

Photokatalytische Reaktionen mit mesoporösen graphitischen Kohlenstoffnitriden

vorgelegt von
Dipl. Chem. Lennart Möhlmann
aus Berlin

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. Arne Thomas
Erster Bericht:	Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Blechert
Zweiter Bericht:	Prof. Dr. rer. nat. Bernd Schmidt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18.12.2013

Berlin 2014
D 83

Zusammenfassung:

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit gelang es, durch die Nutzung von mpg-C₃N₄ als heterogenen einfach recycle- und wiederverwendbaren Photokatalysator ein neues Verfahren zu entwickeln um selektiv und unter milden, aeroben Reaktionsbedingungen Funktionalisierungen an tertiären Aminen durchzuführen. Es zeigte sich, dass *N,N*-Dimethylanilin-Derivate in Gegenwart von Sauerstoff, sichtbarem Licht und mpg-C₃N₄ selektiv in der α -Position oxygeniert wurden. Mechanistische Untersuchungen ergaben, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zeitgleich die Oxidation des Amins substrats zu dem entsprechenden Iminium-Ion sowie die Reduktion des Sauerstoffs zu dem Hydroperoxy-Anion stattfinden. Das nukleophile Anion addiert im Anschluss spontan an das reaktive Iminium-Ion und bildet, unter Abspaltung von Wasser, das α -Oxygenierungsprodukt. Auch *N*-substituierte Tetrahydroisochinoline konnten so zu den entsprechenden Amiden umgesetzt werden. Dieses Reaktionsprinzip ließ sich im Anschluss um die Addition externer Nukleophile erweitern. Nicht nur starke Nukleophile wie Nitroalkane, Enamine und Dimethylmalonat, sondern auch Allylstannane und -borane, die eine deutlich geringere Nukleophilie als das Hydroperoxy-Anion aufweisen, konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten an *N*-Aryl-tetrahydroisochinolin-Derivate addiert werden.

In einem weiteren Projekt gelang es, eine neue Methodik für die NHC-katalysierte Oxidation von Aldehyden mittels Sauerstoff zu entwickeln. Transformationen zu den entsprechenden Säuren sowie direkte Esterifikationen in der Gegenwart von Alkoholen als Nukleophilen konnten für ein breites Spektrum an Aldehyden (benzylisch, aliphatisch, α,β -ungesättigt) in guten bis exzellenten Ausbeuten realisiert werden.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden zwei Methoden zur Synthese neuer, modifizierter g-C₃N₄-Verbindungen vorgestellt. So gelang es über eine Chlorsulfonylisocyanant-Gruppe als Linker einen zusätzlichen Photokatalysator kovalent an das Polymer zu binden. Jedoch wirkte sich die Modifikation negativ auf die photokatalytische Aktivität bezüglich der photochemischen Wasserspaltung aus, sodass auf weitere Untersuchungen verzichtet wurde.

Mit der „*in situ* Modifikation mittels organischer Comonomer-Polymerisation“ konnte dagegen der angestrebte Reaktivitätsanstieg erzielt werden. So konnte durch den Einbau verschiedener, mit Ankergruppen versehener, aromatischer Verbindungen in das C₃N₄-Netzwerk eine zum Teil deutlich gesteigerte photokatalytische Wasserstoffentwicklung beobachtet werden.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Siegfried Blechert bedanken. Zum einen für das in mich gesetzte Vertrauen und der Möglichkeit diese Arbeit in einem exzellenten Umfeld anfertigen zu können. Aber auch für die hilfreiche Betreuung, die stete Diskussionsbereitschaft, sowie die fortwährende Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Bernd Schmidt danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. Arne Thomas für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Allen Kooperationspartnern danke ich für die exzellente Zusammenarbeit in den letzten drei Jahren. Hervorzuheben sind hierbei Prof. Dr. Arne Thomas, Dr. Kamalakannan Kailasam, Prof. Dr. Xinchun Wang und Prof. Dr. Markus Antonietti.

Für die Bereitstellung des Ru(bpy)₃ Komplexes danke ich Jun.-Prof. Dr. Carl Christoph Tzschucke.

Allen technischen und wissenschaftlichen Angestellten des Instituts für Chemie danke ich für die gute Zusammenarbeit und für die stete Hilfsbereitschaft. Namentlich möchte ich insbesondere Roswitha Hentschel, Monika Ullrich, Marianne Lehmann, Juana Krone, Erik Neumann, Barbara Dunker, Christine Klose und Dr. Maria Schlangen erwähnen.

Besonderer Dank gilt allen Kollegen des Arbeitskreises für die nette Zusammenarbeit und die sehr angenehme Atmosphäre. Besonders hervorheben möchte ich Lenny, Axel, Yue, Moritz, Peter, Steffen, Johanna, Dominik, Jens, Kuhn, und Marta. Es hat mir sehr viel Spaß gemacht und ihr wahrt mir in jeder Hinsicht eine große Hilfe.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Lenny, Moritz, Kuhn und Johanna.

Als letztes möchte ich mich bei meiner Ehefrau Hui und der ganzen Familie sowie bei meinen Freunden für den Rückhalt und die Unterstützung während dieser Zeit bedanken.

I. Einleitung.....	1
1. Kohlenstoffnitride – Ein historischer Überblick	1
2. g-C ₃ N ₄ – Ein Polymer mit besonderen Eigenschaften.....	3
3. Photokatalyse – Konzept und Anwendung.....	4
4. Aktuelle Herausforderung und Motivation	8
II. Allgemeiner Teil	10
1. mpg-C ₃ N ₄ in der Photokatalyse - Reduktive Aktivierung von Sauerstoff.....	10
1.1. Oxidative Generierung von Iminium-Ionen	10
1.1.1. Einleitung und Motivation.....	10
1.1.2. Ergebnisse und Diskussion.....	14
1.1.2.1. <i>α</i> -Oxygenierung von tertiären Aminen.....	14
1.1.2.2. Mechanistische Untersuchungen der <i>α</i> -Oxygenierung	19
1.1.2.3. oxidative C-C-Bindungsknüpfungen von tert. Aminen mit „starken“ Nukleophilen	22
1.1.2.4. Dual-Katalysierte C-C-Bindungsknüpfungen mittels Organokatalyse	34
1.1.2.5. C-C-Bindungsknüpfungen mit „schwachen“ Nukleophilen	39
1.1.2.6. Dual-Katalysierte C-C-Bindungsknüpfungen mittels Metallkatalyse	50
1.1.3. Zusammenfassung und Ausblick.....	54
1.2. NHC katalysierte aerobe Oxidationen von Aldehyden zu Säuren und Estern	55
1.2.1 Einleitung und Motivation.....	55
1.2.2. Ergebnisse und Diskussion.....	57
1.2.2.1. Entwicklung der Methodik.....	57
1.2.2.2. Anwendung der Methodik auf einfache Aldehyde	62
1.2.2.3. Anwendung der Methodik für chemoselektive Oxidationen	66
1.2.2.4. Anwendung der Methodik für oxidative Veresterungen	71
1.2.2.5 Mechanistische Betrachtung der Methodik	74
1.2.3. Zusammenfassung und Ausblick.....	76
2. Darstellung und Analyse von Kohlenstoffnitrid-Modifikationen	78
2.1. Einleitung und Motivation.....	78
2.2. Ergebnisse und Diskussion.....	80
2.2.1. Post-Funktionalisierung von mpg-C ₃ N ₄ – Immobilisierung von Photokatalysatoren auf der Polymeroberfläche.....	80
2.2.2. In Situ Modifikation mittels organischer Comonomer-Polymerisation	87
2.3. Zusammenfassung und Ausblick.....	91
III. Experimenteller Teil.....	92
1. Allgemeines.....	92
2. Experimentelle Vorschriften	96

2.1. Oxidative Generierung von Iminium-Ionen	96
2.1.1. Darstellung der Substrate und Katalysatoren	96
2.1.2. Katalytische Experimente.....	107
2.1.2.1. α -Oxygenierung von tertiären Aminen.....	107
2.1.2.2. C-C-Bindungsknüpfungen mit „starken“ Nukleophilen.....	113
2.1.2.3. Dual-Katalysierte C-C-Bindungsknüpfungen.....	121
2.1.2.4. C-C-Bindungsknüpfungen mit „schwachen“ Nukleophilen.....	127
2.1.2.5. Dual-Katalysierte C-C-Bindungsknüpfungen mittels Metallkatalyse	142
2.2. Experimentelle Vorschriften für NHC katalysierte aerobe Oxidationen von Aldehyden zu Säuren und Estern.....	143
2.2.1. Darstellung der Substrate und Katalysatoren	143
2.2.2. Katalytische Experimente.....	149
2.3. Synthese von Kohlenstoffnitrid-Modifikationen.....	159
IV. Anhang.....	163
1. Abkürzungsverzeichnis	163
2. Literaturverzeichnis.....	166

I. Einleitung

1. Kohlenstoffnitride – Ein historischer Überblick

Der Grundstein der heutigen Kohlenstoffnitrid-Forschung wurde bereits 1834 von *Berzelius* und *Liebig* gelegt. In der Veröffentlichung „Über einige Stickstoff-Verbindungen“ beschrieb *Liebig* verschiedene kohlenstoff- und stickstoffreiche Moleküle, die aus der Thermolyse von Quecksilber(II)-thiocyanat hervorgingen (Abbildung 1).¹

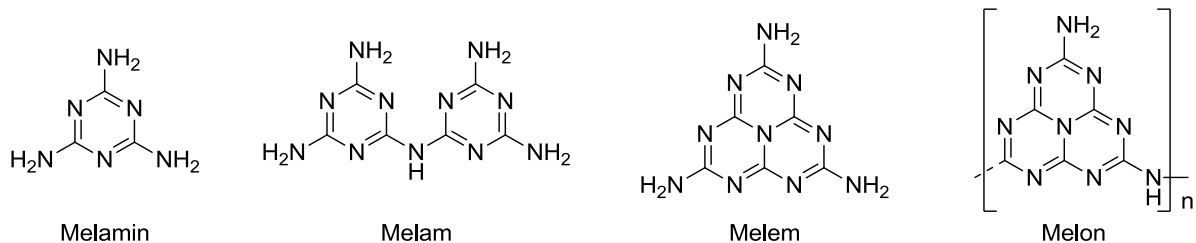


Abbildung 1: Von *Liebig* durch Thermolyse erhaltene C/N-Verbindungen.¹

Darunter befand sich auch das Melon, welches als eines der ältesten synthetisierten Polymere angesehen werden kann. Eine detaillierte Betrachtung dieser Verbindungen erfolgte jedoch erst deutlich später und wurde 1922 von *Franklin et al.* beschrieben.² Auch wenn exakte Strukturvorschläge weiterhin fehlten, gelang es erstmalig die Zusammensetzung, d.h. das CNH-Verhältnis dieser Substanzen zu bestimmen. So wurde beispielsweise Melon als Polymer der Form $(\text{HC}_2\text{N}_3)_x$ beschrieben. *Franklin* führte zusätzlich den Begriff „Kohlenstoffnitrid“ ein, dem postulierten Endprodukt der Thermolyse von Melon mit einem C/N-Verhältnis von 3 zu 4 (C_3N_4). Erste theoretische strukturelle Untersuchungen folgten 15 Jahre später: So sagten *Paulin* und *Strudivant* eine Tri-s-triazin-Struktur für Melem voraus.³ Für Melon wurde eine polymere Komposition von sich wiederholenden koplanar angeordneten Melem-Einheiten postuliert. Experimentell Belegt wurde dies durch die Arbeiten von *Finkel'shtein*.⁴ Auffallend war die durch den zweidimensionalen Aufbau bedingte Ähnlichkeit zwischen Melon und Graphit,⁵⁻⁸ und so wurde spekuliert, dass durch die Wahl geeigneter Vorläufer auch eine diamantähnliche sp^3 -hybridisierte C_3N_4 -Struktur

(β - C_3N_4) erhalten werden könnte.^{9,10} Berechnungen sagten einem solchen Material eine dem Diamant vergleichbare oder sogar überlegene Härte voraus.⁹⁻¹³ Aufgrund der geringen thermodynamischen Stabilität ist bis heute jedoch keine erfolgreiche Synthese dieses Polymers bekannt.¹⁴ Stattdessen bestätigte sich die graphitische Form, g - C_3N_4 , als thermodynamisch stabilstes Allotrop.^{13,15-17} Aber auch diese Modifikation rückte bald in den Fokus des Interesses.¹⁸⁻²⁰ Der Grund hierfür sind die sehr speziellen Eigenschaften dieses Materials, auf die genauer in Kapitel I.2 eingegangen wird, sowie die damit verbundenen potentiellen Anwendungen als Katalysator, Trägermaterial, Membranmaterial oder zur Lagerung von Gasen.^{14,18-21}

Heutzutage ist eine Vielzahl von Syntheserouten für g - C_3N_4 mit einer großen Variation an Ausgangsverbindungen bekannt, wobei die erhaltenen Materialien nie eine perfekt-polymerisierte einheitliche Struktur besitzen sondern immer Defektstellen aufweisen.⁵ Aufgrund dessen und durch die absolute Unlöslichkeit der CN-Polymere ist ein zutreffendes Strukturmodell immer noch Gegenstand der Diskussion.¹⁹ Neben dem von Melon abgeleiteten Aufbau trigonal planar angeordneter Tri-s-triazin-Einheiten,²²⁻³⁰ die jeweils über Stickstoffatome miteinander verbunden sind wird ebenfalls das Triazin^{13,26,31-38} als Strukturbaustein gehandelt (Abbildung 2).

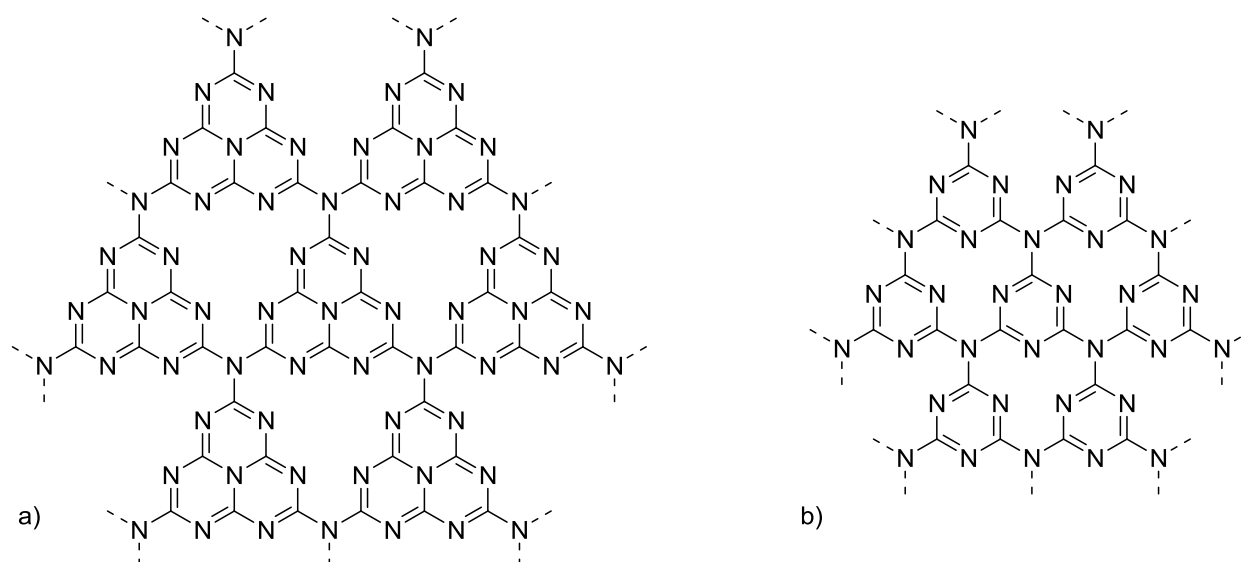


Abbildung 2: Potentielle g - C_3N_4 Bausteine basierend auf a) Tri-s-triazin, b) Triazin.

Neueste Berechnungen ergaben jedoch, dass Struktur **a** energetisch um ca. 30 kJ/mol stabiler als Struktur **b** ist, sodass das Tri-s-triazin-Motiv als bevorzugt angesehen werden kann.^{28,39}

2. g-C₃N₄ – Ein Polymer mit besonderen Eigenschaften

Geprägt durch den graphitartigen Aufbau des Polymers weist g-C₃N₄ eine Vielzahl von interessanten und aus chemischer Sicht nützlichen Eigenschaften auf. Zu erwähnen sei hierbei die hohe thermische Stabilität, die dazu führt, dass bis zu einer Temperatur von 600 °C keinerlei Zersetzung auftritt. Eine vollständige, rückstandsfreie Zersetzung wird erst bei 750 °C beobachtet.^{5,18-21} Hinzu kommt die Unlöslichkeit sowie quellungsfreie Beständigkeit in herkömmlichen Lösungsmitteln.¹⁹

Eine detaillierte Betrachtung der einzelnen Strukturbausteine verdeutlicht zusätzlich das enorme Potential für diverse Anwendungen dieses Polymers (Abbildung 3).

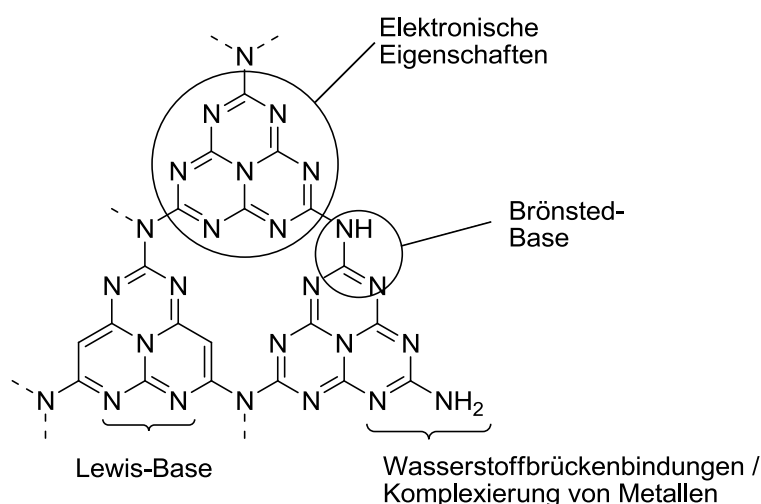


Abbildung 3: Strukturelle Betrachtung von g-C₃N₄.

So kann g-C₃N₄, bedingt durch die Anwesenheit von sowohl primären wie auch sekundären und tertiären Aminen als heterogene *Lewis*- und *Brønsted*-Base angesehen werden.⁵ Freie Amin- bzw. Imingruppen ermöglichen weiterhin die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen⁵ sowie die Komplexierung von Metallen auf der Polymeroberfläche.⁴⁰

Das wohl Bemerkenswerteste an diesem Polymer sind jedoch die, sich durch die Schichtstruktur sowie die Delokalisierung der π -Elektronen ergebenden elektronischen Eigenschaften: So zeigt das Absorptionsspektrum von g-C₃N₄ die Absorption eines Halbleiters im blauen Bereich des sichtbaren Lichts mit einem Absorptionsmaximum bei etwa 420 nm, was auch den gelben Farbton der Verbindung erklärt.^{5,18-21,41}

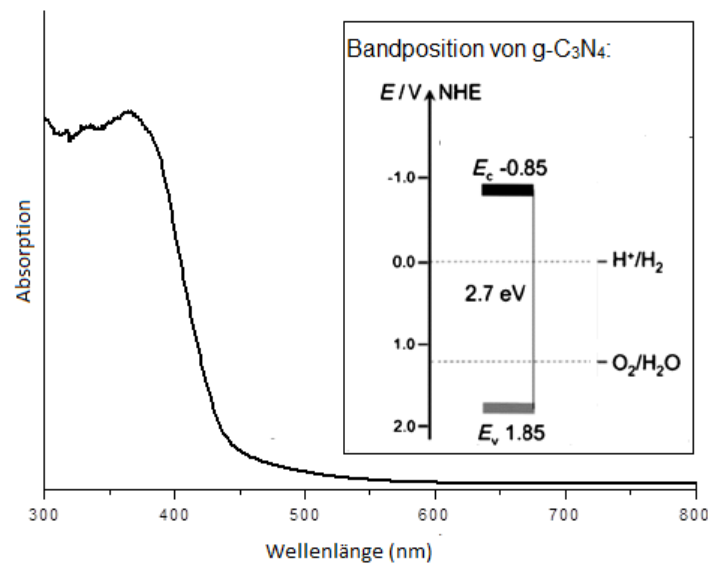


Abbildung 4: UV/Vis-Spektrum sowie die elektronischen Bandlage von g-C₃N₄ (gegen NHE).¹⁹

Das Valenzband liegt bei etwa 1,85 V und das Leitungsband bei -0,85 V (gegen NHE) was eine Bandlücke von 2,7 eV ergibt (Abbildung 4).^{19,41} Diese Kombination aus Eigenschaften machen g-C₃N₄ besonders für die Anwendung als heterogener Photokatalysator attraktiv (siehe Kapitel I.2).¹⁸

3. Photokatalyse – Konzept und Anwendung

Als größte Herausforderung der Wissenschaft im 21sten Jahrhundert kann die Sicherung der Weltenergieversorgung angesehen werden. Aufgrund der schwindenden Vorkommen an fossilen Energieträgern wie z.B. Erdöl und Kohle ist die Welt in näherer Zukunft auf Alternativen angewiesen. Als unerschöpfliche Quelle versorgt die Sonne die Erde jährlich mit einer Energie von ca. 120.000 TW, wobei der Weltbedarf nur bei etwa 16 TW liegt (Wert aus dem Jahr 2010).^{42,43} Dem enormen Potential der Sonne steht jedoch die Schwierigkeit entgegen, das Licht in nutzbare Energie umzuwandeln.^{44,45} Einen effektiven Weg hierzu hat die Natur mit der Photosynthese entwickelt: Hierbei wird Sonnenlicht durch sogenannte Antennenkomplexe absorbiert, die aus mit Farbpigmenten bzw. Chromophoren verbundenen Proteinen aufgebaut sind. Im Anschluss findet ein Energietransfer zu einem entsprechenden

aus Proteinen bestehenden Reaktionszentrum statt, in dem die Energie über eine Elektronen-Transfer-Reaktion in chemische Energie umgewandelt wird.⁴² Dieser Reaktionszyklus kann als Musterbeispiel der Photokatalyse angesehen werden.

Inspiziert von der Natur, ist die Entwicklung von photosynthese-ähnlichen Prozessen bzw. Katalysatoren, die lichtinduzierte Stoffumwandlungen ermöglichen, zu einer wissenschaftlichen Herausforderung von größtem Interesse herangewachsen.⁴⁶⁻⁵¹ Das Funktionsprinzip kann hierbei wie folgt erklärt werden (Abbildung 5): Durch die Bestrahlung eines Photokatalysators, d.h. eines Halbleiters der in der Lage ist Licht zu absorbieren, werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband übertragen, was zur Bildung eines Elektron-Lochpaares führt.¹⁸ Das angeregte Elektron (e^-) steht nun zur Initiierung einer Reduktion zur Verfügung, wobei das Elektronenloch (h^+) erneut mit einem Elektron aufgefüllt werden muss (Oxidation).

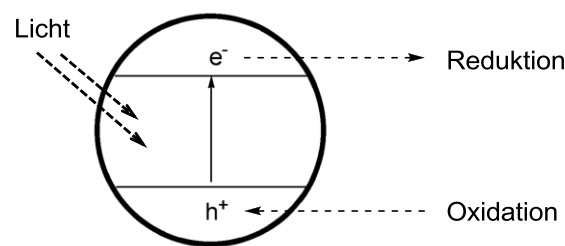
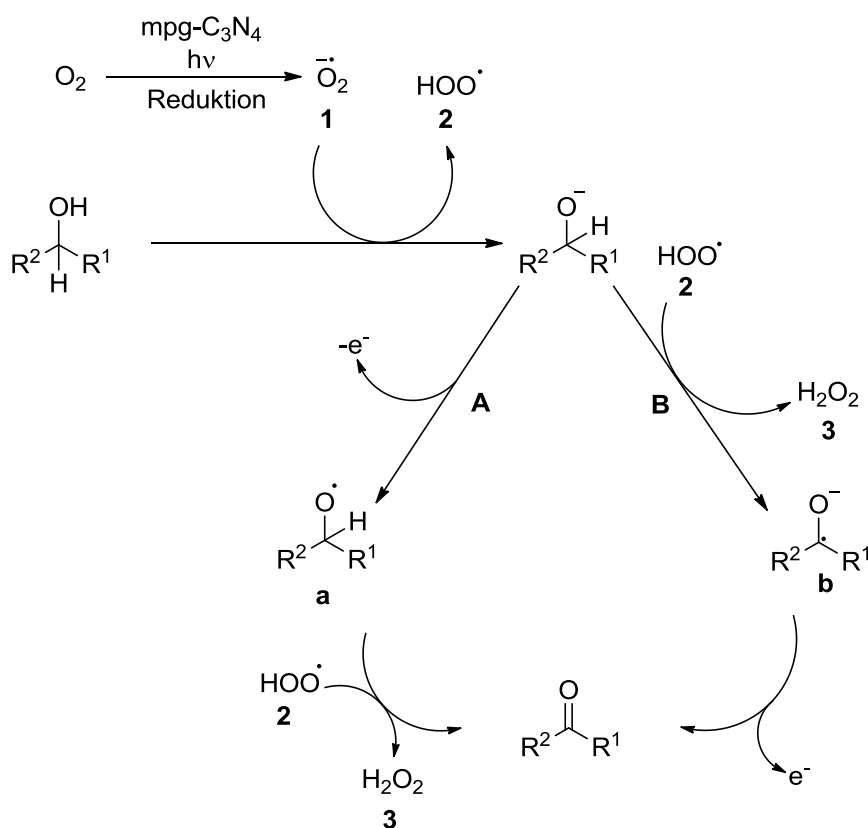


Abbildung 5: Funktionsprinzip der Photokatalyse.

In den letzten Jahren ist eine Vielzahl von sowohl homogenen wie heterogenen Photokatalysatoren entwickelt worden, die in verschiedenen Photo-Transformationen ihre Anwendung finden. Ihr Einsatzbereich sowie ihre Effektivität sind jedoch bis heute stark limitiert. Als Photokatalysator mit enormem Potential hat sich in den letzten Jahren das $g\text{-C}_3\text{N}_4$ etabliert, welches neben seiner Effektivität auch durch seine zusätzlichen Attribute hervorsteht: zu erwähnen sei hier vor allem der Verzicht auf Metalle und die damit verbundene kostengünstige Darstellung sowie die Umweltverträglichkeit des Materials.¹⁸ So sorgte $g\text{-C}_3\text{N}_4$ im Jahr 2007 erstmals als Photokatalysator für Aufsehen mit der von *Antonietti et al.* publizierten Anwendung für die katalytische Wasserspaltung.⁴¹ Dabei ermöglichte das $g\text{-C}_3\text{N}_4$ durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 420 \text{ nm}$) die Produktion von Wasserstoff durch die Reduktion von Wasser in Anwesenheit von Triethanolamin als Elektronendonator. Die Aktivität dieses metallfreien Katalysators war hierbei zunächst noch sehr gering, konnte allerdings durch das Abscheiden geringer Mengen an Edelmetallen (bevorzugt Platin) (0,5-

3 w%) auf der Kohlenstoffnitrid-Oberfläche deutlich gesteigert werden. Eine wichtige Weiterentwicklung gelang *Thomas et al.* mit der Synthese von mesoporösem g-C₃N₄ (mpg-C₃N₄) unter Verwendung von Templaten wie z.B. SiO₂. Hiermit konnte die Oberfläche des Materials von ca. 8 m²/g auf etwa 200 m²/g vergrößert und somit die Konzentration an aktiven Zentren für die Katalyse erhöht werden, was sich in der deutlich gesteigerten Reaktivität bezüglich der photokatalysierten Wasserspaltung widerspiegelte.⁵²⁻⁵⁷

Aus Sicht der organischen Chemie sowie in Betracht dieser Arbeit von größtem Interesse sollte die reduktive Aktivierung von Sauerstoff mittels mpg-C₃N₄ sein und deren Anwendung in aeroben Oxidations-Reaktionen, die erst kürzlich in einer Kooperation der Arbeitskreise *Blechert* und *Antonietti* entwickelt wurde. Anhand dieser Methodik gelang es, diverse Alkohole selektiv zu den entsprechenden Aldehyden bzw. Ketonen umzusetzen.⁵⁸



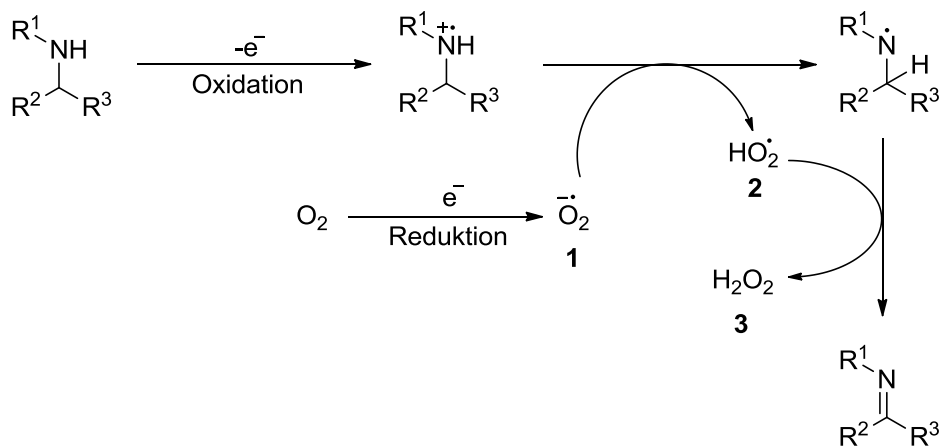
Schema 1: Postulierter Mechanismus für die mpg-C₃N₄ katalysierte aerobe Oxidation von Alkoholen.⁵⁸

Mechanistisch lässt sich die Oxidation wie folgt erklären: Analog zur photokatalysierten Wasserspaltung wird Sauerstoff, unter Ausbildung eines Superoxid-Radikal-Anions O₂⁻ (1) photokatalytisch reduziert (Schema 1). 1 kann nun ein Proton vom Alkohol-Substrat

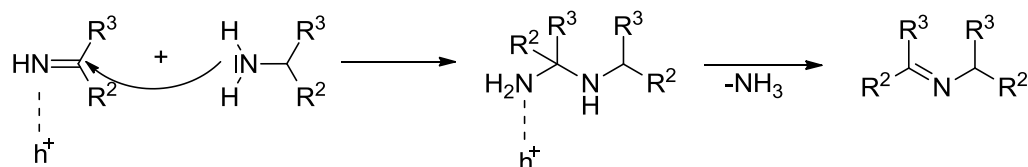
abstrahieren und bildet so ein Alkoholat, sowie das Wasserstoffperoxid-Radikal **2**. Das Alkoholat kann nun über zwei mögliche Wege oxidiert werden.

Weg **A** geht von einer Oxidation am Sauerstoff-Atom aus. Durch den Transfer eines Elektrons zum Elektronenloch im mpg-C₃N₄ bildet sich das O-Radikal **a**. Dieses führt zu einer Schwächung der C-H-Bindung, die schließlich unter Bildung des Aldehyds bzw. Ketons und Wasserstoffperoxid homolytisch gespalten wird. In Weg **B** wird durch das Wasserstoffperoxid-Radikal ein Wasserstoff-Radikal vom Alkoholat entfernt und Wasserstoffperoxid sowie das Radikalanion **b** gebildet. Im zweiten Schritt wird ein Elektron zum mpg-C₃N₄ übertragen und somit die Carbonylverbindung gebildet. Nach der Reaktion kann kein Wasserstoffperoxid sondern nur Wasser nachgewiesen werden, es wird daher angenommen, dass eine Zersetzung des Peroxids auf der Kohlenstoffnitrid-Oberfläche stattfindet.

Dieses Prinzip ließ sich anschließend erfolgreich auf die Oxidation von Aminen zu den entsprechenden Iminen übertragen. Der Reaktionsmechanismus hierbei ähnelt der Alkoholoxidation (Schema 2).⁵⁹



Für R¹ = H:



Schema 2: Postulierter Mechanismus für die mpg-C₃N₄ katalysierte aerobe Oxidation von Alkoholen.⁵⁹

Im ersten Schritt wird durch die Bestrahlung des mpg-C₃N₄ ein Elektron (e⁻) entfernt und eine Elektronenlücke erzeugt (h⁺). Das Elektron reduziert erneut den Sauerstoff zu dem Superoxid-Radikal-Anion **1**. Parallel hierzu wird unter Bildung eines Aminradikalkations ein Elektron vom Amin entfernt und an die Elektronenlücke des mpg-C₃N₄ übertragen. Durch den Transfer eines Protons werden im Anschluss die beiden Neutralradikale **a** und **b** gebildet. Analog der Oxidation von Alkoholen ist die C-H-Bindung des Radikals **b** geschwächt und wird schließlich homolytisch unter Bildung von Wasserstoffperoxid und einem Imin gespalten, wobei das Wasserstoffperoxid vom mpg-C₃N₄ zersetzt bzw. konsumiert wird. Handelt es sich bei dem Ausgangssubstrat um ein sekundäres Amin so endet hiermit der Reaktionszyklus, für primäre Amine hingegen erfolgt eine weiterführende Transformation: In einem zweiten Schritt wird das gebildete Imin von einem noch nicht oxidierten Amin nukleophil angegriffen. Da dieser Schritt sehr schnell verläuft, kann das Imin als Zwischenstufe nicht detektiert werden. Durch die anschließende Abspaltung von Ammoniak bildet sich schließlich das sekundäre Imin-Dimer.

4. Aktuelle Herausforderung und Motivation

Ein „idealer Katalysator“ wird meist mit den folgenden Attributen charakterisiert: In Lösung sollte der Katalysator als Feststoff d.h. heterogen vorliegen, was die Handhabung in Hinblick auf die Stofftrennung und Wiederverwendung vereinfacht. Für eine hohe Aktivität sollte die Oberfläche möglichst groß sein. Weiterhin sollte eine hohe Stabilität und Lebensdauer während der Reaktion und auch bei der Lagerung vorliegen. Eine hohe Toleranz gegenüber Luft und Wasser, sowie eine kostengünstige Darstellung sind ebenfalls Anforderungen an einen Katalysator. Zusätzlich sollte er ungiftig sein – eine Beschreibung, die ausnahmslos auf das mpg-C₃N₄ zutrifft und das enorme Potential dieses Materials verdeutlicht. So ist es nur verständlich, dass seit der ersten Nutzung als Photokatalysator im Jahr 2006 ein gesteigertes Interesse an weiterführenden Untersuchungen besteht, was sich in einer vermehrten Anzahl an Publikationen widerspiegelt. Der Einsatzbereich des Katalysators ist jedoch nach wie vor stark limitiert und beschränkt sich zumeist auf die photokatalytische Reduktion von Wasser. Aber auch hierfür ist die Aktivität für eine rentable Anwendung noch zu gering, sodass weitere Studien von Nöten sind.

Ziel dieser Dissertation ist daher die grundlegende Erforschung des Polymers mpg-C₃N₄ in der Photokatalyse. Hierbei ist die Arbeit in zwei Teile gegliedert:

Teil 1 befasst sich ausschließlich mit der Anwendung von Kohlenstoffnitrid als Katalysator, wobei der Fokus auf der reduktiven Aktivierung von Sauerstoff, in Kombination mit der Oxidation organischer Verbindungen liegt. Ausgehend von den Vorarbeiten bezüglich der aeroben Oxidation von Aminen und Alkoholen sollte so versucht werden dieses Prinzip auf komplexere Transformationen sowie dual-katalysierte Anwendungen zu übertragen.

Teil 2 hingegen behandelt den materialwissenschaftlichen Aspekt, d.h. die Synthese neuer, modifizierter Kohlenstoffnitride sowie deren Charakterisierung mit der Intention eine Reaktivitätssteigerung bezüglich der katalytischen Aktivität gegenüber dem herkömmlichen Kohlenstoffnitrid zu erhalten. Hierbei sollten verschiedene Methoden zum Tragen kommen. Als Referenzreaktion sollte die photokatalytische Wasserreduktion dienen.

II. Allgemeiner Teil

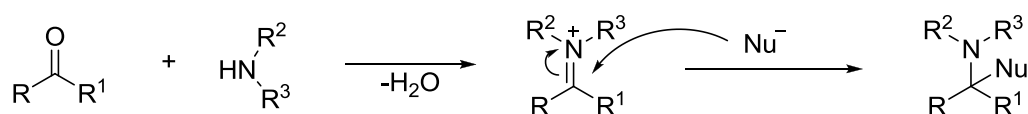
1. mpg-C₃N₄ in der Photokatalyse - Reduktive Aktivierung von Sauerstoff

Wie bereits im Kapitel I.3. detailliert beschrieben, ist mpg-C₃N₄ in der Lage durch das Bestrahlen mit sichtbarem Licht ($\lambda > 420$ nm) elementaren Sauerstoff (O₂) zu reduzieren, was genutzt werden konnte um verschiedene organische Substrate selektiv zu oxidieren. Im Rahmen dieser Arbeit sollte nach neuen Anwendungsmöglichkeiten für eine solche photokatalytische, reduktive Aktivierung von Sauerstoff gesucht werden, wobei der Fokus auf der Entwicklung neuer konsekutiver Katalyseprozesse für oxidative C-C und C-O Knüpfungsreaktionen lag.

1.1. Oxidative Generierung von Iminium-Ionen

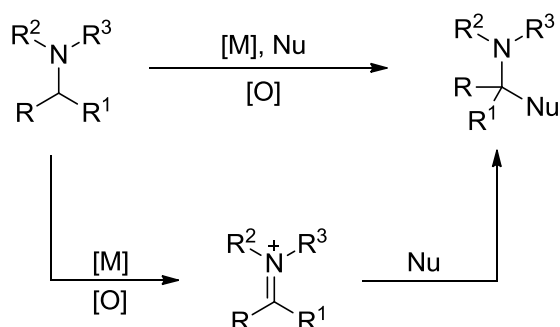
1.1.1. Einleitung und Motivation

Die α -Funktionalisierung von tertiären Aminen mittels C-C Knüpfungsreaktionen stellt eine der fundamentalen Reaktionsarten in der organischen Synthesechemie dar.⁶⁰ Eine gängige Methode für solche Bindungsknüpfungen ist die Umsetzung hoch reaktiver Iminium-Ionen mit geeigneten Nukleophilen, wobei ein entsprechend substituiertes Amin erhalten wird (Schema 3). In der Regel werden die hierfür verwendeten Iminium-Ionen durch die Kondensation von Aldehyden bzw. Ketonen mit sekundären Aminen erzeugt.⁶¹



Schema 3: Generierung und α -Funktionalisierung von Iminium-Ionen.

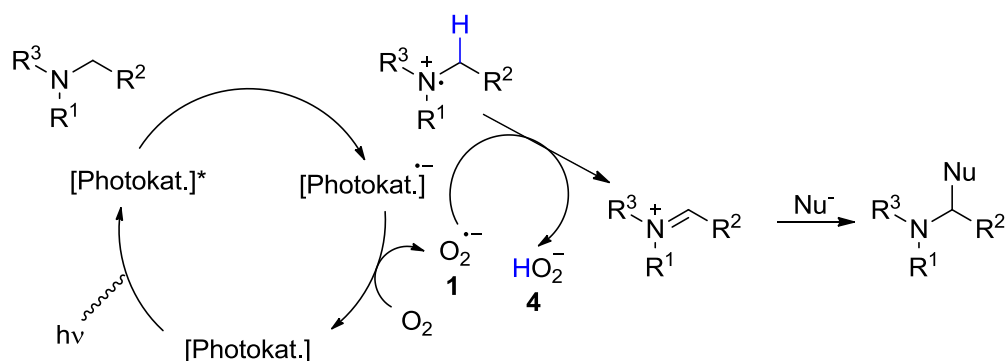
Zusätzlich hat sich eine weitere Methode zur Erzeugung von Iminium-Ionen etabliert: Ausgehend von einem tertiärem Amin kann dieses durch die Zugabe eines geeigneten Oxidationsmittels direkt in ein Iminium-Ion umgewandelt werden (Schema 4). Diverse Methoden hierfür wurden in den letzten Jahren entwickelt, wobei zumeist bei erhöhten Temperaturen Metallkatalysatoren in Kombination mit einem Oxidationsmittel, z.B. DDQ,⁶² *Tert*-Butylhydroperoxid⁶³⁻⁶⁹ oder Sauerstoff⁷⁰⁻⁷⁵ Anwendung fanden.



Schema 4: Oxidative Generierung von Iminium-Ionen.

Eine Vielzahl verschiedener Metallkomplexe basierend auf Ru, Rh, V, Cu und Fe stellten sich hierbei als geeignete Katalysatoren heraus. Durch den Zusatz eines Nukleophils können die *in situ* erzeugten Iminium-Ionen direkt unter Knüpfung einer neuen Bindung abgefangen werden.

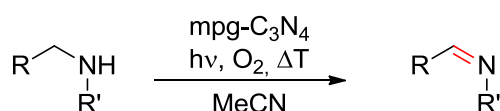
Als Weiterentwicklung hierzu kann die photokatalytische oxidative Erzeugung von Iminium-Ionen angesehen werden. Diese erst kürzlich entwickelte Methode ist auf Grund ihrer Umweltverträglichkeit sowie den generell sehr milden Reaktionsbedingungen von besonderem Interesse.^{48,50,76} Hierbei wird sichtbares Licht in Verbindung mit einem Photokatalysator, als Energiequelle verwendet, um die photokatalytische Transformation eines tertiärenamins zu ermöglichen. Ein möglicher Mechanismus hierfür ist in Schema 5 dargestellt. Es wird davon ausgegangen, dass der Photokatalysator durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht angeregt wird. Im angeregten Zustand ist der Katalysator nun in der Lage unter Bildung eines Aminyl-Radikalkations ein Elektron von dem Amin-Substrat oxidativ zu abstrahieren, bei gleichzeitiger Ein-Elektron-Reduktion eines Sauerstoffmoleküls zum Superoxid-Radikalanion (**1**). Durch einen Wasserstofftransfer vom Aminyl-Radikalkation zu **1** bilden sich das gewünschte Iminium-Ion, welches in Gegenwart von Nukleophilen entsprechende Folgereaktionen eingehen kann, sowie ein Hydroperoxid-Anion (**4**) als Nebenprodukt.



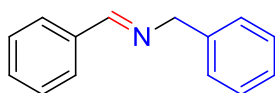
Schema 5: Photokatalytische α -Funktionalisierung von tertiären Aminen.⁷⁶

Als Katalysatoren haben sich in den letzten Jahren vor allem Organometall-Komplexe wie Ru(bpy)₃ oder Ir(bpy)₃ aber auch organische Farbstoffe, wie z.B. Eosin Y oder Rose Bengal als metallfreie Alternative, etabliert. Ein Nachteil dieser Katalysatoren, ist, dass es sich zumeist um homogene Systeme handelt, welche sich nur schwer von den Produkten abtrennen und recyceln lassen.⁷⁷⁻⁸⁴ Die Entwicklung heterogener, kostengünstiger Alternativen ist daher von großem Interesse. Mit diesen sollte nicht nur die Produktion von Abfall reduziert, sondern zusätzlich die Kontamination der Produkte mit Spuren des verwendeten Katalysators minimiert werden.⁸⁵

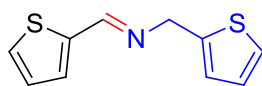
Eine solche heterogene und noch dazu metallfreie Alternative ist mpg-C₃N₄.



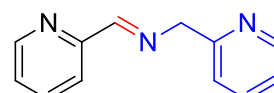
Primäre Amine:



99% Umsatz, 99% Sel.

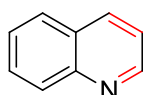


95% Umsatz, 96% Sel.

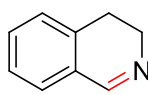


99% Umsatz, 98% Sel.

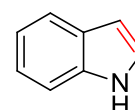
Sekundäre Amine:



90% Umsatz, 91% Sel.



99% Umsatz, 91% Sel.



46% Umsatz, 98% Sel.

Abbildung 6: Substratbeispiele für die aerobe Oxidation von Aminen.

Die mpg-C₃N₄ katalysierte Oxidation von primären und sekundären Aminen wurde wie in Kapitel I.3 (S. 7) beschrieben, in einer Kooperation der Arbeitskreise *Blechert* und *Antonietti/Wang* entwickelt. Anhand dieser Methodik konnten Transformationen mit bemerkenswerten Selektivitäten und hohen Umsätzen realisiert werden (Abbildung 6).

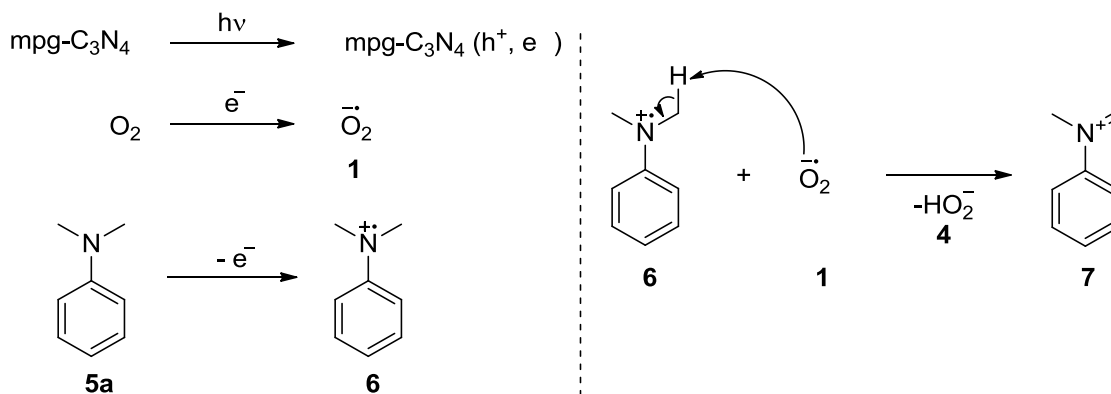
Das Verhalten von tertiären Aminen unter entsprechenden Bedingungen war bis zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht untersucht. Eine Oxidation sollte so zu Iminium-Ionen führen, die als hoch reaktive Intermediate für Folgereaktionen eingesetzt werden können.

1.1.2. Ergebnisse und Diskussion

1.1.2.1. α -Oxygenierung von tertiären Aminen

Bei dem in diesem Kapitel beschriebenen Projekt handelte es sich um eine Kooperation der Arbeitsgruppen *Antonietti/Wang* und *Blechert*. Alle Autoklaven-Reaktionen (Tabelle 1) wurden am *Max-Planck-Institut für Kolloid und Grenzflächen* in der Gruppe *Antonietti/Wang* durchgeführt, die Rohprodukte wurden im Anschluss im Arbeitskreis *Blechert* analysiert und erhaltene Produkte isoliert und charakterisiert.

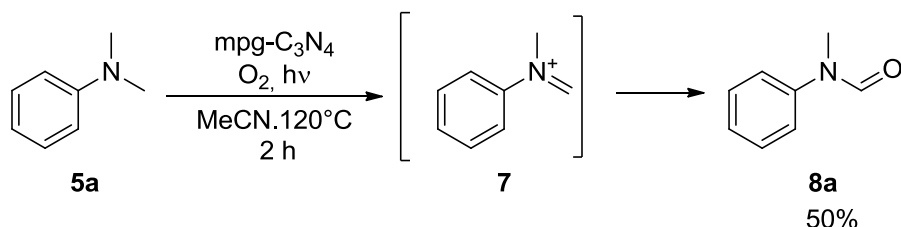
Als Modellsubstrat für den Versuch der photochemischen Erzeugung von Iminium-Ionen diente das kommerziell erhältliche tertiäre Amin *N,N*-Dimethylanilin (**5a**). Analog dem im Schema 5 (Kapitel 1.1.1) beschriebenen Mechanismus der α -Funktionalisierung von tertiären Aminen sollte eine mpg-C₃N₄ vermittelte Ein-Elektron-Reduktion bzw. Oxidation zu den beiden ionischen Radikalen **1** und **6** führen (Schema 6). Über einen anschließenden Wasserstofftransfer sollte so das Iminium-Ion **7** entstehen. Auf den Zusatz eines Nukleophils wurde zunächst verzichtet.



Schema 6: Postulierter Verlauf der Oxidation von *N,N*-Dimethylanilin (**5**).

Für die Durchführung wurden die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt, die sich in Vorarbeiten für die Oxidation primärer und sekundärer Amine als optimal herausgestellt hatten: Unter Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel wurden mpg-C₃N₄ und das Substrat in einem Autoklaven bei einem Sauerstoffdruck von 5 bar auf 120 °C erhitzt und gleichzeitig mit sichtbarem Licht ($\lambda > 420$ nm, 150 W) bestrahlt. Bereits nach 2 h war

sämtliches Edukt verbraucht, bei einer GC-MS sowie ¹H-NMR Analyse der Reaktionslösung konnte jedoch nicht **7** detektiert werden, sondern neben einer Vielzahl an Nebenprodukten, das α-Oxygenierungsprodukt **8a** mit einer Selektivität von 50% als Hauptprodukt (Schema 7).



Schema 7: Experimentelle Beobachtung der Oxidation von *N,N*-Dimethylanilin **6**.

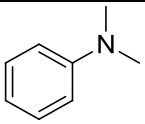
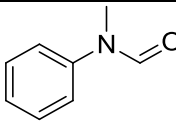
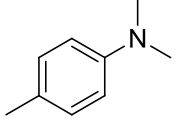
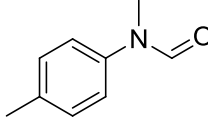
Ein solches Produkt kann damit erklärt werden, dass **7** zwar als Intermediat gebildet wurde, dieses jedoch hoch reaktiv ist und sofort eine Folgereaktion eingeht, die zur Bildung von **8a** führt. Eine detaillierte Untersuchung, sowie ein möglicher Mechanismus für diese Transformation werden im Kapitel 1.1.2.2 diskutiert.

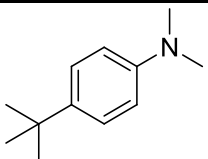
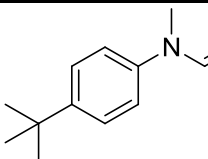
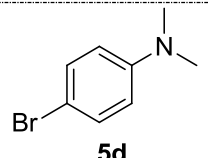
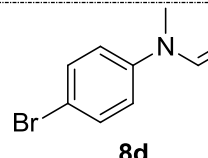
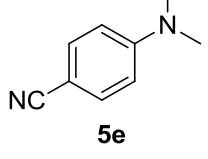
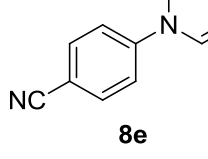
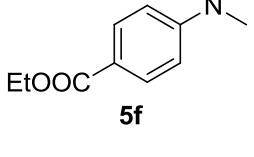
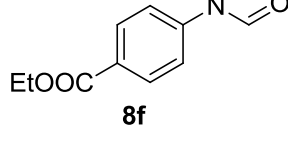
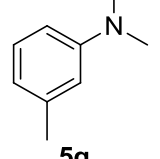
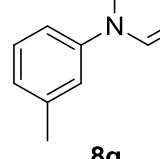
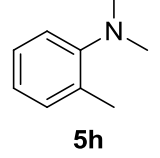
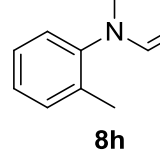
Da eine solche Funktionalisierung, die eine direkte Umwandlung eines Amins zu einem Amid ermöglicht, eine interessante Reaktion mit denkbaren Anwendungen darstellt, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Es wurde zum einen getestet, ob es möglich ist die Selektivität für die α-Oxygenierung zu erhöhen und zum anderen der Einfluss des Lichts sowie des Photokatalysators durch Kontrollexperimente überprüft. Bei einem von *Fangzheng Su* durchgeführten Reaktions-Screening stellte sich heraus, dass *n*-Octan als Lösungsmittel zu einer deutlich erhöhten Selektivität (98%) führte.⁸⁶ Als einziges detektierbares Nebenprodukt wurde *N*-Methylanilin (**9**) in Spuren gebildet, welches auf die Hydrolyse des als Intermediat vermuteten Iminium-Ions **7** zurückgeführt wurde. Die Reaktionszeit war jedoch deutlich erhöht: nach 2 h waren lediglich 51% des Edukts verbraucht, erst nach 5 h war der Umsatz quantitativ. Kontrollexperimente unter Ausschluss von Licht bzw. in Abwesenheit von mpg-C₃N₄ oder Sauerstoff fielen jeweils negativ aus, d.h. es konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Somit war bestätigt, dass es sich bei dieser Reaktion um eine photokatalysierte aerobe Oxidation handelt. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck analysiert. Hierfür wurde ein Experiment bei 1 bar bzw. 8 bar O₂ durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass die Umsätze nach 2 h nahezu identisch waren (48 und 52%) und in beiden Fällen erneut nach 5 h ein quantitativer Umsatz erzielt werden konnte. Für die Reaktion, die bei 1 bar durchgeführt wurde, konnte das Produkt

8a im Anschluss säulenchromatographisch in einer Ausbeute von 87% isoliert werden (Tabelle 1, Eintrag 1). Aufgrund dieser positiven Ergebnisse wurden nun weitere *N,N*-Dimethylanilin-Derivate (**5a-h**) unter gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Hierbei wurde der Einfluss verschiedener sowohl elektronenziehender als auch elektronenschiebender Reste getestet. Die Reaktionen wurden jeweils über GC-FID-Messungen verfolgt, bei Stagnation bzw. vollständigem Umsatz abgebrochen und die erhaltenen Produkte säulenchromatographisch isoliert.

Es zeigte sich, dass eine Vielzahl an funktionellen Gruppen toleriert wurden, wobei sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Gruppen einen beschleunigenden Effekt ausübten. Die Wahl einer *t*-Butyl-Gruppe (Eintrag 3) in *para*-Position führte zu einer vergleichbar niedrigen Ausbeute von moderaten 59% während alle anderen Substrate in guten Ausbeuten (66-81%) in das Amid überführt werden konnten. Im Gegensatz zu den elektronischen Eigenschaften hatten sterische Effekte einen erheblichen Einfluss auf die Reaktion: Während das *para* methylierte *N,N*-Dimethylanilin **5b** in einer guten Ausbeute von 81% und in einer kurzen Reaktionszeit von 4 h zum Produkt **8b** umgewandelt wurde (Eintrag 2), reagierten die entsprechenden *meta* und *ortho* methylierten Edukte deutlich langsamer und mit erheblich reduzierter Selektivität (Einträge 7 und 8). So lieferte Substrat **5g** das Amid **8g** nach 7 h noch eine Ausbeute von 70%, **5i** hingegen konnte nicht selektiv zum gewünschten Produkt umgesetzt werden. Nach 5.5 h war lediglich 45% des Edukts verbraucht, die Ausbeute an **8h** konnte auf 20% bestimmt werden.

Tabelle 1: α -Oxygenierung von *N,N*-Dimethylanilin-Derivaten.

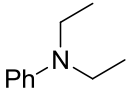
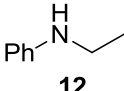
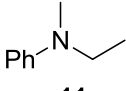
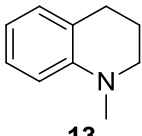
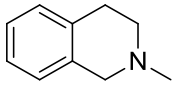
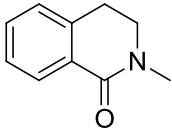
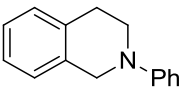
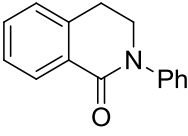
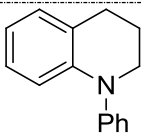
Eintrag	Edukt	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
1	 5a	5	 8a	87
2	 5b	4	 8b	81

Eintrag	Edukt	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
3	 5c	4	 8c	59
4	 5d	5	 8d	66
5	 5e	2	 8e	67
6	 5f	3	 8f	68
7	 5g	7	 8g	70
8	 5h	5.5	 8h	20 ^a

Reaktionsbedingungen: 120 °C, 1.0 mmol Substrat, 10 mL *n*-Octan, 1 bar O₂, 50.0 mg mpg-C₃N₄, 150 W Xe-Lampe ($\lambda > 420$ nm) a) Die Ausbeute wurde mittels GC-FID bestimmt.

Nachdem verschiedene Anilin-Derivate erfolgreich umgesetzt werden konnten, sollte als nächstes das Substratspektrum auf weitere tertiäre Amine erweitert werden. Zuerst wurden hierbei das käufliche *N,N*-Diethylaniline (**10**) sowie das *N,N*-Ethylmethylanilin (**11**) verwendet. Letzteres konnte in einer Stufe aus *N*-Methylanilin und Bromethan in einer Ausbeute von 73% dargestellt werden (Tabelle 2, Einträge 1 und 2).⁸⁷

Tabelle 2: α -Oxygenierung von weiteren tertiären Aminen.

Eintrag	Edukt	Zeit [h]	T [°C]	Produkt	Ausbeute [%]
1	 10	4	120	 12	23 ^a
2	 11	96	120	-	-
4	 13	48	120	-	-
5	 14	216	RT	 15	62
6	 16a	64	60	 17	97
7	 18	48	120	-	-

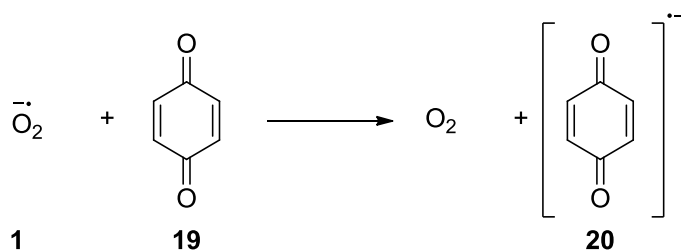
Reaktionsbedingungen: 0.5 mmol Substrat, 5 mL *n*-Octan, 1 bar O₂, 25.0 mg mpg-C₃N₄, 30 W Energiesparlampe a) eine 150 W Xe-Lampe ($\lambda > 420$ nm) wurde verwendet, die Ausbeute wurde mittels GC-FID bestimmt.

Überraschenderweise konnte für **10** kein α -Oxygenierungsprodukt detektiert werden. Stattdessen wurde ausschließlich eine der Ethylgruppen abgespalten und so das *N*-Ethylanilin **12** gebildet. Diese Transformation war deutlich langsamer und nach 4 h waren lediglich 24% des Edukts umgesetzt. Für **11** hingegen war unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine selektive Produktbildung zu beobachten, sondern eine sehr langsame, kontinuierliche Zersetzung zu einer Vielzahl von Produkten. Es wurde daher entschieden, die Reaktion noch einmal unter milderen Reaktionsbedingungen, durch die Verwendung einer 30 W Energiesparlampe anstelle der 150 W Lampe und bei verlängerten Reaktionszeiten durchzuführen. Diese Maßnahme zeigte jedoch keinen positiven Effekt. Eine GC-FID

Messung nach 96 h bei 120 °C zeigte lediglich einen Umsatz von 9% des Edukts, wobei erneut keine Produkt-Selektivität zu beobachten war. Auch das cyclische *N*-Methyltetrahydrochinolin (**13**) stellte sich als ungeeignet heraus. Nach 48 h konnte keine Produktbildung detektiert werden. Die Reaktion wurde daher abgebrochen (Eintrag 4). Im Gegensatz dazu konnte *N*-Methyltetrahydroisochinolin (**14**) erfolgreich zum Amid **15** umgesetzt werden, wobei sich eine Reaktionsführung bei RT als optimal herausstellte. So gelang es nach einer Reaktionszeit von 216 h das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 62% zu isolieren (Eintrag 5). Auch das *N*-Phenyl-Derivat **16a** reagierte selektiv zu Produkt **17**, wobei eine erhöhte Reaktionstemperatur (60 °C) und eine verkürzte Reaktionszeit (64 h) zu einer exzellenten Ausbeute von 97% führten (Eintrag 6). Das entsprechende Phenyl-substituierte Tetrahydrochinolin **18** stellte sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen hingegen als inert heraus und nach 48 h konnte nur der Eduktpeak im GC-FID-Chromatogramm detektiert werden (Eintrag 7).

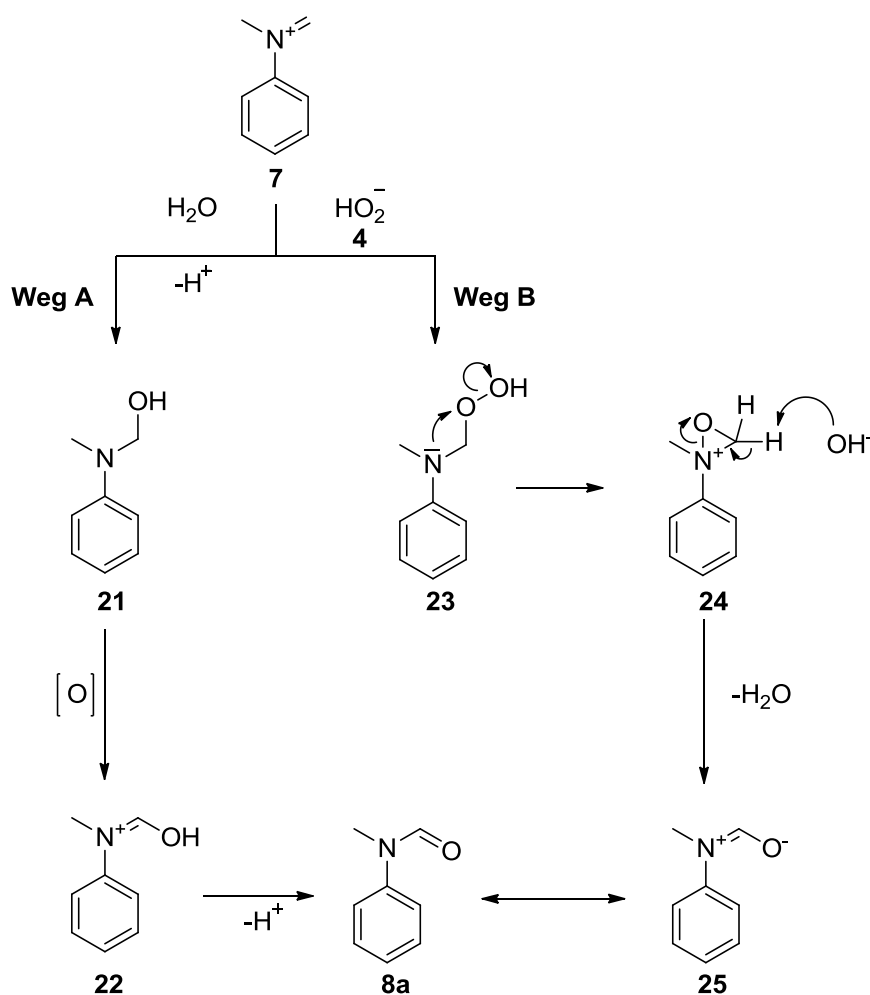
1.1.2.2. Mechanistische Untersuchungen der α -Oxygenierung

Weiterhin galt es mit Hilfe geeigneter Experimente einen möglichen Reaktionsmechanismus zu postulieren. Wie bereits diskutiert, wurde als Schlüsselschritt für die Initiierung der Oxidation eine Ein-Elektron-Reduktion des Sauerstoffs zum Superoxid-Radikalanion **1** postuliert. Um diese Vermutung zu belegen, wurde getestet, ob es möglich ist das erwartete Radikal **1** nachzuweisen. Dieses geschah indirekt durch die Zugabe von Benzochinon **19** zu der Reaktionslösung. Es ist bekannt, dass **19** über einen Elektronentransfermechanismus Superoxid-Radikalanionen abfangen kann (Schema 8). Somit sollte mit steigender Benzochinon-Menge in der Reaktionslösung die O₂⁻-Konzentration verringert und damit die Reaktion bzw. der auf die Reduktion folgende Wasserstofftransfer inhibiert werden.⁸⁷



Schema 8: Reaktion von Benzochinon **19** mit einem Superoxid-Radikalanion **1**.⁸⁷

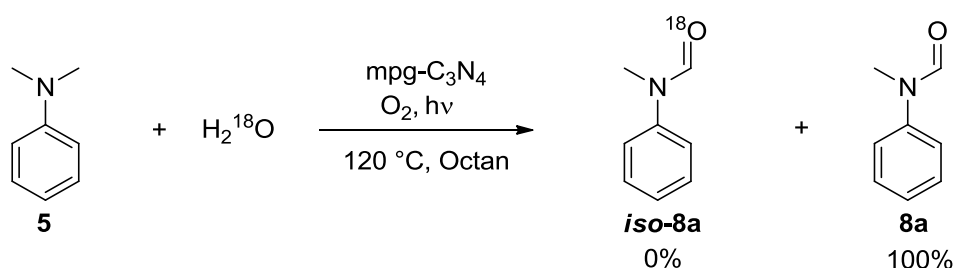
Das im Arbeitskreis *Antonietti/Wang* durchgeführte Experiment fiel positiv aus und wie vorhergesagt, nahm die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der BQ-Konzentration nahezu linear ab.⁸⁶ Es stellte sich weiterhin die Frage, wie die auf die Oxidation folgende α -Oxygenierung mechanistisch zu erklären sei. Prinzipiell waren ausgehend von **7** zwei Folgereaktionen denkbar, die beide zur Entstehung von **8a** als Endprodukt führen (Schema 9).



Schema 9: Postulierter Mechanismus für die α -Oxygenierung des Iminium-Ions.

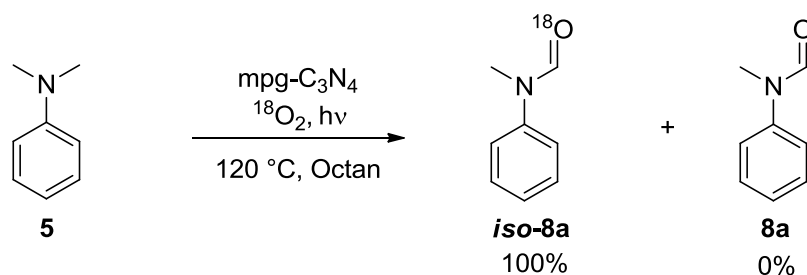
Möglichkeit **A** ist die α -Addition von Wasser – welches sich in Spuren im Lösungsmittel befinden bzw. durch die Zersetzung von **4** auf der C₃N₄-Oberfläche während des Reaktionsverlaufs gebildet werden kann – an das Iminium-Ion **7** unter der Ausbildung des Halbaminals **21** als Intermediat. **21** kann nun eine weitere Oxidation zu Intermediat **22** eingehen und durch eine anschließende Deprotonierung zum Produkt **8a** weiter reagieren. Als Alternative ist die α -Addition des aus dem Sauerstoff gebildeten Hydroperoxid-Anions **4** zu Intermediat **23** denkbar (Weg **B**), welches über die Abspaltung von Wasser ebenfalls zu **8a**

weiterreagieren würde. Es ist bekannt, dass Imine mit Peroxi-Verbindungen unter Ausbildung von Oxaziranen reagieren können.^{88,89} Daher kann vermutet werden, dass das Oxaziranium-Ion **24** als Intermediat gebildet wird, welches unter basischen Bedingungen – die durch die Anwesenheit des mpg-C₃N₄ gegeben sind – spontan Wasser eliminieren und zu **25** zerfallen kann, was eine mesomere Grenzstruktur von **8a** darstellt.^{88,89} Um einen der beiden Wege auszuschließen bzw. den in der Reaktion ablaufenden Pfad zu ermitteln wurden zwei Versuche durchgeführt. Zunächst wurde getestet ob die Zugabe von H₂¹⁸O zur Ausbildung des Isotops **iso-8a** führt (Schema 10). Dieses wäre ein starkes Indiz dafür, dass die Reaktion über den Weg **A** abläuft. Die Reaktion wurde nach 5 h abgebrochen und die Reaktionslösung mittels GC-MS analysiert. Es zeigte sich, dass selektiv nur **8a** und nicht **iso-8a** gebildet wurde, was dafür spricht, dass Wasser nicht in dem Katalysezyklus involviert ist.



Schema 10: α -Oxygenierung von **5** unter Zusatz von H₂¹⁸O.

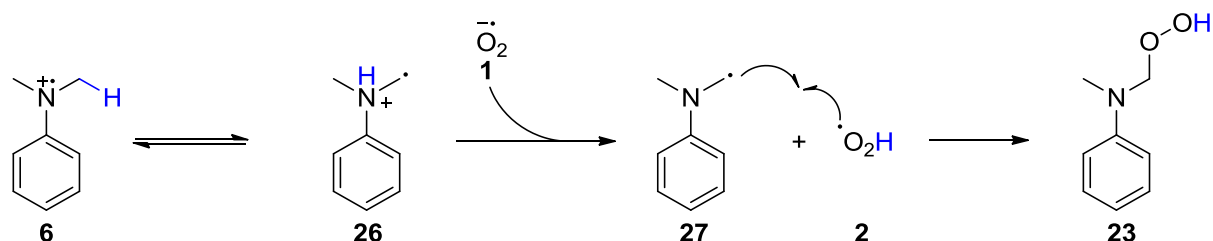
Nachdem Weg **A** ausgeschlossen werden konnte, galt es in einem zweiten Experiment zu belegen, dass Weg **B** für die Oxygenierung verantwortlich ist. Durch die Verwendung des Isotops ¹⁸O₂ anstelle von O₂ sollte in diesem Fall nicht **8a** sondern **iso-8a** als Produkt gebildet werden (Schema 11).



Schema 11: α -Oxygenierung von **5** mit ¹⁸O₂.

Erneut wurde nach Beendigung der Reaktion, die Rohlösung über eine GC-MS Messung analysiert. Wie vorausgesagt, wurde in diesem Fall selektiv **iso-8a** gebildet, was den vorgeschlagenen Reaktionspfad **B** untermauert.

Auf Grund der Tatsache, dass das Iminium-Ion **7** als Zwischenstufe in keinem Fall isoliert oder detektiert werden konnte, ist allerdings auch ein alternativer bzw. konkurrierender Pfad zur Erzeugung des postulierten Hydroperoxid-Intermediats **23** denkbar (Schema 12). So kann ebenfalls ausgehend vom Amin-Radikalkation **6** ein Wasserstofftransfer unter Ausbildung des Ammonium-Radikals **26** postuliert werden. Das acide Radikalanion **1** kann nun **26** deprotonieren wobei die Neutralradikale **27** und **2** gebildet werden. Durch Kombination der beiden Radikale bildet sich schließlich das Intermediat **23**.



Schema 12: Alternativer Mechanismus für die α -Oxygenierung des Iminium-Ions.

Dafür, dass während der Reaktion zumindest teilweise ein Iminium-Ion gebildet wird, spricht jedoch die in der Regel als Nebenreaktion beobachtete Dealkylierung, welche durch die Hydrolyse eines Iminium-Ions in Gegenwart von Wasser zu erklären ist. Somit gelang es, einen stimmigen Gesamtreaktionsmechanismus für die beschriebene α -Oxygenierung aufzustellen und experimentell zu belegen.

1.1.2.3. oxidative C-C-Bindungsknüpfungen von tert. Aminen mit „starken“ Nukleophilen

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass mpg-C₃N₄ in der Lage ist, in Gegenwart von Sauerstoff und gleichzeitiger Bestrahlung mit sichtbarem Licht, tertiäre Amine zu hoch reaktiven Iminium-Ionen zu oxidieren, welche spontan mit anwesenden Nukleophilen weiterreagieren. Das Nukleophil war hierbei das Hydroperoxid-Anion **4**, welches im

Katalysezyklus gebildet wurde. Im folgenden Kapitel sollte überprüft werden ob auch externe Nukleophile verwendet werden können um so oxidative C-C Bindungsknüpfungen zu ermöglichen.

Als Modells substrat für die oxidative Kupplung wurde **16a** gewählt, welches sich als sehr selektiv oxidierbar herausgestellt hatte und auch in zuvor veröffentlichten Arbeiten bezüglich oxidativer C-C Bindungsknüpfungen häufig und mit hohen Ausbeuten genutzt werden konnte.⁷⁶ Als Nukleophil diente MeNO₂, da es gleich zwei vorteilhafte Eigenschaften aufweist: Zum einen besitzt es eine höhere Nukleophilie (N = 20.71)⁹⁰ als **4** (N = 15.40),⁹¹ wodurch die α-Oxygenierung als Nebenreaktion unterdrückt werden sollte. Als Maß für die Nukleophilie wurde die von *Mayr et al.* empirisch bestimmte Nukleophilie-Skala herangezogen,^{92,93} anhand welcher verschiedene Nukleophile anhand ihrer Reaktivität gegenüber einem Elektrophil miteinander verglichen werden (Abbildung 7). Zum anderen ist MeNO₂ leicht flüchtig, d.h. es kann am Rotationsverdampfer entfernt werden, sodass eine entsprechende Analyse und Reinigung der Produkte deutlich vereinfacht wird. Eine solche Umsetzung von Iminium-Ionen mit Nitroalkanen ist auch als *Aza-Henry*-Reaktion bekannt.

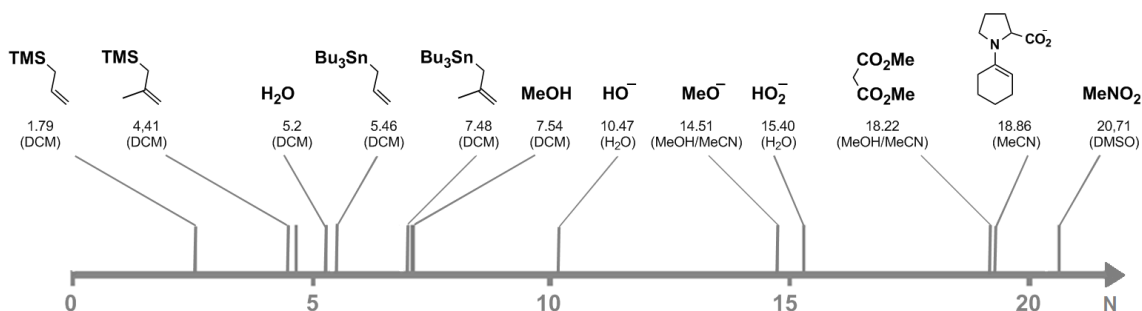
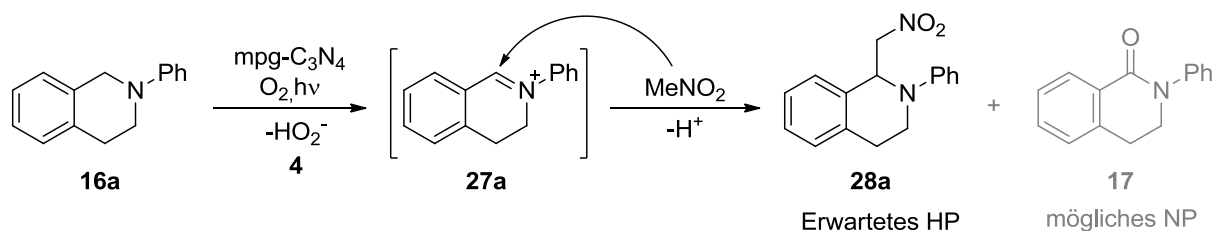


Abbildung 7: Nukleophilie-Skala für ausgewählte Beispiele nach *Mayr et al.*^{90,91,94-98}

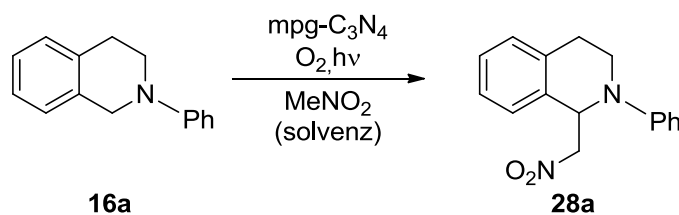
Um eine dauerhaft hohe Konzentration des Nukleophils zu gewährleisten, wurde MeNO₂ als Lösungsmittel verwendet. Mildere Reaktionsbedingungen (RT, 5 mg mpg-C₃N₄/0.25 mmol **16a**, 30 W Energiesparlampe) sollten ebenfalls zu einer erhöhten Selektivität führen (Schema 13).



Schema 13: Photokatalysierte *Nitro-Mannich* Reaktion von **16a** mit Nitromethan.

Der Reaktionsverlauf wurde kontinuierlich mittels GC-FID verfolgt, wobei sich herausstellte dass die Umsetzung von **16a** im Vergleich zu der α -Oxygenierung rasch ablief und bereits nach 22 h 61% des Edukts verbraucht waren. Nach dieser Zeit stoppte die Reaktion jedoch und es konnte kein vollständiger Umsatz erzielt werden (Tabelle 3, Eintrag 1). Eine anschließende Analyse des Rohprodukts nach Entfernung des überschüssigen Nitromethans bestätigte, dass ausschließlich das gewünschte Produkt **28a** gebildet und die Erzeugung von **17** als Nebenprodukt vollständig unterdrückt wurde. Um den Umsatz zu erhöhen, galt es nun die Reaktionsbedingungen zu optimieren, was in Zusammenarbeit mit *Julian Rieß* im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit durchgeführt wurde.⁹⁹ Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Zunächst wurde der Einfluss der Katalysatormenge auf den Umsatz untersucht. Eine niedrigere Katalysatorbeladung von 2.5 mg/0.25 mmol führte erwartungsgemäß zu einer deutlichen Verlangsamung der Reaktion, so dass nach 22 h lediglich 45% des Edukts umgesetzt waren (Eintrag 2). Eine Erhöhung auf 15 mg/0.25 mmol mpg-C₃N₄ hingegen beschleunigte die Reaktion und es konnte nach 22 h ein Umsatz von 80% detektiert werden (Eintrag 3). Erneut stoppte die Reaktion jedoch nach dieser Zeit. Eine zusätzliche Steigerung der Katalysatorbeladung (20-25 mg/0.25 mmol) hatte keinen weiteren Effekt und führte zu vergleichbaren Reaktionsverläufen. Als Kontrollexperiment wurde zusätzlich ein Ansatz ohne Photokatalysator durchgeführt, wobei nach 22 h das entsprechende Produkt lediglich in Spuren detektiert werden konnte (Eintrag 4), was die Notwendigkeit des Kohlenstoffnitrids bestätigte.

Tabelle 3: Optimierung der photokatalysierten *Nitro-Mannich* Reaktion.

Eintrag	mpg-C ₃ N ₄ [mg]	Lichtquelle	[O]	Solvent	Umsatz [%]
1	5	A	O ₂	MeNO ₂	61
2	2.5	A	O ₂	MeNO ₂	45
3	15	A	O ₂	MeNO ₂	80
4	0	A	O ₂	MeNO ₂	3
5	15	B	O ₂	MeNO ₂	83
6	15	C	O ₂	MeNO ₂	86
7	15	D	O ₂	MeNO ₂	45
8	15	kein Licht	O ₂	MeNO ₂	0
9 ^a	15	C	O ₂	DMF	91
10 ^a	15	C	O ₂	MeCN	100 (92^c)
11 ^a	15	C	O ₂	C ₆ H ₅ CF ₃	95
12 ^a	15	C	O ₂	MeOH	85
13 ^a	15	C	O ₂	H ₂ O	50
14 ^{a,b}	15	C	O ₂	H ₂ O	87(84 ^c)
15 ^a	15	C	Luft	MeCN	75
16 ^a	15	C	N ₂	MeCN	53

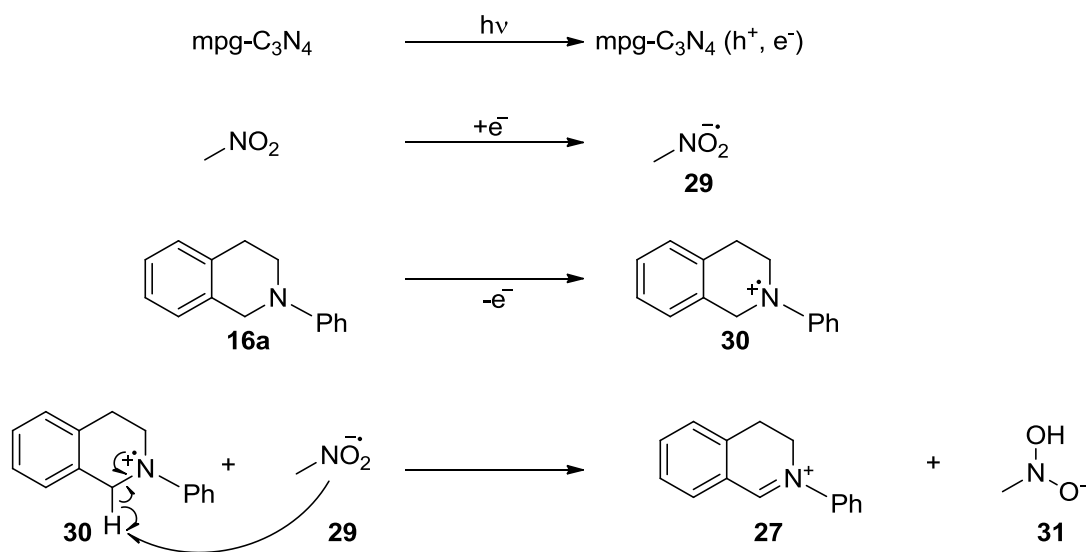
Reaktionsbedingungen: RT, 22 h, 0.25 mmol Substrat, 1 mL Lösungsmittel, 1 bar O₂, mpg-C₃N₄, Lichtquellen: Lampe A: 30 W Energiesparlampe, B: 23 W "cool daylight" Energiesparlampe, C: 60 W "cool daylight" Energiesparlampe, D: 2W Blaue LED; a) 10 eq. MeNO₂, b) 90 °C, c) Isolierte Ausbeute.

Ein weiterer Parameter, mit dem Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit genommen werden kann, ist die verwendete Lichtquelle. Für die vorherigen Versuche wurde jeweils eine herkömmliche 30 W Energiesparlampe mit einer Lichttemperatur von 2700 K verwendet, d.h. einem nahezu kontinuierlichen Emissionsspektrum im sichtbaren Bereich. Das Absorptionsmaximum von mpg-C₃N₄ liegt nahe dem UV-Bereich bei ca. 420 nm, d. h. nur ein geringer Anteil des Lichts kann von dem Photokatalysator effektiv genutzt werden. Die Idee war daher, eine Lampe zu verwenden die eine höhere Lichttemperatur, d.h. ein

hypsochrom verschobenes Emissionsmaximum besitzt, um so die Quantenausbeute für die Reaktion zu steigern. Die Wahl fiel hierbei auf handelsübliche *cool daylight* Energiesparlampen, die eine Lichttemperatur von 6500 K aufweisen, was einem Emissionsmaximum von ca. 445 nm entspricht (berechnet nach dem *Wien'schen* Verschiebungsgesetz $\lambda_{max}(T) = b \frac{1}{T}$ mit der *Wien'schen* Verschiebungskonstante $b = 2897,8 \mu\text{m K}$). Zur Verfügung standen eine 22 W, sowie eine 60 W Energiesparlampe. Wie erwartet zeigte sich, dass die Änderung der Lichtquelle einen Einfluss auf den Umsatz ausübte, so konnte dieser mit der 22 W Energiesparlampe trotz der niedrigeren Leistung leicht auf 83% erhöht werden (Eintrag 5). Durch die Verwendung der 60 W Lampe waren nach der gleichen Zeit sogar 86% des Edukts umgesetzt (Eintrag 6). Zusätzlich wurde eine blaue LED getestet, welche selektiv Licht mit einer Wellenlänge von 468 nm emittiert. Allerdings war der Umsatz mit 45% geringer, was wahrscheinlich auf die deutlich niedrigere Leistung von lediglich 2.8 W zurückzuführen ist (Eintrag 7). Ein Kontrollexperiment unter Ausschluss von Licht führte zu keiner Umsetzung des Edukts. Dies bestätigte noch einmal, dass es sich um eine photokatalysierte Reaktion handelt (Eintrag 8).

Als letztes galt es, den Lösungsmittel-Einfluss auf den Reaktionsverlauf zu testen. Verschiedene Lösungsmittel wurden verwendet, wobei jeweils 10 eq. MeNO₂ (in Bezug auf **16a**) als Nukleophil hinzugegeben wurden. Die Benutzung der aprotischen Lösungsmittel DMF, MeCN und Trifluortoluol (Einträge 9, 10 und 11) führten jeweils zu einer Reaktionsbeschleunigung. So gelang unter Verwendung von MeCN erstmals ein quantitativer Umsatz. Die Befürchtung, dass die Absenkung der Nukleophil-Konzentration auf 10 eq. zu einem Selektivitätsverlust führt, trat kaum ein. Zwar war bei der Verwendung von MeCN erstmals auch das Oxygenierungsprodukt **17** im NMR-Spektrum zu detektieren, jedoch handelte es sich hierbei lediglich um Spuren (< 2%). Das gewünschte Produkt **28a** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in einer sehr guten Ausbeute von 92% isoliert werden. Die Verwendung der protischen Lösungsmittel MeOH und Wasser hingegen hatten keinen beschleunigenden Effekt (Einträge 12 und 13). Während in MeOH ein zu der Reaktion in Nitromethan nahezu identischer Reaktionsverlauf zu beobachten war, war die Umsetzung in Wasser deutlich gehemmt und ein guter Umsatz konnte erst bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 90 °C erreicht werden (Eintrag 14). Bemerkenswert war jedoch, dass in beiden Fällen die Reaktion hoch selektiv ablief und keinerlei Nebenprodukte zu beobachten waren obwohl die beiden Lösungsmittel auch einen nicht zu unterschätzenden nukleophilen Charakter aufweisen ($N(\text{MeOH}) = 7.54$, bzw. $N(\text{H}_2\text{O}) = 5.20$).¹⁰⁰

Nachdem mit MeCN ein geeignetes Lösungsmittel gefunden war, galt es als letztes, die Abhängigkeit der Reaktion vom Oxidationsmittel, d.h. von Sauerstoff zu überprüfen. Es stellte sich heraus, dass auch Luft ausreichte, um die entsprechende Transformation durchzuführen, wobei wie erwartet eine Verlangsamung zu beobachten war (Eintrag 15). Aus erster Sicht überraschend war allerdings, dass das Produkt auch ohne Sauerstoff unter Stickstoffatmosphäre und mit entgastem Lösungsmittel gebildet wurde (Eintrag 16). Zu beachten ist hierbei, dass Nitromethan nicht nur als Nukleophil fungieren kann, sondern unter den hier beschriebenen Bedingungen auch als photokatalysiertes Oxidationsmittel bei gleichzeitiger Reduktion.¹⁰¹ Ein möglicher Mechanismus ist in Schema 14 vorgestellt. Nitro-Gruppen sind in der Regel leicht reduzierbar, so dass eine Ein-Elektron-Reduktion äquivalent dem Sauerstoff zum Nitro-Radikal-Anion **29** gefolgt von einer Ein-Elektron-Oxidation von **16a** zu **30** denkbar ist. Über einen anschließenden Wasserstofftransfer können so das Iminium-Ionen **27** sowie das Anion **31** gebildet werden.

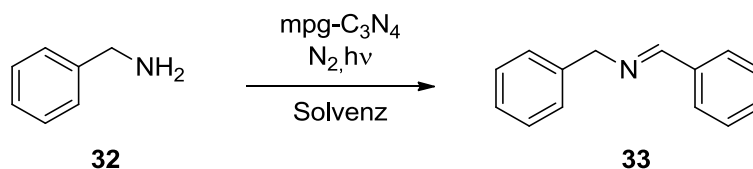


Schema 14: MeNO₂ als mögliches Oxidationsmittel in der Photokatalyse.

Um die oxidative Wirkung von Nitromethan zu belegen, wurden zusätzliche Experimente durchgeführt: Benzylamin **32** konnte in Vorarbeiten im Arbeitskreis *Blechert* photokatalytisch unter Verwendung von mpg-C₃N₄ und Acetonitril in Gegenwart von Sauerstoff zum Amid **33** oxidiert werden. In Abwesenheit von Sauerstoff, d.h. in entgastem Lösungsmittel und unter einer Stickstoffatmosphäre blieb eine Reaktion aus (Tabelle 4, Eintrag 1). Durch die Benutzung von MeNO₂ als Lösungsmittel konnte hingegen ein Umsatz zu Produkt **33** detektiert werden, d.h. **32** wurde oxidiert (Eintrag 2). Unter Lichtausschluss erfolgte erneut

keine Reaktion (Eintrag 3). Auch das nicht nukleophile ^tBuNO₂ konnte als Oxidationsmittel eingesetzt werden, die Umsetzung verlief jedoch etwas langsamer (Eintrag 4).

Tabelle 4: Nitromethan als Oxidationsmittel für die Oxidation von Benzylamin **32**.

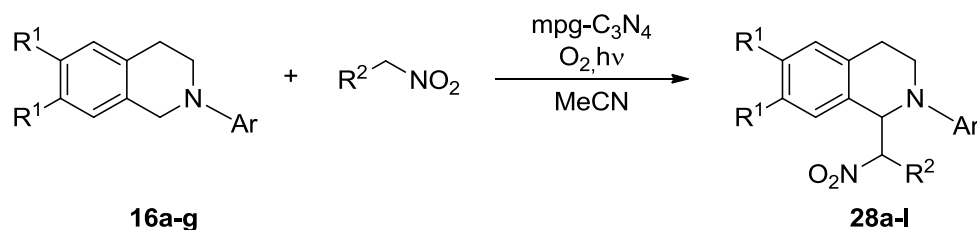


Eintrag	Solvent	Licht	Zeit [h]	Umsatz [%]
1	MeCN	+	22	-
		+	72	-
2	MeNO ₂	+	22	7
		+	72	23
3	MeNO ₂	–	72	-
4	^t BuNO ₂	+	22	5
		+	72	17

Reaktionsbedingungen: 0.5 mmol **32**, 15 mg mpg-C₃N₄, 1 mL entgastes Lösungsmittel, 60 W “cool daylight” Energiesparlampe.

Da insgesamt die Transformationen in Gegenwart von Sauerstoff deutlich schneller abliefen, wurde dieser im Folgenden als Oxidationsmittel verwendet. Mit den so optimierten Reaktionsbedingungen wurde das Substratspektrum untersucht. Dieses geschah in Zusammenarbeit mit *Julian Rieß* im Rahmen seiner Bachelorarbeit und *Moritz Baar* im Rahmen seiner Diplomarbeit.^{99,102}

Zunächst wurde das Substrat und im Anschluss das Nukleophil variiert. Es zeigte sich, dass diverse *N*-Aryl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-Derivate für diese Transformation geeignet waren: elektronenreiche Edukte (Tabelle 5, Einträge 2-5) ließen sich hoch selektiv zu den entsprechenden Nitromethan-substituierten Verbindungen umsetzen, bei den elektronenärmeren Edukten hingegen dominierte zunächst die α-Oxygenierung, die zur Amidbildung führte.

Tabelle 5: Photokatalysierte *Aza-Henry*-Reaktionen diverser Substrate.

Eintrag	Edukt	R ¹	Ar	R ²	Produkt	Ausbeute [%]
1	16a	H	Ph	H	28a	92
2	16b	H	<i>p</i> Tol	H	28b	85
3	16c	H	<i>p</i> MeO-Ph	H	28c	89
4	16d	OMe	Ph	H	28d	91
5	16e	H	<i>p</i> ^t Bu-Ph	H	28e	92
6 ^a	16f	H	<i>p</i> Cl-Ph	H	28f	88
7 ^a	16g	H	<i>p</i> Br-Ph	H	28g	92
8	16a	H	Ph	Me	28h	81
9	16b	H	<i>p</i> Tol	Me	28i	86
10	16c	H	<i>p</i> MeO-Ph	Me	28j	91
11	16d	OMe	Ph	Me	28k	83
12	16a	H	Ph	Et	28l	91

Reaktionsbedingungen: RT, 0.25 mmol Substrat, 1 mL MeCN, 5 eq. Nukleophil, 15 mg mpg-C₃N₄, 22-34 h, 60 W "Cool daylight" Energiesparlampe, 1 bar O₂,
a) MeNO₂ wurde an Stelle von MeCN verwendet.

Durch die Verwendung von MeNO₂ als Lösungsmittel anstelle von MeCN gelang es, diese Nebenreaktion nahezu vollständig zu unterdrücken und die gewünschten Produkte nach säulenchromatographischer Reinigung in sehr guten Ausbeuten zu isolieren (Einträge 6 und 7). Auch die sterisch anspruchsvolleren Nukleophile Nitroethan (Einträge 8-11) und Nitropropan (Eintrag 12) reagierten selektiv zu den gewünschten Zielstrukturen, wobei sich jeweils ein Diastereomergemisch von ca. 2 zu 1 einstellte (bestimmt mittels ¹H-NMR-Analyse, siehe experimenteller Teil).

Zusätzlich wurde die Wiederverwendbarkeit des Katalysators überprüft. Dieses geschah unter den optimierten Reaktionsbedingungen anhand der Umsetzung von **16a** und MeNO₂ zu **28a**. Über 5 Zyklen wurde die Reaktion jeweils nach 22 h abgebrochen, der Katalysator von der Lösung abzentrifugiert und der Umsatz mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Der

Katalysator wurde mit einer 0.2 M wässrigen NaOH-Lösung und EtOH gewaschen und 6 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet bevor er erneut eingesetzt wurde. Bemerkenswerterweise konnte keine Inhibierung des mpg-C₃N₄ beobachtet werden und auch nach dem fünften Zyklus wurde ein quantitativer Umsatz zum Produkt **28a** detektiert (Tabelle 6).

Tabelle 6: Wiederverwendbarkeit des Katalysators für die Reaktion von **16a** und MeNO₂ zu **28a**.

Reaktionszyklus	Umsatz [%] ^a
1	100
2	100
3	98
4	100
5	100

a) mittels ¹H-NMR bestimmt.

Als Maß für die Effektivität eines Photosystems gilt die Quantenausbeute, die angibt wieviel des emittierten Lichts vom Katalysator effektiv genutzt wird und zur Reaktion führt.¹⁰³ Die Quantenausbeute wurde ebenfalls für die Umsetzung von **16a** zu **28a** bestimmt. Anders als die zuvor durchgeführten Reaktionen geschah dies in einem Reaktor mit Quartz-Fenster, welcher mit monochromatischem Licht mit einer Wellenlänge von 425 nm und einer Leistung von 109 W bestrahlt wurde. Die Ansatzgröße entsprach 0.25 mmol. Nach 4 h wurde die Reaktion abgebrochen und ein Umsatz von 59% mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Quantenausbeute konnte anschließend wie folgt errechnet werden:

Die Energie, die durch die Lampe auf die Probe einwirkt entspricht der Intensität ($I = 109 \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-2}$) multipliziert mit der Bestrahlungszeit ($t = 4 \cdot 3600 \text{ s}$) und der Bestrahlungsfläche ($A = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$).

$$\rightarrow E = I \cdot t \cdot A = 109 \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \cdot 4 \cdot 3600 \text{ s} \cdot 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 = 2.3544 \cdot 10^2 \text{ J}$$

Gleichzeitig entspricht die Energie der Anzahl der emittierten Photonen multipliziert mit dem Planck'schem Wirkungsquantum ($h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$) und der Lichtgeschwindigkeit ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$) dividiert durch die Wellenlänge ($\lambda = 425 \cdot 10^{-9} \text{ m}$).

$$\rightarrow E = \frac{n \cdot h \cdot c}{\lambda}$$

So ist es möglich die Anzahl an Photonen die während der Reaktion zur Verfügung standen exakt zu berechnen.

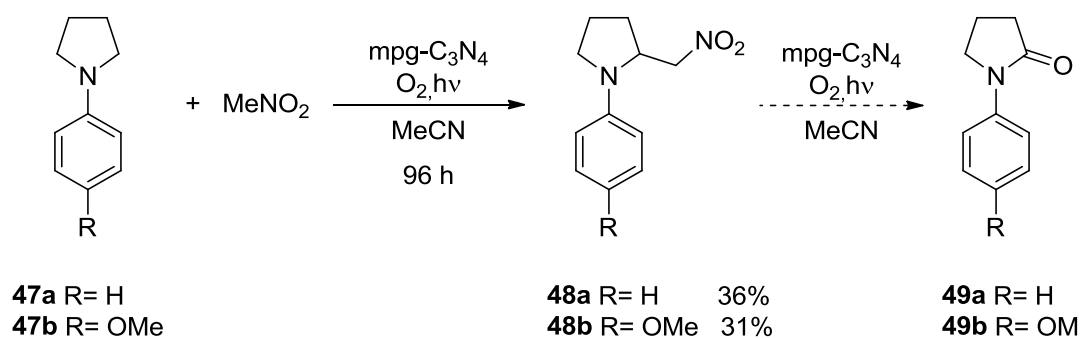
$$\rightarrow n = \frac{E \cdot \lambda}{h \cdot c} = \frac{2.3544 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot 425 \cdot 10^{-9} \text{ m}}{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}} = 0.503 \cdot 10^{21} \triangleq 0.84 \text{ mmol}$$

Es wurden 0.84 mmol Photonen von der Lampe auf die Reaktionslösung übertragen.

Basierend auf dem für die Reaktion vorgeschlagenen Mechanismus wird für jede Stoffumwandlung genau ein Photon benötigt (Ein-Elektron-Reduktion des Sauerstoffs zum Superradikalanion **1**). Nach der Reaktionszeit von 4 h waren 59% des Edukts verbraucht, d. h. 0.1475 mmol **16a** wurden umgesetzt, wofür bei einer 100%igen Quantenausbeute 0.1475 mmol Photonen benötigt würden. Da in diesem Fall jedoch 0.84 mmol Photonen notwendig waren, konnte eine Quantenausbeute von 17.6% berechnet werden.

Nachdem eine Vielzahl an *N*-Aryl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-Derivaten erfolgreich umgesetzt, sowie die Wiederverwendbarkeit des Katalysators gezeigt und die Quantenausbeute ermittelt werden konnten, stellte sich nun die Frage, ob auch andere (tertiäre) Amine für diese Art von Reaktion geeignet sind. Hierzu wurden unter analogen Reaktionsbedingungen diverse kommerziell erhältliche bzw. synthetisierte Amin-Substrate auf ihre Reaktivität getestet. Der Reaktionsverlauf wurde jeweils mittels GC-FID verfolgt und gebildete Produkte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Überraschenderweise stellte sich das Finden weiterer mit Nitroalkanen reagierender Substrate als äußerst schwierig heraus. So konnte für nahezu keines der Substrate eine Addition des Nitroalkans detektiert werden. Es wurde jeweils ein Experiment mit MeCN und eins mit MeNO₂ als Lösungsmittel durchgeführt. Eine Übersicht über die synthetisierten und getesteten Substrate **34** - **46** ist im experimentellen Teil dieser Arbeit (Kapitel III, S 119) zu finden.

Einzig das phenylsubstituierte Pyrrolidin **47a** erwies sich als beschränkt reaktiv, jedoch waren nach drei Tagen lediglich 45% des Edukts umgesetzt und das Produkt **48a** konnte in einer mäßigen Ausbeute von 36% isoliert werden (Schema 15). Diese konnte durch längere Reaktionszeiten nicht weiter gesteigert werden, da das Produkt unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil war und sich mit der Zeit zum Amid **49a** umsetzte. Eine Umsetzung des Methoxy-substituierten Substrats **47b** lieferte **47b** eine vergleichbare Ausbeute von 31% nach der gleichen Zeit.



Schema 15: Photo-Aza-Henry-Reaktion von **47** zu **48** mit gleichzeitiger Zersetzung zu **49**.

Zufriedenstellende Ergebnisse konnten somit nur für *N*-Aryl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-Derivate erzielt werden. Da es sich hierbei jedoch um ein in der Synthesechemie bedeutendes Strukturmotiv handelt, das sich in einer Vielzahl von Natur- und Wirkstoffen wiederfindet (Abbildung 8), bestand trotzdem ein Interesse, diese photokatalysierten oxidativen C-C-Kupplungsreaktionen weiterzuverfolgen.

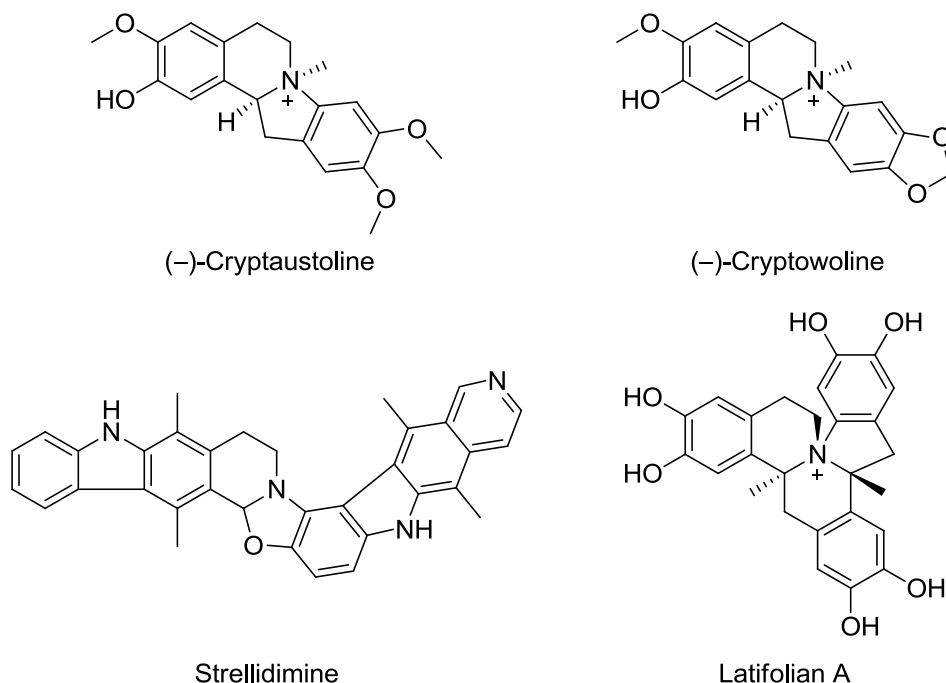
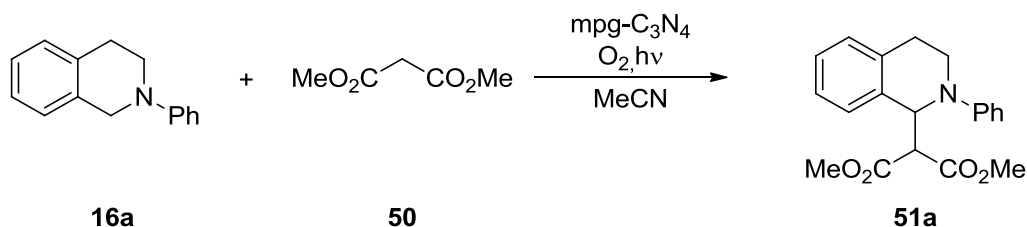


Abbildung 8: Alkaloide auf der Basis von *N*-Aryl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin.

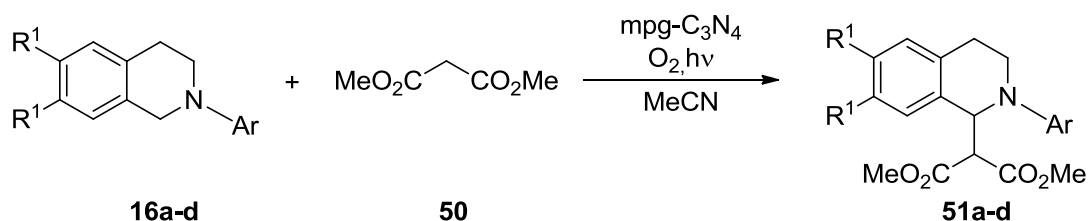
Hierzu wurde untersucht, inwieweit das Spektrum an einsetzbaren Nukleophilen erweiterbar ist. Dimethylmalonat **50**, das eine ähnliche Nukleophilie wie MeNO₂ aufweist (N= 18.22),⁹⁶ wurde als erstes unter analogen Bedingungen getestet, wobei ein Überschuss von 5 eq. **50** verwendet wurde. Als Substrat diente zunächst Substrat **16a** (Schema 16).



Schema 16: Photochemische Umsetzung von **16a** mit **50** zu **51a**.

DC Kontrolle der Reaktionslösung zeigte eine selektive Produktbildung. Nach 22 h war sämtliches Edukt verbraucht und ein ¹H-NMR-Spektrum der Rohlösung bestätigte, dass nahezu ausschließlich das gewünschte Additionsprodukt **51a** gebildet wurde. Die anschließende Reinigung von **51a** erwies sich jedoch aufgrund der Instabilität des Produkts als schwierig. Eine säulenchromatographische Isolierung führte zu hohen Verlusten. Selbst unter Stickstoffatmosphäre konnten so maximal Ausbeuten von 22% isoliert werden. Es wurde angenommen, dass das Produkt unter den gegebenen Bedingungen eine Retro-Mannich Reaktion unter Rückbildung des Iminium-Ions **27** durchführt, welches im Anschluss mit der Silicaoberfläche, Sauerstoff oder Wasser reagieren kann.

Die Isolierung des Produkts mittels Kugelrohr-Destillation hingegen führte zu keiner Zersetzung des Produkts und es gelang **51a** in einer Ausbeute von 83% zu erhalten (Tabelle 7, Eintrag 1). Es muss hierbei erwähnt werden, dass das Produkt derart instabil ist, dass es sich mit der Zeit sogar bei Aufbewahrung unter N₂ im Tiefkühler bei -21°C zersetzte, so musste eine Charakterisierung rasch erfolgen. Als Zersetzungsprodukte wurden erneut das Amid **17**, d.h. das α-Oxygenierungsprodukt gebildet.

Table 7. Oxidative Kupplung verschiedener *N*-Aryltetrahydroisochinoline mit Dimethylmalonat.

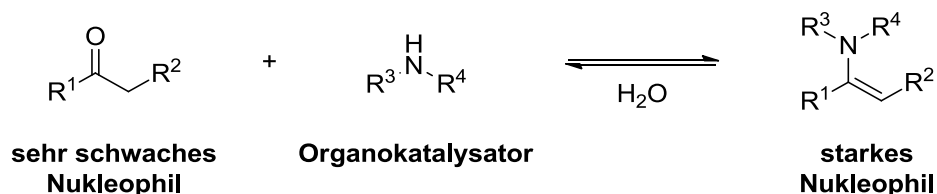
Eintrag	Edukt	R ¹	Ar	Produkt	Ausbeute[%]
1	16a	H	Ph	51a	84
2	16b	H	<i>p</i> Tol	51b	65
3	16c	H	<i>p</i> MeO-Ph	51c	92
4	16d	OMe	Ph	51d	77

Reaktionsbedingungen: RT, 0.25 mmol Substrat, 1 mL MeCN, 5 eq. **50**, 15 mg mpg-C₃N₄, 60 W "Cool daylight" Energiesparlampe, 1 bar O₂, Reaktionszeit: 22h.

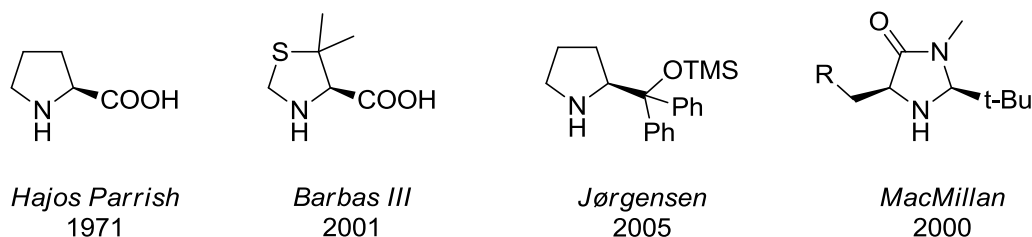
Auch weitere Substrate ließen sich selektiv zu den gewünschten Produkten umsetzen. Diese wiesen jedoch eine vergleichbar hohe Instabilität auf, was zu leicht verminderten Ausbeuten führte (Einträge 2 und 4). **51d** bildete hierbei eine Ausnahme bei dem die Aufarbeitung nahezu Verlustfrei durchgeführt werden konnte (Eintrag 3).

1.1.2.4. Dual-Katalysierte C-C-Bindungsknüpfungen mittels Organokatalyse

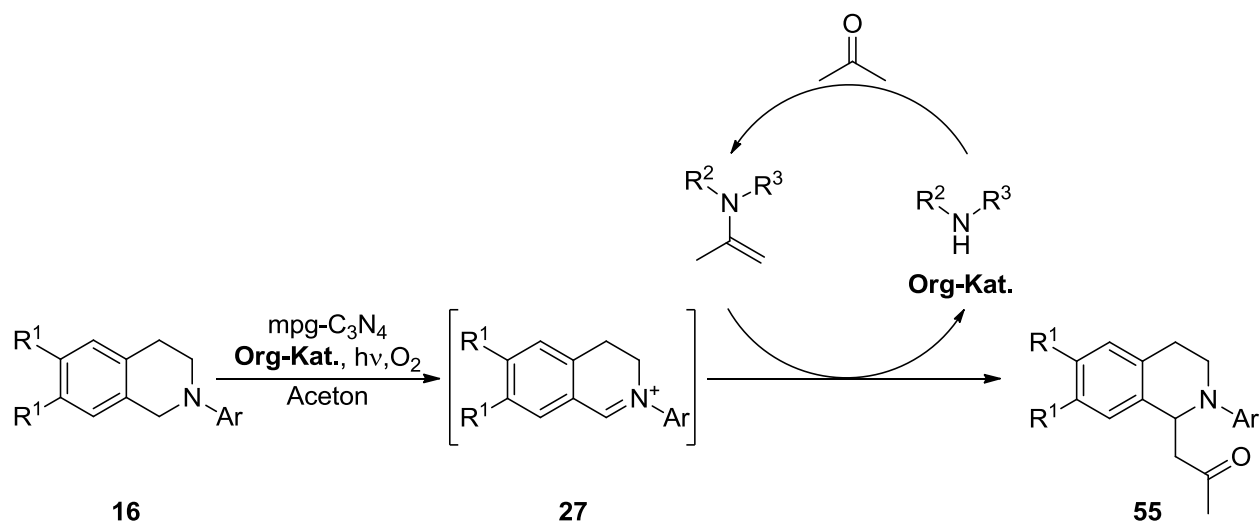
Neben den bereits beschriebenen Nitroalkanen und Dimethylmalonat weisen auch Enamine eine ausgeprägte Nukleophilie auf und kamen daher als Verknüpfungspartner in Frage. Enamine können *in situ* durch die Kondensation einer Carbonylgruppe mit einem Amin erzeugt werden. Da es sich hierbei um einen reversiblen Prozess handelt, können so auf einfachem Weg durch die Zugabe von katalytischen Mengen eines sekundärenamins (Organokatalysator) Aldehyde und Ketone zu Nukleophilen umgewandelt werden (Schema 17).¹⁰⁴ Zusätzlich kann durch die Verwendung chiraler Amine eine Enantioinduktion auf das Substrat ausgeübt werden, um enantioselektive Transformationen zu ermöglichen.

**Schema 17:** Erzeugung von Enaminen als starke Nukleophile.

Dieses Prinzip ist nicht neu, sondern findet bereits in einer Vielzahl von Reaktionen unter dem Sammelbegriff Enaminkatalyse ihre Anwendung. In den letzten Jahren haben sich hierbei vor allem die cyclische Aminosäure Prolin und deren Derivate sowie die von *MacMillan et al.* entwickelten Imidazolidinone etabliert (Abbildung 9).¹⁰⁵

**Abbildung 9:** Typische Organokatalysatoren für die Enaminkatalyse.

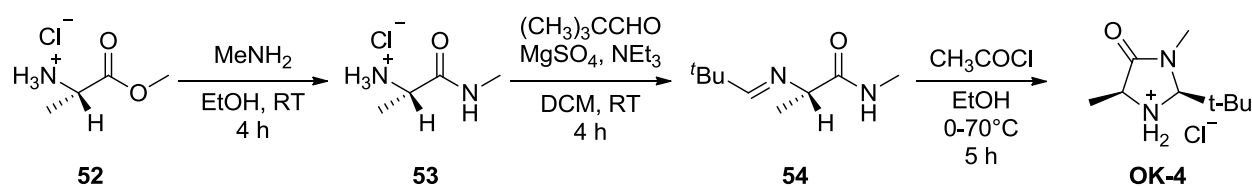
Eine Kombination dieser Enaminkatalyse mit der oxidativen Generierung von Iminium-Ionen wurde erst kürzlich von *Klussmann et al.* und parallel zu den hier vorgestellten Ergebnissen von *Rüping et al.* veröffentlicht wobei L-Prolin und jeweils ein Vanadium bzw. Rutheniumkomplex verwendet wurden, um Aceton nukleophil an Tetrahydroisochinolin-Derivate zu addieren.^{80,106} Es sollte nun getestet werden, ob die Verwendung des heterogenen, recyclebaren mpg-C₃N₄ ebenfalls möglich ist und damit eine kostengünstige und einfach handhabbare Alternative darstellt.



Schema 18: Dual-katalytische oxidative *Mannich*-Reaktion.

So sollte das Kohlenstoffnitrid erneut als Photokatalysator die Oxidation ermöglichen, während ein entsprechendes sekundäres Amin als Organokatalysator *in situ* das Enamin bildet, welches nukleophil an das Iminium-Ion addieren kann (Schema 18). Um eine selektive Produktbildung zu erhalten, müssen die beiden Katalysezyklen perfekt miteinander harmonisieren. Ist die Oxidation schneller als die Bildung des Enamins, so ist zu erwarten, dass als Hauptreaktion die Addition des Hydroperoxid-Anions **4**, welches im Vergleich zu einem Keton bzw. einem Aldehyd das stärkere Nukleophil ist, stattfindet. Sollte jedoch die Oxidation zu langsam sein, so besteht die Gefahr, dass die eingesetzten Carbonylverbindungen mit sich selbst reagieren und nicht mit dem Substrat.

Verschiedene Organokatalysatoren **OK-1** – **OK-4** wurden daher auf ihre Anwendbarkeit überprüft. Hierbei waren **OK-1** – **OK-3** kommerziell erhältlich wohingegen **OK-4** nach einer Vorschrift von *MacMillan et al.* in 3 Stufen ausgehend von L-Allaninmethylester-Hydrochlorid **52** in einer Gesamtausbeute von 64% synthetisiert werden konnte (Schema 19).¹⁰⁷



Schema 19: Synthese von **OK-4** nach *MacMillan et al.*¹⁰⁷

Jeweils wurde **16a** als Substrat und Aceton sowohl als Lösungsmittel als auch als Kupplungspartner verwendet. Es zeigte sich, dass das gewünschte Produkt mit sämtlichen getesteten sekundären Aminen **OK-1** – **OK-4** gebildet wurde, allerdings variierte die Selektivität deutlich (Tabelle 8). Der Umsatz der Reaktion sowie das Produktverhältnis **55a:17** wurde jeweils mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Der achirale Katalysator **OK-1** lieferte nach einer Reaktionszeit von 22 h einen Umsatz von 43%, wobei nahezu ausnahmslos das gewünschte Produkt **55a** gebildet wurde, das Nebenprodukt **17** dagegen nur in Spuren (Eintrag 1). Unter Verwendung von L-Prolin **OK-2**, konnte die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichbleibender Selektivität deutlich gesteigert werden (Eintrag 2). So konnte nach 22 h ein quantitativer Umsatz zu **55a** beobachtet werden.

Tabelle 8: Screening verschiedener Organokatalysatoren.

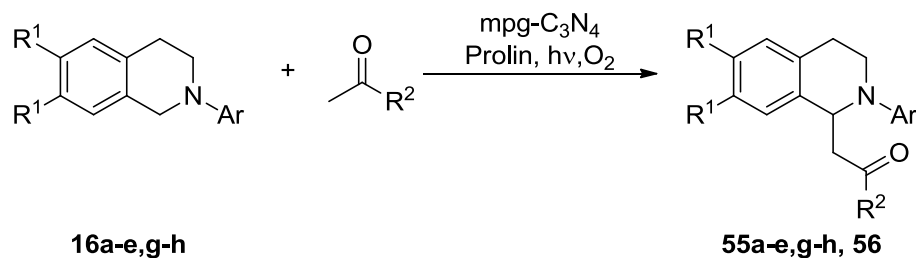
16a			55a	17
Eintrag	1	2	3	4
Org. Kat.				
	OK-1	OK-2	OK-3	OK-4
Zeit [h]	22 h	22 h	6 h	6 h
Umsatz	43%	100%	28%	81%
55a:17	>20:1	>20:1	1:1	1:7.8

Reaktionsbedingungen: RT, 0.25 mmol Substrat, 1 mL Aceton, 20 mol% **OK**, 15 mg mpg-C₃N₄, 22 h, 60 W "Cool daylight" Energiesparlampe, 1 bar O₂.

Die Verwendung der Katalysatoren **OK-3** bzw. **OK-4** führten hingegen zu keiner Verbesserung. Proben, die nach 6 h entnommen wurden, zeigten für **OK-3** eine vermehrte Bildung des Nebenprodukts **17**, das Produktverhältnis konnte bei einem Umsatz von 28% auf 1:1 bestimmt werden (Eintrag 3). Unter Verwendung von **OK-3** konnte in der gleichen Zeit zwar der Umsatz deutlich gesteigert werden (81%), jedoch war in diesem Fall das

unerwünschte Amid **17** das Hauptprodukt (Eintrag 4). Aus diesem Befund ließ sich schließen, dass entweder das entsprechende Enamin nicht nukleophil genug war oder die Enaminbildung in diesem Fall zu langsam abläuft und somit die Konzentration des Nukleophils während der Reaktion zu gering ist.

Für den besten Katalysator **OK-2** wurde zusätzlich überprüft, ob durch Variation des Lösungsmittels wie bei der Reaktion von **16a** zu **28a** eine Beschleunigung erzielt werden kann. Dieses war nicht der Fall. Die Verwendung von MeCN, Trifluortoluol, DMF bzw. MeOH führten jeweils zu reduzierten Umsätzen. Somit wurde für die weiteren Reaktionen jeweils Aceton als Lösungsmittel verwendet. Testreaktionen ohne Licht bzw. Katalysator oder Sauerstoff fielen jeweils negativ aus. Da es sich bei **OK-2** um einen chiralen Katalysator handelt, wurde weiterhin überprüft ob eine Enantioinduktion auf die Reaktion stattfindet, d.h. ein Enantiomer bevorzugt gebildet wird. Hierzu wurde das Produkt **55a** isoliert, was mit einer Ausbeute von 94% gelang, und mittels chiraler HPLC der Enantiomerenüberschuss (*ee*) bestimmt. Eine racemische Gegenprobe konnte unter Benutzung von Katalysator **OK-1** isoliert werden. Es zeigte sich, dass die Reaktion nicht enantioselektiv ablief - das erhaltene Produkt **55a** lag nahezu racemisch vor (*ee* < 1%). Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wurde anschließend die Anwendbarkeit dieser Methodik auf weitere Substrate überprüft (Tabelle 9). Erneut war es möglich, eine Vielzahl von Aryl-substituierten Tetrahydroisochinolin-Derivaten in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den gewünschten Produkten umzusetzen. Allerdings zeigte sich auch hier, dass das Substratspektrum auf diese Verbindungsklasse limitiert ist, Versuche mit weiteren tertiären Aminen schlugen fehl. Weiterhin war auch die Auswahl an Carbonylverbindungen als Nukleophile stark eingeschränkt. So konnten gute Ergebnisse nur mit Aceton erzielt werden, bereits die Verwendung von 2-Butanon (Eintrag 2) führte zu erheblichen Ausbeuteeinbußen. Für **55b** wurde noch einmal überprüft ob eine Enantioselektivität vorliegt und der *ee* bestimmt. Zwar war eine leichte Enantiodiskriminierung zu beobachten (*ee*(**55b**) = 8.5%) diese war jedoch so gering, dass weitere Untersuchungen nicht aussichtsreich erschienen.

Tabelle 9. Dual-katalysierte Photo-Mannich-Reaktionen.

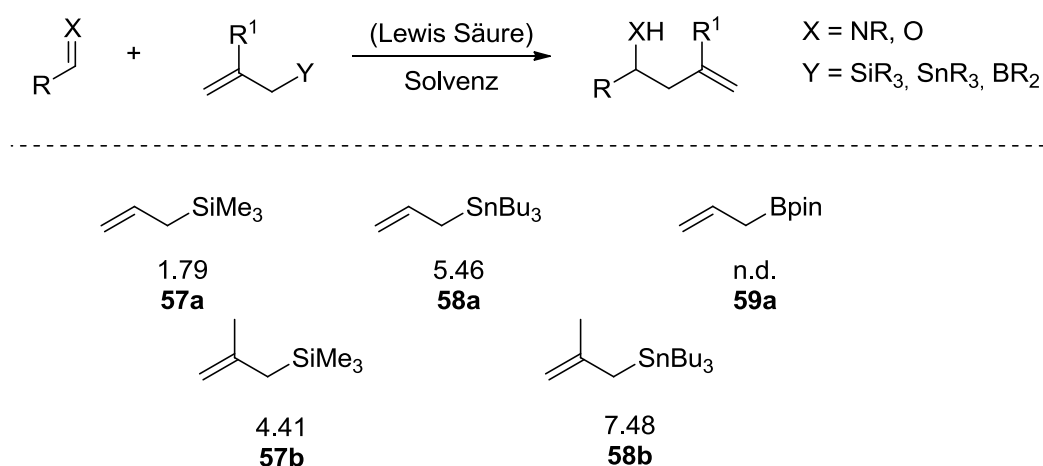
Eintrag	Edukt	R ¹	Ar	R ²	Produkt	Ausbeute [%]
1	16a	H	Ph	Me	55a	94
2	16a	H	Ph	Et	56	44
3	16b	H	<i>p</i> Tol	Me	55b	80
4	16c	H	<i>p</i> MeO-Ph	Me	55c	78
5	16d	OMe	Ph	Me	55d	73
6	16e	H	<i>p</i> ^t Bu-Ph	Me	55e	71
7	16g	H	<i>p</i> Br-Ph	Me	55g	88
8	16h	H	<i>m</i> CF ₃ -Ph	Me	55h	61

Reaktionsbedingungen: RT, 0.25 mmol Substrat, 1 mL Aceton, 20 mol% Prolin, 15 mg mpg-C₃N₄, 22-34 h, 60 W "Cool daylight" Energiesparlampe, 1 bar O₂.

So kann abschließend gesagt werden, dass mit der Nutzung von L-Prolin **OK-1** als Organokatalysator ein sehr gut miteinander harmonisierendes Dual-Katalyse-System entwickelt werden konnte. Anwendungen, für enantioselektive Transformationen waren jedoch, trotz der Verwendung eines chiralen Katalysators nicht möglich.

1.1.2.5. C-C-Bindungsknüpfungen mit „schwachen“ Nukleophilen

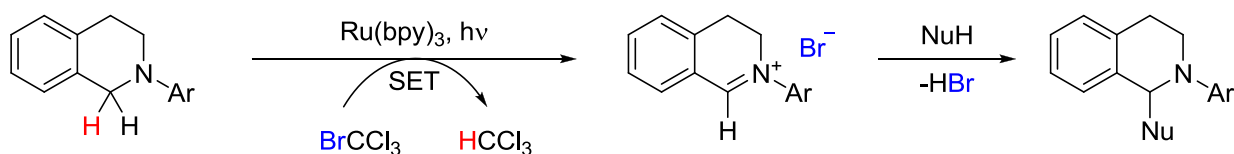
Eine der meistgenutzten C-C-Knüpfungsreaktionen stellt die *Sakurai*-Reaktion dar.^{108,109} Sie beschreibt die direkte Allylierung von Iminen bzw. Carbonylverbindungen mit Hilfe von nukleophilen Allylübertragungsreagenzien wie z.B. Allylsilanen, -boranen oder -stannanen (Schema 20).



Schema 20: Die *Sakurai*-Reaktion mit einer Auswahl von Nukleophilen (Der Zahlenwert unter den Strukturen gibt jeweils den entsprechenden Nukleophilie-Wert an).⁹⁵

Die entstehenden Homoallylamine bzw. Alkohole sind wertvolle Intermediate in der Synthese von Natur- und Wirkstoffen, was sich im anhaltenden Interesse an der Entwicklung neuer, effektiver und milder Prozesse widerspiegelt.^{110,111} Als mögliches neues Verfahren könnte auch das Prinzip der photokatalysierten oxidativen C-C-Bindungsknüpfung in Frage kommen, welches sich in den zuvor beschriebenen Beispielen durch sehr milde Reaktionsbedingungen gepaart mit guten bis exzellenten Selektivitäten bzw. Ausbeuten ausgezeichnet hatte. Ein Problem könnte jedoch die relativ niedrige Nukleophilie der Metallorganyle darstellen. In den vorherigen Kapiteln wurden jeweils Nukleophile verwendet, die eine höhere Nukleophilie als das während der Reaktion gebildete Hydroperoxid-Anion **4** aufweisen, was zu einer Unterdrückung der Nebenreaktion zu Amid **17** beitrug. Es galt nun zu testen, ob diese Methodik auch für schwächere Nukleophile selektiv durchgeführt werden kann oder in diesem Fall die Bildung von **17** dominiert.

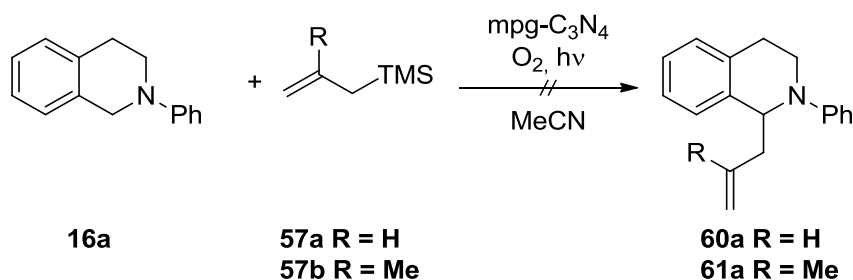
Erste Untersuchungen zur Addition solcher Nukleophile an tertiäre Amine wurden 2012 von *Stephenson et al.* veröffentlicht.¹¹² Unter Verwendung des Photokatalysators Ru(bpy)₃ war eine selektive Umsetzung von Aryl-substituierten Tetrahydroisochinolinderivaten mit einer Vielzahl unterschiedlicher Kupplungspartner in moderaten bis guten Ausbeuten möglich. Dieses gelang jedoch nur durch den Austausch des Oxidationsmittels, d.h. Sauerstoff wurde durch das photokatalytisch ebenfalls leicht reduzierbare BrCCl₃ ersetzt. Über eine Ein-Elektron-Reduktion zerfällt BrCCl₃ in ein Br⁻-Anion und ein ·CCl₃-Radikal, welches analog dem Superoxidradikal-Anion **1** ein Wasserstoffatom vom Substrat abstrahieren kann (Schema 21).



Schema 21: Photokatalytische Oxidation von **16** unter Verwendung von BrCCl₃ nach *Stephenson et al.*¹¹²

Neben ihrer vielfältigen Anwendbarkeit birgt diese Reaktionsvorschrift jedoch auch große Nachteile: Zum einen wird hier Sauerstoff, das wohl kostengünstigste und umweltverträglichste Oxidationsmittel gegen das giftigere und teurere BrCCl₃ ausgetauscht. Zum anderen handelt es sich bei dieser Reaktion um einen zweistufigen Prozess, d.h. zunächst wird photokatalytisch das Iminium-Ion gebildet und erst im Anschluss unter Ausschluss von Licht das Nukleophil hinzugegeben. Da eine solche Reaktionsführung wenig wirtschaftlich ist, ist eine aerobe einstufige Alternative von großem Interesse. Es sollte daher untersucht werden, ob dies mit der Verwendung von mpg-C₃N₄ als Photokatalysator und durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen realisierbar ist.

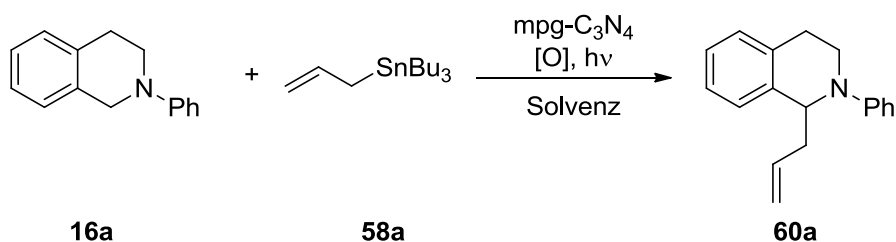
Als Testreaktion wurde zunächst die Umsetzung von **16a** mit Trimethylallylsilan (**57a**) zu **60a** gewählt. Die Reaktionsführung entsprach hierbei exakt der Umsetzung von **16a** mit MeNO₂ zu **28a** (Kapitel 1.1.2.3).



Schema 22: Testreaktionen von **16a** mit **57a** bzw. **57b** zu **60a** und **60b**.

Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC und GC-FID verfolgt. Es zeigte sich, dass unter den gewählten Bedingungen kein **60a** sondern selektiv das Amid **17** gebildet wurde (Schema 22). Als Grund hierfür ist anzunehmen, dass die Addition im Vergleich zur Oxidation deutlich langsamer abläuft, was zur Folge hat, dass das Hydroperoxid-Anion **4** als Konkurrenzreaktion in hohen Konzentrationen gebildet wird und so die entsprechende

Oxygenierung stattfindet. Um dem entgegenzuwirken wurden zunächst reaktivere Allylübertragungsreagenzien auf ihre Anwendbarkeit getestet. Der Erfolg blieb jedoch aus. Auch die Verwendung des nukleophileren Silans **57b** führte lediglich zur Amidbildung. Auf Grund dieser negativen Ergebnisse wurde zusätzlich das Tributylallylzinn **58a** als noch reaktiveres, allerdings auch giftigeres Reagenz getestet. Erneut bildete sich jedoch selektiv **17** anstelle des gewünschten Produkts (Tabelle 10, Eintrag 1). Eine weitere Möglichkeit, um die Konzentration von **4** während der Reaktion so gering wie möglich zu halten, ist es, die Oxidation zu verlangsamen. Dieses sollte zunächst durch die Reduktion der Katalysatorbeladung von 15 mg/0.25 mmol auf 5 mg/0.25 mmol erreicht werden. Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen zeigte diese Änderung einen positiven Einfluss, und es waren erstmalig Spuren des Produkts **60a** im ¹H-NMR-Spektrum sichtbar (Eintrag 2). Eine Erniedrigung auf 2.5 mg/0.25 mmol hatte keinen weiteren Effekt, dafür führte der Austausch des Oxidationsmittels von elementarem Sauerstoff zu Luft zu einer erheblichen Verbesserung der Selektivität. So konnte ein Umsatz von 41% zu **60a** im ¹H-NMR-Spektrum detektiert werden (Eintrag 3). Als weiterer Faktor wurde untersucht, ob durch den Wechsel des Lösungsmittels eine zusätzliche Selektivitätssteigerung erzielt werden kann. Die Verwendung polarer, aprotischer Lösungsmittel führte in den zuvor beschriebenen Beispielen zu schnellen Umsätzen, wohingegen protische Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeit senkten. Dieser Trend bestätigte sich hier erneut: So setzte sich **16a** in Gegenwart von Aceton bzw. NMP zwar schnell um, allerdings nahezu ausschließlich zu Amid **17** (Einträge 4 und 5). Das vergleichsweise weniger polare Trifluortoluol hingegen führte zu einer leichten Umsatzsteigerung von **60a** zu 50% (Eintrag 6). Das beste Ergebnis wurde in dem protischen MeOH erzielt. So war **60a** erstmalig das Hauptprodukt der Transformation und konnte in einer guten Ausbeute von 64% isoliert werden (Eintrag 7). Das ebenfalls protische Wasser hingegen lieferte **60a** lediglich in 41% Ausbeute (Eintrag 8). Durch Verdünnung der MeOH-Reaktionslösung konnte die Ausbeute auf 72% gesteigert werden (Eintrag 8). Weiterhin wurde versucht, eine Verlangsamung der Oxidation und somit eine Selektivitätssteigerung durch die Verwendung einer Sauerstoff/Stickstoff-Mischung (1% Sauerstoff) anstelle von Luft als Oxidationsmittel zu erhalten. Dieses gelang zwar, jedoch waren die nach der Beendigung der Reaktion erhaltenen Ausbeuten nicht reproduzierbar und variierten zwischen 72% und 95% (Eintrag 10). Eine reproduzierbare Verbesserung konnte durch die Erhöhung des Überschusses von **58a** auf 4 eq. erhalten werden und so gelang es schließlich **60a** in einer exzellenten Ausbeute von 93% zu isolieren (Eintrag 11). In einem Kontrollexperiment unter Stickstoff-Atmosphäre wurde kein Umsatz des Edukts detektiert (Eintrag 12).

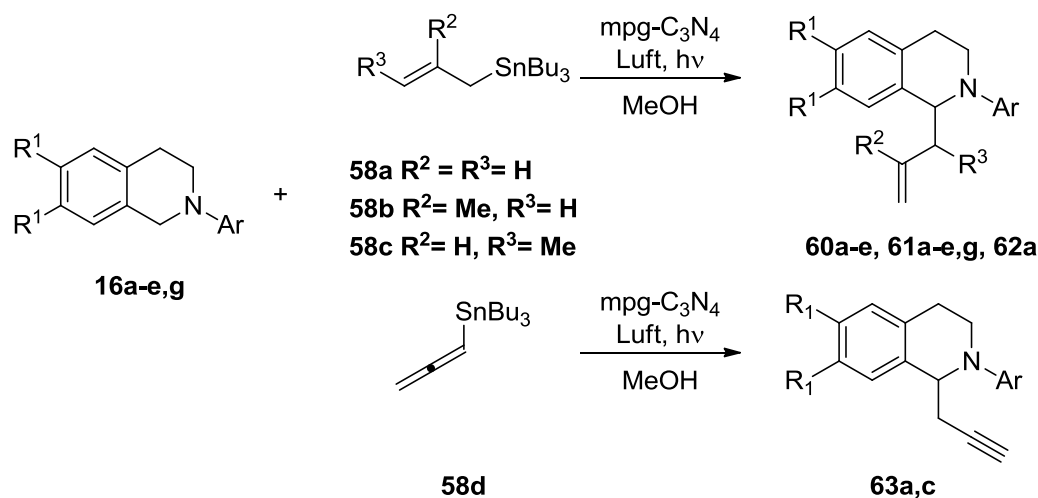
Table 10: Optimierung der mpg-C₃N₄ katalysierten Allylierung.

Eintrag	Solvent	c[mmol/mL]	mpg-C ₃ N ₄ [mg]	[O]	Ausbeute [%]
1	MeCN ^a	0.25	15	O ₂	-
2	MeCN	0.25	5	O ₂	Spuren
3	MeCN	0.25	5	Luft	41 ^a
4	Aceton	0.25	5	Luft	Spuren
5	NMP	0.25	5	Luft	-
6	C ₆ H ₅ CF ₃	0.25	5	Luft	50 ^a
7	MeOH	0.25	5	Luft	64 ^b
8	H ₂ O	0.25	5	Luft	43 ^a
9	MeOH	0.0625	5	Luft	72 ^b
10	MeOH	0.0625	5	1% O ₂	bis zu 95 ^b
11 ^c	MeOH	0.0625	5	Luft	93 ^b
12 ^{c,d}	MeOH	0.0625	5	-	-

Reaktionsbedingungen: RT, 0.25 mmol **16a**, 0.5 mmol **58a**, 1 mL Solvenz, 1 bar Oxidationsmittel, mpg-C₃N₄, 60 W "cool daylight" Energiesparlampe;

a) Ausbeute mittels ¹H-NMR bestimmt; b) Ausbeute nach chromatographischer Isolierung; c) 1 mmol **58a** wurden verwendet; d) die Reaktion wurde in entgastem Lösungsmittel unter einer N₂-Atmosphäre durchgeführt.

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen galt es nun die Diversität dieser Methodik zu überprüfen. Hierzu wurde zunächst das Substrat variiert und im Anschluss das Stannan (Tabelle 11). Alle getesteten Substrate ließen sich in guten bis sehr guten Ausbeuten allylieren. Hierbei war eine akkurate Umsatzkontrolle mittels DC zwingend erforderlich. Sobald sämtliches Edukt verbraucht war, musste die Reaktion sofort gestoppt und das jeweilige Produkt isoliert werden, da verlängerte Reaktionszeiten zu einer Zersetzung und damit einer deutlichen Ausbeuteverringerung führten. Eine längere Lagerung der allylsubstituierten Tetrahydrochinolin-Derivate war aufgrund ihrer Instabilität auch nicht unter N₂ bei -21 °C möglich.

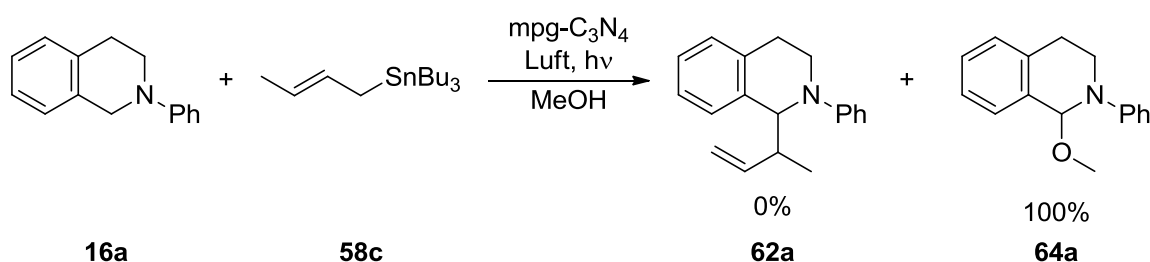
Tabelle 11. mpg-C₃N₄ katalysierte Photo-Sakurai-Reaktionen.

Eintrag	Edukt	R ¹ / Ar	Stannan	Produkt	Ausbeute [%]
1	16a	H/Ph	58a	60a	93
2	16b	H/ <i>p</i> Tol	58a	60b	70
3	16c	H/ <i>p</i> OMe-Ph	58a	60c	83
4	16d	OMe/Ph	58a	60d	65
5	16e	H/ <i>p</i> ^t Bu-Ph	58a	60e	79
6 ^a	16a	H/Ph	58b	61a	93
7 ^a	16b	H/ <i>p</i> Tol	58b	61b	96
8 ^a	16c	H/ <i>p</i> OMe-Ph	58b	61c	71
9 ^a	16d	OMe/Ph	58b	61e	89
10 ^a	16e	H/ <i>p</i> ^t Bu-Ph	58b	61e	83
11 ^a	16g	H/ <i>p</i> Br-Ph	58b	61g	75
12	16a	H/Ph	58d	63a	83
13	16c	OMe/Ph	58d	63c	89
14	16a	H/Ph	58c	62a	0

Reaktionsbedingungen: RT, 0.25 mmol Substrat, 1.0 mmol Stannan, 4 mL MeOH, Luft, 5 mg mpg-C₃N₄, 60 W "cool daylight" Energiesparlampe, Reaktionszeiten: 6-16 h; a) 0.5 mmol Stannan wurden verwendet.

Wie in den Kapiteln zuvor ließen sich diverse Substrate in guten bis sehr guten Ausbeuten (65-93%) zu den entsprechenden Produkten umsetzen (Einträge 1-5). Stannan **58b** weist im Vergleich zu **58a** eine erhöhte Nukleophilie auf, was sich auch in den Reaktionen widerspiegelte. So genügte eine Verwendung von 2 eq. **58b**, um die entsprechenden Transformationen mit zum Teil deutlich erhöhten Ausbeuten durchzuführen (Einträge 6-11).

Zusätzlich wiesen die Produkte eine höhere Stabilität auf und ließen sich problemlos über einen längeren Zeitraum bei -21°C lagern. Auch Allenylstannan (**58d**) ließ sich in sehr guten Ausbeuten zu den jeweiligen Homopropargylaminen umsetzen, wobei wie bei **58a** 4 eq. benötigt wurden und sich die Produkte durch eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Licht und Sauerstoff auszeichneten (Einträge 12 und 13). Das sterisch anspruchsvollere Crotylstannan (**58c**) hingegen war als Nukleophil nicht geeignet (Eintrag 14), stattdessen wurde ausschließlich das Addukt **64a** gebildet, welches aus der Addition von MeOH an **16a** hervorging (Schema 23). Verlängerte Reaktionszeiten führten zur Zersetzung von **16a** unter Ausbildung von Amid **17**.



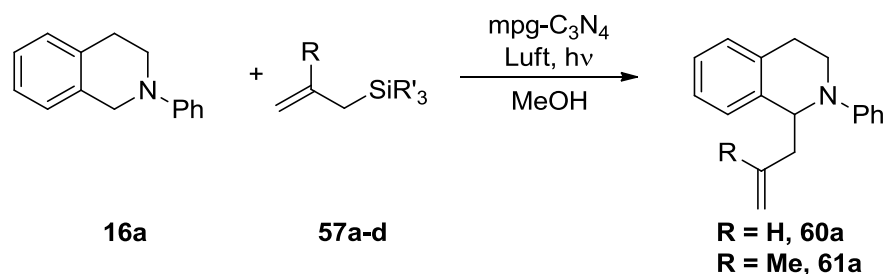
Schema 23: Beobachtete Nebenreaktion bei der Umsetzung von **16a**.

Somit konnte am Beispiel der Allylstannane **58a**, **58b** und **58d** gezeigt werden, dass auch schwächere Nukleophile ($N \gg 15$) durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen, für die photoinduzierte oxidative C-C-Bindungsküpfung in Frage kommen. Ein Nachteil der hier beschriebenen Reaktionen darf jedoch nicht verschwiegen werden: Stannane stellten sich zwar als exzellente Allylübertragungsreagenzien heraus, allerdings ist diese Verbindungsklasse aufgrund ihrer hohen Toxizität mit großer Vorsicht zu handhaben und ihre Nutzung widerspricht der Idee durch die Verwendung von Licht, Luft und mpg-C₃N₄ umweltverträgliche, auch großtechnisch anwendbare Prozesse zu entwickeln. Daher wurden im Folgenden alternative, weniger giftige Reagenzien auf ihre Anwendbarkeit überprüft.

Es wurden daher noch einmal die Silane **57a** und **57b** unter den nun optimierten Reaktionsbedingungen getestet (Tabelle 12). Wie bei Stannan **58c** konnte keine Allylierung beobachtet werden, sondern ausschließlich die Bildung von Addukt **64a** (Einträge 1 und 2). Die Reaktivität von Allylsilanen kann u.a. durch die Wahl der Reste an der Silylgruppe gesteuert werden. Es wurde daher analysiert, ob durch die Wahl eines geeigneten Restes der nötige Reaktivitätsanstieg erzielt werden kann (Einträge 3-5).⁹⁴

Dieses war jedoch nicht der Fall und sogar unter Verwendung des Supersilans Allyltri(trimethylsilyl)silan (**57e**), welches aufgrund der Ähnlichkeit in der Reaktivität oft als Allyltributylstannan-Ersatz eingesetzt wird, konnte kein Umsatz zu **60a** detektiert werden (Eintrag 5).

Tabelle 12: Photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion mit Allylsilanen.

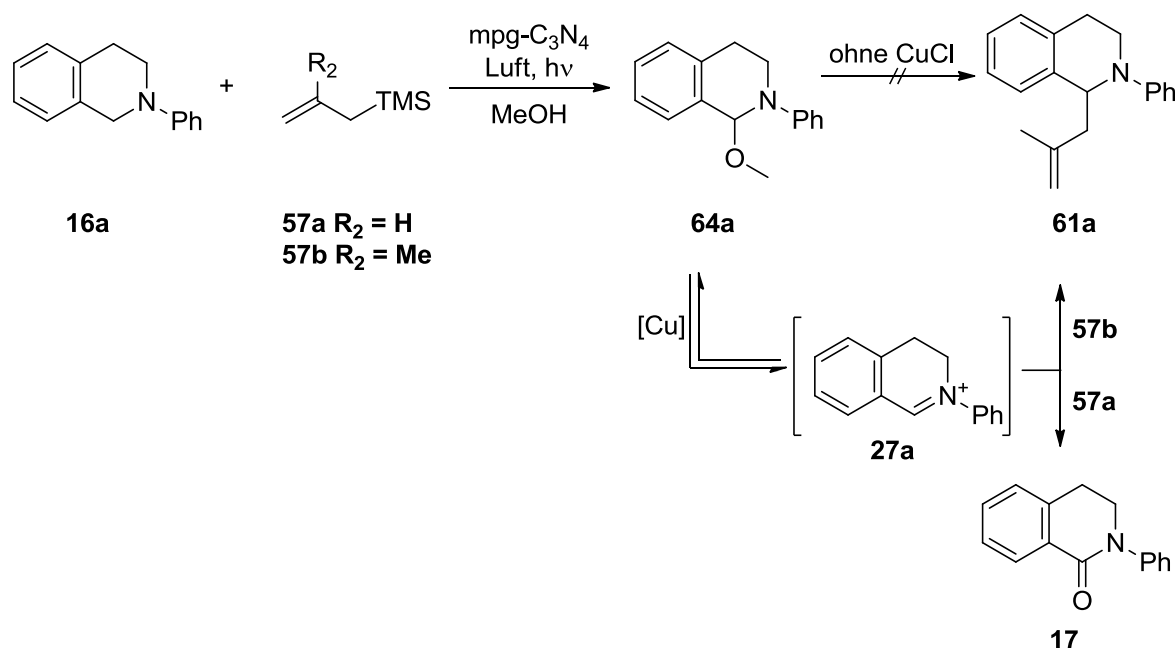


Eintrag	Silan	R/R'	Zusatz	Ausbeute [%]
1	57a	H/Me	-	-
2	57b	Me/Me	-	-
3	57c	H/OEt	-	-
4	57d	H/ ⁱ Pr	-	-
5	57e	H/SiMe ₃	-	-
6	57a	H/Me	CsF	-
7	57a	H/Me	TBAF	-
8	57a	H/Me	TBAT	-
9	57a	H/Me	CuCl	-
10	57a	H/Me	CuCl/TBAT	-
11	57b	Me/Me	CuCl	87%

Reaktionsbedingungen: RT, 0.25 mmol Substrat, 1.0 mmol Silan, 4 mL MeOH, Luft, 5 mg mpg-C₃N₄, 60 W "cool daylight" Energiesparlampe, 48 h.

In der Regel können *Sakurai*-Reaktionen mit Allylsilanen durch den Zusatz von Aktivatoren wie z.B. Lewis-Säuren oder Fluorierungsreagenzien katalysiert werden, dieses wurde ebenfalls für die photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion versucht. Etablierte Zusätze wie CsF, TBAF, TBAT und CuCl zeigten jedoch in Verbindung mit **57a** als Allylübertragungsreagenz keine Wirkung (Einträge 6-10).¹¹³ Mit dem nukleophileren Silan **57b** hingegen gelang die Umsetzung unter Verwendung von 5%mol CuCl als Lewis-Säure in einer guten Ausbeute von 87% (Eintrag 11). Es kann angenommen

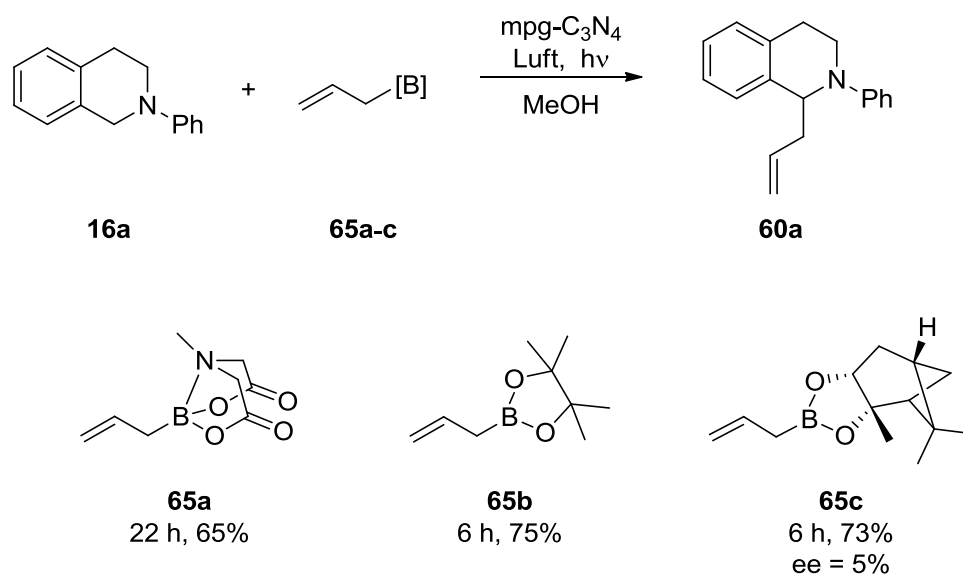
werden, dass das Kupfersalz die Retro-*Mannich*-Reaktion von **64a** zum Iminium-Ion **27a** ermöglicht, d.h. die Methanol-Addition reversibel gestaltet.⁷² In Gegenwart von **57b** reagiert **27a** irreversibel zum allylierten Produkt **61a**, wohingegen **57a** nicht nukleophil genug ist und somit mit der Zeit lediglich Amid **17** gebildet wird (Schema 24).



Schema 24: Allylierung mit CuCl als Co-Katalysator.

Aufgrund ihrer limitierten Anwendbarkeit sowie der Notwendigkeit eines Edelmetall Co-Katalysators (CuCl) stellten Allylsilane also nicht die erhoffte Alternative zu den Allylstannanen dar, es wurden daher weitere Untersuchungen durchgeführt. Als weitere Option kamen Allylborane in Frage, da diese ebenfalls toxikologisch unbedenklich und einfach zugänglich sind. Im Gegensatz zu den Allylsilanen und -stannanen lagen jedoch für Allylborane keine Nukleophilie-Werte vor, sodass ein Erfolg ihrer Anwendung nicht abschätzbar war.

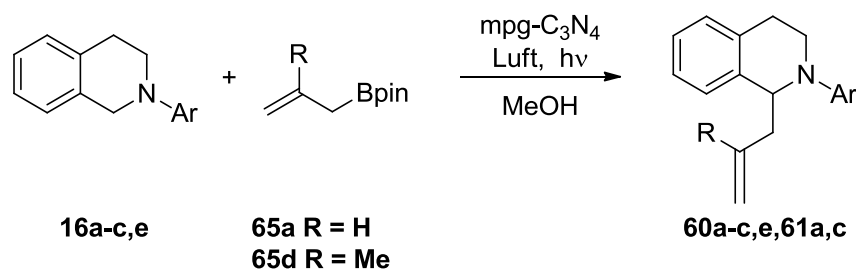
Ein erstes Experiment unter Verwendung des kommerziell erhältlichen Allylboronsäure-MIDA-Esters **65a** in Verbindung mit Substrat **16a** lieferte nach 24 h eine isolierte Ausbeute von 65% (Schema 25). Diese konnte unter Benutzung des Pinacolesters **65b** noch einmal gesteigert werden und so gelang es nach einer deutlich verkürzten Reaktionszeit von 6 h **60a** in einer guten Ausbeute von 75% zu isolieren.



Schema 25: Oxidative Allylierung unter Verwendung verschiedener Allylborane (Die Zahlenwerte unter den Boranen geben jeweils die Reaktionszeit sowie die isolierte Ausbeute von **60a** an).

Zusätzlich wurde der chirale Boronester **65c** auf seine Anwendbarkeit sowie eventuelle Enantioinduktion getestet. Die Reaktivität war vergleichbar mit der von **65b** und so konnten nach 6 h 73% des Produkts **60a** isoliert werden. Mittels chiraler HPLC konnte ein *ee* von 5% bestimmt werden. Somit war eine Übertragung der chiralen Information vom Boran auf die Reaktion nur ungenügend gegeben. Alle weiterführenden Reaktionen wurden daher mit **65b** durchgeführt, da hiermit die besten Ausbeuten erzielt werden konnten.

Bei der anschließenden Substratvariation konnte gezeigt werden, dass sich diverse Aryltetrahydroisochinolin-Derivate allylieren lassen. Erneut machte sich die erhöhte Nukleophilie der 2-Methyl-substituierten Allylübertragungsreagenzien in leicht verbesserten Ausbeuten bemerkbar. Die Ausbeuten waren in der Regel vergleichbar, teilweise sogar besser als die, die unter Benutzung der Zinnorganyle erhalten wurden (Tabelle 13).

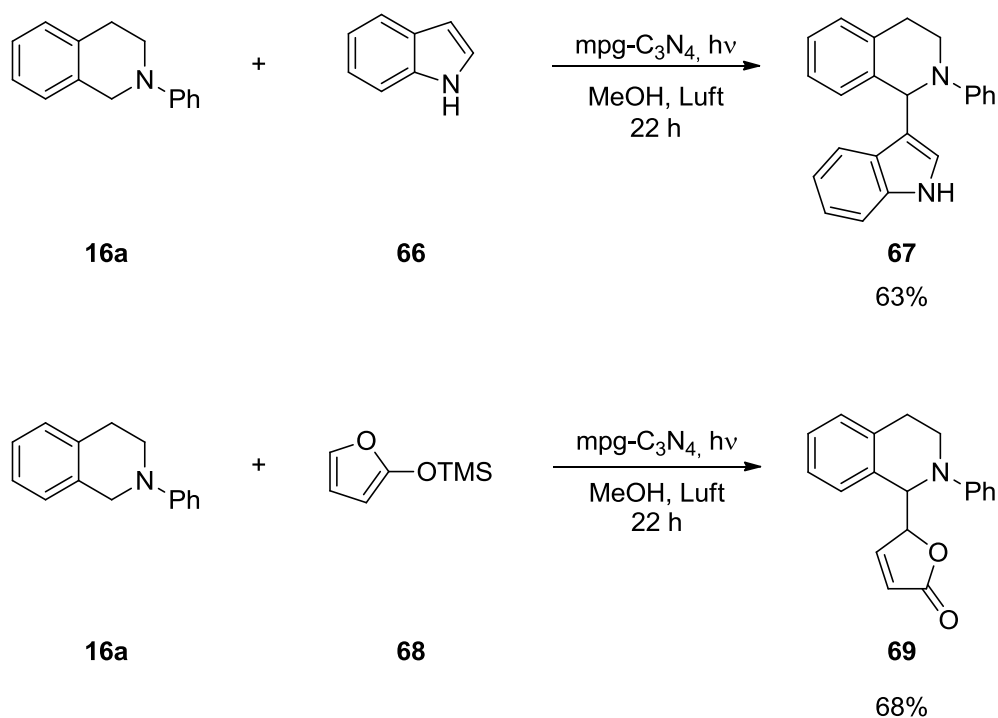
Tabelle 13: Oxidative Allylierungen unter Verwendung von Allylboranen.

Eintrag	Edukt	Ar	Boran	Produkt	Ausbeute [%]
1	16a	Ph	65a	60a	75
2	16b	<i>p</i> Tol	65a	60b	80
3	16c	<i>p</i> OMe-Ph	65a	60c	70
4	16e	<i>p</i> ^t Bu-Ph	65a	60e	81
5	16a	Ph	65d	61a	87
6	16c	<i>p</i> OMe-Ph	65d	61c	84

Reaktionsbedingungen: RT, 0.25 mmol Substrat, 1.0 mmol Boran, 4 mL MeOH, Luft, 5 mg mpg-C₃N₄, 60 W "cool daylight"
Energiesparlampe, 5-16 h.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass Allylierungen von Tetrahydrochinolin-Derivaten, trotz der vergleichsweise geringen Nukleophilie der Allylübertragungsreagenzien, unter Verwendung von Luft als Oxidationsmittel möglich sind. Es ließen sich diverse Substrate in guten bis exzellenten Ausbeuten zu den gewünschten Produkten umsetzen. Das Mittel zum Erfolg war hierbei, durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels (MeOH) sowie durch Verringerung der Sauerstoffkonzentration (Luft) die Oxidation zu verlangsamen und damit die Konzentration des Hydroperoxid-Anions **4** während der Reaktion so gering wie möglich zu halten. Positiv ist herauszuheben, dass diese Allylierung nicht auf die Verwendung der toxisch bedenklichen Stannane beschränkt ist, sondern auch die Umweltverträglicheren Borane eingesetzt werden konnten.

Ebenfalls in die Kategorie „schwache Nukleophile“ einzustufen sind Indole und Vinylsilylether (N(**66**) = 5.55,¹¹⁴ N(**68**) = 7.22¹¹⁵). Auch diese erwiesen sich als reaktiv und es gelang eine Addition an **16a** (Schema 26) unter äquivalenten Reaktionsbedingungen bei einem Überschuss von 2 eq. des entsprechenden Nukleophils in guten Ausbeuten.

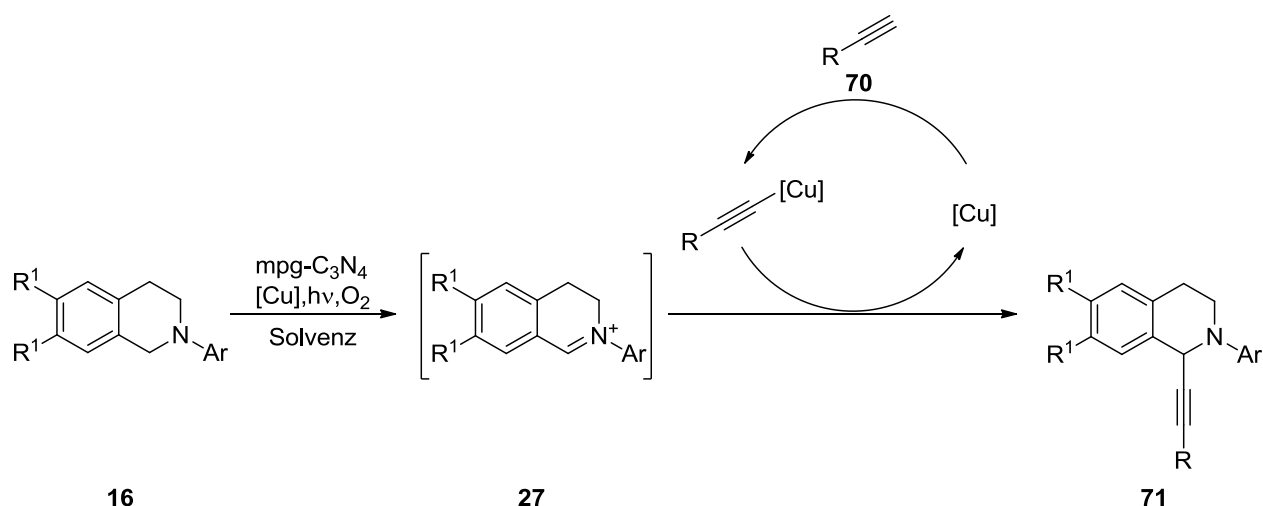


Schema 26: Umsetzung von **16** mit Indol **66** bzw. Vinylsilylether **68**.

Optimierungen der entsprechenden Reaktionen, sowie weiterführende Arbeiten, die eine vielfältige Anwendbarkeit dieser Nukleophile bestätigten, wurden anschließend von *Yue Cheng* und *Aneta Manowski* im Rahmen ihrer Diplomarbeiten durchgeführt.^{116,117}

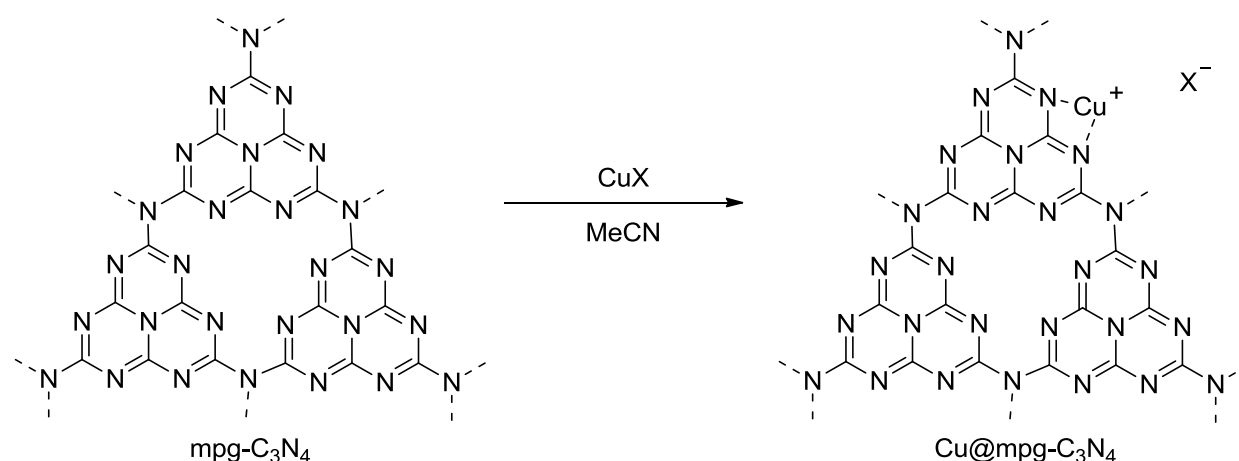
1.1.2.6. Dual-Katalysierte C-C-Bindungsknüpfungen mittels Metallkatalyse

Am Beispiel der Addition von 2-Methylallyltrimethylsilan **57b** an *N*-Phenyltetrahydrochinolin **16a** konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von CuCl als zusätzlicher Metallkatalysator weitere Reaktionspfade ermöglichen kann, die unter der Verwendung von mpg-C₃N₄ als einzigen Katalysator nicht zugänglich wären. Neben der Katalyse der Retro-*Mannich*-Reaktion von **64a** zu **27a** ist die Aktivierung von Acetylenen ein viel beschriebener Anwendungsbereich von Kupferkatalysatoren: Hierbei insertiert das Kupfer, mit dem Effekt einer deutlichen Nukleophilie-Steigerung, in die sp-hybridisierte CH-Bindung.^{118,119} Somit ist eine dual-katalysierte Addition von Acetylenen an Tetrahydrochinolin-Derivate denkbar (Schema 27).



Schema 27: Dual-katalysierte Addition von Acetylenen an Tetrahydrochinolin-Derivate.

Darüber hinaus weisen Kupfer-Spezies in der Regel eine hohe Affinität gegenüber Stickstoff auf. So werden häufig Amine als Liganden für Katalysatoren verwendet.¹²⁰ Bei einer genaueren Betrachtung von mpg-C₃N₄ fällt auf, dass dieses Polymer auf der Grundstruktur von primären, sekundären und tertiären Aminen sowie Iminen basiert, was erwarten ließ, dass sich Kupfersalze über Amin bzw. Imineinheiten auf der Oberfläche anbinden lassen, d.h. das Kohlenstoffnitrid als heterogener Ligand dienen könnte (Schema 28).⁴⁰

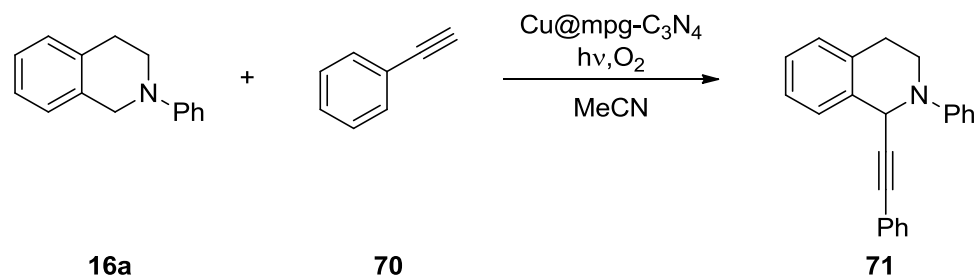


Schema 28: mpg-C₃N₄ als heterogener Cu-Ligand.

Dieses Prinzip galt es im Folgenden zu testen. Als Kupferquelle fand in einem ersten Experiment zunächst CuCl (33 w% Cu in Bezug zum eingesetzten mpg-C₃N₄) Anwendung, welches in MeOH gelöst wurde. Zu dieser Lösung wurde das mpg-C₃N₄ hinzugegeben und die daraus resultierende Suspension für 16 h bei RT gerührt. Das kupferdotierte

Kohlenstoffnitrid (Cu@mpg-C₃N₄) konnte im Anschluss vom Lösungsmittel abzentrifugiert werden. Um überschüssiges, nicht am Polymer gebundenes CuCl abzutrennen, wurde der Feststoff sukzessive mit EtOH, MeCN, MTBE und Et₂O gewaschen bis keine Salzspuren mehr in der Lösung sichtbar waren und danach für 4 h bei RT und 16 h bei 80 °C getrocknet. Der Hybridkatalysator wurde daraufhin für die Reaktion von Substrat **16a** mit Phenylacetylen **70** zu dem Additionsprodukt **71** getestet (Tabelle 14, Eintrag 1). Die Reaktion war erfolgreich und es konnte nach 24 h ein quantitativer Umsatz des Edukts festgestellt werden. Über ¹H-NMR-Analyse konnte **71** als Hauptprodukt identifiziert werden, allerdings wurde erneut **17** in nicht zu vernachlässigen Mengen als Nebenprodukt gebildet. Mit reinem mpg-C₃N₄, d.h. ohne Kupfer, wurde nach der gleichen Zeit ebenfalls das Edukt vollständig umgesetzt, allerdings ausschließlich zu **17** und nicht zu **71** (Eintrag 2).

Um zu beweisen, dass es sich um eine photokatalysierte Reaktion handelt und nicht um eine Cu-katalysierte aerobe Oxidation wurde zusätzlich eine Reaktion unter Lichtausschluss durchgeführt (Eintrag 3). Das Ausbleiben einer Reaktion bestätigte die Notwendigkeit des Lichts. Nachdem das Reaktionsprinzip bestätigt werden konnte, galt es nun zu überprüfen, ob eine Verbesserung des Produktverhältnisses durch einen Wechsel der Kupferquelle erzielt werden kann. Dafür wurde ein weiteres Cu@mpg-C₃N₄-Material unter Verwendung von CuOAC (33 w% Cu) als Cu-Quelle hergestellt. Hiermit konnte die Selektivität gegenüber dem CuCl deutlich gesteigert werden: Eine Reaktionskontrolle nach 24 h mittels ¹H-NMR-Analyse zeigte ausschließlich die Bildung des gewünschten Produkts **71** wobei der Umsatz mit lediglich 45% deutlich gehemmt war. Eine Reaktionsoptimierung erfolgte anschließend im Rahmen der Diplomarbeit von *Kristin Liesche*. Als optimale Kombination aus Selektivität und Reaktivität stellte sich hierbei das CuOTf@mpg-C₃N₄ heraus, welches durch das Rühren von mpg-C₃N₄ in einer CuOTf-Lösung (50 w% Cu in Bezug auf das Polymer) in MeOH erhalten wurde. Der Cu-Gehalt nach dem Waschen konnte mittels Thermogravimetrie exakt bestimmt werden und lag bei 7.8%.¹²¹

Tabelle 14: Screening verschiedener Cu@mpg-C₃N₄ Katalysatoren.

Eintrag	Cu-Salz	Zeit [h]	Umsatz [%]	Verhältnis (71:17)
1	CuCl	24	100%	7.7:1
2	-	24	100%	Nur 17
3 ^a	CuCl	24	-	-
4	CuOAc	24	45%	>18:1
5 ^b	CuOTf	24	88%	>18:1
		48	100%	>18:1

Reaktionsbedingungen: RT, 0.25 mmol **16a**, 1.25 mmol **70**, 1 mL MeCN, 15 mgCu@ mpg-C₃N₄, 60 W "Cool daylight"

Energiesparlampe, 1 bar O₂. a) Reaktion wurde in Abwesenheit von Licht durchgeführt, b) von K. Liesche durchgeführt.

Im weiteren Verlauf der Diplomarbeit von K. Liesche konnte gezeigt werden, dass dieser Katalysator für die Umsetzung diverser Tetrahydroisochinolin-Derivate mit einer Vielzahl verschiedener Acetylene geeignet ist. Zusätzlich zeigte sich, dass der Katalysator recycelt werden kann (Bis zu 9 Durchläufe), wobei sich mit der Zeit jedoch ein Selektivitätsverlust einstellte, der durch „leeching“ des Kupfers von der Oberfläche erklärt werden konnte.

Als weiterer Ansatz für die Darstellung eines solchen Cu/C₃N₄-Hybridkatalysators wurde die Möglichkeit überprüft, den Kupfer-Vorläufer durch Copolymerisation in das CN-Netzwerk einzubauen. Hierzu wurde CuCl (8.0 w%) mit Dicyandiamin vermengt und auf 650 °C erhitzt. Die Polymerisation wurde hierbei von Dr. Kamalakannan Kailasam aus dem Arbeitskreis Thomas durchgeführt. Das resultierende Polymer war verglichen mit herkömmlichen mpg-C₃N₄ bräunlich verfärbt. Eine Reaktion von **16a** mit **70** unter Verwendung dieses Katalysators führte jedoch lediglich zur Bildung von Amid **17** und nicht zum Produkt **71**. Eine Ursache hierfür könnte die Tatsache sein, dass das Cu in diesem Fall nicht auf der Oberfläche gebunden ist, sondern sich im Polymer befindet und so keine aktiven Zentren zugänglich sind. Eine nachträgliche Dotierung der C₃N₄ Oberfläche ist daher vorzuziehen.

1.1.3. Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass durch die Nutzung von mpg-C₃N₄ als heterogenen einfach recycle- und wiederverwendbaren Photokatalysator selektiv und unter milden, aeroben Reaktionsbedingungen Funktionalisierungen von tertiären Aminen möglich sind. Das hier vorgestellte Prinzip stellt somit eine kostengünstige Alternative zu gängigen homogenen Photosystemen dar und konnte für eine Vielzahl an Oxidationsreaktionen eingesetzt werden. So zeigte sich, dass *N,N*-Dimethylanilin-Derivate in Gegenwart von mpg-C₃N₄, Licht und Sauerstoff selektiv in der α -Position oxygeniert werden. Mechanistische Untersuchungen ergaben, dass diese Transformation auf der Bildung des Hydroperoxi-Anions **4** beruht, welches eine Nukleophile Addition am oxidierten Substrat eingeht. Auch *N*-substituierte Tetrahydroisochinoline konnten so zu den entsprechenden Amiden umgesetzt werden.

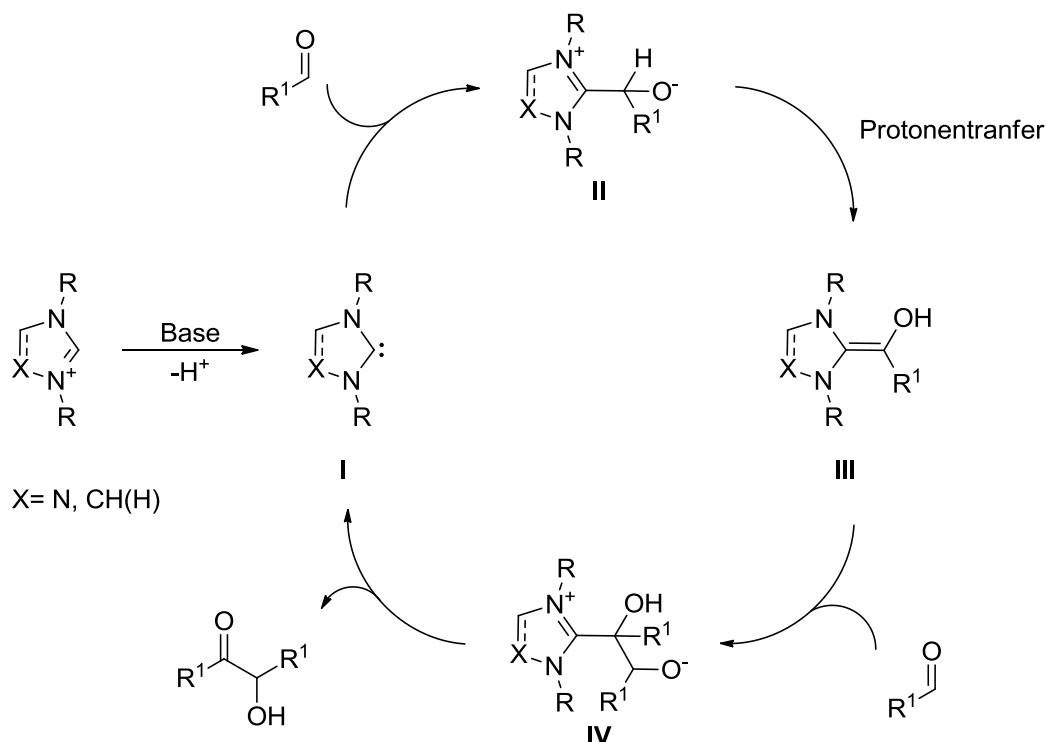
Dieses Reaktionsprinzip ließ sich im Anschluss um die Addition externer Nukleophile erweitern. Nicht nur starke Nukleophile wie Nitroalkane und Dimethylmalonat sondern auch Allylstannane und -borane, die eine deutlich geringere Nukleophilie als **4** aufweisen, konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten an *N*-Aryl-tetrahydroisochinolin-Derivate addiert werden. Ferner war es möglich durch den Zusatz von L-Prolin als Organokatalysator einen dual-katalysierten Prozess zu entwickeln. Das L-Prolin erzeugt hierbei in Gegenwart von Aceton, katalytisch ein Enamin welches als Nukleophil fungieren konnte. Eine Enantioselektivität war jedoch, trotz der Verwendung eines chiralen Katalysators, (nahezu) nicht zu beobachten. Weiterhin gelang es, nach einem ähnlichen Prinzip, durch die Beladung mit Cu-Ionen auf der CN-Oberfläche ein Hybridmaterial zu erhalten, das zwei miteinander kombinierbare Katalysatoren beinhaltet. In diesem Fall bewirkte der zusätzliche Katalysator eine Aktivierung von Phenylacetylen welches ebenfalls mit Substrat **16a** reagieren konnte. Eine Erweiterung auf andere Metalle und damit verbundene neuartige Transformationen ist daher in Zukunft von großem Interesse.

Nicht zufriedenstellend war das einsetzbare Substratspektrum. Lediglich *N*-Aryltetrahydroisochinolin-Derivate ließen sich in guten Ausbeuten zu den gewünschten Produkten umsetzen (mit der Ausnahme von *N,N*-Dimethylanilin-Derivaten in α -Oxygenierungsreaktionen). Bereits bei geringen Abweichungen der Struktur schlugen die Reaktionen fehl. Durch weiterführende Untersuchungen und die gezielte Veränderung der Reaktionsbedingungen sollte daher in Zukunft versucht werden diesen Nachteil zu beheben, um einen flexibleren Einsatz zu gewährleisten.

1.2. NHC katalysierte aerobe Oxidationen von Aldehyden zu Säuren und Estern

1.2.1 Einleitung und Motivation

Seit ihrer ersten erfolgreichen Darstellung im Jahr 1960 gewannen die sogenannten *N*-heterocyclischen Carbene, kurz NHC (Schema 29), zunehmend an Bedeutung in der organischen Synthese.¹²²⁻¹²⁵ Durch ihren ausgeprägten σ -Donor Charakter, gepaart mit einer bemerkenswerten Nukleophilie finden sie vor allem Anwendung als Liganden in der metallorganischen Komplexchemie.¹²⁶⁻¹²⁹ Eine weitere Verwendung ist die Nutzung von NHC als Organokatalysatoren, was auf ihrer Fähigkeit beruht, Aldehyde „umzupolen“, d.h. ihren ursprünglich elektrophilen in einen nukleophilen Charakter umzuwandeln.¹³⁰⁻¹³³

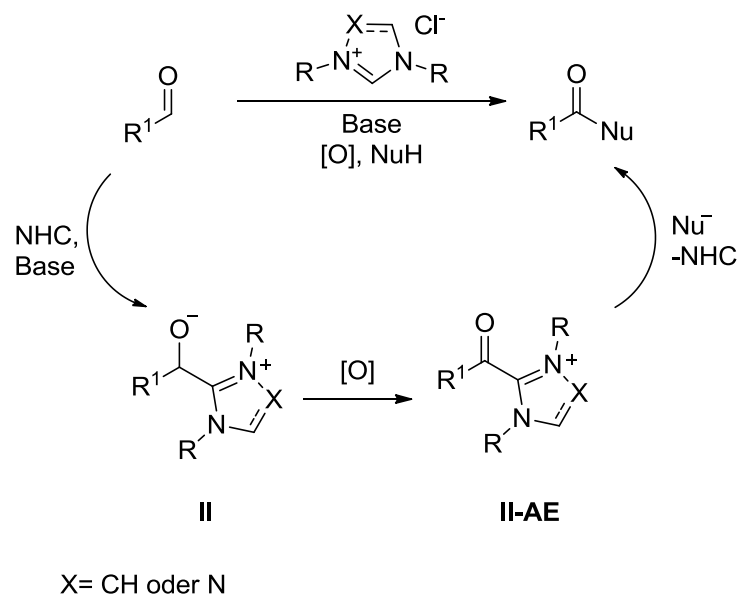


Schema 29: NHC-katalysierte Benzoin-Kondensation.¹³⁴

Die wohl prominentesten Beispiele, die anhand einer solchen Umpolung katalysiert werden sind die im Schema 29 vorgestellte Benzoinkondensation,¹³⁴⁻¹³⁶ sowie die *Stetter-Reaktion*.¹³⁷

Der von *Breslow* vorgeschlagene Mechanismus der NHC-Katalyse beginnt mit der Bildung des NHC's **I** durch Deprotonierung des entsprechenden NHC-Salzes und anschließender Addition an einen Aldehyd. Das daraus resultierende primäre Carben-Aldehyd-Addukt **II** bildet über einen Protonentransfer den umgepolten Aldehyd **III**, der auch als *Breslow-Intermediat* bezeichnet wird. **III** kann nun als Nukleophil fungieren und mit geeigneten Elektrophilen, wie z.B. einem weiteren Aldehyd, reagieren. Bei der daraus resultierenden C-C Bindungsknüpfung wird das NHC wieder freigesetzt.¹³⁴

Eine weitere Anwendung, die ebenfalls auf der Bildung von Addukt **II** beruht, stellt die NHC katalysierte Bildung von Aktivestern ausgehend von Aldehyden dar: Hierbei wird zusätzlich ein Oxidationsmittel zu der Reaktionslösung hinzugegeben, welches in der Lage ist **II** selektiv zu **II-AE** zu oxidieren. In der Gegenwart von Nukleophilen wie z.B. Wasser oder Alkoholen reagiert dieser Aktivester **II-AE** spontan und unter Rückbildung des NHC zu der entsprechenden Säure bzw. dem entsprechenden Ester (Schema 30).¹³⁸



Schema 30: NHC katalysierte Oxidation von Aldehyden.

Erste Untersuchungen wurden bereits im Jahr 1977, von *Castells et al.* beschrieben, wobei Nitrobenzol als Oxidationsmittel diente.¹³⁹ Es folgten alternative Protokolle unter Verwendung von z.B. Flavin, Braunstein (MnO₂), TEMPO, DDQ, oder Azobenzol.¹⁴⁰⁻¹⁵² Die Transformationen zeichnen sich jeweils durch exzellente Ausbeuten für ein breites Spektrum

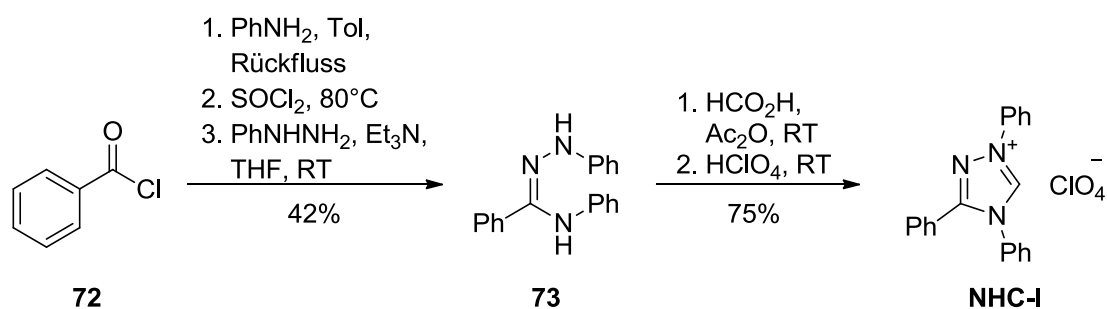
an Aldehyden aus. Ein Nachteil dieser Reaktion ist jedoch die Notwendigkeit, (über)stöchiometrische Mengen des entsprechenden Oxidationsmittels zu verwenden, was sich sowohl aus ökologischer als auch aus ökonomischer Sicht als problematisch darstellt. Ziel aktueller Forschung ist daher, das externe Oxidationsmittel durch Sauerstoff zu ersetzen. Erste Ansätze hierzu lieferte *Yoshida et al.* im Jahr 2009:¹⁵³ unter Verwendung von 5 mol% eines speziellen, Sulfoxylalkyl-substituierten NHC gelang erstmals die aerobe, organokatalysierte Oxidation von Aldehyden unter Ausbildung von **II-AE** als reaktivem Intermediat. Diese Methode ist jedoch nicht universell anwendbar und so gelang es nur stark elektronenarme, benzyliche Aldehyde zu den entsprechenden Säuren bzw. Estern umzuwandeln. Von großem Interesse ist daher nach wie vor die Entwicklung einer allgemein anwendbaren Methodik unter Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel.

Aufgrund von Vorarbeiten die in den Arbeitskreisen *Blechert* und *Antonietti/Wang* durchgeführt wurden, ist bekannt, das mpg-C₃N₄ in Gegenwart von Licht die aerobe Oxidation von benzylichen Alkoholen bzw. Alkoholaten katalysiert (siehe Kapitel I.3, Schema 1).⁵⁸ Sowohl elektronenreiche als auch elektronenarme Substrate konnten anhand dieser Methode hoch selektiv zu den entsprechenden Aldehyden umgesetzt werden. Ein Einsatz als zusätzlicher heterogener Katalysator in der NHC-vermittelten Generierung von Aktivestern ist daher denkbar, um Intermediat **II** in hoher Effektivität zu **II-AE** zu oxidieren. Diese „Dual-Katalyse“ sollte die Oxidation eines im Vergleich zu den Arbeiten von *Yoshida et al.*, deutlich erweiterten Substratspektrums ermöglichen.

1.2.2. Ergebnisse und Diskussion

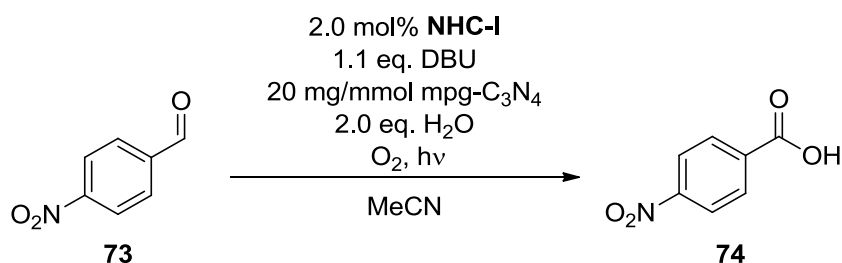
1.2.2.1. Entwicklung der Methodik

Da NHCs in der Regel oxidationsempfindlich gegenüber Sauerstoff sind,¹⁵⁴ wurde zunächst überprüft, welches NHC für die gegebenen Bedingungen geeignet ist, d.h. sich nicht zersetzt, und die entsprechende Reaktion katalysiert. Als erstes wurde hierbei das NHC-Salz **NHC-I** als Präkatalysator verwendet, da sich das aus der Deprotonierung resultierende Carben durch eine besondere Stabilität auszeichnet.¹⁵⁵ **NHC-I** konnte nach einer Vorschrift von *Enders et al.* aus Benzoylchlorid **72** über fünf Stufen in einer Ausbeute von 31% dargestellt werden (Schema 31).¹⁵⁶



Schema 31: Synthese von **NHC-I** nach *Enders et al.*¹⁵⁶

Als Testreaktion diente die Oxidation von 4-Nitrobenzaldehyd (**73**) zu der entsprechenden Säure **74** unter den folgenden Reaktionsbedingungen (Schema 32): In einem 10 mL Schlenkrohr wurde der Aldehyd **73** in Acetonitril gelöst (*c* = 1.0 mol/L), anschließend sukzessive Wasser (2.0 eq.), mpg-C₃N₄ (20.0 mg/mmol), DBU (1.1 eq.) und das NHC-Salz (2.0 mol%) zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Über einen O₂-Ballon wurde eine Sauerstoff-Atmosphäre geschaffen und das Reaktionsgefäß kontinuierlich unter Schütteln mit einer 30 W Energiesparlampe bestrahlt.



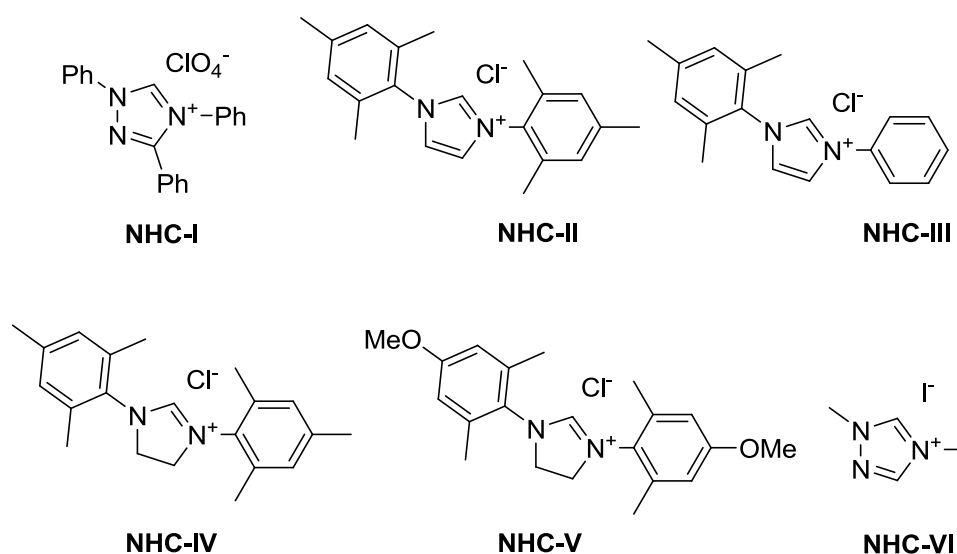
Schema 32: Oxidation von 4-Nitrobenzaldehyd **73** zu 4-Nitrobenzoesäure **74**.

Nach 1 h erfolgte eine Umsatzkontrolle mittels GC-FID. Die hierfür aus der Reaktionslösung entnommene Probe wurde zunächst mit EtOAc verdünnt und mit 2 M HCl versetzt, um Säure und DBU vollständig zu protonieren. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und für die GC-Messung verwendet. Es zeigte sich, dass 85% des Edukts selektiv zu **74** umgesetzt wurden. Nach dieser ersten erfolgreichen Reaktion, wurden nun weitere NHC-Salze mit variablem sterischen Anspruch sowie unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften auf ihre Reaktivität bezüglich der Oxidation getestet.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹

Sämtliche Präkatalysatoren (**NHC-I** – **NHC-VI**) waren unter den gegebenen Reaktionsbedingungen in der Lage, die entsprechende Transformation zu vermitteln (Tabelle

15). **NHC-IV** lieferte die besten Ergebnisse und führte nach 1 h zu einem nahezu quantitativen Umsatz. Durch eine basische Extraktion (EtOAc/2 M NaOH), gefolgt von einer sauren Extraktion (EtOAc/2 M HCl) konnte das Produkt im Anschluss in einer Ausbeute von 96% isoliert werden. Die Katalysatorbeladung konnte ohne Umsatzeinbuße auf 0.5 mol% reduziert werden, wodurch sich die Reaktionszeit allerdings auf 2 h verlängerte.

Tabelle 15: Variation der NHC-Salze.

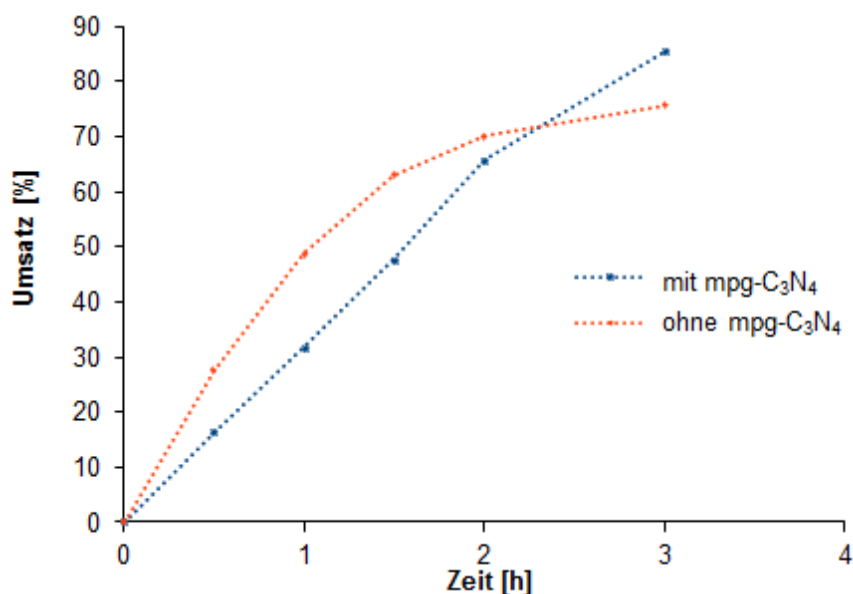
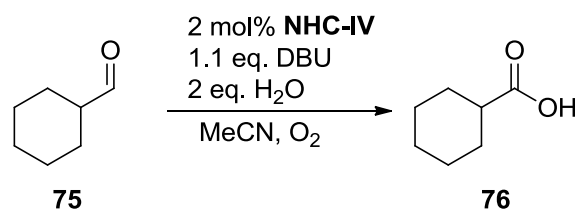


Präkatalysator	Beladung [mol%]	Umsatz ^a [%]
NHC-I	2	85
NHC-II	2	94
NHC-III	2	71
NHC-IV	2	97 (96)^b
	0.5	97^c
NHC-V	2	93
NHC-VI	2	95

Reaktionsbedingungen: RT, 1 bar O₂, 0.5 mmol **73**, 0.01 mmol NHC, 0.55 mmol DBU, 1 mmol Wasser, 0.5 mL MeCN, 1 h a) Umsatz bestimmt mittels GC-FID, b) Isolierte Ausbeute, c) Reaktionszeit: 2 h.

Nachdem mit **NHC-IV** ein geeigneter Präkatalysator gefunden war, musste als nächstes der Einfluss des mpg-C₃N₄ auf die Reaktion überprüft werden. Hierzu wurde ebenfalls die Umsetzung von **73** zu **74** als Modellreaktion verwendet und Kontrollexperimente unter Lichtausschluss sowie ohne mpg-C₃N₄ durchgeführt. Erneut erfolgte nach 1 h eine

Umsatzkontrolle mittels GC-FID. Auch ohne den Photokatalysator oder Licht fand die Reaktion mit vergleichbaren, nahezu quantitativen Umsätzen statt. Auch mit dem von *Yoshida et al.* beschriebenen System gelang die Umsetzung von Substrat **73** zu **74**, jedoch war die Ausbeute, trotz höherer Katalysatorbeladung (5 mol%) und längeren Reaktionszeiten (4-24 h) geringer.⁵⁸ Nicht geeignet für eine solche Autooxidation waren jedoch elektronenreichere benzyllische sowie aliphatische Aldehyde. Daher wurde im Folgenden eine weitere Testreaktion durchgeführt. Anstelle von **73** wurde nun der aliphatische, nicht aktivierte Cyclohexylcarboxylaldehyd (**75**) verwendet und parallel die Reaktionsverläufe in Gegenwart von mpg-C₃N₄ bei gleichzeitiger Bestrahlung sowie in Abwesenheit des Photokatalysators mittels GC-FID verfolgt (Graph 1).

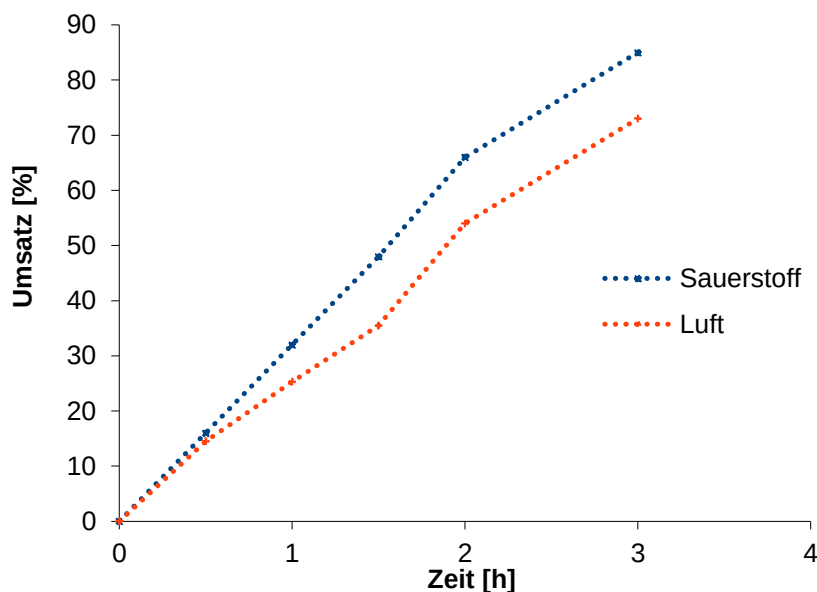


Graph 1: Oxidation von Cyclohexylcarboxylaldehyd **75** zu Cyclohexylcarboxylsäure **76** mit und ohne mpg-C₃N₄.

Überraschenderweise war erneut das mpg-C₃N₄ für die Oxidation nicht erforderlich, allerdings konnte ein Unterschied im Reaktionsverlauf detektiert werden. In Gegenwart des Photokatalysators verläuft die Reaktion zunächst deutlich schneller: Während in diesem Fall nach 30 min bereits 27.5% des Aldehyds oxidiert waren, so war der entsprechende Umsatz ohne den zweiten Katalysator mit 16.4% vergleichsweise langsam. Jedoch nahm dieser beschleunigende Effekt mit steigender Reaktionszeit ab: Nach 2 h waren die Umsätze nahezu identisch und nach 3 h stoppte die Reaktion mit mpg-C₃N₄, wohingegen ohne den zusätzlichen Katalysator weiterhin ein linearer Anstieg des Umsatzes zu beobachten war, was letztendlich sogar zu einem höheren Gesamtumsatz führte.

Als Ursache hierfür kann angenommen werden, dass das mpg-C₃N₄ zwar die gewünschte Transformation katalysiert, gleichzeitig aber auch die Oxidation des NHC wodurch der Umpolungs-Katalysator verbraucht wird und die Reaktion zum Stillstand kommt.¹⁵⁴ Nach 6 h war sämtlicher Aldehyd umgewandelt und die Säure **76** konnte in einer Ausbeute von 83% mittels Extraktion (H₂O/EtOAc) isoliert werden. Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse wurde beschlossen, die aerobe organokatalysierte Autooxidation ohne den Photokatalysator im Weiteren genauer zu untersuchen. Dieses geschah in Zusammenarbeit mit *Stefan Ludwig* im Rahmen seiner Diplomarbeit.

Ein Lösungsmittel-Screening bestätigte Acetonitril als optimales Lösungsmittel.¹⁶⁰ Auch zeigte die Verwendung alternativer Basen wie z.B. NEt₃, DABCO oder K₂CO₃ im Vergleich zu DBU keine verbessernde sondern im Gegenteil, eine hemmende Wirkung auf die Reaktion.¹⁶⁰ Weiterhin wurde überprüft, ob anstelle des Sauerstoffes auch Luft als Oxidationsmittel verwendet werden kann, was einen ökonomischen Vorteil darstellen könnte. Erneut wurde eine Kinetikmessung für die Oxidation von **75** durchgeführt. Anstelle des Sauerstoffballons wurde die Reaktion mit geöffnetem Kolben durchgeführt, um eine kontinuierliche Luftzufuhr zu der Reaktionslösung zu gewährleisten. Wie in Graph 2 zu sehen ist, reichte der Sauerstoff aus der Luft für die Oxidation, wobei die Reaktion nur unwesentlich langsamer ablief.



Graph 2: Oxidation von **75** zu **76** mit Sauerstoff und Luft als Oxidationsmittel.

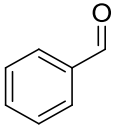
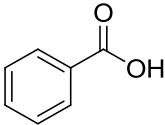
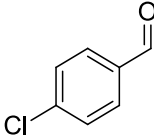
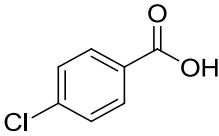
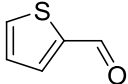
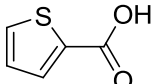
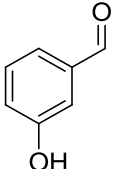
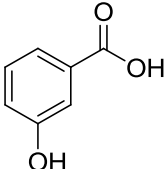
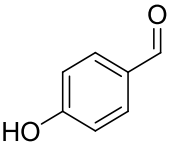
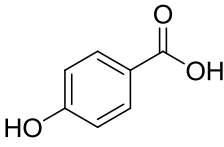
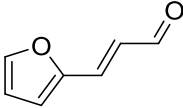
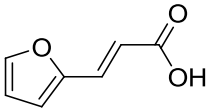
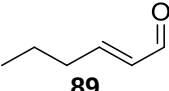
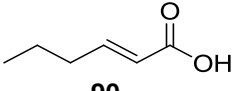
Anstatt 6 h war ein kompletter Umsatz des Aldehyds nach 8 h zu beobachten. Ein Grund dafür, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig abnimmt, könnte die geringe Löslichkeit von Sauerstoff in organischen Lösungsmitteln sein. Diese führt dazu, dass die O₂-Konzentrationen in der Lösung ähnlich sind und somit auch ähnliche Umsätze in der gleichen Zeit zu beobachten sind. Um eine Sättigung des Lösungsmittels mit dem Gas zu erreichen, war jedoch ein intensives Schütteln zwingend erforderlich.

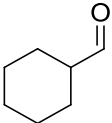
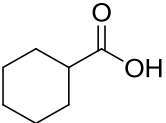
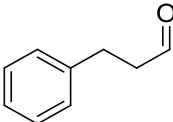
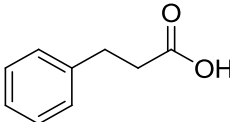
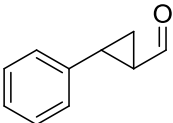
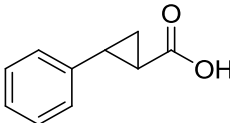
1.2.2.2. Anwendung der Methodik auf einfache Aldehyde

Im Anschluss wurden verschiedene Substrate unter den optimierten Bedingungen auf ihre Tauglichkeit bezüglich dieser Reaktion getestet. Aufgrund der, wenn auch nur gering, verkürzten Reaktionszeiten wurde hierbei weiterhin Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet. Die kommerziell erhältlichen Aldehyde wurden vor der Benutzung entweder destilliert oder basisch extrahiert, um Säurespuren, die als Verunreinigung vorliegen können, zu entfernen. Der Reaktionsverlauf wurde jeweils mittels DC kontrolliert und die Reaktion beendet, nachdem das Edukt komplett umgesetzt war. Als erstes wurde die Oxidation von Benzaldehyd **77** zu Benzoesäure **78** untersucht. Auch *Yoshida et al.* verwendete dieses Substrat, jedoch betrug die erhaltene Ausbeute lediglich 10%.⁵⁸ Mit dem hier beschriebenen, neu entwickelten System konnte bereits nach 4 h ein kompletter Umsatz des Edukts detektiert

und **78** in einer Ausbeute von 97% isoliert werden (Tabelle 16, Eintrag 1). Im Folgenden wurden weitere heteroaromatische, sowie aliphatische und α - β -ungesättigte Aldehyde oxidiert.

Tabelle 16: Oxidation diverser Aldehyde.

Eintrag	Edukt	Produkt	Zeit [h]	Ausbeute [%]
Benzylische Aldehyde:				
1	 77	 78	4	97
2	 79	 80	3	97
3 ^a	 81	 82	3.5	96
4 ^{a,b}	 83	 84	14	64
5 ^{a,b}	 85	 86	64	64
α-β-ungesättigte Aldehyde:				
6	 87	 88	16	87
7 ^c	 89	 90	16	68

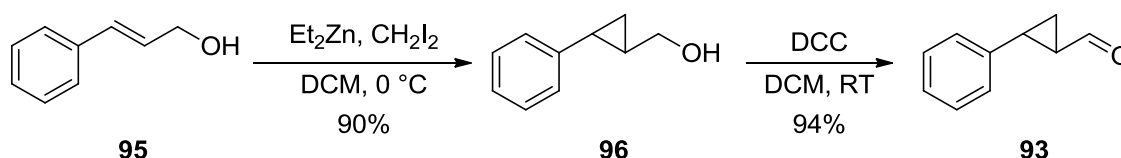
Eintrag	Edukt	Produkt	Zeit [h]	Ausbeute [%]
Aliphatische Aldehyde:				
8			6	83
	75	76		
9			16	89
	91	92		
10			16	91
	93	94		

Reaktionsbedingungen: RT, 1 bar O₂, 0.5 mmol Substrat, 0.01 mmol **NHC-IV**, 0.55 mmol DBU, 1 mmol Wasser, 0.5 mL MeCN; a) durchgeführt von Stefan Ludwig im Rahmen einer Diplomarbeit; b) 10 mol% **NHC-IV** wurde verwendet; c) K₂CO₃ wurde verwendet anstatt DBU.

Es zeigte sich, dass sämtliche Aldehyde unter den gegebenen Reaktionsbedingungen oxidiert werden konnten, wobei die Reaktivität der verschiedenen Substrate variierte, was sich in den unterschiedlichen Reaktionszeiten widerspiegelte. Sowohl elektronenarme (Eintrag 2) als auch elektronenreiche (Eintrag 3) benzyliche Aldehyde waren nach kurzen Reaktionszeiten (3 bzw. 3.5 h) vollständig zu der entsprechenden Säuren umgesetzt. Die hydroxysubstituierten Aldehyde **83** und **85** (Eintrag 4 und 5) hingegen waren deutlich unreaktiver und selbst bei Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 10 mol% sowie längeren Reaktionszeiten von bis zu 64 h wurde kein quantitativer Umsatz der Edukte realisiert was zu moderaten Ausbeuten von 64% führte. Auch die eingesetzten α - β -ungesättigten Aldehyde **87** und **89** konnten zu den entsprechenden Säuren umgesetzt werden. Das vollständig konjugierte Substrat **87** war nach 16 h vollständig umgesetzt und **88** konnte in einer sehr guten Ausbeute von 87% isoliert werden. Substrat **89** wurde unter identischen Reaktionsbedingungen ebenfalls quantitativ umgesetzt, jedoch erwies sich die Isolation des Produkts als problematisch, da sich die Säure nicht komplett vom DBU abtrennen ließ. Es wurde daher eine weitere Reaktion durchgeführt, wobei K₂CO₃ anstelle der organischen Base verwendet wurde. Nach Beendigung der Reaktion konnte **90** problemlos durch Extraktion isoliert werden, die Ausbeute war mit 68% jedoch vergleichsweise gering.

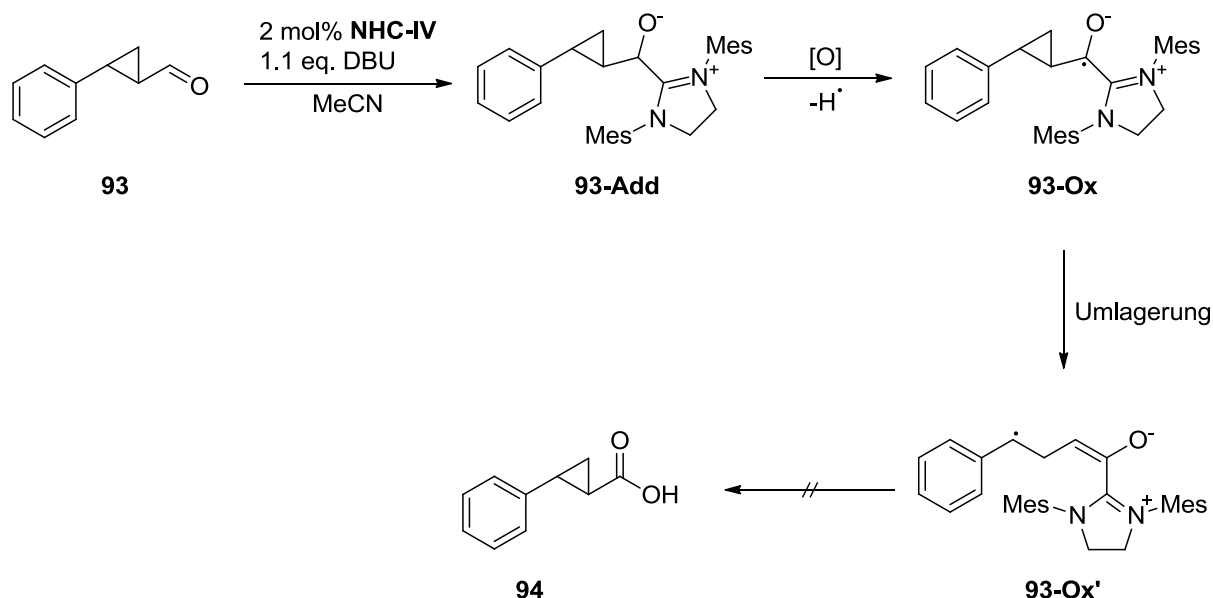
Die Anwendbarkeit dieser Methodik für die Oxidation aliphatischer Aldehyde wurde am Beispiel von **75** bereits gezeigt, zusätzlich wurden die Substrate **91** und **93** getestet. **93** wurde

in zwei Stufen aus Zimtalkohol **95** dargestellt (Schema 33). Die Cyclopropanierung wurde über eine *Simmons-Smith* Reaktion mit Diethylzink und Diiodmethan nach einer Vorschrift von *Pietruszka et al.* in einer Ausbeute von 90% realisiert.¹⁶¹ Die anschließende Oxidation zu **93** mittels DCC verlief ebenfalls nahezu quantitativ.¹⁶²



Schema 33: Synthese von Aldehyd **93**.

Die Verwendung von Aldehyd **93**, diente zusätzlich dem Zweck, erste Einsichten in den Reaktionsmechanismus zu erhalten: Aufgrund der Cyclopropyl-Funktionalität in α -Position zur Carbonylgruppe, kann diese Verbindung nach dem Prinzip einer Radikaluhr für den Nachweis von radikalischen Zwischenstufen genutzt werden.¹⁶³ Sollte die Oxidation des NHC-Aldehyd Addukts **93-Add** nach einem radikalischen Mechanismus ablaufen, so wäre eine Umlagerung gemäß Schema 34 anstelle der Oxidation zu Säure **94** zu erwarten.



Schema 34: Möglicher radikalischer Reaktionsverlauf unter Verwendung von **93** als Radikaluhr.

Diese Umlagerung trat jedoch nicht ein und die NHC-katalysierte Umsetzung der Aldehyde lieferte in beiden Fällen exzellente Ausbeuten zu den Säuren **92** und **94** bei moderaten

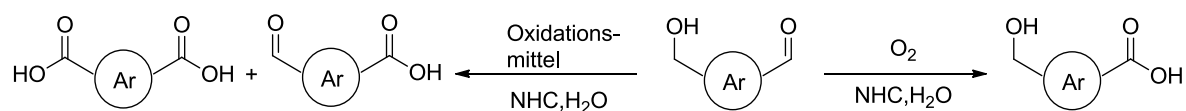
Reaktionszeiten von 16 h (Eintrag 9 und 10). Ein radikalischer Reaktionsverlauf ist daher unwahrscheinlich. Eine detailliertere mechanistische Betrachtung erfolgt im Kapitel 1.2.2.5.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die hier beschriebene Oxidation vielseitig anwendbar ist und gute bis sehr gute Ausbeuten für ein breites Spektrum an Aldehyden liefert. Damit gelang es erstmals die Limitationen, die bisher mit dem Einsatz von Sauerstoff verbunden waren, zu überwinden.

1.2.2.3. Anwendung der Methodik für chemoselektive Oxidationen

Neben den offensichtlichen ökonomischen und ökologischen Vorteilen bietet die Verwendung von Luft bzw. Sauerstoff noch weitere synthetische Vorzüge gegenüber den herkömmlichen Oxidationsmitteln. Zum einen ist hierbei die vereinfachte Reinigung der Produkte zu nennen, da das Abtrennen des (zum Teil verbrauchten) Oxidationsmittels entfällt. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass O₂ als vergleichsweise mildes Reagenz angesehen werden kann, was dazu führt, dass Nebenreaktionen minimiert werden und eine hohe Toleranz gegenüber diverser funktioneller Gruppen gegeben ist. Benzyliche Alkohole z.B. können leicht von Reagenzien wie MnO₂, TEMPO oder DDQ oxidiert werden, sind jedoch gegenüber Sauerstoff weitestgehend inert.^{164,165} Hierdurch sollten chemoselektive Transformationen ermöglicht sein, bei denen Aldehyde in Gegenwart hoch reaktiver, benzylicher Alkohole oxidiert werden können (Schema 35).

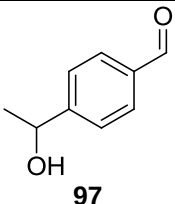
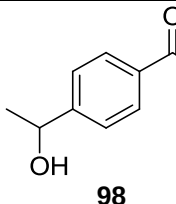
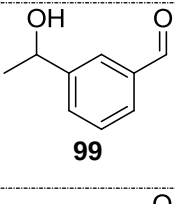
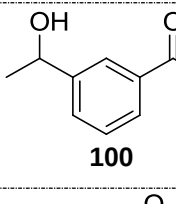
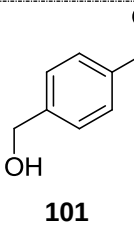
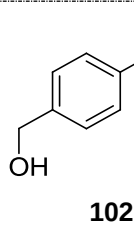
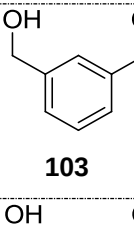
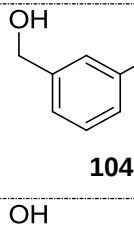
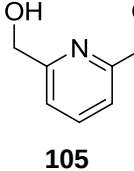
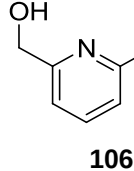
Mögliche Nebenprodukte:



Schema 35: Postulierte chemoselektive aerobe Oxidationen.

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden daher im Folgenden verschiedene Substrate dieser Art umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Als erste Beispiele dienten die Alkohol-substituierten Aldehyde **97** und **99** (Tabelle 17, Eintrag 1 und 2).

Tabelle 17: Chemoselektive Oxidation diverser Aldehyde.

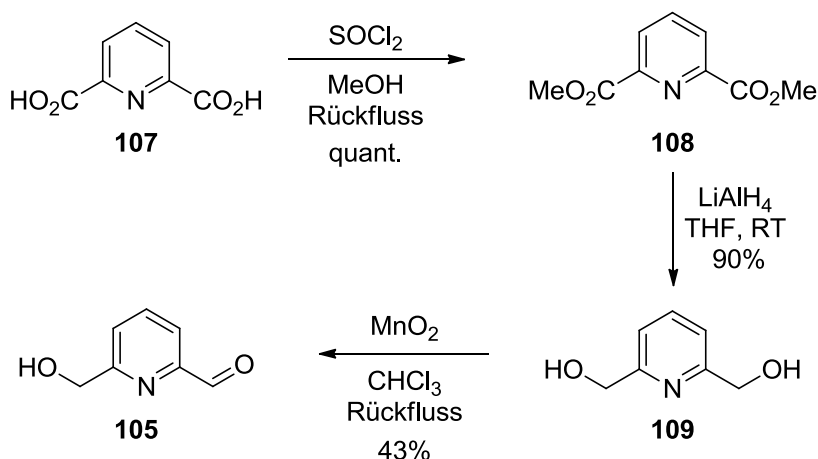
Eintrag	Edukt	Produkt	Zeit [h]	Ausbeute [%]
1 ^a			14	90
2			14	96
3 ^{a,b}			16	85
4 ^b			16	83
5			18	81

Reaktionsbedingungen: RT, 1 bar O₂, 0.5 mmol Substrat, 0.01 mmol **NHC-IV**, 0.55 mmol DBU, 1 mmol Wasser, 0.5 mL MeCN; a) durchgeführt von *Stefan Ludwig* im Rahmen seiner Diplomarbeit; b) 10 mol% **NHC-IV** wurde verwendet.

Wie erwartet, verliefen die Reaktionen chemoselektiv und es wurden jeweils nur die gewünschten Säuren **98** und **100** als Produkte erhalten. Die Ausbeuten nach der Aufarbeitung über Extraktion waren mit 90% bzw. 96% exzellent.

Weiterhin wurden die Substrate **101** und **103** getestet, die sich von **97** und **99** lediglich durch das Fehlen einer Methylgruppe unterscheiden. Erstaunlicherweise hatte dies einen erheblichen Einfluss auf die Reaktivität. Bei gleichen Reaktionsbedingungen war ein vollständiger Umsatz der Aldehyde nicht möglich, erst durch die Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 10 mol% verlief die Reaktion nach Reaktionszeiten von 14 bzw. 16 h quantitativ (Einträge 3 und 4). Es gelang nicht, die Produkte durch Extraktion vollständig in die organische Phase zu überführen, daher erfolgte die Isolierung säulenchromatographisch, was zu Ausbeuten von 85

bzw. 83% führte. Als letztes wurde die Toleranz gegenüber heteroaromatischen Aldehyden getestet. Hierzu wurde das auf Pyridin basierende Substrat **105** hergestellt (Schema 36). Als Ausgangsstoff diente die kommerziell erhältliche Disäure **107**, die zunächst in Gegenwart von SOCl₂ in MeOH verestert wurde.¹⁶⁶ Anschließend erfolgte eine Reduktion mit LiAlH₄ zum entsprechenden Dialkohol **109**.¹⁶⁷ Dieser wurde mit aktiviertem Braunstein in Chloroform behandelt um das entsprechende einfach oxidierte Produkt zu erhalten.¹⁶⁸ Die ersten beiden Reaktionsschritte verliefen nahezu quantitativ und die entsprechenden Produkte konnten nach einer Extraktion ohne weitere Reinigung für die nächsten Stufen verwendet werden. Die Oxidation hingegen verlief wenig selektiv und lieferte lediglich eine Ausbeute von 43% nach säulenchromatographischer Reinigung.



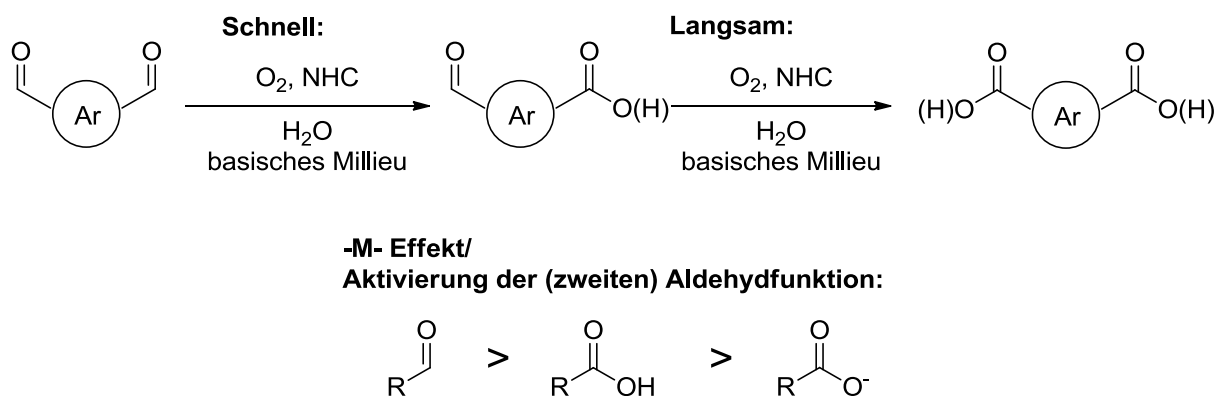
Schema 36: Synthese von **105** ausgehend von der Disäure **107**.

Für die darauf folgende aerobe Oxidation war erneut eine erhöhte Katalysatorbeladung von 10 mol% nötig um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Nach 18 h war die Reaktion beendet und die Säure **106** konnte in einer Ausbeute von 81% mittels Extraktion isoliert werden (Eintrag 5).

Nachdem für alle getesteten chemoselektiven Transformationen gute bis exzellente Ergebnisse erzielt werden konnten, wurde als nächstes untersucht, ob eine selektive Oxidation symmetrischer Dialdehyde möglich ist, um so eine Desymmetrisierung zu erzielen. Desymmetrisierungsreaktionen solcher Art sind von großem Interesse, da symmetrische Dialdehyde meist einfach herstellbar oder kommerziell erhältlich sind und somit attraktive Synthesebausteine darstellen.¹⁶⁹ Hierzu müsste jedoch die erste Oxidation im Vergleich zu der

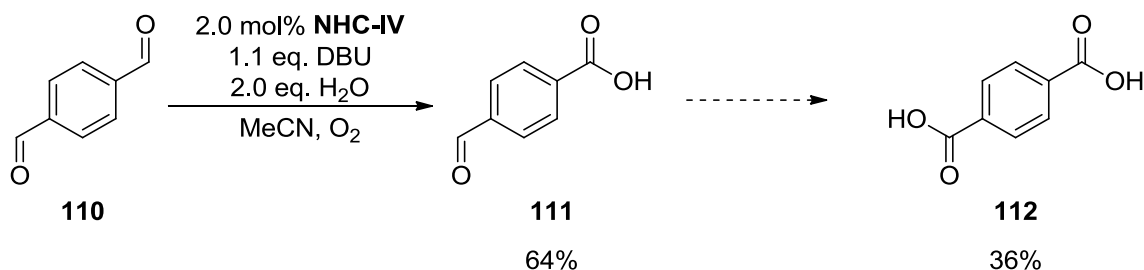
zweiten sehr viel schneller ablaufen, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeiten müssten sich deutlich voneinander unterscheiden.

Wie bereits in Kapitel 1.2.2.2. beschrieben gibt es einen Reaktivitätsunterschied zwischen elektronenarmen und elektronreichen benzylichen Aldehyden: Benzaldehyd, die einen elektronenziehenden Rest mit sich führen, reagieren schneller als solche, die eine elektronenschiebende Funktionalität aufweisen. Aldehyde sind aufgrund ihres –M-Effekts sehr starke Elektronenakzeptoren. Dieser mesomere Effekt und der daraus resultierende Elektronenzug sind bei Carbonsäuren und deprotonierten Carbonsäuren deutlich weniger ausgeprägt. Daher ist anzunehmen, dass gleichzeitig auch die Aktivierung der zusätzlichen Aldehydfunktion abnimmt (Schema 37). Somit wäre gewährleistet, dass die erste Oxidation schneller abläuft als die darauf folgende.



Schema 37: Postulierter Reaktionsverlauf für die chemoselektive Desymmetrisierung.

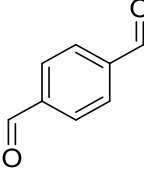
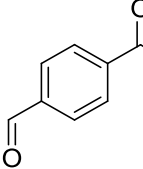
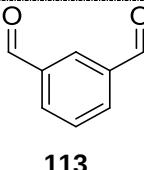
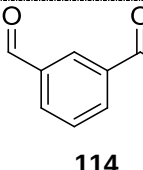
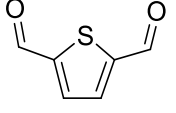
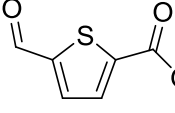
Diese Vermutung wurde zunächst am Beispiel des Dialdehyds **110** getestet (Schema 38). Nach 30 min wurde eine Probe entnommen und der Umsatz sowie die Selektivität bestimmt. Bereits nach dieser vergleichbar kurzen Zeit war **110** vollständig verbraucht und es lag ein Produktgemisch von **111** und **112** im Verhältnis von ca. 3 zu 2 vor.



Schema 38: Oxidation von Dialdehyd **110**.

Die Reaktion wurde daraufhin unter reduzierter Katalysatorbeladung von 0.5 mol% wiederholt um die Oxidation zu verlangsamen und somit die Überoxidation zu verhindern. Diese Änderung stellte sich als erfolgreich heraus: Es gelang eine selektive Reaktionsführung, wobei nach 2 h das Edukt vollständig verbraucht war, ohne dass **112** als Nebenprodukt gebildet wurde. **111** konnte im Anschluss über Extraktion in einer sehr guten Ausbeute von 92% isoliert werden (Tabelle 18, Eintrag 1). Das *meta*-substituierte Substrat **113** reagierte auf vergleichbare Weise und nach gleicher Reaktionszeit konnte **114** als einziges Produkt in einer exzellenten Ausbeute von 95% isoliert werden (Eintrag 2). Wie schon bei den chemoselektiven Reaktionen zuvor wurde zusätzlich ein heteroaromatisches Edukt untersucht, wofür Thiophen-2,5-dicarboxylaldehyd **115** hergestellt wurde. Dieses gelang über eine doppelte Deprotonierung von Thiophen mittels *n*-BuLi in der Gegenwart von TMEDA und anschließender Umsetzung mit DMF. Nach wässriger Aufarbeitung und Kristallisation aus THF·Et₂O konnte das reine Substrat in einer Ausbeute von 68% erhalten werden.¹⁶⁹

Tabelle 18: Desymmetrisierung verschiedener Dialdehyde.

Eintrag	Edukt	Produkt	Zeit [h]	Ausbeute [%]
1 ^b			2	92
	110	111		
2 ^{a,b}			2	95
	113	114		
3			4	93
	115	116		

Reaktionsbedingungen: RT, 1 bar O₂, 0.5 mmol Substrat, 0.01 mmol **NHC-IV**, 0.55 mmol DBU, 1 mmol Wasser, 0.5 mL MeCN; a) durchgeführt von *Stefan Ludwig* im Rahmen seiner Diplomarbeit; b) 0.5 mol% **NHC-IV** wurde verwendet.

Die darauf folgende Umsetzung wurde erneut mit einer Katalysatorbeladung von 0.5 mol% durchgeführt, es zeigte sich jedoch, dass **115** deutlich unreaktiver ist und sogar nach 8 h keine vollständige Oxidation stattfand. Als Konsequenz daraus wurde die Reaktion unter Verwendung von 2 mol% **NHC-IV** wiederholt. Dieses Mal konnte ein quantitativer Umsatz

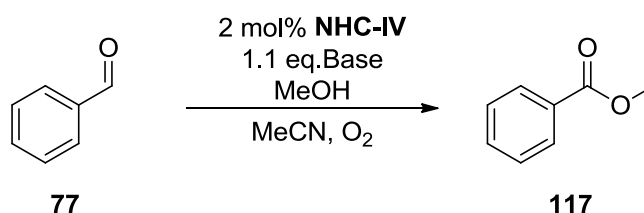
erzielt werden, wobei erneut keine Überoxidation zu beobachten war. Nach 4 h wurde die Reaktion abgebrochen und **116** in einer Ausbeute von 93% isoliert.

Zusammenfassend wird durch die hier vorgestellten Beispiele deutlich, dass durch die Verwendung von Sauerstoff als mildes Oxidationsmittel auf einfachem Weg hoch chemoselektive Transformationen möglich sind. Sowohl die Oxidation der Aldehydfunktion in Gegenwart eines benzylichen Alkohols als auch die Desymmetrierung von Dialdehyden konnte ausnahmslos in guten bis exzellenten Ausbeuten realisiert werden.

1.2.2.4. Anwendung der Methodik für oxidative Veresterungen

Die bisher beschriebenen Transformationen beschränkten sich ausschließlich auf die Umsetzung von Aldehyden zu den entsprechenden Carbonsäuren unter Verwendung von Wasser als Nukleophil. Wie in Kapitel 1.2.1 bereits erwähnt, sollten durch den Zusatz von Alkoholen als Nukleophile auch direkte oxidative Veresterungen möglich sein. Solche Reaktionen sind von ausgesprochener Wichtigkeit, da sie eine konsekutive Abfolge mehrerer Reaktionsschritte beinhalten, die auf klassischem Wege sukzessive durchgeführt, d.h. Zwischenprodukte isoliert und gereinigt werden müssten, was sowohl Zeit als auch Ressourcen kostet. Als Testreaktion diente in diesem Fall die Oxidation von **77**, wobei unter striktem Ausschluss von Wasser gearbeitet wurde und stattdessen zunächst 2.0 eq. MeOH als Nukleophil zu der Reaktionslösung hinzugegeben wurde (Tabelle 19, Eintrag 1). Sowohl MeCN, als auch MeOH und DBU wurden vor der Verwendung getrocknet und destilliert, um Wasserspuren zu entfernen. Die Reaktion wurde in einem ausgeheizten Schlenkrohr durchgeführt, wobei die Zugabe der Reaktanten und des Lösungsmittels unter Stickstoff erfolgte. Erst im Anschluss wurde ein Sauerstoffballon an dem Kolben befestigt und so die Reaktion gestartet.

Der Reaktionsverlauf wurde mittels GC-FID verfolgt. Erneut wurden die entnommenen Proben vor der Vermessung mit 2 M HCl angesäuert und mit EtOAc extrahiert um DBU aus der Lösung zu entfernen und die als mögliches Nebenprodukt gebildete Säure zu protonieren. Nach 8 h war sämtliches Edukt verbraucht und wie erhofft konnte der Ester **117** als Hauptprodukt identifiziert werden, allerdings bildete sich fast im gleichen Maße die Säure **78** als Nebenprodukt (Eintrag 1).

Tabelle 19: Oxidative Veresterung von **77** zu dem Methylbenzoat **117**.

Eintrag	MeOH	Base	Zeit [h]	Umsatz [%]	Verhältnis (116:78)
1	2.0 eq.	DBU	16	97	1.2:1
2	2.0 eq.	K ₂ CO ₃	16	49	1:1.1
3	5.0 eq.	DBU	16	97	2.3:1
4 ^a	5.0 eq.	DBU	16	97	2.3:1

Reaktionsbedingungen: RT, 1 bar O₂, 0.5 mmol Substrat, 0.01 mmol **NHC-IV**, 0.55 mmol DBU, 1.0 mmol MeOH, 0.5 mL MeCN. a)

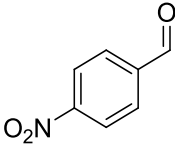
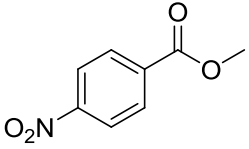
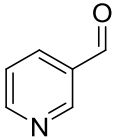
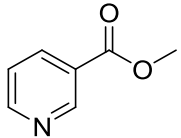
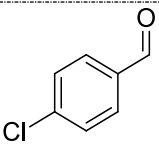
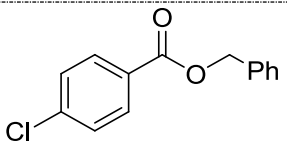
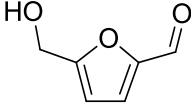
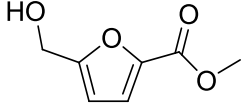
3 Å Molsieb (10.0 mg) wurde zu der Reaktionslösung gegeben.

Es wurde daher untersucht, ob durch eine Variation der Reaktionsbedingungen die Bildung von **78** unterdrückt werden kann. Der Austausch von DBU gegen die anorganische Base K₂CO₃ hatte keinen positiven Effekt und führte neben einer deutlichen Verlangsamung der Reaktion sogar dazu, dass **78** nun als Hauptprodukt entstand (Eintrag 2). Vorteilhaft war die Erhöhung des MeOH-Überschusses auf 5 eq. wodurch das Produktverhältnis auf 2.3:1 verbessert werden konnte (Eintrag 3). Durch Extraktion mit Et₂O ließ sich das Produkt in einer Ausbeute von 64% isolieren. Der Zusatz von Molsieb (3 Å) zeigte hingegen keine weitere Verbesserung (Eintrag 4).

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen wurden nun weitere Aldehyde mit Alkoholen umgesetzt. Hierbei wurde der Reaktionsverlauf jeweils dünnschicht-chromatographisch verfolgt. Sobald sämtliches Edukt verbraucht war, wurde die Reaktion durch Zugabe von 2 mL verdünnter HCl (2 M) gequencht und die Lösung mit EtOAc extrahiert. Als einzige detektierbare Nebenprodukte wurden in sämtlichen hier vorgestellten Beispielen die entsprechenden Säuren gebildet. Zur Abtrennung wurden die vereinten organischen Phasen mit NaOH (2 M) auf pH = 10 eingestellt und mit H₂O gewaschen. Aldehyd **73** reagierte im Vergleich zu **77** schneller, allerdings auch unselektiver. So konnte nach einer Reaktionszeit von 4 h lediglich eine moderate Ausbeute von 41% isoliert werden (Tabelle 20, Eintrag 1). Als weiteres Substrat wurde der heteroaromatische Benzaldehyd **119** mit Methanol umgesetzt. Nach einer verlängerten Reaktionszeit von 16 h gelang es den Ester **120** in einer guten Ausbeute von 83% zu isolieren (Eintrag 2). Neben Methanol wurde auch die Reaktivität von **72**

Benzylalkohol als Nukleophil getestet, wobei **79** als Substrat diente. Auch diese Transformation gelang und das entsprechende Produkt **121** konnte in einer guten Ausbeute von 70% gewonnen werden (Eintrag 3).

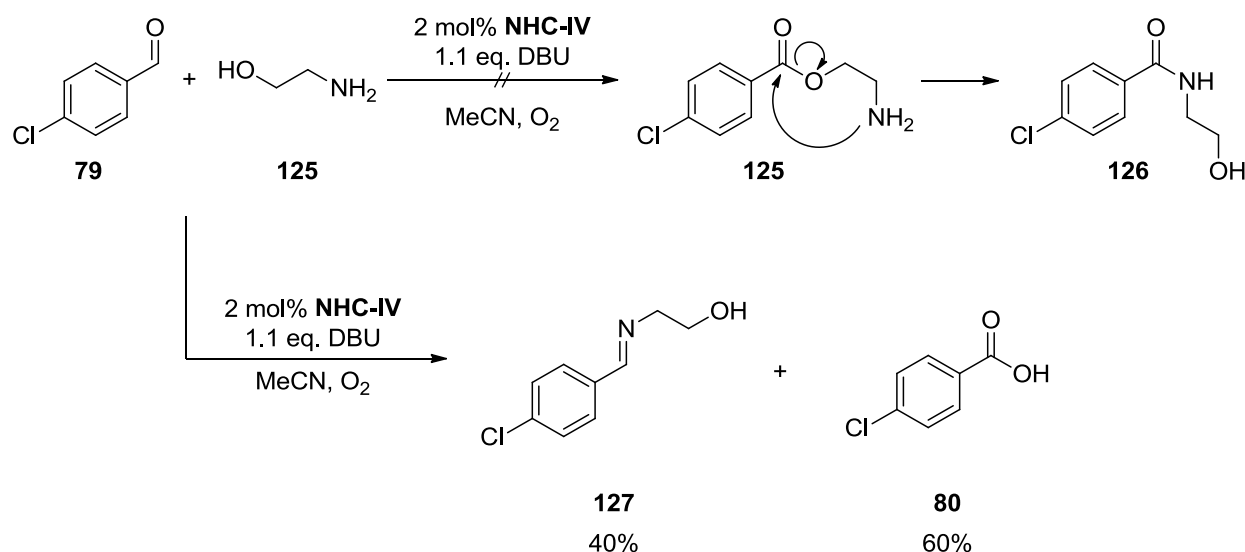
Tabelle 20: Oxidative Veresterung verschiedener Aldehyde.

Eintrag	Edukt	Produkt	Zeit [h]	Ausbeute [%]
1	 73	 118	4	41
2	 119	 120	16	83
3	 79	 121	16	70
4	 122	 123	16	70

Reaktionsbedingungen: RT, 1 bar O₂, 0.5 mmol Substrat, 0.01 mmol NHC, 0.55 mmol DBU, 2.5 mmol Alkohol, 0.5 mL MeCN.

Als weiteres Beispiel wurde die Veresterung von 5-Hydroxymethylfurfural (**122**) untersucht. **121** besitzt neben der Aldehydfunktion zusätzlich eine aktivierte Alkoholgruppe. Mit der hier vorgestellten Methodik gelang es in einer Reaktionszeit von 16 h **122** selektiv zum Ester **123** zu oxidieren (Eintrag 4). Aufgrund der Säureempfindlichkeit dieser Verbindung erfolgte die Isolation in diesem Fall säulenchromatographisch. So konnte **123** in einer Ausbeute von 70% isoliert werden.

Zusätzlich wurde die Anwendbarkeit von Aminoethanol **124** als Nukleophil getestet. Eine Umsetzung mit Substrat **79** sollte zunächst zur Bildung von Ester **125** führen. Aus den Arbeiten von *Movassaghi et al.* ist bekannt, dass solche Verbindungen in Anwesenheit von NHC-Katalysatoren rasch eine Umlagerung vollziehen (Schema 39).¹⁷⁰ So sollte als Endprodukt das Amid **126** generiert werden.



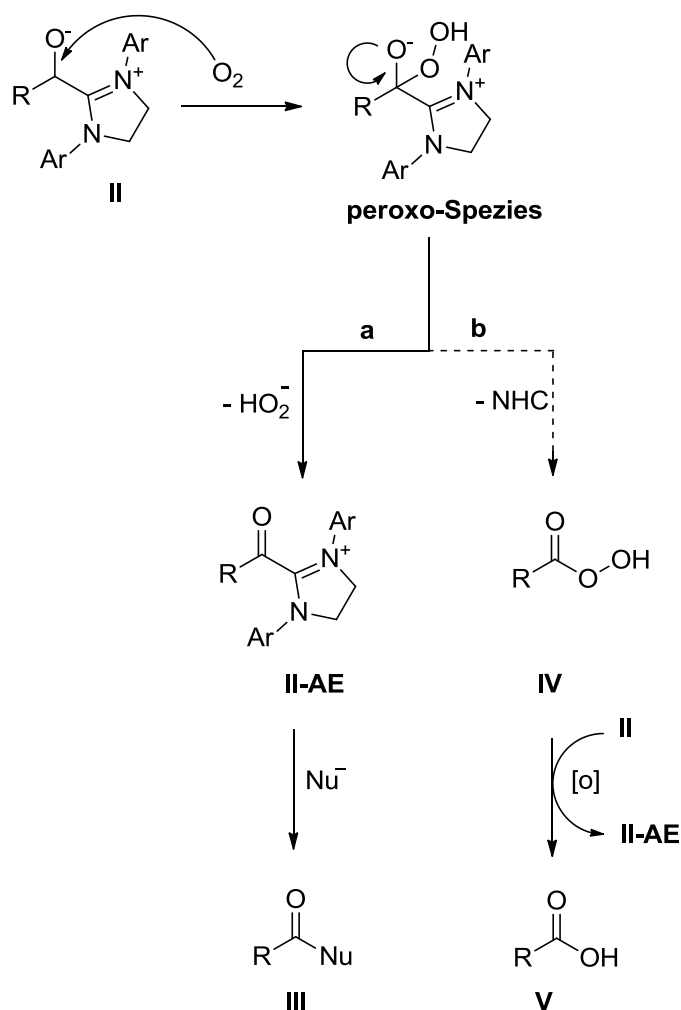
Schema 39: Reaktion von **79** mit Aminoalkohol **123** in Anwesenheit von **NHC-IV**, DBU und O₂.

Dieses war jedoch nicht der Fall, anstelle der erhofften Transformation reagierte der Aldehyd mit der Aminfunktion unter Ausbildung von Imin **127** und Wasser. In der Regel sind solche Iminbildungen reversible Prozesse, jedoch wird das Wasser unter den gegebenen Bedingungen sofort unter Ausbildung der Säure **80** verbraucht und aus dem Gleichgewicht entzogen. Eine Umsetzung zu Amid **126** ist daher nicht möglich.

1.2.2.5 Mechanistische Betrachtung der Methodik

Nachdem in den vorherigen Kapiteln die Anwendbarkeit dieser Methode im Detail beschrieben wurde, soll im Folgenden auf die mechanistischen Untersuchungen bzw. Betrachtungen eingegangen werden.

Wie bereits in Kapitel 1.2.1 (Schema 30) beschrieben, wird als erster Schritt nach der Erzeugung des NHC die Bildung des primären Carben-Aldehyd-Addukts **II** postuliert. Darauf folgend, findet die Autooxidation mit Sauerstoff statt. Denkbar ist, dass das NHC eine Aktivierung der α -C-H Bindung bewirkt, d.h. die Bindung schwächt, sodass der Sauerstoff insertieren kann (Schema 40).^{171,172}



Schema 40: Postulierter Reaktionsmechanismus.

Die daraus resultierende **peroxo-Spezies** ist instabil und zersetzt sich spontan, wobei zwei verschiedene Zersetzungsprozesse möglich sind. So kann zum einen ein Wasserstoffperoxid Anion HO_2^- abgespalten werden (Weg **a**), wobei der Aktivester **II-AE** gebildet wird, welcher in der Gegenwart eines entsprechenden Nukleophils (z.B. Wasser oder Methanol) unter Rückgewinnung des NHC, zum gewünschten Produkt **III** weiterreagiert. Alternativ ist denkbar, dass nicht HO_2^- , sondern das NHC unter Ausbildung der Persäure **IV** abgespalten wird. **IV** wiederum ist ein starkes Oxidationsmittel, welches in der Lage ist, durch Umwandlung zu der Säure **V** ein weiteres Molekül **II** zu oxidieren (Weg **b**). Auch die direkte Reaktion mit einem zweiten Aldehyd unter der Bildung zweier Moleküle der Säure **V** kann nicht ausgeschlossen werden. Basierend auf den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Ergebnissen kann postuliert werden, dass Weg **a** bevorzugt stattfindet. Beim Durchlaufen von Weg **b** sind nur maximale Ausbeuten von 50% für die oxidativen Veresterungen in der

Gegenwart von Alkoholen als Nukleophilen möglich, da mindestens 50% der entsprechenden Säure **V** gebildet werden. Auch wenn die Säurebildung nicht komplett verhindert werden konnte, so war es trotzdem möglich Ausbeuten von bis zu 83% zu erzielen, was nur über den Weg **a** möglich ist. Das im Reaktionsverlauf gebildete Hydroperoxid-Anion konnte zwar nicht detektiert werden, jedoch ist es denkbar, dass es als zusätzliches Oxidationsmittel dient, das ebenfalls in der Lage ist das Addukt **II** zu oxidieren und dabei zu Wasser bzw. einem Hydroxyd-Anion umgesetzt wird. Um dieses zu bestätigen, wurde ein Experiment durchgeführt: Erneut wurde die NHC-katalysierte Transformation von **73** zur Säure **74** untersucht, wobei dieses Mal nicht Sauerstoff, sondern Wasserstoffperoxid (30 gew% in H₂O) als Oxidationsmittel verwendet wurde und die Reaktion unter Stickstoff durchgeführt wurde. Erwartungsgemäß konnte auch unter diesen Bedingungen die Umsetzung realisiert werden, wobei die Reaktionszeiten vergleichbar waren.

Bemerkenswerterweise sind die bei der Reaktion durchlaufenden Intermediate durch jeweilige Farbumschläge auch visuell zu beobachten.

1.2.3. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, eine neue Methodik für die NHC-katalysierte Oxidation von Aldehyden mittels Sauerstoff zu entwickeln und an diversen Substraten zu testen. Besonders Transformationen zu den entsprechenden Säuren konnten ausnahmslos und für ein breites Spektrum an unterschiedlichen Aldehyden (benzylisch, aliphatisch, α,β -ungesättigt) in guten bis exzellenten Ausbeuten (64-97%) realisiert werden. Dieses ist eine deutliche Verbesserung zu den bisher beschriebenen Verfahren. Erwähnenswert ist vor allem die Möglichkeit chemoselektive Oxidationen durchzuführen, d.h. die Toleranz gegenüber benzylischen Alkoholen bzw. die Monooxidation symmetrischer Dialdehyde.

Solche Reaktionen sind nicht nur aus akademischer Sicht von großem Interesse, sondern können in Zukunft auch industrielle Anwendungen finden. Ein mögliches Beispiel hierfür ist die selektive Veresterung von **122**. **122** kann heutzutage direkt aus Biomasse gewonnen werden und stellt damit einen kostengünstigen, ökologisch unbedenklichen Synthesebaustein dar.¹⁷³ Nützlich wird ein solcher Baustein allerdings erst, wenn an ihm auf einfachem, umweltfreundlichem Weg selektive Transformationen, wie z.B. Oxidationen durchgeführt werden können, um gezielt weitere Strukturen aufzubauen. Bis zum heutigen Tag mangelt es jedoch an Methoden, mit denen solche Folgereaktionen effektiv realisieren werden können.

So basieren z.B. alle beschriebenen Oxidationsverfahren auf der Anwendung von teuren Metallkomplexen bei hohen Temperaturen.^{174,175} Mit dem hier beschriebenen Verfahren gelang es hingegen metallfrei und unter milden Bedingungen eine entsprechende Reaktion einfach und in guten Ausbeuten durchzuführen.

Als Nachteil muss erwähnt werden, dass im Gegensatz zu dem sehr breiten Substratspektrum, die Auswahl an Nukleophilen sehr stark begrenzt ist. Gute Ausbeuten für oxidative Veresterungen gelangen lediglich mit Methanol und Benzylalkohol, für alle weiteren getesteten Alkohole war die Säurebildung nicht ausreichend zu unterdrücken und die entsprechenden Ester konnten nur als Nebenprodukte in geringen Ausbeuten isoliert werden.

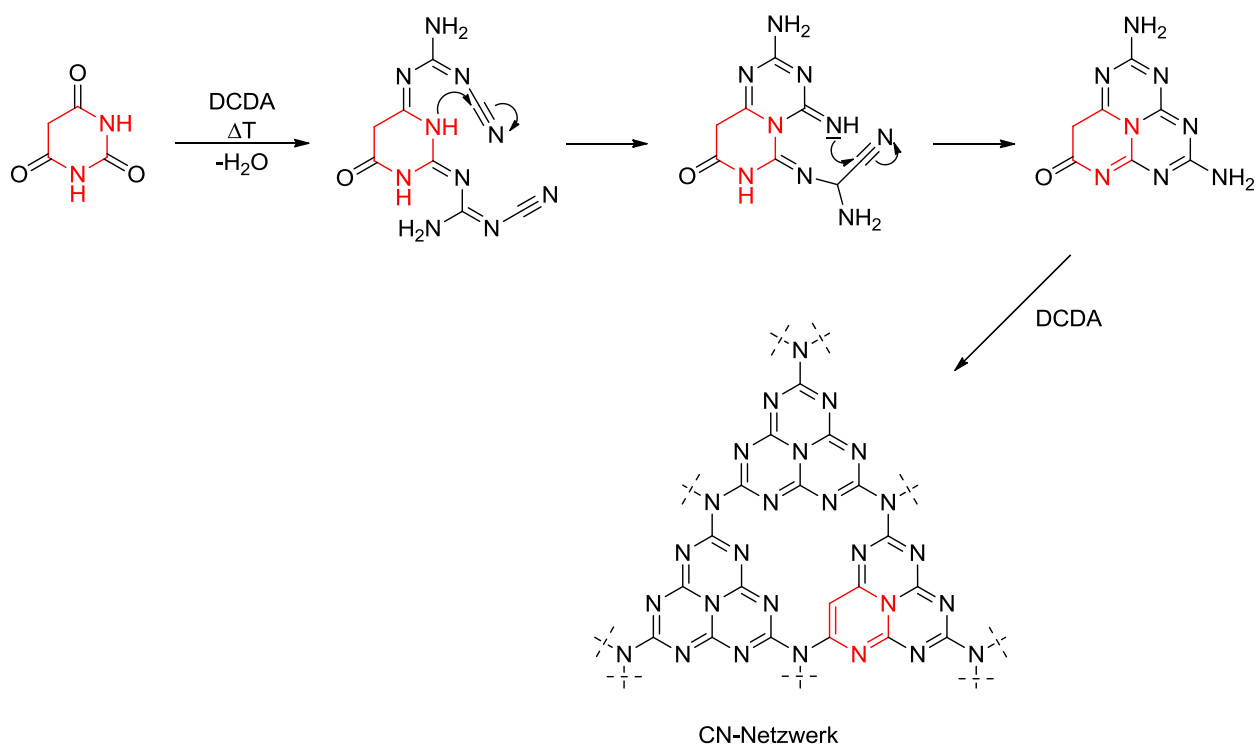
2. Darstellung und Analyse von Kohlenstoffnitrid-Modifikationen

Bereits in Kapitel I.3. wurde über die Vorzüge und das Potential von Kohlenstoffnitrid als heterogenem Photokatalysator berichtet. Mögliche Anwendungen in der Photokatalyse wurden im Kapitel II.1. diskutiert. In dem nun folgenden soll auf den materialwissenschaftlichen Aspekt eingegangen werden, d.h. die Synthese und Analyse neuer C_3N_4 -Modifikationen. Hierzu sollen verschiedene Darstellungsmethoden vorgestellt werden.

2.1. Einleitung und Motivation

Durch die Modifikation der Kohlenstoffnitrid-Struktur ist es möglich Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Materials zu nehmen. So kann die Entwicklung neuer, speziell maßgeschneiderter C_3N_4 -Polymere zu einer Erweiterung des Einsatzbereichs führen, sowie im Optimalfall zu einer erhöhten Reaktivität und Selektivität in katalytischen Anwendungen.¹⁹ Es kann zwischen verschiedenen Methoden der Modifikation unterschieden werden. Wie bereits erwähnt kann durch die Verwendung von Templaten, wie z.B. SiO_2 , eine kontrollierte Porosität durch den gezielten Einbau von Defektstellen in das CN-Netzwerk erzeugt werden. Die daraus resultierenden mpg- C_3N_4 -Strukturen weisen eine, zum Teil deutlich vergrößerte Oberfläche, sowie einen verbesserten Photostrom auf.⁵²⁻⁵⁷ Neben diesem eher physikalischen Verfahren sind auch direkte chemische Modifikationen bzw. Funktionalisierungen des Materials möglich. Es kann zwischen einer *in situ*-Synthese sowie einer Post-Funktionalisierung unterschieden werden. Bei der erst genannten Strategie wird der Einbau von Heteroatomen bzw. Fremdstrukturen durch das Hinzufügen von Modifizierungsreagenzien zu einem entsprechenden CN-Vorläufer (z.B. Dicyandiamin, DCDA) vor bzw. während der Polymerisation erreicht. Ein solches Verfahren wird auch als Copolymerisation bezeichnet. Erste Ansätze hierzu waren z.B. der Einbau von Bor- bzw. Fluordotierungen durch die Verwendung von Aminoboran bzw. Ammoniumfluorid als Comonomere.^{176,177} Unter Benutzung von Barbitursäure gelang es zusätzlich erstmals eine organische Verbindung in das C_3N_4 -Gitter zu integrieren.¹⁷⁸ Die Erhöhung des Kohlenstoffgehalts führte zu einer bathochromen Verschiebung der optischen Absorption bis hin zu 750 nm, was sich positiv auf die katalytische Aktivität des erhaltenen CN-Materials

auswirkte. Die Einbettung dieses Vorläufers kann hierbei durch eine *Schiff'sche* Basen-Reaktion mit DCDA erklärt werden (Schema 41).



Schema 41: Einbindung von Barbitursäure in das CN-Netzwerk.¹⁷⁸

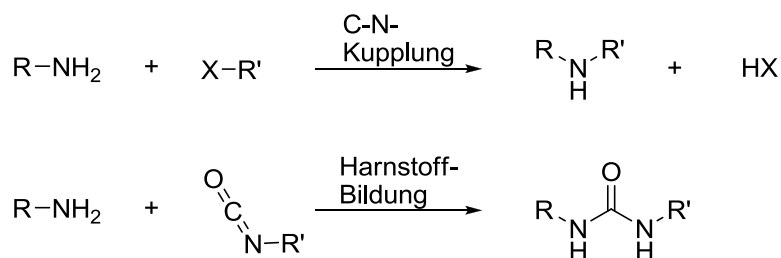
Bisher weniger Aufmerksamkeit erregte das Verfahren der Post-Modifikation von Kohlenstoffnitrid, d.h. die nachträgliche Funktionalisierung des fertigen Polymers. Ein bekanntes, sehr einfaches Verfahren hierzu ist die Protonierung der primären bzw. sekundären Amine durch die Zugabe von konz. HCl was zu einer Veränderung der Bandposition führt.¹⁷⁹ Diese Funktionalisierung ist reversibel und kann durch basische Neutralisation aufgehoben werden. Eine weitere Möglichkeit der Post-Modifikation ist die Addition von Schwefel auf die C_3N_4 -Oberfläche durch das Erhitzen unter einer H_2S -Atmosphäre.¹⁸⁰ Eine definierte Funktionalisierung durch komplexere, organische Verbindungen ist bisher jedoch nicht bekannt.

Im folgenden Kapitel soll die Darstellung verschiedener C_3N_4 -Modifikationen diskutiert werden. Ziel war es hierbei eine erhöhte katalytische Aktivität des Polymers zu erhalten wobei als Referenzreaktion jeweils die reduktive Wasserspaltung, d.h. die photokatalytische Wasserstofferzeugung diene.

2.2. Ergebnisse und Diskussion

2.2.1. Post-Funktionalisierung von $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ – Immobilisierung von Photokatalysatoren auf der Polymeroberfläche

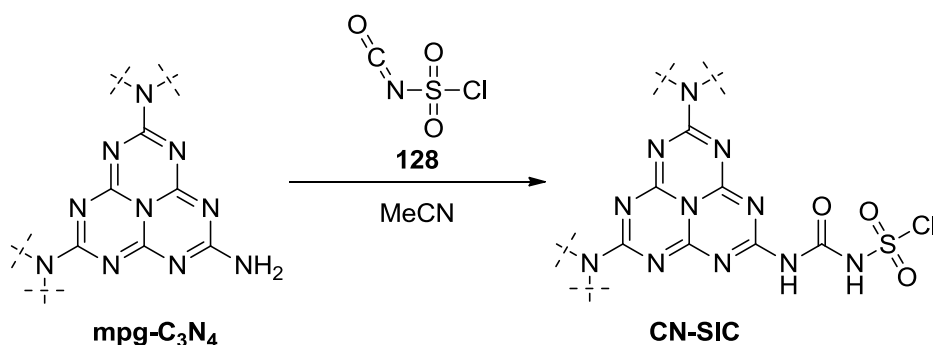
Als erste Methode zur Synthese von C_3N_4 -Modifikationen wurde das Prinzip der Post-Funktionalisierung untersucht. Die Idee war es, einen Linker auf der Polymeroberfläche zu immobilisieren. Über diese Linker-Gruppe sollte die Möglichkeit gegeben sein, flexibel und einfach diverse Funktionalitäten, d.h. organische bzw. metallorganische Moleküle, kovalent an die Oberfläche zu binden. Von besonderem Interesse war hierbei die Anbindung eines zusätzlichen Photokatalysators, um so einen direkten Einfluss auf die Lichtabsorption sowie die photokatalytische Aktivität des Materials zu nehmen. Zwar ist die Kohlenstoffnitrid-Grundstruktur weitgehend inert gegenüber chemischen Reaktionen, allerdings weist das verwendete $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ eine Vielzahl von Defektstellen – freie primäre und sekundäre Amine – auf. Diese Amine können als reaktive Zentren angesehen werden, an denen organische Transformationen mit dem einfachsten Beispiel der Protonierung stattfinden können. Für die Funktionalisierung von primären und sekundären Aminen sind diverse Methoden bekannt. So haben sich vor allem die Kupplung mit Alkylhalogeniden oder Anhydriden sowie Metallkatalysierte Kreuzkupplungen wie die *Buchwald-Hartwig-Reaktion* etabliert. Der Nachteil dieser Funktionalisierungen ist jedoch, dass im Reaktionsverlauf jeweils ein Äquivalent einer Säure HX gebildet wird. Durch die Anwesenheit von Protonen in der Reaktionslösung besteht jedoch die Gefahr, dass eine Protonierung der freien Amine auf der Polymeroberfläche anstelle der gewünschten Funktionalisierung stattfindet. Da $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ ein heterogenes, auf Grund der Defektstellen inhomogenes Polymer ist, war zu erwarten, dass lokal sehr hohe Basizitäten auftreten, sodass eine vollständige Unterdrückung dieser Protonierung durch den Zusatz einer externen Base nicht gewährleistet ist. Als eine Alternative fiel die Wahl daher auf die Verwendung eines Isocyanats als Funktionalisierungsreagenz. Isocyanate sind hoch reaktiv und bilden in Gegenwart von Aminen atomstöchiometrisch, d.h. ohne Ausbildung von Nebenprodukten, stabile Harnstoffderivate aus(Schema 42).¹⁸¹

**Schema 42:** Übliche NH₂-Funktionalisierungen.

So sollte das kommerziell erhältliche Chlorsulfonylisocyanat (**127**) als flexibler Linker Einsatz finden, da dieses neben der Isocyanat- Funktion noch eine weitere, einfach modifizier- bzw. kuppelbare Gruppe mit leicht abgeschwächter Reaktivität aufweist (Schema 43).

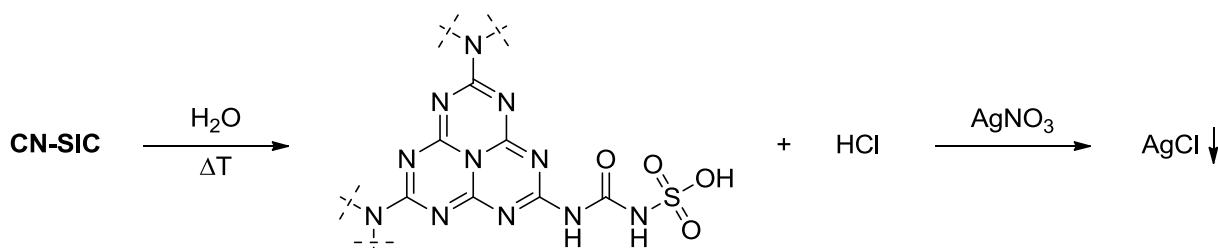
Für die anschließende Synthese der C₃N₄-Modifikation wurde eine definierte Menge mpg-C₃N₄ abgewogen und im Hochvakuum (10⁻⁵ bar) für 16 h getrocknet. Anschließend wurde das Polymer erneut gewogen. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt bis kein Gewichtsverlust mehr zu detektieren war (4-5 Mal), was indizierte, das sämtliches Wasser aus dem Material entfernt war. Aufgrund der guten Dispersionseigenschaften wurde anschließend frisch destilliertes MeCN zu dem trockenen mpg-C₃N₄ kanüliert. Die Dispersion wurde auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren tropfenweise ein Überschuss (7.0 mmol / 500 mg mpg-C₃N₄) **128** hinzugegeben.

Nach weiteren 24 h Rühren bei RT wurden Lösungsmittel, sowie der Überschuss **128** unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zwei Mal mit trockenem Acetonitril gewaschen und anschließend am Hochvakuum für 16 h getrocknet und gewogen. Es war eine Gewichtszunahme von etwa 4% zu beobachten. Der Trockenvorgang wurde erneut solange wiederholt bis das Gewicht konstant war. Um sicher zu stellen, dass sämtliche Verunreinigungen die nicht am C₃N₄ gebunden sind durch das Waschen und Trocknen entfernt wurden, wurde der komplette Waschvorgang noch einmal wiederholt. Durch das abschließende Wiegen konnte exakt das Selbe Gewicht wie nach dem ersten Waschgang detektiert werden. Somit war anzunehmen, dass die Gewichtszunahme von 4% aus der Anbindung von **128** auf der C₃N₄ Oberfläche resultierte.



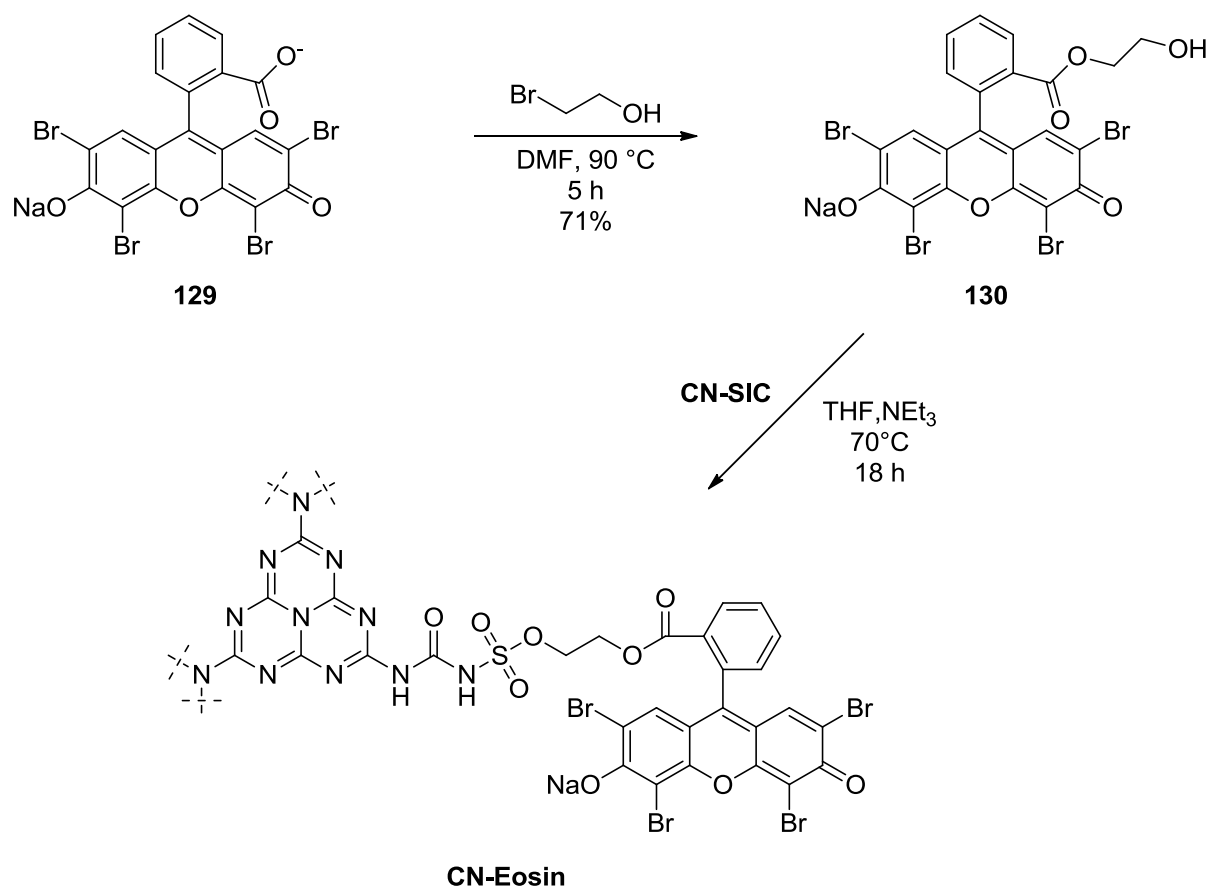
Schema 43: Chlorsulfonylisocyanat **128** als flexible Linkereinheit.

Um dieses zu verifizieren, wurde zusätzlich ein weiterer, qualitativer Test durchgeführt. Es wurden 25 mg **CN-SIC** in 2 mL Wasser dispergiert und für 2 h unter Rückfluss erhitzt, mit dem Ziel das Säurechlorid unter Ausbildung von HCl zu hydrolysieren. Anschließend wurde die Dispersion filtriert und die nun klare Lösung mit einer 10%igen wässrigen AgNO_3 -Lösung behandelt. Die Lösung wurde schlagartig schwach milchig. Es bildete sich ein weißer Niederschlag was ein starkes Indiz für die Bildung von unlöslichem AgCl ist.¹⁸² Der gleiche Test wurde ebenfalls an reinem $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ durchgeführt, ein Niederschlag blieb hierbei jedoch aus.



Schema 44: Hydrolyse von **CN-SIC** mit anschließender Cl^- -Fällung.

Nachdem erste Anhaltspunkte für die erfolgreiche Immobilisierung des Linkers gegeben waren, wurde nun überprüft ob ausgehend von dieser Gruppe weitere Anbindungen an die C_3N_4 -Oberfläche möglich sind. Es wurde zunächst versucht, einen Farbstoff an das **CN-SIC** zu knüpfen, um eine Analyse mittels UV-VIS Spektroskopie zu ermöglichen. Die Wahl fiel auf Eosin Y (**129**) da dieses kostengünstig erhältlich ist sowie ein vom $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ deutlich bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum von 524 nm aufweist, was eine spektroskopische Detektion in Gegenwart des Kohlenstoffnitrids ermöglichen sollte.



Schema 45: Darstellung von **CN-Eosin** ausgehend von **CN-SIC** und **130**.

Um eine Anbindung zu ermöglichen, wurde **129** ebenfalls mit einer Linker-Gruppe versehen. Hierzu wurde **129** in DMF gelöst und 2-Bromethanol hinzugegeben und die Reaktionslösung auf 90 °C erhitzt. Eine Umsatzkontrolle erfolgte über DC. Nach 5 h war sämtliches Edukt verbraucht und **130** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 71% erhalten werden. Die Kupplung von **130** mit dem **CN-SIC** wurde in THF bei 70 °C durchgeführt. Nach 18 h wurde der Feststoff abzentrifugiert und wiederholt mit MeOH und MeCN gewaschen bis die Waschlösung keinerlei Färbung mehr aufwies. Das erhaltene **CN-Eosin** wurde im Anschluss im Vakuum getrocknet und UV-Vis-spektroskopisch analysiert (Abbildung 10).

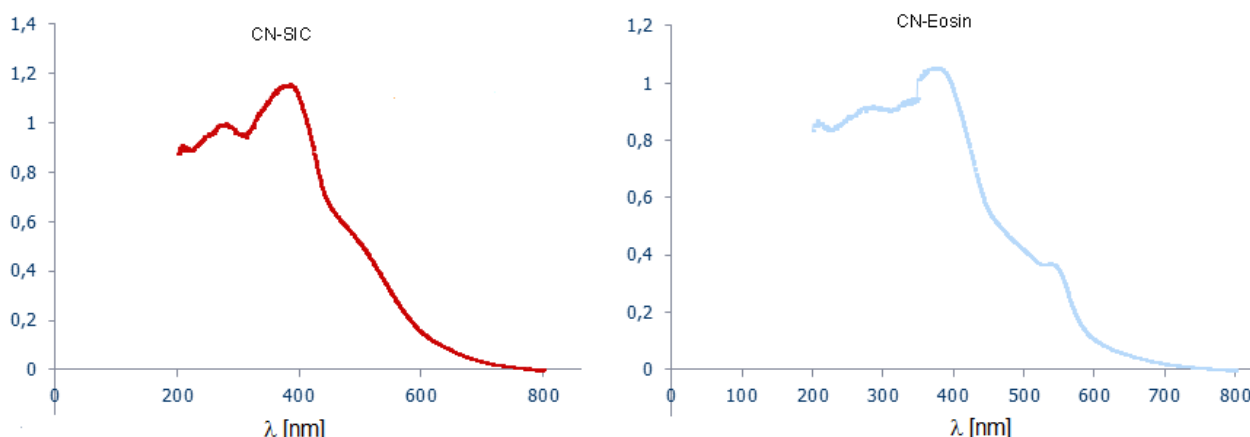


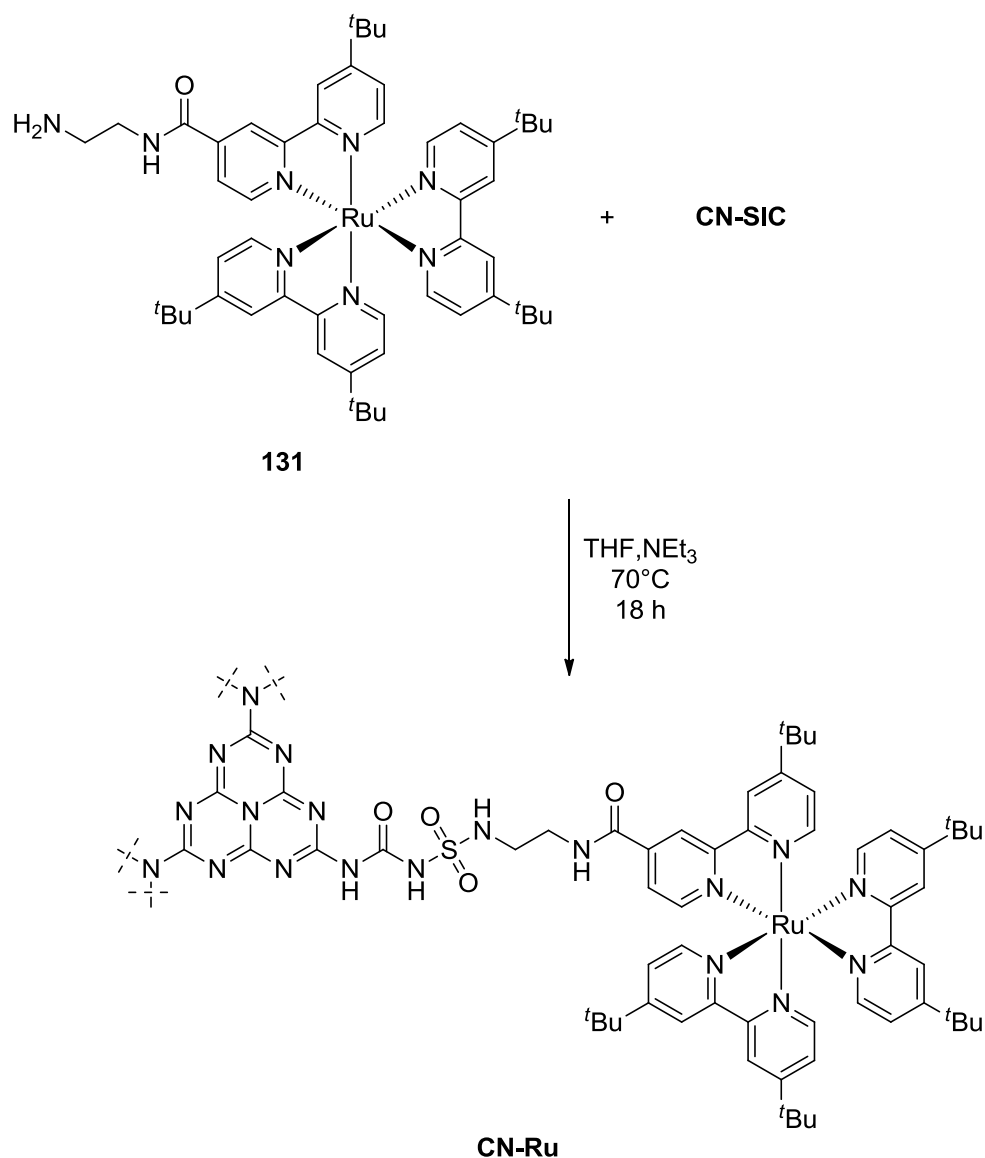
Abbildung 10: UV-VIS Spektren von **CN-SiC** und **CN-Eosin**.

Das Spektrum unterschied sich von dem des reinen **CN-SiC** was für einen Erfolg der Kupplung sprach. So war ein zusätzliches Absorptionsmaximum bei etwa 530 nm zu sehen, was mit der Absorption des Eosin Y übereinstimmt. Um zu überprüfen, ob diese Absorption wirklich auf kovalent an das mpg-C₃N₄ gebundenes Eosin Y zurückzuführen ist oder der Farbstoff nur auf der Oberfläche adsorbiert vorliegt, wurde ein weiteres Kontrollexperiment durchgeführt. Äquivalent zu dem beschriebenen Reaktionsvorgang wurde reines mpg-C₃N₄ mit **130** behandelt und im Anschluss gewaschen. Auch von diesem Material wurde ein UV-VIS Spektrum aufgenommen, anders als für **CN-Eosin** konnte hier kein zusätzliches Absorptionsmaximum gefunden werden - das Spektrum änderte sich im Vergleich zum eingesetzten mpg-C₃N₄ nicht. Dieses war ein weiteres Indiz dafür, dass für das **CN-Eosin** eine kovalente Bindung von **130** an das **CN-SiC** vorliegt.

Viel untersuchte und verwendete Photosensibilisatoren, auch bezüglich reduktiver Wasserspaltung, sind Komplexe des Typs Ru(bpy)₃ (die bpy Liganden können hierbei variieren).¹⁸³ Im Vergleich zum mpg-C₃N₄ weisen diese metallorganischen Verbindungen ein breiteres Absorptionsspektrum mit einem Maximum bis hin zu 500 nm auf. Eine Kombination dieser beiden Photokatalysatoren war daher von Interesse: Die komplementären Absorptionsspektren sollten zu einer Vergrößerung des Absorptionsbereiches führen, d.h. eine erhöhte Aufnahme von Photonen bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht begünstigen.¹⁸⁴ Zusätzlich sind interne Elektronentransfer-Mechanismen zwischen den beiden Photosensibilisatoren denkbar, die zu einer besseren Ladungstrennung und einer Stabilisierung des photoangeregten Zustands führen können.¹⁸⁴

Zur Synthese eines solchen mpg-C₃N₄ / Ru(bpy)₃ - Hybridmaterials wurde das **CN-SiC** mit dem aus dem Arbeitskreis *Tzschuke* zur Verfügung gestellte Komplex **131** behandelt. **131**

weist eine leicht verknüpfbare Funktionalität (freies primäres Amin) vor, zusätzlich ist durch die ^tBu-Gruppen eine erhöhte Stabilität gegeben. Die Kupplung erfolgte analog der Darstellung von **CN-Eosin**.



Schema 46: Synthese von **CN-Ru** ausgehend von **CN-SIC** und **131**.

Das anschließend aufgenommene UV-VIS Spektrum von **CN-Ru** zeigte eine verstärkte Lichtabsorption bei ca. 500 nm (Abbildung 11).

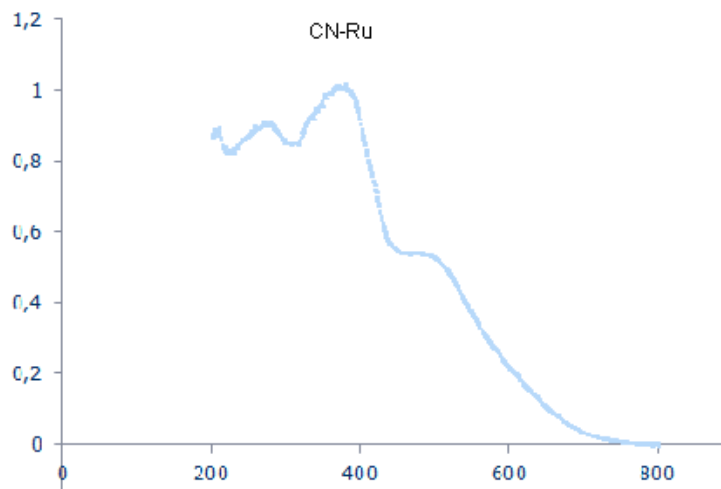
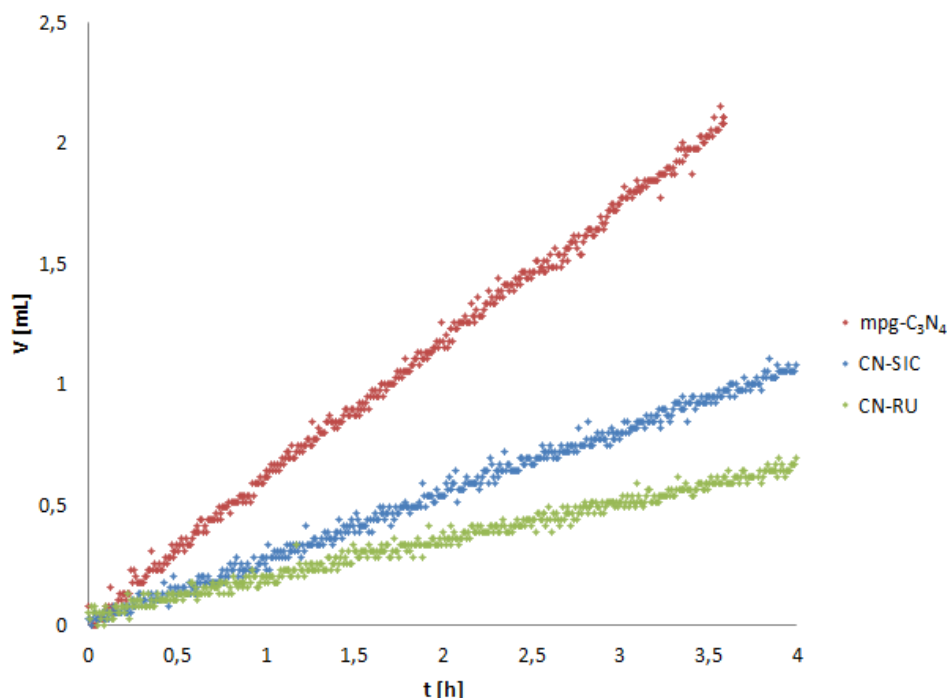


Abbildung 11: UV-VIS Spektrum von **CN-Ru**.

Mit der Vermutung, dass sich dies positiv auf die katalytische Aktivität des Materials auswirkt, wurde **CN-Ru** anschließend in der photokatalytischen Wasserreduktion getestet. Zusätzlich wurde auch das **CN-SiC** auf seine Reaktivität untersucht. Die entsprechenden Analysen erfolgten im Arbeitskreis *Schomäcker* und wurden von *Dr. Michael Schwarze* durchgeführt. Es wurden hierzu jeweils 50 mg des Katalysators mit 3.0 w% H_2PtCl_6 in einer 10%igen wässrigen Triethanolamin-Lösung dispergiert und mit einem Sonnensimulator (1000 W, $\lambda > 400$ nm) bestrahlt. Die Menge an gebildetem Wasserstoff wurde kontinuierlich mittels Druckänderung im Reaktor. Anders als erwartet war die photokatalytische Reaktivität jedoch deutlich geringer als die des herkömmlichen mpg- C_3N_4 (Graph 3).



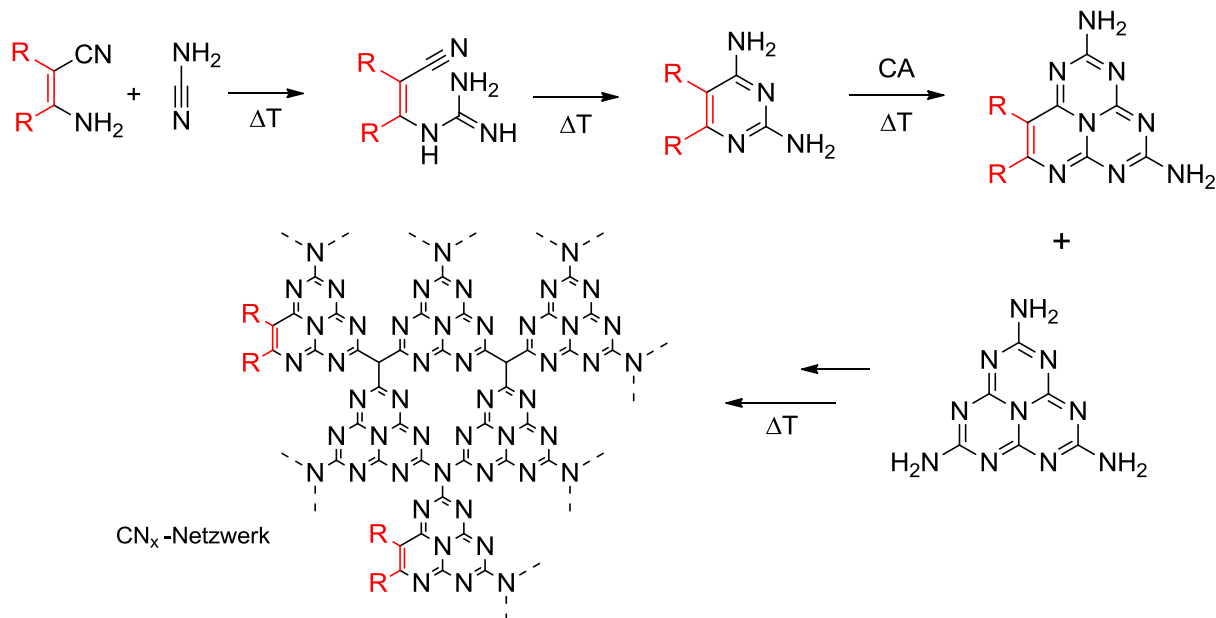
Graph 3: Photochemische Wasserstoffentwicklung durch die Reduktion von Wasser.

Ein Grund hierfür könnte die fehlende Konjugation an der Verknüpfungstelle zwischen den beiden Photosensibilisatoren sein, die einen internen Elektronentransfer inhibiert. Allerdings zeigte auch das **CN-SIC** eine deutlich verringerte Aktivität, was nahelegt, dass die freien Amin-Gruppen im Kohlenstoffnitrid maßgeblich am Photokatalyseprozess beteiligt und somit notwendig sind. Eine Funktionalisierung an diesen Positionen ist daher kontraproduktiv. Von weiteren Versuchen wurde abgesehen.

2.2.2. In Situ Modifikation mittels organischer Comonomer-Polymerisation

Im Arbeitskreis Wang/Antonietti konnte bereits gezeigt werden, dass es möglich ist Barbitursäure in das CN-Netzwerk einzubauen. Als Erweiterung hierzu war das Ziel, durch die Wahl geeigneter Comonomere direkt Chromophor-Moleküle in das Polymer zu integrieren. In der Regel besitzen C₃N₄-Vorläufer Amino- und/oder Cyanogruppen mit den einfachsten Beispielen, dem Cyanamid (CA) und dem Dicyandiamid (DCDA), die bei erhöhten Temperaturen durch nukleophile Additionsreaktionen miteinander reagieren und polymerisieren.^{5,20} Ein effektiver, d.h. leicht integrierbares Comonomer sollte daher nach dem gleichen Prinzip aufgebaut werden: Eine Amino- und eine Cyanofunktion sollten als

„Ankergruppen“ dienen, die mit C_3N_4 -Vorläufern (in diesem Fall CA) wechselwirken und nach einem in Schema 47 dargestellten Mechanismus reagieren können.



Schema 47: Postulierte Integration von Comonomeren in das CN-Netzwerk.

Der Einbau aromatischer Struktur motive sollte so zu einer Wechselwirkung des π -Systems mit dem delokalisierten π -System des konjugierten C_3N_4 -Polymers führen was einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Kohlenstoffnitrids zur Folge hätte. Somit sollte eine gezielte Variation bzw. Steuerung der Halbleiter-Eigenschaften möglich sein.

Neben der elektronischen Auswirkungen auf das Polymer ist durch dieses Verfahren auch eine strukturelle Veränderung zu erwarten. So sollten die aus der Copolymerisation mit CA erhaltenen Heptazin-Derivate nur zwei für Folgepolymerisationen zugängliche freie Amine aufweisen, d.h. eine Polymerisation kann nur noch in zwei Richtungen erfolgen. Dies sollte eine Erhöhung der Porosität und damit einhergehend eine vergrößerte Oberfläche bewirken.

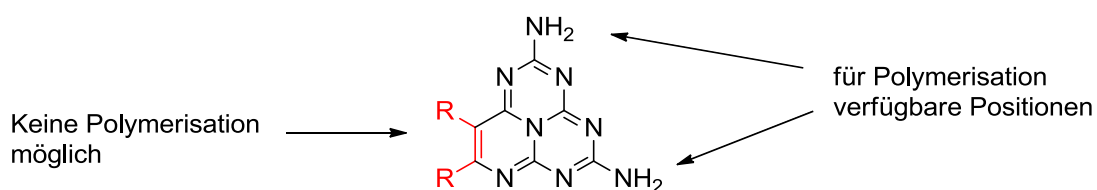
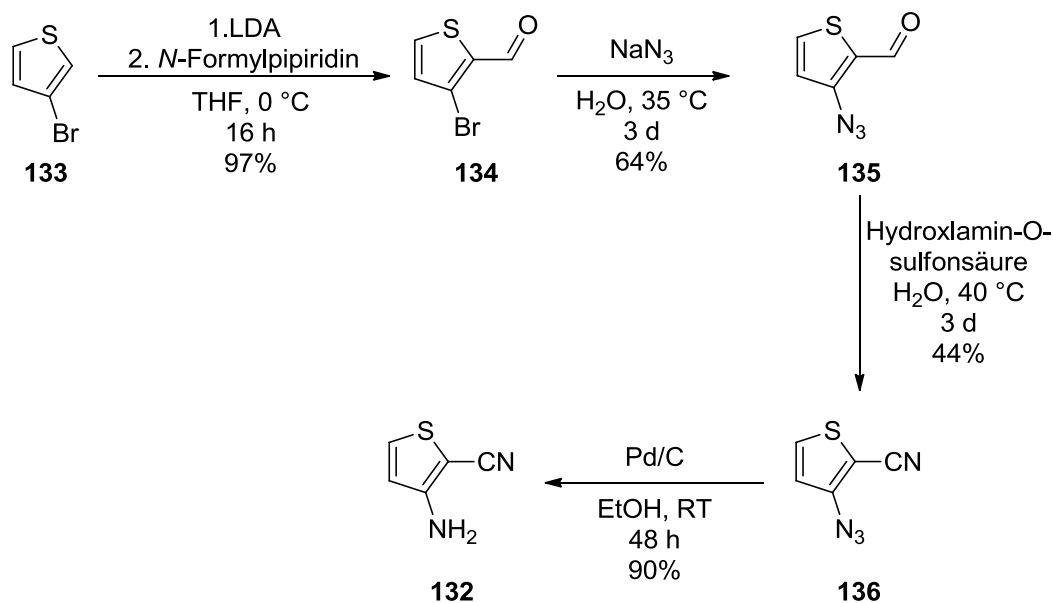


Abbildung 12: Abschirmung einer Polymerisationsrichtung.

Als ausgezeichnete Chromophore für die Absorption von Photonen in opto-elektronischen Polymeren haben sich vor allem starke Elektronendonoren wie z.B. Thiophen in den letzten Jahren durchgesetzt.^{185,186} Basierend auf dem im Schema 47 vorgestellten Modell war die Idee daher, das 2-Amino-3-cyanothiophen **132** als einfach integrierbares Comonomer zu verwenden. Die Synthese konnte ausgehend von 3-Bromthiophen **133** über 4 Stufen in einer gesamtausbeute von 25% realisiert werden (Schema 48).¹⁸⁷



Schema 48: Synthese des Thiophen-Comonomers **131**.¹⁸⁷

Variable Menges des fertigen Comonomers wurden anschließend mit DCDA vermengt und bei 550 °C kalziniert. Dieser Vorgang wurde in Arbeitskreis *Wang/Antonietti* durchgeführt. Die erhaltenden Polymere **CNA-1** – **CNA-4** wurden anschließend mittels Elementaranalyse auf ihren S-Gehalt untersucht (Tabelle 21). Bei einem **132**:DCDA Verhältnis von 1:600 konnte noch kein Schwefel im Polymer detektiert werden. Mit steigendem Anteil von **132** in der Probe erhöhte sich der S-Gehalt jedoch bis hin zu 1.16 w%, was bestätigte dass die erwartete Integration des Comonomers in das Polymer erfolgte. Zusätzlich wurden die Oberflächen der neuen Materialien vermessen und wie vorhergesagt erhöhte sich diese im Vergleich zum reinen g-C₃N₄, wobei sich ein Maximum von 16 m²/g für Katalysator **CNA-2** bei einem Verhältnis von 1:300 (**132**:DCDA) einstellte.

Tabelle 21: Charakterisierung und katalytische Aktivität.

Probe	132:DCDA	S Gehalt (w%) ^a	Oberfläche (m ² /g) ^b	HER (μmol/h) ^c
g-C ₃ N ₄	-	-	9	13,4
CNA-1	1:600	-	11	53
CNA-2	1:300	0,11	16	131
CNA-3	1:100	0,14	13	94
CNA-4	1:60	1,16	12	78

Messungen durchgeführt am MPI für Kolloid und Grenzflächen. a) mittels Elementaranalyse b) mittels N₂-adsorption c) photokatalytische Wasserstoffentwicklung (100 mg Katalysator, 3 w% H₂PtCl₆, 90 ml Wasser, 10 mL Triethanolamin, Lampe: 300 W, λ > 420nm).

Auch für die photokatalytische reduktive Wasserspaltung war eine deutliche Erhöhung der Aktivität zu beobachten. Erneut stellte sich das Polymer **CNA-2** als optimal heraus mit dem, im Vergleich zu g-C₃N₄, eine etwa zehnmal höhere Reaktivität beobachtet werden konnte. Zusätzlich wurden im Arbeitskreis *Wang/Antonietti* weitere aromatische Verbindungen die als Ankergruppe eine Amin und/ oder eine Cyanofunktion aufweisen auf ihre Anwendbarkeit als Comonomere getestet (Abbildung 13).

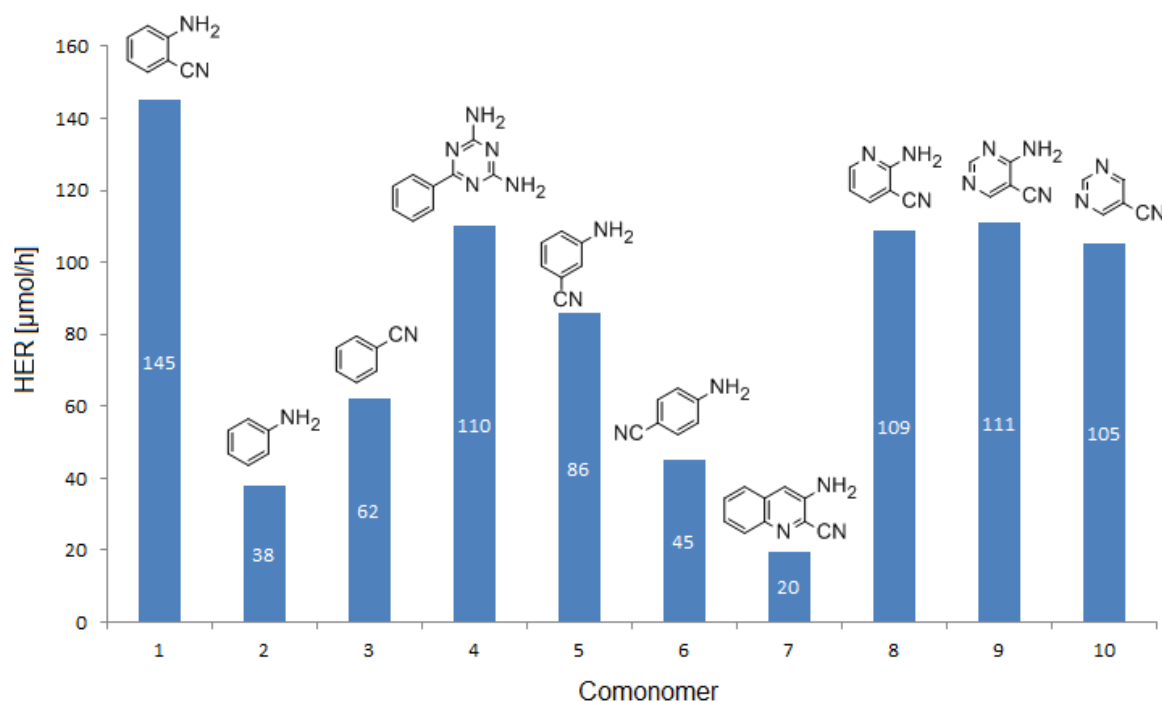


Abbildung 13: Auswirkung verschiedener Comonomere (Verhältnis: 1:100 Comonomer:DCDA) auf die photokatalytische Wasserspaltung (Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator, 3 w% H₂PtCl₆, 90 mL Wasser, 10 mL Triethanolamin, Lampe: 300 W, λ > 420nm).

Sämtliche so erhaltenden Polymere wiesen eine erhöhte katalytische Aktivität auf. Als optimal stellte sich hierbei das kommerziell erhältliche Aminobenzonitril bei einem Verhältnis von 1:100 (Comonomer:DCDA) heraus. Mit dem aus dem Kalzinieren resultierenden Katalysator konnte die Wasserstoffentwicklung sogar auf 145 $\mu\text{mol/h}$ gesteigert werden.

2.3. Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden zwei Methoden vorgestellt, mit denen die Synthese neuer, modifizierter g- C_3N_4 -Verbindungen gelang. Anhand einer Post-Funktionalisierung war es möglich Chlorsulfonylisocyanant-Gruppen als flexible Linker-Einheit kovalent an die Kohlenstoffnitrid-Oberfläche zu binden. Die Beladung entsprach hier ca. 4 w%. Ausgehend von dieser Gruppe war es mögliche weiterführende Transformationen durchzuführen die zu den Verbindungen **CN-Eosin** und **CN-Ru** führten. Jedoch wirkte sich die Modifikation negativ auf die photokatalytische Aktivität bezüglich der photochemischen Wasserspaltung aus, sodass auf weitere Untersuchungen verzichtet wurde.

Mit der „*in situ* Modifikation mittels organischer Comonomer-Polymerisation“ konnte dagegen der angestrebte Reaktivitätsanstieg erzielt werden. So konnte durch den Einbau verschiedener, mit Ankergruppen versehener, aromatischer Verbindungen in das C_3N_4 -Netzwerk eine zum Teil deutlich gesteigerte photokatalytische Wasserstoffentwicklung beobachtet werden. Besonders geeignet war hierbei, neben dem synthetisierten Vorläufer **131**, das kommerziell erhältliche Aminobenzonitril. In weiterführenden Arbeiten, sollte versucht werden das Spektrum an Comonomeren zu erweitern. Die Untersuchung

III. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Bestrahlungsexperimente wurden, sofern im AK *Blechert*, mit den folgenden Lampen durchgeführt:

Lampe **A**: 30 W Energiesparlampe, 2700 K (Osram).

Lampe **B**: 23 W „cool daylight“ Energiesparlampe, 6500 K (Philips).

Lampe **C**: 60 W „cool daylight“ Energiesparlampe, 6500 K (Philips).

Lampe **D**: 2.8 W blauer LED-Strahler mit 48 LED's.

mpg-C₃N₄ wurde aus den Arbeitskreisen *Antonietti/Wang* und *Thomas* erhalten. Das von *Antonietti/Wang et al.* dargestellte Material kam in den Kapiteln 1.1.2.1. – 1.1.2.4 und 1.2.2.1 zum Einsatz. Es wurde nach dem „Hard Template“-Verfahren synthetisiert und die Oberfläche betrug ca. 180 m²/g.⁵⁴ Das von *Thomas et al.* dargestellte Material kam in den weiteren Kapiteln zum Einsatz. Es wurde nach dem „Sol Gel“-Verfahren synthetisiert und die Oberfläche betrug ca. 160 m²/g.⁵⁷ Die Reaktivität der beiden Katalysatoren war vergleichbar (getestet an der Umsetzung von **16a** zu **28a**).

¹**H-NMR**-Spektren wurden mit den Geräten *DRX 400* oder *DRX 500* der Firma *Bruker* bei 400 MHz bzw. 500 MHz aufgenommen. Die Spektren wurden, bei RT aufgenommen. Die Lösungsmittel sind für die jeweiligen Substanzen vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind als dimensionslose δ -Werte in ppm relativ zum internen Lösungsmittelpeak angegeben. 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 (Triplett), q (Quartett), quin (Quintett), m (Multipllett), br (breites Singulett). Der Zusatz Ar bezieht sich auf aromatische und Allyl auf Protonensignale einer Allylgruppe.

^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer *DRX 400* oder *DRX 500* der Firma *Bruker* bei 100 MHz bzw. 125 MHz aufgenommen. Die Lösungsmittel sind für die jeweiligen Substanzen vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind als dimensionslose δ -Werte in ppm angegeben. Die Multiplizitäten wurden durch DEPT-135 ermittelt.

2D-NMR-Spektren (COSY, HMQC, HMBC) wurden mit dem Gerät AM 400 (400 MHz) der Firma *Bruker* bei RT aufgenommen.

IR-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer *Nicolet Magna 750* sowie *Nicolet Avatar 360* als ATR (Attenuated Total Reflectance) aufgenommen. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

ESI-MS-Spektren wurden auf einem *LTQ XL FTMS* von *Thermo Scientific* aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte bei 5 kV durch Elektronenspray-Ionisierung. Die Proben wurden in MeOH, MeCN oder CH_2Cl_2 gelöst. Bei Messungen über den Autosampler galten folgende Bedingungen: MeOH + 0.1% HCOOH, Flussrate 200 $\mu\text{L}/\text{min}$. Bei Messungen mittels Direkteinspritzung betrug die Flussrate 5 $\mu\text{L}/\text{min}$. Die Messungen wurden von Angestellten der TU Berlin durchgeführt.

CHN-Analysen (Elementaranalysen) wurden mit einem *Elementar Vario EI* der Firma *Analytik Jena* von Angestellten der TU Berlin durchgeführt.

GC-MS-Messungen wurden mit einer Anlage vom Typ *HP6980 Series GC System* von *Hewlett Packard* durchgeführt. Als Detektor diente ein *HP5973 Mass Selective Detective*. Als Säule wurde eine *Supelco 28482-U 30 m $\times$ 0.32 mm* mit Helium als Trägergas verwendet.

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

HPLC-Analysen wurden an einer *Varian ProStar* Anlage (Autosampler *Modell 410*; UV/Vis-Detektor *Modell 320*; *Solvent Delivery Module Modell 210*) sowie einer *Agilent Technologies 1200 Series* (UV/Vis-Detektor *G1315D DAD*; Autosampler *G1329A ALS*; *G1312A Bin Pump*; Massenspektrometer *Agilent Technologies 6130 Quadropole LC/MS*) durchgeführt. Als Säulen wurden eine *Chiralpak IB* (250x4.6mm) und eine *Regis (R,R)Beta Gem* (Ø = 0.46 cm, 25 cm) verwendet. HPLC-Grade Lösungsmittel wurden von den Firmen *Fisher Scientific* und *Sigma-Aldrich* bezogen. Enantiomerenüberschüsse wurden durch Vergleich mit racemischen Proben erhalten.

Inertreaktionen wurden entweder mittels Schlenktechnik oder in einer Glovebox *MB 120 BG* der Firma *MBraun* unter Stickstoffatmosphäre mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt.

Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und gegebenenfalls getrocknet. Als Trockenmittel für Diethylether, Tetrahydrofuran, *n*-Hexan und Toluol diente Natrium. Dichlormethan wurde über *Sicapent*® oder CaH₂ getrocknet. MeOH wurde über Mg getrocknet. DMF und Pyridin wurden über CaH₂ destilliert und anschließend über Molekularsieb 4 Å bzw. NaOH gelagert. Alle übrigen kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden soweit nicht angegeben ohne weitere Reinigung verwendet.

Dünnschichtchromatogramme wurden auf 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) erstellt. Zur Auswertung erfolgte nach UV-Detektion ($\lambda = 254$ nm) das Anfärben mit Kaliumpermanganatlösung oder *Seebach*-Reagenz (1.00 g Cer(IV)sulfat und 2.50 g Molybdätophosphorsäure in 4 mL konzentrierter Schwefelsäure und 96 mL Wasser).

Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel der Firma *Merck* (Korngröße 0.03-0.06 mm) und der Firma *DAVISIL (LC60A 40-63 Micron)* durchgeführt. Als Eluenten wurden die jeweils angegebenen Lösungsmittel verwendet.

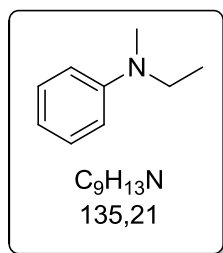
Chemische Namen wurden mit Hilfe von *ChemDraw Ultra 12.0* erstellt. Die Nummerierung der Atome in den Abbildungen dient ausschließlich der Signalzuordnung der NMR-Spektren und muss nicht zwangsläufig mit der Nummerierung im Namen übereinstimmen.

2. Experimentelle Vorschriften

2.1. Oxidative Generierung von Iminium-Ionen

2.1.1. Darstellung der Substrate und Katalysatoren

***N*-Ethyl-*N*-methylanilin (11)⁸⁷**

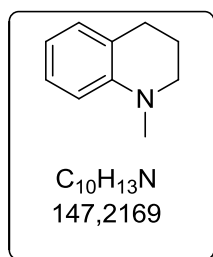


In einem ausgeheizten 50 mL Schlenkkolben wurden unter N_2 -Atmosphäre *N*-Methylanilin (2.0 g, 18.7 mmol) und Bromethan (4.0 g, 37.4 mmol) in 20 mL abs. Benzol gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 7 d bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 20 mL gesättigter wässriger Na_2CO_3 -Lösung beendet und mit Et_2O (3 X 20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Brine 20 mL gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , 99:1 Cy:EtOAc). Man erhielt das Produkt als gelbes Öl in einer Ausbeute von 63% (1.6 g, 11.8 mmol). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.⁸⁷

R_f (9:1 Cy:EtOAc) = 0.7

1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.35-7.28 (m, 2 H, Ar-H), 6.86-6.75 (m, 2 H, Ar-H), 3.48 (q, J = 6.77 Hz, 2 H, NCH_2), 2.98 (s, 3 H, NCH_3), 1.20 (t, J = 6.88 Hz, 3 H, CH_3).

1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (13)¹⁸⁸



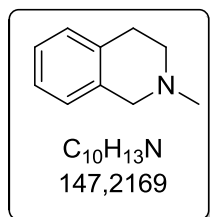
In einem 25 mL Schlenkkolben wurden 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (665 mg, 5 mmol) und Paraformaldehyd (450 mg, 15 mmol) in 10 mL MeCN vorgelegt. Zu der Lösung wurde zuerst Natriumcyanoborhydrid (942 mg, 15 mmol) und anschließend 0.5 mL Essigsäure langsam hinzugegeben. Die Suspension wurde für 2 h bei RT gerührt und es wurde erneut 0.5 mL Eisessig zu der Reaktion getropft. Nach weiteren 16 h Rühren wurde die

Reaktion durch die Zugabe von 20 mL einer 2 M wässrigen NaOH-Lösung beendet. Es wurde mit Et₂O extrahiert (3 X 20 mL), die organische Phase mit Brine (20 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, 95:5 Cy:EtOAc). Man erhielt **13** als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 47 % (344 mg, 2.34 mmol). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁸⁸

R_f (9:1 Pent:Et₂O) = 0.56

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.07 (t, *J* = 7.74 Hz, 1 H, Ar-H), 6.95 (d, *J* = 7.38 Hz, 1 H, Ar-H), 6.65-5.55 (m, 2 H, Ar-H), 3.21 (t, *J* = 5.69 Hz, 2 H, NCH₂), 2.88 (s, 3 H, CH₃), 2.77 (t, *J* = 6.57 Hz, 2 H, ArCH₂), 2.02-1.94 (m, 2 H, CH₂).

2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**14**)¹⁸⁹



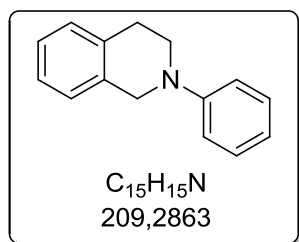
In einem 10 mL Schlenkrohr wurden bei 0 °C Ameisensäure (0.76 mL, 20 mmol), Formaldehyd (0.83 mL, 37 w% in H₂O, 11 mmol) und 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (1.25 mL, 10 mmol) miteinander vermengt und für 24 h bei 80 °C gerührt. Nachdem die Reaktionslösung erneut auf 0 °C abgekühlt wurde, wurden 10 mL einer 6 M wässrigen HCl-Lösung hinzugegeben und mit Et₂O (3 X 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 M wässriger NaOH-Lösung versetzt bis zu einem pH-Wert von etwa 11. Erneut wurde mit Et₂O (3 X 20 mL) extrahiert, die organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit EtOAc aufgenommen und über ein SiO₂-Pad gefiltert. Man erhielt das Produkt als gelbes Öl in einer Ausbeute von 83% (1.22 g, 8.3 mmol). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁹⁰

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.14-7.01 (m, 4 H, Ar-H), 3.58 (s, 2 H, CH₂), 2.93 (t, 2 H, *J* = 6.64 Hz, CH₂), 2.69 (t, 2 H, *J* = 6.64 Hz, CH₂), 2.46 (s, 3 H, CH₃).

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von *N*-Aryl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-Derivaten

In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkkolben wurden unter N₂-Atmosphäre zu einer Suspension aus Kupfer(I)iodid (95.2 mg, 0.5 mmol) und Kaliumphosphat (2.12 g, 10 mmol) in 5 mL 2-Propanol Ethylenglykol (0.56 mL, 10 mmol), 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin-Derivat (7.5 mmol) und Aryliodid (5.0 mmol) hinzugetropft. Anschließend wurde für 24 h - 48 h auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktion durch die Zugabe von 10 mL Wasser beendet und mit EtOAc (3 X 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nun mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (3 X 15 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

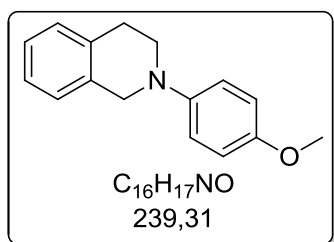
2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (16a)



Nach der „Allgemeine Vorschrift für die Synthese von *N*-Aryl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-Derivaten“ wurde Kupfer(I)iodid (95.2 mg, 0.5 mmol) und Kaliumphosphat (2.12 g, 10.0 mmol) in 5 mL 2-Propanol gegeben. Ethylenglykol (0.56 mL, 10.0 mmol), 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (1.0 g, 7.5 mmol) und Phenyliodid (1.0 g, 5.0 mmol) wurden hinzugetropft und die Reaktionsmischung für 24 h auf 90 °C erhitzt. Nach säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, 50:1 Cy:EtOAc) konnte Produkt **16a** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 63% (659.2 mg, 3.2 mmol) isoliert werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁹¹

R_f (50:1 Cy:EtOAc) = 0.35

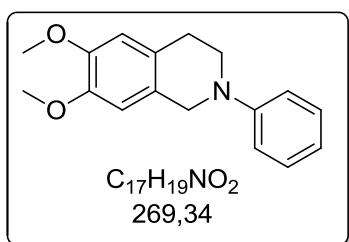
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.33-7.24 (m, 2 H, Ar-H), 7.22-7.10 (m, 4 H, Ar-H), 6.99 (d, *J* = 8.81 Hz, 2 H, Ar-H), 6.83 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H, Ar-H), 4.42 (s, 2 H, CH₂), 3.57 (t, *J* = 5.82 Hz, 2 H, CH₂), 2.99 (t, *J* = 5.82 Hz, 2 H, CH₂).

(2-(4-Methoxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (16c)

Nach der „Allgemeine Vorschrift für die Synthese von *N*-Aryl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-Derivaten“ wurde Kupfer(I)iodid (95.2 mg, 0.5 mmol) und Kaliumphosphat (2.12 g, 10.0 mmol) in 5 mL 2-Propanol gegeben. Ethylenglykol (0.56 mL, 10.0 mmol), 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (1.0 g, 7.5 mmol) und *p*Methoxyphenyliodid (1.17 g, 5.0 mmol) wurden hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 24 h auf 90 °C erhitzt. Nach säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, 50:1 Cy:EtOAc) konnte Produkt **16c** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 49% (589.1 mg, 2.5 mmol) isoliert werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁹¹

R_f (15:1 Cy:EtOAc) = 0.29

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.19-7.12 (m, 4 H, Ar-H), 7.00-6.97 (m, 2 H, Ar-H), 6.89-6.85 (m, 2 H, Ar-H), 4.30 (s, 2 H, CH₂), 3.78 (s, 3 H, CH₃), 3.45 (t, *J* = 5.91 Hz, 2 H, CH₂), 2.99 (t, *J* = 5.84 Hz, 2 H, CH₂).

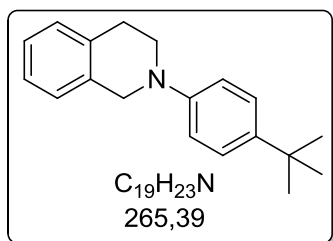
6,7-Dimethoxy-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (16d)

Nach der „Allgemeine Vorschrift für die Synthese von *N*-Aryl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-Derivaten“ wurde Kupfer(I)iodid (95.2 mg, 0.5 mmol) und Kaliumphosphat (2.12 g, 10.0 mmol) in 5 mL 2-Propanol gegeben. Ethylenglykol (0.56 mL, 10.0 mmol), 6,7-Dimethoxy-1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (1.45 g, 7.5 mmol) und Phenyliodid (1.0 g, 5.0 mmol) wurden hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 48 h auf 90 °C erhitzt. Nach säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, 50:1 Cy:EtOAc) konnte Produkt **16d** als hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 24% (321.6 g, 1.2 mmol) isoliert werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁰⁶

R_f (9:1 Cy:EtOAc) = 0.17

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.31-7.26 (m, 2 H, Ar-H), 6.99 (d, J = 7.92 Hz, 2 H, Ar-H), 6.83 (t, J = 7.36 Hz, 1 H, Ar-H), 6.66 (d, J = 4.36 Hz, 2 H, Ar-H), 4.34 (s, 2 H, CH_2), 3.88 (s, 3 H, OCH_3), 3.87 (s, 3 H, OCH_3), 3.55 (t, J = 5.81 Hz, 2 H, CH_2), 2.90 (t, J = 5.84 Hz, 2 H, CH_2).

2-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (16e)

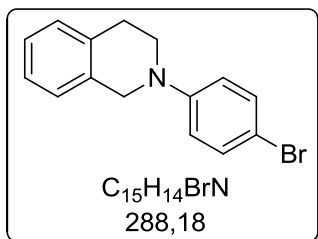


Nach der „Allgemeine Vorschrift für die Synthese von *N*-Aryl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-Derivaten“ wurde Kupfer(I)iodid (95.2 mg, 0.5 mmol) und Kaliumphosphat (2.12 g, 10.0 mmol) in 5 mL 2-Propanol gegeben. Ethylenglykol (0.56 mL, 10.0 mmol), 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (1.0 g, 7.5 mmol) und *p*^tButylphenyliodid (1.3 g, 5.0 mmol) wurden hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 24 h auf 90 °C erhitzt. Nach säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , 50:1 Cy:EtOAc) konnte Produkt **16e** als hellbrauner Feststoff in einer Ausbeute von 62% (822.7 mg, 3.1 mmol) isoliert werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁹²

R_f (50:1 Cy:EtOAc) = 0.20

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.41-7.38 (m, 2 H, Ar-H), 7.26-7.20 (m, 4 H, Ar-H), 7.05-7.01 (m, 2 H, Ar-H), 4.46 (s, 2 H, CH_2), 3.60 (t, J = 5.84 Hz, 2 H, CH_2), 3.05 (t, J = 5.84 Hz, 2 H, CH_2).

(2-(4-Brom)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (16g)



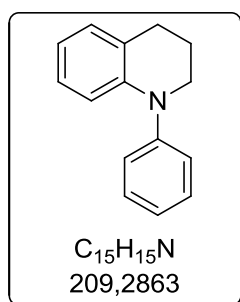
Nach der „Allgemeine Vorschrift für die Synthese von *N*-Aryl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-Derivaten“ wurde Kupfer(I)iodid (95.2 mg, 0.5 mmol) und Kaliumphosphat (2.12 g, 10.0 mmol) in 5 mL 2-Propanol gegeben. Ethylenglykol (0.56 mL, 10.0 mmol), 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (1.0 g, 7.5 mmol) und *p*Brom-

phenyliodid (1.4 g, 5.0 mmol) wurden hinzutropft und die Reaktionsmischung für 24 h auf 90 °C erhitzt. Nach säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, 50:1 Cy:EtOAc) konnte Produkt **16g** als hellbrauner Feststoff in einer Ausbeute von 38% (553.3 mg, 1.9 mmol) isoliert werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁹¹

R_f (15:1 Cy:EtOAc) = 0.41

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.38-7.34 (m, 2 H, Ar-H), 7.21-7.14 (m, 4 H, Ar-H), 6.86-6.83 (m, 2 H, Ar-H), 4.38 (s, 2 H, CH₂), 3.53 (t, *J* = 5.92 Hz, 2 H, CH₂), 2.99 (t, *J* = 5.97 Hz, 2 H, CH₂).

1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**18**)¹⁹³

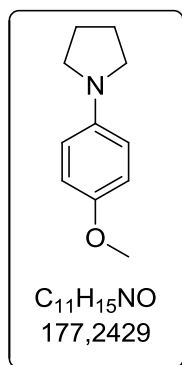


In einem 25 mL Schlenkkolben wurden unter N₂-Atmosphäre Pd(dba)₂ (161 mg, 0.18 mmol) und *rac*-BINAP (224 mg, 0.36 mmol) in 12 mL Toluol gelöst und 15 min bei 110 °C gerührt. Die Lösung wurde auf RT abgekühlt und ^tBuONa (787 mg, 8.2 mmol), 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (1.17 g, 8.8 mmol) und Bromphenol (690 mg, 4.4 mmol) wurden hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 6 h bei 125 °C gerührt.

Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, 98:2 Cy:EtOAc) als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 66% (610 mg, 2.9 mmol) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁹⁴

R_f (98:2 Cy:EtOAc) = 0.68

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.33 (t, *J* = 7.42 Hz, 2 H, Ar-H), 7.22 (d, *J* = 7.44 Hz, 2 H, Ar-H), 7.08 (t, *J* = 7.44 Hz, 1 H, Ar-H), 7.03 (d, *J* = 7.41 Hz, 1 H, Ar-H), 6.92 (t, *J* = 7.42 Hz, 1 H, Ar-H), 6.73 (t, *J* = 7.42 Hz, 1 H), 6.69 (t, *J* = 7.43 Hz, 1 H, Ar-H), 3.62 (t, *J* = 5.75 Hz, 2 H, CH₂), 2.84 (t, *J* = 5.75 Hz, 2 H, CH₂), 2.02 (m, 2 H, CH₂).

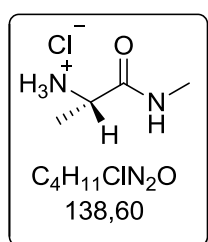
1-(4-Methoxyphenyl)pyrrolidin (47b)¹⁹⁵

In einem 25 mL Schlenkkolben wurden unter N₂-Atmosphäre *p*Iodanisol (2.3 g, 10 mmol), Pyrrolidin (2.1 g, 30 mmol), CuI (190 mg, 1 mmol), L-Proline (230 mg, 2 mmol), K₂CO₃ (2.7 g, 20 mmol) und 6 mL DMSO gegeben und bei 65 °C für 16 h gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Wasser (20 mL) beendet und mit Et₂O (3 X 20 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Brine (20 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der

Rückstand wurde säulenchromatographisch (SiO₂, 99:1 Cy: EtOAc) gereinigt. Man erhielt das Produkt als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 87% (1.5 g, 8.7 mmol). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁹⁵

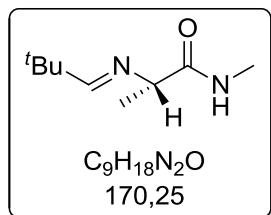
R_f (10:1 Cy:EtOAc) = 0.48

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.85 (d, *J* = 8.46 Hz, 2 H, Ar-H), 6.63-6.45 (m, 2 H, Ar-H), 3.76 (s, 3 H, OCH₃), 3.36-3.15 (m, 4 H, CH₂), 2.09-1.92 (m, 4 H, CH₂).

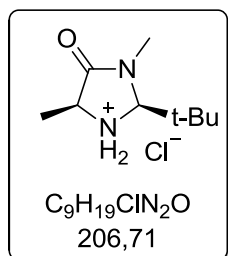
(S)-Methyl 2-aminopropanoat*HCl (53)¹⁰⁷

In einem 100 mL Rundkolben wurden unter N₂-Atmosphäre Methylamin (11.2 mL, 31 w% in Ethanol, 85.0 mmol) und L-Alaninmethylester*HCl (4.0 g, 29.0 mmol) vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde nun für 4 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Toluol 10 mL behandelt und das

Lösungsmittel erneut entfernt und unter vermindertem Druck bei 45 °C für 16 h getrocknet. Man erhielt **53** als farblosen Semi-Feststoff in einer Ausbeute von 97% (3.9 g, 28.25 mmol). **53** wurde ohne weitere Reinigung direkt für die Synthese von **54** eingesetzt.

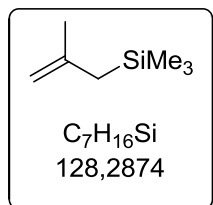
(S,E)-2-((2,2-Dimethylpropylidene)amino)-N-methylpropanamid (54)¹⁰⁷

In einem 100 mL 2-Halskolben mit seitlich angesetzten Tropftrichter und aufgesetztem Septum wurden bei RT und unter N₂-Atmosphäre **53** (3.9 g, 28.25 mmol), MgSO₄ (2.58 g, 21.45 mmol) und 12 mL DCM vorgelegt. Anschließend wurden 6 mL NEt₃ (4.28 g, 42.39 mmol, 1.5 eq.) und 3.25 mL Pivaldehyd (2.6 g, 30.24 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei RT gerührt. Danach wurden über einen Zeitraum von 5 min 17 mL Toluol hinzugegeben und das Gemisch für weitere 15 min bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde gefiltert und der Rückstand mit Toluol gewaschen (3 x 10 mL). Die gesammelten organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt das Produkt als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 95% (4.6 g, 27.02 mmol). **54** wurde ohne weitere Reinigung direkt für die Synthese von **OK-4** eingesetzt.

(2S,5S)-5-Benzyl-2-(tertbutyl)-3-methylimidazolidin-4-on*HCl (OK-4)¹⁰⁷

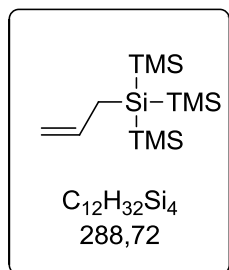
In einem 100 mL 2-Halskolben mit Septum und seitlich angesetztem Stickstoffballon wurden bei 0 °C 14 mL Ethanol vorgelegt und langsam 2.23 mL Acetylchlorid (2.33 g, 29.7 mmol) hinzugegeben. Dabei stieg die Reaktionstemperatur auf RT an. Nachdem das Reaktionsgemisch wieder auf 5 °C herabgekühlt war, wurde **54** (4.6 g, 27.0 mmol) in einer Portion zu dem Gemisch gegeben. Nachdem sich die ersten Kristalle gebildet hatten wurde das Eisbad entfernt und durch ein Ölbad ersetzt und das Reaktionsgemisch für 50 min bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Ölbad entfernt und das Gemisch für weitere 3 h bei RT gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und der Rückstand mit Ethanol gewaschen (2 x 10 mL). Hiernach wurde der Rückstand unter vermindertem Druck getrocknet und man erhielt das Produkt als farblose Kristalle in einer Ausbeute von 70 % (4.2 g, 19.0 mmol). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁰⁷

¹H-NMR: (400 MHz, CD₃OD): δ [ppm] = 4.65-4.64 (m, 1 H, CHMe), 4.12-4.16 (m, 1 H, CH^tBu), 3.02-3.06 (s, 3 H, CH₃), 1.72-1.71 (d, *J* = 7.2 Hz, 3 H, CH₃) 1.20 (s, 9 H, C(CH₃)₃).

Trimethyl(2-methylallyl)silan (57b)¹⁹⁶

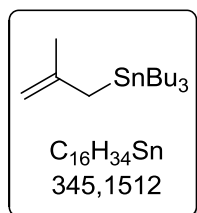
In einem ausgeheizten 100 mL Schlenkkolben wurden Magnesium (1.0 g, 40.0 mmol) und ein Tropfen 1,2-Dibromethan in 25 mL THF vorgelegt. Zu dieser Suspension wurde über 20 min eine Lösung aus 3-Chlor-2-methylpropen (3.9 g, 4.24 mL, 40.0 mmol) und Trimethylchlorosilan (3.8 g, 4.47 mL, 30.0 mmol) in 25 mL THF getropft und die Suspension für 16 h auf 75 °C erhitzt. Das Produkt wurde durch fraktionierte Destillation (b.p. 114 °C) in einer Ausbeute von 83% (3.2 g, 25.0 mmol) als farbloses Öl erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁹⁷

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.57 (bs, 1 H, Allyl-H), 4.45 (bs, 1 H, Allyl-H), 1.70 (s, 3 H, CH₃), 1.53 (s, 2 H, CH₂), 0.02 (s, 9 H, Si(CH₃)₃).

2-Allyl-1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan (57e)¹⁹⁸

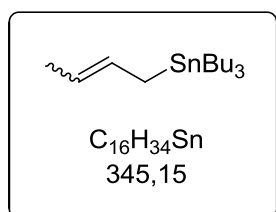
In einem 10 mL Schlenkrohr wurde 2-Chloro-1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan (0.47 g, 1.65 mmol) in 2 mL trockenem THF vorgelegt. Allylmagnesiumbromid (2.0 mL, 1 M in Et₂O, 2.00 mmol) wurde tropfenweise hinzugegeben und die Reaktionslösung für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt und die Reaktion durch die Zugabe von 2 mL gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung beendet. Nach Extraktion (3 X 10 mL Et₂O) wurden die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet, über ein SiO₂-Pad filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt **57e** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 96% (0.46 g, 1.59 mmol). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁹⁸

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.92–5.78 (m, 1 H, Allyl-H), 4.91–4.83 (m, 1 H, Allyl-H), 4.77–4.72 (m, 1 H, Allyl-H), 1.78–1.75 (m, 2 H, CH₂), 0.17 (s, 27 H, SiCH₃)₃).

Tributyl(2-methylallyl)stannan (58b)¹⁹⁹

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden Chlortributylstannan (2.70 g, 10.0 mmol) und Mg-Spähne (0.31 g, 13.0 mmol) und eine Spatelspitze Iod in 15 mL wasserfreiem THF vorgelegt. Unter Ultraschall-Bestrahlung bei 0 °C wurde anschließend 3-Chlor-2-methylpropan (1.11 g, 12.0 mmol) über 45 min hinzuge tropft. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 5 mL Wasser beendet. Anschließend wurde die Emulsion extrahiert (3 X 10 mL Et₂O), die org. Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 98% (3.38 g, 9.8 mmol). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²⁰⁰

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.50-4.39 (m, 2 H, Allyl-H), 1.77 (d, *J* = 0.96 Hz, 2 H, CH₂), 1.69 (dd, *J* = 1.35 Hz, 0.74 Hz, 3 H, CH₃), 1.52-1.42 (m, 6 H, Bu-H), 1.35-1.23 (m, 6 H, Bu-H), 0.94-0.85 (m, 15 H, Bu-H).

Tributyl(2-methylallyl)stannan (58c)¹⁹⁹

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden Chlortributylstannan (2.70 g, 10.0 mmol) und Mg-Spähne (0.31 g, 13.0 mmol) und eine Spatelspitze Iod in 15 mL wasserfreiem THF vorgelegt. Unter Ultraschall-Bestrahlung bei 0 °C wurde anschließend 3-Chlor-1-methylpropan (1.11 g, 12.0 mmol) über 45 min hinzuge tropft. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 5 mL Wasser beendet. Anschließend wurde die Emulsion extrahiert (3 X 10 mL Et₂O), die org. Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 94% (3.24 g, 9.4 mmol) als 1:1 Gemisch der *E* und *Z* Isomere. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²⁰¹

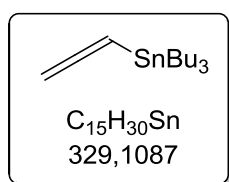
E-Isomer:

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.09 (ddd, *J* = 17.25 Hz, 10.35 Hz, 7.19 Hz, 1 H, Allyl-H), 4.72-4.64 (m, 1 H, Allyl-H), 1.83-0.67 (m, 32 H, Aliph-H).

Z-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.62-5.47 (m, 1 H, Allyl-H), 5.26-5.07 (m, 1 H, Allyl-H), 4.72-4.64 (m, 1 H, Allyl-H), 1.83-0.67 (m, 32 H, Alliphat-H).

Tributyl(propa-1,2-dien-1-yl)stannan (58d)²⁰²



In einem Zweihalskolben wurden Zinkpulver (0.53 g, 8.0 mmol) und Propargylbromid (0.95 g, 0.7 mL, 80 w% in Toluol, 8.0 mmol) in 8 mL THF und 8 mL gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung suspendiert. Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler versehen und tropfenweise Chlortributylstannan (2.0 g, 1.6 mL, 6.1 mmol) hinzugegeben. Es wurde anschließend für 1 h bei RT gerührt und die Reaktionsmischung mit *n*-Hexan (3 X 20 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt das Produkt als gelbes Öl in einer Ausbeute von 98% (1.96 g, 6.0 mmol). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²⁰¹

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.97 (t, J = 7.11 Hz, 1 H, Allenyl-H), 4.13 (d, J = 7.09 Hz, 2 H, Allenyl-H), 1.69-0.8 (m, 27 H, Bu-H).

2.1.2. Katalytische Experimente

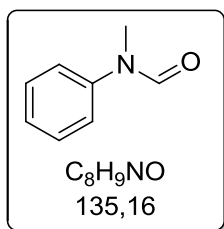
2.1.2.1. α -Oxygenierung von tertiären Aminen

Allgemeine Vorschrift für die α -Oxygenierung von *N,N*-Dimethylanilinderivaten

In einem Autoklav mit Quarzfenster ($A = 1.5 \text{ cm}^2$) wurde zu einer Suspension aus 10 mL *n*-Octan und 50 mg mpg- C_3N_4 das entsprechende *N,N*-Dimethylanilinderivat (1.0 mmol) hinzugegeben. Der Autoklav wurde im Anschluss verschlossen und zwei Mal mit Sauerstoff gespült. Unter einer O_2 -Atmosphäre (1 Bar) wurde die Reaktionslösung nun bei 120 °C gerührt und gleichzeitig mit sichtbarem Licht (150 W, $\lambda > 420 \text{ nm}$) bestrahlt. Die Reaktion wurde mittels GC-FID verfolgt. Nachdem ein vollständiger Umsatz erzielt wurde bzw. die Reaktion stagnierte wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt um die Produkte zu erhalten.

Allgemeine Vorschrift für die α -Oxygenierung weiterer tert. Amins substrate

In einem 10 mL Schlenkrohr wurde zu einer Suspension aus 5 mL *n*-Octan und 25 mg mpg- C_3N_4 das entsprechende tert. Amins substrat (0.5 mmol) hinzugegeben. Das Schlenkrohr wurde im Anschluss zwei Mal mit Sauerstoff gespült. Unter einer O_2 -Atmosphäre (Sauerstoffballon, 1 bar) wurde die Reaktionslösung nun bei variablen Reaktionstemperaturen gerührt und gleichzeitig mit sichtbarem Licht (Lampe A, 30 W) bestrahlt. Die Reaktion wurde mittels GC-FID verfolgt. Nachdem ein vollständiger Umsatz erzielt wurde bzw. die Reaktion stagnierte wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt um die Produkte zu erhalten.

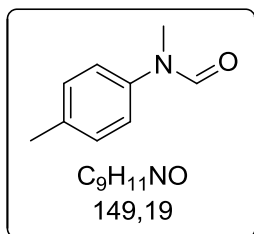
***N*-Methyl-*N*-phenylformamid (**8a**)**

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „ α -Oxygenierung von *N,N*-Dimethylanilinderivaten“ wurde **5a** (121.2 mg, 1.0 mmol) mit 50 mg mpg-C₃N₄ und 10 mL *n*-Octan suspendiert und für 5 h bei 120 °C mit sichtbarem Licht bestrahlt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy→Cy:EtOAc 9:1) konnte das Produkt **8a** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 87% (117.5 mg, 0.87 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²⁰³

R_f (9:1 Cy:EtOAc) = 0.22

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.43 (s, 1 H, OCH), 7.46-7.34 (m, 2 H, Ar-H), 7.31-7.24 (m, 1 H, Ar-H), 7.20-7.16 (m, 2 H, Ar-H), 3.30 (s, 3 H, CH₃).

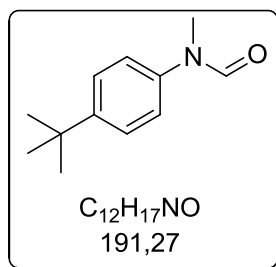
***N*-Methyl-*N*-(*p*-tolyl)formamid (**8b**)**

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „ α -Oxygenierung von *N,N*-Dimethylanilinderivaten“ wurde **5b** (135.2 mg, 1.0 mmol) mit 50 mg mpg-C₃N₄ und 10 mL *n*-Octan suspendiert und für 4 h bei 120 °C mit sichtbarem Licht bestrahlt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy→Cy:EtOAc 9:1) konnte das Produkt **8b** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 81% (120.7 mg, 0.81 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²⁰⁴

R_f (9:1 Cy:EtOAc) = 0.20

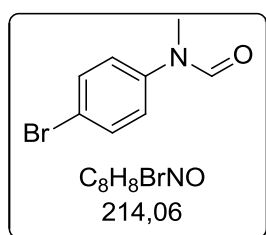
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.43 (s, 1 H, OCH), 7.22-7.18 (m, 2 H, Ar-H), 7.07-7.03 (m, 2 H, Ar-H), 3.29 (s, 3 H, NCH₃), 2.36 (s, 3 H, Ar-CH₃).

***N*-(4-(Tert-butyl)phenyl)-*N*-methylformamid (**8c**)**

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „ α -Oxygenierung von *N,N*-Dimethylanilinderivaten“ wurde **5c** (177.3 mg, 1.0 mmol) mit 50 mg mpg-C₃N₄ und 10 mL *n*-Octan suspendiert und für 4 h bei 120 °C mit sichtbarem Licht bestrahlt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy→Cy:EtOAc 9:1) konnte das Produkt **8c** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 59% (112.9 mg, 0.59 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²⁰⁵

R_f (9:1 Cy:EtOAc) = 0.20

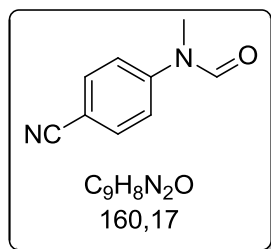
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.44 (s, 1 H, OCH), 7.42 (d, J = 8.92 Hz, 2 H, Ar-H), 7.10 (d, J = 8.86 Hz, 2 H, Ar-H), 3.32 (s, 3 H, NCH₃), 1.32 (s, 9 H, C(CH₃)₃).

***N*-(4-Bromophenyl)-*N*-methylformamid (**8d**)**

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „ α -Oxygenierung von *N,N*-Dimethylanilinderivaten“ wurde **8d** (200,0 mg, 1.0 mmol) mit 50 mg mpg-C₃N₄ und 10 mL *n*-Octan suspendiert und für 5 h bei 120 °C mit sichtbarem Licht bestrahlt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy→Cy:EtOAc 9:1) konnte das Produkt **8d** als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 66% (141.1 mg, 0.66 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²⁰⁴

R_f (8:2 Cy:EtOAc) = 0.24

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.45 (s, 1 H, OCH), 7.53 (d, J = 8.90 Hz, 2 H, Ar-H), 7.05 (d, J = 8.83 Hz, 2 H, Ar-H), 3.29 (s, 3 H, NCH₃).

***N*-(4-Cyanophenyl)-*N*-methylformamid (**8e**)**

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „ α -Oxygenierung von *N,N*-Dimethylanilinderivaten“ wurde **5e** (146.2 mg, 1.0 mmol) mit 50 mg mpg- C_3N_4 und 10 mL *n*-Octan suspendiert und für 2 h bei 120 °C mit sichtbarem Licht bestrahlt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Cy:EtOAc 8:2) konnte das Produkt **8e** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 67% (107.3 mg, 0.67 mmol) erhalten werden.

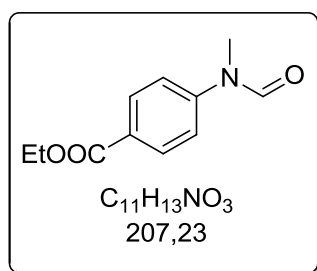
R_f (8:2 Cy:EtOAc) = 0.08

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.65 (s, 1 H, COH), 7.71 (d, J = 8.49 Hz, 2 H, Ar-H), 7.28 (d, J = 8.57 Hz, 2 H, Ar-H), 3.35 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 162.4 (CO), 145.8 (Ar- C_q), 133.8 (Ar-CH), 121.1 (Ar-CH), 118.2 (CN), 109.4 (Ar- C_q), 31.3 (CH_3).

HR-MS ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}^+$, $[\text{M-H}]^+$): berechnet 161.0715, gefunden 161.0708.

FT-IR: (ATR): ν [cm^{-1}] = 3102, 3062, 2920, 2626, 2527, 2223, 1671, 1601, 1571, 1511, 1470, 1416, 1337, 1318, 1299, 1259, 1187, 1141, 1111, 1016, 972, 830, 759, 725, 645, 561, 547, 506, 492, 445, 432, 417, 404.

Ethyl-4-(*N*-methylformamido)benzoat (8f**)**

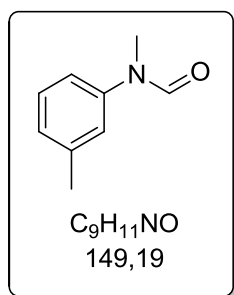
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „ α -Oxygenierung von *N,N*-Dimethylanilinderivaten“ wurde **5f** (193.2 mg, 1.0 mmol) mit 50 mg mpg- C_3N_4 und 10 mL *n*-Octan suspendiert und für 5 h bei 120 °C mit sichtbarem Licht bestrahlt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 ,

Cy→Cy:EtOAc 9:1) konnte das Produkt **8f** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 68% (140.8 mg, 0.68 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²⁰⁶

R_f (8:2 Cy:EtOAc) = 0.22

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.63 (s, 1 H, OCH), 8.09 (d, *J* = 8.97 Hz, 2 H, Ar-H), 7.22 (d, *J* = 8.79 Hz, 2 H, Ar-H), 4.39 (q, *J* = 7.17 Hz, 2 H, OCH₂) 3.35 (s, 3 H, NCH₃), 1.39 (t, *J* = 7.13 Hz, 3 H, CH₃).

***N*-Methyl-*N*-(*m*-tolyl)formamid (**8g**)**

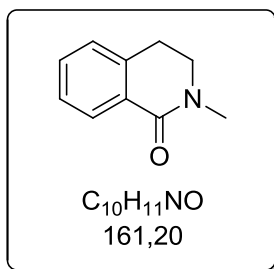


Nach der allgemeinen Vorschrift für die „α-Oxygenierung von *N,N*-Dimethylanilinderivaten“ wurde **5g** (135.2 mg, 1.0 mmol) mit 50 mg mpg-C₃N₄ und 10 mL *n*-Octan suspendiert und für 5 h bei 120 °C mit sichtbarem Licht bestrahlt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy→Cy:EtOAc 9:1) konnte das Produkt **8g** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 70% (104.4 mg, 0.7 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²⁰⁷

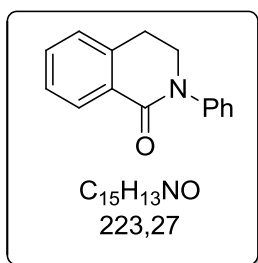
R_f (9:1 Cy:EtOAc) = 0.19

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.45 (s, 1 H, OCH), 7.32-7.25 (m, 2 H, Ar-H), 7.12-7.05 (m, 1 H, Ar-H), 7.00-6.94 (m, 2 H, Ar-H), 3.29 (s, 3 H, NCH₃), 2.37 (s, 3 H, Ar-CH₃).

2-Methyl-3,4-dihydroisoquinolin-1(2H)-on (15)

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „ α -Oxygenierung weiterer tert. Aminssubstrate“ wurde **14** (73.6 mg, 0.5 mmol) mit 25 mg mpg- C_3N_4 und 5 mL n-Octan suspendiert und für 216 h bei RT mit sichtbarem Licht bestrahlt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Cy $\rightarrow$ Cy:EtOAc 8:2) konnte das Produkt **15** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 62% (50,0 mg, 0.31 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²⁰⁸

1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.01 (dd, J = 7.60 Hz, 1.25 Hz, 1 H, Ar-H), 7.33 (dt, J = 7.66 Hz, 1.30 Hz, 1 H, Ar-H), 7.26 (t, J = 7.20 Hz, 1 H, Ar-H), 7.09 (d, J = 7.64 Hz, 1 H, Ar-H), 3.50 (t, J = 6.84 Hz, 2 H, CH_2), 3.09 (s, 3 H, CH_3), 2.94 (t, J = 6.52 Hz, 2 H, CH_2).

2-Phenyl-3,4-dihydroisoquinolin-1(2H)-on (17)

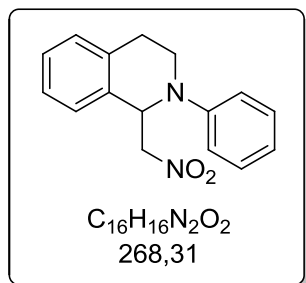
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „ α -Oxygenierung weiterer tert. Aminssubstrate“ wurde **16a** (104.0 mg, 0.5 mmol) mit 25 mg mpg- C_3N_4 und 5 mL n-Octan suspendiert und für 64 h bei 60 °C mit sichtbarem Licht bestrahlt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Cy:EtOAc 1:1) konnte das Produkt **17** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 97% (108.2 mg, 0.48 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²⁰⁹

1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.16 (d, J = 7.83 Hz, 1 H, Ar-H), 7.45-7.35 (m, 7 H, Ar-H), 7.27-7.22 (m, 2 H, Ar-H), 4.00 (t, J = 6.65 Hz, 2 H, CH_2), 3.15 (t, J = 6.54 Hz, 2 H, CH_2).

2.1.2.2. C-C-Bindungsknüpfungen mit „starken“ Nukleophilen

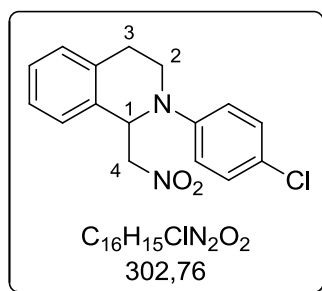
Allgemeine Vorschrift für photokatalytische, oxidative *aza-Henry* Reaktion

Acetonitril (1 mL), mpg-C₃N₄ (15 mg), Nitroalkan (2.5 mmol) und tert. Amins substrat (0.25 mmol) wurden in ein 10 mL Schlenkrohr gegeben. Ein O₂-Balloon wurde am Schlenkrohr installiert um eine Sauerstoff-Atmosphäre zu schaffen. Die Reaktionslösung wurde kontinuierlich bei RT geschüttelt und gleichzeitig mit Lampe C (60 W) bestrahlt bis sämtliches Substrat verbraucht war (DC Kontrolle). Das mpg-C₃N₄ wurde entweder über Zentrifugation oder durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt und das reine Produkt erhalten. Die Produkte **28b**, **28c**, **28d**, **28e**, **28i**, **28j** und **28k** wurde von M. Baar synthetisiert und sind nicht in dieser Arbeit aufgelistet.

1-(Nitromethyl)-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (28a)

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *aza-Henry* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL MeCN, 15 mg mpg-C₃N₄ und MeNO₂ (153 mg, 0.13 mL, 2.5 mmol), **16a** (52.0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 22 h unter einer O₂-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe C geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 98:2) konnte das Produkt **28a** in einer Ausbeute von 92% (62.0 mg, 0.23 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.⁷⁷

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.31-7.19 (m, 5 H, Ar-H), 7.15-7.13 (m, 1 H, Ar-H), 7.02-6.99 (m, 2 H, Ar-H), 6.89-6.85 (m, 1 H, Ar-H), 5.58-5.55 (m, 1 H, CH) 4.90 (dd, *J* = 11.91 Hz, 7.83 Hz, 1 H, CH₂), 4.58 (dd, *J* = 11.91 Hz, 6.65 Hz, 1 H, CH₂), 3.71-3.60 (m, 2 H, CH₂), 3.13-3.06 (m, 1 H, CH₂), 2.82 (ddd, *J* = 16.45 Hz, 5.06 Hz, 5.01 Hz, 1 H, CH₂).

2-(4-Chlorophenyl)-1-(nitromethyl)-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin (28f)

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *aza-Henry* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL MeNO_2 und 15 mg mpg- C_3N_4 , **16f** (61.0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer O_2 -Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter

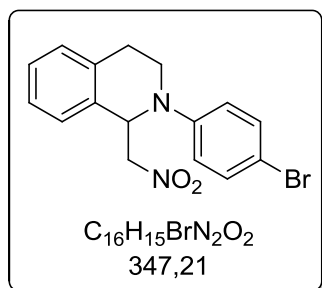
vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Cy:EtOAc 98:2) konnte das Produkt **28f** in einer Ausbeute von 88% (66.6 mg, 0.22 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.27-7.18 (m, 5 H, Ar-H), 7.15-7.13 (m, 1 H, Ar-H), 6.91-6.87 (m, 2 H, Ar-H), 5.50-5.46 (m, 1 H, H-1), 4.85 (dd, $J = 11.92$ Hz, 8.24 Hz, 1 H, H-4), 4.57 (dd, $J = 12.01$ Hz, 6.31 Hz, 1 H, H-4), 3.67-3.57 (m, 2 H, H-2), 3.11-3.03 (m, 1 H, H-3), 2.78 (ddd, $J = 16.31$ Hz, 4.86 Hz, 4.8 Hz, 1 H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 147.3 (Ar- C_q), 135.3 (Ar- C_q), 132.7 (Ar- C_q), 129.5 (Ar-CH), 128.5 (Ar-CH), 127.2 (Ar-CH), 124.6 (Ar- C_q), 119.1 (Ar-H), 116.7 (Ar-H), 78.7 (NCH₂) 58.4 (CH), 42.4 (CH₂), 26.3 (CH₂).

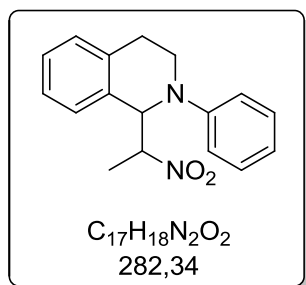
HR-MS ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{O}_2^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$): berechnet 303.0900, gefunden 303.0906.

FT-IR: (ATR): ν [cm^{-1}] = 3065, 3042, 3031, 2955, 2924, 2870, 2854, 1722, 1660, 1652, 1596, 1550, 1496, 1475, 1459, 1452, 1428, 1395, 1377, 1330, 1290, 1283, 1263, 1255, 1218, 1148, 1115, 1099, 1075, 1038, 1009, 1000, 965, 939, 926, 895, 872, 817, 808, 777, 759, 749, 724, 658.

2-(4-Bromophenyl)-1-(nitromethyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (28g)

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *aza-Henry* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL MeNO_2 und 15 mg mpg- C_3N_4 , **16g** (72.0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer O_2 -Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Cy:EtOAc 98:2) konnte das Produkt **28g** in einer Ausbeute von 92% (79.9 mg, 0.23 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁹¹

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.36-7.32 (m, 2 H, Ar-H), 7.29-7.18 (m, 3 H, Ar-H), 7.15-7.13 (m, 1 H, Ar-H), 6.87-6.83 (m, 2 H, Ar-H), 5.51-5.47 (m, 1 H, CH), 4.85 (dd, $J = 12.07$ Hz, 8.0 Hz, 1 H, CH_2), 4.57 (dd, $J = 12.07$ Hz, 6.5 Hz, 1 H, CH_2), 3.63-3.60 (m, 2 H, CH_2), 3.11-3.03 (m, 1 H, CH_2), 2.79 (ddd, $J = 16.5$ Hz, 4.92 Hz, 4.93 Hz, 1 H, CH_2).

1-(1-Nitroethyl)-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (28h)

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *aza-Henry* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL MeCN, 15 mg mpg- C_3N_4 und EtNO_2 (187 mg, 0.18 mL, 2.5 mmol), **16a** (52 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer O_2 -Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Cy:EtOAc 98:2) konnte das Produkt **28h** in einer Ausbeute von 86% (60.7 mg, 0.22 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.⁷⁷

Signale des Hauptdiastereomers:

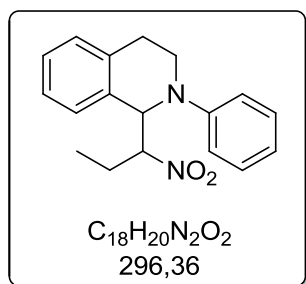
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.31-7.00 (m, 8 H, Ar-H), 6.86-6.81 (m, 1 H, Ar-H), 5.25 (d, 1 H, CH), 5.10-5.03 (m, 1 H, CH₂), 3.88-3.82 (m, 1 H, CH₂), 3.63-3.56 (m, 1 H, CH₂), 3.11-3.03 (m, 1 H, CH₂), 2.97-2.85 (m, 1 H, CH₂), 1.56 (d, *J* = 6.64 Hz, 3 H, CH₃).

Signale des Nebendiastereomers:

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.31-7.00 (m, 8 H, Ar-H), 6.86-6.81 (m, 1 H, Ar-H), 5.27 (d, 1 H, CH), 4.94-4.87 (m, 1 H, CH₂), 3.63-3.56 (m, 2 H, CH₂), 3.11-3.03 (m, 1 H, CH₂), 2.97-2.85 (m, 1 H, CH₂), 1.72 (d, *J* = 6.94 Hz, 3 H, CH₃).

d.r. = 2 : 1

1-(1-Nitropropyl)-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (28l)



Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *aza-Henry* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL MeCN, 15 mg mpg-C₃N₄ und EtNO₂ (222 mg, 0.22 mL, 2.5 mmol), **16a** (52 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer O₂-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und

das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 98:2) konnte das Produkt **28l** in einer Ausbeute von 91% (69.1 mg, 0.23 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.⁷⁸

Signale des Hauptdiastereomers:

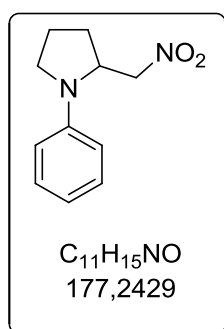
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.31-6.95 (m, 8 H, Ar-H), 6.86-6.78 (m, 1 H, Ar-H), 5.14 (d, *J* = 9.47 Hz, 1 H, CH), 4.91-4.85 (m, 1 H, CH), 3.89-3.82 (m, 1 H, CH₂), 3.70-3.62 (m, 1 H, CH₂), 3.11-3.03 (m, 1 H, CH₂), 2.97-2.86 (m, 1 H, CH₂), 2.25-2.08 (m, 2 H, CH₂), 0.97-0.92 (m, 3 H, CH₃).

Signale des Nebendiastereomers:

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.31-6.95 (m, 8 H, Ar-H), 6.86-6.78 (m, 1 H, Ar-H), 5.23 (d, *J* = 9.05 Hz, 1 H, CH), 4.80-4.69 (m, 1 H, CH), 3.70-3.44 (m, 2 H, CH₂), 3.11-3.03 (m, 1 H, CH₂), 2.97-2.86 (m, 1 H, CH₂), 1.88-1.78 (m, 2 H, CH₂), 0.97-0.92 (m, 3 H, CH₃).

d.r. = 5 : 3

2-(Nitromethyl)-1-phenylpyrrolidin (**48a**)

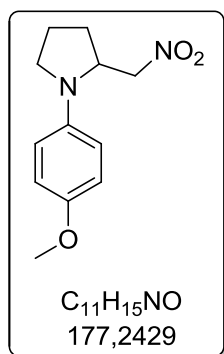


Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *aza-Henry* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL MeCN, 15 mg mpg-C₃N₄ und MeNO₂ (153 mg, 0.13 mL, 2.5 mmol), **47a** (36.8 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 96 h unter einer O₂-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem

Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 99:1) konnte das Produkt **48a** in einer Ausbeute von 36% (16.0 mg, 0.09 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.⁷⁷

R_f (Cy:EtOAc 98:2) = 0.20

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.32-7.26 (m, 2 H, Ar-H), 6.78 (tt, *J* = 7.37 Hz, 1.00 Hz, 1 H, Ar-H), 6.71-6.68 (m, 2 H, Ar-H), 4.63 (dd, *J* = 11.53 Hz, 3.08 Hz, 1 H, CH), 4.44-4.39 (m, 1 H, CH₂), 4.19 (dd, *J* = 11.32 Hz, 9.91 Hz, 1 H, CH₂), 3.52-3.46 (m, 1 H, CH₂), 3.25-3.16 (m, 1 H, CH₂), 2.18-2.06 (m, 4 H, CH₂).

1-(4-methoxyphenyl)-2-(nitromethyl)pyrrolidin (48b)

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *aza-Henry* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL MeCN, 15 mg mpg- C_3N_4 und $MeNO_2$ (153 mg, 0.13 mL, 2.5 mmol), **47b** (44.2 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer O_2 -Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 ,

Cy:EtOAc 40:1) konnte das Produkt **48b** in einer Ausbeute von 31% (18.2 mg, 0.09 mmol) erhalten werden.

R_f (Cy:EtOAc 4:1) = 0.82

1H -NMR: (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.92 (d, J = 8.96 Hz, 2 H, Ar-H), 6.87-6.67 (m, 2 H, Ar-H), 4.73-4.62 (m, 1 H, CH), 4.41-4.22 (m, 2 H, CH_2), 3.80 (s, 3 H, OCH_3), 3.62-3.49 (m, 1 H, CH_2), 3.27-3.16 (m, 1 H, CH_2), 2.25-2.08 (m, 4 H, CH_2).

Ungeeignete Substrate

Folgende Substrate wurden nach der allgemeinen Vorschrift für „photokatalytische, oxidative *aza-Henry* Reaktion“ mit Nitromethan zur Reaktion gebracht (Abbildung 14). In keinem Fall konnte eine MeNO_2 -Addition beobachtet werden.

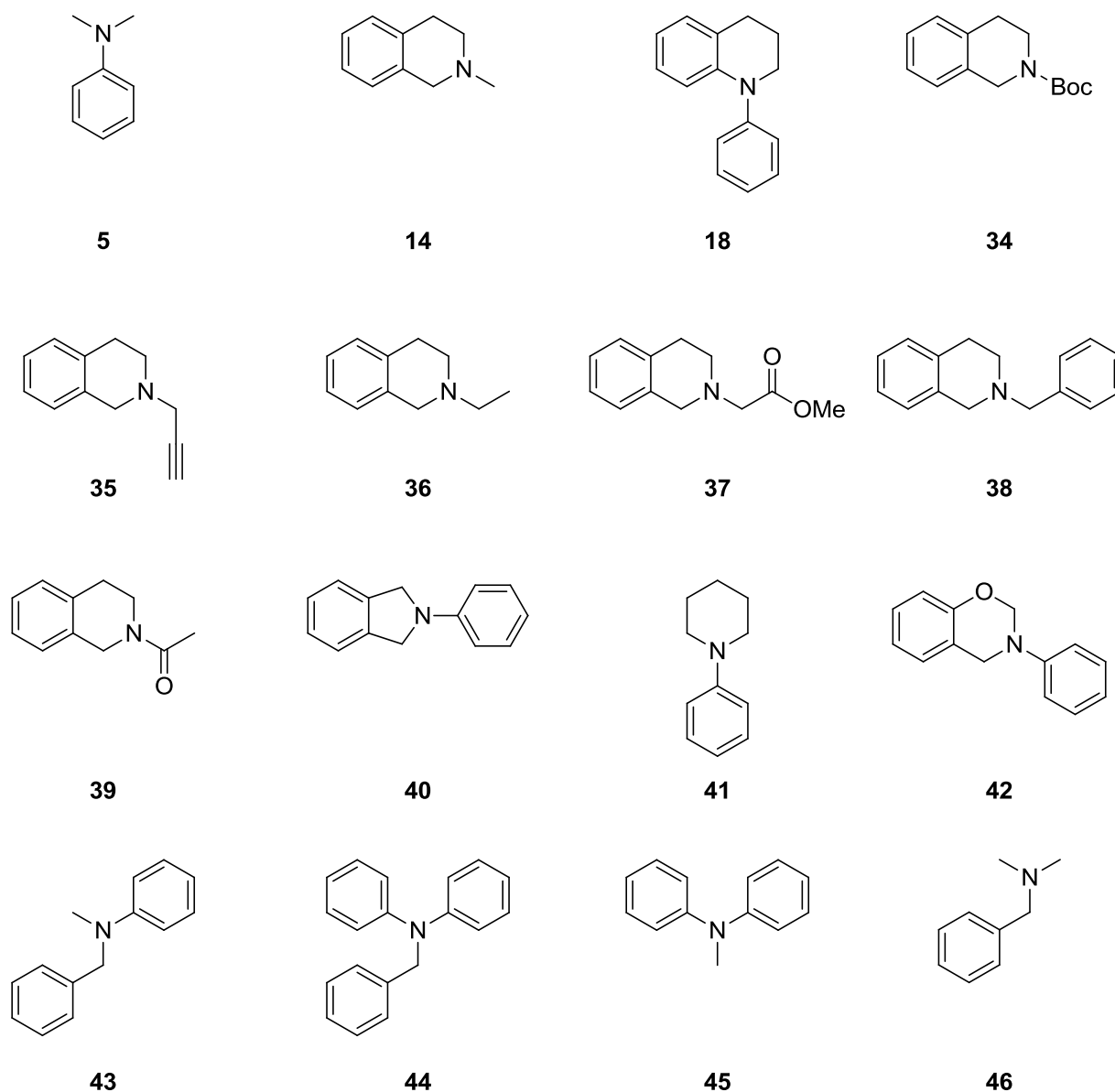


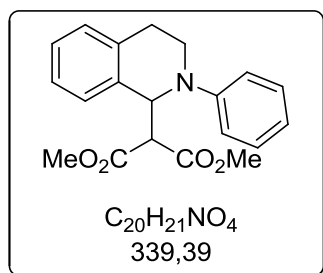
Abbildung 14: Übersicht ungeeigneter Substrate.

Die Substrate waren kommerziell erhältlich (5,45 und 46) oder wurden nach literaturbekannten Reaktionsvorschriften Synthetisiert (14, 18, 34-44).

Allgemeine Vorschrift für oxidative C-C-Kupplungsreaktionen unter Verwendung von Dimethylmalonat als Nukleophil

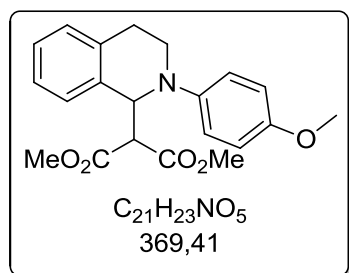
MeCN (1 mL), mpg-C₃N₄ (15 mg), Dimethylmalonat (1.25 mmol) und tert. Amins substrat (0.25 mmol) wurden in ein 10 mL Schlenkrohr gegeben. Ein O₂-Balloon wurde am Schlenkrohr installiert um eine Sauerstoff-Atmosphäre zu schaffen. Die Reaktionslösung wurde kontinuierlich bei RT geschüttelt und gleichzeitig mit Lampe C (60 W) bestrahlt bis sämtliches Substrat verbraucht war (DC Kontrolle). Das mpg-C₃N₄ wurde entweder über Zentrifugation oder durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen. Der Rückstand mittels Kugelrohr-Destillation gereinigt und das reine Produkt erhalten.

Dimethyl-2-(2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-yl)malonat (51a)



Nach der allgemeinen Vorschrift für „photokatalytische, oxidative C-C-Kupplungsreaktionen unter Verwendung von Dimethylmalonat als Nukleophil“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL MeCN, 15 mg mpg-C₃N₄ und Dimethylmalonat (165.0 mg, 0.15 mL, 1.25 mmol), **16a** (52.0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer O₂-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe C geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Kugelrohr-Destillation konnte das Produkt **51a** in einer Ausbeute von 84% (71.2 mg, 0.21 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹¹²

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.24-7.11 (m, 6 H, Ar-H), 7.00-6.97 (m, 2 H, Ar-H), 6.78-6.74 (m, 1 H, Ar-H), 5.71 (d, *J* = 9.42 Hz, 1 H, CH), 3.95 (d, *J* = 9.41 Hz, 1 H, CH), 3.72-3.60 (m, 2 H, CH₂), 3.66 (s, 3 H, OCH₃), 3.55 (s, 3 H, OCH₃), 3.11-3.04 (m, 1 H, CH₂), 2.88 (ddd, *J* = 16.55 Hz, 5.12 Hz, 5.12 Hz, 1 H, CH₂).

Dimethyl-2-(2-(4-methoxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-yl)malonat (51c)

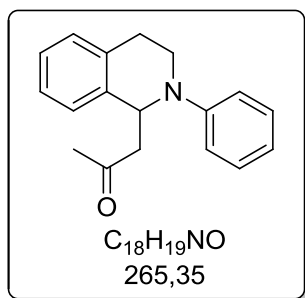
Nach der allgemeinen Vorschrift für „photokatalytische, oxidative C-C-Kupplungsreaktionen unter Verwendung von Dimethylmalonat als Nukleophil“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL MeCN, 15 mg mpg-C₃N₄ und Dimethylmalonat (165.0 mg, 0.15 mL, 1.25 mmol), **16c** (59.8 mg, 0.25 mmol)

gegeben und für 24 h unter einer O₂-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Kugelrohr-Destillation konnte das Produkt **51a** in einer Ausbeute von 92% (85.0 mg, 0.23 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.⁶⁶

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.18-7.16 (m, 2 H, Ar-H), 7.12-7.10 (m, 2 H, Ar-H), 6.93-6.89 (m, 2 H, Ar-H), 6.79-6.75 (m, 2 H, Ar-H), 5.49 (d, J = 9.42 Hz, 1 H, CH), 3.96 (d, J = 9.42 Hz, 1 H, CH), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 3.70-3.63 (m, 1 H, CH₂), 3.63 (s, 3 H, OCH₃), 3.61 (s, 3 H, OCH₃), 3.58-3.52 (m, 1 H, CH₂), 3.05-2.97 (m, 1 H, CH₂), 2.76 (ddd, J = 16.72 Hz, 4.00 Hz, 4.00 Hz, 1 H, CH₂).

2.1.2.3. Dual-Katalysierte C-C-Bindungsknüpfungen**Allgemeine Vorschrift für die photokatalytische, oxidative Mannich Reaktion mit L-Prolin als Co-Katalysator**

Aceton (1 mL) bzw. 1-Butanal (1 mL), mpg-C₃N₄ (15 mg), L-Prolin (5.75 mg, 0.05 mmol) und Substrat (0.25 mmol) wurden in ein 10 mL Schlenkrohr gegeben. Ein O₂-Balloon wurde am Schlenkrohr installiert um eine Sauerstoff-Atmosphäre zu schaffen. Die Reaktionslösung wurde kontinuierlich bei RT geschüttelt und gleichzeitig mit Lampe **C** (60 W) bestrahlt bis sämtliches Substrat verbraucht war (DC Kontrolle). Das mpg-C₃N₄ wurde entweder über Zentrifugation oder durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt und das reine Produkt erhalten.

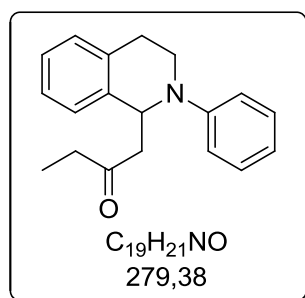
1-(2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-yl)propan-2-on (55a)

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *Mannich* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL Aceton, 15 mg mpg-C₃N₄ und L-Prolin (5.75 mg, 0.05 mmol), **16a** (52.0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 22 h unter einer O₂-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 95:5) konnte das Produkt **55a** in einer Ausbeute von 94% (62.4 mg, 0.24 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁰⁶

R_f (Cy:EtOAc 95:5) = 0.14

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.27-7.23 (m, 2 H, Ar-H), 7.18-7.12 (m, 4 H, Ar-H), 6.94 (d, *J* = 8.26 Hz, 2 H, Ar-H), 6.78 (t, *J* = 7.33 Hz, 1 H, Ar-H), 5.41 (t, *J* = 6.33 Hz, 1 H, CH), 3.69-3.63 (m, 1 H, CH₂), 3.57-3.50 (m, 1 H, CH₂), 3.10-3.02 (m, 2 H, CH₂), 2.86-2.80 (m, 2 H, CH₂), 2.08 (s, 3 H, CH₃).

ee mittels chiraler HPLC bestimmt: Chiralpak IB (250x4.6mm), *n*-Hexan/2-Propanol 97:3, 0.5 mL/min, 25 °C, 254 nm, rt(**55a**) = 13.951, rt(**ent-55a**) = 21.047; *ee* = 0%

3-(2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-yl)butan-1-on (56)

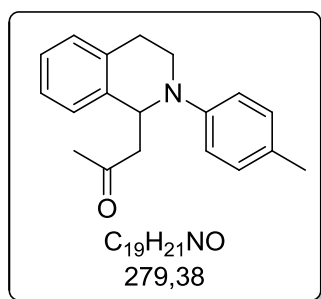
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *Mannich* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL 1-Butanal, 15 mg mpg-C₃N₄ und L-Prolin (5.75 mg, 0.05 mmol), **16a** (52.0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 48 h unter einer O₂-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 95:5) konnte das Produkt **56** in einer Ausbeute von 44%

(31.0 mg, 0.11 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁰⁶

R_f (Cy:EtOAc 95:5) = 0.14

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.27-7.23 (m, 2 H, Ar-H), 7.16-7.12 (m, 4 H, Ar-H), 6.95 (d, J = 7.61 Hz, 2 H, Ar-H), 6.77 (t, J = 7.45 Hz, 1 H, Ar-H), 5.42 (t, J = 6.72 Hz, 1 H, CH), 3.68-3.62 (m, 1 H, CH₂), 3.57-3.51 (m, 1 H, CH₂), 3.10-3.01 (m, 2 H, CH₂), 2.86-2.76 (m, 2 H, CH₂), 2.41-2.21 (m, 2 H, CH₂), 0.98 (t, J = 7.21 Hz, 3 H, CH₃).

1-(2-*p*-Tolyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-yl)propan-2-on (55b)



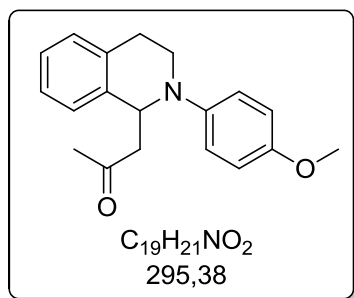
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *Mannich* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL Aceton, 15 mg mpg-C₃N₄ und L-Prolin (5.75 mg, 0.05 mmol), **16b** (55.8 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer O₂-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe C geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert

und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 95:5) konnte das Produkt **55b** in einer Ausbeute von 80% (56.1 mg, 0.20 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.⁸⁰

R_f (Cy:EtOAc 95:5) = 0.14

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.17-7.11 (m, 4 H, Ar-H), 7.06-7.04 (m, 2 H, Ar-H), 6.87-6.85 (m, 2 H, Ar-H), 5.34 (t, J = 5.98 Hz, 1 H, CH), 3.66-3.60 (m, 1 H, CH₂), 3.51-3.47 (m, 1 H, CH₂), 3.07-3.00 (m, 2 H, CH₂), 2.83-2.77 (m, 2 H, CH₂), 2.25 (s, 3 H, CH₃), 2.07 (s, 3 H, CH₃).

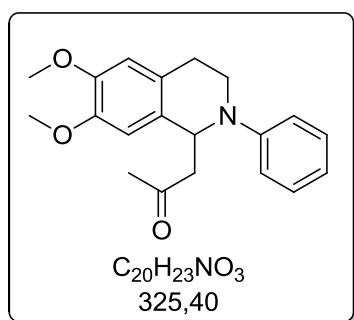
ee mittels chiraler HPLC bestimmt: Chiralpak IB (250x4.6mm), *n*-Hexan/2-Propanol 98:2, 0.5 mL/min, 25 °C, 254 nm, *rt*(**55b**) = 16.194, *rt*(*ent*-**55b**) = 23.026; *ee* = 8.5%

1-(2-(4-Methoxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-yl)propan-2-on (55c)

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *Mannich* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL Aceton, 15 mg mpg- C_3N_4 und L-Prolin (5.75 mg, 0.05 mmol), **16c** (59.8 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 20 h unter einer O_2 -Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Cy:EtOAc 9:1) konnte das Produkt **55c** in einer Ausbeute von 78% (57.9 mg, 0.19 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁰⁶

R_f (Cy:EtOAc 95:5)= 0.06

1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.17-7.10 (m, 4 H, Ar-H), 6.93-6.90 (m, 2 H, Ar-H), 6.83-6.79 (m, 2 H, Ar-H), 5.25 (t, J = 6.24 Hz, 1 H, CH), 2.75 (s, 3 H, O CH_3), 3.59-3.53 (m, 1 H, CH_2), 3.50-3.43 (m, 1 H, CH_2), 3.04-2.96 (m, 2 H, CH_2), 2.80-2.72 (m, 2 H, CH_2), 2.06 (s, 3 H, CH_3).

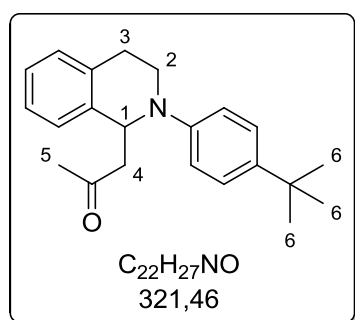
1-(6,7-Dimethoxy-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-yl)propan-2-on (55d)

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *Mannich* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL Aceton, 15 mg mpg- C_3N_4 und L-Prolin (5.75 mg, 0.05 mmol), **16d** (67.3 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 48 h unter einer O_2 -Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Cy:EtOAc 9:1) konnte das Produkt **55d** in einer Ausbeute von 73% (59.1 mg, 0.18 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁰⁶

R_f (9:1 Cy:EtOAc) = 0.15

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.25-7.23 (m, 1 H, Ar-H), 6.98-6.90 (m, 2 H, Ar-H), 6.83-6.76 (m, 1 H, Ar-H), 6.68 (s, 1 H, Ar-H), 6.61 (s, 1 H, Ar-H), 5.31 (t, *J* = 6.12 Hz, 1 H, CH), 2.85 (s, 3 H, OCH₃), 2.84 (s, 3 H, OCH₃), 3.70-3.64 (m, 1 H, CH₂), 3.56-3.46 (m, 1 H, CH₂), 3.07-2.93 (m, 2 H, CH₂), 2.85-2.70 (m, 2 H, CH₂), 2.09 (s, 3 H, CH₃).

1-(2-(4-*tert*-Butylphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-yl)propan-2-on (55e)



Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *Mannich* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL Aceton, 15 mg mpg-C₃N₄ und L-Prolin (5.75 mg, 0.05 mmol), **16e** (66.3 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer O₂-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 96:4) konnte das Produkt **55e** in einer Ausbeute von 71% (57.0 mg, 0.18 mmol) erhalten werden.

R_f (Cy:EtOAc 96:4) = 0.14

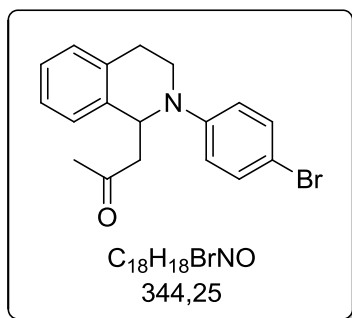
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.29-7.26 (m, 2 H, Ar-H), 7.18-7.11 (m, 4 H, Ar-H), 6.89 (d, *J* = 8.54 Hz, 2 H, Ar-H_r), 5.38 (t, *J* = 6.33 Hz, 1 H, H-1), 3.67-3.61 (m, 1 H, H-2), 3.53-3.48 (m, 1 H, H-2), 3.08-3.01 (m, 2 H, H-3/4), 2.82-2.79 (m, 2 H, H-3/4), 2.08 (s, 3 H, H-5), 1.28 (s, 9 H, H-6).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 207.5 (CO), 146.5 (Ar-C_q), 146.5 (Ar-C_q), 134.5 (Ar-C_q), 134.5 (Ar-C_q), 128.7 (Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 126.8 (Ar-CH), 126.2 (Ar-CH), 126.2 (Ar-CH), 114.7 (Ar-CH), 55.1 (CH), 50.2 (CH₂), 42.0 (CH₂), 33.9 (C_q), 31.5 (CH₃), 31.2 (CH₃), 27.1 (CH₂).

HR-MS (C₂₁H₂₄NO₄⁺ · [M-H]⁺): berechnet 321.2093, gefunden 321.2096.

FT-IR: (ATR): ν [cm^{-1}] = 3034, 3000, 2960, 2903, 2866, 2835, 1711, 1612, 1560, 1518, 1493, 1475, 1459, 1427, 1393, 1361, 1336, 1323, 1268, 1229, 1213, 1159, 1112, 1037, 1027, 939, 926, 818, 756, 696.

1-(2-(4-Bromophenyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-yl)propan-2-on (55g)

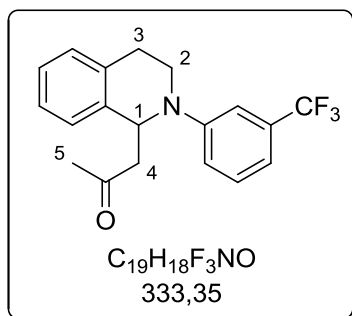


Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *Mannich* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL Aceton, 15 mg mpg- C_3N_4 und L-Prolin (5.75 mg, 0.05 mmol), **16g** (72,0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer O_2 -Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Cy:EtOAc 95:5) konnte das Produkt **55g** in einer Ausbeute von 88% (75.3 mg, 0.22 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹¹²

R_f (Cy:EtOAc 98:2) = 0.08

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.34-7.30 (m, 2 H, Ar-H), 7.19-7.13 (m, 4 H, Ar-H), 6.83-6.81 (m, 2 H, Ar-H), 5.35 (t, J = 6.34 Hz, 1 H, CH), 3.63-3.48 (m, 2 H, CH_2), 3.08-3.00 (m, 2 H, CH_2), 2.86-2.80 (m, 2 H, CH_2), 2.09 (s, 3 H, CH_3).

1-(2-(3-(Trifluoromethyl)phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-yl)propan-2-on (55h)



Nach der allgemeinen Vorschrift für die „photokatalytische, oxidative *Mannich* Reaktion“ wurde zu einer Suspension aus 1 mL Aceton, 15 mg mpg- C_3N_4 und L-Prolin (5.75 mg, 0.05 mmol), **16h** (72,0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer O_2 -Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach

säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 98:2) konnte das Produkt **55g** in einer Ausbeute von 88% (75.3 mg, 0.22 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

R_f (Cy:EtOAc 98:2) = 0.10

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.34 (t, *J* = 8.17 Hz, 1 H, Ar-H), 7.21-7.11 (m, 6 H, Ar-H), 7.01-6.99 (m, 1 H, Ar-H), 5.43 (t, *J* = 6.33 Hz, 1 H, H-1), 3.69-3.55 (m, 2 H, H-2), 3.11-3.04 (m, 2 H, H-3/4), 2.92-2.83 (m, 2 H, H-3/4), 2.10 (s, 3 H, H-5).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 207.0 (CO), 148.9 (Ar-C_q), 138.0 (Ar-C_q), 134.4 (Ar-C_q), 132.0 (Ar-C_q), 131.7 (Ar-CH), 130.0 (Ar-CH), 128.9 (Ar-CH), 127.0 (CF₃), 123.2 (Ar-CH), 117.4 (Ar-CH), 114.6 (Ar-CH), 110.5 (Ar-CH), 54.8 (CH), 50.4 (CH₂), 42.4 (CH₂), 31.4 (CH₂), 27.3 (CH₃).

HR-MS (C₂₁H₂₄NO₄⁺ · [M-H]⁺): berechnet 460.1760, gefunden 460.1763.

FT-IR: (ATR): ν [cm⁻¹] = 3397, 3070, 3035, 3012, 2958, 2948, 2930, 2908, 2899, 2860, 1964, 1938, 1706, 1608, 1582, 1508, 1494, 1457, 1425, 1407, 1394, 1361, 1335, 1323, 1307, 1294, 1273, 1233, 1207, 1187, 1168, 1158, 1122, 1102, 1075, 1040, 1026, 989, 957, 949, 930, 857, 849, 808, 785, 767, 759, 746, 723, 697, 674, 666.

2.1.2.4. C-C-Bindungsknüpfungen mit „schwachen“ Nukleophilen

Allgemeine Vorschrift für oxidative photokatalysierte Sakurai-Reaktion

Methode A:

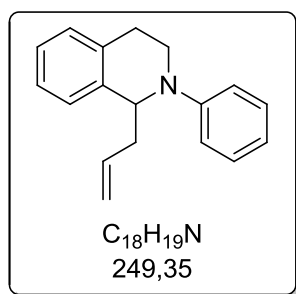
Methanol (4 mL), mpg-C₃N₄ (5 mg), Allylstannan (2-4 eq.) und Substrat (0.25 mmol) wurden in ein 10 mL Schlenkrohr gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Septum verschlossen. Durch eine Kanüle im Septum wurde eine kontinuierliche Luftzufuhr gewährleistet. Die Reaktionslösung wurde kontinuierlich bei RT geschüttelt und gleichzeitig mit Lampe C (60 W) bestrahlt bis sämtliches Substrat verbraucht war (DC Kontrolle). Das

mpg-C₃N₄ wurde entweder über Zentrifugation oder durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt und das reine Produkt erhalten.

Methode B:

Die Reaktion wurde analog Methode **A** unter Verwendung von Allylboran **65a** bzw. **65d** (2-4 eq.) anstelle des Allylstannans durchgeführt.

1-Allyl-2-(phenyl)-1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolin (60a)



Methode A: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion **A**“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg-C₃N₄ und Tributylallylstannan (331.0 mg, 0.33 mL, 1.0 mmol), **16a** (52.0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 6 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-

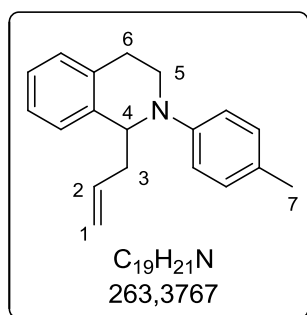
C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 99:1) konnte das Produkt **60a** in einer Ausbeute von 93% (58.0 mg, 0.23 mmol) erhalten werden.

Methode B: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion **B**“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg-C₃N₄ und Allylboran **65a** (168.0 mg, 1.0 mmol), **16a** (52.0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 6 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 99:1) konnte das Produkt **60a** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 75% (47.0 mg, 0.19 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.⁶⁸

R_f (Cy:EtOAc 95:5)= 0.63

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.30-7.22 (m, 2 H, Ar-H), 7.20-7.10 (m, 4 H, Ar-H), 6.99-6.85 (m, 2 H, Ar-H), 6.83-6.72 (m, 1 H, Ar-H), 5.91-5.79 (m, 1 H, Allyl-H), 5.10-5.02 (m, 2 H, Allyl-H), 4.75 (t, *J* = 6.73 Hz, 1 H, CH), 3.70-3.55 (m, 2 H, CH₂), 3.09-2.97 (m, 1 H, CH₂), 2.96-2.84 (m, 1 H, CH₂), 2.82-2.68 (m, 1 H, CH₂), 2.56-2.44 (m, 1 H, CH₂).

1-Allyl-2-p-tolyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (60b)



Methode A: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion **A**“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg-C₃N₄ und Tributylallylstannan (331.0 mg, 0.33 mL, 1.0 mmol), **16b** (53.8 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 9 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 99:1) konnte das Produkt **60b** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 70% (46.1 mg, 0.17 mmol) erhalten werden.

Methode B: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion **B**“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg-C₃N₄ und Allylboran **65a** (168.0 mg, 1.0 mmol), **16b** (53.8 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 10 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 99:1) konnte das Produkt **60b** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 80% (53.1 mg, 0.20 mmol) erhalten werden.

R_f (Cy:EtOAc 95:5) = 0.66

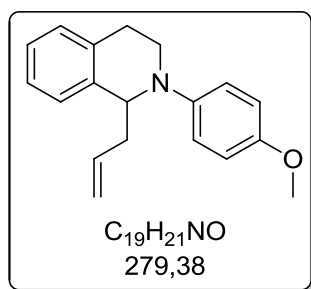
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.20-7.09 (m, 4 H, Ar-H), 7.06 (d, *J* = 8.06 Hz, 2 H, Ar-H), 6.90-6.74 (m, 2 H, Ar-H), 5.92-5.79 (m, 1 H, H-2), 5.09-5.00 (m, 2 H, H-1), 4.70 (t, *J* = 6.85 Hz, 1 H, H-4), 3.66-3.51 (m, 2 H, H-5), 3.07-2.95 (m, 1 H, H-6), 2.90-2.78 (m, 1 H, H-6), 2.77-2.63 (m, 1 H, H-3), 2.55-2.42 (m, 1 H, H-3), 2.26 (s, 3 H, H-7).

^{13}C -NMR: (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 147.5 (Ar- C_q), 138.3 (Ar- C_q), 1.35.9 (Ar- C_q), 134.8 (Ar- C_q), 129.8 (Ar-CH), 128.6 (Ar-CH), 127.4 (Ar-CH), 126.8 (Ar-CH), 126.5 (Ar-CH), 125.7 (Ar-CH), 116.8 (DB-CH), 114.7 (DB- CH_2), 59.5 (CH), 42.1 (CH_2), 40.9 (CH_2), 27.4 (CH_2), 20.3 (CH_3).

HR-MS ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$) berechnet: 264.1752 gefunden: 264.1740.

FT-IR: (ATR): ν [cm^{-1}] = 3068, 3021, 2971, 2916, 2856, 2834, 2732, 1662, 1637, 1616, 1567, 1516, 1483, 1472, 1451, 1437, 1414, 1389, 1322, 1294, 1262, 1229, 1209, 1191, 1151, 1113, 1053, 037, 996, 957, 911, 796, 753, 728, 644, 626, 593.

1-Allyl-2-(4-methoxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (60c)



Methode A: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion **A**“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg- C_3N_4 und Tributylallylstannan (331.0 mg, 0.33 mL, 1.0 mmol), **16c** (59.8 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 16 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss

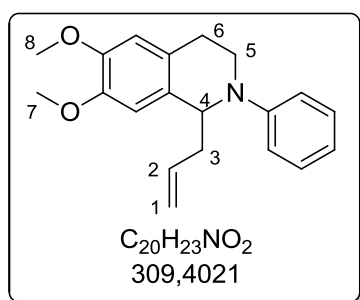
wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Cy:EtOAc 96:4) konnte das Produkt **60c** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 83% (58.6 mg, 0.21 mmol) erhalten werden.

Methode B: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion **B**“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg- C_3N_4 und Allylboran **65a** (168.0 mg, 1.0 mmol), **16c** (59.8 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 16 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Cy:EtOAc 96:4) konnte das Produkt **60c** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 70% (49.0 mg, 0.17 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.⁶⁸

R_f (Cy:EtOAc 96:4) = 0.07

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.13-7.05 (m, 1 H, Ar-H), 6.83 (q, *J* = 9.21 Hz, 4 H, Ar-H), 5.87-5.73 (m, 1 H, Allyl-H), 5.01-4.87 (m, 2 H, Allyl-H), 4.57 (t, *J* = 6.64 Hz, 1 H, CH), 3.72 (s, 3 H, OCH₃), 3.61-3.44 (m, 1 H, CH₂), 2.90-2.80 (m, 1 H, CH₂), 2.80-2.71 (m, 1 H, CH₂), 2.68-2.59 (m, 1 H, CH₂), 2.48-2.39 (m, 1 H, CH₂).

1-Allyl-6,7-dimethoxy-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (60d)



Methode A: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion **A**“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg-C₃N₄ und Tributylallylstannan (331.0 mg, 0.33 mL, 1.0 mmol), **16d** (67.3 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 16 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 95:5) konnte das Produkt **60d** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 65% (49.9 mg, 0.16 mmol) erhalten werden.

R_f (Cy:EtOAc 9:1)= 0.10

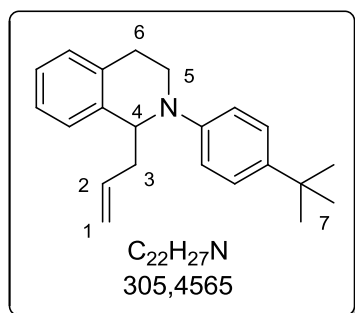
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.31-7.25 (m, 2 H, Ar-H), 6.94 (d, *J* = 7.96 Hz, 2 H, Ar-H), 6.78 (t, *J* = 7.26 Hz, 1 H, Ar-H), 6.66 (s, 2 H, Ar-H), 5.99-5.87 (m, 1 H, H-2), 5.15-5.06 (m, 2 H, H-1), 4.72 (t, *J* = 6.74 Hz, 1 H, H-4), 3.90 (s, 3 H, H-7), 3.89 (s, 3 H, H-8), 3.72-3.59 (m, 2 H, H-5), 3.05-2.95 (m, 1 H, H-6), 2.82-2.70 (m, 2 H, H-3/6), 2.58-2.49 (m, 1 H, H-3).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.7 (Ar-C_q), 147.7 (Ar-C_q), 147.0 (Ar-C_q), 135.9 (Ar-C_q), 130.2 (Ar-C_q), 129.3 (Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 117.5 (Ar-CH), 116.9 (Ar-CH), 114.4 (Ar-CH), 111.4 (DB-CH), 110.6 (DB-CH₂), 59.0 (CH), 56.0 (OCH₃), 55.9 (OCH₃), 41.7 (CH₂), 40.9 (CH₂), 26.8 (CH₂).

HR-MS (C₂₀H₂₃NO₂⁺ · [M-H]⁺) berechnet: 310.1807 gefunden: 310.1804.

FT-IR: (ATR): ν [cm^{-1}] = 3069, 3001, 2972, 2939, 2905, 2833, 2821, 1636, 1608, 1596, 1572, 1526, 1513, 1502, 1466, 1452, 1445, 1435, 1419, 1414, 1387, 1360, 1343, 1279, 1257, 1226, 1213, 1204, 1195, 1159, 1124, 1092, 1055, 1037, 1025, 1006, 994, 986, 974, 955, 948, 929, 909, 860, 847, 841, 821, 810, 790, 784, 742, 731, 717, 692, 646, 634, 623, 604, 562, 518, 467, 463, 450, 442.

1-Allyl-2-(4-tert-butylphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (60e)



Methode A: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion **A**“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg-C₃N₄ und Tributylallylstannan (331.0 mg, 0.33 mL, 1.0 mmol), **16e** (66.3 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 10 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C**

geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 250:3) konnte das Produkt **60e** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 79% (60.2 mg, 0.20 mmol) erhalten werden.

Methode B: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion **B**“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg-C₃N₄ und Allylboran **65a** (168.0 mg, 1.0 mmol), **16e** (66.3 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 10 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 250:3) konnte das Produkt **60c** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 81% (62.3 mg, 0.20 mmol) erhalten werden.

R_f (Cy:EtOAc 250:3) = 0.13

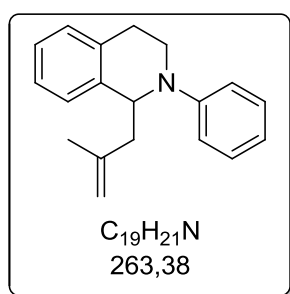
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.28 (d, J = 8.63 Hz, 2 H, Ar-H), 7.15-7.07 (m, 4 H, Ar-H), 6.94-6.78 (m, 2 H, Ar-H), 5.97-5.78 (m, 1 H, H-2), 5.11-5.02 (m, 2 H, H-1), 4.71 (t, J = 4.69 Hz, 1 H, H-4), 3.70-3.33 (m, 2 H, H-5), 3.10-2.94 (m, 1 H, H-6), 2.93-2.80 (m, 1 H, H-6), 2.80-2.66 (m, 1 H, H-3), 2.58-2.39 (m, 1 H, H-3), 1.28 (s, 9 H, H-7).

^{13}C -NMR: (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 147.2 (Ar- C_q), 138.9 (Ar- C_q), 138.3 (Ar- C_q), 135.9 (Ar- C_q), 135.0 (Ar-CH), 127.4 (Ar-CH), 126.5 (Ar-CH), 126.0 (Ar-CH), 125.7 (Ar-CH), 116.9 (DB-CH), 113.7 (DB- CH_2), 59.6 (CH), 41.9 (CH_2), 41.1 (CH_2), 33.9 (C_q), 31.6 (CH_3), 27.3 (CH_2).

HR-MS ($\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$) berechnet: 306.2216 gefunden: 306.2214.

FT-IR: (ATR): ν [cm^{-1}] = 3068, 3031, 2959, 2900, 2863, 2832, 1666, 1638, 1610, 1562, 1516, 1491, 1473, 1457, 1434, 1413, 1391, 1362, 1323, 1291, 1265, 1222, 1210, 1199, 1152, 1119, 1053, 1037, 1022, 995, 957, 940, 927, 911, 868, 841, 806, 755, 741, 723, 699, 669, 640, 617, 588, 551, 533.

1-(2-Methylallyl)-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (61a)



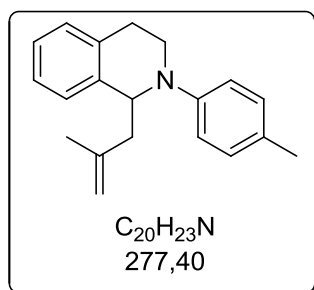
Methode A: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte Sakurai-Reaktion A“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg- C_3N_4 und Tributyl(2-methylallyl)stannan (172.5 mg, 0.5 mmol), **16a** (52.0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 16 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe C geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Cy:EtOAc 99:1) konnte das Produkt **61a** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 93% (61.2 mg, 0.23 mmol) erhalten werden.

Methode B: Nach der allgemeinen Vorschrift für „oxidative photokatalysierte Sakurai-Reaktion B“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg- C_3N_4 und Allylboran **65d** (91.0 mg, 0.5 mmol), **16a** (52.0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 16 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe C geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Cy:EtOAc 99:1) konnte das Produkt **61a** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 87% (57.3 mg, 0.22 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁹²

R_f (Cy:EtOAc 96:4)= 0.44

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.24 (t, *J* = 7.77 Hz, 2 H, Ar-H), 7.17-7.05 (m, 4 H, Ar-H), 6.92 (d, *J* = 7.83 Hz, 2 H, Ar-H), 6.73 (t, *J* = 6.98 Hz, 1 H, Ar-H), 4.85 (t, *J* = 7.22 Hz, 1 H, CH), 4.80 (s, 2 H, Allyl-H), 4.67 (s, 1 H, Allyl-H), 3.64 (t, *J* = 5.81 Hz, 2 H, CH₂), 3.06-2.98 (m, 1 H, CH₂), 2.85 (td, *J* = 4.53 Hz, 16.21 Hz, 1 H, CH₂), 2.70 (dd, *J* = 7.22 Hz, 13.68 Hz, 1 H, CH₂), 2.40 (dd, *J* = 7.22 Hz, 13.68 Hz, 1 H, CH₂), 1.79 (s, 3 H, CH₃).

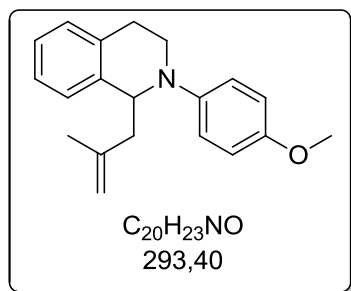
1-(2-Methylallyl)-2-(p-tolyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (61b)



Methode A: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte Sakurai-Reaktion A“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg-C₃N₄ und Tributyl(2-methylallyl)stannan (172.5 mg, 0.5 mmol), **16b** (53.8 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 16 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe C geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 99:1) konnte das Produkt **61b** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 95% (66.0 mg, 0.24 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁹²

R_f (Cy:EtOAc 96:4)= 0.48

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.16-7.06 (m, 4 H, Ar-H), 7.03 (d, *J* = 8.34 Hz, 2 H, Ar-H), 6.83 (d, *J* = 8.46 Hz, 2 H, Ar-H), 4.79 (s, 1 H, Allyl-H), 4.79 (t, *J* = 7.09 Hz, 1 H, CH), 4.66 (s, 1 H, Allyl-H), 3.63-3.56 (m, 2 H, CH₂), 3.05-2.96 (m, 1 H, CH₂), 2.77 (td, *J* = 4.61 Hz, 16.14 Hz, 1 H, CH₂), 2.67 (dd, *J* = 7.26 Hz, 13.85 Hz, 1 H, CH₂), 2.39 (dd, *J* = 6.99 Hz, 13.66 Hz, 1 H, CH₂), 2.24 (s, 3 H, CH₃), 1.78 (s, 3 H, CH₃).

2-(4-Methoxyphenyl)-1-(2-methylallyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (61c)

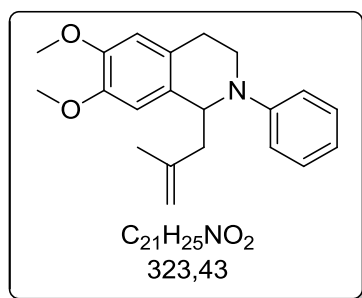
Methode A: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion **A**“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg-C₃N₄ und Tributyl(2-methylallyl)stannan (172.5 mg, 0.5 mmol), **16c** (59.8 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im

Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 95:5) konnte das Produkt **61c** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 71% (52.2 mg, 0.18 mmol) erhalten werden.

Methode B: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion **B**“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg-C₃N₄ und Allylboran **65d** (91.0 mg, 0.5 mmol), **16c** (59.8 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 26 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 95:5) konnte das Produkt **61c** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 84% (61.7 mg, 0.21 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁹²

R_f (Cy:EtOAc 95:5) = 0.33

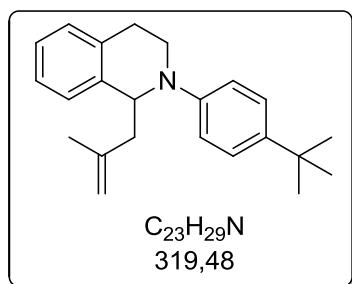
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.18-7.05 (m, 4 H, Ar-H), 6.87 (d, *J* = 7.91 Hz, 2 H, Ar-H), 6.80 (d, *J* = 7.91 Hz, 2 H, Ar-H), 4.79 (s, 1 H, Allyl-H), 4.70 (t, *J* = 6.65 Hz, 1 H, CH), 4.66 (s, 1 H, Allyl-H), 3.75 (s, 3 H, OCH₃), 3.60-3.52 (m, 2 H, CH₂), 3.02-2.90 (m, 1 H, CH₂), 2.77-2.67 (m, 1 H, CH₂), 2.63 (dd, *J* = 7.56 Hz, 13.90 Hz, 1 H, CH₂), 2.38 (dd, *J* = 6.37 Hz, 13.74 Hz, 1 H, CH₂), 1.76 (s, 3 H, CH₃).

6,7-Dimethoxy-1-(2-methylallyl)-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (61d)

Methode A: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion **A**“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg-C₃N₄ und Tributyl(2-methylallyl)stannan (172.5 mg, 0.5 mmol), **16d** (67.3 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 95:5) konnte das Produkt **61d** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 88% (71.2 mg, 0.22 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹¹²

R_f (Cy:EtOAc 5:1)= 0.37

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.23 (t, *J* = 7.82 Hz, 2 H, Ar-H), 6.92 (d, *J* = 6.71 Hz, 2 H, Ar-H), 6.74 (t, *J* = 6.42 Hz, 1 H, Ar-H), 6.60 (s, 2 H, Ar-H), 4.82 (s, 1 H, Allyl-H), 4.77 (t, *J* = 6.82 Hz, 1 H, CH), 4.70 (s, 1 H, Allyl-H), 3.84 (s, 6 H, OCH₃), 3.71–3.53 (m, 2 H, CH₂), 3.01–2.98 (m, 1 H, CH₂), 2.78–2.60 (m, 2 H, CH₂), 2.40 (dd, *J* = 6.86 Hz, 13.26 Hz, 1 H, CH₂), 1.79 (s, 3 H, CH₃).

2-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-1-(2-methylallyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (61e)

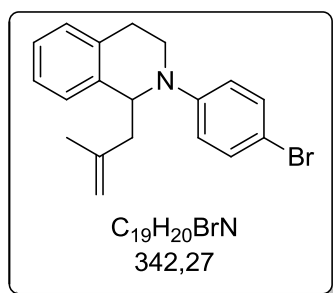
Methode A: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion **A**“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg-C₃N₄ und Tributyl(2-methylallyl)stannan (172.5 mg, 0.5 mmol), **16d** (66.3 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 16 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 99:1) konnte das Produkt **61d** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 83% (66.3 mg, 0.21 mmol)

erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁹²

R_f (Cy:EtOAc 98:2)= 0.73

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.27 (d, *J* = 8.88 Hz, 2 H, Ar-H), 7.19-7.05 (m, 4 H, Ar-H), 6.87 (d, *J* = 8.88 Hz, 2 H, Ar-H), 4.85-4.79 (m, 2 H, Allyl-H), 4.69-4.66 (m, 1 H, CH), 3.66-3.60 (m, 2 H, CH₂), 3.08-2.97 (m, 1 H, CH₂), 2.82 (td, *J* = 4.81 Hz, 16.15 Hz, 1 H, CH₂), 2.69 (dd, *J* = 6.96 Hz, 13.64 Hz, 1 H, CH₂), 2.39 (dd, *J* = 6.96 Hz, 13.64 Hz, 1 H, CH₂), 1.81 (s, 3 H, CH₃), 1.29 (s, 9 H, (CH₃)₃).

2-(4-Bromophenyl)-1-(2-methylallyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (61g)



Methode A: Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte *Sakurai*-Reaktion **A**“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg-C₃N₄ und Tributyl(2-methylallyl)stannan (172.5 mg, 0.5 mmol), **16g** (72.0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 16 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im

Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 99:1) konnte das Produkt **61g** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 76% (65.1 mg, 0.19 mmol) erhalten werden.

R_f (Cy:EtOAc 98:2)= 0.53

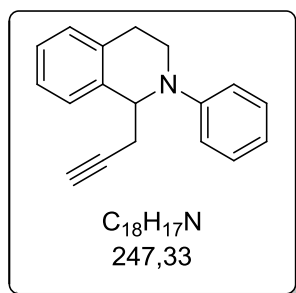
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.30 (d, *J* = 8.91 Hz, 2 H, Ar-H), 7.20-7.06 (m, 4 H, Ar-H), 6.78 (d, *J* = 8.91 Hz, 2 H, Ar-H), 4.83-4.76 (m, 2 H, Allyl-H), 4.68-4.65 (m, 1 H, CH), 3.66-3.54 (m, 2 H, CH₂), 3.06-2.96 (m, 1 H, CH₂), 2.86 (td, *J* = 5.10 Hz, 16.16 Hz, 1 H, CH₂), 2.67 (dd, *J* = 7.03 Hz, 13.70 Hz, 1 H, CH₂), 2.40 (dd, *J* = 7.03 Hz, 13.70 Hz, 1 H, CH₂), 1.77 (s, 3 H, CH₃).

^{13}C -NMR: (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 148.4 (Ar- C_q), 142.6 (Ar- C_q), 138.0 (Ar- C_q), 134.4 (Ar- C_q), 131.9 (Ar-CH), 128.6 (Ar-CH), 127.4 (Ar-CH), 126.7 (Ar-CH), 125.8 (Ar-CH), 115.9 (DB-CH), 113.8 (DB- CH_2), 58.3 (CH), 44.5 (CH_2), 41.9 (CH_2), 26.8 (CH_2), 22.9 (CH_3).

HR-MS ($\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrN}^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$) berechnet: 342.0857 gefunden: 342.0853.

FT-IR: (ATR): ν [cm^{-1}] = 3071, 3025, 2963, 2933, 2912, 2844, 2724, 1645, 1586, 1562, 1489, 1472, 1451, 1429, 1390, 1372, 1332, 1291, 1261, 1230, 1220, 1209, 1195, 1151, 1111, 1081, 1055, 1036, 1013, 992, 952, 931, 887, 798, 754, 723, 694, 678, 580, 557, 521, 504, 491.

2-Phenyl-1-(prop-2-yn-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (63a)



Nach der allgemeinen Vorschrift für die „oxidative photokatalysierte Sakurai-Reaktion A“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg- C_3N_4 und Tributylallenylstannan (328.0 mg, 1.0 mmol), **16a** (52.0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe C geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg- C_3N_4 abzentrifugiert und das

Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Cy:EtOAc 99:1) konnte das Produkt **61d** als gelbes Öl, das sich schnell rötlich verfärbt, in einer Ausbeute von 83% (51.9 mg, 0.21 mmol) erhalten werden.

R_f (Cy:EtOAc 9:1) = 0.58

^1H -NMR: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.34-7.26 (m, 2 H, Ar-H), 7.23-7.13 (m, 4 H, Ar-H), 6.94 (d, J = 8.36 Hz, 2 H, Ar-H), 6.78 (t, J = 7.29 Hz, 1 H, Ar-H), 4.91 (dd, J = 7.80 Hz, 5.20 Hz, 1 H, CH), 3.68-3.60 (m, 1 H, CH_2), 3.60-3.51 (m, 1 H, CH_2), 3.09-2.98 (m, 1 H, CH_2), 2.97-2.88 (m, 1 H, CH_2), 2.84 (ddd, J = 16.74 Hz, 2.61 Hz, 2.61 Hz, 1 H, CH_2), 2.58 (ddd, J = 16.78 Hz, 7.77 Hz, 2.61 Hz, 1 H, CH_2), 2.05 (t, J = 2.70 Hz, 1 H, CH).

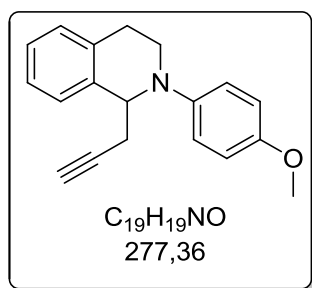
^{13}C -NMR: (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 149.0 (Ar- C_q), 137.0 (Ar- C_q), 134.9 (Ar- C_q), 129.4 (Ar-CH), 129.2 (Ar-CH), 128.4 (Ar-CH), 127.7 (Ar-CH), 127.1 (Ar-CH), 125.9 (Ar-CH),

117.8 (Ar-CH), 114.9 (Ar-CH), 114.0 (Ar-CH), 82.0 (C_q), 70.9 (CH), 58.6 (CH), 42.2 (CH₂), 27.9 (CH₂), 26.1 (CH₂).

HR-MS (C₁₈H₁₈N⁺. [M-H]⁺) berechnet: 248.1434 gefunden: 248.1432.

FT-IR: (ATR): ν [cm⁻¹] = 329, 3060, 3024, 2953, 2919, 2865, 2849, 2115, 1950, 1597, 1502, 1473, 1456, 1426, 1389, 1343, 1327, 1295, 1266, 1225, 1154, 1033, 988, 956, 931, 863, 846, 815, 744, 690, 636, 575, 548, 519, 498.

2-(4-Methoxyphenyl)-1-(prop-2-ynyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (63c)



Nach der allgemeinen Vorschrift für „oxidative photokatalysierte Sakurai-Reaktion A“ wurde zu einer Suspension aus 4 mL MeOH, 5 mg mpg-C₃N₄ und Tributylallenylstannan (328.0 mg, 1.0 mmol), **16c** (59.8 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer Luft-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe C geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und

das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Cy:EtOAc 99:1) konnte das Produkt **61d** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 89% (61.8 mg, 0.22 mmol) erhalten werden.

R_f (Cy:EtOAc 9:1)= 0.71

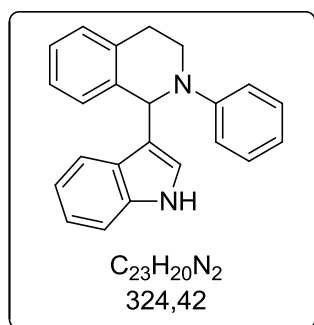
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.37-7.31(m, 1 H, Ar-H), 7.23-7.18(m, 2 H, Ar-H), 7.18-7.12 (m, 1 H, Ar-H), 6.98-6.91 (m, 2 H, Ar-H), 6.88-6.83 (m, 2 H, Ar-H), 4.78 (t, J = 7.01 Hz, 1 H, CH), 3.76 (s, 3 H, OCH₃), 3.62-3.45 (m, 2 H, CH₂), 3.09-2.96 (m, 1 H, CH₂), 2.94-2.70 (m, 2 H, CH₂), 2.64-2.51 (m, 2 H, CH₂), 2.02 (t, J = 2.71 Hz, CH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.2 (Ar-C_q), 137.0 (Ar-C_q), 134.7 (Ar-C_q), 131.5 (Ar-C_q), 128.6 (Ar-CH), 127.6 (Ar-CH), 127.0 (Ar-CH), 125.8 (Ar-CH), 117.7 (Ar-CH), 114.7 (Ar-CH), 77.2 (C_q), 70.7 (CH), 59.6 (CH), 55.7 (OCH₃), 42.8 (CH₂), 27.7 (CH₂), 25.5 (CH₂).

HR-MS ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$) berechnet: 278.1539 gefunden: 278.1539.

FT-IR: (ATR): ν [cm^{-1}] = 3295, 3060, 3037, 2996, 2956, 2918, 2807, 2750, 2681, 1582, 1508, 1459, 1440, 1426, 1383, 1349, 1329, 1299, 1271, 1176, 1150, 1111, 1076, 1034, 1001, 990, 959, 944, 929, 867, 835, 822, 799, 754, 720, 701, 640, 623, 584, 542, 524, 478, 435, 416.

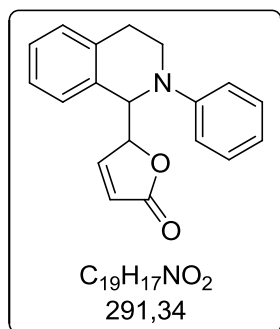
1-(1-*H*-Indol-3-yl)-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (67)



Methanol (4 mL), mpg- C_3N_4 (5 mg), Indol (58.5 mg, 0.5 mmol) und **16a** (52 mg, 0.25 mmol) wurden in ein 10 mL Schlenkrohr gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Septum verschlossen. Durch eine Kanüle im Septum wurde eine kontinuierliche Luftzufuhr gewährleistet. Die Reaktionslösung wurde kontinuierlich bei RT geschüttelt und gleichzeitig mit

Lampe **C** (60 W) bestrahlt. Nach 22 h wurde das mpg- C_3N_4 durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Cy:EtOAc 99:1) und das reine Produkt **67** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 63% (51.2 mg, 0.16 mmol) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹¹²

^1H -NMR: (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.94 (bs, 1 H, NH), 7.55 (d, J = 7.98 Hz, 1 H, Ar-H), 7.33–7.20 (m, 6 H, Ar-H), 7.20–7.13 (m, 5 H, Ar-H), 7.06–6.98 (m, 4 H, Ar-H), 6.78 (t, J = 7.06 Hz, 1 H, CH), 6.64 (bs, 1 H, CH), 6.17 (s, 1 H, CH), 3.63 (dd, J = 4.65 Hz, 7.27 Hz, 1 H, CH_2), 3.09 (m, 1 H, CH_2), 2.81 (dt, J = 3.79 Hz, 16.28 Hz, 1 H, CH_2).

5-(2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-yl)furan-2(5H)-on (69)

Methanol (4 mL), mpg-C₃N₄ (5 mg), (Furan-2-yloxy)trimethylsilan (78.0 mg, 0.5 mmol.) und **16a** (52 mg, 0.25 mmol) wurden in ein 10 mL Schlenkrohr gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Septum verschlossen. Durch eine Kanüle im Septum wurde eine kontinuierliche Luftzufuhr gewährleistet. Die Reaktionslösung wurde kontinuierlich bei RT geschüttelt und gleichzeitig mit Lampe C (60 W) bestrahlt. Nach 22 h wurde das mpg-C₃N₄ durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt und das reine Produkt **67** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 68% (49.7 mg, 0.17 mmol) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹¹²

Signale des Hauptdiastereomers:

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.39 (dd, *J* = 5.73 Hz, 1.51 Hz, 1 H, Ar-H), 7.34-7.14 (m, 4 H, Ar-H), 7.00 (d, *J* = 8.13 Hz, 2 H, Ar-H), 6.89-6.80 (m, 2 H, Ar-H), 5.93 (dd, *J* = 5.75 Hz, 1.95 Hz, 1 H, CH), 5.46 (dt, *J* = 4.34 Hz, 1.77 Hz, 1 H, CH), 5.18 (d, *J* = 4.41 Hz, 1 H, CH), 3.83-3.75 (m, 1 H, CH₂), 3.49-3.40 (m, 1 H, CH₂), 3.13-2.87 (m, 2 H, CH₂).

Signale des Nebendiastereomers:

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.53 (dd, *J* = 5.73 Hz, 1.51 Hz, 1 H, Ar-H), 7.34-7.14 (m, 4 H, Ar-H), 6.89 (d, *J* = 8.13 Hz, 2 H, Ar-H), 6.89-6.80 (m, 2 H, Ar-H), 6.13 (dd, *J* = 5.73 Hz, 2.05 Hz, 1 H, CH), 5.36 (dt, *J* = 6.19 Hz, 1.79 Hz, 1 H, CH), 4.91 (d, *J* = 6.22 Hz, 1 H, CH), 3.71-3.54 (m, 2 H, CH₂), 3.13-2.87 (m, 2 H, CH₂).

d.r. = 1 : 1.2

2.1.2.5. Dual-Katalysierte C-C-Bindungsknüpfungen mittels Metallkatalyse

Synthese der Cu@mpg-C₃N₄-Materialien und ihre Anwendung in der Katalyse

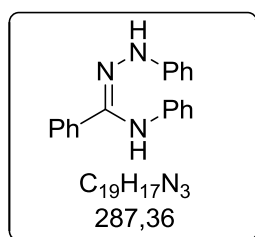
In einem 10 mL Rundkolben wurde CuCl (25.7 mg, 0.26 mmol) bzw. CuOAc (31.7 mg, 0.26 mmol) in 2 mL MeOH gegeben. Zu dieser Lösung wurde 50 mg mpg-C₃N₄ hinzugegeben und die daraus resultierende Suspension für 16 h bei RT gerührt. Die entsprechenden kupferdotierten Kohlenstoffnitride (Cu@mpg-C₃N₄) wurden im Anschluss vom Lösungsmittel abzentrifugiert. Der Feststoff wurde sukzessive mit EtOH (3 X 10 mL), MeCN (3 X 10 mL), MTBE (10 mL) und Et₂O (10 mL) gewaschen bis keine Salzspuren mehr in der Lösung sichtbar waren und danach für 4 h bei RT und 16 h bei 80 °C getrocknet. Man erhielt die Cu@mpg-C₃N₄-Materialien als gelbe Feststoffe (jeweils ca. 45 mg).

Für die katalytischen Experimente mit diesen Materialien wurde jeweils zu einer Suspension aus 1 mL MeCN, 15 mg Cu@mpg-C₃N₄ und Phenylacetylen (127.5 mg, 1.25 mmol), **16a** (52.0 mg, 0.25 mmol) gegeben und für 24 h unter einer O₂-Atmosphäre bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Lampe **C** geschüttelt. Im Anschluss wurde das mpg-C₃N₄ abzentrifugiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Umsatz sowie die Produktverteilung wurden am Rohprodukt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie anhand charakteristischer Signale bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

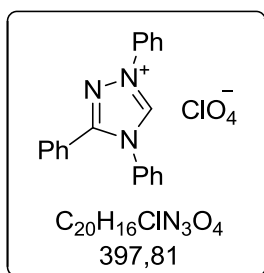
2.2. Experimentelle Vorschriften für NHC katalysierte aerobe Oxidationen von Aldehyden zu Säuren und Estern

2.2.1. Darstellung der Substrate und Katalysatoren

(Z)-N,N'-Diphenylbenzohydrazonamid (**73**)¹⁵⁶

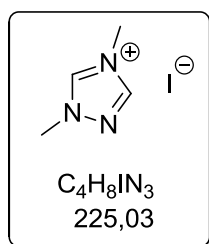


In einem 250 mL Dreihalskolben wurde Benzoylchlorid **72** (14.1 g, 0.10 mol) in Toluol (100 mL) gelöst und mit Hilfe eines KPG-Rührers gerührt. Die Lösung wurde über ein Eisbad auf 0 °C abgekühlt und Aniline (9.3 g, 0.10 mol) tropfenweise über 15 min hinzugegeben. Während der Zugabe bildete sich rasch ein farbloser Feststoff. Im Anschluss wurde das Eisbad entfernt, durch ein Ölbad ersetzt und für 16 h unter Rückfluss (135 °C) weitergerührt. Während dieser Zeit löste sich der Niederschlag erneut. Die Reaktionslösung wurde nun auf RT abgekühlt und SOCl₂ (35.7 g, 0.30 mol) wurde schnell über einen Tropftrichter hinzugegeben. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde die Reaktion für 7 h auf 80 °C gerührt und erneut auf RT abgekühlt. Der Rückflusskühler wurde durch eine Destillationsbrücke ersetzt und der Überschuss an SOCl₂ sowie das Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Hierzu wurde die Temperatur langsam bis 90 °C erhöht. Der Rückstand war ein gelbes viskoses Öl, das mit der Zeit auskristallisierte. Die Destillationsbrücke wurde wieder durch einen Rückflusskühler ersetzt und das kristalline Zwischenprodukt in THF (100 mL) gelöst. NEt₃ (15.2 g, 0.15 mol) gefolgt von Phenylhydrazin (10.8 g, 0.10 mol) wurden jeweils über einen Tropftrichter langsam über 10 min hinzutropft. Hierbei wurde die Lösung über ein Wasserbad auf einer Temperatur von ca. 27 °C gehalten. Nach einer kurzen Zeit bildete sich ein farbloser Niederschlag und die Lösung färbte sich orange. Nach weiteren 16 h rühren wurde das Lösungsmittel, sowie der Überschuss an NEt₃ unter vermindertem Druck abrotiert. Der viskose Rückstand wurde mit 2% HOAc (180 mL) behandelt und unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Dabei verfestigte das Produkt **73** welches nun abfiltriert und mit Wasser (200 mL) und MeOH (60 mL) gewaschen werden konnte. Nach dem trocknen im Vakuum konnte **73** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 42% (12.0 g, 0.04 mol) erhalten werden. Das Produkt war rein und es bedarf keiner weiteren Reinigung. Es wurde direkt für die nächste Stufe eingesetzt.

1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-1-ium Perchlorat (NHC-I)¹⁵⁶

In einem 250 mL Rundkolben wurden Ac_2O (50 mL) und konz. Ameisensäure (25 mL) für 15 min. bei 60 °C gerührt. Die Lösung wurde im Anschluss auf RT abgekühlt und **73** (6.0 g, 0.021 mol) über einen Zeitraum von 15 min langsam hinzugegeben. Dabei wurde die Temperatur über ein Wasserbad konstant gehalten (ca. 22 °C). Die Reaktionsmischung wurde daraufhin für 24 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel darauf folgend unter vermindertem Druck über eine Destillationsbrücke abdestilliert (80 °C). Der Rückstand war ein gelbes viskoses Öl. Unter Rühren (KPG-Rührer) wurde dieses Öl mit 100 mL einer HClO_4 Lösung (35% in H_2O) behandelt, wobei sich schlagartig ein Feststoff bildete. Nach weiteren 2 h rühren wurde die Reaktion mit Wasser (50 mL) verdünnt und weitere 15 min gerührt. Der Feststoff wurde nun abfiltriert, mit Wasser und MeOH (je 50 mL) gewaschen und aus MeOH umkristallisiert. Das reine Produkt **NHC-I** wurde als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 75% (6.3 g, 0.016 mol) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁵⁶

¹**H-NMR** (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 11.36 (s, 1 H, NCHN^+), 8.20-7.39 (m, 15 H, Ar-H).

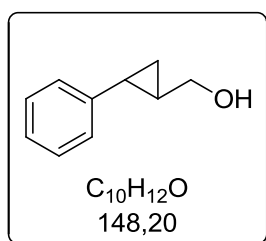
1,4-Dimethyl-1H-[1,2,4]triazoliumiodid (NHC-VI)¹⁵⁸

In einem 250 mL Dreihalskolben wurde unter Stickstoffatmosphäre 1,2,4-Triazol (5.0 g, 72.0 mmol) in 40 mL MeOH gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und über einen Tropftrichter mit einer Lösung aus 3,9 g NaOMe in 15 mL MeOH versetzt. Anschließend wurde für 2 h auf 56 °C erhitzt. Danach wurden bei 0 °C MeI (5.0 mL, 81.0 mmol) tropfenweise über 30 min zur Reaktionslösung gegeben. Anschließend wurde für 19 h auf 75 °C erhitzt und wieder auf RT abgekühlt. Nun wurde das MeOH abdestilliert und der Rückstand in 15 mL Wasser aufgenommen. Die dabei entstehende Lösung wurde für 24 h kontinuierlich mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde anschließend über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das resultierende gelbliche Öl wurde in 3 mL MeOH aufgenommen. Anschließend wurde der Kolben mit Stickstoff geflutet und ein Überschuss von MeI (2.2 mL, 35.0 mmol) hinzugegeben. Nach vier Tagen wurde das

Lösungsmittel zusammen mit dem verbleibenden Methyljodid unter reduziertem Druck abdestilliert. Dieses führte zu der Bildung von gelblichen Kristallen. Diese wurden zwei Mal aus MeOH / Et₂O umkristallisiert. Es wurde das Produkt in Form von farblosen Kristallen mit einer Ausbeute von 14% (2.3 g, 10.0 mmol) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁵⁸

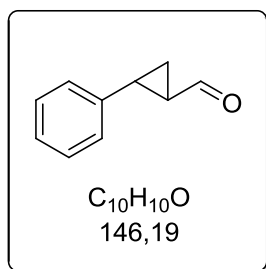
¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 10.1 (s, 1 H, NCHN), 9.15 (s, 1 H, MeNCHN), 4.00 (s, 3 H, CH₃), 3.90 (s, 3 H, CH₃).

(2-phenylcyclopropyl)methanol (**96**)¹⁶¹



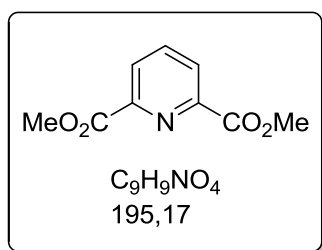
In einem 250 mL Schlenkkolben mit Septum wurde unter Stickstoffatmosphäre 10 mL Diethylzink (15 mmol, 2.25 eq., 1.5 M in Toluol) in 100 mL frisch destillierten DCM bei 0 °C gelöst. 30 mL dieses Gemisches wurden unter Stickstoffatmosphäre in einen zweiten 100 mL Schlenkkolben mit Septum kanüliert. Über jeweils eine 2 mL Spritze wurden 1 mL Diiodmethan (3.22 g, 12.00 mmol) in den ersten Kolben und *trans*-Zimtalkohol (804 mg, 6.00 mmol) in den zweiten Kolben gegeben. Beide Gemische wurden jeweils bei 0 °C für 30 min gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch aus dem zweiten Kolben in den ersten Kolben kanüliert und das Gemisch wurde bei 0 °C für 24 h gerührt. Hiernach wurde das Gemisch mit 70 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert, die hierbei entstandene Emulsion wurde mit zwei Tropfen 2 N HCl-Lösung versetzt. Die organische und die wässrige Phase wurden in einem Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert (3 x 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittelgemisch unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt **96** als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 90% (800 mg, 5.40 mmol). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁶¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.06-7.28 (m, 5 H, Ar-H), 3.58-3.67 (m, 2 H, CH₂), 1.81-1.85 (m, 1 H, CH), 1.43-1.51 (m, 1 H, CH), 0.91-1.00 (m, 2 H, CH₂).

2-Phenylcyclopropanecarboxylaldehyd (93)¹⁶²

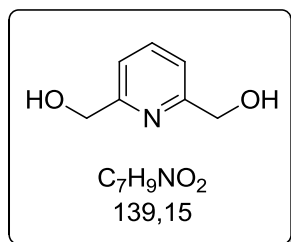
In einem 50 mL Schlenkkolben wurde Pyridinium Chlorochromat (1.4 g, 6.6 mmol) unter N_2 in 10 mL DCM suspendiert. Zu dieser Suspension wurde eine Lösung aus **96** (0.59 g, 4.0 mmol) in DCM (5 mL) kanüliert. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss für 3 h bei RT gerührt. Darauf folgte der Zusatz von 25 mL Diethylether und eine Filtration über ein Celite®- und ein Silica-Pad. Durch die Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck konnte das reine Produkt **93** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 94% (549 mg, 3.76 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁶²

¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.31 (d, J = 4.34 Hz, 1 H, CHO), 7.02-7.40 (m, 5 H, Ar-H), 2.50-2.70 (m, 1 H, CH), 2.04-2.26 (m, 1 H, CH), 1.38-1.80 (m, 2 H, CH_2).

Dimethylpyridin-2,6-dicarboxylat (108)

In einem 250 mL Zweihalskolben wurden Pyridin-2,6-dicarbonsäure (5.0 g, 0.03 mol) unter N_2 in absolutem MeOH (75 mL) gelöst. Die Lösung wurde über ein Eisbad auf 0 °C abgekühlt und $SOCl_2$ (6.5 mL, 0.09 mol) tropfenweise über 15 min hinzugegeben. Die Lösung wurde zunächst für 2 h bei RT und danach für 4 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel sowie der Überschuss an $SOCl_2$ wurden unter vermindertem Druck entfernt und man erhielt das Produkt **108** als weißer Feststoff in quantitativer Ausbeute (5.8 g, 0.03 mol). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

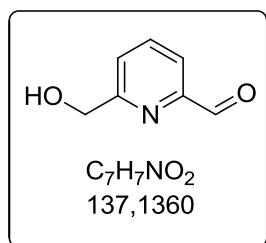
¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.30 (d, J = 8.02 Hz, 2 H, Ar-H), 8.02 (t, J = 8.02 Hz, 1 H, Ar-H), 4.01 (s, 6 H, OCH_3).

Pyridin-2,6-diylldimethanol (109)

In einem ausgeheizten 250 mL Schlenkkolben wird unter N₂-Atmosphäre zu einer Suspension aus LiAlH₄ (3.1 g, 0.08 mol) in 100 mL THF tropfenweise **108** (5.8 g, 0.03 mol) in 25 mL THF gegeben und für 24 h bei RT gerührt. Unter Eisbad-Kühlung wurde anschließend die Reaktion durch die Zugabe von Wasser (20 mL)

beendet. Es wurde mit Et₂O (3 X 50 mL) extrahiert, die organische Phase mit Brine (25 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und man erhielt **109** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 90% (3.8 g, 0.03 mol). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²¹⁰

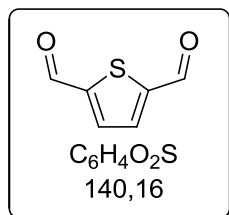
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.78-7.00 (m, 3 H, m, Ar-H), 4.77 (s, 4 H, CH₂).

6-(Hydroxymethyl)picolinaldehyd (105)²¹¹

In einem 100 mL Rundkolben wurden zu einer Lösung aus **109** (0.5 g, 3.60 mmol) in 50 mL Chloroform MnO₂ (20.2 g, 0.23 mol) gegeben. Die Suspension wurde für 2 d bei RT gerührt. Anschließend wurde erneut MnO₂ (5.0 g, 0.06 mol) hinzugegeben und für weitere 16 h unter Rückfluss gerührt. Nachdem sämtliches Edukt verbraucht war,

wurde das MnO₂ über ein SiO₂-Pad abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Cy:EtOAc 7:3) gereinigt. Man erhielt **105** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 43% (0.2 g, 1.55 mmol). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²¹¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.09 (s, 1 H, COH), 7.91-7.86 (m, 2 H, Ar-H), 7.52 (t, J = 5.01 Hz, 1 H, Ar-H), 4.88 (s, 2 H, CH₂), 3.50 (bs, 1 H, OH).

Thiophen-2,5-dicarbaldehyd (115)¹⁶⁹

In einem ausgeheizten 100 mL Schlenkkolben unter N_2 -Atmosphäre wurden Thiophen (0.84 mg, 10 mmol) und TMEDA (1.4 g, 12.0 mmol) in 10 mL wasserfreiem *n*-Hexan vorgelegt. Unter Wasserbadkühlung wurde eine 2.5 M *n*-BuLi Lösung in Hexan (4.8 mL, 12.0 mmol) unter Rühren tropfenweise hinzugegeben. Es bildete sich ein weißer Niederschlag. Nachdem sämtliches *n*-BuLi hinzugegeben war, wurde die Suspension für 30 min auf 75 °C erhitzt. Anschließend wurde bei RT die Reaktion mit 12 mL wasserfreiem THF versetzt und auf -40 °C abgekühlt. Ein Überschuss an DMF (1.9 g, 2.0 mL, 27.0 mmol) wurde tropfenweise über 10 min hinzugegeben. Nach 30 min wurde die Reaktion langsam auf RT erwärmt und für weitere 30 min gerührt. Die Reaktionsmischung wurde unter Eisbad-Kühlung in 50 mL einer 2 M HCl-Lösung gegeben und im Anschluss mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung der pH-Wert auf 6 eingestellt. Die organische Phase wurde nun mit Et_2O extrahiert (3 X 20 mL), die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Umkristallisation aus THF / Et_2O lieferte das Produkt in einer Ausbeute von 59% (0.82 g, 6.0 mmol) als grünlichen Feststoff. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²¹²

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.04 (s, 2 H, HCO) 7.84 (s, 2 H, Ar-H).

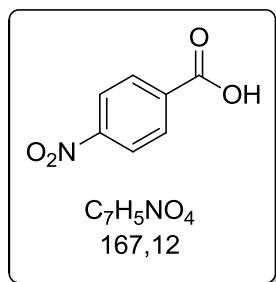
2.2.2. Katalytische Experimente

Allgemeine Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren“:

In einem 10 mL Schlenkrohr wurden unter N₂-Atmosphäre **NHC-IV** (0.5-10 mol%) in 0.5 mL MeCN gelöst. DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), Wasser (18.0 mg, 1.0 mmol) und Aldehyd (0.5 mmol) wurde nacheinander hinzugegeben und über einen Sauerstoffballon ein Atmosphären austausch durchgeführt. Hierfür wurde das Schlenkrohr dreimal mit O₂ gespült und anschließend der Ballon am Gefäß befestigt. Die Reaktionslösung wurde kontinuierlich bei RT geschüttelt und der Reaktionsfortschritt über DC und GC-FID verfolgt. Nachdem sämtliches Edukt verbraucht war wurde die Reaktion durch die Zugabe einer 2 M wässrigen HCl-Lösung (2 mL) beendet. Es wurde mit EtOAc (3 X 5 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde anschließend mit 2 M wässriger NaOH-Lösung (3 X 5 mL) extrahiert. Für die wässrige Phase wurde durch die Zugabe von 2 M wässrigen HCl-Lösung der pH-Wert auf ca. 2 eingestellt und erneut mit EtOAc (3 X 5 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Brine (5 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und man erhielt die reinen Produkte.

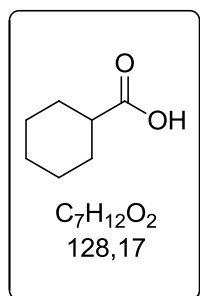
Allgemeine Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Estern“:

In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr wurden unter N₂-Atmosphäre **NHC-IV** (2.0 mol%) in 0.5 mL trockenem MeCN gelöst. Trockenem DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), Alkohol (2.5 mmol) und Aldehyd (0.5 mmol) wurde nacheinander hinzugegeben und über einen Sauerstoffballon ein Atmosphären austausch durchgeführt. Hierfür wurde das Schlenkrohr dreimal mit O₂ gespült und anschließend der Ballon am Gefäß befestigt. Die Reaktionslösung wurde kontinuierlich bei RT geschüttelt und der Reaktionsfortschritt über DC und GC-FID verfolgt. Nachdem sämtliches Edukt verbraucht war wurde die Reaktion durch die Zugabe einer 2 M wässrigen HCl-Lösung (2 mL) beendet. Es wurde mit EtOAc (3 X 5 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde anschließend mit 15 mL einer 2 M wässrigen NaOH-Lösung und mit Brine (5 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und man erhielt die reinen Produkte.

4-Nitrobenzoesäure (74)

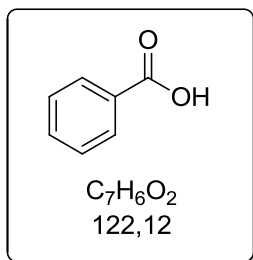
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren“ wurden 4-Nitrobenzaldehyd **73** (75.6 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), Wasser (18.0 mg, 1.00 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt. Es wurde eine Sauerstoffatmosphäre geschaffen und die Reaktionslösung für 1 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **74** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 96% (80.2 mg, 0.48 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²¹³

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (d, J = 9.02 Hz, 2 H, Ar-H) 8.26 (d, J = 9.02 Hz, 2 H, Ar-H).

Cyclohexancarboxylsäure (76)

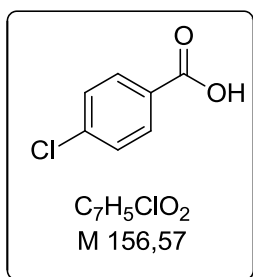
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren“ wurden Cyclohexancarbaldehyd **75** (55.6 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), Wasser (18.0 mg, 1.00 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt. Es wurde eine Sauerstoffatmosphäre geschaffen und die Reaktionslösung für 6 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **76** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 83% (53.2 mg, 0.41 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²¹⁴

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.37-2.26 (m, 1 H, CH), 1.96-1.86 (m, 2 H, CH₂), 1.78-1.71 (m, 2 H, CH₂), 1.67-1.59 (m, 1 H, CH₂), 1.51-1.36 (m, 2 H, CH₂), 1.37-1.14 (m, 3 H, CH₂).

Benzoessäure (78)

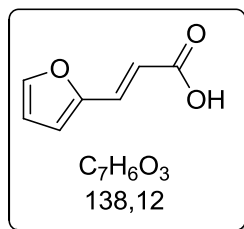
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren“ wurden Benzaldehyd **77** (52.6 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), Wasser (18.0 mg, 1.00 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt. Es wurde eine Sauerstoffatmosphäre geschaffen und die Reaktionslösung für 4 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte Benzoessäure **78** als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 97% (59.2 mg, 0.49 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²¹³

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.13-8.11 (m, 2 H, Ar-H) 7.61-7.59 (m, 1 H, Ar-H) 7.49-7.46 (m, 1 H, Ar-H).

4-Chlorbenzoessäure (80)

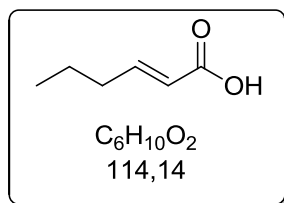
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren“ wurden 4-Chlorbenzaldehyd **79** (69.8 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), Wasser (18.0 mg, 1.00 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt. Es wurde eine Sauerstoffatmosphäre geschaffen und die Reaktionslösung für 3 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **80** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 97% (75.2 mg, 0.48 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²¹³

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.03 (d, J = 8.75 Hz, 2 H, Ar-H), 7.45 (d, J = 8.75 Hz, 2 H, Ar-H).

(E)-3-(Furan-2-yl)acrylsäure (88)

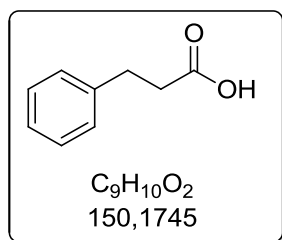
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren“ wurden (E)-3-(Furan-2-yl)acrylaldehyd **87** (61.0 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), Wasser (18.0 mg, 1.00 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt. Es wurde eine Sauerstoffatmosphäre geschaffen und die Reaktionslösung für 16 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **88** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 87% (60.1 mg, 0.43 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²¹⁵

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52 (d, J = 6.86 Hz, 1 H, Ar-H), 7.50 (d, J = 7.12 Hz, 1 H, Ar-H), 6.66 (d, J = 3.35 Hz, 1 H, Ar-H), 6.49 (dd, J = 3.49 Hz, 1.86 Hz, 1 H, CH), 6.31 (d, J = 15.63 Hz, 1 H, CH).

(E)-Hex-2-ensäure (90)

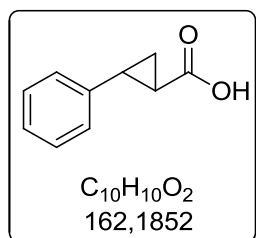
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren“ wurden (E)-Hex-2-enaldehyd **89** (44.6 mg, 0.50 mmol) mit K₂CO₃ (75.9 mg, 0.55 mmol), Wasser (18.0 mg, 1.00 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt. Es wurde eine Sauerstoffatmosphäre geschaffen und die Reaktionslösung für 16 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **90** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 68% (38.7 mg, 0.34 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²¹⁶

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.09 (dt, J = 15.47 Hz, 6.98 Hz, 1 H, CH), 5.82 (dt, J = 15.47 Hz, 1.56 Hz, 1 H, CH), 2.17–2.28 (m, 2 H, CH₂), 1.45–1.60 (m, 2 H, CH₂), 0.94 (t, J = 7.38 Hz, 3 H, CH₃).

3-Phenylpropansäure (92)

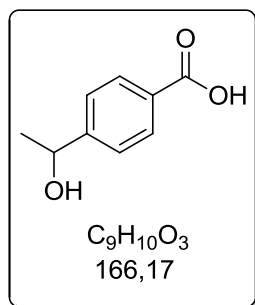
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren“ wurden 3-Phenylpropanaldehyd **91** (67.0 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), Wasser (18.0 mg, 1.00 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt. Es wurde eine Sauerstoffatmosphäre geschaffen und die Reaktionslösung für 16 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **92** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 89% (66.7 mg, 0.44 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²¹⁷

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.37-7.26 (m, 2 H, Ar-H), 7.26-7.16 (m, 2 H, Ar-H), 3.03-2.95 (m, 2 H, CH₂), 3.74-3.62 (m, 2 H, CH₂).

2-Phenylcyclopropan-carboxylsäure (94)

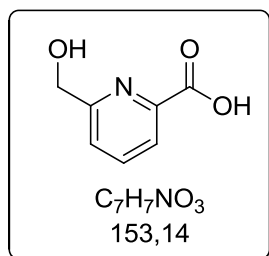
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren“ wurden 2-Phenylcyclopropan-carboxylaldehyd **93** (73.0 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), Wasser (18.0 mg, 1.00 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt. Es wurde eine Sauerstoffatmosphäre geschaffen und die Reaktionslösung für 16 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **94** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 91% (73.6 mg, 0.45 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²¹⁸

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.31-7.25 (m, 2 H, Ar-H), 7.24-7.18 (m, 1 H, Ar-H), 7.13-7.07 (m, 2 H, Ar-H), 2.60 (ddd, J = 9.29 Hz, 6.66 Hz, 4.07 Hz, 1 H, CH), 1.91 (dt, J = 8.49 Hz, 4.24 Hz, 1 H, CH), 1.66 (dt, J = 9.51 Hz, 4.87 Hz, 1 H, CH), 1.40 (ddd, J = 8.40 Hz, 6.70 Hz, 4.66 Hz, 1 H, CH).

4-(1-Hydroxyethyl)benzoesäure (98)

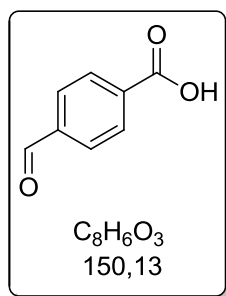
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren“ wurden (4-(1-Hydroxyethyl)benzaldehyd **97** (75.0 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), Wasser (18.0 mg, 1.00 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt. Es wurde eine Sauerstoffatmosphäre geschaffen und die Reaktionslösung für 14 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **98** als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 90% (74.8 mg, 0.45 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.08 (d, J = 8.57 Hz, 2 H, Ar-H), 7.48 (d, J = 8.57 Hz, 2 H, Ar-H), 4.98 (q, J = 6.49 Hz, 1 H, CH), 1.52 (d, J = 6.46 Hz, 3 H, CH_3).

6-(Hydroxymethyl)picolinsäure (106)

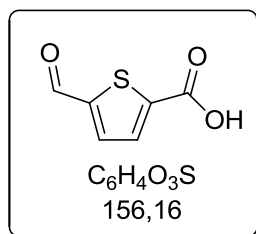
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren“ wurden 6-(Hydroxymethyl)-picolinaldehyd **105** (68.6 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), Wasser (18.0 mg, 1.00 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt. Es wurde eine Sauerstoffatmosphäre geschaffen und die Reaktionslösung für 18 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **106** als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 81% (62.0 mg, 0.40 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²¹⁹

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ = 8.71 (t, 1 H, J = 7.9 Hz, Ar-H), 8.46 (d, 1 H, J = 7.92 Hz, Ar-H), 8.32 (d, 1 H, J = 7.92 Hz, Ar-H), 5.04 (s, 2 H, CH_2).

4-Formylbenzoesäure (111)

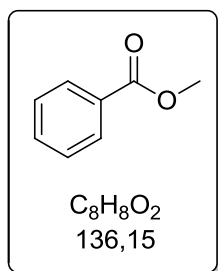
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren“ wurden 4-Formylbenzaldehyd **110** (67.0 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), Wasser (18.0 mg, 1.00 mmol) und **NHC-IV** (0.85 mg, 0.0025 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt. Es wurde eine Sauerstoffatmosphäre geschaffen und die Reaktionslösung für 2 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **111** als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 92% (69.1 mg, 0.46 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²²⁰

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 10.13 (s, 1 H, COH), 8.26 (d, J = 8.44 Hz, 2 H, Ar-H), 7.99 (d, J = 8.44 Hz, 2 H, Ar-H).

5-Formylthiophen-2-carboxylsäure (116)

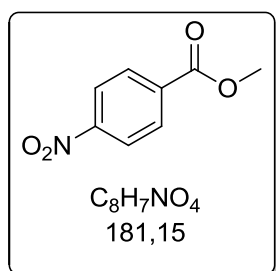
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren“ wurden Thiophen-2,5-dicarbaldehyd **115** (70.0 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), Wasser (18.0 mg, 1.00 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt. Es wurde eine Sauerstoffatmosphäre geschaffen und die Reaktionslösung für 4 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **116** als grünlicher Feststoff in einer Ausbeute von 93% (72.6 mg, 0.46 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²²¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 10.00 (s, 1 H, HCO), 7.92 (d, J = 4.01 Hz, 1 H, Ar-H), 7.76 (d, J = 4.01 Hz, 1 H, Ar-H).

Methylbenzoat (117)

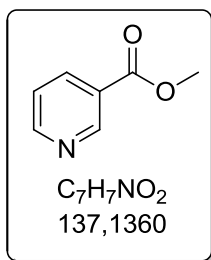
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Estern“ wurden Benzaldehyd **77** (52.6 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), MeOH (80.0 mg, 2.50 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt und die Reaktionslösung für 16 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **117** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 63% (42.8 mg, 0.31 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁵²

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.07–8.03 (m, 2 H, Ar-H), 7.60–7.54 (m, 1 H, Ar-H), 7.45–7.41 (m, 2 H, Ar-H), 3.92 (s, 3 H, CH_3).

Methyl-4-nitrobenzoat (118)

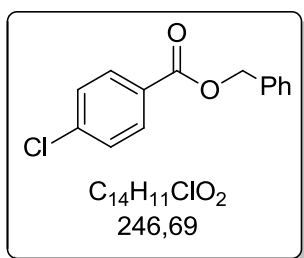
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Estern“ wurden 4-Nitrobenzaldehyd **73** (75.6 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), MeOH (80.0 mg, 2.50 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt und die Reaktionslösung für 4 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **118** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 41% (37.1 mg, 0.20 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁵²

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.30 (d, J = 9.00 Hz, 2 H, Ar-H), 8.21 (d, J = 9.10 Hz, 2 H, Ar-H), 3.98 (s, 3 H, OCH_3).

Methylnicotinat (120)

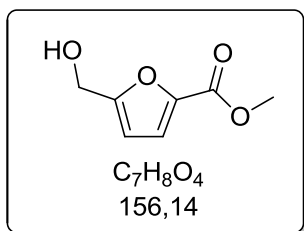
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Estern“ wurden Nicotincarboxylaldehyd **119** (51.0 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), MeOH (80.0 mg, 2.50 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt und die Reaktionslösung für 16 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **120** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 83% (54.0 mg, 0.39 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²²²

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.23 (s, 1 H, Ar-H), 8.81-8.74 (m, 1 H, Ar-H), 8.30 (d, 1 H, J = 7.91 Hz), 7.42-7.37 (m, 1 H, Ar-H), 3.95 (s, 3 H, OCH₃).

Benzyl-4-chlorobenzoat (121)

Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Estern“ wurden 4-Chlorbenzaldehyd **79** (69.8 mg, 0.50 mmol) mit DBU (83,7 mg, 0.55 mmol), Benzylalkohol (270.0 mg, 2.50 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem Schlenkrohr vorgelegt und die Reaktionslösung für 16 h bei RT geschüttelt. Nach Extraktion konnte **121** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 70% (86.3 mg, 0.35 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²²³

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.01-7.98 (m, 2 H, Ar-H), 7.45-7.33 (m, 7 H, Ar-H), 5.34 (s, 2 H, CH₂).

Methyl-5-(hydroxymethyl)furan-2-carboxylat (123)

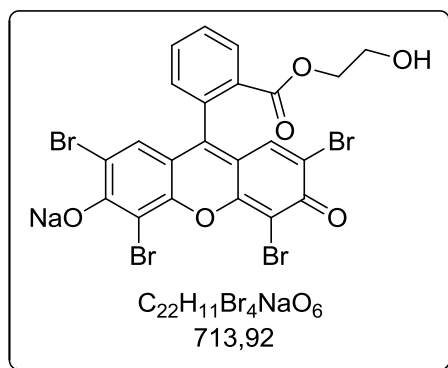
Nach der allgemeinen Vorschrift für die „NHC-vermittelte Oxidation von Aldehyden zu Estern“ wurden Methyl-5-(hydroxymethyl)furan-2-carboxylaldehyd **122** (63.0 mg, 0.48 mmol) mit DBU (83.7 mg, 0.55 mmol), MeOH (80.0 mg, 2.50 mmol) und **NHC-IV** (3.4 mg, 0.01 mmol) bei RT in einem

Schlenkrohr vorgelegt und die Reaktionslösung für 16 h bei RT geschüttelt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte **123** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 70% (54.6 mg, 0.35 mmol) erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.²²⁴

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.13 (d, J = 3.42 Hz, 1 H, Ar-H), 6.42 (d, J = 3.43 Hz, 1 H, Ar-H), 4.67 (s, 2 H, CH₂), 3.87 (s, 3 H, CH₃).

2.3. Synthese von Kohlenstoffnitrid-Modifikationen

Natrium-2,4,5,7-tetrabromo-9-(2-((2-hydroxyethoxy)carbonyl)phenyl)-3-oxo-3H-xanthen-6-olat (130)



In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkkolben werden unter N_2 -Atmosphäre Eosin Y (692 mg, 1.0 mmol) und 2-Bromethanol (125 mg, 1.0 mmol) in 10 mL abs. DMF gelöst. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss für 5 h bei 90 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , DCM:MeOH,

98:2). Man erhielt das Produkt als roten Feststoff in einer Ausbeute von 71% (509 mg, 0.7 mmol).

$R_f(9:2) = 0.77$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 8.26-8.18 (m, 1 H, Ar-H), 7.83-7.66 (m, 2 H, Ar-H), 7.37-7.31 (m, 1 H, Ar-H), 7.06 (s, 2 H, Ar-H), 4.00 (t, J = 5.18 Hz, 2 H, CH_2), 3.40 (t, J = 5.21 Hz, 2 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 171.7 (C_q), 166.7 (C_q), 155.4 (C_q), 155.3 (C_q), 135.2 (C_q), 134.0 (Ar-CH), 132.3 (Ar-CH), 131.8 (Ar-CH), 131.7 (C_q), 131.4 (Ar-CH), 131.2 (Ar-CH), 120.0 (C_q), 113.1 (C_q), 101.2 (C_q), 67.8 (CH_2), 60.7 (CH_2).

HR-MS ($\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{Br}_4\text{O}_6^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$) berechnet: 688,7440 gefunden: 688,7432.

FT-IR: (ATR): ν [cm^{-1}] = 3325, 3064, 2939, 2868, 2445, 2351, 2117, 2074, 1715, 1660, 1618, 1597, 1550, 1504, 1448, 1344, 1261, 1229, 1170, 1138, 1072, 1057, 973, 882, 801, 791, 759, 732, 709, 664, 641, 573, 468, 445.

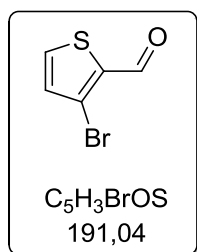
Darstellung der Oberflächen-modifizierten Kohlenstoffnitride

Für die Synthese der C₃N₄-Modifikation **CN-SIC** wurden in einem ausgeheizten 50 mL Schlenkkolben unter N₂-Atmosphäre 500 mg mpg-C₃N₄ abgewogen und im Hochvakuum (10⁻⁵ bar) für 16 h getrocknet. Anschließend wurde das Polymer erneut gewogen. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt bis kein Gewichtsverlust mehr zu detektieren war (4-5 Mal), was indizierte, das sämtliches Wasser aus dem Material entfernt war. Anschließend wurden 15 mL abs. MeCN zu dem mpg-C₃N₄ kanüliert. Die Dispersion wurde auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren tropfenweise ein Überschuss (990.0 mg, 609.3 mL, 7.0 mmol) **128** hinzugegeben.

Nach 15 min. wurde die Suspension auf RT erwärmt und für weitere 24 h gerührt. Das Lösungsmittel, sowie der Überschuss **128** wurde im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit abs. Acetonitril (2 X 10 mL) gewaschen und anschließend am Hochvakuum für 16 h getrocknet und gewogen. Es war eine Gewichtszunahme von etwa 4% zu beobachten. Der Trockenvorgang wurde erneut solange wiederholt bis das Gewicht konstant war (520.4 mg). Der komplette Waschvorgang wurde noch einmal wiederholt und durch das abschließende Wiegen konnte exakt das Selbe Gewicht (520.4 mg) wie nach dem ersten Waschgang detektiert werden.

Für die anschließenden Kupplungen wurden jeweils in einem 25 mL Schlenkkolben untern N₂-Atmosphäre 50 mg **CN-SIC** und in 10 mL abs. THF gegeben. Zu der Suspension wurde **130** (20.0 mg, 0.03 mmol) bzw. **131** (26.0 mg, 0.03 mmol) sowie abs. NEt₃ (20.0 mg, 27.4 µL, 0.20 mmol) hinzugegeben und für 18 h bei 70 °C. gerührt. Der Feststoff wurde abzentrifugiert und mit MeOH (10-15 X 10 mL) und MeCN (10-15 X 10 mL) gewaschen bis die Waschlösung keinerlei Färbung mehr aufwies. Die erhaltenen CN-Modifikationen wurden im Anschluss im Vakuum getrocknet.

3-Bromothiophen-2-carbaldehyd (**134**)¹⁸⁷

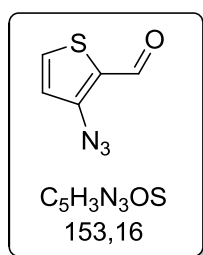


In einem ausgeheizten 100 mL Schlenkkolben wurden unter N₂-Atmosphäre Diisopropylamin (2.19 mL, 30.0 mmol) in 30 mL abs. THF gegeben und langsam 13 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.30 M in *n*-Hexan, 30.0 mmol) hinzugetropt. Nach 1 h Rühren wurde 3-Bromothiophen (2.82 mL, 30.0 mmol) hinzugegeben. Nach weiteren 8 h rühren wurde die Reaktion

durch die Zugabe von 20 mL einer 30%igen, wässrigen NH_4Cl -Lösung abgebrochen. Es wurde mit Et_2O (2 X 20 mL) extrahiert und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum wurde 3-Bromothiophen-2-carbaldehyd **134** als bräunlicher Feststoff in einer Ausbeute von 96% (5.50 g, 28.0 mmol) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁸⁷

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 9.94 (s, 1 H, CHO), 7.71 (dd, J = 5.13 Hz, 1.36 Hz, 1 H, Ar-H), 7.15 (d, J = 5.13 Hz, 1 H, Ar-H).

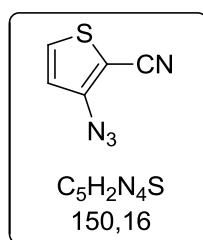
3-Azidothiophen-2-carbaldehyd (**135**)¹⁸⁷



In einem ausgeheizten 50 mL Schlenkkolben wurden unter N_2 -Atmosphäre **134** (5.50 g, 28.0 mmol) in 15 mL abs. DMPU suspendiert. Natriumazid (4.1 g, 60 mmol) wurde hinzugegeben und für 72 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit 20 mL Wasser versetzt und mit Et_2O (3 X 20 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit 20 mL Brine gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum wurde das Produkt **135** als bräunlicher Semifeststoff in einer Ausbeute von 64% (2.76 g, 18.0 mmol) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁸⁷

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.92 (s, 1 H, CHO), 7.71 (dd, J = 5.29 Hz, 1.22 Hz, 1 H, Ar-H), 7.03 (d, J = 5.23 Hz, 1 H, Ar-H).

3-Azidothiophen-2-carbonitril (**136**)¹⁸⁷

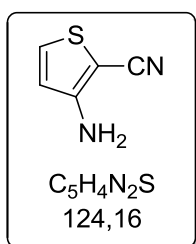


In einem 100 mL Rundkolben wurde **135** (2.76 g, 18.0 mmol) und Hydroxylamin-O-sulfonsäure (2.26 g, 20.0 mmol) in 15 mL Wasser gegeben und für 72 h bei 50 °C gerührt. Es bildete sich ein brauner Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und mit Wasser (20 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet und man erhielt

das Produkt **136** als braunen Feststoff in einer Ausbeute von 44% (1.2 g, 8.0 mmol). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁸⁷

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (d, J = 5.38 Hz, 1 H, Ar-H), 6.91 (d, J = 5.33 Hz, 1 H, Ar-H).

3-Aminothiophen-2-carbonitril (**132**)¹⁸⁷



In einem 100 mL 2-Halskolben wurde **136** (1.2 g, 8.0 mmol) zu einer Suspension aus Pd/C (40 mg, 10 w% Pd) in abs. EtOH gegeben. Über einen Hydrierballon wurde eine H₂-Atmosphäre geschaffen und die Reaktion für 4 h gerührt. Im Anschluss wurde erneut Pd/C (40 mg, 10 w% Pd) hinzugegeben und weitere 18 h gerührt. Der Katalysator wurde über ein SiO₂-Pad abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt das Produkt **132** als braunen Feststoff in einer Ausbeute von 90% (894 mg, 7.2 mmol). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.¹⁸⁷

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.30 (d, J = 5.33 Hz, 1 H, Ar-H), 6.54 (d, J = 5.35 Hz, 1 H, Ar-H), 4.35 (bs, 2 H, NH₂).

IV. Anhang

1. Abkürzungsverzeichnis

<i>A</i>	Fläche
Ac	Acetat
Ar	aromatischer Rest
bpy	Bipyridin
Bu	Butyl
BQ	Benzochinon
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit
c	Konzentration
CA	Cyanamid
Cy	Cyclohexan
C ₃ N ₄	Kohlenstoffnitrid
g-C ₃ N ₄	graphitisches Kohlenstoffnitrid
mpg-C ₃ N ₄	mesoporöses graphitisches Kohlenstoffnitrid
d	Doublet, Tag
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCDA	Dicyandiamin
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
<i>E</i>	Energie
e	Elektron
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
eq.	Äquivalent(e)
ESI	Elektronenspray-Ionsisation
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat

FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HR	hochauflösend
h	Stunde
h	Plank'sches Wirkungsquantum
h^+	Elektronenlücke
I	Intensität
i Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
Kat.	Katalysator
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
λ	Wellenlänge
N	Nukleophilie nach <i>Mayr et al.</i>
m	Multiplett, Meter
m	meta
M	Molarität
[M]	Metallkomplex
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
MIDA	<i>N</i> -Methyliminodiacylsäure
Me	Methyl
MS	Massenspektroskopie
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
o	ortho
[O]	Oxidationsmittel
p	para
pin	Pinacolester
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
q	quartett

quant.	Quantitativ
R	organischer Rest
rac	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	singulett
t	Triplett, Zeit
T	Terra, Temperatur
^t Bu	<i>tert.</i> -Butyl
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
UV	ultraviolettes Licht
V	Volt
vis	sichtbares Licht
W	Watt

2. Literaturverzeichnis

- 1 J. Liebig, *Annalen der Pharmacie* **1834**, 10, 1-47.
- 2 E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 486-509.
- 3 L. Pauling, J. H. Sturdivant, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1937**, 23, 615-620.
- 4 A. I. Finkel'shtein, N. V. Spiridonova, *Russ. Chem. Rev.* **1964**, 33, 400.
- 5 A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Muller, R. Schlogl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 4893-4908.
- 6 J. Kouvetakis, M. Todd, B. Wilkens, A. Bandari, N. Cave, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 811-814.
- 7 E. Kroke, M. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 493-532.
- 8 E. Horvath-Bordon, E. Kroke, I. Svoboda, H. Fuess, R. Riedel, *New J. Chem.* **2005**, 29, 693-699.
- 9 M. L. Cohen, *Physical Review B* **1985**, 32, 7988-7991.
- 10 A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, 245, 841-842.
- 11 M. L. Cohen, *Science* **1993**, 261, 307-308.
- 12 J. L. Corkill, M. L. Cohen, *Physical Review B* **1993**, 48, 17622-17624.
- 13 D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science* **1996**, 271, 53-55.
- 14 D. C. Nesting, J. V. Badding, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1535-1539.
- 15 A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, *Physical Review B* **1994**, 50, 10362-10365.
- 16 J. Ortega, O. F. Sankey, *Physical Review B* **1995**, 51, 2624-2627.
- 17 J. E. Lowther, *Physical Review B* **1999**, 59, 11683-11686.
- 18 X. Wang, S. Blechert, M. Antonietti, *ACS Catal.* **2012**, 2, 1596-1606.
- 19 Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 68-89.
- 20 A. Schwarzer, T. Saplinova, E. Kroke, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 2032-2062.
- 21 Q. Li, J. Yang, D. Feng, Z. Wu, Q. Wu, S. Park, C.-S. Ha, D. Zhao, *Nano Res.* **2010**, 3, 632-642.
- 22 T. Komatsu, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 802-803.
- 23 T. Komatsu, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 799-801.
- 24 T. Komatsu, T. Nakamura, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 474-478.
- 25 B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10288-10300.
- 26 B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1891-1900.

- 27 B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13*, 4956-4968.
- 28 J. Sehnert, K. Baerwinkel, J. Senker, *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 10671-10680.
- 29 M. J. Bojdys, J.-O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. – Eur. J.* **2008**, *14*, 8177-8182.
- 30 A. Sattler, S. Pagano, M. Zeuner, A. Zurawski, D. Gunzelmann, J. Senker, K. Müller-Buschbaum, W. Schnick, *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 13161-13170.
- 31 I. Alves, G. Demazeau, B. Tanguy, F. Weill, *Solid State Communications* **1999**, *109*, 697-701.
- 32 M. Mattesini, S. F. Matar, A. Snis, J. Etourneau, A. Mavromaras, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 3151-3158.
- 33 B. Molina, L. E. Sansores, *Modern Physics Letters B* **1999**, *13*, 193-201.
- 34 A. Snis, S. F. Matar, *Physical Review B* **1999**, *60*, 10855-10863.
- 35 V. N. Khabashesku, J. L. Zimmerman, J. L. Margrave, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3264-3270.
- 36 Z. Zhang, K. Leinenweber, M. Bauer, L. A. J. Garvie, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7788-7796.
- 37 J. L. Zimmerman, R. Williams, V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 731-734.
- 38 C. Li, C.-B. Cao, H.-S. Zhu, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 1903-1906.
- 39 E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 508-512.
- 40 E. Z. Lee, Y.-S. Jun, W. H. Hong, A. Thomas, M. M. Jin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9706-9710.
- 41 X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat Mater* **2009**, *8*, 76-80.
- 42 V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26-58.
- 43 BP, *Statistical Review of World Energy full Report* **June 2011**.
- 44 A. Albini, M. Fagnoni, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 63-66.
- 45 G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385-394.
- 46 M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelli, A. Albini, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2725-2756.
- 47 D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1999-2011.
- 48 K. Zeitler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9969-9974.
- 49 T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, *Nat Chem* **2010**, *2*, 527-532.

- 50 J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 102-113.
- 51 J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 1617-1622.
- 52 C. Liang, K. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays, S. Dai, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5909-5913.
- 53 M. Groenewolt, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1789-1792.
- 54 F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 4467-4471.
- 55 A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 738-755.
- 56 A. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 8328-8344.
- 57 K. Kailasam, J. D. Epping, A. Thomas, S. Losse, H. Junge, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 4668-4674.
- 58 F. Su, S. C. Mathew, G. Lipner, X. Fu, M. Antonietti, S. Blechert, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16299-16301.
- 59 F. Su, S. C. Mathew, L. Möhlmann, M. Antonietti, X. Wang, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 657-660.
- 60 M. Arend, B. Westermann, N. Risch, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 1044-1070.
- 61 M. Suginome, L. Uehlin, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13196-13197.
- 62 W. Su, J. Yu, Z. Li, Z. Jiang, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 9144-9150.
- 63 Z. Li, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2004**, 6, 4997-4999.
- 64 Z. Li, C.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3672-3673.
- 65 Z. Li, C.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6968-6969.
- 66 Z. Li, C.-J. Li, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2005, 3173-3176.
- 67 A. J. Catino, J. M. Nichols, B. J. Nettles, M. P. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5648-5649.
- 68 G. Kumaraswamy, A. N. Murthy, A. Pitchaiah, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3916-3919.
- 69 P. Liu, C.-Y. Zhou, S. Xiang, C.-M. Che, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2739-2741.
- 70 S.-I. Murahashi, T. Nakae, H. Terai, N. Komiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11005-11012.
- 71 K. Alagiri, K. R. Prabhu, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 835-842.
- 72 E. Boess, C. Schmitz, M. Klusmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5317-5325.
- 73 Q.-Y. Meng, Q. Liu, J.-J. Zhong, H.-H. Zhang, Z.-J. Li, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Org. Lett.* **2012**, 14, 5992-5995.
- 74 J. Xie, H. Li, Q. Xue, Y. Cheng, C. Zhu, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 1646-1650.
- 75 M. O. Ratnikov, X. Xu, M. P. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9475-9479.

- 76 L. Shi, W. Xia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7687-7697.
- 77 A. G. Condie, J. C. González-Gómez, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1464-1465.
- 78 D. P. Hari, B. König, *Org. Lett.* **2011**, 13, 3852-3855.
- 79 Y. Pan, C. W. Kee, L. Chen, C.-H. Tan, *Green Chem.* **2011**, 13, 2682-2685.
- 80 M. Rueping, C. Vila, R. M. Koenigs, K. Poscharny, D. C. Fabry, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2360-2362.
- 81 M. Rueping, S. Zhu, R. M. Koenigs, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12709-12711.
- 82 Z. Xie, C. Wang, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2056-2059.
- 83 Q. Liu, Y.-N. Li, H.-H. Zhang, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Chem. – Eur. J.* **2012**, 18, 620-627.
- 84 M. Rueping, R. M. Koenigs, K. Poscharny, D. C. Fabry, D. Leonori, C. Vila, *Chem. – Eur. J.* **2012**, 18, 5170-5174.
- 85 W. Leitner, *Pure and Applied Chemistry* **2004**, 76, 635-644.
- 86 F. Su, *Unveröffentlichte Ergebnisse*.
- 87 G. Cerichelli, G. Mancini, L. Luchetti, *Tetrahedron* **1994**, 50, 3797-3802.
- 88 G. M. Rubottom, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10, 3887-3889.
- 89 F. A. Davis, A. C. Sheppard, *Tetrahedron* **1989**, 45, 5703-5742.
- 90 T. Bug, T. Lemek, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7565-7576.
- 91 S. Minegishi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 125, 286-295.
- 92 H. Mayr, A. R. Ofial, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2008**, 21, 584-595.
- 93 H. Mayr, A. R. Ofial, *Nachrichten aus der Chemie* **2008**, 56, 871-877.
- 94 H. A. Laub, H. Yamamoto, H. Mayr, *Org. Lett.* **2010**, 12, 5206-5209.
- 95 H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9500-9512.
- 96 T. Binh Phan, H. Mayr, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 2530-2537.
- 97 T. Kanzian, S. Lakhdar, H. Mayr, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 9526-9529.
- 98 J. Ammer, C. Nolte, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13902-13911.
- 99 J. Riess, *Bachelorarbeit* **2012**.
- 100 S. Minegishi, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5174-5181.
- 101 W. Wu, G. Liu, S. Liang, Y. Chen, L. Shen, H. Zheng, R. Yuan, Y. Hou, L. Wu, *J. Catal.* **2012**, 290, 13-17.
- 102 M. Baar, *Diplomarbeit* **2011**.

- 103 A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")* **1997**, doi:10.1351/goldbook.Q04991.
- 104 S. Mukherjee, J. W. Yang, S. Hoffmann, B. List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5471-5569.
- 105 M. J. Gaunt, C. C. C. Johansson, A. McNally, N. T. Vo, *Drug Discovery Today* **2007**, *12*, 8-27.
- 106 A. Sud, D. Sureshkumar, M. Klussmann, *Chem. Commun.* **2009**, 3169-3171.
- 107 T. H. Graham, B. D. Horning, D. W. C. MacMillan, *Organic Synthesis* **2011**, *88*, 42-53.
- 108 A. Hosomi, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1295-1298.
- 109 P. H. Lee, K. Lee, S.-y. Sung, S. Chang, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8646-8649.
- 110 T. Tokoroyama, M. Tsukamoto, T. Asada, H. Iio, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6645-6648.
- 111 G. Majetich, S. S. Jee, C. Ringold, G. A. Nemeth, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2239-2242.
- 112 D. B. Freeman, L. Furst, A. G. Condie, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.* **2011**, *14*, 94-97.
- 113 S. Yamasaki, K. Fujii, R. Wada, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6536-6537.
- 114 S. Lakhdar, M. Westermaier, F. Terrier, R. Goumont, T. Boubaker, A. R. Ofial, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9088-9095.
- 115 H. Mayr, B. Kempf, A. R. Ofial, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *36*, 66-77.
- 116 Y. Cheng, *Diplomarbeit* **2012**.
- 117 A. Manowski, *Diplomarbeit* **2012**.
- 118 C. Zhang, C. Tang, N. Jiao, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3464-3484.
- 119 S. E. Allen, R. R. Walvoord, R. Padilla-Salinas, M. C. Kozlowski, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6234-6458.
- 120 D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 13-31.
- 121 K. Liesche, *Diplomarbeit* **2012**.
- 122 H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494-494.
- 123 A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- 124 A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921.
- 125 D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **1999**, *100*, 39-92.
- 126 W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
- 127 F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.

- 128 S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- 129 T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952.
- 130 D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534-541.
- 131 D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606-5655.
- 132 N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988-3000.
- 133 V. Nair, S. Vellalath, B. P. Babu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2691-2698.
- 134 A. Berkessel, S. Elfert, V. R. Yatham, J.-M. Neudörfl, N. E. Schlörer, J. H. Teles, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 12370-12374.
- 135 R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1762-1763.
- 136 R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719-3726.
- 137 H. Stetter, H. Kuhlmann, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2890-2896.
- 138 S. De Sarkar, A. Biswas, R. C. Samanta, A. Studer, *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 4664-4678.
- 139 J. Castells, H. Llitjos, M. Moreno-Mañas, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 205-206.
- 140 H. Inoue, K. Higashiura, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1980**, *0*, 549-550.
- 141 S. Shinkai, T. Yamashita, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4947-4952.
- 142 J. Castells, F. Pujol, H. Llitjós, M. Moreno-Mañas, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 337-346.
- 143 S. W. Tam, L. Jimenez, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1503-1505.
- 144 A. Miyashita, Y. Suzuki, I. Nagasaki, C. Ishiguro, K.-i. Iwamoto, T. Higashino, *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, *45*, 1254-1258.
- 145 B. E. Maki, A. Chan, E. M. Phillips, K. A. Scheidt, *Org. Lett.* **2006**, *9*, 371-374.
- 146 J. Guin, S. De Sarkar, S. Grimme, A. Studer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8855-8858.
- 147 B. E. Maki, K. A. Scheidt, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4331-4334.
- 148 C. Noonan, L. Baragwanath, S. J. Connon, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4003-4006.
- 149 B. E. Maki, A. Chan, E. M. Phillips, K. A. Scheidt, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3102-3109.
- 150 S. De Sarkar, A. Studer, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1992-1995.
- 151 C. A. Rose, K. Zeitler, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4552-4555.
- 152 S. D. Sarkar, S. Grimme, A. Studer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1190-1191.
- 153 M. Yoshida, Y. Katagiri, W.-B. Zhu, K. Shishido, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4062-4066.
- 154 A. Berkessel, S. Elfert, K. Etzenbach-Effers, J. H. Teles, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7120-7124.

- 155 D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1021-1023.
- 156 D. Enders, K. Breuer, U. Kallfass, T. Balensiefer, *Synthesis* **2003**, *2003*, 1292-1295.
- 157 A. J. Arduengo Iii, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- 158 J. L. Belletire, R. A. Bills, S. A. Shackelford, *Synth. Commun.* **2008**, *38*, 738-745.
- 159 S. Leuthäuser, V. Schmidts, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chem. – Eur. J.* **2008**, *14*, 5465-5481.
- 160 S. Ludwig, *Diplomarbeit*, **2010**.
- 161 J. Pietruszka, A. C. M. Rieche, T. Wilhelm, A. Witt, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1273-1286.
- 162 J. E. Baldwin, T. W. Patapoff, T. C. Barden, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1421-1426.
- 163 D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 317-323.
- 164 I. Constantinides, R. S. Macomber, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6063-6067.
- 165 O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *J. Catal.* **2009**, *265*, 109-116.
- 166 S.-s. Jew, B.-s. Park, D.-y. Lim, M. G. Kim, I. K. Chung, J. H. Kim, C. I. Hong, J.-K. Kim, H.-J. Park, J.-H. Lee, H.-g. Park, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 609-612.
- 167 Z. He, P. J. Chaimungkalanont, D. C. Craig, S. B. Colbran, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, *0*, 1419-1429.
- 168 R. Ziesse, P. Nguyen, *Synthesis* **2005**, *2005*, 223-232.
- 169 B. L. Feringa, R. Hulst, R. Rikers, L. Brandsma, *Synthesis* **1988**, *1988*, 316-318.
- 170 M. Movassaghi, M. A. Schmidt, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2453-2456.
- 171 B. Maji, S. Vedachalan, X. Ge, S. Cai, X.-W. Liu, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3016-3023.
- 172 J. H. Park, S. V. Bhilare, S. W. Youn, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2228-2231.
- 173 Y. Roman-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Nature* **2007**, *447*, 982-985.
- 174 S. E. Davis, L. R. Houk, E. C. Tamargo, A. K. Datye, R. J. Davis, *Catal. Today* **2011**, *160*, 55-60.
- 175 N. K. Gupta, S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, *Green Chem.* **2011**, *13*, 824-827.
- 176 Y. Wang, J. Zhang, X. Wang, M. Antonietti, H. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3356-3359.
- 177 Y. Wang, Y. Di, M. Antonietti, H. Li, X. Chen, X. Wang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5119-5121.

- 178 J. Zhang, X. Chen, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Fu, M. Antonietti, X. Wang *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 441-444.
- 179 Y. Zhang, A. Thomas, M. Antonietti, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 131, 50-51.
- 180 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.
- 181 C. Six, F. Richter, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- 182 J. Strähle, E. Schweda, *Jander /Blasius - Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum* **2005**.
- 183 C. V. Krishnan, B. S. Brunschwig, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2005-2015.
- 184 B. Jing, M. Zhang, T. Shen, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3709-3711.
- 185 E. Fron, M. Lor, R. Pilot, G. Schweitzer, H. Dincalp, S. De Feyter, J. Cremer, P. Bauerle, K. Mullen, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, 4, 61-68.
- 186 K. Zhang, B. Tieke, J. C. Forgie, F. Vilela, P. J. Skabara, *Macromolecules* **2011**, 45, 743-750.
- 187 Y.-H. Song, B. S. Jo, *J. Heterocycl. Chem.* **2009**, 46, 1132-1136.
- 188 C. L. Shaffer, M. D. Morton, R. P. Hanzlik, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8502-8508.
- 189 M. R. Ebdon, N. S. Simpkins, D. N. A. Fox, *Tetrahedron* **1998**, 54, 12923-12952.
- 190 P. H. Toy, T. S. Reger, K. D. Janda, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2205-2207.
- 191 X.-Z. Shu, X.-F. Xia, Y.-F. Yang, K.-G. Ji, X.-Y. Liu, Y.-M. Liang, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7464-7469.
- 192 E. Boess, D. Sureshkumar, A. Sud, C. Wirtz, C. Farès, M. Klusmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8106-8109.
- 193 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.
- 194 M. T. Barros, S. S. Dey, C. D. Maycock, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2013, 742-747.
- 195 H. Zhang, Q. Cai, D. Ma, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5164-5173.
- 196 L. H. Li, D. Wang, T. H. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2879-2882.
- 197 K. Ishihara, M. Mouri, Q. Gao, T. Maruyama, K. Furuta, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11490-11495.
- 198 G. Rouquet, F. Robert, R. Méreau, F. Castet, Y. Landais, *Chem. – Eur. J.* **2011**, 17, 13904-13911.

- 199 Y. Naruta, Y. Nishigaichi, K. Maruyama, *Chem. Lett.* **1986**, 15, 1857-1860.
- 200 S. Balduzzi, M. A. Brook, M. J. McGlinchey, *Organometallics* **2005**, 24, 2617-2627.
- 201 R. W. Hoffmann, G. Feussner, H.-J. Zeiss, S. Schulz, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 187, 321-329.
- 202 T. Carofiglio, D. Marton, G. Tagliavini, *Organometallics* **1992**, 11, 2961-2963.
- 203 G. Bencivenni, T. Lanza, R. Leardini, M. Minozzi, D. Nanni, P. Spagnolo, G. Zanardi, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4721-4724.
- 204 R. V. Hoffman, J. M. Salvador, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4487-4490.
- 205 J. Yin, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1101-1104.
- 206 S. J. Benkovic, T. H. Barrows, P. R. Farina, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8414-8420.
- 207 R.-J. Song, Y. Liu, R.-X. Hu, Y.-Y. Liu, J.-C. Wu, X.-H. Yang, J.-H. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1467-1473.
- 208 H. Kurouchi, K. Kawamoto, H. Sugimoto, S. Nakamura, Y. Otani, T. Ohwada, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 9313-9328.
- 209 W. Han, P. Mayer, A. R. Ofial, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1667-1676.
- 210 H. Su, C. Wu, J. Zhu, T. Miao, D. Wang, C. Xia, X. Zhao, Q. Gong, B. Song, H. Ai, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 14480-14483.
- 211 R. Ziessel, P. Nguyen, L. Douce, M. Cesario, C. Estournes, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2865-2868.
- 212 M. M. Murray, P. Kaszynski, D. A. Kaisaki, W. Chang, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8152-8161.
- 213 V. Nair, V. Varghese, R. R. Paul, A. Jose, C. R. Sinu, R. S. Menon, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2653-2655.
- 214 J. C. Qiu, P. P. Pradhan, N. B. Blanck, J. M. Bobbitt, W. F. Bailey, *Org. Lett.* **2011**, 14, 350-353.
- 215 M. A. F. M. Rahman, Y. Jahng, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2007, 379-383.
- 216 Y. Kon, D. Imao, T. Nakashima, K. Sato, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 430-431.
- 217 M. D. Greenhalgh, S. P. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11900-11903.
- 218 J. M. Concellón, H. Rodríguez-Solla, C. Simal, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2685-2688.
- 219 M. C. Breschi, V. Calderone, M. Digiacomo, M. Macchia, A. Martelli, E. Martinotti, F. Minutolo, S. Rapposelli, A. Rossello, L. Testai, A. Balsamo, *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 2628-2639.
- 220 J. Srogl, S. Voltrova, *Org. Lett.* **2009**, 11, 843-845.
- 221 A. J. Carpenter, D. J. Chadwick, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3803-3812.

- 222 L. Kaganovsky, D. Gelman, K. Rueck-Braun, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 260-266.
- 223 E. Shi, Y. Shao, S. Chen, H. Hu, Z. Liu, J. Zhang, X. Wan, *Org. Lett.* **2012**, 14, 3384-3387.
- 224 A. C. Braisted, J. D. Oslob, W. L. Delano, J. Hyde, R. S. McDowell, N. Waal, C. Yu, M. R. Arkin, B. C. Raimundo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3714-3715.