)) zu geringe Intensitäten aufwiesen oder sehr breit auftraten. Das C(1)-Signal konnte nicht zugeordnet werden. Die Zuordnung der weiteren Signale konnte der Struktur von *E*-4 entsprechend durchgeführt werden.

In der folgenden *Abbildung 109* sind Ausschnitte der HMBC- und NOESY-Spektren von *E-4* gezeigt. Anhand verschiedener Kopplungen ließen sich Rückschlüsse bezüglich der Struktur von Motor *E-4* in Lösung ziehen.

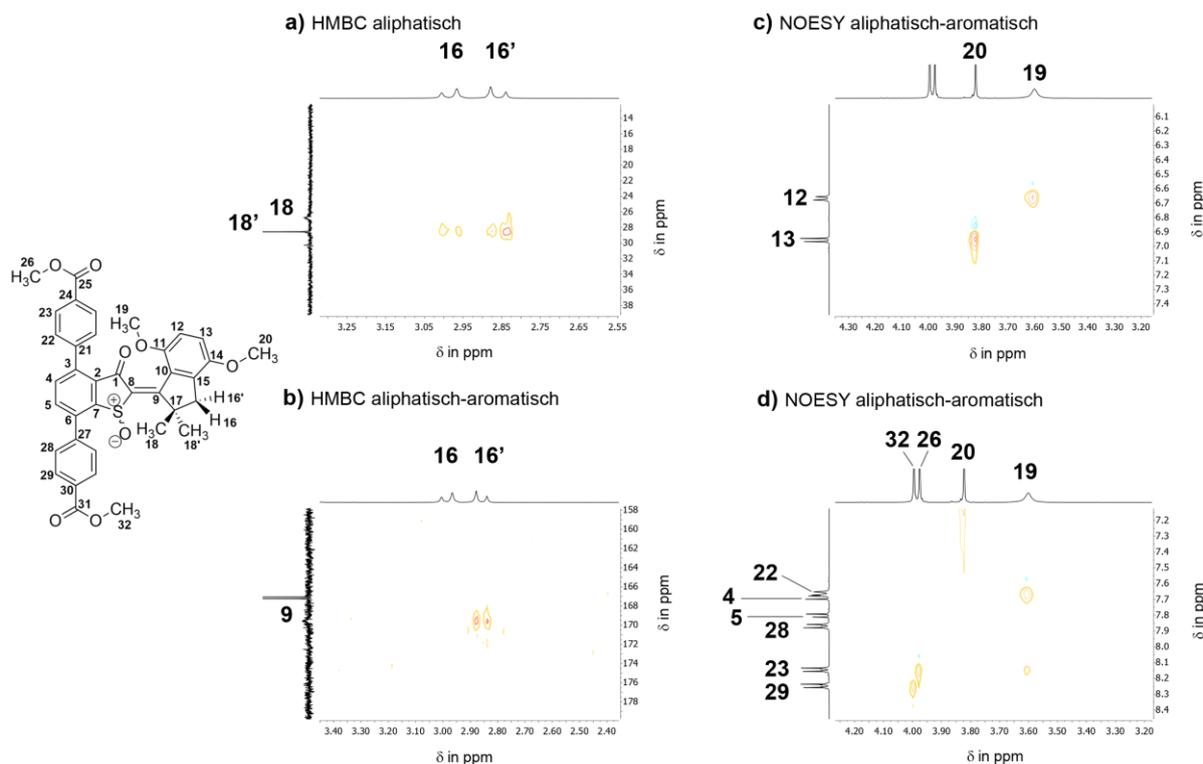


Abbildung 109 2D-NMR-Spektren von *E-4*. a) Ausschnitt des HMBC-Spektroms des aliphatischen Bereichs. Die Kopplung zwischen $16'/18$ und $16/18$ ist nicht zu sehen. b) Ausschnitt des HMBC-Spektroms des aliphatisch-aromatischen Bereichs von *E-4*. Die Kopplung zwischen $16/9$ ist nicht zu sehen, da der Torsionswinkel zwischen $H(16)-C(16)-C(17)-C(9)$ annähernd 90° beträgt. c) Ausschnitt des NOESY-Spektroms des aliphatisch-aromatischen Bereichs von *E-4*. Die Kopplungen der Signale $13/20$ und $12/19$ deuten darauf hin, dass die Methylsubstituenten der Methoxygruppen in Richtung der H-Atome 12 und 13 orientiert sind. d) Ausschnitt des NOESY-Spektroms des aliphatisch-aromatischen Bereichs von *E-4*. Die Kopplungen der Signale $19/22$ und $19/23$ beweisen die *E*-Konfiguration der Verbindung.

Die beobachteten Kopplungen bestimmter Signale traten teilweise sehr schwach auf. Dennoch konnten die Daten aus den 2D-NMR-Spektren aus *Abbildung 109* für eine grobe Einschätzung der Struktur von *E-4* in Lösung genutzt werden. Beide Kopplungen zwischen $16/18$ und $16'/18$ konnten nicht beobachtet werden. Dies konnte auf einen 90° -Torsionswinkel und auf das sehr schwache Signal von C(18) zurückgeführt werden. Die fehlende Kopplung zwischen $16/9$ ließ sich mit Hilfe der Karplus-Beziehung^[69] erklären. In *Abbildung 109c*) ist der aliphatisch-aromatische Bereich des NOESY-Spektroms gezeigt. In diesen Spektren konnten die Kopplungen $12/19$ und $13/20$ beobachtet werden. Die Methylsubstituenten der Methoxygruppen orientieren sich in *E-4* somit ebenfalls in Richtung der aromatischen H-Atome 12 und 13. Die *E*-Konfiguration wurde durch die in *Abbildung 109d*) gezeigten Kopplungen zwischen $19/22$ und $19/23$ bewiesen. Anhand der Aufspaltungen der Signale H-16 und

CH_3 -18 in den ^1H -NMR-Spektren von *E*-4 ist eine helikale Anordnung sehr wahrscheinlich. Die Orientierung der Helix konnte jedoch mit Hilfe der hier gezeigten NMR-Spektren nicht bestimmt werden. Für genauere Angaben sind röntgenkristallographische Untersuchungen von *E*-4 nötig. Allgemein stimmen die in den NMR-Spektren von *E*-4 beobachteten Merkmale gut mit den Daten für die Motoren 1 und 3 überein, so dass für *E*-4 in Lösung im weiteren Verlauf eine helikale Struktur mit *E*-Konfiguration der Doppelbindung angenommen wurde.

In der folgenden *Abbildung 110* und *Abbildung 111* sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des *E*-Isomers von HTI 108 gezeigt.

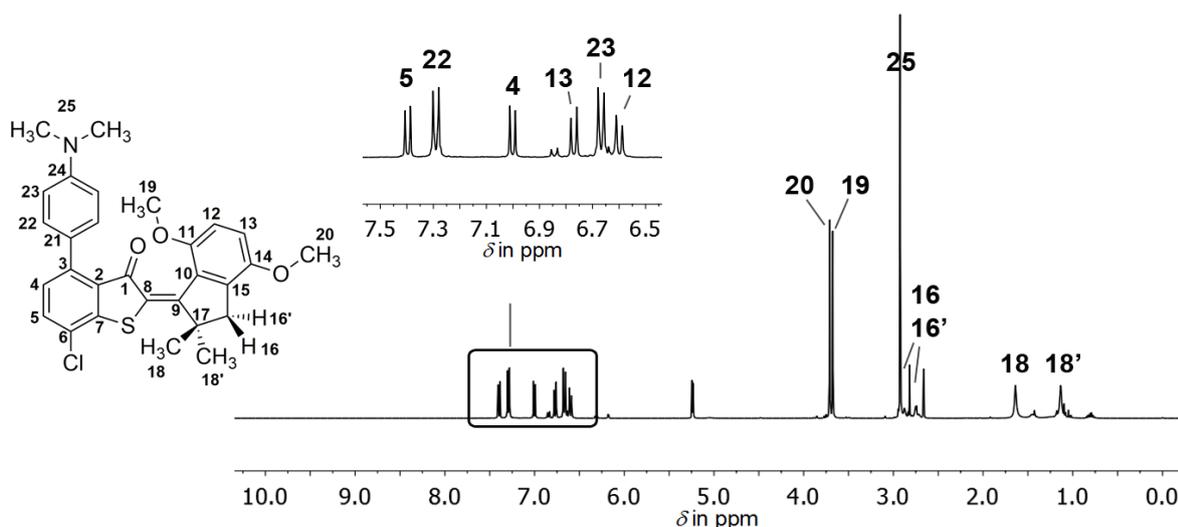


Abbildung 110 ^1H -NMR-Spektrum (599 MHz, CD_2Cl_2) des *E*-Isomers von einfach substituiertem HTI 108. Unübersichtliche Bereich des Spektrums wurden nochmals vergrößert. Alle Signale sind der Struktur entsprechend zugeordnet. Die Aufspaltung der Signale 16/16' ist nicht eindeutig zu sehen. 18 und 18' zeigen zwei getrennte Signale.

Alle Signale konnten der gezeigten Verbindung entsprechend zugeordnet werden. Die Signale der Methylgruppen 18 und 18' weisen eine Aufspaltung auf. Gleiches Verhalten zeigen die Protonen der Position 16, wobei ein Signal durch die Methylgruppen der Aminogruppe überdeckt wurde. Durch die beobachteten Kopplungen in den HSQC-NMR-Spektren konnte die Aufspaltung in die Signale 16 und 16' bestätigt werden. Eine helikale Ausrichtung des Stilbenteils von HTI 108 scheint daher sehr wahrscheinlich.

In der folgenden *Abbildung 111* ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von *E*-108 gezeigt.

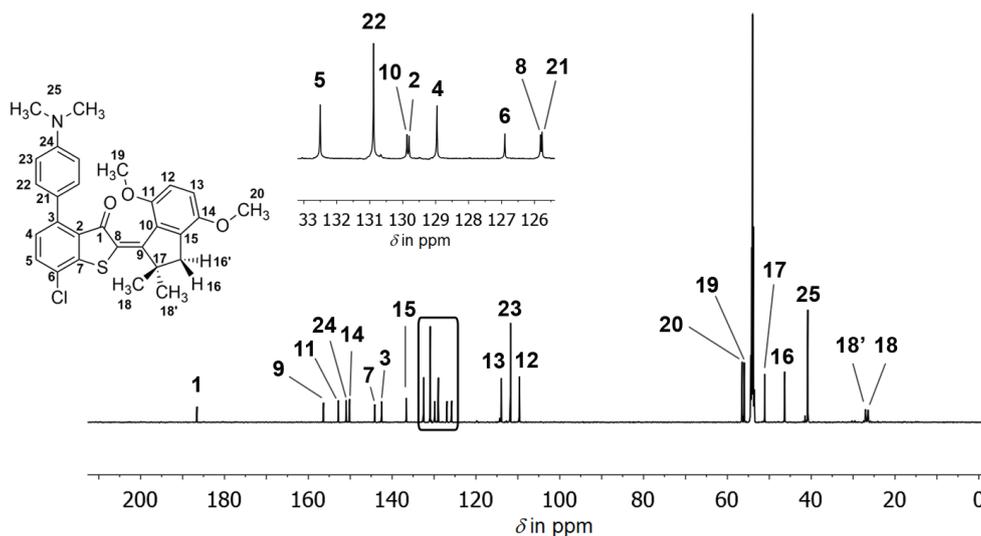


Abbildung 111 ^{13}C -NMR-Spektrum (151 MHz, CD_2Cl_2) des *E*-Isomers von einfach substituiertem HTI **108**. Unübersichtliche Bereiche des Spektrums wurde nochmals vergrößert. Alle Signale konnten der Struktur entsprechend zugeordnet werden.

Wie die Abbildung zeigt, konnten alle Signale mit Hilfe von 2D-NMR-Methoden wie HSQC und HMBC der gezeigten Struktur entsprechend zugeordnet werden.

In der folgenden Abbildung 112 ist ein Ausschnitt des NOESY-Spektrums von *E*-**108** gezeigt.

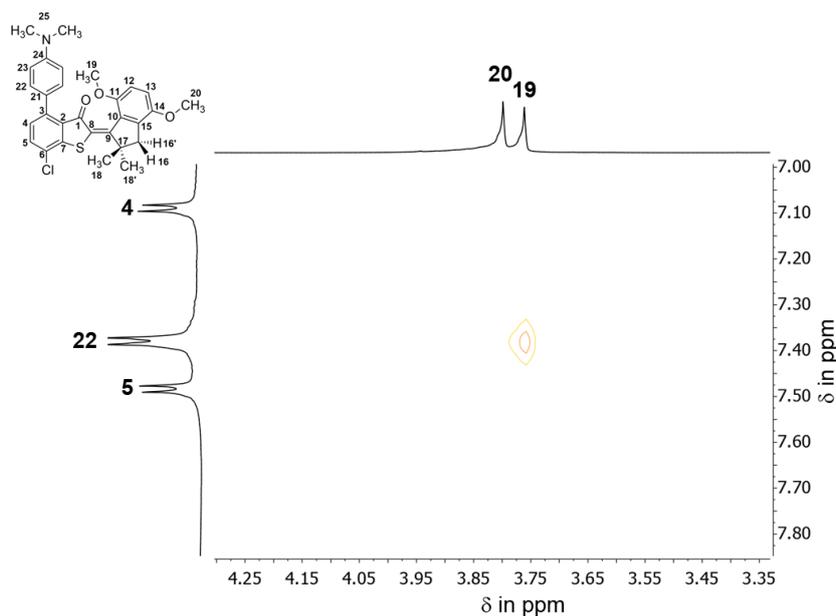


Abbildung 112 NOESY-Spektrum von *E*-**108** in CD_2Cl_2 . Die Kopplung zwischen H-19 und H-22 beweist die *E*-Konfiguration des Moleküls.

Mit Hilfe des NOESY-Spektrums konnte die *E*-Konfiguration eindeutig bestätigt werden. Weitere Aussagen bezüglich der Struktur von *E*-**108** in Lösung konnten nicht getroffen werden. Die Auflösung der 2D-NMR-Spektren war qualitativ zu schlecht, um notwendige Kopplungen beobachten zu können. Eine vollständige Zuordnung der Signale wurde für das *E*-Isomer von **108** durchgeführt. Für das *Z*-**108**

wurde lediglich ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses ist in *Abbildung 113* mit dem Spektrum von *E-108* verglichen.

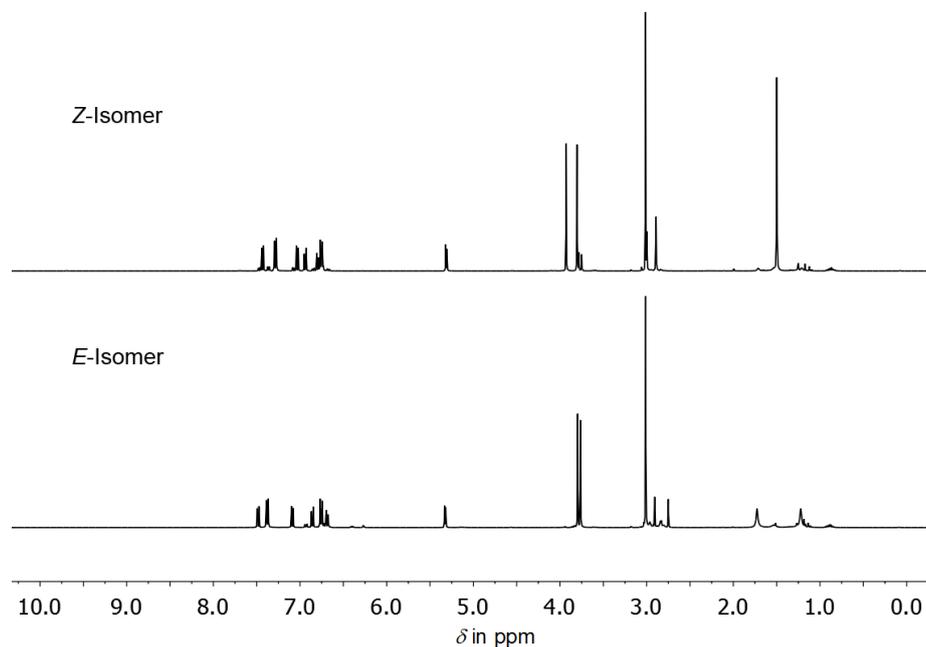


Abbildung 113 Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) der *Z*- und *E*-Isomere von HTI **108** in CD_2Cl_2 .

Der Vergleich zeigt, dass die Aufspaltung der Signale 18 und 16 nur im Spektrum des *E*-Isomers auftritt. Es scheint, dass das *E*-Isomer eine Helix aufweist, die bei Raumtemperatur stabil bleibt. Um genauere strukturelle Erkenntnisse zu erhalten, müssten Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindung durchgeführt werden. Bisher gelang es allerdings nicht, die Verbindung zu kristallisieren.

Die hier gezeigte Untersuchung wurde für den nicht-oxidierten HTI-Photoschalter **108** durchgeführt. Der entsprechende molekulare Motor könnte durch eine Oxidation des Schwefels zum Sulfoxid hergestellt werden. Dieser Syntheseschritt wurde im Zuge dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt.

5.3.3 Untersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie

Im weiteren Verlauf wurden die photophysikalischen Eigenschaften des HTI-Photoschalters **103** und der molekularen Motoren **3** und **4** untersucht. Die Verbindungen **3** und **4** wurden als racemische Mischungen der *Z*- und *E*-Isomere eingesetzt.

Der molare Absorptionskoeffizient ϵ des HTIs **103** ist in *Abbildung 114* gezeigt.

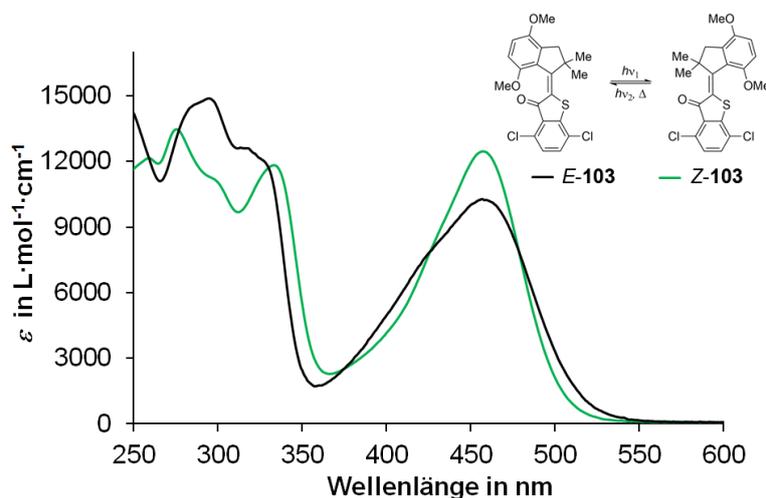


Abbildung 114 Molarer Absorptionskoeffizient ϵ von *Z*-**103** (grün) und *E*-**103** (schwarz) in CH_2Cl_2 , gemessen bei 23 °C.

Um den molaren Absorptionskoeffizienten ϵ beider Isomere von **103** zu erhalten, wurde ϵ von reinem *E*-**103** bestimmt und ϵ von *Z*-**103** rechnerisch angeglichen. Dazu wurde ein UV/Vis-Spektrum von reinem *Z*-**103** gemessen. Anschließend wurden die isobestischen Punkte über eine Isomerisierungsstudie durch Anregung mit Licht ausgehend von reinem *E*-**103** ermittelt. Mit Hilfe dieser Daten konnte der molare Absorptionskoeffizient ϵ des reinen *Z*-Isomers mathematisch über die zuvor ermittelten isobestischen Punkte angeglichen werden. Der Absorptionsbereich der beiden Isomere liegt zwischen 250 nm bis 550 nm. Dabei sind die Absorptionsbanden der beiden Isomere annähernd gleich. Eine signifikante Photochromie ließ sich nicht beobachten. In *Tabelle 14* sind die Absorptionsmaxima (Abs max.) beider Isomere von **103** mit den entsprechenden Werten von ϵ .

Tabelle 14 Absorptionsmaxima von Z und E-**103** im sichtbaren Bereich des Spektrums und entsprechende molare Absorptionskoeffizienten ε .

Z- 103		E- 103	
Abs max. in nm	ε in L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	Abs max. in nm	ε in L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹
277	13482	295	14883
330	11708	-	-
458	12456	459	10244

Der Vergleich in der Tabelle verdeutlicht die Ähnlichkeit der Spektren. Eine separate Anregung der Isomere scheint problematisch.

Die Z/E- und E/Z- Isomerisierung von **103** wurde in CH₂Cl₂ sowohl mittels UV/Vis- als auch mit NMR-Spektroskopie untersucht. Für die UV/Vis-Studien wurde ausgehend von reinem Z-Isomer mit Licht der Wellenlänge 385 nm in unterschiedlichen Intervallen angeregt. Die Lösung von reinem E-Isomer wurde mit zwei verschiedenen Wellenlängen 405 nm und 515 nm bestrahlt, um zu testen, welcher Wellenlängenbereich besser geeignet ist. Die NMR-Studien wurden ausgehend von einer Isomerenmischung von **103** im Verhältnis 75/25 E:Z durch Anregung mit der Wellenlänge 385 nm durchgeführt. In *Abbildung 115* sind alle Spektren gezeigt.

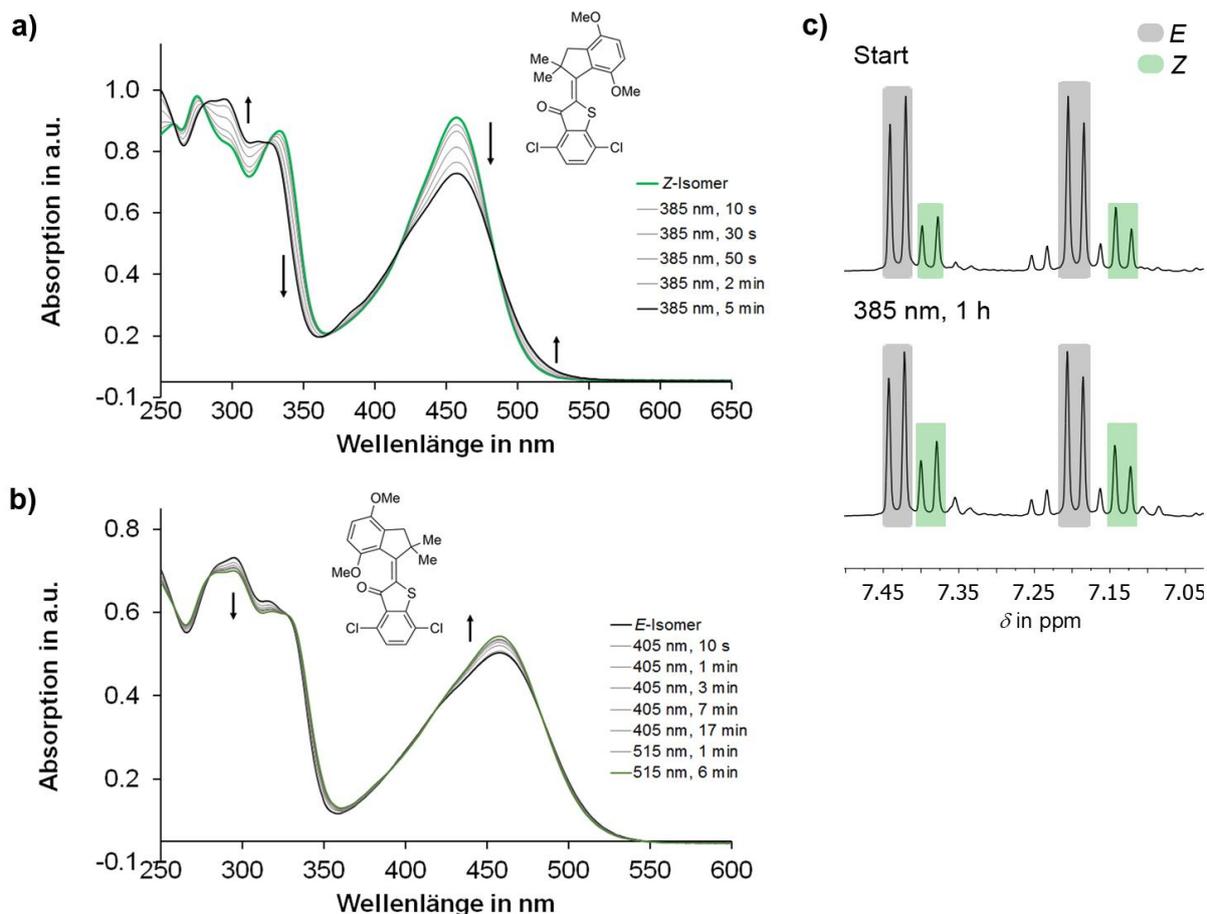


Abbildung 115 Photoisomerisierungsstudien von **103** in CH_2Cl_2 . a) Ausgehend von reinem Z-Isomer (grün) wurde mit 385 nm für 10 s, 30 s, 50 s, 2 min und 5 min (schwarz) bestrahlt. Die Änderungen des Spektrums sind durch schwarze Pfeile angezeigt. Durch die Isomerisierung in das E-Isomer wurden fünf isobestische Punkte bei 280, 326, 368, 416 und 485 nm sichtbar. Der E-Anteil nach der Isomerisierung wurde nicht bestimmt. b) Ausgehend von reinem E-Isomer (schwarz, $c = 2,68 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) wurde mit Licht der Wellenlänge 405 nm für 10 s, 1, 3, 7, und 17 min bestrahlt. Anschließend wurde mit der Wellenlänge 515 nm für 1 min und 6 min (dunkelgrün) bestrahlt. Die Änderungen des Spektrums sind durch schwarze Pfeile angezeigt. Der Z-Anteil nach der Bestrahlung wurde nicht bestimmt. c) Ausschnitt des Tieffeldbereichs des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums einer E/Z-Mischung von **103** vor und nach Bestrahlung mit 385 nm für 1 h. Das Verhältnis ändert sich von 75/25 auf 67/33 E zu Z.

Wie die UV/Vis-Spektren zeigen, konnte in beiden Fällen eine Umwandlung in das jeweils andere Isomer beobachtet werden. Die Umsetzung von Z nach E ist dabei höher als von E nach Z. Da E-**103** das thermodynamisch stabilere Isomer bildet, könnte zeitgleich zur Photoisomerisierung ausgehend von Z-**103** eine thermische Isomerisierung in E-**103** ablaufen. Die wahrscheinlichere Erklärung ist eine höhere Quantenausbeute für den Z→E-Prozess. Durch die fehlende Photochromie wurde die Auswahl einer passenden Wellenlänge ausgehend von E-**103** erschwert, weshalb für die Studie die beiden Wellenlängen 405 und 515 nm untersucht wurden. In *Abbildung 115c*) ist ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Mischung von E und Z im Verhältnis 75/25 gezeigt. Durch eine Anregung mit der Wellenlänge 385 nm für 1 h konnten 8% in das Z-Isomer umgewandelt werden. Dieses Verhältnis entspricht dem

Isomerenverhältnis am PSS für die Wellenlänge 385 nm. Andere Wellenlängen wurden nicht untersucht. Auch eine Bestrahlungsstudie ausgehend von reinem *Z*-Isomer wurde nicht durchgeführt.

In *Abbildung 116* ist der molare Absorptionskoeffizient ϵ der beiden Doppelbindungsisomere von Motor **3** in CH_2Cl_2 gezeigt. Dazu wurde ϵ von *E*-**3** bestimmt und anschließend ϵ von *Z*-**3** über die isosbestischen Punkte mathematisch angeglichen.

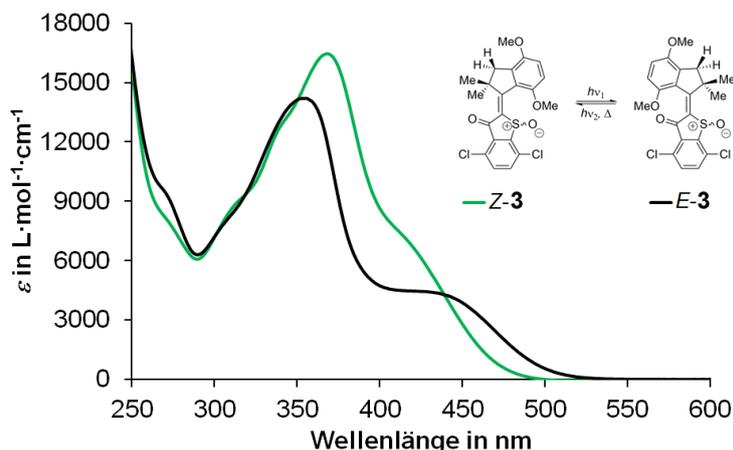


Abbildung 116 Molare Absorptionskoeffizienten ϵ der racemischen Mischungen von *Z*-**3** (grün) und *E*-**3** (schwarz) in CH_2Cl_2 , gemessen bei 23 °C.

Der Absorptionbereich für *Z*-**3** erstreckt sich über einen Wellenlängenbereich von 250 – 490 nm und für *E*-**3** über einen Wellenlängenbereich von 250 – 530 nm. Es konnte geringe Photochromie der beiden Isomere beobachtet werden. Im Bereich zwischen 490 nm und 530 nm ist mit den geeigneten Wellenlängen eine ausschließliche Anregung von *E*-**3** möglich. Die UV/Vis-Spektren der *Z*- und *E*-Isomere von Motor **3** ähneln den Spektren von Motor **1**. Bei beiden *E*-Derivaten von **1** und **3** konnte eine ausgeprägte Absorptionsschulter beobachtet werden. Im Vergleich zu Motor **1** (siehe Kapitel 3, *Abbildung 28*) liegt die Absorption von **3** um etwa 20 nm (in *Z*) bzw. 30 nm (in *E*) bathochrom verschoben vor. Der molare Absorptionskoeffizient der *Z*- und *E*-Isomere von **3** nimmt im Vergleich zu **1** größere Werte an. Beide Effekte können durch den Elektronenzug der Chlorsubstituenten erklärt werden, die zu einem stärkeren push-pull-System in der Verbindung führen. Das Absorptionsmaximum (Abs max.) von *E* liegt bei 356 nm und damit im Vergleich zum *Z*-Isomer um 12 nm hypsochrom verschoben. Dies entspricht dem Absorptionsverhalten von Motor **1** (siehe *Abbildung 28*). In *Tabelle 15* sind die Absorptionsmaxima der beiden Isomere zusammen mit den entsprechenden Werten für ϵ aufgelistet.

Tabelle 15 Absorptionsmaxima des *Z*- und *E*-Isomers von Motor **3** im sichtbaren Bereich des Spektrums und entsprechende molare Absorptionskoeffizienten ε .

<i>Z</i> - 3		<i>E</i> - 3	
Abs max. in nm	ε in L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	Abs max. in nm	ε in L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹
368	16458	356	14201

Um die Isomerisierungseigenschaften von **3** zu untersuchen, wurden Lösungen der reinen *Z*- und *E*-Isomere in CH₂Cl₂ mit entsprechenden Wellenlängen bestrahlt. Die dabei erhaltenen Spektren sind in *Abbildung 117* gezeigt. Ausgehend vom eingesetzten Isomer fand eine Umwandlung in das jeweils andere Isomer statt, wie die *Abbildung* zeigt. *Z*-**3** wurde mit Licht der Wellenlänge 365 nm in bestimmten Zeitintervallen bestrahlt (siehe *Abbildung 117a*). Im UV/Vis-Spektrum wurden drei isosbestische Punkte bei 317, 352 und 440 nm sichtbar. Das Absorptionsmaximum wurde durch die Isomerisierung hypsochrom um 13 nm verschoben. In *Abbildung 117b*) ist die Isomerisierung ausgehend von reinem *E*-Isomer ($c = 8.3 \cdot 10^{-5}$ mol/L) gezeigt. Die Anregung wurde mit Licht der Wellenlänge 490 nm in bestimmten Zeitintervallen durchgeführt. Dabei konnte eine Verschiebung des Absorptionsmaximums (354 nm) um 8 nm zu längeren Wellenlängen (362 nm) beobachtet werden. Der *Z*-Anteil nach der lichtinduzierten Isomerisierung wurde nicht bestimmt.

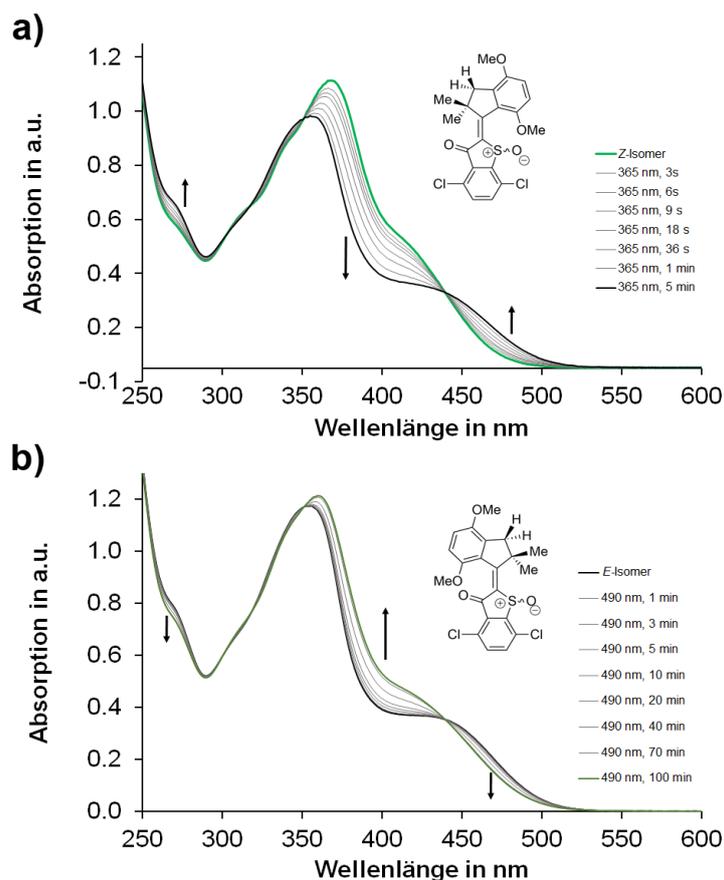


Abbildung 117 Isomerisierungsstudien von **3** in CH_2Cl_2 . a) Ausgehend von reinem *Z*-Isomer (grün) wurde mit Licht der Wellenlänge 365 nm für 3 s, 6 s, 9 s, 18 s, 36 s, 1 min und 5 min bestrahlt. Die Änderungen des Spektrums sind durch schwarze Pfeile angezeigt. Durch die Isomerisierung in das *E*-Isomer (schwarz) wurden drei eindeutige isosbestische Punkte bei 317, 352 und 440 nm sichtbar. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich um 13 nm von 369 nm nach 356 nm. Der *E*-Anteil nach der photoinduzierten Isomerisierung wurde nicht bestimmt. b) Ausgehend von reinem *E*-Isomer (schwarz, $c = 8.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) wurde mit Licht der Wellenlänge 490 nm für 1, 3, 5, 10, 20, 40, 70 und 100 min (dunkelgrün) bestrahlt. Die Änderungen des Spektrums sind durch schwarze Pfeile angezeigt. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich um 8 nm von 354 nm nach 362 nm. Der *Z*-Anteil nach der photoinduzierten Isomerisierung wurde nicht bestimmt.

In **Abbildung 118** ist der molare Absorptionskoeffizient ϵ der beiden *E*- und *Z*-Isomere von Motor **4** in CH_2Cl_2 gezeigt. Dazu wurde ϵ von *Z*-**4** bestimmt und anschließend ϵ von *E*-**4** über die zuvor ermittelten isosbestischen Punkte angeglichen.

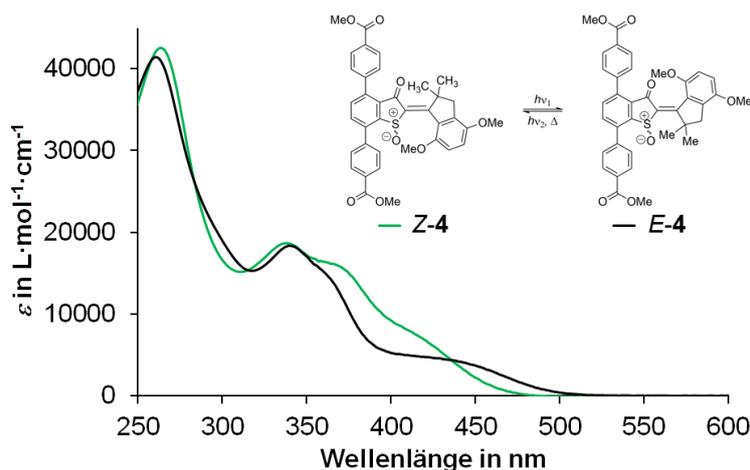


Abbildung 118 Molare Absorptionskoeffizienten ε der racemischen Mischungen von **Z-4** (grün) und **E-4** (schwarz) in CH_2Cl_2 , gemessen bei 23 °C.

Der Absorptionsbereich von **Z-4** erstreckt sich über einen Wellenlängenbereich von 250 – 480 nm und von **E-4** über einen Wellenlängenbereich 250 – 520 nm. Obwohl das π -System signifikant vergrößert wurde, konnte im Vergleich zu Motor **1** keine bathochrome Verschiebung der Absorption beobachtet werden. Vermutlich wird der Effekt durch den Elektronenzug der Carbonsäureestergruppen wieder aufgehoben. Die Isomere zeigen geringe Photochromie. In Bereichen zwischen 480 nm und 520 nm kann mit geeigneten Wellenlängen ausschließlich das **E**-Isomer angeregt werden. Allgemein betrachtet sind die Absorptionskurven der beiden **Z**- und **E**-Isomere von **4** sehr ähnlich, so dass auch die Abs max. nicht stark voneinander abweichen. In Tabelle 14 sind die Werte aufgelistet.

Tabelle 16 Absorptionsmaxima des **Z**- und **E**-Isomers von Motor **4** im sichtbaren Bereich des Spektrums und entsprechende molare Absorptionskoeffizienten ε .

Z-4		E-4	
Abs max. in nm	ε in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Abs max. in nm	ε in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
264	42555	261	41420
338	18678	340	18361

Um die Isomerisierungseigenschaften von Motor **3** zu untersuchen, wurde eine Lösung des reinen **Z**-Isomers von **4** in CH_2Cl_2 mit entsprechenden Wellenlängen bestrahlt. Die dabei erhaltenen Spektren sind in *Abbildung 119* gezeigt.

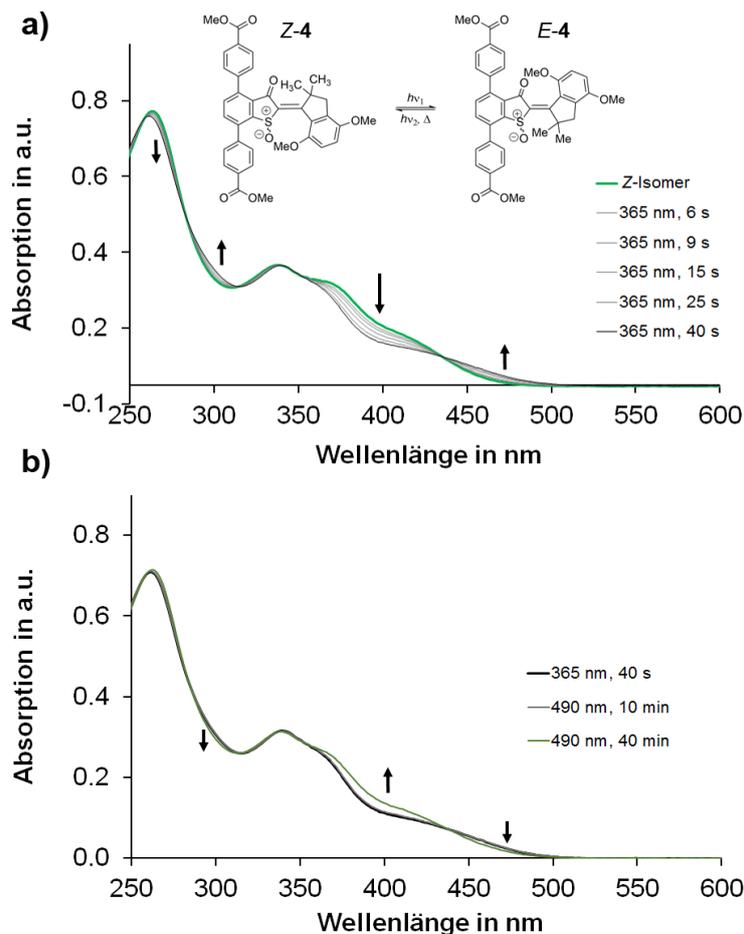


Abbildung 119 Isomerisierungsstudien von Z-4 in CH_2Cl_2 . a) Ausgehend von reinem Z-Isomer (grün, $c = 1.696 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) wurde mit 365 nm für 6 s, 9 s, 15 s, 25 s und 40 s angeregt. Die Änderungen des Spektrums sind durch schwarze Pfeile angezeigt. Durch die Isomerisierung in das E-Isomer (schwarz) wurden fünf isosbestische Punkte bei 258, 284, 315, 340 und 437 nm sichtbar. b) Rückisomerisierung von E nach Z ausgehend von der zuvor durch Anregung mit 365 nm erhaltenen E/Z-Mischung mit unbekanntem Verhältnis. Die Isomerisierung wurde mit Licht der Wellenlänge 490 nm für 10 min und 40 min durchgeführt. Die Änderungen des Spektrums sind durch schwarze Pfeile angezeigt.

Ausgehend von Z-4 fand eine Umwandlung in E-4 statt, wie die Abbildung 119a) zeigt. Z-4 wurde mit Licht der Wellenlänge 365 nm in bestimmten Zeitintervallen angeregt (siehe Abbildung 119a). Im UV/Vis-Spektrum wurden fünf isosbestische Punkte bei 258, 284, 315, 340 und 437 nm sichtbar. Da die beiden Absorptionskurven sehr ähnlich verlaufen, konnte keine signifikante Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachtet werden. In Abbildung 119b) ist die Rückisomerisierung von E nach Z gezeigt. Dazu wurde die erhaltene E/Z-Mischung mit Licht der Wellenlänge 490 nm für insgesamt 40 min angeregt. Die spektralen Veränderungen waren dabei geringfügig. Das erhaltene UV/Vis-Spektrum entspricht dem PSS für die Anregung der Isomerenmischung mit 490 nm. Der Anteil des Z-Isomers wurde nicht bestimmt. Weitere Wellenlängen wurden nicht untersucht.

Ausgehend von reinem *Z*-4 in CD_2Cl_2 wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie der Anteil von *E*-4 nach der Anregung mit Licht der Wellenlänge 450 nm für 50 min bestimmt. *Abbildung 120* zeigt einen Vergleich der beiden Spektren vor und nach der Isomerisierung

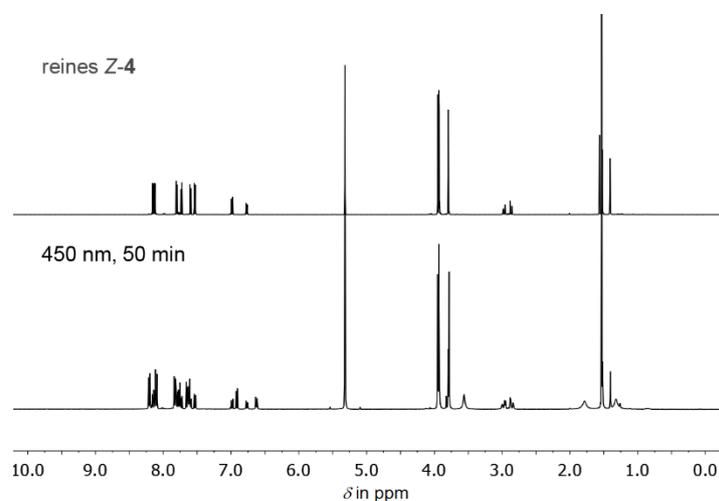


Abbildung 120 Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (600 und 400 MHz, CD_2Cl_2) vor und nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 450 nm für 50 min. Ausgehend von reinem *Z*-4 wurde nach der Doppelbindungsisomerisierung eine *Z/E*-Mischung in einem Verhältnis von 39/61 erhalten.

Im ^1H -NMR-Spektrum konnte nach der Doppelbindungsisomerisierung der Signalsatz des *E*-Isomers mit einem Anteil von 61% identifiziert werden. Es wurde nicht geprüft, ob dieses Verhältnis dem Isomerenverhältnis am PSS entspricht. Die *E/Z*-Isomerisierung wurde nicht untersucht. Isomerisierungsstudien mit weiteren Wellenlängen stehen noch aus.

5.3.4 Untersuchungen mittels Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie

Die molekularen Motoren **3** und **4** wurden bei -80 °C mittels ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert. Die Verbindungen sollten bezüglich ihrer Isomerisierbarkeit bei tiefen Temperaturen untersucht werden. Zudem sollte geprüft werden, ob durch die Anregung bei niedrigen Temperaturen ein thermisch metastabiles Intermediat populiert wird. Bei einem positiven Nachweis sollte die thermische Barriere für den Übergang zwischen metastabilem und stabilem Isomer bestimmt werden. Da man für beide Motoren **3** und **4** von einem zu Motor **1** analogen Bewegungsablauf ausgehen kann, sollte es sich bei einer Anregung ausgehend von *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M) um das metastabile Isomer *E*-(*S*)-(M)/*E*-(*R*)-(P) handeln, welches über eine thermische Helixinversion in das stabile *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(P)-Isomer übergeht. Bei einer Anregung ausgehend von *E*-(*S*)-(P)/*E*-(*R*)-(P) sollte sich das metastabile Isomer *Z*-(*S*)-(M)/*Z*-(*R*)-(P) bilden, dessen thermische Umwandlung in *Z*-(*S*)-(P)/*Z*-(*R*)-(M) resultiert. Durch den Nachweis dieses Prozesses könnte die unidirektionale Rotation bewiesen werden. Für alle NMR-Experimente wurden racemische Mischungen der jeweiligen *Z*- oder *E*-Isomere eingesetzt. Um im weiteren Verlauf die Lesbarkeit zu vereinfachen, wurden alle Prozesse anhand der vier (*S*)-Isomere *Z*-(*S*)-(P), *E*-(*S*)-(M), *E*-(*S*)-(P) und *Z*-(*S*)-(M) erklärt.

Für die Untersuchung von **3** wurde reines *Z*-Isomer in CD₂Cl₂ (*c* = 1.2 · 10⁻³ mol/L) bei -80 °C mit Hilfe der zuvor erklärten Belichtungsapparatur (siehe Kapitel 3 und Materialien und Methoden) im NMR-Gerät mit einer an eine Glasfaser gekoppelte LED (UHP) der Wellenlänge 365 nm belichtet. Um die Prozesse beobachten zu können, wurden pro NMR-Spektrum eine kurze Messdauer von 16 s gewählt. Die gesamte Messzeit betrug 16 min und umfasste somit 60 ¹H-NMR-Spektren. Die ersten 30 Spektren (8 min) wurden belichtet. Anschließend wurden weitere 30 Spektren im Dunkeln ohne Belichtung bei gleichbleibenden -80 °C gemessen. Die gesamte Messreihe ist in *Abbildung 121* gezeigt.

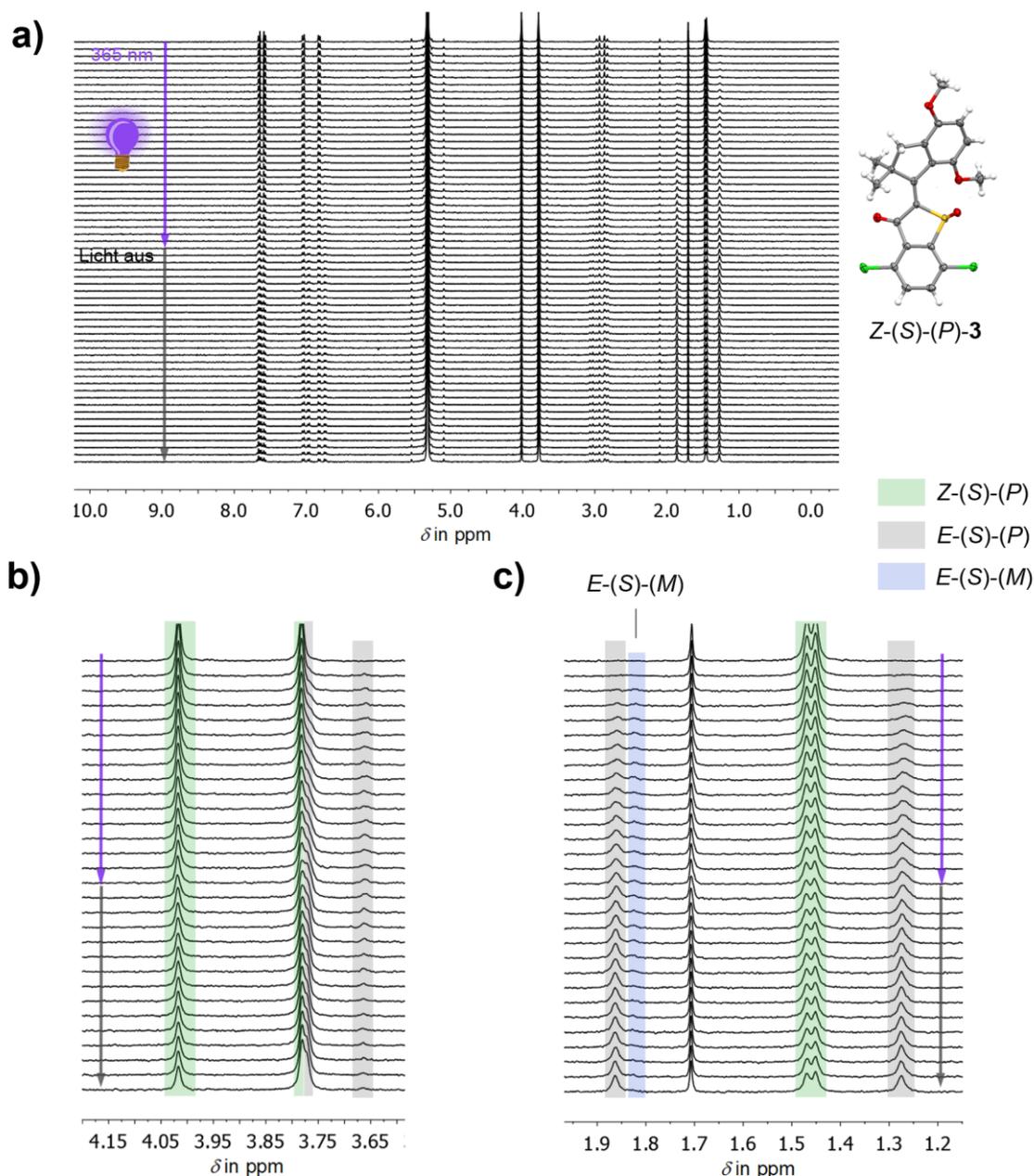


Abbildung 121 $^{1}\text{H-NMR}$ -Messungen von **3** (400 MHz) bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in CD_2Cl_2 ($c = 1.2 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$) während und nach der Anregung mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 365 nm. Startpunkt war eine Lösung aus reinem **Z-3** ($Z-(S)-(P)$, grün). Für einen Zeitraum von 16 min wurde nach jeweils 16 s ein Spektrum gemessen. Bis einschließlich Spektrum 30 wurde mit Licht der Wellenlänge 365 nm angeregt (8 min, lila Pfeil). Anschließend wurden weitere 8 min im Dunklen ohne Belichtung gemessen (grauer Pfeil). a) Alle 60 gemessenen $^{1}\text{H-NMR}$ -Spektren. b) Hochfeldbereich jedes zweiten Spektrums mit den Signalen der Methoxygruppen. Ausgehend von reinem Z -Isomer ($Z-(S)-(P)$, grün) bildet sich ein neuer Signalsatz, der $E-3$ ($E-(S)-(P)$, grau) zugeordnet werden kann. c) Hochfeldbereich jedes zweiten Spektrums mit den Signalen der Methylgruppen. Ausgehend von reinem Z -Isomer ($Z-(S)-(P)$, grün) bildet sich ein neuer Signalsatz, der $E-3$ ($E-(S)-(P)$, grau) zugeordnet werden kann. Das neue zusätzliche Signal bei 1.82 ppm entspricht vermutlich metastabilem $E-(S)-(M)$ -Isomer (blau).

Durch die Anregung mit Licht der Wellenlänge 365 nm konnte eine Photoisomerisierung von Z nach E induziert werden. Der Signalsatz des $E-(S)-(P)$ -Isomers wurde ab dem vierten Spektrum beobachtet.

Im letzten ^1H -NMR-Spektrum während der Belichtung betrug das Verhältnis Z/E 58:42. Dieses wurde durch Integration eindeutiger Signale im aromatischen Bereich des Spektrums bestimmt. Im Verlauf der weiteren Messungen im Dunklen ohne Belichtung konnte eine Verschiebung des Verhältnisses auf 50:50 Z/E festgestellt werden. Diese Änderung könnte auf einen ablaufenden thermischen Prozess hindeuten. Bei näherer Betrachtung der Spektren, konnte ein Signalsatz identifiziert werden, der dem metastabilen $E-(S)-(M)$ -Isomer von **3** entsprechen könnte (*Abbildung 121c*), blau). Die Signale konnten ab dem dritten Spektrum der Messung beobachtet werden und nahmen während der Anregung mit 365 nm auf ein Verhältnis von 83:17 $Z-(S)-(P)$ -**3** zu $E-(S)-(M)$ -**3** zu. Während der Messung im Dunklen nahm der Anteil dieser Signale wieder ab (*Abbildung 121c*). Da die Intensität bzw. der Anteil dieser Signale allgemein sehr gering blieb, konnte die thermische Barriere zwischen den beiden E -Isomeren von **3** nicht bestimmt werden. Um weitere Erkenntnisse zu erhalten, wurde zur Isomerisierung derselben Probe eine andere Wellenlänge benutzt. Die Anregung mit einer 450 nm LED (UHP) ergab ein Isomerenverhältnis von 90:10 $E-(S)-(P)/Z-(S)-(P)$ -**3** bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Eine weitere Untersuchung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie wurde ausgehend von reinem Z -**3** in Toluol- d_8 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die veränderte Viskosität und Polarität sollte für eine im Optimalfall verbesserte Population des thermisch instabilen $E-(S)-(M)$ -Isomers genutzt werden. Für die Anregung wurde eine Hochleistungs-LED der Wellenlänge 450 nm verwendet. Wie zuvor wurde die Probe während der NMR-Messung mit Hilfe der Belichtungsapparatur über eine an die LED gekoppelte Glasfaser bestrahlt. Die gesamte Messdauer betrug 20 min (60 Spektren), wobei jedes einzelne Spektrum einer Messzeit von 16 s mit 4 s Pause entsprach. Bis einschließlich Spektrum 29 wurde belichtet (9 min 40 s). Im Anschluss wurden weitere 10 min 20 s im Dunklen ohne Belichtung gemessen. In *Abbildung 122* ist die gesamte Messreihe dazu gezeigt.

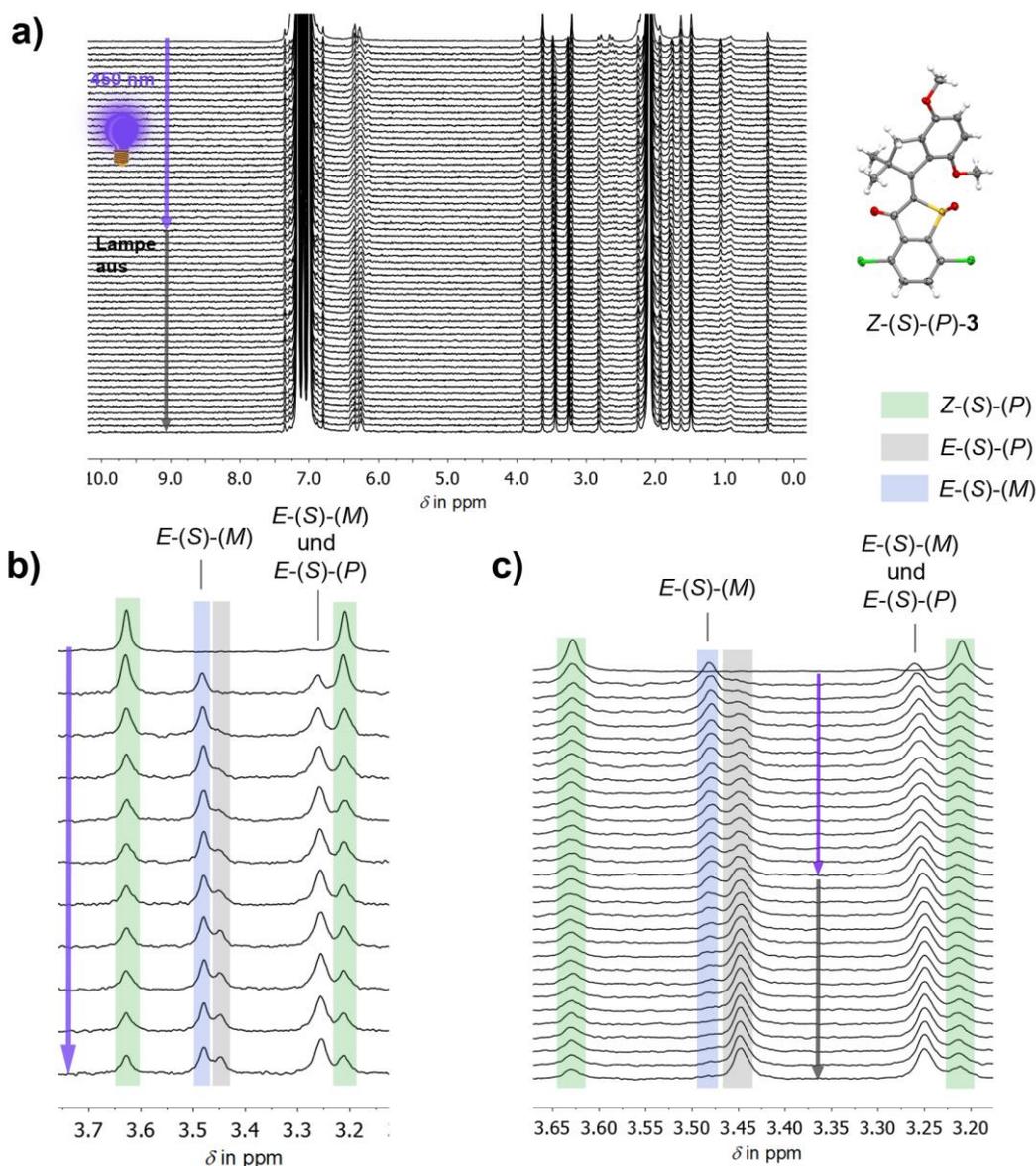


Abbildung 122 ^1H -NMR-Messungen von **3** (400 MHz) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_8 ($c = 1.3 \cdot 10^{-3}$ mol/L) während und nach der Anregung mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 450 nm. Die gesamte Messdauer betrug 20 min (60 Spektren). Jedes Spektrum entspricht einer Messzeit von 16 s mit 4 s Pause. Ausgehend von reinem **Z-3** (Z -(S)-(P), grün)) wurde bis einschließlich Spektrum 29 mit 450 nm angeregt (9 min 40 s, lila Pfeil), anschließend wurden weitere 10 min 20 s im Dunklen ohne Belichtung gemessen (grauer Pfeil). a) Alle 60 gemessenen ^1H -NMR-Spektren. b) Ausschnitt des Hochfeldbereichs mit den Methoxysignalen. Gezeigt sind die ersten 10 gemessenen Spektren während der Anregung mit Licht. Nach 20 s konnte das metastabile E -(S)-(M)-Isomers in einem Verhältnis von 65:35 Z -(S)-(P)/ E -(S)-(M) beobachtet werden. c) Hochfeldbereich jedes zweiten Spektrens mit den Methoxysignalen. Das metastabilen E -Isomers konnte bis zu einem Verhältnis von 50:50 Z -(S)-(P)/ E -(S)-(M) (nach 1 min 20 s) angereichert werden. Der Zeitraum der Belichtung ist mit einem lila Pfeil angezeigt. Während der weiteren Messung im Dunklen nahm das Signal des metastabilen E -Isomers kontinuierlich ab.

In Abbildung 122b) wurde der Hochfeldbereich mit den Methoxysignalen vergrößert. Abgebildet sind die ersten 10 Spektren während der Beleuchtung. Ausgehend von reinem Z -(S)-(P)-**3** (grün) konnte

nach 20 s (= Messzeit von einem Spektrum) ein neuer Signalsatz beobachtet werden, der dem metastabilen $E-(S)-(M)$ -Isomer (in der Abbildung blau) entspricht. Der Anteil nach 20 s betrug 35% relativ zum Z -Isomer. Der Signal nahm unter kontinuierlicher Bestrahlung bis auf 50:50 $Z-(S)-(P)/E-(S)-(M)$ (nach 4 Spektren = 80 s). Dies entspricht dem Isomerenverhältnis am PSS. Ab diesem Zeitpunkt wurde der Signalsatz des stabilen E -Isomers ($E-(S)-(P)$, grau) sichtbar. Die Signale des $E-(S)-(P)-\mathbf{3}$ nahmen zu, gleichzeitig konnte eine kontinuierliche Abnahme des $Z-(S)-(P)$ -Isomers festgestellt werden. Nach 580 s (= 29 Spektren) wurde die Belichtung beendet (lila Pfeil) und weitere 620 s (= 31 Spektren) im Dunklen ohne Belichtung bei gleichbleibenden $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. Dabei wurde der Signalsatz des metastabilen $E-(S)-(M)$ -Isomers vollständig abgebaut, während das Signal von $E-(S)-(P)-\mathbf{3}$ weiter anstieg (siehe *Abbildung 122c*). Der Signalsatz von $Z-\mathbf{3}$ veränderte sich nicht. Das gebildete metastabile $E-(S)-(M)$ -Isomer wurde innerhalb eines Zeitraums von 2 min (= 10 Spektren) ab dem Beenden der Lichtquelle vollständig in das stabile $E-\mathbf{3}$ überführt. Mit dieser kinetischen Messung ließ sich die thermische Barriere zwischen den beiden E -Isomeren von $\mathbf{3}$ bestimmen. Alle erforderlichen Daten und Diagramme sind in *Abbildung 123* gezeigt.

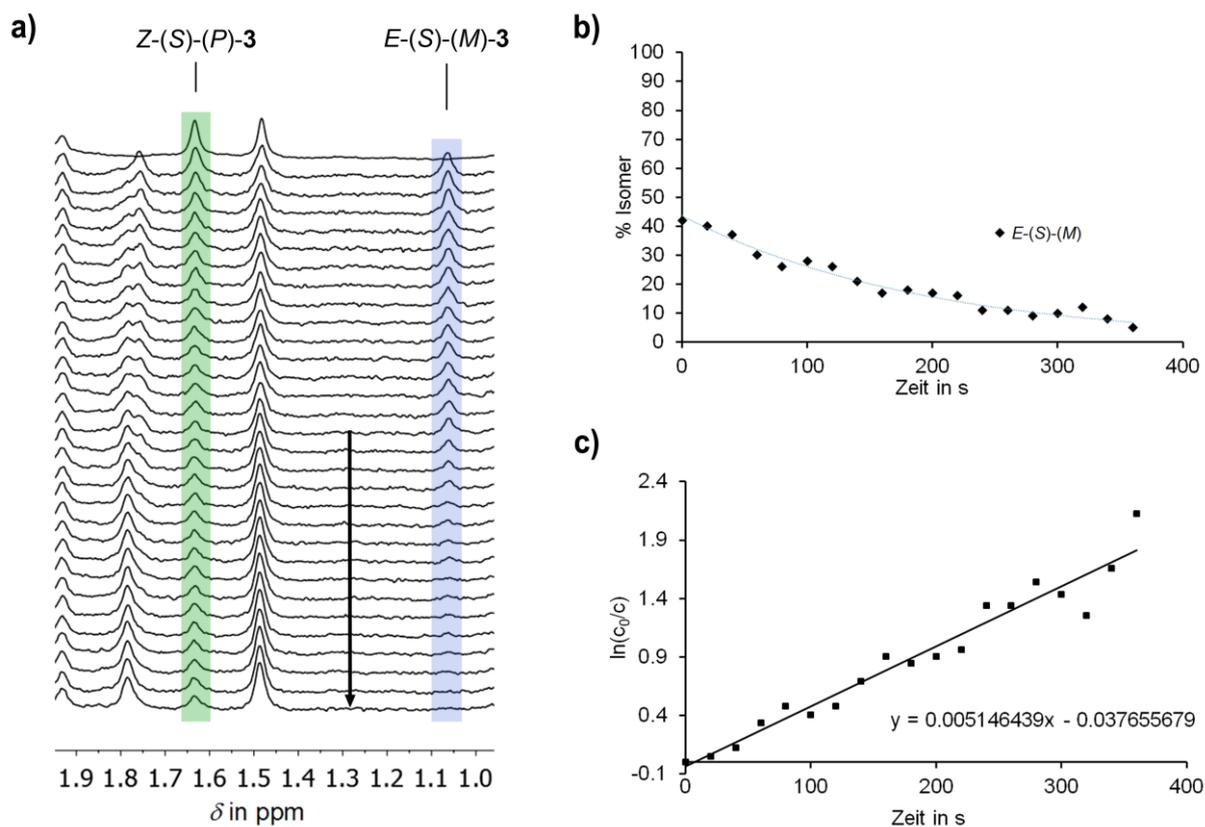


Abbildung 123 Kinetik der thermischen Umwandlung des metastabilen $E-(S)-(M)$ -Isomers von Motor **3** in das stabile $E-(S)-(P)$ -Isomer in Toluol- d_8 ($c = 1.3 \cdot 10^{-3}$ mol/L) bei -80 °C nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 450 nm ausgehend von reinem $Z-3$. Nur jedes 2. Spektrum der Messung ist gezeigt. Die Analyse wurde Im Dunklen durchgeführt, siehe schwarzer Pfeil in der Abbildung. a) Ausschnitt des Hochfeldbereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz) mit den Signalen der Methylgruppen zur Bestimmung des Isomerenverhältnisses mittels Integration (Z -Isomer grün, metastabiles E -Isomer blau). Die gezeigten Signale entsprechen den Methylgruppen. Das Zeitintervall zwischen den Spektren beträgt 20 s. Die gesamte Messung wurde über einen Zeitraum von 20 min durchgeführt. Davon wurde 9 min 40 s belichtet und 10 min 20 s im Dunklen ohne Belichtung gemessen. b) Abnahme des prozentualen Anteils des metastabilen $E-(S)-(M)$ -Isomers über die Zeit t in s. c) Auftragung des Logarithmus $\ln(c_0(E)/c(E))$ gegen die Zeit t in s. Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht der Geschwindigkeitskonstanten $k_{(E-(S)-(M) \rightarrow E-(S)-(P))} = 0.005146 \text{ s}^{-1}$.

Um die thermische Barriere zwischen $E-(S)-(M)-3$ und $E-(S)-(P)-3$ bestimmen zu können, wurde die Abnahme des metastabilen E -Isomers über die Zeit durch Integration der entsprechenden Signale bestimmt. Die thermische Isomerisierung von $E-(S)-(M)$ nach $E-(S)-(P)$ entspricht einer Kinetik erster Ordnung. Die Umwandlung verlief zu 100% in das stabile E -Isomer. Damit konnte die Barriere über die *Eyring*-Gleichung berechnet werden (siehe Materialien und Methoden für die Formeln und genaue Herleitung der Berechnung). Um die Geschwindigkeitskonstante k zu bestimmen, wurde der Logarithmus $\ln(c_0/c)$ gegen die Zeit t in s aufgetragen. Die Werte c_0 und c entsprechen jeweils dem Integral des E -Isomers zu Beginn der Messung bzw. am jeweiligen Zeitpunkt der weiteren Messungen. Die Gleichgewichtskonstante k für diese thermische Isomerisierung wurde aus der Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmt und beträgt in diesem Fall $k_{(E-(S)-(M) \rightarrow E-(S)-(P))} = 0.005146 \text{ s}^{-1}$. Durch

Einsetzen der erhaltenen Werte in die Gleichung und Umformen ergibt sich für den thermischen Übergang zwischen den beiden Isomeren mit *E*-Konfiguration eine thermische Barriere von $\Delta G^* = 13.16$ kcal/mol. Im Vergleich mit dem Wert für die Barriere des HTI-Motors **1** ($\Delta G^* = 13.10$ kcal/mol) konnte ein geringer Unterschied von 0.06 kcal/mol erhalten werden. Die Rotationsbewegung der beiden Motoren **1** und **3** läuft somit ähnlich schnell ab.

Diese Untersuchung zeigt die ersten 180° der direktionalen Rotationsbewegung von Motor **3** um die zentrale Doppelbindung. Ausgehend von *Z*-(*S*)-(P)-**3** resultiert eine Anregung mit Licht der Wellenlänge 450 nm in der Isomerisierung um die zentrale Doppelbindung, wobei das thermisch instabile *E*-(*S*)-(M)-Isomer gebildet wird. Dieses Isomer wandelt sich über eine thermische Helixinversion in das stabile *E*-(*S*)-(P)-Isomer um. Insgesamt dreht sich der Stilbenteil in Motor **3** um 180° um die zentrale Doppelbindung. Aufgrund der in **3** vorhandenen Stereodeskriptoren ist die Rotationsrichtung vorgegeben.

Um zu prüfen, ob bei einer Isomerisierung ausgehend von *E*-(*S*)-(P)-**3** ein metastabiles Intermediat mit *Z*-Konfiguration gebildet wird, wurde eine Lösung des reinen *E*-Isomers in CD₂Cl₂ hergestellt und mittels NMR-Spektroskopie bei -80 °C analysiert. Für die Messreihe wurde die Bestrahlungsapparatur mit einer LED-gekoppelten Glasfaser verwendet. Jedes Spektrum entspricht einer Messdauer von 20 s (16 s Messzeit + 4 s Pause zwischen jeder Messung). Die erste Messreihe mit der Wellenlänge 450 nm wurde vorzeitig abgebrochen und es wurde zur Wellenlänge 520 nm gewechselt. Alle Spektren und relevanten Ausschnitte sind in *Abbildung 124* gezeigt.

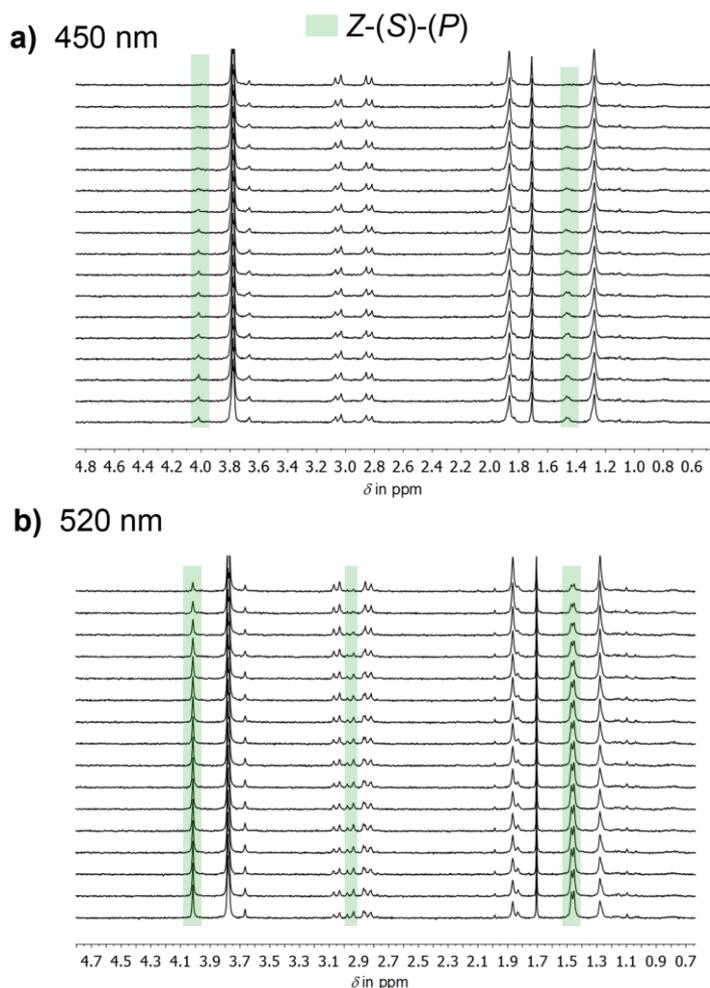


Abbildung 124 a) ^1H -NMR-Messungen ausgehend von reinem *E*-**3** (400 MHz) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 ($c = 1.78 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$) während der Anregung mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 450 nm. Jedes Spektrum entspricht einer Messzeit von 20 s. Gezeigt ist der Hochfeldbereich jedes zweiten Spektrums. Die Signale des *Z*-Isomers steigen nur langsam an. b) ^1H -NMR-Messungen während der Anregung mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 520 nm. Jedes Spektrum entspricht einer Messzeit von 20 s. Gezeigt ist der Hochfeldbereich jedes vierten Spektrums. Die Signale des *Z*-Isomers steigen sichtbar an. Ein Signalsatz, der auf ein metastabiles Intermediat mit *Z*-Konfiguration hindeutet, konnte nicht beobachtet werden.

Mit beiden untersuchten Wellenlängen konnte eine *E/Z*-Isomerisierung ausgehend von *E*-**3** beobachtet werden. Die Anregung mit der Wellenlänge 520 nm scheint effektiver abzulaufen. Ein Signalsatz eines metastabilen Intermediats mit *Z*-Konfiguration wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ nicht gebildet. Einen indirekten Beweis der zweiten 180° -Drehung lieferte die Isomerisierung ausgehend von *E*-(*S*)-(P)-**3**, die ausschließlich in *Z*-(*S*)-(P)-**3** resultierte. Eine Rückwärtsbewegung konnte folglich ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend rotiert der Stilbenteil von Motor **3** um 360° relativ zum Thioindigoteil. Der erste Rotationsschritt wird durch eine photoinduzierte Isomerisierung um die zentrale Doppelbindung durch Anregung mit Licht der Wellenlänge 450 nm eingeleitet. Dadurch wird das metastabile *E*-(*S*)-(M)-Isomer gebildet. Im nachfolgenden thermischen Prozess invertiert die Helix des Isomers von (*M*) nach

(*P*), so dass das stabile *E*–(*S*)–(*P*)–Isomer gebildet wird. Wird dieses Isomer mit Licht der Wellenlänge 520 nm angeregt, isomerisiert die zentrale Doppelbindung in das Ausgangsisomer *Z*–(*S*)–(*P*)–3. Mit dieser Bewegung ist die 360°–Drehung abgeschlossen. Bei einem zu Motor **1** analogen Rotationsmechanismus sollte ein metastabiles Isomer mit *Z*–Konfiguration populiert werden. Dieses Isomer konnte mittels Tieftemperatur–NMR–Analysen bei -80 °C nicht beobachtet werden. Der damit verbundene thermische Prozess der Helixinversion scheint bei diesen Temperaturen zu schnell abzulaufen. Eine Untersuchung mit NMR–Spektroskopie bei -105 °C wurde nicht durchgeführt.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde Motor **4** auf eine mögliche Motorbewegung untersucht. Dazu sollten Studien bei -80 °C mittels ¹H–NMR–Spektroskopie durchgeführt werden. Es sollte geprüft werden, ob eine Isomerisierung um die Doppelbindung bei dieser Temperatur abläuft und ob ein metastabiles Intermediat beobachtet werden kann. Alle Analysen wurden an den racemischen Mischungen der Doppelbindungsisomere *Z*–**4** und *E*–**4** durchgeführt. In den nachfolgenden Erklärungen wurde zur besseren Lesbarkeit ausschließlich auf das (*S*)–Isomer Bezug genommen. Für das Experiment wurde reines *Z*–**4** in CD₂Cl₂ gelöst und auf -80 °C gekühlt. Die Bestrahlung wurde mit Hilfe der Belichtungsapparatur mit LED–gekoppelter Glasfaser mit einer Hochleistungs–LED der Wellenlänge 450 nm im NMR–Gerät durchgeführt. In *Abbildung 125* sind die erhaltenen Spektren gezeigt.

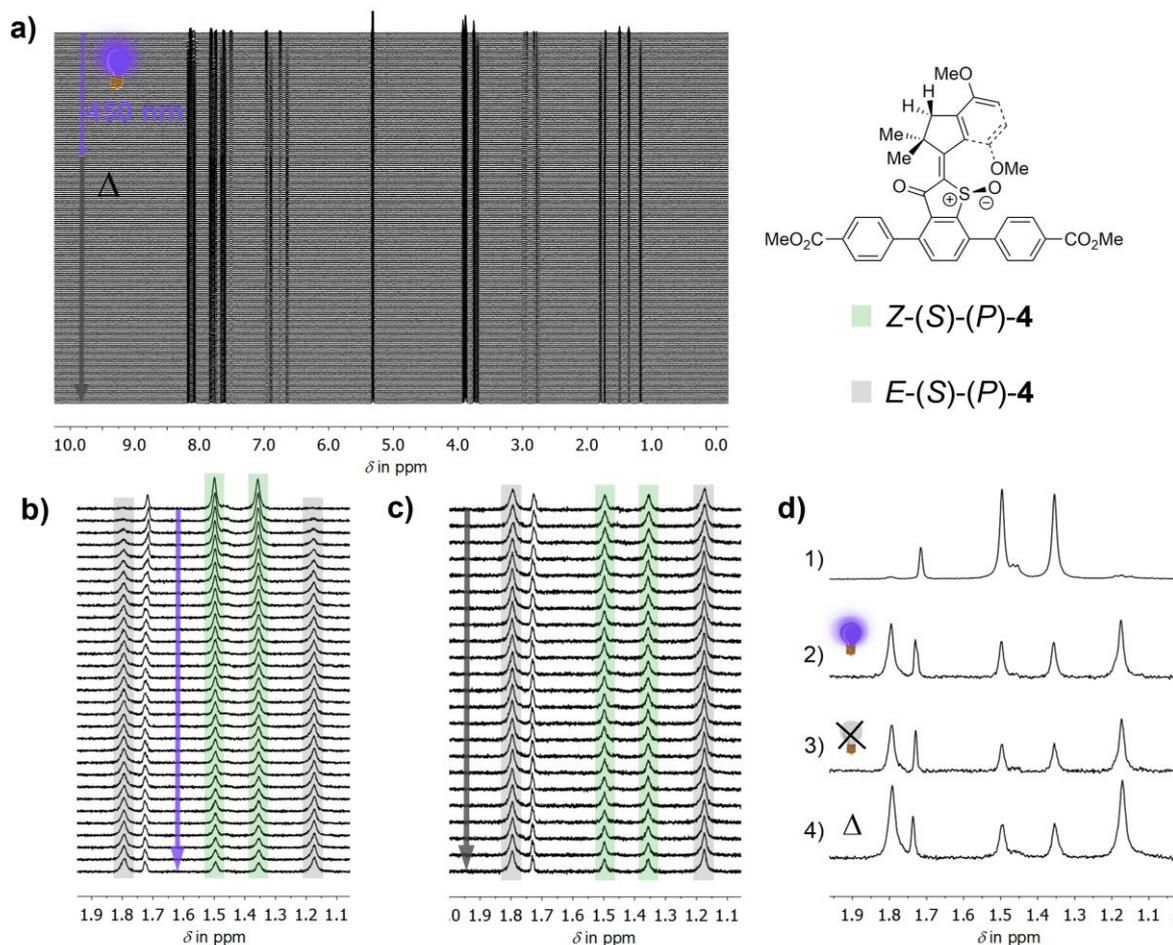


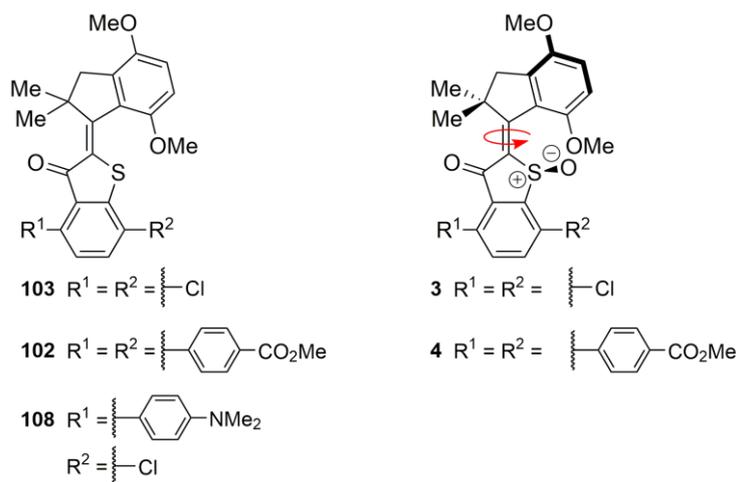
Abbildung 125 $^1\text{H-NMR}$ -Messungen von **Z-4** (400 MHz) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 ($c = 2.55 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$) während und nach der Anregung mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 450 nm . Ausgehend von reinem **Z-4** (**Z-(S)-(P)**, grün) wurde insgesamt für 60 min (180 Spektren) gemessen. Jedes Spektrum entspricht einer Messdauer von 20 s . Bis einschließlich Spektrum 60 (20 min) wurde mit Licht der Wellenlänge 450 nm angeregt (lila Pfeil), anschließend wurden weitere 40 min (120 Spektren) im Dunkeln ohne Belichtung gemessen (grauer Pfeil). a) Alle 180 gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. b) Hochfeldbereich mit den Methylsignalen jedes zweiten Spektrums während des Zeitraums der Belichtung. Nach 40 s (2 Spektren) konnte das Signal des **E-(S)-(P)**-Isomers eindeutig beobachtet werden. Ein Signalsatz für ein metastabiles Isomer bildet sich nicht. Das Isomerenverhältnis im letzten Spektrum der Belichtung beträgt $32:68$ **Z-(S)-(P)/E-(S)-(P)** c) Die ersten 20 Spektren im Dunkeln (grauer Pfeil) nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge 450 nm . Gezeigt ist der Hochfeldbereich mit den Methylsignalen. Es ließ sich keine Änderung der Signalsätze beobachten. Hinweise auf ein metastabiles Intermediat gibt es nicht. d) Hochfeldbereich mit den Signalen der Methylgruppen. Vergleich der Spektren 1) von reinem **Z-4** zu Beginn der Messreihe mit 2) dem letzten Spektrum während der Belichtung mit Licht der Wellenlänge 450 nm , 3) dem letzten Spektrum während der Messung im Dunkeln und 4) dem Spektrum nach Erwärmen auf $23\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 min und erneutem Kühlen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Es konnten keine thermischen Veränderungen der Spektren beobachtet werden.

Die Abbildung zeigt die vollständige Messreihe mit allen 180 Spektren (**Abbildung 125a**) und Ausschnitte der Messung zu bestimmten Zeitpunkten. Während der Anregung mit Licht der Wellenlänge 450 nm wurden insgesamt 60 Spektren gemessen (20 min). In der **Abbildung 125b** ist der Hochfeldbereich mit den Signalen der Methylgruppen jedes zweiten Spektrums der Messung gezeigt.

Das Signal des stabilen *E*-Isomers (*E*-(*S*)-(P)-**4**) konnte nach 40 s Belichtung (= zwei Spektren) beobachtet werden und wurde während der weiteren kontinuierlichen Bestrahlung bis zu einem Isomerenverhältnis von 32:68 *Z*-(*S*)-(P)/*E*-(*S*)-(P) akkumuliert. Ein Signalsatz, der auf ein thermisch metastabiles Isomer hindeutet, konnte nicht identifiziert werden. Auch im Verlauf der Messung im Dunklen konnten keine Hinweise auf einen ablaufenden thermischen Prozess gefunden werden. In *Abbildung 125c*) sind die ersten 20 NMR-Spektren hierzu abgebildet. Um die Signalsätze der Isomere zu den verschiedenen Zeitpunkten der Messung nochmals zu vergleichen, ist in *Abbildung 125c*) der Hochfeldbereich mit den Signalen der Methylgruppen von vier Spektren gezeigt. Spektrum 1) entspricht dem reinen *Z*-Isomer zu Beginn der Messung. Spektrum 2) zeigt das letzte Spektrum während der Belichtung. Spektrum 3) entspricht dem letzten im Dunklen gemessenen Spektrum. Spektrum 4) wurde nach dem Erwärmen des NMR-Röhrchens auf 23 °C für 2 min und erneutem Kühlen auf -80 °C gemessen. Der Vergleich zeigt keine Änderung der Signalsätze. Eine thermische Helixinversion und damit das Signal eines metastabilen Intermediates, wie bei den Motoren **1** und **3**, konnte nicht beobachtet werden. Eine Wiederholung der Messreihe in einem anderen Lösungsmittel (z.B. Toluol) oder bei tieferen Temperaturen (-105 °C) wurde im Zuge dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt.

5.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die Motorderivate **3** und **4**, sowie deren Vorstufen **103** und **102** und ein weiteres HTI-Derivat **108** mit verschiedenen Substituenten am Thioindigoteil untersucht. Für die Synthese wurden gängige Methoden, wie eine Lewis-Säure-katalysierte Kondensationsreaktion des Thioindigoteils mit dem Stilbenteil und anschließende *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung^[80] verwendet. Im letzten Schritt in der Synthese von **3** und **4** wurde der Schwefel zum Sulfoxid oxidiert. In *Schema 34* sind alle HTI-Derivate gezeigt, die in dieser Studie hergestellt und untersucht wurden.



Schema 34 HTI-Verbindungen, die in dieser Studie hergestellt und untersucht wurden.

Verbindung **108** wurde im Zuge dieser Arbeit nicht mehr oxidiert. Alle hier gezeigten Verbindungen konnten mittels NMR-Spektroskopie identifiziert und analysiert werden. Im Falle der Verbindungen **108** und **4** konnte die Doppelbindungskonfiguration durch die in den jeweiligen NOESY-NMR-Spektren auftretenden Kreuzkopplungen bestimmt werden. Die Verbindungen **103**, **104** und Motor **3** konnten mittels Röntgenkristallstrukturanalysen untersucht werden.

Im weiteren Verlauf wurden die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen **103**, **3** und **4** untersucht. Dabei konnte eine Isomerisierung der zentralen Doppelbindung durch Anregung mit der passenden Wellenlänge je nach entsprechendem Absorptionsverhalten erreicht werden.

Die molekularen Motoren **3** und **4** wurden mittels Tieftemperatur-NMR-Messungen untersucht. Dabei sollte die Rotationsbewegung bewiesen werden. Wie bei den Untersuchungen von Motor **1** beobachtet werden konnte, läuft die Rotationsbewegung vierstufig mit zwei photochemischen und zwei thermischen Schritten ab. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bildet die thermische Helixinversion, bei der das photochemisch gebildete metastabile *E*-Isomer in das stabile *E*-Isomer überführt wird. Dieser Prozess sollte für die Motoren **3** und **4** mit Hilfe der Tieftemperatur-NMR-Messungen beobachtet werden. Motor **3** wurde in zwei verschiedenen Lösungsmitteln (CD_2Cl_2 und Toluol- d_8) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Die thermische Helixinversion konnte ausschließlich in Toluol- d_8 beobachtet werden. Der Signalsatz eines metastabilen *E*-(*S*)-(M)-Isomers wurde durch Anregung mit

Licht der Wellenlänge 450 nm bis zu einem Anteil von 50% gebildet und anschließend bei -80 °C thermisch in das stabile *E*-(*S*)-(P)-**3** überführt. Dieser Ablauf entspricht den ersten 180° der Drehbewegung um die zentrale Doppelbindung. In diesem Zusammenhang konnte der Wert für die thermische Barriere der Helixinversion auf $\Delta G^* = 13.16$ kcal/mol bestimmt werden. Im Vergleich zu HTI-Motor **1** ($\Delta G^* = 13.10$ kcal/mol) läuft die Rotationsbewegung in Verbindung **3** in etwa gleich schnell ab. Die *E/Z*-Isomerisierung bei -80 °C wurde ausgehend von reinem *E*-**3** mit Licht der Wellenlänge 520 nm durchgeführt. Ein metastabiles *Z*-Isomer konnte nicht beobachtet werden. Da die Isomerisierung ausschließlich in das *Z*-Isomer verläuft, konnte in Zusammenhang mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen eine 360°-Rotationsbewegung um die zentrale Doppelbindung von Motor **3** bestätigt werden.

Ähnliche Untersuchungen wurden mit Motor **4** durchgeführt. In den Tieftemperatur-NMR-Messungen bei -80 °C in CD₂Cl₂ konnte kein thermisch instabiles Intermediat identifiziert werden. Die thermische Barriere von *E*-(*S*)-(M)-**4** nach *E*-(*S*)-(P)-**4** wurde folglich nicht bestimmt. Eine Doppelbindungsisomerisierung bis zu einem *E*-Anteil von 68% wurde durch eine Anregung mit Licht der Wellenlänge 450 nm erreicht. Eine Wiederholung der Messreihe in einem anderen Lösungsmittel oder bei niedrigerer Temperatur steht noch aus.

Beide Verbindungen **3** und **4** zeigen im Vergleich zu Motor **1** keine stark abweichenden Eigenschaften. Die Absorptionsspektren sind ähnlich, ebenso wie die bisher ermittelten thermischen Barrieren. Die Substitution am Thioindigoteil scheint keinen signifikanten Einfluss zu haben. Weitere Untersuchungen, wie die Bestimmung des thermodynamisch stabilsten Isomers beider Verbindungen **3** und **4** stehen noch aus. Zudem sollte das Energieprofil des Grundzustandes mit Hilfe theoretischer Berechnungen bestimmt werden.

Der Photoschalter **108** stellt eine interessante Ausgangsverbindung in Bezug auf eine mögliche bathochrome Verschiebung der Absorption dar. Die Einführung eines elektronenziehenden Substituenten könnte dabei zum entscheidenden Durchbruch verhelfen. In *Abbildung 126* sind mögliche Substitutionsmuster gezeigt.

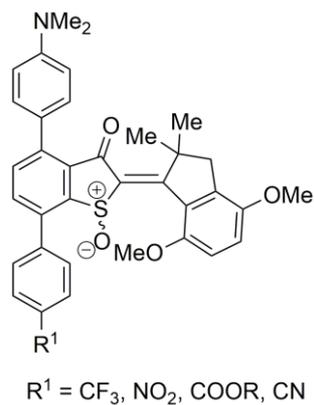


Abbildung 126 Mögliches Substitutionsmuster für Verbindung **108**, um die Absorption in den längerwelligen Bereich des Spektrums zu verschieben.

Durch die Oxidation des Schwefels zum Sulfoxid könnte ein Derivat hergestellt werden, das die Voraussetzungen für eine unidirektionale Motorbewegung durch eine Anregung mit Licht aus dem langwelligen Bereich des Spektrums aufweist.

Teil 2

Untersuchungen alternativer
Rotationsbewegungen in HTI–
Derivaten

6 Einleitung

6.1 Hula-Twist (HT)

Der Mechanismus der primären Sequenz des Sehprozesses nach Anregung von Retinal, wurde vielfach in der Literatur in Bezug auf eine *cis-trans*-Isomerisierung diskutiert.^[81] Von A. Warshel im Jahre 1976 durchgeführte, theoretische Berechnungen der Geometrien im Grund- und angeregten Zustand von Rhodopsin (= 11-*cis*-Retinal, eingebunden in die Proteinmatrix von Opsin) wiesen erstmals auf einen alternativen photoinduzierten Ablauf hin, den sogenannten *Bicycle-Pedal* (BP)-Mechanismus. Die Berechnungen zeigten eine konzertierte Isomerisierung um zwei Doppelbindungen (9-10 und 13-14), die im *all-trans*-Retinal resultiert.^[82] Die Theorie zu dieser Rotationsbewegung basierte auf einer möglichen Bewegungseinschränkung durch die umgebende Proteinmatrix. In den Vorstudien von Liu wurde bei kontinuierlicher Anregung von Rhodopsin 9-*cis*-Retinal beobachtet^[83], so dass im Jahre 1985 für den primären Sehprozess ein alternativer Mechanismus diskutiert wurde.^[4a] Dieser leitete sich vom BP-Mechanismus ab und setzte sich aus einer Isomerisierung um eine Doppelbindung und einer Rotation um die benachbarte Einfachbindung zusammen: der Hula-Twist-Mechanismus (HT). Die gleichzeitige Rotation um zwei Doppelbindungen schien den Autoren zufolge mit dem sehr schnellen Photoisomerisierungsprozess (6 ps)^[84] nicht vereinbar. In *Abbildung 127* ist der Ablauf des von Liu postulierten HT in Rhodopsin gezeigt.

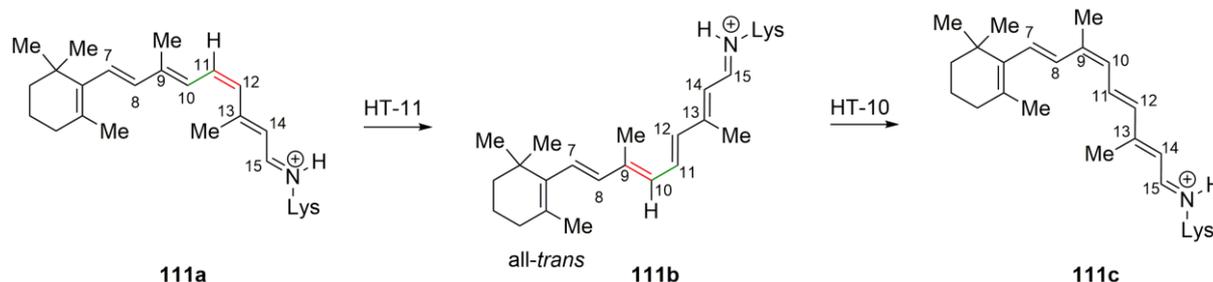


Abbildung 127 Postulierte HT-Photoisomerisierung in Rhodopsin. Die Bewegungsabläufe am C11- und C10-Zentrum resultieren in 9-*cis*-Retinal (**111c**). Die jeweils isomerisierte Doppelbindung wurde rot, die benachbarte, gedrehte Einfachbindung grün markiert.

Die HT-Bewegung in Rhodopsin wurde durch verschiedene Faktoren begründet: einen sehr schnell ablaufenden primären photochemischen Prozess, ein sich schnell einstellendes Photogleichgewicht zwischen Bathorhodopsin, Rhodopsin und 9-*cis*-Rhodopsin, unterschiedliche UV/Vis-Absorptionsspektren und auffällige Ramanspektren. Der Ablauf einer *cis-trans*-Isomerisierung (DBI) und damit einer großen räumlichen Auslenkung eines „Molekülarms“ von Rhodopsin in der Opsin-Matrix schien auf Grund des eingeschränkten Platzangebots im umgebenden Medium nicht sehr wahrscheinlich. Um diesen sterisch restriktiven Aspekt zu berücksichtigen, wurde der alternative HT-Mechanismus als eine 180°-Drehung einer CH-Einheit aus der Ebene heraus beschrieben. Die gebundenen Reste sollten sich demnach innerhalb der Ebene neu orientieren. Die Autoren der Studie

konnten die von ihnen postulierte Hula–Twist Photoisomerisierung nicht direkt mit spektroskopischen Beweisen untermauern. In nachfolgenden Publikationen wurde die DBI–, HT– und BP–Bewegung an verschiedenen Derivaten des Sehprozesses diskutiert.^[4b,85]

In der folgenden *Abbildung 128* sind die verschiedenen Bewegungsmöglichkeiten miteinander verglichen. Bei der DBI bzw. *cis–trans–* oder *Z/E–*Isomerisierung dreht ein Molekülteil um 180° um eine Doppelbindung. Eine Rotation um die Einfachbindung (EBR) findet in allen Verbindungen mit frei drehbarer Einfachbindung statt. Für den Ablauf eines BP–Mechanismus muss ein konjugiertes Doppelbindungssystem vorliegen. Nach Anregung rotieren zwei benachbarte Doppelbindungen um 180° in die gleiche Richtung. Der HT–Mechanismus setzt sich aus einer Rotation um die Doppelbindung und einer Drehung um die benachbarte Einfachbindung zusammen, die gemäß *Liu* konzertiert ablaufen sollten.^[4a] Besonders aber ist der spezielle Ablauf, bei dem vor allem die CH–Gruppe in einer 180° –Drehung aus der Ebene heraus bewegt wird und die Reste innerhalb der Ebene nachrücken und so eine Bewegung mit geringer räumlicher Auslenkung ausführen.

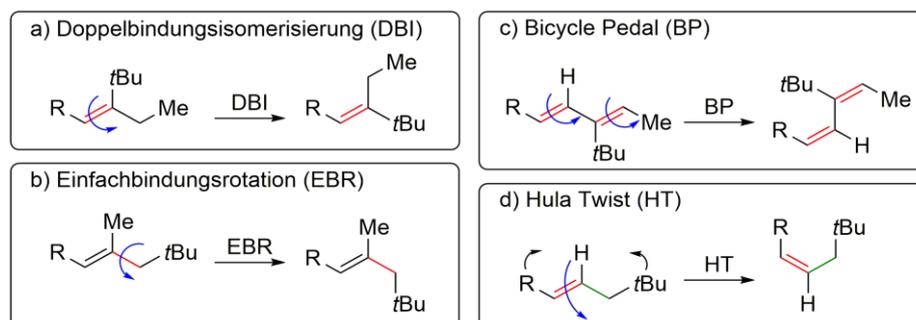


Abbildung 128 Vergleich der verschiedenen Rotationsmöglichkeiten in Doppelbindungssystemen. Die rotierende Bindung wurde rot markiert. Im Falle von HT wurde die benachbarte, rotierende Einfachbindung grün markiert. Blaue Pfeile zeigen die Rotationsrichtung. Bei HT ist die Neuorientierung der Reste in der Ebene mit einem schwarzen Pfeil angezeigt.

Folgestudien von *Asato* et al. zu Retinal–Analoga sollten den HT–Mechanismus im primären Sehprozess aufklären.^[86] Weitere Untersuchungen zu HT umfassten vor allem theoretische Berechnungen^[87] und Studien an Kristallen,^[88] aber auch anderen photoresponsiven Verbindungen, wie Azobenzolen.^[89]

1998 führten *Fuß* und Mitarbeiter eine Studie an Prävitamin D durch.^[90] Dabei untersuchten sie die primären Photoprodukte mit Hilfe von UV/Vis–Spektroskopie nach photochemischer Anregung im organischen Glas bei einer Temperatur von 90 K. Die Verbindung wurde in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Diethylether, *iso*–Pentan und Ethanol (= EPA) gelöst und in einer speziellen Tieftemperaturküvette mit flüssigem Stickstoff auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Im Anschluss wurde die Probe mit verschiedenen Wellenlängen angeregt und jeweils ein UV/Vis–Spektrum gemessen. Auf Grund der Messungen in der kalten Matrix mit hoher Viskosität konnten thermische Folgereaktionen ausgeschlossen werden. Die in der Studie von *Fuß* erhaltenen UV/Vis–

Spektren wiesen Unterschiede zu einer früheren Untersuchung von *Havinga* aus dem Jahre 1983 auf.^[91] Die Autoren vermuteten daher die Bildung verschiedener Photoprodukte. Für die photochemischen Untersuchungen wurde ausgehend von 7-Dehydrocholesterin **D** angeregt und die conrotatorische Ringöffnung induziert. Das dabei erhaltenen UV/Vis-Spektrum entsprach **P₀** und stimmte mit den Ergebnissen aus früheren Studien überein. Weitere Anregung führte zu einer Spezies mit einem UV/Vis-Spektrum, das dem stabilen Konformer von Tachysterin **T** zugeordnet werden konnte. Auch dieses Isomer war aus früheren Untersuchungen bekannt und gut untersucht. Auf Grund der Unterschiede in den UV-Spektren im Vergleich zu den Ergebnissen von *Havinga* et al. kamen die Autoren zu dem Schluss, dass der photochemische Ablauf der beiden Studien vor allem bezüglich der Edukte unterschiedlich sein musste. In der folgenden *Abbildung 130* sind die unterschiedlichen Wege der beiden Studien miteinander verglichen. *Fuß* und Mitarbeiter gingen davon aus, dass in ihrer Studie das metastabile **P₀**-Isomer gebildet wurde, das sich während der kontinuierlichen Bestrahlung in **T** umwandelte. Im Vergleich dazu wurde in der früheren Studie von *Havinga* ausgehend vom stabileren **P**-Isomer angeregt und **T₀** gebildet.

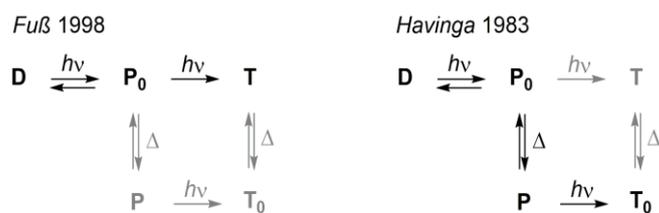


Abbildung 129 Unterschiedliche Reaktionspfade der Studien zur photochemischen Anregung von Prävitamin D.

Die Photoisomerisierung ausgehend von **P₀** in **T** wurde mit einer HT-Bewegung am C6-Zentrum erklärt. In *Abbildung 130* sind die Reaktionsabläufe in Prävitamin D nach der Ringöffnung gezeigt.

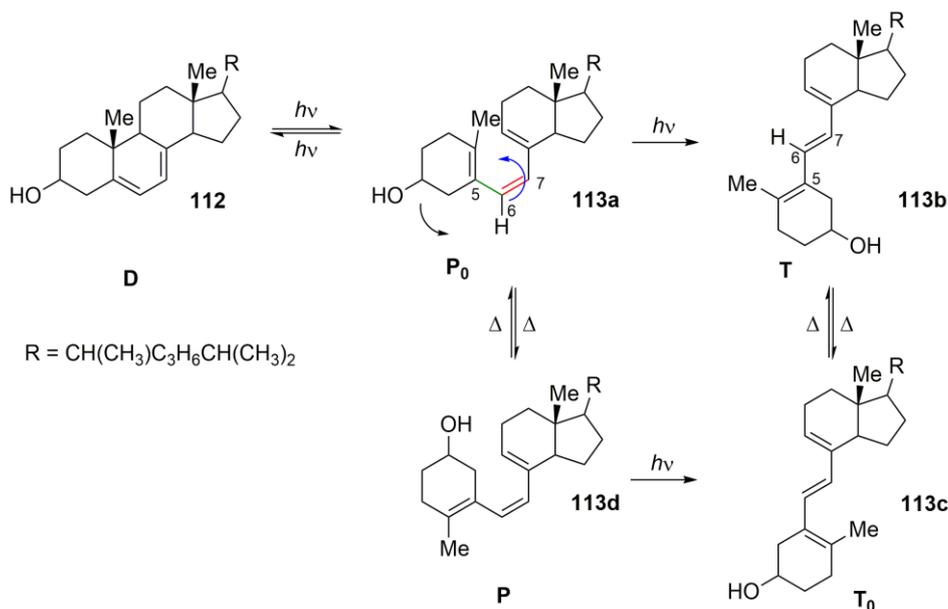


Abbildung 130 Reaktionsablauf nach der photochemischen Ringöffnung von Prävitamin D. Die HT-Isomerisierung ist mit einem blauen Pfeil angedeutet (Doppelbindung rot, Einfachbindung grün).

Diese Studie galt als erster experimenteller Beweis der konzertierten HT-Photoisomerisierung und wurde mit den elektronischen Effekten einer intermediär auftretenden Dreizentrenbindung an der konischen Durchschneidung erklärt, die in quantenchemischen Berechnungen beobachtet wurde. Der sterische Faktor wurde in dieser Studie weitestgehend vernachlässigt und HT als grundlegender Isomerisierungsmechanismus für unpolare Polyene diskutiert, da in früheren theoretischen Berechnungen für Butadien bis Octatetraen ebenfalls eine Dreizentrenbindung am konischen Schnitt gefunden wurde.^[92] Mit den gezeigten UV/Vis-Spektren aus der Studie konnten allerdings keine Aussagen über die exakte Struktur der Intermediate getroffen werden. Die Studie von *Fuß* resultierte in einer Kontroverse, die bis heute andauert. Die Untersuchungen von *Saltiel* zur Photoisomerisierung von Prävitamin D in EPA-Glas bei 77 K zeigten eine DBI.^[93] Weiter wiesen die Autoren darauf hin, dass es sich bei dem von *Fuß* beobachteten Photoprodukt nicht um das Hauptprodukt der Photoreaktion handelte und dass der HT-Mechanismus einen zweistufigen Prozess darstellt, in dem die Doppelbindungsisomerisierung im angeregten Zustand stattfindet und die Konformationsänderung als Folge eines heißen Grundzustands abläuft. Diese Studie wurde durch theoretische Berechnungen von *Furche*^[94] und weitere Untersuchungen von *Fuß*^[95] widerlegt.

Viele Publikationen beschäftigten sich vor allem mit der Frage, ob es sich bei HT um eine grundlegende photochemische Reaktion handelt.^[96] Dazu wurde in vielen Fällen der Einfluss des umgebenden Mediums diskutiert.^[97] Da die Untersuchungen häufig im organischen Glas durchgeführt wurden, basierten viele Erklärungen auf der Annahme, dass die erhaltenen Photoprodukte aus einem photoinduzierten HT hochenergetische Intermediate darstellen, die bei Raumtemperatur nicht gebildet werden oder nicht nachgewiesen werden können. Theoretische Berechnungen der Geometrien im angeregten Zustand führten zu Erkenntnissen, die HT als grundlegende Photoreaktion für Polyene befürworten.^[98] Vor allem die Berechnungen der Geometrien an der konischen Durchschneidung zeigten eine HT-Isomerisierung im angeregten Zustand.^[99] Die Gruppe von *Liu* beschäftigte sich intensiv mit der HT-Photoisomerisierung und studierte dazu Diphenylbutadiene oder Stilbene.^[97c,100] Dazu wurden Untersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen im organischen Glas durchgeführt. Die Änderungen der Spektren nach dem Erwärmen des organischen Glases interpretierten die Autoren als thermische Umwandlung eines metastabilen Isomers, das aus einer HT-Bewegung resultierte und durch einen thermischen Prozess abgebaut wurde. Weitere Gruppen diskutierten den neuartigen Isomerisierungsmechanismus an verschiedenen Systemen mit isomerisierbaren C=N- oder C=S-Doppelbindungen oder einer CO-Bindung.^[97e,101] Die Gruppe von *Arai* untersuchte verzweigte Dendrimere mit photoisomerisierbaren Doppelbindungen (siehe *Abbildung 131*).^[102] Nach photochemischer Anregung konnten Veränderungen im UV/Vis-Spektrum beobachtet werden. Da die Struktur von **114** eine DBI ausschließt, wurden die Beobachtungen mit einer HT-Bewegung erklärt.

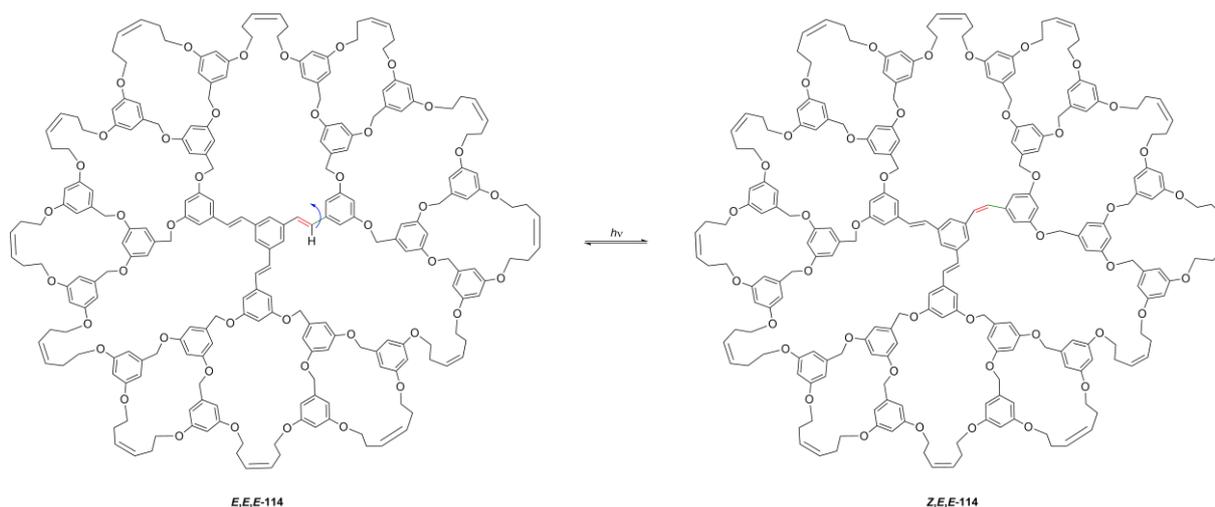


Abbildung 131 Anregung mit Licht führt in Verbindung **114** auf Grund der verzweigten Dendrimmerstruktur zu einer HT-Isomerisierung einer zentralen Doppelbindung. Die rotierenden Bindungen sind rot und grün hervorgehoben. Die Rotationsrichtung der CH-Einheit ist mit einem blauen Pfeil angezeigt.

Bis heute halten die Diskussionen zum Thema HT an, wie die verschiedenen Publikationen zur Untersuchung der Photochemie von Prävitamin D zeigen. ^[93,103] Ob es sich bei HT um einen grundlegenden Photoisomerisierungsmechanismus handelt, konnte bis *dato* nicht geklärt werden.

Die bisherigen Studien dieser Arbeit beschäftigten sich mit der Rotation um eine Bindung in HTI. Dazu wurden die Freiheitsgrade in den untersuchten HTI-Motoren **1** bis **4** soweit eingeschränkt, dass eine Rotationsbewegung ausschließlich um die zentrale Doppelbindung möglich wurde. In der HTI-Grundstruktur **78** (siehe *Abbildung 25*) liegt die Einfachbindung zum Stilbenteil frei drehbar vor. Damit beinhaltet das Molekül zwei Freiheitsgrade, die untersucht werden können. Grundsätzlich ergeben sich dadurch folgende Bewegungsmöglichkeiten:

- Rotation um die Doppelbindung zum Stilbenteil= Doppelbindungsisomerisierung (DBI)
- Rotation um die Einfachbindung zum Stilbenteil = Einfachbindungsrotation (EBR)
- Kombination aus Doppelbindungs- und Einfachbindungsrotation = Hula Twist (HT)

Abbildung 132 zeigt die verschiedenen Rotationsmöglichkeiten am HTI-Chromophor mit einem Substituenten in *ortho*-Position am Stilbenteil zur besseren Unterscheidbarkeit der gebildeten Isomere in der Abbildung.

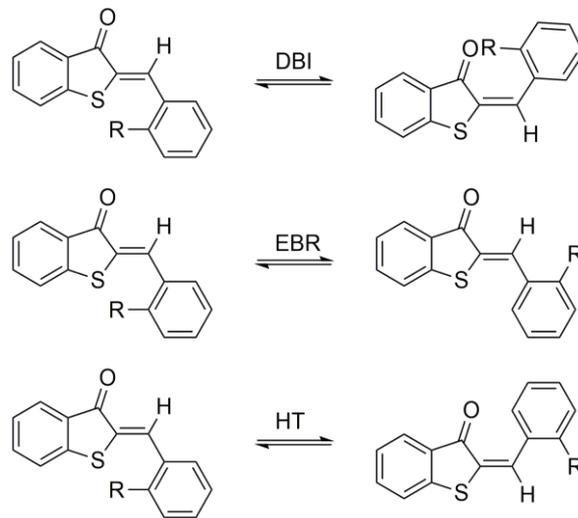


Abbildung 132 Rotationsmöglichkeiten der zentralen Doppel- und Einfachbindung in HTI.

In den Studien zu HTI wurde geprüft, ob eine DBI stattfindet. Inwieweit eine Rotation um die Einfachbindung zum Stilbeneil mit diesem Prozess verbunden ist, wurde nicht analysiert.^[3,60,62,104]

6.2 Twistet Intramolecular Charge Transfer (TICT)

1959 wurde von *Lippert et al.* entdeckt, dass das Fluoreszenzspektrum von *p*-*N,N*-Dimethylamino-benzonitril **115** (siehe *Abbildung 133*) in polaren Lösungsmitteln duale Fluoreszenz zeigt.^[105]

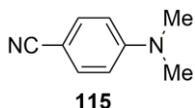


Abbildung 133 Die Beobachtung einer dualen Fluoreszenz in den Fluoreszenzspektren der Donor–Akzeptor–substituierten Verbindung **115** führte zur Entwicklung eines neuen Konzeptes zur Relaxation aus dem angeregten Zustand.

Die auftretende duale Fluoreszenz wurde in weiteren Studien damit erklärt, dass **115** nach der Anregung einen Zustand mit getrennter Ladung einnimmt, bei dem sich die Dimethylaminogruppe durch eine Drehung um die Einfachbindung senkrecht zum Benzolring ausrichtet, was mit einem gleichzeitigen Elektronentransfer vom Amino–Stickstoffatom (Donor) in das π^* –Orbital der Cyanogruppe (Akzeptor) verbunden ist. Dieser sehr polare Zustand wird in polaren Lösungsmitteln stabilisiert und tritt vor allem in Derivaten auf, in denen die Orbitale des beteiligten Donors und Akzeptors entkoppelt sind. Dies ist dann der Fall, wenn die beteiligten Substituenten eine verdrehte Konformation aufweisen. Der Zustand mit getrennter Ladungstrennung wird als TICT–Zustand (verdritter intramolekularer Ladungsübertragungszustand = Twisted Itramolecular Charge Transfer) bezeichnet. Inzwischen konnten die nach einer photochemischen Anregung auftretenden Effekte zahlreicher Derivate mit der Population eines TICT–Zustandes erklärt werden.^[106]

2016 wurde dieser Zustand erstmals in HTI–Derivaten mit entsprechendem Substitutionsmuster beobachtet. Die Voraussetzungen für die Population eines TICT–Zustandes sind ein starker Elektronendonator und eine verdrehte Struktur im Grundzustand.^[106] Diese strukturellen Faktoren sind in HTI–Derivat **116** aus *Abbildung 134* vorhanden.

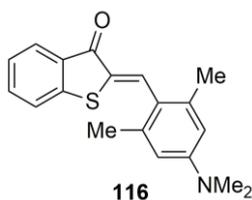


Abbildung 134 Die Untersuchungen zu HTI–Derivat **116** führten zur Identifizierung eines TICT–Zustandes, der in polaren Lösungsmitteln nach Anregung populiert wurde.

Der Donor wurde analog zu Verbindung **115** durch den Dimethylaminosubstituenten am Stilbenteil gebildet. Den Akzeptor bildete die Carbonylgruppe am Thioindigoteil. Mit einem Torsionswinkel von 75° lag der Stilbenteil in Bezug zum Thioindigoteil stark verdreht vor. Die Studien in Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität zeigten interessante Ergebnisse. In unpolarem Lösungsmittel wurde eine

ausschließliche DBI mit hohen Quantenausbeuten (50%) beobachtet. Im Gegensatz dazu sank die Quantenausbeute der DBI im sehr polaren Lösungsmittel DMSO auf weniger als 5%. Das Fluoreszenzspektrum von **116** in diesem Lösungsmittel zeigte eine starke bathochrome Verschiebung der Emission mit Stokes-Verschiebungen über 200 nm und duale Fluoreszenz. Die Bande im energieärmeren Bereich des Spektrums konnte der Emission aus dem TICT-Zustand zugeordnet werden, während die zweite Bande im kürzerwelligen Bereich des Spektrums der Emission aus dem S_1 -Minimum entsprach. In mittelpolaren Lösungsmitteln zeigten die Spektren dagegen nur eine Fluoreszenzbande. Mit den Daten aus den Messungen der transienten Absorption und Fluoreszenz konnten die Abläufe im angeregten Zustand aufgeklärt werden. Mit Hilfe der folgenden Energieschemata wurden die Abläufe erklärt.

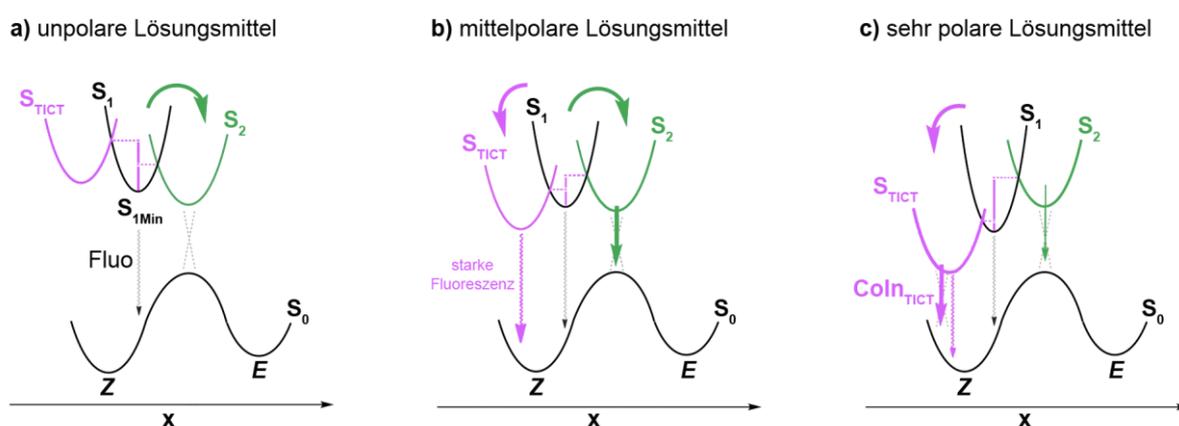


Abbildung 135 Durch die Wahl des Lösungsmittels kann der TICT-Zustand a) nicht stabilisiert, b) mäßig stabilisiert oder c) stark stabilisiert werden. Damit stehen der untersuchten TICT-Verbindung verschiedene Pfade zur Relaxation aus dem angeregten Zustand zur Verfügung.

In unpolaren Lösungsmitteln, wie Cyclohexan, wird der TICT-Zustand nicht populierte, da dieser nicht ausreichend stabilisiert werden kann. Die energetische Lage ist zudem im Vergleich zu S_1 zu hoch, so dass die Barriere zwischen $S_{1\text{Min}}$ und S_{TICT} nicht überwunden werden kann. Nach der Anregung in die Franck-Condon-Region fällt das Molekül in das lokale Minimum $S_{1\text{Min}}$. Von dort kann es über eine Barriere in den S_2 -Zustand und durch die Drehung um die zentrale Doppelbindung an der konischen Durchschneidung in S_0 übergehen.

In mittelpolaren Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 , wird der polare TICT-Zustand stabilisiert und damit energetisch abgesenkt. Nach der Relaxation aus der Franck-Condon-Region in S_1 hat das Molekül nun zwei verschiedene Pfade, um zurück in den Grundzustand S_0 zu gelangen. Einerseits kann es über den S_2 -Zustand und die konische Durchschneidung in den Grundzustand relaxieren, wobei eine DBI stattfindet. Andererseits kann der TICT-Zustand durch eine Drehung um die Einfachbindung zum Stilbenteil populierte werden. Von dort aus kann das Molekül über eine interne Konversion zurück in den Grundzustand, wobei das Ausgangsisomer zurückerhalten wird. Da die Rate für den strahlungslosen

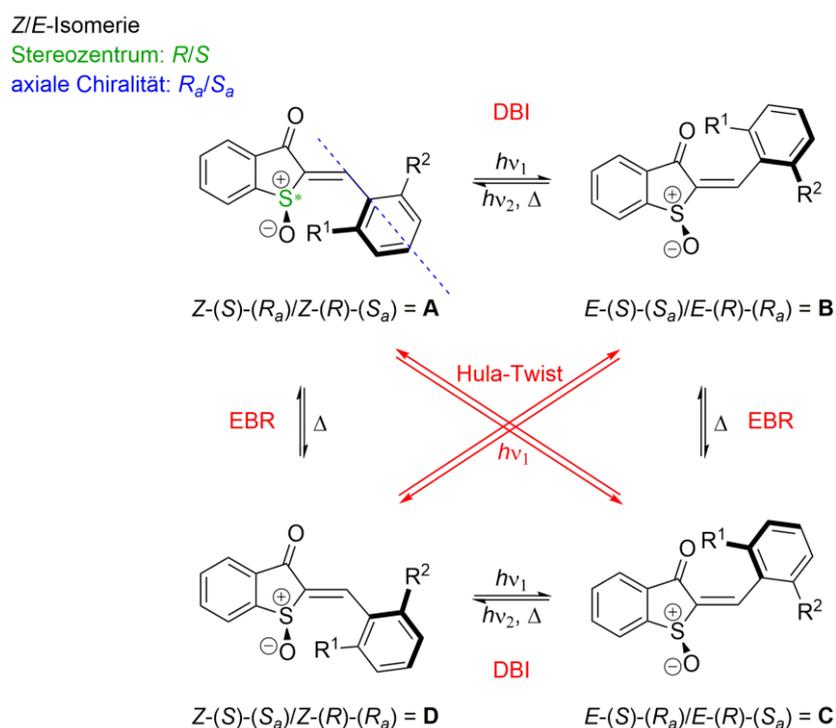
Übergang in mäßig polaren Lösungsmitteln niedrig ist, weist der populierte TICT-Zustand eine lange Lebensdauer auf.

In polaren Lösungsmitteln, wie DMSO, wird der TICT-Zustand im Vergleich zu S_1 weiter stabilisiert und somit energetisch stark abgesenkt. In der Folge wird eine konische Durchschneidung in den Grundzustand zugänglich. Da die Barriere für den Übergang in S_2 nun verhältnismäßig hoch ist, findet kaum eine Relaxation über eine DBI statt. Alternativ relaxiert das Molekül über eine Drehung um die Einfachbindung zum Stilbenteil in den TICT-Zustand und von dort strahlungslos in den Grundzustand zurück. Dies ist verbunden mit einer niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute. Die beobachtete duale Fluoreszenz setzt sich aus zwei Banden zusammen, wobei die Bande im kurzwelligen Bereich des Spektrums der Emission aus S_1 und die rotverschobene Bande der Emission aus S_{TICT} entspricht.

Inzwischen konnten in einer weiteren Studie zu HTI-Derivaten die strukturellen Notwendigkeiten für eine Population des TICT-Zustandes verifiziert werden.^[5a]

7.1 Einführung und Zielsetzung

Wie in der Einleitung schon erwähnt, konnte die HT–Bewegung bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Untersuchungen in diesem Kapitel sollten zu diesem Zweck durchgeführt werden. Zusätzlich sollte geprüft werden, ob eine unidirektionale Motorbewegung vorliegt. Dazu wurden HTI–Derivate hergestellt, die – analog zu den zuvor vorgestellten molekularen Motoren – verschiedene Stereoinformationen aufweisen. In *Schema 35* ist ein allgemeines Beispiel in Bezug auf eine Einfachbindungsrotation und einer möglichen photoinduzierten HT–Bewegung gezeigt.

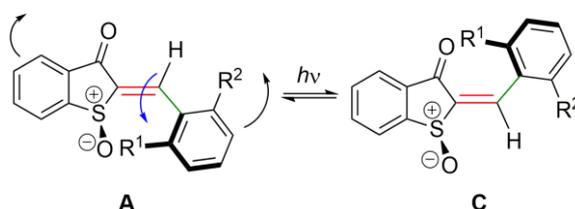


Schema 35 Schematische Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten einer Photoisomerisierung (DBI, HT) oder Einfachbindungsrotation (EBR). Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur das (S)–Isomer abgebildet. Die enthaltene Stereoinformation ist farblich gezeigt (Chiralitätszentrum grün, axiale Chiralität blau). Um die Benennung zu vereinfachen, wurden die Isomere **A** (= Z-(S)-(R_a)/Z-(R)-(S_a)), **B** (= E-(S)-(S_a)/E-(R)-(R_a)), **C** (= E-(S)-(R_a)/E-(R)-(S_a)) und **D** (= Z-(S)-(S_a)/Z-(R)-(R_a)) genannt. Zur Bestimmung der axialen Chiralität wurde festgelegt, dass R² eine höhere Priorität gegenüber R¹ besitzt.

Die Strukturen in *Schema 35* zeigen ein HTI–Derivat mit weiteren Stereoinformationen, die sich aus dem spezifischen Substitutionsmuster ergeben. Die Oxidation des Schwefels zum Sulfoxid führt zu einem Chiralitätszentrum und die unterschiedlichen Substituenten in *ortho*–Position am Stilbenteil zu einer chiralen Achse entlang der Einfachbindung. Wie bei den beschriebenen molekularen Motoren aus Teil 1 bilden sich durch die Kombination der Stereoinformationen vier Diastereomere, wobei zwei davon thermisch metastabil sein sollten. Betrachtet man die Strukturen in *Schema 35*, sollten die Isomere **B** und **D** metastabil sein, da sich in beiden Fällen der sterisch anspruchsvollere Substituent R² in

räumlicher Nähe zum Sauerstoff am Stereozentrum befindet und damit die sterische Abstoßung im Vergleich zum kleineren Substituenten R^1 größer ist. Diese sterische Abstoßung könnte im Hinblick auf eine unidirektionale Bewegung um die Einfachbindung des HTIs eine Rolle spielen. Nach einer Isomerisierung um die Doppelbindung könnte die sterische Abstoßung zu einer anschließenden Drehung um die Einfachbindung führen.

Bei einer photoinduzierten HT-Bewegung läuft nach der Anregung mit Licht eine Isomerisierung um die Doppelbindung gleichzeitig mit einer Rotation um die Einfachbindung ab. Ausgehend von Isomer **A** resultiert eine HT-Isomerisierung in **C**. Sehr anschaulich ausgedrückt, entspricht die HT-Bewegung einer 180° -Drehung der CH-Gruppe an der Doppelbindung aus der Ebene heraus, während die beiden Reste sich in der Ebene neu orientieren, wie in *Schema 36* gezeigt ist.



Schema 36 Schematische Darstellung der HT-Bewegung in HTI. Die rotierende Doppelbindung ist rot, die Einfachbindung grün hervorgehoben. Die Rotationsbewegung der CH-Gruppe an der Doppelbindung ist durch einen blauen Pfeil angezeigt. Schwarze Pfeile weisen auf die Bewegungsrichtung der Reste in der Ebene hin.

Um diese Bewegungsform nachweisen zu können, sollten verschiedene HTI-Derivate mit unterschiedlichen Substitutionsmustern synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die Untersuchungen der photophysikalischen Eigenschaften sollten Erkenntnisse über die Isomerisierungseigenschaften der Derivate geben. Mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie sollte geprüft werden, welche Bewegungsformen in den HT-Derivaten auftreten und ob eine unidirektionale Rotation um die Einfachbindung stattfindet. Die in der folgenden *Abbildung 136* gezeigten Derivate wurden diesbezüglich untersucht.

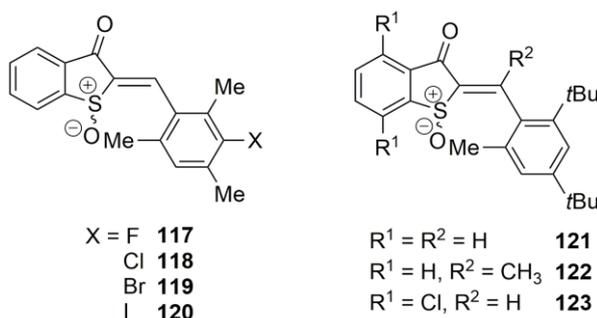
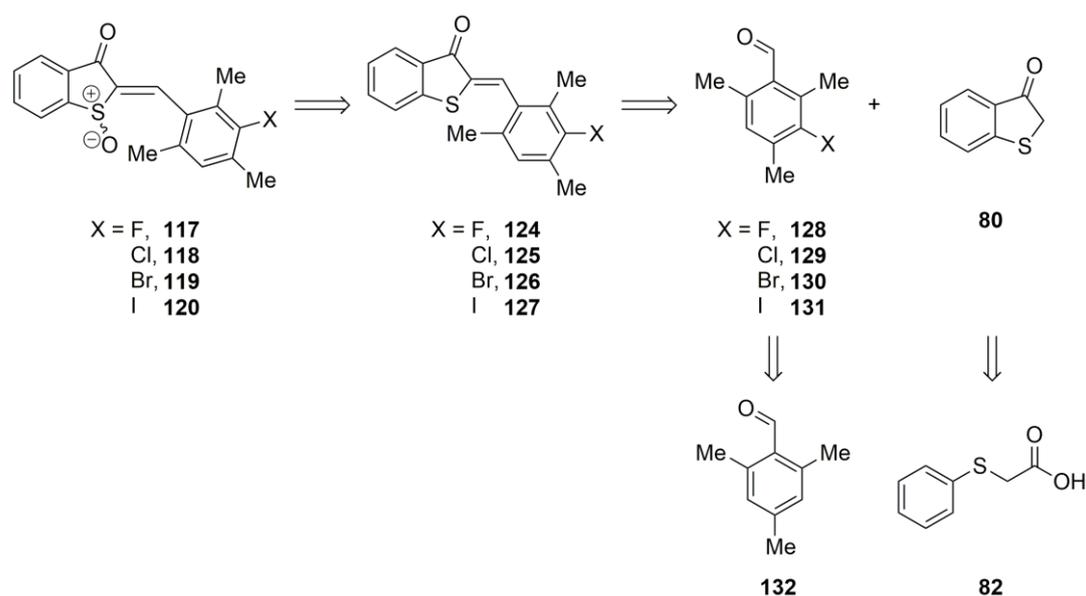


Abbildung 136 In dieser Studie untersuchte Verbindungen.

7.2 Synthese

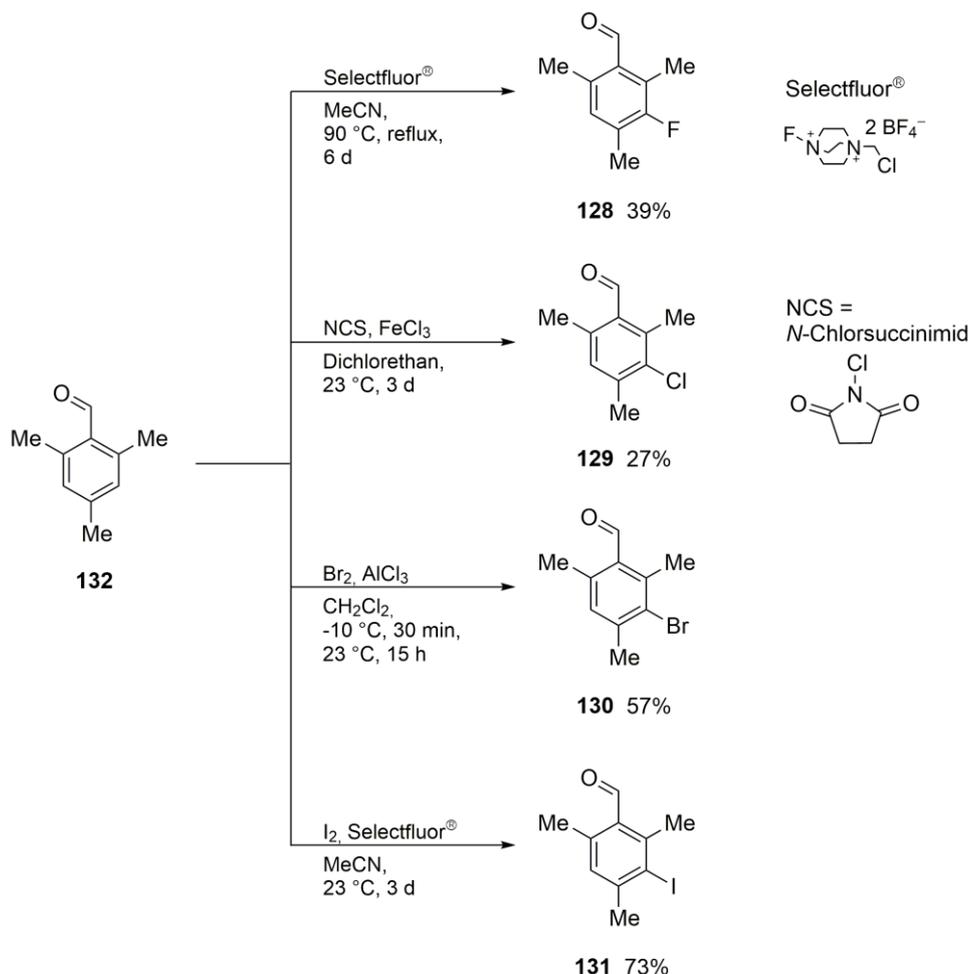
Da der Einfluss von Substituenten am Stilbenteil auf den Photoisomerisierungsmechanismus in HTI nach wie vor nicht vollständig geklärt wurde, sollten in dieser Arbeit weitere Derivate mit speziellem Substitutionsmuster hergestellt werden. Das Interesse galt HTI–Derivaten, deren Stilbenteil unsymmetrisch substituiert wurde. Dies wurde entweder über die Einführung verschiedener *ortho*–Substituenten oder durch einen weiteren Substituenten in *meta*–Position zur Einfachbindung am Stilbenteil ermöglicht. Derartige Derivate weisen eine chirale Achse entlang der Einfachbindung auf (wie in Kapitel 7.1 beschrieben). Die HTIs sollten synthetisch über eine basenkatalysierte Kondensationsreaktion zugänglich sein. *Schema 37* zeigt die Retrosynthese der in *meta*–Position substituierten Verbindungen **117** – **120**.



Schema 37 Retrosynthese der halogenierten und oxidierten HTIs **117** – **120**.

Als Ausgangsverbindung wurde Mesitaldehyd **132** verwendet, das in einer einstufigen Synthese in *meta*–Position halogeniert werden sollte. Anschließend sollten die erhaltenen Aldehyde mit Benzothiophenon **86** zum oxidierten HTI oder alternativ durch Umsetzung mit Benzothiophenon **80** zum HTI kondensiert und anschließend oxidiert werden. Benzothiophenon **80** wurde ausgehend von Phenylthioessigsäure **82** über eine Carbonsäureaktivierung mit SOCl_2 und anschließender Friedel–Crafts–Acylierung mit AlCl_3 hergestellt und entweder direkt mit dem jeweiligen Aldehyd umgesetzt oder zuvor oxidiert. Die genauen Bedingungen zur Herstellung von **80** und dessen Oxidation zu **86** wurden in Kapitel 3.2 gezeigt.

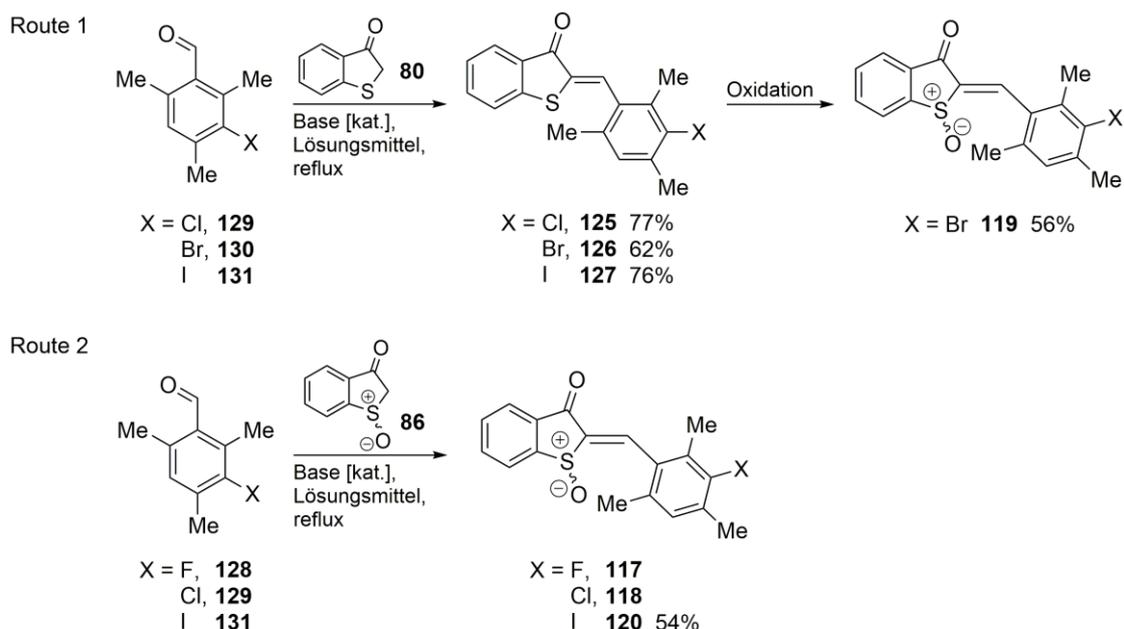
In *Schema 38* sind die Bedingungen zur Darstellung der halogenierten Derivate **128** – **131** ausgehend von Mesitaldehyd **132** gezeigt. Alle Aldehyde konnten nach literaturbekannten Synthesemethoden hergestellt werden.^[107]



Schema 38 Reaktionsbedingungen zur Darstellung der jeweiligen Aldehyde mit Halogensubstituenten in *meta*-Position. Gezeigt sind zudem die Strukturen der eingesetzten Reagenzien Selectfluor[®] und NCS.

Im nächsten Schritt sollten die gewünschten HTI-Derivate durch eine basenkatalysierte Kondensationsreaktion hergestellt werden. Als Base wurde in allen Fällen Piperidin in katalytischen Mengen eingesetzt. Dazu wurden zwei verschiedene Syntheserouten untersucht: Eine Kondensationsreaktion mit **80** zu den HTI-Derivaten **124** – **127** mit einer sich anschließenden Oxidation (Route 1) zu den Endprodukten **117** – **120** oder eine Kondensationsreaktion mit oxidiertem Benzothiophenon **86** direkt zu den Endprodukten **117** – **120** (Route 2). *Schema 39* zeigt beide Möglichkeiten. In

Tabelle 17 sind alle getesteten Kondensationsbedingungen mit eingesetzten Edukten aufgelistet.



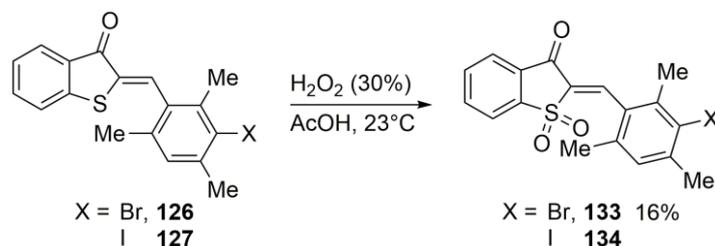
Schema 39 Zwei mögliche Routen zur Darstellung der oxidierten HTI–Derivate **117** – **120** mit Halogen–Substituenten in *meta*–Position am Stilbenteil. Beide Routen verliefen über eine Kondensationsreaktion mit unterschiedlichen Edukten. In Route 1 wurden die HTIs **125** – **127** mit Ausbeuten zwischen 62% und 77% hergestellt und anschließend deren Oxidation untersucht, wobei lediglich für das Bromderivat **119** eine gute Ausbeute erzielt wurde. In Route 2 wurde für die Kondensationsreaktion das zuvor oxidierte Benzothiophenon **86** eingesetzt. Die Ausbeuten der oxidierten F–, Cl– und Br–Derivate aus Route 2 wurden nicht bestimmt.

Tabelle 17 Reaktionsbedingungen der basenkatalysierten Kondensationsreaktion der Routen 1 und 2 aus Schema 39.

	Aldehyd	Äquiv. in mmol	80	86	Piperidin	Lösungs- mittel	Dauer	T in °C
1	128	0.66	-	0.66 mmol 1.0 Äquiv.	3 Tropfen	Toluol	3 h	110
2	129	0.12	0.16 mmol 1.5 Äquiv.	-	2 Tropfen	Toluol	3 h	110
3		0.55	-	0.60 mmol 1.1 Äquiv.	3 Tropfen	Toluol	7 h 16 h	110 → 23
4	130	0.22	0.24 mmol 1.1 Äquiv.	-	3 Tropfen	Toluol	30 min 14 h	110 → 23
5		0.66	-	0.99 mmol 1.5 Äquiv.	3 Tropfen	Benzol	2 h	90
6	131	0.36	0.40 mmol 1.1 Äquiv.	-	3 Tropfen	Benzol	2 h	90
7		0.18	-	0.36 mmol 2.0 Äquiv.	2 Tropfen	Toluol	3 h	100

Die HTIs **125** – **127** konnten mittels basenkatalysierter Kondensation dargestellt und in guten Ausbeuten erhalten werden. Die anschließende Oxidation wurde für das Brom– und Iodderivat **119** und **120** untersucht, wobei für **119** eine Ausbeute von 56% erhalten. Die Ausbeute des Iodderivats wurde nicht bestimmt. Als Oxidationsmittel wurde H₂O₂ in konzentrierter Essigsäure eingesetzt. In beiden

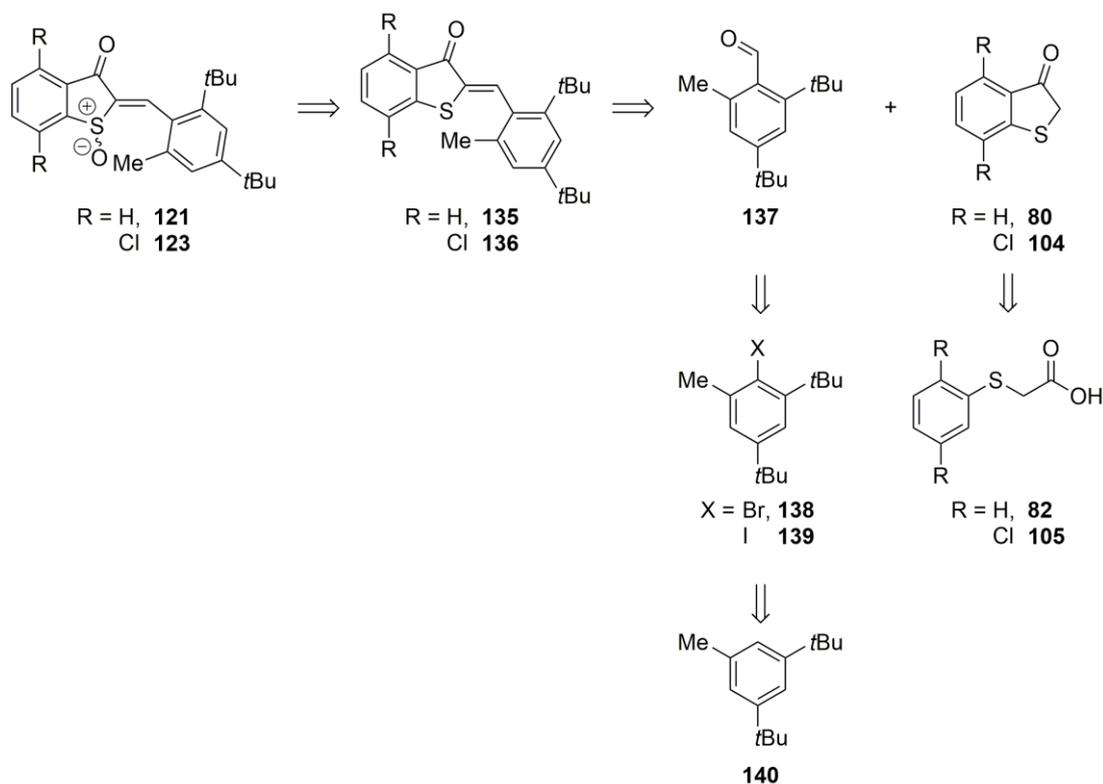
Oxidationsreaktionen konnte als Nebenprodukt das zweifach zum Sulfon oxidierte Brom– und Iod–HTI–Derivat **133** und **134** beobachtet werden. In *Schema 40* sind die beiden Derivate gezeigt.



Schema 40 Oxidation zum zweifach oxidierten Sulfon–HTI **133** und **134** ausgehend von **126** und **127**.

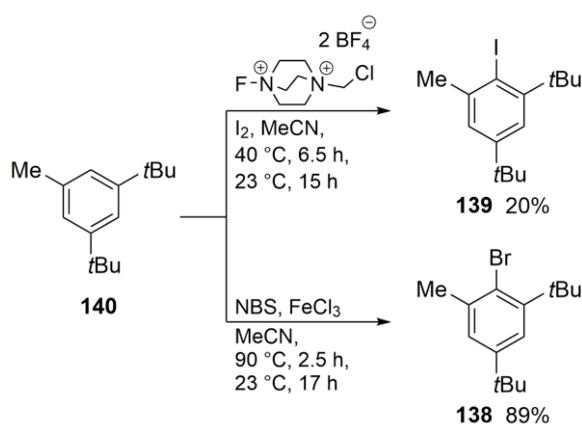
In Route 2 aus *Schema 39* wurde oxidiertes Benzothiophenon **86** in der Kondensationsreaktion eingesetzt. Dabei konnten die oxidierten HTIs **117**, **118** und **120** erhalten werden. Die Ausbeuten von **117** und **118** wurden nicht bestimmt, da diese Derivate direkt für Kristallisationsansätze verwendet wurden. Nach erfolgreicher Synthese wurden **119** und **120** mittels Tieftemperatur–NMR–Messungen untersucht.

Für Untersuchungen zur HT–Isomerisierung in HTI wurden Derivate mit größerem sterischen Anspruch am Stilbenteil hergestellt. Dadurch sollte die Drehung um die Einfachbindung verlangsamt und der Nachweis mittels ^1H –NMR–Spektroskopie vereinfacht werden. Der Zugang zu dieser Art von HTI–Derivaten sollte über eine basenkatalysierte Kondensationsreaktion erfolgen. In *Schema 41* ist die Retrosynthese gezeigt.



Schema 41 Retrosynthese von HTI **121** und **123** für die Untersuchung einer HT–Photoisomerisierung an der zentralen Doppelbindung.

Der letzte Schritt der Synthese, die Oxidation, sollte an den jeweiligen HTIs **135** und **136** unter Verwendung des Oxidationsmittels Peressigsäure durchgeführt werden. Um die Doppelbindung auszubilden, sollten die Verbindungen **80** oder **104** mit Aldehyd **137** zu den HTIs **135** und **136** kondensiert werden. Die Darstellung von **80** bzw. **104** wurde in den Kapiteln 3.2 und 5.2 beschrieben. Aldehyd **137** sollte in einer zweistufigen Synthese ausgehend von 1,3-Di-*tert*-butyl-5-methylbenzol **140** zu **138** oder **139** halogeniert und anschließend formyliert werden. In *Schema 42* sind die Bedingungen für die Bromierung^[108] oder Iodierung^[109] ausgehend von der kommerziell erhältlichen Verbindung **140** gezeigt.

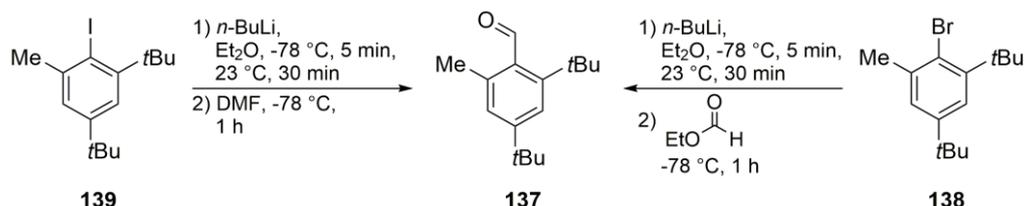


Schema 42 Iodierung und Bromierung von **140**.

Die Iodierung zu Verbindung **139** mit einer Ausbeute von 20% wurde mit Hilfe von I₂/Selectfluor[®] durchgeführt. Die Reaktion führte zu Mischfraktionen, die nicht mittels Säulenchromatographie getrennt werden konnten und als Mischung in der nachfolgenden Formylierung eingesetzt wurden.

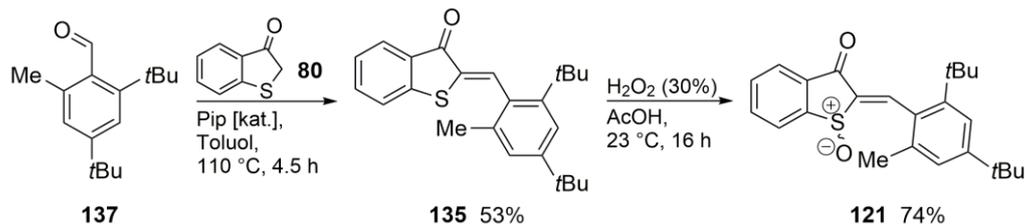
Die Bromierung von **140** mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und der Lewis-Säure FeCl₃ resultierten in einer Ausbeute von 89% des bromierten Produkts **138**.

Im nächsten Schritt sollten die halogenierten Derivate mit *n*-BuLi/DMF oder *n*-BuLi/Ethylformiat formyliert werden. Die Reaktionsbedingungen sind in *Schema 43* für beide halogenierte Edukte **138** und **139** gezeigt.



Schema 43 Darstellung von **137** ausgehend von den halogenierten Derivaten **138** und **139**. Die Bedingungen wurden in beiden Fällen gleich gewählt. Die Umsetzung zum Aldehyd nach der Lithiierung wurde im Falle des Iodids mit DMF, im Falle des Bromids mit Ethylformiat durchgeführt. Die Ausbeuten wurden in beiden Fällen nicht bestimmt.

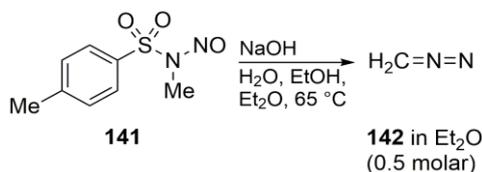
Aldehyd **137** wurde sowohl ausgehend von Bromid **138** als auch ausgehend von Iodid **139** erhalten. Die gewählten Reaktionsbedingungen der Lithiierung waren in beiden Fällen gleich. Nach der Lithiierung mit *n*-Buthyllithium wurde mit DMF oder Ethylformiat umgesetzt. Auf eine säulenchromatographische Reinigung wurde verzichtet und das Rohprodukt der Reaktion in der nachfolgenden Kondensationsreaktion mit Benzothiophenon **80** eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen der Kondensationsreaktion und der sich anschließenden Oxidation sind in *Schema 44* gezeigt.



Schema 44 Kondensationsreaktion zu HTI **135** ausgehend von **137** und **80** in einer Ausbeute von 53%. Die anschließende Oxidation am Schwefelatom zum Sulfoxid–HTI **121** wurde mit H_2O_2 in konzentrierter Essigsäure durchgeführt, wobei das Produkt in einer Ausbeute von 74% erhalten wurde.

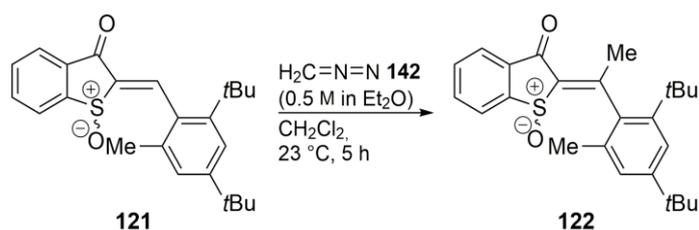
Die Kondensation zu HTI **135** konnte erfolgreich mit einer Ausbeute von 53% durchgeführt werden. Bei der nachfolgenden Oxidation mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AcOH}$ wurden 74% des gewünschten Produkts **121** erzielt, welches für anschließende Isomerisierungsstudien und Tieftemperatur–NMR–Messungen verwendet wurde.

Um die Rotation um die Einfachbindung zum Stilbenteil vollständig einzuschränken, wurde eine Methylierung der zentralen Doppelbindung des HTIs **135** oder des oxidierten HTIs **121** untersucht. Die dabei erhaltenen Atropisomere *Z*-(R_a) und *Z*-(S_a), sowie *E*-(R_a) und *E*-(S_a) sollten stabil sein und bei 23 °C getrennt untersucht werden können. Die Methylgruppe sollte durch Umsetzung mit Diazomethan eingeführt werden. In *Schema 45* ist die Darstellung von Diazomethan nach einer literaturbekannten Methode^[110] gezeigt.



Schema 45 Reaktionsbedingungen zur Herstellung einer Lösung von Diazomethan **142** in Diethylether (0.5 M).

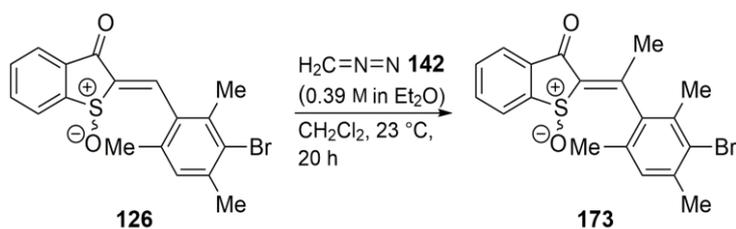
Die Diazomethan–Lösung wurde durch Destillation erhalten. Dazu wurde *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid **141** in Diethylether auf eine erwärmte Lösung aus NaOH in EtOH/ H_2O getropft. Das entstandene Diazomethan **142** wurde als Azeotrop mit Diethylether destilliert. Da es sich bei Diazomethan um eine giftige, explosive und kanzerogene Substanz handelt, sollte bei der Herstellung und weiteren Umsetzung vorsichtig und gründlich gearbeitet werden. Die erhaltene Lösung wurde im folgenden Schritt mit **121** umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen sind in *Schema 46* dargestellt.



Schema 46 Reaktionsbedingungen zur Darstellung des an der zentralen Doppelbindung methylierten HTIs **122**.

Die Methylierung der zentralen Doppelbindung von **121** sollte zu einer Einschränkung der Rotation um die Einfachbindung führen, so dass die vier resultierenden Diastereomere für jeweils *Z*-**122** und *E*-**122** beobachtet werden können. Als Nebenprodukt der Reaktion könnten zudem Derivate entstehen, die an der ehemals zentralen Doppelbindung eine Cyclopropylfunktionalität aufweisen. Bei der Reaktionskontrolle mittels DC konnten mehrere Produkte beobachtet werden, die jeweils ein sehr ähnliches Elutionsverhalten im verwendeten Lösungsmittelgemisch aufwiesen. Die Auftrennung mittels Säulenchromatographie war deshalb nicht möglich. Zwei der erhaltenen Mischfraktionen wurden nach der säulenchromatographischen Trennung für eine Untersuchung der Photochemie mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verwendet. Nicht umgesetztes Edukt konnte von den übrigen Fraktionen abgetrennt werden. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. Das Produkt konnte nicht vollständig charakterisiert werden.

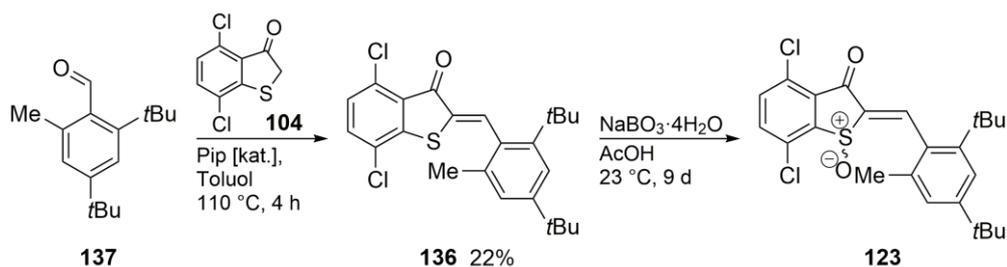
Alternativ zu Verbindung **122** wurde HTI **173** an der Doppelbindung methyliert. Die Reaktionsbedingungen sind in *Schema 47* gezeigt.



Schema 47 Darstellung des an der Doppelbindung methylierten HTIs **173** ausgehend von HTI **126**.

Die nach der Säulenchromatographie erhaltenen Fraktionen wurden direkt für photochemische Analysen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verwendet.

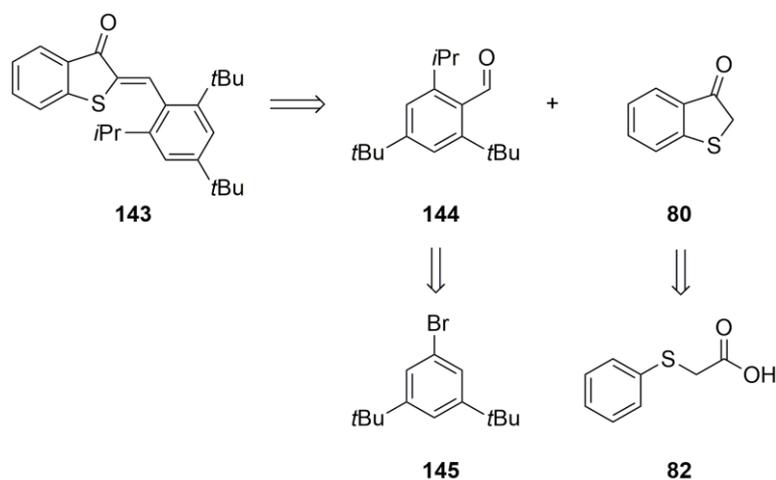
In einer weiteren Studie wurde ein zweifach am Thioindigoteil substituiertes Derivat **123** hergestellt. Dabei sollte untersucht werden, ob ein Substituent am Thioindigoteil gegebenenfalls einen Einfluss auf die Rotationsbarriere der Einfachbindung zum Stilbenteil hat. Die Synthese wurde analog zu Verbindung **121** durchgeführt. In *Schema 48* sind die Reaktionsbedingungen für die Kondensationsreaktion zu **136** sowie die anschließende Oxidation mit Natriumperborat zum Sulfoxid in Verbindung **123** gezeigt.



Schema 48 Kondensationsreaktion zu HTI **136** in einer Ausbeute von 22% und Oxidation mit Natriumperborat zu oxidiertem HTI **123**. Die Ausbeute von **123** wurde nicht bestimmt.

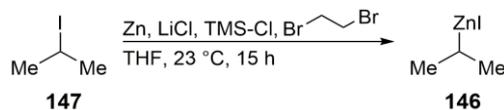
Die Synthese für das zweifach chlorierte Benzothiophenon **104** wurde in Kapitel 5.2 beschrieben. Für die basenkatalysierte Kondensationsreaktion zu HTI **136** wurde **137** als Rohprodukt eingesetzt und mit **104** umgesetzt. Die Verwendung des Rohprodukts könnte die schlechte Ausbeute von 22% erklären. Das Schwefelatom im erhaltenen HTI **136** wurde in einer nachfolgenden Oxidation mit Natriumperborat in konzentrierter Essigsäure zum Sulfoxid umgesetzt. Das erhaltene Produkt **123** wurde in anschließenden Isomerisierungsstudien und Tieftemperatur–NMR-Messungen verwendet.

Im folgenden Abschnitt sind Synthesen weiterer Derivate gezeigt, die für die Untersuchung einer unidirektionalen Drehbewegung um die Einfachbindung hergestellt werden sollten. Schema 49 zeigt die Retrosynthese von HTI **143**, die auf die kommerziell erhältlichen Verbindungen 1-Bromo-3,5-di-*tert*-butylbenzol **145** und Phenylthioessigsäure **82** zurückgeführt werden konnte. Die zentrale Doppelbindung zwischen Thioindigo- und Stilbenteil sollte über eine basenkatalysierte Kondensation zwischen **144** und **80** gebildet werden. Um Aldehyd **144** herzustellen, sollte über eine *Negishi*-Kreuzkupplung^[111] ein *iso*-Propyl-Substituent eingeführt werden. Nach einer Halogenierung und der anschließenden Umsetzung mit *n*-Buthyllithium und DMF sollte **144** erhalten werden. Phenylthioessigsäure **82** wurde mit der bereits in Kapitel 3.2 erklärten Methode zu Benzothiophenon **80** umgesetzt.



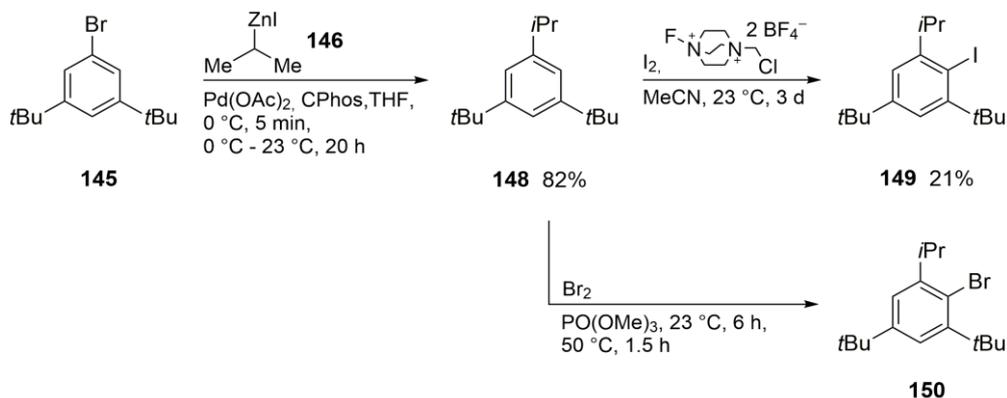
Schema 49 Die Retrosynthese von HTI **143** konnte auf die kommerziell erhältlichen Verbindungen **145** und **82** zurückgeführt werden.

Das für eine *Negishi*–Kreuzkupplung erforderliche Zinkorganyl **146** in THF wurde ausgehend von *Isopropyl*iodid **147** in einer literaturbekannten Synthese durch Umsetzung mit Zink hergestellt.^[112] Die Reaktionsbedingungen sind in *Schema 50* gezeigt



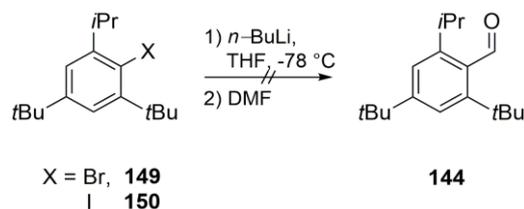
Schema 50 Darstellung von *Isopropyl*zinkiodid **146** in THF (0.51 M) ausgehend von *Isopropyl*iodid **147** durch Umsetzung mit Zink. Zur Bestimmung der Konzentration wurde mit einer I₂-Maßlösung titriert.

Die erhaltene Zinkorganyllösung (0.51 M) wurde in der literaturbekannten Palladium–katalysierten *Negishi*–Kreuzkupplung eingesetzt,^[113] wobei Bromid **145** in einer guten Ausbeute von 82% zu Verbindung **148** umgesetzt wurde. In *Schema 51* sind die Reaktionsbedingungen dazu gezeigt.



Schema 51 Palladium-katalysierte *Negishi*–Kreuzkupplung zur Darstellung von **148**. Im Anschluss wurde die Verbindung durch Umsetzung mit I₂/Selectfluor® zu **149** iodiert oder alternativ einer Bromierung zu Verbindung **150** unterzogen.

Verbindung **148** sollte bromiert oder iodiert werden. Beide Halogenierungen wurden untersucht. Die Ausbeute der Bromierung mit elementarem Brom in Trimethylphosphat (PO(OMe)₃) nach einer literaturbekannten Methode^[114] wurde nicht bestimmt. Die Iodierung wurde mit Hilfe von Selectfluor® durchgeführt. Dabei konnte das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 21% erhalten werden. Die nachfolgende Formylierung mit *n*-Buthyllithium und DMF in THF zu Aldehyd **144** wurde sowohl ausgehend von Bromid **150** und Iodid **149** untersucht. Die Reaktion ist in *Schema 52* gezeigt.

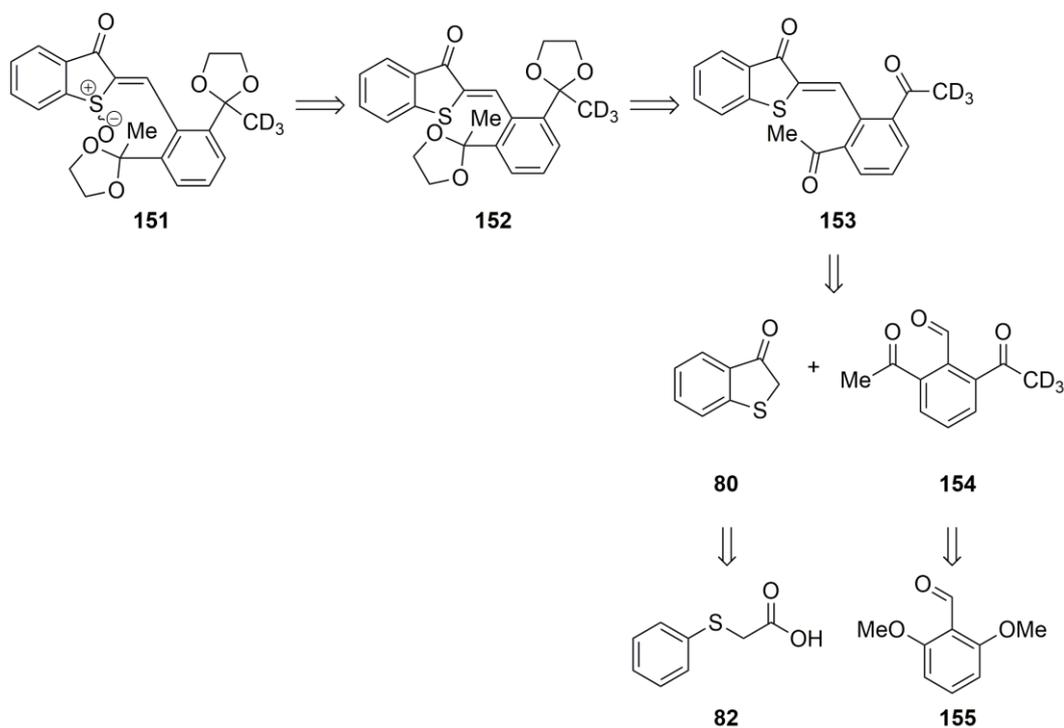


Schema 52 Untersuchte Formylierung ausgehend von Bromid **150** oder Iodid **149**.

Bei dieser Reaktion konnte kein Produkt beobachtet werden. Als Alternative zu THF hätte Diethylether als Lösungsmittel untersucht werden können. Um die Reaktivität von *n*-BuLi zu steigern, hätte das

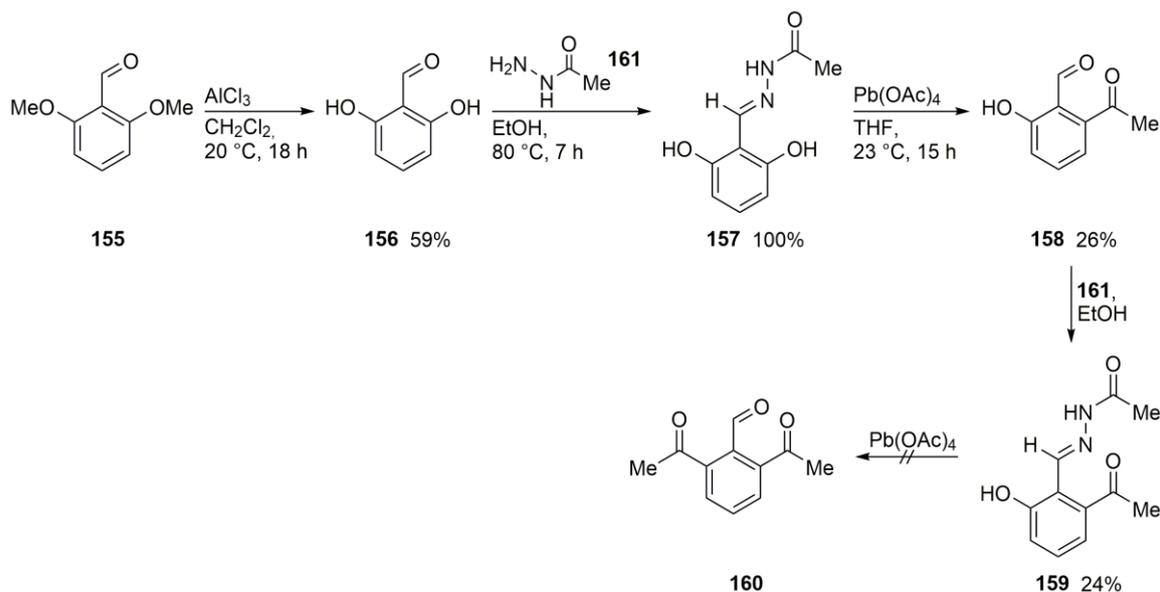
Reagenz Tetramethylethylendiamin (TMEDA) zugegeben werden können. Die Reaktion wurde nicht mit veränderten Bedingungen wiederholt. Zusätzliche Untersuchungen wurden nicht durchgeführt, so dass das gewünschte Endprodukt **143** nicht hergestellt wurde.

In einem Projekt von *N. Hinkel* (Forschungspraktikantin) sollten die thermischen Barrieren verschiedener HTI–Derivate untersucht werden. Dazu sollten Verbindungen mit großem sterischen Anspruch an den *ortho*–Positionen des Stilbenteils am HTI hergestellt werden. Die Sterik sollte in den letzten Stufen der Synthese eingeführt werden. Der Aufbau der Grundstruktur des HTI–Derivats sollte über eine Kondensationsreaktion erfolgen. In *Schema 53* ist die Retrosynthese der gewünschten Verbindung gezeigt.



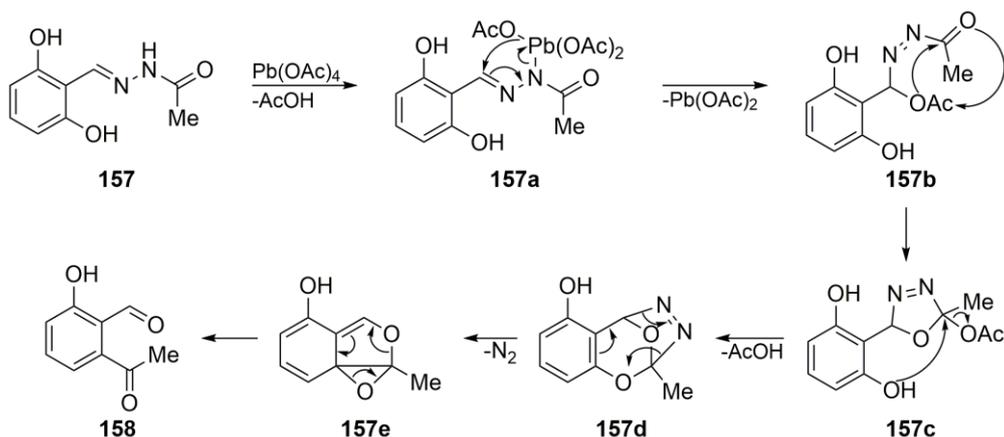
Schema 53 Retrosynthese von HTI **151** zur Bestimmung der thermischen Barriere der Einfachbindung zum Stilbenteil.

Die gezeigte Retrosynthese von HTI **151** umfasst die Oxidation von HTI **152** und Vollacetalbildung an HTI **153**. HTI **153** sollte mittels einer Kondensationsreaktion zwischen den Reaktanden Benzothiophenon **80** und Aldehyd **154** hergestellt werden. Die Synthese von Benzothiophenon **80** wurde in dieser Arbeit in Kapitel 3.2 beschrieben. Aldehyd **155** sollte demethyliert, anschließend mit Acetohydrazid umgesetzt und schließlich zum gewünschten Keton **154** oxidativ umgelagert werden.^[115] Um die zweite *ortho*–Acylsubstitution am Stilbenteil einzuführen, sollte die Synthese mit gleichen Bedingungen, allerdings mit deuteriertem Acetohydrazid zur Aufhebung der Symmetrie am Stilbenteil ein zweites Mal wiederholt werden. Die Effizienz der Syntheseroute zum Aldehyd sollte zuerst an einem symmetrischen Testmolekül untersucht werden. *Schema 54* zeigt die komplette Reaktionskaskade ausgehend von Aldehyd **155** bis zum gewünschten symmetrischen Produkt **160**.



Schema 54 Ausgehend von Verbindung **155** wurden die Verbindungen **156** (59% Ausbeute), **157** (quantitativ) und **158** (26% Ausbeute) hergestellt. Die Umsetzung zu **159** resultierte in 24% Ausbeute. war schwierig. Der nachfolgende Schritt zu **160** konnte nicht mehr untersucht werden.

Wie das Schema zeigt, konnte durch eine Demethylierung mit AlCl_3 Verbindung **156** in einer Ausbeute von 59% erhalten werden. **156** wurde im nächsten Schritt quantitativ mit Acetohydrazid **161** zu Verbindung **157** umgesetzt. Das erhaltene Produkt lag als Isomerengemisch aus *Z* und *E* vor und wurde nicht getrennt. Im nächsten Schritt wurde die oxidative Umlagerung mit Blei(IV)acetat ($\text{Pb}(\text{OAc})_4$) durchgeführt.^[115] Der Reaktionsmechanismus dieser Umlagerung ausgehend von der Acetohydrazid–Zwischenstufe **157** ist in Schema 55 im Detail gezeigt.



Schema 55 Mechanismus der Umlagerung zum Keton **158** ausgehend von Acetohydrazid **157** durch Umsetzung mit Blei(IV)acetat.

Ausgehend von Acetohydrazid **157** wird nach Zugabe von Blei(IV)acetat unter Abspaltung von Essigsäure (AcOH) ein Organobleiintermediat **157a** gebildet. Durch eine intramolekulare Umlagerung der Acetatgruppe an das Kohlenstoffatom des Hydrazons wird Blei(II)acetat abgespalten und Intermediat **157b** gebildet. Dieses lagert sich in das reaktive Oxodiazolin **157c** um. Durch einen nukleophilen Angriff der Hydroxygruppe an das elektrophile Kohlenstoffatom des Oxodiazolins wird

nochmals AcOH abgespalten und in einer Zyklisierung ein 1,3-Dioxan **157d** gebildet. Dieses lagert im nächsten Schritt um, wobei elementarer Stickstoff abgespalten und gleichzeitig ein Epoxid gebildet wird. Den letzten Schritt bildet eine elektrozyklische Umlagerung zum gewünschten 1,2-Diacylbenzol **158**. Das Produkt **158** dieser Umlagerung wurde in einer Ausbeute von 26% als Isomerengemisch erhalten.

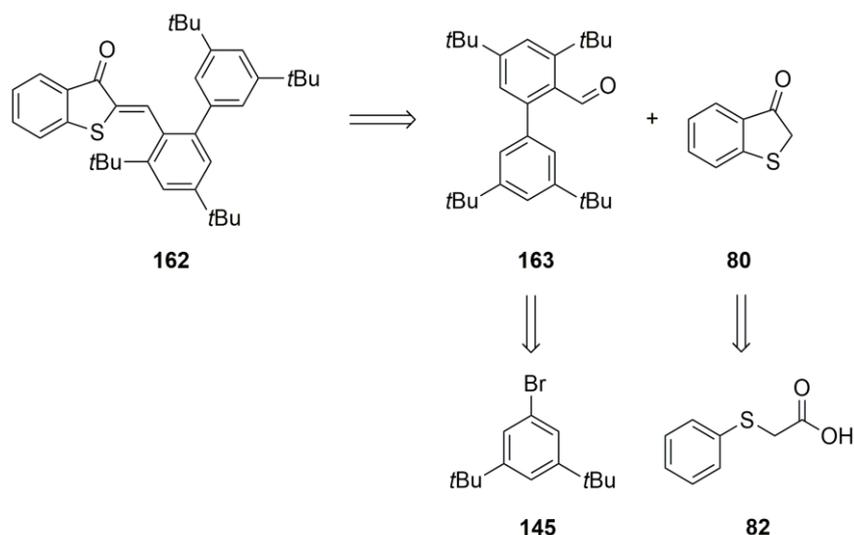
Das erhaltene Produkt **158** sollte im nächsten Schritt nochmals mit Acetohydrazid **161** umgesetzt werden. Dazu wurden die gleichen Reaktionsbedingungen wie für die quantitative Umsetzung zu **157** gewählt. Allerdings konnte nicht das gewünschte Produkt beobachtet werden. Die Untersuchungen mittels DC und Massenspektrometrie ergaben ein Produkt mit einer beobachteten Masse von $m/z = 217.18$. Die Masse des gewünschten Produkts lag bei $m/z = 220.0848$. Das entstandene Produkt wurde nicht genauer untersucht. Stattdessen wurden die Reaktionsbedingungen angepasst. In *Tabelle 18* sind die verschiedenen Bedingungen aufgelistet.

Tabelle 18 Untersuchte Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von **158** mit Acetohydrazid **161**. Die Reaktionskontrolle wurde nach dem jeweils angegebenen Zeitraum durchgeführt.

	Temperatur	Reaktionszeit in min	Produktbildung	Nebenprodukt
1	90 °C	35	nein	ja
2		5 →	ja	ja
3	23 °C	10 →	ja	ja
4		15 →	ja	ja
5		40	ja	ja
6	-17 °C	5 →	ja	ja
7		10	ja	ja
8	-17 °C	1 →	ja	nein
9		2	ja	ja
10		1 →	ja	nein
11	-17 °C	2 →	ja	nein
12		3 →	ja	ja
13		5	ja	ja

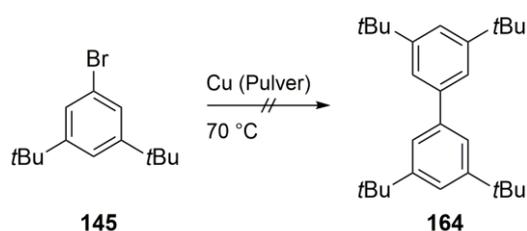
In *Tabelle 18* ist gezeigt, wie durch die Änderung der Temperatur die Produktbildung beeinflusst wurde. In Eintrag 1 wurde der Reaktionsansatz unter Rückfluss gerührt und ausschließlich das Nebenprodukt erhalten. Durch Rühren bei Raumtemperatur (23 °C) konnten sowohl das Produkt **159** als auch das Nebenprodukt beobachtet werden (siehe Einträge 2 – 5). Bei einer Reaktionstemperatur von -17 °C wurde anfangs ausschließlich das gewünschte Produkt, nach 1 bis 2 min Reaktionszeit zudem das Nebenprodukt gebildet. Durch die Verlängerung der Reaktionszeit wurde anteilig mehr vom unerwünschten Nebenprodukt gebildet. Weitere Änderungen der Reaktionsbedingungen, wie eine tiefere Kühlung, um die Reaktion zu verlangsamen, wurden nicht durchgeführt. Die weitere Umsetzung mit Pb(OAc)₄ wurde nicht untersucht.

Das folgende Projekt wurde synthetisch untersucht, allerdings im weiteren Verlauf der Arbeit nicht weiter analysiert. *Schema 56* zeigt die Retrosynthese des HTIs **162**, der über eine basenkatalysierte Kondensationsreaktion der Verbindungen **163** und **80** hergestellt werden sollte. Die Synthese von Tetra-*tert*-butyl-biphenylaldehyd **163** sollte ausgehend von Bromid **145** über eine Kreuzkupplung zum Biphenyl, anschließende Bromierung und Formylierung erfolgen. Die Darstellung von Benzothiophenon **80** wurde in Kapitel 3.2 beschrieben.



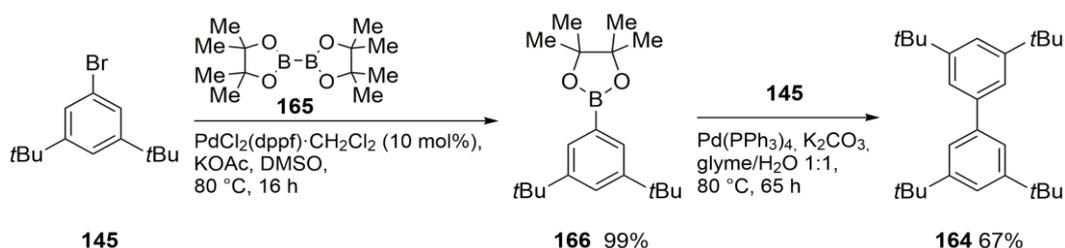
Schema 56 Retrosynthese von HTI **162** ausgehend von Bromid **145** und Phenylthioessigsäure **82**.

Ausgehend von Bromid **145** sollte Aldehyd **163** hergestellt werden. Zur Herstellung des Tetra-*tert*-butylbiphenyls **164** wurde eine *Ullmann*-Kupplung^[116] und eine *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung^[80] untersucht. In Schema 57 ist die untersuchte *Ullmann*-Kupplung gezeigt.



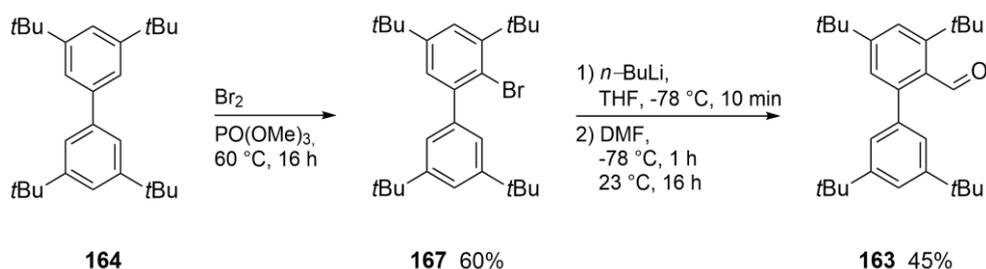
Schema 57 Untersuchte *Ullmann*-Kupplung ausgehend von Bromid **145**. Ein Reaktionsumsatz konnte nicht beobachtet werden.

Bromid **145** wurde zusammen mit Kupfer-Pulver bis zur Schmelze erhitzt, wobei kein Produkt gebildet wurde. Da bei 70 °C eine Sublimation von Bromid **145** beobachtet werden konnte, wurde die Reaktion in DMF bei 120 °C untersucht, ebenfalls ohne Umsetzung zum gewünschten Produkt. Alternativ wurde ein *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung durchgeführt, wie das folgende Schema 58 zeigt.



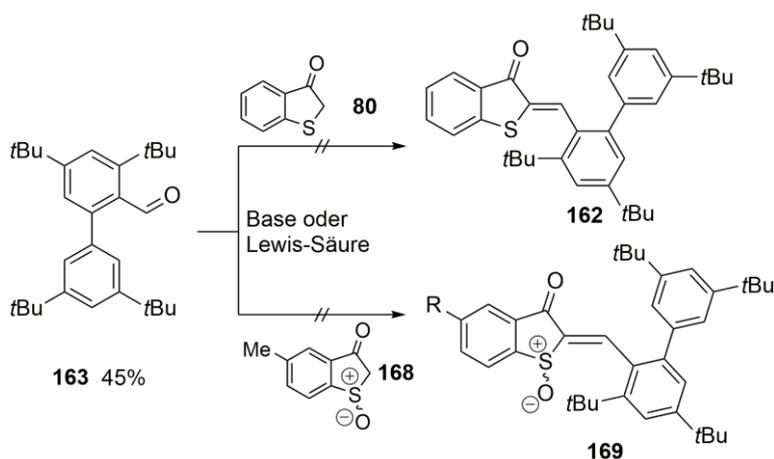
Schema 58 Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplung zum Biphenyl **164**. Zwischenschritt der Syntheseroute bildete Verbindung **166** durch Umsetzung mit Bispinacolatodiboron **165**. In der anschließenden Kreuzkupplung wurde das gewünschte Produkt **164** mit einer Ausbeute von 67% erhalten.

Bromid **145** wurde nach einer literaturbekannten Methode^[117] mit Bispinacolatodiboron **165** umgesetzt, wobei Verbindung **166** in einer Ausbeute von 99% erhalten wurde. Bei der nachfolgenden Kreuzkupplungsreaktion konnte Biphenyl **164** in einer Ausbeute von 67% hergestellt werden. Die anschließende Bromierung von **164** wurde mit elementarem Brom in Trimethylphosphat durchgeführt.^[114] Die Reaktion resultierte in einer Ausbeute von 60%. Bei dieser Umsetzung konnte das zweifach bromierte Produkt ebenfalls beobachtet werden. Eine säulenchromatographische Trennung der 1–fach und 2–fach bromierten Spezies war auf Grund des ähnlichen Elutionsverhaltens in *iso*–Hexan nur bedingt möglich. In Schema 59 sind die Reaktionsbedingungen der Umsetzung zu Bromid **167** und die nachfolgende Formylierung zu Verbindung **163** gezeigt.



Schema 59 Reaktionsbedingungen der Bromierung von **164** zu **167** und die nachfolgende Umsetzung zu Biphenylaldehyd **163**.

Bromid **164** wurde mit *n*–Buthyllithium lithiiert und anschließend mit Dimethylformamid zu Aldehyd **163** in einer Ausbeute von 45% umgesetzt. Im nächsten Schritt sollte Aldehyd **163** mit Benzothiophenon **80** oder mit oxidiertem und methylierten Benzothiophenon **168** zu HTI **162** bzw. **169** kondensiert werden, wie in Schema 60 gezeigt ist. Dabei wurde eine basenkatalysierte und eine Lewis–Säure-katalysierte Kondensationsreaktion untersucht. Die getesteten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 19 aufgelistet.



Schema 60 Lewis-Säure- oder basenkatalysierte Kondensation zu HTI **162** oder oxidiertem HTI **169**. Ein Umsatz zum gewünschten Produkt konnte nicht beobachtet werden. Alle getesteten Reaktionsbedingungen sind in *Tabelle 19* gezeigt.

Tabelle 19 Untersuchte Kondensationsbedingungen zu Darstellung von HTI **162** oder oxidiertem HTI **169**.

	163 Äquiv	80 Äquiv.	168 Äquiv.	Reagenz	Lösungsmittel	Temperatur
1	1	1	-	Piperidin (kat.)	Benzol	80 °C
2	1	1	-	Piperidin (kat.)	Benzol	23 °C
3	1	1	-	BF ₃ ·OEt ₂	CH ₂ Cl ₂	23 °C
4	1	1	-	BF ₃ ·OEt ₂	CH ₂ Cl ₂	-20 °C → 23 °C
5	1	-	1	Piperidin (kat.)	Benzol	23 °C

Sowohl mit Piperidin als Base, als auch mit der Lewis-Säure BF₃·OEt₂ konnte kein Umsatz festgestellt werden. Weitere Basen oder Lewis-Säuren wurden nicht untersucht.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

7.3.1 Röntgenkristallstrukturanalysen

Um die Verbindungen eindeutig nachzuweisen und deren Geometrien bestimmen zu können, wurden Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt.^{§§} Dazu wurden die jeweiligen Derivate nach der säulenchromatographischen Reinigung in geeigneten Lösungsmitteln kristallisiert. In der *Abbildung 137* und *Abbildung 138* sind die Kristallstrukturen des HTIs **126** und der oxidierten HTIs **117**, **133**, **134** und **120** gezeigt.

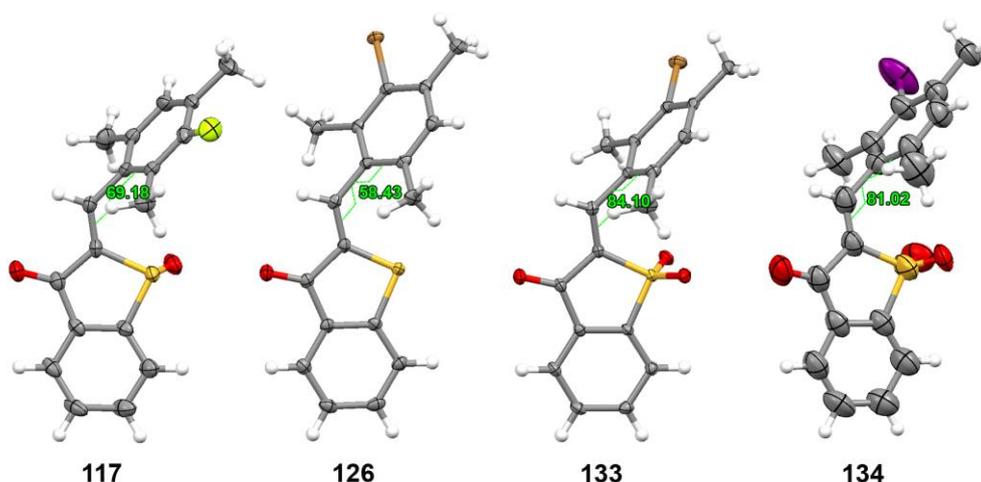


Abbildung 137 Kristallstrukturen der racemischen Verbindungen *Z*-**117** (die bei $T = 100$ K beobachteten Parameter für die Auslenkung der Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben), *Z*-**126** (die bei $T = 103$ K beobachteten Parameter für die Auslenkung der Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben), *Z*-**133** (die bei $T = 100$ K beobachteten Parameter für die Auslenkung der Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben) und *Z*-**134** (die bei $T = 298$ K beobachteten Parameter für die Auslenkung der Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben). In der Abbildung ist jeweils nur ein Enantiomer oder Diastereomer gezeigt. Die Torsionswinkel zwischen C(8)–C(9)–C(10)–C(11) betragen 69.18° (**117**), 58.43° (**126**), 84.10° (**133**), 81.02° (**134**).

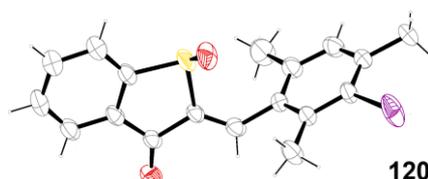


Abbildung 138 Kristallstruktur der racemischen Verbindung *Z*-**120** (Messtemperatur $T = 298$ K). Die Darstellung konnte auf Grund fehlender Daten nicht analog *Abbildung 137* gezeigt werden. Es ist das (*R*)-Enantiomer gezeigt.

^{§§} Die Analysen wurden von Herrn Dr. Peter Mayer durchgeführt.

Durch die gezeigten Strukturen konnten die Verbindungen und deren Konfiguration bestätigt werden. Der Stilbenteil lag bei allen gezeigten HTIs in Bezug zum Thioindigoteil um die Einfachbindung verdreht vor. Die beobachteten Torsionswinkel zwischen C(8)–C(9)–C(10)–C(11) nahmen vom nichtoxidierten HTI **126** bis zum zweifach oxidierten HTI **133** stetig zu.

Für die weiteren Untersuchungen waren vor allem die Strukturen der einfach oxidierten HTIs **117** und **120** interessant, da diese Verbindungen die für den Ablauf und die Beobachtung einer unidirektionalen Bewegung benötigten Stereoinformationen aufweisen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden für die Verbindungen **118** und **119** analoge Strukturen angenommen.

7.3.2 Untersuchungen mittels NMR–Spektroskopie

Das folgende Kapitel beinhaltet die NMR–Analysen zu den hergestellten Verbindungen an je einem Beispiel für einen unoxidierten HTI, einem einfach oxidierten HTI und einem zweifach oxidierten HTI mit einem Halogensubstituenten in *meta*–Position am Stilbenteil. *Abbildung 139* zeigt die ^1H – und ^{13}C –NMR–Spektren mit den Signalen der *Z*– und *E*–Isomere des nicht–oxidierten HTIs **126** in CD_2Cl_2 .

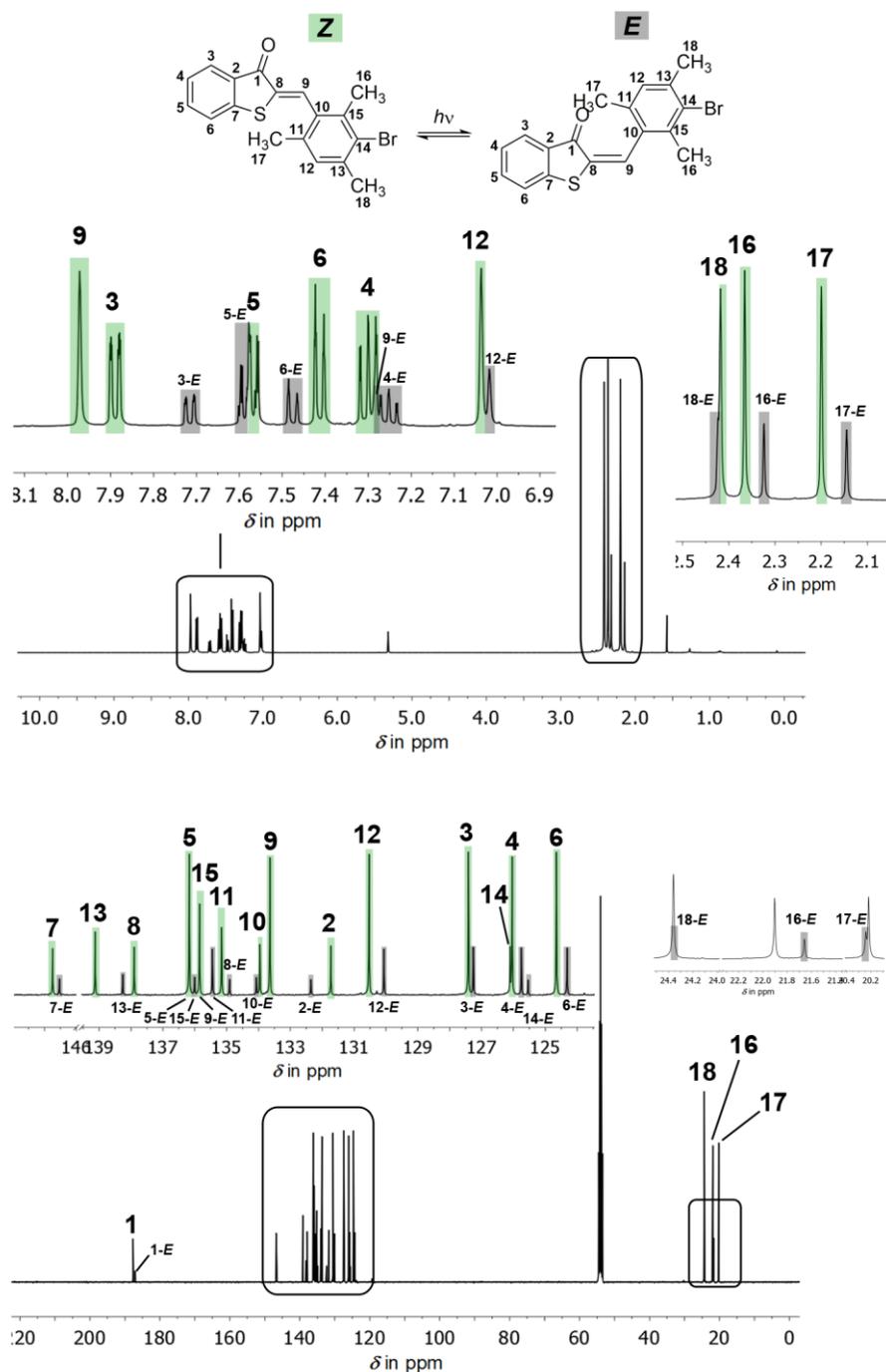


Abbildung 139 ^1H – und ^{13}C –NMR–Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2 von *Z*–**126** (grün) und *E*–**126** (grau) von. Die Doppelbindungskonfiguration wurde mit Hilfe eines Vergleichs mit NMR–Spektren bekannter HTIs bestimmt. Unübersichtliche Bereiche der Spektren wurden nochmals vergrößert abgebildet.

Die Signale aus den NMR–Spektren konnten entsprechend der Strukturen von *Z*–**126** und *E*–**126** zugeordnet werden. Die Bestimmung der Doppelbindungskonfiguration wurde mit Hilfe eines Vergleichs mit NMR–Spektren bekannter HTIs durchgeführt.^[3,5a,b,68,118] Eine Bestimmung mit Röntgenkristallstrukturanalysen steht noch aus. *Abbildung 140* zeigt die ¹H– und ¹³C–NMR–Spektren des einfach oxidierten HTIs **120** in CD₂Cl₂.

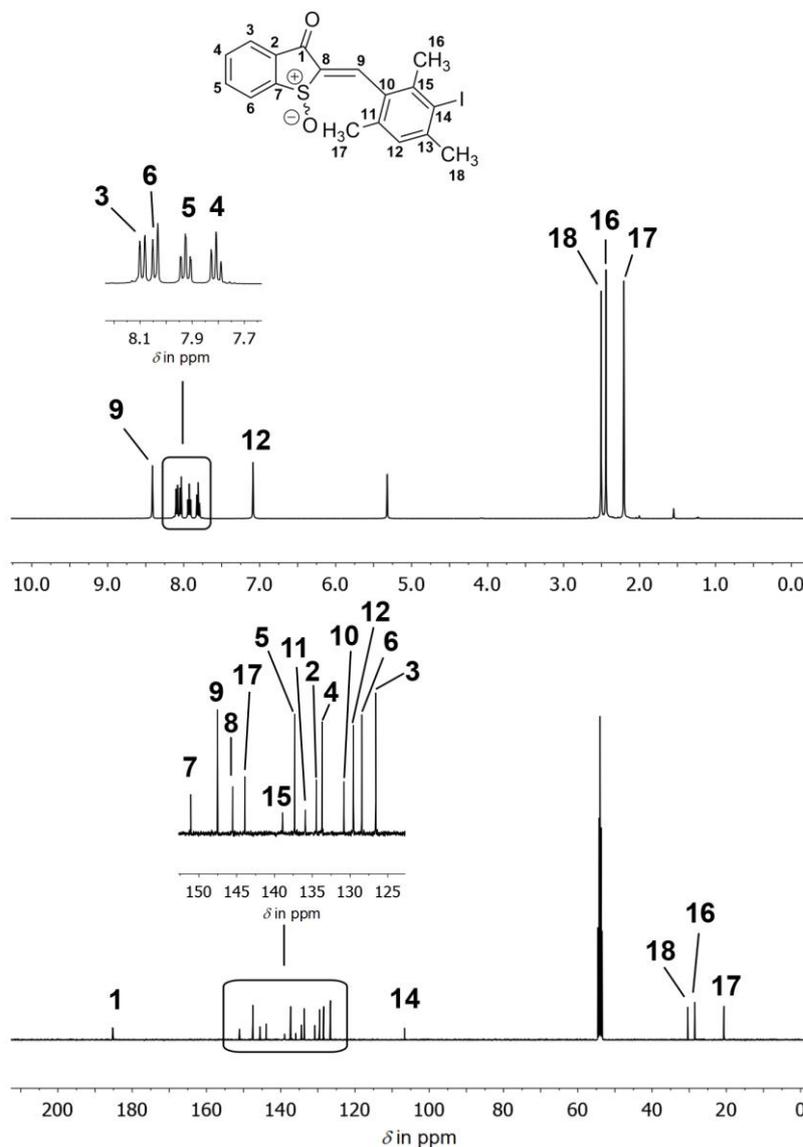


Abbildung 140 ¹H– und ¹³C–NMR–Spektren (400 MHz, CD₂Cl₂) von *Z*–**120**. Unübersichtliche Bereiche wurden nochmals vergrößert abgebildet.

Die Signale aus den NMR–Spektren konnten entsprechend der Struktur von *Z*–**120** zugeordnet werden. Die Konfiguration der Doppelbindung wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalysen bestimmt. In *Abbildung 141* ist ein Vergleich von *Z*–**120** und *E*–**120** gezeigt.

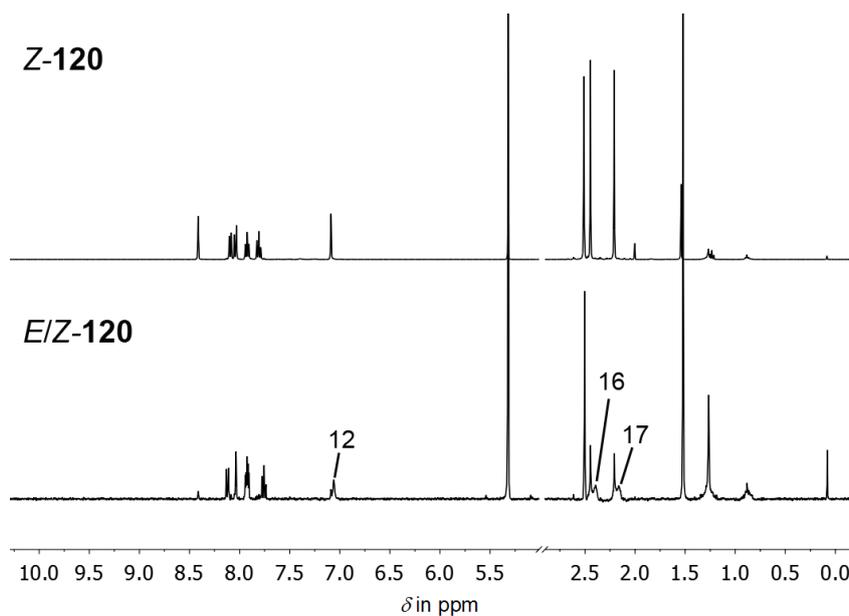


Abbildung 141 Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CD₂Cl₂, 27 °C) von **Z-120** und einem Gemisch aus **Z-** und **E-120**. Die Signale von H-12, CH₃-16 und CH₃-17 des **E**-Isomers sind verbreitert. Unübersichtliche Bereiche wurden nochmals vergrößert abgebildet.

Wie die beiden NMR-Spektren zeigen, sind die Signale der verschiedenen H-Atome bei beiden Isomeren in ähnlichen Bereichen. Auffällig ist die Verbreiterung der Signale H-12, CH₃-16 und CH₃-17 im **E**-Isomer, die auf eine verlangsamte Rotation um die Einfachbindung bei 27 °C hindeutet. *Abbildung 142* zeigt die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des zweifach oxidierten HTIs **133** in CD₂Cl₂.

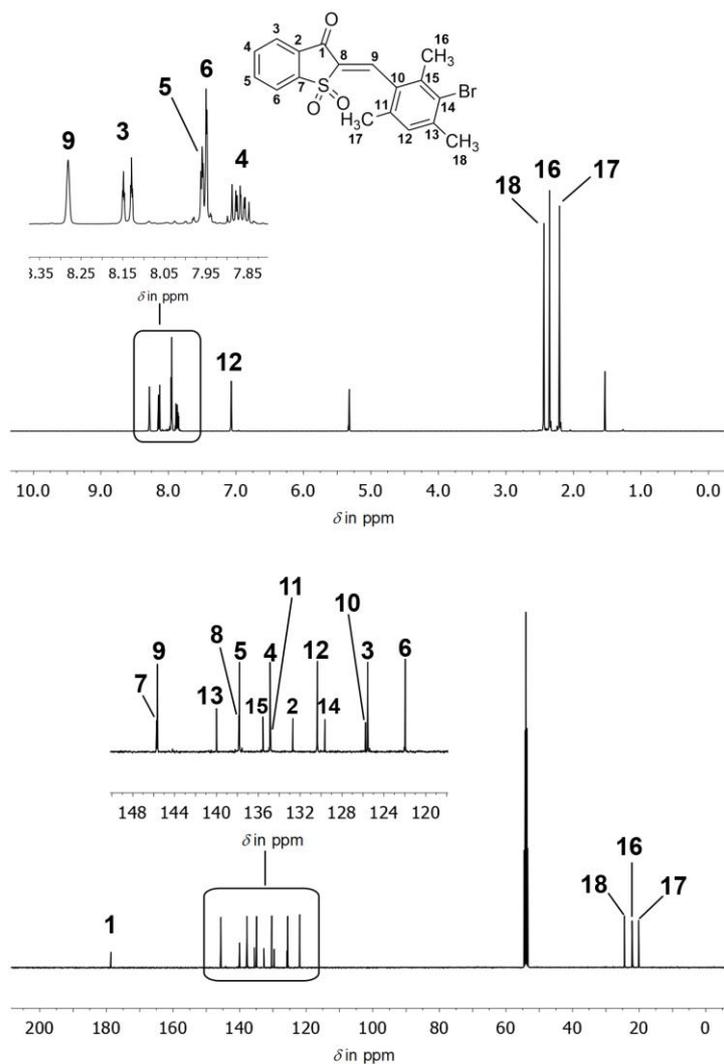


Abbildung 142 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) von **133**. Unübersichtliche Bereiche wurden nochmals vergrößert abgebildet.

Die Signale aus den NMR-Spektren konnten *Z*-**133** zugeordnet werden. Besondere Auffälligkeiten konnten nicht beobachtet werden. Zur Bestimmung der Doppelbindungskonfiguration wurden Kristalle aus der vorhergehenden Röntgenkristallstrukturanalyse gelöst und vermessen. Auf diese Weise konnte der gezeigte Signalsatz der *Z*-Konfiguration zugeordnet werden.

Die Spektren und die Zuordnung der Signale der Verbindungen *Z*- und *E*-**121** und *Z*- und *E*-**123** sind nachfolgend gezeigt. Die *Z*- und *E*-Isomere wurden mittels Säulenchromatographie getrennt. In *Abbildung 143* sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von *Z*-**121** gezeigt.

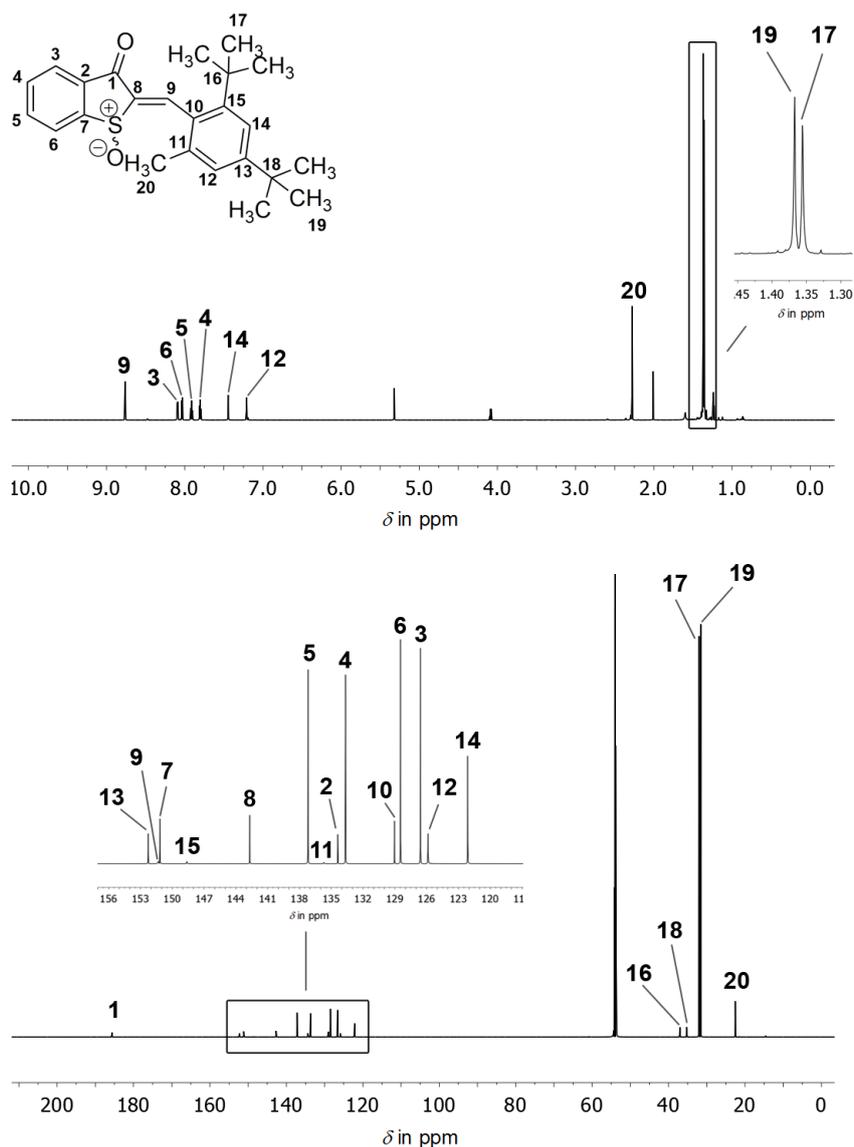


Abbildung 143 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (800 MHz, CD_2Cl_2 , 27 °C) von *Z*-**121**. Unübersichtliche Bereiche wurden nochmals vergrößert abgebildet.

In den Spektren von *Z*-**121** konnten alle Signale zugeordnet werden. Eine Bestimmung der Doppelbindungskonfiguration mittels Röntgenkristallstrukturanalyse steht noch aus. Die Konfiguration der Doppelbindung konnte durch Vergleiche mit den NMR-Daten anderer oxidierter HTIs bestimmt werden.^[119] Eine Aufspaltung der Signale am Stilbenteil wurde nicht beobachtet. Die Einfachbindung zum Stilbenteil ist in *Z*-**121** bei Raumtemperatur nicht eingeschränkt. Im Gegensatz dazu sind in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von *E*-**121**, die in *Abbildung 144* gezeigt sind, beide Atropisomere zu beobachten.

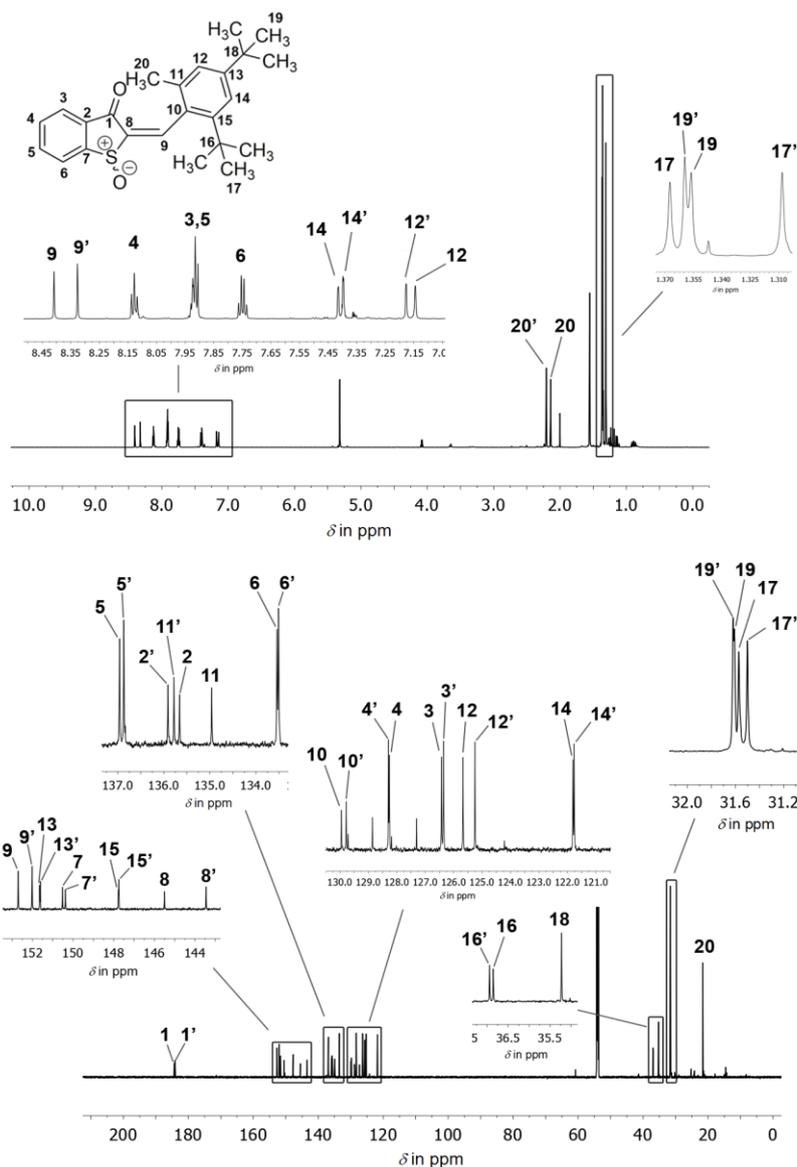


Abbildung 144 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (800 MHz, CD_2Cl_2 , 27 °C) von *E*-**121**. Es konnten zwei Signalsätze für die beiden Atropisomere beobachtet werden. Unübersichtliche Bereiche wurden nochmals vergrößert dargestellt.

Die in der Abbildung gezeigten NMR-Spektren zeigen eindeutige Aufspaltungen der Signale. Auf diese Weise konnten in der *E*-Konfiguration von **121** zwei verschiedene Signalsätze beobachtet werden, die den Atropisomere *E1* und *E2* entsprechen und bei der Messtemperatur (27 °C) im Bereich der NMR-Zeitskala getrennt auftreten. Eine Trennung der Atropisomere konnte nicht durchgeführt werden. Die Signalsätze in den NMR-Spektren konnten nicht dem entsprechenden Atropisomer zugeordnet werden. Die Signale wurden mit den entsprechenden Nummern bzw. für das zweite Isomer mit einem Apostroph versehen, um eine Unterscheidung zu ermöglichen. In den folgenden Abbildungen sind die ^1H - und ^{13}C -Spektren der Verbindung **123** mit zweifacher Chlorsubstitution gezeigt. Abbildung 145 zeigt die Spektren von *Z*-**123**.

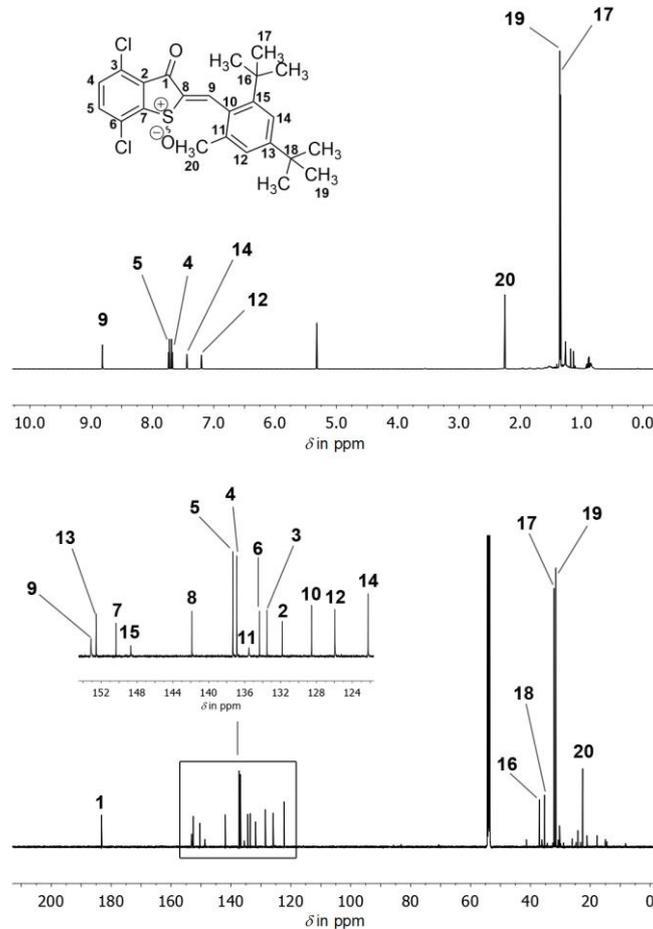


Abbildung 145 ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (599 MHz, CD₂Cl₂, 27 °C) von *Z*-123. Unübersichtliche Bereiche wurden nochmals vergrößert dargestellt.

Alle Signale konnten der Struktur von *Z*-123 zugeordnet werden. Die Konfiguration der Doppelbindung konnte durch Vergleiche mit den NMR-Daten anderer oxidiertes HTIs bestimmt werden.^[119] Eine Verifizierung mittels Röntgenkristallstrukturanalysen steht noch aus. Da in den Spektren nur ein Signalsatz für eine Spezies beobachtet wurde, konnten die Atropisomere von *Z*-123 bei der Messtemperatur (27 °C) nicht unterschieden werden. In *Abbildung 146* sind die ¹H- und ¹³C-Spektren von *E*-123 gezeigt.

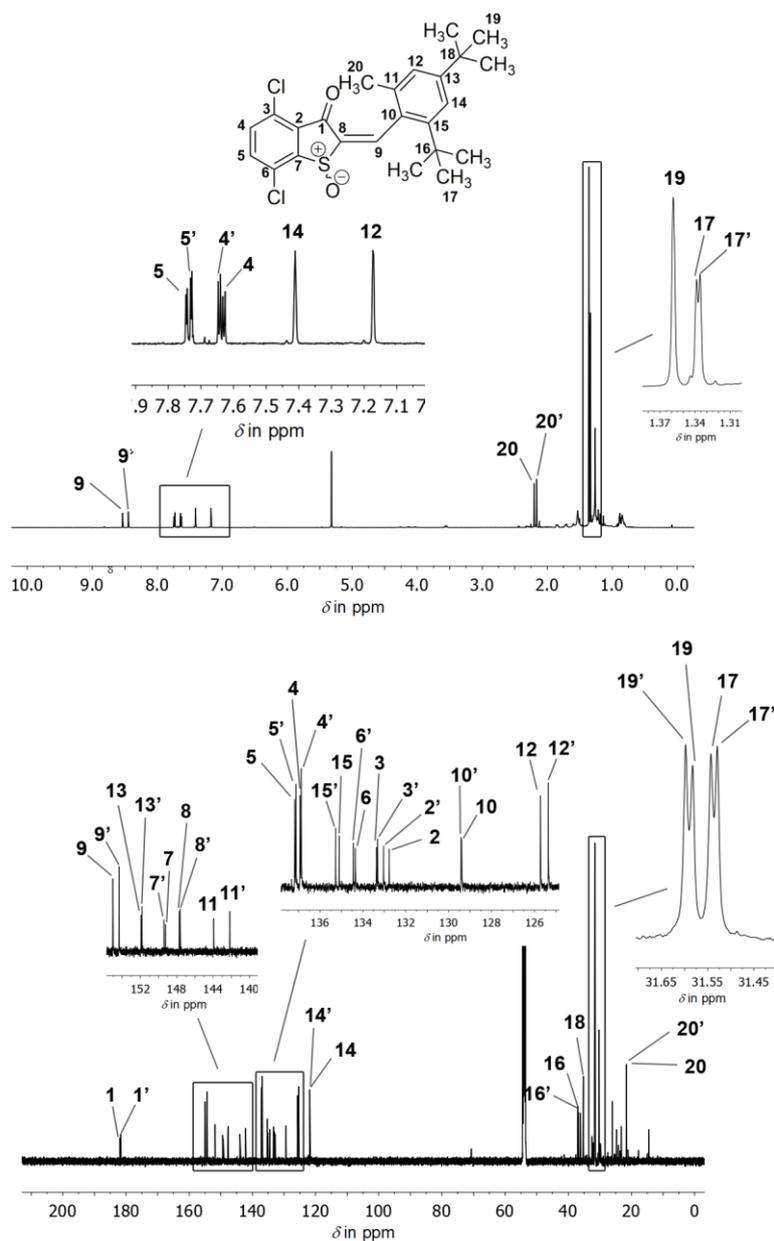
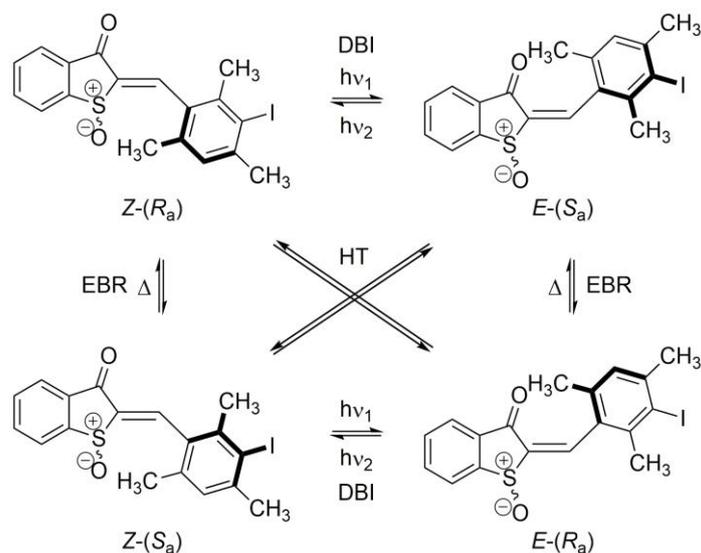


Abbildung 146 ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (800 MHz, CD₂Cl₂, 27 °C) von *E*-123. Nicht bei allen Signalen konnte zwischen den beiden Atropisomere unterschieden werden. Unübersichtliche Bereiche wurden nochmals vergrößert dargestellt.

In den Spektren des *E*-Isomers von 123 wurden Aufspaltungen bestimmter Signale beobachtet. Der Effekt ist im Vergleich zu Verbindung 121 allerdings weniger stark ausgeprägt. Im ¹H-NMR-Spektrum ließ sich keine Aufspaltung der Signale H-12 und H-14 erkennen. Für die Signale H-4, H-5, H-9, H-17 und H-20 konnten jeweils 2 Signale identifiziert werden. Im ¹³C-NMR-Spektrum von *E*-123 konnten die Signalsätze der beiden Atropisomere unterschieden werden. Folglich zeigten auch C-12 und C-14 jeweils zwei Signale.

7.3.3 Untersuchungen mittels Tieftemperatur– ^1H –NMR–Spektroskopie

Um die Rotation der Einfachbindung besser nachvollziehen zu können, wurden Analysen mittels ^1H –NMR– bzw. Tieftemperatur– ^1H –NMR–Spektroskopie durchgeführt. Dazu wurden die Isomere der Verbindungen mittels Säulenchromatographie getrennt und im jeweiligen deuterierten Lösungsmittel gelöst. Die Untersuchungen sollten durchgeführt werden, um thermische Prozesse zu identifizieren, die mit einer Drehung um die Einfachbindung am Stilbenteil verbunden sind. Die nachfolgenden NMR–Studien beschäftigen sich folglich mit der photoinduzierten DBI oder HT–Isomerisierung der jeweiligen Verbindungen und mit weiteren thermischen Prozessen wie EBR. Die letzten beiden genannten Möglichkeiten sollten durch die Veränderungen der Signale der Atropisomere in den ^1H –NMR–Spektren beobachtet werden. *Schema 61* zeigt die Atropisomere von *Z*–**120** und *E*–**120** und die verschiedenen photochemischen und thermischen Isomerisierungsmöglichkeiten.



Schema 61 Atropisomere von *Z*–**120** und *E*–**120** und die verschiedenen photochemischen und thermischen Isomerisierungsmöglichkeiten DBI, HT und EBR.

Da die Drehung um die Einfachbindung von **120** bei Raumtemperatur nicht eingeschränkt vorliegt, sollten Tieftemperatur–Messungen durchgeführt werden. Bei niedrigen Temperaturen sollte die Rotation verlangsamt oder vollständig eingeschränkt sein, so dass vor allem die Änderungen der Signale des Stilbenteils Aufschlüsse über mögliche thermische Isomerisierungsschritte geben könnten.

Zu Beginn wurde die Photoisomerisierung ausgehend von *Z*–**120** in CD_2Cl_2 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Dazu wurde eine Lösung des reinen *Z*–Isomers mit Licht der Wellenlänge 405 nm angeregt. Die entsprechenden Spektren sind in der *Abbildung 147* zu sehen.

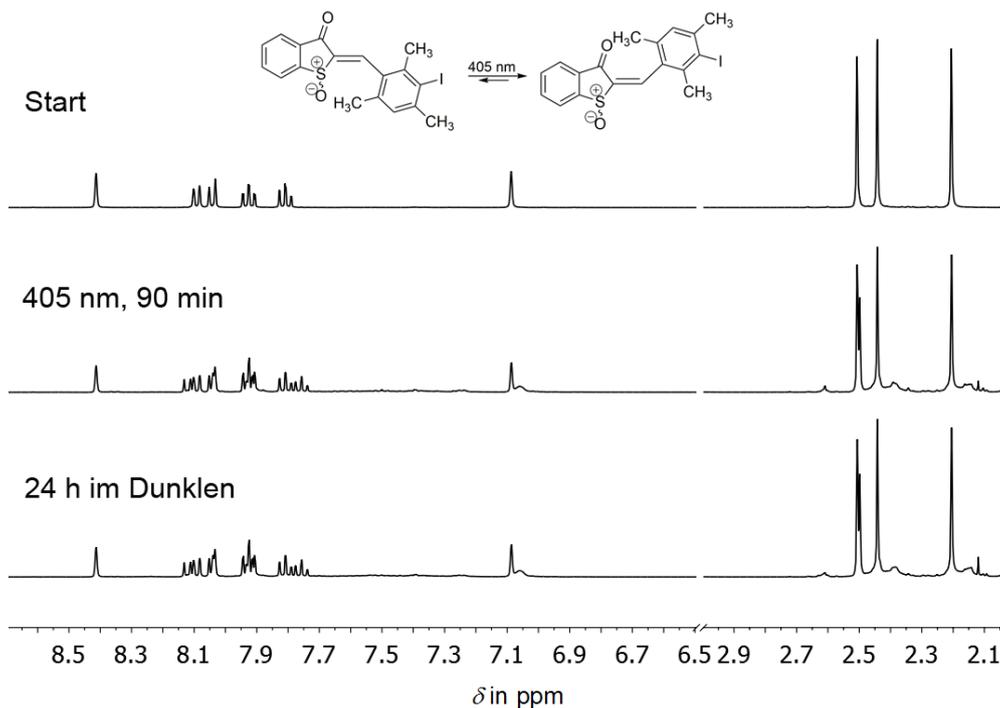


Abbildung 147 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von **120** vor und nach der Anregung mit Licht der Wellenlänge 405 nm und nach 24 h Lagerung in der Dunkelheit. Ausgehend von reinem *Z*-**120** (Start) wurde nach Anregung (405 nm, 90 min) ein Isomerenverhältnis von 57:43 *Z/E* (Integration der Signale H-4) erhalten. Eine thermische Änderung der Isomerenverhältnisse konnte nicht beobachtet werden.

Wie die Abbildung zeigt, konnte ausgehend von reinem *Z*-**120** durch Anregung mit Licht der Wellenlänge 405 nm nach 90 min ein Isomerenverhältnis von 57:43 *Z* zu *E* erhalten werden. Das Verhältnis wurde durch Integration der aromatischen Signale H-4 bestimmt. Da nach 24 h Lagerung in der Dunkelheit keine thermische Rückisomerisierung beobachtet werden konnte und die Isomere mittels Säulenchromatographie getrennt wurden, können *Z*-**120** und *E*-**120** als bistabil angesehen werden. Die thermische Barriere zwischen *Z* und *E* wurde nicht bestimmt.

Um die Signalveränderungen durch den Kühlprozess beobachten zu können, wurden ^1H -NMR-Spektren bei 25 °C aufgenommen und mit den Spektren bei -90 °C (*Z*-**120**) und -80 °C (*E*-**120**) verglichen. In *Abbildung 148* sind die Spektren gezeigt.

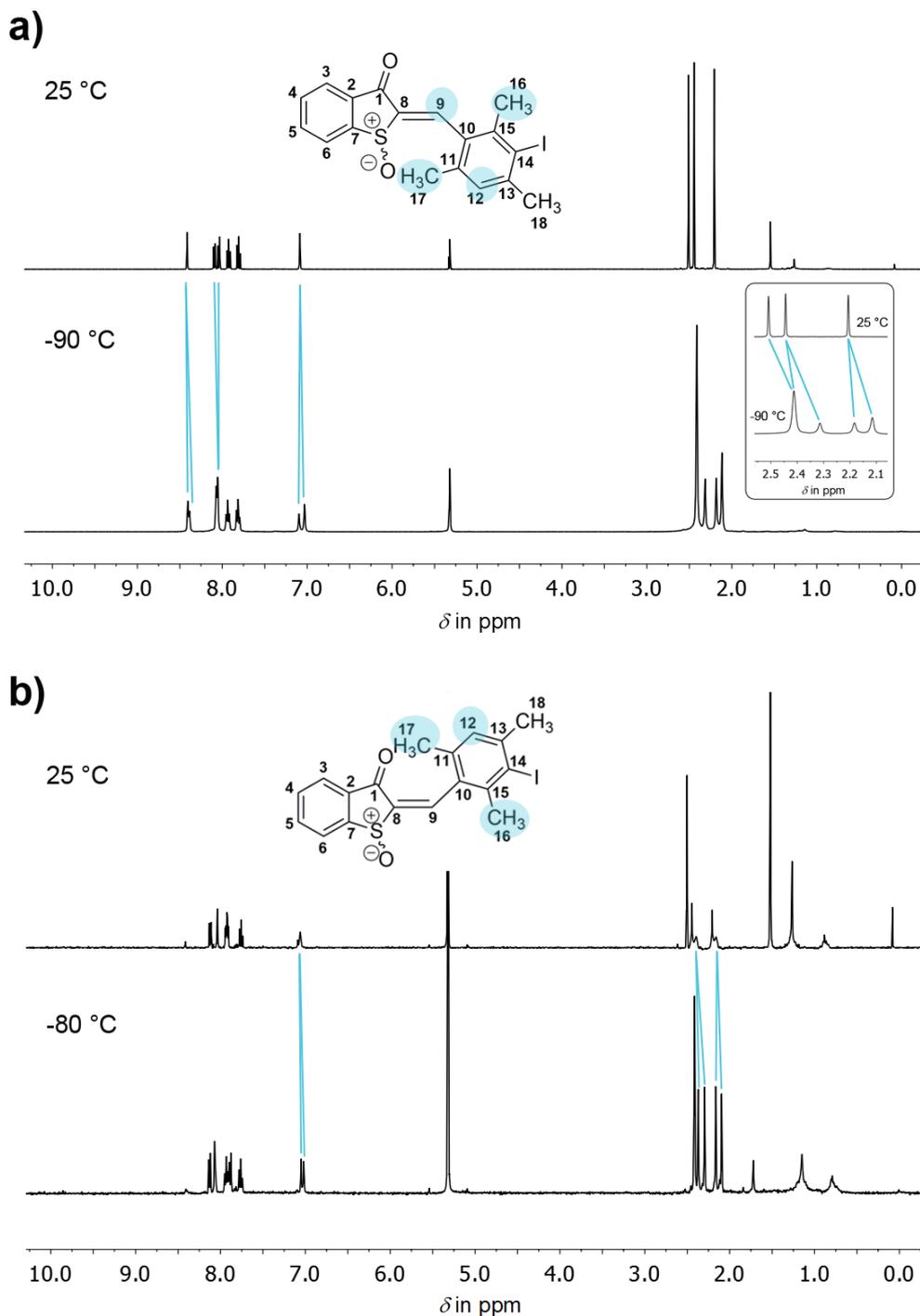


Abbildung 148 a) ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) von *Z*-**120** bei 25 °C und -90 °C. Die Aufspaltung der Signale ist hellblau markiert. Der Hochfeldbereich mit den Signalen der Methylgruppen wurde nochmals vergrößert dargestellt. b) ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) eines *Z/E*-Gemischs von **120** bei 25 °C und von reinem *E*-**120** bei -80 °C. Die Aufspaltung der Signale ist hellblau markiert.

Durch den Kühlprozess konnten geringfügige Verschiebungen bzw. Aufspaltungen bestimmter Signale beobachtet werden. Dies betraf vor allem die Signale CH_3 -16 und CH_3 -17, sowie H-12 und H-9 in den Spektren beider Isomere. Bei tiefen Temperaturen konnten auf diese Weise die verschiedenen Signalsätze der Atropisomere beobachtet werden. Da die Signale in *Z*-**120** in einem Verhältnis von 40:60 auftraten, wurde ein Atropisomer bevorzugt gebildet. Die Integration wurde am aromatischen

Signal H–12 durchgeführt. Welches Atropisomer das bevorzugte ist, konnte nicht zugeordnet werden. Die Signale des Thioindigoteils zeigten sowohl im *Z*– als auch im *E*–Isomer kaum Veränderungen infolge der Kühlung. In der nachfolgenden Messreihe wurde bestimmt, bei welcher Temperatur die Einfachbindung am Stilbenteil von *Z*–**120** koalesziert. In der *Abbildung 149* sind die notwendigen NMR–Messungen gezeigt. Eine Lösung von *Z*–**120** in CD₂Cl₂ wurde schrittweise gekühlt und jeweils ein ¹H–NMR–Spektrum gemessen. Die erhaltenen Daten aus dieser Messung wurden für die Bestimmung der thermischen Barriere der Rotation um die Einfachbindung verwendet.

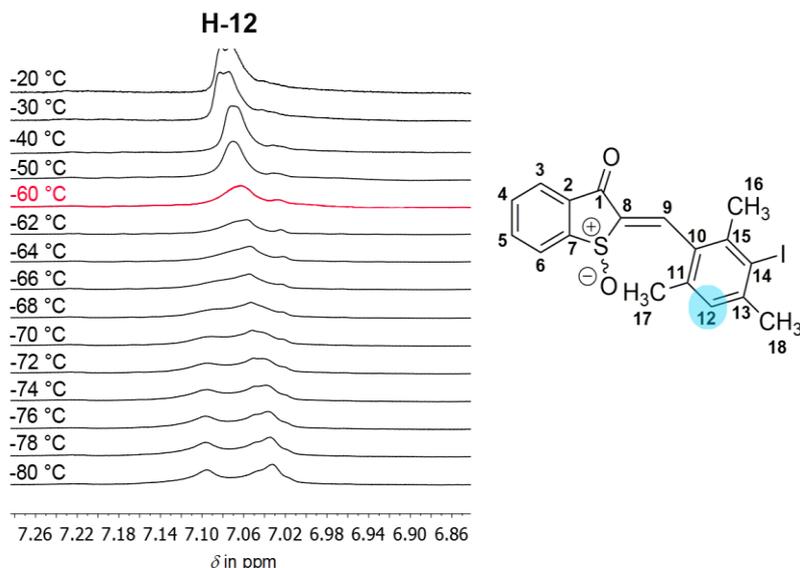


Abbildung 149 Tieffeldbereich der ¹H–NMR–Messungen (400 MHz, CD₂Cl₂) zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur von *Z*–**120**. Das Signal von H–12 ist gezeigt (in der Struktur von **120** hellblau hervorgehoben). Ausgehend von reinem *Z*–Isomer in CD₂Cl₂ wurde schrittweise bis –80 °C gekühlt. Das Spektrum am Koaleszenzpunkt ist rot gefärbt.

Um die Koaleszenztemperatur T_C zu bestimmen, wurde im NMR–Gerät schrittweise gekühlt. Ausgehend von 27 °C wurde zuerst auf –20 °C und anschließend in 10 °C–Schritten bis –60 °C gekühlt. Ab dieser Temperatur wurde in 2 °C–Schritten weiter gekühlt. Ab –62 °C ließ sich eine geringe Aufspaltung der Signale beobachten. Daher wurde der Koaleszenzpunkt bei $T_C = -60$ °C festgelegt. Neben T_C musste die maximale Aufspaltung der Signale $\Delta\nu$ (in Hz) bestimmt werden. Diese konnte durch die entsprechenden Signale von H–12 aus dem NMR–Spektrum bei –90 °C (siehe *Abbildung 148*) zu $\Delta\nu = 25.79$ Hz ermittelt werden. Durch eine Umformung der *Eyring*–Gleichung (siehe Materialien und Methoden zur Herleitung und genauen Durchführung) und Einsetzen der erforderlichen Werte in

$$\Delta G^* = RT_C \left(22.96 + \ln \frac{T_C}{\Delta\nu} \right) \quad (\text{Gleichung 8})$$

mit

$$R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$T_C = -60 \text{ }^\circ\text{C} = 213.15 \text{ K}$$

$$\Delta\nu = 25.79 \text{ Hz}$$

konnte für die Rotationsbarriere der Einfachbindung zum Stilbenteil von **Z-120** $\Delta G^* = 10.61 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten werden. Um abschätzen zu können, ob die Rotationsbewegung mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie beobachtet werden kann, wurde die Halbwertszeit ($\tau_{1/2}$) berechnet. Diese beträgt bei $T = -105 \text{ }^\circ\text{C}$ 12.5 s, bei einer Reaktionskinetik erster Ordnung. Nach 12 s bei einer Messtemperatur von $-105 \text{ }^\circ\text{C}$ wäre die Hälfte des Signals eines metastabilen Intermediats abgebaut. Die Beobachtung der Photoreaktionen unabhängig von den thermischen Rotationsbewegungen der Atropisomere wäre daher bei Temperaturen oberhalb von $-105 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht möglich. Für Beobachtungen der Photoreaktionen mittels NMR werden mindestens wenige Minuten benötigt.

Die thermische Barriere der Rotation um die Einfachbindung in **E-120** wurde nicht experimentell bestimmt. Da die Signale für H-12, CH₃-16 und CH₃-17 in den gemessenen ¹H-NMR-Spektren bei $27 \text{ }^\circ\text{C}$ sehr breit auftreten (siehe *Abbildung 148*), könnte die Koaleszenztemperatur im Vergleich zu **Z-120** bei höheren Temperaturen liegen. Würde die Verbindung bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ koaleszieren, ergäbe sich zusammen mit dem Wert für $\Delta\nu (-80 \text{ }^\circ\text{C}) = 27.39 \text{ Hz}$ eine thermische Barriere von $\Delta G^* \leq 14.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Rotation um die Einfachbindung von **E-120**. Die daraus resultierende Halbwertszeit würde bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ $\tau_{1/2} (-80 \text{ }^\circ\text{C}) = 126 \text{ min}$ betragen. Falls $\Delta G^*(\text{E-120})$ in diesem Bereich liegt, wären NMR-Messungen bei höheren Temperaturen sinnvoll, da die thermischen Prozesse besser beobachtet werden könnten. Die Messung der Koaleszenztemperatur von **E-120** steht allerdings noch aus.

Trotz des niedrigen Wertes für die Barriere der Rotation um die Einfachbindung von **120** wurden Tieftemperatur–NMR–Messungen bei -80 und -90 °C durchgeführt. Dabei sollte geklärt werden, ob und wie eine Photoisomerisierung bei niedrigen Temperaturen stattfindet und welche Bewegungen innerhalb des Moleküls ablaufen, die durch thermische Prozesse initiiert werden. Die folgende *Abbildung 150* zeigt den Ablauf der Isomerisierung von *Z*–**120** nach *E*–**120** bei -90 °C.

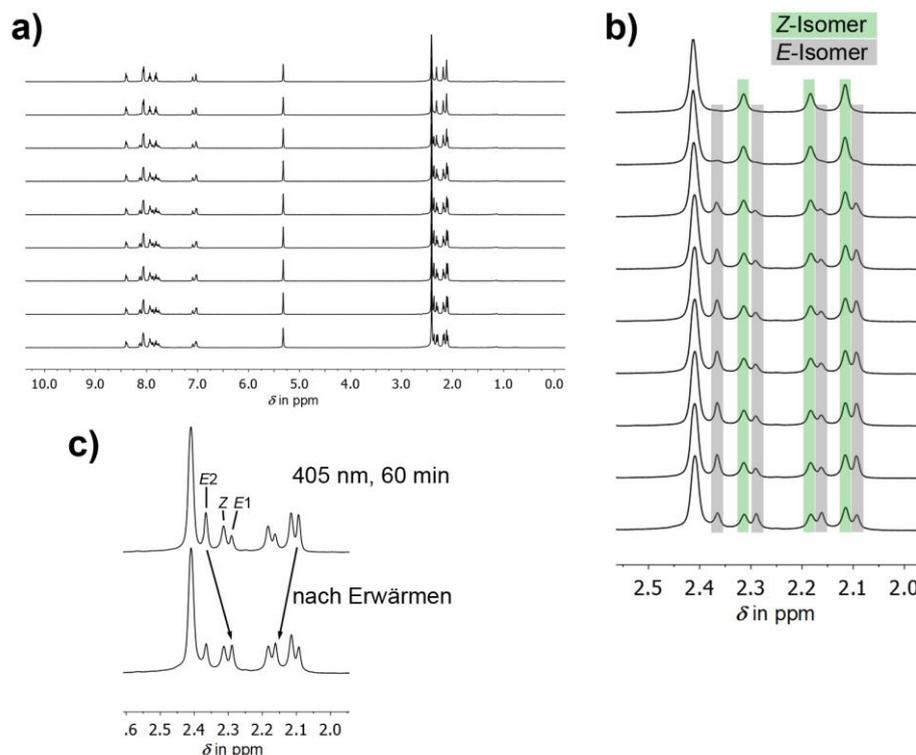


Abbildung 150 ^1H –NMR–Messung (400 MHz) bei -90 °C in CD_2Cl_2 . Ausgehend von reinem *Z*–**120** wurde mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 405 nm angeregt und jeweils nach 10, 20, 30, 40, 50 und 60 min ein Spektrum gemessen. Anschließend wurde das NMR–Röhrchen für 2 min auf 23 °C erwärmt und wieder auf -90 °C gekühlt, um ein weiteres Spektrum zu messen. a) Alle während des Experiments gemessenen ^1H –NMR–Spektren. b) Hochfeldbereich aller gemessenen Spektren mit den Signalen der *ortho*–Methylgruppen. Ausgehend von reinem *Z*–Isomer (grün) konnten neue Signale des *E*–Isomers (grau) ab Spektrum 2 beobachtet werden. c) Hochfeldbereich mit den Signalen der *ortho*–Methylgruppen. Gezeigt ist das letzte Spektrum während der Photoisomerisierung im Vergleich zum Spektrum nach dem Aufwärmen und erneutem Kühlen. Das Verhältnis der Atropisomere *E1* zu *E2* betrug im letzten Spektrum während der Anregung mit 405 nm 72:28, nach dem Erwärmen und erneutem Kühlen 52:48. Das Verhältnis der *Z/E* wurde zu 62:38 bestimmt.

Ausgehend von reinem *Z*–Isomer wurde bei -90 °C durch Bestrahlung mit einer Hochleistungs–LED der Wellenlänge 405 nm in das *E*–Isomer angeregt. Nach jeweils 10 min wurde ein NMR–Spektrum gemessen. Die getrennten Signale der beiden *ortho*–Methylgruppen der Atropisomere am Stilbenteil von **120** konnten im ersten gemessenen Spektrum beobachtet werden. Im zweiten Spektrum traten die Signale der Atropisomere von **120** auf. Nach insgesamt 60 Minuten Bestrahlung konnte ein Verhältnis der beiden Atropisomere *E1/E2* von 28:72 festgestellt werden. Das Erwärmen des NMR–Röhrchens führte zu einer Verschiebung nach 52:48. Diese Beobachtung lässt auf einen thermischen

Prozess schließen, bei dem in *E*-**120** eine Drehung um die Einfachbindung am Stilbenteil stattfindet. Die Verhältnisse der *Z*-Atropisomere änderten sich während der gesamten Messdauer nicht. Nach der Isomerisierung wurde *Z/E* 63:38 erhalten.

Da die thermische Barriere der Rotation um die Einfachbindung in *Z*-**120** 10.6 kcal/mol beträgt, wurde für die Anregung in das *Z*-Isomer eine kürzere Messdauer von 6 s pro Spektrum gewählt. Ausgehend von einer *E/Z*-Mischung in CD_2Cl_2 im Verhältnis 38:62 wurde bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ mit Licht der Wellenlänge 470 nm angeregt. In *Abbildung 151* ist die Messreihe gezeigt.

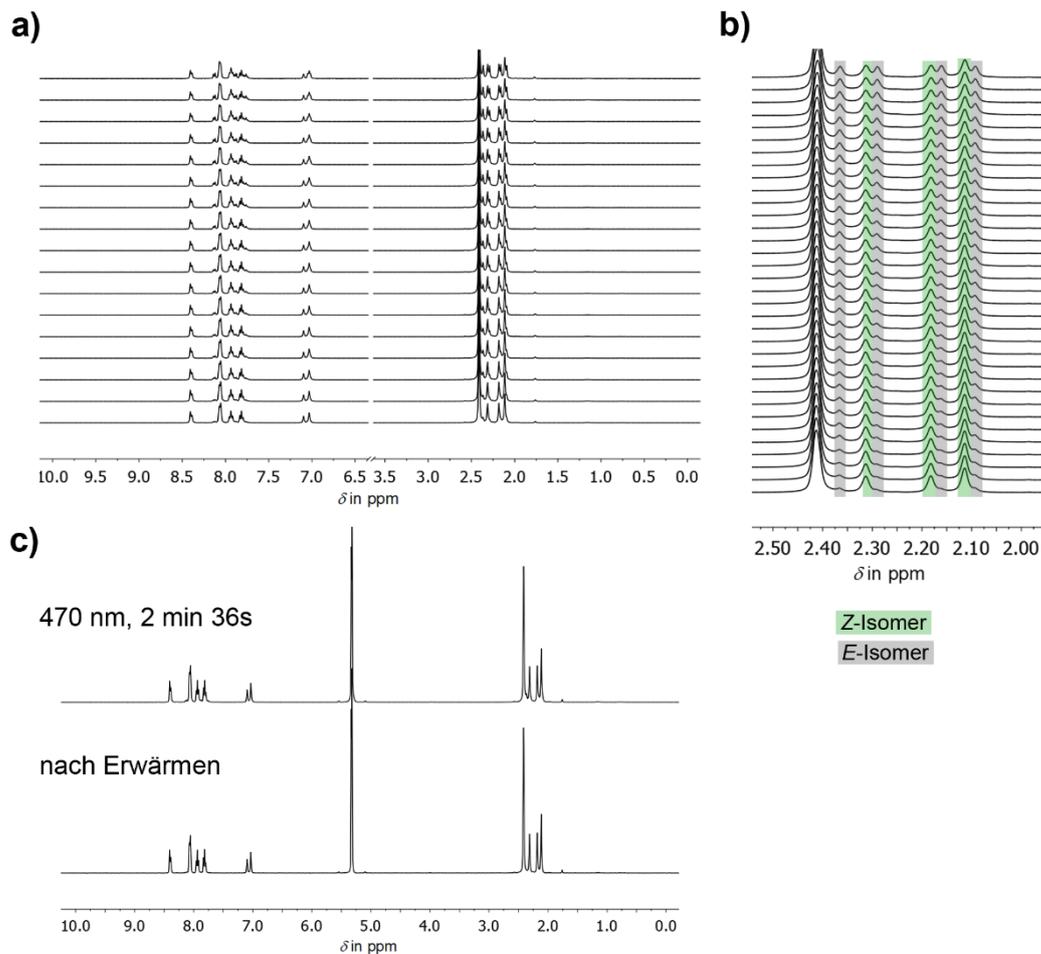


Abbildung 151 ^1H -NMR-Messung (400 MHz) bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 . Ausgehend von einem Gemisch aus *Z*- und *E*-**120** wurde mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 470 nm angeregt und nach jeweils 6 s ein Spektrum gemessen (gesamt 36 Spektren, 3 min 36 s). Nach der Photoisomerisierung wurde das NMR-Röhrchen für 2 min auf $23\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und wieder auf $-90\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, um ein weiteres Spektrum zu messen. Zur Bestimmung der Verhältnisse wurden die Signale der Methylgruppen integriert. a) Jedes zweite Spektrum der Messreihe. b) Hochfeldbereich aller Spektren mit den Signalen der *ortho*-Methylgruppen. Ausgehend von 50:50 *E1* zu *E2* (grau) bildete sich zu Beginn der Messung ein Verhältnis von *Z1* zu *Z2* 60:40. c) Gezeigt ist das letzte Spektrum während der Photoisomerisierung im Vergleich zum Spektrum nach dem Aufwärmen und erneutem Kühlen. Das Verhältnis der Integrale der entstandenen *Z*-Atropisomere (60:40) änderte sich nicht.

Ausgehend von einer Mischung aus *Z*- und *E*-**120** im Verhältnis 62:38 wurde mit Licht der Wellenlänge 470 nm angeregt. Das Ausgangsverhältnis der beiden Atropisomere *E*₁/*E*₂ betrug 50:50. Durch die Anregung in das *Z*-Isomer wurde von Anfang an ein Verhältnis von 60:40 *Z*₁/*Z*₂ erhalten. Trotz der kurzen Messdauer von 6 s pro Spektrum konnte keine Änderung des Verhältnisses zwischen *Z*₁ und *Z*₂ beobachtet werden. Erwärmen des NMR-Röhrchens auf 23 °C und eine erneute NMR-Messung bei -90 °C führte zu keinen weiteren Veränderungen der Signalsätze. Eine Rotation um die Einfachbindung im *Z*-Isomer, die thermisch induziert wurde, konnte nicht beobachtet werden.

In diesen Untersuchungen wurde deutlich, dass die Rotation um die Einfachbindung von *Z*-**120** zu schnell abläuft, um die Photochemie der einzelnen Atropisomere getrennt beobachten zu können. Auch bei sehr kurzer Messzeit von 6 s pro Spektrum während der Bestrahlungsexperimente bei -90 °C änderte sich das zu Beginn eingestellte thermodynamische Gleichgewicht von 60:40 *Z*₁ zu *Z*₂ nicht. Im Gegensatz dazu sind die photochemisch gebildeten Atropisomere von *E*-**120** stabil bei -90 °C. Erst durch Erwärmen stellte sich das thermodynamische Gleichgewicht von 50:50 *E*₁ zu *E*₂ ein. Bei einer Anregung ausgehend von einer 60:40 Mischung der *Z*-Atropisomere bildete sich ein Verhältnis von 70:30 *E*₂/*E*₁. Für diese Beobachtungen gibt es zwei verschiedene Erklärungen. Bei der ersten Erklärung soll davon ausgegangen werden, dass in **120** eine *Z*→*E*-Photoisomerisierung ausschließlich über eine DBI stattfindet. Das vermehrte Auftreten eines *E*-Atropisomers lässt sich in diesem Fall durch eine schnellere Photoisomerisierung eines der *Z*-Atropisomere erklären. Das dadurch veränderte Verhältnis der *Z*-Atropisomere würde durch den schnellen thermischen Austausch zwischen *Z*₁ und *Z*₂ ausgeglichen. Alternativ lässt sich dieser Effekt mit einer HT-Photoisomerisierung eines der *Z*-Atropisomere erklären, die damit zu einer Verschiebung der Verhältnisse von 60:40 nach 70:30 beiträgt. Welcher Ablauf zutrifft oder ob eine Mischung beider Möglichkeiten auftritt, kann mit den hier gezeigten Ergebnissen nicht bestimmt werden. In *Abbildung 152* sind die möglichen Abläufe bei -90 °C gezeigt.

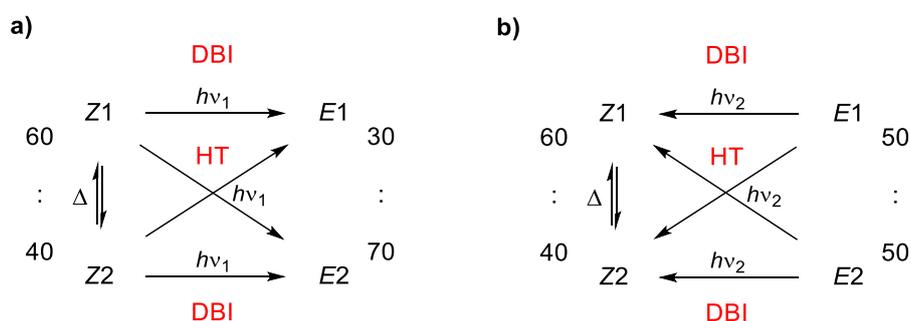


Abbildung 152 Mögliche Photoreaktionen von **120** bei -90 °C. a) Ausgehend von 60:40 *Z*₁/*Z*₂ wurden *E*₁/*E*₂ 30:70 erhalten. Diese Atropisomerenzusammensetzung kann durch DBI oder HT gebildet werden. Die *Z*-Atropisomere wurden in einem schnellen thermischen Gleichgewicht ineinander umgewandelt. Ein thermischer Austausch zwischen *E*₁ und *E*₂ fand bei -90 °C nicht statt. b) Ausgehend von 50:50 *E*₁/*E*₂ wurden *Z*₁/*Z*₂ 60:40 erhalten. Die *Z*-Atropisomere tauschten in einem schnellen thermischen Gleichgewicht aus, so dass die primären Photoprodukte bei -90 °C nicht beobachtet werden konnten. Beiden Photoreaktionen DBI oder HT können ablaufen.

Aus der Bestrahlungsstudie ausgehend von *E*-**120** lässt sich ableiten, dass beide Atropisomere eine ähnlich schnelle Photoreaktion zeigen. Welche Photoreaktionen dabei ablaufen, kann nicht unterschieden werden, da die *Z*-Atropisomere sofort im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen. Die primären Photoprodukte können auf diese Weise nicht beobachtet werden. Da es nicht möglich ist, mit den zur Verfügung stehenden NMR-Geräten tiefer zu kühlen oder schneller zu messen, können die in **120** ablaufenden Photoreaktionen nicht eindeutig bestimmt werden.

In der folgenden *Abbildung 153* ist die Messreihe von *Z*-**119** in CD_2Cl_2 gezeigt. Es wurden die Koaleszenztemperatur T_C bestimmt und anschließende Isomerisierungsstudien bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Lösung von **119** wurde mit Licht der Wellenlänge 405 nm im NMR–Gerät angeregt.

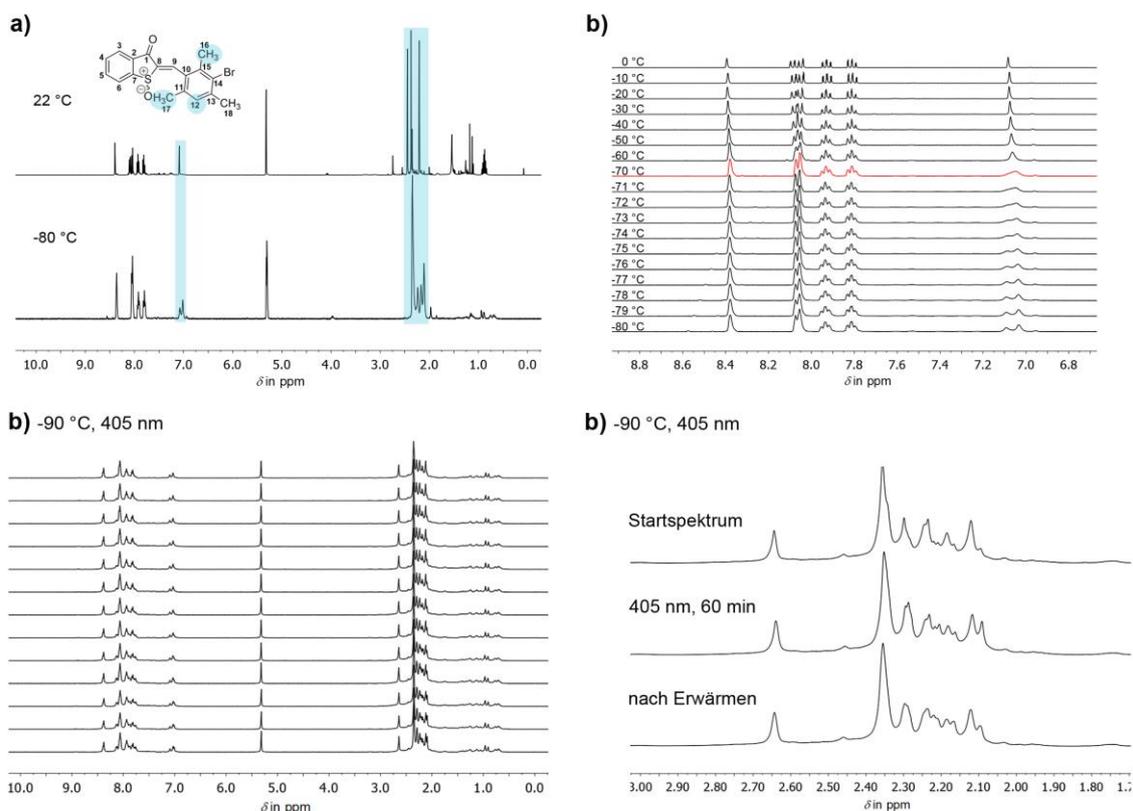


Abbildung 153 Tieftemperatur–NMR–Untersuchungen (400 MHz, CD_2Cl_2) des HTI–Derivats **119**. a) ^1H –NMR–Spektrum von *Z*-**119** bei $22\text{ }^\circ\text{C}$ und $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Die beobachtete Aufspaltung und die betreffenden Signale sind hellblau markiert. b) Tieffeldbereich der ^1H –NMR–Spektren zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur T_C . Das Spektrum am Koaleszenzpunkt ist rot hervorgehoben und wurde bei einer Temperatur von $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. c) Isomerisierungsstudien ausgehend von *Z*-**119** bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 . Alle während der Anregung mit Licht gemessenen ^1H –NMR–Spektren. Die Spektren wurden mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 405 nm bestrahlt und in einem Abstand von 4 min gemessen (15 Spektren, 60 min). Nach der Photoisomerisierung wurde das NMR–Röhrchen für 2 min auf $23\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ nochmals ein Spektrum aufgenommen. d) Hochfeldbereich der ^1H –NMR–Spektren der Messreihe aus c) mit den Signalen der Methylgruppen. Der Vergleich zeigt das Spektrum zu Beginn der Messung, das letzte Spektrum während der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 405 nm und das Spektrum nach Erwärmen aus $23\text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 153a) zeigt den Vergleich der ^1H –NMR–Spektren von *Z*-**119** in CD_2Cl_2 bei $22\text{ }^\circ\text{C}$ und $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Die Signale von H–12, CH_3 –16 und CH_3 –17 spalten sichtbar auf. *Abbildung 153b)* zeigt die Messreihe zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur T_C , wobei das Signal von H–12 für die Analyse verwendet wurde. T_C (*Z*-**119**, CD_2Cl_2) beträgt $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Da die maximale Aufspaltung der Signale bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ vermutlich nicht erreicht wurde, kann in diesem Zusammenhang lediglich ein oberer Grenzwert für die Aktivierungsenergie ΔG^* der Rotation um die Einfachbindung gegeben werden. Mit

$T_C = -70\text{ °C}$ ($= 203.15\text{ K}$) und der Aufspaltung $\Delta\nu = 24.16\text{ Hz}$ wurde $\Delta G^* \leq 10.12\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet. Dieser Wert entspricht einer Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 2.9\text{ s}$ bei -105 °C für den Übergang eines Atropisomers in das andere. Eine Beobachtung der Rotationsbewegungen um die Einfachbindung im *Z*-Isomer ist daher nicht möglich.

Die Anregung von *Z*-**119** mit Licht der Wellenlänge 405 nm ist in *Abbildung 153c*) und d) gezeigt. In der gezeigten Messung konnte mindestens ein neuer Signalsatz identifiziert werden. Eine genaue Zuordnung oder Integration konnte auf Grund der schlechten Auflösung nicht durchgeführt werden. Es scheint eine *Z*→*E*-Isomerisierung von **119** stattzufinden. Ob es sich dabei um eine DBI oder einen HT handelt, konnte mit den erhaltenen Daten nicht untersucht werden. Da sich die Integrale der Signalsätze durch das Erwärmen auf 23 °C ändern, scheint eine thermisch induzierte Drehung um die Einfachbindung von **119** abzulaufen.

In der folgenden *Abbildung 154* ist die Messreihe von *Z*-**117** in CD_2Cl_2 gezeigt. Es sollte die Koaleszenztemperatur T_C bestimmt und anschließende Isomerisierungsstudien bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt werden. Die Lösung von **117** wurde mit Licht der Wellenlänge 405 nm und 470 nm im NMR–Gerät angeregt.

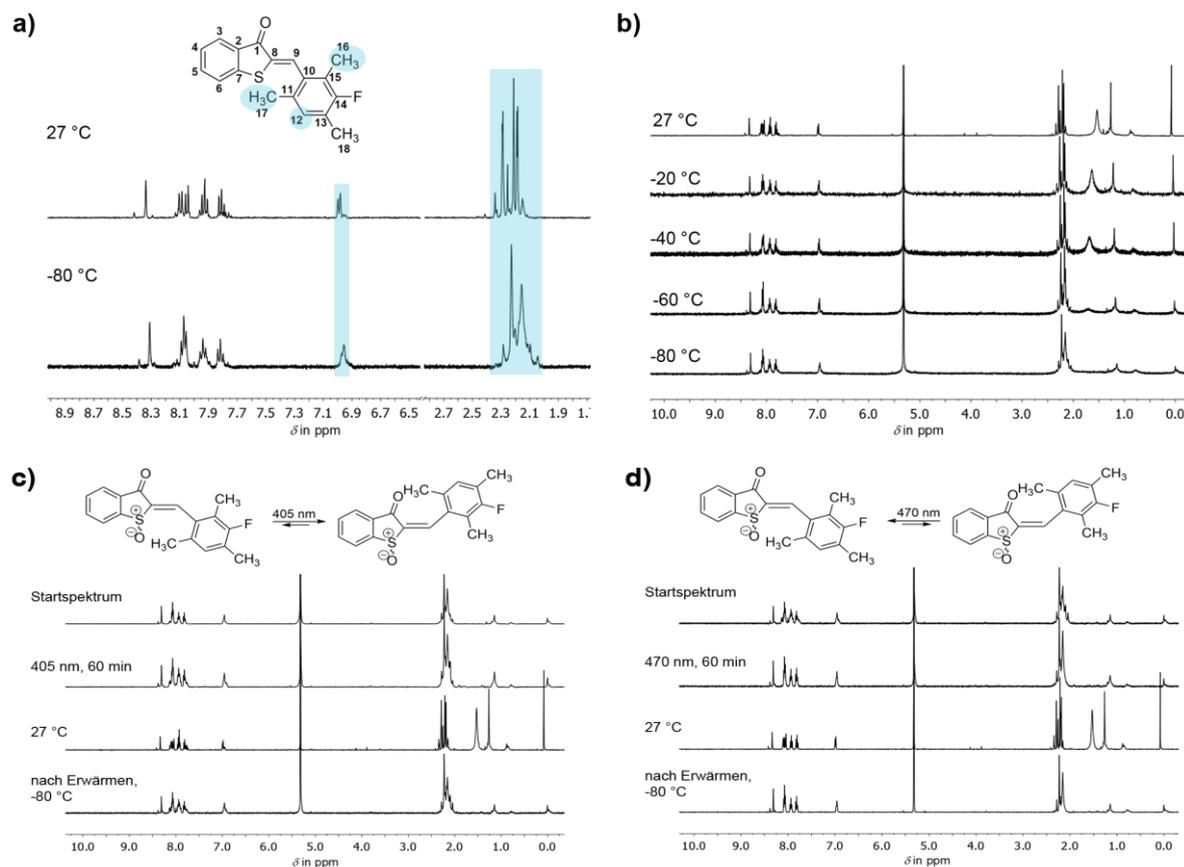


Abbildung 154 ^1H -NMR-Spektren von *Z*-**117** in CD_2Cl_2 . a) Vergleich der Spektren bei $27\text{ }^\circ\text{C}$ und $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Die hellblau markierten Signale wurden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ breiter. Diese entsprechen H–12, CH₃–16 und CH₃–17. b) ^1H -NMR-Spektren mit schrittweiser Kühlung auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$. c) ^1H -NMR-Spektren der *Z*→*E*-Isomerisierung von **117** bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 . Ausgehend von *Z*-**117** wurde insgesamt 60 min mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 405 nm angeregt, wobei ein Verhältnis von 70:30 *Z/E* erhalten wurde. Die Lösung aus *Z* und *E* wurde erwärmt und bei $27\text{ }^\circ\text{C}$ ein NMR-Spektrum aufgenommen. Anschließend wurde auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und ein weiteres NMR-Spektrum gemessen. d) Ausgehend von einer Mischung aus *Z*- und *E*-**117** im Verhältnis 70:30 wurde für insgesamt 60 min mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 470 nm bestrahlt. Dabei wurden 100% des *Z*-Isomers erhalten. Im Anschluss wurde jeweils ein Spektrum bei $27\text{ }^\circ\text{C}$ und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen.

Die Abbildung zeigt alle Untersuchungen zu **117** mittels Tieftemperatur–NMR–Spektroskopie. **117** zeigte im Gegensatz zu den bisherigen diskutierten Derivaten keine Aufspaltung der Signale CH₃–16, CH₃–17 oder H–12. Bei -80 wurden die entsprechenden Signale breit. Tiefer gekühlt wurde nicht. In *Abbildung 154b*) sind die Messreihen mit schrittweiser Kühlung zur Bestimmung der

Koaleszenztemperatur T_C gezeigt. Dabei wurde deutlich, dass T_C im gezeigten Temperaturbereich nicht bestimmt werden kann. Die Aktivierungsenergie ΔG^* der Drehung um die Einfachbindung in **Z-117** ist folglich ≤ 10 kcal/mol.

Anschließende Isomerisierungsstudien wurden bei -80 °C durchgeführt. Für die $Z \rightarrow E$ -Photoisomerisierung wurde mit Licht der Wellenlänge 405 nm für 60 min (*Abbildung 154c*) angeregt. Die $E \rightarrow Z$ -Rückisomerisierung wurde mit 470 nm (*Abbildung 154d*) untersucht. In beiden Messreihen wurde im Anschluss auf 27 °C erwärmt und wieder auf -80 °C gekühlt und jeweils ein NMR-Spektrum gemessen. Die $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung resultierte in einem Verhältnis von 70:30 Z/E . Eine photoinduzierte Isomerisierung um die Doppelbindung fand somit statt. Es wurden keine thermischen Veränderungen der Signalsätze beobachtet. Ob die genannte Isomerisierung über eine DBI oder einen HT abläuft, kann mit den erhaltenen Ergebnissen nicht unterschieden werden. Eine Rotation um die Einfachbindung von **E-117** konnte nicht beobachtet werden. Die Rückisomerisierung $E \rightarrow Z$ durch Anregung mit Licht der Wellenlänge 470 nm resultierte in 100% von **Z-117**. Eine thermische Änderung der Signalsätze im ^1H -NMR-Spektrum nach dem Erwärmen auf 23 °C fand nicht statt. Die primären Photoprodukte konnten nicht beobachtet werden. Eine Unterscheidung zwischen DBI oder HT ist nicht möglich.

Im Folgenden wurde Derivat **121** genauer untersucht. *Abbildung 155* zeigt die Messreihe zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur T_C von *Z*-**121** in CD_2Cl_2 .

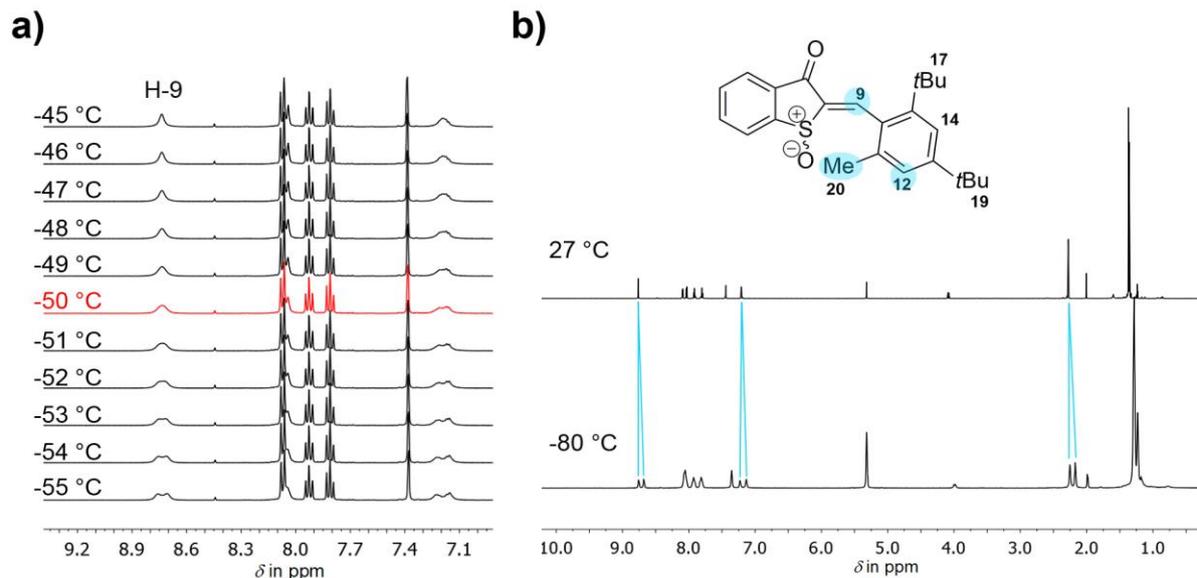


Abbildung 155 1H -NMR-Messungen zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur T_C in CD_2Cl_2 a) Messung in CD_2Cl_2 . Gezeigt ist der Temperaturbereich zwischen -45 °C und -55 °C . Die Koaleszenztemperatur beträgt $T_C = -50\text{ °C}$. b) Vergleich der 1H -NMR-Spektren bei 27 °C und -80 °C . Die Aufspaltung der Signale H-9, H-12 und H-20 ist in hellblau hervorgehoben. Das Verhältnis der beiden Atropisomere zueinander beträgt 46:54.

Mit Hilfe der gezeigten Messreihe konnte die Koaleszenztemperatur $T_C = -50\text{ °C}$ von *Z*-**121** in CD_2Cl_2 bestimmt werden. Die Aufspaltung $\Delta\nu$ wurde aus einem weiteren 1H -NMR-Spektrum bei -90 °C ermittelt und beträgt $\Delta\nu (-90\text{ °C}) = 32.24\text{ Hz}$. Mit Hilfe einer Umformung der *Eyring*-Gleichung (siehe Gleichung 8, Materialien und Methoden) konnte die Aktivierungsenergie der Rotation um die Einfachbindung von *Z*-**121** in CD_2Cl_2 zu $\Delta G^* \leq 11.03\text{ kcal/mol}$ berechnet werden. Messreihen bei tieferer Temperatur wurden im Lösungsmittel CD_2Cl_2 nicht durchgeführt, so dass die maximale Aufspaltung des H-9-Signals nicht verifiziert werden konnte. Der berechnete Wert für ΔG^* entspricht folglich dem Maximalwert für die thermische Barriere. Für die daraus berechnete Halbwertszeit ergäbe sich bei -100 °C ein Wert für $\tau_{1/2} = 16\text{ s}$. Die Koaleszenz von *E*-**121** wurde nicht bestimmt.

Abbildung 155b) zeigt einen Vergleich der Signalsätze von *Z*-**121** bei 27 °C und bei -80 °C . Eine eindeutige Aufspaltung weisen die Signale H-9, H-12 und H-20 auf. Das Verhältnis der beiden *Z*-Atropisomere zueinander beträgt 46:54 und wurde durch Integration der Signale von H-9 ermittelt.

Im Folgenden sind Isomerisierungsstudien ausgehend von reinem *Z*-**121** oder reinem *E*-**121** gezeigt. Die Photoisomerisierung wurde mit verschiedenen Wellenlängen (365, 390, 415 und 520 nm) untersucht. *Abbildung 156* zeigt die Spektren nach der Isomerisierung verglichen mit dem Ausgangsspektrum des reinen *Z*- oder *E*-Isomers.

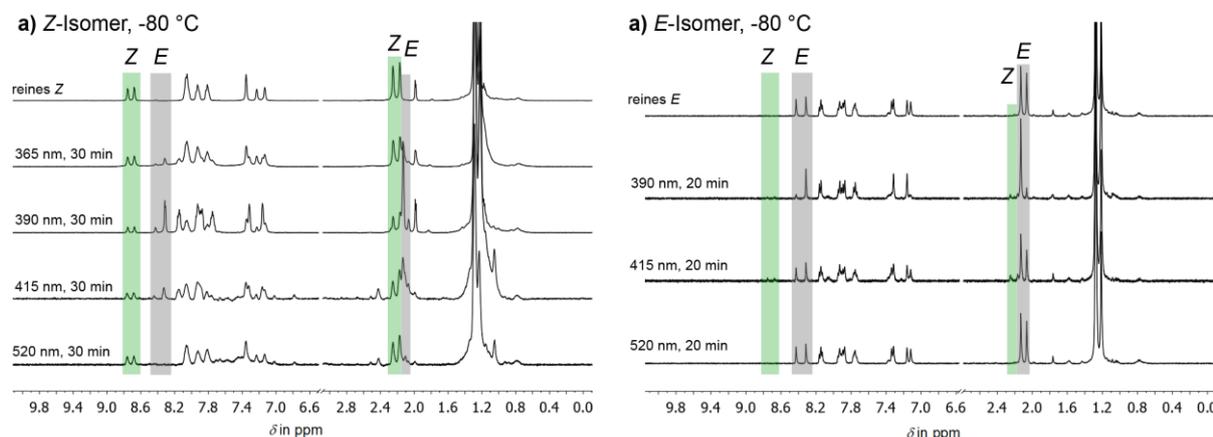


Abbildung 156 ^1H -NMR-Spektren der Isomerisierung von **121** in CD_2Cl_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$. a) Ausgehend von reinem *Z*-**121** wurde für jeweils 30 min mit Licht der Wellenlänge 365, 390, 415 oder 520 nm angeregt. Die Spektren zeigen unterschiedliche Isomerenverhältnisse. Eine Anregung des *Z*-Isomers mit 520 nm war nicht möglich. b) Ausgehend von reinem *E*-**121** wurde jeweils für 20 min mit Licht der Wellenlänge 390, 415 und 520 nm angeregt. Die Spektren zeigen unterschiedliche Isomerenverhältnisse. Eine Anregung des *E*-Isomers mit 520 nm war nicht möglich.

Die besten Ergebnisse der Isomerisierung ausgehend von *Z*-**121** konnten mit Licht Wellenlänge 390 nm erzielt werden. Die Photoisomerisierung in das *Z*-Isomer konnte ausgehend von *E*-**121** mit den untersuchten Wellenlängen nicht umgesetzt werden. *Z*-**121** wurde mit den gleichen Wellenlängen angeregt, so dass das Isomer sofort wieder in das photochemische Gleichgewicht eintrat. Die erhaltenen Verhältnisse sind der folgenden *Tabelle 20* aufgelistet.

Tabelle 20 Isomerenverhältnisse nach der Anregung mit verschiedenen Wellenlängen ausgehend von *Z*-**121** oder *E*-**121** in CD_2Cl_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Zur Integration wurden die Signale H-9 benutzt. Die gezeigten Werte entsprechen nicht den Isomerenverhältnissen am PSS.

Wellenlänge in nm	Zeit in min	<i>Z/E</i>	<i>E1/E2</i>	<i>Z1/Z2</i>	
<i>Z</i>	365	30	57:43	22:78	48:52
	390	30	23:77	13:87	48:52
	415	30	45:55	16:84	48:52
<i>E</i>	390	20	6:94	11:89	45:55
	415	20	13:83	41:59	49:51

Die *Z/E*-Isomerisierung wurde in CD_2Cl_2 bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Die Anregung wurde mit Licht der Wellenlänge 415 nm ausgehend von reinem *Z*-**121** durchgeführt. Die gesamte Messdauer betrug 60 min, wobei in Zeitintervallen von jeweils 5 min ein Spektrum aufgenommen wurde. *Abbildung 157* zeigt die Messreihe.

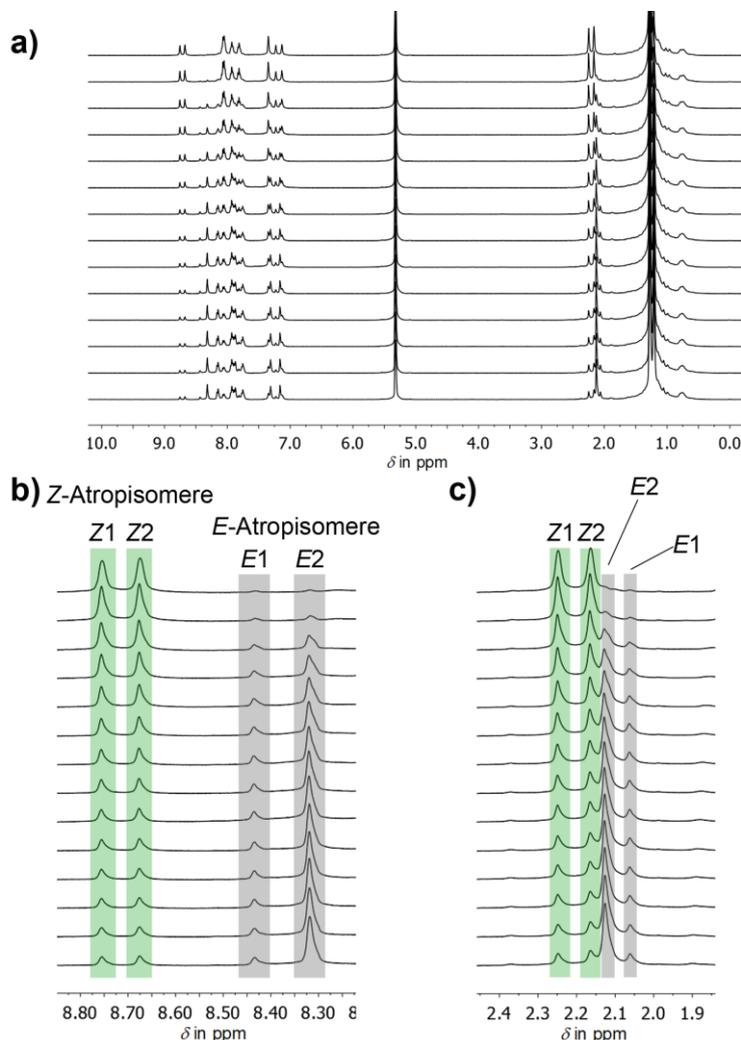


Abbildung 157 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) von **121** bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 . Ausgehend von reinem *Z*-Isomer wurde mit einer LED der Wellenlänge 415 nm *in situ* im NMR-Gerät angeregt und nach jeweils 5 min ein Spektrum aufgenommen. Das erste Spektrum der Messreihe wurde vor dem Beginn der Belichtung im Dunklen gemessen. a) Alle gemessenen ^1H -NMR-Spektren. b) Ausschnitt des Tieffeldbereichs der gesamten Messreihe mit den Signalen von H-9. Grün markierte Signale entsprechen *Z*-**121**, grau markierte *E*-**121**. c) Ausschnitt des Hochfeldbereichs der gesamten Messreihe mit den Signalen der Methylgruppe CH_3 -20. Grün markierte Signale entsprechen *Z*-**121**, grau markierte *E*-**121**.

Die Abbildung zeigt insgesamt 14 ^1H -NMR-Spektren, die vor und während der Bestrahlung mit 415 nm in einem Abstand von jeweils 5 min gemessen wurden. Ausgehend von reinem *Z*-**121** konnte eine photoinduzierte *Z*→*E*-Isomerisierung beobachtet werden, wobei nach 60 min ein Verhältnis von 21:79 *Z* zu *E* erhalten wurde. Weitere 60 min Bestrahlung ergaben 17:83 *Z* zu *E*. Dies entspricht dem Verhältnis am PSS der Anregung mit 415 nm. Die Anteile der Atropisomere wurden durch Integration

der Signale von H-9 ermittelt. Z1/Z2 lag in einem Verhältnis von 47:53 vor (*Abbildung 157b* und *c*). Während der gesamten Messreihe konnte keine Veränderung der Signalsätze der Z-Atropisomere festgestellt werden. Im Gegensatz dazu zeigte gebildetes E-**121** einen höheren Anteil eines Atropisomers. Im letzten ¹H-NMR-Spektrum während der Belichtung konnte durch Integration der Signale von H-9 ein Verhältnis von 14:86 E1/E2 ermittelt werden. Die erhaltenen Ergebnisse entsprechen dem zuvor beobachteten Isomerisierungsverhalten des Iod-HTI-Derivats **120**. Eine Unterscheidung zwischen DBI oder HT ist mit den erhaltenen Messergebnissen nicht möglich. Die Beobachtungen könnten durch einen schnellen intramolekularen Austausch der beiden Atropisomere Z1 und Z2 erklärt werden. Wird ein Isomer der beiden bevorzugt isomerisiert und somit schneller abgebaut, kann das andere Isomer dieses Defizit durch den schnellen Austausch ausgleichen. Für den Beobachter liegen die beiden Z-Atropisomere folglich während der gesamten Messdauer im gleichen Verhältnis (47:53) vor. Im Gegensatz dazu tauschen die beiden E-Atropisomere nicht aus.

Um die Isomerisierung ausgehend von *E*-**121** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu untersuchen, wurde eine Lösung des Isomers in CD_2Cl_2 *in situ* im NMR-Gerät bestrahlt. Dazu wurde eine Hochleistungs-LED (UHP) der Wellenlänge 470 nm benutzt. Die Messzeit pro Spektrum betrug 1 s (entspricht 2 Scans). Belichtet wurde ab dem ersten Spektrum für insgesamt 4 min (240 Spektren). *Abbildung 158* zeigt die Messreihe.

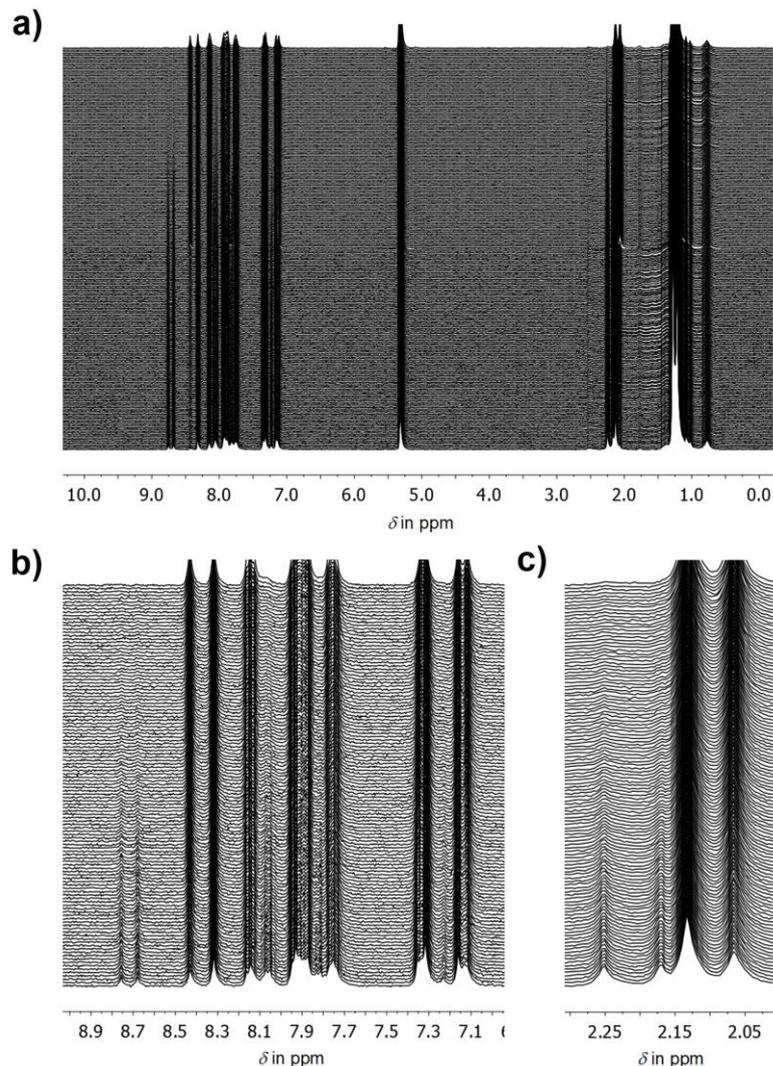


Abbildung 158 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) der *E*-*Z*-Isomerisierung von **121** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in CD_2Cl_2 . Die Messzeit pro Spektrum betrug 1 s . Isomerisiert wurde mit einer LED (UHP) der Wellenlänge 470 nm . a) Alle 240 gemessenen Spektren. Nach 30 s Anregungsdauer konnten die neuen Signale des *Z*-Isomers beobachtet werden. Ausgehend von einem Isomerenverhältnis von $47:53\text{ } E1/E2$ wurde ein Verhältnis der *Z*-Atropisomere von $47:53$ erhalten. Dieses veränderte sich über die gesamte Dauer der Messung nicht. b) Tieffeldbereich der ersten $120\text{ } ^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Ab Spektrum 30 (nach 30 s Anregung) wurden die Signale der *Z*-Atropisomere gebildet. Eine Änderung der Signalsätze durch einen thermischen Prozess konnte nicht beobachtet werden. c) Hochfeldbereich der ersten $120\text{ } ^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit den Signalen der Methylgruppen. Ab Spektrum 30 (nach 30 s Anregung) wurden die Signale der *Z*-Atropisomere gebildet. Das anfängliche Verhältnis von $47:53$ änderte sich nicht. Das Verhältnis der *E*-Atropisomere verschob sich langsam zu *E2*.

In der Abbildung ist die photoinduzierte Isomerisierung von *E*-**121** mit sehr kurzer Messzeit von 1 s pro Spektrum gezeigt. Die Anregung der Atropisomere *E1* und *E2* führte zur Bildung der Atropisomere *Z1*

und Z2. Ausgehend von einem Verhältnis von 47:53 $E2/E1$ konnte das Z -Isomer nach 30 s Bestrahlung beobachtet werden. Das über Integration bestimmte Verhältnis der Z -Isomere betrug 47:53 $Z1/Z2$ und änderte sich über den gesamten Zeitraum der Messung nicht mehr. Die Verhältnisse wurden durch Integration von H-9 ermittelt. Im weiteren Verlauf der kontinuierlichen Bestrahlung konnte eine Verschiebung der Verhältnisse der E -Atropisomere zugunsten von $E2$ beobachtet werden. Durch die verwendete Anregungswellenlänge 470 nm konnte sowohl $E-121$ als auch das $Z-121$ isomerisiert werden.

Nach der Messreihe mit kurzer Messzeit wurde über einen Zeitraum von 20 min mit Licht der Wellenlänge 470 nm weiterbestrahlt, um den PSS zu erreichen. *Abbildung 159* zeigt einen Vergleich der Spektren.

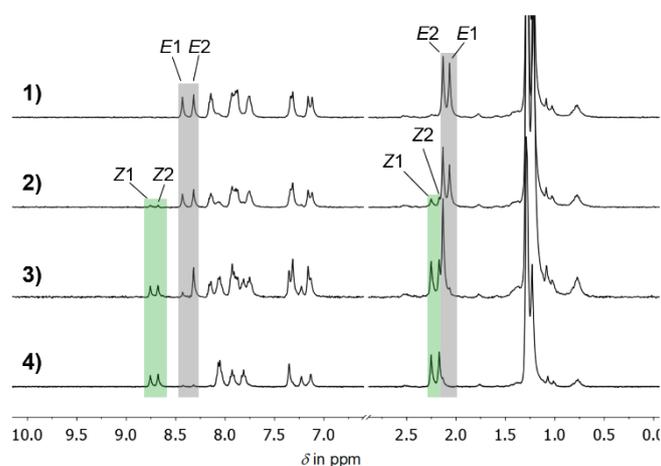


Abbildung 159 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) der $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung von **121** bei -80 °C in CD_2Cl_2 . 1) Reines E -Isomer. 2) Spektrum nach 70 s Bestrahlung mit 470 nm (UHP LED). Signale des Z -Isomers wurden sichtbar. 3) Spektrum nach 240 s Bestrahlung mit 470 nm (UHP LED). Signale des Z -Isomers nahmen zu. Das Photogleichgewicht veränderte sich, $E2$ (88%) stieg an, $E1$ (12%) nahm ab. Das Verhältnis $Z1/Z2$ (47:53) blieb konstant. 4) Spektrum nach 20 min kontinuierlicher Bestrahlung mit 470 nm (UHP LED). Die Signale des E -Isomers wurden annähernd vollständig abgebaut. Das Z/E -Verhältnis betrug 90:10. Eine Änderung des Verhältnisses $Z1/Z2$ wurde nicht beobachtet.

Aus der Beobachtung der ersten Sekunden der Bestrahlung wurde deutlich, dass $E1$ schneller depopuliert wird als $E2$, so dass sich die Verhältnisse der E -Atropisomere zueinander schon zu Beginn der Messung verändern. Eine schnelle $Z \rightarrow E$ -Rückisomerisierung der bei 470 nm langsam reagierenden Z -Atropisomere, die zu einer bevorzugten Bildung von $E2$ führen würden, scheint unwahrscheinlich. Bei fortschreitender Bestrahlungsdauer und damit steigendem Z -Anteil wurde die Rückisomerisierung schneller. Im PSS wurde ein Verhältnis $E2$ zu $E1$ von 88:12 erhalten. Dieses lässt sich sowohl auf die schnellere Reaktion von $E1$ nach Z , als auch auf die schnelle Reaktion von Z nach $E2$ zu einem späteren Zeitpunkt der Bestrahlung zurückführen. Bei kontinuierlicher Bestrahlung wandelt sich $E-121$ annähernd vollständig in $Z-121$ (Verhältnis 90:10) um. Welches Z -Atropisomer bevorzugt nach $E2$ isomerisiert, bzw. welches Z -Atropisomer aus $E1$ gebildet wird, kann mit den erhaltenen

Messergebnissen nicht ermittelt werden, da die *Z*-Isomere im Bereich der NMR–Zeitskala sehr schnell austauschen. Eine Unterscheidung zwischen DBI und HT ist folglich nicht möglich.

Um den Bewegungsablauf von **121** bei tieferen Temperaturen zu untersuchen, wurden Messreihen mit sehr kurzer Messzeit und *in situ* Bestrahlung im NMR–Gerät bei -100 °C in Diethylether- d_{10} durchgeführt. Die Koaleszenztemperatur T_C wurde in Diethylether- d_{10} nicht bestimmt. In *Abbildung 160* sind die Spektren von *Z*-**121** und *E*-**121** in Diethylether- d_{10} bei 25 °C und -100 °C miteinander verglichen.

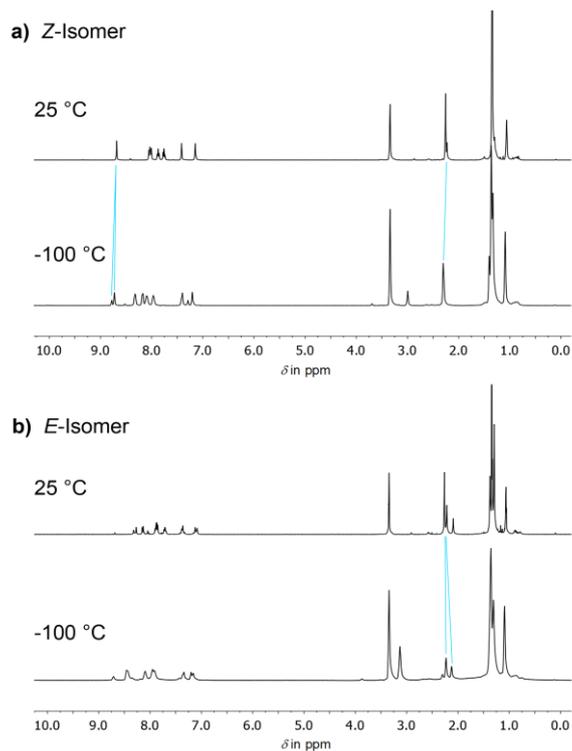


Abbildung 160 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) der Isomere *Z*-**121** und *E*-**121** in Diethylether- d_{10} bei 25 °C und -100 °C . Die Aufspaltung oder Verschiebung bestimmter Signale wurde hellblau angezeigt.

Die Signale H-9 in *Z*-**121** und die Signale der Methylgruppen in *E*-**121** spalten eindeutig auf. Die Verhältnisse der Atropisomere wurden durch Integration dieser Signale bestimmt und betragen 28:72 *Z*1 zu *Z*2 und 66:34 *E*2 zu *E*1.

Ausgehend von reinem *Z*-Isomer wurde die Photoisomerisierung in Diethylether- d_{10} untersucht. Die Messzeiten pro NMR–Spektrum wurden mit 3.28 s pro Spektrum kurz gewählt. Als Lichtquelle wurde eine 415 nm LED verwendet und für insgesamt 8.75 min beleuchtet. Da mit dieser Wellenlänge lediglich ein sehr geringer Anteil des *E*-Isomers populiert werden konnte, folgte eine Isomerisierung der gleichen Probe mit 390 nm (UHP LED). In *Abbildung 161* ist der Hochfeldbereich mit den Signalen der Methylgruppen der ^1H -NMR-Spektren zu Beginn der Messung und nach der Anregung mit 415 nm bzw. 390 nm gezeigt. Die neuen Signale sind mit einem Stern markiert.

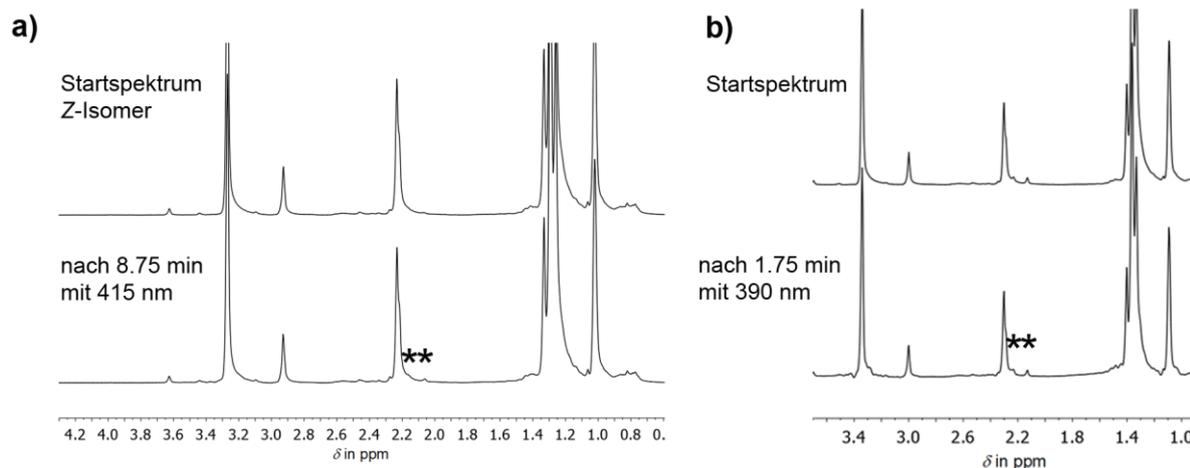


Abbildung 161 a) Hochfeldbereich des ¹H-NMR-Spektrums (400 MHz) von **Z-121** in Diethylether-*d*₁₀ vor und nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 415 nm. Neue Signale wurden mit * markiert. b) Hochfeldbereich des ¹H-NMR-Spektrums (400 MHz) eines Gemischs aus **Z-** und **E-121** in Diethylether-*d*₁₀ vor und nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 390 nm. Neue Signale wurden mit * markiert.

In beiden Fällen konnte kaum eine Isomerisierung beobachtet werden. Die Bestrahlungsdauer mit 390 nm wurde infolgedessen signifikant verlängert. In *Abbildung 162* sind die entsprechenden ¹H-NMR-Spektren gezeigt.

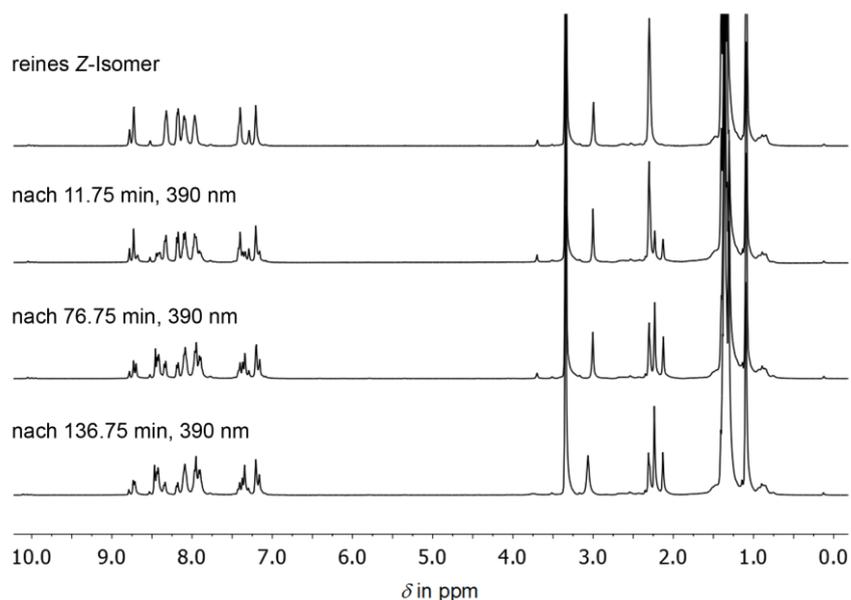


Abbildung 162 ¹H-NMR-Spektren (400 MHz) von **121** vor und nach der Isomerisierung mit Licht der Wellenlänge 390 nm bei -100 °C in Diethylether-*d*₁₀. Gezeigt ist das Spektrum des reinen **Z**-Isomers verglichen mit den jeweils letzten Spektren der Isomerisierung mit verschiedener Bestrahlungsdauer. Das letzte Spektrum entspricht mit einem Verhältnis von 73:27 **E/Z** der Isomerenverteilung am PSS. Das Verhältnis der Atropisomere des **E**-Isomers beträgt 68:32.

Eine $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung in Diethylether- d_{10} konnte eindeutig beobachtet werden, wobei die Umwandlung verhältnismäßig langsam abläuft. Dieser Effekt könnte auf eine niedrige Quantenausbeute oder eine bei -100 °C verlangsamte Photoisomerisierung zurückgeführt werden.

Eine genauere Analyse der Messung zeigte keine Veränderung der Integrale der Atropisomere. Der neue Signalsatz der E -Atropisomere wies ein Verhältnis von 62:38 auf. Im Vergleich dazu lag bei den Atropisomeren von Z ein Verhältnis von 28:72 vor. Diese Verhältnisse änderten sich während der gesamten Messreihe nicht. Der PSS wurde nach etwa 90 min Isomerisierung mit 390 nm erreicht. Das durch Integration der Signale der Methylgruppen erhaltene Verhältnis betrug 73:27 E/Z .

Das erhaltene E/Z -Gemisch von **121** in Diethylether- d_{10} wurde über zwei Tage im Dunklen bei 23 °C gelagert und anschließend bei -100 °C ein weiteres $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessen. *Abbildung 163* zeigt einen Vergleich.

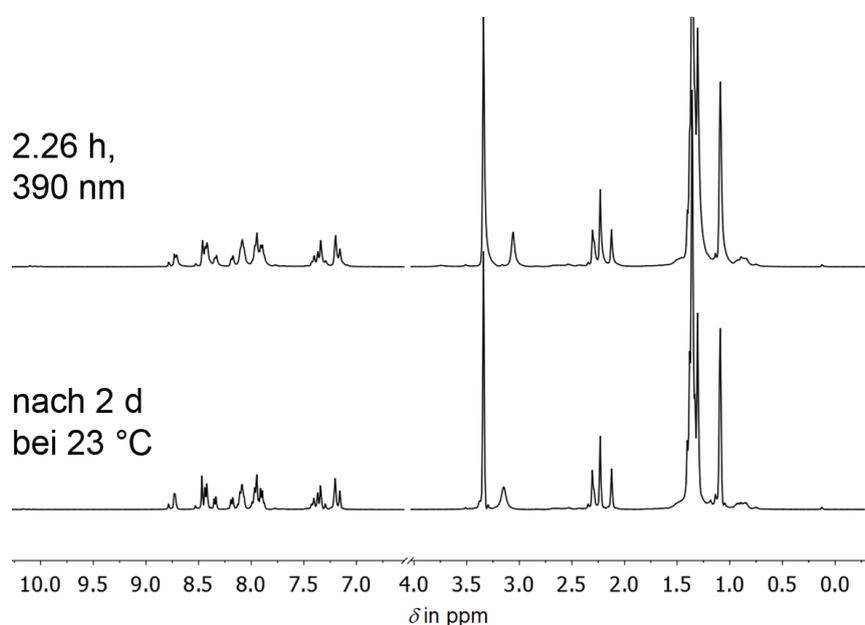


Abbildung 163 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der E/Z -Mischung von **121** in Diethylether- d_{10} bei -100 °C . Gezeigt ist das letzte Spektrum der Isomerisierung mit Licht der Wellenlänge 390 nm und das Spektrum nach 2 d Lagerung bei 23 °C im Dunklen. Die Signalsätze zeigen keine Veränderung.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach der zweitägigen Lagerung im Dunklen bei 23 °C konnten keine Veränderungen der Signalsätze festgestellt werden. Es fanden keine beobachtbaren thermischen Prozesse statt. Die zuvor in CD_2Cl_2 auftretenden Effekte konnten in Diethylether- d_{10} nicht beobachtet werden. Der Austausch zwischen den Atropisomeren von **121** scheint in Diethylether- d_{10} sowohl im Z - als auch im E -Isomer so schnell abzulaufen, dass eine Beobachtung mittels NMR -Spektroskopie selbst bei Temperaturen von -100 °C nicht möglich war.

Da durch die Studien in Diethylether- d_{10} keine Beobachtungen thermischer Prozesse möglich waren, wurde die $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung von **121** zusätzlich in Ethanol- d_6 bei -80 °C untersucht. Zur

Isomerisierung wurden LEDs der Wellenlängen 470 nm (UHP) und 405 nm verwendet. Die Isomerisierung wurde mit 470 nm durchgeführt und die dabei erhaltene *E/Z*-Mischung für eine *Z*→*E*-Isomerisierung mit 405 nm angeregt. Die Messzeit betrug 2 s pro Spektrum. Es wurden jeweils 200 Spektren aufgenommen. *Abbildung 164* zeigt die Anregung mit beiden Wellenlängen.

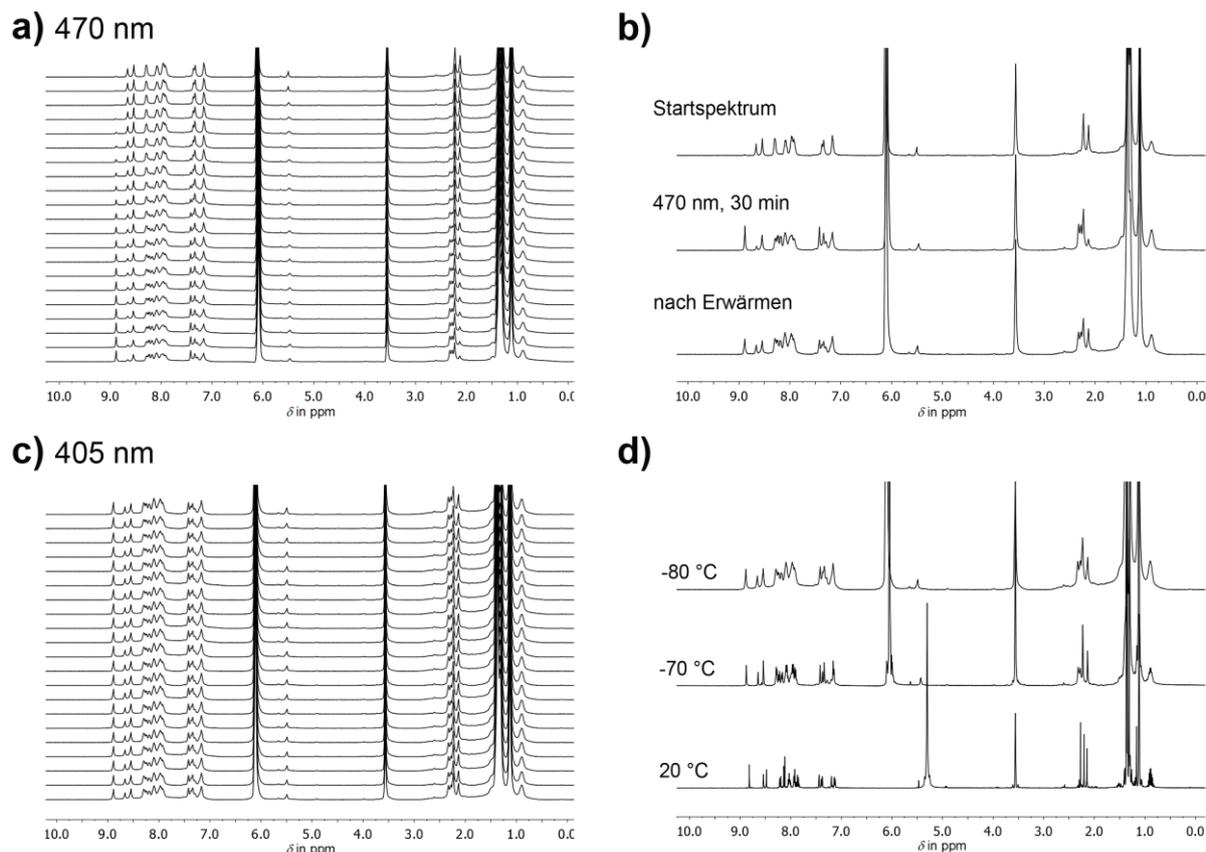


Abbildung 164 ^1H -NMR-Spektren der *E/Z*-Isomerisierung von **121** in Ethanol- d_6 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$. H-9 zeigte eine Aufspaltung im *E*-Isomer. a) Ausgehend von reinem *E*-**121** wurde mit der Wellenlänge 470 nm (UHP LED) für insgesamt 6.67 min angeregt. Die Messzeit betrug 2 s pro Spektrum und ergab 200 Spektren pro Messung. Jedes zehnte Spektrum ist gezeigt. Die Signale des *Z*-Isomers nahmen kontinuierlich auf ein Verhältnis von 35:65 *Z/E* zu. Durch die schnellere Photoisomerisierung von *E*1 verschoben sich die Verhältnisse ausgehend von 39:61 in Richtung *E*2 (25:75 *E*1/*E*2). b) Vergleich des Spektrums von reinem *E*-Isomer und dem letzten Spektrum während der Isomerisierung mit dem Spektrum nach Erwärmen auf $23\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 min und erneutem Kühlen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Die Signalsätze der *E*-Atropisomere veränderten sich nach 36:64 *E*1/*E*2. c) Ausgehend von der durch Isomerisierung erhaltenen *Z/E*-Mischung wurde für 6.67 min mit 405 nm angeregt. Die Messzeit betrug 2 s pro Spektrum und ergab 200 Spektren pro Messung. Jedes zehnte Spektrum ist gezeigt. Die Signale des *E*-Isomers nahmen sehr langsam auf ein Verhältnis von 29:71 *Z/E* zu. Das Verhältnis der beiden *E*-Atropisomere veränderte sich nicht. d) Vergleich der Spektren nach Isomerisierung mit 405 nm bei verschiedenen Temperaturen. Eine Änderung der Signale durch einen thermischen Prozess ließ sich nicht beobachten.

Die in der *Abbildung* gezeigte Isomerisierung von *E* nach *Z* ist deutlich zu erkennen. Im Verlauf der Anregung (200 Spektren, 2 s Messzeit pro Spektrum) mit 470 nm bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Ethanol- d_6 wurden die Signale des *Z*-Isomers durch Photoisomerisierung gebildet und nahmen langsam zu (*Abbildung 164a*).

Im Vergleich zu den Messungen in CD_2Cl_2 und Diethylether- d_{10} zeigt das H-9-Signal keine Aufspaltung im *Z*-Isomer. Im Vergleich dazu sind die Signale der Atropisomere von *E*-**121** gut getrennt und unterscheidbar. Durch Integration konnte das Verhältnis zu Beginn der Messreihe auf 39:61 *E*1/*E*2 bestimmt werden. Wie im Lösungsmittel CD_2Cl_2 konnte eine schnellere Isomerisierung von *E*1 beobachtet werden, die zu einer Verschiebung des Verhältnisses nach *E*2 (25:75 *E*1/*E*2) führte. Nach 30 min Bestrahlung mit 470 nm wurde ein Verhältnis von 35:65 *Z* zu *E* erreicht. Die Mischung aus *Z* und *E* wurde anschließend für 2 min auf 23 °C erwärmt (Abbildung 164b). Damit sollten thermische Prozesse durch eine Veränderung der Integrale sichtbar werden. Dies betraf vor allem die Signale des *E*-Isomers. Das Verhältnis von *E*1/*E*2 verschob sich wieder in Richtung *E*1 auf 35:65. Eine Drehung um die Einfachbindung konnte somit beobachtet werden. Die *Z*-Signale blieben unverändert.

Im nächsten Schritt wurde die erhaltene Mischung mit Licht der Wellenlänge 405 nm zurück in das *E*-Isomer angeregt werden. Die Messzeit und Anzahl der gemessenen Spektren war analog (Abbildung 164c). Die Signalsätze in den ^1H -NMR-Spektren änderten sich nur geringfügig. Die Signale des *E*-Isomers nahmen langsam auf 29:72 *Z*/*E* zu. Die Verhältnisse der *E*- und *Z*-Atropisomere wurden nicht verändert. Eine Rotation um die Einfachbindung konnte folglich mit der gezeigten Messreihe für *E*-**121** durch die Änderung der Signale der Atropisomere durch Erwärmen, jedoch nicht für *Z*-**121** beobachtet werden.

Im Anschluss an die gezeigte Messreihe wurde die untersuchte Mischung aus *E*- und *Z*-**121** in Ethanol- d_6 in 10 °C-Schritten auf 20 °C erwärmt, um die Koaleszenztemperatur T_C des *Z*-Isomers in diesem Lösungsmittel einordnen zu können (siehe Abbildung 165). Wie die Spektren zeigen, liegt T_C für *Z*-**121** in Ethanol- d_6 zwischen -70 und -60 °C. Auf eine exaktere Bestimmung wurde verzichtet.

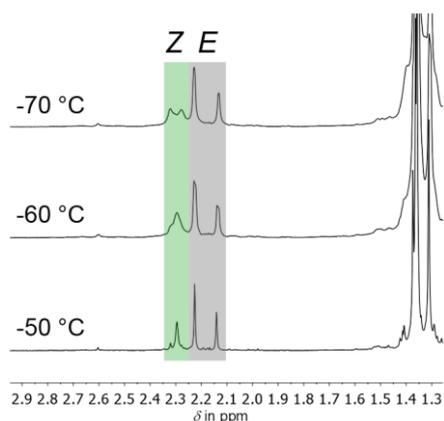


Abbildung 165 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) bei unterschiedlichen Temperaturen zur Abschätzung der Koaleszenztemperatur T_C von *Z*-**121** in Ethanol- d_6 anhand der Signale der Methylgruppe.

Aus der grob bestimmten Koaleszenztemperatur für *Z*-**121** und den sich nicht verändernden Verhältnissen von *Z*1 zu *Z*2 lässt sich schließen, dass auch in Ethanol- d_6 bei -80 °C die Rotation um die Einfachbindung im *Z*-Isomer zu schnell ist um die Photoreaktionen der Isomere getrennt beobachten zu können. Die Bestimmung der Photochemie der einzelnen Isomere von Molekül **121** war somit weder in

CD₂Cl₂ bei -90 °C, noch in Diethylether-*d*₁₀ bei -100 °C oder Ethanol-*d*₆ bei -80 °C möglich. Daher wurden weitere Derivate untersucht.

In der folgenden Studie wurde HTI **123** untersucht. Hierbei sollte geprüft werden, ob und wie eine Substitution am Thioindigoteil in der sterischen Peripherie des Sauerstoffs am Sulfoxid einen Einfluss auf die Rotation um die Einfachbindung hat. Die Vorstufe zu **123**, der nicht-oxidierte HTI **136**, wurde nach erfolgreicher Darstellung mittels NMR- und UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in *Abbildung 166* gezeigt.

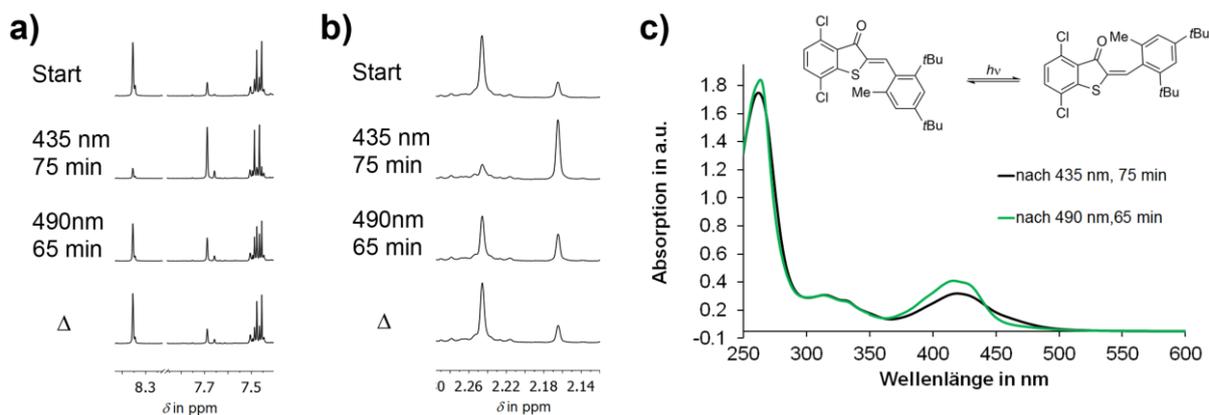


Abbildung 166 ¹H-NMR- und UV/Vis-Spektren von HTI **136**. a) Hochfeldbereich der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CD₂Cl₂, 22 °C) mit den Signalen von H-9 an der Doppelbindung. Ausgehend von einer Mischung aus *Z* und *E* (81:19) wurde bei 23 °C mit Hilfe einer LED der Wellenlänge 435 nm für 75 min angeregt. Das dabei erhaltene Verhältnis betrug 37:63 *Z/E*. Anschließend wurde mit 490 nm für 65 min angeregt und ein weiteres NMR-Spektrum aufgenommen. Das Verhältnis der Isomere betrug dabei 69:31 *Z/E*. Im letzten Schritt wurde die erhaltene Mischung in der Dunkelheit über Nacht bei 23 °C gelagert. Durch eine thermische Rückisomerisierung konnte ein Verhältnis von 81:19 *Z/E* erhalten werden. Dieses entspricht dem Verhältnis der ursprünglich eingesetzten Lösung. b) Tieffeldbereich der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CD₂Cl₂, 22 °C) mit den Signalen der Methylgruppen. Die *Z/E*- bzw. *E/Z*-Isomerisierung ist nochmals gezeigt. c) UV/Vis-Spektren in CH₂Cl₂ bei 23 °C nach der Anregung mit 435 nm für 75 min und 490 nm für 65 min. Die Lösung wurde aus dem bestrahlten NMR-Röhrchen entnommen.

Die Abbildung zeigt die Photoisomerisierung von HTI **136** bei 23 °C in CD₂Cl₂. Die eingesetzte Mischung aus *Z* und *E* (89:19) wurde aus der Säulenchromatographie erhalten. Das thermodynamisch stabilste Isomer bildet *Z*-**136**. Durch die Anregung mit Licht der Wellenlänge 435 nm wurde *Z* in *E* umgewandelt, wodurch ein Verhältnis von 37:63 erhalten werden konnte. Ob dieses Verhältnis dem PSS entspricht, wurde nicht untersucht. Die anschließende *E*→*Z*-Isomerisierung wurde mit der Wellenlänge 490 nm (65 min) durchgeführt und resultierte in einem Verhältnis von 69:31 *Z/E*. Durch eine sich anschließende thermische Isomerisierung bei 23 °C über Nacht wurde das Ausgangsverhältnis von 81:19 zurückerhalten.

In der nachfolgenden Studie wurde HTI **123** analysiert. Nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung von **123** wurde die Photochemie mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht und die Koaleszenztemperatur T_C bestimmt. Die UV/Vis-Spektren sind in *Abbildung 167* gezeigt.

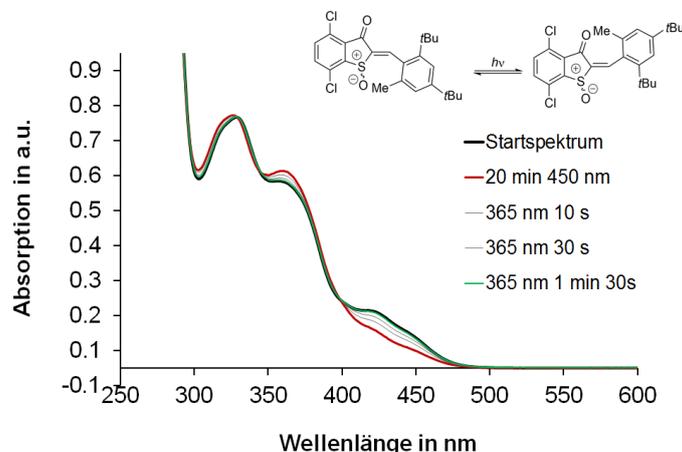


Abbildung 167 UV/Vis-Spektren der Photoisomerisierung von **123** in CH_2Cl_2 bei 23°C . Ausgehend von reinem *Z*-**123** (schwarz) wurde mit 450 nm für 20 min isomerisiert (rot). Anschließend wurde für 10 s , 30 s und 1.5 min (grün) mit 365 nm angeregt. Dabei konnte das ursprüngliche Spektrum von *Z*-**123** wiedererhalten werden.

Der Absorptionsbereich von **123** erstreckt sich von $300 - 470\text{ nm}$. Signifikante Photochromie tritt nicht auf. Die Spektren der Isomere sind sehr ähnlich. Die *Z/E*-Isomerisierung wurde mit 450 nm und *E/Z*-Isomerisierung mit 365 nm durchgeführt. Dabei konnte das Spektrum des reinen *Z*-Isomers zurückerhalten werden. Die Isomerisierung von *E* nach *Z* läuft demnach zu 100% ab. Die isosbestischen Punkte liegen bei $330, 345$ und 398 nm .

Die weiteren Untersuchungen von **123** wurden mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde CD_2Cl_2 verwendet. Die Messreihen sollten bei -105°C durchgeführt werden, weshalb der Schmelzpunkt von CD_2Cl_2 mit Hilfe einer Mischung aus $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ $4:1$ erniedrigt wurde. In *Abbildung 168* ist die Messreihe zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur T_C von *Z*-**123** gezeigt.

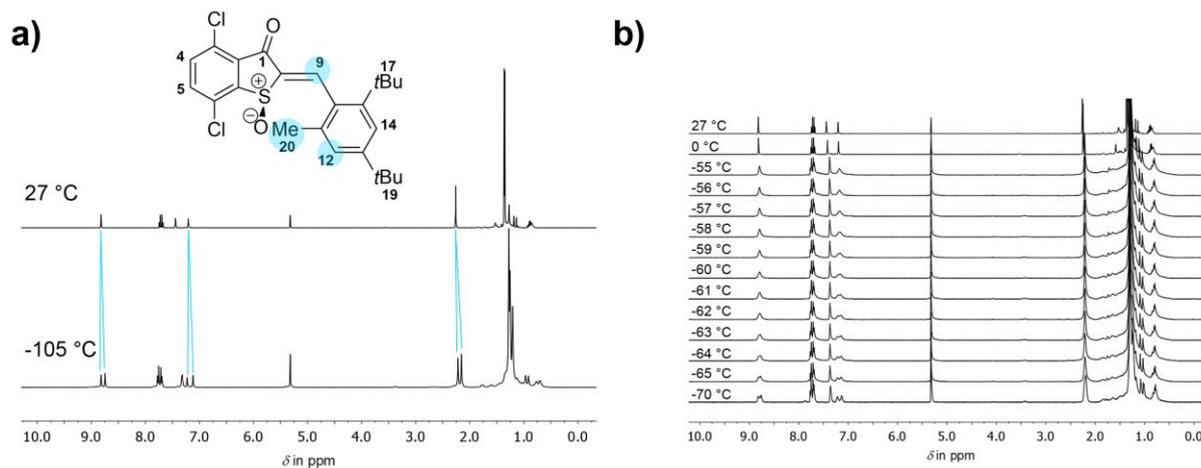


Abbildung 168 ^1H -NMR-Spektren von Z -**123** in einer Mischung aus $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ 4:1. a) Vergleich des Spektrums bei $27\text{ }^\circ\text{C}$ mit dem Spektrum bei $-105\text{ }^\circ\text{C}$. Die Signale H-9, H-12 und CH_3 -20 spalten in zwei Signalsätze für die beiden Atropisomere von Z -**123** auf (hellblau angezeigt). b) Messreihe zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur T_C . Die Signale H-9 ($T_C = -62\text{ }^\circ\text{C}$), H-12 ($T_C = -59\text{ }^\circ\text{C}$) und CH_3 -20 ($T_C = -68\text{ }^\circ\text{C}$) koaleszieren bei verschiedenen Temperaturen.

Die Abbildung zeigt einen Vergleich des Spektrums von Z -**123** bei $27\text{ }^\circ\text{C}$ mit dem Spektrum bei $-105\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 . Vor allem die Signale am Stilbenteil zeigten eine Aufspaltung in die zwei Signalsätze der Atropisomere. Eindeutig sichtbar war dies für die Signale H-9, H-12 und CH_3 -20. Die betreffenden Signale koaleszieren zwischen -59 und $-68\text{ }^\circ\text{C}$. Zur Bestimmung der thermischen Barriere ΔG^* wurden die verschiedenen Werte für T_C mit den unterschiedlichen Werten für $\Delta\nu$ berechnet (T_C (H-12) = $-59\text{ }^\circ\text{C}$ mit $\Delta\nu$ (H-12, $-105\text{ }^\circ\text{C}$) = 42.95 Hz oder T_C (H-9) = $-62\text{ }^\circ\text{C}$ mit $\Delta\nu$ (H-9, $-105\text{ }^\circ\text{C}$) = 29.98 Hz). Für die thermische Barriere um die Einfachbindung zum Stilbenteil von Z -**123** ergab sich damit der Mittelwert $\Delta G^* = 10.44\text{ kcal/mol}$. Die Halbwertszeit entspricht bei $-105\text{ }^\circ\text{C}$ $\tau_{1/2} = 7.5\text{ s}$.

Die Isomerisierung wurde *in situ* im NMR-Gerät mit Hilfe der entsprechenden Apparatur durchgeführt. Zur Anregung wurde die Wellenlänge 365 nm benutzt. Für die erste Messung wurde eine kurze Messdauer von 13 s pro ^1H -NMR-Spektrum gewählt. In *Abbildung 169* sind die Spektren dieser Messreihe ausgehend von reinem Z -**123** gezeigt.

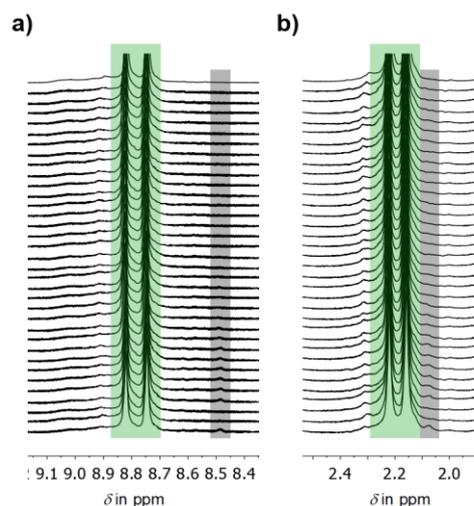


Abbildung 169 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) der Z/E -Isomerisierung von **123** in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ 4:1 bei $-105\text{ }^\circ\text{C}$. Ausgehend von reinem Z -**123** (grün) wurde mit Licht der Wellenlänge 365 nm *in situ* im NMR-Gerät angeregt. Die Messdauer pro Spektrum betrug 13 s. Es wurden 30 Spektren aufgenommen (Gesamtmesszeit 6 min, 30 s). Über diesen Zeitraum konnten Signale eines der beiden E -Atropisomere ($E2$) (grau) beobachtet werden. a) Tieffeldbereich der ^1H -NMR-Spektren mit den Signalen von H-9. b) Hochfeldbereich der ^1H -NMR-Spektren mit den Signalen der Methylgruppen CH_3 -20.

Die Abbildung zeigt, dass sich innerhalb der ersten ^1H -NMR-Messung mit kurzer Messzeit die Signale von $E2$ sehr langsam bilden. Um die Umwandlung von Z nach E bei tiefer Temperatur besser beobachten zu können, wurde die Messzeit auf 1 min, 32 s pro Spektrum bei gleichzeitiger Anregung mit 365 nm verlängert. Insgesamt wurden 72 ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Dies entspricht insgesamt einer Messdauer von 110 min, 24 s. Die Messung ist in *Abbildung 170* gezeigt.

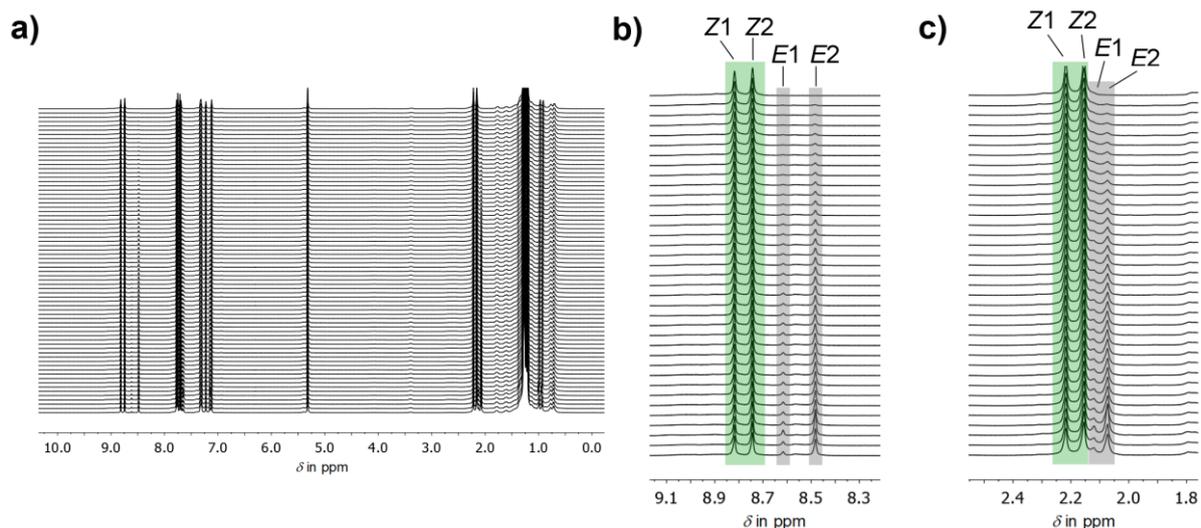


Abbildung 170 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) der Z/E -Isomerisierung in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ 4:1 bei -105°C . Ausgehend von reinem Z -**123** wurde mit Licht der Wellenlänge 365 nm *in situ* im NMR-Gerät angeregt. Die Messdauer pro Spektrum betrug 1 min, 32 s. Es wurden 72 Spektren aufgenommen. Dies entspricht einer Gesamtmesszeit von 110 min, 24 s. Das Verhältnis der beiden Z -Atropisomere betrug 49:51 $Z1/Z2$ und änderte sich über die gesamte Messreihe nicht. Die Signale der E -Atropisomere nahmen langsam zu. Im letzten gemessenen Spektrum während der Isomerisierung lag ein Verhältnis von 67:33 Z zu E vor. a) Alle 72 gemessenen ^1H -NMR-Spektren. Neue Signale des E -Isomers sind deutlich erkennbar. b) Tieffeldbereich der ^1H -NMR-Spektren mit den Signalen von $\text{H}-9$. Nur jedes zweite Spektrum der Messreihe ist gezeigt. Das Signal des Atropisomers $E2$ bildete sich während der Photoisomerisierung zuerst. Nach 3 min, 4 s Anregung (entspricht dem zweiten Spektrum in der Abbildung) ließ sich das Signal des $E1$ -Atropisomers beobachten, welches im weiteren Verlauf der Messreihe langsam zunahm. Das Verhältnis der Isomere im letzten Spektrum während der Anregung beträgt 20:80 $E1/E2$. c) Hochfeldbereich der ^1H -NMR-Spektren mit den Signalen der Methylgruppen CH_3-20 . Nur jedes zweite Spektrum der Messreihe ist gezeigt. Das Signal des Atropisomers $E2$ bildete sich während der Photoisomerisierung zuerst. Das Signal des $E1$ -Atropisomers trat zu einem späteren Zeitpunkt der Isomerisierung auf und nahm im weiteren Verlauf der Messreihe langsam zu. Das Verhältnis der Isomere im letzten Spektrum während der Anregung beträgt 20:80 $E1/E2$.

Die Isomerisierung von Z -**123** nach E -**123** bei -105°C in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ (4:1) ließ sich mit der hier gezeigten Messreihe sehr gut nachvollziehen. Ausgehend von reinem Z -Isomer, dessen Atropisomere in einem Verhältnis von 49:51 $Z1/Z2$ vorlagen, wurden nach 1 min, 32 s (entspricht der Messdauer eines ^1H -NMR-Spektrums) die Signale von $E2$ gebildet. Ab dem dritten Spektrum der Messung konnten die Signale des zweiten Atropisomers $E1$ beobachtet werden. Das Verhältnis der beiden E -Atropisomere nach der gesamten Messung betrug 20:80 $E1/E2$. Das Verhältnis der Z -Isomere zueinander änderte sich während der gesamten NMR-Messung nicht. Somit tauschen die Z -Atropisomere auch in Derivat **123** bei -105°C sehr schnell aus.

Um zu prüfen, ob die Atropisomere von E -**123** bei tiefen Temperaturen thermisch ineinander übergehen, wurde im Dunklen auf -70°C erwärmt und zehn ^1H -NMR-Spektren (15 min, 20 s) gemessen. Anschließend wurde die Probe für 2 min auf 23°C erwärmt und wieder auf -105°C gekühlt,

um ein weiteres Spektrum zu messen. Die dabei erhaltenen NMR–Spektren sind in *Abbildung 171* gezeigt.

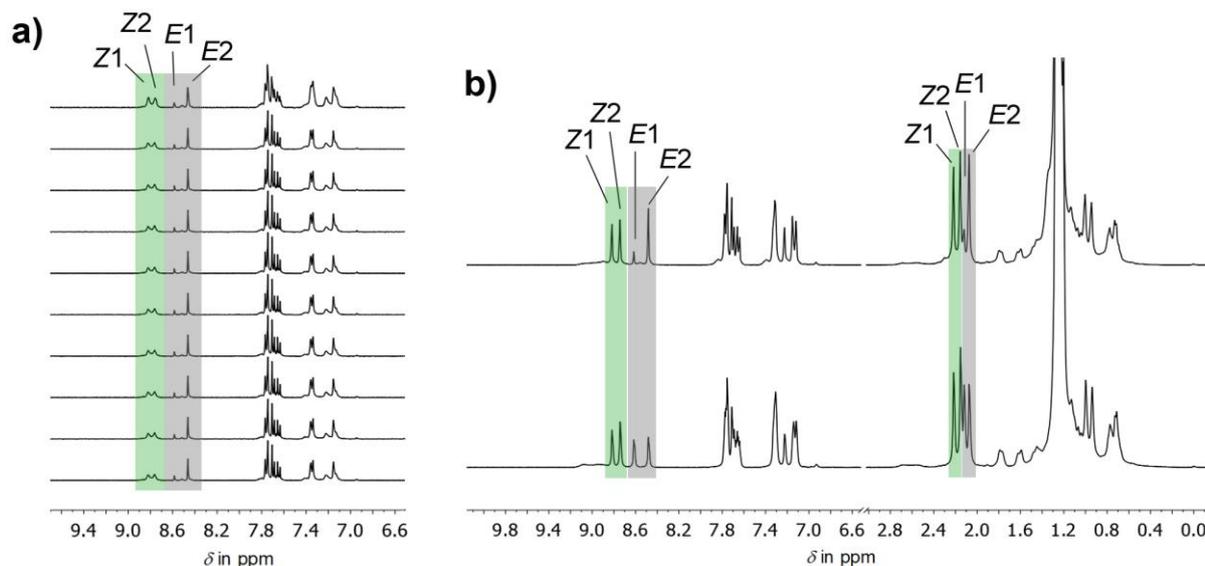


Abbildung 171 ^1H -NMR-Spektren nach der *Z/E*-Isomerisierung von **123** bei -105 °C . a) Nach Erwärmen des NMR–Geräts auf -70 °C im Dunklen wurden zehn Spektren mit einer Messdauer von 1 min, 32 s pro Spektrum aufgenommen. Dies entspricht einer gesamten Messzeit von 15 min, 20 s. Eine Änderung der Signalsätze durch einen thermischen Prozess konnte nicht beobachtet werden. b) Vergleich der ^1H -NMR-Spektren, gemessen bei -105 °C vor und nach dem Erwärmen auf 23 °C für 2 min im Dunklen. Die Verhältnisse der *E*-Atropisomere veränderten sich von ursprünglich 20:80 *E1/E2* zu 48:52 *E1/E2*. Die Signale des *Z*-Isomers blieben unverändert.

Innerhalb eines Zeitraums von 15 min bei -70 °C konnten keine Veränderungen der Signalsätze beobachtet werden (*Abbildung 171a*). Eine thermisch induzierte Rotation der Einfachbindung zum Stilbenteil von *E*-**123** fand bei dieser Temperatur nicht statt. Die Signale des *Z*-Isomers blieben während der gesamten Messung unverändert. Das NMR–Röhrchen wurde auf 23 °C erwärmt und erneut auf -80 °C gekühlt. Das bei dieser Temperatur gemessene ^1H -NMR-Spektrum wies ein verändertes *E*-Atropisomeren–Verhältnis von 48:52 *E1/E2*. Im *E*-Isomer konnte folglich eine thermisch induzierte Drehung um die Einfachbindung beobachtet werden, die in einem ausgeglichenen Verhältnis der beiden *E*-Atropisomere resultierte.

Weitere Erkenntnisse bezüglich der Photoisomerisierung von **123** sollte eine Messreihe bei -105 °C ausgehend von reinem *E*-Isomer bringen. Als Lösungsmittel wurde ebenfalls eine 4:1–Mischung aus $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ verwendet. Die Messzeit pro ^1H -NMR-Spektrum wurde auf 8 s reduziert. Zur *in situ* Anregung im NMR–Gerät wurde die Wellenlänge 450 nm (UHP LED) benutzt. In *Abbildung 172* ist die gesamte Messung gezeigt.

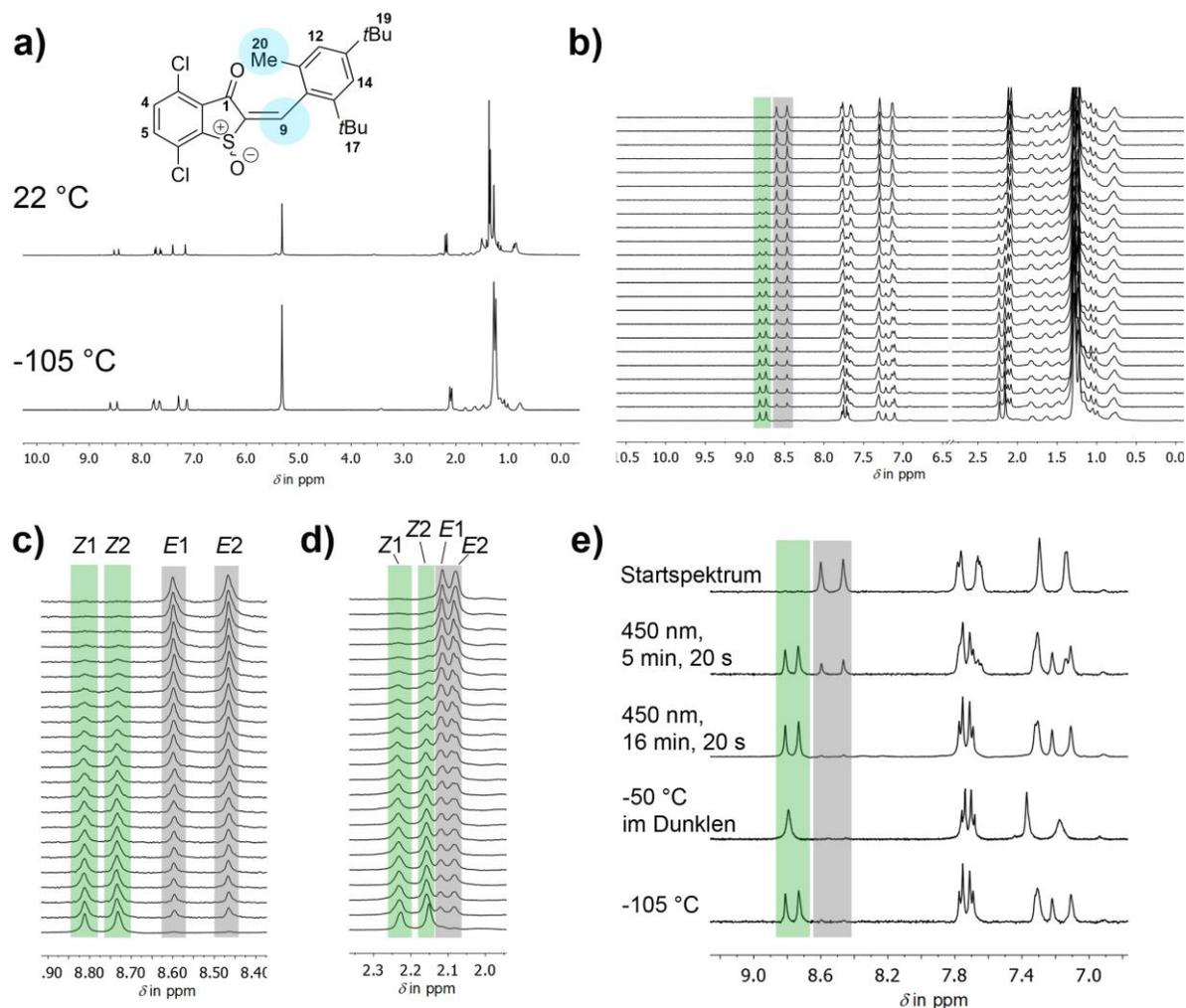


Abbildung 172 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) der E/Z -Isomerisierung von **123** bei -105 °C in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ 4:1. Ausgehend von reinem E -**123** wurde mit einer LED der Wellenlänge 450 nm (UHP) für insgesamt 16 min, 20 s angeregt. Anschließend wurde auf -50 °C erwärmt, erneut auf -105 °C gekühlt und ein weiteres Spektrum aufgenommen a) Reines E -**123** gemessen bei 22 °C und -105 °C . Es traten nur leichte Verschiebungen auf. b) Messreihe der E/Z -Isomerisierung durch Anregung mit Licht der Wellenlänge 450 nm. Für 5 min 20 s wurde in einem Intervall von jeweils 8 s ein Spektrum aufgenommen. Nur jedes zweite Spektrum ist gezeigt. Im Anschluss wurde 11 min ohne kontinuierliche NMR-Messung angeregt. Das im Anschluss gemessene Spektrum entspricht dem letzten Spektrum in der Messreihe. Das E -Isomer wurde annähernd vollständig in Z -**123** umgewandelt (Z/E 93:7). c) Tieffeldbereich mit den Signalen von H-9. Nach 5 min, 20 s mit 450 nm wurde ein Verhältnis Z/E von 69:31 erhalten. Das Verhältnis wurde durch Integration des Signals ermittelt. Die weitere Isomerisierung für 11 min ergab eine annähernd vollständige Umsetzung in das Z -Isomer (93:7 Z/E). Das Verhältnis der E -Atropisomere $E1$ und $E2$ änderte sich nicht. d) Hochfeldbereich mit den Signalen der Methylgruppen CH_3 -20. $E1$ und $E2$ nehmen gleichzeitig kontinuierlich ab. e) Vergleich der ^1H -NMR-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der Messung und bei unterschiedlichen Messtemperaturen. Ausgehend von reinem E -**123** (Startspektrum) wurde zuerst mit kurzer Messzeit (8 s pro Spektrum) für insgesamt 5 min, 20 s mit 450 nm angeregt. Anschließend wurden weitere 11 min bestrahlt, um eine annähernd vollständige Umsetzung in das Z -Isomer zu erreichen. Nach Erwärmen auf -50 °C wurde nochmals bei -105 °C gemessen. Hierbei konnten keine thermischen Prozesse beobachtet werden. Die Signale des Z -Isomers änderten sich nicht.

In der Abbildung ist die gesamte Studie zur Isomerisierung von *E*-**123** nach *Z*-**123** in CD₂Cl₂/CS₂ bei -105 °C gezeigt. Es wurde untersucht, wie sich der Kühlprozess auf die Signale von *E* auswirkt, da bereits bei 22 °C eine Aufspaltung der Signale H-9 und CH₃-20 (*Abbildung 172a*) auftrat. Die Aufspaltung der Signale H-9 nahm geringfügig zu. Eine Aufspaltung der Signale H-12 und H-14 konnte selbst bei -105 °C nicht beobachtet werden.

Für die anschließende Isomerisierung ausgehend von *E*-**123** wurde während der Anregung mit Licht der Wellenlänge 450 nm im Abstand von 8 s für 5 min, 20 s jeweils ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen. In der *Abbildung 172b*) ist jedes zweite Spektrum abgebildet. Die Signale des *Z*-Isomers traten nach 24 s auf und nahmen im Verlauf der Isomerisierung stetig zu. Nach 5 min, 20 s wurde ein Verhältnis von 69:31 *Z/E* erhalten. Zur Integration wurden die Signale von H-9 verwendet. Um bis zum PSS zu isomerisieren, wurden weitere 11 min mit 450 nm angeregt (*Abbildung 172b, c* und *d* letztes Spektrum). Dabei wurde das *E*-Isomer fast vollständig in das *Z*-Isomer umgewandelt (93:7 *Z/E*). Die Verhältnisse der Atropisomere zueinander blieben gleich. Im Vergleich zu den beobachteten Effekten in HTI **121** konnte in diesem Fall eine gleichmäßige Abnahme der *E*-Atropisomere beobachtet werden. Die Signale der *Z*-Atropisomere veränderten sich über die gesamte Bestrahlungsdauer nicht (siehe *Abbildung 172b, c, d*). Die NMR-Ausschnitte aus *Abbildung 172c* und *Abbildung 172d* zeigen dies nochmals deutlich.

Im Anschluss an die Photoisomerisierung wurde die Probe im NMR-Gerät auf -50 °C erwärmt und bei dieser Temperatur ein ¹H-NMR Spektrum aufgenommen. In *Abbildung 172e*) ist das Spektrum gezeigt. Da die Koaleszenztemperatur von H-9 bei -62 °C liegt, konnte bei -50 °C nur noch ein Signal für die beiden *Z*-Atropisomere beobachtet werden. Nach dem Erwärmen auf -50 °C wurde das NMR-Gerät erneut auf -105 °C gekühlt und die Signale und deren Integrale mit den Werten vor dem Erwärmen verglichen (*Abbildung 172e*). Eine Veränderung konnte nicht beobachtet werden. Somit läuft der Austausch der Atropisomere in *Z*-**123** bei -105 °C so schnell ab, dass eine Beobachtung mittels NMR-Spektroskopie nicht möglich war.

Welche Prozesse in *Z*-**123** ablaufen, kann weder bei einer Isomerisierung von *Z* nach *E*, noch bei der Rückisomerisierung von *E* nach *Z* differenziert werden. Ein direkter Nachweis einer HT-Photoisomerisierung ist mit den durchgeführten Messreihen nicht möglich. Ob die Drehung um die Einfachbindung unidirektional verläuft, zeigen die erhaltenen experimentellen Ergebnissen nicht. Zudem ist ein direkter Nachweis einer gegebenenfalls auftretenden HT-Bewegung nicht möglich.

Da die bisherigen Ergebnisse nicht eindeutig waren, sollte ein weiteres HTI–Derivat **122** hergestellt und analysiert werden. Eine vollständige Charakterisierung von **122** war nicht möglich war. Durch den zusätzlichen Substituenten an der Doppelbindung sollte die freie Drehbarkeit um die Doppelbindung vollständig eingeschränkt sein. Damit wäre eine Trennung der Atropisomere mittels Säulenchromatographie möglich. Die ^1H –NMR–Spektren der vielversprechendsten Fraktionen sind in *Abbildung 173* gezeigt.

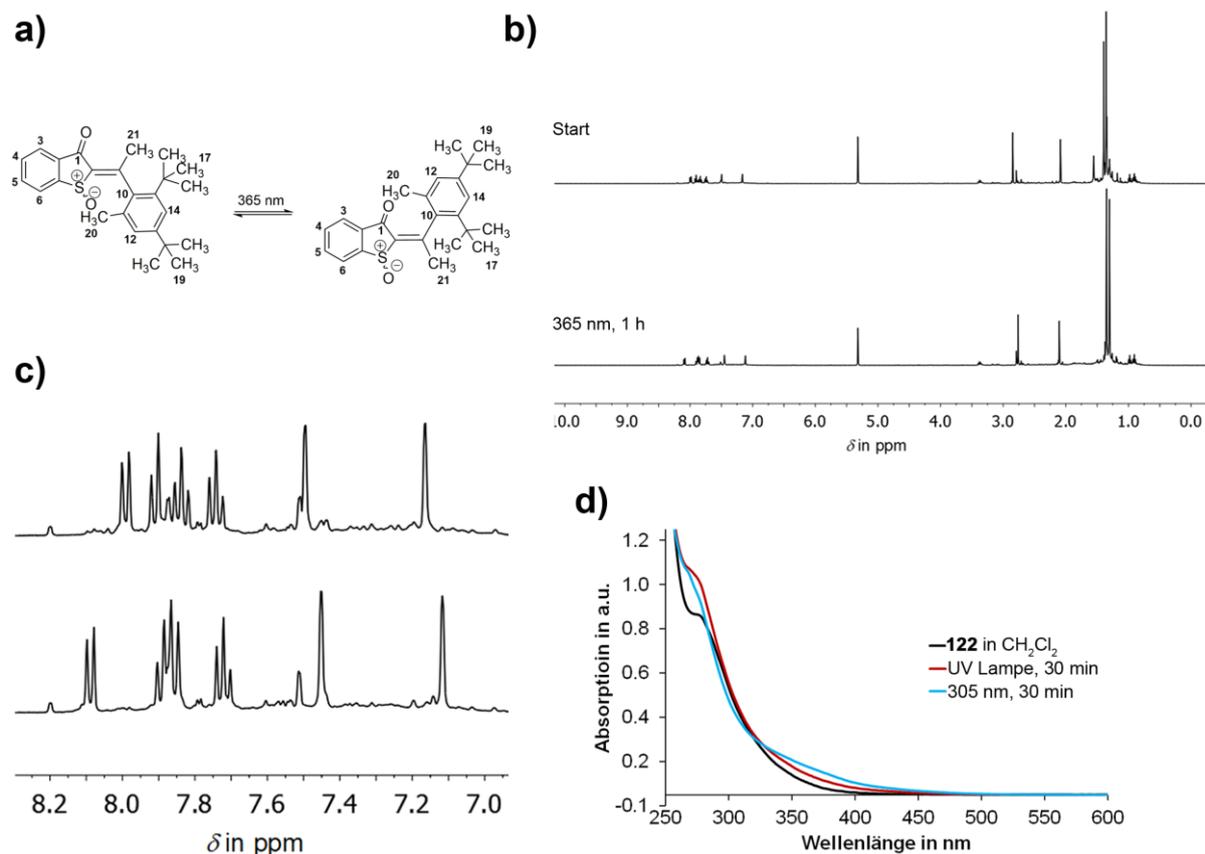


Abbildung 173 ^1H –NMR–Spektren (400 MHz, 22 °C) und UV/Vis–Spektren der Isomerisierung von **122** in CD_2Cl_2 bzw. CH_2Cl_2 bei 23 °C. a) Photoisomerisierung von **122**. b) ^1H –NMR–Spektren der Isomerisierung von **122**. Das reine Isomer (*Z* oder *E*) wurde mit Licht der Wellenlänge 365 nm für 1 h angeregt, wodurch eine 100%ige Umwandlung erreicht werden konnte. c) Tieffeldbereich mit den aromatischen Signalen. Die vollständige Umwandlung in das andere Isomer konnte beobachtet werden. d) UV/Vis–Spektren der Isomerisierung von **122**. Die Anregungen wurden mit einer laborgebräuchlichen UV–Lampe (254 nm) und einer LED der Wellenlänge 305 nm durchgeführt.

Da eine genaue Charakterisierung nicht durchgeführt wurde, konnte das gezeigte NMR–Spektrum keinem Isomer (*Z* oder *E*) von **122** eindeutig zugeordnet werden. Die auftretenden Signale im Startspektrum von *Abbildung 173b* entsprachen den möglichen Signalen eines Atropisomers von **122**. Das Isomer wurde bei 23 °C mit der Wellenlänge 365 nm angeregt. Dabei konnte mittels NMR–Spektroskopie eine vollständige Umwandlung beobachtet werden (*Abbildung 173 b*) und c). Die Isomerisierung wurde mittels UV/Vis–Spektroskopie verfolgt, wobei die in *Abbildung 173d* gezeigten

Spektren erhalten wurden. Eine Rückisomerisierung zum ursprünglichen Isomer konnte mit 305 nm nicht erreicht werden. Eine Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes ist kaum vorhanden. Die Anregung von **122** in CH₂Cl₂ wurde deshalb für 30 min mit Hilfe einer laborgebräuchlichen UV-Lampe durchgeführt. Zusätzlich dazu wurde für weitere 30 min mit einer LED der Wellenlänge 305 nm angeregt. Dabei konnten keine eindeutigen Ergebnisse erhalten werden.

In einem Nebenprojekt wurde HTI **173** erfolgreich methyliert. Das erhaltene Produkt wurde nicht vollständig charakterisiert. Die NMR-Signale wurden nicht zum entsprechenden *Z*- oder *E*-Isomer zugeordnet. Da die Sterik in der direkten Umgebung der Einfachbindung sehr hoch ist, sollte die freie Drehbarkeit um die Einfachbindung bei 23 °C eingeschränkt sein. Die nach der Säulenchromatographie erhaltenen Fraktionen wurden bezüglich einer möglichen Photoisomerisierung untersucht. In *Abbildung 174* sind die ¹H-NMR- und UV/Vis-Spektren dazu gezeigt. Die reinen Isomere, die mittels Säulenchromatographie nach der Synthese erhalten wurden, sind in der *Abbildung* mit **A** und **A'** bezeichnet. Die Anregung wurde bei 23 °C in CD₂Cl₂ mit der Wellenlänge 365 nm durchgeführt. Die UV/Vis-Spektren wurden in Toluol und CH₂Cl₂ bei 23 °C aufgenommen, die Anregung wurde mit LEDs der Wellenlängen 420 nm und 435 nm durchgeführt.

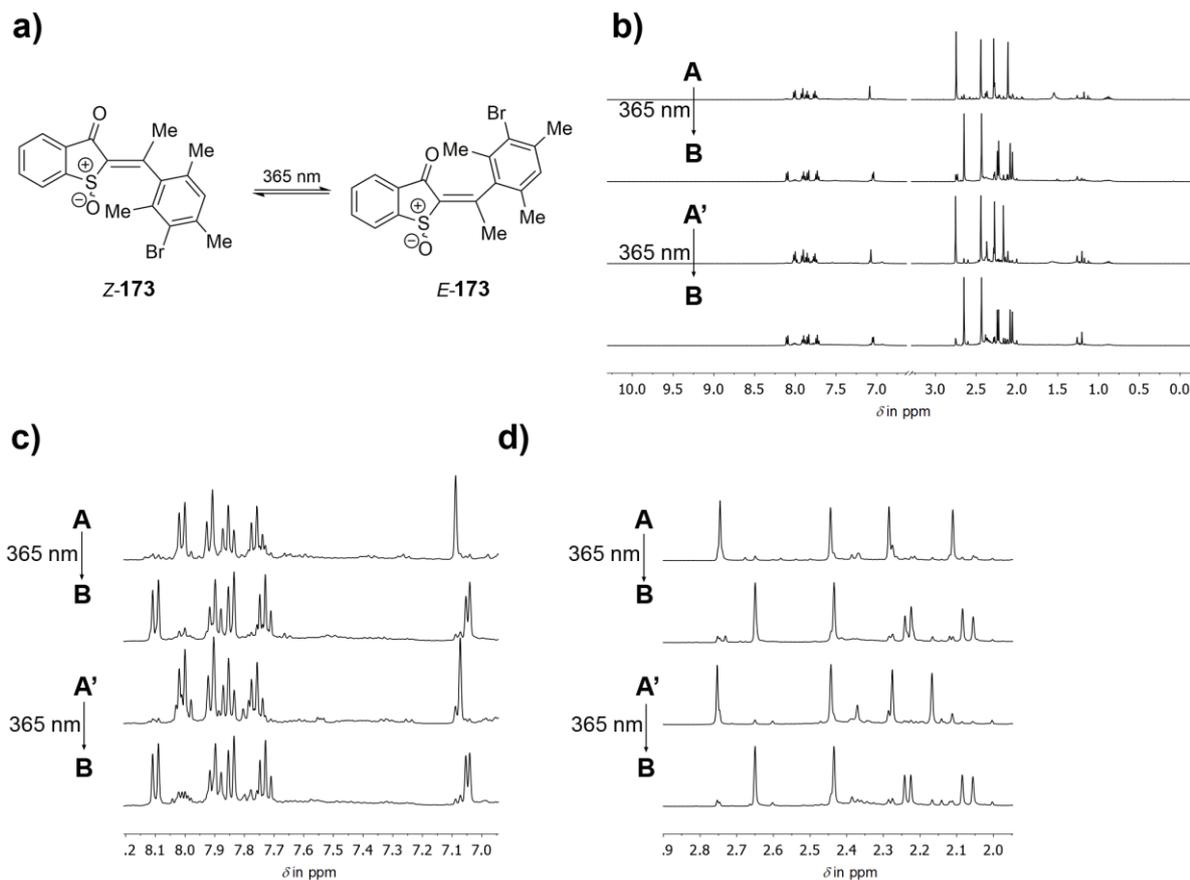


Abbildung 174 Photoisomerisierung von **173**. a) *Z/E*-Isomerisierung von **173**. b) ¹H-NMR-Spektren der Isomerisierung von **173**. Ausgehend von reinem Isomer **A** bzw. **A'** wurde bei 23 °C in CD₂Cl₂ mit einer LED der Wellenlänge 365 nm angeregt. Sowohl Isomer **A** als auch Isomer **A'** wurden vollständig in Isomer **B** umgewandelt. c) Tieffeldbereich mit den Signalen des aromatischen Bereichs der Isomerisierung von **A**→**B** bzw. **A'**→**B**. d) Hochfeldbereich mit den Signalen der Methylgruppen der Isomerisierung von **A**→**B** bzw. **A'**→**B**.

Die Signalsätze von **A** und **A'** unterscheiden sich vor allem bezüglich der Verschiebungen der Methylgruppen und des aromatischen H-Atoms am Stilbenteil. Eine Zuordnung zu *Z* oder *E* war leider nicht möglich, weshalb die Benennung **A** und **A'** gewählt wurde. Die in der Abbildung gezeigte Isomerisierung von **173** lief quantitativ ab. Isomer **A** und Isomer **A'** wurden in Isomer **B** umgewandelt. Diese Beobachtung könnte ein Hinweis auf eine mögliche HT-Photoisomerisierung sein. Verbindung **173** wurde jedoch nicht genauer untersucht.

7.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorgestellten oxidierten HTIs **117** – **120** mit Halogen-Substitution in *meta*-Position am Stilbenteil konnten erfolgreich hergestellt werden. Eine Untersuchung mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie oder UV/Vis-Spektroskopie konnte an den Derivaten **117**, **119** und **120** durchgeführt werden. Röntgenkristallstrukturen wurden von den Verbindungen **117** und **120** erhalten. Besonders intensiv wurde das Iod-Derivat **120** studiert. Alle Halogen-HTI-Derivate sind in *Abbildung 175* gezeigt.

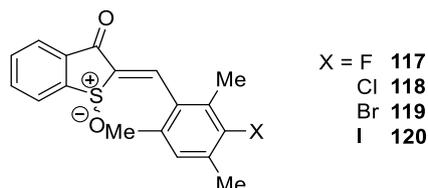


Abbildung 175 In dieser Studie untersuchte HTI-Verbindungen **117** – **120** mit Halogen-Substituenten in *meta*-Position am Stilben-Teil.

Durch die photochemische Anregung sollten Einblicke in das Isomerisierungsverhalten der jeweiligen Atropisomere erhalten werden und so die Bewegungsabläufe analysiert werden können. Insbesondere sollte in diesem Zusammenhang auf eine mögliche unidirektionale Rotationsbewegung oder eine Hula-Twist-Bewegung untersucht werden. Mit Ausnahme von Derivat **117** und **118** konnte in allen Fällen bei tiefer Temperatur mittels NMR-Spektroskopie eine Aufspaltung der Signale des Stilbenteils der Isomere *Z* oder *E* in zwei Signalsätze für die Atropisomere *Z1* und *Z2* bzw. *E1* und *E2* beobachtet werden. Da die einzelnen Atropisomere nicht getrennt werden konnten, war eine Zuordnung zu einer bestimmten Struktur nicht möglich. Bei der Untersuchung des Isomerisierungsverhaltens mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie konnte eine *Z/E*- bzw. eine *E/Z*-Isomerisierung beobachtet werden. In Zusammenhang mit den Tieftemperatur-NMR-Studien wurde, wenn möglich, die Aktivierungsenergie ΔG^* der Rotation um die Einfachbindung bestimmt. Dabei wurden für die *Z*-Isomere mit etwa 10 kcal/mol niedrige Werte erhalten. Die Bewegungsabläufe im *Z*-Isomer konnten folglich bei den untersuchten Temperaturen bis $-105\text{ }^\circ\text{C}$ nicht beobachtet werden. Der Austausch zwischen den Atropisomeren *Z1* und *Z1* war in allen Derivaten in den untersuchten Lösungsmitteln und bei allen Temperaturen zu schnell, um primäre Photoprodukte beobachten zu können. Hinweise auf eine HT-Photoisomerisierung konnten innerhalb dieser Studien gefunden, jedoch nicht eindeutig bewiesen werden. Eine unidirektionale Bewegung um die Doppelbindung oder Einfachbindung am Stilbenteil wurde nicht beobachtet.

Die Untersuchung weiterer Derivate mit anderem Substitutionsmuster **121** – **123** sollten mehr Aufschluss geben. Die Verbindungen konnten erfolgreich hergestellt und charakterisiert werden. Kristalle konnten von keiner der Verbindungen erhalten werden. *Abbildung 176* zeigt die Strukturen.

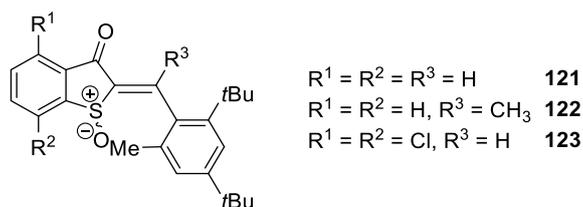


Abbildung 176 Hergestellte Derivate **121** – **123** zur Untersuchung einer möglichen HT-Bewegung.

Zu den Derivaten **121** und **123** wurden verschiedenste Studien mittels Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektroskopie in unterschiedlichen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und die Werte für die Aktivierungsenergie ΔG^* ermittelt. Diese liegen für das jeweilige *Z*-Isomer zwischen 10 und 11 kcal/mol. Die Rotationsbewegungen um die Einfachbindung waren folglich auch in *Z*-**121** und *Z*-**123** für einen Nachweis der primären Photoprodukte mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie zu schnell. In den Tieftemperatur-NMR-Messungen konnten Aufspaltungen der Signale in die jeweiligen Atropisomere beobachtet werden. Die *in situ* Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen brachte interessante Ergebnisse, die auf eine HT-Bewegung sowohl in **121**, als auch in **123** hindeuten. Ein eindeutiger Beweis steht allerdings noch aus und ist mit den gezeigten Verbindungen auf Grund des schnellen Austauschs der *Z*-Atropisomere nicht möglich. Um hier noch weitere Erkenntnisse zu erhalten, würden sich Messungen der transienten Absorption oder theoretische Berechnungen des angeregten Zustandes anbieten.

Um die Rotation um die Einfachbindung noch weiter zu verlangsamen und somit die thermische Barriere zu erhöhen, sollte ein Methylsubstituent an der Doppelbindung eingeführt werden, so dass eine Analyse der bei Raumtemperatur stabilen Atropisomere möglich werden würde. Das aus der Synthese erhaltene Produkt **122** wurde direkt für Isomerisierungsstudien benutzt. Aufgrund der stark hypsochrom verschobenen Absorption von **121** konnte keine geeignete Wellenlänge gefunden werden, um hinreichend aussagekräftige Isomerisierungsstudien durchführen zu können.

Zusätzlich wurde HTI-Verbindung **173** hergestellt, dessen Molekülstruktur ebenfalls einen Methylsubstituenten an der Doppelbindung aufweist. Die Rotation um die Einfachbindung sollte in diesem Derivat vollständig eingeschränkt sein. Die Struktur des untersuchten Moleküls ist in *Abbildung 177* gezeigt.

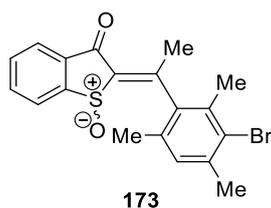


Abbildung 177 Struktur von **173** mit Methylsubstituenten an der Doppelbindung.

Die Untersuchung von **171** zeigte interessante Ergebnisse, die auf einen bei Raumtemperatur mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachweisbaren HT-Photoisomerisierungsmechanismus hindeuten. Um dies zu verifizieren, müssen noch weitere Analysen durchgeführt werden.

In Studien von *A. Gerwien* (PhD-Student, AK Dube) konnten inzwischen HTI-Derivate mit Substitution an der Doppelbindung erfolgreich hergestellt und untersucht werden. Die HT-Bewegung konnte mit Hilfe dieser Verbindungen eindeutig nachgewiesen werden.^[120]

8.1 Einführung und Zielsetzung

In den bisherigen Studien wurden die hergestellten und gezeigten HTI-Derivate in Bezug auf lichtinduzierte DBI, EBR oder einer Kombination der beiden, dem sogenannten HT geprüft. Dabei wurde nicht untersucht, welchen Einfluss das eingesetzte Lösungsmittel auf die ablaufende Bewegung hat. In diesem Kapitel soll ein HTI-Derivat hergestellt werden, dessen photochemische Anregung über einen TICT-Zustand verläuft. Dieser Zustand wird, wie in der Einleitung beschrieben, in polaren Lösungsmitteln populierte und resultiert in einer Drehung um die Einfachbindung zum Stilbenteil. In den bisher untersuchten HTIs konnte diese besondere Bewegungsform über eine duale Fluoreszenz in sehr polaren Lösungsmitteln beobachtet werden.^[5a,b] Die HTI-Derivate wiesen einen starken Donorsubstituenten in *ortho* oder *para*-Position am Stilbenteil und eine Vorverdrehung um die Einfachbindung durch *ortho*-Substituenten auf. In Anlehnung an diese Derivate sollten die in *Abbildung 178* gezeigten HTI-Derivate hergestellt werden. Mit Hilfe der gezeigten Verbindungen sollte eine durch TICT resultierende Rotation um die Einfachbindung (EBR) nachgewiesen werden. Dazu müssen die Verbindungen zusätzliche Stereoinformationen beinhalten. Zur bereits vorhandenen *Z/E*-Isomerie kommen ein Stereozentrum (*(R)*/*(S)*) durch die Oxidation des Schwefels zum Sulfoxid und axiale Isomere (*(R_a)*/*(S_a)*), die sich aus einer unsymmetrischen Substitution des Stilbenteils ergeben. Durch die Kombination ergeben sich vier Diastereomere, die sich energetisch unterscheiden sollten und durch verschiedene Impulse adressiert werden können. Die Methylierung an der Doppelbindung sollte zu einer Erhöhung der Rotationsbarriere führen.

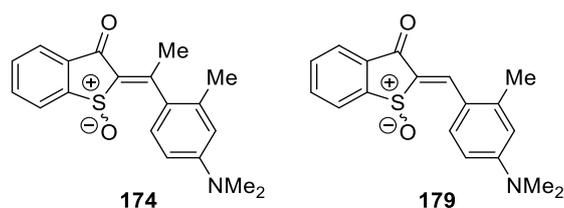
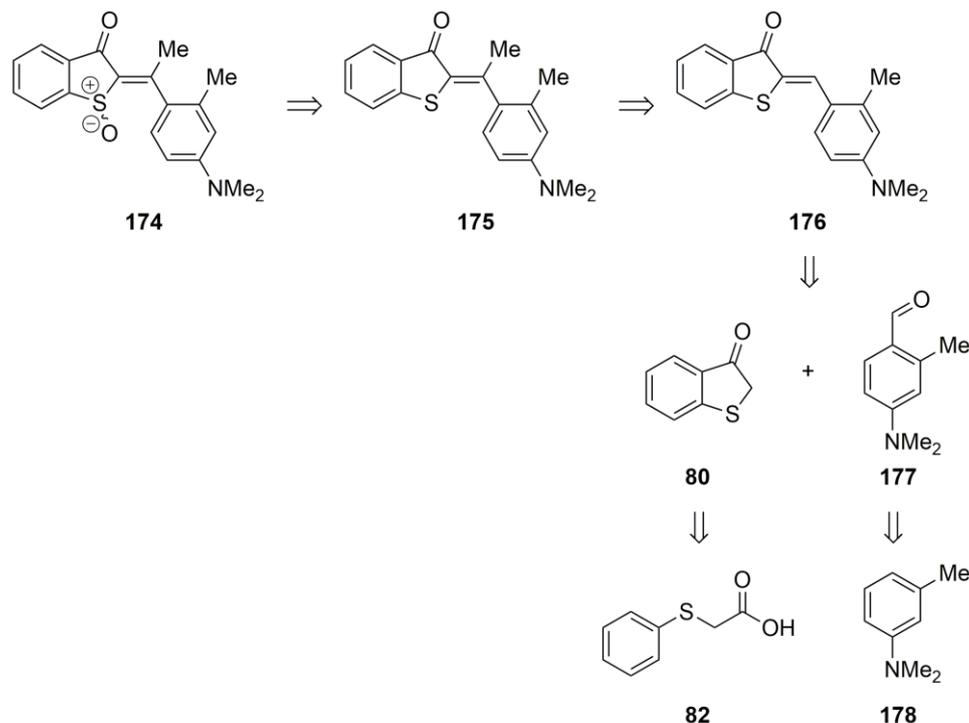


Abbildung 178 Untersuchte mögliche TICT-Derivate **174** und **179**.

In dieser Studie sollten die gezeigten Derivate **174** und **179** synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. In Isomerisierungsstudien sollte das photochemische Verhalten mit Hilfe von UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden. Mit Tieftemperatur-NMR-Studien sollte eine mögliche photoinduzierte Drehung um die Einfachbindung infolge eines populierte TICT-Zustandes direkt nachgewiesen werden.

8.2 Synthese

In dieser Studie sollte die aus einem populierten TICT-Zustand resultierende EBR mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die dazu notwendigen Stereoinformationen wurden in der Einführung genannt. In *Schema 62* ist die Retrosynthese für das gewünschte Derivat **174** gezeigt.



Schema 62 Retrosynthese des HTI-Derivates **174**. Um die Rotation um die Einfachbindung zu verlangsamen, sollte an der Doppelbindung eine Methylgruppe eingeführt werden.

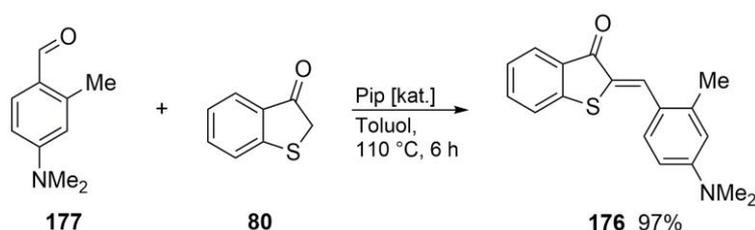
Die Retrosynthese von **174** beinhaltet insgesamt sechs Synthesestufen. Die Oxidation des Schwefels zum Sulfoxid bildet den ersten retrosynthetischen Schritt zu Verbindung **175**. HTI **176** sollte im Anschluss an eine basenkatalysierte Kondensationsreaktion aus Benzothiophenon **80** und 4-(Dimethylamino)-2-methylbenzaldehyd **177** einer Methylierung der Doppelbindung unterzogen werden. Benzothiophenon **80** sollte in der zweistufigen Synthese ausgehend von Phenylthioessigsäure **82** mittels Carbonsäureaktivierung und nachfolgender *Friedel-Crafts*-Acylierung hergestellt werden (vgl. Kapitel 3.2). Aldehyd **177** sollte ausgehend von *N,N*,3-Trimethylanilin mittels *Vilsmeier-Haack*-Formylierung^[121] hergestellt werden. Alle Synthesestufen konnten erfolgreich durchgeführt werden. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden die genauen Bedingungen der einzelnen Synthesestufen wiedergegeben. Die Synthese von Aldehyd **177** nach einer literaturbekannten Methode^[122] ist in *Schema 63* gezeigt.



Schema 63 Darstellung des Aldehyds **177** ausgehend von *N,N,3*-Trimethylanilin **178**. In der *Vilsmeier–Haack*-Reaktion wurde das Produkt in 36% Ausbeute erhalten.

In der gezeigten *Vilsmeier–Haack*-Formylierung wurde eine Ausbeute von 36% erhalten.

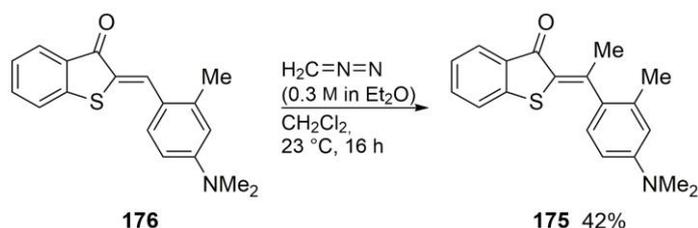
Im nächsten Reaktionsschritt wurde die Kondensationsreaktion durchgeführt. Dazu wurde Benzothiophenon **80** basenkatalytisch mit **177** umgesetzt. In *Schema 64* sind die Reaktionsbedingungen gezeigt.



Schema 64 Basenkatalysierte Kondensationsreaktion zur Darstellung von HTI **176** in einer Ausbeute von 97%.

In der Kondensationsreaktion wurde Piperidin als Base eingesetzt. Dabei konnte der gewünschte HTI **176** nach der säulenchromatographischen Reinigung mit 97% Ausbeute hergestellt werden. Durch Umkristallisation aus *n*-Heptan konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden.

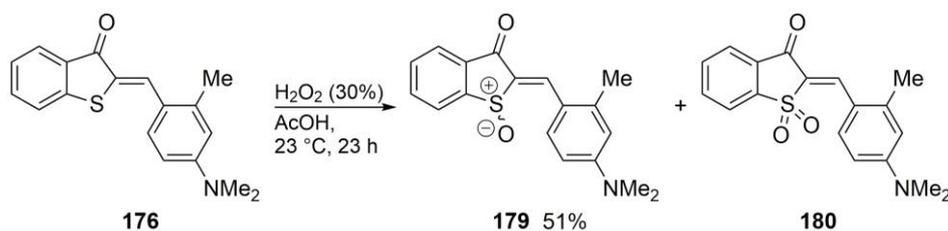
Im nächsten Schritt sollte **176** an der Doppelbindung methyliert werden. Dazu wurde eine Lösung aus Diazomethan (0.3 M) in Diethylether (Darstellung vgl. Kapitel 7.2) verwendet. In *Schema 65* sind die Reaktionsbedingungen der Umsetzung von HTI **176** mit Diazomethan zum methylierten Produkt **175** gezeigt.



Schema 65 Darstellung der an der Doppelbindung methylierten Verbindung **175** in einer Ausbeute von 42%.

Der an der Doppelbindung methylierte HTI **175** konnte in einer Ausbeute von 42% hergestellt werden. In der säulenchromatographischen Reinigung konnte Verunreinigungen wie Thioindigo nicht vollständig abgetrennt werden, da aminsubstituierte HTIs allgemein dazu neigen, über einen sehr großen Bereich der Säulenchromatographie eluiert zu werden. Eine Kristallisation des Produktes **175** ist bisher nicht gelungen. **175** sollte in einer nachfolgenden Reaktion mit Natriumperborat/AcOH oxidiert werden.

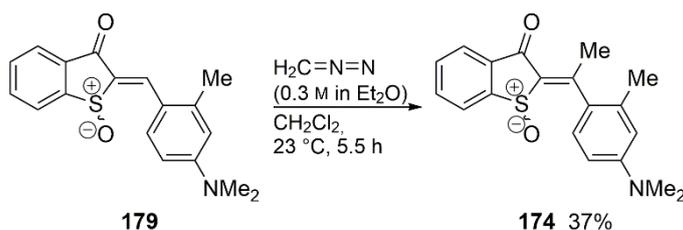
In dieser Reaktion konnte eine Entfärbung des Produkts festgestellt werden. Diese Beobachtung deutet auf eine Epoxidierung der Doppelbindung hin. Die Reaktion wurde verworfen und die Reihenfolge der Syntheseschritte verändert. Dazu sollte erst die Oxidation und anschließend die Methylierung der Doppelbindung durchgeführt werden. Die Reaktionsbedingungen der Oxidation von **176** sind in *Schema 66* gezeigt.



Schema 66 Oxidation von HTI **176**. Die einfach oxidierte Verbindung **179** wurde in einer Ausbeute von 51% erhalten. Als Nebenprodukt wurde das zweifach oxidierte Produkt **180** erhalten.

Um HTI **176** zu oxidieren, wurde H_2O_2 (30%) eingesetzt, das in Gegenwart von konzentrierter Essigsäure zum Oxidationsmittel Peressigsäure reagiert. Da die Oxidationen mit H_2O_2 üblicherweise sehr langsam verlaufen, konnte das Reagenz im Überschuss eingesetzt werden. Bei der in *Schema 66* gezeigten Oxidation wurde die Reaktion vorzeitig abgebrochen und das Produkt **179** in einer Ausbeute von 51% erhalten. Als Nebenprodukt wurde das zweifach oxidierte Produkt **180** erhalten, dessen Ausbeute nicht bestimmt wurde. **179** wurde aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Heptan kristallisiert und die Kristallstruktur ermittelt.

Im nächsten Schritt wurde der oxidierte HTI **179** mit Diazomethan (0.3 M in Diethylether) umgesetzt, wobei Verbindung **174** hergestellt werden konnte. In *Schema 67* sind die Reaktionsbedingungen dazu gezeigt.



Schema 67 Umsetzung von **179** mit Diazomethan zu Verbindung **174** in einer Ausbeute von 37%.

Bei dieser Reaktion konnte das gewünschte Produkt **174** in einer Ausbeute von 37% erhalten werden. Eine Kristallisation von **174** ist bisher nicht gelungen. Das erhaltene Produkt **174** wurde in nachfolgenden Studien bezüglich der photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften untersucht.

8.3 Ergebnisse und Diskussion

8.3.1 Röntgenkristallstrukturanalysen

Um die Konfiguration der Doppelbindung und die räumliche Orientierung der Substituenten bzw. des Stilbenteils bestimmen zu können, wurden Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **176**, **179** und **180** durchgeführt.^{***} Zur Kristallisation wurde entweder aus *n*-Heptan umkristallisiert oder in verschiedenen Lösungsmittelgemischen auskristallisiert. Die HTI-Derivate **174** und **175** konnten nicht kristallisiert werden. In *Abbildung 179* sind die Kristallstrukturen gezeigt.

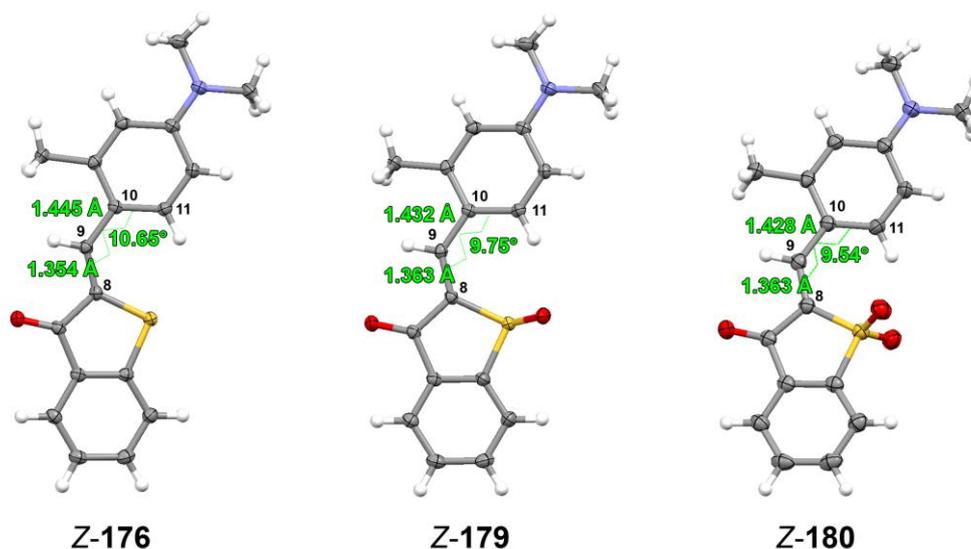


Abbildung 179 Röntgenkristallstrukturen von Z-**176**, Z-**179** und Z-**180**. Die bei T = 100 K (für Z-**176**), T = 100 K (für Z-**179**) und T = 173 K (für Z-**180**) beobachteten Parameter für die Auslenkung der Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben. Die Werte für die Bindungslängen der Doppelbindung und Einfachbindung sowie die Torsionswinkel zwischen C(8)=C(9)–C(10)–C(11) sind gezeigt.

Alle Strukturen zeigen das *Z*-Isomer der jeweiligen Verbindung. Isomere mit *E*-Konfiguration der Doppelbindung konnten nicht kristallisiert werden. Die Bindungslängen der Doppelbindung sind in allen Derivaten ähnlich, wobei mit 1.354 Å die kürzeste Bindung im unoxidierten HTI **176** auftritt. In den Derivaten **179** und **180** sind die Doppelbindungen mit 1.363 Å gleich lang. Die Bindungslängen der Einfachbindung zum Stilbenteil nehmen von **176** (1.445 Å) über **179** (1.432 Å) nach **180** (1.428 Å) ab. Dieser Effekt lässt sich mit dem zunehmenden Elektronenzug durch die Oxidation am Schwefel erklären. Der Torsionswinkel zwischen C(8)–C(9)–C(10)–C(11) ist im unoxidierten HTI **176** (10.65°) am größten und nimmt mit zunehmender Oxidation ab (**179** 9.75°, **180** 9.54°). Da die Torsionswinkel sehr klein sind, können die gezeigten Derivate als planar angesehen werden. Die Konjugation der Verbindungen wird somit nicht beeinflusst.

^{***} Die Analysen wurden von Dr. Peter Mayer durchgeführt.

8.3.2 Untersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie

Die Verbindungen **174** – **176**, **179** und **180** wurden bezüglich ihrer Isomerisierungseigenschaften bei 23 °C mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität benutzt. In *Abbildung 180* sind die UV/Vis-Spektren von unoxidiertem HTI **176** gezeigt.

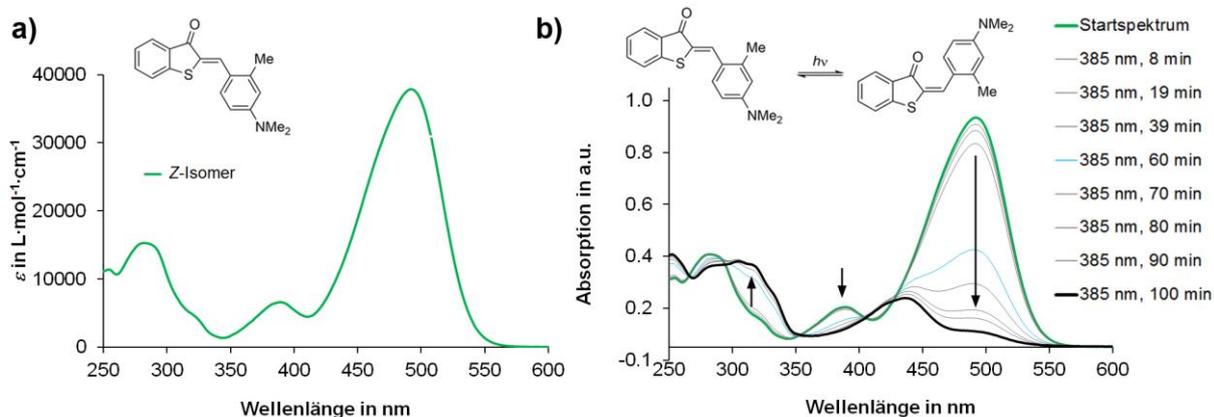


Abbildung 180 UV/Vis-Spektren von **176** in CH_2Cl_2 bei 23 °C. a) Molarer Absorptionskoeffizient ϵ von Z-**176** in CH_2Cl_2 bei 23 °C. b) UV/Vis-Spektren Anregung von **176** in CH_2Cl_2 ($c = 2.3 \cdot 10^{-5}$ mol/L) bei 23 °C. Ausgehend von reinem Z-**176** (grün) wurde für 8, 19, 39, 60, 70, 80, 90 und 100 min mit einer LED der Wellenlänge 385 nm angeregt. Das Absorptionsspektrum nach 60 min Bestrahlung (hellblau) änderte sich wesentlich. Die Absorption nach 100 min Bestrahlung nahm stark ab und es konnte eine hypsochrome Verschiebung beobachtet werden.

Z-**176** in CH_2Cl_2 zeigt einen Absorptionsbereich von 250 bis 570 nm. Das Absorptionsmaximum (Abs max.) der stärksten Bande liegt bei 492 nm. Bei zwei weiteren Banden (260 – 340 nm und 340 – 420 nm) befinden sich die Abs max. bei 282 nm und 392 nm. Die Isomerisierung von Z-**176** wurde mit einer LED der Wellenlänge 385 nm durchgeführt. Dazu wurde in verschiedenen Zeitintervallen angeregt und anschließend ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (*Abbildung 180b*). Zu Beginn der Messung konnten keine signifikanten Veränderungen des Spektrums beobachtet werden (bis 39 min Bestrahlung mit 385 nm). Die Absorption nahm kontinuierlich ab. Durch die Ähnlichkeit der anfänglich erhaltenen Spektren konnten keine isosbestische Punkte identifiziert werden. Ab einer Anregungsdauer von 60 min wurde eine signifikante Änderung des Absorptionsspektrums (siehe hellblaues Spektrum, *Abbildung 180b*) beobachtet werden. Die Absorption nahm ab und das Abs max. verschob sich in den energiereicheren kurzwelligen Bereich. Nach 100 min Anregung mit 385 nm bildete sich ein neues Abs max. bei 305 nm. Ab einer Bestrahlungsdauer von 60 min konnten isosbestische Punkte bei 266, 356 und 414 nm identifiziert werden. Während der Bestrahlung mit energiereichem Licht der Wellenlänge 385 nm scheint eine neue Molekülspezies gebildet zu werden, die die spektralen Veränderungen hervorruft. Der Effekt könnte durch eine teilweise Zersetzung des Lösungsmittels CH_2Cl_2 erklärt werden. Die entstehende Salzsäure HCl könnte zu einer Protonierung des Stickstoffs in HTI **176** führen. Diese Protonierung hätte zur Folge, dass der NMe_2 -Substituent nicht mehr elektronendonierend zum π -System von **176** beitragen könnte, wodurch sich das Absorptionsspektrum hypsochrom verschieben und die Absorption allgemein abnehmen sollte. Diese Beobachtung der hypsochromen Verschiebung nach

Protonierung ist literaturbekannt.^[123] Ob das in *Abbildung 180b* gezeigte Spektrum einer protonierten Spezies von **176** entspricht, wurde nicht untersucht.

In der folgenden *Abbildung 181* sind die normierten Absorptionsspektren von *Z*-**179** in *c*Hex (schwarz), CH₂Cl₂ (hellblau) und DMSO (hellgrün) gezeigt.

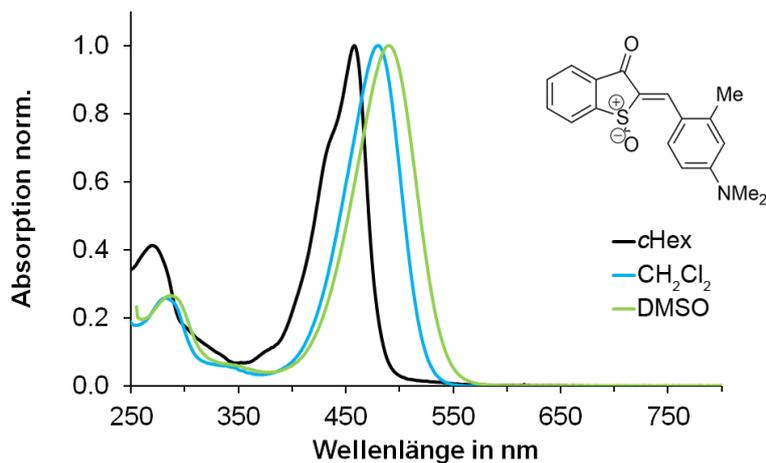


Abbildung 181 Normierte Absorptionsspektren von *Z*-**179** in *c*Hex (schwarz), CH₂Cl₂ (hellblau) und DMSO (hellgrün). Die Verbindung zeigt positive Solvatochromie.

Verbindung **179** zeigt positive Solvatochromie. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels konnte eine Verschiebung des Absorptionsmaximums in den energieärmeren Bereich des Spektrums zu längeren Wellenlängen beobachtet werden. In *c*Hex liegt das Abs max. bei 457 nm, in CH₂Cl₂ bei 476 nm und in DMSO bei 493 nm.

Die folgende *Abbildung 182* zeigt die Isomerisierung von **179** in Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität. Die Anregung wurde ausgehend von reinem *Z*-Isomer mit einer LED der Wellenlänge 450 nm durchgeführt. Untersucht wurden die Lösungsmittel *c*Hex, CH₂Cl₂ und DMSO. In *c*Hex wurde die Rückisomerisierung von *E*→*Z* mit Licht der Wellenlänge 515 nm untersucht.

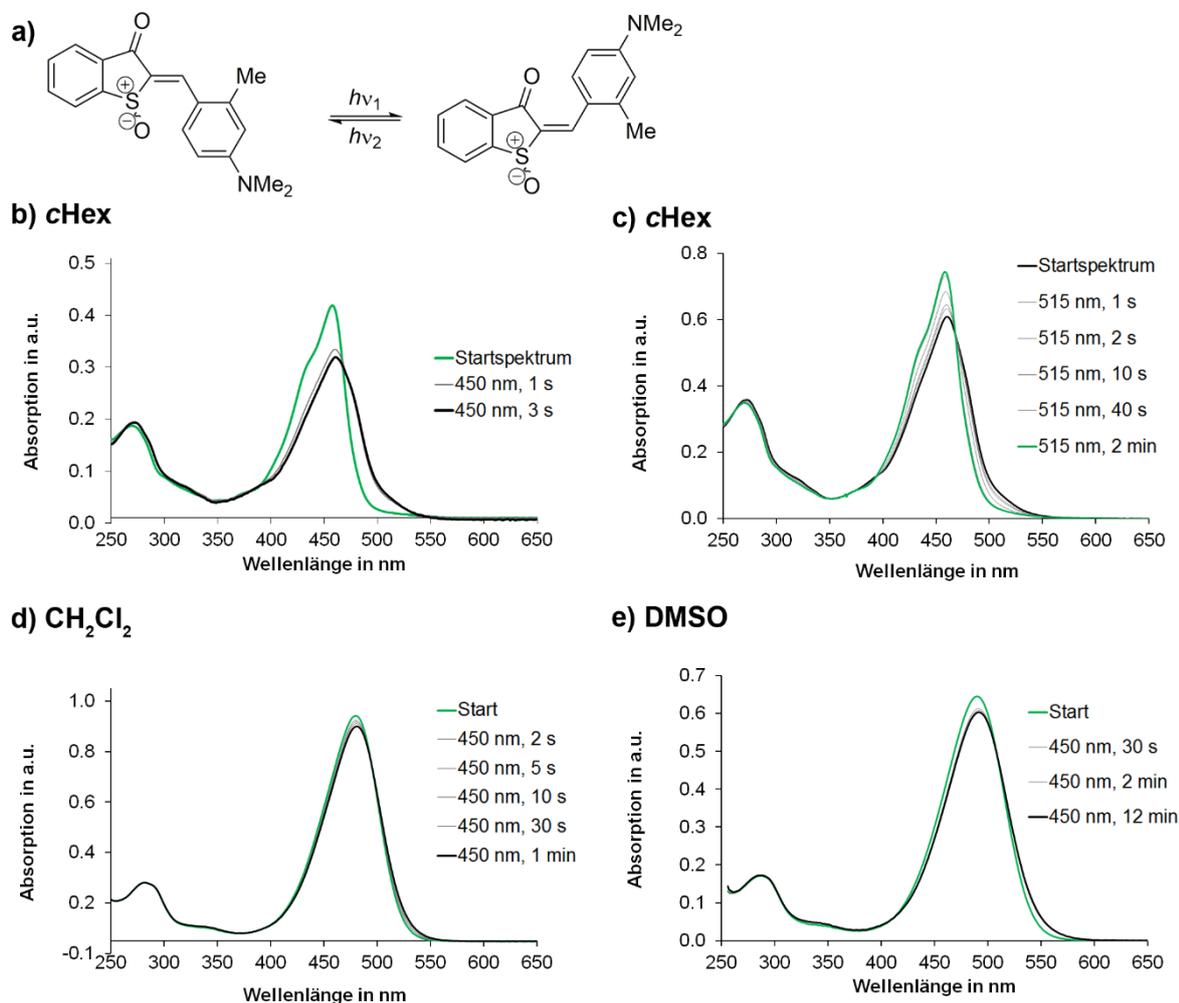


Abbildung 182 Photoisomerisierung von **179** in verschiedenen Lösungsmitteln. a) Schematische Darstellung *Z/E*-Isomerisierung von **179**. b) UV/Vis-Spektren der *Z/E*-Isomerisierung von **179** in *c*Hex bei 23 °C. Ausgehend von *Z*-**179** (grün) wurde mit einer LED der Wellenlänge 450 nm für 1 s (grau) und 3 s (schwarz) angeregt. Durch weitere Bestrahlung mit der gleichen Wellenlänge konnten keine zusätzlichen Veränderungen des Spektrums erreicht werden. c) Die *E/Z*-Isomerisierung wurde ausgehend von einem Mischspektrum aus *Z* und *E* (schwarz) mit der Wellenlänge 515 nm für 1 s, 2 s, 10 s, 40 s (grau) und 2 min (grün) durchgeführt. Dabei konnte das Spektrum des reinen *Z*-Isomers annähernd vollständig wiedererhalten werden. d) UV/Vis-Spektren der *Z/E*-Isomerisierung von **179** in CH₂Cl₂ bei 23 °C. Ausgehend von *Z*-**179** (grün) wurde mit einer LED der Wellenlänge 450 nm für 2 s, 5 s, 10 s, 30 s (grau) und 1 min (schwarz) angeregt. e) UV/Vis-Spektren der *Z/E*-Isomerisierung von **179** in DMSO bei 23 °C. Ausgehend von *Z*-**179** (grün) wurde mit einer LED der Wellenlänge 450 nm für 30 s, 2 min (grau) und 12 min (schwarz) angeregt.

Die in der *Abbildung* gezeigte Isomerisierung ausgehend von *Z*-**179** in *c*Hex lief schnell ab (*Abbildung 182b*). Nach 3 s Anregung mit der Wellenlänge 450 nm wurde der PSS erreicht, so dass durch weitere

Anregung keine zusätzliche Änderung des Spektrums erreicht werden konnte. Die *E/Z*-Isomerisierung wurde mit der Wellenlänge 515 nm durchgeführt (Abbildung 182c), wobei das ursprüngliche Spektrum des *Z*-Isomers annähernd vollständig zurückerhalten werden konnte. Im Lösungsmittel CH₂Cl₂ mit mittlerer Polarität wurde für insgesamt 1 min mit 450 nm angeregt (Abbildung 182d), wobei eine geringfügige Änderung des Spektrums beobachtet wurde. Ähnliches galt für die Isomerisierung im sehr polaren Lösungsmittel DMSO (Abbildung 182e). Die Bestrahlungsdauer betrug insgesamt 12 min. Die beobachteten Absorptionsänderungen waren ähnlich gering wie in CH₂Cl₂. Die Rückisomerisierung wurde in beiden Lösungsmitteln nicht untersucht. Eine signifikante Photochromie der beiden Isomere *Z* und *E* ließ sich lediglich in *c*Hex beobachten. Das *E*-Isomer zeigt einen Absorptionsbereich zwischen 480 und 530 nm, der sich nicht mit dem des *Z*-Isomers überschneidet.

In Abbildung 183 ist eine Isomerisierungsstudie von Verbindung **180** gezeigt.

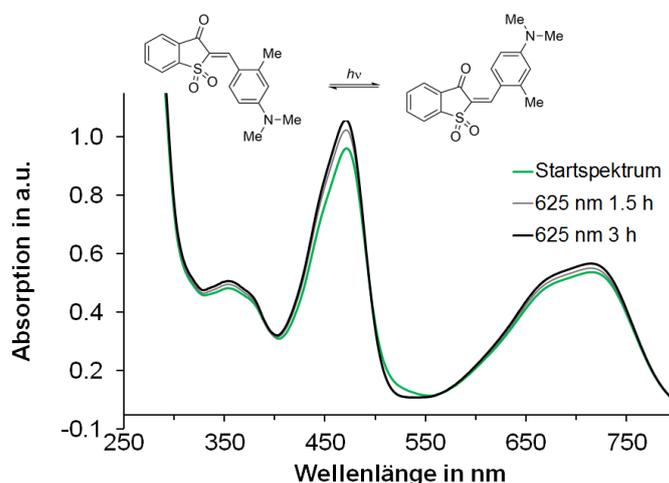


Abbildung 183 UV/Vis-Spektren der Isomerisierung von **180** in Et₂O bei 23 °C. Ausgehend von reinem *Z*-Isomer (grün) wurde mit einer LED der Wellenlänge 625 nm für 1,5 h (grau) und 3 h (schwarz) angeregt.

Das Absorptionsspektrum von **180** in Et₂O zeigt zur Absorptionsbande zwischen 400 und 500 nm eine starke Bande zwischen 550 nm und 800 nm. Zur Photoanregung wurde Licht der Wellenlänge 625 nm verwendet. Dabei konnte eine Änderung des Spektrums beobachtet werden. Eine Photoisomerisierung findet statt. Es konnte nicht verifiziert werden, ob die starke Bande HTI **180** zugeordnet werden kann oder durch eine Verunreinigung verursacht wurde. Weitere Wellenlängen oder andere Lösungsmittel wurden nicht untersucht.

In der folgenden Abbildung 184 ist die Isomerisierung von **175** in CH₂Cl₂ gezeigt. Die Konfiguration der Doppelbindung konnte aufgrund fehlender Kristalle und uneindeutiger Signale in den NMR-Spektren nicht zugeordnet werden. Für die Isomerisierung von **175** bei 23 °C wurde reines Isomer verwendet. Zur Anregung wurden LEDs der Wellenlängen 365, 595, 625 und 617 nm genutzt. Die Hin- und Rückisomerisierung wurde in sieben Zyklen untersucht. Dabei wurde jeweils zuerst mit 365 nm und anschließend mit einer energieärmeren Wellenlänge isomerisiert.

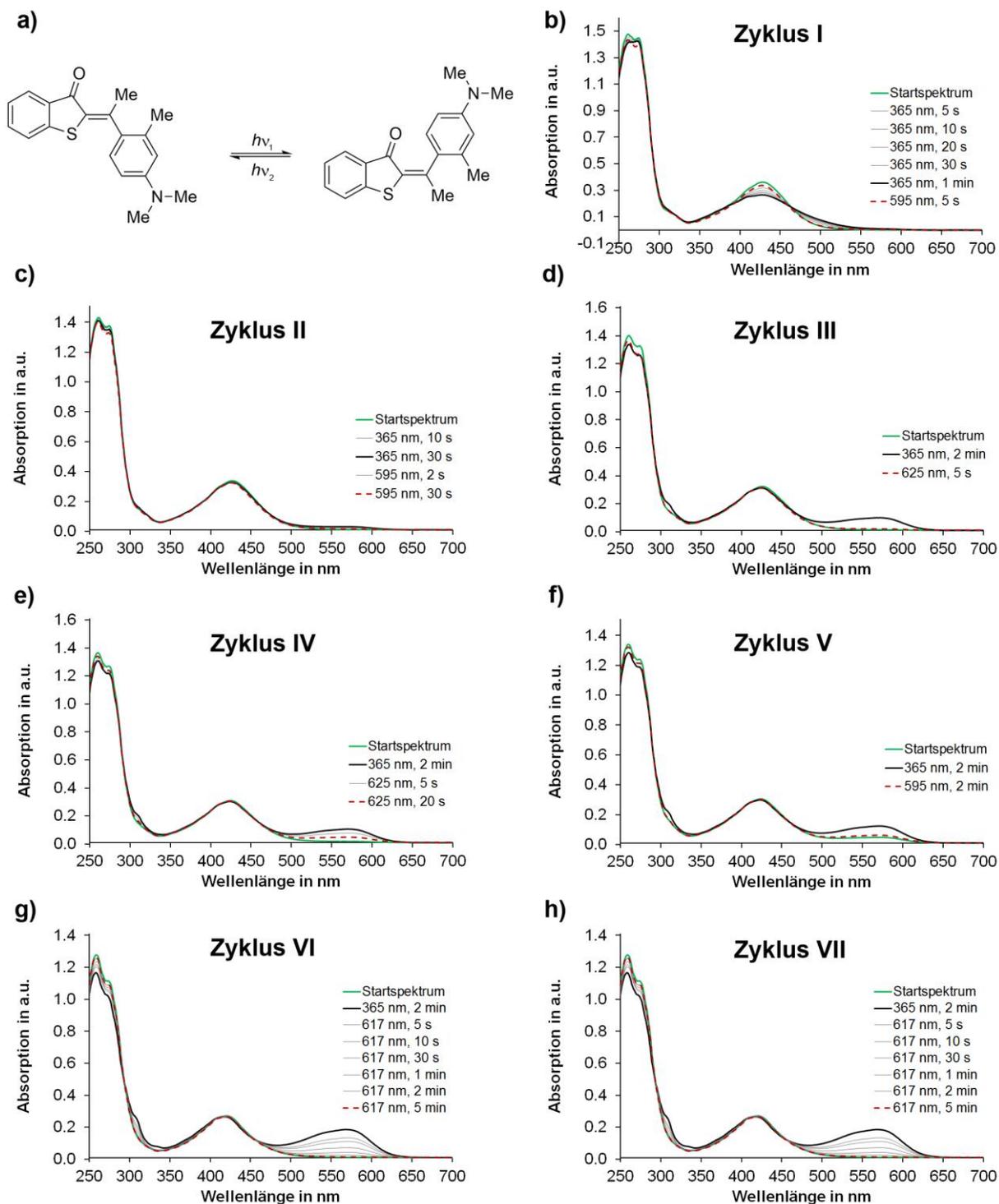


Abbildung 184 Photoisomerisierungszyklen von **175** in CH_2Cl_2 bei 23 °C. Für die Photoisomerisierung wurde dieselbe Lösung von **175** mehrmals hintereinander mit verschiedenen Wellenlängen angeregt. a) Strukturen der beiden Isomere *Z*-**175** und *E*-**175**, die durch eine Isomerisierung der zentralen Doppelbindung ineinander umgewandelt werden können. b) **Zyklus I**: Ausgehend von reinem Isomer (*Z* oder *E*, grün) wurde mit einer LED der Wellenlänge 365 nm für 5 s, 10 s, 20 s, 30 s (grau) und 1 min (schwarz) angeregt. Anschließend wurde mit 595 nm für 5 s angeregt, wobei annähernd vollständig zurückisomerisiert werden konnte (rot gestrichelt). c) **Zyklus II**: Ausgehend von einer Isomerenmischung (grün) wurde mit einer LED der Wellenlänge 365 nm für 10 s und 30 s (schwarz) angeregt. Anschließend wurde mit 595 nm für 2 s und 30 s (rot gestrichelt) angeregt. Mit beiden

Wellenlängen konnten kaum Veränderungen des Spektrums beobachtet werden. d) **Zyklus III**: Ausgehend von einer Isomerenmischung (grün) wurde mit 365 nm für 2 min (schwarz) angeregt. Dabei konnte eine neue Absorptionsbande zwischen 500 und 630 nm beobachtet werden. Aufgrund der neuen Bande wurde zur Rückisomerisierung die Wellenlänge 625 nm benutzt und für 5 s angeregt, wobei das Startspektrum zurückerhalten werden konnte (rot gestrichelt). e) **Zyklus IV**: Ausgehend von einer Isomerenmischung (grün) wurde mit der Wellenlänge 365 nm für 2 min (schwarz) angeregt. Dabei wurde die neue Absorptionsbande gebildet. Zur Rückisomerisierung wurde mit der Wellenlänge 625 nm für 5 s und 20 s angeregt, wobei das Startspektrum nicht vollständig zurückerhalten werden konnte (rot gestrichelt). f) **Zyklus V**: Ausgehend von einer Mischung aus *Z* und *E* (grün) wurde mit 365 nm für 2 min (schwarz) angeregt, wodurch die neue Absorptionsbande gebildet wurde. Zur Rückisomerisierung wurde mit der Wellenlänge 595 nm für 2 min angeregt, wobei das Startspektrum zurückerhalten werden konnte (rot gestrichelt). g) **Zyklus VI**: Ausgehend von einer Isomerenmischung (grün) wurde mit 365 nm für 2 min (schwarz) angeregt, wodurch die neue Absorptionsbande gebildet wurde. Zur Rückisomerisierung wurde mit der Wellenlänge 617 nm für 5 s, 10 s, 30 s, 1 min, 2 min und 5 min angeregt, wobei das Startspektrum zurückerhalten werden konnte (rot gestrichelt). h) **Zyklus VII**: Ausgehend von einer Isomerenmischung (grün) wurde mit 365 nm für 2 min (schwarz) angeregt, wodurch die neue Absorptionsbande gebildet wurde. Zur Rückisomerisierung wurde mit der Wellenlänge 617 nm für 5 s, 10 s, 30 s, 1 min, 2 min und 5 min angeregt, wobei das Startspektrum zurückerhalten werden konnte (rot gestrichelt).

Die Absorption von reinem Isomer von **175** umfasst einen Bereich von 250 – 530 nm mit zwei Absorptionsbanden zwischen 250 und 330 nm und 330 und 530 nm. Die damit verbundenen Abs max. liegen bei 261 und 429 nm. Im ersten Schritt wurde mit 365 nm angeregt. Dabei konnte eine Abnahme der Absorption zwischen 330 und 530 nm beobachtet werden (siehe schwarzes Spektrum in *Abbildung 184b*). Die Rückisomerisierung wurde mit der Wellenlänge 595 nm durchgeführt, wobei das Ausgangsspektrum wieder zurückerhalten werden konnte (siehe rotes gestricheltes Spektrum in *Abbildung 184b*). Im Verlauf des zweiten Zyklus wurde mit 365 nm angeregt. Zwischen 500 und 630 nm bildete sich eine neue schwache Bande. Rückisomerisierung mit 595 nm ergab das Ausgangsspektrum. In Zyklus III wurde die Anregung mit 365 nm auf 2 min verlängert. Die neue Bande zwischen 500 und 630 nm konnte dadurch noch deutlicher beobachtet werden (siehe schwarzes Spektrum *Abbildung 184d*). Die Rückisomerisierung wurde mit der Wellenlänge 625 nm untersucht. Nach 5 s Anregung fand eine vollständige Isomerisierung zurück zum Ausgangsspektrum statt. In den Zyklen IV und V konnte ähnliches beobachtet werden. In den Zyklen VI und VII wurde die Rückisomerisierung nach Anregung mit 365 nm mit der Wellenlänge 617 nm untersucht, wobei nach jeweils 5 min das Ausgangsspektrum erhalten wurde. Da im ersten Zyklus die neue Bande im energieärmeren Bereich des Spektrums noch nicht auftrat, könnte der beobachtete Effekt durch eine langsame Zersetzung von Verbindung **175** durch das eingesetzte energiereiche Licht (365 nm) hervorgerufen werden. Darauf deutet die kontinuierliche Abnahme der Absorption über den Zeitraum aller untersuchten Zyklen hin. Weitere Untersuchungen zur Aufklärung des Effekts wurden nicht durchgeführt.

In der folgenden *Abbildung 185* ist die Isomerisierung von oxidiertem HTI **174** in den beiden Lösungsmitteln CH₂Cl₂ und DMSO gezeigt. Die Absorption von **174** in CH₂Cl₂ ähnelt allen bisher

vorgestellten *para*-Dimethylamino-HTI-Verbindungen mit zwei Banden zwischen 250 und 350 nm und 350 und 550 nm. Die Abs max. befinden sich bei 269 und 444 nm. Die Absorption erstreckt sich über einen Bereich von 250 – 560 nm. In DMSO ist die $S_0 \rightarrow S_2$ -Bande hypsochrom in den UV-Bereich verschoben. Die $S_0 \rightarrow S_1$ -Bande ist dagegen breiter und verläuft bis zu einer Wellenlänge von 630 nm mit einem Maximum bei 435 nm. Die Anregung wurde mit den Wellenlängen 405 nm in CH_2Cl_2 und 450 nm in DMSO untersucht.

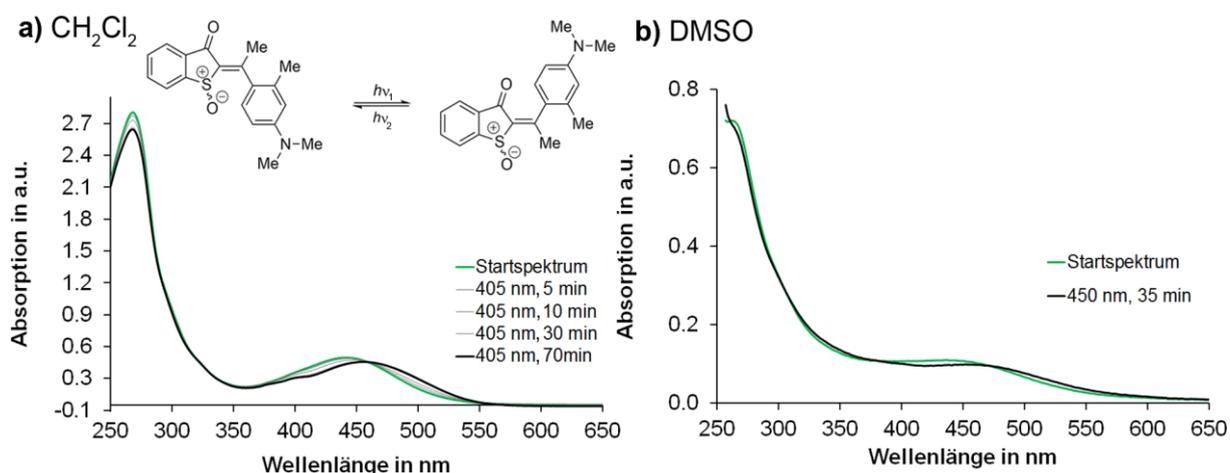


Abbildung 185 Photoisomerisierung von **174** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 23 °C. a) Strukturen der beiden Isomere *Z*-**174** und *E*-**174**, die durch eine Isomerisierung der zentralen Doppelbindung ineinander umgewandelt werden. b) Ausgehend von reinem Isomer (*Z* oder *E*, grün) in CH_2Cl_2 wurde mit einer LED der Wellenlänge 405 nm für 5, 10, 30 (grau) und 70 min (schwarz) angeregt. c) Ausgehend von reinem Isomer (*Z* oder *E*, grün) in DMSO wurde mit einer LED der Wellenlänge 450 nm für 35 min (schwarz) angeregt.

Die Anregung in CH_2Cl_2 führte zu einem isosbestischen Punkt bei 462 nm. Die Änderung des Spektrums war gering und zeigte eine schwache bathochrome Verschiebung der $S_0 \rightarrow S_1$ -Bande. Allgemein lief die Umwandlung in das andere Isomer sehr langsam ab. In DMSO konnte mit der Wellenlänge 450 nm nach 35 min Anregung ebenfalls nur eine geringe Änderung des Spektrums erreicht werden. Andere getestete Wellenlängen wie 385 oder 515 nm brachten keinerlei Effekt. Die Rückisomerisierung wurde in beiden Fällen nicht untersucht.

8.3.3 Untersuchungen mittels Fluoreszenz–Spektroskopie

Um auf einen möglichen TICT–Zustand zu untersuchen, wurden Fluoreszenzspektren von **179** und **174** gemessen. In der folgenden *Abbildung 186* sind die normalisierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **179** in den Lösungsmitteln *c*Hex, CH₂Cl₂ und DMSO gezeigt. Verbindung **174** wurde in DMSO untersucht.

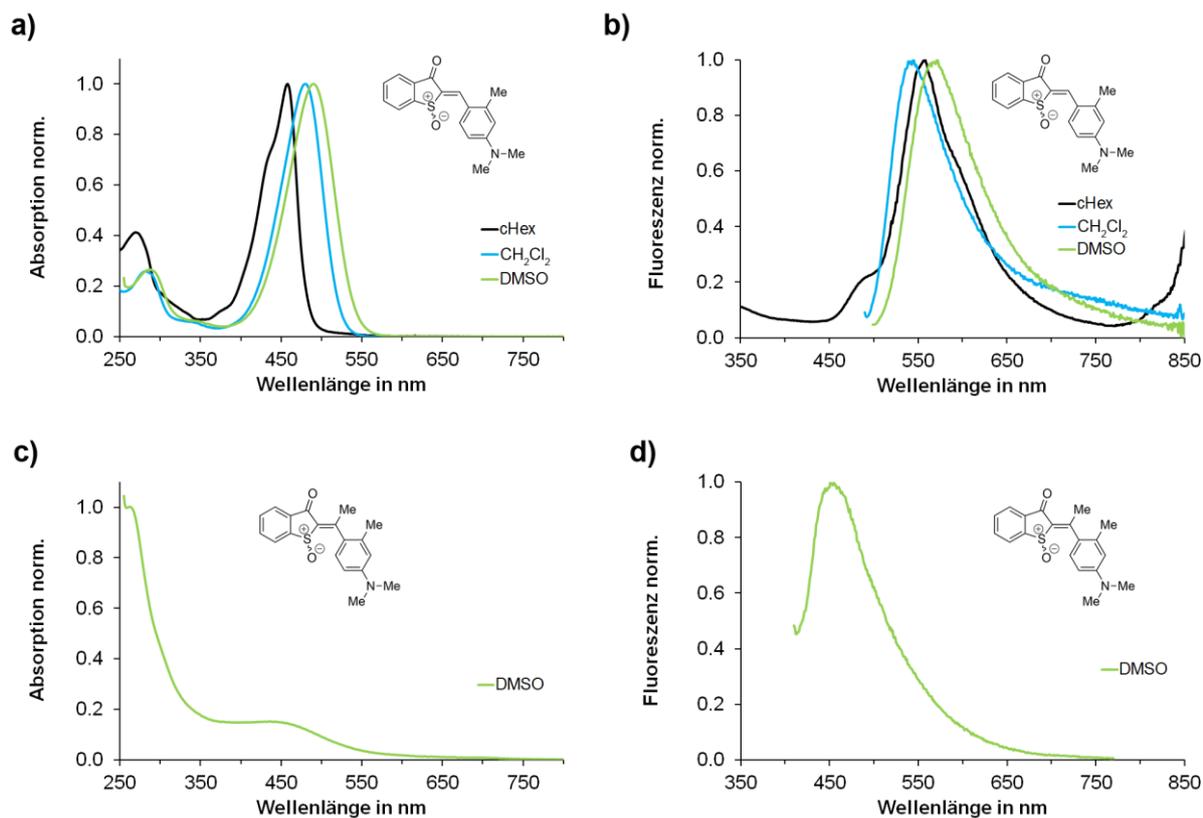


Abbildung 186 Normalisierte Absorption und Fluoreszenz der Verbindungen **179** und **174** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 23 °C. a) Normalisierte Absorption von **179** in *c*Hex (schwarz), CH₂Cl₂ (hellblau) und DMSO (hellgrün). Die Absorption zeigt positive Solvatochromie. b) Normalisierte Fluoreszenzspektren von **179** in den Lösungsmitteln *c*Hex (schwarz), CH₂Cl₂ (hellblau) und DMSO (hellgrün). Die Stokes–Verschiebung beträgt zwischen 70 und 100 nm und ist am stärksten in *c*Hex (schwarz) ausgeprägt. c) Normalisierte Absorption von **174** in DMSO (hellgrün). d) Normalisiertes Fluoreszenzspektrum von **174** in DMSO (hellgrün). Die Stokes–Verschiebung beträgt 192 nm.

Der Vergleich der Absorptionsspektren von Verbindung **179** in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität (*Abbildung 186a*) zeigte geringe Solvatochromie. Das Isomerisierungsverhalten in diesen Lösungsmitteln wurde im vorhergehenden Kapitel diskutiert. Dabei schien die Isomerisierung in den polaren Lösungsmitteln CH₂Cl₂ und DMSO im Vergleich zur Isomerisierung in *c*Hex mit verhältnismäßig geringem Umsatz abzulaufen (siehe *Abbildung 182*). Die Solvatochromie der Fluoreszenz war in *c*Hex am stärksten (Stokes–Verschiebung 99 nm), gefolgt von DMSO (Stokes–Verschiebung 80 nm) und CH₂Cl₂ (Stokes–Verschiebung 70 nm). Ein Trend, der mit der Polarität des Lösungsmittels zusammenhängt, war nicht erkennbar. In *Abbildung 186c*) und d) sind

die normalisierte Absorption und Fluoreszenz von **174** in DMSO gezeigt. Eine Anregung mit 450 nm ergab kaum eine Änderung des Spektrums. Bei Betrachtung des Fluoreszenzspektrums fiel die sehr große Stokes–Verschiebung von 192 nm auf, die zusammen mit dem geringen Umsatz der Photoisomerisierung ein Hinweis auf einen möglichen TICT–Zustand sein könnte. Eine duale Fluoreszenz konnte nicht beobachtet werden. Es wurden keine weiteren Fluoreszenz– und Absorptionsmessungen in weiteren Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität durchgeführt. In der folgenden *Tabelle 21* wurden die experimentell erhaltenen Werte aus den Spektren nochmals aufgelistet.

Tabelle 21 Abs max., Fluoreszenzmaxima (Fluo max.) sowie die Stokes–Verschiebung in verschiedenen Lösungsmitteln für die Verbindungen **179** und **174**.

	Lösungsmittel	Abs max. in nm	Fluo max. in nm	Stokes–Verschiebung in nm
	cHex	457	556	99
179	CH ₂ Cl ₂	476	546	70
	DMSO	493	573	80
174	DMSO	261	453	192

Wie bisherige Studien zu HTI–Derivaten, die einen TICT–Zustand populieren, zeigen, sollte sich die Fluoreszenz mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels bathochrom verschieben und damit die Stokes–Verschiebung größer werden. Bei den in der Literatur bekannten Untersuchungen konnte in den meisten Fällen duale Fluoreszenz beobachtet werden.^[5a,b] Dieser Effekt konnte in den Untersuchungen zu **179** und **174** nicht beobachtet werden. Die Fluoreszenzspektren von **179** in CH₂Cl₂ und DMSO wiesen lediglich eine leichte Schulter auf, die sich ab etwa 670 nm ausbildete und bis 850 nm auslief. Laut Literatur ist für den Ablauf einer TICT–Bewegung in HTI eine Vordrehung des Stilbenteils notwendig. Diese Vordrehung wurde in den in der Literatur untersuchten HTIs durch zwei *ortho*–Substituenten am Stilbenteil ausgebildet, wodurch sich Torsionswinkel bis 75° ergeben.^[5a,b] In der Kristallstruktur von **179** beträgt der Torsionswinkel lediglich 9.71°. Für eine in polaren Lösungsmitteln ablaufende TICT–Bewegung könnte diese Vordrehung zu gering sein. Die Kristallisation von **174** steht noch aus. Die elektronischen Einflüsse in Verbindung **179** und **174** sind im Vergleich zu den in der Publikation untersuchten Verbindungen anders, da der Schwefel zum Sulfoxid oxidiert vorliegt. Dass die untersuchten Verbindungen aus einem TICT–Zustand relaxieren, kann daher nicht ausgeschlossen werden. Dieser Zustand könnte zu kurzlebig sein, um eine mögliche duale Fluoreszenz nachweisen zu können. Für weitere Erkenntnisse müssten Messungen der transienten Absorption in Lösungen mit unterschiedlicher Polarität durchgeführt werden.

8.3.4 Untersuchungen mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie

In diesem Kapitel wurde HTI **174** mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Es wurden die Koaleszenztemperaturen T_C gemessen und die Aktivierungsenergie ΔG^* der Rotation um die Einfachbindung in CD_2Cl_2 und Aceton- d_6 bestimmt. In *Abbildung 187* sind die Messreihen zu Bestimmung von T_C gezeigt. Die Konfiguration der Doppelbindung von **174** konnte bisher nicht bestimmt werden. Die gezeigte Struktur in *Abbildung 187e*) soll lediglich das in den Koaleszenzmessungen untersuchte Signal zeigen.

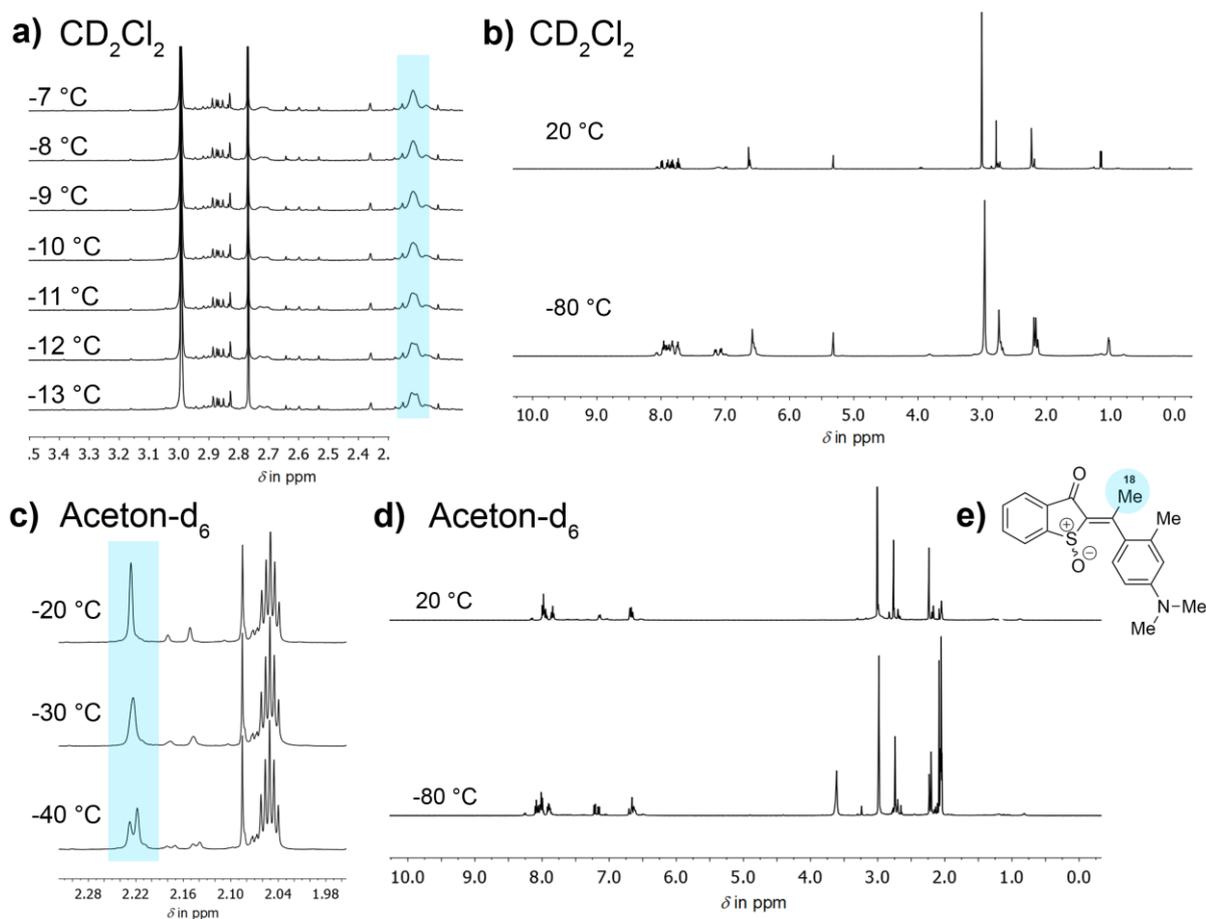


Abbildung 187 1H -NMR-Spektren (400 MHz) zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur T_C in verschiedenen Lösungsmitteln. a) Hochfeldbereich der 1H -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 mit den Signalen der Methylgruppen. Das beobachtete Signal CH_3 -18 ist hellblau markiert. Durch schrittweises Kühlen konnte $T_C = -10\text{ }^\circ C$ ermittelt werden. b) Vergleich der beiden 1H -NMR-Spektren von **174** in CD_2Cl_2 bei $20\text{ }^\circ C$ und $-80\text{ }^\circ C$. c) Hochfeldbereich der 1H -NMR-Spektren in Aceton- d_6 mit den Signalen der Methylgruppen. Das betrachtete Signal CH_3 -18 ist hellblau markiert. Die Koaleszenztemperatur wurde auf $T_C = -33\text{ }^\circ C$ geschätzt. d) Vergleich der beiden 1H -NMR-Spektren von **174** in Aceton- d_6 bei $20\text{ }^\circ C$ und $-80\text{ }^\circ C$. e) Struktur von **174**. Die im NMR-Spektrum beobachtete Methylgruppe CH_3 -18 ist hellblau markiert.

Die Koaleszenztemperatur eines Isomers von **174** in CD_2Cl_2 beträgt $-10\text{ }^\circ C$. Die maximale Aufspaltung wurde bei $-80\text{ }^\circ C$ ermittelt und beträgt $\Delta\nu = 12.25\text{ Hz}$. Durch Einsetzen der erhaltenen Werte in Gleichung 8 (siehe Materialien und Methoden) ergibt sich für die Aktivierungsenergie der Rotation um

die Einfachbindung zum Stilbenteil von **174** $\Delta G^* = 13.53$ kcal/mol. Für die Halbwertszeit bei -80 °C ergäbe sich damit $\tau_{1/2} = 6$ min, davon ausgehend, dass der Prozess über eine Kinetik erster Ordnung verläuft.

Die Koaleszenztemperatur eines Isomers von **174** in Aceton- d_6 wurde auf $T_C = -33$ °C geschätzt, da die genauen Messungen in 1 °C-Schritten nicht durchgeführt wurden. Mit einer maximalen Aufspaltung bei -80 °C von $\Delta\nu = 11.27$ Hz ergibt sich nach Einsetzen der erforderlichen Werte in Gleichung 8 (siehe Materialien und Methoden) für die Aktivierungsenergie der Rotation um die Einfachbindung zum Stilbenteil von **174** $\Delta G^* = 12.41$ kcal/mol. Für die Halbwertszeit bei -80 °C ergäbe sich damit $\tau_{1/2} = 19$ s.

Die folgende *Abbildung 188* zeigt die Isomerisierungsstudien von **174** in den Lösungsmitteln Aceton- d_6 , CD_2Cl_2 , Acetonitril- d_3 , Diethylether- d_{10} , Toluol- d_8 und THF- d_8 . Zur Anregung wurden Hochleistungs-LEDs der Wellenlängen 405, 450 und 470 nm verwendet. Die Lichtquelle wurde an ein Glasfaserkabel gekoppelt, die in die Lösung getaucht wurde (genauere Beschreibung siehe Materialien und Methoden). Mit dieser Apparatur konnte direkt im NMR-Gerät angeregt werden. Mit Ausnahme von Acetonitril- d_3 (-40 °C) wurde die Photoisomerisierung von **174** in allen weiteren Lösungsmitteln bei -80 °C untersucht. Die Untersuchung sollte darauf abzielen, eine Drehbewegung der Einfachbindung, die aus der Population eines TICT-Zustandes resultiert, über die Änderung der Verhältnisse der Atropisomere in den NMR-Spektren nachzuweisen. Beobachtet werden könnte diese Bewegung ausschließlich in polaren Lösungsmitteln.

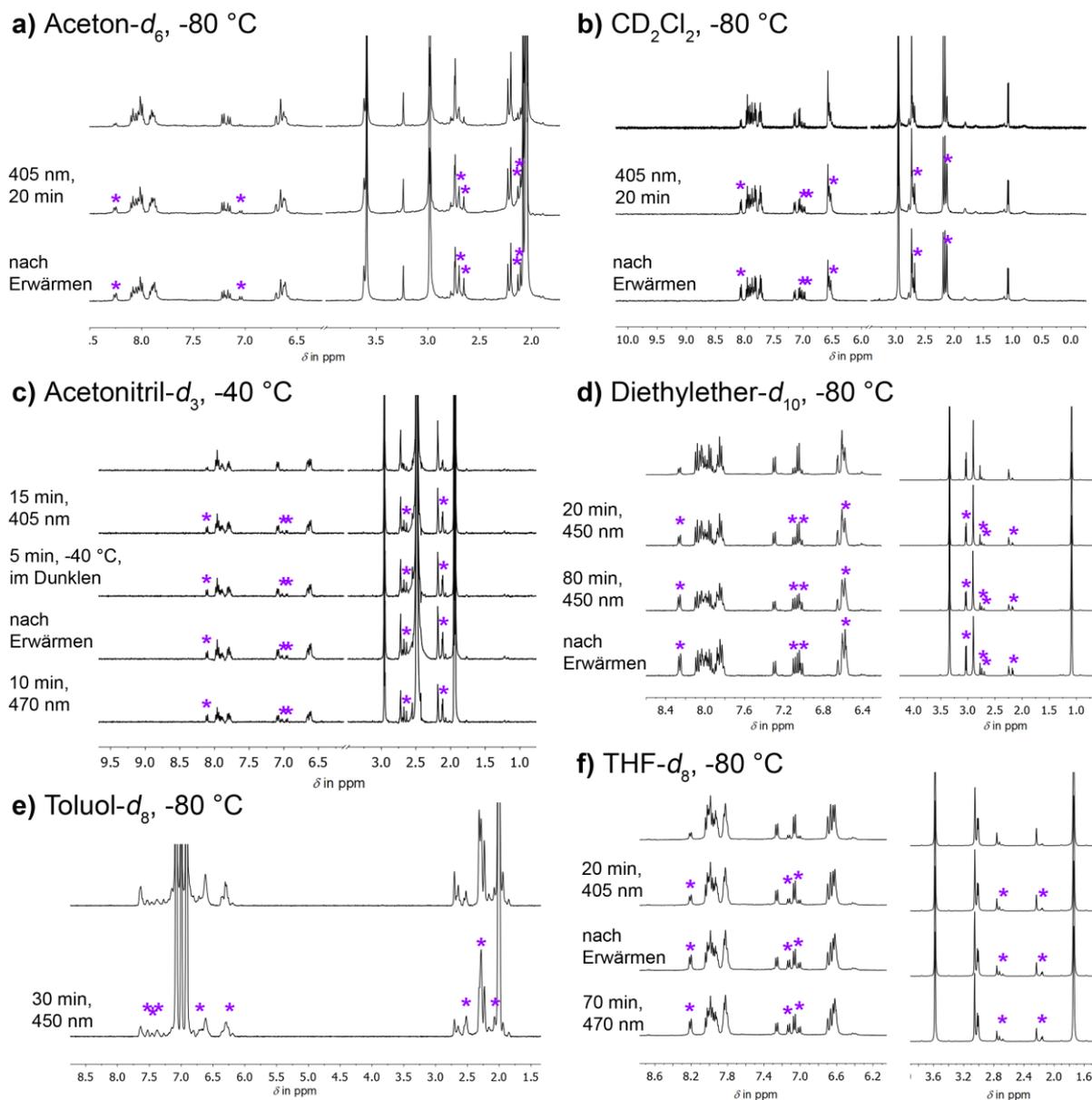


Abbildung 188 1H -NMR-Spektren der Isomerisierung von **174** in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln bei -80 oder -40 °C. Zur Isomerisierung wurden LEDs der Wellenlängen 405, 450 oder 470 nm verwendet. Die Anregung wurde im NMR-Gerät über ein gekoppeltes Glasfaserkabel durchgeführt. Signale, die während der Photoisomerisierung gebildet wurden oder zunahm, sind mit * in lila gekennzeichnet. a) Spektren der Isomerisierung von **174** in Aceton- d_6 bei -80 °C. Ausgehend von einer Mischung der beiden Isomere wurde für 20 min mit 405 nm angeregt. Anschließend wurde das NMR-Röhrchen für 2 min bei 23 °C erwärmt und wieder auf -80 °C gekühlt, um ein weiteres 1H -NMR-Spektrum zu messen. Veränderungen der Signalsätze aufgrund von ablaufenden thermischen Prozessen konnten dabei nicht beobachtet werden. Die Verhältnisse der Isomere *Z* und *E* zueinander konnten aufgrund von Verunreinigungen nicht bestimmt werden. b) Spektren der Isomerisierung von **174** in CD_2Cl_2 bei -80 °C. Ausgehend von einer Mischung der beiden Isomere (77:23) wurde für 20 min mit 405 nm angeregt. Das Isomerenverhältnis nach der Photoisomerisierung betrug 67:33. Anschließend wurde das NMR-Röhrchen für 2 min bei 23 °C erwärmt und wieder auf -80 °C gekühlt, um ein weiteres 1H -NMR-Spektrum zu messen. Das Verhältnis der Isomere veränderte sich dabei auf 62:38. c) Spektren der Isomerisierung von **174** in Acetonitril- d_3 bei -40 °C. Ausgehend von einer Mischung der beiden Isomere (81:19) wurde für 15 min mit

405 nm angeregt. Das Isomerenverhältnis nach der Photoisomerisierung betrug 65:35. Im Anschluss wurde die LED ausgeschaltet und weitere 5 min im Dunklen gemessen, wobei keine Änderung der Signalsätze beobachtet werden konnte. Nach dem Erwärmen auf 23 °C für 2 min und erneutem Kühlen auf -40 °C wurde ein weiteres ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Änderungen der Signalsätze aufgrund thermischer Prozesse konnten nicht beobachtet werden. Eine weitere Anregung mit der Wellenlänge 470 nm ergab eine Änderung der Isomerenverhältnisse auf 60:40. d) Spektren der Isomerisierung von **174** in Diethylether-*d*₁₀. Ausgehend von einer Mischung der beiden Isomere (73:27) wurde für 20 min mit 405 nm angeregt. Das Isomerenverhältnis nach der Photoisomerisierung betrug 70:30. Aufgrund der geringen Änderung wurden weitere 60 min mit der gleichen Wellenlänge angeregt, wodurch das Verhältnis nach 56:44 verschoben werden konnte. Nach dem Erwärmen auf 23 °C für 2 min und erneutem Kühlen auf -80 °C wurde ein weiteres ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Änderungen aufgrund thermischer Prozesse konnten nicht beobachtet werden. e) Spektren der Isomerisierung von **174** in Toluol-*d*₈ bei -80 °C. Ausgehend von einer Mischung der beiden Isomere wurde für 30 min mit 405 nm angeregt, wobei ein neuer Signalsatz beobachtet werden konnte. Aufgrund der schlechten Qualität der Spektren konnte das Isomerenverhältnis nicht bestimmt werden. d) Spektren der Isomerisierung von **174** in THF-*d*₈. Ausgehend von einer Mischung der beiden Isomere (84:16) wurde für 20 min mit 405 nm angeregt. Das Isomerenverhältnis betrug nach 20 min 80:20. Nach dem Erwärmen auf 23 °C für 2 min und erneutem Kühlen auf -80 °C wurde ein weiteres ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Das Verhältnis veränderte sich dabei auf 67:33. Im Anschluss wurde mit der Wellenlänge 470 nm für 70 min angeregt.

Die durchgeführten Messreihen von **174** wurden mit Ausnahme von Acetonitril-*d*₃ bei -80 °C durchgeführt. In allen Messungen konnte kein isomerenreiner HTI **174** eingesetzt werden. In den Ausgangsspektren konnten folglich zwei Signalsätze für *Z*- und *E*-Isomer beobachtet werden. Eine Bestimmung der Konfiguration war nicht möglich. Bei allen Messreihen wurde in bestimmten Zeitintervallen jeweils ein NMR-Spektrum aufgenommen, so dass bei einer Messung von insgesamt 20 min zwischen zehn und 40 Spektren ausgewertet werden konnten. In der Abbildung sind ausgewählte Spektren gezeigt. In allen untersuchten Lösungsmitteln konnte eine *Z/E*-Isomerisierung der zentralen Doppelbindung beobachtet werden. Die dabei erhaltenen Isomerenverhältnisse sind in der folgenden *Tabelle 22* aufgelistet. In Toluol-*d*₈ konnten die Integrale aufgrund der sehr schlechten Qualität des Spektrums nicht bestimmt werden. Die betrachteten Signale sind in der *Abbildung 188* farblich hervorgehoben, wobei nicht alle Signale des anderen Isomers markiert werden konnten.

Tabelle 22 Isomerenverhältnisse, die durch die Anregung mit Licht verschiedener Wellenlänge (405 und 450 nm) in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln erhalten wurden. Mit Ausnahme von Acetonitril- d_3 wurden alle Messungen bei -80 °C durchgeführt.

	Lösungsmittel	Isomerenverhältnis		Wellenlänge in nm	Dauer in min
			Z:E		
1	Aceton- d_6	73:27	→ 59:41	405	20
2	CD ₂ Cl ₂	77:23	→ 67:33	405	20
3	Acetonitril- d_3	81:19	→ 65:35	405	15
4	Diethylether- d_{10}	73:27	→ 56:44	450	80
5	Toluol- d_8	keine Angabe möglich		450	30
6	THF- d_8	84:16	→ 80:20	405	20

Die Tabelle zeigt, dass die Polarität des Lösungsmittels keinen Einfluss auf die Isomerisierung der Doppelbindung zu haben scheint. Der Umsatz ist mit Ausnahme von deuteriertem THF in allen weiteren verwendeten Lösungsmitteln ähnlich. Die beobachtete Änderung der Verhältnisse nach dem Erwärmen im Lösungsmittel THF könnte auf einen Löslichkeitseffekt zurückzuführen sein.

Vergleichswerte der Umsätze der Photoisomerisierung in unpolaren Lösungsmitteln fehlen auf Grund der geringen Löslichkeit von **174**. Dies zeigen die ¹H-NMR-Spektren in Toluol- d_8 , deren schlechte Auflösung eine Auswertung unmöglich machte. Sehr wahrscheinlich ist, dass **174** bei -80 °C aus Toluol ausfällt, was zu den sehr breiten Signalen im Spektrum führt. In allen untersuchten Lösungsmitteln aus *Abbildung 188* konnte zu keinem Zeitpunkt der Messung eine Änderung der Verhältnisse der Atropisomere zueinander festgestellt werden, so dass eine Drehung um die Einfachbindung nicht beobachtet werden konnte. Dies könnte an der zu langen Messdauer von bis zu 2 min pro ¹H-NMR-Spektrum liegen. Aus diesem Grund wurden weitere Messreihen mit einer Messzeit von 10 s pro Spektrum durchgeführt. Die Isomerisierung wurde mit Licht der Wellenlänge 450 nm durchgeführt. Alle Daten sind in der folgenden *Abbildung 189* gezeigt.

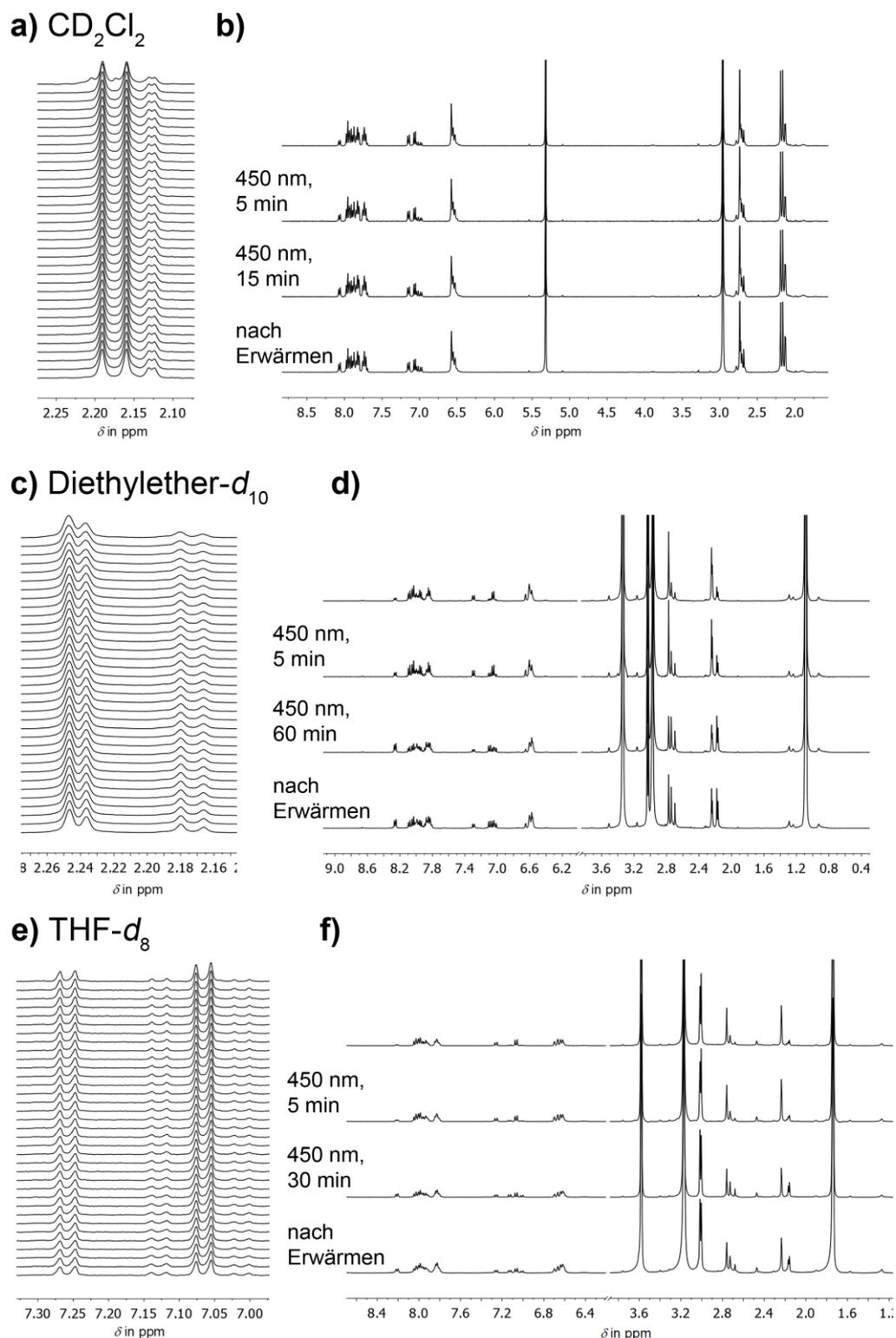


Abbildung 189 ^1H -NMR-Spektren der Isomerisierung von **174** in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln bei -80°C . Zur Isomerisierung wurde eine LED (UHP) der Wellenlänge 450 nm verwendet. Die Anregung wurde im NMR-Gerät über ein gekoppeltes Glasfaserkabel durchgeführt. Die erste Messreihe wurde mit kurzer Messzeit (10 s pro Spektrum, gesamt 35 Spektren, 5 min) durchgeführt. Danach wurde kontinuierlich bestrahlt und ein NMR-Spektrum gemessen. Im Anschluss wurde das NMR-Röhrchen 2 min auf 23°C erwärmt und wieder auf -80°C gekühlt, um ein weiteres ^1H -NMR-Spektrum zu messen. a) Hochfeldbereich der Spektren der Isomerisierung von **174** in CD_2Cl_2 mit den Signalen der Methylgruppen. Ausgehend von einer Mischung der

beiden Isomere (79:21) wurde 5 min (35 Spektren) mit Licht der Wellenlänge 450 nm angeregt. Jedes NMR-Spektrum entspricht einer Messdauer von 10 s. Dabei konnten keine Änderungen der Verhältnisse der Atropisomere beobachtet werden. Die Verhältnisse der Isomere *Z* und *E* verschoben sich nach 75:25. b) Vergleich der Spektren der Isomerisierung von **174**. Gezeigt ist das Spektrum vor der Anregung, das letzte Spektrum der Anregung für 5 min, das Spektrum nach weiterer kontinuierlicher Bestrahlung für 10 min und das Spektrum nach Erwärmen auf 23 °C und erneutem Kühlen auf -80 °C. Die Verhältnisse von *Z* zu *E* veränderten sich von ursprünglich 79:21 auf 70:30. Veränderungen der Signalsätze aufgrund von ablaufenden thermischen Prozessen konnten nicht beobachtet werden. c) Hochfeldbereich der Spektren der Isomerisierung von **174** in Diethylether-*d*₁₀ mit den Signalen der Methylgruppen. Ausgehend von einer Mischung der beiden Isomere (67:33) wurde 5 min (35 Spektren) mit 450 nm angeregt. Jedes NMR-Spektrum entspricht einer Messdauer von 10 s. Dabei konnten keine Änderungen der Verhältnisse der Atropisomere beobachtet werden. Die Verhältnisse der Isomere *Z* und *E* verschoben sich nach 64:36. d) Vergleich der Spektren der Isomerisierung von **174**. Gezeigt ist das Spektrum vor der Anregung, das letzte Spektrum der Anregung für 5 min, das Spektrum nach weiterer kontinuierlicher Bestrahlung für 60 min und das Spektrum nach Erwärmen auf 23 °C und erneutem Kühlen auf -80 °C. Die Verhältnisse von *Z* zu *E* verändern sich von ursprünglich 67:33 auf 46:54. Veränderungen der Signalsätze aufgrund von ablaufenden thermischen Prozessen konnten nicht beobachtet werden. e) Tieffeldbereich der Spektren der Isomerisierung von **174** in THF-*d*₈. Ausgehend von einer Mischung der beiden Isomere (85:15) wurde 5 min (35 Spektren) mit 450 nm angeregt. Jedes NMR-Spektrum entspricht einer Messdauer von 10 s. Dabei konnten keine Änderungen der Verhältnisse der Atropisomere beobachtet werden. Die Verhältnisse der Isomere *Z* und *E* verschoben sich nach 80:20. f) Vergleich der Spektren der Isomerisierung von **174**. Gezeigt ist das Spektrum vor der Anregung, das letzte Spektrum der Anregung für 5 min, das Spektrum nach weiterer kontinuierlicher Bestrahlung für 30 min und das Spektrum nach Erwärmen auf 23 °C und erneutem Kühlen auf -80 °C. Die Verhältnisse von *Z* zu *E* verändern sich von ursprünglich 85:15 auf 60:40. Veränderungen der Signalsätze aufgrund von ablaufenden thermischen Prozessen konnten nicht beobachtet werden.

In der Abbildung ist eine 5-minütige Messreihe mit einer Messzeit von 10 s pro ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 189a, c, e) gezeigt. Eine Änderung der Verhältnisse der Atropisomere wurde in allen untersuchten Lösungsmitteln nicht beobachtet. Folglich konnte auch keine Rotation um die Einfachbindung in **174** beobachtet werden. Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurde die jeweilige Lösung für einen längeren Zeitraum weiter kontinuierlich bestrahlt (Abbildung 189b, d, f). Dabei konnte die Zunahme eines Isomers festgestellt werden. Eine DBI findet folglich statt. Nach der Isomerisierung wurde das NMR-Röhrchen erwärmt und erneut gekühlt, um ein weiteres Spektrum aufzunehmen. Die Verhältnisse der Atropisomere veränderten sich nicht. In Diethylether-*d*₁₀ konnte nach dem Erwärmen und Kühlen eine Änderung festgestellt werden, die sich auf die Verhältnisse der *Z* und *E*-Isomere zueinander bezog (von 41:59 auf 46:54) und vermutlich auf einen Löslichkeitseffekt zurückgeführt werden kann. Eine Aussage darüber, ob **174** über einen TICT-Zustand relaxiert und damit zusammenhängend gegebenenfalls eine Drehung um die Einfachbindung stattfindet, kann nicht gemacht werden. Die Beobachtung einer Rotation um die Einfachbindung zum Stilbenteil von **174** ist mit NMR-spektroskopischen Methoden bei tiefer Temperatur nicht möglich.

8.4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Studie wurde untersucht, ob die HTIs **179** und **174** in polaren Lösungsmitteln im angeregten Zustand in einen TICT-Zustand übergehen und in diesem Zusammenhang um die Einfachbindung zum Stilbenteil drehen. Der Nachweis sollte mit Hilfe von Methoden wie Fluoreszenz- und UV/Vis-Spektroskopie, aber vor allem mit Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie erbracht werden. Dazu wurden Lösungsmittel mit verschiedenen Polaritäten, wie DMF, Aceton, CH_2Cl_2 , Toluol, THF oder Diethylether und *c*Hex untersucht.

174 konnte erfolgreich, aber mit geringen Ausbeuten hergestellt werden. Die Kristallisation von **174** ist bisher nicht gelungen, allerdings konnten die Vorstufen **176** und **179**, sowie HTI-Sulfon **180** kristallisiert und mittels Röntgenkristallstrukturanalysen untersucht werden. Bei diesen Verbindungen wurde eine geringe Vordrehung ($\sim 9^\circ$), um die Einfachbindung zum Stilbenteil festgestellt. Gemäß Literatur ist diese Vordrehung eine Voraussetzung für eine Relaxation über einen TICT-Zustand in polaren Lösungsmitteln.^[5a,b] In den Messungen mittels Fluoreszenz-Spektroskopie konnte für die HTIs **174** und **179** keine duale Fluoreszenz beobachtet werden. Die beobachtete bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz von Verbindung **179** war im Vergleich zu literaturbekannten HTI-Derivaten mit TICT-Verhalten gering (max. 99 nm). Die Fluoreszenz von **174** zeigte eine bathochrome Verschiebung um 192 nm. Dieser Wert stimmt besser mit den Werten aus der Literatur überein (Stokes-Shifts mind. 200 nm).^[5a,b] Der Umsatz der Photoisomerisierung in polaren Lösungsmitteln ist für die Verbindungen **174** und **179** im Vergleich zu unpolaren Lösungsmitteln verhältnismäßig niedrig. Dies könnte ein Indiz für die Population eines TICT-Zustandes sein.

Die Untersuchung von **174** mittels Tieftemperatur-NMR-Analyse brachte keine eindeutigen Ergebnisse. In diesem Zusammenhang wurde ΔG^* (CD_2Cl_2) = 13.5 kcal/mol und ΔG^* (Aceton-*d*₆) = 12.4 kcal/mol der thermischen Barriere der Einfachbindung zum Stilbenteil von **174** ermittelt. In den Messreihen in deuterierten Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Polaritäten bei kontinuierlicher Anregung mit Licht der Wellenlängen 405, 450 oder 470 nm konnte eine Isomerisierung der Doppelbindung beobachtet werden. Mit sehr kurzen Messzeiten von 10 s pro Spektrum konnten keine Veränderungen der Verhältnisse der Atropisomere zueinander beobachtet werden. Auch durch Erwärmen blieben die Verhältnisse konstant. Eine Rotation um die Einfachbindung von **174** ließ sich folglich nicht mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie beobachten.

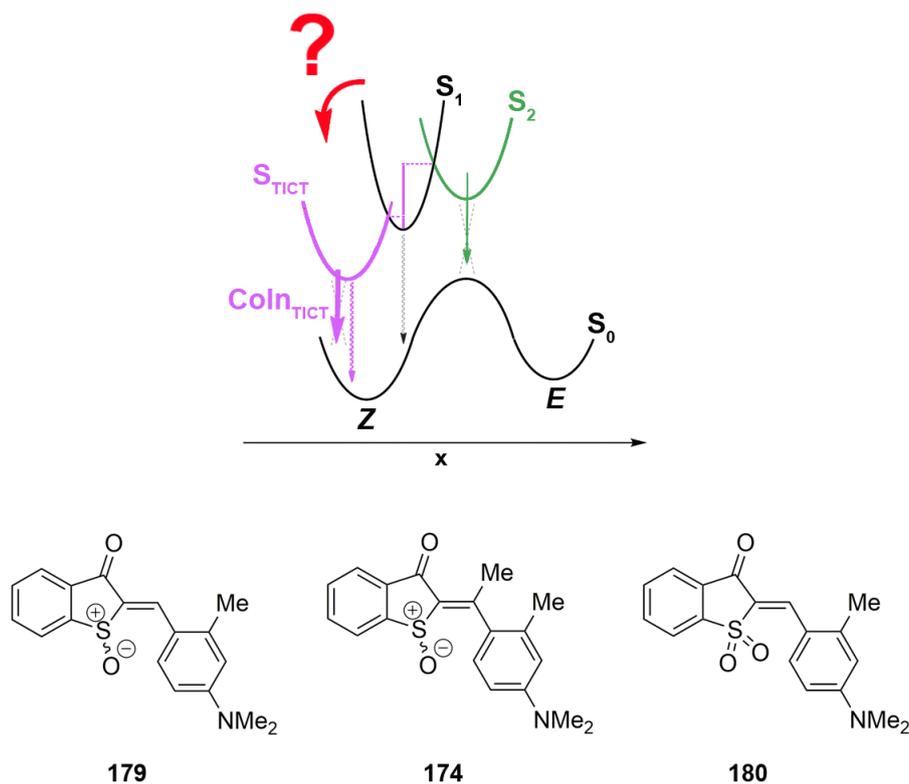


Abbildung 190 Energieprofil des TICT-Zustandes im angeregten Zustand und untersuchte HTI-Derivate **179**, **174** und **180**. Ob ein TICT-Zustand in Folge einer Anregung populiert wurde oder nicht, konnte in dieser Studie nicht geklärt werden.

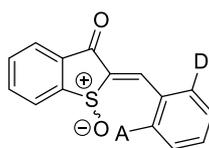
Um die Population eines TICT-Zustandes in den gezeigten HTI-Derivaten zu beweisen, müssten weitere Studien durchgeführt werden, wie beispielsweise die Bestimmung der Quantenausbeuten der Photoisomerisierung um die Doppelbindung sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten. Zudem wären Untersuchungen der transienten Absorption unabdingbar.

Interessant waren die UV/Vis-Studien der HTIs **175**, **176** und **180** in CH₂Cl₂. Diese Verbindungen bildeten bei längerer Anregung mit Licht aus dem UV-Bereich eine neue Bande im energieärmeren Bereich des Spektrums. Ob die beobachtete Bande aus einer Zersetzung des jeweiligen bestrahlten HTIs oder aus einer Zersetzung des Lösungsmittels resultiert, ließ sich mit den erhaltenen experimentellen Ergebnissen nicht ermitteln. Genauere Untersuchungen hierzu stehen noch aus.

9. Donor–Akzeptor–HTIs

9.1 Einführung und Zielsetzung

In diesem Teil der Arbeit sollten HTI-Derivate hergestellt werden, deren Absorption infolge einer Substitution stark bathochrom zu langen Wellenlängenbereichen verschoben werden soll. Die Eigenschaft lässt sich durch verschiedene Möglichkeiten, wie z.B. einer Vergrößerung des aromatischen Systems oder der Einführung eines Donor (D)–Akzeptor (A)–Systems hervorrufen.^[27c,d] Für diese Studie war vor allem die Einführung eines D–A–Systems interessant. Damit die elektronischen Einflüsse der Substituenten über das vollständige aromatische System des Chromophors wirksam sind, müsste an beiden Molekülteilen (Thioindigo– und Stilbenteil) substituiert werden.^[123] Alternativ könnten die D– bzw. A–Substituenten in einen Molekülteil und somit entweder am Thioindigo– oder am Stilbenteil eingeführt werden. In dieser Studie sollten Moleküle hergestellt werden, die ausschließlich an den *ortho*–Positionen des Stilbenteils Substituenten mit entgegengesetzten elektronischen Effekten aufweisen. Dazu sollten Substituenten mit mesomeren und induktiven Effekten untersucht werden. In der folgenden *Abbildung 191* ist eine allgemeine Struktur eines HTIs gezeigt.



181

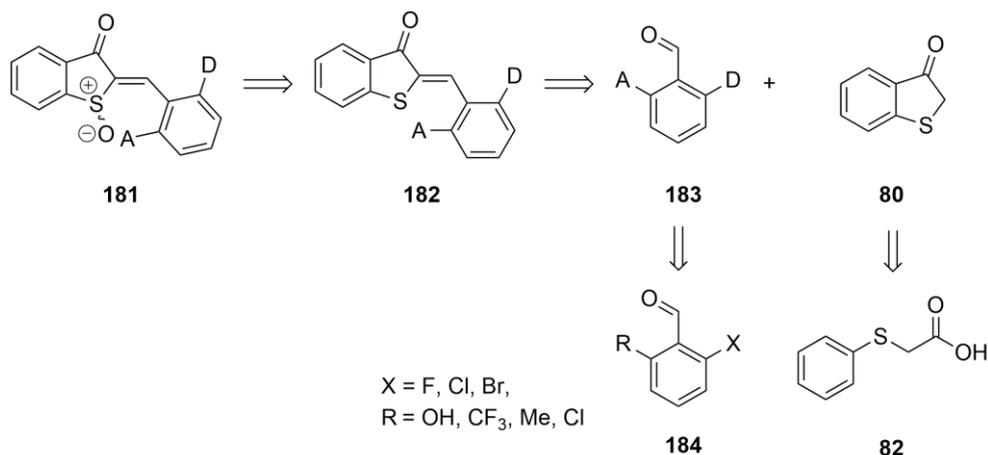
Abbildung 191 Allgemeine Struktur eines HTIs mit einem elektronenziehenden und einem elektronendonierenden *ortho*–Substituenten am Stilbenteil.

Die Stereoinformationen, die sich durch das Substitutionsmuster ergeben, entsprechen den bisher im zweiten Teil dieser Arbeit diskutierten HTIs und könnten zur Untersuchungen einer directionalen Bewegung genutzt werden.

In dieser Studie sollte vorrangig untersucht werden, wie die Substituenten das Absorptionsspektrum des jeweiligen HTIs beeinflussen und ob eine starke bathochrome Verschiebung in den energiearmen Bereich des Spektrums ermöglicht wird. Die HTI-Derivate sollten hergestellt und anschließend mittels NMR– und UV/Vis–spektroskopischer Methoden untersucht werden.

9.2 Synthese

Die in diesem Kapitel synthetisierten HTI–Derivate sollten ein erweitertes Donor–Akzeptor–System aufweisen, das zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption führen sollte. Für eine derartige Aufgabenstellung kamen verschiedene Möglichkeiten in Frage. Die innerhalb dieser Studie hergestellten HTIs sollten zwei *ortho*–Substituenten mit entgegengesetzten elektronischen Effekt am Stilbenteil aufweisen. Die Retrosynthese in *Schema 68* zeigt allgemeine Strukturen mit einem Donor (D) und einem Akzeptor (A).



Schema 68 Retrosynthese zur Darstellung des allgemein formulierten HTI–Derivats **181**. Ziel der Synthese waren HTIs mit Donor (D)– und Akzeptor (A)–Substituenten zur Verschiebung der Absorption in energieärmere Bereiche des Spektrums. Verbindung **184** ist verallgemeinert für verschiedene halogensubstituierte Verbindungen angegeben.

Die Darstellung der HTIs sollte über eine basenkatalysierte Kondensationsreaktion erfolgen, wobei die zentrale Doppelbindung zwischen Aldehyd **183** und Benzothiophenon **80** oder oxidiertem Benzothiophenon **86** gebildet werden sollte. *Schema 68* zeigt die Synthese am Beispiel von Benzothiophenon **80**. Die Oxidationsreaktion zum Sulfoxid sollte sich an die Kondensation anschließen. Benzothiophenon **80** wurde über eine Carbonsäureaktivierung mit Thionylchlorid und anschließender *Friedel–Crafts*–Acylierung mittels AlCl_3 hergestellt werden (vgl. Kapitel 3.2). Die Synthese der Donor–Akzeptor–Aldehyde wird im Anschluss genauer beschrieben.

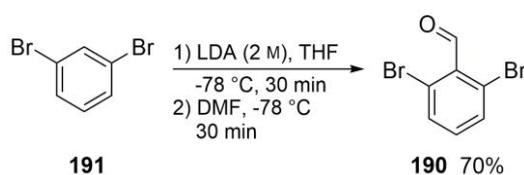
9.2.1 Darstellung der Aldehyde

Um ein Donor–Akzeptor–System in die gewünschten HTIs einzuführen, wurden Aldehyde hergestellt, die Donor– und Akzeptor–Substituenten *ortho* zur Carbonyl–Funktionalität aufweisen. Die erhaltenen Aldehyde wurden anschließend in der basenkatalysierten Kondensationsreaktion zum gewünschten HTI umgesetzt. Die Synthese der Aldehyde wurde ausgehend von verschiedenen kommerziell erhältlichen halogenierten Aldehyd–Derivaten durchgeführt. Diese sind in *Tabelle 23* aufgelistet. Die Substitutionsreaktionen wurden mittels metallkatalysierter Kreuzkupplung umgesetzt.

Tabelle 23 Eingesetzte kommerziell erhältliche Aldehyde.

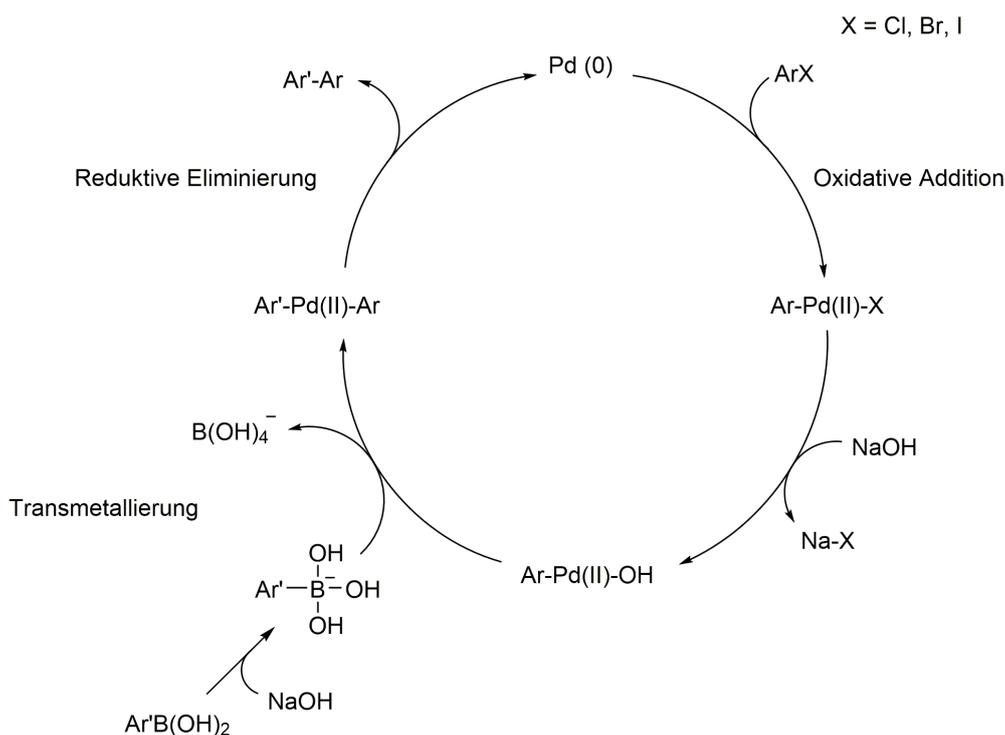
	Struktur	Benennung	Nr.
1		2,6-Dichlorobenzaldehyd	185
2		2-Bromo-6-hydroxybenzaldehyd	186
3		2-Chloro-6-(trifluoromethyl)benzaldehyd	187
4		2-Chloro-6-methylbenzaldehyd	188
5		2-Fluoro-6-(trifluoromethyl)benzaldehyd	189

Dibromobenzaldehyd **190** wurde im Zuge dieser Studie nicht käuflich erworben, sondern ausgehend von 1,3-Dibromobenzol **191** durch Lithium-Protonen-Austausch mit Hilfe von Lithium-diisopropylamid (LDA)^[124] und anschließender Umsetzung mit Dimethylformamid (DMF) hergestellt. Die Herstellungsmethode ist in der Literatur bekannt.^[125] Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 70% erhalten werden. Die Reaktionsbedingungen sind in *Schema 69* gezeigt.



Schema 69 Reaktionsbedingungen zur Darstellung von 2,6-Dibromobenzaldehyd **190**. Durch Deprotonierung und Lithiierung mittels LDA und anschließender Umsetzung mit DMF konnte **190** in einer Ausbeute von 70% erhalten werden.

Die weitere Umsetzung zu den Aldehyd-Derivaten **198** – **210** wurde mittels Pd-katalysierter *Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung*^[80] durchgeführt. Der allgemeine Reaktionsmechanismus ist in *Schema 70* angegeben.



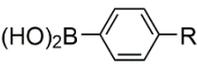
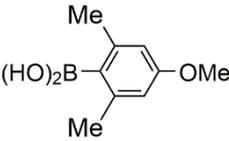
Schema 70 Allgemeiner Mechanismus der *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung^[80] von Organometallen mit Halogeniden, hier am Beispiel von Palladium mit NaOH als Base gezeigt. Im ersten Schritt findet eine oxidative Addition an eine Pd(0)-Spezies statt, bei der sich ein Organo-Pd(II)-Halogenid (Ar-Pd(II)-X) bildet. Im anschließenden Schritt wird die Transmetallierung vorbereitet. Die eingesetzte Base NaOH bildet ein elektrophiles Organo-Pd(II)-Hydroxid (Ar-Pd(II)-OH). Dessen Pd-O-Bindung ist im Vergleich zur Pd-X-Bindung polarer und erleichtert somit die nachfolgende Transmetallierung, in der ein Diorganopalladium-Komplex (Ar'-Pd(II)-Ar) gebildet wird. Gleichzeitig reagiert die eingesetzte Borsäure mit einem weiteren Äquivalent der Base NaOH zum Boronat (B(OH)₄⁻), welches als Natriumsalz abgespalten wird. Im letzten Schritt wird durch eine reduktive Eliminierung die C-C-Bindung zur Ar'-Ar-Spezies ausgebildet und der Palladium-Katalysator regeneriert.

Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen erlauben den Umsatz von Organoborverbindungen mit Arylhalogeniden oder -pseudohalogeniden, häufig mit Hilfe von Pd-basierten Katalysatoren. Den ersten Schritt bildet dabei die oxidative Addition. Hier koordiniert das eingesetzte Arylhalogenid (ArX) an den Pd-Katalysator, wodurch Pd(0) zu Pd(II) oxidiert wird. Im nachfolgenden Schritt wird das Halogenid X aus dem zuvor gebildeten Ar-Pd(II)-X gegen ein Anion der jeweiligen Base ausgetauscht. Die eingesetzten Basen sind mittlerweile im Vergleich zur ursprünglichen Reaktion variabel und können im Optimalfall je nach Substrat ausgewählt werden (In *Schema 70* wurde der Mechanismus am Beispiel mit NaOH gezeigt). Im nächsten Schritt findet die Transmetallierung statt, wobei sich ein Ar'-Pd(II)-Ar-Komplex ausbildet. Unterstützt wird dieser Prozess durch die gleichzeitige Reaktion der Organoborverbindung mit der jeweiligen Base zum Boronat. Dieses wird als Salz abgespalten. Letzter Schritt ist schließlich die reduktive Eliminierung. Hier wird die C-C-Bindung gebildet und der eingesetzte Katalysator regeneriert.

Inzwischen sind die möglichen Reaktionsbedingungen der *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungen sehr variabel, so dass man auf ein großes Portfolio an Reaktionsmöglichkeiten zurückgreifen kann. Dies zeigt

die immense Anzahl an Publikationen zu diesem Themengebiet.^{†††} Dennoch ist ein erfolgreicher Umsatz bei literaturunbekannten Verbindungen nicht immer garantiert, weshalb eine Bestimmung der optimalen Reaktionsbedingungen durch Variation der Katalysatoren, Basen, Lösungsmittel oder –gemische und Reaktionstemperaturen in vielen Fällen immer noch notwendig ist. Auch in dieser Studie wurden diverse Reaktionsbedingungen untersucht. Zum Einsatz kamen kommerziell erhältliche Phenylboronsäuren, die in *Tabelle 24* gezeigt sind.

Tabelle 24 In dieser Studie eingesetzte Phenylboronsäuren zur Umsetzung in Pd-katalysierten *Suzuki–Miyaura*–Kreuzkupplungen.

	Struktur	R =	Benennung	Nr.
1		OMe	(4-Methoxyphenyl)boronsäure	192
2		Me	<i>p</i> -Tolylboronsäure	193
3		NO ₂	(4-Nitrophenyl)boronsäure	194
4		NMe ₂	(4-(Dimethylamino)phenyl)boronsäure	195
5		CF ₃	(4-(Trifluoromethyl)phenyl)boronsäure	196
6		–	(4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)boronsäure	197

^{†††} 6830 Einträge mit dem Stichwort „suzuki miyaura coupling“. Suche durchgeführt mit *Scifinder* am 29.12.2019.

Im Folgenden sind alle Reaktionen mit Produkten, Ausbeuten und Reaktionsbedingungen angegeben. Die eingesetzten Edukte entsprechen den in *Tabelle 23* und *Tabelle 24* gezeigten Strukturen. Spezielle Pd-Katalysatoren oder verwendete Zusätze sind in *Abbildung 192* gezeigt.

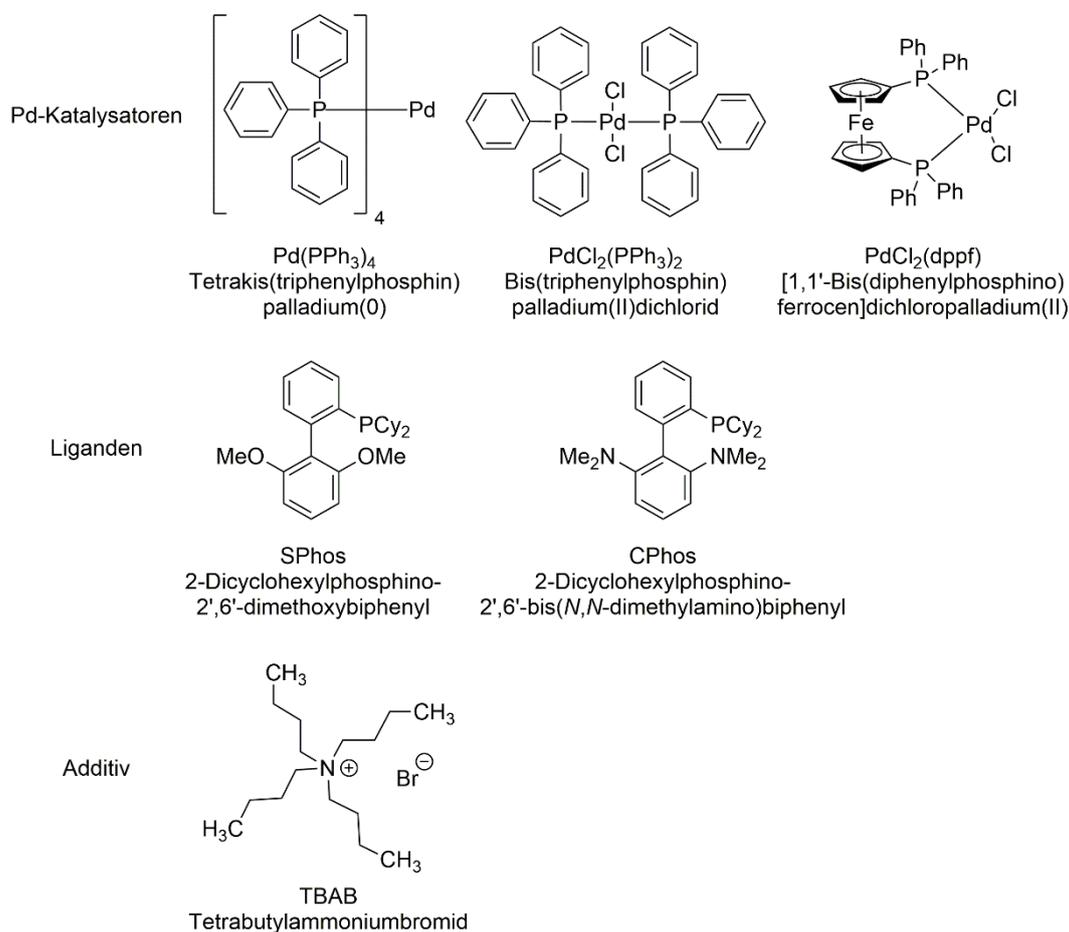
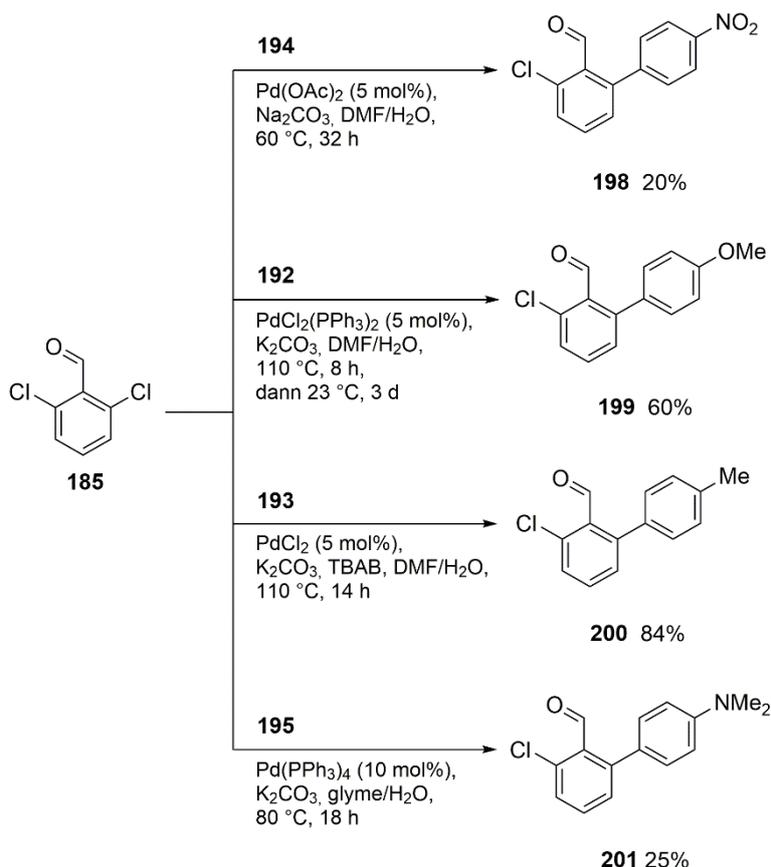


Abbildung 192 Strukturen von speziellen eingesetzten Pd-Katalysatoren, Liganden und Additiven.

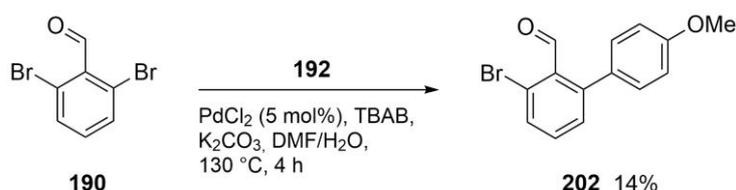
Die Liganden SPhos und CPhos wurden in Screening-Ansätzen eingesetzt. Bei TBAB (Tetrabutylammoniumbromid) handelt es sich um einen Phasentransferkatalysator. Verwendung findet dieser vor allem in Zweiphasensystemen, in denen die Lösungsmittel nicht miteinander mischbar sind oder in Reaktionsansätzen, in denen sich die eingesetzten Reagenzien nicht im verwendeten Lösungsmittel lösen. Durch den Einsatz lässt sich der Reaktionsumsatz steigern.

Ausgehend von Dichlorobenzaldehyd **185** wurden Kreuzkupplungen mit verschiedenen Substraten untersucht. Ziel dabei war es, eine Einfachkupplung eines Donors oder Akzeptors *ortho* zur Carbonyl-Funktionalität zu erhalten und über eine weitere Kreuzkupplung den zweiten *ortho*-Substituenten (komplementär D oder A zur ersten Substitution) einzuführen. Wie *Schema 71* zeigt, wurde mit Hilfe literaturbekannter Synthesen das einfach gekuppelte Produkt mit Ausbeuten zwischen 20% und 84% erhalten.^[126]



Schema 71 Reaktionsbedingungen und Produkte der *Suzuki–Miyaura*-Kreuzkupplung ausgehend von Dichlorobenzaldehyd **185** mit verschiedenen Borsäuren **192** – **195**. Die Ausbeuten der Produkte **198** – **201** variieren von 20 – 84%.

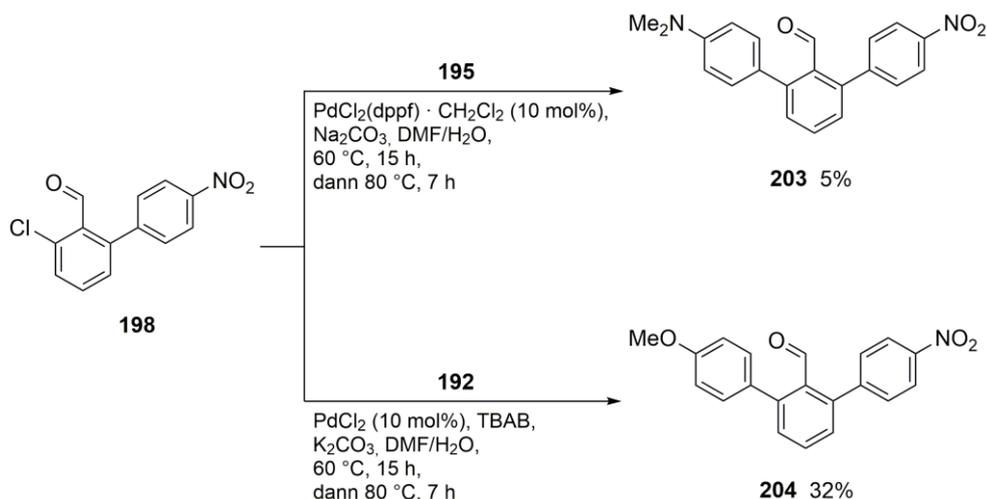
Ausgehend von Dibromobenzaldehyd **190** wurde eine *Suzuki–Miyaura*-Kreuzkupplung durchgeführt. *Schema 72* zeigt die Reaktionsbedingungen dazu.



Schema 72 *Suzuki–Miyaura*-Kreuzkupplung ausgehend von Aldehyd **190** zu einfach gekuppeltem **202** in einer Ausbeute von 14%.

Das gewünschte einfach substituierte Produkt **202** wurde in einer Ausbeute von 14% erhalten. Das Hauptprodukt dieser Reaktion bildete das zweifach substituierte Produkt.

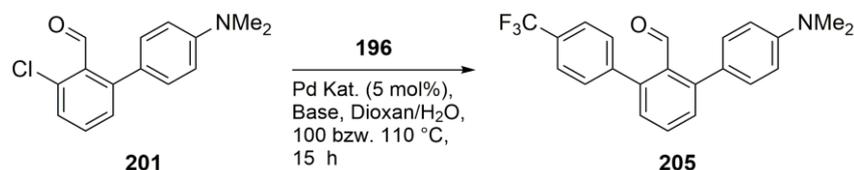
Im nächsten Schritt wurden die erhaltenen einfach gekuppelten Aldehyde **198** – **201** in einer zweiten *Suzuki–Miyaura*-Kreuzkupplung zu den gewünschten Produkten **203** – **210** umgesetzt. Die dabei eingesetzten Bedingungen sind in den folgenden Schemata gezeigt.



Schema 73 Reaktionsbedingungen der *Suzuki–Miyaura*–Kreuzkupplungen zur Darstellung der Verbindungen **203** (5%) und **204** (32%) nach einer literaturbekannten Methode.^[127]

Wie in *Schema 73* gezeigt, konnten die Verbindungen **203** und **204** mit Ausbeuten von 5% und 32% hergestellt werden. Die erhaltenen Produkte wurden für nachfolgende Kondensationsreaktionen eingesetzt.

Um Verbindung **205** darzustellen, wurden verschiedene Testansätze untersucht. *Schema 74* zeigt die Reaktion. Die getesteten Bedingungen sind in *Tabelle 25* aufgelistet.



Schema 74 Allgemeine Reaktionsbedingungen der *Suzuki–Miyaura*–Kupplung zu Produkt **205**. Die exakten Bedingungen sind in *Tabelle 25* angegeben.

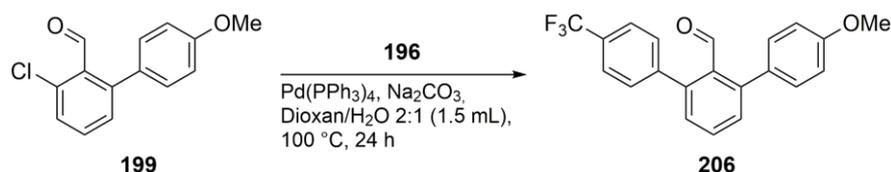
Getestet wurden zuerst die Bedingungen aus *Tabelle 25*, Eintrag 1 und 2. Dazu wurde in beiden Fällen eine Ansatzgröße von 0.39 mmol des eingesetzten Aldehyds gewählt. Mittels einer Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Die Ansätze wurden verworfen. In den weiteren Ansätzen (*Tabelle 25*, Einträge 3 – 7) wurden kleinere Maßstäbe gewählt (0.039 mmol) und jede Reaktion zusätzlich mit Hilfe von GC–MS–Methoden untersucht. Dabei konnte das gewünschte Produkt **205** beobachtet werden. In der Folge konnte ein zum eingesetzten Edukt **201** analoges Elutionsverhalten von **205** festgestellt werden. Es ist anzunehmen, dass die Bedingungen aus Eintrag 1 und 2 in *Tabelle 25* ebenfalls zum gewünschten Produkt führten.

Tabelle 25 Getestete Reaktionsbedingungen der Suzuki–Miyaura–Kreuzkupplung zwischen Borsäure **196** und Aldehyd **201**. In den Ansätzen 3 – 7 konnte das Produkt **205** mittels GC–MS–Analyse nachgewiesen werden. Ansätze 1 und 2 wurden verworfen, die Ansätze 3 – 7 wurden für die Aufarbeitung vereinigt, wobei eine Gesamtausbeute des Produkts **205** von 50% erhalten wurde. Die Ausbeute bezieht sich auf die gesamte Menge des eingesetzten Edukts **201** aus den Ansätzen aus Eintrag 3 – 7.

	Katalysator	Borsäure	Ligand 10 mol%	T in °C	Base	Lösungsmittel 0.3 mL	Produkt- bildung
1	Pd(dppf)Cl ₂ ·CH ₂ Cl ₂ 10 mol%	1.2 Äquiv.	–	100	Na ₂ CO ₃ 4 Äquiv.	Dioxan/H ₂ O 2:1 (3 mL)	–
2	Pd(PPh ₃) ₄ 5 mol%	1.2 Äquiv.	–	120	Na ₂ CO ₃ 2 Äquiv.	Dioxan/H ₂ O 2:1 (3 mL)	–
3	Pd(OAc) ₂ 5 mol%	1.1 Äquiv.	SPhos	100	K ₂ CO ₃ 3 Äquiv.	Dioxan/H ₂ O 2:1 (0.3 mL)	✓
4	Pd(OAc) ₂ 5 mol%	1.1 Äquiv.	CPhos	100	K ₂ CO ₃ 3 Äquiv.	Dioxan/H ₂ O 2:1 (0.3 mL)	✓
5	Pd(dppf)Cl ₂ ·CH ₂ Cl ₂ 5 mol%	1.1 Äquiv.	–	100	K ₂ CO ₃ 3 Äquiv.	Dioxan/H ₂ O 2:1 (0.3 mL)	✓
6	Pd(PPh ₃) ₄ 5 mol%	1.1 Äquiv.	–	100	K ₂ CO ₃ 3 Äquiv.	Dioxan/H ₂ O 2:1 (0.3 mL)	✓
7	Pd(OAc) ₂ 5 mol%	1.1 Äquiv.	SPhos	100	CsCO ₃ 3 Äquiv.	Dioxan/H ₂ O 2:1 (0.3 mL)	✓

Alle weiteren Ansätze (Einträge 3 – 7) wurden vereinigt und weiter verarbeitet. Das erhaltene Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt und für Folgeansätze verwendet. Die Gesamtausbeute betrug 50% in Bezug auf die gesamte Menge an eingesetztem **201** aus den Ansätzen (siehe Einträge 3 – 7).

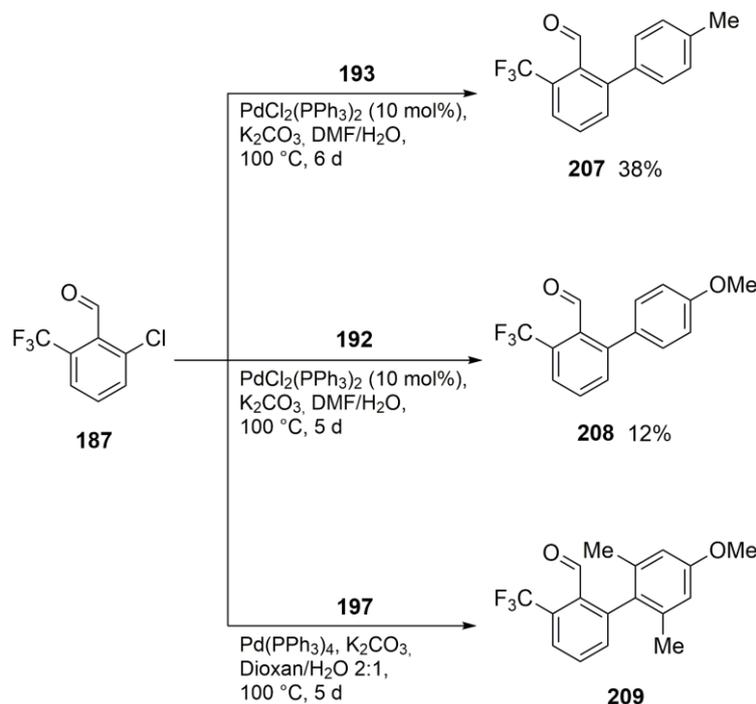
Die Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **206** sind in *Schema 75* aufgeführt. Die Ausbeute für dieses Derivat wurde nicht bestimmt.



Schema 75 Untersuchte Reaktionsbedingung zur Darstellung von Verbindung **206**. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. Das Produkt konnte mit Hilfe von GC–MS–Analyse und Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden.

Das erhaltene Derivat wurde für nachfolgende basenkatalysierte Kondensationsreaktionen mit Benzothiophenon **80** als Reaktionspartner verwendet.

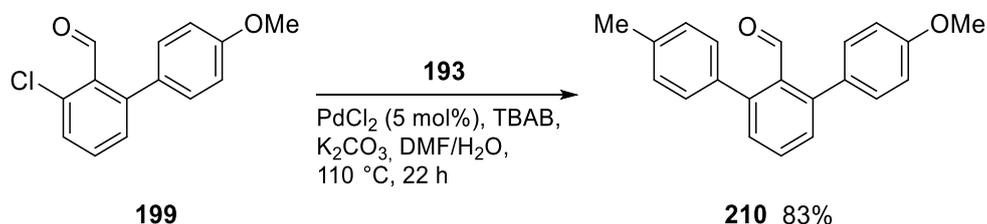
Zeitgleich wurde an drei weiteren Aldehyd-Derivaten gearbeitet. Die entsprechenden Reaktionsbedingungen ausgehend von Verbindung **187** sind in *Schema 76* gezeigt.



Schema 76 Reaktionsbedingungen einer *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung ausgehend von Verbindung **187**. Die Verbindungen **207** und **208** wurden in Ausbeuten von 38% und 12% erhalten. Verbindung **209** konnte erfolgreich hergestellt werden.

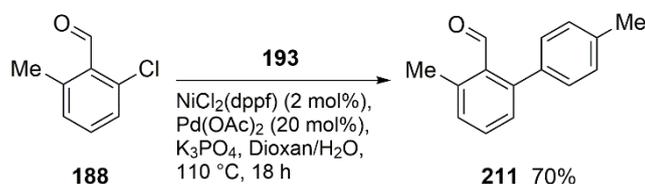
Die in *Schema 76* gezeigten Produkte **207** – **209** konnten erfolgreich hergestellt werden. Die Verbindungen wurden mittels GC-MS und Dünnschichtchromatographie nachgewiesen. Die Ausbeuten wurden für die Derivate **207** (38%) und **208** (12%) bestimmt. Eine Vollanalytik wurde in allen Fällen nicht durchgeführt.

Ein weiteres Derivat **210** wurde ausgehend von Verbindung **199** mit einer Ausbeute von 83% hergestellt. Die Reaktionsbedingungen sind in *Schema 77* dargestellt.



Schema 77 *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung ausgehend von Aldehyd **199** zu Verbindung **210** in einer Ausbeute von 83%.

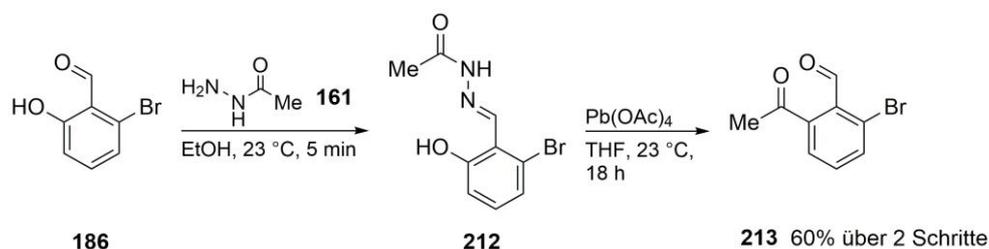
In *Schema 78* ist die Darstellung von Aldehyd **211** gezeigt. Ausgehend von der kommerziell erhältlichen Verbindung **188** konnte **211** über eine literaturbekannte Synthese^[128] in einer Ausbeute von 70% erhalten werden.



Schema 78 Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung ausgehend von Aldehyd **188** zu Verbindung **211** in einer Ausbeute von 70%.

Das erhaltene Produkt wurde für eine sich anschließende Kondensationsreaktion verwendet.

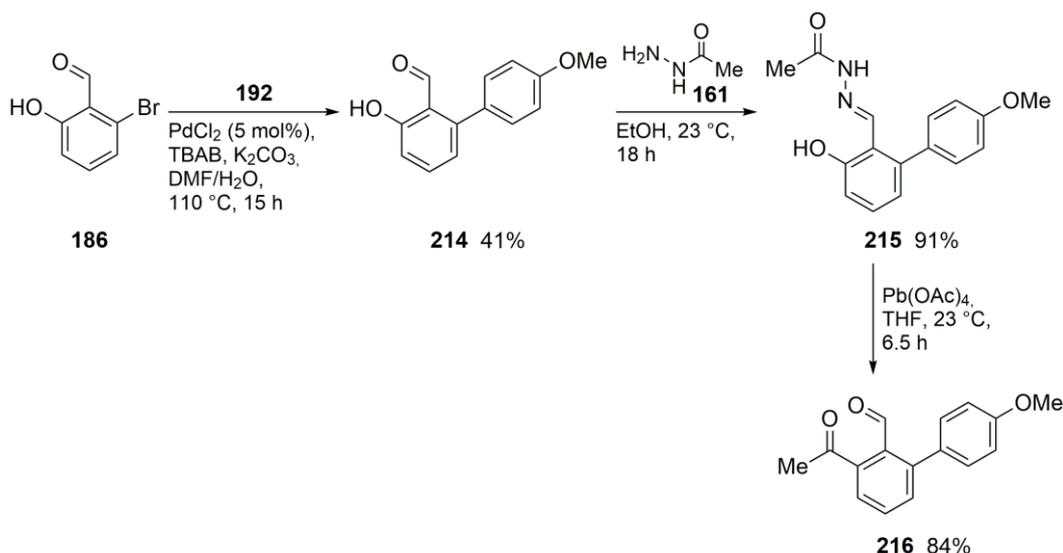
Zusätzlich zu den bisherigen Aldehyd-Synthesen wurde ein weiterer Syntheseansatz verfolgt, bei dem ein Keton in *ortho*-Stellung zur Carbonyl-Funktionalität eingeführt werden sollte. Dazu wurde die kommerziell erhältliche Verbindung **186** mit einer β -Hydroxygruppe eingesetzt, mit Acetohydrazid **161** umgesetzt und mit Pb(OAc)₄ oxidativ umgelagert. In *Schema 79* ist die Reaktion zu **213** über die Zwischenstufe **212** gezeigt.



Schema 79 Umsetzung von Aldehyd **186** mit Acetohydrazid **161** und Pb(OAc)₄ zu Verbindung **213**. Über zwei Reaktionsschritte wurde eine Ausbeute von 60% erhalten.

Wie *Schema 79* zeigt, konnten die gewünschten Produkte hergestellt werden. Die Zwischenstufe **212** in der Synthese wurde isoliert, die Ausbeute allerdings nicht bestimmt. Da die Reaktion nach 5 min beendet werden konnte, wurde das erhaltene Produkt in der Folgereaktion sofort weiter umgesetzt. Die Ausbeute von 60% wurde nach zwei Synthesestufen ermittelt. Verbindung **213** wurde in einer basenkatalysierten Kondensationsreaktion eingesetzt.

In einer alternativen Syntheseroute wurde **186** in einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zu Verbindung **214** umgesetzt. Im Anschluss wurde die Umsetzung mit Acetohydrazid **161** zu **215** und die oxidative Umlagerung mit Pb(OAc)₄ zu **216** durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen sind in *Schema 80* gezeigt.

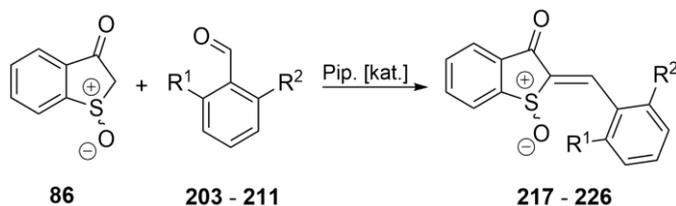


Schema 80 Umsetzung zu Verbindung **216**. Den ersten Schritt bildete eine *Suzuki–Miyaura*-Kreuzkupplung zu Verbindung **214** mit einer Ausbeute von 41%. Das Produkt wurde weiter mit Acetohydrazid **161** zu **215** in einer Ausbeute von 91% umgesetzt. Als letzter Schritt erfolgte die Reaktion zu Verbindung **216** in einer Ausbeute von 84%.

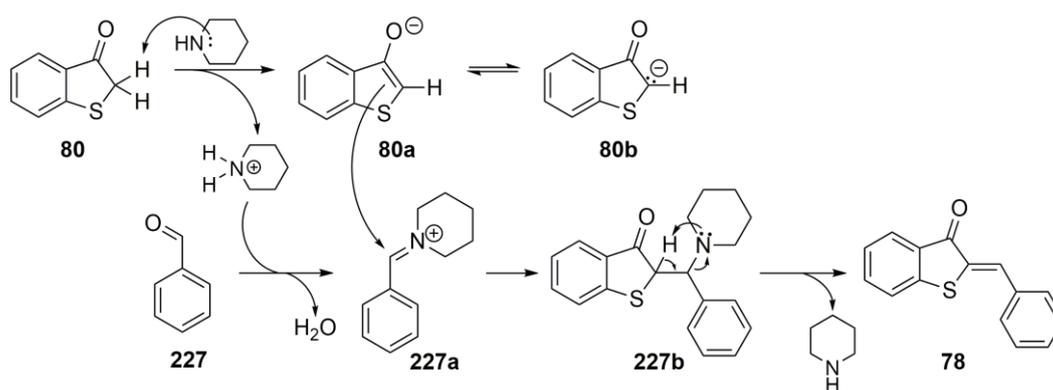
Die Reaktionsdurchführung konnte mit den gleichen milden Bedingungen wie in *Schema 79* durchgeführt werden. Die erhaltene Verbindung **216** wurde in einer nachfolgenden Kondensationsreaktion verwendet.

9.2.2 Kondensationsreaktionen

Die erhaltenen Aldehyde wurden nachfolgend zu den oxidierten HTIs **217** – **226** umgesetzt. Eine allgemeine Reaktionsgleichung ist in *Schema 81* dargestellt. Als Base wurde in allen Fällen Piperidin in katalytischen Mengen eingesetzt. Der Reaktionspartner war oxidiertes Benzothiophenon **86** oder Benzothiophenon **80**.



Schema 81 Allgemeine Reaktionsgleichung der basenkatalysierten Kondensationsreaktion von Benzothiophenon **86** oder **80** mit den Aldehyd-Derivaten **203** – **211** zu den entsprechenden HTIs **217** – **226**. Als Base wurde Piperidin in katalytischen Mengen verwendet. Die genauen Reaktionsbedingungen sind in *Tabelle 26* aufgelistet. Der Reaktionsmechanismus dieser Reaktion ist in *Schema 82* gezeigt.

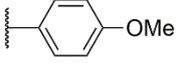
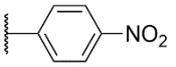


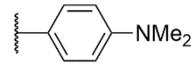
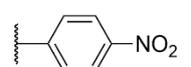
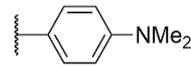
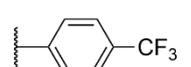
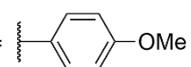
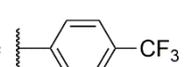
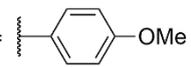
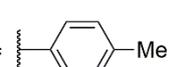
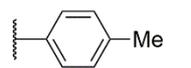
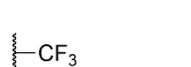
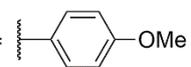
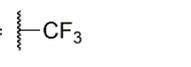
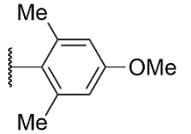
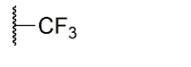
Schema 82 Reaktionsmechanismus der basenkatalysierten Kondensationsreaktion am Beispiel von Benzothiophenon **80** und Benzaldehyd **227** zur Bildung des HTI-Grundgerüsts **78**.

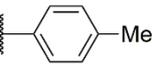
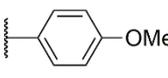
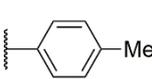
Der Mechanismus ist am Beispiel des HTI-Grundgerüsts **78** gezeigt. Die eingesetzte Base, in diesem Fall Piperidin, hat zwei Funktionen im Mechanismus. Zum einen wird das eingesetzte Benzothiophenon **80** in α -Stellung deprotoniert, wodurch ein Enol (**80a**) entsteht, das mit der entsprechenden Keto-Form (**80b**) im Gleichgewicht steht (Keto-Enol-Tautomerie). Zum anderen bildet sich unter Abspaltung von H_2O ein Imin (**227a**) aus. Dieses kann durch das zuvor gebildete Enol nukleophil angegriffen werden. Unter Rückbildung des Katalysators Piperidin wird schließlich die zentrale Doppelbindung des HTIs gebildet. Als Nebenprodukt wird H_2O gebildet.

In Tabelle 26 sind alle getesteten Kondensationsreaktionen aufgelistet. Um die Tabelle übersichtlicher zu gestalten, wurden die *ortho*-Substituenten der eingesetzten Aldehyd-Derivate angegeben. Alle Einwaagen und Reaktionsbedingungen können der Tabelle entnommen werden.

Tabelle 26 Übersicht über die Reaktionsbedingungen und eingesetzten Edukte aller getesteten Kondensationsreaktionen. Für die Aldehyd-Derivate sind die *ortho*-Substituenten angegeben. Die Base Piperidin wurde in allen Fällen katalytisch eingesetzt. Die Reaktionen wurden entweder refluxiert oder bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Bildung des Produkts wurde durch verschiedene Analytikmethoden, wie Dünnschichtchromatographie, GC- oder EI-MS und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen.

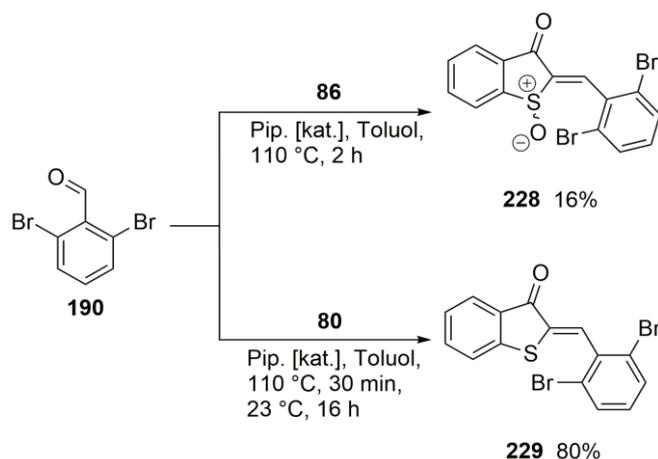
		m in mg	n in mmol	Äquiv.	Lösungs- mittel	T in $^\circ\text{C}$	t	Pro- dukt?
1	$\text{R}^1 =$  $\text{R}^2 =$ 	13	0.04	1	Benzol 0.6 mL	90 \rightarrow 23	1.5 h; 18 h	✓
	86	7	0.06	6.6				

2	203	R ¹ = 	3	0.008	1	Benzol 0.3 mL	85	3 h	✓
		R ² = 							
	86		2	0.01	1.1				
3	205	R ¹ = 	34	0.09	1	Benzol 1 mL	23	6 d	✓
		R ² = 							
	86		23	0.14	1.5				
4	206	R ¹ = 	18	0.05	1	Benzol 1 mL	23	5 d	✓
		R ² = 							
	86		18	0.10	2.2				
5	210	R ¹ = 	38	0.13	1	Benzol 2 mL	23	2 d	✓
		R ² = 							
	86		23	0.14	1.1				
6	207	R ¹ = 	24	0.09	1	Benzol 0.5 mL	23	18 h	✓
		R ² = 							
	86		30	0.18	2				
7	208	R ¹ = 	8	0.03	1	Benzol 0.2 mL	23	18 h	✓
		R ² = 							
	86		10	0.06	2				
8	209	R ¹ = 	14	0.045	1	Benzol 1 mL	23	18 h	✓
		R ² = 							
	86		25	0.15	3.3				

9	211	R ¹ = 	47	0.22	1	Benzol 1.5 mL	23	18 h	✓
		R ² = 					→ 110	5 h	
	86		45	0.27	1.2		→ 23	16 h	
10	210	R ¹ = 	23	0.08	1	Benzol 1 mL	90	2 h	-
		R ² = 							
	80		23	0.15	2				

Die innerhalb dieser Studie erhaltenen HTI-Derivate wurden direkt in nachfolgenden Untersuchungen eingesetzt. Eine Vollanalytik wurde in allen Fällen nicht durchgeführt.

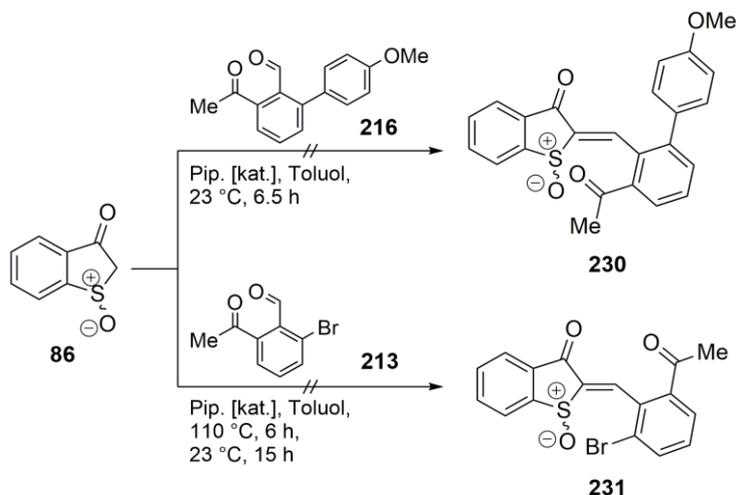
Zeitgleich wurde untersucht, ob eine metallkatalysierte Kreuzkupplung am HTI-Molekül möglich ist. Dazu wurden die HTI-Derivate **228** und **229** mit zwei *ortho*-Bromsubstituenten am Stilbenteil hergestellt. Die Synthese erfolgte über eine basenkatalysierte Kondensation mit Piperidin. Als Reaktionspartner für Aldehyd **190** wurden Benzothiophenon **80** und oxidiertes Benzothiophenon **86** eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen sind in *Schema 83* aufgezeigt.



Schema 83 Kondensationsreaktion von Dibromobenzaldehyd **190** mit oxidiertem Benzothiophenon **86** oder Benzothiophenon **80**. Die gewünschten Produkte konnten mit Ausbeuten von 16% für **228** und 80% für **229** dargestellt werden.

Die Kondensationsreaktionen resultierten in den HTIs **228** in einer Ausbeute von 16% und **229** in einer Ausbeute von 80%. Die anschließende metallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion wurde untersucht, führte aber zu einer Zersetzung des eingesetzten HTI-Moleküls und einer Bildung des unerwünschten Nebenprodukts Thioindigo. Weitere Studien wurden nicht durchgeführt.

Die Verbindungen **216** und **213** wurden in den nachfolgend gezeigten Kondensationsreaktionen mit **86** eingesetzt. *Schema 84* zeigt die untersuchten Reaktionsbedingungen.

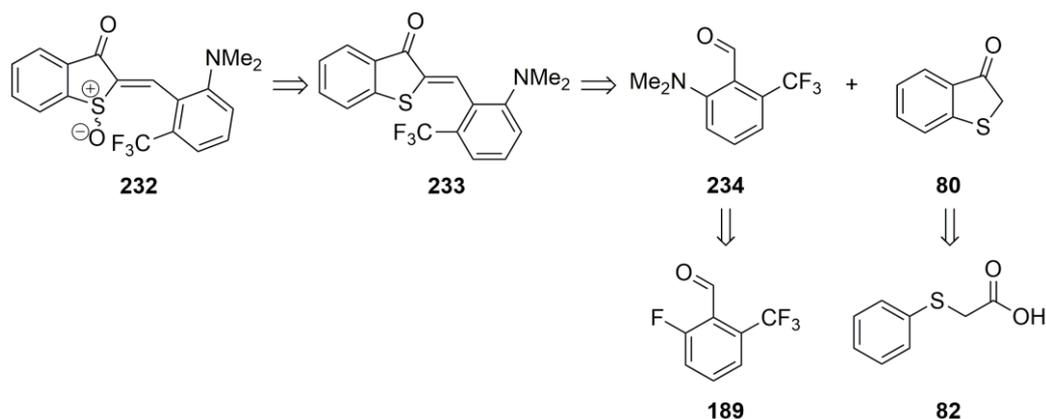


Schema 84 Untersuchte Kondensationsreaktion von oxidiertem Benzothiophenon **86** mit Aldehyd **216** und **213**. In beiden Fällen konnte das gewünschte Produkt **230** oder **231** nicht isoliert werden.

Über eine basenkatalysierte Kondensation konnten die gewünschten Produkte nicht hergestellt werden. Bei der Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie konnte bei beiden Reaktionen ein neues, gelbes Produkt beobachtet werden, das bezüglich der Laufeigenschaften dem jeweiligen HTI-Derivat entsprechen würde. Auch die organische Phase wies nach Beenden der Reaktion eine starke Gelbfärbung auf. Allerdings wurde nach kurzer Zeit eine Entfärbung beobachtet, was auf eine Zersetzung des Produktes hinweist. Die Zersetzungsprodukte wurden nicht genauer untersucht. Die Ansätze wurden verworfen und die Syntheseroute nicht weiter verfolgt.

9.2.3 Synthese weiterer D–A–HTIs

Ein Teil des Projekts beschäftigt sich mit der Synthese von HTIs mit Substituenten mit negativem bzw. positivem induktiven Effekt, wodurch sich eine Verschiebung der Absorption in energieärmere Bereiche ergeben sollte. Dazu sollte das in *Schema 85* gezeigte Derivat **232** hergestellt werden. Im Folgenden ist die Retrosynthese gezeigt.



Schema 85 Die Retrosynthese von HTI **232** kann auf die kommerziell erhältlichen Verbindungen **189** und **82** zurückgeführt werden.

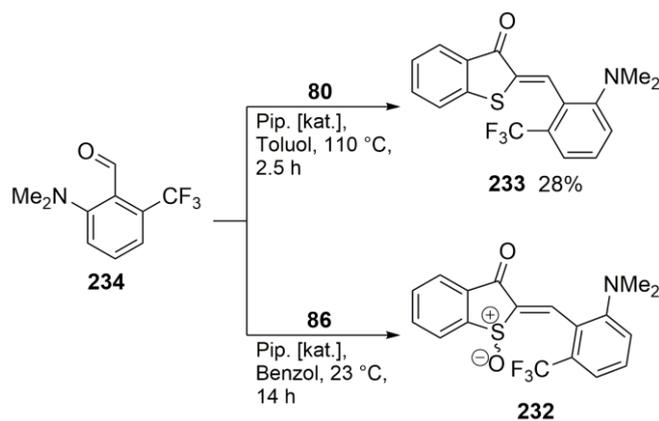
Der erste retrosynthetische Schritt umfasst die Oxidation am Schwefel ausgehend von HTI **233**. Das eingesetzte HTI-Derivat **233** sollte in einer basenkatalysierten Kondensationsreaktion aus den Verbindungen **234** und **80** (oder **86**) hergestellt werden. Die Darstellung von Benzothiophenon **80** wurde in Kapitel 3.2 gezeigt und verlief ausgehend von kommerziell erhältlicher Phenylthioessigsäure **82** über eine Carbonsäureaktivierung mit Thionylchlorid und eine sich anschließende intramolekulare *Friedel-Crafts*-Acylierung mit AlCl_3 . Alternativ könnte die Oxidation des Schwefels zum Sulfoxid vorweggenommen werden. Dazu könnte Benzothiophenon **80** mit Natriumperborat in konzentrierter Essigsäure zu oxidiertem Benzothiophenon **86** umgesetzt werden (für Reaktionsbedingungen vgl. Kapitel 3.2) und im Anschluss mit Aldehyd **234** direkt zu Verbindung **232** kondensiert werden. Beide Synthesewege wurden untersucht.

Aldehyd **234** wurde über eine literaturbekannte *ipso*-Substitution an **189** mit Dimethylamin dargestellt.^[129] In Schema 86 sind die Reaktionsbedingungen gezeigt.



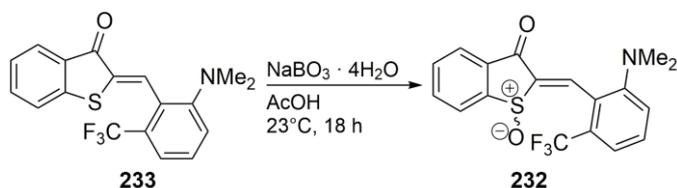
Schema 86 Darstellung von Aldehyd **234** ausgehend von **189**. Durch Umsetzung mit Dimethylamin konnte das Produkt in einer Ausbeute von 97% erhalten werden.

Aldehyd **234** wurde in einer Ausbeute von 97% erhalten und in einer nachfolgenden basenkatalysierten Kondensation weiter umgesetzt. Als Reaktionspartner wurden entweder Benzothiophenon **80** oder oxidiertes Benzothiophenon **86** eingesetzt. In Schema 87 sind die Reaktionsbedingungen gezeigt.



Schema 87 Umsetzung von Aldehyd **234** mit Benzothiophenon **80** oder oxidiertem Benzothiophenon **86** in einer basenkatalysierten Kondensationsreaktion.

In beiden Reaktionen konnte das Produkt erhalten werden. Die Ausbeute (28%) wurde nur für Verbindung **233** bestimmt. Der oxidierte HTI **232** wurde direkt für nachfolgende Isomerisierungsstudien mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verwendet. HTI **233** wurde in einem letzten Reaktionsschritt einer Oxidation des Schwefels zum Sulfoxid unterzogen. Die Reaktionsbedingungen sind in *Schema 88* gezeigt.



Schema 88 Oxidation zu HTI **232** durch Umsetzung von **233** mit Natriumperborat in konzentrierter Essigsäure. Die Ausbeute wurde auf Grund von Verunreinigungen im Produkt nicht bestimmt.

Alle in diesem Kapitel erfolgreich hergestellten HTI-Derivate wurden in nachfolgenden Isomerisierungsstudien untersucht.

9.3 Ergebnisse und Diskussion

9.3.1 Röntgenkristallstrukturanalysen

Im Zuge dieses Projekts konnte von Aldehyd **235** und HTI-Derivat **233** eine Kristallstruktur mittels Röntgenkristallstrukturanalyse^{***} erhalten werden. Die Struktur von Aldehyd **235** ist in *Abbildung 193* gezeigt.

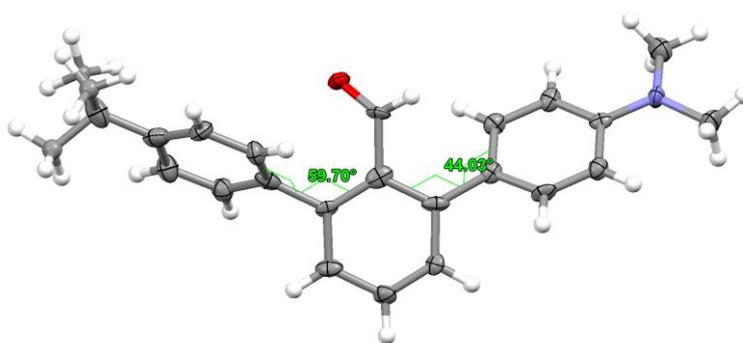


Abbildung 193 Kristallstruktur von Terphenyaldehyd **235**. Die bei $T = 100$ K beobachteten Parameter für die Auslenkung der Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben. Die Torsionswinkel betragen 59.70° und 44.03° .

Die Kristallstruktur von **233** ist in *Abbildung 194* gezeigt.

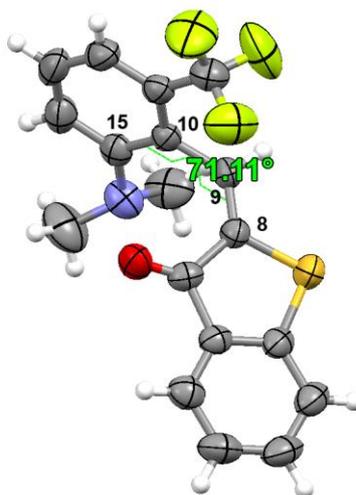


Abbildung 194 Kristallstruktur von *E*-**233** mit einem Torsionswinkel von 71.11° zwischen C(8)–C(9)–C(10)–C(15). Die bei $T = 297$ K beobachteten Parameter für die Auslenkung der Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben. Das gezeigte Isomer weist eine (S_a)–Konfiguration der chiralen Achse auf.

^{***} Die gezeigten Kristallstrukturen wurden von Herrn Dr. Peter Mayer gelöst.

In der gezeigten Kristallstruktur liegt Verbindung **233** in der *E*-Konfiguration vor. Der zwischen C(8)=C(9)–C(10)–C(15) aufgespannte Torsionswinkel beträgt 71.11° und weist damit eine starke Verdrehung des Stilbenteils auf. Das in der Abbildung gezeigte *E*-Isomer liegt in einer (*S_a*)-Konfiguration vor. Der Kristall wurde als racemisches Gemisch aus *E*-(*S_a*) und *E*-(*R_a*) erhalten.

9.3.2 Untersuchungen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie

Die Verbindungen **217** – **221** und **225** wurden bezüglich ihrer Isomerisierungseigenschaften mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Derivate wurden als Isomerengemisch eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde CD₂Cl₂ verwendet. Die Anregung wurde mit den Wellenlängen 405 bzw. 420 nm durchgeführt. In *Abbildung 195* sind die ¹H-NMR-Spektren vor und nach Anregung gezeigt.

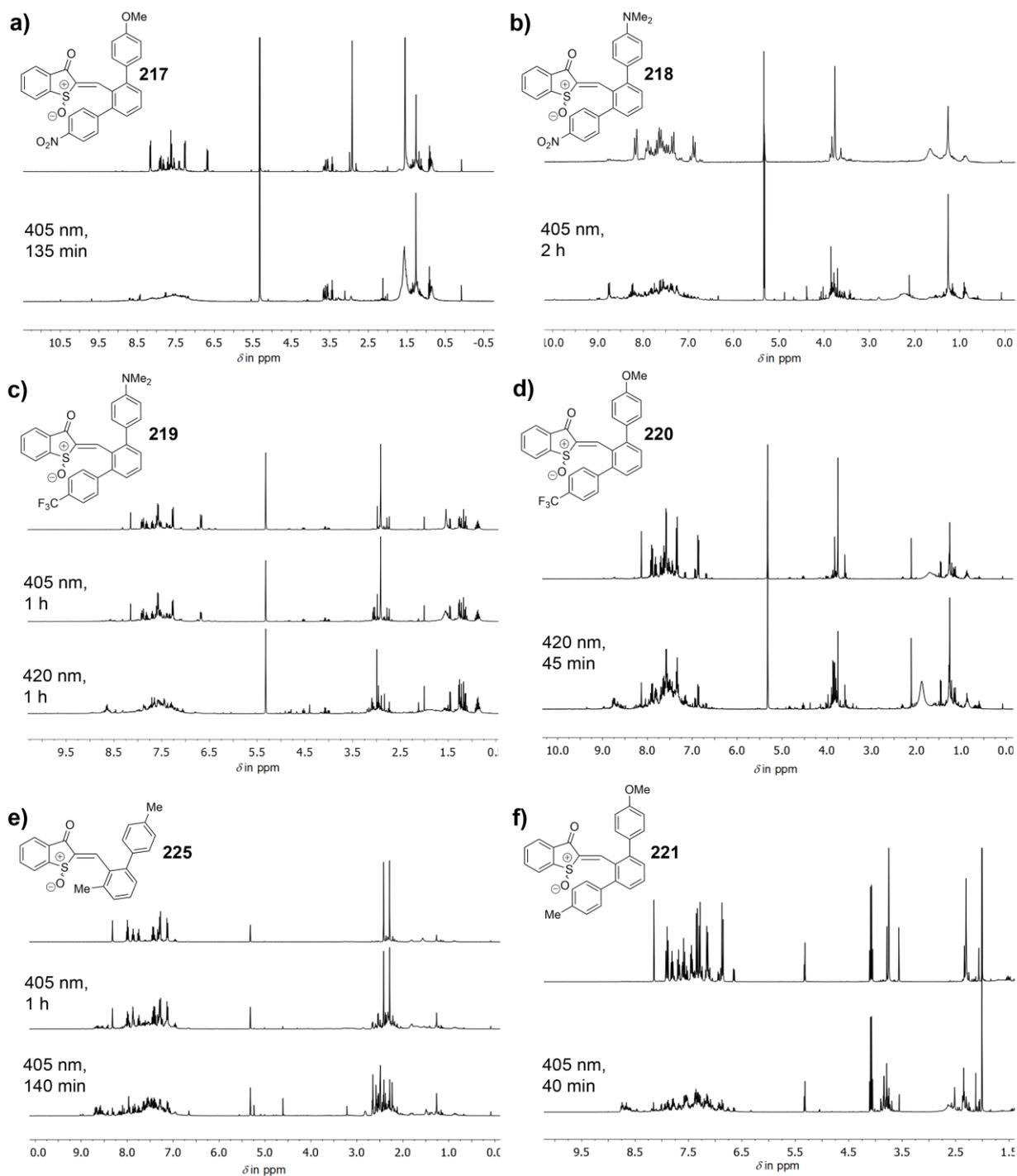


Abbildung 195 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2) vor und nach der Anregung verschiedener HTI-Derivate mit den Wellenlängen 405 und 420 nm bei 23 °C. a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **217** vor und nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 405 nm für 135 min. b) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **218** vor und nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 405 nm für 2 h. c) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **219** vor und nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 405 nm für 1 h. Nachfolgend wurde mit 420 nm für 1 h angeregt. d) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **220** vor und nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 420 nm für 45 min. e) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **225** vor und nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 405 nm für 1 h und 140 min. f) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **221** vor und nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 405 nm für 40 min.

In den Spektren aller in der Abbildung gezeigten Verbindungen wurde nach der Anregung eine Vielzahl von neuen Signalen beobachtet, die nicht zugeordnet werden konnten. Signale, die sich in Bereichen zwischen 4 und 6 ppm (siehe alle untersuchten Derivate) oder ab 9.5 ppm (siehe *Abbildung 195a*) bildeten, entsprechen keiner möglichen HTI–Struktur der gezeigten Derivate und deuten somit auf eine Zersetzung hin. Bei Derivat **217** aus *Abbildung 195a*) konnte die Zersetzung optisch beobachtet werden, da sich die Lösung durch die Bestrahlung von gelb nach braun verfärbte. Bei Verbindung **218** in *Abbildung 195b*) zeigten sich Signale, die vermutlich durch eine Zersetzung des Derivats hervorgerufen wurden. Diese traten vor allem im zuvor genannten Bereich zwischen 4 und 6 ppm und zudem im Hochfeldbereich bei etwa 2.2 ppm auf. Verbindung **219** (*Abbildung 195c*) wurde mit 405 nm und 420 nm angeregt. Dabei konnten sowohl neue Signale, die dem anderen Doppelbindungsisomer entsprechen, als auch eine Zersetzung des Derivats beobachtet werden. Ähnliches galt für die Anregung von **220** (*Abbildung 195d*) mit 420 nm. Die Dauer der Bestrahlung wurde auf 45 min verkürzt. Ob die gebildeten Signale einem Isomer entsprechen, konnte nicht identifiziert werden. Im Bereich der Methoxygruppen konnten weitere Signale beobachtet werden. Diese Signale könnten darauf hindeuten, dass durch die Isomerisierung um die Doppelbindung weitere Diastereomere gebildet werden. Für die Lösungen der Derivate **225** und **221** in *Abbildung 195e*) und f) konnten ähnliche Effekte beobachtet werden. Auf Grund der Hinweise auf Zersetzung wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

In der folgenden Untersuchung wurde Derivat **232** in CD_2Cl_2 untersucht. Die Bestrahlung wurde mit Licht der Wellenlängen 420 nm und 565 nm durchgeführt. Nach der Anregung mit 420 nm wurde ein UV/Vis–Spektrum gemessen. Dazu wurde ein kleiner Teil der Lösung aus dem NMR–Röhrchen in eine UV/Vis–Küvette überführt und mit CH_2Cl_2 verdünnt. *Abbildung 196* zeigt die ^1H –NMR–Spektren und das gemessene UV/Vis–Spektrum der Verbindung.

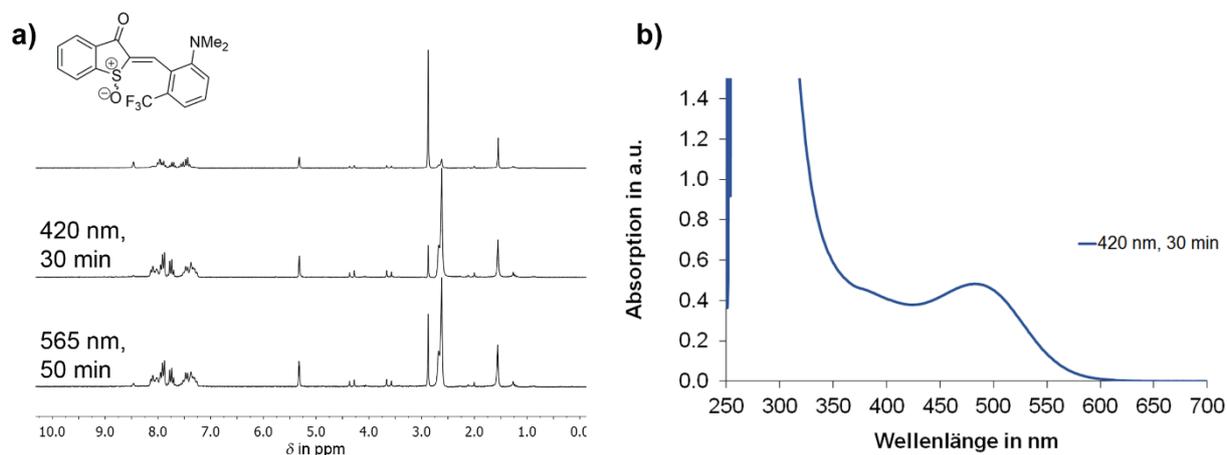


Abbildung 196 Untersuchung der Isomerisierung von **232** bei 23 °C. a) ¹H-NMR-Messung in CD₂Cl₂ (200 MHz, 23 °C) ausgehend von einer Mischung aus *Z* und *E* (80:20). Die Lösung wurde mit einer LED der Wellenlänge 420 nm für 30 min angeregt, wobei annähernd zu 100% in das andere Isomer umgewandelt wurde (Verhältnis 7:93). Anschließend wurde mit der Wellenlänge 565 nm für 50 min angeregt, wobei ein Verhältnis von 16:84 erhalten wurde. b) Nach der Isomerisierung mit 420 nm für 30 min wurde aus der NMR-Lösung eine geringe Menge entnommen und mit CH₂Cl₂ verdünnt, um das gezeigte UV/Vis-Spektrum von **232** zu messen. Der Absorptionsbereich erstreckte sich nach der Isomerisierung bis 620 nm.

In der hier gezeigten Untersuchung ausgehend von einer Mischung aus *Z* und *E*-**232** (80:20) wurde für 30 min mit Licht der Wellenlänge 420 nm angeregt. Die Lösung verfärbte sich durch die Isomerisierung von gelb nach rot. Auf Grund dieser starken Farbänderung wurde ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (siehe **Abbildung 196b**), wobei die Absorption einen Bereich bis zu 620 nm umfasste. Das erhaltene Isomerenverhältnis betrug 7:93 und wurde mittels Integration der Signale der Methylgruppen bestimmt. Im Anschluss wurde mit der Wellenlänge 565 nm angeregt, wobei eine Rückisomerisierung erreicht werden sollte. Das Verhältnis änderte sich nach 50 min Bestrahlung geringfügig auf 16:84. Nach der Photoisomerisierung wurde die Lösung zudem mittels Dünnschichtchromatographie untersucht, wobei ein gelbes Produkt, das dem eingesetzten HTI **232** entsprach, und ein weiteres rotes Produkt beobachtet werden konnte. Wahrscheinlich ist, dass sich **232** durch die Anregung langsam zersetzt und das Zersetzungsprodukt die Rotfärbung der Lösung verursacht. Vor allem die Signale im Hochfeldbereich zwischen 3.5 und 4.5 ppm deuten darauf hin, da diese keinem Isomer von **232** zugeordnet werden konnten. Weitere Wellenlängen für eine mögliche Rückisomerisierung wurden nicht getestet. Untersuchungen in Hinblick auf eine Zersetzung von **232**, wie z.B. GC-MS-Analysen nach Anregung oder weitere NMR-Studien wurden nicht durchgeführt. Genauere Untersuchungen hierzu stehen noch aus.

9.3.3 Untersuchungen mittels Tieftemperatur–NMR–Spektroskopie

HTI-Derivat **225** wurde mittels Tieftemperatur– ^1H -NMR-Messungen in CD_2Cl_2 untersucht. Es sollte die Koaleszenztemperatur T_C der Rotation um die Einfachbindung des Stilbenteils bestimmt werden. Dazu wurde das NMR-Röhrchen mit der enthaltenen Lösung schrittweise von $27\text{ }^\circ\text{C}$ auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die gemessenen Spektren sind in der folgenden *Abbildung 197* gezeigt.

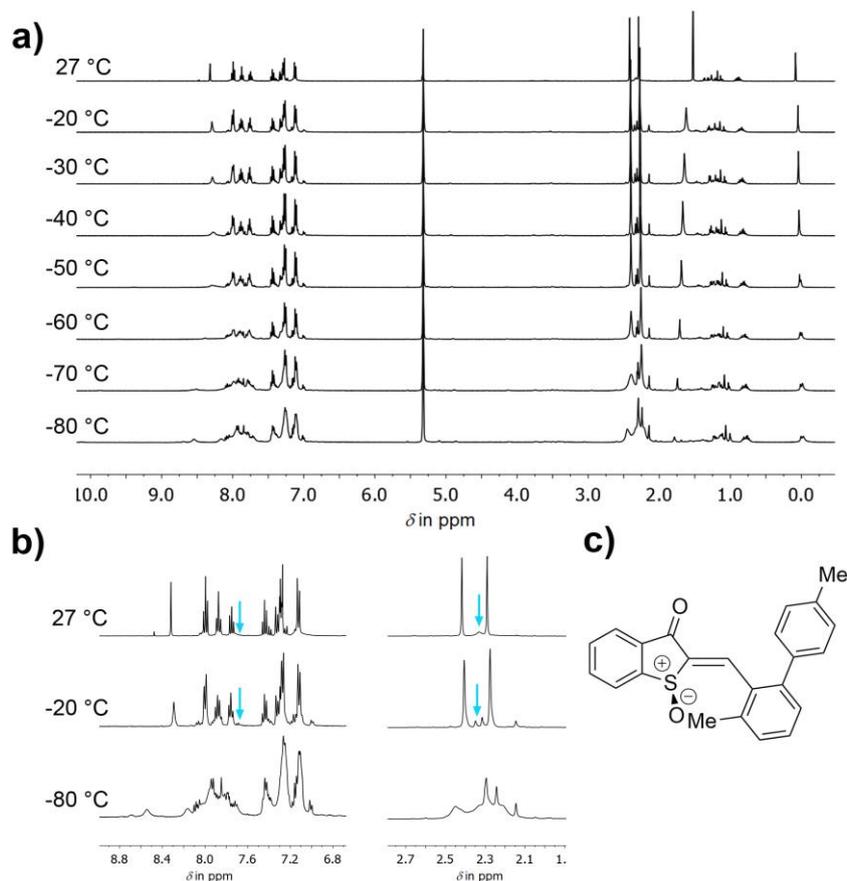


Abbildung 197 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) von **225** in CD_2Cl_2 . Zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur T_C der Rotation um die Einfachbindung zum Stilbenteil wurde ausgehend von einer Temperatur von $27\text{ }^\circ\text{C}$ schrittweise auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und jeweils ein Spektrum gemessen. a) Vollständige Messreihe mit allen ^1H -NMR-Spektren. b) Tieffeld- und Hochfeldbereich der Spektren bei 27 , -20 und $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Blaue Pfeile zeigen Signale, die durch den Kühlprozess sichtbar wurden. c) Struktur von *Z*-**225**.

Das Signal bei 8.32 ppm im ^1H -NMR-Spektrum von **225** bei $27\text{ }^\circ\text{C}$ konnte H-9 an der Doppelbindung zugeordnet werden. Da keine Röntgenkristallstrukturanalyse von **225** erhalten wurden, konnte die Konfiguration der Doppelbindung nicht bestimmt werden. Die Koaleszenztemperatur T_C konnte in diesem Fall nicht ermittelt werden. Wie die Spektren zeigen, wurden die Signale sehr breit und schoben sich ineinander. Bei Betrachtung des Signals von H-9 scheint die Koaleszenztemperatur bei etwa $50\text{ }^\circ\text{C}$ zu liegen. Auf Grund der schlechten Auflösung der Spektren wurde von einer genaueren Bestimmung abgesehen. Zusätzlich wurde ein Signal einer weiteren, offenbar bei etwa $27\text{ }^\circ\text{C}$ koaleszierenden, Spezies beobachtet. Dieses Signal zeigte bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ eine Aufspaltung (siehe Pfeile in *Abbildung 197b*) und könnte *E*-**225** entsprechen.

Um die Photoisomerisierung von **225** bei tiefen Temperaturen zu untersuchen, wurde eine Messreihe bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit gleichzeitiger kontinuierlicher Anregung mit Licht der Wellenlänge 405 nm durchgeführt. Nach jeweils 5 min wurde ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen. Die gesamte Messdauer betrug 72 min . Im Anschluss wurde das NMR-Röhrchen im Dunklen für 2 min auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Für ein weiteres NMR-Spektrum wurde die Probe nochmals bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. In *Abbildung 198* ist die durchgeführte Messreihe für **225** gezeigt.

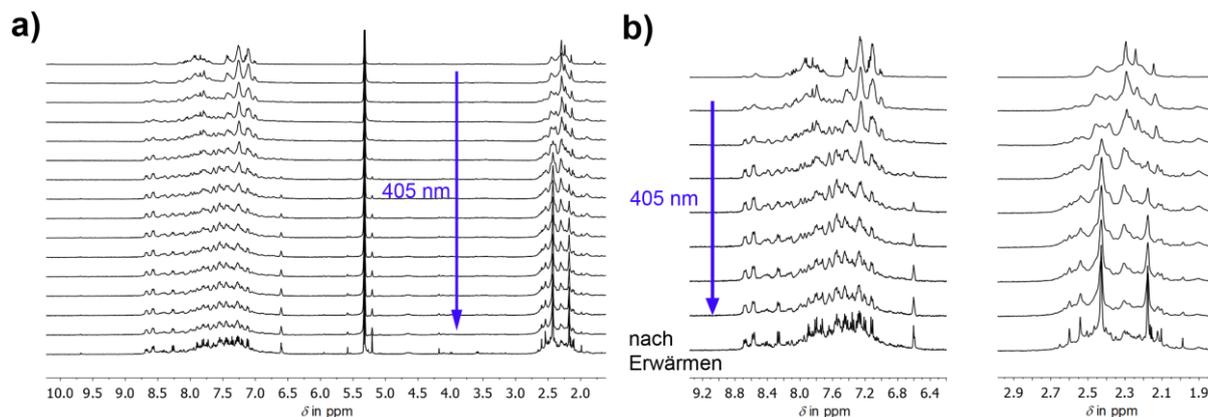


Abbildung 198 ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) der Messreihe von **225** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in CD_2Cl_2 . Angeregt wurde für insgesamt 72 min mit einer LED der Wellenlänge 405 nm (symbolisiert durch lila Pfeil), wobei das NMR-Röhrchen über eine gekoppelte Glasfaser direkt im NMR-Gerät bestrahlt wurde. In Zeitintervallen von 5 min wurde jeweils ein Spektrum aufgenommen. Nach der Anregung wurde die Probe für 2 min auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und anschließend ein weiteres ^1H -NMR-Spektrum bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. a) Gesamte Messreihe mit allen ^1H -NMR-Spektren. Das erste Spektrum wurde vor dem Beginn der Anregung mit 405 nm (symbolisiert durch lila Pfeil) gemessen. Das letzte Spektrum wurde nach dem Erwärmen auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. b) Jedes zweite ^1H -NMR-Spektrum des Tieffeld- und Hochfeldbereichs der Messreihe. Neue Signale sind deutlich zu erkennen. Eine Änderung der Signalsätze durch das Erwärmen und somit durch einen thermischen Prozess ließ sich nicht beobachten.

In der *Abbildung* ist die gesamte Messreihe mit allen gemessenen NMR-Spektren (insgesamt 16) gezeigt. Im Verlauf der Messreihe konnten neue Signale beobachtet werden, die über den Zeitraum der Messung zunahmten. Die schlechte Auflösung der Spektren ließ eine genauere Analyse nicht zu. Die Signale im Bereich zwischen 5 und 6 ppm könnten auf eine teilweise Zersetzung von **225** hindeuten.

Allgemein wurden viele neue Signale beobachtet, die sich in Folge der Bestrahlung mit Licht bildeten. Diese setzten sich vermutlich aus Zersetzungsprodukten und den Signalsätzen des *Z*- und *E*-Isomers von **225**, sowie den zusätzlichen Signalsätzen der Atropisomere (R_a) und (S_a) zusammen. Eine thermische Änderung der Signalsätze wurde nicht beobachtet. Eine genauere Analyse war nicht möglich. Weitere Untersuchungen an **225** wurden nicht durchgeführt.

9.4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Studie sollten Derivate mit Donor–Akzeptor-Substitution am Stilbenteil von HTI hergestellt und untersucht werden. Dazu wurden Verbindungen synthetisiert, die entweder Substituenten mit negativem und positivem mesomeren oder induktiven Effekt aufwiesen. Ziel war es, durch geeignete Substituenten die Absorption dieser Verbindungen stark bathochrom in energieärmere Bereiche (Abs max. bei etwa 600 nm) des Spektrums zu verschieben. *Abbildung 199* zeigt einen Überblick über die untersuchten Verbindungen.

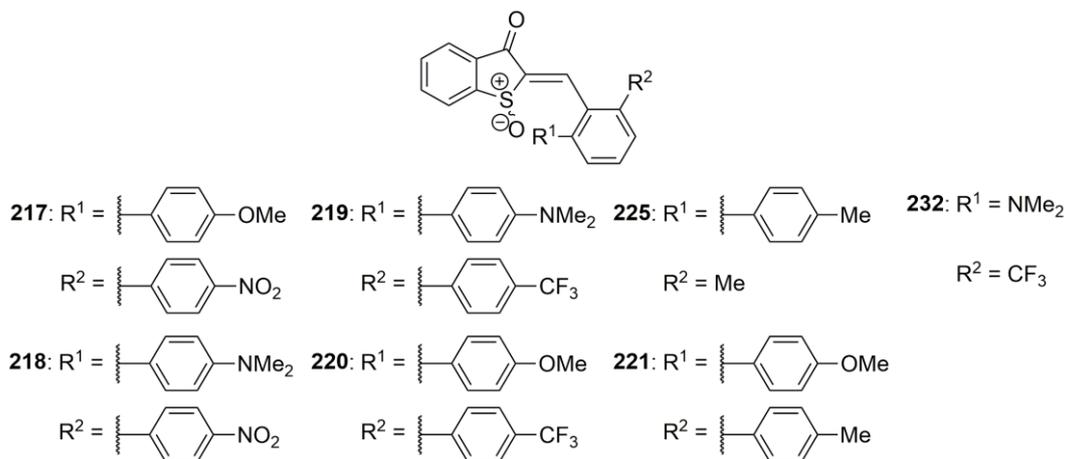


Abbildung 199 Untersuchte HTIs mit verschiedenen mesomeren Effekten in *ortho*-Stellung am Stilbenteil.

Mit den hier synthetisierten Verbindungen konnte das Ziel einer bathochromen Verschiebung nicht umgesetzt werden. Alle in der Abbildung gezeigten Verbindungen zeigten gelbe oder orange Färbung und damit ein Absorptionsmaximum zwischen 400 – 470 nm. Die erfolgreich synthetisierten Derivate wurden vor allem mittels ¹H–NMR-Spektroskopie untersucht, um die Isomerisierungseigenschaften zu testen. Die Anregung wurde dabei bei 23 °C mit verschiedenen Wellenlängen durchgeführt. Dabei konnten bei den Terphenylderivaten neben einer Zersetzung (vor allem bei Derivaten mit Nitrophenyl- oder Trifluormethylphenylsubstituenten) viele neu auftretende Signale beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung wäre eine eingeschränkte Drehbarkeit der Rotation um die Einfachbindung im jeweiligen *E*-Isomer. Um dies zu verifizieren, müssten weitere Messungen durchgeführt werden.

Die Messreihen an Verbindung **232** mit entgegengesetzten induktiven Effekten in *ortho*-Stellung am Stilbenteil zeigten interessante Ergebnisse. Durch die Anregung mit Licht wurde ein Isomer (93%) gebildet, das eine bathochrome Verschiebung der Absorption (bis 620 nm) aufwies. Kontinuierliche Bestrahlung zeigte Hinweise auf eine mögliche definierte Zersetzung. Weitere Untersuchungen stehen allerdings noch aus.

Für zukünftige Studien wäre interessant, ob und wie eine Rotation um eine Biphenylachse eingeschränkt oder beeinflusst werden könnte. In *Abbildung 200* ist die allgemeine Struktur eines HTI-Derivats gezeigt, das zur Untersuchung einer solchen Fragestellung genutzt werden könnte.

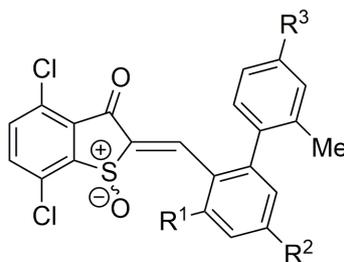


Abbildung 200 Allgemeine Struktur von HTI zur Untersuchung der Drehung an der Biphenylachse. Um die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren zu erleichtern, sollten R^1 und R^2 keine Phenylsubstituenten sein.

Durch die Substituenten wäre eine Untersuchungen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie einfacher und übersichtlicher. R^1 sollte so gewählt werden (z.B. Methyl- oder *tert*-Butylsubstituent), dass die Rotation um die Einfachbindung im *E*-Isomer in jedem Fall eingeschränkt wird. Zudem sollte das Derivat stabiler in Bezug auf die Anregung sein, d.h. die Absorption sollte im Optimalfall bathochrom verschoben sein, so dass eine Anregung mit energieärmeren Wellenlängen möglich wird. Durch den Methylsubstituenten *ortho* zur Biphenylachse sollte die Rotation um die Bindung eingeschränkt werden, wodurch die Untersuchung vereinfacht werden sollte. Zur strukturellen Analyse könnten NOESY-Spektren hinzugezogen werden. Interessant wäre, ob durch die Wahl geeigneter Substituenten eine unidirektionale Drehung um die Biphenylachse möglich wäre.

10 Experimenteller Teil

10.1 Materialien und Methoden

Die in dieser Arbeit verwendeten **Chemikalien und Lösungsmittel** wurden von den Firmen *Acros Organics*, *Sigma Aldrich*, *Fluka*, *TCI chemicals*, *Chempur*, *ABCR* oder *Merck* bezogen und in den kommerziell erhältlichen Qualitäten *puriss*, *p.a.* oder *purum* verwendet. Trockene Lösungsmittel wurden von *Acros Organics* bezogen und wie erhalten verwendet. Lösungsmittel in technischer Qualität wurden von den zuvor genannten Firmen bezogen und vor dem Gebrauch durch Destillation *in vacuo* an einem Rotationsverdampfer *Heidolph vacuubrand CVC 3000* gereinigt.

Bei der **Flash-Säulenchromatographie** wurde als stationäre Phase *Gerduran 60* (Korngröße 0.040 – 0.063 mm) der Firma *Merck* eingesetzt. Die Lösungsmittel der mobilen Phase wurden in technischer Qualität bezogen und vor Gebrauch *in vacuo* destilliert. Die einzelnen Fraktionen wurden mit Überdruck eluiert. Um das Säulenmaterial gegebenenfalls zu deaktivieren, wurde dem verwendeten Lösungsmittel 1 – 2% NEt_3 zugesetzt. Die Zugabe wurde in den experimentellen Beschreibungen angegeben. Das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch musste in diesen Fällen den veränderten Laufeigenschaften des Produktes angepasst werden.

Reaktionskontrollen mittels **Dünnschichtchromatographie (DC)** wurden mit Hilfe von vorgefertigten, mit *Kieselgel 60 F254* beschichteten Aluminiumplatten der Firma *Merck* durchgeführt. Die zu untersuchenden Substanzen wurden im passenden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aufgetrennt, mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) visualisiert und die R_f -Werte bestimmt. Um Substanzen anzufärben, wurde eine basische Kaliumpermanganatlösung (3 g KMnO_4 , 20 g K_2CO_3 , 5 mL 5% NaOH , 300 mL H_2O) verwendet.

^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie (NMR) wurde an den Geräten *Varian Mercury 200 VX* (200 MHz), *Bruker Ascend 400* (400 MHz), *JEOL ECX 400* (400 MHz), *Varian VNMRs 400* (400 MHz), *Varian VNMRs 600* (600 MHz) oder *Bruker AVANCE III HD 800* (800 MHz) bei 20, 23, 25, 27 °C oder bei Tieftemperatur durchgeführt. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden von *Cambridge Isotope Laboratories* oder *Eurisotop* bezogen. Die chemische Verschiebung (δ) wurde in ppm (parts per million) relativ zum Tetramethylsilan-Signal angegeben. Als interner Standard wurde das jeweilige Signal des deuterierten Lösungsmittels verwendet. Die Verschiebungen der Lösungsmittel^[130] sind in *Tabelle 27* angegeben.

Tabelle 27 Verwendete deuterierte Lösungsmittel mit Angabe der chemischen Verschiebung nach Fulmer *et al.*^[130] Die Verschiebungen der ¹³C–Signale wurden für die Lösungsmittel angegeben, die für eine analytische NMR–Auswertung verwendet wurden.

Lösungsmittel	Verschiebung ¹ H–NMR	Verschiebung ¹³ C–NMR
CDCl ₃	7.26	77.2
Acetonitril– <i>d</i> ₃	1.94	118.3
CD ₃ OD	3.31	49.0
THF– <i>d</i> ₈	3.58	-
CD ₂ Cl ₂	5.32	53.8
Ethanol– <i>d</i> ₆	5.29	-
Toluol– <i>d</i> ₈	7.00	-
<i>o</i> –Xylol– <i>d</i> ₁₀	2.08	-
Diethylether– <i>d</i> ₁₀	1.11	-

Die Signalmultiplizitäten wurden mit *s* (Singulett), *d* (Duplett), *t* (Triplett), *q* (Quartett), *p* (Quintett), *m* (Multipllett), *b* (breit) oder sich daraus ergebenden Kombinationen angegeben. Die Zuordnung der Signale wurde mit Hilfe von COSY-, HSQC-, und HMBC-NMR-Spektren durchgeführt. Die ermittelten Kopplungskonstanten (*J*) wurden in Hertz (Hz) angegeben. Die isomerenspezifische Zuordnung der Signale der *Z*- und *E*-Isomere wurde mit Hilfe von NOESY-Spektren durchgeführt. Um NOE–Signale über längere Distanzen innerhalb des zu messenden Moleküls visualisieren zu können, wurde die Mischzeit des NMR–Experiments auf 3 s verlängert (In der Regel beträgt die Mischzeit 1.2 s).

Elektronenstoßionisations–Massenspektren (EI–MS) oder **Elektronensprayionisations–Massenspektren (ESI–MS)** wurden von der massenspektrometrischen Abteilung des Departments Chemie und Pharmazie der LMU München aufgenommen. EI–Spektren wurden an den Geräten *Finnigan MAT95Q* oder *Finnigan MAT90* gemessen. ESI–Spektren wurden an einem *Thermo Finnigan LTQ-FT* aufgenommen. Die detektierten Signale wurden als Quotient ihrer Masse und Ladung (*m/z*) mit *M* als das Molekülion angegeben.

Gaschromatographie–Massenspektren (GC–MS) wurden an einem *Shimadzu GCMS-QP2010SE* Gerät aufgenommen und für die Reaktionskontrolle verwendet.

Infrarotspektroskopie (IR) wurde an einem *Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR* Gerät mit einer *Smith Detection DuraSamplIR II ATR*-Einheit durchgeführt. Die Absorptionsenergien wurden als Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹ angegeben. Die relativen Signalintensitäten wurden in *vs* (very strong), *s* (strong), *m* (medium), *w* (weak) und *vw* (very weak) unterteilt und in der Auswertung angegeben.

Elementaranalysen (EA) wurden an einem *Elementar Vario EL* Gerät von den Mitarbeitern des mikroanalytischen Labors des Departments Chemie und Pharmazie der LMU München durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmungen wurden von analysenreinen Produkten an einem *Büchi B-540* oder einem *Stuart SMP10* Gerät in offenen Kapillaren durchgeführt.

Röntgenkristallstrukturanalysen wurden an den Diffraktometern *Bruker D8Venture*, *Bruker D8Quest*, *Bruker D8Venture TXS* oder *Oxford XCalibur* unter Verwendung von Molybdän-K α -Strahlung von Herrn *Dr. P. Mayer* gemessen.

Exakte Einwaagen wurden mit Hilfe einer Ultrafeinwaage von *Sartorius MSE 2.7S-000-DM* mit einem *YACOIMSE* Ablesegerät bestimmt. Die Einwaage wurde mit Hilfe von Aluminiumfolienschiffchen durchgeführt.

UV/Vis-Spektren wurden an einem *Varian Cary 5000* und an einem *Varian Cary 50* Spektrophotometer in einer Quarz-Küvette (1 cm) in verschiedenen Lösungsmittel gemessen. Die hierfür verwendeten Lösungsmittel (CH₂Cl₂, Toluol, Acetonitril, Methanol, Ethanol, Diethylether, Aceton, DMSO, Cyclohexan, Hexan, Heptan, Tetrahydrofuran, 2-Propanol) wurden von *VWR* und *Merck*, *Sigma Aldrich* oder *Roth* in spektroskopischer Reinheit bezogen und ohne weitere Reinigung oder Trocknung verwendet. Die Wellenlängen der Absorption (λ) wurden in nm angegeben. **Molare Absorptionskoeffizienten** ε der *Z*- und *E*-Isomere wurden in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und in L·mol⁻¹·cm⁻¹ angegeben. Zu Bestimmung wurden die Isomere, falls möglich, mittels Säulenchromatographie getrennt und von den erhaltenen Reinsubstanzen Lösungen mit bekannter Konzentration hergestellt. Von diesen Lösungen wurde ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Mit Hilfe des *Lambert-Beerschen-Gesetzes*

$$A(\lambda) = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad \text{Gleichung 1}$$

mit $A(\lambda)$ = Absorbanz des Stoffes an der Wellenlänge λ

ε = molarer Absorptionskoeffizient

c = Konzentration

l = Schichtdicke der Küvette

konnte der molare Absorptionskoeffizient ε durch Umformung von Gleichung 1 und Einsetzen der benötigten Werte bestimmt werden.

$$\varepsilon = \frac{A(\lambda)}{c \cdot l} \quad \text{Gleichung 2}$$

Isomerisierungsstudien mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und Bestimmung des Photostationären Zustandes (PSS): Um die *Z/E* oder *E/Z*-Isomerisierung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersuchen zu können, wurden Lösungen der möglichst reinen Substanzen im entsprechenden deuterierten Lösungsmittel hergestellt und ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen. Die Anregung wurde mit LEDs verschiedener Wellenlänge in verschiedenen Zeitintervallen durchgeführt und im Anschluss jeweils ein Spektrum gemessen. Die Veränderungen der Verhältnisse wurden mittels Integration signifikanter Signale verfolgt. Die Bestrahlung wurde mit LEDs der Firma *Roithner Lasertechnik GmbH* (Wellenlängenbereiche zwischen 300 und 650 nm) durchgeführt. Für Anregungen im NMR-Gerät wurden spezielle Apparaturen der Firmen *Mightex* (*Mightex FCS-0405-200 LED* (450 nm oder 470 nm)) oder *Prizmatix* (*Mic-LED-365 high-power collimated LED* (365 nm), *Mic-LED-415 high-power collimated LED* (415 nm), *UHP-Mic-LED-460 ultra high-power collimated LED* (460 nm)) benutzt, deren Lichtquelle über ein Glasfaserkabel (0.39 NA) in das NMR-Gerät geleitet wurde. Dabei wurde ein Ende der Glasfaser direkt in die zu messende Lösung getaucht.

Photostationärer Zustand (PSS): Der photostationäre Zustand (PSS) beschreibt das Isomerenverhältnis von *E/Z* am photochemischen Gleichgewicht. Erreicht werden kann dieser Zustand durch Bestrahlung mit Licht einer entsprechenden Wellenlänge. Um das Verhältnis bestimmen zu können, wurde eine Lösung der zu untersuchenden photoaktiven Substanz in deuteriertem Lösungsmittel hergestellt. Eine bestimmte Konzentration der Lösung war nicht notwendig. Die Konzentration sollte jedoch niedrig gehalten werden, da andernfalls die Bestrahlungsdauer verlängert werden könnte. Die vorbereitete Lösung wurde im NMR-Röhrchen so lange bestrahlt bis sich das Verhältnis der Isomere zueinander nicht mehr änderte. Dieser Gleichgewichtszustand entspricht dem photostationären Zustand (PSS) der gewählten Anregungswellenlänge. Die Bestimmung der Verhältnisse wurde mittels Integration von eindeutigen Signalen in den ^1H -NMR-Spektren durchgeführt. Bei nicht getrennten Signalen wurden die Integrale mit Hilfe der *line-fitting*-Funktion des *MestreNova*-Programms ermittelt. Die eingesetzten Wellenlängen der LEDs ließen sich mit Hilfe eines zuvor aufgenommenen UV/Vis-Spektrums abschätzen.

Tiefemperatur- ^1H -NMR-Messungen: Die ^1H -NMR-Messungen bei niedriger Temperatur (bis $-105\text{ }^\circ\text{C}$) wurden an einem *Jeol ECX 400* oder einem *Varian VNMR5 400* Gerät aufgenommen. Dabei wurden verschiedene deuterierte Lösungsmittel verwendet. In *Tabelle 28* sind die eingesetzten deuterierten Lösungsmittel mit dem jeweiligen Schmelzpunkt aufgelistet.

Tabelle 28 Auflistung der für ^1H -NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen verwendete Lösungsmittel zusammen mit ihren jeweiligen Schmelztemperaturen.

Lösungsmittel	Schmelztemperatur
CD_2Cl_2	-96 °C
Toluol- d_8	-84 °C
Aceton- d_6	-94 °C
Ether- d_{10}	-116 °C
Ethanol- d_6	-130 °C
Acetonitril- d_3	-46 °C

Ganz allgemein sollte vor Beginn jeder neuen Messung ein Test durchgeführt werden, ob das Produkt bei sehr tiefen Temperaturen noch im entsprechenden Lösungsmittel löslich ist. Dazu wurde eine Lösung des Produktes im jeweiligen Lösungsmittel hergestellt und in ein NMR-Röhrchen überführt. Dieses wurde sukzessive mit einem Kältebad (Pentan/ $\text{N}_2(1)$) gekühlt und beobachtet, ob ein Ausflocken der zu untersuchenden Verbindung auftrat.

Um Messungen bei sehr kurzen Messzeiten (1 – 3 s pro Spektrum) durchführen zu können, sollten gering konzentrierte Lösungen (zwischen 0.5 mM und 2 mM) hergestellt werden. Dazu wurde das Produkt mit Hilfe einer Ultrafeinwaage gewogen und in ein NMR-Röhrchen überführt. Das entsprechende Volumen des Lösungsmittels wurde mit Hilfe von *Eppendorf*-Pipetten zugegeben. Um NMR-Messungen bei -105 °C in CD_2Cl_2 zu ermöglichen, wurde eine Mischung aus $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ im Verhältnis 4:1 verwendet. Messungen bei -80 °C wurden in Toluol- d_8 bzw. CD_2Cl_2 , Messungen bei -90 °C in CD_2Cl_2 durchgeführt.

Die durchgeführten Messungen wurden in dieser Arbeit überwiegend mit gleichbleibendem Ablauf durchgeführt. Dazu wurde das NMR-Röhrchen mit der zu untersuchenden Lösung in einem ersten Schritt bei Raumtemperatur gemessen. Anschließend wurde das NMR-Gerät auf die gewünschte Temperatur gekühlt und nochmals ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen. Dadurch konnten gegebenenfalls auftretende Verschiebungen durch den Kühlprozess direkt durch Vergleich mit dem Spektrum bei Raumtemperatur bestimmt werden. Um die Probe im NMR-Gerät bestrahlen zu können, wurde eine Glasfaser (0.39 NA) an eine Hochleistungs-LED (*ultra high power UHP*) (*Mightex FCS-0405-200 LED* oder eine *Prizmatix Ultra High Power* kollimierte LED) gekoppelt und direkt in die Lösung der zu messenden Substanz eintaucht. Gleichzeitig mit dem Start der Bestrahlung wurde die Messung der NMR-Spektren begonnen. Die Messung und gleichzeitige Bestrahlung wurde für einen bestimmten Zeitraum durchgeführt, anschließend wurde die LED ausgeschaltet und für einen definierten Zeitraum ohne Licht weitergemessen. Als nächsten Schritt wurde das NMR-Röhrchen aus dem NMR-Gerät entfernt und für einen bestimmten Zeitraum (2 – 5 min) auf 23 °C erwärmt. Um eine gleichmäßige Diffusion zu

erreichen, sollte das Röhrchen dabei geschüttelt werden. Das NMR-Röhrchen wurde anschließend wieder im NMR-Gerät auf die Messtemperatur gekühlt und ein weiteres NMR-Spektrum gemessen.

Um die thermische Barriere der Rotation um die Einfachbindung am Stilbenteil zu berechnen, muss die Geschwindigkeitskonstante k_c für die Dynamik der Rotation am Koaleszenzpunkt der Verbindung ermittelt werden. Dazu wurde die Koaleszenztemperatur T_c und die maximale Aufspaltung $\Delta\nu$ der Signale bestimmt. Das zu untersuchende HTI-Derivat wurde im jeweiligen deuterierten Lösungsmittel gelöst und zur ersten Einordnung des Koaleszenzbereiches in Temperaturintervallen von 10 °C gekühlt und jeweils mittels ^1H -NMR-Spektroskopie vermessen. Anschließend wurde der Koaleszenzbereich in Schritten von 1 °C mittels NMR-Spektroskopie untersucht, um eine möglichst exakte Bestimmung der Koaleszenztemperatur T_c zu gewährleisten. Die maximale Aufspaltung $\Delta\nu$ wurde aus den Spektren bei möglichst tiefer Temperatur (zwischen -80 °C und -105 °C) ermittelt. Für die Geschwindigkeitskonstante k_c eines koaleszierenden Systems mit einer Kinetik erster Ordnung gilt (wenn die austauschenden Kerne nicht koppeln):

$$k_c = \frac{\pi\Delta\nu}{\sqrt{2}} \quad \text{Gleichung 3}$$

mit k_c = Geschwindigkeitskonstante an der Koaleszenztemperatur T_c

$\Delta\nu$ = maximale Aufspaltung der Signale.

Die Aktivierungsenergie ΔG^* kann mit Hilfe der *Eyring*-Gleichung bestimmt werden:

$$k_c = \frac{k_B T_c}{h} e^{\frac{-\Delta G^*}{RT_c}} \quad \text{Gleichung 4}$$

mit k_B = Boltzmann Konstante ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

T_c = Koaleszenztemperatur in K

h = Planck-Konstante ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

k_c = Geschwindigkeitskonstante an der Koaleszenztemperatur T_c

R = Gaskonstante ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Die Umformung der Gleichung ergibt:

$$\Delta G^* = -\ln\left(\frac{k_c \cdot h}{k_B \cdot T_c}\right) \cdot R \cdot T_c \quad \text{Gleichung 5}$$

Wird die Gleichung weiter umgeformt und für k_c entsprechend eingesetzt, ergibt sich:

$$\Delta G^* = \ln\left(\frac{k_B \cdot T_c \cdot \sqrt{2}}{\pi \cdot \Delta v \cdot h}\right) \cdot R \cdot T_c \quad \text{Gleichung 6}$$

Aus dieser Umformung folgt:

$$\Delta G^* = R \cdot T_c \cdot \left[\ln\left(\frac{k_B \cdot \sqrt{2}}{\pi \cdot h}\right) + \ln\left(\frac{T_c}{\Delta v}\right) \right] \quad \text{Gleichung 7}$$

Durch Einsetzen der bekannten Werte lässt sich die Formel auf

$$\Delta G^* = 8.314 \cdot T_c \cdot \left[22.96 + \ln\left(\frac{T_c}{\Delta v}\right) \right] \quad \text{Gleichung 8}$$

vereinfachen.

Werden die Werte für die ermittelte T_c und Δv eingesetzt, kann die thermische Barriere ΔG^* für die Rotation um die Einfachbindung zum Stilbenteil bestimmt werden.

Bestrahlungsstudien mittels UV/Vis-Spektroskopie und Bestimmung des/der isosbestischen Punkts/Punkte: Für Untersuchungen der Isomerisierungseigenschaften mittels UV/Vis-Spektroskopie wurden Lösungen der Substanzen mit bekannten Konzentrationen hergestellt. Die Lösung wurde in eine Quarz-Küvette ($d = 1 \text{ cm}$) gefüllt und ein Spektrum der reinen Substanz gemessen. Anschließend wurde für ein definiertes Zeitintervall mit einer LED einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt und wieder ein Spektrum gemessen. Dieser Vorgang wurde bis zum Erreichen des PSS wiederholt, wobei die Zeitintervalle nach und nach vergrößert wurden. Am isosbestischen Punkt ist die Absorption unabhängig von der Isomerenzusammensetzung immer gleich, so dass sich $\text{Abs}(Z) = \text{Abs}(E)$ ergibt. Dadurch ergeben sich ein oder mehrere Schnittpunkte der gemessenen Spektren. Diese Punkte wurden verwendet, um aus Isomerengemischen den molaren Absorptionskoeffizienten ε der reinen Isomere bestimmen zu können.

Tiefemperatur-UV/Vis-Messungen: UV/Vis-Messungen bei tiefen Temperaturen wurden an einem *Varian Cary® 50 Spectrophotometer* mit Hilfe einer *Optistat Oxford DN 1704-Cryoküvette* durchgeführt. Die Temperaturregelung erfolgt über ein *Oxford ITC 4* Gerät. Mit Hilfe dieser Apparatur sind Messungen bis zu -196 °C (77 K) möglich. Zur Kühlung wurde die Cryoküvette vorab evakuiert und mit flüssigem N_2 befüllt. Um eine Kondensation von H_2O im Inneren der Cryoküvette zu vermeiden, wurde mit N_2 -Gas gespült. Für die Messung wurde eine Lösung der Verbindung in einer Mischung aus Diethylether/*iso*Pentan/Ethanol (EPA) im Verhältnis von 5:5:1 hergestellt. Dabei sollte die Konzentration in etwa 10^{-5} mol/L betragen. Um ein Brechen des entstehenden organischen Glases beim Kühlprozess zu verhindern, wurde das Lösungsmittelgemisch vorab über Molsieb getrocknet, im N_2 -

Gegenstrom entgast und filtriert. Die Lösung wurde in eine Quarzküvette überführt und im N₂-Gegenstrom in der Cryoküvette positioniert. Um die Cryoküvette langsam auf die gewünschte Temperatur zu kühlen, wurde das Ventil des flüssigen Stickstoffs geöffnet und die Tropfgeschwindigkeit auf 20 K pro 5 min justiert. Dieser Kühlprozess wurde bis zu einer Temperatur von 110 K (= -163 °C) durchgeführt. Danach wurde die Kühlgeschwindigkeit auf 1 K pro Minute verlangsamt, da in diesem Temperaturbereich das Glas zu härten beginnt und durch einen langsameren Kühlprozess ein Brechen des organischen Glases verhindert werden konnte. An der gewünschten Temperatur wurde die Tropfgeschwindigkeit weiter verringert, um die Temperatur konstant zu halten. Nachdem die Cryoküvette im UV/Vis-Gerät justiert und bestenfalls fixiert wurde, konnte mit der Messung begonnen werden. Dazu wurde in bestimmten Zeitintervallen mit einer LED einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt und im Anschluss jeweils ein UV/Vis-Spektrum gemessen. Nach dem Erreichen des PSS oder einer gewissen Zeitdauer, wurde die LED ausgeschaltet und nach einem weiteren Zeitintervall ein weiteres UV/Vis-Spektrum aufgenommen, um gegebenenfalls auftretende thermische Änderungen beobachten zu können. Anschließend wurde die Cryoküvette auf eine Temperatur erwärmt, bei der das organische Glas wieder in Lösung geht (ab etwa 150 K = -123 °C). Nach 5 min bei gleichbleibender Temperatur wurde nochmals ein UV/Vis-Spektrum gemessen, um thermische Änderungen beobachten zu können. Nach dieser Messung wurde erneut auf die gewünschte Temperatur gekühlt und ein weiteres Spektrum aufgenommen. Spektrale Veränderungen durch mögliche thermische Prozesse konnten auf diese Weise durch einen direkten Vergleich einfacher beobachtet werden. Nach dieser abschließenden Messung wurde die Küvette langsam erwärmt. Zur Bestimmung des Isomerenverhältnisses könnte die Lösung aus der Quarzküvette in ein NMR-Röhrchen überführt und das Lösungsmittel über eine Kanüle am Hochvakuum entfernt werden. Der Rückstand könnte anschließend in maximal 0.5 mL des gewünschten deuterierten Lösungsmittels gelöst und ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen werden. Durch Integration eindeutiger Signale könnte das Verhältnis der Isomere zueinander bestimmt werden.

Auftrennungen mittels **HPLC (high performance liquid chromatography)** wurden an einem *Shimadzu* HPLC-Gerät bestehend aus einem *LC-20AP* Modul, einem *CTO-20A* Säulenofen, einem *SPD-M20A photodiode array* UV/Vis-Detektor und einem *CBM-20A system controller* durchgeführt. Für die Auftrennung wurden semipreparative Säulen *CHIRALPAK IC* oder *ID* (Korngröße 5 µm) der Firma *Diacel* verwendet. HPLC-Lösungsmittel (2-PrOH and *n*-Heptane) wurden von *Sigma Aldrich* oder *ROTH* bezogen. Die Lösungen der Verbindungen wurden vor dem Aufspritzen über Spritzenvorsatzfilter (Porengröße 0.2 µm) filtriert.

Bestimmung der Aktivierungsenergie ΔG^* mittels ¹H-NMR-Spektroskopie: Um die Aktivierungsenergie ΔG^* der thermischen Isomerisierung von *Z*→*E* bzw. von *E*→*Z* und damit das thermodynamisch stabilere Isomer zu ermitteln, wurde eine Lösung der zu untersuchenden Substanz in deuteriertem

Lösungsmittel hergestellt und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie das anfängliche Verhältnis der Isomere zueinander bestimmt. Da zu Beginn der Messreihe noch nicht abzusehen ist, welches Isomer das thermodynamisch stabilere bildet, sollte die Messung ausgehend von Lösungen beider reinen *Z*- bzw. *E*-Isomere oder der jeweils angereicherten Lösung der Isomere gestartet werden. Falls möglich, wurden dazu die *Z*- und *E*-Isomere vor der Messreihe säulenchromatographisch oder mittels semipräparativer HPLC getrennt. Bei HTI-Derivaten, deren *Z*- und *E*-Isomere nicht getrennt werden konnten, wurde eine Lösung der Verbindung hergestellt und diese mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bis zum photochemischen Gleichgewicht (PSS) isomerisiert. Das dabei erhaltene Verhältnis der Isomere zueinander wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch Integration eindeutiger Signale ermittelt und bildete somit das Startverhältnis der Messreihe. Im weiteren Verlauf wurden die vorbereiteten NMR-Röhrchen mit den anfänglichen reinen Isomeren oder den Isomerengemischen der zu untersuchenden Verbindung bei konstanter Temperatur gelagert und in bestimmten Zeitintervallen jeweils ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessen, in dem die veränderten Verhältnisse der Isomere zueinander mittels Integration analysiert wurden. Die Lagertemperatur wurde an die Geschwindigkeit der thermischen Isomerisierung angepasst. Sehr schnell ablaufende Prozesse wurden unter Kühlung oder bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Bei langsamen Prozessen wurden die Lösungen geheizt. Als geeignete heizbare deuterierte Lösungsmittel wurden Toluol- d_8 oder *o*-Xylol- d_{10} mit Siedetemperaturen von $110\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $135\text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt. Zur Veranschaulichung wurde in allen Auswertungen die Abnahme des metastabilen Isomers graphisch in einem Diagramm dargestellt. Die Darstellung zeigt den kinetischen Verlauf der thermischen Isomerisierung. Für die Berechnung der Aktivierungsenergie ist die graphische Darstellung nicht notwendig. In *Abbildung 201* ist ein Beispiel für ein Diagramm gezeigt.

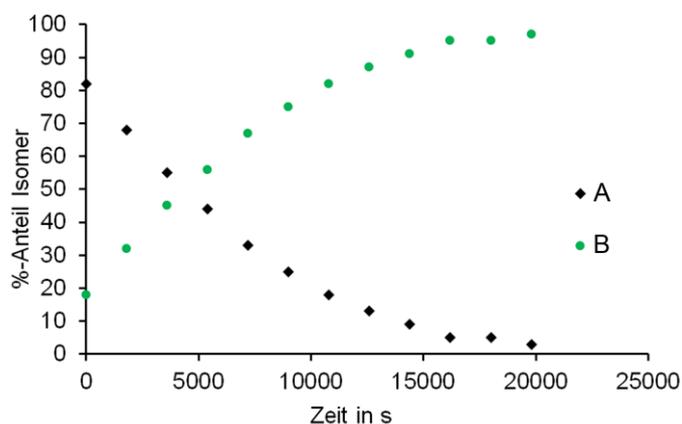
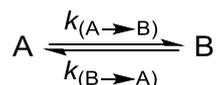


Abbildung 201 Beispiel eines Diagramms zur Veranschaulichung der Abnahme eines Isomers A (schwarz) und der Zunahme des anderen Isomers B (grün) im Verlauf der Zeit. Der Prozentanteil der Isomere ist gegen die Zeit t in min aufgetragen.

Die thermische Isomerisierung von *Z* nach *E* oder umgekehrt folgt der Kinetik einer unimolekularen Reaktion erster Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist linear von der Abnahme des metastabilen Isomers abhängig. Im weiteren Verlauf der Erklärungen und Herleitungen wurden die Isomere *Z* und *E* durch eine verallgemeinerte Form A und B ersetzt. Für ein thermisches Gleichgewicht



lässt sich die Aktivierungsenergie ΔG^* über die *Eyring*-Gleichung berechnen:

$$k_{(A \rightarrow B)} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G^*}{RT}} \quad \text{Gleichung 9}$$

mit k_B = Boltzmann Konstante ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

T = Temperatur in K

h = Planck-Konstante ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

$k_{(A \rightarrow B)}$ = Geschwindigkeitskonstante der thermischen Isomerisierung A nach B

R = Gaskonstante ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Für die thermische Umwandlung $A \rightarrow B$ muss das Verhältnis der Isomere am thermischen Gleichgewicht in die Berechnung miteinbezogen werden. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k wird der der Logarithmus der Abnahme von A gegen die Zeit t aufgetragen. *Abbildung 202* zeigt ein Beispieldiagramm.

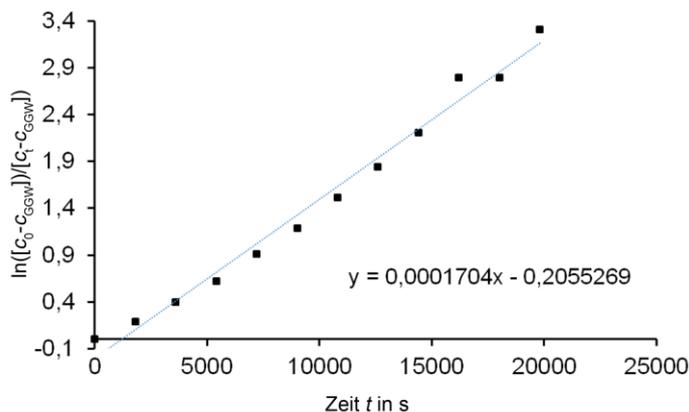


Abbildung 202 Kinetische Analyse des thermischen Gleichgewichts $A \leftrightarrow B$. Die Auftragung des Logarithmus gegen die Zeit t ergibt eine lineare Abhängigkeit, dessen Steigung der Ausgleichgeraden der Geschwindigkeitskonstanten k entspricht.

Wenn die thermische Isomerisierung nicht in 100% des anderen Isomers resultiert und sich ein thermisches Gleichgewicht einstellt, setzt sich die Abnahme des Isomers A aus dem dynamischen Gleichgewicht der Prozesse $A \rightarrow B$ und $B \rightarrow A$ zusammen. Damit ergibt sich für den Logarithmus:

$$\ln\left(\frac{(c(A_0) - c(A_{GGW}))}{(c(A_t) - c(A_{GGW}))}\right) = (k_{(A \rightarrow B)} + k_{(B \rightarrow A)})_t \quad \text{Gleichung 10}$$

mit $c(A_0)$ = Anteil des Isomers A zu Beginn der Messreihe
 $c(A_{GGW})$ = Anteil des Isomers A am thermischen Gleichgewicht
 $c(A_t)$ = Anteil des Isomers A am entsprechenden Zeitpunkt der Messung
 $k_{(A \rightarrow B)}$ = Geschwindigkeitskonstante der A \rightarrow B-Isomerisierung am Zeitpunkt t
 $k_{(B \rightarrow A)}$ = Geschwindigkeitskonstante der B \rightarrow A-Isomerisierung am Zeitpunkt t .

Um die Geschwindigkeitskonstante $k_{(A \rightarrow B)}$ des thermischen Prozesses A \rightarrow B zu bestimmen, wird die Steigung der Ausgleichsgeraden (= m) aus der logarithmischen Auftragung in *Abbildung 202* in folgende Gleichung 3

$$k_{(A \rightarrow B)} = \frac{m}{1 + \frac{c(A_{GGW})}{c(B_{GGW})}} \quad \text{Gleichung 11}$$

eingesetzt. Bei Beachtung des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{c(A_{GGW})}{c(B_{GGW})} = \frac{k_{(B \rightarrow A)}}{k_{(A \rightarrow B)}} \quad \text{Gleichung 12}$$

mit $c(B_{GGW})$ = Anteil des Isomers B am thermischen Gleichgewicht

kann die Geschwindigkeitskonstante $k_{(A \rightarrow B)}$ dieser Kinetik erster Ordnung berechnet werden. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{(A \rightarrow B)}$ gilt für die jeweilige Messtemperatur T der durchgeführten Messreihe.

Bei einer thermischen Umsetzung A \rightarrow B, die in 100% des B-Isomers resultiert, entspricht die Geschwindigkeitskonstante $k_{(A \rightarrow B)}$ der Steigung der Ausgleichsgeraden aus *Abbildung 202* und kann direkt für die nachfolgende Berechnung eingesetzt werden.

Durch Umformen der *Eyring*-Gleichung in:

$$\Delta G^* = -\ln\left(\frac{k_{(A \rightarrow B)} \cdot h}{k_B \cdot T}\right) \cdot R \cdot T \quad \text{Gleichung 13}$$

und Einsetzen der erforderlichen Werte ergibt sich:

$$\Delta G^* = 8.314 \cdot T \cdot \left[23.760 + \ln\left(\frac{T}{k_{(A \rightarrow B)}}\right)\right] \quad \text{Gleichung 14}$$

Durch Einsetzen der Werte für die Geschwindigkeitskonstante $k_{(A \rightarrow B)}$ und der Temperatur T lässt sich die Aktivierungsenergie ΔG^* berechnen. Die Anwendung der *Eyring*-Gleichung ist auf alle in dieser Arbeit berechneten thermischen Barrieren übertragbar. Die Berechnungen der Aktivierungsenergie ΔG^* der thermischen Helixinversion in den Motoren **1** und **3** wurden nach dem gleichen Prinzip durchgeführt. Die erforderlichen Messdaten wurden mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie ermittelt. Dazu wurde das metastabile Isomer photochemisch angereichert und anschließend dessen thermischer Abbau durch ^1H -NMR-Messungen in regelmäßigen Abständen im Dunklen ohne Belichtung bei gleichbleibender Temperatur bestimmt.

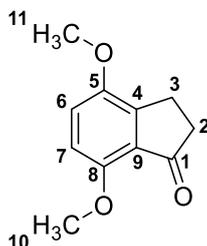
10.2 Experimentelle Methoden

Die Synthesevorschriften wurden überwiegend nach bekannten Literaturvorschriften oder Abwandlungen davon durchgeführt. Für das Arbeiten unter Schutzgas in trockenen Gefäßen wurden die Glasgeräte dreimal abwechselnd mit einem Bunsenbrenner unter Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff (N₂) oder Argon gespült. In allen Versuchsvorschriften wurde das Arbeiten unter Schutzgas, falls nötig, angegeben. Entgast wurde entweder im Argon- oder N₂-Gegenstrom. Alle Produkte wurden nach der Aufreinigung an einer Hochvakuumpumpe getrocknet.

Bei Verbindungen mit unterschiedlicher Konfiguration (*Z*- oder *E*-Isomere) wurde die Analytik anhand der aus der Synthese bzw. Aufreinigung erhaltenen Produkte angegeben. Nicht immer konnten sowohl die *Z*-Isomere als auch *E*-Isomere analytisch zugeordnet werden. Abweichungen von diesen Angaben ergaben sich aus spezifischen strukturellen Details, die mit der Analyse mittels NMR-Spektroskopie erklärt und für den speziellen Fall angegeben wurden.

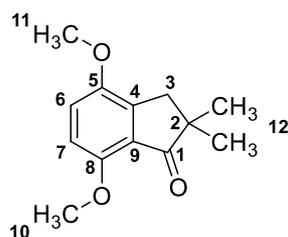
Alle Atome für die Zuordnungen mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie wurden beliebig durchnummeriert und entsprechen nicht der IUPAC-konformen Nummerierung.

4,7-Dimethoxy-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on **83**^[63]



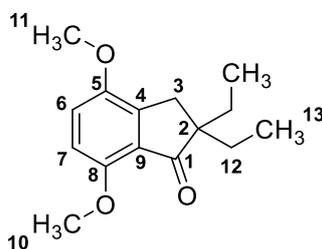
In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre Phosphorpentoxid (9.45 g, 33.3 mmol, 3.5 Äquiv.) mit Methansulfonsäure (25 mL) für eine Stunde bei 50 °C gerührt. Nachdem das Gemisch abgekühlt war, wurde mit CH₂Cl₂ (50 mL) verdünnt. 3-(2,5-Dimethoxyphenyl)propansäure **84** (2.0 g, 9.5 mmol, 1 Äquiv.) wurde in CH₂Cl₂ (40 mL) gelöst und bei 23 °C langsam zur ersten Lösung zugetropft. Die Reaktion wurde nach 16 h durch Zugabe von Eiswasser (200 mL) beendet und mit NaOH (2M) auf pH = 8 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 7:3) wurde das Produkt **83** (1.36 g, 7.06 mmol, 75%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.01 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 1H, H-C(6)), 6.75 (*d*, 1H, H-C(7)), 3.85 (*s*, 3H, H-C(10)), 3.84 (*s*, 3H, H-C(11)), 2.97 – 2.92 (*m*, 2H, H-C(3)), 2.61 – 2.56 (*m*, 2H, H-C(2)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 204.7 (C(1)), 152.1 (C(8)), 151.1 (C(5)), 146.4 (C(4)), 126.8 (C(9)), 117.0 (C(6)), 110.0 (C(7)), 56.3 (C(10,11)), 37.2 (C(2)), 22.7 (C(3)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₁H₁₂O₃]⁺: 192.0786; gefunden: 192.0781; R_f (*i*Hex/EtOAc 7:3) = 0.19.

4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on ¹³1


Indanon **83** (500 mg, 2.6 mmol) wurde in Ethylenglycoldimethylether (13 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde portionsweise NaH (228 mg, 9.5 mmol, 60% auf Mineralöl, 2.2 Äquiv.) gegeben und der Reaktionsansatz 20 min bei 0 °C gerührt. Im Anschluss wurde MeI (0.36 mL, 812 mg, 5.7 mmol, 2.2 Äquiv.) bei gleichbleibender Temperatur langsam zugetropft und 1 h gerührt. Der Ansatz wurde auf 23 °C erwärmt und weitere 18 h gerührt. Nach Beenden der Reaktion mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (75 mL) wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 150 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde das Produkt **81** (526 mg, 2.39 mmol, 92%) als blassgelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.02 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 1H, H-C(6)), 6.76 (*d*, *J* = 8.8 Hz, 1H, H-C(7)), 3.86 (*s*, 3H, H-C(10)), 3.83 (*s*, 3H, H-C(11)), 2.83 (*s*, 2H, H-C(3)), 1.16 (*s*, 6H, H-C(12)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 209.1 (C(1)), 152.5 (C(8)), 151.1 (C(5)), 143.2 (C(4)), 124.9 (C(9)), 117.1 (C(6)), 110.1 (C(7)), 56.3 (C(10,11)), 45.8 (C(2)), 39.5 (C(3)), 25.8 (C(12)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₃H₁₆O₃]⁺: 220.1099; gefunden: 220.1089; R_f (*i*Hex/EtOAc 7:3) = 0.32.

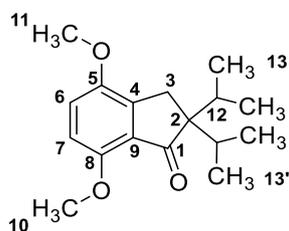
2,2-Diethyl-4,7-dimethoxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-on ¹³1


Indanon **83** (1.0 g, 5.2 mmol) wurde in Ethylenglycoldimethylether (5 mL) gelöst und zu einer Lösung aus NaH (799 mg, 33.3 mmol, 60% auf Mineralöl, 4 Äquiv.) in Ethylenglycoldimethylether (2 mL) zugegeben. Das Gemisch wurde 45 min bei 85 °C refluxiert und anschließend auf 0 °C gekühlt. Ethyliodid (1.7 mL, 3.2 g, 20.8 mmol, 4 Äquiv.) wurde zugetropft und die Reaktion 1 h bei 0 °C gerührt. Im Anschluss wurde der Ansatz auf 23 °C erwärmt und weitere 23 h gerührt. Nach Beenden der Reaktion mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (50 mL) wurde die wässrige Phase mit EtOAc (3 x

100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) gereinigt, wodurch das Produkt **87** (297 mg, 1.2 mmol, 23%) als blassgelber Feststoff erhalten werden konnte.

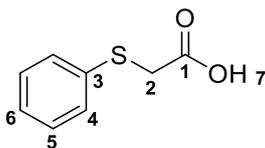
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.00 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 1H, H-C(6)), 6.73 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 1H, H-C(7)), 3.85 (*s*, 3H, H-C(10)), 3.84 (*s*, 3H, H-C(11)) 2.81 (*s*, 2H, H-C(3)), 1.66 – 1.48 (*m*, 4H, H-C(12)), 0.74 (*t*, *J* = 7.4 Hz, 6H, H-C(13)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 209.2 (C(1)), 151.9 (C(8)), 150.9 (C(5)), 144.5 (C(4)), 127.0 (C(9)), 116.9 (C(6)), 110.0 (C(7)), 56.3 (C(10,11)), 53.7 (C(2)), 33.5 (C(3)), 30.4 (C(12)), 8.9 (C(13)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₅H₂₀O₃]⁺: 248.1412; gefunden: 248.1403; R_f (*i*Hex/EtOAc 8:2) = 0.24.

2,2-Diisopropyl-4,7-dimethoxy-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on **88**^[131]



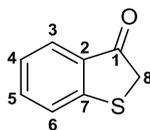
Indanon **83** (1.0 g, 5.2 mmol) wurde in Ethylenglycoldimethylether (5 mL) gelöst und zu einer Lösung aus NaH (799 mg, 33.3 mmol, 60% auf Mineralöl, 4 Äquiv.) in Ethylenglycoldimethylether (2 mL) zugegeben. Das Gemisch wurde 30 min bei 85 °C refluxiert und anschließend auf 0 °C gekühlt. Isopropyliodid (1.7 mL, 3.2 g, 20.8 mmol, 4 Äquiv.) wurde zugetropft und die Reaktion 1 h bei 0 °C gerührt. Im Anschluss wurde der Ansatz auf 23 °C erwärmt und weitere 24 h gerührt. Nach Beenden der Reaktion mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (50 mL) wurde mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) gereinigt, wodurch das Produkt **88** (243 mg, 0.88 mmol, 17%) als blassgelber Feststoff erhalten werden konnte.

Eine Vollanalytik wurde nicht durchgeführt: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 6.95 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 1H, H-C(6)), 6.69 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 1H, H-C(7)), 3.87 (*s*, 3H, H-C(10)), 3.86 (*s*, 3H, H-C(11)), 2.76 (*s*, 2H, H-C(3)), 2.29 – 2.06 (*m*, 2H, H-C(12)), 0.90 (*d*, *J* = 6.7 Hz, 6H, H-C(13)), 0.81 (*d*, *J* = 6.9 Hz, 6H, H-C(13')) ppm; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.14.

2-Phenylthioessigsäure **82**^[132]

Bromessigsäure (5.0 g, 36 mmol) wurde in Aceton gelöst (15 mL), auf 0 °C gekühlt und 15 min gerührt. Anschließend wurde K₂CO₃ (14.9 g, 108.0 mmol, 3 Äquiv.) zugegeben und weitere 15 min gerührt. Thiophenol (4.4 mL, 4.8 g, 43 mmol, 1.2 Äquiv.) wurde langsam zugetropft und die Reaktion 1.5 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit CH₂Cl₂ (3 x 100 mL) gewaschen. Der verbliebene Feststoff wurde mittels HCl (2 M) auf pH = 2 eingestellt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt **82** (5.6 g, 33 mmol, 92%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Da diese Verbindung kommerziell erhältlich ist und im weiteren Verlauf von *Sigma Aldrich* bezogen wurde, wird keine Vollanalytik angegeben: HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₈H₈O₂S]⁺: 168.0245; gefunden: 168.0238.

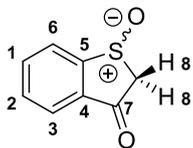
Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on **80**^[133]

Phenylthioessigsäure **82** (5.0 g, 29.7 mmol) wurde in SOCl₂ (10 mL) gelöst und 14 h bei 23 °C gerührt. Überschüssiges SOCl₂ wurde über eine mit flüssigem N₂ gekühlte Kühlfalle *in vacuo* entfernt. Der dabei erhaltene gelbe flüssige Rückstand wurde unter N₂-Atmosphäre in Dichlorethan aufgenommen und auf 0 °C gekühlt. AlCl₃ (4.8 g, 35.7 mmol, 1.2 Äquiv.) wurde in Portionen über einen Zeitraum von 2 min zugegeben und die Reaktion 5 min bei 0 °C gerührt. Im Anschluss wurde der Ansatz weitere 1.5 h bei 23 °C gerührt. Nach Beenden der Reaktion mit Eiswasser/HCl (2 M, 150 mL) wurde mit CH₂Cl₂ (4 x 150 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und das Produkt **80** (2.3 g, 15.6 mmol, 53%) als rötlicher Feststoff erhalten. Da sich das Produkt an Sauerstoff und bei säulenchromatographischer Reinigung zersetzt, wurde auf eine säulenchromatographische Aufreinigung verzichtet und das nach der Extraktion erhaltene Rohprodukt für weitere Reaktionen eingesetzt.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.75 (*d*, *J* = 7.8 Hz, 1H, H-C(3)), 7.57 (*ddd*, *J* = 8.4, 7.1, 1.4 Hz, 1H, H-C(5)), 7.46 (*d*, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-C(6)), 7.23 (*ddd*, *J* = 8.0, 7.1, 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 3.79 (*s*, 2H, H-C(8)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 200.3 (C(1)), 154.7 (C(7)), 136.1 (C(5)), 131.6 (C(2)),

126.9 (C(3)), 125.2 (C(4)), 125.1 (C(6)), 39.8 (C(8)) ppm; $R_f(iHex/EtOAc\ 9:1) = 0.31$; HRMS (EI⁺), [M⁺]: m/z berechnet für [C₈H₆OS]⁺: 150.0139; gefunden: 150.0142.

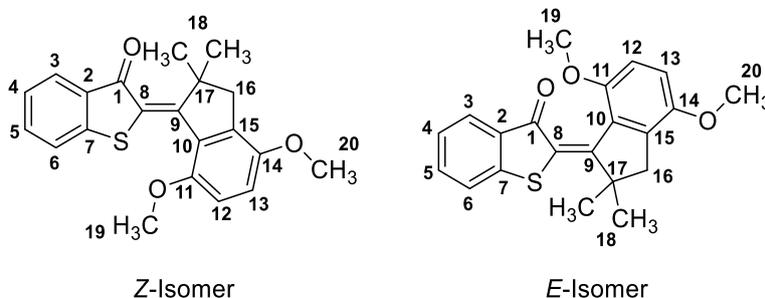
Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid **86**



Benzothiophenon **80** (750 mg, 4.99 mmol) wurde in konz. AcOH (7 mL) gelöst und mit NaBO₃ · 4 H₂O (845 mg, 5.49 mmol, 1.1 Äquiv.) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde 3 h bei 23 °C gerührt und anschließend mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung (75 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (1 x 100 mL) und CH₂Cl₂ (2 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, EtOAc) gereinigt und das Produkt **86** (577 mg, 3.47 mmol, 70%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 8.08$ (*dt*, $J = 7.8, 0.8$ Hz, 1H, H-C(6)), 7.97 (*ddd*, $J = 7.7, 1.2, 0.7$ Hz, 1H, H-C(3)), 7.93 (*ddd*, $J = 7.7, 7.3, 1.2$ Hz, 1H, H-C(1)), 7.78 (*td*, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1H, H-C(2)), 4.32 (*d*, $J = 17.4$ Hz, 1H, H-C(8)), 3.62 (*d*, $J = 17.4$ Hz, 1H, H-C(8)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 194.5$ (C(7)), 154.6 (C(5)), 137.1 (C(1)), 133.9 (C(4)), 133.4 (C(2)), 128.3 (C(6)), 126.2 (C(3)), 62.0 (C(8)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: m/z berechnet für [C₈H₆O₂S]⁺: 166.0089; gefunden: 166.0084; $R_f(iHex/EtOAc\ 1:1) = 0.15$, EA berechnet (%) für C₈H₆O₂S: C 57.82, H 3.64, S 19.29, gefunden C 57.89, H 3.69, S 19.34.

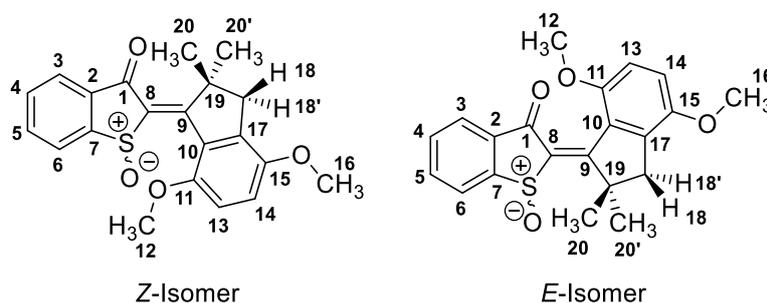
(*Z/E*)-2-(4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on **79**



Indanon **81** (380 mg, 1.7 mmol) wurde zusammen mit Benzothiophenon **80** (278 mg, 1.9 mmol, 1.1 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ (2.5 mL) gelöst und bei 23 °C mit BF₃·OEt₂ (1.1 mL, 1.3 g, 9.2 mmol, 5 Äquiv.) versetzt. Die Reaktion wurde 24 h bei 23 °C gerührt und anschließend nochmals mit BF₃·OEt₂

(1.0 mL, 1.2 g, 8.1 mmol, 4.5 Äquiv.) versetzt. Der Ansatz wurde weitere 24 h bei 23 °C gerührt und die Reaktion durch Zugabe von H₂O (50 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt **79** wurde als *Z/E*-Mischung erhalten und ohne Aufreinigung für den nächsten Schritt in der nachfolgenden Oxidation eingesetzt.

(*Z/E*)-2-(4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid **1**



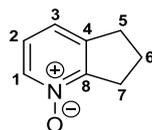
Das Rohprodukt **79** aus der vorhergehenden Reaktion wurde in konz. AcOH (14 mL) gelöst und mit H₂O₂ (5.6 mL, 30%) versetzt. Nach 2 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung (150 mL) beendet und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 6:4) wurde das Produkt **1** (75 mg, 0.2 mmol 12% über 2 Stufen) als gelber Feststoff als Gemisch der beiden *Z*- und *E*-Isomere erhalten.

Z-Isomer: ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.99 (*dd*, J = 7.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.95 (*dd*, J = 7.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.83 (*td*, J = 7.5, 1.2 Hz, 1H, H-C(5)), 7.69 (*td*, J = 7.4, 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 7.05 (*d*, J = 8.8 Hz, 1H, H-C(14)), 6.85 (*d*, J = 8.8 Hz, 1H, H-C(13)), 4.03 (*s*, 3H, H-C(12)), 3.83 (*s*, 3H, H-C(16)), 2.99 (*d*, J = 16.4 Hz, 1H, H-C(18)), 2.91 (*d*, J = 16.4 Hz, 1H, H-C(18')), 1.54 (*s*, 3H, H-C(20)), 1.52 (*s*, 3H, H-C(21)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) δ = 185.4 (C(1)), 170.7 (C(9)), 152.0 (C(11)), 151.1 (C(7)), 150.6 (C(15)), 144.0 (C(8)), 139.3 (C(17)), 136.3 (C(2)), 135.6 (C(5)), 132.2 (C(4)), 127.0 (C(10)), 126.8 (C(6)), 125.0 (C(3)), 116.9 (C(14)), 110.0 (C(13)), 56.5 (C(16)), 55.5 (C(12)), 52.4 (C(19)), 47.6 (C(18)), 28.6 (C(20')), 25.7 (C(20)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3425_w, 2940_w, 2663_w, 2476_{vw}, 2004_{vw}, 1673_s, 1586_m, 1541_s, 1488_s, 1451_s, 1381_w, 1360_w, 1334_m, 1319_w, 1292_m, 1194_m, 1171_m, 1113_m, 1099_m, 1063_{vs}, 1035_{vs}, 1004_m, 991_m, 955_s, 938_m, 916_m, 879_m, 821_m, 806_s, 790_m, 759_s, 748_s, 713_s, 696_m, 669_m, 689_m, 660_s; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) 400 (5200 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 355 (10800 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 341 (10500 L·mol⁻¹·cm⁻¹) nm; Smp: 215 °C; R_f (*i*Hex:EtOAc 6:4) = 0.08. *E*-Isomer: ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.06 (*d*, J = 7.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.98 (*d*, J = 7.5 Hz, 1H, H-C(3)), 7.85 (*td*, J = 7.5, 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.73 (*td*, J = 7.4, 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 6.99 (*d*, J = 8.9 Hz, 1H, H-C(14)),

6.76 (*d*, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-C(13)), 3.84 (*s*, 3H, H-C(16)), 3.76 (*s*, 3H, H-C(12)), 3.07 (*d*, $J = 15.4$ Hz, 1H, H-C(18)), 2.90 (*d*, $J = 15.4$ Hz, 1H, H-C(18')), 1.95 (*s*, 3H, H-C(20)), 1.38 (*s*, 3H, H-C(20')) ppm; ^{13}C -NMR (201 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 182.7$ (C(1)), 169.2 (C(9)), 153.0 (C(11)), 149.8 (C(15)), 149.2 (C(7)), 140.0 (C(8)), 137.4 (C(17)), 135.5 (C(2)), 134.7 (C(5)), 132.3 (C(4)), 128.7 (C(10)), 126.8 (C(6)), 124.8 (C(3)), 115.7 (C(14)), 109.6 (C(13)), 56.0 (C(16)), 55.1 (C(12)), 52.3 (C(19)), 46.3 (C(18)), 28.1 (C(21)), 25.8 (C(20)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3419 m , 2954 m , 2834 vw , 2780 vw , 2666 w , 2568 vw , 2512 vw , 2471 vw , 2155 vw , 1675 vs , 1588 m , 1548 m , 1491 s , 1465 s , 1451 s , 1437 m , 1412 m , 1384 m , 1363 w , 1334 m , 1317 m , 1262 s , 1215 s , 1172 m , 1163 m , 1137 w , 1118 m , 1097 m , 1070 s , 1037 s , 1002 s , 959 s , 863 m , 797 m , 783 m , 753 vs , 711 s , 668 s , 668 vs ; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) 420 (3700 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 341 (12200 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm; Smp: 186 °C; R_f (*i*Hex/EtOAc 6:4) = 0.26.

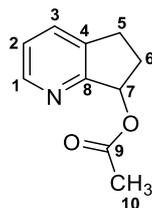
Für beide Isomere: HRMS (EI⁺), [M^+]: m/z berechnet für $[\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}]^+$: 368.1082; gefunden: 368.1070; EA berechnet (%) für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$: C 68.46, H 5.47, S 8.70, gefunden C 56.74, H 3.01, S 10.24.

6,7-Dihydro-5H-cyclopenta[*b*]pyridin-1-oxid **92**



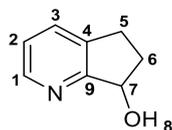
6,7-Dihydro-5H-cyclopenta[*b*]pyridin **91** (5.00 g, 4.91 mL, 42.0 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst und *m*CPBA (7.24 g, 42.0 mmol, 1 Äquiv) zugegeben. Die Reaktion wurde 16 h bei 23 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , EtOAc \rightarrow $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1) wurde das Produkt **92** (4.59 g, 33.9 mmol, 81%) als farbloser Feststoff erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.94$ (*dd*, $J = 6.2, 1.0$ Hz, 1H, H-C(1)), 7.11 – 7.02 (*m*, 2H, H-C(3,2)), 3.07 (*t*, $J = 7.7$ Hz, 2H, H-C(7)), 2.99 (*t*, $J = 7.8$ Hz, 2H, H-C(5)), 2.14 (*q*, $J = 7.8$ Hz, 2H, H-C(6)) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 153.4$ (C(8)), 142.9 (C(4)), 137.5 (C(1)), 124.3 (C(2)), 122.5 (C(3)), 32.1 (C(5)), 30.0 (C(7)), 22.5 (C(6)) ppm; R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 96:4) = 0.13; HRMS (EI⁺), [M^+]: m/z berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}]^+$: 135.0684; gefunden: 135.0679.

6,7-Dihydro-5H-cyclopenta[*b*]pyridin-7-yl-acetat **93**

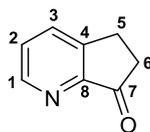
Verbindung **92** (5.00 g, 37.0 mmol) wurde in Essigsäureanhydrid (20 mL) gelöst und 20 h bei 23 °C gerührt. Das überschüssige Anhydrid wurde *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 1:1). Das Produkt **93** (5.23 g, 29.5 mmol, 80%) wurde als bräunliches Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.43 (*d*, *J* = 4.8 Hz, 1H, H-C(1)), 7.58 (*dd*, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 1H, H-C(3)), 7.16 (*dd*, *J* = 7.7, 4.8 Hz, 1H, H-C(2)), 6.09 (*dd*, *J* = 7.5, 4.7 Hz, 1H, H-C(7)), 3.08 – 2.99 (*m*, 1H, H-C(5)), 2.90 – 2.80 (*m*, 1H, H-C(5')), 2.60 – 2.50 (*m*, 1H, H-C(6)), 2.09 – 1.98 (*m*, 1H, H-C(6')), 2.05 (*s*, 3H, H-C(10)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 170.8 (C(9)), 161.1 (C(8)), 149.0 (C(1)), 137.9 (C(4)), 133.4 (C(3)), 123.7 (C(2)), 77.4 (C(7)), 31.1 (C(6)), 28.2 (C(5)), 21.4 (C(10)) ppm; R_f(*i*Hex/EtOAc 1:1) = 0.23; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₀H₁₁NO₂]⁺: 177.0790; gefunden: 177.0779.

6,7-Dihydro-5H-cyclopenta[*b*]pyridin-7-ol **94**

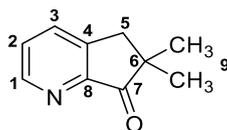
Zu einer Lösung aus **93** (1.89 g, 10.7 mmol) in EtOH (5 mL) wurde bei 23 °C eine Lösung aus KOH (0.59 g, 10.7 mmol, 1 Äquiv.) in EtOH (10mL) zugegeben. Der Ansatz wurde 21 h bei 23 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, EtOAc) wurde das Produkt **94** (1.27 g, 9.37 mmol, 87%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.39 (*d*, *J* = 4.9 Hz, 1H, H-C(1)), 7.58 (*d*, *J* = 7.6 Hz, 1H, H-C(3)), 7.15 (*dd*, *J* = 7.6, 4.9 Hz, 1H, H-C(2)), 5.17 (*t*, *J* = 6.8, 6.8 Hz, 1H, H-C(8)), 3.06 – 2.96 (*m*, 1H, H-C(5')), 2.88 – 2.76 (*m*, 1H, H-C(5)), 2.57 – 2.46 (*m*, 1H, H-C(6')), 2.03 – 1.91 (*m*, 1H, H-C(6)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 165.6 (C(9)), 148.3 (C(1)), 137.0 (C(4)), 133.7 (C(3)), 123.2 (C(2)), 75.0 (C(7)), 33.5 (C(6)), 27.9 (C(5)) ppm; R_f(EtOAc) = 0.15; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₈H₈NO]⁺: 134.0606; gefunden: 134.0604.

5,6-Dihydro-7H-cyclopenta[*b*]pyridin-7-on **95**

Unter N₂-Atmosphäre wurde Oxalylchlorid (0.64 mL, 0.94 g, 7.40 mmol, 1 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ (7 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde Dimethylsulfoxid (1.05 mL, 1.16 g, 14.8 mmol, 2 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ (14 mL) langsam zu getropft. Der Reaktionsansatz wurde 30 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus NEt₃ (4.10 mL, 2.99 g, 29.6 mmol, 4 Äquiv.) und **94** (1.00 g, 7.40 mmol) in trockenem CH₂Cl₂ (2 mL) bei -78 °C langsam zur Reaktionslösung gegeben. Die Reaktion wurde 1.5 h bei -78 °C gerührt und durch Zugabe von H₂O (100 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 1:1 → EtOAc) wurde das Produkt **95** (0.81 g, 6.07 mmol, 82%) als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

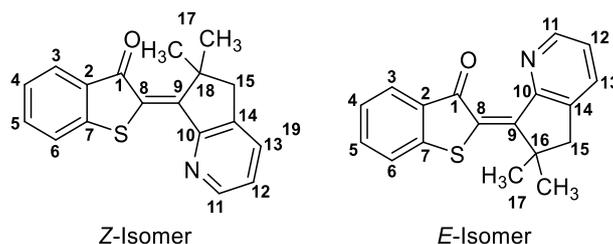
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.71 (*d*, *J* = 4.6 Hz, 1H, H-C(1)), 7.89 (*dd*, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.43 (*dd*, *J* = 7.9, 4.5 Hz, 1H, H-C(2)), 3.16–3.11 (*m*, 2H, H-C(5)), 2.72–2.66 (*m*, 2H, H-C(6)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 205.8 (C(7)), 154.7 (C(8)), 151.0 (C(1)), 150.4 (C(4)), 135.8 (C(3)), 127.7 (C(2)), 35.5 (C(6)), 24.0 (C(5)) ppm; R_f(EtOAc) = 0.26; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₈H₇NO]⁺: 133.0528; gefunden: 133.0521.

6,6-Dimethyl-5,6-dihydro-7H-cyclopenta[*b*]pyridin-7-on **90**

Verbindung **95** (0.50 g, 3.75 mmol) wurde in Ethylenglycoldimethylether (10 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. NaH (0.38 g, 13.2 mmol, 60% auf Mineralöl, 2.2 Äquiv.) wurde langsam bei 0 °C zugegeben, der Ansatz für 1 h gerührt und anschließend MeI (0.51 mL, 1.17 g, 8.26 mmol, 2.2 Äquiv.) zugegeben. Nach 5 min wurde das Reaktionsgemisch auf 23 °C erwärmt und die Reaktion weitere 18 h bei 23 °C gerührt. Nach Beenden der Reaktion mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (50 mL) wurde die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1 → EtOAc, 2% NEt₃) wurde das Produkt **90** (0.41 g, 2.57 mmol, 69%) als bräunliches Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.73 (*dd*, J = 4.5, 0.8 Hz, 1H, H-C(1)), 7.84 (*dd*, J = 7.8, 1.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.45 (*dd*, J = 7.8, 4.5 Hz, 1H, H-C(2)), 2.99 (*s*, 2H, H-C(5)), 1.23 (*s*, 6H, H-C(9)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 210.7 (C(7)), 153.4 (C(8)), 151.4 (C(1)), 147.9 (C(4)), 135.8 (C(3)), 128.1 (C(2)), 44.8 (C(6)), 40.9 (C(5)), 25.5 (C(9)) ppm; $R_f(i\text{Hex}/\text{EtOAc } 1:1)$ = 0.22; HRMS (EI^+), $[\text{M}^+]$: m/z berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}]^+$: 161.0841; gefunden: 161.0835.

(*Z/E*)-2-(6,6-Dimethyl-5,6-dihydro-7*H*-cyclopenta[*b*]pyridine-7-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on 89



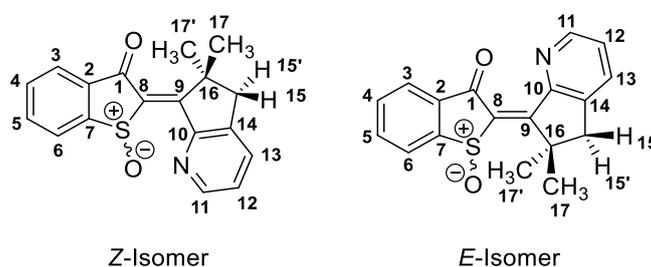
Indanon **90** (0.285 g, 1.77 mmol) wurde unter N_2 -Atmosphäre in trockenem CH_2Cl_2 (1.8 mL) gelöst (= Lösung A) und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. In einem zweiten Kolben wurde Benzothiophenon **80** in trockenem CH_2Cl_2 (3.8 mL) gelöst (= Lösung B) und ebenfalls auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu Lösung B wurde $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (0.62 mL, 5.31 mmol, 3 Äquiv.) gegeben und das entstandene Reaktionsgemisch sofort zu Lösung A zugetropft. Der Ansatz wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, 15 min bei dieser Temperatur gerührt und erneut auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde BCl_3 (1.15 mL, 1 M in CH_2Cl_2 , 1.15 Äquiv.) zugegeben und der Ansatz weitere 20 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Reaktion wurde mit gesättigter, wässriger NaHCO_3 -Lösung (20 mL) beendet, die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (4 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *iHex*/*EtOAc* 9:1 \rightarrow 1:1, 0.5% NEt_3) wurde das Produkt **89** (0.149 g, 0.051 mmol, 80%) als Mischung aus *Z*- und *E*-Isomer erhalten. Eine Umkristallisation aus Heptan ergab orange Nadeln des reinen *Z*-Isomers.

Z-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.68 (*d*, J = 6.3 Hz, 1H, H-C(11)), 7.79 (*d*, J = 7.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.64 (*d*, J = 7.7 Hz, 1H, H-C(13)), 7.54 (*t*, J = 7.6 Hz, 1H, H-C(5)), 7.48 (*d*, J = 7.8 Hz, 1H, H-C(6)), 7.27 – 7.22 (*m*, 2H, H-C(4,12)), 3.09 (*s*, 2H, H-C(15)), 1.68 (*s*, 6H, H-C(17)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 189.8 (C(1)), 158.7 (C(10)), 158.2 (C(9)), 149.3 (C(7)), 148.8 (C(11)), 143.9 (C(14)), 135.1 (C(5)), 133.4 (C(13)), 131.8 (C(2)), 128.3 (C(8)), 126.6 (C(3)), 125.3 (C(4)), 124.7 (C(12)), 124.1 (C(6)), 48.9 (C(15)), 46.1 (C(16)), 25.8 (C(17)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3052 w , 3006 w , 2953 w , 2914 w , 1657 s , 1586 s , 1528 s , 14792 w , 1464 w , 1448 m , 1414 s , 1378 w , 1358 w , 1317 w , 1300 w , 1282 s , 1260 m , 1216 m , 1182 w , 1158 m , 1108 m , 1070 vs , 1044 m , 1020 w , 983 m , 956 w , 937 w , 905 m , 860 w , 811 w , 799 s , 792 s , 767 m , 740 vs , 716 m , 695 m , 677 w ; $R_f(i\text{Hex}/\text{EtOAc } 96:4)$ = 0.25. *E*-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.50 (*ddt*, J = 4.7, 1.7, 0.9 Hz, 1H, H-C(11)), 7.83 (*ddd*, J = 7.7, 1.4, 0.6 Hz,

^1H , H-C(3)), 7.63 (*d*, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-C(12)), 7.55 (*ddd*, $J = 8.4, 7.2, 1.4$ Hz, 1H, H-C(5)), 7.46 (*dt*, $J = 7.9, 0.9$ Hz, 1H, H-C(6)), 7.27 (*dt*, $J = 7.8, 0.9$ Hz, 1H, H-C(4)), 7.21 (*dd*, $J = 7.7, 4.6$ Hz, 1H, H-C(13)), 2.96 (*s*, 2H, H-C(15)), 1.49 (*s*, 6H, H-C(17)) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 187.0$ (C(1)), 159.6 (C(9)), 157.6 (C(10)), 148.4 (C(11)), 144.0 (C(7)), 141.9 (C(14)), 135.0 (C(5)), 133.5 (C(12)), 132.6 (C(2)), 129.9 (C(8)), 127.0 (C(3)), 125.6 (C(4)), 125.0 (C(13)), 123.9 (C(6)) 47.9 (C(16)), 47.2 (C(15)), 26.3 (C(17)) ppm; $R_f(i\text{Hex}/\text{EtOAc } 1:1) = 0.30$.

Für beide Isomere: HRMS (EI⁺), [M⁺]: m/z berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NOS}]^+$: 293.0874, gefunden: 293.0869.

(*Z/E*)-2-(6,6-Dimethyl-5,6-dihydro-7*H*-cyclopenta[*b*]pyridin-7-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid 2



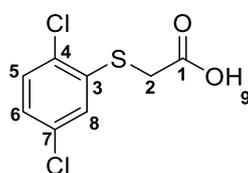
HTI **89** (25.0 mg, 0.085 mmol) wurde in konz. AcOH (0.50 mL) und CH_2Cl_2 (0.50 mL) gelöst. Über einen Zeitraum von 7 h wurde H_2O_2 (83.5 μL , 93.0 mg, 2.70 mmol, 32 Äquiv., 30%) portionsweise zugegeben. Die Reaktion wurde 17 h bei 23 °C gerührt und schließlich mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (1 x 30 mL) und CH_2Cl_2 (1 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , EtOAc, 1% NEt_3) und Umkristallisation aus Toluol wurde das racemische Produkt **2** (16.0 mg, 0.052 mmol, 61%) als gelbe Nadeln in Form von reinem *Z*-Isomer erhalten.

Z-Isomer: ^1H -NMR (599 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8.83$ (*d*, $J = 4.6$ Hz, 1H, H-C(11)), 8.05 (*d*, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-C(6)), 8.00 (*d*, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-C(3)), 7.86 (*t*, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-C(5)), 7.76 – 7.71 (*m*, 2H, H-C(4,13)), 7.40 (*dd*, $J = 7.7, 4.6$ Hz, 1H, H-C(12)), 3.18 (*d*, $J = 17.1$ Hz, 1H, H-C(15)), 3.07 (*d*, $J = 17.1$ Hz, 1H, H-C(15')), 1.75 (*s*, 3H, H-C(17)), 1.62 (*s*, 3H, H-C(17')) ppm; ^{13}C -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 187.2$ (C(1)), 171.8 (C(9)), 155.8 (C(10)), 151.7 (C(7)), 150.0 (C(11)), 146.1 (C(14)), 138.5 (C(8)), 136.1 (C(5)), 135.4 (C(2)), 134.2 (C(13)), 132.6 (C(4)), 127.6 (C(6)), 126.5 (C(12)), 126.0 (C(3)), 48.6 (C(15)), 47.1 (C(16)), 26.7 (C(17')), 25.9 (C(17)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2936w, 1670vs, 1589s, 1557vs, 1471m, 1454s, 1417s, 1378w, 1357m, 1321w, 1308m, 1279s, 1216s, 1160s, 1114s, 1100m, 1073s, 1033vs, 983s, 940m, 912m, 888m, 858s, 811vs, 802s, 770s, 758vs, 716s, 701vs, 675m, 658m; $R_f(i\text{Hex}/\text{EtOAc } 1:1) = 0.09$; Smp.: 250 °C. *E*-Isomer: ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8.58$ (*d*, $J = 4.7$, 1H, H-C(11)), 8.07 (*d*, $J = 7.8$, 1H, H-C(6)), 8.03 (*d*, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-C(3)), 7.88 (*td*, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 1H, H-C(5)), 7.76 (*td*, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1H, H-C(4)), 7.71 (*d*, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-C(13)), 7.31 (*dd*,

$J = 7.8, 4.7$ Hz, 1H, H-C(12)), 3.20 (*d*, $J = 15.6$ Hz, 1H, H-C(15')), 2.89 (*d*, $J = 15.5$ Hz, 1H, H-C(15)), 1.92 (*s*, 3H, H-C(17')), 1.48 (*s*, 3H, H-C(17)) ppm; ^{13}C -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 182.9$ (C(1)), 172.6 (C(9)), 157.2 (C(10)), 149.2 (C(7)), 149.0 (C(11)), 143.7 (C(14)), 141.7 (C(8)), 135.9 (C(5)), 135.8 (C(2)), 133.8 (C(13)), 133.1 (C(4)), 127.3 (C(6)), 126.3 (C(12)), 126.1 (C(3)), 50.6 (C(16)), 47.9 (C(15)), 28.8 (C(17)), 26.5 (C(17')) ppm; $R_f(\text{iHex}/\text{EtOAc } 1:1) = 0.34$.

Für beide Isomere: HRMS (EI⁺), $[\text{M}^+]$: m/z berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}]^+$: 309.0823; gefunden: 309.0816; Elementaranalyse: berechnet (%) für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$: C 69.88, H 4.89, N 4.53, S 10.36; gefunden: C 69.96, H 4.86, N 4.54, S 10.58.

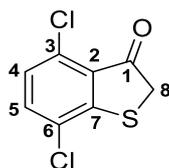
2-(2,5-Dichlorophenyl)thioessigsäure **105**



K_2CO_3 (11.6 g, 83.7 mmol, 3 Äquiv.) wurde zusammen mit Bromessigsäure (3.49g, 25.1 mmol, 0.9 Äquiv.) in Aceton vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Die Suspension wurde für 15 min gerührt. Dichlorothiophenol **106** (5.00 g, 27.9 mmol, 1 Äquiv.) wurde langsam zugetropft. Nach der Zugabe wurde für 1 h bei 23°C gerührt und schließlich das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 (200 mL) gewaschen und mit HCl (2 M) auf $\text{pH} = 2$ eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Dabei wurde das Produkt **105** (5.29 g, 22.3 mmol, 89%) als weißer Feststoff erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.36$ (*d*, $J = 2.3$ Hz, 1H, H-C(8)), 7.31 (*d*, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-C(5)), 7.15 (*dd*, $J = 8.5, 2.4$ Hz, 1H, H-C(6)), 3.74 (*s*, 2H, H-C(2)) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 174.6$ (C(1)), 135.7 (C(3)), 133.4 (C(7)), 132.3 (C(4)), 130.9 (C(5)), 129.1 (C(8)), 128.0 (C(6)), 34.9 (C(2)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2905 m , 2684 w , 2574 w , 2114 w , 1883 w , 1701 vs , 1571 m , 1555 m , 1448 s , 1420 s , 1379 m , 1301 s , 1269 m , 1251 m , 1196 s , 1146 m , 1118 m , 1100 m , 1035 s , 897 s , 842 s , 801 vs , 684 m , 663 m ; HRMS (EI⁺), $[\text{M}^+]$: m/z berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}]^+$: 235.9466; gefunden: 235.9459; Elementaranalyse: berechnet (%) für $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$: C 40.53, H 2.55, S 13.52; Cl 29.90; gefunden: C 40.43, H 2.66, S 13.53, Cl 30.13.

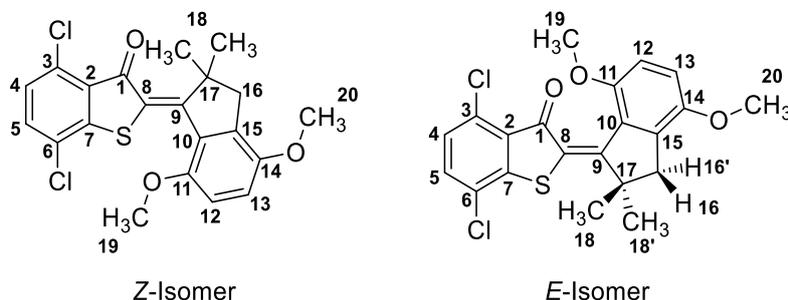
4,7-Dichlorobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on **104**



Dichlorophenylthioessigsäure **105** (2.0 g, 8.4 mmol) wurde in SOCl_2 (15 mL) gelöst und der Ansatz bei 80 °C für 2 h unter Rühren refluxiert. Anschließend wurde überschüssiges SOCl_2 über eine mit flüssigem N_2 gekühlte Kühlfalle *in vacuo* entfernt und der Rückstand unter N_2 -Atmosphäre in Dichlorethan (15 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und AlCl_3 (1.7 g, 12.6 mmol, 1.5 Äquiv.) in Portionen über einen Zeitraum von 5 min zugegeben. Es wurde 17.5 h gerührt, wobei das Reaktionsgemisch langsam auf 23 °C erwärmt wurde. Nach Beenden der Reaktion mit Eiswasser (100 mL) und HCl (100 mL, 1 M) wurde die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 250 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) wurde das Produkt **104** (1.53 g, 6.99 mmol, 83%) als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.46 (*d*, J = 8.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.15 (*d*, J = 8.3 Hz, 1H, H-C(4)), 3.88 (*s*, 2H, H-C(8)); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 196.9 (C(1)), 156.2 (C(7)), 135.2 (C(5)), 133.4 (C(6)), 128.8 (C(3)), 128.5 (C(2)), 128.4 (C(4)), 40.8 (C(8)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2934*w*, 1685*vs*, 1564*vs*, 1517*m*, 1440*vs*, 1384*s*, 1354*m*, 1287*vs*, 1229*vs*, 1178*s*, 1152*m*, 1126*s*, 1075*w*, 1031*s*, 859*m*, 818*vs*, 810*vs*, 802*vs*, 750*w*; HRMS (EI^+), $[\text{M}^+]$: m/z berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{OS}]^+$: 217.9360, gefunden: 217.9355; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.29.

(*Z/E*)-4,7-Dichloro-2-(4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on **103**



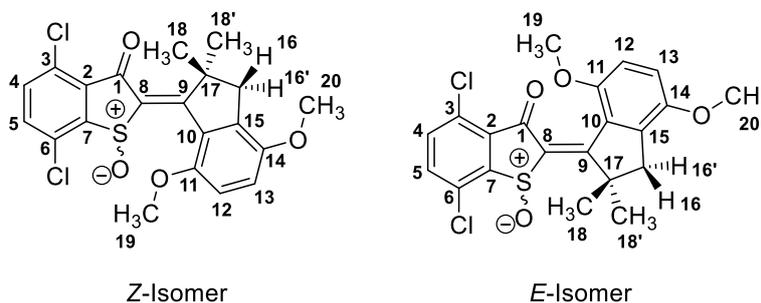
Indanon **81** (300 mg, 1.36 mmol) wurde in trockenem CH_2Cl_2 (1.3 mL) gelöst (Lösung A) und auf 0 °C gekühlt. Benzothiophenon **104** (328 mg, 1.5 mmol, 1.1 Äquiv.) wurde ebenfalls in trockenem CH_2Cl_2 (1.5 mL) gelöst (Lösung B) und auf 0 °C gekühlt. BCl_3 (1.5 mL, 1.1 Äquiv. 1 M in Toluol) wurde zügig zu Lösung B getropft und die entstandene Reaktionslösung mit Hilfe einer Spritze sofort zu Lösung A gegeben. Der Ansatz wurde 30 min bei 0 °C gerührt und die Reaktion mit H_2O (10 mL) beendet. Nach

Zugabe von NaOH (20 ml, 2 M) wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) wurde das Produkt **103** (427 mg, 1.01 mmol, 74%) als oranger Feststoff erhalten. Es konnte sowohl das *Z*-Isomer (71 mg, 0.17 mmol, 12%) als auch das *E*-Isomer (356 mg, 0.84 mmol, 62%) isoliert werden.

Z-Isomer: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.38 (*d*, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.13 (*d*, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-C(4)), 6.97 (*d*, *J* = 8.9 Hz, 1H, H-C(13)), 6.81 (*d*, *J* = 8.9 Hz, 1H, H-C(12)), 3.93 (*s*, 3H, H-C(19)), 3.81 (*s*, 3H, H-C(20)), 2.92 (*s*, 2H, H-C(16)), 1.53 (*s*, 6H, H-C(18)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 186.8 (C(1)), 164.4 (C(9)), 151.0 (C(11)), 150.6 (C(14)), 147.9 (C(7)), 138.2 (C(15)), 133.8 (C(5)), 132.2 (C(3)), 129.3 (C(2)), 129.1 (C(10)), 128.5 (C(8)), 127.7 (C(4)), 127.0 (C(6)), 115.7 (C(13)), 110.7 (C(12)), 56.4 (C(20)), 55.5 (C(19)), 52.0 (C(17)), 48.1 (C(16)), 27.0 (C(18)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3369*w*, 2957*m*, 2934*m*, 1670*s*, 1586*w*, 1568*s*, 1529*s*, 1491*vs*, 1462*s*, 1441*s*, 1382*m*, 1360*m*, 1336*m*, 1322*m*, 1262*vs*, 1216*s*, 1171*s*, 1157*s*, 1129*s*, 1113*s*, 1099*m*, 1071*vs*, 1035*s*, 998*m*, 979*m*, 961*s*, 941*s*, 893*m*, 836*m*, 796*vs*, 761*m*, 750*m*, 722*s*, 714*m*, 702*m*, 665*m*; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.37. *E*-Isomer: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.43 (*d*, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.20 (*d*, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-C(4)), 6.92 (*d*, *J* = 8.8 Hz, 1H, H-C(12)), 6.74 (*d*, *J* = 8.8 Hz, 1H, H-C(13)), 3.82 (*s*, 4H, H-C(19)), 3.80 (*s*, 3H, H-C(20)), 3.02 (*d*, *J* = 15.8 Hz, 1H, H-C(16)), 2.86 (*d*, *J* = 15.7 Hz, 1H, H-C(16')), 1.71 (*s*, 3H, H-C(18)), 1.22 (*s*, 3H, H-C(18')) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 184.9 (C(1)), 158.5 (C(9)), 153.0 (C(14)), 150.2 (C(11)), 145.6 (C(7)), 137.0 (C(10)), 133.4 (C(5)), 132.3 (C(3)), 129.6 (C(2)), 129.4 (C(15)), 128.1 (C(4)), 127.6 (C(6)), 125.5 (C(8)), 114.7 (C(12)), 110.0 (C(13)), 56.5 (C(19)), 55.7 (C(20)), 50.9 (C(17)), 46.3 (C(16)), 26.9 (C(18)), 26.3 (C(18')) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2993*m*, 2933*m*, 1667*s*, 1586*w*, 1568*s*, 1530*vs*, 1489*s*, 1462*s*, 1443*s*, 1360*m*, 1336*m*, 1292*m*, 1274*m*, 1263*vs*, 1248*s*, 1212*s*, 1173*s*, 1130*vs*, 1115*s*, 1096*s*, 1068*vs*, 1048*s*, 1004*m*, 960*s*, 944*s*, 926*m*, 840*s*, 796*vs*, 760*s*, 749*s*, 722*m*, 713*s*, 664*m*; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.29.

Für beide Isomere: HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₂₁H₁₈Cl₂O₃S]⁺: 420.0354, gefunden: 420.0343.

(*Z/E*)-4,7-Dichloro-2-(4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid **3**



HTI **103** (130 mg, 0.31 mmol) wurde in konz. AcOH (10 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (95 mg, 0.62 mmol, 2 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktion wurde 2 h bei 23 °C gerührt, anschließend 40 min bei 40 °C und nochmals 2 h bei 23 °C gerührt. Nach einer Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie wurde zusätzlich Natriumperborat-Tetrahydrat (95 mg, 0.62 mmol, 2 Äquiv.) zugegeben und der Ansatz nochmals 3 h bei 23 °C gerührt. Nach Beenden der Reaktion mit Eis/NaOH (50 mL, 2 M) wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1 → EtOAc) wurde das Produkt **3** (106 mg, 0.24 mmol, 78%) als gelber Feststoff erhalten. Es konnte sowohl das *Z*-Isomer (67 mg, 0.15 mmol, 49%) als auch das *E*-Isomer (39 mg, 0.089 mmol, 29%) isoliert werden. *Z*-Isomer: ¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.62 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-C(5)), 7.57 (*d*, *J* = 8.4, 0.6 Hz, 1H, H-C(4)), 7.07 (*d*, *J* = 8.8 Hz, 1H, H-C(13)), 6.86 (*d*, *J* = 8.8 Hz, 1H, H-C(12)), 4.05 (*s*, 3H, H-C(19)), 3.83 (*s*, 3H, H-C(20)), 3.01 (*d*, *J* = 16.4 Hz, 1H, H-C(16)), 2.93 (*d*, *J* = 16.5 Hz, 1H, H-C(16')), 1.55 (*s*, 1H, H-C(18)), 1.54 (*s*, 1H, H-C(18')) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 182.6 (C(1)), 172.4 (C(9)), 152.0 (C(11)), 150.6 (C(14)), 149.1 (C(7)), 142.1 (C(8)), 139.4 (C(15)), 136.2 (C(5)), 135.4 (C(4)), 133.9 (C(6)), 133.2 (C(2)), 131.6 (C(3)), 126.9 (C(10)), 117.3 (C(13)), 110.1 (C(12)), 56.5 (C(20)), 55.6 (C(19)), 52.6 (C(17)), 47.7 (C(16)), 28.6 (C(18')), 25.9 (C(18)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3853_w, 3745_w, 3670_w, 3648_w, 2948_w, 2838_w, 2355_w, 2122_w, 1712_s, 1684_s, 1652_w, 1608_m, 1548_s, 1492_m, 1456_m, 1437_m, 1408_w, 1382_w, 1363_w, 1275_{vs}, 1265_{vs}, 1214_s, 1194_m, 1179_m, 1108_s, 1083_s, 1060_s, 1036_s, 1016_m, 1004_m, 965_m, 950_m, 904_w, 885_w, 864_m, 844_m, 812_m, 768_{vs}, 721_m, 713_m, 703_s, 695_m, 674_w; R_f (*i*Hex/EtOAc 6:4) = 0.06.

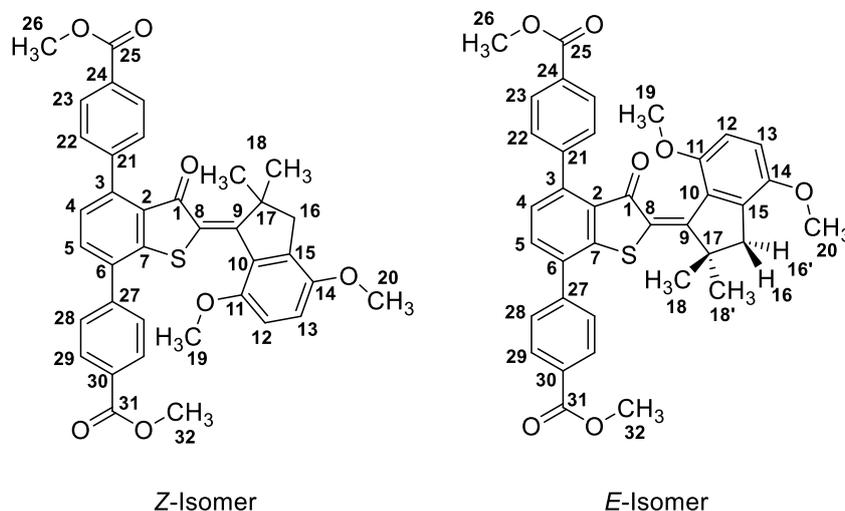
E-Isomer: Die Signale 18/18' und 16/16' konnten nicht der Struktur entsprechend zugeordnet werden, da im HMBC-Spektrum keine Kopplungen beobachtet werden konnten.

¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.65 (*d*, *J* = 8.5, 0.8 Hz, 1H, H-C(5)), 7.61 (*d*, *J* = 8.5, 0.8 Hz, 1H, H-C(4)), 7.01 (*d*, *J* = 8.9 Hz, 1H, H-C(13)), 6.77 (*d*, *J* = 8.9 Hz, 1H, H-C(12)), 3.83 (*d*, *J* = 1.0 Hz, 3H, H-C(20)), 3.81 (*s*, 3H, H-C(19)), 3.07 (*d*, *J* = 15.7 Hz, 1H, H-C(16)), 2.93 (*d*, *J* = 15.7 Hz, 1H, H-C(16')), 1.93 (*s*, 3H, H-C(18)), 1.39 (*s*, 3H, H-C(18')) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 180.0 (C(1)), 171.1 (C(9)), 153.4 (C(11)), 150.4 (C(14)), 147.9 (C(7)), 138.9 (C(8)), 138.3 (C(15)), 135.9 (C(4)),

135.8 (C(5)), 133.8 (C(2)), 133.5 (C(6)), 131.8 (C(3)), 128.8 (C(10)), 116.6 (C(13)), 110.2 (C(12)), 56.6 (C(20)), 55.7 (C(19)), 53.0 (C(17)), 46.8 (C(16)), 28.8 (C(18')), 26.3 (C(18)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2936w, 2832w, 1687s, 1573m, 1543vs, 1492s, 1461m, 1438s, 1367w, 1336w, 1300m, 1292m, 1264vs, 1215vs, 1169s, 1132s, 1118m, 1097s, 1068vs, 1052vs, 1008s, 963m, 950m, 885w, 836m, 823s, 803vs, 788m, 775m, 758m, 715s, 696m, 674w; R_f (*i*Hex/EtOAc 7:3) = 0.25.

Für beide Isomere: HRMS (EI⁺), [M⁺]: m/z berechnet für [C₂₁H₁₈Cl₂O₄S]⁺: 436.0303, gefunden: 436.0305.

(*Z/E*)-Dimethyl-4,4'-(2-(4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yliden)-3-oxo-2,3-dihydrobenzo[*b*]thiophen-4,7-diyl)-dibenzoat 102

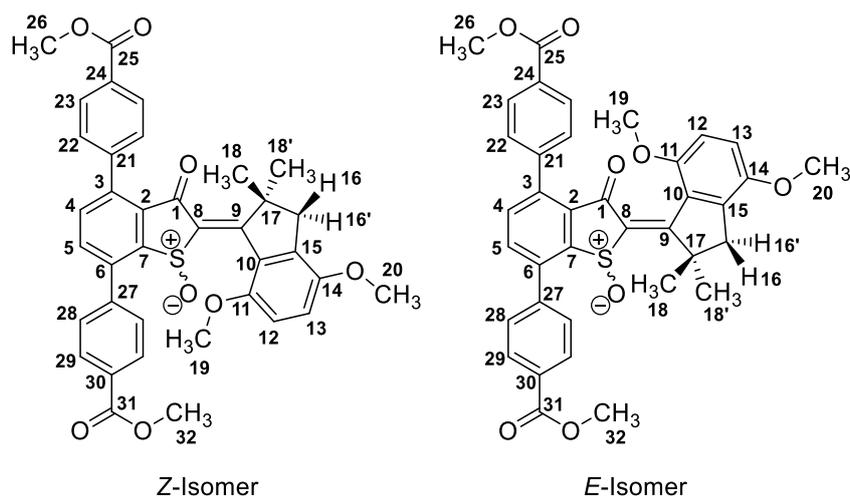


Methoxycarbonylphenylboronsäure **109** (840 mg, 4.67 mmol, 6 Äquiv.) wurde zusammen mit Pd(OAc)₂ (17 mg, 0.078 mmol, 10 mol%), Cs₂CO₃ (760 mg, 2.33 mmol, 3 Äquiv.) und CyJohnPhos (55 mg, 0.16 mmol, 20 mol%) in einem trockenem Schlenkfinger unter Argon-Schutzgas vorgelegt und einmal evakuiert. Anschließend wurde HTI **103** (327 mg, 0.78 mmol, 1 Äquiv.) in trockenem Dioxan (7 mL) und THF (3 mL) gelöst und zu den vorgelegten Feststoffen gegeben. Der Ansatz wurde 20 min im Argon-Gegenstrom entgast und schließlich bei 90 °C 17 h gerührt. Nach Beenden der Reaktion mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (30 mL) wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:2 → 7:3) wurde das Produkt **102** (292 mg, 0.47 mmol, 60%) als eine Mischung aus *Z*-Isomer und *E*-Isomer in Form eines orangen Feststoff isoliert.

Z-Isomer: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.15 – 8.12 (*m*, 2H), 8.10 (*d*, J = 6.4 Hz, 2H), 7.75 – 7.72 (*m*, 2H), 7.60 – 7.55 (*m*, 1H), 7.53 (*dd*, J = 7.1, 1.3 Hz, 2H), 7.19 (*d*, J = 7.7 Hz, 1H), 6.92 (*d*, J = 8.9 Hz, 1H), 6.74 (*d*, J = 8.9 Hz, 1H), 3.94 (*s*, 3H), 3.93 (*s*, 3H), 3.80 (*s*, 3H), 3.79 (*s*, 3H), 2.88 (*s*, 2H), 1.46 (*s*, 6H) ppm; *E*-Isomer: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.21 – 8.17 (*m*, 2H), 8.08 (*d*, J = 8.2 Hz, 2H),

7.76 (*d*, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.60 – 7.51 (*m*, 3H), 7.22 (*d*, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.83 (*d*, $J = 8.9$ Hz, 1H), 6.65 (*d*, $J = 8.9$ Hz 1H), 3.95 (*s*, 3H), 3.93 (*s*, 3H), 3.77 (*s*, 3H), 3.69 (*s*, 3H), 2.91 (*d*, $J = 16.8$ Hz, 1H), 2.80 (*d*, $J = 16.7$ Hz, 1H), 1.62 (*s*, 3H), 1.16 (*s*, 3H) ppm. Für beide Isomere: ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 189.9, 187.3, 186.6, 171.4, 167.4, 167.4, 167.1, 161.9, 157.7, 156.8, 153.3, 152.9, 150.8, 150.6, 150.3, 150.2, 146.0, 144.2, 143.8, 143.4, 143.3, 141.9, 141.4, 137.8, 136.9, 136.7, 136.4, 136.3, 135.8, 134.4, 133.8, 133.6, 133.3, 130.7, 130.6, 130.5, 130.4, 130.1, 129.9, 129.9, 129.8, 129.6, 129.5, 129.4, 129.3, 129.1, 129.0, 129.0, 128.8, 128.8, 128.4, 128.0, 126.0, 125.9, 125.6, 115.3, 114.5, 114.1, 110.8, 110.0, 109.6, 60.8, 56.5, 56.4, 55.7, 55.4, 52.7, 52.7, 52.6, 52.5, 51.8, 51.0, 47.9, 46.3, 27.3, 26.9, 26.4$ ppm; R_f (*i*Hex/EtOAc 8:2) = 0.17. Für beide Isomere: HRMS (EI⁺), $[M]^+$: m/z berechnet für $[\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{S}]^+$: 620.1869, gefunden: 620.1877; Elementaranalyse: berechnet (%) für $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{S}$: C 71.60, H 5.20, S 5.17; gefunden: C 71.45, H 5.41, S 5.36.

(*Z/E*)-Dimethyl-4,4'-(2-(4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yliden)-1-oxido-3-oxo-2,3-dihydrobenzo[*b*]thiophen-4,7-diyl)-dibenzoat 4



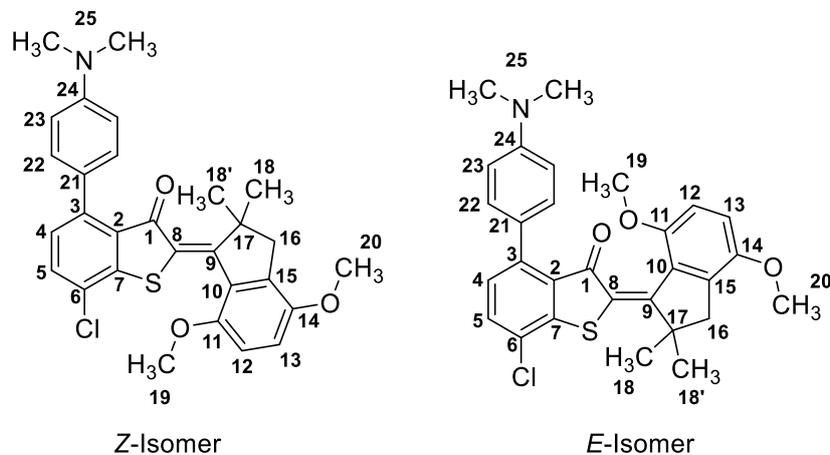
HTI **102** (250 mg, 0.40 mmol) wurde in konz. AcOH (80 mL) und EtOAc (20 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (124 mg, 0.80 mmol, 2 Äquiv.) zugegeben. Der Ansatz wurde 4 h bei 23 °C gerührt und nach Kontrolle mittels Dünnschichtchromatogramm nochmals Natriumperborat-Tetrahydrat (124 mg, 0.80 mmol, 2 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktion wurde mit Eis und NaOH (150 mL) beendet, die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 250 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1 → 1:1) wurde das Produkt **4** (195 mg, 0.31 mmol, 76%) als gelber Feststoff erhalten. Es konnte sowohl das *Z*-Isomer (110 mg, 0.17 mmol, 43%) als auch das *E*-Isomer (85 mg, 0.13 mmol, 33%) isoliert werden.

Z-Isomer: ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8.15$ (*d*, $J = 8.3$ Hz, 2H, H-C(29)), 8.13 (*d*, $J = 8.2$ Hz, 2H, H-C(23)), 7.80 (*d*, $J = 8.5$ Hz, 2H, H-C(28)), 7.73 (*d*, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-C(5)), 7.60 (*d*, $J = 7.7$ Hz, 1H,

H-C(4)), 7.54 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-C(22)), 6.99 (*d*, *J* = 8.8 Hz, 1H, H-C(13)), 6.77 (*d*, *J* = 8.8 Hz, 1H, H-C(12)), 3.95 (*s*, 3H, H-C(26)), 3.94 (*s*, 3H, H-C(32)), 3.93 (*s*, 3H, H-C(19)), 3.80 (*s*, 3H, H-C(20)), 2.97 (*d*, *J* = 16.4 Hz, 1H, H-C(16)), 2.87 (*d*, *J* = 16.3 Hz, 1H, H-C(16')), 1.52 (*s*, 3H, H-C(18)), 1.41 (*s*, 3H, H-C(18')) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 185.8 (C(1)), 169.9 (C(9)), 167.2 (C(25)), 167.1 (C(31)), 151.9 (C(11)), 150.6 (C(14)), 149.3 (C(7)), 143.5 (C(21)), 142.2 (C(27)), 141.8 (C(8)), 141.3 (C(6)), 140.6 (C(3)), 138.9 (C(15)), 136.0 (C(5)), 134.7 (C(4)), 134.0 (C(2)), 130.8 (C(30)), 130.3 (C(24)), 130.2 (C(29)), 130.0 (C(28)), 129.9 (C(22)), 129.6 (C(23)), 127.1 (C(10)), 116.7 (C(13)), 110.1 (C(12)), 56.4 (C(20)), 55.4 (C(19)), 52.7 (C(26)), 52.6 (C(32)), 52.3 (C(17)), 47.4 (C(16)), 28.7 (C(18')), 26.3 (C(18)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3853w, 3744w, 3670w, 3648w, 2921w, 2361w, 1718s, 1671m, 1652w, 1636w, 1608w, 1558w, 1530s, 1490m, 1437m, 1412w, 1307m, 1277vs, 1264vs, 1220s, 1196m, 1175m, 1116s, 1104m, 1057m, 1028m, 1014s, 949w, 925w, 900w, 861w, 840m, 797m, 783w, 772s, 758w, 721m, 712m, 703m, 694m, 674w; R_f (*i*Hex/EtOAc 1:1) = 0.23. *E*-Isomer: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.21 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-C(29)), 8.11 (*d*, *J* = 8.5 Hz, 2H, H-C(23)), 7.83 (*d*, *J* = 8.5 Hz, 2H, H-C(28)), 7.76 (*d*, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-C(5)), 7.65 (*d*, *J* = 7.8 Hz, 1H, H-C(4)), 7.62 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-C(22)), 6.92 (*d*, *J* = 8.9 Hz, 1H, H-C(13)), 6.63 (*d*, *J* = 8.9 Hz, 1H, H-C(12)), 3.96 (*s*, 3H, H-C(32)), 3.94 (*s*, 3H, H-C(26)), 3.78 (*s*, 3H, H-C(20)), 3.56 (*s*, 3H, H-C(19)), 2.99 (*d*, *J* = 15.7 Hz, 1H, H-C(16')), 2.86 (*d*, *J* = 15.7 Hz, 1H, H-C(16)), 1.79 (*s*, 3H, H-C(18)), 1.33 (*s*, 3H, H-C(18')) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 169.5 (C(9)), 167.3 (C(25)), 167.1 (C(31)), 153.3 (C(11)), 150.2 (C(14)), 148.3 (C(7)), 143.2 (C(21)), 142.1 (C(27)), 141.6 (C(6)), 141.4 (C(3)), 137.9 (C(15)), 135.4 (C(5)), 135.3 (C(4)), 132.9 (C(2)), 131.0 (C(30)), 130.4 (C(22)), 130.3 (C(29)), 130.3 (C(24)), 130.1 (C(28)), 129.6 (C(8)), 129.2 (C(23)), 129.0 (C(10)), 116.1 (C(13)), 109.9 (C(12)), 56.5 (C(20)), 55.7 (C(19)), 52.8 (C(17)), 52.7 (C(26)), 52.6 (C(32)), 46.7 (C(16)), 28.5 (C(18')), 26.7 (C(18)) ppm. Das schwache Signal von C(1) war im Spektrum nicht erkennbar und konnte nicht zugeordnet werden. IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3853w, 3745w, 3670w, 3648w, 2948w, 2838w, 2355w, 1712s, 1684s, 1652w, 1608m, 1548s, 1492m, 1456m, 1437m, 1408m, 1382w, 1362w, 1311m, 1275vs, 1265vs, 1214s, 1194m, 1179m, 1108s, 1083s, 1060s, 1036s, 1016m, 1004m, 965m, 950m, 904w, 885w, 863m, 844m, 812m, 768vs, 721m, 713m, 703s, 695m, 674w; R_f (*i*Hex/EtOAc 7:3) = 0.12.

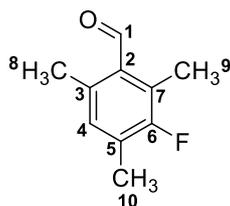
Für beide Isomere: HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₃₇H₃₂O₈S]⁺: 636.1818; gefunden: 636.1814.

(*Z/E*)-7-Chloro-2-(4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yliden)-4-(4-(dimethylamino)phenyl)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on 108



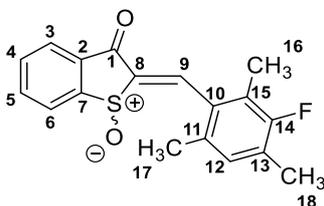
HTI **103** (50 mg, 0.12 mmol) wurde unter N_2 -Atmosphäre zusammen mit *p*-Dimethylaminophenylboronsäure **110** (59 mg, 0.36 mmol, 3 Äquiv.), $Pd(PPh_3)_4$ (14 mg, 0.012 mmol, 10 mol%) und K_2CO_3 (66 mg, 0.47 mmol, 4 Äquiv.) in Dioxan (2 mL) gelöst und H_2O (0.5 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h im N_2 -Gegenstrom entgast und anschließend für 1 h bei 85 °C unter Rühren geheizt. Nach weiteren 16 h Rühren bei 23 °C wurde nochmals Borsäure **110** (20 mg, 0.12 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben und das Gemisch weitere 22 h bei 23 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (40 mL) beendet und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (4 x 75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 95:5 → 8:2) wurde das Produkt **108** (47 mg, 0.09 mmol, 77%) als roter Feststoff erhalten. Es konnte sowohl das *Z*-Isomer (16 mg, 0.03 mmol, 26%) als auch das *E*-Isomer (31 mg, 0.06 mmol, 51%) isoliert werden.

E-Isomer: 1H -NMR (599 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.48 (*d*, J = 7.9 Hz, 1H, H-C(5)), 7.38 (*d*, J = 8.4 Hz, 2H, H-C(22)), 7.09 (*d*, J = 7.8 Hz, 1H, H-C(4)), 6.86 (*d*, J = 8.8 Hz, 1H, H-C(13)), 6.76 (*d*, J = 8.7 Hz, 2H, H-C(23)), 6.69 (*d*, J = 8.8 Hz, 1H, H-C(12)), 3.80 (*s*, 3H, H-C(20)), 3.76 (*s*, 3H, H-C(19)), 3.02 (*s*, 3H, H-C(25)), 2.99 – 2.74 (*m*, 2H, H-C(16)), 1.73 (*s*, 3H, H-C(18')), 1.23 (*s*, 3H, H-C(18)) ppm; ^{13}C -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) δ = 186.5 (C(1)), 156.4 (C(9)), 152.8 (C(11)), 151.0 (C(24)), 150.1 (C(14)), 144.1 (C(7)), 142.5 (C(3)), 136.6 (C(15)), 132.5 (C(5)), 130.9 (C(22)), 129.9 (C(10)), 129.8 (C(2)), 129.0 (C(4)), 126.9 (C(6)), 125.8 (C(8)), 125.8 (C(21)), 114.0 (C(13)), 111.7 (C(23)), 109.6 (C(12)), 56.5 (C(20)), 55.9 (C(19)), 51.1 (C(17)), 46.3 (C(16)), 40.8 (C(25)), 27.0 (C(18')), 26.4 (C(18)) ppm; R_f (*i*Hex/EtOAc 8:2) = 0.12; HRMS (EI^+), $[M^+]$: m/z berechnet für $[C_{29}H_{28}ClNO_3]^+$: 505.1478; gefunden: 505.1472.

3-Fluoro-2,4,6-trimethylbenzaldehyd 128


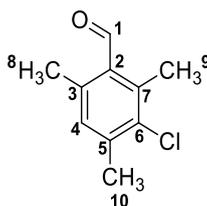
Mesitaldehyd **132** (0.25 mL, 250 mg, 1.69 mmol) wurde zusammen mit Selectfluor® (598 g, 1.69 mmol, 1 Äquiv.) in MeCN (1.5 mL) gelöst und 6 d bei 23 °C gerührt. Der Ansatz wurde mit H₂O (20 mL) beendet, die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 30 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, iHex/EtOAc 98:2) wurde das Produkt **128** (110 mg, 0.66 mmol, 39%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 10.51 (*d*, *J* = 0.9 Hz, 1H, H-C(1)), 6.89 (*m*, 1H, H-C(4)), 2.50 (*d*, *J* = 2.3 Hz, 3H, H-C(9)), 2.27 (*s*, 3H, H-C(8)), 2.08 (*d*, *J* = 2.1 Hz, 3H, H-C(10)) ppm.

(*Z/E*)-2-(3-Fluoro-2,4,6-trimethylbenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid 117


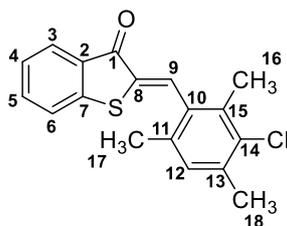
3-Fluoro-2,4,6-trimethylbenzaldehyde **128** (110 mg, 0.66 mmol) wurde zusammen mit oxidiertem Benzothiophenon **86** (110 mg, 0.66 mmol, 1 Äquiv.) in Toluol (2 mL) gelöst, Piperidin (3 Tropfen) zugegeben und die Reaktion 3 h bei 110 °C refluxiert. Im Anschluss wurde die Reaktion mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (10 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, iHex/EtOAc 8:2) wurde das Produkt **117** (32 mg, 0.10 mmol, 34%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.34 (*s*, 1H, H-C(9)), 8.10 (*ddd*, *J* = 7.7, 1.2, 0.6 Hz, 1H, H-C(3)), 8.09 (*ddd*, *J* = 7.7, 1.2, 0.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.93 (*td*, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.81 (*td*, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 7.00 (*s*, 1H, H-C(12)), 2.29 (*d*, *J* = 2.2 Hz, 1H, H-C(16)), 2.21 (*s*, 1H, H-C(17)), 2.18 (*d*, *J* = 2.6 Hz, 1H, H-C(18)) ppm.

3-Chloro-2,4,6-trimethylbenzaldehyd 129

N-Chlorsuccinimid (450 mg, 3.37 mmol, 1 Äquiv.) wurde zusammen mit FeCl₃ (109 mg, 0.67 mmol, 20 mol%) in Dichlorethan (2 mL) gelöst und 10 min bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde Mesitaldehyd **132** (0.50 ml, 500 mg, 3.37 mmol, 1 Äquiv.) langsam zugegeben und die Reaktion 3 d bei 23 °C gerührt. Nach Beenden der Reaktion mit H₂O (20 mL) wurde die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Toluol/*i*Hex 9:1) wurde das Produkt **129** (167 mg, 0.91 mmol, 27%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂) δ = 10.51 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.02 (*s*, 1H, H-C(4)), 2.62 (*s*, 3H, H-C(9)), 2.50 (*s*, 3H, H-C(8)), 2.39 (*s*, 3H, H-C(10)); ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 193.6 (C(1)), 142.1 (C(5)), 139.2 (C(3)), 138.8 (C(7)), 134.3 (C(6)), 132.7 (C(2)), 132.2 (C(4)), 21.8 (C(10)), 20.4 (C(8)), 16.7 (C(9)) ppm; HRMS (EI), [M]⁺: *m/z* berechnet für [C₁₀H₁₀ClO]⁺: 181.0420, gefunden: 181.0416; R_f (*i*Hex) = 0.54.

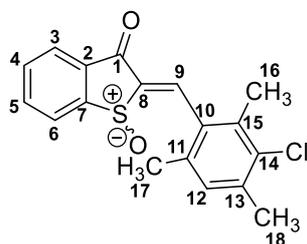
(*Z/E*)-2-(3-Chloro-2,4,6-trimethylbenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on 125

3-Chloro-2,4,6-trimethylbenzaldehyde **129** (20 mg, 0.12 mmol) wurde zusammen mit Benzothiophenon **80** (25 mg, 0.16 mmol, 1.5 Äquiv.) in Toluol (1 mL) gelöst, Piperidin (2 Tropfen) zugegeben und die Reaktion 3 h bei 110 °C refluxiert. Die Reaktion wurde mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (10 mL) beendet, die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) wurde das Produkt **125** (29 mg, 0.09 mmol, 77%) als orange-rotes Harz erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.95 (*s*, 1H, H-C(9)), 7.89 (*ddd*, *J* = 7.7, 1.4, 0.6 Hz, 1H, H-C(3)), 7.58 (*ddd*, *J* = 7.9, 7.2, 1.4 Hz, 1H, H-C(5)), 7.41 (*d*, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-C(6)), 7.30 (*ddd*, *J* = 7.7, 1.0, 0.5 Hz, 1H, H-C(4)), 7.03 (*s*, 1H, H-C(12)), 2.38 (*s*, 3H, H-C(17)), 2.31 (*s*, 3H, H-C(16)), 2.21 (*s*, 3H,

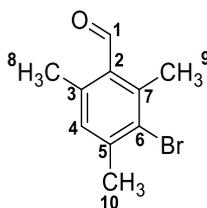
H-C(18)) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 187.7 (C(1)), 146.7 (C(7)), 137.8 (C(8)), 137.0 (C(11)), 136.1 (C(5)), 134.4 (C(13)), 134.0 (C(14)), 134.0 (C(15)), 133.5 (C(9)), 133.1 (C(10)), 131.7 (C(2)), 130.6 (C(12)), 127.4 (C(3)), 126.0 (C(4)), 124.6 (C(6)) 21.1 (C(17)), 20.2 (C(18)), 18.6 (C(16)); IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3345 w , 2972 w , 2918 w , 2858 w , 2736 w , 2328 w , 2124 w , 1930 w , 1783 w , 1678 vs , 1605 s , 1589 s , 1570 s , 1446 s , 1380 m , 1331 w , 1310 m , 1280 s , 1216 m , 1174 m , 1155 m , 1118 w , 1094 w , 1067 vs , 1017 s , 998 s , 949 m , 908 m , 892 m , 878 m , 864 m , 794 w , 780 m , 735 vs , 719 m , 679 s ; HRMS (EI $^+$), [M $^+$]: m/z berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClOS}]^+$: 314.0532, gefunden: 314.0528; R_f ($i\text{Hex}/\text{EtOAc}$ 98:2) = 0.21.

(Z/E)-2-(3-Chloro-2,4,6-trimethylbenzyliden)benzo[b]thiophen-3(2H)-on-1-oxid 118



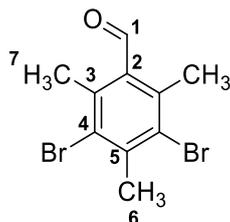
3-Chloro-2,4,6-trimethylbenzaldehyde **129** (100 mg, 0.55 mmol) wurde zusammen mit oxidiertem Benzothiophenon **86** (100 mg, 0.60 mmol, 1.1 Äquiv.) in Toluol (2 mL) gelöst, Piperidin (3 Tropfen) zugegeben und die Reaktion 3 h bei 110 °C refluxiert. Nach einer Reaktionskontrolle mittels DC wurde nochmals **86** (91 mg, 0.55 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben und die Reaktion weitere 3.5 h bei 110 °C refluxiert. Nach 15 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (10 mL) beendet, die wässrige Phase mit EtOAc (1 x 25 mL) und CH_2Cl_2 (2 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , $i\text{Hex}/\text{EtOAc}$ 7:3) wurde das Produkt **118** als gelbes Harz erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.38 (s , 1H, H-C(9)), 8.09 (dt , J = 7.6, 1.0 Hz, 1H, H-C(3)), 8.05 (dt , J = 7.8, 0.9 Hz, 1H, H-C(6)), 7.93 (td , J = 7.5, 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.81 (td , J = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 7.08 (s , 1H, H-C(12)), 2.41 (s , 3H, H-C(18)), 2.33 (s , 3H, H-C(16)), 2.22 (s , 3H, H-C(17)) ppm.

3-Bromo-2,4,6-trimethylbenzaldehyd 130

Elementares Brom (0.31 mL, 0.97 g, 6.1 mmol, 0.9 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (10 mL) verdünnt und die Lösung auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Im Anschluss wurde AlCl_3 (1.35 g, 10.1 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben, 5 min gerührt und Mesitaldehyd **132** (0.99 mL, 1.0 g, 6.7 mmol, 1 Äquiv.) zugetropft. Der Ansatz wurde 30 min bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend weitere 15 h bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Reaktion wurde mit gesättigter, wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (20 mL) beendet, die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 99:1) wurde das Produkt **130** (871 mg, 3.83 mmol, 57%) als farbloser Feststoff erhalten.

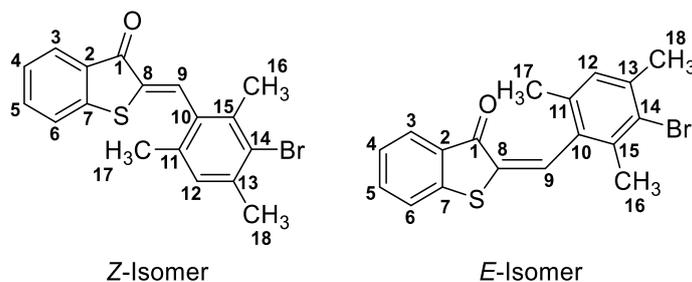
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 10.50 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.03 (*s*, 1H, H-C(4)), 2.67 (*s*, 3H, H-C(9)), 2.49 (*s*, 3H, H-C(10)), 2.43 (*s*, 3H, H-C(8)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 193.7 (C(1)), 144.2 (C(3)), 140.6 (C(7)), 139.8 (C(5)), 133.0 (C(6)), 132.2 (C(4)), 127.7 (C(2)), 25.1 (C(8)), 20.4 (C(10)), 20.1 (C(9)) ppm; HRMS (EI^+), $[\text{M}^+]$: m/z berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}]^+$: 225.9993, gefunden: 225.9991; R_f (*i*Hex) = 0.56.

3,5-Dibromo-2,4,6-trimethylbenzaldehyd 170

Elementares Brom (0.52 mL, 1.62 g, 10.1 mmol, 1.5 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (15 mL) gelöst und die Lösung auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Im Anschluss wurde AlCl_3 (1.35 g, 10.1 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben, 5 min gerührt und Mesitaldehyd **132** (0.99 mL, 1.0 g, 6.7 mmol, 1 Äquiv.) zugetropft. Der Ansatz wurde 40 min bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend weitere 18 h bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Reaktion wurde mit gesättigter, wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (20 mL) beendet, die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 99:1) wurde das Produkt **170** (1.36 g, 4.44 mmol, 66%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 10.45 (s, 1H, H-C(1)), 2.73 (s, 3H, H-C(6)), 2.55 (s, 6H, H-C(7)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 194.5 (C(1)), 142.8 (C(5)), 138.1 (C(3)), 135.6 (C(2)), 128.0 (C(4)), 27.1 (C(6)), 20.7 (C(7)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: m/z berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}]^+$: 303.9098, gefunden: 303.9097; R_f (*i*Hex) = 0.12.

(*Z/E*)-2-(3-Bromo-2,4,6-trimethylbenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on 126

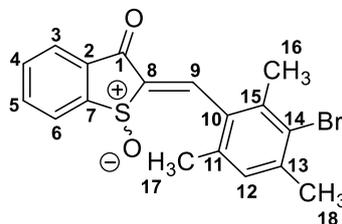


3-Bromo-2,4,6-trimethylbenzaldehyd **130** (50 mg, 0.22 mmol) wurde zusammen mit Benzothiophenon **80** (36 mg, 0.24 mmol, 1.1 Äquiv.) in Toluol (2 mL) gelöst, Piperidin (3 Tropfen) zugegeben und die Reaktion 30 min bei 110 °C refluxiert. Im Anschluss wurde weitere 14 h bei 23 °C gerührt und die Reaktion mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 99:1 → 9:1) wurde das Produkt **126** (51 mg, 0.14 mmol, 62%) als gelber Feststoff erhalten.

Z-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.97 (s, 1H, H-C(9)), 7.89 (ddd, J = 7.7, 1.4, 0.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.58 (td, J = 7.3, 1.4 Hz, 1H, H-C(5)), 7.41 (dt, J = 7.9, 0.9 Hz, 1H, H-C(6)), 7.30 (dd, J = 7.1, 0.9 Hz, 1H, H-C(4)), 7.04 (s, 1H, H-C(12)), 2.42 (s, 3H, H-C(18)), 2.37 (s, 3H, H-C(16)), 2.20 (s, 3H, H-C(17)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 187.7 (C(1)), 146.7 (C(7)), 139 (C(13)), 137.9 (C(8)), 136.2 (C(5)), 135.8 (C(15)), 135.2 (C(11)), 133.9 (C(10)), 133.6 (C(9)), 131.7 (C(2)), 130.5 (C(12)), 127.4 (C(3)), 126.1 (C(14)), 126.0 (C(4)), 124.6 (C(6)), 24.4 (C(18)), 21.9 (C(16)), 20.2 (C(17)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3351 w , 3061 w , 2919 w , 1680 s , 1604 s , 1590 s , 1569 m , 1448 s , 1377 m , 1310 m , 1281 s , 1216 m , 1159 m , 1127 w , 1068 vs , 1029 m , 1017 s , 979 s , 956 m , 906 m , 861 m , 791 w , 779 w , 739 vs , 718 m , 680 s ; R_f (*i*Hex/EtOAc 98:2) = 0.22. *E*-Isomer (Die Signale wurden aus einem *Z/E*-Mischspektrum zugeordnet.): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.72 (ddd, J = 7.7, 1.4, 0.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.58 (ddd, J = 7.9, 7.2, 1.4 Hz, 1H, H-C(5)), 7.48 (dt, J = 8.0, 0.9 Hz, 1H, H-C(6)), 7.28 (s, 1H, H-C(9)), 7.25 (ddd, J = 8.0, 7.2, 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 7.02 (s, 1H, H-C(12)), 2.43 (s, 3H, H-C(18)), 2.32 (s, 3H, H-C(16)), 2.14 (s, 3H, H-C(17)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 187.0 (C(1)), 146.5 (C(7)), 138.3 (C(13)), 136.2 (C(5)), 136.0 (C(15)), 135.4 (C(9)), 135.2 (C(11)), 134.9 (C(8)), 134.1 (C(10)), 132.3 (C(2)), 130.1 (C(12)), 127.3 (C(3)), 125.7 (C(4)), 125.5 (C(14)), 124.3 (C(6)), 24.4 (C(18)), 21.7 (C(16)), 20.2 (C(17)) ppm.

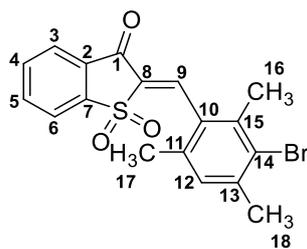
Für beide Isomere: HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₈H₁₅BrOS]⁺: 358.0027, gefunden: 358.0022.

(Z/E)-2-(3-Bromo-2,4,6-trimethylbenzyliden)benzo[b]thiophen-3(2H)-on-1-oxid **119**



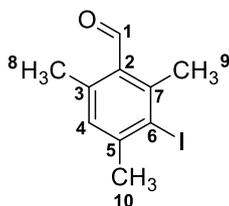
HTI **126** (340 mg, 0.95 mmol) wurde in konz. AcOH (3.5 mL) gelöst und mit H₂O₂ (0.1 mL, 3.26 mmol, 3.2 Äquiv., 30%) versetzt. Die Reaktion wurde 3 h bei 23 °C gerührt und anschließend nochmals mit H₂O₂ (0.5 mL, 16.31 mmol, 17.2 Äquiv., 30%) versetzt. Nach weiteren 19 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion mit wässriger NaOH (50 mL, 2 M) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1 → 1:1) wurde das Produkt **119** (199 mg, 0.53 mmol, 56%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.40 (*s*, 1H, H-C(9)), 8.09 (*ddd*, *J* = 7.7, 1.3, 0.7 Hz, 1H, H-C(3)), 8.04 (*dt*, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 1H, H-C(6)), 7.93 (*td*, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.81 (*td*, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 7.09 (*s*, 1H, H-C(12)), 2.45 (*s*, 3H, H-C(18)), 2.38 (*s*, 3H, H-C(16)), 2.21 (*s*, 3H, H-C(17)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 185.2 (C(1)), 151.1 (C(7)), 147.2 (C(9)), 145.7 (C(8)), 140.0 (C(13)), 137.3 (C(5)), 135.7 (C(15)), 135.0 (C(11)), 134.5 (C(2)), 133.7 (C(4)), 131.8 (C(10)), 130.6 (C(12)), 128.5 (C(6)), 126.6 (C(3)), 126.1 (C(14)), 24.5 (C(18)), 22.4 (C(16)), 20.7 (C(17)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3853_w, 3744_w, 3670_w, 3648_w, 2920_w, 2359_w, 1734_w, 1690_{vs}, 1652_w, 1583_m, 1558_w, 1540_w, 1521_w, 1506_w, 1450_m, 1382_m, 1319_w, 1283_s, 1216_s, 1159_m, 1121_m, 1060_{vs}, 1040_s, 984_s, 917_w, 882_m, 783_w, 748_{vs}, 712_s, 688_{vs}, 667_w; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₈H₁₅BrO₂S]⁺: 373.9976, gefunden: 373.9976.

(Z/E)-2-(3-Bromo-2,4,6-trimethylbenzyliden)benzo[b]thiophen-3(2H)-on-1,1-dioxid 133

Als Nebenprodukt der Oxidation wurde das zweifach oxidierte HTI-Derivat **133** (59 mg, 0.15 mmol, 16%) als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.28 (*s*, 1H, H-C(9)), 8.14 (*dt*, J = 7.7, 1.0 Hz, 1H, H-C(3)), 7.96 – 7.95 (*m*, 2H, H-C(5,6)), 7.87 (*ddd*, J = 7.7, 4.8, 3.7 Hz, 1H, H-C(4)), 7.07 (*s*, 1H, H-C(12)), 2.44 (*s*, 3H, H-C(18)), 2.36 (*s*, 3H, H-C(16)), 2.21 (*s*, 3H, H-C(17)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 178.7 (C(1)), 145.7 (C(7)), 145.6 (C(9)), 134.0 (C(13)), 137.9 (C(8)), 137.8 (C(5)), 135.6 (C(15)), 134.9 (C(4)), 134.85 (C(11)), 132.7 (C(2)), 130.4 (C(12)), 129.6 (C(14)), 125.7 (C(10)), 125.5 (C(3)), 122.0 (C(6)), 24.4 (C(18)), 22.1 (C(16)), 20.1 (C(17)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2923*w*, 2854*w*, 2354*w*, 1711*s*, 1632*s*, 1586*m*, 1452*m*, 1382*w*, 1334*w*, 1305*vs*, 1208*s*, 1164*s*, 1150*vs*, 1125*m*, 1066*m*, 1049*m*, 1029*m*, 984*m*, 916*m*, 906*m*, 868*m*, 792*m*, 783*m*, 747*vs*, 719*m*, 688*vs*, 662*w*; HRMS (EI⁺), [M⁺]: m/z berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrO}_3\text{S}]^+$: 389.9925, gefunden: 389.9921; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.14.

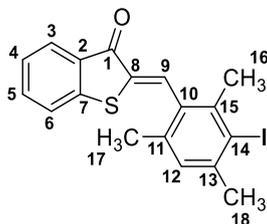
3-Iodo-2,4,6-trimethylbenzaldehyd 131

Mesitaldehyd **132** (0.25 mL, 250 mg, 1.69 mmol) wurde in MeCN (1.5 mL) gelöst. Iod (428 mg, 1.69 mmol, 1 Äquiv.) wurde zugegeben und so lange bei 23 °C gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden war. Im Anschluss wurde Selectfluor® (589 mg, 1.69 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben und die Reaktion 3 d bei 23 °C gerührt. Nach Beenden der Reaktion mit gesättigter, wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (30 mL) wurde die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 99:1 → 98:2) wurde das Produkt **131** (336 mg, 1.2 mmol, 73%) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 10.45 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.04 (*s*, 1H, H-C(4)), 2.73 (*s*, 3H, H-C(9)), 2.49 (*s*, 3H, H-C(10)), 2.47 (*s*, 3H, H-C(8)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 194.0 (C(1)), 147.9 (C(5)), 144.0 (C(7)), 140.6 (C(3)), 132.6 (C(2)), 131.4 (C(4)), 109.3 (C(6)), 31.1 (C(10)), 26.5 (C(9)),

20.4 (C(8)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₀H₁₁IO]⁺: 273.9855, gefunden: 273.9853; R_f (*i*Hex/EtOAc 98:2) = 0.27.

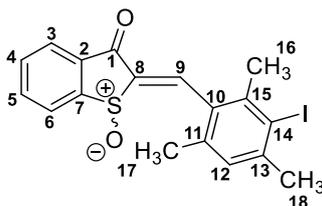
(*Z/E*)-2-(3-Iodo-2,4,6-trimethylbenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on 127



3-Iodo-2,4,6-trimethylbenzaldehyd **131** (100 mg, 0.36 mmol) wurde in Benzol (2 mL) gelöst und Benzothiophenon **80** (60 mg, 0.40 mmol, 1.1 Äquiv.) und Piperidin (3 Tropfen) zugegeben. Die Reaktion wurde 2 h bei 90 °C refluxiert und schließlich mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (30 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 60 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex → *i*Hex/EtOAc 98:2) wurde das Produkt **127** (111 mg, 0.27 mmol, 76%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.99 (*s*, 1H, H-C(9)), 7.89 (*ddd*, *J* = 7.7, 1.4, 0.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.58 (*ddd*, *J* = 7.9, 7.2, 1.4 Hz, 1H, H-C(5)), 7.41 (*dt*, *J* = 8.0, 0.8 Hz, 1H, H-C(6)), 7.30 (*ddd*, *J* = 7.8, 7.0, 0.9 Hz, 1H, H-C(4)), 7.04 (*s*, 1H, H-C(12)), 2.48 (*s*, 4H, H-C(18)), 2.44 (*s*, 3H, H-C(16)), 2.20 (*s*, 3H, H-C(17)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) δ = 187.7 (C(1)), 146.7 (C(7)), 143.0 (C(13)), 139.2 (C(15)), 137.8 (C(8)), 136.2 (C(5)), 136.1 (C(11)), 134.0 (C(9)), 133.0 (C(10)), 131.7 (C(2)), 129.6 (C(12)), 127.4 (C(3)), 126.0 (C(4)), 124.6 (C(6)), 106.8 (C(14)), 30.3 (C(18)), 28.0 (C(16)), 20.2 (C(17)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3853*w*, 3744*w*, 3648*w*, 2916*w*, 2354*w*, 2122*w*, 1734*w*, 1717*w*, 1677*s*, 1606*m*, 1590*m*, 1570*m*, 1506*w*, 1456*m*, 1378*w*, 1310*w*, 1283*s*, 1216*m*, 1154*m*, 1068*s*, 1036*m*, 1018*m*, 966*m*, 950*m*, 907*m*, 887*m*, 874*m*, 864*m*, 778*w*, 736*vs*, 678*s*; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₈H₁₅IOS]⁺: 405.9888, gefunden: 405.9885; R_f (*i*Hex/EtOAc 98:2) = 0.22.

(*Z/E*)-2-(3-Iodo-2,4,6-trimethylbenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid 120

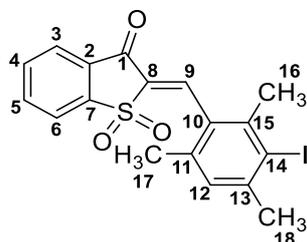


Benzothiophenon-1-oxid **86** (61 mg, 0.36 mmol, 2 Äquiv.) wurde zusammen mit 3-Iodo-2,4,6-trimethylbenzaldehyd **131** (50 mg, 0.18 mmol, 1 Äquiv.) in Toluol (1.5 mL) gelöst und mit Piperidin

(2 Tropfen) versetzt. Die Reaktion wurde 3 h bei 110 °C refluxiert und schließlich mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1 → 7:3) wurde das Produkt **120** (41 mg, 0.10 mmol, 54%) als gelber Feststoff erhalten.

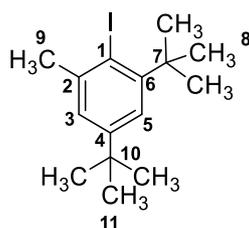
Z-Isomer: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.41 (*s*, 1H, H-C(9)), 8.09 (*d*, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-C(3)), 8.04 (*d*, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.93 (*td*, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.81 (*td*, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H, H-C(4)), 7.09 (*s*, 1H, H-C(12)), 2.51 (*s*, 3H, H-C(18)), 2.44 (*s*, 3H, H-C(16)), 2.21 (*s*, 3H, H-C(17)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 185.2 (C(1)), 151.1 (C(7)), 147.5 (C(9)), 145.5 (C(8)), 143.9 (C(13)), 138.9 (C(15)), 137.3 (C(5)), 135.9 (C(11)), 134.4 (C(2)), 133.7 (C(4)), 130.8 (C(10)), 129.5 (C(12)), 128.4 (C(6)), 126.6 (C(3)), 106.6 (C(14)), 30.4 (C(18)), 28.5 (C(16)), 20.6 (C(17)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2916_w, 1688_{vs}, 1621_s, 1582_m, 1448_s, 1379_m, 1318_w, 1282_s, 1214_s, 1157_m, 1118_m, 1060_s, 1031_{vs}, 967_s, 916_m, 880_s, 781_m, 748_{vs}, 724_m, 711_s, 687_{vs}, 665_m; R_f (*i*Hex/EtOAc 7:3) = 0.15; *E*-Isomer: R_f (*i*Hex/EtOAc 7:3) = 0.25; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₈H₁₅IO₂S]⁺: 421.9837, gefunden: 421.9830.

(*Z/E*)-2-(3-Iodo-2,4,6-trimethylbenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1,1-dioxid **134**



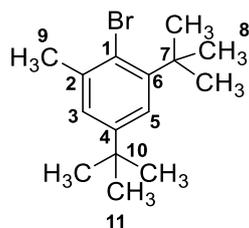
HTI **127** (111 mg, 0.27 mmol) wurde in konz. AcOH (1 mL) und EtOAc (0.5 mL) vorgelegt und H₂O₂ (84 µL, 93 mg, 2.7 mmol, 10 Äquiv., 30%) zugegeben. Die Reaktion wurde für 9 d bei 23 °C gerührt und mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung (30 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 7:3) konnten **120** und **134** als gelbe Feststoffe erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.30 (*s*, 1H, H-C(9)), 8.14 (*dt*, *J* = 7.8, 1.0 Hz, 1H, H-C(3)), 7.97 – 7.94 (*m*, 2H, H-C(5,6)), 7.87 (*ddd*, *J* = 7.7, 5.0, 3.4 Hz, 1H, H-C(4)), 7.07 (*s*, 1H, H-C(12)), 2.50 (*s*, 3H, H-C(18)), 2.42 (*s*, 3H, H-C(16)), 2.21 (*s*, 3H, H-C(17)); ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 178.6 (C(1)), 145.9 (C(9)), 145.7 (C(7)), 143.9 (C(13)), 138.8 (C(15)), 137.8 (C(5)), 137.6 (C(8)), 135.8 (C(11)), 134.9 (C(4)), 132.7 (C(2)), 129.3 (C(12)), 128.6 (C(10)), 125.5 (C(3)), 121.9 (C(6)), 106.2 (C(14)), 30.4 (C(18)), 28.2 (C(16)), 20.1 (C(17)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₈H₁₅IO₃S]⁺: 437.9787, gefunden: 437.9783; R_f (*i*Hex/EtOAc 7:3) = 0.52.

1,5-Di-*tert*-butyl-2-iodo-3-methylbenzol 139^[108]


1,3-Di-*tert*-butyl-5-methylbenzol **140** (5.00 g, 24.5 mmol) wurde zusammen mit Iod (8.67g, 24.5 mmol, 1 Äquiv.) in Acetonitril (10 mL) gelöst und anschließend Selectfluor® (9.31 g, 36.7 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben. Der Ansatz wurde 6.5 h bei 40 °C und weitere 15 h bei 23 °C gerührt. Nach Beenden der Reaktion mit gesättigter, wässriger Na₂S₂O₃-Lösung (100 mL) wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 300 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex) wurde das Produkt **139** (1.59 g, 4.81 mmol, 20%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.32 (*d*, *J* = 2.6 Hz, 1H, H-C(5)), 7.20 (*d*, *J* = 2.5 Hz, 1H, H-C(3)), 2.54 (*s*, 3H, H-C(9)), 1.62 (*s*, 9H, H-C(8)), 1.32 (*s*, 9H, H-C(11)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) δ = 150.8 (C(4)), 150.8 (C(6)), 143.5 (C(2)), 125.6 (C(3)), 123.2 (C(5)), 100.3 (C(1)), 38.3 (C(7)), 35.0 (C(10)), 33.0 (C(9)), 31.6 (C(11)), 30.8 (C(8)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₅H₂₃I]⁺: 330.0844, gefunden: 330.0839; R_f (*i*Hex) = 0.89.

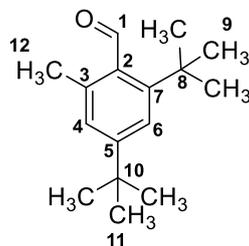
2-Bromo-1,5-di-*tert*-butyl-3-methylbenzol 138^[109]


1,3-Di-*tert*-butyl-5-methylbenzol **140** (4.00 g, 19.6 mmol) wurde zusammen mit *N*-Bromsuccinimid (3.6 g, 20.5 mmol, 1.05 Äquiv.) und FeCl₃ (800 mg, 4.93 mmol, 0.25 Äquiv.) in MeCN (20 mL) gelöst und unter Rückfluss 2.5 h gerührt. Anschließend wurde weitere 17 h bei 23 °C gerührt und die Reaktion mit gesättigter, wässriger Na₂S₂O₃-Lösung (100 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit *i*Hex (1 x 250 mL) und CH₂Cl₂ (2 x 250 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex) wurde das Produkt **138** (4.97 g, 17.5 mmol, 89%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.39 (*s*, 1H, H-C(5)), 7.21 (*s*, 1H, H-C(3)), 2.48 (*s*, 3H, H-C(9)), 1.59 (*s*, 9H, H-C(8)), 1.35 (*s*, 9H, H-C(11)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 149.9 (C(4)), 147.9 (C(6)), 139.8 (C(2)), 126.7 (C(3)), 123.6 (C(5)), 123.1 (C(1)), 37.8 (C(7)), 35.1 (C(10)), 31.7 (C(11)) ,

30.5 (C(8)), 26.1 (C(9)), ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: m/z berechnet für [C₁₅H₂₃Br]⁺: 282.0983, gefunden: 282.0978; R_f (*i*Hex) = 0.89.

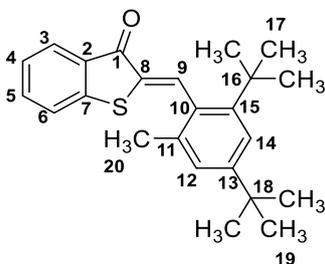
2,4-Di-*tert*-butyl-6-methylbenzaldehyd **137**^[134]



Bromid **138** (100 mg, 0.35 mmol) wurde unter N₂-Atmosphäre in Et₂O (1.3 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde *n*-BuLi (0.2 mL, 0.42 mmol, 1.89 M in *i*Hex) langsam zugetropft und 30 min gerührt. Anschließend wurde Ethylformiat (0.08 mL, 78 mg, 3 Äquiv.) zugegeben und weitere 15 min bei -78 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht langsam auf 23 °C erwärmt und schließlich mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung (20 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Für weitere Reaktionen wurde das Rohprodukt **137** als leicht gelbliches Öl verwendet.

¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂) δ = 10.86 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.36 (*d*, *J* = 1.9 Hz, 1H, H-C(6)), 7.12 (*d*, *J* = 1.9 Hz, 1H, H-C(4)), 2.39 (*s*, 3H, H-C(12)), 1.44 (*s*, 9H, H-C(9)), 1.32 (*s*, 9H, H-C(11)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 197.9 (C(1)), 154.3 (C(5)), 150.9 (C(7)), 138.3 (C(3)), 134.3 (C(2)), 127.0 (C(4)), 121.9 (C(6)), 36.6 (C(8)), 35.4 (C(10)), 33.1 (C(9)), 31.4 (C(11)), 21.9 (C(12)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: m/z berechnet für [C₁₆H₂₃O]⁺: 231.1743, gefunden: 231.1743.

(*Z/E*)-2-(2,4-Di-*tert*-butyl-6-methylbenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on **135**

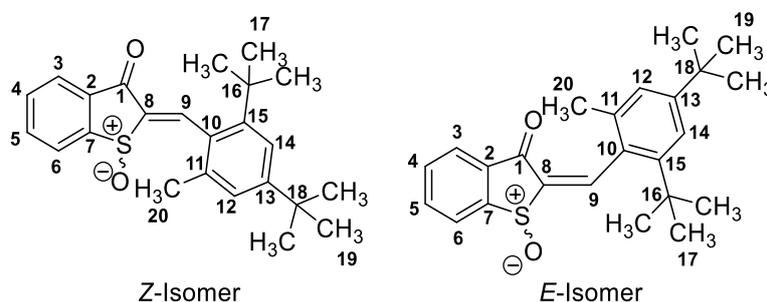


Aldehyd **137** (88.0 mg, 0.38 mmol) wurde als Rohprodukt zusammen mit Benzothiophenon **80** (114 mg, 0.76 mmol, 2 Äquiv.) in Toluol (2 mL) gelöst und Piperidin (2 Tropfen) zugegeben. Die Reaktion wurde 4.5 h bei 110 °C refluxiert und anschließend mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über

Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) wurde das Produkt **135** (74.0 mg, 0.20 mmol, 53%) als gelbes Harz erhalten.

¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.29 (*s*, 1H, H-C(9)), 7.91 – 7.86 (*m*, 1H, H-C(3)), 7.60 – 7.55 (*m*, 1H, H-C(5)), 7.41 (*dt*, *J* = 8.0, 0.9 Hz, 1H, H-C(6)), 7.38 (*s*, 1H, H-C(14)), 7.30 (*td*, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 7.16 (*d*, *J* = 1.9 Hz, 1H, H-C(12)), 2.25 (*s*, 3H, H-C(20)), 1.35 (*s*, 9H, H-C(17)), 1.34 (*s*, 9H, H-C(19)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 187.7 (C(1)), 151.4 (C(13)), 148.7 (C(15)), 147.0 (C(7)), 138.0 (C(9)), 136.0 (C(5)), 135.8 (C(11)), 132.0 (C(2)), 131.4 (C(10)), 127.3 (C(3)), 125.9 (C(4)), 125.8 (C(12)), 124.7 (C(6)), 121.7 (C(14)), 36.8 (C(16)), 35.2 (C(18)), 31.6 (C(17)), 31.6 (C(19)), 21.4 (C(20)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2956*s*, 2867*m*, 1682*vs*, 1601*s*, 1570*m*, 1478*m*, 1449*s*, 1408*w*, 1393*m*, 1379*w*, 1362*m*, 1310*w*, 1281*s*, 1239*m*, 1212*m*, 1200*m*, 1163*m*, 1117*w*, 1068*vs*, 1009*m*, 1019*m*, 944*m*, 912*w*, 898*w*, 872*m*, 822*w*, 794*w*, 762*w*, 740*vs*, 680*m*, 655*m*; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet: 364.1861 für [C₂₄H₂₈OS]⁺, gefunden: 364.1851; Isomer 1: R_f (*i*Hex/EtOAc 98:2) = 0.47; Isomer 2: R_f (*i*Hex/EtOAc 98:2) = 0.41.

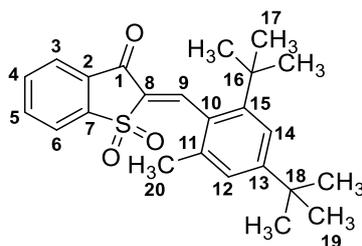
(Z/E)-2-(2,4-Di-*tert*-butyl-6-methylbenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid **121**



HTI **135** (73.0 mg, 0.20 mmol) wurde in konz. AcOH (1 mL) gelöst und H₂O₂ (0.10 mL, 136 mg, 4.00 mmol, 20 Äquiv., 30%) zugegeben. Die Reaktion wurde 16 h bei 23 °C gerührt und schließlich mit NaOH (30 mL, 2 M) beendet. Der gebildete gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit H₂O (50 mL) gewaschen und das Filtrat in CH₂Cl₂ (30 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/Et₂O 1:1) wurde das Produkt **121** (56 mg, 0.15 mmol, 74%) als eine Mischung aus *Z*- und *E*-Isomer als gelbes Harz erhalten.

Z-Isomer: ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.76 (*s*, 1H, H-C(9)), 8.09 (*dt*, *J* = 7.7, 1.0 Hz, 1H, H-C(3)), 8.03 (*dt*, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 1H, H-C(6)), 7.91 (*td*, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1H, H-C(5)), 7.80 (*td*, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 7.44 (*d*, *J* = 1.9 Hz, 1H, H-C(14)), 7.21 (*d*, *J* = 1.9 Hz, 1H, H-C(12)), 2.28 (*s*, 3H, H-C(20)), 1.37 (*s*, 9H, H-C(19)), 1.36 (*s*, 9H, H-C(17)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) δ = 185.6 (C(1)), 152.3 (C(13)), 151.3 (C(9)), 151.2 (C(7)), 148.6 (C(15)), 142.7 (C(8)), 137.2 (C(5)), 135.7 (C(11)), 134.4 (C(2)), 133.7 (C(4)), 129.0 (C(10)), 128.5 (C(6)), 126.6 (C(3)), 125.9 (C(12)), 122.1

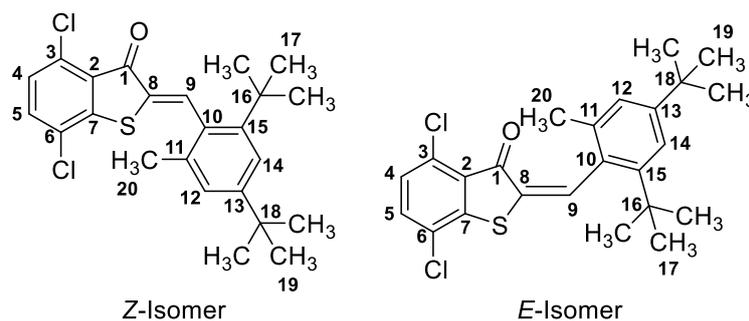
(Z/E)-2-(2,4-Di-*tert*-butyl-6-methylbenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1,1-dioxid 171



171 wurde als Nebenprodukt bei der Oxidation von Verbindung **121** mit H₂O₂ (30%) in konz. AcOH erhalten und folgt daher der analogen Versuchsvorschrift.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3469w, 2959m, 2870w, 1704s, 1617s, 1589m, 1479m, 1460m, 1407w, 1394w, 1363m, 1311vs, 1283m, 1239m, 1209s, 1155vs, 1126s, 1088w, 1067m, 1051m, 1022w, 957m, 896w, 872m, 843w, 786w, 750vs, 714m, 688s; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₂₄H₂₈O₃S]⁺: 396.1759, gefunden: 396.1744; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.35.

(Z/E)-4,7-Dichloro-2-(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylbenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on 136

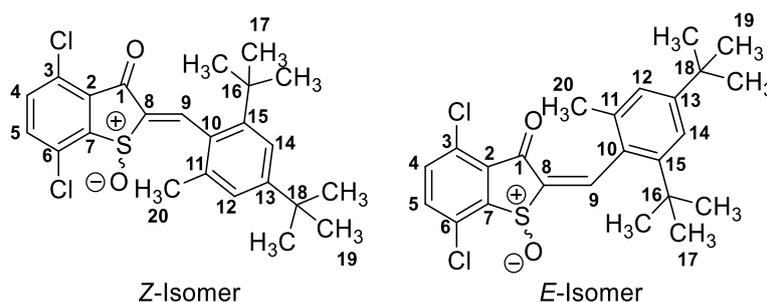


Aldehyd **137** (400 mg, 1.72 mmol) wurde als Rohprodukt zusammen mit Dichlorobenzothiophenon **104** (578 mg, 3.44 mmol, 2 Äquiv.) in Toluol (5 mL) gelöst und Piperidin (5 Tropfen) zugegeben. Die Reaktion wurde 4 h bei 110 °C refluxiert und anschließend mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) wurde das Produkt **136** (163 mg, 0.38 mmol, 22%) als gelbes Harz erhalten.

Eine eindeutige Zuordnung zu *Z*-**136** oder *E*-**136** konnte nicht durchgeführt werden. Es liegen zwei Signalsätze vor, die den beiden Atropisomeren einer Konfiguration entsprechen. Atropisomer 1: ¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.36 (*s*, 1H, H-C(9)), 7.47 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-C(5)), 7.39 (*d*, *J* = 1.9 Hz, 1H, H-C(14)), 7.23 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-C(4)), 7.18 (*d*, *J* = 1.7 Hz, 0.5H, H-C(12)), 7.16 (*d*, *J* = 1.7 Hz, 0.5H, H-C(12')), 2.25 (*s*, 1.5H, H-C(20)), 2.17 (*s*, 1.5H, H-C(20')), 1.36 (*s*, 4.5H, H-C(19')), 1.35 (*s*, 4.5H, H-C(17)), 1.34 (*s*, 4.5H, H-C(19)), 1.32 (*s*, 4.5H, H-C(17')) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂)

$\delta = 184.9$ (C(1)), 151.7 (C(18)), 150.8 (C(18')), 148.8 (C(7)), 148.8 (C(15)), 147.3 (C(15')), 140.0 (C(9)), 136.8 (C(8)), 135.7 (C(11)), 135.6 (C(11')), 135.0 (C(5)), 133.9 (C(3)), 131.4 (C(10')), 130.9 (C(10)), 129.1 (C(2)), 128.9 (C(4)), 128.4 (C(6)), 126.0 (C(12)), 125.5 (C(12')), 121.8 (C(14)), 121.8 (C(14')), 36.8 (C(16)), 36.8 (C(16')), 35.2 (C(18')), 35.2 (C(18)), 31.7 (C(19')), 31.6 (C(17)), 31.6 (C(19)), 31.4 (C(17')), 21.6 (C(20')), 21.4 (C(20)) ppm; R_f (*i*Hex/EtOAc 98:2) = 0.30. Atropisomer 2: $^1\text{H-NMR}$ (599 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.69$ (*s*, 1H, H-C(9)), 7.48 (*d*, $J = \text{Hz}$, 1H, H-C(5)), 7.31 (*d*, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-C(14)), 7.18 (*d*, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-C(4)), 7.08 (*d*, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-C(12)), 2.56 (*s*, 3H, H-C(20)), 1.46 (*s*, 9H, H-C(17)), 1.32 (*s*, 9H, H-C(19)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 184.3$ (C(1)), 150.2 (C(13)), 148.5 (C(7)), 147.7 (C(15)), 141.6 (C(9)), 138.8 (C(11)), 134.7 (C(5)), 134.5 (C(10)), 133.8 (C(3)), 133.2 (C(8)), 129.2 (C(2)), 128.7 (C(4)), 128.5 (C(12)), 128.0 (C(6)), 122.0 (C(14)), 36.7 (C(16)), 35.0 (C(18)), 33.0 (C(17)), 31.6 (C(19)), 22.8 (C(20)) ppm. HRMS (EI^+), $[\text{M}^+]$: m/z berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{OS}]^+$: 432.1081, gefunden: 432.1063.

(*Z/E*)-4,7-Dichloro-2-(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylbenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid
123

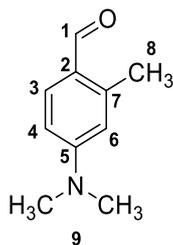


HTI **136** (146 mg, 0.34 mmol) wurde in konz. AcOH (5 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (78 mg, 0.50 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktion wurde 9 d bei 23 °C gerührt und schließlich mit NaOH (50 mL, 2 M) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 95:5 \rightarrow 8:2) wurde das Produkt **123** in der *Z*- und *E*-Konfiguration als gelbes Harz erhalten.

Z-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (599 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8.82$ (*s*, 1H, H-C(9)), 7.73 (*d*, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-C(5)), 7.68 (*d*, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-C(4)), 7.44 (*d*, $J = 1.5$ Hz, 1H, H-C(14)), 7.20 (*d*, $J = 1.4$ Hz, 1H, H-C(12)), 2.25 (*s*, 3H, H-C(20)), 1.36 (*s*, 9H, H-C(19)), 1.35 (*s*, 9H, H-C(17)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 183.3$ (C(1)), 153.1 (C(9)), 152.6 (C(13)), 150.3 (C(7)), 148.7 (C(15)), 141.9 (C(8)), 137.3 (C(5)), 136.9 (C(4)), 135.5 (C(11)), 134.4 (C(6)), 133.5 (C(3)), 131.8 (C(2)), 128.5 (C(10)), 125.9 (C(12)), 122.3 (C(14)), 37.0 (C(16)), 35.3 (C(18)), 32.0 (C(17)), 31.5 (C(19)), 22.5 (C(20)) ppm; R_f (*i*Hex/EtOAc 8:2) = 0.41.

E-Isomer: Es lagen zwei Signalsätze der Atropisomere *E*-(*R*_a) und *E*-(*S*_a) vor. Eine getrennte Analyse konnte nicht durchgeführt werden. ¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.53 (*s*, 0.5H, H-C(9)), 8.44 (*s*, 0.5H, H-C(9')), 7.74 (*d*, *J* = 2.5 Hz, 0.5H, H-C(5)), 7.73 (*d*, *J* = 2.5 Hz, 0.5H, H-C(5')), 7.64 (*d*, *J* = 4.1 Hz, 0.5H, H-C(4')), 7.63 (*d*, *J* = 4.0 Hz, 0.5H, H-C(4)), 7.41 (*s*, 1H, H-C(14/14')), 7.17 (*s*, 1H, H-C(12/12')), 2.20 (*s*, 1.5H, H-C(20)), 2.16 (*s*, 1.5H, H-C(20')), 1.36 (*s*, 9H, H-C(19/19')), 1.34 (*s*, 4.5H, H-C(17)), 1.34 (*s*, 4.5H, H-C(17')) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 181.9 (C(1)), 181.7 (C(1')), 155.0 (C(9)), 154.4 (C(9')), 151.9 (C(13)), 151.8 (C(13')), 149.4 (C(7')), 149.2 (C(7)), 147.7 (C(15)), 147.6 (C(15')), 143.9 (C(8)), 142.2 (C(8')), 137.2 (C(5)), 137.1 (C(5')), 136.9 (C(4)), 136.9 (C(4')), 135.3 (C(11')), 135.1 (C(11)), 134.5 (C(6')), 134.4 (C(6)), 133.4 (C(3)), 133.3 (C(3')), 133.0 (C(2')), 132.8 (C(2)), 129.4 (C(10')), 129.4 (C(10)), 125.7 (C(12)), 125.4 (C(12')), 121.9 (C(14')), 121.9 (C(14)), 36.9 (C(16')), 36.8 (C(16)), 35.2 (C(18/18')), 31.6 (C(19')), 31.6 (C(19)), 31.5 (C(17)), 31.5 (C(17')), 21.6 (C(20')), 21.6 (C(20)) ppm; *R*_f(*i*Hex/EtOAc 8:2) = 0.28. Für beide Isomere: HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₂₄H₂₆Cl₂O₂S]⁺: 448.1031, gefunden: 438.1017.

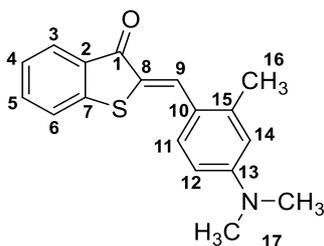
4-(Dimethylamino)-2-methylbenzaldehyd **177**



Phosphoroxychlorid (1.15 mL, 1.89 g, 12.3 mmol, 1 Äquiv.) wurde bei 0 °C langsam zu DMF (3.80 mL, 3.60 g, 49.2 mmol, 4 Äquiv.) zugetropft und 30 min bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Anschließend wurde *N,N*,3-Trimethylanilin **178** (5.0 g, 37 mmol, 3 Äquiv.) zugegeben und die Reaktion 16 h bei 23 °C gerührt. Die Lösung wurde mit wässriger NaOH (2 M) auf pH = 7 gebracht und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5 → 9:1) wurde das Produkt **177** (2.21 g, 13.5 mmol, 36%) als farblose kristalline Nadeln erhalten.

¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂) δ = 9.95 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.62 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 1H, H-C(3)), 6.58 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 1H, H-C(4)), 6.45 (*s*, 1H, H-C(6)), 3.05 (*s*, 6H, H-C(9)), 2.59 (*s*, 3H, H-C(8)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 190.5 (C(1)), 154.1 (C(5)), 143.2 (C(7)), 134.7 (C(3)), 123.8 (C(2)), 113.8 (C(6)), 109.3 (C(4)), 40.4 (C(9)), 20.6 (C(8)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₀H₁₃NO]⁺: 163.0997, gefunden: 163.0986.

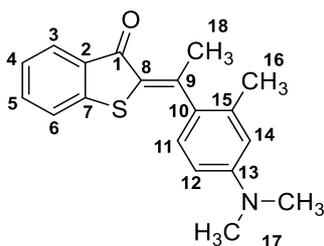
(*Z/E*)-2-(4-(Dimethylamino)-2-methylbenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on **176**



Aldehyd **177** (1.00 g, 6.13 mmol) wurde in Toluol (8 mL) gelöst und Benzothiophenon **80** (1.84 g, 12.2 mmol, 2 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde mit Piperidin (5 Tropfen) versetzt und 6 h bei 110 °C refluxiert. Nach Beenden der Reaktion mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (50 mL) wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) wurde das Produkt **176** (1.76 g, 5.96 mmol, 97%) als roter Feststoff erhalten. Die anschließende Umkristallisation aus Heptan ergab rote Nadeln.

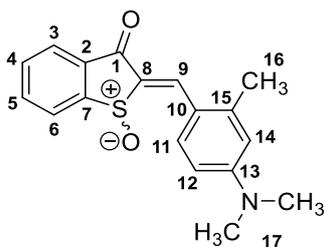
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.19 (*s*, 1H, H-C(9)), 7.89 (*dt*, J = 7.7, 0.9 Hz, 1H, H-C(3)), 7.74 (*d*, J = 8.8 Hz, 1H, H-C(11)), 7.56 – 7.53 (*m*, 2H, H-C(5,6)), 7.29 (*ddd*, J = 8.0, 5.9, 2.3 Hz, 1H, H-C(4)), 6.65 (*dd*, J = 8.9, 2.8 Hz, 1H, H-C(12)), 6.58 (*d*, J = 2.8 Hz, 1H, H-C(14)), 3.04 (*s*, 6H, H-C(17)), 2.51 (*s*, 3H, H-C(16)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 188.2 (C(1)), 152.2 (C(13)), 146.5 (C(7)), 142.9 (C(15)), 134.8 (C(5)), 132.2 (C(9)), 132.1 (C(2)), 131.5 (C(11)), 126.9 (C(3)), 125.7 (C(4)), 125.6 (C(8)), 124.4 (C(6)), 121.1 (C(10)), 114.2 (C(14)), 110.3 (C(12)), 40.3 (C(17)), 21.1 (C(16)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3302*w*, 3062*m*, 2935*m*, 2895*m*, 2816*m*, 1657*s*, 1609*m*, 1597*m*, 1583*m*, 1577*m*, 1536*s*, 1508*s*, 1442*s*, 1426*m*, 1368*s*, 1337*m*, 1313*m*, 1305*m*, 1297*m*, 1279*s*, 1233*s*, 1215*m*, 1201*s*, 1153*s*, 1116*m*, 1065*s*, 1045*s*, 1019*s*, 968*m*, 940*m*, 928*m*, 912*s*, 906*s*, 877*m*, 866*s*, 858*s*, 791*s*, 779*s*, 729*vs*, 697*s*, 687*s*, 674*vs*; HRMS (EI⁺), [M⁺]: m/z berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NOS}]^+$: 295.1031, gefunden: 295.1026; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.22; Elementaranalyse: berechnet (%) für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NOS}$: N 4.74, C 73.19, H 5.80, S 10.85; gefunden: N 4.72, C 73.28, H 5.74, S 11.09.

(*Z/E*)-2-(1-(4-(Dimethylamino)-2-methylphenyl)ethyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on 175



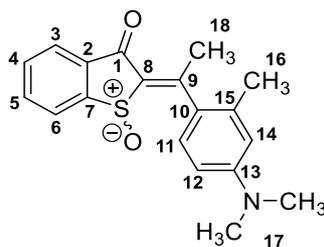
HTI **176** (200 mg, 0.68 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (5 mL) gelöst und Diazomethan **142** in Et_2O (4.50 mL, 1.35 mmol, 0.30 M, 2 Äquiv.) bei 23 °C zugegeben. Die Reaktion wurde 16 h bei 23 °C gerührt und mit konz. AcOH (5 mL) und H_2O (10 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (50 mL) und CH_2Cl_2 (2 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit NaOH (75 mL, 2 M) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) wurde das Produkt **175** (89 mg, 0.29 mmol, 42%) als rotes Harz erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.83 (*dd*, J = 7.7, 0.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.50 (*dt*, J = 7.5, 1.5 Hz, 1H, H-C(5)), 7.33 (*d*, J = 7.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.24 (*dt*, J = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 7.01 (*d*, J = 6.1 Hz, 1H, H-C(11)), 6.60 (*s*, 1H, H-C(14)), 6.59 (*d*, J = 6.9 Hz, 1H, H-C(12)) 2.97 (*s*, 6H, H-C(17)), 2.68 (*s*, 3H, H-C(18)), 2.22 (*s*, 3H, H-C(16)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 188.4 (C(1)), 153.8 (C(8)), 151.1 (C(13)), 146.3 (C(7)), 135.4 (C(15)), 134.9 (C(5)), 133.7 (C(2)), 132.2 (C(10)), 131.8 (C(9)), 128.1 (C(11)), 126.8 (C(3)), 125.1 (C(4)), 123.9 (C(6)), 114.2 (C(14)), 110.1 (C(12)), 40.7 (C(17)), 22.6 (C(18)), 20.3 (C(16)) ppm; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.35.

(*Z/E*)-2-(4-(Dimethylamino)-2-methylbenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid 179



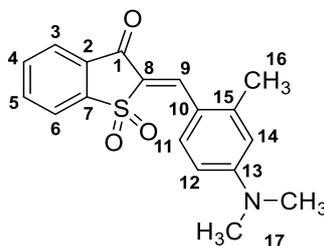
HTI **176** (700 mg, 2.37 mmol) wurde in konz. AcOH (16 mL) gelöst und H₂O₂ (0.36 mL, 403 mg, 11.8 mmol, 30%, 5 Äquiv.) zugegeben. Der Ansatz wurde 1 h bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 2 h weiter H₂O₂ (3 x 0.36 mL, 1.21 g, 35.4 mmol, 30%, 15 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktion wurde 20 h bei 23 °C gerührt und schließlich mit wässriger NaOH (75 mL, 2 M) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 150 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 1:1 → EtOAc, CH₂Cl₂/MeOH 98:2 → 95:5) wurde das Produkt **179** (377 mg, 1.20 mmol, 51%) als roter Feststoff erhalten. Als Nebenprodukt wurde das zweifach oxidierte Produkt **180** erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.49 (*s*, 1H, H-C(9)), 8.37 (*d*, *J* = 9.0 Hz, 1H, H-C(11)), 8.05 (*dt*, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 1H, H-C(6)), 8.00 (*ddd*, *J* = 7.6, 1.3, 0.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.84 (*td*, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.73 (*td*, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 6.72 (*dd*, *J* = 9.0, 2.8 Hz, 1H, H-C(12)), 6.57 (*d*, *J* = 2.5 Hz, 1H, H-C(14)), 3.10 (*s*, 6H, H-C(17)), 2.55 (*s*, 3H, H-C(16)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 186.0 (C(1)), 154.2 (C(13)), 150.0 (C(7)), 145.5 (C(15)), 144.1 (C(9)), 135.7 (C(5)), 134.9 (C(11)), 134.6 (C(2)), 133.0 (C(4)), 131.6 (C(8)), 127.6 (C(6)), 125.9 (C(3)), 119.0 (C(10)), 113.8 (C(14)), 111.1 (C(12)), 40.3 (C(17)), 21.3 (C(16)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3780*w*, 3322*w*, 3066*w*, 2920*m*, 2851*m*, 2301*w*, 2116*w*, 1709*w*, 1666*m*, 1649*m*, 1615*s*, 1586*s*, 1534*vs*, 1502*vs*, 1468*s*, 1443*s*, 1429*s*, 1375*s*, 1346*s*, 1299*vs*, 1281*vs*, 1235*s*, 1218*s*, 1202*vs*, 1117*s*, 1056*vs*, 1015*vs*, 998*vs*, 962*s*, 947*s*, 916*vs*, 875*s*, 830*s*, 798*s*, 786*s*, 760*vs*, 718*s*, 696*s*, 685*vs*, 674*vs*; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₈H₁₇NO₂S]⁺: 311.0980, gefunden: 311.0966; R_f (*i*Hex/EtOAc 1:1) = 0.11.

(Z/E)-2-(1-(4-(Dimethylamino)-2-methylphenyl)ethyliden)benzo[b]thiophen-3(2H)-on-1-oxid 174


HTI **179** (18 mg, 0.058 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (1 mL) gelöst und Diazomethan **142** in Et_2O (0.39 mL, 0.11 mmol, 0.30 M, 2 Äquiv.) bei 23 °C zugegeben. Die Reaktion wurde 5.5 h gerührt und anschließend mit konz. AcOH (2 mL) und H_2O (3 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 10mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaHCO_3 -Lösung (40 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , EtOAc) wurde das Produkt **174** (7.0 g, 0.002 mmol, 37%) als roter Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.99 (*d*, J = 7.6 Hz, 1H, H-C(3)), 7.48 (*d*, J = 7.9 Hz, 1H, H-C(6)), 7.86 – 7.73 (*m*, 1H, H-C(5)), 7.73 (*td*, J = 7.5 Hz, 1.2 Hz, 1H, H-C(4)), 7.11 (*b*, 1H, H-C(11)), 6.71 – 6.55 (*m*, 2H, H-C(12,14)), 3.01 (*s*, 6H, H-C(17)), 2.79 (*s*, 3H, H-C(18)), 2.24 (*s*, 3H, H-C(16)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 186.7 (C(1)), 168.8 (C(8)), 151.3 (C(13)), 149.8 (C(2)), 135.6 (C(5)), 132.5 (C(4)), 127.4 (C(6)), 125.7 (C(3)), 113.7 (C(14)), 108.9 (C(12)), 40.0 (C(17)), 23.6 (C(18)), 20.2 (C(16)) ppm; HRMS (EI⁺), [M^+]: m/z berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}]^+$: 327.0929, gefunden: 327.0921; R_f (*i*Hex/EtOAc 1:1) = 0.31.

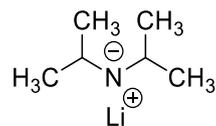
(Z/E)-2-(4-(Dimethylamino)-2-methylbenzyliden)benzo[b]thiophen-3(2H)-on-1,1-dioxid 180


Produkt **180** wurde in der Darstellung von Verbindung **179** über die beschriebene Oxidation mit H_2O_2 /konz. AcOH als Nebenprodukt erhalten. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (599 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.41 (*d*, J = 9.1 Hz, 1H, H-C(11)), 8.28 (*s*, 1H, H-C(9)), 8.04 (*dt*, J = 7.7, 0.9 Hz, 1H, H-C(3)), 7.99 (*dt*, J = 7.7, 0.9 Hz, 1H, H-C(6)), 7.87 (*td*, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H, H-C(5)), 7.80 (*td*, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H, H-C(4)), 6.73 (*dd*, J = 9.2, 2.8 Hz, 1H, H-C(12)), 6.60 (*d*, J = 2.8 Hz, 1H, H-C(14)), 3.15 (*s*, 6H, H-C(17)), 2.58 (*s*, 3H, H-C(16)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2) δ = 179.1 (C(1)), 155.1 (C(13)), 146.6 (C(15)), 144.5 (C(7)), 142.0 (C(9)), 136.0 (C(5)), 136.0 (C(11)), 134.3

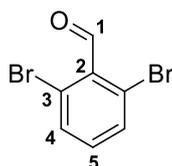
(C(4)), 133.5 (C(2)), 124.6 (C(3)), 123.7 (C(8)), 121.2 (C(6)), 117.9 (C(10)), 113.8 (C(14)), 111.0 (C(12)), 40.5 (C(17)), 21.4 (C(16)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2920 m , 2852 w , 1671 s , 1615 m , 1589 w , 1526 s , 1494 vs , 1449 s , 1428 s , 1379 s , 1348 m , 1321 m , 1300 s , 1273 vs , 1230 m , 1200 vs , 1159 s , 1149 s , 1113 s , 1064 s , 1042 vs , 1015 s , 965 m , 952 m , 944 m , 921 s , 874 m , 863 s , 797 m , 785 m , 743 vs , 696 m , 680 s ; HRMS (EI⁺), [M⁺]: m/z berechnet für [C₁₈H₁₇NO₃S]⁺: 327.0929, gefunden: 327.0921; R_f (iHex/EtOAc 7:3) = 0.19.

Lithium-di-*iso*-propylamid (LDA)-Lösung (2 M)



In einem trockenem Schlenkkolben unter N₂-Atmosphäre wurden Di-*iso*-propylamin (1.55 mL, 11.0 mmol, 1.1 Äquiv.) und trockenes THF (5 mL) auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde langsam *n*-BuLi (4 mL, 10.0 mmol, 2.5 M in Hexan) getropft und die Reaktion 10 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde auf 0 °C erwärmt und weitere 10 min gerührt. Die entstandene LDA-Lösung wurde erneut auf -78 °C gekühlt und als 2 M-Lösung für weitere Reaktionen eingesetzt.

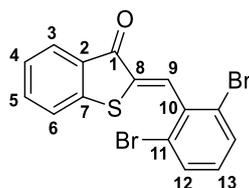
2,6-Dibromobenzaldehyd **190**



Zu einer LDA-Lösung (10.55 mL, 2 M in THF, 1.2 Äquiv.) wurde unter Schutzgas bei -78 °C langsam Dibromobenzol **191** (1.22 mL, 2.38 g, 8.4 mmol, 1 Äquiv.) zugetropft und 30 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde trockenes DMF (0.77 mL, 731 mg, 1.2 Äquiv.) zugegeben und weitere 30 min bei -78 °C gerührt. Nach Erwärmen auf 23 °C wurde die Reaktion mit HCl (100 mL, 2 M) beendet und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Als Produkt **190** (1.57 g, 5.93 mmol, 70%) wurde ohne weitere Reinigung als gelbes Harz erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 10.23 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.66 (*d*, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-C(4)), 7.24 (*t*, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-C(5)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 191.6 (C(1)), 134.5 (C(5)), 134.2 (C(4)), 133.5 (C(2)), 125.0 (C(3)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₇H₄Br₂O]⁺: 261.8629, gefunden: 261.8629; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.22.

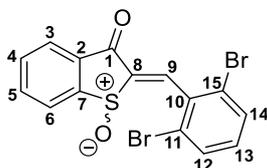
(Z/E)-2-(2,6-Dibromobenzyliden)benzo[b]thiophen-3(2H)-on 229



Benzothiophenon **80** (50 mg, 0.33 mmol) wurde zusammen mit Dibromobenzaldehyd **190** (88 mg, 0.33 mmol, 1 Äquiv.) in Toluol (2 mL) gelöst und 30 min bei 110 °C refluxiert. Anschließend wurde die Reaktion 16 h bei 23 °C gerührt und mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (30 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1 → 95:5) wurde das Produkt **229** (105 mg, 0.27 mmol, 80%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.89 (*ddd*, *J* = 7.7, 1.4, 0.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.75 (*d*, *J* = 0.7 Hz, 1H, H-C(9)), 7.65 (*d*, *J* = 8.1 Hz, 2H, H-C(12)), 7.62 – 7.57 (*m*, 1H, H-C(5)), 7.43 (*dt*, *J* = 7.9, 0.8 Hz, 1H, H-C(6)), 7.31 (*td*, *J* = 7.3, 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 7.16 (*t*, *J* = 8.1, 1H, H-C(13)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 187.8 (C(1)), 146.6 (C(7)), 138.8 (C(8)), 137.2 (C(10)), 136.5 (C(5)), 132.6 (C(12)), 132.2 (C(9)), 131.6 (C(13)), 131.2 (C(2)), 127.5 (C(3)), 126.2 (C(4)), 124.6 (C(6)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3066_w, 2918_w, 1687_s, 1612_m, 1593_m, 1572_m, 1545_m, 1471_w, 1446_s, 1433_m, 1421_s, 1308_m, 1280_s, 1222_m, 1212_m, 1193_m, 1154_m, 1142_m, 1075_m, 1064_s, 1016_m, 973_m, 950_w, 916_m, 852_m, 780_{vs}, 736_{vs}, 714_s, 674_s; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₅H₈Br₂OS]⁺: 393.8663, gefunden: 393.8656; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.49.

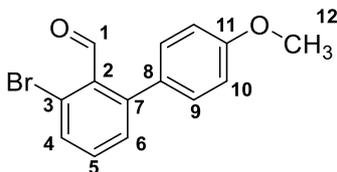
(Z/E)-2-(2,6-Dibromobenzyliden)benzo[b]thiophen-3(2H)-on-1-oxid 228



Dibromobenzaldehyd **190** (67 mg, 0.25 mmol, 0.85 Äquiv.) wurde zusammen mit oxidiertem Benzothiophenon **86** (50 mg, 0.30 mmol, 1 Äquiv.) in Toluol (1 mL) gelöst und Piperidin (3 Tropfen) in katalytischen Mengen zugegeben. Der Ansatz wurde bei 110 °C für 2 h refluxiert und schließlich mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (2 x 30 mL) und CH₂Cl₂ (30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde das Produkt **228** (20 mg, 0.049 mmol, 16%) als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.92 (*ddd*, J = 7.7, 1.4, 0.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.79 (*s*, 1H, H-C(9)), 7.61 (*d*, J = 8.1 Hz, 2H, H-C(12/14)), 7.56 (*ddd*, J = 7.8, 7.2, 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.38 (*dt*, J = 7.9, 0.8 Hz, 1H, H-C(3)), 7.28 (*dt*, J = 7.9, 0.9 Hz, 1H, H-C(4)), 7.12 (*td*, J = 8.1, 0.8 Hz, 1H, H-C(13)) ppm.

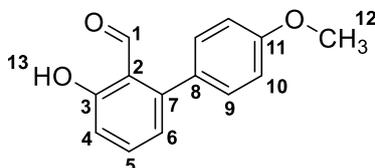
3-Bromo-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd **202**



Dibromobenzaldehyd **190** (500 mg, 1.89 mmol) wurde zusammen mit *p*-Methoxyphenylboronsäure **192** (288 mg, 1.89 mmol, 1 Äquiv.), PdCl_2 (17 mg, 0.09 mmol, 5 mol%), Tetrabutylammoniumbromid (611 mg, 1.89 mmol, 1 Äquiv.) und K_2CO_3 (314 mg, 2.27 mmol, 1.2 Äquiv.) in DMF/ H_2O (6 mL/2 mL) gelöst, auf 130 °C erhitzt und unter Rühren 1 h im Argon-Gegenstrom entgast. Nach insgesamt 4 h Rühren bei 130 °C wurde das Lösungsmittel *in vacuo* über eine mit flüssigem N_2 gekühlte Kühlfalle entfernt, der Rückstand mit EtOAc (30 mL) aufgenommen und mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde anschließend mit EtOAc (2 x 75 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 98:2 \rightarrow 9:1) wurde das Produkt **202** (79 mg, 0.27 mmol, 14%) als gelbes Harz erhalten.

HRMS (EI^+), $[\text{M}^+]$: m/z berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrO}_2]^+$: 289.9942, gefunden: 289.9939; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.47.

3-Hydroxy-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd **214**

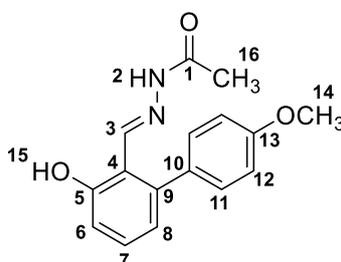


2-Bromo-6-hydroxybenzaldehyd **186** (500 mg, 2.49 mmol) wurde unter Argon-Atmosphäre zusammen mit *p*-Methoxyphenylboronsäure **192** (454 mg, 2.89 mmol, 1.2 Äquiv.), PdCl_2 (44 mg, 0.25 mmol, 10 mol%), Tetrabutylammoniumbromid (802 mg, 2.49 mmol, 1 Äquiv.) und K_2CO_3 (413 mg, 2.89 mmol, 1.2 Äquiv.) in DMF/ H_2O (9 mL/3 mL) gelöst und unter Rühren 30 min im Argon-Gegenstrom entgast. Nach 18 h Rühren bei 110 °C wurde das Lösungsmittel *in vacuo* über eine mit flüssigem N_2 gekühlte Kühlfalle entfernt, der Rückstand in EtOAc (50 mL) aufgenommen und mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (20 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde anschließend mit

EtOAc (2 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex → *i*Hex/EtOAc 99:1) wurde das Produkt **214** (195 mg, 0.85 mmol, 34%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (800 MHz, CDCl₃) δ = 11.91 (*s*, 1H, OH), 9.85 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.50 (*dd*, *J* = 8.4, 7.4 Hz, 1H, H-C(5)), 7.29 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-C(9)), 6.99 (*d*, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-C(10)), 6.95 (*dt*, *J* = 8.4, 0.9 Hz, 1H, H-C(4)), 6.87 (*dd*, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H, H-C(6)), 3.87 (*s*, 3H, H-C(12)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CDCl₃) δ = 197.3 (C(1)), 162.9 (C(3)), 159.9 (C(11)), 147.3 (C(7)), 136.7 (C(5)), 131.4 (C(9)), 129.8 (C(3)), 121.6 (C(6)), 118.2 (C(2)), 116.6 (C(4)), 114.0 (C(10)), 55.5 (C(13)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₄H₁₂O₃]⁺: 228.0786, gefunden: 228.0778; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.44.

(Z/E)-N'-((3-Hydroxy-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methylen)acetohydrazid 215

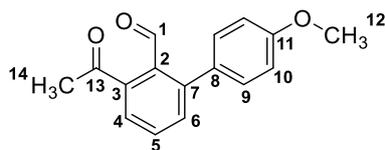


Verbindung **214** (200 mg, 0.88 mmol) wurde in EtOH (3 mL) gelöst, Acetohydrazid **161** (65 mg, 0.88 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben und die Reaktion 18 h bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1 → 1:1) gereinigt. Das Produkt **215** (227 mg, 0.88 mmol, 100%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ = 8.24 (*s*, 1H, H-C(3)), 7.34 (*dd*, *J* = 8.3, 7.6 Hz, 1H, H-C(7)), 7.27 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-C(11)), 7.05 (*d*, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-C(12)), 6.95 (*dd*, *J* = 7.3, 0.7 Hz, 1H, H-C(6)), 6.83 (*dd*, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1H, H-C(8)), 3.88 (*s*, 3H, H-C(14)), 2.03 (*s*, 3H, OH) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₃OD) δ = 168.7 (C(1)), 160.9 (C(13)), 160.2 (C(5)), 150.1 (C(3)), 145.6 (C(9)), 133.1 (C(10)), 132.4 (C(7)), 132.0 (C(11)), 122.3 (C(8)), 116.8 (C(6)), 116.4 (C(4)), 114.9 (C(12)), 55.8 (C(14)), 21.0 (C(16)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₆H₁₆N₂O₃]⁺: 284.1161, gefunden: 284.1155; R_f (*i*Hex/EtOAc 7:3) = 0.13.

Die Zuordnung der Signale entspricht einer isomeren Form *Z* oder *E*. Die absolute Konfiguration wurde nicht bestimmt.

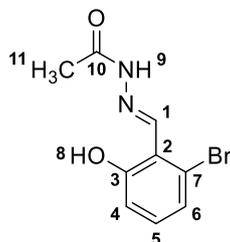
3-Acetyl-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd **216**



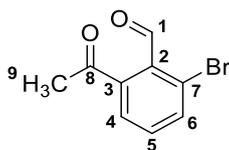
Verbindung **215** (156 mg, 0.55 mmol) wurde in THF (5 mL) gelöst und $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ (268 mg, 0.60 mmol, 1.1 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktion wurde 6.5 h bei 23 °C gerührt und anschließend über Silica filtriert, um $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ abzutrennen. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit EtOAc (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit gesättigter, wässriger NaHCO_3 -Lösung (30 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1 → 1:1) wurde das Produkt **216** (118 mg, 0.46 mmol, 84%) als farbloser Feststoff erhalten

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 10.07 (*d*, J = 0.7 Hz, 1H, H-C(1)), 7.62 (*t*, J = 7.6 Hz, 1H, H-C(5)), 7.48 (*dd*, J = 7.7, 1.2 Hz, 1H, H-C(4)), 7.35 (*ddd*, J = 7.5, 1.2, 0.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.28 (*d*, J = 8.7 Hz, 2H, H-C(9)), 6.99 (*d*, J = 8.8 Hz, 2H, H-C(10)), 3.86 (*s*, 3H, H-C(12)), 2.54 (*s*, 3H, H-C(14)) ppm; R_f (*i*Hex/EtOAc 6:4) = 0.18 und 0.63.

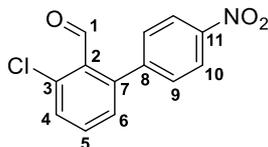
(*Z/E*)-*N'*-(2-Bromo-6-hydroxybenzyliden)acetohydrazid **212**



2-Bromo-6-hydroxybenzaldehyd **186** (500 mg, 2.49 mmol) wurde in EtOH (5 mL) gelöst und Acetohydrazid **161** (184 mg, 2.49 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktion wurde 5 min bei 23 °C gerührt und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt **212** wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft und für die folgende Reaktion ohne weiter Reinigung verwendet.

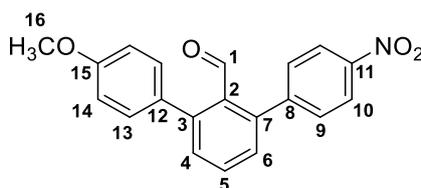
2-Acetyl-6-bromobenzaldehyd 213

Das Rohprodukt **212** (2.49 mmol, ausgehend von 100% Umsatz) wurde in THF (10 mL) gelöst und mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ (1.21 g, 2.74 mmol, 1.1 Äquiv.) versetzt. Die Reaktion wurde 18 h bei 23 °C gerührt und anschließend über Silica filtriert, um $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ abzutrennen. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit EtOAc (50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit gesättigter, wässriger NaHCO_3 -Lösung gewaschen und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phase wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung (100 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 1:1) wurde das Produkt **213** (342 mg, 1.51 mmol, 60% über 2 Schritte) als braunes Harz erhalten.

3-Chloro-4'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd 198

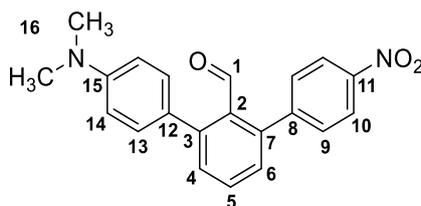
Dichlorobenzaldehyd **185** (500 mg, 2.86 mmol) wurde zusammen mit *p*-Nitrophenylboronsäure **194** (477 mg, 2.86 mmol, 1 Äquiv.) und Na_2CO_3 (303 mg, 2.86 mmol, 1 Äquiv.) in DMF/ H_2O (4 mL/2 mL) gelöst. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (64 mg, 0.29 mmol, 5 mol%) wurde zugegeben und der Ansatz 20 min im Argon-Gegenstrom entgast. Anschließend wurde auf 60 °C erhitzt und die Reaktion 32 h gerührt. Nach Beenden der Reaktion mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (50 mL) wurde mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) wurde das Produkt **198** (147 mg, 0.56 mmol, 20%) als blassgelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ = 10.37 (*s*, 1H, H-C(1)), 8.28 (*dd*, J = 8.9 Hz, 2H, H-C(10)), 7.61 – 7.53 (*m*, 2H, H-C(6,4)), 7.42 (*d*, J = 8.9 Hz, 2H, H-C(9)), 7.30 – 7.20 (*m*, 1H, H-C(5)) ppm; HRMS (EI⁺), $[\text{M}^+]$: m/z berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_8\text{ClNO}_3]^+$: 261.0193, gefunden: 261.0186.

4-Methoxy-4''-nitro-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-carbaldehyd 204

Verbindung **198** (50 mg, 0.19 mmol) wurde zusammen mit *p*-Methoxyphenylboronsäure **192** (35 mg, 0.23 mmol, 1.2 Äquiv.), PdCl₂ (4 mg, 0.019 mmol, 10 mol%), TBAB (61 mg, 0.19 mmol, 1 Äquiv.) und K₂CO₃ (32 mg, 0.23 mmol, 1.2 Äquiv.) in DMF/H₂O (1.5 mL/0.5 mL) gelöst und 20 min im Argon-Gegenstrom entgast. Anschließend wurde auf 60 °C erhitzt und 15 h gerührt. Die Temperatur wurde auf 80 °C erhöht und weitere 7 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde über eine mit flüssigem N₂ gekühlte Kühlfalle *in vacuo* entfernt und der Rückstand in EtOAc (40 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (50 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1 → 9:1) wurde das Produkt **204** (21 mg, 0.06 mmol, 32%) als gelber Feststoff erhalten.

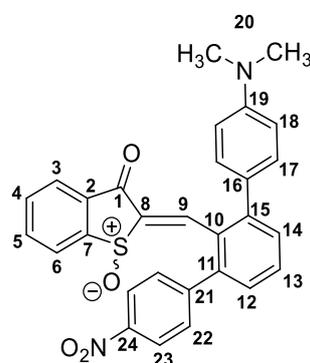
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 9.89 (*s*, 1H, H-C(1)), 8.23 (*d*, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-C(10)), 7.59 (*d*, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-C(6)), 7.52 – 7.39 (*m*, 3H, H-C(9, 4 oder 5)), 7.34 – 7.21 (*m*, 3H, H-C(13, 4 oder 5)), 6.97 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-C(14)), 3.84 (*s*, 1H, H-C(16)) ppm; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.24.

4-(Dimethylamino)-4''-nitro-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-carbaldehyd 203

Verbindung **198** (50 mg, 0.19 mmol) wurde zusammen mit *p*-Dimethylaminophenylboronsäure **195** (38 mg, 0.23 mmol, 1.2 Äquiv.), PdCl₂(dppf) · CH₂Cl₂ (16 mg, 0.019 mmol, 10 mol%), und Na₂CO₃ (41 mg, 0.38 mmol, 2 Äquiv.) in DMF/H₂O (1.5 mL/0.5 mL) gelöst und 1 h im Argon-Gegenstrom entgast. Anschließend wurde auf 60 °C erhitzt und 15 h gerührt. Die Temperatur wurde auf 80 °C erhöht und weitere 7 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde über eine mit flüssigem N₂ gekühlte Kühlfalle *in vacuo* entfernt und der Rückstand in EtOAc (40 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (30 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1 → 9:1) wurde das Produkt **203** (3 mg, 0.008 mmol, 5%) als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 9.89 (*s*, 1H, H-C(1)), 8.24 (*d*, J = 8.9 Hz, 2H, H-C(10)), 7.62 (*t*, J = 7.6 Hz, 1H, H-C(5)), 7.53 (*dd*, J = 7.8, 1.3 Hz, 1H, H-C(4)), 7.47 (*d*, J = 8.8 Hz, 2H, H-C(9)), 7.25 (*m*, 3H, H-C(6,13)), 6.81 (*d*, J = 8.8 Hz 2H, H-C(14)), 3.01 (*s*, 6H, H-C(16)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 193.7 (C(1)), 151.1 (C(15)), 149.0 (C(8)), 147.6 (C(11)), 147.1 (C(3)), 141.2 (C(7)), 132.9 (C(2)), 132.4 (C(5)), 131.6 (C(4)), 131.5 (C(13)), 130.7 (C(9)), 129.7 (C(6)), 125.8 (C(12)), 123.5 (C(10)), 112.5 (C(14)), 40.7 (C(16)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für $[\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3]^+$: 346.1317, gefunden: 346.1315; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.30.

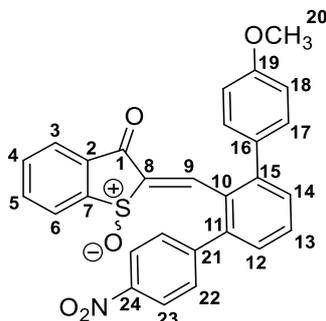
(*Z/E*)-2-((4-(Dimethylamino)-4''-nitro-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)methylen)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid **218**



Aldehyd **203** (3 mg, 0.008 mmol) wurde zusammen mit oxidiertem Benzothiophenon **86** (2 mg, 0.01 mmol, 1.1 Äquiv.) in Benzol (0.30 mL) gelöst und der Ansatz 3 h bei 90 °C refluxiert. Nach Beenden der Reaktion mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (5 mL) wurde die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 10 mL) und CH_2Cl_2 (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 99:1) wurde das Produkt **218** als gelber Feststoff erhalten und in sofortigen Photoisomerisierungstests verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.16 (*d*, J = 6.7 Hz, 2H, H-C(23)), 8.15 (*s*, 1H, H-C(9)), 7.91 (*d*, J = 7.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.89 (*d*, J = 7.9 Hz, 1H, H-C(3)), 7.82 (*td*, J = 7.5, 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.70 (*td*, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H, H-C(4)), 7.62 (*m*, 3H, H-C(13,22)), 7.54 (*dd*, J = 7.7, 1.3 Hz, 1H, H-C(12)), 7.42 (*d*, J = 7.1 Hz, 1H, H-C(14)), 7.26 (*d*, J = 8.8 Hz, 2H, H-C(17)), 6.68 (*d*, J = 8.8 Hz, 2H, H-C(18)), 2.92 (*s*, 6H, H-C(20)) ppm.

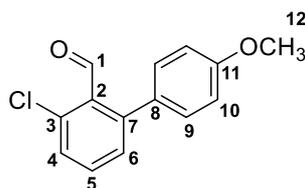
(Z/E)-2-((4-Methoxy-4''-nitro-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)methylen)benzo[b]thiophen-3(2H)-on-1-oxid 217



Aldehyd **204** (13 mg, 0.038 mmol) wurde zusammen mit oxidiertem Benzothiophenon **86** (7.0 mg, 0.043 mmol, 1.1 Äquiv.) in Benzol (0.30 mL) gelöst und der Ansatz 1.5 h bei 90 °C refluxiert. Nach einer Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie wurde Benzol (0.30 mL) und stündlich **86** (38 mg, 0.21 mmol, 5.5 Äquiv.) in Portionen von jeweils 1.1 Äquiv. zugegeben. Die Reaktion wurde weitere 18 h bei 23 °C gerührt. Nach Beenden der Reaktion mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (10 mL) wurde die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) wurde das Produkt **217** (13 mg, 0.027 mmol, 71%) als gelber Feststoff erhalten und in sofortigen Photoisomerisierungstests verwendet.

HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₂₈H₁₉NO₅S]⁺: 481.0984, gefunden: 481.0979; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) Isomer 1 = 0.31; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) Isomer 2 = 0.23.

3-Chloro-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd 199

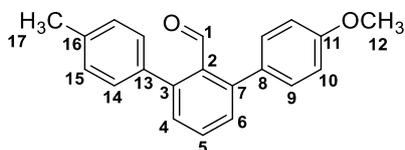


Dichlorobenzaldehyd **185** (1.50 g, 8.57 mmol) wurde zusammen mit *p*-Methoxyphenylboronsäure **192** (1.56 g, 10.3 mmol, 1.2 Äquiv.), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.30 g, 0.43 mmol, 5 mol%) und K₂CO₃ (3.50 g, 25.7 mmol, 3.0 Äquiv.) in DMF/H₂O (18 mL/6mL) gelöst und 15 min im Argon-Gegenstrom entgast. Anschließend wurde bei 110 °C für 8 h gerührt. Nach Abkühlen auf 23 °C wurde weitere 3 d gerührt und das Lösungsmittel über eine mit flüssigem N₂ gekühlte Kühlfalle *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde in EtOAc (100 mL) aufgenommen und mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (70 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulen-

chromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1 → 9:1) wurde das Produkt **199** (1.26 g, 5.12 mmol, 60%) als gelbes Harz erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 10.02 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.52 – 7.44 (*m*, 2H, H-C(4,5)), 7.33 (*dd*, *J* = 7.1, 1.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.24 (*dd*, *J* = 8.7, 2.2 Hz, 2H, H-C(9)), 6.98 (*dd*, *J* = 8.7, 2.2 Hz, 2H, H-C(10)), 3.85 (*s*, 3H, H-C(12)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 191.6 (C(1)), 160.4 (C(11)), 146.8 (C(7)), 134.6 (C(3)), 133.2 (C(4)), 132.5 (C(2)), 131.5 (C(9)), 130.7 (C(8)), 130.2 (C(5)), 130.2 (C(6)), 114.4 (C(10)), 55.9 (C(12)) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₄H₁₁ClO₂]⁺: 246.0448, gefunden: 246.0442; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.39.

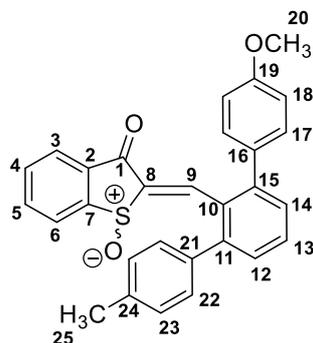
4-Methoxy-4''-methyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-carbaldehyd **210**



Verbindung **199** (70 mg, 0.28 mmol) wurde zusammen mit *p*-Tolylboronsäure **193** (42 mg, 0.31 mmol, 1.1 Äquiv.), K₂CO₃ (118 mg, 0.85 mmol, 3 Äquiv.), TBAB (90 mg, 0.28 mmol, 1 Äquiv.), und PdCl₂ (3 mg, 0.014 mmol, 5 mol%) in DMF/H₂O (2 mL/0.5 mL) gelöst, auf 110 °C erhitzt und unter Rühren im N₂-Gegenstrom für 2.5 h entgast. Die Reaktion wurde weitere 20 h bei 110 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel über eine mit flüssigem N₂ gekühlte Kühlfalle *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde in EtOAc (20 mL) aufgenommen und die organische Phase mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (10 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:2 → 95:5) wurde das Produkt **210** (70 mg, 0.23 mmol, 83%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) δ = 9.90 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.60 (*t*, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-C(5)), 7.37 (*ddd*, *J* = 8.8, 7.7, 1.2 Hz, 2H, H-C(4,6)), 7.28 (*m*, 2H, H-C(9)), 7.23 (*m*, 2H, H-C(14)), 7.23 (*m*, 2H, H-C(15)), 6.99 (*m*, 2H, H-C(10)), 3.84 (*s*, 3H, H-C(12)), 2.39 (*s*, 3H, H-C(17)); HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₂₁H₁₈O₂]⁺: 302.1307, gefunden: 302.1303 R_f (*i*Hex/EtOAc 98:2) = 0.15.

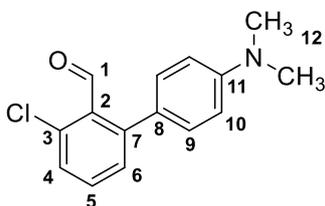
(Z/E)-2-((4-methoxy-4''-methyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)methylen)benzo-[b]thiophen-3(2H)-on-1-oxid **221**



Aldehyd **210** (70.0 mg, 0.23 mmol) wurde zusammen mit oxidiertem Benzothiophenon **86** (77.0 mg, 0.46 mmol, 2 Äquiv.) in Toluol (1.5 mL) gelöst und der Ansatz 4 h bei 110 °C refluxiert. Im Anschluss wurde weitere 21 h bei 23 °C gerührt und die Reaktion schließlich mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1 → 1:1) wurde das Produkt **221** (23.0 mg, 0.051 mmol, 22%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.15 (*s*, 1H, H-C(9)), 7.93 – 7.87 (*m*, 1H, H-C(6,3)), 7.81 (*td*, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.68 (*td*, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H, H-C(4)), 7.58 (*d*, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-C(12)), 7.47 – 7.42 (*m*, 2H, H-C(13,14)), 7.34 (*d*, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-C(22)), 7.29 (*d*, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-C(17)), 7.15 (*d*, *J* = 7.6 Hz, 2H, H-C(23)), 6.86 (*d*, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-C(18)), 3.75 (*s*, 3H, H-C(20)), 2.31 (*s*, 3H, H-C(25)) ppm; HRMS (ESI), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₂₉H₂₂O₂S]⁺: 434.1341, gefunden: 434.1335; R_f (*i*Hex/EtOAc 6:4) = 0.19.

3-Chloro-4'-(dimethylamino)-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd **201**

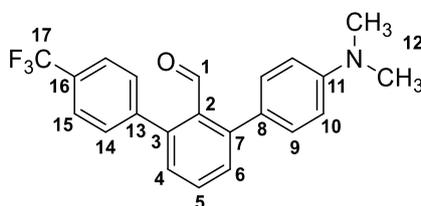


Dichlorobenzaldehyd **185** (500 mg, 2.86 mmol) wurde zusammen mit *p*-Dimethylaminophenylboronsäure **195** (519 mg, 3.14 mmol, 1.1 Äquiv.), K₂CO₃ (1.18 g, 8.57 mmol, 3 Äquiv.) und Pd(PPh₃)₄ (330 mg, 0.29 mmol, 10 mol%) in Ethylenglycoldimethylether/H₂O (7 mL/5 mL) gelöst und 1 h im N₂-Gegenstrom entgast. Im Anschluss wurde der Ansatz auf 80 °C erhitzt und 18 h gerührt. Nach Beenden der Reaktion mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (40 mL) wurde die wässrige Phase mit EtOAc

(3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1 → 9:1) wurde das Produkt **201** (185 mg, 0.71 mmol, 25%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 9.93 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.47 – 7.43 (*m*, 1H, H-C(5)), 7.40 (*dd*, *J* = 7.3, 1.3 Hz, 1H, H-C(4)), 7.35 (*dd*, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1H, H-C(6)), 7.18 (*d*, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-C(9)), 6.77 (*d*, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-C(10)), 3.00 (*s*, 6H, H-C(12)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 191.8 (C(1)), 151.1 (C(11)), 147.6 (C(7)), 133.9 (C(3)), 133.0 (C(5)), 132.3 (C(2)), 131.3 (C(9)), 129.9 (C(6)) 129.4 (C(4)), 125.3 (C(8)), 112.4 (C(10)), 40.7 (C(12)). ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₅H₁₄ClNO]⁺: 259.0764, gefunden: 259.0761; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.34.

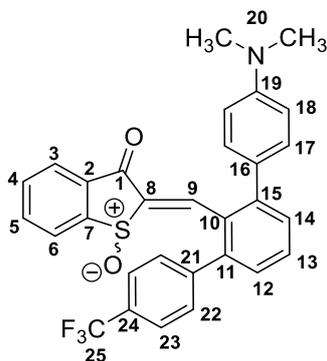
4-(Dimethylamino)-4''-(trifluoromethyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-carbaldehyd **205**



In 6 Ansätzen wurde Verbindung **201** (jeweils 10 mg, 0.039 mmol) mit *p*-Trifluormethylphenylboronsäure **196** (jeweils 8 mg, 0.043, 1.1 Äquiv.) umgesetzt. Die dazu verwendeten Pd-Katalysatoren wurden in einem Anteil von 5 mol%, Liganden in einem Anteil von 10 mol% und die jeweiligen Basen in 3 Äquiv. eingesetzt. Die verwendeten Reagenzien sind in *Tabelle 25*, Einträge 3 – 7, in Kapitel 9.2.1 aufgelistet. Als Lösungsmittel wurde eine 2:1 Mischung aus Dioxan und H₂O verwendet. Die Ansätze wurden bei 100 °C für 18 h gerührt, vereinigt und mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (20 mL) beendet, die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 30 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂; *i*Hex/EtOAc 9:1) wurde das Produkt **205** (34 mg, 0.095 mmol, 50% in Bezug auf die gesamte eingesetzte Menge von **201**) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 9.95 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.68 (*d*, *J* = 8.1 Hz, 2H, H-C(15)), 7.59 (*d*, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-C(4)), 7.54 – 7.39 (*m*, 3H, H-C(5,14)), 7.33 – 7.20 (*m*, 3H, H-C(6,9)), 6.82 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-C(10)), 3.04 (*s*, 3H, H-C(12)) ppm.

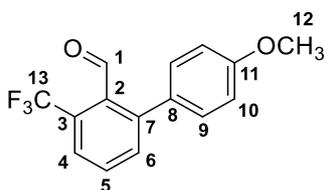
(Z/E)-2-((4-(Dimethylamino)-4''-(trifluoromethyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)methylen)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid **219**



Aldehyd **201** (34.0 mg, 0.09 mmol) wurde zusammen mit oxidiertem Benzothiophenon **86** (23.0 mg, 0.14 mmol, 1.5 Äquiv.) in Benzol (1 mL) gelöst und der Ansatz 5 d bei 23 °C gerührt. Im Anschluss wurde der Ansatz mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (10 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1 → 1:1) wurde das Produkt **219** als gelber Feststoff erhalten und direkt in nachfolgenden Isomerisierungsstudien verwendet.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.15 (*s*, 1H, H-C(9)), 7.91 (*d*, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-C(6)), 7.88 (*d*, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.81 (*td*, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1H, H-C(5)), 7.69 (*td*, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 7.62 – 7.56 (*m*, 5H, H-C(23,22,13)), 7.52 (*d*, *J* = 6.6 Hz, 1H, H-C(12)), 7.40 (*d*, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-C(14)), 7.27 (*d*, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-C(17)), 6.67 (*d*, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-C(18)), 2.91 (*s*, 6H, H-C(20)) ppm.

4'-Methoxy-3-(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd **208**

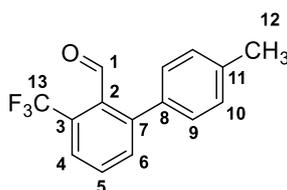


2-Chloro-6-(trifluoromethyl)benzaldehyd **187** (0.040 mL, 50 mg, 0.24 mmol) wurde zusammen mit *p*-Methoxyphenylboronsäure **192** (40 mg, 0.26 mmol, 1.1 Äquiv.) und K₂CO₃ (99 mg, 0.72 mmol, 3.0 Äquiv.) in DMF/H₂O (1.5 mL/0.5 mL) gelöst und 10 min im N₂-Gegenstrom entgast. Nach Zugabe von PdCl₂(PPh₃)₂ (8.0 mg, 0.010 mmol, 5 mol%) wurde die Reaktion auf 100 °C erwärmt und nochmals 15 min entgast. Nach 5 d Rühren bei 100 °C wurde der Ansatz mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (10 mL) beendet, die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromato-

graphischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1 → 9:1) wurde das Produkt **208** (8.0 mg, 0.030 mmol, 12%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 10.07 (*q*, *J*(H,F) = 1.8 Hz, 1H, H-C(1)), 7.79 (*d*, *J*(H,H) = 7.5 Hz 1H, H-C(4)), 7.65 (*td*, *J*(H,H) = 7.7, 0.8 Hz, 1H, H-C(5)), 7.61 (*dd*, *J*(H,H) = 7.9, 1.4 Hz, 1H, H-C(6)), 7.26 – 7.22 (*m*, 2H, H-C(17)), 7.02 – 6.95 (*m*, 2H, H-C(18)), 3.87 (*s*, 3H, H-C(20)) ppm; *R*_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.50.

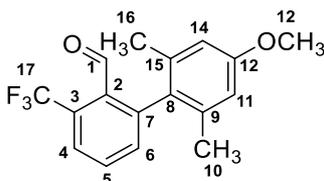
4'-Methyl-3-(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd **207**



2-Chloro-6-(trifluoromethyl)benzaldehyd **187** (0.040 mL, 50 mg, 0.24 mmol) wurde zusammen mit *p*-Methylphenylboronsäure **192** (35 mg, 0.26 mmol, 1.1 Äquiv.) und K₂CO₃ (99 mg, 0.72 mmol, 3.0 Äquiv.) in DMF/H₂O (1.5 mL/0.5 mL) gelöst und 10 min im N₂-Gegenstrom entgast. Nach Zugabe von PdCl₂(PPh₃)₂ (8.0 mg, 0.010 mmol, 5 mol%) wurde die Reaktion auf 100 °C erwärmt und nochmals 15 min entgast. Nach 5 d Rühren bei 100 °C wurde der Ansatz mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (10 mL) beendet, die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1 → 9:1) wurde das Produkt **207** (24 mg, 0.090 mmol, 38%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 10.08 (*q*, *J*(H,F) = 1.8 Hz, 1H, H-C(1)), 7.80 (*dd*, *J*(H,H) = 7.7, 1.3 Hz, 1H, H-C(4)), 7.66 (*td*, *J*(H,H) = 7.7, 0.8 Hz, 1H, H-C(5)), 7.61 (*dd*, *J*(H,H) = 7.8, 1.4 Hz, 1H, H-C(6)), 7.27 (*d*, *J*(H,H) = 8.1 Hz, 2H, H-C(9)), 7.22 – 7.18 (*m*, 2H, H-C(10)), 2.42 (*s*, 3H, H-C(12)) ppm; *R*_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.51.

4'-Methoxy-2',6'-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd **209**

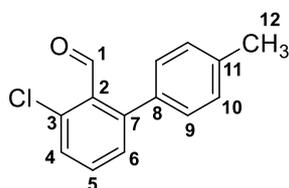


2-Chloro-6-(trifluoromethyl)benzaldehyd **187** (0.040 mL, 50 mg, 0.24 mmol) wurde zusammen mit (4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl)boronsäure **197** (47 mg, 0.26 mmol, 1.1 Äquiv.) und K₂CO₃ (99 mg, 0.72 mmol, 3.0 Äquiv.) in Dioxan/H₂O (1.0 mL/0.5 mL) gelöst und 10 min im N₂-Gegenstrom entgast.

Nach Zugabe von Pd(PPh₃)₄ (12 mg, 0.010 mmol, 5 mol%) wurde die Reaktion auf 100 °C erwärmt und nochmals 15 min entgast. Nach 5 d Rühren bei 100 °C wurde der Ansatz mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (10 mL) beendet, die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:2) wurde das Produkt **209** (14 mg, 0.045 mmol, 19%) als gelber Feststoff erhalten.

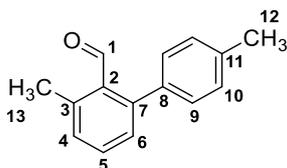
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.90 (*q*, *J*(H,F) = 1.9 Hz, 1H, H-C(1)), 7.74 (*d*, *J*(H,H) = 7.8 Hz, 1H, H-C(4)), 7.62 (*td*, *J*(H,H) = 7.8, 0.9 Hz, 1H, H-C(5)), 7.31 (*dd*, *J*(H,H) = 7.8, 1.2 Hz, 1H, H-C(6)), 6.60 (*s*, 2H, H-C(11)), 3.75 (*s*, 3H, H-C(13)), 1.86 (*s*, 6H, H-C(10)) ppm; R_f (*i*Hex/EtOAc 98:2) = 0.13.

3-Chloro-4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd **200**



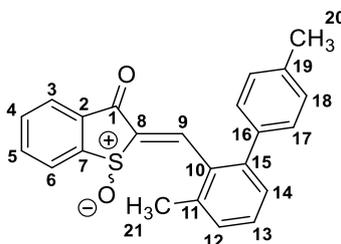
Dichlorobenzaldehyd **185** (100 mg, 0.57 mmol) wurde zusammen mit *p*-Tolylboronsäure **193** (78 mg, 0.57 mmol, 1 Äquiv.), TBAB (184 mg, 0.57 mmol, 1 Äquiv.), K₂CO₃ (158 mg, 1.14 mmol, 2 Äquiv.) und PdCl₂ (5 mg, 0.03 mmol, 5 mol%) in DMF/H₂O gelöst. Der Ansatz wurde auf 110 °C geheizt und 15 min im N₂-Gegenstrom entgast. Im Anschluss wurde 14 h bei 110 °C gerührt und die Reaktion mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Trennung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:2) wurde das Produkt **200** (111 mg, 0.48 mmol, 84%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 10.06 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.50 – 7.47 (*m*, 2H, H-C(4,5)), 7.33 (*dd*, *J* = 6.1, 2.8 Hz, 1H, H-C(6)), 7.27 (*d*, *J* = 8.1 Hz, 2H, H-C(9)), 7.21 (*d*, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-C(10)), 2.43 (*s*, 3H, H-C(12)); R_f (*i*Hex/EtOAc 98:2) = 0.27.

3,4'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd 211


2-Chloro-6-methylbenzaldehyd **188** (50 mg, 0.32 mmol) wurde in einem wasserfreien Kolben zusammen mit *p*-Tolylboronsäure (66 mg, 0.49 mmol, 1.5 Äquiv.), K_3PO_4 (206 mg, 0.97 mmol, 3 Äquiv.) und $NiCl_2(dppf)$ (4 mg, 0.0065 mmol, 2 mol%) in Dioxan (2 mL) gelöst und 16 h bei 110 °C gerührt. Da im Dünnschichtchromatogramm keinerlei Umsatz beobachtet werden konnte, wurde $Pd(OAc)_2$ (15 mg, 0.065 mmol, 20 mol%) und H_2O (0.5 mL) zugegeben und die Reaktion weitere 18 h bei 110 °C gerührt. Der Ansatz wurde mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (30 mL) beendet, die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 60 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 98:2) wurde das Produkt **211** (47 mg, 0.22 mmol, 70%) als gelber Feststoff erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 9.98 (s, 1H, H-C(1)), 7.47 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H-C(5)), 7.30 – 7.27 (m, 6H, H-C(4,6,9,10)), 2.66 (s, 3H, H-C(13)), 2.43 (s, 3H, H-C(12)) ppm; R_f (*i*Hex) = 0.06.

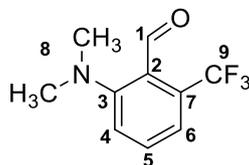
(*Z/E*)-2-((3,4'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methylen)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid 225


Oxidiertes Benzothiophenon **86** (45.0 mg, 0.27 mmol, 1.2 Äquiv.) wurde zusammen mit Aldehyd **211** (47.0 mg, 0.22 mmol) in Benzol (1.5 mL) gelöst und Piperidin in katalytischen Mengen (3 Tropfen) zugegeben. Der Ansatz wurde 18 h bei 23 °C gerührt. Nachdem die Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie überprüft wurde, wurde weitere 5 h bei 110 °C refluxiert. Die Reaktion wurde mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (20 mL) beendet und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 99:1 → 1:1) wurde das Produkt **225** (21.0 mg, 0.058 mmol, 27%) als gelber Feststoff erhalten.

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.42 (s, 1H, H-C(9)), 8.04 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H-C(6)), 8.00 (dd, J = 7.8, 1.0 Hz, 1H, H-C(3)), 7.86 (td, J = 7.6, 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.75 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H, H-C(4)),

7.43 (*d*, $J = 7.6$ Hz, 1H, H-C(14)), 7.34 – 7.28 (*m*, 4H, H-C(12,13,17)), 7.13 (*d*, $J = 7.8$ Hz, 2H, H-C(18)), 2.45 (*s*, 3H, H-C(21)), 2.31 (*s*, 3H, H-C(20)) ppm; R_f (*i*Hex/EtOAc 1:1) = 0.42.

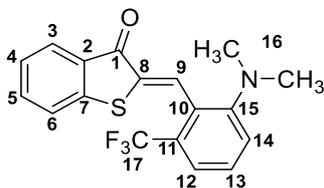
2-(Dimethylamino)-6-(trifluoromethyl)benzaldehyd **234**



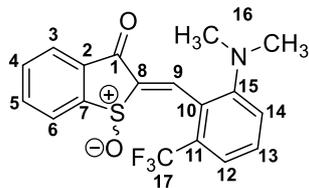
2-Fluoro-6-(trifluoromethyl)benzaldehyd **189** (0.14 mL, 200 mg, 1.04 mmol) wurde zusammen mit Dimethylamin (0.13 mL, 40%, 59 mg, 1.30 mmol, 1.25 Äquiv.) und K_2CO_3 (180 mg, 1.30 mmol, 1.25 Äquiv.) in DMF (1 mL) gelöst und für 6 h bei 85 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit gesättigter, wässriger $NaHCO_3$ -Lösung (30 mL) beendet, die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 60 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 99:1 → 95:5) wurde das Produkt **234** (220 mg, 1.01 mmol, 97%) als gelbe Flüssigkeit erhalten.

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 10.25$ (*q*, $J(H,F) = 1.9$ Hz, 1H, H-C(1)), 7.50 (*ddd*, $J(H,H) = 8.5, 7.6, 1.0$ Hz, 1H, H-C(5)), 7.33 (*d*, $J(H,H) = 8.5$ Hz, 1H, H-C(4)), 7.28 (*d*, $J(H,H) = 7.6$ Hz, 1H, H-C(6)), 2.87 (*s*, 6H, H-C(8)) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 190.2$ (C(1)), 156.2 (C(3)), 133.0 (C(5)), 130.6 (*q*, $J(C,F) = 31.7$ Hz, C(7)), 125.3 (C(2)), 124.2 (*q*, $J(C,F) = 273.7$ Hz, C(9)), 123.0 (C(4)), 118.7 (*q*, $J(C,F) = 6.3$ Hz, C(6)), 45.0 (C(8)) ppm; HRMS (EI⁺), $[M^+]$: m/z berechnet für $[C_{10}H_{10}F_3NO]^+$: 217.0714, gefunden: 217.0705; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.30.

(*Z/E*)-2-(2-(Dimethylamino)-6-(trifluoromethyl)benzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on **233**

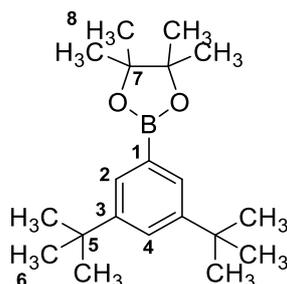


Benzothiophenon **80** (207 mg, 1.38 mmol, 1.5 Äquiv.) wurde zusammen mit Aldehyd **234** (200 mg, 0.92 mmol) in Toluol (5 mL) gelöst und mit Piperidin (2 Tropfen) versetzt. Der Ansatz wurde 2.5 h bei 110 °C refluxiert und die Reaktion anschließend mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (30 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 50mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 98:2) wurde das Produkt **233** (89 mg, 0.25 mmol, 28%) als rotes Harz erhalten. R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.31.

(Z/E)-2-(2-(Dimethylamino)-6-(trifluoromethyl)benzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid
232

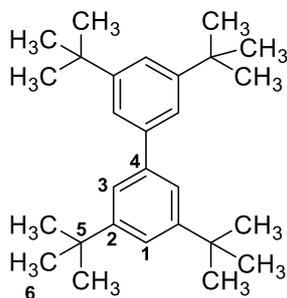
Oxidiertes Benzothiophenon **86** (40 mg, 0.24 mmol) wurde in Benzol (2.5 mL) gelöst und Aldehyd **234** (52 mg, 0.24 mmol, 1 Äquiv.) und Piperidin (3 Tropfen) zugegeben. Die Reaktion wurde 14 h bei 23 °C gerührt und anschließend mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1 → EtOAc; CH₂Cl₂/MeOH 95:5) wurde das Produkt **232** als roter Feststoff erhalten.

HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₈H₁₄F₃NO₂S]⁺: 365.0697, gefunden: 365.0692; R_f (*i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.31.

2-(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 166

Bromid **145** (500 mg, 1.86 mmol) wurde zusammen mit Bispinacolatodiboron **165** (519 mg, 2.04 mmol, 1.1 Äquiv.) und Kaliumacetat (547 mg, 5.57 mmol, 3 Äquiv.) in trockenem DMSO (10 mL) gelöst und das Reaktionsgemisch 1 h unter Rühren im Argon-Gegenstrom entgast. Der Katalysator PdCl₂(dppf) · CH₂Cl₂ (152 mg, 0.19 mmol, 10 mol%) wurde zugegeben und der Ansatz nochmals 20 min im Argon-Gegenstrom entgast. Anschließend wurde die Reaktion für 16 h bei 80 °C gerührt und schließlich mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (30 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit H₂O (2 x 150 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1 → EtOAc, 1% NEt₃) gereinigt. Verbindung **166** (586.00 mg, 1.85 mmol, 99%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.60 (*d*, *J* = 1.9 Hz, 2H, H-C(2)), 7.55 (*t*, *J* = 2.1 Hz, 1H, H-C(4)), 1.36 – 1.32 (*m*, 30H, H-C(6,8)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 150.5 (C(3)), 129.1 (C(2)), 126.0 (C(4)), 84.2 (C(7)), 35.2 (C(5)), 31.8 (C(6)), 25.2 (C(8)) ppm; (C(1) konnte nicht zugeordnet werden); HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₂₀H₃₃BO₂]⁺: 316.2574, gefunden: 316.2571.

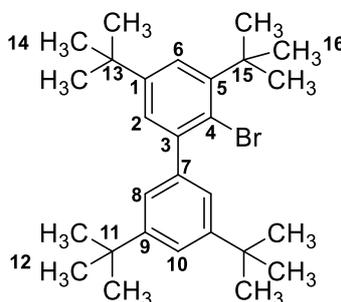
3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl 164

Verbindung **166** (100 mg, 0.32 mmol) wurde zusammen mit Bromid **145** (94 mg, 0.35 mmol, 1.1 Äquiv.), K₂CO₃ (131 mg, 0.95 mmol, 3 Äquiv.) und Pd(PPh₃)₄ (19 mg, 0.016 mmol, 5mol%) in Ethylenglycoldimethylether/H₂O (1:1, 1.5 mL) gelöst und 10 min im Argon-Gegenstrom entgast. Die Reaktion wurde bei 80 °C 65 h gerührt und anschließend mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten

organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *i*Hex) gereinigt. Verbindung **164** (80.0 mg, 0.21 mmol, 67%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

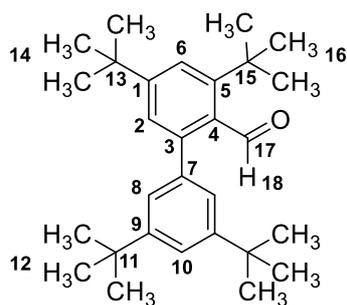
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.44$ (*t*, $J = 1.8$ Hz, 2H, H-C(1)), 7.38 (*d*, $J = 1.8$ Hz, 4H, H-C(3)), 1.39 (*s*, 36H, H-C(6)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 151.0$ (C(2), 142.4 (C(4), 122.2 (C(3), 121.2 (C(1), 35.1 (C(5), 31.7 (C(6)) ppm; HRMS (EI^+), $[\text{M}^+]$: m/z berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{42}]^+$: 378.3281, gefunden: 378.3277; R_f (*i*Hex) = 0.33.

2-Bromo-3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl **167**^[135]



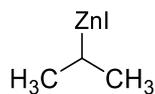
Verbindung **164** (400 mg, 1.01 mmol) wurde in Trimethylphosphat (5 mL) gelöst und auf 60 °C erhitzt. Eine Stammlösung aus Brom in Trimethylphosphat (0.1 mL, 1 M, 1.8 Äquiv.) wurde mit Trimethylphosphat (2 mL) verdünnt und zur erhitzten Lösung getropft. Nach 16 h Rühren bei 60 °C wurde die Reaktion mit wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (20 mL, 10 v%) beendet und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O (50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , *i*Hex) getrennt, wobei eine Mischung aus einfach und zweifach bromiertem Produkt **167** und **172** (gesamt 431 mg, 0.94 mmol, 93%) als farbloser Feststoff erhalten wurde. Der Anteil des einfach bromierten Produkts **167** betrug 70% und wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (200 MHz) bestimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.51$ (*d*, $J = 2.6$ Hz, 1H, H-C(6)), 7.42 (*t*, $J = 1.8$ Hz, 1H, H-C(10)), 7.21 (*d*, $J = 2.5$ Hz, 1H, H-C(2)), 7.19 (*d*, $J = 1.9$ Hz, 2H, H-C(8)), 1.60 (*s*, 9H, H-C(16)), 1.37 (*s*, 18H, H-C(12)), 1.34 (*s*, 9H, H-C(14)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 149.9$ (C(9)), 149.3 (C(1)), 147.7 (C(5)), 146.0 (C(3)), 143.0 (C(7)), 126.6 (C(2)), 124.4 (C(8)), 124.4 (C(6)), 120.8 (C(10)), 120.6 (C(4)), 37.8 (C(15)), 35.1 (C(11)), 35.0 (C(13)), 31.7 (C(12)), 31.5 (C(14)), 30.4 (C(16)) ppm; HRMS (EI^+), $[\text{M}^+]$: m/z berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{Br}]^+$: 456.2392, gefunden: 456.2385; R_f (*i*Hex) = 0.50.

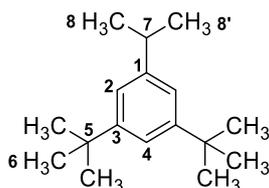
3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd **163**^[136]

Bromid **167** (10 mg, 0.02 mmol) wurde in trockenem THF (0.3 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wurde *n*-BuLi (0.03 mL, 0.03 mmol, 1.05 M in Hexan, 3 Äquiv.) getropft und der Reaktionsansatz 10 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Im Anschluss wurde trockenes DMF (3 Tropfen) zugegeben und der Ansatz 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nachdem nochmals trockenes DMF (4 Tropfen) zugegeben wurde, wurde die Reaktion über Nacht auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und nach insgesamt 16 h mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (15 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 25 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , iHex/EtOAc 99:1 \rightarrow 8:2) wurde das Produkt **163** (4 mg, 0.01 mmol, 45%) als bräunliches Harz erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) $\delta = 10.18$ (s, 1H, H-C(18)), 7.57 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, H-C(6)), 7.42 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H, H-C(10)), 7.25 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, H-C(2)), 7.12 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H, H-C(8)), 1.46 (s, 9H, H-C(16)), 1.37 (s, 9H, H-C(14)), 1.34 (s, 18H, H-C(12)) ppm; HRMS (EI⁺), [M^+]: m/z berechnet für $[\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}]^+$: 406.3236, gefunden: 406.3231.

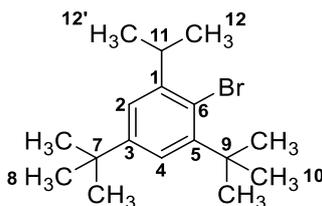
Isopropylzink(II)iodid in THF **146**

In einem wasserfreien 25 mL Schlenkfinger wurde LiCl (1.19 g, 28 mmol, 1.4 Äquiv.) vorgelegt und 10 min bei $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Vakuum getrocknet. Im Anschluss wurde Zinkpulver (1.96 g, 30 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben und unter Vakuum 15 min bei $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Nach dem Abkühlen wurde trockenes THF (20 mL) und frisch destilliertes Isopropyljodid (3.40 g, 20 mmol) zugegeben und das Gemisch mit Hilfe einer Heizpistole angewärmt. Nach 20 min wurde Dibrommethan (87 μL , 5 mol%) zugegeben, die Reaktion 5 min gerührt und schließlich TMS-Cl (25 μL , 1 mol%) zugegeben. Nach nochmaligem Erwärmen mit einer Heizpistole wurde die Reaktion 17 h bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Um die Konzentration zu bestimmen, ließ man das Zink-Pulver absetzen. Die Lösung wurde mit Hilfe einer I_2 -Maßlösung (0.5 M in THF) titriert. Dadurch wurde die Konzentration der Zinkorganyl-Lösung **146** auf 0.51 M bestimmt. Eine weitere Analyseverfahren wurde nicht angewandt.

1,3-Di-*tert*-butyl-5-isopropylbenzol 148


In einem wasserfreien 20 mL–Schlenkfinger wurden Bromid **145** (500 mg, 1.86 mmol), Pd(OAc)₂ (4 mg, 0.02 mmol, 1 mol%) und CPhos (24 mg, 0.06 mmol, 3 mol%) in trockenem THF (3.8 mL) vorgelegt und das Gemisch 20 min im Argon–Gegenstrom entgast. Anschließend wurde die Reaktion auf 0 °C gekühlt und Isopropylzinkiodid **146** (6.2 mL, 0.37 M in THF, 1.25 Äquiv.) innerhalb eines Zeitraums von 5 min langsam zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Reaktion langsam auf 23 °C erwärmt und für 20 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Silica filtriert, mit Et₂O eluiert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex) wurde das Produkt **148** (355 mg, 1.53 mmol, 82%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H–NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.30 (*d*, *J* = 1.9 Hz, 1H, H-C(4)), 7.12 (*d*, *J* = 1.8 Hz, 2H, H-C(2)), 2.93 (*sept*, *J* = 6.9 Hz, 1H, H-C(7)), 1.37 (*s*, 18H, H-C(6)), 1.30 (*s*, 3H, H-C(8)), 1.29 (*s*, 3H, H-C(8')) ppm; ¹³C–NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 151.1 (C(3)), 148.6 (C(1)), 121.2 (C(2)), 120.4 (C(4)), 35.4 (C(5)), 35.3 (C(7)), 31.9 (C(6)), 24.7 (C(8,8')) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₇H₂₈]⁺: 232.2191, gefunden: 232.2186; R_f (*i*Hex) = 0.73.

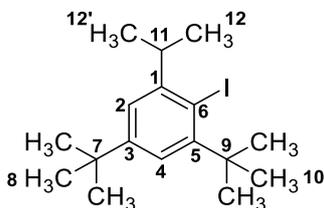
2-Bromo-1,5-di-*tert*-butyl-3-isopropylbenzol 150


Verbindung **148** (185 mg, 0.80 mmol) wurde in PO(OMe)₃ (1 mL) gelöst. Dazu wurde eine Brom–PO(OMe)₃–Stammlösung (0.95 mL, 1 M, 1.2 Äquiv.) gegeben und die Reaktion bei 23 °C für 6 h gerührt. Nach einer Reaktionskontrolle mittels DC wurde weitere 1.5 h bei 50 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit wässriger Na₂S₂O₃–Lösung (15 mL, 10 v%) beendet, die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt **150** wurde als blassgelber Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung für nachfolgende Synthesen verwendet.

¹H–NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 7.35 (*d*, *J* = 2.5 Hz, 1H, H-C(4)), 7.18 (*d*, *J* = 2.5 Hz, 1H, H-C(8)), 3.62 (*sept*, *J* = 6.8 Hz, 1H, H-C(11)), 1.56 (*d*, *J* = 0.4 Hz, 9H, H-C(10)), 1.32 (*d*, *J* = 0.3 Hz, 9H, H-

C(8)), 1.26 (*d*, $J = 0.3$ Hz, 3H, H-C(12)), 1.23 (*d*, $J = 0.3$ Hz, 3H, H-C(12')) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: m/z berechnet für [C₂₈H₄₁Br]⁺: 456.2392, gefunden: 456.2385.

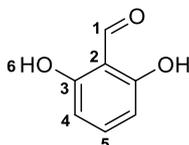
1,5-Di-*tert*-butyl-2-iodo-3-isopropylbenzol 149



Verbindung **148** (170 mg, 0.73 mmol) wurde in MeCN (1 mL) gelöst und Iod (186 mg, 0.73 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben. Der Ansatz wurde bei 23 °C gerührt, bis das eingesetzte Iod vollständig gelöst war. Im Anschluss wurde Selectfluor[®] (257 mg, 0.73 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben und die Reaktion für 72 h bei 23 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit Na₂S₂O₃-Lösung (15 mL, 10 v%) beendet und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex) wurde das Produkt **149** (54 mg, 0.15 mmol, 21%) als blassgelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7.38$ (*d*, $J = 2.5$ Hz, 1H, H-C(4)), 7.17 (*d*, $J = 2.6$ Hz, 1H, H-C(2)), 3.61 (*sept*, $J = 6.7$ Hz, 1H, H-C(11)), 1.63 (*s*, 9H, H-C(10)), 1.33 (*s*, 9H, H-C(8)), 1.25 (*s*, 3H, H-C(12)), 1.24 (*s*, 3H, H-C(12')) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 152.2$ (C(1)), 151.0 (C(3)), 150.7 (C(5)), 124.1 (C(4)), 121.7 (C(2)), 100.8 (C(6)), 40.5 (C(11)), 38.67 (C(9)), 35.3 (C(7)), 31.6 (C(8)), 31.1 (C(10)), 24.1 (C(12/12')) ppm; HRMS (EI⁺), [M⁺]: m/z berechnet für [C₁₇H₂₇I]⁺: 358.1157, gefunden: 358.1137; R_f (*i*Hex) = 0.95.

2,6-Dihydroxybenzaldehyd 156

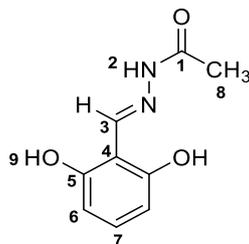


AlCl₃ (25.9 g, 194.6 mmol, 6 Äquiv.) wurde bei 0 °C unter Rühren in CH₂Cl₂ (311 mL) vorgelegt. 2,6-Dimethoxybenzaldehyd **155** (5.4 g, 32.4 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (104 mL) gelöst und bei 0 °C zur Lösung zugetropft. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und der Ansatz 18 h bei 23 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch langsame Zugabe von HCl (2 M, 270 mL) beendet und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet

und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) wurde das Produkt **156** (2.6 g, 19.1 mmol, 59%) als hellgelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ = 10.32 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.28 (*t*, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-C(5)), 6.32 (*d*, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-C(4)), 4.85 (*s*, 2H, OH) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₃OD) δ = 194.2 (C(1)), 162.3 (C(3)), 138.3 (C(5)), 110.1 (C(2)), 106.2 (C(4)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3263*b*, 2886*m*, 2781*vw*, 2543*vw*, 2359*vw*, 1938*w*, 1686*m*, 1645*s*, 1628*vs*, 1600*w*, 1587*vw*, 1513*vs*, 1460*vs*, 1397*m*, 1345*w*, 1323*vs*, 1298*w*, 1264*w*, 1228*s*, 1200*s*, 1160*s*, 1065*w*, 1031*vs*, 973*w*, 875*vw*, 843*vs*, 788*s*, 758*s*, 718*vs*; Smp.: 62.0 °C (Zersetzung); HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₇H₆O₃]⁺: 138.0317, gefunden 138.0309; R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) = 0.20; EA berechnet (%) für C₇H₆O₃: C 60.87, H 4.38, S 8.70, gefunden: C 60.71, H 4.38.

(*Z/E*)-*N'*-(2,6-Dihydroxybenzyliden)acetohydrazid **157**

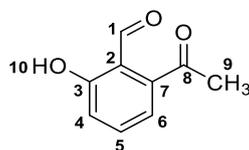


Dihydroxybenzaldehyd **156** (1.1 g, 7.7 mmol) wurde unter Rühren in EtOH (38 mL) gelöst, mit Acetohydrazid **161** (0.6 g, 7.7 mmol, 1 Äquiv.) versetzt und 7 h bei 90 °C refluxiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mit *i*Hex gewaschen (3x 250 mL). Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, EtOAc/*i*Hex 8:2 → EtOAc) gereinigt, wobei **157** (0.3 g, 7.7 mmol, 100 %) als blassgelber Feststoff erhalten wurde.

Mittels NMR-Spektroskopie konnten zwei Isomere unterschieden werden. Eine exakte Zuordnung wurde nicht durchgeführt. Isomer 1: ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ = 8.68 (*s*, 1H, H-C(3)), 7.07 (*t*, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-C(7)), 6.34 (*d*, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-C(6)), 2.06 (*s*, 3H, H-C(8)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₃OD) δ = 168.7 (C(1)), 160.0 (C(5)), 147.7 (C(3)), 133.6 (C(7)), 107.7 (C(4)), 107.6 (C(6)), 21.1 (C(8)) ppm; Isomer 2: ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ = 8.57 (*s*, 1H, H-C(3)), 7.07 (*t*, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-C(7)), 6.35 (*d*, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-C(6)), 2.25 (*s*, 3H, H-C(8)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₃OD) δ = 168.7 (C(1)), 160.0 (C(5)), 145.7 (C(3)), 133.6 (C(7)), 107.7 (C(4)), 107.6 (C(6)), 20.45 (C(8)) ppm; Für beide Isomere: IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3294*m*, 2994*vw*, 1920*vw*, 1649*m*, 1632*s*, 1613*s*, 1580*w*, 1530*vs*, 1462*vs*, 1370*vs*, 1319*vs*, 1306*s*, 1292*vs*, 1268*vs*, 1242*s*, 1206*s*, 1158*s*, 1131*s*, 1071*w*, 1035*vs*, 990*vs*, 962*vs*, 865*w*, 853*s*, 811*m*, 795*s*, 766*vs*, 734*vs*, 665*vs*; Smp.: 220 – 223 °C; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₉H₁₀N₂O₃]⁺:

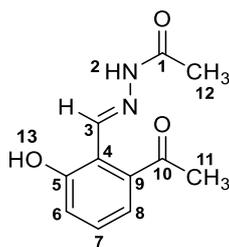
194.0691; gefunden: 194.0686; R_f (SiO₂, EtOAc/*i*Hex 8:2) = 0.5; EA berechnet (%) für C₉H₁₀N₂O₃: C 55.67, N 14.43, H 5.19, gefunden: C 55.07, N 14.00, H 5.29.

2-Acetyl-6-hydroxybenzaldehyd **158**



Acetohydrazid **157** (1.20 g, 6.18 mmol) wurde bei 23 °C in THF (31 mL) gelöst und portionsweise mit Pb(OAc)₄ (3.02 g, 6.80 mmol, 1.1 Äquiv.) versetzt. Die Reaktion wurde 15 h bei 23 °C gerührt und anschließend nochmals Pb(OAc)₄ (2.74 g, 6.18 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben. Nach weiteren 1.5 h Rühren wurde der Ansatz über SiO₂ filtriert und mit EtOAc (150 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung (100 mL) und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, die wässrigen Phasen vereinigt und mit EtOAc (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:1) wurde das Produkt **158** (0.26 g, 1.60 mmol, 26 %) als kristalliner gelber Feststoff erhalten.

Durch die Synthese wurden zwei Isomere erhalten, die in der NMR-Analyse zwei verschiedene Signalsätze ergaben. Isomer 1: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 11.57 (*s*, 1H, OH), 10.11 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.51 (*t*, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-C(5)), 6.86 (*d*, *J* = 8.6 Hz, 1H, H-C(6)), 6.70 (*dd*, *J* = 8.1, 0.8 Hz, 1H, H-C(4)), 2.38 (*s*, 3H, H-C(9)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 192.8 (C(1)), 168.7 (C(8)), 163.1 (C(7)), 153.0 (C(3)), 137.6 (C(5)), 115.6 (C(6)), 113.1 (C(4)), 20.8 (C(9)) ppm; R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) = 0.5; Isomer 2: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 12.15 (*s*, 1H, OH), 10.29 (*s*, 1H, H-C(1)), 7.56 (*t*, *J* = 8.1 Hz, 1H, H-C(5)), 7.32 (*dd*, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 1H, H-C(6)), 7.16 (*d*, *J* = 8.5 Hz, 1H, H-C(4)), 2.68 (*s*, 3H, H-C(9)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 200.2 (C(8)), 197.4 (C(1)), 163.5 (C(3)), 142.1 (C(7)), 135.8 (C(5)), 122.4 (C(4)), 120.8 (C(6)), 117.6 (C(2)), 29.4 (C(9)) ppm; R_f (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) = 0.4; Für beide Isomere: IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3076_w, 2908_w, 1987_w, 1919_w, 1834_w, 1733_w, 1676_{vs}, 1650_{vs}, 1599_s, 1484_s, 1444_{vs}, 1404_m, 1360_{vs}, 1336_m, 1322_v, 1285_{vs}, 1248_{vs}, 1199_s, 1164_{vs}, 1131_{vs}, 1072_{vs}, 1018_w, 1003_s, 992_m, 917_{vs}, 816_{vs}, 759_{vs}, 732_{vs}, 711_{vs}; Smp.: 66 – 69 °C; HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₉H₈O₃]⁺: 164.0473, gefunden: 164.0467; EA berechnet (%) für C₉H₈O₃: C 65.85, H 4.91, gefunden: C 65.85, H 4.98.

(Z/E)-N'-(2-Acetyl-6-hydroxybenzyliden)acetohydrazid 159

Acetylhydroxybenzaldehyd **158** (50 mg, 0.30 mmol) wurde in EtOH (1.8 mL) gelöst und bei -17 °C mit Acetohydrazid **161** (23 mg, 0.30 mmol, 1 Äquiv.) versetzt. Nach 5 min wurde das Lösungsmittel über eine mit flüssigem N₂ gekühlte Kühlfalle *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mit *i*Hex (3x 50 mL) gewaschen. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 98:2 → 9:1) wurde das Produkt **159** (16 mg, 0.07 mmol, 24 %) als blassgelber Feststoff erhalten.

Mittels NMR-Spektroskopie konnten zwei Isomere unterschieden werden. Die Konfiguration der Doppelbindung wurde nicht bestimmt. Isomer 1: ¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ = 12.49 (*s*, 1H, NH), 10.77 (*s*, 1H, OH), 8.83 (*s*, 1H, H-C(3)), 7.33 (*d*, *J* = 1.6 Hz, 1H, H-C(8)), 7.33 – 7.26 (*m*, 1H, H-C(7)), 7.06 (*d*, *J* = 1.4 Hz, 1H, H-C(6)), 2.56 – 2.51 (*m*, 3H, H-C(11)), 2.96 (*s*, 3H, H-C(12)) ppm; R_f (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 10:1) = 0.52; Isomer 2: ¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ = 11.44 (*s*, 1H, NH), 10.51 (*s*, 1H, OH), 8.66 (*s*, 1H, H-C(3)), 7.35 (*d*, *J* = 1.5 Hz, 1H, H-C(8)), 7.33 – 7.26 (*m*, 1H, H-C(7)), 7.04 (*d*, *J* = 1.4 Hz, 1H, H-C(6)), 2.56 – 2.51 (*m*, 3H, H-C(11)), 2.16 (*s*, 3H, H-C(12)) ppm; R_f (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 10:1) = 0.40; Für beide Isomere: HRMS (EI⁺), [M⁺]: *m/z* berechnet für [C₁₁H₁₂N₂O₃]⁺: 220.0848, gefunden: 220.0852.

- [1] a) J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11094-11125; b) B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11060-11078; c) J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11080-11093.
- [2] a) M. Baroncini, S. Silvi, A. Credi, *Chem. Rev.* **2019**; b) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72-191.
- [3] S. Wiedbrauk, H. Dube, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4266-4274.
- [4] a) R. S. Liu, A. E. Asato, *Proc Natl Acad Sci U S A* **1985**, *82*, 259-263; b) R. S. Liu, D. Mead, A. E. Asato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6609-6614.
- [5] a) S. Wiedbrauk *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1585-1592; b) S. Wiedbrauk *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12219-12227; c) J. Wang, K. Rueck-Braun, *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 493-498.
- [6] M. Schliwa, *Molecular Motors*, Wiley-VHC, Weinheim, **2006**.
- [7] R. P. Feynman, *Engineering and Science* **1960**, *23*, 22-36
- [8] a) S. Kassem *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2592-2621; b) C. Cheng, P. R. McGonigal, J. F. Stoddart, R. D. Astumian, *ACS Nano* **2015**, *9*, 8672-8688.
- [9] R. D. Astumian, *PCCP* **2007**, *9*, 5067-5083.
- [10] G. N. Lewis, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1925**, *11*, 179-183.
- [11] L. Zhang, V. Marcos, D. A. Leigh, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2018**, *115*, 9397-9404.
- [12] a) J. M. Abendroth, O. S. Bushuyev, P. S. Weiss, C. J. Barrett, *ACS nano* **2015**, *9*, 7746-7768; b) C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *The Nature of the Mechanical Bond: From Molecules to Machines*, John Wiley & Sons, Inc., **2017**.
- [13] T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, *401*, 150-152.
- [14] S. P. Fletcher, F. Dumur, M. M. Pollard, B. L. Feringa, *Science* **2005**, *310*, 80-82.
- [15] B. S. L. Collins, J. C. M. Kistemaker, E. Otten, B. L. Feringa, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 860.
- [16] M. von Delius, E. M. Geertsema, D. A. Leigh, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 96-101.
- [17] M. J. Barrell, A. G. Campaña, M. von Delius, E. M. Geertsema, D. A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 285-290.
- [18] S. Erbas-Cakmak *et al.*, *Science* **2017**, *358*, 340-343.
- [19] C. Cheng *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 547.
- [20] G. Ragazzon, M. Baroncini, S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *10*, 70.
- [21] N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152-155.
- [22] N. Koumura, E. M. Geertsema, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12005-12006.
- [23] J. C. M. Kistemaker, P. Štacko, J. Visser, B. L. Feringa, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 890-896.
- [24] a) E. M. Geertsema, N. Koumura, M. K. J. ter Wiel, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2002**, 2962-2963; b) J. Vicario, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2005**, 5910-5912; c) J.

- Vicario, M. Walko, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5127-5135; d) M. M. Pollard, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 507-512; e) M. Klok *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10484-10485; f) T. Fernández Landaluce, G. London, M. M. Pollard, P. Rudolf, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5323-5325; g) G. Pérez-Hernández, L. González, *PCCP* **2010**, *12*, 12279-12289.
- [25] a) A. Faulkner, T. van Leeuwen, B. L. Feringa, S. J. Wezenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13597-13603; b) S. J. Wezenberg, K.-Y. Chen, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11457-11461.
- [26] A. Cnossen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17613-17619.
- [27] a) L. Pfeifer *et al.*, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8768-8773; b) D. Roke, B. L. Feringa, S. J. Wezenberg, *Helv. Chim. Acta* **2019**, *102*, e1800221; c) R. A. van Delden, N. Koumura, A. Schoevaars, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 33-35; d) T. van Leeuwen, J. Pol, D. Roke, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1402-1405.
- [28] D. Roke, M. Sen, W. Danowski, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7622-7627.
- [29] J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5910-5915.
- [30] L. Greb, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13114-13117.
- [31] L. Greb, A. Eichhöfer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14345-14348.
- [32] A. S. Lubbe, C. Böhmer, F. Tosi, W. Szymanski, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 11008-11018.
- [33] N. Ruangsupapichat, M. M. Pollard, S. R. Harutyunyan, B. L. Feringa, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 53-60.
- [34] D. Roke, C. Stuckhardt, W. Danowski, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10515-10519.
- [35] a) T. van Leeuwen *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 81-84; b) R. Dorel, C. Miró, Y. Wei, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3715-3718.
- [36] a) J.-J. Yu *et al.*, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 5790-5802; b) T. Kudernac *et al.*, *Nature* **2011**, *479*, 208-211.
- [37] a) T. van Leeuwen, G. H. Heideman, D. Zhao, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6393-6396; b) D. Zhao, T. van Leeuwen, J. Cheng, B. L. Feringa, *Nat. Chem.* **2016**, *9*, 250.
- [38] a) R. Eelkema, B. L. Feringa, *Chem Asian J* **2006**, *1*, 367-369; b) R. Eelkema *et al.*, *Nature* **2006**, *440*, 163-163.
- [39] R. A. van Delden *et al.*, *Nature* **2005**, *437*, 1337.
- [40] a) G. T. Carroll, G. London, T. F. Landaluce, P. Rudolf, B. L. Feringa, *ACS Nano* **2011**, *5*, 622-630; b) G. T. Carroll, M. M. Pollard, R. van Delden, B. L. Feringa, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 97-101; c) J. Chen, J. Vachon, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 6025-6034; d) K.-Y. Chen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3219-3224; e) K.-Y. Chen *et al.*, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7032-7040; f) B. Krajcnik *et*

- al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7156-7159; g) G. London, K.-Y. Chen, G. T. Carroll, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10690-10697; h) M. M. Pollard *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11610-11622; i) J. Vachon *et al.*, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 241-246; j) G. London *et al.*, *Chem. Commun.* **2009**, 1712-1714; k) M. M. Pollard, M. Lubomska, P. Rudolf, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1278-1280.
- [41] J. Wang, B. L. Feringa, *Science* **2011**, *331*, 1429.
- [42] W. Danowski *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **2019**, *14*, 488-494.
- [43] D. J. van Dijken, J. Chen, M. C. A. Stuart, L. Hou, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 660-669.
- [44] J. Chen *et al.*, *Nat. Chem.* **2017**, *10*, 132.
- [45] Q. Li *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 161.
- [46] J. T. Foy *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 540.
- [47] J.-R. Colard-Itté *et al.*, *Nanoscale* **2019**, *11*, 5197-5202.
- [48] V. García-López *et al.*, *Nature* **2017**, *548*, 567.
- [49] D. Liu *et al.*, *ACS Nano* **2019**, *13*, 6813-6823.
- [50] G. Marchand *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 599-604.
- [51] A. Nikiforov, J. A. Gamez, W. Thiel, M. Filatov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 105-110.
- [52] M. Filatov, M. Paolino, S. K. Min, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 4995-5001.
- [53] M. Filatov, M. Paolino, S. K. Min, C. H. Choi, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5247-5250.
- [54] a) B. Oruganti, J. Wang, B. Durbeej, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4818-4821; b) J. Wang, B. Oruganti, B. Durbeej, *PCCP* **2017**, *19*, 6952-6956; c) J. Wang, B. Durbeej, *ChemistryOpen* **2018**, *7*, 583-589; d) J. Wang, B. Durbeej, *Comput. Theor. Chem.* **2019**, *1148*, 27-32.
- [55] I. Schapiro *et al.*, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 2259-2269.
- [56] a) X. Pang *et al.*, *PCCP* **2018**, *20*, 25910-25917; b) Y.-T. Wang, X.-Y. Liu, G. Cui, W.-H. Fang, W. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14009-14013.
- [57] a) C. Burkhardt, G. Haberhauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 1308-1317; b) G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6415-6418.
- [58] P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 1060-1066.
- [59] V. Izmail'skii, M. Mostoslavskii, *Ukr. Khim. Zh* **1961**, *27*, 234-237.
- [60] T. Yamaguchi, T. Seki, T. Tamaki, K. Ichimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 649-656.
- [61] T. Cordes *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *428*, 167-173.
- [62] K. Ichimura, T. Seki, T. Tamaki, T. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **1990**, *19*, 1645-1646.
- [63] N. Etomi, T. Kumamoto, W. Nakanishi, T. Ishikawa, *Beilstein J. Org. Chem.* **2008**, *4*, 15.
- [64] X. Han *et al.*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, *25*, 2438-2441.
- [65] C. E. Dalgliesh, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1945**, 893-909.
- [66] A. Fraleoni, P. Zanirato, *J. Chem. Res., Synop.* **1999**, 542-543.
- [67] S. G. Allenmark, M. A. Andersson, *Chirality* **1998**, *10*, 246-252.

- [68] B. Maerz *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13984-13992.
- [69] a) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870-2871; b) M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 11-15.
- [70] M. Frisch *et al.*, *Gaussian Inc. Wallingford CT* **2009**.
- [71] M. Guentner *et al.*, *Nat. commun.* **2015**, *6*, 8406.
- [72] R. Wilcken *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5311-5318.
- [73] A. Nenov, T. Cordes, T. T. Herzog, W. Zinth, R. de Vivie-Riedle, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13016-13030.
- [74] L. A. Huber *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14536-14539.
- [75] C. S. Pereira, S. Salgado, F. Rizzo-Aguiar, X. Garcia-Mera, J. E. Rodríguez-Borges, *Synlett* **2013**, *24*, 837-838.
- [76] V. Boekelheide, W. J. Linn, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1286-1291.
- [77] a) K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1651-1660; b) A. J. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2480-2482.
- [78] B. J. Lynch, P. L. Fast, M. Harris, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4811-4815.
- [79] M. Schildhauer *et al.*, *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 365-371.
- [80] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867; b) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440.
- [81] a) D. E. Balke, R. S. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5061-5062; b) A. Kropf, R. Hubbard, *Photochem. Photobiol.* **1970**, *12*, 249-260; c) B. Honig, A. D. Greenberg, U. Dinur, T. G. Ebrey, *Biochemistry* **1976**, *15*, 4593-4599; d) K. v. d. Meer, J. Mulder, J. Lugtenburg, *Photochem. Photobiol.* **1976**, *24*, 363-367; e) T. Rosenfeld, B. Honig, M. Ottolenghi, J. Hurley, T. G. Ebrey, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 341-351.
- [82] A. Warshel, *Nature* **1976**, *260*, 679.
- [83] M. Denny, R. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4865-4867.
- [84] G. Busch, M. Applebury, A. Lamola, P. Rentzepis, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1972**, *69*, 2802-2806.
- [85] R. S. Liu, H. Matsumoto, A. E. Asato, D. Mead, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3796-3799.
- [86] A. E. Asato, M. Denny, R. S. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5032-5033.
- [87] S. Seltzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1627-1631.
- [88] G. Kaupp, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *76*, 590-595.
- [89] a) S. Vettermann, K. Gustav, J. Juengel, *J. Mol. Struct.* **1983**, *13*, 259-266; b) J. Wachtveitl, T. Nägele, A. J. Wurzer, M. Schenk, L. Moroder, in *Ultrafast Phenomena XI* (Eds.: T. Elsaesser, J. G. Fujimoto, D. A. Wiersma, W. Zinth), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1998**, pp. 609-611.
- [90] A. M. Müller, S. Lochbrunner, W. E. Schmid, W. Fuß, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 505-507.

- [91] P. A. Maessen, H. J. C. Jacobs, J. Cornelisse, E. Havinga, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 994-1004.
- [92] P. Celani *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11584-11585.
- [93] C. Redwood, M. Bayda, J. Saltiel, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 716-721.
- [94] E. Tapavicza, A. M. Meyer, F. Furche, *PCCP* **2011**, *13*, 20986-20998.
- [95] W. Fuß, *PCCP* **2019**, *21*, 6776-6789.
- [96] a) R. S. Liu, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *76*, 580-583; b) R. S. Liu, *ChemInform* **2002**, *33*, 293-293; c) R. S. Liu, G. S. Hammond, *Chemistry—A European Journal* **2001**, *7*, 4536-4545; d) R. S. H. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 555-562.
- [97] a) R. S. Liu, G. S. Hammond, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 396-403; b) R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2000**, *97*, 11153-11158; c) S. Schieffer, J. Pescatore, R. Ulsh, R. S. H. Liu, *Chem. Commun.* **2004**, 2680-2681; d) Y. P. Zhao, L. Y. Yang, C. J. Simmons, R. S. Liu, *Chemistry—An Asian Journal* **2009**, *4*, 754-760; e) R. S. Liu, L. Y. Yang, J. Liu, *Photochem. Photobiol.* **2007**, *83*, 2-10.
- [98] W. Fuß, *J. Photochem. Photobiol* **2012**, *237*, 53-63.
- [99] a) W. Fuß, C. Kosmidis, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4178-4182; b) W. Fuß *et al.*, *Chem. Phys.* **1998**, *232*, 161-174; c) D. Sampedro Ruiz, A. Cembran, M. Garavelli, M. Olivucci, W. Fuß, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *76*, 622-633; d) J. E. Norton, K. Houk, *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 993-1008; e) S. Wilsey, K. Houk, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *76*, 616-621.
- [100] a) L.-y. Yang, R. S. Liu, K. J. Boorman, N. L. Wendt, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2404-2405; b) L. Y. Yang, R. S. Liu, *Photochem. Photobiol.* **2007**, *83*, 1436-1440; c) Y. Imamoto *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3630-3633.
- [101] I. Balomenou, G. Pistolis, *Chemistry—A European Journal* **2009**, *15*, 4228-4232.
- [102] a) M. Uda *et al.*, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *76*, 596-605; b) M. Uda, A. Momotake, T. Arai, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3021-3024.
- [103] a) J. J. Szymczak, M. Barbatti, H. Lischka, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11907-11918; b) J. Saltiel, M. A. Bremer, S. Laohhasurayotin, T. S. R. Krishna, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1237-1240; c) J. Saltiel, T. S. R. Krishna, A. M. Turek, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6938-6939.
- [104] C. Petermayer, H. Dube, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1153-1163.
- [105] E. Lippert, W. LÜDer, H. Boos, in *Advances in Molecular Spectroscopy* (Ed.: A. Mangini), Pergamon, **1962**, pp. 443-457.
- [106] a) Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899-4032; b) W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969-986.
- [107] a) S. Stavber, P. Kralj, M. Zupan, *Synlett* **2002**, *2002*, 0598-0600; b) P. T. Nyffeler, S. G. Durón, M. D. Burkart, S. P. Vincent, C.-H. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 192-212; c) M. Arisawa, A. Suwa, M. Ashikawa, M. Yamaguchi, *Arkivoc* **2003**, 24-34; d) C. H. Tan, L. Zong, **2016**.
- [108] L. Zong, X. Ban, C. W. Kee, C.-H. Tan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11849-11853.

- [109] S. Stavber, P. Kralj, M. Zupan, *Synthesis* **2002**, 2002, 1513-1518.
- [110] T. J. De Boer, H. Backer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1954**, 73, 229-234.
- [111] A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683-684.
- [112] A. Krasovskiy, V. Malakhov, A. Gavryushin, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6040-6044.
- [113] S. Calimsiz, M. G. Organ, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5181-5183.
- [114] M. Baudler, J. Simon, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 281-285.
- [115] A. R. Katritzky, A. Kotali, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6781-6784.
- [116] a) F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36, 2382-2384; b) F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, 37, 853-854; c) F. Ullmann, P. Sponagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 2211-2212; d) I. Goldberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 1691-1692.
- [117] D. C. Gerbino, S. D. Mandolesi, H.-G. Schmalz, J. C. Podestá, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 3964-3972.
- [118] S. Kitzig, M. Thilemann, T. Cordes, K. Rück-Braun, *ChemPhysChem* **2016**, 17, 1252-1263.
- [119] M. Schildhauer, Masterthesis thesis, LMU Munich (Munich), **2013**.
- [120] A. Gerwien, M. Schildhauer, S. Thumser, P. Mayer, H. Dube, *Nat. commun.* **2018**, 9, 2510.
- [121] A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, 60, 119-122.
- [122] J. Killoran, J. F. Gallagher, P. V. Murphy, D. F. O'Shea, *New J. Chem.* **2005**, 29, 1258-1265.
- [123] F. Kink, M. P. Collado, S. Wiedbrauk, P. Mayer, H. Dube, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 6237-6243.
- [124] A. P. Smith, J. J. Lamba, C. L. Fraser, *Organic syntheses* **2003**, 78, 82-82.
- [125] S. Luliński, J. Serwatowski, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5384-5387.
- [126] a) M. L. Hossain *et al.*, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 8689-8699; b) B.-K. An *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10232-10233; c) R. Dey, B. C. Ranu, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 1558-1560.
- [127] A. C. Castro, (Eds.: L. INTELLKINE, I. INFINITY PHARMACEUTICALS), United States of America, **2013**.
- [128] Y. L. Zhao *et al.*, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1543-1550.
- [129] M. Castaing, S. L. Wason, B. Estepa, J. F. Hooper, M. C. Willis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13280-13283.
- [130] G. R. Fulmer *et al.*, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [131] S. L. Mejlsøe, J. B. Christensen, *J. Heterocycl. Chem.* **2014**, 51, 1051-1057.
- [132] R. A. Martinez *et al.*, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **2013**, 56, 31-35.
- [133] P. Friedländer, N. Woroshzow, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, 388, 1-23.
- [134] I. Akihiko *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 709-717.
- [135] Y. Van Den Winkel *et al.*, *Heteroat. Chem* **1991**, 2, 17-28.
- [136] Y. Koyama, Y.-G. Lee, S. Kuroki, T. Takata, *Tetrahedron Letters* **2015**, 56, 7038-7042.

12 Anhang

12.1 Kristallstrukturdaten

	Z-1	E-1	Z-(R)-(M)-1 (enantiomerenrein)
net formula	C ₂₁ H ₂₀ O ₄ S	C ₂₁ H ₂₀ O ₄ S	C ₂₁ H ₂₀ O ₄ S
$M_r/g\ mol^{-1}$	368.43	368.447	368.43
crystal size/mm	0.100 × 0.090 × 0.070	0.120 × 0.100 × 0.080	0.100 × 0.100 × 0.090
T/K	100(2)	100(2)	173(2)
radiation	MoK α	'Mo K α	MoK α
diffractometer	'Bruker D8Venture'	'Bruker D8Venture'	'Bruker D8Quest'
crystal system	monoclinic	triclinic	tetragonal
space group	'P 21/n'	<i>P1</i> bar	'P 43 21 2'
$a/\text{\AA}$	10.6608(4)	8.4090(6)	9.0715(3)
$b/\text{\AA}$	7.4952(3)	10.5126(8)	9.0715(3)
$c/\text{\AA}$	22.9102(8)	10.9239(8)	44.2312(13)
$\alpha/^\circ$	90	78.6505(19)	90
$\beta/^\circ$	101.3162(10)	85.517(2)	90
$\gamma/^\circ$	90	69.269(2)	90
$V/\text{\AA}^3$	1795.05(12)	885.45(11)	3639.9(3)
Z	4	2	8
calc. density/ $g\ cm^{-3}$	1.363	1.38196(17)	1.345
μ/mm^{-1}	0.204	0.207	0.201
absorption correction	multi-scan	multi-scan	multi-scan
transmission factor range	0.9143–0.9582	0.9167–0.9585	0.9402–0.9705
refls. measured	31056	20364	39576
R_{int}	0.0529	0.0721	0.0344
mean $\sigma(I)/I$	0.0308	0.0598	0.0173
θ range	3.267–26.41	3.07–26.42	2.292–26.43
observed refls.	2918	2546	3519
x, y (weighting scheme)	0.0399, 2.2383	0.0416, 1.2356	0.0419, 0.7182
hydrogen refinement	constr	constr	constr
Flack parameter			–0.004(16)
refls in refinement	3672	3632	3725
parameters	239	239	239
restraints	0	0	0
$R(F_{obs})$	0.0415	0.0549	0.0301
$R_w(F^2)$	0.1044	0.1248	0.0781
S	1.028	1.032	1.092
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max electron density/ $e\ \text{\AA}^{-3}$	1.116	1.213	0.160
min electron density/ $e\ \text{\AA}^{-3}$	–0.439	–0.415	–0.256

	92	Z-89	Z-2
net formula	C ₈ H ₉ NO	C ₁₈ H ₁₅ NOS	C ₁₈ H ₁₅ NO ₂ S
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	135.16	293.37	309.37
crystal size/mm	0.500 × 0.250 × 0.140	0.100 × 0.020 × 0.020	0.090 × 0.080 × 0.030
T/K	173(2)	100.(2)	103.(2)
radiation	MoK α	MoK α	MoK α
diffractometer	'Oxford XCalibur'	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture TXS'
crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
space group	'P 21/n'	'P n a 21'	'P 1 21/c 1'
$a/\text{\AA}$	8.3670(8)	26.2324(8)	12.7189(3)
$b/\text{\AA}$	7.2079(10)	7.9726(2)	10.0327(3)
$c/\text{\AA}$	11.4347(11)	6.7590(2)	13.1149(3)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	103.705(10)	90	116.4620(10)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	669.98(13)	1413.58(7)	1498.19(7)
Z	4	4	4
calc. density/ g cm^{-3}	1.340	1.378	1.372
μ/mm^{-1}	0.089	0.227	0.222
absorption correction	'multi-scan'	Multi-Scan	Multi-Scan
transmission factor range	0.94733–1.00000	0.8684–0.9705	0.95–0.99
refls. measured	4316	15835	18134
R_{int}	0.0266	0.0526	0.0337
mean $\sigma(I)/I$	0.0321	0.0448	0.0227
θ range	4.453–27.472	3.391–28.281	3.471–26.369
observed refls.	1134	3116	2680
x, y (weighting scheme)	0.0556, 0.1784	0.0661, 0.8305	0.0296, 0.9323
hydrogen refinement	constr	constr	constr
Flack parameter		–0.03(4)	
refls in refinement	1531	3486	3052
parameters	91	192	201
restraints	0	1	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0468	0.0530	0.0323
$R_w(F^2)$	0.1285	0.1306	0.0802
S	1.056	1.106	1.051
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max electron density/ e \AA^{-3}	0.228	0.957	0.283
min electron density/ e \AA^{-3}	–0.171	–0.340	–0.325

	99	104	E-103
net formula	C ₁₈ H ₁₅ NO ₃ S	C ₈ H _{4.67} Cl ₂ O _{1.33} S	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ O ₃ S
M_r /g mol ⁻¹	325.37	225.08	421.31
crystal size/mm	0.100 × 0.020 × 0.020	0.040 × 0.030 × 0.030	0.100 × 0.080 × 0.020
T /K	110.(2)	113.(2)	103.(2)
radiation	MoK α	MoK α	MoK α
diffractometer	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture TXS'
crystal system	monoclinic	tetragonal	orthorhombic
space group	'P 1 21/c 1'	'I 41/a'	'P b c a'
$a/\text{\AA}$	15.3667(14)	29.9172(14)	15.5128(5)
$b/\text{\AA}$	12.7478(10)	29.9172(14)	7.2795(2)
$c/\text{\AA}$	7.8712(6)	3.8040(2)	32.9612(9)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	98.014(3)	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1526.8(2)	3404.7(4)	3722.16(19)
Z	4	16	8
calc. density/g cm ⁻³	1.415	1.756	1.504
μ/mm^{-1}	0.227	0.952	0.481
absorption correction	Multi-Scan	Multi-Scan	Multi-Scan
transmission factor range	0.84–0.99	0.94–0.97	0.9274–0.9705
refls. measured	3107	16638	45028
R_{int}	0.0716	0.0348	0.0398
mean $\sigma(I)/I$	0.0463	0.0187	0.0162
θ range	3.118–26.366	3.045–27.469	3.329–26.371
observed refls.	2819	1738	3561
x, y (weighting scheme)	0.0143, 1.1592	0.0349, 5.7137	0.0215, 3.6723
hydrogen refinement	constr	mixed	constr
Flack parameter			
refls in refinement	3107	1938	3798
parameters	210	155	261
restraints	0	25	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0378	0.0332	0.0352
$R_w(F^2)$	0.0875	0.0819	0.0794
S	1.085	1.110	1.180
shift/error _{Γ_{max}}	0.001	0.001	0.001
max electron density/e \AA^{-3}	0.323	0.381	0.310
min electron density/e \AA^{-3}	-0.374	-0.203	-0.316

	Z-3	E-3	Z-120
net formula	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ O ₄ S	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ O ₄ S	C ₁₈ H ₁₅ IO ₂ S
M_r /g mol ⁻¹	437.31	437.31	422.26
crystal size/mm	0.418 × 0.100 × 0.077	0.100 × 0.080 × 0.060	0.100 × 0.090 × 0.030
T /K	143(2)	297.(2)	298.(2)
radiation	MoK α	MoK α	MoK α
diffractometer	'Oxford XCalibur'	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture TXS'
crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic
space group	'I 2/a'	'C 1 2/c 1'	'P -1'
$a/\text{\AA}$	15.3144(9)	17.5427(9)	8.8917(6)
$b/\text{\AA}$	15.4110(9)	14.5996(7)	9.6587(7)
$c/\text{\AA}$	18.1507(11)	16.8259(9)	9.9852(6)
$\alpha/^\circ$	90	90	79.505(4)
$\beta/^\circ$	114.856(7)	112.813(2)	83.146(3)
$\gamma/^\circ$	90	90	84.388(3)
$V/\text{\AA}^3$	3886.9(4)	3972.3(4)	834.64(10)
Z	8	8	2
calc. density/g cm ⁻³	1.495	1.462	1.680
μ/mm^{-1}	0.467	0.457	2.047
absorption correction	multi-scan	Multi-Scan	Multi-Scan
transmission factor range	0.93889–1.00000	0.90–0.97	0.6400–0.7457
refls. measured	9215	20585	4128
R_{int}	0.0578	0.0240	0.0000
mean $\sigma(I)/I$	0.0770	0.0193	0.0246
θ range	4.155–25.347	3.606–27.102	3.245–28.282
observed refls.	2583	3665	3016
x, y (weighting scheme)	0.0384, 0.3804	0.0395, 3.6231	0.0178, 1.5540
hydrogen refinement	constr	constr	constr
refls in refinement	3549	4379	4128
parameters	257	257	213
restraints	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0490	0.0334	0.0568
$R_w(F^2)$	0.1125	0.0908	0.1156
S	1.034	1.036	1.120
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max electron density/e \AA^{-3}	0.354	0.254	0.626
min electron density/e \AA^{-3}	-0.336	-0.284	-1.001

	Z-117	Z-126	Z-133
net formula	$C_{18}H_{15.76}F_{0.25}O_2S$	$C_{18}H_{15}BrOS$	$C_{18}H_{15}BrO_3S$
$M_r/g\ mol^{-1}$	300.79	359.27	391.27
crystal size/mm	$0.100 \times 0.070 \times 0.040$	$0.040 \times 0.030 \times 0.020$	$0.100 \times 0.060 \times 0.040$
T/K	100(2)	103.(2)	100.(2)
radiation	MoK α	MoK α	MoK α
diffractometer	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture TXS'
crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic
space group	'P 21/n'	'P -1'	'P 1 21/c 1'
$a/\text{\AA}$	13.354(4)	7.7595(3)	8.7580(2)
$b/\text{\AA}$	8.552(2)	9.1758(3)	12.3115(3)
$c/\text{\AA}$	13.853(3)	10.8010(4)	15.4247(4)
$\alpha/^\circ$	90	87.3150(10)	90
$\beta/^\circ$	110.457(11)	85.5110(10)	104.6950(10)
$\gamma/^\circ$	90	81.6760(10)	90
$V/\text{\AA}^3$	1482.3(7)	758.10(5)	1608.75(7)
Z	4	2	4
calc. density/ $g\ cm^{-3}$	1.348	1.574	1.615
μ/mm^{-1}	0.223	2.844	2.697
absorption correction	Multi-Scan	Multi-Scan	Multi-Scan
transmission factor range	0.7239–0.9705	0.6718–0.7454	0.6448–0.7457
refls. measured	2710	13329	20652
R_{int}	-	0.0353	0.0374
mean $\sigma(I)/I$	0.0596	0.0313	0.0297
θ range	3.139–25.40	3.152–26.369	3.148–28.277
observed refls.	1951	2807	3579
x, y (weighting scheme)	0.0641, 1.4494	0.0271, 0.3720	0.0239, 1.7268
hydrogen refinement	constr	constr	constr
refls in refinement	2710	3087	3992
parameters	204	193	246
restraints	0	0	24
$R(F_{obs})$	0.0619	0.0240	0.0287
$R_w(F^2)$	0.1464	0.0593	0.0709
S	1.047	1.048	1.054
shift/error $_{max}$	0.001	0.001	0.001
max electron density/ $e\ \text{\AA}^{-3}$	0.492	0.423	0.868
min electron density/ $e\ \text{\AA}^{-3}$	-0.309	-0.297	-0.615

	Z-176	Z-179	Z-180
net formula	C ₁₈ H ₁₇ NOS	C ₁₈ H ₁₇ NO ₂ S	C ₁₈ H ₁₇ NO ₃ S
M_r /g mol ⁻¹	295.38	311.38	327.38
crystal size/mm	0.100 × 0.070 × 0.020	0.100 × 0.080 × 0.020	0.432 × 0.356 × 0.254
T /K	100.(2)	100.(2)	173(2)
radiation	MoK α	MoK α	MoK α
diffractometer	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture TXS'	'Oxford XCalibur'
crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
space group	'P b c a'	'P b c a'	'P b c a'
$a/\text{\AA}$	13.9603(4)	14.1473(8)	14.8112(4)
$b/\text{\AA}$	13.3635(3)	13.2543(9)	13.0091(4)
$c/\text{\AA}$	15.8209(5)	15.8172(10)	15.9947(5)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	90	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	2951.52(14)	2965.9(3)	3081.87(16)
Z	8	8	8
calc. density/g cm ⁻³	1.329	1.395	1.411
μ/mm^{-1}	0.217	0.225	0.225
absorption correction	Multi-Scan	Multi-Scan	'multi-scan'
transmission factor range	0.9144–0.9705	0.8910–0.9706	0.96831–1.00000
refls. measured	24410	18797	18284
R_{int}	0.0538	0.0435	0.0342
mean $\sigma(I)/I$	0.0347	0.0357	0.0278
θ range	3.293–28.281	3.264–28.269	4.266–28.854
observed refls.	2850	2888	2909
x, y (weighting scheme)	0.0457, 1.8814	0.0465, 1.9796	0.0464, 1.3891
hydrogen refinement	constr	constr	constr
refls in refinement	3652	3662	3708
parameters	193	221	211
restraints	0	6	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0385	0.0455	0.0395
$R_w(F^2)$	0.1095	0.1162	0.1081
S	1.061	1.070	1.055
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max electron density/e \AA^{-3}	0.376	0.356	0.352
min electron density/e \AA^{-3}	-0.355	-0.328	-0.317

235

E-233

net formula	C ₂₅ H ₂₇ NO	C ₁₈ H ₁₄ F ₃ NOS
M_r /g mol ⁻¹	357.47	349.36
crystal size/mm	0.100 × 0.070 × 0.020	0.100 × 0.030 × 0.020
T /K	100.(2)	297.(2)
radiation	MoK α	MoK α
diffractometer	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture TXS'
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	'C 1 c 1'	'P 1 21/c 1'
a /Å	33.342(3)	11.7516(7)
b /Å	7.2876(7)	12.0654(7)
c /Å	7.5639(6)	12.1191(7)
α /°	90	90
β /°	97.648(3)	107.802(2)
γ /°	90	90
V /Å ³	1821.6(3)	1636.06(17)
Z	4	4
calc. density/g cm ⁻³	1.304	1.418
μ /mm ⁻¹	0.078	0.233
absorption correction	Multi-Scan	Multi-Scan
transmission factor range	0.8264–0.9705	0.93–0.99
refls. measured	9763	28026
R_{int}	0.0381	0.0414
mean $\sigma(I)/I$	0.0566	0.0262
θ range	3.352–28.274	3.354–27.102
observed refls.	3689	2676
x, y (weighting scheme)	0.1594, 15.7078	0.0745, 1.2306
hydrogen refinement	constr	constr
Flack parameter	0.5	-
refls in refinement	4253	3600
parameters	250	219
restraints	2	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.1270	0.0576
$R_w(F^2)$	0.3361	0.1737
S	1.105	1.035
shift/error _{max}	0.001	0.001
max electron density/e Å ⁻³	0.768	0.366
min electron density/e Å ⁻³	-0.605	-0.351

12.2 Liste der Publikationen

- M. Schildhauer, F. Rott, S. Thumser, P. Mayer, R. de Vivie-Riedle, H. Dube, *ChemPhotoChem*. **2019**, *3*, 365-371. **A Prospective Ultrafast Hemithioindigo Molecular Motor.**
- A. Gerwien, M. Schildhauer, S. Thumser, P. Mayer, H. Dube, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2510. **Direct Evidence for Hula Twist and Single-Bond Rotation Photoproducts.**
- R. Wilcken, M. Schildhauer, F. Rott, L. A. Huber, M. Guentner, S. Thumser, K. Hoffmann, S. Oesterling, R. de Vivie-Riedle, E. Riedle, H. Dube, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5311-5318. **Complete Mechanism of Hemithioindigo Motor Rotation.**
- M. Schildhauer, H. Dube, *Nachr. Chem.* **2016**, *64*, 1049-1053. **Immer vorwärts, nie zurück.**
- M. Guentner, M. Schildhauer, S. Thumser, P. Mayer, D. Stephenson, P. J. Mayer, H. Dube, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8406. **Sunlight Powered kHz Rotation of a Hemithioindigo Based Molecular Motor.**