

Katalytische Trifluormethylierungen und aerobe Oxidationen mit graphitischen Kohlenstoffnitriden

vorgelegt von
Dipl.-Chem.
Moritz Baar
geb. in Köln

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
- Institut für Chemie -
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Friedrich

Erster Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Blechert

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Hans-Günther Schmalz

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27. März 2015

Berlin 2015

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert in der Zeit von Oktober 2011 bis Januar 2015 am Institut für Chemie der Fakultät II der Technischen Universität Berlin angefertigt.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Anwendung von mesoporösem graphitischem Kohlenstoffnitrid (mpg-CN) als heterogener Photokatalysator in der organischen Synthese untersucht. Des Weiteren galt es strukturell vergleichbare Polymere aus Heptazin- und Triazinderivaten mithilfe von Niedrigtemperaturverfahren zu synthetisieren.

Im ersten Teil der Arbeit wurde eine Methode zur photokatalysierten aeroben Oxidation von Tetrahydroisoquinolinderivaten mit mpg-CN entwickelt. Dabei erwiesen sich vor allem organische Aminbasen als geeignete Additive, um sehr gute Ausbeute zu erzielen. Darüber hinaus lieferte die Umsetzung von Indol unter den ermittelten Reaktionsbedingungen den Naturstoff Tryptanthrin, welcher aufgrund seiner vielfältigen biologischen Eigenschaften von besonderem Interesse ist. Auch die aerobe Oxidation von Isatin zeigte einen Umsatz zu Tryptanthrin.

Im zweiten Teil wurde mpg-CN erfolgreich als Photoredoxkatalysator für Fluoralkylierungen eingesetzt. Mit Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl) konnte ein geeignetes Reagenz gefunden werden, welches erfolgreich zur Trifluormethylierung von Aromaten eingesetzt wurde. Neben Benzol erwiesen sich vor allem Heteroaromaten als geeignet, so dass eine Vielzahl unterschiedlicher Substrate photokatalytisch mit mpg-CN in guten bis exzellenten Ausbeuten trifluormethyliert werden konnte. Perfluorbutansulfonylchlorid erwies sich im Vergleich zu TfCl als noch reaktiver, so dass ebenfalls eine Perfluoralkylierung von Heteroaromaten vorangetrieben werden konnte. Durch die Kombination von TfCl und Tris(trimethylsilyl)silan (TTMSS) wurden darüber hinaus erste vielversprechende Ergebnisse zur photokatalysierten reduktiven Trifluormethylierung von Acrylaten mit mpg-CN erhalten.

Im dritten Teil der Arbeit konnten unterschiedliche Heptazin- und Triazin-basierte Polymere erhalten werden. Die Verwendung von Cyamelurchlorid bzw. Cyanurchlorid als elektrophile Monomere ermöglichte dabei die Polymerisation mit Nucleophilen bereits bei niedrigen Temperaturen. Die erhaltenen Polymere wurden ausführlich charakterisiert und auf ihre photokatalytische Aktivität für die Wasserspaltung untersucht. Alle Materialien wiesen eine starke Lichtabsorption im sichtbaren Bereich auf. Die Wahl der Monomere zeigte dabei einen großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften. Durch die Polymerisation mit Thiocyanursäure wurden Modifikationen mit hohem Schwefelanteil erhalten, welche eine geringe photokatalytische Aktivität zur reduktiven Wasserspaltung aufwiesen. Weiterhin konnte durch die Verwendung von Benzothiadiazol-Diaminderivaten erfolgreich ein Konzept alternierender Donor-Akzeptor-Einheiten für Heptazin-basierte Polymere mit hoher photokatalytischer Aktivität entwickelt werden. Die höchste Aktivität zur photokatalytischen Wasserreduktion wurde dabei durch die Polymerisation von Cyamelurchlorid mit 4,7-Bis(4-aminophenyl)-2,1,3-benzothiadiazol (BTDA) erhalten.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Blechert für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die interessante Themenstellung bedanken. Ich freue mich Teil Ihres Arbeitskreises gewesen zu sein, der sich stets durch eine exzellente wissenschaftliche, aber auch soziale Atmosphäre auszeichnete.

Herrn Prof. Dr. Schmalz möchte ich dafür danken, dass er den Weg aus Köln auf sich genommen und sich bereit erklärt hat das Zweitgutachten zu übernehmen. Herrn Prof. Dr. Friedrich danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ich danke allen Kooperationspartnern für die produktive Zusammenarbeit. Dies betrifft vor allem Prof. Dr. Thomas und Dr. Kamalakannan Kailasam sowie Prof. Dr. Antonietti und Dr. Xin-Hao Li.

Den Mitarbeitern der TU Berlin danke ich für ihre Freundlichkeit und ihre Hilfsbereitschaft, die häufig über das jeweilige Aufgabenfeld hinausging. Hervorzuheben seien hier vor allem Marianne Lehmann, Juana Krone, Erik Neumann, Alexander Billig, Edeltraud Böhme, Herr Blender und Andreas Aichholz. Darüber hinaus sind vor allem Roswitha Hentschel und Monika Ulrich zu nennen, die für eine besondere Atmosphäre im Arbeitskreis sorgten und mich bei so vielen organisatorischen Dingen unterstützt haben.

Meinen ehemaligen Studienkollegen aus Köln möchte ich für eine wunderbare Studienzeit und ihre Freundschaft danken, die trotz der Entfernung auch weiterhin Bestand hat. Danke, dass ich immer noch so herzlich willkommen bin bei Euch.

Besonderer Dank gilt all den ehemaligen Kollegen für die wunderbare Zeit in Berlin. Hoffentlich bleibt Ihr mir als Freunde noch lange erhalten. Hervorzuheben seien hier Anke, Axel, Burkhard, Christian, Dominik, Grzegorz, Jens, Jessi, Kristin, Lennart, Lenny, Leon, Magda, Matze, Nick, Nico, Peter, Selina und Soraya. Ich möchte ebenfalls Laura, Matthias, Daniel, Gengwen, Fanni, Paddy, Seti und Linyu für die schöne Zeit in der BIG-NSE danken. Auch JP gilt mein Dank für seine Unterstützung.

Für das Korrekturlesen der Arbeit danke ich Jens, Lennart, Christian, Peter und Nora.

Zuletzt möchte ich ganz besonders meiner Familie danken. Meinen Eltern Annemie und Willibald, ihren Partnern Daniela und Georg und meinem Bruder Nicolas danke ich für ihre stets liebevolle Unterstützung.

Meiner Freundin Nora danke ich für ihre Liebe, ihre Unterstützung und ihr Verständnis während der Doktorarbeit. Die gemeinsame Zeit mit Dir in Berlin hat die letzten Jahre zu etwas Besonderem gemacht.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung.....	1
1	Einführung in die Kohlenstoffnitride	1
2	Graphitisches Kohlenstoffnitrid als heterogener Photokatalysator.....	5
3	Zielsetzung.....	8
II	Allgemeiner Teil	10
1	Aerobe Oxidationen mit graphitischem Kohlenstoffnitrid	10
1.1	Einleitung und Motivation	10
1.2	Ergebnisse und Diskussion.....	13
1.2.1	Untersuchungen zur aerobe Oxidation von Tetrahydroisoquinolinen.....	13
1.2.2	Untersuchungen zur aerobe Oxidation ähnlicher Substrate	17
1.2.3	Aerobe Oxidation von Heteroaromaten	19
1.3	Zusammenfassung und Ausblick.....	23
2	Graphitisches Kohlenstoffnitrid als Photoredoxkatalysator für Perfluoralkylierungen	24
2.1	Einleitung und Motivation	24
2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	28
2.2.1	Photokatalytische Trifluormethylierung von Aromaten	28
2.2.1.1	Ermittlung geeigneter Reagenzien zur photokatalytischen Funktionalisierung von Aromaten	28
2.2.1.2	Untersuchungen zur Trifluormethylierung von Benzolderivaten.....	33
2.2.1.3	Untersuchungen zur Trifluormethylierung von Pyrrolen	39
2.2.1.4	Untersuchungen zur Trifluormethylierung von Indolen.....	46
2.2.1.5	Untersuchungen zur Trifluormethylierung anderer Heteroaromaten	54
2.2.1.5.1	Fünfgliedrige Heteroaromaten.....	54
2.2.1.5.2	Sechsgliedrige Heteroaromaten	58
2.2.1.5.3	Pyronderivate	59
2.2.2	Reagenzien zur photokatalytischen Perfluoralkylierung.....	61
2.2.3	Photokatalytische, reduktive Trifluormethylierung von Olefinen.....	63
2.3	Zusammenfassung und Ausblick.....	70
3	Synthese von Kohlenstoffnitridmodifikationen	71
3.1	Einleitung und Motivation	71
3.2	Ergebnisse und Diskussion.....	74
3.2.1	Kohlenstoffnitridmodifikationen auf Basis von Thiocyanursäure	74
3.2.1.1	Synthese von Cyamelurchlorid 162	75
3.2.1.2	Polymerisationsversuche	76
3.2.1.3	Charakterisierung der Polymere	78
3.2.2	Kohlenstoffnitridmodifikationen auf Basis von Benzothiadiazolen	82
3.2.2.1	Synthese der Monomere	84
3.2.2.2	Polymerisierung und Charakterisierung.....	85
3.2.2.3	Synthese eines Benzothiadiazolderivats als Co-Monomer in der Kohlenstoffnitridsynthese.....	93
3.3	Zusammenfassung und Ausblick.....	94

III	Experimenteller Teil	96
1	Allgemeines	96
2	Experimentelle Vorschriften	99
2.1	Aerobe Oxidationen mit graphitischem Kohlenstoffnitrid.....	99
2.1.1	Untersuchungen zur aerobe Oxidation von Tetrahydroisoquinolinen.....	99
2.1.2	Untersuchungen zur aerobe Oxidation ähnlicher Substrate	106
2.1.3	Aerobe Oxidation von Heteroaromaten	107
2.2	Graphitisches Kohlenstoffnitrid als Photoredoxkatalysator für Perfluoralkylierungen...108	
2.2.1	Photokatalytische Trifluormethylierung von Aromaten	108
2.2.2	Reagenzien zur photokatalytischen Perfluoralkylierung.....	126
2.2.3	Photokatalytische, reduktive Trifluormethylierung von Olefinen.....	128
2.3	Synthese von Kohlenstoffnitridmodifikationen	130
2.3.1	Allgemeines	130
2.3.2	Kohlenstoffnitridmodifikationen auf Basis von Thiocyanursäure	131
2.3.3	Kohlenstoffnitridmodifikationen auf Basis von Benzothiadiazolen	134
IV	Anhang.....	140
1	Publikationsliste.....	140
2	Kristallographische Daten von Tryptanthrin (39)	141
3	Abkürzungsverzeichnis	146
4	Abbildungsverzeichnis	149
5	Schema-Verzeichnis.....	150
6	Tabellenverzeichnis	152
7	Literaturverzeichnis.....	154

I Einleitung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Anwendung von Kohlenstoffnitriden als heterogene Photokatalysatoren. Daher wird im Folgenden ein kurzer Überblick über die Geschichte, die Eigenschaften und die bisherigen Anwendungen von Kohlenstoffnitriden gegeben.

1 Einführung in die Kohlenstoffnitride

Als Kohlenstoffnitride werden polymere Materialien auf der Basis von Kohlenstoff und Stickstoff bezeichnet. Obwohl sie vor allem in den letzten 15 Jahren große Aufmerksamkeit erregten, blicken Kohlenstoffnitride auf eine lange Geschichte zurück.^[1] Bereits 1834 beschrieb LIEBIG einen zitronengelben Feststoff, der vorher bereits von BERZELIUS beobachtet worden sei und postulierte, dass diese Substanz lediglich aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehe.^[2] Diese Substanz, die er „Melon“ nannte, gilt als das erste synthetische Polymer (Abbildung 1).^[3] Erst deutlich später im Jahr 1922 fand eine strukturelle Betrachtung der Verbindung durch FRANKLIN statt. Er führte erstmalig das Konzept der polymeren Kohlenstoffnitride ein und formulierte ein C/N-Verhältnis von 3:4 (C_3N_4).^[4] 1937 schlugen PAULING und STURDIVAN planare Tri-s-triazin-Einheiten als Grundmotiv innerhalb dieser polymeren Derivate vor.^[5] REDEMANN und LUCAS stellten daraufhin einen formalen Zusammenhang zwischen Graphit und Kohlenstoffnitriden her, indem sie auf eine Schichtstruktur verwiesen.^[6] Für Melon postulierten sie ein Gemisch aus Oligomeren von miteinander verknüpften Meleminheiten.

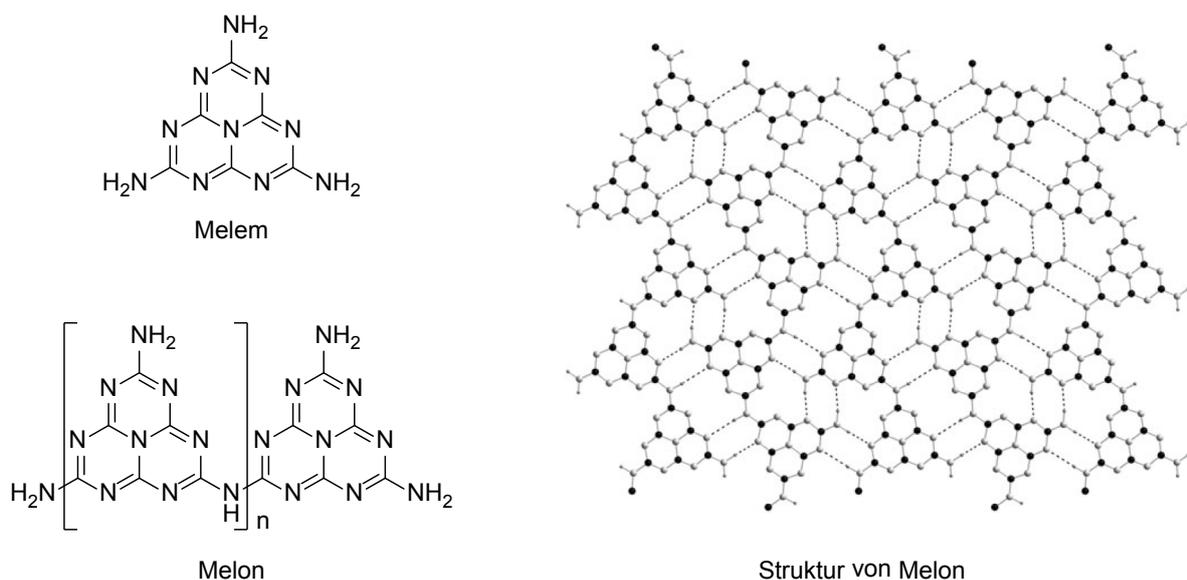


Abbildung 1: Struktur von Melon. Rechte Abbildung entnommen aus *Chem. Eur. J.*^[7]

Heutzutage wird davon ausgegangen, dass die Meleminheiten in Melon zu Zick-Zack-Ketten verknüpft sind, welche wiederum durch Wasserstoffbrückenbindungen Schichten bilden (Abbildung 1).^[7]

Durch weitere Kondensation erhält man eine zweidimensional verknüpfte Struktur. Diese gilt als das stabilste Allotrop und wird gemeinhin als graphitisches Kohlenstoffnitrid bezeichnet.^[8-11] Abgekürzt wird es in der Regel als „g-C₃N₄“. Da es sich aber nicht um eine vollständig kondensierte Struktur mit einem idealen C/N-Verhältnis von 3:4 handelt, sondern viele Defektstellen und somit einen gewissen H-Anteil aufweist, kann diese Bezeichnung irreführend sein. Daher wird es im Folgenden als „g-CN“ abgekürzt. Ihre chemische Inertheit sowie ihre Unlöslichkeit in praktisch allen Lösemitteln machen eine genaue Charakterisierung der Verbindung schwer. Bis heute wird die Existenz sowie die Struktur eines graphitischen Materials mit einer idealen Zusammensetzung C₃N₄ diskutiert. Inspiriert durch die Struktur von Graphit, wurde Triazin als Strukturbaustein vorgeschlagen (Struktur **A**, Abbildung 2).^[1, 10-16] Daneben lässt sich anhand des strukturverwandten Melons eine weitere Struktur **B** ableiten, in der Tri-s-triazin-Einheiten trigonal-planar über Stickstoffatome miteinander verknüpft sind. Neueste Erkenntnisse zeigen, dass Struktur **B** energetisch günstiger ist als Struktur **A**.^[17-20]

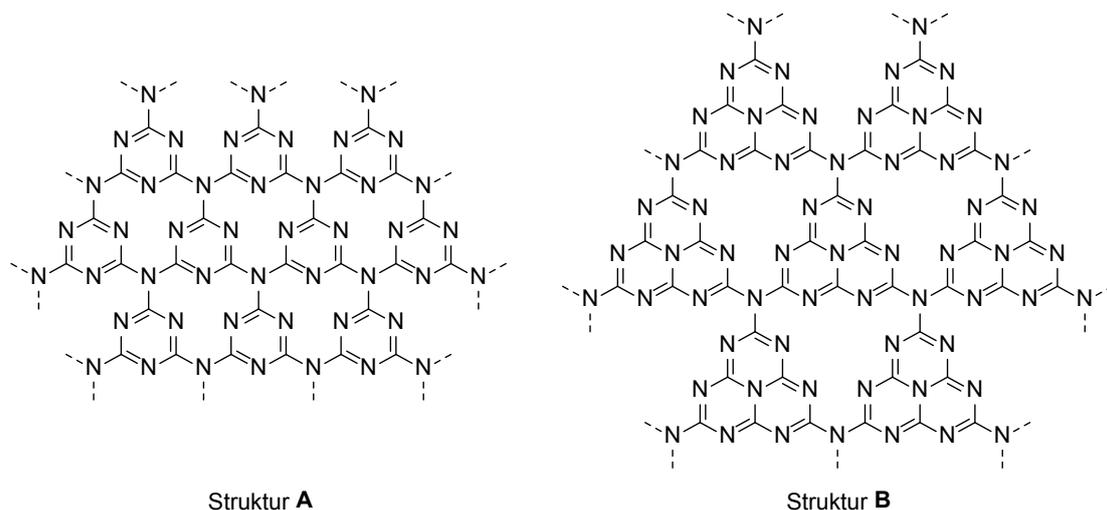


Abbildung 2: Strukturvorschläge für graphitisches Kohlenstoffnitrid (g-CN).

Besondere Aufmerksamkeit erlangten die Kohlenstoffnitride als Ende der 1980er Jahre COHEN und LIU aufgrund der Ähnlichkeit zum Graphit ebenfalls eine diamantähnliche sp³-hybridisierte Struktur (β-C₃N₄) diskutierten.^[21, 22] Über einen theoretischen Vergleich mit β-Si₃N₄ sagten sie für diamantenes Kohlenstoffnitrid eine enorme Härte voraus, die sogar die von Diamant übersteige.

In den Folgejahren wurde eine Vielzahl an Synthesen von Kohlenstoffnitriden entwickelt, wobei sich dem idealen C/N-Verhältnis von 3:4 immer stärker angenähert wurde.^[23-29] Je nach Methode und molekularer Struktur der Vorläufer wurden so verschiedene Strukturmodifikationen erhalten. Neben

amorphen Materialien wurden vor allem graphitische Kohlenstoffnitride beobachtet; eine diamantähnliche Struktur konnte jedoch nicht erhalten werden. Aber auch die Synthese graphitischer Kohlenstoffnitride war von großem Interesse aufgrund des potenziellen Einsatzes als Trägermaterial, Katalysator, Membranmaterial oder zur Einlagerung von Gasen.^[3, 30-33] Eine wichtige Synthese, die als Grundlage für eine Reihe von Strukturmodifikationen von g-CN diente, wurde von ANTONIETTI *et al.* entwickelt. Dabei werden organische Vorläufermoleküle wie Dicyandiamid und Cyanamid thermisch bei ca. 520-600 °C polymerisiert (Abbildung 3).^[34]

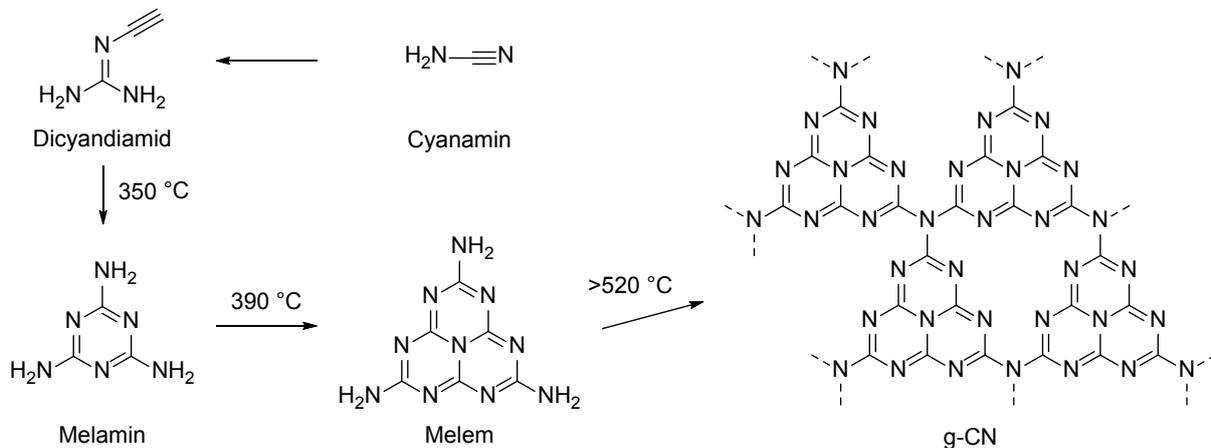


Abbildung 3: Synthese von g-CN nach ANTONIETTI *et al.*^[34]

Ausgehend von dieser Synthese wurde zusätzlich eine Vielzahl von mesoporösen Nanostrukturen entwickelt.^[1, 35-38] Mithilfe von Siliziumnanopartikeln als Template kann so ein mesoporöses graphitisches Kohlenstoffnitrid mit einer stark vergrößerten Oberfläche von ca. $200\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ erhalten werden, welches im Folgenden als „mpg-CN“ bezeichnet wird.^[35, 39] THOMAS *et al.* gelang es weiterhin unter Verwendung eines Sol-Gel-Verfahrens Mesoporosität einzuführen.^[40] Das vielversprechendste dieser Materialien für die innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Experimente wies eine Oberfläche von $131\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf und wurde mit einem Tetraethylorthosilikat/Cyanamid-Verhältnis von 1:6 hergestellt. Es wird im Folgenden als „mpg-CN (CN-6)“ bezeichnet.

Die besondere Struktur von g-CN verleiht dem Polymer eine Reihe interessanter Eigenschaften. Betrachtet man die einzelnen Strukturelemente genauer verdeutlicht es die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten (Abbildung 4). Die besondere Schichtstruktur führt zu einer Delokalisierung der π -Elektronen und verleiht dem Material nicht nur besondere elektronische Eigenschaften, sondern auch eine enorme Härte sowie thermische Beständigkeit. So ist das Material bis zu einer Temperatur von ca. $600\text{ }^\circ\text{C}$ stabil ohne seine Eigenschaften zu verändern. Erst ab Temperaturen von über $700\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zur vollständigen, rückstandsfreien Zersetzung unter Freiwerden von Stickstoff und Cyanofragmenten.^[1] Darüber hinaus weist es eine Unlöslichkeit sowie quellungsfreie Beständigkeit in

allen gängigen Lösemitteln auf.^[3] Durch die Anwesenheit von tertiären, sekundären sowie primären Aminen an der Materialoberfläche und an Defektstellen weist g-CN nicht nur LEWIS- sowie BRØNSTED-basische Funktionen auf, sondern verfügt außerdem über die Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Dies macht das Material zu einem hervorragenden Trägermaterial für Metall-Nanopartikel und Metallionen.^[30, 37, 41, 42] und ermöglicht ebenfalls die Anbindung und Aktivierung von Substraten beim Einsatz als heterogener Organokatalysator.

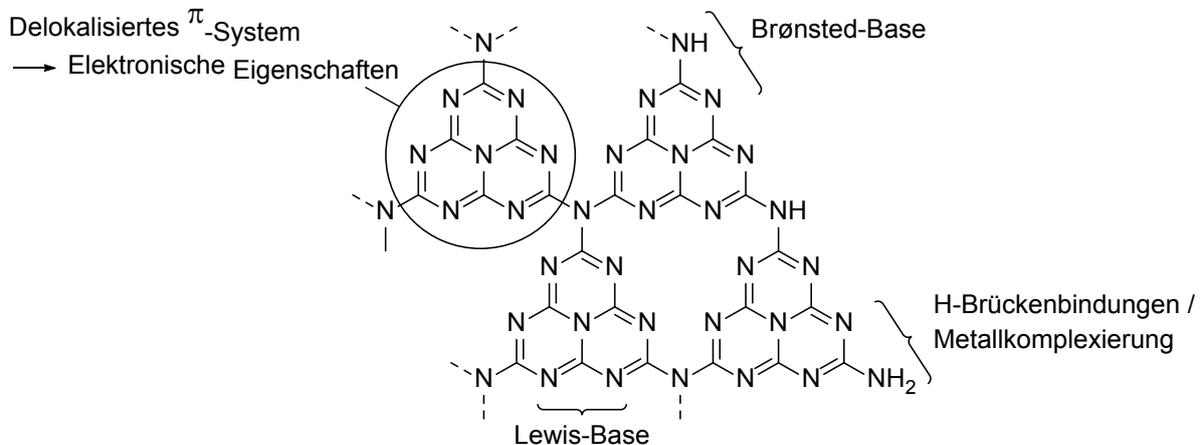


Abbildung 4: Besondere Strukturelemente zur Beschreibung der Eigenschaften von g-CN.

Von besonderer Wichtigkeit beim Einsatz als Katalysator sind vor allem die bereits erwähnten elektronischen Eigenschaften von g-CN. UV/Vis- und photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich bei g-CN um einen Halbleiter handelt.^[1, 20, 43] Das Absorptionsmaximum liegt bei ca. 420 nm, wodurch das Material auch seinen gelblichen Farbton erhält (Abbildung 5).^[44]

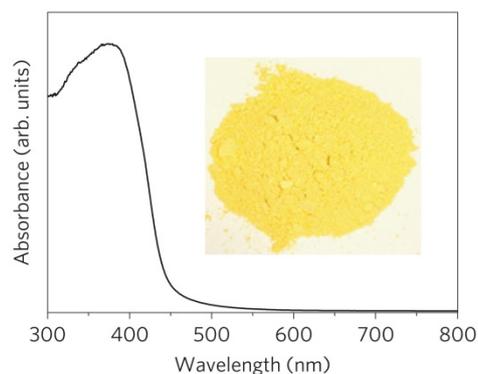


Abbildung 5: UV/Vis-Remissionsspektrum und Foto des gelblichen g-CN.^[44]

Das Potential des Leitungsbands liegt bei ca. -1,3 V und des Valenzbands bei 1,4 V (gegen NHE) und entspricht damit einer Bandlücke von 2,7 eV.^[32, 45]

Die aufgeführten Eigenschaften machen g-CN besonders interessant für den Einsatz als heterogener Photokatalysator.

2 Graphitisches Kohlenstoffnitrid als heterogener Photokatalysator

Heutzutage ist die Entwicklung neuer Methoden zur Nutzung sauberer und erneuerbarer Energie einer der Schlüsselschritte für die Deckung des wachsenden globalen Energiebedarfs bei gleichzeitiger Vorbeugung von Umweltproblemen. Klassische fossile Energieträger wie Kohle und Erdöl werden nicht nur knapp, sondern stehen auch im dringenden Verdacht durch ihren CO₂- und Schadstoffausstoß maßgeblich zur globalen Erwärmung beizutragen.^[46-48] Die wichtigste und dabei unerschöpfliche alternative Energiequelle ist die Sonne. Die Nutzbarmachung von Sonnenenergie steht dabei im Fokus aktueller Forschung. In der Natur dient den Pflanzen dazu die Photosynthese.^[49, 50] Durch Lichtabsorption des Farbstoffs Chlorophyll wandeln Pflanzen Lichtenergie in chemische Energie in Form von organischer Masse um.

In der Chemie werden zur Umwandlung von Lichtenergie Photokatalysatoren verwendet, die es ermöglichen mithilfe dieser Energie chemische Reaktionen zu katalysieren. Die Entwicklung und Optimierung solcher Katalysatoren sowie deren Einsatz in der organischen Synthese sind zentraler Bestandteil aktueller Forschung.^[51-63] Vor allem Photosensibilatoren wie Ru(bpy)₃²⁺,^[64-70] Ir^{III}-Komplexe^[71-78] und Eosin Y^[79-82] werden häufig zur Initiierung organischer Reaktionen genutzt. Nach lichtinduzierter Anregung sind diese Katalysatoren in der Lage in einem Ein-Elektronen-Transfer-(SET)-Mechanismus organische Moleküle zu aktivieren. Da dies in der Regel innerhalb eines Redoxzyklus geschieht, spricht man auch von Photoredoxkatalyse bzw. Photoredoxkatalysatoren.

Im Zeitalter der ökologisch und ökonomisch bewussten Chemie („green chemistry“)^[83, 84] ist neben den homogenen Katalysatoren die Entwicklung heterogener Katalysatoren von besonderer Bedeutung, da sie im Idealfall leicht abzutrennen und wiederverwendbar sind. Darüber hinaus sind sie für die Entwicklung von *Continuous Flow*-Reaktionsführungen von Interesse, da sie als stationäre Phase im Reaktor verbleiben und somit nicht vom Reaktionsgemisch getrennt werden müssen.^[85] Im Gegensatz zu homogenen Katalysatoren beruhen heterogene Photokatalysatoren auf deren Halbleitereigenschaften. Durch Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband mittels Lichtenergie wird dieses ins Leitungsband befördert und es entsteht ein Elektron-Loch-Paar (Abbildung 6). Durch Adsorption des Substrats an der Katalysatoroberfläche kann das angeregte Elektron daraufhin

reduktiv auf dieses übertragen werden, wobei das entstandene Loch oxidativ durch ein weiteres Substratmolekül bzw. ein Intermediat wieder aufgefüllt werden muss.

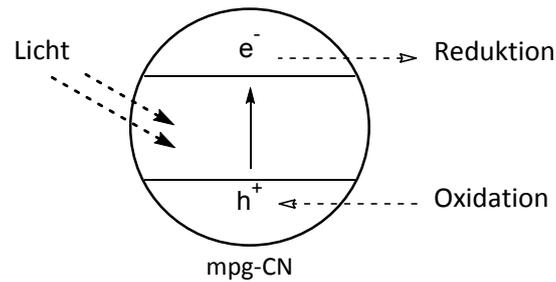


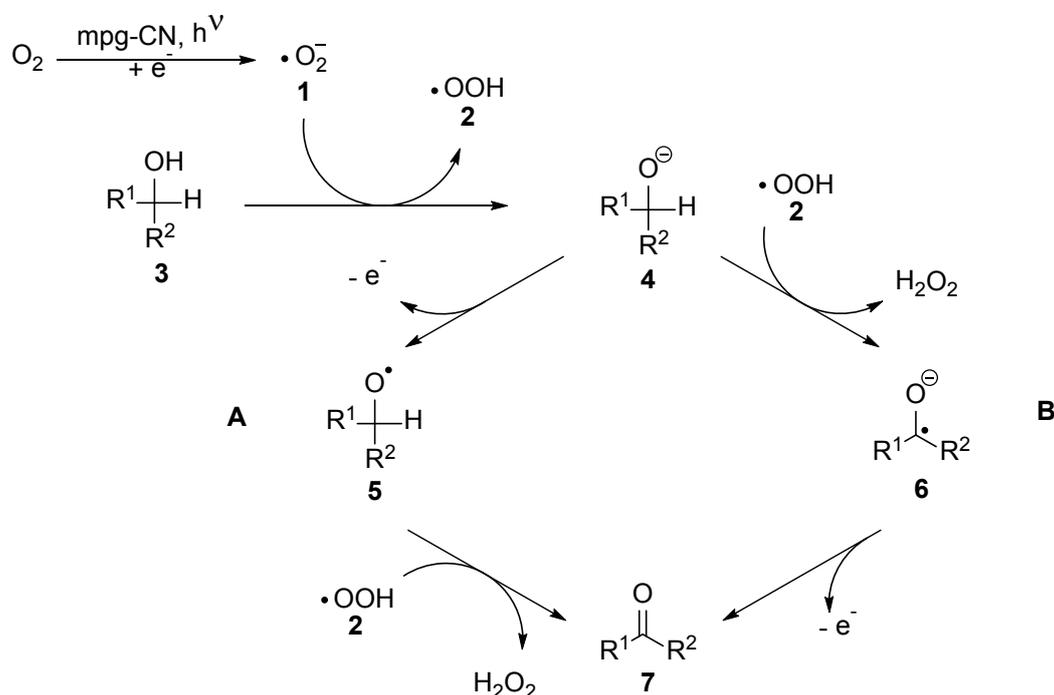
Abbildung 6: Funktionsprinzip der heterogenen Photokatalyse.

In den letzten Jahren wurde eine ganze Reihe von heterogenen Photokatalysatoren für die Photoredoxkatalyse nutzbar gemacht.^[86-88] Die prominentesten Beispiele sind TiO₂ und CdS.^[89-93] Als Alternative hat sich darüber hinaus auch g-CN als heterogener Photokatalysator etabliert.^[3, 30, 32, 33] Vor allem die kostengünstige Synthese sowie thermische und chemische Beständigkeit machen g-CN interessant. Auch die Tatsache, dass das Material ungiftig und metallfrei ist, macht es besonders umweltverträglich.

Für großes Aufsehen sorgte die 2009 von ANTONIETTI *et al.* publizierte Verwendung von g-CN als Photokatalysator zur reduktiven Wasserspaltung.^[44] In Anwesenheit von Triethanolamin als Elektronendonator war es möglich mithilfe von sichtbarem Licht molekularen Wasserstoff aus Wasser zu produzieren. Die zunächst niedrige katalytische Aktivität konnte durch das Abscheiden geringer Mengen an Platin (3 wt%) auf der Katalysatoroberfläche deutlich erhöht werden. Durch die bereits in Kapitel I.1 erwähnte Einführung von mesoporösen Nanostrukturen konnte diese Aktivität noch weiter gesteigert werden.

Für den Einsatz als Photoredoxkatalysator in der organischen Synthese ist vor allem die Fähigkeit von mpg-CN interessant molekularen Sauerstoff zu reduzieren. Dies wurde in einer Kooperation der Arbeitskreise ANTONIETTI und BLECHERT zur aeroben Oxidation von Alkoholen genutzt (Schema 1).^[45] Die Aktivierung von Sauerstoff erfolgt dabei über dessen Reduktion zum Superoxidradikalanion **1** mithilfe des angeregten Elektrons im Leitungsband von mpg-CN. **1** ist daraufhin in der Lage Alkohole **3** zu deprotonieren, wobei sich ein Wasserstoffperoxidradikal **2** bildet. Für die Oxidation des Alkoholats **4** gibt es zwei mögliche Reaktionswege. Im Reaktionsweg **A** wird das Alkoholat **4** zunächst durch die Elektronenlücke im Valenzband von mpg-CN oxidiert und somit der Redoxzyklus geschlossen. Über eine Wasserstoffabstraktion durch **2** entsteht in einem zweiten Schritt das oxidierte Produkt **7** und Wasserstoffperoxid. Während der Reaktion wurde jedoch kein Wasserstoffperoxid beobachtet. Da es sich bei Wasserstoffperoxid um ein noch stärkeres

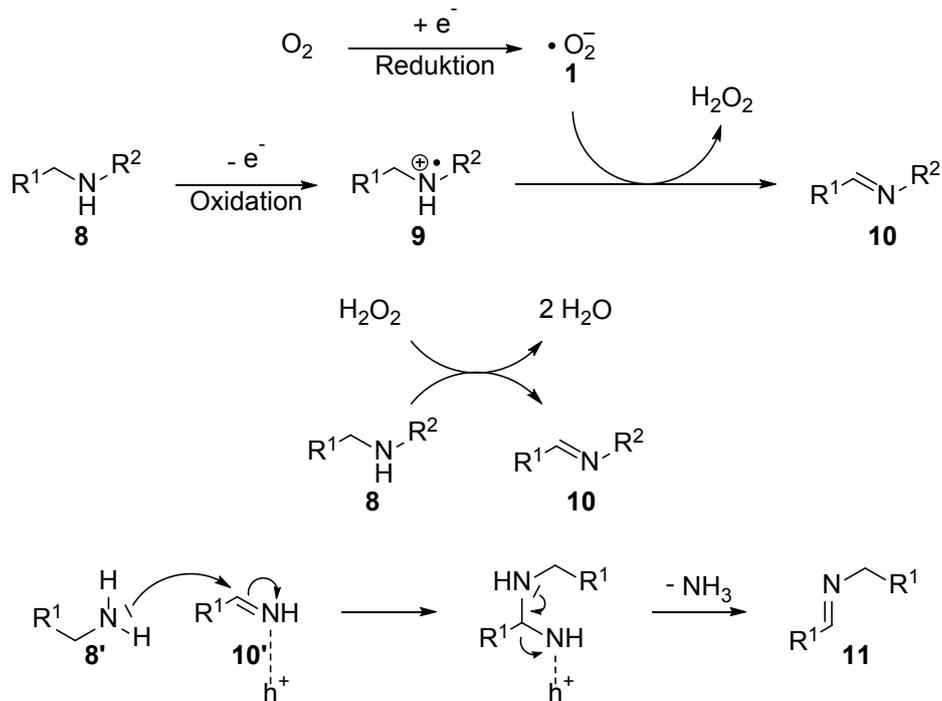
Oxidationsreagenz im Vergleich zu Sauerstoff darstellt, wurde davon ausgegangen, dass es einen ähnlichen Redoxzyklus durchläuft, in dessen Verlauf es zu Wasser reduziert wird. Bei dem alternativen Reaktionsweg **B** findet als erstes die Wasserstoffabstraktion am Alkoholat **4** durch **1** statt und es entsteht das Radikalanion **6**. Dieses kann dann ebenfalls durch Auffüllen der Elektronenlücke in mpg-CN oxidiert werden und es entsteht wiederum das gewünschte Keton bzw. der Aldehyd **7**.



Schema 1: Postulierter Mechanismus für die mpg-CN-katalysierte Oxidation von Alkoholen.^[45]

Dieses Konzept konnte wiederum in Kooperation der Arbeitskreise ANTONIETTI und BLECHERT auf primäre und sekundäre Amine als Substrate übertragen werden (Schema 2).^[94]

In diesem Fall wird ein angeregtes Elektron aus dem Leitungsband von mpg-CN zur Reduktion von Sauerstoff zum Radikalanion **1** genutzt. Die Elektronenlücke dient zur Ein-Elektron-Oxidation desamins **8**, wobei das entsprechende Radikalkation **9** entsteht. Das entstandene Radikalanion **1** abstrahiert anschließend ein Wasserstoff sowie ein Proton vom Intermediat **9** und das entsprechende Imin **10** wird gebildet. Da auch hier während der Reaktion keine Bildung von Wasserstoffperoxid als Nebenprodukt beobachtet werden konnte, wurde davon ausgegangen, dass es ebenfalls zu einer parallel stattfindenden mpg-CN katalysierten Oxidation desamins **8** zum Imin **9** beiträgt. Bei der Umsetzung von sekundären Aminen ist **9** das Hauptprodukt und die Reaktion ist abgeschlossen. Werden hingegen primäre Amine umgesetzt findet der Angriff eines weiterenamins **8'** an das entstandene, elektrophile Imin **10'** statt. Über eine anschließende Eliminierung von Ammoniak entsteht daraufhin das sekundäre Imin-Dimer **11**.



Schema 2: Postulierter Mechanismus für die mpg-CN-katalysierte oxidative Kupplung von Aminen.^[94]

3 Zielsetzung

Wie bereits in Kapitel I.2 beschrieben, erlangen heterogene Katalysatoren immer größere Aufmerksamkeit. Diese sollten im Idealfall leicht zu handhaben sowie abzutrennen und ohne Aktivitätsverlust wiederverwendbar sein. Dazu sollte der Katalysator sich durch eine hohe Lebensdauer und Stabilität auszeichnen. Die Unlöslichkeit und chemische Inertheit gegenüber gängigen Chemikalien sowie die günstige und einfache Herstellung machen mpg-CN zum idealen Kandidaten. Die Redoxpotentiale von 1,4 V bzw. -1,3 V können darüber hinaus zur Transformation einer Reihe von funktionellen Gruppen genutzt werden, was mpg-CN vor allem als Photoredoxkatalysator interessant macht. LEWIS- und BRØNSTED-basische Eigenschaften erleichtern dabei die Adsorption und Aktivierung von Substraten. Im Vergleich zum häufig genutzten TiO_2 absorbiert mpg-CN Licht im sichtbaren Bereich und ist somit nicht auf die Oberflächenkomplexierung elektronenreicher Substrate angewiesen, um Photoredoxreaktionen mit sichtbarem Licht zu katalysieren.

Im *ersten Teil* der Arbeit war daher geplant die mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation von Substraten mittels reduktiver Aktivierung von Sauerstoff voranzutreiben. Dazu wurde eine nähere Untersuchung und Optimierung der bisher nur als Nebenreaktion beobachteten Oxidation von Aminen zu den entsprechenden Amiden angestrebt. Die erhaltenen Ergebnisse sowie mechanistische

Untersuchungen sollten dazu genutzt werden die Reaktion auf die Oxidation ähnlicher Substrate bzw. stickstoffhaltiger Heteroaromaten zu erweitern.

Im *zweiten Teil* der Arbeit wurde eine Erweiterung der Anwendbarkeit von mpg-CN als Photoredoxkatalysator angestrebt, um neben dessen Verwendung zur reduktiven Aktivierung von Sauerstoff ein neues Konzept für die Reduktion anderer organischer Moleküle zu erarbeiten. Da Fluorierungsreaktionen eine wichtige Rolle im Design neuer Pharmazeutika einnehmen, wurde die Entwicklung einer Methode zur radikalischen Trifluormethylierung von Aromaten als besonders interessant angesehen. Nach bestem Wissen wurde bisher von keiner Anwendung eines heterogenen Katalysators für Fluoralkylierungsreaktionen berichtet. Unterschiedliche Reagenzien wurden in diesem Zusammenhang anvisiert, um sie auf ihre Eignung zur Trifluormethylierung von Aromaten hin zu untersuchen. Das geeignetste Reagenz sollte für ein möglichst breites Substratspektrum an (Hetero-) Aromaten genutzt werden. Auch wurde eine mögliche Perfluoralkylierung von Aromaten mit ähnlichen Reagenzien als vielversprechend angesehen, die es zu untersuchen galt. Im Anschluss war die Ausweitung des Konzeptes zur Trifluormethylierung auf Olefine und Acetylene geplant.

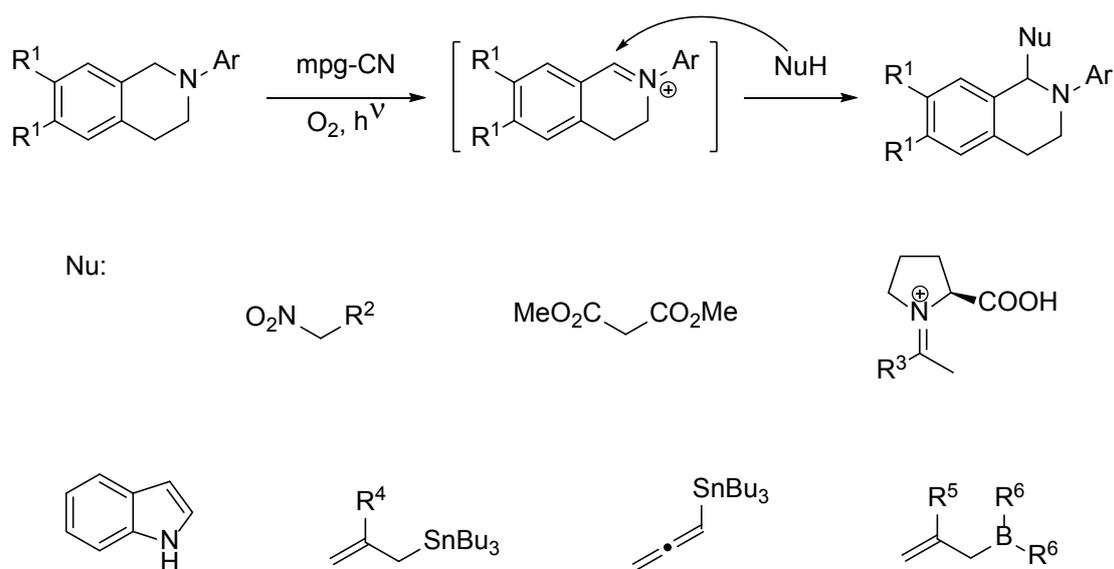
Der *dritte Teil* der Arbeit befasst sich mit dem materialwissenschaftlichen Aspekt, der in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe THOMAS erarbeitet wurde. Wie in Kapitel II.2 beschrieben, erlangte mpg-CN große Aufmerksamkeit durch dessen Fähigkeit zur reduktiven Wasserspaltung. In diesem Zusammenhang besteht jedoch weiterhin großes Interesse daran die Aktivität weiter zu steigern, so dass die Synthese unterschiedlicher Kohlenstoffnitridmodifikationen ins Zentrum aktueller Forschungen gerückt ist.^[95, 96] Auch ist das Feintuning der Bandlücke sowie Bandlage von entscheidender Bedeutung, um unter anderem die bisher eingeschränkte Fähigkeit von Kohlenstoffnitriden zur oxidativen Wasserspaltung zu verbessern und so eine mögliche allumfassende Wasserspaltung voranzutreiben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde vor allem eine Synthese von Kohlenstoffnitridmodifikationen mittels Niedrigtemperaturverfahren in Lösung angestrebt. Dies bietet den Vorteil einer besseren Charakterisierung der Materialien und ermöglicht den systematischen Einbau definierter, organischer Struktur motive. Auch für die Erzeugung von Filmen, beispielsweise für Elektrodenbeschichtungen, sind geringere Temperaturen und Synthesen in Lösung vorteilhaft. Neue Modifikationen sollten anschließend eingehend charakterisiert und auf ihre Eignung zur photokatalytischen Wasserspaltung hin untersucht werden.

II Allgemeiner Teil

1 Aerobe Oxidationen mit graphitischem Kohlenstoffnitrid

1.1 Einleitung und Motivation

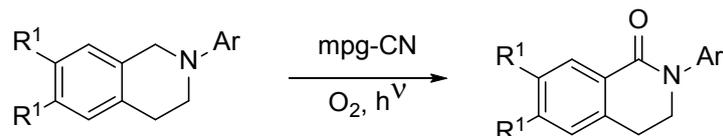
Während der Diplomarbeit von Moritz Baar und der Dissertation von Lennart Möhlmann konnte die in Kapitel I.2 gezeigte Oxidation von Aminen auf tertiäre Amine ausgeweitet und für oxidative Mannich-Reaktionen erfolgreich genutzt werden.^[97, 98] Verschiedene Tetrahydroisoquinoline wurden dabei zunächst photokatalytisch mit mpg-CN in einer Sauerstoffatmosphäre zum entsprechenden Iminiumion oxidiert und dann mit Nucleophilen umgesetzt (Schema 3). Als Nucleophile wurden zunächst Nitroalkane sowie Malonsäureester eingesetzt. Außerdem konnten mithilfe einer dualen Katalyse mit Prolin als zusätzlichem Organokatalysator Ketone umgesetzt werden.^[99] Durch eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen konnten ebenfalls Nucleophile geringerer Nucleophilie verwendet werden. Dazu zählten sowohl Indole als auch Allylstannane und -borane.^[100, 101]



Schema 3: mpg-CN katalysierte Funktionalisierung von Tetrahydroisoquinolinen.

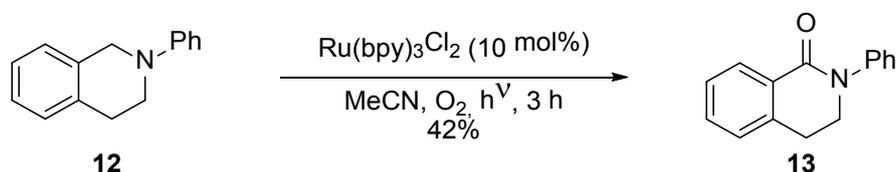
Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen war vor allem für Isoquinoline mit stark elektronenziehenden Substituenten und bei der Verwendung schwacher Nucleophile nötig, da es für

diese Verbindungen zur vermehrten Bildung des entsprechenden Amids als Nebenprodukt kommt (Schema 4).



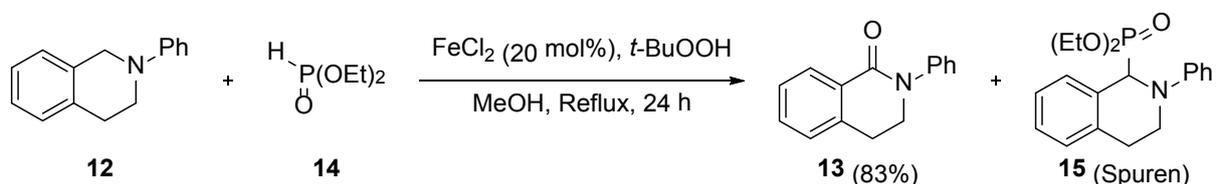
Schema 4: Nebenreaktion der mpg-CN katalysierten Funktionalisierung von Tetrahydroisoquinolinen.

Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen und der einfachen Handhabung ist eine solche Oxidation von Aminen zum entsprechenden Amid ebenfalls von Interesse. Aus diesem Grund war geplant die Reaktion dahingehend zu optimieren, dass das Amid als Hauptprodukt möglichst effizient zu erhalten ist. Bisher wurde diese Reaktion hauptsächlich als Nebenreaktion in oxidativen Kupplungen beschrieben.^[102, 103] REISER *et al.* untersuchte die Reaktion dabei in einem Kontrollexperiment ohne Nukleophil, in dem bei Verwendung des Photoredoxkatalysators Ru(bpy)₃Cl₂ nach 3 h das Amid **13** in einer Ausbeute von 42% erhalten wurde (Schema 5).^[104]



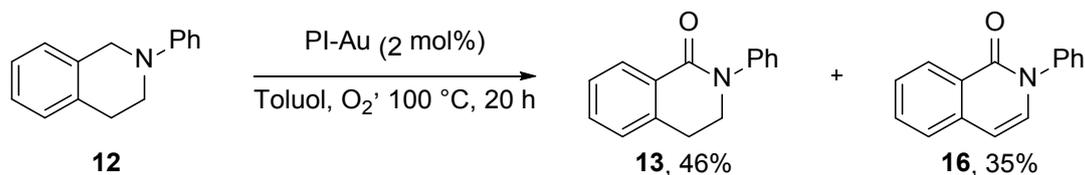
Schema 5: Photochemische Oxidation von **12** mit Ru(bpy)₃Cl₂.^[104]

OPIAL *et al.* beobachtete das Amid **13** bei einer eisenkatalysierten, oxidativen Kupplung mit Diethylphosphonat (**14**) als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 83% nach 24 h unter Reflux in Methanol. Das angestrebte Produkt **15** wurde nur in Spuren detektiert (Schema 6).^[105]



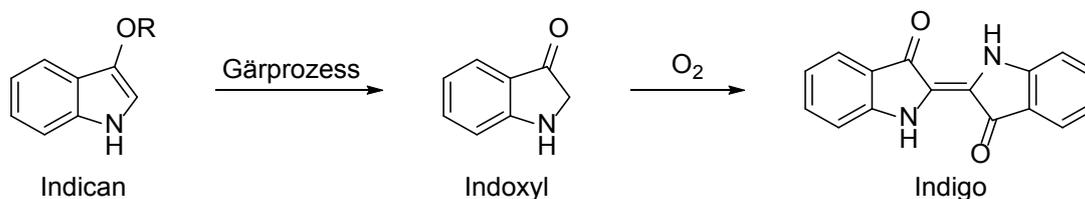
Schema 6: FeCl₂ katalysierte oxidative Kupplung von **12**.^[105]

KOBAYASHI *et al.* gelang die aerobe Oxidation von Aminen unter Verwendung von polymergebundenen Au-Clustern als Katalysator.^[106] Innerhalb dieser Studien untersuchte er auch die Oxidation des Tetrahydroisoquinolins **12** und erhielt für diese ein Produktgemisch aus den Amid **13** und **16**. Nach 20 h bei 100 °C wurden so 46% **13** erhalten (Schema 7).



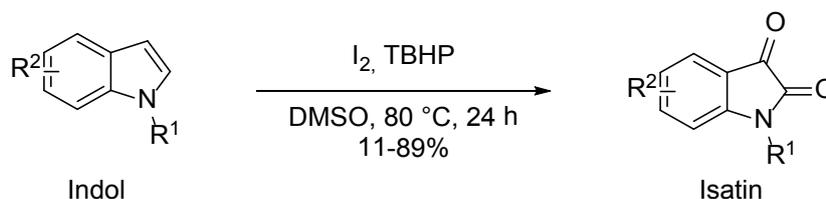
Schema 7: Aerobe Oxidationen von Aminen mit polymergebundenem Au-Clustern. PI: „polymer-incarcerated“.^[106]

Nach einer Optimierung der mpg-CN katalysierten aeroben Oxidation von Tetrahydroisoquinolinen war eine Ausweitung des Konzepts auf Verbindungen ähnlicher Struktur geplant, um das Substratspektrum zu erweitern. Im Anschluss sollte untersucht werden, ob sich mpg-CN ebenfalls zur aeroben Oxidation von stickstoffhaltigen Heterozyklen eignet. Neben Benzothiazolen bzw. -oxazolonen^[107, 108] war vor allem die Oxidation von Indolen interessant. Die wohl bekannteste Oxidation eines Indols ist die Gärung von Indican an Luftsauerstoff zu Indigo (Schema 8).^[109]



Schema 8: Gärung von Indican und anschließende Oxidation zu Indigo.^[109]

Ferner ist die Oxidation von Indolen von besonderer Relevanz für die Synthese komplexer Alkaloide.^[110, 111] In den letzten 25 Jahren befassten sich zahlreiche Arbeiten mit der Oxidation von Indolen.^[112-116] Vor allem die Oxidation zu Isatin ist dabei von Interesse. Isatine sind synthetisch vielseitige Strukturbausteine für eine Vielzahl an heterozyklischen Verbindungen.^[117, 118] Darüber hinaus weisen Isatin sowie direkte Derivate zahlreiche interessante biologische Aktivitäten auf.^[119-125] Als Oxidationsmittel wurden für die Oxidation von Indol zu Isatin bisher sowohl 2-Iodoxybenzoesäure (IBX)^[126], als auch auf Silikagel gebundenes Pyridiniumchlorochromat^[127] unter Verwendung von Lewis-Säuren eingesetzt. Weiterhin wurde *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) als Oxidationsmittel eingesetzt, wobei neben zwei Ru-katalysierten Methoden^[128, 129] eine unkatalysierte Variante mit Iod als Additiv 2014 von Ji *et al.* entwickelt wurde (Schema 9).^[130]

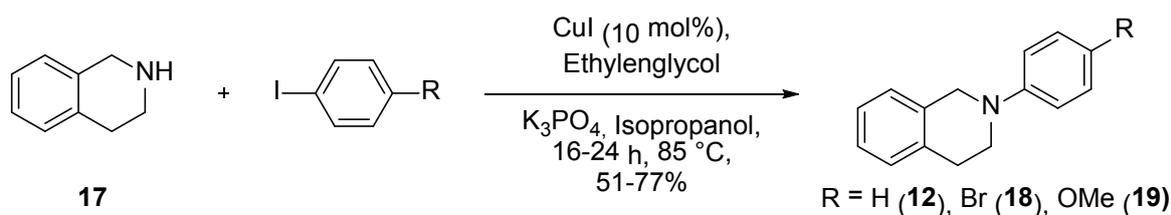


Schema 9: Oxidation von Indolen zu Isatin nach Ji *et al.*^[130]

1.2 Ergebnisse und Diskussion

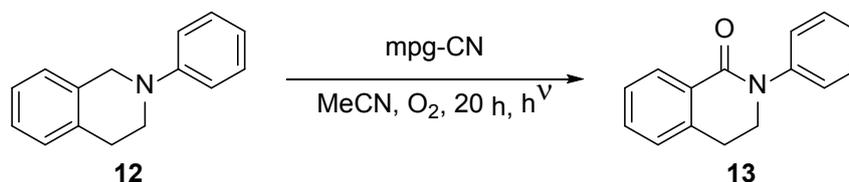
1.2.1 Untersuchungen zur aerobe Oxidation von Tetrahydroisoquinolinen

Um die mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation von Tetrahydroisoquinolinen zu untersuchen, wurden zunächst drei Substrate synthetisiert. Dazu wurde 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolin (**17**) in einer Cu-katalysierten BUCHWALD-HARTWIG-Variante mit drei unterschiedlich substituierten Aryliodiden umgesetzt.^[131]



Schema 10: Synthese der Tetrahydroisoquinolinderivate **12**, **18**, **19**.

Zunächst wurde das *N*-phenylierte Derivat **12** zur Ermittlung geeigneter Reaktionsbedingungen als Substrat eingesetzt. Als Ausgangspunkt dienten die Bedingungen, die sich für die in Kapitel II.1.1 gezeigte oxidative Kupplung mit Nitroalkanen bzw. Malonsäureestern als optimal herausgestellt hatten.^[99] [98] In Abwesenheit eines nukleophilen Reaktionspartners wurde erwartet, dass das Amid **13** als Hauptprodukt erhalten wird (Schema 11). In einem Experiment wurden 0.25 mmol des Substrats mit 15 mg mpg-CN unter Belichtung mit einer 60 W Energiesparlampe in 1 ml Acetonitril eingesetzt. Eine Sauerstoffatmosphäre wurde unter Verwendung eines am Reaktionskolben befestigten, mit Sauerstoff gefüllten Luftballons geschaffen. Eine ausreichende Vermischung des Reaktionsgemisches wurde mithilfe eines Schüttlers gewährleistet.



Schema 11: Aerobe Oxidation von **12** mit mpg-CN als Photoredoxkatalysator.

Nach einer Reaktionszeit von 20 h wurde eine Probe entnommen und das ¹H-NMR des Rohprodukts ausgewertet. Es wurde ein nahezu vollständiger Umsatz festgestellt, wobei sich neben geringen Mengen anderer Produkte vor allem das erwartete Amid **13** (Triplets bei 3.93 und 3.08 ppm) bildete sowie größere Mengen zweier Nebenprodukte, die charakteristische Signale bei 6.08 und 6.21 ppm

aufwiesen (Abbildung 7). Um die Reaktion zum gewünschten Produkt hin zu optimieren, wurde zunächst der Einfluss verschiedener Basen untersucht. Getestet wurden mit K_2HPO_4 und K_2CO_3 sowohl zwei heterogene Basen, als auch 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 2,6-Lutidin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) als homogene Aminbasen (Abbildung 7). Die beiden Salze wurden dabei in 3.0 Äquivalenten eingesetzt, während die organischen Basen in 2.0 Äquivalenten eingesetzt wurden.

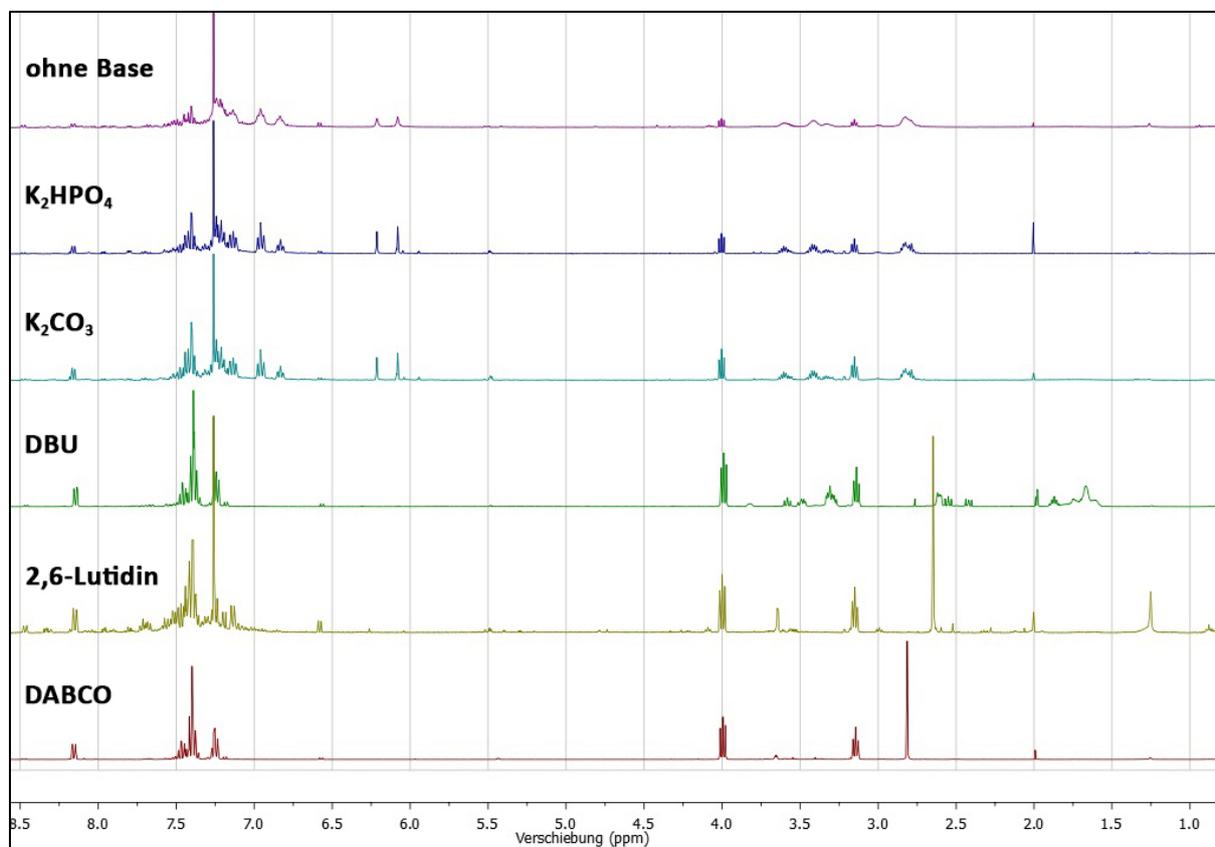
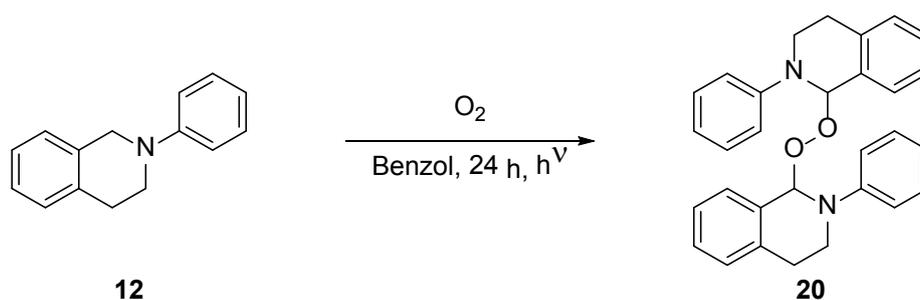


Abbildung 7: 1H -NMR Rohspektren der aeroben Oxidation von **12** mit verschiedenen Basen. Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol **12**, 2 / 3 eq Base, 15 mg mpg-CN, 1 ml MeCN, 1 bar O_2 , 20 h, 60 W Energiesparlampe.

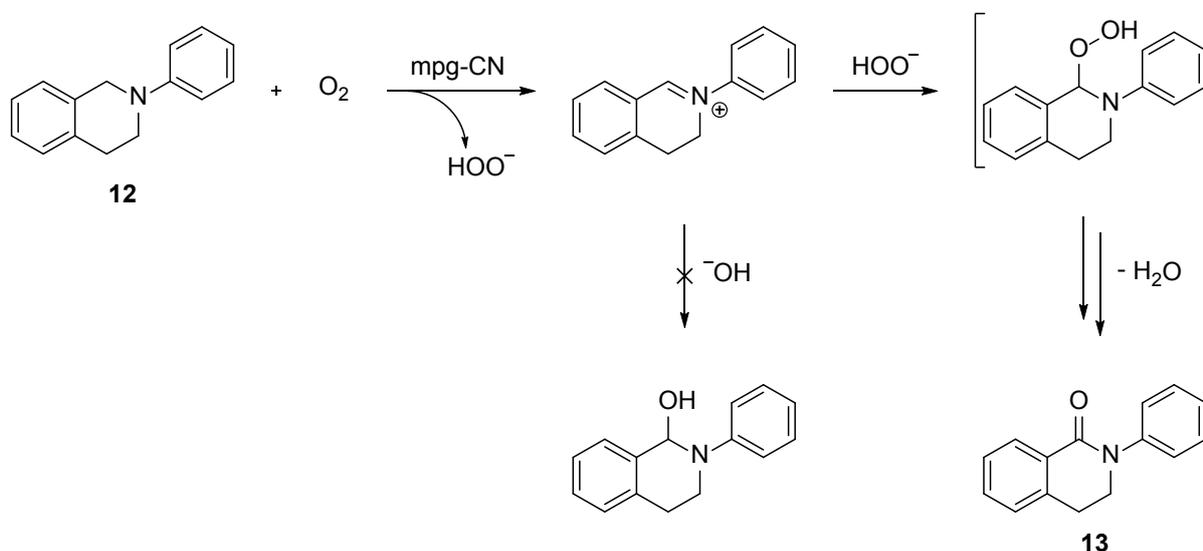
Die 1H -NMR-Spektren zeigen, dass für alle eingesetzten Basen ein nahezu vollständiger Umsatz erhalten wurde, die heterogenen Basen aber zu keiner Verbesserung der Selektivität führten. Durch den Einsatz von organischen Aminbasen war es allerdings möglich die Reaktion zugunsten des Amids **13** zu optimieren. Die selektivste Reaktion wurde bei Verwendung von DABCO als Base beobachtet. Für weitere Untersuchungen wurde deshalb diese Aminbase verwendet. Zunächst wurde versucht die Menge an Base zu verringern. Dazu wurde das Experiment mit je 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 und 1.5 Äquivalenten DABCO wiederholt und die 1H -NMR-Rohspektren ausgewertet. Es zeigte sich, dass bereits substöchiometrische Mengen DABCO zu einer deutlichen Verbesserung der Selektivität führt. Mit 0.1 Äquivalenten wurde das Amid **13** in einer Ausbeute von 71% isoliert. Die höchste Ausbeute wurde mit 84% jedoch beim Einsatz von 1.5 Äquivalenten DABCO erhalten.

Eine kinetische Untersuchung der Reaktion zeigte, dass sich auch beim Einsatz von DABCO die bereits erwähnten Nebenprodukte (charakteristische Signale: 6.08 und 6.21 ppm) zunächst bildeten, im weiteren Verlauf der Reaktion aber dann zum Produkt weiterreagierten. Aufgrund dieser Tatsache und aufgrund der Verschiebung der charakteristischen Signale wurde vermutet, dass es sich bei den Nebenprodukten um die zwei Diastereomere des dimeren Peroxids handelt. Bereits 1964 wurde die Peroxygenierung *N*-substituierter 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinoline mit Sauerstoff unter Bestrahlung mit Licht von RIECHE *et al.* beschrieben.^[132] Bei einer Reaktion nach entsprechender Vorschrift wurden die gleichen charakteristischen Signale im ¹H-NMR-Rohspektrum beobachtet, weshalb angenommen wurde, dass es sich bei den oben erwähnten Nebenprodukten um die Diastereomere des von RIECHE *et al.* beschriebenen dimeren Peroxids **20** handelt (Schema 13).



Schema 12: Peroxygenierung von **12** nach RIECHE *et al.*^[132]

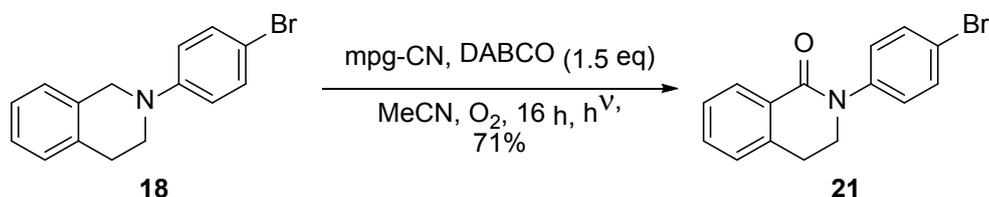
Das beobachtete Nebenprodukt deutet daraufhin, dass das bei der Oxidation gebildete Iminiumion nicht von im Reaktionsgemisch befindlichen Wasser angegriffen wird, sondern das Amid aufgrund des Angriffs eines Hydroperoxidanions gebildet wird, welches bei der photokatalytischen Reduktion von Sauerstoff entsteht (Schema 13).



Schema 13: Vermuteter Mechanismus zur aeroben Oxidation des Amins **12** zum Amid **13**.

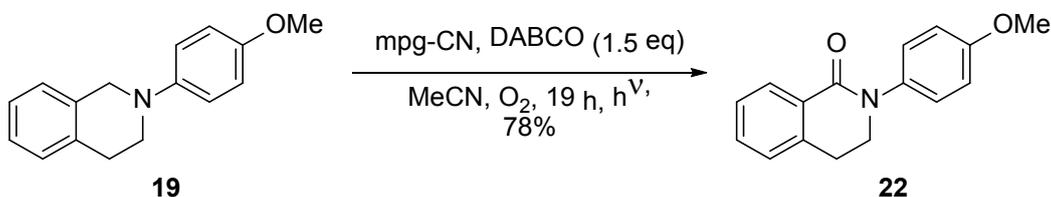
Diese Hypothese wird auch durch Arbeiten während der Dissertation von Lennart Möhlmann gestützt, in denen Experimente $^{18}\text{O}_2$ zur mpg-CN katalysierten aeroben Oxidation von *N,N*-Dimethylanilinen durchgeführt wurden.^[98] Diese resultierten in ^{18}O -markierten Amiden als Produkte. Experimente mit $^{18}\text{OH}_2$ führten hingegen nicht zu ^{18}O -markierten Produkten. Es wurde ein Mechanismus postuliert, bei dem ausgehend vom Peroxidintermediat zunächst ein Oxaziraniumion als Intermediat gebildet wird. Dieses kann anschließend unter basischen Bedingungen, die durch die Anwesenheit des mpg-CN gegeben sind, spontan Wasser eliminieren und zu **13** zerfallen.

Die ermittelten Reaktionsbedingungen für die mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation von **12** wurden nun analog auf weitere Substrate angewandt, um den Einfluss von Substituenten zu untersuchen. Dazu wurden die synthetisierten Tetrahydroisoquinolinderivate **18** und **19** eingesetzt. Auf diese Weise konnte ausgehend vom bromierten Derivat **18** das Amid **21** in einer Ausbeute 71% isoliert werden (Schema 14).



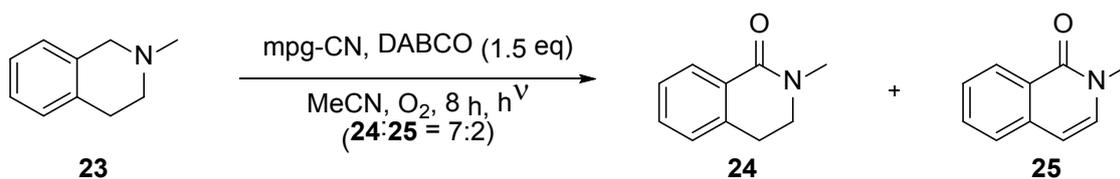
Schema 14: mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation von **18**.

Das Derivat **19** mit einem elektronenreichen 4-Methoxyphenylrest konnte ebenfalls in einer guten isolierten Ausbeute von 78% zum Amid **22** umgesetzt werden (Schema 15).



Schema 15: mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation von **19**.

Als weiteres Substrat wurde das *N*-methylierte Derivat **23** eingesetzt, um den Einfluss des *N*-Substituenten zu untersuchen. Dabei wurde ein vollständiger Umsatz von **23** beobachtet, es wurde jedoch ein Produktgemisch aus dem gewünschten Amid **24** und dem weiter oxidierten Amid **25** erhalten (Schema 16). Das Verhältnis der beiden Produkte lag bei ca. 7:2 zugunsten des gewünschten Amids **24**.

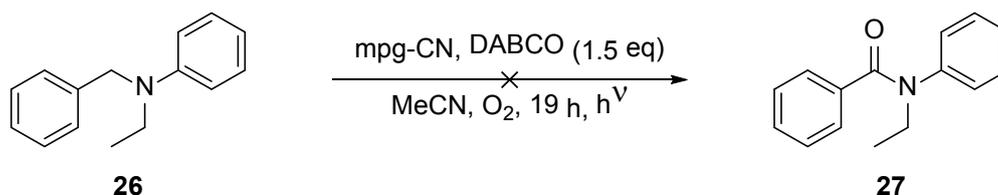


Schema 16: mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation von **23**.

Durch Variation der Reaktionsdauer war es nicht möglich das Verhältnis weiter zugunsten des gewünschten Produkts **24** zu optimieren. Auch gelang es nicht das Produktgemisch säulenchromatographisch zu trennen, so dass auf weitere Versuche mit dem Substrat **23** verzichtet wurde. Es lässt sich also sagen, dass arylische *N*-Substituenten sich im Vergleich zu Alkylsubstituenten positiv auf die selektive Oxidation zum Amid auswirken.

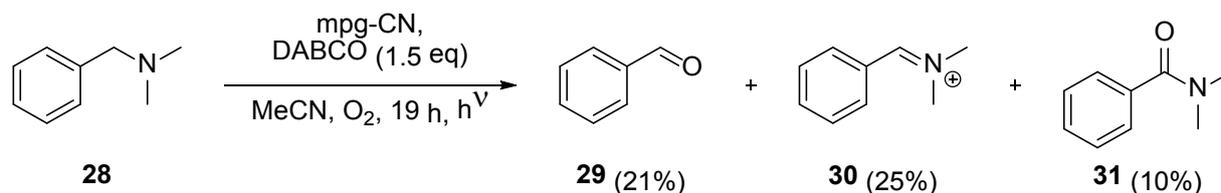
1.2.2 Untersuchungen zur aerobe Oxidation ähnlicher Substrate

Zunächst wurden Substrate getestet, die den Tetrahydroisoquinolinen strukturell ähnlich sind. Die „geöffnete“ Variante *N*-Benzyl-*N*-ethylanilin (**26**) zeigte jedoch keine Produktbildung unter den zuvor verwendeten Reaktionsbedingungen (Schema 17).



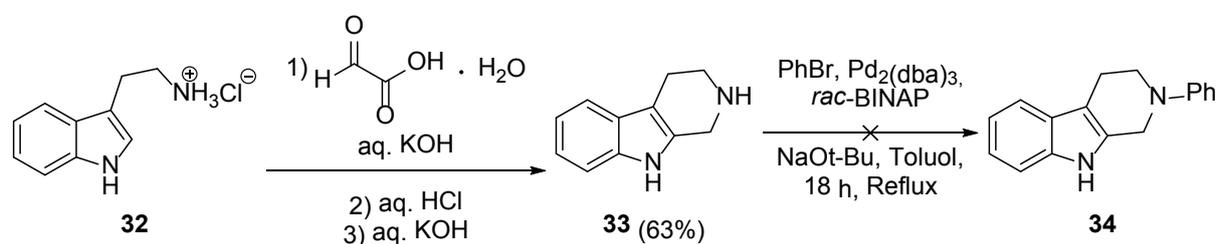
Schema 17: Versuch der mpg-CN katalysierten aeroben Oxidation von **26**.

Mit *N,N*-Dimethylbenzylamin (**28**) konnte das gewünschte Produkt **31** beobachtet werden, der Umsatz war aber auch nach 19 h nicht vollständig. Des Weiteren handelte es sich bei den Hauptprodukten um Benzaldehyd (**29**) und das Iminiumion **30**. Das Amid **31** wurde nur in geringen Mengen gebildet (Schema 18). Dies zeigt, dass zwar die Oxidation zum Iminiumion **30** möglich ist, allerdings die Folgereaktion hin zum Amid **31** nur langsam verläuft und somit in Konkurrenz zur Hydrolyse hin zu Benzaldehyd (**29**) steht.



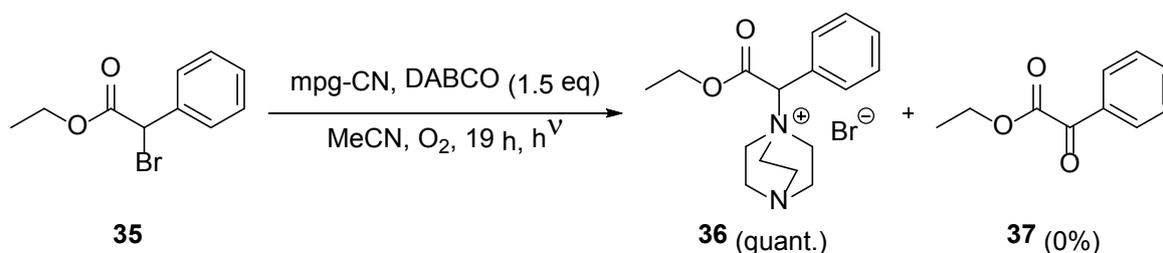
Schema 18: mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation von **28**.

Aufgrund der pharmakologischen Relevanz von β -Carbolinen^[133] und deren struktureller Ähnlichkeit zu Isoquinolinen, wurde als weiteres Substrat das *N*-phenylierte Tetrahydrocarbolin **34** angestrebt. Dafür wurde zunächst Tryptaminhydrochlorid (**32**) in Wasser mit Glyoxylsäuremonohydrat zu 1,2,3,4-Tetrahydro- β -carbolin (**33**) umgesetzt (Schema 19).^[134] Da in vorangegangenen Arbeiten bereits gezeigt wurde, dass für dieses Substrat die Cu-katalysierte Variante der Buchwald-Hartwig-Reaktion nicht möglich ist,^[97] wurde nun versucht **33** mithilfe einer Pd-katalysierten Vorschrift zu phenylieren.^[135] Das gewünschte Produkt **34** konnte jedoch nicht erhalten werden, so dass von weiteren Versuchen mit Carbolinen abgesehen wurde.



Schema 19: Versuchte Synthese des *N*-phenylierten Tetrahydrocarbolins **34**.

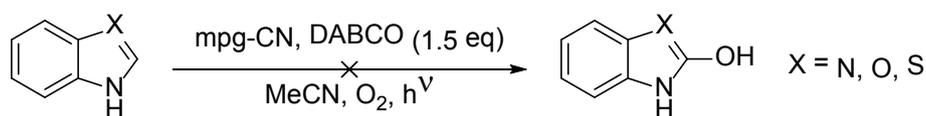
Ethyl- α -bromphenylacetat (**35**) wurde ebenfalls als Substrat für eine aerobe Oxidation ausgewählt. JIAO *et al.* konnten zeigen, dass diese Verbindung photochemisch mit Sauerstoff oxidierbar ist. Dafür wurde Ru(bpy)₃Cl₂ als Photoredoxkatalysator zusammen mit einem Pyridinderivat als nukleophiler Cokatalysator eingesetzt.^[136] Es wurde erwartet, dass unter Verwendung von mpg-CN und DABCO eine solche Oxidation ebenfalls möglich sei. Bei einem entsprechenden Versuch wurde zwar ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet, jedoch konnte das gewünschte Oxidationsprodukt **37** nicht nachgewiesen werden. Stattdessen konnte nach Auswertung des ¹H-NMR-Rohspektrum und einer Massenanalyse lediglich die Addition von DABCO festgestellt werden, eine Folgereaktion blieb jedoch aus (Schema 20).



Schema 20: Versuch der mpg-CN katalysierten aeroben Oxidation von **35**.

1.2.3 Aerobe Oxidation von Heteroaromaten

Die optimierten Reaktionsbedingungen aus Kapitel II.1.2.1 wurden nun auf geeignete Heteroaromaten angewendet, um das Potenzial einer aeroben Oxidation solcher Substrate zu ermitteln. LEI *et al.* gelang eine Cu-katalysierte aerobe Oxidation von Benzoxazolen sowie Benzothiazolen.^[107] Daher wurden diese sowie Benzimidazol zunächst gewählt, um sie auf ihre Eignung als Substrate in einer mpg-CN katalysierten Oxidation zu testen. Entsprechende Versuche zeigten jedoch für keines der Substrate einen messbaren Umsatz (Schema 21), so dass auf weitere Versuche mit diesen Verbindungen abgesehen wurde.



Schema 21: Versuch der mpg-CN katalysierten aeroben Oxidation von Benzimidazol, -oxazol und -thiazol.

Ein weiteres vielversprechendes und aufgrund der in Kapitel II.1.1 erörterten Möglichkeiten sehr interessantes Substrat ist Indol (**38**). Eine aerobe Oxidation wurde unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen getestet und ein ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts aufgenommen (Abbildung 8). Dieses zeigte einen teilweisen Umsatz zu verschiedenen Produkten, wobei ein Hauptprodukt auszumachen war. Eine genauere Auswertung war jedoch zunächst nicht möglich, da die gemessenen NMR-Signale keinem der zu erwartenden in Kapitel II.1.1 beschriebenen Produkte zuzuordnen war. Um Aufschluss darüber zu bekommen, ob es sich um eine mpg-CN katalysierte Photoredoxreaktion handelt, wurden verschiedene Kontrollexperimente unter Ausschluss von Licht, Katalysator bzw. Sauerstoff durchgeführt (Abbildung 8). Bei keinem der Kontrollexperimente wurde ein entsprechender Umsatz beobachtet, was die Wirkung von mpg-CN als Photoredoxkatalysator aufzeigt.

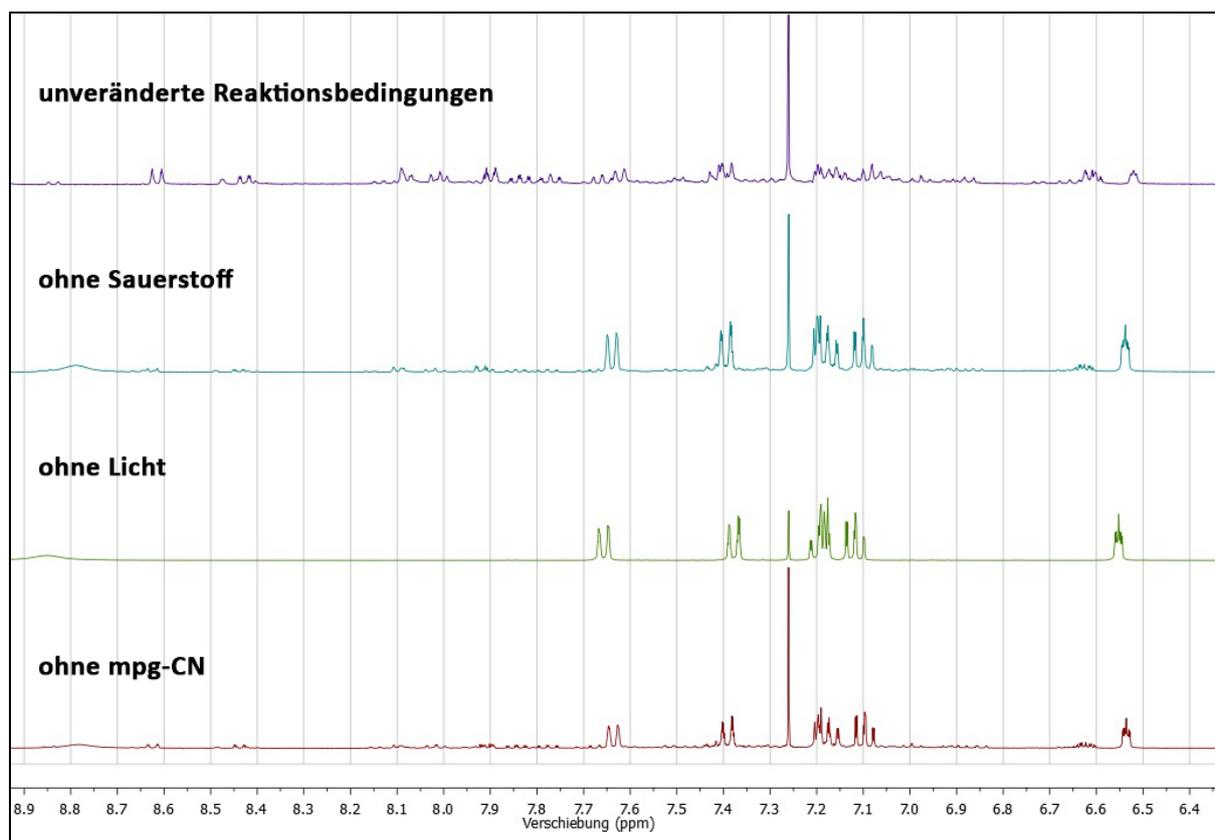


Abbildung 8: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Rohspektren der mpg-CN katalysierten aeroben Oxidation von Indol (**38**).
 Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Indol (**38**), 2 eq DABCO, 15 mg mpg-CN, 1 ml MeCN, 1 bar O_2 , 67 h, 60 W
 Energiesparlampe.

Um Aufschluss über die Struktur des Hauptprodukts zu erhalten, wurde dieses isoliert und als intensiv gelber Feststoff erhalten. Durch eine Vollanalyse des Reinprodukts mittels NMR-Spektroskopie konnte das Produkt jedoch ebenfalls nicht ermittelt werden. Erst mittels Kristallisation aus Acetonitril und anschließender Röntgenstrukturanalyse konnte das Produkt zweifelsfrei als Tryptanthrin (**39**) identifiziert werden (Abbildung 9).

Um die Synthese weiter zu optimieren wurden neben DABCO die Basen K_2HPO_4 , K_2CO_3 , 2,6-Lutidin und DBU getestet. Die heterogenen Basen zeigten wiederum nur einen geringen Umsatz, während beim Einsatz der organischen Basen ähnliche Reaktivitäten beobachtet wurden. Mit DABCO konnte nach 90 h ein nahezu vollständiger Umsatz ermittelt werden. Eine Ausbeute wurde bei der Isolierung von **39** nicht bestimmt.

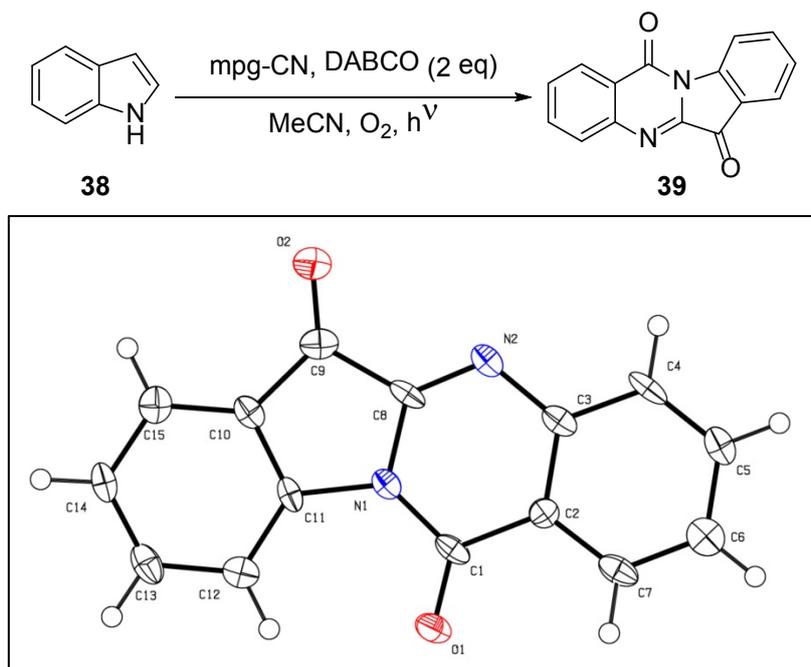
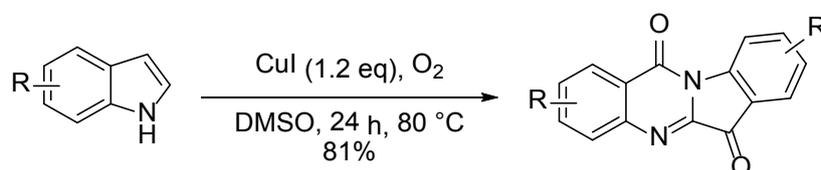


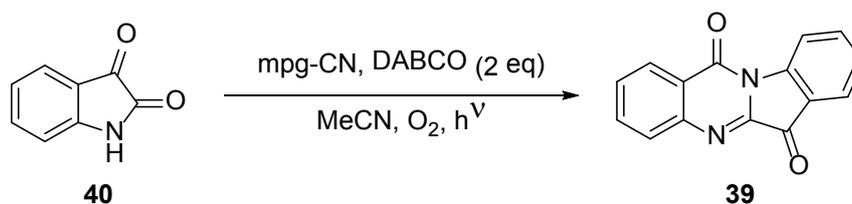
Abbildung 9: Ermittelte Kristallstruktur von Tryptanthrin (39).

Bei Tryptanthrin (39) handelt es sich um ein Alkaloid, das bisher aus einer Vielzahl unterschiedlicher Pflanzen sowie dem Pilz *Candida Lipolytica* isoliert wurde.^[137-139] Es ist vor allem aufgrund seiner vielfältigen biologischen Eigenschaften interessant.^[140-152] Die Struktur Tryptanthrins (38) wurde erstmalig von FRIEDLÄNDER und ROSCHDESTWENSKY im Jahre 1915 beschrieben^[153] und 60 Jahre später mittels Röntgenstrukturanalyse verifiziert.^[154, 155] Es wurde bereits eine Vielzahl von Synthesen entwickelt,^[156-163] wobei häufig Isatin (40) als Ausgangsverbindung fungiert.^[164-169] Eine direkte Synthese ausgehend von Indol (38) war während der Arbeiten zur mpg-CN katalysierten aeroben Oxidation nicht bekannt. Erst kürzlich veröffentlichten LU und WANG *et al.* eine Cu-vermittelte aerobe Oxidation von Indolen zu Tryptanthrinen (Schema 22).^[170]



Schema 22: Cu-vermittelte aerobe Oxidation von Indol (38) zu Tryptanthrin (39) nach LU und WANG *et al.*^[170]

Da viele der beschriebenen Synthesen zu Tryptanthrin (39) von Isatin (40) ausgehen, wurde vermutet, dass dieses im Laufe der Reaktion als Zwischenprodukt gebildet wird. Aus diesem Grund wurde eine Reaktion mit Isatin (40) als Substrat durchgeführt (Schema 23). Nach 17 h wurde eine teilweise Umsetzung zum Tryptanthrin (39) beobachtet, was die Vermutung von Isatin (40) als mögliche Zwischenstufe bekräftigt.



Schema 23: mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation von **40**.

Um zu überprüfen, ob sich ebenfalls substituierte Indole zu den entsprechenden Tryptanthrinen umsetzen lassen, wurden 5-Nitroindol und 5-Methoxyindol eingesetzt. Eine Produktbildung konnte jedoch nicht eindeutig bestimmt werden. Auch der Versuch eine 1:1 Mischung aus Indol (**38**) und 5-Nitroindol umzusetzen, um zu erörtern, ob eine Kreuzreaktion hin zu unterschiedlich substituierten Tryptanthrinen möglich ist, blieb erfolglos. Aus diesem Grund wurde die mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation von Indolen zugunsten anderer Thematiken im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

1.3 Zusammenfassung und Ausblick

Während der vorangegangenen Arbeiten zur oxidativen Kupplung von Tetrahydroisoquinolinen mit verschiedenen Nucleophilen wurde vor allem für elektronenarme Substrate sowie mit schwach nucleophilen Kupplungspartnern eine Oxidation der Tetrahydroisoquinoline zum entsprechenden Amid als Nebenreaktion beobachtet. Diese mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation konnte erfolgreich für eine Reihe von Substraten als Hauptreaktion optimiert werden. Dabei erwiesen sich vor allem organische Aminbasen als geeignete Additive, um zu sehr guten Ausbeuten für mehrere Tetrahydroisoquinolinderivate zu gelangen. DABCO zeigte dabei die besten Ergebnisse und es konnte gezeigt werden, dass auch substöchiometrische Mengen an Base zu einer deutlichen Verbesserung der Selektivität führt. Als Nebenprodukte wurden die beiden Diastereomere eines dimeren Peroxids identifiziert, was für den nucleophilen Angriff eines intermediären Hydroperoxidanions spricht, dass durch die photokatalytische Reduktion von Sauerstoff entsteht.

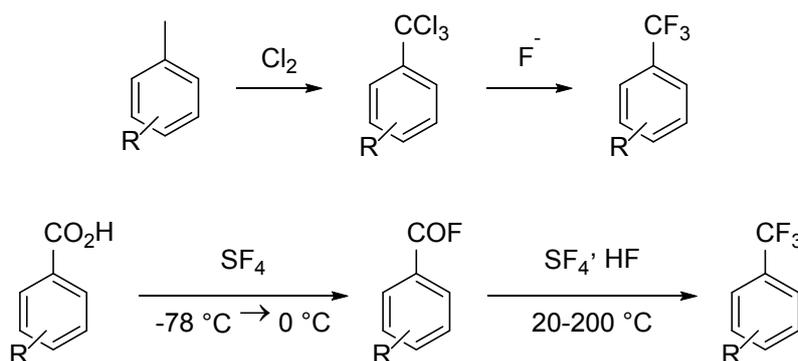
Die Umsetzung strukturell ähnlicher nicht-zyklischer tertiärer Amine gelang mit den entwickelten Reaktionsbedingungen hingegen nicht oder nur schlecht. Möglicherweise müssten für solche Substrate die Reaktionsbedingungen weiter angepasst werden.

Bei der mpg-CN katalysierten aeroben Oxidation von Heteroaromaten war unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit Benzimidazol, -oxazol sowie -thiazol kein Umsatz zu beobachten. Die Umsetzung von Indol (**38**) erbrachte hingegen die Bildung eines zunächst nicht erwarteten Hauptproduktes. Dieses konnte als Tryptanthrin identifiziert werden, welches aufgrund seiner vielfältigen biologischen Eigenschaften von besonderem Interesse ist. Auch die aerobe Oxidation von Isatin zeigte einen Umsatz zu Tryptanthrin. Die Oxidation elektronenreicher sowie elektronenarmer Indole war hingegen nicht möglich.

2 Graphitisches Kohlenstoffnitrid als Photoredoxkatalysator für Perfluoralkylierungen

2.1 Einleitung und Motivation

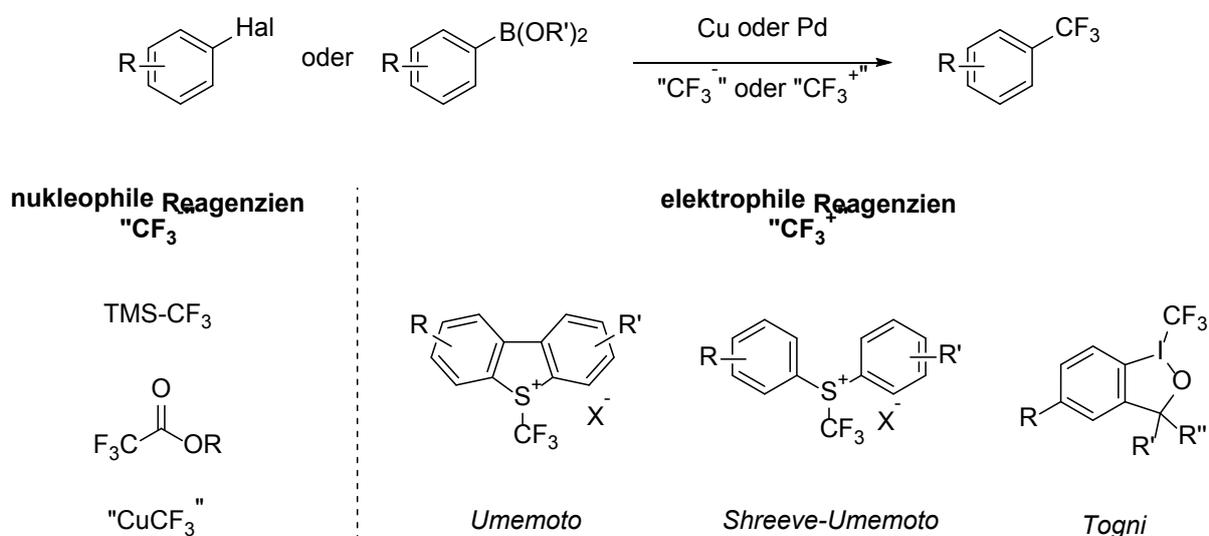
Bei der Entwicklung neuer Wirkstoffe in der pharmazeutischen und agrarwissenschaftlichen Forschung stellt die Einführung von Fluor- bzw. fluorierten Substituenten ein wichtiges Werkzeug dar. Dies zeigt sowohl die große Anzahl an Publikationen zu diesem Themenbereich^[171] als auch der hohe Anteil an fluorierten Wirkstoffen. In den letzten Jahren wiesen bereits 20% aller pharmazeutischen Wirkstoffe^[172] und 30-40% aller Agrochemikalien Fluoratome auf, darunter auch vier der zehn bestverkauften Chemikalien weltweit.^[173, 174] Fluorierte Verbindungen zeichnen sich dabei unter anderem durch eine bessere Durchlässigkeit durch Zellmembranen sowie durch eine höhere Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Metabolismus aus.^[175, 176] Zu den wichtigsten Strukturmotiven innerhalb solcher Pharmakophore zählen mit CF₃-Gruppen funktionalisierte Aromaten und Heteroaromaten.^[177-179] Traditionell erfolgt die Einführung der CF₃-Einheit an Aromaten über einen LEWIS-Säure vermittelten Chlor-Fluor-Austausch entsprechender Trichloride bzw. mittels Deoxofluorierung von Carbonsäurederivaten (Schema 24).^[180]



Schema 24: Traditionelle Methoden zur Trifluormethylierung von Aromaten.^[180]

Aufgrund der harschen Bedingungen dieser Methoden wurde in den letzten Jahren an einer Vielzahl alternativer Zugänge zur Trifluormethylierung geforscht.^[179, 181-186] In diesem Zusammenhang wurden zwei Ansätze untersucht, die sich in der Art der Aktivierung unterscheiden. Zum einen ist eine Trifluormethylierung über eine Kreuzkupplung mit funktionalisierten Aromaten möglich, bei der vor allem Arylhalogenide^[187-200] oder Arylboronsäurederivate^[201-210] eingesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt dabei in der Regel Cu- bzw. Pd-vermittelt mit einer Vielzahl unterschiedlicher nukleophiler oder elektrophiler Trifluormethylierungsreagenzien (Schema 25). Das am breitesten eingesetzte

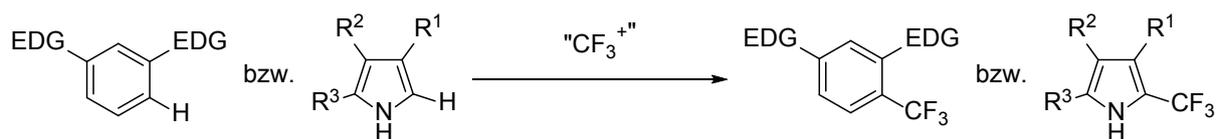
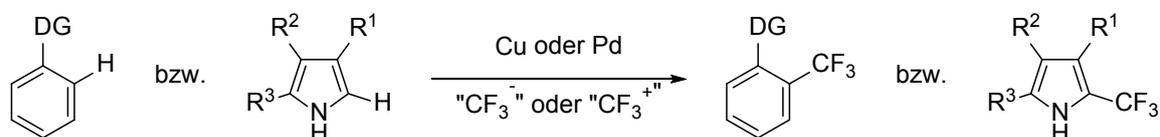
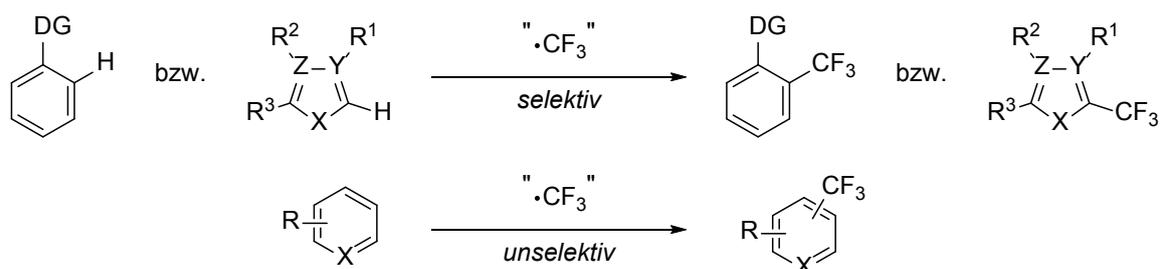
nukleophile Reagenz ist das RUPPERT-PRAKASH-Reagenz TMS-CF_3 ^[187-190, 201-203], aber auch andere Reagenzien wie Trifluoracetate^[191, 192] oder stabilisiertes „ CuCF_3 “^[193-197, 204] werden verwendet. Zu den wichtigsten elektrophilen Trifluormethylierungsreagenzien gehören UMEMOTOS Reagenz^[205, 211], das SHREEVE-UMEMOTO Reagenz^[198, 206] und TOGNIS Reagenz^[207, 208, 212] sowie deren Derivate.



Schema 25: Trifluormethylierung ausgehend von funktionalisierten Aromaten.

Eine weitere Möglichkeit zur Trifluormethylierung ist eine direkte C-H-Aktivierung am Aromaten (Schema 26). Neben einem direkten Angriff elektrophiler Reagenzien (Schema 25) an elektronenreiche Aromaten über eine $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ -Reaktion^[213-216], ist eine metallkatalysierte C-H-Aktivierung über dirigierende Gruppen am Aromaten möglich.^[217-225] Dabei erfolgt die Trifluormethylierung selektiv durch eine Vorkoordinierung und Aktivierung des Metallkatalysators an Substituenten des Aromaten bzw. an stickstoffhaltige Heteroaromaten.

Eine weitere, wichtige Möglichkeit, die vor allem in den letzten Jahren an Bedeutung gewann, ist die radikalische Trifluormethylierung.^[183] Im Gegensatz zu den bereits aufgezeigten Varianten ist diese Methode nicht auf die Trifluormethylierung vorfunktionalisierter Aromaten an einer spezifischen Position beschränkt. Je nach elektronischer und struktureller Natur der Substrate ist hier zwar ebenso eine Steuerung der Selektivität möglich, aber ferner können auch nichtaktivierte, unfunktionalisierte Aromaten aufgrund der hohen Reaktivität von CF_3 -Radikalen trifluormethyliert werden. Ein unselektiver Angriff an unterschiedliche aromatische Positionen ist dabei vor allem für die Wirkstoffforschung interessant, da auf einer späten Stufe der Synthese in einem Schritt eine Vielzahl verschiedener, trifluormethylierter Produkte erhalten werden kann.

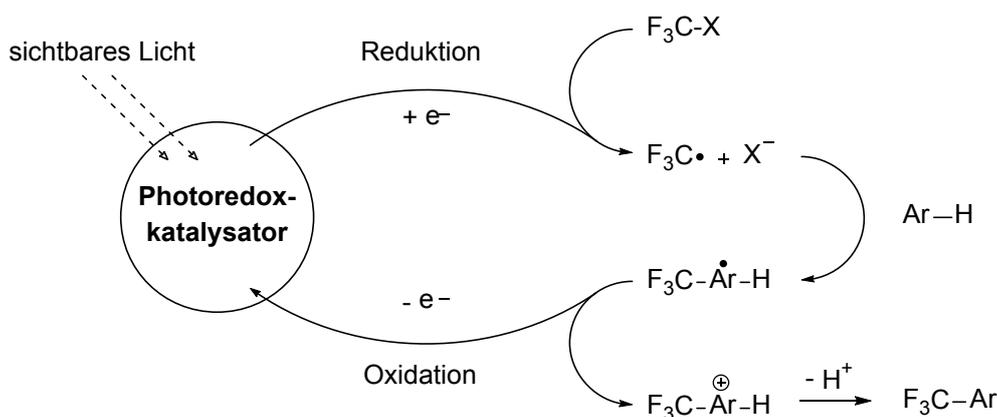
Ionisch

Metallvermittelt

Radikalisch


Schema 26: Trifluormethylierung mittels direkter C-H-Aktivierung. EDG = Elektronenschiebende Gruppe („electron donating group“). DG = Dirigierende Gruppe („directing group“).

Bereits vor 50 Jahren wurden erste radikalische Trifluormethylierungen beschrieben, bei denen Arylhalogenide mit CF_3I 72 h bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ zu den entsprechenden *ortho*-, *meta*-, und *para*-substituierten Produkten umgesetzt wurden.^[226] Zehn Jahre später konnte dann gezeigt werden, dass die Reaktionstemperatur auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt werden kann, wenn die Reaktionsmischung in Anwesenheit von Quecksilber durchgeführt und mit UV-Licht bestrahlt wird.^[227] Doch erst Anfang dieses Jahrzehnts rückte die radikalische Trifluormethylierung von Aromaten wieder in den Fokus der Forschung. Seitdem wurden verschiedene Methoden dazu entwickelt, die durch Verwendung von Oxidationsmitteln wie AgOTf ^[228], $t\text{-BuOOH}$ ^[229-231] oder Phenyliod(III)bis(trifluoracetat) (PIFA)^[232] oxidativ CF_3 -Radikale aus TMS-CF_3 ^[178] oder Trifluoracetaten^[233] generieren. Darüber hinaus konnte eine radikalische Trifluormethylierung von Aromaten sowohl MeReO_3 -katalysiert mit TOGNIS Reagenz,^[234] als auch in Anwesenheit von FeSO_4 , H_2O und DMSO mit CF_3I ^[235] aufgezeigt werden.

Im Bereich der radikalischen Trifluormethylierung erlangte die vergleichsweise neue Methodik der Trifluormethylierung mittels Photoredoxkatalyse besondere Aufmerksamkeit. Als Photoredoxkatalysatoren wurden hierfür in erster Linie $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - und Ir^{III} -Komplexe verwendet.^[236-256] Als metallfreie Alternative wurden kürzlich ebenfalls organische Farbstoffe als Photokatalysatoren erfolgreich eingesetzt.^[257-260] Als Vorläufer zur Generierung der CF_3 -Radikale kamen vor allem CF_3I

sowie TOGNIS und UMEMOTOS Reagenz zum Einsatz. Die Anzahl der Veröffentlichungen zur radikalischen Trifluormethylierung von Aromaten mittels Photoredoxkatalyse ist jedoch vergleichsweise gering.^[239, 248, 249, 260, 261] Das Funktionsprinzip dieser Reaktion ist in Schema 27 dargestellt. Durch Reduktion geeigneter Reagenzien wird nach deren Zerfall ein CF_3 -Radikal erzeugt. Dieses ist dann in der Lage mit dem aromatischen Substrat unter Bildung eines radikalischen Intermediats zu reagieren. Letzteres kann daraufhin unter Abgabe eines Elektrons an den Photoredoxkatalysator oxidiert werden. Eine anschließende Rearomatisierung durch Deprotonierung liefert so das trifluormethylierte Produkt.



Schema 27: Funktionsprinzip der Trifluormethylierung von Aromaten mittels Photoredoxkatalyse.

In diesem Zusammenhang präsentierte MACMILLAN *et al.* 2011 mit Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl , **41**) ein neues, günstiges Reagenz und nutzte dieses zur Trifluormethylierung einer Reihe von Aromaten und Heteroaromaten. Durch Reduktion zerfällt TfCl **41** in ein CF_3 -Radikal sowie SO_2 und ein Chloridion ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl} \rightarrow \cdot\text{CF}_3 + \text{SO}_2 + \text{Cl}^-$). Mittlerweile konnte in mehreren Berichten die Vielseitigkeit dieses Reagenz innerhalb unterschiedlicher Anwendungen mittels Photoredoxkatalyse gezeigt werden.^[262-265]

Angesichts der besonderen Bedeutung von Fluorierungsreaktionen in der Wirkstoffentwicklung und der spannenden Entwicklung der Photoredoxkatalyse in diesem Forschungsbereich, wurde die Entwicklung einer Methodik zur Anwendung von mpg-CN als Katalysator zur Trifluormethylierung von Aromaten angestrebt. Aufgrund der hohen Reaktivität von CF_3 -Radikalen und des elektrophilen Charakters vieler „ CF_3^+ “-Reagenzien muss ein potenzieller heterogener Photoredoxkatalysator besonders widerstandsfähig und möglichst chemisch inert sein. Da dieses auf mpg-CN zutrifft, wurden Untersuchungen in diesem Bereich als vielversprechend angesehen. Darüber hinaus ist eine zusätzliche Aktivierung der elektrophilen Reagenzien durch die leicht LEWIS- und BRØNSTED-basischen Eigenschaften von mpg-CN denkbar.

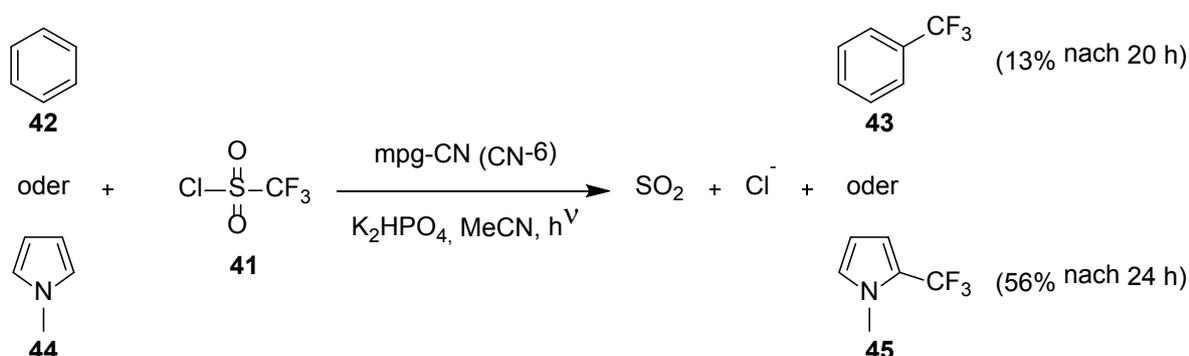
2.2 Ergebnisse und Diskussion

2.2.1 Photokatalytische Trifluormethylierung von Aromaten

2.2.1.1 Ermittlung geeigneter Reagenzien zur photokatalytischen Funktionalisierung von Aromaten

Für die photokatalytische Funktionalisierung von aromatischen Verbindungen wurden zunächst geeignete Trifluormethylierungsreagenzien ermittelt. Aufgrund von Vorarbeiten wurde CF_3I als geeignetes Reagenz ausgeschlossen.^[97] Parallel zum Beginn der Dissertation erregten dann die Arbeiten von MACMILLAN *et al.* große Aufmerksamkeit.^[261] Darin wurde TfCl **41** als reaktives Reagenz für die photokatalytische Trifluormethylierung von Aromaten aufgezeigt (siehe Kapitel 2.1). Da das Reagenz mit $-0,18\text{ V}$ (vs. SCE [Kalomelektrode]) im Vergleich zu CF_3I ($-1,52\text{ V}$ vs. SCE) ein deutlich höheres Reduktionspotential sowie mit dem Freiwerden von SO_2 eine zusätzliche entropische Triebkraft zur Generierung von CF_3 -Radikalen besitzt, wurden diese Arbeiten als Grundlage für weitere Untersuchungen zur Trifluormethylierung mit mpg-CN als heterogenem Katalysator herangezogen. Neben TfCl **41** wurde die Ermittlung und Untersuchung weiterer potenzieller Trifluormethylierungsreagenzien angestrebt.

Es wurde untersucht, ob sich mpg-CN als Photokatalysator für die Trifluormethylierung von Aromaten mit TfCl **41** eignet. Dazu wurden als Substrate mit Benzol und *N*-Methylpyrrol (**44**) sowohl ein nichtaktivierter Aromat als auch ein Heteroaromat gewählt, für die Vergleichswerte in der homogenen Photokatalyse bekannt waren.



Schema 28: Erste Testreaktionen zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Aromaten mit TfCl **41**.

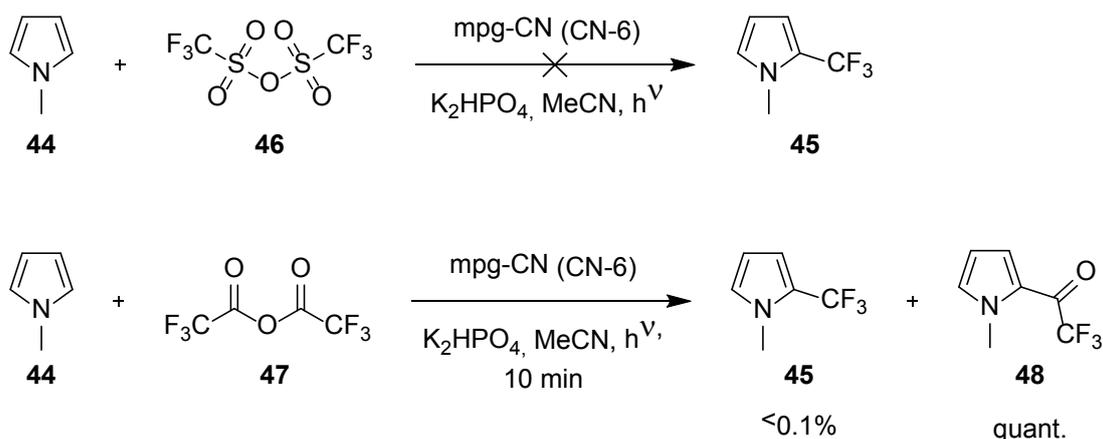
Ausgehend von den Ergebnissen mit homogenen Photokatalysatoren^[261] wurden folgende Reaktionsbedingungen gewählt: Jeweils 0.5 mmol Substrat wurden mit 2.0 Äquivalenten TfCl **41** und

3.0 Äquivalenten K_2HPO_4 in 4 ml Acetonitril unter Verwendung von 15 mg mpg-CN (CN-6) als Katalysator umgesetzt (Schema 28). Das heterogene Reaktionsgemisch wurde dabei kontinuierlich in einem Schüttler vermergt und mit einer 60 W Energiesparlampe bestrahlt. Der Umsatz wurde anschließend mittels GC-FID ermittelt.

Mit den gewählten Bedingungen konnten sowohl für Benzol als auch für *N*-Methylpyrrol (**44**) ein Umsatz zu den gewünschten Produkten **43** und **45** beobachtet werden, wobei Benzol zwar sehr selektiv aber nur langsam (13% nach 20 h) umgesetzt wurde. Der Umsatz von *N*-Methylpyrrol (**44**) war vollständig, jedoch unselektiver, so dass **45** nach 24 h zu 56% gebildet wurde. Aufgrund der schnelleren Reaktion wurden weitere Untersuchungen zu geeigneten Trifluormethylierungsreagenzien zunächst mit *N*-Methylpyrrol (**44**) durchgeführt.

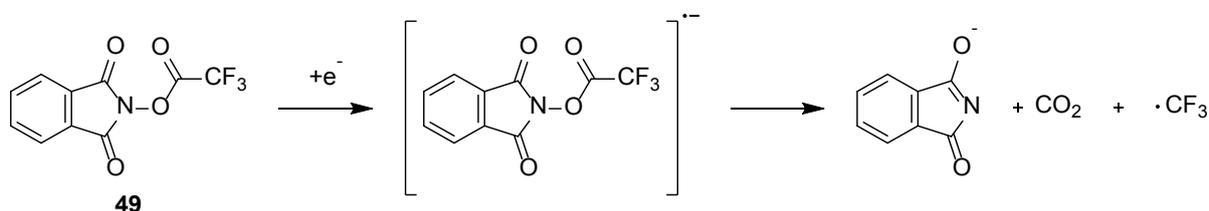
Als zu untersuchende Trifluormethylierungsreagenzien wurden zunächst möglichst gängige und leicht verfügbare Chemikalien gewählt. Trifluormethansulfonsäureanhydrid (**46**) erschien ein geeignetes Reagenz zu sein, da es die gleiche Trifluormethansulfonyleinheit wie TfCl **41** aufweist und gleichzeitig mit Trifluormethansulfonat eine gute Abgangsgruppe besitzt. Nach der Reduktion durch mpg-CN wäre für das Anhydrid **46** ebenfalls ein Zerfall in SO_2 , Trifluormethansulfonat und ein CF_3 -Radikal denkbar. Daneben wurde Trifluoressigsäureanhydrid (**47**, TFAA) getestet, da auch hier ein ähnlicher Zerfallsprozess nach Reduktion unter Freiwerden von CO, Trifluoracetat und einem CF_3 -Radikal möglich wäre.

Für das Anhydrid **46** wurde nach 14 h kein Umsatz zu beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass das Chlorid in **41** nicht als bloße Abgangsgruppe fungiert, sondern ebenfalls bei der Reduktion entscheidend ist für einen erfolgreichen Elektronentransfer vom Katalysator auf das Reagenz. TFAA **47** führte hingegen zu einem sofortigen, quantitativen Umsatz zum FRIEDEL-CRAFTS-Addukt **48** (Schema 29). Aufgrund dieser unerwünschten Nebenreaktion schied TFAA **47** als Reagenz aus.



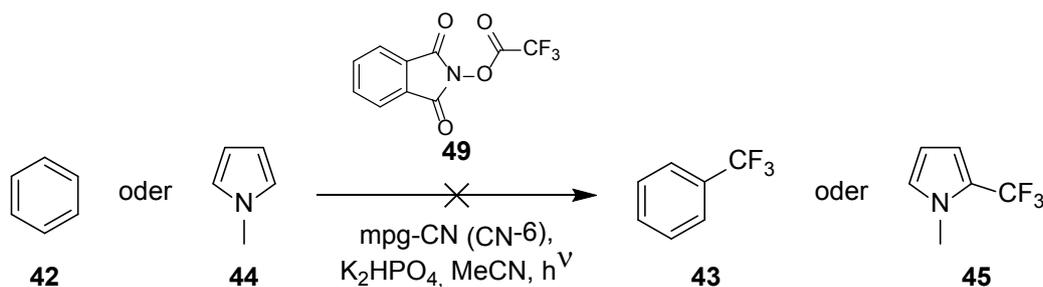
Schema 29: Testreaktionen zur Trifluormethylierung von *N*-Methylpyrrol (**44**) mit Anhydrid **46** und TFAA **47**.

Eine weitere Idee zur Erzeugung von CF_3 -Radikalen geht auf das Prinzip der BARTON-Decarboxylierung zurück.^[266] *N*-Hydroxyphthalimidester wurden bereits erfolgreich zur photokatalytischen Erzeugung von Alkylradikalen unter Freiwerden von CO_2 eingesetzt.^[267-272] *N*-Trifluoracetoxyphthalimid (**49**) wurde daher als potentielles Trifluormethylierungsreagenz getestet, wobei analog eine Generierung von CF_3 -Radikalen durch Reduktion und anschließendem Zerfall unter Freiwerden von CO_2 angenommen wurde (Schema 30).



Schema 30: Erwarteter Mechanismus zur Generierung von CF_3 -Radikalen ausgehend von *N*-Trifluoracetoxyphthalimid (**49**).

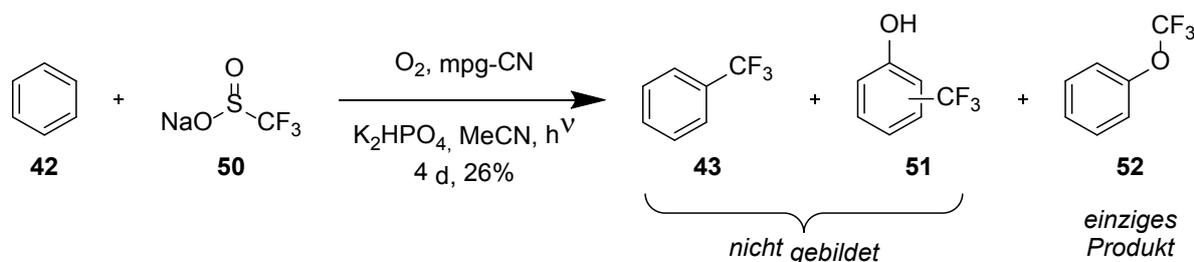
Das Reagenz **49** wurde durch Rühren von *N*-Hydroxyphthalimid in TFAA hergestellt und anschließend in einer Trifluormethylierungsreaktion sowohl mit Benzol als auch mit *N*-Methylpyrrol (**44**) getestet (Schema 31). In beiden Fällen konnten die gewünschten Produkte **43** und **45** nicht beobachtet werden. Als problematisch erwies sich dabei unter anderem die starke Hydrophilie des Reagenzes **49**, das bereits durch das im mpg-CN gebundene Wasser zu Trifluoressigsäure (TFA) und *N*-Hydroxyphthalimid hydrolysierte.



Schema 31: Testreaktion zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von *N*-Methylpyrrol (**44**) mit *N*-Trifluoracetoxyphthalimid (**49**).

Die bis *dato* untersuchten Reagenzien basierten auf dem Prinzip einer photokatalytischen Reduktion mit anschließendem Zerfall zur Generierung von CF_3 -Radikalen. Zu Beginn der Dissertation erlangten aber auch Arbeiten von BARAN *et al.* große Aufmerksamkeit, in denen Triflinate oxidativ mit *t*-BuOOH umgesetzt und zur radikalischen Trifluormethylierung eingesetzt wurden.^[229, 230] Innerhalb dieser wurde ein Mechanismus postuliert, in dem das Radikal *t*-BuOO• als oxidierende Spezies fungiert. Da innerhalb der in den Kapiteln I.1 und II.1 vorgestellten mpg-CN katalysierten Oxidationsreaktionen bereits gezeigt wurde, dass mpg-CN in der Lage ist oxidativ ein Superoxidradikalanion ($\text{O}_2^{\cdot-}$) aus

Sauerstoff zu generieren, war ebenfalls eine photokatalytische Trifluormethylierung von Benzol mit dem Triflinat **50** in Anwesenheit von Sauerstoff und mpg-CN als Katalysator vorstellbar. Dabei würden $\cdot\text{O}_2^-$ bzw. $\cdot\text{OOH}$ als oxidierende Spezies fungieren und das Triflinat **50** oxidieren und somit eine Generierung von CF_3 -Radikalen ermöglichen. Eine erste Testreaktion ergab nach 4 Tagen einen Umsatz von 26% (GC-FID) selektiv zu einem Produkt, dessen Masse den Verbindungen **51** und **52** entspricht, nicht aber dem erwarteten Trifluortoluol (**43**) (Schema 32). Das Ausbleiben von Regioisomeren im Fall von einfach trifluormethylierten Phenolen **51** spricht für (Trifluormethoxy)benzol (**52**) als einziges Produkt, was auch durch das Fragmentierungsmusters bestätigt werden konnte (96% Übereinstimmung laut „Agilent Fiehn Metabolomics Library“).



Schema 32: Testreaktion zur mpg-CN katalysierten Funktionalisierung von Benzol mit Triflinat **50**.

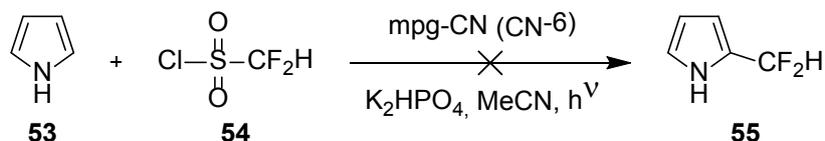
Um den Einfluss von Licht und mpg-CN innerhalb der Reaktion zu untersuchen, wurden daraufhin in parallelen Ansätzen die jeweiligen Kontrollreaktionen im Dunkeln bzw. ohne Katalysator durchgeführt, wobei der Umsatz nach einem Tag mittels GC-FID bestimmt wurde (Tabelle 1). Dabei zeigte sich, dass mpg-CN als Katalysator essentiell ist, die Bestrahlung von Licht aber nicht notwendig war. Da eine photokatalysierte Reaktion angestrebt wurde und der Umsatz auch nach 4 Tagen lediglich gering war, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf weitere Versuche mit dem Triflinat **50** verzichtet.

Tabelle 1: Kontrollreaktion zur oxidativen Funktionalisierung von Benzol mit Triflinat **50**.

Eintrag	mpg-CN	Licht	Umsatz [%]
1	+	+	11
2	+	-	13
3	-	+	1
4	-	-	<0.1

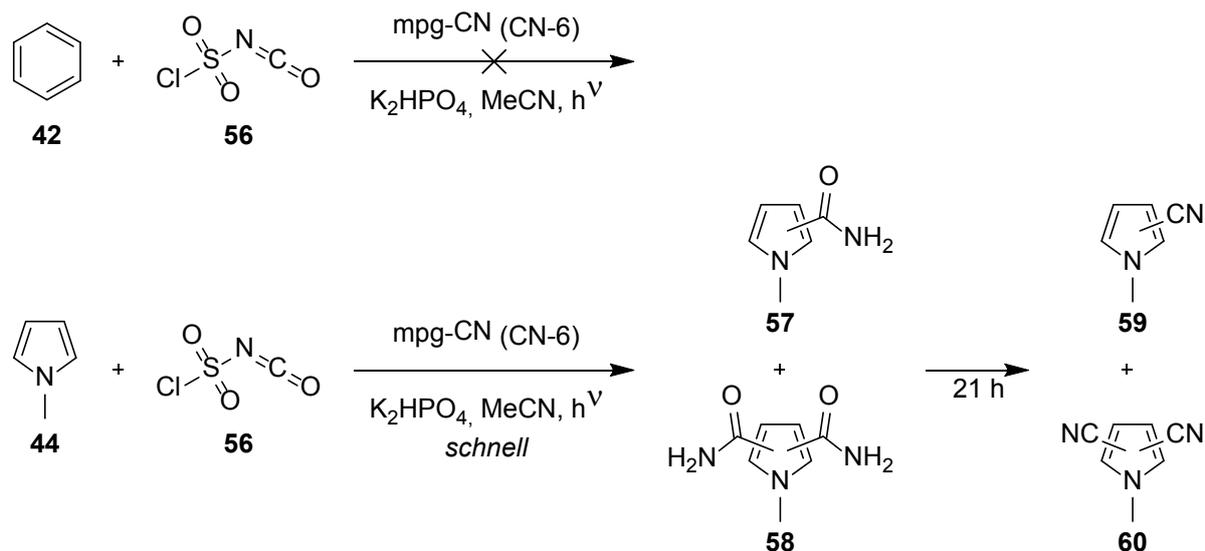
Da die Untersuchungen zu alternativen Trifluormethylierungsreagenzien ergebnislos blieb, wurde untersucht, ob sich andere Sulfonylchloride zur photokatalytischen Funktionalisierung von Aromaten eignen. Als erstes wurde daher getestet, ob sich ebenfalls Difluormethylierungen mit dem entsprechend difluorierten Derivat **54** durchführen lassen. Dazu wurde

Difluormethansulfonylchlorid (**54**) mit Pyrrol (**53**) unter äquivalenten Reaktionsbedingungen wie bei der Trifluormethylierung mit TfCl **41** umgesetzt (Schema 33). Ein Umsatz des Substrats konnte jedoch nicht beobachtet werden.



Schema 33: Testreaktionen zur mpg-CN katalysierten Difluormethylierung von Pyrrol (**53**) mit Difluormethansulfonylchlorid (**54**).

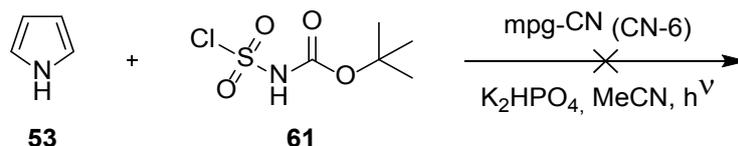
Ein weiteres gängiges und günstiges Reagenz ist Chlorsulfonylisocyanat (**56**), das daraufhin untersucht wurde, ob es sich zur Isocyanierung von Aromaten eignet. Die Reaktionsbedingungen wurden dabei ähnlich denen der Trifluormethylierung mit TfCl **41** gewählt. Während kein Umsatz für Benzol beobachtet wurde, führte die Umsetzung von *N*-Methylpyrrol (**44**) unter diesen Bedingungen schnell zu Produktgemischen, die mittels GC-MS untersucht wurden. Aufgrund der Massen der gefundenen Produkte wurde angenommen, dass zuerst die Amide **57** bzw. **58** gebildet wurden, die anschließend langsam (21 h) zu den entsprechenden Cyaniden **59** bzw. **60** dehydratisierten (Schema 34).



Schema 34: Testreaktion zur mpg-CN katalysierten Isocyanierung von Benzol und *N*-Methylpyrrol (**44**) mit Chlorsulfonylisocyanat (**56**).

Aufgrund des stark elektrophilen Charakters des Isocyanats, der als Ursache für das beobachtete Produktgemisch ausgemacht wurde, wurde das Reagenz **56** zunächst mit *tert*-Butanol in Diethylether zu *t*-Butoxycarbonylaminosulfonylchlorid (**61**) umgesetzt und das Rohprodukt nach Entfernen des

Lösemittels zur photokatalytischen Funktionalisierung von Pyrrol (**53**) getestet (Schema 35). Ein Umsatz des Pyrrols konnte jedoch nicht beobachtet werden.

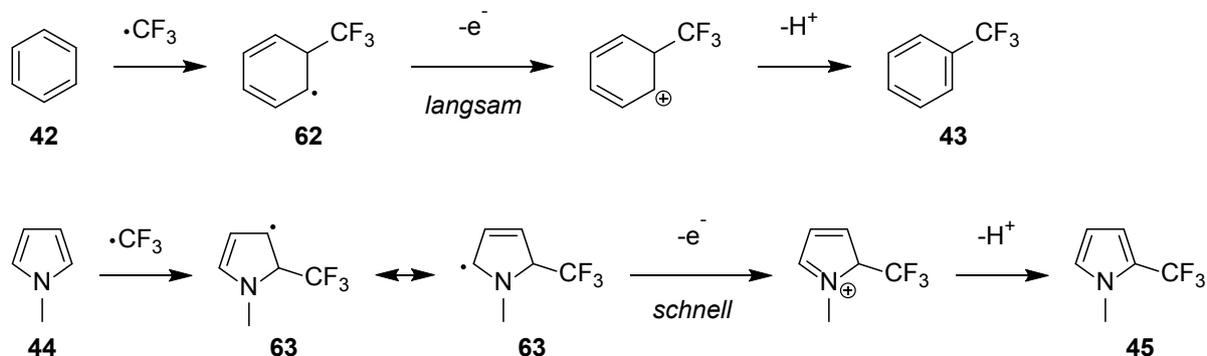


Schema 35: Testreaktion zur mpg-CN katalysierten Funktionalisierung von *N*-Methylpyrrol (**44**) mit *t*-Butoxycarbonylamino-sulfonylchlorid (**61**).

Da auch mit den untersuchten Reagenzien **56** und **61** keine photokatalytische Funktionalisierung von Aromaten mit mpg-CN möglich war, wurde sich für weitere Untersuchungen auf TfCl **41** als Trifluormethylierungsreagenz konzentriert. Hierbei wurde als nächstes eine Optimierung der Reaktionsbedingungen und mechanistische Untersuchungen durchgeführt.

2.2.1.2 Untersuchungen zur Trifluormethylierung von Benzolderivaten

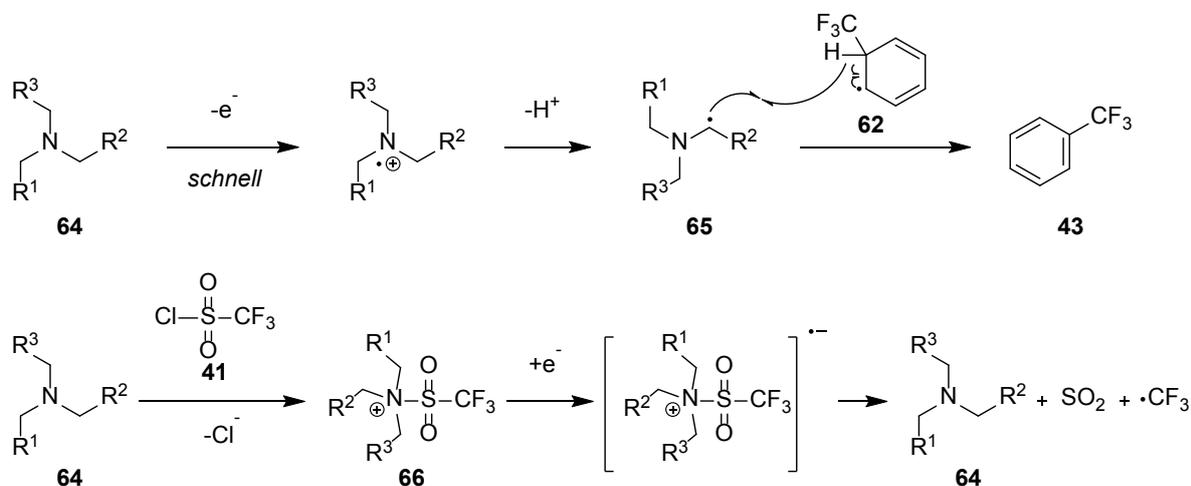
Zuerst wurde der Fokus auf die Optimierung der Trifluormethylierung von Benzol gelegt, da diese zwar deutlich langsamer, aber sehr selektiv verlief im Vergleich zur Trifluormethylierung von *N*-Methylpyrrol (**44**). Als Ursache für die geringere Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Oxidation des radikalischen Zwischenprodukts **62** innerhalb des Redozyklus ausgemacht, die für nichtaktivierte Aromaten wie Benzol langsamer ist als das Zwischenprodukt **63** für *N*-Methylpyrrol (**44**) (Schema 36). Wie bereits in Kapitel II.1.1 beschrieben, lassen sich Radikale, die sich in Konjugation zu einem Stickstoffatom befinden gut mit mpg-CN oxidieren.



Schema 36: Vergleich der Oxidationsschritte bei der Trifluormethylierung von Benzol bzw. *N*-Methylpyrrol (**44**).

Aus diesem Grund wurde untersucht, ob sich die Reaktion mit Benzol durch Zugabe von tertiären Aminen beschleunigen lässt. Die Amine können dabei zwei Funktionen übernehmen: Zum einen werden sie selbst gut und schnell oxidiert und können somit als Elektronendonoren fungieren, um

eine beschleunigte Reduktion von TfCl **41** zu ermöglichen. Die oxidierten, radikalischen Amine **65** können daraufhin ein H-Atom des Zwischenprodukts **62** abstrahieren, so dass dieses zum trifluormethylierten Produkt **43** rearomatisieren kann (Schema 37). Zum anderen führt ein möglicher nukleophiler Angriff der Amine an das Reagenz **41** zu einer reaktiven Spezies **66**, die sich möglicherweise analog reduzieren lässt und mit dem Ammoniumsubstituenten eine gute Abgangsgruppe aufweist (Schema 37).



Schema 37: Möglicher Einfluss von tertiären Aminen in der photokatalytischen Trifluormethylierung von Benzol.

Sowohl Tetramethylethylendiamin (**67**, TMEDA) als auch Diisopropylethylamin (**68**, HÜNIG-Base) wurden bereits erfolgreich als Elektronendonoren in Photoredoxreaktionen mit homogenen Katalysatoren eingesetzt und kamen als Reagenzien für die Trifluormethylierung von Benzol in Frage.^[273-280] Es wurden vier parallel laufende Testreaktionen durchgeführt, bei denen je 1.0 und 3.0 Äquivalente der Amine **67** und **68** sowie 2.0 Äquivalente TfCl **41** eingesetzt wurden (Tabelle 2).

Tabelle 2: Untersuchungen zum Einfluss von tertiären Aminen auf die Trifluormethylierung von Benzol.

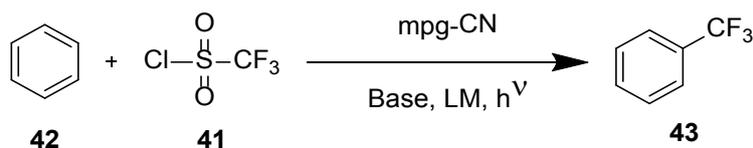
Eintrag	Amin	Amin [eq]	Umsatz nach 5 h [%]	Umsatz nach 19 h [%]
1	HÜNIG-Base 68	1.0	2	4
2	HÜNIG-Base 68	3.0	<0.1	<0.1
3	TMEDA 67	1.0	3	6
4	TMEDA 67	3.0	<0.1	<0.1

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Benzol, 0.5 mmol TfCl **41**, 0.25/0.75 mmol Amin, 3.0 eq K₂HPO₄, 15 mg mpg-CN, 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe.

Es zeigte sich, dass die untersuchten Amine keine beschleunigende Wirkung haben, sondern hemmend auf die Reaktion wirken. Übersteigt die Menge an Amin die an TfCl **41** blieb eine Reaktion sogar vollständig aus. Dies lässt die Vermutung zu, dass das sich bildende Intermediat **66** nicht zur photokatalytischen Reduktion mit mpg-CN geeignet ist und eine Trifluormethylierung somit verhindert wird.

Um einen genaueren Einblick bezüglich der katalytischen Wirkung von mpg-CN zu bekommen, wurde hierzu die Katalysatormenge erhöht (Tabelle 3, Eintrag 2) und Kontrollexperimente ohne Katalysator bzw. Licht durchgeführt (Einträge 5 und 6). Der erhöhte Umsatz bei höherer Katalysatorladung sowie die Kontrollexperimente konnten dabei eindeutig die photokatalytische Wirkung von mpg-CN beweisen. Die Bildung von CF₃-Radikalen wurde durch die Tatsache untermauert, dass Trifluormethan, welches durch Abstraktion eines H-Atoms durch ein solches Radikal entsteht, mittels ¹⁹F-NMR in geringen Mengen in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte. Trifluormethan wird dabei durch ein Dublett bei -80.4 ppm charakterisiert, wobei eine protonenentkoppelte Messung der gleichen Probe zu einem Singulett führte. Da Sauerstoff mit mpg-CN leicht photokatalytisch reduziert werden kann und somit mit der Reduktion von TfCl **41** konkurriert, wurde als nächstes der Einfluss von Sauerstoff untersucht. Dazu wurde die Reaktion in einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt (Eintrag 7). Es zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen kaum Umsatz zu beobachten war; die Reaktion also durch Sauerstoff gequenchet wird und unter Inertgas durchgeführt werden sollte.

Zur weiteren Optimierung der Reaktion wurden Screening-Experimente durchgeführt, in denen sowohl die Base (Tabelle 3, Einträge 8-10) als auch das Lösemittel (Einträge 11-15) variiert wurden. Zwei heterogene Basen (K₂CO₃ und Dinatriummalonat) sowie eine homogene Base (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, DBU) wurden getestet, wobei keine einen besseren Umsatz als K₂HPO₄ erzielen konnte. Neben Acetonitril wurden darüber hinaus mit DMSO, THF und DMF weitere polar-aprotische Lösemittel sowie DCM und Tetrachlormethan als chlorierte Lösemittel eingesetzt. Keines der getesteten Lösemittel führte jedoch zu einer Verbesserung des Umsatzes. Das beste Ergebnis lieferte eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 60 h. Mit den ursprünglich gewählten Reaktionsbedingungen und einer erhöhten Katalysatorladung von 25 mg / 0.25 mmol Benzol konnte somit ein Umsatz von 65% ohne detektierbare Nebenprodukte erhalten werden (Eintrag 4). Eine Bestrahlung der Reaktion länger als 60 h führte zu unselektiver Doppel-Trifluormethylierung.

Tabelle 3: Screening- und Kontrollexperimente zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Benzol.

Eintrag	mpg-CN [mg / 0.25 mmol]	Zeit [h]	Base	Lösemittel	Umsatz [%]
1	7.5	20	K ₂ HPO ₄	MeCN	13
2	25	20	K ₂ HPO ₄	MeCN	20
3	25	48	K ₂ HPO ₄	MeCN	50
4	25	60	K ₂ HPO ₄	MeCN	65
5	0	48	K ₂ HPO ₄	MeCN	<0.1
6 ^[a]	25	48	K ₂ HPO ₄	MeCN	<0.1
7 ^[b]	25	20	K ₂ HPO ₄	MeCN	Spuren
8	25	60	K ₂ CO ₃	MeCN	31
9	25	60	Dinatriummalonat	MeCN	25
10	25	60	DBU	MeCN	28
11	25	64	K ₂ HPO ₄	DMSO	Spuren
12	25	64	K ₂ HPO ₄	THF	Spuren
13	25	64	K ₂ HPO ₄	DMF	Spuren
14	25	64	K ₂ HPO ₄	DCM	21
15	25	64	K ₂ HPO ₄	CCl ₄	Spuren

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Benzol, 0.5 mmol TfCl **41**, mpg-CN, 0.75 mmol Base, 2 ml Lösemittel, 60 W Energiesparlampe. [a] Unter Lichtausschluss. [b] In einer O₂-Atmosphäre.

Im Folgenden wurde nun der Einfluss der Menge an Base und Reagenz untersucht. Dazu wurden K₂HPO₄ und TfCl **41** in unterschiedlichen Verhältnissen der Reaktion hinzugegeben und der Umsatz kontrolliert (Tabelle 4). Zusätzlich wurde für eine erhöhte Menge an Reagenz der Einfluss der Konzentration untersucht. Es zeigte sich, dass die Basenmenge einen starken Einfluss auf die Reaktion hat. Während ohne Base kaum ein Umsatz zu verzeichnen war (Eintrag 1), wurden die besten Ergebnisse mit den bereits zuvor verwendeten 3.0 Äquivalenten erzielt (Eintrag 3). Bei einer weiteren Erhöhung der Äquivalente wurde wiederum nur ein sehr geringer Umsatz erhalten (Eintrag 4). Dies lässt sich auf die Tatsache zurückführen, dass K₂HPO₄ ungelöst im Reaktionsgemisch vorliegt und somit eine effiziente Belichtung des ebenfalls heterogen vorliegenden mpg-CN verhindert. Eine Erhöhung der Reagenzmenge war ebenfalls nicht zielführend. Während eine Verdopplung zu einem vergleichbaren Umsatz führte (Eintrag 5), verringerte sich dieser bei der vierfachen Menge sogar (Eintrag 6). Auch eine Erhöhung der Konzentration bei doppelter Reagenzmenge führte nicht zu einer erhöhten Produktbildung (Eintrag 7).

Tabelle 4: Screening der Basen- und Reagenzmenge zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Benzol.

c1ccccc1 (42) + ClC(F)(F)F (41) $\xrightarrow[\text{K}_2\text{HPO}_4, \text{MeCN}, h\nu]{\text{mpg-CN}}$ c1ccccc1C(F)(F)F (43)

Eintrag	Lösemittelmenge [ml]	Zeit [h]	K ₂ HPO ₄ [eq]	TfCl 41 [eq]	Umsatz [%]
1	2	48	-	2	6
2	2	48	1.5	2	37
3	2	48	3	2	50
4	2	48	4.5	2	10
5	2	41	3	4	49
6	2	41	3	8	29
7	1	41	3	4	44

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Benzol, TfCl **41**, 25 mg mpg-CN, K₂HPO₄, MeCN, 60 W Energiesparlampe.

Um einen Vergleich von mpg-CN mit anderen heterogenen Photokatalysatoren zu haben, wurden Experimente zur Trifluormethylierung von Benzol mit anderen Katalysatoren durchgeführt. Bisher wurden nur wenige, zumeist metallbasierte heterogene Katalysatoren in mit sichtbarem Licht betriebenen organischen Reaktionen als Photoredoxkatalysatoren eingesetzt,^[86, 87, 89-93, 281-286] weshalb mit TiO₂ und CdS zwei etablierte Vertreter dafür gewählt wurden. Beide Katalysatoren wurden bereits unter vergleichbaren Bedingungen (sichtbares Licht, Acetonitril) in Photoredoxreaktionen eingesetzt, wobei bisher bekannte Anwendungen ähnlich wie bei mpg-CN zumeist auf der photokatalytischen Reduktion von Sauerstoff basieren.^[89, 92, 93] Als dritter Katalysator wurde BiVO₄ gewählt, da ein Katalysator mit hohem Oxidationspotential getestet werden sollte, aufgrund der Vermutung, dass der Oxidationsschritt für die Trifluormethylierung von Benzol mit mpg-CN geschwindigkeitsbestimmend ist. BiVO₄ wurde zwar bisher nicht in der organischen Synthese als Photokatalysator eingesetzt, gehört aber zu den bekanntesten Vertretern v.a. für die oxidative Wasserspaltung mit sichtbarem Licht.^[287]

Die drei heterogenen Katalysatoren wurden unter den Bedingungen eingesetzt, die die besten Ergebnisse für die Trifluormethylierung von Benzol ergeben hatten (Tabelle 3, Eintrag 4). Beim Einsatz von BiVO₄ blieb eine Reaktion aus, vermutlich aufgrund der geringen photoreduktiven Aktivität (Tabelle 5, Eintrag 1). BiVO₄ besitzt zwar ein hohes Oxidationspotential (2,53 V vs. NHE \cong 2,29 V vs. SCE), das Reduktionspotential (0,02 V vs. NHE \cong -0,22 V vs. SCE) liegt jedoch nur leicht unter dem von TfCl **41** (-0,18 V vs. SCE).^[288] Sowohl TiO₂ (-2.0 V vs. SCE, MeCN) als auch CdS (-1.05 V vs. SCE, MeCN) besitzen deutlich niedrigere Reduktionspotentiale.^[86] Dementsprechend wurde für beide Katalysatoren auch ein Umsatz beobachtet (Tabelle 5, Einträge 2+3). Der Umsatz fiel unter den

gewählten Reaktionsbedingungen allerdings deutlich geringer aus als beim Einsatz von mpg-CN als Katalysator.

Tabelle 5: Vergleich mit anderen heterogenen Katalysatoren für die Trifluormethylierung von Benzol.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]
1	BiVO ₄	<0.1
2	TiO ₂	9
3	CdS	1

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Benzol, 0.5 mmol TfCl **41**, 1.5 eq Katalysator, 0.75 mmol K₂HPO₄, 2 ml MeCN, 64 h, 60 W Energiesparlampe.

Um die Selektivität der Reaktion sowie den Einfluss von Substituenten für Benzol zu beurteilen, wurden Trifluormethylierungen von Toluol (**69**) und Anisol (**70**) unter den für Benzol optimierten Bedingungen durchgeführt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Untersuchungen zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Toluol (**69**) und Anisol (**70**).

Eintrag	Substrat	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]		
				Isomer 1	Isomer 2	Isomer 3
1	Anisol	20	21	11	26	63
2	Anisol	48	36	14	26	60
3	Anisol	144	48	12	26	62
4	Toluol	20	25	23	77	
5	Toluol	48	55	23	77	
6	Toluol	144	63	25	75	

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Substrat, 0.5 mmol TfCl **41**, 25 mg mpg-CN, 0.75 mmol K₂HPO₄, 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe.

Bei beiden Substraten wurden Produktgemische der drei Regioisomere beobachtet. Lediglich für Anisol (**70**) konnten alle Produkte auf der GC-FID unterschieden und separat integriert werden. Es ergab sich ein Isomerenverhältnis von ca. 1:2:5, wobei die Reaktion langsamer verlief als mit Benzol. Bei Toluol (**69**) besaßen zwei Produkte ähnliche Retentionszeiten und konnten nicht voneinander

unterschieden werden. Der Gesamtumsatz entsprach ungefähr dem von Benzol. Auf eine genauere Charakterisierung und Unterscheidung der Reaktionsprodukte wurde aufgrund der ähnlichen Reaktivität der Substrate zu Benzol verzichtet und sich im weiteren Verlauf der Untersuchungen auf die Trifluormethylierung von Heteroaromaten konzentriert.

2.2.1.3 Untersuchungen zur Trifluormethylierung von Pyrrolen

Wie bereits in Kapitel II.2.2.1.2 erwähnt ist die Oxidation innerhalb des Photoredoxzyklus für Pyrrole einfacher und daher die photokatalytische Trifluormethylierung von Pyrrolen im Vergleich zu Benzol deutlich schneller. Mit *N*-Methylpyrrol (**44**) kam es allerdings zur Bildung von Nebenprodukten. Um einen genaueren Einblick in die Reaktion sowie die Katalysatorwirkung zu erlangen, wurden zunächst Kontrollexperimente in Abwesenheit von mpg-CN und/oder Licht durchgeführt und die Produkte mittels GC-MS genauer untersucht. Im Vergleich zur ersten Testreaktion (Schema 28) wurde die Ansatzgröße halbiert und eine leicht erhöhte Katalysatorladung von 15 mg mpg-CN pro 0.25 mmol Substrat gewählt. Nach 17 h wurden dann der Umsatz und die Produktverteilung bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass neben dem erwarteten Produkt **45** zwei doppelt trifluormethylierte Produkte **73** sowie zwei chlorierte Spezies **74** und **75** auftraten (Abbildung 10).

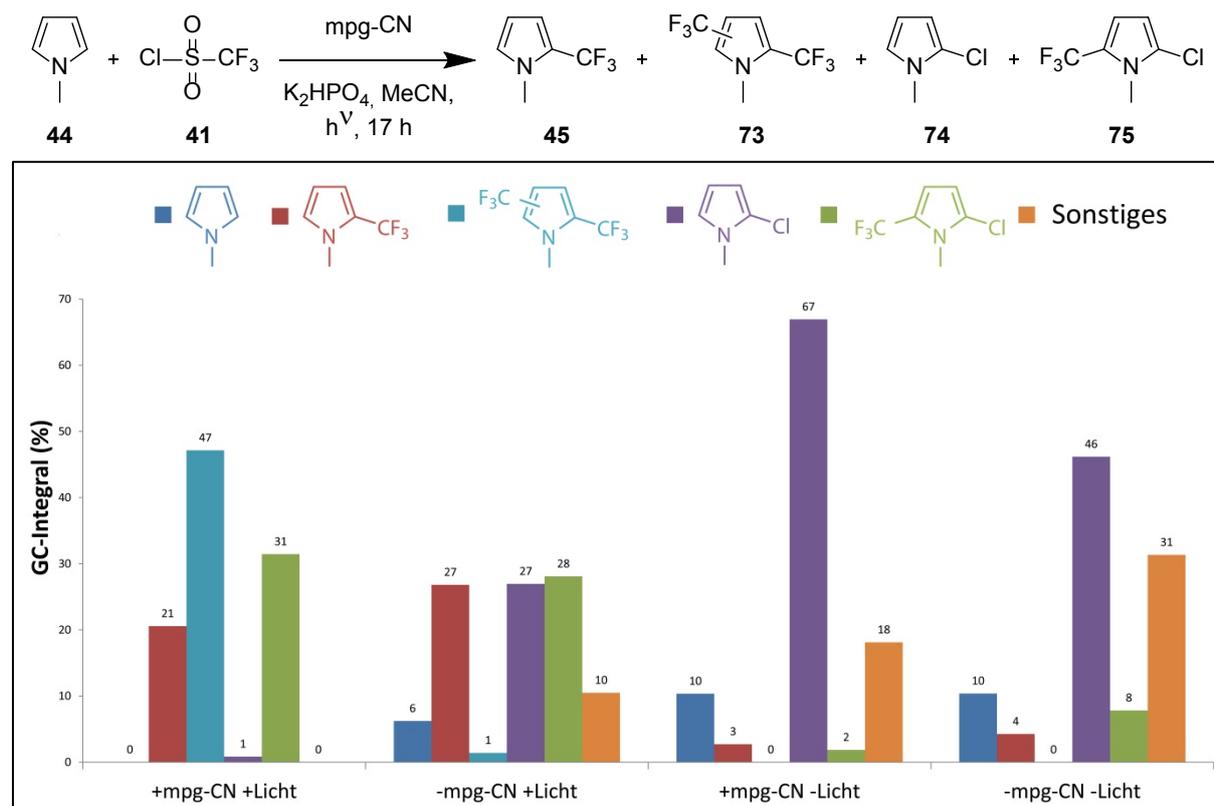
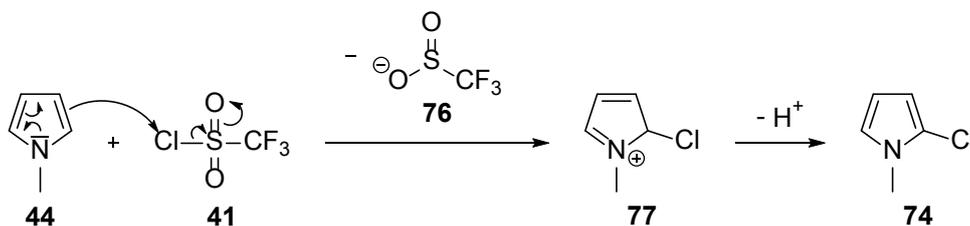


Abbildung 10: Produktverteilung der Kontrollexperimente zur Trifluormethylierung von *N*-Methylpyrrol (**44**).

Die durchgeführten Kontrollexperimente ergaben, dass sich *N*-Methylpyrrol (**44**) als Substrat unter den gewählten Bedingungen auch in Abwesenheit von Licht und/oder Katalysator umsetzte, allerdings kam es zu stark unterschiedlichen Produktverteilungen. Während bei den belichteten Reaktionen hauptsächlich die trifluormethylierten Spezies **45**, **73** und **75** gebildet wurden, entstand bei den Reaktionen unter Lichtausschluss das einfach chlorierte Pyrrol **74** als Hauptprodukt. Darüber hinaus stieg der Anteil an nicht identifizierten Produkten. Diese Beobachtung ließ darauf schließen, dass es sich im Gegensatz zur lichtinduzierten Trifluormethylierung bei der Chlorierung um einen ionischen Prozess handelt. Bei diesem reagiert TfCl **41** als elektrophiles Chlorierungsreagenz, das in der Lage ist elektronenreiche Aromaten unter Abspaltung des Triflins **76** zu chlorieren (Schema 38). Diese Hypothese wird ebenfalls durch eine frühe Arbeit aus dem Jahr 1979 bekräftigt, die TfCl **41** als mildes Chlorierungsmittel beschreibt. Die Chlorierung elektronenreicher Aromaten wurde in diesen Studien jedoch nicht untersucht.^[289]



Schema 38: Mechanismus der Chlorierung von *N*-Methylpyrrol (**44**) mit TfCl **41**.

Beim Vergleich der beiden belichteten Kontrollexperimente mit und ohne Katalysator fällt auf, dass eine Trifluormethylierung von *N*-Methylpyrrol (**44**) im Gegensatz zu Benzol auch ohne Katalysator möglich ist. Ohne Katalysator betrug der Umsatz nach 17 h 94% und ein Gemisch aus sowohl trifluormethylierten als auch chlorierten Produkten wurde erhalten, wobei die drei Hauptprodukte **45**, **74** und **75** zu gleichen Teilen auftraten. Weiterhin wurden 10% der nicht identifizierten Produkte gebildet. Mit Katalysator setzte sich das Substrat jedoch vollständig und fast ausschließlich zu den trifluormethylierten Produkten **45**, **73** und **75** um, wobei das doppelt trifluormethylierte Pyrrol **73** das Hauptprodukt darstellte. Das einfach chlorierte Produkt **74** sowie die nicht identifizierten Produkte wurden kaum beobachtet. Diese Beobachtungen zeigen eindeutig die katalytische Wirkung von mpg-CN auf, das sowohl die Reaktion beschleunigt als auch die Selektivität hin zu trifluormethylierten Produkten steuert.

Da die Ausbeute des gewünschten Produkts mit 21% lediglich gering ausfiel, wurde der Umsatz und die Produktverteilung zu unterschiedlichen Zeitpunkten bestimmt, um eine genauere Vorstellung für die optimale Reaktionszeit zu bekommen (Abbildung 11).

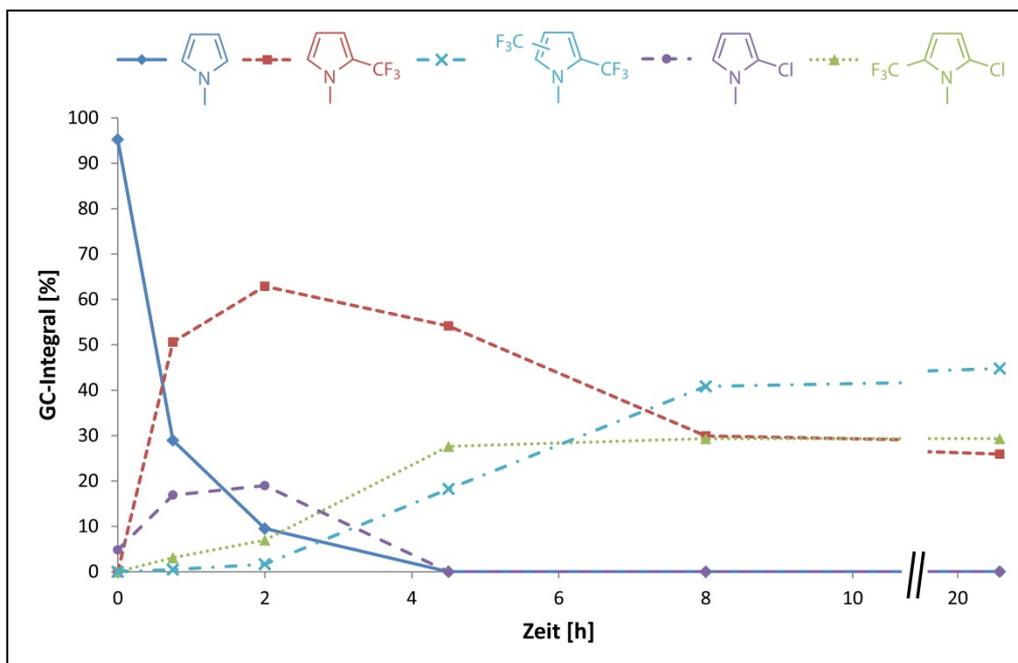


Abbildung 11: Kinetische Untersuchungen zur Trifluormethylierung von *N*-Methylpyrrol (**44**).

Die kinetischen Untersuchungen ergaben, dass zunächst sowohl das einfach trifluormethylierte Pyrrol **45** als auch das chlorierte Nebenprodukt **74** gebildet werden. Im Falle der untersuchten mpg-CN katalysierten Reaktion ist die Trifluormethylierung jedoch schneller als die Chlorierung. Nach ca. 2 Stunden nimmt der Anteil an den einfach substituierten Produkten **45** und **74** ab und eine Überreaktion hin zu den höher substituierten Produkten **73** und **75** findet statt. Ein vollständiger Umsatz wurde nach ca. 4.5 h beobachtet. Um eine Überreaktion zu vermeiden, wurde im Folgenden versucht die Reaktionszeit und den Anteil des Reagenzes **41** zu verringern. Zur Unterdrückung der Chlorierung wurde weiterhin eine höhere Katalysatorladung untersucht. Die dazu durchgeführten Screening-Experimente sind zusammen mit ausgewählten Kontrollexperimenten in Tabelle 7 aufgeführt. Die mit 81% beste Ausbeute wurde nach 1.5 h mit 1.2 Äquivalenten TfCl **41** und 25 mg mpg-CN pro 0.25 mmol Substrat erhalten, wobei zu 8% das doppelt trifluormethylierte Produkt **73** gebildet wurde (Eintrag 9). Aufgrund der Flüchtigkeit des Produkts konnte die Ausbeute nach Isolierung nicht bestimmt werden und wurde in einem weiteren Experiment in MeCN-d₃ mittels Integration der Methylsignale ¹H-NMR-spektroskopisch bestätigt.

Tabelle 7: Screening-Experimente zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von *N*-Methylpyrrol (**44**).

Reaction scheme: CN1C=CC=C1 + ClS(=O)(=O)C(F)(F)F $\xrightarrow[\text{K}_2\text{HPO}_4, \text{MeCN}, h\nu]{\text{mpg-CN}}$ CN1C=CC(C(F)(F)F)=C1 (**45**), CN1C=CC(C(F)(F)F)=C(C(F)(F)F)1 (**73**), CN1C=CC(Cl)=C1 (**74**), CN1C=CC(Cl)=C(C(F)(F)F)1 (**75**)

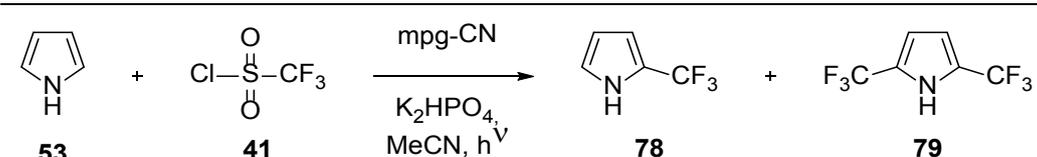
Eintrag	mpg-CN [mg / 0.25 mmol]	TfCl 41 [eq]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]			
					45	73	74	75
1	15	2	2.5	88	73	1	20	6
2 ^[a]	15	2	2.5	57	-	-	91	-
3	15	2	17	100	21	47	1	31
4	-	2	17	94	29	1	29	30
5 ^[a]	-	2	17	90	4	-	51	9
6	15	1	4.5	89	87	2	6	4
7	15	1.5	4.5	98	74	5	9	11
8	45	2	2	100	77	12	2	10
9	25	1.2	1.5	100	81	8	3	5

Reaktionsbedingungen: 0.5 mmol *N*-Methylpyrrol (**44**), TfCl **41**, mpg-CN, 1.5 mmol K₂HPO₄, 4 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe. Umsatz mittels GC-FID bestimmt. [a] Lichtausschluss.

Aufgrund der guten Ergebnisse mit *N*-Methylpyrrol (**44**) wurden weitere Pyrrole als Substrate für die mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung untersucht. Zunächst wurde daher nichtsubstituiertes Pyrrol (**53**) unter den Bedingungen getestet, die für *N*-Methylpyrrol (**44**) optimal waren. Da es sich bei nichtsubstituiertem Pyrrol (**53**) jedoch um einen weniger elektronenreichen Aromaten handelt, wurde eine langsamere Chlorierung als Nebenreaktion angenommen. Aus diesem Grund wurde auf eine erhöhte Katalysatorladung verzichtet und weiterhin 15 mg mpg-CN pro 0.25 mmol Substrat gewählt. Es wurden wiederum zu unterschiedlichen Zeitpunkten Proben für die GC-FID entnommen und anhand der Integrale der Umsatz bestimmt (Tabelle 8, Einträge 1-5). Dabei zeigte sich, dass zwar mehrere Nebenprodukte in kleinen Mengen (insg. max. 14%) entstanden, es sich bei den beiden Hauptprodukten aber um das gewünschte Produkt **78** und das 2,5-bistrifluormethylierte Pyrrol **79** handelte. Nach fünf Stunden wurde für **78** eine GC-Ausbeute von 80% erzielt (Eintrag 4). Im weiteren Verlauf änderte sich diese bloß geringfügig (Eintrag 5). Um zu überprüfen, ob sich die Reaktion hin zum doppelt trifluormethylierten Produkt **79** steuern lässt wurde das Experiment mit der doppelten Reagenzmenge wiederholt (Einträge 6-9). Dabei fiel auf, dass die Reaktion schneller und Pyrrol (**53**)

bereits nach 2 Stunden vollständig umgesetzt war. Es zeigte sich jedoch, dass für **79** maximal eine GC-Ausbeute von 41% erhalten werden konnte (Eintrag 9).

Tabelle 8: Screening-Experimente zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Pyrrol (**53**).

					
Eintrag	TfCl 41 [eq]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	
				78	79
1	1.2	0.75	48	93	1
2	1.2	1.5	87	89	3
3	1.2	2.5	96	83	5
4	1.2	5	99	81	7
5	1.2	27	99	83	7
6	2.5	2	98	85	7
7	2.5	4.5	100	72	19
8	2.5	26	100	49	38
9	2.5	43	100	46	41

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Pyrrol (**53**), TfCl **41**, 15 mg mpg-CN, 0.75 mmol K₂HPO₄, 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe. Umsatz mittels GC-FID bestimmt.

Um die GC-Ausbeute zu bestätigen, wurde ein weiteres Experiment in MeCN-d₃ durchgeführt, wobei die Reagenzmenge leicht auf 1.3 Äquivalente erhöht wurde. Nach fünf Stunden konnte so für **78** eine Ausbeute von 81% (+8% **79**) mittels ¹H-NMR bestimmt werden.

Die Trifluormethylierung von Pyrrol (**53**) wurde als Testsystem verwendet, um die Wiederverwendbarkeit des heterogenen Katalysators zu untersuchen. Als Ansatzgröße für die erste Reaktion wurden 0.5 mmol Substrat gewählt, was einer Katalysatormenge von 30 mg mpg-CN entspricht. Zur Wiedergewinnung des Katalysators wurde das Reaktionsgemisch zunächst mit Wasser auf 15 ml verdünnt und der Katalysator mittels Zentrifuge abgetrennt. Anschließend wurde dieser ein weiteres Mal mit Wasser, 2-mal mit MeCN sowie zum Schluss einmal mit Et₂O gewaschen und im Anschluss bei 80 °C getrocknet. Da bei dem Waschprozess jedes Mal Katalysator verloren geht, wurden zwei Ansätze parallel durchgeführt und im vierten Wiederholungsexperiment der restliche Katalysator vereinigt. Die Experimente zeigten auch nach der vierten Wiederholung keinen nennenswerten Verlust an Umsatz und Selektivität (Abbildung 12).

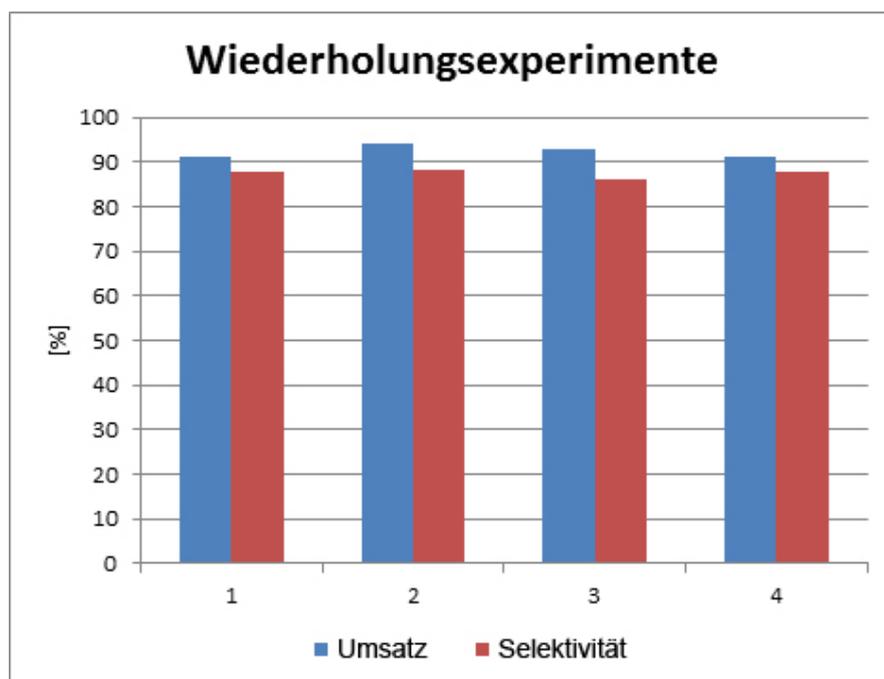


Abbildung 12: Recycling-Experimente zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Pyrrol (**53**).

Reaktionsbedingungen: 0.30-0.56 mmol Pyrrol (**53**), 1.2 eq TfCl **41**, mpg-CN (15 mg / 0.25 mmol Substrat), 3 eq K₂HPO₄, MeCN (0.125 M), 60 W Energiesparlampe. Umsatz mittels ¹H-NMR bestimmt.

Um den Einfluss von elektronenziehenden Substituenten sowie die Toleranz der Reaktion gegenüber bestimmten funktionellen Gruppen herauszufinden, wurden substituierte Pyrrolderivate eingesetzt. Zunächst wurden mit 2-Pyrrolcarbaldehyd (**80**) und 2-Pyrrolcarbonsäuremethylester (**84**) zwei in 2-Position substituierte Pyrrole gewählt. Da im Falle des Aldehyds **80** mit den für Pyrrol (**53**) optimierten Bedingungen auch nach vier Tagen kein vollständiger Umsatz zu verzeichnen war (Tabelle 9, Eintrag 2), wurden weitere Experimente mit erhöhter Reagenzmenge durchgeführt. Als optimal erwiesen sich 1.8 Äquivalente TfCl **41** und eine Reaktionszeit von 24 h (Eintrag 5).

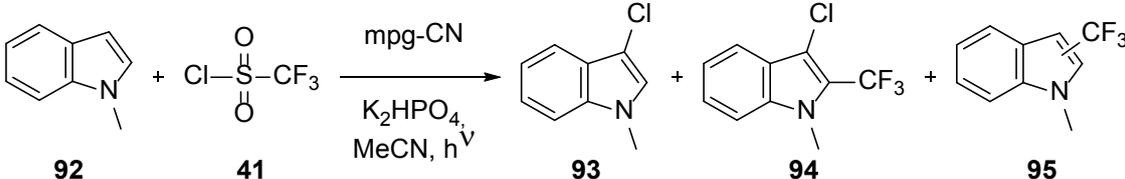
Tabelle 9: Screening-Experimente zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von 2-Pyrrolcarbaldehyd (**80**).

Eintrag	TfCl 41 [eq]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]		
				81	82	83
1	1.3	16	80	79	14	3
2	1.3	96	94	79	12	8
3	2	5.5	65	80	14	2
4	2	26	99	72	8	16
5	1.8	24	99	75	11	9

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol 2-Pyrrolcarbaldehyd (**80**), TfCl **41**, 15 mg mpg-CN, 0.75 mmol K₂HPO₄, 2 ml MeCN, 60 W

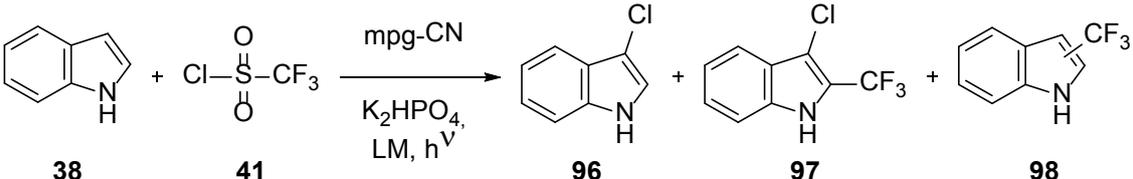
weiteres Produkt mit bis zu 25% erhalten wurde. Auf dieses Produkt, das eine um 116 erhöhte Masse in der GC-MS aufwies, dessen Struktur jedoch zunächst nicht genauer untersucht wurde.

Tabelle 10: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von *N*-Methylindol (**92**).

						
Eintrag	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]			
			93	94	95	
1	2	80	65	5	5	
2	20	99	5	57	5	
3	72	100	<1	54	6	
4 ^[a]	20	100	60	8	<1	

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol *N*-Methylindol (**92**), 0.5 mmol TfCl **41**, 15 mg mpg-CN, 0.75 mmol K₂HPO₄, 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe. Umsatz mittels GC-FID bestimmt. [a] Lichtausschluss.

Zunächst wurde Indol (**38**) ebenfalls unter den für *N*-Methylpyrrol (**44**) verwendeten Bedingungen eingesetzt. Dabei wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten (Tabelle 11). Wiederum gab es einen schnellen Umsatz zum chlorierten Produkt **96**, das im weiteren Verlauf der Reaktion zu **97** trifluormethyliert wird. Der Umsatz zum Hauptprodukt **97** war im Vergleich jedoch geringer, da trifluormethylierte Spezies **98** in erhöhtem Maße, aber nur geringer Selektivität auftraten. Außerdem wurde wiederum ein Produkt beobachtet, das eine um 116 erhöhte Masse aufwies. Dieses Produkt wurde im Falle von Indol (**38**) sogar in ähnlichen Mengen gebildet wie das Hauptprodukt **97** (Eintrag 2). An einfach trifluormethylierten Produkten **98** wurden drei Hauptisomere in einem Verhältnis von ca. 2:1:1 detektiert. Eine Erhöhung der Katalysatorladung zeigte zwar die erwartete Verringerung an chlorierten Nebenprodukten – analog zu den Versuchen mit *N*-Methylpyrrol (**44**) – allerdings führte die geringe Selektivität der radikalischen Trifluormethylierung zu einem Produktgemisch mit einer Vielzahl von mono- und bistrifluormethylierten Isomeren. Bei dem Hauptprodukt handelte es sich auch hier um **97**. Ein ausführliches Screening mit Basen unterschiedlicher Basizität (Einträge 5-10) sowie mit unterschiedlich LEWIS-sauren Gegenionen (Einträge 10-12) brachte keine erhöhten Ausbeuten zugunsten der einfach trifluormethylierten Produkte **98**. Die ionische Chlorierung sollte in unpolaren Lösemitteln verlangsamt sein, weshalb DCM, Cyclohexan und Tetrachlormethan eingesetzt wurden (Einträge 5-7). Bei keinem der verwendeten Lösemittel zeigte sich ein vollständiger Umsatz nach 17 h. Mit DCM konnte eine stark erhöhte Selektivität zugunsten der trifluormethylierten Produkte **98** erhalten werden, jedoch wurden lediglich 35% des Substrats umgesetzt (Eintrag 5).

Tabelle 11: Screening der mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Indol (**38**).


Eintrag	mpg-CN [mg]	Base	Solvenz	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]		
						96	97	98 ^[a]
1	15	K ₂ HPO ₄	MeCN	2	26	81	<1	<1
2	15	K ₂ HPO ₄	MeCN	17	99	13	27	17
3	30	K ₂ HPO ₄	MeCN	2	42	52	4	34
4	30	K ₂ HPO ₄	MeCN	20	100	1	32	40
5	15	KH ₂ PO ₄	MeCN	18	100	85	6	4
6	15	K ₃ PO ₄	MeCN	23	100	24	19	20
7	15	KF	MeCN	23	47	44	4	40
8	15	DBU	MeCN	23	70	50	4	6
9	15	KHCO ₃	MeCN	18	88	26	16	40
10	15	K ₂ CO ₃	MeCN	21	82	46	18	20
11	15	Li ₂ CO ₃	MeCN	21	99	69	18	4
12	15	Cs ₂ CO ₃	MeCN	21	69	43	3	4
13	15	K ₂ HPO ₄	DCM	17	35	6	2	86
14	15	K ₂ HPO ₄	Cyclohexan	17	56	60	4	14
15	15	K ₂ HPO ₄	CCl ₄	17	45	33	7	53
16 ^[b,c]	-	K ₂ HPO ₄	MeCN	25	58	84	<0.1	<0.1

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Indol (**38**), 0.5 mmol TfCl **41**, mpg-CN, 0.75 mmol K₂HPO₄, 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe. Umsatz mittels GC-FID bestimmt. [a] 3 Isomere (ca. 2:1:1). [b] Keine zusätzliche Belichtung, über Nacht geschüttelt. [c] Doppelte Ansatzgröße.

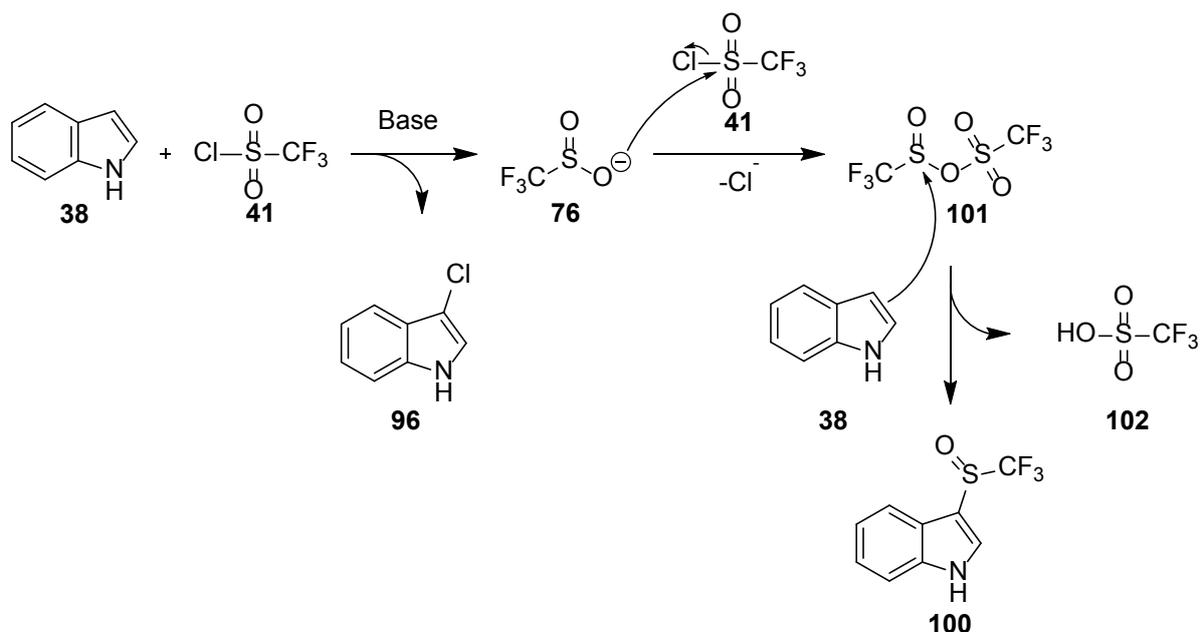
Da das nichtidentifizierte Produkt mit der um 116 erhöhten Masse ($m/z = 247$) als einziges Nebenprodukt bei der Umsetzung ohne Katalysator und ohne zusätzliche Belichtung erhalten wurde (Eintrag 16), konnte es ¹H-NMR-spektroskopisch im Rohprodukt analysiert werden. Die beobachteten Verschiebungen sind in Tabelle 12 aufgeführt. Vor allem das Dublett bei 7.79 ppm sprach dabei für ein in 3-Position substituiertes Indolderivat. Aufgrund der Masse von 247 und dem Zerfallsmuster im GC-MS-Spektrum, dessen Hauptsignale bei $m/z = 217$ (-O), 164 (-CF₃) und 148 (-O, -CF₃) auftraten, wurde als Struktur das Sulfinyl **100** vermutet. Da ein ¹H-NMR-Spektrum dieses Moleküls nicht literaturbekannt ist, wurde es mit dem höher oxidierten Sulfonyl **99** verglichen. Im Vergleich zu **99** sind die Signale von **100** hochfeldverschoben, was mit dem weniger elektronenziehenden Charakter der Sulfinylgruppe im Vergleich zur Sulfonylgruppe zu erklären ist. Am stärksten wirkt sich dieser Effekt dabei auf das Protonensignal an 2-Position aus, das in direkter Konjugation zur Sulfonyl- bzw.

Sulfinylgruppe steht. Der Vergleich der NMR-Daten von **99** mit dem gemessenen Spektrum bekräftigt somit diesen Strukturvorschlag.

Tabelle 12: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Verschiebungen des in der mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Indol (**38**) beobachteten Nebenprodukts **100** mit der literaturbekannten Verbindung **99**.

$^1\text{H-NMR}$ [δ / ppm]	literaturbekannt ^[296]	vermutetes Nebenprodukt (m/z = 247)
NH	9.18 (br, s, 1H)	8.86 (br, s, 1H)
H-2	8.02 (d, J=3.3 Hz, 1H)	7.79 (d, J=3.1 Hz, 1H)
H-5	7.96-7.99 (m, 1H)	7.94-7.98 (m, 1H)
H-8	7.52-7.56 (m, 1H)	7.47-7.50 (m, 1H)
H-6/7	7.36-7.45 (m, 2H)	7.23-7.34 (m, 2H)

Ein möglicher Mechanismus für das Ausbilden des beobachteten Nebenprodukts **100** ist in Schema 41 dargestellt.



Schema 41: Möglicher Mechanismus zur Ausbildung des Nebenprodukts **100**.

Bei der elektrophilen Chlorierung des Indols mit TfCl **41** entsteht unter den gewählten basischen Bedingungen zunächst das Triflinat **76**. Dieses kann nun mit einem weiteren Molekül TfCl **41** zu

gemischten Anhydrid **101** reagieren, welches anschließend in einem elektrophilen Angriff mit Indol (**38**) reagiert und sich das beobachtete Nebenprodukt **100** ausbildet. Als weiteres Nebenprodukt entsteht dabei Trifluormethansulfonsäure (**102**), die mittels ^{19}F -NMR nachgewiesen werden konnte.

Um den Einfluss von Substituenten auf die mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung zu untersuchen, wurden mehrere Indolderivate unter den gefundenen Bedingungen eingesetzt (Tabelle 13). Das dimethylierte Indol **103** zeigte aufgrund der erhöhten Nukleophilie wie erwartet eine schnelle Chlorierung in 3-Position, längere Reaktionszeiten führten jedoch nur in geringen Mengen zu trifluormethylierten Produkten und in erhöhtem Maße zu nicht genauer untersuchten Nebenprodukten anderer Massen (Einträge 1+2). Um die Nukleophilie des Indols zu verringern und somit eine konkurrierende Chlorierung zu verhindern wurde anschließend versucht die Aminfunktion des Indols als Amid **104** bzw. Carbamat **105** zu schützen (Einträge 3-6). Tatsächlich konnte so eine Chlorierung nahezu vollständig unterdrückt werden. Die Boc-Schutzgruppe zeigte jedoch keine ausreichende Stabilität, so dass der Umsatz zum gewünschten Produkt lediglich gering ausfiel. Mit dem Acetat **104** konnten bessere Ergebnisse erzielt werden, allerdings zeigte sich, dass stark elektronenziehende Substituenten zu einer geringeren Regioselektivität führen. Es wurden vier einfach trifluormethylierte Isomere als Hauptprodukte beobachtet. Eine weitere Möglichkeit eine Chlorierung zu unterdrücken war in 3-Position substituierte Indole einzusetzen. Lediglich bei Skatol (**106**) konnten chlorierte Produkte in geringen Mengen beobachtet werden. Das GC-MS-Spektrum umfasste jedoch eine Vielzahl an Produkten mit nicht zuordenbaren Massen (Einträge 7-10). Eine Erhöhung der Katalysatorladung führte in der Folge zwar zu einer verstärkten Trifluormethylierung, allerdings blieben die Ausbeuten moderat. Die halogenierten Substrate **93**, **96** und **107** zeigten eine erhöhte Selektivität zu trifluormethylierten Produkten (Einträge 11-20). Auch die Regioselektivität war zugunsten des in 2-Position trifluormethylierten Produkts erhöht. Neben anderen Regioisomeren traten doppelt trifluormethylierte Produkte als die häufigsten Nebenprodukte auf. Stark elektronenziehende Substituenten in 3-Position führten ebenfalls zu guten Umsätzen, wobei sich die Regioselektivität wiederum verringerte (Einträge 21-24). Es wurden drei einfach trifluormethylierte Isomere als Hauptprodukte beobachtet.

Tabelle 13: Substrat-Screening zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Indolen.

$$\text{Indole}(R^1, R^2, R^3) + \text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{CF}_3 \xrightarrow[\text{MeCN, } h\nu]{\text{mpg-CN, K}_2\text{HPO}_4} \text{Indole}(R^1, R^2, R^3, \text{X})$$

41

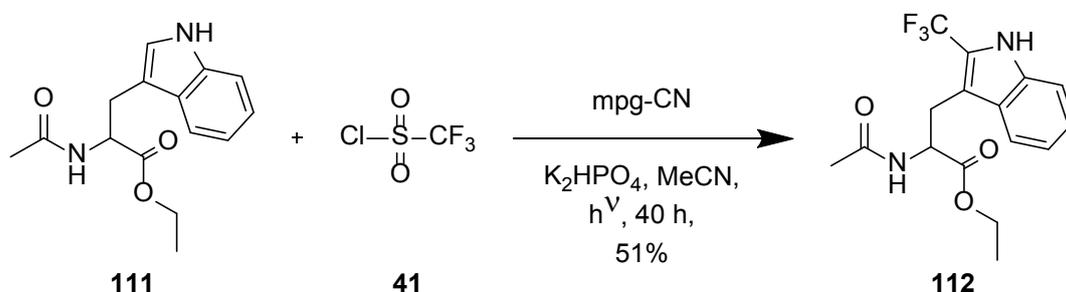
Eintrag	Substrat	mpg-CN [mg / 0.25 mmol Substrat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]		
					X = Cl	X = Cl, CF ₃	X = CF ₃
1		15	2	100	85	6 (2 Isomere)	<1
2	103	15	17	100	53	20 (2 Isomere)	2
3 ^[a]		15	22	91	<1	<1	62 (4 Isomere)
4 ^[a]	104	15	40	100	<1	<1	50 (4 Isomere)
5 ^[a]		15	15	67	<1	<1	27
6 ^[a]	105	15	40	99	<1	<1	27
7		15	2	23	15	<0.1	<1
8		15	17	98	34	<0.1	7
9		30	2	39	10	<0.1	20
10	106	30	20	100	5	<1	21
11		15	2.5	19	<1	<1	89
12		15	7	58	<1	<1	87
13	93	15	23	77	<1	<1	75
14 ^[a]		15	17	49	<1	<1	74
15 ^[a]		15	40	89	<1	<1	69
16 ^[a]	96	15	60	100	<1	<1	61
17 ^[a]		15	3	35	<1	<1	65
18 ^[a]		15	7	73	<1	<1	63
19 ^[a]		15	11	93	<1	<1	55
20 ^[a]	107	15	17	100	<1	<1	55
21 ^[a]		15	16	60	<1	<1	70 (3 Isomere)
22 ^[a]	108	15	35	100	<1	<1	54 (3 Isomere)

23 ^[a]		15	16	55	<1	<1	80 (3 Isomere)
24 ^[a]	109	15	35	92	<1	<1	70 (3 Isomere)

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Substrat, 2 eq TfCl **41**, mpg-CN, 3 eq K₂HPO₄, 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe. Umsatz mittels GC-FID bestimmt. Produkte mittels GC-MS charakterisiert. [a] Doppelte Ansatzgröße.

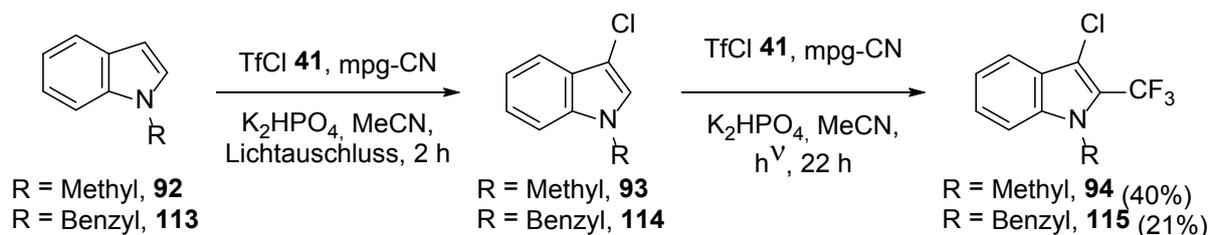
Die Aufreinigung der trifluormethylierten Indole erwies sich aufgrund der zersetzungsanfälligen Produkte sowie der großen Anzahl an Regioisomeren im Falle elektronenziehender Substituenten als schwierig. Das in 2-Position trifluormethylierte Produkt 3-Chlor-2-(trifluormethyl)-1*H*-indol (**110**) der Umsetzung mit 3-Chlorindol **96** konnte jedoch in einer Ausbeute von 49% isoliert werden.

Von besonderem Interesse ist die Modifikation von Aminosäuren zur Synthese nichtnatürlicher Aminosäuren (ncAAs).^[297-299] Daher wurde als weiteres Substrat das geschützte Tryptophan **111** unter den gleichen Bedingungen eingesetzt (Schema 42). Das trifluormethylierte Produkt **112** konnte nach einer Reaktionszeit von 40 Stunden in einer guten Ausbeute von 51% isoliert werden.



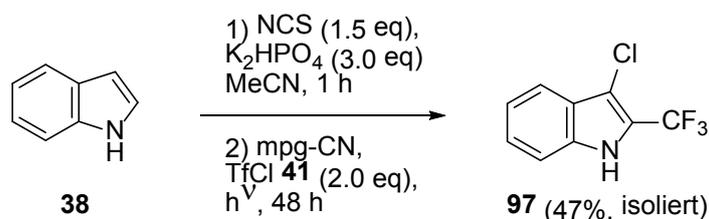
Schema 42: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von geschütztem Tryptophan **111**.

Da die ionische Chlorierung bei elektronenreichen Indolen in besonderem Maße auftrat, wurde versucht diese Nebenreaktion zu nutzen und in einem Schritt eine gleichzeitige Chlorierung und Trifluormethylierung zu ermöglichen. Dafür wurden *N*-Methylindol (**92**) und *N*-Benzylindol (**113**) mit 2.5 Äquivalenten TfCl **41** umgesetzt, wobei die Reaktion zunächst 2 Stunden zur Chlorierung unter Lichtausschluss geschüttelt und anschließend 22 Stunden zur Trifluormethylierung belichtet wurde (Schema 43). In beiden Fällen wurden nur geringe Ausbeuten erhalten. Im Falle von **92** war die Trifluormethylierung nicht vollständig, sodass neben dem Produkt **94** 42% des einfach chlorierten Produkts detektiert wurden. Bei **113** wurde hingegen in größeren Mengen (37%) ein nicht identifiziertes Produkt mit einer Masse von 307 (+100) erhalten.



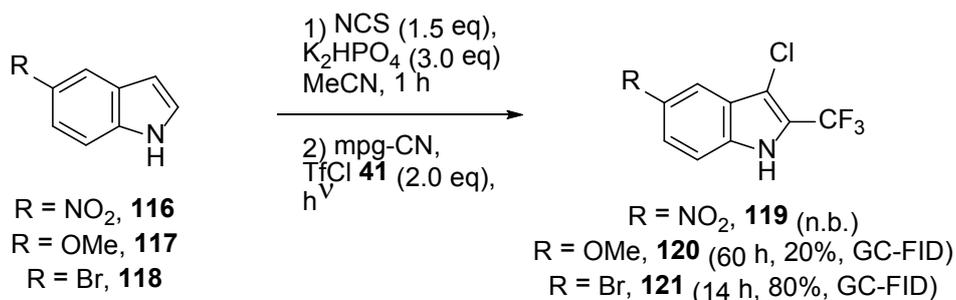
Schema 43: Chlorierung und anschließende Trifluormethylierung der Indole **92** und **113** mit TfCl **41**. Ausbeuten mittels GC-FID ermittelt.

Da die Untersuchungen zur gleichzeitigen Chlorierung und Trifluormethylierung mit nur einem Reagenz (TfCl **41**) nicht vielversprechend waren, wurde versucht ein Eintopfverfahren zu entwickeln, bei dem *N*-Chlorsuccinimid (NCS) als Chlorierungsreagenz verwendet wird. Als Substrat wurden zunächst unsubstituiertes Indol (**38**) gewählt, da für dieses Substrat eine selektive Funktionalisierung zu einem Hauptprodukt bisher nur eingeschränkt möglich war (siehe Tabelle 11). Eine vollständige Chlorierung von Indol (**38**) mit NCS und K_2HPO_4 als Base wurde nach 1,5 Stunden erreicht. Durch anschließende Belichtung und Zugabe von mpg-CN sowie TfCl **41** konnte nach 48 Stunden das gewünschte Produkt **97** in einer isolierten Ausbeute von 47% erhalten werden, wobei keine weitere Optimierung der Aufreinigung vorgenommen wurde (Schema 44).



Schema 44: Chlorierung und anschließende Trifluormethylierung von Indol (**38**) im Eintopfverfahren mit NCS und TfCl **41**.

Um den Einfluss von Substituenten auf die Reaktion zu untersuchen, wurden weitere, in 5-Position substituierte Indole **116-118** als Substrate eingesetzt. 5-Nitroindol (**116**) wurde jedoch keiner Trifluormethylierung unterzogen, da bereits die Chlorierung mit NCS nicht zum vollständigen Umsatz führte (60% nach 3 Stunden). Mit 5-Methoxyindol (**117**) wurde zwar eine schnelle Chlorierung erreicht, jedoch erwies sich die Trifluormethylierung als sehr langsam, so dass mittels GC-FID nach 60 Stunden lediglich ein Umsatz von 20% zum gewünschten Produkt **120** detektiert wurde. Die besten Ergebnisse wurden für 5-Bromindol (**118**) erzielt. Nach 14 Stunden wurden 80% des Startmaterials zum gewünschten Produkt **121** umgesetzt, wie mittels GC-FID nachgewiesen wurde. Eine Aufreinigung wurde nicht durchgeführt.



Schema 45: Chlorierung und anschließende Trifluormethylierung der Indole **116-118** im Eintopfverfahren mit NCS und $TfCl$ **41**.

2.2.1.5 Untersuchungen zur Trifluormethylierung anderer Heteroaromaten

Um die Anwendungsbreite der mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung weiter zu untersuchen, wurden weitere Heterozyklen als Substrate eingesetzt. Sowohl fünf- und sechsgliedrige Heteroaromaten als auch Pyronderivate wurden getestet.

2.2.1.5.1 Fünfgliedrige Heteroaromaten

Zunächst wurde getestet, ob sich neben Pyrrolen auch Furane als Substrate eignen (Tabelle 14). Mit Hydrobenzofuranon **122** wurde eine sehr selektiv verlaufende Reaktion zum in 2-Position trifluormethylierten Produkt beobachtet, die mit 1.3 Äquivalenten $TfCl$ **41** jedoch nicht vollständig war (Einträge 1+2). Mit 2.0 Äquivalenten wurde schließlich nach 60 Stunden ein quantitativer Umsatz zum gewünschten Produkt erhalten (Eintrag 8). Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts wies dabei keine Verunreinigungen in relevanten Mengen auf. Das Produkt erwies als flüchtig, so dass keine isolierte Ausbeute erhalten werden konnte. Für Menthofuran (**123**) wurde ein vollständiger Umsatz mit 1.3 Äquivalenten bereits nach vier Stunden beobachtet. Bei Furanen wirkten sich demnach ebenfalls elektronenschiebende Substituenten als reaktionsbeschleunigend aus, während elektronenziehende Substituenten erhöhte Reaktionszeiten erforderten. Da sich das trifluormethylierte Produkt als zersetzungsanfällig erwies, fielen die Ausbeuten für Menthofuran (**123**) geringer aus, als durch das Rohspektrum zu erwarten war. Die säulenchromatographische Reinigung musste mit möglichst geringer Retentionszeit durchgeführt werden, um eine Zersetzung zu vermeiden. Es wurde eine isolierte Ausbeute von 55% erhalten.

Tabelle 14: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von Furanderivaten.

Eintrag	Substrat	TfCl 41 [eq]	Zeit [h]	Ausbeute [%]
1		1,3	18	78
2	 122	1,3	34	79
3		2	15	72
4		2	41	93
5		2	60	quant. ^[a]
6		1,3	1	69
7	 <i>Menthofuran</i> (123)	1,3	2,5	73
8		1,3	4	76 (55% ^[b])

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Substrat, TfCl **41**, 15 mg mpg-CN, 0.75 mmol K₂HPO₄, 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe. Ausbeute mittels GC-FID bestimmt. [a] ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts. [b] isolierte Ausbeute.

Da mit Furanen gute Ergebnisse erzielt wurden, wurden nun Thiophene untersucht (Tabelle 15). Bei allen eingesetzten Thiophenderivaten wurde eine stark verminderte Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, welches auf einen im Vergleich mit Pyrrol (**53**) verlangsamten Oxidationsschritt bei Schwefel-Heterozyklen hinweist. Für das Hydrothiophenon **124** konnte durch eine erhöhte Katalysatorladung und Reagenzmenge der Umsatz auf bis 94% gesteigert werden. Hierbei wurde jedoch eine verstärkte Überreaktion hin zum doppelt trifluormethylierten Produkt beobachtet (Eintrag 6). Mit 3-Bromthiophen (**125**) konnten die drei Regioisomere in einem Isomerenverhältnis von ca. 7:2:1 detektiert werden, ein vollständiger Umsatz wurde mit 1.3 Äquivalenten TfCl **41** jedoch nicht erhalten (Einträge 7+8). Daher wurde das dibromierte Thiophen **126** mit 2.0 Äquivalenten TfCl **41** umgesetzt. Ein vollständiger Umsatz war auch nach 48 Stunden noch nicht erreicht, allerdings reagierte **126** sehr selektiv zum monotrifluormethylierten Produkt (Eintrag 10). Auch eine Erhöhung der Katalysatorladung führte nicht zu einem vollständigen Umsatz (Einträge 11+12). Bei der Isolierung des Produkts stellten sich vor allem die hohe Flüchtigkeit sowie der stark unpolare Charakter als problematisch heraus, so dass mit C18-Silicagel chromatographiert werden musste. Zur Entfernung des Acetonitrils wurden die Gemische jeweils mit Wasser verdünnt und das Roh- bzw. Reinprodukt mit niedrigsiedendem Diethylether extrahiert. In einem weiteren Experiment in MeCN-d₃ mit 3.0 Äquivalenten TfCl **41** konnte so eine Ausbeute von 63% anhand des ¹H-NMR-Spektrums bestimmte werden.

Tabelle 15: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von Thiophenderivaten.

Eintrag	Substrat	mpg-CN [mg / 0.25 mmol]	TfCl 41 [eq]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
1		15	1.3	18	44	69
2	 124	15	1.3	120	68	60
3		15	2	26	77	66
4		15	2	120	93	56
5 ^[a]		25	2	41	83	54
6 ^[a]		25	2	72	94	49
7		 125	15	1.3	16	59
8	15		1.3	96	72	71 (3 Isomere) ^[b]
9	 126	15	2	18	40	92
10		15	2	48	74	87
11		25	2	18	37	96
12		25	2	34	69	91

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Substrat, TfCl **41**, mpg-CN, 0.75 mmol K₂HPO₄, 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe. Umsatz und Selektivität mittels GC-FID bestimmt. [a] Doppelte Ansatzgröße. [b] Isomerenverhältnis ≈ 7:2:1.

Im Folgenden wurden nun Azole als Substrate getestet. Dazu wurden in einer Versuchsreihe drei Imidazolderivate untersucht (Tabelle 16). Methylimidazol **127** erwies sich als zu nukleophil, so dass sich vor allem ionische Nebenprodukte bildeten (Eintrag 1). Das chlorierte und trifluormethylierte Produkt wurde dabei zu 26% gebildet. Das Hauptprodukt (54%) wies eine Masse von 198 (+116) auf und entspricht wahrscheinlich dem bereits in Schema 41 diskutierten Produkt mit einem Sulfinylsubstituenten. Benzimidazol (**128**) zeigte eine hohe Selektivität zugunsten trifluormethylierter Produkte. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Regioselektivität waren jedoch gering, so dass nach fünf Tagen lediglich ein Umsatz von 24% sowie drei trifluormethylierte Regioisomere (ca. 9:5:2) erhalten wurden (Einträge 3). Der Umsatz von Coffein (**129**) war zunächst ebenfalls gering, konnte allerdings durch ein Basen-Screening (Einträge 7-9) sowie eine erhöhte Katalysatorladung auf bis zu 89% gesteigert werden (Eintrag 10). Mit K₃PO₄ als Base und 25 mg mpg-CN pro 0.25 mmol Substrat konnte das trifluormethylierte Produkt nach einer Reaktionszeit von 40 Stunden in einer sehr guten Ausbeute von 75% isoliert werden.

Tabelle 16: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von Imidazolderivaten.

Eintrag	Substrat	Base	mpg-CN [mg / 0.25 mmol]	TfCl 41 [eq]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
1		K ₂ HPO ₄	15	2	18	100	<1 (26%: +Cl +CF ₃)
2		K ₂ HPO ₄	15	2	26	5	90 (3 Isomere) ^[b]
3	128	K ₂ HPO ₄	15	2	120	24	90 (3 Isomere) ^[b]
4		K ₂ HPO ₄	15	1.3	18	9	90
5 ^[a]		K ₂ HPO ₄	15	2	15	40 ^[c]	>99 ^[c]
6		K ₂ HPO ₄	25	2	16	63 ^[c]	>99 ^[c]
7		-	15	2	16	24 ^[c]	>99 ^[c]
8		DBU	15	2	16	19 ^[c]	>99 ^[c]
9		K ₃ PO ₄	15	2	16	73 ^[c]	>99 ^[c]
10 ^{[a],[d]}		K ₃ PO ₄	25	2	40	89 ^[c]	94 ^[c]

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Substrat, TfCl **41**, mpg-CN, 0.75 mmol Base, 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe. Umsatz und Selektivität mittels GC-FID bestimmt. [a] Doppelte Ansatzgröße. [b] Isomerenverhältnis \approx 9:5:2. [c] Mittels ¹H-NMR bestimmt. [d] 75% isolierte Ausbeute.

Die Untersuchung wurde im Folgenden auf Oxazole und Thiazole ausgedehnt. Die beiden Oxazolderivate **130** und **131** wurden mit jeweils 1.3 Äquivalenten TfCl **41** umgesetzt. Das akzeptorsubstituierte Oxazol **130** zeigte wiederum einen deutlich langsameren Reaktionsverlauf und nicht vollständigen Umsatz. Darüber hinaus wurde ein hoher Anteil nicht charakterisierter Nebenprodukte beobachtet, die für eine hohe Instabilität des Substrats bzw. des Produkts gegenüber den gewählten Bedingungen spricht. Dimethyloxazol **131** wurde hingegen schnell und mit hoher Selektivität zum trifluormethylierten Produkt umgesetzt. Nach Isolierung und vollständiger Charakterisierung des Produkts konnte in einem weiteren Experiment in MeCN-d₃ eine Ausbeute von 94% mittels ¹H-NMR bestimmt werden.

Die Thiazolderivate **132** und **133** wurden beide nur langsam und unvollständig umgesetzt. Beim dibromierten Derivat **132** wurde ebenfalls ein hoher Anteil nicht charakterisierter Zerfallsprodukte beobachtet und die Selektivität war dementsprechend gering. Benzothiazol (**133**) reagierte sehr selektiv zu trifluormethylierten Produkten, wobei die Regioselektivität sehr gering war und sich fünf

Isomere in ähnlichen Anteilen bildeten. Auch mit 1.3 Äquivalenten wurde nach 16 Stunden lediglich ein Umsatz von 16% erzielt, der sich auch im weiteren Verlauf der Reaktion nicht erhöhte. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde von weiteren Experimenten mit Thiazolen abgesehen.

Tabelle 17: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von Oxazol- und Thiazolderivaten.

Eintrag	Substrat	TfCl 41 [eq]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
1		1.3	18	48	9
2	130	1.3	120	89	16
3		1.3	16	50	>99
4		2	5.5	94	>99
5		2	26	98	96
6 ^[a]		2	10	94 ^[b]	>99 ^[b]
6		2	120	65	27
7		1.3	16	16	>99 (5 Isomere)
8		1.3	40	16	>99 (5 Isomere)

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Substrat, TfCl **41**, 15 mpg-CN, 0.75 mmol K₂HPO₄, 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe. Umsatz und Selektivität mittels GC-FID bestimmt. [a] MeCN-d₃ als Lösemittel. [b] Mittels ¹H-NMR bestimmt.

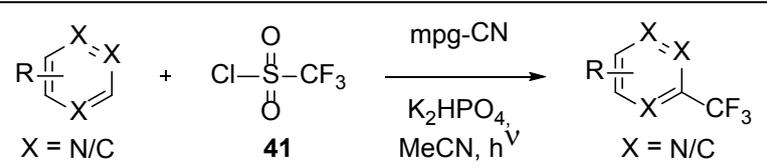
2.2.1.5.2 Sechsgliedrige Heteroaromaten

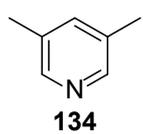
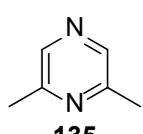
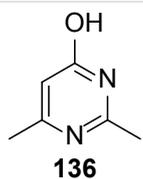
Sechsgliedrige Stickstoffheterozyklen sind als häufiges Strukturmotiv in Natur- und Wirkstoffen zu finden. Die Funktionalisierung dieser Verbindungen wurde in diesem Zusammenhang als besonders interessant empfunden. Mit 3,5-Lutidin (**134**) wurde mit 1.3 Äquivalenten TfCl **41** kein vollständiger Umsatz erreicht, konnte mit 2.0 Äquivalenten aber von 54% auf 76% gesteigert werden (Tabelle 18, Einträge 1+2). Die Selektivität der Reaktion lag jeweils bei ca. 70%, wobei zwei Regioisomere in einem Verhältnis von ca. 4:1 erhalten wurden. Durch eine erhöhte Katalysatorladung sowie ein Basen-Screening wurde nun versucht den Umsatz und die Selektivität weiter zu steigern (Einträge 3-5). Dies führte jedoch nicht zum erhofften Ergebnis, so dass von weiteren Experimenten mit diesem Substrat

abgesehen wurde. Da die trifluormethylierten Produkte nicht isoliert und vollständig charakterisiert wurden, basiert die Auswertung lediglich auf der Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Rohprodukts. Die Umsetzung des Pyrazins **135** verlief hingegen sehr selektiv und alle Produkte konnten isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die Ausbeute wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt und lag nach 3 Tagen bei 72% (Eintrag 8). Zu 14% wurde dabei das doppelt trifluormethylierte Produkt gebildet. Eine Umsatzsteigerung durch Erhöhung der Katalysatormenge war nicht möglich (Eintrag 9).

Die Hydroxygruppe des Pyrimidins **136** stellte sich als zu nukleophil heraus, so dass es sich bei dem Hauptprodukt der Umsetzung um den entsprechenden Trifluormethansulfonsäureester handelte und das trifluormethylierte Produkt nur mit geringer Selektivität gebildet wurde (Einträge 10+11).

Tabelle 18: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung sechsgliedriger Heteroaromaten.



Eintrag	Substrat	Base	mpg-CN [mg / 0.25 mmol]	TfCl 41 [eq]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
1 ^[a]		K ₂ HPO ₄	15	1.3	22	54 ^[d]	76 ^{[c],[d]}
2 ^[a]	 134	K ₂ HPO ₄	15	2	15	76 ^[d]	68 ^{[c],[d]}
3 ^[a]		K ₂ HPO ₄	25	2	18	77 ^[d]	73 ^{[c],[d]}
4 ^[a]		K ₃ PO ₄	15	2	18	67 ^[d]	60 ^{[c],[d]}
5 ^[a]		K ₂ CO ₃	15	2	18	9 ^[d]	99 ^{[c],[d]}
6 ^[a]		 135	K ₂ HPO ₄	15	1.3	22	59 ^[e]
7 ^[a]	K ₂ HPO ₄		15	2	15	49 ^[e]	94 ^[e]
8 ^[a]	K ₂ HPO ₄		15	2	72	86 ^[e]	84 ^[e]
9 ^[b]	K ₂ HPO ₄		37,5	2	64	80 ^[e]	86 ^[e]
10	 136	K ₂ HPO ₄	15	2	18	100 ^[f]	25 ^[f]
11		K ₂ HPO ₄	15	2	48	100 ^[f]	9 ^[f]

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Substrat, TfCl **41**, mpg-CN, 0.75 mmol Base, 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe. [a] MeCN-d₃ als Lösemittel. [b] Doppelte Ansatzgröße. [c] Isomerenverhältnis ≈ 4:1 (Pos. 2 : Pos. 4). [d] Mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt, Produkte unvollständig charakterisiert. [e] Mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt, Produkte vollständig charakterisiert. [f] Mittels GC-FID bestimmt.

2.2.1.5.3 Pyronderivate

4-Pyrone weisen eine Vinyl ether-Einheit auf, die als Strukturmotiv für die untersuchte Trifluormethylierung von Interesse ist. Wie bei *N*-Heteroaromaten wäre aufgrund des leichter oxidierbaren Heteroatoms eine Beschleunigung des Oxidationsschritt nach Angriff des CF₃-Radikals

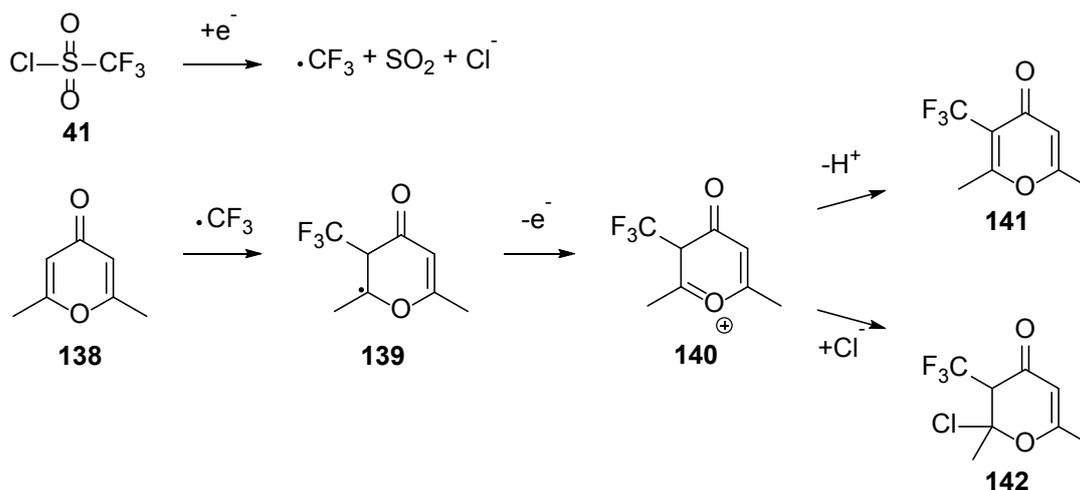
möglich (siehe Schema 46). Die Umsetzung von Dehydroessigsäure (**137**) war jedoch nur langsam und wenig selektiv (Tabelle 19, Eintrag 1). Eine mögliche Ursache für die geringe Reaktivität wurde darin gesehen, dass der vinylische Sauerstoff in Dehydroessigsäure (**137**) als Ester vorliegt und somit sehr elektronenarm ist, was eine Oxidation erschwert. Dimethylpyron **138** setzte sich wesentlich schneller und vollständig um (Eintrag 2). Das trifluormethylierte Produkt **141** wurde zu 42% gebildet, bei dem Hauptprodukt **142** (51%) handelte es sich jedoch um eine Verbindung mit der Masse 228 (+104).

Tabelle 19: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von 4-Pyronen.

Eintrag	Substrat	TfCl 41 [eq]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	
1	 137	2	96	25	43	
2	 138	1.3	40	100	42 (51%: +CF ₃ +Cl-2H)	

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Substrat, TfCl **41**, 15 mpg-CN, 0.75 mmol K₂HPO₄, 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe. Umsatz und Selektivität mittels GC-FID bestimmt.

Eine Erklärung für die Bildung eines solchen Produkts mit um 104 erhöhter Masse ist in Schema 46 dargestellt. Nach Angriff des CF₃-Radikals bildet sich das Radikal **139**, welches zum Kation **140** oxidiert wird. Durch Deprotonierung wird das trifluormethylierte Produkt **141** erhalten. Da es sich bei **140** allerdings um eine Carbokationspezies handelt, die sehr elektrophil ist, kann es ebenfalls mit dem während der Reduktion gebildeten Chlorid-Anion zum chlorierten Produkt **142** reagieren, das eine Masse von 228 aufweist.



Scheme 46: Erklärung zur Bildung des chlorierten Produkts **142** bei der Trifluormethylierung von **138**.

2.2.2 Reagenzien zur photokatalytischen Perfluoralkylierung

Im Vergleich zur Trifluormethylierung sind synthetische Verfahren zur direkten Verknüpfung mit Perfluoralkylgruppen vergleichsweise selten. Daher wurde untersucht, ob sich höher fluorierte Sulfonylchloride ebenfalls als Reagenzien für die mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung eignen. Als Reagenz wurde das kommerziell erhältliche Perfluorbutansulfonylchlorid (**143**) in einer Testreaktion mit Pyrrol (**53**) eingesetzt (Tabelle 20).

Tabelle 20: mpg-CN katalysierte Perfluoralkylierung von Pyrrol (**53**) mit Reagenz **143**.

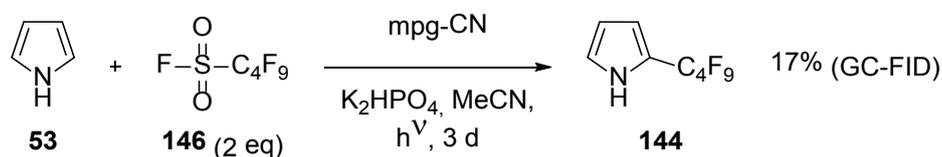
Eintrag	143 [eq]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	
				144	145
1 ^[a]	2	20	100	10	76
2 ^{[b],[c]}	1.3	1	100	85	8
3 ^[b]	1.1	1	88	91	3

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Pyrrol (**53**), 0.5 mmol Reagenz **143**, 15 mg mpg-CN, 0.75 mmol K_2HPO_4 , 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe. [a] Umsatz mittels GC-FID bestimmt. [b] Umsatz mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt. MeCN- d_3 als Lösemittel. [c] Doppelte Ansatzgröße.

Hierbei wurde mit 2.0 Äquivalenten **143** nach 20 Stunden als Hauptprodukt (76%) das zweifach perfluoralkylierte Pyrrol **145** mittels GC-FID beobachtet (Eintrag 1). Um in anschließenden Versuchen den Reaktionsverlauf mittels $^1\text{H-NMR}$ verfolgen zu können, wurden die Produkte zunächst isoliert und vollständig charakterisiert. Im Anschluss wurde die Reaktion optimiert und mit 1.3 Äquivalenten

konnte das gewünschte Produkt **144** nach einer Stunde in einer NMR-Ausbeute von 85% (+8% **145**) erhalten werden (Eintrag 2). Dies zeigte, dass die Kettenlänge der Sulfonsäurechloride ohne Reaktivitätsverlust variiert werden kann. Im Vergleich zu TfCl **41** wurde mit **143** sogar eine höhere Reaktivität beobachtet und eine Steuerung der Reaktion hin zum doppelt funktionalisierten Produkt **145** war in sehr guten Ausbeuten möglich (Eintrag 1).

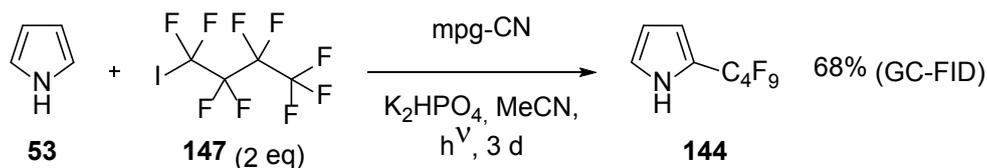
Bei den höher fluorierten Reagenzien sind Sulfonylfluoride oft deutlich preiswerter im Vergleich zu den entsprechenden Chloriden. Vor allem bei Nonafluor-1-butansulfonylfluorid (**146**, NfF) handelt es sich um etabliertes perfluoriertes Reagenz in der organischen Synthese.^[300] Daher sind solche Verbindungen auch für den Einsatz in der Photoredoxkatalyse sehr interessant. Sulfonylfluoride wurden allerdings bisher nicht als Reagenzien in Photoredoxreaktionen getestet. Die mpg-CN katalysierte Reaktion von Pyrrol (**53**) mit NfF **146** zeigte schließlich nach drei Tagen einen Umsatz von 17% zum gewünschten Produkt **144** (Schema 47). Nebenprodukte wurden nicht beobachtet. Die langsame Reaktion lässt sich über einen Vergleich mit Trifluormethylhalogeniden erklären. CF₃Br besitzt mit -2,07 V (vs. SCE) ein niedrigeres Reduktionspotential als CF₃I (-1,52 V vs. SCE).^[301] Geht man also davon aus, dass der Elektronentransfer bei der Reduktion von **146** über das Halogenid an der Sulfonylgruppe erfolgt, ist dieser für Halogenide geringerer Ordnungszahl gehemmt. Dies lässt für **146** ein geringeres Reduktionspotential vermuten als für **143**. Die Hypothese eines Elektronentransfers über das Halogenid an der Sulfonylgruppe wird ebenfalls durch die Tatsache unterstützt, dass im Falle des Anhydrids **46** keine Reaktion erfolgte (siehe Schema 29, Kapitel II.2.2.1.1). Hierbei ist das Halogenid durch ein Sulfonat substituiert, welches ebenfalls eine gute Abgangsgruppe ist. Dies deutet darauf hin, dass das Halogenid nicht bloß als Abgangsgruppe fungiert, sondern wesentlich für den Elektronentransfer bei der Reduktion ist.



Schema 47: mpg-CN katalysierte Perfluoralkylierung von Pyrrol (**53**) mit dem Sulfonylfluorid **146**.

Perfluorierte Alkyljodide sind häufig ebenfalls preiswert zu erwerben, besitzen aber ein geringeres Reduktionspotential, was deren photokatalytische Reduktion mit mpg-CN erschwert. Bisher gibt es nur wenige Berichte, in denen perfluorierte Alkyljodide in einer Photoredoxkatalyse als Reagenzien zur Perfluoralkylierung von Aromaten verwendet werden.^[248, 249] Unter Verwendung von mpg-CN als Photokatalysator war mit dem Iodid **147** eine Perfluoralkylierung von Pyrrol (**53**) zwar ebenfalls

langsamer als mit TfCl **41**, dennoch konnte eine gute Ausbeute von 68% zum gewünschten Produkt **144** erzielt werden (Schema 48).

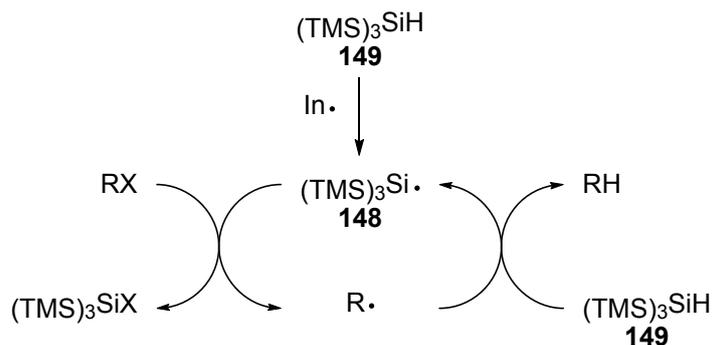


Schema 48: mpg-CN katalysierte Perfluoralkylierung von Pyrrol (**53**) mit dem Iodid **147**.

Beide Reagenzien **146** und **147** zeigten also eine gewisse Reaktivität in der mpg-CN katalysierten Perfluoralkylierung von Pyrrol (**53**), was für zukünftige Anwendungen interessant ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch auf weitere Experimente zur Perfluoralkylierung verzichtet.

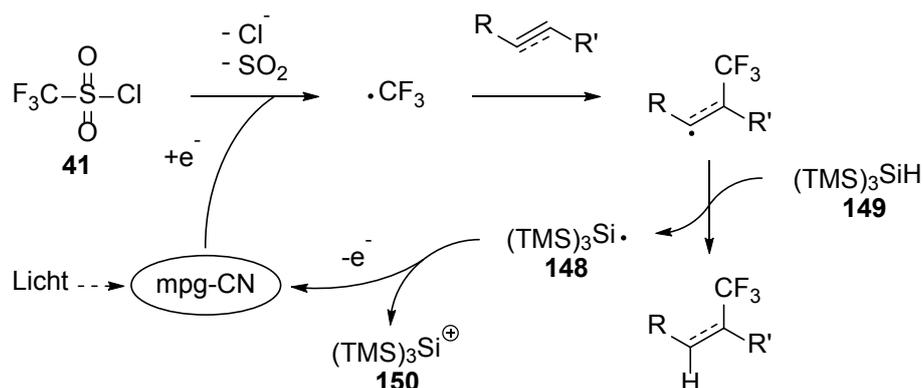
2.2.3 Photokatalytische, reduktive Trifluormethylierung von Olefinen

Neben der Trifluormethylierung von Aromaten spielt die Trifluormethylierung von Olefinen und Acetylenen eine wichtige Rolle für die Wirkstoffsynthese.^[173, 183, 237, 250, 302, 303] Daher wurde eine Erweiterung des in Kapitel II.2.2.1 entwickelten Konzepts auf solche Verbindungen angestrebt. Die Trifluormethylierung von Olefinen bzw. Acetylenen mit dem untersuchten System ist jedoch insofern problematisch, als dass die Oxidation von intermediären Alkyl- bzw. Vinylradikalen für solche Substrate nicht oder nur langsam verläuft. Das sich bildende Radikal muss also so abgefangen werden, dass sich leichter oxidierbare Intermediate bilden. Als interessantes Reagenz wurde in diesem Zusammenhang Tris(trimethylsilyl)silan (TTMSS, **149**) ausgemacht. TTMS **149** ist ein effektives Reduktionsmittel zur Entfernung einer Reihe von funktionellen Gruppen wie Halogenen oder Chalkogenen (R-SR', R-SeR').^[304-306] Mithilfe eines Initiators (z.B. AIBN) dient TTMSS **149** dabei ähnlich wie Bu₃SnH zur Abstraktion des Halogens. Darüber hinaus fungiert es gegenüber Alkylradikalen als guter H-Donor unter Ausbildung des Silylradikals **148** (Schema 49).



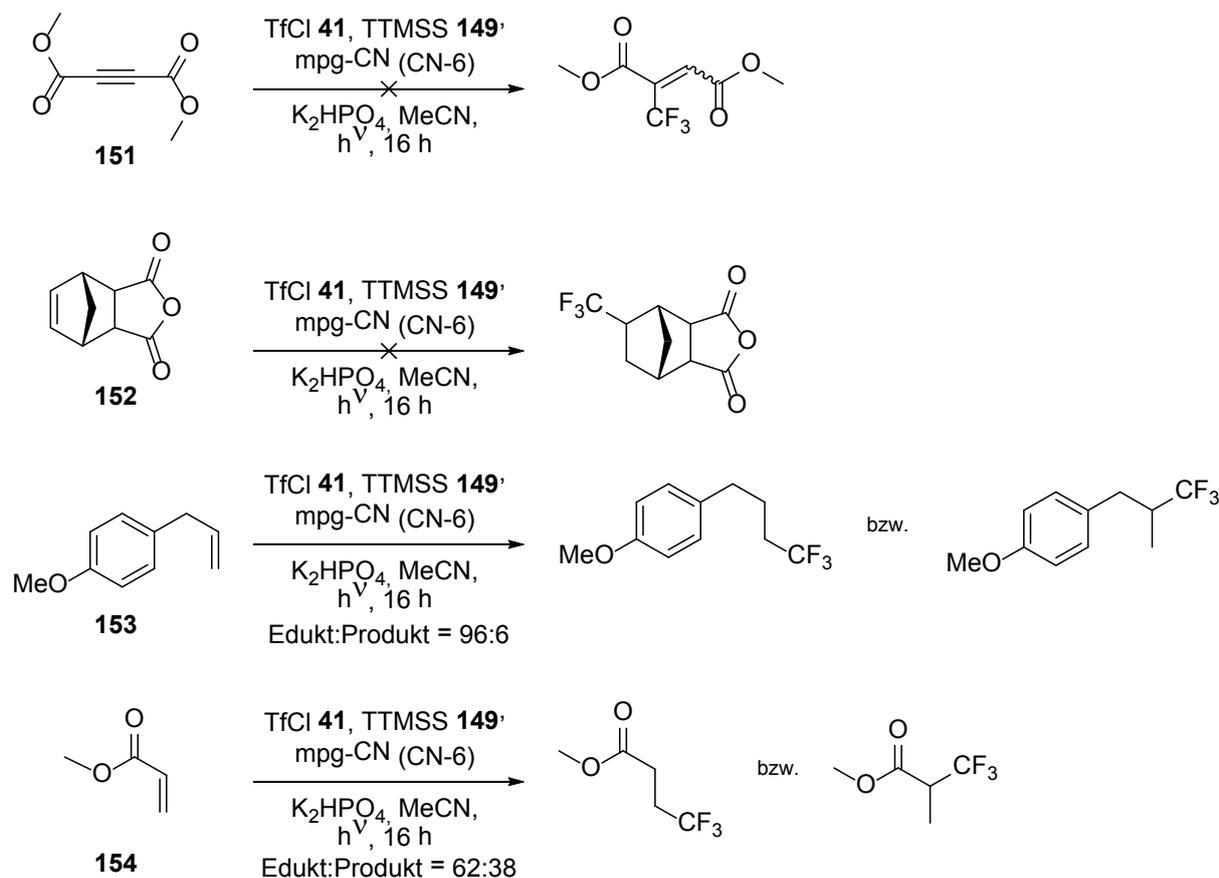
Schema 49: Mechanismus zur Reduktion von Alkylhalogenen und Alkylchalkogenen mit TTMSS **149** (In: Initiator).

LAVÉLÉE *et al.* nutzen darüber hinaus ein System aus TTMS **149**, Ph_2I und einem Photoredoxkatalysator (u.a. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) zur Initiierung von Polymerisationsreaktionen.^[307-310] Dabei konnte gezeigt werden, dass das Silylradikal **148** photokatalytisch zum entsprechenden Kation **150** oxidiert werden kann, welches dann zur Initiierung der Polymerisation genutzt wird. Es wurde also bereits gezeigt, dass TTMS **149** als guter H-Donor fungieren und das daraufhin entstehende Radikal **148** photokatalytisch oxidiert werden kann. Daher wurde untersucht, ob es sich in Kombination mit TfCl **41** und mpg-CN als Photoredoxkatalysator zur reduktiven Trifluormethylierung von Olefinen und Acetylenen eignet. Dafür wurde ein Mechanismus gemäß Schema 50 angenommen.



Schema 50: Möglicher Mechanismus zur photokatalytischen, reduktiven Trifluormethylierung von Olefinen bzw. Acetylenen mit TTMS **149** und TfCl **41**.

Zunächst wurden verschiedene Substrate mit jeweils 2.0 Äquivalenten der beiden Reagenzien **41** und **149** unter den in Kapitel II.2.2.1 optimierten Bedingungen umgesetzt (Schema 51). Die Reaktionen wurden dabei mit GC-FID und GC-MS verfolgt. Eine genaue Auswertung stellte sich jedoch als schwierig heraus, da sich eine große Anzahl an Produkten bildete, bei denen es sich vor allem um verschiedene Si-Spezies handelte. Neben $(\text{Me}_3\text{Si})\text{Si}-\text{Cl}$ wurden mehrere Nebenprodukte mit ähnlichen Zerfallsmustern (GC-MS) beobachtet, die jedoch nicht näher charakterisiert wurden.



Schema 51: mpg-CN katalysierte, reduktiven Trifluormethylierung unterschiedlicher Substrate mit TTMSS **149** und TfCl **41**.
 Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Substrat, 0.5 mmol TTMSS **149**, 0.5 mmol TfCl **41**, 15 mg mpg-CN (CN-6), 0.75 mmol K_2HPO_4 , 2 ml MeCN, 16 h, 60 W Energiesparlampe. Edukt-Produkt-Verhältnis mittels GC-FID bestimmt.

Mit dem Acetylen **151** und dem Norbornen **152** konnten die gewünschten Produkte nicht beobachtet werden. Die beiden Substrate **153** und **154** zeigten hingegen einen Umsatz zu den gewünschten Produkten. In beiden Fällen wurde selektiv eines der beiden möglichen Regioisomere beobachtet. Um welches Regioisomer es sich dabei handelt konnte mittels GC-MS zunächst nicht ermittelt werden. Der genaue Umsatz konnte aufgrund der komplexen Produktgemische nicht bestimmt werden. Für das Acrylat **154** wurde jedoch ein besseres Edukt-Produkt-Verhältnis ermittelt, weshalb im Folgenden Acrylate als Substrate untersucht wurden.

Kontrollexperimente mit dem Acrylat **154** sollten Aufschluss über die katalytische Wirkung von mpg-CN sowie den Einfluss von TTMSS **149** geben (Tabelle 21). Ein Experiment ohne mpg-CN zeigte eine deutlich reduzierte Produktbildung und veranschaulicht somit dessen katalytische Wirkung. Durch Weglassen von TTMSS **149** wurde ein vollständiger Umsatz beobachtet, allerdings bildete sich das gewünschte Produkt nur in Spuren. Stattdessen konnten in der GC-MS mehre neue Produktsignale beobachtet werden. Darunter befanden zwei Signale ähnlicher Retentionszeit sowie gleicher Intensität und Masse (279). Ebenfalls wurde ein entsprechender Satz von vier Signalen der

Masse 365 und erhöhter Retentionszeit beobachtet. Die Massendifferenz entspricht 86 und somit der Masse des Substrats **154**, was auf eine mögliche Polymerisierung bzw. Oligomerisierung hinweist.

Tabelle 21: Kontrollexperimente zur mpg-CN katalysierte, reduktiven Trifluormethylierung des Acrylats **154**.

Eintrag	mpg-CN	TTMSS 149	Edukt:Produkt
1	+	+	69:31
2	-	+	95:5
3	+	-	<i>vollständiger Umsatz, Produkt nur in Spuren beobachtet</i>

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Acrylat **154**, 0.5 mmol TTMSS **149**, 0.5 mmol TfCl **41**, 15 mg mpg-CN (CN-6), 0.75 mmol K_2HPO_4 , 2 ml MeCN, 17 h, 60 W Energiesparlampe. Edukt-Produkt-Verhältnis mittels GC-FID bestimmt.

Um bessere Aussagen zu Umsatz und Produkten treffen zu können, wurde auf 2-Phenoxyethylacrylat (**155**) als Substrat zurückgegriffen und nach Entfernen des Acetonitrils das 1H -NMR-Spektrum ausgewertet.

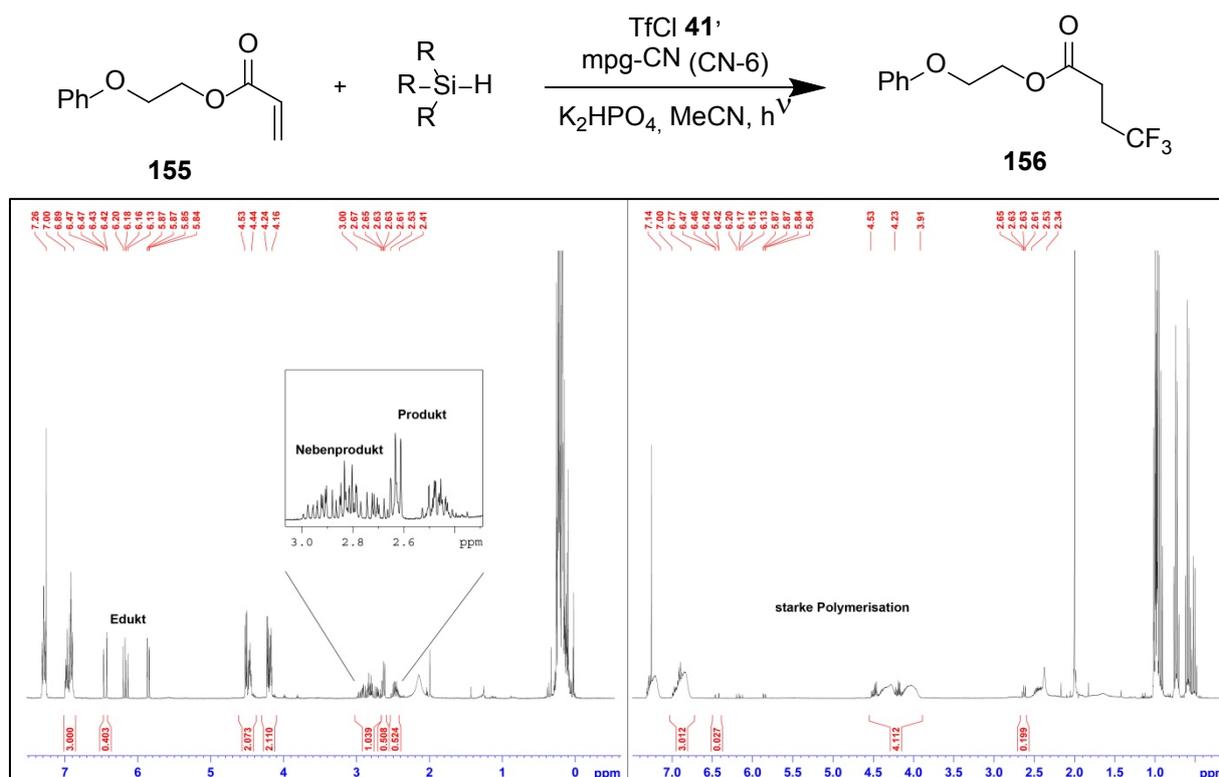


Abbildung 13: Beispielspektren zur Auswertung der reduktiven Trifluormethylierung des Acrylats **155** mittels 1H -NMR. (links: Tabelle 23, Eintrag 1; rechts: Tabelle 22, Eintrag 4)

Nach Isolierung konnte das gewünschte trifluormethylierte Produkt als das Regioisomer **156** charakterisiert werden, welches zwei charakteristische Multipletts bei 2.41-2.53 und 2.61-2.63 ppm aufweist. In Abbildung 13 sind exemplarisch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zweier Umsetzungen gezeigt. Diese veranschaulichen, dass neben einer Polymerisation vor allem die Bildung eines Nebenprodukts zu verzeichnen war, welches als charakteristisches Signal ein Multiplett bei 2.67-3.00 ppm aufwies. Es wurde vermutet, dass es sich um das Produkt einer [2+2]-Cycloaddition handelt. Die Signale deuten dabei auf ein Diastereomerengemisch der 1,3-Cyclobutanderivate hin. Da Literaturspektren ähnlicher Verbindungen jedoch kaum vorhanden sind,^[311] kann diese Vermutung nicht verifiziert werden. Auf eine Isolierung des Nebenprodukts wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Zur Auswertung wurde angenommen, dass sich die Phenylgruppe während der Reaktion nicht verändert und das Integral der Signale zwischen 6.70 und 7.00 ppm für das Edukt sowie alle Produkte 3 (3H) entspricht. Dieses Integral wurde anschließend mit dem Integral des Eduktsignals bei 6.45 ppm (1H) und des Produktsignals bei 2.61-2.63 ppm (2H) ins Verhältnis gesetzt, um eine Aussage über Umsatz und Selektivität treffen zu können. Für die Auswertung der Selektivität des Nebenprodukts wurde von einem [2+2]-Cycloadditionsprodukt ausgegangen und das Signal bei 2.67-3.00 ppm (3H) verglichen.

Als nächstes wurden verschiedene Reduktionsmittel verglichen, um deren Einfluss zu untersuchen. Neben unterschiedlich substituierten Silanen wurde der HANTZSCH Ester **160** eingesetzt (Tabelle 22).

Tabelle 22: Reagenzien-Screening zur mpg-CN katalysierte, reduktiven Trifluormethylierung von **155**.

Eintrag	Reduktionsmittel	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]		
				156	Nebenprodukt ^[a]	Polymerisation
1	TTMSS 149	21	62	48	42	gering
2	Ph ₃ SiH 157	15	97	18	<1	stark
3	Ph ₂ MeSiH 158	15	95	12	<1	stark
4	Et ₃ Si 159	15	97	10	<1	stark
5	 160	21	>99	25	<1	stark

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Acrylat **155**, 0.5 mmol TfCl **41**, 0.5 mmol Reduktionsmittel, 15 mg mpg-CN, 0.75 mmol K₂HPO₄, 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe. [a] Charakteristisches Signal bei 2.67-3.00 ppm.

Für diesen ist ein äquivalenter Mechanismus mit H-Abstraktion und anschließender Oxidation innerhalb eines Redoxzyklus denkbar (vgl. Schema 50). Es zeigte sich, dass mit dem ursprünglich gewählten TTMSS **149** die besten Ergebnisse erzielt wurden (Eintrag 1). Andere Silane sowie der Hantzsch Ester **160** führten zwar auch zur Produktbildung von bis zu 25% (Eintrag 5), allerdings wurde vermehrt eine Polymerisation des Substrats beobachtet.

Um die Reaktion weiter zu optimieren, wurde ein Lösemittel-Screening durchgeführt (Tabelle 23, Einträge 2-5). Bei der Umsetzung in Cyclohexan und NMP wurde als Hauptprodukt das hydrosilylierte Produkt erhalten, während das gewünschte Produkt **156** nur in geringen Mengen beobachtet wurde. In DCM war die Produktselektivität zu **156** erhöht, jedoch der Umsatz geringer. In THF wurden ein mit MeCN vergleichbarer Umsatz und ähnliche Selektivitäten beobachtet; für weitere Untersuchungen wurde jedoch weiterhin MeCN als Lösemittel gewählt.

Tabelle 23: Screening zur mpg-CN katalysierte, reduktiven Trifluormethylierung von **155** mit TTMSS **149**.

Reaction scheme: **155** (allyl phenyl ether) $\xrightarrow[\text{K}_2\text{HPO}_4, \text{LM}, h\nu]{\text{TTMSS } \mathbf{149}, \text{TfCl } \mathbf{41}, \text{mpg-CN (CN-6)}}$ **156** (trifluoromethylated allyl phenyl ether)

Eintrag	Lösemittel	TfCl 41 [eq]	TTMSS 149 [eq]	K ₂ HPO ₄ [eq]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]		
							156	Nebenprodukt ^[a]	Polymerisation
1 ^[b]	MeCN	2	2	3	16	60	42	58	-
2	Cyclohexan	2	2	3	16	100 ^[c]	10	<1	gering
3	NMP	2	2	3	16	100 ^[c]	<1	<1	gering
4	DCM	2	2	3	16	43	58	<1	gering
5	THF	2	2	3	16	58	48	38	gering
6	MeCN	4	2	3	16	100	35	<1	stark
7	MeCN	2	4	3	16	82	17	83	-
8	MeCN	1.5	1	3	21	100	28	<1	stark
9	MeCN	2	2	0	16	71	49	<1	gering
10	MeCN	2	2	0	48	82	43	<1	gering
11	MeCN	1.5	1	0	21	100	31	<1	stark
12	MeCN	1.2	2	0	21	58	29	60	-
13	MeCN	2	1.2	0	21	100	32	<1	stark

Reaktionsbedingungen: 0.25 mmol Acrylat **155**, 0.5 mmol TfCl **41**, 0.5 mmol Reduktionsmittel, 15 mg mpg-CN, 0.75 mmol K₂HPO₄, 2 ml MeCN, 60 W Energiesparlampe. [a] Charakteristisches Signal bei 2.67-3.00 ppm. [b] 30 mg mpg-CN [c] Hydrosilyliertes Produkt als Hauptprodukt.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Stöchiometrie der Reagenzien zu untersuchen wurden im Folgenden die Mengen an TfCl **41**, TTMSS **149** und K₂HPO₄ variiert (Einträge 6-13). Dabei zeigte sich,

dass das Weglassen der Base K_2HPO_4 zu geringfügig verbesserten Selektivitäten sowie einer verminderten Polymerisation führte. Indes wurde eine besonders starke Polymerisation beobachtet, wenn TfCl **41** im Vergleich zu TTMSS **149** im Überschuss verwendet wurde. Bei einem Überschuss an TTMSS **149** wurde keine Polymerisation mehr beobachtet, jedoch war die Bildung des Nebenprodukts stark erhöht, so dass das gewünschte Produkt **156** nur in geringen Mengen gebildet wurde.

Die besten Ergebnisse wurden mit jeweils 2.0 Äquivalenten TfCl **41** und TTMSS **149** ohne Base erhalten. Dabei wurde ein Umsatz von 71% bei einer Selektivität von 49% zum gewünschten Produkt **156** nach 16 h erhalten.

Es wurden vielversprechende Ergebnisse erhalten, die als Grundlage für weitere Untersuchungen hinsichtlich der reduktiven Trifluormethylierung von Michael-Systemen dienen können. Auch wäre eine genauere Untersuchung des Nebenprodukts von Interesse, welches in guten Selektivitäten bei Verwendung eines Überschusses TTMSS **149** erhalten wurde. Die durchgeführten Experimente wiesen ebenfalls darauf hin, dass mpg-CN für dessen Bildung essentiell ist.

2.3 Zusammenfassung und Ausblick

Mesoporöses, graphitisches Kohlenstoffnitrid (mpg-CN) wurde erfolgreich als Photoredoxkatalysator für Fluoralkylierungen eingesetzt. Dazu wurden zunächst verschiedene Reagenzien auf ihre Eignung zur photokatalytischen Funktionalisierung von Aromaten hin untersucht. Mit Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl, **41**) konnte ein geeignetes Reagenz gefunden werden, welches erfolgreich zur Trifluormethylierung von Aromaten eingesetzt wurde. Neben Benzol erwiesen sich vor allem Heteroaromaten als geeignet, so dass eine Vielzahl unterschiedlicher Substrate photokatalytisch mit mpg-CN in guten bis exzellenten Ausbeuten trifluormethyliert werden konnte.^[312] Pyrrole, Indole, Thiophene, Furane, Oxazole, Imidazole, Pyrazine und Pyridine wurden erfolgreich umgesetzt. Dabei wurden verschiedene funktionelle Gruppen toleriert, darunter Aldehyde, Ester, Halogenide und Amide. Nukleophile funktionelle Gruppen wie Alkohole wurden hingegen nicht toleriert. Als problematisch erwiesen sich vor allem elektronenreiche Aromaten wie Pyrrole und Indole, da es mit diesen zu ionischen Nebenreaktionen kam. TfCl **41** fungiert dabei als elektrophiles Chlorierungsreagenz. Durch eine erhöhte Katalysatorladung und optimierte Reaktionsbedingungen konnte für *N*-Methylpyrrol (**44**) die Chlorierung gehemmt und sehr gute Ausbeuten erzielt werden. Bei unsubstituierten sowie donorsubstituierten Indolen traten ionische Nebenreaktionen jedoch in erhöhtem Maße auf, weshalb eine *in situ* Chlorierung mit anschließender Trifluormethylierung angestrebt wurde. Mit *N*-Chlorsuccinimid konnte so eine Ausbeute von 47% für Indol (**38**) als Substrat erhalten werden. Bei akzeptorsubstituierte Indolen waren die ionischen Nebenreaktionen langsamer, es wurde allerdings eine nur geringe Regioselektivität der Trifluormethylierung beobachtet.

Bei einem erweiterten Reagenzien-Screening zur Perfluoralkylierung erwies sich Perfluorbutansulfonylchlorid (**143**) im Vergleich zu TfCl **41** als noch reaktiver. Nonafluor-1-butansulfonylfluorid (**146**, NfF) und Perfluorbutyliodid **147** wiesen eine geringere Reaktivität auf, führten jedoch ebenfalls zum gewünschten Produkt. Dies macht diese Reagenzien für zukünftige Untersuchungen sehr interessant.

In ersten Untersuchungen konnten Acrylate in einer reduktiven Trifluormethylierung mit Tris(trimethylsilyl)silan (TTMSS, **149**) und TfCl **41** erfolgreich umgesetzt werden. Der Einfluss verschiedener Lösemittel sowie das Reagenzienverhältnis konnten in diesem Zusammenhang bereits aufgezeigt werden. Für weiterführende Untersuchungen sind mechanistische Untersuchungen und die Charakterisierung der Nebenprodukte von besonderem Interesse. Auch wäre eine Ausweitung der Reaktion auf weitere α - β -ungesättigte Carbonylverbindungen und substituierte Acrylate vielversprechend.

3 Synthese von Kohlenstoffnitridmodifikationen

3.1 Einleitung und Motivation

Aufgrund der photokatalytischen Aktivität von g-CN zur reduktiven Wasserspaltung ist die Synthese unterschiedlicher Kohlenstoffnitridmodifikationen ins Zentrum aktueller Forschungen gerückt.^[95, 96] Neben der Erzeugung von Nanostrukturen mittels Templaten zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche^[1, 35-38] ist vor allem das Feintuning der Bandlücke sowie der Bandlage von entscheidender Bedeutung zur Steigerung der Aktivität. Ziel ist dabei vor allem eine Verringerung der Bandlücke zur effizienteren Absorption von Licht im sichtbaren Bereich sowie ein verbessertes Oxidationspotential, um die bisher eingeschränkte Fähigkeit von Kohlenstoffnitriden zur oxidativen Wasserspaltung zu verbessern, um so Teilreaktionen zu optimieren. Eine Herangehensweise ist dabei durch Additive und Wahl der Vorläufer innerhalb von Hochtemperaturverfahren die Polymerisation und somit Eigenschaften von Kohlenstoffnitriden zu beeinflussen.^[1, 3] Auf diese Weise konnte in einer Kooperation der Arbeitsgruppen WANG, ANTONIETTI und BLECHERT gezeigt werden, dass durch geeignete Co-Monomere die photokatalytische Aktivität von graphitischen Kohlenstoffnitriden signifikant erhöht werden kann (Abbildung 14).^[98, 313]

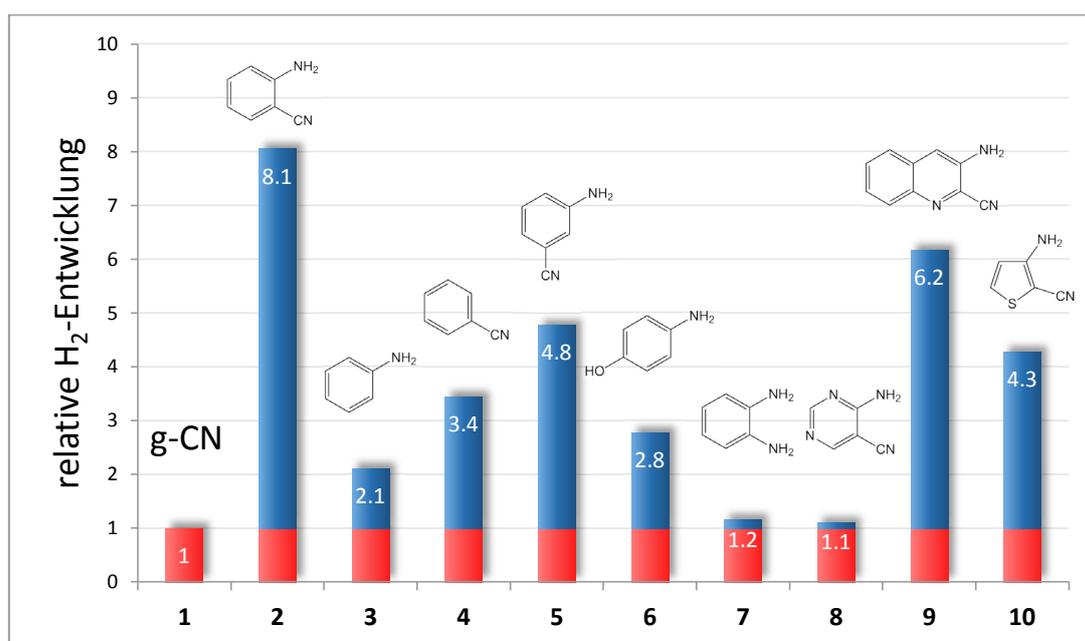
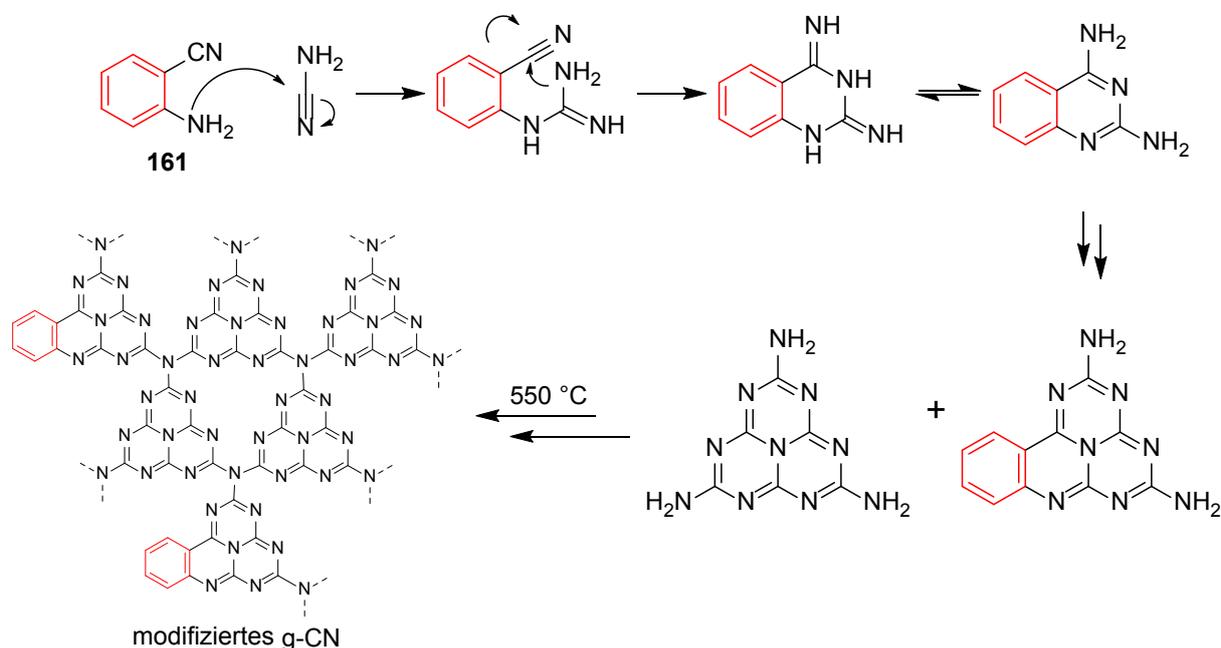


Abbildung 14: Relative H₂-Entwicklung von g-CN Modifikationen mit unterschiedlichen Co-Monomeren.

Die Idee für den Einbau möglicher Co-Monomere beruht auf der Tatsache, dass die Polymerisation bisheriger Vorläufer wie Cyanamid und Dicyandiamid auf der Kondensation von Amin- und

Cyanogruppen basiert (vgl. Kapitel I.1). Daher wurden verschiedene Aromaten mit Amin und/oder Cyanogruppen als Co-Monomere getestet (Abbildung 14). Die besten Ergebnisse wurden dabei mit 2-Aminobenzonitril (**161**) erzielt. Die daraus resultierende geringere Bandlücke wird auf eine zusätzliche Konjugation zurückgeführt aufgrund der teilweisen Annelierung weiterer Benzoleinheiten an das Heptazingerüst (Schema 52).

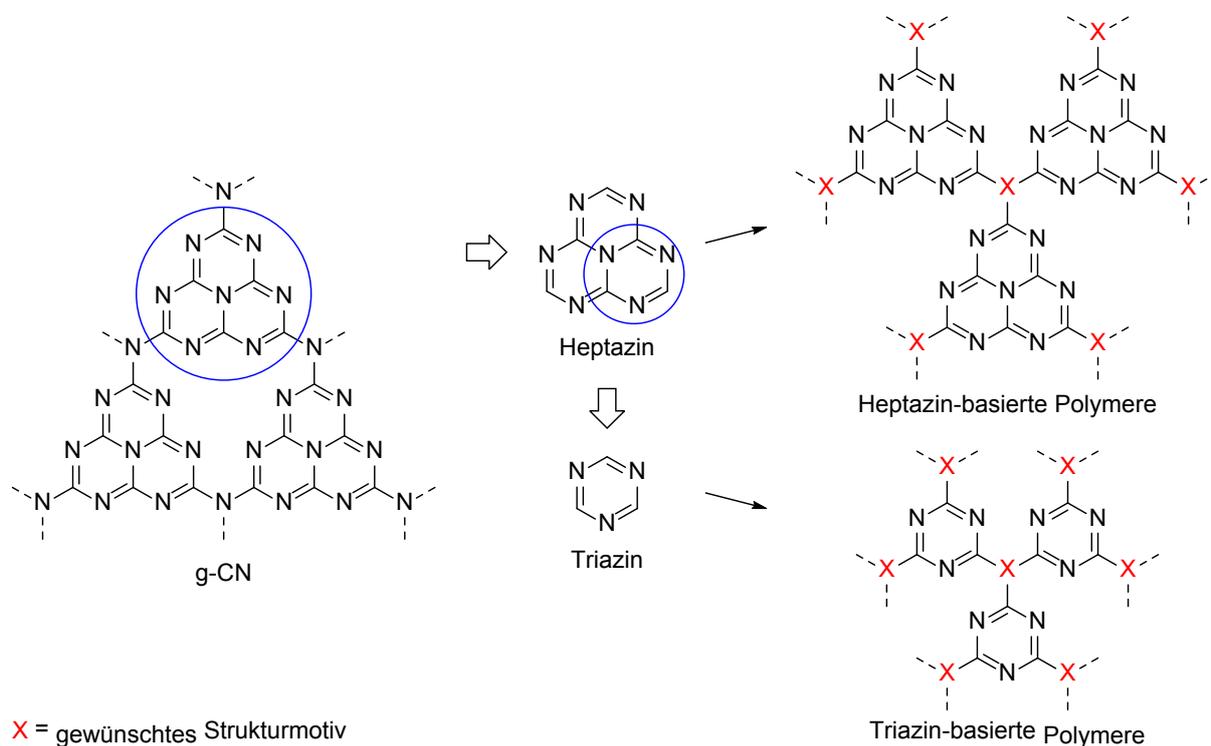


Schema 52: Co-Polymerisation von Cyanamid mit 2-Aminobenzonitril (**161**).

Eine genaue Vorhersage und Charakterisierung Struktur sowie der gezielte Aufbau komplexer Struktur motive ist aufgrund der hohen Temperaturen jedoch schwierig. Aus diesem Grund sind Niedrigtemperaturverfahren zum Aufbau konjugierter Polymere interessant. Sie bieten den Vorteil einer besseren Charakterisierung der Materialien und ermöglichen den systematischen Einbau definierter, organischer Struktur motive. Darüber hinaus sind für die Erzeugung von Filmen, beispielsweise für Elektrodenbeschichtungen, niedrige Temperaturen und Synthesen in Lösung vorteilhaft. In diesem Zusammenhang haben sich verschiedene mikroporöse polymere Materialien in den letzten Jahren etabliert. Diese können in eine Reihe unterschiedlicher Klassen unterschieden werden.^[314] Dazu zählen unter anderem Polymere mit intrinsischer Mikroporosität („*polymers of intrinsic microporosity*“, PIMs)^[315, 316] sowie konjugierte, mikroporöse Polymere („*conjugated microporous polymers*“, CMPs).^[317-320] Innerhalb dieser werden starre organische Moleküle als Monomere verwendet, um zwei- bzw. dreidimensionale poröse Strukturen aufzubauen.

Ziel war es – inspiriert durch die Arbeiten an PIMs und CMPs – Polymere aufzubauen, die sich an der Struktur von Kohlenstoffnitriden orientieren. So sollte ein Zugang zu Kohlenstoffnitridmodifikationen

erhalten werden, bei denen in einem Niedrigtemperaturverfahren gezielt organische Moleküle eingebaut werden können. Ein Blick in die Struktur von g-CN zeigt, dass als mögliche Strukturbausteine für solche Kohlenstoffnitridmodifikationen sowohl Heptazineinheiten als auch Triazineinheiten in Frage kommen (Schema 53).



Schema 53: Mögliche Strukturbausteine für Kohlenstoffnitridmodifikationen.

Heptazin-basierte Polymere kommen dabei der Struktur von g-CN am nächsten. Um eine Polymerisation bei niedrigen Temperaturen zu ermöglichen ist die Verwendung von reaktiven und in gängigen Lösemitteln löslichen Heptazinmonomeren wünschenswert. Als vielversprechend galt in diesem Zusammenhang vor allem Cyamelurchlorid **162**, das als erstes ausführlich von KROKE *et al.* charakterisiert wurde.^[18] Es zeichnet sich durch seine Löslichkeit in polaren aprotischen Lösemitteln sowie eine hohe Reaktivität der C-Cl-Bindung aus, wodurch es gut mit verschiedenen Nukleophilen zur Reaktion gebracht werden kann. In einer Kooperation der Arbeitskreise THOMAS und BLECHERT konnte so kürzlich *p*-Phenylendiamin mit Cyamelurchlorid **162** polymerisiert werden.^[314] Es war nun geplant dieses Konzept auf weitere Strukturbausteine auszuweiten und zur Synthese von Kohlenstoffnitridmodifikationen mit photokatalytischer Aktivität zu nutzen.

Neben Heptazin-basierten Polymeren sollten ebenfalls Triazin-basierte Polymere synthetisiert und auf ihre photokatalytische Aktivität hin untersucht werden. LOTSCH *et al.* konnten bereits Triazin-basierte Polymere mithilfe eines Hochtemperaturverfahrens erhalten, die eine photokatalytische

Aktivität zur reduktiven Wasserspaltung aufwiesen.^[321] Daher wurde die Verwendung von Triazinmonomeren ebenfalls als vielversprechend angesehen. Im Gegensatz zu Heptazinen sind Triazinderivate in großer Variation zu erhalten und in der Regel gut löslich. Als mögliches Monomer kam ebenfalls das entsprechende Cyanurchlorid **163** infrage. Die C-Cl-Bindung ist im Vergleich zum analogen Heptazinderivat jedoch weniger reaktiv, so dass eine höhere Nukleophilie des Reaktionspartners vonnöten ist.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

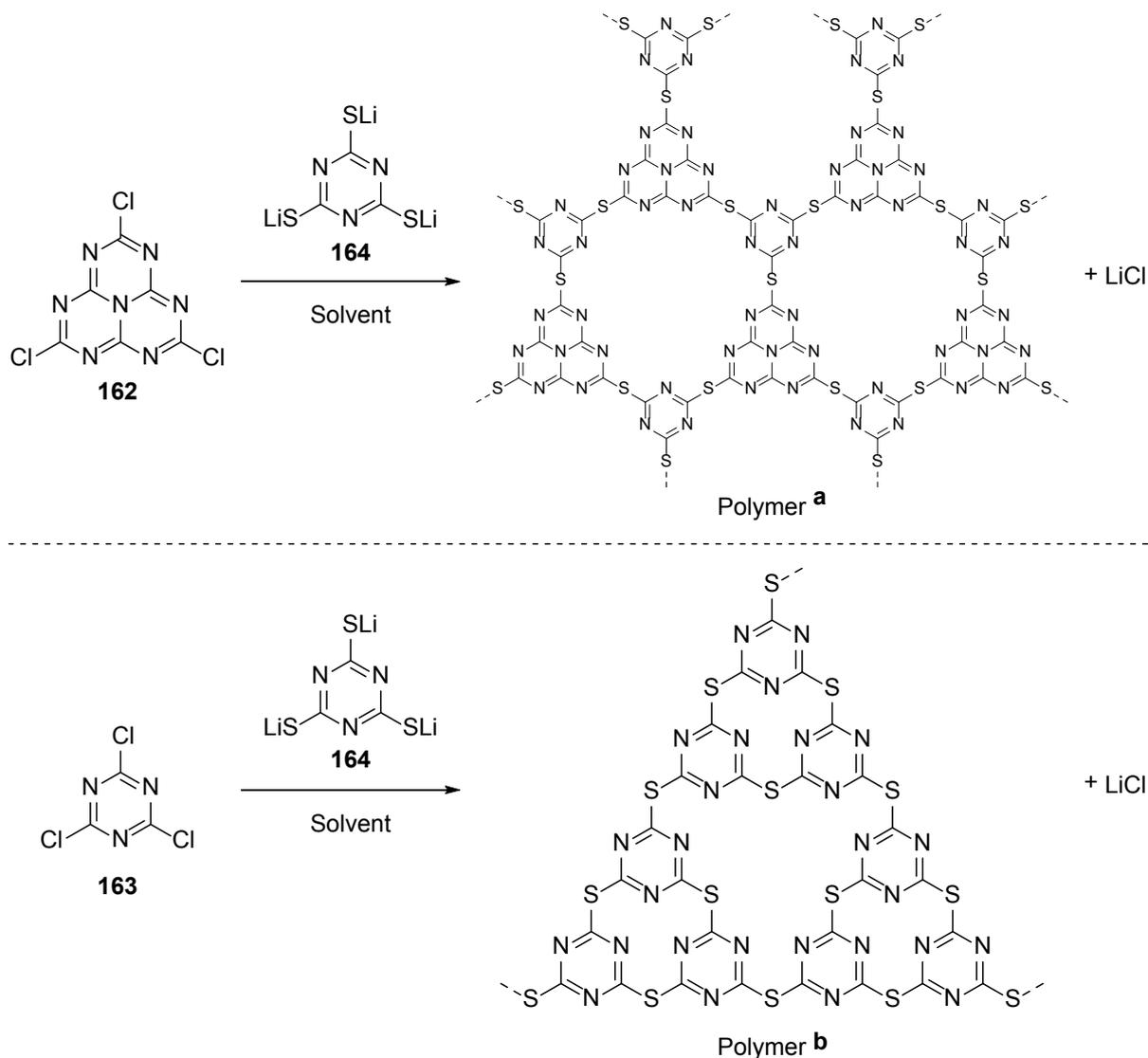
3.2.1 Kohlenstoffnitridmodifikationen auf Basis von Thiocyanursäure

Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse wurden in Kooperation der Arbeitsgruppen THOMAS, WANG und BLECHERT erarbeitet und diskutiert. Die Synthese der Polymere erfolgte im Arbeitskreis BLECHERT, die anschließende Charakterisierung der Materialien wurde in der Arbeitsgruppe THOMAS durchgeführt. Die katalytische Aktivität zur reduktiven Wasserspaltung wurde in der Gruppe WANG im *College of Chemistry and Chemical Engineering (Fuzhou University, China)* gemessen.

Das Ziel war es Kohlenstoffnitridmodifikationen mit erhöhtem Schwefelanteil mittels Niedrigtemperaturverfahren zu synthetisieren, da bekannt ist, dass schwefelangereicherte Kohlenstoffnitride häufig verbesserte optische und elektronische Eigenschaften aufweisen.^[322-326] Dies spiegelte sich sowohl in einer verbesserten Aktivität bei der reduktiven Wasserspaltung, aber vor allem auch in einem erhöhten Oxidationspotential wider. Letzteres ist vor allem von entscheidender Bedeutung zur Verbesserung der bisher geringer katalytischen Aktivität von g-CN innerhalb der oxidativen Wasserspaltung. Bei den bisher verwendeten Synthesen schwefelangereicherter Kohlenstoffnitride handelte es sich jedoch um Hochtemperaturverfahren, in denen ein Großteil des Schwefels in Form von S_x , H_2S und CS_2 verdampft. Der verbleibende Schwefelanteil betrug zwischen 0.5 wt% und 1.0 wt%.

Mit einem Niedrigtemperaturverfahren sollten Kohlenstoffnitridmodifikationen mit deutlich höherem Schwefelanteil zugänglich sein. Als mögliche Monomere wurden die in Kapitel II.3.1 erwähnten Verbindungen Cyamelurchlorid **162** und Cyanurchlorid **163** als Elektrophile untersucht. Als Nukleophil wurde Thiocyanursäure (**165**) gewählt, das bereits in Hochtemperaturverfahren eingesetzt wurde.^[322, 325] Dabei sollte durch eine Deprotonierung mit Li-Basen die Nukleophilie deutlich erhöht werden und durch den Einschluss von verbleibenden Li-Ionen eine mögliche

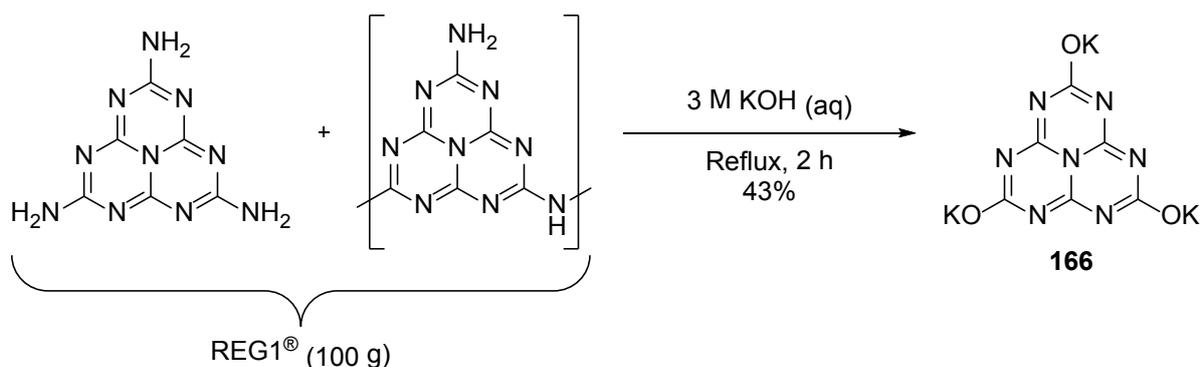
Verbesserung der Leitfähigkeit erreicht werden.^[327] Je nach Wahl der Monomere wären so zwei mögliche, idealisierte Strukturen denkbar (Schema 54).



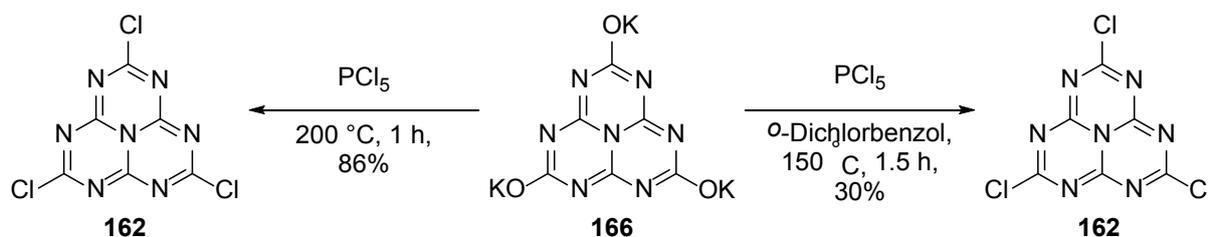
Schema 54: Mögliche Niedrigtemperatursynthesen schwefelangericherter Kohlenstoffnitridmodifikationen.

3.2.1.1 Synthese von Cyamelurchlorid **162**

Für die Synthese von Cyamelurchlorid **162** wurde als Substrat das Material REG1® der Firma *Durferrit GmbH* eingesetzt, welches industriell im großtechnischen Maßstab verfügbar ist und in etwa zur Hälfte aus Melon und Melem besteht. Dieses wurde zunächst durch zweistündiges Refluxieren in einer Kaliumhydroxidlösung zum entsprechenden Kaliumcyamelurat **166** umgesetzt (Schema 55). Aufgrund des großen Maßstabs (100 g REG1®) erwies sich die Aufreinigung als problematisch, so dass lediglich eine Ausbeute von 43% erzielt werden konnte.

Schema 55: Synthese von Kaliumcyamelurat **166**.

Das erhaltene Kaliumcyamelurat **166** wurde entsprechend einer Dissertationsvorschrift der *Technischen Universität Darmstadt* mit PCl_5 bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ in *o*-Dichlorbenzol umgesetzt.^[328] Die Aufreinigung bestand im Entfernen des Lösemittels und POCl_3 mittels Vakuumdestillation und einer anschließenden Soxhlet-Extraktion mit Toluol. Cyamelurchlorid **162** konnte so in einer Ausbeute von 30% erhalten werden. Mithilfe einer Festphasenreaktion der Substrate Kaliumcyamelurat **166** und PCl_5 bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ konnte die Ausbeute in einem weiteren Experiment auf 86% gesteigert werden (Schema 56).^[18, 329]

Schema 56: Synthese von Cyamelurchlorid **162**.

3.2.1.2 Polymerisationsversuche

Zu Beginn der Polymerisationsversuche war die Polymerisierung von Thiocyanursäure **165** mit Cyamelurchlorid **162** zu Polymer **a** geplant. Dazu wurde zunächst die Deprotonierung von Thiocyanursäure (**165**) untersucht. Dafür wurde Methyllithium (MeLi) als Base gewählt, das den Vorteil hat, dass bei der Deprotonierung lediglich gasförmiges Methan entweicht und somit das entsprechende Li-Salz in Lösung zurückbleibt. Zur Reaktionskontrolle der Deprotonierung, wurde Thiocyanursäure (**165**) in THF vorgelegt und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ langsam MeLi (1.6 M in Et_2O) hinzuge tropft, wobei das resultierende Gasvolumen gemessen. Auf diesem Weg konnte eine vollständige Deprotonierung festgestellt werden. Zur Polymerisation wurde im Anschluss langsam und unter stetigem Rühren Cyamelurchlorid (**162**) in THF zugetropft und über mehrere Stunden bei Raumtemperatur bzw. $70\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Nach Waschen und Trocknen der erhaltenden

Materialien wurden zunächst Löslichkeitstests in verschiedenen Lösemitteln durchgeführt (Tabelle 24). Das bei Raumtemperatur hergestellte Material zeigte zwar keine Löslichkeit in MeCN, DCM und H₂O, war aber in DMSO sowie Kaliumhydroxidlösung so gut wie vollständig zu lösen. Dies deutete darauf hin, dass lediglich kleinere Reaktionsprodukte und Oligomere gebildet wurden und somit die Polymerisation unvollständig war. Da auch das bei 70 °C hergestellte Material noch eine Löslichkeit in DMSO und Kaliumhydroxidlösung zeigte, wurde eine weitere Synthese bei 180 °C im Autoklaven durchgeführt. Das Produkt zeigte nur eine geringe bzw. keine Löslichkeit für die untersuchten Lösemittel, was für einen hohen Polymerisationsgrad spricht.

Tabelle 24: Löslichkeitsversuche für das bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellte Polymer a.

Eintrag	Lösemittel	Löslichkeit		
		RT	70 °C	180 °C ^[a]
1	MeCN	-	-	-
2	DCM	-	-	-
3	DMSO	vollständig	mittel	sehr gering
4	H ₂ O	-	-	-
5	HCl (3 M)	gering	gering	-
6	KOH (3 M)	vollständig	stark	gering

Temperaturangaben für die Synthese der Materialien. Löslichkeitsversuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. RT = Raumtemperatur. [a] Synthese im Autoklav durchgeführt.

Auch konnten optisch bereits Rückschlüsse auf den Polymerisationsgrad gezogen werden. Während das bei Raumtemperatur hergestellte Material eine hellgelbe Farbe aufwies, wurde die Farbe bei höheren Synthesetemperaturen immer dunkler. Das bei 180 °C hergestellte Material wies eine rötlich-orange Farbe auf (Abbildung 15).

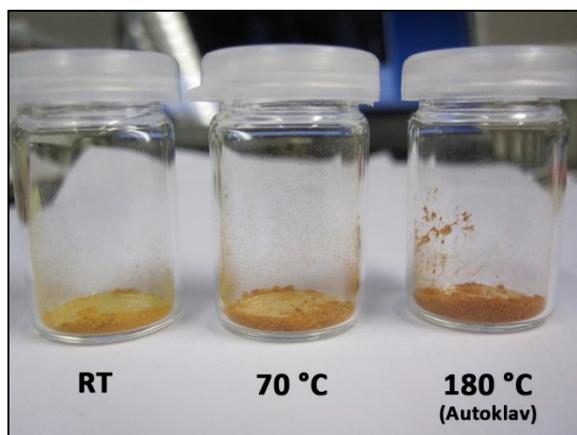


Abbildung 15: Bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiertes Polymer a.

Aufgrund der besseren Polymerisation wurde eine genauere Charakterisierung lediglich für Materialien vorgenommen, die im Autoklav bei erhöhten Temperaturen hergestellt wurden. Neben der Synthese in THF bei 180 °C wurde ebenfalls eine Synthese in 1,4-Dioxan bei 200 °C für Polymer **a** untersucht. Das so erhaltene Polymer **a'** wies jedoch nur eine blassgelbe Farbe auf, was wiederum für einen geringeren Polymerisationsgrad sprach (Abbildung 16). Dies zeigt auch, dass die Polymerisation stark Lösemittelabhängig ist.

Darüber hinaus wurde die Polymerisierung von Thiocyanursäure (**165**) mit Cyanurchlorid **163** zum Polymer **b** untersucht. Die Synthese erfolgte analog bei 180 °C in THF. Das erhaltene Material wies eine orange Farbe auf; es fiel jedoch auf, dass eine Trübung des Reaktionsgemischs und somit eine Polymerisation erst bei deutlich höheren Temperaturen auftrat. Im Falle von Cyamelurchlorid **162** bildete sich bereits ein Feststoff beim Hinzutropfen zur Lösung mit dem Li-Salz der Thiocyanursäure (**165**). Dies zeigt den deutlich stärkeren elektrophilen Charakter von Cyamelurchlorid **162** im Vergleich zu Cyanurchlorid (**163**).

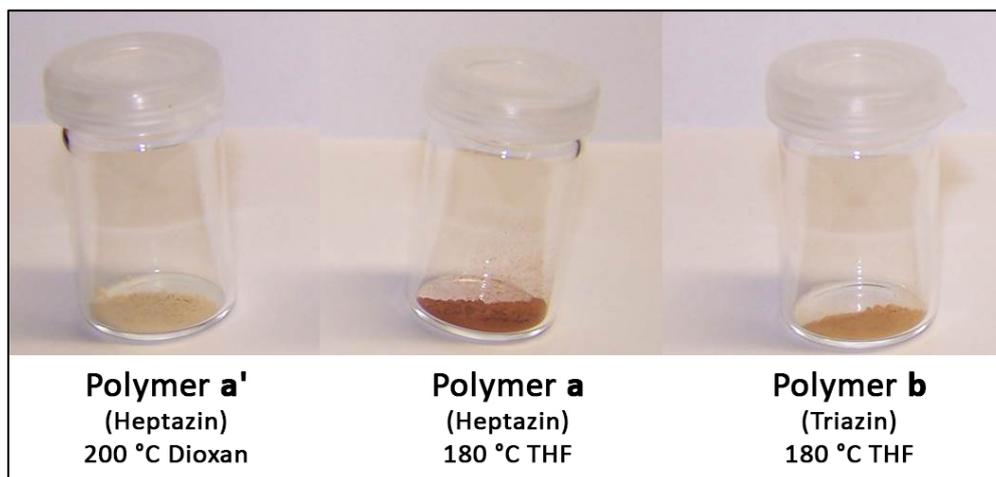


Abbildung 16: Optischer Eindruck der Polymere **a'**, **a** und **b**.

3.2.1.3 Charakterisierung der Polymere

Jeweils die bei 180 °C in THF synthetisierten Polymere **a** und **b** sowie das bei 200 °C in Dioxan hergestellte Polymer **a'** wurden eingehender charakterisiert. Dafür wurden die Proben verschiedenen Messmethoden unterzogen: UV/Vis-Remissionsspektroskopie, Röntgendiffraktometrie (XRD), Festkörper-¹³C-NMR, Infrarotspektroskopie (FTIR), BRUNAUER–EMMETT–TELLER-(BET)-Analyse, Elementaranalyse und photokatalytische Wasserreduktion sowie -oxidation.

Die UV/Vis-Remissionsspektroskopie ergab, dass alle untersuchten Materialien im Vergleich zu g-CN eine Rotverschiebung aufwiesen und somit stärker im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums

absorbieren (Abbildung 17). Dies ist vor allem in Hinsicht auf die Anwendung als Photokatalysator von besonderer Bedeutung, da mit einer höheren Absorptionsbreite im sichtbaren Bereich auch die Sonnenenergie effizienter genutzt werden kann.

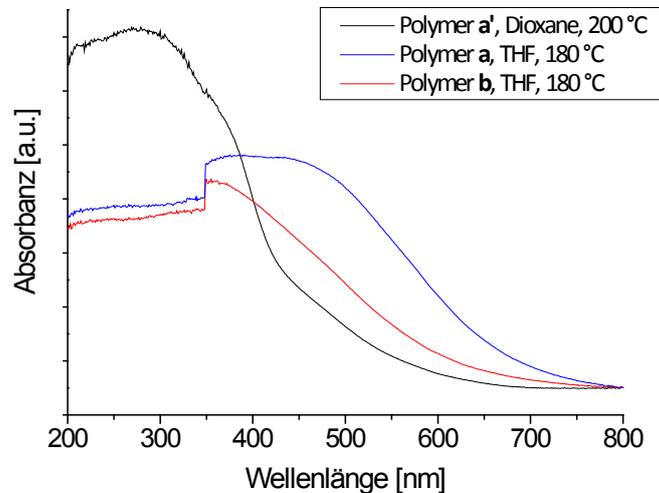


Abbildung 17: UV/Vis-Remissionsspektren der Polymere **a'**, **a** und **b**.

Die Spektren gaben dabei den optischen Eindruck der Materialien wieder. Das hellgelbe Polymer **a'** besitzt eine deutlich schärfere Absorptionskante und ist nur leicht rotverschoben. Die dunkleren Polymere **a** und **b** hingegen absorbieren im nahezu kompletten sichtbaren Bereich bis ca. 700 nm, wobei das rötliche Polymer **a** eine noch stärkere Absorption aufweist.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ergab, dass die untersuchten Materialien eine amorphe Struktur aufweisen (Abbildung 18). Im Gegensatz zu g-CN konnte für die Polymere **a'**, **a** und **b** keine graphitische Schichtstruktur nachgewiesen werden.

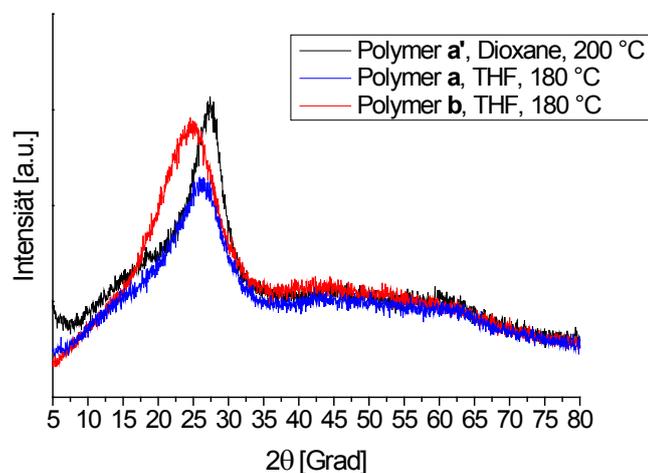


Abbildung 18: XRD-Spektrum der Polymere **a'**, **a** und **b**.

Die Untersuchungen mittels Festkörper- ^{13}C -NMR ergaben sehr ähnliche Spektren für die unterschiedlichen Materialien (Abbildung 19). Analog zu g-CN weisen die Spektren zwei Signale zwischen 150 und 170 ppm auf. Da sich in diesem Bereich die Signale von Heptazin- und Triazineinheiten überlagern ist eine klare Aussage über die Struktur nicht möglich. Die Ähnlichkeit des Spektrums von Polymer **b** zu den Polymeren **a'** und **a** lässt eine Kondensation der eingesetzten Triazinmonomere zu Heptazinstrukturen vermuten. Da eine solche Kondensation im Fall von Melamin zu Melem jedoch erst ab Temperaturen von $390\text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten ist, ist dies bei der Synthese mit Thiocyanursäure (**165**) bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ nicht zu erwarten, kann aber mittels Festkörper- ^{13}C -NMR auch nicht ausgeschlossen werden. Lediglich die Schulter bei etwa 145 ppm im Spektrum von Polymer **b** ist ein Indiz für eine Triazinstruktur. Ein ähnliches Phänomen wurde bereits bei Triazinbasierten Materialien beobachtet.^[327]

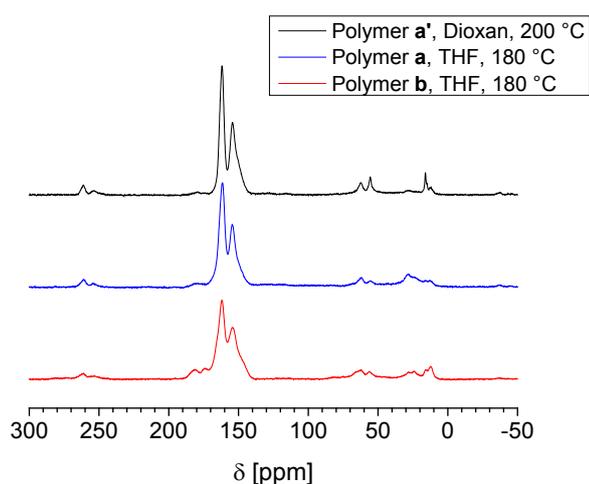


Abbildung 19: ^{13}C -NMR-Spektren der Polymere **a'**, **a** und **b**.

Das FTIR-Spektrum deutet ebenfalls strukturelle Unterschiede des Polymers **b** zu den Polymeren **a'** und **a** an. Während die Spektren **a'** und **a** eine starke Ähnlichkeit aufweisen, unterscheidet sich das Spektrum von **b** vor allem im Bereich der aromatischen Gerüstschwingung zwischen 1600 und 1200 cm^{-1} . Auch die scharfe Absorptionsbande bei ca. 800 cm^{-1} , die als charakteristisch für Triazin- oder Heptazinheterozyklen gilt und einer *out-of-plane*-Deformationsschwingung des Rings zugeordnet wird, ist bei den Polymeren **a'** und **a** deutlich ausgeprägter.^[330]

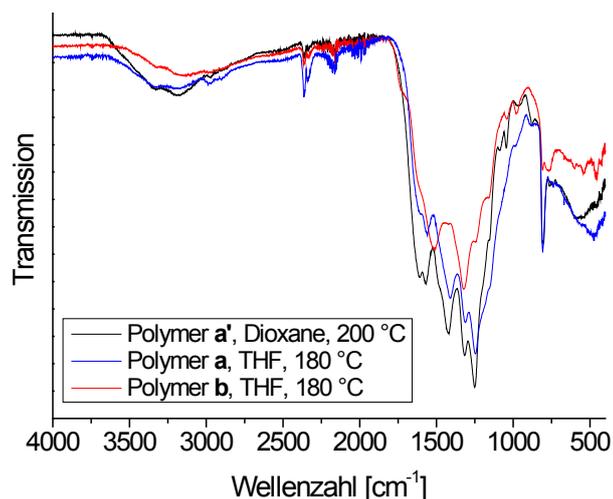


Abbildung 20: FTIR-Spektren der Polymere a', a und b.

Die Elementaranalyse zeigte, dass alle untersuchten Materialien einen deutlich höheren Schwefelanteil aufweisen, als Kohlenstoffnitride, die mittels Hochtemperaturverfahren synthetisiert wurden (vgl. Kapitel II.3.2.1). Mit 9.7% weist Polymer **b** den höchsten Schwefelanteil auf (Tabelle 25), was wiederum auf eine Struktur hinweist, die im Vergleich zu Heptazin kleinere Triazineinheiten aufweist und somit das Verhältnis an Schwefel zu Kohlenstoff und Stickstoff steigt. Den geringsten Schwefelanteil wies mit 3.2% Polymer **a'** auf. Der Schwefelanteil von Polymer **a** ist mit 5.0% ebenfalls vergleichsweise hoch. Für alle Materialien wurde darüber hinaus noch ein restlicher Wasserstoffanteil von 2.3% - 2.8% gemessen. Zu beachten ist jedoch, dass durch unvollständige Verbrennung quantitative Aussagen mittels Elementaranalyse häufig schwierig sind.^[331]

Tabelle 25: Elementaranalyse der Polymere a', a und b.

Probe	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
Polymer a' , Dioxan, 200 °C	44.74	30.86	2.81	3.18
Polymer a , THF, 180 °C	43.36	32.99	2.40	4.96
Polymer b , THF, 180 °C	38.53	29.97	2.28	9.71

Wichtig für die Anwendung als Katalysator ist die spezifische Oberfläche der Materialien. Je höher die Oberfläche ist, desto mehr aktive Zentren sind für das Substrat erreichbar. Stickstoffsorptionsmessungen zeigten für die untersuchten Materialien eine deutlich geringere Oberfläche als stark vernetzte mikroporöse Polymere (Tabelle 26).^[332, 333] Dies kann sowohl an einem hohen Anteil nur teilweise reagierter Heptazin- bzw. Triazineinheiten liegen, als auch an den relativ flexiblen Schwefelbrücken zwischen diesen Einheiten. Nichtsdestotrotz weisen die Polymere **a** und **b** mit $32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bzw. $47 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ eine höhere Oberfläche als „bulk“ (unverändertes) g-CN auf.

Tabelle 26: S_{BET} und V_{tp} der Polymere **a** und **b**.

Probe	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	V_{tp} [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]
Polymer a , THF, 180 °C	32	0.05
Polymer b , THF, 180 °C	47	0.06
g-CN	8	0.01

S_{BET} = massenbezogene spezifische Oberfläche. V_{tp} = Gesamtporenvolumen

Die strukturelle Ähnlichkeit der synthetisierten Materialien zu graphitischen Kohlenstoffnitriden machen sie ebenfalls interessant zur Anwendung als Photokatalysatoren. Als Maß für die katalytische Aktivität wurde deren Fähigkeit zur photokatalytischen Wasserspaltung getestet.

Experimente zur oxidativen Wasserspaltung wurden mit 3 wt% Platin als Co-Katalysator sowie AgNO_3 (0.01 M) als Elektronenakzeptor und La_2O_3 (40 mg) als pH-Puffer unter Verwendung einer 300 W Xenonlampe mit Sperrfilter (>420 nm) durchgeführt. Die durchgeführten Tests ergaben jedoch keine messbare Sauerstoffentwicklung für die Polymere **a'**, **a** und **b**.

Die Wasserstoffentwicklung wurde analog mit 10 vol% Triethanolamin (TEOA) als Elektronendonator getestet. Das Experiment zeigte für alle synthetisierten Kohlenstoffnitridmodifikationen eine katalytische Aktivität (Tabelle 27), welche aber geringer ausfiel als die von g-CN (10 $\mu\text{mol/h}$ pro 100 mg). Polymer **a'** wies dabei die höchste katalytische Aktivität zur reduktiven Wasserspaltung auf.

Tabelle 27: Photokatalytische Aktivität zur Wasserreduktion der Polymere **a'**, **a** und **b**.

Probe	H_2 [$\mu\text{mol/h pro 20 mg}$]
Polymer a' , Dioxan, 200 °C	0.53
Polymer a , THF, 180 °C	0.21
Polymer b , THF, 180 °C	0.46

Reaktionsbedingungen: 20 mg Katalysator, 10 vol% TEOA, 3 wt% Pt, >420 nm Xenonlampe, 100 ml H_2O

3.2.2 Kohlenstoffnitridmodifikationen auf Basis von Benzothiadiazolen

Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse wurden in Kooperation der Arbeitsgruppen THOMAS und BLECHERT erarbeitet und diskutiert. Die Synthese der Monomere erfolgte im Arbeitskreis Blechert, die Polymerisation sowie die anschließende Charakterisierung der Materialien wurden in der Arbeitsgruppe THOMAS durchgeführt.

In diesem Kapitel sollte ein neues Konzept für Heptazin-basierte Polymere mit alternierenden Donor- und Akzeptoreinheiten (D-A-Polymere) entwickelt werden. Solche D-A-Polymere weisen häufig eine geringe Bandlücke auf und finden daher vor allem in organischen Solarzellen Anwendung.^[334-337] Ein sehr häufiges Strukturmotiv dieser Polymere sind Benzothiadiazole, die starke Akzeptoreigenschaften aufweisen.^[338-342] Cyamelurchlorid **162** kann aufgrund seiner stark elektrophilen Eigenschaften ebenfalls als Akzeptoreinheit gesehen werden, so dass das bereits im Arbeitskreis THOMAS entwickelte Polymer, welches durch Polymerisation von **162** mit *p*-Phenylendiamin (**169**) erhalten wurde,^[314] ebenfalls eine derartige D-A-Struktur aufweist. Die Phenyleinheit wird dabei als Donor betrachtet (Abbildung 21).

Um dieses Konzept noch auszuweiten, wurden als Monomere geeignete Benzothiadiazolderivate synthetisiert und mit Cyamelurchlorid **162** polymerisiert. Vor allem 4,7-Bis(4-aminophenyl)-2,1,3-benzothiadiazol (BTDADA, **168**) ist interessant, da sich mit der Benzothiadiazoleinheit ein weiterer starker Akzeptor in direkter Konjugation zur Phenyl-Donoreinheit befindet (Abbildung 21). Da die überbrückende Aminofunktion ebenfalls Donoreigenschaften aufweist, sollten unter Verwendung von 2,1,3-Benzothiadiazol-4,7-diamin (DABT, **167**) ebenfalls zwei Akzeptoren direkt miteinander polymerisiert werden. Die idealisierten Strukturen der angestrebten Polymere **c** und **d** sind für ein Monomerenverhältnis von 2:3 in Abbildung 21 dargestellt.

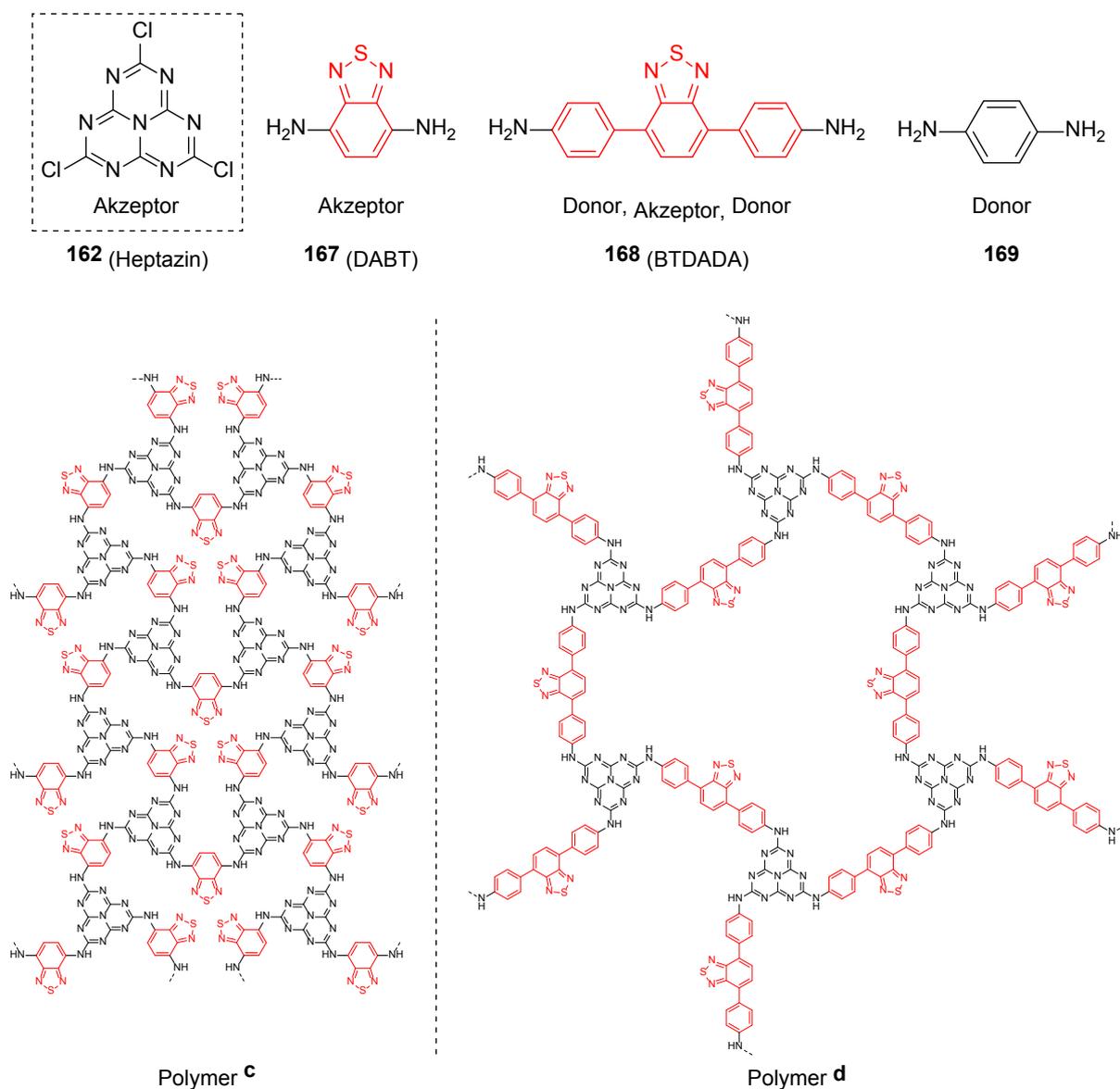
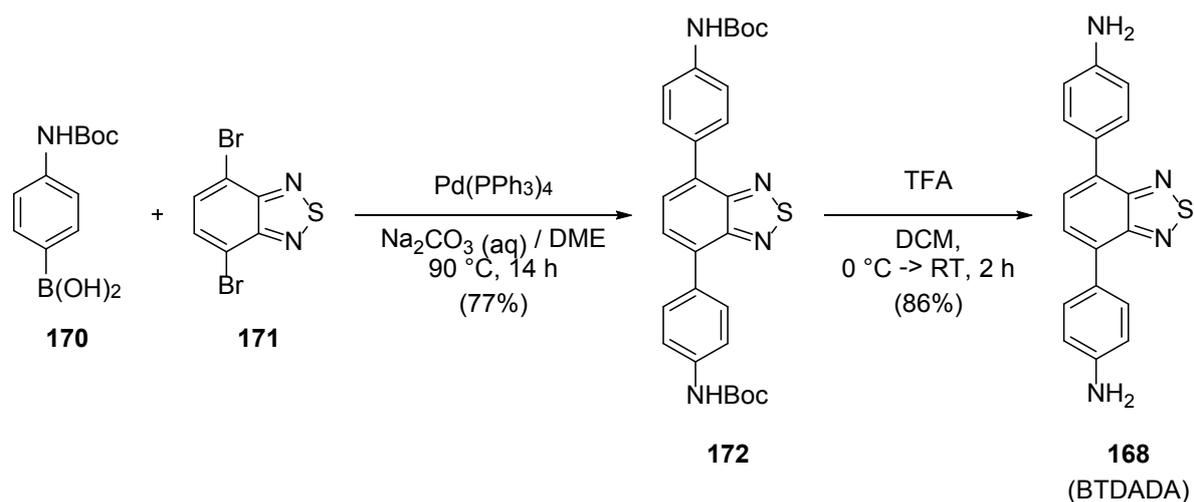


Abbildung 21: Monomere für D-A-Polymere und idealisierte Strukturen möglicher Polymere (Monomerenverhältnis = 2:3).

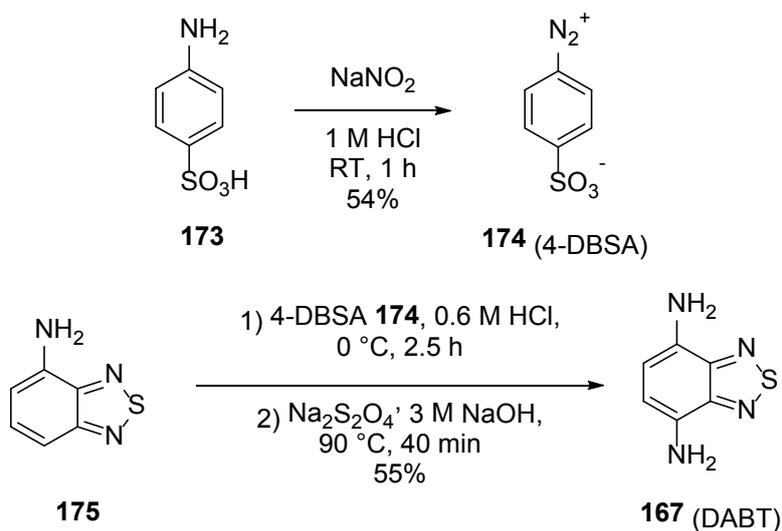
3.2.2.1 Synthese der Monomere

BTDADA **168** wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert (Schema 57).^[343] 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (**171**) wurde dafür in einer SUZUKI-Kupplung mit der geschützten *p*-Aminoboronsäure (**170**) umgesetzt. Nach einer anschließenden *Boc*-Entschützung mit Trifluoressigsäure (TFA) konnte so BTDADA **168** als rötlich-oranger Feststoff in einer Gesamtausbeute von 66% erhalten werden.



Schema 57: Synthese von BTDADA 168.

Für die Synthese von DABT **167** wurde zunächst Sulfanilsäure (**173**) mit Natriumnitrit in einer Ausbeute von 54% zum 4-Diazobenzolsulfonat (**174**, 4-DBSA) diazotiert (Schema 58).^[344] Dieses wurde anschließend mit dem kommerziell erhältlichen 4-Amino-2,1,3-benzothiadiazol (**175**) umgesetzt und nach Reduktion mit Natriumdithionit wurde DABT **167** als tiefroter Feststoff in einer Ausbeute von 55% erhalten.^[345]



Schema 58: Synthese von DABT 167.

3.2.2.2 Polymerisierung und Charakterisierung

Für die Polymerisation wurde Cyamelurchlorid **162** in THF gelöst und zu einer Lösung aus BTDADA **168** bzw. DABT **167** in THF langsam zugegeben. Zusätzlich wurde HÜNIG-Base in THF hinzugegeben, um entstehendes HCl abzufangen. Die anschließende Polymerisation erfolgte bei 80 °C unter Refluxbedingungen.

Für die in Abbildung 21 gezeigten Polymere **c** und **d** wurde ein Heptazin-Diamin-Verhältnis von 2:3 gewählt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die Aminofunktionen jeweils einfach funktionalisiert werden und sich somit sekundäre Amine im Polymer ausbilden. Daneben ist ebenfalls eine doppelte Funktionalisierung der Aminofunktionen denkbar, wobei sich tertiäre Amine im Polymer ausbilden würden (Abbildung 22). Für ein solches Polymer **c'** mit DABT **167** als Monomer wurde jedoch der sterische Anspruch als zu groß eingeschätzt. Daher wurde lediglich mit BTDADA **168** als Monomer ein Heptazin-Diamin-Verhältnis von 4:3 getestet, wodurch man bei quantitativer Polymerisation eine Struktur gemäß Polymer **d'** erhalten würde.

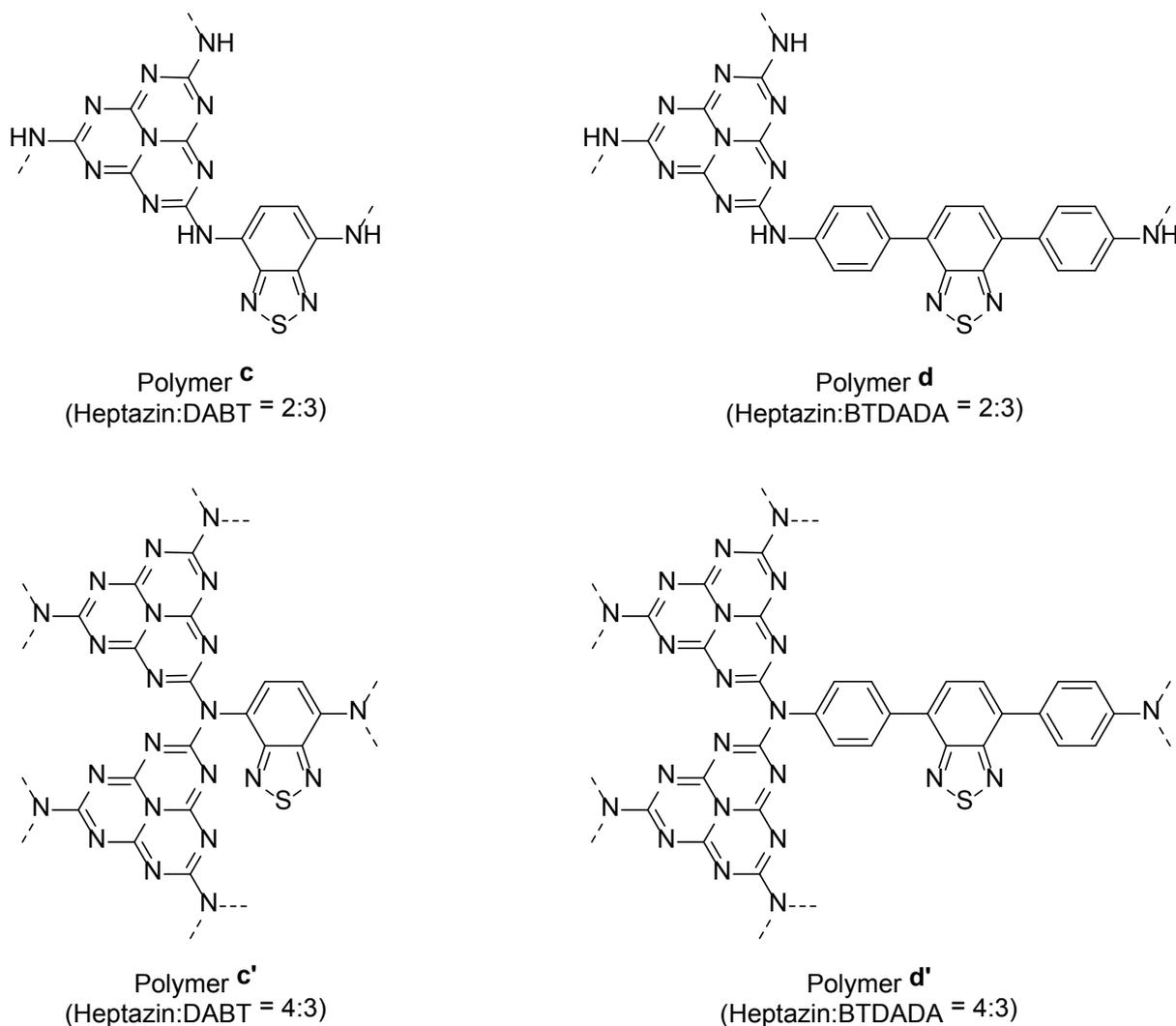


Abbildung 22: Strukturen möglicher Polymere für unterschiedliche Heptazin-Diamin-Verhältnisse.

Tatsächlich spiegelte sich eine Änderung des Monomerverhältnisses in der Farbe der erhaltenen Materialien wieder, wobei diese gründlich gewaschen wurden, um nichtreagiertes Monomer zu entfernen. Mit dem intensiv orange gefärbten BTDADA **168** im Überschuss (Polymer **d**) wurde ein braun-rötliches Material erhalten (Abbildung 23). Beim Einsatz eines Überschusses des hellgelben

Cyamelurchlorids **162** (Polymer **d'**), wurde hingegen ein helleres, orangenes Material erhalten. Dies zeigt, dass der Heptazinanteil im Polymer durch das Monomerverhältnis variiert werden kann. Bei Verwendung des tiefroten DABT **167** als Monomer (Polymer **c**) wurde ebenfalls ein intensiv rot gefärbtes Material erhalten.



Abbildung 23: Optischer Eindruck der Polymere **c**, **d** und **d'**.

Der optische Eindruck war ein erster Hinweis auf eine starke Lichtabsorption im sichtbaren Bereich. Dies bestätigte auch eine UV-Vis-Remissionsspektroskopie (Abbildung 24). Die Absorptionsmaxima der untersuchten Materialien liegen bei etwa 500 nm, wobei Polymer **c** die größte Absorptionsbreite bis 700 nm hinein aufwies. Der höhere Diaminanteil in Polymer **d** führte im Vergleich zu Polymer **d'** ebenfalls zu einer Rotverschiebung. Die unterschiedlichen Absorptionsspektren zeigen, dass mithilfe des verwendeten Niedrigtemperaturverfahrens je nach Reaktionsbedingungen und Wahl der Monomere eine Anpassung der Bandlücke möglich ist.

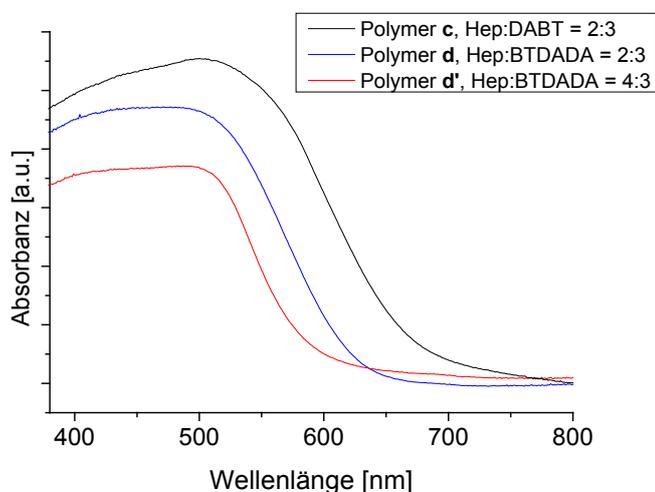


Abbildung 24: UV/Vis-Remissionsspektren der Polymere **c**, **d** und **d'**.

Messungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigten einen breiten Peak bei 2θ -Wert von ca. 27° , vergleichbar zu den in Kapitel II.3.2.1 synthetisierten Materialien. Dies schließt auch hier eine kristalline Struktur der untersuchten Polymere aus.

Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) in inerter Atmosphäre zeigte, dass Polymer **d** eine hohe thermische Stabilität aufweist, die mit der von Kohlenstoffnitriden vergleichbar ist, die mit Hochtemperaturverfahren hergestellt wurden (Abbildung 25). Bis zu einer Temperatur von 500°C war lediglich ein Gewichtsverlust von etwa 8% festzustellen. Eine geringere, jedoch ebenfalls gute thermische Stabilität wies Polymer **c** auf, welches erst ab einer Temperatur von etwa 400°C einen steigenden Gewichtsverlust erlitt. Die geringste thermische Stabilität wurde für Polymer **d'** beobachtet, was daraufhin deutet, dass durch einen Überschuss an Cyamelurchlorid **162** nicht die erhoffte – aus der doppelten Aminsubstitution resultierende – stärkere Vernetzung erreicht wurde.

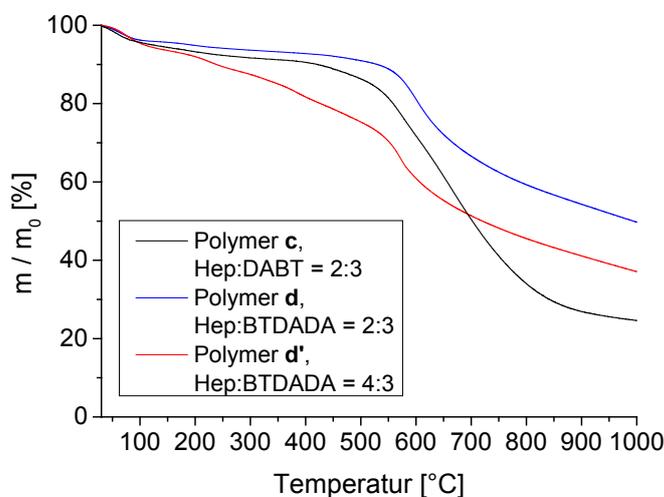


Abbildung 25: TGA-Messung unter Stickstoffatmosphäre der Polymere **c**, **d** und **d'**.

Um einen besseren Einblick in die Struktur zu bekommen, wurden die synthetisierten Polymere mittels Festkörper- ^{13}C -NMR untersucht. Dadurch konnte der Einbau der Diamin- sowie der Heptazineinheiten in der Struktur verifiziert werden. Ein Vergleich mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Monomers DABT **167** ermöglichte für Polymer **c** eine Zuordnung der erhaltenen Signale (Abbildung 26). Das Signal bei 134 ppm (C-3) zeigte dabei, dass die Polymerisierung unvollständig war und ein großer Anteil primärer Amine nicht reagiert hat.

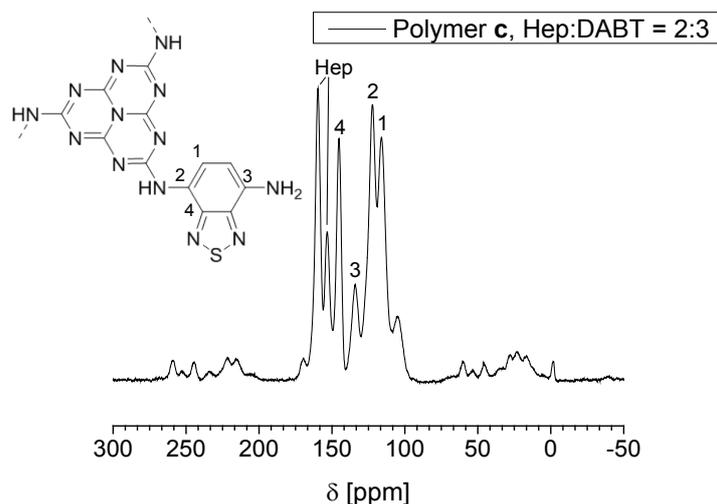


Abbildung 26: Festkörper- ^{13}C -NMR von Polymer **c**.

Mittels Festkörper- ^{13}C -NMR konnten für die Polymere **d** und **d'** keine strukturellen Unterschiede festgestellt werden (Abbildung 27).

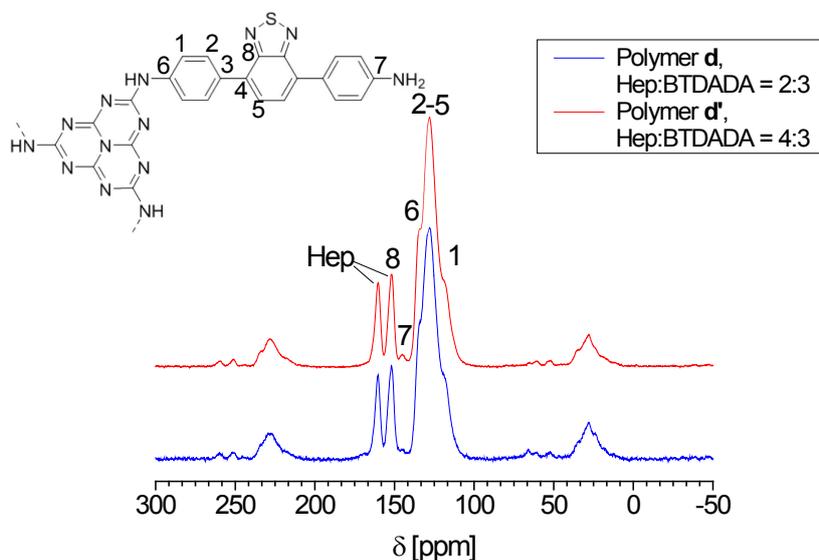


Abbildung 27: Festkörper- ^{13}C -NMR der Polymere **d** und **d'**.

Dies deutet darauf hin, dass eine doppelte Substitution der Aminfunktionen in Polymer **d'** nicht erfolgte, sondern das unterschiedliche Heptazin-Diamin-Verhältnis sich lediglich im Polymerisationsgrad und der Defektstruktur widerspiegelt. Ein Vergleich mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Monomers BTDA **168** ermöglichte wiederum eine Zuordnung der Signale. Auffällig war, dass lediglich ein schwaches Signal bei 145 ppm, im Bereich des mit einer primären Aminfunktion verknüpften Kohlenstoffs (C-7), detektiert wurde. Dies weist auf eine deutlich bessere Polymerisation der Polymere **d** und **d'** im Vergleich zu Polymer **c** hin. Vermutlich ist der strukturelle Anspruch bei der Polymerisation für das linear aufgebaute BTDA **168** herabgesenkt, so dass eine doppelte

Substitution erleichtert wird. Die weiteren aromatischen Signale (C-1 – C-6) befinden sich im Bereich zwischen 110 und 140 ppm; lediglich das Kohlenstoffsignal des Thiadiazolrings überlagert sich mit einem der Heptazinsignale bei 154 ppm. Eine Berechnung der Signale von Polymere **d** im Arbeitskreis SENKER an der *Universität Bayreuth* bestätigte die Interpretation der Spektren.

FTIR-Spektroskopische Messungen zeigen ebenfalls die erfolgreiche Reaktion des Heptazinchlorids **162** mit den Diaminmonomeren **167** und **168** (Abbildung 28). Die starken Banden zwischen 1600 und 1200 cm^{-1} entsprechen der Gerüstschwingung von Aromaten und *N*-Heteroaromaten. Auch die für Triazin- und Heptazinheterozyklen typische scharfe Absorptionsbande bei etwa 800 cm^{-1} ist klar zu erkennen.^[330]

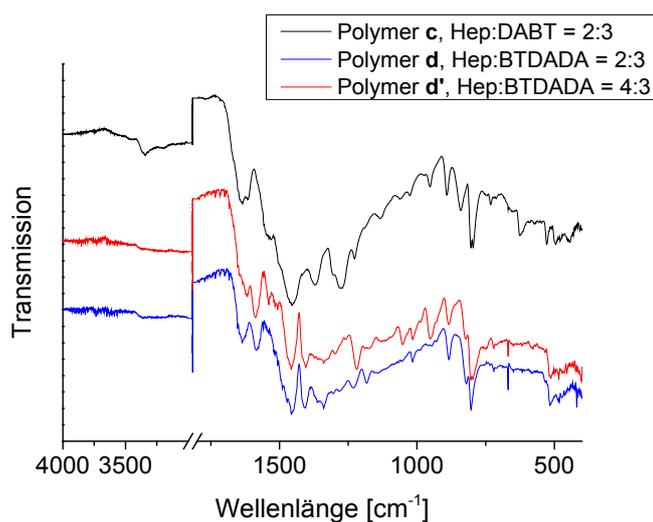


Abbildung 28: FTIR-Spektren der Polymere **c**, **d** und **d'**.

Die Elementaranalyse wies für Polymer **c** einen im Vergleich zur idealisierten Struktur verringerten Stickstoff- und Kohlenstoff- und Schwefelanteil auf, während der Wasserstoffanteil leicht erhöht war, was für eine nicht vollständige Polymerisation spricht (Tabelle 28). Die nicht quantitativen Anteile deuten darüber hinaus auf den Verbleib von nichtreagierten funktioneller Gruppen hin, welche im Fall von Cyamelurchlorid **162** zu OH-Gruppen hydrolysieren. Ein ähnlicher, jedoch nicht so stark ausgeprägter Trend war für Polymer **d** zu beobachten. Tatsächlich liegt das experimentelle Ergebnis jedoch relativ nahe an dem theoretisch berechneten. Bei Polymer **d'** wich das experimentelle Ergebnis hingegen stark ab, was wiederum ein Indiz dafür ist, dass eine doppelte Substituierung der Aminogruppen nicht oder nur in geringem Maß stattgefunden hat.

Tabelle 28: Elementaranalyse der Polymere **c**, **d** und **d'**.

Probe	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
Polymer c , Hep:DABT = 2:3	38.49	40.58	1.87	10.66
Polymer c (berechnet)	43.73	43.27	1.45	11.55
Polymer d , Hep:BTDA = 2:3	25.45	58.07	2.99	6.90
Polymer d (berechnet)	28.24	61.48	2.81	7.46
Polymer d' , Hep:BTDA = 4:3	25.80	51.63	3.51	4.67
Polymer d' (berechnet)	34.51	57.70	1.86	5.92

Die spezifischen Oberflächen der untersuchten Materialien war wiederum deutlich geringer als andere stark vernetzte mikroporöse Polymere, was vermutlich ein Resultat der relativ flexiblen Verknüpfung der Monomere über sekundäre Aminofunktionen ist (Tabelle 29).^[332, 333] Die Polymere **c** und **d** zeigen aber sowohl im Vergleich zu unmodifiziertem g-CN als auch zu den in Kapitel II.3.2.1 synthetisierten Polymeren **a** und **b** eine erhöhte Oberfläche. Die geringste Oberfläche wies Polymer **d'** auf, was erneut als Hinweis gedeutet wurde, dass tertiäre Amine nicht oder nur teilweise ausgebildet wurden.

Tabelle 29: S_{BET} und V_{tp} der Polymere **c**, **d** und **d'**.

Probe	S_{BET} [m^2g^{-1}]	V_{tp} [cm^3g^{-1}]
Polymer c , Hep:DABT = 2:3	74	0.49
Polymer d , Hep:BTDA = 2:3	85	0.35
Polymer d' , Hep:BTDA = 4:3	24	0.05
g-CN	8	0.01

S_{BET} = massenbezogene spezifische Oberfläche. V_{tp} = Gesamtporenvolumen

Die geringere Oberfläche von Polymer **d'** spiegelt sich auch in Transmissionselektronenmikroskop-(TEM)-messungen wieder (Abbildung 29). Während Polymer **d** kleine, miteinander verknüpfte Partikel aufweist, sind bei Polymer **d'** deutlich größere und dichtere Partikel zu erkennen.

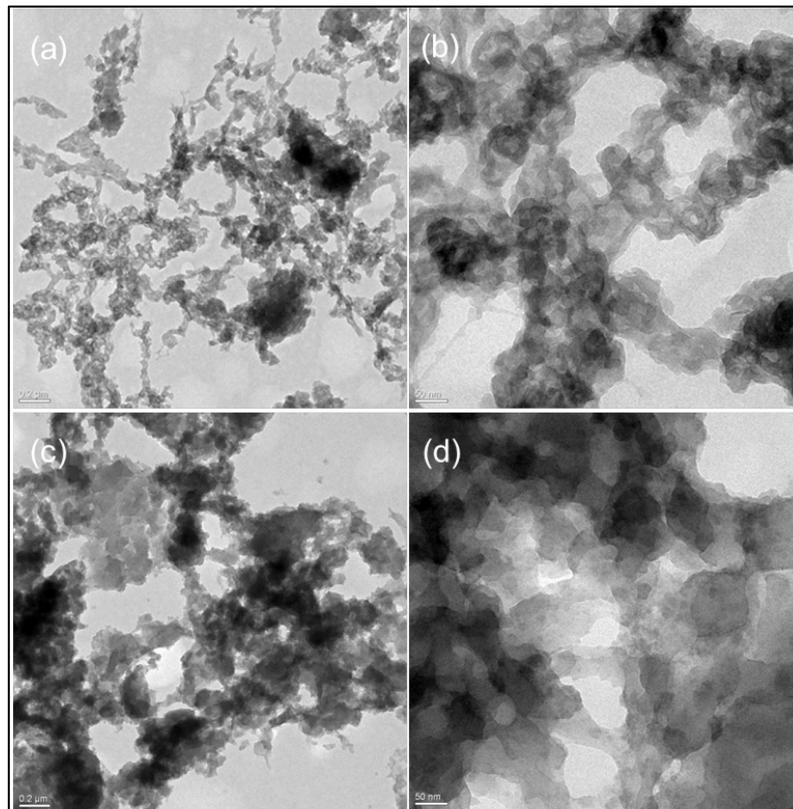


Abbildung 29: TEM-Messungen von (a), (b) Polymer **d** und (c), (d) Polymer **d'**.

Die synthetisierten Polymere wurden ebenfalls auf ihre Fähigkeit zur photokatalytischen Wasserreduktion getestet. Die Wasserstoffentwicklung wurde dabei mit 3 wt% Platin als Co-Katalysator und 10 vol% Triethanolamin (TEOA) als Elektronendonator unter Verwendung einer 300 W Xenonlampe mit Sperrfilter (>395 nm) getestet. Während für Polymer **c** keine Wasserstoffentwicklung gemessen werden konnte, wurde für die Polymere **d** und **d'** eine hohe und stabile Wasserstoffentwicklung von 32 $\mu\text{mol/h}$ bzw. 31 $\mu\text{mol/h}$ beim Einsatz von 50 mg Katalysator beobachtet. Sie zeigten also sowohl eine deutlich höhere photokatalytische Aktivität als bisherige konjugierte Halbleiterpolymere die mittels Niedrigtemperaturverfahren hergestellt wurden^[40, 346] als auch im Vergleich zu „bulk“ g-CN, das unter gleichen Bedingungen eine Wasserstoffentwicklung von 10 $\mu\text{mol/h}$ aufwies.

Tabelle 30: Photokatalytische Aktivität zur Wasserreduktion der Polymere **c**, **d** und **d'**.

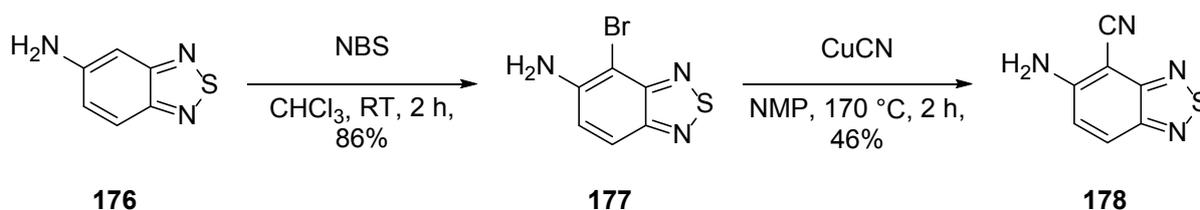
Probe	H ₂ [$\mu\text{mol/h pro 50 mg}$]
Polymer c , Hep:DABT = 2:3	<0.5
Polymer d , Hep:BTDA = 2:3	32
Polymer d' , Hep:BTDA = 4:3	31

Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 10 vol% TEOA, 3 wt% Pt, >395 nm Xenonlampe, 40 ml H₂O.

Zusammenfassend wurden Heptazin-basierte konjugierte Polymere des Donor-Akzeptor-Typs unter milden Bedingungen im Niedrigtemperaturverfahren synthetisiert, welche eine bemerkenswert hohe Aktivität zur photokatalytischen Wasserreduktion aufweisen. Darüber hinaus bietet die Synthese eine flexible Herangehensweise zur Erzeugung von D-A-Strukturen in weiteren vielversprechenden Polymeren.

3.2.2.3 *Synthese eines Benzothiadiazolderivats als Co-Monomer in der Kohlenstoffnitridsynthese*

Aufgrund der guten Ergebnisse mit Benzothiadiazolen wurde ein Derivat synthetisiert, das benachbarte Amino- und Cyanofunktionen aufweist. Dieses sollte äquivalent zur in Kapitel II.3.1 gezeigten Anwendung als Co-Monomer in einer Hochtemperatursynthese eingesetzt werden. Als Vorläufer wurde 5-Amino-2,1,3-benzothiadiazol (**176**) gewählt. Zunächst wurde dieses mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) mit einer isolierten Ausbeute von 86% bromiert (Schema 59). Im Anschluss wurde in eine elektrophile aromatische Substitution mit CuCN durchgeführt. Das cyanierte Produkt **178** konnte so als hellgelber Feststoff (blaue Fluoreszenz bei einer Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm) in einer isolierten Ausbeute von 46% erhalten werden.



Schema 59: Synthese des Benzothiadiazolderivats **178**.

Das erhaltene Benzothiadiazolderivats **178** wird aktuell auf dessen Eignung als Co-Monomer zur Polymerisierung mit Cyanamid getestet. Erste Versuche zeigten, dass der Einbau des Co-Monomers erfolgreich war. Die Ergebnisse zur photokatalytischen Aktivität zur Wasserspaltung stehen jedoch noch aus.

3.3 Zusammenfassung und Ausblick

Niedrigtemperaturverfahren zur Synthese konjugierter Polymere bieten den Vorteil des gezielten Einbaus organischer Moleküle für den systematischen Aufbau bestimmter Struktur motive. In Anlehnung an die Struktur von g-CN konnten so unterschiedliche Kohlenstoffnitridmodifikationen in Form von Heptazin- und Triazin-basierten Polymeren erhalten werden. Die erhaltenen Materialien wurden anschließend mittels UV/Vis-Remissionsspektroskopie, Röntgendiffraktometrie (XRD), Festkörper-¹³C-NMR, Infrarotspektroskopie (FTIR), Brunauer–Emmett–Teller-(BET)-Analyse, Elementaranalyse, Thermogravimetrischer Analyse (TGA), Transmissionselektronenmikroskop-(TEM)-messungen charakterisiert sowie auf ihre photokatalytische Aktivität zur Wasserspaltung hin untersucht. Alle synthetisierten Materialien wiesen eine starke Lichtabsorption im sichtbaren Bereich auf, welches besonders für Anwendungen in sonnenlichtbetriebenen Katalysen interessant ist.

Durch die Polymerisation von Thiocyanursäure (**165**) mit Cyamelurchlorid **162** bzw. Cyanurchlorid **163** konnten schwefelangereicherte Heptazin- und Triazin-basierten Polymere mit einem hohen Schwefelanteil erhalten werden. Eine gute Polymerisation der Monomere wurde durch eine Autoklavenreaktion in Lösung bei Temperaturen von 180-200 °C erreicht. Cyamelurchlorid **162** erwies sich dabei im Vergleich zu Cyanurchlorid **163** als deutlich reaktiver. Die erhaltenen Polymere zeigten eine geringe photokatalytische Aktivität zur reduktiven Wasserspaltung. Eine Sauerstoffentwicklung bei der oxidativen Wasserspaltung konnte indes nicht beobachtet werden.

Durch die Verwendung von Benzothiadiazol-Diaminderivaten konnte erfolgreich das Konzept alternierender Donor-Akzeptor-Einheiten, das vor allem in der Entwicklung von Polymeren mit geringer Bandlücke im Forschungsbereich der organischen Elektronik und Photovoltaik Anwendung findet, auf konjugierte Polymere zur photokatalytischen Wasserspaltung angewendet werden. Über die Polymerisation von 4,7-Bis(4-aminophenyl)-2,1,3-benzothiadiazol (BTDADA, **168**) mit Cyamelurchlorid **162** bei 80 °C konnten Materialien erhalten werden, die eine sehr gute photokatalytische Aktivität zur reduktiven Wasserspaltung aufwiesen. Die Wasserstoffentwicklung pro Zeiteinheit überstieg dabei die von „bulk“ g-CN, welches ein bemerkenswertes Ergebnis für mittels Niedrigtemperaturverfahren hergestellte Polymere ist. Die Synthese der Polymere in unterschiedlichen Heptazin-Diamin-Verhältnissen konnte dabei zeigen, dass eine einfache Substitution der primären Amine hin zu sekundären Aminen während der Polymerisation bevorzugt wird. Durch den Einsatz von 2 Teilen Heptazin und 3 Teilen Diamin konnten so Polymere mit sehr hoher thermischer Stabilität (bis 500 °C) erhalten werden. Diese war vergleichbar zur thermischen Stabilität von Kohlenstoffnitriden, die mittels Hochtemperaturverfahren synthetisiert wurden.

Allgemein konnte ein Konzept zur Synthese von konjugierten, Heptazin- und Triazin-basierten Materialien bei niedriger Temperatur und in Lösung etabliert werden, das den gezielten Einbau bestimmter Strukturelemente erlaubt und so eine Variation der elektronischen Eigenschaften ermöglicht. Im Zusammenhang des angewendeten D-A-Konzepts sind vor allem die Synthese und der Einbau weiterer Diamine mit alternierenden Donor- bzw. Akzeptorstrukturen sehr interessant. Auch erscheint der kombinatorische Einsatz von Donor- und Akzeptordiaminen bei der Polymerisation mit Cyamelurchlorid **162** vielversprechend.

Aufgrund der guten Ergebnisse mit Benzothiadiazolen wurde ein Derivat synthetisiert, das benachbarte Amino- und Cyanofunktionen aufweist. Dieses wird aktuell im Arbeitskreis THOMAS auf dessen Eignung als Co-Monomer zur Kohlenstoffnitridsynthese mittels Hochtemperaturverfahren getestet.

III Experimenteller Teil

1 Allgemeines

Käuflich zu erhaltene **Chemikalien** wurden bei *Sigma Aldrich*, *TCl*, *Alfa Aeser*, *ABCR*, *Fisher Scientific*, *Acros Organics*, *Fluorochem* oder *Merck* erworben und soweit nicht anders vermerkt ohne weitere Reinigung eingesetzt. Difluormethansulfonylchlorid (**54**) wurde bei *Enamine* (Ukraine) erworben. Das Material REG1® wurde von der Firma *Durferrit GmbH* zur Verfügung gestellt.

mpg-CN wies eine BET-Oberfläche von $\sim 210 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf und wurde im Arbeitskreis ANTONIETTI, WANG unter Verwendung des „*hard template*“-Verfahrens synthetisiert.^[35, 39] **mpg-CN (CN-6)** wurde in einem „Sol Gel“-Verfahren in der Arbeitsgruppe THOMAS synthetisiert. Es wies eine BET-Oberfläche von $\sim 160 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf.^[40] Die Reaktivität der beiden Katalysatoren war vergleichbar.

Lösemittel wurden entweder bereits trocken und über Molsieb gelagert bei *Sigma Aldrich* bzw. *Acros Organics* erworben oder vor Gebrauch destilliert und gegebenenfalls getrocknet. Als Trockenmittel für Diethylether und Toluol diente Natrium. Tetrahydrofuran wurde mit einer Kalium-Natrium-Legierung mit Benzophenon als Indikator getrocknet. Dichlormethan, Acetonitril und Acetonitril-*d*3 wurden unter Verwendung von CaH_2 getrocknet und destilliert.

Die **Bestrahlung** der durchgeführten Experimente erfolgte mit einer Energiesparlampe „*Philips Tornado High Lumen 60W/865, E27, 220-240V, cool daylight*“. Belichtete Reaktionen wurden mithilfe des Schüttlers *Shaker IKA VXR basic Vibrax* vermengt.

Methoden: Für die durchgeführten Experimente wurden soweit notwendig unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss standardisierte Glasapparaturen mittels Schlenkrohr-, Septum- und Kanülentechnik verwendet. Die Entfernung von Lösungsmitteln unter vermindertem Druck (max. Endvakuum ca. 15 mbar) erfolgte mit einem Rotationsverdampfer *Büchi Rotavapor*, der mit einer *Vacuubrand* Membranpumpe ausgestattet war. Die Wasserbadtemperatur betrug 40 °C. Das restlose Entfernen von Lösungsmitteln und Trocknen von Verbindungen erfolgte mit einer Öl-Vakuumpumpe von *Vacuubrand* (Endvakuum 4×10^{-3} mbar). Cyamelurchlorid **162** wurde an einem Hochvakuumpumpstand *HP 40 B2* von *Vacuubrand* getrocknet.

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden unter Stickstoff mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln entweder mittels Schlenktechnik oder in einer Glovebox *MB 150 B-G* der Firma *MBraun* durchgeführt. Für die Schlenktechnik wurde ein Heizluftfön zum Ausheizen der Glasapparaturen verwendet. Als Inertgas für die Glovebox diente Stickstoff, welcher ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde. Die Bestimmung der Sauerstoff- und Feuchtigkeitswerte erfolgte mittels *lab control PLC controlled COMBI-Analyser*.

Reaktionen im Autoklaven erfolgten unter Verwendung des *tinyclave steel* der Firma *Büchi* und einem Maximaldruck von 10 bar. Dabei wurden zwei unterschiedliche Glasdruckbehälter mit 10 ml bzw. 25 ml Maximalvolumen verwendet. Zur Erzeugung einer inerten Atmosphäre wurde zunächst das Reaktionsgefäß im Trockenschrank bei 100 °C ausgeheizt und anschließend mit Argon befüllt. Nach Zugabe der Reaktionsmischung wurde der Autoklav geschlossen und an der Schlenkline dreimal mittels „*pump-freeze*“ Technik entgast und mit Stickstoff geflutet. Zum Heizen der Reaktionsmischung wurde ein Ölbad verwendet.

¹**H-NMR** Spektren wurden mit den Spektrometern *Bruker Avance II 400*, *Bruker Avance III 500* und *Bruker Avance III 700* bei 400 MHz, 500 MHz bzw. 700 MHz und bei Raumtemperatur aufgenommen. Das Lösungsmittel ist für die jeweiligen Substanzen vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind als dimensionslose δ -Werte in ppm relativ zum internen Lösungsmittelpeak angegeben. Die Kalibrierung erfolgte auf die bekannte chemische Verschiebung der Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels.^[347] In Klammern sind die Signalmultiplizität, die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl und die Kopplungskonstanten *J* in Hz angegeben. Die Multiplizitäten sind wie folgt gekennzeichnet: s (Singulett), d (Duplett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), br (breites Signal). Kombinationen dieser Multiplizitäten sind durch kombinierte Abkürzungen angegeben. Der Zusatz *Ar* bezieht sich auf aromatische Protonensignale.

¹³**C-NMR**-Spektren wurden mit den Spektrometern *Bruker Avance II 400*, *Bruker Avance III 500* und *Bruker Avance III 700* bei 100 MHz, 126 MHz bzw. 176 MHz und bei Raumtemperatur aufgenommen. Das Lösungsmittel ist für die jeweiligen Substanzen vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind als dimensionslose δ -Werte in ppm angegeben. Die Kalibrierung erfolgte auf die bekannte chemische Verschiebung des deuterierten Lösungsmittels.^[347] Als Routinemethode wurde eine {¹H}-Breitband-Entkopplung gewählt. Für Kohlenstoffe in Nachbarschaft von Fluoratomen sind in Klammern die Signalmultiplizität und die Kopplungskonstanten *J* in Hz angegeben. Der Zusatz *CF₃* bezieht sich auf das Kohlenstoffsignal des *CF₃*-Substituenten.

¹⁹F-NMR Spektren wurden mit dem Spektrometer *Bruker Avance III 700* bei 659 MHz und bei Raumtemperatur aufgenommen. Das Lösungsmittel ist für die jeweiligen Substanzen vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind als dimensionslose δ -Werte in ppm relativ zum internen Lösungsmittelpeak angegeben. Die Kalibrierung erfolgte anhand der entsprechenden ¹H-NMR-Spektren und der Spektrometerfrequenz.^[347, 348] In Klammern sind die Signalmultiplizität und die Kopplungskonstanten *J* in Hz angegeben.

GC-Analysen erfolgten an einem GC-FID System 430-GC von der Firma *Varian*. Als Säule wurde eine Kapillarsäule *Varian FactorFour VF-5ms* (15 m x 0.25 mm x 0.25 μ m Filmdicke) verwendet. Bei dem Trägergas handelte es sich um Luft.

GC-MS-Messungen wurden mit dem GC-System *GC 7890A* der Firma *Agilent Technologies* durchgeführt. Als Detektor diente ein *HP5973 Mass Selective Detective*. Helium wurde als Trägergas verwendet. Als Säule diente eine Kapillarsäule *HP-5MS* (30 m x 0.25 mm). Das System war mit einem Massenspektrometer *VL MSD 5975C* mit *Triple Axis Detektor* der Firma *Agilent Technologies* kombiniert. Die MS-Zerfallsmuster der erhaltenen GC-Signale wurden mit der „*Agilent Fiehn Metabolomics Library*“ verglichen.

IR-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer *Nicolet Magna 750* als ATR (*Attenuated Total Reflectance*) aufgenommen. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben. Die Messungen wurden von Mitarbeitern des Instituts für Chemie der *Technischen Universität Berlin* durchgeführt.

ESI-MS-Spektren mit einem *LTQ XL FTMS* von *Thermo Scientific* aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte bei 5 kV durch Elektronenspray-Ionisierung. Die Proben wurden in MeOH, Acetonitril oder Acetonitril-*d*3 gelöst. Bei Messungen über den Autosampler galten folgende Bedingungen: MeOH + 0.1% HCOOH, Flussrate 200 μ l/min. Bei Messungen mittels Direkteinspritzung betrug die Flussrate 5 μ l/min. Die Messungen wurden von Mitarbeitern des Instituts für Chemie der *Technischen Universität Berlin* durchgeführt.

EI-MS-Spektren sowie hochaufgelöste Massenspektren (**HR-MS**) wurden auf den Spektrometern *Finnigan MAT 95 SQ* oder *Varian MAT 711* aufgenommen. Die Ionisierung der Proben erfolgte durch Elektronenstoß (EI) bei 70 °C und einem Ionisierungspotential von 70 eV. Die Messungen wurden von Mitarbeitern des Instituts für Chemie der *Technischen Universität Berlin* durchgeführt.

Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel der Firma *Merck* (Korngröße 30-60 μm) bzw. der Firma *DAVISIL* (LC60A, 40-63 μm) oder unter Verwendung fertig gepackter *ISOLUTE SLE+* Säulen mit *Flash SI II* durchgeführt. Als Eluenten wurden die jeweils angegebenen Lösungsmittel verwendet.

Dünnschichtchromatographie wurde mit Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator 254 der Firma *Merck* (Kieselgel, *Merck 60 F254* Platten, Schichtdicke 0.2 mm) oder der Firma *Macherey-Nagel* (Kieselgel 60 mit Fluoreszenz-Indikator *UV254*, Schichtdicke 0.2 mm) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mittels UV-Detektion ($\lambda = 254 \text{ nm}$) bzw. nach Bedarf durch Anfärben mit Kaliumpermanganatlösung oder Phosphormolybdänsäurelösung (Sigma Aldrich Art.-No: 02553).

Chemische Namen wurden mithilfe von *ChemBioDraw Ultra 14.0* erstellt. Die Nummerierung der Atome in den Abbildungen dient ausschließlich der Signalzuordnung der NMR-Spektren und muss nicht zwangsläufig mit der Nummerierung im Namen übereinstimmen.

2 Experimentelle Vorschriften

2.1 Aerobe Oxidationen mit graphitischem Kohlenstoffnitrid

2.1.1 Untersuchungen zur aerobe Oxidation von Tetrahydroisoquinolinen

Allgemeine Versuchsvorschrift (A) zur Synthese von *N*-Aryl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolinen

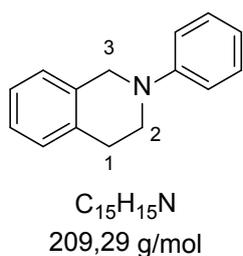
1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolin (**17**, 1.5 eq, 15.0 mmol), das entsprechende Aryliodid (1.0 eq, 10.0 mmol), Kupferiodid (0.1 eq, 1.0 mmol), Ethylenglycol (2.0 eq, 20.0 mmol) und Kaliumphosphat (20.0 mmol, 2.0 eq) wurden unter Schlenkbedingungen im Stickstoffgegenstrom in einem 100 ml Schlenkrohr in 10 ml Isopropanol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren und mit aufgesetztem Stickstoffballon auf 90 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurden 20 ml destilliertes Wasser zur Reaktionsmischung hinzugegeben und mit Diethylether (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Cyclohexan-Ethylacetat-Gemisch als Laufmittel aufgereinigt.

Allgemeine Versuchsvorschrift (B) zur photokatalysierten aeroben Oxidation mit mpg-CN

Das Substrat (1.0 eq, 0.25 mmol), die Base und mpg-C₃N₄ (15 mg) wurden in einem 10 ml Schlenkrohr in 1 ml Acetonitril suspendiert. Das Schlenkrohr wurde mit Sauerstoff gespült und mit einem mit Sauerstoff gefüllten Ballon versehen. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung unter Bestrahlung mit einer 60 W *cool daylight* Energiesparlampe geschüttelt. Nach beendeter Reaktion wurde mpg-CN über Watte abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Cyclohexan-Ethylacetat-Gemisch als Laufmittel aufgereinigt.

2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin (12)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **A** wurden 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolin (**17**, 1.5 eq, 1.90 ml, 15.0 mmol), Iodobenzol (1.0 eq, 1.12 ml, 10.0 mmol), Kupferiodid (0.1 eq, 191 mg, 1.0 mmol), Ethylenglycol (2.0 eq, 1.12 ml, 20.0 mmol) und Kaliumphosphat (2.0 eq, 4.25 mg, 20.0 mmol) in 10 ml Isopropanol suspendiert und 19 h auf 90 °C erhitzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat 50:1) wurde das Produkt **12** in einer Ausbeute von 77% (1.61 g) als farbloser Feststoff isoliert.



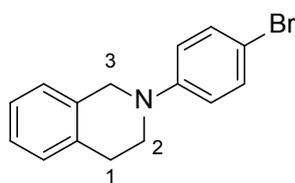
R_f (CH / EtOAc 50:1) = 0.30

1H -NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.36-7.28 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.25-7.15 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.01 (d, J = 8.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.86 (t, J = 7.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 4.44 (s, 2H, H-3), 3.59 (t, J = 5.9 Hz, 2H, H-2), 3.01 (t, J = 5.8 Hz, 2H, H-1).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[349]

2-(4-Bromphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin (18)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **A** wurden 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolin (**17**, 1.5 eq, 1.90 ml, 15.0 mmol), 1-Brom-4-Iodbenzol (1.0 eq, 2.83 mg, 10.0 mmol), Kupferiodid (0.1 eq, 191 mg, 1.0 mmol), Ethylenglycol (2.0 eq, 1.12 ml, 20.0 mmol) und Kaliumphosphat (2.0 eq, 4.25 mg, 20.0 mmol) in 10 ml Isopropanol suspendiert und 16 h auf 90 °C erhitzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat 50:1) wurde das Produkt **18** in einer Ausbeute von 55% (1.60 g) als bräunlicher Feststoff isoliert.



$C_{15}H_{14}BrN$
288,19 g/mol

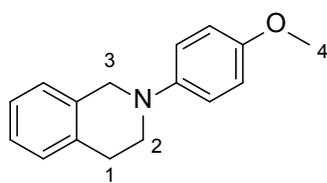
R_f (CH / EtOAc 50:1) = 0.33

1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.38-7.33 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.24-7.12 (m, 4H, CH_{Ar}), 6.84 (d, J = 9.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 4.38 (s, 2H, H-3), 3.53 (t, J = 5.9 Hz, 2H, H-2), 2.98 (t, J = 5.9 Hz, 2H, H-1).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[349]

2-(4-Methoxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin (19)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **A** wurden 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolin (**17**, 1.5 eq, 1.90 ml, 15.0 mmol), 4-Iodanisol (1.0 eq, 2.34 mg, 10.0 mmol), Kupferiodid (0.1 eq, 191 mg, 1.0 mmol), Ethylenglycol (2.0 eq, 1.12 ml, 20.0 mmol) und Kaliumphosphat (2.0 eq, 4.25 mg, 20.0 mmol) in 10 ml Isopropanol suspendiert und 24 h auf 90 °C erhitzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat 15:1) wurde das Produkt **19** in einer Ausbeute von 51% (1.22 g) als farbloser Feststoff isoliert.



$C_{16}H_{17}NO$
239,32 g/mol

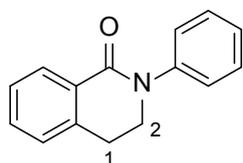
R_f (CH / EtOAc 15:1) = 0.29

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.20-7.11 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.02-6.97 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.90-6.85 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.31-4.29 (s, 2H, H-3), 3.80-3.78 (s, 3H, H-4), 3.48-3.43 (t, J = 6.0 Hz, 2H, H-2), 3.02-2.97 (t, J = 5.9 Hz, 2H, H-1).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[349]

2-Phenyl-3,4-dihydroisoquinolin-1(2H)-on (**13**)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **B** wurden 2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin (**12**, 1.0 eq, 52.3 mg, 0.25 mmol), DABCO (1.5 eq, 42.1 mg, 0.38 mmol) und mpg-CN (15.0 mg) in 1 ml Acetonitril suspendiert und in einer Sauerstoffatmosphäre 19 h belichtet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat 5:1) wurde das Produkt **13** in einer Ausbeute von 84% (47.0 mg) als gelblicher Feststoff isoliert.



$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$
223,28 g/mol

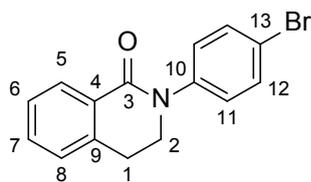
R_f (CH / EtOAc 5:1) = 0.76

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.09 (d, J = 7.7 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.42-7.29 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.21-7.16 (m, 2H, CH_{Ar}), 3.93 (t, J = 6.4 Hz, 2H, H-2), 3.08 (t, J = 6.4 Hz, 2H, H-1).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[105]

2-(4-Bromphenyl)-3,4-dihydroisoquinolin-1(2H)-on (**21**)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **B** wurden 2-(4-Bromphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin (**18**, 1.0 eq, 72.0 mg, 0.25 mmol), DABCO (1.5 eq, 42.1 mg, 0.38 mmol) und mpg-CN (15.0 mg) in 1 ml Acetonitril suspendiert und in einer Sauerstoffatmosphäre 19 h belichtet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat 3:1) wurde das Produkt **21** in einer Ausbeute von 71% (53.4 mg) als farbloser Feststoff isoliert.



$C_{15}H_{12}BrNO$
302,17 g/mol

R_f (CH / EtOAc 3:1) = 0.46

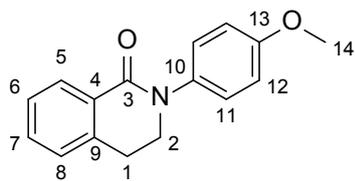
1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.14 (dd, $J_1 = 7.7$, $J_2 = 1.3$, 1H, H-5), 7.56-7.50 (m, 2H, H-12), 7.48 (td, $J = 7.5$ Hz, 1.4, 1H, H-7), 7.38 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H-6), 7.31-7.26 (m, 2H, H-11), 7.25 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H-8), 3.97 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, H-2), 3.15 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, H-1).

^{13}C -NMR: (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 164.3 (C-3), 142.2 (C-10), 138.4 (C-9), 132.4 (C-7), 132.1 (C-12), 129.5 (C-4), 128.9 (C-5), 127.4 (C-6), 127.1 (C-8), 127.0 (C-11), 119.6 (C-13), 49.4 (C-2), 28.7 (C-1).

HR-MS (EI) ($C_{15}H_{12}BrNO^+$ [M^+]): berechnet: 301.0097, gefunden: 301.0067.

2-(4-Methoxyphenyl)-3,4-dihydroisoquinolin-1(2H)-on (22)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **B** wurden 2-(4-Methoxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-isoquinolin (**19**, 1.0 eq, 59.8 mg, 0.25 mmol), DABCO (1.5 eq, 42.1 mg, 0.38 mmol) und mpg-CN (15.0 mg) in 1 ml Acetonitril suspendiert und in einer Sauerstoffatmosphäre 19 h belichtet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat 3:1) wurde das Produkt **22** in einer Ausbeute von 78% (49.2 mg) als farbloser Feststoff isoliert.



$C_{16}H_{15}NO_2$
253,30 g/mol

R_f (CH / EtOAc 3:1) = 0.46.

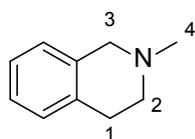
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.15 (d, *J* = 7.5, 1H, H-5), 7.45 (td, *J* = 7.5 Hz, 1.4, 1H, H-7), 7.37 (t, *J* = 7.5, 1H, H-6), 7.32-7.27 (m, 2H, H-11), 7.24 (d, *J* = 7.5, 1H, H-8), 6.97-6.92 (m, 2H, H-12), 3.95 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, H-2), 3.83 (s, 3H, H-14), 3.14 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, H-1).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 164.5 (C-3), 157.9 (C-13), 138.4 (C-9), 136.2 (C-10), 132.1 (C-7), 129.9 (C-4), 128.8 (C-5), 127.3 (C-6), 127.1 (C-8), 126.8 (C-11), 114.4 (C-12), 55.7 (C-14), 49.8 (C-2), 28.8 (C-1).

HR-MS (EI) (C₁₆H₁₅BrNO₂⁺ [M⁺]): berechnet: 253.1097, gefunden: 253.1097.

2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**23**)^[350]

Ein Gemisch aus 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (**17**, 1.0 eq, 1.25 ml, 10 mmol), Ameisensäure (2.0 eq, 0.76 ml, 20 mmol) und Formaldehyd 37 w% in H₂O (1.1 eq, 0.83 ml, 11 mmol) wurde bei 0 °C zusammengegeben und 24 h auf 80 °C erhitzt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt, mit 10 ml Salzsäure (6 M) versetzt und mit Diethylether (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaOH-Lösung (2 M) auf einen pH-Wert von ca. 11 gebracht. Nach wiederholtem Extrahieren mit Diethylether (3 x 20 ml) wurde die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in Ethylacetat gelöst und über Silikagel filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösemittels wurde das Produkt **23** in einer Ausbeute von 78% (1.14 g) als gelbes Öl erhalten.



C₁₀H₁₃N
147,22 g/mol

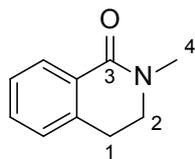
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.16-7.01 (m, 4H, CH_{Ar}), 3.60 (s, 2H, H-3), 2.94 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz, H-2), 2.70 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz, H-1), 2.47 (s, 3H, H-4).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[351]

2-Methyl-3,4-dihydroisoquinolin-1(2H)-on (**24**)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **B** wurden 2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**23**, 1.0 eq, 59.8 mg, 0.25 mmol), DABCO (1.5 eq, 42.1 mg, 0.38 mmol) und mpg-CN (15.0 mg) in 1 ml

Acetonitril suspendiert und in einer Sauerstoffatmosphäre 8 h belichtet. Das Produkt **24** wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektrum als Hauptprodukt identifiziert.



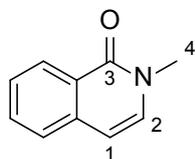
$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$
161,20 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.07 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.39 (d, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.32 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.16 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 3.56 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, H-2), 3.15 (s, 3H, H-4), 3.0 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, H-1).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[352]

2-methylisoquinolin-1(2H)-one (**25**)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **B** wurden 2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**23**, 1.0 eq, 59.8 mg, 0.25 mmol), DABCO (1.5 eq, 42.1 mg, 0.38 mmol) und mpg-CN (15.0 mg) in 1 ml Acetonitril suspendiert und in einer Sauerstoffatmosphäre 8 h belichtet. Das Produkt **25** wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektrum als Nebenprodukt identifiziert. Das Produktverhältnis von **24:25** lag bei ca. 7:2 (anhand der Protonensignale der Methylgruppen bestimmt).



$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$
159,19 g/mol

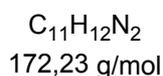
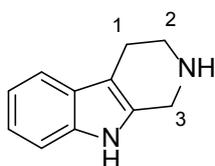
$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.43 (ddt, $J_1 = 8.1$ Hz, $J_2 = 1.4$ Hz, $J_3 = 0.7$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.62 (ddd, $J_1 = 8.1$ Hz, $J_2 = 7.0$ Hz, $J_3 = 1.4$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.52-7.44 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.07 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, H-1), 6.48 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, H-1), 3.60 (s, 3H, H-4).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[353]

2.1.2 Untersuchungen zur aerobe Oxidation ähnlicher Substrate

1,2,3,4-Tetrahydro- β -carbolin (**33**)

In einem 300 mL Erlenmeyerkolben wurde Tryptaminhydrochlorid (**32**, 1.0 eq, 5.00 g, 25.2 mmol) in 80 ml Wasser 45 °C gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Lösung aus Glyoxylsäuremonohydrat (1.1 eq, 2.55 g, 27.7 mmol) in 6.0 ml Wasser hinzugegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus Kaliumhydroxid (1.37 g, 24.4 mmol, 1.0 eq) in 7.0 ml Wasser langsam unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionslösung dann für 1 h bei Raumtemperatur weiter gerührt. Der dabei ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit 20 ml Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde daraufhin in einen 250 ml Erlenmeyerkolben überführt und in 48 ml Wasser suspendiert. Unter Rühren wurden langsam 6.8 ml konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Anschließend wurde die Suspension bis zum Sieden erhitzt und für 30 min gerührt. Es wurden weitere 7.0 ml konzentrierte Salzsäure langsam hinzugegeben und 15 min unter Rühren weiter erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Die sich dabei bildenden gelblichweißen Kristalle wurden durch Filtration abgetrennt und mit wenig Wasser gewaschen. Die Kristalle wurden in 80 ml Wasser unter Rühren bei 55 °C gelöst und anschließend der pH-Wert mit einer 20%igen Kaliumhydroxidlösung auf 12 eingestellt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die dabei ausfallenden weißen Kristalle abfiltriert. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum getrocknet. Das Produkt **33** wurde in einer Ausbeute von 63% (2.76 g) als farbloser Feststoff erhalten.



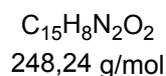
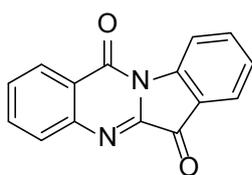
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.26 (d, J = 7.8 Hz, 1H, CHAr), 7.17 (d, J = 7.9 Hz, 1H, CHAr), 6.93 (t, J = 7.5 Hz, 1H, CHAr), 6.86 (t, J = 7.5 Hz, 1H, CHAr), 3.76 (s, 2H, H-3), 2.88 (t, J = 5.6 Hz, 2H, H-2), 2.50 (t, J = 5.5 Hz, 2H, H-1).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[134]

2.1.3 Aerobe Oxidation von Heteroaromaten

Indolo[2,1-*b*]quinazolin-6,12-dion (Tryptanthrin) (**39**)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **B** wurden Indol (**38**, 1.0 eq, 29.3 mg, 0.25 mmol), DABCO (2 eq, 56.1 mg, 0.5 mmol) und mpg-CN (15.0 mg) in 1 ml Acetonitril suspendiert und in einer Sauerstoffatmosphäre 89 h belichtet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat 3:1) wurde das Produkt **39** als intensiv gelber Feststoff isoliert. Zur weiteren Charakterisierung mittels Kristallstrukturanalyse wurde das Produkt **39** in wenig Acetonitril gelöst und im Tiefkühlschrank auskristallisiert. Eine isolierte Ausbeute wurde nicht bestimmt.



R_f (CH / EtOAc 3:1) = 0.71

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.64 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.45 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.04 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.92 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.86 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.80 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.68 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.43 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, CH_{Ar}).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[354]

2.2 Graphitisches Kohlenstoffnitrid als Photoredoxkatalysator für Perfluoralkylierungen

2.2.1 Photokatalytische Trifluormethylierung von Aromaten

Allgemeine Versuchsvorschrift (C) zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Aromaten

Gepulvertes, wasserfreies Dikaliumhydrogenphosphat (3 eq) wurde mit mpg-CN (15-25 mg / 0.25 mmol Substrat) in einem ausgeheizten 10 ml Schlenkkolben in einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Parallel wurde in der Glovebox eine Lösung aus Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**, 1.2-2.0 eq) in trockenem Acetonitril (2 ml / 0.25 mmol Substrat) vorbereitet und anschließend zusammen mit dem Substrat (0.25 oder 0.5 mmol) im Stickstoffgegenstrom in den Schlenkkolben gegeben. Der Schlenkkolben wurde mit einem Septum versehen und unter Bestrahlung mit einer 60 W *cool daylight* Energiesparlampe geschüttelt. Die optimale Reaktionszeit wurde mittels GC-FID bestimmt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch durch Watte filtriert und mit Acetonitril bzw. Diethylether nachgespült. Bei nichtflüchtigen Produkten wurde das Filtrat bei vermindertem Druck eingeeengt. Bei flüchtigen Produkten wurde vor der Konzentration Acetonitril rausgewaschen, indem Wasser dem Filtrat hinzugefügt, mit Diethylether extrahiert (3x) und die vereinigten organischen Phasen mit NaCl-Lösung gewaschen wurden. Diethylether wurde anschließend vorsichtig am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde im Anschluss säulenchromatographisch mit einem Cyclohexan-Ethylacetat-Gemisch bzw. einem Pentan-Diethylether-Gemisch (flüchtige Produkte) als Laufmittel aufgereinigt.

Heterogene Metall-Photokatalysatoren

Cadmiumsulfid

CdS wurde entsprechend einer von Xu *et al.* berichteten Synthese des Materials hergestellt, das die beste photokatalytische Aktivität der getesteten Varianten für aerobe Oxidationen zeigte („CdS-S2“):^[93]

Ca(Ac)₂·2H₂O (1.0 eq, 267 mg, 1.0 mmol) wurde in 200 ml Wasser suspendiert und für 10 min in ein Ultraschallbad gegeben (Lösung **A**). Na₂S·9H₂O (1.2 eq, 288 mg, 1.2 mmol) wurde ebenfalls in 200 ml Wasser im Ultraschallbad gelöst (Lösung **B**). Im Anschluss wurde Lösung **B** über 4 h zu Lösung **A** getropft und das Reaktionsgemisch für weitere 36 h gerührt. Das ausgefallene orangefarbene

Produkt wurde daraufhin abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Ofen bei 60-70 °C über Nacht getrocknet.

Titandioxid

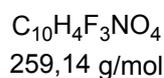
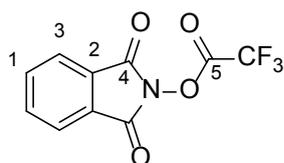
Es wurde das gleiche TiO₂ erworben (Sigma Aldrich; Produkt-Nr.: 718467), das in vorangegangenen Berichten als Photokatalysator mit Licht im sichtbaren Bereich für aerobe oxidative Kupplungsreaktionen verwendet wurde.^[90]

Bismuthvanadat

BiVO₄ wurde im Arbeitskreis THOMAS mittels *homogener Ausfällung* synthetisiert.^[355]

N-Trifluoracetoxyphthalimid (49)

N-Hydroxyphthalimid (1.0 eq, 3.15 g, 19.3 mmol) wurde in einer Stickstoffatmosphäre in Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA **47**, 2.0 eq, 5.37 ml, 38.6 mmol) gelöst und für 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde überschüssiges TFAA **47** und entstandene Trifluoressigsäure (TFA) unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktion verlief quantitativ, so dass auf eine zusätzliche Aufreinigung verzichtet wurde.



¹H-NMR: (400 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 7.90-7.86 (m, 4H, CH_{Ar}).

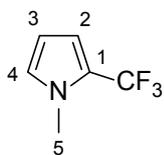
¹³C-NMR: (100 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 161.7 (C-4), 155.5 (q, J = 45.0 Hz, C-5), 136.7 (C-1), 129.4 (C-2), 125.3 (C-3), 115.1 (q, J = 285.7 Hz, CF₃).

Schmelzpunkt: 50-55 °C

1-Methyl-2-(trifluormethyl)-1H-pyrrol (45)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **C** wurden frisch destilliertes N-Methylpyrrol (**44**, 1.0 eq, 22.2 µl, 0.25 mmol), Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**, 1.3 eq, 34.6 µl, 0.325 mmol),

gepulvertes K_2HPO_4 (3 eq, 130 mg, 0.75 mmol) und mpg-CN (25.0 mg) in 2 ml trockenem Acetonitril- d_3 suspendiert und 1.5 h belichtet. Für das Produkt **45** wurde anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums eine Ausbeute von 81% ermittelt.



$\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_3\text{N}$
149,12 g/mol

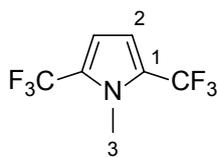
$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 6.85 (t, J = 2.1 Hz, 1H, H-4), 6.58 (m, 1H, H-2), 6.09 (t, J = 3.2 Hz, 1H, H-3), 3.71 (s, 1H, H-5).

$^{19}\text{F-NMR}$: (659 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -53.97 (s).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[261]

1-Methyl-2,5-bis(trifluormethyl)-1H-pyrrol (**73a**)

Das Produkt **73a** wurde als Nebenprodukt der Synthese von 1-Methyl-2-(trifluormethyl)pyrrol (**45**) anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in einer Ausbeute von 8% identifiziert.



$\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_6\text{N}$
217,11 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 6.66 (s, 2H, H-2), 3.79 (s, 3H, H-3).

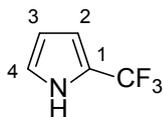
$^{19}\text{F-NMR}$: (659 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -54.98 (s).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[356]

2-(Trifluormethyl)-1H-pyrrol (**78**)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **C** wurden frisch destilliertes Pyrrol (**53**, 1.0 eq, 17.3 μl , 0.25 mmol), Trifluormethansulfonylchlorid (**41**, 1.3 eq, 34.6 μl , 0.325 mmol), gepulvertes

K_2HPO_4 (3 eq, 130 mg, 0.75 mmol) und mpg-CN (15.0 mg) in 2 ml trockenem Acetonitril- d_3 suspendiert und 5 h belichtet. Für das Produkt **78** wurde anhand des 1H -NMR-Spektrums eine Ausbeute von 81% ermittelt.



$C_5H_4F_3N$
135,09 g/mol

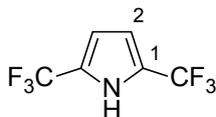
1H -NMR: (700 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 9.97 (t, br, J = 53.3 Hz, 1H, NH), 6.95 (m, 1H, H-4), 6.59 (m, 1H, H-2), 6.20 (m, 1H, H-3).

^{19}F -NMR: (659 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -59.57 (s).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[261]

2,5-Bis(trifluormethyl)-1H-pyrrol (**79**)

Das Produkt **79** wurde als Nebenprodukt der Synthese von 2-(Trifluormethyl)-1H-pyrrol (**78**) anhand des 1H -NMR-Spektrums in einer Ausbeute von 8% identifiziert.



$C_6H_3F_6N$
203,09 g/mol

1H -NMR: (700 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 10.91 (br, NH), 6.67 (d, J = 2.5 Hz, 2H, H-2).

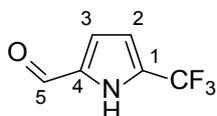
^{19}F -NMR: (659 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -60.66 (s).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[261]

5-(Trifluormethyl)-1H-pyrrol-2-carbaldehyd (**81**)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **C** wurden frisch gereinigtes Pyrrol-2-Carbaldehyd (**80**, 1.0 eq, 23.8 mg, 0.25 mmol), Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**, 1.8 eq, 47.9 μ l, 0.45 mmol), gepulvertes K_2HPO_4 (3 eq, 130 mg, 0.75 mmol) und mpg-CN (15.0 mg) in 2 ml trockenem

Acetonitril- d_3 suspendiert und 24 h belichtet. Durch Analyse der Reaktionslösung wurde für das Produkt **81** anhand des ^{19}F -NMR-Spektrums eine Ausbeute von 79% ermittelt. Zur vollständigen Charakterisierung der flüchtigen Produkte wurde anschließend Acetonitril rausgewaschen und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Pentan / Diethylether 100:1 \rightarrow 20:1 \rightarrow 5:1).



$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3\text{NO}$
163,10 g/mol

R_f (Pent / Et_2O 5:1): 0.36

$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 10.2 (br, 1H, NH), 9.64 (s, 1H, H-5), 7.01 (d, J = 4.0 Hz, 1H, H-3), 6.73 (d, J = 4.0 Hz, 1H, H-2).

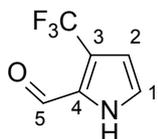
$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 181.6 (C-5), 135.9 (C-4), 126.8 (q, J = 39.5 Hz, C-1), 121.7 (q, J = 267.0 Hz, CF_3), 119.6 (C-3), 112.1 (q, J = 2.9 Hz, C-2).

$^{19}\text{F-NMR}$: (659 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -61.05 (s).

HR-MS (APCI) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_3\text{NO}^+$, $[\text{MH}]^+$): berechnet 164.0318, gefunden 164.0313.

3-(Trifluormethyl)-1H-pyrrol-2-carbaldehyd (**82**)

Das Produkt **82** wurde als Nebenprodukt der Synthese von 5-(Trifluormethyl)-1H-pyrrol-2-carbaldehyd (**81**) anhand des ^{19}F -NMR-Spektrums in einer Ausbeute von 9% identifiziert.



$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3\text{NO}$
163,10 g/mol

R_f (Pent / Et_2O 5:1): 0.17

$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 10.58 (t, br, 1H, NH), 9.76 (s, 1H, H-5), 7.16 (t, J = 2.7 Hz, 1H, H-1), 6.60 (t, J = 2.4 Hz, 1H, H-2).

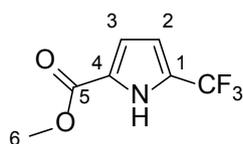
$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 179.3 (C-5), 130.4 (q, $J = 3.3$ Hz, C-4), 125.9 (C-1), 124.4 (q, $J = 266.8$ Hz, CF_3), 121.4 (q, $J = 37.5$ Hz, C-3), 110.5 (q, $J = 3.8$ Hz, C-2).

$^{19}\text{F-NMR}$: (659 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -62.95 (s).

HR-MS (APCI) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_3\text{NO}^+$, $[\text{MH}]^+$): berechnet 164.0318, gefunden 164.0314.

5-(Trifluormethyl)-1H-pyrrol-2-carbonsäuremethylester (85)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **C** wurden frisch gereinigtes 2-Pyrrolcarbonsäuremethylester (**84**, 1.0 eq, 62.6 mg, 0.50 mmol), Trifluormethansulfonylchlorid (**TfCl 41**, 1.5 eq, 79.8 μl , 0.75 mmol), gepulvertes K_2HPO_4 (3 eq, 261.3 mg, 1.50 mmol) und mpg-CN (30.0 mg) in 3 ml trockenem Acetonitril- d_3 suspendiert und 16 h belichtet. Durch Analyse der Reaktionslösung wurde für das Produkt **85** anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums eine Ausbeute von 83% ermittelt. Zur vollständigen Charakterisierung der flüchtigen Produkte wurde anschließend Acetonitril rausgewaschen und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Pentan / Diethylether 20:1 \rightarrow 5:1).



$\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_3\text{NO}_2$
193,13 g/mol

R_f (Pent / Et_2O 5:1): 0.36

$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 10.8 (br, 1H, NH), 6.84 (m, 1H, H-3), 6.64 (m, 1H, H-2), 3.83 (s, 3H, H-6).

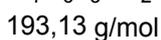
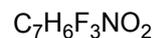
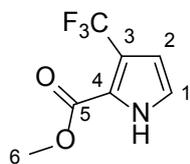
$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 161.4 (C-5), 126.9 (C-4), 124.8 (q, $J = 39.9$ Hz, C-1), 121.7 (q, $J = 266.5$ Hz, CF_3), 115.4 (C-3), 111.8 (q, $J = 3.0$ Hz, C-2), 52.4 (C-6).

$^{19}\text{F-NMR}$: (659 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -60.6 (s).

HR-MS (ESI) ($\text{C}_7\text{H}_7\text{F}_3\text{NO}_2^+$, $[\text{MH}]^+$): berechnet 194.0423, gefunden 194.0419.

3-(Trifluormethyl)-1H-pyrrol-2-carbonsäuremethylester (86)

Das Produkt **86** wurde als Nebenprodukt der Synthese von 5-(Trifluormethyl)-1H-pyrrol-2-carbonsäuremethylester (**85**) anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in einer Ausbeute von 8% identifiziert.



R_f (Pent / Et₂O 5:1): 0.08

$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 10.54 (t, br, 1H, NH), 6.98 (t, J = 2.9 Hz, 1H, H-1), 6.54 (t, J = 2.7 Hz, 1H, H-2), 3.84 (s, 3H, H-6).

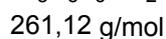
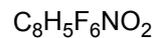
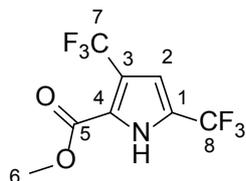
$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 160.0 (C-5), 124.1 (q, J = 266.2 Hz, CF₃), 122.7 (C-1), 121.1 (br, C-4), 118.4 (q, J = 37.5 Hz, C-3), 110.6 (q, J = 4.2 Hz, C-2), 52.4 (C-6).

$^{19}\text{F-NMR}$: (659 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = -57.6 (s).

HR-MS (ESI) (C₇H₇F₃NO₂⁺, [MH]⁺): berechnet 194.0423, gefunden 194.0419.

3,5-Bis(trifluormethyl)-1H-pyrrol-2-carbonsäuremethylester (87)

Das Produkt **87** wurde als Nebenprodukt der Synthese von 5-(Trifluormethyl)-1H-pyrrol-2-carbonsäuremethylester (**85**) anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in einer Ausbeute von 6% identifiziert.



R_f (Pent / Et₂O 5:1): 0.26

$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 6.99 (s, 1H, H-2), 3.89 (s, 3H, H-6).

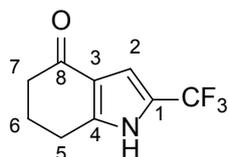
¹³C-NMR: (176 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 159.3 (C-5), 124.7 (br, C-4), 123.4 (q, *J* = 40.9 Hz, C-1), 123.2 (q, *J* = 266.6 Hz, CF₃-7), 121.0 (q, *J* = 267.4 Hz, CF₃-8), 118.7 (q, *J* = 38.5 Hz, C-3), 111.4 (m, C-2), 53.0 (C-6).

¹⁹F-NMR: (659 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = -58.1 (s, CF₃-7), -61.0 (s, CF₃-8).

HR-MS (APCI) (C₇H₇F₃NO₂⁺, [MH]⁺): berechnet 262.0297, gefunden 262.0296.

2-(Trifluormethyl)-6,7-dihydro-1*H*-indol-4(5*H*)-on (**89**)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **C** wurden 1,5,6,7-Tetrahydro-4*H*-indol-4-on (**88**, 1.0 eq, 67.6 mg, 0.50 mmol), Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**, 2 eq, 106 µl, 1.00 mmol), gepulvertes K₂HPO₄ (3 eq, 261.3 mg, 1.50 mmol) und mpg-CN (30.0 mg) in 3 ml trockenem Acetonitril suspendiert und 15 h belichtet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat 2:1) wurde das Produkt **89** in einer Ausbeute von 71% (72.1 mg) als farbloser Feststoff isoliert.



C₉H₈F₃NO
203,16 g/mol

R_f (CH / EtOAc 2:1): 0.19

¹H-NMR: (700 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 10.25 (br, 1H, NH), 6.81 (s, 1H, H-2), 2.82 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H, H-5), 2.40 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, H-7), 2.11 (tt, *J*₁ = 6.4 Hz, *J*₂ = 6.2 Hz, 2H, H-6).

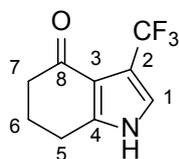
¹³C-NMR: (176 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 194.4 (C-8), 147.3 (C-4), 122.2 (q, *J* = 265.8 Hz, CF₃), 121.2 (q, *J* = 39.9 Hz, C-1), 121.2 (C-3), 107.6 (q, *J* = 3.2 Hz, C-2), 38.5 (C-7), 24.3 (C-6), 22.9 (C-5).

¹⁹F-NMR: (659 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = -60.7 (s).

HR-MS (ESI) (C₉H₉F₃NO⁺, [MH]⁺): berechnet 204.0631, gefunden 204.0625.

3-(Trifluormethyl)-6,7-dihydro-1H-indol-4(5H)-on (90)

Das Produkt **90** wurde als Nebenprodukt der Synthese von 2-(Trifluormethyl)-6,7-dihydro-1H-indol-4(5H)-on (**89**) in einer Ausbeute von 13% (13.2 mg) als farbloser Feststoff isoliert.



$C_9H_8F_3NO$
203,16 g/mol

R_f (CH / EtOAc 2:1): 0.11

1H -NMR: (700 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 9.77 (br, 1H, NH), 7.12 (s, 1H, H-1), 2.81 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H, H-5), 2.41 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, H-7), 2.10 (tt, $J_1 = 6.4$ Hz, $J_2 = 6.2$ Hz, 2H, H-6).

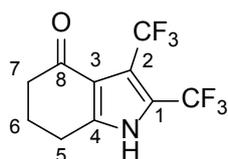
^{13}C -NMR: (101 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 192.8 (C-8), 147.1 (C-4), 124.5 (q, $J = 265.1$ Hz, CF_3), 121.5 (q, $J = 6.5$ Hz, C-1), 117.1 (C-3), 111.6 (q, $J = 37.7$ Hz, C-2), 39.0 (C-7), 24.3 (C-6), 23.0 (C-5).

^{19}F -NMR: (659 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -58.6 (s).

HR-MS (ESI) ($C_9H_8F_3NO^+$, $[MH]^+$): berechnet 204.0631, gefunden 204.0626.

2,3-Bis(trifluormethyl)-6,7-dihydro-1H-indol-4(5H)-on (91)

Das Produkt **91** wurde als Nebenprodukt der Synthese von 2-(Trifluormethyl)-6,7-dihydro-1H-indol-4(5H)-on (**89**) in einer Ausbeute von 11% (14.9 mg) als farbloser Feststoff isoliert.



$C_{10}H_7F_6NO$
271,16 g/mol

R_f (CH / EtOAc 2:1): 0.12

1H -NMR: (700 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.90 (br, 1H, NH), 2.88 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H, H-5), 2.57 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, H-7), 2.21 (tt, $J_1 = 6.5$ Hz, $J_2 = 6.2$ Hz, 2H, H-6).

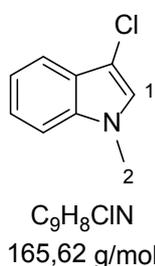
$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 191.2 (C-8), 143.7 (C-4), 38.6 (C-7), 23.2, 22.8.

Aufgrund der geringen Löslichkeit in CDCl_3 konnten nicht alle Kohlenstoffsignale detektiert werden.

$^{19}\text{F-NMR}$: (659 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -57.2 (q, $J = 8.6$ Hz, 3F), -58.3 (q, $J = 8.6$ Hz, 3F).

3-Chlor-1-methyl-1*H*-indol (**93**)^[357]

Zu einer Lösung aus *N*-Methylindol (**92**, 1.00 eq, 2.00 g, 15.3 mmol) in 70 ml DMF wurde *N*-Chlorsuccinimid (1.05 eq, 2.14 g, 16.0 mmol) zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit 80 ml gesättigte NaCl-Lösung versetzt und mit Ethylacetat (3 x 70 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (100 ml) gewaschen, über NaSO_4 getrocknet und bei vermindertem Druck eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat) wurde das Produkt **93** in einer Ausbeute von 93% (2.36 g) als Öl isoliert.

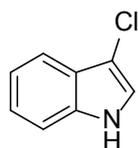


$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.68 (dq, $J_1 = 7.9$ Hz, $J_2 = 0.9$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.35-7.28 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.26- 7.21 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.03 (s, 1H, H-1), 3.75 (s, 3H, H-2).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[358]

3-Chlor-1*H*-indol (**96**)^[357]

Zu einer Lösung aus Indol (**38**, 1.00 eq, 2.00 g, 17.1 mmol) in 70 ml DMF wurde *N*-Chlorsuccinimid (1.05 eq, 2.39 g, 17.9 mmol) zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit 80 ml gesättigte NaCl-Lösung versetzt und mit Ethylacetat (3 x 70 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (100 ml) gewaschen, über NaSO_4 getrocknet und bei vermindertem Druck eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat 5:1) wurde das Produkt **96** in einer Ausbeute von 85% (2.20 g) als gelblich grüner Feststoff isoliert.



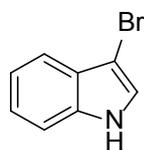
C_8H_6ClN
151,59 g/mol

1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.05 (s, br, 1H, NH), 7.65 (ddt, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, $J_3 = 0.8$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.37 (dt, $J_1 = 8.1$ Hz, $J_2 = 1.0$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.32 – 7.10 (m, 3H, CH_{Ar}).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[359]

3-Brom-1H-indol (**107**)^[360]

Eine Lösung aus Brom (1.0 eq, 0.89 g, 17.3 mmol) in 80 ml absolutem Dimethylformamid wurde langsam bei Raumtemperatur und unter Rühren zu einer Lösung aus Indol (**38**, 1.0 eq, 2.00 g, 17.1 mmol) hinzugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch in 500 ml Eiswasser gegeben, welches 0.5 wt% Ammoniak und 0.1 wt% eines Natriumhydrogensulfat-Natriumbisulfit-Gemischs enthält. Der dabei ausfallende farblose Feststoff wurde daraufhin abfiltriert. Das Rohprodukt wurde in 70 ml Diethylether gelöst und mit Wasser (70 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (70 ml) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **107** wurde in einer Ausbeute von 46% (1.56 g) als perlmuttfarbener Feststoff erhalten und ohne weitere Reinigung eingesetzt.



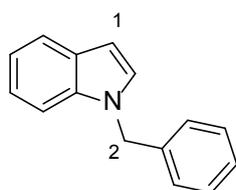
C_8H_6BrN
196,05 g/mol

1H -NMR: (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ [ppm] = 7.54 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.43 (t, $J = 8.1$, 2H, CH_{Ar}), 7.18 (t, $J = 7.5$, 1H, CH_{Ar}), 7.11 (t, $J = 7.3$, 1H, CH_{Ar}).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[360]

1-Benzyl-1H-indol (113)^[296]

Zu einer Lösung aus Indol (**38**, 1.00 eq, 2.11 g, 18.0 mmol) in 18 ml absolutem Dimethylformamid wurde in einer Stickstoffatmosphäre portionsweise Natriumhydrid (1.20 eq, 0.86 g, 21.6 mmol) bei 0 °C hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 min gerührt. Im Anschluss wurde Benzylbromid (1.11 eq, 2.38 ml, 20 mmol) wiederum bei 0 °C langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde 150 ml Wasser hinzugegeben und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (150 ml) gewaschen, durch einen Phasentrennfilter gefiltert und unter vermindertem Druck eingedunstet. Das Produkt **113** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat 50:1) in einer Ausbeute von 90% (3.34 g) als farbloses Öl erhalten.



$C_{15}H_{13}N$
207,28 g/mol

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.83-7.68 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.47- 7.12 (m, 9H, CH_{Ar}), 6.65 (t, J = 3.3 Hz, 1H, H-1), 5.37 (s, 2H, H-2).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[296]

3-Chlor-2-(trifluormethyl)-1H-indol (97)

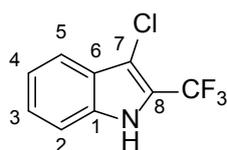
Ausgehend von Indol (38)

Indol (**38**, 1 eq, 58.6 mg, 0.50 mmol) wurde zusammen mit gepulvertem Dikaliumhydrogenphosphat (3 eq, 261.3 mg, 1.50 mmol) in einem ausgeheizten 10 ml Schlenkkolben in einer Stickstoffatmosphäre in 2 ml trockenem Acetonitril suspendiert und für 1 h geschüttelt. Anschließend wurde eine in der Glovebox vorbereitete Lösung aus Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**, 2 eq, 106 µl, 1.00 mmol) in 2 ml trockenem Acetonitril sowie mpg-CN (50 mg) zu der Reaktionsmischung gegeben. Der mit einem Septum versehene Schlenkkolben wurde unter Bestrahlung mit einer 60 W cool daylight Energiesparlampe weitere 48 h geschüttelt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch filtriert und mit Acetonitril nachgespült. Das Filtrat wurde im Anschluss bei vermindertem

Druck konzentriert und säulenchromatographisch (Cyclohexan / Ethylacetat) aufgereinigt. Das Produkt **97** konnte in einer Ausbeute von 47% (51.6 mg) als farbloser Feststoff isoliert werden.

Ausgehend von 3-Chlor-(1H)-indol (96)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **C** wurden 3-Chlor-(1H)-indol (**96**, 1.0 eq, 75.8 mg, 0.50 mmol), Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**, 2 eq, 106 μ l, 1.00 mmol), gepulvertes K_2HPO_4 (3 eq, 261.3 mg, 1.50 mmol) und mpg-CN (30.0 mg) in 4 ml trockenem Acetonitril suspendiert und 60 h belichtet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat 2:1) wurde das Produkt **97** in einer Ausbeute von 49% (53.8 mg) als farbloser Feststoff isoliert.



$C_9H_5ClF_3N$
219,59 g/mol

1H -NMR: (700 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.36 (s, br, 1H, NH), 7.42-7.38 (m, 2H, H-2/3), 7.28 (ddd, $J_1 = 8.1$ Hz, $J_2 = 6.7$ Hz, $J_3 = 1.3$ Hz, 1H, H-4).

^{13}C -NMR: (176 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 134.1 (C-1), 126.1 (C-3), 125.7 (C-6), 121.9 (C-4), 120.9 (q, $J = 268.8$ Hz, CF_3), 121.0 (q, $J = 38.1$ Hz, C-8), 119.8 (C-5), 112.2 (C-2), 108.3 (q, $J = 3.5$ Hz, C-7).

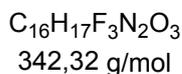
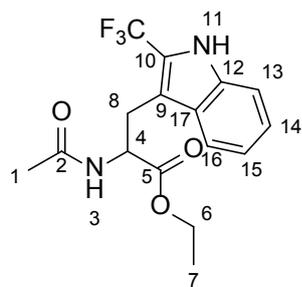
^{19}F -NMR: (659 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = -62.95 (s).

HR-MS (EI) ($C_9H_5ClF_3N^+$, $[M]^+$): berechnet 219.00571, gefunden 219.00573.

FT-IR: (ATR): ν [cm^{-1}] = 3467, 3377, 3064, 2957, 2927, 2859, 1706, 1618, 1584, 1561, 1436, 1371, 1330, 1311, 1253, 1240, 1230, 1168, 1124, 1023, 1004, 979, 902, 846, 755, 729, 689, 666.

Ethyl-2-acetamido-3-(2-(trifluormethyl)-1H-indol-3-yl)propanoat (112, gesch. Tryptophan- CF_3)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **C** wurden *N*-Acetyl-*L*-tryptophanethylester (**111**, 1.0 eq, 137.0 mg, 0.50 mmol), Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**, 2 eq, 106 μ l, 1.00 mmol), gepulvertes K_2HPO_4 (3 eq, 261.3 mg, 1.50 mmol) und mpg-CN (50.0 mg) in 4 ml trockenem Acetonitril suspendiert und 40 h belichtet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat 2:1) wurde das Produkt **112** in einer Ausbeute von 51% (87.3 mg) als farbloser Feststoff isoliert.



R_f (CH / EtOAc 2:1): 0.19

$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.95 (s, 1H, NH-11), 7.69 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-16), 7.34 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H-13), 7.29 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, H-14), 7.14 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H-15), 6.11 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, NH-3), 4.95 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H, H-4), 4.17-4.11 (m, 1H, H-6), 4.07-4.03 (m, 1H, H-6), 3.43 (ddd, $J_1 = 14.6$ Hz, $J_2 = 6.4$ Hz, $J_3 = 1.0$ Hz, 1H, H-8), 3.37 (ddd, $J_1 = 14.6$ Hz, $J_2 = 6.4$ Hz, $J_3 = 1.0$ Hz, 1H, H-8), 1.94 (s, 3H, H-1), 1.17 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, H-7).

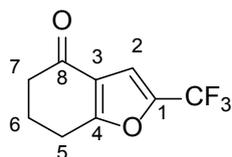
$^{13}\text{C-NMR}$: (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 171.8 (C-5), 170.0 (C-2), 135.5 (C-12), 127.5 (C-17), 125.2 (C-14), 122.7 (q, $J = 36.6$ Hz, C-10), 122.0 (q, $J = 269.0$ Hz, CF_3), 121.0 (C-15), 120.2 (C-16), 112.4 (q, $J = 2.8$ Hz, C-9), 112.0 (C-13), 61.8 (C-6), 52.8 (C-4), 27.2 (C-8), 23.2 (C-1), 14.0 (C-7).

$^{19}\text{F-NMR}$: (659 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -57.9 (s).

HR-MS (ESI) ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3^+$, $[\text{MH}]^+$): berechnet 343.1264, gefunden 343.1259.

2-(Trifluormethyl)-6,7-dihydrobenzofuran-4(5H)-on (**122-CF₃**)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **C** wurden 6,7-Dihydrobenzofuran-4(5H)-on (**122**, 1.0 eq, 67.6 mg, 0.50 mmol), Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**, 2.0 eq, 106 μl , 1.00 mmol), gepulvertes K_2HPO_4 (3 eq, 261.3 mg, 1.50 mmol) und mpg-CN (30.0 mg) in 4 ml trockenem Acetonitril- d_3 suspendiert und 60 h belichtet. Durch Analyse der Reaktionslösung wurde für das Produkt **122-CF₃** anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektrums eine quantitative Ausbeute ermittelt. Zur vollständigen Charakterisierung des Produkts wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan / Ethylacetat 5:1).



$C_9H_7F_3O_2$
 204,15 g/mol

R_f (CH / EtOAc 5:1): 0.27

1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.04 (s, 1H, H-2), 2.95 (t, J = 6.3 Hz, 2H, H-5), 2.53 (t, J = 6.5 Hz, 2H, H-7), 2.22 (tt, J_1 = 6.5 Hz, J_2 = 6.3 Hz, 2H, H-6).

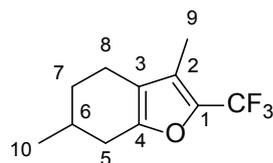
^{13}C -NMR: (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 193.5 (C-8), 168.7 (C-4), 142.1 (q, J = 43.4 Hz, C-1), 121.6 (C-3), 118.9 (q, J = 267.3 Hz, CF_3), 108.5 (q, J = 2.8 Hz, C-2), 37.7 (C-7), 23.4 (C-5), 22.4 (C-6).

^{19}F -NMR: (659 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -65.0 (s).

HR-MS (APCI) ($C_9H_9F_3NO^+$, $[MH]^+$): berechnet 205.0471, gefunden 205.0471.

3,6-Dimethyl-2-(trifluormethyl)-4,5,6,7-tetrahydrobenzofuran (**123-CF₃**, Menthofuran-CF₃)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **C** wurden frisch destilliertes Menthofuran (**123**, 1.0 eq, 77.4 μ l, 0.50 mmol), Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**, 1.3 eq, 69.2 μ l, 0.65 mmol), gepulvertes K_2HPO_4 (3 eq, 261.3 mg, 1.50 mmol) und mpg-CN (30.0 mg) in 4 ml trockenem Acetonitril suspendiert und 4 h belichtet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat) wurde das Produkt **123-CF₃** in einer Ausbeute von 49% (53.5 mg) als farbloses Öl isoliert. Das Produkt erwies sich als labil und musste entsprechend zügig aufgereinigt werden, um eine starke Zersetzung zu vermeiden. Es erhielt durch die Zersetzung schnell eine grüne Farbe.



$C_{11}H_{13}F_3O$
 218,22 g/mol

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.67 (dd, $J_1 = 16.4$ Hz, $J_2 = 5.3$ Hz, 1H, H-5), 2.39-2.35 (m, 1H, H-8), 2.33-2.27 (m, 1H, H-8), 2.18 (ddq, $J_1 = 16.4$ Hz, $J_2 = 9.6$ Hz, $J_3 = 2.1$ Hz, 1H, H-5), 2.04 (q, $J = 1.8$ Hz, 3H, H-9), 1.97-1.91 (m, 1H, H-6), 1.86-1.83 (m, 1H, H-7), 1.39-1.33 (m, 1H, H-7), 1.08 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, H-10).

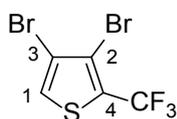
¹³C-NMR: (176 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 152.6 (C-4), 135.1 (q, $J = 40.0$ Hz, C-1), 122.6 (q, $J = 3.0$ Hz, C-2), 120.9 (q, $J = 266.8$ Hz, CF₃), 119.1 (C-3), 31.2 (C-5), 31.0 (C-7), 29.5 (C-6), 21.4 (C-10), 19.7 (C-8), 8.0 (C-9).

¹⁹F-NMR: (659 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -61.2 (q, $J = 1.8$ Hz, 3F).

HR-MS (APCI) (C₉H₉F₃NO⁺, [MH]⁺): berechnet 219.0991, gefunden 219.0990.

3,4-Dibrom-2-(trifluormethyl)thiophen (126-CF₃)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **C** wurden 3,4-Dibromthiophen (**126**, 1.0 eq, 55.3 µl, 0.50 mmol), Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**, 3.0 eq, 160.0 µl, 1.50 mmol), gepulvertes K₂HPO₄ (3 eq, 261.3 mg, 1.50 mmol) und mpg-CN (25.0 mg) in 4 ml trockenem Acetonitril-*d*₃ suspendiert und 40 h belichtet. Durch Analyse der Reaktionslösung wurde für das Produkt **126-CF₃** anhand des ¹H-NMR-Spektrums eine Ausbeute von 63% ermittelt. Zur vollständigen Charakterisierung des flüchtigen, starken unpolaren Produkts wurde anschließend Acetonitril rausgewaschen und das Rohprodukt säulenchromatographisch über SiO₂-C18 aufgereinigt (Acetonitril / Wasser 3:1). Das Laufmittel wurde anschließend mit Diethylether extrahiert und die organischen Phasen vorsichtig am Rotationsverdampfer eingengt.



C₅HBr₂F₃S
309,93 g/mol

R_f (MeCN / H₂O 5:1): 0.26 (SiO₂-C18 DC-Platte)

¹H-NMR: (500 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 7.82 (s, 1H, H-1).

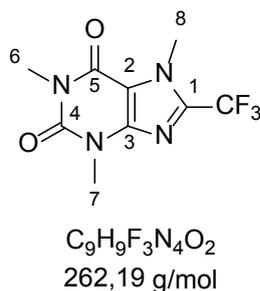
¹³C-NMR: (126 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 128.3 (C-1), 127.9 (q, $J = 38.0$ Hz, C-4), 122.2 (q, $J = 269.1$ Hz, CF₃), 117.0 (q, $J = 3.2$ Hz, C-3), 116.5 (m, C-2).

¹⁹F-NMR: (659 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = -58.3 (s).

HR-MS (EI) ($C_8H_6F_6N_2^+$, $[M]^+$): berechnet 307.81123, gefunden 307.80997.

1,3,7-Trimethyl-8-(trifluormethyl)-1H-purin-2,6(3H,7H)-dion (**129-CF₃**, Coffein-CF₃)

129-CF₃ wurde entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **C** synthetisiert, jedoch wurde statt Dikaliumhydrogenphosphat wasserfreies Kaliumphosphat als Base eingesetzt. Es wurde Coffein (**129**, 1.0 eq, 79.1 mg, 0.50 mmol), Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**, 2 eq, 106.0 μ l, 1.00 mmol), gepulvertes K_3PO_4 (3 eq, 318.0 mg, 1.50 mmol) und mpg-CN (50.0 mg) in 4 ml trockenem Acetonitril suspendiert und 40 h belichtet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat 2:1) wurde das Produkt **129-CF₃** in einer Ausbeute von 75% (98.3 mg) als farbloser Feststoff isoliert.



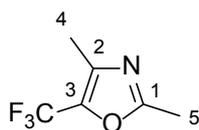
¹H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 4.14 (s, 3H, H-8), 3.57 (s, 3H, H-7), 3.40 (s, 3H, H-6).

¹³C-NMR: (126 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 155.6 (C-5), 151.4 (C-4), 146.6 (C-3), 139.0 (q, $J = 40.1$ Hz, C-1), 118.3 (q, $J = 270.8$ Hz, CF_3), 109.8 (C-2), 33.2 (q, $J = 2.0$ Hz, C-8), 30.0 (C-7), 28.3 (C-6).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[230]

2,4-Dimethyl-5-(trifluormethyl)oxazol (**131-CF₃**)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **C** wurden 2,4-Dimethyloxazol (**131**, 1.0 eq, 24.8 μ l, 0.25 mmol), Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**, 2.0 eq, 53.2 μ l, 0.50 mmol), gepulvertes K_2HPO_4 (3 eq, 130.6 mg, 0.75 mmol) und mpg-CN (15.0 mg) in 2 ml trockenem Acetonitril-*d*₃ suspendiert und 60 h belichtet. Durch Analyse der Reaktionslösung wurde für das Produkt **131-CF₃** anhand des ¹H-NMR-Spektrums eine Ausbeute von 94% ermittelt. Zur vollständigen Charakterisierung des Produkts wurde anschließend Acetonitril rausgewaschen und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Pentan / Diethylether 20:1 → 5:1).



$C_6H_6F_3NO$
 165,12 g/mol

R_f (Pent / Et₂O 5:1): 0.54 (Phosphormolybdänsäure in *i*-PrOH als Färbereagenz)

¹H-NMR: (700 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 2.42 (q, *J* = 0.7 Hz, 3H, H-5), 2.23 (q, *J* = 2.0 Hz, 3H, H-4).

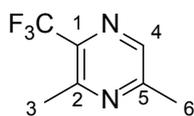
¹³C-NMR: (176 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 163.8 (C-1), 140.2 (q, *J* = 2.2 Hz, C-2), 134.5 (q, *J* = 41.5 Hz, C-3), 121.3 (q, *J* = 265.6 Hz, CF₃), 14.0 (C-5), 12.0 (C-4).

¹⁹F-NMR: (659 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = -62.5 (s).

HR-MS (APCI) (C₈H₇F₆N₂⁺, [MH]⁺): berechnet 166.0474, gefunden 166.0470.

3,5-Dimethyl-2-(trifluormethyl)pyrazin (135-CF₃)

Entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **C** wurden 2,6-Dimethylpyrazin (**135**, 1.0 eq, 27.0 mg, 0.25 mmol), Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**, 2.0 eq, 53.2 μl, 0.50 mmol), gepulvertes K₂HPO₄ (3 eq, 130.6 mg, 0.75 mmol) und mpg-CN (15.0 mg) in 2 ml trockenem Acetonitril-*d*₃ suspendiert und 3 d belichtet. Durch Analyse der Reaktionslösung wurde für das Produkt **135-CF₃** anhand des ¹H-NMR-Spektrums eine Ausbeute von 72% ermittelt. Zur vollständigen Charakterisierung der Produkte wurde anschließend Acetonitril rausgewaschen und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Pentan / Diethylether 1:0 → 20:1 → 5:1).



$C_7H_7F_3N_2$
 176,14 g/mol

R_f (Pent / Et₂O 5:1): 0.38

¹H-NMR: (700 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 8.37 (1H, H-4), 2.64 (q, *J* = 1.8 Hz, 3H, H-3), 2.55 (s, 3H, H-6).

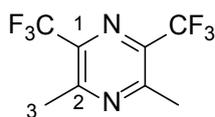
¹³C-NMR: (176 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 158.0 (C-2), 152.4 (C-5), 141.7 (C-4), 139.3 (q, *J* = 34.1 Hz, C-1), 123.6 (q, *J* = 273.3 Hz, CF₃), 21.8 (C-6), 21.7 (q, *J* = 2.4 Hz, C-3).

^{19}F -NMR: (659 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -65.9 (s).

HR-MS (ESI) ($\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_2^+$, $[\text{MH}]^+$): berechnet 177.0634, gefunden 177.0627.

2,6-Dimethyl-3,5-bis(trifluormethyl)pyrazin (**135-(CF₃)₂**)

Das Produkt **135-(CF₃)₂** wurde als Nebenprodukt der Synthese von 3,5-Dimethyl-2-(trifluormethyl)pyrazin (**135-CF₃**) anhand des ^1H -NMR-Spektrums in einer Ausbeute von 14% identifiziert.



$\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2$
244,14 g/mol

R_f (pent / Et_2O 5:1): 0.73

^1H -NMR: (700 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 2.75 (s, 6H, H-3).

^{13}C -NMR: (176 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 156.3 (C-2), 138.3 (q, J = 35.4 Hz, C-1), 122.7 (q, J = 273.7 Hz, CF_3), 21.9 (q, J = 2.2 Hz, C-3).

^{19}F -NMR: (659 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -66.3 (s).

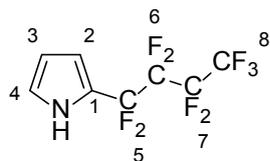
HR-MS (APCI) ($\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_6\text{N}_2^+$, $[\text{MH}]^+$): berechnet 245.0508, gefunden 245.0503.

2.2.2 Reagenzien zur photokatalytischen Perfluoralkylierung

2-(Perfluorbutyl)-1H-pyrrol (**144**)

144 wurde entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **C** synthetisiert, jedoch wurde statt Trifluormethansulfonylchlorid (**TfCl 41**) Perfluorbutansulfonylchlorid (**143**) als Reagenz eingesetzt. Es wurde Pyrrol (**53**, 1.0 eq, 17.3 μl , 0.25 mmol), Perfluorbutansulfonylchlorid (**143**, 1.1 eq, 50.8 μl , 0.275 mmol), gepulvertes K_2HPO_4 (3 eq, 130.6 mg, 0.75 mmol) und mpg-CN (15.0 mg) in 2 ml trockenem Acetonitril- d_3 suspendiert und 1 h belichtet. Durch Analyse der Reaktionslösung wurde für das Produkt **144** anhand des ^1H -NMR-Spektrums eine Ausbeute von 85% ermittelt. Aufgrund der selektiven Reaktion konnte das Produkt aus der Reaktionslösung charakterisiert werden.

Die Reaktionen mit Nonafluor-1-butansulfonylfluorid (NfF **146**) und Nonafluor-1-iodbutan (**147**) als Reagenzien wurden äquivalent durchgeführt, jedoch mittels GC-FID ausgewertet.



$C_8H_4F_9N$
285,11 g/mol

1H -NMR: (700 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 10.00 (br, 1H, NH), 7.02 (q, $J = 2.2$ Hz, 1H, H-4), 6.62 (m, 1H, H-2), 6.27 (m, 1H, H-3).

^{13}C -NMR: (176 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 123.5 (C-4), 118.5 (C-8)*, 114.5 (tt, $J_1 = 252.8$ Hz, $J_2 = 32.4$ Hz, C-5)*, 112.8 (t, $J = 4.3$ Hz, C-2), 111.4 (C-7)*, 110.2 (C-3), 109.9 (C-6)*.

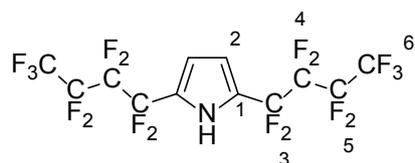
* Mittels F,C-HMQC Messungen bestimmt.

^{19}F -NMR: (659 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -81.9 (tt, $J_1 = 9.8$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz, 3F, F-8), -107.1 (t, $J = 12.6$ Hz, 2F, F-5), -123.8 (m, 2F, F-7), -126.5 (m, 2F, F-6).

HR-MS (EI) ($C_8H_5F_9N^+$, $[MH]^+$): berechnet 286.02728, gefunden 286.02685.

2,5-Bis(perfluorbutyl)-1H-pyrrol (**145**)

Das Produkt **145** wurde als Nebenprodukt der Synthese von 2-(Perfluorbutyl)-1H-pyrrol (**144**) anhand des 1H -NMR-Spektrums in einer Ausbeute von 8% identifiziert. Die Isolierung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Pentan / Diethylether 50:1).



$C_{12}H_3F_{18}N$
503,13 g/mol

R_f (Pent / Et_2O 50:1): 0.42

1H -NMR: (700 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 11.18 (br, 1H, NH), 6.75 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H, H-2).

¹³C-NMR: (126 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 123.2 (t, J = 31.8 Hz, C-1), 118.4 (qt, J_1 = 287.4 Hz, J_2 = 33.5 Hz, C-6), 113.8 (t, J = 3.8 Hz, C-2), 113.8 (tt, J_1 = 254.1 Hz, J_2 = 32.1 Hz, C-3), 111.0 (C-5)*, 109.8 (C-6)*.

* Mittels F,C-HMQC Messungen bestimmt.

¹⁹F-NMR: (659 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = -82.0 (tt, J_1 = 9.9 Hz, J_2 = 2.2 Hz, 3F, F-6), -108.6 (t, J = 12,2 Hz, 2F, F-3), -123.9 (m, 2F, F-5), -126.6 (m, 2F, F-4).

Eine hochauflösende Masse konnte aufgrund von Polymerisationserscheinungen bei der Ionisierung nicht erhalten werden.

2.2.3 Photokatalytische, reduktive Trifluormethylierung von Olefinen

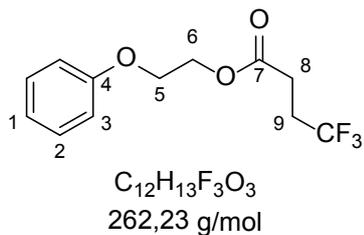
Allgemeine Versuchsvorschrift (D) zur mpg-CN katalysierten reduktiven Trifluormethylierung von Acrylaten

Gepulvertes, wasserfreies Dikaliumhydrogenphosphat wurde mit mpg-CN (15 mg) in einem ausgeheizten 10 ml Schlenkkolben in einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Parallel wurde in der Glovebox eine Lösung aus Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**) in 2 ml trockenem Acetonitril vorbereitet und anschließend zusammen mit Tris(trimethylsilyl)silan (TTMSS **149**) und dem Substrat (0.25 mmol) im Stickstoffgegenstrom in den Schlenkkolben gegeben. Der Schlenkkolben wurde mit einem Septum versehen und unter Bestrahlung mit einer 60 W *cool daylight* Energiesparlampe geschüttelt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels GC-FID bestimmt. Zur Bestimmung des Umsatzes mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurde die Reaktion entweder in Acetonitril-*d*₃ durchgeführt oder bei nichtflüchtigen Substanzen eine Probe entnommen, bei vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand analysiert.

4,4,4-Trifluorbutansäure-2-phenoxyethylester (**156**)

156 wurde entsprechend der Allgemeinen Versuchsvorschrift **D** synthetisiert, jedoch wurde die Base K₂HPO₄ weggelassen. Es wurde 2-Phenoxyethylacrylat (**155**, 1.0 eq, 43.5 μ l, 0.25 mmol), Trifluormethansulfonylchlorid (TfCl **41**, 2.0 eq, 53.2 μ l, 0.50 mmol), Tris(trimethylsilyl)silan (TTMSS **149**, 2.0 eq, 154.3 μ l, 0.50 mmol) und mpg-CN (15.0 mg) in 2 ml trockenem Acetonitril suspendiert und 16 h belichtet. Durch Analyse des Rohprodukts wurde für das Produkt **156** anhand des ¹H-NMR-Spektrums eine Ausbeute von 35% ermittelt. Zur vollständigen Charakterisierung des

Produkts wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan / Ethylacetat 15:1 → 9:1). Eine isolierte Ausbeute wurde nicht bestimmt.



R_f (CH / EtOAc 9:1): 0.38

1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.32-7.27 (m, 2H, H-2), 6.97 (tt, $J_1 = 11.2$ Hz, $J_2 = 1.0$ Hz, 1H, H-1), 6.93-6.89 (m, 2H, H-3), 4.48 (t, $J = 4.7$ Hz, 2H, H-6), 4.19 (t, $J = 4.7$ Hz, 2H, H-5), 2.66-2.61 (m, 2H, H-8), 2.53-2.41 (m, 2H, H-9).

^{13}C -NMR: (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 171.0 (C-7), 158.5 (C-4), 129.7 (C-2), 126.6 (q, $J = 276.0$ Hz, CF_3), 121.5 (C-1), 114.7 (C-3), 65.8 (C-6), 63.6 (C-5), 29.4 (q, $J = 30.2$ Hz, C-9), 27.2 (q, $J = 3.2$ Hz, C-8).

HR-MS (APCI) ($C_{12}H_{14}F_3O_3^+$, $[MH]^+$): berechnet 263.0890, gefunden 263.0885.

2.3 Synthese von Kohlenstoffnitridmodifikationen

2.3.1 Allgemeines

UV-Vis-Messungen von Polymeren wurden an einem *Cary 300* Spektrometer der Firma *Agilent Technologies* im Remissionsmodus mit Bariumsulfat als Standard durchgeführt.

TGA-Messungen wurden an einem *STA 6000* der Firma *PerkinElmer* unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 °C/min.

Festkörper-¹³C-NMR-Spektren wurden mittels CP-MAS-Technik (*“cross-polarization / magic angle spinning”*) mit einem *Bruker Advance 400* Spektrometer bei 100.6 MHz aufgenommen. Der *4mm MAS HX Breitband-Doppelresonanz-Probenkopf* wurde mit einer Rotation von 10 kHz betrieben. Die chemische Verschiebung wurde extern auf Tetramethylsilan bezogen unter Verwendung von Adamantan als Referenzsubstanz.

FT-IR-Spektren von Polymeren wurden an einem Spektrometer des *Typs 640IR* der Firma *Varian* mit einem *GladiATR*-Aufsatz (abgeschwächte Totalreflexion) gemessen.

Elementaranalysen wurden mit einem *vario MICRO cube* durchgeführt. Der theoretische Wert wurde mit *ChemBioDraw Ultra 14.0* berechnet.

Stickstoffsorptionsmessungen wurden mit einem *Autosorb-1* der Firma *Quantachrome* durchgeführt nach dem Trocknen der Proben bei 180 °C im Vakuum. Die spezifische Oberfläche wurde mithilfe BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET) Methode kalkuliert.

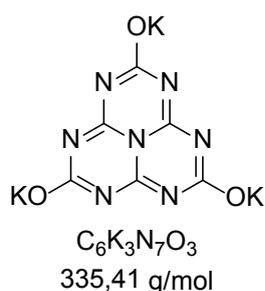
TEM-Messungen wurden mit einem *FEI Tecnai 20* Mikroskop durchgeführt.

Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) wurde an einem *Bruker D8 Advance* Diffraktometer mittels $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) durchgeführt.

2.3.2 Kohlenstoffnitridmodifikationen auf Basis von Thiocyanursäure

Kaliumcyamelurat (166)

In einem 2 l Rundkolben wurde das Melon-Melem-Gemisch REG1[®] der Firma Durferrit GmbH (1.0 eq, 100 g, 0.46 mol) zu einer Lösung aus Kaliumhydroxid (6.5 eq, 168 g, 3.00 mol) in 1 l Wasser (3M) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren 2 h refluxiert. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch heiß filtriert und das Filtrat auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die dabei ausfallenden weißen Kristalle wurden abfiltriert und bei ca. 3×10^{-2} bar und 150 °C über Nacht getrocknet. Das Produkt **166** wurde in einer Ausbeute von 43% (66.2 g) als farbloser Feststoff erhalten und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.



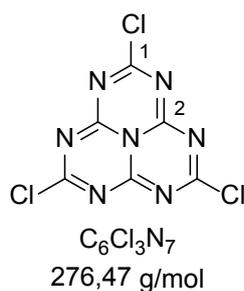
Cyamelurchlorid (162)

Synthese in Lösung^[328]

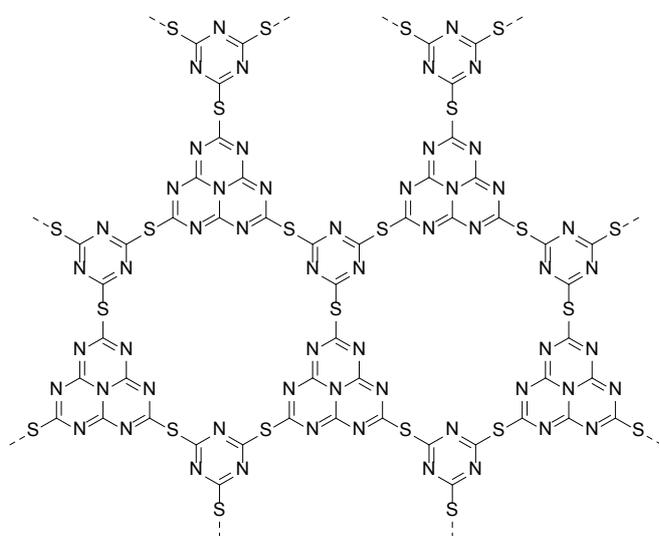
In einem 1 l Dreihalskolben wurden im Stickstoffgegenstrom Kaliumcyamelurat (**166**, 1.0 eq, 14.0 g, 41.7 mmol) und Phosphorpentachlorid (3.5 eq, 30.4 g, 146.0 mmol) in 500 ml *ortho*-Dichlorbenzol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 1.5 h bei 150 °C unter Rühren refluxiert. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel in einer Vakuumdestillation bis zur Trockenheit abdestilliert. Der feste Rückstand wurde unter Stickstoffatmosphäre mit trockenem Tetrahydrofuran (2 x 120 ml) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Feststoff bei ca. 3×10^{-2} bar getrocknet. Im Anschluss wurde das Rohprodukt in zwei Teile aufgeteilt und jeweils eine Soxhletextraktion unter Stickstoffatmosphäre mit insgesamt 250 ml trockenem Toluol durchgeführt. Die dabei erhaltenen Extrakte wurden vereinigt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt bei ca. 8×10^{-5} bar und 50 °C für mehrere Stunden getrocknet. Das Produkt **166** wurde in einer Ausbeute von 30% (3.51 g) als hellgelber Feststoff erhalten.

Festphasenreaktion^[329]

Getrocknetes Kaliumcyamelurat (**166**, 1.0 eq, 23.0 g, 68.6 mmol) wurde in der Glovebox mit trockenem Phosphorpentachlorid (3.5 eq, 50.0 g, 240.0 mmol) vermischt und gemörsert. Das Gemisch wurde anschließend in einen Schlenkkolben überführt und anschließend für 1 h bei 200 °C erhitzt, wobei entstehendes POCl₃ abdestilliert wurde. Im Anschluss wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, im Argongegenstrom in eine Extraktionshülse überführt und eine Soxhletextraktion mit 250 ml trockenem Toluol durchgeführt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel des Extrakts am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt bei ca. 8×10^{-5} bar und 50 °C für mehrere Stunden getrocknet. Das Produkt **162** wurde in einer Ausbeute von 86% (16.3 g) als hellgelber Feststoff erhalten. Cyamelurchlorid **162** wurde in der Glovebox bei -12 °C gelagert.



¹³C-NMR: (100 MHz, THF-*d*8): δ [ppm] = 186.0 (C-1), 169.3 (C-2)

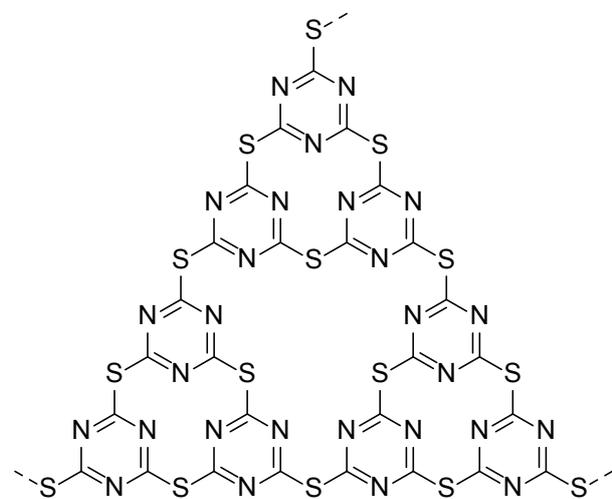
Polymere a und a'

Zu einer Lösung aus Thiocyanursäure (**165**; Polymer **a**: 1.0 eq, 345.5 mg, 2.00 mmol; Polymer **a'**: 1.0 eq, 88.6 mg, 0.50 mmol) in 9 ml trockenem THF (Polymer **a**) bzw. 3 ml trockenem Dioxan (Polymer **a'**) wurde eine 1.6 M MeLi-Lösung in Diethylether (Polymer **a**: 3.1 eq, 3.88 ml, 6.20 mmol; Polymer **a'**: 3.1 eq, 0.97 ml, 1.55 mmol) unter Stickstoffatmosphäre langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde daraufhin in einen mit Argon gefüllten

Autoklav überführt. Im Anschluss wurde unter Rühren im Argongegenstrom eine Lösung aus Cyamelurchlorid (**162**; Polymer **a**: 1.0 eq, 552.9 mg, 2.00 mmol; Polymer **a'**: 1.0 eq, 238.2 mg,

0.50 mmol) in 13 ml trockenem THF (Polymer **a**) bzw. 4 ml trockenem Dioxan (Polymer **a'**) über einen Zeitraum von 20 min hinzuge tropft. Der Autoklav wurde verschlossen und mittels *pump-freeze*-Methode entgast (3x) und wieder mit Stickstoff geflutet. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch bei 180 °C (Polymer **a**) bzw. 200 °C (Polymer **a'**) über Nacht erhitzt. Der Druck lag bei ca. 8-10 bar. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, das Polymer nacheinander mit THF, Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Lösungen wurden dabei mittels Zentrifuge abgetrennt. Das gereinigte Polymer wurde anschließend bei 100 °C im Ofen getrocknet. Polymer **a** wurde in einer von Ausbeute 235 mg (ca. 51%) erhalten. Polymer **a'** wurde in einer von Ausbeute von 130 mg (ca. 76%) erhalten.

Polymer **b**



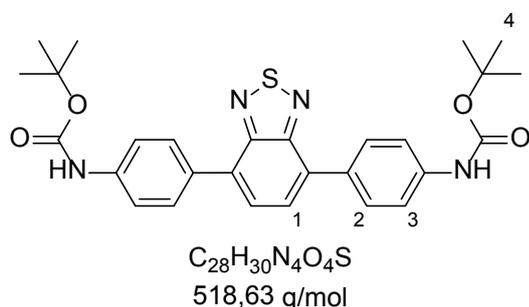
Zu einer Lösung aus Thiocyanursäure (**165**, 1.0 eq, 443.2 mg, 2.50 mmol) in 10 ml trockenem THF wurde eine 1.6 M MeLi-Lösung in Diethylether (3.1 eq, 4.84 ml, 7.75 mmol) unter Stickstoffatmosphäre langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde daraufhin in einen mit Argon gefüllten Autoklav überführt. Im Anschluss wurde unter Rühren im Argongegenstrom eine Lösung aus Cyanurchlorid (**163**, 1.0 eq, 461.0 mg,

2.50 mmol) in 14 ml trockenem THF über einen Zeitraum von 20 min hinzuge tropft. Der Autoklav wurde verschlossen und mittels *pump-freeze*-Methode entgast (3x) und wieder mit Stickstoff geflutet. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch bei 180 °C über Nacht erhitzt. Der Druck lag bei ca. 8-10 bar. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, das Polymer nacheinander mit THF, Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Lösungen wurden dabei mittels Zentrifuge abgetrennt. Das gereinigte Polymer wurde anschließend bei 100 °C im Ofen getrocknet. Polymer **b** wurde in einer von Ausbeute 330 mg (ca. 39%) erhalten.

2.3.3 Kohlenstoffnitridmodifikationen auf Basis von Benzothiadiazolen

4,7-Bis(4-*tert*-butoxycarbonylamino-phenyl)-2,1,3-benzothiadiazol (**172**)^[343]

Eine Mischung aus 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (**171**, 1.0 eq, 2.82 g, 9.59 mmol) und Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium(0) (0.1 eq, 1.11 g, 0.96 mmol) in 200 ml 1,2-Dimethoxyethan wurde unter Stickstoffatmosphäre für 10 min bei 60 °C erhitzt. Im Anschluss wurden *para*-Aminoboronsäure (**170**, 2.2 eq, 5.00 g, 21.096 mmol) und 2 M Natriumcarbonatlösung (20.0 eq, 95.9 ml, 191.7 mmol) hinzugegeben und über Nacht bei 80 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 100 ml Wasser gequenchet. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Rückstand mit Wasser (1 l) und Methanol (300 ml) gewaschen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Rückstands mit Dichlormethan als Laufmittel wurde das Produkt **172** in einer Ausbeute von 77% (3.83 g) als neongelber Feststoff erhalten.



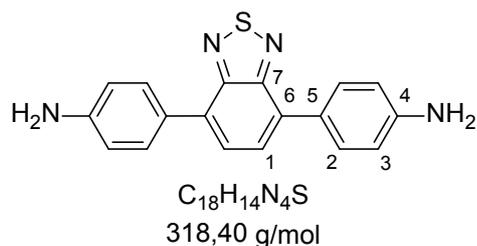
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.93 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H-2), 7.73 (s, 2H, H-1), 7.54 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H-3), 6.62 (s, 2H, NH), 1.55 (s, 18H, H-4).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[343]

4,7-Bis(4-aminophenyl)-2,1,3-benzothiadiazol (BTDADA, **168**)^[343]

Zu einer Lösung aus 4,7-Bis(4-*tert*-butoxycarbonylamino-phenyl)-2,1,3-benzothiadiazol (**172**, 1.0 eq, 845.0 mg, 1.63 mmol) in 45 ml trockenem Dichlormethan wurde unter Stickstoffatmosphäre Trifluoressigsäure (17.7 eq, 2.33 ml, 30.40 mmol) bei 0 °C hinzugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 1 h wurde weitere Trifluoressigsäure (28.0 eq, 3.49 ml, 45.59 mmol) bei 0 °C hinzugegeben und für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit wässriger Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert (3x). Die vereinigten organischen Phasen wurden durch einen Phasentrennfilter filtriert und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 4 ml 0 °C

kaltem Dichlormethan suspendiert und abfiltriert. Das Produkt **168** wurde in einer Ausbeute von 86% (446 mg) als leuchtend oranger Feststoff erhalten.



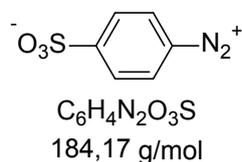
1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.82 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H-2), 7.68 (s, 2H, H-1), 6.85 (d, J = 8.6 Hz, 4H, H-3), 3.84 (s, 4H, NH_2).

^{13}C -NMR: (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 154.6 (C-7), 146.9 (C-4), 132.5 (C-6), 130.5 (C-2), 128.1 (C-5), 127.1 (C-1), 115.3 (C-3).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[343]

4-Diazobenzolsulfonat (4-DBSA, **174**)^[344]

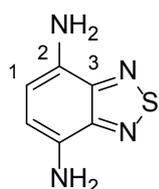
Sulfanilsäure (**173**, 1.0 eq, 10.00 g, 57.7 mmol) wurde im Ultraschallbad bei Raumtemperatur in 250 ml Salzsäure (1 M) über 30 min suspendiert. Im Anschluss wurde bei 0 °C Natriumnitrit (1.2 eq, 4.78 g, 69.3 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit 0 °C kaltem Wasser (500 ml) gewaschen. Das Produkt **174** wurde in einer Ausbeute von 54% (5.74 g) als farbloser, explosiver Feststoff erhalten.



2,1,3-Benzothiadiazol-4,7-diamin (DABT, **167**)^[345]

Zu einer Lösung aus 4-Amino-2,1,3-benzothiadiazol (**175**, 1 eq, 2.00 g, 13.2 mmol) in 40 ml Salzsäure (0.6 M) wurde portionsweise 4-Diazobenzosulfonat (4-DBSA, **174**, 1.4 eq, 3.34 g, 18.1 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 2.5 h bei 0 °C gerührt. Der ausgefallene, intensiv rote Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit Wasser und Aceton gewaschen. Nach dem

Trocknen bei vermindertem Druck wurde der Rückstand in 60 ml NaOH-Lösung (3 M) suspendiert und portionsweise Natriumdithionit (2.2 eq, 2.20 g, 13.2 mmol) bei 50 °C hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 40 min bei 90 °C erhitzt und nach dem Abkühlen mit Diethylether (3x) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHCO₃-Lösung sowie gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und durch einen Phasentrennfilter filtriert. Das Lösungsmittel wurde daraufhin bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Dichlormethan / Ethylacetat 3:1 + zwei Tropfen Triethylamin) wurde das Produkt **167** in einer Ausbeute von 55% (1.20 g) als intensiv roter Feststoff erhalten.



C₆H₆N₄S
166,20 g/mol

R_f (DCM / EtOAc 3:1): 0.37

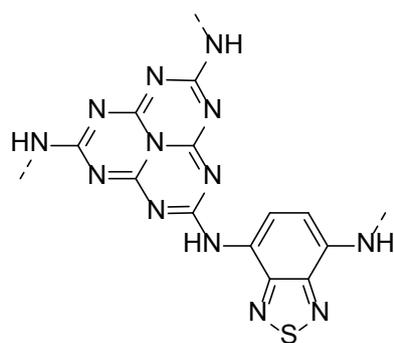
¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.55 (s, 2H, H-1), 4.15 (s, 4H, NH₂).

¹³C-NMR: (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.8 (C-3), 130.5 (C-2), 109.8 (C-1).

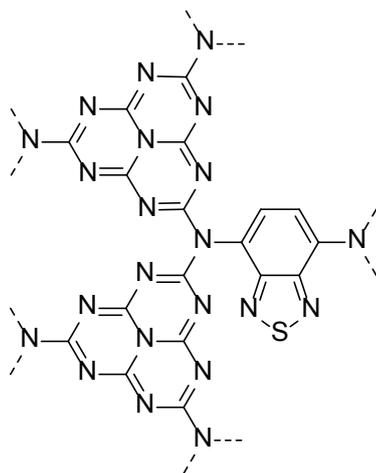
Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[345]

Polymere **c** und **c'**

2,1,3-Benzothiadiazol-4,7-diamin (DABT, **167**; Polymer **c**: 3.0 eq, 63.2 mg, 0.38 mmol; Polymer **c'**: 3.0 eq, 31.6 mg, 0.19 mmol) wurde in einer Glovebox in 25 ml trockenem THF gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren zunächst eine Lösung aus Cyamelurchlorid (**162**, Polymer **c**: 2.0 eq, 69.0 mg, 0.25 mmol; Polymer **c'**: 4.0 eq, 69.0 mg, 0.25 mmol) in 25 ml trockenem THF und anschließend eine Lösung aus HÜNIG-Base (**68**, Polymer **c**: 6.5 eq, 137 µl, 0.80 mmol; Polymer **c'**: 12.5 eq, 137 µl, 0.80 mmol) in 10 ml trockenem THF langsam hinzugegropft. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin unter Argonatmosphäre 3 h bei 80 °C refluxiert. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegeben, der Feststoff durch Filtration abgetrennt und gründlich mit Wasser, THF und Chloroform gewaschen. Nach dem Trocknen bei vermindertem Druck wurden die Polymere **c** und **c'** erhalten. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt. Die Synthese der Polymere **c** und **c'** wurde im Arbeitskreis THOMAS durchgeführt.



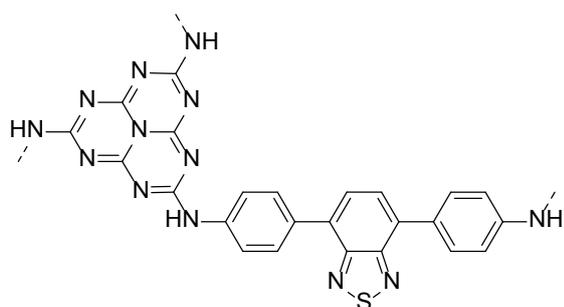
Polymer **c**
(Heptazin:DABT = 2:3)



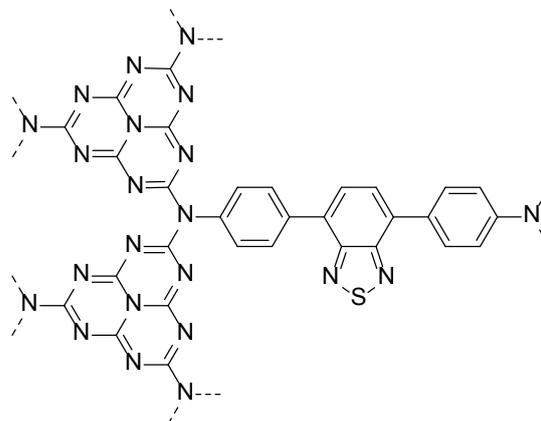
Polymer **c'**
(Heptazin:DABT = 4:3)

Polymere **d** und **d'**

4,7-Bis(4-aminophenyl)-2,1,3-benzothiadiazol (**BTDADA**, **168**; Polymer **d**: 3.0 eq, 120.0 mg, 0.38 mmol; Polymer **d'**: 3.0 eq, 60.0 mg, 0.19 mmol) wurde in einer Glovebox in 25 ml trockenem THF gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren zunächst eine Lösung aus Cyamelurchlorid (**162**, Polymer **d**: 2.0 eq, 69.0 mg, 0.25 mmol; Polymer **d'**: 4.0 eq, 69.0 mg, 0.25 mmol) in 25 ml trockenem THF und anschließend eine Lösung aus HÜNIG-Base (**68**, Polymer **d**: 6.5 eq, 137 μ l, 0.80 mmol; Polymer **d'**: 12.5 eq, 137 μ l, 0.80 mmol) in 10 ml trockenem THF langsam hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin unter Argonatmosphäre 3 h bei 80 °C refluxiert. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegeben, der Feststoff durch Filtration abgetrennt und gründlich mit Wasser, THF und Chloroform gewaschen. Nach dem Trocknen bei vermindertem Druck wurde Polymer **d** in einer Ausbeute von 72% erhalten (eine ideale Struktur für das Heptazin-Diamin-Verhältnis von 2:3 vorausgesetzt). Polymer **d'** wurde in einer Ausbeute von 88% erhalten (eine ideale Struktur für das Heptazin-Diamin-Verhältnis von 4:3 vorausgesetzt). Die Synthese der Polymere **d** und **d'** wurde im Arbeitskreis THOMAS durchgeführt.



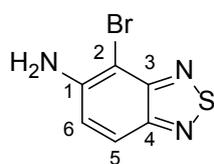
Polymer **d**
(Heptazin:BTDA = 2:3)



Polymer **d'**
(Heptazin:BTDA = 4:3)

4-Brom-2,1,3-Benzothiadiazol-5-amin (177)

5-Amino-2,1,3-benzothiadiazol (**176**, 1 eq, 1.00 g, 6.61 mmol) wurde in 15 ml Chloroform vorgelegt und bei Raumtemperatur portionsweise über 20 min *N*-Bromsuccinimid (1 eq, 1.18 g, 6.61 mmol) unter Rühren hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Lösemittel des Filtrats wurde daraufhin unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan / Ethylacetat 5:1) wurde das Produkt **177** in einer Ausbeute von 86% (1.30 g) als gelb-oranger Feststoff erhalten.



$C_6H_4BrN_3S$
230,08 g/mol

R_f (CH / EtOAc 3:1): 0.32

1H -NMR: (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.71 (d, J = 9.2 Hz, 1H, H-5), 7.15 (d, J = 9.2 Hz, 1H, H-6), 4.63 (br, s, 4H, NH_2).

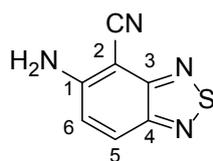
^{13}C -NMR: (126 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 154.6 (C-3), 149.9 (C-4), 145.2 (C-1), 123.9 (C-6), 120.9 (C-5), 92.1 (C-2).

HR-MS (APCI) ($C_6H_5BrN_3S^+$, $[MH^+]$): berechnet 229.9382+231.9362, gefunden 229.9390+231.9366.

FT-IR: (ATR): ν [cm^{-1}] = 3455, 3335, 3209, 3045, 1913, 1700, 1629, 1611, 1515, 1501, 1443, 1355, 1330, 1312, 1231, 1144, 1124, 920, 858, 825, 814, 781, 760, 708, 632, 578, 547, 514, 466, 436.

4-Cyano-2,1,3-Benzothiadiazol-5-amin (**178**)

4-Brom-2,1,3-Benzothiadiazol-5-amin (**177**, 1.0 eq, 1.00 g, 4.35 mmol) wurde in 10 ml trockenem *N*-Methyl-2-pyrrolidon vorgelegt. Nach Zugabe von Kupfercyanid (2.0 eq, 0.78 g, 8.69 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 2 h bei 170 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und in eine eisgekühlte Lösung aus 30 ml Wasser und 9 ml wässriger Ammoniaklösung (32%ig) gegeben. Der Feststoff wurde mittels Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen und anschließend mit Methanol extrahiert (3 x 50 ml). Die methanolischen Lösungen wurden vereinigt und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Cyclohexan / Ethylacetat 2:1) aufgereinigt. Dazu wurde es auf etwa 150 ml Silikagel aufgetragen, indem es in Dichlormethan gelöst, mit dem Silikagel vermengt und das Lösemittel bei vermindertem Druck wieder vorsichtig entfernt wurde. Das Produkt **178** konnte so in einer Ausbeute von 46% (356 mg) als hellgelber Feststoff mit einer blauen Fluoreszenz bei UV-Bestrahlung mit 366 nm erhalten werden.



176,1970 g/mol

R_f (CH / EtOAc 2:1): 0.22

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO-*d*6): δ [ppm] = 7.92 (d, J = 9.6 Hz, 1H, H-5), 7.52 (s, 2H, NH₂), 7.26 (d, J = 9.6 Hz, 1H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, DMSO-*d*6): δ [ppm] = 155.7 (C-3), 154.9 (C-1), 148.5 (C-4), 126.2 (C-5), 125.0 (C-6), 115.9 (CN), 76.6 (C-2).

HR-MS (APCI) ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{S}^+$, [MH⁺]): berechnet 177.0229, gefunden 177.0231.

FT-IR: (ATR): ν [cm^{-1}] = 3446, 3354, 3241, 3058, 2204, 1931, 1648, 1612, 1526, 1512, 1463, 1362, 1315, 1258, 1186, 1149, 1025, 861, 828, 821, 786, 776, 652, 602, 582, 505, 417.

IV Anhang

1 Publikationsliste

Journale

- 01/2015 *Graphitic Carbon Nitride Polymer as a Recyclable Photoredox Catalyst for Fluoroalkylation of Arenes*, M. Baar, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 526–530.
- 04/2013 *Facilitating room-temperature Suzuki coupling reaction with light: Mott-Schottky photocatalyst for C-C-coupling*, X.-H. Li, M. Baar, S. Blechert, M. Antonietti, *Sci. Rep.* **2013**, 3.
- 06/2012 *Carbon Nitride-Catalyzed Photoredox C–C Bond Formation with N-Aryltetrahydroisoquinolines*, L. Möhlmann, M. Baar, J. Rieß, M. Antonietti, X. Wang, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 1909

Ein weiteres Manuskript mit dem Titel „Donor-Acceptor Type Heptazine-Based Polymer Networks for Photocatalytic Hydrogen Evolution“ wird in Kürze eingereicht.

Konferenzen

- 10/2014 *Fluoroalkylation of Arenes by means of Photoredox Catalysis with Recyclable Graphitic Carbon Nitride Polymer*, M. Baar, S. Blechert, *Poster*, YoungChem 2014, Stetin
- 09/2014 *Graphitic Carbon Nitride Polymer as a Heterogeneous Photoredox Catalyst for Trifluoromethylation of Aromatic Compounds*, M. Baar, S. Blechert, *Poster*, 5th EuCheMS 2014, Istanbul.
- 10/2012 *Photoredox Catalysis with Heterogeneous mpg-C₃N₄ for Oxidative Functionalization of N-Aryltetrahydroisoquinolines and Trifluoromethylation of Aromatic Systems*, M. Baar, L. Möhlmann, S. Blechert, *Poster*, YoungChem 2012, Danzig

2 Kristallographische Daten von Tryptanthrin (39)

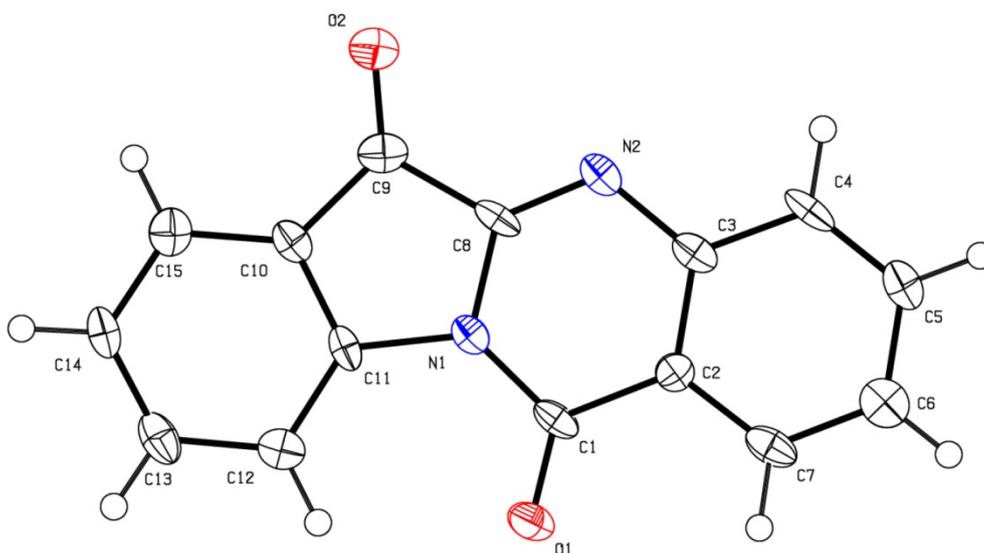


Abbildung 30: Kristallstruktur von Tryptanthrin (39).

Table 1. Crystal data and structure refinement for baar1.

Identification code	baar1	
Empirical formula	C ₁₅ H ₈ N ₂ O ₂	
Formula weight	248.23	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 7.276(4) Å	α = 90°.
	b = 7.580(4) Å	β = 91.248(17)°.
	c = 19.471(14) Å	γ = 90°.
Volume	1073.6(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.536 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.105 mm ⁻¹	
F(000)	512	
Crystal size	0.90 x 0.13 x 0.10 mm ³	

Theta range for data collection	3.41 to 25.00°.
Index ranges	-5<=h<=8, -7<=k<=9, -23<=l<=18
Reflections collected	3965
Independent reflections	1891 [R(int) = 0.0863]
Completeness to theta = 25.00°	99.8%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9896 and 0.9115
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1891 / 0 / 172
Goodness-of-fit on F ²	1.112
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0986, wR2 = 0.1884
R indices (all data)	R1 = 0.1531, wR2 = 0.2165
Largest diff. peak and hole	0.342 and -0.420 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for baar1. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	2336(5)	4678(4)	5056(2)	20(1)
N(2)	3508(5)	7616(5)	5061(2)	22(1)
O(1)	1642(4)	3169(4)	4074(2)	30(1)
O(2)	3152(5)	7044(4)	6571(2)	34(1)
C(1)	2266(6)	4498(5)	4346(3)	22(1)
C(2)	3011(6)	6032(5)	3981(2)	20(1)
C(3)	3564(6)	7556(5)	4339(3)	21(1)
C(4)	4193(6)	9036(5)	3974(3)	27(1)
C(5)	4269(6)	9005(6)	3266(3)	26(1)
C(6)	3762(6)	7498(6)	2909(3)	29(1)
C(7)	3127(6)	6024(6)	3262(3)	26(1)
C(8)	2917(6)	6225(5)	5369(2)	21(1)
C(9)	2751(6)	5953(6)	6139(2)	24(1)
C(10)	2039(6)	4164(5)	6221(2)	20(1)
C(11)	1811(6)	3426(5)	5577(2)	20(1)

C(12)	1197(6)	1715(6)	5491(2)	25(1)
C(13)	787(6)	765(6)	6088(3)	29(1)
C(14)	1011(6)	1464(6)	6741(2)	23(1)
C(15)	1652(6)	3188(6)	6814(2)	25(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for baar1.

N(1)-C(8)	1.384(5)
N(1)-C(1)	1.389(6)
N(1)-C(11)	1.446(5)
N(2)-C(8)	1.292(5)
N(2)-C(3)	1.408(6)
O(1)-C(1)	1.221(5)
O(2)-C(9)	1.211(5)
C(1)-C(2)	1.473(6)
C(2)-C(7)	1.404(7)
C(2)-C(3)	1.404(6)
C(3)-C(4)	1.409(6)
C(4)-C(5)	1.382(7)
C(5)-C(6)	1.383(6)
C(6)-C(7)	1.396(6)
C(8)-C(9)	1.521(7)
C(9)-C(10)	1.462(6)
C(10)-C(11)	1.379(6)
C(10)-C(15)	1.405(6)
C(11)-C(12)	1.381(6)
C(12)-C(13)	1.404(6)
C(13)-C(14)	1.384(6)
C(14)-C(15)	1.394(6)
C(8)-N(1)-C(1)	121.7(4)
C(8)-N(1)-C(11)	109.3(4)
C(1)-N(1)-C(11)	129.0(4)

C(8)-N(2)-C(3)	117.1(4)
O(1)-C(1)-N(1)	121.2(4)
O(1)-C(1)-C(2)	125.4(5)
N(1)-C(1)-C(2)	113.4(4)
C(7)-C(2)-C(3)	118.4(4)
C(7)-C(2)-C(1)	120.6(4)
C(3)-C(2)-C(1)	121.0(4)
C(2)-C(3)-N(2)	120.5(4)
C(2)-C(3)-C(4)	119.9(5)
N(2)-C(3)-C(4)	119.6(4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.6(4)
C(4)-C(5)-C(6)	120.0(4)
C(5)-C(6)-C(7)	120.1(5)
C(6)-C(7)-C(2)	121.0(4)
N(2)-C(8)-N(1)	126.1(4)
N(2)-C(8)-C(9)	127.1(4)
N(1)-C(8)-C(9)	106.8(4)
O(2)-C(9)-C(10)	129.7(5)
O(2)-C(9)-C(8)	124.7(4)
C(10)-C(9)-C(8)	105.6(4)
C(11)-C(10)-C(15)	120.8(4)
C(11)-C(10)-C(9)	108.3(4)
C(15)-C(10)-C(9)	130.9(4)
C(10)-C(11)-C(12)	121.5(4)
C(10)-C(11)-N(1)	110.1(4)
C(12)-C(11)-N(1)	128.4(4)
C(11)-C(12)-C(13)	117.1(4)
C(14)-C(13)-C(12)	122.7(4)
C(13)-C(14)-C(15)	119.1(4)
C(14)-C(15)-C(10)	118.8(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for baar1. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U¹¹	U²²	U³³	U²³	U¹³	U¹²
N(1)	18(2)	17(2)	25(2)	2(2)	1(2)	-2(2)
N(2)	18(2)	17(2)	31(3)	2(2)	1(2)	-1(2)
O(1)	37(2)	21(2)	32(2)	-2(2)	-4(2)	-7(2)
O(2)	45(2)	27(2)	31(2)	-4(2)	0(2)	-4(2)
C(1)	14(2)	15(3)	36(3)	-1(2)	0(2)	-4(2)
C(2)	18(2)	20(3)	21(3)	-1(2)	3(2)	2(2)
C(3)	14(2)	15(3)	34(3)	-1(2)	0(2)	1(2)
C(4)	20(3)	11(3)	49(4)	0(2)	-1(2)	-5(2)
C(5)	21(3)	20(3)	36(3)	6(2)	6(2)	1(2)
C(6)	20(3)	30(3)	37(3)	1(2)	0(2)	3(2)
C(7)	22(3)	14(3)	43(3)	-2(2)	-4(2)	3(2)
C(8)	17(2)	10(2)	37(3)	-2(2)	-1(2)	-1(2)
C(9)	17(2)	26(3)	29(3)	-7(2)	1(2)	5(2)
C(10)	16(2)	16(3)	30(3)	2(2)	4(2)	2(2)
C(11)	15(2)	17(3)	27(3)	8(2)	2(2)	-1(2)
C(12)	20(3)	23(3)	30(3)	-3(2)	-1(2)	2(2)
C(13)	20(3)	25(3)	41(3)	10(2)	-2(2)	-5(2)
C(14)	19(2)	21(3)	30(3)	11(2)	5(2)	2(2)
C(15)	20(3)	28(3)	28(3)	2(2)	5(2)	5(2)

3 Abkürzungsverzeichnis

„CF ₃ “	nukleophiles Trifluormethylierungsreagenz
„CF ₃ ⁺ “	elektrophiles Trifluormethylierungsreagenz
4-DBSA	4-Diazobenzolsulfonat
Å	Ångström
Ac	Acetat
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (engl.: <i>atmospheric pressure chemical ionization</i>)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (engl.: <i>Attenuated Total Reflectance</i>)
BET	BRUNAUER–EMMETT–TELLER
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Boc / <i>boc</i>	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
bpy	Bipyridin
BTDADA	4,7-Bis(4-aminophenyl)-2,1,3-benzothiadiazol
bzw.	beziehungsweise
CH	Cyclohexan
CMP	konjugiertes, mikroporöses Polymer (engl.: <i>conjugated microporous polymer</i>)
d	Tag (engl.: <i>day</i>)
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DABT	2,1,3-Benzothiadiazol-4,7-diamin
D-A-Polymer	Polymer mit alternierenden Donor- und Akzeptoreinheiten
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DG	Dirigierende Gruppe (engl.: <i>directing group</i>)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDG	Elektronenschiebende Gruppe (engl.: <i>electron donating group</i>)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq	Äquivalent (engl.: <i>equivalent</i>)
ESI	Elektronenspray-Ionisation
<i>et al.</i>	und Mitarbeiter

EtOAc	Ethylacetat
eV	Elektronenvolt (1 eV = 1.602176565·10 ⁻¹⁹ J)
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GC	Gaschromatographie
g-CN	Graphitisches Kohlenstoffnitrid
h	Stunde (engl.: <i>hour</i>)
Hep	Heptazin
HR	hochauflösend (engl.: <i>high resolution</i>)
HÜNIG-Base	Diisopropylethylamin
hν	Lichtenergie (h: Plancksches Wirkungsquantum; ν: Frequenz des eingestrahlten Lichts)
IBX	2-Iodoxybenzoesäure
<i>i</i> -PrOH	Isopropanol
<i>J</i>	Kopplungskonstante
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	Molar (m = n/z; n = Stoffmenge)
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
MeCN	Acetonitril
MeLi	Methylithium
mpg-CN	Mesoporöses graphitisches Kohlenstoffnitrid
MS	Massenspektrometrie
n.b.	nicht bestimmt
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NfF	Nonafluor-1-butansulfonylfluorid
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode (engl.: <i>Normal Hydrogen Electrode</i>)
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
Nu	Nukleophil
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OMe	Methoxy
<i>p</i>	<i>para</i>
Pent	Pentan

PIFA	Phenyljod(III)bis(trifluoracetat)
PIM	Polymer mit intrinsischer Mikroporosität (engl.: <i>polymer of intrinsic microporosity</i>)
ppm	<i>parts per million</i>
<i>rac</i>	racemisch
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
S _{BET}	massenbezogene spezifische Oberfläche
SCE	Kalomelektrode (engl.: <i>Saturated Calomel Electrode</i>)
S _E Ar	Elektrophile Substitution am Aromaten
SET	Ein-Elektronen-Transfer (engl.: <i>Single Electron Transfer</i>)
TBHP, <i>t</i> -BuOOH	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TEM	Transelectronenmikroskopie
TEOA	Triethanolamin
<i>tert</i>	tertiär
TFA	Trifluoressigsäure (engl.: <i>Trifluoroacetic Acid</i>)
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid (engl.: <i>Trifluoroacetic Anhydride</i>)
TfCl	Trifluormethansulfonylchlorid
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilan / Trimethylsilyl-
TTMSS	Tris(trimethylsilyl)silan
UV	Ultraviolett
ν	Wellenzahl
V _{BET}	massenbezogenes Gesamtporenvolumen
vgl.	vergleiche
Vis	sichtbar (engl.: <i>visible</i>)
vol%	Volumenprozent
wt%	Gewichtsprozent
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: <i>X-ray Diffraction</i>)
δ	Verschiebung
λ	Wellenlänge

4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Struktur von Melon.	1
Abbildung 2: Strukturvorschläge für graphitisches Kohlenstoffnitrid (g-CN).....	2
Abbildung 3: Synthese von g-CN nach ANTONIETTI <i>et al.</i>	3
Abbildung 4: Besondere Strukturelemente zur Beschreibung der Eigenschaften von g-CN.....	4
Abbildung 5: UV/Vis-Remissionsspektrum und Foto des gelblichen g-CN.....	4
Abbildung 6: Funktionsprinzip der heterogenen Photokatalyse.	6
Abbildung 7: ¹ H-NMR Rohspektren der aeroben Oxidation von 12 mit verschiedenen Basen.....	14
Abbildung 8: Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Rohspektren der mpg-CN katalysierten aeroben Oxidation von Indol (38).	20
Abbildung 9: Ermittelte Kristallstruktur von Tryptanthrin (39).	21
Abbildung 10: Produktverteilung der Kontrollexperimente zur Trifluormethylierung von <i>N</i> -Methylpyrrol (44).	39
Abbildung 11: Kinetische Untersuchungen zur Trifluormethylierung von <i>N</i> -Methylpyrrol (44).	41
Abbildung 12: Recycling-Experimente zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Pyrrol (53).	44
Abbildung 13: Beispielspektren zur Auswertung der reduktiven Trifluormethylierung des Acrylats 155 mittels ¹ H-NMR.	66
Abbildung 14: Relative H ₂ -Entwicklung von g-CN Modifikationen mit unterschiedlichen Co-Monomeren.....	71
Abbildung 15: Bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiertes Polymer a	77
Abbildung 16: Optischer Eindruck der Polymere a' , a und b	78
Abbildung 17: UV/Vis-Remissionsspektren der Polymere a' , a und b	79
Abbildung 18: XRD-Spektrum der Polymere a' , a und b	79
Abbildung 19: ¹³ C-NMR-Spektren der Polymere a' , a und b	80
Abbildung 20: FTIR-Spektren der Polymere a' , a und b	81
Abbildung 21: Monomere für D-A-Polymere und idealisierte Strukturen möglicher Polymere (Monomerenverhältnis = 2:3).	84
Abbildung 22: Strukturen möglicher Polymere für unterschiedliche Heptazin-Diamin-Verhältnisse...86	86
Abbildung 23: Optischer Eindruck der Polymere c , d und d'	87
Abbildung 24: UV/Vis-Remissionsspektren der Polymere c , d und d'	87
Abbildung 25: TGA-Messung unter Stickstoffatmosphäre der Polymere c , d und d'	88
Abbildung 26: Festkörper- ¹³ C-NMR von Polymer c	89
Abbildung 27: Festkörper- ¹³ C-NMR der Polymere d und d'	89

Abbildung 28: FTIR-Spektren der Polymere c , d und d'	90
Abbildung 29: TEM-Messungen von (a), (b) Polymer d und (c), (d) Polymer d'	92
Abbildung 30: Kristallstruktur von Tryptanthrin (39).....	141

5 Schema-Verzeichnis

Schema 1: Postulierter Mechanismus für die mpg-CN-katalysierte Oxidation von Alkoholen.	7
Schema 2: Postulierter Mechanismus für die mpg-CN-katalysierte oxidative Kupplung von Aminen....	8
Schema 3: mpg-CN katalysierte Funktionalisierung von Tetrahydroisoquinolinen.	10
Schema 4: Nebenreaktion der mpg-CN katalysierten Funktionalisierung von Tetrahydroisoquinolinen.	11
Schema 5: Photochemische Oxidation von 12 mit Ru(bpy) ₃ Cl ₂	11
Schema 6: FeCl ₂ katalysierte oxidative Kupplung von 12	11
Schema 7: Aerobe Oxidationen von Aminen mit polymergebundenem Au-Clustern. PI: „polymer-incarcerated“.....	12
Schema 8: Gärung von Indican und anschließende Oxidation zu Indigo.	12
Schema 9: Oxidation von Indolen zu Isatin nach Ji <i>et al.</i>	12
Schema 10: Synthese der Tetrahydroisoquinolinderivate 12 , 18 , 19	13
Schema 11: Aerobe Oxidation von 12 mit mpg-CN als Photoredoxkatalysator.....	13
Schema 12: Peroxygenierung von 12 nach RIECHE <i>et al.</i>	15
Schema 13: Vermuteter Mechanismus zur aeroben Oxidation des Amins 12 zum Amid 13	15
Schema 14: mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation von 18	16
Schema 15: mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation von 19	16
Schema 16: mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation von 23	17
Schema 17: Versuch der mpg-CN katalysierten aeroben Oxidation von 26	17
Schema 18: mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation von 28	18
Schema 19: Versuchte Synthese des <i>N</i> -phenylierten Tetrahydrocarbolins 34	18
Schema 20: Versuch der mpg-CN katalysierten aeroben Oxidation von 35	19
Schema 21: Versuch der mpg-CN katalysierten aeroben Oxidation von Benzimidazol, -oxazol und –thiazol.....	19
Schema 22: Cu-vermittelte aerobe Oxidation von Indol (38) zu Tryptanthrin (39) nach LU und WANG <i>et al.</i>	21
Schema 23: mpg-CN katalysierte aerobe Oxidation von 40	22

Schema 24: Traditionelle Methoden zur Trifluormethylierung von Aromaten.	24
Schema 25: Trifluormethylierung ausgehend von funktionalisierten Aromaten.....	25
Schema 26: Trifluormethylierung mittels direkter C-H-Aktivierung.	26
Schema 27: Funktionsprinzip der Trifluormethylierung von Aromaten mittels Photoredoxkatalyse...27	
Schema 28: Erste Testreaktionen zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Aromaten mit TfCl 41	28
Schema 29: Testreaktionen zur Trifluormethylierung von <i>N</i> -Methylpyrrol (44) mit Anhydrid 46 und TFAA 47	29
Schema 30: Erwarteter Mechanismus zur Generierung von CF ₃ -Radikalen ausgehend von <i>N</i> -Trifluoracetoxyphthalimid (49).	30
Schema 31: Testreaktion zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von <i>N</i> -Methylpyrrol (44) mit <i>N</i> -Trifluoracetoxyphthalimid (49).	30
Schema 32: Testreaktion zur mpg-CN katalysierten Funktionalisierung von Benzol mit Triflinat 50	31
Schema 33: Testreaktionen zur mpg-CN katalysierten Difluormethylierung von Pyrrol (53) mit Difluormethansulfonylchlorid (54).	32
Schema 34: Testreaktion zur mpg-CN katalysierten Isocyanierung von Benzol und <i>N</i> -Methylpyrrol (44) mit Chlorsulfonylisocyanat (56).	32
Schema 35: Testreaktion zur mpg-CN katalysierten Funktionalisierung von <i>N</i> -Methylpyrrol (44) mit <i>t</i> -Butoxycarbonylamino-sulfonylchlorid (61).	33
Schema 36: Vergleich der Oxidationsschritte bei der Trifluormethylierung von Benzol bzw. <i>N</i> -Methylpyrrol (44).	33
Schema 37: Möglicher Einfluss von tertiären Aminen in der photokatalytischen Trifluormethylierung von Benzol.....	34
Schema 38: Mechanismus der Chlorierung von <i>N</i> -Methylpyrrol (44) mit TfCl 41	40
Schema 39: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von 2-Pyrrolcarbonsäuremethylester (84).....	45
Schema 40: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von Tetrahydroindolon 88	46
Schema 41: Möglicher Mechanismus zur Ausbildung des Nebenprodukts 100	49
Schema 42: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von geschütztem Tryptophan 111	52
Schema 43: Chlorierung und anschließende Trifluormethylierung der Indole 92 und 113 mit TfCl 41 . Ausbeuten mittels GC-FID ermittelt.	53
Schema 44: Chlorierung und anschließende Trifluormethylierung von Indol (38) im Eintopfverfahren mit NCS und TfCl 41	53
Schema 45: Chlorierung und anschließende Trifluormethylierung der Indole 116-118 im Eintopfverfahren mit NCS und TfCl 41	54

Schema 46: Erklärung zur Bildung des chlorierten Produkts 142 bei der Trifluormethylierung von 138	61
Schema 47: mpg-CN katalysierte Perfluoralkylierung von Pyrrol (53) mit dem Sulfonylfluorid 146	62
Schema 48: mpg-CN katalysierte Perfluoralkylierung von Pyrrol (53) mit dem Iodid 147	63
Schema 49: Mechanismus zur Reduktion von Alkylhalogenen und Alkylchalkogenen mit TTMSS 149	63
Schema 50: Möglicher Mechanismus zur photokatalytischen, reduktiven Trifluormethylierung von Olefinen bzw. Acetylenen mit TTMSS 149 und TfCl 41	64
Schema 51: mpg-CN katalysierte, reduktiven Trifluormethylierung unterschiedlicher Substrate mit TTMSS 149 und TfCl 41	65
Schema 52: Co-Polymerisation von Cyanamid mit 2-Aminobenzonitril (161).....	72
Schema 53: Mögliche Strukturbausteine für Kohlenstoffnitridmodifikationen.....	73
Schema 54: Mögliche Niedrigtemperatursynthesen schwefelangericherter Kohlenstoffnitrid- modifikationen.....	75
Schema 55: Synthese von Kaliumcyamelurat 166	76
Schema 56: Synthese von Cyamelurchlorid 162	76
Schema 57: Synthese von BTDADA 168	85
Schema 58: Synthese von DABT 167	85
Schema 59: Synthese des Benzothiadiazolderivats 178	93

6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kontrollreaktion zur oxidativen Funktionalisierung von Benzol mit Triflinat 50	31
Tabelle 2: Untersuchungen zum Einfluss von tertiären Aminen auf die Trifluormethylierung von Benzol.....	34
Tabelle 3: Screening- und Kontrollexperimente zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Benzol.....	36
Tabelle 4: Screening der Basen- und Reagenzmenge zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Benzol.....	37
Tabelle 5: Vergleich mit anderen heterogenen Katalysatoren für die Trifluormethylierung von Benzol.	38
Tabelle 6: Untersuchungen zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Toluol (69) und Anisol (70).....	38

Tabelle 7: Screening-Experimente zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von <i>N</i> -Methylpyrrol (44).....	42
Tabelle 8: Screening-Experimente zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Pyrrol (53)....	43
Tabelle 9: Screening-Experimente zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von 2-Pyrrolcarbaldehyd (80).....	44
Tabelle 10: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von <i>N</i> -Methylindol (92).....	47
Tabelle 11: Screening der mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Indol (38).....	48
Tabelle 12: Vergleich der ¹ H-NMR Verschiebungen des in der mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Indol (38) beobachteten Nebenprodukts 100 mit der literaturbekannten Verbindung 99	49
Tabelle 13: Substrat-Screening zur mpg-CN katalysierten Trifluormethylierung von Indolen.....	51
Tabelle 14: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von Furanderivaten.....	55
Tabelle 15: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von Thiophenderivaten.....	56
Tabelle 16: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von Imidazolderivaten.....	57
Tabelle 17: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von Oxazol- und Thiazolderivaten.....	58
Tabelle 18: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung sechsgliedriger Heteroaromaten.....	59
Tabelle 19: mpg-CN katalysierte Trifluormethylierung von 4-Pyronen.....	60
Tabelle 20: mpg-CN katalysierte Perfluoralkylierung von Pyrrol (53) mit Reagenz 143	61
Tabelle 21: Kontrollexperimente zur mpg-CN katalysierte, reduktiven Trifluormethylierung des Acrylats 154	66
Tabelle 22: Reagenzien-Screening zur mpg-CN katalysierte, reduktiven Trifluormethylierung von 155	67
Tabelle 23: Screening zur mpg-CN katalysierte, reduktiven Trifluormethylierung von 155 mit TTMSS 149	68
Tabelle 24: Löslichkeitsversuche für das bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellte Polymer a	77
Tabelle 25: Elementaranalyse der Polymere a' , a und b	81
Tabelle 26: S_{BET} und V_{tp} der Polymere a und b	82
Tabelle 27: Photokatalytische Aktivität zur Wasserreduktion der Polymere a' , a und b	82
Tabelle 28: Elementaranalyse der Polymere c , d und d'	91
Tabelle 29: S_{BET} und V_{tp} der Polymere c , d und d'	91
Tabelle 30: Photokatalytische Aktivität zur Wasserreduktion der Polymere c , d und d'	92

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlogl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893-4908.
- [2] J. Liebig, *Annalen der Pharmacie* **1834**, *10*, 1-47.
- [3] Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 68-89.
- [4] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 486-509.
- [5] L. Pauling, J. H. Sturdivant, *PNAS* **1937**, *23*, 615-620.
- [6] C. E. Redemann, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 842-846.
- [7] B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4969-4980.
- [8] J. Lowther, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 11683-11686.
- [9] A. Liu, R. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 10362-10365.
- [10] D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science* **1996**, *271*, 53-55.
- [11] J. Ortega, O. Sankey, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 2624-2627.
- [12] Y. Miyamoto, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Solid State Commun.* **1997**, *102*, 605-608.
- [13] T. Komatsu, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 799-801.
- [14] H. May, *Journal of Applied Chemistry* **1959**, *9*, 340-344.
- [15] E. Kroke, M. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 493-532.
- [16] A. Vinu, P. Srinivasu, D. P. Sawant, T. Mori, K. Ariga, J.-S. Chang, S.-H. Jhung, V. V. Balasubramanian, Y. K. Hwang, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4367-4372.
- [17] J. Sehnert, K. Baerwinkel, J. Senker, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10671-10680.
- [18] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 508-512.
- [19] M. J. Bojdys, J.-O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8177-8182.
- [20] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10288-10300.
- [21] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, *245*, 841-842.
- [22] A. Liu, M. Cohen, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 10727-10734.
- [23] J. Kouvetakis, M. Todd, B. Wilkens, A. Bandari, N. Cave, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 811-814.
- [24] H. Montigaud, B. Tanguy, G. Demazeau, I. Alves, S. Courjault, *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 2547-2552.
- [25] Y. Gu, L. Chen, L. Shi, J. Ma, Z. Yang, Y. Qian, *Carbon* **2003**, *41*, 2674-2676.
- [26] Z. Zhang, K. Leinenweber, M. Bauer, L. A. J. Garvie, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7788-7796.
- [27] Q. Guo, Y. Xie, X. Wang, S. Lv, T. Hou, X. Liu, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 84-87.
- [28] Q. Guo, Y. Xie, X. Wang, S. Zhang, T. Hou, S. Lv, *Chem. Commun.* **2004**, 26-27.
- [29] T. Komatsu, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 802-803.
- [30] J. Zhu, P. Xiao, H. Li, S. A. C. Carabineiro, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 16449-16465.
- [31] A. Schwarzer, T. Saplinova, E. Kroke, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2032-2062.
- [32] X. Wang, S. Blechert, M. Antonietti, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1596-1606.
- [33] Y. Gong, M. Li, H. Li, Y. Wang, *Green Chem.* **2015**.
- [34] M. Groenewolt, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1789-1792.
- [35] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4467-4471.
- [36] Y.-S. Jun, W. H. Hong, M. Antonietti, A. Thomas, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4270-4274.
- [37] X.-H. Li, X. Wang, M. Antonietti, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2170-2174.
- [38] J. Liu, J. Huang, D. Dontosova, M. Antonietti, *RSC Advances* **2013**, *3*, 22988-22993.
- [39] X. Wang, K. Maeda, X. Chen, K. Takanae, K. Domen, Y. Hou, X. Fu, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1680-1681.

- [40] K. Kailasam, J. D. Epping, A. Thomas, S. Losse, H. Junge, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4668-4674.
- [41] X.-H. Li, M. Baar, S. Blechert, M. Antonietti, *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
- [42] E. Z. Lee, Y.-S. Jun, W. H. Hong, A. Thomas, M. M. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9706-9710.
- [43] J. Zhang, X. Chen, K. Takanae, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Fu, M. Antonietti, X. Wang *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 441-444.
- [44] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanae, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat Mater* **2009**, *8*, 76-80.
- [45] F. Su, S. C. Mathew, G. Lipner, X. Fu, M. Antonietti, S. Blechert, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16299-16301.
- [46] K. Riener, F. E. Kühn, *Chem. unserer Zeit* **2014**, *48*, 260-268.
- [47] C.-H. Huang, C.-S. Tan, *Aerosol and Air Quality Research* **2014**, *14*, 480.
- [48] P. Falkowski, R. J. Scholes, E. Boyle, J. Canadell, D. Canfield, J. Elser, N. Gruber, K. Hibbard, P. Högberg, S. Linder, F. T. Mackenzie, B. Moore III, T. Pedersen, Y. Rosenthal, S. Seitzinger, V. Smetacek, W. Steffen, *Science* **2000**, *290*, 291-296.
- [49] M. F. Hohmann-Marriott, R. E. Blankenship, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2011**, *62*, 515-548.
- [50] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26-58.
- [51] T. Koike, M. Akita, *Synlett* **2013**, *24*, 2492-2505.
- [52] J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102-113.
- [53] D. A. Nicewicz, T. M. Nguyen, *ACS Catalysis* **2013**, *4*, 355-360.
- [54] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322-5363.
- [55] D. Ravelli, M. Fagnoni, A. Albin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 97-113.
- [56] M. Reckenthäler, A. G. Griesbeck, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2727-2744.
- [57] L. Shi, W. Xia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7687-7697.
- [58] F. Těplý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2011**, *76*, 859-917.
- [59] J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617-1622.
- [60] Y. Xi, H. Yi, A. Lei, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2387-2403.
- [61] J. Xie, H. Jin, P. Xu, C. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 36-48.
- [62] J. Xuan, L.-Q. Lu, J.-R. Chen, W.-J. Xiao, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 6755-6770.
- [63] J. Xuan, W.-J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828-6838.
- [64] M. A. Cismesia, M. A. Ischay, T. P. Yoon, *Synthesis* **2013**, *45*, 2699-2705.
- [65] C. Dai, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Nat Chem* **2011**, *3*, 140-145.
- [66] D. A. DiRocco, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8094-8097.
- [67] Y.-X. Liu, D. Xue, J.-D. Wang, C.-J. Zhao, Q.-Z. Zou, C. Wang, J. Xiao, *Synlett* **2013**, *24*, 507-513.
- [68] P. Schroll, D. P. Hari, B. König, *ChemistryOpen* **2012**, *1*, 130-133.
- [69] G. Zhao, C. Yang, L. Guo, H. Sun, C. Chen, W. Xia, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2337-2339.
- [70] Y.-Q. Zou, J.-R. Chen, X.-P. Liu, L.-Q. Lu, R. L. Davis, K. A. Jørgensen, W.-J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 784-788.
- [71] Y. Cheng, X. Gu, P. Li, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2664-2667.
- [72] A. G. Condie, J. C. González-Gómez, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1464-1465.
- [73] H. Jiang, Y. Cheng, R. Wang, M. Zheng, Y. Zhang, S. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13289-13292.
- [74] J. D. Nguyen, E. M. D'Amato, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Nat Chem* **2012**, *4*, 854-859.
- [75] S. Paria, O. Reiser, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 557-562.
- [76] K. Qvortrup, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *136*, 626-629.
- [77] L. J. Rono, H. G. Yayla, D. Y. Wang, M. F. Armstrong, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17735-17738.
- [78] S. Zhu, A. Das, L. Bui, H. Zhou, D. P. Curran, M. Rueping, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1823-1829.

- [79] D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2958-2961.
- [80] M. Neumann, S. Földner, B. König, K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 951-954.
- [81] V. P. Srivastava, A. K. Yadav, L. D. S. Yadav, *Synlett* **2013**, *24*, 465-470.
- [82] D.-T. Yang, Q.-Y. Meng, J.-J. Zhong, M. Xiang, Q. Liu, L.-Z. Wu, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 7528-7532.
- [83] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301-312.
- [84] A. Albin, M. Fagnoni, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 63-66.
- [85] A. Kirschning, W. Solodenko, K. Mennecke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5972-5990.
- [86] M. Cherevatskaya, B. König, *Russ. Chem. Rev.* **2014**, *83*, 183.
- [87] X. Lang, X. Chen, J. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 473-486.
- [88] A. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, *Catalysts* **2013**, *3*, 189-218.
- [89] X. Lang, W. Ma, Y. Zhao, C. Chen, H. Ji, J. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2624-2631.
- [90] C. Vila, M. Rueping, *Green Chem.* **2013**, *15*, 2056-2059.
- [91] M. Rueping, J. Zoller, D. C. Fabry, K. Poschorny, R. M. Koenigs, T. E. Weirich, J. Mayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3478-3481.
- [92] T. Mitkina, C. Stanglmair, W. Setzer, M. Gruber, H. Kisch, B. König, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3556-3561.
- [93] Y. Zhang, N. Zhang, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2812-2822.
- [94] F. Su, S. C. Mathew, L. Möhlmann, M. Antonietti, X. Wang, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 657-660.
- [95] S. Cao, J. Yu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2101-2107.
- [96] Y. Zheng, J. Liu, J. Liang, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6717-6731.
- [97] M. Baar, "mpg-C₃N₄- und NHC-vermittelte Redoxreaktionen", Diplomarbeit, Universität zu Köln, **2011**.
- [98] L. Möhlmann, "Photokatalytische Reaktionen mit mesoporösen graphitischen Kohlenstoffnitriden", Dissertation, Technische Universität Berlin, **2014**.
- [99] L. Möhlmann, M. Baar, J. Rieß, M. Antonietti, X. Wang, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1909-1913.
- [100] L. Möhlmann, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2825-2829.
- [101] Y. Cheng, "Photokatalysierte oxidative Mannich-Reaktionen", Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, **2012**.
- [102] P. Liu, C.-Y. Zhou, S. Xiang, C.-M. Che, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2739-2741.
- [103] Toru Amaya, Tsubasa Ito, T. Hirao, *Heterocycles* **2012**, *86*, 927-932.
- [104] P. Kohls, D. Jadhav, G. Pandey, O. Reiser, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 672-675.
- [105] W. Han, P. Mayer, A. R. Ofial, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1667-1676.
- [106] H. Miyamura, M. Morita, T. Inasaki, S. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 588-599.
- [107] Q. Liu, P. Wu, Y. Yang, Z. Zeng, J. Liu, H. Yi, A. Lei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4666-4670.
- [108] A. E. Wendlandt, A. M. Suess, S. S. Stahl, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11256-11283.
- [109] H. Schmidt, *Chem. unserer Zeit* **1997**, *31*, 121-128.
- [110] F. Kolundzic, M. N. Noshi, M. Tjandra, M. Movassaghi, S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9104-9111.
- [111] M. A. Schmidt, M. Movassaghi, *Synlett* **2008**, *2008*, 313-324.
- [112] C. N. S. S. P. Kumar, C. L. Devi, V. J. Rao, S. Palaniappan, *Synlett* **2008**, *2008*, 2023-2027.
- [113] M. P. J. van Deurzen, F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **1996**, *2*, 33-42.
- [114] E. Desarbre, L. Savelon, O. Cornec, J. Y. Mérour, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 2983-2994.
- [115] W. Adam, M. Ahrweiler, M. Sauter, B. Schmiedeskamp, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5247-5250.
- [116] X. Shen, J. Lind, T. E. Eriksen, G. Merenyi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 597-603.
- [117] J. F. M. d. Silva, S. J. Garden, A. C. Pinto, *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 273-324.
- [118] W. Li, Z. Duan, X. Zhang, H. Zhang, M. Wang, R. Jiang, H. Zeng, C. Liu, A. Lei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, n/a-n/a.
- [119] I. Pataki, Á. Adamik, G. Telegdy, *Peptides* **2000**, *21*, 373-377.

- [120] A. Medvedev, N. Igosheva, M. Crumeyrolle-Arias, V. Glover, *Stress* **2005**, *8*, 175-183.
- [121] K. L. Vine, J. M. Locke, M. Ranson, S. G. Pyne, J. B. Bremner, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 5109-5117.
- [122] T. Jiang, K. L. Kuhen, K. Wolff, H. Yin, K. Bieza, J. Caldwell, B. Bursulaya, T. Tuntland, K. Zhang, D. Karanewsky, Y. He, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 2109-2112.
- [123] T. R. Bal, B. Anand, P. Yogeewari, D. Sriram, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 4451-4455.
- [124] A. A. Raj, R. Raghunathan, M. R. Sridevikumari, N. Raman, *Biorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 407-419.
- [125] S. K. Sridhar, S. N. Pandeya, J. P. Stables, A. Ramesh, *Eur. J. Pharm. Sci.* **2002**, *16*, 129-132.
- [126] J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, C. S. Reddy, A. D. Krishna, *Synthesis* **2007**, *2007*, 693-696.
- [127] R. Sriram, C. N. Sesha Sai Pavan Kumar, N. Raghunandan, V. Ramesh, M. Sarangapani, V. J. Rao, *Synth. Commun.* **2011**, *42*, 3419-3428.
- [128] X. Liu, W. Chen, *Organometallics* **2012**, *31*, 6614-6622.
- [129] S. Chen, Z. Liu, E. Shi, L. Chen, W. Wei, H. Li, Y. Cheng, X. Wan, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2274-2277.
- [130] Y. Zi, Z.-J. Cai, S.-Y. Wang, S.-J. Ji, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3094-3097.
- [131] F. Y. Kwong, A. Klapars, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 581-584.
- [132] A. Rieche, E. Höft, H. Schultze, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 195-201.
- [133] A. Laine, C. Lood, A. Koskinen, *Molecules* **2014**, *19*, 1544-1567.
- [134] B. T. Ho, K. E. Walker, *Org. Synth.* **1971**, *51*, 136.
- [135] B. R. Buckley, S. D. R. Christie, M. R. J. Elsegood, C. M. Gillings, P. C. B. Page, W. J. M. Pardoe, *Synlett* **2010**, *2010*, 939-943.
- [136] Y. Su, L. Zhang, N. Jiao, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2168-2171.
- [137] E. Fiedler, H. P. Fiedler, A. Gerhard, W. Keller-Schierlein, W. A. König, H. Zähler, *Arch. Microbiol.* **1976**, *107*, 249-256.
- [138] Y. Jahng, *Arch. Pharmacol Res.* **2013**, *36*, 517-535.
- [139] A. M. Tucker, P. Grundt, *ARKIVOC* **2012**, 546-569.
- [140] S. Yang, X. Li, F. Hu, Y. Li, Y. Yang, J. Yan, C. Kuang, Q. Yang, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 8321-8331.
- [141] X. Liao, X. Zhou, N.-k. Mak, K.-n. Leung, *PLoS ONE* **2013**, *8*, e82294.
- [142] X. Liao, K. N. Leung, *Chem. Biol. Interact.* **2013**, *203*, 512-521.
- [143] B. Krivogorsky, A. C. Nelson, K. A. Douglas, P. Grundt, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 1032-1035.
- [144] J.-M. Hwang, T. Oh, T. Kaneko, A. M. Upton, S. G. Franzblau, Z. Ma, S.-N. Cho, P. Kim, *J. Nat. Prod.* **2013**, *76*, 354-367.
- [145] J. Kawakami, N. Matsushima, Y. Ogawa, H. Kakinami, A. Nakane, H. Kitahara, M. Nagaki, S. Ito, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* **2011**, *36*, 603-606.
- [146] K. Iwaki, E. Ohashi, N. Arai, K. Kohno, S. Ushio, M. Taniguchi, S. Fukuda, *J. Ethnopharmacol.* **2011**, *134*, 450-459.
- [147] P. P. Bandekar, K. A. Roopnarine, V. J. Parekh, T. R. Mitchell, M. J. Novak, R. R. Sinden, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 3558-3565.
- [148] A. K. Bhattacharjee, D. J. Skanchy, B. Jennings, T. H. Hudson, J. J. Brendle, K. A. Werbovets, *Biorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 1979-1989.
- [149] M. Kataoka, K. Hirata, T. Kunikata, S. Ushio, K. Iwaki, K. Ohashi, M. Ikeda, M. Kurimoto, *J. Gastroenterol.* **2001**, *36*, 5-9.
- [150] L. A. Mitscher, W. Baker, *Med. Res. Rev.* **1998**, *18*, 363-374.
- [151] D. Schrenk, D. Riebniger, M. Till, S. Vetter, H.-P. Fiedler, *Biochem. Pharmacol.* **1997**, *54*, 165-171.
- [152] G. Honda, M. Tabata, M. Tsuda, *Planta Med* **1979**, *37*, 172-174.
- [153] P. Friedländer, N. Roschdestwensky, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1915**, *48*, 1841-1847.
- [154] M. Brufani, W. Fedeli, F. Mazza, A. Gerhard, W. Keller-Schierlein, *Experientia* **1971**, *27*, 1249-1250.

- [155] W. Fedeli, F. Mazza, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 1621-1623.
- [156] S. Guo, Y. Li, L. Tao, W. Zhang, X. Fan, *RSC Advances* **2014**, *4*, 59289-59296.
- [157] T. Abe, T. Itoh, T. Choshi, S. Hibino, M. Ishikura, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 5268-5270.
- [158] S. D. Vaidya, N. P. Argade, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4006-4009.
- [159] T. M. Potewar, S. A. Ingale, K. V. Srinivasan, *ARKIVOC* **2008**, 100-108.
- [160] A. V. Lygin, A. d. Meijere, *Org. Lett.* **2008**, *11*, 389-392.
- [161] W. R. Bowman, M. R. J. Elsegood, T. Stein, G. W. Weaver, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 103-113.
- [162] J. K. Son, J. G. Park, Y. Jahng, *Heterocycl. Commun.* **2003**, *9*, 621.
- [163] E. S. Lee, J.-G. Park, Y. Jahng, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1883-1886.
- [164] T. V. Moskovkina, M. V. Denisenko, A. I. Kalinovskii, V. A. Stonik, *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49*, 1740-1743.
- [165] T. V. Moskovkina, A. I. Kalinovskii, V. V. Makhan'kov, *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 123-126.
- [166] A. Kumar, V. D. Tripathi, P. Kumar, *Green Chem.* **2011**, *13*, 51-54.
- [167] K. C. Jahng, S. I. Kim, D. H. Kim, C. S. Seo, J.-K. Son, S. H. Lee, E. S. Lee, Y. Jahng, *Chem. Pharm. Bull.* **2008**, *56*, 607-609.
- [168] B. Batanero, F. Barba, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8201-8203.
- [169] S. Eguchi, H. Takeuchi, Y. Matsushita, *Heterocycles* **1992**, *33*, 153-156.
- [170] C. Wang, L. Zhang, A. Ren, P. Lu, Y. Wang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2982-2985.
- [171] J. Wang, M. Sánchez-Roselló, J. L. Aceña, C. del Pozo, A. E. Sorochinsky, S. Fustero, V. A. Soloshonok, H. Liu, *Chem. Rev.* **2013**, *114*, 2432-2506.
- [172] K. Müller, C. Faeh, F. Diederich, *Science* **2007**, *317*, 1881-1886.
- [173] H. Liu, Z. Gu, X. Jiang, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 617-626.
- [174] J. Xu, X. Liu, Y. Fu, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 585-594.
- [175] S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320-330.
- [176] W. K. Hagmann, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4359-4369.
- [177] T. Besset, C. Schneider, D. Cahard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5048-5050.
- [178] L. Chu, F.-L. Qing, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1513-1522.
- [179] O. A. Tomashenko, V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4475-4521.
- [180] X.-F. Wu, H. Neumann, M. Beller, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1744-1754.
- [181] S. Barata-Vallejo, B. Lantaño, A. Postigo, *Chem. Eur. J.* **2014**, n/a-n/a.
- [182] P. Chen, G. Liu, *Synthesis* **2013**, *45*, 2919-2939.
- [183] A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8950-8958.
- [184] S. Barata-Vallejo, A. Postigo, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3051-3069.
- [185] T. Furuya, A. S. Kamlet, T. Ritter, *Nature* **2011**, *473*, 470-477.
- [186] J.-A. Ma, D. Cahard, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 975-996.
- [187] Z. Gonda, S. Kovács, C. Wéber, T. Gáti, A. Mészáros, A. Kotschy, Z. Novák, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4268-4271.
- [188] Z. Weng, R. Lee, W. Jia, Y. Yuan, W. Wang, X. Feng, K.-W. Huang, *Organometallics* **2011**, *30*, 3229-3232.
- [189] E. J. Cho, T. D. Senecal, T. Kinzel, Y. Zhang, D. A. Watson, S. L. Buchwald, *Science* **2010**, *328*, 1679-1681.
- [190] B. S. Samant, G. W. Kabalka, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7236-7238.
- [191] Y. Li, T. Chen, H. Wang, R. Zhang, K. Jin, X. Wang, C. Duan, *Synlett* **2011**, *2011*, 1713-1716.
- [192] T. Schareina, X.-F. Wu, A. Zapf, A. Cotté, M. Gotta, M. Beller, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 426-431.
- [193] A. Lishchynskiy, M. A. Novikov, E. Martin, E. C. Escudero-Adán, P. Novák, V. V. Grushin, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11126-11146.
- [194] A. I. Konovalov, A. Lishchynskiy, V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13410-13425.
- [195] M. M. Kremlev, A. I. Mushta, W. Tyrre, Y. L. Yagupolskii, D. Naumann, A. Möller, *J. Fluorine Chem.* **2012**, *133*, 67-71.
- [196] A. Zanardi, M. A. Novikov, E. Martin, J. Benet-Buchholz, V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20901-20913.

- [197] O. A. Tomashenko, E. C. Escudero-Adán, M. Martínez Belmonte, V. V. Grushin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7655-7659.
- [198] C.-P. Zhang, Z.-L. Wang, Q.-Y. Chen, C.-T. Zhang, Y.-C. Gu, J.-C. Xiao, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1936-1940.
- [199] H. Kondo, M. Oishi, K. Fujikawa, H. Amii, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1247-1252.
- [200] T. Knauber, F. Arikan, G.-V. Röschenthaler, L. J. Gooßen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2689-2697.
- [201] T. D. Senecal, A. T. Parsons, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1174-1176.
- [202] L. Chu, F.-L. Qing, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5060-5063.
- [203] X. Jiang, L. Chu, F.-L. Qing, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1251-1257.
- [204] P. Novák, A. Lishchynskiy, V. V. Grushin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7767-7770.
- [205] J. Xu, D.-F. Luo, B. Xiao, Z.-J. Liu, T.-J. Gong, Y. Fu, L. Liu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4300-4302.
- [206] C.-P. Zhang, J. Cai, C.-B. Zhou, X.-P. Wang, X. Zheng, Y.-C. Gu, J.-C. Xiao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9516-9518.
- [207] T. Liu, Q. Shen, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2342-2345.
- [208] Y. Huang, X. Fang, X. Lin, H. Li, W. He, K.-W. Huang, Y. Yuan, Z. Weng, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 9949-9953.
- [209] B. A. Khan, A. E. Buba, L. J. Gooßen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1577-1581.
- [210] S. R. Dubbaka, M. Salla, R. Bolisetti, S. Nizalapur, *RSC Advances* **2014**, *4*, 6496-6499.
- [211] C. Zhang, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6580-6589.
- [212] J. Charpentier, N. Früh, A. Togni, *Chem. Rev.* **2014**.
- [213] Y. Macé, B. Raymondeau, C. Pradet, J.-C. Blazejewski, E. Magnier, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 1390-1397.
- [214] L. M. Yagupolskii, A. V. Matsnev, R. K. Orlova, B. G. Deryabkin, Y. L. Yagupolskii, *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 131-136.
- [215] J.-J. Yang, R. L. Kirchmeier, J. n. M. Shreeve, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2656-2660.
- [216] T. Umemoto, S. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2156-2164.
- [217] S. Cai, C. Chen, Z. Sun, C. Xi, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4552-4554.
- [218] M. Miura, C.-G. Feng, S. Ma, J.-Q. Yu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5258-5261.
- [219] A. Hafner, S. Bräse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3713-3715.
- [220] X. Wang, L. Truesdale, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3648-3649.
- [221] L.-S. Zhang, K. Chen, G. Chen, B.-J. Li, S. Luo, Q.-Y. Guo, J.-B. Wei, Z.-J. Shi, *Org. Lett.* **2012**, *15*, 10-13.
- [222] X.-G. Zhang, H.-X. Dai, M. Wasa, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11948-11951.
- [223] L. Chu, F.-L. Qing, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 1298-1304.
- [224] R. Shimizu, H. Egami, T. Nagi, J. Chae, Y. Hamashima, M. Sodeoka, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5947-5949.
- [225] X. Mu, S. Chen, X. Zhen, G. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6039-6042.
- [226] E. S. Huyser, E. Bedard, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1588-1590.
- [227] J. M. Birchall, G. P. Irvin, R. A. Boyson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 435-439.
- [228] Y. Ye, S. H. Lee, M. S. Sanford, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5464-5467.
- [229] Y. Fujiwara, J. A. Dixon, F. O'Hara, E. D. Funder, D. D. Dixon, R. A. Rodriguez, R. D. Baxter, B. Herle, N. Sach, M. R. Collins, Y. Ishihara, P. S. Baran, *Nature* **2012**, *492*, 95-99.
- [230] Y. Ji, T. Brueckl, R. D. Baxter, Y. Fujiwara, I. B. Seiple, S. Su, D. G. Blackmond, P. S. Baran, *PNAS* **2011**, *108*, 14411-14415.
- [231] B. R. Langlois, E. Laurent, N. Roidot, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7525-7528.
- [232] Y.-D. Yang, K. Iwamoto, E. Tokunaga, N. Shibata, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5510-5512.
- [233] C. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2895-2906.
- [234] E. Mejía, A. Togni, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 521-527.
- [235] T. Kino, Y. Nagase, Y. Ohtsuka, K. Yamamoto, D. Uraguchi, K. Tokuhisa, T. Yamakawa, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 98-105.
- [236] Y. Yasu, Y. Arai, R. Tomita, T. Koike, M. Akita, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 780-783.

- [237] R. Tomita, Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1099-1106.
- [238] N. J. W. Straathof, B. J. P. Tegelbeckers, V. Hessel, X. Wang, T. Noel, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4768-4773.
- [239] N. J. W. Straathof, H. P. L. Gemoets, X. Wang, J. C. Schouten, V. Hessel, T. Noël, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1612-1617.
- [240] L. Li, Q.-Y. Chen, Y. Guo, *J. Fluorine Chem.* **2014**, *167*, 79-83.
- [241] A. Carboni, G. Dagousset, E. Magnier, G. Masson, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1240-1243.
- [242] Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2037-2039.
- [243] Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2136-2139.
- [244] S. Mizuta, S. Verhoog, X. Wang, N. Shibata, V. Gouverneur, M. Médebielle, *J. Fluorine Chem.* **2013**, *155*, 124-131.
- [245] S. Mizuta, S. Verhoog, K. M. Engle, T. Khotavivattana, M. O'Duill, K. Wheelhouse, G. Rassias, M. Médebielle, V. Gouverneur, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2505-2508.
- [246] S. Mizuta, K. M. Engle, S. Verhoog, O. Galicia-López, M. O'Duill, M. Médebielle, K. Wheelhouse, G. Rassias, A. L. Thompson, V. Gouverneur, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1250-1253.
- [247] E. Kim, S. Choi, H. Kim, E. J. Cho, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6209-6212.
- [248] Y. Ye, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9034-9037.
- [249] N. Iqbal, S. Choi, E. Ko, E. J. Cho, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2005-2008.
- [250] N. Iqbal, S. Choi, E. Kim, E. J. Cho, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 11383-11387.
- [251] P. V. Pham, D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6119-6122.
- [252] P. Xu, A. Abdukader, K. Hu, Y. Cheng, C. Zhu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2308-2310.
- [253] Q.-Y. Lin, X.-H. Xu, F.-L. Qing, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10434-10446.
- [254] N. Iqbal, J. Jung, S. Park, E. J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 539-542.
- [255] Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9567-9571.
- [256] D. A. Nagib, M. E. Scott, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10875-10877.
- [257] N. Straathof, D. Osch, A. Schouten, X. Wang, J. Schouten, V. Hessel, T. Noël, *J. Flow Chem.* **2014**, *4*, 12-17.
- [258] S. P. Pitre, C. D. McTiernan, H. Ismaili, J. C. Scaiano, *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 2530-2535.
- [259] D. J. Wilger, N. J. Gesmundo, D. A. Nicewicz, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3160-3165.
- [260] L. Cui, Y. Matusaki, N. Tada, T. Miura, B. Uno, A. Itoh, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2203-2207.
- [261] D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2011**, *480*, 224-228.
- [262] S. H. Oh, Y. R. Malpani, N. Ha, Y.-S. Jung, S. B. Han, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1310-1313.
- [263] D. Cantillo, O. de Frutos, J. A. Rincón, C. Mateos, C. O. Kappe, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 896-899.
- [264] H. Jiang, Y. Cheng, Y. Zhang, S. Yu, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 5485-5492.
- [265] H. Jiang, X. Chen, Y. Zhang, S. Yu, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 809-813.
- [266] K. Okada, K. Okamoto, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8736-8738.
- [267] K. Okada, K. Okamoto, N. Morita, K. Okubo, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9401-9402.
- [268] K. Okada, K. Okubo, N. Morita, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7377-7380.
- [269] M. J. Schnermann, L. E. Overman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9576-9580.
- [270] G. Kachkovskiy, C. Faderl, O. Reiser, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2240-2248.
- [271] G. L. Lackner, K. W. Quasdorf, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15342-15345.
- [272] J. Yang, J. Zhang, L. Qi, C. Hu, Y. Chen, *Chem. Commun.* **2015**.
- [273] S. Cai, X. Zhao, X. Wang, Q. Liu, Z. Li, D. Z. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8050-8053.
- [274] Y. Chen, A. S. Kamlet, J. B. Steinman, D. R. Liu, *Nat Chem* **2011**, *3*, 146-153.
- [275] J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14604-14605.
- [276] A. E. Hurlley, M. A. Cismesia, M. A. Ischay, T. P. Yoon, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4442-4448.
- [277] M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12886-12887.
- [278] X. Li, X. Gu, Y. Li, P. Li, *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 1897-1900.
- [279] Z. Lu, M. Shen, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1162-1164.
- [280] E. L. Tyson, E. P. Farney, T. P. Yoon, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1110-1113.

- [281] R. Yuan, S. Fan, H. Zhou, Z. Ding, S. Lin, Z. Li, Z. Zhang, C. Xu, L. Wu, X. Wang, X. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1035-1039.
- [282] D. Stibal, J. Sa, J. A. v. Bokhoven, *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3*, 94-98.
- [283] S. Guo, H. Zhang, L. Huang, Z. Guo, G. Xiong, J. Zhao, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8689-8691.
- [284] S. Montanaro, D. Ravelli, D. Merli, M. Fagnoni, A. Albinì, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4218-4221.
- [285] M. Cherevatskaya, M. Neumann, S. Földner, C. Harlander, S. Kümmel, S. Dankesreiter, A. Pfützner, K. Zeitler, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4062-4066.
- [286] S. Fuldner, R. Mild, H. I. Siegmund, J. A. Schroeder, M. Gruber, B. König, *Green Chem.* **2010**, *12*, 400-406.
- [287] N. Aiga, Q. Jia, K. Watanabe, A. Kudo, T. Sugimoto, Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9881-9886.
- [288] S. J. Hong, S. Lee, J. S. Jang, J. S. Lee, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1781-1787.
- [289] G. Hosein Hakimelahi, G. Just, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3643-3644.
- [290] R. Singl, A. Negi, V. Singh, *PharmaTutor* **2014**, *2*, 76-82.
- [291] D. S. Seigler, *Plant Secondary Metabolism*, Springer Science & Business Media, **1998**.
- [292] T. Aniszewski, *Alkaloids - Secrets of Life:: Alkaloid Chemistry, Biological Significance, Applications and Ecological Role*, Elsevier, **2007**.
- [293] J. F. Austin, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1172-1173.
- [294] A. L. Smith, G. I. Stevenson, C. J. Swain, J. Castro, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8317-8320.
- [295] D. A. Horton, G. T. Bourne, M. L. Smythe, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 893-930.
- [296] X.-H. Xu, G.-K. Liu, A. Azuma, E. Tokunaga, N. Shibata, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4854-4857.
- [297] W. H. Zhang, G. Otting, C. J. Jackson, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2013**, *23*, 581-587.
- [298] N. Hotz, T. Marzluf, B. Wiltzsch, *BIOspektrum* **2012**, *18*, 96-99.
- [299] R. E. Connor, D. A. Tirrell, *Polym. Rev.* **2007**, *47*, 9-28.
- [300] R. Zimmer, M. Webel, H.-U. Reißig, *J. prakt. Chem.* **1998**, *340*, 274-277.
- [301] C. P. Andrieux, L. Gelis, M. Medebielle, J. Pinson, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3509-3520.
- [302] X. Liu, X. Wu, *Synlett* **2013**, *24*, 1882-1886.
- [303] T. Koike, M. Akita, *J. Fluorine Chem.* **2014**, *167*, 30-36.
- [304] C. Chatgililoglu, J. Lalevé, *Molecules* **2012**, *17*, 527-555.
- [305] C. Chatgililoglu, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 188-194.
- [306] C. Chatgililoglu, *Organosilanes in Radical Chemistry*, John Wiley & Sons, **2004**.
- [307] M.-A. Tehfe, J. Lalevé, F. Morlet-Savary, B. Graff, N. Blanchard, J.-P. Fouassier, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1746-1752.
- [308] M.-A. Tehfe, J. Lalevé, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.-P. Fouassier, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8374-8379.
- [309] J. Lalevé, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, M. Peter, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 917-920.
- [310] J. Lalevé, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, *Macromolecules* **2010**, *43*, 10191-10195.
- [311] vgl. Methyl-3-((2-(methylthio)phenyl)carbonyl)cyclobutan-1-carboxylat: W. R. Gutekunst, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19076-19079.
- [312] M. Baar, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 526-530.
- [313] J. Zhang, G. Zhang, X. Chen, S. Lin, L. Möhlmann, G. Dołęga, G. Lipner, M. Antonietti, S. Blechert, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3183-3187.
- [314] K. Kailasam, J. Schmidt, H. Bildirir, G. Zhang, S. Blechert, X. Wang, A. Thomas, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1008-1013.
- [315] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675-683.
- [316] J. Weber, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2880-2885.
- [317] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574-8578.
- [318] J. Weber, A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6334-6335.

- [319] J. Schmidt, J. Weber, J. D. Epping, M. Antonietti, A. Thomas, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 702-705.
- [320] J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4426-4429.
- [321] K. Schwinghammer, B. Tuffy, M. B. Mesch, E. Wirnhier, C. Martineau, F. Taulelle, W. Schnick, J. Senker, B. V. Lotsch, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2495-2499.
- [322] J. Zhang, J. Sun, K. Maeda, K. Domen, P. Liu, M. Antonietti, X. Fu, X. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 675-678.
- [323] G. Liu, P. Niu, C. Sun, S. C. Smith, Z. Chen, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11642-11648.
- [324] L. Ge, C. Han, X. Xiao, L. Guo, Y. Li, *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 3919-3925.
- [325] J. Zhang, M. Zhang, R.-Q. Sun, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10145-10149.
- [326] J. Zhang, M. Zhang, G. Zhang, X. Wang, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 940-948.
- [327] E. Wirnhier, M. Döblinger, D. Gunzelmann, J. Senker, B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3213-3221.
- [328] E. Horvath-Bordon, "Synthese und Eigenschaften von Kohlenstoffnitriden", Dissertation, TU Darmstadt, **2004**
- [329] J. R. Holst, "Synthesis of inorganic heptazine-based materials", Dissertation, University of Iowa, **2009**.
- [330] S. Tragl, "Kohlenstoffnitridmaterialien - Synthesen, Eigenschaften und kristalline Zwischenstufen", Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **2007**.
- [331] P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13333-13337.
- [332] M. G. Schwab, B. Fassbender, H. W. Spiess, A. Thomas, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7216-7217.
- [333] A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8328-8344.
- [334] W. Cao, J. Xue, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2123-2144.
- [335] A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020-2067.
- [336] Y. Li, Q. Guo, Z. Li, J. Pei, W. Tian, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1427-1436.
- [337] J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1719-1730.
- [338] J. Subbiah, B. Purushothaman, M. Chen, T. Qin, M. Gao, D. Vak, F. H. Scholes, X. Chen, S. E. Watkins, G. J. Wilson, A. B. Holmes, W. W. H. Wong, D. J. Jones, *Adv. Mater.* **2014**, n/a-n/a.
- [339] W. Lee, H. Cha, Y. J. Kim, J.-E. Jeong, S. Hwang, C. E. Park, H. Y. Woo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 20510-20518.
- [340] M. Zhang, Y. Gu, X. Guo, F. Liu, S. Zhang, L. Huo, T. P. Russell, J. Hou, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4944-4949.
- [341] T. Yasuda, Y. Shinohara, T. Matsuda, L. Han, T. Ishi-i, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2539-2544.
- [342] L.-Y. Lin, Y.-H. Chen, Z.-Y. Huang, H.-W. Lin, S.-H. Chou, F. Lin, C.-W. Chen, Y.-H. Liu, K.-T. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15822-15825.
- [343] T. Ishi-i, N. Nakamura, T. Mine, S. Imamura, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 1042-1043.
- [344] E. Lebegue, L. Madec, T. Brousse, J. Gaubicher, E. Levillain, C. Cougnon, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12221-12223.
- [345] T. Suzuki, T. Tsuji, T. Okubo, A. Okada, Y. Obana, T. Fukushima, T. Miyashi, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8954-8960.
- [346] Y. Cui, Z. Ding, X. Fu, X. Wang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11984-11988.
- [347] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [348] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [349] X.-Z. Shu, Y.-F. Yang, X.-F. Xia, K.-G. Ji, X.-Y. Liu, Y.-M. Liang, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4077-4079.
- [350] C. L. Shaffer, M. D. Morton, R. P. Hanzlik, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8502-8508.
- [351] F. Leipold, S. Hussain, D. Ghislieri, N. J. Turner, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3505-3508.

- [352] H. Kurouchi, K. Kawamoto, H. Sugimoto, S. Nakamura, Y. Otani, T. Ohwada, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9313-9328.
- [353] Y. Nakao, H. Idei, K. S. Kanyiva, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15996-15997.
- [354] N. Al-Jalal, N. A. Al-Awadi, M. R. Ibrahim, M. H. Elnagdi, *ARKIVOC* **2011**, 299-308.
- [355] J. Yu, A. Kudo, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2163-2169.
- [356] M. Nishida, H. Kimoto, S. Fujii, Y. Hayakawa, L. A. Cohen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2255-2259.
- [357] C. A. Kuttruff, H. Zipse, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1402-1405.
- [358] X.-H. Duan, H. Mayr, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2238-2241.
- [359] J. Wagger, U. Grošelj, J. Svete, B. Stanovnik, *Synlett* **2010**, *2010*, 1197-1200.
- [360] V. Bocchi, G. Palla, *Synthesis* **1982**, *12*, 1096-1097.