Neuartiger Syntheseweg von Sulfonsäureamiden durch SO_2-Inkorporation mittels Photoredox-katalytisch generierten *N*-Radikalen

vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur Verleihung des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte Dissertation

DE - 386

vorgelegt von

Kamil Markus Hofman

geboren in Frankfurt/Main – Höchst

Betreuer: Prof. Dr. G. Manolikakes

begutachtet von: Prof. Dr. G. Manolikakes, Prof. Dr. S. Kubik

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 01.08.2022

Die vorliegende Promotionsarbeit wurde unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. G. Manolikakes an der Fakultät für Chemie im Institut für Organische Chemie und Chemische Biologie der Goethe-Universität Frankfurt am Main im Mai 2017 begonnen und ab Januar 2018 im Insitut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Kaiserlautern fertiggestellt.

Prüfungskommision:

Vorsitzender: alp. Prof. Dr. H. Sitzmann

Erstgutachter: Prof. Dr. G. Manolikakes

Zweitgutachter: Prof. Dr. S. Kubik

Abgabedatum: 17.06.2022

Aussprachedatum: 01.08.2022

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich mich bisher keiner Doktorprüfung unterzogen habe.

Mainz, den

(K. Hofman)

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation von mir selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet wurden. Die Stellen, die anderen Werken wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, ebenso wie die Ergebnisse Beteiligter Mitarbeiter, wurden als solche kenntlich gemacht.

Die vorliegende Arbeit wurde weder in gleicher noch ähnlicher Form bei einer anderen Prüfungsbehörde oder Fakultät eingereicht.

Mainz, den

(K. Hofman)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis XIII
Abkürzungsverzeichnis XVII
Abbildungsverzeichnis XIII
Zusammenfassung XIII
Abstract XIII
1 Einleitung 1
2 Die „Ideale“ Synthese 2
3 Vergleich möglicher Reaktionsführungen in der präparativen Chemie 3
4 Photochemie 5
4.1 Allgemeines 5
4.2 Photophysikalischer Hintergrund 6
4.3 Bimolekulare Prozesse 9
4.4 Photokalysatoren 10
4.5 Möglichkeiten zur Aufklärung mechanistischer Aspekte 14
5 Radikalchemie 15
5.1 Allgemeines 15
5.2 Anwendung von Radikalen in der Chemie 16
5.3 Radikalerzeugung in der Photochemie 18
5.4 Faktoren für die Lebensdauer von Radikalen 19
6 Schwefeldioxid 21
7 SO_2-Surrogate 22
7.1 Allgemeines 22
7.2 SO_2-Surrogate im biologischen System 23
7.3 SO_2-Surrogate in der präparativen Synthese 24
8 Sulfonyl-haltige Verbindungen 25
8.1 Allgemeines 25
8.2 Sulfone 26
8.2.1 Allgemeines 26
8.2.2 Darstellung von Sulfonen über Oxidation von Sulfiden 27
8.2.3 Darstellung von Sulfonen durch Umsetzen von Sulfinsäure-Salzen mit Elektrophilen 28
8.2.4 Darstellung von Sulfonen aus Sulfinsäure-Derivaten über einen Einelektronentransfer (**SET**) 30

8.2.5 Darstellung von Sulfonen über das Umsetzen von Sulfonsäure-Derivaten mit Nukleophilen 32
8.2.6 Darstellung von Sulfonen über die Inkorporation von Schwefeldioxid 33
8.3 Sulfonsäureamid-Derivate 36
8.3.1 Allgemeines 36
8.3.2 Darstellung von Sulfonsäureamiden über Sulfonsäurechoride 39
8.3.3 Darstellung von Sulfonsäureamiden über Sulfinsäure-Derivate 39
8.3.4 Darstellung von Sulfonsäureamiden über Thiole 40
8.4 Darstellung von Sulfonsäureamiden über die Inkorporation von Schwefeldioxid 41
8.4.1 Darstellung von Sulfonsäureamiden über Sulfamyl- und Sulfinylamin-Derivaten 43
9 Wissenschaftliche Zielsetzung 45
10 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion 46
10.1 Durch sichtbares Licht vermittelte Generierung von Sulfamoyl-Radikalen über Schwefeldioxid-Fixierung zur Ermöglichung einer neuartigen Syntheseroute zur Darstellung von Sulfonsäureamiden 46
10.1.1 Einleitung 46
10.1.2 Darstellung von 2,4,6-trisubstituierten *N*-Aminopyridinium-Salzen als möglichen Stickstoff-Radikal-Surrogaten zur *in situ* Generierung von Sulfamoyl-Radikalen 48
10.1.3 Erste Testreaktionen zur photoinduzierten Synthese von Sulfonsäureamiden über *in situ* generierte Sulfamoyl-Radikale 49
10.1.4 Synthese von 2,4,6-Triphenylpyridiniumfluoroborat-Salzen als *N*-basierte Radikal-Surrogate56
10.1.5 Untersuchung des Substratbereichs und Limitierungen der Reaktion 57
10.1.6 Kontrollexperimente und mechanistische Studien 59
10.1.7 Kurzzusammenfassung 64
10.2 Durch sichtbares Licht vermittelte Generierung von Sulfamoyl-Radikalen über Schwefeldioxid-Fixierung aus *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen –eine optimierte Syntheseroute zur Darstellung von Sulfonsäureamiden 65
10.2.1 Einleitung 65
10.2.2 Darstellung von *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen als möglichen Stickstoff-Radikal-Surrogaten zur *in situ* Generierung von Sulfamoyl-Radikalen 66
10.2.3 Optimierung zur photoinduzierten Synthese von Sulfonsäureamiden über *in situ* generierte Sulfamoyl-Radikale aus *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen 66
10.2.4 Synthese von *S*-Aminodibenzothiophentetrafluoroboraten als optimierte *N*-Radikal-Surrogate68
10.2.5 Untersuchung des Substratbereichs und Limitierungen der Reaktion 69

10.2.6 Untersuchung zur Entstehung des β-Imino-Sulfonsäureamid 72

10.2.7 Kurzzusammenfassung 75

10.3 Durch sichtbares Licht vermittelte Generierung von Sulfamoyl-Radikalen über Schwefeldioxid-Fixierung aus *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen –Erweiterung des Substratbereiches auf Seiten der Abfangreagenzien 76

10.3.1 Einleitung 76

10.3.2 Untersuchung von potentiellen Abfangreagenzien zur photoinduzierten Synthese von Sulfonsäureamiden über *in situ* generierte Sulfamoyl-Radikale aus *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen 76

10.3.3 Optimierung zur photoinduzierten Synthese von Oxindol-Sulfonsäureamiden über *in situ* generierte Sulfamoyl-Radikale aus *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen 78

10.3.4 Untersuchung des Substratbereichrd zur Darstellung von Oxindol-Sulfonsäureamide 79

10.3.5 Postulierter Reaktions-Mechanismus zum Entstehen der cyclischen Oxindol-Sulfonsäureamide 83

10.3.6 Kurzzusammenfassung 84

11 Ausblick 85

12 Generelle Zusammenfassung der Dissertation 90

13 Literaturverzeichnis 94

14 Arbeitsvorschriften und Analytik 116

14.1 Allgemeine Angaben 116

14.2 Arbeitsvorschriften und experimientelle Daten zur Photoredox-katalytischen 3-Komponenten-Reaktion von β-Keto-Sulfonsäureamiden aus 2,4,6-Triphenyl-*N*-aminopyridiniumtetrafluoroboraten, DABCO·2SO_2 und Silylenolethern 117

14.2.1 Silylenolether 117

14.2.2 2,4,6-Triphenyl-*N*-aminopyridiniumtetrafluoroborate 121

14.2.3 β-Keto-Sulfonsäureamide **236a**–**236o** 126

14.2.4 UV/Vis-Spektren 134

14.2.5 Unterbrochendes Bestrahlungs-Experiminet 136

14.2.6 Fluoreszenzauslösungs Experiment 137

14.2.7 Kontroll-Experimente 138

14.2.8 Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen 139

14.3 Arbeitsvorschriften und experimientelle Daten zur Photoredox-katalytischen 3-Komponenten-Reaktion von β-Keto-Sulfonsäureamiden aus *S*-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroboraten, DABCO·2SO_2 und Silylenolethern 146

14.3.1 *S*-Aminothiopheniumtetrafluoroborate **261a–261j** 146

14.3.2 β-Keto-Sulfonsäureamide **236a**–**236u** 151

14.4 Arbeitsvorschriften und experimientelle Daten zur Photoredox-katalytischen 3-Komponenten-Reaktion von Oxindol-Sulfonsäureamiden aus *S*-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroboraten, DABCO·2SO_2 und aromatische Acrylamiden 161

14.4.1 Oxindol-Sulfonsäureamide **281aa–281bd**..... 161

14.5 NMR-Spektren 179

14.5.1 NMR-Spektren der Silylenolether **235a–235j** 179

14.5.2 NMR-Spektren der *N*-Aminopyridiniumtetrafluoroborate **230a–230h** 184

14.5.3 NMR-Spektren der β-Keto-Sulfonsäureamides **236a–236o** aus 2,4,6-Triphenyl-*N*-aminopyridiniumtetrafluoroboraten..... 188

14.5.4 NMR-Spektren der Kontrollexperimente 201

..... 201

14.5.5 NMR-Spektren des Dibenzothiophen-*s*-oxids und des 5-Methoxy-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats 202

14.5.6 NMR-Spektren der *S*-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroborate 203

14.5.7 NMR-Spektren der β-Keto-Sulfonsäureamides **236a–236u** aus *S*-Aminothiopheniumtetrafluoroboraten 208

14.5.8 ^{1}H-NMR-Spektrum des N-Phenethyl-2-(phenethylimino)-2-phenylethan-1-sulfonamids **265a** 217

14.5.9 NMR-Spektren der Oxindol-Sulfonsäureamides **281aa–281bd** aus *S*-Aminothiopheniumtetrafluoroboraten 218

15 Lebenslauf mit Publikationsliste 244

Abkürzungsverzeichnis

1,2-DCE	1,2-Dichlorethan
4-CzIPN	1,2,3,5-Tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzol
%	Prozent (Größeneinheit)
°	Grad (Winkelmaß)
°C	Temperatureinheit (Grad Celsius)
Abs	Absorption
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Äquiv.	Äquivalente
Atm.	Atmosphäre (Druckeinheit)
Bar	Einheit für den Druck
bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
D	Debye (Maß für das elektrische Dipolmoment)
d.h.	das heißt
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DABCO·2SO_2	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-bis-(schwefeldioxid)-Addukt
DBT	Dibenzothiophen
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMA	Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EUR	Euro (Währung)
EtOAc	Ethylacetat
EWG	Elektronenziehende Gruppe (engl. *electron withdrawing group*)
F	Fuoreszenz
Fac-Ir(ppy)$_3$	Tris(2-phenylpyridine)iridium(III)
FDA	Food and Drug Administration (US-Behörde für Lebens- und Arzneimittel)

Abkürzungsverzeichnis

FG	funktionelle Gruppe
HAT	Protonenabstraktion (engl. *hydrogen atom transfer*)
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital)
IC	innere Umwandlung (engl. *internal conversion*)
$Ir(ppy)_2(dtbbpy)^+$	[4,4′-*Bis*(1,1-dimethylethyl)-2,2′-bipyridin-*N*1,*N*1′]*bis*[2-(2-pyridinyl-*N*)phenyl-C]iridium(III)
$Ir[dF(CF_3)ppy]_2(dtbbpy)^+$	[4,4′-*Bis*(1,1-dimethylethyl)-2,2′-bipyridin-*N*1,*N*1′]*bis*[3,5-difluor-2-[5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl-*N*]phenyl-C]Iridium(III)
ISC	Interkombination (engl. *intersystem crossing*)
K_2CO_3	Kaliumcarbonat
kg	Kilogramm (Gewichtseinheit)
$KHCO_3$	Kaliumhydrogencarbonat
kJ	Kilojoule (Energiemaßeinheit)
LC	Liganden-zentriert (engl. *ligand-centered*)
LED	Licht emittierende Diode
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. Lowest unoccupied molecular Orbital)
MC	Metall-zentriert (engl. *metal-centered*)
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
min	Minuten (Zeiteinheit)
MLCT	Metall-zu-Ligand-Übertragung (engl. *metal-to-ligand charge transfer)*
MO	Molekülorbital
Mol	Mol (Größeneinheit)
Mol%	Molprozent (größeneinheit)
NCS	*N*–Chlorsuccinimid
Net_3	Triethylamin
nm	Nanometer (10^{-12} m Längeneinheit)
ns	Nanosekunden (10^{-9} s Zeiteinheit)

ODS	Oxidative Entschwefelung (engl. *oxidative desulfurization*)
P	Phosphoreszenz
PDI	2,9-bis(2,6-diisopropylphenyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoCHinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon
PET	photoneninduzierter Elektronentransfer
pH	pondus hydrogenii (Maß für den sauren oder alkalischen Charakter einer wässrigen Lösung)
Ph	Phenyl-Rest
Photokat.	Photokatalysator
pm	Pikometer (10^{-12} m; Längeneinheit)
ppm	Teil pro Millionen (engl. *parts per million*)
PTH	10-Phenylphenothiazin
Reakt.	Reaktion
Redox	Reduktion und Oxidation
RT	Raumtemperatur
$Ru(bpm)_3^{2+}$	Tris(2,2′-bipyrimid)ruthenium(II)
$Ru(bpy)_3^{2+}$	Tris(bipyridin)ruthenium(II)
$Ru(bpz)_3^{2+}$	Tris(2,2'-bipyrazin)ruthenium(II)
$Ru(phen)_3^{2+}$	Tris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II)
s	Sekunden (Zeiteinheit)
SCE	Kalomelelektrode (engl. *saturated calomel electrode*)
SET	single electron transfer (englisch: Einelektronentransfer)
Strat.	strategisch
t-BuONSO	*N*–Sulfinyl-*O*–(*tert*-butyl)hydroxylamin
t-BuOOH	*tert*-Butylhydroperoxid
TEMPO	(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl
THF	Tetrahydrofuran
TFA	Trifluoressigsäure
TIPS	Triisopropylsilylgruppe
TMS	Trimethylsilylgruppe
TMSCl	Trimethylsilylchlorid

Abkürzungsverzeichnis

TrNSO	*N*–Sulfinyltritylamin
TT	Thianthren
UV	Ultraviolett
V	Volt (Einheit für die elektrische Spannung)
vgl.	vergleiche
VR	vibronische Relaxion
VSEPR	Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung (engl. *valence shell electron pair repulsion*)
z.B.	zum Beispiel

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entwicklung und Einfluss der präparativen organischen Chemie auf andere naturwissenschaftliche Disziplinen.[11,10] ... 1
Abbildung 2: Vergleich unterschiedlicher Reaktionsarten.[22] ... 4
Abbildung 3: Jabłoński-Diagramm.[35,41] ... 8
Abbildung 4: Ruthenium- und Irridium-basierte Photoredox-Katalysatoren mit Polypyridylliganden.[46] ... 10
Abbildung 5: Elektronenübergänge in Metallkomplexen als vereinfachtes Molekülorbitaldiagramm.[39,46,48] ... 12
Abbildung 6: Ausgewählte Beispiele organischer Photokatalysatoren.[28] ... 13
Abbildung 7: Grenzstrukturen (**A**) und Molekülorbitale (**B**) von Schwefeldioxid.[141] ... 22
Abbildung 8: Schwefeldioxidsurrogate in der präparativen organischen Chemie.[149,174–176,178,180,182] ... 25
Abbildung 9: Sulfonyl-haltige bioaktive Wirkstoffe und Polymere. ... 27
Abbildung 10: Vergleich von traditionellen Methoden und in situ SO_2 Funktionalisierung.[187] ... 34
Abbildung 11: Medikamente mit Sulfonsäureamidfunktionalität.[265,274–282] ... 37
Abbildung 12: Chemisch interessante Sultame.[287–296] ... 38
Abbildung 13: Sulfonsäureamide in bioaktiven Naturstoffen.[297–301] ... 38
Abbildung 14: Emissionsspektrum der LEDs mit einer Farbtemperatur von 9000–15000 K der Firma Avonec.[351] ... 50
Abbildung 15: UV/Vis- Absorptionsspektrum von 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** und DABCO·2SO_2. ... 52
Abbildung 16: UV/Vis-Spektrun von 1-(Methyl(phenyl)amino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat (0,001 M). ... 59
Abbildung 17: UV/Vis-Spektren von 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat (schwarz), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan (rot) und DABCO·2SO_2 (blau). ... 60
Abbildung 18: UV/Vis-Spektren von 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat + Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan (schwarz), 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat + DABCO·2SO_2 (rot) und Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan + DABCO·2SO_2 (blau). ... 60
Abbildung 19: Experiment mit Unterbrechung der Lichtbestrahlung. Gelbe Linie: Bestrahlungsintervall. Graue Linie: Unterbrechung des Bestrahlungsintervalls. Reaktionsbedingungen: 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat (0,1 mmol.), Silylenolether (4,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (1,0 Äquiv.), Eosin Y (1 mol%),Acetonitril-d_3 (1,0 mL), N2-Atmosphäre, Bestrahlung mit 520 nm (10 W), RT. ... 61
Abbildung 20: Stern-Volmer-Experimente mit Eosin Y und 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat (schwarz), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan (rot) und DABCO·2SO_2 (blau) ... 61
Abbildung 21: DFT-Berechnungen zum **SET** initiierten homolytischen Zerfall von 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridinium-Salz. ... 64
Abbildung 22: Beispiele für potentielle N-Radikal-Surrogate. ... 86
Abbildung 23: UV/Vis-Absorptionsspektrum von Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a**. 135
Abbildung 24. UV/Vis- Absorptionsspektrum von DABCO·2SO_2. ... 135

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 25: UV/Vis- Absorptionsspektrum von 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b**. 135
Abbildung 26: UV/Vis- Absorptionsspektrum von 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** und DABCO·2SO_2. 136
Abbildung 27: UV/Vis- Absorptionsspektrum von 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b**, DABCO·2SO_2 und Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a**. 136
Abbildung 28: Energie-Profil für die Reduktion des *N*-Morpholinopyridin-Kations, der homo- und heterolytischen Dissoziation des *N*-Morpholinopyridinium-Radikals, der Assoziative Reaktionsweg und die Formierung des Sulfamoyl-Radikals. 139
Abbildung 29: ^{1}H-NMR von Rohprodukt des Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silans **235a**. 179
Abbildung 30: ^{1}H-NMR vom Rohprodukt des Trimethyl((1-(o-tolyl)vinyl)oxy)silans **235b.** 179
Abbildung 31: ^{1}H-NMR vom Rohprodukt des Trimethyl((1-(m-tolyl)vinyl)oxy)silans **235c**. 180
Abbildung 32: ^{1}H-NMR vom Rohprodukt des Trimethyl((1-(p-tolyl)vinyl)oxy)silans **235d**. . 180
Abbildung 33: ^{1}H-NMR vom Rohprodukt des ((1-(4-Methoxyphenyl)vinyl)oxy)trimethylsilans **235e**. 181
Abbildung 34: ^{1}H-NMR vom Rohprodukt des Trimethyl((1-(4-nitrophenyl)vinyl)oxy)silans **235f**. 181
Abbildung 35: ^{1}H-NMR vom Rohprodukt des ((1-(4-Chlorphenyl)vinyl)oxy)trimethylsilans **235g.** 182
Abbildung 36: ^{1}H-NMRvom Rohprodukt des Trimethyl((1-phenylprop-1-en-1-yl)oxy)silans **235h**. 182
Abbildung 37: ^{1}H-NMR vom Rohprodukt des ((1-(Furan-2-yl)vinyl)oxy)trimethylsilans **235i**. 183
Abbildung 38: ^{1}H-NMR vom Rohprodukt des 2-(1-((Trimethylsilyl)oxy)vinyl)pyridins **235j**. 183
Abbildung 39: ^{1}H-NMR des 1-Morpholino-2,4,6-trimethylpyridin-1-iumtetrafluoroborats **230a.** 184
Abbildung 40: ^{1}H-NMR des 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborats **230b.** 184
Abbildung 41: ^{1}H-NMR des 2,4,6-Triphenyl-1-(piperidin-1-yl)pyridin-1-iumtetrafluoroborats **230c.** 185
Abbildung 42: ^{1}H-NMR des 1-(1,1-Doxidothiomorpholino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborats **230d.** 185
Abbildung 43: ^{1}H-NMR des 1-(Azepan-1-yl)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborats **230e.** 186
Abbildung 44: ^{1}H-NMR des 1-(Dimethylamino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230f**. 186
Abbildung 45: ^{1}H-NMR des 1-(Methyl(phenyl)amino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborats **230g.** 187
Abbildung 46: ^{1}H-NMR des 1-((tert-Butoxycarbonyl)(methyl)amino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborats **230h.** 187
Abbildung 47: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-phenylethan-1-ons **236a**. 188
Abbildung 48: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(m-tolyl)ethan-1-ons **236b**. 189

Abbildung 49: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(m-tolyl)ethan-1-ons **236c**. 190
Abbildung 50: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(p-tolyl)ethan-1-ons **236d**. 191
Abbildung 51: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-(4-Methoxyphenyl)-2-(morpholinosulfonyl)ethan-1-ons **236e**. 192
Abbildung 52: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(4-nitrophenyl)ethan-1-ons **236f**. 193
Abbildung 53: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-(4-Chlorphenyl)-2-(morpholinsulfonyl)ethan-1-ons **236g**. 194
Abbildung 54: 1H-NMR und 13C-NMR des 2-(Morpholinsulfonyl)-1-phenylpropan-1-ons **236h**. 195
Abbildung 55: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-(Furan-2-yl)-2-(morpholinosulfonyl)ethan-1-ons **236i**. 196
Abbildung 56: ^{1}H-NMR und ^{13}NMR des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(pyridin-2-yl)ethan-1-ons **236j**. 197
Abbildung 57: 1H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-Phenyl-2-(piperidin-1-ylsulfonyl)ethan-1-ons **236l.** 198
Abbildung 58: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 2-((1,1-Dioxidothiomorpholino)sulfonyl)-1-phenylethan-1-ons **236m**. 199
Abbildung 59: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des N,N-Dimethyl-2-oxo-2-phenylethan-1-sulfonamids **236o.** 200
Abbildung 60: ^{1}H-NMR des 4-(4-(4,6-Diphenylpyridin-2-yl)phenyl)morpholins **254**. 201
Abbildung 61: ^{1}H-NMR des Dibenzo[b,d]thiophen-5-oxids **263**. 202
Abbildung 62: ^{1}H-NMR des 5-Methoxy-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats **264**. 202
Abbildung 63: ^{1}H-NMR des 5-Morpholino-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats **261a**. 203
Abbildung 64: ^{1}H-NMR des 5-(Piperidin-1-yl)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats **261b.** 204
Abbildung 65: ^{1}H-NMR des 5-(1,4-Dioxa-8-azaspiro[4.5]decan-8-yl)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats **261c**. 204
Abbildung 66: ^{1}H-NMR des 5-(4,7-Dihydrothieno[2,3-c]pyridin-6(5H)-yl)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat s **261d**. 205
Abbildung 67: ^{1}H-NMR des 5-(Azepan-1-yl)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats **261e**. 205
Abbildung 68: ^{1}H-NMR des 5-(Pyrrolidin-1-yl)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats **261f**. 206
Abbildung 69: ^{1}H-NMR des 5-(Dimethylamino)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats **261g**. 206
Abbildung 70: ^{1}H-NMR des 5-(Diallylamino)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261h**. 206
Abbildung 71: ^{1}H-NMR des 5-(Cyclohexylamino)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats **261i**. 207

Abbildungsverzeichnis

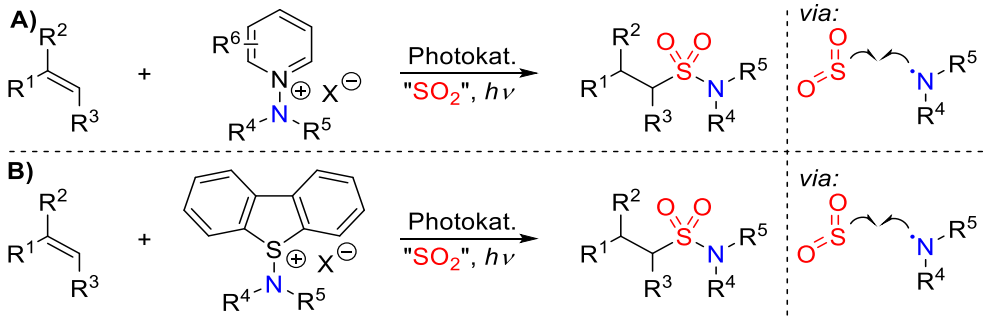
Abbildung 72: ^{1}H-NMR des 5-(phenethylamino)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats **261j**. 207
Abbildung 73: ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-phenylethan-1-ons **236a.** 208
Abbildung 74: ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(o-tolyl)ethan-1-ons **236b.** 208
Abbildung 75: ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(m-tolyl)ethan-1-ons **236c.** 209
Abbildung 76: ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(p-tolyl)ethan-1-ons **236d.** 209
Abbildung 77: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-(4-Methoxyphenyl)-2-(morpholinosulfonyl)ethan-1-ons **236e.** 210
Abbildung 78: ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(4-nitrophenyl)ethan-1-ons **236f.** 210
Abbildung 79: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-(4-Chlorphenyl)-2-(morpholinsulfonyl)ethan-1-ons **236g.** 211
Abbildung 80: ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Morpholinsulfonyl)-1-phenylpropan-1-ons **236h**. 211
Abbildung 81: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-(Furan-2-yl)-2-(morpholinosulfonyl)ethan-1-ons **236i.** 212
Abbildung 82: ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(pyridin-2-yl)ethan-1-ons **236j.** 212
Abbildung 83: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Phenyl-2-(piperidin-1-ylsulfonyl)ethan-1-ons **236l.** 213
Abbildung 84: ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Azepan-1-ylsulfonyl)-1-phenylethan-1-ons **236n.** 213
Abbildung 85: ^{1}H-NMR-Spektrum des N,N-Dimethyl-2-oxo-2-phenylethan-1-sulfonamids **236o.** 214
Abbildung 86: ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-((1,4-Dioxa-8-azaspiro[4.5]decan-8-yl)sulfonyl)-1-phenylethan-1-ons **236r.** 214
Abbildung 87:^{1}H-NMR-Spektrum des 2-((4,7-Dihydrothieno[2,3-c]pyridin-6(5H)-yl)sulfonyl)-1-phenylethan-1-ons **236s.** 215
Abbildung 88: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Phenyl-2-(pyrrolidin-1-ylsulfonyl)ethan-1-ons **236t.** 215
Abbildung 89: ^{1}H-NMR-Spektrum des N,N-Diallyl-2-oxo-2-phenylethan-1-sulfonamids **236u.** 216
Abbildung 90: ^{1}H-NMR-Spektrum des N-Phenethyl-2-(phenethylimino)-2-phenylethan-1-sulfonamids **265a**..... 217
Abbildung 91: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons **281aa**. 218
Abbildung 92: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 5-Chlor-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons **281ab**. 219
Abbildung 93: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 5-Brom-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons **281ac**. 220
Abbildung 94: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 5-Acetyl-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons **281ad.** 221

Abbildung 95: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 5-Nitro-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons **281ae**. 222
Abbildung 96: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 5-Methoxy-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons **281af**. 223
Abbildung 97: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 7-Methoxy-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons **281ag**. 224
Abbildung 98: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 6-Methoxy-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons/ 4-Methoxy-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons (38:62-Gemisch) **281ah**. 225
Abbildung 99: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-7-phenylindolin-2-ons **281ai**. 226
Abbildung 100: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-1,3-dihydro-2H-benzo[g]indol-2-ons **281aj**. 227
Abbildung 101: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-1,3-dihydro-2H-pyrrolo[2,3-b]pyridin-2-ons **281ak**. 228
Abbildung 102: ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR und ^{19}F-NMR des 1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-5,7-bis(trifluormethyl)indolin-2-ons **281al**. 230
Abbildung 103: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-Benzyl-3-methyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons **281an**. 231
Abbildung 104: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 3-Methyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-1-phenylindolin-2-ons **281ao**. 232
Abbildung 105: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des Ethyl-2-(3-methyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-2-oxoindolin-1-yl)acetats **281ap**. 233
Abbildung 106: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-Methyl-1-((morpholinosulfonyl)methyl)-5,6-dihydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]quinolin-2(1H)-ons **281aq**. 234
Abbildung 107: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1,3-Dimethyl-3-((piperidin-1-ylsulfonyl)methyl)indolin-2-ons **281av**. 235
Abbildung 108: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 3-(((1,4-Dioxa-8-azaspiro[4.5]decan-8-yl)sulfonyl)methyl)-1,3-dimethylindolin-2-ons **281aw**. 236
Abbildung 109: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 3-(((4,7-Dihydrothieno[2,3-c]pyridin-6(5H)-yl)sulfonyl)methyl)-1,3-dimethylindolin-2-ons **281ax**. 237
Abbildung 110: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1,3-Dimethyl-3-((pyrrolidin-1-ylsulfonyl)methyl)indolin-2-ons **281ay**. 238
Abbildung 111: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 3-((Azepan-1-ylsulfonyl)methyl)-1,3-dimethylindolin-2-ons **281az**. 239
Abbildung 112: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-(1,3-Dimethyl-2-oxoindolin-3-yl)-N,N-dimethylmethanesulfonamids **281ba**. 240
Abbildung 113: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des N,N-Diallyl-1-(1,3-dimethyl-2-oxoindolin-3-yl)methanesulfonamids **281bb**. 241
Abbildung 114: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-(1,3-Dimethyl-2-oxoindolin-3-yl)-N-phenethylmethanesulfonamids **281bc**. 242
Abbildung 115: ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des N-Cyclohexyl-1-(1,3-dimethyl-2-oxoindolin-3-yl)methanesulfonamids **281bd**. 243

Zusammenfassung

Chemie als moderne Wissenschaft hat sich schon vor mehreren Jahrhunderten etabliert. Trotzdem müssen vor allem in der präparativen Chemie viele Reaktionen weiterentwickelt oder gar erst entdeckt werden. Umso bedeutender werden „ideale“ Synthesewege in Hinblick auf die wachsende Ressourcenknappheit und den Klimawandel. Hier sind nachhaltige Reaktionsstrategien, die von möglichst wenig funktionalisierten Ausgangsverbindungen ausgehen, gefragt. Auch das Bedürfnis nach Medikamenten für bestehende bzw. neuartige Krankheiten bleibt weiterhin von fundamentaler Bedeutung. An dieser Stelle haben sich Sulfonyl-haltige Verbindungen **R-SO$_2$-R**, mit ihren hervorragenden Eigenschaften, bewährt. In den letzten Jahren rücken hierbei Sulfonsäureamide immer stärker in den Fokus der Medizin.

Nachhaltige Reaktionswege, die bspw. auf Licht als Energiemedium basieren, sind in den letzten Jahren immer weiterentwickelt worden. Auch die Inkorporierung von Schwefeldioxid in wenig funktionalisierte Kohlenstoff-basierte Ausgangsverbindungen – was die Anzahl notwendiger Reaktionsschritte minimiert und somit Energie, Ressourcen und Kosten schont – wurde intensiver erforscht. Leider lassen sich diese Darstellungswege nicht so einfach auf Sulfonsäureamide übertragen, was mit der unterschiedlichen Reaktivität von Stickstoff-basierten Radikalen zusammenhängt. Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnte zum ersten Mal eine solche Reaktionsart aufgezeigt und im weiteren Zuge optimiert werden. Es ist gelungen Stickstoffradikalvorläufer photokatalytisch mit einer Schwefeldioxidquelle und einem Alken zu entsprechenden Sulfonsäureamiden umzusetzen. Bei den ersten Stickstoffradikalvorläufern handelt es sich um sogenannte *Katritzky* Salze, *N*-Pyridinium-Salze (vgl. Schema I.: **A**). Nachteilig hierbei ist der eingeschränkte synthetische Zugang beim Einsatz von Reagenzien wie Hydrazinen, zum Aufbau dieser Vorläufer. Die Pyridinium-Abgangsgruppe, die in der Reaktion abgespalten wird, setzt die Atombilanz herab. Auch der Zugang zu *Katritzky*-Salzen mit primären Aminresten war nicht möglich. Im Zuge weiterer Untersuchungen konnten Dibenzothiophenium-Salze erfolgreich in photokatalytischen Eintopfreaktionen zu Sulfonsäureamiden umgesetzt werden (vgl. Schema I: **B**). Zur Darstellung dieser Dibenzothiophenium-Salze kann sowohl von sekundären, als auch von primären Aminen über eine N–H-Aktivierung ausgegangen werden. Durch Isolierung und Wiederverwendung der Dibenzothiophen-Abgangsgruppe kann die Atomökonomie verbessert werden. Der größte Mehrwert dieser Arbeit besteht darin, Sulfonsäureamide durch Inkorporierung von Schwefeldioxid mit Stickstoff-basierten Radikalen darstellen zu können. Dadurch wurde eine nachhaltige und modulare Syntheseroute von Sulfonsäureamiden über eine N–H-Aktivierung offenbart, parallel zu der Synthese von Sulfonen über eine C–H-Aktivierung.

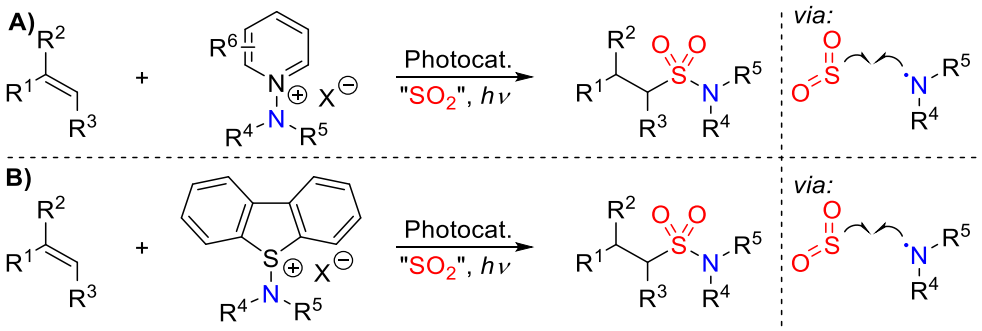


Schema I.: *Entwickelte neuartige Multikomponentenreaktion zur Darstellung von Sulfonsäureamiden über in situ generierte N-Radikale.*

Abstract

Chemistry as a modern science has been established for several centuries. Nevertheless, many reactions, especially in preparative chemistry, need to be further developed or even discovered. This makes "ideal" synthesis routes all the more important in view of the growing scarcity of resources and climate change. Sustainable reaction methods that start from the least possible functionalized starting compounds are in demand here. The need for drugs for existing or novel diseases also remains persisting. At this point, sulfonyl-bearing compounds **R-SO$_2$-R**, with their outstanding properties, have proven their value. At this point sulfonamides have increasingly become the focus in medical sciences in recent years.

Sustainable reaction pathways based, for example, on light as an energy medium have been improved in recent years. The implementation of sulfur dioxide in low-functionalized starting compounds – which minimizes the amount of necessary reaction steps and thus conserves energy, resources and costs – has also been investigated more intensively. Unfortunately, this kind of reaction is not easily transferred to sulfonamides, which is related to the different reactivity of nitrogen-based radicals. Within the framework of this doctoral thesis, it was possible to demonstrate such a reaction type for the first time and to optimize it in the further course. It was possible to photo-catalytically convert a nitrogen radical precursor with a sulfur dioxide source and an alkene to the corresponding sulfonamides. The first nitrogen radical precursors are so called *Katritzky* salts, i.e. *N*-pyridinium salts (see Scheme I **A**). The drawback of these precursors is the limited synthetic access when using reagents such as hydrazines, to build these precursors. The pyridinium is cleaved off in the reaction as a leaving group, thus lowering the atom economy. Access to Katritzky salts with primary amine residues was also not possible. In the course of further investigation of improved nitrogen radical precursors, dibenzothiophenium salts could be successfully converted to sulfonamides in photocatalytic one-pot reactions (see Scheme I **B**). For the preparation of these dibenzothiophenium salts, both secondary and primary amines can be accessed *via* N–H activation. Isolation and reuse of the dibenzothiophene leaving group can improve the atom economy. The major added value of this work is to demonstrate a new synthesis strategy of sulfonamides by implementing sulfur dioxide with nitrogen-based radicals. This revealed the conceivable possibility of a more sustainable and modular synthetic route via N–H activation, as well as the synthesis of sulfones *via* C–H activation.



Scheme I: *Developed novel multicomponent reaction to sulfonamides via in situ generated N-radicals.*

1 Einleitung

Die Erforschung chemischer Stoffe und Elemente und deren Umwandlung gerät mit den Anfängen der Alchemie schon vor etwa zweieinhalb Jahrtausenden in den Fokus der Menschheit.[1] Mit dem Beginn der modernen Chemie als naturwissenschaftliche Disziplin entsteht seit dem 18.[2] bzw. 19.[3] (mit seltenen Ausnahmen schon im 17.)[4] Jahrhundert ein fundiertes Verständnis für chemische Prozesse. Seit diesem wachsenden Wissen wird die moderne Chemie, wie sie heute existiert, immer intensiver erforscht, entwickelt und verbessert.[5] Trotz der jahrhundertelangen Erkenntnisse, die gesammelt wurden, wächst das Bedürfnis für bisweilen unbekannte, neuartige oder optimierte Reaktionspfade, um organische Moleküle darzustellen.[6] Nicht zuletzt bestehen die Gründe hierfür in der Notwendigkeit für neue Technologien.[7] Sei es um bestehende Problematiken, wie etwa die Entwicklung von neuartigen, wirkungsvolleren, bioaktiven Wirkstoffen (etwa Medikamente oder Pflanzenschutzmittel) oder neue ressourcenschonende Zugänge zu diesen Wirkstoffen und verschiedenster Materialien zu ermöglichen. Aber auch neu auftretende Herausforderungen, wie etwa der Klimawandel, schaffen die Notwendigkeit für effizientere und „*idealere*“ Technologien und Syntheserouten.[8]

Nicht zuletzt spielt hier die präparative organische Chemie eine entscheidende Rolle.[9,10,11] Seit jeher hat sie umliegende Disziplinen entstehen lassen, geprägt oder positiv beeinflusst (vgl. Abbildung 1). Daher wird sie in Kombination mit anderen wissenschaftlichen Disziplinen, einen maßgeblichen Beitrag zur Lösung von bereits existierenden oder noch bevorstehenden Problemen leisten.[6] Wie erwähnt, sind hier vor allem die Entwicklung von neuen bioaktiven Wirkstoffen und Materialien bzw. das Erschließen von neuen Syntheserouten als Stärken der präparativen organischen Chemie hervorzuheben. Besonders nennenswert ist dies, da so derzeitig unbekannte oder optimierte Wirkstoffe und Medikamente gegen bestehende oder neuartige Krankheiten entwickelt und zugänglich gemacht werden.[12] Ebenso ist hier die Erforschung und Entwicklung der Syntheserouten ein omnipräsentes Themengebiet, das stetig vorangetrieben wird.[13] Besonders in Hinblick auf den wachsenden Ressourcenverbrauch und den damit verbundenen Klimawandel ist dies elementar in Bezug auf einen ressourcen- und damit energieschonenderen, direkten „*idealen*“ Syntheseweg, ohne dass dabei viele Zwischenreaktionen nötig werden.

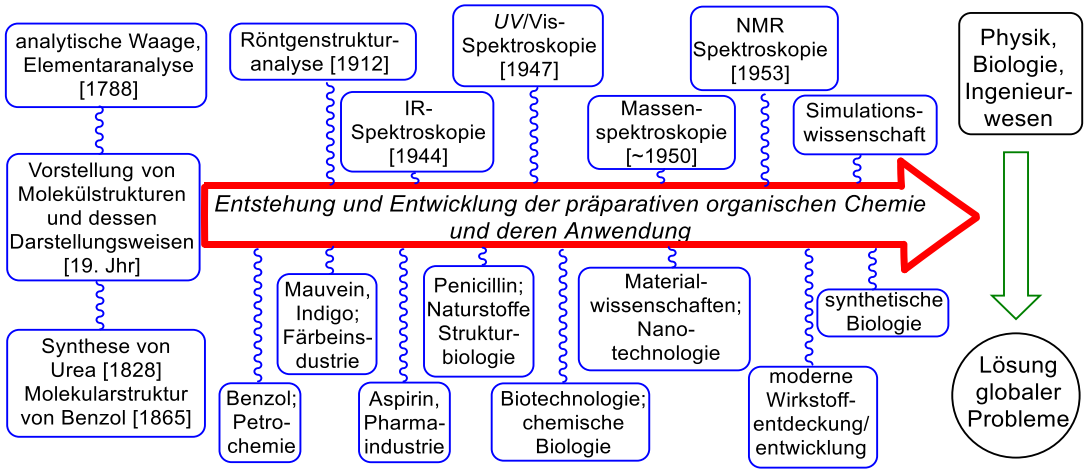


Abbildung 1: *Entwicklung und Einfluss der präparativen organischen Chemie auf andere naturwissenschaftliche Disziplinen.*[11,10]

2 Die „Ideale“ Synthese

Die Begrifflichkeit einer „*idealen*“ Synthese wurde von *James B. Hendrickson* schon 1975 definiert und als eine Reaktion beschrieben, die „…komplexe Strukturen aus einfacheren Ausgangsmaterialien schafft […]. Im Idealfall sollte die Synthese von kleinen Molekülen ausgehen, die so funktionalisiert sind, dass sie sich direkt, ausschließlich in einer Reihe von Folgereaktionen, miteinander verbinden lassen, ohne die Notwendigkeit einer Zwischenfunktionalisierung, und damit direkt zum Zielmolekül führen […].“[14] Dieser Grundgedanke wurde in den laufenden Jahrzehnten weitergedacht und ausführlicher definiert, woraus diverse Konzepte hervorgegangen sind.[15–20]

So wurden Ende der neunziger Jahre die zwölf Prinzipien der „Grünen Chemie“ von *Anastas* und *Warner* aufgestellt, wobei der Einsatz und die Bildung von Schadstoffen, die Energieeffizienz und die Sicherheit bei chemischen Prozessen in den Vordergrund gestellt wurden.[18] Aber auch aus ökonomischer Sicht, bezogen etwa auf die Reaktionsschritte, -zeit, die Atomeffizienz, die eingesetzten Lösungsmittel und die benötigte Energie für die Reaktion, wurden Definitionen aufgegriffen.[17] Dabei werden all diese Faktoren, nicht zuletzt in Hinsicht auf den Klimawandel, eine immer bedeutendere Rolle einnehmen. Somit sind Reaktionen, die auf einfach zugänglichen, möglichst wenig funktionalisierten Ausgangsmaterialien basieren, mit Blick auf den Einsatz der Ressourcen und den entstehenden Abfall, sowohl aus ökologischen als auch ökonomischen Gesichtspunkten wesentlich im Vorteil. Durch das Minimieren der notwendigen Reaktionsschritte verbessert sich damit auch die Atomeffizienz. Reaktionen, die auf erneuerbaren Energien basieren, wie etwa die Photokatalyse oder die Elektrochemie, sind in Bezug auf den Energiefaktor wesentlich begünstigt.[21] Diese Faktoren sind genau definiert und wurden zur besseren Vergleichbarkeit auch mathematisch formuliert.[19] Wobei dies hier anhand der Atomökonomie beispielhaft aufgeführt wird:

$$Atomökonomie = \frac{Molekulare\ Masse\ der\ Zielverbindung}{Molekulare\ Masse\ aller\ Produkte} \cdot 100 \qquad [1]$$

Hervorzuheben ist hierbei, dass anders als die Formulierung vermuten lässt, unter „Produkte“ nicht nur die entstehenden Zielverbindung und Nebenprodukte zusammengefasst sind, sondern auch jeglichen eingesetzten Reagenzien. Somit gibt der Wert der Atomökonomie die Effizienz einer Reaktion an.

Im Jahr 2008 sah *Poliakoff et al*. die zwölf Prinzipien der „Grünen Chemie“ als erweiterungsbedürftig an, da diese „…eine Anzahl an bedeutsamen Konzepten, die eine sehr hohe Relevanz für den Umweltfaktor besitzen, nicht explizit beinhalten…“.[20] Diese sind die Inhärenz eines Produktes bzw. Prozesses, die Ökobilanz oder die Möglichkeit der Rückgewinnung bzw. der Integration von Wärme aus exothermen Prozessen. So wurden die zwölf Prinzipien der „Grünen Chemie“ komprimiert und um zwölf Prinzipien des „Grünen Ingenieurswesens“ erweitert:

Tabelle 1: *Prinzipien der „Grünen Chemie“ und des „Grünen Ingenieurswesens“ nach Poliakoff et al.*

Prinzipien der „Grünen Chemie“	***Prinzipien des „Grünen Ingenieurswesens“***
P revent wastes	**I** nherently non-hazardous and safe
R enewable materials	**M** inimize material diversity
O mit derivatization steps	**P** revention instead of treatment
D egradable chemical products	**R** enewable material and energy inputs
U se safe synthetic methods	**O** utput-led design
C atalytic reagents	**V** ery simple
T emperature, Pressure ambient	**E** fficient use of mass, energy, space & time
I n-Process Monitoring	**M** eet the need
V ery few auxilliary substances	**E** asy to separate by design
E -factor, maximize feed in product	**N** etworks for exchange of local mass & energy
L ow toxicity of chemical products	**T** est the life cycle of the design
Y es it’s safe	**S** ustainability throughout product life cycle

Baran formulierte 2010 seine eigene Definition von „Idealität“ einer mehrstufigen Synthese basierend auf drei Parametern:[16]

$$Idalitäts\% = \frac{Anzahl\ an\ Verknüpfungsreakt.\ +\ Anzahl\ an\ strategischen\ \ Redoxreakt.}{Gesamtanzahl\ an\ Reaktionsschritten} \cdot 100 \qquad [2]$$

Wobei Verknüpfungsreaktionen auf der Definition von *Hendrickson* basiert und die neu entstehenden Bindungen (C–C und C–Hetreoatom) am Grundgerüst der Verbindung beschreibt. Strategische Redoxreaktionen beschreiben die Reaktionen, die den direkten Zugang zu den entsprechenden Funktionalitäten, wie sie in der Zielverbindung vorliegen, ermöglichen, wie etwa (C–H-) Oxidationen und Reduktionen. Neben den zwei eben definierten Parametern umfasst die Gesamtzahl an Reaktionsschritten sämtliche restliche Reaktionsschritte, etwa strategisch irrelevante Redoxreaktionen (bspw. die Reduktion von Estern zu Hydroxylgruppen), die Umsetzung von funktionellen Gruppen (bspw. die Umsetzung von einer Hydroxylgruppe zum Mesylat und anschließend zur Azidgruppe) oder auch die Umsetzung von Schutzgruppen.

Daraus ist zu schließen, dass trotz der Jahrhunderte alten Geschichte der Chemie heutzutage das zwingende Erfordernis zur Weiterentwicklung der präparativen organischen Chemie größer ist als je zuvor. Dies bezieht sich sowohl auf den Einsatz von möglichst wenig funktionalisierten und ungiftigen bzw. umweltsicheren Chemikalien als auch milderen und nachhaltigeren Reaktionsweisen.

3 Vergleich möglicher Reaktionsführungen in der präparativen Chemie

In Abbildung 2 werden mögliche Reaktionsführungen schematisch illustriert.[22] Bei der „klassischen“ thermischen Reaktionweise (**A**) wird durch Wärmezufuhr kinetische Energie zur Reaktionsdurchführung eingesetzt. Wenn dabei die thermische Energie mindestens dem Betrag der Aktivierungsenergie $\mathbf{E_A}$ entspricht, reagiert der Reaktant **R** weiter (rote Linie). Über eine mögliche Bildung eines Intermediates **I** entsteht das Produkt **P**. Bei einer exothermen Reaktion wird hierbei ein Energiebetrag freigesetzt. Dieser entspricht der Differenz zwischen der Energie des Reaktanten und der Energie des energetisch stabileren Produktes

$\Delta E = E_P - G$. Der benötigte Energiebetrag der Aktivierungsenergie $\mathbf{E_A}$ lässt sich nicht nur durch thermische Energie dem System zuführen. Bei einer photoinduzierten Reaktion ist der Reaktant **R** in der Lage, Licht einer gewissen Wellenlänge zu absorbieren (**B**). Durch Aufnahme der Energie des Lichts $h\nu$ wird der Reaktant **R** in einen elektronisch angeregten Zustand **R*** – also die Anhebung von Valenzelektronen in energetisch höhere Orbitale – versetzt (schwarze Wellenlinie). Wenn dieser angeregte Zustand über einen größeren Energiebetrag als die Aktivierungsenergie $\mathbf{E_A}$ verfügt, kann **R*** über ein Intermediat **I** zu dem energetisch stabileren Produkt **P** reagieren (gestrichelte, blaue Linie). Wenn der Reaktant **R** selbst kein Licht mit ausreichendem Energiebetrag absorbiert, können Photokatalysatoren **PC** eingesetzt werden (**C**). Hierbei werden die meist chromophoren Verbindungen durch Lichtabsorption in einen elektronisch angeregten Zustand **PC*** versetzt (schwarze Wellenlinie). Dieser angeregte Photokatalysator **PC*** kann nun durch einen Einelektronentransfer (**SET**, engl. *single electron transfer*) den Reaktanten **R** reduzieren oder oxidieren (gestrichelt, blaue Linie). So entsteht die Radikal-Spezies $\mathbf{R}^{\cdot}$ als Intermediat. Diese reagiert in weiteren Prozessen – in denen durch einen weiteren Redoxprozess der Photokatalysator **PC** wieder generiert wird – zum stabileren Produkt **P** weiter (durchgezogene, blaue Linie). Analog zu dem photokatalytischen Prozess (**C**) schließt sich die Photo-katalysierte Reaktionsführung mit dem Einsatz eines Redoxmediators **Med** an (**D**). Der wesentliche Unterschied hierbei ist, dass der **SET**-Prozess über einen redoxaktiven Mediator **Med*** auf den Reaktanten abläuft (gestrichelte, blaue Linie).

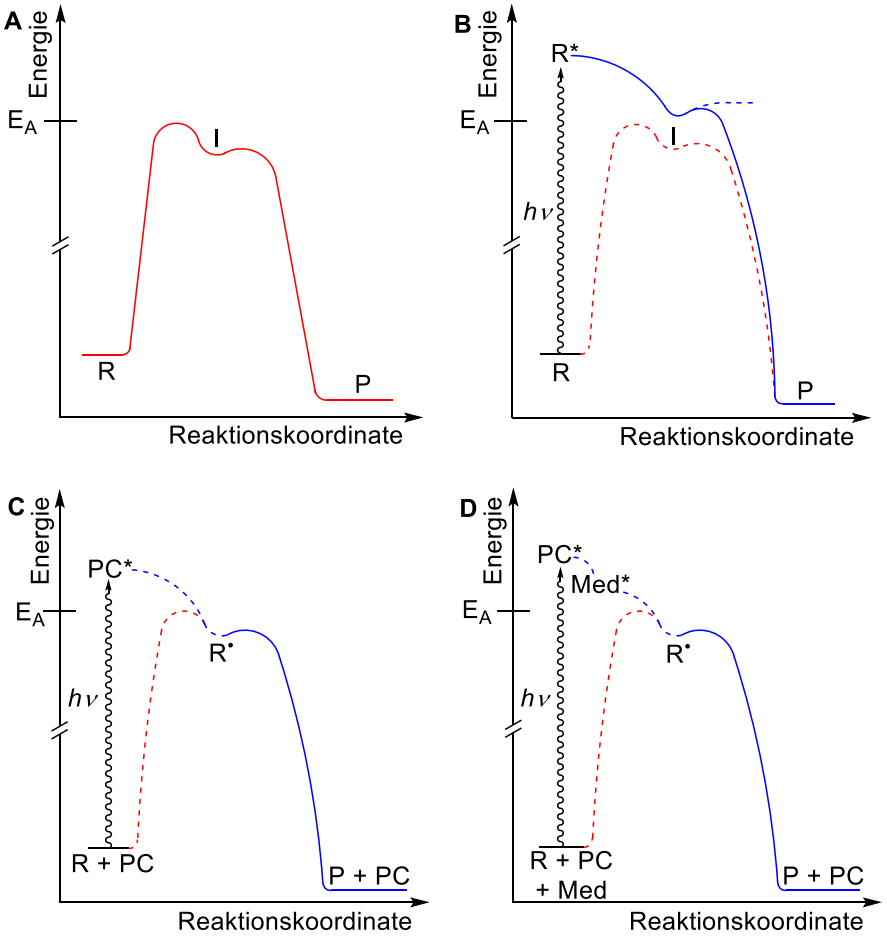


Abbildung 2: *Vergleich unterschiedlicher Reaktionsarten.*[22]

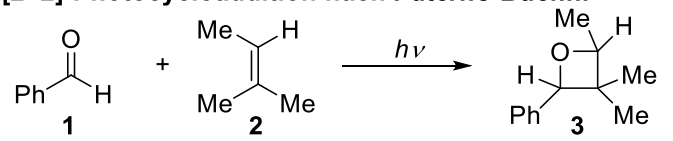
An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass photochemische Prozesse eine hervorragende Reaktionsselektivität aufweisen, was bei thermischen Prozessen oftmals nicht der Fall ist.[23] Dies hängt damit zusammen, dass monochromatisches Licht – Licht einer bestimmten Wellenlänge – nur eine der entsprechenden Wellenlänge zugehörigen Energie besitzen. Damit lassen sich in Reaktionen gezielt gewünschte Energieniveaus anregen. Im Gegensatz werden bei thermischen Reaktionen Energieniveaus nach einer *Gauß*-Verteilung angeregt, was zu Nebenreaktionen führen kann. Dadurch ist Licht als Energiequelle ein sehr selektives Medium. Zudem ist vor allem der Einsatz von Wellenlängen aus dem sichtbares Lichtspektrum (ca. 400 bis 750 nm) eine sichere und milde Energiequelle, da es relativ energiearm ist und es durch Abschaltung der Lichtquelle gut kontrollierbar ist. Nachteilig im Gegensatz zu thermischen Reaktionen ist jedoch, dass photochemische Prozesse in verdünnten Lösungen durchgeführt werden müssen.[24]

4 Photochemie

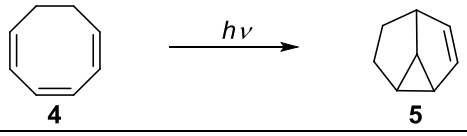
4.1 Allgemeines

Das Prinzip Licht als Energiequelle für chemische Prozesse zu nutzen ist in der Natur weit verbreitet, etwa bei der Photosynthese[25] oder bei der Biosynthese von Vitamin D im menschlichen Körper.[26] So ist es nicht verwunderlich, dass diese Art der Reaktion auch das Interesse der präparativen Chemiker früh geweckt hat.[27] Im Laufe der letzten Jahrzehnte hat sich diese Art der Reaktionsführung neben der klassischen thermischen Reaktionsweise als nützliche Alternative bewiesen und etabliert. Bei den ersten chemischen Versuchen wurde die Sonne als Lichtquelle herangezogen. Heutzutage werden moderne Lampen mit entweder breiten Farbspektrum oder gezielt einzelnen Wellenlängen einsetzt.[28] Der Einsatz von Licht als Energiequelle für chemische Reaktionen besitzt diverse Vorteile: Bei Licht handelt es sich um eine milde, sichere und durch den Zugang mittels elektrischen Strom stetig verfügbare Energiequelle. Vor allem ist dies der Fall, wenn man auf eher energieärmeres Licht im sichtbaren Bereich zurückgreift. Durch die in den letzten Jahren aufgekommene, gewaltige technologische Entwicklung im Gebiet der LEDs, welche 2014 sogar mit dem Nobelpreis in Physik geehrt wurde,[29] werden diese immer effizienter, kostengünstiger und verursachen keine schädlichen Emissionen. Somit ist Licht eine umweltfreundliche und ideale Energiequelle für chemische Reaktionen.[25] Da aber die meisten organischen Moleküle nur im *UV*-Bereich absorbieren, muss bei direkt von Licht initiierten Reaktionen oft auf ultraviolettes Licht zurückgegriffen werden. Unter diesen Reaktionen sind auch viele frühe Bespiele solcher Umsetzungen zu finden (Schema 1).

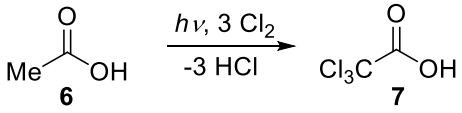
[2+2]-Photocycloaddition nach *Paternò-Büchni*



***Zimmermann*-Umlagerung (Di-π-Methan-Umlagerung)**



Photochlorierung von Essigsäure nach *Dumas*



Schema 1: *Frühe Beispiele für lichtinitiierte Reaktionen.*[30,31]

4.2 Photophysikalischer Hintergrund

Bei Licht handelt es sich um elektromagnetische Strahlung, also um eine Transversalwelle, die aus gekoppelten elektrischen und magnetischen Feldern besteht. In der Quantenphysik wird Licht nicht als klassische Welle aufgefasst. Hier ist Licht als die Zusammensetzung einzelner diskreter und massenloser Energiequanten, den Photonen, definiert.[32] Materie kann diese Photonen als Ganzes absorbieren oder emittieren. Trotz der Welleneigenschaft von Licht sind Photonen also zählbar. Dieses Verhalten ist unter dem Begriff „Welle-Teilchen-Dualismus“ bekannt. Materie kann Licht ebenso reflektieren, streuen, brechen oder dessen Polarisationsebene drehen. Licht besitzt eine der jeweiligen Wellenlänge entsprechende Energie, welche mit folgender Gleichung in erster Näherung beschrieben werden kann:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \qquad [3]$$

Hierbei entsprechen: *h* dem Planck’schen Wirkungsquantum, *ν* der Frequenz, *c* der Lichtgeschwindigkeit und *λ* der Wellenlänge.

In der Photochemie werden durch die Absorption von Licht chemische Reaktionen initiiert.[33] Wie aus Gleichung **3** hervorgeht kann eine bestimmte, durch Licht initiierte Anregung nur mit einer gewissen Wellenlänge, also mit einem genauen Energiebetrag, bewerkstelligt werden. Bei dem absorbierten Licht handelt es sich entweder um ultraviolettes (ca. 100 bis 400 nm), sichtbares (ca. 400 bis 750 nm) oder infrarotes (ca. 750 bis 2500 nm) Licht. Dabei werden Valenzelektronen aus dem energetischen Grundzustand eines Moleküls in einen höheren, angeregten Zustand angehoben. Der innere Zustand eines Moleküls kann nur bestimmte, diskrete Energiewerte annehmen, die durch Wellenfunktionen beschrieben sind.[34] Diese bestimmte Anregung eines Moleküls ist somit quantisiert. D.h. es ist eine Energiemenge mit einem genau definierten Betrag nötig, um ein Elektron in ein jeweils höheres, energetisches Niveau anzuheben. Da der Wechsel zwischen elektronischen Zuständen (ca. 10^{-15} s) im Vergleich zur Kernschwingung (ca. 10^{-13} s) um zwei Größenordnungen schneller abläuft, kann definitionsgemäß der *Born-Oppenheimer*-Näherung der Kernabstand als gleichbleibend angesehen werden. Dies ist mit dem sehr großen Massenunterschied zwischen Elektronen und Atomkern zu erklären. Die Anregung des inneren Zustandes eines Moleküls – also die Energieerhöhung bei ruhendem Massenmittelpunkt – kann auf drei Weisen erfolgen. Durch

unterschiedliche Anregungszustände der Elektronen (elektronische Anregung), durch Molekülschwingung (vibronische Anregung) oder durch Rotation des Moleküls (Rotationsanregung). Bei photochemischen Prozessen werden Moleküle durch Lichtabsorption angeregt. Die wichtigsten, intramolekularen photochemischen Prozesse werden im *Jabłoński*-Diagramm vereinfacht dargestellt (Abbildung 3).[35] Den ersten Schritt einer jeden Photoreaktion stellt die Photoanregung dar. Ein Molekül absorbiert ein Photon einer bestimmten Wellenlänge. Dadurch wird dessen Quantensystem um den entsprechenden Energiebetrag in einen Zustand höherer Energie angeregt.[36] Die Aufnahme der Energie des Photons (**Abs**) versetzt das Molekül aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in einen angeregten Singulettschwingungszustand S_{n+1}. Dabei wird ein Elektron in ein energetisch höherliegendes Orbital S_n angehoben, wobei der Elektronenspin definitionsgemäß den Auswahlregeln erhalten bleibt. Dies kann vom HOMO ins LUMO oder einen höheren angeregten Zustand (S_n mit $n > 0$) geschehen. Beim HOMO handelt es sich um das höchste besetzte Molekülorbital (engl**.** *highest occupied molecular orbital*). Das LUMO ist das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*). Die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge zwischen unterschiedlichen Schwingungszuständen wird durch das *Franck-Condon*-Prinzip beschrieben.[37] Es sagt aus, dass der Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen umso wahrscheinlicher ist, je mehr sich die vibronischen Wellenfunktionen der zwei Zustände gleichen – etwa ein Maximum bei demselben Kernabstand. Die Relaxation aus den angeregten elektronischen und vibronischen Zuständen in den vibronischen Grundzustand v_0 des elektronischen S_1-Zustandes wird durch die *Kasha*-Regel beschreiben.[38] Bei Anregung in höhere vibronische Zustände $v_{n>0}$ relaxieren diese durch strahlungslose, vibronische Relaxation (**VR**) in den vibronischen Grundzustand v_0 des jeweiligen elektronischen Zustandes S_n. Höhere elektronische Zustände $S_{n>1}$ relaxieren strahlungslos in den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 durch innere Umwandlung (**IC**). Diese Prozesse erfolgen so lange bis der vibronischen Grundzustand v_0 des niedrigsten, elektronisch angeregten Zustandes S_1 erreicht ist. Ausgehend von diesem angeregten Grundzustand S_1 kann das System auf diversen Wegen zum Grundzustand S_0 relaxieren.[39,40,28] Eine strahlungslose Möglichkeit ist die weitere innere Umwandlung (**IC**) mit anschließender vibronischer Relaxation (**VR**) in den S_0v_0-Zustand. Das System kann auch durch Fluoreszenz (**F**) – die Abgabe von Energie mittels Photonen – in den S_1v_0 Zustand zurückfallen. Die Fluoreszenzlebensdauer beträgt typischerweise zwischen 10^{-9} und 10^{-7} s. Diese Prozesse gehen ohne Spinumkehr einher und sind daher erlaubt. Die Spinumkehr ist eine Änderung der Multiplizität, etwa vom Singulett-Zustand (alle Valenzelektronen liegen gepaart vor) in den Triplett-Zustand (ein Valenzelektronenpaar liegt ungepaart, also mit biradikalischem Charakter, vor). Mittels Interkombination (**ISC**) kann das System aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 isoenergetisch in den ersten Triplett-Zustand T_1v_n übergehen. Dabei findet eine formell verbotene Spinumkehr statt, was nur mit einer erhöhten Lebensdauer des jeweiligen Zustandes einhergehen kann. Dieser Prozess kann reversibel sein oder der Zustand fällt durch vibronische Relaxation (**VR**) in den virbonischen Grundzustand des Triplett-Zustandes T_1v_0. Um aus dem Triplett-Zustand T_1 wieder in den energetisch niedrigeren Singulett-Grundzustand S_0 zu relaxieren muss eine weitere Spinumkehr erfolgen. Dies kann entweder durch weitere innere Umwandlung (**IC**) oder durch Phosphoreszenz (**P**) – die Abgabe von Energie mittels Photonen – geschehen. Da bei der Phosphoreszenz eine formell verbotene Spinumkehr durchlaufen wird, besitzt die Phosphoreszenz eine deutlich längere Lebensdauer im Gegensatz zur Fluoreszenz – 10^{-2} s bis zu mehreren Stunden.

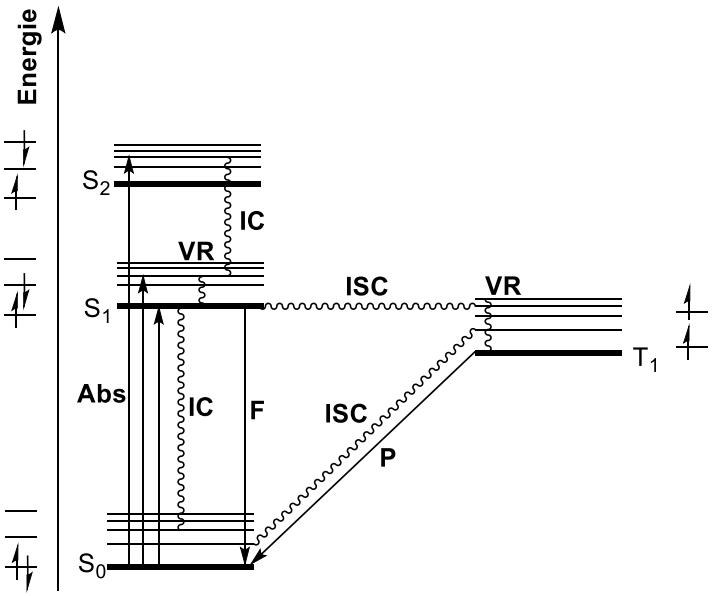


Abbildung 3: *Jabłoński-Diagramm.*[35,41]

Im Folgendem werden alle strahlenden und strahlungslosen Prozesse kurz zusammengefasst:

Strahlende Prozesse:

Fluoreszenz (**F**) ist eine Abgabe von Energie unter Emission von Photonen. Dabei geht der vibronische Grundzustand v_0 des ersten elektronischen S_1-Zustandes in ein Schwingungsniveau des Grundzustandes S_0 über. Das emittierte Licht weist eine *Stokes*-Verschiebung (engl. *Stokes Shift*, eine Rotverschiebung im Vergleich zur absorbierten Wellenlänge) auf. Dieser Prozess ist spinerlaubt und daher fluoreszieren Moleküle nur so lange, wie sie angeregt werden.

Phosphoreszenz (**P**) ist eine Abgabe von Energie unter Emission von Photonen. Der Unterschied zur Fluoreszenz ist, dass sich das Molekül bei der Phosphoreszenz im angeregten Triplett-Grundzustand befindet. Somit muss eine formell unerlaubte Spinumkehr in ein Energieniveau des Singulett-Grundzustandes erfolgen. Durch schwere Atome – etwa Iod – wird dieser Prozess wahrscheinlicher. Phosphoreszenz ist daher typischerweise ein langlebiger Prozess und hält auch nach Beendigung der Anregung an.

Strahlungslose Prozesse:

Vibronische Relaxation (**VR**) ist eine Desaktivierung mittels Wärmeabgabe von Schwingungsenergie und schließt sich bspw. an die Absorption, die innere Umwandlung (**IC**) und die Interkombination (**ISC**) an.

Innere Umwandlung (**IC**; engl. *Internal Conversion*) ist der Wechsel von einem angeregten Schwingungsgrundzustand in einen angeregten, nächst tieferliegendem Schwingungszustand mit gleicher Multiplizität. Anschließend kommt es zur vibronischen Relaxation in dessen Grundzustand.

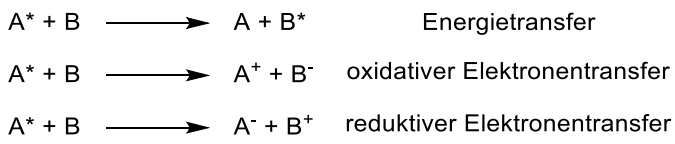
Interkombination (**ISC**, engl. *Intersystem crossing*) ist ein isoenergetischer Übergang zwischen zwei Zuständen mit unterschiedlicher Multiplizität, also ein formell verbotener Vorgang. Dabei wechselt das Molekül unter Spinumkehr vom Singulett-Grundzustand S_1 in einen angeregten

Triplett-Zutand T_1 (oder zurück). Anschließend fällt es durch vibronische Relaxation in den jeweiligen angeregten Grundzustand.

Bei den im *Jabłoński*-Diagramm dargestellten Prozessen liegt das *Grotthuß-Draper*-Gesetz zu Grunde. Es besagt, dass nur die elektromagnetische Strahlung photochemisch wirksam sein kann, die von einem Quantensystem aufgenommen wird.[42] Wird ein System mit der falschen Wellenlänge bestrahlt, kann es nicht für photochemische Reaktionen angeregt werden. Ebenso sagt das *Stark-Einstein*-Gesetz aus, dass jedes absorbierte Photon jeweils nur ein Molekül für photochemische Prozesse anregen kann.[43] Wird ein System mit zu geringer Lichtintensität – die Anzahl an Photonen pro Zeit und Fläche – bestrahlt, kann dies Auswirkung auf die Reaktionseffektivität haben. Somit sind sowohl die Wellenlänge als auch die Lichtintensität bedeutsam für das Durchführen von photochemischen Reaktionen. Reaktionen die auf energieärmeren Wellenlängen –wie etwa sichtbares Licht (ca. 400 bis 750 nm) – basieren, sind vom Sicherheitsaspekt damit deutlich bevorzugt. Da die meisten organischen Verbindungen im energiereichen *UV*-Bereich (ca. 100 bis 400 nm) absorbieren, ist der Einsatz von Photokatalysatoren für die meisten Reaktionen essenziell. Wie in Kapitel **6** besprochen, handelt es sich bei photokatalytischen Reaktionen um mindestens bimolekulare, wenn nicht multimolekulare, Prozesse.

4.3 Bimolekulare Prozesse

In einer Lösung mit unterschiedlichen Spezies (A und B bzw. energetisch angeregt A* und B*) besteht die Wahrscheinlichkeit, dass eine angeregte Spezies A* auf eine andere Spezies B trifft. Dabei kann es im Zuge der Desaktivierung der angeregten Spezies A* zu einem intermolekularen Energie– oder Elektronentransfer auf die Spezies B kommen. Die Wahrscheinlichkeit steigt hierbei unter anderem mit der Länge der Lebensdauer (≥ 10^{-9} s) des angeregten Zustandes von Spezies A^* (Schema 2).[39]



Schema 2: *Möglicher Energie- oder Elektronentransfer nach Anregung von Spezies A.*[39]

Solche bimolekularen Prozesse sind in der Photokatalyse von enormer Bedeutung. Erst durch diese Prozesse besteht die Möglichkeit, dass Licht chemische Prozesse bei Spezies initiiert, die kein Licht absorbieren. Anders ausgedrückt: Photoaktive Spezies A wird durch Licht angeregt. Diese absorbierte Energie wird auf die photoinaktive Spezies B übertragen. Anschließend wird Spezies B^* chemisch umgesetzt. Spezies A fungiert somit als Photokatalysator, mit welchem man Lichtenergie in chemischen Reaktionen nutzen kann. Beim Einsatz von Photokatalysatoren für Redoxreaktionen handelt es sich um photoinduzierte Elektronentransfers (**PET**, engl. *photoinduced electron transfer*). Beim **PET** werden in einem Photokatalysator durch Lichtabsorption Valenzelektronen angeregt.[44] Dieser angeregte Photokatalysator kann daraufhin mit einem weiteren Molekül Redoxprozesse eingehen. Wobei ein Redoxprozess die Übertragung von Elektronen von einem Donor auf einen Akzeptor ist. Also wird durch Licht der Transfer von Elektronen in die Wege geleitet.

4.4 Photokalysatoren

Um die Problematik mit dem Einsatz von ultraviolettem Licht zu umgehen, wird auf Photokatalysatoren, die im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums absorbieren, zurückgegriffen. Vorreiter unter diesen Photokatalysatoren waren Übergangsmetall-basierte Komplexe, wobei eine Vielzahl an Übergangsmetallen als redoxaktive Spezies eingesetzt werden können.[45] Ein Großteil hiervon basiert jedoch auf Ruthenium und Iridium mit Polypyridylliganden (vgl. Abbildung 4).

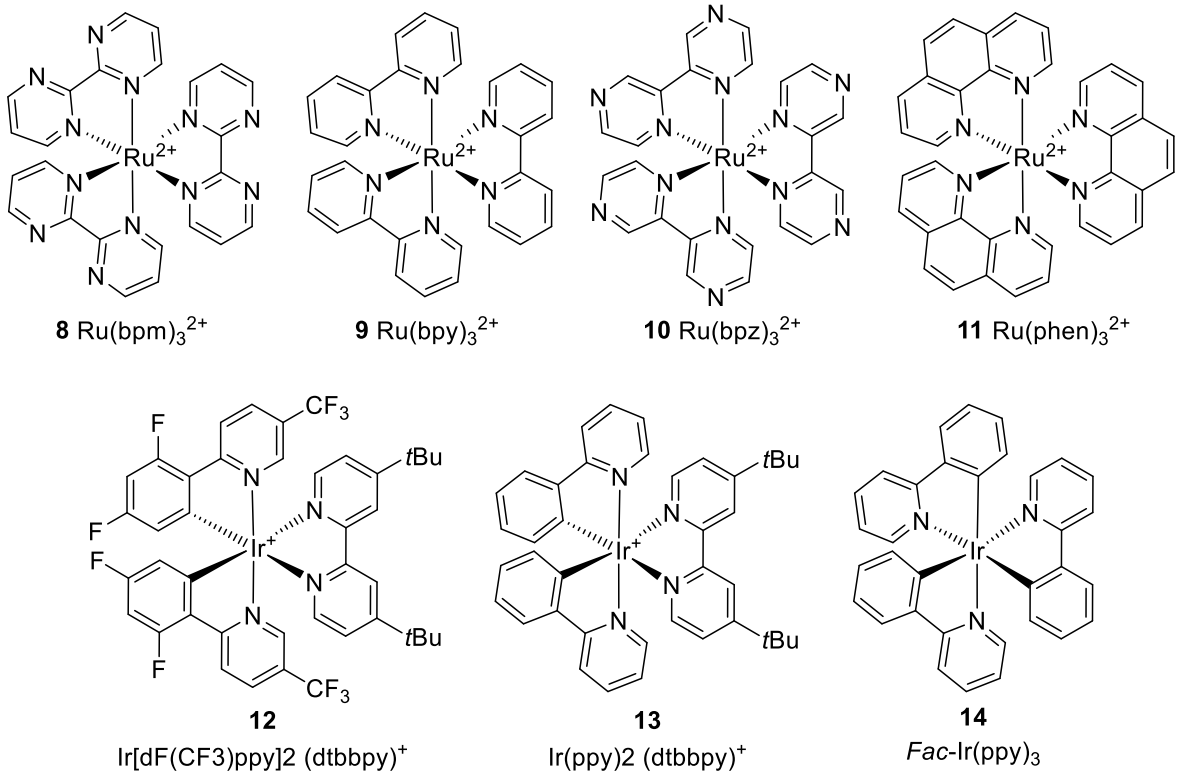
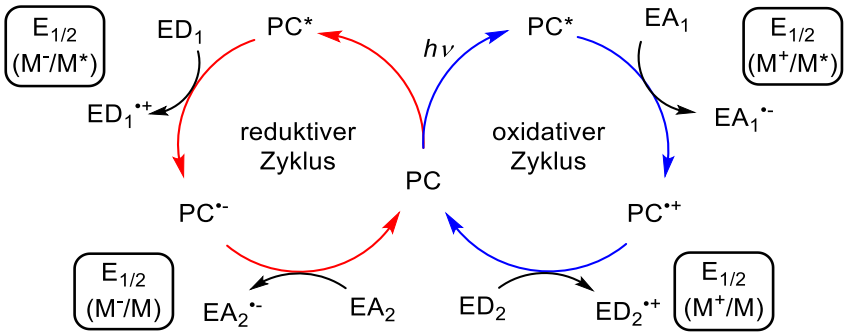


Abbildung 4: *Ruthenium- und Irridium-basierte Photoredox-Katalysatoren mit Polypyridylliganden.*[46]

Allgemein sind in der Photokatalyse unterschiedliche mechanistische Abläufe denkbar, wobei in Schema 3 sowohl der reduktive, als auch der oxidative Zyklus aufgezeigt werden.[47] Der erste Schritt in beiden Zyklen ist die Anregung des Photokatalysators PC durch das Bestrahlen mit Licht. Als nächstes oxidiert im reduktiven Zyklus (roter Zyklus) der angeregte Photokatalysator PC* einen Elektronendonor ED_1 *via* **SET**. Es entsteht Katalysator-Spezies $PC^{\cdot-}$ und die oxidierte Spezies $ED_1^{\cdot+}$. Durch einen weiteren, anschließenden **SET** auf einen Elektronenakzeptor EA_2 wird der Photokatalysator PC im Grundzustand erhalten, wobei die reduzierte Spezies $EA_2^{\cdot-}$ entsteht. Bei dem oxidativen Zyklus (blauer Zyklus) reduziert der angeregte Photokatalysator PC* zunächst mittels **SET** einen Elektronenakzeptor EA_1. Es entstehen die oxidierte Photokatalysator-Spezies $PC^{\cdot+}$ und $EA_1^{\cdot-}$. Im Anschluss oxidiert $PC^{\cdot+}$ einen Elektronendonor ED_2, wobei der Photokatalysator PC im Grundzustand und die oxidierte Spezies $ED_2^{\cdot+}$ erhalten werden.



Schema 3: *Reduktiver und oxidativer Photokatalysezyklus.*[47]

Ein besonderer Vorteil bei Photoredox-aktiven Übergangsmetall-Komplexen ist, dass sich durch den Einsatz unterschiedlicher bzw. modifizierbarer Liganden die elektrochemischen, sowie photophysikalischen Eigenschaften des Katalysators verändern lassen (vgl. Tabelle 2).[46] So lassen sich neben den Redoxpotentialen, unter anderem auch die Lebenszeit des angeregten Zustandes und die Absorptionsmaxima verändern. Folglich ist es prinzipiell möglich, durch geschicktes Ligandendesign die Eigenschaften des Katalysators für gewisse Reaktionen zu optimieren, ähnlich wie es auch in der klassischen thermischen Reaktionsführung der Fall ist.[48]

Tabelle 2: *Ruthenium- und Iridium-basierte Photokatalysatoren mit Polypyridylliganden.*[46]

Nr.	Photo katalysator	$E_{1/2}$ (M^+/M^*)[a] (V)	$E_{1/2}$ (M^*/M^-)[a] (V)	$E_{1/2}$ (M^+/M)[a] (V)	$E_{1/2}$ (M/M^-)[a] (V)	Lebens-zeit τ (ns)	Absorb-tion λ_{max} (nm)
1	$Ru(bpm)_3^{2}$ **8**	–0.21	+0.99	+.169	–0.91	131	454
2	$Ru(bpz)_3^{2+}$ **9**	–0.26	+1.45	+1.86	–0.80	740	443
3	$Ru(bpy)_3^{2+}$ **10**	–0.81	+0.77	+1.29	–1.33	1100	452
4	$Ru(phen)_3^{2+}$ **11**	–0.87	+0.82	+1.26	–1.36	500	422
5	$Ir[dF(CF_3)ppy]_2$ $(dtbbpy)^+$ **12**	–0.89	+1.21	+1.69	–1.37	2300	380
6	$Ir(ppy)_2$ $(dtbbpy)^+$ **13**	–0.96	+0.66	+1.21	–1.51	557	380
7	*Fac*-$Ir(ppy)_3$ **14**	–1.73	+0.31	+0.77	–2.19	1900	375

a) Potential gegen Kalomelelektrode (SCE, engl. *saturated calomel electrode*); $E_{1/2}$ (M^+/M^*) = Reduktionspotential des angeregten Zustandes. $E_{1/2}$ (M^*/M^-) = Oxidationspotential des angeregten Zustandes. $E_{1/2}$ (M^+/M) = Oxidationspotential der oxidierten Spezies. $E_{1/2}$ (M/M^-) = Reduktionspotential der reduzierten Spezies.

Bei Polypyridinliganden liegen die σ–Donororbitale bei den Stickstoffatomen und die delokalisierten π–Donor- und π^*–Akzeptororbitale in den aromatischen Ringen verteilt vor. So sind durch Anregung dieser Komplexe mittels Photonen folgende Übergänge möglich (Abbildung 5**A**): Durch das Anheben eines Elektrons aus dem π_M–Metallorbital ins angeregte π^*_L–Ligandorbital ergibt sich eine Metall-Ligand Ladungsübertragung (**MLCT**, engl. *metal-to-ligand charge transfer*). Wenn ein Elektron aus dem π_M– ins angeregte σ^*_M–Metallorbital angehoben wird ergibt sich ein metallzentrierter (**MC**, engl. *metal-centered*) angeregter Zustand. Die dritte Möglichkeit ist die ligandenzentrierte (**LC**, engl. *ligand-centered*) Anregung, bei der ein Elektron aus dem π_L– ins angeregte π^*_L–Ligandenorbital angehoben wird.[39] Alle drei Zustände haben eine unterschiedliche Anregungsenergie, womit es möglich ist diese

durch Bestrahlung mittels entsprechender Wellenlänge gezielt anzuregen. Und so kann gezielt nur der für die Reaktion gewünschte, redoxaktive Zustand angeregt werden, welcher dem Absorptionsmaximum entspricht.

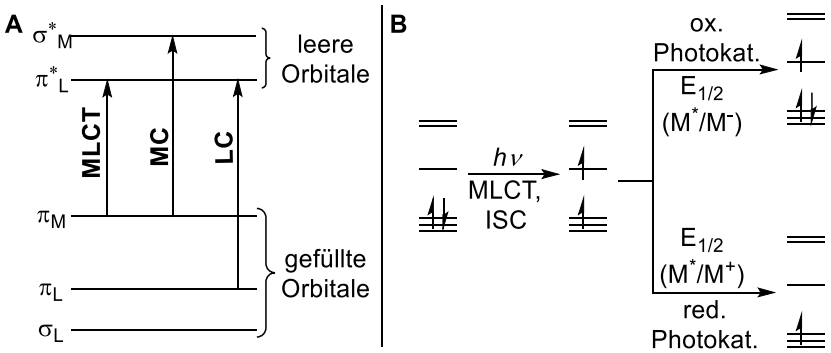


Abbildung 5: *Elektronenübergänge in Metallkomplexen als vereinfachtes Molekülorbitaldiagramm.*[39,46,48]

Wie in Tabelle 2 aufgeführt, ist bei Metallkomplex-basierten Photokatalysatoren prinzipiell sowohl ein reduktiver – $E_{1/2}$ (M^+/M^*)/$E_{1/2}$ (M^+/M) – als auch ein oxidativer – $E_{1/2}$ (M^*/M^-)/$E_{1/2}$ (M/M^-) – Reaktionspfad vorstellbar. Dabei wird zunächst durch Photonenanregung ein Elektron *via* **MLCT** aus dem HOMO des Metallorbitals in einen angeregten Zustand des π^*_n–Akzeptororbitals des Liganden angehoben. Dabei durchläuft das Metallzentrum eine **SET** zum M^{n+1}. Durch Relaxation *via* **ISC** wird das angeregte π^*_{T1} Ligandenorbital mit der niedrigsten Energie (LUMO) besetzt. Durch die verbotene Spinumkehr ist die Relaxation in den Grundzustand gehemmt und so besitzt dieser angeregte Zustand eine gewisse Lebenszeit. Dieser angeregte Zustand hat also im HOMO ein Elektron zu wenig und im LUMO ein Elektron (zu viel) besetzt, wodurch dieser zum reduktiven als auch oxidativen **SET** in der Lage ist (vgl. Abbildung 5**B**).[46,48]

In Hinblick auf ökonomische und ökologische Aspekte ist der Einsatz von (Übergangs)-Metallkomplexen als Photokatalysatoren nicht ideal. Das wachsende Bedürfnis nach immer mehr Produkten und damit die größere Notwendigkeit für Katalysatoren bewirkt einen Preisanstieg der Rohstoffe, insbesondere bei den Edelmetallen. Zum anderen belastet der Abbau dieser Edelmetalle die Umwelt und zerstört natürlichen Lebensraum. Daher handelt es sich bei Übergangsmetallkomplexen in der Regel um keine sonderlich günstigen, umweltfreundlichen und nachhaltigen Katalysatoren.[49] Hinzu kommen mögliche toxische Aspekte für Mensch und Umwelt. Infolgedessen sind alternative, organische Photokatalysatoren eine ökologischere und ökonomischere Lösung. Die photokatalytischen Eigenschaften von organischen Chromophoren sind schon viele Jahrzehnte bekannt und als solche im Einsatz.[28] Da es sich bei Chromophoren, die im sichtbaren Lichtspektrum angeregt werden, um sehr farbintensive Verbindungen handelt ist es nicht verwunderlich, dass organische Photokatalysatoren π–elektronenreiche Verbindungen sind (vgl. Abbildung 6).

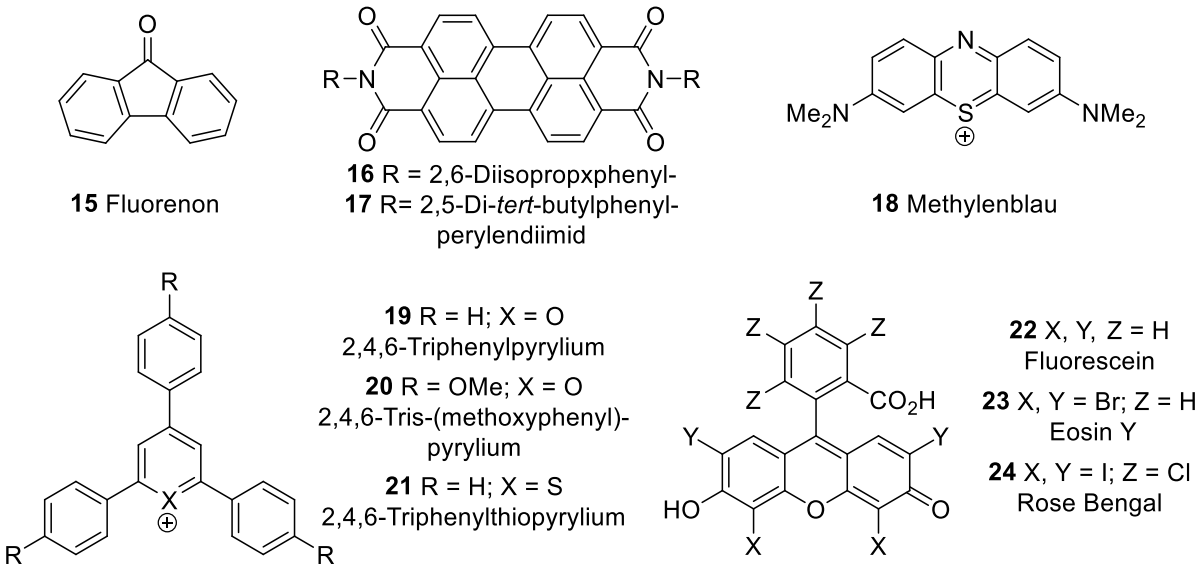
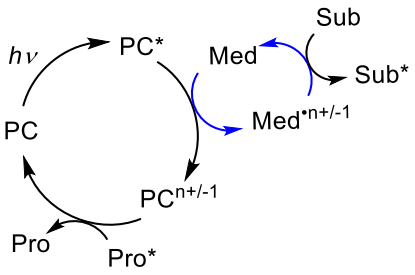


Abbildung 6: *Ausgewählte Beispiele organischer Photokatalysatoren.*[28]

Bei (Übergangs)-Metallkomplexen kann es nach Photoanregung sowohl zur Oxidation als auch zur Reduktion kommen, abhängig vom eingesetzten Substrat. Im Unterschied hierzu sind angeregte organische Photokatalysatoren entweder nur oxidativ oder reduktiv wirksam. Dies ist nicht substratabhängig, sondern hängt von dem angeregten E^*_{ox}- bzw. E^*_{red}-Zustand des Photokatalysators abhängig. Ist hierbei $E^*_{ox}(cat^{\cdot+}/cat^*) < 0$, dann ist der angeregte Zustand reduzierend. Wenn $E^*_{red}(cat^{\cdot-}/cat^*) > 0$, dann ist der angeregte Zustand oxidierend.[28]

Das allgemeine Schema der Redoxzyklen lässt sich jeweils etwas präzisieren: Neben dem Prozess des direkten **SET**, bei dem also der Elektronentransfer direkt mit den Substraten **Sub** abläuft, ist noch der Einsatz eines Mediators möglich.[50] Hierbei läuft mindestens ein Redoxprozess über einen Co-Katalysator oder ein Hilfsmediat **Med** (blauer Zyklus) ab (Schema 4). Der katalytische Zyklus wird durch die Bildung des Produkt **Pro** aus einem Produktintermediat **Pro*** mit dem oxidierten bzw. reduzierten Photokatalysators $\mathbf{PC^{n+/-1}}$ geschlossen.



Schema 4: *Photoredox-Zyklus mit Mediator.*[50]

Dabei kommen zwei Gründe für den Einsatz eines Redoxmediators in Frage:[50]

1. In einer Reaktion ist die direkte Reduktion/Oxidation des Substrates durch den Photokatalysator exergonisch, jedoch kinetisch gehemmt, was die Gesamtreaktion ineffektiv macht. Ein Mediator, der sowohl rasch mit dem Photokatalysator als auch dem Substrat reagiert, kann die Reaktionskinetik verbessern.

2. In einer Reaktion mit endergonischem **PET**, da selbst bei endergonischen **SET** zwischen $RM^{\cdot+}$ und Substrat die Reaktion über einen Mediator kinetisch bevorzugt ist. Dies ist darin begründet, dass sich der Redoxmediator $RM^{\cdot+}$ im Grundzustand befindet und daher eine längere Lebensdauer als der angeregte Photokatalysator PC^{*} besitzt.

Um Reaktionen besser zu verstehen bzw. sie zu optimieren, ist eine Mechanismusaufklärung von fundamentaler Bedeutung. Etwa ob die Reaktion einen reduktiven oder oxidativen Zyklus hat oder etwa der Einsatz eines Mediators sinnvoll wäre.

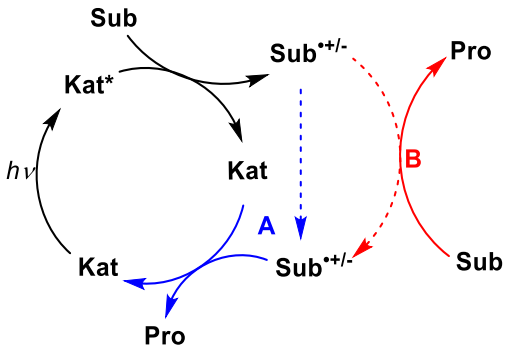
4.5 Möglichkeiten zur Aufklärung mechanistischer Aspekte

Den mechanistischen Ablauf einer Reaktion zu verstehen ist nicht nur sinnvoll zur Befriedigung der wissenschaftlichen Neugierde, sondern kann auch bei der Entwicklung oder Optimierung einer Reaktion hilfreich sein. Unter anderem mit Hinblick auf den Einsatz eines speziellen Katalysators, um das eingesetzte Substrat aktivieren zu können. Dies ist bedeutungsvoll, weil zum Aktivieren ein Redoxpotential in einem geeigneten Bereich benötigt wird. Ebenso sind mechanistische Studien wichtig, um die Art des Reaktionszyklus aufzuklären. So kann untersucht werden, auf welches Substrat der Energietransfer im ersten Schritt abläuft. In der Photokatalyse werden hierzu gerne Fluoreszenzauslöschungsexperimente herangezogen. Diese eigenen sich dazu, um die Frage des ersten Elektronentransfers vom angeregten Katalysator auf das Substrat zu erörtern. Mit der *Stern-Volmer*-Gleichung lassen sich Fluoreszenzauslöschungsexperimente darstellen:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[Q] = 1 + k_q \tau_0 [Q] \qquad [4]$$

In der *Stern-Volmer*-Gleichung wird die Fluoreszenzintensität des Fluorophors in Abwesenheit des Quenchers ($\mathbf{I_0}$) ins Verhältnis zur Fluoreszenz des Fluorophors in Anwesenheit eines Quenchers (**I**) gesetzt. Dieses Verhältnis entspricht der Summe aus eins und dem Produkt aus der *Stern-Volmer*-Konstante ($\mathbf{K_{SV}}$) und der Konzentration des Quenchers (**[Q]**). Wobei die *Stern-Volmer*-Konstante das Produkt aus der Geschwindigkeitskonstante des Quenchers ($\mathbf{k_q}$) und der Lebensdauer des angeregten Zustandes in Abwesenheit eines Quenchers ($\boldsymbol{\tau_0}$) ist. Als Quencher wird hierbei das Substrat definiert, auf das die Energieübertragung des angeregten Photokatalysators stattfindet. Wird nach Umstellung der Gleichung der Term $\mathbf{I_0/I - 1}$ gegen die Konzentration des Quenchers **[Q]** aufgetragen ergibt sich ein einfacher linearer Zusammenhang mit $\mathbf{K_{SV}}$ als Steigung. Im Umkehrschluss lässt sich die *Stern-Volmer*-Konstante durch das Auftragen von Messungen von $\mathbf{I_0}$ und **I** bei verschiedenen bekannten Konzentrationen des Quenchers **[Q]** mittels linearer Regression bestimmen.

Neben einer tatsächlich katalysierten Reaktion existiert noch die Katalysator-induzierte Reaktion. Bei der katalysierten Reaktion ist der Katalysezyklus geschlossen. D.h. dass ein **SET** vom angeregten Katalysator **Kat*** auf das Substrat **Sub** erfolgt. Durch weitere Reaktionsschritte bildet sich eine Redox-Spezies des Produkts $\mathbf{Pro}^{\cdot+/-}$, welche anschließend durch einen weiteren **SET** den Katalysator **Kat** im Grundzustand generiert. Die Redox-Spezies $\mathbf{Pro}^{\cdot+/-}$ selbst bildet dadurch das finale Produkt **Pro** (Schema 5**A**, blauer Zyklus). Bei der katalysatorinduzierten Reaktion hingegen wird ein Elektron von der Redox-Spezies des Substrates $\mathbf{Sub}^{\cdot+/-}$, nach **SET** vom angeregten Katalysator **Kat**, auf ein unaktiviertes Substratmolekül transferiert. Es erfolgt also eine radikalische Kettenfortsetzung ohne weiteren Einsatz des Katalysators **Kat** (Schema 5**B**, roter Zyklus).[51–54]



Schema 5: *Vergleich zwischen geschlossenem Katalysezyklus* ***A*** *und katalyseinduziertem Zyklus* ***B****.*[52]

In der Realität handelt es sich meistens um eine mehr oder minder große Mischform aus beiden Prozessen, bei der einer der beiden Reaktionswege dominiert. Um jedoch zu bestimmen welche Rolle der eingesetzte Katalysator, nämlich ob eine vollständige katalytische oder nur eine induzierende Rolle, tatsächlich spielt, lässt sich dies mittels Messung der Quantenausbeute **Φ** aussagen:[53,52,55,54,51]

$$\Phi = \frac{Anzahl\ der\ eintretenden\ Ereignisse\ (Ausbeute)}{Photonenfluss \cdot Bestrahlungsdauer \cdot absorbiertes\ Licht} \quad [5]$$

In Worten ausgedrückt sagt der Wert **Φ** aus, wie viele Moleküle Produkt pro absorbiertem Photon entstehen. Bei einem Wert von **Φ** ≤ 1 spricht dies für einen katalytischen Prozess, wobei ein Wert von **Φ** = 1 bedeutet, dass jedes vom Photokatalysator absorbierte Photon zu einem Äquivalent Produkt führt. Anders ausgedrückt entspricht dies einer Effektivität des Katalysators von 100 %. Je größer der Wert **Φ** ≥ 1 wird umso stärker spielen radikalische Kettenreaktionen eine Rolle. Bei einem Wert **Φ** >> 1 handelt es sich um eine Katalysator-induzierte Reaktion.

Wie vorrausgehend aufgeführt, bestehen photokatalytische Prozesse aus **SET**. Also aus Radikalprozessen, wodurch sowohl ein geschlossener Katalysezyklus, als auch eine radikalische Kettenfortsetzung denkbar sind.

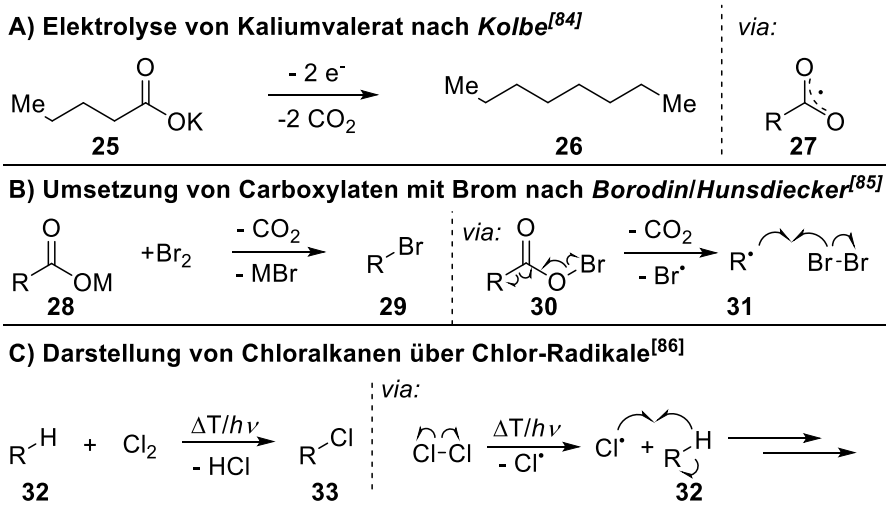
5 Radikalchemie

5.1 Allgemeines

Radikale sind meist hochreaktive Atome oder Moleküle, die zumindest ein ungepaartes Valenzelektron besitzen. Das Prinzip von radikalischen Prozessen spielt in unzähligen biologischen Prozessen eine enorme Rolle. Bspw. sind reaktive Sauerstoff-Spezies (**ROS**, engl. *reactive oxygen species*) essenzielle Radikale, die zur Abwehr von Viren oder Bakterien produziert werden[56] oder aber bei der Zellatmung als Nebenprodukte in den Mitochondrien entstehen.[57] Radikale sind ebenso für oxidativen Stress verantwortlich, welcher eine Rolle in der Apoptose, dem Zelltod,[58] spielt und dadurch unter anderem für eine ganze Reihe an chronischen[59] und neurodegenerativen[60] Erkrankungen diskutiert wird.[61] Jedoch konnte im Widerspruch hierzu an Modellorganismen auch gezeigt werden, dass durch **ROS** eine erweiterte Lebenserwartung – nämlich durch Unterdrücken des Zellalterns – auftritt.[62a,61,62b] Da Radikale solch eine fundamentale Rolle in der Natur spielen, ist es nicht verwunderlich, dass sie auch in der Chemie Interesse geweckt haben.

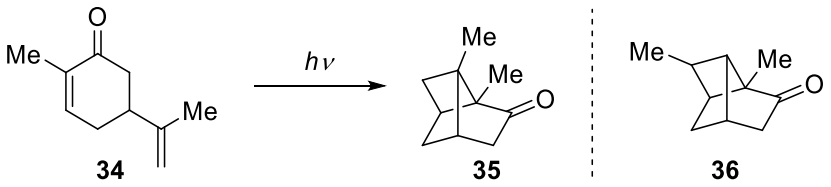
5.2 Anwendung von Radikalen in der Chemie

Bereits im Jahre 1990 wurde durch die Entdeckung des stabilen Triphenylmethylradikals von *Gomberg* Pionierarbeit auf dem Gebiet der Radikalchemie in der organischen Chemie betrieben.[63] Im Bereich der Polymer-[64a,65,64b], physikalischen[66] und auch organischen[67] Chemie ist Radikalchemie ein bedeutsames Themengebiet.[68] Seit etwas mehr als der letzten Dekade erlebt sie eine Renaissance in der präparativen Chemie.[69] Gerade weil viele Radikalspezies eher „ungeduldige“[53] Reaktanden sind, haben sie sich in vielen Fachrichtungen mit Syntheseprozessen bewährt und etabliert. In der Totalsynthese von Naturstoffen[70a,71,72,22,70b], der medizinischen[71,73] sowie der Prozesschemie[74] und nicht zuletzt in prinzipiell ökologischeren Reaktionführungen[21], wie in der Elektro-[75] bzw. Photo(redox)chemie[76,77], kommen radikalchemische Reaktionswege zum Einsatz. Dabei kann eine Vielfalt unterschiedlicher Elemente, bspw. Halogene[78], Sauerstoff[65,79], Schwefel[76,80], Kohlenstoff[71,81] oder Stickstoff,[82,83] als Radikalzentrum fungieren. Bereits Mitte des 19. Jahrhunderts wurde die erste Radikalreaktion von *Kolbe* entdeckt. Bei der nach ihm benannten *Kolbe*-Elektrolyse werden Salze der Carbonsäuren, sogenannte Carboxylate, mittels elektrischen Stroms oxidiert.[84] Bei der *Kolbe*-Elektrolyse entsteht aus dem Carboxylat zunächst das Carboxylradikal. Dieses decarboxyliert und bildet anschließend das entsprechende Alkylradikal, welches zum Dimer rekombiniert (vgl. Schema 6**A**). Wenige Jahre darauf wurde von *Borodin* eine auf Silber-, Quecksilber- oder Thalliumcarboxylaten basierende, decarboxylierende Halogenierung entdeckt, die von dem Ehepaar *Hunsdiecker* weiterentwickelt wurde (vgl. Schema 6**B**).[85] Bei der Reaktion entstehen unter CO_2-Entwicklung die entsprechenden halogenierten Kohlenwasserstoffe. Der Reaktionsmechanismus ist hierbei vergleichbar mit der *Kolbe*-Elektrolyse, der ebenfalls über ein Carboxyl- und anschließend über ein Kohlenstoffradikal verläuft. Da durch das Anfallen stöchiometrischer Mengen Abfallstoffe, wie etwa Schwermetallsalze, die Atomökonomie stark verringert, wird diese Reaktion zur Darstellung von halogenierten Kohlenwasserstoffen industriell nicht durchgeführt. Stattdessen werden Halogenalkane unter anderem über radikalische Substitution bei hohen Reaktionstemperaturen großtechnisch gewonnen (vgl. Schema 6**C**).[86] *Dumas* beschrieb zuerst eine radikalische Reaktion von Chlorgas auf Essigsäure oder Kerzenwachs.[31] Dieses hier beobachtete Prinzip der Photohalogenierung von Kohlenwasserstoffen bietet eine alternative Möglichkeit der Reaktionsführung. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur ab und eignet sich zur Darstellung von Halogenorganylen. Dabei kann Chlor[87] und Brom[88] bzw. *N*–Bromsuccinimid[89] eingesetzt werden, wobei der Einsatz von Brom-Spezies für den industriellen Einsatz zu kostspielig ist[90] (vgl. Schema 6**C**). Bei dieser Reaktion entsteht mittels *UV*-Strahlung durch homolytische Bindungsspaltung das Halogenradikal, welches durch Protonenabstraktion (**HAT**, engl. *hydrogen atom transfer*) ein Kohlenstoffradikal generiert. Dieses rekombiniert anschließend mit einem weiteren Halogenradikal. Statt *UV*-Strahlung ist auch der Einsatz von γ–Strahlung zum Radikalkettenstart möglich.[91]



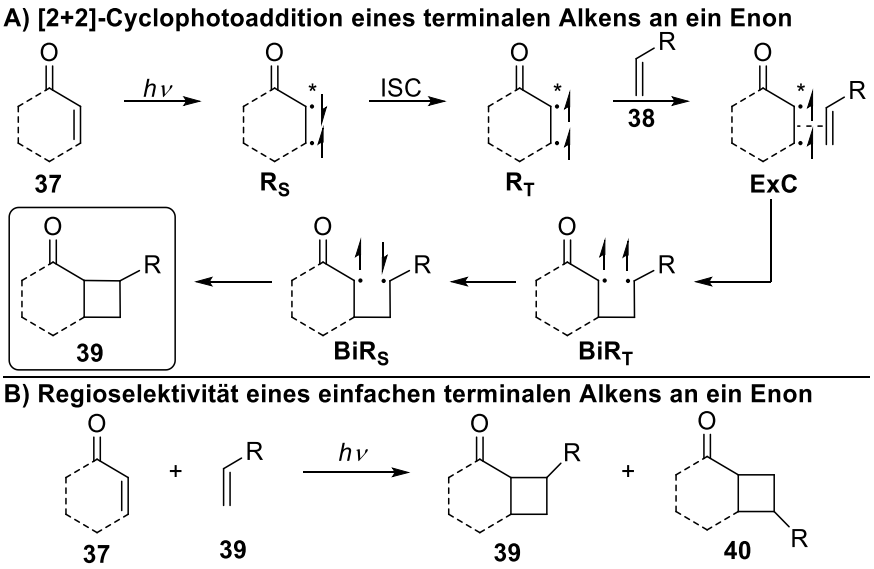
***Schema 6**: Frühe Beispiele für radikalische Reaktionen.*

Neben der bereits erwähnten *Paterno-Büchi*-Reaktion sind *UV*-induzierte Photocycloadditionen weit verbreitet und nicht zuletzt in der Naturstoffsynthese eine nützliche Methode.[22,72] 1908 beobachteten *Ciamician* und *Silber*[92] eine intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition von *Carvon* zum entsprechenden Carvoncamphor (vgl. Schema 7). Später wurde diese [2+2]-Photocycloaddition von *Büchi* und *Goldman* gezielt hergestellt[93] und von *Meinwald* und *Schneider* optimiert[94], wobei sich selektiv das Regioisomer **A** bildet.



***Schema 7:** [2+2]-Photocycloaddition von Carvon. Regioisomer **36** entsteht nicht.[22]*

Der Mechanismus der Photoanregung von Enonen **37** wird in Schema 8**A** näher illustriert. Durch Absorption von Strahlung entsteht durch homolytische C–C-π–Bindungspaltung ein Diradikal $\mathbf{R_S}$. Dieser angeregte Singulett-Zustand geht *via* **ISC** in den angeregten Triplett-Zustand $\mathbf{R_T}$ über. Dabei durchläuft das Radikal eine formal verbotene Spinumkehr und ist dadurch langlebiger. Mit einem Alken **38** bildet dieser einen Exciplex **ExC** – einen angeregten Komplex (engl. *excited complex*) – der in ein Triplett-1,4-Biradikal $\mathbf{BiR_T}$ übergeht. Über das Singulett 1,4-Biradikal $\mathbf{BiR_S}$ als Intermediat entsteht, durch anschließende Spinumkehr, das jeweilige Cyclobutan **39**. Im einfachsten Fall, nämlich durch die Addtion eines einfachen, terminalen Alkens **38**, ist prinzipiell die Bildung von zwei Regioisomeren möglich. Die eine Möglichkeit ist die Kopf-Kopf-Addition **39** (engl. *head-to-head*), die andere Möglichkeit ist die Kopf-Schwanz-Adition **40** (engl. *head-to-tail*) (vgl. Schema 8**B**).[22,95]

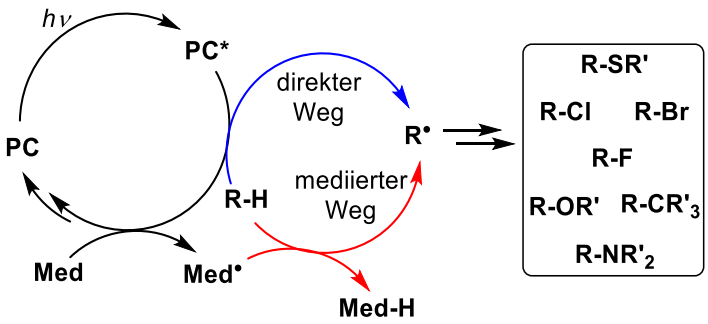


Schema 8: *Mechanismus einer [2+2]-Cycloaddition eines terminales Alkens an ein Enon.*[22]

Ebenso wurden neben der [2+2]-[96] auch eine Reihe an [3+2]-[97], [4+2]-[98], [4+3]-[99] und [4+4]-Photocyclisierungen[100] etabliert. Bei Prozessen, in denen die Reaktanten direkt durch Licht angeregt werden, kommt energiereiche *UV*-Strahlung zum Einsatz. Da der Einsatz durch energiereiche Strahlung mit einem gewissen Gefahrenpotential einhergeht,[101] ist der Einsatz von Licht im sichtbaren Spektrum eine bessere Alternative.

5.3 Radikalerzeugung in der Photochemie

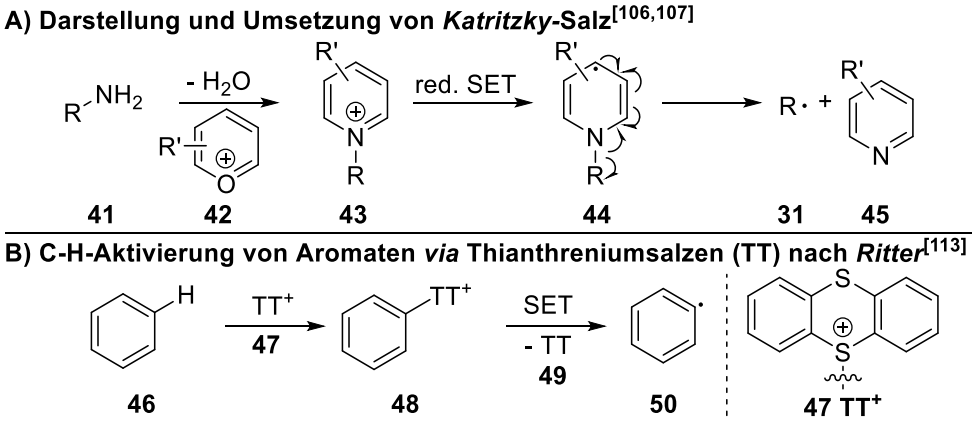
Da viele organische Verbindungen nur im *UV*-Lichtspektrum absorbieren, wird in der Photochemie infolgedessen auf den Einsatz von Photokatalysatoren zurückgegriffen.[46,28,102] Wie bereits in Kapitel **4.4** erläutert handelt es sich bei photokatalytischen Prozessen oftmals um einen **SET**, wobei Radikal-Spezies als Intermediate generiert werden. Eine der elegantesten Varianten ist die Abstraktion eines Protons **HAT** (engl. *hydrogen atom transfer*) zur Aktivierung von Substraten R–H, da diese Reaktionsweise keine vorfunktionalisierten Substrate benötig.[103,104] Dabei wird entweder direkt durch einen geeigneten Photokatalysator **PC** (blauer Reaktionspfad) oder indirekt durch einen Mediator **Med** (roter Reaktionspfad) radikalisch ein Proton vom Substrat abstrahiert. Das so entstehende Radikalintermediat **R·** steht zur Weiterfunktionalisierung bereit (vgl. Schema 9).



Schema 9: *Mögliche Reaktionsmechanismen für eine Wasserstoff-Abstraktion.*[104]

Jedoch ist es oft notwendig auf vorfunktionalisierte Ausgangsmaterialien zurückzugreifen, da die Aktivierung einer R–H-Bindung nicht immer an der gewünschten Stelle am reaktivsten bzw.

möglich ist. Um eine regioselektive Reaktivität zu erreichen, wird häufig auf Abgangsgruppen **LG** (engl. *leaving group*) zurückgegriffen. Diese **LG** lassen sich durch einen Redoxprozess abspalten. Das entsprechende Substrat bildet so ein radikalisches Intermediat, das weiterfunktionalisiert wird. Hierzu sind unzählige Beispiele mit einer Vielzahl an Abgangsgruppen in der Literatur beschrieben.[28,46,102,105] Besonders geeignet sind Abgangsgruppen, die sich mild und selektiv herstellen lassen und dazu ein niedriges Redoxpotential besitzen. Eine dieser Abgangsgruppen sind die nach *Alan Katritzky* benannten *Katritzky* Salze **43**. Dabei handelt es sich um substituierte Pyridinium-Salze, bei denen sich durch einen reduktiven **SET** eine homolytische N–R-Bindungsspaltung erzielen lässt.[106,107] Diese können aus primären Aminen **41** und den entsprechenden Pyrylium-Salzen **42** hergestellt werden. Was in der Reaktionsbilanz, wenn man von dem Amin als Ausgangsmaterialien ausgeht, zu einer deaminativen, reduktiven Kupplung führt (vgl. Schema 10**A**). Auf diesem Weg lassen sich Kohlenstoff-[108], Sauerstoff-[109] und Stickstoffradikale[110,111] **31** für weiterführende Reaktionen generieren. Die Möglichkeit auf diese Weise Arylradikale **50** zu generieren ist bisweilen nicht gelungen.[107] Jedoch hat *Tobias Ritter* genau hierfür das Potential der Sulfonium-Salzen **48** erkannt. Schon Ende des 20. Jahrhunderts bekannt,[112] eignen sie sich für eine milde und selektive Methode der C–H-Aktivierung. Sie eignet sich im Einsatz als weiterführender Folgeschritt in mehrstufigen Syntheserouten, auch mittels photokatalytischer Reaktionsführung(vgl. Schema 10**B**).[113]



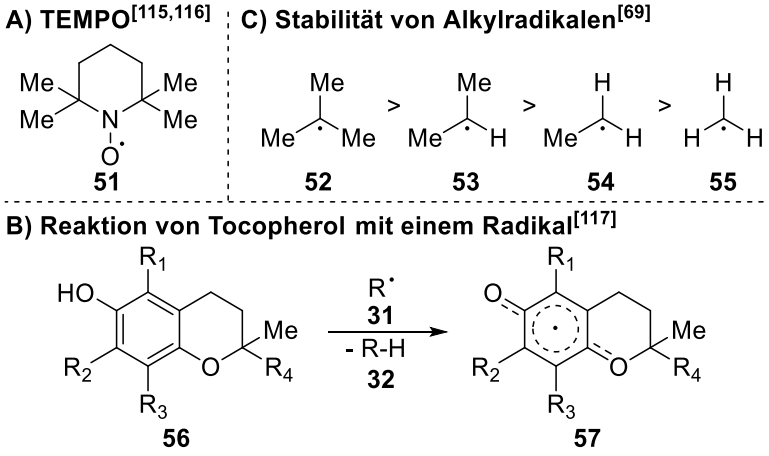
Schema 10: *Radikalbildung unter Spaltung von Pyridin (**A**) oder Thianthren (**B**).*

In der Radikalchemie wird die Reaktionsfreudigkeit von Radikalen genutzt, allerdings sollten diese auch eine begrenzte Stabilität aufweisen. Dies ist zum einen bedeutsam, damit die Energie zum Generieren dieser Radikale nicht zu groß ist. Zum anderen muss für effiziente chemische Reaktionen die Selektivität für die gewünschte Reaktion gegeben sein, da es ansonsten zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen kann.

5.4 Faktoren für die Lebensdauer von Radikalen

Auch wenn die meisten Radikale unstabil und dadurch sehr reaktionsfreudig sind, gibt es Faktoren, die auf die Lebensdauer von Radikalen positiven Einfluss nehmen.[114] Sterische Hinderung oder Elektronen-Delokalisierung spielen eine Rolle. Ein bekanntes Beispiel für ein stabiles Radikal aufgrund von sterischen Aspekten ist (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO) **51**. Es ist so stabil, dass es in seiner Radikalform kommerziell erhältlich ist (vgl. Schema 11**A**).[115,116] Ein Maß für die Stabilität kann in der Eigenschaft des Substrates als H˙-Donor zu fungieren ermittelt werden. Anders ausgedrückt ist die R–H-Bindung bei stabileren

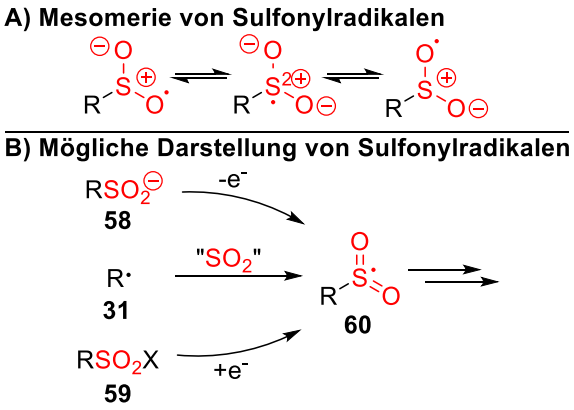
Radikalen schwächer. Darauf beruhen auch die Eigenschaften von Antioxidantien, wie Tocopherol (Vitamin E) **56**, die natürliche Radikalfänger darstellen (vgl. Schema 11**B**). Die O–H-Bindungdissoziationsenergie beträgt bei Tocopherol 323 kJ/mol und ist somit annähernd 10 % geringer im Vergleich zu den meisten Phenolen.[117] Dieses mesomeriestabilisierte Radikal **57** ist recht unreaktiv und kann durch einen H-Donor, wie Ascorbinsäure (Vitamin C), wieder zu Tocopherol **56** reduziert werden.[118] Unter der Delokalisierung wird die Bildung von einer oder mehreren Mesomeren verstanden, also die Verteilung von Elektronen über mehrere Atome in einem Molekül.[119] So lässt sich auch ein Elektronendefizit stabilisieren. Vor allem tritt dies in der räumlichen Nähe von elektronendonierenden (bspw. Hydroxy-, Ethergruppen, benachbarten Alkenen und Aminen) oder elektronenakzeptierenden (bspw. Keto- oder Nitrilgruppen) Funktionalitäten auf.[115] Ebenso können Radikale durch Hyperkonjugation stabilisiert werden. Durch Wechselwirkung der σ–C–H-Bindung in das teilweise leere Radikalorbital wird dieses gestärkt.[69] Dieser Effekt steigt mit zunehmender Zahl an Resten am Radikalzentrum **52**–**55**, wobei er dennoch schwächer ist als die vorherig genannte Delokalisierung (vgl. Schema 11**C**).



***Schema 11**: Stabilität ausgewählter Radikale.*

An dieser Stelle sind Stickstoffradikale als Sonderfall zu nennen. Stickstoffradikale sind ein nennenswertes Element zum Aufbau Stickstoff-haltiger Verbindungen.[120,83] Jedoch sind die Eigenschaften von Stickstoff-basierten Radikalen nicht direkt mit Kohlenstoff-basierten Radikalen vergleichbar. Dies ist mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff begründet.[121] Stabilisierende oder destabilisierende Effekte der beiden Reste am Aminradikal **R´R´´N·** interagieren nicht nur mit dem einfachbesetzten Radikalorbital, sondern ebenso mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff. Diese Wechselwirkung ist auch von der Interaktion des freien Elektronenpaares mit der Umgebung – bspw. Lösungsmitteleffekte bzw. pH–Wert – abhängig. Daher sind Reaktionen mit Stickstoff-basierten Radikalen wesentlich schwieriger zu steuern.

Wenn man dagegen ein Alkylradikal mit einem alkylischen Sulfonylradikal vergleicht, ist das Sulfonylradikal bevorzugt. Dies liegt an der Stabilisation über Mesomerie des Radikals, welches sich über die ganze Sulfonylfunktionalität, also zwischen O–S-O, verteilt (vgl. Schema 12**A**).[122,123] Daher können Sulfinate[124–126] und Sulfonsäurehalogenide[127,126] unter relativ milden Reaktionsbedingungen über einen **SET** zu Sulfonylradikalen **60** umgesetzt und anschließend für weitere Transformationen eingesetzt werden (vgl. Schema 12**B**). Auch *in situ* generierte Radikale lassen sich mit Schwefeldioxid über die Bildung von Sulfonylradikalen stabilisieren.



Schema 12: *Mesomeriestabilisierung und Darstellungsmöglichkeit von Sulfonylradikalen.*[122,123]

In diesem Zusammenhang stellen Multikomponentenreaktionen (**MCR**, engl. *multi component reactions*) eine äußerst elegante Methode dar, um ein *in situ* generiertes Kohlenstoffradikal mit Schwefeldioxid abzufangen und anschließend weiter zu funktionalisieren. Dies ist darin begründet, dass **MCR**s enorm begünstigte Reaktionsmethoden darstellen, weil hierdurch Arbeitsschritte und -zeit gespart werden und die Atomökonomie verbessert wird.[128] Vor allem in Verbindung mit nachhaltigeren Synthesewegen kann eine **MCR** als zukunftweisende Reaktionsart gesehen werden. Nicht zuletzt seit der Einführung von geeigneten, leicht handhabbaren SO_2-Suggatoren, wie etwa das von *Willis* etablierte 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-bis(schwefeldioxid) Addukt DABCO·2SO_2[129], wächst die Anzahl von **MCR**s zur Darstellung von Sulfon-Derivaten.

6 Schwefeldioxid

Bei Schwefeldioxid handelt es sich um ein farbloses, stechend riechendes, toxisches, nicht brennbares, korrosives und umweltschädliches Gas.[130,131] Es ist selbst leicht in Wasser und polaren Lösungsmitteln löslich. Durch seine antibakteriellen und –mykotischen Eigenschaften wurde es bereits in der Antike zur Desinfektion von Häusern und Weinbehältern genutzt.[132] Bis zum heutigen Tag findet es Einsatz als Konservierungsmittel E220 in der Lebensmittelindustrie.[133] Durch das Verlangsamen von Oxidationsprozessen bleiben Lebensmittel länger frisch und verfärben sich nicht. Jedoch können manche Menschen gesundheitlich empfindlich auf Schwefeldioxid reagieren. Darüber hinaus zerstört es das für den Stoffwechsel lebensnotwendige Vitamin B1.[134] Trotz alledem fungiert es in Säugetieren als eines von bis zu diesem Zeitpunkt vier bekannten Gasotransmittern (ein unter Standardbedingung gasförmiger Neurotransmitter).[135] Schwefeldioxid ist aber ebenfalls an einem großen Teil des sauren Regens verantwortlich,[136] wie etwa in den 1970er Jahren im „Schwefeldreieck“ zwischen Dresden, Prag und Krakau.[130] Auf natürliche Weise wird es durch Eruptionen von Vulkanen freigesetzt[137], jedoch ist der größte Teil menschlichen Ursprungs, etwa durch industrielle Prozesse, wie das Verbrennen von fossilen Brennstoffen mit Schwefelverunreinigungen.[138–140] Zur technischen Darstellung im Multimillionentonnenmaßstab wird entweder Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff verbrannt oder Schwefelerze abgeröstet.[138] Der Großteil wird zur industriellen Darstellung von Schwefelsäure mittels Kontaktverfahren eingesetzt.[141] Darüber hinaus findet Schwefeldioxid Einsatz beim Bleichen von Papier und Kleidung, bei der Gipsproduktion, Wasser- und Abfallaufbereitung, Erzraffination und bei der Sulfonierung von Öl und Aromaten.[133] Ebenso

gibt es in der organischen Synthese breite Anwendungsgebiete.[139,76,142,143] Es besitzt einen relativ hohen Siedepunkt von –10 °C, einen niedrigen Dampfdruck von 3.3 bar bei 20 °C und eine hohe Verdampfungsenthalpie von ~24.9 kJ mol^{-1}.[144] So lässt es sich leicht im flüssigen Aggregatzustand handhaben und auch als Lösungsmittel einsetzen.[145–147,143] Durch das große Dipolmoment von 1.61 D[148] lassen sich sowohl anorganischer wie auch organische Salze in Schwefeldioxid lösen.[141] Der Preis pro kg Gas der hohen Reinheit von 99,98 % (≤ 50 ppm Wassergehalt) beträgt ~5 EUR. Im Vergleich zu vielen herkömmlichen Lösungsmitteln ist dies relativ preiswerte.[146] Ebenso lässt es sich gut mit Nukleophilen[145], Radikalen[76] oder in Kreuzkupplungen[149] umsetzen.[150] Diese amphotere Reaktivität lässt sich mit den zwei mesomeren Grenzstrukturen des Moleküls gut verdeutlichen (vgl. Abbildung 7**A**). Dabei sind die maßgebenden Grenzorbitale das σ^*_π– und das π^*–MO (vgl. Abbildung 7**B**).[140,141]

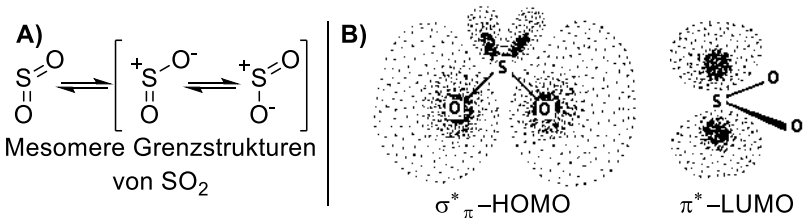


Abbildung 7: *Grenzstrukturen (**A**) und Molekülorbitale (**B**) von Schwefeldioxid.[141]*

Chemie ist eine empirische Wissenschaft und die oben genannten Eigenschaften wurden mit Modellen und Hypothesen versucht zu erklären. Bspw. kann definitionsgemäß dem VSEPR-Modell erklärt werden, dass Schwefeldioxid gewinkelt ist. Der Winkel beträgt 119,5° und somit entspricht dies einem sp^2-Hybridorbital des Schwefelatoms.[141] Mit einer kurzen Bindungslänge von 143 pm und einer Dissoziationsenergie von 552 kJ mol^{-1} entsprechen die beiden S–O-Bindungen einer Doppelbindung. Das ist sowohl auf kovalente als auch ionische Bindungsanteile zurückzuführen. Bei der π–Bindung handelt es sich um eine delokalisierte Mehrzentrenbindung (3-Zentren-4-Elektronen-Bindung). In diesem Fall handelt es sich um eine hypervalente Schwefel-Spezies, da mit dem freien ungebunden Elektronenpaar (engl. *lone-pair*) die Bindigkeit von vier überschritten ist.[140]

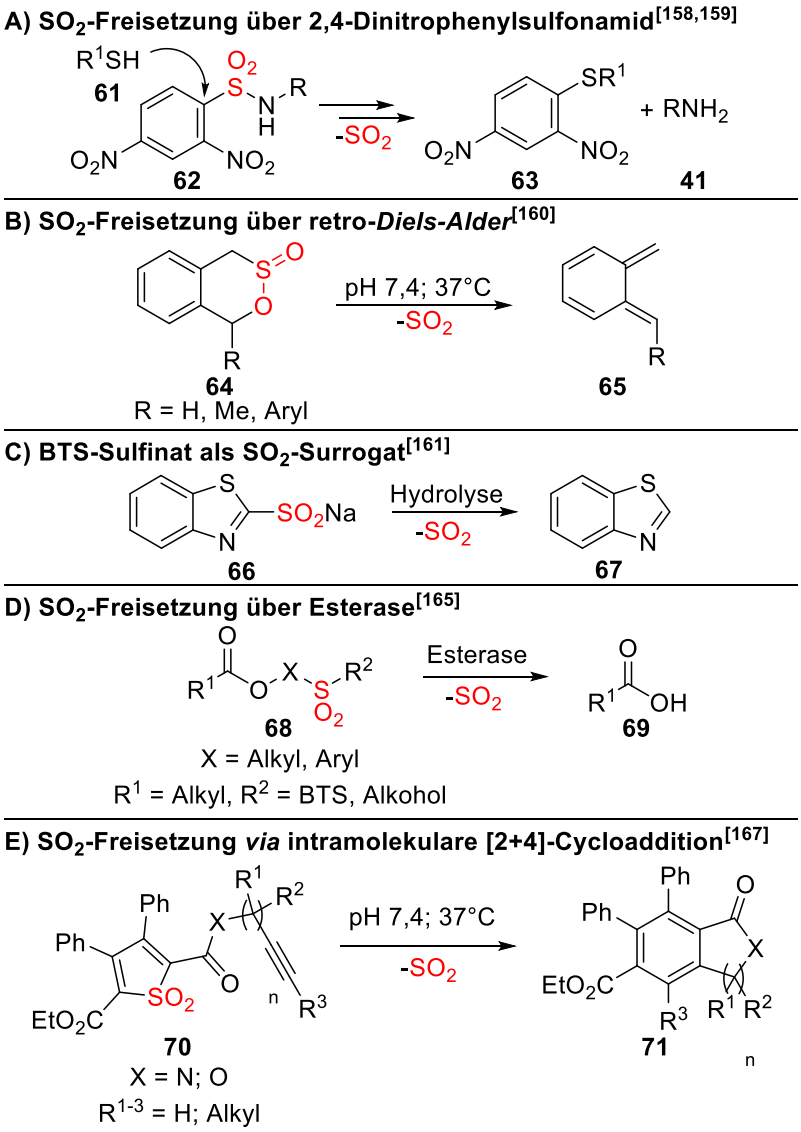
7 SO_2-Surrogate

7.1 Allgemeines

Der Einsatz von Gasen im Laboralltag ist nicht immer trivial, vor allem in Hinsicht auf die Stöchiometrie, da hierfür spezielles Equipment benötigt wird. Hinzu kommen im Fall von toxischen, geruchsintensiven und korrosiven Gasen zu beachtende Sicherheitsaspekte und spezielle Schulungen im Umgang mit solchen Gasen. Daher ist der Gebrauch von stabilen und leicht handhabbaren Ersatzstoffen, so genannten Surrogaten, eine weitverbreite Methode. Diese lassen sich leicht dosieren, ohne große Gefahr einsetzen und setzten erst unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen das gewünschte Gas frei.[139,151–154] Allein die Vielzahl von entwickelten Surrogaten verdeutlicht die Bedeutsamkeit solcher Stoffe für den Einsatz im Laboralltag, der Forschung und im medizinischen Bereich zur Inkorporierung von Schwefeldioxid.

7.2 SO_2-Surrogate im biologischen System

In den letzten 15 Jahren wurde entdeckt, dass Schwefeldioxid als Gasotransmitter im Cardiovasculären (Herz-Kreislauf) System fungiert.[155,135] Unter diesem Gesichtspunkt wurden SO_2-Surrogate für den Einsatz als Prodrugs – inaktive pharmakologische Stoffe, die durch Metabolismus zum aktiven Wirkstoff umgesetzt werden – in biologischen System verstärkt erforscht.[156,154] Hierbei wurde eine Handvoll unterschiedlicher SO_2-Aktivierungsansätze verfolgt.[157] Bspw. erfolgt bei einer Methode ein nukleophiler Angriff eines Thiols **61** (bspw. Cystein) an ein 2,4-Dinitrophenylsulfonsäureamid **62** (vgl. Schema 13**A**) Dieses zerfällt dann zu den entsprechenden aromatischen Thioethern **63**, Schwefeldioxid und dem jeweiligen Amin **41**. Diese Verbindungen zeigen Wirksamkeit im Einsatz gegen den Tuberkuloseerreger *Mycobacterium tuberculosis*[158] und die methicillinresistenten *Staphylococcus aureus*[159]. Ein anderer Ansatz sind Verbindungen **64** die unter physiologischen Bedingungen (pH 7.4, 37 °C) eine retro-*Diels-Alder*-Reaktion durchlaufen und so in SO_2 und das jeweilige Dien **65** zerfallen (vgl. Schema 13**B**).[160] *Chakrapani et al.* haben hierzu Derivate mit Halbwertszeiten zwischen $t_{1/2}$ = 10–68 min hergestellt, die in biochemischen Studien eingesetzt werden können. Andere Ansätze, die unter physiologischen Bedingungen als SO_2-Donoren fungieren, basieren auf Benzothiazolsulfinaten **67** (BTS) (vgl. Schema 13**C**).[161] Sie werden auch für die Behandlung von tiefliegenden Tumoren erforscht.[162] Bei der Behandlung von Tumoren kommen auch Silikananopartikel zum Einsatz, die durch Bestrahlung mit nahem Infrarot (980 nm) punktgenau SO_2 freisetzen.[163] Einige Sulfone können durch Lichtbestrahlung als SO_2-Donor einsetzt werden.[164] Ein weiterer interessanter Ansatz sind Moleküle **68**, die durch Zerfall Schwefeldioxid freisetzen. Dieser Zerfall wird durch die Spaltung eines Esters initiiert. Hierbei wird das in allen höheren Lebewesen vorkommende Enzym Esterase als Aktivator genutzt (vgl. Schema 13**D**).[165] Ebenso ist eine so genannte „*Click-and-release*“-Strategie entwickelt worden, bei der *via* einer [2+4]-Cycloaddition ein Alkin an ein Thiophen-1,1-dioxid addiert und anschließend SO_2 eliminiert wird.[166] Diese Methode wurde anschließend verbessert, indem man Moleküle **70** entwickelt hat, die sowohl die Alkin- als auch Thiophen-1,1-dioxidfunktionalität beinhalten. Somit konnten Verbindungen dargestellt werden, die durch intramolekulare Cycloaddition Schwefeldioxid mit einer Halbwertszeit von Minuten bis zu Tagen freisetzen (vgl. Schema 13**E**).[167]



Schema 13: *Schwefeldioxid-Surrogate für biologische Anwendung.*

All das zeigt, dass Schwefeldioxid trotz der Toxizität und Umweltschädlichkeit dennoch als unentbehrlicher Transmitter und sogar Arzneistoff fungieren kann. Schon sagte Paracelsus, dass „…allein die Dosis machts, daß ein Ding kein Gift sei.“[168]

7.3 SO_2-Surrogate in der präparativen Synthese

Weiter zurück reicht die Geschichte von Schwefeldioxid als Reaktant in der präparativen Synthese. Bereits 1957 setzten *Meerwein et al.* Diazonium-Salze mit gasförmigen Schwefeldioxid und stöchiometrischen Mengen Kupfer(I)chlorid um.[169] Durch diese modifizierte *Sandmeyer*-Reaktion werden die entsprechenden Sulfonsäurechloride erhalten. Jedoch wie bereits im Vorhinein erwähnt, ist der Gebrauch von Gasen mit mehreren Nachteilen verbunden. Daher hat sich der Einsatz von Surrogaten auch in der präparativen organischen Synthese etabliert.[170]Mit unter den ersten SO_2-Surrogaten sind Metabisulfite **$M_nS_2O_5$ 72** zu finden, welche unter *Brønsted*-sauren Bedingungen Schwefeldioxid freisetzen. Diese Methoden sind sowohl für den *in situ*[171,172] als auch den *ex situ*[173] Einsatz geeignet und finden heutzutage weiterhin Anwendung im synthetischen Rahmen.[174] Ein nur selten beschriebenes SO_2-Surrogat ist 3-Sulfolen **73**, welches ebenfalls als maskiertes Butadien

bekannt ist. [175] Es entsteht bei erhöhtem Drücken durch die reversible pericyclische Reaktion zwischen Butadien und Schwefeldioxid. Die größten Nachteile sind die hohen Aktivierungstemperaturen und das Dien, das stöchiometrisch als Beiprodukt entsteht. Eine weitere wenig beschriebene Methode ist der Einsatz von Thionylchlorid **74** im wässrigen Milieu. Bei dieser exothermen Reaktion entstehen neben Schwefeldioxid zwei Teile Hydrochlorid, was insgesamt ideale Bedingungen für eine SO_2- Inkorporierung in eine *Sandmeyer*-Reaktion sind.[176] Ebenfalls wurden Verschiedene organische Verbindungen **62**, **64**, **66**, **68** bzw. **70**, wie etwa Sulfone bzw. –amide, zur gezielten Freisetzung von Schwefeldioxid entwickelt.[154,177,149] Dabei haben diese Verbindungen zum einen das Ziel SO_2 als Edukt freizusetzen, zum anderen werden sie im Einsatz als Medikamente untersucht (vgl. Kapitel **10.2**). Außerdem sind seit über 120 Jahren 1:1-Komplexe **76** zwischen *Lewis*-basischen Aminen und *Lewis*-saurem Schwefeldioxid bekannt.[178] Da die einfachen Trimethyl- und Triethylaminkomplexe instabil und hygroskopisch sind, wurde erst mit der Einführung von DABCO·2SO_2 diese Art von Surrogat dauerhaft etabliert.[151] Neben neutralen Schwefeldioxid-Surrogaten werden auch Sulfoxylat-Surrogate in der Synthese von Sulfinaten eingesetzt.[179] Dabei entsteht als Intermediat ein Sulfoxylat-Radikal $SO_2^{\cdot-}$, welches mit einem weiteren Radikal zum Sulfinat rekombiniert. Zu solchen Sulfoxylat-Surrogaten zählen Natriumhydroxymethansulfinat (Rongalit) **77**[180,181], Dithionate **78**[182,183] und Formamidinsulfinsäure **79**[184,182,185] (vgl. Abbildung 8).

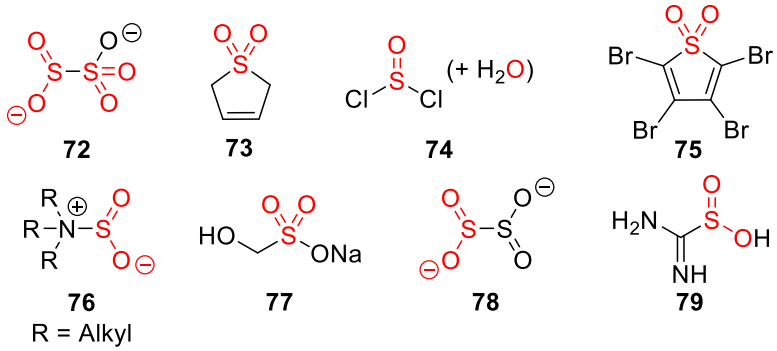


Abbildung 8: *Schwefeldioxidsurrogate in der präparativen organischen Chemie.*[149,174–176,178,180,182]

Der Vollständigkeit halber sollte erwähnt werden, dass Schwefeldioxid in der organischen Synthese nicht nur inkorporiert, sondern auch als Abgangsgruppe genutzt wird. Dabei wird die SO_2-Extrusion zum Aufbau schwefelfreier Verbindungen genutzt.[186]

Alles in allem ist der Gebrauch von SO_2-Surrogaten eine elegante Methodik, um dieses gefährliche Gas sicher und exakt dosiert interdisziplinär einzusetzen. Nicht zuletzt zum Aufbau von Sulfonyl-haltigen Verbindungen. Jedoch wird die Atomökonomie dadurch herabgesetzt.

8 Sulfonyl-haltige Verbindungen

8.1 Allgemeines

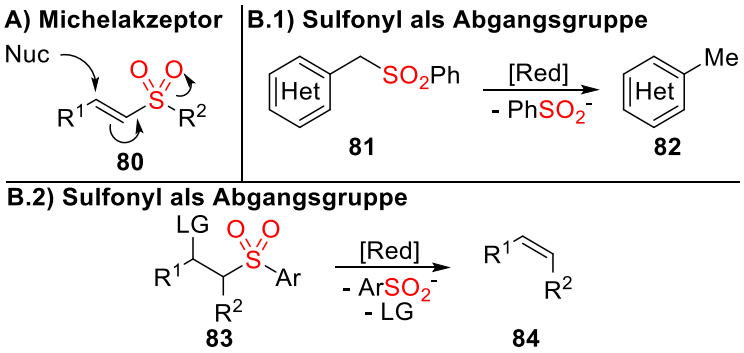
Die Sulfonylfunktionalität **R-SO_2-R** ist ein bedeutsames Strukturmotiv, welches in einer Vielzahl Verbindungen zu finden ist. Diese reichen von Sulfonen[187] über Sulfonsäureester,[188] Thiosulfonate,[189] Sulfamide,[190] Sulfonsäureamide[191] bis zu *N*–Aminosulfonsäureamide.[150,76] Oft weisen diese Moleküle Bioaktivität auf und kommen als Pharmazeutika zum Einsatz. Mehr als 200 Sulfonyl-haltige Verbindungen, besonders häufig

Sulfonsäureamide, sind als zugelassene Medikamente durch die FDA (Food and Drug Administration) in den USA gelistet.[192] Die stetige Steigerung dieser Zahl unterstreicht die Gewichtigkeit dieser Verbindungsklassen.[193,194] Dies lässt sich durch genauere Betrachtung der Sulfonylfunktionalität solcher Moleküle erklären. Dessen Größe und -ladung sind vergleichbar mit anderen funktionellen Gruppen, wie Carbonyl-, Carboxyl-, Tetrazolium- und Phosphatgruppen.[195] Dadurch können physiochemische Eigenschaften der Verbindungen, wie die Bioverfügbarkeit, die Säure-Base-Eigenschaften oder die metabolische Stabilität, modifiziert werden. Sulfonylgruppen können zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, was die Bindungsaffinität am Zielprotein und damit die Aktivität steigert. Folglich können Sulfonyl-Derivate als Bioisostere für Wirkstoffe eingesetzt werden, um dessen Aktivität zu erhalten oder zu verbessern. Unter den Naturstoffen werden vermehrt Sulfonyl-haltige Verbindungen entdeckt, welche als potentielle Wirkstoffe für neue Medikamente fungieren können.[196a,197,198,196b,196c] Nicht zuletzt sind Sulfonyl-haltige Moleküle auch nennenswerte Verbindungsklassen in den Materialwissenschaften.[199]

8.2 Sulfone

8.2.1 Allgemeines

Sulfone sind Moleküle, bei denen die Sulfonylgruppe **R-SO$_2$-R** an zwei organische Reste über je eine C–S-Bindung gebunden ist. Sulfone können als „Chamäleons“ der Chemie bezeichnet werden, da sie eine universelle funktionelle Gruppe sind.[200,201] Abhängig von den Reaktionsbedingungen können sie *in situ* zu einem Nukleophil, Elektrophil oder Radikal umgesetzt werden. Sie können durch ihre elektronenziehende Eigenschaft als aktivierter Michaelakzeptor[202,203] oder als gute Abgangsgruppe[204] fungieren (vgl. Schema 14)[205]. Dadurch sind sie als vielseitige Bausteine in der organischen Synthese einsetzbar.[206,200] Dass sie auch fundamentale Bestandteile in klassischen Namensrektionen, wie der *Julia-Lythgoe*-Olefinierung,[207] der *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion[208] oder der *Van-Leusen*-Reaktion[209] sind, ist nicht verwunderlich.



Schema 14: *Unterschiedliche Reaktivitäten von Sulfonyl-haltiger Verbindungen im Überblick.*[202,203,204]

Sulfone sind fundamentale Stoffgruppen in Bereichen, wie in der Agrochemie, Pharmazie oder in Materialwissenschaften.[210] Als Herbizide finden bspw. Mesotrion **85**,[211] Pyroxasulfone **86**[212] und Cafenstrol **87**[213] Einsatz (vgl. Abbildung 9**A**). Als Arzneistoffe kommen bspw. Dapson **88** (Antibiotikum)[214], Thiamphenicol **89** (Antibiotikum),[215] Vismodegib **90** (bei Basalzellenkarzinomen)[216] und Bicalutamid **91** (bei Prostatakrebs)[217] (vgl. Abbildung 9**B**) zum Einsatz. Ein bioaktiver Naturstoff ist Sulfadixiamycins A **92** (Antibiotikum)[198] (vgl. Abbildung 9**C**). Sogenannte Polysulfone finden als thermoplastische Hochleistungskunststoffe

breite Anwendungsbereiche (vgl. Abbildung 9**D**). Polysulfon (PSU) **93**, Polyethersulfon (PES) **94** oder Polyphenylsulfon (PPSU) **95** werden bei elektrischen Geräten, im Fahrzeugbau oder in der Medizintechnik eingesetzt.[218] Sie zeichnen sich über ausgezeichnete Wärme- und Oxidationsbeständigkeit aus. Im wässrigen und alkalischen Milieu sind sie hydrolysebeständig und verfügen über gute elektrische Eigenschaften.[199,219]

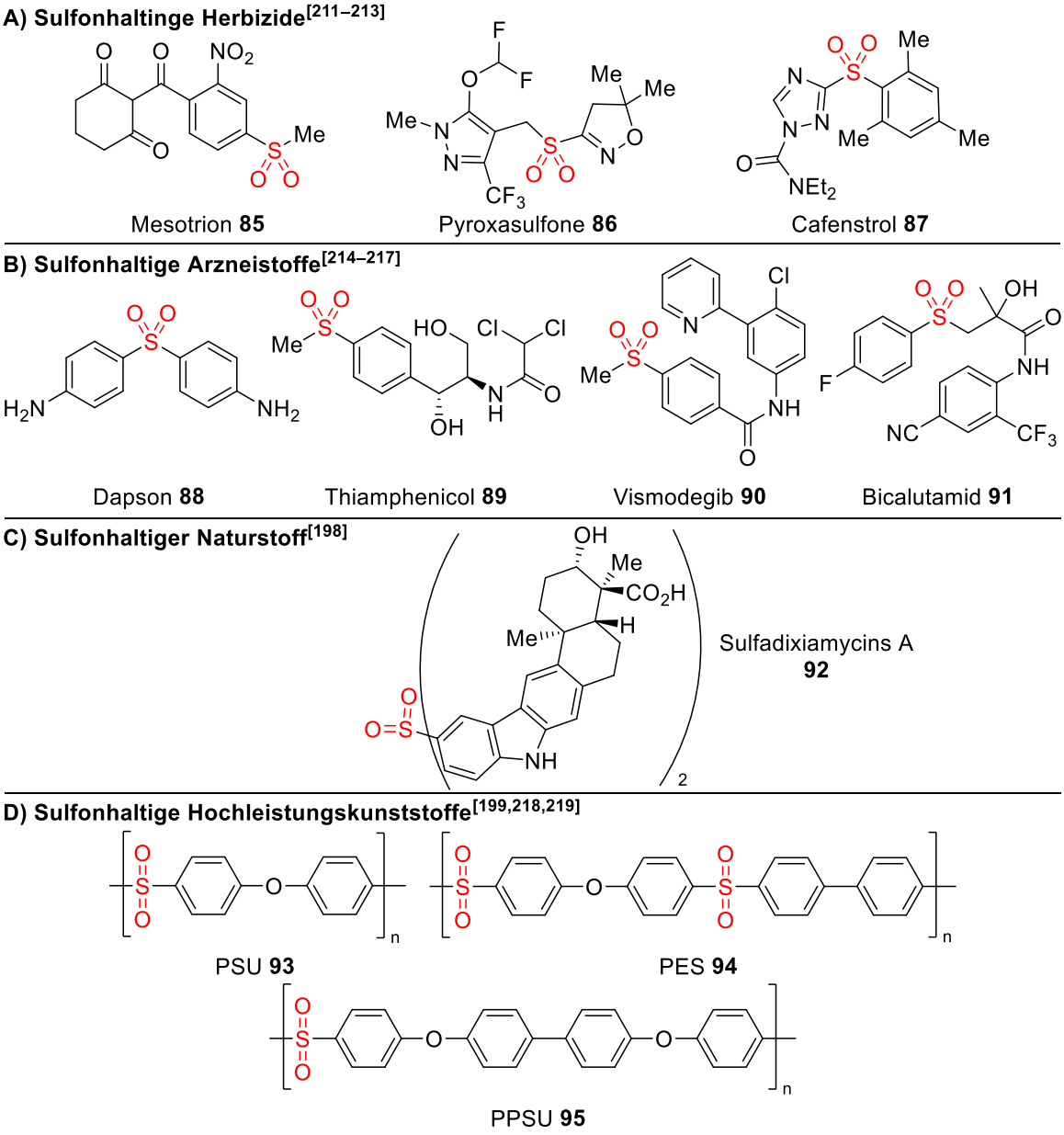
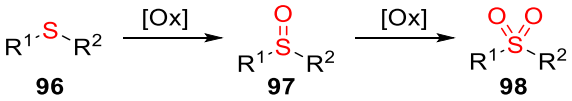


Abbildung 9: *Sulfonyl-haltige bioaktive Wirkstoffe und Polymere.*

8.2.2 Darstellung von Sulfonen über Oxidation von Sulfiden

Die Vielfalt der Darstellungsmöglichkeiten von Sulfonen ist ähnlich groß, wie deren Einsatzgebiet. Zu den traditionellen Methoden zählen die Oxidation von Sulfiden oder Sulfoxiden, Alkylierung von Sulfinat-Salzen, *Friedels-Crafts* Sulfonylierung von Aromaten oder Addition von Sulfonylradikalen an Alkene und Alkine.[205,187,152] Neuere Ansätze sind Metall-katalysierte Kupplungsreaktionen, Dreikomponentenreaktionen oder C–H-Funktionalisierungen.

Die Oxidation von Sulfiden ist hierbei eine der ältesten, aber auch gebräuchlichsten Methoden zur Darstellung von Sulfonen.[205,187] Besonders bedeutungsvoll ist dieses Verfahren bei der oxidativen Entschweflung (**ODS**, engl. *oxidative desulfurization*) von Rohöl.[220] Die Oxidation von Sulfiden verläuft in zwei Schritten (vgl. Schema 15). Der erste Oxidationsschritt zum Sulfoxid **97** verläuft bereits bei niedrigen Temperaturen unter äquimolarem Einsatz eines Oxidationsmittels. Der zweite Oxidationsschritt zum Sulfon **98** benötigt dagegen meist höhere Reaktionstemperaturen und einen Überschuss an Oxidationsmitteln.[187]

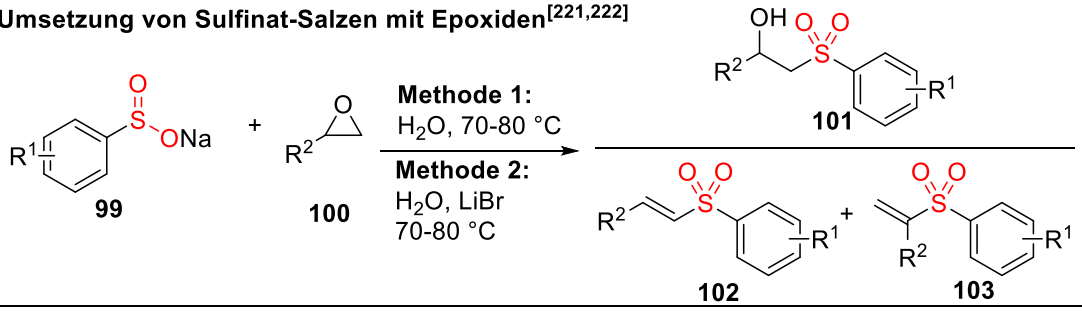


Schema 15: *Schrittweise Oxidation von Sulfiden.*[187]

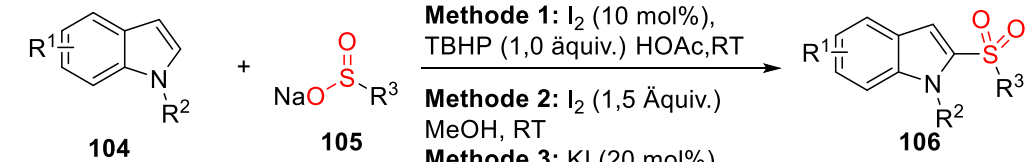
8.2.3 Darstellung von Sulfonen durch Umsetzen von Sulfinsäure-Salzen mit Elektrophilen

Neben der Oxidation von Sulfiden oder Sulfoxiden können auch Sulfinat-Salze mit geeigneten Elektrophilen zur Darstellung von Sulfonen eingesetzt werden. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können Epoxide **100** durch nukleophile Ringöffnung mit einem Sulfinat direkt zu den β–Hydroxysulfonen **101** reagieren[221] oder in Gegenwart von 10 mol% LiBr zu den entsprechenden Vinylsulfonen **102** und **103** umgesetzt werden[222] (vgl. Schema 16**A**). Heterocyclen lassen sich *via* C–H-Aktivierung mit Sulfinat-Salzen **105** umsetzen. Eine Reihe an Indol-Derivaten **104** wurden unter anderem von *Deng et al.*,[223] *Kuhakarn et al.*[224] oder *Jan et al.*[225] in 2-Position sulfonyliert (vgl. Schema 16**B**). *Manolikakes et al.* konnte eine dreistufige Eintopf-Synthese zur Sulfonylierung von Pyridin-Derivaten **107** *via* C–H-Aktivierung aufzeigen (vgl. Schema 16**C**).[226] Durch kupfermediierte C–H-Aktivierung können Benzamid-Derivate **109** in *ortho*-Position sulfonyliert werden (vgl. Schema 16**D**). Hierzu wurden Arbeiten von *Rao* und *Shi*,[227] *Tan et al.*[228] und *Manolikakes et al.*[229] durchgeführt. *Habibi et al.* konnten Dihydroxybenzol-Derivate **111** durch Laccase-Katalyse sulfonylieren (vgl. Schema 16**E**).[230]

A) Umsetzung von Sulfinat-Salzen mit Epoxiden[221,222]

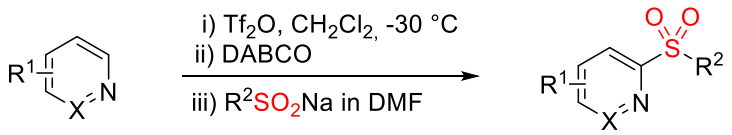


B) Sulfonylierung von Indolen mit Sulfinat-Salzen[223–225]



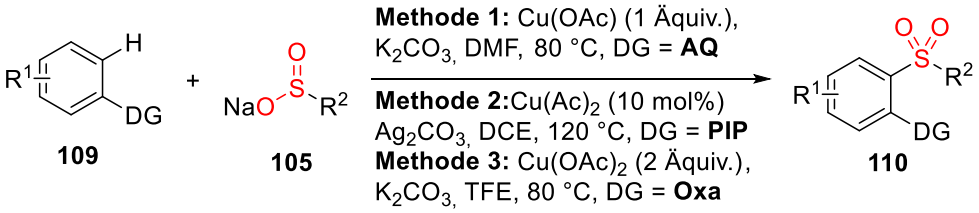
R^2 = H, Me, Et, Bn
R^3 = Alkyl, Aryl

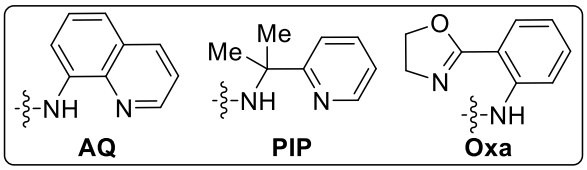
C) Eintopfreaktion zu *N*-Heterosulfonen[226]



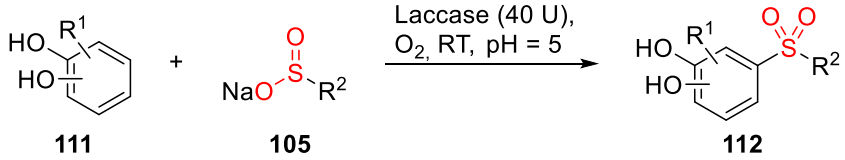
X = CH, N

D) Darstellung von Sulfonen aus Sulfinat-Salzen *via* C–H-Aktivierung[227–229]





E) Darstellung von Sulfonen aus Sulfinat-Salzen mit Laccase[230]

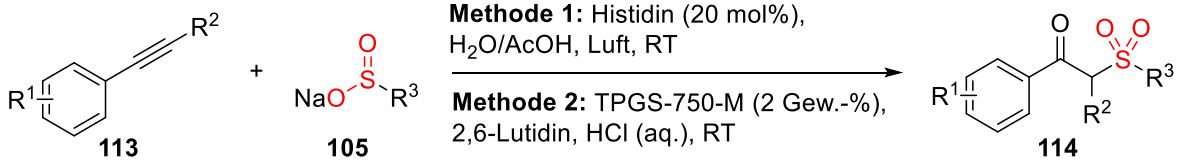


Schema 16: *Ausgewählte Synthesen zur Darstellung von Sulfonen aus Sulfinsäure-Salzen.*

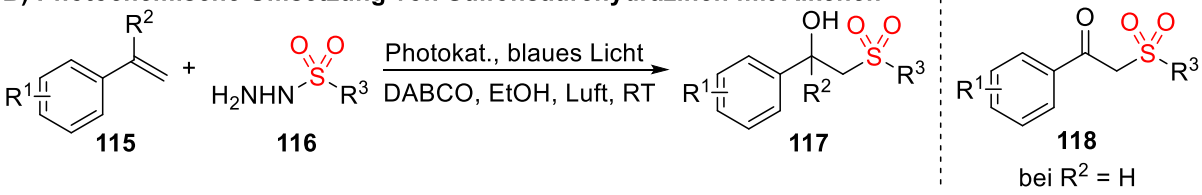
8.2.4 Darstellung von Sulfonen aus Sulfinsäure-Derivaten über einen Einelektronentransfer (**SET**)

Durch einen **SET** lassen sich Sulfinat-Salze **105** oder Sulfonsäurehydrazide **116** zu den entsprechenden Sulfonylradikalen **60** oxidieren. *Kumar et al.* demonstrierten, dass Sulfinat-Salze **105** mit terminalen Arylalkinen **113** unter Luftatmosphäre zu β–Ketosulfonen **114** umgesetzt werden können (vgl. Schema 17**A**).[231] *Lipschutz et al.* transformierten Arylalkine **113** zu β–Ketosulfonen **114** durch Oxidation in Nanomicellen (vgl. Schema 17**A**).[232] *Zhu et al.* entwickelten eine photokatalytische Darstellung von β–Keto- **118** und β–Hydroxysulfonen **117** aus Sulfonsäurehydrazide **116** und Alkenen **115** (vgl. Schema 17**B**).[233] Dabei wurde Methylenblau als Katalysator unter Luftatmopshäre genutzt. *König et al.* konnten photokatalytisch Vinylsulfone **120** aus Arylsulfinaten **105** und Alkenen **119** darstellen (vgl. Schema 17**C**).[234] Eosin Y kommt bei dieser Reaktion als Photokatalysator und Nitrobenzol als sekundäres Oxidationsmittel zum Einsatz. Durch ein duales Katalysatorsystem aus Photoredox- und Nickelkatalysator konnte *Manolikakes et al.* die Kreuzkupplung von (Hetero)Aryliodiden **121** und einem Sulfinat-Salz **105** bei Raumtemperatur erreichen (vgl. Schema 17**D**).[125] Auch die elektrochemische Umsetzung von Sulfinat-Salzen **105** oder Sulfonsäurehydraziden **116** konnte von mehreren Gruppen aufgezeigt werden. Über ein **SET** entsteht, vergleichbar mit einem photochemischen Prozess, das Sulfonylradikal. Dieses lässt sich bspw. mit Alkenen **115** zu den entsprechenden Vinylsulfonen **123** abfangen (vgl. Schema 17**E**).[235] Unter Einsatz eines entsprechenden Nukleophils **124** lassen sich auf diese Weise Alkene **115** difunktionalisieren (vgl. Schema 17**F**).[236] Elektronenreiche Aromaten **126** können sich mit Sulfinatsalzen **105** elektrochemisch über eine C–H-Aktivierung sulfonyliert werden (vgl. Schema 17**G**).[237]

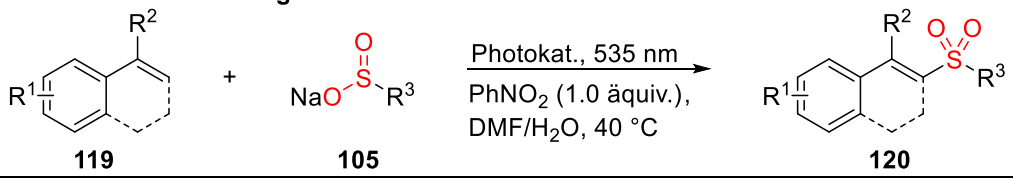
A) Darstellung von Sulfonen aus Sulfinat-Salzen und Alkinen[231,232]



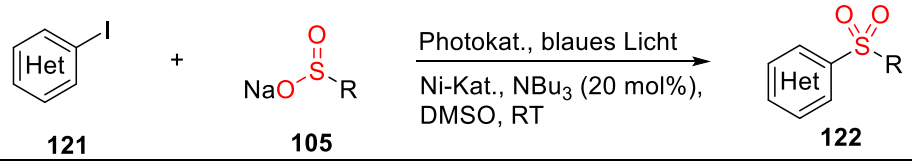
B) Photochemische Umsetzung von Sulfonsäurehydrazinen mit Alkenen[233]



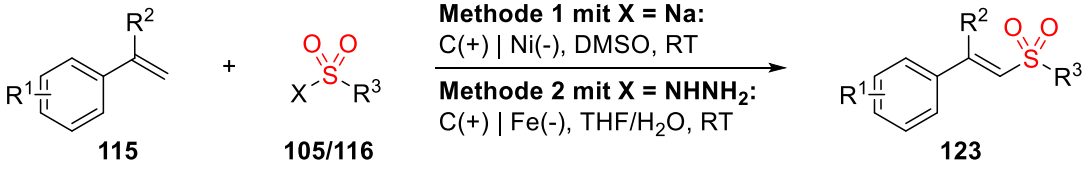
C) Photochemische Umsetzung von Sulfinatsalzen mit Alkenen[234]



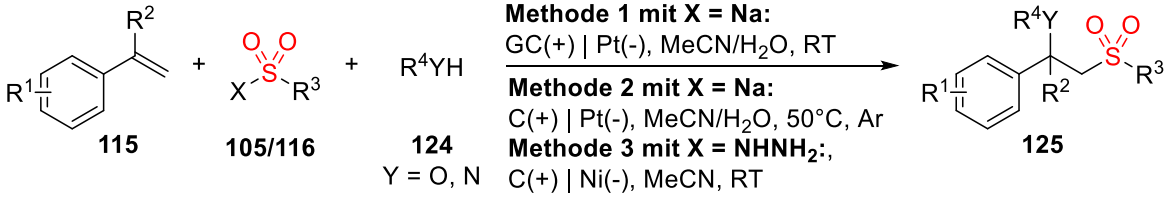
D) Kreuzkupplung von (Hetero)arylen und Sulfinaten *via* eines dualen Katalysatorsystems[125]



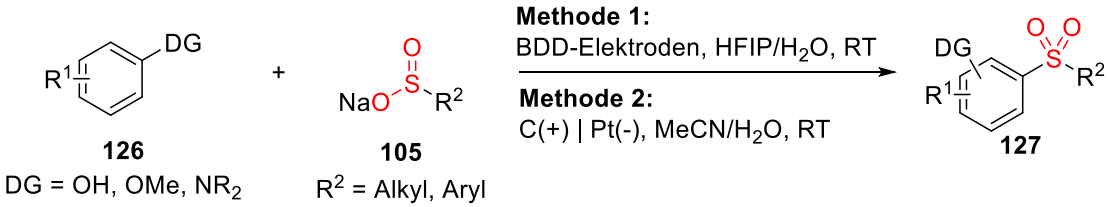
E) Elektrochem. Umsetzung von Sulfinsäurederivaten mit Alkenen[235]



F) Elektrochem. Umsetzung von Sulfinsäurederivaten mit Alkenen und eines Nukleophils[236]



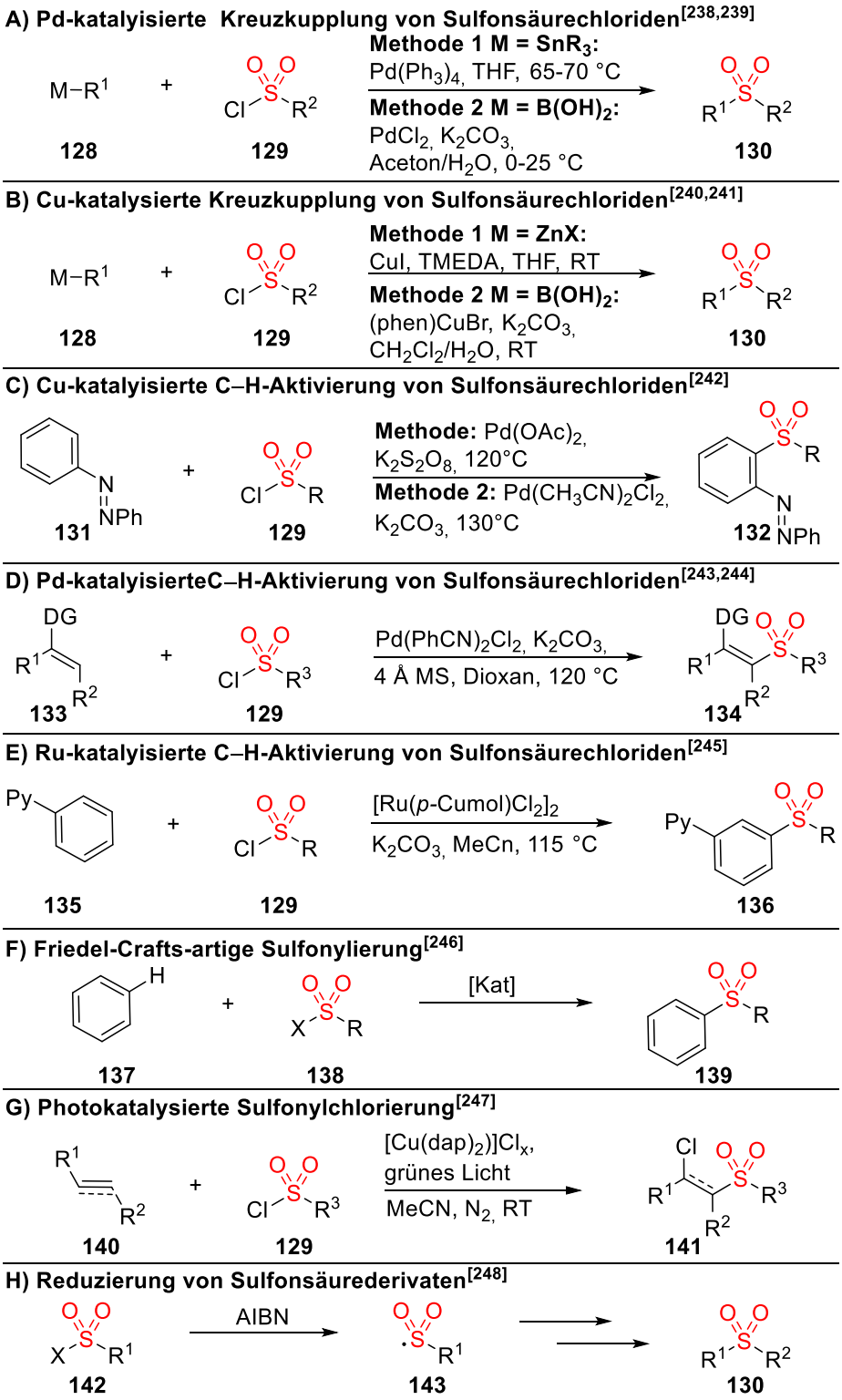
G) Elektrochemische Darstellung von Sulfonen *via* C–H-Aktivierung[237]



Schema 17: *Ausgewählte Beispiele zur Darstellung von Sulfonen über Einelekronentransfer (**SET**).*

8.2.5 Darstellung von Sulfonen über das Umsetzen von Sulfonsäure-Derivaten mit Nukleophilen

Elektrophile Sulfonyl-Spezies, wie etwa Sulfonsäurehalogenide, lassen sich ebenfalls zu den entsprechenden Sulfonen umsetzen. Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplung zwischen Sulfonsäurechloriden **129** und Metallorganylen **128** wurden hierbei aufgezeigt. Hier wurden Palladium-katalysiert Reaktion mit Organostannane[238] oder Organoboronsäuren[239] demonstriert (vgl. Schema 18**A**). Kupfer-katalysiert wurden Organozink-Verbindungen[240] oder Arylboronsäuren[241] eingesetzt (vgl. Schema 18**B**). Durch dirigierende Gruppen (**DG**, engl. *directing group*) können Aromaten durch C–H-Aktivierung sulfonyliert werden. Palladium-katalysiert können Azobenzole **131** in *ortho*-Position funktionalisiert werden (vgl. Schema 18**C**).[242] Alternativ können Phenylpyridine,[243] Vinylpyridine oder Enamide[244] **133** über Palladium-katalyse mit Sulfonsäurechloriden **129** sulfonyliert werden (vgl. Schema 18**D**). Die Steuerung der Reagioselektivität bei Phenylpyridinen **135** wird durch das Übergangsmetall ermöglicht. Durch Ruthenium-katalyse wird eine C–H-Aktivierung in *meta*-Position erreicht (vgl. Schema 18**E**).[245] Mittels einer *Friedel-Crafts*-ähnlichen konnten aromatischen Sulfonylierungen demonstriert werden. (vgl. Schema 18**F**).[246] Durch einen auf Kupfer-basierenden Photokatalysator konnten *Reiser et al.* die Chlorsulfonylierung von Alkenen und Alkinen **140** aufzeigen (vgl. Schema 18**G**).[247] Ebenso lassen sich Sulfonsäurebromide, -iodide oder Selenosulfonate mittels AIBN zu den entsprechenden Sulfonylradikalen **143** reduzieren und weiter umsetzen (vgl. Schema 18**H**).[248]



Schema 18: *Ausgewählte Beispiele zur Darstellung von Sulfonen aus Sulfonsäure-Derivaten und Nukleophilen.*

8.2.6 Darstellung von Sulfonen über die Inkorporation von Schwefeldioxid

Durch genauere Betrachtung dieser traditionellen Darstellungsmethoden zeigt sich, dass stets von Schwefel-haltigen Ausgangsmaterialien ausgegangen wird. Die Darstellung dieser Schwefel-haltigen Verbindungen, bspw. Sulfonsäure-Derivate und Schwefelsäurehalogenide, ist häufig durch die verringerte Regioselektivität limitiert.[187] Darüber hinaus handelt es sich um rohstoffintensive Prozesse bei denen viele Abfälle anfallen (vgl. Abbildung 10**A**).

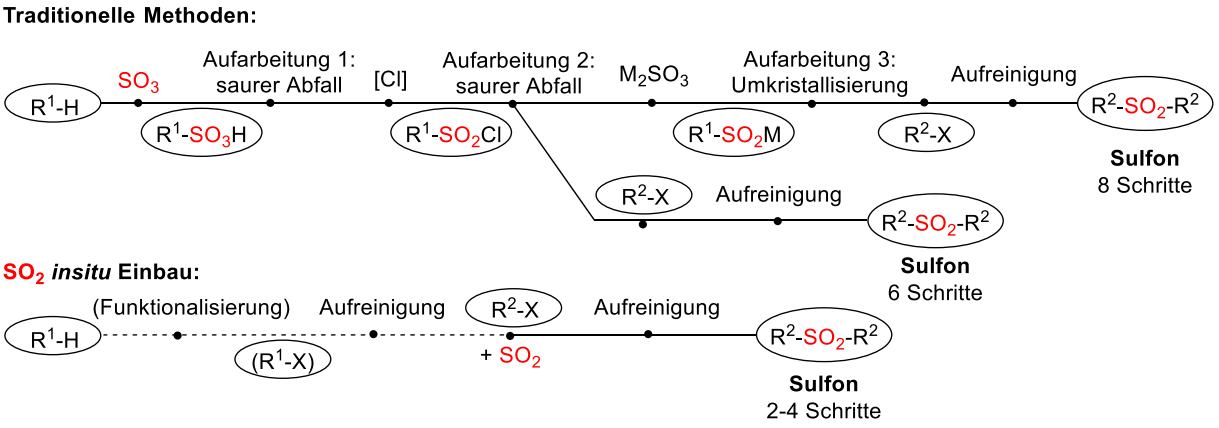
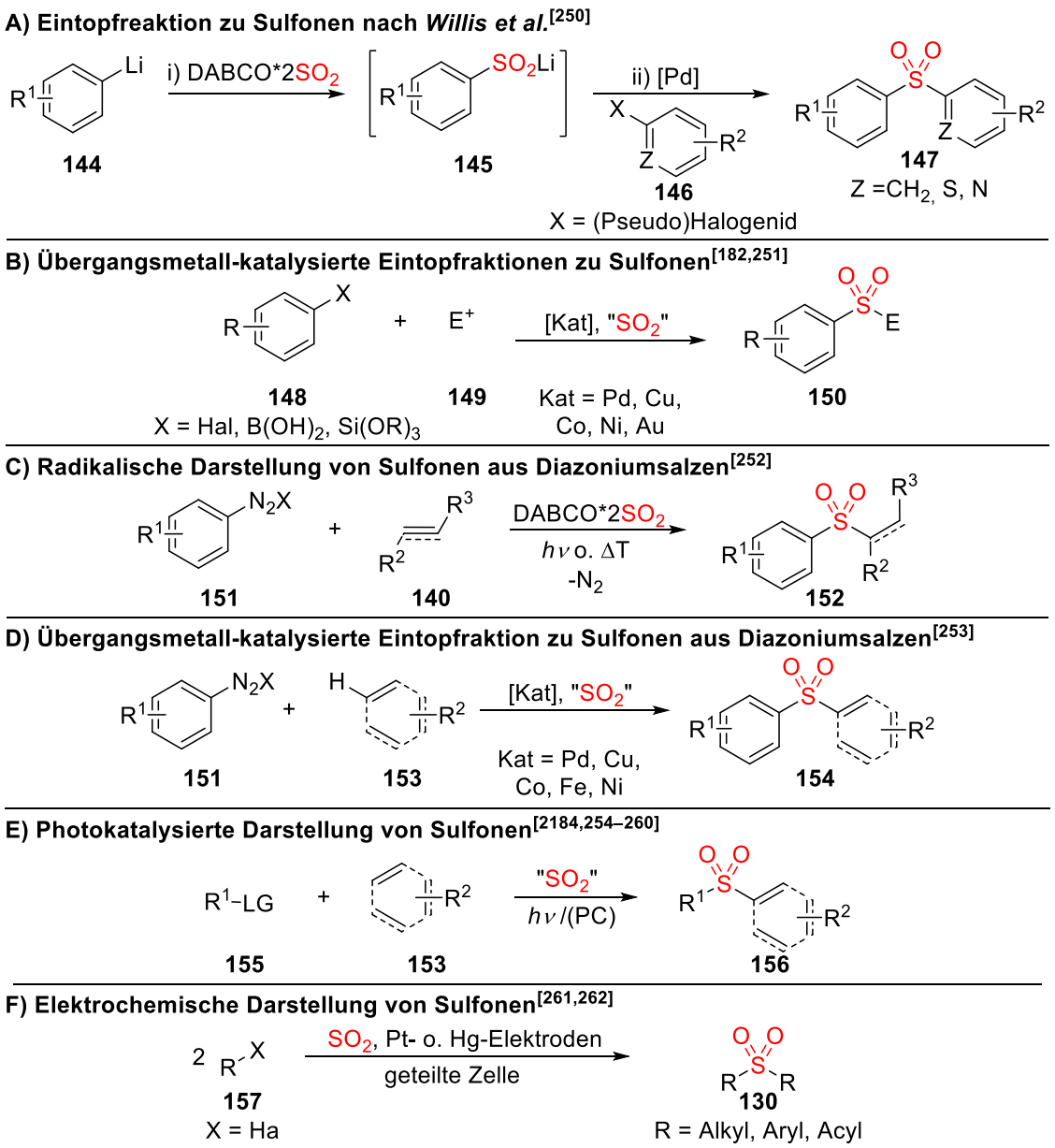


Abbildung 10: *Vergleich von traditionellen Methoden und in situ SO_2 Funktionalisierung.*[187]

Im Vergleich hierzu hat sich die *in situ* Inkorporierung von Schwefeldioxid während der Reaktion als vielseitige und effiziente Alternative zu den traditionellen Darstellungsweisen herausgestellt (vgl. Abbildung 10**B**). In einer Eintopfreaktion können Metallorganyle zu den Sulfinat-Salzen und anschließend mit einem Elektrophil zu den entsprechenden Sulfonen umgesetzt werden.[145,249] Als geeignete Schwefeldioxidquelle hat sich neben verflüssigtem Schwefeldioxid auch das Surrogat DABCO·2SO_2 etabliert. *Willis et al.* zeigten eine Eintopfreaktion ausgehend von Lithiumorganylen **144** (vgl. Schema 19**A**).[250] Im ersten Schritt wurde mit DABCO·2SO_2 das Lithiumsulfinat **145** dargestellt, welches anschließend in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung mit (Hetero)organohalogeniden **146** zum entsprechenden Sulfon **147** reagiert. Übergangsmetall-katalysierte Multikomponentenraktionen mit Organylhalogenide, -boronsäuren oder -silane **148** wurden demonstriert (vgl. Schema 19**B**).[182,251] Neben Palladium wurde Kupfer, Nickel, Cobalt oder auch Gold als Katalysator aufgezeigt. Als Schwefeldioxid-Quelle wurden DABCO·2SO_2, Kaliummetadisulfit oder Formamidinsulfinsäure eingesetzt. *In situ* generierte Radikale können mit Schwefeldioxid zu Sulfonylradikalen abgefangen werden. Diazonium-Salze **151** zerfallen unter reduktiven oder thermischen Bedingungen zu Arylradikalen. Mit DABCO·2SO_2 und einem Alken oder Alkin **140** können so die entsprechenden Sulfone dargestellt werden (vgl. Schema 19**C**).[252] Durch Übergangsmetall-katalyse können über C–H–Aktivierung Sulfone synthetisiert werden (vgl. Schema 19**D**).[253] Durch Bestrahlung mit energiereichem Licht (etwa *UV*–Licht) oder mittels Photokatalyse werden *in situ* Radikale **31** generiert und diese mit Schwefeldioxid abgefangen. Als Radikalvorläufer eignen sich z.B. Iodonium-,[254,255,256] Diazonium-,[257] Trifluoroborat-Salze,[258] Hantzschester[259] oder auch Organoiodide[260,184] (vgl. Schema 19**E**). Elektrochemische Eintopfreaktionen zur Darstellung von Sulfonen sind weniger erforscht. Ein Problem hierbei ist, dass Schwefeldioxid bereits bei –0,7 V (gegen Ag/AgCl in MeCN) elektrochemisch zum Radikalanion reduziert wird.[261] Dies erschwert die Generierung von Organoradikalen, welche zum Sulfonylradikal weiterreagieren. *Knittel et al.* nutzen dieses Problem, um Organohalogenide **157** mit dem Schwefeldioxidradikalanion zu Radikalen zu reduzieren. Rekombination zum Sulfonylradikal und weitere Reduktion führen zum Sulfinat-Salz. Anschließende Reaktion mit einem weiteren Organohalogenid bildet das entsprechende Sulfon **130** (vgl. Schema 19**F**).[261,262]



Schema 19: *Ausgewählte Beispiele zur Darstellung von Sulfonen über die Inkorporation von Schwefeldioxid.*

Dieses Kapitel über die Synthese von Sulfonen zeigt nur einen kleinen, ausgewählten Teil der Darstellungsmöglichkeiten. Das große Forschungsgebiet und die Vielzahl an Synthesemöglichkeiten unterstreichen die Bedeutsamkeit von Sulfonen als Verbindungsklasse. Auf diesem Gebiet wurden vor allem in den letzten Jahren viele Synthesemöglichkeiten optimiert oder neu erschlossen. Etwa die Möglichkeit durch die *in situ* Inkorporation von Schwefeldioxid von möglichst wenig funktionalisierten Ausgangsmaterialien auszugehen. Im Vergleich zu den Sulfonen ist bei der Synthese von den zumindest ebenso unentbehrlichen Sulfonsäureamiden noch viel Optimierungsbedarf. Insbesondere im Bereich der vielfältigen Zugänglichkeit und Nachhaltigkeit.

8.3 Sulfonsäureamid-Derivate

8.3.1 Allgemeines

Sulfonsäureamide sind Verbindungen, bei denen die Sulfonylgruppe an zwei organischen Resten gebunden ist. Hierbei ist einer der zwei Reste über eine C–S- und der andere über eine N–S-Bindung verknüpft: **R-SO_2-NR´R´´**. Sie zeichnen sich durch eine hohe chemische und metabolische Stabilität aus und sind Bioisostere der Carbonsäure-Funktionalität.[263] Mit einer ausgewogenen Lipophilie und Wasserstoff-Donor- und -Akzeptoreigenschaften sind sie eine ideale Stoffklasse für bioaktive Verbindungen.

Mit der Entdeckung der antibiotischen Wirkung von Sulfamidochrysoidin **158** (Handelsname Prontosil) im Jahre 1932 begann das Interesse an den Sulfonsäureamiden.[264] Bei Prontosil **158** handelt es sich um das erste Sulfonamid – also ein antibiotisch wirkendes Sulfonsäureamid. 1935 von *Gerhard Domagk* gezeigt, wirkt Prontosil als Prodrug – ein inaktiver pharmakologischer Stoffe, der durch den Metabolismus zum aktiven Wirkstoff umgesetzt wird.[265,266] 1939 erhielt *Domagk* für die Entdeckung von Prontosil **158** als erstes Breitbandantibiotikum sogar den Nobelprei für Medizin.[267] Kurze Zeit nach der Publikation von *Domagk* stieg das Interesse an Sulfonsäureamiden und wird bis zum heutigen Tage immer stärker. Dies verdeutlicht die Anzahl an Publikationen zu Sulfonsäureamiden (vgl. Diagramm 1).[268]

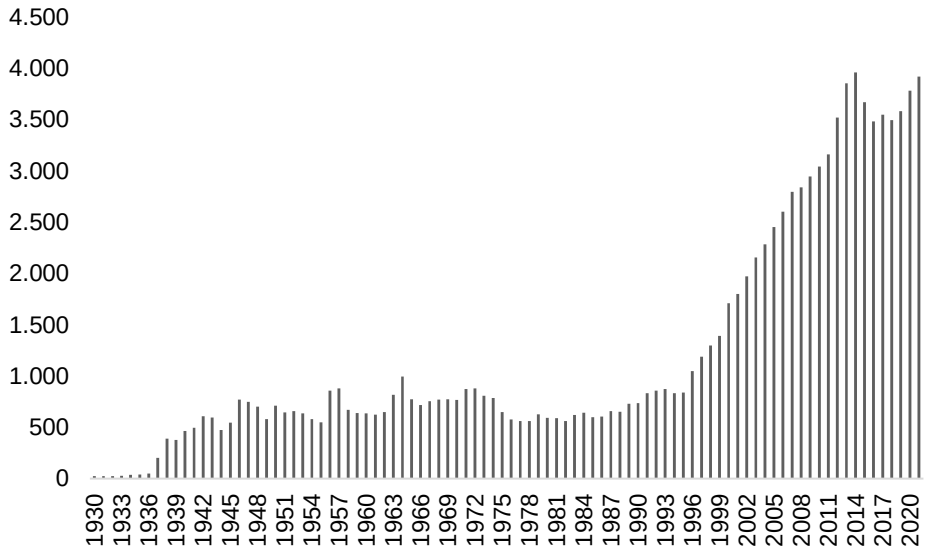


Diagramm 1: *Anzahl an Publikationen zu Sulfonsäureamiden Abgerufen am 06.06.2022 bei Scifinder-n.cas.org.*

Die vielfältigen biologischen Aktivitäten von Sulfonsäureamiden machen diese zu einer interessanten Verbindungsklasse. Neben dem Einsatz als Agrochemikalien[269], Insektizid[270] bzw. Fungizid[271] finden Sulfonsäureamide vor allem in der Medizin ein diverses Anwendungsgebiet.[272] Im Jahr 2018 waren von der FDA 72 Sulfonsäureamide als Arzneimittel in den USA zugelassen. Dies sind etwa 25 % der derzeit zugelassenen Schwefel-haltigen Arzneistoffe.[193] Die *WHO* hat 2019 unter anderem Sulfonsäureamide als „Critically Important Antimicrobials for human Medicine“ aufgelistet.[273] Neben dem erwähnten Prontosil **158** (erstes Sulfonamid-Antibiotikum)[265] sind bspw. Sildenafil **159** (Viagra, PDE-5-Hemmer),[274] Celecoxib **160** (COX-2-Hemmer),[275] Tipranavir **161**[276] bzw. Fosamprenavir **162**[277] (HIV-Protease-Inhibitor), Belinostat **163** (antineoplastischer Wirkstoff),[278] Almotriptan **164**[279] bzw.

Sumatriptan **165**[280] (Serotonin-5HT$_1$-Agonist), Acetazolamid **166** (Carboanhydrasehemmer),[281] oder Probenecid **167** (Behandlung von Gicht)[282] Sulfonsäureamid-haltige Medikamente (vgl. Abbildung 11). Der Einsatz von Sulfonsäureamiden als potentielle Zytostatika sind ebenso Gegenstand moderner Forschung.[283–286]

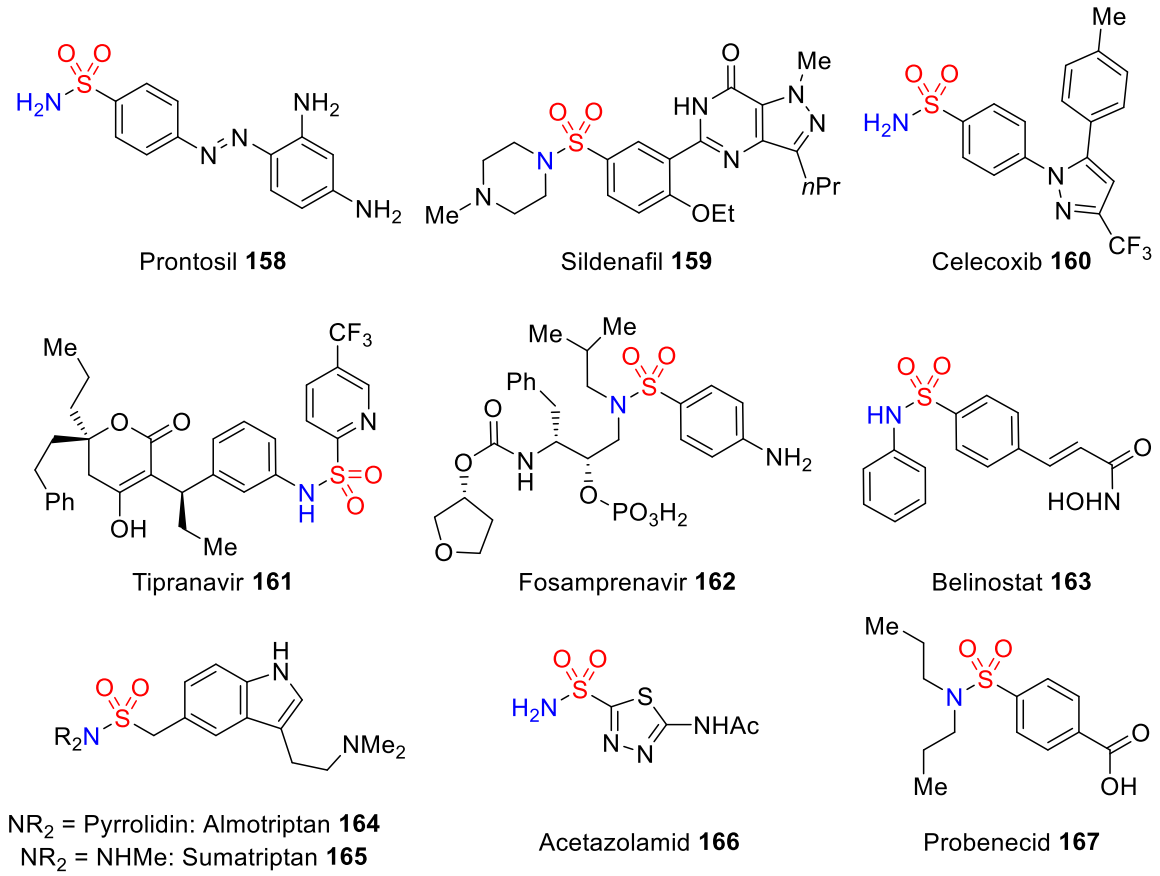
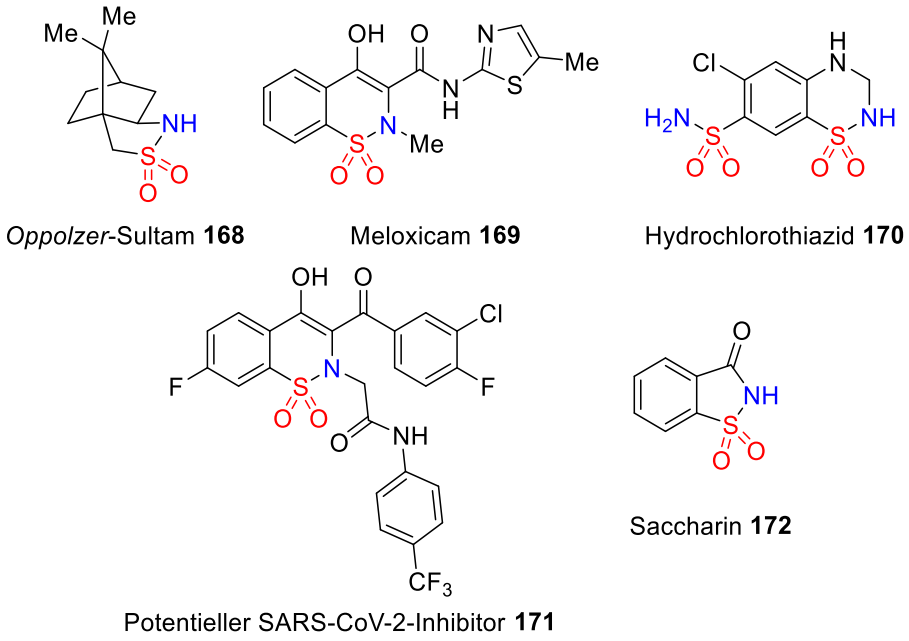


Abbildung 11: *Medikamente mit Sulfonsäureamidfunktionalität.*[265,274–282]

Eine Unterklasse der Sulfonsäureamide sind cyclische Sulfonsäureamide, die so genannten Sultame – **Sul**fonsäure-Lac**tame**. Dabei handelt es sich um Heterocyclen mit einem sechswertigen Schwefelatom benachbart zu einem Stickstoffatom. Ein Einsatzgebiet ist der Gebrauch als chirales Auxiliar in der asymmetrischen Synthese. Das *Oppolzer*-Sultam **168** ist hierbei am gebräuchlichsten. Es eignet sich für asymmetrische Dihydroxylierung[287] bzw. Hydrierungen[288], *Diels-Alder*-Reaktionen[289] oder Alkylierungen[290]. Sultame wurden auch als enantioselektive Katalysatoren eingesetzt.[291] Aus medizinisch-chemischer Sicht sind Meloxicam **169** (nichtsteroidales Antirheumatikum),[292] Hydrochlorothiazid **170** (Thiazid-Diuretika)[293] oder neuartige potentielle SARS-CoV-2-Inhibitoren **171**[294,295] interessante Vertreter (vgl. Abbildung 12). Auch der älteste synthetische Süßstoff Saccharin **172** ist ein Vertreter der Sultame.[296]

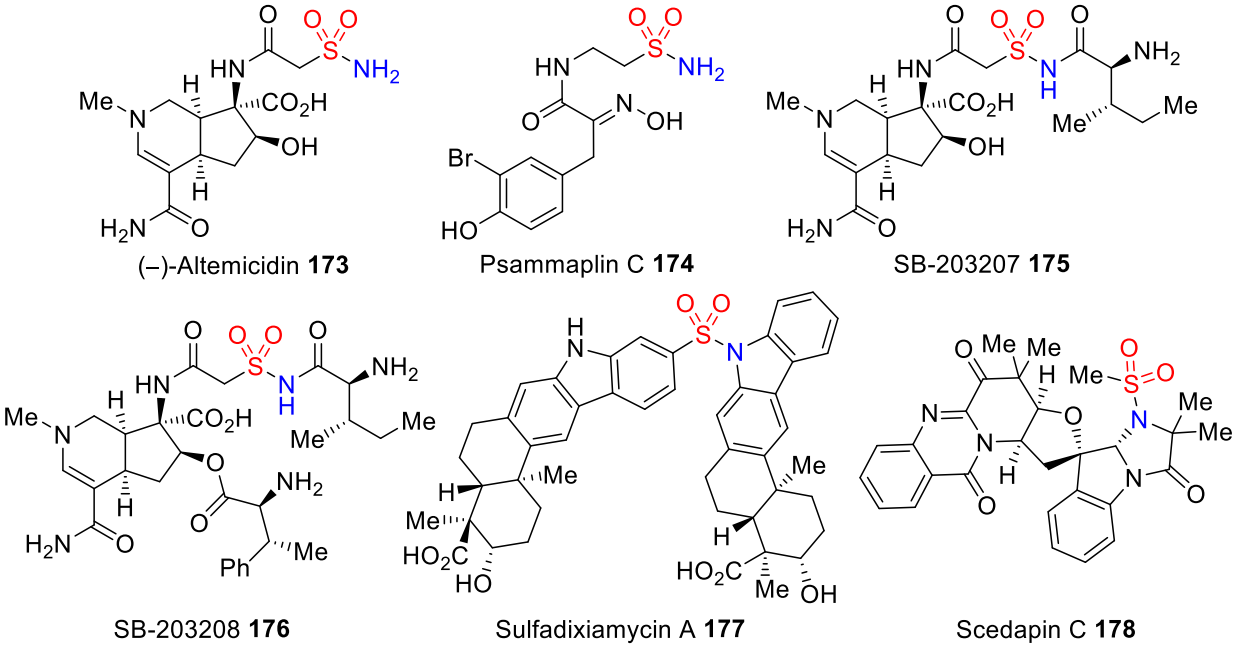


Oppolzer-Sultam **168** Meloxicam **169** Hydrochlorothiazid **170**

Potentieller SARS-CoV-2-Inhibitor **171** Saccharin **172**

***Abbildung 12**: Chemisch interessante Sultame.*[287–296]

In Angesicht des Potentials von Sulfonsäureamiden ist die spärliche Anzahl bekannter natürlicher Vertreter umso verwunderlicher.[197] Zum jetzigen Stand sind nur von sieben dieser Naturstoffe Bioaktivitäten bekannt. (–)-Altemicidin **173** (Akarizid, Zytostatika),[297] Psammaplin C **174** (potentielles Kombinationspräparat zur Behandlung von Glioblastomen),[298] SB-203207 **175** bzw. SB-203208 **176** (Isoleucyl tRNA Synthetase-Inhibitoren),[299] Sulfadixiamycin A **177** (potentielles Antibiotikum gegen multiresistente Keime),[198] und Scedapin C **178** (antiviral gegen Hepatitis C und potentieller SARS-CoV2-Enzym-Inhibitor)[300,301] (vgl. Abbildung 13).



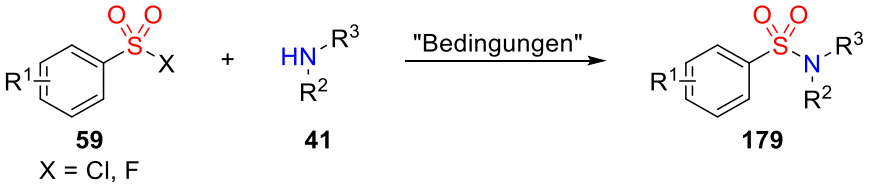
(–)-Altemicidin **173** Psammaplin C **174** SB-203207 **175**

SB-203208 **176** Sulfadixiamycin A **177** Scedapin C **178**

***Abbildung 13:** Sulfonsäureamide in bioaktiven Naturstoffen.*[297–301]

8.3.2 Darstellung von Sulfonsäureamiden über Sulfonsäurechoride

Trotz der enormen Bedeutung von Sulfonsäureamiden **179** gab es bis vor wenigen Jahren nur eine allgemein anwendbare Syntheseroute: Das Umsetzen von Sulfonsäurechloriden mit Aminen bzw. Ammoniak **41**.[302,303] Dabei muss entweder ein Überschuss an Amin eingesetzt werden, um die entstehende Säure (Hydrogenchlorid) abzufangen.[304] Als Variation der *Schotten-Baumann*-Reaktion kann die Synthese im basisch wässrigen Milieu durchgeführt werden. Als Nebenreaktion kann das Sulfonsäurechlorid zur Sulfonsäure hydrolysieren, was einen Überschuss an Sulfonsäurechlorid erfordert und die Ausbeute verschlechtert.[305] Bei primären Aminen kann es zur Di-Sulfonylierung kommen.[306] Erhöhte Temperaturen werden vor allem bei unreaktiven Aminen (etwa Anilin-Derivaten) benötigt. Alternativ lassen sich auch die hydrolysestabileren Sulfonsäureflouride einsetzen. Jedoch wird dann ein Aktivatorsystem – wie etwa eine *Lewis*-Säure – benötigt (vgl. Schema 20).[307]

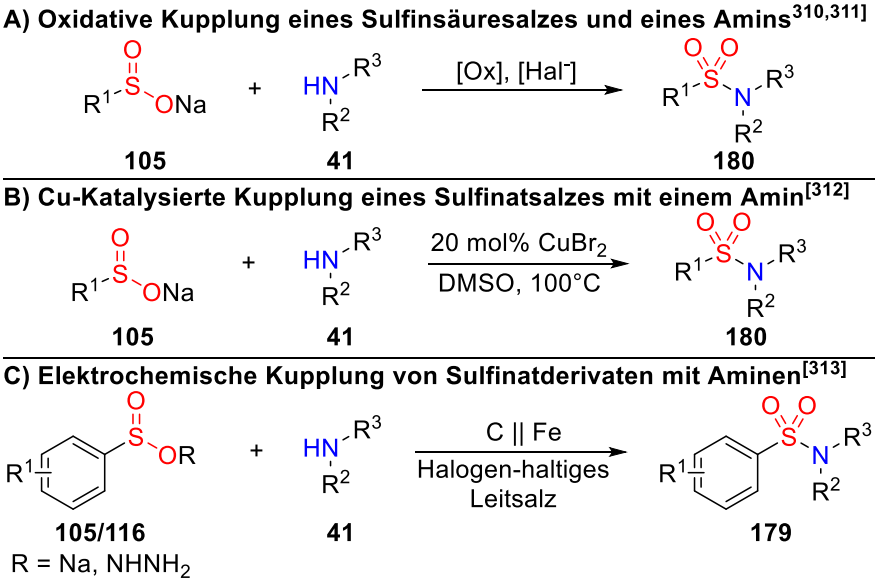


Schema 20: *Darstellung von Sulfonsäureamiden aus Sulfonsäurehalogeniden.*[302,303]

Ein großer Nachteil beim Einsatz von Sulfonsäurehalogenide **59** ist deren Verfügbarkeit und teils geringe Lagerstabilität. Sie sind nur begrenzt kommerziell erhältlich und die Darstellung erfordert meist harsche Reaktionsbedingungen. Die Halogensulfonylierung von Aromaten ist etwa mit Halogensulfonsäuren möglich, wobei nur bestimmte Substitutionsmuster bevorzugt werden.[308,309]

8.3.3 Darstellung von Sulfonsäureamiden über Sulfinsäure-Derivate

Die Kupplung von Sulfinsäure-Derivaten mit Aminen ist in der Hinsicht herausfordernd, dass es sich um zwei nukleophile Spezies handelt. Dennoch sind in der Literatur Beispiele beschrieben. Bspw. kann dies bewerkstelligt werden durch Umpolen von dem Sulfinsäurederivat **105** zu dem entsprechenden Sulfonsäurehalogenid durch ein geeignetes Oxidationsmittel. Dazu eignet sich der äquimolare Einsatz von *N*–Halogensuccinimden (NXS) oder elementarem Iod.[310] Auch der Einsatz von Trimethylphenylammoniumbromid (PTAB) wurde beschrieben (vgl. Schema 21**A**).[311] Der Einsatz von 20 mol% Kupfer-(II)-bromid sowohl als Oxidationsmittel als auch Übergangsmetallkatalysator wurde ebenfalls beschrieben (vgl. Schema 21**B**).[312] Die Reaktion läuft bei erhöhten Temperaturen in DMSO ab, um den oxidativen Katalysator zu generieren. Ebenfalls wurde ein elektrochemischer Weg ausgehend von Natriumsulfinaten **105** oder Sulfonylhydrazienen **116** beschrieben (vgl. Schema 21**C**).[313] Hierbei kommen Halogen-haltige Leitsalze zum Einsatz.

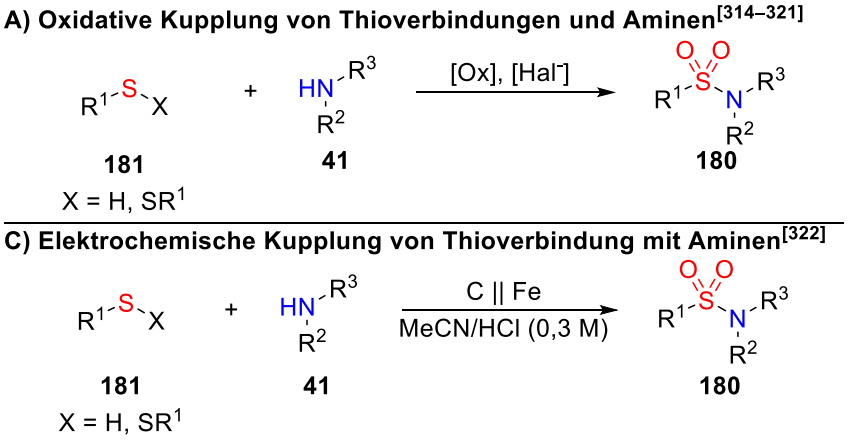


Schema 21: *Kupplung von Sulfinsäure-Derivaten mit Aminen.*

Der Einsatz von zwei Nukleophilen als Ausgangsmaterialien erscheint als recht umständliche Methode, wodurch der Einsatz von oxidierenden Reaktionsbedingungen unumgänglich ist. Dies verdeutlicht auch die spärliche Anzahl an literaturbekannten Beispielen.

8.3.4 Darstellung von Sulfonsäureamiden über Thiole

Ausgehend von Thiolen bzw. Disulfidverbindungen lassen sich in Verbindung mit Aminen Sulfonsäureamide herstellen. Hierbei ist der Einsatz eines geeigneten Oxidationsmittels in Kombination mit einem Halogenierungsmittel von Nöten (vgl. Schema 22**A**). Die reaktive Spezies ist das Sulfonsäurehalogenid, das mit dem Amin zum gewünschten Sulfonsäureamid reagiert. In Kombination mit Wasserstoffperoxid wurden bspw. Thionylchlorid,[314] Zirconiumtetrachlorid,[315] *N*–Chlorsuccinimid,[316] Phosphoroxychlorid,[317] TMSCl[318] und Chloramin–T[319] aufgezeigt. Aber auch der Einsatz von 20 mol% Iod mit *t*–BuOOH[320] oder Diiodpentoxid wurden beschrieben.[321] Auch eine elektrochemische Durchführung konnte aufgezeigt werden (vgl. Schema 22**B**).[322] Die Zugabe von Säure ist jedoch notwendig, damit Wasserstoff als kathodische Gegenreaktion entsteht.



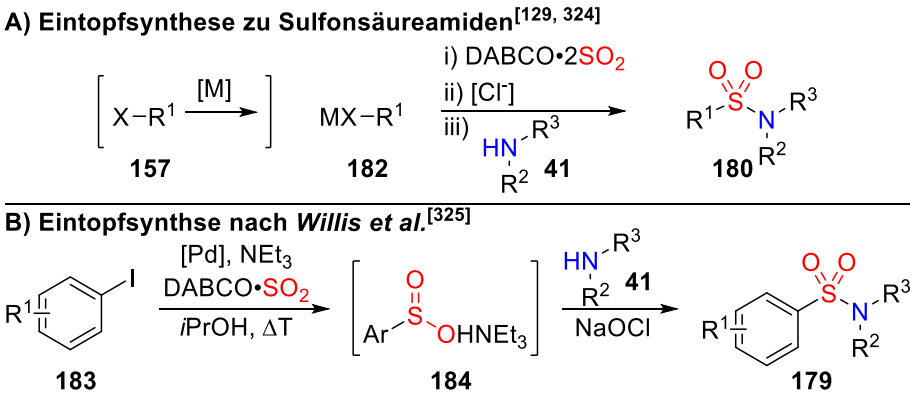
Schema 22: *Darstellung von Sulfonsäureamiden aus Thiolen bzw. Disulfiden.*

Der Einsatz von vor allem kurzkettigen, flüchtigen Thiolen ist immer mit einer starken Geruchsbelastung verbunden. Hinzu kommen die harschen Reaktionsbedingungen, die nötig sind um das reaktive Intermediat herzustellen.[323]

8.4 Darstellung von Sulfonsäureamiden über die Inkorporation von Schwefeldioxid

Anstelle von vorfunktionalisierten, Schwefel-haltigen Ausgangsstoffen auszugehen, ist die Inkorporation von Schwefeldioxid eine elegantere Methode. Wie in Kapitel **11.2.5** bereits ausgeführt, ist der *in situ* Einbau von Schwefeldioxid eine weitaus ressourcen-, arbeits- und kostenschonendere Methode. Zudem fallen hierbei weniger Abfälle an.

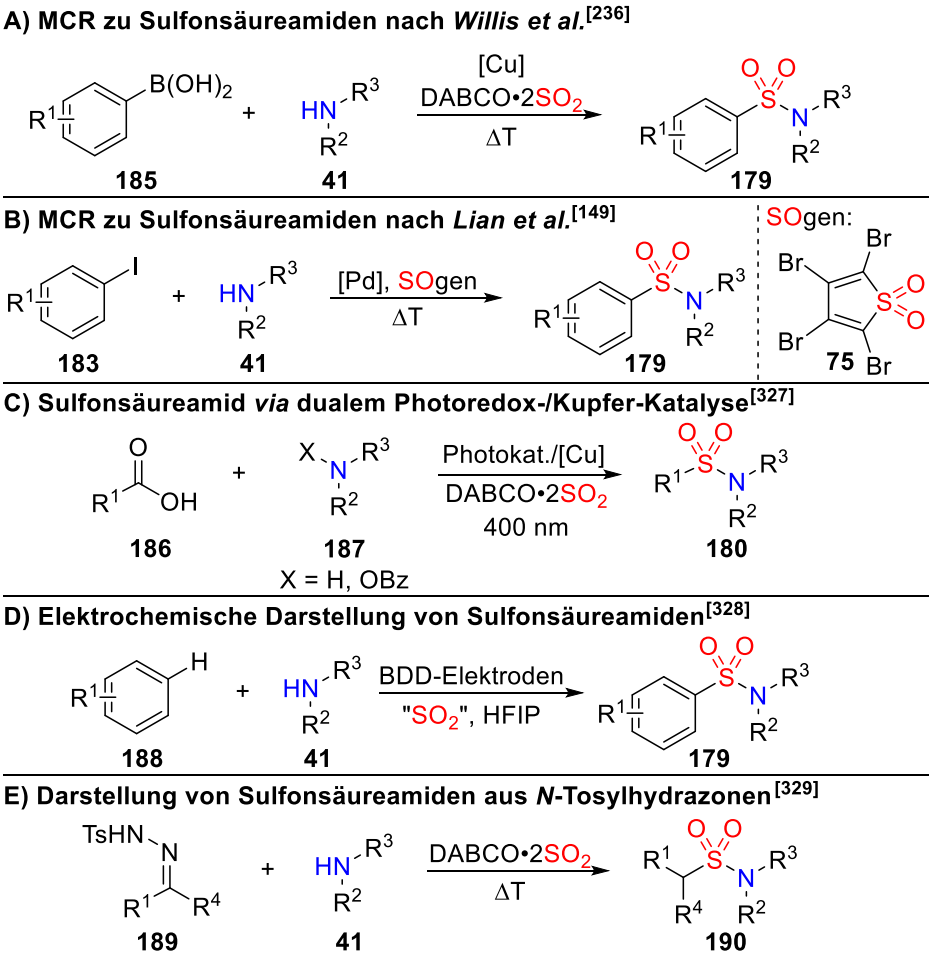
In einer Eintopfsynthese lassen sich ausgehend von Metallorganylen **182** – bzw. den Halogenverbindungen **157** – mit DABCO·2SO_2 die entsprechenden Sulfinsäure-Salze bilden. Diese mit einem Chlorierungsmittel zum Sulfonsäurechlorid umsetzen. Anschließend bildet sich durch Zugabe eines Amins **41** das entsprechende Sulfonsäureamid **180** (vgl. Schema 23**A**).[129,324] *Willis et al.* konnten über Palladium-katalyse ein Sulfinsäureammonium-Salz **184** aus Aryliodiden **183** *in situ* herstellen. Dieses wurde analog zur Hilfenahme von Natriumhypochlorid mit Aminen **41** zu den entsprechenden Sulfonsäureamiden **180** umgesetzt (vgl. Schema 23**B**).[325] Der einzig große Vorteil bei diesen Methoden ist, dass durch eine Eintopfreaktion die einzelnen Aufarbeitungsschritte wegfallen. Dass jedoch der Einsatz von Chlorierungsmitteln notwendig ist, um das reaktive Sulfonsäurechlorid zu formen, führt zu harschen Reaktionbedingungen.



Schema 23: *Eintopfsynthesen zur Darstellung von Sulfonsäureamiden.*

Im Jahr 2018 konnte *Willis et al.* erstmals eine Multikomponentenreaktion zur Darstellung von Sulonsäureamiden **179** aufzeigen (vgl. Schema 24**A**).[326] Ausgehend von einer Boronsäure **185**, DABCO·2SO_2 und einem Amin **41** konnten sie in einer *Chan-Lam*-artigen Kupfer-(II)-katalysierten Kupplung das entsprechende Sulfonsäureamid **179** darstellen. Zwei Jahre später konnten *Lian et al.* eine Palladium-katalysierte Darstellung von Sulfonsäureamiden **179**, ausgehend von Aryliodiden **183**, „SO_2“ und einem Amin **41**, aufzeigen (vgl. Schema 24**B**).[149] Sie konnten zeigen, dass für die Palladium-katalysierte Kupplung eine langsame Schwefeldioxid-Freisetzung nötig ist. Daher kam in einem Zweikammer-System das neuartige SO_2-Surrogat SOgen zum Einsatz. SOgen setzt durch eine *Diels-Alder*-Reaktion Schwefeldioxid frei. Die Synthese von SOgen ist aufwendig und es besitzt zur Freisetzung von Schwefeldioxid eine schlechte Atomökonomie.[21] Ein duales Katalysatorsystem aus Photoredox- und Kupferkatalysator wurde von *Larionov et al.* entwickelt (vgl. Schema 24**C**).[327]

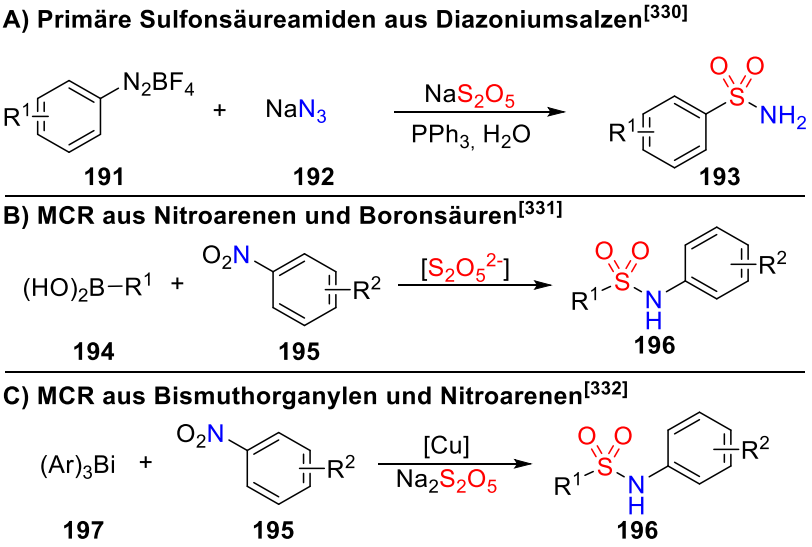
Ausgehend von einer Carbonsäure **186**, DABCO·2SO_2 und einem *O*–Benzylhydroxylamin **187** bzw. einem Anilinderivat lassen sich Sulfonsäureamide **180** darstellen. Im Fall der Anilin-Derivate ist der Zusatz von *tert*–Butylperoxybenzoat als Oxidationsmittel notwendig. *Waldvogel et al.* konnten eine elektrochemische Route ausgehend von elektronenreichen Aromaten **188**, SO_2-Stammlösung und einem Amin **41** aufzeigen (vgl. Schema 24**D**).[328] Hierbei addiert eine Amidosulfinat-Spezies an ein elektrochemisch generiertes Arylradikalkation. So entsteht *via* C–H-Aktivierung das aromatische Sulfonsäureamid **179**. Jedoch ist HFIP/MeCN (1:1) als Lösungsmittelgemisch unabdinglich. Ausgehend von *N*–Tosylhydrazonen **189** können diese in Verbindung mit DABCO·2SO_2 und einem Amin **41** zum entsprechenden Sulfonsäureamid **190** reagieren (vgl. Schema 24**E**).[329] Dabei zerfällt unter Wärmezufuhr das *N*–Tosylhydrazon und es werden Stickstoff und das *p*–Toluolsulfonsäure-Salz freigesetzt.



Schema 24: *Multikomponentenraktionen zur Darstellung von Sulfonsäureamiden ausgehend von Aminen.*

Der Zugang zu primären Sulfonsäureamiden ist durch das Umsetzen von Diazonium-Salzen **191** mit Natriumdisulfit, Natriumazid **192** und Triphenylphosphin möglich (vgl. Schema 25**A**).[330] Ebenfalls wurden verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung von Sulfonsäureamiden **196** aus Boronsäuren **194** und Nitroarenen **195** (vgl. Schema 25**B**)[331] Dabei kommt Disulfit sowohl als Schwefeldioxidquelle, als auch als Reduktionsmittel für die Nitroeinheit zum Einsatz. *Ramón* und *Guillena et al.* konnten eine ähnliche Route zur Darstellung von Sulfonsäureamiden **196** aufzeigen (vgl. Schema 25**C**).[332] Kupfer-katalysiert

wurden Nitroarene **195**, Natriumdisulfit und Triarylbismuth **197** in dem Lösungsmittelgemisch Cholinchlorid:Acetamid (1:2) zu den entsprechenden Sulfonsäureamiden umgesetzt.



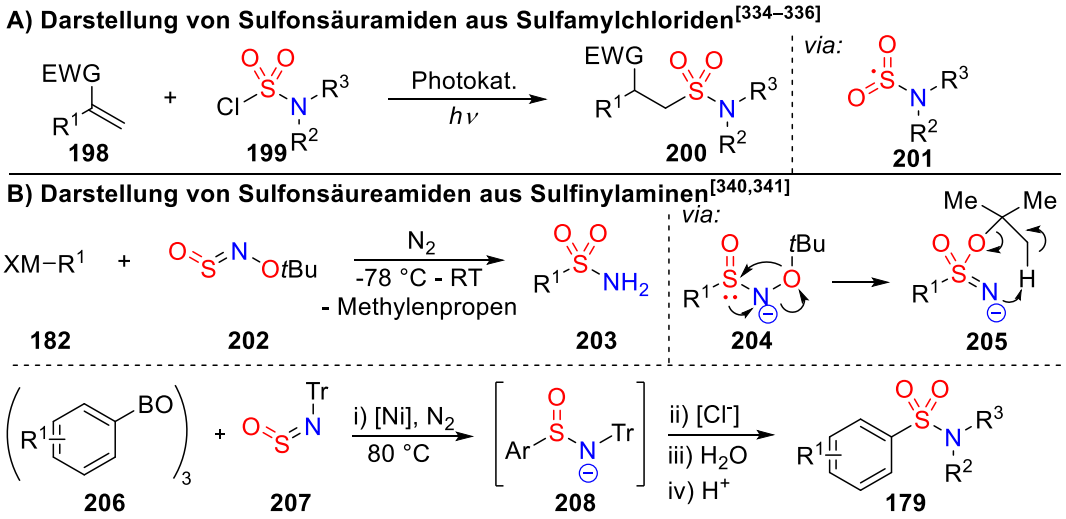
Schema 25: *Multikomponentenreaktionen zur Darstellung von Sulfonsäureamiden aus Stickstoff-haltigen Ausgangsverbindungen.*

Mit Ausnahme des dualen Photoredox-/Kupfer-Katalysesystem von *Larionov et al.* ist kein allgemeingültiges Protokoll zur Darstellung von Sulfonsäureamiden über Photokatalyse ausgehend von einer Schwefeldioxidquelle bekannt. Jedoch ist kein Protokoll bekannt, das radikalisch mit einem Schwefeldioxid-Surrogat und einem Amin zu den entsprechenden Sulfonsäureamiden rekombiniert. Dies würde die Möglichkeit aufzeigen von möglichst wenig funktionalisierten Startverbindungen ausgehen zu können. Solche Protokolle sind zur Zeit nur für *N*–Aminosulfonsäureamide, ausgehend von den jeweiligen Hydrazinen, beschrieben worden.[333]

8.4.1 Darstellung von Sulfonsäureamiden über Sulfamyl- und Sulfinylamin-Derivaten

Anstelle von Multikomponentenreaktionen bei denen Schwefeldioxid-Surrogate eingesetzt werden, wurden Syntheserouten ausgehend von Sulfamoyl- bzw. Sulfinylamin-Derivaten entwickelt. Hierbei wird eine neue C–S-Bindung geknüpft, wodurch ein neuartiger Zugang zu den entsprechenden Sulfonsäureamiden ermöglicht ist.

Sulfamoylchloride **199** lassen sich Photoredox-katalytisch zu den entsprechenden Sulfamoyl-Radikalen **201** reduzieren. Mit einem elektronenarmen Alken lassen sich die jeweiligen Sulfonsäureamide **200** darstellen (vgl. Schema 26**A**).[334–336] Interessant hierbei ist, dass das Sulfamoyl-Radikalen **201** stabil genug ist, damit es abgefangen werden kann. Auch wenn Sulfamoylchloride **199** kommerziell erhältlich sind, erfordert ihre Darstellung harsche, oxidative Reaktionsbedingungen und Chlor-haltige Reagenzien.[337–339] Dies begrenzt ihre Zugänglichkeit. Andere interessante Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Sulfonsäureamiden – und deren Derivaten – sind Sulfinylamine **202/207**. *Willis et al.* setzten in einer Eintopfreaktion *N*–Sulfinyltritylamin **TrNSO 207** 2017 mit einem Metallorganyl und einem Amin 41 zum Sulfonimidamid **180** um.[340] Kurze Zeit später wurde das Potential von **TrNSO 207** und dem Homolog *N*–Sulfinyl-*O*–*tert*-butyl)hydroxylamin ***t*–BuONSO 202** zur Darstellung von primären Sulfonsäureamiden **203** entdeckt (vgl. Schema 26**B**).[341]



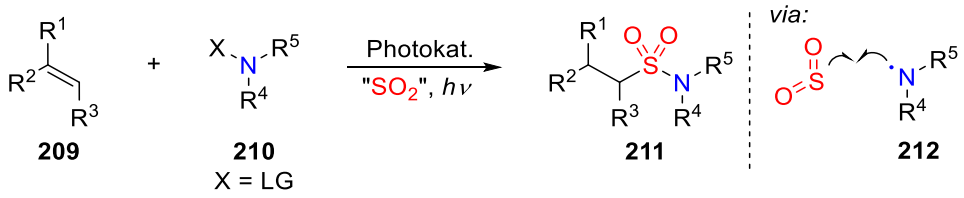
Schema 26: *Darstellung von Sulfonsäureamiden über Sulfamylchloride bzw. Sulfinylamine.*

Die Möglichkeit Sulfonsäureamide **180** und deren Derivate über Sulfamylverbindungen bzw. Sulfinylamine aufzubauen ist prinzipiell ein interessanter Ansatz. Vor allem über Sulfamoyl-Radikale **201**, da hier potentiell von Stickstoff-basierten Radikalen ausgegangen werden kann. Dieser Ansatz wurde jedoch noch nicht in der Literatur beschrieben. Dies würde einen komplett neuen Zugang zur Darstellung von den äußerst bedeutungsvollen Sulfonsäureamiden eröffnen.

9 Wissenschaftliche Zielsetzung

Das Ziel dieser vorliegenden Dissertation war das Erschließen eines bisweilen in der Literatur nicht beschriebenen Synthesewegs zum Aufbau von Sulfonsäureamiden. Das Sulfonsäureamid-Motiv ist eine bedeutungsvolle Verbindungsklasse, die in vielen bioaktiven Molekülen, wie etwa unentbehrlichen Medikamenten, vorkommt (vgl. Kapitel **11.3.1**).

In dieser Arbeit sollte ausgehend von Amin-Derivaten **210** photokatalystisch ein *N*–Radikal **212** *in situ* generiert werden und mit einer Schwefeldioxid-Quelle zum entsprechenden Sulfamoyl-Radikal **201** rekombiniert werden. Dieses sollte anschließend in einer Multikomponentenreaktion weiter mit einem geeigneten Radikalfänger **209** zum Sulfonsäureamid **211** reagieren. So sollte die analoge Reaktion ausgehend von einem Sulfamoylchlorid **199** optimiert werden. Der Mehrwert wäre hierbei, dass nicht von den begrenzt zugänglichen Sulfamoylchloriden **199** ausgegangen werden muss. Dadurch, dass *N*–Radikale **212**, Schwefeldioxid und ein geeignetes Abfangreagenz **209** eingesetzt werden, sollten möglichst harsche, oxidative oder reduktive Bedingungen vermieden werden. So könnte vorerst in Aussicht gestellt werden, dass Sulfonsäureamide **211** – analog zu den Sulfonen **130** (vgl. Kapitel **11.2.6**) – aus wenig funktionalisierten Ausgangsverbindungen hergestellt werden können. Dies wäre vor allem in Hinsicht auf eine mögliche N–H-Aktivierung ein enormer Vorteil. So könnte eine optimierte, universelle Darstellungsweise von Sulfonsäureamiden **211** unter milden, ressourcen-, abfall- und kostenschonenden Bedingungen aufgezeigt werden.



Schema 27: *Grundprinzip der neuartige, in der Literatur nicht beschriebene Multikomponentenreaktion von Sulfonsäureamiden über in situ generierte N–Radikale.*

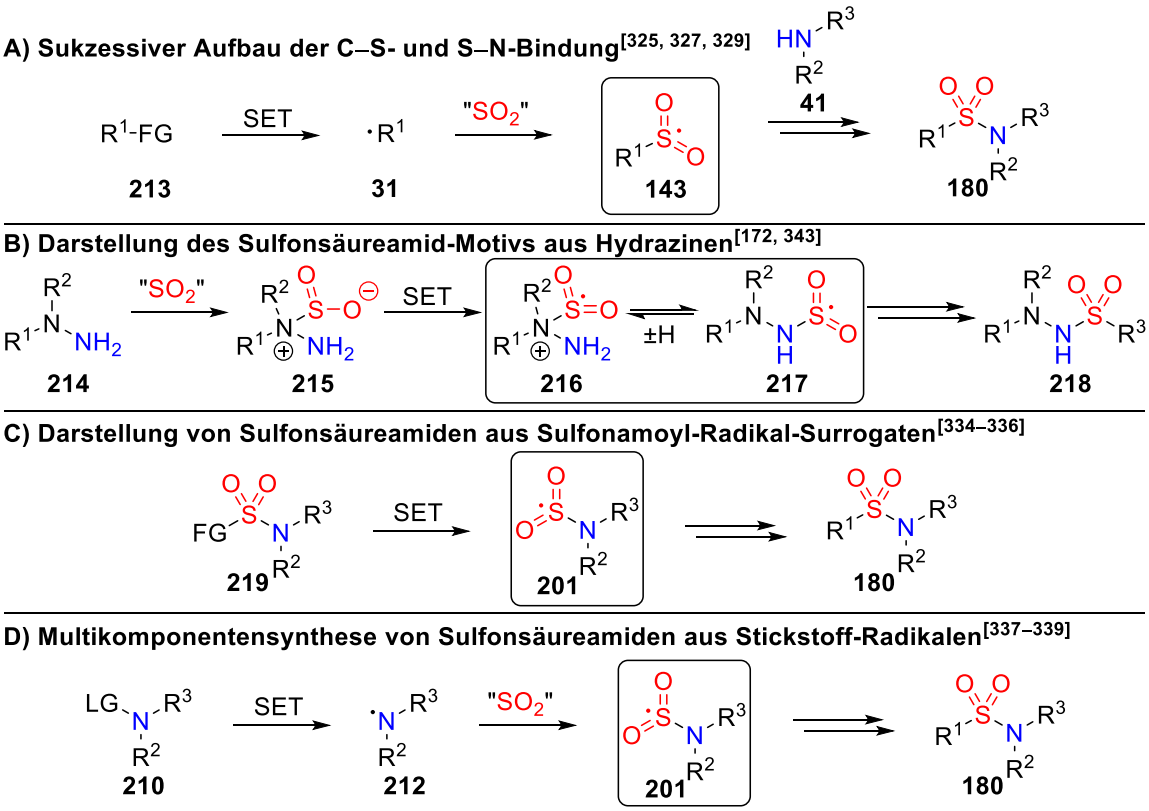
10 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

10.1 Durch sichtbares Licht vermittelte Generierung von Sulfamoyl-Radikalen über Schwefeldioxid-Fixierung zur Ermöglichung einer neuartigen Syntheseroute zur Darstellung von Sulfonsäureamiden

*Die in diesem Teil besprochenen Ergebnisse sind bisweilen unveröffentlicht. Das Konzept dieser Arbeit erfolgte in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. G. Manolikakes an der TU Kaiserslautern. Die Experimente wurden vornehmlich in Eigenregie entwickelt und durchgeführt. Bestandteile dieser Resultate enthalten ein von Herrn Florian Breitschaft durchgeführtes Mastermodul, welches von mir betreut und unterwiesen wurde. Bei dem Substratbereich unterstützte mich in einigen Verbindungen Herr Marius Friedrich. Die theoretischen Berechnungen wurden in Kooperation von Prof. Dr. K. Heinze und Dr. C. Förster an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz durchgeführt. Die Analytik und die Synthesevorschriften der Ausgangsmaterialien und der Produkte, sowie die theoretischen Berechnungen sind im Anhang **17.2** aufgeführt.*

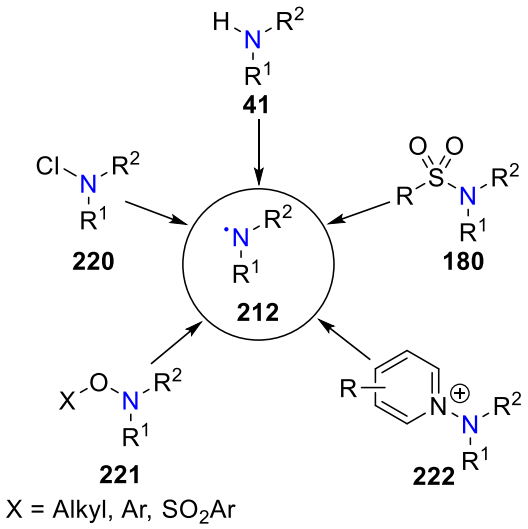
10.1.1 Einleitung

Das Sulfonsäureamid-Motiv ist ein häufiges Strukturmotiv in Pharmazeutika.[342] Dank seinen hervorragenden physiochemischen Eigenschaften[263] hat dieses Motiv eine übergeordnete Rolle in der Entwicklung zukünftiger medizinischer Wirkstoffe inne.[283–286,294,301] Die weiterhin gängigste Syntheseroute ist die Darstellung aus Sulfonsäurechloriden **129** und Aminen **41**.[302,303] Dies ist ein zuverlässiger Syntheseweg zur Herstellung von Sulfonsäureamiden **180**, jedoch ist die Zugänglichkeit der entsprechenden Sulfonsäurechloriden **129** limitiert.[308,309] Die Einführung von dem stabilen und leicht einsetzbaren Schwefeldioxid-Surrogat DABCO·2SO_2 hat die Synthesemöglichkeiten für Sulfone **130** bzw. Sulfonsäureamide **180** erweitert. Mehrere Gruppen konnten das Sulfonsäureamid-Motiv über Inkorporierung von Schwefeldioxid, mit einer Sulfonyl-Spezies **143** als Intermediat, aufbauen (vgl. Schema 28 **A**).[325,327,329] Dies ermöglicht einen modularen Aufbau von Sulfonsäureamiden. Jedoch findet eine sukzessive C–S-, dann S–N-Bindungsbildung statt. Multikomponentenreaktionen zum Aufbau von Sulfonsäureamid-Derivaten über ein Stickstoff-basiertes Radikal **212** und einer Schwefeldioxid-Quelle sind in der Literatur nur ausgehend von Hydrazin-Derivaten **214** beschrieben.[172,343] Zwischen dem Hydrazin und Schwefeldioxid bildet sich das Addukt **215**. Durch einen **SET** entsteht das reaktive Radikal-Intermediat **216/217**, das zum entsprechenden Produkt **218** reagiert. Jedoch wird beim Einsatz von Hydrazinen **214** nur die Synthese von *N*-Aminosulfonsäureamiden **218**, anstelle von Sulfonsäureamiden **180**, ermöglicht (vgl. Schema 28 **B**). Analoge Syntheseansätze zur Darstellung von Sulfonsäureamiden **180** aus Sulfonsäureamidyl-Spezies **219**, ausgehend von den entsprechenden Sulfamoyl-Intermediaten **201**, sind zum heutigen Stand nur vereinzelt bekannt (vgl. Schema 28 **C**).[334–336] Als Ausgangsmaterialien werden Verbindungen mit bereits vorgeformter N–S-Bindung **219** eingesetzt. Durch einen reduktiven **SET** wird das Sulfamoyl-Radikal **201** als Intermediat generiert. Meistens handelt es sich bei diesen Ausgangsverbindungen um Sulfamoylchloride **199**. Der Zugang zu solchen Sulfamoylchloriden ist, ähnlich wie es bei den Sulfonsäurechloriden der Fall ist, limitiert.[337–339] Eine Perspektive zur *in situ* Generierung der Sulfamoyl-Radikale **201** über ein Sticksoff-basiertes Radikal **212** und einer Schwefeldioxid-Quelle würde die Zugänglichkeit von Sulfonsäureamiden **180** enorm erweitern (vgl. Schema 28 **D**).



Schema 28: *Vergleich von unterschiedlichen Strategien zum Aufbau von Sulfonsäureamiden.*

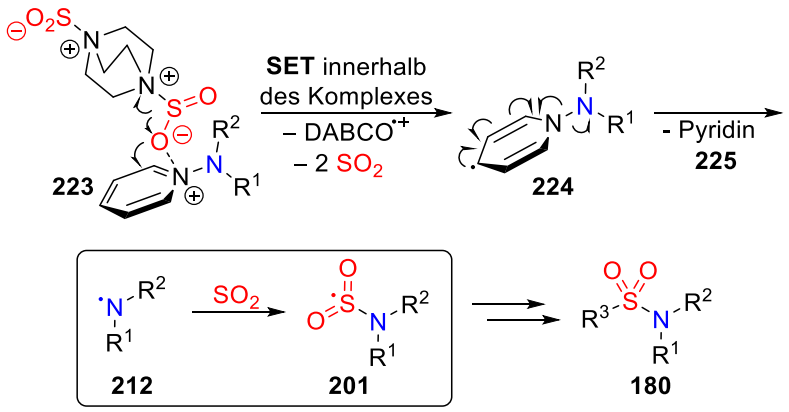
In der Literatur sind zahlreiche Synthesen basierend auf Stickstoff-Radikalen beschrieben worden.[83,344,120] Neben N–H-Aktivierungen[345] werden meist am Stickstoff funktionalisierte Surrogate eingesetzt. N–Halogen,[346] N–O-,[347] N–S-[348] und N–N-Bindungen[110,349] konnten homolytisch zu Stickstoff-Radikalen gespalten und zur Synthese von N–C-Bindungen eingesetzt werden (vgl. Schema 29).



Schema 29: *Unterschiedliche Möglichkeiten zur Generierung von Stickstoff-Radikalen.*[110, 346–349]

In Anlehnung an die Darstellung von *N*-Aminosulfonsäureamiden **218** über Hydrazin-Schwefeldioxid-Addukte **215** wurde gewählt in dieser Arbeit für ein Surrogat mit N–N-Bindungen entschieden. Der Grundgedanke war die analoge Bildung eines Adduktes **215**

gewesen. Als Testsubstrat wurden die *Katritzky* Salze **222** erwählt, da diese als geeignetes Substrat erschienen. Im idealen Fall sollte sich mit DABCO·2SO_2 ein Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplex **223** (**engl.** *charge-transfer-complex*) formen. Über einen internen **SET** sollte dieser Komplex in ein Stickstoff-Radikal **212**, den Pyridinrest **225** und ein DABCO-Radikal zerfallen. Das Stickstoff-Radikal **212** soll mit Schwefeldioxid zum Sulfamoyl-Radikal **201** rekombinieren und dann zum Sulfonsäureamid **180** reagieren. (vgl. Schema 30).



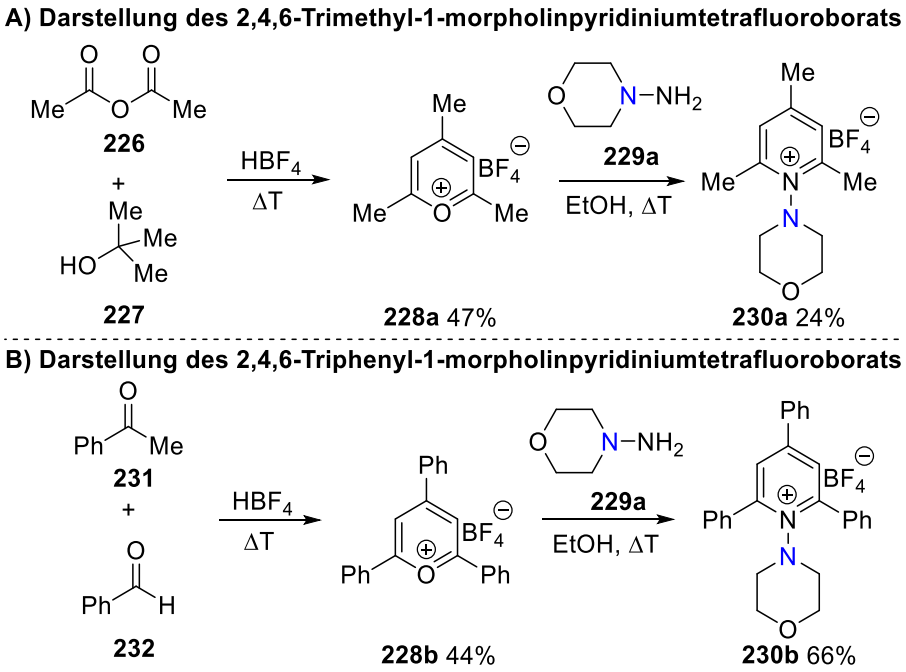
Schema 30: *Grundkonzept zur Multikomponetenreaktion von Sulfonsäureamiden über Stickstoff-basierte Radikale.*

10.1.2 Darstellung von 2,4,6-trisubstituierten *N*-Aminopyridinium-Salzen als möglichen Stickstoff-Radikal-Surrogaten zur *in situ* Generierung von Sulfamoyl-Radikalen

Als Ausgangsverbindungen zur Generierung der Stickstoff-Radikale wurden 2,4,6-Trimethyl-1-morpholinpyridinium- **230a** und 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat **230b** gewählt (vgl. Schema 31). Diese beiden *N*-Aminopyridinium-Salze wurden aus den entsprechenden Pyrylium-Salz **228a/b** und *N*-Aminomorpholin **229a** synthetisiert.

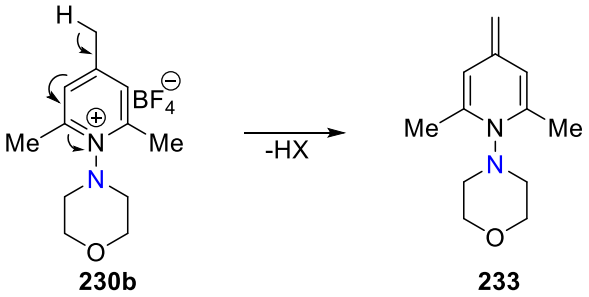
Nach einer abgeänderten Vorschrift von *Studer et. al.* wurde das 2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat **228a** aus *tert*-Butanol **227** in einem Überschuss an Essigsäureanhydrid **226** und Tetrafluoroborsäure synthetisiert (vgl. Schema 31**A**).[110] Dabei wurde eine Ausbeute von 47 % erzielt. Das 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat **228a** wurde mit *N*-Aminomorpholin **229a** umgesetzt, um das 2,4,6-Trimethyl-1-morpholinpyridinium-Salz **230a** in 24 % Ausbeute zu erhalten.[110]

Zur Darstellung des 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat **228b** wurde eine abgeänderte Vorschrift von *Reynolds et al.* gewählt (vgl. Schema 31**B**).[350] Aus Benzaldehyd **232**, 2 Äquivalente Acetophenon **231** und Tetrafluoroborsäure wurde das 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat **228b** in 44 % Ausbeute darzustellen. Nach einer abgeänderten Vorschrift von *Studer et. al.* wurde das Triphenylpyryliumtetrafluoroborat **228b** mit *N*-Aminomorpholin **229a** umgesetzt, um das 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridinium-Salz **230b** mit einer Ausbeute von 66 % zu erhalten.[110]



Schema 31: *Synthese der Testsysteme zur Generierung von Stickstoff-basierten Radikalen.*

Der Vergleich zwischen den schlechten Ausbeuten des 2,4,6-Trimethylpyridinium-Salzes **230a** und den moderaten Ausbeuten des 2,4,6-Triphenylpyridinium-Salzes **230b** zeigt einen deutlichen Ausbeuteverlust bei dem Trimethyl-Derivat. Dies liegt in der Bildung des 4-Methylen-1,4-dihydropyridin-Derivats **233** unter Deprotonierung der *para*-Methylgruppe begründet (vgl. Schema 32).



Schema 32: *Bildung des 4-Methylen-1,4-dihydropyridin-Derivats aus den 2,4,6-Trimethylpyridinium-Salzen als Nebenprodukt.*

10.1.3 Erste Testreaktionen zur photoinduzierten Synthese von Sulfonsäureamiden über *in situ* generierte Sulfamoyl-Radikale

Zuerst wurden die mögliche Bildung und der anschließende photoinduzierte Zerfall eines Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplex **223** untersucht (vgl. Schema 30). Als *N*-Radikal-Surrogat wurde das 2,4,6-Triphenylpyridiniumtetrafluoroborat **230b** mit seinem größeren π–Elektronensystem gewählt. Der Grundgedanke war, dass mit größerem π–Elektronensystem die Wahrscheinlichkeit steigt, das System durch eine Wellenlänge im sichtbaren Lichtspektrum (ca. 400 bis 750 nm) anregen zu können.[35] Als Lichtquelle wurden weiße LEDs mit einem möglichst breiten Lichtspektrum ausgesucht. Begründet liegt dies darin, dass die benötigte Energie bzw. Wellenlänge zur Anregung eines Komplex-internen **SET** unbekannt war. Eine Anregung eines solchen theoretischen Elektronen-Donor-Akzeptor-

Komplexes **223** ist bisher nicht in der Literatur beschrieben. Infolgedessen wurde ein möglichst breites Lichtspektrum gewählt, um einen großen Wellenbereich für die Reaktion zu ermöglichen. Die Farbtemperatur der ausgewählten LEDs betrug 9000–15000 K (vgl. Abbildung 14).[351] Als Schwefeldioxid-Quelle wurde DABCO·2SO_2 eingesetzt.

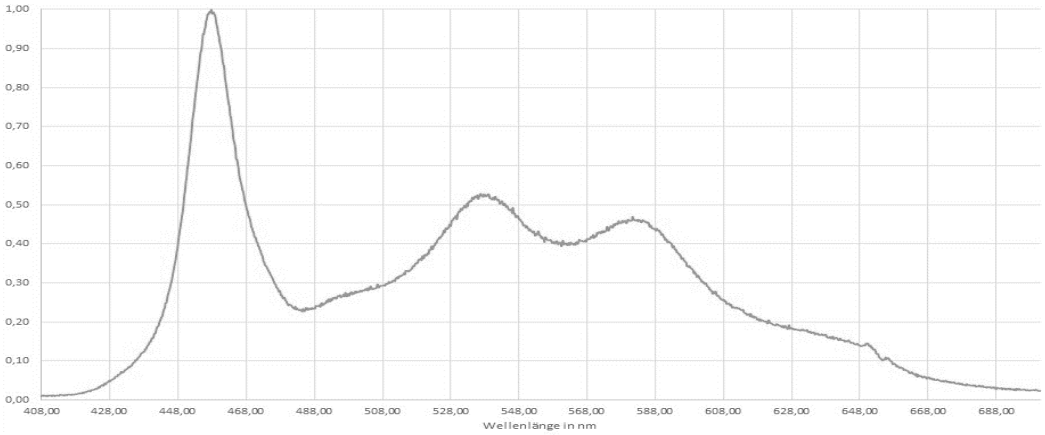
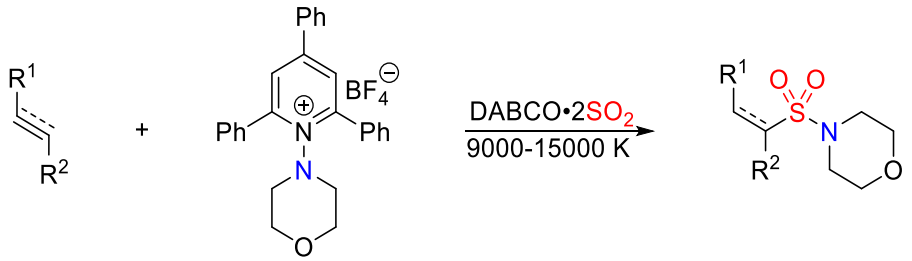


Abbildung 14: *Emissionsspektrum der LEDs mit einer Farbtemperatur von 9000–15000 K der Firma Avonec.*[351]

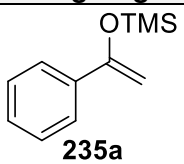
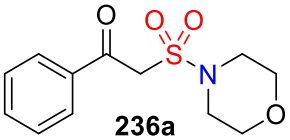
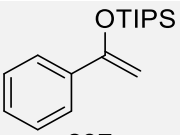
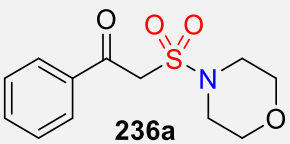
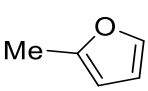
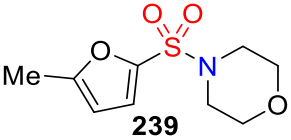
Mit diesen drei gesetzten Parametern, dem 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat **230b** als *N*-Radikal-Surrogat, DABCO·2SO_2 als Schwefeldioxid-Quelle und den LEDs mit 9000–15000 K Farbtemperatur, wurden erste Abfangreagenzien und Reaktionsbedingungen erprobt.

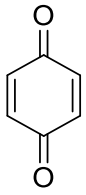
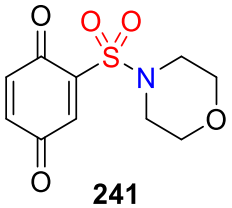
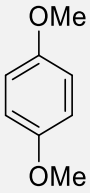
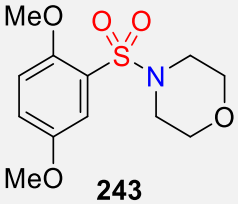
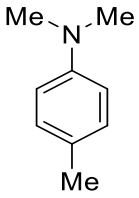
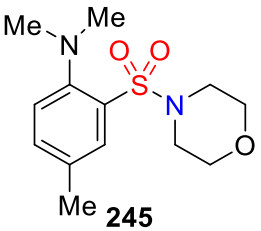
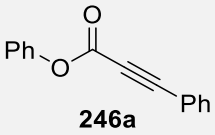
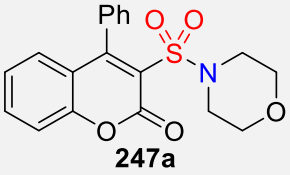
Zuerst wurden unterschiedliche potentielle Abfangreagenzien untersucht (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3: *Untersuchung zu unterschiedlicher Abfangreagenzien für die Licht-initiierte Sulfonsäureamid-Synthese aus 2,4,6-Triphenylpyridiniumtetrafluoroborat-basierter N-Radikale.*



140 **230b** **234**

Nr.	Abfangreagenz	Erwartetes Prdukt	Aubeute [%][a)]
1	 **235a**	 **236a**	-
2	 **237**	 **236a**	-
3	 **238**	 **239**	-

Nr.	Abfangreagenz	Erwartetes Prdukt	Aubeute [%][a)]
4	 **240**	 **241**	-
5	 **242**	 **243**	-
6	 **244**	 **245**	-
7	 **246a**	 **247a**	-

a) 2,4,6-Triphenyl-*N*-morpholinopyridiniumtetrafluoroborat (1,2 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (2,0 Äquiv.), Abfangreagenz (1,0 Äquiv.), (Trifluormethyl)benzol (0,1 M), 16 h Bestrahlung mit 9000–15000 K (10W).

Da (Trifluormethyl)benzol ein gutes Lösungsmittel für radikalische Reaktionen ist,[352] wurden die Untersuchungen zu geeigneten Abfangreagenzien in diesem Lösungsmittel getestet. Bei der Wahl der Abfangreagenzien wurde sich an bekannten radikalischen Reaktionen orientiert. TMS- **235a** bzw. TIPS- **237** geschützten Silylenolethern,[336] 2-Methylfuran **238**,[353] 1,4-Benzochinon **240**,[354] 1,4-Dimethoxybenzol **242**,[355] *N*,*N*-Dimethyl-*p*-toluidin **244**[356] und Phenyl-3-phenylpropiolat **246**[254] wurden eingesetzt. Dabei konnte bei keinem Substrat die gewünschte Produktbildung festgestellt werden.

Ein UV/Vis-Spektrum von 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** und DABCO·2SO_2 wurde an dieser Stelle aufgenommen (vgl. Abbildung 15). Dadurch sollte Aufschluss über einen möglichen Bestrahlungsbereich zum Aktivieren eines Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplex **223** erhalten werden. Das Gemisch der beiden Substanzen wies keine siginifikate Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts auf. In der Literatur wurden Beispiele beschrieben, die trotz keiner signifikanten Absorption durch sichtbares Licht zur Reaktion angeregt wurden.[255,254] Weswegen weitere Lichtquellen mit unterschiedlichen Wellenlängen erprobt wurden, obwohl keine signifikate Absorption vorlag.

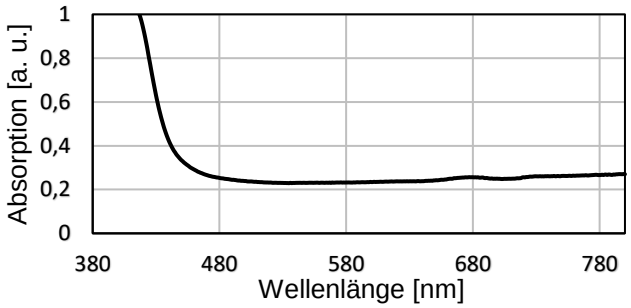
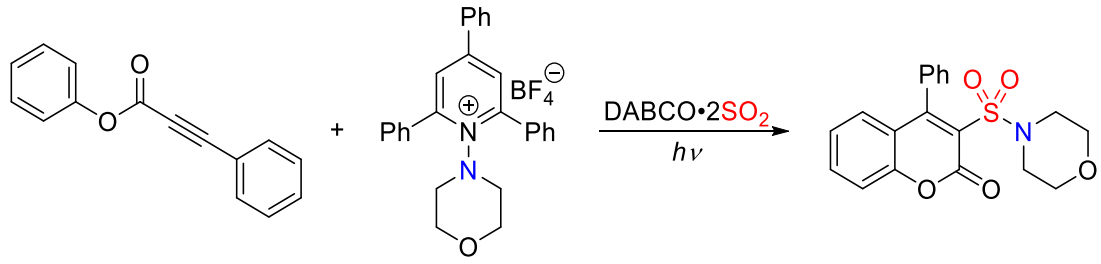


Abbildung 15: *UV/Vis- Absorptionsspektrum von 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat* ***230b*** *und DABCO·2SO₂.*

Im nächsten Schritt wurden die Reaktionsparameter näher beleuchtet (vgl. Tabelle 4). Das Phenyl-3-phenylpropiolat **246** wurde als Testsubstrat gewählt. Dies liegt an den im Arbeitskreis von *Manolikakes* guten Erfahrungen, die mit diesem Substrat gesammelt wurden.[254]

Tabelle 4: *Untersuchung zu unterschiedlicher Reaktionsbedingungen für die Licht-initiierte Sulfonsäureamid-Synthese aus 2,4,6-Triphenylpyridiniumtetrafluoroborat-basierter N-Radikale.*



246a **230b** **247a**

Nr.	Lösungsmittel	Wellenlänge	Ausbeute [%][a]
1	(Trifluormethyl)benzol	9000–15000 K	-
2	Toluol	9000–15000 K	Spuren
3[b]	HFIP	9000–15000 K	Spuren
4	1,2-DCE	9000–15000 K	Spuren
5	Chloroform	9000–15000 K	Spuren
6	EtOH	9000–15000 K	-
7	Aceton	9000–15000 K	Spuren
8[b]	MeCN	9000–15000 K	Spuren
9	Nitromethan	9000–15000 K	Spuren
10[b]	DMF	9000–15000 K	-
11[b]	DMSO	9000–15000 K	-
12[c]	1,2-DCE	9000–15000 K	Spuren
13	1,2-DCE	385 nm	-
14	1,2-DCE	400 nm	Spuren
15	1,2-DCE	415 nm	Spuren
16	1,2-DCE	435 nm	Spuren
17	1,2-DCE	445 nm	Spuren
18	1,2-DCE	465 nm	Spuren
19	1,2-DCE	520 nm	-
20	1,2-DCE	-	-

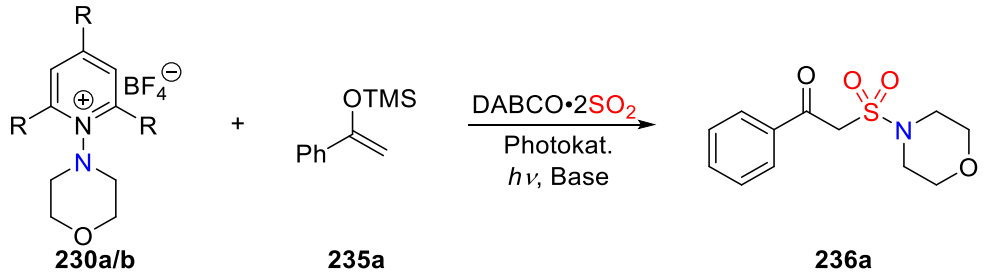
[a] 2,4,6-Tripheny-*N*-morpholinopyridiniumtetrafluoroborat (1,5 Äquiv.), DABCO·2SO₂ (2,0 Äquiv.), Phenyl-3-phenylpropiolat (1,0 Äquiv.), Lösungsmittel (0,1 M), 16 h Bestrahlung (10 W), Ausbeute *via* GC-Analyse mit Dodecan als internen Standard. [b] Biphenyl als interner Stadard. [c] N_2 Atmosphäre.

Wenn man (Trifluormethyl)benzol durch das nicht fluorierte Toluol als Lösungsmittel austauscht entsteht das gewünschte Produkt in Spuren (vgl. Tabelle 4, Eintrag 1 und 2). Auch bei anderen halogenierten Lösungsmitteln konnte das gewünschte Produkt in Spuren nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 4, Eintrag 3–5). Beim Einsatz von protischen Lösungsmittel, wie etwa Ethanol, formt sich das Sulfonsäureamid **247** nicht (vgl. Tabelle 4, Eintrag 6). Bei den aprotischen, polaren Lösungsmitteln Aceton, Acetonitril oder Nitromethan konnten Spuren der Produktbildungen nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 4, Eintrag 7–9). Weder bei Dimethylformamid noch bei Dimethylsulfoxid kam es zur entsprechenden Produktbildung (vgl. Tabelle 4, Eintrag 10 und 11). Unter inerten Reaktionsbedingungen ist das entsprechende Sulfonsäureamid ebenfalls in keinen nennenswert besseren Ausbeuten entstanden (vgl. Tabelle 4, Eintrag 12). Bei intensiverer Bestrahlung mit LEDs, die einen definierten Wellenlängenbereich haben, konnte die Ausbeute des Sulfonsäureamids nicht erhöht werden (vgl. Tabelle 4, Eintrag 113 und 19). Bei Bestrahlung von unter 390 nm und 520 nm formte sich das Produkt nicht. Ebenso führt keine Bestrahlug nicht zur Produktbildung (vgl. Tabelle 4, Eintrag 20).

Diese Ergebnisse sprechen gegen die Bildung eines Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplex **223**, der durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht (ca. 400 bis 750 nm) zu einem Komplex-internen **SET** angeregt wird (vgl. Schema 30). Zumindest sprechen sie dagegen, dass dieser Komplex **223** zum *N*-Radikal **212** zerfällt und anschließend mit Schwefeldioxid zum Sulfamoyl-Radikal **201** rekombiniert.

In Anlehnung an vorrangehende Arbeiten mit Sulfamoylchloriden **199** als Radikal-Surrogaten wurde an dieser Stelle der Einsatz eines Photoredox-Katalysators erwogen.[334–336] Als Testsystem diente die Arbeit von *Wang et al.*, mit Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** als Abfangreagenz (vgl. Tabelle 5).[336]

Tabelle 5: *Untersuchung zu unterschiedlicher Reaktionsbedingungen für die Photoredox-katalysierte Sulfonsäureamid-Synthese aus 2,4,6-Triphenylpyridiniumtetrafluoroborat-basierter N-Radikale.*



230a/b **235a** **236a**

Nr.	Photoredox-Kat. [mol%]	Base	Lösungsmittel	Ausbeute [%][a]
1[b]	$Ru(BPy)_3Cl_2$ [3,0]	-	MeCN	14
2[b]	$Ru(BPy)_3Cl_2$ [3,0]	NEt_3	MeCN	55
3[b][c]	$Ru(BPy)_3Cl_2$ [3,0]	NEt_3	MeCN	16
4[b][d]	$Ru(BPy)_3Cl_2$ [3,0]	NEt_3	MeCN	5
5[b][e]	$Ru(BPy)_3Cl_2$ [3,0]	NEt_3	MeCN	26
6[f]	*fac*-$Ir(PPy)_3$ [1,0]	NEt_3	MeCN	27
7[b]	$Ru(BPz)3(PF_6)_2$ [3,0]	NEt_3	MeCN	39
8[f]	PTH [3,0]	NEt_3	MeCN	22
9[f]	4-CzIPN [3,0]	NEt_3	MeCN	53
10	Eosin Y [3,0]	NEt_3	MeCN	55
11	Fluoreszein [3,0]	NEt_3	MeCN	16
12	Rhodamin 6G [3,0]	NEt_3	MeCN	41
13	Eosin Y [3,0]	DIPEA	MeCN	48

Nr.	Photoredox-Kat. [mol%]	Base	Lösungsmittel	Ausbeute [%][a]
14	Eosin Y [3,0]	DABCO	MeCN	43
15	Eosin Y [3,0]	K_2CO_3	MeCN	32
16	Eosin Y [3,0]	NEt_3	MeOH	35
17	Eosin Y [3,0]	NEt_3	DMSO	29
18	Eosin Y [3,0]	NEt_3	Toluol	12
19	Eosin Y [3,0]	NEt_3	1,2-DCE	52
20[e]	Eosin Y [3,0]	NEt_3	MeCN	54
21[g]	Eosin Y [3,0]	NEt_3	MeCN	49
22[h]	Eosin Y [3,0]	NEt_3	MeCN	Spuren
23	Eosin Y [5,0]	NEt_3	MeCN	54
24	Eosin Y [1,0]	NEt_3	MeCN	55
25	Eosin Y [0,5]	NEt_3	MeCN	52
26[i]	Eosin Y [3,0]	NEt_3	MeCN	54
27	Eosin Y [3,0]	-	MeCN	58
28[j]	Eosin Y [1,0]	-	MeCN	59
29[k]	Eosin Y [1,0)	-	MeCN	91
30[l]	Eosin Y [1,0]	-	MeCN	95
31[k][m]	Eosin Y [1,0]	-	MeCN	85

[a] Standardbedingungen: 2,4,6-Triphenyl-*N*-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat (1,2 Äquiv.), Silylenolether (0,1 mmol), DABCO·$2SO_2$ (1,5 Äquiv.), Photoredox-Kat, Base (1,0 Äquiv.), Lösungsmittel (1,0 mL), N_2-Atmosphäre, Bestrahlung mit 520 nm (10 W), RT, 16 h. Isolierte Ausbeute. [b] 450 nm (10 W). [c] Base (2,0 Äquiv.). [d] 2,4,6-Trimethyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat (1,2 Äquiv.). [e] DABCO·$2SO_2$ (0,8 Äquiv.). [f] 380 nm (10 W). [g] DABCO·$2SO_2$ (0,5 Äquiv.). [h] keine Bestrahlung, 50°C. [i] 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat (1,8 Äquiv.) [j] Silylenolether (3,0 Äquiv.). [k] Silylenolether (4,0 Äquiv.). [l] Silylenolether (5,0 Äquiv.). [m] 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat (0,25 mmol).

1,0 Äquiv. Silylether **235a**, 1,2 Äquiv. Pyridinium-Salz, 1,5 Äquiv. DABCO·$2SO_2$ in Acetonitril (0,1 M) waren die standardmäßige Testbedingungen. Mit 3,0 mol% Ruthenium-tris(2,2'-bipyridyl)dichlorid konnte das gewünschte Sulfonsäureamid mit 14 % Ausbeute erhalten werden (Tabelle 5, Eintrag 1). Der Einsatz von 1,0 Äquiv. Triethylamin konnte die Ausbeute deutlich auf 55 % steigern. Jedoch verringern 2,0 Äquiv. Triethylamin die Ausbeute wieder auf 16 % (Tabelle 5, Eintrag 2 und 3). Deshalb wurde bei den nächsten Optimierungen 1,0 Äquiv. Triethylamin beibehalten. Wenn anstelle des 2,4,6-Triphenylpyridinium-Salzes **230b** das 2,4,6-Trimethylpyridinium-Salz **230a** eingesetzt wurde, konnte das Produkt in nur 5 % Ausbeute erhalten werden (Tabelle 5, Eintrag 4). Durch den Einsatz von 0,8 Äquiv. DABCO·$2SO_2$ anstelle 1,5 Äquiv. fiel die Ausbeute auf 26 % (Tabelle 5, Eintrag 5). Der nächste Schritt war die Erprobung unterschiedlicher Photoredox-Katalysatoren (Tabelle 5, Eintrag 6–12). Mit den Übergangsmetall-basierten Photoredox-Katalysatoren Tris-[2-phenylpyridinat-C^2,*N*]-iridium(III) (1,0 mol%) und Tris(2,2′-bipyrazine-*N*1,*N*1′)ruthenium(II)hexafluorophosphat konnten 27 % und 39 % des gewünschten Produktes erhalten werden. Mit 10-Phenylphenothiazin wurden 22 %, mit 2,4,5,6-Tetra(9H-carbazol-9-yl)isophthalonitril 53 % bzw. Eosin Y 55 % des Sulfonsäureamides isoliert. Mit den zwei Xanthen-basierten Eosin Y-Homologen Fluoreszin und Rhodamin 6G wurden 16 % bzw. 41 % Ausbeute erzielt. Die besten Ausbeuten wurden sowohl mit Ruthenium-tris(2,2'-bipyridyl)dichlorid, 2,4,5,6-Tetra(9H-carbazol-9-yl)isophthalonitril als auch mit Eosin Y erhalten. Die weiteren Reaktionen wurden nicht mit dem Ruthenium-basierten Katalysator durchgeführt, sondern mit Eosin Y. Dies liegt an den im Kapitel **7.4** erörterten Vorteilen von organischen Photoredox-Katalysatoren begründet. Die in dieser Arbeit verwendete Anregungswellenlänge für Eosin Y betrug 520 nm und für 2,4,5,6-Tetra(9H-carbazol-9-yl)isophthalonitril 380 nm. Aufgrund der deutlich energieärmeren Wellenlänge von 520 nm wurde Eosin Y für das weitere Vorgehen gewählt. Anschließend wurde der Einfluss von weiteren Basen getestet (Tabelle 5, Eintrag 13–15).

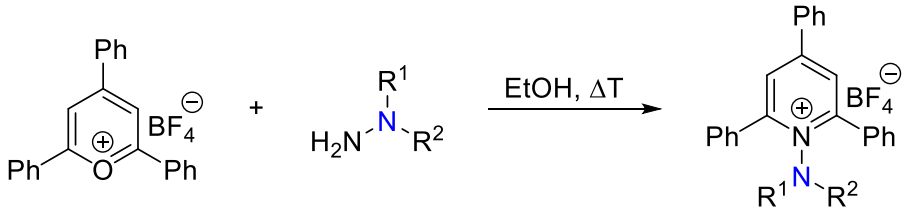
Weder mit Diisopropylethylamin (48 %), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (43 %), noch mit Kaliumcarbonat (32 %) konnte die Ausbeute gesteigert werden. In einem weiteren Schritt wurde das Lösungsmittel näher betrachtet (Tabelle 5, Eintrag 16–19). Methanol (35 %), Dimethylsulfoxid (29 %), Toluol (12 %), und Dichlorethan (52 %) wurden eingesetzt. Auch hier konnte die Ausbeute nicht weiter verbessert werden. Da bereits eine moderate Ausbeute von 55 % erzielt werden konnte, wurde an dieser Stelle bewusst das fluorierte Lösungsmittel (Trifluormethyl)benzol nicht gewählt. Zunächst sollten noch weitere Reaktionsparameter beleuchtet werden. Der Einsatz der Menge von dem Schwefeldioxid-Surrogat DABCO·2SO_2 wurde nochmals mit Eosin Y als Photoredox-Katalysator untersucht (Tabelle 5, Eintrag 20 und 21). Bei 0,8 Äquiv. wurden 54 % und bei 0,5 Äquiv. (was 1,0 Äquiv. Schwefeldioxid entspricht) 49 % Ausbeute erzielt. Um einen thermischen Reaktionspfad auszuschließen wurde das Reaktionsgemisch ohne Bestrahlung bei 50°C erhitzt (Tabelle 5, Eintrag 22). Hier konnten nur Spuren vom Sulfonsäureamid **236a** nachgewiesen werden. Infolgedessen wurde die Photoredox-Katalysatormenge variiert (Tabelle 5, Eintrag 23–25). Mit 5,0 mol% wurden 54 %, mit 1,0 mol% 55 % und mit 0,5 mol% 52 % des gewünschten Produkts **236a** isoliert. Mit 1,8 Äquiv. 2,4,6-Triphenylpyridinium-Salzes **230b** und 1,0 Äquiv. Silylenolether **235a** wurde 54 % Ausbeute erzielt (Tabelle 5, Eintrag 26). Die Notwendigkeit der zusätzlichen Base wurde beim Einsatz von Eosin Y nochmals kontrolliert (Tabelle 5, Eintrag 27). Eine leichte Ausbeutesteigerung auf 58 % konnte ohne zusätzliche Basenzusatz erreicht werden. Auch unterschiedliche Mengen an Silylenolether **235a** bei 1,0 Äquiv. 2,4,6-Triphenylpyridinium-Salz **230b** wurden untersucht (Tabelle 5, Eintrag 28–30). Bei 3,0 Äquiv. wurden 59 % isolierte Ausbeute erzielt. Bei 4,0 Äquiv. konnte eine ausgezeichnete Ausbeute von 91 % erhalten werden. Bei 5,0 Äquiv. wurde diese Ausbeute nochmals um 4 % auf 95 % gesteigert. Da der Ausbeutenunterschied zwischen 4,0 Äquiv. und 5,0 Äquiv. Silylenolether **235a** gering war, wurde der Einsatz von 4,0 Äquiv. vorgezogen. Abschließend wurden die optimierten Reaktionsbedingungen mit einer Reaktionsansatzgröße von 0,25 mmol des 2,4,6-Triphenylpyridinium-Salzes **230b** durchgeführt (Tabelle 5, Eintrag 31). Die Ausbeute sank leicht auf gute 85 %.

Mit diesen optimierten Reaktionsbedingungen wurden anschließend weitere 2,4,6-Triphenylpyridinium-Salze hergestellt, um den Substratbereich auf Seiten des *N*-Radikals zu untersuchen.

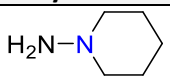
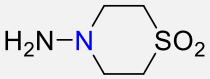
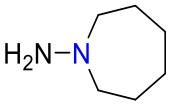
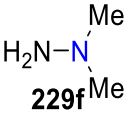
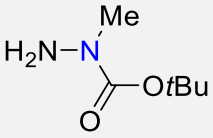
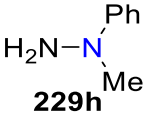
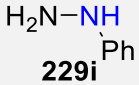
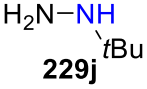
10.1.4 Synthese von 2,4,6-Triphenylpyridiniumfluoroborat-Salzen als *N*-basierte Radikal-Surrogate

Analog zur Synthese von 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat **230b** wurden unterschiedliche Hydrazine zur Darstellung weiterer *N*-Radikal-Surrogate herangezogen (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6: *Eingesetzte Hydrazine zur Darstellung von 2,4,6-Triphenylpyridiniumtetrafluoroboraten.*

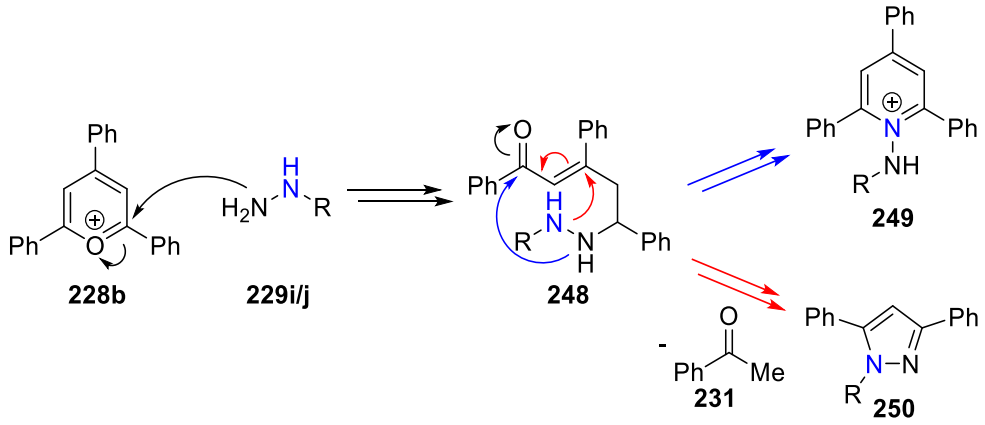


228b **229** **230**

Nr.	Hydrazin	Ausbeute [%][a]
1	 **229b**	50
2	 **229c**	90
3	 **229d**	25
4	**229e**	-
5[b]	 **229f**	73
6	 **229g**	76
7	 **229h**	79
8	 **229i**	-
9	 **229j**	-

[a] 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat (1,0 mmol), Hydrazin (1,2 Äquiv.), Ethanol (2,0 mL), 85 °C, 16 h. Isolierte Ausbeute. [b] MeOH (2,0 mL), RT.

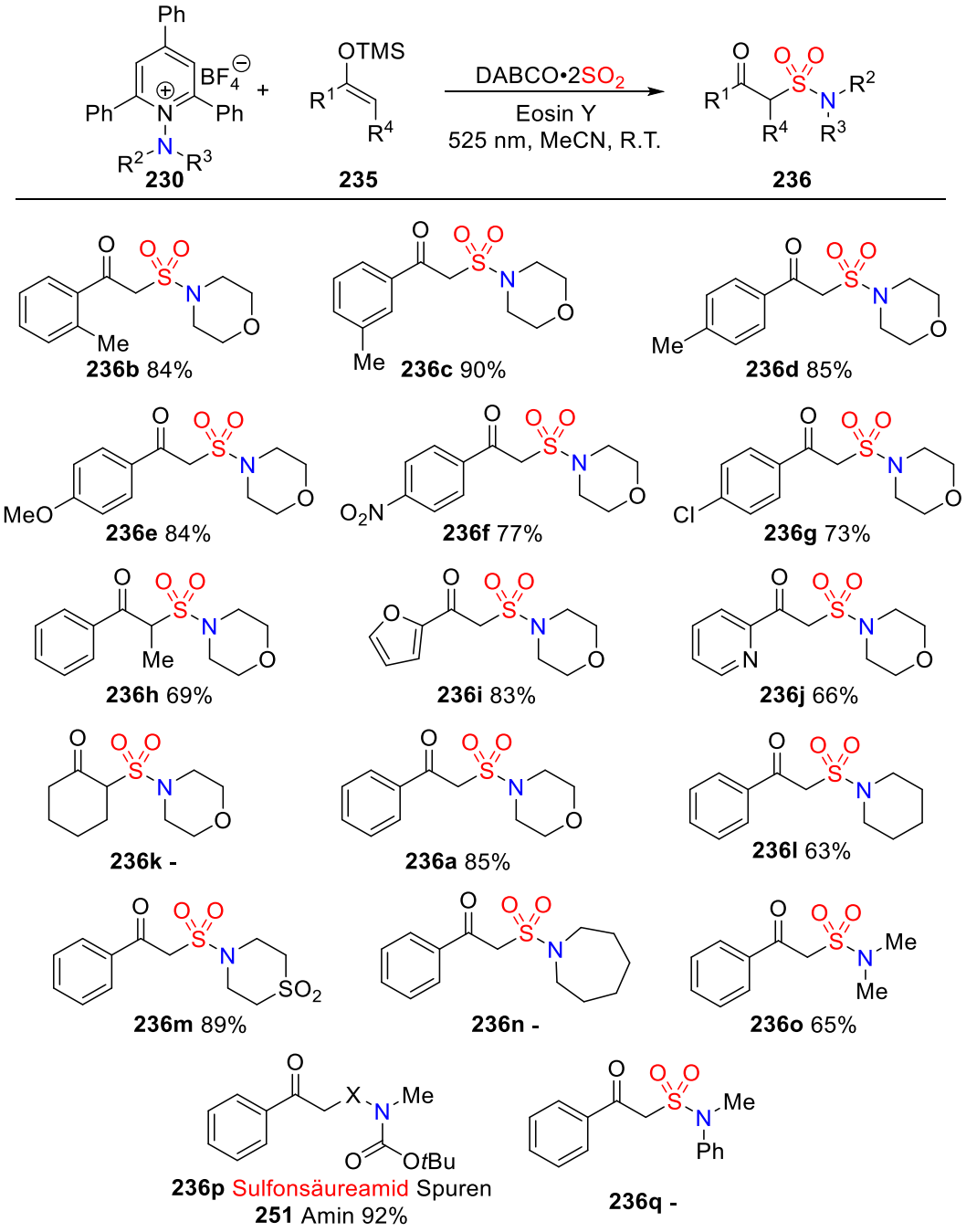
Das *N*-Aminopiperidin **229b** und das *N*-Aminothiomorpholin-1,1-dioxid **229c** konnten in moderaten 50 % und ausgezeichneten 90 % Ausbeute zum Pyridinium-Salz umgesetzt werden (Tabelle 6, Eintrag 1 und 2). Mit dem 7-gliedrigen *N*-Aminoazepan **229d** wurden 25 % des *N*-Radikal-Surrogats erzielt (Tabelle 6, Eintrag 3). Das Pyridinium-Salz mit dem 5-gliedrigen (*S*)-(–)-2-(Methoxymethyl)-pyrrolidin-Rest **229e** konnte nicht dargestellt werden (Tabelle 6, Eintrag 4). Dies könnte an dem sterischen Anspruch der Methoxymethylgruppe liegen. Nicht cyclische, sekundäre Hydrazine **229f**–**229h** konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden (Tabelle 6, Eintrag 5–7). Der Einsatz von primären Hydrazinen **229i** und **229j** führte zu keiner gewünschten Produktbildung (Tabelle 6, Eintrag 8 und 9). Eine mögliche Erklärung ist die Bildung von Pyrazol-Derivaten **250** (roter Reaktionsweg) anstelle des Pyridinium-Salzes **249** (blauer Reaktionsweg, vgl. Schema 33).[357]



Schema 33: *Konkurenzreaktion zur Bildung des Pyridinium-Salzes beim Einsatz von primären Aminen.*[357]

10.1.5 Untersuchung des Substratbereichs und Limitierungen der Reaktion

Mit den optimierten Bedingungen und den 2,4,6-Triphenyl-*N*-aminopyridiniumtetrafluoroboraten **230b–230h** konnte der Substratbereich auf Seiten der *N*-Radikale und der Abfangreagenzien untersucht werden. Die eingesetzten Silylenolether **235a–235h** wurden nach einer Vorschrift von *Wang et al.* aus den entsprechenden Ketonen und Trimethylsilylchlorid, mit Triethylamin als Base, hergestellt.[336] Der Reinheitsgrad der Silylenolether wurde *via* ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmt und anschließend wurden sie ohne weitere Aufreinigungschritte in den entsprechenden Reaktionen eingesetzt. Für die Bestimmung des Substratbereiches auf Seiten der Silylenolether **235a–235h** wurde 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat **230b** als Standardsystem herangezogen (vgl. Schema 34).



Schema 34: *Substratbereich der Photoredox-katalysierten 3-Komponentenreaktion zur Darstellung von Sulfonsäureamiden aus 2,4,6-Triphenylpyridiniumtetrafluoroboraten als N-Radikal-Surrogaten.*

Reaktionsbedingungen: N-Pyridinium-Salz (0.25 mmol), Silylenolether (4.0 Äquiv.), DABCO·2SO₂ (1.0 Äquiv.), Eosin Y (1 mol%), mit Stickstoff entgastes MeCN (2 mL), Bestrahlung mit 520 nm, R.T. 16 h. Isolierte Ausbeute. TMS = Trimethylsilylgruppe.

Silylenolether, die eine Methylgruppe in *ortho*- **236b**, *meta*- **236c**, oder *para*-Position **236 d**am Phenylrest tragen, konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten von 84–90 % synthetisiert werden. Dies ist vergleichbar mit den 85 % Ausbeute des nicht substituierten Phenylderivats **236a**. Ebenfalls wurde das elektronenreiche *para*-Methoxy-Derivat **236e** mit 84 % erhalten. Die elektronenärmeren Substrate mit einem Nitro- **236f** bzw. einem Chlor-Substituenten **236**g in *para*-Position wurden mit guten 77 % bzw. 73 % synthetisiert. Ebenfalls konnte das entsprechende α-Methyl-substituierte Sulfonsäureamid **236h** mit 69 % dargestellt werden. Heteroaromaten als Substituenten am Silylenolether können ebenfalls eingesetzt werden.

Wobei elektronenreiche Heteroaromaten (**236i** 83 %) besser toleriert werden als elektronenarme (**236j** 66 %). Limitiert ist diese Reaktion auf aromatische Ketone, wie beim Einsatz von 1-Trimethylsiloxycyclohexen ersichtlich ist. Dieses Substrat führte zu keiner Produktbildung **236k**. Auf Seiten der *N*-Radikal-Surrogate konnten lediglich vier 2,4,6-Triphenylpyridiniumtetrafluoroborate erfolgreich eingesetzt werden. So konnte neben dem Morpholin-Sulfonsäureamid **236a** das Piperidin- **236l** (63 %), das Thiomorpholin-1,1-dioxid- **236m** (89 %) und das Dimethylamin-Sulfonsäureamid **236o** (65 %) isoliert werden. Das Azepan-Derivat führte nicht zur Formierung des Sulfonsamid **236n**. Bei dem *tert*-Butoxycarbonyl-geschützten *N*-Methylamin-Derivat ist das Sulfonsäureamid **236p** in Spuren entstanden. Hierbei ist das Hauptprodukt, welches in 92 % entstanden ist, das entsprechende Amin **251**. Auch der Einsatz von *N*-Radikal-Surrogaten zur Generierung von Anilin-Radikalen (**236q**) führte nicht zur Bildung des gewünschten Sulfonsäureamids. Dies könnte zum einen daran liegen, dass Anilin-Radikale nicht stabil sind. Typischerweise wird das Radikal im aromatischen Ring stabilisiert, was zur Bildung einer C-Bindung führt.[358] Zum anderen konnte durch das Aufnehmen eines *UV/Vis*-Spektrum von 1-(Methyl(phenyl)amino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230g** gezeigt werden, dass diese Verbindungen stark Licht absorbieren (vgl. Abbildung 16). Dadurch wird die Anregung des Photoredox-Katalysators, insbesondere bei den eingesetzten Konzentrationen, sehr unwahrscheinlich.

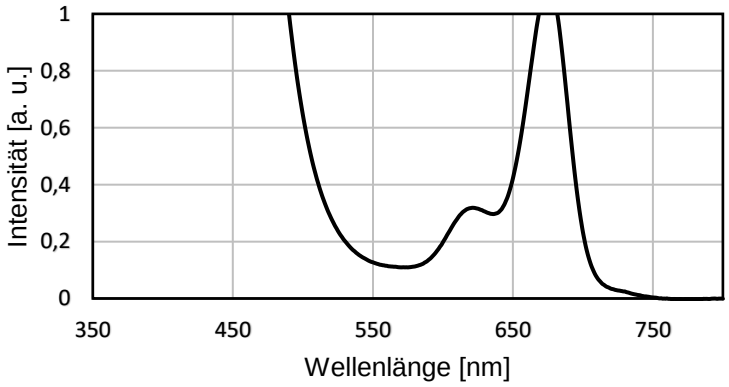


Abbildung 16: *UV/Vis-Spektrun von 1-(Methyl(phenyl)amino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat (0,001 M).*

10.1.6 Kontrollexperimente und mechanistische Studien

Zur Untersuchung des genauen Reaktionsmechanismus wurden diverse Kontrollexperimente durchgeführt. Um eine mögliche Interferenz der eingesetzten Lichtquelle von 520 nm und dem *N*-Radikal-Surrogaten bzw. entstehenden Komplexen auszuschließen, wurden *UV/Vis*-Spektren aufgenommen (vgl. Abbildung 17 und Abbildung 18). Hierzu wurden alle eingesetzten Komponenten, sowohl einzeln als auch in verschiedenen Kombinationen, untersucht. Dabei wurde 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat **230b**, Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** und DABCO·2SO_2 eingesetzt.

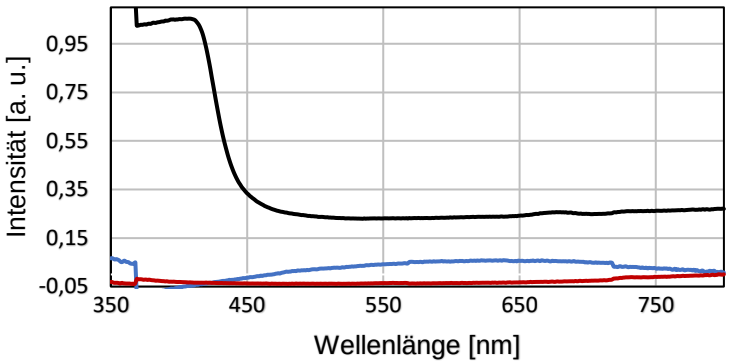


Abbildung 17: *UV/Vis-Spektren von 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat (schwarz), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan (rot) und DABCO·2SO₂ (blau).*

Aus den UV/Vis-Spektren wird ersichtlich, dass keine der Substanzen im Bereich der eingesetzten Wellenlänge von 520 nm signifikante Absorptionen aufweisen. Lediglich das *N*-Pyridinium-Salz absorbiert Licht bis zu einer Wellenlänge von 450 nm.

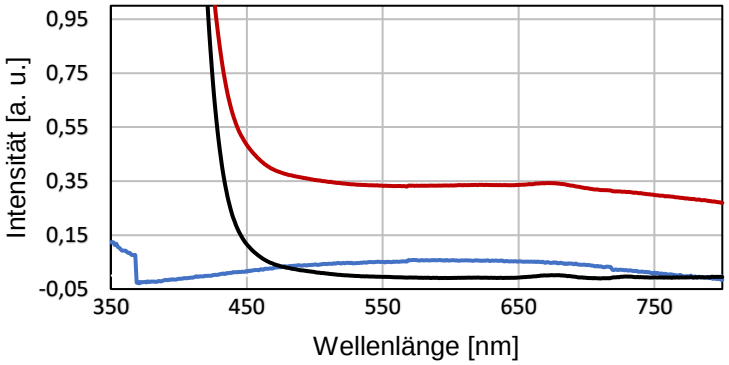


Abbildung 18: *UV/Vis-Spektren von 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat + Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan (schwarz), 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat + DABCO·2SO₂ (rot) und Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan + DABCO·2SO₂ (blau).*

Auch bei den unterschiedlichen Lösungen der Substanzmischungen ist das Resultat das Gleiche. Die Substanzen absorbieren nicht signifikant im eingesetzten Wellenlängenbereich von 520 nm. Die einzige Auffälligkeit ist eine leichte Steigerung der Absorption beim Gemisch aus 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat **230b** + DABCO·2SO₂ (rote Linie). Jedoch im direktem Vergleich mit dem 1-(Methyl(phenyl)amino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230g** ist dies nicht signifikant.

Durch zeitweise Unterbrechung der Lichtbestrahlung und zwischenzeitige Bestimmung der Ausbeute *via* NMR-Spektroskopie zeigte sich, dass es nur während der Bestrahlungsphase zur Produktbildung kommt (vgl. Abbildung 19). Dies spricht für einen katalysierten und gegen einen Katalysator-induzierten Mechanismus.

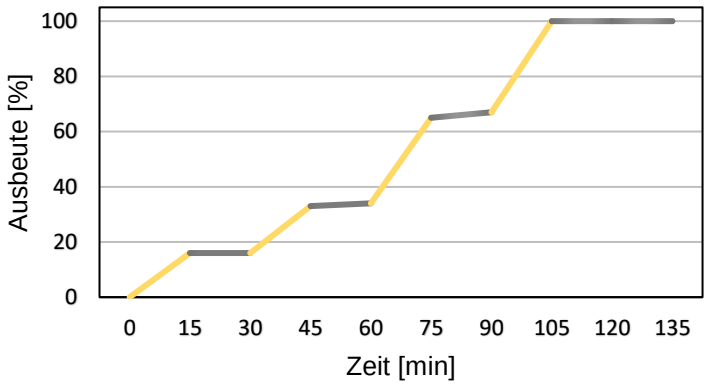


Abbildung 19: *Experiment mit Unterbrechung der Lichtbestrahlung. Gelbe Linie: Bestrahlungsintervall. Graue Linie: Unterbrechung des Bestrahlungsintervalls. Reaktionsbedingungen: 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat (0,1 mmol.), Silylenolether (4,0 Äquiv.), DABCO·2SO₂ (1,0 Äquiv.), Eosin Y (1 mol%),Acetonitril-d₃ (1,0 mL), N2-Atmosphäre, Bestrahlung mit 520 nm (10 W), RT.*

Stern-Volmer-Experimente wurden mit 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat **230b**, Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** und DABCO·2SO$_2$ durchgeführt (vgl. Abbildung 20). Dadurch sollte Aufschluss über den ersten Schritt der Reaktion, den **SET** des angeregten Photoredox-Katalysators, gegeben werden. Dabei konnte deutliche Fluoreszenzlöschung in Gegenwart des *N*-Pyridinium-Salzes gemessen werden (schwarz, K_{SV} = 0,12 +/- 0,02). Mit dem Silylenolether wurde keine Fluoreszenzlöschung beobachtet (blau). Mit DABCO·2SO$_2$ wurde eine leichte Fluoreszenzlöschung beobachtet (rot). Vermutlich ist dies auf die schlechte Löslichkeit von DABCO·2SO$_2$ im gegebenen Lösungsmittel zurückzuführen. Die Suspension könnte das Licht in dem Ausmaß streuen, dass eine geringe Fluoreszenzlöschung gemessen wurde.

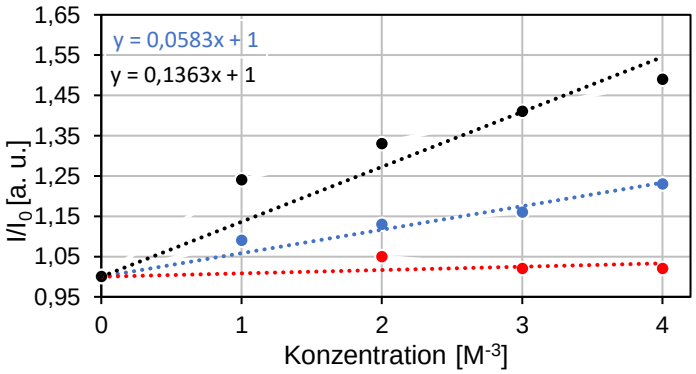
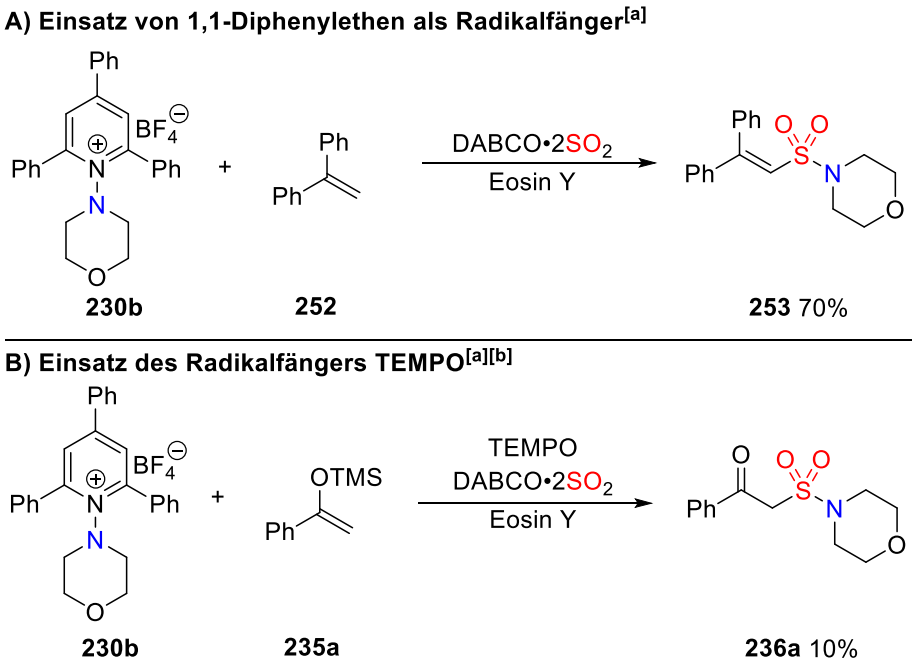


Abbildung 20: *Stern-Volmer-Experimente mit Eosin Y und 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridiniumtetrafluoroborat (schwarz), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan (rot) und DABCO·2SO₂ (blau).*

Diese Ergebnisse sprechen für eine erste Energieübertragung vom angeregten Photoredox-Katalysator auf das *N*-Pyridinium-Salz. Dies ist auch mit dem Reduktionspotential des angeregten Zustandes von Eosin Y* (–1,11 V gegen SCE)[359] und mit den Literatur beschriebenen Reduktionspotentialen von *N*-Aminopyridinium-Salzen (–0,86 bis –1,17 V gegen SCE)[110,360,107] gut vereinbar.

Mit dieser Erkenntnis wurden Radikal-Kontrollexperimente durchgeführt. Hierzu wurde 1,1-Diphenylethylen **252** anstelle von dem Silylenolethers **235a** unter den Standardbedingungen eingesetzt (vgl. Schema 35**A**). Das entsprechende Abfangprodukt **253** des Sulfamoyl-Radikals konnte in 70% Ausbeute isoliert werden. Beim Einsatz von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-

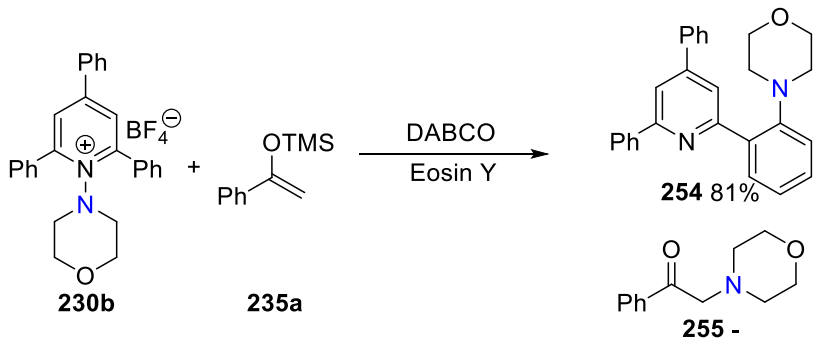
yl)oxyl unter Standardbedingungen wurde das jeweilige Sulfonsäureamid **236a** mit einem starken Ausbeuteverlust von 10 % isoliert (vgl. Schema 35**B**). Beide Experimente weisen auf einen radikalischen Reaktionspfad über ein Sulfamoyl-Radikal hin.



Schema 35: *Radikal-Kontrollexperimente mit 1,1-Diphenyl (**A**) und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (**B**).*

Reaktionsbedingungen: [a] N-Pyridinium-Salz (0.1 mmol), Abfangreagenz (4.0 Äquiv.), DABCO·2SO₂ (1.0 Äquiv.), Eosin Y (1 mol%), mit Stickstoff entgastes MeCN (1 mL), Bestrahlung mit 520 nm, R.T. 16 h. Isolierte Ausbeute. [b] TEMPO (4.0 Äqiv.). TMS = Trimethylsilylgruppe.

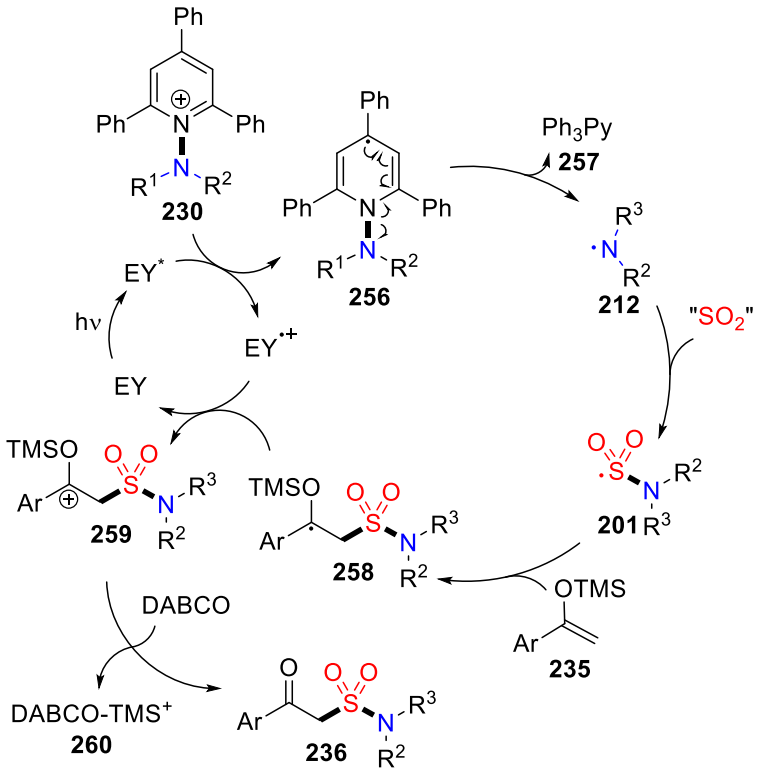
Um die Photoredox-katalysierte Generierung eines Stickstoff-basierten Radikals zu prüfen, wurde die Reaktion mit DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) anstelle von DABCO·2SO₂ durchgeführt (vgl. Schema 36). Das erwartete Amin **255** ist unter diesen Bedingungen nicht entstanden. Interessanterweise ist stattdessen das aminierte Triphenylpyridin **254** in 81 % isoliert worden. Dies deutet bei der Sulfonsäureamid-Synthese auf einen *N*-Radikal-basierten Mechanismus, mit einer essenziellen Rolle des Schwefeldioxids, hin.



Schema 36: *Reaktion mit DABCO anstelle DABCO·2SO₂.*

Reaktionsbedingungen: N-Pyridinium-Salz (0.1 mmol), Silylenolether (4.0 Äquiv.), DABCO·(1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) (1.0 Äquiv.), Eosin Y (1 mol%), mit Stickstoff entgastes MeCN (1 mL), Bestrahlung mit 520 nm, R.T. 16 h. Isolierte Ausbeute. TMS = Trimethylsilylgruppe.

Mit diesen Resultaten wurde folgender Reaktionsmechanismus postuliert (vgl. Schema 37):



Schema 37: *Postulierter Reaktionsmechanismus. EY = Eosin Y. Ph_3Py = 2,4,6-Triphenylpyridin. TMS = Trimethylsilylgruppe. DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.*

Nach photoinduzierter Anregung des Photokatalysators EY zu EY* erfolgt ein **SET** auf das *N*-Pyridinium-Salz **230**. Es entstehen die oxidierte Katalysator-Spezies $EY^{\cdot+}$ und Radikal-Spezies **256**. Anschließend erfolgt die homolytische N–N-Bindungs-Spaltung des Radikal-Intermediats **256** zu Triphenylpyridin **257** und Aminyl-Radikal **212**. Das Aminyl-Radikal **212** rekombiniert mit Schwefeldioxid und formt das Sulfamoyl-Radikal **201**. Dieses reagiert weiter mit dem Silylenolether **235** und bildet die Radikal-Spezies **258**. Die oxidierte Katalysator-Spezies $EY^{\cdot+}$ reduziert die Radikal-Spezies **258** unter Regenerierung des Photoredox-Katalysators EY im Grundzustand und des Carbokation-Intermediates **259**. Durch finale Abspaltung der Trimethylsilylgruppe wird das Sulfonsäureamid-Produkt **236** geformt.

Abschließend wurden von Prof. Dr. *K. Heinze* und Dr. *C. Förster* an der Johannes Gutenberg Universität Mainz DFT-Berechnungen (DFTCPCM(acetonitrile)-(U)B3LYP-D3BJ/def2-TZVPP) zur Unterstützung unseres postulierten Mechanismus durchgeführt (vgl. Abbildung 21). Die Rekombination des Sulfamoyl-Radikals **201** mit einem Silylenolethers **235** wurde schon in der Literatur beschrieben.[334–336] Deswegen wurden bei den Berechnungen nur essentielle Reaktionsschritte, die Formierung des Sulfamoylradikals **201** aus dem *N*-Pyridnium-Salzes **230** über das Pyridinium-Kation, berücksichtigt.

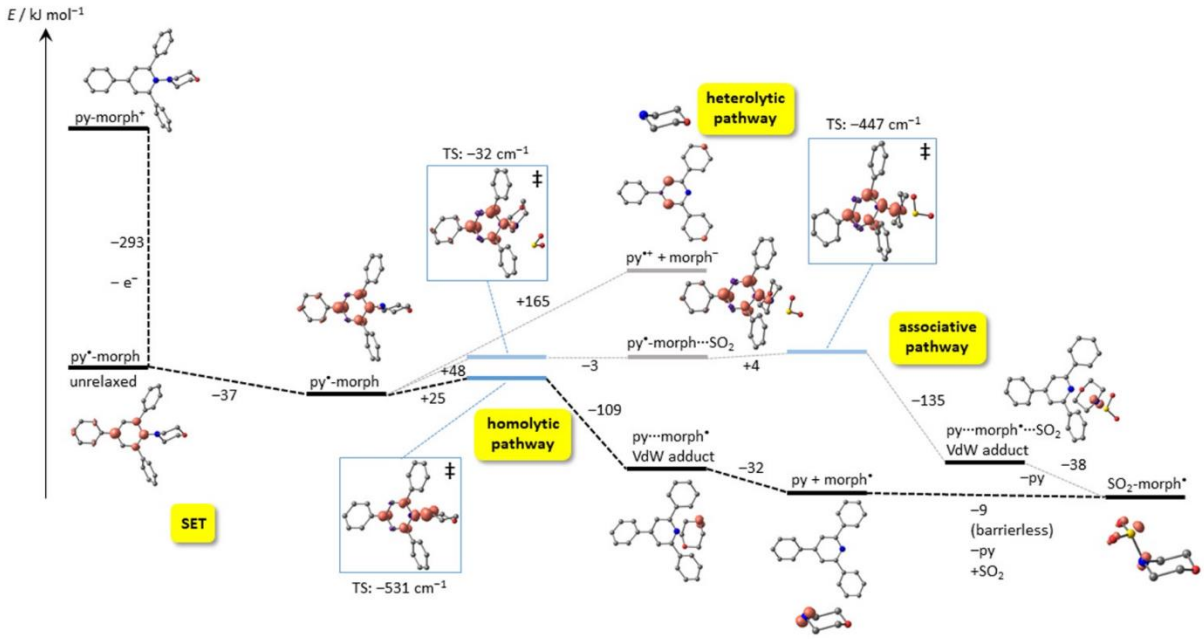


Abbildung 21: *DFT-Berechnungen zum* ***SET*** *initiierten homolytischen Zerfall von 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridinium-Salz.*

Durch ein **SET** vom angeregten Photoredox-Katalysator EY* auf das *N*-Pyridinium-Kation werden das Katalysator-Kation $EY^{\cdot+}$[51] und das *N*-Morpholinopyridin-Radikal geformt. Bei dem *N*-Pyridin-Radikal ist die Spin-Dichte im Pyridinring delokalisiert, ohne auf die drei Phenylreste verteilt zu werden. Drei Reaktionspfade sind ausgehend von diesem *N*-Pyridin-Radikal denkbar. Ein heterolytischer (hoterolytic pathwas), ein assoziativer homolytischer (associative pathway) bzw. ein dissoziativer homolytischer Weg (homolytic pathway). Der heterolytische Weg führt zu hoch endergonischen Intermediaten. Der assoziative Weg hat eine energetische Barriere von 48 kJ mol^{-1}. Der dissoziative Weg hat eine kleinere Energiebarriere von 25 kJ mol^{-1}, mit einer starken Triebkraft zur Dissoziation des Intermediats zum Triphenylpyridin und dem Morpholin-Radikal. Die Spin-Dichte ist hierbei am Stickstoff des Morpholins lokalisiert. Die Rekombination mit einem Schwefeldioxid-Molekül ist leicht exergonisch und somit barrierelos. Das ungepaarte Elektron im Sulfamoyl-Radikal wird sowohl über den Stickstoff als auch über die Schwefeldioxid-Funktionalität delokalisiert. Wobei hier eine signifikante *Mulliken*-Spin-Dichte von 0,33 auf dem ungepaarten Elektronenpaar des Schwefeldioxids konzentriert ist. Dies ist mit der Literatur vereinbar.[302] Dieses hoch reaktive σ-Radikal kann anschließend leicht mit geeigneten Abfangreagenzien rekombinieren.

10.1.7 Kurzzusammenfassung

Ausgehend von *N*-Radikal-Surrogaten konnte eine bisweilen in Literatur unbekannte, Photoredox-katalysierte 3-Komponenten-Reaktion zur Darstellung von Sulfonsäureamiden entwickelt werden. Dadurch konnte erstmalig eine alternative Syntheseroute analog zur Generierung von Sulfonyl-Radikalen aufgezeigt werden.

In einem ersten Schritt konnten 2,4,6-Triphenyl-1-aminopyridiniumtetrafluoroborate **230** als geeignete *N*-Radikal-Surrogate identifiziert und anschließend dargestellt werden. Dabei führten nur die 6-gliedrigen, cyclischen, als auch das Methylamin-Derivat zur Produktbildung. Auf Seiten des Silylanolethers **235** konnte gezeigt werden, dass ein breites Spektrum an aromatischen Substraten toleriert wird. Dabei spielen hauptsächlich elektronische Effekte eine

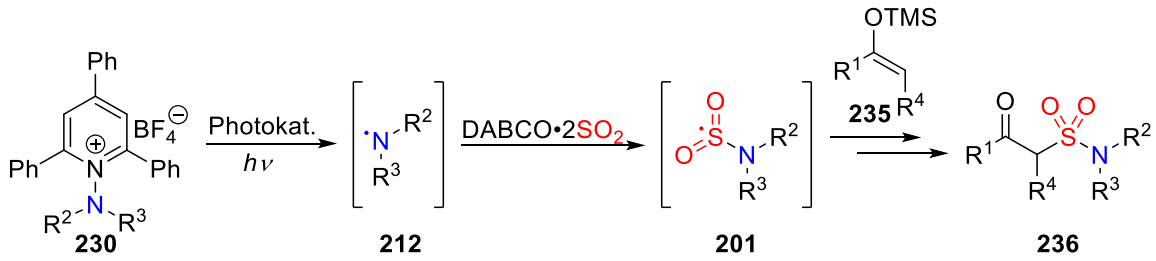
Rolle. Hier werden elektronenreiche Substrate bevorzugt. Der postulierte Mechanismus, der über ein *N*-Radikal **212**, zu einem Sulfamoyl-Radikal **201** und abschließend zur Produktbildung führt, konnte durch Radikal-Kontrollexperimente, spektroskopische Messungen und durch DFT-Rechnungen gestützt werden.

10.2 Durch sichtbares Licht vermittelte Generierung von Sulfamoyl-Radikalen über Schwefeldioxid-Fixierung aus *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen – eine optimierte Syntheseroute zur Darstellung von Sulfonsäureamiden

*Die in diesem Teil besprochenen Ergebnisse sind bisweilen unveröffentlicht. Das Konzept dieser Arbeit erfolgte in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. G. Manolikakes an der TU Kaiserslautern. Die Experimente wurden vornehmlich in Eigenregie entwickelt und durchgeführt. Bei Teilen der Ausgangsverbindungs-Synthese wurde ich von Herrn Marius Friedrich unterstützt. Die Analytik und die Synthesevorschriften der Ausgangsmaterialien und der Produkte sind im Anhang **17.2.1** bzw. **17.3** aufgeführt.*

10.2.1 Einleitung

Im vorangehenden Kapitel **13.1** konnte erstmalig gezeigt werden, dass sich *in situ* generierte *N*-Radikale mit Schwefeldioxid zu den Sulfamoyl-Radikalen **201** als Intermediat rekombinieren lassen. Mit diesen Intermediaten können mit geeigneten Abfangreagenzien die entsprechenden Sulfonsäureamiden **XX** dargestellt werden (vgl. Schema 38). Diese in der Literatur bisweilen nicht beschriebene Reaktion eröffnet eine neuartige, hochmodulare Syntheseroute.

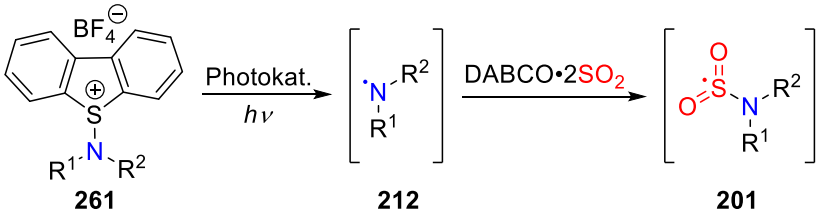


Schema 38: *Entwickelte 3-Komponenten-Reaktion zur Darstellung von β-Keto-Sulfonsäureamiden. Reaktionsmechanismus über die Generierung von Sulfamoyl-Radikalen aus N-Aminopyridinium-Salzen als N-Radikal-Surrogate.*

In der vorangehenden Arbeit konnten 2,4,6-Triphenyl-1-aminopyridiniumtetrafluoroborate **230** als potentielle *N*-Radikal-Surrogate identifiziert werden. An dieser Stelle wurden jedoch einige Limitierungen deutlich. Zum einen werden die 2,4,6-Triphenyl-*N*-aminopyridiniumtetrafluoroborate **230** aus den jeweiligen Hydrazinen **229** synthetisiert. Diese sind kommerziell begrenzt erhältlich und die Synthese aus den Aminen **41** führt über die karzinogenen *N*-Nitroso-Verbindungen.[361] Zum anderen ist die Synthese der 2,4,6-Triphenyl-*N*-aminopyridiniumtetrafluoroborate **230** auf sekundäre Hydrazine **229** begrenzt. Dabei konnten nur 6- und 7-gliedrige cyclische, sowie nicht cyclische Hydrazin-Derivate erfolgreich für die *N*-Radikal-Surrogat-Synthese eingesetzt werden. Von diesen synthetisierten *N*-Radikal-Surrogaten konnte nur eine kleine Anzahl in der Photoredox-katalysierten drei-Komponenten-Reaktion erfolgreich umgesetzt werden.

Daher wurde für diesen Teil der Dissertation nach alternativen *N*-Radikal-Surrogaten geforscht, die das enorme Potential dieser Synthese besser aufzeigen. Die *N*-Radikal-Surrogate sollten nach Möglichkeit direkt aus den jeweiligen Aminen **41** zugänglich sein. Ebenso sollte eine Wiedergewinnung der Abgangsgruppe, was die Atomökonomie der Reaktion deutlich steigern würde, möglich sein.

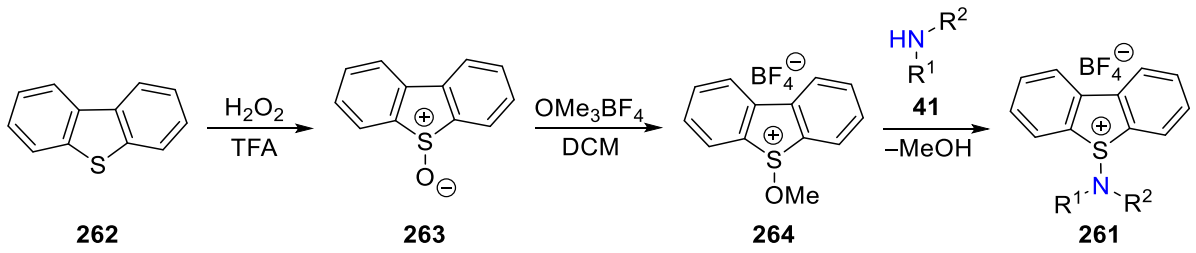
Ritter et al. hatten eine Photoredox-katalytische, homolytische S–N-Bindungen-Spaltung zeigen können.[362] Als Intermediat entsteht das Aminyl-Radikal **212**. So wurde das Dibenzothiophenium-Salz **261** als *N*-Radikal-Surrogat erprobt (vgl. Schema 39).



Schema 39: *Generierung von Sulfamoyl-Radikalen aus S-Aminodibenzothiophenium-Salzen als N-Radikal-Sirrogate.*

10.2.2 Darstellung von *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen als möglichen Stickstoff-Radikal-Surrogaten zur *in situ* Generierung von Sulfamoyl-Radikalen

Zur Synthese der ein Dibenzothiophenium-Salz **261** wurde eine abgeänderte Vorschrift von *Acheson et al.* gewählt (vgl. Schema 40).[363] Ausgehend von Dibenzothiophen **262** wurde zunächst mittels Wasserstoffperoxid zum Dibenzo[b,d]thiophen-5-oxid **263** oxidiert. Das Sulfoxid **263** wurde mittels Trimethyloxoniumtetrafluoroborat am Sauerstoff methyliert. Dieses so gewonnene *S*-Methoxydibenzothiophenium-Salz **264** kann abschließend mit einem Amin **41** zum *S*-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroborat **261** umgesetzt werden.

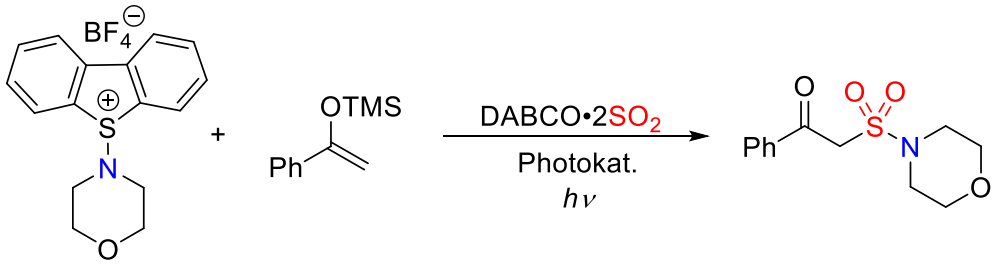


Schema 40: *Darstellung von S-Aminodibenzothiophenium-Salzen aus Dibenzothiophen und primären bzw. sekundären Aminen.*[363]

10.2.3 Optimierung zur photoinduzierten Synthese von Sulfonsäureamiden über *in situ* generierte Sulfamoyl-Radikale aus *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen

Analog zu der vorangehenden Arbeit mit den *N*-Aminopyridinium-Salzen **230** wurde das Morpholin-Derivat **261a**, Silylenolether **235a** und DABCO·2SO_2 als Testsystem gewählt.

Tabelle 7: *Untersuchung zu unterschiedlicher Reaktionsbedingungen für die Photoredox-katalysierte Sulfonsäureamid-Synthese aus S-Aminodibenzothipheniumtetrafluoroborat-basierter N-Radikale.*



261a **235a** **236a**

Nr.	Photoredox-Kat.	Lösungsmittel	Ausbeute [%][a]
1[b]	Eosin Y	MeCN	24
2[c]	Eosin Y	MeCN	69
3	Eosin Y	MeCN	73
4[d]	$Ru(BPy)_3Cl_2$	MeCN	55
5[e]	4-CzIPN	MeCN	70
6	Rhodamin 6G	MeCN	33
7[	Eosin Y	MeOH	15
8	Eosin Y	DCM	64
9[c][f]	Eosin Y	MeCN	91

[a] Standardbedingungen: *S*-Morpholindibenzothiopheniumtetrafluoroborat (0,1 mmol), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan (1,0 Äqiuv.), DABCO·2SO_2 (1,0 Äquiv.), Photoredox-Kat (1 mol%), trockenes Lösungsmittel (1,0 mL), N_2-Atmosphäre, Bestrahlung mit 520 nm (10 W), RT, 16 h. Isolierte Ausbeute. [b] unter Luft-Atmosphäre. [c] Verwendung von nicht getrocknetem Lösungsmittel. [d] Bestrahlung mit 445 nm (10 W). [e] Bestrahlung mit 435 nm (10 W). [f] 1-Morpholindibenzothiopheniumtetrafluoroborat (0,3 mmol), Silylenolether (3,0 Äquiv.), Acetonitril (2,0 mL).

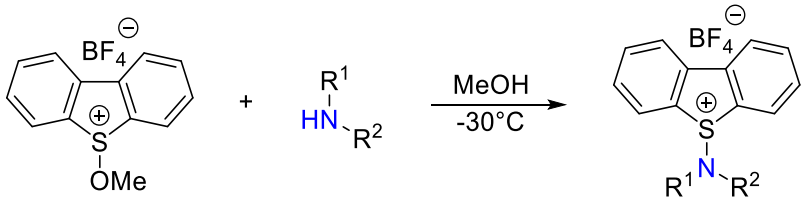
Erfreulicherweise konnte das gewünschte Sulfonsäureamid **236a** aus dem *S*-Morpholindibenzothiophentetrafluoroborat **261a** ohne Ausschluss von Sauerstoff oder Feuchtigkeit mit 24 % erhalten werden (vgl. Tabelle 7, Eintrag 1). Durch den Ausschluss von Sauerstoff bzw. Sauerstoff und Feuchtigkeit konnte die Ausbeute auf 69 % und 73 % gesteigert werden (vgl. Tabelle 7, Eintrag 2 und 3). Beim Einsatz von unterschiedlichen Phororedox-Katalysatoren wurde das Sulfonsäureamid **261a** in Ausbeuten zwischen 33 % und 70 % isoliert (vgl. Tabelle 7, Eintrag 4–6). Die Ausbeuten verringern sich mit dem protischen Lösungsmittel Methanol auf 15 % und mit dem Halogen-haltigen Lösungsmittel Dichlormethan auf 64 % (vgl. Tabelle 7, Eintrag 7 und 8). Unter Verwendung von 0,3 mmol Dibenzophenium-Salz und 3 Äquivalenten Silylenolethers **235a** konnte eine Ausbeute von 91 % erzielt werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den vorangehenden Arbeiten. In diesen konnte die Ausbeute unter denselben Bedingungen in einem sehr ähnlichen Bereich erzielt werden (vgl. Kapitel **13.1.3**). Beim Dibenzothiophen-Salz **261a** können 25 % weniger Silylenolether **235a** eingesetzt werden, was für eine effizientere Reaktion spricht.

Mit diesen optimierten Reaktionsbedingungen wurden anschließend weitere *S*-Aminodibenzothiophenium-Salze hergestellt, um den Substratbereich auf Seiten des *N*-Radikals zu untersuchen.

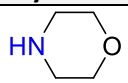
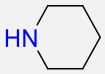
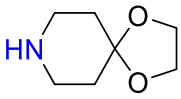
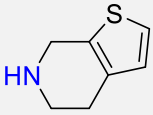
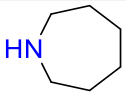
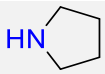
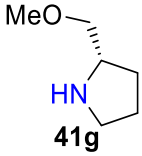
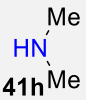
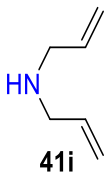
10.2.4 Synthese von *S*-Aminodibenzothiophentetrafluoroboraten als optimierte *N*-Radikal-Surrogate

Analog zur Synthese von *S*-Morpholindibenzothiopheniumtetrafluoroborat **261a** wurden unterschiedliche Amine **41** zur Darstellung weiterer *N*-Radikal-Surrogate eingesetzt (vgl. Tabelle 8).

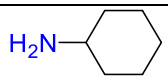
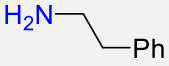
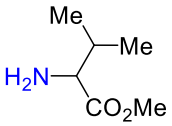
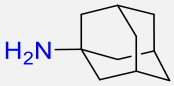
Tabelle 8: *Eingesetzte Amine zur Darstellung von S-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroboraten.*



264 **41** **261**

Nr.	Hydrazin	Ausbeute [%][a]
1	 **41a**	86
2	 **41b**	54
3	 **41c**	70
4[b]	 **41d**	48
5	 **41e**	54
6	 **41f**	71
7[b]	 **41g**	-
8	 **41h**	84
9	 **41i**	60

Nr.	Hydrazin	Ausbeute [%][a]

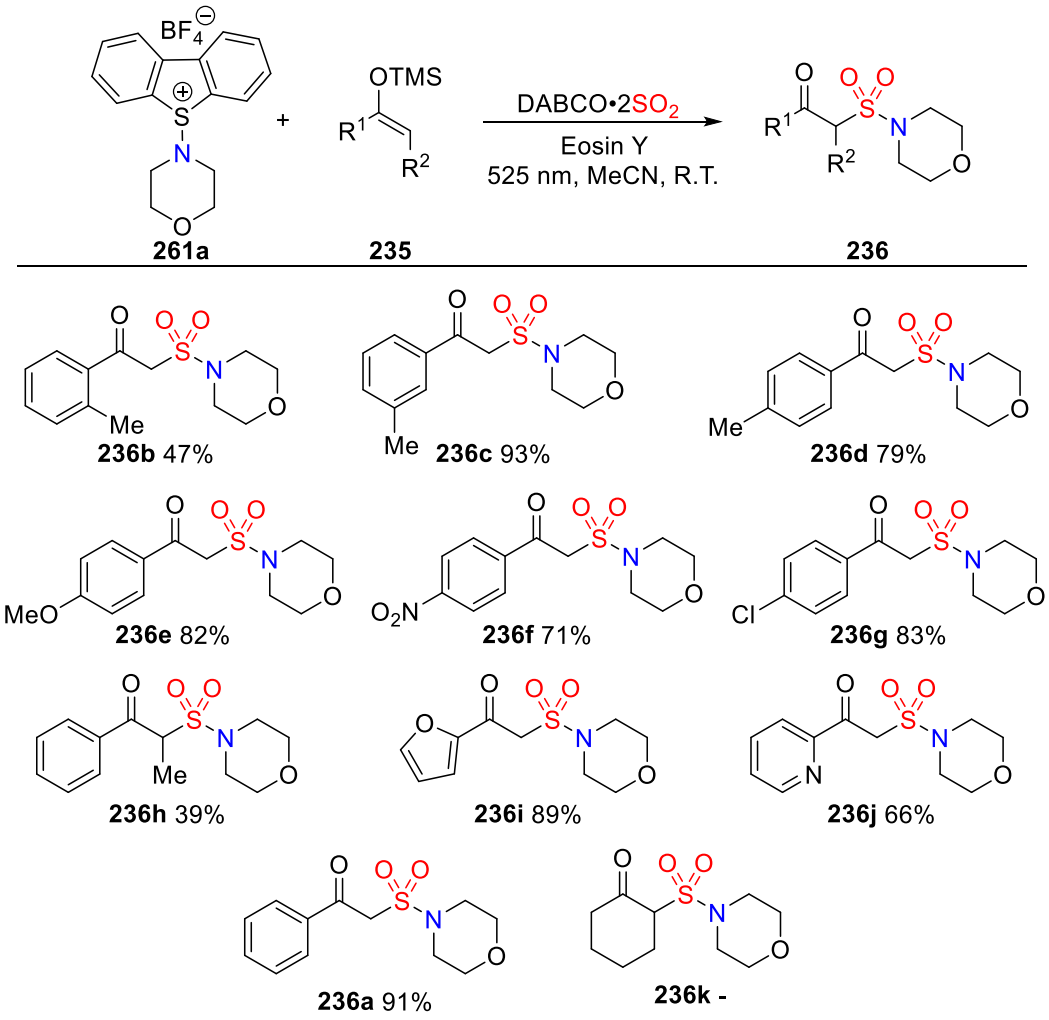
10	 **41j**	55
11	 **41k**	58
12[b]	 **41l**	-
13[b]	 **41m**	-

[a] *S*-Methoxydibenzothiopheniumtetrafluoroborat (5,0 mmol), Amin (1,1 Äquiv.), Methanol (15,0 mL), –30°C, 40 min. Isolierte Ausbeute. [b] Hydrochlorid wurde vor dem Einsatz mit $KHCO_3$ (1,0 Äquiv.) deprotoniert.

Neben dem Morpholin-Derivat **41a** konnten ebenso unterschiedliche Dibenzothiophenium-Salze mit 6-gliedrige Aminen in einer Ausbeute von 48–86 % erfolgreich isoliert werden (vgl. Tabelle 8, Eintrag 1–4). Auch die nicht substituierten cyclischen Amine Azepan **41e** und Pyrrolidin **41f** wurden in 54 % bzw. 71 % synthetisiert (Tabelle 8, Eintrag 5 und 6). Das α-substituierte Pyrrolidin-Derivate *S*-Prolinmethylester **41g** führte nicht zum entsprechenden Dibenzothiophenium-Salz (Tabelle 8, Eintrag 7). Dasselbe Resultat wurde bei der Synthese des *N*-Pyridinium-Salzes aus dem *N*-Amino-*S*-Prolinmethylester **229e** in Kapitel **13.1.4** beobachtet. Vermutlich ist der Grund hierfür in sterischen Aspekten zu suchen. Mit den offenkettigen sekundären Dimethyl- **41h** und Diallylamin **41i** wurden Ausbeuten von 84 % und 60 % erzielt (Tabelle 8, Eintrag 8 und 9). Auch mit primären Aminen können Dibenzothiophenium-Salze **261** dargestellt werden (Tabelle 8, Eintrag 10 und 11). Hier konnten die entsprechenden *N*-Radikal-Surrogate mit Cyclohexylamin- **41k** 55 % und mit 2-Phenylethylamin **41k** 58 % synthetisiert werden. Die beiden *N*-Radikal-Surrogate aus dem L-Valinmethylester **41l** und dem 1-Adamantylamin **41m** konnten nicht dargestellt werden (Tabelle 8, Eintrag 12 und 13). Im Vergleich mit den 2,4,6-Triphenyl-1-aminopyridinium-Salzen konnte deutlich mehr Dibenzothiophenium-Salze dargestellt werden. Zu erwähnen ist, dass auch primäre Amine die entsprechenden *S*-Aminodibenzothiophenium-Salze in moderaten Ausbeuten bilden.

10.2.5 Untersuchung des Substratbereichs und Limitierungen der Reaktion

Mit den optimierten Bedingungen und den Dibenzothiopheniumtetrafluoroboraten **261** konnte der Substratbereich auf Seiten der *N*-Radikale und der Abfangreagenzien untersucht werden. Die eingesetzten Silylenolether **235** wurden nach einer Vorschrift von *Wang et al.* aus den entsprechenden Ketonen und Trimethylsilylchlorid, mit Triethylamin als Base, hergestellt (analog Kapitel **13**).[336] Die Reinheit der Silylenolether wurde *via* NMR-Spektroskopie bestimmt, anschließend wurden sie ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Für die Bestimmung des Substratbereiches auf Seiten der Silylenolether **235** wurde das *S*-Morpholindibenzothiophentetrafluoroborat **261a** als Standardsystem gewählt (vgl. Schema 41).



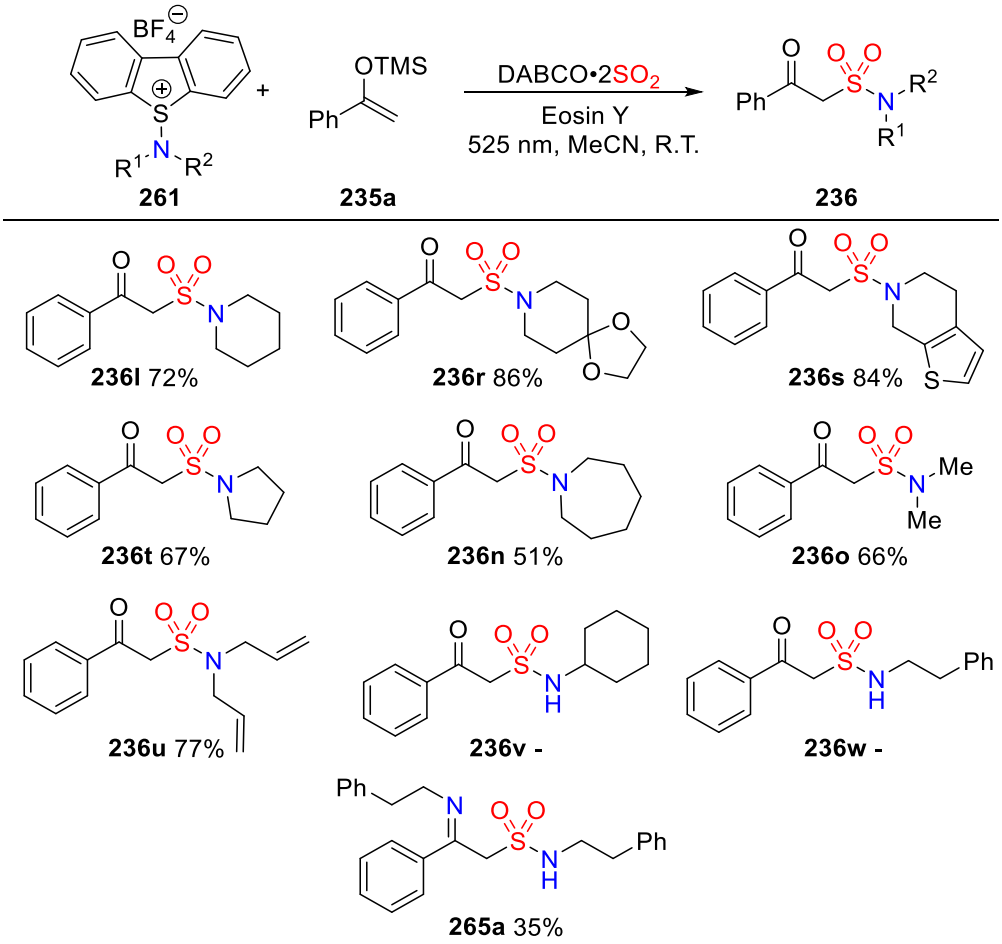
Schema 41: *Substratbereich auf Seiten der Silylenolether mit S-Morpholindibenzothiopheniumtetrafluoroborat als N-Radikal-Surrogat.*

Standardbedingungen: 1-Morpholindibenzothiopheniumtetrafluoroborat (0,3 mmol), Silylenolether (1,0 Äquiv.), DABCO·2SO₂ (1,0 Äquiv.), Photoredox-Kat (1 mol%), Acetonitril (2,0 mL), N₂-Atmosphäre, Bestrahlung mit 520 nm (10 W), RT, 16 h. Isolierte Ausbeute.

Die Ausbeuten auf Seiten der Silylenolether sind mit zwei Ausnahmen vergleichbar mit den Ergebnissen beim Einsatz des 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridinium-Salzes **261a**. Es werden sowohl elektronenreiche als auch -arme aromatische Silylenolether toleriert. Bei den Methyl-substituierten Sulfonsäureamide **236b–236d** konnten das *meta*-Methyl-Derivat **236c** mit ausgezeichneten Ausbeuten von 93 % bzw. das *para*-Methyl-Derivat **236d** in sehr guten Ausbeuten von 79 % isoliert werden. Das *ortho*-Methyl-Derivat **236b** konnte mit 47 % synthetisiert werden. Im Fall von 2,4,6-Triphenyl-1-morpholinpyridinium-Salz **230a** wurden 84 % erzielt. Das *para*-Methoxy-Produkt **236e** konnte in 82 %, das *para*-Nitro-Produkt **263f** in 71 % und das *para*-Chlor-Produkt **236g** in 83 % isoliert werden. Das α-Methyl-substituierte Sulfonsäureamid **236h** wurde in 39 %-iger Ausbeute synthetisiert. Auch hier konnte mit dem Pyridinium-Salz **230b** eine höhere Ausbeute erzielt werden. Heteroaromaten werden in dieser Reaktion ebenso toleriert. Das elektronenreiche Furan-Derivat **236i** wurde mit sehr guten Ausbeuten von 89 % und das elektronenarme Pyridin-Derivat **236j** mit moderaten 66 % dargestellt. Das alkylische Sulfonsäureamid **236k** konnte nicht synthetisiert werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den vorherigen Resultaten aus Kapitel **13.1.5**. Generell kann ausgesagt

werden, dass elektronenarme wie -reiche Silylenolether toleriert werden, wobei elektronenreiche bevorzugt werden.

Darauffolgend wurden die erfolgreich synthetisierten *S*-Aminodibenzothiophenium-Salze **261a–261j** mit Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** als Abfangreagenz getestet (vgl. Schema 42).



Schema 42: *Substratbereich auf Seiten der S-Aminodibenzothiophenium-Salze mit Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan als Abfangreagenz.*

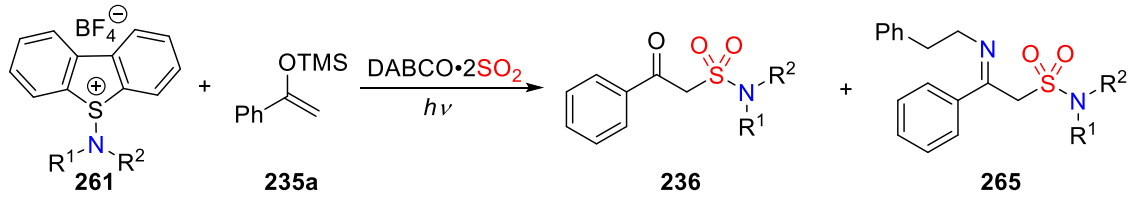
Standardbedingungen: 1-Morpholindibenzothiopheniumtetrafluoroborat (0,3 mmol), Silylenolether (1,0 Äquiv.), DABCO·2SO₂ (1,0 Äquiv.), Photoredox-Kat (1 mol%), Acetonitril (2,0 mL), N₂-Atmosphäre, Bestrahlung mit 520 nm (10 W), RT, 16 h. Isolierte Ausbeute.

Auf Seiten der *N*-Radikalen konnte der Großteil der zuvor synthetisierten Surrogate erfolgreich zum Darstellen der gewünschten Sulfonsäureamide eingesetzt werden. Die Sulfonsäureamide mit den 6-gliedrigen Amin-Resten wurden in guten 72 % bis sehr guten 86 % isoliert (**236l**, **236r** und **236s**). Das Pyrrolidin-Derivat **236t** wurde mit 67 % und das Azepan-Derivat **236o** mit 51 % synthetisiert. Im Gegensatz hierzu konnte das Azepan-Derivat **236n** aus dem Pyridinium-Salz nicht gewonnen werden. Das acyclische *N*-Dimethyl- **236o** und das *N*-Diallylsulfonsäureamid **236u** wurden in 66 % bzw. 77 % Ausbeute dargestellt. Das primäre Cyclohexylamin führte nicht zu dem entsprechenden Produkt. Das Sulfonsäureamid **236w** aus dem 2-Phenylethylamin **41l** wurde nicht beobachtet. Interessanterweise konnte anstelle des β-Keto-Sulfonsäureamids **236w** das β-Imino-Sulfonsäureamid **265a** isoliert werden. Generell wurden sekundäre Amin-Reste mit moderaten bis ausgezeichneten Ausbeuten toleriert.

10.2.6 Untersuchung zur Entstehung des β-Imino-Sulfonsäureamid

In diesem Abschnitt wird auf die Entstehung des (*E*)-*N*-Phenethyl-2-(phenethylimino)-2-phenylethan-1-sulfonamid **265** eingegangen. Hierzu wurden einige Kontrollexperimente durchgeführt (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 9: *Untersuchung zur Bildung der β-Imino-Sulfonsäureamids*

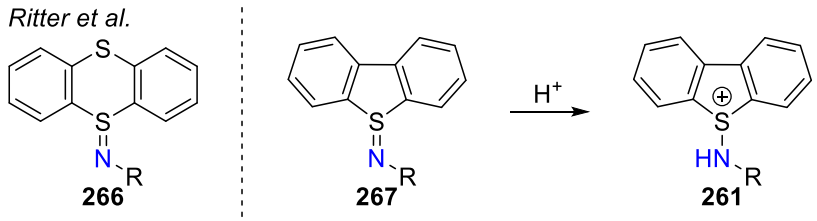


261 **235a** **236** **265**

Nr[a]	*N*-Radikal-Surrogat [Äquiv.]	Silylenolether [Äquiv.]	Additive	β-Keto 236 [%]	β-Imino 265 [%]
1	4,0	1,0	-	-	41
2[b]	1,0	1,0	2-Phenethylamin	57	Spuren
3	1,0	3,0	TFA (1 Äquiv.)	-	19

[a] Standardbedingungen: 0,1 mmol Maßstab, *S*-Phenethylaminodibenzothiopheniumtetrafluoroborat, Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan, DABCO·2SO_2 (1,0 Äquiv.), Eosin Y (1 mol%), Acetonitril (1,0 mL), N_2-Atmosphäre, Bestrahlung mit 520 nm (10 W), RT, 16 h. Isolierte Ausbeute. [b] *S*-Morpholindibenzothiopheniumtetrafluoroborat. TFA = Trifluoressigsäure.

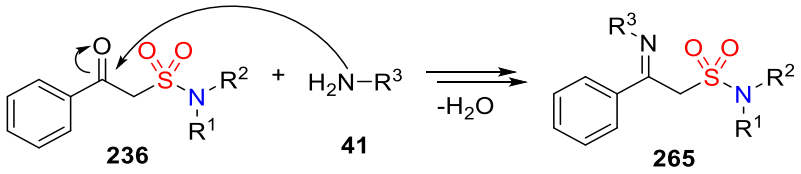
Bei der Bildung des β-Imino-Sulfonsäureamids **265a** werden zwei Äquivalente des *S*-Phenethylaminodibenzothiopheniumtetrafluoroborats **261j** benötigt. So wurde zunächst geprüft, ob bei der Anwendung des Silylenolethers als limitierende Komponente die Bildung des β-Imins **26a** gesteigert wird (Tabelle 9, Eintrag 1). Die Ausbeute konnte leicht auf 41 % gesteigert werden. Jedoch entspricht dies nicht einer deutlich zu erwarteten Ausbeutesteigerung. Anschließend sollte ausgeschlossen werden, dass das *N*-Radikal-Surrogat **261** als eine unreaktivere, deprotonierte Iminoform **267** vorliegt (vgl. Schema 43). Eine ähnliche Form wurde bei Thianthrenium-Derivaten **266** von *Ritter et al.* beschrieben.[362] Durch Zugabe von Trifluoressigsäure sollte das Gleichgewicht in Richtung des entsprechenden Thiophenium-Salzes **261** verschoben werden (Tabelle 9, Eintrag 2). Die Bildung des entsprechende β-Keto-Sulfonsäureamids **265a** wurde nicht beobachtet. Durch die Zugabe von Säure wurde das β-Imino-Sulfonsäureamid **265a** in 19 % erhalten.



266 **267** **261**

Schema 43: *S-Iminothantrenium* ***266*** *und Protonierung von S-Iminodibenzothiphen* ***267****.*[362]

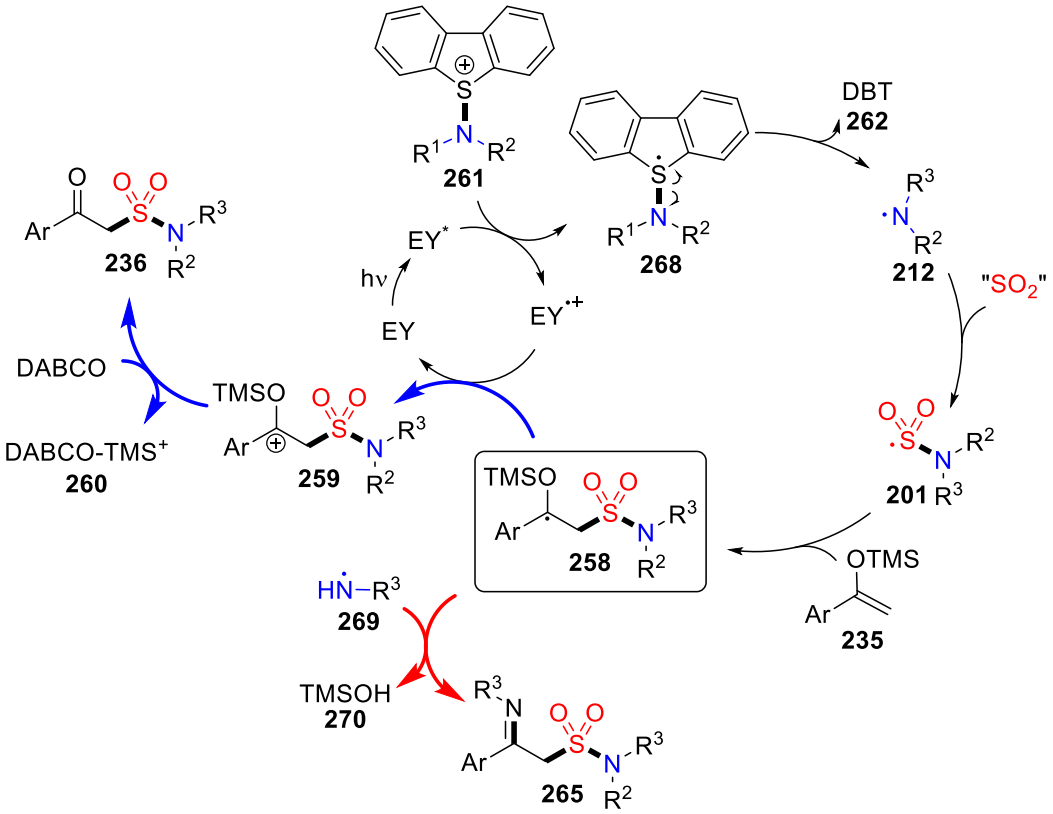
Eine mögliche Imin-Kondensation sollte ebenfalls ausgeschlossen werden (vgl. Schema 44). Der Standardreaktion von *S*-Morpholinodibenzothiopheniumtetrafluoroborat **261a** und Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** wurde 2-Phenethylamin **41l** als Additiv zugegeben (Tabelle 9, Eintrag 3). Dabei konnte das entsprechende β-Imino-Sulfonsäureamid **265** nicht beobachtet werden. Das β-Keto-Sulfonsäureamid **236a** wurde 57 % isoliert, was etwas geringer ist als bei der Additiv-freien Reaktion.



Schema 44: *Theoretische Bildung eines β-Imino-Sulfonsäureamids* ***265*** *über eine Imin-Kondensation.*

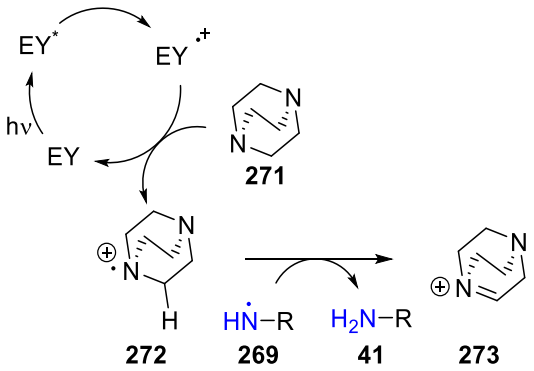
Eine inaktive *S*-Iminodibenzothiophen-Spezies **267** kann ausgeschlossen werden, genauso wie eine Imin-Kondensation. Wenn das *N*-Radikal-Surrogat im Überschuss eingesetzt wird, steigt die Ausbeute leicht an. Zu erwähnen ist, dass im Vergleich zu der Standardreaktion bei den Kontrollexperimenten in höherer Verdünnung gearbeitet wurde.

Ausgehend von einem identischen Reaktionsmechanismus der *N*-Aminopyridinium-Salze **230** und den *S*-Aminodibenzothiophenium-Salze **261** wäre eine mögliche Konkurrenzreaktion von primären *N*-Radikalen **212** zur Bildung der *β*-Keto-Sulfonsäureamids **236** denkbar (vgl. Schema 45). In den ersten Schritten reduziert der angeregte Photoredox-Katalysator EY* das *S*-Aminodibenzothiophenium-Salz **261** zum Radikal-Intermediat **268**. Dabei entsteht der oxidierte Katalysator $EY^{\cdot+}$. Unter Abspaltung von Dibenzothiophen **DBT 262** spaltet die S–N-Bindung homolytisch und das Aminyl-Radikal **212** entsteht. Das abgespaltene **DBT 262** kann isoliert und wieder zum *N*-Radikal-Surrogat funktionalisiert werden. Das Aminyl-Radikal **212** bildet unter Rekombination mit Schwefeldioxid das Sulfamoyl-Radikal **201**, welches mit dem Silylenolether **235** das TMSO-stabilisierte Radikal-Intermediat **258** formt. An dieser Stelle kann sich das gewünschte *β*-Keto-Sulfonsäureamid **236** bilden (blauer Reaktionsweg). Dazu wird das entstandene α-Silylenol-Radikal **259** von der $EY^{\cdot+}$-Spezies reduziert. Der Photoredox-Katalysator wird regeneriert und unter DABCO-initiierter Silyl-Abspaltung formt sich das Produkt **236**. Als Konkurrenzreaktion kann dieses α-Silylenol-Radikal **259** mit dem primären Aminyl-Radikal **269** rekombinieren (roter Reaktionsweg). Unter Imin-Kondensation entsteht das *β*-Imino-Sulfonsäureamids **265** und Trimethysilan **270** als Abgangsgruppe.



Schema 45: *Postulierter Reaktionmechanismus zur Bildung des β-Keto-Sulfonsäureamids* ***236*** *(roter Reaktionsweg) und Konkurrenzreaktion zur Bildung des β-Imino-Sulfonsäureamids* ***265*** *(blauer Reaktionsweg).*

Bei Konkurrenz-Reaktion zur Bildung des β-Imin-Sulfonsäureamid **265** wäre der Photoredox-Katalysezyklus nicht geschlossen. Um die oxidierte Katalysator-Spezies $EY^{\cdot+}$ wieder zum aktiven Katalysator EY zu generieren, kann DABCO **271** zum tertiären Aminium-Kation-Radikal **272** reduziert werden (vgl. Schema 46). Durch anschließende Wasserstoff-Abstraktion in α–C-Position bildet sich das Imino-Kation **273**. Solche Reaktivitäten in Photoredox-Reaktionen sind in der Literatur mit anderen tertiären Aminen beschrieben worden.[364]



Schema 46: *Mechanismus zur Regenerierung des aktiven Photokatalysators EY in der Konkurrenz-Reaktion zur Bildung des β-Imin-Sulfonsäureamid* ***265*** *und anschließende Wasserstoff-Abstraktion von Aminium-Kation-Radikalen* ***272****.*

Eine mögliche Wasserstoff-Abstraktion durch ein Aminium-Kation-Radikal **272** würde eine verhältnismäßig geringe Ausbeute der 2-Phenethylamin-Derivate gut erklären.

10.2.7 Kurzzusammenfassung

In diesem Teil der Dissertation konnte eine weitere neue Substanzklasse als *N*-Radikal-Surrogate für Photoredox-katalysierte 3-Komponenten-Reaktionen zur Darstellung von Sulfonsäureamiden erfolgreich ergründet werden. Dabei wurden *S*-Aminodibenzothiophenium-Salze als geeignete *N*-Radikal-Surrogate zum *in situ* generieren von Sulfamoyl-Radikalen beschrieben. Es konnten unterschiedliche Dibenzothiphenium-Salze aus primären und sekundären Aminen mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Analog zur vorangehenden Arbeit des Kapitels **13.1** konnte anhand von Silylenolethern als Abfangreagenz der Substratbereich aufgezeigt werden. Sowohl auf Seiten der Aminyl-Radikalen als auch auf Seiten der Silylenolethern konnten unterschiedliche Substrate zielführend synthetisiert werden. Jedoch sind vor allem bei sterischen Abfangreagenzien und bei primären Aminyl-Radikalen Limitierungen aufgetreten. Das alkylische 1-Trimethylsiloxy-cyclohexen und das primäre Methylamin führten nicht zur gewünschten Produktbildung. Beim primären 2-Phenethylamin-Derivat kam es zur Bildung des unerwarteten β-Imin-Sulfonsäureamids. Durch eine Reihe an Kontrollexperimenten konnte hierfür ein konkurrierender Reaktionsmechanismus postuliert werden.

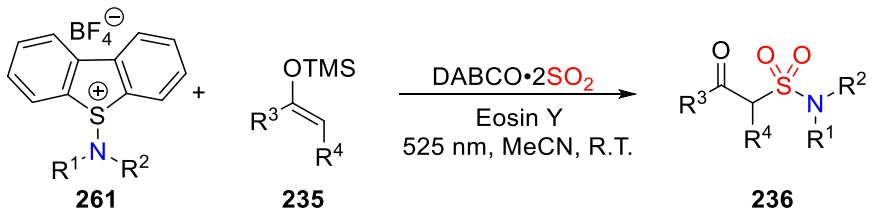
Die in Kapitel **13.1** entwickelte Darstellung von Sulfonsäureamiden ausgehend von *N*-Aminopyridinium-Salzen konnte mit den *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen optimiert werden. Die Limitierungen der vorangehenden Arbeit, nämlich die Darstellung der *N*-Aminopyridinium-Salze aus Hydrazinen, die schlechte Atomökonomie aufgrund der Abgangsgruppe Triphenylpyridin und der kleine Substratbereich auf Seiten der Amine konnte durchgehend verbessert werden. Die *S*-Aminodibenzothiophenium-Salze können unter milden Bedingungen direkt aus den entsprechenden Aminen und dem *S*-Methoxydibenzothiophenium-Salz synthetisiert werden. Somit wird eine unmittelbare N–H-Aktivierung ermöglicht. Es lassen sich nicht nur sekundäre, sondern auch primäre Amine funktionalisieren. Das Dibenzothiophen, welches während der Reaktion als Abgangsgruppe abgespalten wird, kann isoliert werden und zur *N*-Radikal-Surrogat-Synthese wiederverwendet werden.

10.3 Durch sichtbares Licht vermittelte Generierung von Sulfamoyl-Radikalen über Schwefeldioxid-Fixierung aus *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen – Erweiterung des Substratbereiches auf Seiten der Abfangreagenzien

Die in diesem Teil besprochenen Ergebnisse sind bisweilen unveröffentlicht. Das Konzept dieser Arbeit erfolgte in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. G. Manolikakes an der TU Kaiserslautern. Die Experimente wurden vornehmlich in Eigenregie entwickelt und durchgeführt. Teile der Ausgangsverbindungen waren im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Manolikakes durch vorherige Arbeiten von Herrn Dr. N.-W. Liu vorhanden und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Analytik und die Synthesevorschriften der Ausgangsmaterialien und der Produkte sind im Anhang ***17.3.1*** *bzw.* ***17.4*** *aufgeführt.*

10.3.1 Einleitung

Im vorangehenden Kapitel **13.2** konnte aufgezeigt werden, dass *S*-Aminodibenzothiophenium-Salze **261** als potentielle *N*-Radikal-Surrogate für die *in situ* die Generierung von Sulfamoyl-Radikalen **201** fungieren können. Diese konnten in einer Photoredox-katalysierten 3-Komponenten-Reaktion zur Synthese von Sulfonsäureamiden **236** eingesetzt werden (vgl. Schema 47).



Schema 47: *Entwickelte 3-Komponenten-Reaktion aus S-Aminodibenzothiophenium-Salzen zur Darstellung von β-Keto-Sulfonsäureamiden.*

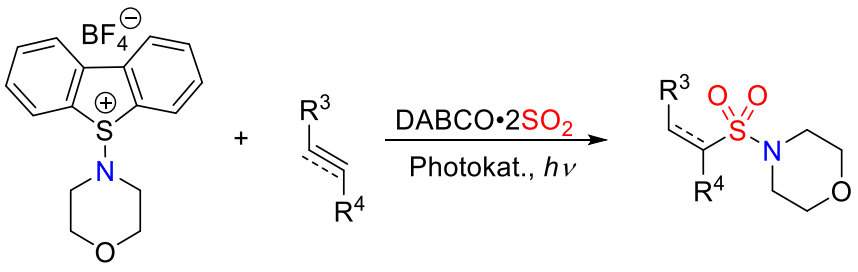
Primäre und sekundäre Amine **41** konnten über eine direkte N–H-Aktivierung unter milden Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen **261** funktionalisiert werden. Aus diesen konnte durch Photoredox-Katalyse in einer Multikomponentenreaktion *in situ* erst das *N*-Radikal **212** gewonnen werden. Durch Rekombination mit Schwefeldioxid entsteht das Sulfamoyl-Radikal **201**. Anschließend konnten so Sulfonsäureamide **236** synthetisiert werden. Außerdem kann durch Wiedergewinnung der Dibenzothiophen-Abgangsgruppe **262** die Atomökonomie gesteigert werden.

Bis zu diesem Zeitpunkt der Dissertation wurde die Synthesemöglichkeit von Sulfonsäureamiden **211** nur mit aromatischen Silylenolethern **235** aufgezeigt. Im dritten Teil dieser vorliegenden Arbeit sollten unterschiedliche Abfangreagenzien erprobt und der Substratbereich eines weiteren Testsystems aufgezeigt werden.

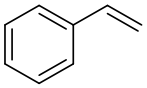
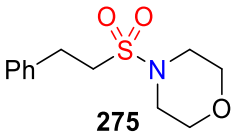
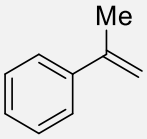
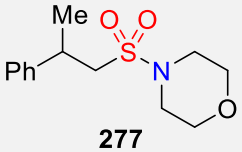
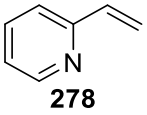
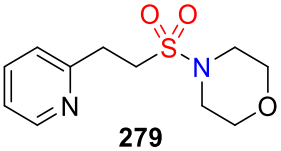
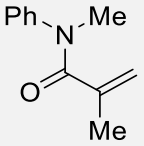
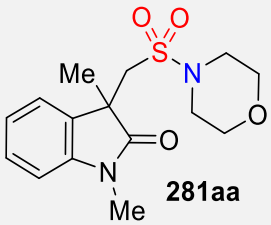
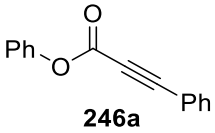
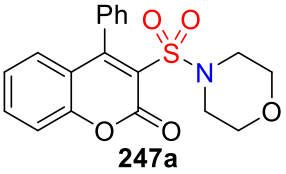
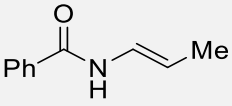
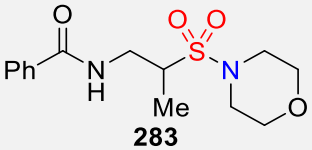
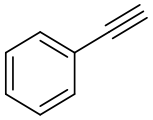
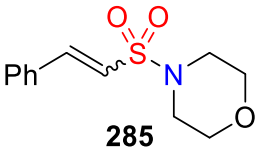
10.3.2 Untersuchung von potentiellen Abfangreagenzien zur photoinduzierten Synthese von Sulfonsäureamiden über *in situ* generierte Sulfamoyl-Radikale aus *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen

Um die Darstellungsmöglichkeiten von Sulfonsäureamiden **211** durch diesen Reaktionsweg weiter zu untersuchen, wurden diverse Abfangreagenzien erprobt (vgl. Tabelle 10).

Tabelle 10: Untersuchung zu unterschiedlicher Abfangreagenzien für in situ generierte Sulfamoyl-Radikale aus S-Morpholinodibenzothiophentetrafluoroboraten.



261 **140** **234**

Nr.	Abfangreagenz	Erwartetes Produkt	Ausbeute [%][a]
1	 **274**	 **275**	Spuren/Spuren[b]
2	 **276**	 **277**	-
3	 **278**	 **279**	Spuren/Spuren[b]
4	 **280a**	 **281aa**	10/18[b]
5	 **246a**	 **247a**	11/-[b]
6[b]	 **282**	 **283**	-
7[b]	 **284**	 **285**	-

[a] Standardbedingungen: *S*-Morpholinodibenzothiopheniumtetrafluoroborat (0,1 mmol.), Abgangreagenz (1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (1,0 Äquiv.), Eosin Y (1,0 mol%), Acetonitril (1,0 mL), N_2-Atmosphäre, Bestrahlung mit 520 nm (10 W), RT, 16 h. [b] $Ru(BPy)_3Cl_2$ (3,0 mol%), 450 nm (10 W). Isolierte Ausbeute.

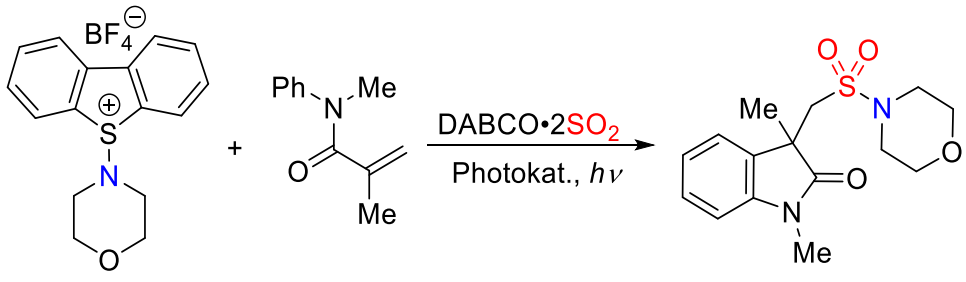
Zu Beginn wurden vergleichbare Reaktionsbedingungen wie bei der 3-Komponenten-Synthese der β-Keto-Sulfonsäureamide **236** aus Kapitel **13.2** gewählt. Mit Eosin Y als Photoredox-Katalysator wurden Styrol **274**, α-Methylstyrol **276** und 2-Vinylpyridin **278** als

Abfangreagenzien erprobt (Tabelle 10, Eintrag 1–3). Dabei sind beim sterisch wenig gehinderten Styrol **274** und beim elektronenarmen 2-Vinylpyridin **278** nur Spuren des erwarteten Sulfonsäuramids entstanden. Theoretisch sollte das Radikal-Intermediat beim □-Methylstyrol **276** durch den positiven induktiven Effekt der Methylgruppe stabilisiert werden. Jedoch wurde das Sulfonsäureamid **277** nicht geformt. Mit *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid **280a** als Ausgangsmaterial konnten 10 % des Oxindol-Derivats **281aa** isoliert werden (Tabelle 10, Eintrag 4). Beim Einsatz von Phenyl-3-phenylpropiolat **246** sind 11 % des entsprechenden Cumarin-Derivats **247** entstanden (Tabelle 10, Eintrag 5). Mit Eosin Y konnten nur die beiden cyclischen Derivate isoliert werden. Als nächster Schritt wurde Ruthenium-tris(2,2'-bipyridyl)dichlorid als Phororedox-Katalysator erprobt. Die zwei Substrate Styrol **274** und 2-Vinylpyridin **278** führten auch mit dem Ruthenium-Katalysator nur zu Spuren zur jeweiligen Produktbildung (Tabelle 10, Eintrag 1b und 3b). Das Oxindol-Derivat **281aa** konnte mit einer leichten Ausbeutesteigerung auf 18 % dargestellt werden (Tabelle 10, Eintrag 4b). Interessanterweise bildete sich das Cumarin-Derivat **247** unter diesen Reaktionsbedingungen nicht (Tabelle 10, Eintrag 5b). Weder aus (*E*)-*N*-(Prop-1-en-1-yl)benzamid **282** noch aus Phenylacetylen **284** konnten unter diesen Reaktionsbedingungen erfolgreich die Sulfonsäureamide **283** bzw. **285** dargestellt werden (Tabelle 10, Eintrag 6 und 7). *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid **280a** hat sich als das vielversprechendste Substrat herausgestellt, weswegen dieses in den nächsten Optimierungsschritten hierauf gewählt wurde.

10.3.3 Optimierung zur photoinduzierten Synthese von Oxindol-Sulfonsäureamiden über *in situ* generierte Sulfamoyl-Radikale aus *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen

Für die Optimierung zur Darstellung von Oxindol-Sulfonsäureamiden **281** wurde *S*-Morpholinodibenzothiopheniumtetrafluoroborat **261a** als *N*-Radikal-Surrogat gewählt.

Tabelle 11: *Untersuchung zu unterschiedlicher Reaktionsbedingungen für die Photoredox-katalysierte Oxindol-Sulfonsäureamid-Synthese aus S-Aminodibenzothiopheniumt-basierter N-Radikale.*



261a **280a** **281aa**

Nr.	Photoredox-Kat. [mol%]	Lösungsmittel	Ausbeute [%][a]
1[b]	$Ru(BPy)_3Cl_2$ [3,0]	MeCN	18
2[b]	$Ru(BPz)_3[PF_6]_2$ [3,0]	MeCN	17
3[c]	*fac*-$Ir(PPy)_3$ [1,0]	MeCN	14
4[c]	$Ir[dF(CF_3)ppy]_2(dtbbpy)Cl_2$ [1,0]	MeCN	10
5[d]	Fluoreszin [3,0]	MeCN	19
6[d]	Rhodamin G6 [3,0]	MeCN	15
7	PDI [3,0]	MeCN	24
8	PDI [3,0]	THF	43
9	PDI [3,0]	DMA	-
10	PDI [3,0]	EtOAc	53
11	PDI [3,0]	1,2-DCE	53
Nr.	**Photoredox-Kat. [mol%]**	**Lösungsmittel**	**Ausbeute [%][a]**

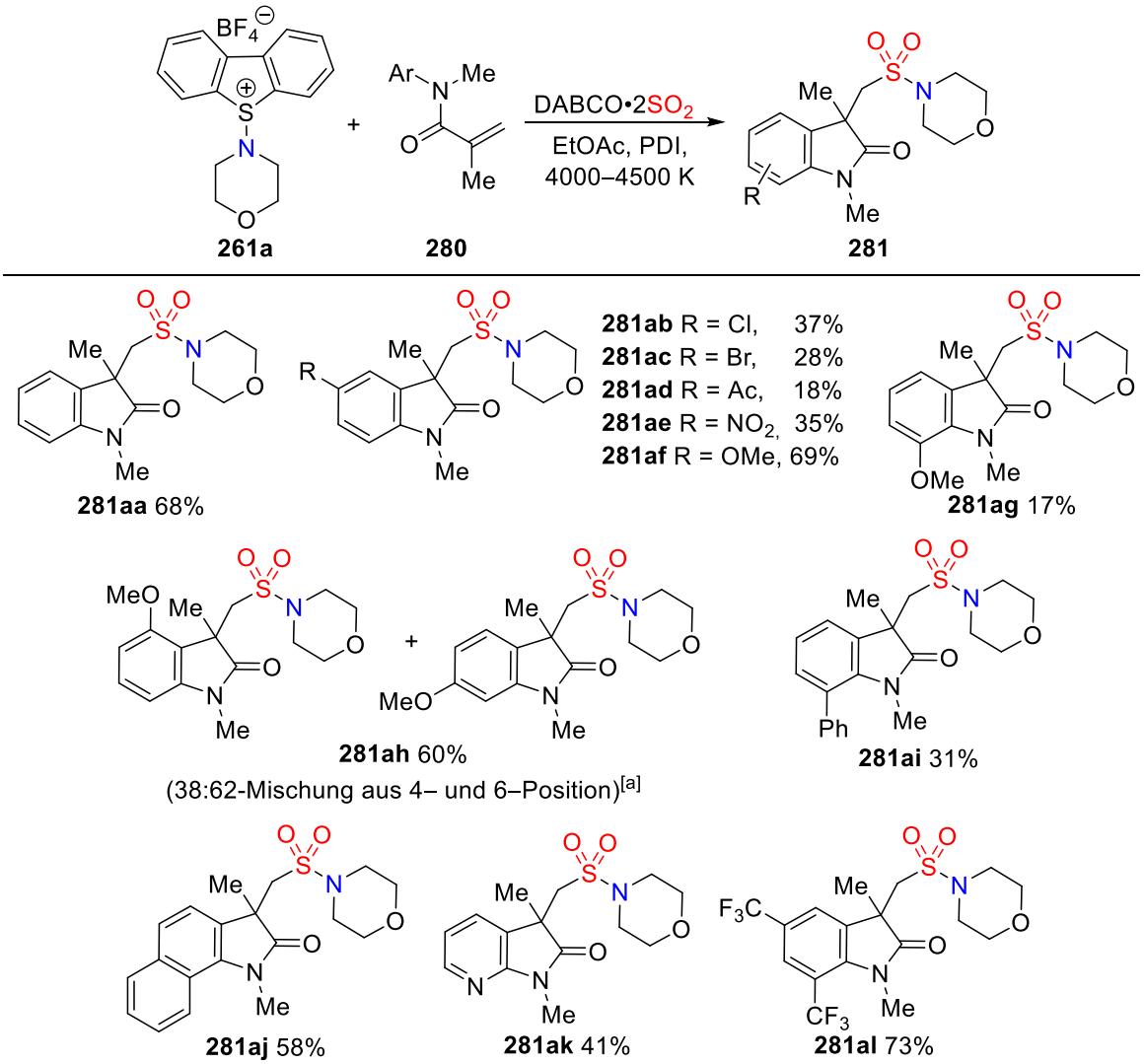
12	PDI [3,0]	(Trifluormethyl)benzol	79
13	PDI [3,0]	Toluol	27
14[e]	PDI [3,0]	(Trifluormethyl)benzol	67
15[f]	PDI [3,0]	(Trifluormethyl)benzol	87
16[f]	PDI [0,5]	(Trifluormethyl)benzol	84
17[g]	PDI [0,5]	EtOAc	68

[a] Standardbedingungen: *S*-Morpholinodibenzothiopheniumtetrafluoroborat (0,1 mmol), *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid (0,1 mmol), DABCO·2SO_2 (0,1 mmol), Photoredox-Katalysator, Lösungsmittel (1,0 mL), N_2-Atmosphäre, Bestrahlung mit 4000–4500 K (10 W), RT, 16 h. Isolierte Ausbeute. [b] Bestrahlung mit 450 nm (10 W). [c] Bestrahlung mit 380 nm. [d] Bestrahlung mit 520 nm. [e] *S*-Morpholinodibenzothiopheniumtetrafluoroborat (0,15 mmol.) [f] *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid (0,15 mmol). [g] *S*-Morpholinodibenzothiopheniumtetrafluoroborat (0,3 mmol), *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid (0,45 mmol), EtOAc (2,0 mL). PDI = 2,9-Bis(2,6-diisopropylphenyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinoli*n*-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon.

Im ersten Schritt wurden unterschiedliche Photoredox-Katalysatoren untersucht. Dabei ergaben Ruthenium-basierte Katalysatoren mit 18 % bzw. 17 % eine vergleichbare Ausbeute (vgl. Tabelle 11, Eintrag 1 und 2). Mit 1 mol% Iridium-basierte Katalysatoren wurden etwas geringere Ausbeuten von 14 % bzw. 10 % erzielt (vgl. Tabelle 11, Eintrag 3 und 4). Mit den beiden organischen Photoredox-Katalysatoren Fluoreszin und Rhodamin G6 konnten 19 % bzw. 15 % des Sulfonsäureamids **281aa** dargestellt werden (vgl. Tabelle 11, Eintrag 5 und 6). Mit dem Perylen-basierten Photoredox-Katalysator PDI konnte eine leichte Ausbeutesteigerung auf 24 % erreicht werden (vgl. Tabelle 11, Eintrag 7). Mit PDI wurden als nächstes das Lösungsmittel variiert (vgl. Tabelle 11, Eintrag 8–13). Mit Tetrahydrofuran wurde die Ausbeute auf 43 % nahezu verdoppelt. Mit *N,N*-Dimethylacetamid konnte keine Produktbildung **281aa** beobachtet werden. Bei Ethylacetat und Dichlorethan wurden die Ausbeuten auf jeweils 53 % des Oxindol-Sulfonsäureamiden **281aa** gesteigert. Mit (Trifluormethyl)benzol wurde 79 % Ausbeute isoliert. Mit Toluol als Lösungsmittel konnten 27 % des gewünschten Produkts synthetisiert werden. Die Auswirkung des Verhältnisses zwischen *N*-Radikal-Surrogat und Abfangreagenz wurde in (Trifluormethyl)benzol untersucht. 1,5 Äquiv. des *S*-Morpholinodibenzothiopheniumtetrafluoroborats **261a** verringerten die Ausbeute auf 67 % (vgl. Tabelle 11, Eintrag 14). Beim Einsatz von 1,5 Äquiv. *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamids **280a** wurde die Ausbeute auf 87 % gesteigert (vgl. Tabelle 11, Eintrag 15). Durch die Reduzierung der Katalysatormenge auf 0,5 mol% konnte eine vergleichbare Ausbeute von 84 % erzielt werden (vgl. Tabelle 11, Eintrag 16). Obwohl der Einsatz von (Trifluormethyl)benzol eine deutlich höhere Ausbeute ergibt, wurde Ethylacetat in einem 0,3 mmol-Maßstab mit 1,5 Äquiv. *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamids **280a** getestet (vgl. Tabelle 11, Eintrag 18). Dadurch konnte die Ausbeute auf 68 % gesteigert werden im Vergleich zum äquimolaren Verhältnis zwischen *N*-Radikal-Surrogat **261a** und Abfangreagenz **280a**. Ethylacetat ist ein gut umweltverträgliches „grünes“ Lösungsmittel[365] und gegenüber dem Fluor-haltigen (Trifluormethyl)benzol deutlich zu bevorzugen. Dies ist der Grund, wieso sich trotz der geringeren Ausbeuten Ethylacetat als Lösungsmittel bei den weiterführenden Arbeiten eingesetzt wurde.

10.3.4 Untersuchung des Substratbereichs zur Darstellung von Oxindol-Sulfonsäureamide

Als erstes wurden die aromatischen Reste des *N*-Methyl-*N*-methacrylamids **280** variiert. Das *S*-Morpholinodibenzothiopheniumtetrafluoroborat **261a** wurde als *N*-Radikal-Surrogat gewählt (vgl. Schema 48).



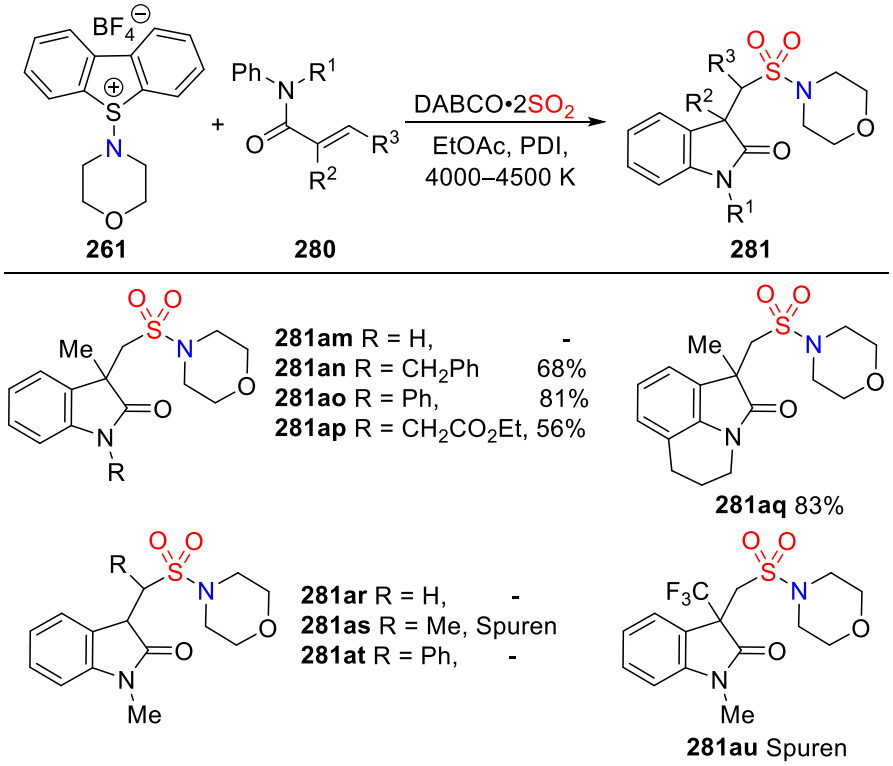
Schema 48: *Untersuchung des Substratbereiches mit diversen aromatischen Resten des N-Methylacrylamids.*

Standardbedingungen: S-Morpholinodibenzothiopheniumtetrafluoroborat (0,3 mmol), Abfangreagenz (0,45 mmol), DABCO·2SO₂ (0,3 mmol), PDI (0,5 mol%), EtOAc (2,0 mL), N₂-Atmosphäre, Bestrahlung mit 4000–4500 K (10 W), RT, 16 h. Isolierte Ausbeute. [a] Bestimmung des Gemisch-Verhältnisses via ^{1}H-NMR.

Zum Vergleich zum nicht substituierten aromatischen *N*-Methylacrylamids **281aa** wurden zunächst unterschiedliche aromatische Reste erprobt. Es konnten unterschiedliche an der 5–Position-substituierte Oxindol-Sulfonsäureamide dargestellt werden. Zwei Halogen-haltige Derivate wurden synthetisiert, wobei das chlorierte **281ab** mit 37 % und das bromierte Produkt **281ac** mit 28 % Ausbeute isoliert wurden. Das in 5–Position acetylierte Sulfonsäureamid **281ad** wurde mit einer Ausbeute von 18 % geformt. Eine mit dem chlorierten Produkt vergleichbare Ausbeute wurde durch das elektronenarme 5-Nitrooxindol-Derivat **281ae** erhalten. Deutlich bessere Ausbeuten von 68 % wurden beim elektronenreichen 5-Methoxy-Derivat **281af** erzielt, welche mit dem nicht substituierten Produkt **281aa** äquivalent ist. Im Vergleich hierzu wird beim Einsatz des aromatischen *m*-Methoxy-*N*-methylacrylamids ein Gemisch zweier Regioisomeren **281ah** in 60 %iger Ausbeute isoliert. Die in 4– und 6–Position substituierten Oxindol-Sulfonsäureamide formten sich in einem Verhältnis von 38:62. Das 7-Methoxyoxindol-Sulfonsäureamid **281ag** wurde in geringen 17 % dargestellt. Entsprechend hierzu wurden bessere Ausbeuten von 31 % mit dem 7-Phenyl-Derivat **281ai** erlangt. Wenn dieses Biphenyl-Derivat dem Napthyl-Derivat **281aj** verglichen wird, konnte die Ausbeute auf

58 % gesteigert werden. Auch mit einem Pyridin-Rest wurde ein heteroaromatisches Sulfonsäureamid **281ak** in 41 % Ausbeute isoliert. Das in Position 5– und 7–Position substituierte Bis(trifluoromethyl)-Derivat **281al** wurde mit einer Ausbeute von 73 % erhalten. Generell konnten lektronenreiche Derivate in besseren Ausbeuten dargestellt werden.

Als nächstes wurden unterschiedliche Substituenten am Acrylamid untersucht (vgl. Schema 49).

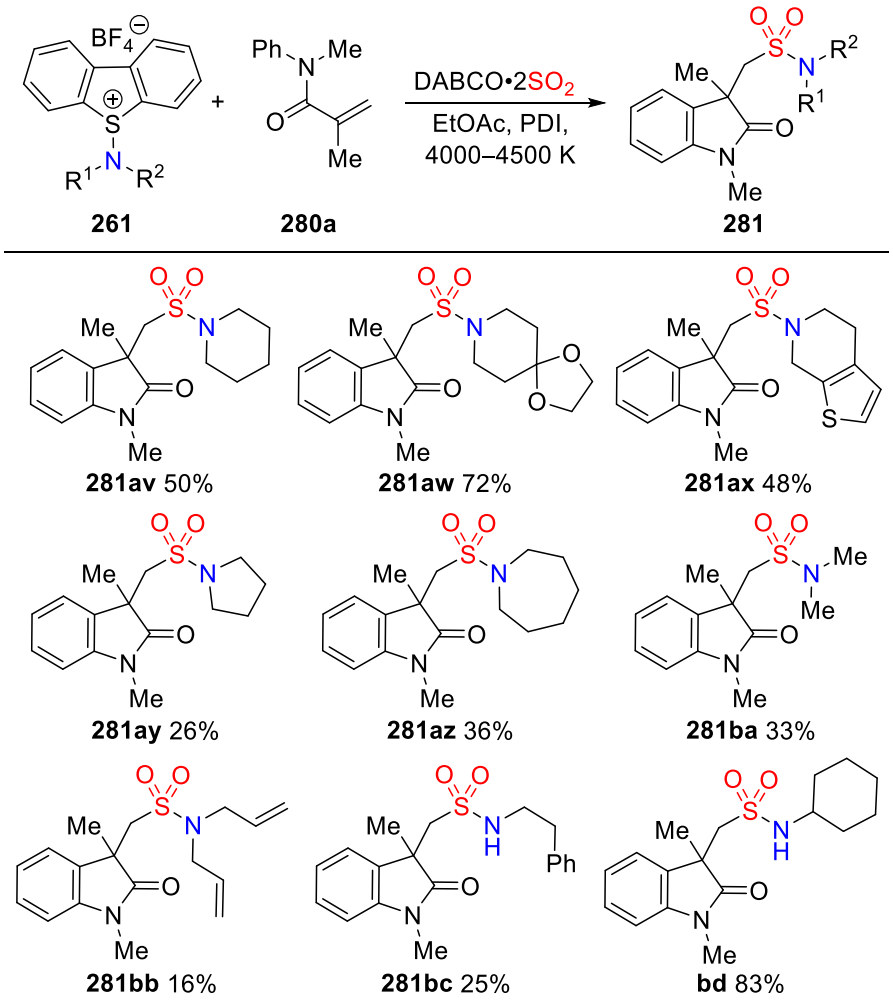


Schema 49: *Untersuchung des Substratbereiches mit verschiedenen Substituenten am Acrylamid-Rest.*

Standardbedingungen: S-Morpholinodibenzothiopheniumtetrafluoroborat (0,3 mmol), Abfangreagenz (0,45 mmol), DABCO·2SO₂ (0,3 mmol), PDI (0,5 mol%), EtOAc (2,0 mL), N₂-Atmosphäre, Bestrahlung mit 4000–4500 K (10 W), RT, 16 h. Isolierte Ausbeute.

Das N–H-Oxindol-Derivat **281am** wird nicht geformt. Dieses Resultat ist übereinstimmend mit der Literatur.[255] Andere Substituenten am Oxindol-Stickstoff wurden gut toleriert. Hierbei konnten die Derivate mit Benzyl **281an** 68 %, mit Phenyl **281ao** 81 % und mit Ethylacetyl **281ap** 56% als Substituenten dargestellt werden. Das Propyl-überbrückte Oxindol **281aq** wurde mit 83 % Ausbeute isoliert. Die monosubstituierten Oxindol-Sulfonsäureamide **281ar**–**281at** wurden höchstens in Spuren gebildet. Auch dies wird in der Literatur analog beschrieben.[255] Wenn die in Methylgruppe in 3–Position durch die elektronenziehende Trifluormethylgruppe substituiert wird, konnten nur Spuren des entsprechenden Produkts **281au** erzielt werden. Diese Resultate sprechen dafür, dass die Bildung des Acrylamid-Radikal-Intermediat 286 bevorzugt wird, wenn es durch elektronenreiche Reste stabilisiert wird.

Im letzten Schritt wurden die in Kapitel **13.2.4** dargestellten *S*-Aminodibenzothiophenium-Salze **261a–261j** mit *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid **280a** als Abfangreagenz eingesetzt, um den Substratbereich auf Seiten des *N*-Radikals **212** zu untersuchen (vgl. Schema 50).



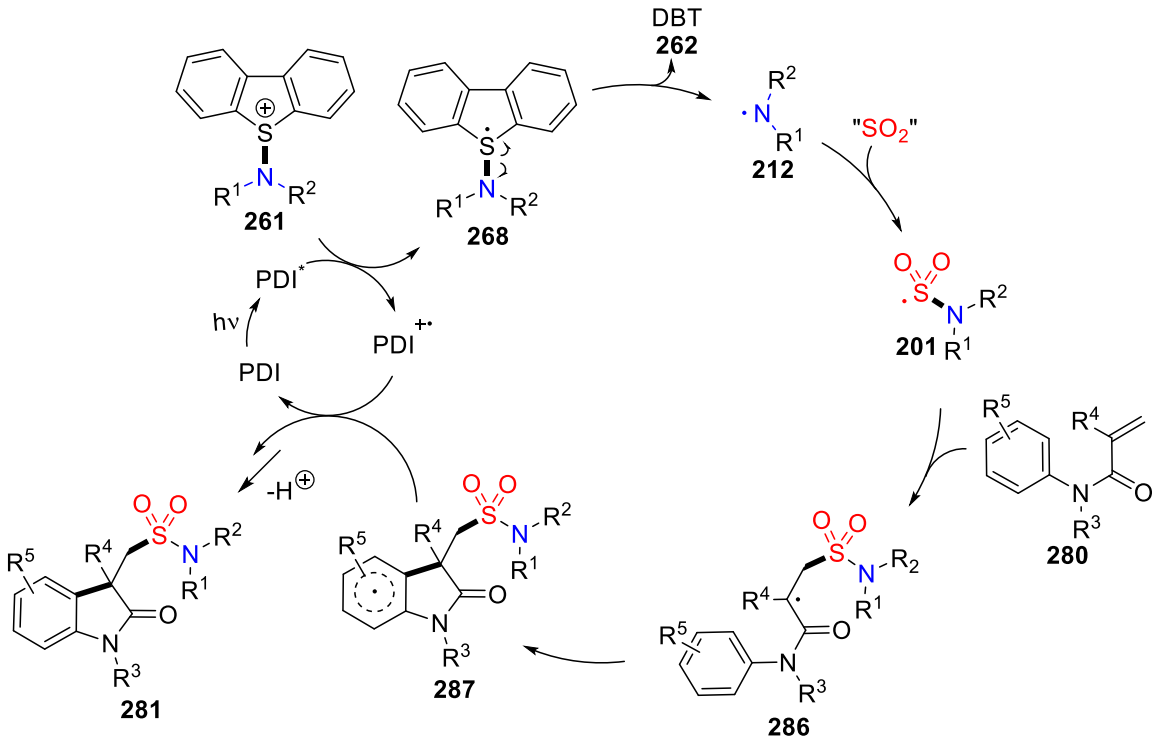
Schema 50: *Untersuchung des Substratbereiches auf Seiten der N-Radikale.*

Standardbedingungen: S-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroborat (0,3 mmol), N-Methyl-N-phenylmethacrylamid (0,45 mmol), DABCO·2SO_2 (0,3 mmol), PDI (0,5 mol%), EtOAc (2,0 mL), N_2-Atmosphäre, Bestrahlung mit 4000–4500 K (10 W), RT, 16 h. Isolierte Ausbeute

Die 6-gliedrigen Aminyl-Radikale führten zu moderaten bis guten Ausbeuten zwischen 48 % und 72 % (**281av–281ax**). Wobei hier der elektronenreichere 1,4-Dioxa-8-azaspiro[4.5]decan-Rest **281aw** vergleichbar mit dem Morpholin-Substrat **281aa** ist. Bei dem 5-gliedriegen Pyrrolidin **281ay** und dem 7-gliedrigen Azepan **281az** verschlechterten sich die Ausbeuten auf 26 % bzw. 36 %. Gleichartig verhält es sich mit dem Dimethyl-Derivat **281ba**, wobei 33 % des Sulfonsäureamids isoliert wurden. Das *N*,*N*-Dialallylsulfonsäureamid **281bb** konnte in mangelhaften 16 % synthetisiert werden. Auch primäre Aminyl-Radikale konnten zur Darstellung der entsprechenden Sulfonsäureamide eingesetzt werden. Hierbei wurde das Phenethyl-Derivat **281bc** mit 25 % Produktbildung geformt und das Cyclohexylamin-Derivat **281bd** wurde in sehr guten 83 % erzielt. Vor allem das letzte Resultat steht im Widerspruch zu den bisherigen Ergebnissen. Generell kann gesagt werden, dass elektronenreiche Aminyl-Radikale **212** höhere Ausbeuten erzielen. Trotz des Cyclohexyl-Derivats führen 6-gliedrige Substrate vor anderen cyclischen oder primären Aminyl-Radikalen bevorzugt zur Produktbildung.

10.3.5 Postulierter Reaktions-Mechanismus zum Entstehen der cyclischen Oxindol-Sulfonsäureamide

Anhand der vorangehenden Arbeiten aus Kapitel **13.1** und bereits in der Literatur[255,334] beschriebenen radikalischen Cyclisierung von Oxindolen aus aromatischen Acrylamiden wird in analoger Weise folgender Reaktions-Mechanismus postuliert (vgl. Schema 51):



Schema 51: *Postulierter Reaktions-Mechanismus zur 3-Komponenten-Reaktion von Oxindol-Sulfonsäureamiden aus in situ generierten Sulfamoyl-Radikalen und aromatischen Acrylamiden.*

Nach Photoanregung reduziert der angeregte Photoredox-Katalysator PDI* das *S*-Aminodibenzothiophenium-Salz **261** *via* **SET**. Es entstehen die reduzierte $PDI^{\cdot+}$-Spezies und das *S*-Aminodibenzothiophen-Radikal **268**. Unter Abspaltung von Dibenzothiophen **262** entsteht das Aminyl-Radikal **212**, welches *in situ* mit Schwefeldioxid zum Sulfamoyl-Radikal **201** rekombiniert. Dieses reagiert mit dem aromatischen Acrylamid **280** unter Bildung des Acrylamind-Radikal-Intermediat **286**. Durch intramolekulare Zyklisierung entsteht das Mesomerie-stabilisierte Oxindol-Radikal-Intermediat **287**. Über Oxidation des Intermediates mit der $PDI^{\cdot+}$-Spezies und anschließender Deprotonierung entsteht das entsprechende Produkt **281**. Neben der Generierung des aktiven Photoredox-Katalysators ist die Rearomatisierung die treibende Kraft zur Produktbildung.

10.3.6 Kurzzusammenfassung

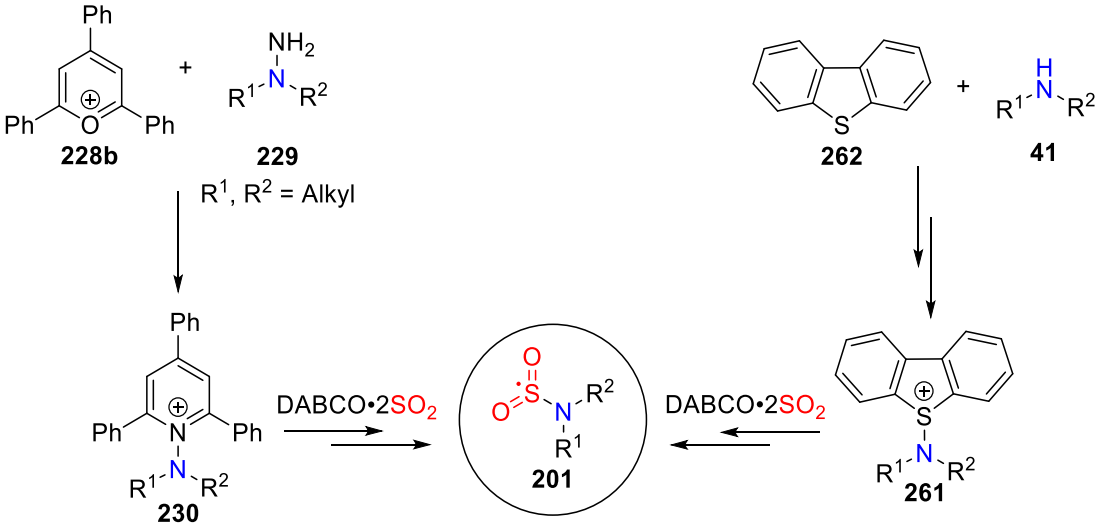
Zu Beginn wurden verschiedene Abfangreagenzien zur Bildung von Sulfonsäureamiden durch *in situ* generierte Sulfamoyl-Radikale untersucht. Diese sollten in einer 3-Komponenten-Reaktion aus dem *N*-Radikal-Surrogat *S*-Morpholinodibenzothiophenium-Salz erzeugt werden. An dieser Stelle konnte das jeweilige Sulfonsäureamid nur aus *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid und Phenyl-3-phenylpropiolat in nennenswerten Ausbeuten dargestellt werden. Da *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid in einer ersten Reaktionsreihe bessere Resultate erbrachte, wurde dieses Abfangreagenz für weitere Optimierungen gewählt.

Unterschiedliche Parameter, wie verschiedene Photoredox-Katalysatoren, Lösungsmittel und das Molare-Verhältnis der einzelnen Komponenten, wurden untersucht. Obwohl das halogenierte (Trifluormethyl)benzol die besten Ausbeuten ergab, wurde Ethylacetat als umweltfreundlichere Alternative herangezogen.

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen wurden eine breite Anzahl an aromatischen Acrylamiden und *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen zur Darstellung der entsprechenden Oxindol-Sulfonsäureamide eingesetzt. Die Ausbeuten der einzelnen Sulfonsäureamide erstreckte sich zwischen 17 % und 83 %. Generell lässt sich sagen, dass mit einzelnen Ausnahmen elektronenreiche Ausgangsmaterialen bessere Ausbeuten erzielen. Auf Seiten des Acrylamids führten sowohl ein N–H-Derivat, als auch in α-Position zur Carbonyl-Funktionalität monosubstituierte Substrate nicht zum Oxindol-Sulfonsäureamid.

11 Ausblick

In dieser Dissertation konnte erfolgreich aufgezeigt werden, dass Aminyl-Radikale **212** *in situ* mit Schwefeldioxid Sulfamoyl-Radikale **201** bilden und diese für den milden Aufbau von Sulfonsäureamiden **234** genutzt werden können. Das eröffnet neue vielseitige Optionen mit enormem Potential. Jedoch konnte das Potential dieser Multikomponenten-Reaktionen bisweilen nur oberflächlich aufgezeigt werden. An dieser Stelle ist auch zu erwähnen, dass diese Arbeiten mit gewissen Limitierungen verbunden waren. Es konnten zwei potentielle *N*-Radikal-Surrogate für 3-Komponenten-Reaktionen von Sulfonsäureamiden entdeckt werden. Das eine ist ein *N*-Aminopyridinium-Salz **230** und das andere ist ein *S*-Aminodibenzothiophenium-Salz **261** (vgl. Schema 52). Das erstgenannte Surrogat birgt eindeutige Nachteile. Es wird aus den nur limitiert erhältlichen Hydrazinen **229** und Pyrylium-Salzen **228** dargestellt. Bei der Reaktion entsteht die nicht wiederverwendbare Pyridin-Abgangsgruppe **257** in äquimolaren Mengen. Und der Zugang zu primären Aminyl-Radikalen ist durch dieses Substrat nicht zugänglich. Im Gegensatz hierzu wird das *S*-Aminodibenzothiophenium-Salz **261** direkt aus den Aminen **41** *via* einer N–H-Aktivierung unter milden Reaktions-Bedingungen synthetisiert. Primäre Amine werden ebenso toleriert wie sekundäre Amine. Und die während der 3-Komponenten-Reaktion entstehende Dibenzothiophen-Abgangsgruppe **262** kann wiedergewonnen und zur Darstellung neuer *S*-Aminodibenzothiophenium-Salze **261** eingesetzt werden.



Schema 52: *Die zwei in dieser Disseratation entwickelten in situ Darstellungen von Sulfamoyl-Radikalen.*

An dieser Stelle sollten weiterführenden Arbeiten angeknüpft werden. Auf der einen Seite sollte sich aus den oben genannten Gründen auf die *S*-Aminodibenzothiophenium-Salze **261** fokussiert werden. Auf der anderen Seite sollte sich bemüht werden weitere mögliche *N*-Radikal-Surrogate zu entdecken. Hierbei sollte der Schwerpunkt auf Substraten liegen, die die oben erwähnten Vorteile aufweisen. Insbesondere ist die Möglichkeit der unkomplizierten und milden Darstellung über N–H-Aktivierung aus den jeweiligen Aminen ein wichtiger Punkt. Vor allem für die Anwendbarkeit in interdisziplinarischen Gebieten, wie etwa der pharmazeutischen Forschung, wäre dies essenziell. In Abbildung 22 sind zu erprobende Verbindungen **289**–**292** abgebildet, die mit dem *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen **2** zu vergleichen wären.

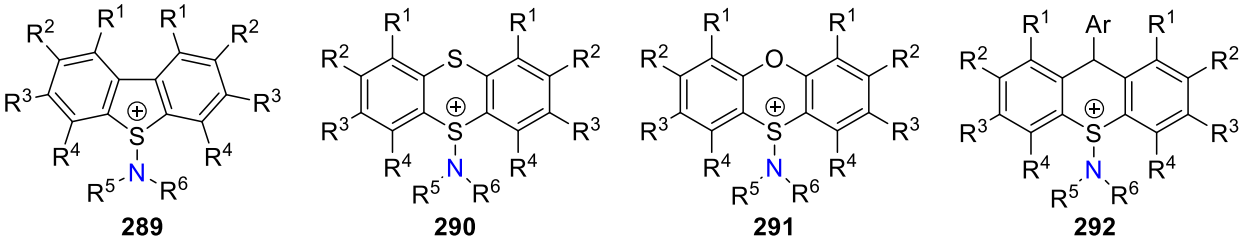
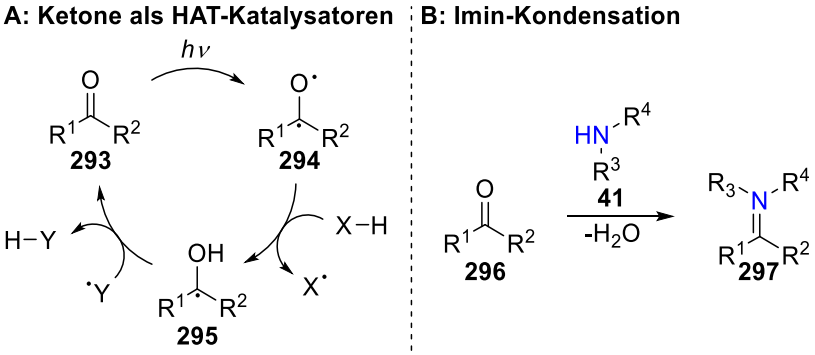


Abbildung 22: *Beispiele für potentielle N-Radikal-Surrogate.*

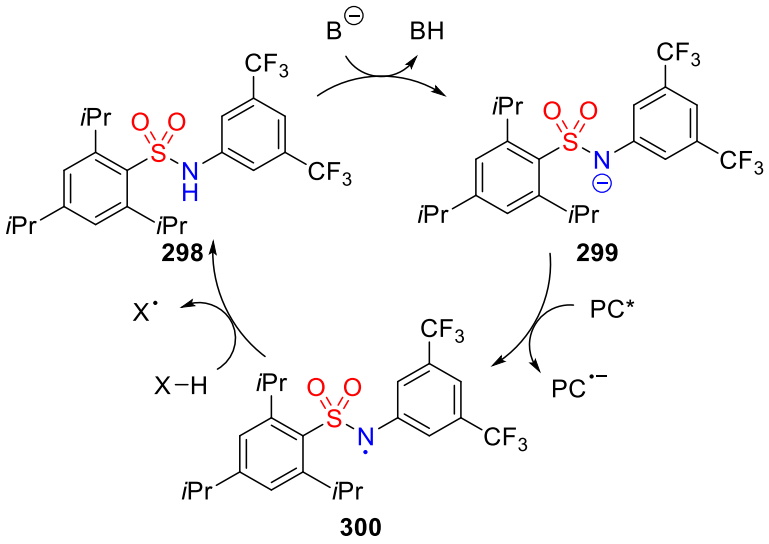
EWG = elektronenziehende Gruppe, ERG = elektronenschiebende Gruppe.

Selbstverständlich wäre ein Reaktions-System, bei dem das Aminyl-Radikal **212** aus dem nicht funktionalisierten Amin **41** generiert wird und mit Schwefeldioxid rekombiniert die ideale Lösung. Dass dies prinzipiell zu verwirklichen ist, konnte in diesen Arbeiten durch die Darstellung von Sulfamoyl-Radikalen aus *in situ* generierten Aminyl-Radikalen **212** aufgezeigt werden. Für solch eine Transformation würde eine selektive Proton-Abstraktion am N–H-Terminus, die zum *N*-Radikal führt, nötig. Unterschiedliche Photoredox-katalysierte Proton-Abstraktionen wurden in der Literatur beschrieben.[104,366] Bei einer Vielzahl dieser Reaktionen handelt es sich bei den eingesetzten Photoredox-Katalysatoren um Keto-Verbindungen **293** (vgl. Schema 53**A**). Das Problem hierbei wäre eine wahrscheinliche Imin-Kondensation, die den Katalysator inaktiviert (vgl.Schema 53**B**).



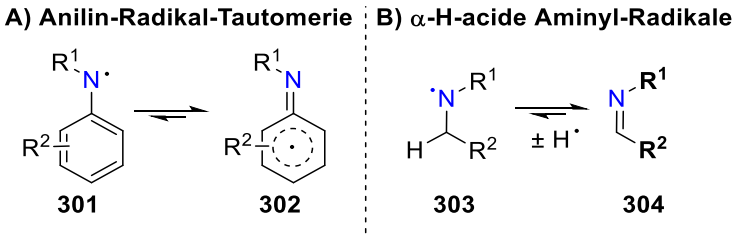
Schema 53: A*) Beispielhafter Reaktionsmechanismus von Ketonen als photo-aktive H-Abstraktrions-Katalysatoren.[144, 366]* ***B****) Imin-Kondensation zwischen einem Keton und einem Amin.*

Alternative Ansätze wären denkbar. Auf diesem Gebiet gibt es bereits Arbeiten von *Oisaki* und *Kanai*.[367] Sie konnten spezielle Sulfonsäureamiden **298** als zusätzliche Mediatoren in einer Photoredox-katalysierten C–H-Aktivierung *via* Protonen-Abstraktion einsetzen (vgl. Schema 54).



Schema 54: *Reaktions-Mechanismus der H-Abstraktion mit einem Sulfonsäureamid als Mediator nach Oisaki und Kanai.*[367]

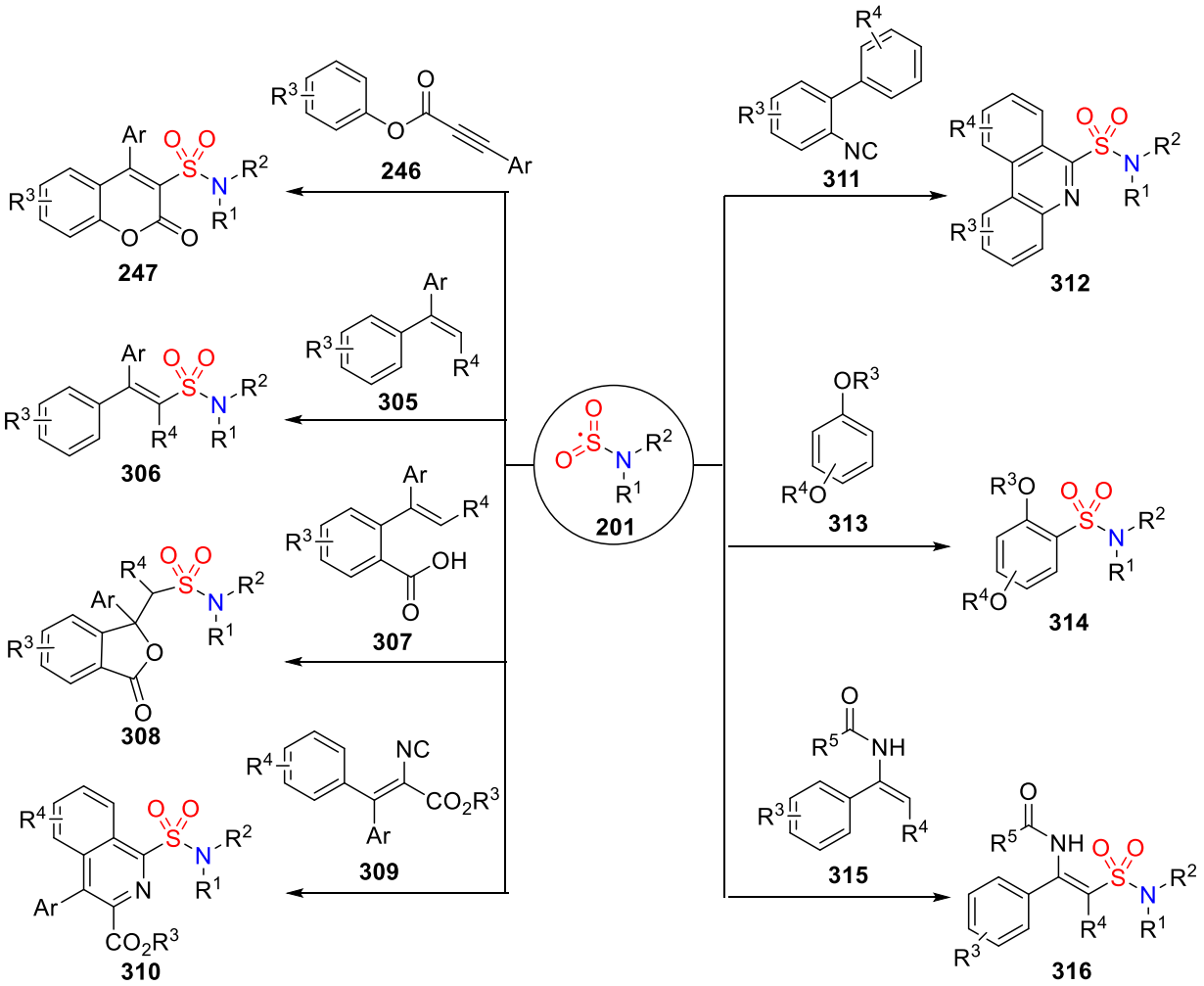
Auch wenn es theoretisch denkbar erscheint, ist eine direkte N–H-Aktivierung eine herausfordernde Aufgabenstellung. Insbesondere wird dies bei Anilin-Derivaten und Aminen mit aciden α-Protonen Schwierigkeiten gestalten. Diesbezüglich spielt bei Anilinen die in Kapitel **8.4** erwähnte Mesomerie-Stabilisierung über das aromatische System eine Rolle. Das Aminyl-Radikal **212** wird in das stabilere Kohlenstoff-Radikal **302** tautomerisieren (vgl. Schema 55**A**).[358] Im Fall der α-H-aciden Amine kann sich durch eine weitere Protonen-Abstraktion das stabilere Imin **304** aus dem Aminyl-Radikal **303** formen (vgl. Schema 55**B**).



Schema 55: *Problematik beim Generieren von aromatischen und α-H-aciden Aminyl-Radikalen.*[358]

Mit geeigneten *N*-Radikal-Surrogaten sollten weitere Substrate erschlossen werden. Bisherige Ergebnisse zeigten, dass vor allem elektronenreiche Substrate bevorzugt werden. Ebenso ist es essentiell, dass das Sulfonsäureamid-Radikal-Intermediat, welches nach Addition an das Abfangreagenz entsteht, stabilisiert wird. In Schema 56 sind vielversprechende Abfangreagenzien aufgeführt, die in der Literatur für Radikal-basierten Reaktionen eingesetzt wurden. Neben der bereits nicht optimierten Darstellung von Cumarin-Derivaten **247**,[254] wären auch 1,1-Diarylethene **305** näher zu betrachten. Im Gegensatz zum Styrol **274** bzw. α-Methylstyrol **276** führte das 1,1-Diphenylethen **252** in Kapitel **13.1.6** erfolgreich zum entsprechenden Sulfonsäureamid **253**. Auch die Benzoesäure-Homologe **307** sind potenzielle Ausgangsmaterialen für die Isobenzofuran-1(3*H*)-one **308**.[368] Durch die beiden Isocyanide **309** und **311** könnten Isochinolin- **310**[369] bzw Phenanthridin-Sulfonsäureamide **312**[370] verfügbar sein. Elektronenreiche Anisol-Derivate **313** könnten ebenso in Betracht gezogen werden. Vor allem wenn das 1,4-Dimethoxybenzol **242** erfolgreich in der Literatur beschrieben wurde.[355] Aus Enamiden **282** konnten in Kapitel **13.3.2** die entsprechenden Sulfonsäureamide

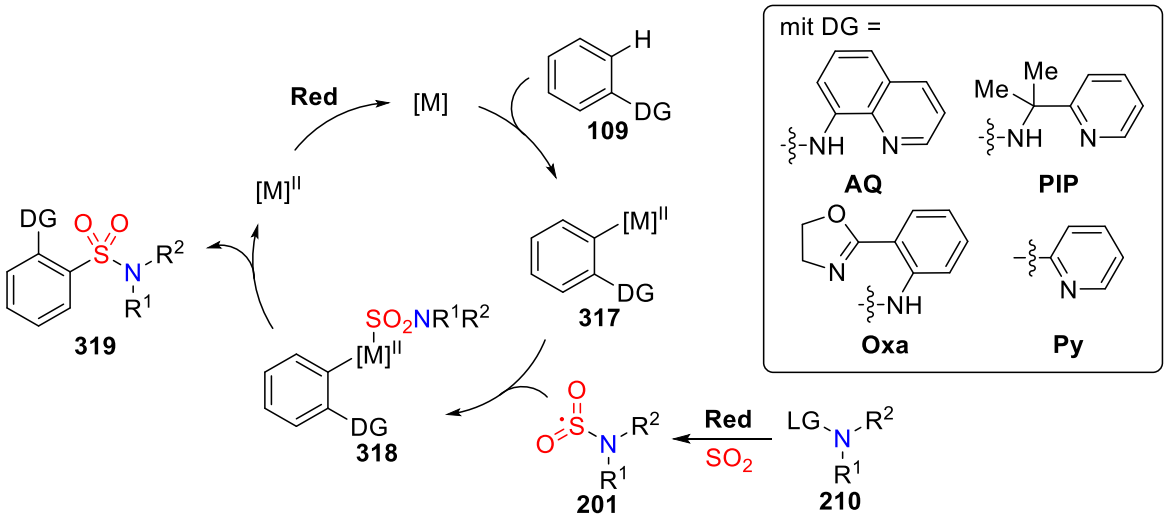
283 nicht synthetisiert werden. Analog zu dem 1,1-Diarylethen **305** könnten α-Arylenamide **315** deutlich bessere Substarte für die entsprechenden Sulfonsäureamide **316** sein.[371]



Schema 56: *Potentielle Abfangreagenzien für eine 3-Komponenten-Reaktion aus in situ generierten Sulfamoyl-Radikalen.*[254, 255, 368–371]

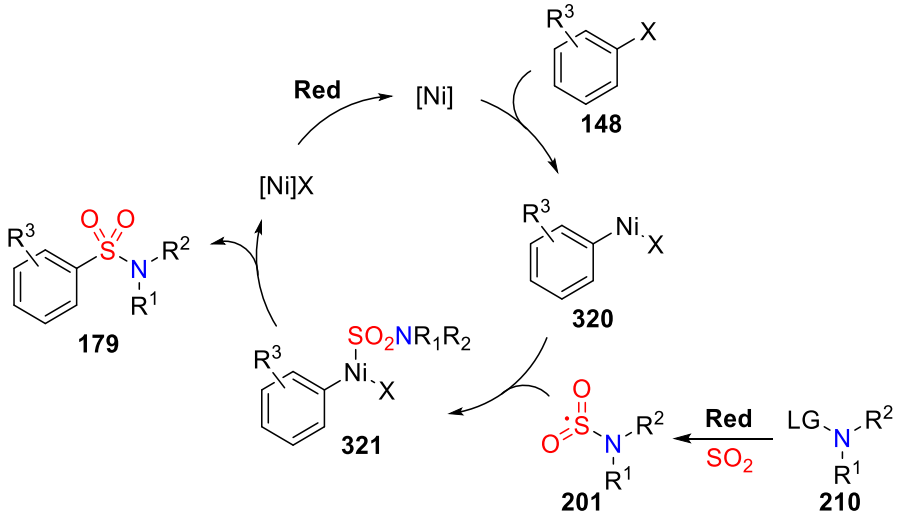
Neben diesen Redox-neutralen Photo-Reaktionen wären auch Reaktionen unter Einsatz von Reduktionsmittel zu erwägen. Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen sollten unter diesem Gesichtspunkt auch betrachtet werden. Auf diesem Weg wären Multikomponenten-Reaktionen zur Darstellung von Sulfonsäureamiden unter Raumtemperatur denkbar, die ansonsten unter erhöhten Temperaturen durchgeführt werden. So könnten Zuhilfenahme von dirigierenden Gruppen **DG** Übergangsmetall-katalysierte C–H-Aktivierung erreicht werden (vgl. Schema 57). Durch ein geeignetes Reduktionsmittel **Red** könnte zum einen das *N*-Radikal-Surrogat **210** reduziert werden. Woraus das Sulfamoyl-Radikal **201** geformt wird. Zum andern würde die aktive Katalysator-Spezies **[M]** wieder gebildet werden.

Mögliche dirigierende Gruppen wären 8-Aminochinolin **AQ**,[228] 2-Pyridin-2-yl)isopropyl **PIP**,[227] Amidoxazolin **Oxa**[229] und Pyridin **Py**.[243] Als Übergangsmetalle wären Palladium[243] bzw. Kupfer[227] zu betrachten. Jedoch sind Übergangsmetalle wie Nickel, Eisen oder Kobalt nicht außer Acht zu lassen.



Schema 57: *Übergangsmetall-katalysierte C–H-Aktivierung zur Darstellung von Sulfonsäureamiden aus in situ generierten Sulfamoyl-Radikalen.*[227–229, 243]

Auf identischem Wege sind auch 3-Komponenten-Reaktionen aus Aryl(pseudo)halogeniden **148**, Schwefeldioxid und einem *N*-Radikal-Surrogat **210** möglich (vgl. Schema 58). Nickel sollte bei diesen Reaktionen als Katalysator der Wahl betrachtet werden.[125]

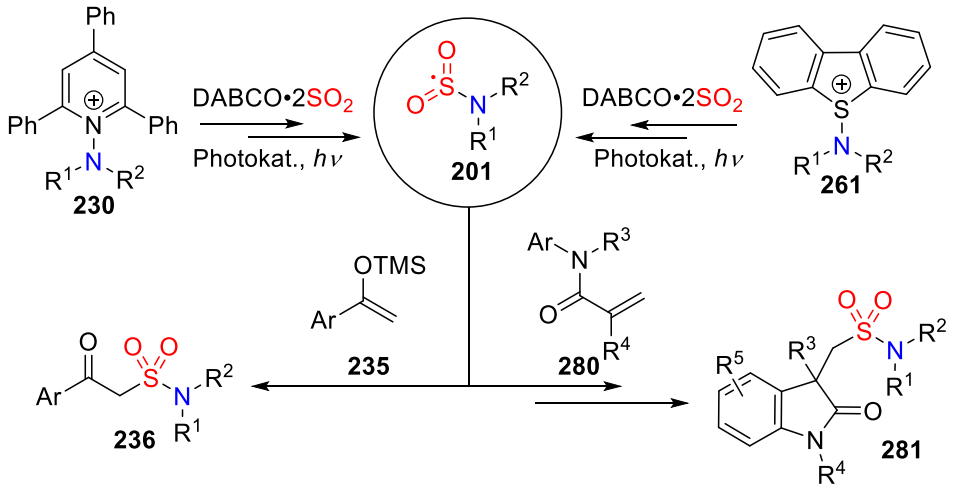


Schema 58: *Nickel-katalysierte Kreuzkupplung aus Aryl(pseudo)halogeniden, Schwefeldioxid und einem N-Radikal-Surrogat.*[125]

Die Vielzahl an Möglichkeiten, um an diese neu entdeckte Arbeit anzuknüpfen, zeigen das enorme Potential, welches in diesem Reaktionspfad steckt. Mit dem Aufzeigen der *in situ* Generierung von Sulfamoyl-Radikalen aus *N*-Radikalen wurde eine Fülle an neuen Synthese-Optionen erschaffen. Dabei sind nicht nur die Rekombination mit Schwefeldioxid denkbar, sondern auch Schwefeloxid-Homologe.

12 Generelle Zusammenfassung der Dissertation

Mit den Ergebnissen dieser vorliegenden Dissertation wurde eine neuartige, milde und hochmodulare Möglichkeit zur Synthese von Sulfonsäureamiden **234** eröffnet. Es konnte gezeigt werden, dass Sulfamoyl-Radikale **201** aus *in situ* generierten *N*-Radikalen **212** und Schwefeldioxid entstehen und in Multikomponenten-Reaktionen genutzt werden können (vgl. Schema 59). Anhand von *N*-Aminopyridinium-Salzen **230**, DABCO·2SO_2 und Silylenolethern **235** konnte zunächst gezeigt werden, dass diese in der Literatur zuvor nicht beschriebene Photoredox-katalysierte 3-Komponenten-Reaktion realisierbar ist. In einem zweiten Schritt konnte mit *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen **261** ein weiteres, optimiertes *N*-Radikal-Surrogat für den Einsatz in solch einer 3-Komponenten-Reaktion aufgezeigt werden. Aus diesen Dibenzothiophenium-Salze **261** konnten erfolgreich mit DABCO·2SO_2 und Silylenolethern **235** bzw. *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamiden **280** die entsprechenden Sulfonsäureamiden **236** und **281** synthetisiert werden. Dabei konnten das denkbare Potential und erste Limitierungen dieser 3-Komponenten-Reaktion aufgezeigt werden. Der Reaktionsmechanismus konnte durch unterschiedliche Kontroll-Experimente und durch an der Johann-Gutenberg-Universität Mainz von Frau Prof. Dr. *K. Heinze* und Herrn Dr. *C. Förster* duchgeführten DFT-Berechnungen gestützt werden.



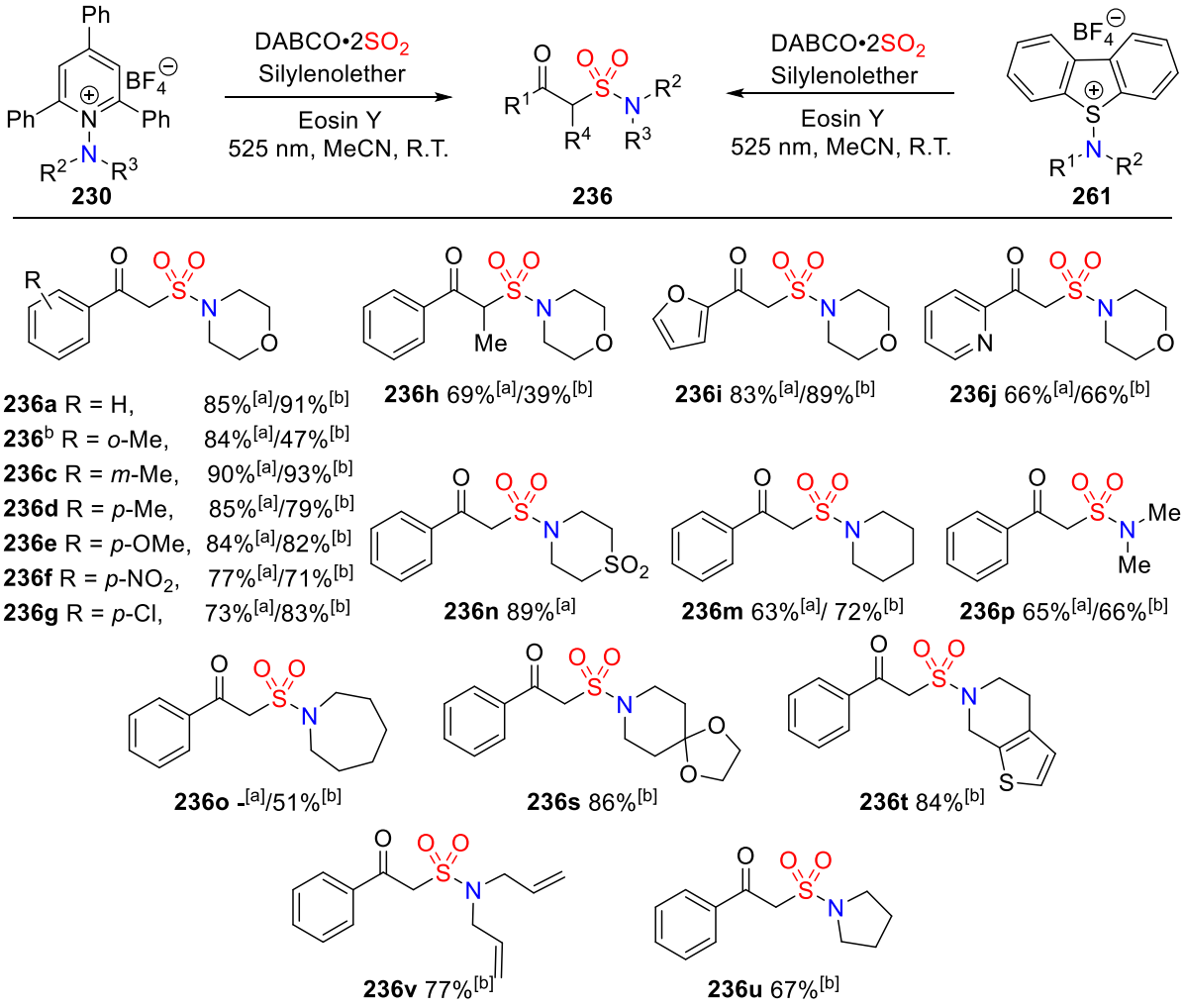
Schema 59: *Überblick der in dieser Dissertaion entwickelten neuartigen und hochmodularen 3-Komponenten-Syntheseroute von Sulfonsäureamiden aus N-Radikal-Surrogaten.*

Photoredox-katalysierte 3-Komponenten-Reaktion zur Darstellung von β-Keto-Sulfonsäureamiden aus *N*-Radikal-Surrogaten

Im ersten Teil sollte eine bisher in der Literatur nicht beschriebene Photoredox-katalysierte 3-Komponenten-Reaktion zur Darstellung von Sulfonsäureamiden **234** aus *in situ* generierten Stickstoff-basierten Radikalen **212** und Schwefeldioxid aufgezeigt werden. Dazu wurden diverse 2,4,6-Triphenyl-*N*-aminopyridiniumtetrafluoroborate **230a–230h** als *N*-Radikal-Surrogat synthetisiert. Mit DABCO·2SO_2 und den Silylenolethern **235a–235j** als Abfangreagenz für die *in situ* generierten Sulfamoyl-Radikale **201** wurden die β-Keto-Sulfonsäureamiden **236a–236w** erfolgreich dargestellt (vgl. Schema 60). Die Synthese der *N*-Aminopyridiniumtetrafluoroborate **230a–230j** weist jedoch gravierende Defizite auf. Zum einen sind sie über die kommerziell nur begrenzt erhältlichen Hydrazine zugänglich. Zum anderen können nur sekundäre Hydrazine zur Herstellung der entsprechenden *N*-Pyridinium-Salzen

230 eingesetzt werden, weil primäre Hydrazine zu den jeweiligen Pyrazol-Derivaten cyclisieren. Auch entsteht bei dieser Reaktion die große Triphenylpyridin-Abgangsgruppe als Nebenprodukt in äquimolaren Maßstab.

Aus diesem Grund wurde im nächsten Teil nach optimierten *N*-Radikal-Surrogaten geforscht. Diese sollten durch milde Bedingungen und direkter N–H-Aktivierung aus den entsprechenden Aminen erhalten werden. Außerdem sollte ein Zugang zur Aktivierung von primären Aminen gewährleistet sein. Die Atomökonomie sollte nach Möglichkeit auch verbessert werden. Hierbei konnten *S*-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroborate **261a–261j** als geeignete *N*-Radikal-Surrogate entdeckt werden. Mit DABCO·2SO_2 und diversen Silylenolethern **235a–235j** wurden analog zu den *N*-Aminopyridinium-Salzen **230a–230h** β-Keto-Sulfonsäureamiden **236a–236w** erfolgreich dargestellt (vgl. Schema 60).



Schema 60: *Substratbereich der 3-Komponenten-Reaktion zur Darstellung von β-Ketosulfonsäureamide aus [a] 2,4,6-Triphenyl-N-Aminopyridiniumtetrafluoroboraten bzw. [b] S-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroboraten.*

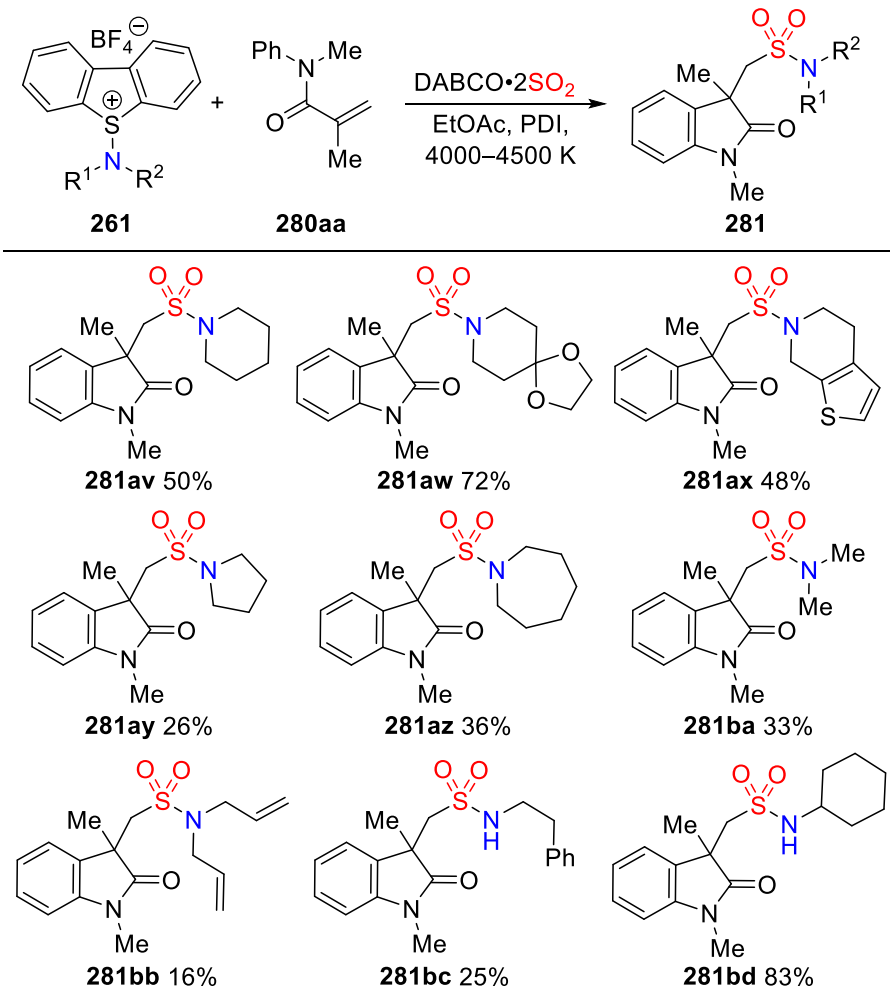
So konnten zunächst anhand der *N*-Aminopyridinium-Salze prinzipiell aufgezeigt werden, dass die Transformation von *in situ* generierten *N*-Radikalen mit Schwefeldioxid und einem geeigneten Abfangreagenz zu Sulfonsäureamiden **234** möglich ist. Damit wurde ein analoger Weg zu der hochmodularen 3-Komponenten-Synthese von Sulfonen aus Sulfonylradikalen erschlossen. Durch die *S*-Aminodibenzothiophenium-Salze **261** konnten die *N*-Radikal-Surrogate für diese neuartige Syntheseroute optimiert werden, da hier eine direkte N–H-

Aktivierung von primären und sekundären Aminen unter milden Bedingungen ermöglicht wurde. Auch die Dibenzothiophen-Abgangsgruppe kann isoliert werden und für die Synthese neuer *N*-Radikal-Surrogate eingesetzt werden. Somit wurde ein neuartiger, hochmodullarer Syntheseweg zu den wichtigen, bioaktiven Sulfonsäureamiden entwickelt, der auch in interdisziplinären Gebieten, wie der pharmazeutischen Forschung, interessant werden könnte.

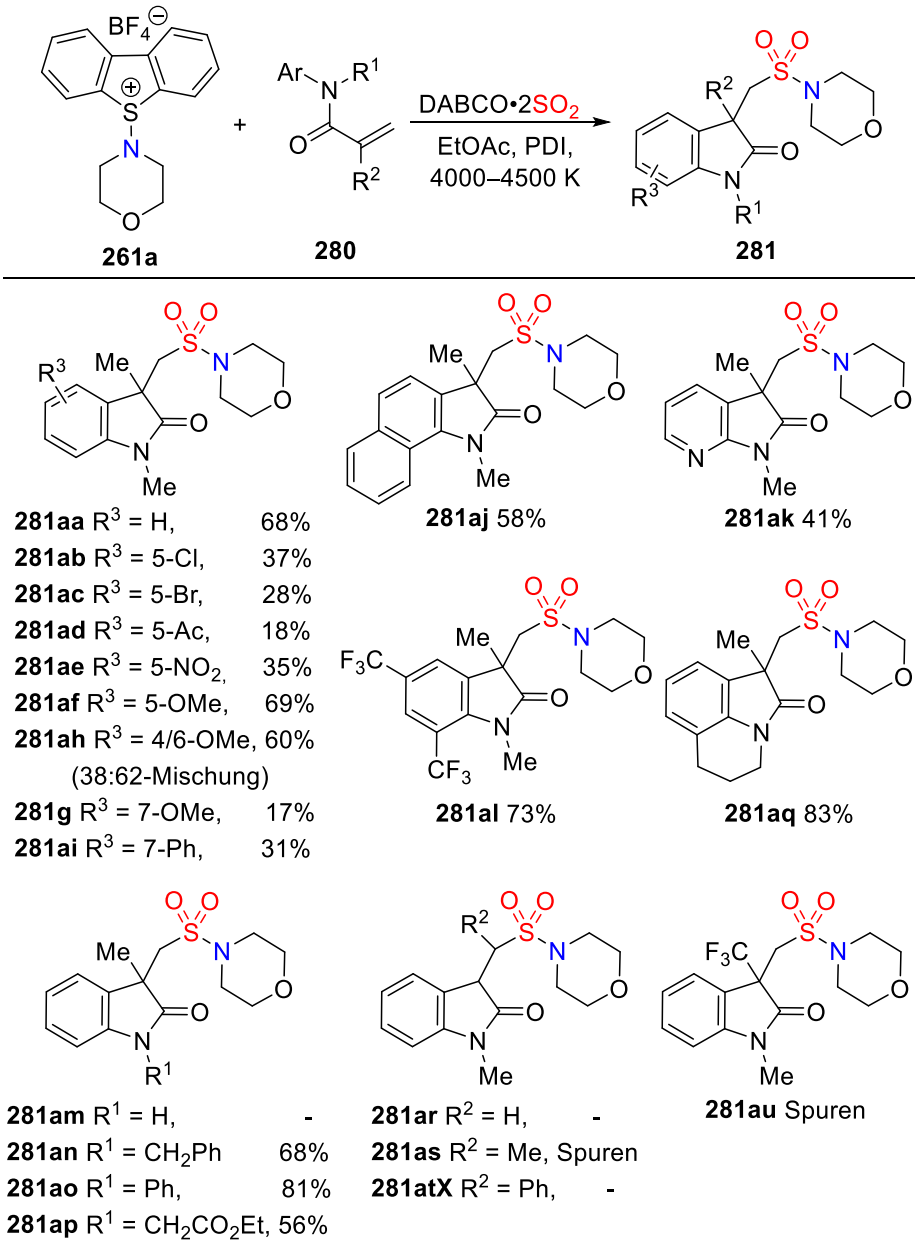
Photoredox-katalysierte 3-Komponenten-Reaktion zur Darstellung von Oxindol-Sulfonsäureamiden aus *N*-Radikal-Surrogaten

Im abschließenden Teil dieser Arbeit wurden die *S*-Aminodibenzothiophenium-Salze **261** mit DABCO·2SO_2 und aromatischen Acrylamiden **280** zur Darstellung der entsprechenden Oxindol-Sulfonsäureamide **281** eingesetzt. Hierbei sollte eine weiterführende Synthese von Sulfonsäureamiden und damit die Allgemeingültigkeit weiter aufgezeigt werden.

Dabei konnte aus unterschiedlichen *S*-Aminodibenzothiophenium-Salzen **261a–261j** (vgl. Schema 61)**,** ebenso wie unterschiedlichen *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamiden **280a–280q** (vgl. Schema 62), erfolgreich die entsprechenden Oxindol-Sulfonsäureamiden **281aa–281bd** synthetisiert werden.



Schema 61: *Substratbereich der 3-Komponenten-Reaktion zur Darstellung von Oxindol-Sulfonsäureamide aus S-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroboraten seitens der Amin-Reste.*



Schema 62: *Substratbereich der 3-Komponenten-Reaktion zur Darstellung von Oxindol-Sulfonsäureamide aus S-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroboraten seitens der N-Methyl-N-phenylmethacrylamide.*

Es konnten auf diesem Weg sowohl primäre als auch sekundäre Sulfonsäureamide synthetisiert werden. Ebenso konnte eine Vielzahl an *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamiden **280a–280q** eingesetzt werden, um die entsprechenden Oxindol-Sulfonsäureamiden **281aa–281bd** darzustellen. Es hat sich gezeigt, dass vor allem elektronenreiche Substrate zu besseren Ausbeuten führen.

Insgesamt zeigt diese Arbeit, dass das pharmazeutisch wichtige Strukturmotiv der Sulfonsäureamide durch *in situ* generierte Stickstoff-Radikale und Schwefeldioxid zugänglich ist. So konnte ein neuartiger und hochinteressanter Syntheseweg eröffnet werden, der von Aminen über eine vorherige, milde N–H-Aktivierung ausgeht. Es konnte erst das anfängliche Potential dieser Reaktionsroute gezeigt werden, was jedoch fortführende, zukünftige Arbeiten zur Weiterentwicklung und Erforschung ermöglicht hat.

13 Literaturverzeichnis

[1] Fuat Sezgin (Hrsg.) *Geschichte des arabischen Schrifttums*. *Alchimie-Chemie, Botanik-Agrikultur*, Brill, Leiden, **1996**.

[2] a) GDCh, "*Historische Stätten der Chemie - Justus von Liebig*", zu finden unter https://www.gdch.de/fileadmin/downloads/GDCh/historische_staetten/liebig.pdf, **2003**; b) G. Bugge (Hrsg.) *Das Buch der großen Chemiker*, Verl. Chemie, Weinheim, **1984**.

[3] a) J. Weyer, *Geschichte der Chemie Band 2 – 19. und 20. Jahrhundert,* 1. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **2018**; b) H.-H. Voigt (Hrsg.) *Göttinger Universitätsschriften Serie A, Schriften*, *Vol. 13*, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen, **1988**.

[4] E. Färber, R. Boyle (Hrsg.) *Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften*, *Vol. 229*, Herri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, **2000**.

[5] T. Newhouse, P. S. Baran, R. W. Hoffmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3010–3021.

[6] A. P. Antonchick, "*Die Jagd nach der idealen Synthese*", zu finden unter https://www.mpg.de/6731565/moph_jb_20121.

[7] E. Keinan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2667–2672.

[8] D. Pollok, S. R. Waldvogel, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12386–12400.

[9] a) E. A. Voight, S. N. Greszler, P. R. Kym, *ACS Med. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 1365–1373; b) Q. Zhu, C. Liu, *Pure Appl. Chem.* **2021**, *93*, 1463–1472.

[10] K. C. Nicolaou, *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 104–113.

[11] K. C. Nicolaou, *Chem* **2016**, *1*, 331–334.

[12] Y. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 1–23.

[13] B. J. Shields, J. Stevens, J. Li, M. Parasram, F. Damani, J. I. M. Alvarado, J. M. Janey, R. P. Adams, A. G. Doyle, *Nature* **2021**, *590*, 89–96.

[14] J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5784–5800.

[15] P. A. Wender, R. J. Ternansky, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2625–2628.

[16] T. Gaich, P. S. Baran, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4657–4673.

[17] P. A. Wender, *Nat. Prod. Rep.* **2014**, *31*, 433–440.

[18] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green chemistry*. *Theory and practice,* 1. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2000**.

[19] C.-J. Li, B. M. Trost, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105*, 13197–13202.

[20] S. Y. Tang, R. A. Bourne, R. L. Smith, M. Poliakoff, *Green Chem.* **2008**, *10*, 268.

[21] S. P. Blum, K. Hofman, G. Manolikakes, S. R. Waldvogel, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 8236–8249.

[22] M. D. Kärkäs, J. A. Porco, C. R. J. Stephenson, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9683–9747.

[23] M. Olivucci, F. Santoro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6322–6325.

[24] S. Protti, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1929–1938.

[25] G. E. M. Crisenza, P. Melchiorre, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 803.

[26] K. Glusac, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 734–735.

[27] H. D. Roth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (Angewandte Chemie International Edition)* **1989**, *28*, 1193–1207.

[28] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.

[29] "*The Nobel Prize in Physics 2014*", zu finden unter https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2014/summary/, **2014**.

[30] a) G. Büchi, C. G. Inman, E. S. Lipinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4327–4331; b) H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 183–184.

[31] J. Dumas, *Ann. Chem. Pharm.* **1840**, *33*, 187–189.

[32] D. Meschede, *Gerthsen Physik,* 25. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **2015**.

[33] in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg.: V. Gold), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.

[34] J. M. Hollas, *Moderne Methoden der Spektroskopie,* 2. Aufl., Vieweg, Braunschweig, **1995**.

[35] M. Elstner, *Physikalische Chemie II: Quantenmechanik und Spektroskopie,* 1. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **2021**.

[36] J. S. Pelc, L. Ma, C. R. Phillips, Q. Zhang, C. Langrock, O. Slattery, X. Tang, M. M. Fejer, *Opt. Express* **2011**, *19*, 21445–21456.

[37] M. K. Beyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3805.

[38] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.

[39] V. Balzani, S. Campagna (Hrsg.) *Topics in Current Chemistry*, *Vol. 280*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.

[40] H. P. Latscha, *Organische Chemie*. *Chemie - Basiswissen II*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1993**.

Literaturverzeichnis

[41] Dr. D. Ziegenbalg, "*Jabłoński-Diagramm*", zu finden unter http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/lumineszenz.htm, **2022**.

[42] R. Rennie (Hrsg.) *Oxford reference*, Oxford University Press, Oxford, **2016**.

[43] H.-E. Heyke, *Zt. f. NÖ.* **1971**, 475–481.

[44] V. Ramamurthy (Hrsg.) *Molecular and supramolecular photochemistry*, *Vol. 2*, M. Dekker, New York, NY, **1998**.

[45] A. W. Adamson, W. L. Waltz, E. Zinato, D. W. Watts, P. D. Fleischauer, R. D. Lindholm, *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 541–585.

[46] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.

[47] A.-H. Bonardi, F. Dumur, G. Noirbent, J. Lalevée, D. Gigmes, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 3025–3046.

[48] J. Twilton, C. Le, P. Zhang, M. H. Shaw, R. W. Evans, D. W. C. MacMillan, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 1–18.

[49] S. G. E. Amos, M. Garreau, L. Buzzetti, J. Waser, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 1163–1187.

[50] K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035–10074.

[51] M. Majek, F. Filace, A. J. von Wangelin, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 981–989.

[52] M. A. Cismesia, T. P. Yoon, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5426–5434.

[53] A. Studer, D. P. Curran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 58–102.

[54] M. D. Kärkäs, B. S. Matsuura, C. R. J. Stephenson, *Science* **2015**, *349*, 1285–1286.

[55] M. Julliard, M. Chanon, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 425–506.

[56] M. Herb, M. Schramm, *Antioxidants* **2021**, *10*.

[57] C. Richter, J. W. Park, B. N. Ames, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1988**, *85*, 6465–6467.

[58] a) Y. A. Vladimirov, E. V. Proskurnina, E. M. Demin, N. S. Matveeva, O. B. Lubitskiy, A. A. Novikov, D. Y. Izmailov, A. N. Osipov, V. P. Tikhonov, V. E. Kagan, *Biokhimiya* **2009**, *74*, 301–307; b) G. Lenaz, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* **1998**, *1366*, 53–67.

[59] a) J. K. Willcox, S. L. Ash, G. L. Catignani, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2004**, *44*, 275–295; b) N. Panth, K. R. Paudel, K. Parajuli, *Adv. Med.* **2016**, *2016*, 9152732.

[60] A.H.V. Schapira, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* **1999**, *1410*, 159–170.

[61] H. J. Shields, A. Traa, J. M. van Raamsdonk, *Front. Cell. Dev. Biol.* **2021**, *9*, 628157.

[62] a) T. J. Schulz, K. Zarse, A. Voigt, N. Urban, M. Birringer, M. Ristow, *Cell Metab.* **2007**, *6*, 280–293; b) A. Sanz, *Biochim. Biophys. Acta* **2016**, *1857*, 1116–1126.

[63] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757–771.

[64] a) M. D. Lechner, *Makromolekulare Chemie*. *Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker,* 4. Aufl., Birkhäuser, Basel, **2010**; b) U. Jahn, B. Westermann, "*Azobis(isobutyronitril)*", zu finden unter https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-01-04971, **2019**.

[65] J. Hartmann-Schreier, "*Benzoylperoxid*", zu finden unter https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-02-00902, **2011**.

[66] a) H. Taniguchi, K. Fukui, S. I. Ohnishi, H. Hatano, H. Hasegawa, T. Maruyama, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1926–1931; b) T. Butscher, F. Duvernay, A. Rimola, M. Segado-Centellas, T. Chiavassa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 2857–2866; c) J. N. Molin, K. M. Salichov, Y. N. Molin, G. Z. Ribina, K. M. Salichov (Hrsg.) *Studies in physical and theoretical chemistry*, *Vol. 22*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.

[67] a) N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052–1103; b) M. S. Galliher, B. J. Roldan, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 10044–10057.

[68] C. Chatgilialoglu, A. Studer (Hrsg.) *Encyclopedia of radicals in chemistry, biology and materials*, Wiley, Chichester, **2012**.

[69] F. Parsaee, M. C. Senarathna, P. B. Kannangara, S. N. Alexander, P. D. E. Arche, E. R. Welin, *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5*, 486–499.

[70] a) P. A. Wender, J. J. Howbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 688–690; b) K. J. Romero, M. S. Galliher, D. A. Pratt, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7851–7866.

[71] M. Yan, J. C. Lo, J. T. Edwards, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12692–12714.

[72] T. Bach, J. P. Hehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1000–1045.

[73] a) P. A. Southorn, G. Powis, *Mayo Clin. Proc.* **1988**, *63*, 381–389; b) Z.-Q. Liu, *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, *189*, 112020.

[74] a) K. C. Harper, E. G. Moschetta, S. V. Bordawekar, S. J. Wittenberger, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 109–115; b) E. B. Corcoran, J. P. McMullen, F. Lévesque, M. K. Wismer, J. R. Naber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11964–11968; c) I. Grimm, S. T. Hauer, T. Schulte, G. Wycich, K. D. Collins, K. Lovis, L. Candish, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, *24*, 1185–1193.

[75] a) M. A. Bohn, A. Paul, G. Hilt in *Encyclopedia of radicals in chemistry, biology and materials* (Hrsg.: C. Chatgilialoglu, A. Studer), Wiley, Chichester, **2012**; b) J. Lu, Y. Wang, T. McCallum, N. Fu, *iScience* **2020**, *23*, 101796; c) H. J. Schäfer in *Radicals in organic synthesis* (Hrsg.: P. Renaud, M. P. Sibi), Wiley-VCH, Weinheim, New York,

2001, S. 250–297; d) Y. Imada, J. L. Röckl, A. Wiebe, T. Gieshoff, D. Schollmeyer, K. Chiba, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12136–12140; e) Z. Zou, W. Zhang, Y. Wang, Y. Pan, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2786–2798.

[76] K. Hofman, N.-W. Liu, G. Manolikakes, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2018**, *24*, 11852–11863.

[77] a) M. H. Shaw, V. W. Shurtleff, J. A. Terrett, J. D. Cuthbertson, D. W. C. MacMillan, *Science* **2016**, *352*, 1304–1308; b) J. P. Cole, D.-F. Chen, M. Kudisch, R. M. Pearson, C.-H. Lim, G. M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13573–13581; c) R. W. Pipal, K. T. Stout, P. Z. Musacchio, S. Ren, T. J. A. Graham, S. Verhoog, L. Gantert, T. G. Lohith, A. Schmitz, H. S. Lee, D. Hesk, E. D. Hostetler, I. W. Davies, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2021**, *589*, 542–547.

[78] a) A. Podgoršek, S. Stavber, M. Zupan, J. Iskra, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7245–7247; b) Y. Lei, X. Lei, P. Westerhoff, X. Zhang, X. Yang, *Environ. Sci. Technol.* **2021**, *55*, 689–699; c) H. J. Dauben, L. L. McCoy, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4863–4873.

[79] S.-M. Hyun, M. Yuan, A. Maity, O. Gutierrez, D. C. Powers, *Chem* **2019**, *5*, 2388–2404.

[80] R. S. Glass, *Top. Curr. Chem.* **2018**, *376*, 22.

[81] a) H. Yi, G. Zhang, H. Wang, Z. Huang, J. Wang, A. K. Singh, A. Lei, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9016–9085; b) C. Zhang, Z.-L. Li, Q.-S. Gu, X.-Y. Liu, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 475.

[82] a) M. D. Kärkäs, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4999–5022; b) H. Jiang, A. Studer, *CCS Chem.* **2019**, 38–49.

[83] J. Davies, S. P. Morcillo, J. J. Douglas, D. Leonori, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2018**, *24*, 12154–12163.

[84] H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.* **1848**, *64*, 339–341.

[85] a) J. J. Li, *Name Reactions*. *A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications Fifth Edition,* 5. Aufl., Springer, Cham, **2014**; b) H. Hunsdiecker, C. Hunsdiecker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1942**, *75*, 291–297; c) R. G. Johnson, R. K. Ingham, *Chem. Rev.* **1956**, *56*, 219–269.

[86] M. Rossberg, W. Lendle, G. Pfleiderer, A. Tögel, T. R. Torkelson, K. K. Beutel in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Wiley online library, **2010**.

[87] K. U. Ingold, J. Lusztyk, K. D. Raner, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 219–225.

[88] J. Houben (Hrsg.) *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry Vol. III, 2nd Edition*. *Oxygen-, Sulfur-, Halogen-Compounds*, Thieme, Stuttgart, **2014**.

[89] H.-F. Grützmacher, J. Schmiegel, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1929–1933.

[90] K. Schwetlick, *Organikum*. *Organisch-chemisches Grundpraktikum,* 23. Aufl., Wiley VCH, Weinheim, **2009**.

[91] E. Forche, *Halogenverbindungen. Fluorverbindungen. Chlorverbindungen*. *Herstellung, Reaktivität und UmwandlungFluorine and Chlorine Compounds,* 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1962**.

[92] G. Ciamician, P. Silber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 1071–1080.

[93] G. Büchi, I. M. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4741–4748.

[94] J. Meinwald, R. A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5218–5229.

[95] a) M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088; b) M. Abe, J. Ye, M. Mishima, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3808–3820; c) J. A. Erickson, S. D. Kahn, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9699–9712.

[96] a) A. M. Martínez-Gualda, P. Domingo-Legarda, T. Rigotti, S. Díaz-Tendero, A. Fraile, J. Alemán, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 3046–3049; b) D. Sarkar, N. Bera, S. Ghosh, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *10*, 1310–1326; c) S. Poplata, A. Tröster, Y.-Q. Zou, T. Bach, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9748–9815.

[97] J. A. Woolford, *The Double [3+2] Photocycloaddition Reaction*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2011**.

[98] a) K. Tanaka, Y. Asada, Y. Hoshino, K. Honda, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 8074–8078; b) M. Mintas, D. I. Schuster, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2305–2306.

[99] a) F. G. West, C. Hartke-Karger, D. J. Koch, C. E. Kuehn, A. M. Arif, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6795–6803; b) Z. Yin, Y. He, P. Chiu, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8881–8924.

[100] a) U. Streit, C. G. Bochet, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 525–542; b) S. M. Sieburth, N. T. Cunard, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6251–6282; c) B. B. Khatri, S. Kulyk, S. M. Sieburth, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 961–964.

[101] T. Brüning, "*Heller Hautkrebs und berufliche solare ultraviolette Strahlung*", zu finden unter https://www.dguv.de/medien/inhalt/versicherung/berufskrankheiten/hauterkrankungen/hautkrebs/dguv_arbeitshilfe_hautkrebs.pdf, **2013**.

[102] V. Srivastava, P. P. Singh, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 31377–31392.

[103] L. Capaldo, D. Ravelli, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 2056–2071.

[104] H. Cao, X. Tang, H. Tang, Y. Yuan, J. Wu, *Chem Catalysis* **2021**, *1*, 523–598.

[105] K. Tokumaru, J. D. Coyle, E. Fanghänel, *IUPAC Standards Online*, De Gruyter, **2016**.

[106] a) J. B. Bapat, R. J. Blade, A. J. Boulton, J. Epsztajn, A. R. Katritzky, J. Lewis, P. Molina-Buendia, P.-L. Nie, C. A. Ramsden, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 2691–2694; b) F.-S. He, S. Ye, J. Wu, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8943–8960.

[107] S. L. Rössler, B. J. Jelier, E. Magnier, G. Dagousset, E. M. Carreira, A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9264–9280.

[108] a) F. J. R. Klauck, M. J. James, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12336–12339; b) Z.-F. Zhu, M.-M. Zhang, F. Liu, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1531–1534; c) X. Jiang, M.-M. Zhang, W. Xiong, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2402–2406; d) J. Wu, L. He, A. Noble, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10700–10704; e) C.-S. Zhang, L. Bao, K.-Q. Chen, Z.-X. Wang, X.-Y. Chen, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1577–1581.

[109] a) V. Quint, F. Morlet-Savary, J.-F. Lohier, J. Lalevée, A.-C. Gaumont, S. Lakhdar, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7436–7441; b) I. Kim, B. Park, G. Kang, J. Kim, H. Jung, H. Lee, M.-H. Baik, S. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15517–15522; c) X. Bao, Q. Wang, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2139–2143.

[110] T. W. Greulich, C. G. Daniliuc, A. Studer, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 254–257.

[111] a) W.-D. Liu, G.-Q. Xu, X.-Q. Hu, P.-F. Xu, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6288–6291; b) W.-L. Yu, J.-Q. Chen, Y.-L. Wei, Z.-Y. Wang, P.-F. Xu, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1948–1951.

[112] a) B. K. Bandlish, W. R. Porter, H. J. Shine, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1168–1171; b) B. Boduszek, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5142–5143.

[113] a) J. Li, J. Chen, R. Sang, W.-S. Ham, M. B. Plutschack, F. Berger, S. Chabbra, A. Schnegg, C. Genicot, T. Ritter, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 56–62; b) L. Liang, H.-Y. Niu, R.-L. Li, Y.-F. Wang, J.-K. Yan, C.-G. Li, H.-M. Guo, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 6842–6846; c) F. Ye, F. Berger, H. Jia, J. Ford, A. Wortman, J. Börgel, C. Genicot, T. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14615–14619; d) R. Sang, S. E. Korkis, W. Su, F. Ye, P. S. Engl, F. Berger, T. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16161–16166; e) P. S. Engl, A. P. Häring, F. Berger, G. Berger, A. Pérez-Bitrián, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13346–13351.

[114] D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 13–19.

[115] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organic chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2012**.

[116] Sigma Aldrich, "*TEMPO, 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy, freies Radikal, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl*", zu finden unter https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/214000.

[117] D. R. Lide (Hrsg.) *CRC handbook of chemistry and physics*. *A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Taylor & Francis, Boca Raton, Fla., **2006**.

[118] M. G. Traber, J. F. Stevens, *Free Radic. Biol. Med.* **2011**, *51*, 1000–1013.

[119] a) V. Gold (Hrsg.) *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**; b) in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg.: V. Gold), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.

[120] T. Xiong, Q. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3069–3087.

[121] J. Hioe, D. Šakić, V. Vrček, H. Zipse, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 157–169.

[122] R. J. Boyd, A. Gupta, R. F. Langler, S. P. Lownie, J. A. Pincock, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 331–338.

[123] F. Freeman, M. C. Keindl, *Sulfur Rep.* **1985**, *4*, 231–298.

[124] M. J. Cabrera-Afonso, Z.-P. Lu, C. B. Kelly, S. B. Lang, R. Dykstra, O. Gutierrez, G. A. Molander, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3186–3191.

[125] N.-W. Liu, K. Hofman, A. Herbert, G. Manolikakes, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 760–763.

[126] A. Wimmer, B. König, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 54–83.

[127] a) S. K. Pagire, S. Paria, O. Reiser, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2106–2109; b) D. Chen, L. Lin, X. Peng, X. Yu, Z. Yang, Y. Liu, X. Zhang, J. Li, H. Jiang, *Tetrahedron Lett.* **2021**, *75*, 153203; c) R. Chaudhary, P. Natarajan, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 6458–6479.

[128] S. E. John, S. Gulati, N. Shankaraiah, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 4237–4287.

[129] H. Woolven, C. González-Rodríguez, I. Marco, A. L. Thompson, M. C. Willis, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4876–4878.

[130] IFA, "*Schwefeldioxid*", zu finden unter https://gestis.dguv.de/data?name=001020, **2020**.

[131] Umweltbundesamt, "*Sulphur dioxide*", zu finden unter https://www.umweltbundesamt.de/en/topics/air/air-pollutants-at-a-glance/sulphur-dioxide, **2021**.

[132] A. C. Roberts, D. J. Weeny, *Int. J. Food Sci. Technol.* **1972**, *7*, 221–238.

[133] P. Vogel, M. Turks, L. Bouchez, D. Marković, A. Varela-Alvarez, J. A. Sordo, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 931–942.

[134] S. C. Schulz, "*Schwefeldioxid (E220): Warum du das Konservierungsmittel meiden solltest*", zu finden unter https://utopia.de/ratgeber/schwefeldioxid-e220-warum-du-das-konservierungsmittel-meiden-solltest/, **2019**.

[135] Y. Huang, C. Tang, J. Du, H. Jin, *Oxid. Med. Cell. Longev.* **2016**, *2016*, 8961951.

[136] P. Grennfelt, A. Engleryd, M. Forsius, Ø. Hov, H. Rodhe, E. Cowling, *Ambio* **2020**, *49*, 849–864.

[137] H. U. Schmincke, *Vulkanismus,* 4. Aufl., WBG, Darmstadt, **2013**.

[138] M. Bohnet, F. Ullmann (Hrsg.) *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

[139] A. Deeming, E. Emmett, C. Richards-Taylor, M. Willis, *Synthesis* **2014**, *46*, 2701–2710.

[140] E. Riedel, *Anorganische Chemie,* 9. Aufl., De Gruyter, Berlin, Bosten, **2015**.

[141] E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie,* 103. Aufl., De Gruyter, Berlin, Boston, **2017**.

[142] S. Ye, X. Li, W. Xie, J. Wu, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1274–1287.

[143] J. Ross, J. H. Percy, R. L. Brandt, A. I. Gebhart, J. E. Mitchell, S. Yolles, *Ind. Eng. Chem.* **1942**, *34*, 924–926.

[144] W. F. Giauque, C. C. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1389–1394.

[145] N. Umierski, G. Manolikakes, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4972–4975.

[146] J. Lugiņina, J. Uzuleņa, D. Posevins, M. Turks, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 1760–1771.

[147] D. Posevins, K. Suta, M. Turks, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 1414–1419.

[148] F. D. Burow in *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*. *Vol. III : Inert, Aprotic, and Acidic Solvents* (Hrsg.: J. J. Lagowsky), Academic Press, New York, **1970**, S. 137–185.

[149] X. Jia, S. Kramer, T. Skrydstrup, Z. Lian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7353–7359.

[150] D. Zheng, *Sulfur Dioxide Insertion Reactions for Organic Synthesis*, Springer, Singapore, **2017**.

[151] E. J. Emmett, M. C. Willis, *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 602–611.

[152] D. Zeng, M. Wang, W.-P. Deng, X. Jiang, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 3956–3966.

[153] M. Wang, X. Jiang, *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 3338–3355.

[154] P. Bora, P. Chauhan, K. A. Pardeshi, H. Chakrapani, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 27359–27374.

[155] a) Z. Meng, H. Zhang, *Inhal. Toxicol.* **2007**, *19*, 979–986; b) N. D. Mathew, D. I. Schlipalius, P. R. Ebert, *J. Toxicol.* **2011**, *2011*, 394970.

[156] W. Wang, B. Wang, *Front. Chem.* **2018**, *6*, 559.

[157] S. R. Malwal, K. A. Pardeshi, H. Chakrapani, *ChemBioChem* **2020**, *21*, 1201–1205.

[158] S. R. Malwal, D. Sriram, P. Yogeeswari, V. B. Konkimalla, H. Chakrapani, *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 553–557.

[159] K. A. Pardeshi, S. R. Malwal, A. Banerjee, S. Lahiri, R. Rangarajan, H. Chakrapani, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, *25*, 2694–2697.

[160] S. R. Malwal, M. Gudem, A. Hazra, H. Chakrapani, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1116–1119.

[161] J. J. Day, Z. Yang, W. Chen, A. Pacheco, M. Xian, *ACS Chem. Biol.* **2016**, *11*, 1647–1651.

[162] M. Xu, Q. Lu, Y. Song, L. Yang, J. Li, N. Li, *Biomaterials* **2020**, *250*, 120076.

[163] S. Li, R. Liu, X. Jiang, Y. Qiu, X. Song, G. Huang, N. Fu, L. Lin, J. Song, X. Chen, H. Yang, *ACS Nano* **2019**, *13*, 2103–2113.

[164] a) S. R. Malwal, H. Chakrapani, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 2399–2406; b) R. Kodama, K. Sumaru, K. Morishita, T. Kanamori, K. Hyodo, T. Kamitanaka, M. Morimoto, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1736–1738.

[165] a) W. Wang, B. Wang, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10124–10127; b) K. A. Pardeshi, G. Ravikumar, H. Chakrapani, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4–7.

[166] W. Wang, X. Ji, Z. Du, B. Wang, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1370–1373.

[167] X. Ji, E. M. El-Labbad, K. Ji, D. S. Lasheen, R. A. T. Serya, K. A. Abouzid, B. Wang, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 818–821.

[168] Will-Erich Peuckert, *Medizinische Schriften.*, Wissenschaftl. Buchges., Darmstadt, **1965**.

[169] H. Meerwein, G. Dittmar, R. Göllner, K. Hafner, F. Mensch, O. Steinfort, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 841–852.

[170] a) M. N. Burhardt, R. Taaning, N. C. Nielsen, T. Skrydstrup, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5357–5363; b) M. Seyed Hashtroudi, V. Fathi Vavsari, S. Balalaie, *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 2149–2163.

[171] S. Ye, J. Wu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10037–10039.

[172] N.-W. Liu, S. Liang, G. Manolikakes, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1308–1319.

[173] W. Li, H. Li, P. Langer, M. Beller, X.-F. Wu, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 3101–3103.

[174] A. K. Sahoo, A. Dahiya, A. Rakshit, B. K. Patel, *SynOpen* **2021**, *05*, 232–251.

[175] C. Kaneka, R. Hayashi, H. Fujii, A. Yamamoto, *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, *26*, 3582–3584.

[176] P. J. Hogan, B. G. Cox, *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 875–879.

[177] X.-Q. Chu, D. Ge, Y.-Y. Cui, Z.-L. Shen, C.-J. Li, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 12548–12680.

[178] E. Divers, M. Ogawa, *J. Chem. Soc., Trans.* **1900**, *77*, 327–335.

[179] F.-S. He, M. Yang, S. Ye, J. Wu, *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 461–464.

[180] M. Wang, B.-C. Tang, J.-G. Wang, J.-C. Xiang, A.-Y. Guan, P.-P. Huang, W.-Y. Guo, Y.-D. Wu, A.-X. Wu, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7641–7644.

[181] W. Zhang, M. Luo, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2980–2983.

[182] S. Chen, Y. Li, M. Wang, X. Jiang, *Green Chem.* **2020**, *22*, 322–326.

[183] Y. Li, S. Chen, M. Wang, X. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8907–8911.

[184] S. Ye, Y. Li, J. Wu, Z. Li, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2489–2492.

[185] Y. Li, J.-B. Liu, F.-S. He, J. Wu, *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 361–366.

[186] a) in *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations Vol. 46*. *1,3-Dienes* (Hrsg.: A. Abell, I. Bauer, E. Daly, C. R. Diene, S. Diver), Thieme, Stuttgart, **2013**; b) G. Cao, X. Liu, L. Wang, Y. Li, D. Teng, *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131568; c) T.-S. Chou, S.-Y. Chang, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 1459.

[187] S. Liang, K. Hofman, M. Friedrich, J. Keller, G. Manolikakes, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 4878–4902.

[188] A. Teasdale, E. J. Delaney, S. C. Eyley, K. Jacq, K. Taylor-Worth, A. Lipczynski, W. Hoffmann, van Reif, D. P. Elder, K. L. Facchine, S. Golec, R. Schulte Oestrich, P. Sandra, F. David, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 999–1007.

[189] N. S. Zefirov, N. V. Zyk, E. K. Beloglazkina, A. G. Kutateladze, *Sulfur Rep.* **1993**, *14*, 223–240.

[190] S. P. Blum, L. Schäffer, D. Schollmeyer, S. R. Waldvogel, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 4775–4778.

[191] a) Y. Wan, G. Fang, H. Chen, X. Deng, Z. Tang, *Eur. J. Med. Chem.* **2021**, *226*, 113837; b) M. Ashfaq, S. Shah, T. Najjam, S. Shaheen, G. Rivera, *Mini Rev. Org. Chem.* **2013**, *10*, 160–170.

[192] Drugbank, "*Sulfones*", zu finden unter https://go.drugbank.com/categories/DBCAT000515, **2022**.

[193] K. A. Scott, J. T. Njardarson, *Top. Curr. Chem.* **2018**, *376*, 5.

[194] a) M. Feng, B. Tang, S. H. Liang, X. Jiang, *Curr. Top. Med. Chem.* **2016**, *16*, 1200–1216; b) J. J. Li, *Drug Discovery*. *Practices, Processes, and Perspectives,* 1. Aufl., John Wiley & Sons Incorporated, Somerset, **2013**.

[195] F. Zhao, J. Wang, X. Ding, S. Shu, H. Liu, *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 490.

[196] a) Y. Hai, M.-Y. Wei, C.-Y. Wang, Y.-C. Gu, C.-L. Shao, *Mar. Life Sci. Technol.* **2021**, *3*, 488–518; b) Ovenden, Capon, *J. Nat. Prod.* **1999**, *62*, 1246–1249; c) N. Wang, P. Saidhareddy, X. Jiang, *Nat. Prod. Rep.* **2020**, *37*, 246–275.

[197] J. J. Petkowski, W. Bains, S. Seager, *J. Nat. Prod.* **2018**, *81*, 423–446.

[198] M. Baunach, L. Ding, K. Willing, C. Hertweck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13279–13283.

[199] R. Becker, L. Bottenbruch, R. Binsack, G. W. Becker, D. Braun (Hrsg.) *Kunststoff-Handbuch*, Hanser, München, **1994**.

[200] B. M. Trost, C. A. Kalnmals, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2019**, *25*, 11193–11213.

[201] B. M. Trost, M. R. Chadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7260–7261.

[202] N. S. Simpkins, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6951–6984.

[203] I. Forristal, *J. Sulfur Chem.* **2005**, *26*, 163–185.

[204] a) J. Gui, Q. Zhou, C.-M. Pan, Y. Yabe, A. C. Burns, M. R. Collins, M. A. Ornelas, Y. Ishihara, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4853–4856; b) A. C. Brown, L. A. Carpino, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1749–1750; c) V. Kumar, N. G. Ramesh, *Chem. Commun.* **2006**, 4952–4954.

[205] N.-W. Liu, S. Liang, G. Manolikakes, *Synthesis* **2016**, *48*, 1939–1973.

[206] a) G. H. Whitham, *Organosulfur chemistry*, New York: Oxford University Press, Oxford, **1995**; b) S. Oae, J. T. Doi, *Organic sulphur chemistry: Structure, mechanism, and synthesis,* 1. Aufl., **1991**; c) C. J. M. Stirling, S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.) *The chemistry of functional groups*, Wiley, Chichester England, New York, **1988**.

[207] a) M. Julia, J.-M. Paris, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4833–4836; b) P. J. Kocienski, B. Lythgoe, S. Ruston, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 829–834.

[208] a) L. A. Paquette in *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2004**, S. 1–71; b) L. Ramberg, B. Bäcklund, *Ark. Chim., Mineral Geol.* **1940**, 1.

[209] O. H. Oldenziel, D. van Leusen, A. M. van Leusen, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3114–3118.

[210] Q. A. Acton, *Sulfones--Advances in Research and Application*. *ScholarlyBrief*, Scholarly Media LLC, Atlanta, GA, **2013**.

[211] a) G. Mitchell, D. W. Bartlett, T. E.?M. Fraser, T. R. Hawkes, D. C. Holt, J. K. Townson, R. A. Wichert, *Pest. Manag. Sci.* **2001**, *57*, 120–128; b) R. Beaudegnies, A. J. F. Edmunds, T. E. M. Fraser, R. G. Hall, T. R. Hawkes, G. Mitchell, J. Schaetzer, S. Wendeborn, J. Wibley, *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 4134–4152.

[212] Y. Tanetani, K. Kaku, K. Kawai, T. Fujioka, T. Shimizu, *Pestic. Biochem. Physiol.* **2009**, *95*, 47–55.

[213] H. Takahashi, A. Ohki, M. Kanzaki, A. Tanaka, Y. Sato, B. Matthes, P. Böger, K. Wakabayashi, *Z. Naturforsch. C J. Biosci.* **2001**, *56*, 781–786.

[214] Y. I. Zhu, M. J. Stiller, *J. Am. Acad. Dermatol.* **2001**, *45*, 420–434.

[215] A. Marchese, E. A. Debbia, E. Tonoli, L. Gualco, A. M. Schito, *J. Chemother.* **2002**, *14*, 554–561.

[216] A. Sekulic, M. R. Migden, A. E. Oro, L. Dirix, K. D. Lewis, J. D. Hainsworth, J. A. Solomon, S. Yoo, S. T. Arron, P. A. Friedlander, E. Marmur, C. M. Rudin, A. L. S. Chang, J. A. Low, H. M. Mackey, R. L. Yauch, R. A. Graham, J. C. Reddy, A. Hauschild, *N. Engl. J. Med.* **2012**, *366*, 2171–2179.

[217] P. Iversen, C. J. Tyrrell, A. V. Kaisary, J. B. Anderson, H. van Poppel, T. L. J. Tammela, M. Chamerlain, K. Carroll, I. Melezinek, *J. Urol.* **2000**, *164*, 1579–1582.

[218] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure*. *Von der Synthese bis zur Anwendung,* 2. Aufl., Hanser Verlag, München, **2007**.

[219] J. K. Fink, *High performance polymers,* 2. Aufl., William Andrew, Norwich, NY, **2014**.

[220] N. Tang, Z. Jiang, C. Li, *Green Chem.* **2015**, *17*, 817–820.

[221] S. Narayana Murthy, B. Madhav, V. Prakash Reddy, K. Rama Rao, Y.V.D. Nageswar, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5009–5011.

[222] R. Chawla, R. Kapoor, A. K. Singh, L. D. S. Yadav, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1308.

[223] F. Xiao, H. Chen, H. Xie, S. Chen, L. Yang, G.-J. Deng, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 50–53.

[224] P. Katrun, C. Mueangkaew, M. Pohmakotr, V. Reutrakul, T. Jaipetch, D. Soorukram, C. Kuhakarn, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1778–1785.

[225] H. Li, X. Wang, J. Yan, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 4277–4280.

[226] M. Friedrich, L. Schulz, K. Hofman, R. Zangl, N. Morgner, S. Shaaban, G. Manolikakes, *Tetrahedron Chem* **2022**, *1*, 100003.

[227] W.-H. Rao, B.-F. Shi, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2784–2787.

[228] J. Liu, L. Yu, S. Zhuang, Q. Gui, X. Chen, W. Wang, Z. Tan, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6418–6421.

[229] S. Liang, N.-W. Liu, G. Manolikakes, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 159–163.

[230] D. Habibi, A. Rahimi, A. Rostami, S. Moradi, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 289–293.

[231] N. Kumar, A. Kumar, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 9182–9188.

[232] S. Handa, J. C. Fennewald, B. H. Lipshutz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3432–3435.

[233] J. Wu, Y. Zhang, X. Gong, Y. Meng, C. Zhu, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 3507–3513.

[234] A. U. Meyer, S. Jäger, D. Prasad Hari, B. König, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2050–2054.

[235] Y.-C. Luo, X.-J. Pan, G.-Q. Yuan, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 2119–2123.

[236] a) C.-K. Chan, N.-C. Lo, P.-Y. Chen, M.-Y. Chang, *Synthesis* **2017**, *28*, 4469–4477; b) H. Mei, J. Liu, Y. Guo, J. Han, *ACS Omega* **2019**, *4*, 14353–14359; c) M.-J. Luo, B. Liu, Y. Li, M. Hu, J.-H. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 1538–1542; d) Y. Yuan, Y. Cao, Y. Lin, Y. Li, Z. Huang, A. Lei, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10871–10875.

[237] a) J. Nikl, D. Ravelli, D. Schollmeyer, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4450–4455; b) J. Nikl, S. Lips, D. Schollmeyer, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2019**, *25*, 6891–6895; c) F. Lu, J. Li, T. Wang, Z. Li, M. Jiang, X. Hu, H. Pei, F. Yuan, L. Lu, A. Lei, *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 1838–1841; d) Y.-C. Wu, S.-S. Jiang, S.-Z. Luo, R.-J. Song, J.-H. Li, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 8995–8998.

[238] S. S. Labadie, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2496–2498.

[239] B. P. Bandgar, S. V. Bettigeri, J. Phopase, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2105–2108.

[240] Y. Fu, W. Zhu, X. Zhao, H. Hügel, Z. Wu, Y. Su, Z. Du, D. Huang, Y. Hu, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 4295–4299.

[241] F. Hu, X. Lei, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1539–1542.

[242] a) D. Zhang, X. Cui, Q. Zhang, Y. Wu, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1517–1522; b) C. Xia, Z. Wei, C. Shen, J. Xu, Y. Yang, W. Su, P. Zhang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 52588–52594.

[243] X. Zhao, E. Dimitrijević, V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3466–3467.

[244] Y.-H. Xu, M. Wang, P. Lu, T.-P. Loh, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 4403–4407.

[245] O. Saidi, J. Marafie, A. E. W. Ledger, P. M. Liu, M. F. Mahon, G. Kociok-Köhn, M. K. Whittlesey, C. G. Frost, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19298–19301.

[246] J. Gosselck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 177.

[247] A. Hossain, S. Engl, E. Lutsker, O. Reiser, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1103–1109.

[248] a) S. K. Kang, B. S. Ko, Y. H. Ha, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3630–3633; b) S.-K. Kang, Y.-H. Ha, D.-H. Kim, Y. Lim, J. Jung, *Chem. Commun.* **2001**, 1306–1307.

[249] a) N. Margraf, G. Manolikakes, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 2582–2600; b) A. S. Deeming, C. J. Russell, A. J. Hennessy, M. C. Willis, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 150–153; c) L. Bouchez, P. Vogel, *Synthesis* **2002**, *2002*, 225–231; d) B. N. Rocke, K. B. Bahnck, M. Herr, S.

Lavergne, V. Mascitti, C. Perreault, J. Polivkova, A. Shavnya, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 154–157.

[250] E. J. Emmett, B. R. Hayter, M. C. Willis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12679–12683.

[251] a) E. J. Emmett, B. R. Hayter, M. C. Willis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10204–10208; b) A. Shavnya, S. B. Coffey, A. C. Smith, V. Mascitti, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6226–6229; c) A. S. Deeming, C. J. Russell, M. C. Willis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 747–750; d) A. Shavnya, K. D. Hesp, V. Mascitti, A. C. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13571–13575; e) H. Zhu, Y. Shen, Q. Deng, J. Chen, T. Tu, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4655–4659; f) D. Zheng, M. Chen, L. Yao, J. Wu, *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 985–988; g) D. Zheng, R. Mao, Z. Li, J. Wu, *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 359–363; h) P. K. T. Lo, Y. Chen, M. C. Willis, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10668–10673; i) Y. Chen, M. C. Willis, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3249–3253.

[252] a) D. Zheng, J. Yu, J. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11925–11929; b) M. Kumar, R. Ahmed, M. Singh, S. Sharma, T. Thatikonda, P. P. Singh, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 716–725; c) P. Das, S. Das, K. Varalaxmi, R. Jana, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 575–584; d) Z. Chen, H. Zhang, S.-F. Zhou, X. Cui, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7992–7995; e) W. Fan, J. Su, D. Shi, B. Feng, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 6740–6743.

[253] a) K. Wang, G. Wang, G. Duan, C. Xia, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 51313–51317; b) H. Xia, Y. An, X. Zeng, J. Wu, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12548–12551; c) T. Zhu, J. Wu, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7094–7097; d) T.-H. Zhu, X.-C. Zhang, K. Zhao, T.-P. Loh, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 94–98; e) K. Zhou, M. Chen, L. Yao, J. Wu, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 371–375; f) S. Cao, W. Hong, Z. Ye, L. Gong, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 2377.

[254] Z. Chen, N.-W. Liu, M. Bolte, H. Ren, G. Manolikakes, *Green Chem.* **2018**, *20*, 3059–3070.

[255] N.-W. Liu, Z. Chen, A. Herbert, H. Ren, G. Manolikakes, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *41*, 5725–5734.

[256] a) C. Breton-Patient, D. Naud-Martin, F. Mahuteau-Betzer, S. Piguel, *Ann. Chem. Pharm.* **2020**, *42*, 6653–6660; b) D. Sun, K. Yin, R. Zhang, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1335–1338.

[257] a) Y. Yao, Z. Yin, F.-S. He, X. Qin, W. Xie, J. Wu, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 2883–2886; b) N. Zhou, M. Wu, K. Kuang, S. Wu, M. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 5391–5397; c) A. M. Nair, I. Halder, S. Khan, C. M. R. Volla, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 224–229; d) J. Zhang, K. Zhou, J. Wu, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 813–816; e) T. Liu, D. Zheng, Z. Li, J. Wu, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 865–869.

[258] a) X. Gong, M. Yang, J.-B. Liu, F.-S. He, J. Wu, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 938–943; b) T. Liu, Y. Li, L. Lai, J. Cheng, J. Sun, J. Wu, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3605–3608.

[259] a) X. Gong, M. Yang, J.-B. Liu, F.-S. He, X. Fan, J. Wu, *Green Chem.* **2020**, *22*, 1906–1910; b) X. Wang, Y. Kuang, S. Ye, J. Wu, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14962–14964; c)

X. Wang, H. Li, G. Qiu, J. Wu, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2062–2065; d) T. Liu, Y. Ding, X. Fan, J. Wu, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 3153–3157.

[260] a) X. Gong, Y. Ding, X. Fan, J. Wu, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 2999–3004; b) J. Zhang, K. Zhou, G. Qiu, J. Wu, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 36–40.

[261] D. Knittel, B. Kastening, *J. Appl. Electrochem.* **1973**, *3*, 291–296.

[262] a) D. Knittel, *Monatsh. Chem.* **1982**, *113*, 37–41; b) H. J. Wille, B. Kastening, D. Knittel, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1986**, *214*, 221–235.

[263] A. S. Kalgutkar, R. Jones, A. Sawant in *ISSN*, *v.1* (Hrsg.: D. A. Smith), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2010**, S. 210–274.

[264] John E. Lesch, *The first miracle drugs*. *How the sulfa drugs transformed medicine*, Oxford University Press, Oxford, New York, **2007**.

[265] G. Domagk, *Dtsch. med. Wochenschr.* **1935**, *61*, 250–253.

[266] E. Grundmann, *Pathologe* **2001**, *22*, 241–251.

[267] "*The Nobel Prize in Physiology or Medicine 1939*", zu finden unter https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/1939/summary/, **1939**.

[268] "*SciFinder*^{n} *Reference Results*", zu finden unter https://scifinder-n.cas.org/search/reference/6231b526dd2c58327da9f7e0/1, **2022**.

[269] a) Y. Noutoshi, M. Ikeda, T. Saito, H. Osada, K. Shirasu, *Front. Plant. Sci.* **2012**, *3*, 245; b) P. S. Gates, G. P. Jones, D. E. Saunders, "*Sulfonamide Herbicides*", **1992,** EP0625970 (A1).

[270] a) R. Krieger, *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology,* 3. Aufl., Elsevier Science & Technology, Saint Louis, **2010**; b) H. Nakagawa, S. Gotoda, K. Murai, S. Wakisaka, H. Takao, "*SULFONAMIDE DERIVATIVES AND INSECTICIDE, MITICIDE AND NEMATICIDE CONTAINING THE SAME*", **1996,** EP0778267 (A1); c) F. Gang, X. Li, C. Yang, L. Han, H. Qian, S. Wei, W. Wu, J. Zhang, *J. Agric. Food Chem.* **2020**, *68*, 11665–11671.

[271] F. Li, J. Gong, J. Liu, Y. Li, Z. Li, *Chem. Res. Chin. Univ.* **2020**, *36*, 1190–1195.

[272] a) H. Azevedo-Barbosa, D. F. Dias, L. L. Franco, J. A. Hawkes, D. T. Carvalho, *Mini Rev. Med. Chem.* **2020**, *20*, 2052–2066; b) A. Ovung, J. Bhattacharyya, *Biophys. Rev.* **2021**, *13*, 259–272.

[273] G. World Health Organization, "*Critically important antimicrobials for human medicine : 6th revision*", zu finden unter https://www.who.int/publications/i/item/9789241515528, **2019**.

[274] D. Heber, C. Imming, "*Sildenafil*", zu finden unter https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-19-02421, **2020**.

[275] D. Heber, C. Imming, "*Celecoxib*", zu finden unter https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-03-03940, **2017**.

[276] C. Imming, "*Tipranavir*", zu finden unter https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-20-01871, **2007**.

[277] C. Imming, "*Fosamprenavir*", zu finden unter https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-06-02657, **2009**.

[278] T. Kolter, "*Belinostat*", zu finden unter https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-02-04336, **2016**.

[279] C. Imming, "*Almotriptan*", zu finden unter https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-01-04236, **2004**.

[280] D. Heber, C. Imming, "*Sumatriptan*", zu finden unter https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-19-04941, **2015**.

[281] D. Heber, C. Imming, "*Acetazolamid*", zu finden unter https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-01-00440, **2017**.

[282] C. Imming, "*Probenecid*", zu finden unter https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-16-04148, **2006**.

[283] X. Dai, S. Kaluz, Y. Jiang, L. Shi, D. Mckinley, Y. Wang, B. Wang, E. G. van Meir, C. Tan, *Oncotarget* **2017**, *8*, 99245–99260.

[284] T. Mizuhara, K. Saha, D. F. Moyano, C. S. Kim, B. Yan, Y.-K. Kim, V. M. Rotello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6567–6570.

[285] J. Ma, G.-H. Gong, *Molecules* **2022**, *27*, 1–11.

[286] Z.-l. Liu, W. Tian, Y. Wang, S. Kuang, X.-m. Luo, Q. Yu, *Acta Pharmacol. Sin.* **2012**, *33*, 261–270.

[287] A. W.M. Lee, W.H. Chan, W.H. Yuen, P.F. Xia, W.Y. Wong, *Tetrahedron Asymmetry* **1999**, *10*, 1421–1424.

[288] W. Oppolzer, R. J. Mills, M. Reglier, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 183–186.

[289] W. H. Chan, A. W.M. Lee, L. S. Jiang, T. C.W. Mak, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, *8*, 2501–2504.

[290] J. Lin, W. H. Chan, A. W.M. Lee, W. Y. Wong, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13983–13998.

[291] W. Trentmann, T. Mehler, J. Martens, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, *8*, 2033–2043.

[292] D. Heber, C. Imming, "*Meloxicam*", zu finden unter https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-13-01164, **2015**.

[293] D. Heber, C. Imming, "*Hydrochlorothiazid*", zu finden unter https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-08-02184, **2020**.

[294] Y. S. Shin, J. Y. Lee, S. Noh, Y. Kwak, S. Jeon, S. Kwon, Y.-H. Jin, M. S. Jang, S. Kim, J. H. Song, H. R. Kim, C. M. Park, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2021**, *31*, 127667.

[295] S. Ghosh, D. Bhattacherjee, P. Satpati, K. P. Bhabak, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **2021**, 1–12.

[296] H. Otteneder, C. Lang, S. Kulling, "*Saccharin*", zu finden unter https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-19-00032, **2019**.

[297] P. Mujumdar, S.-A. Poulsen, *J. Nat. Prod.* **2015**, *78*, 1470–1477.

[298] P. Mujumdar, J. Kopecka, S. Bua, C. T. Supuran, C. Riganti, S.-A. Poulsen, *J. Med. Chem.* **2019**, *62*, 4174–4192.

[299] A. L. Stefanska, R. Cassels, S. J. Ready, S. R. Warr, *J. Antibiot.* **2000**, *53*, 357–363.

[300] L.-H. Huang, M.-Y. Xu, H.-J. Li, J.-Q. Li, Y.-X. Chen, W.-Z. Ma, Y.-P. Li, J. Xu, D.-P. Yang, W.-J. Lan, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4888–4891.

[301] M. T. J. Quimque, K. I. R. Notarte, R. A. T. Fernandez, M. A. O. Mendoza, R. A. D. Liman, J. A. K. Lim, L. A. E. Pilapil, J. K. H. Ong, A. M. Pastrana, A. Khan, D.-Q. Wei, A. P. G. Macabeo, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **2021**, *39*, 4316–4333.

[302] S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.) *The chemistry of functional groups*, Wiley, Chichester England, New York, **1991**.

[303] G. H. Whitham, *Organosulfur chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.

[304] T. J. Holmes, R. G. Lawton, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3146–3150.

[305] C. M.R. Low, H. B. Broughton, S.B. Kalindjian, I. M. McDonald, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1992**, *2*, 325–330.

[306] T. Ishikawa, Y. Tanaka, J. Kitajima, Y. Ida, *Chem. Pharm. Bull.* **1999**, *47*, 805–808.

[307] a) M. Wei, D. Liang, X. Cao, W. Luo, G. Ma, Z. Liu, L. Le, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7397–7404; b) P. Mukherjee, C. P. Woroch, L. Cleary, M. Rusznak, R. W. Franzese, M. R. Reese, J. W. Tucker, J. M. Humphrey, S. M. Etuk, S. C. Kwan, C. W. am Ende, N. D. Ball, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3943–3947.

[308] R. Adams, C. S. Marvel, *Org. Synth.* **1921**, *1*, 21.

[309] W. Steinkopf, *J. Prakt. Chem.* **1927**, *117*, 1–82.

[310] L. Fu, X. Bao, S. Li, L. Wang, Z. Liu, W. Chen, Q. Xia, G. Liang, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 2504–2511.

[311] D. Sarkar, M. K. Ghosh, N. Rout, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2360–2364.

[312] X. Tang, L. Huang, C. Qi, X. Wu, W. Wu, H. Jiang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6102–6104.

[313] A. O. Terent'ev, O. M. Mulina, D. A. Pirgach, M. A. Syroeshkin, A. P. Glinushkin, G. I. Nikishin, *Mendeleev Commun.* **2016**, *26*, 538–539.

[314] K. Bahrami, M. M. Khodaei, M. Soheilizad, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9287–9291.

[315] K. Bahrami, M. M. Khodaei, M. Soheilizad, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4843–4846.

[316] H. Veisi, R. Ghorbani-Vaghei, S. Hemmati, J. Mahmoodi, *Synlett* **2011**, *2011*, 2315–2320.

[317] K. Bahrami, M. M. Khodaei, J. Abbasi, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5095–5101.

[318] S. Sohrabnezhad, K. Bahrami, F. Hakimpoor, *J. Sulfur Chem.* **2019**, *40*, 256–264.

[319] B. Maleki, S. Hemmati, R. Tayebee, S. Salemi, Y. Farokhzad, M. Baghayeri, F. M. Zonoz, E. Akbarzadeh, R. Moradi, A. Entezari, M. R. Abdi, S. S. Ashrafi, F. Taimazi, M. Hashemi, *Helv. Chim. Acta* **2013**, *96*, 2147–2151.

[320] J.-B. Feng, X.-F. Wu, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 6951–6954.

[321] M. Zhu, W. Wei, D. Yang, H. Cui, L. Wang, G. Meng, H. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 4789–4793.

[322] G. Laudadio, E. Barmpoutsis, C. Schotten, L. Struik, S. Govaerts, D. L. Browne, T. Noël, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5664–5668.

[323] D. Lowe, "*How We Smell Those Delightful Little Sulfur Compounds*", zu finden unter https://www.science.org/content/blog-post/how-we-smell-those-delightful-little-sulfur-compounds, **2016**.

[324] a) C. Waldmann, O. Schober, G. Haufe, K. Kopka, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2954–2957; b) R. Pandya, T. Murashima, L. Tedeschi, A. G. M. Barrett, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8274–8276.

[325] E. Flegeau, J. Harrison, M. Willis, *Synlett* **2015**, *27*, 101–105.

[326] Y. Chen, P. R. D. Murray, A. T. Davies, M. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8781–8787.

[327] V. T. Nguyen, G. C. Haug, V. D. Nguyen, N. T. H. Vuong, H. D. Arman, O. V. Larionov, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 6429–6436.

[328] S. P. Blum, T. Karakaya, D. Schollmeyer, A. Klapars, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 5056–5062.

[329] A. S. Tsai, J. M. Curto, B. N. Rocke, A.-M. R. Dechert-Schmitt, G. K. Ingle, V. Mascitti, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 508–511.

[330] M. Wang, Q. Fan, X. Jiang, *Green Chem.* **2018**, *20*, 5469–5473.

[331] a) X. Wang, M. Yang, Y. Kuang, J.-B. Liu, X. Fan, J. Wu, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3437–3440; b) K. Chen, W. Chen, B. Han, W. Chen, M. Liu, H. Wu, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1841–1845; c) Y. Li, M. Wang, X. Jiang, *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1521–1525.

[332] X. Marset, J. Torregrosa-Crespo, R. M. Martínez-Espinosa, G. Guillena, D. J. Ramón, *Green Chem.* **2019**, *21*, 4127–4132.

[333] D. Zheng, Y. An, Z. Li, J. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2451–2454.

[334] M. Zhang, X. Ding, A. Lu, J. Kang, Y. Gao, Z. Wang, H. Li, Q. Wang, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 961–967.

[335] S. M. Hell, C. F. Meyer, G. Laudadio, A. Misale, M. C. Willis, T. Noël, A. A. Trabanco, V. Gouverneur, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 720–725.

[336] Q. Luo, R. Mao, Y. Zhu, Y. Wang, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 13897–13907.

[337] J. U. Flanagan, G. J. Atwell, D. M. Heinrich, D. G. Brooke, S. Silva, L. J. M. Rigoreau, E. Trivier, A. P. Turnbull, T. Raynham, S. M. F. Jamieson, W. A. Denny, *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, *22*, 967–977.

[338] R. Wegler, K. Bodenbenner, *Ann. Chem. Pharm.* **1959**, *624*, 25–29.

[339] R. Appel, G. Berger, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1339–1341.

[340] T. Q. Davies, A. Hall, M. C. Willis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14937–14941.

[341] a) T. Q. Davies, M. J. Tilby, D. Skolc, A. Hall, M. C. Willis, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 9495–9499; b) P. K. T. Lo, M. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 15576–15581.

[342] J. Tryggvi, "*Top Pharmaceuticals Poster*", zu finden unter https://njardarson.lab.arizona.edu/content/top-pharmaceuticals-poster, **2022**.

[343] D. Zheng, Y. An, Z. Li, J. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2451–2454.

[344] a) K. Kwon, R. T. Simons, M. Nandakumar, J. L. Roizen, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 2353–2428; b) N. Chen, H.-C. Xu, *Green Synth. Catal.* **2021**, *2*, 165–178.

[345] a) A. J. Musacchio, L. Q. Nguyen, G. H. Beard, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12217–12220; b) S. Maity, N. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9562–9566; c) Y. Qiu, J. Struwe, T. H. Meyer, J. C. A. Oliveira, L. Ackermann, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2018**, *24*, 12784–12789.

[346] a) J.-D. Wang, Y.-X. Liu, D. Xue, C. Wang, J. Xiao, *Synlett* **2014**, *25*, 2013–2018; b) Y. Zhu, J.-J. Wang, D. Wu, W. Yu, *Asian J. Org. Chem.* **2020**, *9*, 1650–1654.

[347] a) J. Davies, S. G. Booth, S. Essafi, R. A. W. Dryfe, D. Leonori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14017–14021; b) G. Cecere, C. M. König, J. L. Alleva, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11521–11524; c) H. Jiang, A. Studer, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2019**, *25*, 7105–7109.

[348] a) I. A. MacKenzie, L. Wang, N. P. R. Onuska, O. F. Williams, K. Begam, A. M. Moran, B. D. Dunietz, D. A. Nicewicz, *Nature* **2020**, *580*, 76–80; b) J. Xuan, B.-J. Li, Z.-J. Feng, G.-D. Sun, H.-H. Ma, Z.-W. Yuan, J.-R. Chen, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Chem. Asian. J.* **2013**, *8*, 1090–1094.

[349] a) Y. Moon, W. Lee, S. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12420–12429; b) Y. Moon, B. Park, I. Kim, G. Kang, S. Shin, D. Kang, M.-H. Baik, S. Hong, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4117.

[350] J. A. van Allan, J. C. Chang, L. F. Costa, G. A. Reynolds, *J. Chem. Eng. Data* **1977**, *22*, 101–104.

[351] Avonec, "*Avonec 10W LED 9000K–15000K*", zu finden unter https://www.avonec.de/shop.php?do=ProductMediaContent&pcdId=137, **2022**.

[352] a) E. Hasegawa, Y. Ogawa, K. Kakinuma, H. Tsuchida, E. Tosaka, S. Takizawa, H. Muraoka, T. Saikawa, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7724–7728; b) J. J. Maul, P. J. Ostrowski, G. A. Ublacker, B. Linclau, D. P. Curran, *Benzotrifluoride and Derivatives: Useful Solvents for Organic Synthesis and Fluorous Synthesis*, *206*, S. 79–105.

[353] P. Maity, D. Kundu, B. C. Ranu, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 1727–1734.

[354] E. Giorgini, G. Tommasi, P. Stipa, G. Tosi, G. Littarru, L. Greci, *Free Radic. Res.* **2001**, *35*, 63–72.

[355] S. Liang, Y. Ren, G. Manolikakes, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 4117–4120.

[356] T. C. Johnson, B. L. Elbert, A. J. M. Farley, T. W. Gorman, C. Genicot, B. Lallemand, P. Pasau, J. Flasz, J. L. Castro, M. MacCoss, D. J. Dixon, R. S. Paton, C. J. Schofield, M. D. Smith, M. C. Willis, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 629–633.

[357] D. J. Harris, G.Y.-P. Kan, T. Tschamber, V. Snieckus, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 494–500.

[358] E. D. Raczyńska, T. M. Stępniewski, K. Kolczyńska, *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 3229–3239.

[359] Z. Liang, S. Xu, W. Tian, R. Zhang, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 425–430.

[360] K. Goliszewska, K. Rybicka-Jasińska, J. Szurmak, D. Gryko, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 15834–15844.

[361] S. Hauptmann, *Organische Chemie,* 3. Aufl., Dt. Verl. für Grundstoffindustrie; Wiley-VCH, Leipzig, Weinheim, **1991**.

[362] Q. Cheng, J. Chen, S. Lin, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17287–17293.

[363] R. M. Acheson, J. K. Stubbs, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 899.

[364] J. W. Beatty, C. R. J. Stephenson, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1474–1484.

[365] a) K. Häckl, W. Kunz, *C. R. Chim.* **2018**, *21*, 572–580; b) A. Jordan, P. Stoy, H. F. Sneddon, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 1582–1622.

[366] L. Capaldo, D. Ravelli, M. Fagnoni, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1875–1924.

[367] H. Tanaka, K. Sakai, A. Kawamura, K. Oisaki, M. Kanai, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3215–3218.

[368] Y.-S. Xiong, B. Zhang, Y. Yu, J. Weng, G. Lu, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 13465–13472.

[369] H. Jiang, Y. Cheng, R. Wang, Y. Zhang, S. Yu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6164–6167.

[370] M. Singh, A. K. Yadav, L. D. S. Yadav, R. K. P. Singh, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 3198–3201.

[371] J. Wu, M. Lang, J. Wang, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5653–5656.

[372] A. Kathiravan, V. Anbazhagan, M. Asha Jhonsi, R. Renganathan, *Z. Phys. Chem.* **2008**, *222*, 1013–1021.

[373] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy,* 4. Aufl., Springer, New York, NY, **2010**.

[374] a) F. Neese, *Wiley interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78; b) F. Neese, *Wiley interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*.

[375] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) Lee, Yang, Parr, *Phys. Rev. B Condens. Matter.* **1988**, *37*, 785–789; c) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.

[376] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

[377] a) S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129; b) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001.

[378] a) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109; b) R. Izsák, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 144105.

[379] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.

[380] a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; b) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.

[381] M. Leclercq, M.-J. Brienne, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3875–3878.

[382] Z. Xiong, C. Pei, P. Xue, H. Lv, X. Zhang, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3883–3886.

14 Arbeitsvorschriften und Analytik

14.1 Allgemeine Angaben

Eingesetzte Chemikalien. Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden direkt und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die Ausgangsmaterialien wurden von unterschiedlichen Anbietern bezogen. Alle in Reaktionen und zur säulenchromatographischer Aufreinigung eingesetzten Lösungsmittel wurden von unterschiedlichen Anbietern in einem Reinheitsgrad von >95 % bezogen.

Säulenchromatographie. Zur säulenchromatographischen Aufreinigung wurde Kieselgel 60 (Kerngröße 0,04–0,063 nm) und das angegebene spezifische Lösungsmittel-Gemisch verwendet. Dünnschichtchromatogrphie wurde auf SiO_2-beschichteten Aluminiumplatten mit Fluoreszenzindikator (DC Kieselgel 60 F254, Merck) durchgeführt. Die Substanzflecken wurden *via* UV-Licht vizualisiert.

Reaktionen. Wenn nicht anders erwähnt wurden alle Photoredox-Reaktionen in kommerziell erhältlichen, wiederverwendbaren 5 mL Titrierröhrchen ohne Ausschluss von Feuchtigkeit. Durch die Reaktionslösung wurde vor Reaktionsbeginn 5 min Stickstoff zum Verdrängen des Sauerstoffs aus der Lösung eingeleitet. Photoredox-Reaktionen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss und die Synthese der Silylenolether wurde unter Stickstoff-Atmosphäre in Flammen-getrockneten Reaktionsgefäßen unter Standard-Schlenk-Technik. Alle Photoredox-Reaktionen wurden unter Verwendung von kommerziell erhältlichen 10 W LEDs der Firma Avonec durchgeführt. Wenn nicht anders erwähnt handelt es sich bei allen Ausbeuten um isolierte Ausbeuten mit einem Reinheitsgrad von >95 %, bestimmt *via* ^{1}H–NMR. Bei den Schmelzpunkten handelt es sich um unkorrigierte Angaben.

NMR-Spektroskopie. Protonen Kernspinresonanz-Spektroskopie (^{1}H-NMR), Kohlenstoff Kernspinresonanz-Spektroskopie (^{13}C-NMR) und Fluor Kernspinresonanz-Spektroskopie (^{19}F-NMR) wurden bei 400 MHz bzw. 600 MHz (^{1}H),101 MHz bzw. 151 MHz (^{13}C) und 376 MHz (^{19}F) gemessen. Die chemische Verschiebeung wurden als δ-Verschiebung im Verhältnis zum Restsignal von $CDCl_3$ (δ = 7.26 ppm für ^{1}H und δ = 77.16 ppm für ^{13}C), CD_3CN (δ = 1.93 ppm für ^{1}H) und DMSO-d_6 (δ = 2.50 ppm für ^{1}H und δ = 39.25 ppm für ^{13}C). Die Kupplungskonstanten (J) sind in Hz angegeben und die Multiplizitäten der Signale sind wie folgt angegeben: s = Singlet; d = Doublet; t = Triplet; q = Quartet; m = Multiplet; dd = Doublet von Doublets und td = Triplet von Doublets.

Massenspektroskopie. Massenspektren (MS) wurden unter Verwendung von Elektronenspray-Ionisation-Technik (ESI) gemessen. Die hochaufgelösten Massensprektren (HRMS) wurden unter Verwendung von Matrix-unterstützter Laser-Desorption/Ionisation-Technik (MALDI) oder Elektronen-Ionisation-Massenspektroskopie (EI-MS) in Kombination mit einer Flugzeitanalyse (TOF) gemessen.

Infrarotspektroskopie. Infrarot-Spektren (IR) der Reinsubstanzen wurden an einem FT-IR (Fourier-Transformation Infrarot-Spektrometer) Messgerät mit einer Diamand-univeral ATR (abgeschwächte Totalreflexion) Einheit gemessen. Die Absorptionsbanden sind in Wellenzahl (cm^{-1}) angegeben.

14.2 Arbeitsvorschriften und experimientelle Daten zur Photoredox-katalytischen 3-Komponenten-Reaktion von β-Keto-Sulfonsäureamiden aus 2,4,6-Triphenyl-*N*-aminopyridiniumtetrafluoroboraten, DABCO·2SO_2 und Silylenolethern

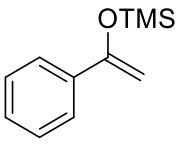
14.2.1 Silylenolether

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1)

Die Silylenolether **235a**–**235j** wurden aus den entsprechenden Aldehyden, Trimethylsilylchlorid, Natriumiodid und Triethylamin *via* modifizierte Vorschrift von *Wang et al.* synthetisiert.

In einem Flamm-getrockneten, Stickstoff-gefluteten Schenkkolben, mit Septum und Magnetrührer, wurde Natriumiodid (540 mg, 3,6 mmol, 1,2 Äquiv.), 4 mL trockenes Acetonitril und das entsprechende Keton (3,0 mmol, 1,0 Äquiv.) vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend nacheinander Triethylamin (0,62 mL. 0,5 mmol, 1,5 Äquiv.) und Trimethylsilylchlorid (0,46 mL, 3,6 mml, 1,2 Äquiv.) zugetropft. Die Reaktions-Mischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, gefiltert und mit *n*-Pentan (2 x 4 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurden bei 40°C bei 400 mbar entfernt. Das erhaltene Rohprodukt war mit nicht reagierten Keton verunreinigt. Die Reinheit des Rohprodukts wurde *via* ^{1}H-NMR (durch den Vergleich der Methylengruppe des Silylenolethers mit der Methylgruppe des Ausgangsmaterials) bestimmt. Das Rohprodukt wurde direkt und ohne weitere Aufreinigung bzw. Quantifizierung in den Photoredox-Reaktionen eingesetzt.

Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan 235a

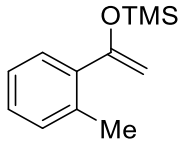


Synthetisiert gemäß **AAV 1** aus Acetophenon (0,35 mL, 3,0 mmol).

Farblose Flüssigkeit. Reihnheit des Rohprodukts: 97 % d. theo. Ausbeute.

^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.60 (dd, *J* = 8.2, 1.5 Hz, 2H), 7.36 – 7.28 (m, 3H), 4.92 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 4.43 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 0.27 (s, 9H).

Trimethyl((1-(*o*-tolyl)vinyl)oxy)silan 235b

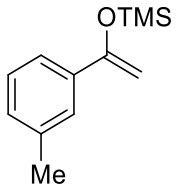


Synthetisiert gemäß **AAV 1** aus 1-(*o*-Tolyl)ethan-1-on (0,40 mL, 3,0 mml).

Farblose Flüssigkeit. Reinheit des Rohprodukts: 90% d. theo. Ausbeute.

^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.33 – 7.30 (m, 1H), 7.23 – 7.11 (m, 3H), 4.54 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H), 4.40 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H), 2.39 (s, 3H), 0.19 (s, 9H).

Trimethyl((1-(*m*-Tolyl)vinyl)oxy)silan 235c

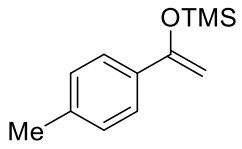


Synthetisiert gemäß **AAV 1** aus 1-(*m*-Tolyl)ethan-1-on (0,41 mL, 3,0 mml).

Farblose Flüssigkeit. Reinheit des Rohprodukts: 78% d. theo. Ausbeute.

^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.41 – 7.37 (m, 2H), 7.24 – 7.19 (m, 1H), 7.11 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 4.90 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 4.41 (d, *J* = 1.6 Hz, 3H), 2.36 (s, 2H), 0.27 (s, 9H).

Trimethyl((1-(*p*-tolyl)vinyl)oxy)silan 235d

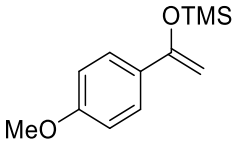


Synthetisiert gemäß **AAV 1** aus 1-(*p*-Tolyl)ethan-1-on. (0,40 mL, 3,0 mml).

Farblose Flüssigkeit. Reinheit des Rohprodukts: 87% d. theo. Ausbeute.

^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.33 – 7.30 (m, 1H), 7.23 – 7.11 (m, 3H), 4.54 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H), 4.40 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H), 2.39 (s, 3H), 0.19 (s, 9H).

((1-(4-Methoxyphenyl)vinyl)oxy)trimethylsilan 235e

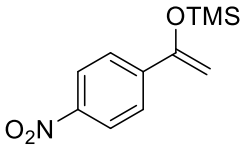


Synthetisiert gemäß **AAV 1** aus 1-(4-Methoxyphenyl)ethan-1-on (451 mg, 3,0 mmol).

Farblose Flüssigkeit. Reinheit des Rohprodukts: 80% d. theo. Ausbeute.

^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.55 – 7.50 (m, 2H), 6.89 – 6.81 (m, 2H), 4.80 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 4.33 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 0.26 (s, 9H).

Trimethyl((1-(4-nitrophenyl)vinyl)oxy)silan 235f

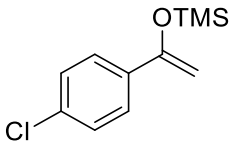


Synthetisiert gemäß **AAV 1** aus 1-(4-Nitrophenyl)ethan-1-on (496 mg, 3,0 mmol).

Hellgelbe Flüssigkeit. Reinheit des Rohprodukts: 86% d. theo. Ausbeute.

^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 8.21 – 8.15 (m, 2H), 7.76 – 7.70 (m, 2H), 5.08 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 4.62 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 0.29 (s, 9H).

((1-(4-Chlorphenyl)vinyl)oxy)trimethylsilan 235g

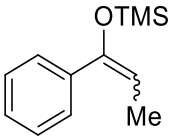


Synthetisiert gemäß **AAV 1** aus 1-(4-Chlorphenyl)ethan-1-on (0,39 mL, 3,0 mmol).

Farblose Flüssigkeit. Reinheit des Rohprodukts: 90% d. theo. Ausbeute.

^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.51 – 7.45 (m, 2H), 7.13 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.87 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 4.38 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 2.35 (s, 3H), 0.26 (s, 9H).

Trimethyl((1-phenylprop-1-en-1-yl)oxy)silan 235h

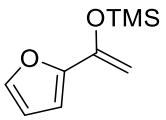


Synthetisiert gemäß **AAV 1** aus Propiophenon (0,40 mL, 3,0 mmol).

Farblose Flüssigkeit. Reinheit des Rohprodukts: 82% d. theo. Ausbeute.

^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.48 – 7.44 (m, 1H), 7.32 – 7.27 (m, 1H), 7.25 – 7.21 (m, 1H), 5.33 (q, *J* = 6.9 Hz, 1H), 1.74 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.14 (s, 9H).

((1-(Furan-2-yl)vinyl)oxy)trimethylsilan 235i

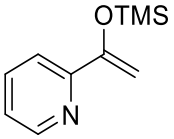


Synthetisiert gemäß **AAV 1** aus 1-(Furan-2-yl)ethan-1-on (0,39 mL, 3,0 mmol).

Farblose Flüssigkeit. Reinheit des Rohprodukts: 77% d. theo. Ausbeute.

^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.36 – 7.33 (m, 1H), 6.42 – 6.35 (m, 2H), 4.89 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 4.36 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 0.26 (s, 9H).

2-(1-((Trimethylsilyl)oxy)vinyl)pyridin 235j



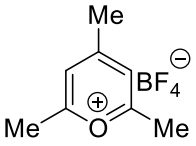
Synthetisiert gemäß **AAV 1** aus 1-(Pyridin-2-yl)ethan-1-on (0,34 mL, 3,0 mmol).

Hellgelbe Flüssigkeit. Reinheit des Rohprodukts: 94% d. theo. Ausbeute.

^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 8.57 – 8.53 (m, 1H), 7.71 – 7.68 (m, 1H), 7.61 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.21 – 7.17 (m, 1H), 5.66 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H), 4.58 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H), 0.30 (s, 9H).

14.2.2 2,4,6-Triphenyl-*N*-aminopyridiniumtetrafluoroborate

2,4,6-Trimethylpyryliumtettrafluoroborat 228a



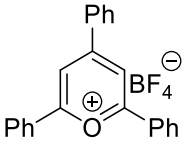
2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat **228a** wurde nach einer Vorschrift von *Struder et. al.* synthestisiert.

Zu 2.63 mL *tert*-Butanol (20.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in 26.4 mL Essigsäureanhydrid (280 mmol, 14.0 Äquiv.) wurde langsam 2.63 mL Tetrafluorborsäure (wässrig, 50 %-ig, 30.0 mmol, 1.5 Äquiv.) bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wurde anschließend für 4 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde diese in Diethylether (150 mL) gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (10 mL) nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Farbloser Feststoff (1,98 g, 9,45 mmol, 47 % d. theo. Ausbeute).

^{1}H-NMR (*400 MHz, DMSO*) δ = 7.97 (s, 2H), 2.83 (s, 6H,), 2.67 (s, 3H,).

2,4,6-Triphenylpyryliumtettrafluoroborat 228b



2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat **228b** wurde nach einer modifizierten Vorschrift von *Reynolds et al.* synthetisiert.

Zu 4.67 mL Acetophenon (40.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und 2.04 mL Benzaldehyd (20.0 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde langsam 3.26 mL Tetrafluorbosäure-Diethyletherkomplex (50.0 mmol, 2.5 Äquiv.) bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wurde anschließend für 5 h bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde diese in Diethylether (150 mL) gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (10 mL) nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Gelber Feststoff (3,49 g, 8,81 mmol, 44 % d. theo. Ausbeute).

^{1}H-NMR (*400 MHz, DMSO*) δ = 9.18 (s, 2H,), 8.64 – 8.57 (m, 6H,), 7.92 – 7.85 (m, 3H), 7.84 – 7.76 (m, 6H).

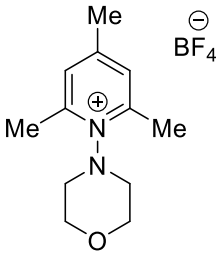
***N*-Pyridiniumtetrafluoroborate 230a-230h.**

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV2)

2,4,6-Triphenyl-*N*-aminopyridiniumtetrafluoroborat **230a**-**230h** wurden nach der modifizierten Vorschrift von *Katritzky* aus 2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat bzw. aus 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat und dem entsprechenden Hydrazin synthetisiert.

Zu einer siedenen Lösung aus dem Pyrylium-Salz (1,0 Äquiv.) in Ethanol (0,5 M) wurde das entsprechende Hydrazin (1,2 Äquiv.) zugegeben. Die resultierende Lösung wurde für 18 h zum Sieden erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wurde Et_2O zugegeben, bis ein Feststoff ausgefallen ist. Der Niederschlag wurde abflitriert, getrocknet und *via* ^{1}H-NMR und ESI-MS charakterisiert. Der Reinheitsgrad aller so erhaltenen *N*-Pyridinium-Salze war ausreichend groß und die *N*-Pyridinium-Salze wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

2,4,6-trimethyl-1-morpholinopyridin-1-iumtetrafluoroborat 230a

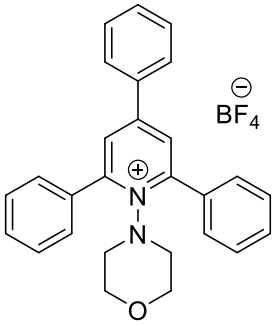


Synthetisiert gemäß **AAV 2** aus 2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat **229a** (315 mg 1,50 mmol, 1,0 Äquiv.), 4-Aminomorpholin **229a** (0,17 mL, 1,80 mmol, 1,2 Äquiv.) und 3 mL Ethanol.

Gräulicher Feststoff (140 mg, 0,48 mmol, 25% d. theo. Ausbeute).

^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.48 (s, 2H), 3.91 (dd, *J*=5.6, 3.2, 4H), 3.54 (t, *J*=4.5, 4H), 2.87 (s, 6H), 2.55 (s, 3H).

1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-ium tetrafluoroborate 230b



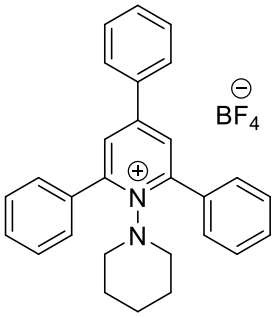
Synthetisiert gemäß **AAV 2** aus 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat **28b** (594 mg, 1,50 mmol, 1,0 equiv), 4-Aminomorpholin **229a** (0,17 mL, 1,80 mmol, 1,2 Äquiv.) und 3 mL Ethanol.

Gelber Feststoff (338 mg, 0,70 mmol, 47 % d. theo. Ausbeute).

^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.84 (s, 2H), 7.77 – 7.71 (m, 6H), 7.64 – 7.43 (m, 9H), 3.11 (d, J = 3.8 Hz, 8H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{27}H_{25}N_2O^+$ für 393,2 $[M]^+$, gefund. 393,3 $[M]^+$.

2,4,6-Triphenyl-1-(piperidin-1-yl)pyridin-1-iumtetrafluoroborat 230c



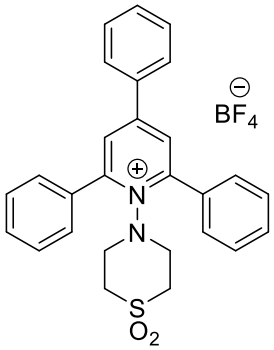
Synthetisiert gemäß **AAV 2** aus 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat **228b** (594 mg, 1,50 mmol, 1,0 Äquiv), Piperidin-1-amin **229b** (0,19 mL, 1,80 mmol, 1,2 Äquiv) und 3 mL Ethanol.

Orangener Feststoff (362 mg, 0.76 mmol, 50% d. theo. Ausbeute).

^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.83 (s, 2H), 7.78 – 7.71 (m, 6H), 7.59 – 7.44 (m, 9H), 3.00 – 2.96 (m, 4H), 1.11 – 0.94 (m, 6H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{28}H_{27}N_2O^+$ für 391,5 $[M]^+$, gefund. 391,4 $[M]^+$.

1-(1,1-Dioxidothiomorpholino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat 230d



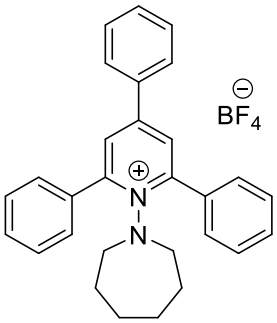
Synthetisiert gemäß **AAV 2** aus 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat **228b** (594 mg 1,50 mmol, 1,0 Äquiv.), 4-Aminothiomorpholin-1,1-dioxid **229c** (0,17 mL, 1,80 mmol, 1,2 Äquiv.) und 3 mL Ethanol.

Greulicher Feststoff (719 mg, 1,36 mmol, 90% d. theo. Ausbeute).

^{1}H-NMR *(400 MHz, CD_3CN)* δ = 8.26 (s, 2H), 8.04 – 7.97 (m, 2H), 7.77 – 7.60 (m, 13H), 3.38 – 3.29 (m, 4H), 2.47 – 2.42 (m, 4H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{27}H_{25}N_2O_2S^+$ für 441,6 $[M]^+$, gefund. 441,3 $[M]^+$.

1-(Azepan-1-yl)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat 230e



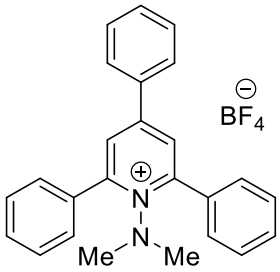
Synthetisiert gemäß **AAV 2** aus 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat **228b** (594 mg 1,50 mmol, 1,0 Äquiv.), Azepan-1-amin **229d** (0,21 mL, 1,80 mmol, 1,2 Äquiv.) und 3 mL Ethanol.

Gräulicher Feststoff (181 mg, 0,37 mmol, 25% d. theo. Ausbeute).

^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.97 (s, 2H), 7.80 (t, *J*=7.3, 5H), 7.75 – 7.59 (m, 10H), 7.55 (t, *J*=7.4, 2H), 3.53 (s, 4H), 2.50 (s, 4H), 1.56 (s, 8H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{29}H_{29}N_2^+$ für 405,2 $[M]^+$, gefund. 405,2 $[M]^+$.

1-(Dimethylamino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat 230f



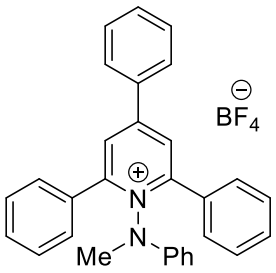
Synthetisiert gemäß **AAV 2** aus 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat **229b** (594 mg, 1,50 mmol, 1,0 Äquiv.), 1,1-Dimethylhydrazin **229f** (0,14 mL, 1,80 mmol, 1,2 Äquiv.) und 3 mL Methanol anstelle von Ethanol.

Gelber Feststoff (481 mg, 1,1 mmol, 73% d. theo. Ausbeute).

^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.82 (s, 2H), 7.75 – 7.10 (m, 6H), 7.59 – 7.43 (m, 9H), 2.67 (s, 6H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{25}H_{23}N_2^+$ für 351,5 $[M]^+$, gefund. 351,3 $[M]^+$.

1-(Methyl(phenyl)amino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat 230g



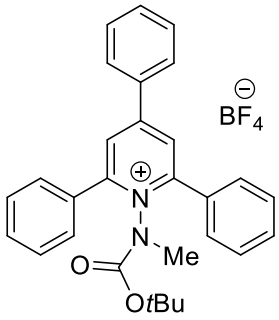
Synthetisiert gemäß **AAV 2** aus 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat **228b** (594 mg 1,50 mmol, 1,0 Äquiv.), 1-Methyl-1-phenylhydrazine **229h** (0,21 mL, 1,80 mmol, 1,2 Äquiv.) und 3 mL Ethanol.

Brauner Feststoff (589 mg, 1,18 mmol, 79% d. theo. Ausbeute). In Acetonitril eine stark dunkelgrün gefärbte Lösung (0.125 м).

^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 8.08 (s, 2H), 7.89 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 2H), 7.62 – 7.52 (m, 7H), 7.45 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.36 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.19 (dd, *J* = 8.7, 7.5 Hz, 2H), 6.88 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.17 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 3.12 (s, 3H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{30}H_{25}N_2^+$ für 413,5 $[M]^+$, gefund. 413,4 $[M]^+$.

1-((Tert-butoxycarbonyl)(methyl)amino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat 230h



Synthetisiert gemäß **AAV 2** aus 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat **228b** (594 mg 1,50 mmol, 1,0 Äquiv.), 1-Boc-1-methylhydrazin **229g** (0,27 mL, 1,80 mmol, 1,2 Äquiv.) und 3 mL Ethanol.

Gräulicher Feststoff (597 mg, 1,14 mmol, 76% d. theo. Ausbeute).

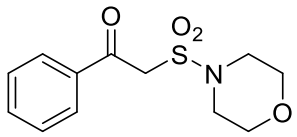
^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.02 (s, 2H), 7.92 – 7.81 (m, 3H), 7.80 – 7.73 (m, 5H), 7.64 – 7.49 (m, 9H), 2.92 (s, 2H), 1.30 (s, 9H).

14.2.3 β-Keto-Sulfonsäureamide **236a**–**236o**

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3)

In einem 10 mLTitrierröhrchen mit Rührfisch wurden *N*-Pyridinium-Salz (0,25 mmol, 1,0 Äqiv.), DABCO·2SO_2 (0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril vorgelegt. Anschließend wurde Silylenolether (1,0 mmol, 4 Äquiv.) zugegeben, das Reaktiongefäß mit einem Gummi-Septum verschlossen und 5 min Stickstoff mittels einer Druckausgleichs-Kanüle durch die Reaktions-Mischung geleitet. Diese Reaktions-Lösung wurde mit grünen LEDs (10W, 515–252 nm) für 16 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die entstande Reaktions-Mischung unter verminderten Durck eingeengt. Das Rohprodukt wurde direkt *via* Säulenchromatographie auf Silika-Gel (*n*-Hexan/EtOAc) aufgereinigt, um das analytisch-reine Produkt zu erhalten.

2-(Morpholinosulfonyl)-1-phenylethan-1-on 236a



Synthetisiert nach **AAV 3** aus 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** (120 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (60,1 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (1.7 mg, 2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (0,20 mL, 97 % Reinheit, 1;0 mmol, 1,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236b** als farbloser Feststoff (56,8 mg, 85 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[336]

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 7:3) 0,24.

Smp. 136,5–138,0°C.

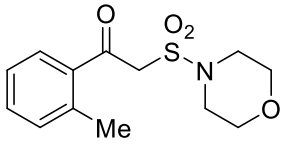
^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 8.06 – 8.00 (m, 2H), 7.68 – 7.62 (m, 1H), 7.56 – 7.50 (m, 2H), 4.58 (s, 2H), 3.75 – 3.70 (m, 4H), 3.39 – 3.34 (m, 4H).

^{13}C-NMR *(101 MHz, $CDCl_3$)* δ = 189.2, 135.9, 134.7, 129.6, 129.1, 66.7, 57.4, 46.3.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2994 (w), 2942 (w), 2919 (w), 2877 (w), 1678 (s), 1594 (w), 1445 (w), 1414 (w), 1349 (m), 1333 (m), 1303 (m), 1276 (s), 1261 (s), 1239 m), 1181 (w), 1159 (s), 1104 (s), 1071 (s), 1002 (m), 939 (s), 898 (w), 845 (w), 760 (s), 740 (s), 725 (s), 685 (s), 667 (w).

MS (ESI^+ MS) m/z ber. $C_{12}H_{15}NO_4S$ für 292,3 $[M+Na]^+$, gefiund. 292,1 $[M+Na]^+$.

2-(Morpholinosulfonyl)-1-(o-tolyl)ethan-1-on 236b



Synthetisiert nach **AAV 3** aus 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** (120 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (60,1 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (1.7 mg, 2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-(*o*-tolyl)vinyl)oxy)silan **235b** (0,23 mL, 90 % Reinheit, 1;0 mmol, 1,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236b** als farbloser Feststoff (59,3 mg, 84 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc =7:3) 0,24.

Smp. 117,8–120,1°C.

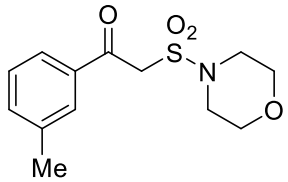
^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.84 (dd, *J* = 7.8, 0.9 Hz, 1H), 7.46 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 7.34 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.52 (s, 2H), 3.76 – 3.70 (m, 4H), 3.43 – 3.33 (m, 4H), 2.55 (s, 3H).

^{13}C-NMR *(101 MHz, $CDCl_3$)* δ = 191.6, 140.3, 135.8, 133.1, 132.6, 130.6, 126.2, 77.2, 66.8, 59.2, 46.3, 21.9.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 3015 (w), 2984 (w), 2917 (w), 2858 (w), 2360(w), 1740 (s), 1685 (s), 1582 (w), 1442 (w), 1372 (s), 1347 (s), 1329 (s), 1311 (m), 1294 (m), 1260 m), 1231 (s), 1214 (m), 1193 (m), 1161 (s), 1108 (s), 1073 (m), 1018 (w), 993 (m), 940 (s), 883 (w), 843 (w), 800 (s), 767 (s), 710 (m), 691 (m).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{13}H_{17}NO_4S$ für 283,0878 $[M]^+$, gefund. 283,0882 $[M]^+$.

2-(Morpholinosulfonyl)-1-(*m*-tolyl)ethan-1-on 236c



Synthetisiert nach **AAV 3** aus 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** (120 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (60,1 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (1.7 mg, 2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-(*m*-tolyl)vinyl)oxy)silan **235c** (0,24 mL, 78 % Reinheit, 1;0 mmol, 1,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236c** als farbloser Feststoff (63,8 mg, 90 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc =7:3) 0,24.

Smp. 105,8-109,3°C.

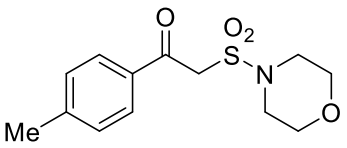
^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* = 7.85 – 7.79 (m, 2H), 7.48 – 7.44 (m, 1H), 7.43 – 7.37 (m, 1H), 4.56 (s, 2H), 3.75 – 3.71 (m, 4H), 3.38 – 3.34 (m, 4H), 2.43 (s, 3H).

^{13}C-NMR *(101 MHz, $CDCl_3$)* δ = 189.4, 139.0, 135.9, 135.5, 129.9, 129.0, 126.9, 77.2, 66.7, 57.4, 46.3, 21.5.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2985 (w), 2947 (w), 2925 (w), 2857 (w), 1673 (m), 1602 (w), 1570 (w), 1489 (w), 1451 (w), 1414 (w), 1374 (w), 1345 (m), 1329 (m), 1297 (m), 1260 (s), 1232 (m), 1153 (s), 1108 (s), 1075 (m), 1031 (w), 998 (w), 946 (s), 901 (w), 850 (w), 800 (w), 750 (s), 714 (m), 670 (w), 603 (m).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{13}H_{17}NO_4S$ für 283,0878 $[M]^+$, gefund. 283,0870 $[M]^+$.

2-(Morpholinosulfonyl)-1-(*p*-tolyl)ethan-1-on 236d



Synthetisiert nach **AAV 3** aus 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** (120 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·$2SO_2$ (60,1 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (1.7 mg, 2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-(*p*-tolyl)vinyl)oxy)silan **235d** (0,23 mL, 87 % Reinheit, 1;0 mmol, 1,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236d** als farbloser Feststoff (60,6 mg, 85 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc =7:3) 0,23.

Smp. 125,9–127,7°C.

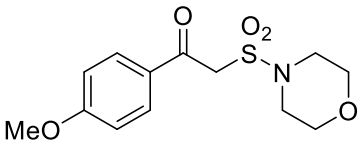
^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.92 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.31 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.76 – 3.67 (m, 4H), 3.39 – 3.31 (m, 4H), 2.43 (s, 3H).

^{13}C-NMR *(101 MHz, $CDCl_3$)* δ = 188.7, 145.9, 133.4, 129.8, 129.7, 77.2, 66.7, 57.4, 46.3, 22.0.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2990 (w), 2970 (w), 2950 (w), 2866 (w), 2361 (w), 2337 (w), 1740 (s), 1672 (s), 1606 (m), 1455 (w),1417 (w), 1372 (m), 1343 (m), 1279 (s), 1260 (s), 1231 (m), 1215 (m), 1190 (m), 1153 (s), 1111 s), 1073 (m), 1041 (w), 1008 (m), 943 (s), 901 (w), 849 (m), 807 (w),784 (s), 755 (s), 698 (m), 645 (m).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{13}H_{17}NO_4S$ für 283,0878 $[M]^+$, gefund. 283,0867 $[M]^+$.

1-(4-Methoxyphenyl)-2-(morpholinosulfonyl)ethan-1-on 236e



Synthetisiert nach **AAV 3** aus 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** (120 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (60,1 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (1.7 mg, 2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), ((1-(4-Methoxyphenyl)vinyl)oxy)trimethylsilan **235e** (0,24 mL, 80 % Reinheit, 1;0 mmol, 1,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236e** als farbloser Feststoff (63,0 mg, 84 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[372]

R_f (*n*-Hexan:EtOAc =7:3) 0,15.

Smp. 114,3–115,7 °C.

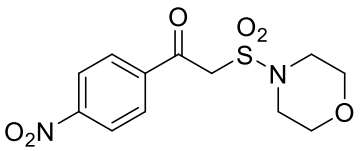
^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 8.04 – 7.98 (m, 2H), 7.01 – 6.95 (m, 2H), 4.52 (s, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.74 – 3.68 (m, 4H), 3.39 – 3.30 (m, 4H).

^{13}C-NMR *(101 MHz, $CDCl_3$)* δ = 187.4, 164.8, 132.2, 129.0, 114.3, 66.7, 57.4, 55.8, 46.3.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2970 (w), 2955(w), 2858 (w), 2359 (w), 1740 (s), 1665 (m), 1599 (m), 1571 (m), 1512 (m), 1454 (w), 1423 (m), 1368 (m), 1346 (m), 1323 (m), 1284 (m), 1254 (s), 1231 (s), 1183 (m), 1144 (s), 1109 (s), 1077 (m), 1027 (m), 996 (w), 960 (s), 923 (m), 898 (w), 848 (m), 807 (w), 784 (s), 752 (s), 716 (w), 695 (w), 651 (w), 631 (w).

MS (ESI^+ MS) m/z ber. $C_{13}H_{17}NO_5S$ für 322,3 $[M+Na]^+$, gefund. 322,2 $[M+Na]^+$.

2-(Morpholinosulfonyl)-1-(4-nitrophenyl)ethan-1-on 236f



Synthetisiert nach **AAV 3** aus 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** (120 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (60,1 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (1.7 mg, 2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-(4-nitrophenyl)vinyl)oxy)silan **235f** (0,25 mL, 86 % Reinheit, 1;0 mmol, 1,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236f** als hellgeber Feststoff (60,8 mg, 77 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[372]

R_f (*n*-Hexan:EtOAc =7:3) 0,11.

Smp. 133,6–135,2°C.

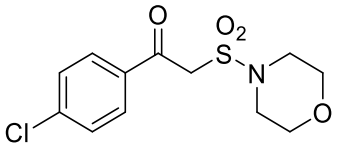
^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 8.37 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.22 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 4.60 (s, 2H), 3.78 – 3.72 (m, 4H), 3.40 – 3.33 (m, 4H).

^{13}C-NMR *(101 MHz, $CDCl_3$)* δ = 188.1, 151.1, 140.0, 130.7, 124.2, 66.6, 57.7, 46.3.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 3119 (w), 3072 (w), 3013 (w), 2967 (w), 2922 (w), 2870 (w), 2360 (w), 2339 (w), 1740 (m), 1684 (m), 1602 (m), 1523 (s), 1457 (w), 1369 (m), 1345 (s), 1319 (s), 1259 (s), 1233 (m), 1202 (m), 1151 (s), 1108 (s), 1073 (s), 1011 (w), 991 (w), 947 (s), 906 (m), 853 (s), 804 (w), 770 (m), 738 (m), 726 (m), 684 (w), 602 (m).

MS (ESI^+ MS) m/z ber. $C_{12}H_{14}N_2O_6S$ für 313,3 $[M-H]^-$, gefund. 313,2 $[M-H]^-$.

1-(4-Chlorphenyl)-2-(morpholinsulfonyl)ethan-1-on 236g



Synthetisiert nach **AAV 3** aus 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** (120 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·$2SO_2$ (60,1 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (1.7 mg, 2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), ((1-(4-Chlorphenyl)vinyl)oxy)trimethylsilan **235g** (0,22 mL, 90 % Reinheit, 1;0 mmol, 1,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236g** als farbloser Feststoff (55,6 mg, 73 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[372]

R_f (*n*-Hexan:EtOAc =7:3) 0,33.

Smp. 138,0–140,1°C.

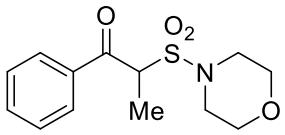
^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.98 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.54 (s, 2H), 3.76 – 3.70 (m, 4H), 3.38 – 3.32 (m, 4H).

^{13}C-NMR *(101 MHz, $CDCl_3$)* δ = 188.1, 141.4, 134.2, 131.0, 129.5, 66.7, 57.5, 46.3.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2967 (w), 2857 (w) 2361 (w), 2339(w), 1740 (m), 1675 (s), 1587 (m), 1571 (w), 1458 (w), 1403 (w), 1366 m), 1346 (s), 1331 (s), 1261 (s), 1232 (m), 1208 (m), 1184 (w), 1151 (s), 1106 (s), 1093 (s), 1073 (s), 1006 (m), 986 (m), 943 (s), 899 (m), 848 (m), 821 (s), 785 (s), 775 (s), 745 (s), 733 (s), 675 (w), 628 (w), 609 (m).

MS (ESI^+ MS) m/z ber. $C12H_{14}ClNO_4S$ für 326,7 $[M+Na]^+$, gefund. 326,2 $[M+Na]^+$.

2-(Morpholinsulfonyl)-1-phenylpropan-1-on 236h



Synthetisiert nach **AAV 3** aus 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** (120 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (60,1 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (1.7 mg, 2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-phenylprop-1-en-1-yl)oxy)silan **235h** (0,22 mL, 82 % Reinheit, 1;0 mmol, 1,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 19:1 → 7:3) wurde **236h** als farbloser Feststoff (54,0 mg, 83 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[373]

R_f (*n*-Hexan:EtOAc =7:3) 0,42.

Smp. 84,8–88,8°C.

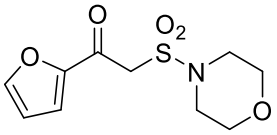
^{1}H NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 8.06 – 8.00 (m, 2H), 7.66 – 7.62 (m, 1H), 7.54 – 7.50 (m, 2H), 5.15 (q, *J* = 6.9 Hz, 1H), 3.70 – 3.61 (m, 4H), 3.42 – 3.28 (m, 4H), 1.67 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H).

^{13}C NMR *(101 MHz, $CDCl_3$)* δ = 193.4, 136.1, 134.4, 129.1, 129.3, 67.1, 63.1, 47.3, 13.7.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2957(w), 2863 (w), 1676 (s), 1594 (w), 1459 (m), 1446 1366 (w), 1337 (m), 1318 (s), 1300 (s), 1262 (m), 1241 (m), 1206 (m), 1185 (w), 1138 (s), 1113 (s), 1073 (s), 993 (m), 959 (s), 943 (s), 850 (w), 807 (w), 771 (m), 735/(s), 685 (m), 661 (m).

MS (ESI^+ MS) m/z ber. $C_{13}H_{17}NO_4S$ für 306,3 $[M+Na]^+$, gefund. 306,2 $[M+Na]^+$.

1-(Furan-2-yl)-2-(morpholinosulfonyl)ethan-1-on 236i



Synthetisiert nach **AAV 3** aus 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** (120 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (60,1 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (1.7 mg, 2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), ((1-(Furan-2-yl)vinyl)oxy)trimethylsilan **235i** (0,23 mL, 77 % Reinheit, 1;0 mmol, 1,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236i** als greulicher Feststoff (54,0 mg, 83 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexane:EtOAc =7:3) 0,10.

Smp. 103,5–104,2°C.

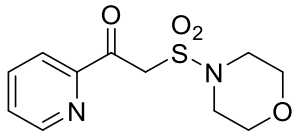
^{1}H NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 7.70 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 6.63 (dd, *J* = 3.6, 1.6 Hz, 1H), 4.44 (s, 2H), 3.75 – 3.70 (m, 4H), 3.39 – 3.34 (m, 4H).

^{13}C NMR *(101 MHz, $CDCl_3$)* δ = 176.8, 152.1, 148.4, 120.8, 113.5, 66.7, 57.3, 46.3.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 3141 (w), 2964 (w), 2920 (w), 2858 (w), 2361 (w), 1740 (m), 1679 (s), 1568 (w), 1467 (m), 1454 (m), 1438 (w), 1393 (m), 1372 (m), 1344 (s), 1326 (s), 1296 (m), 1261 (m), 1249 (m), 1234 (w), 1214 (w), 1153 (s), 1111 (s), 1078 (m), 1036 (s), 993 (m), 946 (s), 909 (s), 886 (m), 848 (m), 800 (s), 769 (s), 698 (m).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{10}H_{13}NO_5S$ für 259,0515 $[M]^+$, gefund. 259,0508 $[M]^+$.

2-(Morpholinosulfonyl)-1-(pyridin-2-yl)ethan-1-on 236j



Synthetisiert nach **AAV 3** aus 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** (120 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·$2SO_2$ (60,1 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (1.7 mg, 2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), 2-(1-((Trimethylsilyl)oxy)vinyl)pyridin **235j** (0,22 mL, 94 % Reinheit, 1;0 mmol, 1,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236j** als greulicher Feststoff (44,8 mg, 66 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc =7:3) 0,10.

Smp. 153,1–155,4°C.

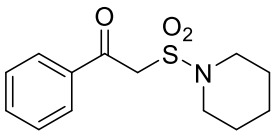
^{1}H NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 8.80 – 8.66 (m, 1H), 8.11 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.90 (td, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.55 (m, 1H), 4.99 (s, 2H), 3.81 – 3.62 (m, 4H), 3.52 – 3.26 (m, 4H).

^{13}C NMR *(101 MHz, $CDCl_3$)* δ = 190.5, 152.2, 149.4, 137.5, 128.3, 122.9, 77.2, 66.7, 54.3, 46.2.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 3025 (w), 2981 (w), 2953 (w), 2912 (w), 2867 1740 (m), 1698 (s), 1582 (w), 1465 (w), 1437 (w), 1369 (w), 1345 (s), 1329 (s), 1302 (s), 1262 (m), 1243 (m), 1219 (w), 1165 (s), 1142 (m), 1108 (s), 1089 (w), 1069 (m), 1044 (w), 1022 (s), 994 (w) 938 (s), 845 (w), 818 (w), 765 (s), 738 (m), 721 (m), 670 (w), 620 (w).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{11}H_{14}N_2O_4S$ für 270,0674 $[M]^+$, gefund. 270,0682 $[M]^+$.

1-Phenyl-2-(piperidin-1-ylsulfonyl)ethan-1-on 236l



Synthetisiert nach **AAV 3** aus 2,4,6-Triphenyl-1-(piperidin-1-yl)pyridin-1-iumtetrafluoroborat **230c** (141 mg 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (60,1 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (1.7 mg, 2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (0,20 mL, 97 % Reinheit, 1;0 mmol, 1,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 19:1 → 7:3) wurde **236l** als hellbrauner Feststoff (42,3 mg, 63 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[336]

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 9:1) 0,11.

Smp. 103,7–104,6°C

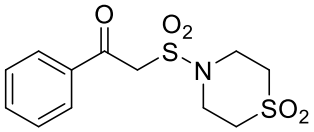
^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 8.10 – 7.98 (m, 2H), 7.66 – 7.58 (m, 1H), 7.51 (dd, *J*=10.6, 4.8, 2H), 4.54 (s, 2H), 3.34 – 3.25 (m, 4H), 1.70 – 1.49 (m, 6H).

^{13}C-NMR *(101 MHz, $CDCl_3$)* δ = 189.6, 136.0, 134.4, 129.6, 129.0, 57.6, 47.2, 25.8, 23.8.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 3005 (w), 2943 (m), 2867 (w), 2359 (w), 2339 (w), 1740 (m), 1673 (s), 1597 (w), 1582 (w), 1468 (w), 1447 (m), 1409 (w), 1364 (m), 1335 (s), 1322 (m), 1276 (s), 1247 (w), 1231 (w), 1212 (s), 1187 (w), 1163 (s), 1143 (s), 1096 (w), 1053 (m), 1031 (m), 1011 (m), 929 (s), 856 (w), 834 (w), 760 (s), 742 (s), 720 (m), 683 (m).

MS (ESI^+ MS) m/z ber. $C_{13}H_{17}NO_3S$ für 290,3 $[M+Na]^+$, gefund. 290,1 $[M+Na]^+$.

2-((1,1-Dioxidthiomorpholin)sulfonyl)-1-phenylethan-1-on 236m



Synthetisiert nach **AAV 3** aus 1-(1,1-Dioxidothiomorpholino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230d** (132 mg 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (60,1 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (1.7 mg, 2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (0,20 mL, 97 % Reinheit, 1;0 mmol, 1,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236m** als farbloser Feststoff (70,7 mg, 89 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc =7:3) 0,22.

Smp. 226,0–233,6°C. Zers.

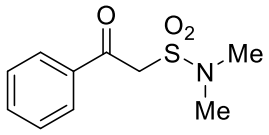
^{1}H-NMR *(400 MHz, DMSO)* δ = 8.06 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 2H), 7.75 – 7.69 (m, 1H), 7.58 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 5.19 (s, 2H), 3.79 – 3.70 (m, 4H), 3.30 – 3.24 (m, 4H).

^{13}C-NMR *(101 MHz, $CDCl_3$)* δ = 189.9, 135.7 134.4, 129.2, 128.9, 58.1, 50.9, 44.5.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 3019 (w), 2970 (w), 2920 (w), 2360 (w), 1740 (s), 1684 (m), 1451 (w), 1359 (m), 1340 (m), 1314 (m), 1294 (m), 1269 (m), 1251 (w), 1213 (s), 1194 (m), 1157 (m), 1121 (s), 1076 (w), 1019 (w), 984 (m), 959 (w), 906 (s), 867 (m), 838 (m), 783 (m), 765 (m). 698 (s), 669 (m).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{10}H_{13}NO_5S$ für 317,0392 $[M]^+$, gefund. 317,0404 $[M]^+$.

***N*,*N*-Dimethyl-2-oxo-2-phenylethan-1-sulfonamid 236o**



Synthetisiert nach **AAV 3** aus 1-(Dimethylamino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230f** (110 mg 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·$2SO_2$ (60,1 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (1.7 mg, 2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (0,20 mL, 97 % Reinheit, 1;0 mmol, 1,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 19:1 → 7:3) wurde **236o** als hellorangeners Öl (37,2 mg, 65 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[336]

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 4:1) 0,16.

^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 8.05 (dd, *J*=8.4, 1.1, 2H), 7.67 – 7.61 (m, 1H), 7.52 (t, *J*=7.7, 2H), 4.58 (s, 2H), 2.93 (s, 6H).

^{13}C-NMR *(101 MHz, $CDCl_3$)* δ = 189.7, 136.0, 134.5, 129.6, 129.1, 56.8, 38.1.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2951 (w),2923 (w), 1677 (s), 1597 (m), 1580 (w), 1477 (w), 1449 (m), 1408 (w), 1336 (s), 1273 (s), 1209 (m), 1186 (m), 1149 (s), 1056 (w), 1003 (m), 957 (s), 898 (w), 824 (w), 759 (s), 743 (s), 718 (m), 685 (s), 652 (m).

MS (ESI^+ MS) m/z ber. $C_{10}H_{13}NO_3$ für 250,3 $[M+Na]^+$, gefund. 250,1 $[M+Na]^+$.

14.2.4 UV/Vis-Spektren

Die UV/Vis-Spektren von Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a**, 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** und DABCO·$2SO_2$ wurden unabhängig von einander, in einer 1:1-Mischung von 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** und DABCO·$2SO_2$ bzw. in einer 1:1:1-Mischung von Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a**, 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** und DABCO·$2SO_2$

(jeweils als 0,001 м Lösung in Acetonitril) gemessen. Hierbei zeigt keines der Spektren signifikante Absorptionsbanden über 450 nm.

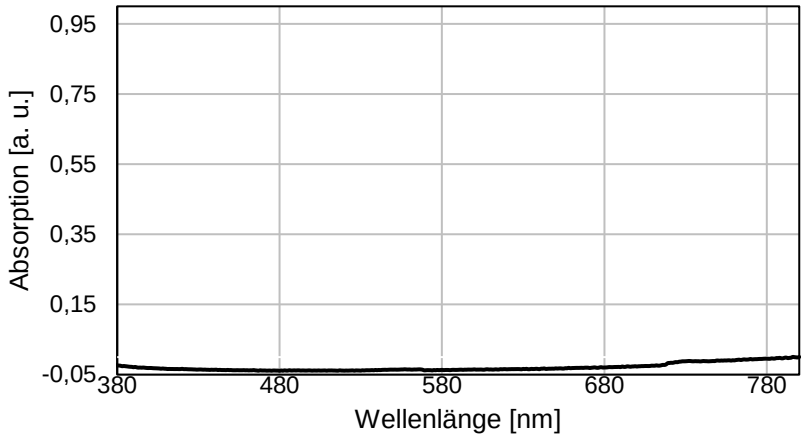


Abbildung 23: *UV/Vis-Absorptionsspektrum von Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan* ***235a****.*

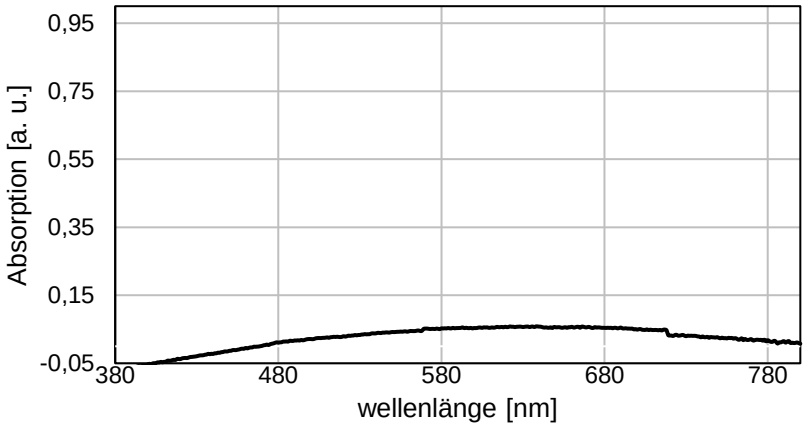


Abbildung 24. *UV/Vis- Absorptionsspektrum von DABCO·2SO₂.*

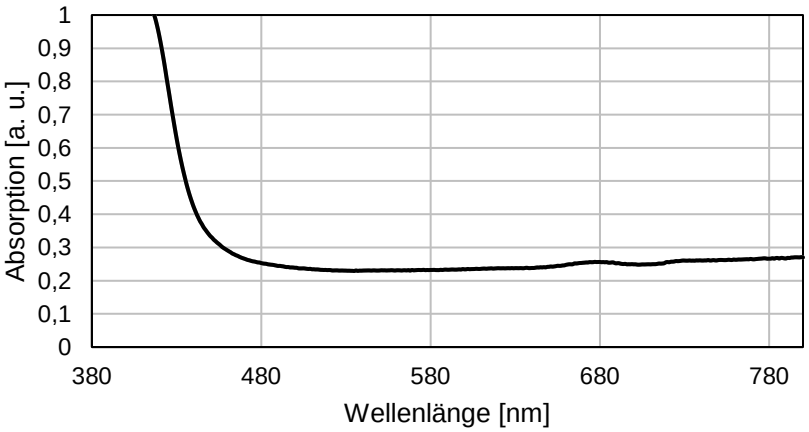


Abbildung 25: *UV/Vis- Absorptionsspektrum von 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat* ***230b****.*

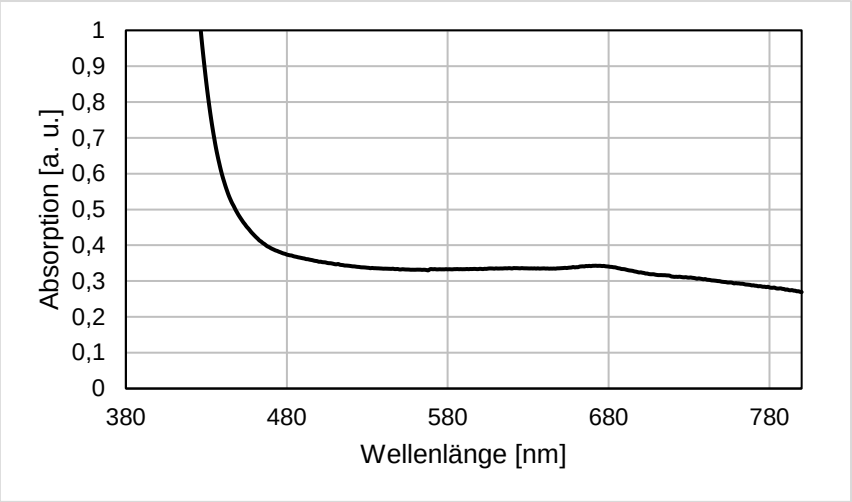


Abbildung 26: *UV/Vis- Absorptionsspektrum von 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat* ***230b*** *und DABCO·2SO₂.*

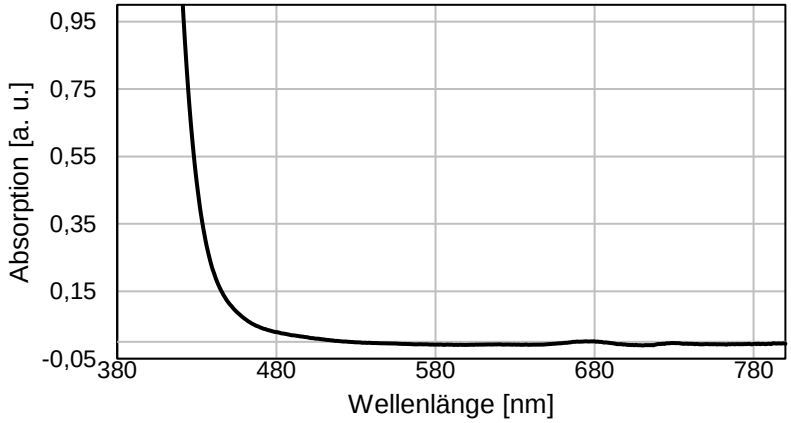


Abbildung 27: *UV/Vis- Absorptionsspektrum von 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat* ***230b****, DABCO·2SO2 und Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan* ***235a****.*

14.2.5 Unterbrochendes Bestrahlungs-Experiminet

In einem 10 mLTitrierröhrchen mit Rührfisch wurden 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** (120 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äqiv.), DABCO·$2SO_2$ (60,1 mg, 0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (1,7 mg, 2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.) und 2 mL d_3-Acetonitril vorgelegt. Anschließend wurde Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (0,20 mL, 97 % Reinheit, 1,0 mmol, 4 Äquiv.) zugegeben, das Reaktiongefäß mit einem Gummi-Septum verschlossen und 5 min Stickstoff mittels einer Druckausgleichs-Kanüle durch die Reaktions-Mischung geleitet. Diese Reaktions-Lösung wurde mit grünen LEDs (10W, 515–252 nm) für 16 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Der Umsatz des 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** wurde alle 15 min *via* ^{1}H-NMR bestimmt. Nach 15 min wurde die Bestrahlung gestoppt und die Reaktion wurde unter Ausschluss von Licht weiter gerührt. Nach weiteren 15 min wurde der Umsatz *via* ^{1}H-NMR bestimmt und die Bestrahlung wurde für weitere 15 min fortgesetzt. Nach abermaliger Bestimmung des Umsatzes wurde die Bestrahlung wieder gestoppt. Dies wurde für insgesamt 135 min weitergeführt.

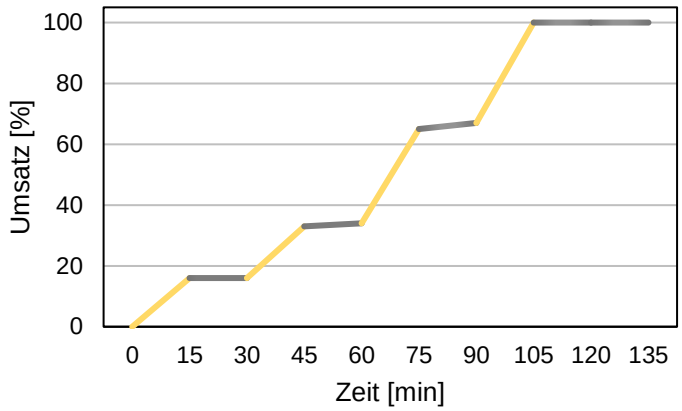


Diagramm 2: *Unterbrochendes Bestrahlungs-Experiminet.*

14.2.6 Fluoreszenzauslösungs Experiment

Eine Lösung von Eosin Y in trockenem Acetonirtil mit entsprechender Menge des Fluoreszenz-Quenchers wurde mit einer Wellenlänge von λ = 528 nm bestrahlt und die Intensität der Emissionsbanden bei λ = 538 nm wurden gemessen.[372] 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b**, DABCO·2SO_2 und Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** wurden als Fluoreszenz-Quencher eingesetzt. Die Graphen wurden gemäß der *Stern-Volmer*-Gleichung für Reaktionen erster Ordnung [4] erstellt.[372,373]

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad [4]$$

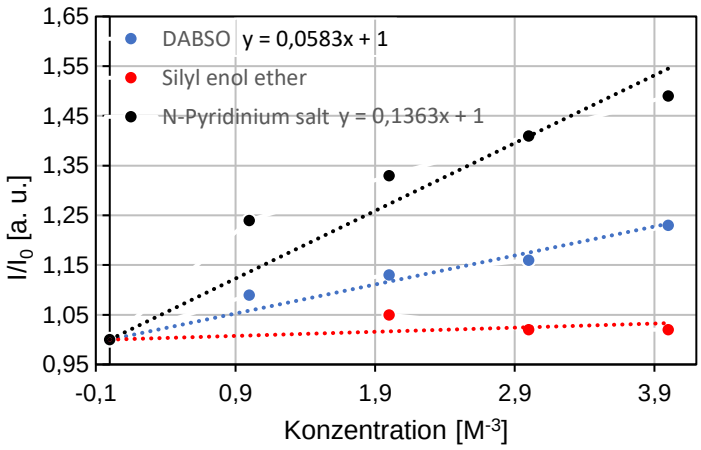
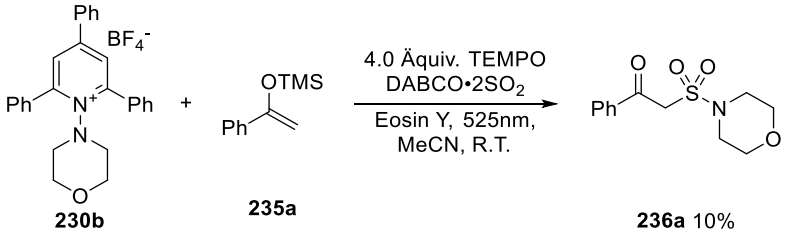


Diagramm 3: *Graphen für Stern-Volmer Fluoreszenz-Löschungs-Experimente.*

14.2.7 Kontroll-Experimente

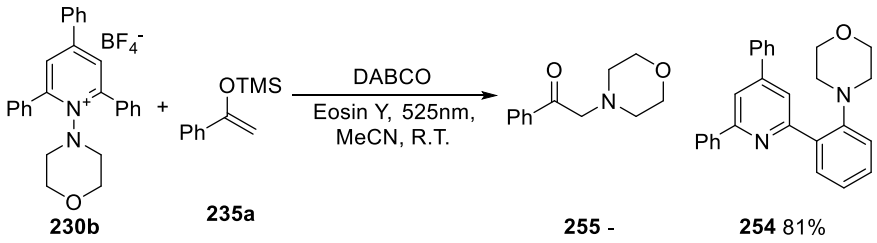
14.2.7.1 Einsatz des Radikalfängers TEMPO



***Schema 63**: Kontroll-Experiment mit TEMPO.*

In einem 10 mLTitrierröhrchen mit Rührfisch wurden 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** (27 mg, 0,1 mmol, 1,0 Äqiv.), DABCO·$2SO_2$ (24 mg, 0,1 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (0,7 mg, 1,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (62 mg, 0.4 mmol, 4.0 equiv.) und 1 mL d_3-Acetonitril vorgelegt. Anschließend wurde Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (80 mL, 97 % Reinheit, 0,4 mmol, 4 Äquiv.) zugegeben, das Reaktiongefäß mit einem Gummi-Septum verschlossen und 5 min Stickstoff mittels einer Druckausgleichs-Kanüle durch die Reaktions-Mischung geleitet. Diese Reaktions-Lösung wurde mit grünen LEDs (10W, 515-252 nm) für 16 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die entstande Reaktions-Mischung unter verminderten Durck eingeengt. Das Rohprodukt wurde direkt *via* Säulenchromatographie auf Silika-Gel (*n*-Hexan/EtOAc) aufgereinigt, um 10 % d. theo. Ausbeute des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-phenylethan-1-on **236a** (3.0 mg, 0.01 mmol) zu erhalten.

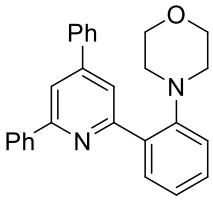
14.2.7.2 Der Einsatz von DABCO anstelle von DABCO·$2SO_2$



***Schema 64:** Kontroll-Experiment mit DABCO anstelle von DABCO·$2SO_2$.*

In einem 10 mLTitrierröhrchen mit Rührfisch wurden 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat **230b** (27 mg, 0,1 mmol, 1,0 Äqiv.), DABCO (11 mg, 0,1 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (0,7 mg, 1,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.) und 1 mL d_3-Acetonitril vorgelegt. Anschließend wurde Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (80 mL, 97 % Reinheit, 0,4 mmol, 4 Äquiv.) zugegeben, das Reaktiongefäß mit einem Gummi-Septum verschlossen und 5 min Stickstoff mittels einer Druckausgleichs-Kanüle durch die Reaktions-Mischung geleitet. Diese Reaktions-Lösung wurde mit grünen LEDs (10W, 515-252 nm) für 16 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die entstande Reaktions-Mischung unter verminderten Durck eingeengt. Das Rohprodukt wurde direkt *via* Säulenchromatographie auf Silika-Gel (*n*-Hexan/EtOAc) aufgereinigt.

Das 2-Morpholino-1-phenylethan-1-on **255** wurde nicht geformt, aber 32 mg (81 mmol·10^{-3}, 81 % d. theo. Ausbeute) 4-(4-(4,6-Diphenylpyridin-2-yl)phenyl)morpholin **254** wurden isoliert.



^{1}H-NMR *(400 MHz, $CDCl_3$)* δ = 8.29 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 8.19 – 8.15 (m, 2H), 7.89 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.83 – 7.74 (m, 3H), 7.56 – 7.36 (m, 7H), 7.21 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.10 (dd, *J* = 11.2, 3.9 Hz, 1H), 3.70 – 3.60 (m, 4H), 3.04 – 2.90 (m, 4H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{27}H_{24}N_2O$ für 415,5 $[M+Na]^+$, gefund. 415,4 $[M+Na]^+$.

14.2.8 Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen

Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen wurden von Frau Prof. Dr. K. Heinze und Herrn Dr. C. Förster an der Johann-Gutenberg-Universität Mainz durchgeführt. Die dichtefunktionaltheoretische Berechnungen der Reaktions-Intermediaten und der Übergangszustände wurden mit Orca 4.2. unter Verwendung von Elwetritsh oder MOGO*N*-Hochleitungsrechenanlagen durchgeführt.[374] Die (U)B3LYP-Formulierung der DFT[375] und der Def2-tzvpp[376] als Basisset wurden eingesetzt. Für Lösungsmittel-Simulation wurde CPCM[377] in Acetonitril angewendet. Die RIJCOSX-Näherung[378] wurde zusammen mit dem Hilfsbasissatz Def2/J[379] zur Beschleunigung der Berechnungen verwendet. Eine Atompaar-weise Dispersionskorrektur wurde mit dem *Becke-Johnson*-Dämpfungsschema (D3BJ) durchgeführt.[380] Ein Scan der entspannten Oberfläche für die Schwefeldioxid-Attacke am Morpholin-Radikal wurde auf dem gleichen Theorieniveau mit N···S-Abstand von 1,7038, 1,80, 1,90, 2,10, 2,25, 2,50, 2,75, 3,00, 3,50, 4,00, 4,50 und 5,00 Å durchgeführt.

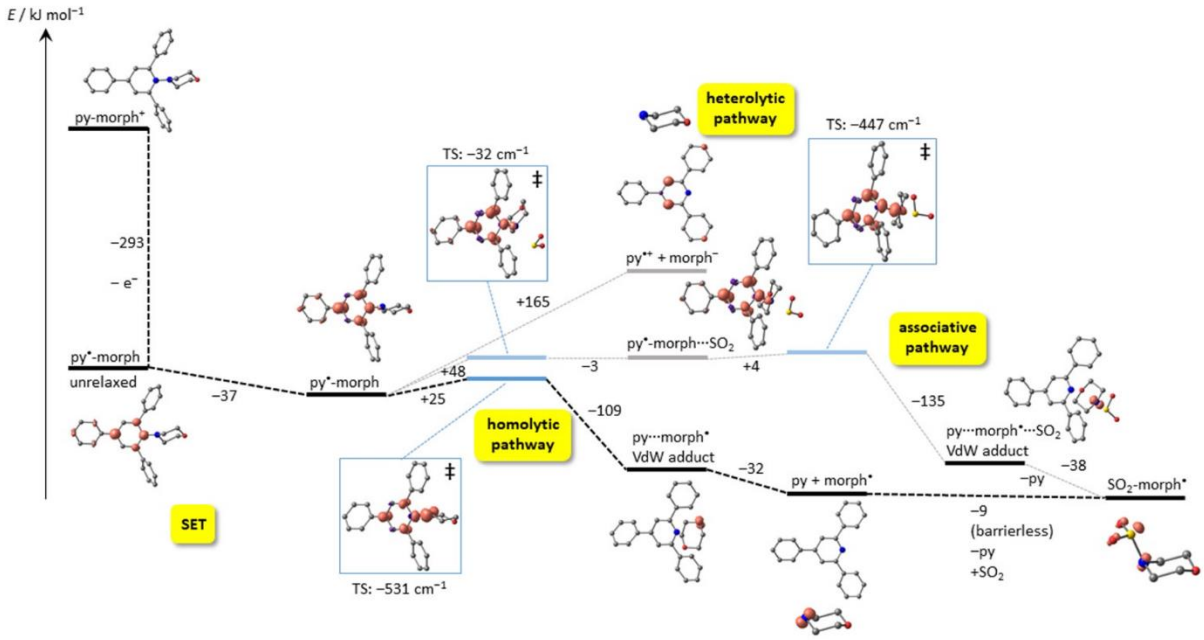
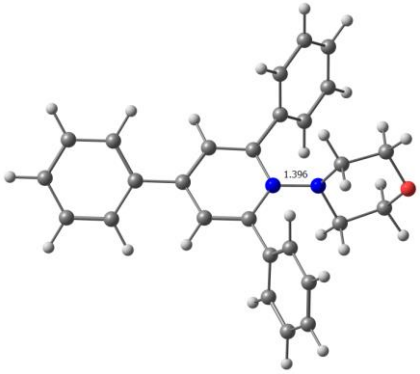
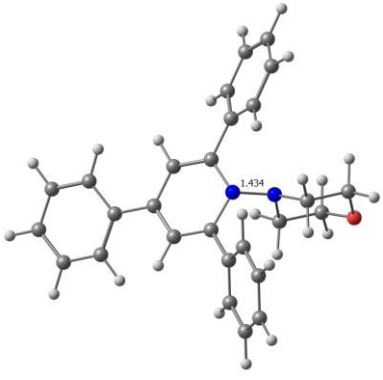
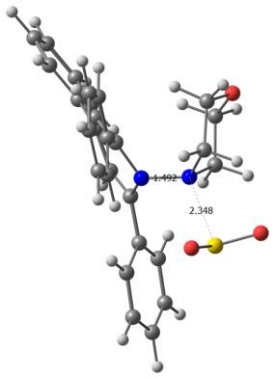


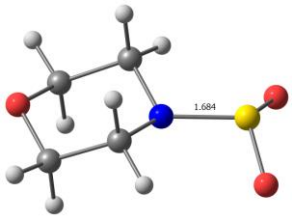
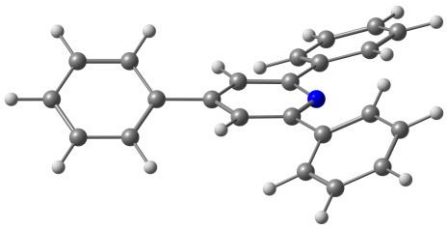
Abbildung 28: *Energie-Profil für die Reduktion des N-Morpholinopyridin-Kations, der homo- und heterolytischen Dissoziation des N-Morpholinopyridinium-Radikals, der Assoziative Reaktionsweg und die Formierung des*

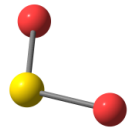
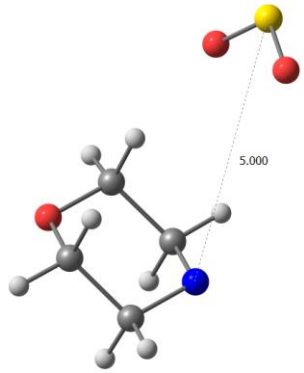
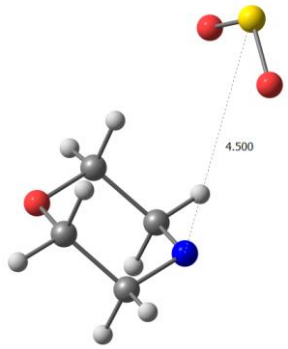
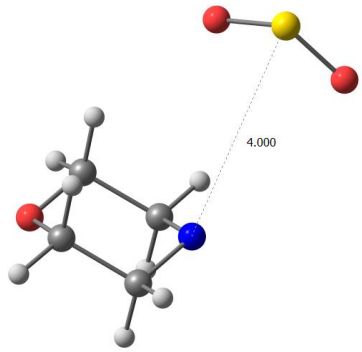
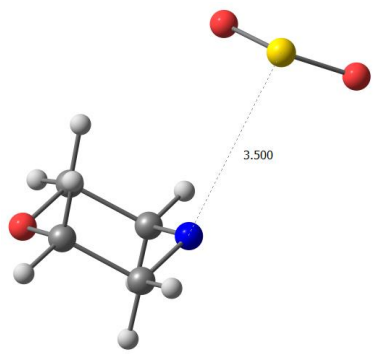
Sulfamoyl-Radikals. Alle Energien sind in kJ mol^{-1} angegeben. Die Spindichten sind in orange mit Isoflächen-Werten von 0,01/0,05 dargestellt. Hydrogen-Atome wurden nicht dargestellt.

Tabelle 12: *Kartesische Koordinaten der optimierten Geometrien.*

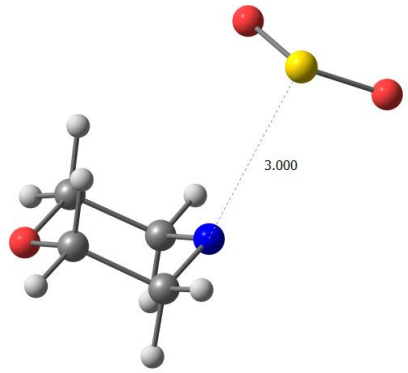
N-Morpholin-2,4,6-triphenylpyridin-Kation 	6	6.714130000	1.676760000	-1.174888000
	6	7.256382000	0.387734000	-1.152072000
	6	5.514420000	1.960830000	-0.564673000
	6	6.495597000	-0.607106000	-0.535233000
	7	4.797754000	0.949532000	0.020933000
	1	6.826158000	-1.633497000	-0.530253000
	6	5.256996000	-0.338953000	0.009084000
	1	7.257839000	2.499203000	-1.611487000
	6	8.563590000	0.093393000	-1.754252000
	6	9.031773000	0.843251000	-2.840787000
	6	9.362104000	-0.941178000	-1.249992000
	6	10.264985000	0.561505000	-3.410320000
	6	10.600423000	-1.211821000	-1.813975000
	6	11.054241000	-0.463530000	-2.896480000
	1	8.421495000	1.631244000	-3.258917000
	1	9.027974000	-1.518308000	-0.399174000
	1	10.608841000	1.139811000	-4.256932000
	1	11.212976000	-2.004195000	-1.406096000
	1	12.018459000	-0.678224000	-3.336959000
	6	4.997141000	3.346100000	-0.511711000
	6	4.960027000	4.050300000	0.693001000
	6	4.595122000	3.967181000	-1.692336000
	6	4.517693000	5.364472000	0.712535000
	6	4.136549000	5.280866000	-1.665332000
	6	4.097867000	5.979947000	-0.465187000
	1	5.280977000	3.571698000	1.607278000
	1	4.627036000	3.420144000	-2.624855000
	1	4.496872000	5.908361000	1.647074000
	1	3.812084000	5.753269000	-2.582470000
	1	3.745291000	7.002339000	-0.444809000
	6	4.419950000	-1.442395000	0.523685000
	6	3.258541000	-1.815330000	-0.152986000
	6	4.832693000	-2.161094000	1.646297000
	6	2.495268000	-2.877468000	0.314230000
	6	4.062475000	-3.218475000	2.112946000
	6	2.890533000	-3.573867000	1.451890000
	1	2.966745000	-1.293431000	-1.052233000
	1	5.740042000	-1.876930000	2.161393000
	1	1.596458000	-3.163581000	-0.214382000
	1	4.377448000	-3.762458000	2.992740000
	1	2.292380000	-4.397623000	1.816891000
	7	3.621593000	1.334858000	0.667031000
	6	3.427917000	0.945370000	2.057491000
	6	2.445068000	1.939405000	2.662558000
	8	1.229908000	1.973486000	1.916425000
	6	1.462143000	2.382779000	0.569167000
	6	2.406302000	1.420106000	-0.135665000
	1	4.381686000	0.999579000	2.579772000
	1	3.026097000	-0.065852000	2.159251000
	1	2.187350000	1.633125000	3.674311000
	1	2.889690000	2.939148000	2.688774000
	1	0.495727000	2.389652000	0.069666000
	1	1.882875000	3.393247000	0.558280000
	1	2.651476000	1.798757000	-1.125713000
	1	1.923392000	0.444255000	-0.241698000
N-Morpholin-2,4,6-triphenylpyridin-Radical 	6	2.020461000	-0.950223000	-1.050555000
	6	0.802090000	-1.354548000	-0.447027000
	6	2.949335000	-0.197997000	-0.393255000
	6	0.657249000	-1.016624000	0.921368000
	7	2.685956000	0.286096000	0.907995000
	1	-0.177958000	-1.396228000	1.489406000
	6	1.563871000	-0.238963000	1.584037000
	1	2.285679000	-1.318615000	-2.030575000
	6	-0.192665000	-2.137801000	-1.171141000
	6	-0.186644000	-2.197500000	-2.579464000
	6	-1.203285000	-2.857985000	-0.503063000
	6	-1.129830000	-2.938687000	-3.275557000
	6	-2.145822000	-3.596673000	-1.202536000
	6	-2.118752000	-3.645772000	-2.594917000
	1	0.552229000	-1.640232000	-3.137604000
	1	-1.244368000	-2.857399000	0.576633000
	1	-1.097967000	-2.957628000	-4.357357000

	1	-2.904194000	-4.142947000	-0.656459000
	1	-2.855155000	-4.222085000	-3.138555000
	6	4.277975000	0.066737000	-0.965948000
	6	5.433756000	-0.138113000	-0.201899000
	6	4.417710000	0.476286000	-2.296749000
	6	6.690885000	0.059252000	-0.753931000
	6	5.677571000	0.676598000	-2.847858000
	6	6.819250000	0.470340000	-2.079149000
	1	5.338405000	-0.461858000	0.825175000
	1	3.533215000	0.654693000	-2.893429000
	1	7.573274000	-0.110072000	-0.150850000
	1	5.766805000	1.002507000	-3.875775000
	1	7.800150000	0.629734000	-2.506538000
	6	1.448598000	0.078973000	3.012230000
	6	0.197754000	0.287236000	3.606621000
	6	2.590035000	0.155032000	3.822346000
	6	0.091203000	0.553546000	4.965920000
	6	2.482238000	0.419166000	5.179585000
	6	1.231965000	0.621779000	5.760587000
	1	-0.694860000	0.262966000	2.996300000
	1	3.562768000	-0.013134000	3.383159000
	1	-0.885095000	0.718407000	5.402732000
	1	3.376103000	0.462913000	5.788243000
	1	1.149191000	0.832744000	6.818411000
	7	2.792801000	1.698683000	1.128784000
	6	2.072235000	2.501086000	0.145746000
	6	1.954766000	3.917803000	0.685892000
	8	3.235930000	4.462846000	0.996918000
	6	3.918078000	3.651020000	1.953190000
	6	4.109695000	2.236998000	1.426818000
	1	1.075254000	2.081592000	0.009357000
	1	2.580235000	2.516536000	-0.828178000
	1	1.505806000	4.573128000	-0.058673000
	1	1.329714000	3.915232000	1.586076000
	1	4.882816000	4.122214000	2.132573000
	1	3.347227000	3.626733000	2.888354000
	1	4.588133000	1.621481000	2.185310000
	1	4.762625000	2.275091000	0.548070000
N-Morpholin-2,4,6-triphenylpyridin-Radical·SO_2 	6	2.153685000	-0.801118000	-1.035224000
	6	0.879783000	-0.970517000	-0.431850000
	6	3.195119000	-0.235742000	-0.361922000
	6	0.837459000	-0.773294000	0.962278000
	7	2.971132000	0.331063000	0.912451000
	1	0.002256000	-1.148227000	1.534416000
	6	1.876957000	-0.197319000	1.647489000
	1	2.349032000	-1.229378000	-2.008099000
	6	-0.270933000	-1.448834000	-1.197378000
	6	-0.325422000	-1.251525000	-2.588015000
	6	-1.362584000	-2.088593000	-0.584958000
	6	-1.420457000	-1.669285000	-3.330513000
	6	-2.454993000	-2.507904000	-1.329740000
	6	-2.493618000	-2.299953000	-2.706767000
	1	0.486624000	-0.741663000	-3.087327000
	1	-1.354592000	-2.275881000	0.479344000
	1	-1.439153000	-1.494208000	-4.398217000
	1	-3.279468000	-3.002864000	-0.833527000
	1	-3.349071000	-2.623166000	-3.284364000
	6	4.579166000	-0.256405000	-0.857260000
	6	5.605570000	-0.689998000	-0.009273000
	6	4.893569000	0.101119000	-2.171761000
	6	6.912417000	-0.767557000	-0.466717000
	6	6.205542000	0.034663000	-2.624632000
	6	7.218730000	-0.399847000	-1.774499000
	1	5.368119000	-0.969209000	1.007081000
	1	4.110665000	0.446389000	-2.834222000
	1	7.693476000	-1.111813000	0.198092000
	1	6.437569000	0.327247000	-3.640002000
	1	8.239640000	-0.451703000	-2.128353000
	6	1.993779000	-0.260041000	3.107465000
	6	0.860194000	-0.248078000	3.933320000
	6	3.256362000	-0.372065000	3.709590000
	6	0.986451000	-0.350793000	5.311054000
	6	3.377656000	-0.477298000	5.087307000
	6	2.244811000	-0.467234000	5.896907000
	1	-0.123191000	-0.137583000	3.497485000
	1	4.139236000	-0.367924000	3.088490000
	1	0.099965000	-0.329962000	5.930922000
	1	4.360535000	-0.567912000	5.530629000

	1	2.340652000	-0.543806000	6.971593000
	7	3.212070000	1.803004000	0.925930000
	6	2.727795000	2.507885000	-0.287666000
	6	1.229936000	2.758972000	-0.266929000
	8	0.870258000	3.526261000	0.878678000
	6	1.221525000	2.837862000	2.075497000
	6	2.714237000	2.517976000	2.117032000
	1	3.018565000	1.955424000	-1.173499000
	1	3.253290000	3.462017000	-0.295375000
	1	0.948973000	3.340654000	-1.142852000
	1	0.674105000	1.817067000	-0.278896000
	1	0.987741000	3.501780000	2.905802000
	1	0.612113000	1.938090000	2.168347000
	1	2.980216000	1.974413000	3.013997000
	1	3.261670000	3.460887000	2.122848000
	16	5.509041000	2.266025000	1.082638000
	8	5.724393000	1.677809000	2.400394000
	8	5.384467000	3.723568000	1.089662000
Morpholin-SO2-Radical 	7	3.824292000	1.362041000	1.544077000
	6	4.279530000	2.370033000	0.580198000
	6	3.190008000	3.433740000	0.485774000
	8	2.914215000	3.998850000	1.761566000
	6	2.467138000	3.006329000	2.677411000
	6	3.521004000	1.919395000	2.867184000
	1	4.431396000	1.901838000	-0.387800000
	1	5.213532000	2.826991000	0.917206000
	1	3.527510000	4.242644000	-0.158708000
	1	2.279038000	2.993334000	0.067082000
	1	2.284430000	3.504464000	3.627224000
	1	1.534587000	2.558961000	2.318260000
	1	3.137231000	1.133772000	3.511756000
	1	4.420180000	2.352380000	3.313051000
	16	4.501322000	-0.178484000	1.467205000
	8	4.586941000	-0.535951000	0.053326000
	8	3.726304000	-1.034417000	2.362296000
2,4,6-Triphenylpyridin 	6	1.890808000	-1.034731000	-1.223585000
	6	0.760158000	-1.443425000	-0.517324000
	6	2.829497000	-0.210215000	-0.602943000
	6	0.626140000	-1.000666000	0.797817000
	7	2.683301000	0.203142000	0.661112000
	1	-0.232672000	-1.297672000	1.378464000
	6	1.604465000	-0.177644000	1.356855000
	1	2.061267000	-1.388022000	-2.229064000
	6	-0.254214000	-2.324474000	-1.135591000
	6	-0.551159000	-2.221233000	-2.499141000
	6	-0.941578000	-3.274333000	-0.371440000
	6	-1.510972000	-3.039842000	-3.080764000
	6	-1.897471000	-4.096629000	-0.954522000
	6	-2.187459000	-3.981291000	-2.310877000
	1	-0.044854000	-1.481504000	-3.104009000
	1	-0.714497000	-3.383744000	0.680302000
	1	-1.734456000	-2.938294000	-4.134429000
	1	-2.412831000	-4.831364000	-0.350254000
	1	-2.934162000	-4.619876000	-2.763606000
	6	4.054936000	0.229694000	-1.312927000
	6	5.222629000	0.495398000	-0.590121000
	6	4.075488000	0.387447000	-2.702432000
	6	6.382404000	0.896423000	-1.239929000
	6	5.234052000	0.797035000	-3.351845000
	6	6.392650000	1.049934000	-2.623823000
	1	5.211453000	0.376292000	0.483657000
	1	3.178618000	0.212216000	-3.280434000
	1	7.280205000	1.086927000	-0.666725000
	1	5.229291000	0.924424000	-4.426298000
	1	7.294980000	1.366275000	-3.130041000
	6	1.502779000	0.311755000	2.755386000
	6	0.287406000	0.306258000	3.449501000
	6	2.642236000	0.790413000	3.412265000
	6	0.216171000	0.756270000	4.762146000
	6	2.571106000	1.239199000	4.724271000
	6	1.357722000	1.222451000	5.406753000
	1	-0.615869000	-0.036314000	2.964952000
	1	3.582809000	0.802887000	2.881763000
	1	-0.734017000	0.746676000	5.279536000
	1	3.464601000	1.600731000	5.216301000
	1	1.301970000	1.572004000	6.429088000

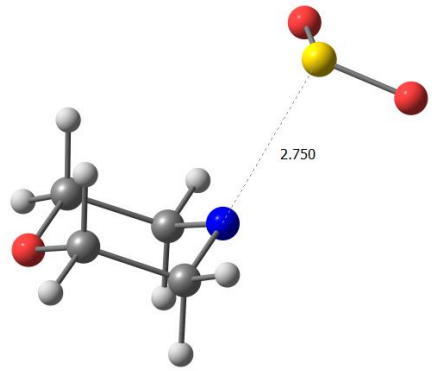
SO_2 	16	5.510650000	2.284091000	1.107952000
	8	5.724416000	1.664147000	2.391173000
	8	5.382834000	3.719164000	1.073570000
Addition von SO_2 an das Morpholin-Radical – S···N Abstand von 5.0 Å 	7	4.926640000	2.188741000	1.177633000
	6	4.727521000	3.562623000	0.802517000
	6	3.231081000	3.822579000	0.526389000
	8	2.452734000	3.497941000	1.665763000
	6	2.648143000	2.150598000	2.072602000
	6	4.142371000	1.879357000	2.345960000
	1	5.312062000	3.808534000	-0.084958000
	1	5.031287000	4.233712000	1.617903000
	1	3.070109000	4.878735000	0.318222000
	1	2.905059000	3.235196000	-0.338832000
	1	2.067982000	1.998274000	2.979724000
	1	2.281156000	1.472127000	1.297343000
	1	4.277695000	0.834242000	2.629277000
	1	4.455604000	2.507338000	3.191407000
	16	2.059979000	-1.837107000	1.935789000
	8	1.867137000	-1.010051000	3.101520000
	8	2.950290000	-1.346061000	0.906868000
Addition von SO_2 an das Morpholin-Radical – S···N Abstand von 4.5 Å 	7	4.828805000	2.052317000	1.239839000
	6	4.688962000	3.387620000	0.723805000
	6	3.198065000	3.718024000	0.511371000
	8	2.478577000	3.566123000	1.727085000
	6	2.604820000	2.256158000	2.263345000
	6	4.093643000	1.914140000	2.479012000
	1	5.226633000	3.488042000	-0.220306000
	1	5.090742000	4.123026000	1.435130000
	1	3.086535000	4.752688000	0.192480000
	1	2.779789000	3.060332000	-0.258970000
	1	2.073919000	2.229619000	3.212643000
	1	2.157072000	1.524631000	1.582473000
	1	4.179635000	0.893171000	2.861201000
	1	4.486449000	2.615077000	3.228221000
	16	2.205136000	-1.593993000	1.505893000
	8	1.889939000	-1.109363000	2.819545000
	8	3.338128000	-1.000834000	0.842359000
Addition von SO_2 an das Morpholin-Radical – S···N Abstand von 4.0 Å 	7	4.540018000	1.897131000	1.179057000
	6	4.600816000	3.227430000	0.634781000
	6	3.178262000	3.819345000	0.569724000
	8	2.588416000	3.828699000	1.861324000
	6	2.538398000	2.523268000	2.420437000
	6	3.957123000	1.920477000	2.494526000
	1	5.036846000	3.210382000	-0.364752000
	1	5.204784000	3.884240000	1.274805000
	1	3.215168000	4.849462000	0.220810000
	1	2.564603000	3.229027000	-0.119163000
	1	2.116317000	2.611820000	3.419697000
	1	1.894095000	1.877777000	1.814664000
	1	3.904710000	0.911265000	2.907702000
	1	4.545990000	2.553824000	3.171369000
	16	2.655212000	-1.630355000	1.113109000
	8	1.853248000	-0.901409000	2.062888000
	8	4.012841000	-1.935607000	1.484151000
Addition von SO_2 an das Morpholin-Radical – S···N Abstand von 3.5 Å 	7	4.454311000	1.808807000	1.353207000
	6	4.549011000	3.049371000	0.631780000
	6	3.152250000	3.697359000	0.535643000
	8	2.612331000	3.903225000	1.832414000
	6	2.532021000	2.688836000	2.563328000
	6	3.923558000	2.030186000	2.670731000
	1	4.942405000	2.878124000	-0.370698000
	1	5.207013000	3.754452000	1.156951000
	1	3.224061000	4.670826000	0.054606000
	1	2.488090000	3.054233000	-0.051350000
	1	2.156506000	2.931325000	3.555403000
	1	1.836376000	1.999740000	2.073565000
	1	3.838122000	1.086058000	3.210516000
	1	4.570963000	2.708447000	3.242053000
	16	2.923771000	-1.283224000	0.764317000
	8	1.960552000	-0.975969000	1.792707000
	8	4.035507000	-2.125019000	1.129955000

Addition von SO_2 an das Morpholin-Radical – S···N
Abstand von 3.0 Å



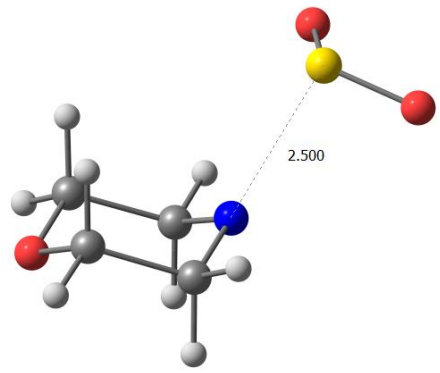
7	4.333654000	1.686049000	1.459733000
6	4.494534000	2.843962000	0.630971000
6	3.136373000	3.575636000	0.522862000
8	2.666247000	3.924107000	1.814674000
6	2.519172000	2.781019000	2.640592000
6	3.865085000	2.029482000	2.765297000
1	4.837556000	2.559175000	-0.363922000
1	5.212985000	3.546438000	1.072198000
1	3.260077000	4.496757000	-0.042642000
1	2.408056000	2.933362000	0.017389000
1	2.194726000	3.124646000	3.620541000
1	1.763320000	2.107764000	2.224354000
1	3.718597000	1.127521000	3.361375000
1	4.576090000	2.691418000	3.275171000
16	3.105151000	-0.919386000	0.621590000
8	2.073591000	-0.868224000	1.627005000
8	4.241634000	-1.762949000	0.897940000

Addition von SO_2 an das Morpholin-Radical – S···N
Abstand von 2.75 Å



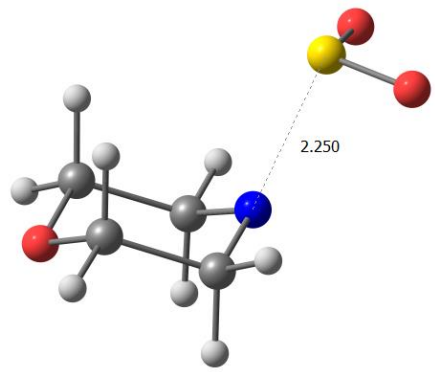
7	4.151175000	1.591668000	1.527195000
6	4.439280000	2.678284000	0.641106000
6	3.176852000	3.563019000	0.511115000
8	2.761854000	4.013153000	1.789646000
6	2.477717000	2.930564000	2.659334000
6	3.727561000	2.032614000	2.820083000
1	4.728364000	2.303149000	-0.340653000
1	5.247609000	3.302264000	1.042036000
1	3.401186000	4.441703000	-0.089557000
1	2.376726000	2.989034000	0.033251000
1	2.196805000	3.348593000	3.623465000
1	1.647487000	2.335763000	2.265594000
1	3.485382000	1.176563000	3.451243000
1	4.511533000	2.629125000	3.302746000
16	3.123001000	-0.812205000	0.674698000
8	2.602179000	-1.191670000	1.971496000
8	4.352139000	-1.454845000	0.262329000

Addition von SO_2 an das Morpholin-Radical – S···N
Abstand von 2.5 Å



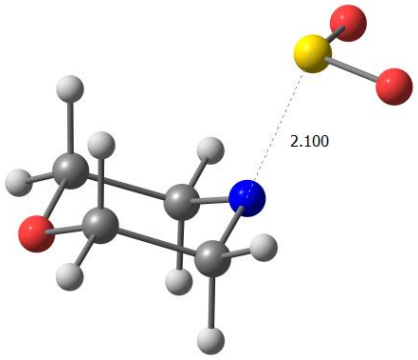
7	4.093766000	1.543832000	1.524860000
6	4.409337000	2.605318000	0.622931000
6	3.177232000	3.538649000	0.509170000
8	2.802111000	4.003891000	1.792497000
6	2.476020000	2.937878000	2.665282000
6	3.690717000	1.986757000	2.819693000
1	4.665968000	2.208153000	-0.358993000
1	5.247429000	3.198936000	1.005816000
1	3.428916000	4.406121000	-0.096380000
1	2.349862000	2.994214000	0.043939000
1	2.222801000	3.367746000	3.631571000
1	1.619624000	2.376901000	2.279212000
1	3.415898000	1.133805000	3.441340000
1	4.499629000	2.547403000	3.302215000
16	3.192712000	-0.638057000	0.701781000
8	2.677506000	-1.083963000	1.984843000
8	4.437322000	-1.250810000	0.275349000

Addition von SO_2 an das Morpholi*n*-Radical – S···N
Abstand von 2.25 Å



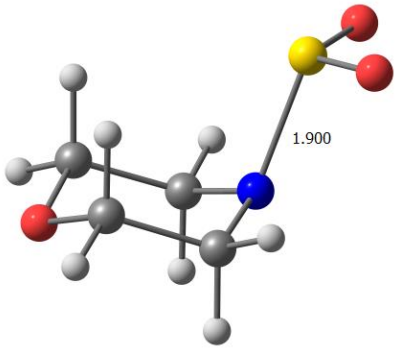
7	4.114770000	1.500736000	1.611695000
6	4.438629000	2.514132000	0.661631000
6	3.199637000	3.436388000	0.479759000
8	2.794023000	3.948755000	1.732447000
6	2.448690000	2.924182000	2.641582000
6	3.672237000	1.992513000	2.874797000
1	4.714656000	2.067018000	-0.292651000
1	5.264271000	3.129095000	1.033535000
1	3.465227000	4.279022000	-0.153646000
1	2.390146000	2.865088000	0.016693000
1	2.166661000	3.393782000	3.580641000
1	1.611102000	2.334192000	2.258423000
1	3.392676000	1.164768000	3.525603000
1	4.461539000	2.586818000	3.345660000
16	3.102334000	-0.356426000	0.844610000
8	3.066959000	-1.098332000	2.099553000
8	4.103294000	-0.804955000	-0.115204000

Addition von SO_2 an das Morpholin-Radical – S···N
Abstand von 2.1 Å



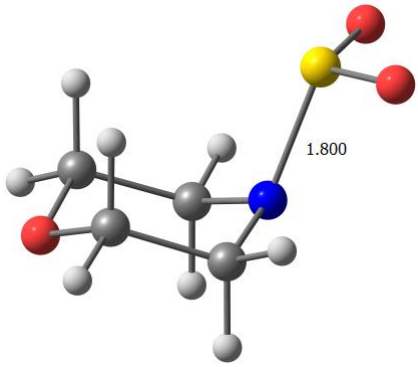
7	4.107132000	1.470932000	1.623884000
6	4.430088000	2.473078000	0.658876000
6	3.199194000	3.407027000	0.472737000
8	2.806635000	3.934099000	1.722151000
6	2.445907000	2.925162000	2.641081000
6	3.654715000	1.974576000	2.880834000
1	4.700936000	2.011586000	-0.289277000
1	5.260388000	3.081556000	1.027264000
1	3.470654000	4.240458000	-0.169879000
1	2.382794000	2.837402000	0.019724000
1	2.175620000	3.408422000	3.576417000
1	1.599208000	2.343647000	2.265489000
1	3.365428000	1.153023000	3.533969000
1	4.452664000	2.560211000	3.345559000
16	3.134639000	-0.236472000	0.882918000
8	3.125969000	-1.058555000	2.091992000
8	4.094879000	-0.649375000	-0.138612000

Addition von SO_2 an das Morpholin-Radical – S···N
Absatnd von 1.9 Å



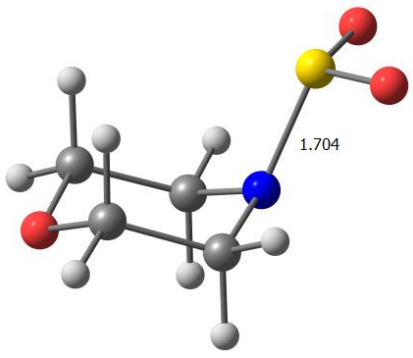
7	4.166038000	1.425162000	1.662410000
6	4.431599000	2.439761000	0.660463000
6	3.219097000	3.360852000	0.455823000
8	2.793764000	3.909725000	1.691668000
6	2.439315000	2.906069000	2.627535000
6	3.626056000	1.967356000	2.896283000
1	4.724006000	1.965124000	-0.272897000
1	5.268396000	3.035039000	1.035425000
1	3.485837000	4.191293000	-0.193307000
1	2.405590000	2.787205000	-0.002711000
1	2.145509000	3.409458000	3.545569000
1	1.595380000	2.317665000	2.249421000
1	3.336180000	1.155118000	3.559258000
1	4.430903000	2.539171000	3.365129000
16	3.191854000	-0.071152000	1.012788000
8	3.285245000	-1.050625000	2.092476000
8	3.862080000	-0.410446000	-0.240205000

Addition von SO_2 an das Morpholin-Radical – S···N
Abstand von 1.8 Å



7	4.153092000	1.403246000	1.644035000
6	4.421364000	2.437037000	0.645810000
6	3.213592000	3.355978000	0.455986000
8	2.792350000	3.903561000	1.697039000
6	2.444243000	2.895030000	2.634369000
6	3.622378000	1.952766000	2.890863000
1	4.711867000	1.971407000	-0.291972000
1	5.264540000	3.016485000	1.027849000
1	3.471255000	4.189927000	-0.192675000
1	2.394451000	2.785320000	0.001613000
1	2.157817000	3.398847000	3.554816000
1	1.591135000	2.315566000	2.261123000
1	3.337764000	1.142479000	3.557214000
1	4.441929000	2.512529000	3.346812000
16	3.246159000	-0.015563000	1.008067000
8	3.188539000	-0.972801000	2.109253000
8	3.954373000	-0.415037000	-0.205073000

Addition von SO_2 an das Morpholin-Radical – S···N
Absatnd von 1.7038 Å

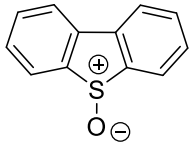


7	4.104693000	1.381047000	1.619386000
6	4.401569000	2.425335000	0.629707000
6	3.213638000	3.366739000	0.457451000
8	2.809806000	3.913276000	1.706969000
6	2.444324000	2.901510000	2.637144000
6	3.601057000	1.936645000	2.883182000
1	4.679644000	1.964459000	-0.313433000
1	5.259287000	2.975949000	1.019382000
1	3.483229000	4.201875000	-0.185103000
1	2.378503000	2.819379000	0.003168000
1	2.169543000	3.403450000	3.562360000
1	1.577091000	2.345186000	2.260881000
1	3.304980000	1.128919000	3.546461000
1	4.439651000	2.471719000	3.331944000
16	3.303805000	-0.002494000	1.030041000
8	3.226387000	-0.949926000	2.139314000
8	4.009642000	-0.406290000	-0.183727000

14.3 Arbeitsvorschriften und experimientelle Daten zur Photoredox-katalytischen 3-Komponenten-Reaktion von β-Keto-Sulfonsäureamiden aus *S*-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroboraten, DABCO·2SO_2 und Silylenolethern

14.3.1 *S*-Aminothiopheniumtetrafluoroborate **261a–261j**

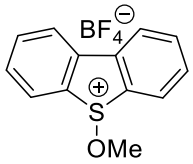
Dibenzo[*b,d*]thiophen-5-oxid 263



In einem 100 mL Rundkolben mit Rührfisch wurden 1,84 g (10,0 mmol 1,0 Äquiv.) Dibenzothiophen **262** wurden in 25 mL Dichlormethan gelöst. Der Lösung wurden 10 mL Trifluoressigsäure zugegeben. Anschließend wurde langsam 1,4 mL (11,0 mmol, 1,1 Äquiv. 30 %ige wässrige Lösung) Wasserstoffperoxid zugetropft. Der Umsatz des Dibenzothiophens wurde mittels Dünnschichtchromatographie (*n*-Hexan:EtOAc = 7:3) kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktionsmischung auf 0°C heruntergekühlt und mit wässriger Natriumhydrogencarbonat auf pH 7 eingestellt. Die zwei Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und bis zur Trockenen eingeengt. Das gewünschte Oxidationsprodukt wurde mit 1,92 g (9,6 mmol, 96 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Der Reinheitsgrad des so erhaltenen Dibenzo[*b,d*]thiophen-5-oxids **263** war ausreichend groß und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

^{1}H NMR (*400 MHz, MeOD*) δ = 8.04 – 8.01 (m,41H), 7.71 (d, *J*=1.1, 2H), 7.59 (td, *J*=7.6, 1.1, 2H).

5-Methoxy-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat 264



Unter Stickstoff-Atmosphäre in einem Flammen-getrockneten 100 mL Schlenkkolben mit Rührfisch wurden 1 g (5,00 mmol, 1,0 Äquiv.) Dibenzo[*b,d*]thiophen-5-oxid **263** in 25 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt. 740 mg (5,00 mmol, 1,0 Äquiv.) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat wurden zuegegben und für 1,5 h bei RT gerführt. Das Lösungmittel wurde reduziert und mit 20 mL Diethylether ausgefällt. Der hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert und unter reduzierten Druck getrocknet. Das gewünschte methylierte Produkte konnte in 1,22 g (4,05 mmol, 81 % d. theo. Ausbeute) erhalten werden. Der Reinheitsgrad des so erhaltenen 5-Methoxy-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborats **264** war ausreichend groß und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

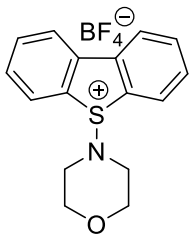
^{1}H NMR (*400 MHz, MeOD*) δ = 8.37 (dt, *J*=7.9, 0.8, 2H), 8.26 (dt, *J*=7.8, 0.8, 2H), 8.00 (td, *J*=7.7, 1.1, 2H), 7.80 (td, *J*=7.7, 1.1, 2H), 3.39 (d, *J*=34.5, 3H).

S-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroborat 261a–261j

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 4)

Bei −31°C wurde (1,0 Äquiv.) 5-Methoxy-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **264** in Methanol (0,33 *M*) vorgelegt. Nach Zugabe von (1,1 Äquiv.) des entsprechenden Amins wurde weitere 45 min bei gegebener Temperatur gerührt. Durch Zugabe von 15 mL Diethylether. Der Niederschlag wurde abflitriert, getrocknet und *via* ^{1}H-NMR und ESI-MS charakterisiert. Der Reinheitsgrad aller so erhaltenen *S*-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroborate war ausreichend groß und die *S*-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroborat wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat 261a



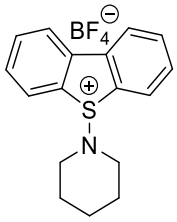
Synthetisiert gemäß **AAV 4** aus 5-Methoxy-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **264** (1,51 g, 5,00 mmol, 1,0 Äquiv.), Morpholin **41a** (0,47 mL, 5,50 mmol, 1,1 Äquiv.) und 15 mL Methanol.

Farbloser Feststoff (1,53 g, 4,28 mmol, 86 % d. theo. Ausbeute).

^{1}H NMR (*400 MHz, MeOD*) δ = 8.31 – 8.27 (m, 4H), 7.96 (td, *J*=7.7, 1.1, 2H), 7.80 (td, *J*=7.7, 1.1, 2H), 3.75 – 3.68 (m, 4H), 3.10 – 3.03 (m, 4H).

MS (ESI^{+} MS) m/z ber. $C_{16}H_{16}NOS^{+}$ für 270,1 $[M]^{+}$, gefund. 270,2 $[M]^{+}$.

5-(Piperidin-1-yl)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat 261b



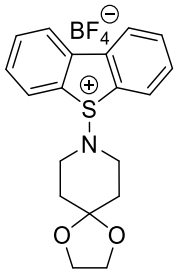
Synthetisiert gemäß **AAV 4** aus 5-Methoxy-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **264** (1,51 g, 5,00 mmol, 1,0 Äquiv.), Piperidin **41b** (0,54 mL, 5,50 mmol, 1,1 Äquiv.) und 15 mL Methanol.

Farbloser Feststoff (0,96 g, 2,70 mmol, 54 % d. theo. Ausbeute).

^{1}H NMR (*400 MHz, MeOD*) δ = 8.26 (dd, *J*=10.6, 7.8, 4H), 7.95 (td, *J*=7.6, 1.1, 2H), 7.78 (td, *J*=7.7, 1.1, 2H), 3.07 (t, *J*=5.4, 4H), 1.67 (m, 4H), 1.56 (m, 2H).

MS (ESI^{+} MS) m/z ber. $C_{29}H_{29}N_{2}^{+}$ für 268,1 $[M]^{+}$, gefund. 268,2 $[M]^{+}$.

5-(1,4-Dioxa-8-azaspiro[4.5]decan-8-yl)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-ium 261c



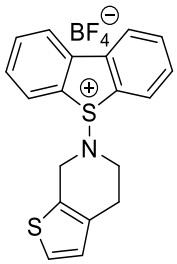
Synthetisiert gemäß **AAV 4** aus 5-Methoxy-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **264** (1,51 g, 5,00 mmol, 1,0 Äquiv.), 1,4-Dioxa-8-azaspiro[4.5]decan **41c** (0,70 mL, 5,50 mmol, 1,1 Äquiv.) und 15 mL Methanol.

Farbloser Feststoff (1,45 g, 3,51 mmol, 70 % d. theo. Ausbeute).

^{1}H NMR (*400 MHz, MeOD*) δ 8.30 – 8.24 (m, 4H), 7.95 (td, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 2H), 7.82 – 7.76 (m, 2H), 3.91 (s, 4H), 3.23 – 3.15 (m, 4H), 1.81 – 1.75 (m, 4H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{19}H_{20}NO_2S^+$ für 326,1 $[M]^+$, gefund. 326,3 $[M]^+$.

5-(4,7-Dihydrothieno[2,3-*c*]pyridin-6(5*H*)-yl)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat 261d



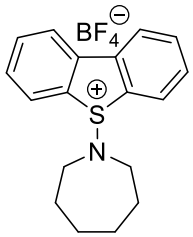
Synthetisiert gemäß **AAV 4** aus 5-Methoxy-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **264** (1,51 g, 5,00 mmol, 1,0 Äquiv.), 4,5,6,7-Tetrahydrothieno[2,3-*c*]pyridin Hydrochlorid (966 mg, 5,50 mmol, 1,1 Äquiv.) und 15 mL Methanol. 4,5,6,7-Tetrahydrothieno[2,3-*c*]pyridin Hydrochlorid wurde vor dem Verwenden mit Kalimhydrocarbonat (551 mg, 5,5 mmol) inb 1 mL Methanol 5 min bei RT gerührt.

Farbloser Feststoff (0,98 g, 2,4 mmol, 48 % d. theo. Ausbeute).

^{1}H NMR (*400 MHz, MeOD*) δ = 8.28 (dt, *J*=8.0, 0.7, 2H), 8.12 (dt, *J*=8.0, 0.7, 2H), 7.93 (td, *J*=7.7, 1.1, 2H), 7.71 (td, *J*=7.7, 1.1, 2H), 7.21 (d, *J*=5.2, 1H), 6.61 (d, *J*=5.2, 1H), 4.10 (brs, 2H), 3.72 (t, *J*=5.9, 2H), 3.00 (t, *J*=6.0, 2H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{29}H_{29}N_2^+$ für 322,1 $[M]^+$, gefund. 322,3 $[M]^+$.

5-(Azepan-1-yl)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat 261e

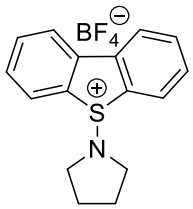


Synthetisiert gemäß **AAV 4** aus 5-Methoxy-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **264** (1,51 g, 5,00 mmol, 1,0 Äquiv.), Azepan **41e** (0,62 mL, 5,50 mmol, 1,1 Äquiv.) und 15 mL Methanol.

^{1}H NMR (*400 MHz, MeOD*) δ = 8.25 (m, 4H), 7.93 (td, *J*=7.7, 1.1, 2H), 7.78 (td, *J*=7.7, 1.1, 2H), 3.28 (brs, 2H), 1.74 (brs, 4H), 1.61 (m, 4H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{29}H_{29}N_2^+$ für 282,1 $[M]^+$, gefund. 282,2 $[M]^+$.

5-(Pyrrolidin-1-yl)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat 261f



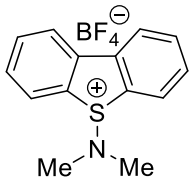
Synthetisiert gemäß **AAV 4** aus 5-Methoxy-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **264** (1,51 g, 5,00 mmol, 1,0 Äquiv.), Pyrrolidin **41f** (0,45 mL, 5,50 mmol, 1,1 Äquiv.) und 15 mL Methanol.

Farbloser Feststoff (1,21 g, 3,6 mmol, 71 % d. theo. Ausbeute).

^{1}H NMR (*400 MHz, MeOD*) δ = 8.29 – 8.20 (m, 4H), 7.93 (td, *J*=7.6, 1.1, 2H), 7.74 (td, *J*=7.7, 1.1, 2H), 3.27 – 3.17 (m, 4H), 1.96 – 1.87 (m, 4H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{29}H_{29}N_2^+$ für 254,1 $[M]^+$, gefund. 254,2 $[M]^+$.

5-(Dimethylamino)-*5H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat 261g



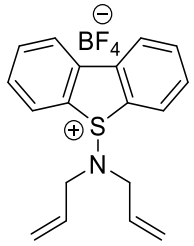
Synthetisiert gemäß **AAV 4** aus 5-Methoxy-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **264** (2,41 g, 8,00 mmol, 1,0 Äquiv.), Dimethylamin **41h** (1,6 mL einer 5,6 *M* Lösung in Methanol, 8,80 mmol, 1,1 Äquiv.) und 15 mL Methanol.

Farbloser Feststoff (2,13 g, 6,76 mmol, 84 % d. theo. Ausbeute).

^{1}H NMR (*400 MHz, MeOD*) δ = δ 8.26 (dd, *J* = 17.3, 7.8 Hz, 4H), 7.95 (td, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 2H), 7.78 (td, *J* = 7.8, 1.0 Hz, 2H), 2.81 (s, 6H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{14}H_{14}NS^+$ für 228,1 $[M]^+$, gefund. 228,1 $[M]^+$.

5-(Diallylamino)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat 261h



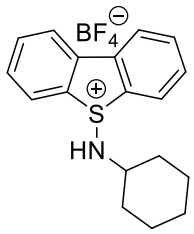
Synthetisiert gemäß **AAV 4** aus 5-Methoxy-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **264** (1,51 g, 5,00 mmol, 1,0 Äquiv.), Diallylamin **41i** (0,68 mL, 5,50 mmol, 1,1 Äquiv.) und 15 mL Methanol.

Farbloser Feststoff (1,10 g, 3,00 mmol, 60 % d. theo. Ausbeute).

^{1}H NMR (*400 MHz, MeOD*) δ = 8.29 – 8.20 (m, 4H), 7.94 (td, *J*=7.7, 1.1, 2H), 7.77 (td, *J*=7.7, 1.2, 2H), 5.90 – 5.77 (m, 2H), 5.33 – 5.25 (m, 4H), 3.79 – 3.71 (brs, 4H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{18}H_{18}NS^+$ für 280,1 $[M]^+$, gefund. 280,2 $[M]^+$.

5-(Cyclohexylamino)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat 261i



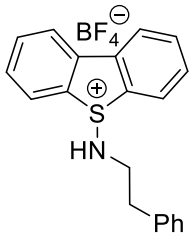
Synthetisiert gemäß **AAV 4** aus 5-Methoxy-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **264** (1,51 g, 5,00 mmol, 1,0 Äquiv.), Cyclohexylamin **41k** (0,63 mL, 5,50 mmol, 1,1 Äquiv.) und 15 mL Methanol.

Farbloser Feststoff (1,02 g, 2,76 mmol, 55 % d. theo. Ausbeute).

^{1}H NMR (*400 MHz, MeOD*) δ = 8.27 (dt, *J*=7.9, 0.7, 2H), 8.19 (dt, *J*=7.9, 0.7, 2H), 7.77 (td, *J*=7.7, 1.1, 2H), 2.73 (tt, *J*=10.6, 3.2, 1H), 1.69 – 1.01 (m, 10H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{29}H_{29}N_2^+$ für 282,1 $[M]^+$, gefund. 282,2 $[M]^+$.

5-(Phenethylamino)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat 261j



Synthetisiert gemäß **AAV 4** aus 5-Methoxy-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **264** (1,28 g, 4,2 mmol, 1,0 Äquiv.), Phenethylamin **41l** (0,8 mL, 4,60 mmol, 1,1 Äquiv.) und 15 mL Methanol.

Farbloser Feststoff (0,96 g, 2,45 mmol, 58 % d. theo. Ausbeute).

^{1}H NMR (*400 MHz, MeOD*) δ 8.23 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.89 (m, 4H), 7.67 (td, *J* = 7.9, 1.0 Hz, 2H), 7.27 – 7.21 (m, 3H), 7.00 – 6.95 (m, 2H), 2.75 (m, 2H), 2.65 (m, 2H).

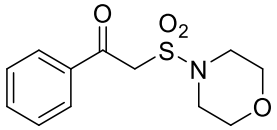
MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{20}H_{18}NS^+$ für 304,1 $[M]^+$, gefund. 304,2 $[M]^+$.

14.3.2 β-Keto-Sulfonsäureamide **236a**–**236u**

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV 5)

In einem 10 mLTitrierröhrchen mit Rührfisch wurden *N*-Pyridinium-Salz (0,25 mmol, 1,0 Äqiv.), DABCO·2SO_2 (0,25 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,5 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril vorgelegt. Anschließend wurde Silylenolether (0,75 mmol, 3 Äquiv.) zugegeben, das Reaktiongefäß mit einem Gummi-Septum verschlossen und 5 min Stickstoff mittels einer Druckausgleichs-Kanüle durch die Reaktions-Mischung geleitet. Diese Reaktions-Lösung wurde mit grünen LEDs (10W, 515–252 nm) für 16 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die entstande Reaktions-Mischung unter verminderten Durck eingeengt. Das Rohprodukt wurde direkt *via* Säulenchromatographie auf Silika-Gel (*n*-Hexan/EtOAc) aufgereinigt, um das analytisch-reine Produkt zu erhalten.

2-(Morpholinosulfonyl)-1-phenylethan-1-on 236a



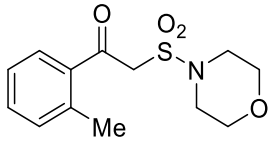
Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-Morpholino-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (0,19 mL, 97 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 19:1 → 7:3) wurde **236a** als farbloser Feststoff (73,4 mg, 91 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit dem isolierten Produkt **236a** aus Kapitel **15.1.5** überein.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 7:3) 0,21.

^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ 8.06 – 8.00 (m, 2H), 7.68 – 7.62 (m, 1H), 7.56 – 7.49 (m, 2H), 4.58 (s, 2H), 3.76 – 3.71 (m, 4H), 3.38 – 3.32 (m, 4H).

MS (ESI^+ MS) m/z ber. $C_{12}H_{15}NO_4S$ für 292,3 $[M+Na]^+$, gefiund. 292,1 $[M+Na]^+$.

2-(Morpholinosulfonyl)-1-(*o*-tolyl)ethan-1-on 236b



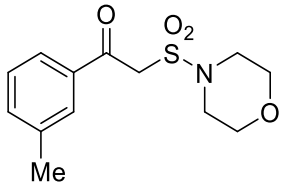
Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-Morpholino-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·$2SO_2$ (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-(*o*-tolyl)vinyl)oxy)silan **235b** (0,23 mL, 90 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236b** als farbloser Feststoff (39,8 mg, 47 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit dem isolierten Produkt **236b** aus Kapitel **15.1.5** überein.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 7:3) 0,30.

^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.85 (d, *J*=7.8, 1H), 7.50 – 7.42 (m, 1H), 7.39 – 7.26 (m, 2H), 4.52 (s, 2H), 3.77 – 3.71 (m, 4H), 2.55 (s, 3H).

MS (ESI^+ MS) m/z ber. $C_{13}H_{17}NO_4S$ für 306,1 $[M+Na]^+$, gefund. 306,2 $[M+Na]^+$.

2-(Morpholinosulfonyl)-1-(*m*-tolyl)ethan-1-on 236c



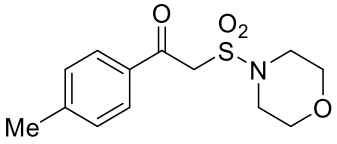
Synthetisiert nach **AAV 5** aus 15-Morpholino-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·$2SO_2$ (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-(*m*-tolyl)vinyl)oxy)silan **235c** (0,23 mL, 90 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236c** als farbloser Feststoff (78,7 mg, 93 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit dem isolierten Produkt **236c** aus Kapitel **15.1.5** überein.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 7:3) 0,37.

^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.85 – 7.79 (m, 2H), 7.43 (dt, *J*=15.8, 7.7, 2H), 4.57 (s, 2H), 3.73 (dd, *J*=5.9, 3.5, 4H), 3.37 (dd, *J*=5.8, 3.6, 4H), 2.44 (s, 3H).

MS (ESI^+ MS) m/z ber. $C_{13}H_{17}NO_4S$ für 306,1 $[M+Na]^+$, gefund. 306,2 $[M+Na]^+$.

2-(Morpholinosulfonyl)-1-(*p*-tolyl)ethan-1-on 236d



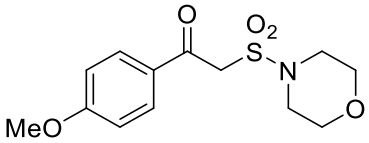
Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-Morpholino-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-(*p*-tolyl)vinyl)oxy)silan **35d** (0,26 mL, 80 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236d** als farbloser Feststoff (66,8 mg, 79 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit dem isolierten Produkt **236d** aus Kapitel **15.1.5** überein.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 7:3) 0,36.

^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.93 (d, *J*=8.3, 2H), 7.32 (d, *J*=8.0, 2H), 4.55 (s, 2H), 3.77 – 3.68 (m, 4H), 3.40 – 3.32 (m, 4H), 2.44 (s, 3H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{13}H_{17}NO_4S$ für 306,1 $[M+Na]^+$, gefund. 306,2 $[M+Na]^+$.

1-(4-Methoxyphenyl)-2-(morpholinosulfonyl)ethan-1-on 236e



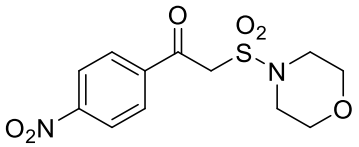
Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-Morpholino-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), ((1-(4-Methoxyphenyl)vinyl)oxy)trimethylsilan **235e** (0,26 mL, 80 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236e** als farbloser Feststoff (73,6 mg, 82 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[381]

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 7:3) 0,21.

^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.04 – 7.96 (m, 2H), 7.01 – 6.92 (m, 2H), 4.52 (s, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.74 – 3.67 (m, 4H), 3.37 – 3.30 (m, 4H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{13}H_{17}NO_5S$ für 322,1 $[M+Na]^+$, gefund. 322,2 $[M+Na]^+$.

2-(Morpholinosulfonyl)-1-(4-nitrophenyl)ethan-1-on 236f



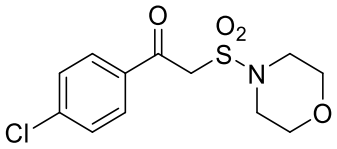
Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-Morpholino-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-(4-nitrophenyl)vinyl)oxy)silan **235f** (0,27 mL, 75 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236f** als farbloser Feststoff (57,7 mg, 71 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[381]

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 7:3) 0,16.

^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.39 – 8.33 (m, 2H), 8.25 – 8.18 (m, 2H), 4.60 (s, 2H), 3.78 – 3.73 (m, 4H), 3.38 – 3.34 (m, 4H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{12}H_{14}N_2O_6S$ für 314,1 $[M–H]^–$, gefund. 313,2 $[M–Na]^–$.

1-(4-Chlorphenyl)-2-(morpholinsulfonyl)ethan-1-on 236g



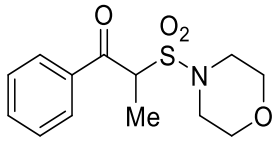
Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-Morpholino-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), ((1-(4-Chlorphenyl)vinyl)oxy)trimethylsilan **235g** (0,24 mL, 85 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236g** als farbloser Feststoff (75,7 mg, 83 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[381]

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 7:3) 0,33.

^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.02 – 7.94 (m, 2H), 7.54 – 7.46 (m, 2H), 4.54 (s, 2H), 3.77 – 3.70 (m, 4H), 3.39 – 3.32 (m, 4H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{12}H_{14}ClNO_4S$ für 326,0 $[M+Na]^+$, gefund. 326,2 $[M+Na]^+$.

2-(Morpholinsulfonyl)-1-phenylpropan-1-on 236h



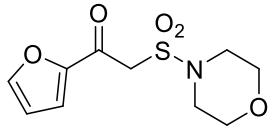
Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-Morpholino-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-phenylprop-1-en-1-yl)oxy)silan **235h** (0,27 mL, 75 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236h** als farbloser Feststoff (32,9 mg, 39 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[382]

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 7:3) 0,42.

^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.02 (d, *J*=7.5, 2H), 7.64 (t, *J*=7.4, 1H), 7.52 (t, *J*=7.7, 2H), 5.15 (q, *J*=6.9, 1H), 3.70 – 3.59 (m, 4H), 3.42 – 3.28 (m, 4H), 1.67 (d, *J*=6.9, 3H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{13}H_{17}NO_4S$ für 306,1 $[M+Na]^+$, gefund. 306,2 $[M+Na]^+$.+

1-(Furan-2-yl)-2-(morpholinosulfonyl)ethan-1-on 236i

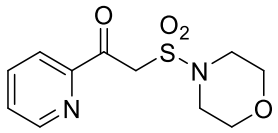


Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-Morpholino-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), ((1-(Furan-2-yl)vinyl)oxy)trimethylsilan **235i** (0,18 mL, 90 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236i** als farbloser Feststoff (68,9 mg, 89 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit dem isolierten Produkt **236i** aus Kapitel **15.1.5** überein.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 7:3) 0,12.

^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.72 – 7.66 (m, 1H), 7.39 (dd, *J*=3.6, 0.8, 1H), 6.62 (dd, *J*=3.7, 1.7, 1H), 4.43 (s, 2H), 3.75 – 3.68 (m, 4H), 3.38 – 3.31 (m, 4H).

2-(Morpholinosulfonyl)-1-(pyridin-2-yl)ethan-1-on 236j



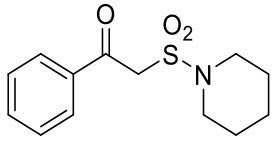
Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-Morpholino-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), 2-(1-((Trimethylsilyl)oxy)vinyl)pyridin **23j** (0,22 mL, 85 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236j** als farbloser Feststoff (53,8 mg, 66 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit dem isolierten Produkt **236j** aus Kapitel **15.1.5** überein.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 7:3) 0,12.

^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.75 – 8.73 (m, 1H), 8.12 (dd, *J*=7.9, 0.9, 1H), 7.90 (td, *J*=7.7, 1.7, 1H), 7.58 – 7.54 (m, 1H), 4.99 (s, 2H), 3.74 – 3.68 (m, 4H), 3.35 (dd, *J*=5.6, 3.9, 4H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{11}H_{14}N_2O_4S$ für 293,1 $[M+Na]^+$, gefund. 293,1 $[M+Na]^+$.

1-Phenyl-2-(piperidin-1-ylsulfonyl)ethan-1-on 236l



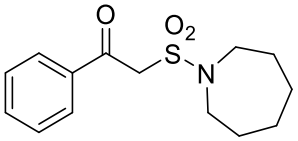
Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-(Piperidin-1-yl)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261b** (107 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (0,19 mL, 97 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 19:1 → 7:3) wurde **236l** als hellbrauner Feststoff (57,9 mg, 72 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit dem isolierten Produkt **236l** aus Kapitel **15.1.5** überein.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 9:1) 0,11.

^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.08 – 7.99 (m, 2H), 7.66 – 7.60 (m, 1H), 7.51 (dd, *J*=10.6, 4.8, 2H), 4.54 (s, 2H), 3.36 – 3.26 (m, 4H), 1.61 (dt, *J*=11.5, 5.1, 6H).

MS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{13}H_{17}NO_3S$ für 290,3 $[M+Na]^+$, gefund. 290,1 $[M+Na]^+$.

2-(Azepan-1-ylsulfonyl)-1-phenylethan-1-on 236n



Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-(Azepan-1-yl)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261e** (111 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (0,19 mL, 97 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 19:1 → 7:3) wurde **236n** als farbloser Feststoff (42,7 mg, 51 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 9:1) 0,17.

Smp. 59,8–62,2°C.

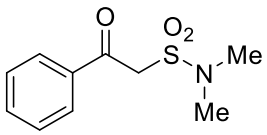
^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.08 – 8.01 (m, 2H), 7.67 – 7.61 (m, 1H), 7.51 (dd, *J*=10.6, 4.8, 2H), 4.58 (s, 2H), 3.37 – 3.29 (m, 4H), 1.71 (d, *J*=11.2, 4H), 1.65 – 1.58 (m, 4H).

^{13}C NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 189.8, 136.0, 134.5, 129.6, 129.0, 58.0, 49.3, 29.7, 26.9.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2927 (m), 2857 (w), 1678 (s), 1598 (m), 1462 (w), 1449 (m), 1412 (w), 1370 (w), 1319 (s), 1271 (s), 1228 (m), 1145 (s), 1129 (m), 1101 (m), 1047 (M9, 998 (m), 973 (m), 927 (m), 878 (m), 848 (m), 744 (s), 709 (m), 687 (s).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{14}H_{19}NO_3S$ für 281,1086 [M], gefund. 281,1089 [M].

***N*,*N*-Dimethyl-2-oxo-2-phenylethan-1-sulfonamid 236o**



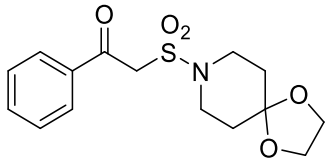
Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-(Dimethylamino)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261g** (95 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (0,19 mL, 97 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 19:1 → 7:3) wurde **236o** als hellorangenes Öl (45,3 mg, 66 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit dem isolierten Produkt **36o** aus Kapitel **15.1.5** überein.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 4:1) 0,16.

^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.07 – 8.02 (m, 2H), 7.67 – 7.61 (m, 1H), 7.52 (dd, *J*=8.3, 7.4, 2H), 4.58 (s, 2H), 2.93 (s, 6H).

MS (ESI^+ MS) m/z ber. $C_{10}H_{13}NO_3$ für 250,3 $[M+Na]^+$, gefund. 250,1 $[M+Na]^+$.

2-((1,4-Dioxa-8-azaspiro[4.5]decan-8-yl)sulfonyl)-1-phenylethan-1-on 236r



Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-(1,4-Dioxa-8-azaspiro[4.5]decan-8-yl)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261c** (124 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (0,19 mL, 97 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236r** als greulicher Feststoff (83,5 mg, 86 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 7:3) 0,23.

Smp. 122,7–125,8°C.

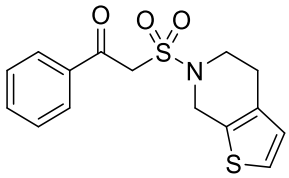
^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.03 (d, *J*=7.5, 2H), 7.64 (t, *J*=7.4, 1H), 7.51 (t, *J*=7.8, 2H), 4.56 (s, 2H), 3.97 (s, 4H), 3.51 – 3.43 (m, 4H), 1.81 – 1.73 (m, 4H).

^{13}C NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 189.1, 135.8, 134.4, 129.4, 128.9, 106.2, 64.5, 57.8, 44.6, 35.0.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 3065 (w), 2969 (w), 2884 (w), 2359 (w), 1677 (s), 1597 (w), 1579 (w), 1468 (w), 1449 (w), 1408 (w), 1372 (w), 1346 (m), 1327 (s), 1280 (s), 1224 (m), 1189 (w), 1160 (s), 1143 (m), 1118 (s), 1046 (s), 1007 (m), 968 (s), 939 (s), 899 (s), 846 (w), 805 (w), 779 (s), 748 (s) 719 (s), 685 (s), 659 (m).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{15}H_{19}NO_5S$ für 325,0984 $[M]^+$, gefund. 325,1003 $[M]^+$.

2-((4,7-Dihydrothieno[2,3-*c*]pyridin-6(5*H*)-yl)sulfonyl)-1-phenylethan-1-on 236s



Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-(4,7-dihydrothieno[2,3-*c*]pyridin-6(5*H*)-yl)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261d** (123 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (0,19 mL, 97 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 9:1 → 6:4) wurde **236s** als farbloser Feststoff (80,9 mg, 84 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 4:1) 0,32.

Smp. 90,4–91,3°C.

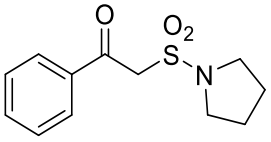
^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.07 – 7.98 (m, 2H), 7.68 – 7.60 (m, 1H), 7.56 – 7.46 (m, 2H), 7.14 (d, *J*=5.2, 1H), 6.74 (d, *J*=5.2, 1H), 4.64 (s, 2H), 4.49 (t, *J*=1.7, 2H), 3.66 (t, *J*=5.7, 2H), 2.97 – 2.88 (m, 2H).

^{13}C NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 189.3, 135.9, 134.6, 132.9, 130.7, 129.5, 129.1, 124.7, 123.8, 58.3, 46.0, 44.3, 25.7.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 3065 (w), 2912 (w), 2847 (w), 2360 (w), 1678 (s), 1597 (m), 1580 (m), 1449 (m), 1432 (m), 1404 (w), 1339 (s), 1322 (s), 1275 (s), 1239 (m), 1209 (m), 1186 (m), 1149 (s), 1082 (m), 1026 (m), 1008 (m), 986 (s), 939 (s), 894 (m), 831 (m), 783 (m), 765 (s), 744 (s), 703 (s), 684 (s); 653 (m).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{15}H_{15}NO_3S_2$ für 321,0493 [M], gefund. 321,0508 [M].

1-Phenyl-2-(pyrrolidin-1-ylsulfonyl)ethan-1-on 236t



Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-(Pyrrolidin-1-yl)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261f** (102 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (0,19 mL, 97 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 19:1 → 7:3) wurde **236t** als greulicher Feststoff (51,0 mg, 67 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[336]

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 9:1) 0,10.

Smp. 102,0–103,2°C.

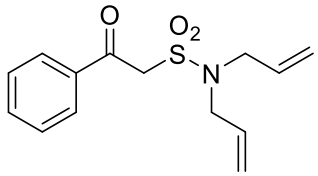
^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ 8.10 – 8.04 (m, 2H), 7.67 – 7.61 (m, 1H), 7.51 (dd, *J* = 10.7, 4.8 Hz, 2H), 4.61 (s, 2H), 3.43 – 3.34 (m, 4H), 2.00 – 1.91 (m, 4H).

^{13}C-NMR: ^{13}C NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 189.9, 136.0, 134.5, 129.6, 129.0, 57.1, 48.6, 26.0.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2984 (w), 2957 (w), 2897 (w), 2360 (w), 2342 (w) 1675 (s), 1597 (m), 1577 (w), 1512 (w), 1447 (m), 1422 (w), 1334 (s), 1279 (s), 1250 (m), 1226 (m), 1189 (m), 1141(s), 1103 (m), 1058 (m), 1014 (m), 995 (s), 965 (m), 896 (m), 849 (m), 747 (s), 735 (m), 676 (s).

MS (ESI^+ MS) m/z ber. $C_{12}H_{15}NO_3S$ für 276.1 $[M+Na]^+$, gefund. 276.1 $[M+Na]^+$.

***N*,*N*-Diallyl-2-oxo-2-phenylethan-1-sulfonamid 236u**



Synthetisiert nach **AAV 5** aus 5-(Diallylamino)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261h** (110 mg 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), Eosin Y (2,1 mg, 3,0 mmol·10^{-3}, 0,01 Äquiv.), Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silan **235a** (0,19 mL, 97 % Reinheit, 0,9 mmol, 3,0 Äquiv.) und 2 mL Acetonitril. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan:EtOAc, 19:1 → 7:3) wurde **236u** als farbloses Öl (64,6 mg, 77 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:EtOAc = 9:1) 0,23.

Smp. Öl

^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.03 (dt, *J*=8.5, 1.6, 2H), 7.66 – 7.61 (m, 1H), 7.54 – 7.48 (m, 2H), 5.83 (m, 2H), 5.29 – 5.25 (m, 2H), 5.24 – 5.21 (m, 2H), 4.61 (s, 2H), 3.87 (d, *J*=6.3, 4H).

^{13}C NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 189.4, 136.0, 134.5, 132.9, 129.5, 129.0, 119.4, 60.0, 50.2.

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{14}H_{17}NO_3S$ für 279,0929 $[M]^+$, gefund. 279,0928 $[M]^+$.

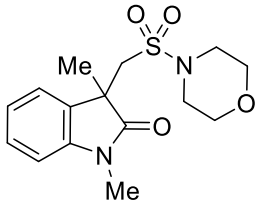
14.4 Arbeitsvorschriften und experimientelle Daten zur Photoredox-katalytischen 3-Komponenten-Reaktion von Oxindol-Sulfonsäureamiden aus *S*-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroboraten, DABCO·2SO_2 und aromatische Acrylamiden

14.4.1 Oxindol-Sulfonsäureamide **281aa–281bd**

Allgemeine Arbeitsvorschrift 6 (AAV 6)

In einem 10 mLTitrierröhrchen mit Rührfisch wurden *S*-Aminodibenzothiophenium-Salz (0,3 mmol, 1,0 Äqiv.), DABCO·2SO_2 (0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), das aromatische Acrylamid und 3 mL Ethylacetat vorgelegt. Anschließend wurde das Reaktiongefäß mit einem Gummi-Septum verschlossen und 5 min Stickstoff mittels einer Druckausgleichs-Kanüle durch die Reaktions-Mischung geleitet. Diese Reaktions-Lösung wurde mit weißen LEDs (10W, 4000–4500 K) für 16 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die entstande Reaktions-Mischung unter verminderten Durck eingeengt. Das Rohprodukt wurde direkt *via* Säulenchromatographie auf Silika-Gel (*n*-Hexan/Aceton) aufgereinigt, um das analytisch-reine Produkt zu erhalten.

1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-on 281aa



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid **280a** (78,9 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 9:1 → 6:4) wurde **281aa** als farbloser Feststoff (65,8 mg, 68 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[334]

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,16.

Smp. 142,9–1145,2°C.

^{1}H-NMR (*600 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.40 (dd, *J* = 7.5, 0.6 Hz, 1H), 7.33 (td, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 1H), 7.12 (td, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 1H), 6.89 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 3.64 (t, *J* = 4.7 Hz, 4H), 3.58 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 3.41 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 3.26 (s, 3H), 3.10 – 3.02 (m, 4H), 1.44 (s, 3H).

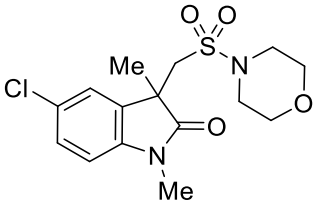
^{13}C-NMR (*151 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.3, 143.2, 130.5, 128.9, 124.4, 122.8, 108.7, 66.6, 54.9, 45.8, 45.6, 26.8, 25.2.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2985 (w), 2934 (w), 2880 (w), 2857 (w), 1703 (s), 1665 (w), 1615 (m), 1495 (m), 1472 (m), 1445 (m), 1424 (w), 1404 (w), 1379 (m), 1350 (s), 1334 (m), 1312 (m), 1301

(m), 1263 (m), 1245 (m), 1217 (m), 1164 (s), 1123 (m), 1106 (s), 1071 (s), 1021 (m), 948 (s), 925 (m), 874 (w), 848 (m), 788 (m), 760 (s), 749 (s), 714 (m), 698 (m), 620 (m).

MS (TOF MS) m/z ber. $C_{15}H_{20}N_2O_4S$ für 324,1144 [M], gefund. 324,1136 [M].

5-Chlor-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-on 281ab



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-(4-Chlorphenyl)-*N*-methylmethacrylamid **280b** (94,4 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281ab** als hellgelber Feststoff (39,8 mg, 37 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,27.

Smp. 202,7–205,3 °C.

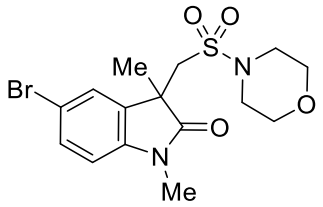
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.37 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.29 (dd, *J* = 8.3, 2.1 Hz, 1H), 6.80 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 3.66 (t, *J* = 4.7 Hz, 4H), 3.56 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 3.38 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 3.23 (s, 3H), 3.12 – 3.05 (m, 4H), 1.43 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 177.86, 141.85, 132.17, 128.85, 128.18, 124.94, 109.57, 66.50, 54.60, 45.95, 45.61, 26.89, 25.05.

IR (ATR, ν in cm^{-1}) 2989 (w), 2917 (w), 2862 (w), 1706 (s), 1665 (w), 1614 (w), 1489 (m), 1463 (m), 1452 (m), 1407 (w), 1375 (m), 1364 (m), 1349 (m), 1334 (m), 1304 (m), 1365 (m), 1245 (m), 120 (m), 1162 (s), 1144 (m), 1126 (m), 1106 (m), 1075 (m), 1021 (m), 951 (m), 924 (m), 873 (m) 849 (w), 819 (m), 778 (m), 758 (m), 737 (w), 713 (m), 661 (m), 623 (m).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{15}H_{19}ClN_2O_4S$ für 358,0754 [M], gefund. 358,0754 $[M+Na]^+$.

5-Brom-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-on 281ac



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-(4-Bromphenyl)-*N*-methylmethacrylamid **280c** (114 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281ac** als gelblicher Feststoff (34,1 mg, 28 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,27.

Smp. 203,1–205,5°C.

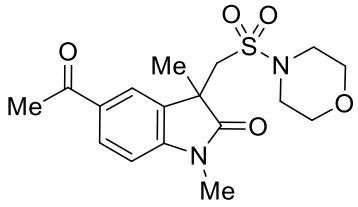
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.50 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 8.3, 2.0 Hz, 1H), 6.76 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 3.66 (t, *J* = 4.7 Hz, 4H), 3.56 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 3.38 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 3.23 (s, 3H), 3.13 – 3.04 (m, 4H), 1.43 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 177.8, 142.4, 132.5, 131.8, 127.7, 115.4, 110.1, 66.5, 54.7, 45.9, 45.6, 26.9, 25.1.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2971 (w), 2921 (w), 2852 (w), 1703 (s), 1607 (m), 1487 (m), 1449 (m), 1429 (m), 1402 (w), 1379 (m), 1361 (m), 1339 (m), 1326 (m), 1301 (m), 1246 (m), 1230 (m), 1168 (s), 1146 (m), 1111 (s), 1073 (m), 1056 (m), 1024 (m), 951 (s), 920 (w), 848 (w), 810 (s), 780 (m), 757 (s), 717 (s), 705 (m), 651 (w), 623 (w), 607 (w).

MS (TOF MS) m/z ber. $C_{15}H_{19}BrN_2O_4S$ für 402,0249 [M], gefund. 402,0261 [M].

5-Acetyl-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-on 281ad



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-(4-Acetylphenyl)-*N*-methylmethacrylamid **280d** (0,09 mL, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 9:1 → 6:4) wurde **281ad** als Öl (20,1 mg, 18 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,13

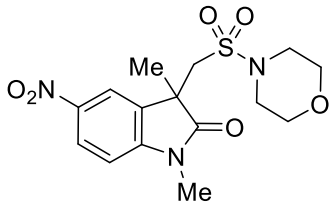
Smp. Öl

^{1}H NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.01 – 7.94 (m, 2H), 6.93 (d, *J*=8.2, 1H), 3.68 – 3.56 (m, 5H), 3.49 – 3.41 (m, 1H), 3.28 (s, 3H), 3.16 – 3.00 (m, 4H), 2.59 (s, 3H), 1.45 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 196.9, 178.7, 147.6, 132.3, 130.8, 130.7, 124.3, 108.1, 66.5, 54.6, 45.6, 45.5, 27.0, 26.6, 25.1.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2979 (w), 2922 (w), 2856 (w),1722 (s), 1671 (m), 1611 (m), 1599 (m), 1501 (w), 145 (m), 1445 (m), 1402 (w), 1372 (m), 1352 (m), 1341 (m), 1326 (m), 1306 (w), 1276 (m), 1248 (s), 1216 (m), 1164 (s), 1105 (s), 1075 (m), 109 (m), 1019 (w), 952 (s), 909 (w), 846 (w), 820 (m), 780 (m), 760 (w), 713 (m), 640 (m), 612 (w), 575 (m), 559 (m), 533 (m).

1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-5-nitroindolin-2-on 281ae



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-(4-Nitrophenyl)-*N*-methylmethacrylamid **280e** (99,1 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 9:1 → 6:4) wurde **281ae** als hellgelber Feststoff (38,3 mg, 35 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,20.

Smp. 216,5–222,6°C.

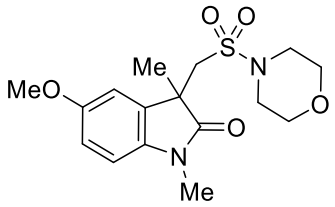
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.31 (dd, *J* = 8.6, 2.3 Hz, 1H), 8.26 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 3.67 (t, *J* = 4.7 Hz, 4H), 3.63 (d, *J* = 14.0 Hz, 1H), 3.45 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 3.31 (s, 3H), 3.16 – 3.08 (m, 4H), 1.48 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.5, 149.0, 143.6, 131.3, 126.2, 120.3, 108.3, 66.4, 54.3, 45.6, 31.1, 27.2, 25.0.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2979(w), 2919 (w), 2849 (w), 1725 (s), 1614 (s), 1517 (m), 1499 (m), 1469 (m), 1450 (m), 1404 (w), 1373 (m), 1332 (s), 1304 (s), 1289 (s), 1256 (m), 1227 (m), 1165 (s), 1131 (m), 1107 (s), 1079 (m), 1046 (s), 1021 (m) 956 (s), 895 (m), 831 (m), 793 (w), 778 (m), 753 (s), 733 (m), 713 (m), 658 (w), 624 (w).

MS (TOF MS) m/z ber. $C_{15}H_{19}N_3O_6S$ für 369,0995 [M], gefund. 369,0998 [M].

5-Methoxy-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-on 281af



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-(4-Methoxyphenyl)-*N*-methylmethacrylamid **280f** (0,09 mL, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 9:1 → 6:4) wurde **281af** als farbloser Feststoff (73,7 mg, 69 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,19.

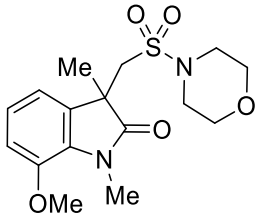
Smp. 199,2–205,3°C.

^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.03 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.83 (dd, *J* = 8.5, 2.5 Hz, 1H), 6.77 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.63 (t, *J* = 4.7 Hz, 4H), 3.53 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 3.38 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 3.21 (s, 3H), 3.10 – 3.01 (m, 4H), 1.42 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 177.9, 156.1, 136.6, 131.8, 113.1, 112.0, 108.8, 66.5, 55.9, 54.7, 46.2, 45.6, 26.8, 25.1.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2978 (w), 2922 (w), 2856 (w), 1722 (s), 1671 (m), 1611 (s), 1599 (s), 1500 (m), 1454 (m), 1444 (m), 1369 (m), 1354 (s), 1339 (s), 1326 (m),1276 (m), 1247 (s), 1216 (m), 1164 (s), 1105 (s), 1074 (m), 1048 (m), 1021 (m), 953 (s), 923 (m), 910 (m), 845 (m), 822 (s), 781 (m), 760 (m), 714 (s), 641 (m), 605 (m).

7-Methoxy-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-on 281ag



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-(2-Methoxyphenyl)-*N*-methylmethacrylamid **280g** (92,4 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 9:1 → 6:4) wurde **281ag** als Öl (18,5 mg, 17 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,22.

Smp. Öl

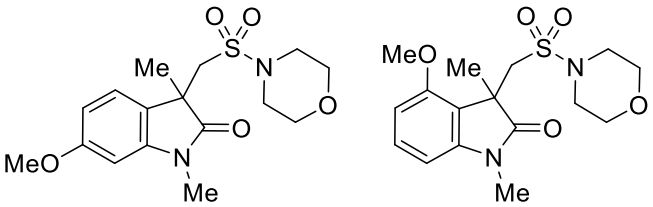
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.04 (d, *J*=8.2, 1H), 6.99 (dd, *J*=7.5, 1.2, 1H), 6.87 (dd, *J*=8.2, 1.2, 1H), 3.84 (m, 3H), 3.64 (t, *J*=4.7, 4H), 3.58 (d, *J*=14.2, 1H), 3.50 (m, 4H), 3.06 (m, 3H), 1.39 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.4, 145.6, 132.0, 131.0, 123.2, 116.7, 112.4, 66.4, 55.9, 55.0, 45.7, 45.4, 30.0, 25.4.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2970 (w), 2923 (w), 2858 (w), 1709 (s), 1648 (m), 1616 (m), 1597 (m), 1498 (m), 1464 (m), 1452 (m), 1366 (m), 1341 (s), 1326 (m), 1299 (m), 1250 (s), 1159 8s), 1112 (s), 1159 (m), 1044 (m), 1026 (m), 949 (s), 846 (w), 806 (w), 780 (m), 758 (m), 733 (s), 714 (m), 649 (m).

MS (TOF MS) m/z ber. $C_{16}H_{22}N_2O_5S$ für 354,1249 [M], gefund. 354,1246 [M].

6-Methoxy-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-on/ 4-Methoxy-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-on (38:62) 281ah



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·$2SO_2$ (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-(3-Methoxyphenyl)-*N*-methylmethacrylamid **280h** (92,4 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281ah** als Öl (63,6 mg, 60 % d. theo. Ausbeute, im Verhältnis von 38:62) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,28.

m.p. 182,9–188,6 °C

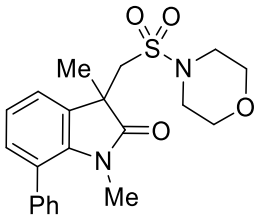
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.33 – 7.26 (m, 1H), 6.69 – 6.58 (m, 1H), 6.57 – 6.44 (m, 1H), 3.93 – 3.74 (m, 5H), 3.63 (dt, *J*=24.4, 4.8, 5H), 3.56 – 3.33 (m, 1H), 3.23 (d, *J*=2.1, 3H), 3.11 – 2.92 (m, 4H), 1.42 (d, *J*=5.1, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.4, 160.6, 156.4, 144.4, 130.0, 125.0, 122.2, 116.1, 106.4, 106.0, 101.9, 96.6, 66.5, 66.4, 55.6, 55.5, 54.7, 53.9, 45.5, 45.3, 45.2, 26.9, 26.7, 25.1, 22.8.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2969 (w), 2924 (w), 2852 (w), 1705 (s), 1609 (s), 1509 (w), 1475 (m), 1452 (m), 1374 (m), 1346 (s), 1319 (m), 1299 m), 1259 (s), 1217 (m), 1191 (w), 1160 (s), 1106 (s), 1069 (s), 1031 (m), 989 (w), 944 (s), 848 (m), 828 (m); 782 (s), 754 (s), 733 (m), 713 (m), 655 (m), 637 (m), 617 (m).

MS (TOF MS) m/z ber. $C_{16}H_{22}N_2O_5S$ für 354,1249 [M], gefund. 354,1233 [M] und .gefund. 354,1263 [M].

1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-7-phenylindolin-2-on 281ai



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-([1,1'-Biphenyl]-2-yl)-*N*-methylmethacrylamid **280i** (113 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281ai** als farbloses Öl (37,8 mg, 31 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,24.

Smp. Öl

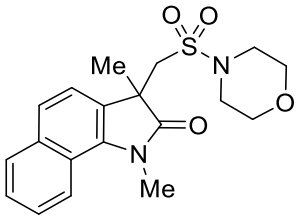
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.45 – 7.30 (m, 8H), 7.21 – 7.09 (m, 1H), 3.73 – 3.58 (m, 5H), 3.44 (d, *J*=14.1, 1H), 3.18 – 3.01 (m, 4H), 2.76 (s, 3H), 1.48 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 179.4, 140.3, 138.9, 131.9, 131.4, 129.1, 128.0, 127.8, 126.0, 123.2, 122.1, 66.6, 55.2, 45.6, 45.2, 30.8, 25.6.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 3057 (w), 2970 (w), 2922 (w), 2857 (w), 1710 (s), 1647 (m), 1600 (m), 1499 (w), 1479 (m), 1454 (m), 1365 (m), 1341 (s), 1306 (m), 1260 (m), 1229 (w), 1216 (w), 1197 (w), 1160 (s), 1143 (m), 1112 (s), 1064 (s), 1024 (m), 949 (s), 876 (w), 847 (w), 828 (w), 762 (s), 748 (m), 733 (s), 703 (s), 651 (m), 619 (w).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{21}H_{24}N_2O_4S$ für 400,1459 [M], gefund. 400,1472 [M].

1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-1,3-dihydro-2*H*-benzo[*g*]indol-2-on 281aj



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-Methyl-*N*-(naphthalen-1-yl)methacrylamid **280j** (101 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281aj** als farbloser Feststoff (65,5 mg, 58 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,25.

Smp. 58,2–62,4°C.

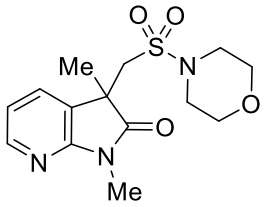
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.77 (dd, *J*=8.2, 1.1, 1H), 7.58 (dd, *J*=8.1, 7.3, 1H), 7.53 (dd, *J*=8.3, 1.0, 1H), 7.49 (dd, *J*=7.3, 1.2, 1H), 7.44 (t, *J*=7.9, 1H), 6.99 (dd, *J*=7.6, 1.0, 1H), 4.41 (d, *J*=14.2, 1H), 3.65 (d, *J*=14.1, 1H), 3.61 – 3.54 (m, 7H), 3.11 – 2.90 (m, 4H), 1.67 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 171.4, 136.4, 134.4, 133.7, 127.1, 126.8, 126.7, 123.7, 123.0, 119.3, 109.1, 66.5, 58.8, 45.9, 45.9, 45.5, 36.4, 33.7, 30.2, 29.9.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2971 (w), 2920 (w), 2856 (w), 1657 (s), 1626 (m), 1584 (m), 1524 (w), 1468 (m), 1450 (m), 1422 (m), 1384 (s), 1338 (m), 1323 (s), 1259 (m), 1216 (m), 1204 W), 1160 (m), 1142 (m), 1113 (s), 1070 (m), 951 (s), 924 (m), 843 (w), 823 (s), 771 (s), 749 (S), 727 (m), 712 (m), 648 (m).

HRMS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{19}H_{22}N_2O_4S$ für 374,1300 [M], gefund. 374,1320 [M].

1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-1,3-dihydro-2*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridin-2-on 281ak



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-Methyl-*N*-(pyridin-2-yl)methacrylamid **280k** (79,3 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281ak** als bräunlicher Feststoff (40,2 mg, 41 % d. theo. Ausbeute, im Verhältnis von 38:62) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,22.

Smp. 38,7–40,2°C.

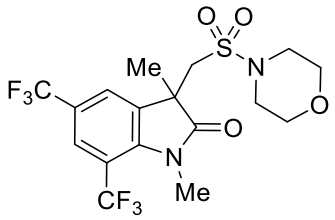
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 8.22 (dd, *J* = 5.3, 1.5 Hz, 1H), 7.68 (dd, *J* = 7.3, 1.6 Hz, 1H), 7.01 (dd, *J* = 7.3, 5.3 Hz, 1H), 3.67 (dd, *J* = 6.0, 3.4 Hz, 4H), 3.52 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 3.39 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 3.33 (s, 3H), 3.12 – 3.07 (m, 4H), 1.48 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.1, 156.5, 147.7, 132.4, 125.0, 118.4, 66.5, 54.0, 45.6, 45.5, 25.9, 24.4.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2971 (w), 2923 (w), 2858 (w), 1718 (s), 1660 (w), 1607 (m), 1594 (m), 1469 (s), 1452 (m), 1404 (m), 1379 (m), 1344 (s), 1327 (m), 1300 (m), 1259 (m), 1218 (w), 1158 (s), 1142 (s), 1111 (s), 1071 (m), 1023 (m), 946 (s), 882 (w), 848 (w), 803 (m), 780 (s), 753 (m), 734 (m), 715 (m), 696 (m), 653 (w), 622 (w).

HRMS (ESI$^+$ MS) m/z ber. $C_{14}H_{19}N_3O_4S$ für 325,1096 [M], gefund. 325,1084 [M].

1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-5,7-bis(trifluoromethyl)indolin-2-on 281al



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-(2,4-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-*N*-methylmethacrylamid **280l** (0,11 mL, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281al** als farbloser Feststoff (101 mg, 73 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,40.

Smp. 171,1–174,7°C.

^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.60 (s, 1H), 7.27 (s, 1H), 3.63 (t, *J* = 4.7 Hz, 4H), 3.63 – 3.59 (m, 2H), 3.33 (s, 3H), 3.12 (m, 4H), 1.52 (s, 3H).

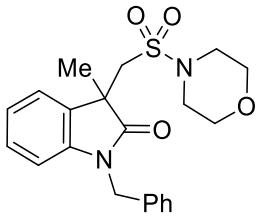
^{13}C NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 177.6, 146.0, 132.7, 132.4, 132.1, 131.2, 129.7, 128.6, 128.3, 127.7, 124.8, 124.6, 122.1, 122.0, 121.8, 117.7, 117.7, 117.6, 108.7, 66.5, 54.5, 54.5, 46.7, 45.6, 27.4, 23.6, 23.6.

^{19}F-NMR (*376 MHz, $CDCl_3$*) δ = –58.2, –63.0.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 3080 (w), 2971 (w), 2938 (w), 2860 (w), 1740 (m), 1727 (s), 1630 (m), 1507 (w), 1466 (m), 1402 (m), 1349 (m), 1319 (m), 1303 (m), 1281 (s), 1229 (w), 1209 (m), 1161 (s), 1118 (s), 1073 (m), 1053 (m), 1031 (m), 953 (s), 925 (w), 896 (m), 848 (w), 810 (w), 782 (m), 770 (m), 735 (w), 712 (m), 675 (s), 645 (m), 620 (m).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{17}H_{18}F_6N_2O_4S$ für 460,0892 [M], gefund. 460,0908 [M].

1-Benzyl-3-methyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-on 281an



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-Benzyl-*N*-phenylmethacrylamid **280n** (0,10 mL, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281an** als farbloser Feststoff (81,6 mg, 68 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,25.

Smp. 59,9–60,4°C.

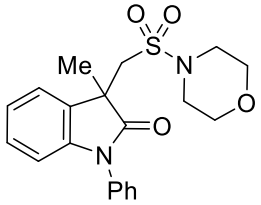
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.40 (dd, *J*=7.4, 1.2, 1H), 7.36 – 7.23 (m, 4H), 7.19 (td, *J*=7.7, 1.3, 1H), 7.08 (td, *J*=7.6, 1.1, 1H), 6.77 – 6.72 (m, 1H), 5.04 (d, *J*=15.7, 1H), 4.86 (d, *J*=15.7, 1H), 3.75 – 3.58 (m, 5H), 3.47 (d, *J*=14.1, 1H), 3.07 (qt, *J*=12.2, 4.6, 4H), 1.50 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.4, 142.3, 135.8, 130.5, 128.9, 128.7, 127.7, 127.4, 124.2, 122.8, 109.8, 66.5, 54.4, 45.8, 45.5, 44.3, 25.8.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 3060 (w), 3031 (w), 2970 (w), 2921 (w), 2857 (w), 1709 (s), 1612 (m), 1545 (w), 1489 (m), 1468 (m), 1451 (m), 1379 (m), 1347 (s), 1326 (m), 1297 (m), 1261 (m), 1177 (s), 1157 (m), 1111 (s), 1071 (m), 1029 (w), 948 (s), 849 (w), 806 (w), 755 (s), 733 (s), 697 (s), 648 (m), 632 (m), 616 (w).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{21}H_{24}N_2O_4S$ für 400,1457 [M], gefund. 400,1471 [M].

3-Methyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-1-phenylindolin-2-on 281ao



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·$2SO_2$ (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, $5·10^{-3}$ Äquiv.), *N,N*-Diphenylmethacrylamid **280o** (107 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281ao** als farbloser Feststoff (93,6 mg, 81 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,24.

Smp. 122,0–128,9°C.

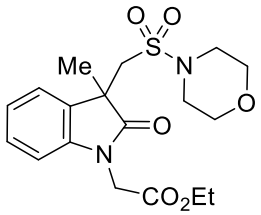
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.38 – 7.30 (m, 2H), 7.29 – 7.25 (m, 2H), 7.25 – 7.18 (m, 2H), 7.05 (td, *J*=7.5, 1.0, 1H), 6.95 (td, *J*=7.5, 1.1, 1H), 6.63 (d, *J*=8.0, 1H), 3.52 (d, *J*=14.1, 1H), 3.45 (t, *J*=4.7, 4H), 3.31 (d, *J*=14.1, 1H), 3.04 – 2.79 (m, 4H), 1.35 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 177.8, 143.5, 134.5, 130.1, 129.7, 128.7, 128.3, 126.8, 124.1, 123.0, 109.9, 66.4, 55.0, 45.7, 45.4, 25.5.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 3528 (w), 3470 (w), 2973 (w), 2927 (w), 2858 (w), 1739 (m), 1712 (s), 1609 (m), 1499 (m), 1482 (m), 1465 (m), 1451 (m), 1398 (w), 1381 (m), 1369 (m), 1339 (m), 1326 (m), 1301 (m), 1295 (m), 1209 (m), 1176 (m), 1146 (m), 1121 (m), 1106 (m), 1027 (w), 978 (w), 954 (m), 940 (m), 928 (m), 871 (w), 802 (w), 756 (s), 700 (s), 676 (w), 639 (m), 620 (m), 610 (w).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{20}H_{22}N_2O_4S$ für 386,1300 [M], gefund. 386,1313 [M].

Ethyl-2-(3-methyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-2-oxoindolin-1-yl)acetat 281ap



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), 1 ethyl *N*-Methacryloyl-*N*-phenylglycinat **280p** (0,10 mL, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281ap** als farbloser Feststoff (66,7 mg, 56 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,21.

Smp. 166,0–167,8°C.

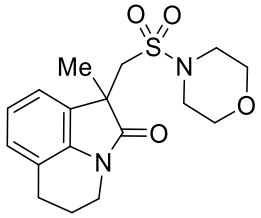
^{1}H-NMR (*600 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.43 (dd, *J*=7.5, 1.2, 1H), 7.29 – 7.25 (m, 1H), 7.11 (td, *J*=7.6, 1.0, 1H), 6.76 (d, *J*=7.9, 1H), 4.67 (d, *J*=17.6, 1H), 4.27 (d, *J*=17.5, 1H), 4.20 (q, *J*=7.1, 2H), 3.62 (t, *J*=4.7, 4H), 3.54 (d, *J*=14.2, 1H), 3.44 (d, *J*=14.2, 1H), 3.05 (m, 4H), 1.48 (s, 3H), 1.24 (t, *J*=7.1, 3H).

^{13}C-NMR (*151 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.2, 167.5, 141.8, 130.3, 128.8, 124.6, 123.1, 108.6, 66.5, 61.9, 54.4, 45.8, 45.5, 41.7, 25.2, 14.2.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2974 (w), 2926 (w), 2859 (w), 1715 (s), 1614 (m), 1492 (m), 1469 (m), 1451 (m), 1374 (m), 1346 (s), 1297 (m), 1261 (m), 1203 (s), 1178 (s), 1158 (s), 1111 (s), 1071 (m), 1011 (m), 947´(S), 868 (w), 850 (w), 781 (w), 760 (s), 729 (m), 713 (m), 625 (m).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{18}H_{24}N_2O_6S$ für 396,1355 [M], gefund. 396,1363 [M].

1-Methyl-1-((morpholinosulfonyl)methyl)-5,6-dihydro-4*H*-pyrrolo[3,2,1-*ij*]quinolin-2(1*H*)-on 281aq



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-Morpholino-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261a** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), 1-(3,4-Dihydroquinolin-1(2*H*)-yl)-2-methylprop-2-en-1-on **280q** (0,08 mL, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281aq** als farbloser Feststoff (87,7 mg, 83 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,20.

Smp. 151,2–152,4°C.

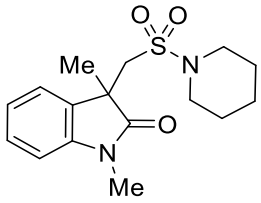
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.23 (d, *J*=7.4, 1H), 7.05 (d, *J*=7.7, 1H), 6.99 (t, *J*=7.5, 1H), 3.77 – 3.69 (m, 2H), 3.64 (t, *J*=4.7, 4H), 3.51 (d, *J*=14.1, 1H), 3.39 (d, *J*=14.1, 1H), 3.15 – 3.00 (m, 4H), 2.78 (m, 2H), 2.01 (m, 2H), 1.44 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 177.1, 139.0, 129.1, 127.6, 122.2, 122.2, 120.6, 66.5, 54.6, 46.8, 45.5, 39.3, 24.7, 24.6, 21.2.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2968 (w), 2925 (w), 2858 (w), 1700 (s), 1664 (w), 1627 (m), 1602 (m), 1482 (m), 1449 (m), 1387 (m), 1372 (m), 1351 (s), 1325 (m), 1299 (m), 1261 (m), 1244 (m), 1216 (m), 1193 (m), 1169 (m), 1142 (m), 1110 (m), 1070 (m), 1023 (m), 951 (s), 872 (m), 839 (m), 777 (m), 749 (m), 731 (m), 713 (m), 659 (m), 622 (m).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{17}H_{22}N_2O_4S$ für 350,1300 [M], gefund. 350,1302 [M].

1,3-Dimethyl-3-((piperidin-1-ylsulfonyl)methyl)indolin-2-on 281av



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-(Piperidin-1-yl)-5*H*-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261b** (107 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·$2SO_2$ (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid **280a** (78,9 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281av** als farbloses Öl (48,0 mg, 50 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[334]

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,34.

Smp. Öl.

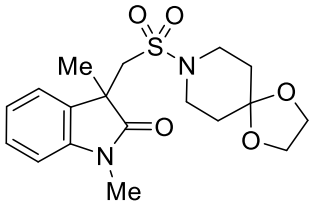
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.41 (dd, J = 7.4, 0.6 Hz, 1H), 7.30 (td, J = 7.7, 1.2 Hz, 1H), 7.10 (td, J = 7.6, 0.9 Hz, 1H), 6.87 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 3.50 (d, J = 14.1 Hz, 1H), 3.37 (d, J = 14.1 Hz, 1H), 3.24 (s, 3H), 3.06 – 2.97 (m, 4H), 1.55□1.49 (m, 6H), 1.43 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.4, 143.2, 130.7, 128.7, 124.5, 122.7, 108.5, 54.9, 46.4, 45.8, 26.7, 25.6, 25.0, 23.8.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2930 (w), 1717 (s), 1612 (m), 1492 (m), 1471 (m), 1457 (m), 1372 (m), 1349 (m), 1335 (s), 1285 (m), 1244 (m), 158 (s), 146 (s), 1121 (m9, 1099 (w), 1048 (m), 1029 (m), 921 (s), 865 (m), 789 (m), 758 (s), 748 (s), 710 (m), 699 (m), 576 (m), 562 (s), 546 (m), 529 (m).

MS (TOF MS) m/z ber. $C_{16}H_{22}N_2O_3S$ für 322,1351 [M], gefund. 322,1345 [M].

3-(((1,4-Dioxa-8-azaspiro[4.5]decan-8-yl)sulfonyl)methyl)-1,3-dimethylindolin-2-on 281aw



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-(1,4-Dioxa-8-azaspiro[4.5]decan-8-yl)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261c** (124 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid **280a** (78,9 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 9:1 → 6:4) wurde **281aw** als farbloser Feststoff (82,7 mg, 72 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,19.

Smp. 59,9–62,3°C.

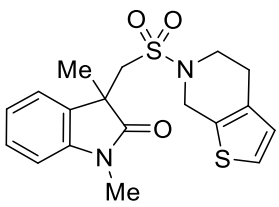
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.39 (dd, *J* = 7.4, 0.7 Hz, 1H), 7.31 (td, *J* = 7.7, 1.2 Hz, 1H), 7.11 (td, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 3.92 (s, 4H), 3.58 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 3.41 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 3.24 (s, 3H), 3.20 – 3.10 (m, 4H), 1.67 (t, *J* = 5.7 Hz, 4H), 1.42 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.4, 143.2, 130.5, 128.8, 124.4, 122.7, 108.6, 106.3, 64.5, 55.6, 45.8, 43.9, 34.9, 26.7, 25.1.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2967 (w), 2931 (w) ,2884 (w), 1705 (s), 1613 (s), 1494 (m), 1472 (m), 1451 (m), 1424 (w), 1379 (m), 1352 (m), 1332 (s), 1266 (w), 1246 (m), 1226 (m), 1144 (s), 1123 (s), 1046 (s), 1028 (s), 967 (m), 941 (m), 895 (m), 789 (m), 758 (s), 738 (m), 700 (s), 660 (w), 635 (w).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{18}H_{24}N_2O_5S$ für 380,1406 [M], gefund. 380,1406 [M].

3-(((4,7-Dihydrothieno[2,3-*c*]pyridin-6(5*H*)-yl)sulfonyl)methyl)-1,3-dimethylindolin-2-on 281ax



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-(4,7-Dihydrothieno[2,3-*c*]pyridin-6(5*H*)-yl)-5H-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261d** (123 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid **280a** (78,9 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat.

Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 9:1 → 6:4) wurde **281ax** als farbloser Feststoff (53,9 mg, 48 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,21.

Smp. 63,9–66,0°C.

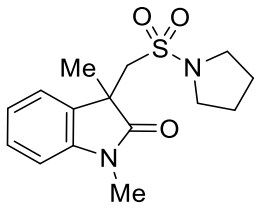
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.39 (dd, *J* = 7.4, 0.7 Hz, 1H), 7.31 (td, *J* = 7.7, 1.2 Hz, 1H), 7.12 – 7.08 (m, 2H), 6.85 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.69 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 4.10 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 3.69 (d, *J* = 14.3 Hz, 1H), 3.49 (d, *J* = 14.3 Hz, 1H), 3.43 – 3.33 (m, 2H), 3.15 (s, 3H), 2.88 – 2.83 (m, 2H), 1.41 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.35 (s), 143.19 (s), 132.86 (s), 130.96 (s), 130.35 (s), 128.82 (s), 124.85 (s), 124.48 (s), 123.64 (s), 122.74 (s), 108.59 (s), 56.78 (s), 45.94 (s), 45.11 (s), 43.39 (s), 26.54 (s), 25.40 (s), 25.31 (s).

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2969 (w), 2925 (w), 2849 (w), 1707 (s), 1612 (m), 1493 (m), 1470 (m), 1448 (m), 1378 (m), 1336 (s), 1319 (s), 1266 (w), 1241 (m), 1201 (w), 1151 (s), 1125 (s), 1101 (m), 1081 (m), 1024 (m), 988 (s), 935 (s), 894 (m), 873 (m), 832 (w), 789 (m), 757 (s), 736 (m), 714 (s), 700 (s), 649 (m), 613 (m).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{18}H_{20}N_2O_3S_2$ für 376,0915 [M], gefund. 376,0925 [M].

1,3-Dimethyl-3-((pyrrolidin-1-ylsulfonyl)methyl)indolin-2-on 281ay



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-(Pyrrolidin-1-yl)-5*H*-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261f** (102 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·$2SO_2$ (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid **280a** (78,9 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281ay** als farbloses Öl (23,8 mg, 26 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[334]

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,30.

Smp. Öl.

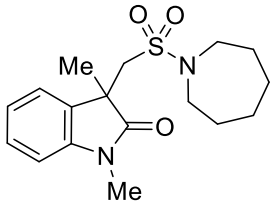
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.38 (dd, *J* = 7.4, 0.6 Hz, 1H), 7.31 (td, *J* = 7.7, 1.2 Hz, 1H), 7.10 (td, *J* = 7.6, 0.8 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 3.59 (d, *J* = 14.3 Hz, 1H), 3.48 (d, *J* = 14.3 Hz, 1H), 3.25 (s, 3H), 3.15 – 3.04 (m, 4H), 1.83 – 1.78 (m, 4H), 1.43 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.4, 143.2, 130.7, 128.7, 124.2, 122.7, 108.6, 55.3, 47.4, 45.8, 26.7, 25.9, 25.2.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2970 (w), 2883 (w), 1709 (s), 1648 (w), 1612 (m), 1493 (m), 1470 (m), 1449 (m), 1423 (w), 1378 (m), 1349 (m), 1326 (s), 1266 (w), 1245 (w), 1198 (m), 1150 (s), 1124 (s), 1101 (m), 1069 (m), 1056 (m), 1012 (m), 962 (w), 911 (w)m 873 (w), 789 (w), 755 (s), 700 (m), 637 (w), 620 (m).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{15}H_{20}N_2O_3S$ für 308,1195 [M], gefund. 308,1198 [M].

3-((Azepan-1-ylsulfonyl)methyl)-1,3-dimethylindolin-2-on 281az



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-(Azepan-1-yl)-5*H*-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261e** (111 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·$2SO_2$ (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid **280a** (78,9 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281az** als farbloses Öl (36,8 mg, 36 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,37.

Smp. Öl.

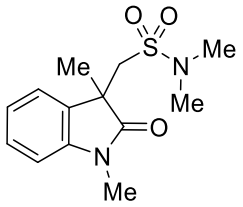
^{1}H-NMR (*600 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.38 (d, *J*=7.4, 1H), 7.30 (td, *J*=7.7, 1.2, 1H), 7.10 (td, *J*=7.5, 1.0, 1H), 6.88 (d, *J*=7.8, 1H), 3.55 (d, *J*=14.1, 1H), 3.44 (d, *J*=14.3, 1H), 3.25 (s, 3H), 3.09 (m, 4H), 1.62 (m, 4H), 1.53 (m, 4H), 1.42 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.5, 143.2, 130.8, 128.8, 124.3, 122.6, 108.6, 56.2, 48.0, 45.9, 29.7, 26.9, 26.7, 25.1.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 3081 (w), 2972 (w), 2926 (w), 1710 (s), 1644 (w), 1613 (m), 1494 (m), 1471 (m), 1449 (m), 1422 (m), 1379 (m), 1338 (s), 1310 (m), 1228 (w), 1147 (s), 1126 (m), 1101 (m), 1027 (m), 992 (m), 926 (m), 906 (m), 888 (m), 795 (m), 753 (s), 738 (m), 699 (m), 677 (w), 618 (w).

MS (TOF MS) m/z ber. $C_{17}H_{24}N_2O_3S$ für 336,1508 [M], gefund. 336,1456 [M].

1-(1,3-Dimethyl-2-oxoindolin-3-yl)-*N*,*N*-dimethylmethanesulfonamid 281ba



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-(Dimethylamino)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261g** (94,5 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid **280a** (78,9 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281ba** als farbloser Feststoff (28,3 mg, 33 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,24.

Smp. 106,7–109,8°C.

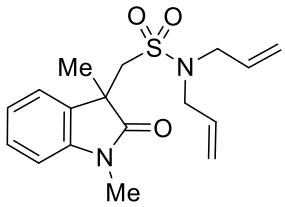
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.39 (dd, *J* = 7.4, 0.7 Hz, 1H), 7.31 (td, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.10 (td, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 3.54 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 3.41 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 3.24 (s, 3H), 2.65 (s, 6H), 1.43 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.3, 143.2, 130.6, 128.8, 124.2, 122.7, 108.6, 54.0, 45.6, 37.0, 26.7, 25.0.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 2967 (w), 2931 (w), 2887 (w), 1715 (s), 1704 (s), 1667 (w), 1614 (m), 1496 (m), 1478 (m), 1463 (m), 1449 (m), 1424 (w), 1384 (m), 1355 (m), 1334 (s), 1317 (m), 1296 (w), 1246 (m), 1177 (w), 1144 (s), 1124 (m), 1100 (m), 1053 (m), 1027 (m), 951 (s), 874 (w), 789 (m), 757 (s), 700 (s), 635 (w).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{13}H_{18}N_2O_3S$ für 282,1038 [M], gefund. 282,1037 [M].

N,*N*-Diallyl-1-(1,3-dimethyl-2-oxoindolin-3-yl)methanesulfonamid 281bb



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-(Diallylamino)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261h** (110 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid **280a** (78,9 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 9:1 → 6:4) wurde **281bb** als farbloser Feststoff (15,8 mg, 16 % d. theo. Ausbeute) erhalten. Dieses Produkt ist mit Dibenzo[*b,d*]thiophene 5-oxid verunreingt.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,15.

Smp. 114,3–115,7°C.

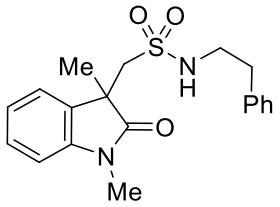
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.42 – 7.39 (m, 1H), 7.32 (td, *J*=7.8, 1.3, 1H), 7.11 (td, *J*=7.5, 1.0, 1H), 6.88 (d, *J*=7.8, 1H), 5.77 – 5.67 (m, 2H), 5.25 – 5.14 (m, 4H), 3.75 – 3.61 (m, 4H), 3.57 (d, *J*=14.0, 1H), 3.46 (d, *J*=14.0, 1H), 3.25 (s, 3H), 1.43 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.39, 132.66, 132.58, 129.58, 128.70, 127.57, 124.41, 122.52, 121.92, 119.24, 108.48, 58.84, 48.76, 45.99, 26.62, 24.79.

IR (ATR, ν in cm^{-1}) 2926 (m), 2856 (w), 1710 (s), 1612 (m), 1494 (m), 1470 (m), 1449 (m), 1377 (m), 1350 (m), 1326 (s), 1292 (m), 1267 8 (w), 1246 (m), 1227 (m), 1147 (m), 1125 (s), 1100 (m), 1046 (m), 997 (m), 373 (w), 933 (m), 891 (m), 875 (m), 845 (m), 807 (w), 788 (m), 755 (s), 698 (m), 635 (m), 620 (w).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{17}H_{22}N_2O_3S$ für 334,1351 [M], gefund. 324,1363 [M].

1-(1,3-Dimethyl-2-oxoindolin-3-yl)-*N*-phenethylmethanesulfonamid 281bc



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-(Phenethylamino)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261j** (117 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·$2SO_2$ (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid **280a** (78,9 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281bc** als farbloses Öl (27,4 mg, 25 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,24.

Smp. Öl.

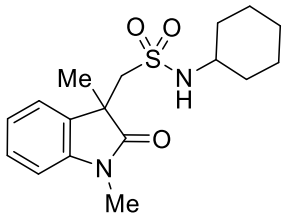
^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.35 – 7.23 (m, 5H), 7.17 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.04 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 4.01 (t, *J* = 6.1 Hz, 1H), 3.64 (d, *J* = 14.6 Hz, 1H), 3.42 (d, *J* = 14.6 Hz, 1H), 3.30 – 3.15 (m, 5H), 2.83 – 2.70 (m, 2H), 1.41 (s, 3H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.3, 143.3, 138.0, 130.5, 128.98, 128.95, 128.89, 127.0, 123.5, 122.6, 108.8, 57.8, 45.9, 44.4, 36.5, 26.7, 24.8.

IR (ATR, ν in cm^{-1}) 3257 (w), 3027 (w), 2970 (w), 2927 (w), 1699 (s), 1612 (s), 1494 (m), 1471 (m), 1451 (m), 1423 (m), 1379 (m), 1351 (m), 1324 (s), 1246 (w), 1149 (s), 1126 (s), 1081 (m), 1026 (m), 960 (w), 932 (w), 894 (w), 876 (w) 818 (w), 751 (s), 699 (s), 638 (w), 606 (w).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{19}H_{22}N_2O_3S$ für 358,1351 [M], gefund. 358,1338 [M].

N-Cyclohexyl-1-(1,3-dimethyl-2-oxoindolin-3-yl)methanesulfonamid 281bd



Synthetisiert nach **AAV 6** aus 5-(Cyclohexylamino)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-iumtetrafluoroborat **261i** (111 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), DABCO·2SO_2 (72,1 mg, 0,3 mmol, 1,0 Äquiv.), PDI (1.1 mg, 1,5 mmol·10^{-3}, 5·10^{-3} Äquiv.), *N*-Methyl-*N*-phenylmethacrylamid **280a** (78,9 mg, 0,45 mmol, 1,5 Äquiv.) und 3 mL Ethylacetat. Durch säulenchromatographische Ausfreinigung (*n*-Hexan/Aceton 19:1 → 7:3) wurde **281bd** als farbloser Feststoff (83,9 mg, 83 % d. theo. Ausbeute) erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 7:3) 0,40.

Smp. 127,3–132,9°C.

^{1}H-NMR (*400 MHz, $CDCl_3$*) δ = 7.37 (d, *J*=7.5, 1H), 7.31 (td, *J*=7.7, 1.3, 1H), 7.09 (td, *J*=7.5, 1.0, 1H), 6.88 (d, *J*=7.7, 1H), 4.30 (d, *J*=7.6, 1H), 3.68 (d, *J*=14.3, 1H), 3.52 (d, *J*=14.3, 1H), 3.23 (s, 3H), 3.19 – 3.09 (m, 1H), 1.91 – 1.84 (m, 2H), 1.72 – 1.60 (m, 2H), 1.58 – 1.50 (m, 1H), 1.44 (s, 3H), 1.36 – 1.05 (m, 5H).

^{13}C-NMR (*101 MHz, $CDCl_3$*) δ = 178.5, 143.2, 130.7, 128.8, 124.3, 122.5, 108.7, 59.9, 52.9, 46.2, 34.5, 34.4, 26.7, 25.2, 24.8, 24.8, 24.7.

IR (ATR, v in cm^{-1}) 3272 (m), 2961 (m), 2922 (m), 2852 (m), 1704 (s), 1667 (w), 1614 (m),1494 (m), 1470 (m), 1449 (m), 1399 (m), 1380 (m), 1351 (m),1324 (m), 1312 (m), 1266 (w), 1246 (m), 1153 (m), 1139 (m), 1125 (m), 1102 (w), 1076 (m), 1056 (m), 1022 (m), 993 (m), 911 (m), 880 (m), 841 (m), 785 (m), 758 (m), 747 (s), 698 (m), 643 (m), 615 (m).

HRMS (TOF MS) m/z ber. $C_{17}H_{24}N_2O_3S$ für 336,1508 [M], gefund. 336,1512 [M].

14.5 NMR-Spektren

14.5.1 NMR-Spektren der Silylenolether **235a**–**235j**

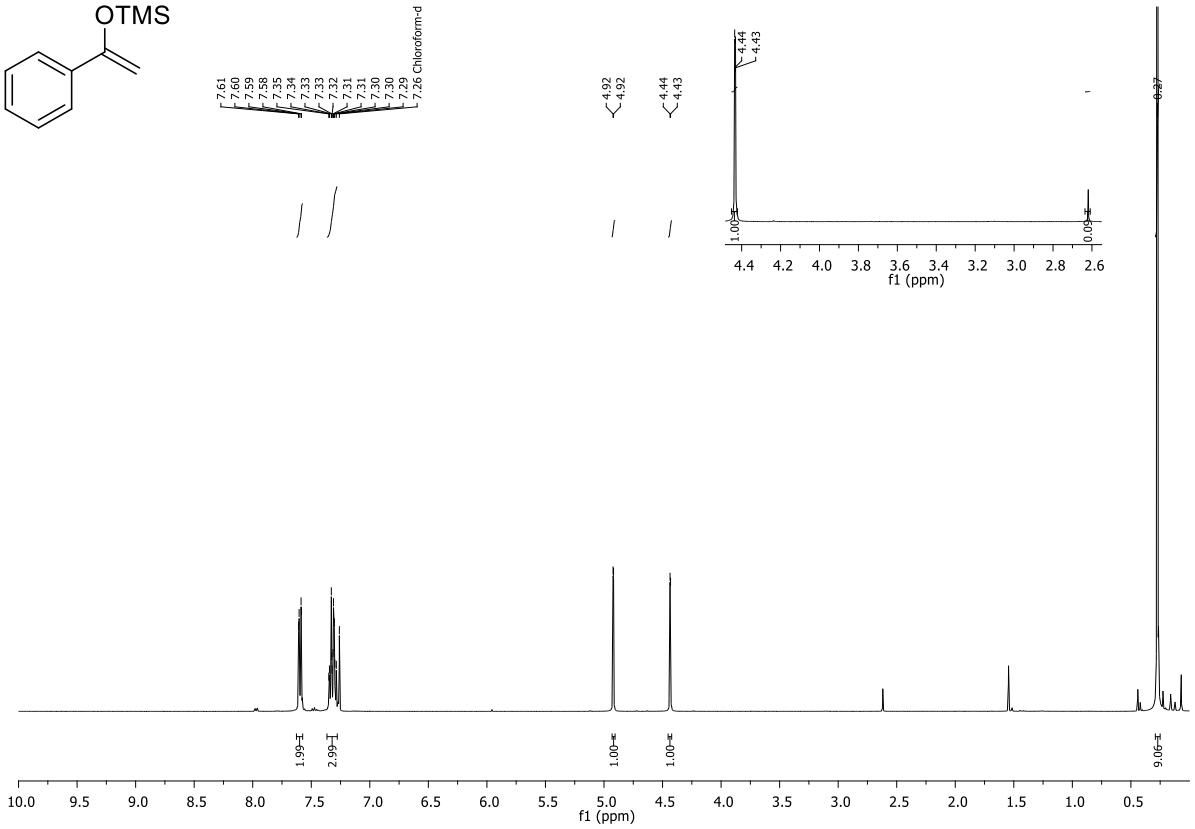


Abbildung 29: *^{1}H-NMR von Rohprodukt des Trimethyl((1-phenylvinyl)oxy)silans* ***235a****.*

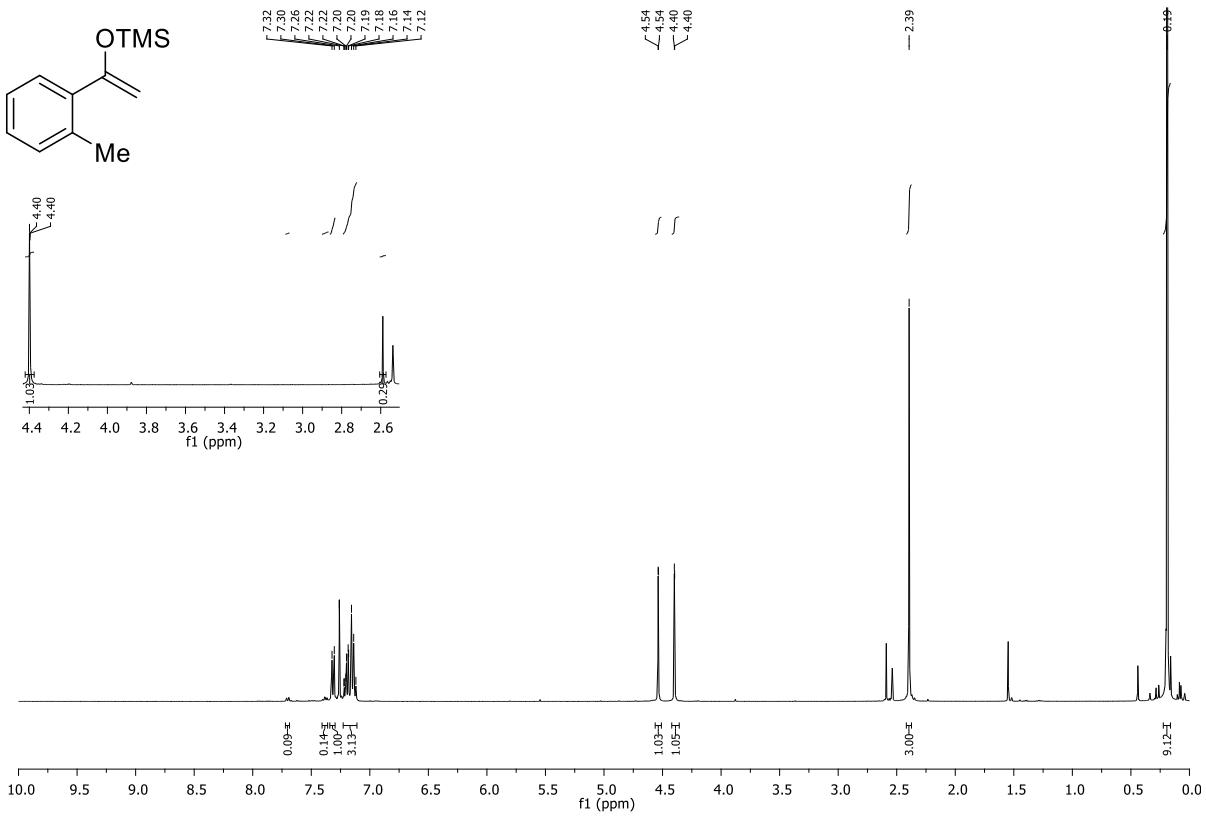


Abbildung 30: *^{1}H-NMR vom Rohprodukt des Trimethyl((1-(o-tolyl)vinyl)oxy)silans* ***235b.***

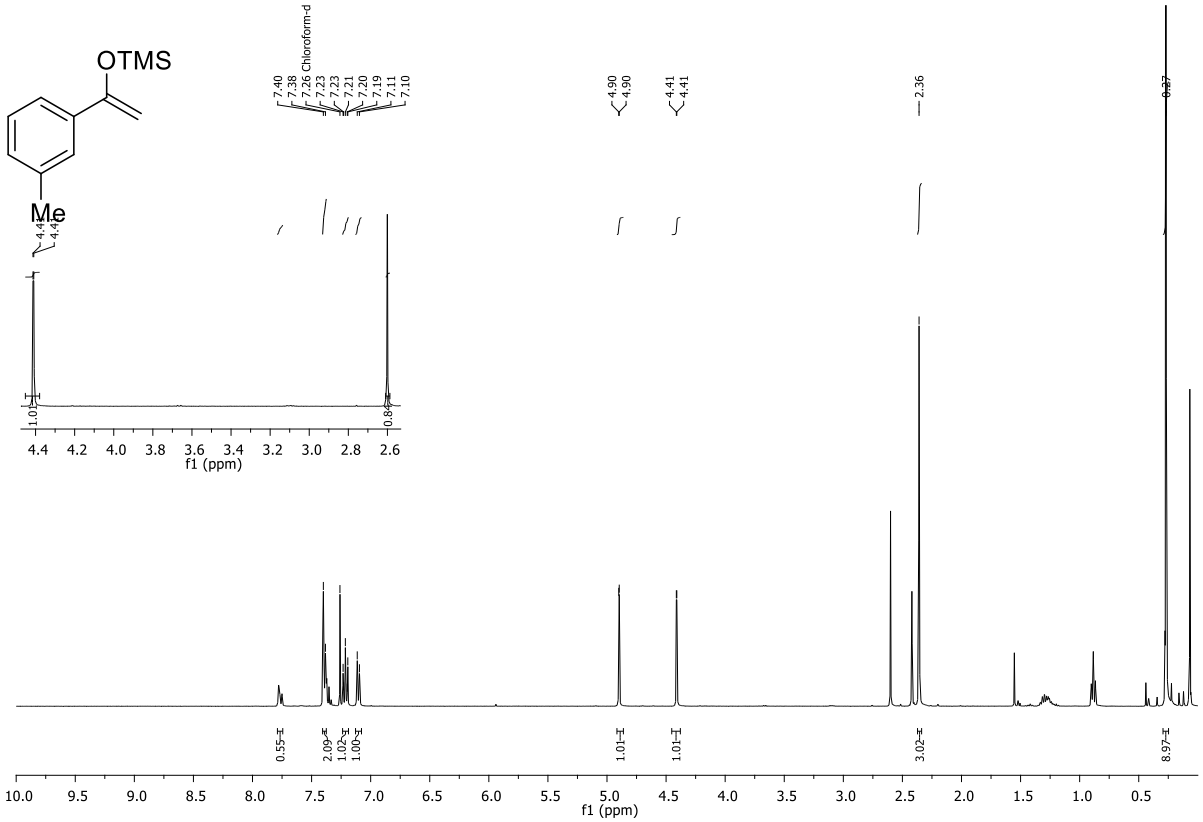


Abbildung 31: *^{1}H-NMR vom Rohprodukt des Trimethyl((1-(m-tolyl)vinyl)oxy)silans* ***235c****.*

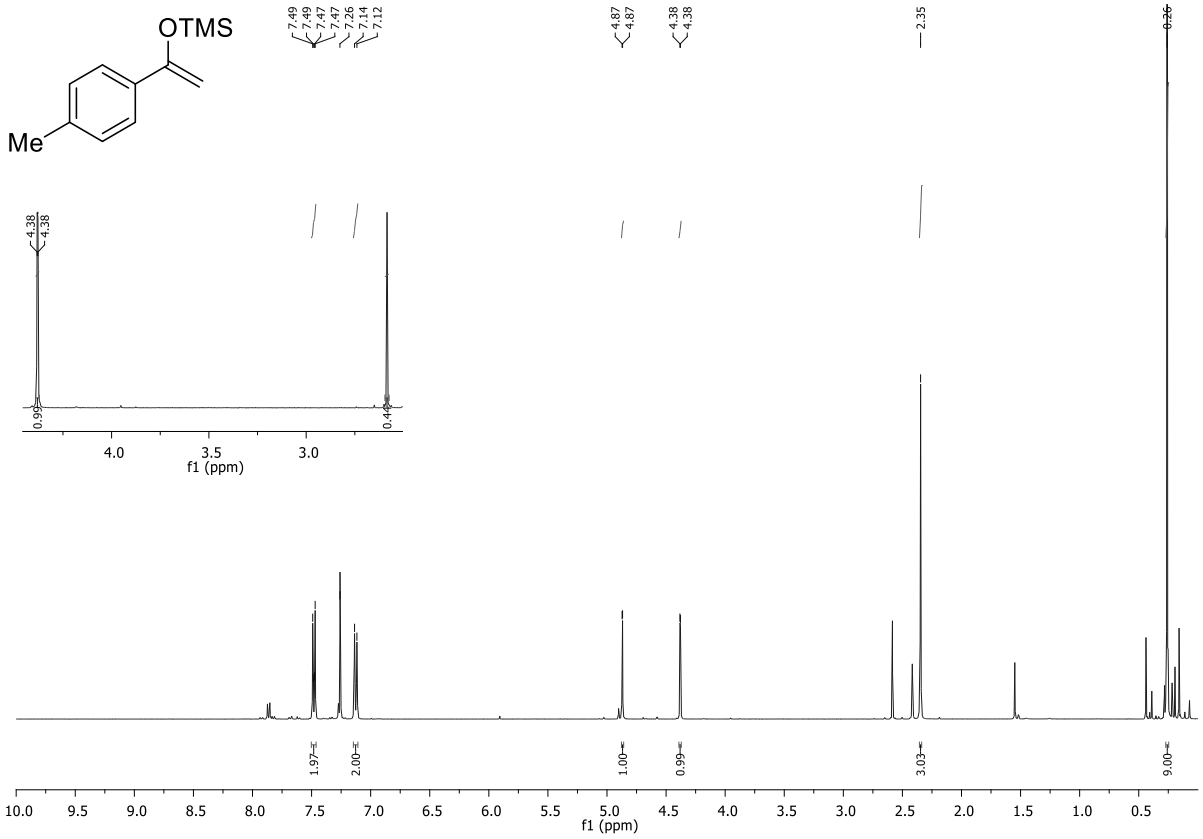


Abbildung 32: *^{1}H-NMR vom Rohprodukt des Trimethyl((1-(p-tolyl)vinyl)oxy)silans* ***235d****.*

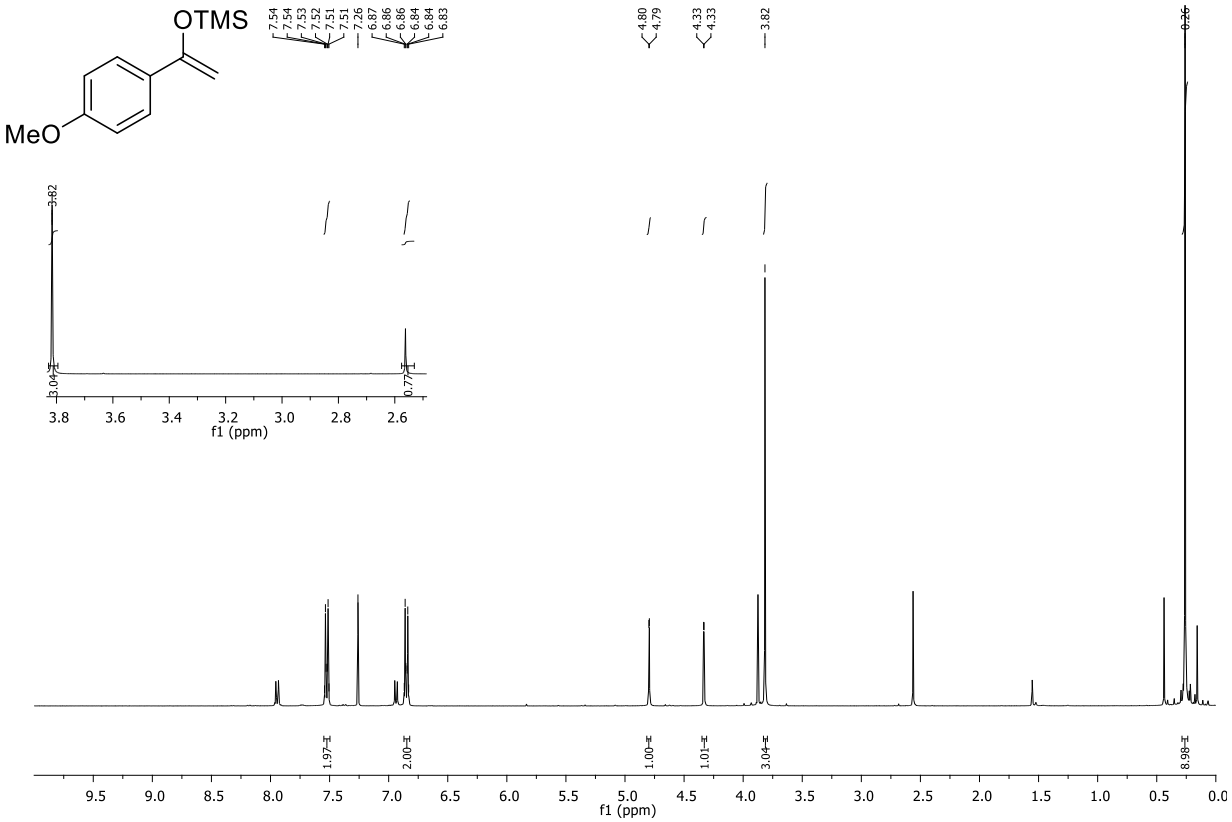


Abbildung 33: *^{1}H-NMR vom Rohprodukt des ((1-(4-Methoxyphenyl)vinyl)oxy)trimethylsilans* ***235e****.*

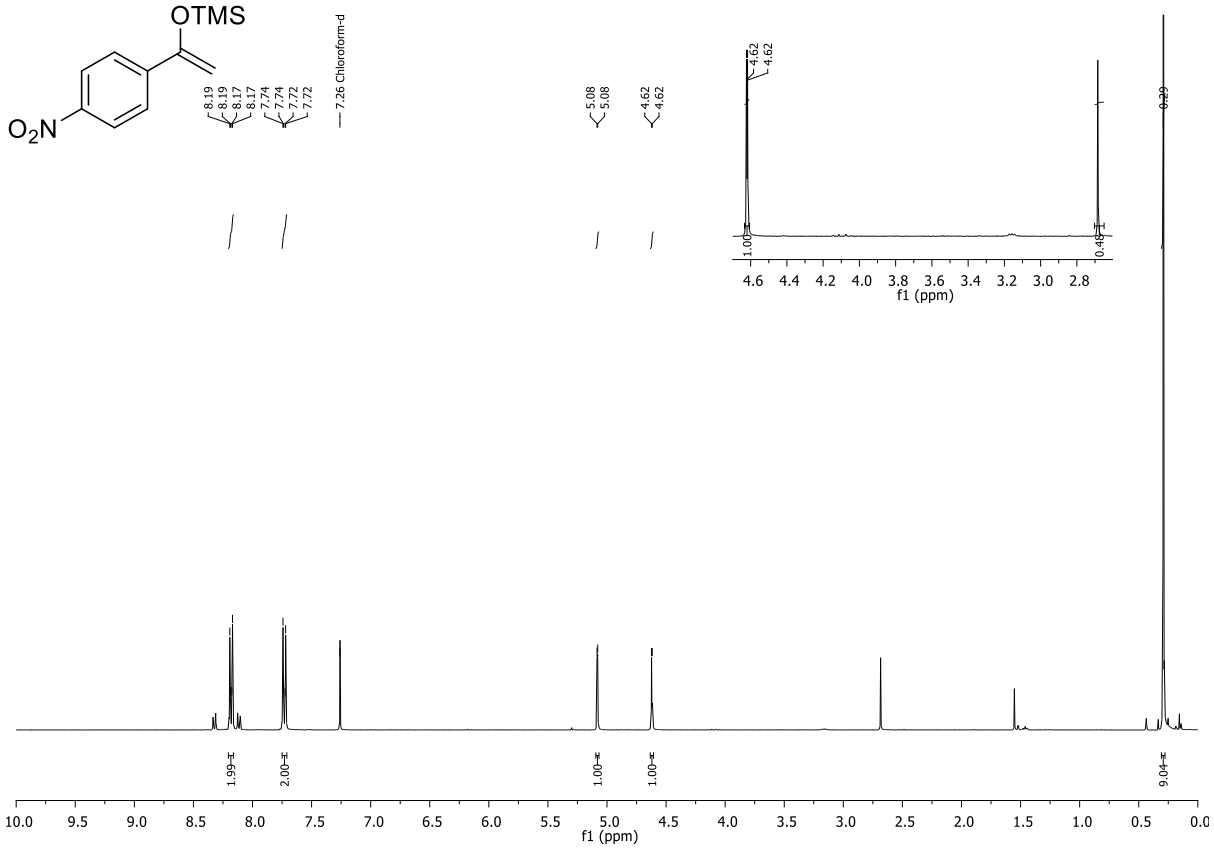


Abbildung 34: *^{1}H-NMR vom Rohprodukt des Trimethyl((1-(4-nitrophenyl)vinyl)oxy)silans* ***235f****.*

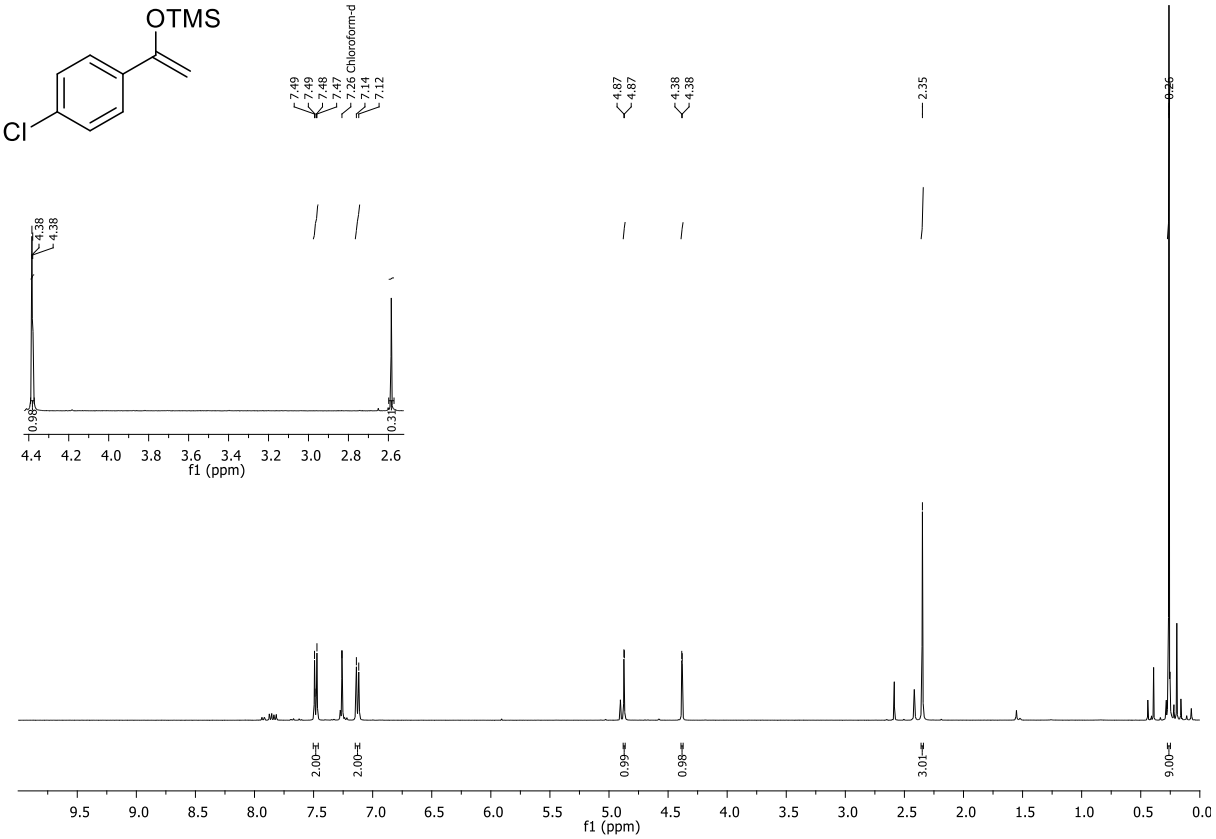


Abbildung 35: *^{1}H-NMR vom Rohprodukt des ((1-(4-Chlorphenyl)vinyl)oxy)trimethylsilans* ***235g*****.**

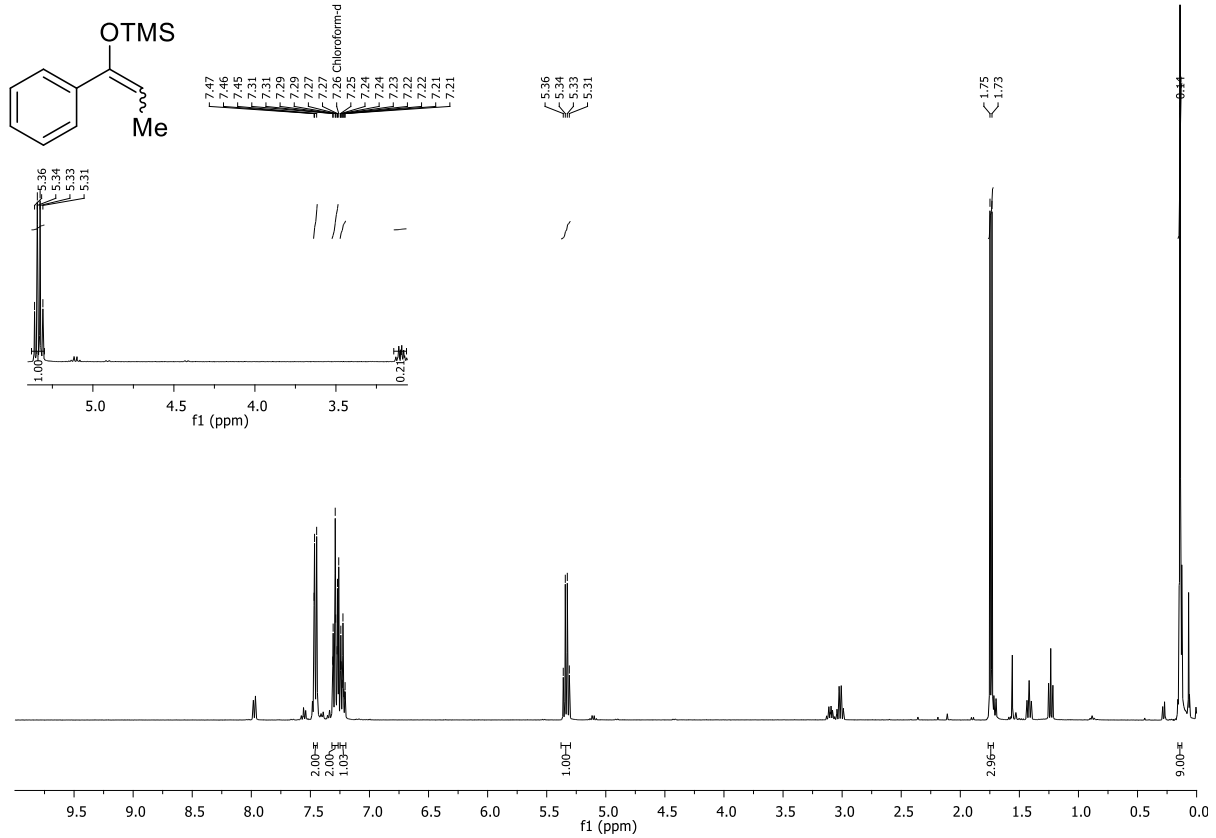


Abbildung 36: *^{1}H-NMRvom Rohprodukt des Trimethyl((1-phenylprop-1-en-1-yl)oxy)silans* ***235h****.*

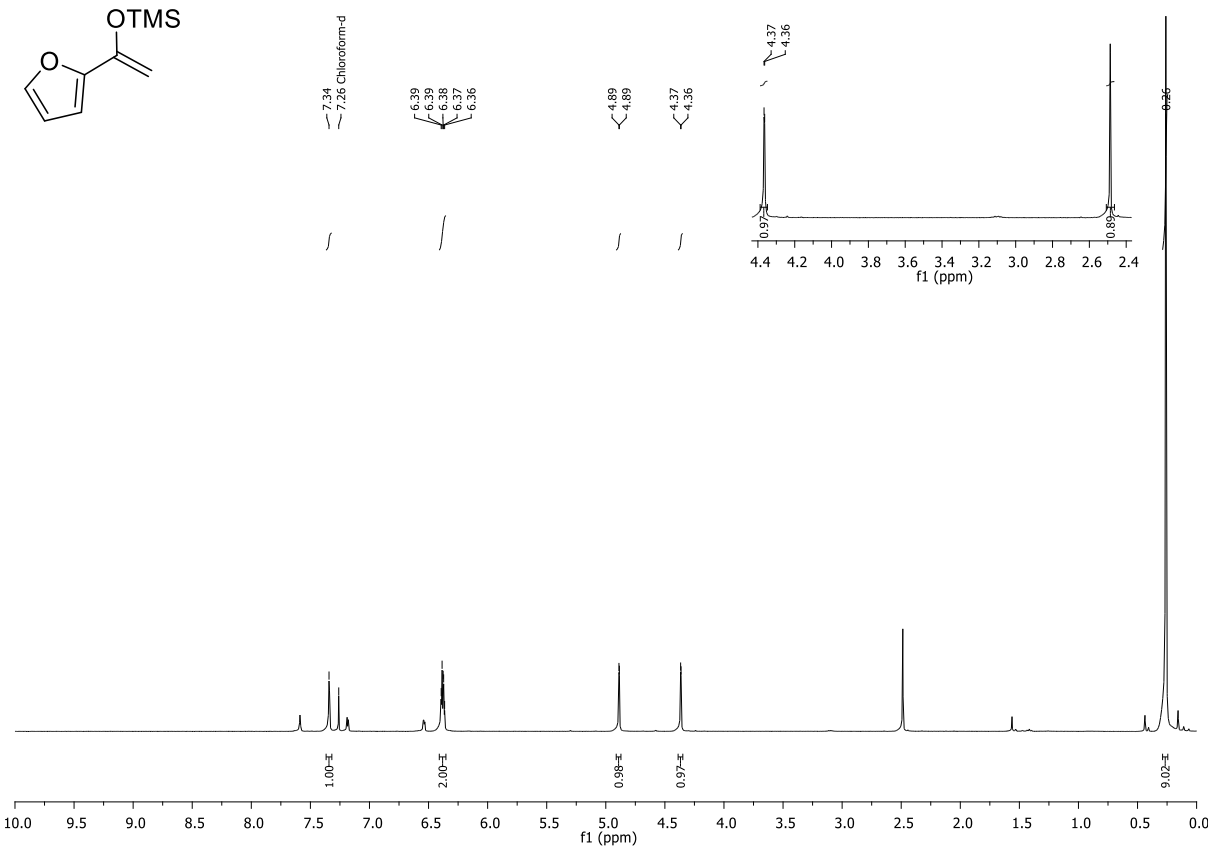


Abbildung 37: *^{1}H-NMR vom Rohprodukt des ((1-(Furan-2-yl)vinyl)oxy)trimethylsilans* ***235i****.*

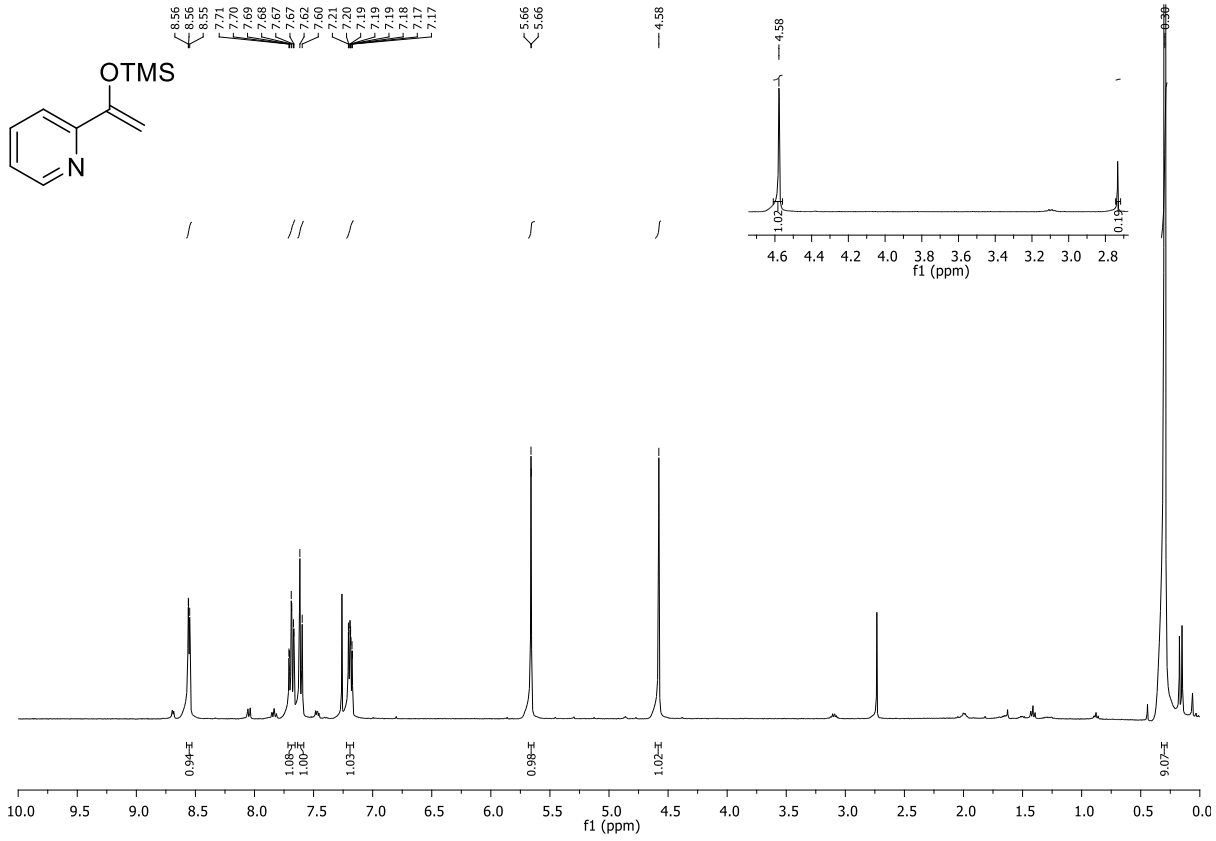


Abbildung 38: *^{1}H-NMR vom Rohprodukt des 2-(1-((Trimethylsilyl)oxy)vinyl)pyridins* ***235j****.*

14.5.2 NMR-Spektren der *N*-Aminopyridiniumtetrafluoroborate **230a–230h**

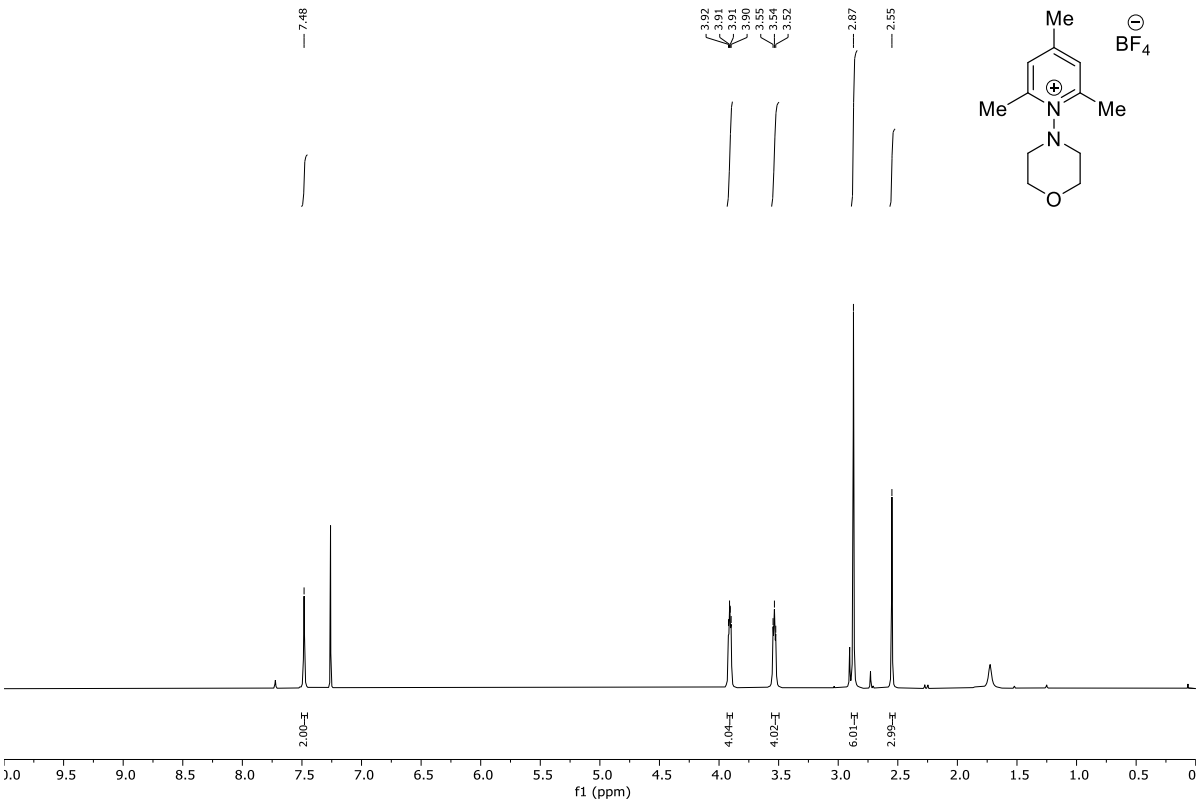


Abbildung 39: *^{1}H-NMR des 1-Morpholino-2,4,6-trimethylpyridin-1-iumtetrafluoroborats* ***230a.***

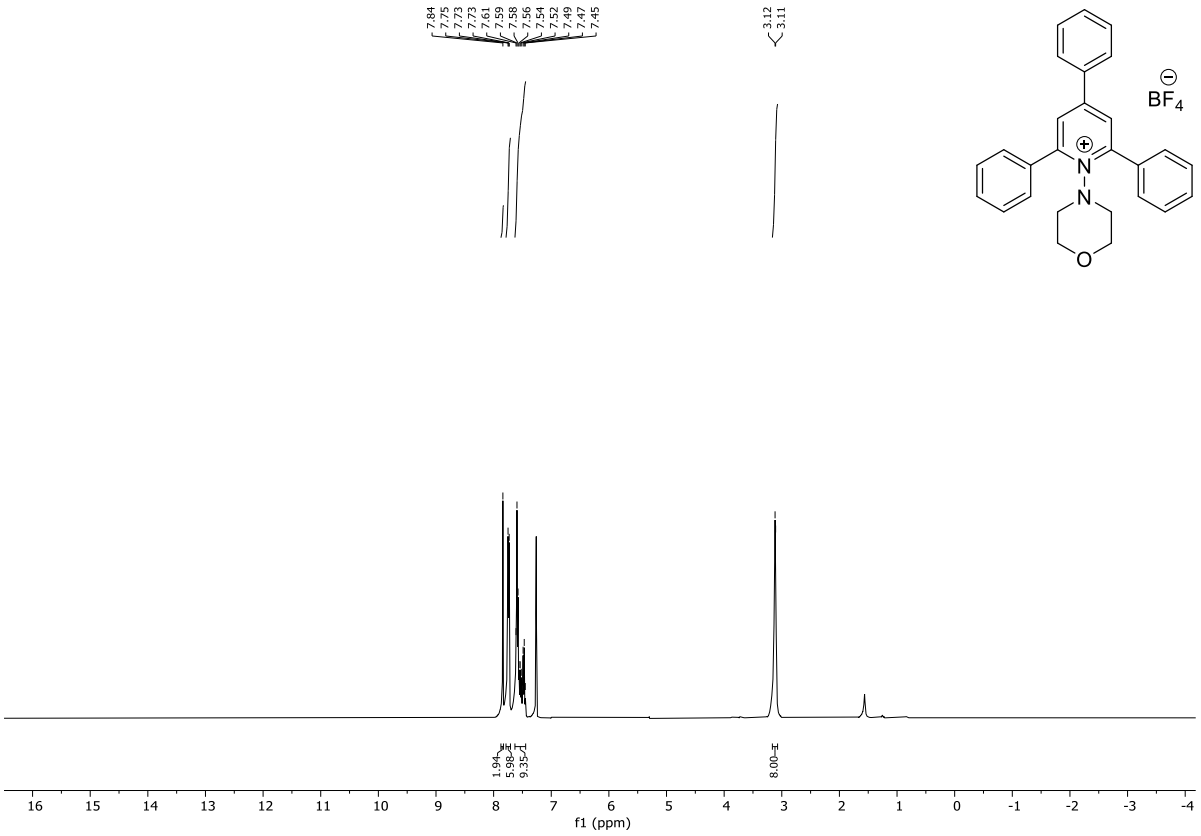


Abbildung 40: *^{1}H-NMR des 1-Morpholino-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborats* ***230b.***

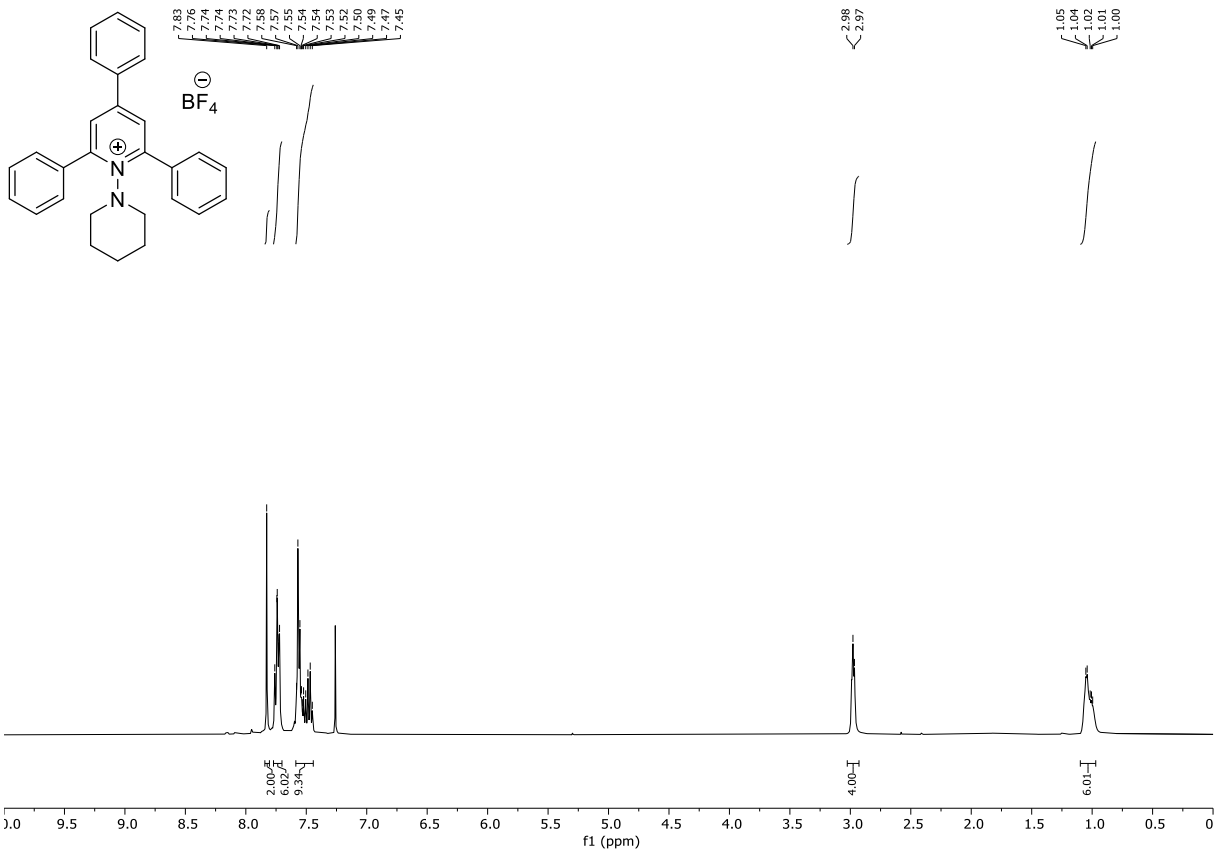


Abbildung 41: *^{1}H-NMR des 2,4,6-Triphenyl-1-(piperidin-1-yl)pyridin-1-iumtetrafluoroborats* ***230c.***

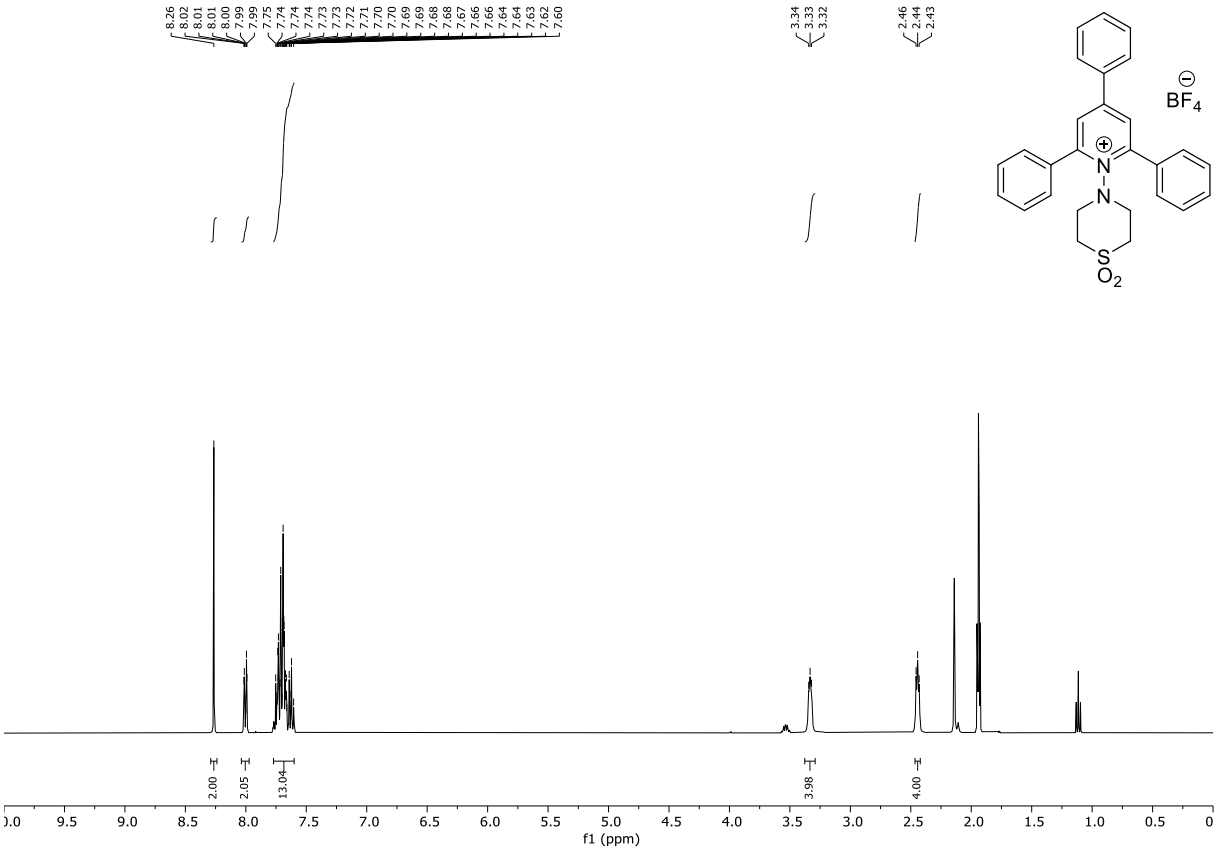


Abbildung 42: *^{1}H-NMR des 1-(1,1-Doxidothiomorpholino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborats* ***230d.***

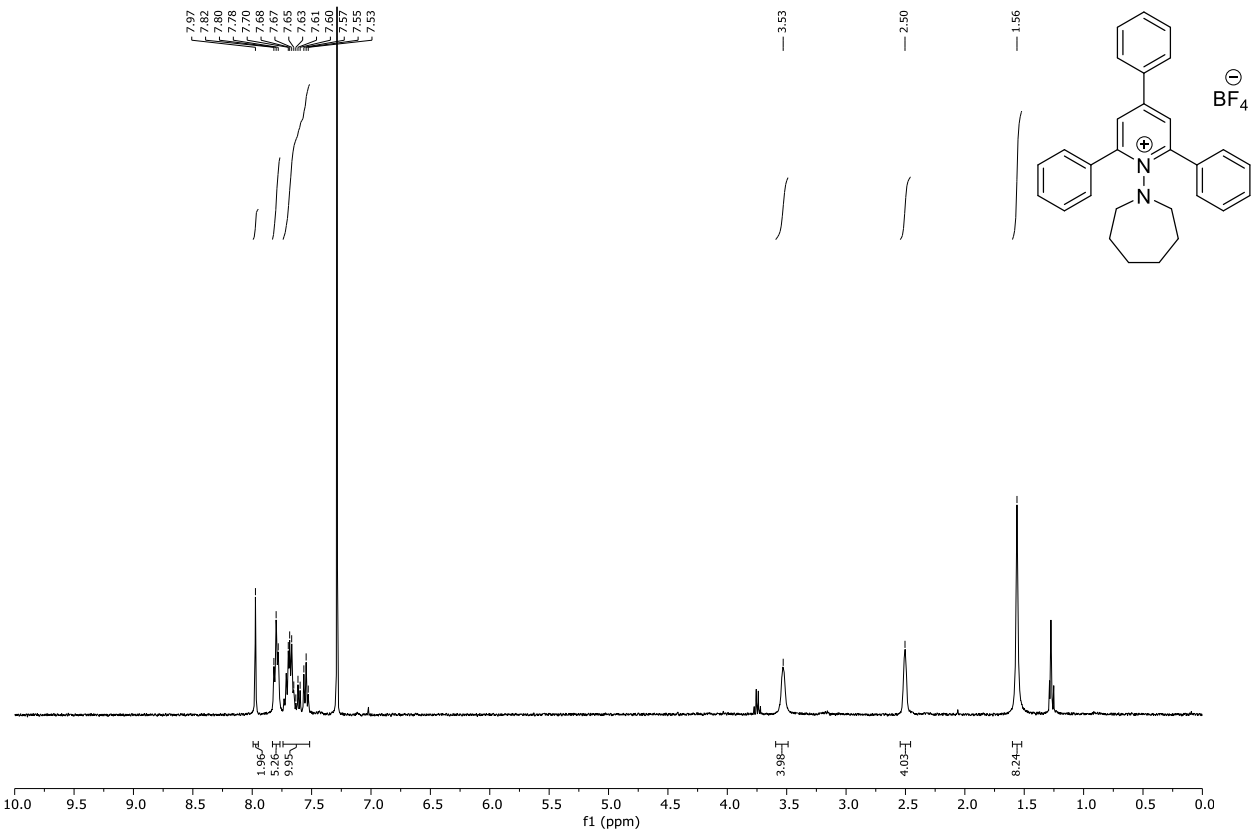


Abbildung 43: *^{1}H-NMR des 1-(Azepan-1-yl)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborats* ***230e.***

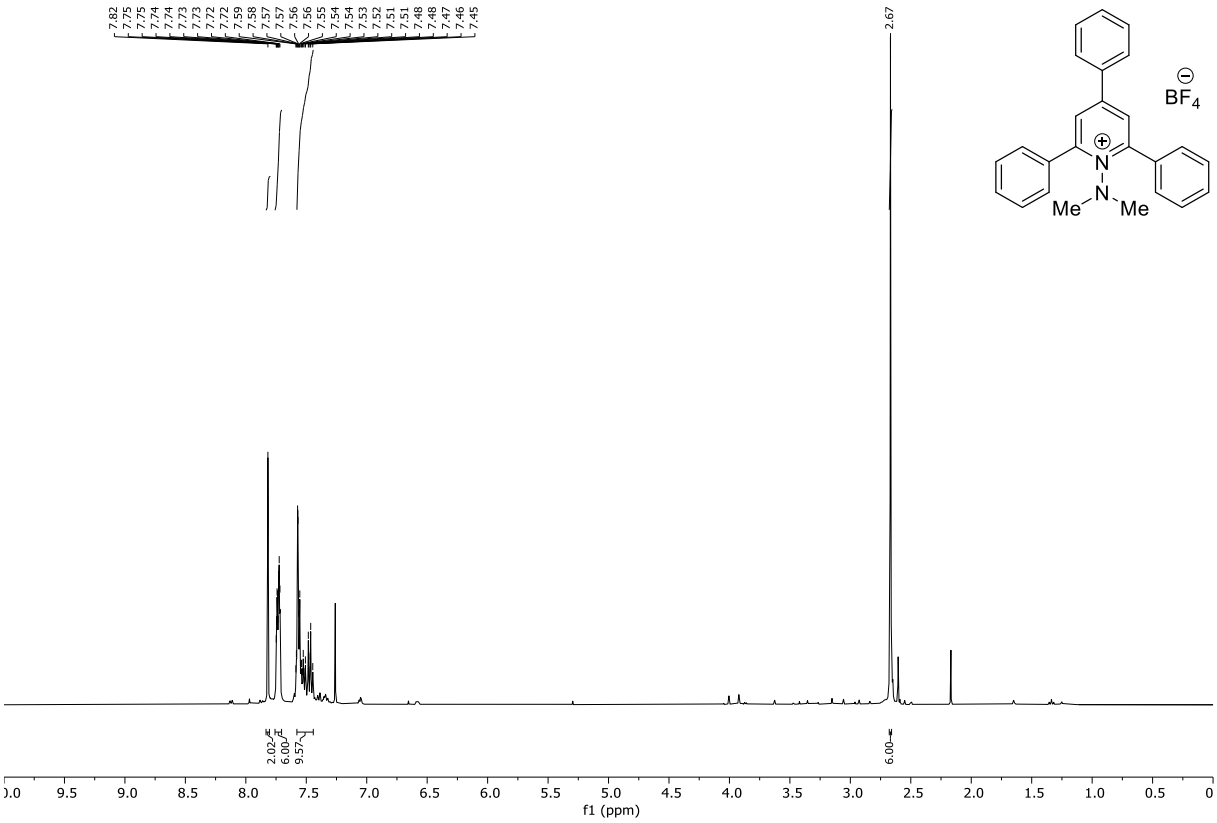


Abbildung 44: *^{1}H-NMR des 1-(Dimethylamino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborat* ***230f****.*

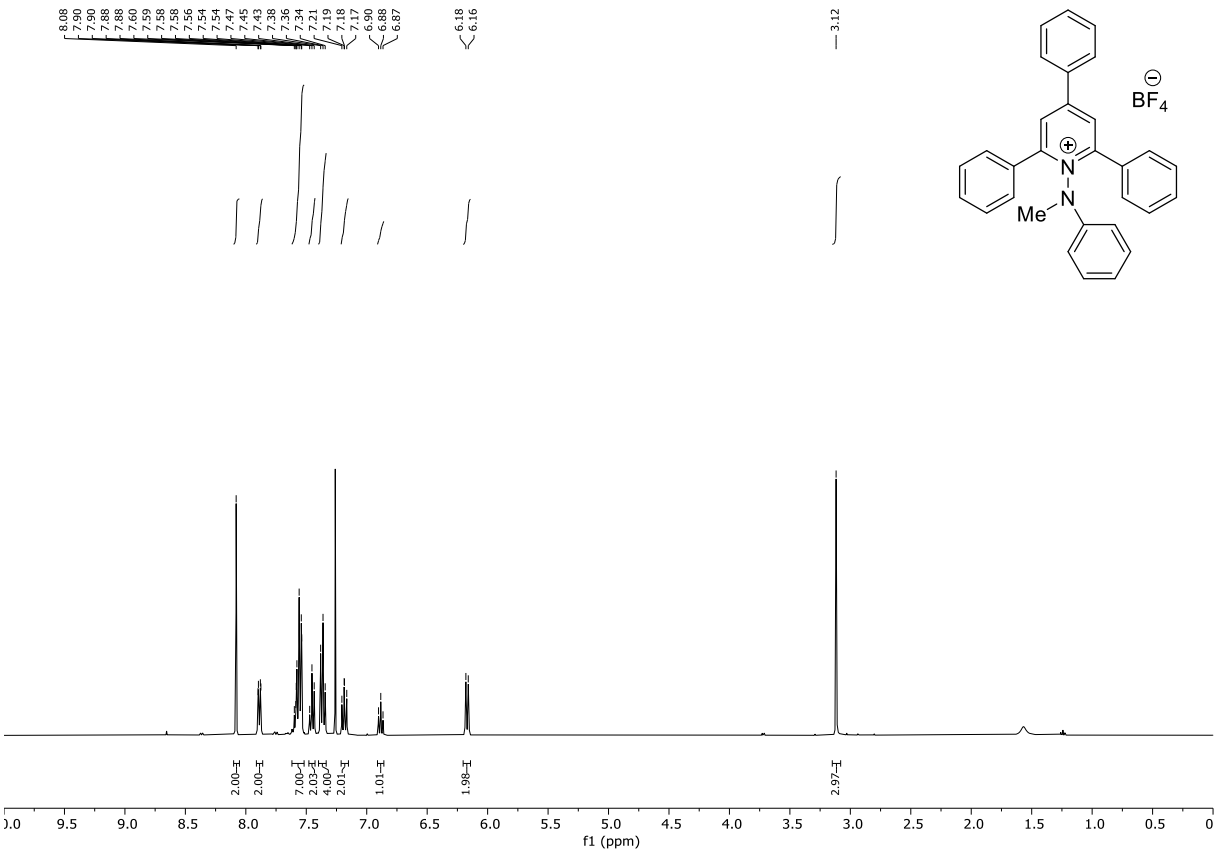


Abbildung 45: *^{1}H-NMR des 1-(Methyl(phenyl)amino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborats* ***230g.***

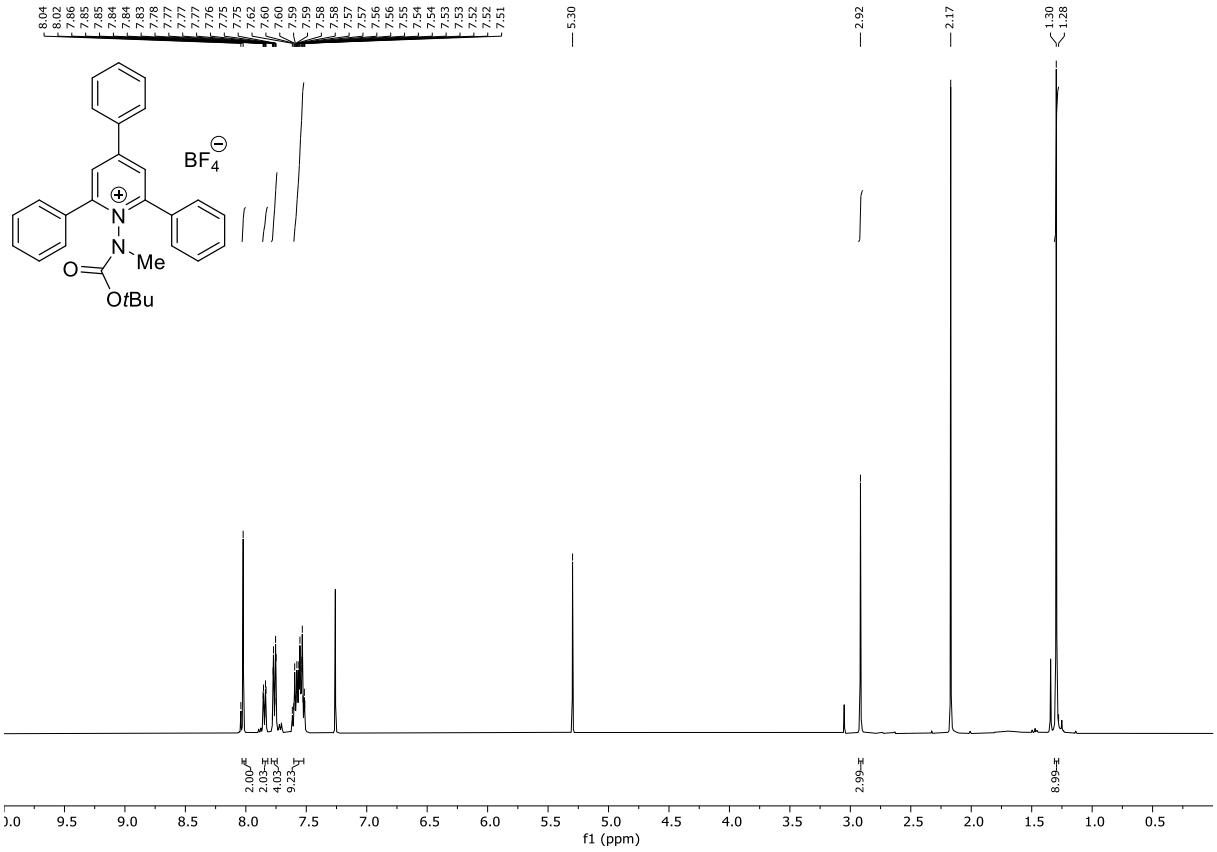


Abbildung 46: *^{1}H-NMR des 1-((tert-Butoxycarbonyl)(methyl)amino)-2,4,6-triphenylpyridin-1-iumtetrafluoroborats* ***230h.***

14.5.3 NMR-Spektren der β-Keto-Sulfonsäureamides **236a**–**236o** aus 2,4,6-Triphenyl-*N*-aminopyridiniumtetrafluoroboraten

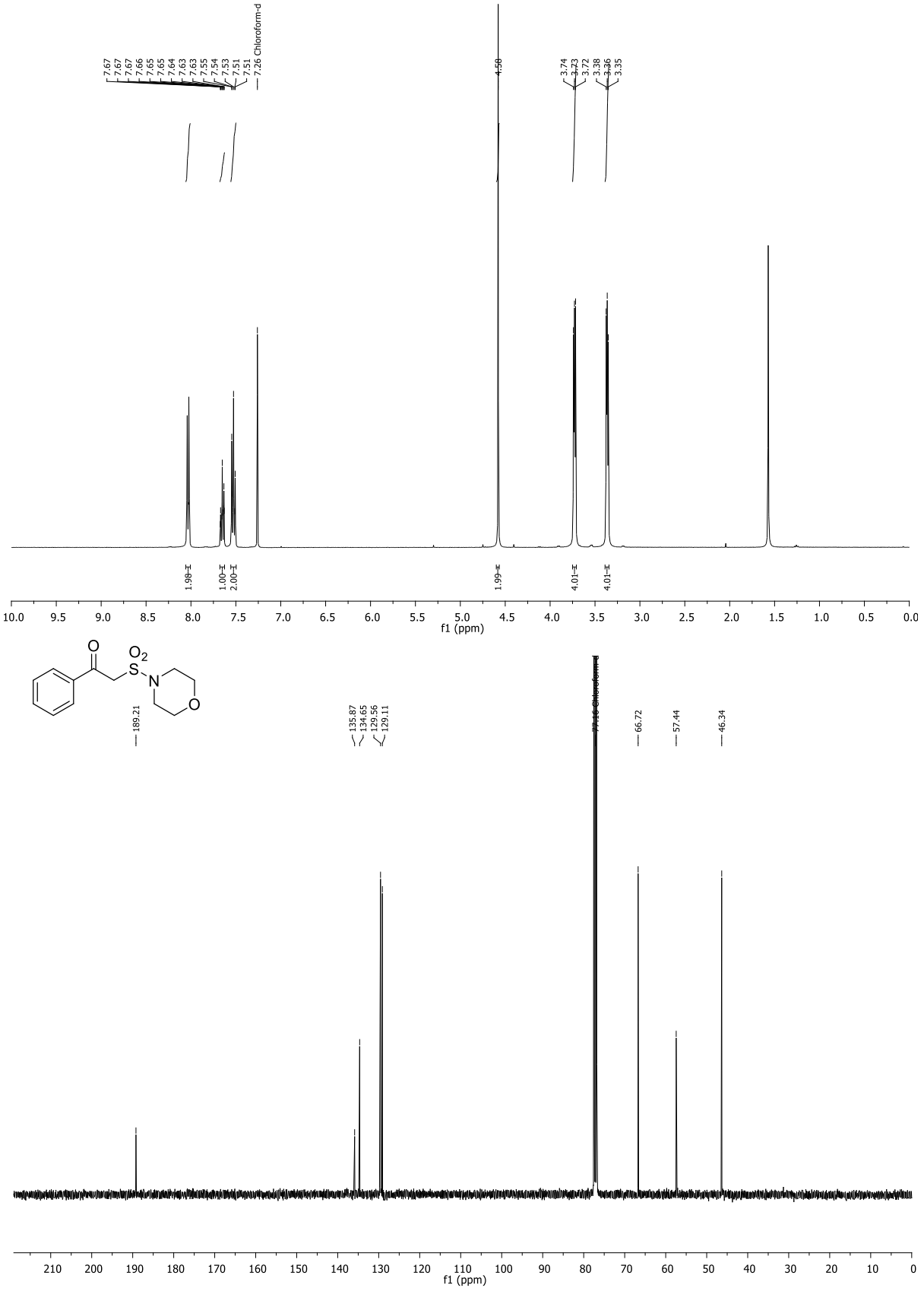


Abbildung 47: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-phenylethan-1-ons* ***236a****.*

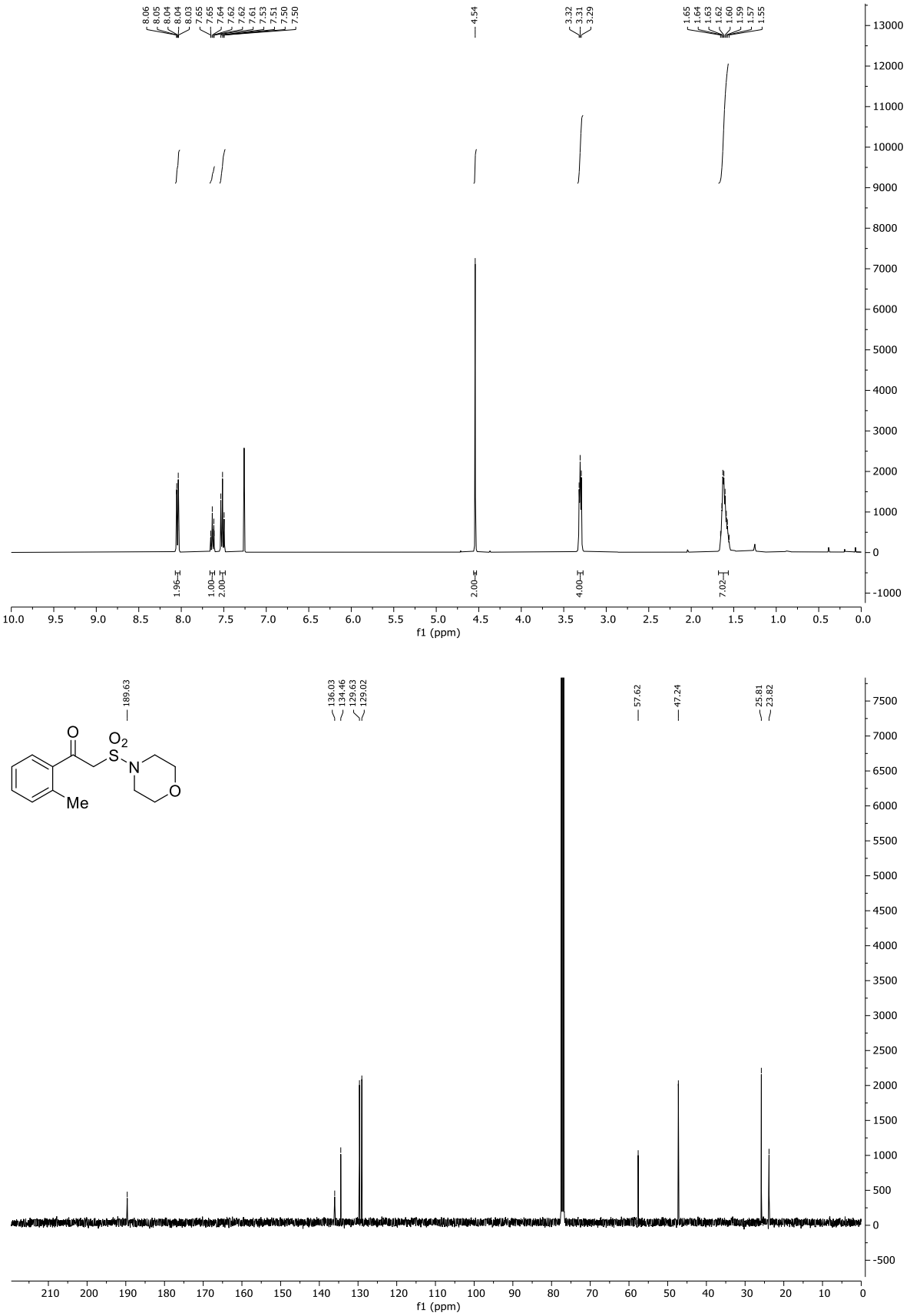


Abbildung 48: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(m-tolyl)ethan-1-ons* ***236b****.*

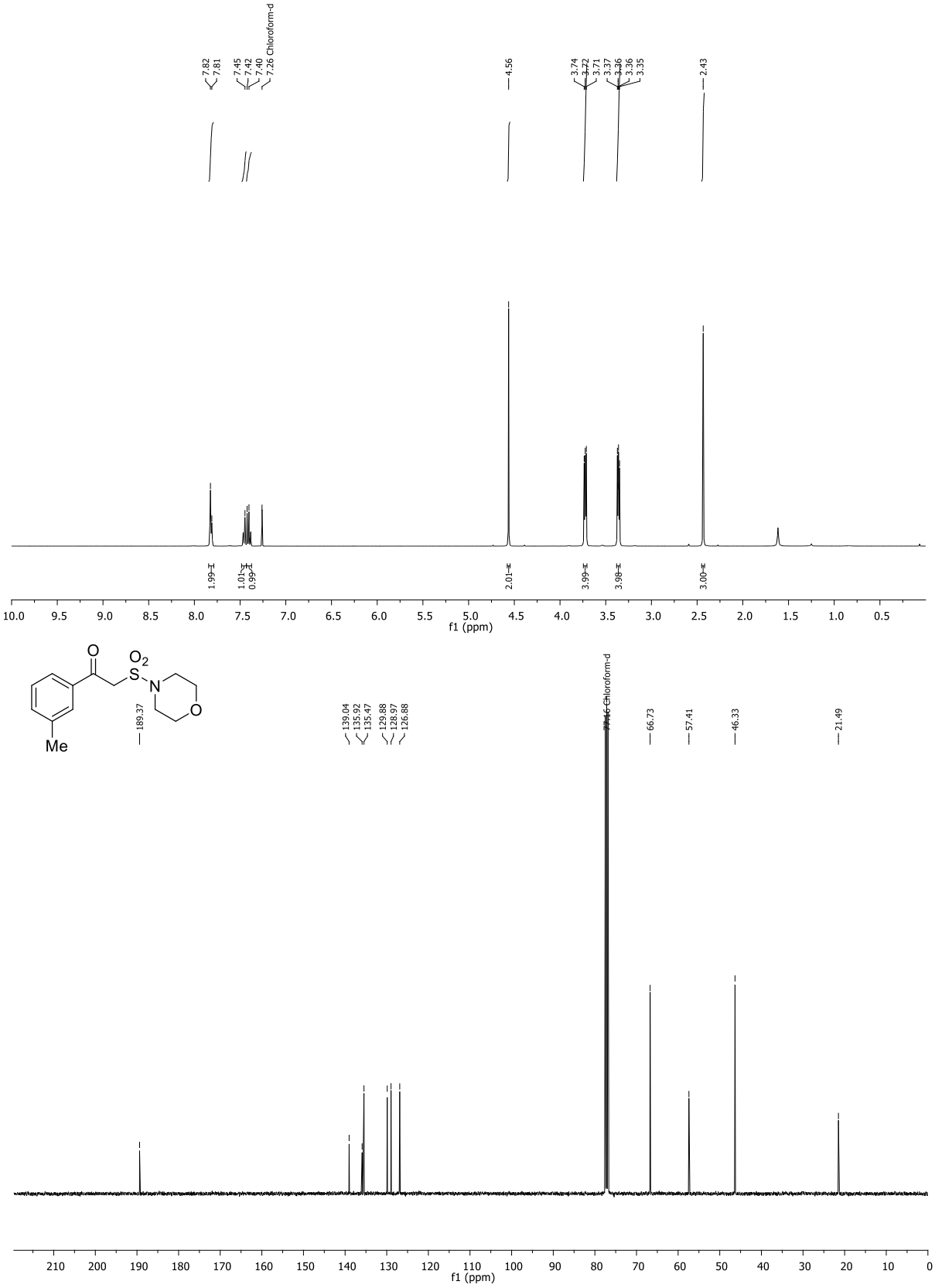


Abbildung 49: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(m-tolyl)ethan-1-ons* ***236c****.*

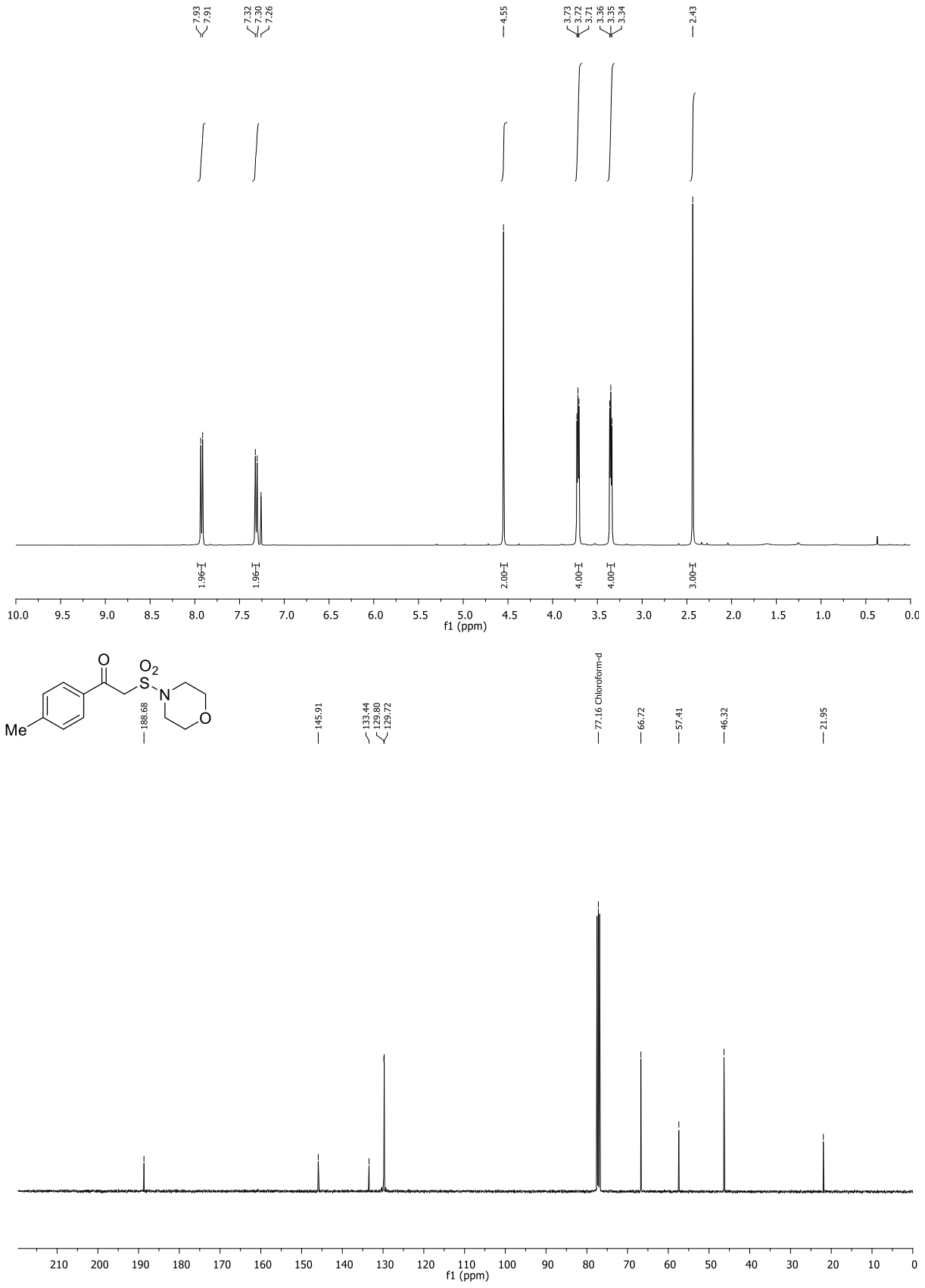


Abbildung 50: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(p-tolyl)ethan-1-ons* ***236d****.*

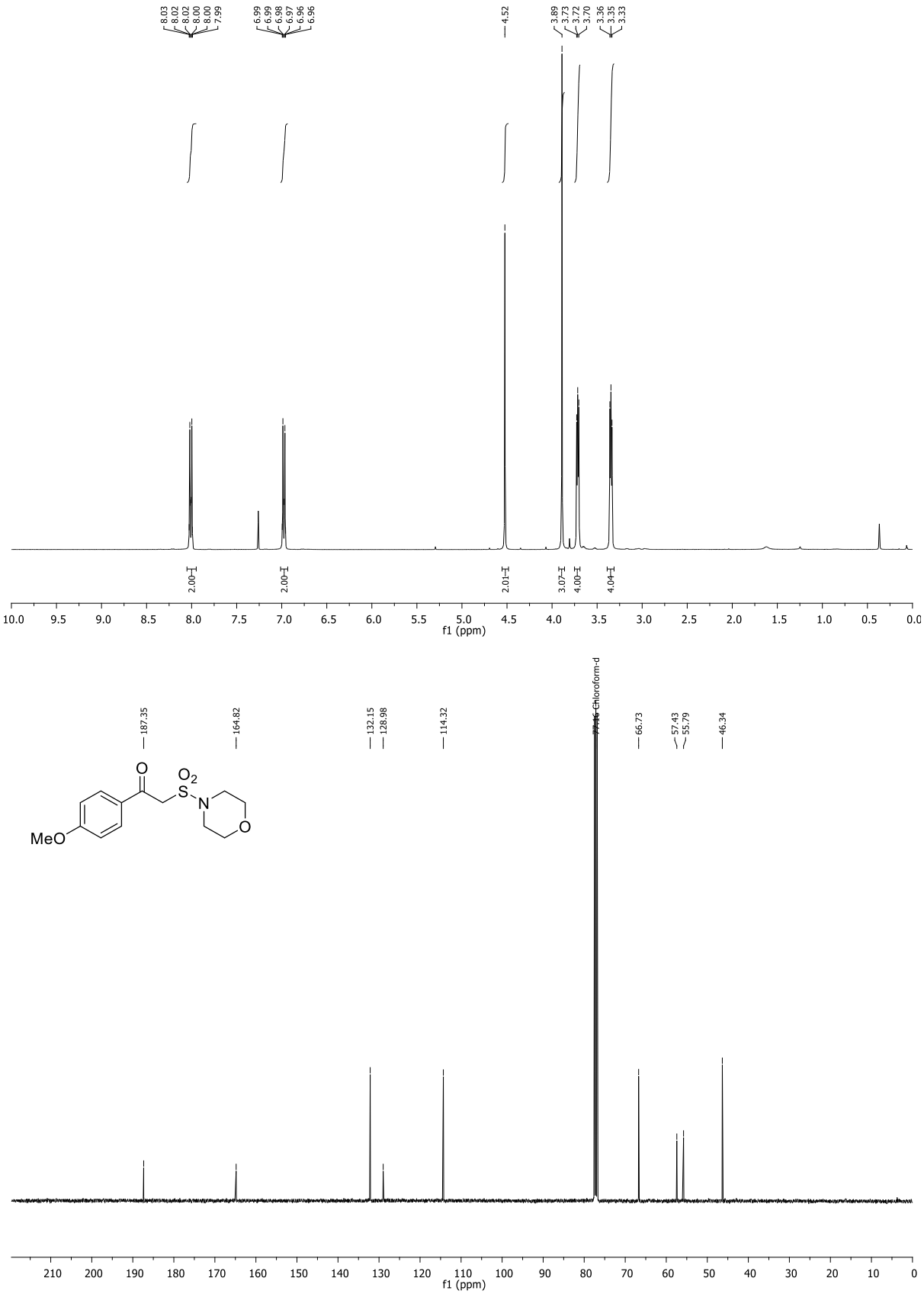


Abbildung 51: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-(4-Methoxyphenyl)-2-(morpholinosulfonyl)ethan-1-ons* ***236e****.*

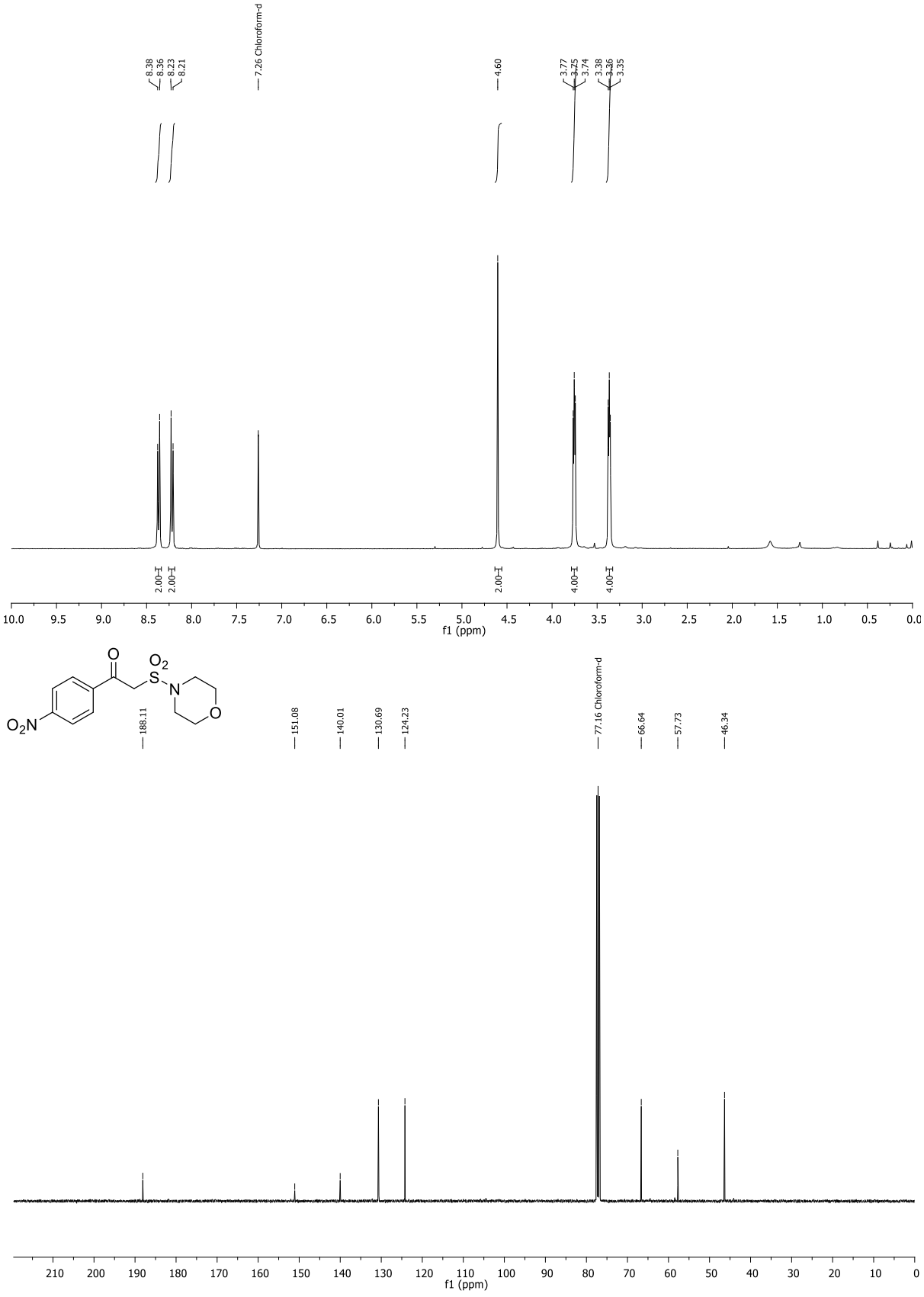


Abbildung 52: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(4-nitrophenyl)ethan-1-ons* ***236f****.*

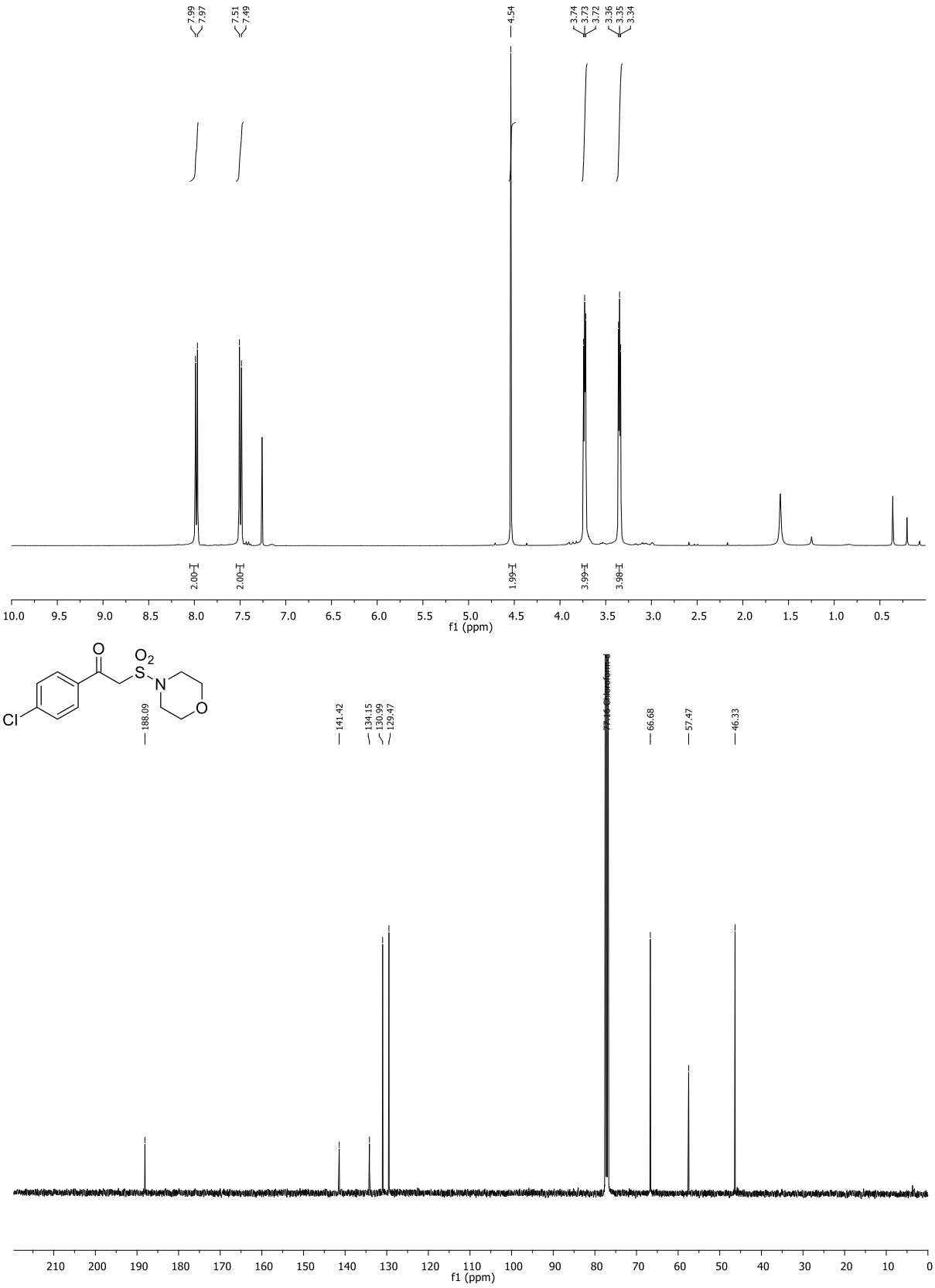


Abbildung 53: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-(4-Chlorphenyl)-2-(morpholinsulfonyl)ethan-1-ons* ***236g****.*

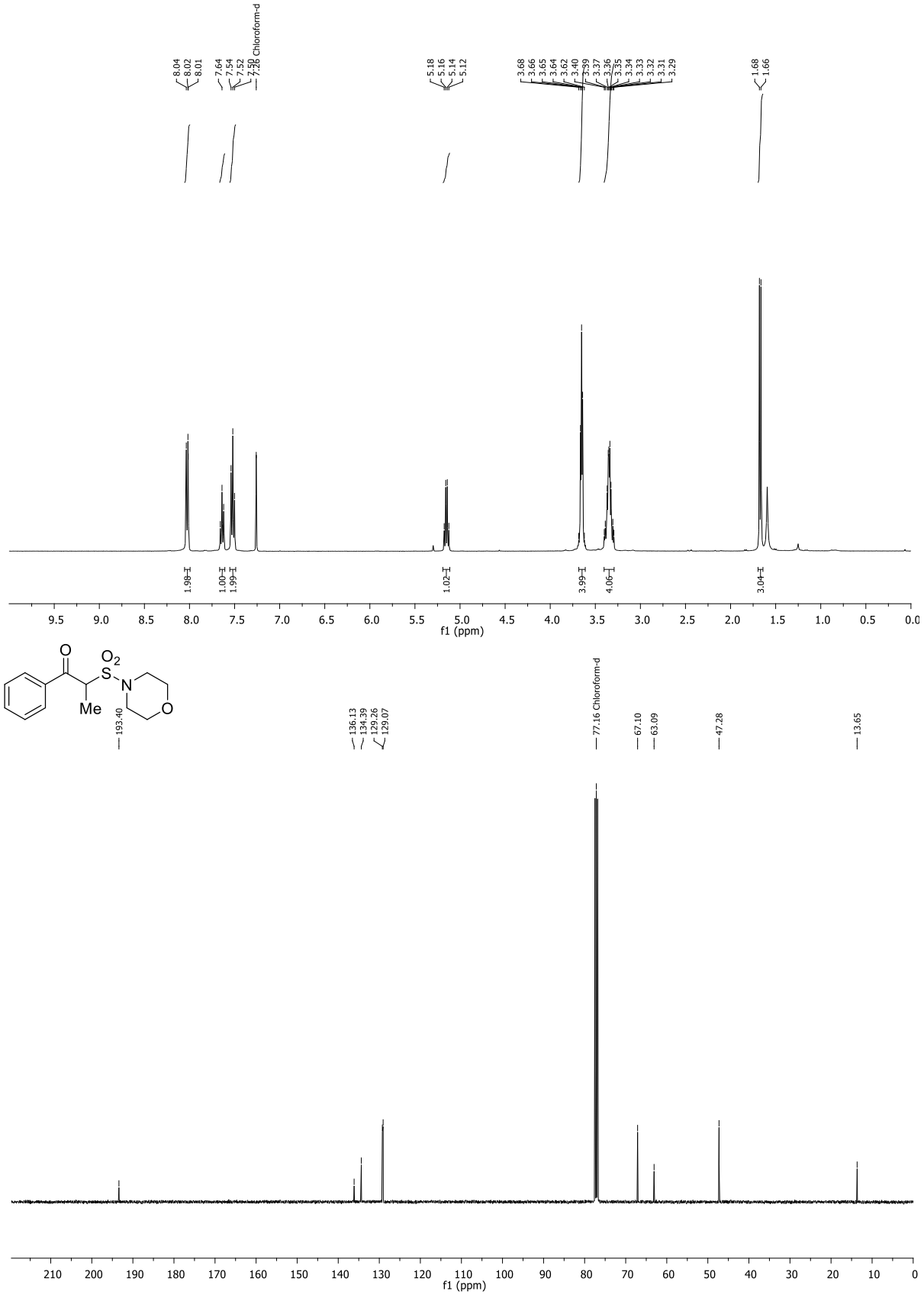


Abbildung 54: *1H-NMR und 13C-NMR des 2-(Morpholinsulfonyl)-1-phenylpropan-1-ons* ***236h****.*

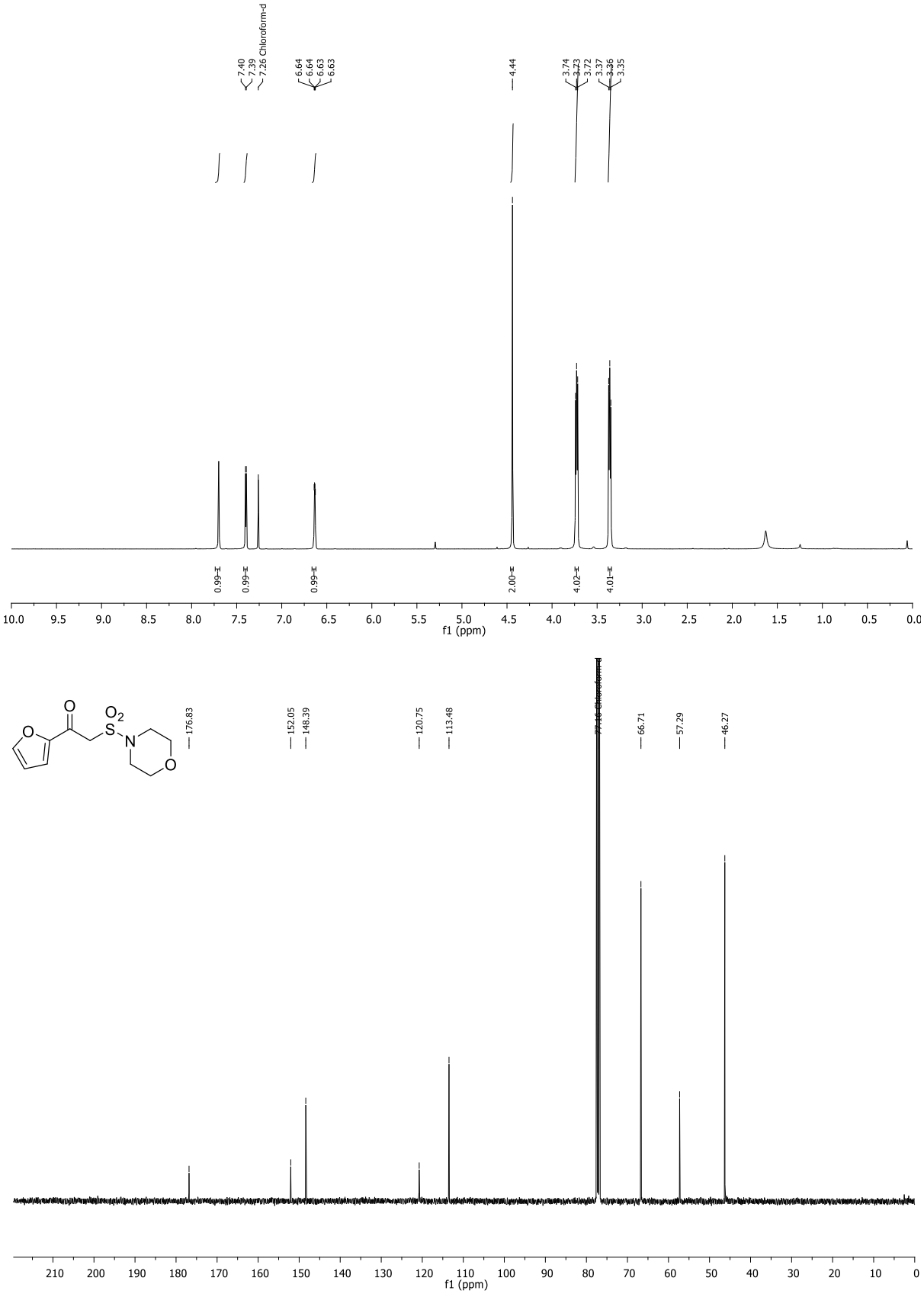


Abbildung 55: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-(Furan-2-yl)-2-(morpholinosulfonyl)ethan-1-ons* ***236i****.*

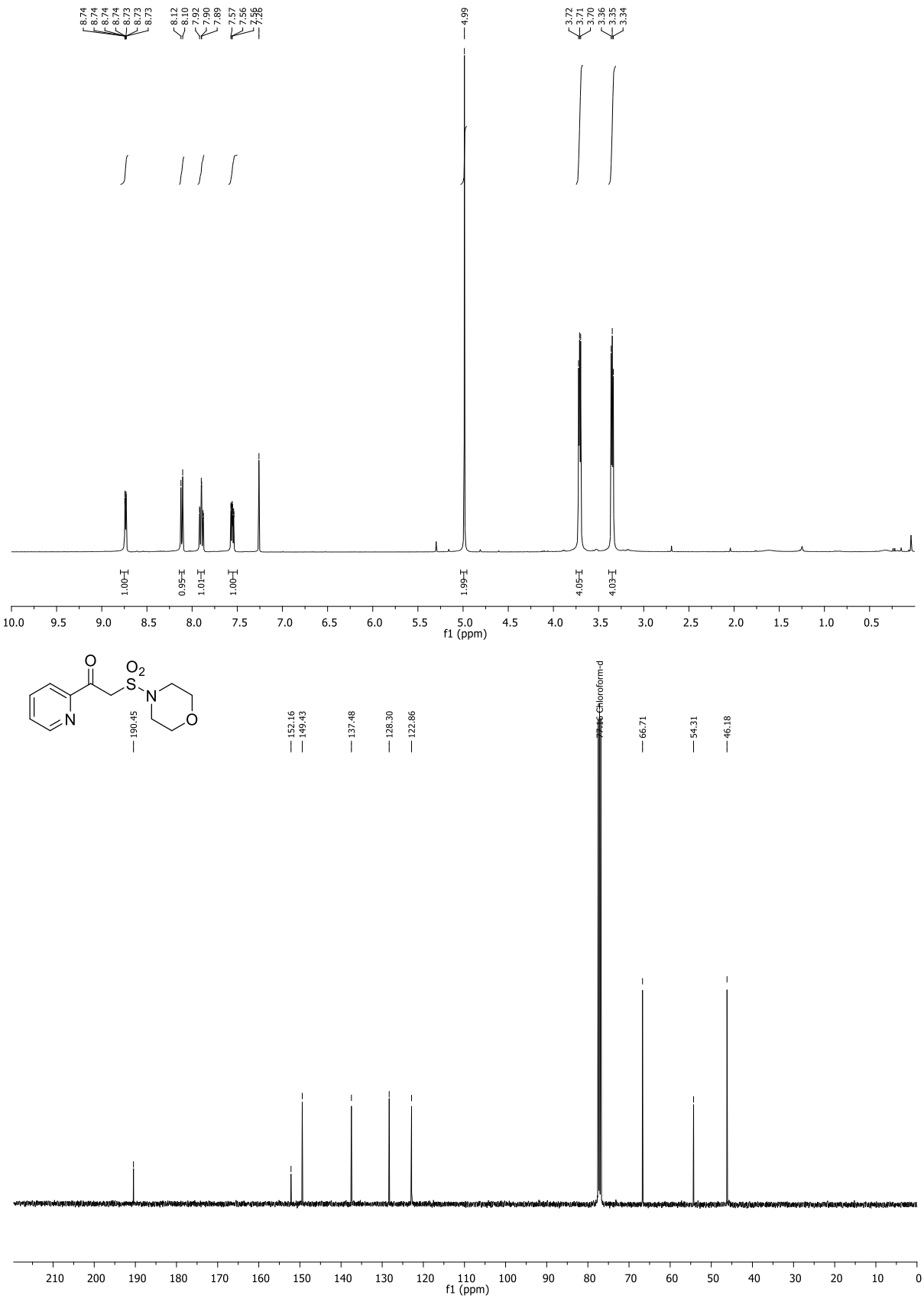


Abbildung 56: *^{1}H-NMR und ^{13}NMR des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(pyridin-2-yl)ethan-1-ons* ***236j****.*

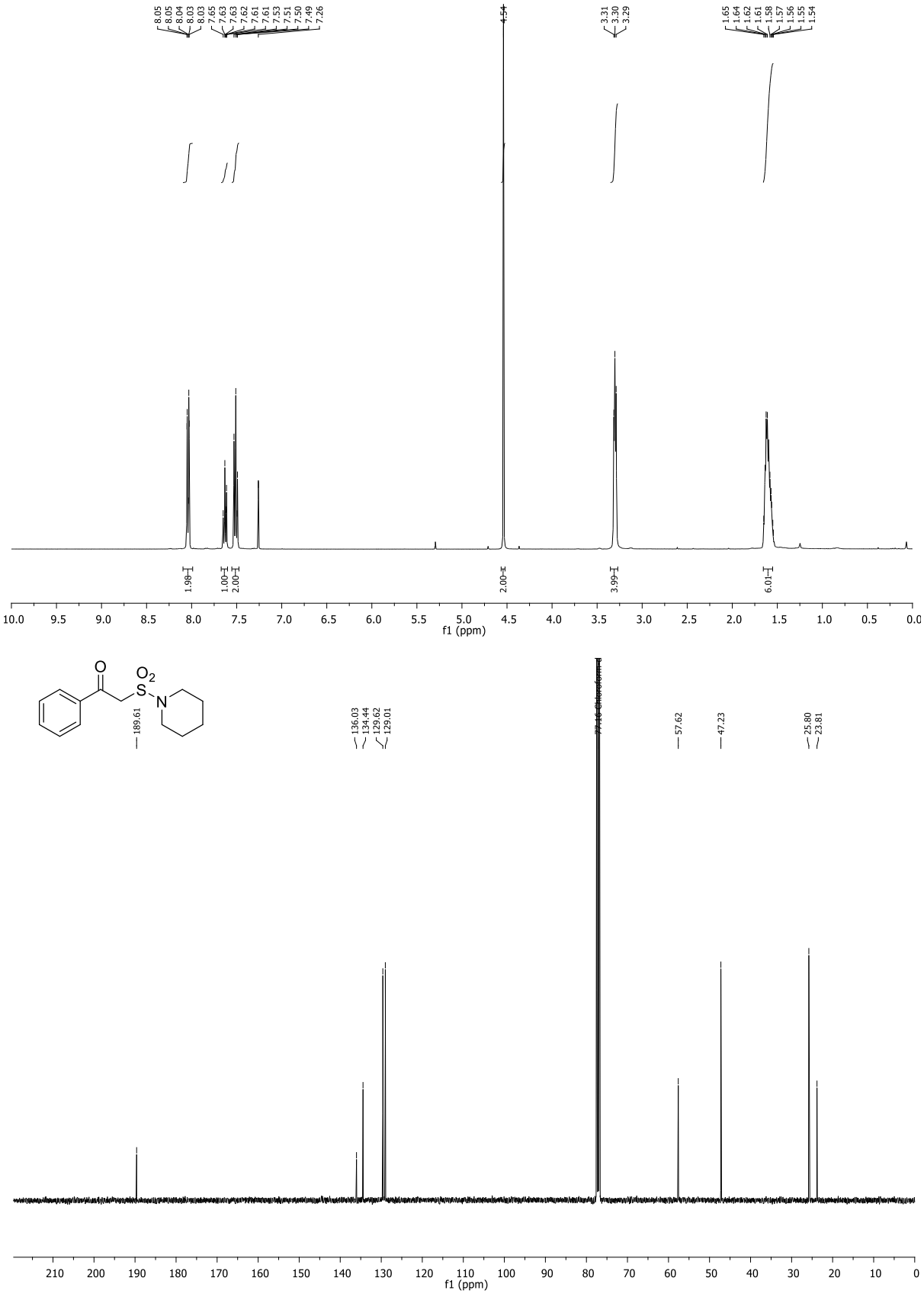


Abbildung 57: *1H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-Phenyl-2-(piperidin-1-ylsulfonyl)ethan-1-ons* ***236l.***

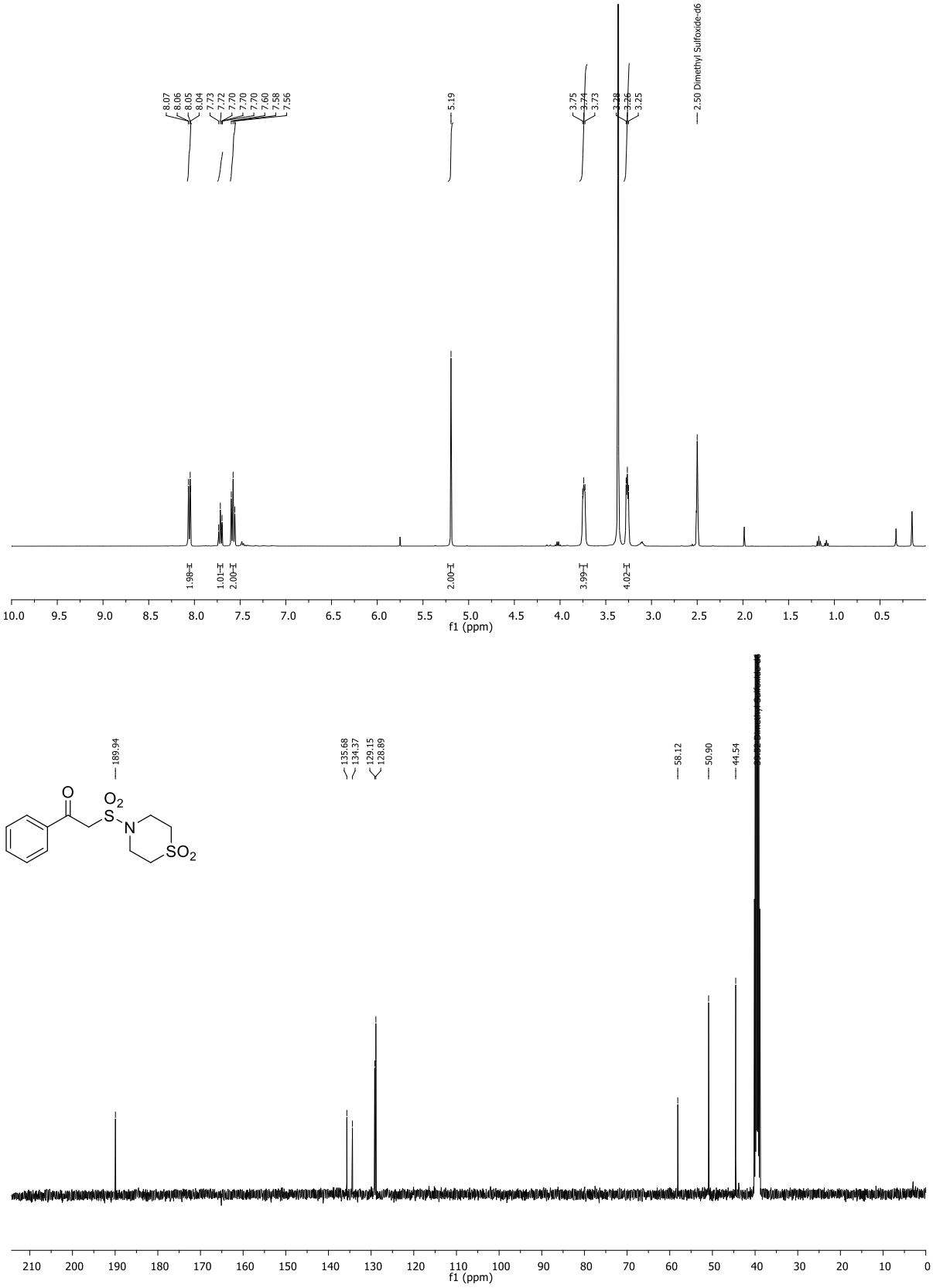


Abbildung 58: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 2-((1,1-Dioxidothiomorpholino)sulfonyl)-1-phenylethan-1-ons* ***236m****.*

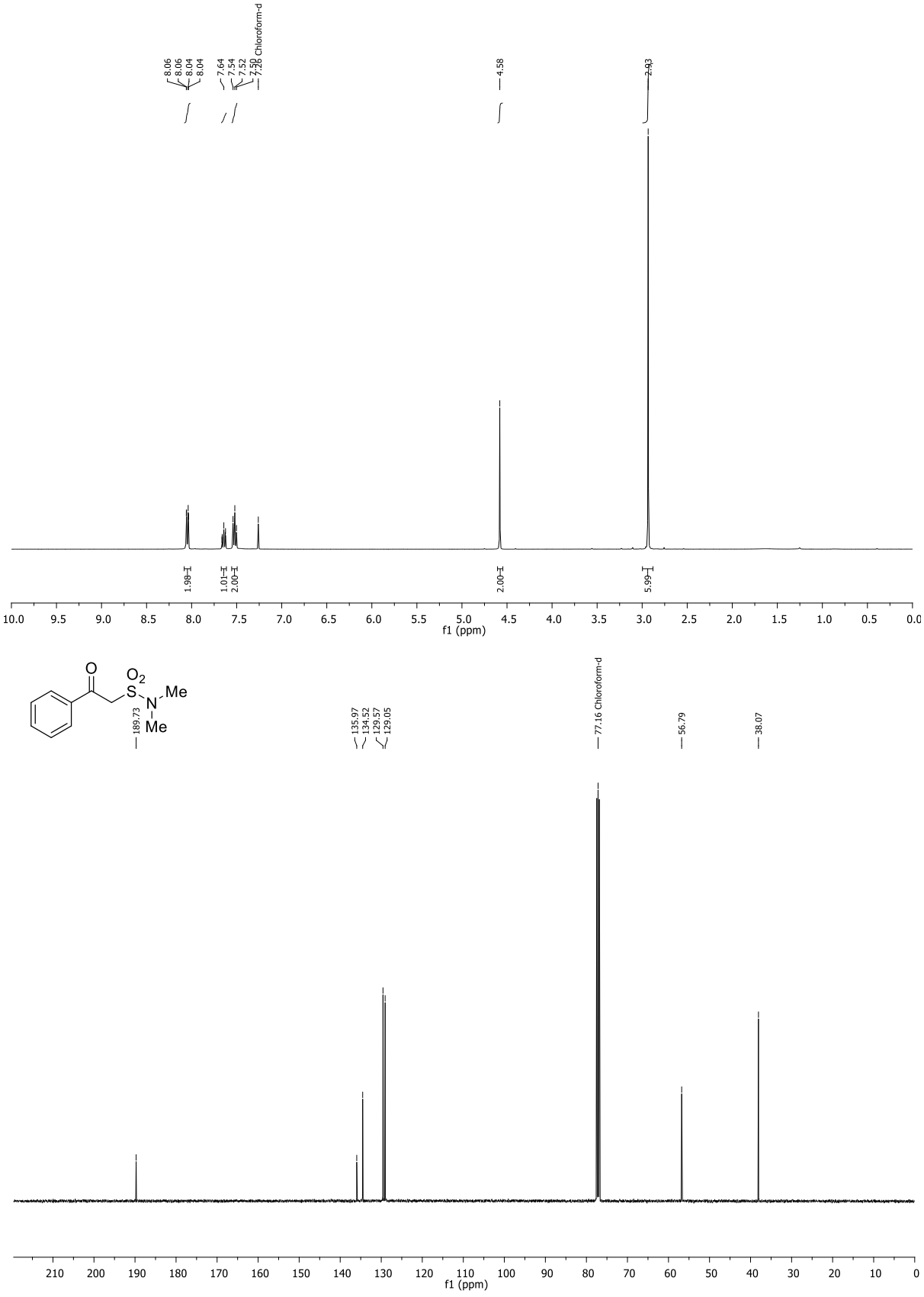


Abbildung 59: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des N,N-Dimethyl-2-oxo-2-phenylethan-1-sulfonamids* ***236o.***

14.5.4 NMR-Spektren der Kontrollexperimente

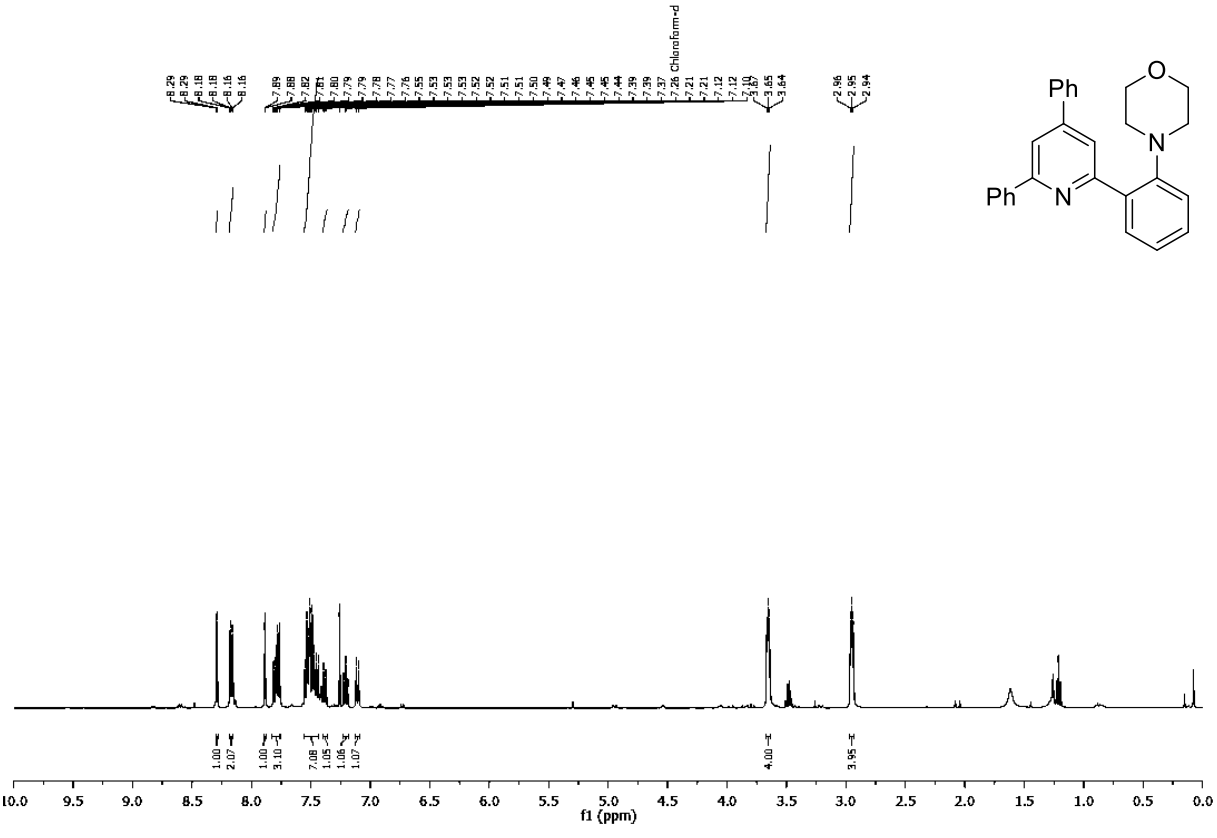


Abbildung 60: *^{1}H-NMR des 4-(4-(4,6-Diphenylpyridin-2-yl)phenyl)morpholins* ***254****.*

14.5.5 NMR-Spektren des Dibenzothiophen-*s*-oxids und des 5-Methoxy-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats

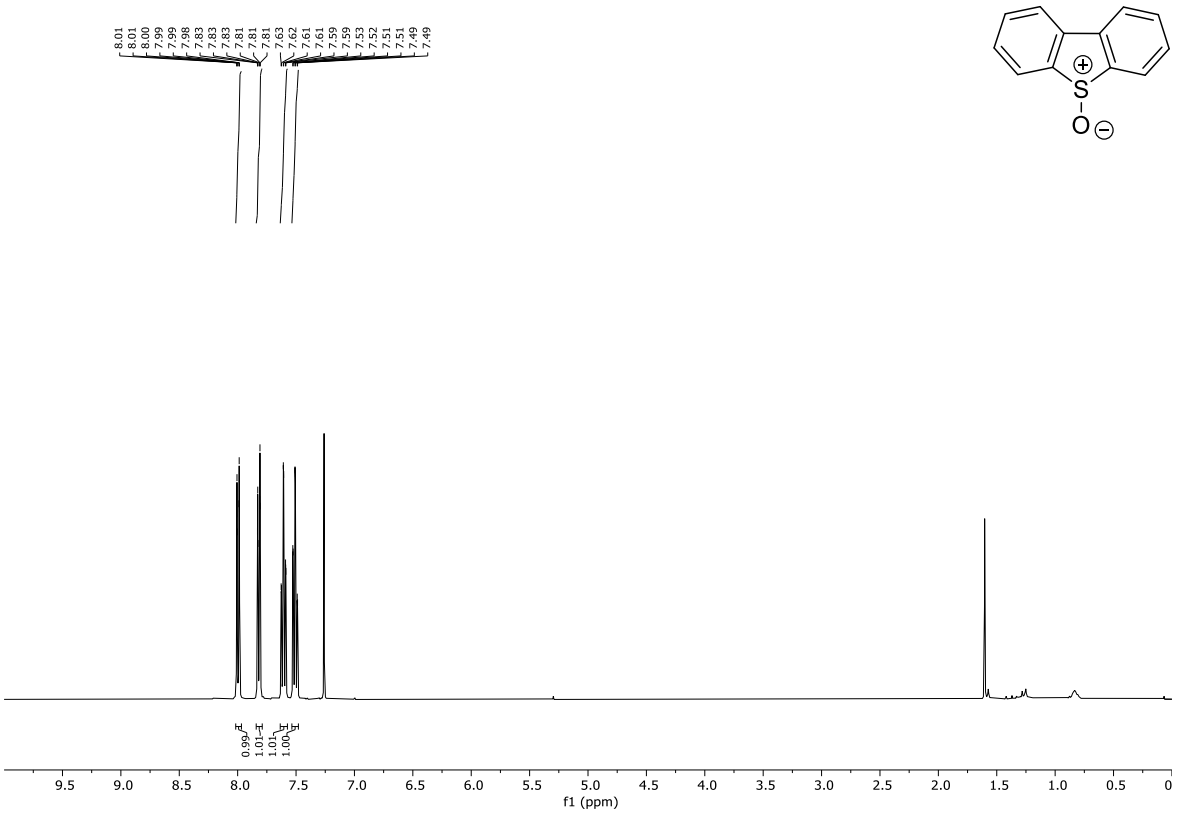


***Abbildung 61**: ^{1}H-NMR des Dibenzo[b,d]thiophen-5-oxids 263.*

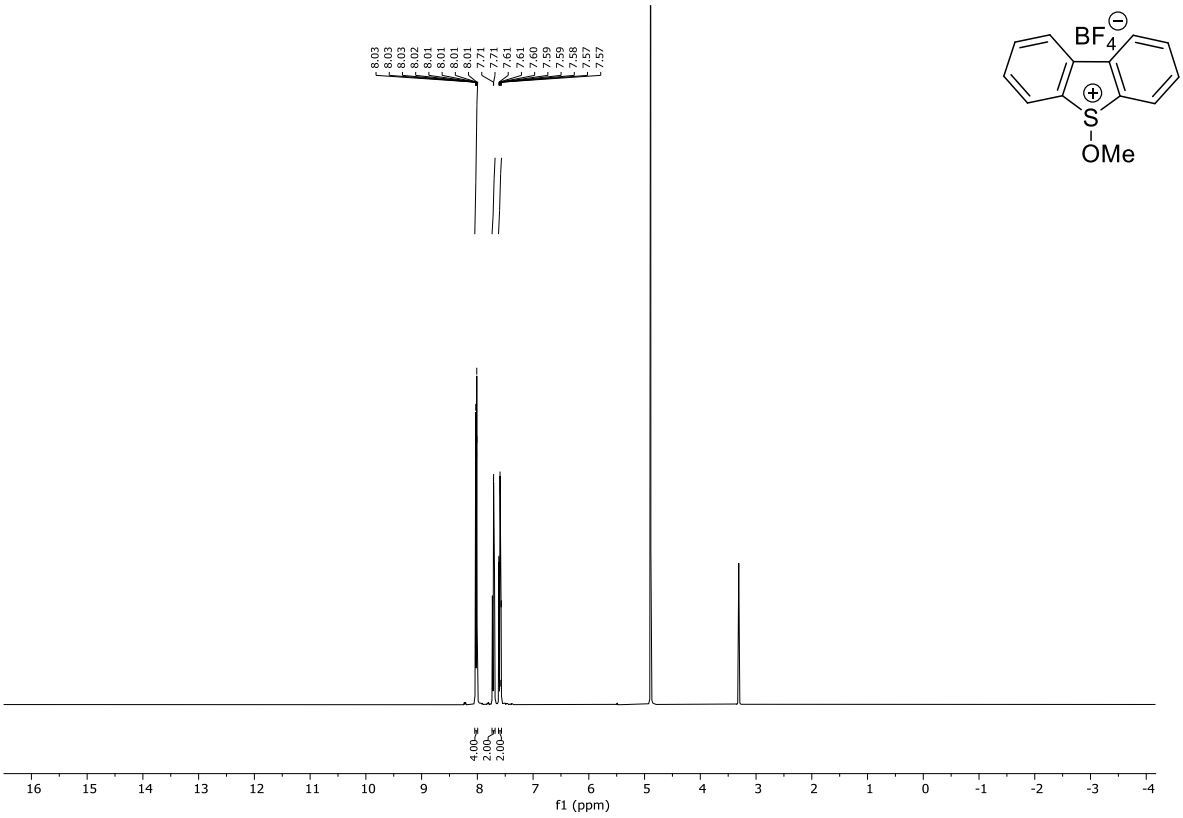


***Abbildung 62:** ^{1}H-NMR des 5-Methoxy-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats **264**.*

14.5.6 NMR-Spektren der *S*-Aminodibenzothiopheniumtetrafluoroborate

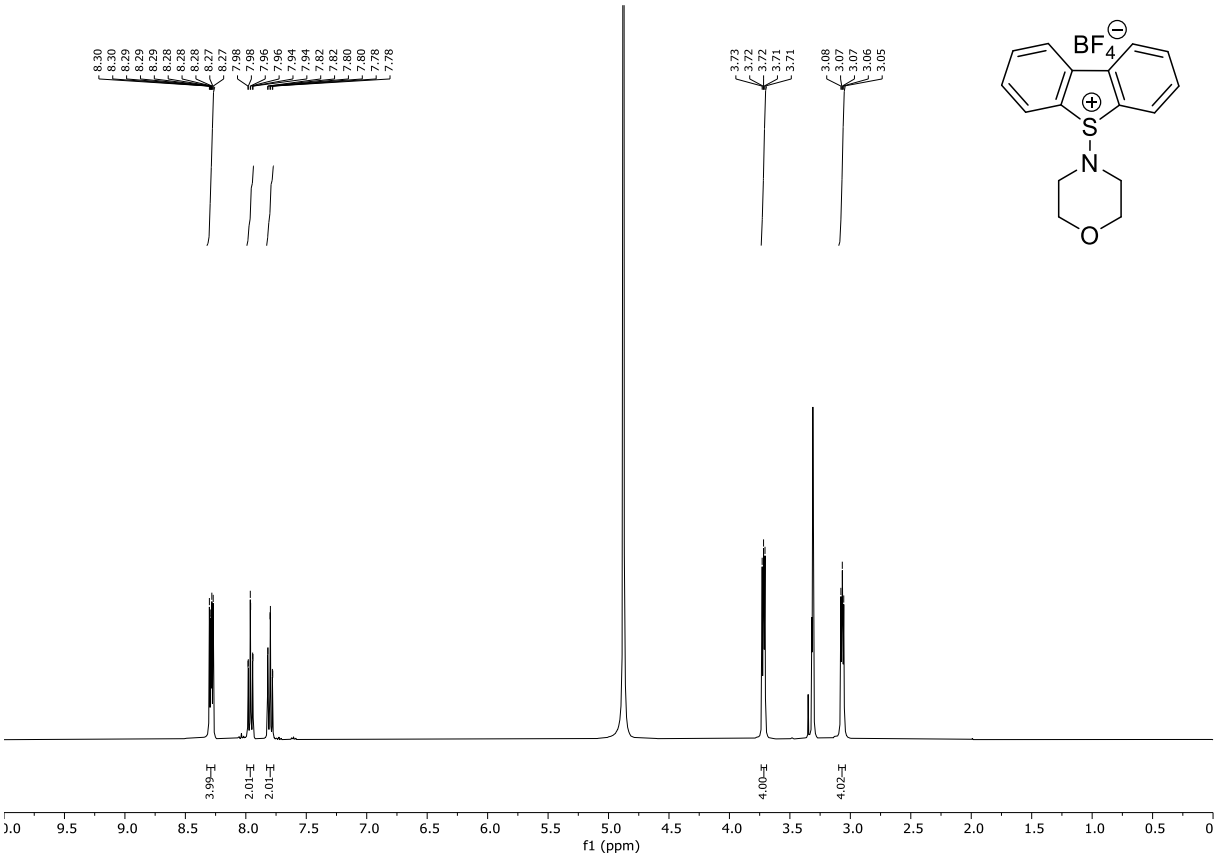


Abbildung 63: *^{1}H-NMR des 5-Morpholino-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats* ***261a****.*

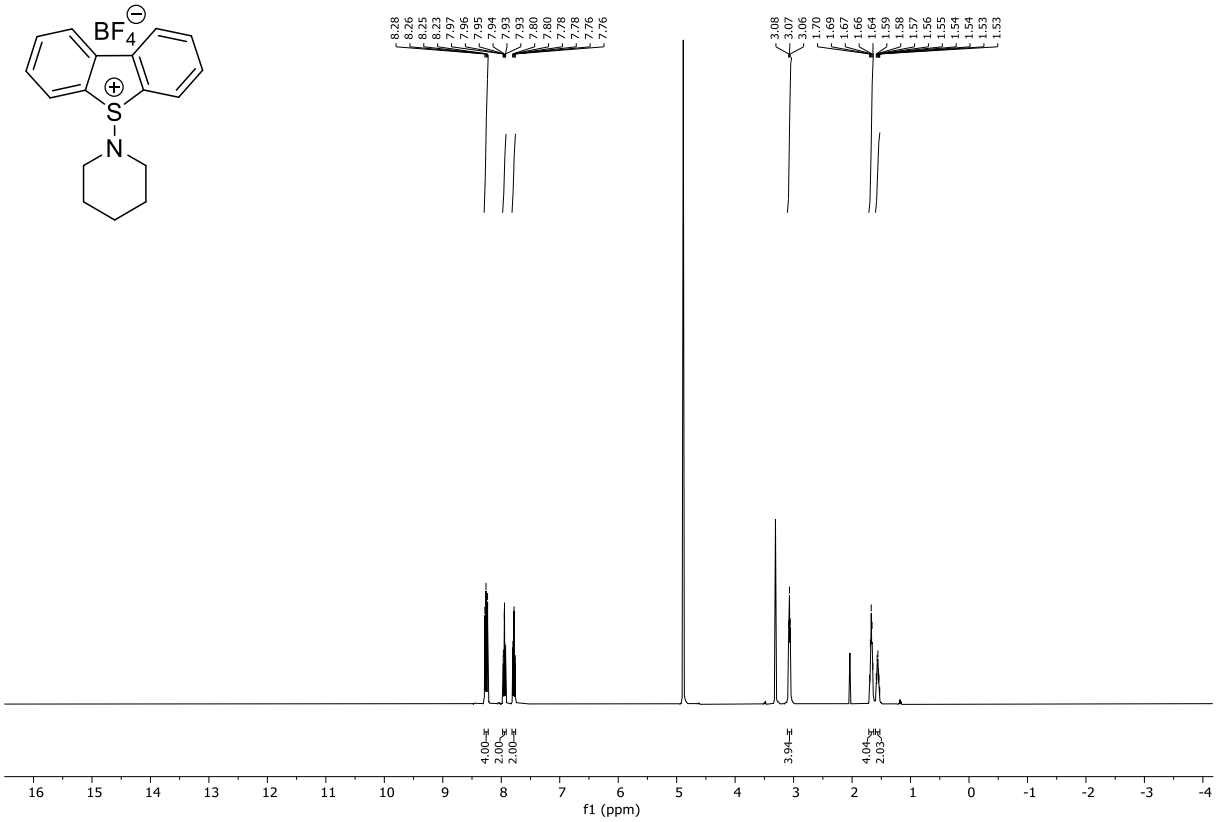


Abbildung 64: *^{1}H-NMR des 5-(Piperidin-1-yl)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat s* ***261b.***

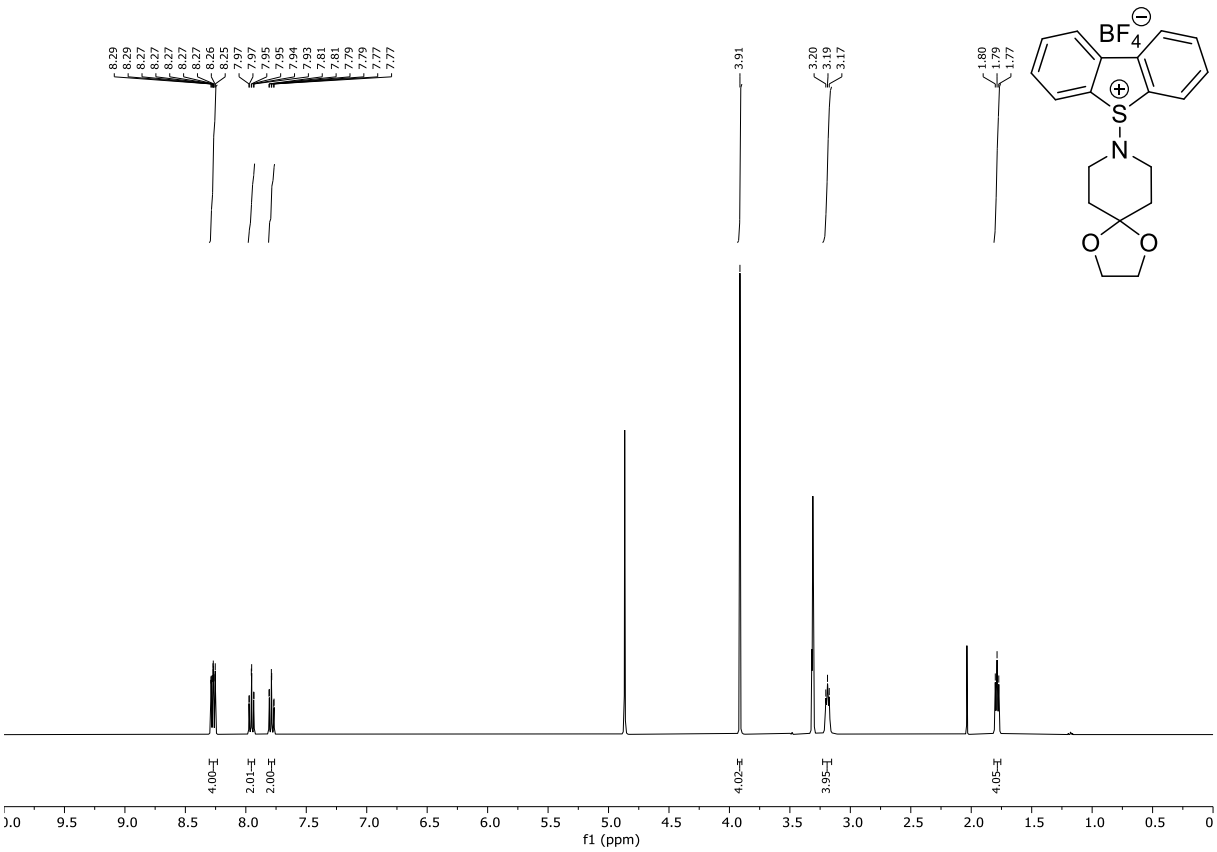


Abbildung 65: *^{1}H-NMR des 5-(1,4-Dioxa-8-azaspiro[4.5]decan-8-yl)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats* ***261c****.*

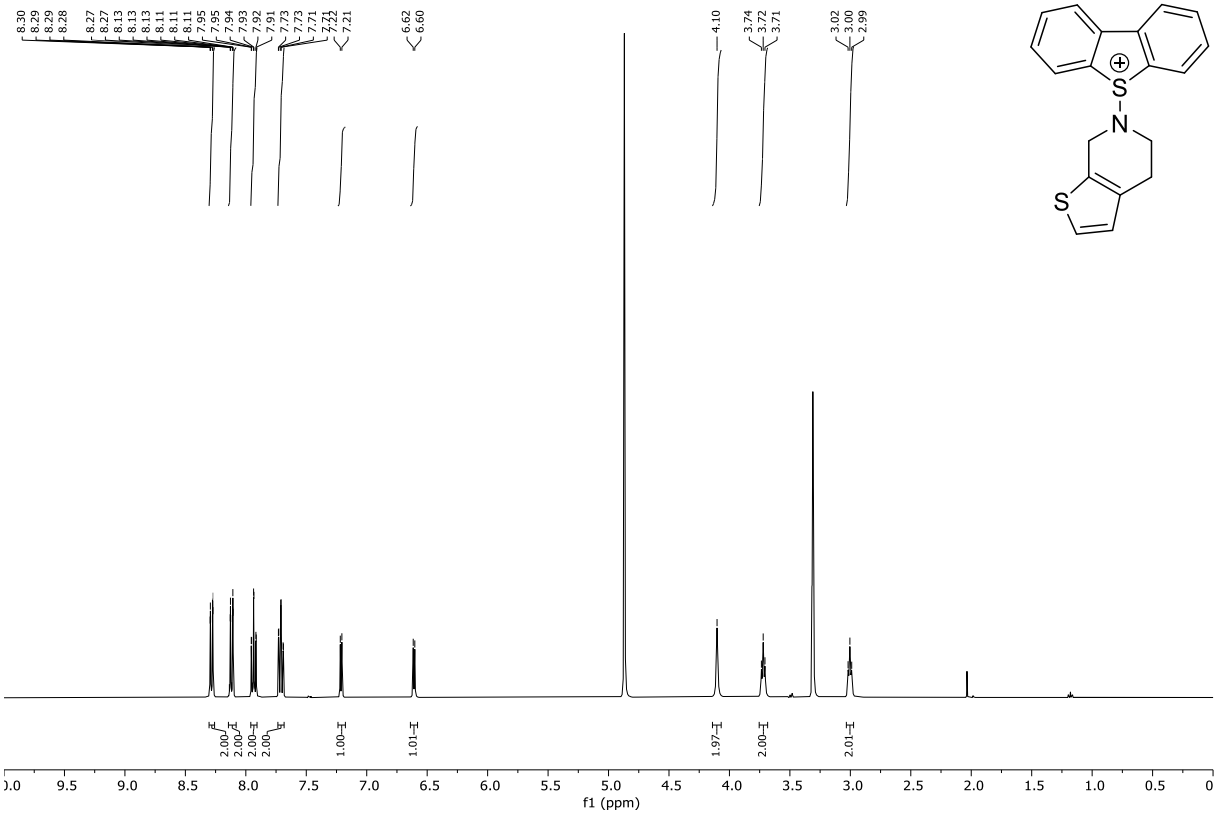


Abbildung 66: *^{1}H-NMR des 5-(4,7-Dihydrothieno[2,3-c]pyridin-6(5H)-yl)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat s* ***261d****.*

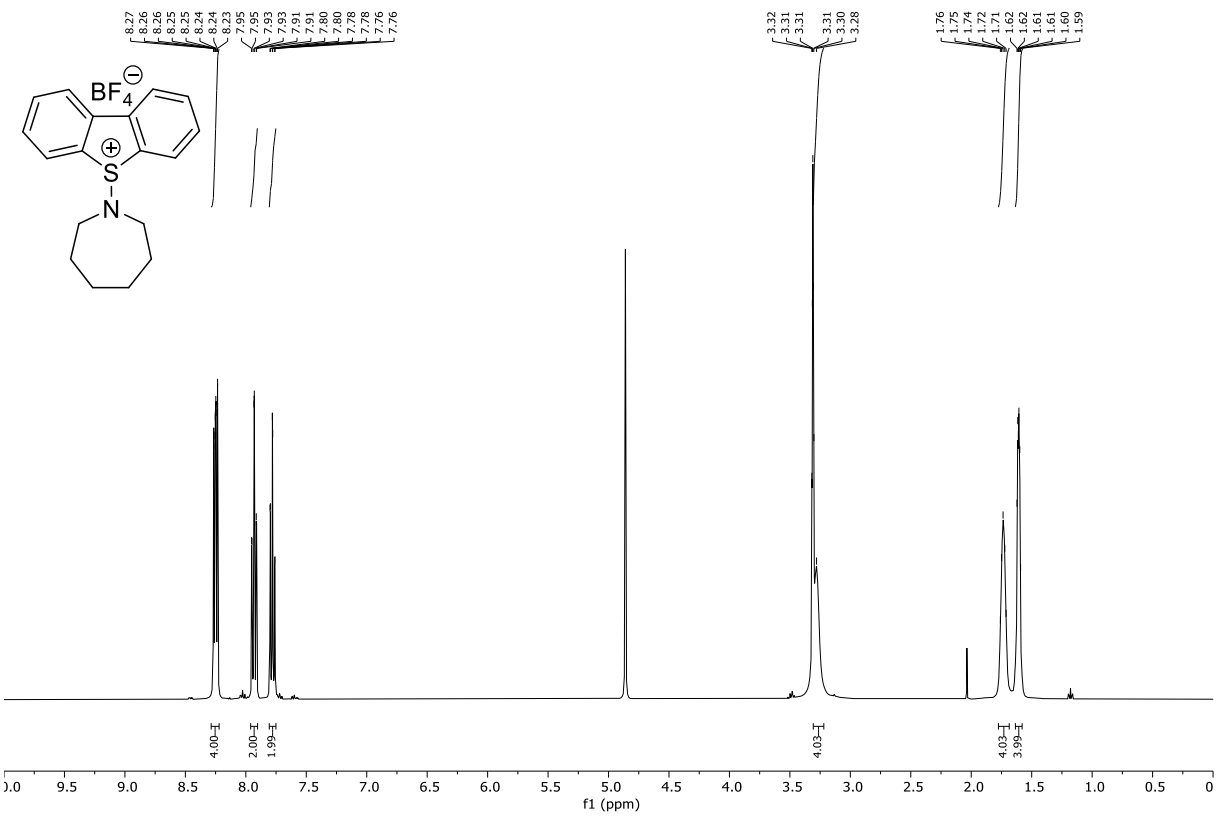


Abbildung 67: *^{1}H-NMR des 5-(Azepan-1-yl)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats* ***261e****.*

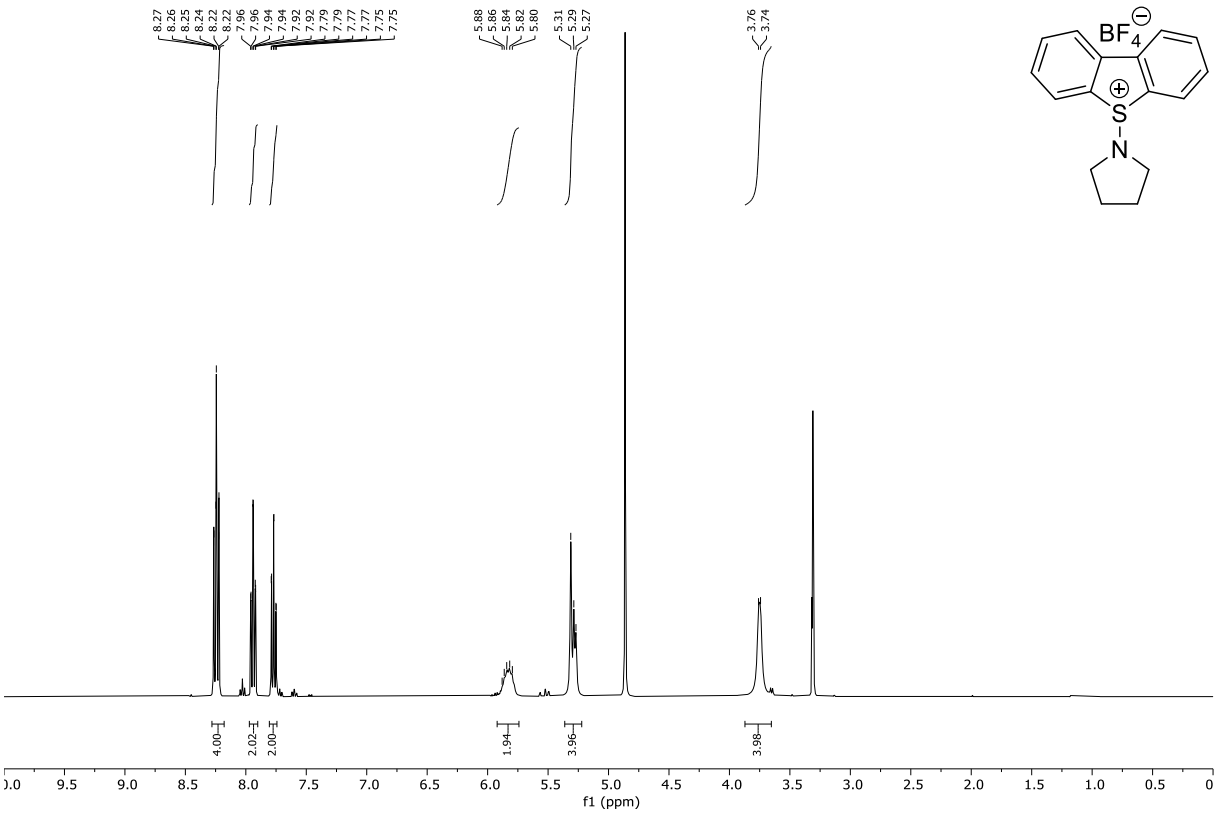


Abbildung 68: *^{1}H-NMR des 5-(Pyrrolidin-1-yl)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats* ***261f****.*

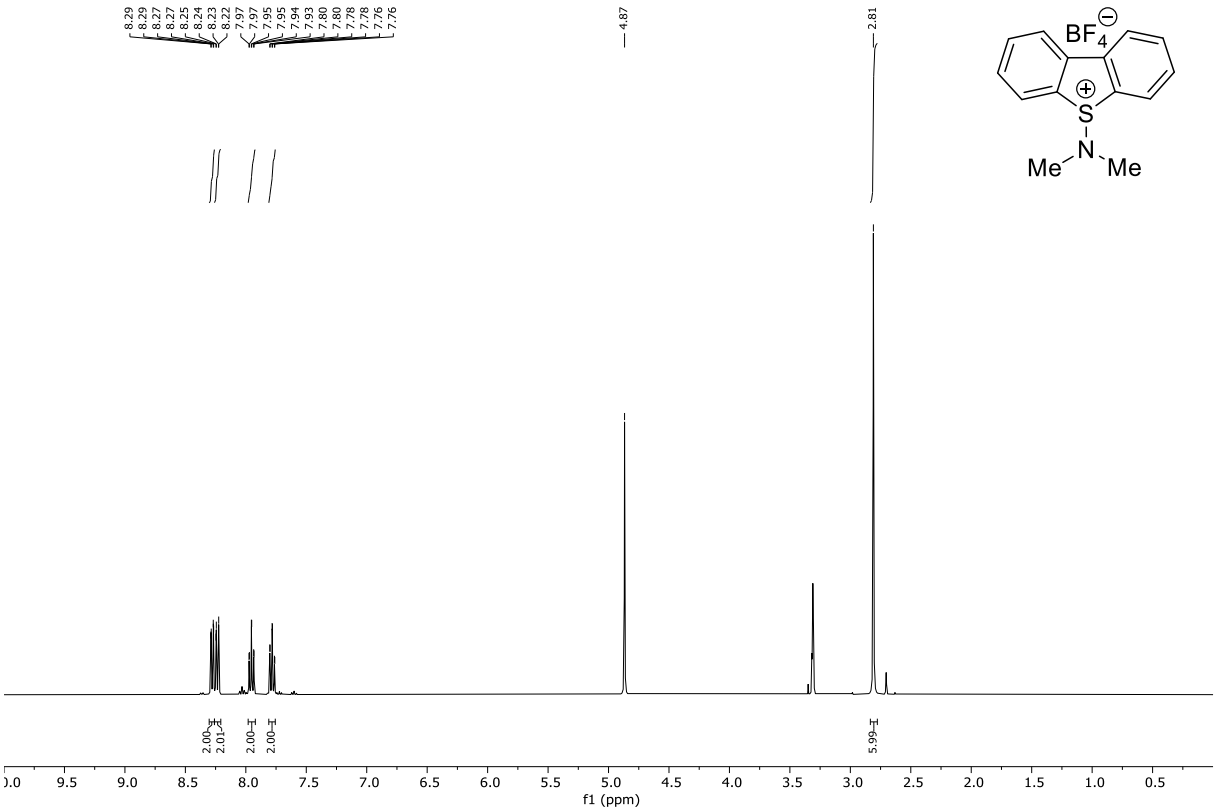


Abbildung 69: *^{1}H-NMR des 5-(Dimethylamino)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats* ***261g****.*

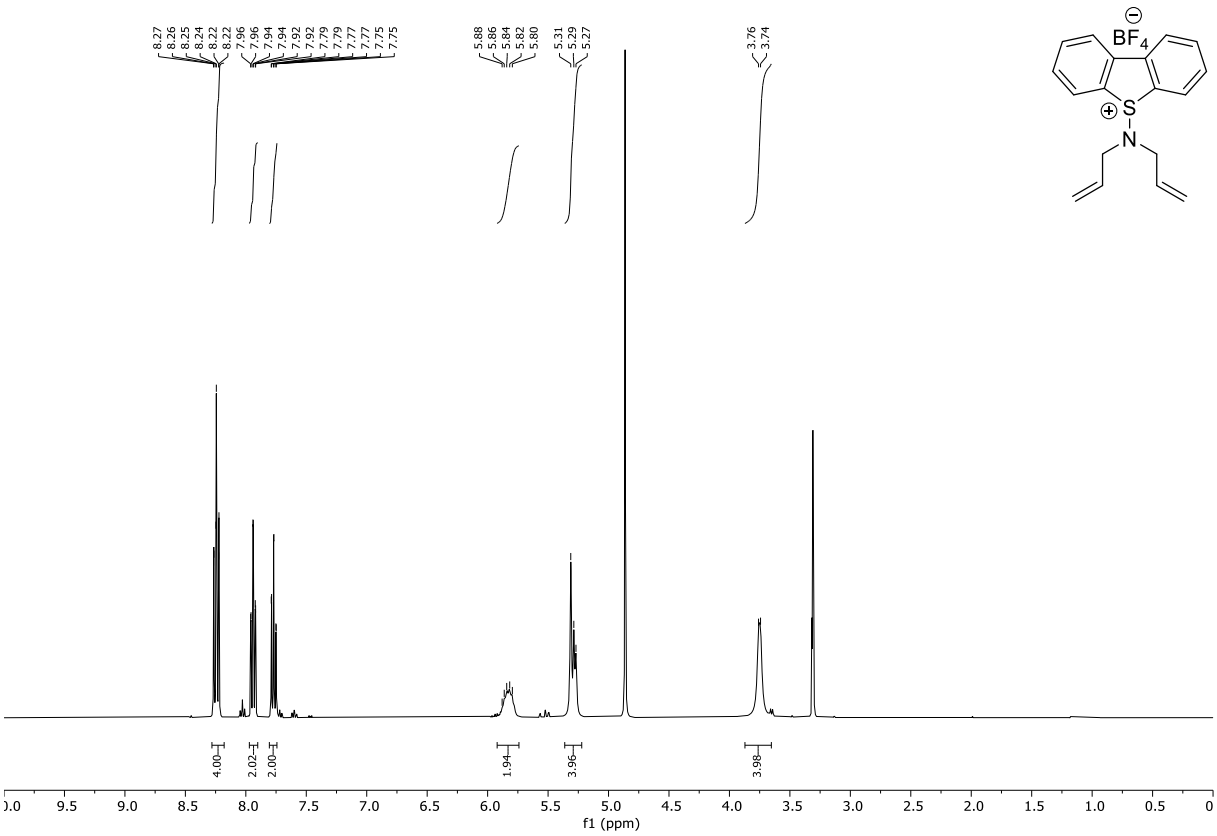


Abbildung 70: *^{1}H-NMR des 5-(Diallylamino)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborat* ***261h****.*

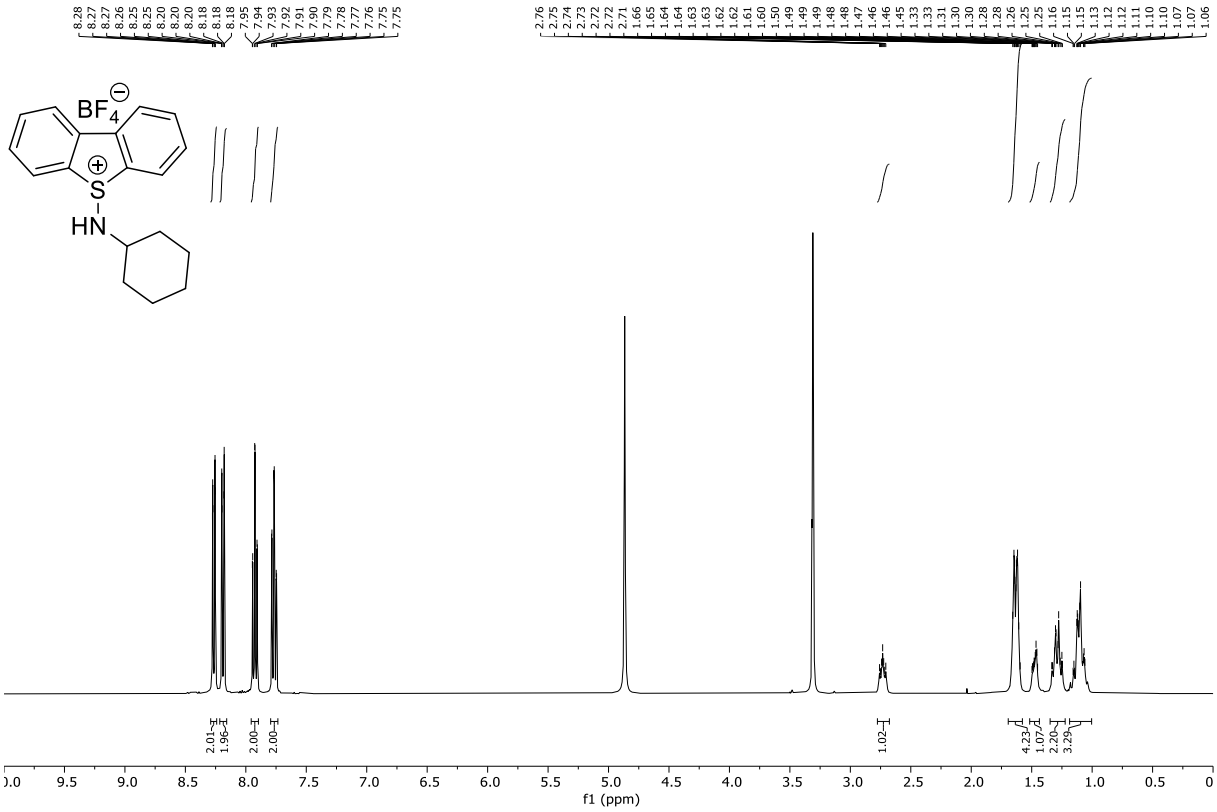


Abbildung 71: *^{1}H-NMR des 5-(Cyclohexylamino)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats* ***261i****.*

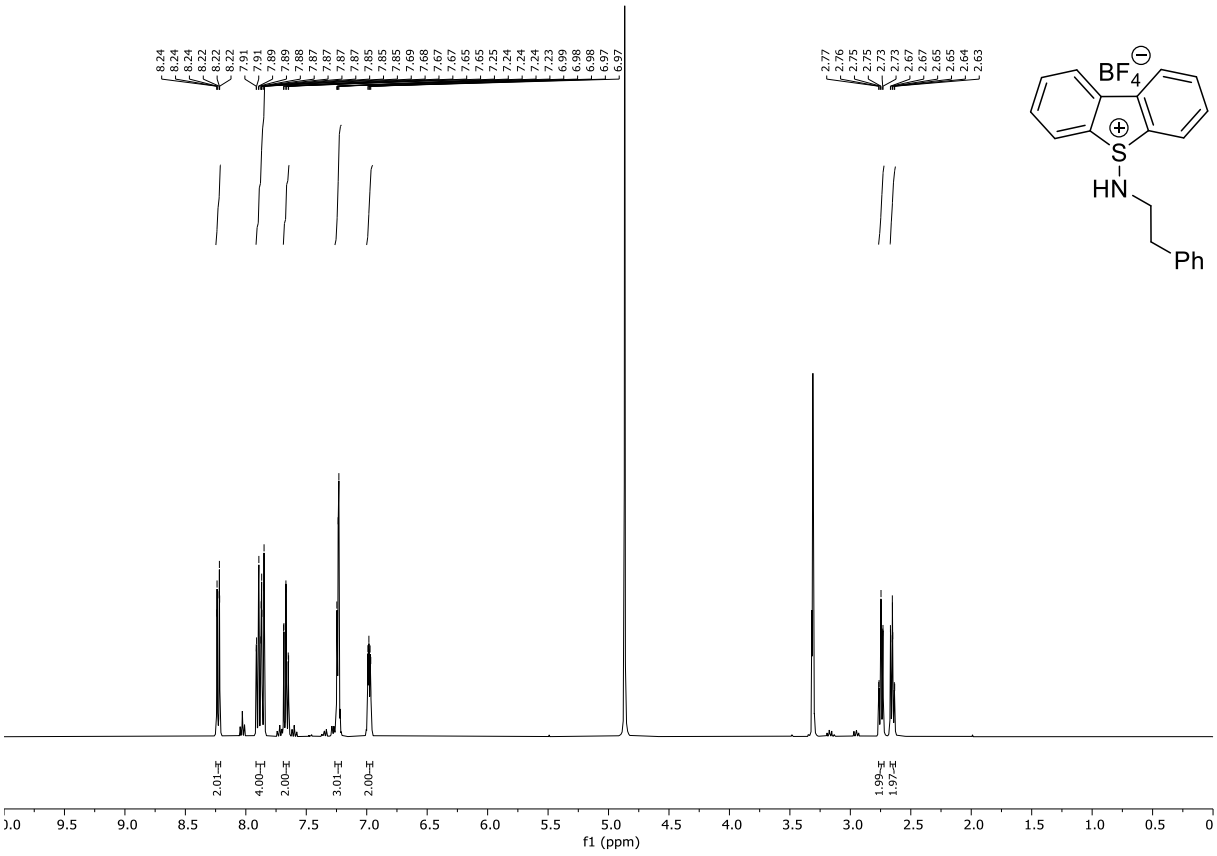


Abbildung 72: *^{1}H-NMR des 5-(phenethylamino)-5H-dibenzo[b,d]thiophen-5-iumtetrafluoroborats* ***261j****.*

14.5.7 NMR-Spektren der β-Keto-Sulfonsäureamides **236a**–**236u** aus *S*-Aminothiopheniumtetrafluoroboraten

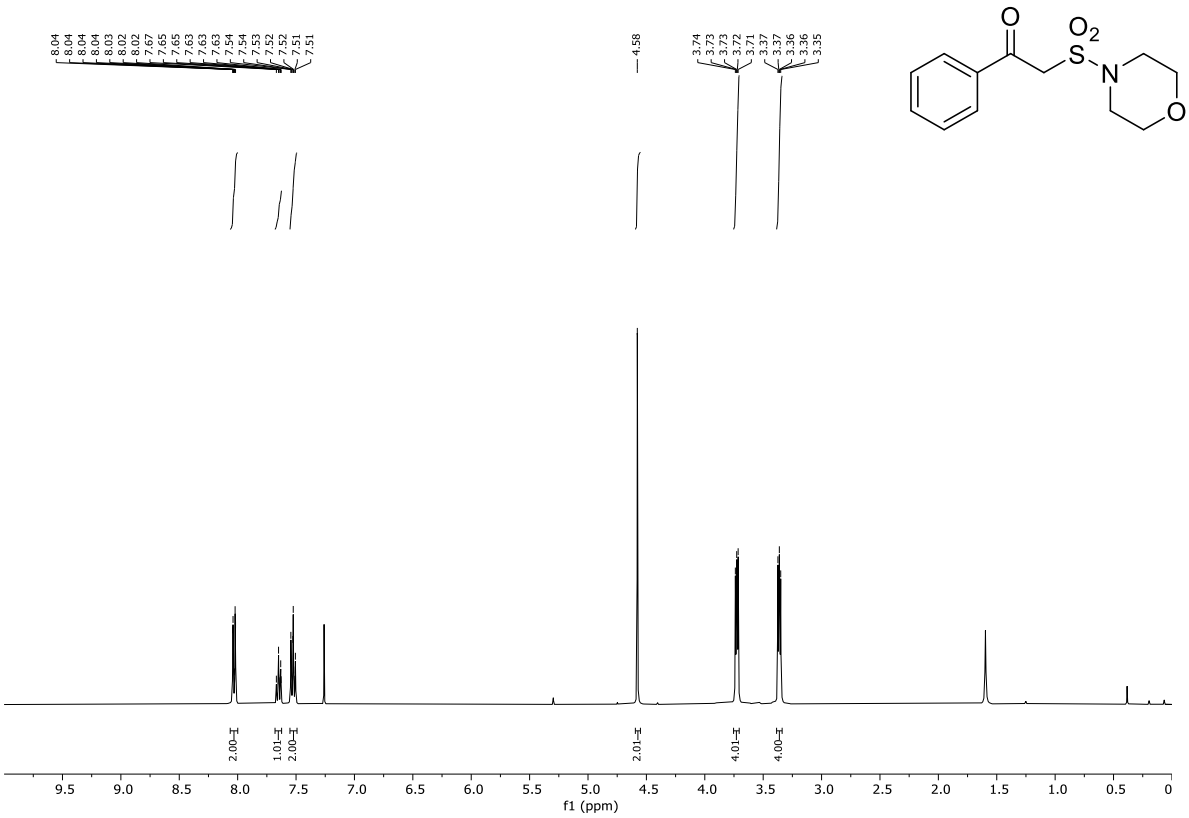


Abbildung 73: *^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-phenylethan-1-ons* ***236a.***

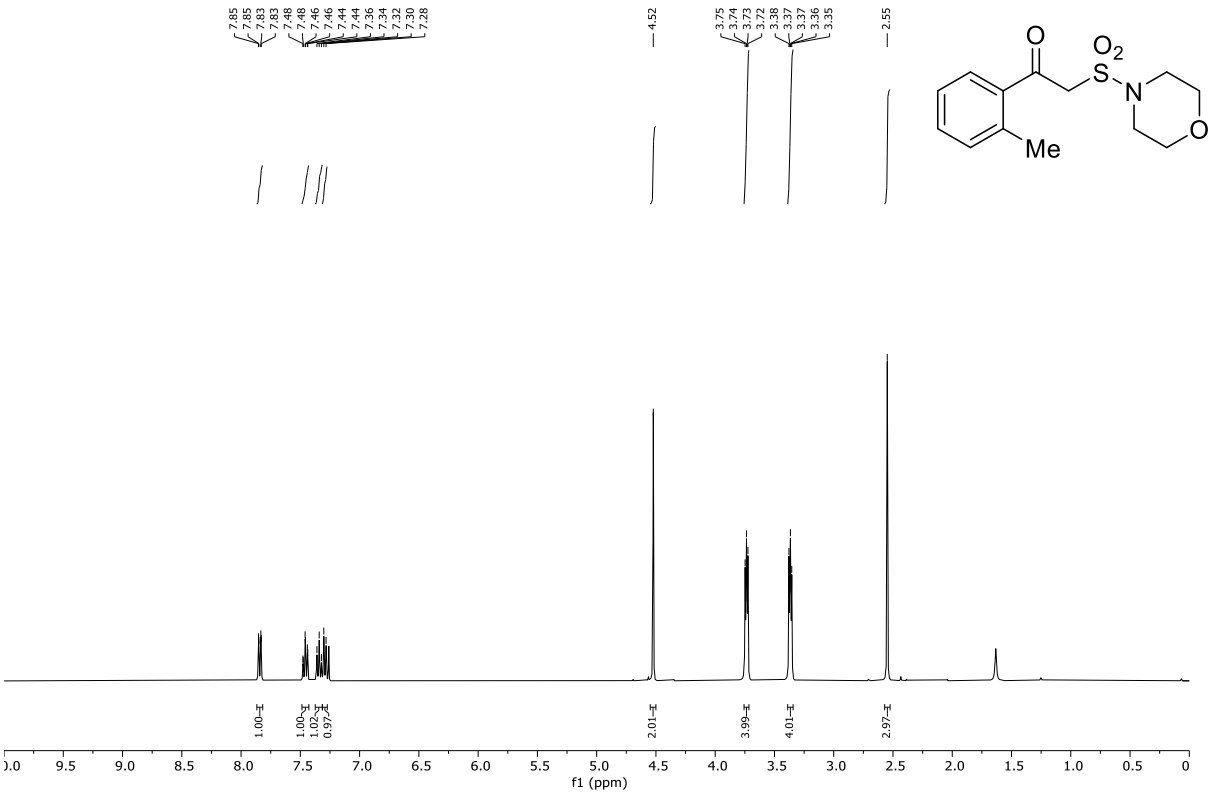


Abbildung 74: *^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(o-tolyl)ethan-1-ons* ***236b.***

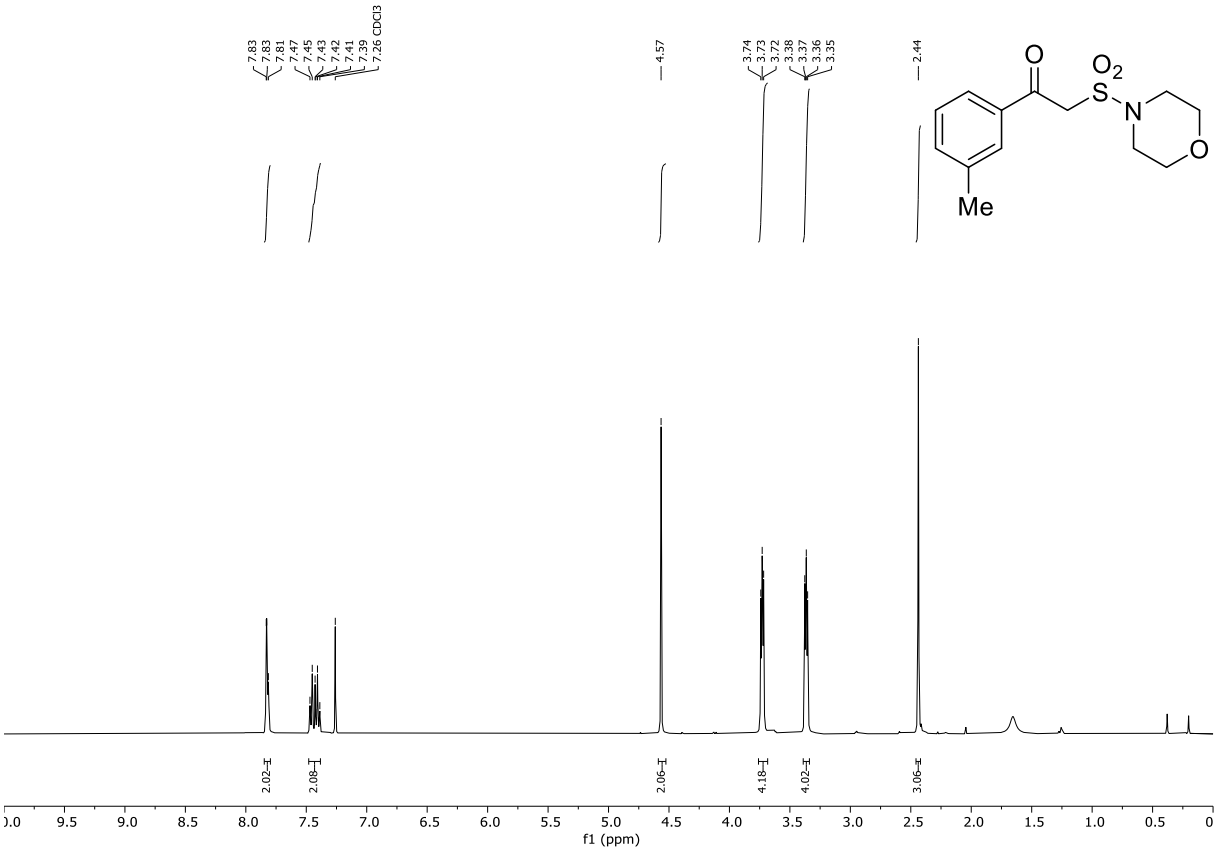


Abbildung 75: *^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(m-tolyl)ethan-1-ons* ***236c.***

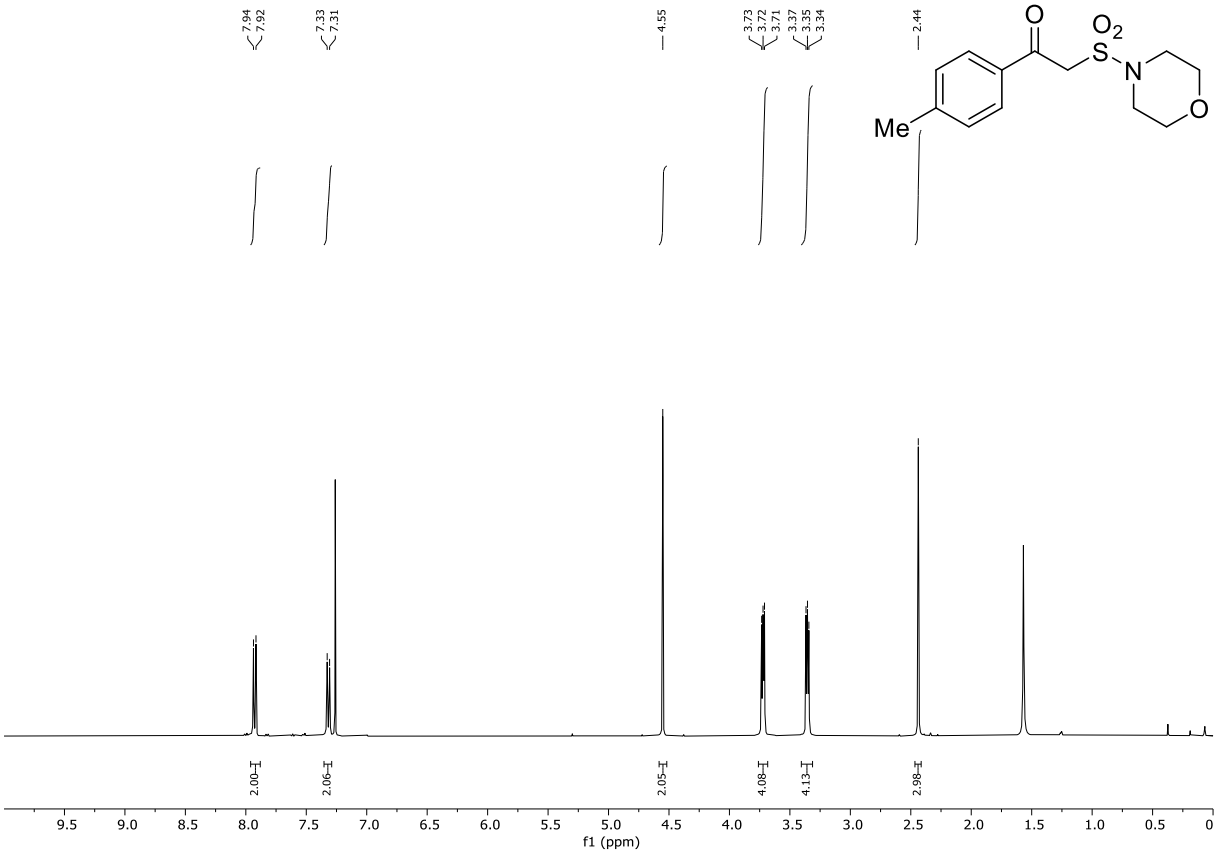


Abbildung 76: *^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(p-tolyl)ethan-1-ons* ***236d.***

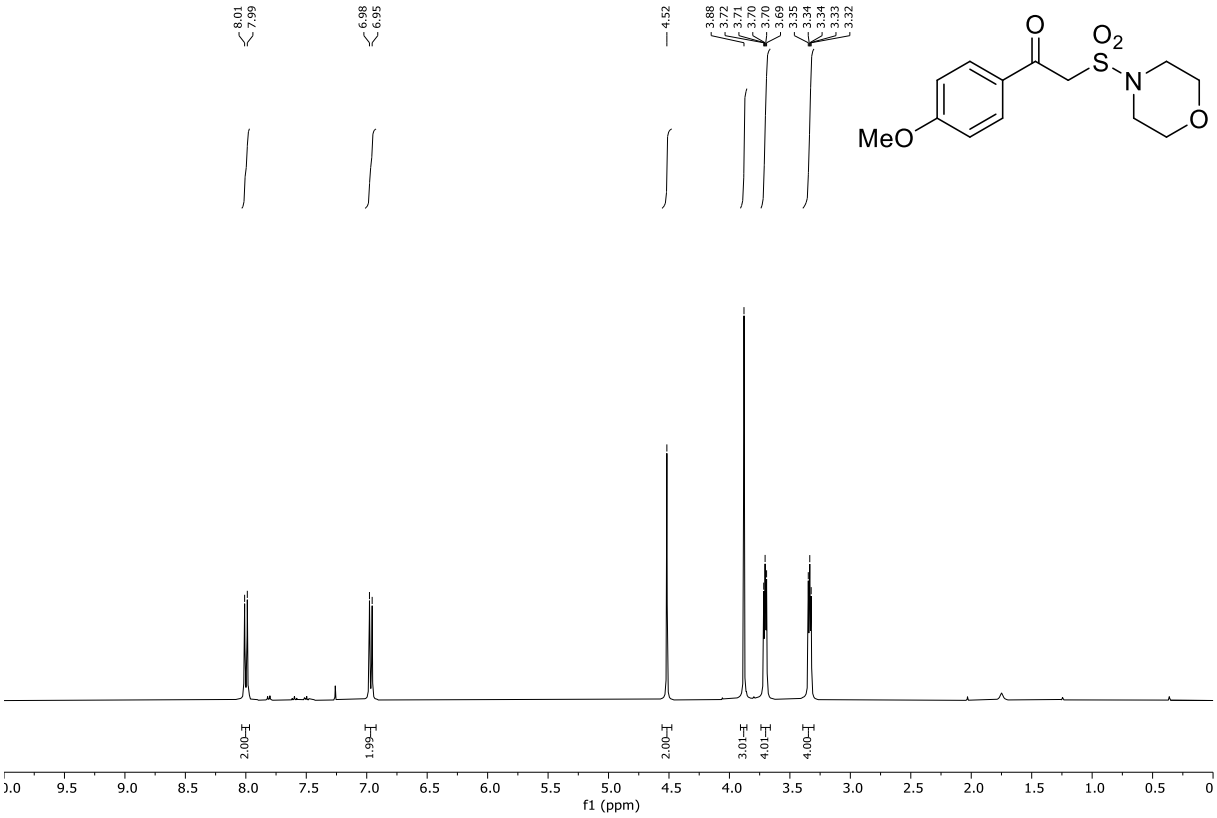


Abbildung 77: *^{1}H-NMR-Spektrum des 1-(4-Methoxyphenyl)-2-(morpholinosulfonyl)ethan-1-ons* ***236e.***

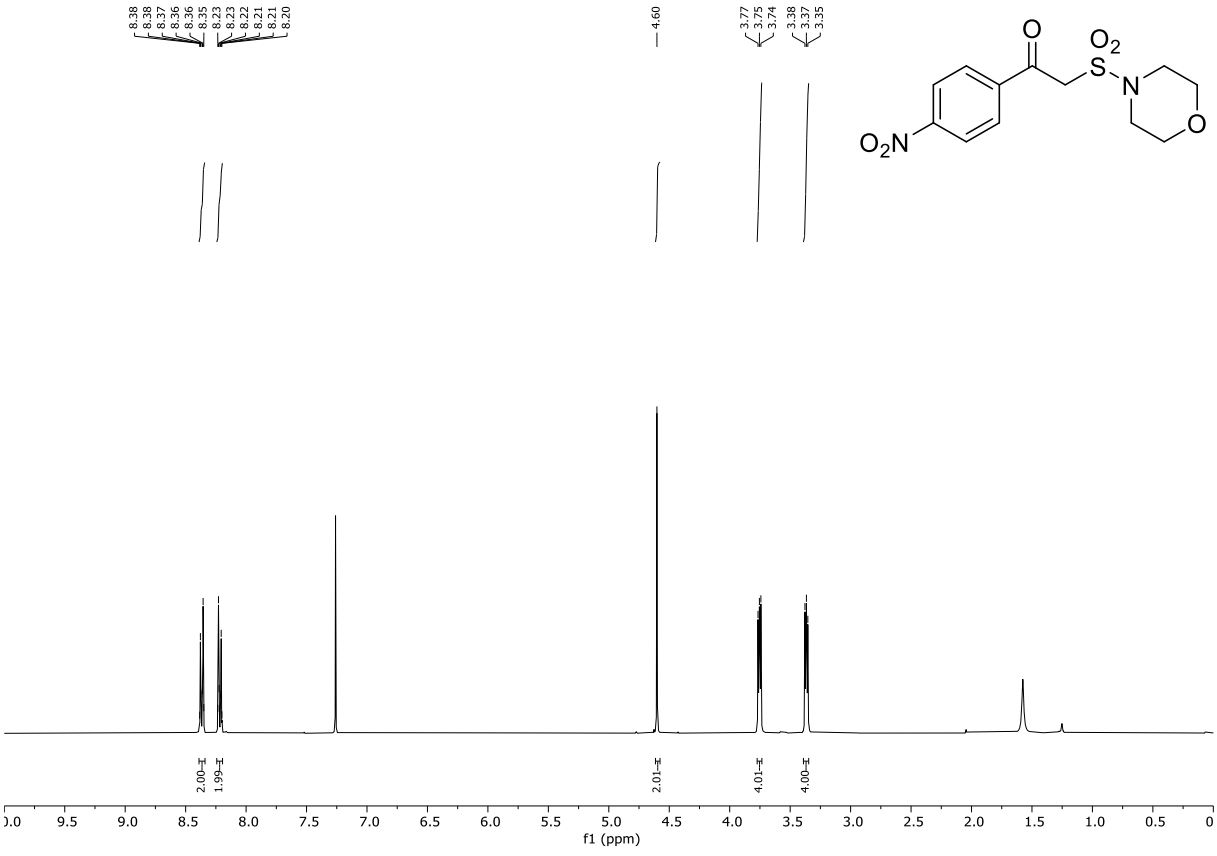


Abbildung 78: *^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(4-nitrophenyl)ethan-1-ons* ***236f.***

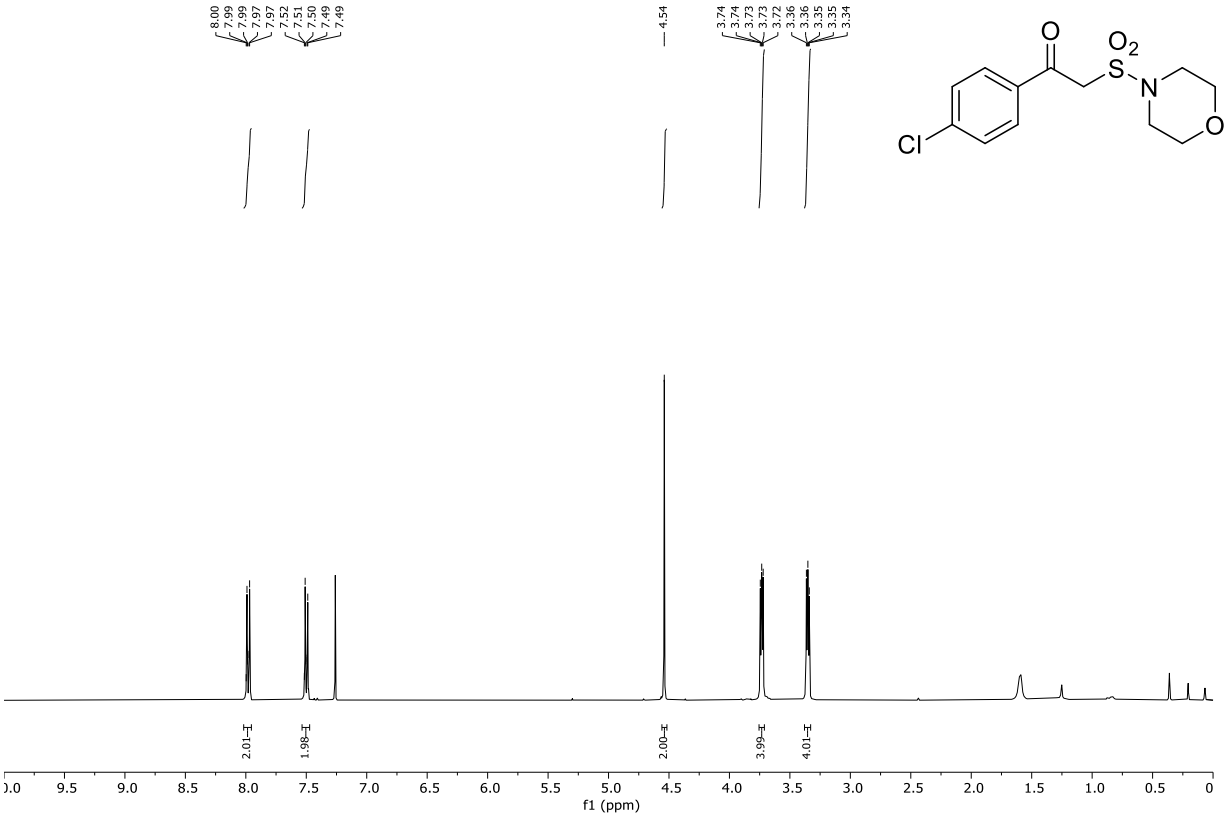


Abbildung 79: *^{1}H-NMR-Spektrum des 1-(4-Chlorphenyl)-2-(morpholinsulfonyl)ethan-1-ons* ***236g.***

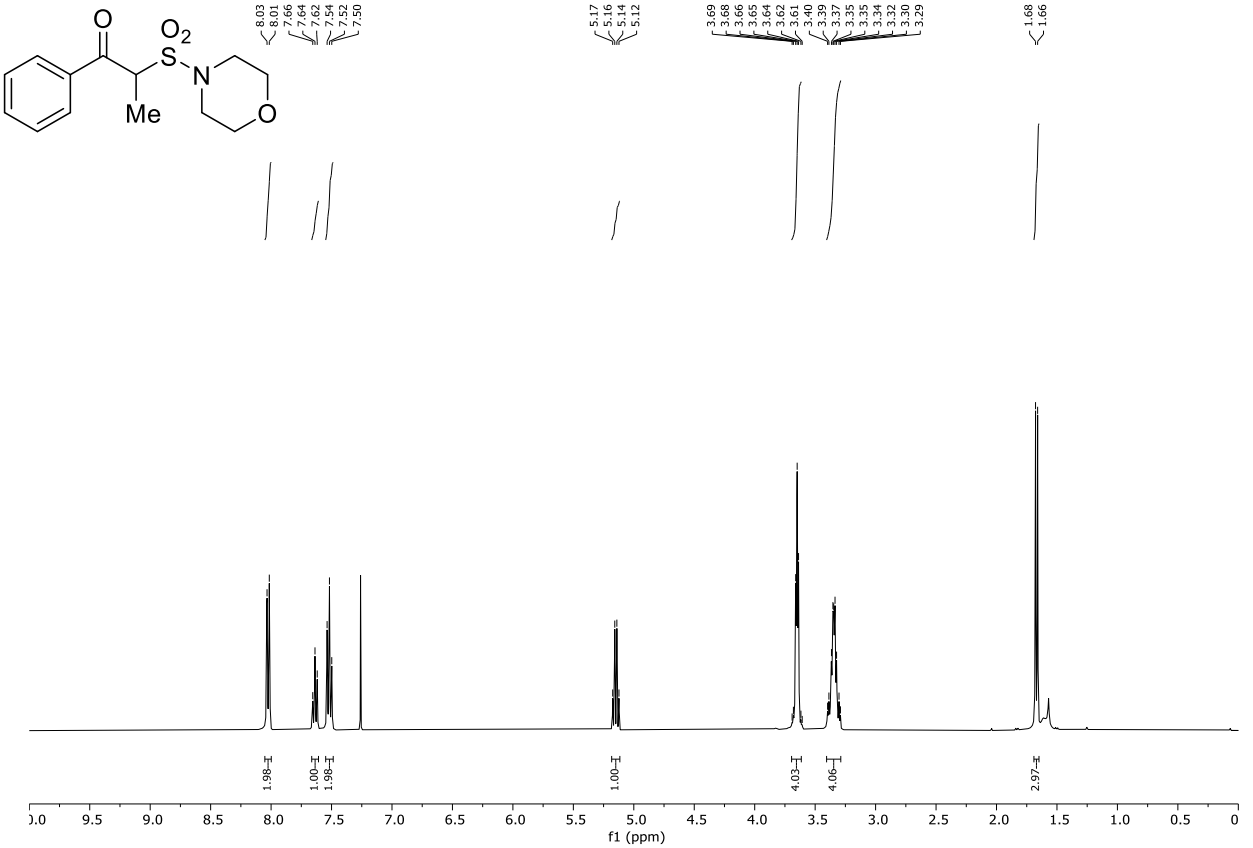


Abbildung 80: *^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Morpholinsulfonyl)-1-phenylpropan-1-ons* ***236h****.*

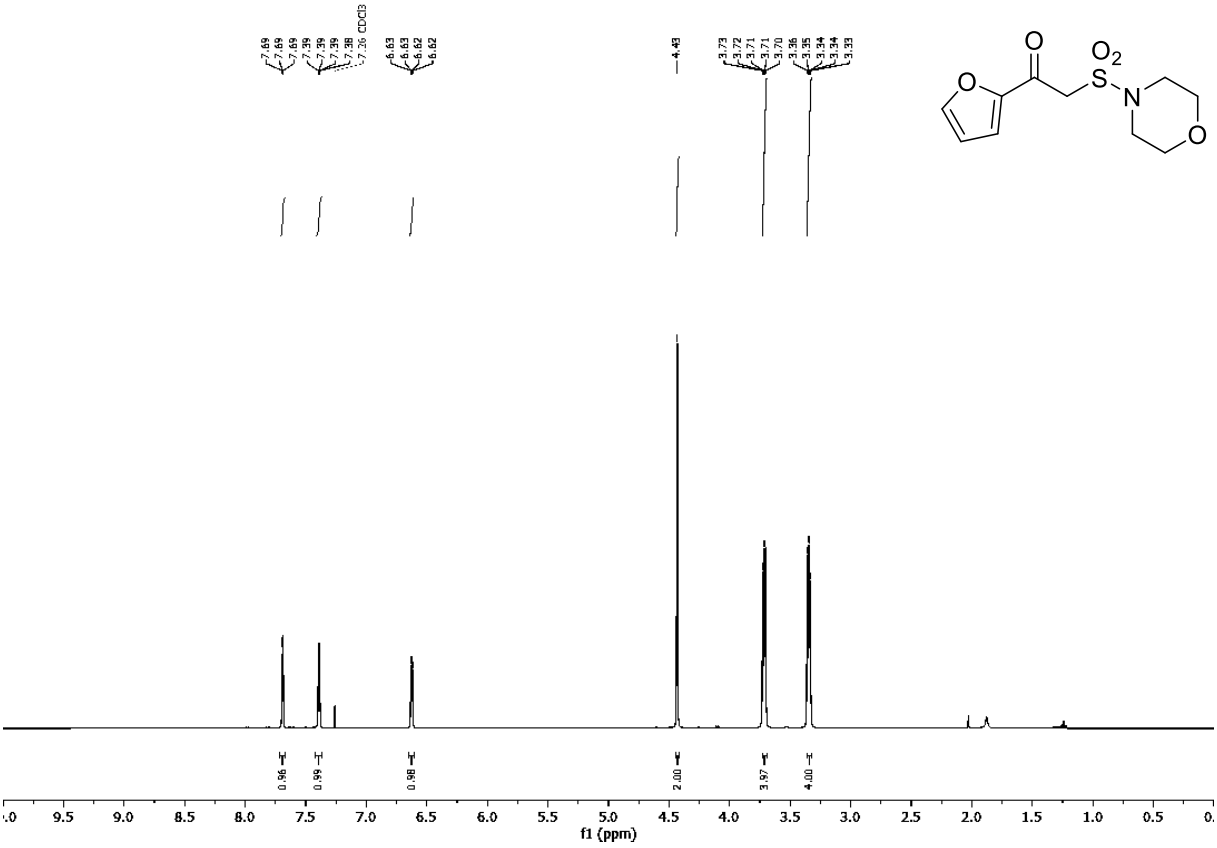


Abbildung 81: *^{1}H-NMR-Spektrum des 1-(Furan-2-yl)-2-(morpholinosulfonyl)ethan-1-ons* ***236i.***

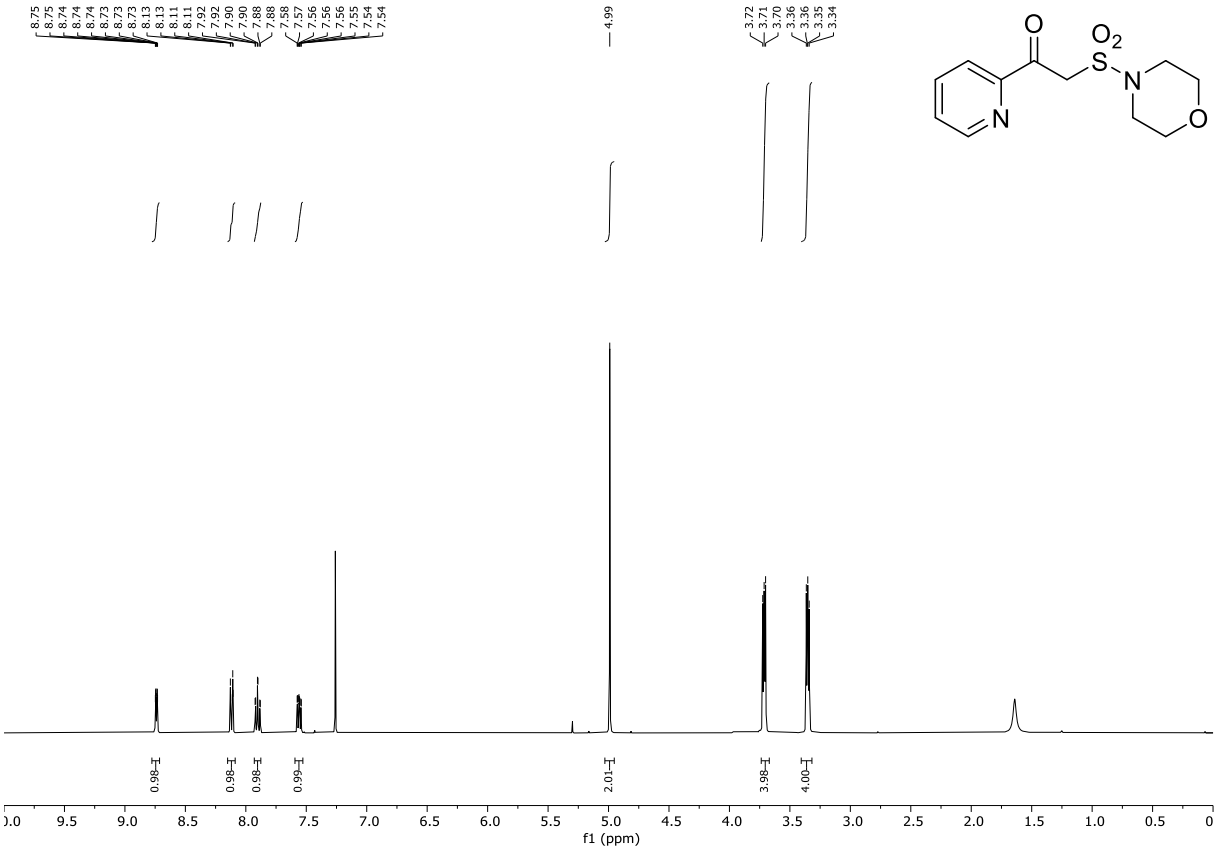


Abbildung 82: *^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Morpholinosulfonyl)-1-(pyridin-2-yl)ethan-1-ons* ***236j.***

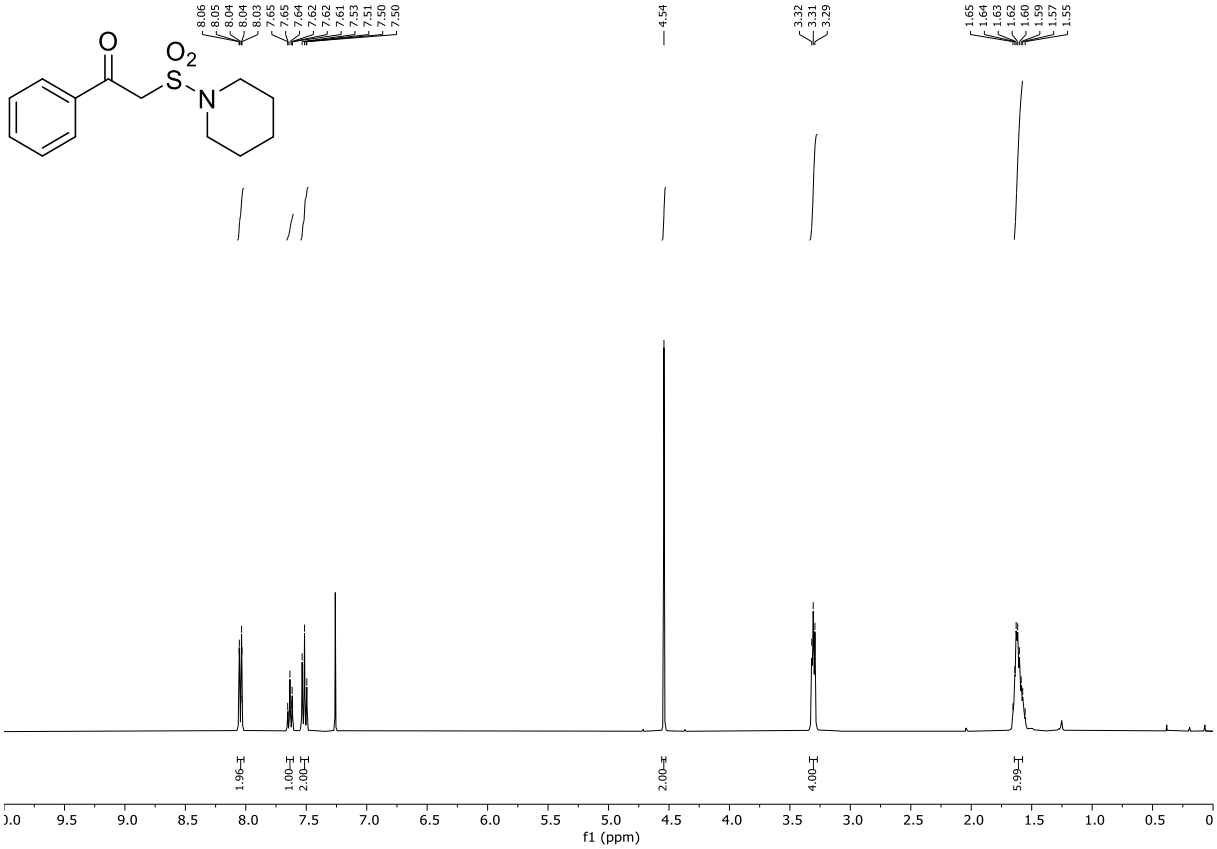


Abbildung 83: *^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Phenyl-2-(piperidin-1-ylsulfonyl)ethan-1-ons* ***236l.***

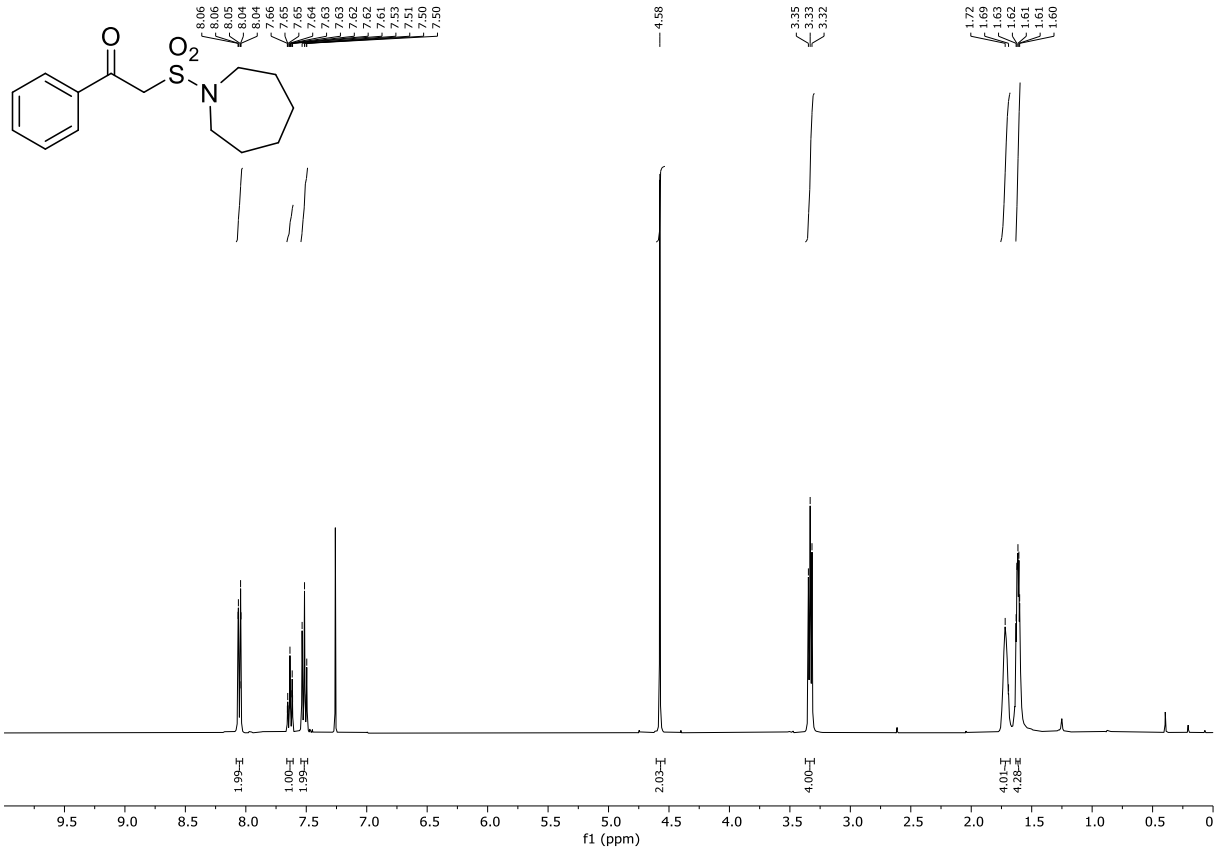


Abbildung 84: *^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Azepan-1-ylsulfonyl)-1-phenylethan-1-ons* ***236n.***

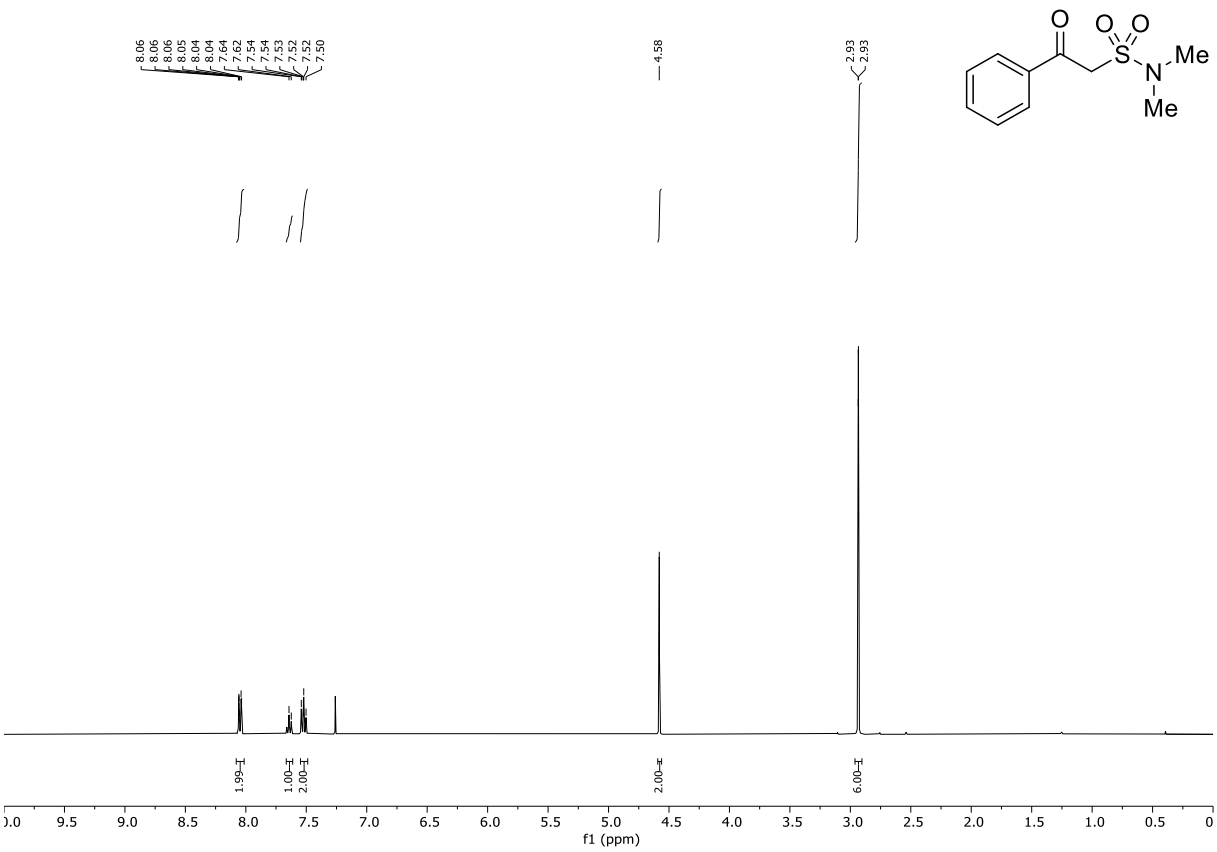


Abbildung 85: *^{1}H-NMR-Spektrum des N,N-Dimethyl-2-oxo-2-phenylethan-1-sulfonamids* ***236o.***

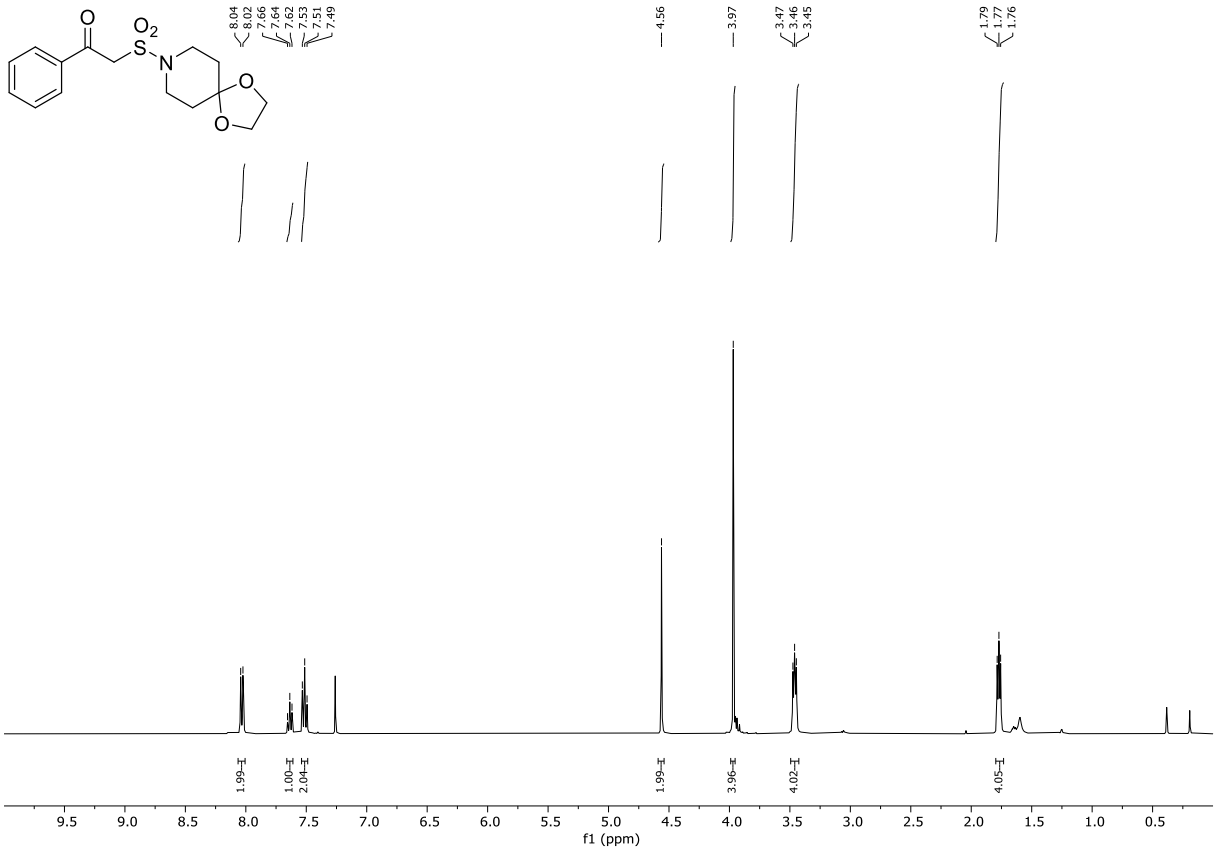


Abbildung 86: *^{1}H-NMR-Spektrum des 2-((1,4-Dioxa-8-azaspiro[4.5]decan-8-yl)sulfonyl)-1-phenylethan-1-ons* ***236r.***

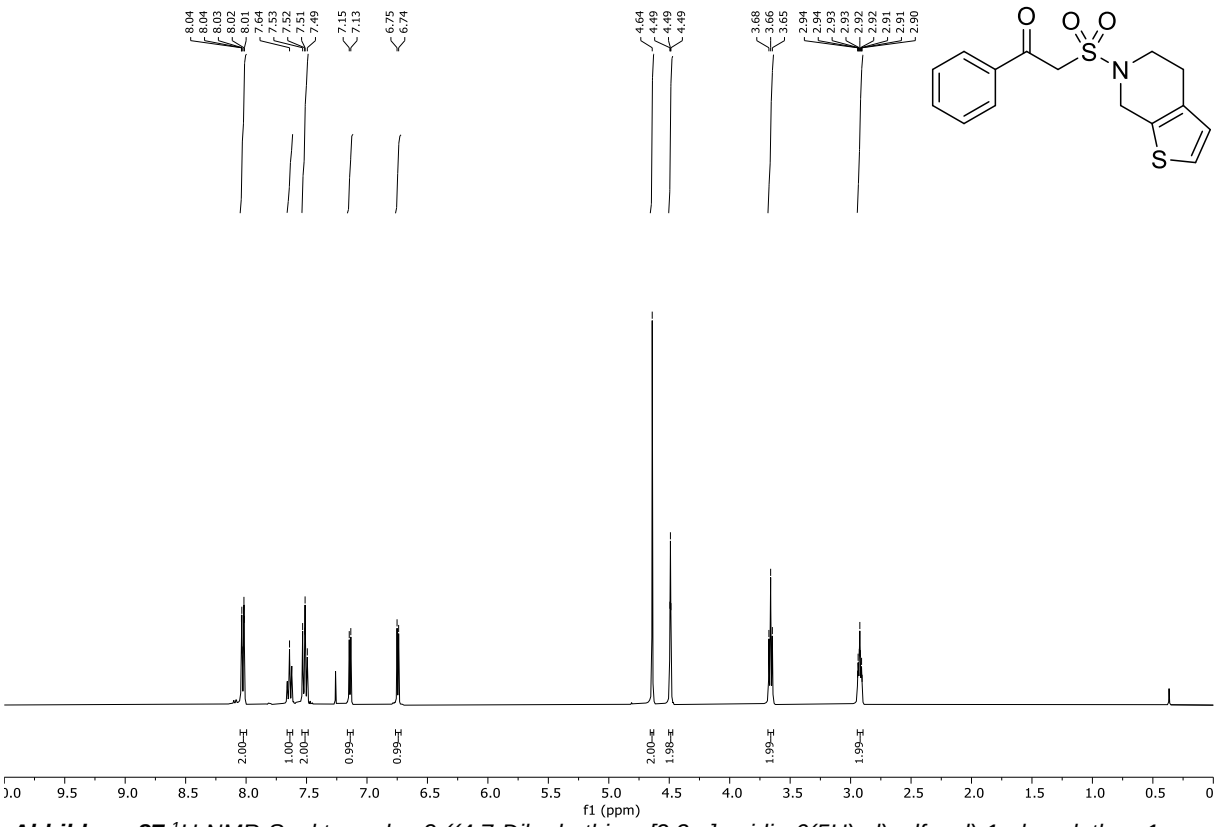


Abbildung 87**:^{1}H-NMR-Spektrum des 2-((4,7-Dihydrothieno[2,3-c]pyridin-6(5H)-yl)sulfonyl)-1-phenylethan-1-ons **236s.

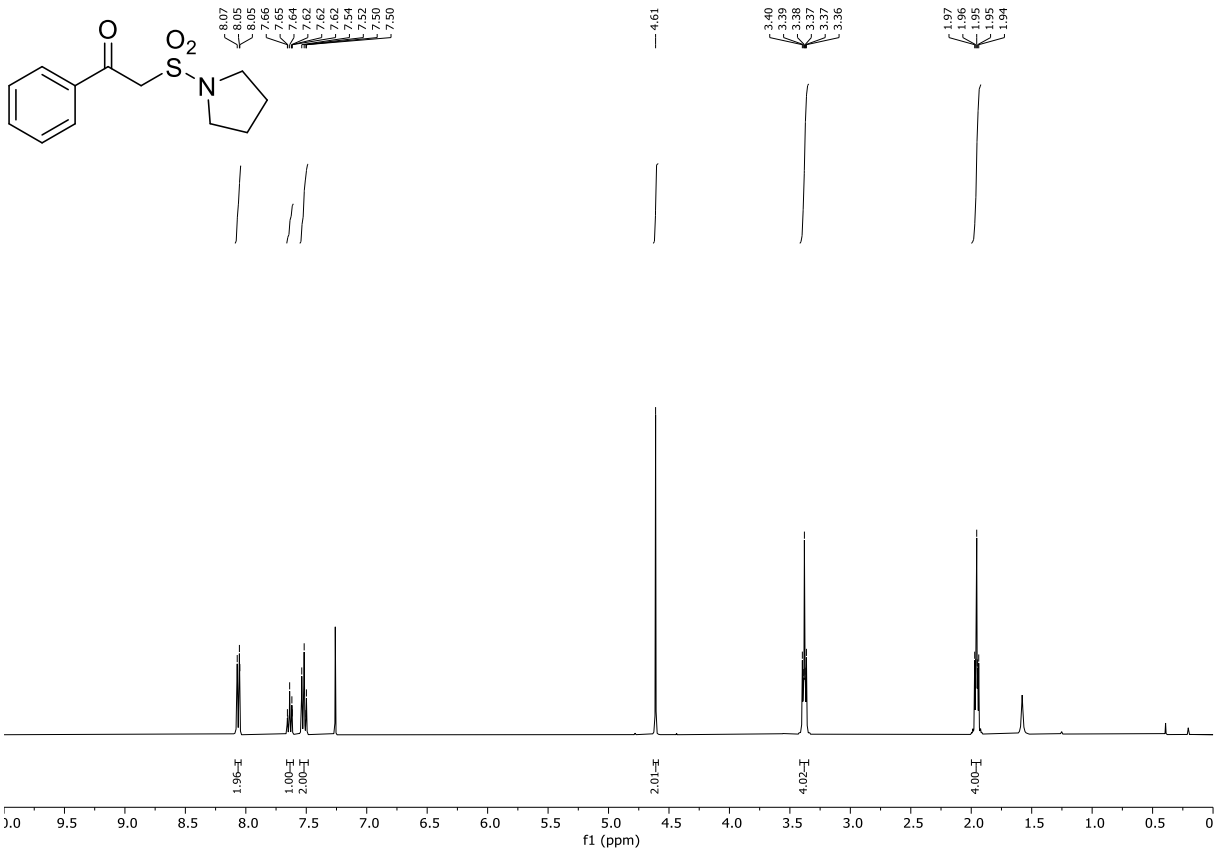


Abbildung 88:** ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Phenyl-2-(pyrrolidin-1-ylsulfonyl)ethan-1-ons **236t.

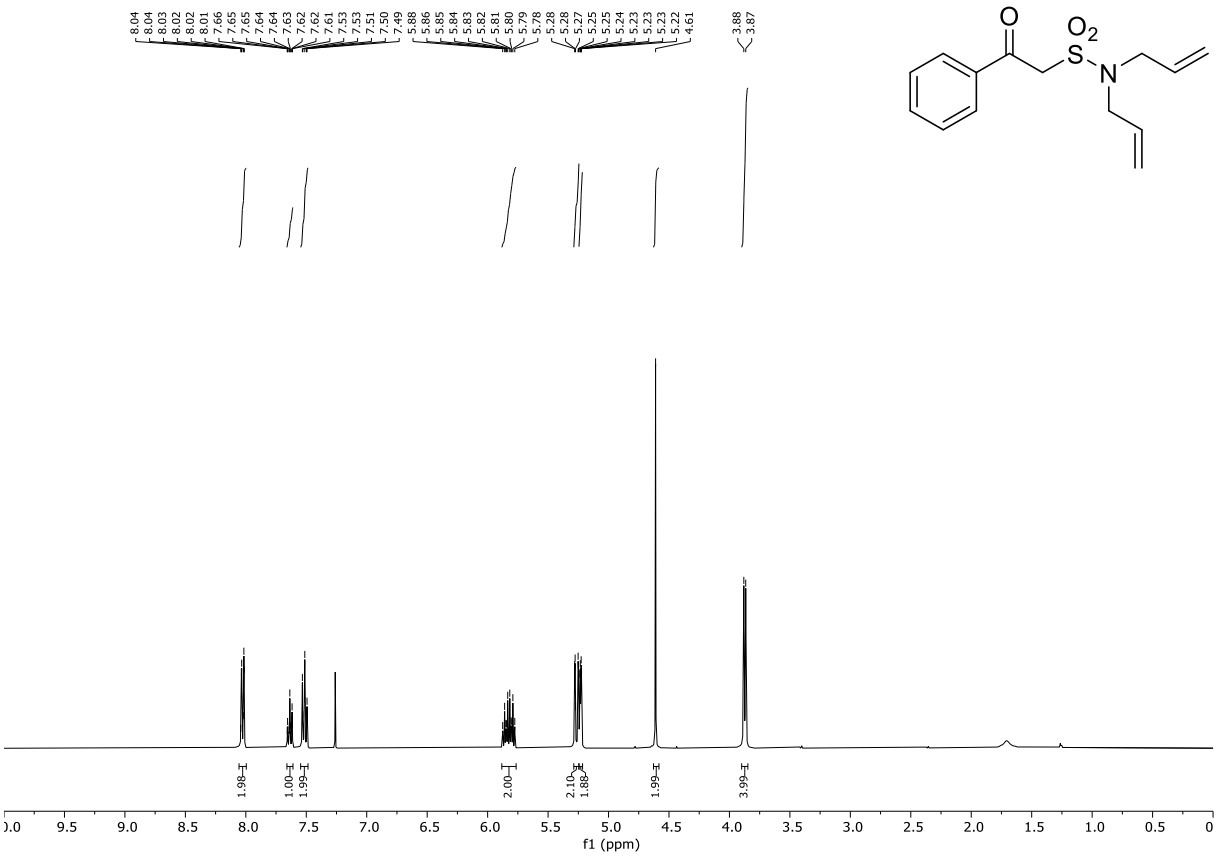


Abbildung 89: *^{1}H-NMR-Spektrum des N,N-Diallyl-2-oxo-2-phenylethan-1-sulfonamids* ***236u.***

14.5.8 ^{1}H-NMR-Spektrum des N-Phenethyl-2-(phenethylimino)-2-phenylethan-1-sulfonamids **265a**

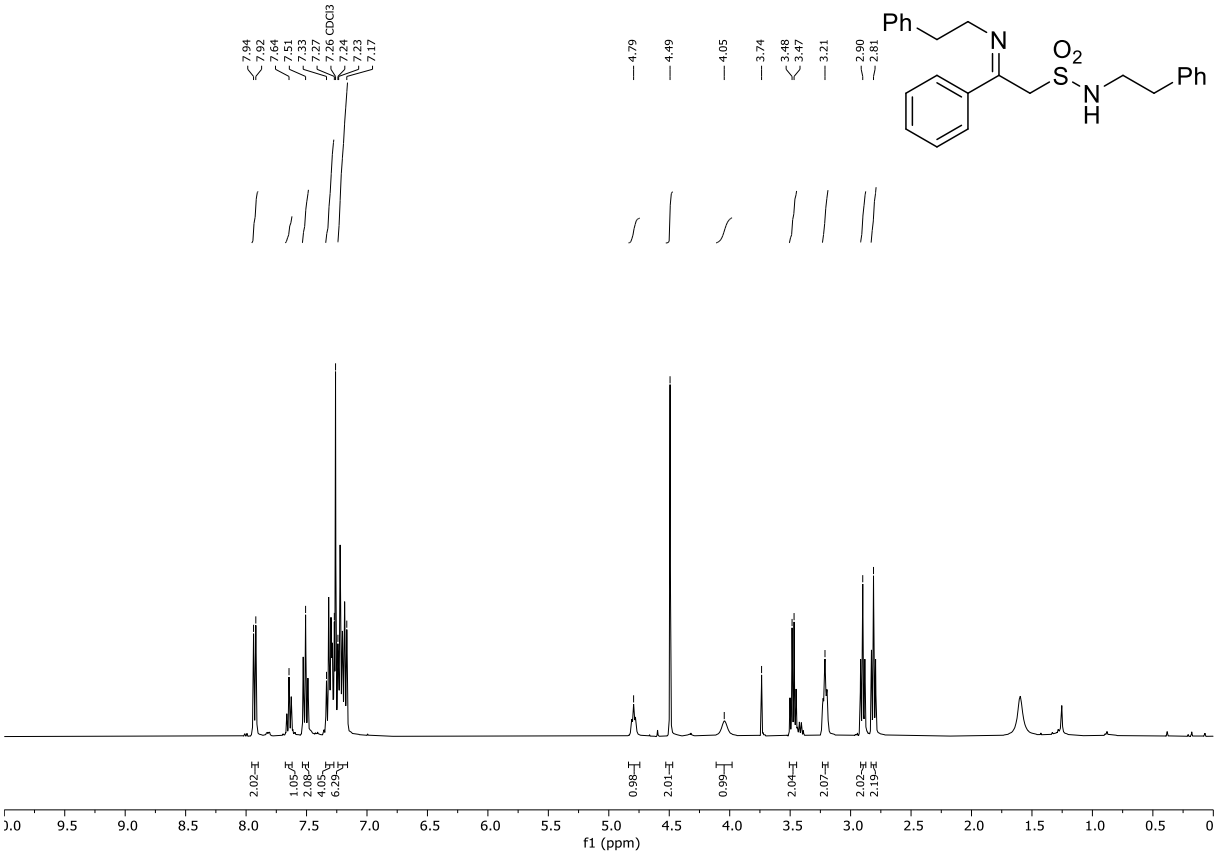


***Abbildung 90**: ^{1}H-NMR-Spektrum des N-Phenethyl-2-(phenethylimino)-2-phenylethan-1-sulfonamids **265a**.*

14.5.9 NMR-Spektren der Oxindol-Sulfonsäureamides **281aa**–**281bd** aus *S*-Aminothiopheniumtetrafluoroboraten

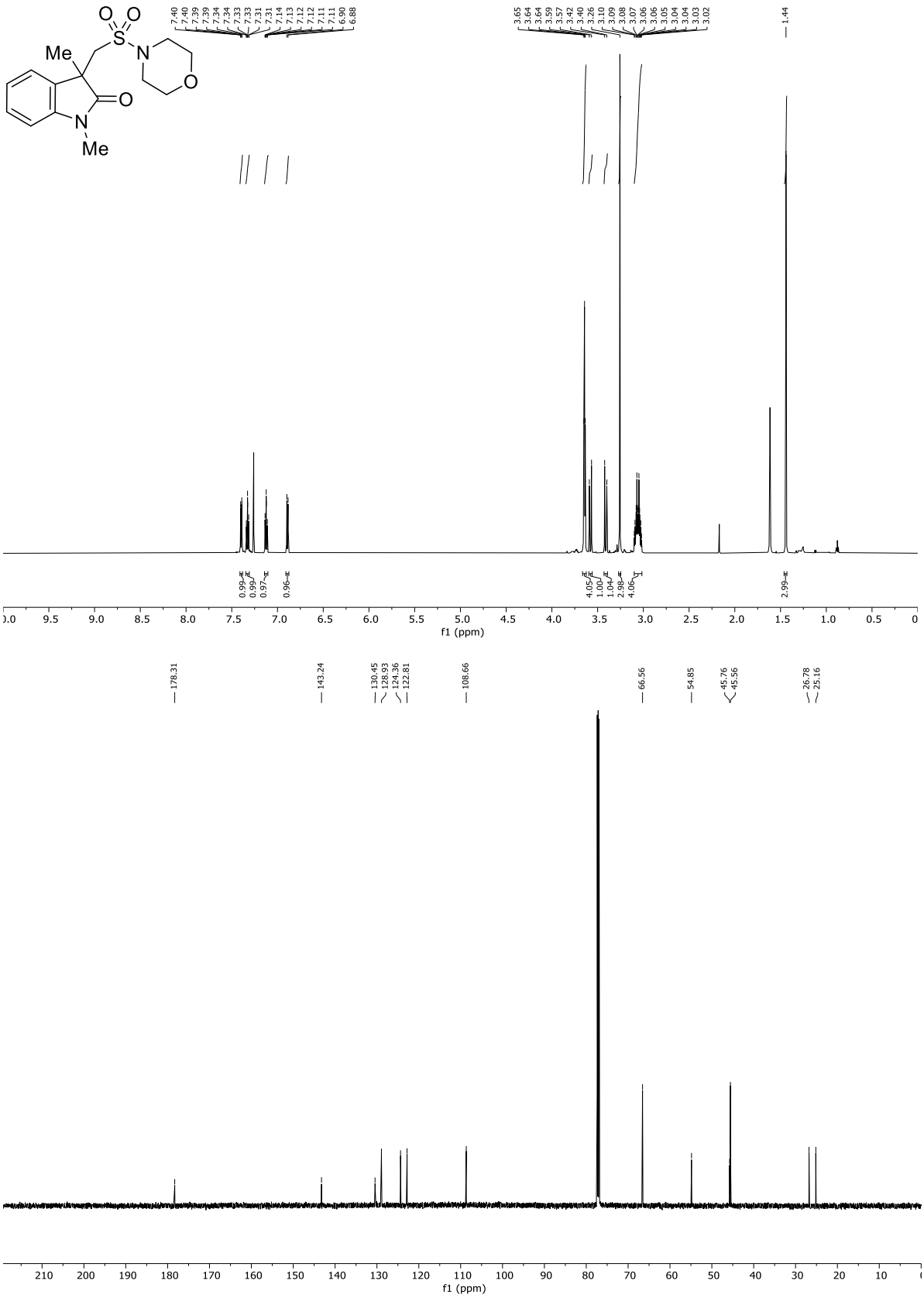


Abbildung 91: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons* ***281aa****.*

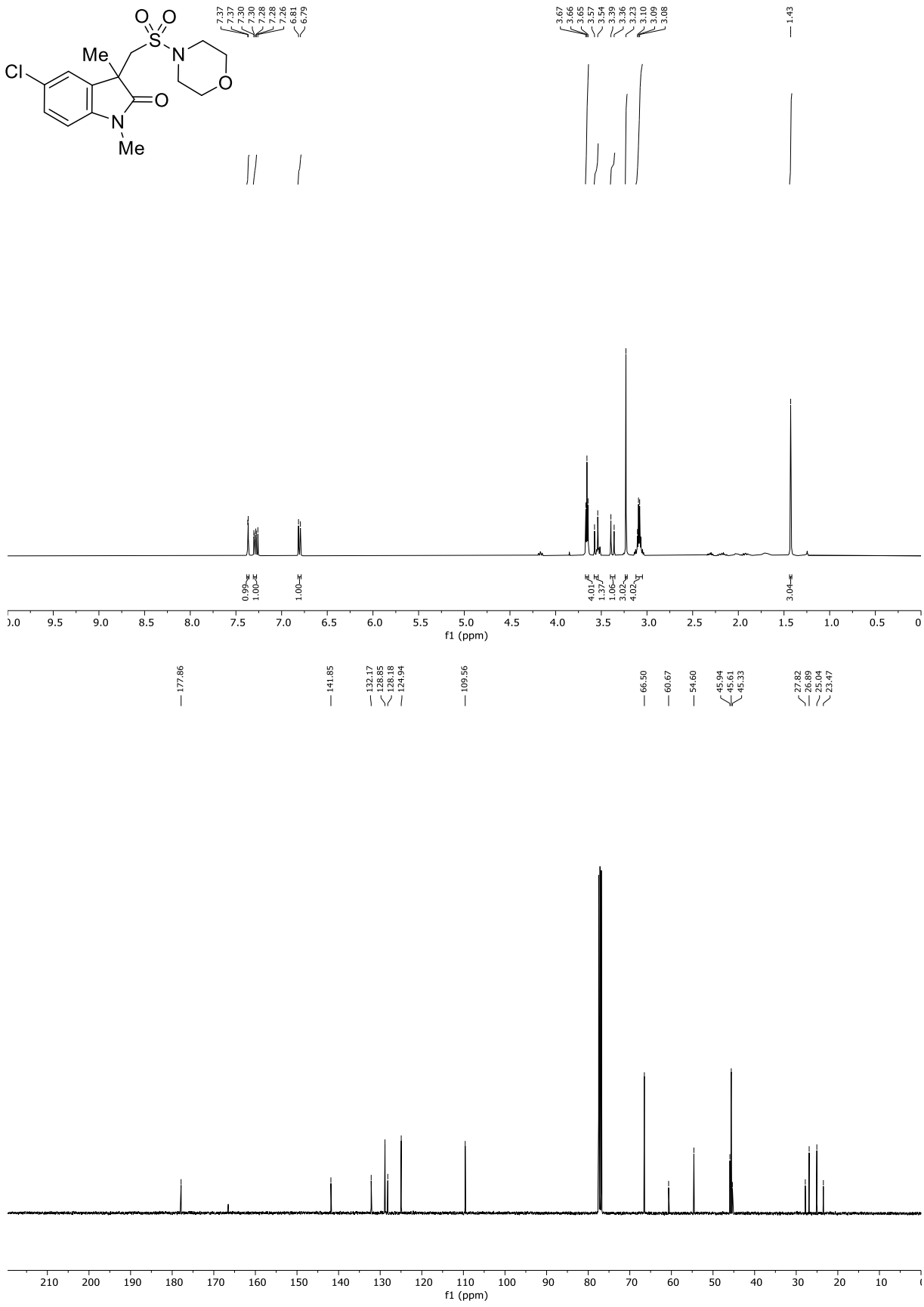


Abbildung 92: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 5-Chlor-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons* ***281ab****.*

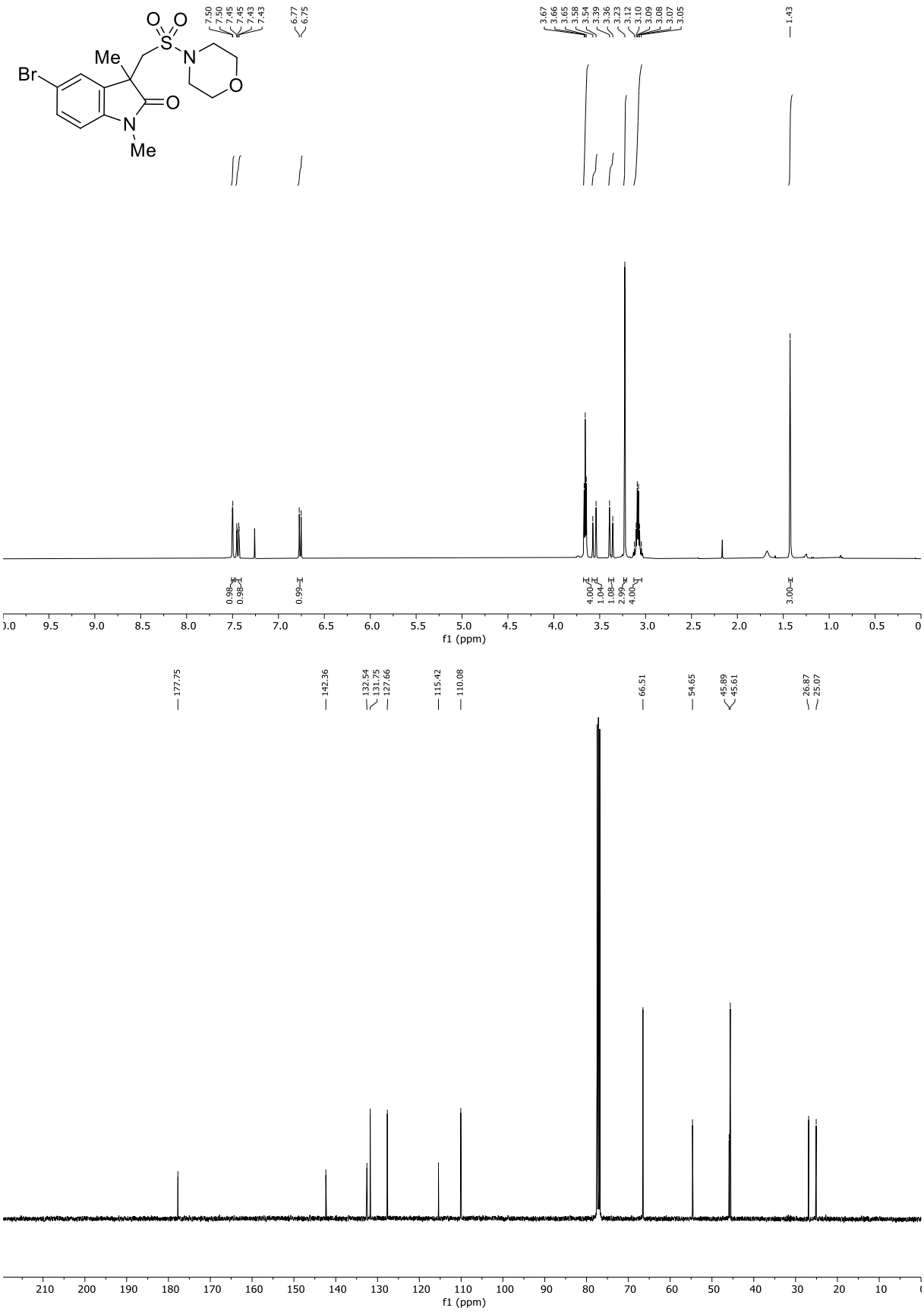


Abbildung 93: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 5-Brom-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons* ***281ac****.*

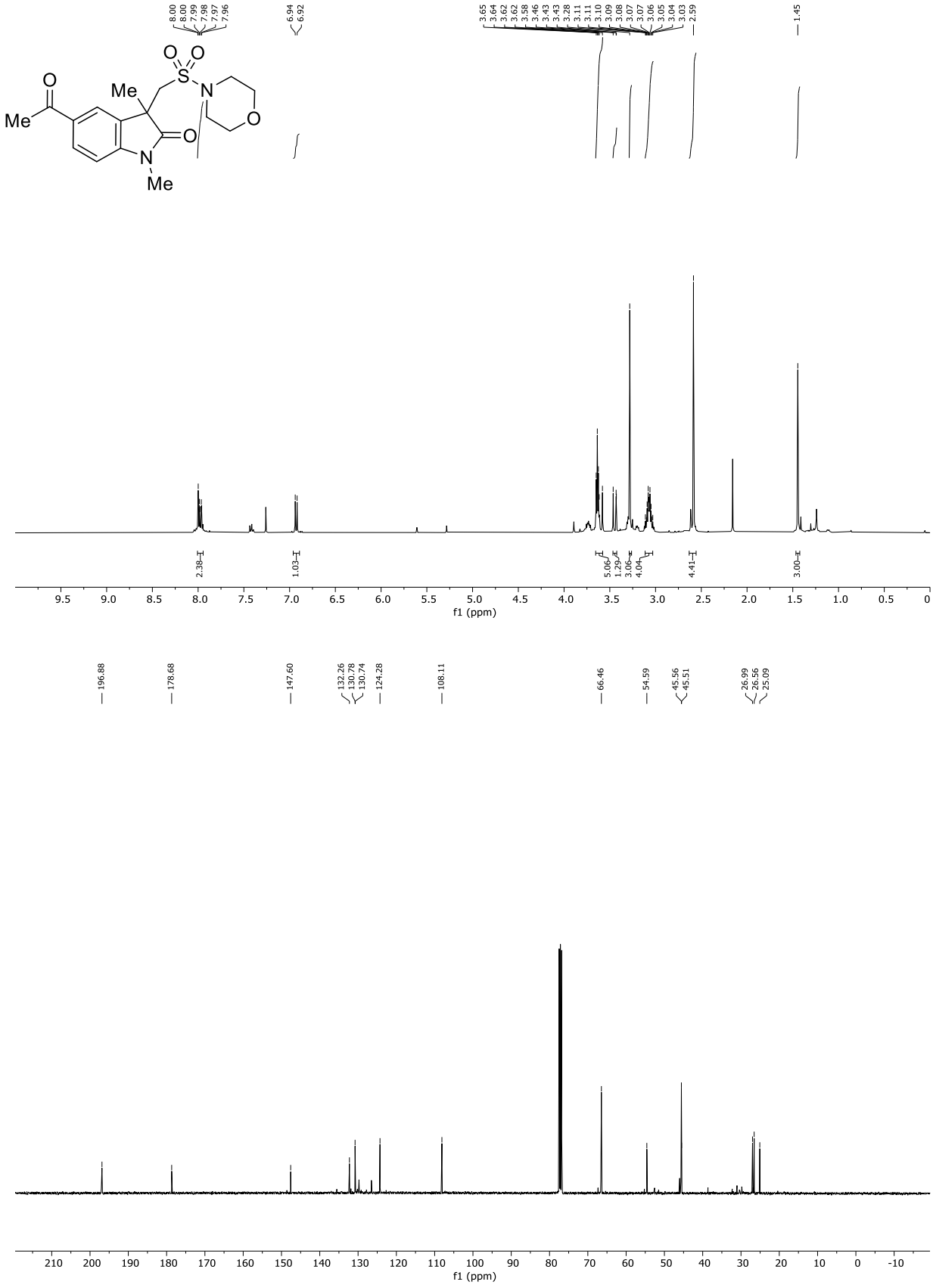


Abbildung 94: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 5-Acetyl-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons* ***281ad.***

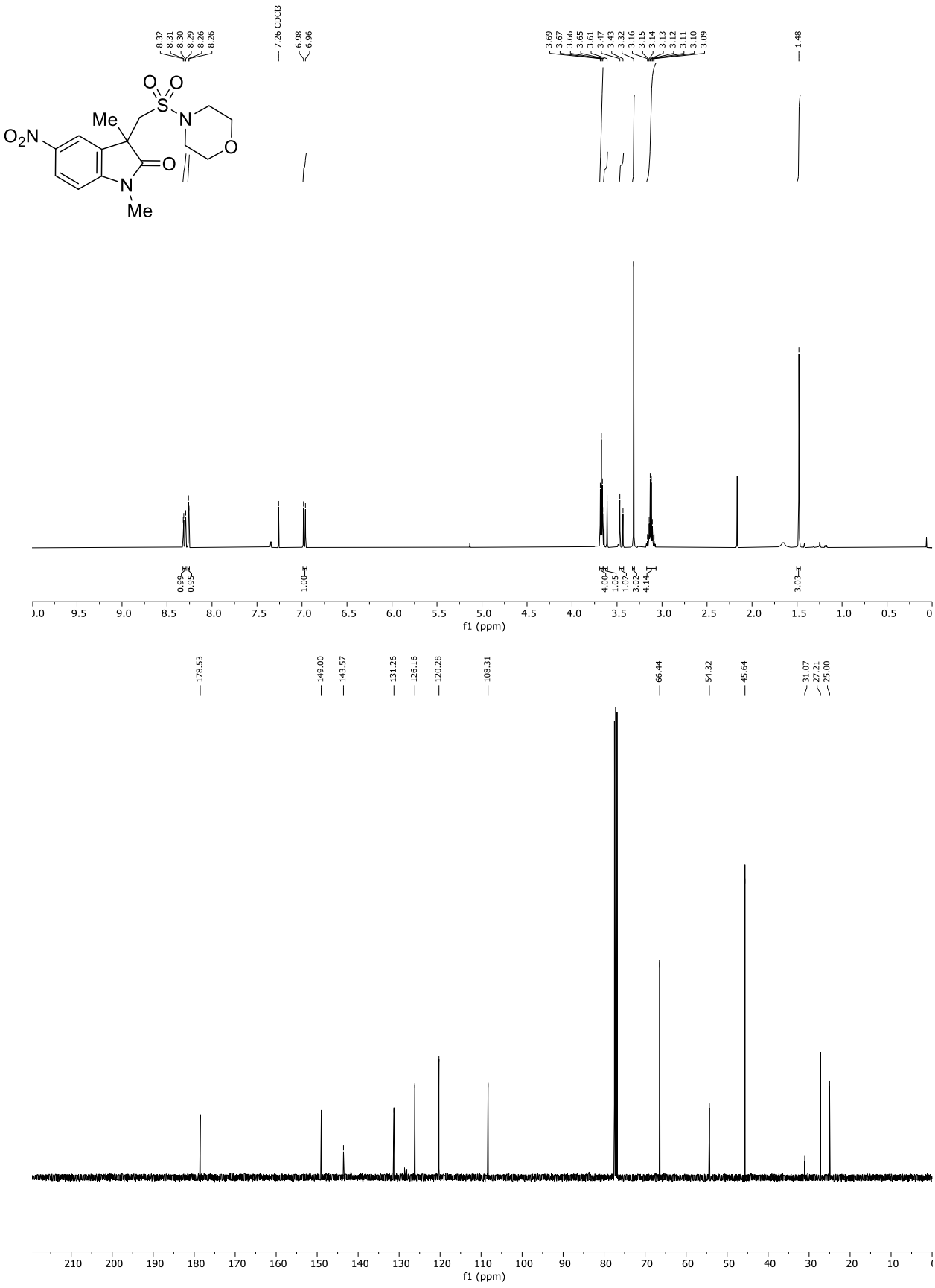


Abbildung 95: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 5-Nitro-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons* ***281ae****.*

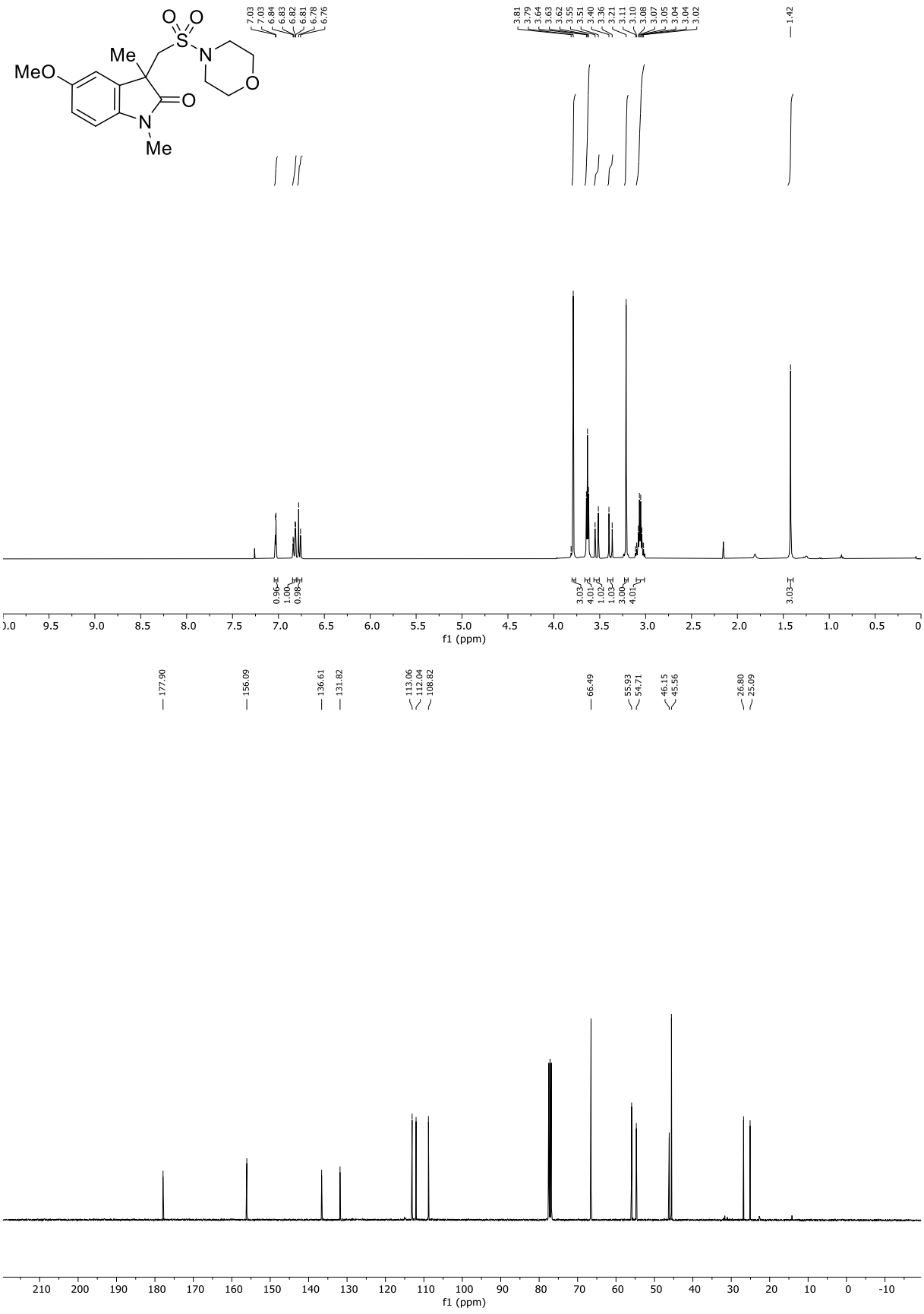


Abbildung 96: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 5-Methoxy-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons* ***281af****.*

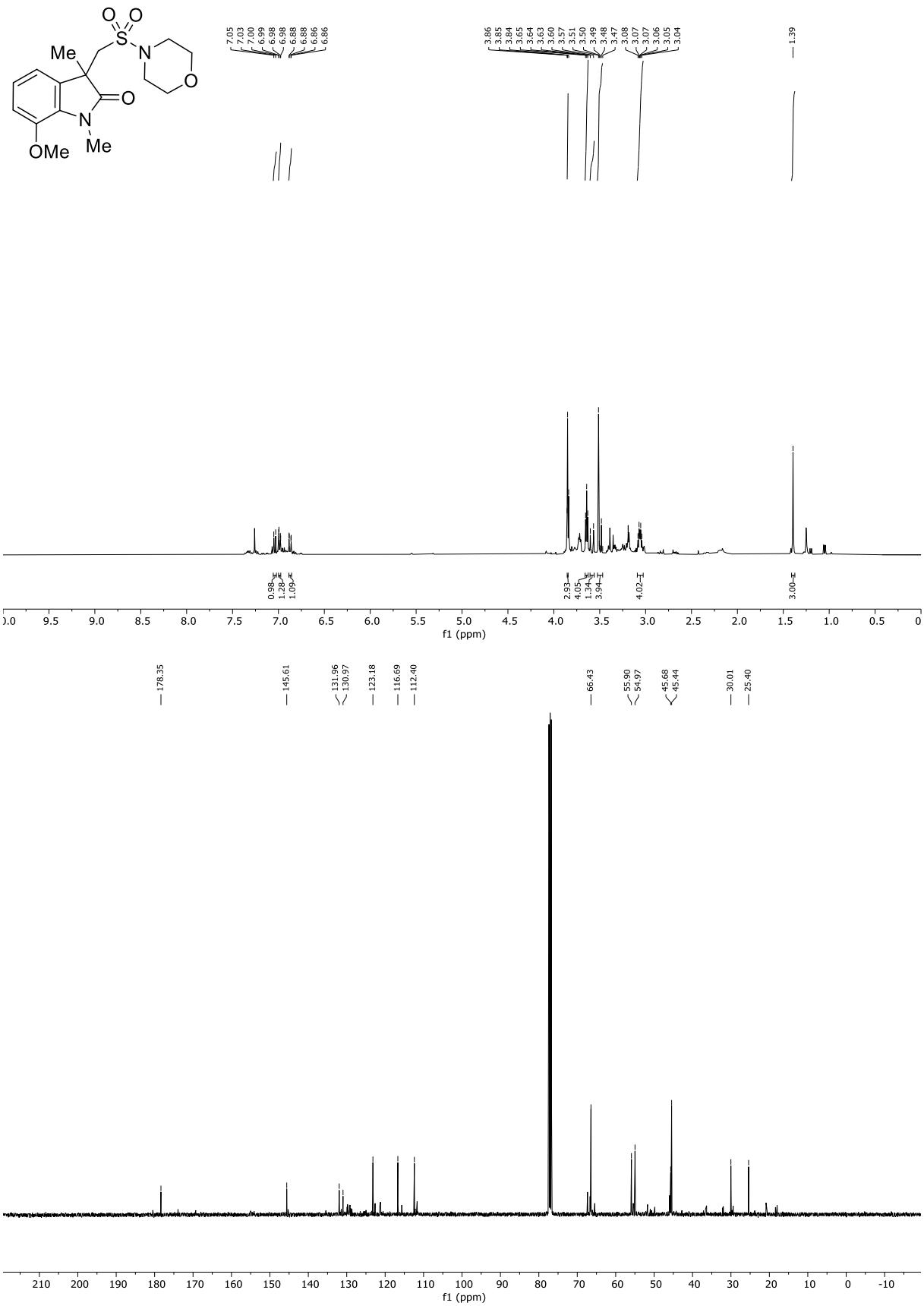


Abbildung 97: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 7-Methoxy-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons* ***281ag****.*

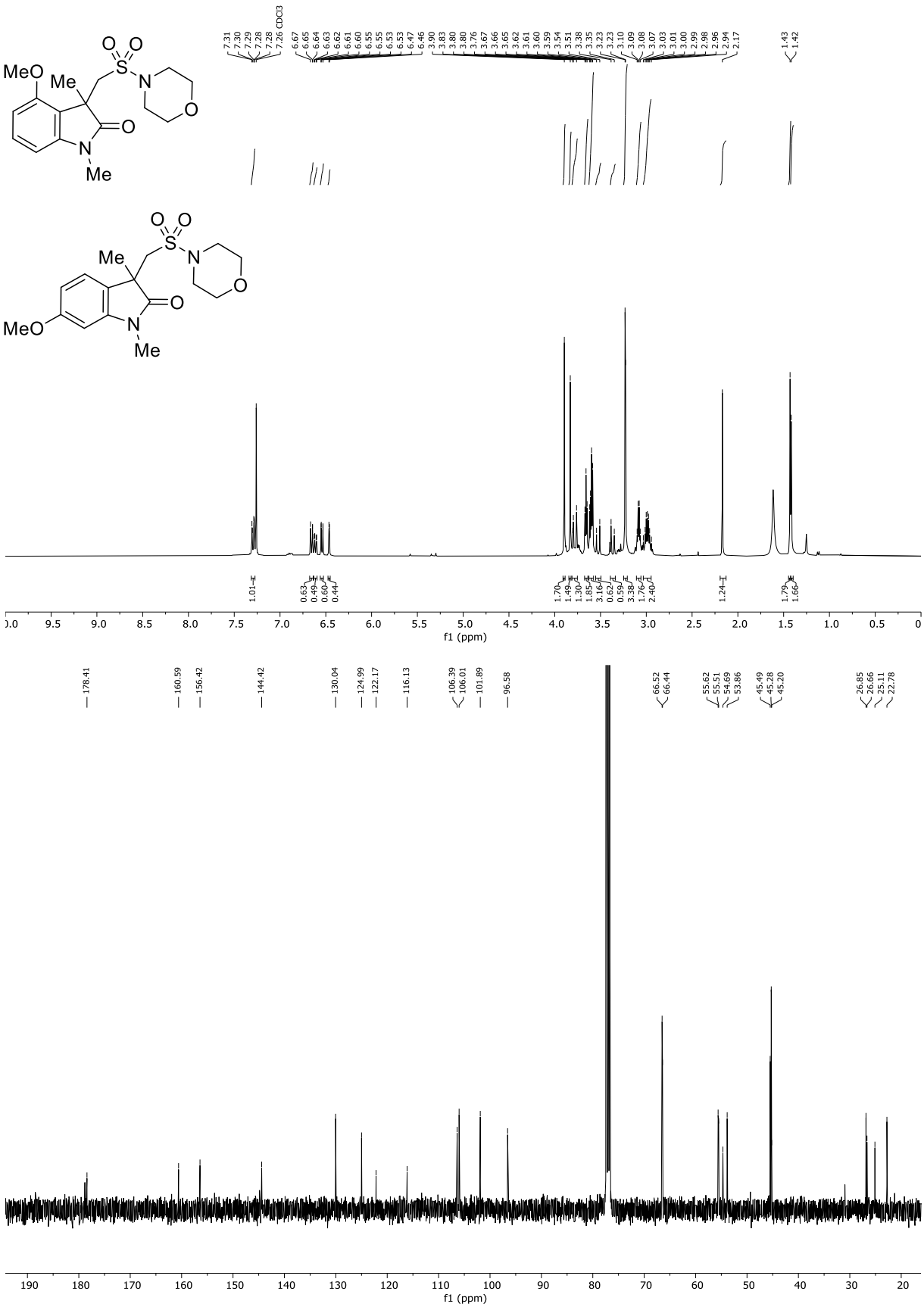


Abbildung 98: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 6-Methoxy-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons/ 4-Methoxy-1,3-dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons (38:62-Gemisch)* ***281ah****.*

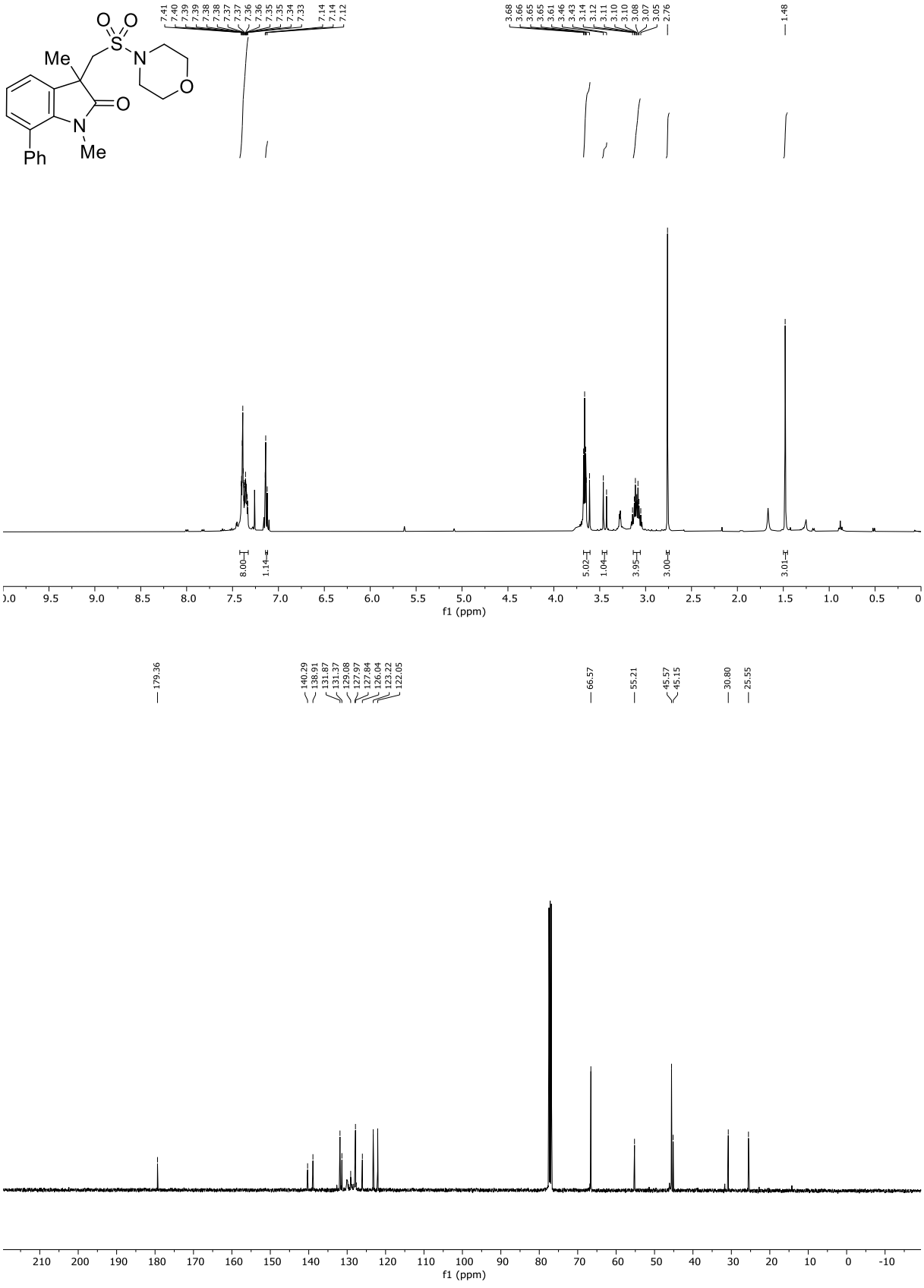


Abbildung 99: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-7-phenylindolin-2-ons* ***281ai****.*

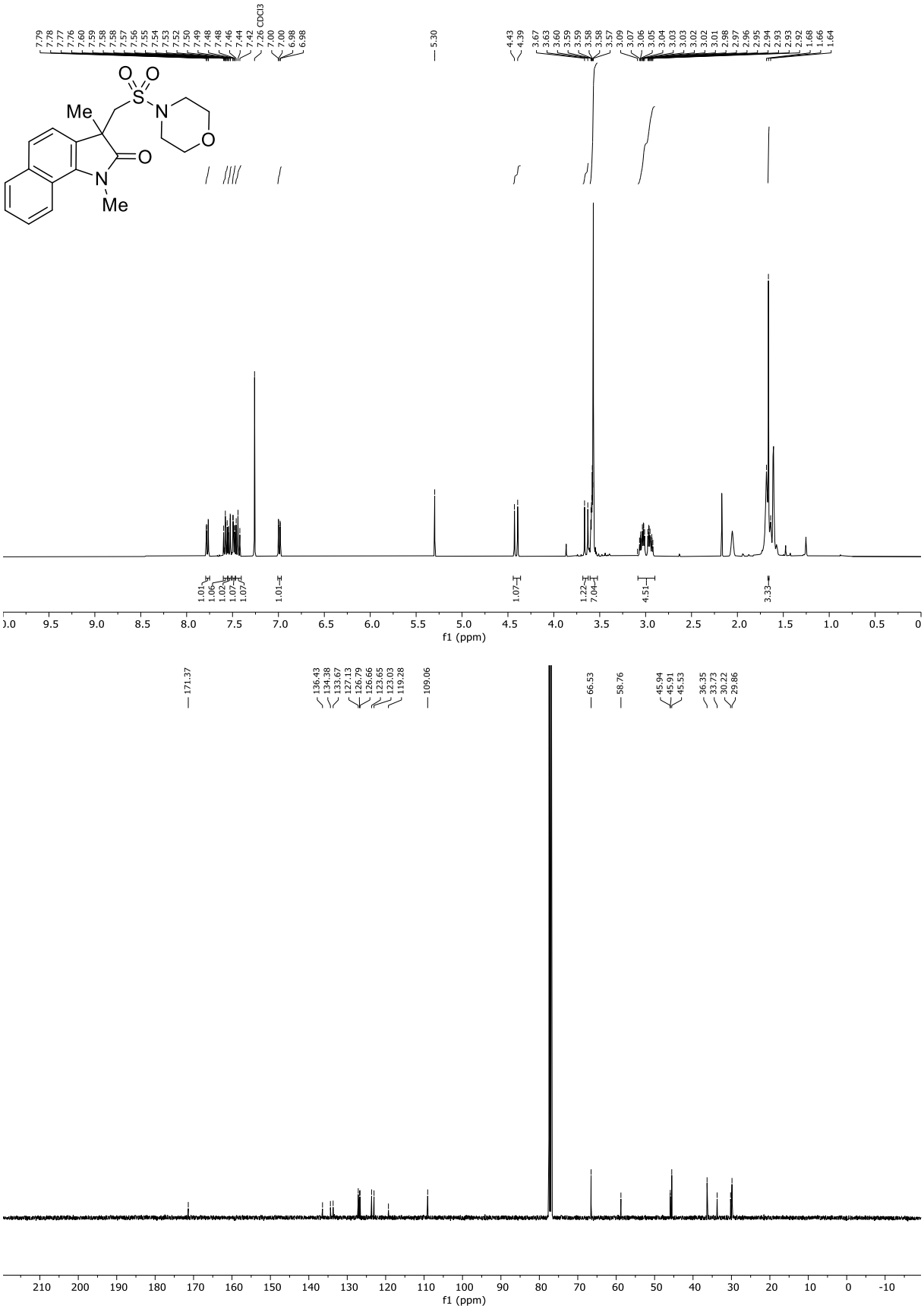


Abbildung 100: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-1,3-dihydro-2H-benzo[g]indol-2-ons* ***281aj****.*

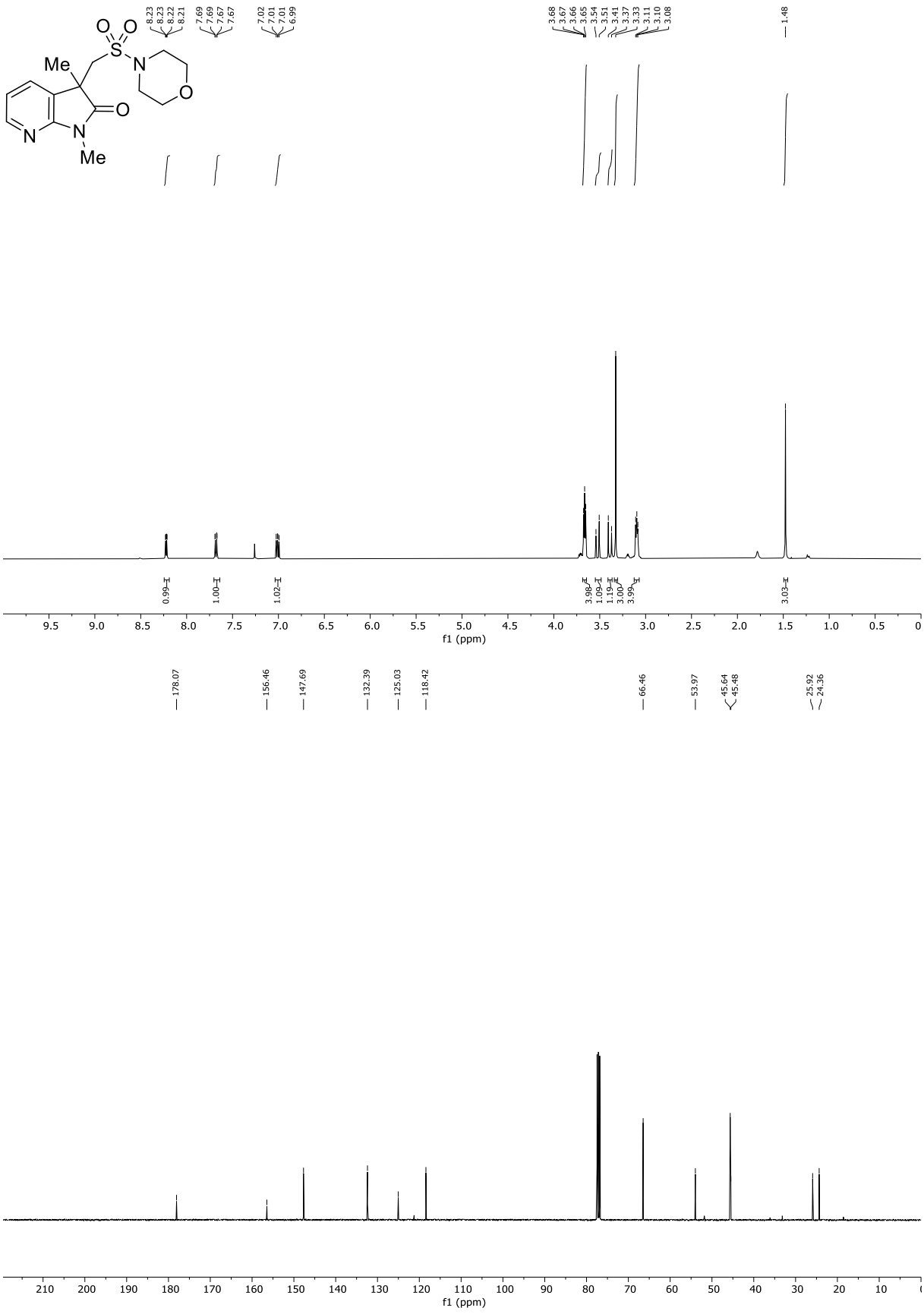
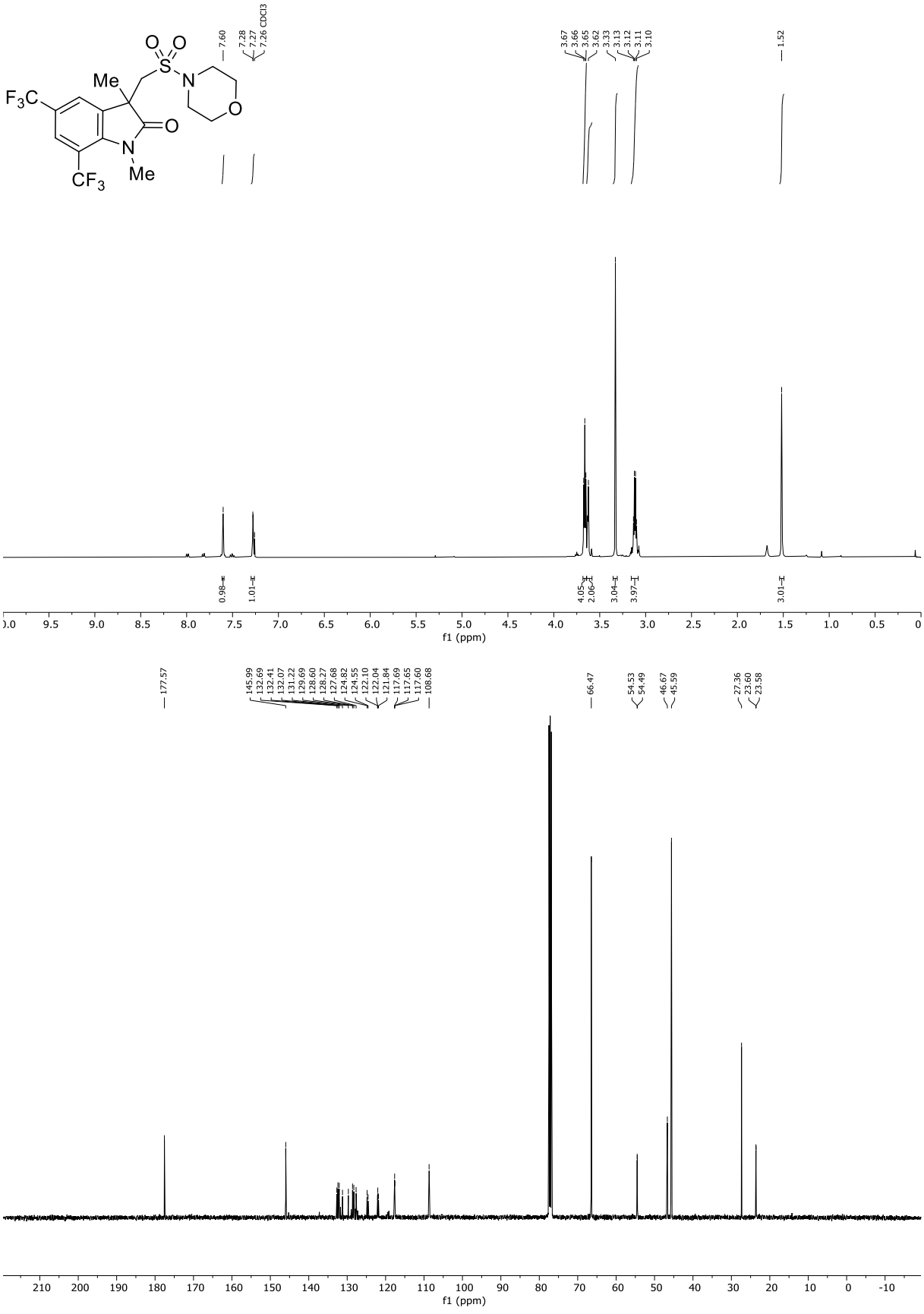


Abbildung 101: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-1,3-dihydro-2H-pyrrolo[2,3-b]pyridin-2-ons* ***281ak****.*


7.60
7.28
7.27
7.26 CDCl3
3.67
3.66
3.65
3.62
3.33
3.13
3.12
3.11
3.10
1.52
0.98
1.01
4.05
2.06
3.04
3.97
3.01
f1 (ppm)
177.57
145.99
132.69
132.41
132.07
131.22
129.69
128.60
128.27
127.68
124.82
124.55
122.10
122.04
121.84
117.69
117.65
117.60
108.68
66.47
54.53
54.49
46.67
45.59
27.36
23.60
23.58
f1 (ppm)

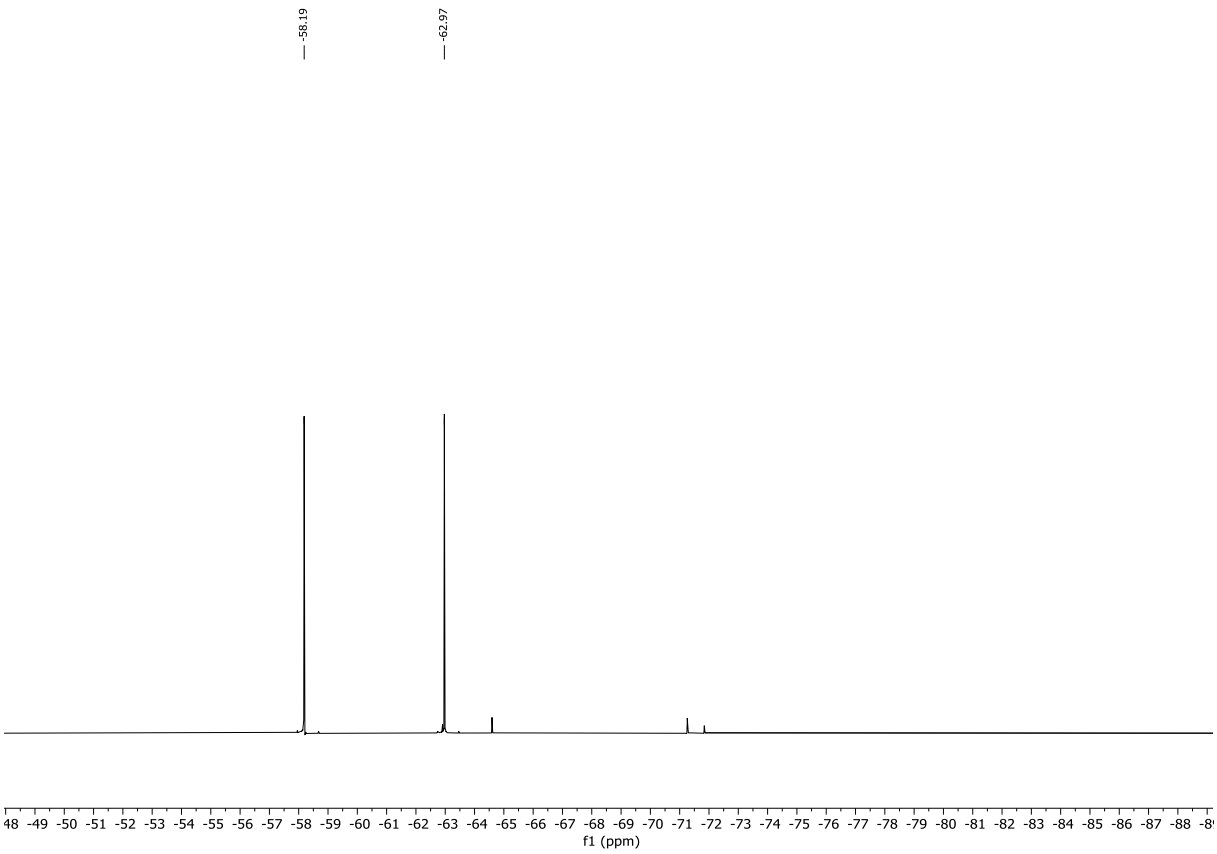


Abbildung 102: *^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR und ^{19}F-NMR des 1,3-Dimethyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-5,7-bis(trifluormethyl)indolin-2-ons* ***281al****.*

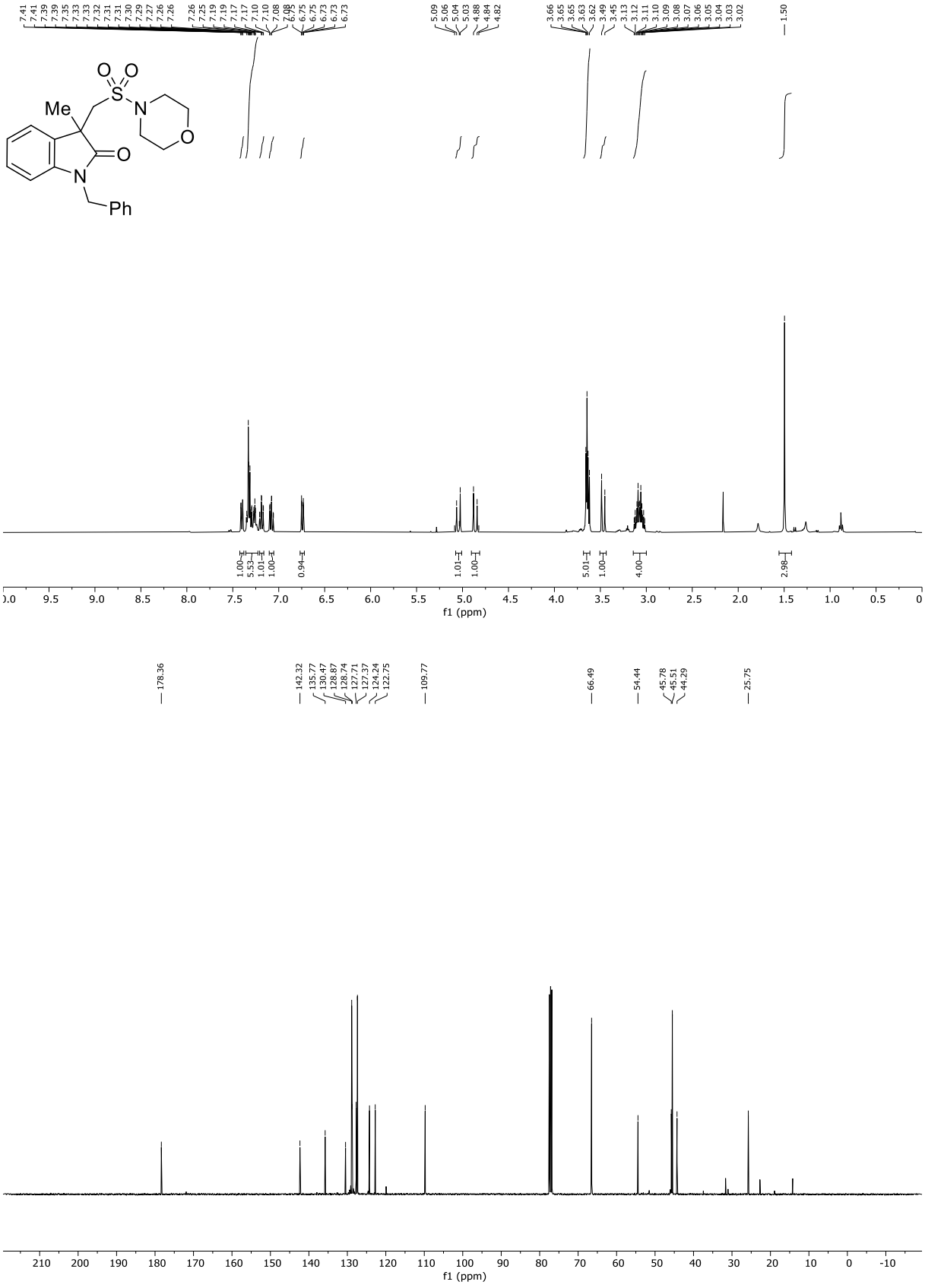


Abbildung 103: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-Benzyl-3-methyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)indolin-2-ons* ***281an****.*

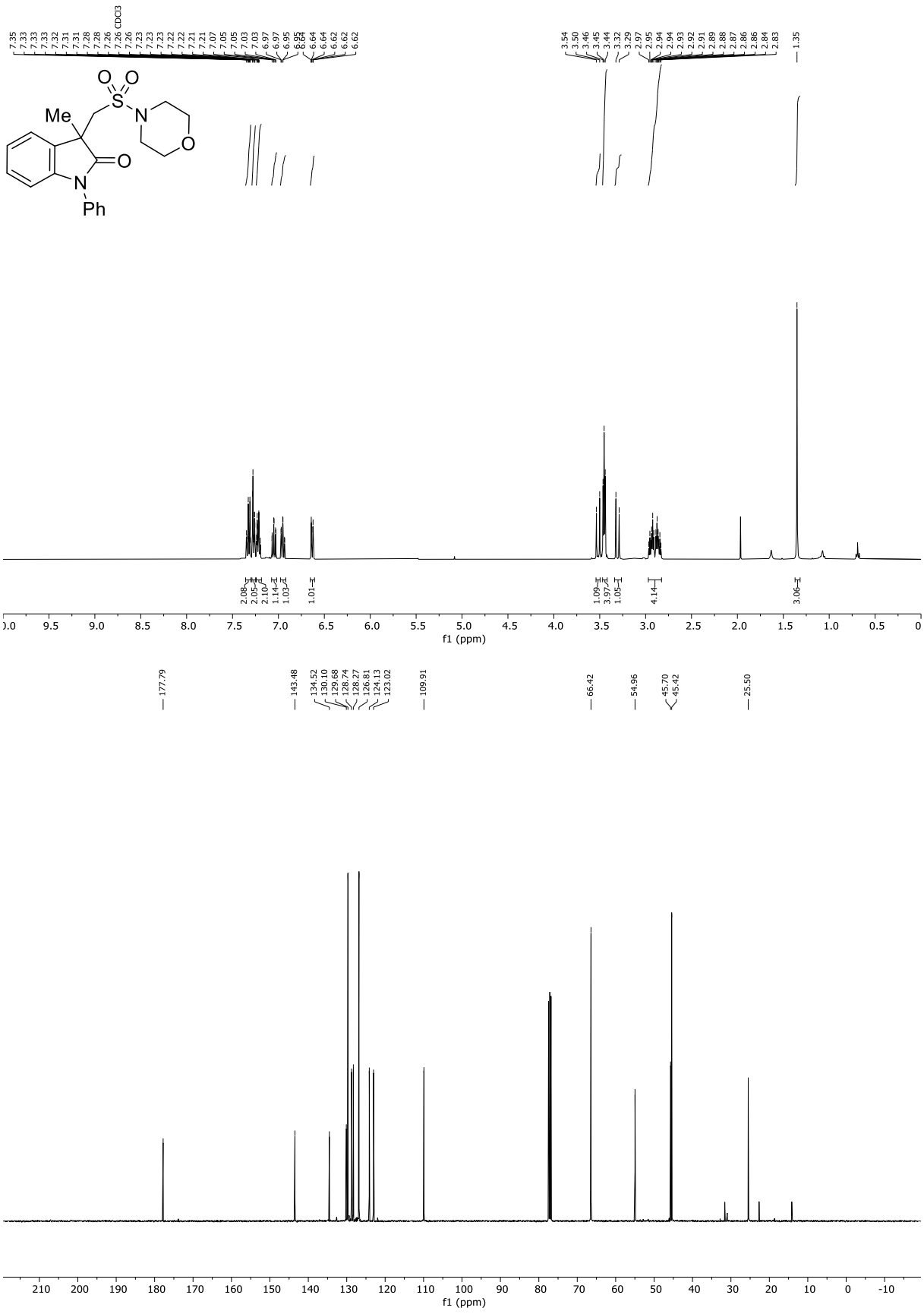


Abbildung 104: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 3-Methyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-1-phenylindolin-2-ons* ***281ao****.*

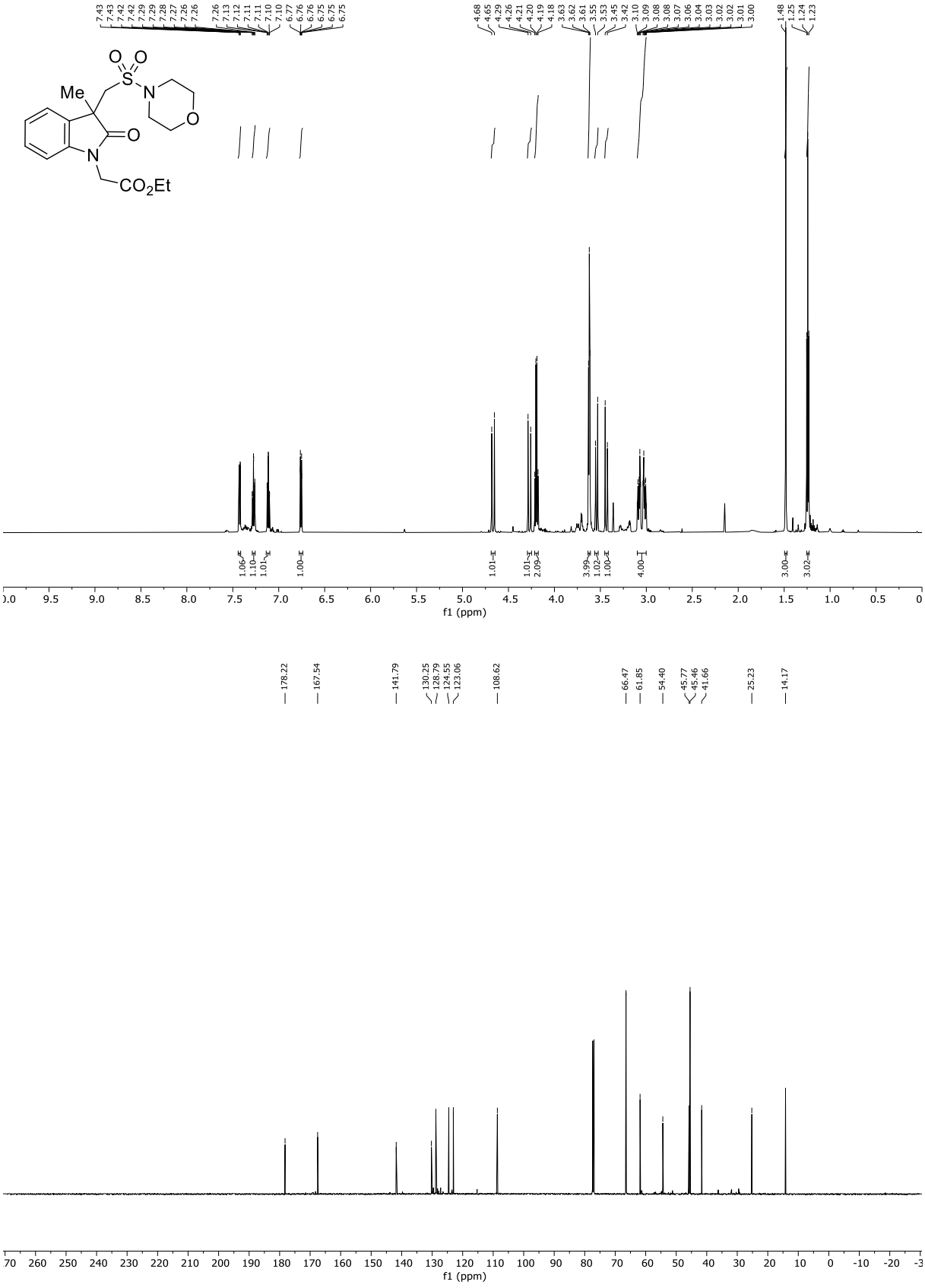


Abbildung 105: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des Ethyl-2-(3-methyl-3-((morpholinosulfonyl)methyl)-2-oxoindolin-1-yl)acetats* ***281ap****.*

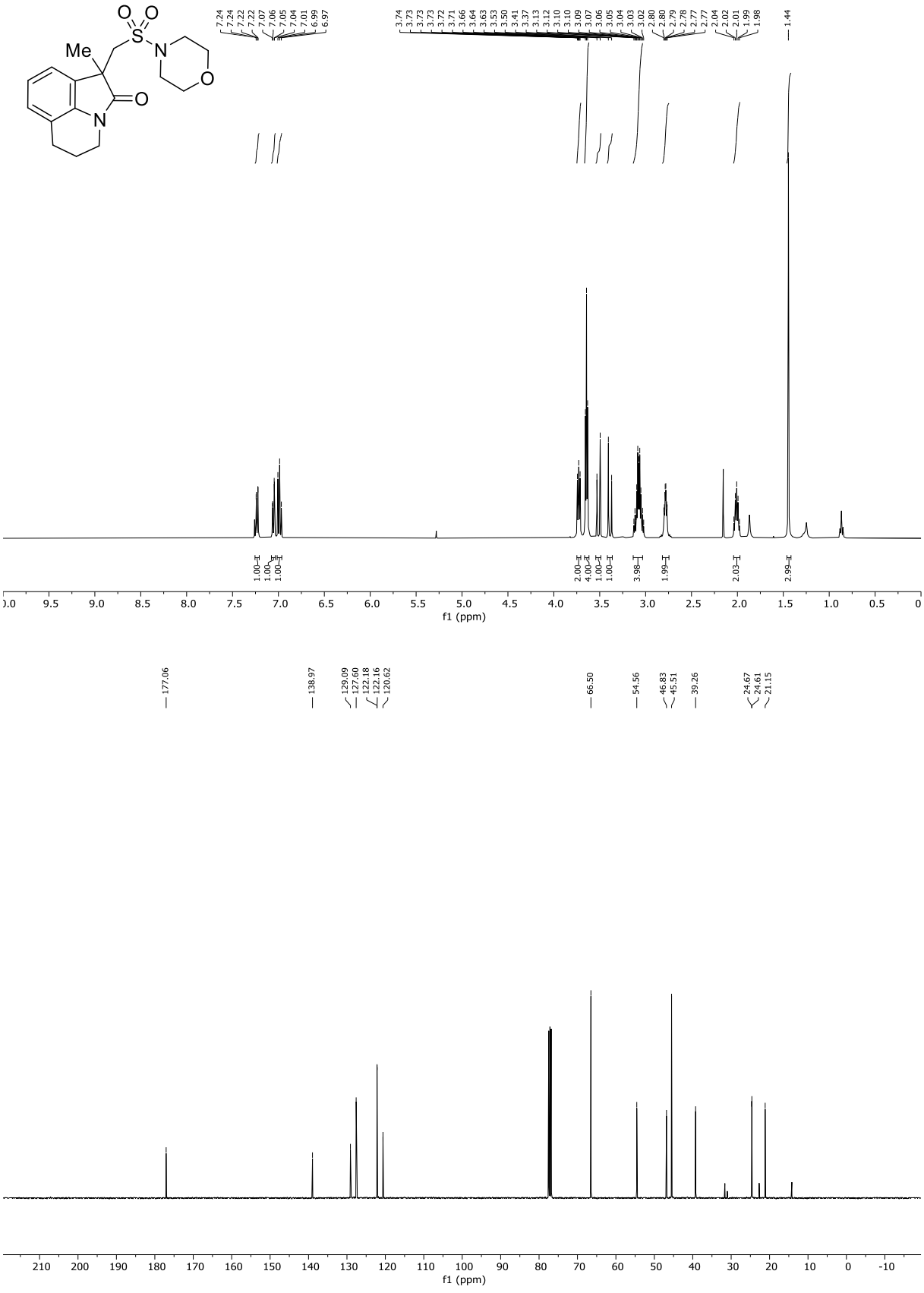


Abbildung 106: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-Methyl-1-((morpholinosulfonyl)methyl)-5,6-dihydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]quinolin-2(1H)-ons* ***281aq****.*

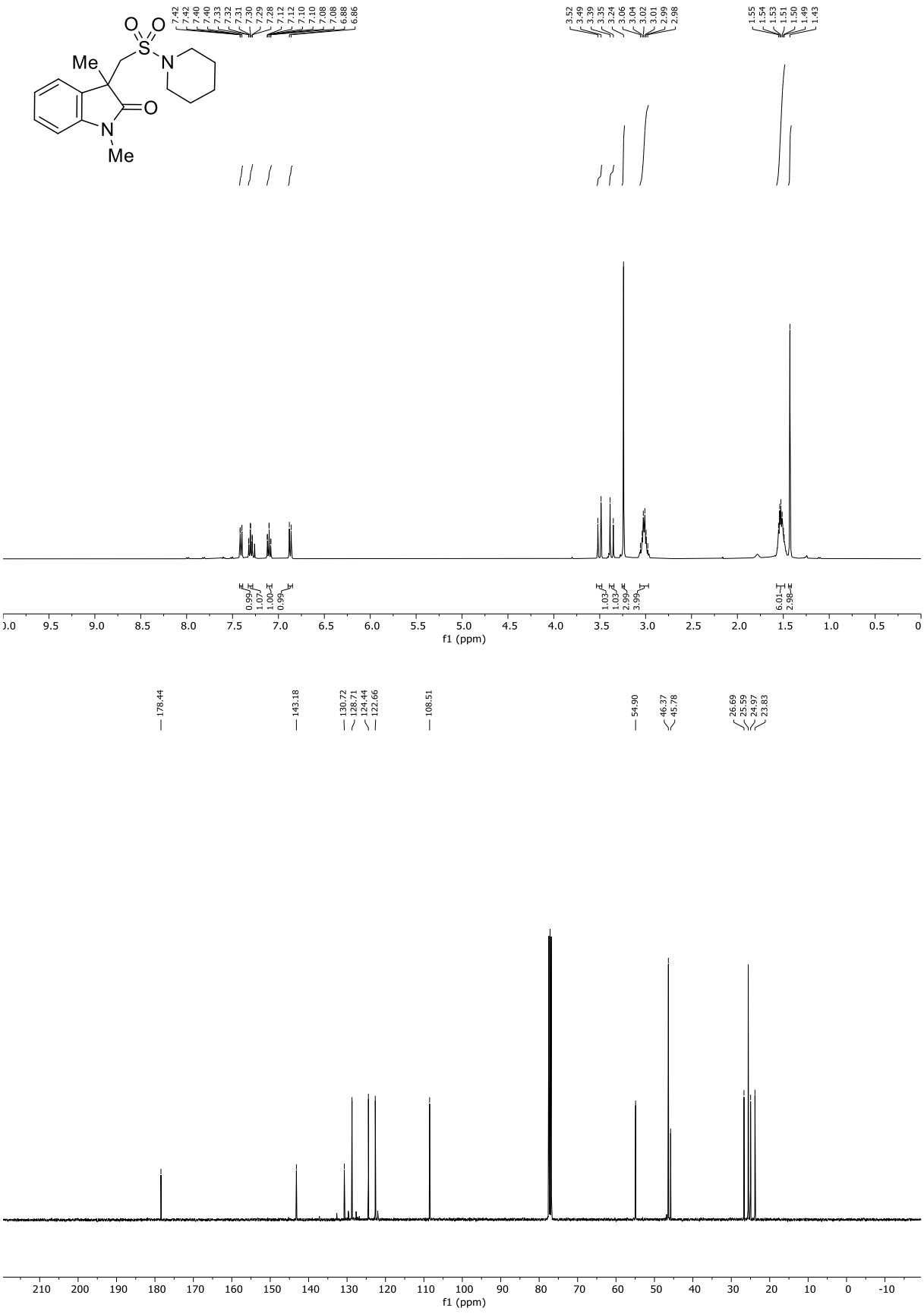


Abbildung 107: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1,3-Dimethyl-3-((piperidin-1-ylsulfonyl)methyl)indolin-2-ons* ***281av****.*

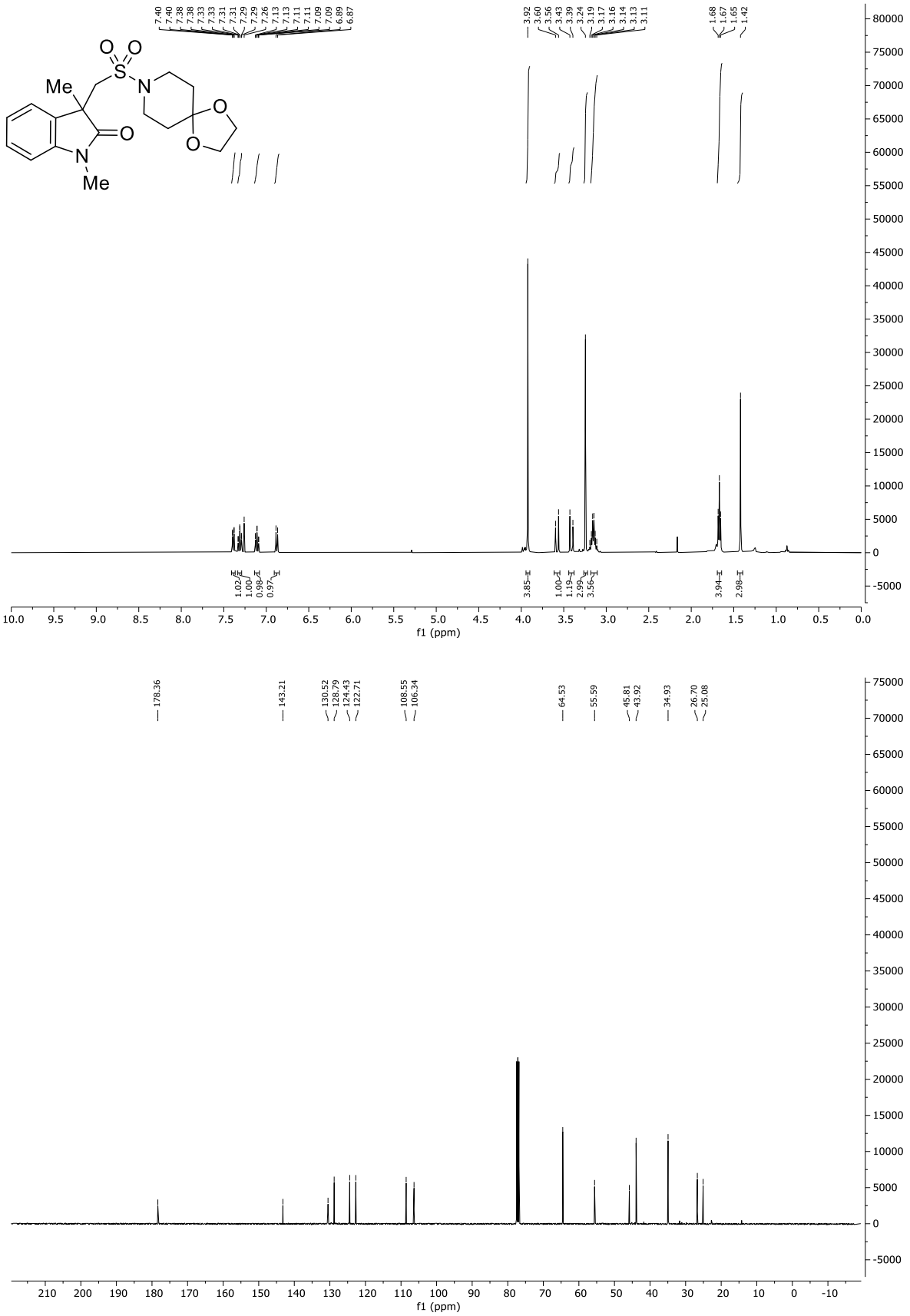


Abbildung 108: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 3-(((1,4-Dioxa-8-azaspiro[4.5]decan-8-yl)sulfonyl)methyl)-1,3-dimethylindolin-2-ons* ***281aw****.*

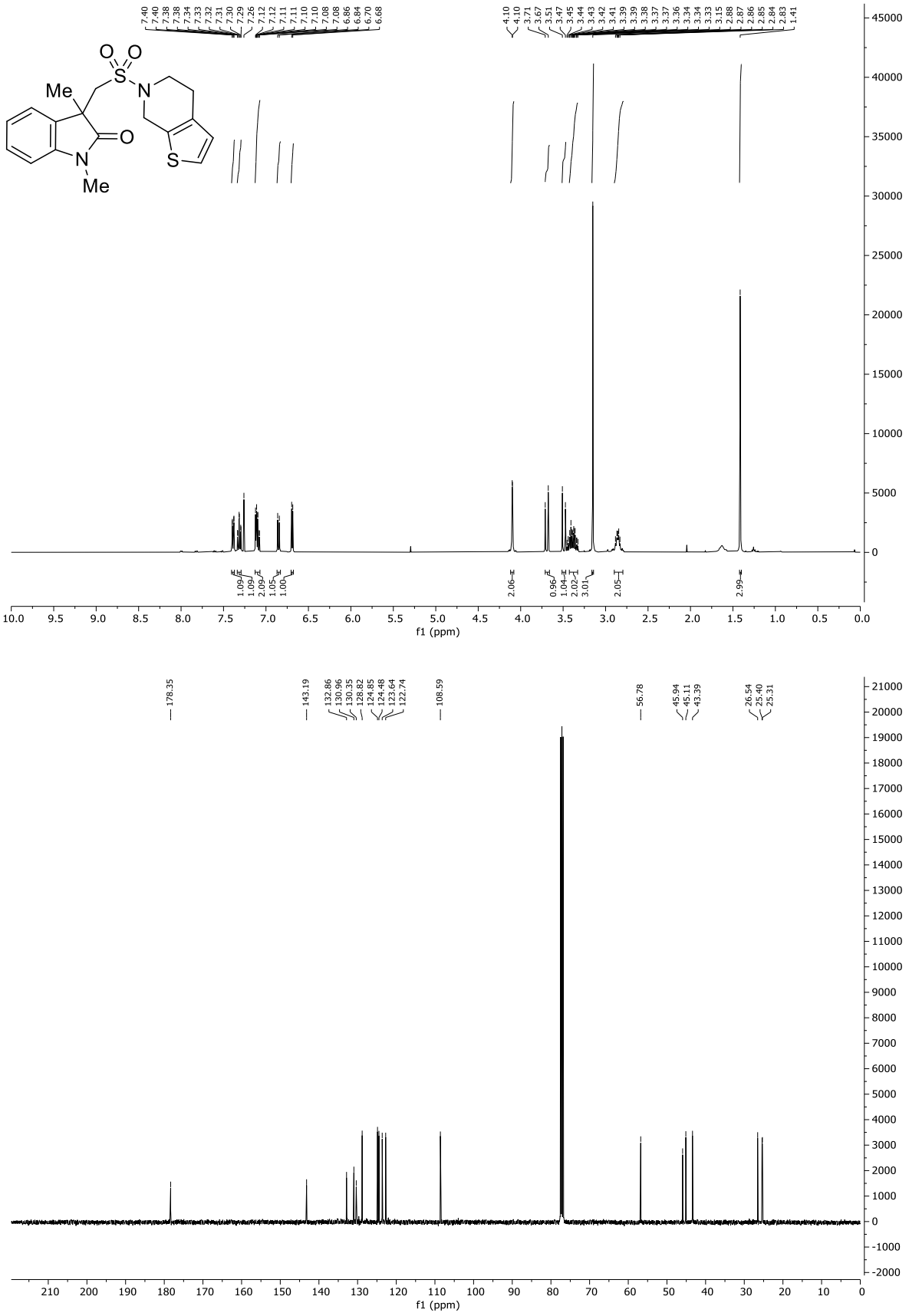


Abbildung 109: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 3-(((4,7-Dihydrothieno[2,3-c]pyridin-6(5H)-yl)sulfonyl)methyl)-1,3-dimethylindolin-2-ons* ***281ax****.*

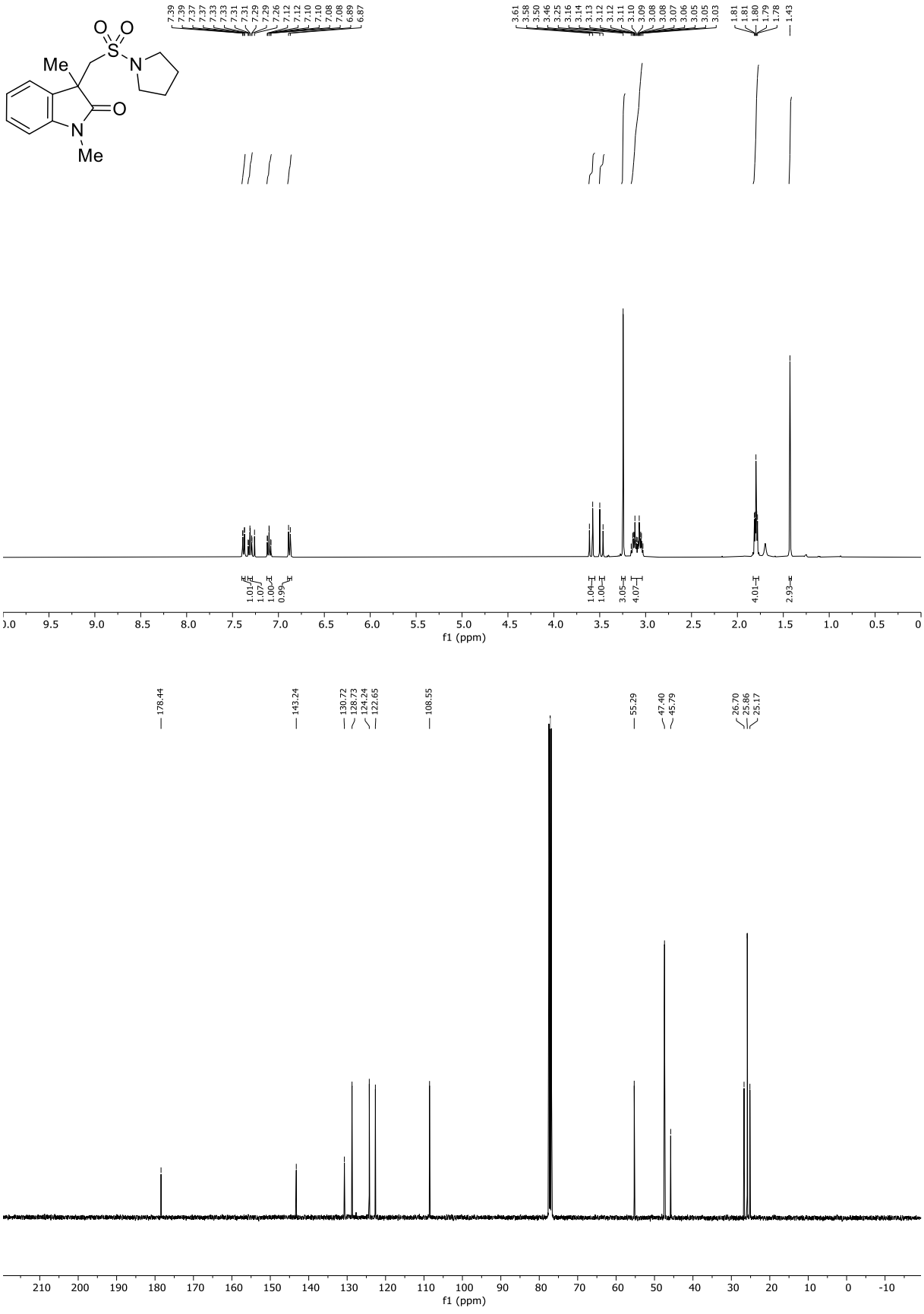


Abbildung 110: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1,3-Dimethyl-3-((pyrrolidin-1-ylsulfonyl)methyl)indolin-2-ons* ***281ay****.*

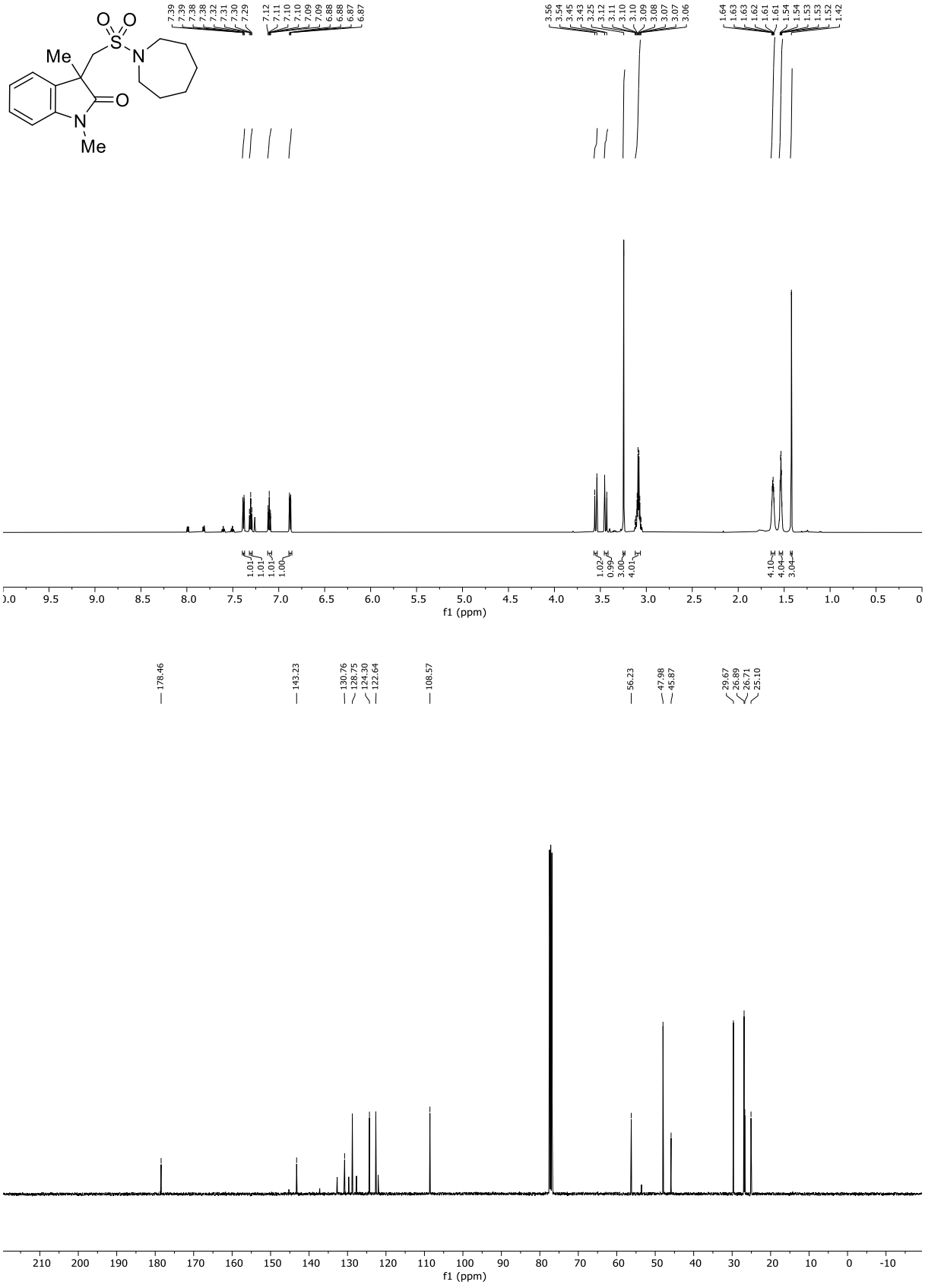


Abbildung 111: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 3-((Azepan-1-ylsulfonyl)methyl)-1,3-dimethylindolin-2-ons* ***281az****.*

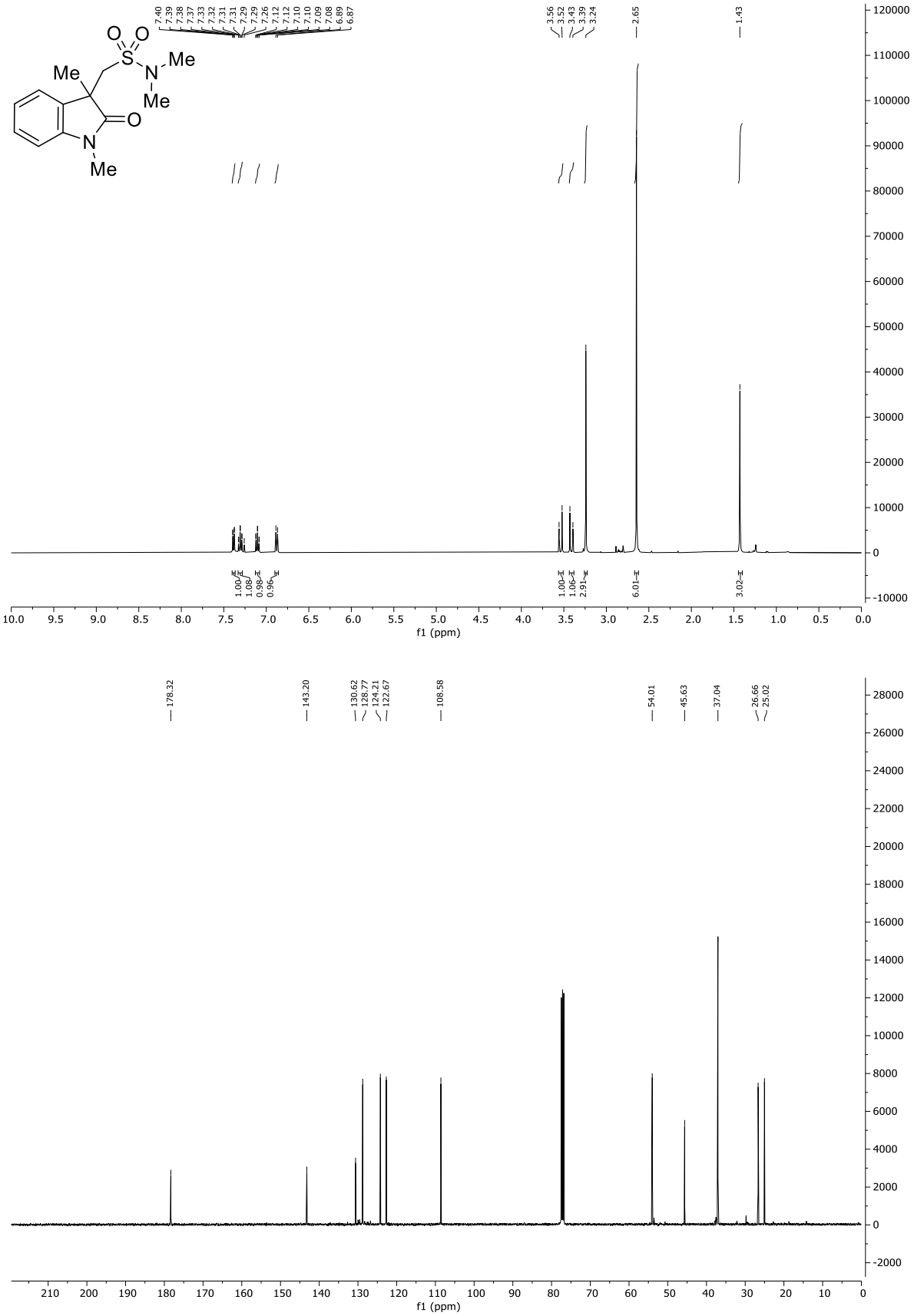


Abbildung 112: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-(1,3-Dimethyl-2-oxoindolin-3-yl)-N,N-dimethylmethanesulfonamids* ***281ba****.*

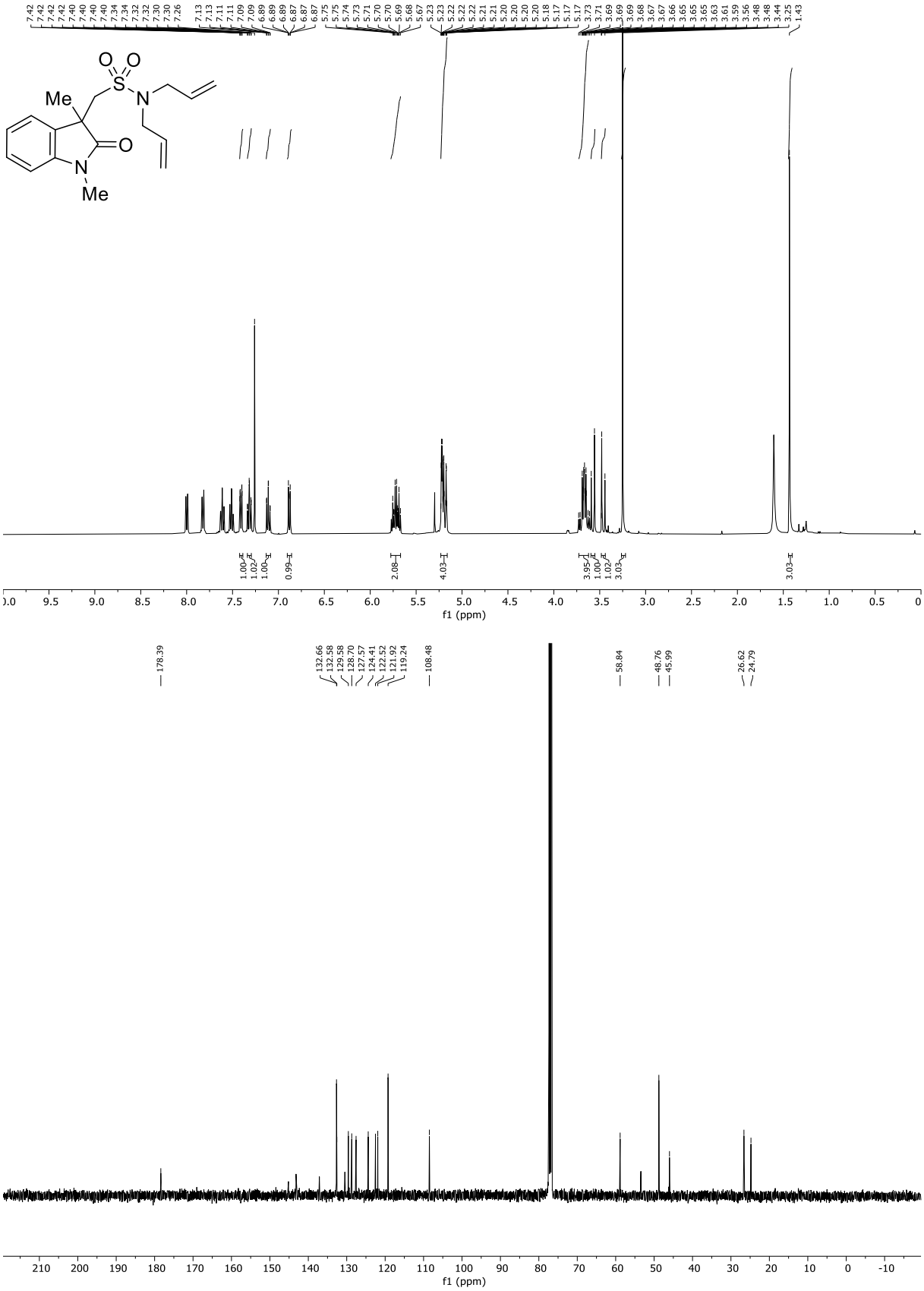
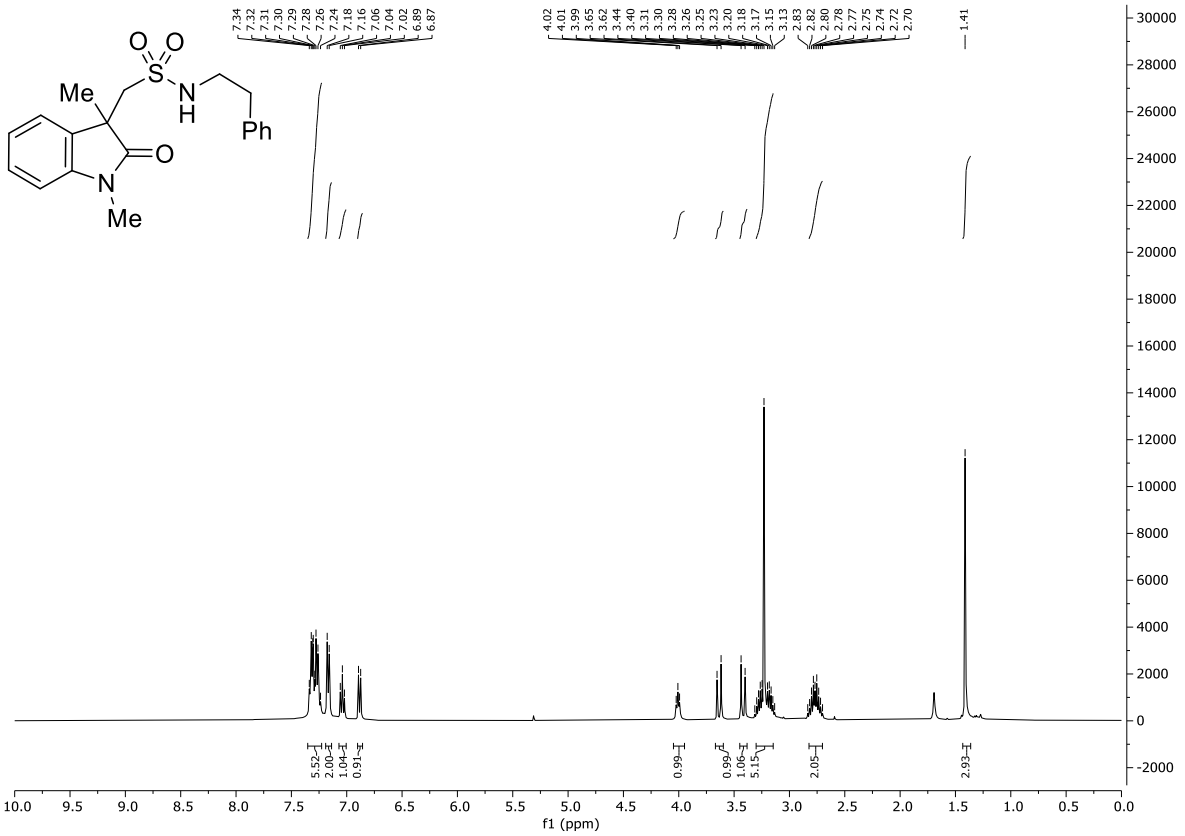


Abbildung 113: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des N,N-Diallyl-1-(1,3-dimethyl-2-oxoindolin-3-yl)methanesulfonamids* ***281bb****.*



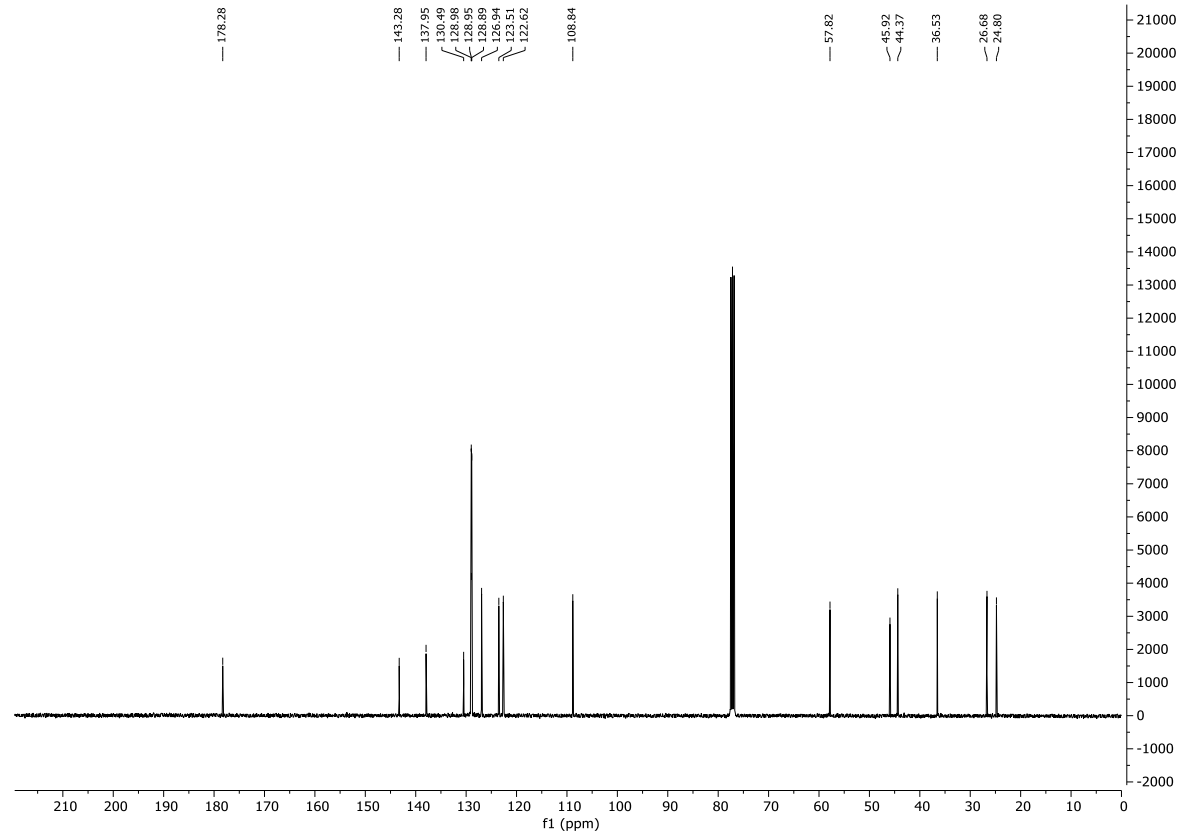


Abbildung 114: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des 1-(1,3-Dimethyl-2-oxoindolin-3-yl)-N-phenethylmethanesulfonamids* ***281bc****.*

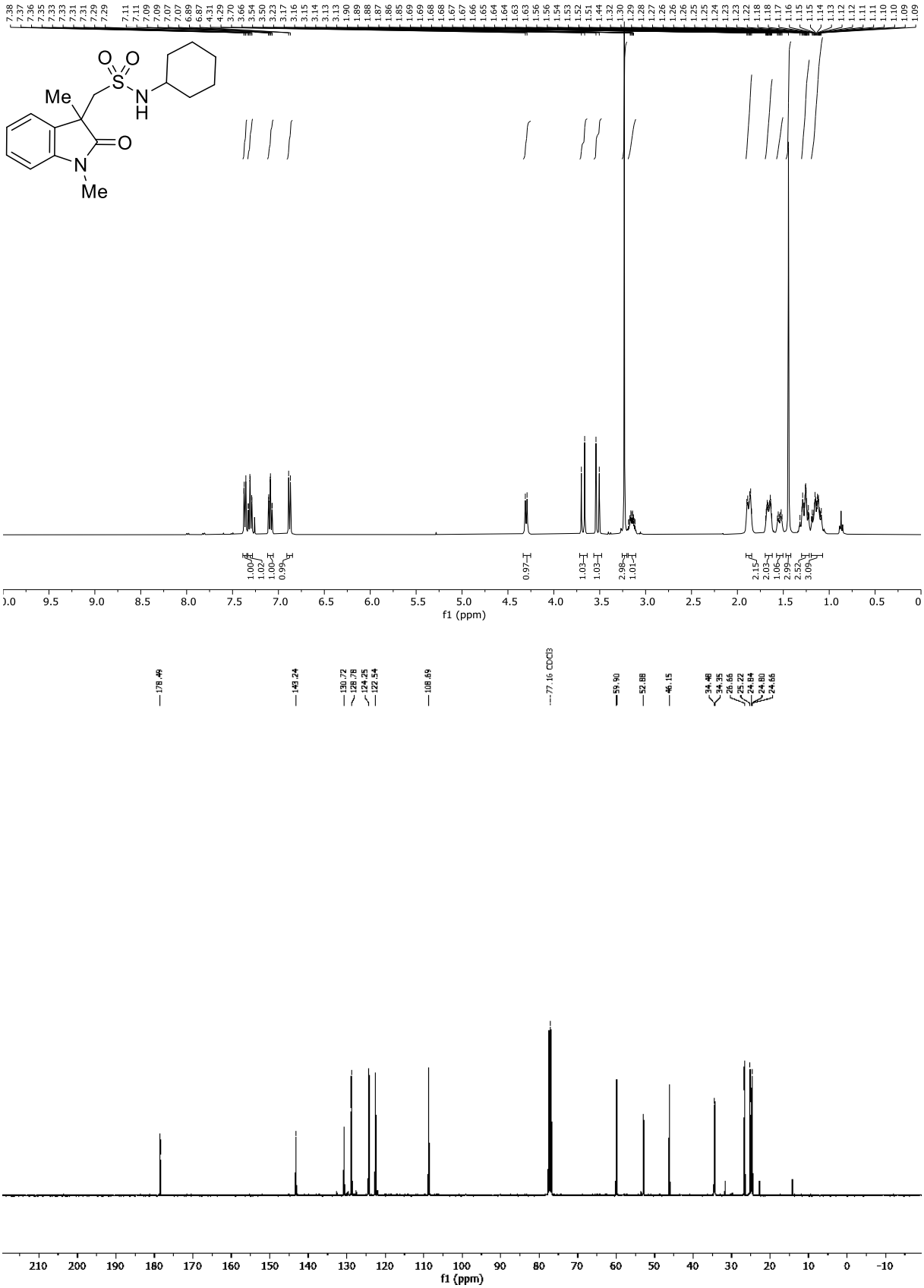


Abbildung 115: *^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR des N-Cyclohexyl-1-(1,3-dimethyl-2-oxoindolin-3-yl)methanesulfonamids* ***281bd****.*

15 Lebenslauf mit Publikationsliste

Kamil Hofman

Ausbildung

2007 – 2010	Friedrich Dessauer Gymnasium Frankfurt
2011 – 2017	Chemiestudium an der Goethe Universität Frankfurt
2015	Bachelor of Science
2017	Master of Science
2017	Beginn PhD an der Goethe Universität in Frankfurt/Main (unter der Leitung von Prof. Dr. Manolikakes)
2018 – 2021	PhD an der Technische Universität Kaiserslautern (unter der Leitung von Prof. Dr. Manolikakes)

Beruflicher Werdegang

seit 2021	PostDoc in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Waldvogel an der Johannes Gutenberg Universität Mainz

Publikationen

J. Halli, K. Hofman, T. Beisel, G. Manolikakes, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *4624-4627*; *„Synthesis of N-Acyl-N,O-acetals from Aldehydes, Amides and Alcohols"*.

K. Hofman, N.-W. Liu, G. Manolikakes, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11852-11863; *„Radicals and Sulfur Dioxide: A Versatile Combination for the Construction of Sulfonyl-Group Containing Molecules"*.

N.-W. Liu, K. Hofman, A. Herbert, G. Manolikakes, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 760-763. Among the most accessed articles in 02/2018; *"Visible-Light Photoredox/Nickel Dual Catalysis for the Cross-Coupling of Sulfinic Acid Salts with Aryl Iodides*".

S. Liang, S. Shaaban, N.-W., K. Hofman, G. Manolikakes, G., *Adv. Organomet. Chem. **2018**, 69*, 135-207; *"Recent Advances in the Synthesis of C–S Bonds via Metal-Catalyzed or -ediated Functionalization of C–H Bonds*".

S. Liang, K. Hofman, M. Friedrich, G. anolikakes, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 4664-4676; *„Recent Advances in the Synthesis and Direct Application of Sulfinate Salts".*

S. P. Blum, K. Hofman, G. Manolikakes, S. Waldvogel, *Chem. Commun.***2021**, *57*, 8236-8249; *"Advances in the photochemical and electrochemical incorporation of sulfur dioxide for the synthesis of value-added compounds*".

S. Liang, K. Hofman, M. Friedrich, J. Keller, G. Manolikakes, *ChemSusChem* **2021**, 14, 4878-4902; *"Recent Progress and Emerging Technologies towards a sustainable synthesis of sulfones".*

M. Friedrich, L. Schulz, K. Hofman, R. Zangl, N. Morgner, S. Shaaban, G. Manolikakes, *Tetrahedron Chem*, **2021**, *in print*, DOI: 10.1016/j.tchem.2021.10000; *"Direct C-H-Sulfonylation of 6-Membered Nitrogen-Heteroaromatics*".