



JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ

In-situ-Reaktionen gespannter Photoprodukte und Anwendung computerchemischer Methoden in der organischen Chemie

Dissertation

zur Erlangung des Grades

»Doktor der Naturwissenschaften«

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

von

Stefan Pusch

geboren in Mainz

Mainz, Juni 2018

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2013 bis Juni 2018 im Arbeitskreis von [REDACTED] [REDACTED] am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt, inklusive eines Aufenthaltes von August bis September 2014 im Arbeitskreis von [REDACTED] [REDACTED] am Department of Chemistry der University of Alabama, Tuscaloosa (AL, USA).

D77

Dekan: [REDACTED]

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

3. Berichterstatter: [REDACTED]

Datum der mündlichen Prüfung: 18. September 2018

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	xiii
Erklärung	xv
Beiträge anderer Personen	xvii
Publikationen	xix
Abkürzungsverzeichnis	xxi
1 Einleitung	1
1.1 Photochemie	1
1.1.1 Jabłoński-Diagramm	1
1.1.2 Organische Photoreaktionen	3
1.1.2.1 Allgemeines	3
1.1.2.2 Umlagerungen	4
1.1.2.3 Additionen und Cycloadditionen	7
1.1.2.4 Substitutionen	9
1.1.2.5 Dissoziationen und H-Transfer-Reaktionen	9
1.1.2.6 Photoredoxkatalyse	10
1.1.3 Woodward-Hoffmann-Regeln	11
1.2 N-Heterocyclenchemie	13
1.2.1 Azirine	13
1.2.2 Imidazole	16
1.2.3 Pyrrole	19
1.3 Computerchemie	21
1.3.1 Kraftfelder	21
1.3.2 Ab-initio-Verfahren	22
1.3.2.1 Hartree-Fock-Theorie	22
1.3.2.2 Basissätze	23
1.3.2.3 Dynamische Elektronenkorrelation	25
1.3.2.4 Statische Elektronenkorrelation	26
1.3.3 Semiempirische Methoden	27
1.3.4 Dichtefunktionaltheorie	27
1.3.4.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme und Kohn-Sham-Ansatz	27

1.3.4.2	Funktionalhierarchie	28
1.3.4.3	Dispersionskorrektur	30
1.3.4.4	RI-Näherung	30
1.3.5	Solvatationsmodelle	30
1.3.6	Behandlung angeregter Zustände	31
1.3.7	Ableitungen und Berechnung von Eigenschaften	32
1.3.7.1	Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen	32
1.3.7.2	IR- und VCD-Spektroskopie	33
1.3.7.3	UV- und ECD-Spektroskopie	34
1.3.7.4	NMR-Spektroskopie	34
1.3.8	Relativistik	34
2	Zielsetzung	35
3	Resultate und Diskussion	37
3.1	In-situ-Reaktionen gespannter Photoprodukte	37
3.1.1	Imidazolsynthese	38
3.1.1.1	Vorversuche	38
3.1.1.2	Eintopfverfahren	41
3.1.1.3	Dephenacylierungen	44
3.1.1.4	Mechanismus	44
3.1.1.5	Imidoylchlorid	52
3.1.1.6	Imidazol- und Indolderivate	53
3.1.2	Isomerisierung	58
3.1.3	Pyrrrolsynthese	61
3.1.3.1	Vorversuch	61
3.1.3.2	Eintopfverfahren	62
3.1.3.3	Mechanismus	69
3.1.4	Vinyloge Nazarov-artige [6 π]-Photocyclisierungen	71
3.1.4.1	Eintopfverfahren	71
3.1.4.2	Sequenzielles Verfahren	73
3.1.4.3	Mechanismus	81
3.1.4.4	Biphenylderivate	102
3.2	Weitere Anwendungen computerchemischer Methoden	108
3.2.1	ECD- und VCD-Spektroskopie	108
3.2.1.1	2,3-Dihydro-1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyrazolo[1,2- <i>a</i>]pyrazole	108
3.2.1.2	Synthetische Cannabinoide: MDMB-CHMICA/-CHMCZCA	115
3.2.1.3	Suberectin	125
3.2.2	NMR-Spektroskopie eines β -Damascenon-H ₂ S-Addukts	130
3.2.3	Hyperkonjugation in einem bicyclischen Ammoniumkation	133

3.2.4	Konformationelle Flexibilität eines Disulfid-Linkers	137
3.2.5	Mechanismen	141
3.2.5.1	Aminoxidation mit Bromtrichlormethan	141
3.2.5.2	Iridium(I)-katalysierte C–H-Aktivierung	146
3.2.5.3	[1,4]-Umlagerung eines nitrilstabilisierten Ammoniumylids	148
3.2.5.4	Cyclisierung eines <i>N</i> -Homopropargyliminiumions	150
4	Zusammenfassung und Ausblick	155
4.1	In-situ-Reaktionen gespannter Photoproducte	155
4.1.1	Imidazolsynthese	155
4.1.2	Pyrrrolsynthese	156
4.1.3	Vinyloge Nazarov-artige [6 π]-Photocyclisierungen	156
4.2	Weitere Anwendungen computerchemischer Methoden	158
4.2.1	ECD-/VCD-Spektroskopie	158
4.2.2	NMR-Spektroskopie und Hyperkonjugation	159
4.2.3	Konformationelle Flexibilität	160
4.2.4	Mechanismen	160
5	Experimenteller Teil	163
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken und Messgeräte	163
5.1.1	Lösungsmittel und Chemikalien	163
5.1.2	Reaktionsführung	163
5.1.2.1	Reaktionen unter Schutzgas	163
5.1.2.2	Photochemische Reaktionen	163
5.1.3	Chromatographie	164
5.1.3.1	Dünnschichtchromatographie	164
5.1.3.2	Säulenchromatographie	164
5.1.3.3	HPLC/ESI-MS ⁿ	164
5.1.3.4	Analytische HPLC	165
5.1.3.5	Präparative HPLC	165
5.1.3.6	Chirale HPLC	165
5.1.4	Kristallstrukturanalysen	165
5.1.5	Schmelzpunkte	165
5.1.6	NMR-Spektroskopie	166
5.1.7	IR-Spektroskopie	167
5.1.8	UV-Spektroskopie	167
5.1.9	Massenspektrometrie	167
5.1.9.1	ESI-MS ⁿ	167
5.1.9.2	ESI-HRMS	167

5.1.10	CD-Spektroskopie	167
5.1.10.1	VCD	167
5.1.10.2	ECD	168
5.1.11	Computerchemie	168
5.1.11.1	Programme	168
5.1.11.2	Technisches	168
5.2	Synthese der Isoxazol-Edukte	169
5.2.1	Kondensation von 1,3-Diketonen mit Hydroxylamin	169
5.2.2	Dipolare Cycloaddition von Nitriloxiden an Alkine	171
5.3	Imidazolsynthese	187
5.3.1	Vorversuche	187
5.3.1.1	Azirinsynthese	187
5.3.1.2	Reaktion des Azirins mit einem α -Aminonitril	188
5.3.1.3	α -(Alkylidenamino)nitril-Synthese	189
5.3.1.4	Reaktion des Azirins mit α -(Alkylidenamino)nitrilen	190
5.3.1.5	In-situ-Aziringenerierung	192
5.3.2	Eintopfverfahren	192
5.3.3	Dephenacylierungen	207
5.3.4	Imidoylchlorid	209
5.3.5	Imidazol- und Indolderivate	209
5.4	Pyrrolsynthese	215
5.4.1	Vorversuch	215
5.4.2	Eintopfverfahren	216
5.4.2.1	Umsetzungen mit Acetylaceton	216
5.4.2.2	Umsetzungen weiterer β -Diketone	229
5.5	Vinyloge Nazarov-artige $[6\pi]$ -Photocyclisierungen	232
5.5.1	Eintopfverfahren	232
5.5.2	Sequenzielles Verfahren	236
5.5.2.1	Azirinsynthese	236
5.5.2.2	Intermediatsynthese	238
5.5.2.3	Photocyclisierungen	239
5.5.3	Experimente zum Mechanismus	240
5.5.4	Biphenylderivate	245
5.5.4.1	Eduktsynthese	245
5.5.4.2	Photocyclisierung	249
5.6	Synthetische Cannabinoide	250
5.6.1	MDMB-CHMICA	250
5.6.2	MDMB-CHMCZCA	252
5.7	Iridiumkatalysator	253

Literaturverzeichnis	255
A Kristallstrukturanalysen	275
B NMR-Spektren	323
C Computerchemie	411
C.1 Koordinaten im xyz-Format	411
C.2 Daten zum Abschnitt 3.1.4.3 und Abschnitt 3.1.4.4	427
C.3 Daten zum Abschnitt 3.2.1.1 und Abschnitt 3.2.1.2	435
D Lebenslauf	437

Danksagung

[REDACTED]

Erklärung

Mainz, 26. Juni 2018

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Es wurden nur die Quellen und Hilfsmittel benutzt, die in der Arbeit angegeben sind. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut wurde als solches kenntlich gemacht.

Stefan Pusch

Beiträge anderer Personen

Die Isoxazole **61c,n** bzw. **61d-g,j-m** wurden durch [REDACTED] bzw. [REDACTED] synthetisiert. Die triplettsensibilisierte Photocyclisierung **134u** → *trans*-**147a** wurde in Zusammenarbeit mit [REDACTED] durchgeführt. Die SF-TDDFT-Rechnungen wurden von [REDACTED] [REDACTED] vorgenommen. Die experimentellen VCD- und ECD-Spektren wurden durch [REDACTED] aufgenommen. Die Substanzproben wurden jeweils von [REDACTED] [REDACTED] zur Verfügung gestellt. Zur Datenauswertung wurden Skripte von [REDACTED] verwendet. Als Grundlage computerchemischer Rechnungen wurden experimentelle Ergebnisse von [REDACTED] [REDACTED] genutzt.

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits (bzw. werden gerade) veröffentlicht:

- Abschnitt 3.1.1: S. Pusch, T. Opatz, »A Photochemical One-Pot Three-Component Synthesis of Tetrasubstituted Imidazoles«, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5430–5433.
- Abschnitt 3.1.3: S. Pusch, D. Kowalczyk, T. Opatz, »A Photoinduced Cobalt-Catalyzed Synthesis of Pyrroles through *in Situ*-Generated Acylazirines«, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4170–4178.
- Abschnitt 3.1.4 (Teil 1): S. Pusch, D. Schollmeyer, T. Opatz, »A Light-Induced Vinylogous Nazarov-Type Cyclization«, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3043–3045.
- Abschnitt 3.1.4 (Teil 2): S. Pusch, A. Tröster, D. Lefrancois, P. Farahani, A. Dreuw, T. Bach, T. Opatz, »Mechanism and *cis/trans* Selectivity of Vinylogous Nazarov-Type [6 π] Photocyclizations«, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 964–972.
- Abschnitt 3.2.1.1: E. Pušavec Kirar, U. Grošelj, A. Golobič, F. Požgan, S. Pusch, C. Weber, L. Andernach, B. Štefane, T. Opatz, J. Svete, »Absolute Configuration Determination of 2,3-Dihydro-1*H*,5*H*-pyrazolo[1,2-*a*]pyrazoles Using Chiroptical Methods at Different Wavelengths«, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11802–11812.
- Abschnitt 3.2.1.2 (Teil 1): L. Andernach, S. Pusch, C. Weber, D. Schollmeyer, S. Münster-Müller, M. Pütz, T. Opatz, »Absolute configuration of the synthetic cannabinoid MDMB-CHMICA with its chemical characteristics in illegal products«, *Forensic Toxicol.* **2016**, *34*, 344–352.
- Abschnitt 3.2.1.2 (Teil 2): C. Weber, S. Pusch, D. Schollmeyer, S. Münster-Müller, M. Pütz, T. Opatz, »Characterization of the synthetic cannabinoid MDMB-CHMCZCA«, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 2808-2815.
- Abschnitt 3.2.1.3: J. O. Ombito, G. Bojase, R. R. T. Majinda, I. B. Masesane, A. Schöffler, S. Pusch, C. Weber, T. Opatz, »Chemical Constituents of the Root Wood of *Erythrina sacleuxii*«, *Manuskript in Vorbereitung*.
- Abschnitt 3.2.3: S. Pusch, D. Schollmeyer, T. Opatz, »Synthesis and Unusual NMR-Spectroscopic Behavior of a Strained Bicyclic Ammonium Salt«, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 1204–1207; Titelseite: 1174.

- Abschnitt 3.2.4: C. Freidel, L. Andernach, S. Pusch, S. Kaloyanova, M. Lelle, M. Theodoropoulou, K. Müllen, T. Opatz, K. Peneva, »Site-Selective Modification of Peptides and Proteins with Minimal Structural Alteration«, *eingereicht*.
- Abschnitt 3.2.5.1: A. M. Nauth, J. C. Orejarena Pacheco, S. Pusch, T. Opatz, »Oxidation of Trialkylamines by BrCCl₃ – Scope, Applications and Mechanistic Aspects«, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 6966–6974.

In den jeweiligen Abschnitten wurden Abbildungen/Schemata, Tabellen sowie Textausschnitte der o. g. Veröffentlichungen mit Erlaubnis (und z. T. nach Anpassung) reproduziert. Copyright 2014, 2016, 2018 American Chemical Society; 2016 Weber et al.; 2016 Springer Nature; 2017, 2018 John Wiley and Sons.

Abkürzungsverzeichnis

Lateinischer (Anfangs-)Buchstabe:

A	Absorbanz
A	Absorption (Jabłoński) bzw. Antisymmetrie (Woodward-Hoffmann)
Å	Ångström
A	CIS-Hamilton-Matrix (TDDFT)
a	antarafacial
a	erste Gitterkonstante
Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
ADEQUATE	<i>adequate sensitivity double-quantum spectroscopy</i> (hier: [¹ H, ¹³ C]-1,1-ADEQUATE)
AM1	<i>Austin model 1</i>
app	apparent
Ar	Aryl
ATR	<i>attenuated total reflection</i>
aug-cc-pVDZ	<i>augmented correlation-consistent polarized valence double-zeta</i>
aug-cc-pVTZ	<i>augmented correlation-consistent polarized valence triple-zeta</i>
Ausb.	Ausbeute
B	Zweielektronenintegralmatrix (TDDFT)
b	zweite Gitterkonstante
B2-PLYP	Becke / 2 Parameter / <i>perturbation</i> / Lee-Yang-Parr
B2GP-PLYP	Becke / 2 Parameter / <i>general purpose</i> / <i>perturbation</i> / Lee-Yang-Parr
B3LYP	Becke / 3 Parameter / Lee-Yang-Parr
B3PW91	Becke / 3 Parameter / Perdew-Wang-'91
BARF	Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
ber.	berechnet
BHHLYP	Becke / halb & halb / Lee-Yang-Parr
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
BP86	Becke / Perdew / '86
br	breit
brsm	basierend auf reisoliertem Startmaterial
BSSE	<i>basis set superposition error</i>

Bu	Butyl
Bz	Benzoyl
<i>c</i>	dritte Gitterkonstante (Kristallstruktur) oder Entwicklungskoeffizient (Computerchemie) Konzentration in g (100 mL) ⁻¹ (Polarimetrie) oder Lichtgeschwindigkeit (Naturkonstante)
cal	thermochemische Kalorie (1 cal = 4.184 J)
CAM-B3LYP	<i>Coulomb-attenuating method</i> B3LYP
CAS	<i>complete active space</i>
CB ₁	Cannabinoidrezeptor 1
Cbz	Carboxybenzyl
CC	<i>coupled-cluster</i>
CCSD	<i>CC singles-doubles</i>
CD	<i>circular dichroism</i>
CGTO	<i>contracted gaussian-type orbital</i>
CHMCZCA	Cyclohexylmethylcarbazolcarboxamid
CHMICA	Cyclohexylmethylinolcarboxamid
CI	<i>configuration interaction</i> (Methode) oder <i>conical intersection</i> (Potentialhyperflächen)
CIS	<i>CI singles</i>
CIS(D)	<i>CIS + doubles correction</i>
<i>C_n</i>	<i>n</i> -zählige Drehachse
cod	1,5-Cyclooctadien
coe	Cycloocten
COSMO	<i>conductor-like screening model</i>
COSY	<i>correlation spectroscopy</i> (hier: [¹ H, ¹ H]-COSY)
cp	Cyclopentadienyl/-id
CT	<i>charge transfer</i>
CuAIAC	Cu-katalysierte Azomethinimin-Acetylen-Cycloaddition
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
D3BJ	Dispersionskorrektur 3 mit Becke-Johnson-Dämpfung
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCE	1,2-Dichlorethan
def2-QZVPP(-g,-f)	<i>definition 2 quadruple-zeta valence polarization</i> (ohne die Polarisationsfunktionen mit jeweils höchstem Drehmoment)
def2-SVP	<i>definition 2 split-valence polarization</i>
def2-TZVP/-PP	<i>definition 2 triple-zeta valence polarization</i>

DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMP	Dess-Martin-Periodinan
DMRG	<i>density matrix renormalization group</i>
DMSO	Dimethylsulfoxid
d_n	Deuterierungsgrad n
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
DOSY	<i>diffusion-ordered spectroscopy</i>
DP4+	<i>diastereomer probability 4 plus</i>
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dtbbpy	4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bipyridin
E	Edukt
E	Energie(-funktional)
e	Elementarladung
$E^{(2)}$	Energiekorrektur zweiter Ordnung (NBOs)
E_c	Korrelationsfunktional
EC ₅₀	mittlere effektive Konzentration
ECD	<i>electronic CD</i>
ECP	<i>effective core potential</i>
E_{del}	<i>deletion energy</i> (NBOs)
ee	<i>enantiomeric excess</i>
E_{el}	elektronische Energie
E_{h}	Hartree (1 E_{h} entspricht 627.51 kcal mol ⁻¹)
El	Elektrophil
EOM	<i>equation-of-motion</i>
eq	Äquivalente
esd	<i>estimated standard deviation</i>
ESI	<i>electrospray ionization</i>
esu	elektrostatisches Einheitensystem
Et	Ethyl
E_{tot}	totale Energie
eV	Elektronenvolt
EWG	<i>electron-withdrawing group</i>
E_x	Austauschfunktional
E_{xc}	Austausch-Korrelations-Funktional
exp.	experimentell
F	Fluoreszenz

\hat{F}	Fock-Operator
F	Strukturfaktor
f	Ähnlichkeit exp./ber. CD-Spektrum
f^*	Ähnlichkeit exp./ber. CD-Spektrum (enantiomerer Fall)
$F(000)$	Strukturfaktor für $h = k = l = 0$
F_c	berechneter Strukturfaktor
F_o	beobachteter Strukturfaktor
f_{osc}	Oszillatorstärke
FT	Fourier-Transformation
G	Gibbs-Energie bzw. freie Enthalpie
... G...	Pople-Basissatz (siehe Abschnitt 1.3.2.2, Seite 23)
g	Gradient
GABA _A	γ -Aminobuttersäurerezeptor Typ A
gb	<i>gaussian broadening</i>
gef.	gefunden
GGA	<i>generalized gradient approximation</i>
GIAO	<i>gauge-including/-independent/-invariant atomic orbital</i>
H	Enthalpie
\hat{H}	Hamilton-Operator
H	Hesse-Matrix
h	erster Miller-Index (Kristallstruktur) oder Plancksches Wirkungsquantum (Naturkonstante)
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)
H ₂	Histaminrezeptor Typ 2
HF	Hartree-Fock
hfacac	1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylacetonat
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i> (hier: [¹ H, ¹³ C]-HMBC, sofern nicht anders angegeben)
HMG-CoA	3-Hydroxy-3-methylglutaryl-Coenzym A
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i> (hier: [¹ H, ¹³ C]-HSQC, sofern nicht anders angegeben)
5-HT ₃	5-Hydroxytryptaminrezeptor Typ 3
I	Intensität
I	Intermediat
i	iso
IBO	intrinsisches Bindungsorbital
IC	<i>internal conversion</i>

IEFPCM	<i>integral equation formalism</i> PCM
IGLO-III	<i>independent/individual gauge for localized orbitals III</i>
Im	Imaginärteil
INADEQUATE	<i>incredible natural abundance double quantum transfer experiment</i> (hier: 2D- ^{13}C , ^{13}C)-INADEQUATE)
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IR	Infrarot
IRC	<i>intrinsic reaction coordinate</i>
ISC	<i>intersystem crossing</i>
<i>J</i>	Coulomb-Integral (Computerchemie) oder Kopplungskonstante (NMR)
<i>K</i>	Austauschintegral
<i>k</i>	zweiter Miller-Index
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
konz.	konzentriert
KS	Kohn-Sham
L	Ligand
<i>l</i>	dritter Miller-Index
<i>lb</i>	<i>lorentzian broadening</i>
LC- ω PBE	<i>long-range corrected / ω / Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
LDA	<i>local density approximation</i> (Computerchemie) oder Lithiumdiisopropylamid (Base)
Leu	Leucin
Lsg.	Lösung
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
<i>M</i>	Basisfunktionsanzahl
M	Metall
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	Molarität, Stoffmengenkonzentration in mol L ⁻¹
M06-2X	Minnesota-'06 / <i>doubled exchange</i>
ma	<i>minimally augmented</i>
mAU	<i>milli absorbance unit</i>
max	Maximum
MDMB	Methyldimethylbutanoat
Me	Methyl
<i>m_e</i>	Elektronenmasse
Mes	Mesityl
min	Minimum
MMFF	<i>Merck molecular force field</i>
MO	Molekülorbital
mol-%	Molprozent (1 mol-% = 0.01 eq)

MP	Møller-Plesset-Störungstheorie (MP2: zweiter Ordnung)
mPW1PW91	modifiziert / Perdew-Wang / ein Parameter / Perdew-Wang-'91
MS	Massenspektrometrie (Analytik) oder Molekularsieb (Reaktion)
M_S	magnetische Spinquantenzahl
Mult.	Multiplizität
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
N	Elektronenanzahl
n	nichtbindend (Orbital) bzw. normal (Rest)
N_{atom}	Atomanzahl
NBO	natürliches Bindungsorbital
NEVPT2	<i>n-electron valence state perturbation theory</i>
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NOESY	<i>nuclear Overhauser effect/enhancement spectroscopy</i> (hier: [$^1\text{H}, ^1\text{H}$]-NOESY)
NTO	<i>natural transition orbital</i>
Nu	Nukleophil
o	<i>ortho</i>
ORTEP	<i>Oak Ridge thermal ellipsoid plot program</i>
P	Phosphoreszenz (Jabłoński) bzw. Produkt (Reaktion)
p	<i>para</i>
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PBE0	Perdew-Burke-Ernzerhof / parameterfrei (= PBE1PBE)
PCM	<i>polarizable continuum model</i>
Ph	Phenyl
PM6	<i>parametrization method 6</i>
PNB	<i>p</i> -Nitrobenzyl
pos.	positiv
ppm	<i>parts per million</i>
ppy	4-Phenylpyridin
Pr	Propyl
PW6B95	Perdew-Wang / 6 Parameter / Becke-'95
py	Pyridin
q	Quartett
QST2/3	<i>quadratic synchronous transit 2/3</i>
quant.	quantitativ
quin	Quintett
R	Kernkoordinate
R	<i>restricted</i>
r	Abstand

r	Elektronenkoordinate
R_1	<i>reliability/residual factor</i> (basierend auf F)
R^2	Bestimmtheitsmaß
RC	<i>research chemical</i>
Re	Realteil
<i>rel</i>	relativ
R_f	<i>ratio of fronts, retardation factor</i>
r _{fx}	Rückfluss
RI	<i>resolution of the identity</i>
RIJCOSX	RI für Coulomb + <i>chain of spheres exchange</i>
R_{int}	<i>internal reliability/residual factor</i> (basierend auf F^2)
R_r	Rotationsstärke (Dipol-Längen-Formalismus)
rt	Raumtemperatur
S	Fitgüte
\hat{S}	Spinoperator
S	Symmetrie
s	Singulett (NMR) oder suprafacial (Topologie)
SA	<i>state-averaged</i>
salen	Ligand, H ₂ salen: Bis(salicyliden)ethylendiamin
SCF	<i>self-consistent field</i>
Sdp.	Siedepunkt (bzw. Siedebereich)
sDP4+	<i>scaled DP4+</i>
Sens.	Sensibilisator
sept	Septett
SF	<i>spin-flip</i>
SMD	Solvensmodell basierend auf der Dichte
Smp.	Schmelzpunkt (bzw. Schmelzbereich)
S_n	n -ter Singulettzustand ($n = 0, 1, 2, \dots$)
soc	<i>spin-orbit coupling</i>
SOMO	<i>singly occupied molecular orbital</i>
\hat{T}	Clusteroperator
T	Transmission
t	tertiär (Rest) bzw. Zeit (Größe)
TBAB	Tetra- n -butylammoniumbromid
TC	Thiophen-2-carboxylat
TD	<i>time-dependent</i>
TDA	<i>Tamm-Dancoff approximation</i>
T_e, \hat{T}_e	Funktional/Operator (kinetische Energie der Elektronen)
<i>tert</i>	tertiär
Tf	Trifluormethansulfonyl (Triflyl)

TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
THF	Tetrahydrofuran
\hat{T}_k	Operator (kinetische Energie der Kerne)
TMG	Tetramethylguanidin
T_n	n -ter Triplettzustand ($n = 1, 2, \dots$)
TosMIC	Tosylmethylisocyanid
TPSS	Tao / Perdew / Staroverov / Scuseria
t_R	Retentionszeit
T_s	Funktional (kinetische Energie über Kohn-Sham-Orbitale)
Ts	p -Toluolsulfonyl (Tosyl)
TS	<i>transition state</i>
U	<i>unrestricted</i>
$U_{\text{äq}}$	äquivalenter Auslenkungsparameter
$uDP4+$	<i>unscaled DP4+</i>
UFF	<i>universal force field</i>
U_{ij}	anisotroper Auslenkungsparameter ($i, j = 1, 2, 3; i \leq j$)
U_{iso}	isotroper Auslenkungsparameter
UV	Ultraviolett (UV-C/B/A: $\lambda = 100\text{--}280/280\text{--}315/315\text{--}380$ nm)
V	Volumen der Elementarzelle
V_C	<i>column volume</i>
VCD	<i>vibrational CD</i>
V_{ee}, \hat{V}_{ee}	Funktional/Operator (potentielle Energie, Elektron-Elektron-Repulsion)
V_{ek}, \hat{V}_{ek}	Funktional/Operator (potentielle Energie, Elektron-Kern-Attraktion)
VIS	<i>visible</i>
\hat{V}_{kk}	Operator (potentielle Energie, Kern-Kern-Repulsion)
V_R	Retentionsvolumen
VR	Vibrationsrelaxation
VT	<i>variable temperature</i>
VWN	Vosko / Wilk / Nusair
w	Wichtungsfaktor
wR_2	<i>weighted reliability/residual factor</i> (basierend auf F^2)
X	Matrix der Einfachanregungsamplituden (TDDFT)
x	erste Atomkoordinate (Geometrie) oder Flack-Parameter (Absolutkonfiguration) Stoffmengenanteil (Größe)
Y	Matrix der Einfachabregungsamplituden (TDDFT)
y	zweite Atomkoordinate
Z	Formeleinheiten pro Elementarzelle
z	dritte Atomkoordinate
ZORA	<i>zeroth order regular approximation</i>

Griechischer (Anfangs-)Buchstabe:

α	Winkel zwischen b und c
$[\alpha]_D^T$	Spezifischer Drehwinkel in $\text{mL dm}^{-1} \text{g}^{-1}$ (Na-D-Linie, T in $^\circ\text{C}$)
β	Winkel zwischen a und c
γ	Winkel zwischen a und b
Δ	Differenz
Δ	$\Delta = f - f^*$, $ \Delta = \textit{enantiomeric similarity index}$
δ	chemische Verschiebung
∇	Nabla-Operator
ε	Dielektrizitätskonstante (Lösungsmittel) oder molarer dekadischer Extinktionskoeffizient (Spektroskopie) oder Orbitalenergie (Computerchemie)
ε_0	elektrische Feldkonstante (Permittivität des Vakuums)
η	Haptizität
η	Hilfsbasisfunktion
θ	Streuwinkel
κ	Koordination
λ	Wellenlänge
μ	Absorptionskoeffizient
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ν_{ext}	externes Potential
π	Orbitaltyp
ρ	Elektronendichte
σ	Abschirmungskonstante (NMR) oder Orbitaltyp (Elektronen) oder Standardabweichung (Kristallstrukturanalyse)
τ	Orts- und Spinkoordinate
ϕ	Ortsorbital
φ	Spinorbital (Computerchemie) oder Diederwinkel (Molekülstruktur)
χ	Basisfunktion
Ψ	Wellenfunktion
ω	Coulomb-Dämpfungsparameter (DFT) oder isoliertes Orbital (Woodward-Hoffmann) oder Kreisfrequenz (TDDFT)
ω_{B97XD}	ω / Becke-'97 / <i>exchange</i> / Dispersion

Nicht aufgeführt sind SI-Einheiten und -Präfixe^[1,2] sowie allgemeinverständliche Abkürzungen.

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Photochemie

Die erste absichtliche (wenn auch damals unverstandene) Ausnutzung organischer Photochemie könnte durch Alexander den Großen stattgefunden haben.^[3,4] Er soll seine mazedonischen Soldaten mit Handgelenksbändern ausgestattet haben, welche aus einem mit einem photochromen Farbstoff imprägnierten Lumpen bestanden. Eine Farbänderung durch variable Sonnenbestrahlung könnte dann als Angriffssignal zur Koordination der Truppen genutzt worden sein. Leider ist die Natur der photochromen Substanz nicht überliefert; die Photochromie wurde erst 1867 bzw. 1876 durch Fritzsche und ter Meer wiederentdeckt.^[5,6]

Die überwiegende Anzahl der heutzutage in organisch-chemischen Laboratorien durchgeführten sowie in den Lehrbüchern präsentierten Reaktionen finden hingegen lediglich auf der Potentialhyperfläche des Singulett-Grundzustands (S_0) statt. Die Photochemie erlaubt im Gegensatz dazu auch den Zugang zu elektronisch angeregten Molekülzuständen, die eine andere bzw. neue Reaktivität im Vergleich zum Grundzustand ermöglichen können. Photochemische Prozesse spielen jedoch auch im alltäglichen Leben eine bedeutende Rolle, wie z. B. beim Sehvorgang, der Photosynthese oder der Vitamin-D-Biosynthese.

1.1.1 Jabłoński-Diagramm

Licht weist einen Welle-Teilchen-Dualismus auf. Ein Photon bzw. Lichtquant ist dabei das masselose Wechselwirkungsteilchen der elektromagnetischen Wechselwirkung. Licht der Wellenlänge λ bzw. der Frequenz $\nu = c/\lambda$ wird folglich in Energiepaketen $h\nu$ transportiert. Trifft ein solches Photon nun auf ein Molekül im elektronischen Grundzustand – typischerweise S_0 – so tritt eine elektronische Anregung in z. B. die Singulettzustände S_1 oder S_2 auf. Eine übersichtliche Darstellung der möglichen folgenden photophysikalischen Prozesse eines typischen organischen Moleküls liefert ein Jabłoński-Diagramm (Abbildung 1.1).^[7]

Die sich auf die experimentell beobachtbaren Extinktionen auswirkenden Übergangswahrscheinlichkeiten werden hierbei durch die oftmals nach Fermi^[8] benannte, aber eigentlich von Dirac^[9] stammende »goldene Regel« bestimmt, welche mittels zeitabhängiger Störungstheorie hergeleitet werden kann. Ein Faktor ist hier das Übergangsdipolmoment, d. h. das Dipoloperator-Matrixelement zwischen den elektronischen Wellenfunktionen. Daneben ist der Überlapp der Schwingungswellenfunktionen relevant, was durch den Franck-Condon-Faktor ausgedrückt wird.

Kapitel 1 Einleitung

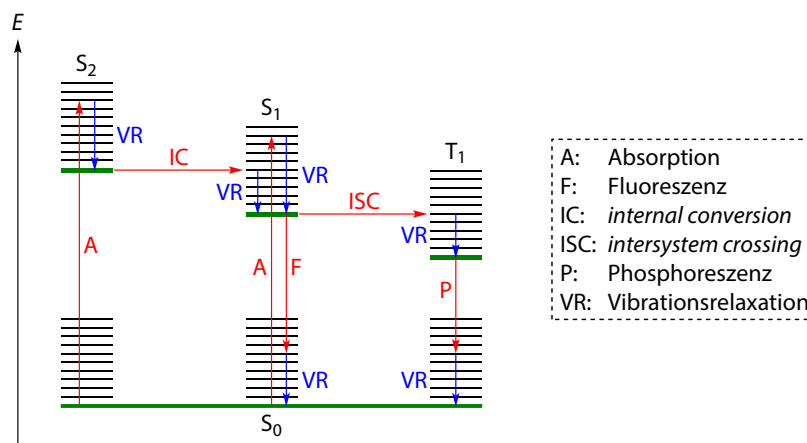


Abbildung 1.1: Schematisches Jablonski-Diagramm mit einem Singulett-Grundzustand, zwei angeregten Singulettzuständen sowie einem Triplettzustand. Den jeweiligen Schwingungsgrundzuständen (grün) sind angeregte Schwingungszustände (schwarz) übergeordnet.

Gemäß des Franck-Condon-Prinzips erfolgt die Änderung der Elektronenstruktur nahezu instantan (innerhalb 10^{-15} s) ohne Änderung der Kernkoordinaten, wohingegen die Geometrie des Moleküls erst relativ langsam in das entsprechende Minimum des angeregten Zustands relaxiert. Der Übergang ist umso wahrscheinlicher, je größer der Franck-Condon-Faktor ist.

Oftmals erfolgt die Anregung aus S_0 in schwingungsangeregte Zustände von $S_{1,2,\dots}$. Durch Schwingungsrelaxation (VR) wird dann innerhalb 10^{-12} – 10^{-10} s der jeweilige Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands erreicht. Ein Übergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität durch innere Konversion (IC), bspw. isoenergetisch von S_2 nach S_1 (schwingungsangereggt), kann ebenfalls relativ schnell im Bereich von 10^{-11} – 10^{-9} s stattfinden. Im Gegensatz dazu ist ein Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität spinverboten. Ein *intersystem crossing* (ISC) wie von S_1 zum ersten Triplettzustand T_1 erfolgt dann innerhalb 10^{-10} – 10^{-8} s, falls eine ausreichende Spin-Bahn-Kopplung vorliegt. Gemäß der El-Sayed-Regel^[10] ist die ISC-Rate vergleichsweise groß, falls der Übergang eine Änderung des Orbitaltyps beinhaltet. Folglich sind bspw. bei Carbonylverbindungen Übergänge des Typs $^1(n, \pi^*) \rightarrow ^3(\pi, \pi^*)$ oder $^1(\pi, \pi^*) \rightarrow ^3(n, \pi^*)$ tendenziell schneller als solche der Art $^1(n, \pi^*) \rightarrow ^3(n, \pi^*)$ oder $^1(\pi, \pi^*) \rightarrow ^3(\pi, \pi^*)$. Dies leitet sich aus der Struktur des Spin-Bahn-Kopplungsoperators ab. Phänomenologisch kann dies für ein Molekül in der yz -Ebene mit der C=O-Gruppe entlang der z -Achse so verstanden werden:^[11] Der z -Drehimpulsoperator koppelt die orthogonal zur Ebenen stehenden Orbitale (π und π^*) mit dem in der Ebene liegenden Orbital (n); zusätzlich ändert der z -Spinoperator das Vorzeichen einer β -Spinfunktion (und überführt so den Singulettzustand in einen Triplettzustand). Somit wird ein ISC erlaubt.

Eine Reemission von Strahlung kann dann als Fluoreszenz (von S_1 nach S_0 innerhalb 10^{-9} – 10^{-7} s) oder Phosphoreszenz (von T_1 nach S_0 innerhalb 10^{-6} – 10^2 s) erfolgen. Gemäß der Kasha-Regel^[12] erfolgt die Photonenemission dabei jeweils aus dem niedrigsten (angeregten) Zustand

einer gegebenen Multiplizität. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei den höheren angeregten Zuständen eine schnelle Desaktivierung durch IC (und VR) stattfindet, da hier tendenziell die Energielücken klein und die Franck-Condon-Faktoren groß sind.

1.1.2 Organische Photoreaktionen

1.1.2.1 Allgemeines

Eine prototypische photochemische Energielandschaft ist in Abbildung 1.2 gezeigt.^[13] Hier wurde für die thermische bzw. photochemische Reaktion im Grund- bzw. angeregten Zustand vereinfachend die gleiche Reaktionskoordinate angenommen, was in einem realen Fall typischerweise natürlich nicht gegeben ist. Die hier gezeigten Elemente können zudem natürlich in beliebiger Anzahl und Kombination auftreten.

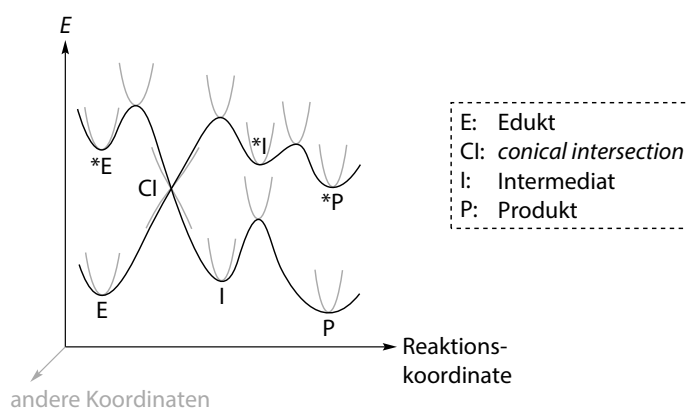


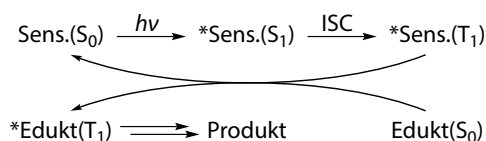
Abbildung 1.2: Allgemeine Potentialhyperflächen einer Photoreaktion.

Durch photochemische Anregung des Edukts (E) wird die Potentialhyperfläche eines angeregten Zustands erreicht. Hier wird z. B. zuerst das spektroskopische Minimum des angeregten Eduktmoleküls (*E) erreicht. Dieses kann im hier gezeigten Fall über eine konische Einschnürung (CI) entweder in das Grundzustands-Edukt (E) oder Grundzustands-Intermediat (I) überführt werden. Typische Beispiele, in denen solche trichterförmigen konischen Einschnürungen auftreten, sind pericyclische Reaktionen. Eine CI kann alternativ auch nicht nur »punktförmig«, sondern als ganzer Saum zwischen Grund- und angeregtem Zustand auftreten. Dies ist oftmals bei Reaktionen von (n, π^*)-Zuständen der Fall. Bei einer CI oder einem CI-Saum existiert keine Energielücke; solche Fälle sind daher oftmals über die Rate der Schwingungsrelaxation limitiert. Das Intermediat (I) kann im Folgenden über eine thermische Reaktion in das Produkt (P) überführt werden. Reaktionen, bei denen aus einem angeregten Intermediat (*I) ein angeregtes Produkt (*P) entsteht, welches schließlich zum Produkt (P) deaktiviert wird, sind hingegen vergleichsweise selten und treten nur dann auf, wenn vorher keine geeignete Möglichkeit zur Deaktivierung in den Grundzustand (über einen Trichter o. ä.) besteht. Das Minimum der angeregten Zwischenstufe (*I) entspricht hier einem Maximum auf der Grundzustandshyperfläche. Hier liegt eine elektronische Mischung und

Kapitel 1 Einleitung

folglich vermiedene Hyperflächenkreuzung vor. Je größer die Mischung ist, desto größer ist die Energielücke und umso kleiner ist die Übergangswahrscheinlichkeit. Diese Topologie liegt z. B. bei Torsionen um C=C-Doppelbindungen vor. Vermiedene Hyperflächenkreuzungen sind weiterhin typisch für thermisch verbotene pericyclische Reaktionen, die eine hohe Aktivierungsbarriere im Grundzustand aufweisen. Analog konischer Einschnürungen können auch Säme nahezu paralleler, aber sich nicht berührender Hyperflächen (*»surface matching«*) auftreten. Beispiele sind hier Exciplexe/Excimere sowie Protonenübertragungen in angeregten Zuständen.

Eine Möglichkeit, Reaktionen über angeregte Zustände auch bei solchen Eduktmolekülen zu induzieren, die bei einer gegebenen Wellenlänge nicht (bzw. nicht ausreichend) absorbieren, ist die Photosensibilisierung. Dies soll hier am Beispiel der Triplett-Photosensibilisierung besprochen werden (Schema 1.1).^[14] Ein geeigneter Sensibilisator wird durch Licht angeregt und geht daraufhin via ISC vom S_1 - in den T_1 -Zustand über. Trifft dieses Molekül dann auf ein Edukt im S_0 -Zustand, so kann das Edukt in den T_1 -Zustand und der Sensibilisator zeitgleich zurück in den S_0 -Zustand übergehen. Aus dem so angeregten Eduktmolekül wird dann über eine oder mehrere Stufen das Produkt gebildet. Der unerwünschte, eine Reaktion verlangsamende bzw. potentiell ganz unterbindende Energietransfer von einem Reaktanden auf ein anderes Molekül wird hierbei auch als Quenching bezeichnet. Der absichtliche Zusatz eines Quenchers kann als Test dafür dienen, ob eine Reaktion über den Triplettweg verläuft.



Schema 1.1: Prinzip der Triplettphotosensibilisierung.

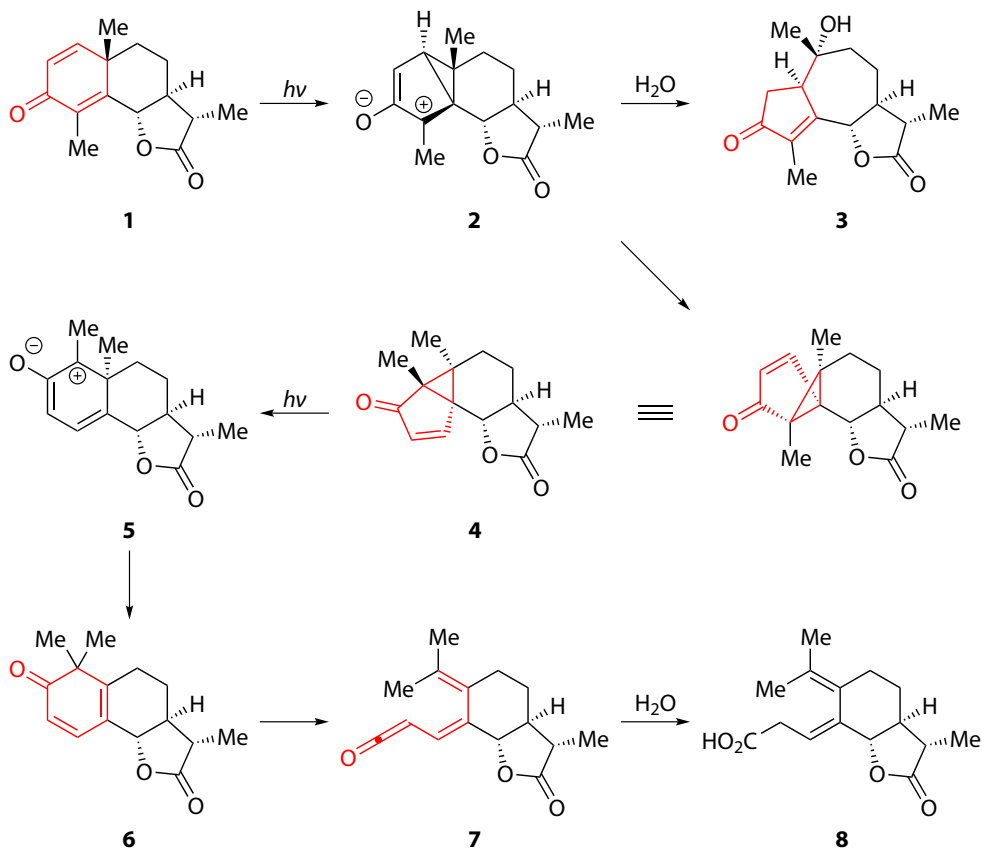
Im Folgenden sollen nun einige typische, in der organischen Photochemie auftretende Reaktionsklassen vorgestellt werden.

1.1.2.2 Umlagerungen

Eine der ersten wissenschaftlich untersuchten organischen Photoreaktionen ist vermutlich die Isomerisierung des (-)- α -Santonins (**1**, Schema 1.2).^[4] Santonin ist ein Wurmmittel (Anthelminthikum), welches aus dem Korbblütler Wurmsamen (*Artemisia cina*) gewonnen werden kann.^[15,16] Es war das erste kommerziell erfolgreiche Medizinprodukt der Firma Pfizer.¹

Die Photolabilität des Santonins wurde von Trommsdorff bzw. Heldt beschrieben^[18,19] und u. a. von Sestini in Kooperation mit Cannizzaro intensiv untersucht.^[20,21] Es zeigt sich insgesamt folgendes mechanistisches Bild:^[22-24] Nach photochemischer Anregung des Cyclohexadienonfragments im Santonin (**1**) findet aus dem $T_1(n, \pi^*)$ -Zustand eine Cyclisierung statt. Diese führt nach einem

¹Santonin ist – neben dem Monoterpen Thujon – auch in geringer Menge in Absinth enthalten. Es wurde spekuliert, ob das Aussehen von van Goghs Kunstwerken durch die von Santonin hervorgerufene Xanthopsie (Gelbsehen) beeinflusst wurde; vermutlich sind die enthaltenen Mengen aber zu gering.^[17]



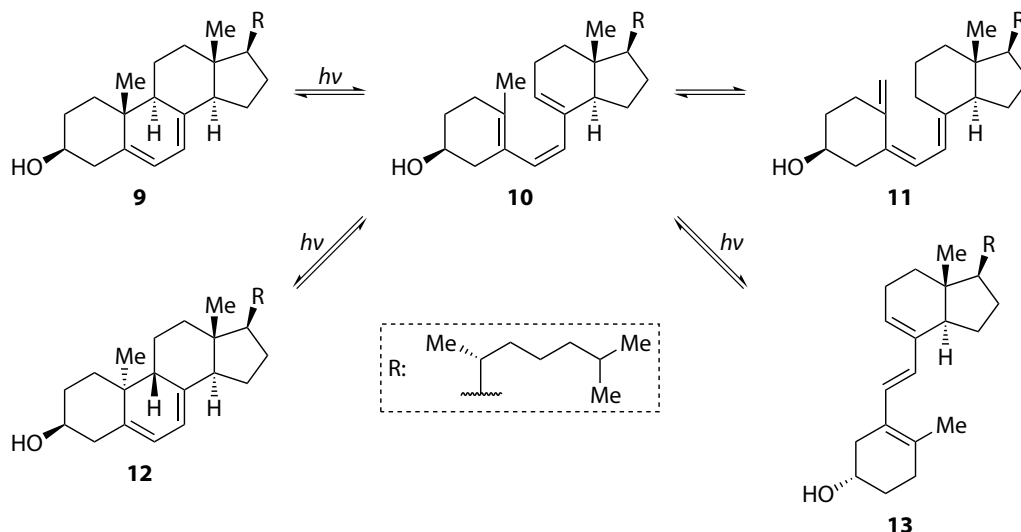
Schema 1.2: Photochemische Umlagerungen des Santonins (1).

ISC zurück in den Singulettzustand zum Zwitterion 2. Die Reaktion kann als photochemische [4 π]-Electrocyclisierung aufgefasst werden, welche als Hückelsystem mit vier Elektronen disrotatorisch verläuft (vgl. Woodward-Hoffmann-Regeln, Abschnitt 1.1.3, Seite 11). Aus dem Intermediat 2 kann dann zum einen nach einer C–C-Spaltung und Wasseraddition das Hydroazulenonderivat Isophotosantoninlacton (3) entstehen. Alternativ führt eine thermische [1,4]-Verschiebung zum Lumisantonin (4). Da es sich hier um ein Möbius-aromatisches Vier-Elektronen-System handelt, findet eine Inversion am wandernden C-Atom statt. Eine photochemische [4 π]-Ringöffnung des Cyclopentylkation-Fragments (vgl. Carbonylmesomerie) ergibt das Pentadienylsystem 5. Dies erfolgt als Vier-Elektronen-Hückelsystem disrotatorisch. Nach einer [1,2]-Methylverschiebung ergibt sich das Mazdasantonin (6). Durch eine thermische [6 π]-Ringöffnung (disrotatorisch, im Produkt nicht zu erkennen) entsteht das Ketenintermediat 7, aus dem durch Addition von Wasser schließlich die Photosantoninsäure (8) gebildet wird.

Electrocyclische Reaktionen sind darüber hinaus ebenfalls wichtig in der Vitamin-D-Chemie (Schema 1.3).^[25] So entsteht aus dem 7-Dehydrocholesterol (9) durch eine photochemische konrotatorische [6 π]-Ringöffnung das Prävitamin D₃ (10). Durch eine anschließende sigmatrope [1,7]-H-Verschiebung (acht Elektronen, Möbiussystem, antarafacial) bildet sich dann das Vitamin

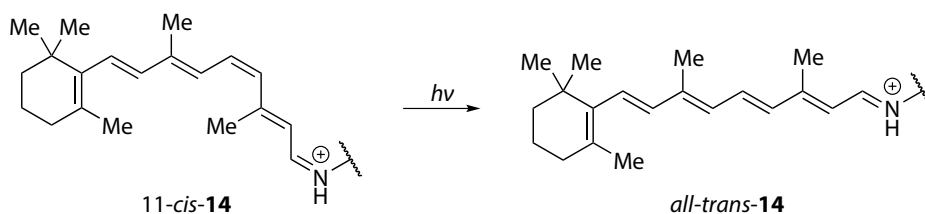
Kapitel 1 Einleitung

D₃ (**11**). Alternativ kann aus dem Intermediat **10** durch eine Atropisomerisierung mit anschließendem Ringschluss Lumisterin₃ (**12**) gebildet werden, was ein Stereoisomer des Edukts **9** darstellt. Darüber hinaus kann aus Prävitamin D₃ (**10**) durch eine photochemische *cis-trans*-Isomerisierung der zentralen C=C-Doppelbindung Tachysterol₃ (**13**) entstehen.



Schema 1.3: Isomerisierungen des 7-Dehydrocholesterols (**9**).

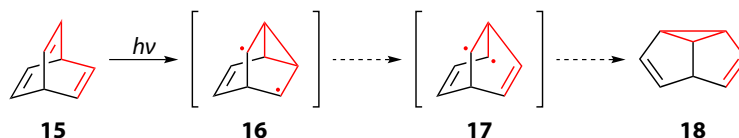
Eine andere, biologisch sehr bedeutende C=C-Doppelbindungsisomerisierung findet beim Sehvorgang statt (Schema 1.4).^[26] Beim Menschen ist hier 11-*cis*-Retinal (**14**) als protoniertes Imin an das Protein Opsin gebunden. Die Absorption von Licht führt zu einer *cis-trans*-Isomerisierung der Doppelbindung in der 11-Position. Neben dem Rhodopsin in den Stäbchen existiert für das Farbsehen des Weiteren noch das Porphyr-, Iod- und Cyanopsin. Die unterschiedlichen Absorptionsmaxima werden durch den Proteinteil hervorgerufen. In der Natur existieren neben dem 11-*cis*-Retinal noch einige weitere, eng verwandte Chromophore; im Bacteriorhodopsin ist bspw. *all-trans*-Retinal gebunden, das durch Lichtabsorption in das 13-*cis*-Isomer umgewandelt wird.^[27]



Schema 1.4: *cis-trans*-Isomerisierung beim menschlichen Sehvorgang.

Eine lichtinduzierte *cis/trans*-Isomerisierung wird des Weiteren auch noch bei der Therapie der Neugeborenen gelbsucht ausgenutzt.^[28] Durch Bestrahlung mit blauem Licht wird hydrophobes (*Z,Z*)-Bilirubin in die wasserlöslichen und somit ausscheidbaren Lumirubine umgewandelt.

Es existieren noch viele weitere Photoisomerisierungen wie z. B. die Di- π -Methan-Umlagerung. Diese tritt u. a. bei der Bildung von Semibullvalen (**18**) aus Barrelen (**15**) auf, wobei die beiden Diradikale **16** und **17** als Intermediate durchlaufen werden (Schema 1.5).^[29]

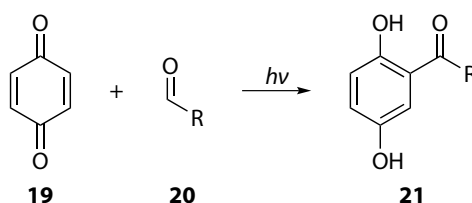


Schema 1.5: Di- π -Methan-Umlagerung des Barrelens (**15**).

Eine andere Photoisomerisierung ist schließlich die Isoxazol-Azirin-Umlagerung, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch wichtig ist und weiter unten besprochen wird (vgl. Abschnitt 1.2.1, Seite 15).

1.1.2.3 Additionen und Cycloadditionen

Frühe Beispiele für Photoadditionen stammen von Klinger, der die Addition von Aldehyden **20** an Benzochinon (**19**) unter Bildung der acylierten Hydrochinone **21** entdeckte (Schema 1.6).^[30,31] Diese Reaktion verläuft vermutlich über freie Radikale und wird von einer H-Abstraktion durch das angeregte Chinon initiiert.



Schema 1.6: Synthese acylierter Hydrochinone durch Photoaddition.

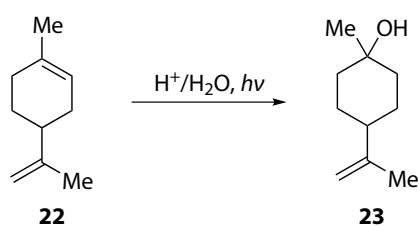
Photochemische Additionen von Wasser, Alkoholen o. ä. an Cycloalkene verlaufen hingegen über die intermediäre Bildung der hochgespannten *trans*-Cycloalkene. Diese werden dann durch in katalytischer Menge vorhandene Säuren protoniert und das entstehende Carbeniumion von einem Nukleophil abgefangen. Auf diese Weise ist die selektive Hydratisierung der endocyclischen Doppelbindung des Limonens (**22**) möglich (Schema 1.7).^[32]

Wichtig ist insbesondere die photochemische [2 + 2]-Photocycloaddition. Als frühes Beispiel wurde hier 1908 die Umsetzung von Carvon (**24**) zu Verbindung **25** durch Ciamician und Silber beschrieben (Schema 1.8).^[33] Die Bestrahlung des α -/ β -Polymorphs fester *trans*-Zimtsäure (**26**) führt zudem in einer intermolekularen [2 + 2]-Cycloaddition (Schema 1.9) zur α -Truxill- (**27**) bzw. β -Truxinsäure (**28**).^[34,35]

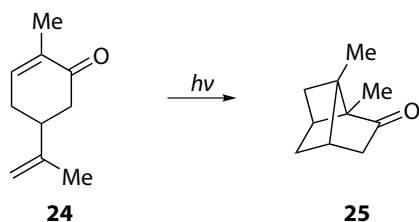
Biologisch bedeutsam ist die Bildung von Thymin-Dimeren im Rahmen der DNA-Mutation durch UV-Licht. Bei doppelsträngiger RNA kann eine analoge Verknüpfung von Uracileinheiten auftreten. Solche Läsionen gelten als Hauptursache für die Entstehung von Hautkrebs; eine

Kapitel 1 Einleitung

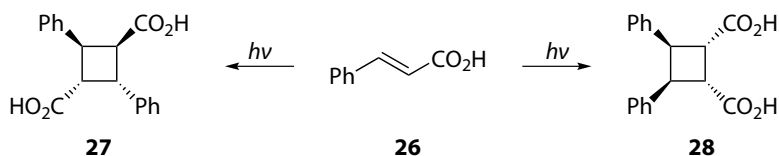
Reparatur des DNA-Schadens kann durch Photoreaktivierung oder Nukleotidexzisionsreparatur erfolgen.^[36,37] Die Photocycloaddition von Carbonylverbindungen mit Olefinen (unter Oxetanbildung) ist als Paterno-Büchi-Reaktion bekannt.^[38,39] Darüber hinaus wird die [2 + 2]-Cycloaddition eines 1,3-Diketon-Enols und eines Olefins (mit anschließender Retro-Aldolreaktion unter Bildung eines 1,5-Diketons) als de-Mayo-Reaktion bezeichnet.^[40,41] Durch eine Photocycloadditionsreaktion zwischen Arenen **29** und Olefinen **30** können außerdem die entsprechenden *ortho*-, *meta*- und *para*-Additionsprodukte **31**, **32** bzw. **33** entstehen (Schema 1.10).^[42] Auf diese Reaktionstypen soll an dieser Stelle aber nicht näher eingegangen werden.



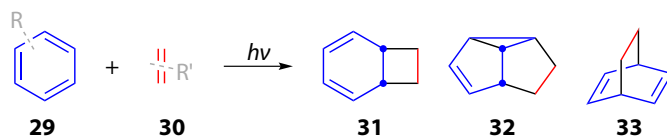
Schema 1.7: Synthese von β -Terpineol (**23**).



Schema 1.8: Intramolekulare [2 + 2]-Photocycloaddition.



Schema 1.9: Photoprodukte der Zimtsäure im Festkörper.



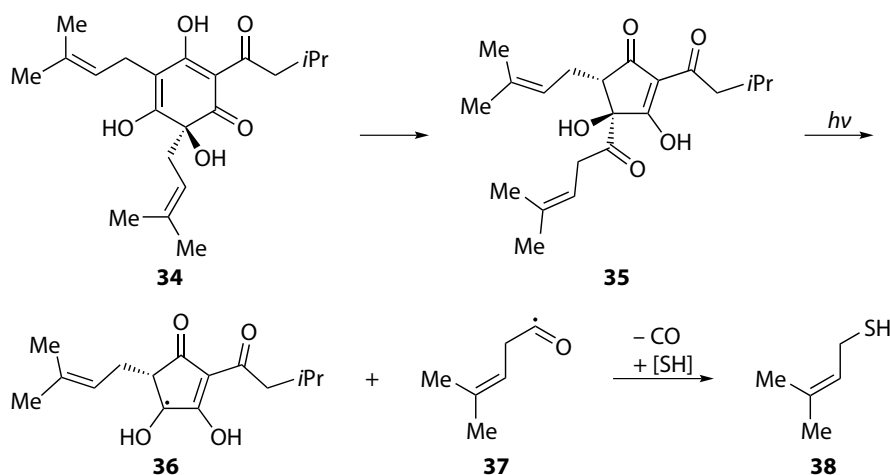
Schema 1.10: Aren-Alken-Photocycloadditionen.

1.1.2.4 Substitutionen

Die photochemische Halogenierung oder die Sulfochlorierung (Reed-Reaktion) stellen einfache Photosubstitutionsreaktionen dar, ^[43,44] hierbei wird allerdings nicht das organische Substrat direkt, sondern der anorganische Reaktionspartner angeregt. Abgesehen davon sind Photosubstitutionen in der organischen Chemie vergleichsweise selten. Ein Beispiel sind photochemische »NOCAS«-Reaktionen (*nucleophile-olefine combination, aromatic substitution*), ein typisches Substrat ist hier das 1,4-Dicyanobenzol. ^[45]

1.1.2.5 Dissoziationen und H-Transfer-Reaktionen

Humulon (α -Lupulinsäure, **34**) ist ein wichtiger Bitterstoff in gehopftem Bier, das unter Ringkontraktion bspw. zum *trans*-Isohumulon (**35**) umgelagert werden kann (Schema 1.11). Wird Bier nun Licht ausgesetzt, kann eine Norrish-Typ-I-Reaktion (α -Spaltung) unter Bildung der Radikale **36** und **37** eintreten. Letzteres Radikal bildet nach einer Decarboxylierung und Sulfanylanlagerung – z. B. aus Cystein – Prenylthiol (**38**; auch: 3-Methyl-2-buten-1-thiol, »MBT«). Diese Verbindung wird als *light struck flavor* (»LSF«) bezeichnet und ist ein enger Verwandter der Stinktierthiole (v. a. 2-Buten-1-thiol sowie 3-Methylbutan-1-thiol). Folglich wird Bier vorzugsweise in braunen Flaschen aufbewahrt, um den für die photochemische α -Spaltung verantwortlichen blauen Anteil des Lichtes herauszufiltern. ^[46]

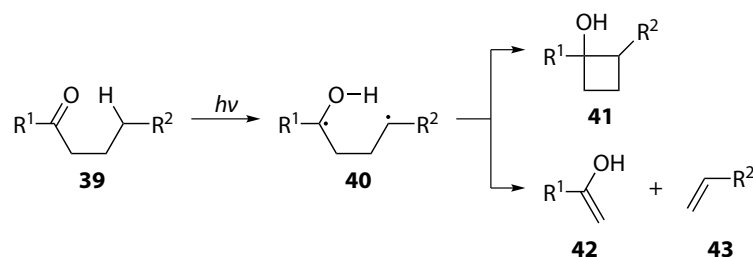


Schema 1.11: Entstehung eines üblen Geschmacks durch Bestrahlung von Bier.

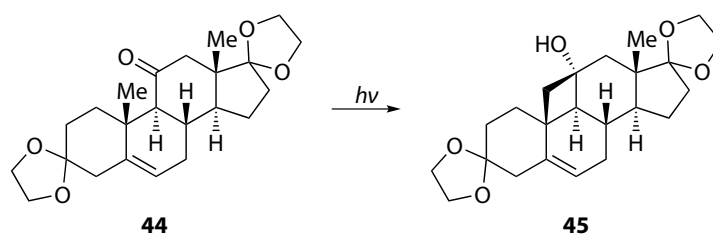
Verfügt eine Carbonylverbindung **39** über γ -Wasserstoffatome, so kann außerdem eine Norrish-Typ-II-Reaktion eintreten (Schema 1.12). ^[47] Aus dem durch intramolekularen H-Transfer entstandenen Diradikal **40** kann dann entweder ein Cyclobutanol **41** oder nach einer Dissoziation ein (i. d. R. zur Tautomerie neigendes) Enol **42** und ein Olefin **43** entstehen. Die Cyclobutanol-Bildung wird auch als Norrish-Yang-Reaktion bezeichnet, ^[48] diese wurde z. B. in der Totalsynthese des

Kapitel 1 Einleitung

Cardenolids Ouabagenin genutzt (Schema 1.13).^[49] Eine Norrish-Typ-II-artige Reaktion wird zudem in der Abspaltung der photolabilen *o*-Nitrobenzylschutzgruppe eingesetzt.^[50]



Schema 1.12: Norrish-Typ-II-Reaktionswege.

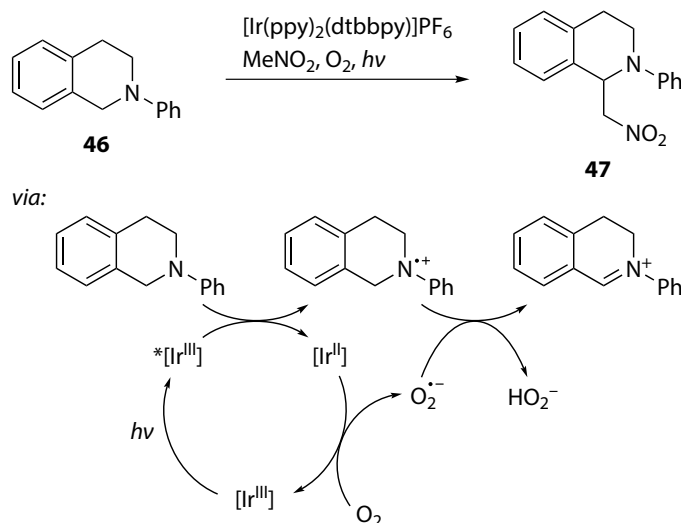


Schema 1.13: Cyclisierung 44 → 45 in der Totalsynthese von Ouabagenin.

1.1.2.6 Photoredoxkatalyse

Ein in der letzten Zeit insb. von Stephenson und MacMillan populär gemachtes Teilgebiet der organischen Photochemie ist die Photoredoxkatalyse.^[51–53] Hierbei wird ein Metallkomplex wie z. B. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ oder auch ein organischer Farbstoff typischerweise mittels sichtbarem Licht angeregt. Aufgrund eines jeweils halbbesetzten niedrig- bzw. hochliegenden Orbitals stellt der angeregte Photoredoxkatalysator ein gutes Oxidations- bzw. Reduktionsmittel dar. Durch einen Außersphärenmechanismus kann hier nun eine Elektronenübertragung unter Beteiligung eines organischen Substrats erfolgen, wodurch vielzählige Reaktionen induziert werden können.

Ein typisches Beispiel ist die oxidative Bildung eines Iminiumions aus einem Amin; so kann das Tetrahydroisochinolin **46** mit Nitromethan zum Aza-Henry-Produkt **47** umgesetzt werden (Schema 1.14).^[54] Luftsauerstoff dient hier als quantitatives Oxidationsmittel und schließt den katalytischen Zyklus.



Schema 1.14: Oxidative Aza-Henry-Reaktion eines Tetrahydroisochinolins.

1.1.3 Woodward-Hoffmann-Regeln

Pericyclische Reaktionen – also u. a. auch Electrocyclisierungen, welche im weiteren Verlauf der Arbeit noch relevant werden – unterliegen den Woodward-Hoffmann-Regeln.^[55] Die Regeln können in vier Varianten formuliert werden:

Korrelationsdiagramme: Die an der Reaktion primär beteiligten Orbitale werden gemäß der Symmetrie der Reaktion untersucht, was typischerweise Drehachse(n) und/oder Spiegelebene(n) umfasst. Korrelieren die mit Elektronen gefüllten Orbitale in geeigneter Weise, so ist die Reaktion erlaubt.

Grenzorbitalanalyse: Hier wird nur das jeweilige Grenzorbital betrachtet, also das HOMO für eine thermische bzw. das höchste SOMO für eine photochemische Reaktion. Eine thermische bzw. photochemische Umsetzung ist erlaubt, falls eine gerade² bzw. ungerade Anzahl destruktiver Überlappungen an den Grenzorbitalsystem-Verknüpfungspunkten vorliegt. Dieses System erlaubt auch die Erklärung der Regioselektivität von Cycloadditionen, wonach immer die jeweils größten Grenzorbitalkoeffizienten miteinander kombiniert werden.

Komponentenansatz: Anstelle des i. d. R. stark delokalisierten (kanonischen) Grenzorbitals werden hier lokalisierte Orbitale verwendet. Es werden dabei isolierte Orbitale (ω) sowie σ - und π -Bindungen unterschieden. Diese sind jeweils mit $4n$ oder $4n + 2$ Elektronen besetzt und gemäß einer durchgehenden Verknüpfung als supra- oder antarafacial deklariert. Eine thermische Reaktion ist dann erlaubt, falls die Summe der suprafacialen $4n + 2$ - und der antarafacialen $4n$ -Komponenten ungerade ist. Eine äquivalente Formulierung ist, dass bei einer Reaktion mit insgesamt $4n$ bzw. $4n + 2$ Elektronen eine ungerade bzw. gerade Anzahl antarafacialer Komponenten vorliegen muss. Dies bedeutet wiederum, dass die Summe der Elektronenpaare und antarafacialer Komponenten

²Hier ist insbesondere die Zahl »Null« mit eingeschlossen.

Kapitel 1 Einleitung

ungerade sein muss. Eine photochemische Reaktion ist gerade dann erlaubt, wenn die thermische Reaktion verboten ist (und umgekehrt).

Dewar-Zimmerman-Modell: Die schnellste/einfachste Methode zur Klärung erfolgt durch die Nutzung der Theorie des aromatischen Übergangszustands von Dewar und Zimmerman.^[56,57] Hier wird ein Orbitalbasissatz genutzt, wobei praktischerweise eine minimale Anzahl an Phasenwechseln erzeugt wird, was aber an sich keine Bedingung ist. Bei einer geraden bzw. ungeraden Anzahl an Phasenwechseln handelt es sich um ein Hückel- bzw. Möbiussystem; die Reaktion ist dann thermisch erlaubt, wenn insgesamt $4n + 2$ bzw. $4n$ Elektronen involviert sind. Für photochemische Reaktionen ist das Entgegengesetzte der Fall.

Die Regeln sollen hier kurz auf die prototypische Nazarov-Cyclisierung **48** → **49** angewendet werden, welche eine thermische konrotatorische $[4\pi]$ -Elektrocyclisierung darstellt (Abbildung 1.3).^[58,59] Die Reaktion ist gemäß des Korrelationsdiagramms bzw. des HOMO-Grenzorbitals erlaubt und lässt sich in die Komponenten $[\pi 2_s + \omega 0_s + \pi 2_a]$ (grün/rot/blau) zerlegen. Im Dewar-Zimmerman-Modell handelt es sich schließlich um ein Möbius-aromatisches $[4\pi]$ -System mit z. B. einem Phasenwechsel.

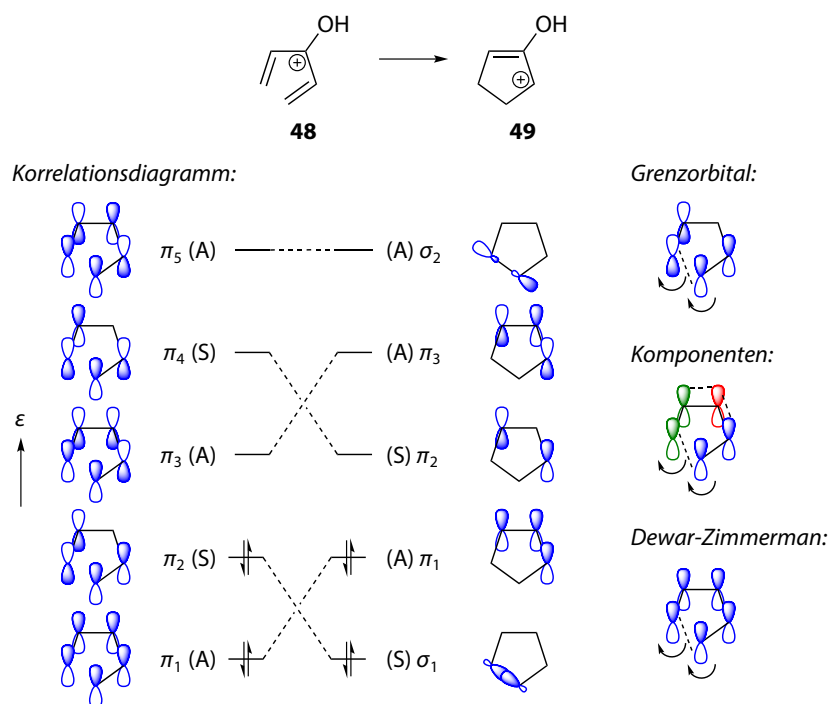


Abbildung 1.3: Anwendung der Woodward-Hoffmann-Regeln auf die Nazarov-Cyclisierung, A bzw. S bezeichnet die (Anti-)Symmetrie bezüglich der C_2 -Achse durch die C–O-Bindung.

Das (Orbital-)Korrelationsdiagramm aus Abbildung 1.3 kann durch »Ausmultiplizieren« in ein Zustandskorrelationsdiagramm überführt werden (Abbildung 1.4). Hier ist ersichtlich, dass die konrotatorische Reaktion thermisch erlaubt ist, wohingegen die Reaktion aus den ersten beiden angeregten Zuständen aufgrund vermiedener Kreuzungen mit höheren Zuständen mit einer hohen

Aktivierungsenergie belegt ist. Für eine disrotatorische Cyclisierung (mit einer Spiegelebene als Symmetrieelement) weist hingegen die Reaktion im Grundzustand aufgrund einer vermiedenen Kreuzung eine hohe Barriere auf, während die photochemische Cyclisierung erlaubt ist. Diese Interpretation schlägt eine Brücke zu Abbildung 1.2 (Seite 3).

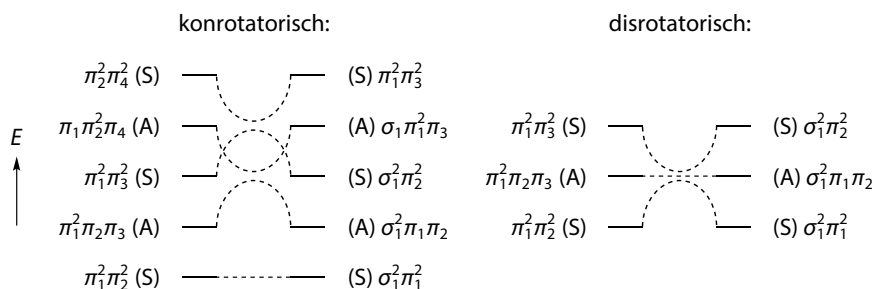


Abbildung 1.4: Vereinfachte Zustandskorrelationsdiagramme für die Nazarov-Cyclisierung; das zur Herleitung nötige Orbitaldiagramm für den disrotatorischen Fall ist hier nicht gezeigt.

1.2 N-Heterocyclenchemie

Stickstoff-Heterocyclen treten in der Natur u. a. als Alkaloide, Nukleinbasen, Porphyrinderivate oder Aminosäurebausteine auf. Des Weiteren enthalten ca. 59 % der von der amerikanischen FDA zugelassenen niedermolekularen Arzneimittel einen N-Heterocyclus.^[60] Dies schließt z. B. auch das im Jahr 2017 mit 8.2 Mrd. US-\$ umsatzstärkste *small-molecule*-Medikament Lenalidomid (Revlimid™ von Celgene) mit ein.^[61] In diesem Abschnitt sollen die für diese Arbeit relevanten heterocyclischen Verbindungen (Azirine, Imidazole und Pyrrole) kurz vorgestellt werden.

1.2.1 Azirine

Azirine stellen die kleinsten ungesättigten N-Heterocyclen dar; im Folgenden wird vereinfachend mit Azirin stets ein 2*H*-Azirin bezeichnet werden.³ Es gibt einige wenige Beispiele für Naturstoffe mit einem Azirinkern (Abbildung 1.5). So konnte das Antibiotikum (*S*)-Azirinomycin (**50**) aus dem Bodenbakterium *Streptomyces aureus*^[62–64] isoliert werden. In dem marinen Schwamm *Dysidea fragilis* wurden außerdem (*R*)-(*E*)-^[65] und (*S*)-(*E/Z*)-Dysidazirin^[66] (**51**) sowie (*S*)-(*E/Z*)-Antazirin (**52**) und die bromiert-chlorierten Antazirin-Analoga **53** identifiziert.^[67] Aus *Siliqua-riaspongia sp.* konnte schließlich – neben (*R*)-(*E*)-Antazirin (**52**) – die (*R*)-(*E*)-Motualevinsäure F (**54**) isoliert werden.^[68] Der Rohextrakt von *Siliquariaspongia sp.* inhibiert insbesondere *Staphylococcus aureus* sowie dessen Methicillin-resistente Variante (»MRSA«), was vermutlich auf die Motualevinsäuren A⁴ und F zurückzuführen ist. Die freie Säurefunktion ist dabei wichtig für die antimikrobielle Wirkung.

³1*H*-Azirine treten aufgrund ihres antiaromatischen Charakters typischerweise nur als kurzlebige Intermediate auf.

⁴Motualevinsäure A lässt sich aus der Motualevinsäure F durch Addition von Wasser an das Azirin und anschließende Ringöffnung zum Enamid ableiten.

Kapitel 1 Einleitung

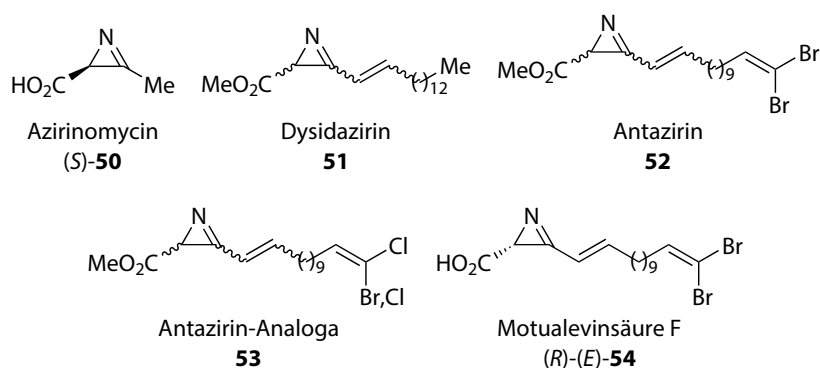
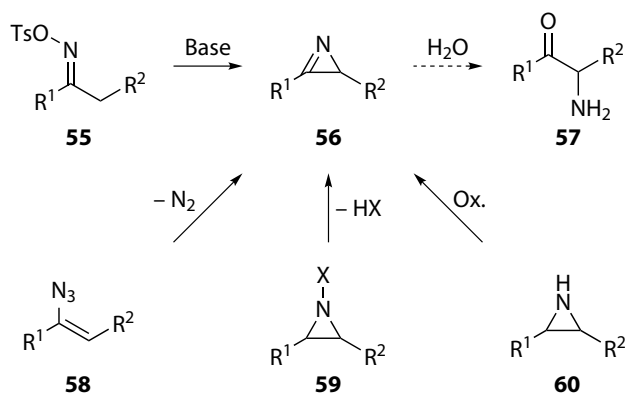


Abbildung 1.5: Naturstoffe mit Azirinmotiv.

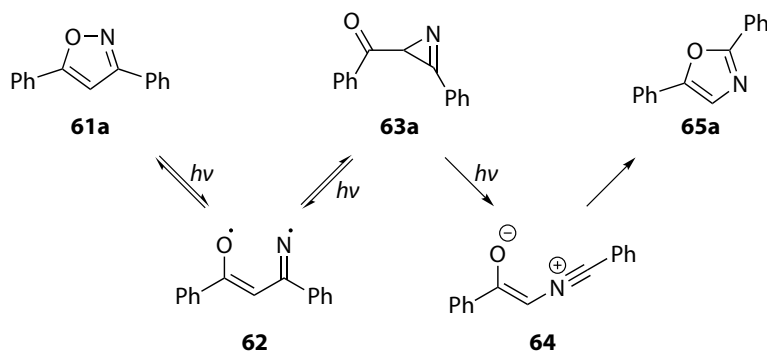
Azirine **56** treten als z. T. isolierbare Intermediate in der Neber-Umlagerung von Ketoximtosylaten **55** zu α -Aminoketonen **57** auf (Schema 1.15).^[69,70] Darüber hinaus können Azirine **56** durch Pyro- oder Photolyse von Vinylaziden **58** unter Stickstoffabspaltung^[71-75] erhalten werden. Für die Addition von Nitrenen an Alkine^[76] oder von Carbenen an Nitrile^[77] unter Azirinbildung gibt es hingegen nur wenige Beispiele. Azirine **56** können außerdem durch Eliminierung aus Aziridinen **59** erhalten werden, die einen *N*-Chlor-^[78], *N*-Sulfonyl-^[79] oder *N*-Acylsubstituenten^[80] tragen. Aus *N*-Sulfonylaziridinen konnten nach Silylierung und Behandlung mit LDA als Base zudem Azirinderivate wie das Dysidazirin (**51**) erhalten werden.^[81,82] Des Weiteren können Azirine **56** durch Oxidation von Aziridinen **60** unter Swern-Bedingungen gebildet werden.^[82,83]



Schema 1.15: Synthetische Zugänge zu Azirinen.

Seit Ende der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts ist außerdem die photochemische Ringkontraktion von Isoxazolen zu Acylazirinen wie **61a** \rightarrow **63a** bekannt (Schema 1.16).^[84,85] Der Mechanismus wurde mittlerweile eingehend u. a. durch Laser-Flash-Photolyse in Kombination mit Niedrigtemperaturmatrixisoliationsverfahren sowie theoretischen Berechnungen untersucht.^[86-92] Nach einer photochemischen Anregung und einem N–O-Bindungsbruch unter Bildung des Diradikals **62** wird zuerst das Acylazirin **63a** gebildet. Diese Reaktion kann z. B. durch Propionaldehyd

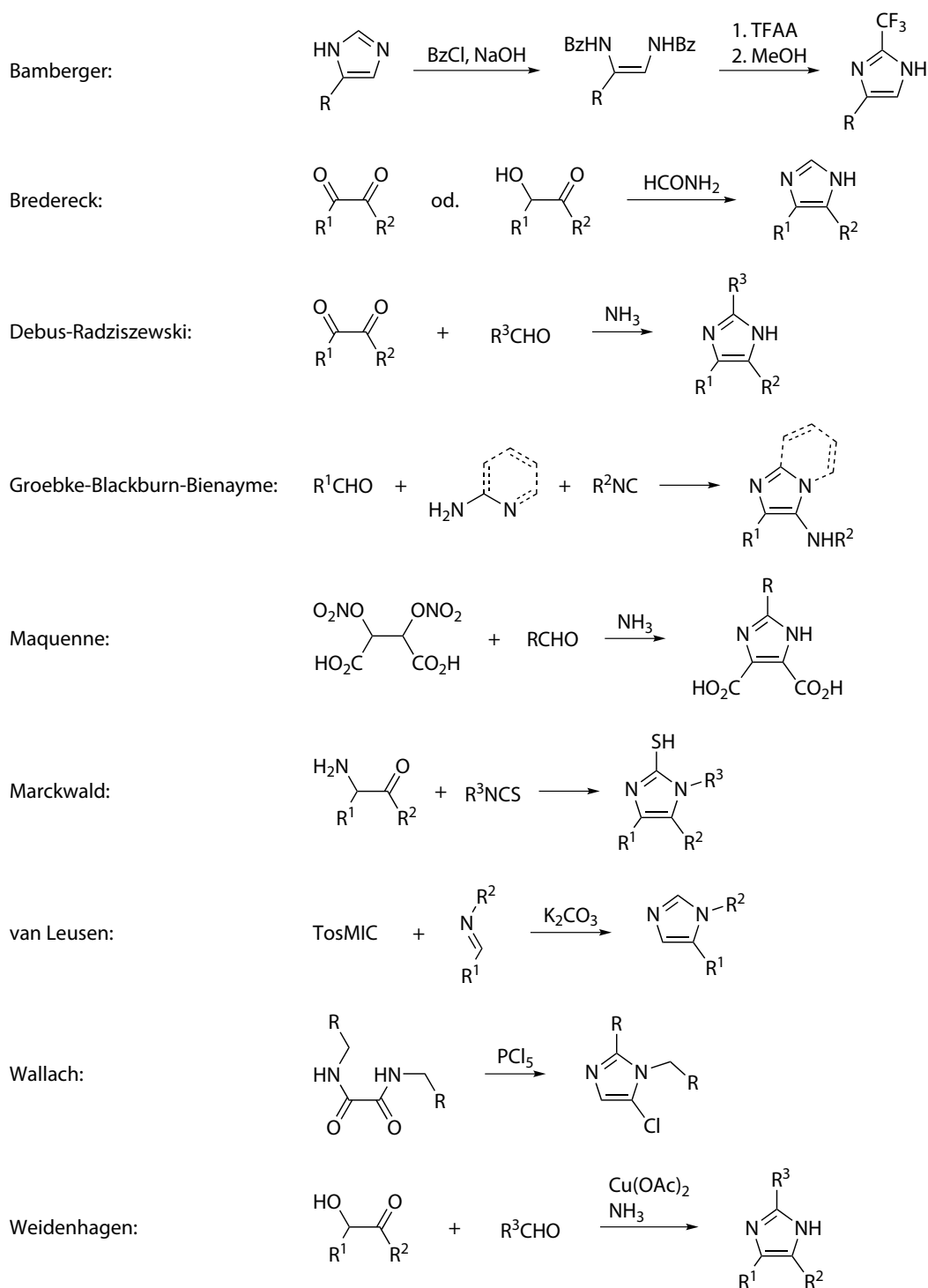
triplettsensibilisiert werden.^[93] Die erste Umlagerung ist reversibel, allerdings bildet sich mit zunehmender Bestrahlungsdauer über das Zwitterion **64** zudem irreversibel das Oxazol **65a**. Die als Edukte benötigten Isoxazole lassen sich dabei entweder durch Kondensation von β -Diketonen mit Hydroxylamin⁵ oder durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitriloxiden an Alkine^[96] darstellen.



Schema 1.16: Photoisomerisierung des Isoxazols **61a** in das Azirin **63a** sowie das Oxazol **65a**.

Die Reaktivität der Azirine wird neben der Anwesenheit einer C=N-Doppelbindung durch die Ringspannung bestimmt (Schema 1.17).^[97,98] Bei thermischer Belastung können Azirine **56** unter Spaltung der C–N-Bindung in Vinylnitrene **66** isomerisieren. Diese können dann z. B. mit Phosphanen zu Phosphazenen abgefangen werden.^[99,100] Im Fall arylsubstituierter Vinylnitrene kann zudem eine Elektrocyclisierung und H-Verschiebung zu Indolen führen.^[101] Die photochemische (n, π^*)-Anregung eines Azirins **56** resultiert hingegen typischerweise im Bruch der C–C-Bindung unter Bildung eines Nitrilylids **67**. Dieses kann dann mit geeigneten Dipolarophilen eine 1,3-dipolare Cycloaddition zu **68** eingehen.^[102] Alternativ wird nach Protonierung ein Azaalleniumion **69** gebildet, welches durch Nucleophile zu **70** abgefangen werden kann.^[103] Bei Acylazirinen wie **63a** schließt sich wie oben erläutert an die Bildung eines Nitrilylids in Form des Zwitterions **64** hingegen sofort die Cyclisierung zum Oxazol **65a** an. Elektrophile greifen Azirine vorwiegend am N-Atom an, so z. B. bei der Umsetzung mit Acylierungsreagenzien^[104,105] oder der Reaktion mit Fischer-Carbenkomplexen^[106] (insb. aus Diazoalkanen erzeugte Rhodium-Carbenoide^[107]). Dies kann dann unter Erhalt des Dreirings zu einer Addition über die Intermediate **71** zu Aziridinen **72** führen. Alternativ tritt nach Bildung der Intermediate **73** eine Ringerweiterung zu Verbindungen des Typs **74** unter C–N-Bindungsbruch auf. Die Addition von Carbenen führt über Zwitterionen **75** zu *N*-Vinyliminen **76**. Im Gegensatz dazu attackieren Nucleophile das Imin-C-Atom. Hier wurden u. a. Additionen von Thiolen und *N*-Heterocyclen,^[108] Grignard-Reagenzien^[109] sowie Hydridendonoren^[110] zu Aziridinen **77** mit freier NH-Funktion beschrieben. Zuletzt kann ein Azirin auch mit Dienen bzw. 1,3-Dipolen als Dienophil^[111] bzw. Dipolarophil^[112] zu Verbindungen der Art **78** und **79** reagieren.

⁵Die analoge Kondensation von β -Ketoestern mit Hydroxylamin zu 3-Isoxazololen (bzw. 5-Isoxazolonen) ist auch als Claisen-Isoxazol-Synthese bekannt.^[94,95]

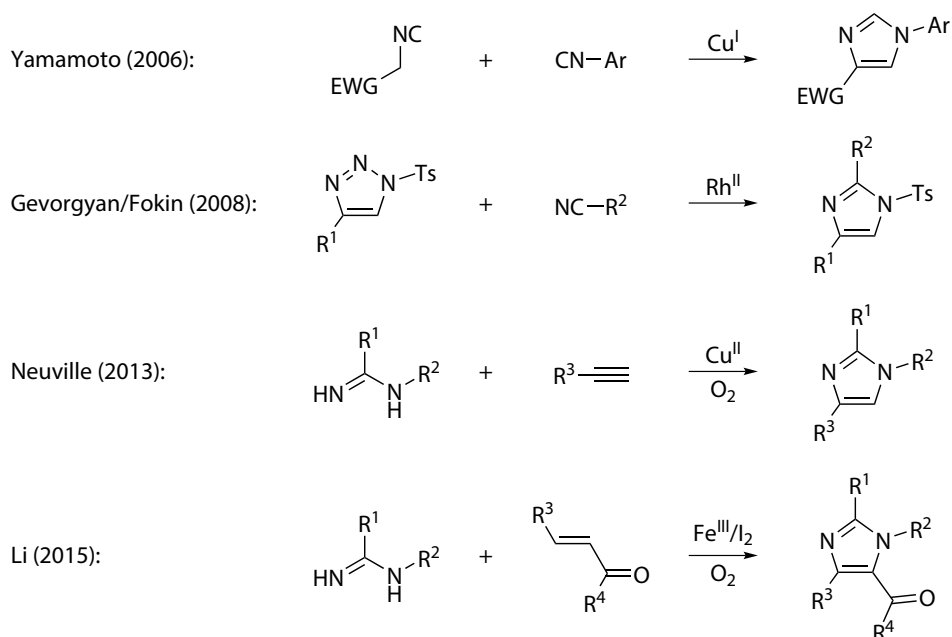


Schema 1.18: Ausgewählte Imidazolsynthesen (Namensreaktionen).

Kapitel 1 Einleitung

oder α -Ketole mit Formamid zu C²-unsubstituierten Imidazolen umgesetzt. Die älteste Imidazolsynthese von Debus^[118] und Radziszewski^[119] nutzt die Kondensation eines α -Diketons mit einem Aldehyd und Ammoniak. Von dieser Reaktion leitet sich auch der alte Name »Glyoxalin« für Imidazol⁶ ab, welches aus Glyoxal, Formaldehyd und Ammoniak darstellbar ist. Die Groebke-Blackburn-Bienayme-Reaktion, die gleichzeitig von drei unabhängigen Gruppen gefunden wurde,^[121–123] ist die Dreikomponentenreaktion eines Aldehyds mit einem 2-Aminopyridin und einem Isonitril; somit werden Imidazopyridine erhalten. Die nur selten genutzte Maquenne-Synthese^[124] ergibt Imidazol-4,5-dicarbonsäuren ausgehend von Weinsäuredinitrat. Bei der Marckwald-Synthese^[125] entstehen aus α -Aminoketonen und Thiocyanaten 2-Thioimidazole. Mittels des durch van Leusen entwickelten TosMIC-Reagenzes können Imidazole außerdem durch Kondensation mit Iminen erhalten werden.^[126] Die Wallach-Synthese^[127] bietet einen Zugang zu chlorierten Imidazolen ausgehend von Oxalamiden. Die Weidenhagen-Synthese^[128] ist schließlich verwandt zur Debus-Radziszewski-Synthese, geht aber von α -Ketolen statt α -Diketonen aus und benötigt daher Cu^{II} als Oxidationsmittel.

Moderne Methoden zur Imidazolsynthese (Schema 1.19) umfassen die Cu^I-katalysierte Addition zweier Isonitrile sowie die Rh^{II}-katalysierte Transanellierung von *N*-Tosyltriazenen mit Nitrilen.^[129,130] Darüber hinaus können bspw. Amidine an terminale Acetylene oder Enone unter Cu^{II}- bzw. Fe^{III}/I₂-Katalyse oxidativ addiert werden.^[131,132]



Schema 1.19: Auswahl moderner Imidazolsynthesen.

⁶Der Name Imidazol wurde anschließend 1887 durch Hantzsch vorgeschlagen.^[120]

1.2.3 Pyrrole

Der Grundkörper Pyrrol wurde zuerst von Runge aus dem Steinkohlenöl (bzw. heute: -teer) isoliert.^[133] Neben dieser Herkunft ist die Benennung auf die durch Pyrrol hervorgerufene purpurrote Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspans zurückzuführen (griech. *pyrros*: rot, lat. *oleum*: Öl).

Es existieren einige Naturstoffe mit Pyrrolkernen.⁷ Am bekanntesten sind vermutlich Porphyrinderivate wie das Häm (aus Hämoglobin) oder Chlorophyll sowie Corrin-derivate wie das Cobalamin (Vitamin B₁₂). Ferner sind hier die Gallenfarbstoffe – u. a. Bilirubin und -verdin – sowie das Rotpigment Prodigiosin zu nennen. Weitere Pyrrolnaturstoffe sind z. B. das Insektizid Ryanodin sowie der erst seit 2003 bekannte^[134] Cofaktor Pyrrolochinolinchinon (»PQQ«). Ein kondensiertes, pyrrolenthaltendes Ringsystem kommt in den Lamellarininen vor, von denen einige Vertreter zytotoxische Wirkungen besitzen. Ein weiteres Pyrrolalkaloid ist das Rhazinilam, welches ähnlich Colchicin und Taxol als Mitosespindelgift wirkt.^[113]

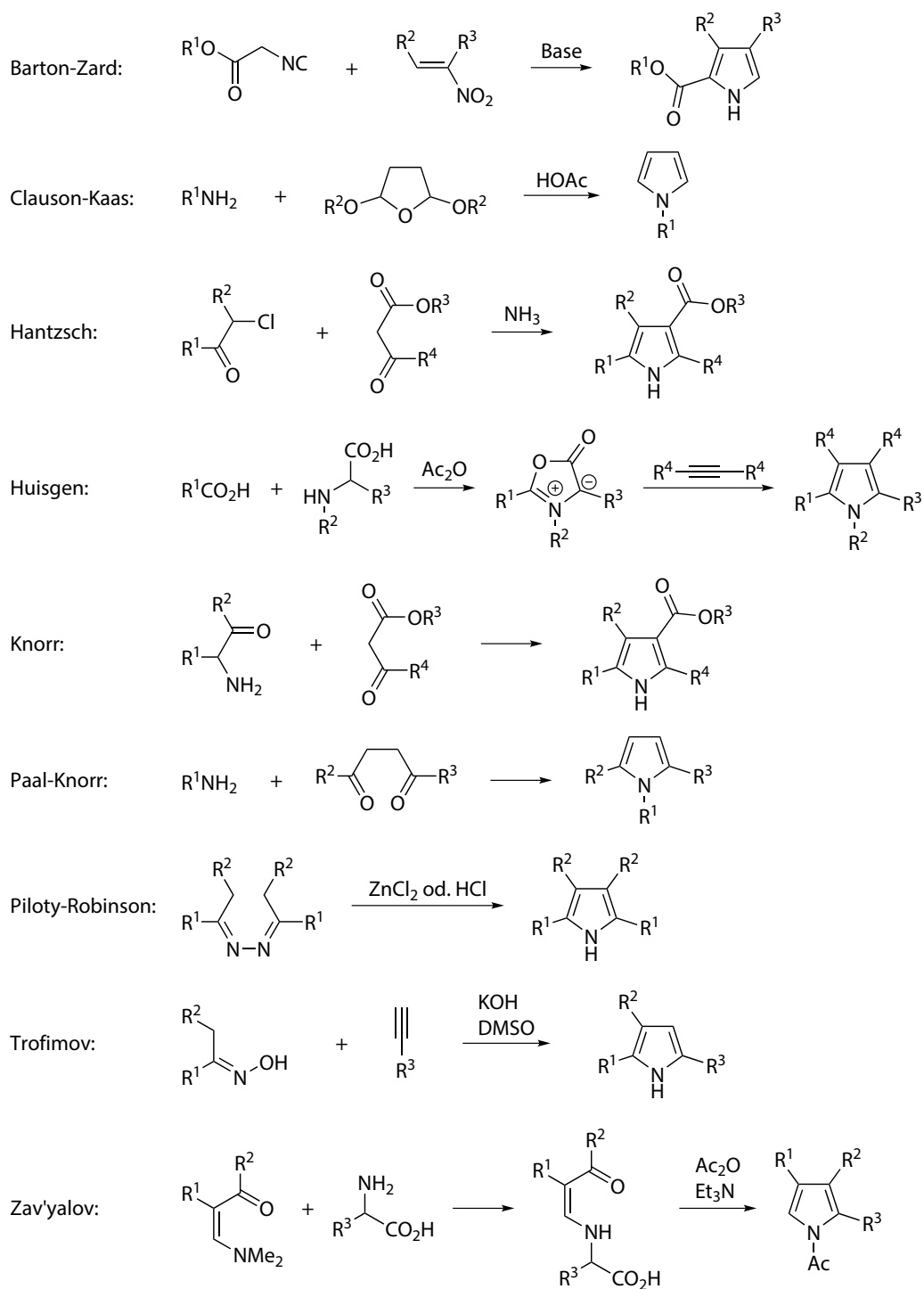
Pyrrol-derivate kommen auch als Pharmazeutika zum Einsatz, so auch beim 2011 umsatzstärksten Medikament Atorvastatin, einem HMG-CoA-Reduktasehemmer. Daneben finden sich Pyrrolkerne bspw. bei den nichtsteroidalen Antirheumatika Tolmetin, Amtolmetin und Ketorolac.^[114]

Analog den Imidazolen existieren auch für Pyrrole einige klassische Synthesen in Form von Namensreaktionen (Schema 1.20). Bei der Barton-Zard-Synthese^[135] werden Pyrrole aus α -Iso-cyanoacetaten und Nitroolefinen erhalten. Mittels der Clauson-Kaas-Synthese,^[136] die zur Paal-Knorr-Synthese verwandt ist, können Pyrrole aus Aminen und 2,5-Dialkoxytetrahydrofuranen gebildet werden. Die Hantzsch-Pyrrolsynthese^[137] (ähnlich der Feist-Benary-Furansynthese^[138,139]) generiert Pyrrole aus α -Chlorketonen, β -Ketoestern und Aminen. Nach Huisgen^[140] können des Weiteren Münchnone aus Carbonsäuren und α -Aminosäuren erzeugt werden, die nach einer 1,3-dipolaren Cycloaddition von Acetylenen und Cycloreversion unter CO₂-Abspaltung Pyrrole liefern. Die älteste Namensreaktion ist die Knorr-Pyrrolsynthese,^[141-143] bei der α -Aminoketone mit β -Ketoestern umgesetzt werden. In der Paal-Knorr-Synthese^[144,145] kondensieren Amine mit 1,4-Dicarbonylverbindungen. Gemäß Piloty^[146] und Robinson^[147] können Azine zu Pyrrolen reagieren. Mechanistisch verläuft dieser Prozess nach einer Tautomerisierung über eine [3,3]-Umlagerung; somit stellt diese Reaktion die Basis der Fischer-Indolsynthese^[148] bzw. der Borsche-Drechsel-Cyclisierung^[149,150] dar. In der Trofimov-Synthese^[151] werden Oxime und Acetylene in superbasischer Lösung zu Pyrrolen umgesetzt. Die Zav'yalov-Reaktion^[152] erlaubt schließlich die Synthese acetylierter Pyrrole durch Kondensation von Mannichbasen mit α -Aminosäuren über Enaminosäuren.

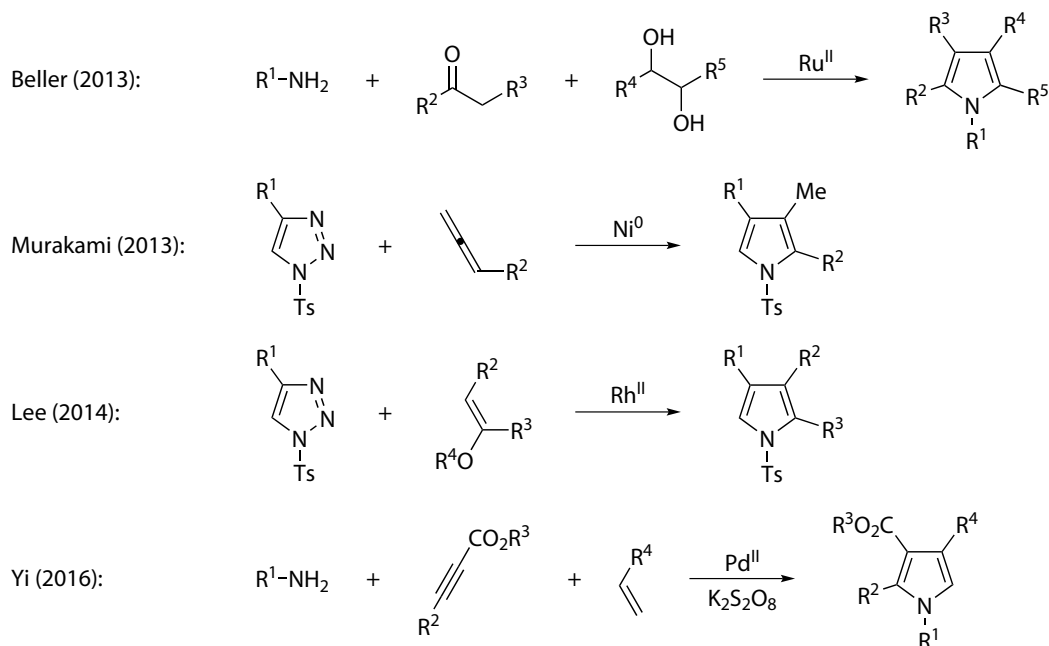
Eine neuartige Pyrrolsynthese (Schema 1.21) ist die Ru^{II}-katalysierte Dreikomponentenreaktion von Aminen, Ketonen und 1,2-Diolen.^[153] Des Weiteren können *N*-Tosyltriazole mit Allenen oder Vinylethern unter Ni⁰- bzw. Rh^{II}-Katalyse umgesetzt werden.^[154,155] Schließlich können Pyrrole auch durch eine Pd^{II}-katalysierte Reaktion von Aminen mit Propiolsäureestern und Olefinen unter oxidativen Bedingungen erhalten werden.^[156]

⁷Explizit ausgeschlossen seien hier Indolderivate (obwohl formal auch Pyrrole).

Kapitel 1 Einleitung



Schema 1.20: Ausgewählte Pyrrolsynthesen (Namensreaktionen).



Schema 1.21: Auswahl moderner Pyrrolsynthesen.

1.3 Computerchemie

Im Folgenden soll ein kurzer Abriss über die theoretische Chemie gegeben werden mit besonderem Augenmerk auf jene Methoden, die in dieser Arbeit Verwendungen gefunden haben.

1.3.1 Kraftfelder

Bei Kraftfeldmethoden, auch als molekulare Mechanik bezeichnet, werden Moleküle als über klassische Felder (»Federn«) verknüpfte, punktförmige, massebehaftete Teilchen behandelt. Das zugehörige Potential ergibt sich als eine Summe von kovalenten und nichtkovalenten Beiträgen. Als kovalente Terme treten die Potentiale für Bindungsdehnungen/-stauchungen, Bindungswinkeldeformationen, *out-of-plane*-Schwingungen und Torsionen auf; oftmals werden harmonische oder Morse-Potentiale herangezogen. Des Weiteren gibt es nichtkovalente van-der-Waals-Wechselwirkungen, die über Lennard-Jones-Potentiale modelliert werden, sowie über klassische Coulombterme ausgedrückte elektrostatische Wechselwirkungen geladener Gruppen. Ferner treten auch noch Kreuzterme für Kopplungen zwischen den einzelnen Typen auf.

Ein solches Kraftfeld kann gegen z. T. aufwändige quantenchemische Rechnungen parametrisiert sein (wie beispielsweise MMFF^[157]) und/oder gegen experimentelle Parameter gefittet werden. Ein großer Vorteil der Kraftfelder ist die enorme Geschwindigkeit, mit der solche Rechnungen durchgeführt werden können, weshalb sie zur Beschreibung von Proteinen oder Polymeren sowie für Konformerensuchen oft verwendet werden.

Kapitel 1 Einleitung

1.3.2 Ab-initio-Verfahren

Bei Ab-initio-Verfahren werden Moleküle quantenmechanisch behandelt. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ist hierbei aufgrund des Dreikörperproblems außer für das Wasserstoffatom und für H-ähnliche Ionen nicht exakt lösbar.⁸ Der Hamilton-Operator \hat{H} setzt sich dabei aus Termen für die kinetische Energie der Elektronen (\hat{T}_e) und der Kerne (\hat{T}_k) sowie für die Coulomb-Wechselwirkung innerhalb der Elektronen (\hat{V}_{ee}), innerhalb der Kerne (\hat{V}_{kk}) und zwischen Kernen und Elektronen (\hat{V}_{ek}) zusammen.

Aufgrund der verglichen mit den Elektronen viel schwereren Kerne kann im Rahmen der Born-Oppenheimer- oder adiabatischen Näherung die Elektronen- und Kernbewegung voneinander separiert werden. Die Eigenfunktionen des elektronischen Hamilton-Operators $\hat{T}_e + \hat{V}_{ek} + \hat{V}_{ee}$ sind die elektronischen Wellenfunktionen Ψ_{el} mit den elektronischen Energien E_{el} als Eigenwerten. Die totale Energie $E_{tot} = E_{el} + \langle \hat{V}_{kk} \rangle$ kann somit als Potentialhyperfläche in Abhängigkeit der Kernkoordinaten interpretiert werden.

1.3.2.1 Hartree-Fock-Theorie

Die Hartree-Fock-(HF-)Theorie beruht auf zwei Annahmen: Erstens wird Ψ_{el} als eine (einzige) Slaterdeterminante genähert und zweitens sollen die darin enthaltenen Spinorbitale φ_i über das Variationsprinzip erhalten werden. Eine Slaterdeterminante ist ein antisymmetrisiertes Produkt von Einelektronenwellenfunktionen (Orbitalen) und lautet für N Elektronen:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\tau_1) & \varphi_1(\tau_2) & \cdots & \varphi_1(\tau_N) \\ \varphi_2(\tau_1) & \varphi_2(\tau_2) & \cdots & \varphi_2(\tau_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\tau_1) & \varphi_N(\tau_2) & \cdots & \varphi_N(\tau_N) \end{vmatrix}. \quad (1.1)$$

Dies ist die einfachste physikalisch sinnvolle Form einer Mehrelektronenwellenfunktion: Elektronen sind Fermionen, daher muss ein Vertauschen zu einer Vorzeichenumkehr führen (Pauli-Prinzip). Ein Spinorbital φ_i ist hier das Produkt eines Ortsorbitals ϕ_i (in Abhängigkeit der drei Elektronenkoordinaten r) sowie einer Spinfunktion (in Abhängigkeit der Spinkoordinate); die Gesamtheit von Orts- und Spinkoordinate wird mit τ bezeichnet.

Die Beibehaltung der Orthonormalität der Spinorbitale führt zum Auftreten einer Matrix mit Lagrangeschen Multiplikatoren. Es wird nun (willkürlich) die Lösung gewählt, in der diese Matrix diagonal wird. Somit werden die kanonischen HF-Gleichungen $\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$ erhalten, wobei die Diagonalelemente ε_i obiger Matrix als Orbitalenergien interpretiert werden können. Der Fock-Operator \hat{F} hängt selbst von allen Spinorbitalen φ_i ab, die HF-Gleichungen müssen somit als Pseudoeigenwertproblem iterativ über ein *self-consistent-field*-Verfahren (SCF) gelöst werden.

⁸»The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.« (Paul Dirac, 1929).

In der HF-Energie treten Ein- und Zweielektronenintegrale auf. Erstere beschreiben die kinetische Energie eines Elektrons sowie seine Wechselwirkung mit den Kernen. Zweitere teilen sich in die Coulomb-Integrale

$$J_{ij} = \int d\tau_1 \int d\tau_2 \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\tau_1) \varphi_j(\tau_2) \quad (1.2)$$

und die Austauschintegrale

$$K_{ij} = \int d\tau_1 \int d\tau_2 \varphi_i^*(\tau_1) \varphi_j^*(\tau_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\tau_2) \varphi_j(\tau_1) \quad (1.3)$$

auf.⁹ Die Coulombintegrale können als klassische Coulomb-Wechselwirkung zweier Ladungsdichten interpretiert werden. Das Auftreten der Austauschintegrale ist ein quantenmechanischer Effekt, basierend auf der Antisymmetrieforderung an die Wellenfunktion. Aufgrund der Spinorthogonalität tritt die Austauschwechselwirkung – im Gegensatz zur Coulombwechselwirkung – nur zwischen Elektronen gleichen Spins auf.

Elektronenkorrelation bezeichnet die instantane Beeinflussung eines Elektrons durch die anderen Elektronen an ihren jeweiligen exakten Positionen. Im Rahmen der HF-Theorie wird die Coulombkorrelation vollständig vernachlässigt. Es handelt sich um einen Ansatz des mittleren Feldes, wobei ein spezifisches Elektron mit der gemittelten Ladungsdichte aller anderen Elektronen wechselwirkt. Im Gegensatz dazu wird die Austauschkorrelation via HF exakt berücksichtigt. Wird von (Elektronen-)Korrelation gesprochen, so ist damit meist nur die Coulombkorrelation gemeint. Die Berücksichtigung dieses Effektes ist Gegenstand der *post*-HF-Methoden.

HF-Rechnungen können entweder *restricted*¹⁰ durchgeführt werden, wobei jedes Ortsorbital doppelt mit einem α - wie β -Elektron besetzt wird. Alternativ kann *unrestricted* gerechnet werden, wobei für α - und β -Elektronen unterschiedliche Ortsorbitale erlaubt werden. Der letztere Fall kann niedrigere Energien liefern, allerdings ist die erhaltene Wellenfunktion dann keine Spineigenfunktion mehr. Folglich werden Beimischungen höherer Multiplizitäten gefunden und $\langle \hat{S}^2 \rangle$ weicht vom theoretisch erwarteten Wert nach oben ab (Spinkontamination).

1.3.2.2 Basissätze

Die Ortsorbitale ϕ_i können in einer Basis von Basisfunktionen χ_μ mit den Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu i}$ entwickelt werden:

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}. \quad (1.4)$$

⁹Hier und im Folgenden unter Nutzung atomarer Einheiten, d. h. es sei $e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$.

¹⁰Für Multiplizitäten größer Eins existiert als Pendant *restricted open-shell*, wobei z. B. für einen Triplettzustand doppelt besetzte Ortsorbitale plus zwei einzeln besetzte Ortsorbitale vorliegen.

Kapitel 1 Einleitung

Für die HF-Theorie führt dies zu den Roothaan-Hall-Gleichungen, die mittels linearer Algebra durch Computer iterativ gelöst werden können. Die Tatsache, dass keine vollständige Basis benutzt werden kann, führt zum Basissatzfehler. Für ein geschlossenschaliges Singulettssystem mit N Elektronen und M Basisfunktionen werden als Ergebnis einer solchen Rechnung $\frac{1}{2}N$ doppelt besetzte Ortsorbitale sowie $M - \frac{1}{2}N$ virtuelle Ortsorbitale erhalten. Letztere sind primär einfach nur ein »Nebenprodukt« im iterativen Verfahren durch die Basissatzentwicklung ohne physikalischen Hintergrund; sie erhalten einen Sinn über das erweiterte Koopmanssche Theorem.¹¹ Ferner sind sie wichtig zur theoretischen Behandlung elektronisch angeregter Zustände und der Elektronenkorrelation sowie in der qualitativen MO-Theorie. Kanonische Orbitale sind oftmals stark »delokalisiert« und somit tendenziell schwer interpretierbar. Es existieren daher verschiedene Lokalisierungsschemata, die zu lokalisierten Orbitalen führen. Bekannt sind hier die natürlichen Bindungsorbitale (NBOs), welche eine Interpretation der Elektronenverteilung im Sinne von Lewisstrukturen ermöglichen sollen.^[158] Darüber hinaus existieren z. B. noch intrinsische Bindungsorbitale (IBOs), die auf Reaktionsmechanismen mit »Elektronenschiebepfeilen« ausgerichtet sind.^[159]

Für die Bewertung einer computerchemischen Methode ist deren Skalierungsverhalten interessant, also die Abhängigkeit der Rechenzeit von der Systemgröße; so skaliert eine klassische HF-Rechnung bspw. mit M^4 .

Statt der physikalisch korrekten Slaterfunktionen werden als Basisfunktionen oftmals Gaussfunktionen eingesetzt. Letztere erlauben eine effiziente Integralberechnung, haben aber keinen *cusp* am Kernort und fallen für große Abstände zu schnell ab. Um diese Nachteile zu umgehen, werden i. d. R. mehrere primitive Gaussfunktionen zu einem *contracted gaussian-type orbital* (CGTO) gewichtet addiert, sodass die Form einer Slaterfunktion angenähert wird.

Mit die ältesten Basissätze sind jene von Pople.^[160–162] Die Angabe 6-31++G(d,p) bedeutet dabei z. B. folgendes: Im Innerschalenbereich werden sechs primitive Gaussfunktionen zu einem CGTO kontrahiert. Im Valenzbereich werden hingegen drei bzw. eine primitive Gaussfunktion(en) zu jeweils einem CGTO kontrahiert. Da somit zwei Basisfunktionen pro Atomorbital verwendet werden, wird von einer *double- ζ* -Basis gesprochen.¹² Das erste und zweite Pluszeichen verweist auf zusätzliche diffuse Funktionen an Nicht-H- sowie H-Atomen. Solche Funktionen fallen nach außen weniger stark ab und sind zur Beschreibung von Anionen sowie angeregten Zuständen wichtig. Das (d,p) bedeutet d- bzw. p-Polarisationsfunktionen an Nicht-H- bzw. H-Atomen. Diese Funktionen mit höherem Drehmoment sind für die Beschreibung gerichteter Bindungen wichtig.

Insbesondere für die DFT entwickelt wurden die modernen Ahlrichs-/Karlsruhe-Basen^[163–165] wie def2-TZVPP, eine *triple- ζ* -Basis im Valenzbereich mit vielen Polarisationsfunktionen.

Speziell für Korrelationsmethoden wurden die *correlation-consistent*-Basen von Dunning entwickelt.^[166–168] Ein Beispiel wäre aug-cc-pVTZ, welche mit diffusen Funktionen augmentiert wurde, Polarisationsfunktionen enthält und im Valenzbereich eine *triple- ζ* -Basis darstellt. Solche Basen erlauben über Extrapolationsmethoden eine Abschätzung des Basissatzlimits.

¹¹Unter Vernachlässigung der Orbitalrelaxation entspricht die (negative) Orbitalenergie besetzter bzw. virtueller Orbitale der korrespondierenden Ionisierungsenergie bzw. Elektronenaffinität.

¹²Der Koeffizient in der Exponentialfunktion wird traditionell mit ζ bezeichnet.

Für schwere Elemente mit großer Elektronenzahl können ECP-Basen (*effective core potential*) verwendet werden, bei denen die inneren Elektronen nur über ein effektives Potential beschrieben werden, die die Kernladung für die äußeren Elektronen abschirmt. Diese Methode wird allerdings zunehmend durch eine relativistische Beschreibung aller Elektronen verdrängt.

Eine für endliche Basissätze stets auftretende Komplikation ist der *basis set superposition error* (BSSE). Für zwei sich nähernde Moleküle »nutzen« die Elektronen eines Moleküls immer mehr auch die Basisfunktionen des anderen Moleküls, wodurch Dimere generell als zu stark gebunden berechnet werden. Eine einfache Korrekturmöglichkeit ist hier die *counterpoise correction*. Daneben tritt stets auch noch der (meist ignorierte) intramolekulare BSSE auf.

1.3.2.3 Dynamische Elektronenkorrelation

Es existieren neben den explizit korrelierten Methoden drei große *post*-HF-Methoden, um die (dynamische) Elektronenkorrelation zu berücksichtigen. Erstere ist die Konfigurationswechselwirkung (*configuration interaction*, CI). Basierend auf der HF-Wellenfunktion werden (formal) angeregte Determinanten $\Psi_{ij\dots}^{ab\dots}$ durch Verschieben eines Elektrons oder mehrerer Elektronen von besetzten (i, j, \dots) in virtuelle Orbitale (a, b, \dots) erzeugt. Dann wird eine Wellenfunktion gebildet, die eine Linearkombination aus der HF-Wellenfunktion und den angeregten Determinanten darstellt:

$$\Psi_{\text{CI}} = c_{\text{HF}} \Psi_{\text{HF}} + \sum_{i,a} c_i^a \Psi_i^a + \sum_{i<j,a<b} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (1.5)$$

Die optimalen Entwicklungskoeffizienten werden über das Variationsprinzip bestimmt. Werden sämtliche Anregungen berücksichtigt, so handelt es sich um eine *full*-CI-Rechnung (FCI), die allerdings aufgrund des exponentiellen Skalierungsverhaltens sehr aufwändig und nur für kleinere Systeme im Rahmen von Benchmarks durchführbar ist. Praktikabler ist es, wenn nur Determinanten bis zu einem gewissen Anregungsgrad berücksichtigt werden. Ein entscheidender Nachteil der abgebrochenen CI-Varianten ist allerdings die fehlende Größenkonsistenz, die Energie mehrerer unendlich weit separierter Moleküle ist also nicht identisch der Summe der Energien der Einzelmoleküle.

Der zweite Ansatz ist der von Møller und Plesset (MP). Hier wird eine analog aussehende Wellenfunktion gewählt, allerdings im Rahmen der Störungstheorie. Der ungestörte Operator ist die Summe aller Fock-Operatoren und die Summe aus ungestörtem und gestörtem Operator ist der elektronische Hamilton-Operator. In der nullten und ersten Ordnung wird in Summe die HF-Energie erhalten; erst in der zweiten Ordnung (MP2) tritt ein Beitrag zur Elektronenkorrelation auf. Da es sich jedoch um kein variationelles Verfahren handelt, ist nicht sichergestellt, dass die erhaltene Energie unter HF-Energie liegt. Dennoch stellt MP2 aufgrund der M^5 -Skalierung ein kostengünstiges Ab-initio-Korrelationsverfahren dar. Höhere Ordnungen werden nur selten verwendet, da sie teuer sind und eine Konvergenz der Störungsentwicklung – insbesondere für viele Elektronen und/oder einen großen Basissatz – nicht gewährleistet ist.

Kapitel 1 Einleitung

Die dritte, weder variationelle noch störungstheoretische Möglichkeit ist die *coupled-cluster*-Methode (CC). Es gilt folgender exponentieller Ansatz:

$$\Psi_{\text{CC}} = e^{\hat{T}} \Psi_{\text{HF}} = \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \dots\right) \Psi_{\text{HF}}. \quad (1.6)$$

Der Clusteroperator \hat{T} erzeugt (gewichtet über Amplituden) angeregte Determinanten. Wird der Clusteroperator nach dem Einfach- und Doppelanregungsteil abgebrochen, so werden höhere Anregungen dennoch aufgrund des exponentiellen Ansatzes in Ψ_{CC} zu einem gewissen Teil berücksichtigt. Anders als die abgebrochenen CI-Varianten sind abgebrochene CC-Varianten ebenso wie MP2 größenkonsistent. Der momentane »Goldstandard« der theoretischen Chemie ist die CCSD(T)-Methode, bei der \hat{T} Einzel- und Doppelanregungen enthält (*singles doubles*) und zudem eine störungstheoretische Korrektur für Dreifachanregungen (*triples*) vorgenommen wird. Diese Methode skaliert allerdings schon mit M^7 , die Rechnung für ein doppelt so großes Molekül dauert also ca. 128-mal so lang.

1.3.2.4 Statische Elektronenkorrelation

Bei den oben erwähnten CI-, MP- und CC-Methoden wird stets davon ausgegangen, dass der hauptsächliche Beitrag zur Wellenfunktion durch den HF-Term gebildet wird, wohingegen die anderen (angeregten) Determinanten nur einen kleinen Beitrag liefern. Für einige Systeme – insbesondere Singulett-Diradikale, Bindungsdissoziationen oder auch vergleichsweise einfache Moleküle wie Ozon – ist diese Näherung aber nicht mehr gültig. Dies wird dann als statische Korrelation bezeichnet (im Gegensatz zur durch CI/MP/CC behandelten dynamischen Korrelation). Haben zwei oder mehrere Determinanten einen signifikanten Beitrag zur Wellenfunktion, so sollte diese von vorne herein als Summe mehrerer Slaterdeterminanten angesetzt werden (Multireferenz- bzw. Multikonfigurationsmethoden). Im Rahmen eines SCF-Verfahrens müssen dann sowohl die (Basissatz-)Entwicklungskoeffizienten innerhalb jeder einzelnen Determinante wie auch die Wichtungskoeffizienten der Determinanten untereinander optimiert werden.

Eine Variante stellt hier das CASSCF-Verfahren (*complete active space SCF*) dar.^[169] Basierend auf einer einfachen Einzelreferenz-Rechnung werden die erhaltenen Orbitale in drei Gruppen eingeteilt: zum einen den internen Raum mit Orbitalen, die in allen Determinanten besetzt sind, dann den aktiven Raum mit variabler Besetzung und schließlich den virtuellen Raum mit Orbitalen, die in allen Determinanten unbesetzt sind. Die einzelnen CASSCF-Determinanten unterscheiden sich dann nur in der Besetzung des aktiven Raums, was die Rechnung vereinfacht. Hier hat sich die Notation CAS(m,n) eingebürgert, was angibt, dass m Elektronen auf n Orbitale verteilt sind. Eine effiziente Variante zur Berechnung großer aktiver Räume stellt das *density matrix renormalization group* CASSCF (DMRG-CASSCF) dar.^[170–174]

Bei Multireferenzmethoden kann die dynamische Korrelation anschließend noch zusätzlich z. B. störungstheoretisch in Form von NEVPT2 basierend auf einer CASSCF-Rechnung berücksichtigt werden.^[175]

1.3.3 Semiempirische Methoden

Semiempirische Methoden stellen vereinfachte Versionen der HF-Theorie dar, bei denen bestimmte Näherungen für die Ein- und insbesondere die Zweielektronenintegrale gemacht werden. Die Parametrisierung findet unter dem Gesichtspunkt der Reproduktion von HF-Ergebnissen oder thermochemischer Daten (AM1,^[176] PM6^[177]) statt. Ziel ist die Reduktion des Rechenaufwandes, der deutlich unter dem von HF (und DFT), aber über dem von Kraftfeldmethoden liegt. Somit eignen sich semiempirische Methoden gut für die Konformerensuche, sofern nicht aufgrund der Molekülgröße auf z. B. MMFF zurückgegriffen werden muss. Die extremste Form stellt die Hückel-Theorie dar, bei der nur die π -Elektronen eines planaren konjugierten Systems mit einer minimalen Basis (eine Basisfunktion pro Atomorbital) berücksichtigt werden. Die Überlappmatrix wird als Einheitsmatrix genähert und die Fock-Matrixelemente fast alle gleich null gesetzt, bis auf jene für gleiche (α) oder benachbarte (β) Atome.

1.3.4 Dichtefunktionaltheorie

Eine Wellenfunktion ist ein komplexes Gebilde, das für ein Molekül mit N Elektronen von den $3N$ Ortskoordinaten (und N Spinkoordinaten) aller Elektronen abhängt. Im Vergleich dazu konzentriert sich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) auf die Elektronendichte, welche lediglich von den drei Raumkoordinaten abhängt.

1.3.4.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme und Kohn-Sham-Ansatz

Die Basis der DFT sind die beiden Hohenberg-Kohn-Theoreme.¹³ Vereinfacht ausgedrückt ist das erste Theorem, dass die Gesamtenergie eines Systems ein Funktional¹⁴ $E[\rho(\mathbf{r})]$ der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ist. Das zweite Theorem besagt, dass die Grundzustandselektronendichte das entsprechende Funktional minimiert.

Leider besagen die beiden Hohenberg-Kohn-Theoreme nur die Existenz eines solchen Funktionals, machen aber keine Aussage über seine genaue Gestalt. Prinzipiell sollte das Funktional (analog zum Hamilton-Operator) in die kinetische Energie der Elektronen und die Kern-Elektron- sowie die Elektron-Elektron-Wechselwirkung separiert werden können:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ek}[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (1.7)$$

Der zweite Term lässt sich einfach als eine Wechselwirkung von ρ mit dem externen Potential v_{ext} der Kerne darstellen:

$$V_{ek}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}). \quad (1.8)$$

¹³Walter Kohn (*1923, †2016) erhielt 1998 zusammen mit John A. Pople (*1925, †2004) den Nobelpreis für Chemie.

¹⁴Ein Funktional ist eine »Funktion einer Funktion«, also eine Zuordnung Funktion \rightarrow Zahl.

Kapitel 1 Einleitung

Einen Teil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung kann über eine klassische Interaktion J zweier Ladungsdichten beschrieben werden:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (1.9)$$

Die kinetische Energie ist hingegen problematisch, weshalb im Kohn-Sham-Ansatz (KS) – entgegen der eigentlichen Intention – doch wieder behelfsmäßig Orbitale ϕ_i eingeführt werden. Die kinetische Energie ist dann (im geschlossenschaligen Fall)

$$T_s = - \sum_{i=1}^{N/2} \int d\mathbf{r} \phi_i^* \nabla^2 \phi_i \quad (1.10)$$

und die Elektronendichte

$$\rho = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\phi_i|^2. \quad (1.11)$$

Das gesamte Funktional nimmt folgende Form an:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{\text{ek}}[\rho] + J[\rho] + \underbrace{T_e[\rho] - T_s[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]}_{E_{\text{xc}}[\rho]}. \quad (1.12)$$

Das Austausch-Korrelations-Funktional E_{xc} enthält somit den fehlenden Austausch, die Korrelation und den Fehler der kinetischen Energie. Das Finden eines geeigneten Näherungsausdrucks für E_{xc} ist eine der Hauptaufgaben in der DFT.

Die Anwendung des Variationsprinzips unter Beibehaltung der Orthonormalität der Orbitale führt dann auf die sogenannten KS-Gleichungen

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \mathbf{r}} \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (1.13)$$

die strukturell den HF-Gleichungen ähneln und ebenfalls über ein iteratives Verfahren gelöst werden müssen. Im Gegensatz zu HF wären die KS-Gleichungen allerdings exakt, falls E_{xc} bekannt wäre.

1.3.4.2 Funktionalhierarchie

Hängt E_{xc} lediglich von der Elektronendichte am jeweiligen Punkt ab, so wird dies als *local density approximation* (LDA) bezeichnet. Ein wichtiges Austauschfunktional ist hier jenes von Slater und Dirac sowie ein bedeutendes Korrelationsfunktional das von Vosko, Wilk und Nusair (VWN). Reine LDA-Funktionale werden v. a. für Festkörper eingesetzt, bilden aber die Basis für alle weiteren, auf der »Jakobsleiter« höher stehenden Funktionale.

In der zweiten Stufe, der *generalized gradient approximation* (GGA), hängt E_{xc} auch vom Gradienten der Elektronendichte $\nabla\rho$ ab. Im Vergleich zur LDA werden zwar nicht die Geometrien, aber die Energien oftmals deutlich verbessert. Ein Beispiel für ein effizientes GGA-Funktional ist BP86 von Becke und Perdew aus dem Jahr 1986.^[178] Falls E_{xc} neben ρ und $\nabla\rho$ auch von $\nabla^2\rho$ abhängt, handelt es sich um ein *meta*-GGA-Funktional (dritte Stufe). Ein Beispiel ist TPSS von Tao, Perdew, Staroverov und Scuseria, ein nicht-empirisches meta-GGA-Funktional.^[179] Reine DFT-Funktionale skalieren ungefähr mit M^3 .

Da in der HF-Theorie der Austausch exakt enthalten ist, wird bei Hybridfunktionalen (vierte Stufe) einem reinen DFT-Funktional HF-Austausch beigemischt. Die Verwendung von 100 % HF-Austausch in Kombination mit DFT-Korrelation ist jedoch i. d. R. nicht sinnvoll, da hierbei keine vorteilhafte Fehlerkompensation zwischen dem Austausch- und Korrelationsbeiträgen mehr stattfinden kann. Das berühmteste und mit Abstand meist verwendete Hybridfunktional ist B3LYP:^[180-184]

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{Slater-Dirac} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{Becke-'88} + (1 - c)E_c^{VWN} + cE_c^{LYP}. \quad (1.14)$$

Hier wird Slater-Dirac- mit HF- und Becke-'88-Austausch gemischt sowie das VWN-Funktional¹⁵ mit Korrelation von Lee, Yang und Parr kombiniert. Die drei empirischen Parameter a, b, c wurden an Atomisierungs- bzw. Ionisierungsenergien, Protonenaffinitäten und Gesamtenergien eines Standard-Molekülsatzes angepasst.

Zu B3LYP sehr ähnlich ist B3PW91, bei dem die LYP- durch Perdew-Wang-'91-Korrelation ersetzt wurde.^[180,181,183,185] Ebenfalls verwandt ist das eher selten verwendete BHHLYP-Funktional (*half-and-half*), bei dem 50 % HF-Austausch verwendet wird.^[186]

Das moderne Minnesota-'06-Funktional M06-2X weist gegenüber dem originalen Funktional die doppelte Menge HF-Austausch auf (54 % statt 27 %).^[187] Es wird vor allem für Hauptgruppen-Thermochemie und -Energetik eingesetzt, ist aber oftmals numerisch problematisch und benötigt ein enges Integrationsgrid. Zusammen mit dem hoch parametrisierten PW6B95-Funktional^[188] ist es global betrachtet das beste Hybridfunktional aus einem Benchmark von Goerigk und Grimme aus dem Jahr 2011, falls es mit der D3-Dispersionskorrektur (s. u.) kombiniert wird.^[189]

Das modifizierte Ein-Parameter-Hybridfunktional mPW1PW91 basierend auf dem Perdew-Wang-'91-GGA-Funktional^[190] hat sich als gut geeignet für die Berechnung von NMR-Abschirmungskonstanten erwiesen.

Ein häufiger DFT-Kritikpunkt ist, dass über die Formulierung obiger Hybridfunktionale in einer an sich *ab-initio*-Theorie doch noch empirische Parameter eingeführt werden. Somit sind viele der heute angewandten DFT-Methoden als semiempirisch einzustufen. Eine Ausnahme bildet hier z. B. das PBE0-Funktional, das die parameterfreie Hybridvariante des nicht-empirischen GGA-Funktional PBE darstellt.^[191-193] Solche nicht-empirischen Funktionale werden typischerweise über theoretisch abgeleitete und zu erfüllende Randbedingungen konstruiert.

¹⁵Problematischerweise existieren mehrere VWN-Varianten; so benutzt das Gaussian-Programmpaket VWN3, wohingegen viele andere Pakete wie z. B. Orca VWN5 einsetzen.

Kapitel 1 Einleitung

Bei großen Entfernungen sollte das Austauschpotential wie $-\frac{1}{r}$ abfallen, die üblichen Austauschpotentiale klingen jedoch zu schnell (exponentiell) ab. Um langreichweitige Effekte wie *charge-transfer*-Zustände besser beschreiben zu können, wurden daher *long-range*-korrigierte Funktionale wie CAM-B3LYP,^[194] LC- ω PBE^[195-197] oder ω B97XD^[198,199] eingeführt. Hier wird der Coulomb-Operator in einen kurz- und langreichweitigen Teil separiert (mit dem Dämpfungsparameter ω); dies wird dabei nur auf den Austauschteil angewendet.

Wird neben dem HF-ab-initio-Austausch über MP2 auch noch Ab-initio-Korrelation beige-mischt, so handelt es sich um sog. Doppelhybridfunktionale. Der berühmteste Vertreter ist B2-PLYP, von dem auch die *general-purpose*-Reformulierung B2GP-PLYP existiert.^[200] Diese Funktionale stellen die fünfte Stufe an E_{xc} -Funktionalen dar. Sie sind sehr teuer und werden daher vorwiegend für *singlepoint*-Energieberechnungen verwendet.

1.3.4.3 Dispersionskorrektur

Ein Ansatz, um auch van-der-Waals-Wechselwirkungen mit DFT-Methoden beschreiben zu können, stammt von Grimme. Im D3BJ-Modell werden DFT-Energien und -Gradienten um einen Zwei- und Dreikörperterm korrigiert, wobei für kleine Abstände die Dispersionskorrektur gegen Null gedämpft wird (Becke-Johnson-Dämpfung).^[201,202]

1.3.4.4 RI-Näherung

In einer vollständigen Basis von Funktionen η_k ist die Summe über die Produkte »Ket-Bra« identisch dem Einsoperator (*resolution of the identity*, RI):

$$\sum_k \eta_k \int d\tau \eta_k^* = \hat{1}. \quad (1.15)$$

Durch das geschickte »Einschieben« solcher Ausdrücke in Vierindexintegrale können diese in Summen über Produkte zerlegt werden, in denen nur noch maximal Dreindexintegrale auftreten. Diese Technik wird auch als *density fitting* bezeichnet, da dies dem Nähern des Produkts zweier Basisfunktionen (d. h. einer Dichte) als Linearkombination von Hilfsbasisfunktionen entspricht. Da die Hilfsbasis nicht vollständig ist, wird durch die RI-Näherung ein (meist kleiner) Fehler eingeführt; andererseits erlaubt dies allerdings zeiteffiziente DFT- und insbesondere TDDFT-Berechnungen. Bei reinen GGA-Funktionalen wird typischerweise der Coulombpart (J) über RI beschleunigt, wohingegen bei Hybridfunktionalen zusätzlich noch ein *chain-of-spheres*-Algorithmus für den Austauschteil (X) genutzt wird (abgekürzt RIJCOSX).^[203]

1.3.5 Solvationsmodelle

Die Behandlung von Lösungsmittelleffekten über explizite Modelle, bei denen eine gewisse Anzahl an Solvensmolekülen um die betrachtete Struktur angeordnet werden, ist heutzutage noch sehr aufwändig. Als sehr effizient für insbesondere jene Lösungsmittel, die keine stark gerichteten

Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, haben sich implizite Solvationsmodelle herausgestellt.

Im *polarizable continuum model* (PCM) wird zuerst eine Kavität im Lösungsmittelkontinuum zur Aufnahme des Solvenden konstruiert. Dazu werden um die Atomkerne (um typischerweise 120 % skalierte) Kugeln mit den jeweiligen van-der-Waals-Radien gelegt. Die erhaltene Fläche wird dann von einem sphärischen »Lösungsmittelpartikel« abgefahren; die Gesamtheit aller Kugelmittelpunktpositionen definiert die sog. *solvent accessible surface*. Das Lösungsmittel wird charakterisiert durch seine jeweilige Dielektrizitätskonstante. Die Solvationsenergie wird als Summe aus drei Beiträgen angesetzt: erstens die Kavitätsenergie, die zur Bildung des Hohlraums aufgewendet werden muss, zweitens die Dispersions-Repulsions-Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem und drittens die elektrostatische Wechselwirkung durch Polarisierungseffekte. Die *integral-equation-formalism*-Variante des PCM wird als IEFPCM bezeichnet und hat weitreichende Anwendung gefunden.^[204] Verwandte Methoden sind COSMO (*conductor-like screening model*) von Klamt^[205] und SMD (*solvent model based on density*) von Cramer und Truhlar.^[206]

1.3.6 Behandlung angeregter Zustände

Eine einfache Methode zur Beschreibung elektronisch angeregter Zustände ist CIS, d. h. die Konfigurationswechselwirkung, bei der nur die Einfachanregungen berücksichtigt werden. Auf dem CIS-Niveau wird keine Energiekorrektur für den Grundzustand erhalten, da aufgrund des Brillouin-Theorems alle Hamilton-Matrixelemente zwischen der HF-Determinante und den einfach angeregten Determinanten verschwinden.^[207] Durch Diagonalisierung des *singles*-Blocks wird jedoch eine sehr einfache Beschreibung elektronisch angeregter Zustände erhalten. In Kombination mit einer störungstheoretischen Korrektur für Doppelanregungen ergibt sich die Methode CIS(D).^[208–210] Die erhaltenen Ergebnisse sind oftmals quantitativ grob falsch und eignen sich höchstens für eine effiziente halbqualitative Beschreibung bei *charge-transfer*-Zuständen.

Die *equation-of-motion-coupled-cluster*-Methode (EOM-CC) hingegen ist ein oftmals sehr genaues, aber bisher nur für kleine Moleküle anwendbares Verfahren, um elektronisch angeregte Zustände über eine Ab-initio-Methode zu erhalten.^[211–214] Des Weiteren können auch im Rahmen einer Multireferenzrechnung (s. o.) angeregte Zustände berechnet werden. Dabei wird oftmals eine *state-averaged*-Rechnung durchgeführt, bei der für alle betrachteten Zustände der gleiche Orbitalsatz – nur mit jeweils unterschiedlichen Besetzungen – verwendet wird (im Gegensatz zu einer *state-specific*-Rechnung, bei der für jeden einzelnen Zustand ein eigener optimaler Orbitalsatz erzeugt wird).

Ein effizientes Verfahren zur Behandlung angeregter Zustände ist die zeitabhängige DFT (kurz TDDFT).^[215] Die Suche nach den Polen ω der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit, die gerade bei den Anregungsenergien eines Systems auftreten, führt zu den folgenden TDDFT-Gleichungen:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix}. \quad (1.16)$$

Kapitel 1 Einleitung

Hier ist \mathbf{A} die CIS-Hamilton-Matrix, \mathbf{B} enthält Zweielektronenintegrale, \mathbf{X} sind die Einfachanregungsamplituden und \mathbf{Y} die korrespondierenden Abregungsamplituden. Durch Vernachlässigung von \mathbf{B} wird auch $\mathbf{Y} = \mathbf{0}$ und es ergibt sich ein einfaches Eigenwertproblem; dies ist die Tamm-Dancoff-Näherung (TDA).¹⁶ Oftmals tragen viele Paare kanonischer MOs zu einem gegebenen angeregten Zustand bei. Solche komplizierten Übergänge können vorteilhaft durch NTOs (*natural transition orbitals*) analysiert werden. Diese sind darauf ausgelegt, dass ein Übergang hauptsächlich aus der Anregung eines Elektrons von einem NTO in ein anderes besteht.^[216] Mittels TDDFT werden für angeregte Zustände, die deutlich unter dem Ionisierungspotential liegen, oftmals gute Anregungsenergien mit der korrekten Reihenfolge erhalten. Eine Ausnahme bilden CT-Zustände, für welche die TDDFT-Beschreibung vollständig versagen kann. Problematisch sind zudem Doppelanregungen, Rydberg-Zustände und Bereiche um konische Einschnürungen. Für den letzteren Fall wurde die *spin-flip*-TDDFT (SF-TDDFT) entwickelt, bei der Triplettzustände mit $M_S = +1$ als Referenz verwendet werden. Durch Spinumkehr mit $\Delta M_S = -1$ werden dann Singulett- und Triplettzustände mit $M_S = 0$ erzeugt.^[217]

1.3.7 Ableitungen und Berechnung von Eigenschaften

1.3.7.1 Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen

Im Rahmen einer Geometrieoptimierung werden (lokale) Minima auf der Potentialhyperfläche gesucht, also solche Kernkoordinaten \mathbf{R} , an denen die Ableitung der totalen Energie $E'_{\text{tot}}(\mathbf{R})$ verschwindet. Dies kann iterativ durch ein Newton-Raphson-Verfahren unter Nutzung des Gradienten \mathbf{g} (erste Ableitungen) und der Hesse-Matrix \mathbf{H} (zweite Ableitungen) erreicht werden:

$$\mathbf{R}_{n+1} = \mathbf{R}_n - \mathbf{H}^{-1} \mathbf{g}. \quad (1.17)$$

Im eindimensionalen Fall findet somit durch das wiederholte Anlegen von Parabeln an die Potentialkurve eine Annäherung an eine Nullstelle von $E'_{\text{tot}}(\mathbf{R})$ bzw. an ein Minimum (genauer: stationären Punkt, s. u.) von $E_{\text{tot}}(\mathbf{R})$ statt. In jedem einzelnen Iterationsschritt der Geometrieoptimierung (bis der Gradient o. ä. festgelegte Grenzwerte unterschreitet) müssen aufgrund der veränderten Kernkoordinaten neue SCF-Iterationen bis zur Konvergenz der elektronischen Energie durchgeführt werden. Die Berechnung des Gradienten ist mittels HF und DFT leicht möglich, die Berechnung der kompletten Hesse-Matrix jedoch kompliziert. Daher werden in der Praxis Quasi-Newton-Verfahren eingesetzt, bei denen die Hesse-Matrix approximiert wird und im Laufe des iterativen Verfahrens über die vorherigen Hessematrizen und Gradienten aktualisiert wird. Ein Beispiel ist der »BFGS«-Algorithmus von Broyden, Fletcher, Goldfarb und Shanno.^[218–221]

Um eine Struktur als ein Minimum zu charakterisieren, ist am Ende einer konvergierten Geometrieoptimierung eine Berechnung der kompletten Hesse-Matrix nötig. Da auf HF-Niveau für die zweiten (im Gegensatz zu den ersten) Ableitungen der Energie eine Berechnung der Ableitungen

¹⁶In identischer Weise geht aus der selten genutzten *time-dependent*-HF-Theorie durch Vernachlässigung einer analogen Matrix die CIS-Methode hervor.

der MO-Koeffizienten nach den Kernkoordinaten nötig ist, muss die Berechnung von H iterativ über das *coupled-perturbed*-HF-Verfahren erfolgen. Alternativ können die zweiten Ableitungen auch nicht analytisch, sondern numerisch berechnet werden. Hier werden alle Atome entlang der drei Raumkoordinaten jeweils um einen kleinen Betrag zur einen oder anderen Seite verschoben und über die jeweils berechneten Energien die Krümmung abgeschätzt. Dadurch steigt jedoch der Rechenaufwand mit zunehmender Molekülgröße stark an. Außerdem ist die Wahl der Schrittweite problematisch; für zu große Schrittweiten treten Kontaminationen durch höhere Ableitungen auf, wohingegen die Schrittweite aufgrund der begrenzten numerischen Genauigkeit auch nicht beliebig klein gewählt werden kann.

Über eine Diagonalisierung der Hesse-Matrix (in massegewichteten kartesischen Koordinaten) werden die harmonischen Schwingungsfrequenzen und -normalkoordinaten erhalten. Für ein Minimum (»Tal«) muss die Potentialhyperfläche entlang aller Normalkoordinaten eine positive Krümmung aufweisen. Da die Schwingungsfrequenz u. a. die Wurzel einer Kraftkonstanten (also Krümmung bzw. zweiten Ableitung) darstellt, bedeutet dies, dass alle Schwingungsfrequenzen reell sein müssen. Für einen Übergangszustand (Sattelpunkt erster Ordnung) tritt jedoch entlang (exakt) einer Normalkoordinate (der Reaktionskoordinate) eine negative Krümmung (»Berg«) auf. Daher ist hier die Schwingungsfrequenz rein imaginär.

Die Suche nach Übergangszuständen kann z. B. über die QST2- bzw. QST3-Methode erfolgen (*quadratic synchronous transit*).^[222,223] Dabei werden das Edukt und Produkt sowie im zweiten Fall auch noch eine geratene Struktur des Übergangszustands vorgegeben. Im Folgenden werden Edukt, Produkt (und evtl. der geratene Übergangszustand) über einen Bogen verbunden und entlang dieses Bandes nach einem Maximum gesucht (sowie nach einem Minimum in allen dazu orthogonalen Richtungen). Falls z. B. über eine beschränkte Optimierung (Scan) schon eine ausreichend gute Näherung des Übergangszustands vorliegt, kann auch ein Optimierung nach dem Berny-Algorithmus erfolgen.^[224] Dabei wird zuerst eine Hesse-Matrix berechnet und im Prinzip wie üblich die Geometrie optimiert mit dem Unterschied, dass entlang der Schwingung mit imaginärer Frequenz dem Eigenvektor in umgekehrter Richtung (»bergauf«) gefolgt wird.

Um zu überprüfen, ob ein gefundener Übergangszustand tatsächlich zwei Strukturen direkt verbindet, kann neben der visuellen Inspektion der Schwingung mit imaginärer Frequenz eine Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC) erfolgen, bei der der Reaktionskoordinate in beide Richtungen mit gegebener Schrittweite für eine gewisse Schrittzahl gefolgt wird.^[225,226]

1.3.7.2 IR- und VCD-Spektroskopie

Aus der Berechnung der Hesse-Matrix ergibt sich auch stets das IR-Spektrum der betrachteten Verbindung. Die zur Erzeugung des IR-Spektrums nötigen Intensitäten ergeben sich aus der Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten sowie dem externen elektrischen Feld (inkl. Quadrierung und Vorfaktoren). Es besteht außerdem die Möglichkeit, die Nullpunktsschwingungsenergie, die Enthalpie oder die Gibbs-Energie zu erhalten. Da die meisten Verbindungen mehrere Konformere aufweisen, muss eine Wichtung der Einzelspektren nach Boltzmann erfolgen. Idealerweise wird

Kapitel 1 Einleitung

dafür die Gibbs-Energie benutzt, da dies den experimentellen Bedingungen am besten entspricht (isotherm, isobar). Da in der Gibbs-Energie jedoch auch die Schwingungsentropie berücksichtigt wird, können hier Fehler insbesondere bei niederfrequenten Schwingungen zu großen Fehlern in der Entropie führen (da die Schwingungsfrequenz im Nenner auftritt). In diesem Fall kann die Nutzung der Enthalpie (isotherm, isochor) vorteilhaft sein.

Im Gegensatz zur Berechnung von UV- oder NMR-Spektren ist es bei der Berechnung von IR-Spektren essentiell wichtig, dass die Frequenzrechnung auf exakt dem gleichen Theorielevel stattfindet wie die vorhergehende Geometrieoptimierung. Ist dies nicht der Fall, so befindet sich die Struktur nicht exakt im Minimum der jeweiligen Potentialhyperfläche und die harmonische Näherung bricht zusammen. Die Berechnung anharmonischer Korrekturen zu Schwingungsbeiträgen ist generell sehr kompliziert und zeitaufwändig.

Neben IR-Spektren können im Rahmen einer Frequenzrechnung auch noch Schwingungszirkulardichroismus-(VCD-)Spektren erhalten werden. Die entsprechenden Rotationsstärken ergeben sich hier aus dem Imaginärteil der Skalarprodukte zwischen elektrischem und magnetischem Übergangsdipolmoment.

1.3.7.3 UV- und ECD-Spektroskopie

Mit den in Abschnitt 1.3.6 (Seite 31) behandelten Methoden – insbesondere TDDFT (kostengünstig) sowie CASSCF (teuer und aufwändig) – können UV-Spektren sowie ECD-Spektren (elektronischer Zirkulardichroismus) erhalten werden.

1.3.7.4 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Abschirmungskonstanten, aus denen die chemischen Verschiebungen berechnet werden können, ergeben sich aus der Ableitung der Energie nach dem magnetischen Kernmoment und dem externen magnetischen Feld. Analog folgen die Spin-Spin-Kopplungskonstanten aus der Ableitung der Energie nach den beiden magnetischen Kernmomenten.

Ein Problem bei der theoretischen NMR-Berechnung ist die durch die Verwendung einer endlichen Basis nicht vorhandene Eichinvarianz; die Ergebnisse einer Rechnung hängen per se also vom gewählten Eichursprung ab. Um dies zu umgehen, können verschiedene Eichungen für jedes einzelne lokalisierte Molekülorbital (*independent/individual gauge for localized orbitals*, IGLO) verwendet werden.^[227] Eine andere oft genutzte Methode ist die Verwendung von Basisfunktionen, die durch Einführung eines komplexen Phasenfaktors explizit vom magnetischen Feld abhängen. Diese werden als *gauge-including/-independent/-invariant atomic orbitals* (GIAO) bezeichnet.^[228]

1.3.8 Relativistik

In der relativistischen Quantenmechanik tritt die Dirac-Gleichung an die Stelle der Schrödinger-Gleichung. Relativistische Effekte, die tendenziell insbesondere für schwere Elemente wichtig sind, können näherungsweise u. a. über die *zeroth order regular approximation* (ZORA) berücksichtigt werden.^[229]

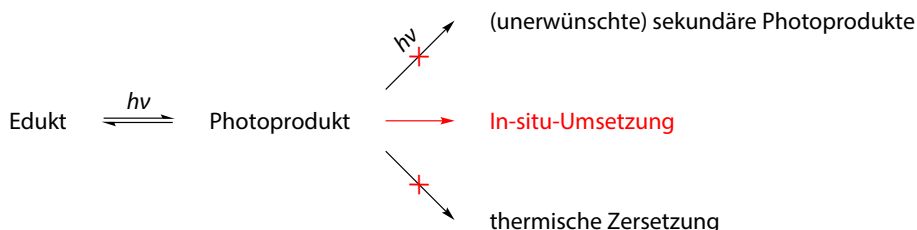
Kapitel 2

Zielsetzung

Die UV-Photochemie bietet durch den potentiell hohen Energieeintrag in ein Molekül die Möglichkeit zur Synthese ungewöhnlicher gespannter Verbindungen, die sonst nur schwer zugänglich sind. Die Bestrahlung mit UV-B-Licht der Wellenlänge 300 nm entspricht hierbei z. B. einem Energieäquivalent von ca. $95.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Bei den so darstellbaren Photoprodukten kann es sich um interessante Ausgangspunkte für die Heterocyclensynthese handeln. Allerdings kann ein Photoprodukt im Falle einer reversiblen Photoreaktion im Gleichgewicht mit dem korrespondierenden Edukt stehen, wodurch die erreichbare Ausbeute an Photoprodukt vermindert wird (jedoch mit der prinzipiellen Möglichkeit der Rückgewinnung nichtumgesetzten Edukts).

Ein gravierenderes Problem, das insbesondere bei der UV-Photochemie oftmals auftritt, ist hingegen die Bildung unerwünschter sekundärer Photoprodukte, falls das initial gebildete Photoprodukt selbst photolabil ist. Darüber hinaus kann eine thermische Zersetzung des Photoprodukts die Ausbeute mindern. Im Falle einer Photoisomerisierung kann zudem die Trennung des erwünschten Photoprodukts vom Edukt und unerwünschten Nebenprodukten problematisch sein.

Grundidee dieser Arbeit war daher die Kopplung des photochemischen Schrittes an eine schnelle, synthetisch nützliche Folgereaktion (Schema 2.1). Durch die In-situ-Umsetzung des Photoprodukts sollte die Bildung unerwünschter, nichtreaktiver sekundärer Photoprodukte sowie thermischer Zersetzungsprodukte umgangen werden. Zudem würde so die anschließende chromatographische Reinigung vereinfacht und der zeitliche sowie apparative Aufwand vermindert werden. Voraussetzung ist hier allerdings, dass die Folgereaktion mit den Bedingungen der Photoreaktion kompatibel ist und umgekehrt. Außerdem muss die Folgereaktion zur effizienten Unterbindung der Nebenreaktionen ausreichend schnell verlaufen.



Schema 2.1: Grundidee der Kopplung einer Photoreaktion und einer schnellen Folgereaktion.

Zum besseren mechanistischen Verständnis sollten die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Reaktionen zudem ggf. mittels computerchemischer Methoden untersucht werden, wobei

Kapitel 2 Zielsetzung

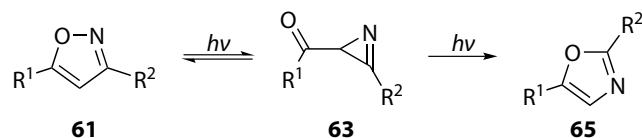
der Einsatz von vorwiegend DFT- und z. T. Ab-initio-Rechnungen geplant war. Ferner sollten theoretische Methoden bspw. zur Spektrenvorhersage eingesetzt werden. Darüber hinaus war die Durchführung von Berechnungen für andere in dieser Arbeitsgruppe entdeckte Reaktionen sowie für Kooperationsprojekte vorgesehen.

Kapitel 3

Resultate und Diskussion

3.1 In-situ-Reaktionen gespannter Photoprodukte

Als exemplarische UV-Photoreaktion, welche die in der Zielsetzung genannten Charakteristika aufweist, wurde die Isomerisierung von Isoxazolen **61** in Azirine **63** gewählt (Schema 3.1, für den Mechanismus siehe Abschnitt 1.2.1, Seite 15).^[84] Die Azirin-Photoprodukte sind aufgrund des gespannten Dreiringssystems synthetisch interessant; während der Bestrahlung entstehen allerdings irreversibel die wenig reaktiven Oxazole **65**. Im Rahmen meiner Diplomarbeit^[230] wurde bereits die Kinetik dieser Umlagerung in Gegenwart von Propionaldehyd als Triplettensensibilisator^[93] für den Fall $R^1 = R^2 = \text{Ph}$ untersucht (Abbildung 3.1).



Schema 3.1: Isoxazol/Azirin/Oxazol-Photoisomerisierung.

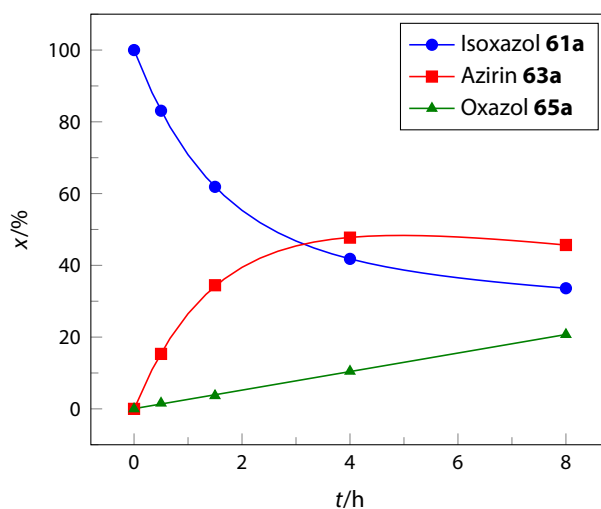


Abbildung 3.1: Kinetik der Isomerisierung aus Schema 3.1 mit $R^1 = R^2 = \text{Ph}$ (Stoffmengenanteile x als Funktion der Bestrahlungszeit t , Daten aus Diplomarbeit^[230]).

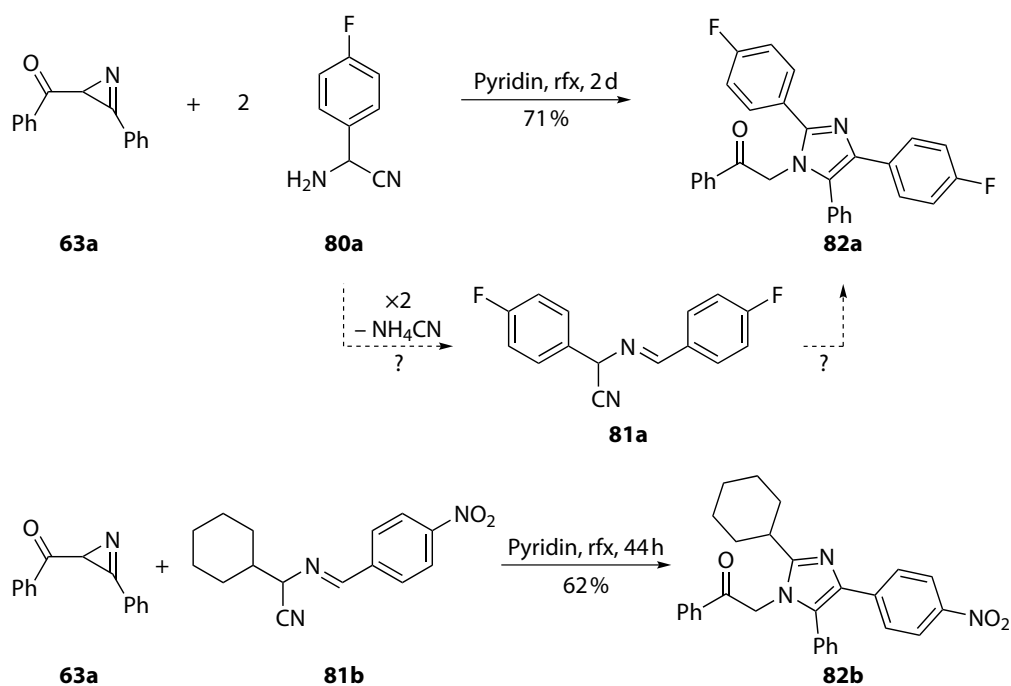
Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Für die gegebene Bestrahlungsgeometrie konnte somit eine maximale Ausbeute des Azirins **63a** von etwa 50 % erreicht werden, da bei langen Bestrahlungszeiten lediglich eine unerwünschte weitere Isomerisierung in das Oxazol **65a** stattfand.

3.1.1 Imidazolsynthese

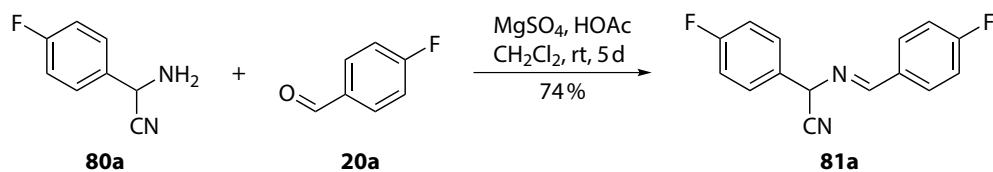
3.1.1.1 Vorversuche

Während der Diplomarbeit konnte bereits das Imidazol **82a** aus dem Azirin **63a** und dem α -Aminonitril **80a** durch Kochen in Pyridin synthetisiert werden (Schema 3.2). Die Struktur des Produkts **82a** wurde u. a. über 1D- und 2D-NMR abgeleitet, wobei insbesondere ein INADEQUATE-Kontakt zwischen den beiden benachbarten quartären Kohlenstoffatomen des Imidazolrings beobachtet wurde. Darüber hinaus konnte die Struktur mittels einer Kristallstrukturbestimmung bestätigt werden. Die Bildung des Imidazols **82a** erfolgt möglicherweise über die intermediäre Bildung des α -(Alkylidenamino)nitrils **81a** durch Kondensation zweier Moleküle **80a** unter Abspaltung von Ammoniumcyanid bzw. Ammoniak und Blausäure. In entsprechender Weise konnte außerdem aus dem α -(Alkylidenamino)nitril **81b** das Imidazol **82b** erhalten werden.

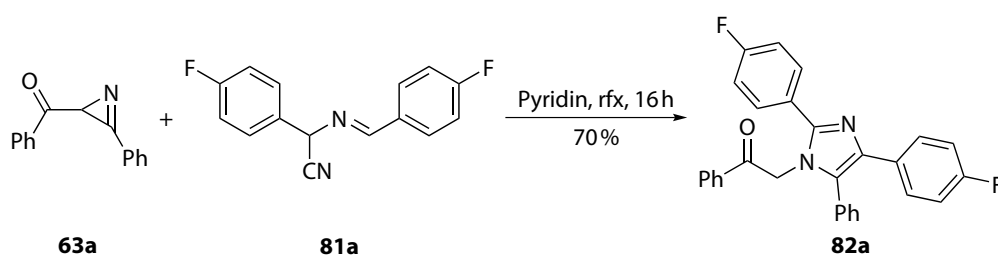


Schema 3.2: Initial entdeckte Imidazolsynthesen (aus der Diplomarbeit^[230]).

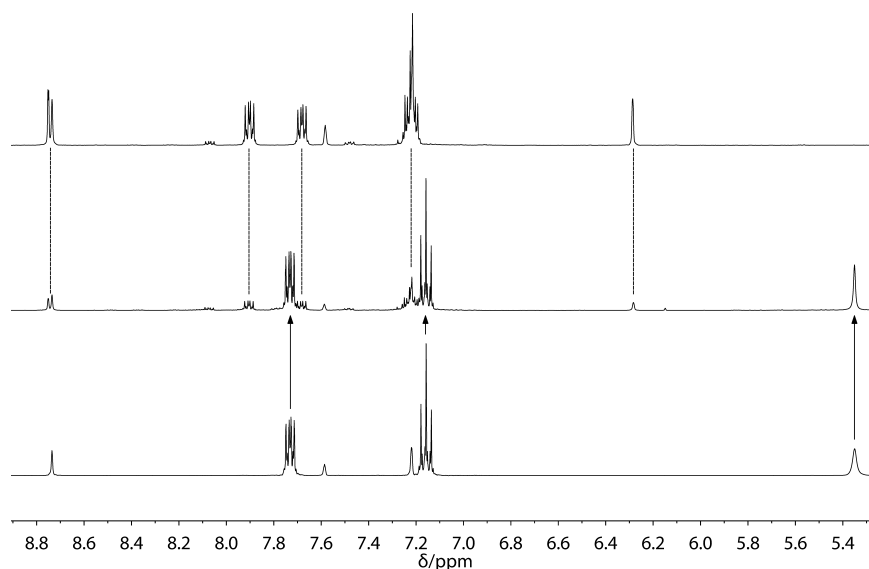
Zu Beginn der Doktorarbeit wurde zur Überprüfung der o. g. Vermutung einer intermediären α -(Alkylidenamino)nitrilbildung Verbindung **81a** durch Umsetzung des α -Aminonitrils **80a** mit dem korrespondierenden Aldehyd **20a** dargestellt (Schema 3.3).

Schema 3.3: Synthese eines α -(Alkylidenamino)nitrils.

Durch Umsetzung der präformierten Verbindung **81a** mit dem Azirin **63a** unter analogen Bedingungen konnte tatsächlich das Imidazol **82a** in einer vergleichbaren Ausbeute und kürzerer Reaktionsdauer erhalten werden (Schema 3.4).

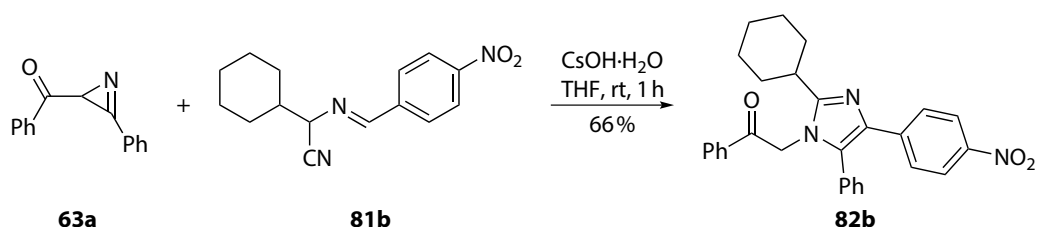
Schema 3.4: Imidazolsynthese mit α -(Alkylidenamino)- statt α -Aminonitril.

Ferner konnte beim Erhitzen des reinen α -Aminonitrils **80a** in Pyridin- d_5 nach einer Stunde über ^1H -NMR-Spektroskopie in der Tat zu ca. 14 % die Bildung des α -(Alkylidenamino)nitrils **81a** beobachtet werden (Abbildung 3.2). Diese Befunde stützen die oben aufgestellte Vermutung.

Abbildung 3.2: ^1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) des α -Aminonitrils **80a** (unten) sowie nach einer Stunde bei 105 °C (Mitte), zusätzlich eine Vergleichsprobe des α -(Alkylidenamino)nitrils **81a** (oben).

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Folglich sollte nun eine Imidazolsynthese entwickelt werden, bei der eine Photogenerierung von Azirinen in situ mit einer Kondensation mit α -(Alkylidenamino)nitrilen als schneller Folgereaktion kombiniert wird. Neben der reinen Verringerung des präparativen und zeitlichen Aufwands sollte dadurch insbesondere die ausbeutemindernde Oxazolbildung umgangen werden. Da das Erhitzen unter Rückfluss jedoch mit der Idee einer In-situ-Reaktion im Photoreaktor nur schwer kombinierbar war und die Reaktionszeiten zudem zu lang waren, wurde nach alternativen, schnellen Umsetzungsmethoden bei Raumtemperatur gesucht. Es zeigte sich, dass das Imidazol **82b** aus den Edukten **63a** und **81b** in THF als Lösungsmittel mit Hilfe von CsOH·H₂O, KO^tBu oder DBU als Base ohne Erhitzen erhalten werden konnte (Schema 3.5). Die schwächeren Basen Cs₂CO₃, BaO, DIPEA und TMG waren hingegen ineffektiv. Durch die Verwendung des CsOH·H₂O konnte die Reaktionszeit verkürzt werden, was für eine In-situ-Umsetzung des Azirins wichtig ist, da die Oxazolbildung nur durch eine ausreichend schnelle Abfangreaktion unterbunden werden kann.



Schema 3.5: Imidazolsynthese bei Raumtemperatur.

Die Synthese von Imidazolen aus Azirinen scheint dabei auf solche α -(Alkylidenamino)nitrile beschränkt zu sein, die auf der Iminseite einen elektronenziehenden Substituenten besitzen. So konnte für die Verbindungen **81c–h** (Abbildung 3.3) weder mittels Erhitzen in Pyridin noch bei Raumtemperatur in THF unter Nutzung der sieben oben genutzten Basen (CsOH·H₂O, KO^tBu, DBU, Cs₂CO₃, BaO, DIPEA, TMG) oder mittels KHMDS in THF bei –78 °C eine Umsetzung mit dem Azirin **63a** per HPLC/ESI-MS detektiert werden.

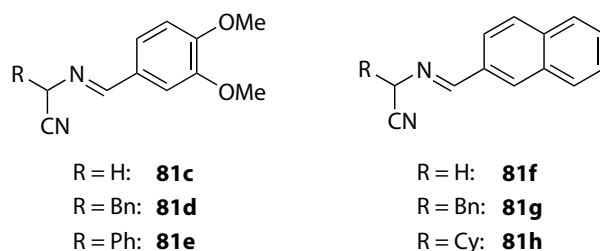
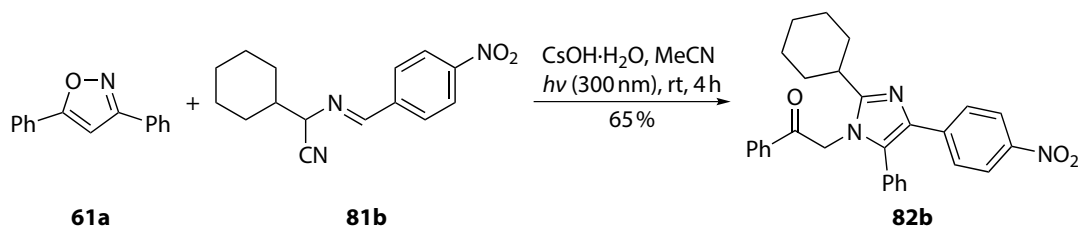


Abbildung 3.3: α -(Alkylidenamino)nitrile mit elektronendonorsubstituiertem bzw. elektronisch neutralem Iminrest.

In der Tat konnte nun unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung das Isoxazol **61a**, welches das Edukt für das Azirin **63a** darstellt, zusammen mit Verbindung **81b** zum Imidazol **82b** umgesetzt werden (Schema 3.6).

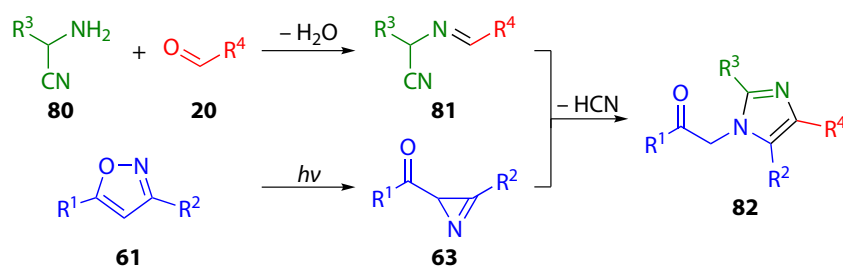


Schema 3.6: Imidazolsynthese mit photochemischer In-situ-Aziringenerierung.

In diesem Fall konnte somit die ausbeutelimittierende Oxazolbildung verhindert und die aufwändige chromatographische Trennung der Isoxazol/Azirin/Oxazol-Mischung umgangen werden. Das deprotonierte α -(Alkylidenamino)nitril scheint die photochemische Isomerisierung nicht zu behindern. Bei diesem Verfahren wurde als Lösungsmittel Acetonitril statt THF gewählt, da letzteres höhere Ausbeuten lieferte und keine Peroxide (unter UV-Bestrahlung und ggf. vorhandenen Spuren von Sauerstoff) bilden konnte. Der Zusatz von Benzophenon als Triplettensensibilisator zur Reaktionsmischung hatte keinen ausbeutesteigernden Effekt.

3.1.1.2 Eintopfverfahren

Abschließend wurde nun die Entwicklung eines Eintopfverfahren geplant, bei dem aus den drei Komponenten^[231,232] α -Aminonitril **80**, Aldehyd **20** und Isoxazol **61** die entsprechenden Imidazole **82** erhalten werden sollten (Schema 3.7). Durch eine Amin-Aldehyd-Kondensation sollte das jeweilige α -(Alkylidenamino)nitril **81** dargestellt werden, das nach Deprotonierung mittels einer Base mit dem photochemisch in situ erzeugten Azirin **63** reagiert.



Schema 3.7: Geplante Eintopf-Dreikomponenten-Imidazolsynthese.

Anfangs wurde versucht, die Iminbildung durch Rühren der Lösung in Gegenwart von aktiviertem Molekularsieb und katalytischen Mengen Essigsäure herbeizuführen. Obwohl eine Reaktionsverfolgung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (an einer kleinen eingedampften und wieder in CDCl₃ gelösten Probe) eine nahezu vollständige Iminbildung vortäuschte, blieb die erwartete nachfolgende Imidazolbildung bei Bestrahlung unter Basenzusatz aus. Folglich wurde die Iminbildung in Acetonitril-*d*₃ als Lösungsmittel durchgeführt; hier zeigte sich, dass die Kondensation nicht durch Rühren bei Raumtemperatur, sondern erst durch das azeotrope Entfernen des Acetonitrils sowie

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Wassers bei 40 °C am Rotationsverdampfer eintrat. Folglich wurde die Prozedur dahingehend geändert, dass zuerst die Isoxazol- α -Aminonitril-Aldehyd-Mischung zweimal in Acetonitril gelöst, mit einer katalytischen Menge Essigsäure versetzt und das Lösungsmittel im Vakuum bei 40 °C entfernt wurde. Der Rückstand wurde wiederum in Acetonitril gelöst, mit einer Base versetzt und bestrahlt. Als Base wurde das einfacher zu handhabende Kalium-*tert*-butoxid an Stelle des stark hygroskopischen und teuren Cäsiumhydroxid-Monohydrats gewählt. Mit dieser Prozedur wurde im Folgenden die Bandbreite der Reaktion erforscht (Tabelle 3.1). Insgesamt wurden 17 verschiedene Imidazole in Ausbeuten bis zu 88 % dargestellt.

Hier haben sich *p*-Nitro- und *p*-Cyanophenylgruppen als elektronenziehende Aldehydschubstituenten R⁴ bewährt. Daneben konnten auch *p*-Fluor- und *p*-Trifluormethylphenyl sowie Pyridin-4-yl als Reste genutzt werden. Als α -Aminonitrile konnten sowohl solche mit aliphatischem wie auch aromatischem Rest R³ genutzt werden. Eine Bildung von Imidazol-Regioisomerenmischungen (R³/R⁴) ist basierend auf den HPLC/ESI-MS-Untersuchungen der Reaktionsrohnmischungen unwahrscheinlich. Die Struktur des jeweiligen Imidazols wurde insbesondere mittels NMR aus den NOESY-Kontakten sowie z. T. aus den HMBC-Kontakten von H-Atomen des Restes R³ auf das charakteristisch tieffeldverschobene C-Atom 2 des Imidazolrings abgeleitet. Es wurde in nahezu allen Fällen das gleiche Substitutionsmuster vorgefunden; lediglich bei Eintrag 12 wurde im Imidazol eine invertierte Regiochemie beobachtet. Dies konnte letztendlich durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 3.4). Möglicherweise ist die invertierte Regioselektivität auf die gemischte elektronische Natur (-I/+M) des *p*-Fluor-Substituenten am Phenylrest der Aldehydkomponente zurückzuführen, da in allen anderen Fällen Substituenten mit -I- bzw. -I/-M-Effekt vorliegen.



Abbildung 3.4: Molekülstruktur von **821** im Festkörper bei 173 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, F: grün, N: blau, O: rot).

Tabelle 3.1: Eintopf-Dreikomponenten-Imidazolsynthese.

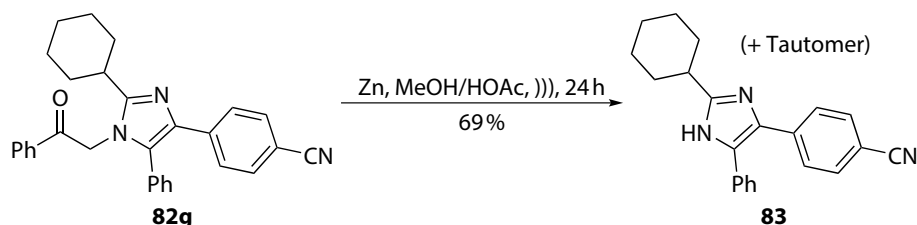
Eintrag	Isoxazol	R ¹	R ²	80a-e	20a-e	α -Aminonitril	R ³	Aldehyd	R ⁴	Imidazol	Ausbeute ^{a,b}
1	61a	Ph	Ph	80a	80a	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F	20a	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F	82a	40 %	
2	61a	Ph	Ph	80a	80a	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F	20b	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -NO ₂	82c	83 %	
3	61a	Ph	Ph	80a	80a	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F	20c	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CN	82d	70 %	
4	61a	Ph	Ph	80a	80a	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F	20d	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CF ₃	82e	38 %	
5	61a	Ph	Ph	80b ^c	80b ^c	Me	20c	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CN	82f	32 %	
6	61a	Ph	Ph	80c	80c	Cy	20b	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -NO ₂	82b	82 %	
7	61a	Ph	Ph	80c	80c	Cy	20c	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CN	82g	88 %	
8	61a	Ph	Ph	80c	80c	Cy	20d	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CF ₃	82h	55 %	
9	61a	Ph	Ph	80d	80d	Ph	20b	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -NO ₂	82i	85 %	
10	61a	Ph	Ph	80d	80d	Ph	20c	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CN	82j	66 %	
11	61a	Ph	Ph	80d	80d	Ph	20e	4-Pyridyl	82k	56 %	
12	61a	Ph	Ph	80e	80e	Bn	20a	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F	82l ^d	56 %	
13	61a	Ph	Ph	80e	80e	Bn	20c	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CN	82m	56 %	
14	61b	Ph	Me	80a	80a	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F	20b	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -NO ₂	82n	24 %	
15	61b	Ph	Me	80c	80c	Cy	20c	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CN	82o	68 %	
16	61c	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F	<i>p</i> -C ₆ H ₄ - <i>i</i> Pr	80c	80c	Cy	20c	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CN	82p	50 %	
17	61c	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F	<i>p</i> -C ₆ H ₄ - <i>i</i> Pr	80d	80d	Ph	20b	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -NO ₂	82q	50 %	

^a Isolierte Ausbeuten nach Chromatographie.^b Reaktionsbedingungen: Isoxazol (1.0 eq), α -Aminonitril (2.0 eq), Aldehyd (1.5 eq), Kalium-*tert*-butoxid (5.0 eq).^c Als Hydrochlorid; Zugabe von DIPEA statt Essigsäure im Kondensationsschritt.^d Invertierte Regiochemie im Imidazol (R³/R⁴ vertauscht).

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

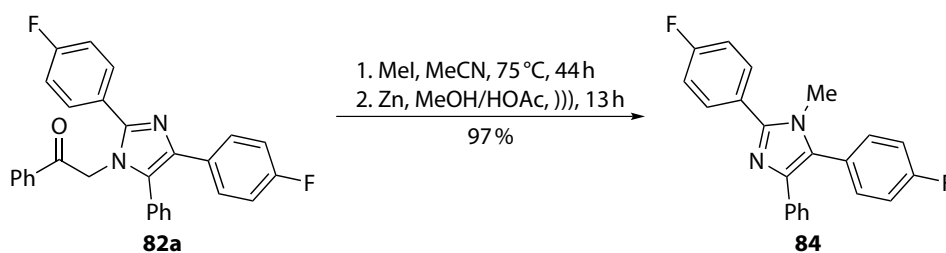
3.1.1.3 Dephenacylierungen

Es konnte zudem gezeigt werden, dass unter reduzierenden Bedingungen eine Dephenacylierung durchgeführt werden kann, falls die Anwesenheit des N-Substituenten nicht erwünscht ist (Schema 3.8). Hierzu wurde eine Methode von Tang und Mitarbeitern adaptiert.^[233]



Schema 3.8: Dephenacylierung.

Die Reduktion konnte besonders effektiv an einem durch vorhergehende N-Alkylierung erhaltenen Imidazoliumsalz durchgeführt werden (Schema 3.9). Dieses Verfahren beruht auf Arbeiten von Chivikas sowie Collman und Mitarbeitern;^[234,235] es ermöglicht somit eine Transposition des N-Substituenten. In beiden Fällen diente der Ultraschall (neben einer geringfügigen Erwärmung der Reaktionsmischung) vermutlich dazu, stets eine frische, vom Zinkacetat-Nebenprodukt gesäuberte Zink-Metalloberfläche zur Verfügung zu stellen.

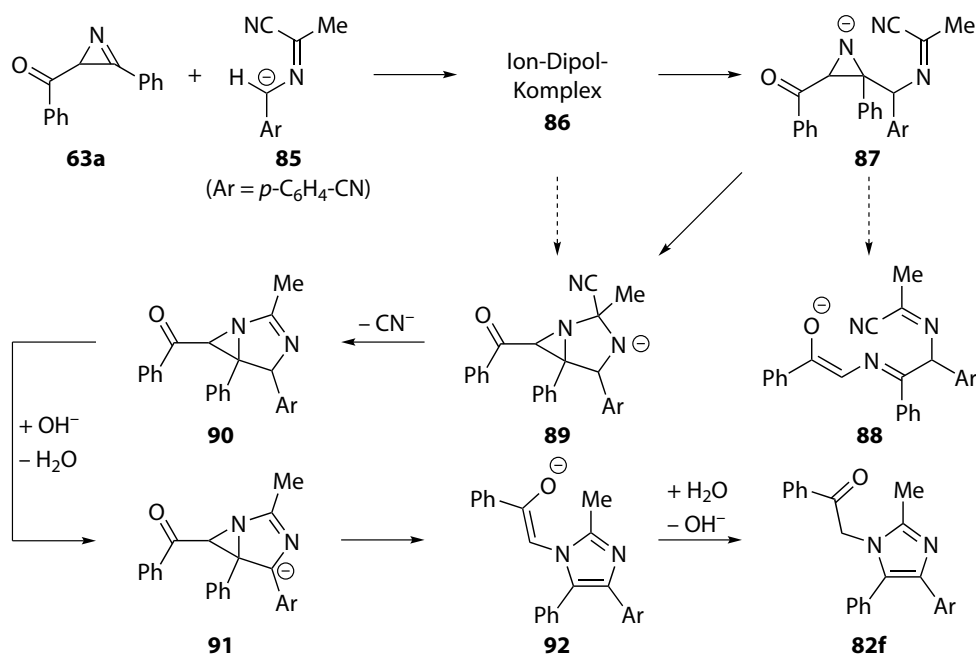


Schema 3.9: Methylierung und Dephenacylierung.

3.1.1.4 Mechanismus

Der Mechanismus sollte nun beispielhaft an Eintrag 5 aus Tabelle 3.1 theoretisch untersucht werden. Diese Reaktion wurde gewählt, da bei der Bildung des Imidazols **82f** der kleine und konformationell unproblematische Methylrest als Teil der α -Aminonitrilkomponente Verwendung fand. Eine Arbeitshypothese ging von einer Reaktion des in situ gebildeten Azirins **63a** mit dem deprotonierten α -(Alkylidenamino)nitril **85** aus (Schema 3.10). Als Base wurde hier vereinfachend OH^- (wie in $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) statt $t\text{BuO}^-$ (wie in $\text{KO}t\text{Bu}$) angenommen.

Initial findet die Bildung eines lockeren Ion-Dipol-Komplexes **86** statt. Hier könnte eine nukleophile Addition an die C=N-Doppelbindung zum Aziridinid **87** führen. Eine konrotatorische elektrozyclische Ringöffnung (mit vier Elektronen) ergäbe dann das Anion **88**. Alternativ würde eine erneute nukleophile Addition den Bicyclus **89** bilden, der ebenfalls durch eine direkte



Schema 3.10: Plausibler Mechanismus der Imidazolbildung.

Cycloaddition aus dem Ion-Dipol-Komplex **86** hervorgehen könnte. Verbindung **89** würde nach Eliminierung eines Cyanidions das Amidin **90** bilden. Erneute Deprotonierung, unterstützt durch den elektronenziehenden Arylrest, ergäbe das Azaallylanion **91**. Eine C–C-Fragmentierung unter Spaltung des ehemaligen Azirinringes würde im Enolat **92** resultieren, aus dem spätestens bei der Aufarbeitung das finale Imidazol **82f** gebildet wird.

Der Reaktionsmechanismus wurde im Folgenden mittels DFT-Rechnungen untersucht. Es wurde das moderne, von Goerigk und Grimme empfohlene^[189] PW6B95-Hybridfunktional in Kombination mit der D3BJ-Dispersionskorrektur und der RIJCOSX-Näherung genutzt. Da Anionen im Mechanismus auftreten, wurde der kostengünstige minimalaugmentierte ma-def2-SVP-Basissatz gewählt. Solvatationseffekte durch Acetonitril wurden über COSMO berücksichtigt.

Initial wurden über eine semiempirische Konformerensuche mittels der AM1-Methode und anschließende DFT-Reoptimierung insgesamt 299 Konformere für die acht theoretisch möglichen Diastereomere der Struktur **87** gefunden. Für alle diese Moleküle wurde jeweils ein relaxierter Hyperflächenscan unter Streckung der im nukleophilen Additionsschritt gebildeten C–C-Bindung durchgeführt, um geeignete Startgeometrien für eine nachfolgende Übergangsoptimierung zu erhalten (Abbildung 3.5). Schließlich wurde der niedrigste Übergangszustand als der zum in der Abbildung rot markierten Weg gehörige identifiziert.

Die durch das Molekül **87** mit dem niedrigstliegenden Übergangszustand **TS^{86/87}** vorgegebene (Dia-)Stereochemie wurde für alle weiteren Berechnungen genutzt, was im Nachhinein durch das Aussehen des Energieprofils gerechtfertigt wird. Alle anderen Strukturen wurden über analoge Konformerensuchen und Reoptimierungen (Minima) bzw. relaxierte Hyperflächenscans und

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

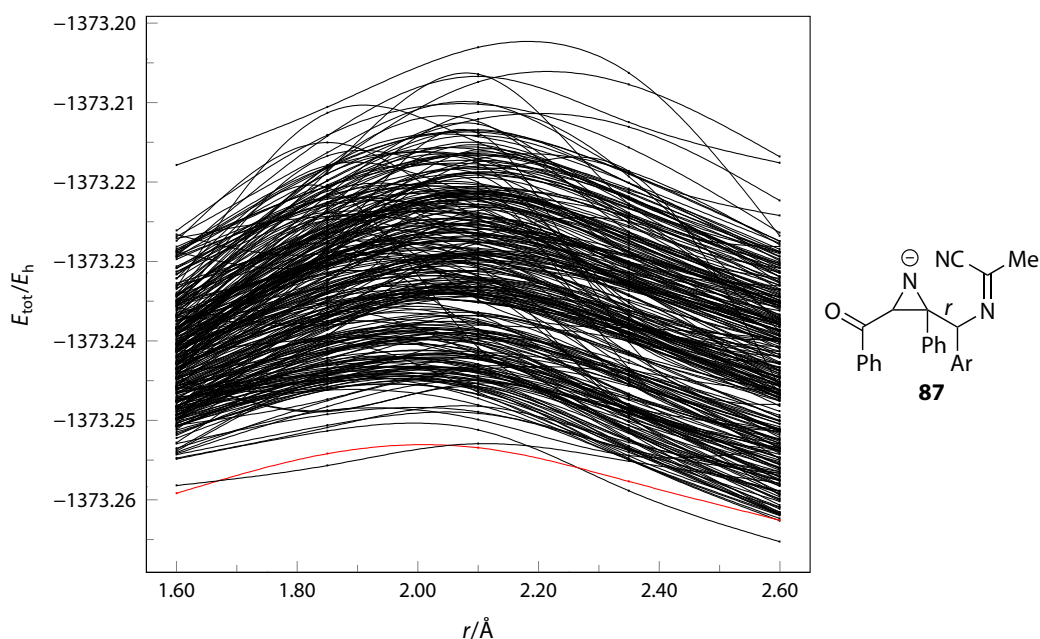


Abbildung 3.5: Relaxierte Hyperflächenscans für alle Diastereoisomere von **87** unter Streckung der C–C-Bindung (Linien aus Spline-Interpolation der Klarheit halber hinzugefügt, E_{tot} beinhaltet OH^- -Energie, RIJCOSX-PW6B95-D3BJ/ma-def2-SVP/COSMO). Der energetisch niedrigste Pfad ist rot markiert.

Reoptimierungen (Übergangszustände) identifiziert. Der BSSE der Bildung des Komplexes **86** wurde mittels einer *counterpoise*-Korrektur auf $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt. Der BSSE für alle anderen Schritte sollte wesentlich niedriger sein und wurde daher vernachlässigt. Die oben gezeigte Möglichkeit der Bildung des bicyclischen Systems **89** wurde ursprünglich gar nicht in Betracht gezogen, sondern erst dadurch entdeckt, dass einige der semiempirisch erzeugten Konformere von **87** im Rahmen der DFT-Reoptimierungen zu energetisch günstigen Strukturen des Typs **89** kollabierten. Es ergab sich somit das folgende Energieprofil (Abbildung 3.6) mit den zugehörigen Übergangszuständen (Abbildung 3.7).¹⁷ Die electrocyclische Ringöffnung des Additionsprodukts **87** zu Verbindung **88** ist somit energetisch gegenüber dem Ringschluss zu Struktur **89** deutlich benachteiligt. Die nach der Bildung des Bicyclus **89** erfolgende Cyanidabspaltung, Deprotonierung und C–C-Spaltung erfolgt all-exergonisch, bis schließlich bei der Aufarbeitung durch Protonierung das Imidazol **82f** gebildet wird.

Um die Umwandlung von **86** in **89** genauer zu beleuchten, wurde basierend auf 107 Einzelstrukturen ein zweidimensionaler Potentialhyperflächenscan unter Variation der Längen der sich neu bildenden C–C- und C–N-Bindungen durchgeführt (Abbildung 3.8).

¹⁷Bei den Minima **86** und **88** mussten die Integrationsgrideinstellungen erhöht werden, um kleine imaginäre Frequenzen zu eliminieren. Bei Struktur **90** verblieb eine kleine imaginäre Frequenz ($i\tilde{\nu} = -7.24 \text{ cm}^{-1}$) – wahrscheinlich aufgrund des numerischen Rauschens bei der numerischen Berechnung der Hesse-Matrix – trotz mehrfacher Reoptimierungen und erhöhter Integrationsgrideinstellungen.

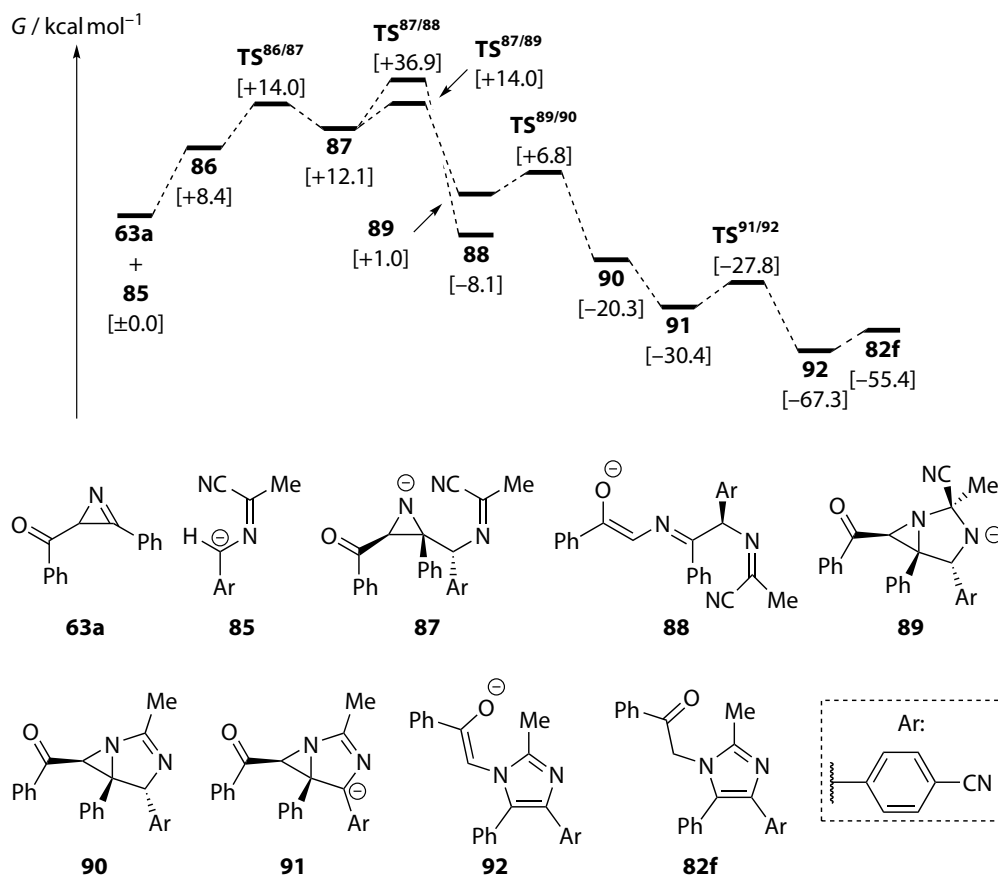


Abbildung 3.6: Energieprofil des postulierten Mechanismus zur Imidazolbildung (RIJCOSX-PW6B95-D3BJ/ma-def2-SVP/COSMO).

Es zeigt sich, dass aus dem endergonischen, sehr lockeren Ion-Dipol-Komplex **86** unter Verkürzung der C–C-Bindung über $\text{TS}^{86/87}$ das Additionsprodukt **87** gebildet wird. In diesem Schritt verringert sich die C–N-Bindungslänge vergleichsweise wenig. Im folgenden Cyclisierungsschritt wird dann unter Verkürzung der C–N-Bindung und bei nahezu konstanter C–C-Bindungslänge der Bicyclus **89** gebildet. Die Gibbs-Aktivierungsenergie für den zweiten Schritt ist mit unter 2 kcal mol^{-1} sehr klein, was sich auch in der betragsmäßig vergleichsweise kleinen imaginären Frequenz widerspiegelt. Die Schwingung entlang der Reaktionskoordinate erfolgt hier also auf einem relativ flachen Potentialhügel. Somit ist die untersuchte Reaktion zwar formal noch als separate nukleophile Addition mit nachfolgendem Ringschluss zu klassifizieren, jedoch befindet sie sich schon nahe der Grenze zu einer stark asynchronen Cycloaddition. Dies ist auch daran erkennbar, dass im HOMO von $\text{TS}^{86/87}$ bereits signifikante »sekundäre Orbitalwechselwirkungen« an der Stelle auftreten, an der sich später die C–N-Bindung ausbildet (Abbildung 3.9). Eine NBO-Analyse ergibt zudem eine störungstheoretische Energiekorrektur zweiter Ordnung $E^{(2)}$ von $18.71 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Wechselwirkung des Dreiring- n_{N} -Orbitals (Besetzungszahl = 1.490) mit dem $\pi_{\text{C=N}}^*$ -Orbital (Besetzungszahl = 0.379).

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

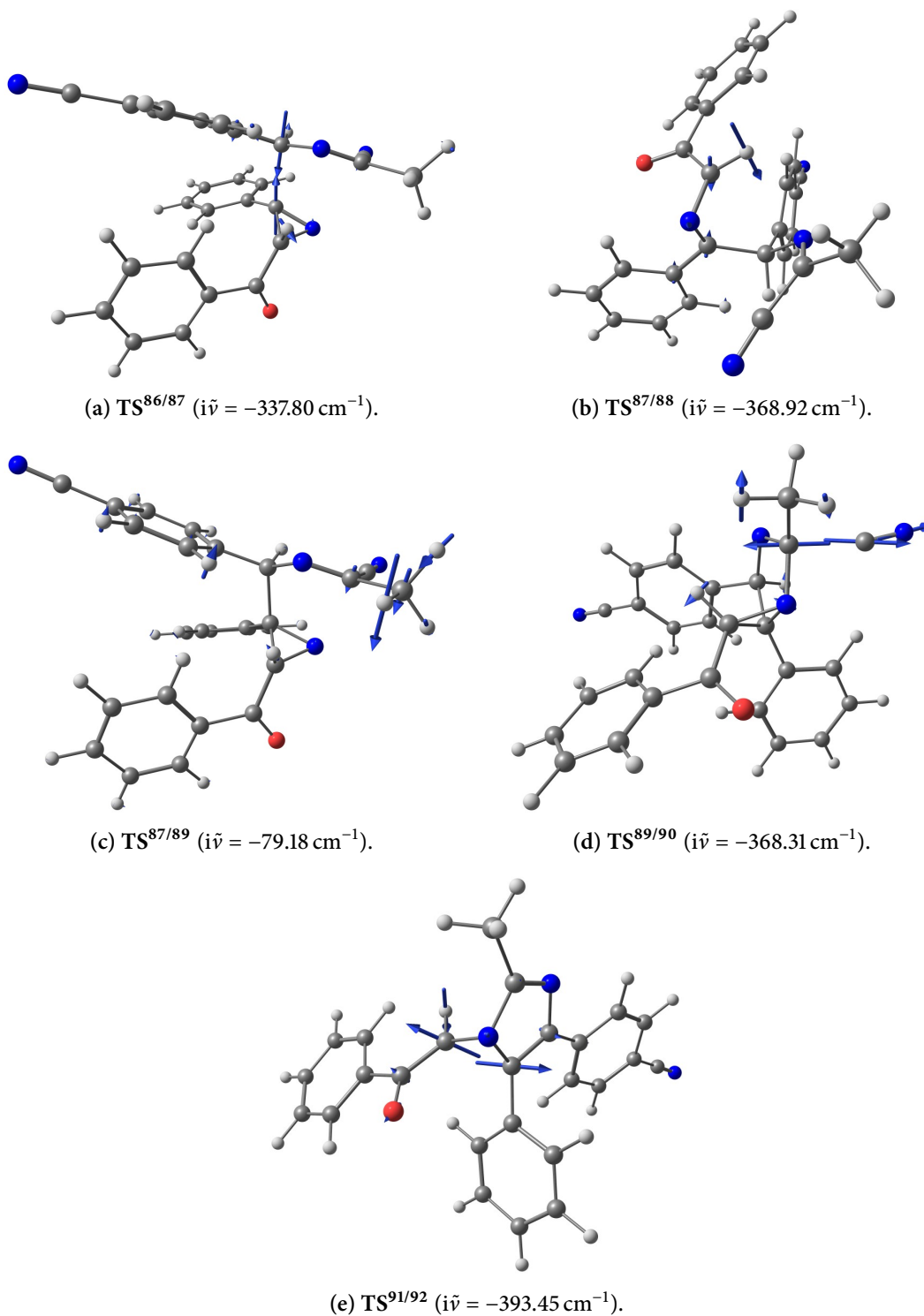


Abbildung 3.7: Schwingungen der Übergangszustände entlang der jeweiligen Reaktionskoordinate (skalierte wichtigste Vektoren, RIJCOSX-PW6B95-D3BJ/ma-def2-SVP/COSMO).

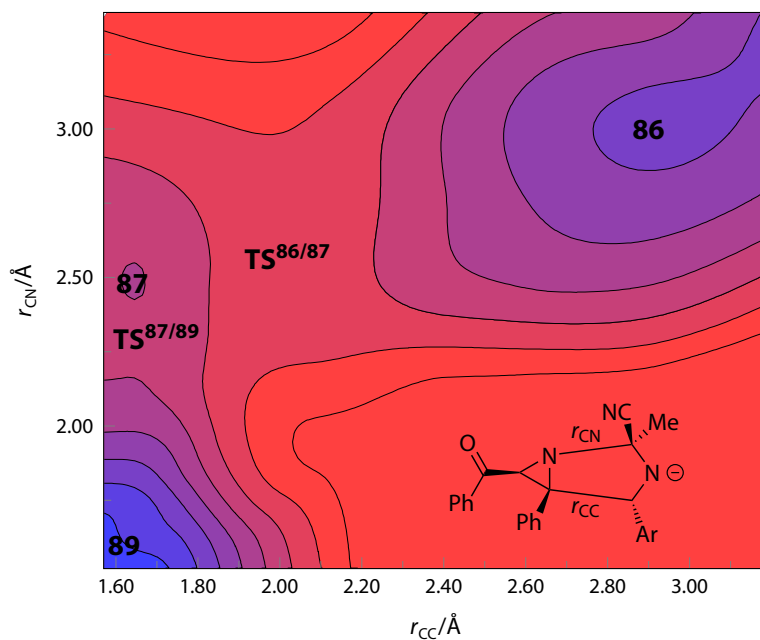


Abbildung 3.8: Potentialhyperfläche des Additions-Ringschluss-Schrittes (Konturdiagramm; rot und blau repräsentieren jeweils Bereiche mit hoher bzw. niedriger totaler Energie; RIJCOSX-PW6B95-D3BJ/ma-def2-SVP/COSMO).

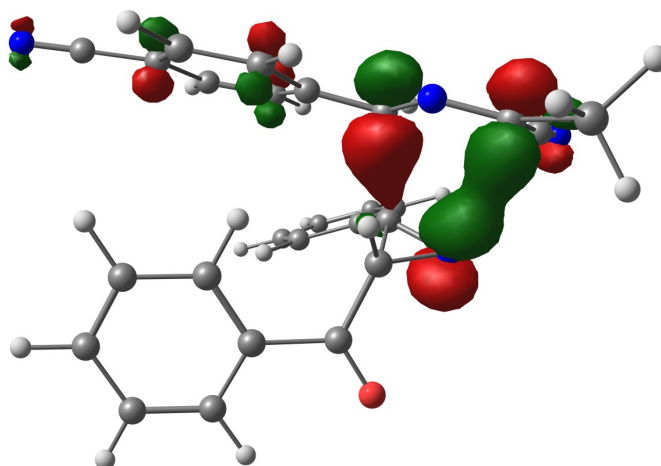


Abbildung 3.9: Konturdarstellung des HOMO von $TS^{86/87}$ (Isowert = 0.06, RIJCOSX-PW6B95-D3BJ/ma-def2-SVP/COSMO).

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Es handelt sich bei diesem zweiten Schritt formal um eine nach den Baldwin-Regeln^[236,237] benachteiligte 5-*endo-trig*-Cyclisierung. Dass dieser Reaktionstyp dennoch erlaubt ist, wurde jedoch bereits bei den Synthesen anderer N-Heterocyclen beobachtet.^[238] Gemäß Alabugin *et al.*^[239] kann eine solche Cyclisierung auch als abgebrochene [2,3]-sigmatrope Umlagerung interpretiert werden. Als hypothetisches Umlagerungsprodukt ergäbe sich ein Carbanion, welches deutlich energiereicher als die Anionen **87** oder **89** mit jeweils negativer Formalladung an den N-Atomen sein sollte. Der Bicyclus **89** ist gemäß den Berechnungen trotz der zusätzlichen Ringspannung sogar energieärmer als Aziridinid **87**. Ein Hauptgrund dürfte dabei eine Hyperkonjugation sein, bei der ein n_{N} -Orbital mit dem $\sigma_{\text{C-CN}}^*$ -Orbital wechselwirkt (Abbildung 3.10). Die NBO-Energiekorrektur $E^{(2)}$ ergibt sich hier zu $13.25 \text{ kcal mol}^{-1}$. Diese Verschiebung von Elektronendichte kündigt schon die darauf folgende Eliminierung von Cyanid zu Struktur **90** an.

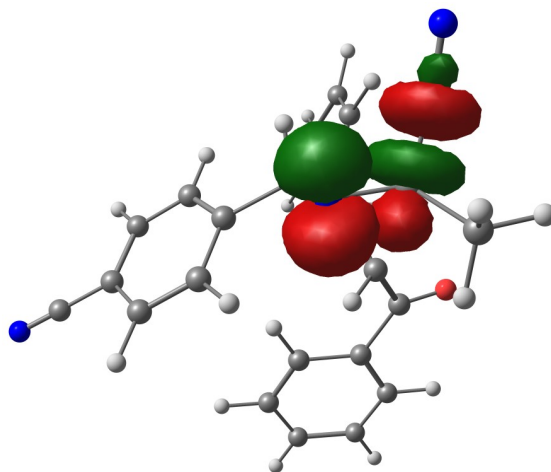


Abbildung 3.10: Konturdarstellungen der n_{N} - und $\sigma_{\text{C-CN}}^*$ -NBOs (Isowert = 0.08) des Anions **89** (RIJCOSX-PW6B95-D3BJ/ma-def2-SVP/COSMO).

Für aus Azirinen gebildete 1,3-Diazabicyclo[3.1.0]hexane (wie **89**) gibt es zudem Literaturpräzedenz; die Systeme **93–96** konnten durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit Azomethinylden erhalten werden (Abbildung 3.11).^[240–242]

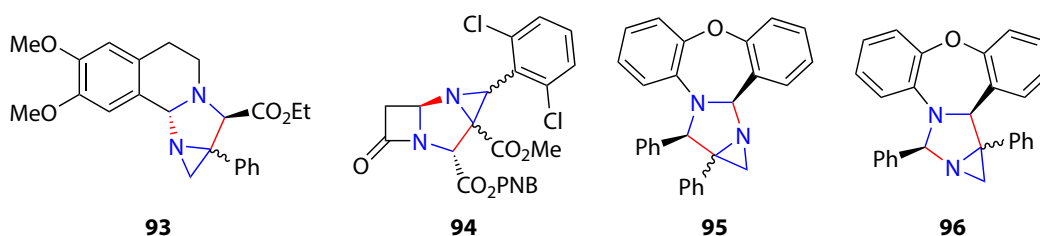
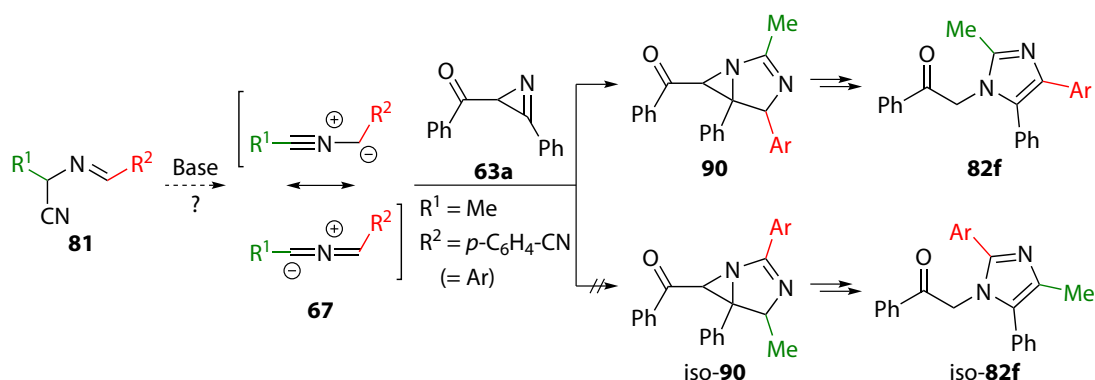


Abbildung 3.11: 1,3-Diazabicyclo[3.1.0]hexansysteme, welche durch eine Huisgen-Cycloaddition (neu gebildete Bindungen rot) von Azirinen und Azomethinylden (Strukturfragmente jeweils blau) dargestellt wurden (aus Lit.^[240–242]).

Zu den Azomethinylden ähnliche 1,3-Dipole sind die Nitrilylide **67** mit Propargyl-Allenyl- statt Allyl-Grenzstrukturen. Es wäre zumindest hypothetisch denkbar, dass in einer stark basischen Reaktionsmischung aus einem α -(Alkylidenamino)nitril **81** ein solches Nitrilylid **67** durch α -Eliminierung von HCN gebildet wird (Schema 3.11).



Schema 3.11: Hypothetische Cycloaddition eines Nitrilylids und eines Azirins.

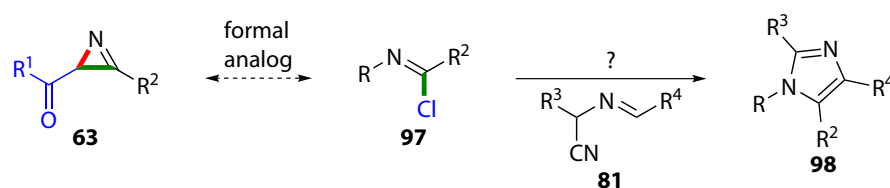
Für den hier betrachteten Fall (Tabelle 3.1, Eintrag 5) könnte das korrespondierende Nitrilylid direkt mit dem Azirin **63a** über eine 1,3-dipolare Cycloaddition das bereits genannte 1,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en-System **90** bilden, welches dann wie oben gezeigt weiter zum finalen Imidazol **82f** reagiert. Nitrilylide gehören nach Sustman zu den Typ-I-Dipolen, d. h. sie besitzen ein hochliegendes HOMO, welches als bestimmende Grenzorbitalwechselwirkung mit dem tiefliegenden LUMO des Dipolarophils interagiert. Die größten Orbitalkoeffizienten treten dabei am Ylid-C (HOMO des Dipols) bzw. Imin-C (LUMO des Dipolarophils) auf. Gemäß der Klopman-Salem-Gleichung^[243,244] sollte daher in der Tat ein Bicyclus der Struktur **90** und nicht der Struktur **iso-90** gebildet werden. Dies entspricht der beobachteten Regioselektivität (Bildung von **82f** statt **iso-82f**), allerdings kann dieser Weg hier mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden: Zur Bildung des aus dem deprotonierten α -(Alkylidenamino)nitril **85** durch Cyanidabspaltung hervorgehenden Nitrilylids (relative Gibbs-Energie: $+25.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) wäre eine hohe Gibbs-Aktivierungsenergie von $+39.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ nötig. Folglich sollte dieser Reaktionspfad bei Raumtemperatur nicht zugänglich sein. Hypothetisch wäre natürlich denkbar, dass bei dem Eintopfverfahren eine photolytische Bindungsspaltung des α -(Alkylidenamino)nitrilanions auftritt. Da die Reaktion mit dem präformierten Azirin jedoch bereits im Dunkeln erfolgreich verläuft, muss zumindest unter diesen Bedingungen wohl der in Abbildung 3.6 gezeigte Weg beschritten werden. Zusätzlich wäre es beim Eintopfverfahren auch denkbar, dass das aus dem Azirin durch Ringöffnung gebildete Nitriliumenolat (die Vorstufe zur Oxazolbildung) mit dem deprotonierten α -(Alkylidenamino)nitril reagiert. Allerdings ist auch dies unwahrscheinlich, da eine intermolekulare Addition gegenüber der intramolekularen Umlagerung zum Oxazol kinetisch benachteiligt sein sollte.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Zusammenfassend ist es also wahrscheinlich, dass bei der betrachteten Reaktion eine geschwindigkeitsbestimmende nukleophile Addition des deprotonierten α -(Alkylidenamino)nitrils an das Azirin stattfindet. Die nachfolgende Cyclisierung erfolgt mit so kleiner Barriere, dass die Reaktion fast eine Cycloaddition darstellt. Die nachfolgenden Schritte inklusive Cyanideliminierung und C–C-Bindungsspaltung erfolgen dann sehr schnell.

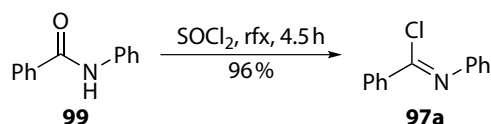
3.1.1.5 Imidoylchlorid

Im Kontext der neu entwickelten Imidazolsynthese entspricht ein Azirin **63** formal einem Imidoylchlorid **97** (Schema 3.12). Die Enolatabgangsgruppe $R^1C(O)CH^-$ wird dabei gedanklich durch einen Chlorsubstituenten ersetzt. Ferner wird bei der Imidazolbildung jeweils die C–C- bzw. C–Cl-Bindung zwischen dem Imin-C-Atom und der Abgangsgruppe gebrochen. Die im Azirin **63** vorhandene Bindung zwischen Abgangsgruppe und N-Atom (rot) ist im Imidoylchlorid **97** allerdings nicht vorhanden; somit verbleibt die Abgangsgruppe in letzterem Fall nicht im Molekül und es tritt ein zusätzlicher N-Substituent R auf. Es erschien also denkbar, dass ein Imidoylchlorid **97** mit einem (durch eine Base zu deprotonierenden) α -(Alkylidenamino)nitril **81** ein Imidazol **98** bilden könnte.

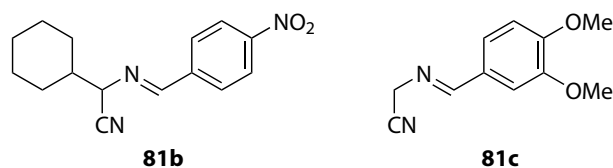


Schema 3.12: Hypothetischer Ersatz des Azirinbausteins durch ein Imidoylchlorid (blau: Abgangsgruppen, grün: bei der Imidazolbildung gebrochene Bindungen, rot: Bindung zwischen Imin-N-Atom und Abgangsgruppe).

Folglich wurde das Imidoylchlorid **97a** aus Benzanilid (**99**) durch Umsetzung mit Thionylchlorid^[245] dargestellt (Schema 3.13). Es wurde versucht, das so erhaltene Imidoylchlorid **97a** mit den α -(Alkylidenamino)nitrilen **81b** und **81c** (Abbildung 3.12) zur Reaktion zu bringen. Dazu wurden die bereits in der obigen Imidazolsynthese geeigneten Basen DBU, CS_2CO_3 und $KOtBu$ in den Lösungsmitteln Dichlormethan und THF eingesetzt. Per HPLC/ESI-MS-Reaktionskontrolle konnte jedoch in keinem der Ansätze die Bildung des gewünschten Imidazols detektiert werden. Ferner war die Umsetzung von **97a** mit **81b** unter Nutzung von KHMDs in DME unter Mikrowellenbestrahlung nicht erfolgreich. Daher wurde dieser Reaktionstyp nicht weiter verfolgt.

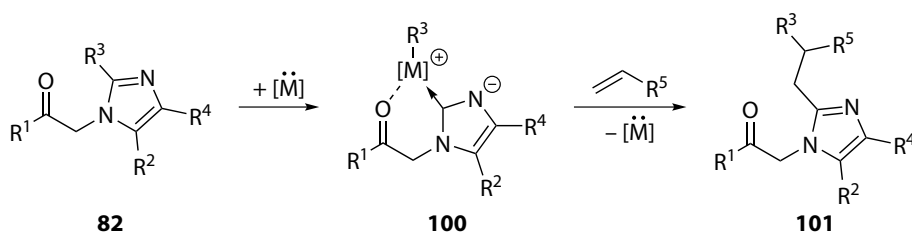


Schema 3.13: Synthese eines Imidoylchlorids.

Abbildung 3.12: Im Screening eingesetzte α -(Alkylidenamino)nitrile.

3.1.1.6 Imidazol- und Indolderivate

Aufgrund der zahlreichen wie oben beschrieben dargestellten Imidazol- und Indolderivate entstand die Idee, an solchen Verbindungen eine C–C-Bindungsaktivierung zu erproben. Es sollte versucht werden, eine oxidative Addition eines Metalls in die C²–C-Bindung des Imidazols **82** unter Bildung eines NHC-Komplexes **100** zu erreichen, wobei der N-Phenacylrest über das Carbonyl-O-Atom als chelatisierende Seitenkette dient (Schema 3.14). Nach Insertion eines Olefins könnte schließlich das Produkt **101** erhalten werden.



Schema 3.14: Hypothetische C–C-Aktivierung an einem N-Phenacylimidazol.

Testweise wurde folglich das Imidazol **82b** in Gegenwart der in Tabelle 3.2 genannten Metallkatalysatoren 16 Stunden in Toluol auf 110 °C erhitzt. Als elektronenarmes Michael-Akzeptor-System wurde zusätzlich Ethylacrylat zugegeben. Per HPLC/ESI-MS konnte jedoch in keinem Fall das erwünschte Insertionsprodukt detektiert werden. Möglicherweise ist eine Carbonylgruppe nicht ausreichend stark koordinierend, um eine NHC-Bildung zu ermöglichen.

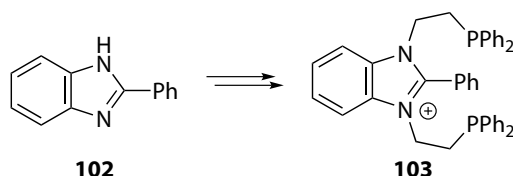
Tabelle 3.2: Verwendete Metallkatalysatoren.

Eintrag	Katalysator
1	[Rh(CO) ₂ Cl] ₂
2	[Rh(C ₂ H ₄) ₂ Cl] ₂
3	[Ir(coe) ₂ Cl] ₂
4	[Rh(cod)Cl] ₂
5	[Rh(cod) ₂]BF ₄
6	RhCl(PPh ₃) ₃

Um dies zu untersuchen, sollte als nächstes eine Phosphanyl- statt einer Carbonylgruppe als koordinierende Funktion in der Seitenkette getestet werden. Als Grundkörper wurde hier 2-Phenylbenzimidazol (**102**) ausgewählt, da ohne eine Blockierung der 4- und 5-Positionen des

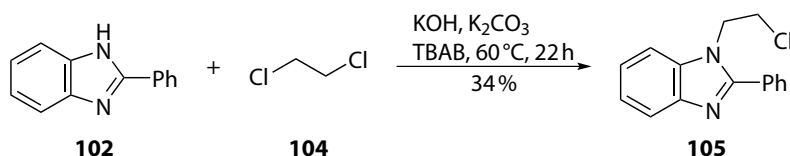
Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Imidazolrings eine alternative *remote*-NHC-Bildung unter Deprotonierung stattfinden könnte. Es wurde die Synthese einer Verbindung mit dem Kation **103** angestrebt, bei dem durch zwei chelatisierende P-Seitenketten eine NHC-Bildung unterstützt werden sollte (Schema 3.15).



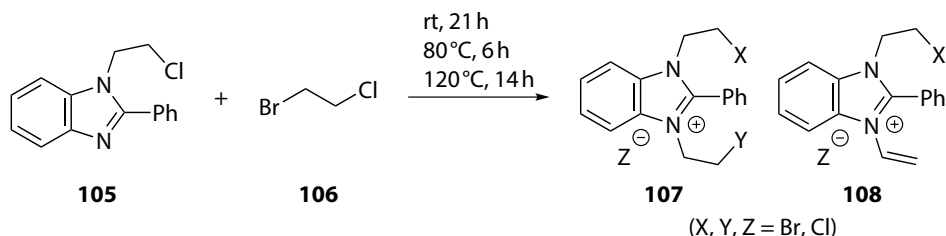
Schema 3.15: Geplantes Substrat zur C–C-Aktivierung mit zwei Phosphanylgruppen-tragenden, koordinierenden Seitenketten.

Es wurde zuerst unter Phasentransferkatalyse mittels 1,2-Dichlorethan (**104**) ein 2-Chlorethylrest unter Bildung der Verbindung **105** eingeführt (Schema 3.16). Eine Umsetzung des mit NaH deprotonierten Benzimidazols **102** in DMF mit 1,2-Dichlorethan oder 1-Brom-2-chlorethan war hingegen nicht erfolgreich.



Schema 3.16: Chlorethylierung des Benzimidazols **102** (Ausbeute nicht optimiert).

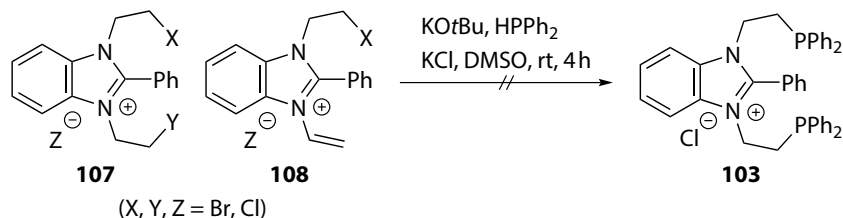
Zur Installation der zweiten Seitenkette wurde das Benzimidazol **105** mit dem elektrophileren 1-Brom-2-chlorethan (**106**) umgesetzt (Schema 3.17). Dabei trat jedoch gemäß HPLC/ESI-MS die Bildung eines komplexen Produktgemisches ein. Neben einem an sich nicht problematischen Finkelstein-Halogaustausch unter Bildung der Produkte **107** (mit Dibrom-, Brom-/Chlor- sowie Dichlorsubstitutionsmuster) kam es auch zur thermischen Eliminierung von Halogenwasserstoff unter Bildung der Vinyl-Nebenprodukte **108**.



Schema 3.17: Versuchte Chlorethylierung des Benzimidazols **105**.

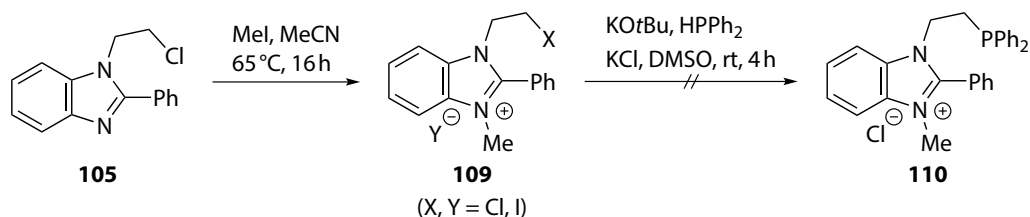
Nichtsdestoweniger wurde das Gemisch des Produkts **107** und Nebenprodukts **108** mit Kaliumdiphenylphosphanid umgesetzt (Schema 3.18). Es konnte jedoch nur ein komplexes Produktgemisch

erhalten werden, in dem gemäß HPLC/ESI-MS nur eine geringe Menge des gewünschten Produkts **103** enthalten war.



Schema 3.18: Versuchte Umsetzung des Ammoniumsalzgemisches **107/108** mit KPPH_2 .

Da die Einführung einer zweiten funktionalisierten Seitenkette nicht gelang, wurde die Synthese der Verbindung **110** mit immerhin einer koordinationsbefähigten P-Seitenkette angestrebt (Schema 3.19). Bei der Methylierung zum Salz **109** trat wieder die erwartete und unproblematische Gemischbildung auf, die nachfolgende Umsetzung mit KPPH_2 lieferte jedoch wieder nur eine komplexe Mischung ohne nennenswerte Produktmengen (gemäß HPLC/ESI-MS).



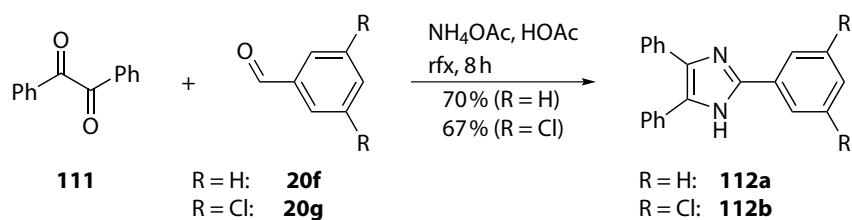
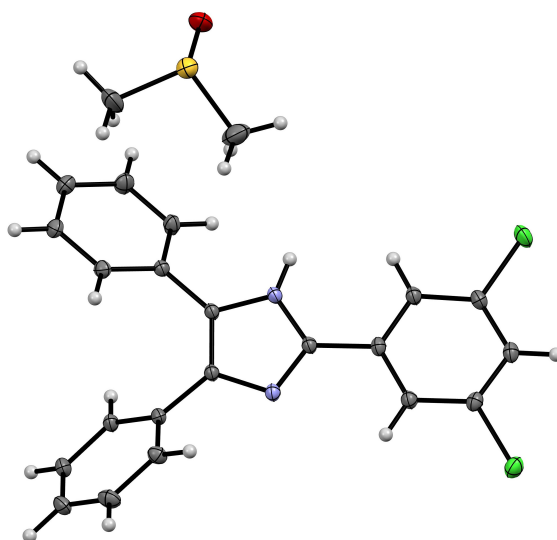
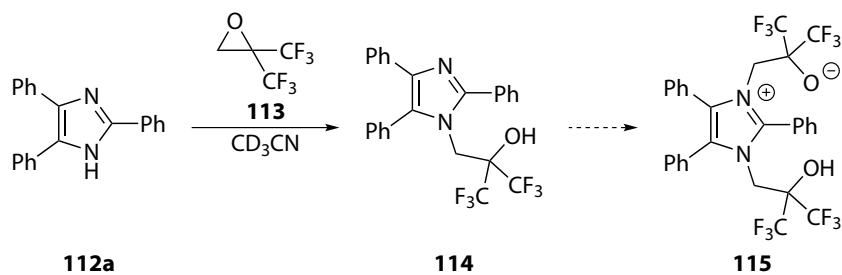
Schema 3.19: Methylierung von **105** und versuchte Umsetzung mit KPPH_2 .

Da die Synthese der Verbindung **110** auch fehlschlug, wurden Versuche zur Nutzung des von Arduengo und Mitarbeitern^[246] eingeführten 2-Hydroxy-2,2-bis(trifluormethyl)ethyl-Restes durchgeführt. Dieser Ligand mit durch den $-I$ -Effekt der CF_3 -Gruppen stark sauren Hydroxyfunktionen, bei dem die Chelatringbildung zusätzlich durch den Thorpe-Ingold-Effekt begünstigt wird, basiert auf Arbeiten von Martin und Mitarbeitern.^[247-250]

Ausgehend von Benzil (**111**) wurde durch Kondensation mit Ammoniumacetat und den Aldehyden **20f,g** Lophin (**112a**) bzw. dessen Dichlorderivat **112b** dargestellt (Schema 3.20). Die Struktur der Verbindung **112b** konnte über eine Kristallstrukturanalyse des DMSO-Solvats bestätigt werden (Abbildung 3.13).

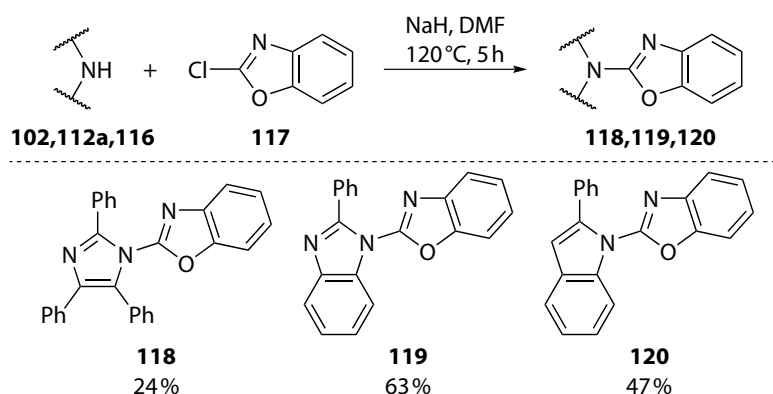
Es wurde versucht, das Lophin (**112a**) mit Hexafluorisobutylenoxid (»HFIBO«, **113**) zu Verbindungen des Typs **114** bzw. **115** umzusetzen (Schema 3.21). Beim Erhitzen der Reaktionslösung auf 80°C mit zwei Äquivalenten **113** kam es zur Bildung eines komplexen Gemischs. Im ^{19}F -NMR-Spektrum konnte über einen Zeitraum von 4, 21, 28, 45, 53, 77 und 97 Stunden die Abnahme des Signals von **113** bei $\delta_{\text{F}} = -74.56$ ppm beobachtet werden. Gleichzeitig trat schnell eine neue CF_3 -Resonanz bei -76.78 ppm auf, die zu Verbindung **114** korrespondieren könnte. Langsam traten zudem mit jeweils gleicher Intensität zwei neue Signale bei -76.70 ppm bzw. -76.73 ppm auf. In

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Schema 3.20: Debus-Radziszewski-Synthesen von Lophin (**112a**) sowie des Derivats **112b**.Abbildung 3.13: Molekülstruktur von **112b**-DMSO im Festkörper (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, Cl: grün, N: blau, O: rot, S: gelb).Schema 3.21: Geplante Umsetzung von Lophin (**112a**) mit dem Epoxid **113**.

analoger Weise wuchsen im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta_{\text{H}} = 4.90$ ppm und 4.77 ppm parallel, die über ein HSQC zu Signalen bei $\delta_{\text{C}} = 78.9$ ppm bzw. 80.9 ppm korrelieren. Hier könnte es sich um Verbindung **115** handeln. Sowohl im ^1H - wie ^{19}F -NMR-Spektrum kam es allerdings auch zur Bildung vieler weiterer, z. T. breiter Signale. Möglicherweise ist die Addition des Epoxids **113** an Lophin (**112a**) durch die Phenylreste stark sterisch gehindert, sodass die Reaktion nur langsam erfolgt. Ausgehend von den Verbindungen **114** bzw. **115** kann allerdings aufgrund der nun sterisch viel besser zugänglichen Hydroxyfunktionen die Bildung von Oligo- bzw. Polymeren einsetzen, was das Aussehen der NMR-Spektren erklären würde. Eine selektive Kristallisation von Addukten des Typs **114** oder **115** aus der komplexen Mischung gelang nicht. Ferner trat beim Versuch der Umsetzung des Lophinderivats **112b** mit dem Oxiran **113** keine nennenswerte Reaktion ein, was vermutlich in der extrem schlechten Löslichkeit der Verbindung **112b** begründet liegt.

Da von Lahm und Opatz^[251] der 2-Benzoxazolylrest bereits erfolgreich in der C–H-Aktivierung eingesetzt wurde, sollte als nächstes diese dirigierende Gruppe für eine C–C-Aktivierung getestet werden. Daher wurden Lophin (**112a**), das Benzimidazol **102** sowie 2-Phenylindol (**116**) mit 2-Chlorbenzoxazol (**117**) zu den Verbindungen **118**, **119** und **120** umgesetzt (Schema 3.22). Eine analoge Umsetzung mit DIPEA in THF, wie sie für Tetrahydroisochinolin ausreichend ist, führte bei den hier genutzten Substraten zu keiner Reaktion.



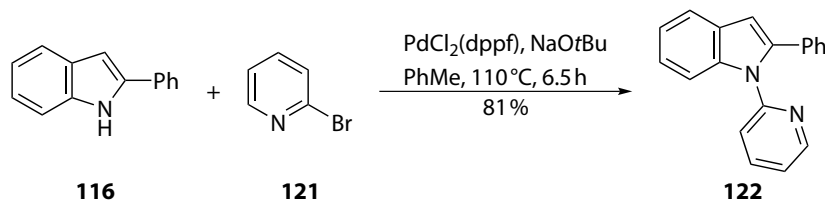
Schema 3.22: Synthese verschiedener Benzoxazole (Ausbeute nicht optimiert).

Die Verbindungen **118**, **119** und **120** wurden analog des Imidazols **82b** auf ihre Reaktivität gegenüber Ethylacrylat in Gegenwart der Metallkatalysatoren aus Tabelle 3.2 untersucht. Via HPLC/ESI-MS konnte allerdings in keinem Fall ein gewünschtes Insertionsprodukt nachgewiesen werden.

Zuletzt sollte der Benzoxazolyl- durch einen Pyridylrest als koordinierende Gruppe ersetzt werden. Mittels einer Buchwald-Hartwig-Kupplung^[252,253] konnte hier 2-Phenylindol (**116**) mit 2-Brompyridin (**121**) zum Derivat **122** umgesetzt werden (Schema 3.23). Eine analoge Umsetzung des Benzimidazols **102** unter identischen Bedingungen führte zu keiner Produktbildung. Gleiches galt für die Verwendung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3/\text{NaOtBu}$ sowie $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{HPtBu}_3\text{BF}_4/\text{NaOtBu}$ als

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

alternativen Katalysatorsystemen; vermutlich bilden sich polymere Pd-Imidazol-Komplexe, die eine erfolgreiche Kreuzkupplung verhindern.

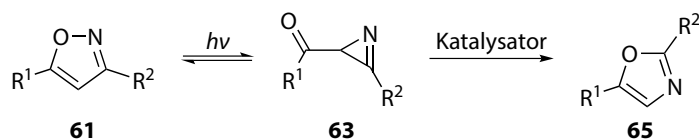


Schema 3.23: Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplung.

Abschließend wurde versucht, das Pyridylindol **122** analog oben mit Ethylacrylat in Gegenwart von Metallkatalysatoren (Tabelle 3.2) umzusetzen. Mittels HPLC/ESI-MS konnte wiederum keine Reaktivität festgestellt werden; folglich wurde dieses Projekt nicht weiter verfolgt.

3.1.2 Isomerisierung

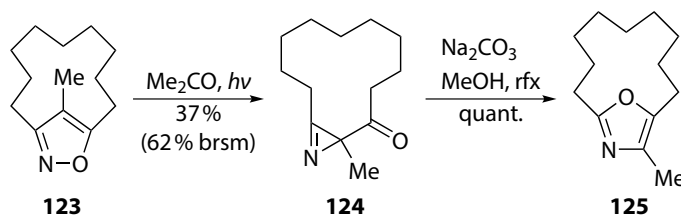
Basierend auf der bekannten photochemischen Isoxazol-Azirin-Oxazol-Isomerisierung entstand die Idee, ob der zweite Schritt nicht durch eine möglichst schnelle, photoredox- oder metallkatalysierte Azirin-Oxazol-Umlagerung ersetzt werden könnte, da die irreversible Bildung des Oxazols vergleichsweise langsam erfolgt. Somit wäre eine synthetische Möglichkeit zur direkten, schnellen Isoxazol-Oxazol-Isomerisierung gegeben (Schema 3.24).



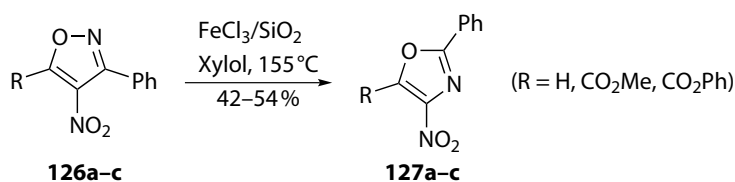
Schema 3.24: Geplante In-situ-Isomerisierung eines aus einem Isoxazol **61** erzeugten Azirins **63** zu einem Oxazol **65**.

Für die Synthese des Oxazolophans **125** musste bisher z. B. in einer Arbeit von Marchesini und Mitarbeitern zuerst das Isoxazolophan **123** photochemisch ins Azirin **124** umgelagert werden.^[254] Dieses lieferte dann durch separates Erhitzen mit Natriumcarbonat in Methanol die gewünschte Verbindung (Schema 3.25). Wahrscheinlich werden bei einer solchen baseninduzierten Isomerisierung von 2-Acyl-3-alkyl-2*H*-azirinen Ketenimin-Enolate als Zwischenstufen durchlaufen.^[255] Eine direkte Isoxazol-Oxazol-Isomerisierung wurde hingegen für die nitrosubstituierten Isoxazole **126a–c** berichtet, die unter harschen Bedingungen die Oxazole **127a–c** liefern (Schema 3.26).^[256]

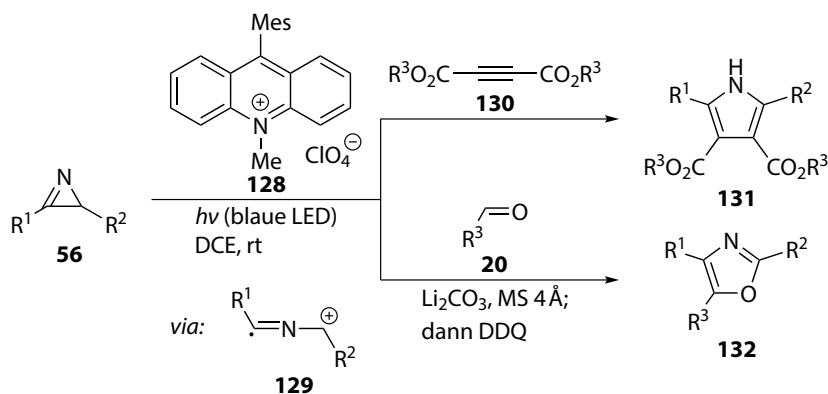
Von Lu, Xiao und Mitarbeitern wurde berichtet, dass an (nicht-2-acylsubstituierte) Azirine **56** elektronenarme Alkine **130** sowie Aldehyde **20** unter Bildung von Imidazolen **131** und Oxazolen **132** addiert werden können (Schema 3.27).^[257,258] Es wurde daher versucht, das Azirin **63a** unter Nutzung des gleichen Systems photoredoxkatalytisch in das Oxazol **65a** umzuwandeln, da auch hierbei die zentrale C–C-Bindung gebrochen werden muss. Entgegen den Erwartungen wurde aber auch



Schema 3.25: Sequenzielle Isoxazol-Azirin-Oxazol-Isomerisierung (aus Lit. ^[254]).



Schema 3.26: Direkte Isoxazol-Oxazol-Isomerisierung (aus Lit. ^[256]).

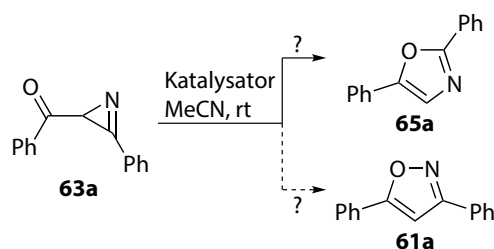


Schema 3.27: Photoredoxkatalysierte Addition an Azirine (aus Lit. ^[257,258]).

nur eine Isomerisierung zum Isoxazol **61a** festgestellt. Für die Photoredox-Additionsreaktionen wurde postuliert, dass der elektronisch angeregte Fukuzumi-Acrinium-Katalysator **128** das Azirin **56** zu einem Radikalkation oxidiert, welches dann unter Ringöffnung das Radikalkation **129** bildet. Im hier vorliegenden Fall ist jedoch R^2 ein elektronenziehender Benzoylrest; daher ist der erwünschte Bindungsbruch benachteiligt, da so eine positive Formalladung neben dem Carbonyl-C-Atom positioniert werden würde (in den o. g. Publikationen ist R^2 in nahezu allen Fällen ein Phenylrest, selten ein 3-Chlorphenyl- oder Vinylrest). Daher scheint beim Radikalkation des Azirins **63a** nur die C–N-Bindung zu brechen, woraufhin das Isoxazol **61a** resultiert.

Folglich wurde ein Screening mit 58 Übergangsmetallkomplexen/-salzen durchgeführt (Tabelle 3.3). Hier wurde untersucht, ob der jeweilige potentielle Katalysator die gewünschte Isomerisierung des Azirins **63a** in das Oxazol **65a** bewirkt oder aber gar keine Reaktion bzw. die unerwünschte Umlagerung ins Photoedukt **61a**. Es zeigte sich, dass ein Großteil der Substanzen keine Isomerisierung des Azirins **63a** bewirkt. Je drei Ruthenium(II)- sowie Iridium(I)-Komplexverbindungen

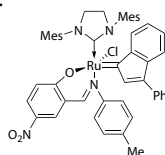
Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Tabelle 3.3: Auswirkungen verschiedener Metallverbindungen auf das Azirin **63a**.

Eintrag	Katalysator	Resultat ^a	Eintrag	Katalysator	Resultat ^a
1	CeCl ₃ ·7H ₂ O	—	30	NiCl ₂ ·6H ₂ O	—
2	Ce(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	—	31	Ni(cod) ₂	—
3	Sm(OTf) ₃	—	32	[Pd(allyl)Cl] ₂	—
4	Eu(OTf) ₃	—	33	PdCl ₂	—
5	ZrCl ₂ (cp) ₂	—	34	PdCl ₂ (dppf)	—
6	HfCl ₂ (cp) ₂	—	35	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	—
7	CrCl ₂	—	36	Pd(dba) ₂	—
8	W(CO) ₆	—	37	Pd(dppe) ₂	—
9	Mn(acac) ₃	—	38	Pd(OAc) ₂	—
10	MnCl ₂	—	39	Pd(PPh ₃) ₄	—
11	Fe(acac) ₃	—	40	PtCl ₂	—
12	FeCl ₃	—	41	Cu(BH ₄)(PPh ₃) ₂	—
13	[Fe(cp) ₂] ₂ PF ₆	—	42	CuBr·SMe ₂	—
14	Fe(OTf) ₂	—	43	CuCl ₂	—
15	K ₃ [Fe(CN) ₆]	—	44	CuI	—
16	K ₄ [Fe(CN) ₆]	—	45	[Cu(NCMe) ₄] ₂ PF ₆	—
17	Grubbs I	→ 61a	46	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	—
18	Hoveyda-Grubbs II	→ 61a	47	(CuOTf) ₂ ·C ₆ H ₆	—
19	CAS#934538-04-2 ^b	→ 61a	48	CuSO ₄	—
20	RuCl ₂ (cod)	—	49	CuTC	—
21	Co(acac) ₂	siehe Text ^c	50	AgBF ₄	—
22	[Rh(C ₂ H ₄) ₂ Cl] ₂	—	51	Ag ₂ CO ₃	—
23	RhCl ₃	—	52	AuCl	—
24	[RhCl(cod)] ₂	—	53	AuCl ₃	— ^d
25	RhCl(PPh ₃) ₃	—	54	AuCl(IPr)/AgOTf	—
26	[Rh(OAc) ₂] ₂	—	55	AuCl(PPh ₃)/AgOTf	—
27	[Ir(cod)Cl] ₂	→ 61a	56	ZnCl ₂	—
28	[Ir(cod)(PCy ₃)(py)]PF ₆	→ 61a	57	InBr ₃	—
29	[Ir(cod)(PMePh ₂) ₂] ₂ PF ₆	→ 61a			

^aKein Eintrag entspricht keiner beobachteten Reaktion des Azirins **63a**.

^bStruktur:



^cSiehe Abschnitt 3.1.3.

^dIn geringer Menge Bildung einer neuen Verbindung mit ESI-MS-Peaks bei $m/z = 477$ und 479 (im Verhältnis 3 : 1), möglicherweise entsprechend $[2 \times \mathbf{63a} + \text{Cl}]^+$.

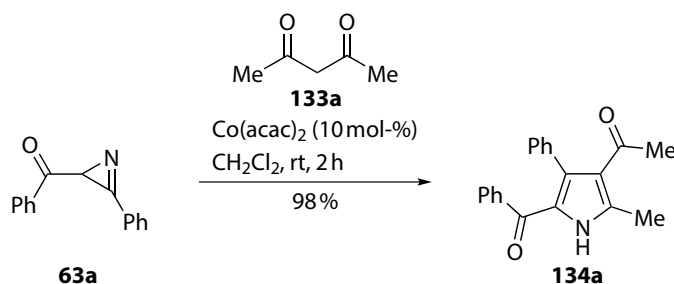
(Einträge 17–19 und 27–29) führten zur unerwünschten Umlagerung in das Photoedukt **61a**; eine Bildung des Oxazols **65a** konnte in keinem Fall via HPLC/ESI-MS detektiert werden. Von Jan Paternoga wurden in der Zwischenzeit auch Versuche bei erhöhter Temperatur durchgeführt, bei denen ebenfalls nie eine Isomerisierung zum Oxazol **65a** beobachtet wurde.

3.1.3 Pyrrolsynthese

3.1.3.1 Vorversuch

Mittels Cobalt(II)-acetylacetonat konnte zwar ebenfalls keine Isomerisierung des Azirins **63a** erreicht werden (Eintrag 21, Tabelle 3.3), allerdings wurde im Rahmen der HPLC/ESI-MS die Bildung einer weiteren Verbindung beobachtet. Die gefundenen Peaks ($m/z = 304$ bzw. 326 für $[M + H]^+$ und $[M + Na]^+$) sprachen für eine Umsetzung des Azirins **63a** ($m/z = 222$ für $[M + H]^+$) mit einem Acetylacetonat-Liganden (99 g mol^{-1}) unter Abspaltung von Hydroxid (17 g mol^{-1}).

In der Tat führte die Umsetzung des Azirins **63a** mit Acetylaceton und katalytischen Mengen $\text{Co}(\text{acac})_2$ zur Bildung des tetrasubstituierten Pyrrols **134a** (Schema 3.28). Im Gegensatz dazu konnte mittels DBU (20 mol-%) an Stelle von $\text{Co}(\text{acac})_2$ keine Kondensationsreaktion induziert werden. Die Struktur wurde vorwiegend über NMR-Spektren abgeleitet und konnte durch eine Kristallstrukturbestimmung bestätigt werden (Abbildung 3.14).



Schema 3.28: Cobaltkatalysierte Azirin-Acetylaceton-Kondensation.

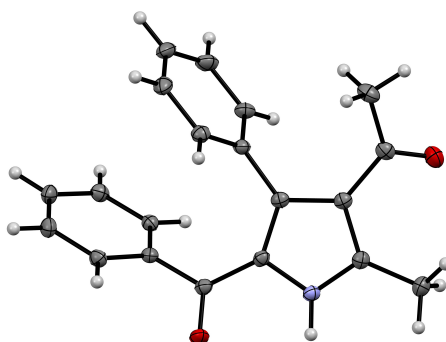


Abbildung 3.14: Molekülstruktur von **134a** im Festkörper bei 173 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Die pyrrolbildende Kondensationsreaktion zwischen Azirinen und Carbonylverbindungen wurde dabei zuerst 1967 von Ohta und Mitarbeitern beschrieben.^[259] Im weiteren Verlauf wurde das gleiche Prinzip von anderen Gruppen adaptiert.^[260–275] Eine Studie von Khlebnikov und Mitarbeitern^[276] verbindet die Eisen(II)-katalysierte Isomerisierung von 5-Alkoxyisoxazolen von Auricchio^[277] mit einer Nickel(II)-katalysierten Kondensationsreaktion. Ferner können auch Vinylazide anstelle von Azirinen als Vinylnitrenäquivalente genutzt werden, wie z. B. von Chiba und Narasaka.^[278–280]

3.1.3.2 Eintopfverfahren

Analog zum Vorgehen bei der Imidazolsynthese wurde nun angestrebt, ein in situ generiertes Azirin **63** mit einer 1,3-Dicarbonylverbindung **133** zu einem Pyrrol des Typs **134** umzusetzen. Folglich musste ein Metallkatalysator identifiziert werden, der die Isoxazol-Azirin-Isomerisierung nicht behindert und zudem hinreichend stabil unter der Bestrahlung mit UV-Licht ist. Für das Screening wurden vorwiegend vergleichsweise preiswerte und leicht verfügbare Komplexe und Salze der ersten Übergangsmetallreihe eingesetzt (Tabelle 3.4). Als Testreaktion diente die Umsetzung des Isoxazols **61a** mit Acetylaceton (**133a**) zum Pyrrol **134a**.

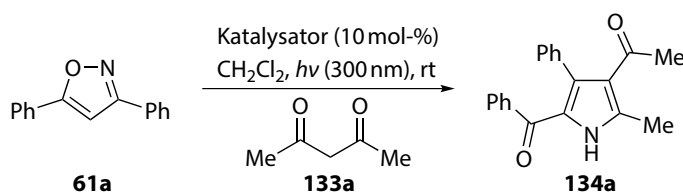
In Abwesenheit eines Metallkatalysators (Eintrag 1) wurde keine Pyrrolbildung beobachtet, d. h. es tritt keine de-Mayo-artige Photoreaktion zwischen dem Enol des Acetylacetons und dem Azirin auf. Nennenswerte katalytische Aktivität wurde für die Acetylacetonatokomplexe von Mangan(III), Cobalt(II) und Nickel(II) gefunden (Einträge 2, 5 und 15). Die Ausbeuteabstufung beträgt dabei $\text{Mn}^{\text{III}} \ll \text{Ni}^{\text{II}} < \text{Co}^{\text{II}}$, wobei $\text{Co}(\text{acac})_2$ die höchste Ausbeute aller untersuchten Verbindungen lieferte.¹⁸ Geringfügig kleinere Ausbeuten konnten mit $\text{Co}(i\text{Pr})_2$ und $\text{Co}(\text{SCN})_2$ erhalten werden (Einträge 12 und 14), wobei es wahrscheinlich ist, dass hier jeweils zuerst mit einer geringen Menge des Acetylacetons das eigentlich katalytisch aktive $\text{Co}(\text{acac})_2$ gebildet wird. Cobaltkomplexe mit Phosphan- oder chelatisierenden Liganden (Einträge 8, 9 und 13) zeigten keine katalytische Aktivität. Interessanterweise war auch $\text{Co}(\text{acac})_3$ im Gegensatz zu $\text{Co}(\text{acac})_2$ nicht aktiv, was vermutlich mit der Stabilität bzw. kinetischen Inertheit des pseudooktaedrischen $\text{Co}^{\text{III}}-d^6$ -low-spin-Komplexes $\text{Co}(\text{acac})_3$ begründet werden kann.

Es zeigte sich wieder, dass das Eintopfverfahren mit $\text{Co}(\text{acac})_2$ mit in situ erzeugtem Azirin vorteilhaft ist, da hier eine Ausbeute von 83 % (an **134a**) erreicht werden konnte. Die Gesamtausbeute bei einer sequenziellen Durchführung wäre durch die photochemische Generierung des Azirins **63a** (mit konkurrierender Oxazolbildung) auf ungefähr 50 % beschränkt gewesen.

Nachdem $\text{Co}(\text{acac})_2$ als der optimale Katalysator für obige Reaktion identifiziert war, wurde der Einfluss des Lösungsmittels sowie der Katalysatorbeladung getestet (Tabelle 3.5). Es zeigte sich, dass

¹⁸ Interessanterweise liefern hier Cobalt- und Nickelkomplexe die besten Ausbeuten, wohingegen die für die Elemente jeweils namensgebenden bösen Erdgeister Kobold und Nickel bei den Bergleuten verrufen waren. Es existierte der Aberglaube, dass durch sie äußerlich gewinnversprechend aussehende Erze (CoAsS , CoAs_3 , NiAs) verhext würden, sodass beim Rösten nur ein Geruch nach Knoblauch auftrat und keine wertvollen Metalle wie Silber oder Kupfer gewonnen werden konnten.^[281]

Tabelle 3.4: Katalysatorscreening anhand einer Modellreaktion zur Pyrrolbildung.



Eintrag	Katalysator	Ausbeute ^a
1	—	0 %
2	Mn(acac) ₃	57 %
3	Mn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	—
4	Fe(acac) ₃	—
5	Co(acac) ₂	83 % ^b
6	Co(acac) ₃	—
7	CoCl ₂	37 %
8	CoCl ₂ (dppf)	—
9	CoCl ₂ (PPh ₃) ₂	—
10	Co(hfacac) ₂	—
11	Co(OAc) ₂	—
12	Co(O <i>i</i> Pr) ₂	73 %
13	Co(salen)	—
14	Co(SCN) ₂	63 %
15	Ni(acac) ₂ ·xH ₂ O	74 %
16	NiCl ₂	—
17	[Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂	—
18	[Cu(MeCN) ₄]PF ₆	—
19	Cu(NTf ₂) ₂	—
20	Cu(OAc) ₂	—
21	(CuOTf) ₂ ·C ₆ H ₆	—

^a Isolierte Ausbeuten nach Chromatographie; kein Eintrag entspricht keiner bis niedriger Ausbeute gemäß HPLC/ESI-MS der Rohmischung.

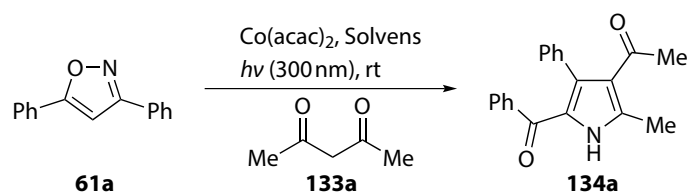
^b Bei Verwendung eines Pyrex- statt Quarzrohres betrug die Ausbeute 79 %.

Methanol (Eintrag 1) und Acetonitril (Eintrag 2) geringere Ausbeuten im Vergleich zu Dichlormethan (Eintrag 3) lieferten. Ein zusätzlicher Vorteil des Einsatzes von Dichlormethan ist die oftmals gute Löslichkeit der Isoxazol-Edukte **61** im Vergleich zu Acetonitril, wobei beide Lösungsmittel ein ausreichend breites spektrales Fenster für die UV-Bestrahlung aufweisen (Absorptionskante MeCN: 190 nm bzw. CH₂Cl₂: 235 nm).^[282] Eine Verringerung der Katalysatorbeladung auf 5 mol-% senkte die Ausbeute drastisch, wohingegen eine erhöhte Beladung von 20 mol-% nur eine geringfügige Steigerung bewirkte (Einträge 4 und 5).

Mit Hilfe der so optimierten Bedingungen wurde folglich die Bandbreite der Reaktion untersucht (Tabelle 3.6). Neben dem Pyrrol **134a** (Eintrag 1) konnte auch das *p*-Fluor-/*p*-Isopropyl-substituierte Pyrrol **134c** (Eintrag 3) in guten Ausbeuten erhalten werden. Im Gegensatz dazu führte der Ersatz der Phenylgruppe an Position 3 (R²) durch eine Methyl- sowie durch eine Naphthylgruppe

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Tabelle 3.5: Einfluss des Lösungsmittels und der Katalysatorbeladung.



Eintrag	Lösungsmittel	Katalysatorbeladung	Ausbeute ^a
1	MeOH	10 mol-%	61 %
2	MeCN	10 mol-%	64 %
3	CH ₂ Cl ₂	10 mol-%	83 %
4	CH ₂ Cl ₂	5 mol-%	31 %
5	CH ₂ Cl ₂	20 mol-%	87 %

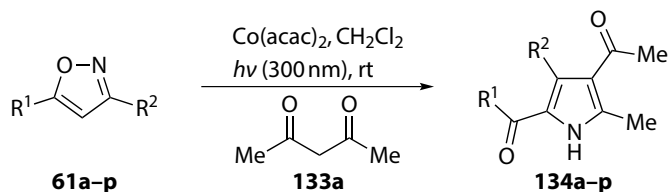
^a Isolierte Ausbeuten nach Chromatographie.

(Einträge 2 bzw. 4) zu geringeren Ausbeuten. In letzterem Fall war die photochemische Isomerisierung vermutlich zu schnell, sodass hier das korrespondierende Oxazol-Nebenprodukt trotz einer Durchführung der Reaktion im Eintopfverfahren gebildet wurde. Ein *p*-Fluor-Substituent an R² wurde gut toleriert (Eintrag 5). Eine Methoxygruppe (Eintrag 6) führte zu einer geringen Ausbeute, wohingegen das *p*-Methoxycarbonylderivat (Eintrag 7) mit einer hohen Ausbeute erhalten werden konnte. Dies stimmt mit dem vermuteten Mechanismus überein, der eine nukleophile Addition an die C=N-Doppelbindung des Azirins beinhaltet und weiter unten diskutiert wird (Abschnitt 3.1.3.3, Seite 69). Die Reaktion schlug fehl, wenn eine *o*-Nitrogruppe anwesend war und auch die Einführung eines Vinylen-Abstandshalters führte nicht zur gewünschten Pyrrolbildung (Eintrag 8). Im Gegensatz dazu konnte das *m*-Nitro-substituierte Pyrrol **134j** problemlos erhalten werden (Eintrag 9). Der R²-Phenylrest konnte zudem ohne große Ausbeuteeinbußen durch eine Furyl- oder Thienylgruppe ersetzt werden (Einträge 10 und 11). Die Einführung elektronenliefernder Substituenten in *p*-Stellung an der R¹-Phenylgruppe in Form einer Dimethylamino- oder Methoxygruppe führte im Gegensatz zur o. g. Beobachtung für R² zu hohen Ausbeuten (Einträge 12 und 13). Im Fall der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppe an Position 5 (R¹) wurde ein unvollständiger Umsatz beobachtet (Eintrag 14). Das monosubstituierte Isoxazol **61p** konnte schließlich in hohen Ausbeuten zum tri- statt tetrasubstituierten Pyrrol **134p** umgesetzt werden (Eintrag 15). Insgesamt ist also festzustellen, dass mindestens ein Arylrest – vorzugsweise als R¹ – im Isoxazol **61** vorhanden sein sollte, um die initiale Photoisomerisierung zu ermöglichen.

Der Ausschluss von Luftsauerstoff und die Nutzung entgaster Lösungsmittel war für das Gelingen dieser Eintopf-Pyrrolsynthese essentiell, da zum einen die Isoxazol-Azirin-Photoisomerisierung von Sauerstoff verlangsamt wurde. Zum anderen bildeten sich in Gegenwart von Sauerstoff stabile, tiefgrün gefärbte Cobalt(III)-Komplexe. Exemplarisch konnten hier ausgehend von den Isoxazolen **61a**, **61b** und **61j** die Komplexe **135a–c** isoliert und u. a. über NMR-Spektroskopie charakterisiert werden (Abbildung 3.15). Die Integrität der Komplexe wurde über DOSY-Experimente verifiziert;

zudem konnten NOESY-Kontakte zwischen der Methylgruppe in Position 2 des Pyrrolrings und der korrespondierenden *cis*-ständigen Methylgruppe eines acac-Liganden beobachtet werden.

Tabelle 3.6: Pyrrolsynthese aus Isoxazolen und Acetylaceton.

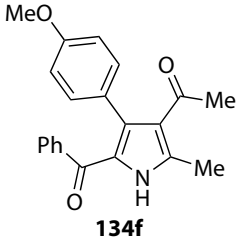
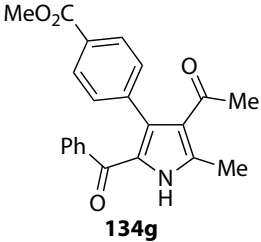
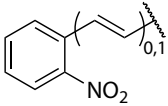
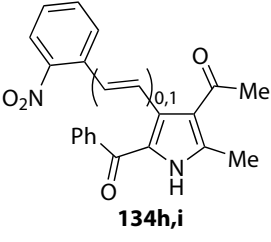
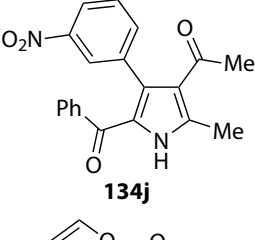
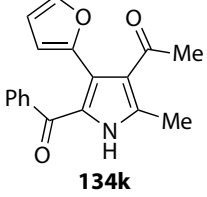
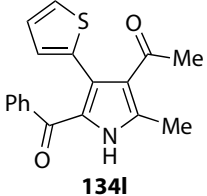


Eintrag	Isoxazol	R ¹	R ²	Produkt	Ausb. ^{a,b}
1	61a	Ph	Ph	 134a	83 %
2	61b	Ph	Me	 134b	56 %
3	61c	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F	<i>p</i> -C ₆ H ₄ - <i>i</i> Pr	 134c	78 %
4	61d	Ph	2-Naphthyl	 134d	41 %
5	61e	Ph	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F	 134e	94 %

Forts. auf nächster Seite

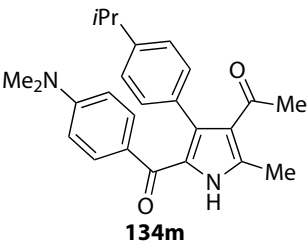
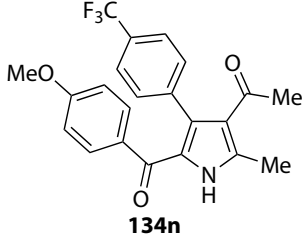
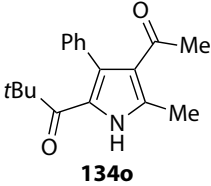
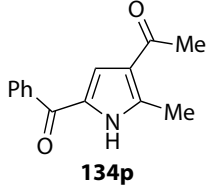
Kapitel 3 Resultate und Diskussion

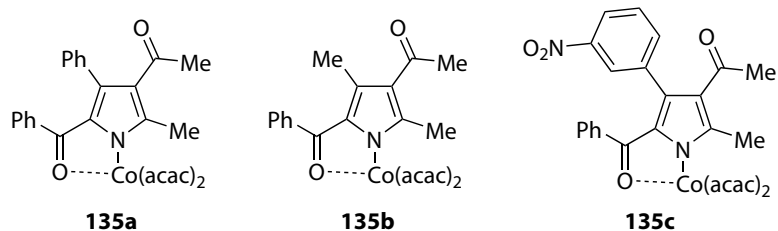
Forts.

6	61f	Ph	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$	 134f	30 %
7	61g	Ph	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{Me}$	 134g	92 %
8	61h,i	Ph		 134h,i	—
9	61j	Ph	$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$	 134j	63 %
10	61k	Ph	2-Furyl	 134k	70 %
11	61l	Ph	2-Thienyl	 134l	63 %

Forts. auf nächster Seite

Forts.

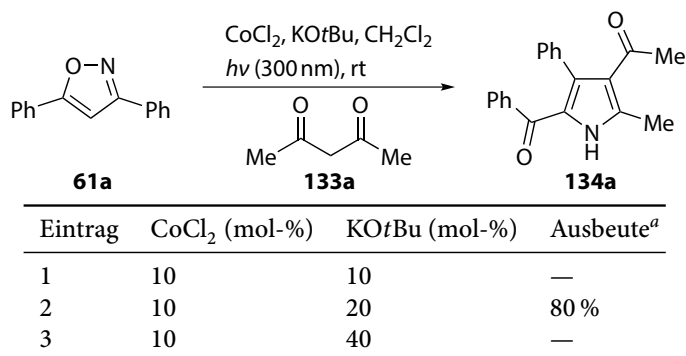
12	61m	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2$	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-iPr}$	 134m	84 %
13	61n	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3$	 134n	92 %
14	61o	<i>t</i> Bu	Ph	 134o	29 % ^c
15	61p	Ph	H	 134p	85 %

^a Isolierte Ausbeuten nach Chromatographie.^b Reaktionsbedingungen: Isoxazol (1.0 eq), Acetylaceton (1.1 eq), Co(acac)₂ (0.10 eq).^c Unvollständiger Umsatz, Ausbeute: 84 % (brsm).Abbildung 3.15: Strukturen der als Nebenprodukte in Gegenwart von O₂ isolierten Co^{III}-Komplexe.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

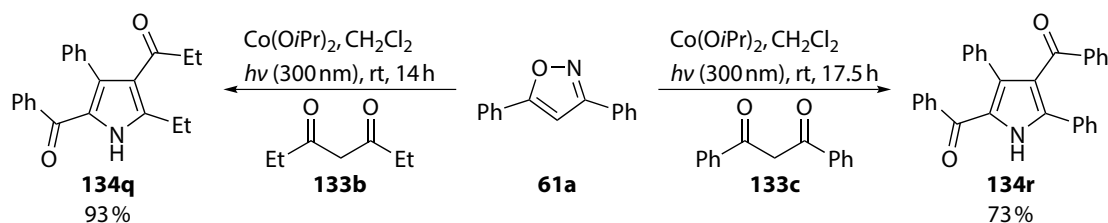
Als nächstes wurde untersucht, ob $\text{Co}(\text{acac})_2$ als Katalysator durch ein alternatives System ohne bereits vorhandene Acetylacetonat-Liganden ersetzt werden könnte. Es zeigte sich, dass eine Mischung von Cobalt(II)-chlorid und Kalium-*tert*-butoxid im molaren Verhältnis 1 : 2 die Bildung des Pyrrols **134a** mit im Vergleich zu $\text{Co}(\text{acac})_2$ nahezu unveränderter Ausbeute erlaubt (Tabelle 3.7, Eintrag 2). Dies gilt jedoch nicht für die molaren Verhältnisse 1 : 1 sowie 1 : 4 (Einträge 1 und 3).

Tabelle 3.7: Alternatives Katalysatorsystem für die Pyrrolsynthese.



^a Isolierte Ausbeute nach Chromatographie; kein Eintrag entspricht keiner bis niedriger Ausbeute gemäß HPLC/ESI-MS der Rohmischung.

Es bestand die Hoffnung, dass mittels einer $\text{CoCl}_2/\text{KOtBu}$ -Mischung (1 : 2) auch die Reaktion von Azirinen **63** mit anderen 1,3-Diketonen wie beispielsweise 3,5-Heptandion (**133b**) oder Dibenzoylmethan (**133c**) katalysiert werden könnte. Das vorhin eingesetzte $\text{Co}(\text{acac})_2$ ist dazu nicht geeignet, da die Acetylacetonato-Liganden ebenfalls zur Pyrrolbildung führen würden und (neben einer Ausbeuteminderung) auch zur Entstehung eines potentiell schwierig zu trennenden Produktgemisches führen würden. Es konnte jedoch mittels $\text{CoCl}_2/\text{KOtBu}$ keine Umsetzung des Azirins **63a** mit den Diketonen **133b** sowie **133c** erreicht werden. Folglich musste hier schließlich auf das feuchtigkeitsempfindliche Cobalt(II)-isopropoxid zurückgegriffen werden (Schema 3.29). Die Identität des Pyrrols **134r** konnte zusätzlich über eine Kristallstrukturanalyse verifiziert werden (Abbildung 3.16). Im Fall des unsymmetrischen Benzoylaceton (**133d**) wurde ein 84 : 16-Regioisomergemisch der Pyrrole **134s** und **134t** erhalten (Schema 3.30). Die Selektivität stimmt mit der aufgrund sterischer und elektronischer Effekte erwarteten höheren Reaktivität der Acetyl- im Vergleich zur Benzoylgruppe überein.



Schema 3.29: Pyrrolsynthesen mit 3,5-Heptandion (**133b**) und Dibenzoylmethan (**133c**).

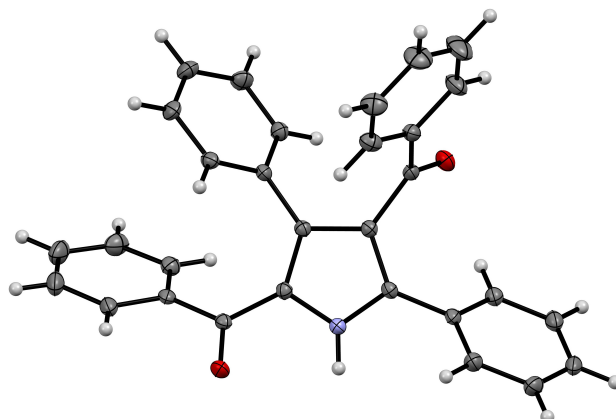
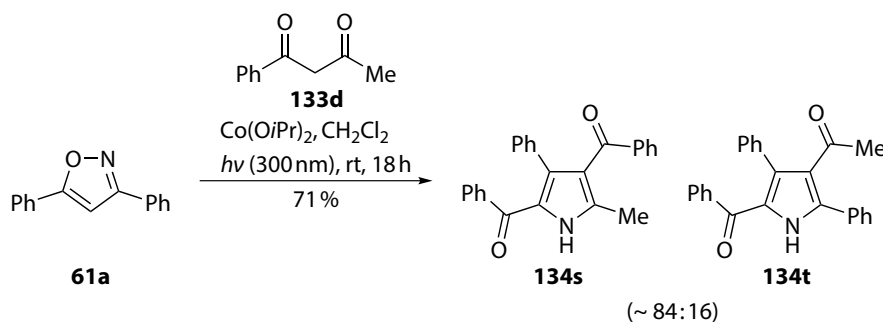


Abbildung 3.16: Molekülstruktur von **134r** im Festkörper bei 193 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).



Schema 3.30: Pyrrolsynthese mit einem unsymmetrischen 1,3-Diketon.

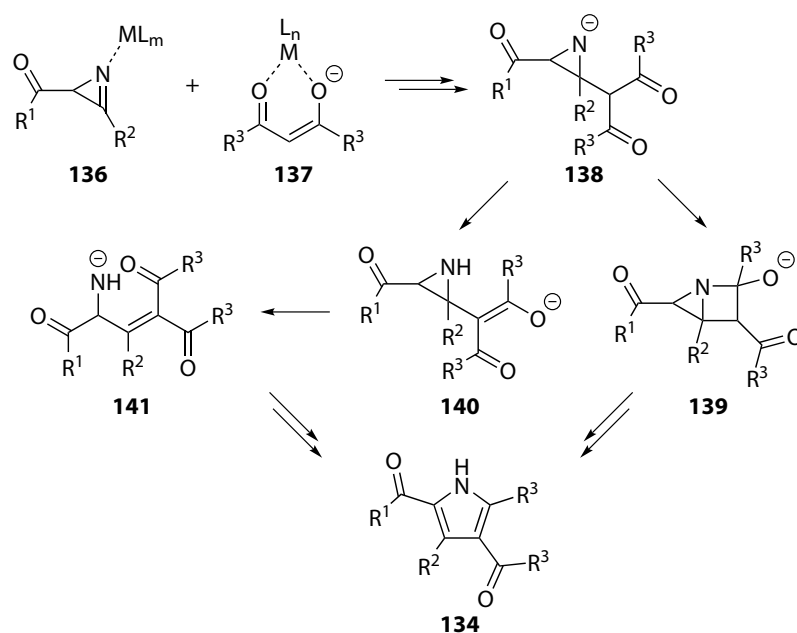
3.1.3.3 Mechanismus

Der hypothetische Mechanismus der Pyrrolbildung beinhaltet die Koordination des Metallkatalysators an das Stickstoffatom des Azirins – und möglicherweise auch die Bildung eines Chelatringes unter Beteiligung der benachbarten Carbonylgruppe – unter Bildung der Komplexes **136** (Schema 3.31). Ein nukleophiler Angriff eines β -Diketonanions, welches wahrscheinlich ebenfalls an ein Metallzentrum gebunden ist, an die C=N-Doppelbindung des Azirins ergibt das Aziridinid **138**. Dieses könnte nun wie bereits von Khlebnikov und Mitarbeitern vorgeschlagen^[273,276] das bicyclische System **139** bilden. Alternativ könnte nach Tautomerisierung zum Enolat **140** und einer Ringöffnung das Anion **141** erhalten werden. Aus den beiden Zwischenstufen **139** sowie **141** könnte sich dann jeweils über weitere Kondensationschritte das Pyrrol **134** bilden.

Bei der direkten Injektion einer Lösung von Cobalt(II)-acetylacetonat in Acetonitril in eine ESI-Quelle wurde eine Spezies mit dominantem Peak bei $m/z = 415$ beobachtet; dies würde $[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{acac})_3]^+$ entsprechen. Das Dimer $[\text{Co}_4^{\text{II}}(\text{acac})_6]^+$ konnte auf Basis des Isotopenmusters ausgeschlossen werden, wohingegen Cobalt(II)-acetylacetonat im Festkörper höchstwahrscheinlich eine tetramere Struktur aufweist.^[283] (Die zwischenzeitlich berichtete mononukleare Form

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

mit quadratisch-planarer Koordination ist vermutlich auf eine Verwechslung von $\text{Co}(\text{acac})_2$ mit $\text{Cu}(\text{acac})_2$ zurückzuführen.^[284–286] Nach Zugabe des Azirins **63a** sowie Acetylacetons (**133a**) zu dieser Lösung traten neue Peaks auf, wobei der stärkste mit $m/z = 479$ vermutlich zu Kationen des Typs **142** und/oder **143** korrespondiert (Abbildung 3.17). Isolierung und Fragmentierung des Ions mit $m/z = 479$ ergab hauptsächlich ein Ion mit $m/z = 379$, entsprechend **144** und/oder **145**, welche durch Extrusion von Acetylaceton entstehen. MS/MS des Ions mit $m/z = 379$ ergab schließlich ein Ion mit $m/z = 280$, was auf das durch Abstraktion eines Acetylacetonradikals mit begleitender



Schema 3.31: Potentieller Mechanismus der Reaktion eines Azirins und β -Diketons (der Übersichtlichkeit halber wurde eine mögliche Metallkoordination nach dem ersten Schritt nicht mehr gezeigt).

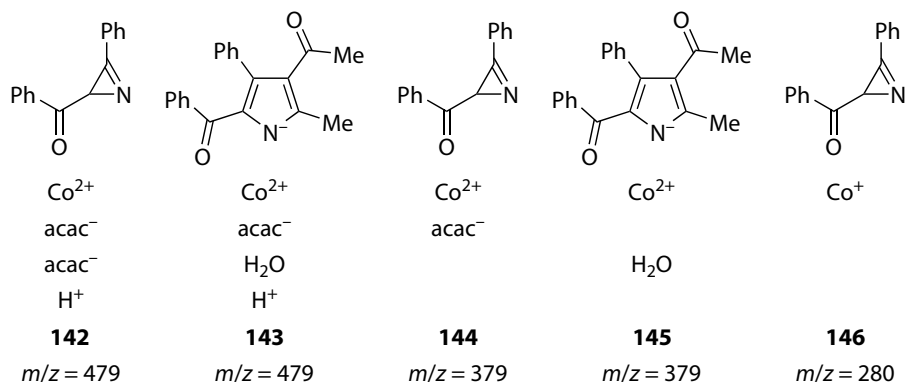


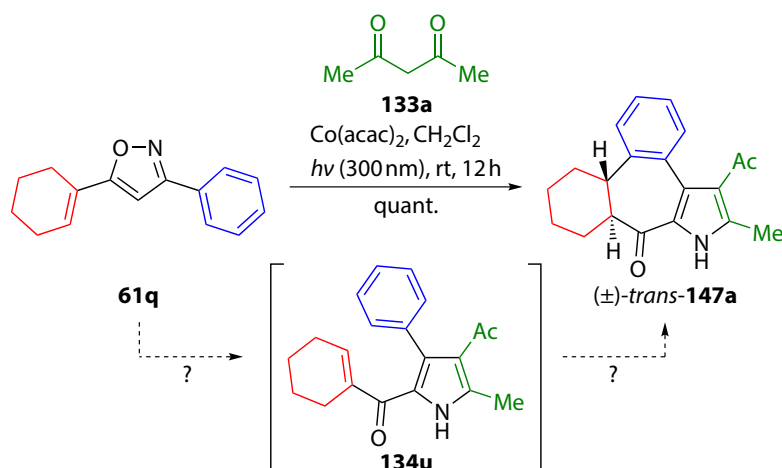
Abbildung 3.17: Hypothetische, in den ESI-MS-Experimenten beobachtete Ionen (der Einfachheit halber in einzelnen Bestandteilen dargestellt).

Reduktion von Co^{II} zu Co^{I} gebildete Ion **146** hindeutet. Die Bedingungen innerhalb einer ESI-Quelle unterscheiden sich natürlich stark von denen in der praktischen Synthese, allerdings legen die beobachteten Ionen und Fragmentierungswege zumindest eine Koordination des $\text{Co}(\text{acac})_2$ an das Azirin nahe, wodurch die Elektrophilie der $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe erhöht wird.

3.1.4 Vinyloge Nazarov-artige $[6\pi]$ -Photocyclisierungen

3.1.4.1 Eintopfverfahren

Bei Anwendung der Reaktionsbedingungen aus Tabelle 3.6 auf das Isoxazol **61q** wurde statt des erwarteten Pyrrols **134u** das Cyclopentadienon *trans*-**147a** erhalten (Schema 3.32). Es liegt hier die Vermutung nahe, dass zwar intermediär das Pyrrol **134u** gebildet wird, dieses jedoch durch eine anschließende Cyclisierung das Derivat *trans*-**147a** ergibt. Bei dieser Reaktion wurde lediglich die Entstehung des *trans*-Isomers beobachtet, während eine Bildung von *cis*-**147a** nicht detektiert werden konnte.



Schema 3.32: Eintopf-Kaskade aus Photoisomerisierung, Cobalt(II)-katalysierter Kondensation und Photocyclisierung.

Die Strukturen des Edukts **61q** sowie des Produkts *trans*-**147a** konnten jeweils über eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildungen 3.18 und 3.19).

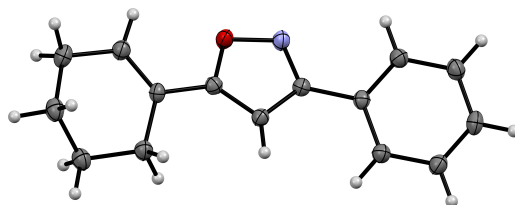


Abbildung 3.18: Molekülstruktur von **61q** im Festkörper bei 193 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

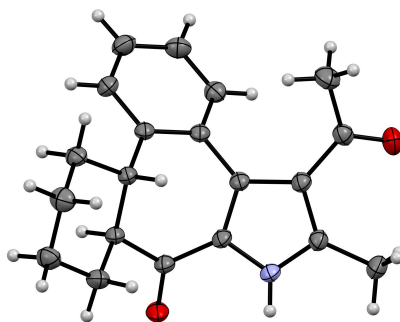
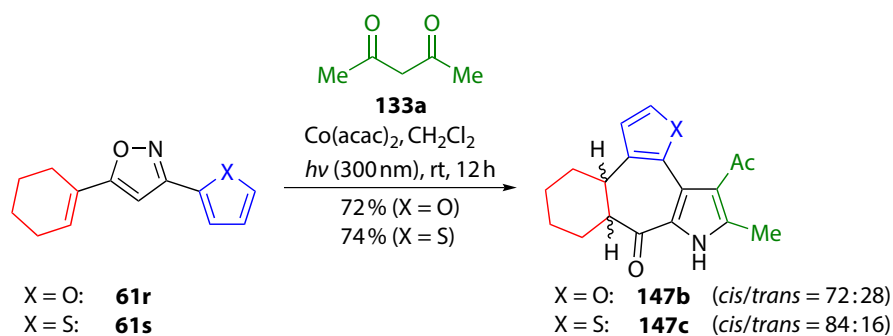


Abbildung 3.19: Molekülstruktur von *trans*-**147a** im Festkörper bei 213 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

Im Fall der furyl- bzw. thienylsubstituierten Isoxazole **61r** bzw. **61s** wurden – im Gegensatz zum Phenylderivat **61q** – sowohl die *cis*- wie auch *trans*-konfigurierten Pyrrole **147b** bzw. **147c** erhalten, wobei in beiden Fällen das *cis*-Isomer überwog (Schema 3.33). Beim Furyl-Pyrrol **147b** konnten die beiden Diastereomere über präparative HPLC getrennt und die Relativkonfigurationen über Kristallstrukturanalysen bestätigt werden (Abbildungen 3.20 und 3.21).



Schema 3.33: Photoisomerisierung/Kondensation/Photocyclisierung der furyl-/thienylsubstituierten Isoxazole **61r,s**.

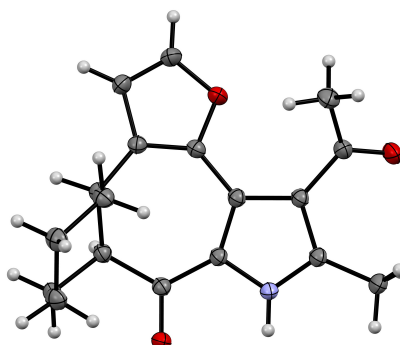


Abbildung 3.20: Molekülstruktur von *cis*-**147b** im Festkörper bei 193 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

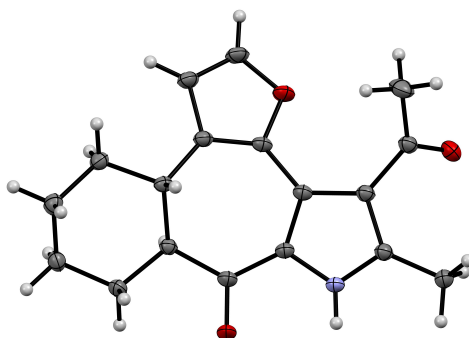
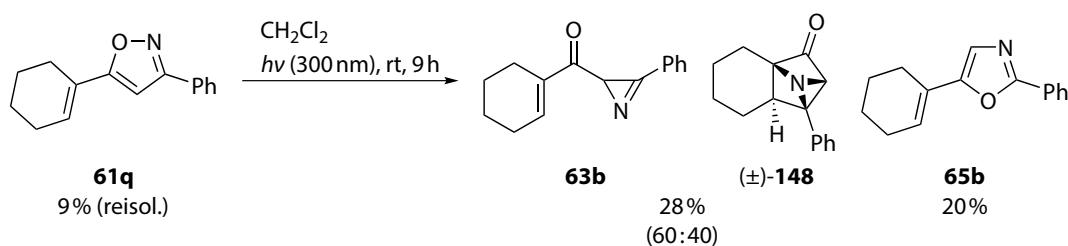


Abbildung 3.21: Molekülstruktur von *trans*-**147b** im Festkörper bei 193 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

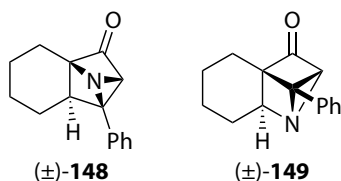
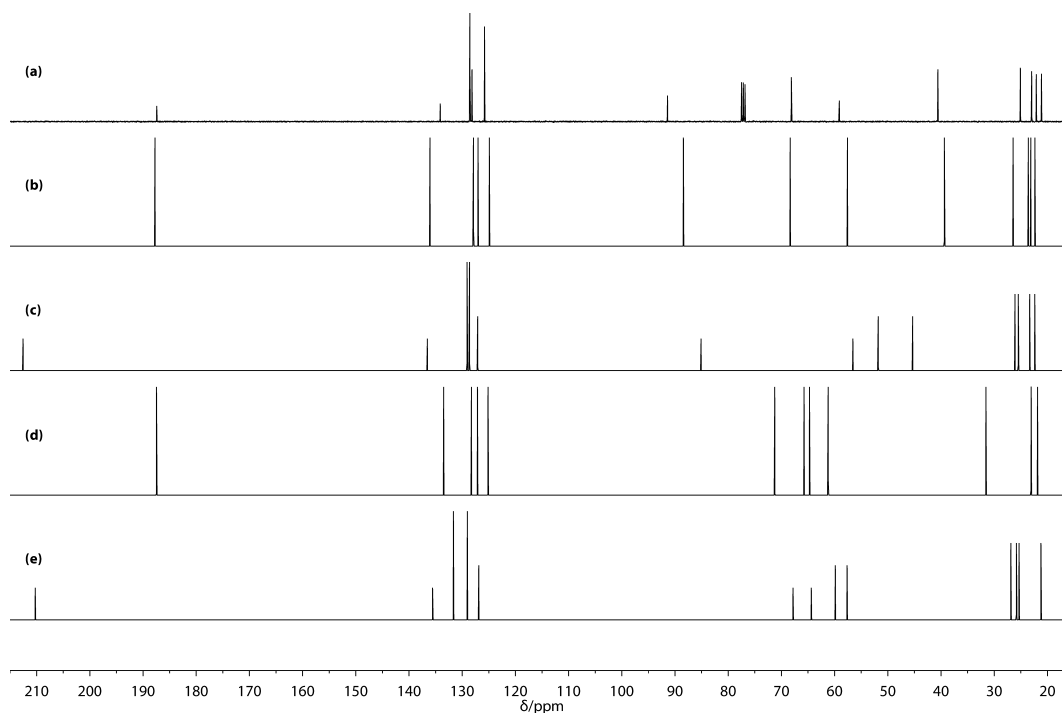
3.1.4.2 Sequenzielles Verfahren

Um die Hypothese eines Pyrrolintermediats **134u** bei der Bildung von *trans*-**147a** im Rahmen der Eintopfsynthese (vgl. Schema 3.32) zu untersuchen, wurde das Verfahren präparativ in seine Einzelschritte aufgeteilt, obwohl dabei natürlich mit deutlich verringerten Ausbeuten zu rechnen war. Im ersten Schritt wurde daher das Isoxazol **61q** in Abwesenheit weiterer Reaktanden bestrahlt (Schema 3.34). Die Reaktion wurde per ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt; in diesem Fall musste die Reaktion aufgrund der Bildung komplexer (möglicherweise oligo-/polymerer) Nebenprodukte nach neun Stunden beendet werden. Es wurde ein auf dieser Stufe nicht trennbares Gemisch des gewünschten Azirins **63b** mit einer weiteren, später genauer als der Tetracyclus **148** identifizierten Verbindung erhalten. Daneben wurde noch das erwartete Oxazol **65b** gebildet; ein kleiner Teil des Edukts **61q** konnte zudem reisoliert werden.



Schema 3.34: Photoisomerisierung des Isoxazols **61q**.

Im Folgenden wurde das Azirin/Tetracyclus-Gemisch **63b/148** im Dunkeln mit Acetylaceton unter $\text{Co}(\text{acac})_2$ -Katalyse umgesetzt (Schema 3.35). Somit konnte das wie erwartet nicht-cyclisierte Pyrrol **134u** erhalten und auf dieser Stufe vom Tetracyclus **148** durch Chromatographie getrennt werden. Die Struktur des Pyrrols **134u** konnte mittels einer Kristallstrukturanalyse verifiziert werden (Abbildung 3.22). Obwohl diese Geometrie nicht notwendigerweise mit jener des Pyrrols **134u** in einer Lösung übereinstimmen muss, kann jedoch festgestellt werden, dass hier bereits eine für den nachfolgenden Ringschluss geeignete Geometrie vorliegt.

Abbildung 3.23: Potentielle [2 + 2]-Cycloaddukte des Azirins **63b**.Abbildung 3.24: Experimentelles ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) von **148** (a), DFT-Berechnung für **148** (b), empirische Vorhersage für **148** (c), DFT-Berechnung für **149** (d) und empirische Vorhersage für **149** (e); bezüglich der theoretischen Methoden siehe Text.

Mitarbeitern vorgeschlagen.^[287] Zusätzlich wurden die ^{13}C -NMR-Spektren über einen empirischen Algorithmus mittels Modgraph NMRpredict (aus MestReNova 10.0.2) vorhergesagt.

Das experimentelle ^{13}C -NMR-Spektrum stimmt sehr gut mit der DFT-Berechnung für **148** überein. Im Gegensatz dazu wird insbesondere die starke Hochfeldverschiebung der Resonanz des Carbonylkohlenstoffatoms über die empirische Vorhersage nicht reproduziert; ferner weichen die Spektren im aliphatischen Bereich stärker voneinander ab. Vermutlich sind im Trainingsset der empirischen Methode keine derart gespannten Systeme zur Parametrisierung vorhanden gewesen (empirische Methoden erlauben oftmals eine gute »Interpolation«, aber keine bzw. nur eine zufällige »Extrapolation«). Die DFT-Berechnung und ebenso auch die empirische Vorhersage für das Isomer **149** weisen insbesondere für $\delta < 100$ ppm starke Unterschiede im Vergleich zum experimentellen

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

^{13}C -NMR-Spektrum auf. Folglich ist es wahrscheinlich, dass der hier dargestellte Tetracyclus die Struktur **148** aufweist.

Die in **148** (und nicht in **149**) vorhandene Konnektivität wurde zudem durch ADEQUATE-Kontakte gestützt (Abbildung 3.25). Letztendlich konnte der Strukturvorschlag für den Tetracyclus **148** über eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 3.26).

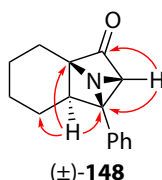


Abbildung 3.25: Wichtige ADEQUATE-Kontakte des Tetracyclus **148**.

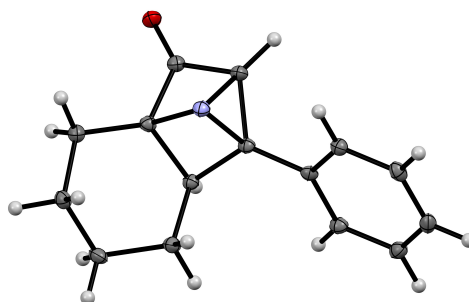
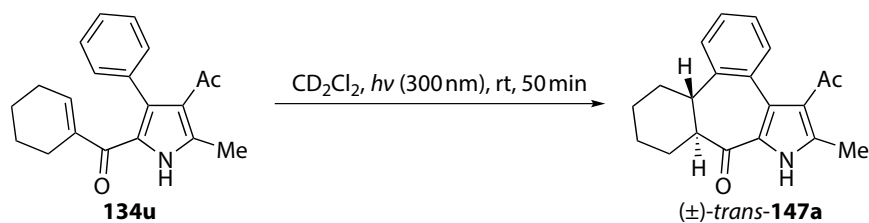


Abbildung 3.26: Molekülstruktur von **148** im Festkörper bei 120 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

Das somit erhaltene Pyrrol **134u** konnte im Weiteren durch UV-Bestrahlung ohne erkennbare Bildung von Nebenprodukten in das Cyclopentadienon *trans*-**147a** umgewandelt werden (Schema 3.36 und Abbildung 3.27). Die Veränderung im aromatischen Bereich von einem monosubstituierten Phenylring zu einem 1,2-disubstituierten Aromaten sowie das Verschwinden eines olefinischen Signals und das Entstehen eines benzylichen Peaks sind im ^1H -NMR-Spektrum deutlich zu erkennen (Abbildung 3.28). Im Gegensatz dazu konnte mittels Bortrifluorid-Diethyletherat in Dichlormethan keine Cyclisierung des Pyrrols **134u** hervorgerufen werden.



Schema 3.36: Cyclisierung des Pyrrols **134u** im NMR-Maßstab.

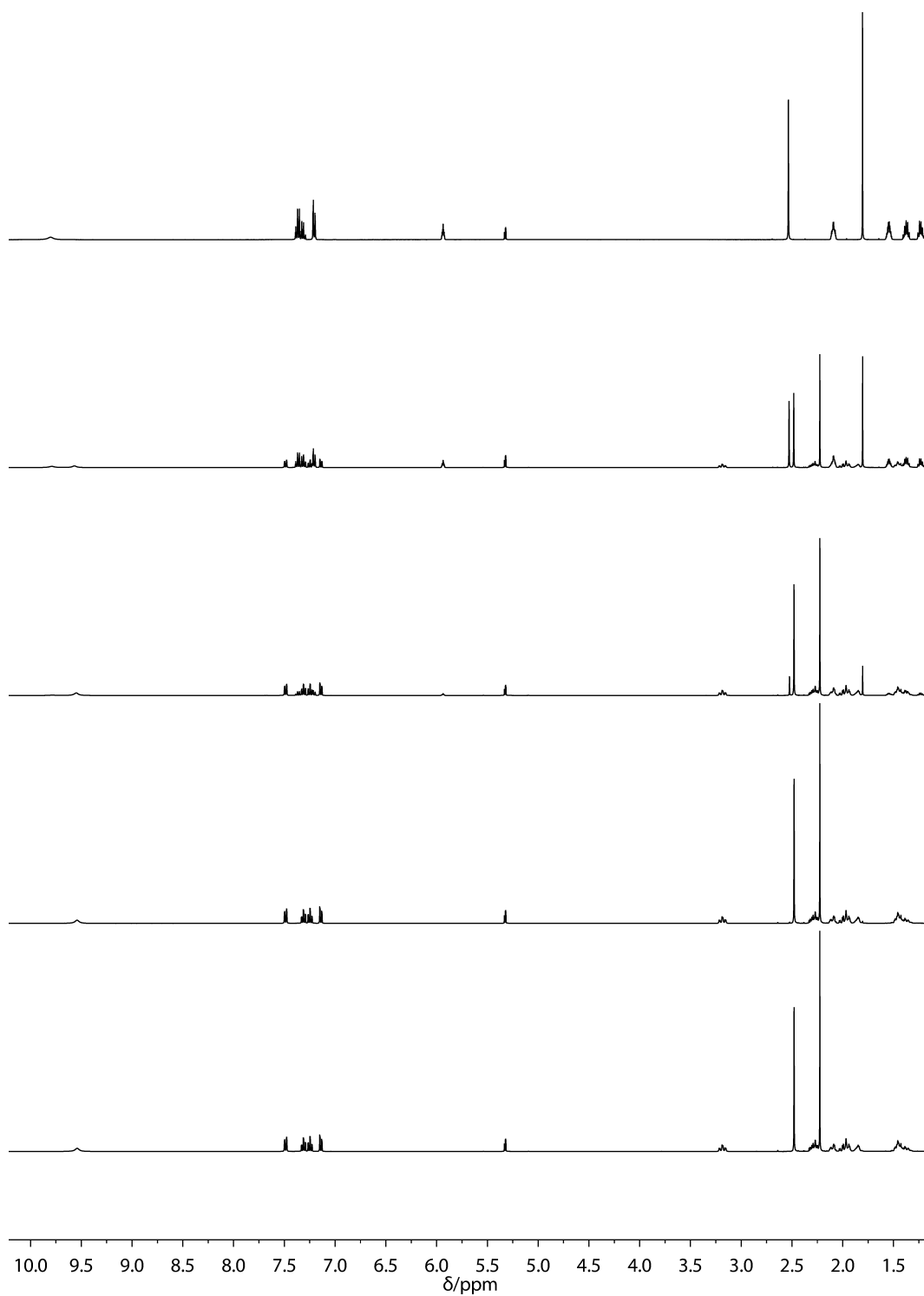


Abbildung 3.27: Reaktionsverfolgung mittels ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) der Bestrahlung von Verbindung **134u** im NMR-Röhrchen ($\lambda = 300 \text{ nm}$), von oben nach unten: 0 min, 5 min, 10 min, 20 min, 50 min.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

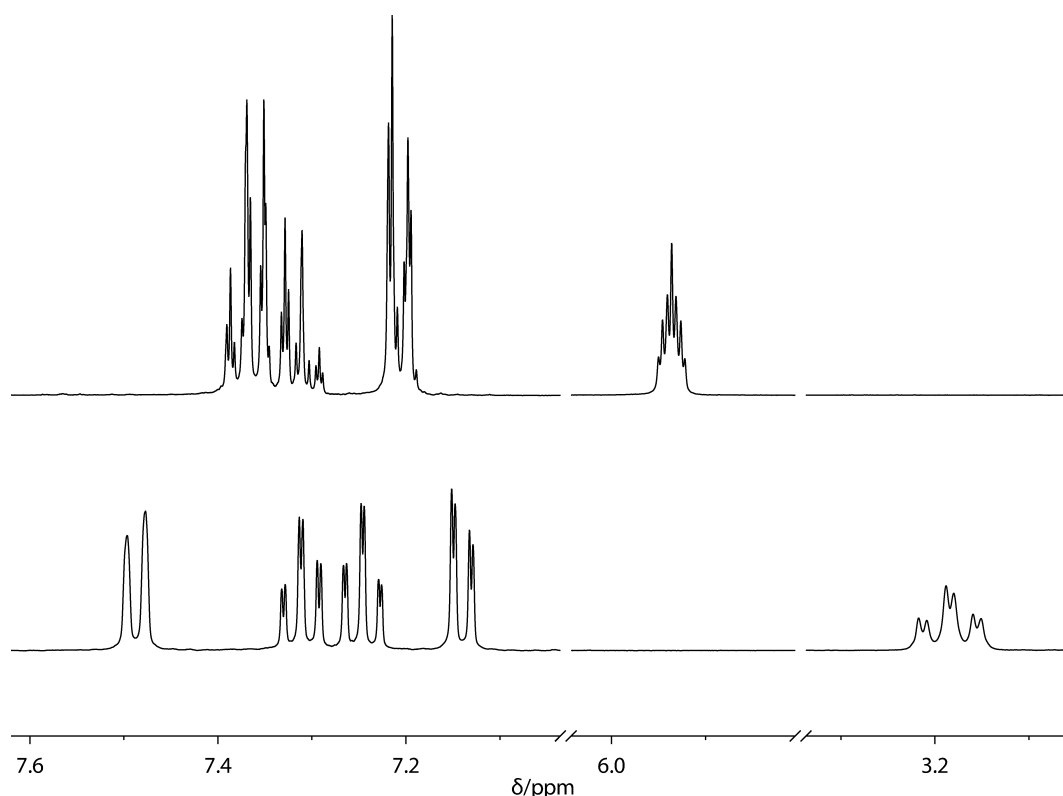


Abbildung 3.28: Vergrößerte Ausschnitte des $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) vor (oben) und nach 50 min Bestrahlung (unten) von Verbindung **134u** im NMR-Röhrchen ($\lambda = 300 \text{ nm}$).

Die Photocyclisierung des Pyrrols **134u** wurde durch Zusatz von *trans*-Piperylen verlangsamt (Abbildung 3.29). Vermutlich tritt dabei ein Quenching des Triplettzustands von **134u** auf. Eine analoge Reduktion der Cyclisierungsgeschwindigkeit konnte durch Zusatz von (Triplett-)Sauerstoff erreicht werden, wobei hier die Bildung von Nebenprodukten – vermutlich durch oxidative Abbauprozesse – zu erkennen war.

Anhand des UV-VIS-Absorptionsspektrums ist ersichtlich, dass die direkte Photocyclisierung des Pyrrols **134u** nur mit UV-Licht möglich ist. Im Gegensatz dazu sollte mit Thioxanthon (**150**), nicht jedoch mit Xanthon eine Photocyclisierung unter Nutzung sichtbaren (blauen) Lichts induzierbar sein (Abbildung 3.30). In Zusammenarbeit mit [REDACTED] konnte an der [REDACTED] im Arbeitskreis von [REDACTED] in der Tat gezeigt werden, dass dies der Fall ist (Schema 3.37). Thioxanthon (**150**) dient hier als Triplettensensibilisator; es wurde wieder das reine *trans*-Isomer von **147a** erhalten.

Von Bach und Mitarbeitern wurde kürzlich eine enantioselektive [2 + 2]-Cycloaddition publiziert (Schema 3.38).^[288] Dabei dient das in katalytischen Mengen vorhandene chirale Thioxanthonderivat **153** als Triplettensensibilisator. Die Amidgruppe des Katalysators bindet hier über eine doppelte Wasserstoffbrücke 2(*1H*)-Chinolon (**151**) und schirmt so einen Halbraum sterisch ab. Die Addition des Enons **152** erfolgt dann selektiv von einer Seite.

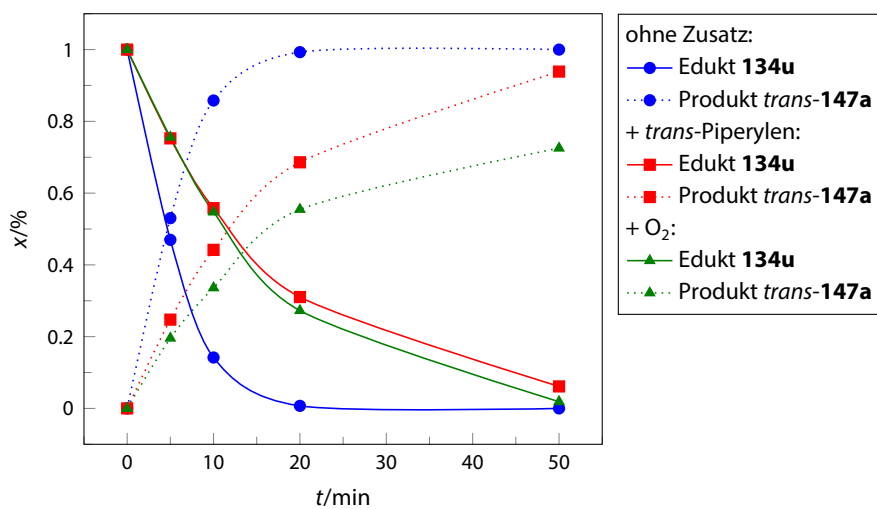


Abbildung 3.29: Partielle Unterdrückung der Photocyclisierung **134u** → *trans*-**147a** durch *trans*-Piperylen sowie Sauerstoff.

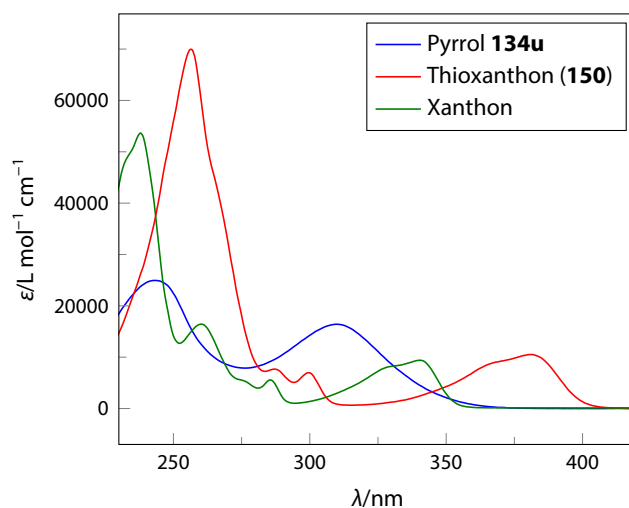
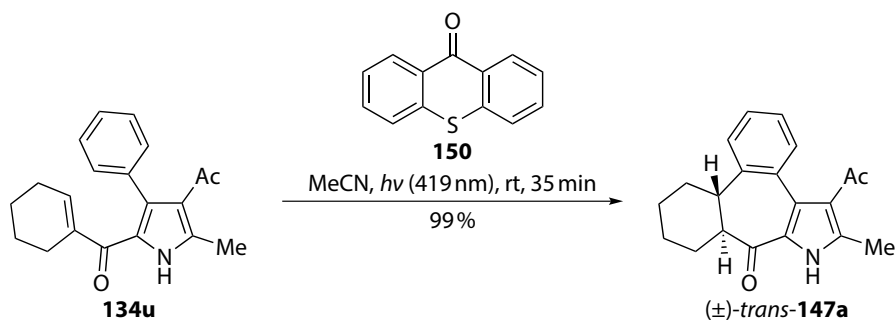
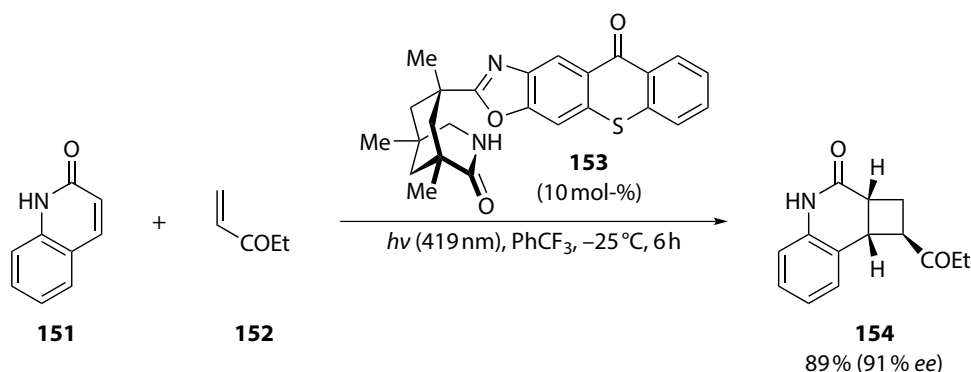


Abbildung 3.30: UV-VIS-Absorptionsspektren von Pyrrol **134u**, Thioxanthon (**150**) und Xanthon in Dichlormethan.

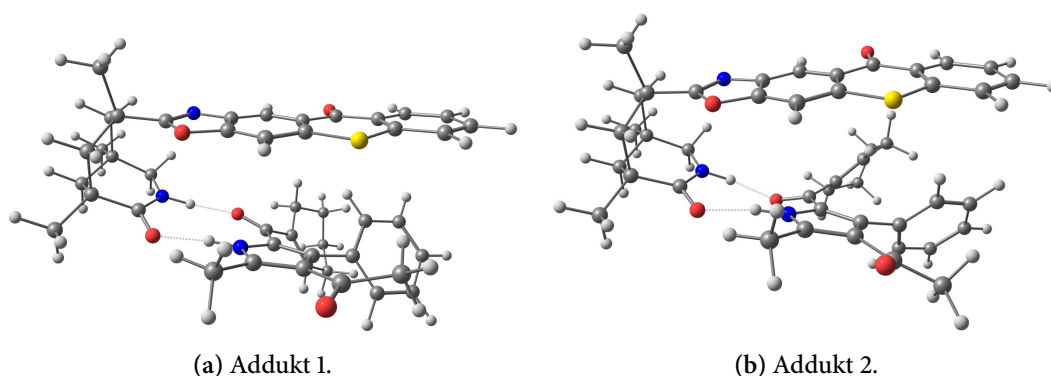


Schema 3.37: Triplettsensibilisierte Photocyclisierung mit blauen Licht.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion


 Schema 3.38: Katalytisch-enantioselektive [2 + 2]-Cycloaddition (aus Lit.^[288]).

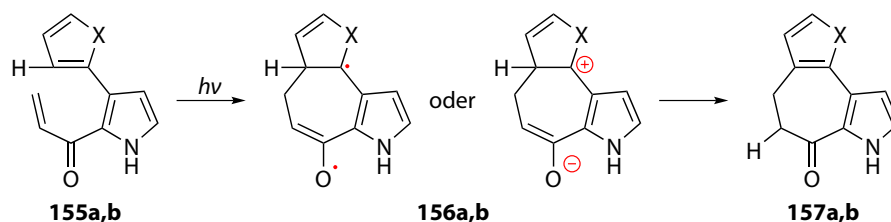
Das Pyrrol **134u** bildet – ebenso wie die Pyrrole **134a,r**, *trans*-**147a** und *cis*-/*trans*-**147b** – im Kristall über eine doppelte H-Brücke Dimere aus. Es bestand daher die Hoffnung, dass das Pyrrol **134u** analog des 2(1*H*)-Chinolons (**151**) an den Katalysator **153** bindet. Aufgrund der chiralen Umgebung könnte die triplettsensibilisierte Cyclisierung enantioselektiv verlaufen. Dies wurde wieder in Zusammenarbeit mit [REDACTED] (Arbeitskreis [REDACTED], [REDACTED]) untersucht. Eine analytische Trennung der beiden Enantiomere war mittels chiraler HPLC möglich. Allerdings konnten bei der Cyclisierung des Pyrrols **134u** selbst in Gegenwart stöchiometrischer Mengen des Amids **153** bei -40°C in α,α,α -Trifluortoluol/ $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Hexafluor-*m*-xylyl (1:2) als Lösungsmittel nur geringe *ee*-Werte von $< 5\%$ erreicht werden; folglich wurde dieses Projekt nicht weiter verfolgt. Die geringe Enantioselektivität könnte hier darin begründet liegen, dass es bei der Photocyclisierung (im Gegensatz zur o. g. Addition) nicht darauf ankommt, einen Halbraum des Moleküls abzuschirmen, sondern eine von zwei helikal-chiralen Konformationen im »schraubenförmig« aufgebauten Edukt **134u** zu induzieren. Die beiden Addukte aus **153** und **134u** wurden daher einer Geometrieoptimierung auf dem TPSS/def2-TZVPP-Niveau unterworfen (Abbildung 3.31). Es wurde die RI-Näherung, D3BJ-Dispersionskorrektur und COSMO-Solvatation


 Abbildung 3.31: Diastereoisomere Addukte des Pyrrols **134u** und Sensibilisators **153** (RI-TPSS-D3BJ/def2-TZVPP/COSMO).

für Dichlormethan (welches eine zu Trifluortoluol sehr ähnliche Dielektrizitätskonstante aufweist) eingesetzt. In beiden Fällen tritt eine sterische Wechselwirkung zwischen dem Thioxanthon-Rest von **153** und entweder der Phenylgruppe oder dem Cyclohexenylrest des Pyrrols **134u** auf. Somit sind beide Addukte nahezu energiegleich (das zweite Addukt weist auf diesem Theorielevel eine um $0.62 \text{ kcal mol}^{-1}$ höhere Energie auf).¹⁹ Wird davon ausgegangen, dass die Cyclisierung aus beiden Addukten mit ungefähr der gleichen Effizienz erfolgt, so sollte die Enantioselektivität durch das Addukt-Gleichgewicht bestimmt sein, was die geringe beobachtete Differenzierung erklärt.

3.1.4.3 Mechanismus

Die mechanistische Ursache für die unterschiedliche Diastereoselektivität, d. h. die Bildung von reinem *trans*-**147a** aus **61q** im Gegensatz zur Bildung eines *cis/trans*-**147b**-Gemisches aus **61r** (sowie analog *cis/trans*-**147c** aus **61s**) sollte im Folgenden untersucht werden. Anfänglich wurden dazu die vereinfachten Modellsubstrate **155a,b** gewählt, bei denen die Methyl- sowie Acetylgruppen entfernt und der Cyclohexenylrest durch einen einfachen Vinylrest ausgetauscht ist (Schema 3.39). In dieser Modellreaktion treten zwar keine unterscheidbaren *cis*- und *trans*-Produkte auf, allerdings könnte über die »Nachverfolgbarkeit« der H-Kerne in den Rechnungen trotzdem eine Aussage über die Ursache der Diastereoselektivität erhalten werden; zudem sollte die Modellreaktion als Grundlage für genauere Berechnungen an den realen Substraten dienen.



Schema 3.39: Modellreaktion der [6 π]-Photocyclisierung; X = CHCH, O.

Eine plausible Arbeitshypothese eines Reaktionsmechanismus beinhaltet die Anregung des Substrats **155a,b** durch UV-Bestrahlung, gefolgt von einem Ringschluss. Dabei werden nach einer Rückkehr in den elektronischen Grundzustand als Intermediate **156a,b** Singulett-Diradikale oder Zwitterionen erhalten. Durch eine konzertierte H-Verschiebung entsteht das jeweilige Produkt **157a,b**.

Es wurden folglich *spin-unrestricted*-DFT-Berechnungen durchgeführt. Da möglicherweise *charge-transfer*-Systeme relevant sein könnten, wurde das *long-range*-korrigierte Hybridfunktional ω B97XD verwendet in Kombination mit dem *triple- ζ* -Pople-Basisatz 6-311+G(2d,p), der neben Polarisations- auch diffuse Funktionen zur besseren Beschreibung angeregter Zustände enthält. Die Solvatation durch Dichlormethan wurde über das IEFPCM-Modell berücksichtigt. Ferner wurde die Konsistenz der Ergebnisse in Bezug auf die Wahl des Funktional (B3LYP, B3LYP-D3BJ, M06-2X,

¹⁹Neben den gezeigten Addukten existieren noch zwei weitere Konformere, die jeweils eine um ca. 180° gedrehte Thioxanthongruppe besitzen; sie sind geringfügig energiereicher.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

ω B97XD), des Basissatzes (6-31+G(d), 6-311+G(2d,p), def2-TZVPP) und des Solvatationsmodells (IEFPCM, SMD) untersucht. Die zugehörigen Tabellen C.1 und C.2 befinden sich im Anhang C.2 (Seiten 427 und 428).

Gemäß der Berechnungen ist der Ringschluss für beide Reaktanden photochemisch erlaubt (über die T_1 -Zustände), wohingegen er thermisch (über die S_0 -Zustände) verboten – d. h. mit einer hohen Aktivierungsbarriere belegt – sein sollte (Abbildung 3.32). Alternativ könnte die Photocyclisierung statt über den T_1 - natürlich auch über den S_1 -Zustand mit einer niedrigen Aktivierungsenergie erfolgen, was weiter unten diskutiert wird.

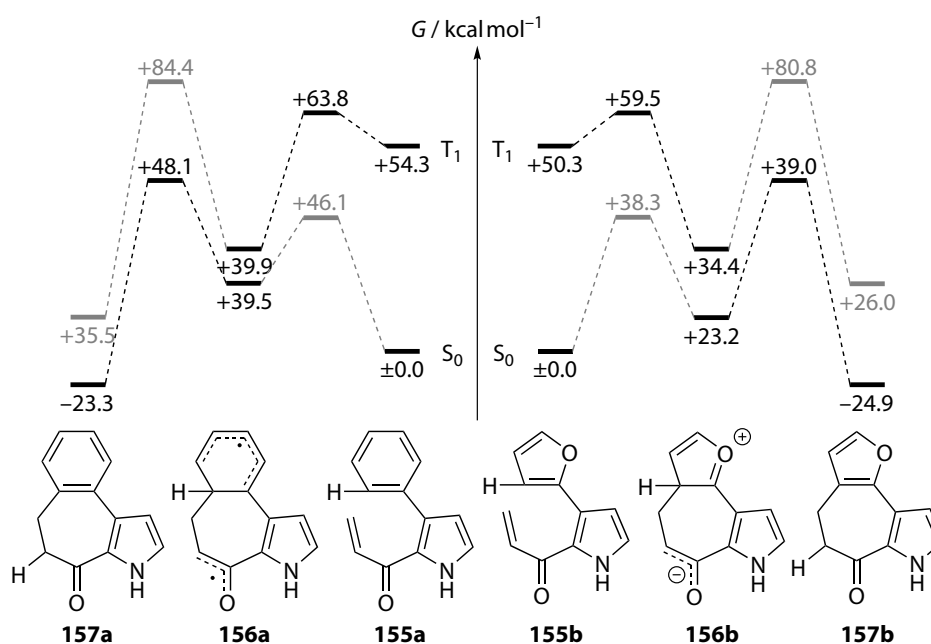


Abbildung 3.32: Energieprofil der Photocyclisierung mit nachfolgender H-Verschiebung ($U\omega$ B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

Dies entspricht den Woodward-Hoffmann-Regeln für einen konrotatorischen electrocyclischen $[6\pi]$ -Ringschluss. Im Kontext des Dewar-Zimmerman-Modells entsprechen die Übergangszustände der Umwandlungen **155a,b** → **156a,b** Möbius-antiaromatischen 6π -Systemen (Abbildung 3.33). Alternativ kann auch von einem 10π - bzw. 14π -System ausgegangen werden, falls die zusätzlichen Elektronen in den aromatischen Ringen berücksichtigt werden. Insofern weist die Cyclisierung entfernte Ähnlichkeit mit dem vorletzten Schritt **158** → **159** der Ziegler-Hafner-Synthese des Azulens auf (Schema 3.40).^[289]

Im Gegensatz zur Cyclisierung ist die konzertierte suprafaciale $[1,6]$ -H-Verschiebung²⁰ thermisch erlaubt (S_0) und photochemisch verboten (T_1). Hier sind formal sechs Elektronen involviert,²¹ durch den fehlenden Phasenwechsel im Basissatz handelt es sich dabei um ein Hückelsystem.

²⁰ Genauer: supra-/suprafacial, aufgrund der stets suprafacialen H-Komponente hier vereinfacht bezeichnet.

²¹ Alternativ kann auch hier von zehn bzw. vierzehn involvierten Elektronen ausgegangen werden, was an der Analyse nichts ändert.

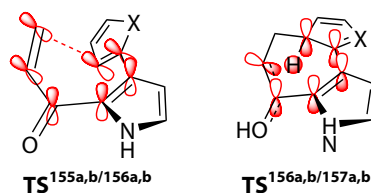
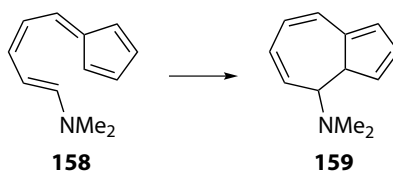


Abbildung 3.33: Minimale Orbitalbasissätze der konrotatorischen $[6\pi]$ -Elektrocyclisierung (links) und der suprafacialen $[1,6]$ -H-Verschiebung (rechts); X = CHCH, O.



Schema 3.40: $[10\pi]$ -Elektrocyclisierung als vorletzter Schritt der Ziegler-Hafner-Azulensynthese unter Bildung eines Siebenrings (aus Lit. ^[289]).

Für die beiden Edukte **155a,b** bei den S_0 -Geometrien wurden mittels TDDFT die angeregten (Franck-Condon-)Singulettzustände berechnet und mit Hilfe natürlicher Übergangorbitale (NTOs) charakterisiert (Tabelle 3.8 und Abbildung 3.34). Es zeigt sich, dass beim phenylsubstituierten Edukt **155a** das niedrigste angeregte Singulett S_1 einen (n, π^*) -Zustand darstellt, allerdings ist die zugehörige Oszillatorstärke erwartungsgemäß klein. Darüber liegen zwei (π, π^*) -Zustände, von denen insbesondere S_2 im photochemisch relevanten Wellenlängenbereich liegt. Der Übergang $S_0 \rightarrow S_2$ sollte dabei über einen signifikanten Extinktionskoeffizienten verfügen. Somit ist wahrscheinlich, dass mittels Bestrahlung mit $\lambda = 300$ nm zuerst eine Anregung nach $S_2(\pi, \pi^*)$ und anschließende schnelle innere Konversion (inklusive Schwingungsrelaxationen) in den direkt schwer erreichbaren $S_1(n, \pi^*)$ -Zustand erfolgt.

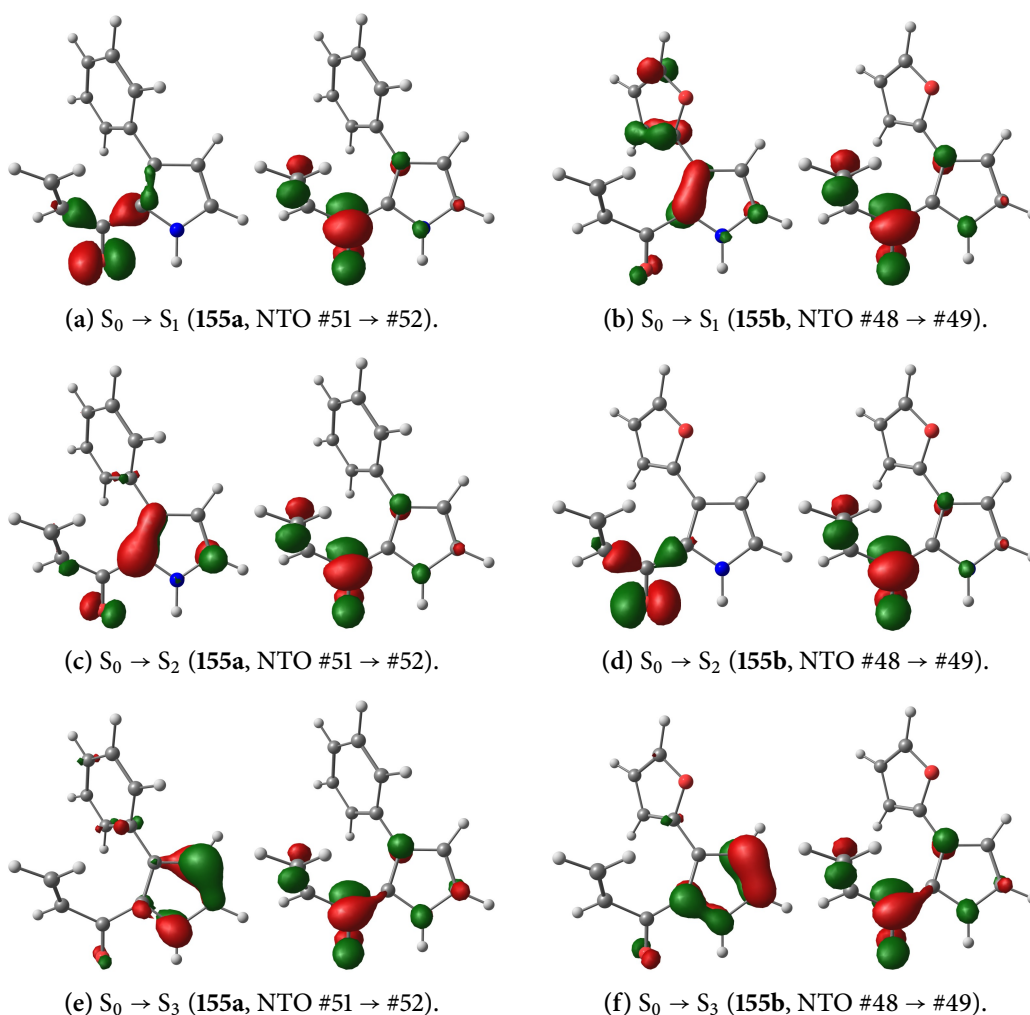
Um die für die Intersystemcrossingraten relevanten Spin-Bahn-Kopplungskonstanten zu ermitteln, wurde – basierend auf der DFT-Geometrie des Edukts S_0 -**155a** – eine zustandsgemittelte CAS-Rechnung auf dem CASSCF(18,16)/def2-TZVPP-Niveau unter Einbeziehung des kompletten π -Systems sowie eines freien Elektronenpaares am Carbonyl-O-Atom durchgeführt. Hier wurde über fünf Singulett- sowie vier Triplettzustände gemittelt (Abbildung 3.35 und Tabelle 3.9). Die Reihenfolge der angeregten Zustände S_2 bis S_4 stimmt dabei – vermutlich aufgrund der fehlenden dynamischen Korrelation – nicht mit der per TDDFT ermittelten Reihenfolge überein. Aufgrund der enormen Systemgröße wurde jedoch auf eine NEVPT2-Energiekorrektur zur korrekten Ordnung (wie unten für das furylsubstituierte Edukt **155b** durchgeführt) verzichtet.²² Die erhaltenen Spin-Bahn-Kopplungskonstanten legen nahe, dass ein ISC des Typs $S_1(n, \pi^*) \rightarrow T_1(\pi, \pi^*)$ nach

²²Bereits die unten aufgeführte CAS(18,15)-NEVPT2-Rechnung für **155b** benötigte gut 23 Tage auf einer Maschine mit 8 Kernen bei einer Taktfrequenz von 3.6 GHz und 480 GB zugewiesenem Arbeitsspeicher. Obwohl für **155a** mit CAS(18,16) nur ein zusätzliches Orbital hinzukommt, vergrößert sich die Anzahl der zu berechnenden Konfigurationen von gut einer Million auf über vier Millionen. Selbst für ein optimistisch abgeschätztes Skalierungsverhalten ergibt sich somit ein Rechenzeit- und Speicherbedarf, der nicht angemessen wäre.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Tabelle 3.8: Erste drei angeregte Singulettzustände S_1 – S_3 von **155a,b** (TD- ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM//U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

Verbindung	Lsg.	$\Delta E_{\text{tot}}/\text{eV}$	λ/nm	f_{osc}	Zustand
155a	1	4.078	304.0	0.0439	$S_1(n, \pi^*)$
	2	4.237	292.6	0.1866	$S_2(\pi, \pi^*)$, CT Pyrrol (»rechts«) → Enon
	3	4.827	256.8	0.1376	$S_3(\pi, \pi^*)$, CT Pyrrol (»links«) → Enon
155b	1	3.845	322.5	0.1539	$S_1(\pi, \pi^*)$, CT Furan/Pyrrol → Enon
	2	4.087	303.4	0.0046	$S_2(n, \pi^*)$
	3	4.690	264.4	0.2132	$S_3(\pi, \pi^*)$, CT Pyrrol → Enon

Abbildung 3.34: Natürliche Übergangorbitale für **155a** bzw. **155b** (S_0 -Geometrien) der jeweils wichtigsten Anregungen #51 → #52 bzw. #48 → #49 (Isowert = 0,08, TD- ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM//U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

der initialen Photoanregung des Substrats **155a** in S_2 und einer IC in S_1 möglich sein sollte (Tabelle 3.10). Dies entspricht der El-Sayed-Regel (vgl. Abschnitt 1.1.1, Seite 2),^[10] nach der i. A. die $|\langle \hat{H}_{\text{soc}} \rangle|^2$ -Werte zwischen einem (n, π^*) - und (π, π^*) -Zustand groß sind, nicht jedoch zwischen zwei (n, π^*) - oder zwei (π, π^*) -Zuständen. Für **155a** (und auch **155b**) wird dabei der T_1 -Zustand jeweils übereinstimmend via *unrestricted*-DFT-, TDDFT- und CAS-Rechnungen als (π, π^*) -Zustand vorhergesagt. Auf eine Berechnung des Überlapps der Schwingungswellenfunktionen wurde in diesem Kontext verzichtet. Die oben erwähnten Quenching-Experimente sowie die Triplettensensibilisierung legen jedoch in der Tat die Vermutung nahe, dass die UV-Photocyclisierung des Pyrrols **134u** zumindest teilweise über einen Triplettweg verläuft.

Analog wurde für das Edukt **155b** eine CASSCF(18,15)/def2-TZVPP-Rechnung durchgeführt (Abbildung 3.36 und Tabelle 3.11). Mittels einer NEVPT2-Energiekorrektur konnte dabei eine der TDDFT gut entsprechende energetische Reihenfolge und Lage der angeregten Singulettzustände erreicht werden (Tabelle 3.12). Hier ist der niedrigste angeregte Singulettzustand im Gegensatz zum Phenylderivat nun ein (π, π^*) -Zustand, über dem ein (n, π^*) -Zustand liegt. Die durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 300$ nm erreichbaren Singulettzustände sind somit S_1 und S_2 , wobei S_2 im Gegensatz zu S_1 aufgrund der kleinen Oszillatorstärke vermutlich kaum populiert wird. Des Weiteren würde analog der Kasha-Regel^[12] (vgl. Abschnitt 1.1.1, Seite 2) vermutlich eine schnelle innere Umwandlung in den S_1 -Zustand erfolgen. Gemäß der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten (Tabelle 3.13) ist jedoch ein ISC von $S_1(\pi, \pi^*)$ nach $T_1(\pi, \pi^*)$ unwahrscheinlich, da lediglich zwischen $S_2(n, \pi^*)$ und $T_1(\pi, \pi^*)$ signifikante Kopplungen auftreten. Interessanterweise tritt entgegen der El-Sayed-Regel auch zwischen $S_1(\pi, \pi^*)$ und $T_2(n, \pi^*)$ keine nennenswerte Kopplung auf, wodurch ein ISC/IC der Form $S_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$ unwahrscheinlich ist. Es ist somit zu vermuten, dass ohne eine Triplettensensibilisierung – wie sie im Fall der Eintopfreaktion durch anwesendes Cobalt bzw. überschüssiges Acetylaceton o. ä. durchaus denkbar wäre – beim Furylderivat **155b** hauptsächlich eine Cyclisierung über den S_1 -Zustand stattfindet.

Zur Untersuchung dieser Möglichkeit wurden relaxierte Hyperflächenscans mittels TDDFT durchgeführt, die in der Tat eine geringe Barriere zeigten (Abbildung 3.37). Allerdings konnte in

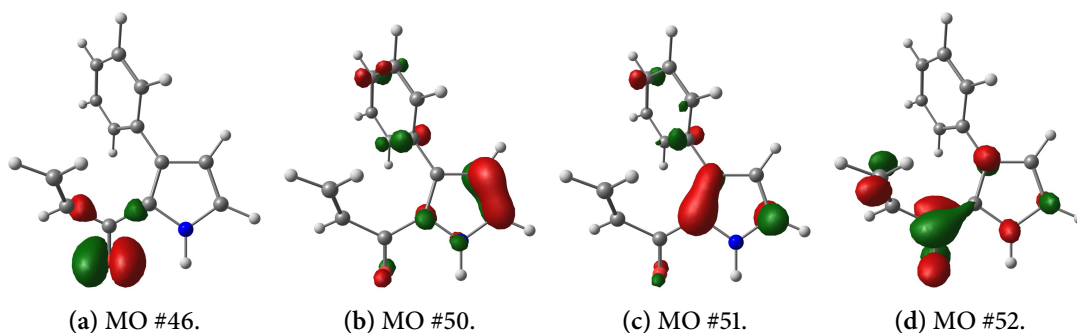


Abbildung 3.35: Viertes (n), achtens (π), neuntes (π) und zehntes (π^*) Molekülorbital (Isowert = 0.08) des aktiven Raums von **155a** (SA-CASSCF(18,16)/def2-TZVPP//U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM); für den vollständigen aktiven Raum siehe Abbildung C.1, Anhang C.2, Seite 429.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Tabelle 3.9: Zustände für 155a, wobei jeweils nur die zwei wichtigsten Konfigurationen angegeben sind (SA-CASSCF(18,16)/def2-TZVPP//U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

Mult., Lsg.	Beitrag: [Konfiguration]	E_{tot}/E_h	$\Delta E_{\text{tot}}/eV$	Zustand
1, 0	0.73513: [2222222220000000] 0.01511: [2222220220020000]	-628.376095	$\equiv 0.000$	»geschlossenschalig«
1, 1	0.61850: [2221222221000000] 0.03094: [2221222220000010]	-628.221146	4.216 ^a	(n, π^*)
1, 2	0.24708: [2222221220100000] 0.15333: [2222222210010000]	-628.190468	5.051 ^b	kompliziert
1, 3	0.30042: [2222222121000000] 0.06644: [2222222211000000]	-628.165174	5.739 ^c	(π, π^*), CT Pyrrol (»rechts«) → Enon
1, 4	0.54296: [2222222211000000] 0.05336: [2222122221000000]	-628.149359	6.170 ^d	(π, π^*), CT Pyrrol (»links«) → Enon
3, 0	0.33162: [2222222211000000] 0.08984: [2222222121000000]	-628.244871	3.571	(π, π^*)
3, 1	0.16683: [2222221220010000] 0.14138: [2221222221000000]	-628.232264	3.914	kompliziert
3, 2	0.32070: [2221222221000000] 0.07071: [2222221220010000]	-628.227535	4.043	(n, π^*)
3, 3	0.15178: [2222212221000000] 0.14773: [2221222221000000]	-628.217361	4.319	kompliziert

^a $\lambda = 294.1$ nm, $f_{\text{osc}} = 0.0012$.^b $\lambda = 245.5$ nm, $f_{\text{osc}} = 0.0002$.^c $\lambda = 216.0$ nm, $f_{\text{osc}} = 0.1308$.^d $\lambda = 201.0$ nm, $f_{\text{osc}} = 0.2433$.Tabelle 3.10: Ausgewählte Spin-Bahn-Kopplungswerte in cm^{-1} für 155a (SA-CASSCF(18,16)/def2-TZVPP//U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

1			2			$\langle 1 \hat{H}_{\text{soc}} 2 \rangle$	
Mult., Lsg.	S	M_S	Mult., Lsg.	S	M_S	Re	Im
1, 1	0	0	3, 0	1	1	7.716	20.357
1, 1	0	0	3, 0	1	0	-0.000	-11.521
1, 1	0	0	3, 0	1	-1	7.716	-20.357
1, 3	0	0	3, 0	1	1	0.777	2.231
1, 3	0	0	3, 0	1	0	-0.000	-1.305
1, 3	0	0	3, 0	1	-1	0.777	-2.231
1, 4	0	0	3, 0	1	1	0.371	1.731
1, 4	0	0	3, 0	1	0	-0.000	-1.505
1, 4	0	0	3, 0	1	-1	0.371	-1.731

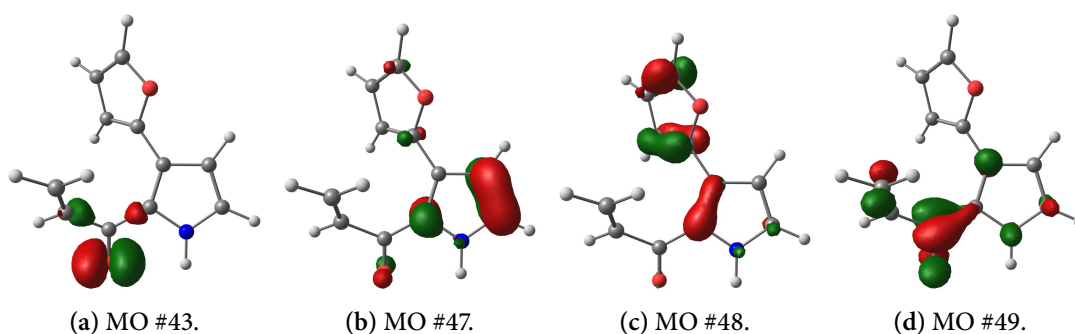


Abbildung 3.36: Viertes (n), achtens (π), neuntes (π) und zehntes (π^*) Molekülorbital (Isowert = 0.08) des aktiven Raums von **155b** (SA-CASSCF(18,15)/def2-TZVPP// $U\omega$ B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM); für den vollständigen aktiven Raum siehe Abbildung C.2, Anhang C.2, Seite 430.

Tabelle 3.11: Zustände für **155b**, wobei jeweils nur die zwei wichtigsten Konfigurationen angegeben sind (SA-CASSCF(18,15)/def2-TZVPP// $U\omega$ B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

Mult., Lsg.	Beitrag: [Konfiguration]	E_{tot}/E_h	$\Delta E_{\text{tot}}/eV$	Zustand
1, 0	0.76536: [22222222000000] 0.00621: [222222122100000]	-626.289379	$\equiv 0.000$	»geschlossenschalig«
1, 1	0.59728: [222122222100000] 0.04310: [222212222100000]	-626.134628	4.211 ^a	(n, π^*)
1, 2	0.32803: [222222212100000] 0.06954: [222221222100000]	-626.083486	5.603 ^b	(π, π^*), CT Pyrrol \rightarrow Enon
1, 3	0.55393: [222222221100000] 0.09359: [222222212100000]	-626.076705	5.787 ^c	(π, π^*), CT Furan/Pyrrol \rightarrow Enon
1, 4	0.15427: [222221222100000] 0.08427: [222222221000100]	-626.041398	6.748 ^d	kompliziert
3, 0	0.34115: [222222221100000] 0.12093: [222222221010000]	-626.161690	3.475	(π, π^*)
3, 1	0.26436: [222122222100000] 0.09814: [222222122100000]	-626.145804	3.907	(n, π^*)
3, 2	0.21880: [222122222100000] 0.13667: [222222212100000]	-626.137148	4.142	kompliziert
3, 3	0.16770: [222222122100000] 0.13031: [222222122001000]	-626.131331	4.301	kompliziert

^a $\lambda = 294.4$ nm, $f_{\text{osc}} = 0.0015$.

^b $\lambda = 221.3$ nm, $f_{\text{osc}} = 0.0835$.

^c $\lambda = 214.2$ nm, $f_{\text{osc}} = 0.2556$.

^d $\lambda = 183.7$ nm, $f_{\text{osc}} = 0.0204$.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Tabelle 3.12: Korrigierte totale Energien und Übergangenergien für **155b** (SA-CASSCF(18,16)-NEVPT2/def2-TZVPP//U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

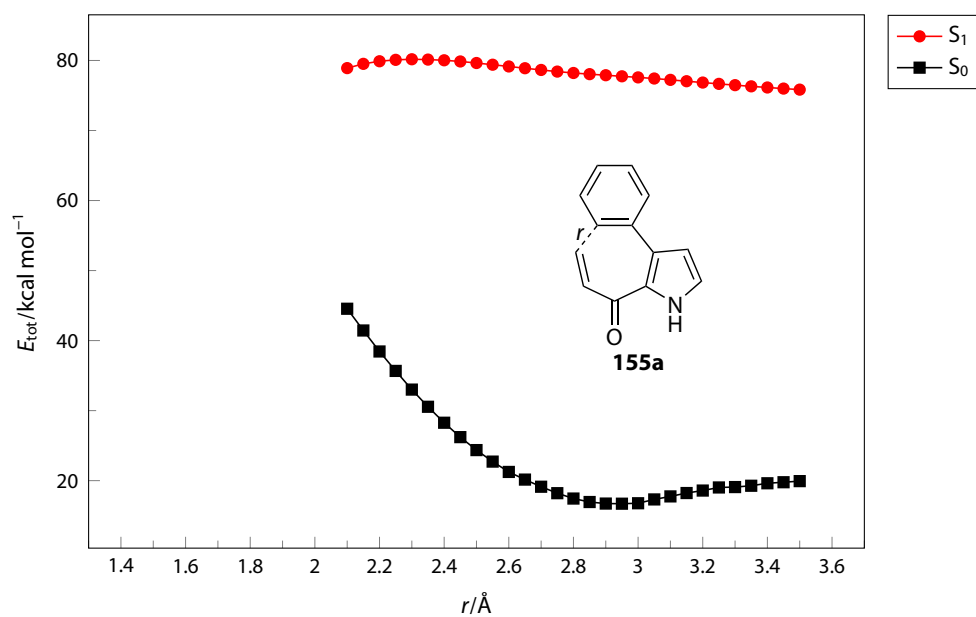
Mult., Lsg.	$E_{\text{tot}}/E_{\text{h}}$	$\Delta E_{\text{tot}}/\text{eV}$	Zustand
1, 0	-628.520335	$\equiv 0.000$	S ₀ , »geschlossenschalig«
3, 0	-628.390894	3.522	T ₁ (π, π^*)
3, 1	-628.378787	3.852	T ₂ (n, π^*)
1, 3	-628.371247	4.057 ^a	S ₁ (π, π^*), CT Furan/Pyrrrol → Enon
1, 1	-628.369975	4.092 ^b	S ₂ (n, π^*)
3, 2	-628.366143	4.196	T ₃ , kompliziert
3, 3	-628.361744	4.315	T ₄ , kompliziert
1, 2	-628.341540	4.865 ^c	S ₃ (π, π^*), CT Pyrrrol → Enon
1, 4	-628.284867	6.407 ^d	S ₄ , kompliziert

^a $\lambda = 305.6$ nm, $f_{\text{osc}} = 0.1791$.^b $\lambda = 303.0$ nm, $f_{\text{osc}} = 0.0015$.^c $\lambda = 254.8$ nm, $f_{\text{osc}} = 0.0725$.^d $\lambda = 193.5$ nm, $f_{\text{osc}} = 0.0193$.Tabelle 3.13: Ausgewählte Spin-Bahn-Kopplungswerte in cm^{-1} für **155b** (SA-CASSCF(18,15)/def2-TZVPP//U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

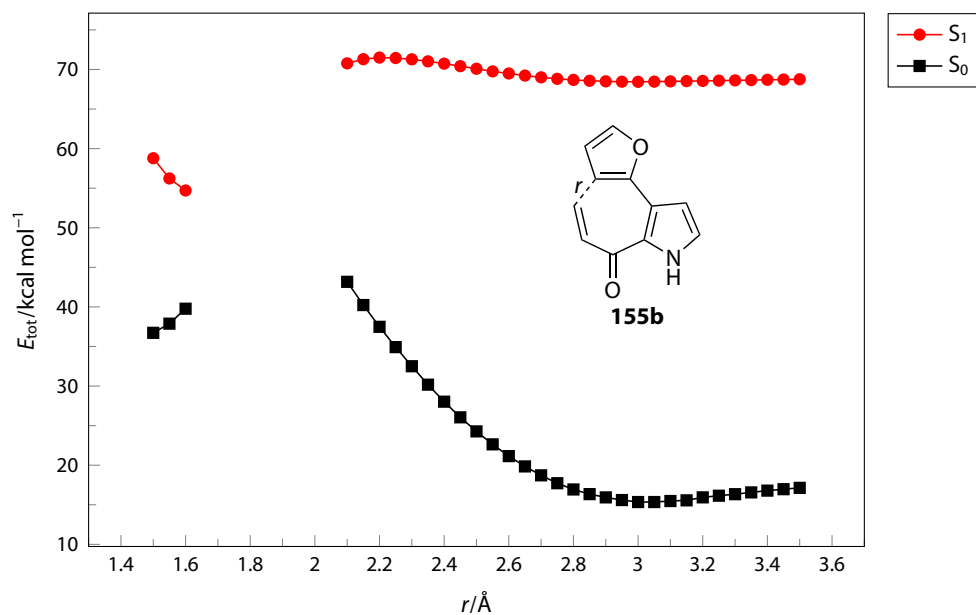
1			2			$\langle 1 \hat{H}_{\text{soc}} 2\rangle$	
Zustand (Mult., Lsg.)	S	M _S	Zustand (Mult., Lsg.)	S	M _S	Re	Im
S ₁ (1, 3)	0	0	T ₁ (3, 0)	1	1	0.344	2.469
S ₁ (1, 3)	0	0	T ₁ (3, 0)	1	0	0.000	2.083
S ₁ (1, 3)	0	0	T ₁ (3, 0)	1	-1	0.344	-2.469
S ₁ (1, 3)	0	0	T ₂ (3, 1)	1	1	0.978	2.242
S ₁ (1, 3)	0	0	T ₂ (3, 1)	1	0	0.000	2.341
S ₁ (1, 3)	0	0	T ₂ (3, 1)	1	-1	0.978	-2.242
S ₂ (1, 1)	0	0	T ₁ (3, 0)	1	1	-4.190	-17.919
S ₂ (1, 1)	0	0	T ₁ (3, 0)	1	0	0.000	-10.983
S ₂ (1, 1)	0	0	T ₁ (3, 0)	1	-1	-4.190	17.919
S ₃ (1, 2)	0	0	T ₁ (3, 0)	1	1	0.168	1.016
S ₃ (1, 2)	0	0	T ₁ (3, 0)	1	0	0.000	0.231
S ₃ (1, 2)	0	0	T ₁ (3, 0)	1	-1	0.168	-1.016

den Rechnungen für C–C-Abstände unter 2.10 Å in beiden Fällen keine (Geometrie-)Konvergenz erreicht werden. Hier trat immer das Phänomen auf, dass im Verlauf der Geometrieoptimierung die relative Energie des ersten angeregten Zustands im Vergleich zum Grundzustand gegen Null strebte, was schließlich zu einem großen Gradienten mit entsprechender Verzerrung des Moleküls führte. Diese Abfolge wiederholte sich dann mehrere Male. Es liegt die Vermutung nahe, dass hier jeweils Bereiche einer konischen Einschnürung (CI) vorliegen, in der der S₀- und S₁-Zustand energetisch gleich sind. In solchen Bereichen bricht die TDDFT als Methode zusammen.

Folglich wurden von [REDACTED] und [REDACTED] an der [REDACTED] prototypische *spin-flip*-TDDFT-Rechnungen (SF-TDDFT) am Furylderivat **155b** durchgeführt, um den S₁-Reaktionsweg und die vermutete CI bei der Cyclisierung **155b** → **156b** zu untersuchen.



(a) Scan für 155a.



(b) Scan für 155b.

Abbildung 3.37: Relaxierte Hyperflächenscans der Pyrrole **155a,b** mit optimierten S_1 -Geometrien und den zugehörigen S_0 -Einzelpunktenergien; das TDDFT-Regime bricht jeweils für $1.50 \text{\AA} \leq r \leq 2.05 \text{\AA}$ bzw. $1.65 \text{\AA} \leq r \leq 2.05 \text{\AA}$ zusammen (TD- ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Diese Technik wurde in der Vergangenheit bereits erfolgreich zur Untersuchung anderer CIs eingesetzt.^[290,291] Da sich gezeigt hat, dass im Rahmen der SF-TDDFT im Allgemeinen Austausch-Korrelations-Hybridfunktionale mit großem Anteil nicht-lokalen Hartree-Fock-Austauschs nötig sind^[217,292] wurde hier das BHHLYP-Dichtefunktional (mit 50 % HF-Austausch) gewählt in Kombination mit dem kostengünstigen 6-31+G(d)-Basissatz. Es wurde wiederum ein relaxierter S_1 -Hyperflächenscan durchgeführt (Abbildung 3.38). Eine dedizierte Suche nach einer *minimum energy conical intersection* (MECI) lieferte eine solche bei der zu $r = 1.66 \text{ \AA}$ korrespondierenden Geometrie (Abbildung 3.39a). Die S_1 - S_0 -Energielücke beträgt dabei lediglich $5 \mu E_h$ (entsprechend $0.003 \text{ kcal mol}^{-1}$), was im Bereich numerischer Ungenauigkeiten liegt; somit sind S_0 und S_1 hier energetisch entartet.

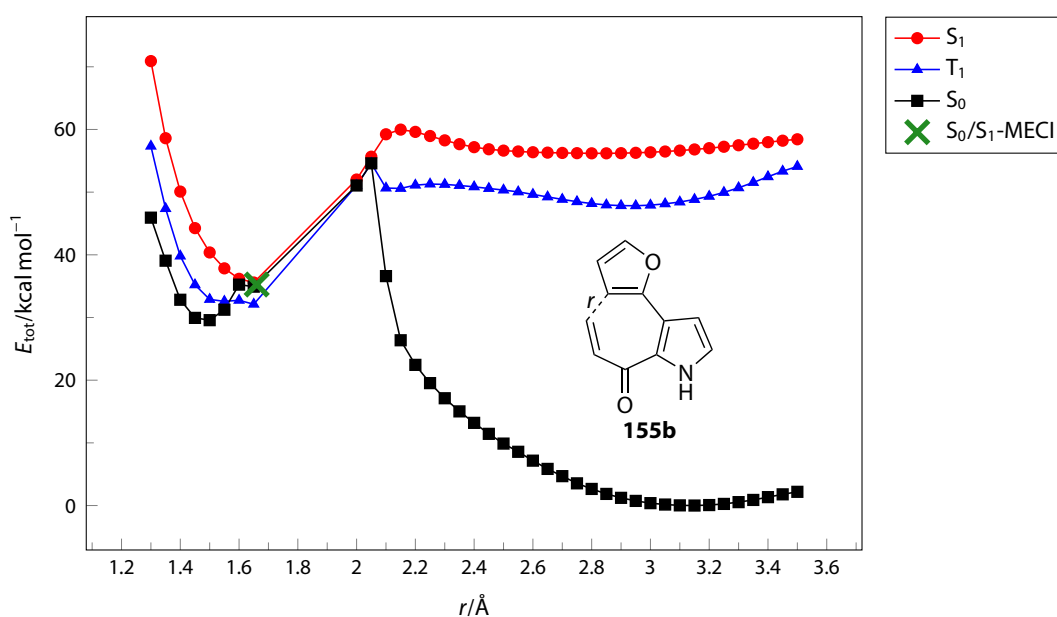


Abbildung 3.38: Relaxierte Hyperflächenscans des Pyrrols **155b** mit optimierten S_1 -Geometrien und den zugehörigen S_0 - sowie T_1 -Einzelpunktenergien; die S_0/S_1 -MECI ist mit einem grünen Kreuz markiert (SF-TD-BHHLYP/6-31+G(d), E_{tot} ist hier relativ zur niedrigsten S_0 -Energie aus diesem Scan und nicht wie sonst relativ zu der des S_0 -**155b**-Minimums).

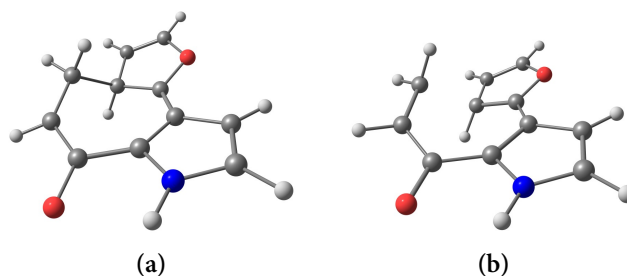


Abbildung 3.39: Strukturen der S_0/S_1 -MECI (a) und des CI-Saumeintrittspunktes (b).

Die Betrachtung des SF-TDDFT-Scans liefert folgendes Bild: Bei der Annäherung der bindungsbildenden C-Atome (d. h. mit sich verringerndem Abstand r) steigt die Energie des Singulett-Grundzustands (S_0) an, bis sie bei $r = 2.05 \text{ \AA}$ mit der von S_1 – und auch von T_1 – entartet wird. Bei $r = 2.05 \text{ \AA}$ liegt somit der Eintrittspunkt eines $3N_{\text{atom}} - 8$ -dimensionalen, entarteten CI-Saums (Abbildung 3.39b). Hier kann ultraschneller strahlungsloser Zerfall in den S_0 -Zustand sowie ein effizientes ISC nach T_1 (oder auch zurück) stattfinden. Die fehlenden Punkte von $r = 2.00 \text{ \AA}$ bis 1.66 \AA sind dem Vorliegen des CI-Saums geschuldet. Bei der MECI-Geometrie, also dem Austrittspunkt des CI-Saums, ist die neu gebildete C–C-Bindung die einzige signifikante Änderung der Struktur. Das Molekül ist nun wieder im elektronischen Grundzustand und endet in der Geometrie des Intermediats **156b**. Die Barriere für eine Cyclisierung via S_0 beläuft sich auf diesem Theorielevel auf $54.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, wohingegen die entsprechende Aktivierungsenergie für die Reaktion via S_1 lediglich $3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt. Die Cyclisierung über den S_1 -Pfad kann somit ebenso wie die via T_1 als ein plausibler Reaktionsweg für die Reaktion von **155b** angesehen werden. Für jene Moleküle, die an der CI aufgrund der Nahezu-Entartung von S_1 und T_1 ein ISC durchlaufen, kann die Cyclisierung auch über den Triplettzustand stattfinden. Diese Moleküle enden dann in einem Triplettzustand und kehren durch erneutes ISC in den elektronischen Grundzustand (von **156b**) zurück; aufgrund der berechneten Hyperflächen könnte dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein.

Basierend auf der MECI-Geometrie wurde analog oben eine Rechnung auf dem CASSCF(16,13)/def2-TZVPP-Niveau unter Einbeziehung des π -Systems und eines Carbonyl-O-Elektronenpaars angefertigt. Es wurde über drei Singulett- sowie zwei Triplettzustände gemittelt sowie eine NEVPT2-Energiekorrektur vorgenommen, um eine korrekte energetische Lage der Zustände zu erreichen (Abbildung 3.40 und Tabellen 3.14 und 3.15). Wie aufgrund der SF-TDDFT-Ergebnisse zu erwarten, sind die S_0 - und S_1 -Zustände – und ebenso der T_1 -Zustand – energetisch nahezu entartet (allerdings nicht exakt, da die CAS-MECI-Geometrie leicht unterschiedlich von der auf SF-TDDFT-Niveau sein sollte und beide Theorien natürlich individuell fehlerbehaftet sind). Die Spin-Bahn-Kopplungswerte zeigen, dass hier ein ISC der Art $T_1(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$ mit Rückkehr in den elektronischen Grundzustand möglich sein sollte (Tabelle 3.16).

Angeregte Moleküle haben an der CI natürlich ebenfalls die Möglichkeit, ohne Cyclisierung in das Edukt **155b** im elektronischen Grundzustand zurückzukehren. Die Effizienz des S_1 -Pfads sollte durch die entsprechenden Verhältnisse bestimmt sein. Für eine genaue Beschreibung wären hier komplizierte Kern-Quantendynamiksimulationen nötig, die weit über die eigentliche Fragestellung hinausreichen und auf die daher verzichtet wurde. Darüber hinaus muss für eine präparativ-synthetische Photoreaktion mit kontinuierlicher Bestrahlung der photochemische Prozess nicht übermäßig effektiv sein; es ist vielmehr ausreichend zu zeigen, dass die angeregten Moleküle die gewünschte Reaktion eingehen können (auch wenn ein Großteil der angeregten Moleküle einfach ohne erfolgte Reaktion abgeregt wird). Dies steht im Gegensatz zu Laser-Flash-Photolyseexperimenten, bei denen Pfade ohne ausreichende Quantenausbeute nicht relevant sind.

Ein entscheidender Faktor zur Beurteilung der Qualität von SF-TDDFT-Rechnungen ist der $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Wert des Triplett-Referenzzustands. Dieser weicht hier um weniger als 0.1 vom erwarteten

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

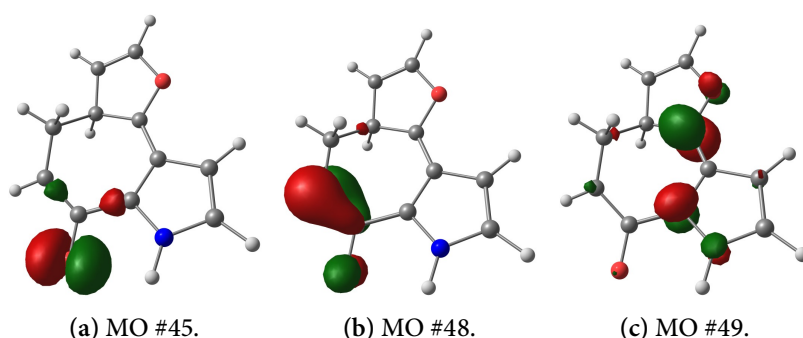


Abbildung 3.40: Fünftes (n), achtens (π) und neuntes (π^*) Molekülorbital (Isowert = 0.08) des aktiven Raums der S_0/S_1 -155b/156b-MECI (SA-CASSCF(16,13)/def2-TZVPP//SF-TD-BHLYP/6-31+G(d)); für den vollständigen aktiven Raum siehe Abbildung C.3, Anhang C.2, Seite 431.

Tabelle 3.14: Zustände der S_0/S_1 -155b/156b-MECI, wobei jeweils nur die zwei wichtigsten Konfigurationen angegeben sind (SA-CASSCF(16,13)/def2-TZVPP//SF-TD-BHLYP/6-31+G(d)).

Mult., Lsg.	Beitrag: [Konfiguration]	$E_{\text{tot}}/E_{\text{h}}$	$\Delta E_{\text{tot}}/\text{eV}$	Zustand
1, 0	0.64633: [2222222110000] 0.04275: [2222221210000]	-626.178152	$\equiv 0.000$	Singulett-Diradikal
1, 1	0.56478: [2222222000000] 0.07309: [2222221210000]	-626.125782	1.425	Zwitterion
1, 2	0.65898: [2222122210000] 0.06325: [2222222000000]	-626.112111	1.797	(n, π^*)
3, 0	0.67842: [2222222110000] 0.06248: [2222221210000]	-626.183043	-0.133	(π, π^*)
3, 1	0.68809: [2222122210000] 0.06380: [2221222210000]	-626.115369	1.708	(n, π^*)

Tabelle 3.15: Korrigierte totale Energien und Übergangsenergien der S_0/S_1 -155b/156b-MECI (SA-CASSCF(16,13)-NEVPT2/def2-TZVPP//SF-TD-BHLYP/6-31+G(d)).

Mult., Lsg.	$E_{\text{tot}}/E_{\text{h}}$	$\Delta E_{\text{tot}}/\text{eV}$	Zustand
1, 1	-628.441216	$\equiv 0.000$	S_0 , Zwitterion
3, 0	-628.436689	0.123	$T_1(\pi, \pi^*)$
1, 0	-628.432943	0.225	$S_1(\pi, \pi^*)$, Singulett-Diradikal
1, 2	-628.375349	1.792	$S_2(n, \pi^*)$
3, 1	-628.370566	1.922	$T_2(n, \pi^*)$

Tabelle 3.16: Ausgewählte Spin-Bahn-Kopplungswerte in cm^{-1} für die S_0/S_1 -**155b/156b**-MECI (SA-CASSCF(16,13)/def2-TZVPP//SF-TD-BHHLYP/6-31+G(d)).

1			2			$\langle 1 \hat{H}_{\text{soc}} 2\rangle$	
Zustand (Mult., Lsg.)	S	M_S	Zustand (Mult., Lsg.)	S	M_S	Re	Im
S_0 (1, 1)	0	0	T_1 (3, 0)	1	1	-2.058	9.552
S_0 (1, 1)	0	0	T_1 (3, 0)	1	0	0.000	2.696
S_0 (1, 1)	0	0	T_1 (3, 0)	1	-1	-2.058	-9.552
S_1 (1, 0)	0	0	T_1 (3, 0)	1	1	-0.031	0.100
S_1 (1, 0)	0	0	T_1 (3, 0)	1	0	0.000	-0.024
S_1 (1, 0)	0	0	T_1 (3, 0)	1	-1	-0.031	-0.100

Wert (2.0) für Triplettzustände ab. Für die S_0 - und S_1 -Zustände weicht $\langle \hat{S}^2 \rangle$ um 0.2 bis 0.3 (von 0.0) ab, was einer relativ kleinen Spinkontamination entspricht. Dies deutet auf eine hohe Verlässlichkeit der erhaltenen Ergebnisse hin.

Interessanterweise stellte sich der Grundzustand des (vom phenylsubstituierten Pyrrol **155a** abgeleiteten) Intermediats **156a** im Zuge der *unrestricted*-DFT-Rechnungen als Singulett-Diradikal heraus, was sich auch an der starken Spinkontamination mit $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0.9939$ (bzw. nach Annihilierung 0.5036) zeigte. Im Gegensatz dazu wurde für den Grundzustand des (vom furylsubstituierten Pyrrol **155b** abgeleiteten) Intermediats **156b** lediglich eine geschlossenschalige Lösung mit $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0$ in Form eines Zwitterions gefunden.

Um den potentiellen Multikonfigurationscharakter von **156a,b** mit Ab-initio-Methoden zu überprüfen, wurden DFT-Geometrie-basierte Einzelpunktrechnungen und Geometrieoptimierungen auf dem (DMRG-)CASSCF(14, n)/def2-TZVPP-Level (mit $n = 14$ bzw. 13 für **155a** bzw. **155b**) mit COSMO-Solvation für Dichlormethan durchgeführt (Tabelle 3.17). Hier wurde jeweils das gesamte π -System berücksichtigt. Tatsächlich wurde ein signifikanter Diradikalcharakter für S_0 -**156a** gefunden (Abbildung 3.41). Näherungsweise lässt sich diese Struktur als die Kombination eines Enolradikals (Abbildung 3.41a) mit einem Pentadienylradikal (Abbildung 3.41b) interpretieren. Die beiden Orbitalabbildungen entsprechen dabei den Positionen, für die signifikante Spindichte im Rahmen der *unrestricted*-DFT-Rechnungen gefunden wurde (Abbildung 3.42). Auf der anderen Seite stellte sich S_0 -**156b** als ein Zwitterion dar, das klassisch über die Kombination eines Enolat-Anion-Fragments (Abbildung 3.43a) mit einer »Oxocarbenium«-Substruktur (Abbildung 3.43b) verstanden werden kann.

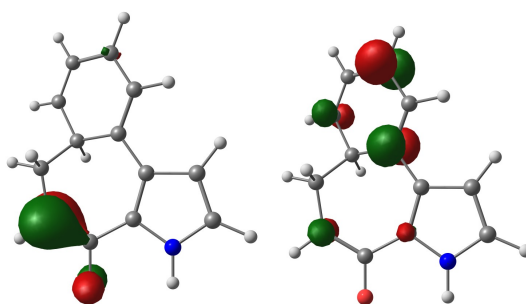
Die mittels *unrestricted*-DFT und CASSCF optimierten Geometrien der Zwischenstufen S_0 -**156a** sowie S_0 -**156b** sind zueinander jeweils sehr ähnlich (Abbildung 3.44). Für das Zwitterion S_0 -**156b** kann dabei eine deutliche Abwinklung des Carbonyl-O-Atoms in Richtung des Pyrrol-H-Atoms beobachtet werden, wohingegen dieser Effekt im Singulett-Diradikal S_0 -**156a** nicht auftritt.

Eine solche Verzerrung der Zwischenstufe **156b** könnte möglicherweise zu einer bevorzugten Abstraktion des NH-Protons durch das Enolat-O-Atom führen. Somit wurde auch die Bildung der Intermediate **160a,b** durch eine Tautomerie – anstelle der H-Verschiebung zu **157a,b** – untersucht (Abbildung 3.45). Wie erwartet ist die Tautomerie thermisch erlaubt und photochemisch

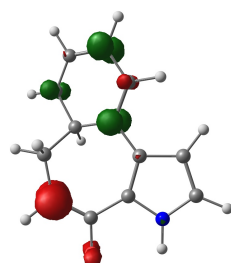
Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Tabelle 3.17: Totale Energien in kcal mol⁻¹ der Intermediate **156a,b** ((DMRG-)CASSCF(14,*n*)/def2-TZVPP/COSMO).

Molekül	Geometrie	Zustand	CASSCF	DMRG-CASSCF
156a	DFT-opt. S ₀ ^a	S ₀	≡0.0	≡0.0
		T ₁	0.4	0.4
	CAS-opt. S ₀ ^b	S ₀	-2.4	-2.5
		T ₁	-2.4	-2.5
	CAS-opt. T ₁ ^c	S ₀	-2.3	-2.4
		T ₁	-2.6	-2.5
156b	DFT-opt. S ₀ ^a	S ₀	≡0.0	≡0.0
		T ₁	24.8	24.8
	CAS-opt. S ₀ ^b	S ₀	-2.3	-2.3
		T ₁	25.1	25.1
	CAS-opt. T ₁ ^c	S ₀	10.1	10.1
		T ₁	10.5	10.5

^a U ω B97XD/6-31+G(d)/IEFPCM-optimierte S₀-Geometrie.^b (DMRG-)CASSCF-optimierte S₀-Geometrie.^c (DMRG-)CASSCF-optimierte T₁-Geometrie.

(a) MO #51 (1.101550). (b) MO #52 (0.906066).

Abbildung 3.41: Siebtes und achttes Molekülorbital (Isowert = 0.08, Besetzungszahl in Klammern) des aktiven Raums von S₀-**156a**; Konfigurationen: 39.7 % [2222221100000], 22.9 % [...20...], 14.7 % [...02...], andere < 1.9 % (CASSCF(14,13)/def2-TZVPP/COSMO); für den vollständigen aktiven Raum siehe Abbildung C.4, Anhang C.2, Seite 432.Abbildung 3.42: Spindichte (Isowert = 0.02) für S₀-**156a** (U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

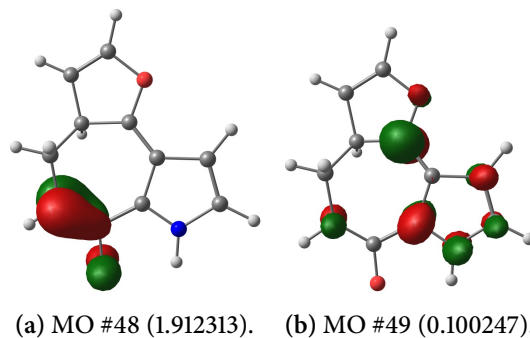


Abbildung 3.43: Siebtes und achttes Molekülorbital (Isowert = 0.08, Besetzungszahl in Klammern) des aktiven Raums von S_0 -**156b**; Konfigurationen: 83.4 % [222222200000], andere < 0.7 % (CASSCF(14,12)/def2-TZVPP/COSMO); für den vollständigen aktiven Raum siehe Abbildung C.5, Anhang C.2, Seite 433.

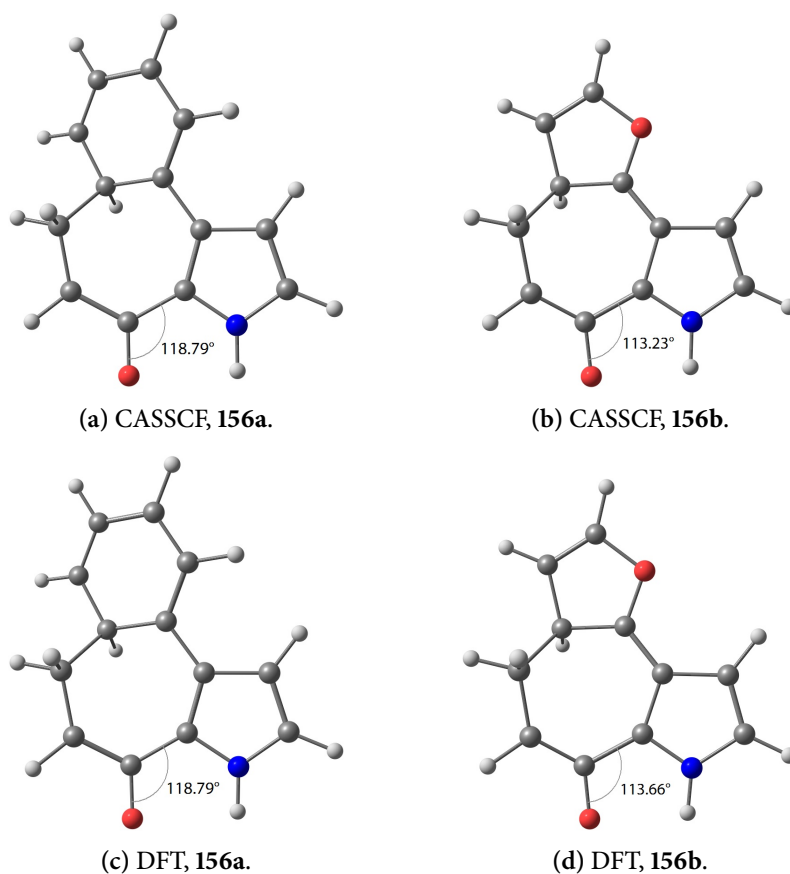


Abbildung 3.44: CASSCF- und DFT-optimierte Geometrien und wichtige Winkel der Intermediate **156a** und **156b** im jeweiligen Singulett-Grundzustand (CASSCF(14, n)/def2-TZVPP/COSMO bzw. $U\omega$ B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

verboten. Die Intermediate **160a,b** könnten (ähnlich **156a,b**) ebenfalls eine thermisch erlaubte H-Verschiebung unter Einbeziehung von vierzehn Elektronen vollführen; allerdings ist dieser Prozess mit einer freien Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 20.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**160a** \rightarrow **161a**) und $29.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**160b** \rightarrow **161b**) insbesondere für das furylsubstituierte Derivat eher unwahrscheinlich. Plausibler wäre hier eine weitere Tautomerie der Enole **160a,b** über schrittweise, möglicherweise säure-/base-vermittelte Protonierungen und Deprotonierungen, die letztendlich zu den Produkten **157a,b** führen.

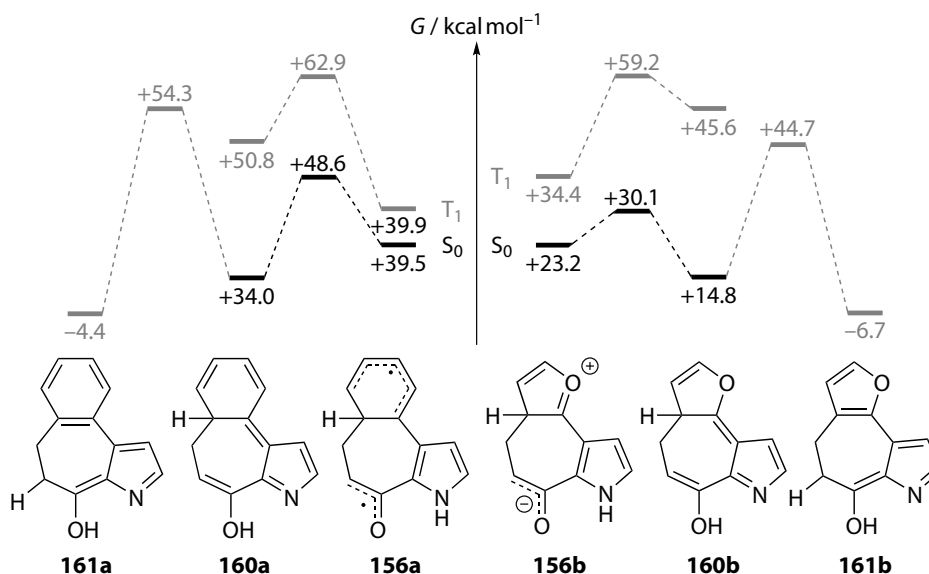
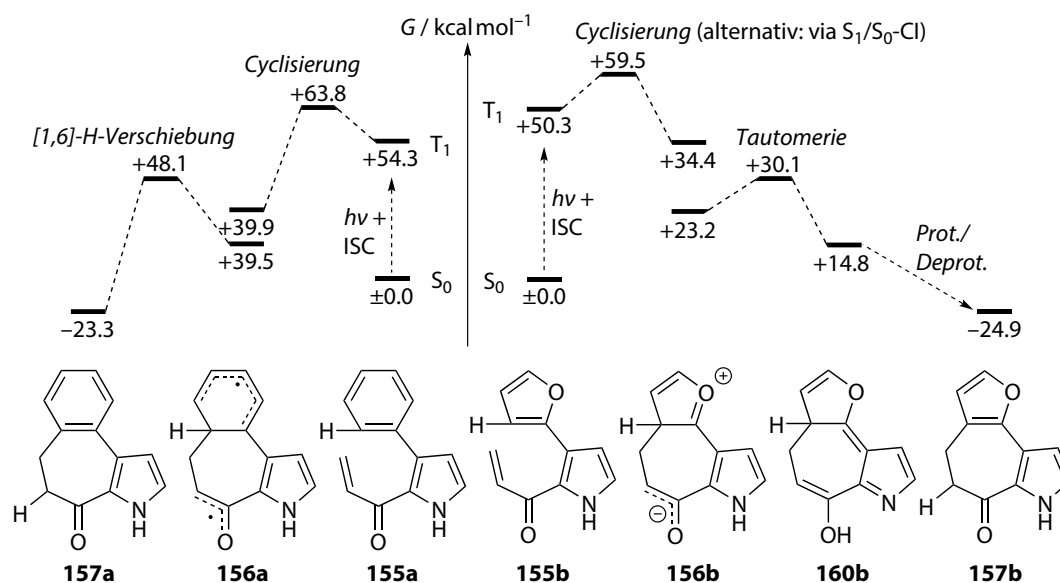
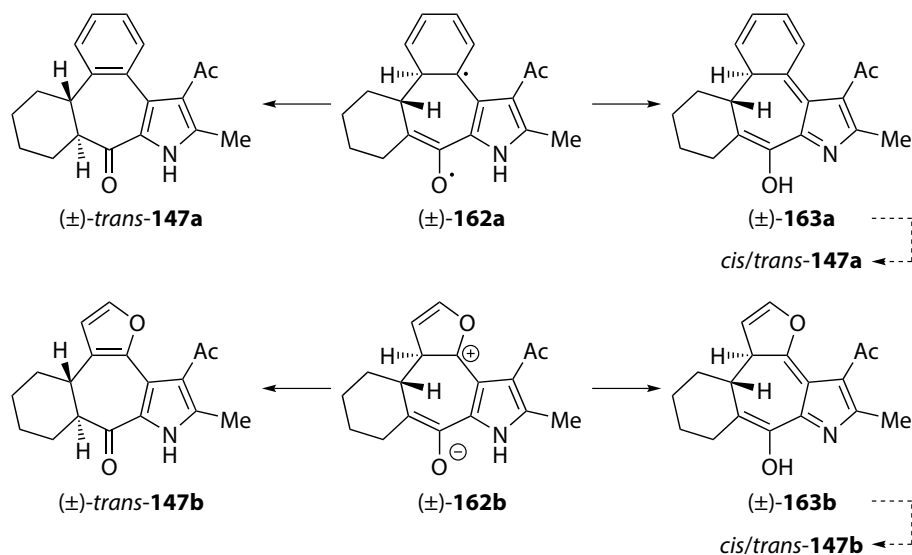


Abbildung 3.45: Tautomerie mit anschließender H-Verschiebung als alternativer Reaktionsweg (U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

Bei einem Vergleich der Übergangszustände zu den Umwandlungen **156a,b** \rightarrow **157a,b** und **156a,b** \rightarrow **160a,b** fällt auf, dass jeweils unterschiedliche Wege bevorzugt werden: Im Fall des Phenylderivats ist die konzertierte [1,6]-H-Verschiebung (**156a** \rightarrow **157a**) mit $|\Delta\Delta G^\ddagger| = 0.45 \text{ kcal mol}^{-1}$ präferiert, wohingegen für das Furylderivat die Tautomerie (**156b** \rightarrow **160b**) den mit $|\Delta\Delta G^\ddagger| = 8.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch günstigeren Reaktionsweg darstellt. Unter Voraussetzung des Curtin-Hammett-Prinzips ergeben sich jeweils Boltzmann-Verhältnisse für **156** \rightarrow **157** / **156** \rightarrow **160** von 68 : 32 (**a**) bzw. 0 : 100 (**b**) und somit das folgende finale Energieprofil (Abbildung 3.46).

Nachdem die für die Modellverbindungen diastereoselektivitätsbestimmenden Schritte identifiziert waren, wurden analoge Übergangszustandsoptimierungen für die Intermediate der »realen« Reaktion durchgeführt (Schema 3.41 und Abbildung 3.47). Die jeweilige Bevorzugung eines der beiden Wege ist hier noch stärker ausgeprägt als bei der Modellverbindung (Tabelle 3.18).

Eine alternative Erklärung für die beobachtete Diastereoselektivität wäre eine nachträgliche *cis/trans*-Isomerisierung von **147a,b**, beispielsweise durch photochemische Acylspaltung und anschließende Radikalrekombination nach der erstmaligen Bildung von **147a,b** aus **61q,r**. In diesem Fall wäre jedoch basierend auf den relativen Gibbs-Energien der Produktdiastereomere die Bildung

Abbildung 3.46: Energieprofil der bevorzugten Reaktionswege ($U\omega B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM$).Schema 3.41: Relevante konkurrierende Schritte der »realen« Reaktion ($U\omega B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM$).

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

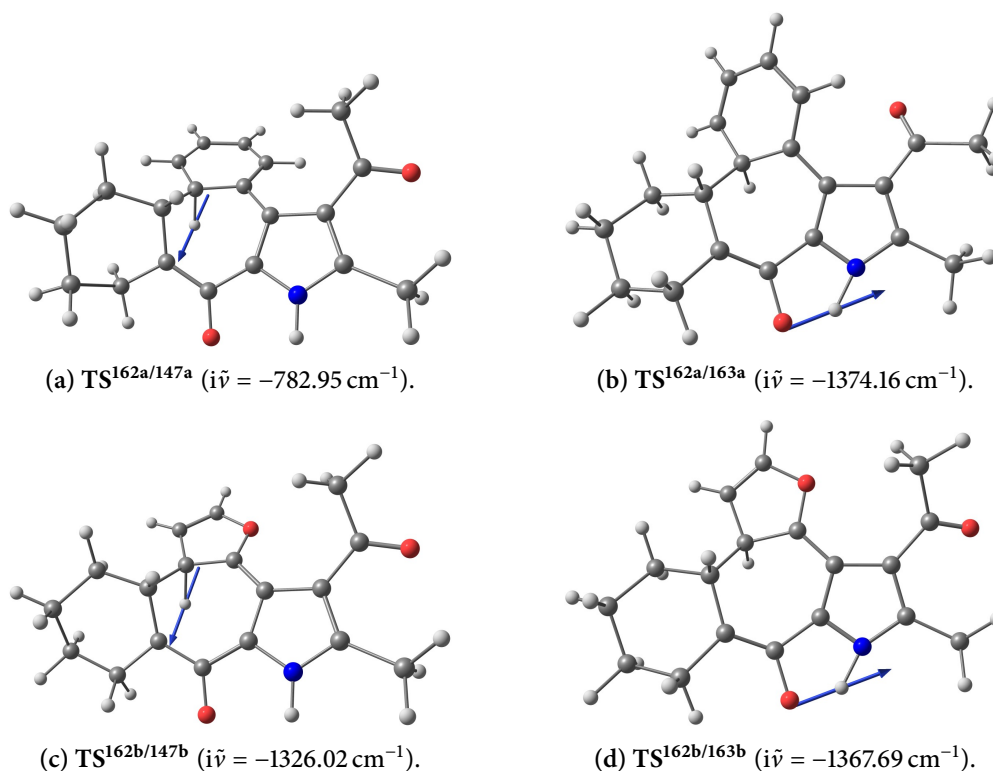


Abbildung 3.47: Schwingungen der Übergangszustände entlang der jeweiligen Reaktionskoordinate (skalierte wichtigste Vektoren, $U\omega\text{B97XD}/6\text{-}311+\text{G}(2\text{d},\text{p})/\text{IEFPCM}$).

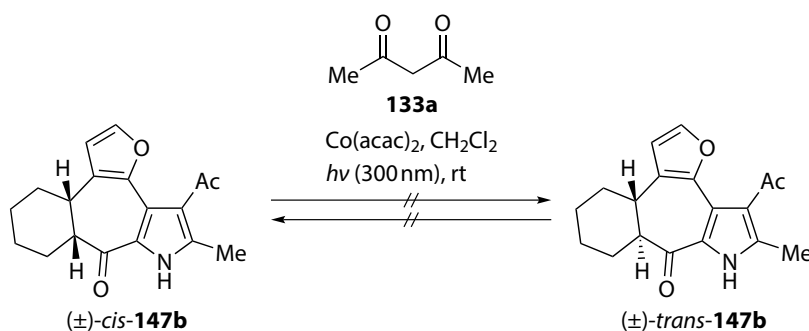
Tabelle 3.18: Relative freie Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger(\mathbf{162} \rightarrow \textit{trans}\text{-}\mathbf{147}) - \Delta G^\ddagger(\mathbf{162} \rightarrow \mathbf{163})$ und entsprechende Verhältnisse ($\mathbf{162} \rightarrow \textit{trans}\text{-}\mathbf{147} / \mathbf{162} \rightarrow \mathbf{163}$) bei 25 °C ($U\omega\text{B97XD}/6\text{-}311+\text{G}(2\text{d},\text{p})/\text{IEFPCM}$).

Klasse	$\Delta\Delta G^\ddagger$	Verhältnis
a	-4.23	99.9 : 0.1
b	+8.74	0.0 : 100.0

eines (ungefähr) 1 : 3-Gemisches von *cis/trans*-**147a** (anstatt von reinem *trans*-**147a**) zu erwarten gewesen (Tabelle 3.19). Des Weiteren konnte gemäß einer HPLC/ESI-MS-Reaktionsverfolgung jeweils keine nachträgliche *cis/trans*-Photoisomerisierung von reinem *cis*- oder *trans*-**147b** (bei $\lambda = 300 \text{ nm}$) beobachtet werden (Schema 3.42). Somit erscheint eine nachträgliche *cis/trans*-Isomerisierung der Cyclopentadienone **147a,b** unwahrscheinlich. Für die vermutete Bildung von **147b** aus dem Enol **163b** stimmt allerdings (auch ohne die Möglichkeit einer nachgelagerten Isomerisierung) das berechnete *cis/trans*-Verhältnis gut mit dem experimentellen Wert von 78 : 22 überein. Dies kann im Sinne des Bell-Evans-Polanyi-Prinzips – d. h. der Proportionalität zwischen Aktivierungsenergie und Reaktionsenergie bei sehr ähnlichen Reaktionen (*product-development control*) – verstanden werden.

Tabelle 3.19: Relative freie Enthalpien $\Delta G = G(\text{cis-147}) - G(\text{trans-147})$ und entsprechende Verhältnisse ($\text{cis-147}/\text{trans-147}$) bei 25 °C (U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

Klasse	ΔG	Verhältnis
a	-0.67	76:24
b	-0.33	64:36



Schema 3.42: Versuch zur hypothetischen photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung.

Insgesamt erscheint es also sinnvoll anzunehmen, dass reines *trans-147a* aus dem phenylsubstituierten Isoxazol **61q** nach der Bildung des Pyrrols **134u** über eine lichtinduzierte Cyclisierung gefolgt von einer thermischen konzertierten suprafacialen [1,6]-H-Verschiebung entsteht. Im Gegensatz dazu findet beim furylsubstituierten Isoxazol **61r** nach der Pyrrolbildung und Photocyclisierung eine Tautomerie zum Enolintermediat **163b** statt, das über weitere Protonierungs- und Deprotonierungsschritte das Cyclopentadienon **147b** als *cis/trans*-Gemisch bildet, wobei das erhaltene Verhältnis ungefähr dem einer thermodynamischen Gleichgewichtsmischung entspricht.

Um das obige Mechanismuspostulat zu stützen, wurden Experimente mit partiell deuteriummarkierten Isoxazolen angestrebt. Zuerst musste dazu Benzaldehyd- d_5 (**20f- d_5**) aus kommerziell bezogenem Benzol- d_6 (**164- d_6**) synthetisiert werden. Eine Metallierung mit *n*BuLi/KOtBu in Hexan und anschließende Formylierung mit DMF gemäß der Vorschrift von Schlosser und Mitarbeitern^[293] schlug hier fehl. Der gewünschte Aldehyd **20f- d_5** konnte jedoch nach einer Prozedur von Nakanashi, Ernst und Mitarbeitern^[294] mittels einer Rieche-Formylierung^[295] dargestellt werden (Schema 3.43). Der Aldehyd **20f- d_5** wurde dann gemäß des Eintopfverfahrens von Fokin und Mitarbeitern^[96] zuerst in ein Oxim überführt, welches nach Oxidation ein Nitriloxid ergibt. Dieses bildete wiederum unter Kupferkatalyse mit dem Alkin **165a** in einer [3 + 2]-Cycloaddition nach Huisgen regioselektiv das Isoxazol **61q- d_5** mit pentadeuteriertem Phenylrest.

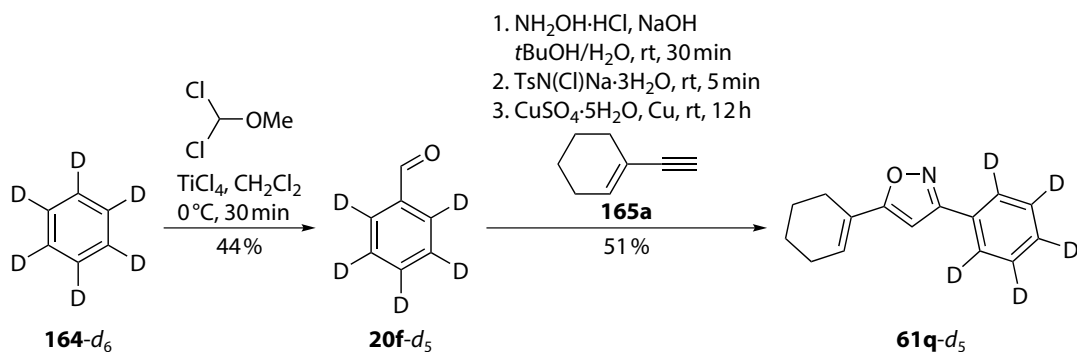
Das im Vergleich zu Benzol- d_6 (**164- d_6**) deutlich elektronenreichere Furan- d_4 (**166- d_4**) wurde hingegen einer Vilsmeier-Formylierung unterworfen (Schema 3.44), da eine Rieche-Formylierung (in einem Test mit nicht-deuteriertem Furan) hier nicht erfolgreich war. Das aus DMF und Oxalylchlorid gebildete Vilsmeier-Salz wurde dabei im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und dann wieder resuspendiert. So sollte ein protonenvermittelter H/D-Austausch am Furankern vermieden werden, der aufgrund evtl. durch Wasserspuren gebildeten Chlorwasserstoffs induziert werden

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

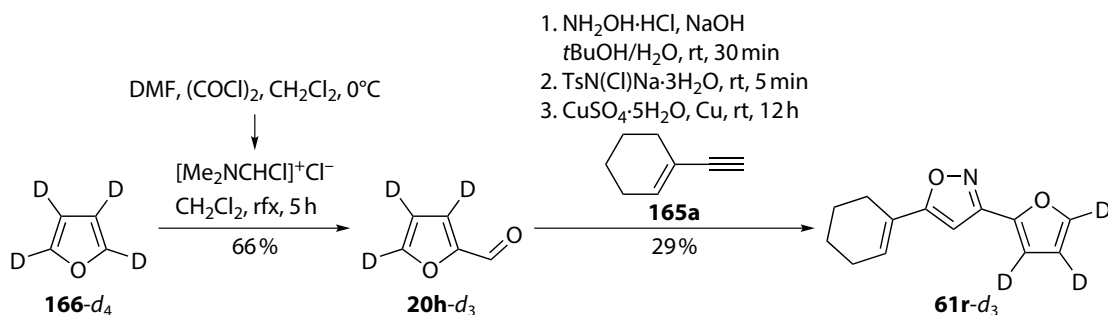
könnte. Das so erhaltene Furfural- d_3 (**20h-d₃**) wurde in zu oben identischer Weise zum Isoxazol **61r-d₃** umgesetzt.

Bei der Umsetzung des Isoxazols **61q-d₅** zum korrespondierenden Pyrrol unter den zu oben identischen Eintopfbedingungen wurde lediglich die Bildung von reinem *trans*-**147a-d₅** beobachtet. Eine Bildung von **147a-d₄** (oder anderen noch niedriger deuterierten Pyrrolen) konnte per HPLC/ESI-MS nicht detektiert werden (Schema 3.45). Des Weiteren wurden bei der Umsetzung einer äquimolaren Mischung der Isoxazole **61q-d₀** und **61q-d₅** die Pyrrole *trans*-**147a-d₀** und *trans*-**147a-d₅** erhalten (Schema 3.46). Eine Bildung von Kreuzungsprodukten der Form **147a-d₁** oder *trans*-**147a-d₄** konnte hier via HPLC/ESI-MS nicht festgestellt werden. Diese Befunde untermauern die über den gerechneten Mechanismus angenommene intramolekulare H-Verschiebung.

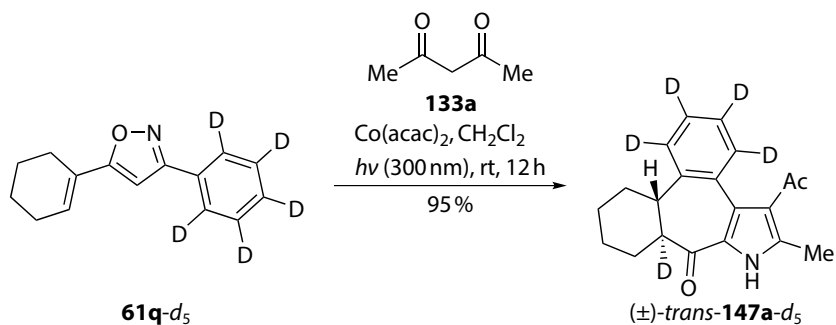
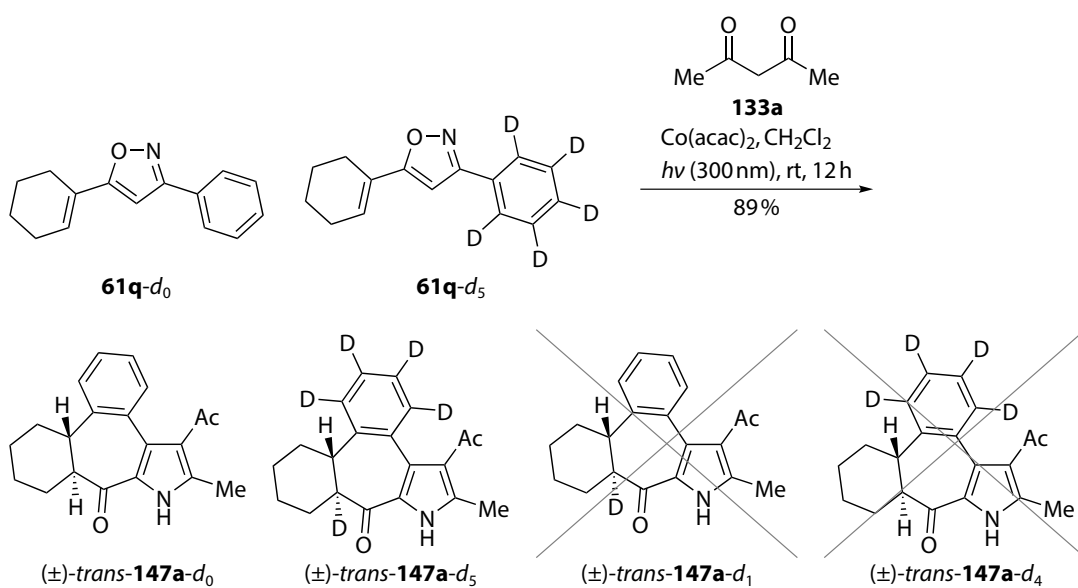
Im Gegensatz dazu wurde das Furanderivat **61r-d₃** in eine Mischung der Cyclopentadienone *cis/trans*-**147b-d₂** und *cis/trans*-**147b-d₃** überführt, wobei die dideuterierte Verbindung (mit einem H statt D in der α -Position des Ketons) deutlich überwog (Schema 3.47). Folglich muss hier ein intermolekularer H-Verschiebungsmechanismus vorliegen, bei dem überschüssige Acetylacetonmoleküle oder das bei der Co^{II}-katalysierten Pyrrolbildung entstandene Wasser als Protonenquelle für das oben diskutierte Enolintermediat **163b** dient. Ein Kreuzungsexperiment war in diesem Fall folglich nicht mehr notwendig.



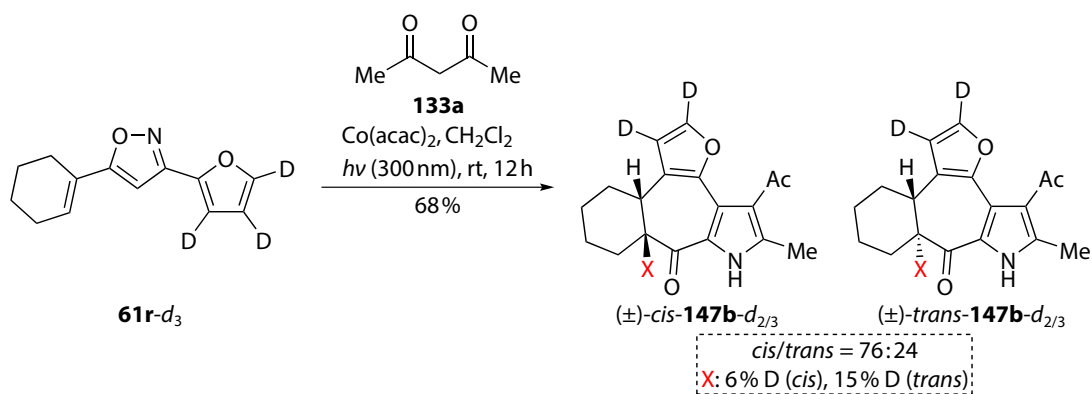
Schema 3.43: Synthese eines deuteriummarkierten Isoxazols mit Phenylrest.



Schema 3.44: Synthese eines deuteriummarkierten Isoxazols mit Furylrest.

Schema 3.45: Umsetzung des phenylsubstituierten, deuteriummarkierten Isoxazols **61q-d₅**.

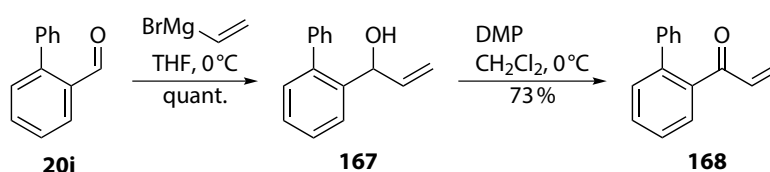
Schema 3.46: Kreuzungsexperiment.

Schema 3.47: Umsetzung des furylsubstituierten, deuteriummarkierten Isoxazols **61r-d₃**.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

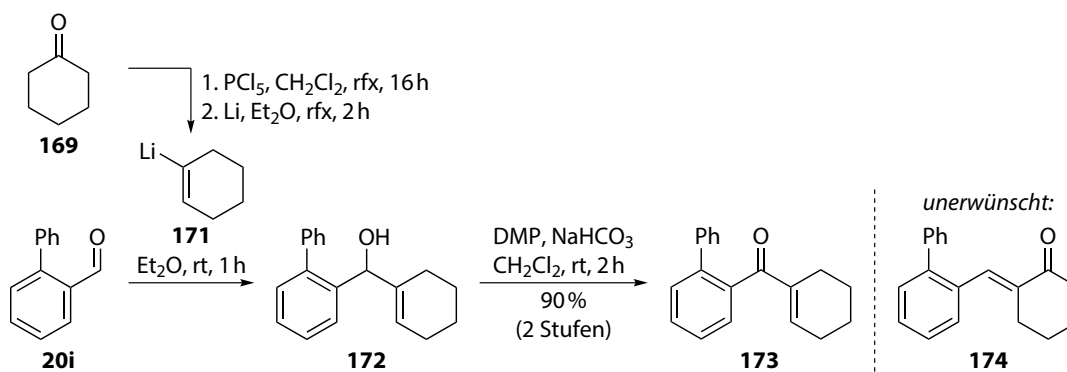
3.1.4.4 Biphenylderivate

Zur weiteren Erforschung der vinylogenen Nazarov-artigen Cyclisierungen sollte der Einfluss des hypothetischen Ersatzes des Pyrrolrings bei Verbindung **134u** durch einen Benzolkern untersucht werden. Die Modellverbindung **168** konnte aus dem Aldehyd **20i** durch eine Grignardreaktion mit anschließender Dess-Martin-Oxidation des Allylalkohols **167** dargestellt werden (Schema 3.48). Wie erwartet geht diese Verbindung bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 300 \text{ nm}$ oder 254 nm) in CD_2Cl_2 keine Reaktion ein. Vermutlich regt sich die Triplettspesies durch eine schnelle Rotation um die ehemalige C=C-Doppelbindung der Enongruppe so effizient ab, dass sogar eine intramolekulare Reaktion verhindert wird. Das unterschiedliche Verhalten offenkettiger bzw. in cyclischen Systemen konformationell fixierter Enone wurde z. B. bereits bei intermolekularen [2 + 2]-Photocycloadditionen beobachtet.^[296]



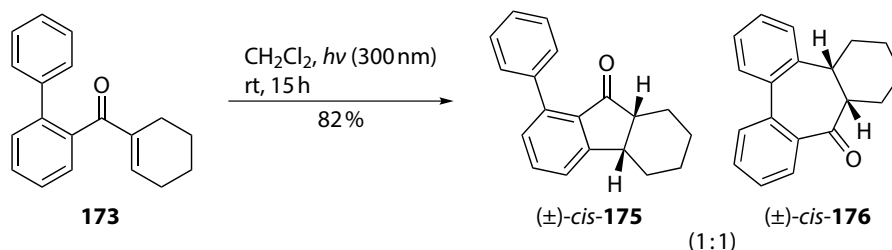
Schema 3.48: Synthese eines acryloylsubstituierten Biphenyls.

Folglich wurde die Synthese einer analogen Verbindung mit Cyclohexenyl- statt Vinylrest (analog **134u**) angestrebt. Das hierfür benötigte Lithiumorganyl **171** wurde dazu in zwei Stufen ausgehend von Cyclohexanon (**169**) nach bekannten Verfahren^[297,298] synthetisiert (Schema 3.49). Der nach Addition an den Aldehyd **20i** erhaltene Allylalkohol **172** wurde wiederum mittels DMP zum Enon **173** oxidiert. Der Zusatz von Natriumhydrogencarbonat als Säurefänger war hier essentiell, da sonst eine Mischung des gewünschten Enons **173** (34 %) und des durch vorgelagerte Allylalkoholisomerisierung gebildeten Enons **174** (15 %) erhalten wurde.



Schema 3.49: Darstellung eines Biphenylderivats mit einer in einem Ring fixierten Enon-C=C-Doppelbindung.

Bei der Bestrahlung des Enons **173** trat zu etwa gleichen Teilen eine prinzipiell bereits bekannte photochemische $[4\pi]$ -Nazarov-Cyclisierung unter Bildung des Cyclopentenons *cis*-**175** sowie eine vinyloge Nazarov-artige Photocyclisierung unter Bildung des Cycloheptadienons *cis*-**176** auf (Schema 3.50). Beide Produkte konnten über präparative HPLC getrennt werden. Eine Bildung der korrespondierenden Isomere *trans*-**175** und insbesondere *trans*-**176** konnte hier nicht detektiert werden.



Schema 3.50: Nazarov- und vinyloge Nazarov-artige Photocyclisierung des Biphenylderivats **173**.

Die Strukturbestimmung der Verbindung *cis*-**176** wurde dadurch erschwert, dass das ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur jeweils stark verbreitert ist (Abbildungen 3.48 und 3.49). Vermutlich weist der siebengliedrige Ring aufgrund der *cis*-Verknüpfung eine Dynamik auf und der Koaleszenzpunkt befindet sich hier zufällig gerade nahe bei Raumtemperatur. In 1,2-Dideuterotetrachlorethan bei 100 °C konnten schließlich sinnvoll auswertbare NMR-Spektren aufgenommen werden; die *cis*-Verknüpfung wird durch die kleine Kopplungskonstante von 5.0 Hz zwischen den Brückenkopf-H-Kernen sowie NOESY-Kontakte gestützt.

Zur Erklärung der Diastereoselektivität wurde wiederum zuerst ein vereinfachtes computerchemisches Modell in Form des Enons **168** herangezogen (Abbildung 3.50). Die oben erläuterte, in der Realität auftretende schnelle Desaktivierung von T_1 -**168** wurde hier in den Rechnungen ignoriert. Der Singulett-Grundzustand des Intermediats **177** wurde analog zu Struktur **156a** über eine DMRG-CASSCF(14,14)/def2-TZVPP/COSMO-Rechnung als der eines Diradikals – und nicht eines Zwitterions – bestimmt (Abbildung 3.51 und Tabelle 3.20).

Im Gegensatz zu den Pyrrolderviaten **155a,b** ist die Konformation des Biphenyls **168** nicht über eine intramolekulare $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung fixiert (Abbildung 3.52). Als eine Konsequenz daraus ergibt sich, dass das Enon- β -C-Atom in Verbindung **168** einen kleineren Abstand zum »gegenüberliegenden« *ortho*-C-Atom des Phenylrings aufweist (im Folgenden willkürlich »6-Position« genannt). Im Gegensatz dazu ist der β -Kohlenstoff im Pyrrol **155a** näher an der »2-Position«. Beim Furan **155b** existiert ohnehin nur eine cyclisierungsfähige Position. Folglich konnten für **168** zwei Übergangszustände für eine Cyclisierung im Triplettzustand identifiziert werden, bei denen jeweils eine Cyclisierung auf die 2- oder 6-Position eintritt (Abbildung 3.53). Die Cyclisierung in 6-Position ist dabei mit $|\Delta\Delta G^\ddagger| = 1.82 \text{ kcal mol}^{-1}$ begünstigt, was einem Cyclisierungsverhältnis in 6-/2-Position von 95.6 : 4.4 entspricht (U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM). Für das Phenylpyrrol **155a** konnte trotz verschiedener relaxierter Hyperflächenscans kein analoger konkurrierender Cyclisierungsmechanismus über die 6-Position gefunden werden.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

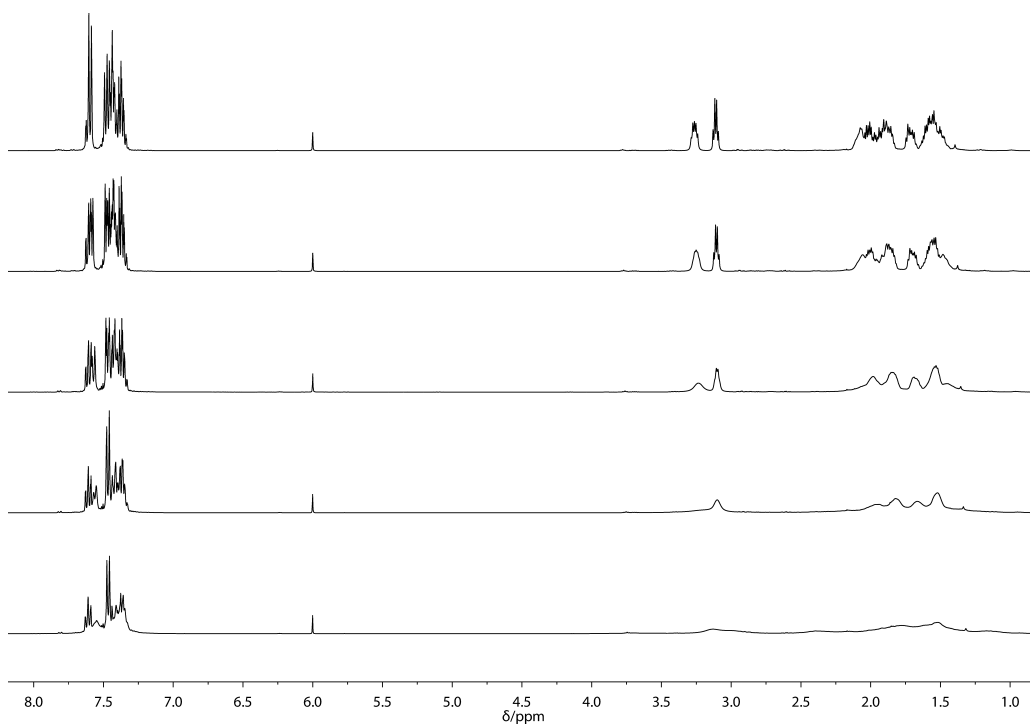


Abbildung 3.48: VT-¹H-NMR (400 MHz, CDCl₂CDCl₂, von unten nach oben: 296 K, 313 K, 333 K, 353 K, 373 K) von Verbindung *cis*-176.

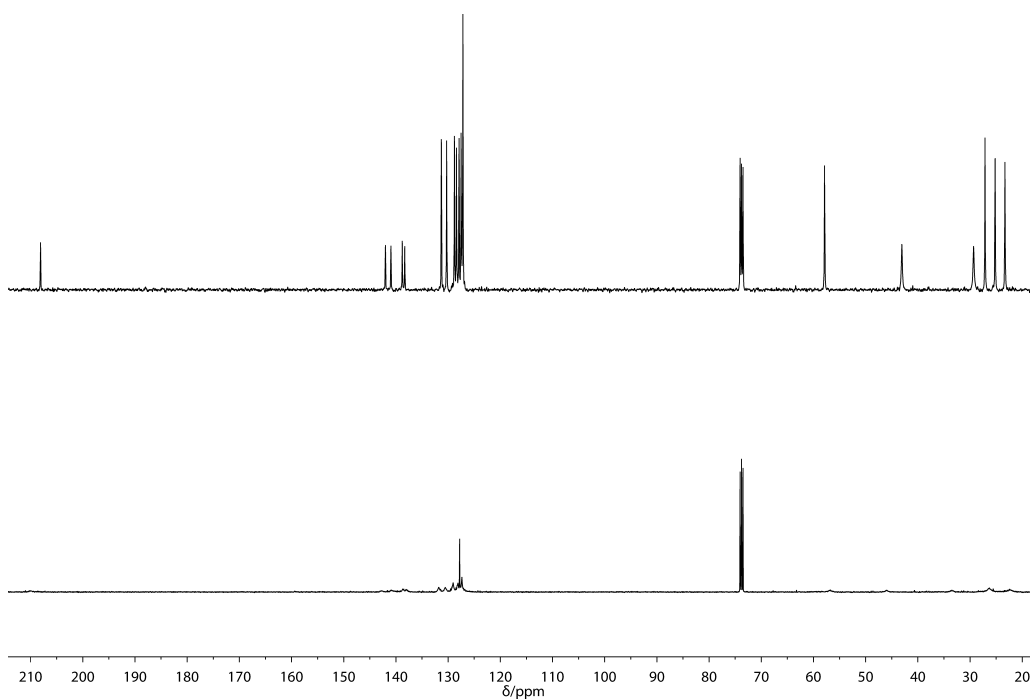
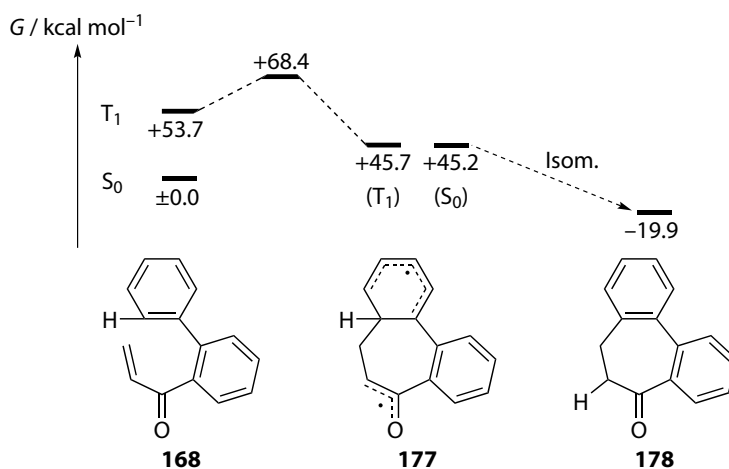
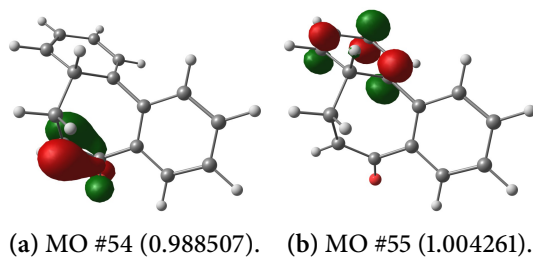


Abbildung 3.49: VT-¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₂CDCl₂, unten: 296 K, oben: 373 K) von Verbindung *cis*-176.

Abbildung 3.50: Energieprofil der Modellreaktion (U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).Abbildung 3.51: Siebtes und achttes Molekülorbital (Isowert = 0.08, Besetzungszahl in Klammern) des aktiven Raums von S_0 -177 (DMRG-CASSCF(14,14)/def2-TZVPP/COSMO); für den vollständigen aktiven Raum siehe Abbildung C.6, Anhang C.2, Seite 434.Tabelle 3.20: Totale Energien E_{tot} des Intermediats 177 (DMRG-CASSCF(14,14)/def2-TZVPP/COSMO).

Geometrie	Zustand	$E_{\text{tot}}/\text{kcal mol}^{-1}$
DFT-opt. S_0^a	S_0	$\equiv 0.0$
	T_1	-0.4
CAS-opt. S_0	S_0	-1.7
	T_1	-2.0
CAS-opt. T_1	S_0	-1.7
	T_1	-2.0

^a U ω B97XD/6-31+G(d)/IEFPCM.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

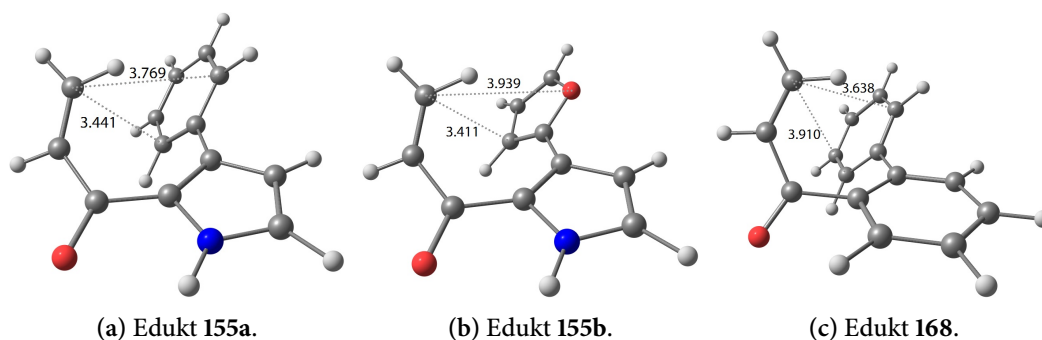


Abbildung 3.52: Konformationen der Enone S_0 -155a,b und S_0 -168 mit relevanten Abständen in Å ($U\omega B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM$).

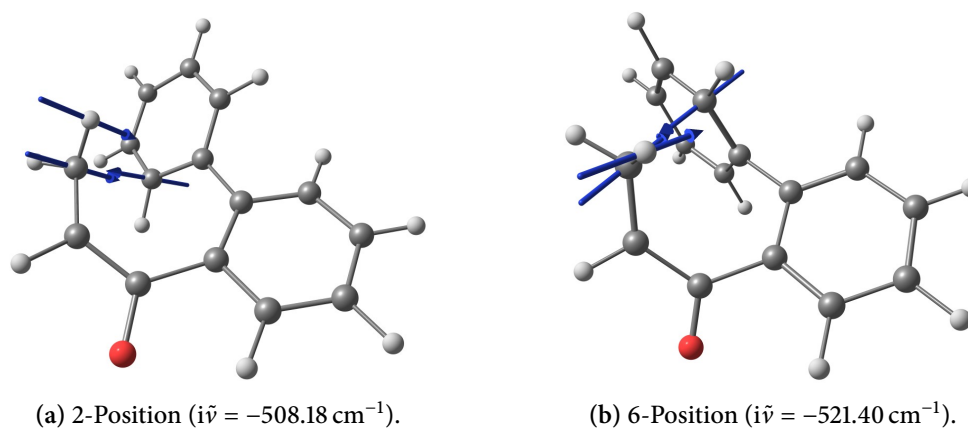


Abbildung 3.53: Schwingungen der Übergangszustände $TS^{168/177}$ entlang der jeweiligen Reaktionskoordinate (skalierte wichtigste Vektoren, $U\omega B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM$).

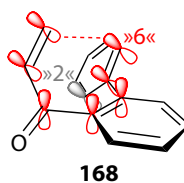


Abbildung 3.54: Minimale Orbitalbasissätze der $[6\pi]$ -Elektrocyclisierung in 2- bzw. 6-Position.

Die Präferenz für eine Cyclisierung auf die 6-Position im Vergleich zur 2-Position ist dabei für die »reale« Reaktion **173** → **179** (Abbildung 3.55) mit $|\Delta\Delta G^\ddagger| = 3.51 \text{ kcal mol}^{-1}$ noch ausgeprägter ($U\omega B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM$). Diese Energie entspricht einem Verhältnis von 99.7 : 0.3 bei Raumtemperatur.

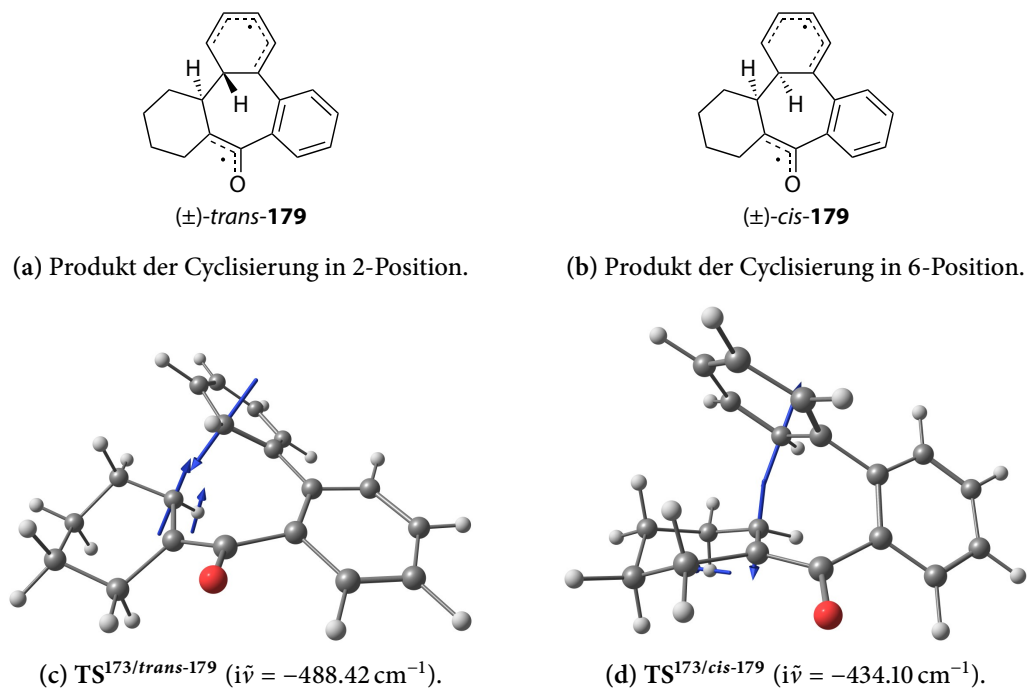


Abbildung 3.55: Bei der Cyclisierung auf die 2- bzw. 6-Position gebildete Intermediate und Schwingungen der korrespondierenden Übergangszustände entlang der jeweiligen Reaktionskoordinate (skalierte wichtigste Vektoren, $U\omega B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM$).

Eine konzertierte suprafaciale [1,6]-H-Verschiebung (wie z. B. bei **156a** → **157a** bzw. **162a** → *trans*-**147a**) ist jedoch nur für die aus einer Cyclisierung auf die 2-Position hervorgegangene Zwischenstufe *trans*-**179** möglich. Im wannenförmigen Diradikal *cis*-**179** hingegen, welches durch eine Cyclisierung auf die 6-Position gebildet wird, ist dies jedoch geometrisch nicht möglich. Der letztere Reaktionspfad scheint hier deutlich begünstigt zu sein. Das Intermediat *cis*-**179** muss dabei über einen Protonierungs-/Deprotonierungs- oder Radikalmechanismus zum Produkt **176** isomerisieren. Beim Produkt ist nun in der Tat das *cis*-Isomer mit $|\Delta\Delta G^\ddagger| = 5.23 \text{ kcal mol}^{-1}$ begünstigt ($U\omega B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM$). Dies entspricht einem *cis/trans*-Verhältnis von 100.0 : 0.0. Unter Berücksichtigung des Bell-Evans-Polanyi-Prinzips (und einer prinzipiell nicht auszuschließenden, evtl. eintretenden intermediären reversiblen Bildung des *trans*-Isomers) erklärt dies die experimentell beobachtete Bildung von *cis*- (statt *trans*-)**176** aus **173**.

Zusammenfassend konnte also über theoretische Rechnungen (in Kombination mit Experimenten) eine konsistente Erklärung für die unterschiedlichen beobachteten Diastereoselektivitäten erstellt werden:

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

1. Bei der Cyclisierung des Phenylpyrrols **134u** tritt eine photochemische $[6\pi]$ -Cyclisierung auf, die immerhin teilweise über den T_1 -Zustand verläuft. Nach der Rückkehr in den elektronischen Grundzustand wird aus dem intermediären Singulett-Diradikal durch eine (intramolekulare) konzertierte suprafaciale $[1,6]$ -H-Verschiebung reines *trans*-**147a** erhalten.
2. Das aus dem Isoxazol **61r** gebildete Furylpyrrol cyclisiert initial über eine konische Einschnürung zwischen S_1 und S_0 . Eine Reaktion über den Triplettpfad ist hier unwahrscheinlich. Die Zwitterion-Zwischenstufe bildet dann durch Tautomerie ein Enol, dass über weitere intermolekulare Isomerisierungsschritte ein *cis*-/*trans*-Gemisch von **147b** bildet.
3. Beim Biphenylderivat **173** wird über eine Cyclisierung in die 6- statt die 2-Position des Phenylrings ein *cis*-konfiguriertes Intermediat gebildet, bei dem wiederum eine anschließende konzertierte H-Verschiebung unmöglich ist. Folglich wird hier das thermodynamisch begünstigte *cis*-**176** erhalten.

3.2 Weitere Anwendungen computerchemischer Methoden

Im Folgenden sollen weitere Beispiele zur Nützlichkeit computerchemischer Methoden in der organischen Chemie diskutiert werden, die sich aus arbeitskreisinternen bzw. externen Kooperationen ergeben haben.

3.2.1 ECD- und VCD-Spektroskopie

3.2.1.1 2,3-Dihydro-1*H*,5*H*-pyrazolo[1,2-*a*]pyrazole

Der Pharmakonzern Eli Lilly entwickelte γ -Lactam-Antibiotika **180**, die auf einem Pyrazolo[1,2-*a*]pyrazol-Strukturmotiv beruhen (Abbildung 3.56).^[299] Das bicyclische Grundgerüst **183** lässt sich durch eine kupferkatalysierte $[3 + 2]$ -Cycloaddition von Azomethinimininen **181** an Acetylene – vorzugsweise Inone **182** – darstellen (CuAIAC, Schema 3.51). Dieser Reaktionstyp entspricht den Anforderungen an die »Click-Chemie« und wurde im Arbeitskreis von [REDACTED] an der [REDACTED] erforscht.^[300]

Mittels einer CuAIAC konnten im Arbeitskreis [REDACTED] zwei Stereoisomere des Derivats **183a** erhalten werden (Abbildung 3.57); diese weisen in der Polarimetrie unterschiedliche Drehrichtungen und vom Betrag her verschiedene spezifische Drehwinkel auf. Im Arbeitskreis [REDACTED] sollte nun die Absolutkonfiguration dieser beiden Diastereoisomere mittels VCD- und ECD-Spektroskopie in Kombination mit DFT-Rechnungen geklärt werden. Die experimentelle Spektrenaufnahme erfolgte hier durch [REDACTED] sowie [REDACTED]. Aufgrund der vier Stereozentren an den Positionen 2', 1, 6 und 7 sind insgesamt sechzehn Stereoisomere, d. h. acht diastereomere Enantiomerenpaare, denkbar. Für die Rechnungen wurde die Konfiguration des α -Aminoacylrestes als (2'*S*) festgelegt, da die Synthese von reinem (*S*)-Alanin ausging (die Ergebnisse für die hypothetischen enantiomeren (2'*R*)-Isomere ergeben sich jeweils durch einfachen Vorzeichenwechsel).

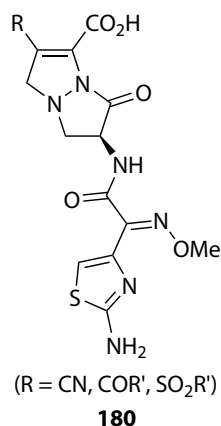
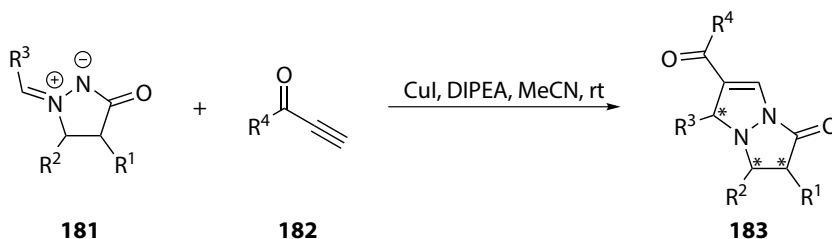


Abbildung 3.56: Allgemeine Struktur auf 2,3-Dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-*a*]pyrazol basierender Antibiotika von Eli Lilly.



Schema 3.51: 1,3-Dipolare Cycloaddition zur Synthese von Pyrazolo[1,2-*a*]pyrazolen.

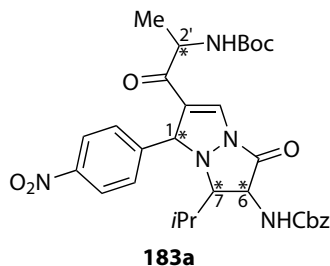


Abbildung 3.57: Allgemeine Struktur der via VCD/ECD zu untersuchenden Pyrazolo[1,2-*a*]pyrazole.

Anfangs wurden für die acht möglichen Diastereomere insgesamt 7684 Konformerenkandidaten durch eine weitmaschige (*sparse*) systematische Suche auf dem MMFF-Niveau erzeugt; eine engmaschige (*thorough*) Konformerensuche war aufgrund der Molekülgröße und konformationellen Flexibilität in diesem Fall nicht möglich. Die Geometrien wurden auf dem PM6-Niveau reoptimiert und Frequenzrechnungen durchgeführt; anschließend wurden Duplikate basierend auf dem Vergleich der Gibbs-Energien und Dipolmomente automatisiert entfernt. Zusätzlich wurden manuell vier weitere Kandidaten entfernt, da im Zuge der Reoptimierung fälschlicherweise

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

aufgrund der räumlichen Nähe eine Umwandlung der Nitro- in eine Nitrosogruppe unter gleichzeitiger Hydroxylierung eines Phenyl- oder *tert*-Butyl-Restes eingetreten ist. Die verbliebenen 6034 Kandidaten wurden auf dem B3LYP/6-31G-Niveau reoptimiert; nach einer Duplikatentfernung verblieben 5412 Strukturen. Für jedes der acht Diastereomere wurden die Moleküle in einem Fenster der relativen elektronischen Energien bis zu 4 kcal mol⁻¹ ausgewählt, was zu insgesamt 371 verbliebenen Strukturen führte. Die Geometrien wurden anschließend auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau mit IEFPCM-Solvatation für die vier verwendeten Lösungsmittel (Tetrachlormethan, Chloroform, Acetonitril und Dimethylsulfoxid) reoptimiert und Frequenzrechnungen durchgeführt. Eine Duplikatentfernung lieferte 267 (CCl₄), 259 (CHCl₃), 255 (MeCN) bzw. 262 (DMSO) verbliebene Strukturen. Eine finale Geometrieoptimierung sowie Frequenzrechnung auf dem B3LYP/6-311G(d,p)/IEFPCM-Level mit Duplikatentfernung ergab schließlich 236 (CCl₄), 236 (CHCl₃), 239 (MeCN) bzw. 238 (DMSO) Strukturen. Mittels der relativen Enthalpien wurden dann Boltzmann-gewichtete IR- und VCD-Spektren erzeugt.

Das berechnete IR-Spektrum wurde jeweils an eines der beiden experimentellen IR-Spektren gefittet (Wellenzahlbereich = 1650 . . . 1100 cm⁻¹ zum Ausschluss der problematischen Carbonylregion und von Solvensartefakten, Bandbreitenbereich = 2 . . . 10 cm⁻¹, Skalierungsfaktorbereich = 0.9 . . . 1.1). Mittels der so erhaltenen optimalen Parameter wurden schließlich die experimentellen und berechneten VCD-Spektren verglichen (Tabelle 3.21; siehe auch Tabelle C.3, Anhang C.3, Seite 435 für die Bandbreiten und Skalierungsfaktoren). Die Ähnlichkeit des experimentellen und berechneten VCD-Spektrums wird dabei mittels der von Bringmann und Mitarbeitern entwickelten Software SpecDis^[301] in Form des Ähnlichkeitsfaktors f ausgedrückt. Dieser kann Werte von 0 (keine Übereinstimmung) bis 1 (exakte Übereinstimmung) annehmen. Für die Ähnlichkeit des experimentellen Spektrums mit dem hypothetischen (spiegelbildlichen) enantiomeren VCD-Spektrum ergibt sich analog der Ähnlichkeitsfaktor f^* . Die Differenz dieser beiden Ähnlichkeitsfaktoren ist dann der Wert $\Delta = f - f^*$. Bei einer optimalen Übereinstimmung zwischen experimentellem und berechnetem VCD-Spektrum wäre $f = 1$, $f^* = 0$ und $\Delta = 1$ (bzw. $f = 0$, $f^* = 1$ und $\Delta = -1$ für das andere Enantiomer). Der Betrag des Δ -Wertes wurde in der Literatur auch als *enantiomeric similarity index* (unpraktischerweise wie die MS-Ionisationsmethode ebenfalls abgekürzt als ESI) bezeichnet; je größer dieser Wert ist, desto aussagekräftiger ist die Zuordnung der absoluten Konfiguration.

In der Tabelle sind die jeweils maximalen f -, f^* - und Δ -Werte jedes Datenblocks rot markiert. Die Ergebnisse sind über alle vier Lösungsmittel konsistent; insbesondere weist stets das gleiche Stereoisomer für die beiden untersuchten Proben den höchsten f - und Δ -Wert auf (Abbildung 3.58). Die maximalen f^* -Werte sind stets kleiner als die maximalen f -Werte, was aufgrund der bekannten Konfiguration der α -Aminoacylgruppe auch zu erwarten ist. Die hier getroffene Zuordnung wird dadurch gestützt, dass zusätzlich eine *trans*-Konfiguration bezüglich der Positionen 6 und 7 (basierend auf den ³J_{H,H}-Kopplungskonstanten) sowie eine *syn*-Orientierung der H-Atome 1 und 7 (basierend auf NOE-Kontakten) angenommen werden kann. Dadurch wird die Gruppe der theoretisch denkbaren Stereoisomeren auf die beiden in Tabelle 3.21 blau gefärbten Isomere eingeschränkt, was in der Tat mit der getroffenen Zuordnung übereinstimmt. Die Zuordnung

Tabelle 3.21: VCD-Ähnlichkeitsfaktoren f und f^* sowie Differenzwerte Δ für die Verbindungen (+)- und (-)-183a (farbige Markierungen: siehe Text).

Solvens	183a-Isomer	(+)-183a			(-)-183a		
		f /%	f^* /%	Δ /%	f /%	f^* /%	Δ /%
CCl ₄ ($\epsilon = 2.2280$)	(2'S,1R,6R,7R)	37.47	22.47	15.00	38.02	26.43	11.59
	(2'S,1R,6R,7S)	26.03	28.95	-2.92	62.72	10.15	52.57
	(2'S,1R,6S,7R)	35.66	32.46	3.20	68.68	7.20	61.48
	(2'S,1R,6S,7S)	21.57	42.06	-2.49	76.71	4.96	71.75
	(2'S,1S,6R,7R)	58.33	15.29	43.04	5.01	66.90	-61.89
	(2'S,1S,6R,7S)	24.63	34.09	-9.46	10.71	58.92	-48.21
	(2'S,1S,6S,7R)	36.75	15.28	21.47	7.83	57.11	-49.28
	(2'S,1S,6S,7S)	15.77	45.83	-30.06	48.05	18.23	29.82
CHCl ₃ ($\epsilon = 4.7113$)	(2'S,1R,6R,7R)	28.34	20.83	7.51	34.44	24.62	9.82
	(2'S,1R,6R,7S)	24.51	38.70	-14.19	67.33	11.33	56.00
	(2'S,1R,6S,7R)	26.46	32.77	-6.31	64.27	11.43	52.84
	(2'S,1R,6S,7S)	26.83	43.58	-16.75	76.84	4.40	72.45
	(2'S,1S,6R,7R)	53.15	14.41	38.74	6.25	63.08	-56.83
	(2'S,1S,6R,7S)	31.69	19.21	12.48	15.40	50.51	-35.11
	(2'S,1S,6S,7R)	43.45	15.65	27.80	10.64	57.36	-46.72
	(2'S,1S,6S,7S)	23.66	44.04	-20.38	47.02	18.35	28.67
MeCN ($\epsilon = 35.688$)	(2'S,1R,6R,7R)	36.14	21.59	14.55	45.44	20.40	25.04
	(2'S,1R,6R,7S)	39.83	28.35	11.48	56.29	6.77	49.52
	(2'S,1R,6S,7R)	31.84	34.92	-3.08	47.97	19.96	28.01
	(2'S,1R,6S,7S)	34.51	44.31	-9.80	73.37	10.29	63.08
	(2'S,1S,6R,7R)	51.57	11.02	40.55	14.73	54.67	-39.94
	(2'S,1S,6R,7S)	23.55	31.95	-8.40	13.69	45.91	-32.22
	(2'S,1S,6S,7R)	39.83	25.39	14.44	4.79	56.43	-51.67
	(2'S,1S,6S,7S)	33.25	29.97	3.28	43.55	24.74	18.81
DMSO ($\epsilon = 46.826$)	(2'S,1R,6R,7R)	33.28	23.62	9.66	50.16	26.12	24.04
	(2'S,1R,6R,7S)	33.60	31.65	1.95	63.98	10.09	53.89
	(2'S,1R,6S,7R)	36.68	20.49	16.19	54.33	22.61	31.72
	(2'S,1R,6S,7S)	29.03	46.39	-17.36	78.57	9.60	68.97
	(2'S,1S,6R,7R)	47.43	11.54	35.89	10.07	60.83	-50.76
	(2'S,1S,6R,7S)	32.10	22.27	9.83	19.77	59.80	-40.03
	(2'S,1S,6S,7R)	45.06	22.96	22.10	10.90	65.11	-54.21
	(2'S,1S,6S,7S)	28.93	43.28	14.35	55.63	21.76	33.87

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

der Konfiguration von (+)-**183a** ist (ohne die o. g. zusätzlichen Annahmen) mit $\Delta = 43\%$ nur mäßig sicher. Die Abweichungen zwischen dem experimentellen und berechneten VCD-Spektrum könnten hierbei auf intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, eine explizite Beschreibung erforderlicher Solvenseffekte und/oder fehlende Konformere – bedingt durch die weitmaschige Konformerensuche – hervorgerufen werden. Für (–)-**183a** ist der Δ -Wert mit ca. 72 % zufriedenstellend; in diesem Fall konnte die Zuordnung letztendlich durch eine Kristallstrukturanalyse in der Arbeitsgruppe XXXXXXXXXX bestätigt werden. Die beiden relevanten VCD-Spektren sind in den Abbildungen 3.59 und 3.60 gezeigt.

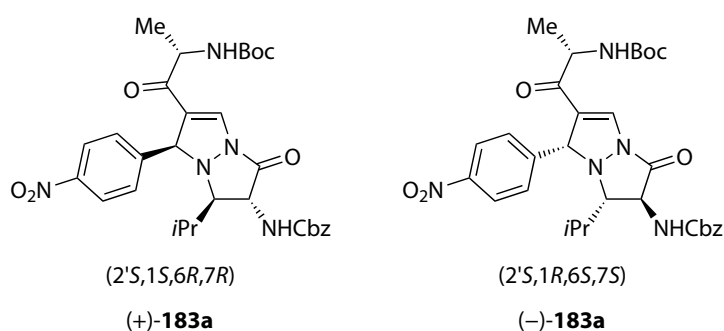


Abbildung 3.58: Auf den VCD-Ergebnissen basierende Absolutkonfigurationszuordnung von (+)- und (–)-**183a**.

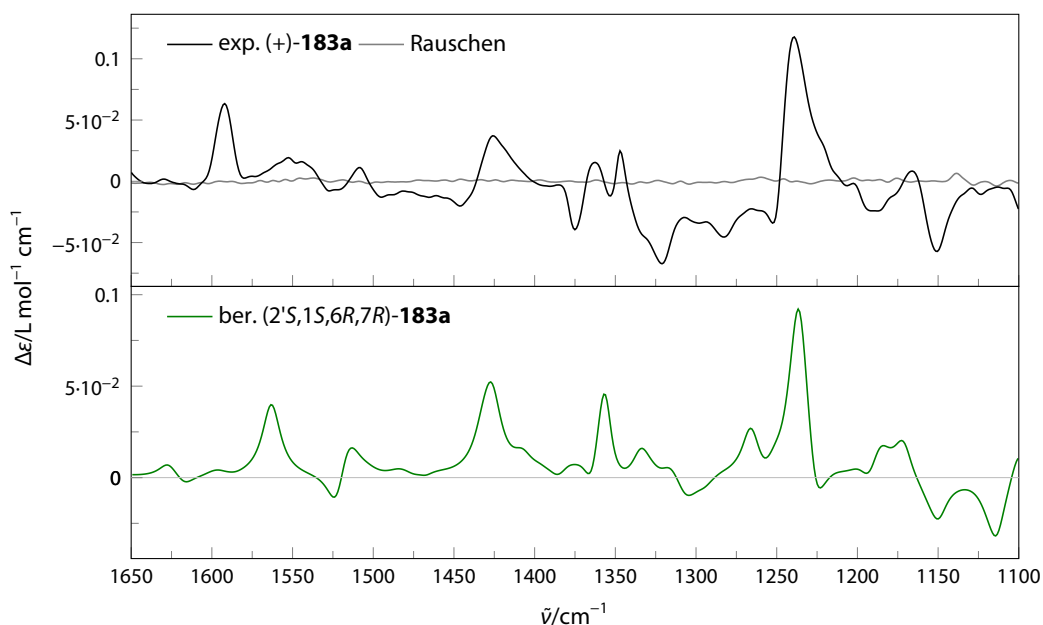


Abbildung 3.59: Experimentelles VCD-Spektrum von (+)-**183a** in Tetrachlormethan und DFT-Berechnung für (2'S,1S,6R,7R)-**183a** (B3LYP/6-311G(d,p)/IEFPCM).

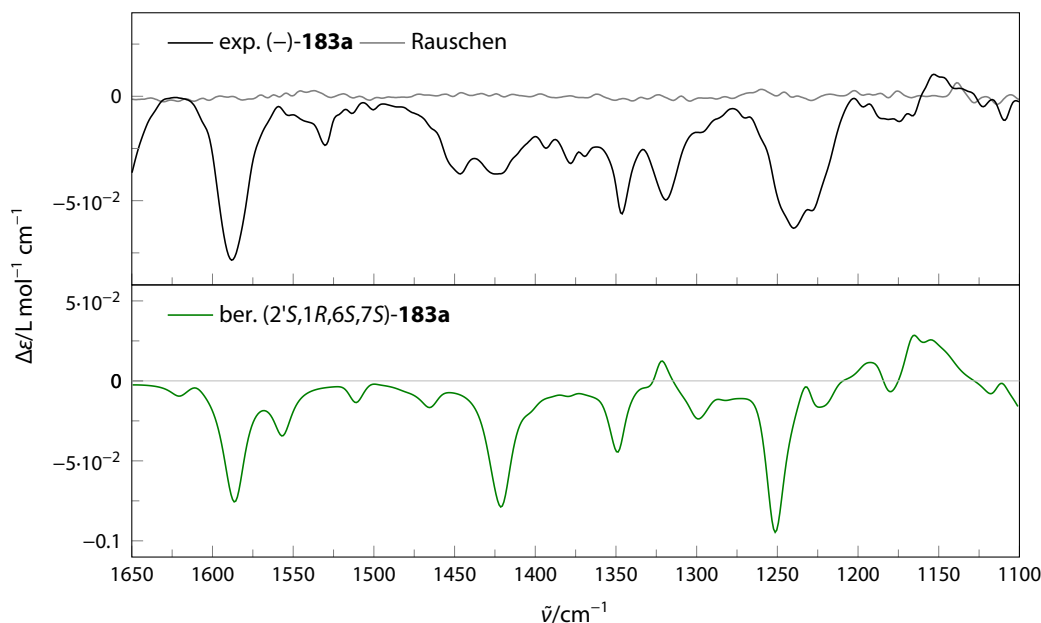


Abbildung 3.60: Experimentelles VCD-Spektrum von (-)-**183a** in Tetrachlormethan und DFT-Berechnung für (2'S,1R,6S,7S)-**183a** (B3LYP/6-311G(d,p)/IEFPCM).

Zur weiteren Abklärung wurden ferner die ECD-Spektren der acht möglichen Diastereomere von **183a** im Lösungsmittel Acetonitril berechnet. Dazu wurden für jedes Diastereomer die auf dem B3LYP/6-311G(d,p)/IEFPCM-Niveau optimierten Konformere in einem Fenster der relativen elektronischen Energien von bis zu 2 kcal mol⁻¹ ausgewählt. Anschließend wurden auf dem TDA-RIJCOSX-B3LYP/def2-TZVPP-Niveau mit COSMO-Solvatation jeweils 50 angeregte Singulettzustände mit einer Größe des Expansionsraumes von 300 berechnet und Enthalpie-Boltzmann-gewichtete UV- und ECD-Spektren erzeugt. In analoger Vorgehensweise zur Behandlung der IR-/VCD-Spektren wurden die experimentellen und berechneten UV-Spektren aneinander gefittet (Wellenlängenbereich = 250 . . . 450 nm, Bandbreitenbereich = 0.1 . . . 0.4 eV, Verschiebungsbereich = -30 . . . +30 nm). Mittels der so erhaltenen optimalen Parameter (Tabelle C.4, Anhang C.3, Seite 435) wurden dann die experimentellen und berechneten ECD-Spektren verglichen, was wieder zu den Werten f , f^* und Δ führte (Tabelle 3.22).

Es ist ersichtlich, dass in diesem Fall die ECD- der VCD-Spektroskopie zur Festlegung der Absolutkonfiguration unterlegen ist. In Tabelle 3.22 sind die maximalen f -, f^* - und Δ -Werte jedes Datenblocks wiederum rot markiert. Für (+)-**183a** wird eine mit den NMR-Daten nicht verträgliche (2'S,1R,6R,7R)-Konfiguration prognostiziert und für (-)-**183a** wird sogar eine (2'R,1R,6S,7R)-Konfiguration (mit invertiertem α -Aminoacylrest!) vorhergesagt. Insgesamt sind für (+)-**183a** sechs und für (-)-**183a** drei von jeweils acht Δ -Werten größer als 70 %, was eine sinnvolle Zuordnung verhindert. Wird jedoch das Wissen über die bekannte Absolutkonfiguration des Alaninedukts sowie die via NMR bestimmte Relativkonfiguration genutzt (blaue Markierung), so wird die Absolutkonfiguration von (+)-**183a** – identisch zum VCD-Ergebnis – mit einem hohen Δ -Wert von

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

ca. 89 % als (2'S,1S,6R,7R) identifiziert. Im Falle des (-)-Isomers ist die Qualität der Zuordnung zu (2'S,1R,6S,7S) mit $\Delta \approx 64\%$ etwas geringer. Für die beiden relevanten ECD-Spektren siehe die Abbildungen 3.61 und 3.62.

Das experimentelle ECD-Spektrum von (+)-**183a** ist durch eine starke positive Bande bei $\lambda \approx 360$ nm charakterisiert; analog zeigt das Spektrum von (-)-**183a** bei der gleichen Wellenlänge ein negatives Signal. Für (-)-**183a** wird eine zweite negative Bande bei $\lambda \approx 280$ nm beobachtet; diese Doppelbandenstruktur wird in der Berechnung jedoch nicht korrekt vorhergesagt. ■ und Mitarbeiter konnten durch Vergleich mit weiteren CuAIAC-basierten Pyrazolo[1,2-*a*]pyrazolen zeigen, dass das ECD-Spektrum hauptsächlich durch die Konfiguration an der Position 1 bestimmt

Tabelle 3.22: ECD-Ähnlichkeitsfaktoren f und f^* sowie Differenzwerte Δ für die Verbindungen (+)- und (-)-**183a** (farbige Markierungen: siehe Text).

183a-Isomer	(+)- 183a			(-)- 183a		
	$f/\%$	$f^*/\%$	$\Delta/\%$	$f/\%$	$f^*/\%$	$\Delta/\%$
(2'S,1R,6R,7R)	98.97	0.91	98.05	4.37	91.18	-86.81
(2'S,1R,6R,7S)	90.04	3.73	86.31	14.54	79.24	-64.70
(2'S,1R,6S,7R)	25.97	73.33	-47.35	21.74	74.15	-52.41
(2'S,1R,6S,7S)	2.63	47.53	-44.90	66.73	2.27	64.45
(2'S,1S,6R,7R)	88.94	0.00	88.94	0.00	82.33	-82.33
(2'S,1S,6R,7S)	86.87	2.12	84.75	0.00	97.75	-97.75
(2'S,1S,6S,7R)	85.46	1.95	83.51	6.54	77.80	-71.26
(2'S,1S,6S,7S)	05.86	88.02	82.17	80.35	21.37	58.98

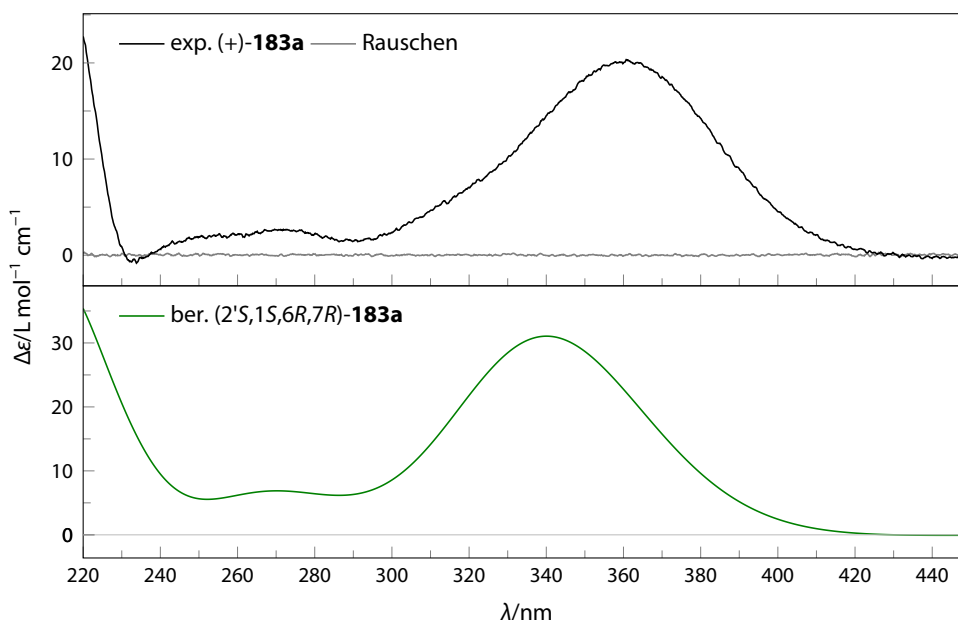


Abbildung 3.61: Experimentelles ECD-Spektrum von (+)-**183a** in Acetonitril und DFT-Berechnung für (2'S,1S,6R,7R)-**183a** (TDA-RIJCOSX-B3LYP/def2-TZVPP/COSMO//B3LYP/6-311G(d,p)/IEFPCM).

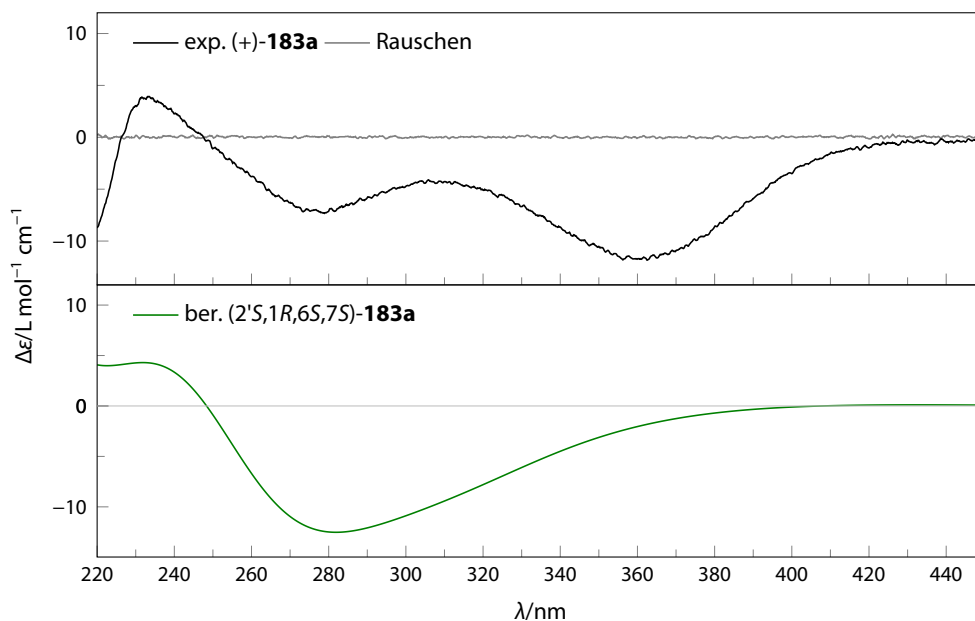


Abbildung 3.62: Experimentelles ECD-Spektrum von (-)-**183a** in Acetonitril und DFT-Berechnung für (2'S,1R,6S,7S)-**183a** (TDA-RIJCOSX-B3LYP/def2-TZVPP/COSMO//B3LYP/6-311G(d,p)/IEFPCM).

wird, was durch die räumliche Nähe zum *p*-Nitrophenyl-Chromophor auch erwartet werden kann. Somit ist die auf Schwingungsanregungen – und nicht elektronische Anregungen – beruhende VCD-Spektroskopie hier der ECD-Spektroskopie überlegen, da für VCD auch die Konfiguration an den Positionen 2', 6 und 7 einen entscheidenden Einfluss hat. Für die VCD-Spektroskopie wird dabei nur eine geringfügig höhere Probenmenge (mg-Bereich) benötigt, zudem entfällt die mit DFT-Methoden oftmals immer noch nichttriviale und stark funktionalabhängige Berechnung elektronisch angeregter Zustände.

3.2.1.2 Synthetische Cannabinoide: MDMB-CHMICA/-CHMCZCA

Seit dem Jahr 2008 trat die Modedroge »Spice« international in Erscheinung.^[302,303] Diese Mischungen wurden anfangs als exotische Kräutermischungen mit der angeblich angedachten Verwendung als »Badesalz« beworben. Es zeigte sich, dass es sich in Wirklichkeit jeweils um eine Mischung aus einer Kräutermatrix handelte, der geringe Mengen synthetischer Cannabinoide beigelegt waren. Ziel war bzw. ist es, durch die Verwendung neuartiger Cannabinoidmimetika betäubungsmittelrechtliche Beschränkungen zu umgehen (»legal highs«). Insbesondere ist hier das in vielen Ländern geltende Verbot von Δ^9 -Tetrahydrocannabinol (kurz THC), des hauptsächlich psychoaktiven Bestandteils von traditionellen Cannabisprodukten (d. h. Haschisch und Marihuana), zu nennen. Einer der ersten Vertreter war das von John W. Huffman entwickelte JWH-018 (**184**, Abbildung 3.63).^[304] Durch Austausch des Indolkerns durch einen Carbazolkern ergibt sich das analoge

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

EG-018 (**185**).^[305] Wird der Naphthylrest in JWH-018 (**184**) bzw. EG-018 (**185**) durch den Methylester des *tert*-Leucins ausgetauscht, so werden die Verbindungen MDMB-CHMICA (**186**)^[306] bzw. -CHMCZCA (**187**)^[307] erhalten. Diese Abkürzungen stehen für den jeweiligen semisystematischen Namen *Methyl**dimethyl*butanoat-*cyclohexylmethylindol*carboxamid bzw. analog mit ...carbazol... (statt ...indol...).

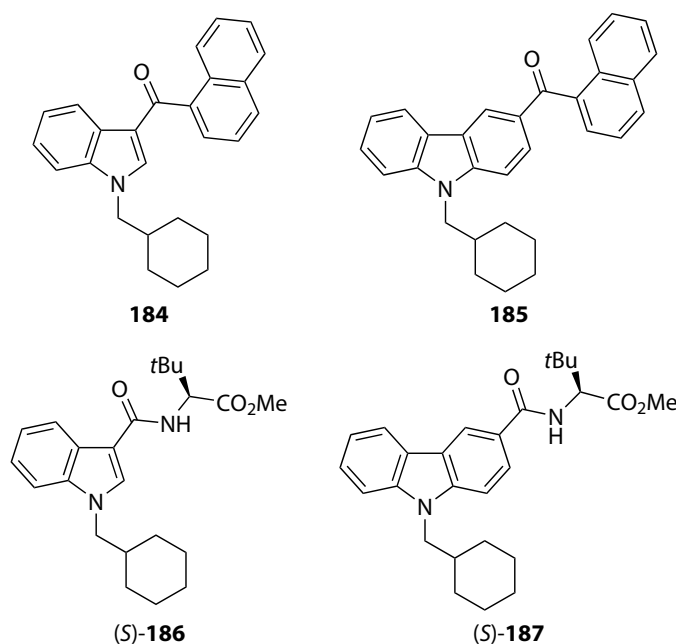


Abbildung 3.63: Strukturen der synthetischen Cannabinoide JWH-018 (**184**), EG-018 (**185**), (S)-MDMB-CHMICA (**186**) und (S)-MDMB-CHMCZCA (**187**).

Bei den hier gezeigten Substanzen handelt es sich um CB₁-Rezeptoragonisten, MDMB-CHMICA (**186**) hat z. B. einen EC₅₀-Wert von 0.14 nM.^[308] MDMB-CHMICA und -CHMCZCA wurden am 21.11.2015^[309] bzw. 21.06.2017^[310] in die Anlage II des deutschen Betäubungsmittelgesetzes (BtMG) aufgenommen. Somit handelt es sich hier um nicht verschreibungsfähige, aber verkehrsfähige Betäubungsmittel. Bisher konnten in Deutschland nur definierte Einzelsubstanzen dem BtMG unterstellt werden; folglich kam es zu einem regelrechten Wettlauf zwischen den Produzenten und der Legislative, wobei kleine, die Wirkung nicht dramatisch verschlechternde Änderungen am Grundgerüst (bspw. durch das Einbringen von Fluorsubstituenten^[311]) genutzt wurden. Daher wurde am 21.11.2016 das Neue-psychoaktive-Stoffe-Gesetz (NpSG) erlassen, mit dem erstmals die Kontrolle ganzer Stoffgruppen basierend auf einer allgemeinen Strukturdefinition möglich ist.^[312]

Synthetische Cannabinoide bergen in der Anwendung ein großes Risiko, da neben der Beeinflussung des Endocannabinoidsystems auch noch andere – bisher größtenteils unverstandene – Wirkmechanismen zu existieren scheinen. Im Zusammenhang mit MDMB-CHMICA (**186**) wurde u. a. bereits von einem plötzlichen Herzstillstand berichtet.^[313,314] Das Fenster zwischen der erwünschten und einer letalen Wirkung ist hier typischerweise klein.

Im Rahmen einer Kooperation mit [REDACTED] und [REDACTED] ([REDACTED]) sollte die Absolutkonfiguration einer MDMA-CHMCZCA-Probe geklärt sowie die optische Reinheit von MDMA-CHMICA- sowie -CHMCZCA-Proben untersucht werden. Die Absolutkonfiguration einer (+)-MDMA-CHMICA-Probe wurde bereits früher von [REDACTED] und [REDACTED] mittels ECD- und VCD-Spektroskopie als (S) identifiziert.

Reines (+)-MDMA-CHMCZCA (**187**) wurde [REDACTED] im Zuge eines Testkaufs im Dezember 2015 als sogenannte Forschungschemikalie (»research chemical«, RC) in einem Onlineshop als farbloses Pulver erworben. Die angenommene Struktur konnte durch [REDACTED] mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie bestätigt werden; ferner wurde das ESI-MSⁿ-Fragmentierungsmuster bis MS⁴ bestimmt (Abbildung 3.64).

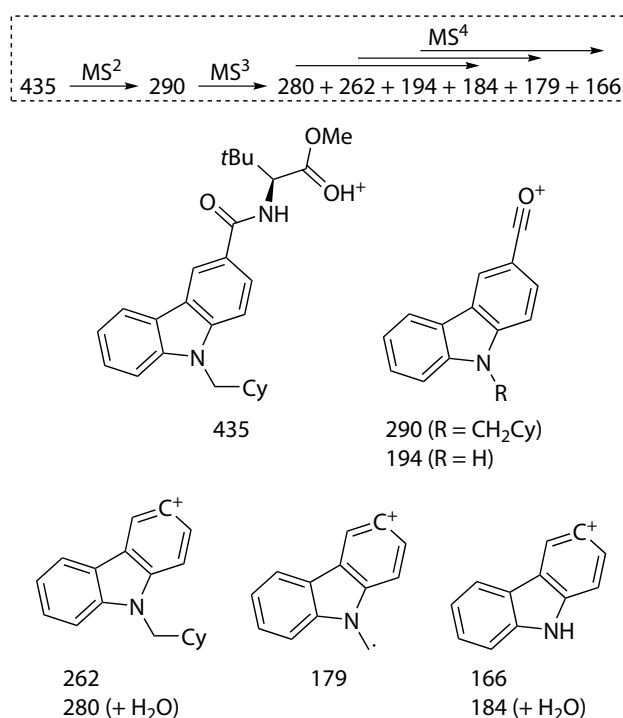


Abbildung 3.64: ESI-MSⁿ-Fragmentierungsmuster von MDMA-CHMCZCA (**187**, *m/z*-Werte) mit wahrscheinlichen Ionenstrukturen.

Es wurde folglich versucht, die Absolutkonfiguration von (+)-**187** mittels ECD- sowie VCD-Spektroskopie zu klären, die experimentellen Spektren wurden dazu von [REDACTED] aufgenommen. Mit einem weitmaschigen (*sparse*) Suchalgorithmus wurden 445 (MMFF) bzw. 470 (PM6) Konformerenkandidaten von (S)-**187** erzeugt. Beide Gruppen wurden kombiniert und einer Reoptimierung und Frequenzrechnung auf dem semiempirischen PM6-Niveau unterworfen. Nach einer Duplikatentfernung verblieben 740 Geometrien. Eine DFT-Reoptimierung auf dem B3PW91/6-31G(d)-Niveau mit IEFPCM-Solvatation für Chloroform ergab 619 Konformere nach einer Entfernung von Duplikaten. Aus dieser Gruppe wurden die 242 Konformere mit einer relativen totalen Energie bis zu 10 kcal mol⁻¹ ausgewählt. Eine Reoptimierung und Frequenzrechnung auf dem

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

B3PW91/6-311G(d,p)-Niveau mit IEFPCM-Solvatation für Chloroform bzw. Acetonitril ergab 235 bzw. 234 überlebende Geometrien nach einer Duplikatentfernung. Aus den beiden Struktursätzen wurden jeweils die 43 (CHCl_3) bzw. 46 (MeCN) Konformere mit einer relativen elektronischen Energie bis zu 5 kcal mol^{-1} ausgewählt. Für die Strukturen in Chloroform-Solvatation wurden Enthalpie-Boltzmann-gewichtete IR- und VCD-Spektren erzeugt. Das berechnete IR-Spektrum wurde an das experimentelle IR-Spektrum gefittet (Wellenzahlbereich = $1550 \dots 950 \text{ cm}^{-1}$ unter Ausschluss der problematischen Carbonylregion, Bandbreitenbereich = $2 \dots 10 \text{ cm}^{-1}$, Skalierungsfaktorbereich = $0.9 \dots 1.1$); mittels der so optimierten Parameter wurden dann die experimentellen und berechneten VCD-Spektren verglichen. Für die Geometrien in Acetonitril-Solvatation hingegen wurden mittels TDDFT angeregte Zustände auf verschiedenen (s. u.) theoretischen Niveaus berechnet und analog Enthalpie-Boltzmann-gewichtete UV- und ECD-Spektren generiert. Die berechneten UV-Spektren wurde an das experimentelle UV-Spektrum gefittet (Wellenlängenbereich = $200 \dots 400 \text{ nm}$, Bandbreitenbereich = $0.1 \dots 0.5 \text{ eV}$, Verschiebungsbereich = $-60 \dots +60 \text{ nm}$) und das entsprechend skalierte berechnete ECD-Spektrum mit dem experimentellen ECD-Spektrum verglichen.

Das UV-Spektrum von MDMB-CHMCZCA konnte z. B. via TD-B3LYP/6-311++G(d,p)/IEFPCM zufriedenstellend mit einer Ähnlichkeit von knapp 95 % berechnet werden (Abbildung 3.65). Im Gegensatz dazu ist die Übereinstimmung der ECD-Spektren mit einem Δ -Wert von ca. +34 % nur mäßig (Abbildung 3.66). Die beiden positiven ECD-Banden im Bereich $\lambda > 230 \text{ nm}$ werden korrekt vorhergesagt, die experimentelle positiv/negativ-Sequenz im Bereich von 200 bis 230 nm ist allerdings im berechneten Spektrum gerade invertiert. Somit resultiert ein vergleichsweise kleiner Δ -Wert, der keine sichere Bestimmung der Absolutkonfiguration zulässt.

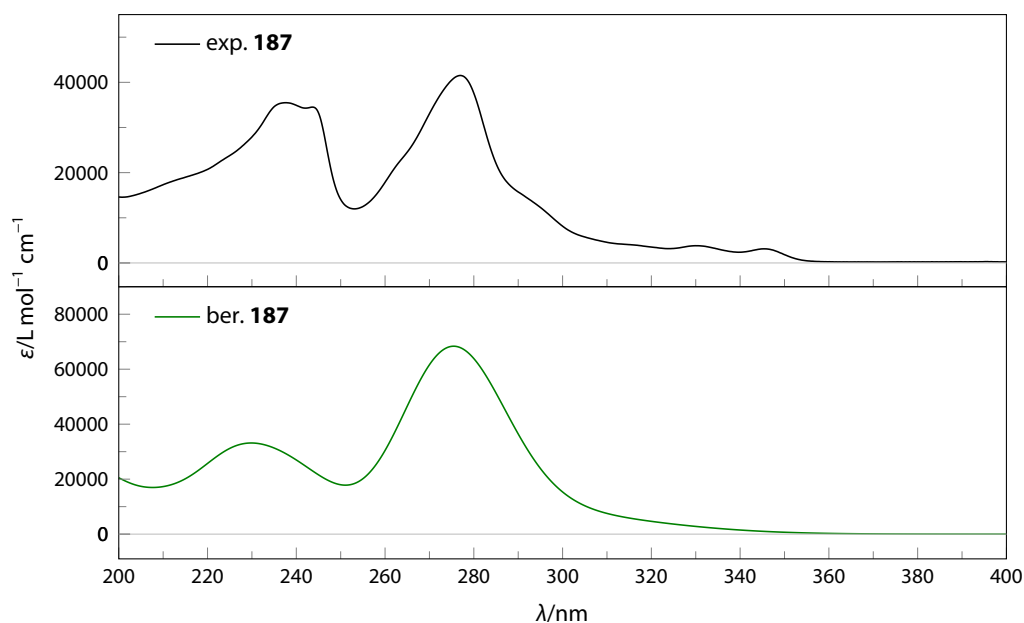


Abbildung 3.65: Experimentelles UV-Spektrum von **187** in Acetonitril und DFT-Berechnung für **187** (TD-B3LYP/6-311++G(d,p)/IEFPCM//B3PW91/6-311G(d,p)/IEFPCM).

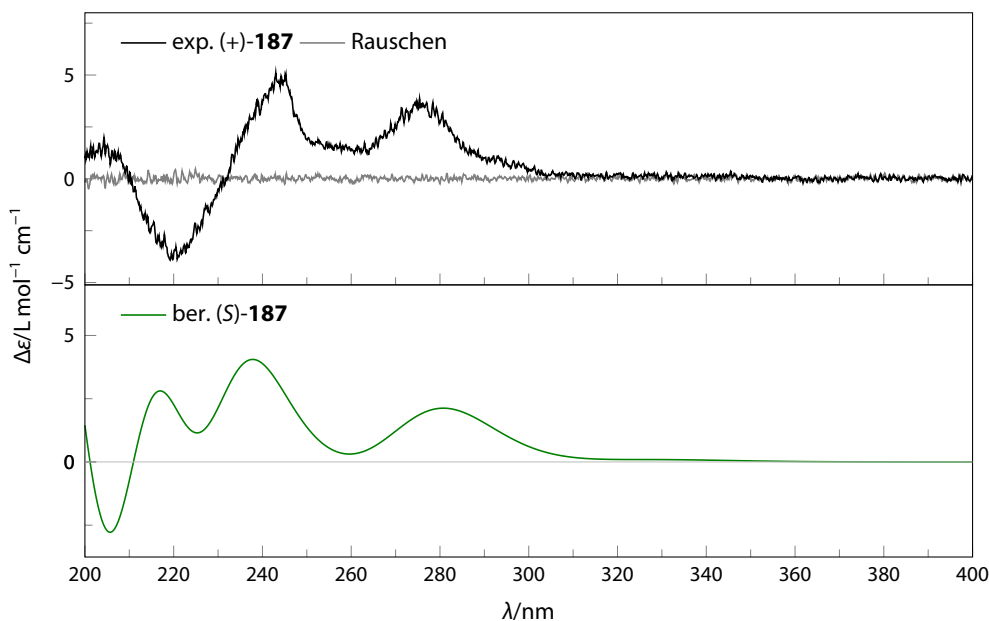


Abbildung 3.66: Experimentelles ECD-Spektrum von (+)-187 in Acetonitril und DFT-Berechnung für (S)-187 (TD-B3LYP/6-311++G(d,p)/IEFPCM//B3PW91/6-311G(d,p)/IEFPCM).

Eine Verbesserung konnte in diesem Fall auch nicht durch einen Wechsel von reiner TDDFT zur TDA oder die Verwendung *long-range*-korrigierter Funktionale erreicht werden. Gleiches gilt für die Nutzung von Ahlrichs-Basen (mit oder ohne diffusen Funktionen) statt Pople-Basen oder dem Einsatz anderer Solvationsmodelle (Tabelle 3.23; für die Bandbreiten und Verschiebungen siehe Tabelle C.5, Anhang C.3, Seite 435). In einem Fall wurde sogar mit einem Δ -Wert von ca. -43% die (*R*)-Konfiguration bevorzugt.

Tabelle 3.23: ECD-Resultate für (S)-187 (Geometrien: B3PW91/6-311G(d,p)/IEFPCM).

Theorie	Funktional	Basis	Solvation	$f/\%$	$f^*/\%$	$\Delta/\%$
TD	B3LYP	6-311++G(d,p)	IEFPCM	64.73	30.34	+34.49
TD	CAM-B3LYP	def2-TZVPP	IEFPCM	32.74	46.07	-13.33
TD	ω B97XD	def2-TZVPP	IEFPCM	26.00	48.73	-22.74
TDA	B3LYP	6-311++G(d,p)	IEFPCM	48.30	41.30	+7.00
TDA	RIJCOSX-B3LYP	def2-TZVPP	COSMO	41.37	53.67	-12.30
TDA	RIJCOSX-B3LYP	def2-TZVPP	SMD	22.21	65.48	-43.27
TDA	RIJCOSX-B3LYP	ma-def2-TZVPP	COSMO	48.87	39.50	+9.37
TDA	RIJCOSX-CAM-B3LYP	def2-TZVPP	COSMO	39.43	39.10	+0.33

Die IR-Spektren ergaben – mit einer optimierten Bandbreite von 8 cm^{-1} sowie einem Skalierungsfaktor von 0.982 – analog zu obigen UV-Spektren eine gut 95%ige Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie (Abbildung 3.67).

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

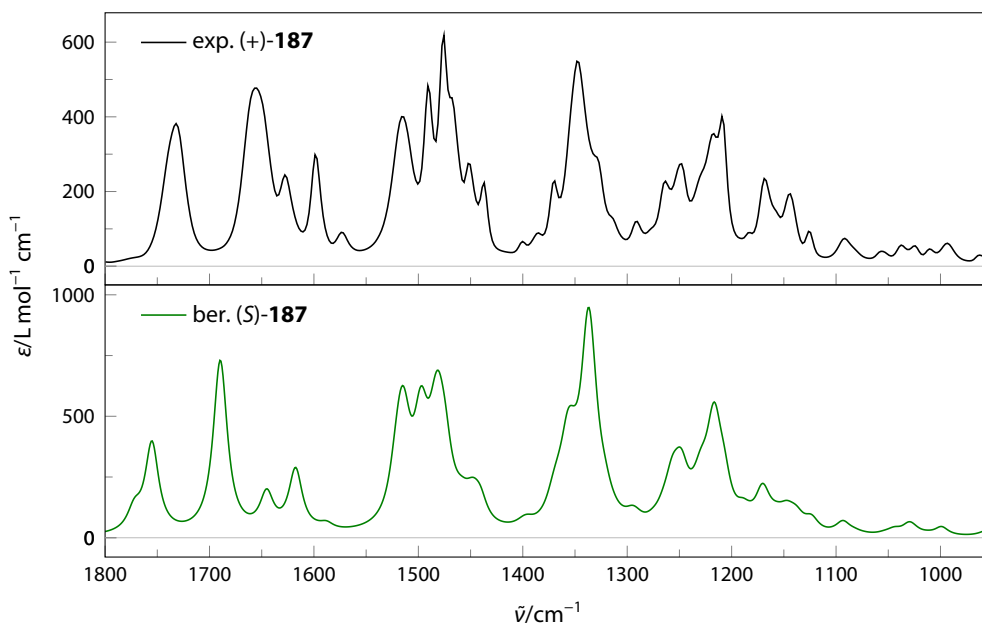


Abbildung 3.67: Experimentelles IR-Spektrum von **187** in Chloroform und DFT-Berechnung für **187** (B3PW91/6-311G(d,p)/IEFPCM).

Im Gegensatz zu den nicht aussagekräftigen ECD-Resultaten ist die Ähnlichkeit der VCD-Spektren hier jedoch $f = 82.63\%$, wohingegen für das (*R*)-Enantiomer nur eine Ähnlichkeit von $f^* = 2.55\%$ vorliegt (Abbildung 3.68). Somit ergibt sich ein Δ -Wert von $+80.08\%$, der eine zuverlässige Bestimmung der Absolutkonfiguration von (+)-**187** als (*S*) zulässt.

Die bereits früher von [REDACTED] / [REDACTED] bestimmte Konfiguration von (+)-MDMB-CHMICA (**186**) als (*S*) sowie die hier postulierte Konfiguration von (+)-MDMB-CHMCZCA (**187**) als (*S*) konnte in beiden Fällen durch eine Kristallstrukturanalyse belegt werden (Abbildungen 3.69 und 3.70). Im ersten Fall wurde dazu die Bayesian-Statistik sowie im zweiten Fall der Flack-Parameter genutzt. Der Kristall von (+)-**186** in der Raumgruppe *R*3 wurde dabei mit eingelagertem Lösungsmittel (Cyclohexan) erhalten, welches die Kanäle entlang der C_3 -Achsen (parallel zur *c*-Achse) füllt und fehlgeordnet ist (Abbildung 3.71).

Darüber hinaus sollte die optische Reinheit verschiedener MDMB-CHMICA- und -CHMCZCA-Proben (**186/187**) über chirale HPLC geklärt werden. Folglich musste das vorhandene Material erst jeweils in eine (*R/S*)-Mischung überführt werden. Dies sollte durch De- und anschließende Reprotonierung über ein intermediäres achirales Esterenolat geschehen; durch die Verwendung von Methoxid als Base und potentielles Nukleophil sollten Probleme durch eine Umesterung umgangen werden. Folglich wurde zuerst (*S*)-**186** elf Stunden mit kommerziell erworbenem Natriummethanolat in Methanol auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Vermutlich aufgrund kleiner Natriumhydroxidreste trat hier jedoch eine vollständige Verseifung des Methylesters ein, sodass eine Remethylierung durchgeführt werden musste. Dies gelang quantitativ durch Umsetzung mit Diazomethan. Darüber hinaus konnte die basenkatalysierte Racemisierung von (*S*)-**186** auch durch Umsetzung mit

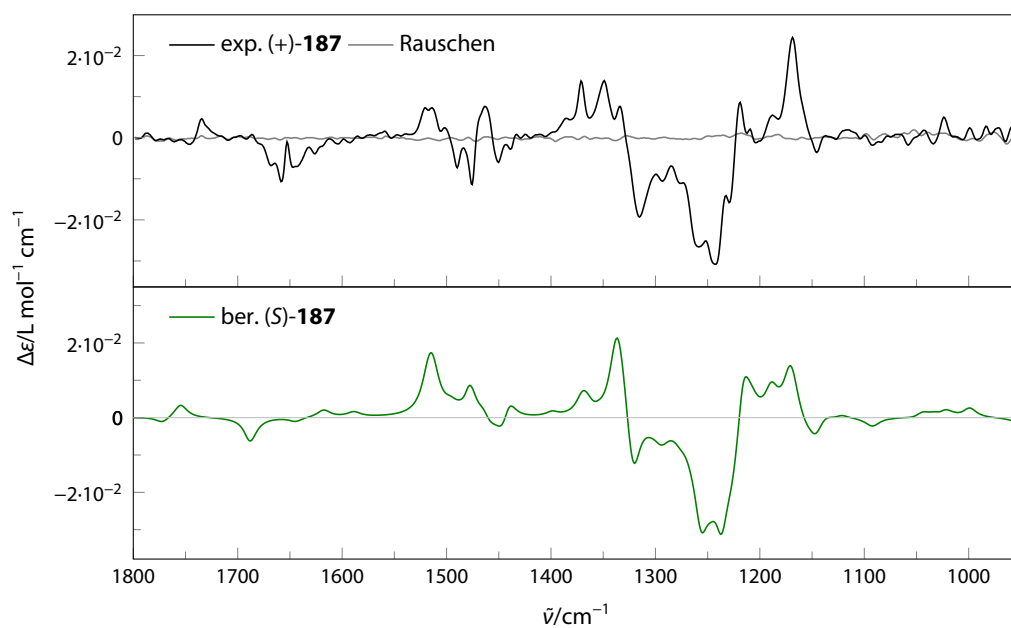


Abbildung 3.68: Experimentelles VCD-Spektrum von (+)-187 in Chloroform und DFT-Berechnung für (S)-187 (B3PW91/6-311G(d,p)/IEFPCM).

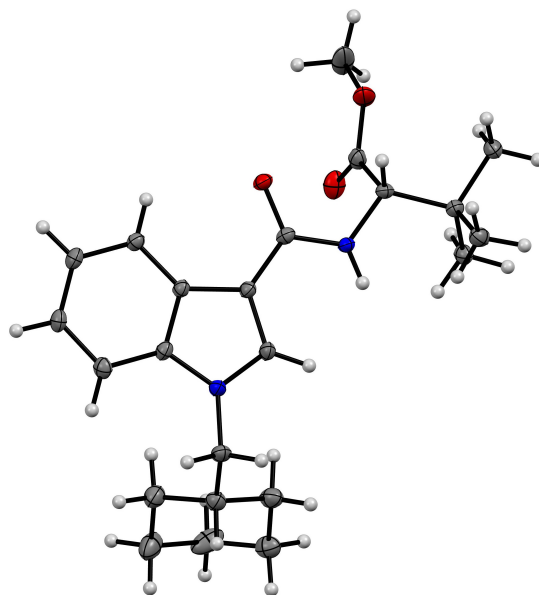


Abbildung 3.69: Molekülstruktur von (S)-186 in $2((S)\text{-186}) + \frac{4}{3}(\text{CyH})$ im Festkörper bei 110 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

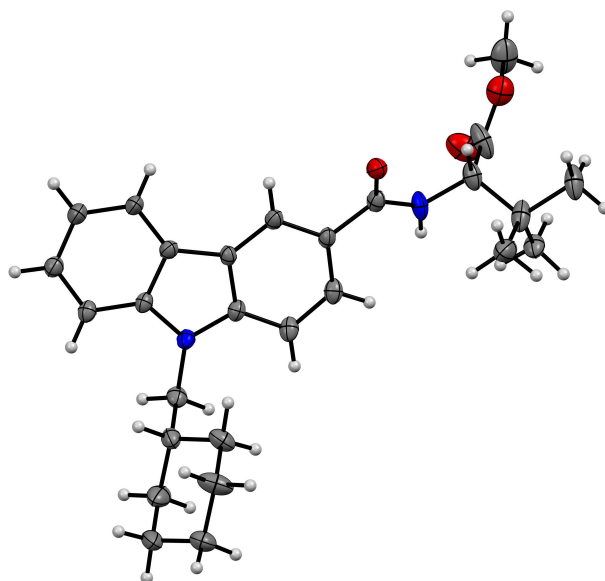


Abbildung 3.70: Molekülstruktur von (S)-187 im Festkörper bei 110 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

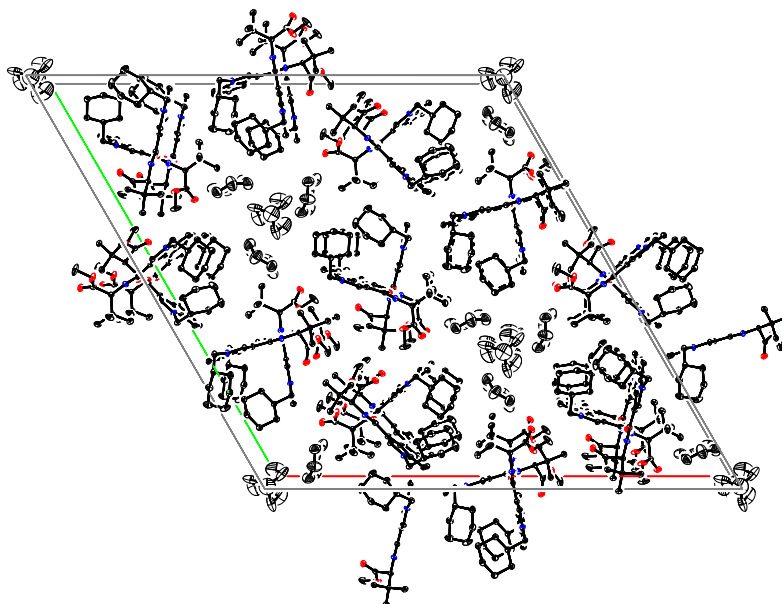
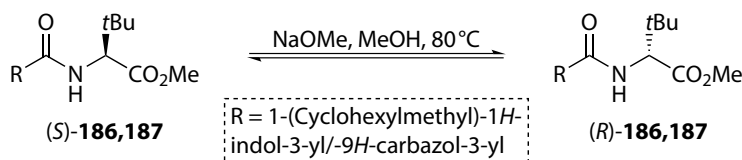


Abbildung 3.71: Elementarzelle von $2((S)\text{-186}) + \frac{1}{3}(\text{CyH})$ im Festkörper bei 110 K (Ansicht entlang c , ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

frisch aus Natrium und absolutem Methanol hergestelltem Natriummethanolat unter striktem Feuchtigkeitsausschluss erreicht werden (Schema 3.52). In analoger Weise wurde auch (S)-**187** mit frisch hergestelltem Natriummethanolat unter Bildung von (R/S)-**187** umgesetzt.



Schema 3.52: Racemisierung von (S)-**186** und -**187**.

Im nächsten Schritt sollte eine geeignete Methode zur Trennung der Enantiomere via chiraler HPLC entwickelt werden. Im Falle von (R/S)-MDMB-CHMICA (**186**) konnte sowohl mittels einer IB-3- wie auch auch IA-3-Säule (Chiralpak) eine Trennung erreicht werden (Abbildung 3.72).²³ Auf der IA-3-Säule war jedoch eine bessere Signalform (geringeres Peak tailing) und eine größere Retentionszeitdifferenz (und somit Basislinienseparation) zu beobachten. Die identische Methode unter Nutzung der IA-3-Säule konnte auch auf die Trennung des (R/S)-MDMB-CHMCZCA-Gemisches (**187**) angewendet werden (Abbildung 3.73). Für beide Verbindungen eluiert das (S)-Enantiomer nach dem (R)-Enantiomer, was für die Untersuchung des Enantiomerenüberschusses von an (S) angereicherten Proben vorteilhaft ist; im umgekehrten Fall könnte sonst das Signal des in geringerer Menge vorhandenen (R)-Enantiomers mit dem Tailing des intensiven (S)-Signals überlagern.

Mittels der so ermittelten Methoden wurden dann die (R/S)-Gemische sowie Reinsubstanzen und Extrakte untersucht. Die fertigen Proben wurden dazu von [REDACTED] und [REDACTED] ([REDACTED]) zur Verfügung gestellt. Im Fall des MDMB-CHMICA (**186**) war sowohl die Reinsubstanz als auch die Extrakte aus fünf Kräutermaterialien im Rahmen der Nachweisgrenze enantiomerenrein (Tabelle 3.24). Bei den MDMB-CHMCZCA-(**187**)-Proben waren analog sowohl die beiden Reinsubstanzen als auch die fünf Extrakte aus Kräutermischungen enantiomerenrein; lediglich beim Extrakt eines Haschisch-artigen Harzes konnten geringe Mengen des (R)-Enantiomers detektiert werden (Tabelle 3.25).

²³Die stationäre Phase einer IA-3- und IB-3- Säule ist Amylose- bzw. Cellulose-tris(3,5-dimethylphenylcarbamate), welches auf 3- μm -Silicagel immobilisiert ist.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

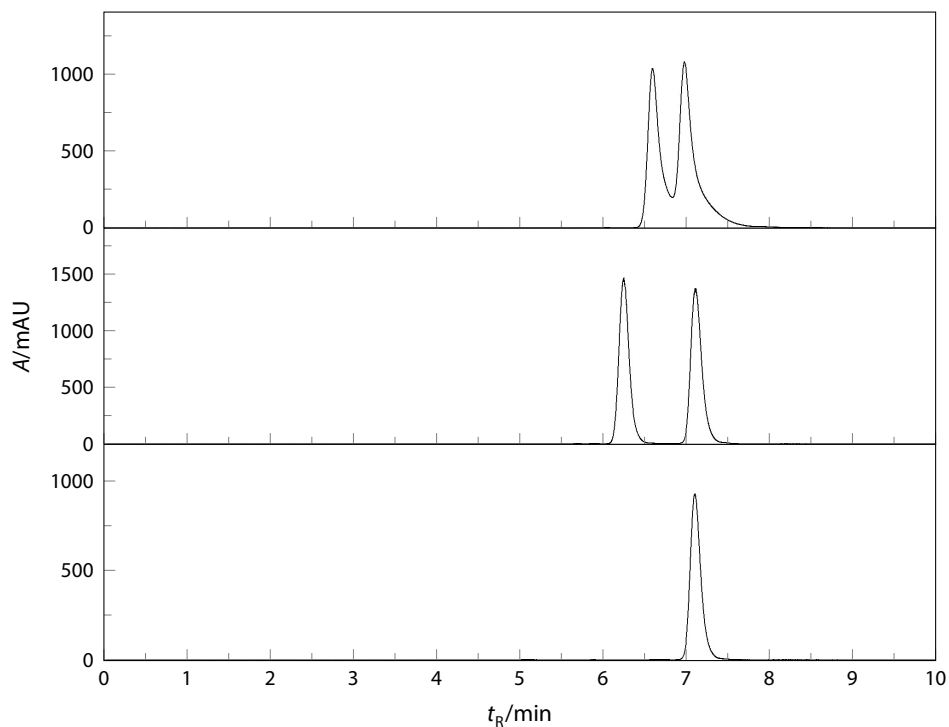


Abbildung 3.72: UV-Spuren ($\lambda = 290 \text{ nm}$) der chiralen HPLC von MDMB-CHMICA (**186**); oben: (*R/S*)-**186** aus zweitem Ansatz ohne Verseifung (IB-3, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Hexan/Isopropanol = 20 : 80, 0.6 mL min^{-1} , $t_{\text{R}}/\text{min} = 6.60 \text{ (R)}, 6.98 \text{ (S)}$), Mitte: analog mit IA-3 statt IB-3 ($t_{\text{R}}/\text{min} = 6.25 \text{ (R)}, 7.12 \text{ (S)}$), unten: Reinsubstanz (*S*)-**186** (IA-3, $t_{\text{R}}/\text{min} = 7.06$).

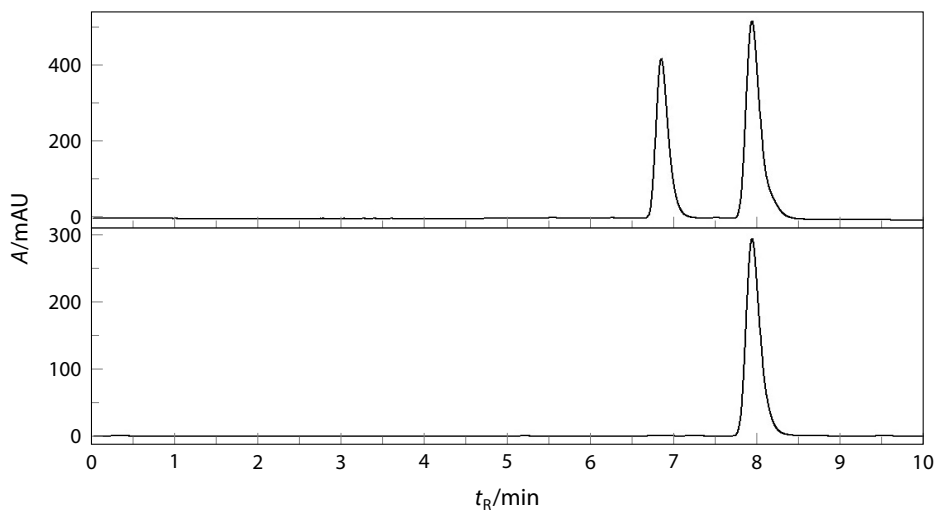


Abbildung 3.73: UV-Spuren ($\lambda = 254 \text{ nm}$) der chiralen HPLC von MDMB-CHMCZCA (**187**); oben: (*R/S*)-**187** (IA-3, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Hexan/Isopropanol = 20 : 80, 0.6 mL min^{-1} , $t_{\text{R}}/\text{min} = 6.84 \text{ (R)}, 7.93 \text{ (S)}$), unten: Reinsubstanz (*S*)-**187** ($t_{\text{R}}/\text{min} = 7.91$).

Tabelle 3.24: Über chirale HPLC bestimmte Enantiomerenüberschüsse an (S)-**186** in verschiedenen MDMB-CHMICA-Proben.

Probe	Fläche (R)- 186 /%	Fläche (S)- 186 /%	ee/%
(R/S)- 186 #1 ^a	43.7	56.3	12.6
(R/S)- 186 #2 ^b	49.5	50.5	1.0
Reinsubstanz	<0.5	>99.5	>99.0
Extrakt aus Kräutermaterial #1	<0.5	>99.5	>99.0
Extrakt aus Kräutermaterial #2	<0.5	>99.5	>99.0
Extrakt aus Kräutermaterial #3	<0.5	>99.5	>99.0
Extrakt aus Kräutermaterial #4	<0.5	>99.5	>99.0
Extrakt aus Kräutermaterial #5	<0.5	>99.5	>99.0

^a Racemisierungsansatz (inkl. unerwünschter Verseifung und Remethylierung mit Diazomethan).^b Racemisierungsansatz (ohne Verseifung).Tabelle 3.25: Über chirale HPLC bestimmte Enantiomerenüberschüsse an (S)-**187** in verschiedenen MDMB-CHMCZCA-Proben.

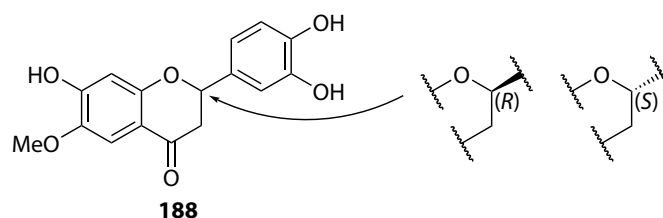
Probe	Fläche (R)- 187 /%	Fläche (S)- 187 /%	ee/%
(R/S)- 187 ^a	40.75	59.25	18.5
Reinsubstanz #1	<0.5	>99.5	>99.0
Reinsubstanz #2	<0.5	>99.5	>99.0
Extrakt aus Haschisch-artigem Harz	1.5	98.5	97.0
Extrakt aus Kräutermaterial #1	<0.5	>99.5	>99.0
Extrakt aus Kräutermaterial #2	<0.5	>99.5	>99.0
Extrakt aus Kräutermaterial #3	<0.5	>99.5	>99.0
Extrakt aus Kräutermaterial #4	<0.5	>99.5	>99.0
Extrakt aus Kräutermaterial #5	<0.5	>99.5	>99.0

^a Racemisierungsansatz.

3.2.1.3 Suberectin

Bei *Erythrina sacleuxii* handelt es sich um einen in Kenia und Tansania vorkommenden Hülsenfrüchtler. Die Bäume wachsen 9–24 m hoch und werden in der traditionellen Medizin zur Behandlung von Malaria und mikrobiellen Infektionen genutzt.^[315–317] Von [REDACTED] ([REDACTED]) wurde aus dem Wurzelholz von *Erythrina sacleuxii* nun eine Verbindung isoliert, die insbesondere durch NMR-Spektroskopie als Suberectin (**188**) identifiziert werden konnte (Abbildung 3.74).

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Abbildung 3.74: Struktur von Suberectin (**188**).

Im Folgenden sollte mittels ECD-Spektroskopie die Absolutkonfiguration des isolierten Naturstoffs (-)-**188** geklärt werden; die Aufnahme der experimentellen Spektren erfolgte wieder durch [REDACTED]. Dazu wurden auf dem MMFF-Niveau durch eine engmaschige (*thorough*) systematische Suche 65 Konformerenkandidaten von (S)-**188** erzeugt und auf dem B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau mit IEFPCM-Solvation für Acetonitril reoptimiert sowie Frequenzrechnungen durchgeführt. Nach einer Entfernung von Duplikaten wurden so 37 Konformere erhalten, aus denen die vier niedrigstenergetischen Konformere in einem Fenster der totalen Energie von bis zu 2 kcal mol^{-1} ausgewählt wurden. Anschließend wurden die UV- und ECD-Spektren auf dem verschiedenen Niveaus berechnet, wobei jeweils 60 angeregte Singulettzustände erzeugt wurden. Letztendlich wurden mittels der relativen Enthalpien Boltzmann-gewichtete UV- sowie ECD-Spektren erzeugt. Das jeweilige berechnete UV-Spektrum wurde an das experimentelle UV-Spektrum gefittet (Wellenlängenbereich = $190 \dots 400 \text{ nm}$, Bandbreitenbereich = $0.1 \dots 0.3 \text{ eV}$, Verschiebungsbereich = $-30 \dots +30 \text{ nm}$) und das analog skalierte berechnete ECD-Spektrum mit dem experimentellen ECD-Spektrum verglichen (Tabelle 3.26). In allen Fällen wurde ein positiver Δ -Wert erhalten, wobei die Ergebnisse jedoch stark streuen.

Tabelle 3.26: ECD-Resultate für (S)-**188** (Geometrien: B3LYP/6-311G(d,p)/IEFPCM).

Theorie	Funktional	Basis	Solvation	$f/\%$	$f^*/\%$	$\Delta/\%$
TD	B3LYP	6-311++G(d,p)	SMD	39.90	29.30	+10.60
TD	B3LYP	6-311++G(d,p)	IEFPCM	43.80	24.62	+19.18
TDA	B3LYP	6-311++G(d,p)	IEFPCM	49.96	22.14	+27.83
TDA	CAM-B3LYP	6-311++G(d,p)	IEFPCM	66.75	11.69	+55.05
TDA	ω B97XD	6-311++G(d,p)	IEFPCM	71.41	6.88	+64.54
TD	CAM-B3LYP	6-311++G(d,p)	IEFPCM	75.45	4.31	+71.14
TD	ω B97XD	6-311++G(d,p)	— ^a	84.17	1.48	+82.69
TD	ω B97XD	6-311++G(d,p)	SMD	84.63	1.22	+83.41
TD	ω B97XD	6-311++G(2df,2pd)	IEFPCM	84.83	1.15	+83.68
TD	ω B97XD	6-311++G(d,p)	IEFPCM	85.20	1.23	+83.97 ^b

^a Gasphasenrechnung (im Vakuum ohne Solvation).

^b Fitbereich $190 \dots 270 \text{ nm}$: $\Delta = +93.99 \%$, Fitbereich $270 \dots 400 \text{ nm}$: $\Delta = +96.42 \%$.

Der größte Δ -Wert wurde mit dem TD- ω B97XD/6-311++G(d,p)/IEFPCM-Niveau erhalten (Abbildung 3.75). Die optimale Bandbreite liegt hier im erwarteten Bereich von 0.29 eV in Kombination mit einer (geringen) Verschiebung von $+11 \text{ nm}$. Das experimentelle ECD-Spektrum von (-)-**188**

zeigt dabei eine Ähnlichkeit von $f = 85.20\%$ mit der Berechnung für (S)-**188**; auf der anderen Seite besteht mit dem hypothetischen enantiomeren ECD-Spektrum von (R)-**188** nur eine Ähnlichkeit von $f^* = 1.23\%$. Aufgrund des – trotz der drei freien Hydroxygruppen – großen Δ -Wertes von 83.97% kann (–)-Suberectin (**188**) somit mit hoher Sicherheit eine (S)-Konfiguration zugewiesen werden. Auf die Aufnahme und Berechnung eines VCD-Spektrums wurde an dieser Stelle verzichtet.

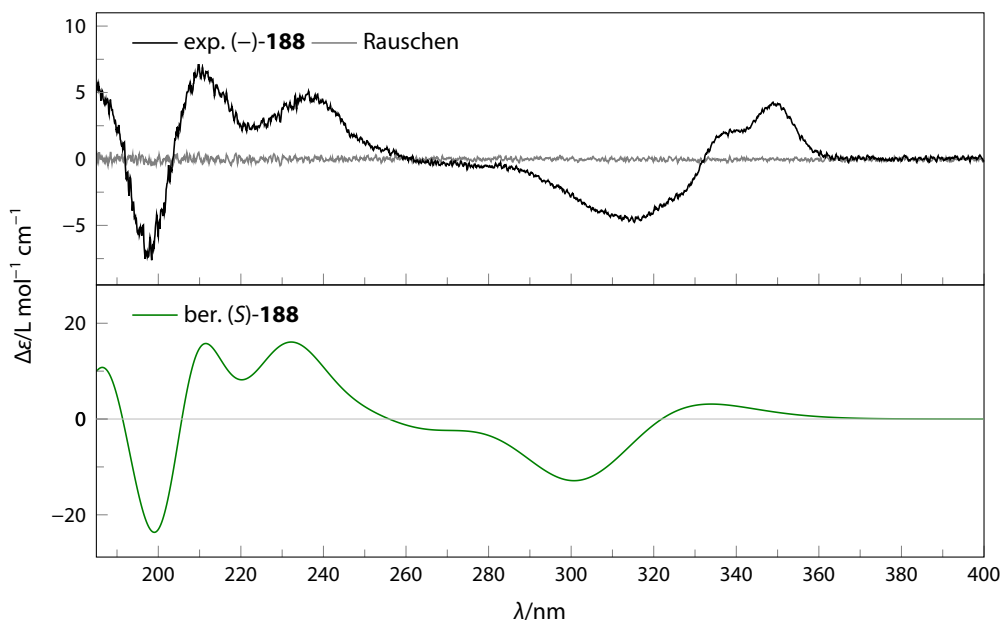


Abbildung 3.75: Experimentelles ECD-Spektrum von (–)-**188** in Acetonitril und DFT-Berechnung für (S)-**188** (TD- ω B97XD/6-311++G(d,p)/IEFPCM//B3LYP/6-311G(d,p)/IEFPCM).

Von den berechneten Konformeren der Verbindung (S)-**188** tragen die niedrigsten vier Konformere zu gut 96 % zum Ensemble bei, wobei sich die vier niedrigsten Konformere nur in der Stellung der Hydroxygruppen am 3,4-Dihydroxyphenylrest unterscheiden (Abbildung 3.76). Die ECD-Einzelspektren der Konformere 1 und 2 unterscheiden sich dabei nur marginal vom Boltzmann-gemittelten Spektrum. Für das bedeutendste Konformer 1 wurden folglich beispielhaft natürliche Übergangorbitale (NTO) zur Charakterisierung der relevanten Übergänge berechnet (Tabelle 3.27 und Abbildung 3.77).

Es zeigt sich, dass der positive Cotton-Effekt bei $\lambda \approx 340$ nm durch einen (π, π^*)-Übergang in der Chromanon-Einheit hervorgerufen wird. Auf der anderen Seite wird der negative Cotton-Effekt bei $\lambda \approx 310$ nm durch einen (n, π^*)-Übergang hervorgerufen. Bei $\lambda \approx 260$ nm (skaliert) heben sich zwei betragsmäßig ähnliche ECD-Banden mit unterschiedlichen Vorzeichen nahezu gegenseitig auf. Der positive Cotton-Effekt bei $\lambda \approx 240$ nm wird schließlich durch einen weiteren (π, π^*)-Übergang im Chromanonteil hervorgerufen. Die positiv-negativ-positiv-Sequenz im Bereich $\lambda < 220$ nm wird durch eine Überlagerung einer Vielzahl von Übergängen bewirkt.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

Gemäß der empirischen Regel von Gaffield^[318] sollte ein (2*S*)-konfiguriertes Flavanon einen positiven Cotton-Effekt bei $\lambda \approx 330$ nm sowie einen negativen Cotton-Effekt bei $\lambda \approx 280$ – 290 nm aufweisen. Insgesamt sind die beiden Extrema in der hier betrachteten Verbindung **188** zu größeren Wellenlängen verschoben. Zusätzlich wird in der empirischen Regel der positive Cotton-Effekt bei $\lambda \approx 330$ nm einem (n, π^*)-Übergang zugeordnet, was nach den hier angestellten TDDFT-Berechnungen nicht korrekt zu sein scheint.

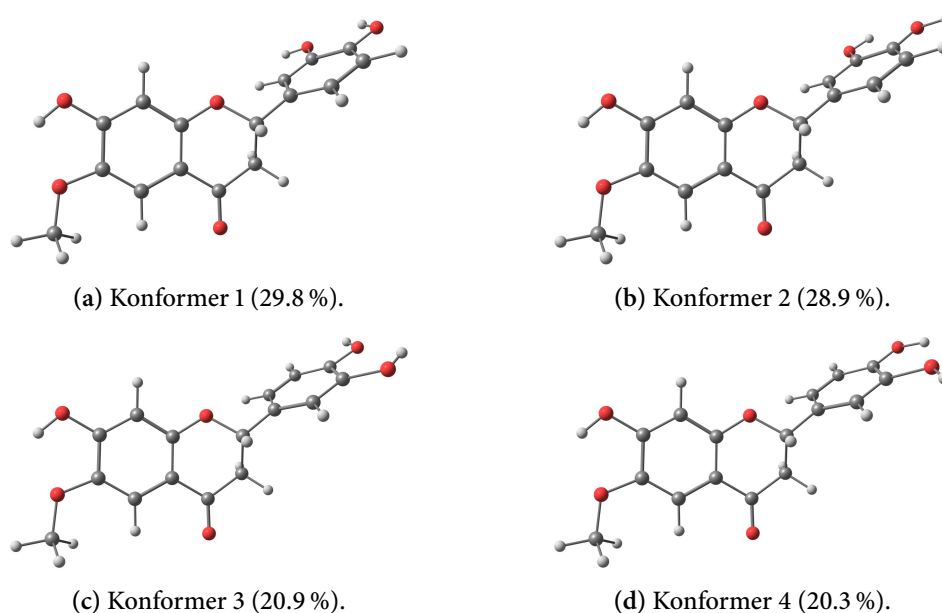


Abbildung 3.76: Vier niedrigstenergetische Konformere der Verbindung (*S*)-**188** (B3LYP/6-311G(d,p)/IEFPCM).

Tabelle 3.27: Fünf niedrigstenergetische Übergänge des bedeutendsten Konformers von (*S*)-**188** (TD- ω B97XD/6-311++G(d,p)/IEFPCM//B3LYP/6-311G(d,p)/IEFPCM).

Nr.	$\lambda_{\max}/\text{nm}^a$	$R_r/10^{-40} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$	ECD-Signal ^b	Charakterisierung
1	304.4	+53.87	pos. (≈ 340 nm)	π_1 (Chromanon) $\rightarrow \pi_1^*$ (Chromanon)
2	296.4	-76.87	neg. (≈ 310 nm)	n (Carbonyl) $\rightarrow \pi_1^*$ (Chromanon)
3	249.4	-52.86	ggs. aufhebend	π_2 (Chromanon) $\rightarrow \pi_1^*$ (Chromanon)
4	247.5	+49.12		π (Phenyl) $\rightarrow \pi^*$ (Phenyl)
5	220.8	+30.82	pos. (≈ 240 nm)	π_1 (Chromanon) $\rightarrow \pi_2^*$ (Chromanon)

^a Berechnetes Absorptionsmaximum (ohne Skalierung um +11 nm).

^b Korrespondierendes experimentelles Signal.

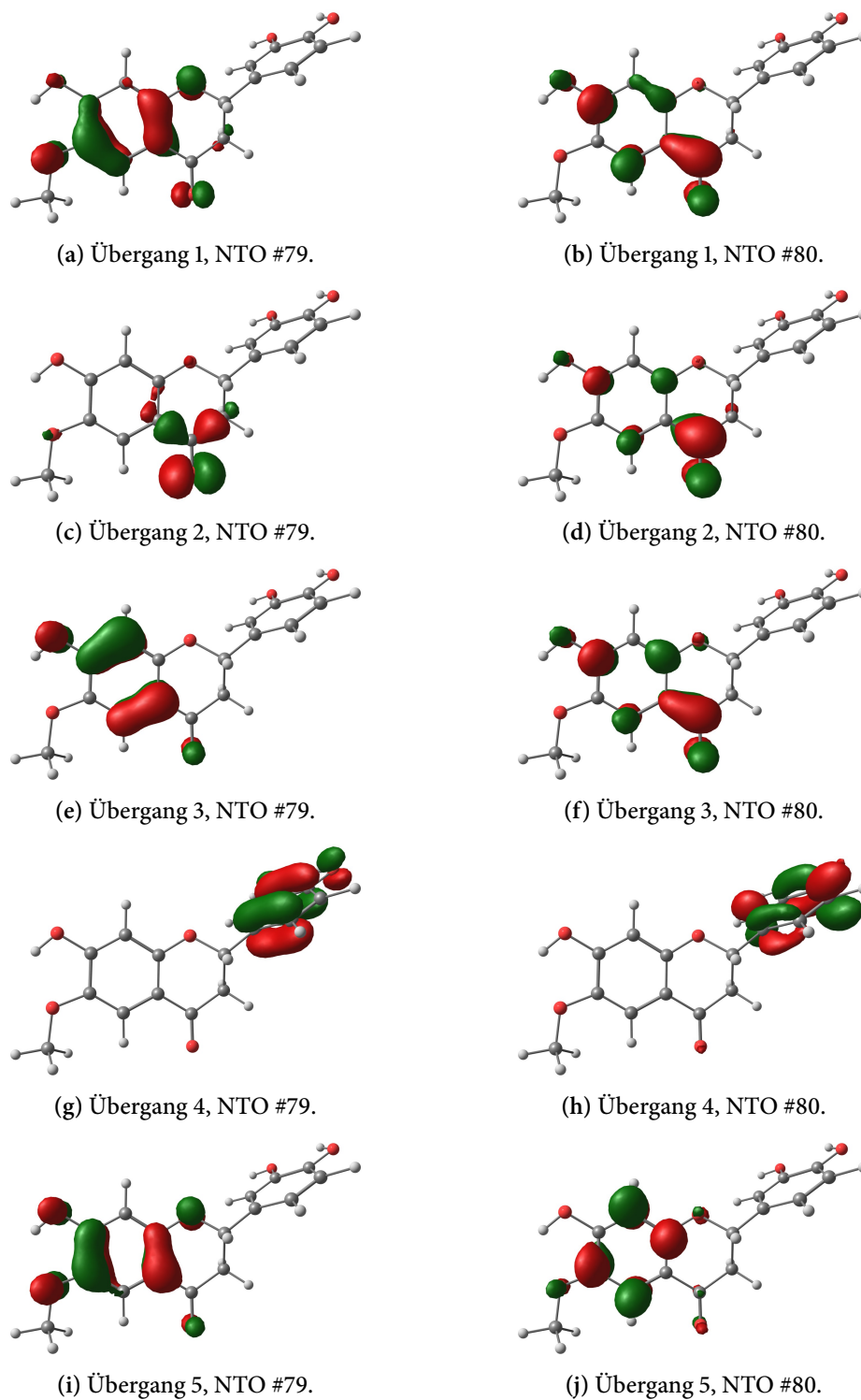


Abbildung 3.77: Wichtigste NTOs (jew. NTO #79 → #80, Isowert = 0.06) der fünf niedrigstenergetischen Übergänge des bedeutendsten Konformers von (S)-188 (TD- ω B97XD/6-311++G(d,p)/IEFPCM//B3LYP/6-311G(d,p)/IEFPCM).

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

3.2.2 NMR-Spektroskopie eines β -Damascenon- H_2S -Addukts

In Weinen treten vielfältige, für die Aromabildung wichtige Stoffe auf; so auch das zu den Rosenketonen gehörende β -Damascenon (**189**), welches charakteristisch für den Riesling ist (Abbildung 3.78). Zusätzlich können sich in Weinen auch Schwefelverbindungen bilden, und zwar zum einen ausgehend von der Aminosäure Cystein sowie evtl. auch basierend auf einer vorherigen »Schwefelung«, d. h. einer Begasung mit Schwefeldioxid, wodurch Sulfite erzeugt werden. Gefürchtet sind hier beispielsweise die Bildung von Schwefelwasserstoff bzw. Ethanthiol, was den Weinfehler »Böcker« hervorruft. Allerdings tragen Thiole auch zum erwünschten Aroma bei; so entsteht durch die Addition von Glutathion an den Michaelakzeptor Mesityloxid nach anschließender Spaltung durch eine Peptidase und β -Lyase 4-Mercapto-4-methylpentan-2-on (**190**). Dieses besitzt verdünnt ein Aroma nach schwarzer Johannisbeere (und lediglich in hohen Konzentrationen nach Katzenurin); es ist v. a. im Sauvignon Blanc und der Scheurebe zu finden. Analog entsteht aus 2-Hexenal 3-Mercaptoethanol (**191**) mit einem Aroma nach Passions- und Grapefrucht; durch Umsetzung mit Acetyl-Coenzym A wird der entsprechende Ester **192** erhalten, welcher ein Aroma nach schwarzer Johannisbeere und Passionsfrucht besitzt.^[319]

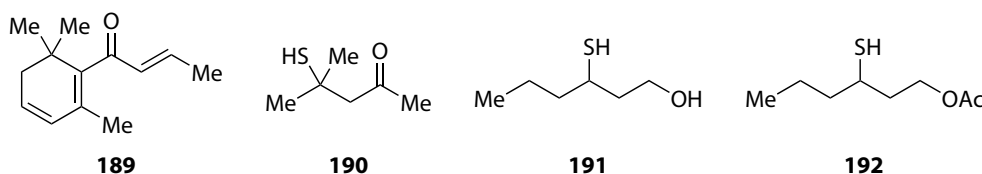
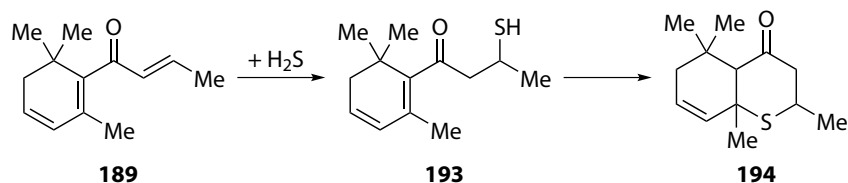


Abbildung 3.78: Kleine Auswahl einiger Aromastoffe im Wein.

Aufgrund der bekannten Anwesenheit des ebenfalls ein Michael-Akzeptorsystem enthaltenden β -Damascenons (**189**) im Wein wurde von [REDACTED] im Rahmen seiner Bachelorarbeit im Fach Önologie an der [REDACTED] die Frage untersucht, ob auch hier entsprechende Thiole gebildet werden. Von [REDACTED] wurde folglich in Zusammenarbeit mit [REDACTED] β -Damascenon (**189**) mit Schwefelwasserstoff umgesetzt. Im Wein wäre eine stufenweise Umsetzung mit Glutathion und anschließender Spaltung denkbar; alternativ könnte durch Hefebakterien auch direkt freier Schwefelwasserstoff erzeugt werden. Erwartet wurde zunächst die Bildung des Thiols **193** (Schema 3.53). Nach der Auswertung der 1D- und 2D-NMR-Spektren zeigte sich jedoch, dass sich vermutlich durch eine 6-*endo-trig*-Cyclisierung Verbindung **194** gebildet hatte.

Prinzipiell sind vier mögliche Diastereomere der Verbindung **194** denkbar, wobei die jeweiligen Grundzustandskonformere per DFT auf dem RIJCOSX-PW6B95-D3BJ/def2-SVP-Niveau mit COSMO-Solvatation für Chloroform ermittelt wurden (Abbildung 3.79). Die beobachteten NOESY-Kontakte deuten darauf hin, dass *rel*-(2*R*,4*aR*,8*aR*)-**194** gebildet wurde, da nur so die beiden in Abbildung 3.80 rot markierten Kontakte erklärt werden können.

Um den Strukturvorschlag zu stützen wurden die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen für (2*R*,4*aR*,8*aR*)-**194** auf dem PW6B95/IGLO-III-Niveau mit COSMO-Solvatation für Chloroform



Schema 3.53: Addition von Schwefelwasserstoff und β -Damascenon (**189**) mit anschließender Cyclisierung.

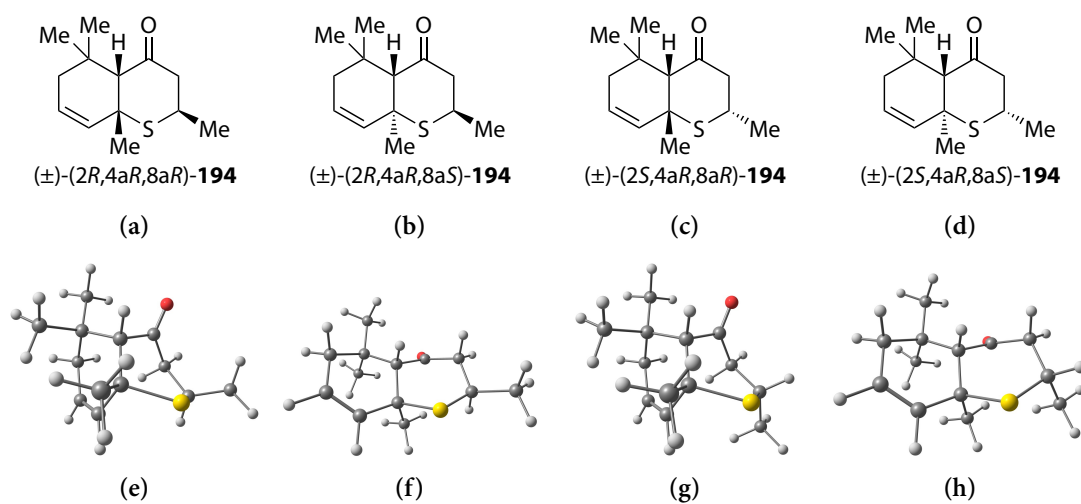


Abbildung 3.79: Vier mögliche Diastereomere der Verbindung **194** und zugehörige DFT-optimierte energieärmste Konformere (RIJCOSX-PW6B95-D3BJ/def2-SVP/COSMO).

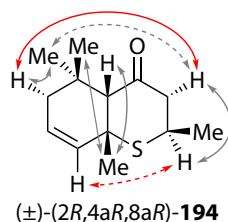


Abbildung 3.80: Wichtige NOESY-Kontakte der Verbindung **194**.

berechnet und auf Methan referenziert.²⁴ Zwei weitere, in der elektronischen Energie etwa 2.9 bzw. 3.0 kcal mol⁻¹ höher liegende Konformere wurden dabei vernachlässigt. Es ergibt sich eine gute Korrelation ($R^2 = 0.9977$) zwischen den experimentell beobachteten und per DFT berechneten δ -Werten, was den Strukturvorschlag unterstützt (Abbildung 3.81). Die DFT-Vorhersage ist hier insbesondere für die beiden Brückenköpfe besser als eine empirische, inkrementbasierte Abschätzung, die lediglich $R^2 = 0.9884$ liefert (Abbildung 3.82).

²⁴Skalierung: $\delta_{\text{ber.}} = 188.7 \text{ ppm} - \sigma_{\text{ber.}}$

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

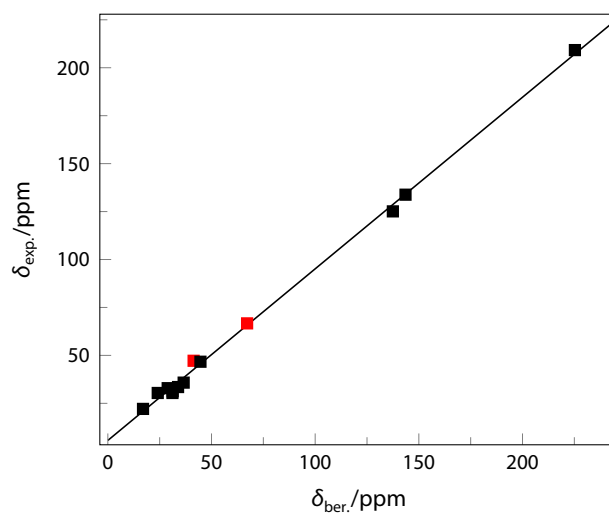


Abbildung 3.81: Lineare Regression der experimentellen (101 MHz, CDCl₃) und via DFT berechneten (PW6B95/IGLO-III/COSMO//RIJCOSX-PW6B95-D3BJ/def2-SVP/COSMO) ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von Verbindung **194**, Signale der beiden Brückenköpfe in rot.

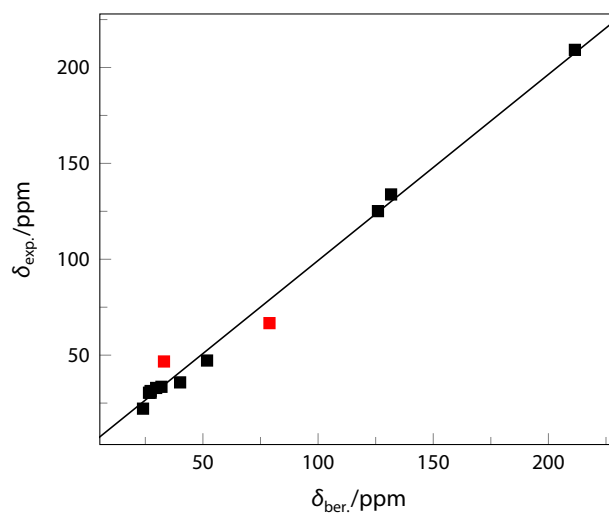


Abbildung 3.82: Lineare Regression der experimentellen (101 MHz, CDCl₃) und empirisch abgeschätzten (ChemDraw Ultra 12.0) ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von Verbindung **194**, Signale der beiden Brückenköpfe in rot.

Zur weiteren Absicherung der Relativkonfiguration wurden die Konformere aller vier Diastereomere auf dem B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau reoptimiert. Anschließend wurden ^{13}C -NMR-Abschirmungskonstanten auf dem mPW1PW91/6-311+G(d,p)/IEFPCM-Niveau mittels GIAOs berechnet und jeweils eine Boltzmann-Wichtung (basierend auf der elektronischen Energie) vorgenommen. Diese Abschirmungskonstanten wurden dann mit den experimentellen Werten im Rahmen der DP4+-Methode verglichen (Tabelle 3.28).^[320] Hier wird die aus den NOESY-Kontakten angenommene *rel*-(2*R*,4*aR*,8*aR*)-Konfiguration der Verbindung **194** mit hoher Wahrscheinlichkeit bestätigt. Interessanterweise ist das *rel*-(2*R*,4*aR*,8*aR*)-Hauptkonformer um ca. 3 kcal mol⁻¹ energiereicher als das energieärmste Diastereomer mit *rel*-(2*R*,4*aR*,8*aS*)-Konfiguration. Somit scheint hier eine kinetisch (und nicht thermodynamisch) kontrollierte Addition stattgefunden zu haben.

Tabelle 3.28: Berechnete Wahrscheinlichkeitsparameter (Werte in %) für die vier Diastereomere der Verbindung **194** (GIAO/mPW1PW91/6-311+G(d,p)/IEFPCM//B3LYP/6-311G(d,p)).

Parameter	NMR	(2 <i>R</i> ,4 <i>aR</i> ,8 <i>aR</i>)	(2 <i>R</i> ,4 <i>aR</i> ,8 <i>aS</i>)	(2 <i>S</i> ,4 <i>aR</i> ,8 <i>aR</i>)	(2 <i>S</i> ,4 <i>aR</i> ,8 <i>aS</i>)
sDP4+	^1H	99.29	0.15	0.55	0.01
sDP4+	^{13}C	94.82	0.00	5.18	0.00
sDP4+	$^1\text{H} + ^{13}\text{C}$	99.97	0.00	0.03	0.00
uDP4+	^1H	98.98	0.04	0.98	0.00
uDP4+	^{13}C	86.56	0.00	13.44	0.00
uDP4+	$^1\text{H} + ^{13}\text{C}$	99.85	0.00	0.15	0.00
DP4+	^1H	99.99	0.00	0.01	0.00
DP4+	^{13}C	99.16	0.00	0.84	0.00
DP4+	$^1\text{H} + ^{13}\text{C}$	100.00	0.00	0.00	0.00

3.2.3 Hyperkonjugation in einem bicyclischen Ammoniumkation

Bereits in meiner Diplomarbeit konnte in vier Stufen ausgehend von Pyridin das Ammoniumkation **198** mit 2-Azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-2-iumskelett als Triflat-Salz synthetisiert werden (Schema 3.54). Nach Umsalzen auf das Tetraphenylborat-Anion konnte die Struktur des Kations zudem via Kristallstrukturanalyse belegt werden.^[230]

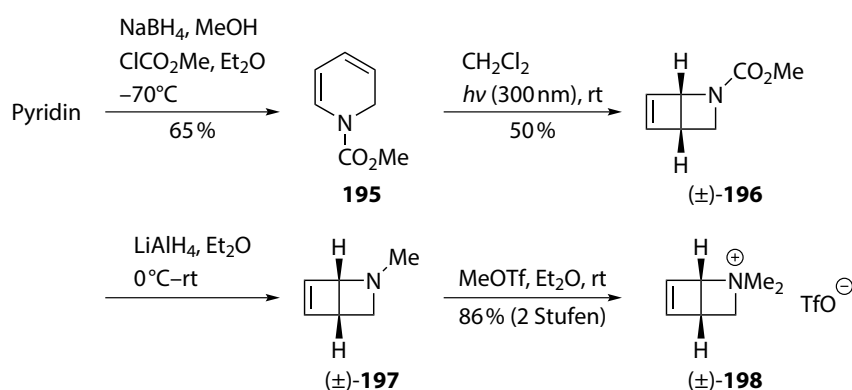
Im Rahmen der Diplomarbeit wurden das ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektrum (inklusive der H,H-Kopplungskonstanten) auf dem B3LYP/6-311++G(3df,3pd)-Niveau mit IEFPCM-Solvation für Chloroform mittels GIAOs berechnet. Durch eine Ein-Punkt-Referenzierung auf Methan traten jedoch insbesondere für das ^{13}C -NMR-Spektrum recht starke Abweichungen zum experimentellen Spektrum auf. Folglich wurde im Zuge der Dissertation eine Zwei-Punkt-Referenzierung mit linearer Skalierung der berechneten isotropen Abschirmungen verwendet. Es wurde Acetaldehyd als Bezugssubstanz eingesetzt, da diese Verbindung zwei Typen H- wie auch C-Atome aufweist, deren Resonanz jeweils an den entgegengesetzten Enden des üblichen chemischen Verschiebungsbereichs organischer Verbindungen liegt.²⁵ Insgesamt zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den

²⁵Skalierung: $\delta_{\text{ber.}} = 29.819 \text{ ppm} - 0.9431 \sigma_{\text{ber.}} (^1\text{H})$ bzw. $\delta_{\text{ber.}} = 172.84 \text{ ppm} - 0.9487 \sigma_{\text{ber.}} (^{13}\text{C})$.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

experimentellen und berechneten Spektren; die DFT-Berechnung ist hier einer empirischen Vorhersage mittels Modgraph NMRPredict (aus MestReNova 10.0.2) klar überlegen (Abbildungen 3.83 bis 3.85).

Im Kation **198** sollte eine auf der Allylammmonium-Substruktur basierende Hyperkonjugation auftreten, durch die Elektronendichte vom bindenden $\pi_{C=C}$ - in das antibindende σ_{C-N}^* -Orbital verschoben wird (Abbildung 3.86). Zur Untersuchung der Hyperkonjugation wurden basierend auf den DFT-Rechnungen aus den kanonischen Orbitalen natürliche Bindungsorbitale (NBO) erzeugt



Schema 3.54: Darstellung eines bicyclischen Ammoniumkations (aus Lit. ^[230,321–324]).

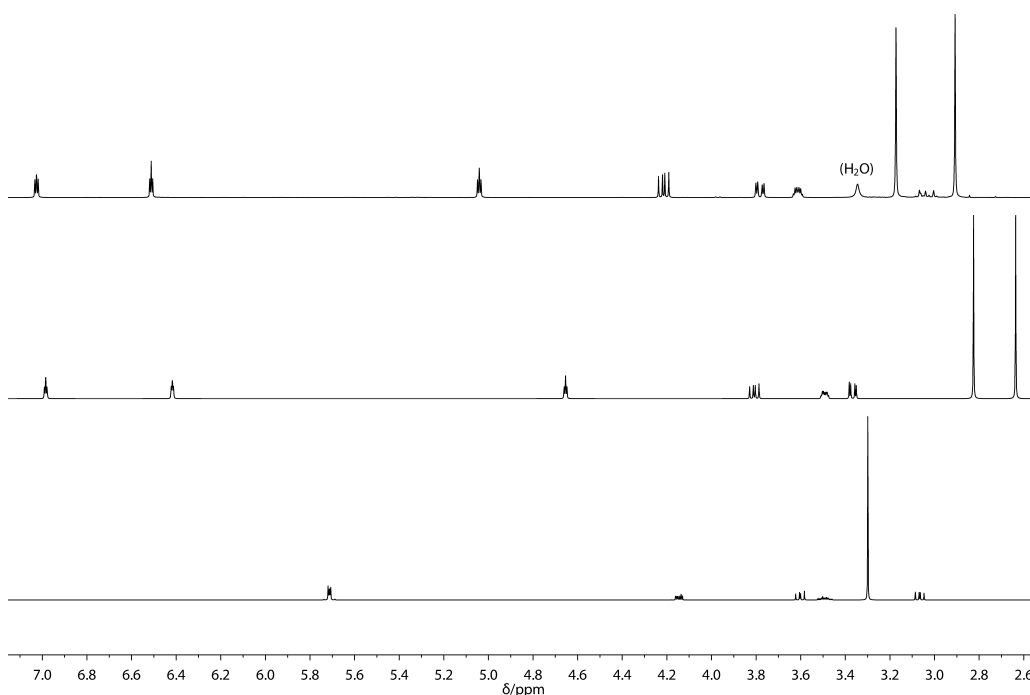


Abbildung 3.83: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) von **198** (Triflatsalz, oben) sowie DFT-Berechnung (Mitte) und empirische Vorhersage für **198** (unten); bezüglich der theoretischen Methoden siehe Text.

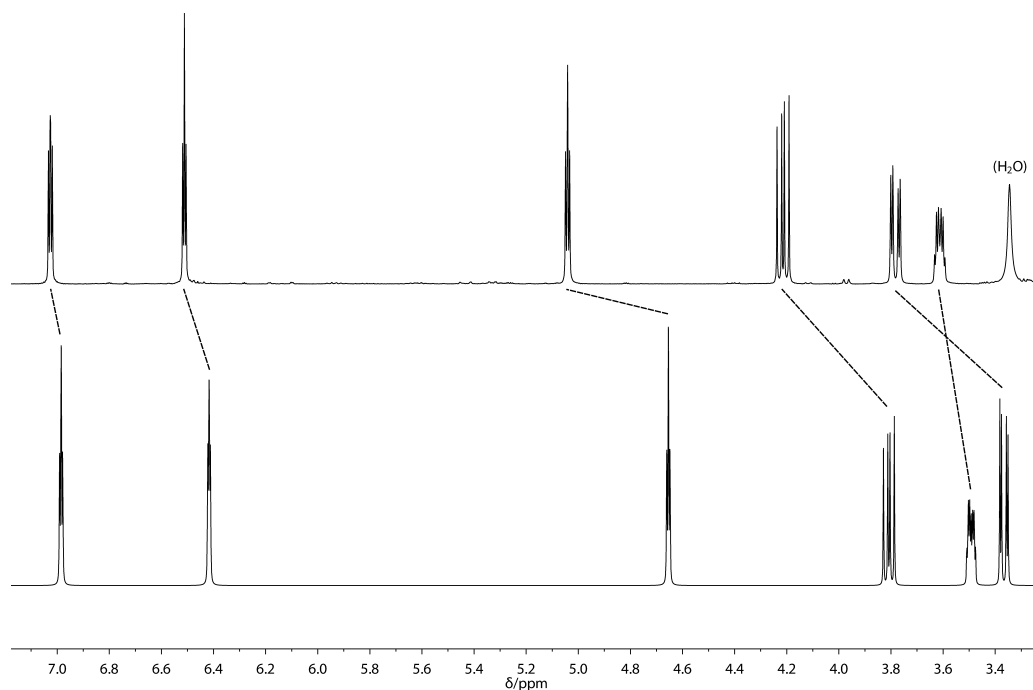


Abbildung 3.84: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) von **198** (Triflatsalz, oben) und der DFT-Berechnung für **198** (unten).

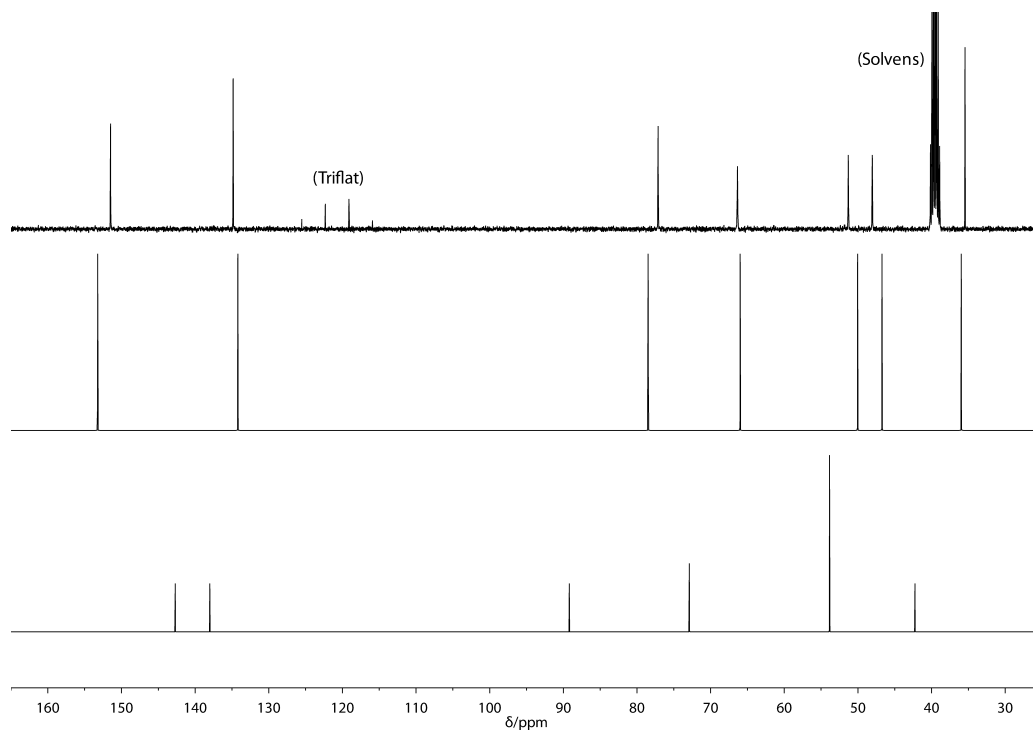


Abbildung 3.85: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) von **198** (Triflatsalz, oben) sowie DFT-Berechnung (Mitte) und empirische Vorhersage für **198** (unten); bezüglich der theoretischen Methoden siehe Text.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

(Abbildung 3.87). Es zeigt sich, dass in der Tat eine Delokalisation von Elektronendichte aus dem $\pi_{C=C}$ -Orbital (Besetzungszahl = 1.899) in das σ_{C-N}^* -Orbital (Besetzungszahl = 0.073) stattfindet. Die störungstheoretische Energiekorrektur zweiter Ordnung $E^{(2)}$ dieser Wechselwirkung beläuft sich auf $11.27 \text{ kcal mol}^{-1}$, was gut mit der durch künstliches »Löschen« der betreffenden Interaktion erhaltenen Energiedifferenz E_{del} von $11.58 \text{ kcal mol}^{-1}$ korreliert. Diese Werte liegen deutlich über denen des Photoprodukt-Carbamats **196** (Abbildung 3.88). Beim Vergleich der Verbindungen **197–200** fällt auf, dass sich die hyperkonjugative Stabilisierung im Kation **198** von ca. $11.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ aus einem Basiswert von ca. $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Allylamin **199**) sowie zusätzlichen Beiträgen durch die Quaternisierung (ca. $4.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, **197** \rightarrow **198** und **199** \rightarrow **200**) sowie die Ringspannung im bicyclischen System (ca. $3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, **199** \rightarrow **197** und **200** \rightarrow **198**) zusammensetzt. Gemäß den Berechnungen ist die Cyclisierung des hypothetischen Kations **201** zum Kation **198** zudem weniger endergonisch als die Carbamat-Cyclisierung **195** \rightarrow **196** (Schema 3.55).

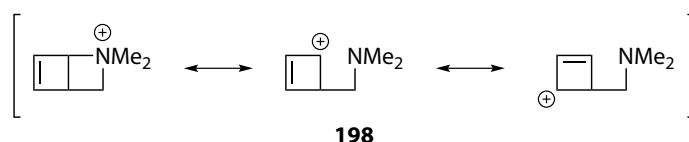


Abbildung 3.86: Hyperkonjugation ($\pi_{C=C} \rightarrow \sigma_{C-N}^*$) im Kation **198**.

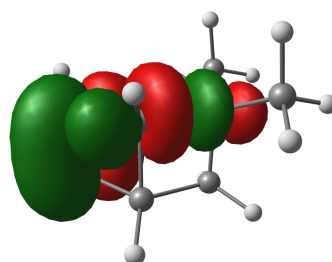
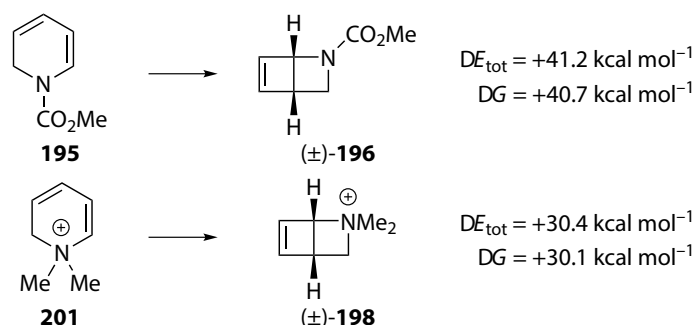


Abbildung 3.87: Konturdarstellungen der $\pi_{C=C}$ - und σ_{C-N}^* -NBOs (Isowert = 0.06) des Kations **198** (B3LYP/6-311++G(3df,3pd)/IEFPCM).

	(±)- 196	(±)- 197	(±)- 198	199	200
$E^{(2)}$:	7.39	6.84	11.27	3.79	8.05
E_{del} :	7.83	7.17	11.58	4.07	8.66

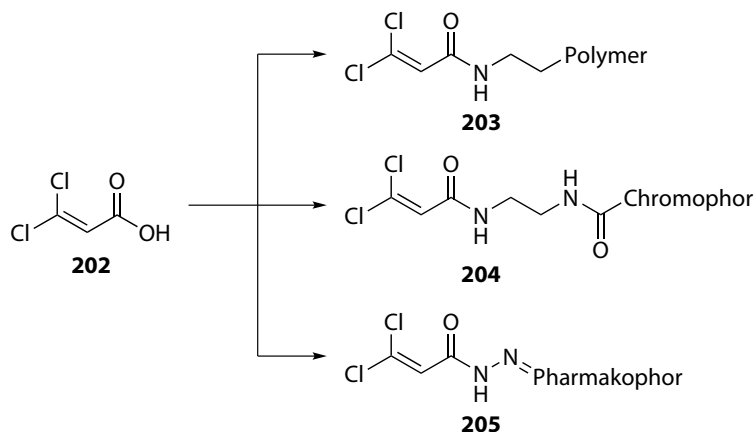
Abbildung 3.88: Berechnete $E^{(2)}$ - und E_{del} -Werte (in kcal mol^{-1}) der jeweiligen hyperkonjugativen Wechselwirkungen ($\pi_{C=C} \rightarrow \sigma_{C-N}^*$, B3LYP/6-311++G(3df,3pd)/IEFPCM).



Schema 3.55: Totale bzw. freie Reaktionsenergien (B3LYP/6-311++G(3df,3pd)/IEFPCM).

3.2.4 Konformationelle Flexibilität eines Disulfid-Linkers

Am [REDACTED] wurde von [REDACTED], [REDACTED] und anderen eine Methode zur chemoselektiven Modifikation von Peptiden bzw. Proteinen untersucht. Ziel war es, an ein Protein über einen Crosslinker andere Molekülfragmente anzubinden, ohne die (Tertiär-)Struktur des Proteins und somit eine evtl. vorhandene therapeutische Wirksamkeit wesentlich zu verändern. Als Basis wurde die kommerziell verfügbare 3,3-Dichloracrylsäure (**202**) gewählt (Schema 3.56). Über einen *N*-Hydroxysuccinimidyl-Ester, ein Amid bzw. Säurehydrazid können aus der Säure **202** die mit einem Polymer, Chromophor oder Pharmakophor versehenen Crosslinker **203**, **204** sowie **205** dargestellt werden.

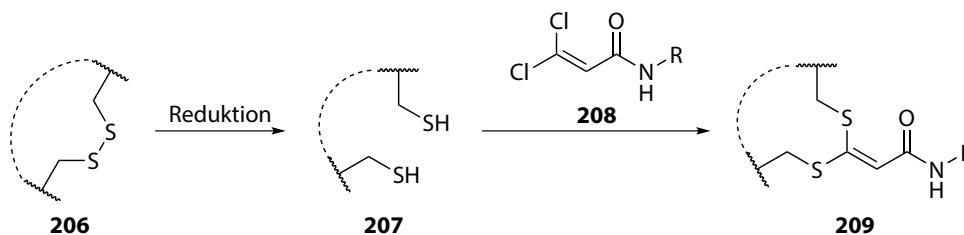


Schema 3.56: Umsetzung von 3,3-Dichloracrylsäure (**202**) zu funktionalisierten Crosslinkern.

Als Insertionsstelle(n) wurde(n) in diesem Fall die Disulfidbrücke(n) des jeweiligen Proteins **206** gewählt (Schema 3.57). Durch eine reduktive Spaltung kann das Dithiol **207** erhalten werden. Nach einer Umsetzung mit einem funktionalisierten Crosslinker **208** wird schließlich über eine doppelte Additions-Eliminierungs-Reaktion das Konjugat **209** gebildet.

Es wurde nun angestrebt, den (vorzugsweise möglichst kleinen) Einfluss der Insertion eines Acrylamidlinkers in die Disulfidbindung(en) eines Proteins *in silico* zu untersuchen. Hier wurde das

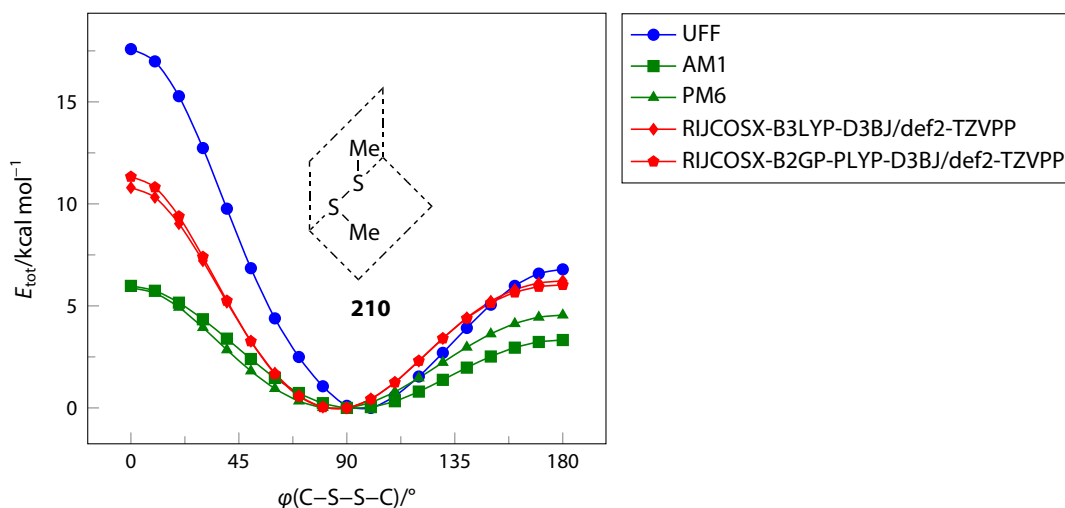
Kapitel 3 Resultate und Diskussion



Schema 3.57: Prinzip der Konjugatsynthese.

Hauptaugenmerk auf die korrespondierenden C–S–S–C-Diederwinkel sowie den C–C-Abstand gelegt, da dies die primär relevanten geometrischen Faktoren sein sollten. Es ist bekannt, dass Disulfidbrücken in Proteinen einen bevorzugten C–S–S–C-Diederwinkel von (\pm)90° aufweisen (für diesen Winkel hat sich in der biochemischen Literatur die Bezeichnung χ_3 etabliert).^[325]

Zur Auswahl einer geeigneten theoretischen Methode wurden relaxierte Hyperflächenscans für Dimethyldisulfid (**210**) als einfachste Modellverbindung durchgeführt (Abbildung 3.89). Die DFT-Rechnung mit dem Doppelhybridfunktional B2GP-PLYP (und einer ausreichend großen Basis) wurde dabei als Referenz verwendet. In allen Fällen wird – wie auch experimentell beobachtet – ein Minimum bei einem Diederwinkel von ca. 90° korrekt vorhergesagt. Mittels des UFF-Kraftfeldes wird eine zu hohe Barriere für den *cis*-konfigurierten Übergangszustand bei $\varphi = 0^\circ$ vorhergesagt. Im Gegensatz dazu wird die gleiche Barriere mittels der semiempirischen Methoden AM1 und PM6 unterschätzt; des Weiteren unterschätzt insbesondere AM1 auch die Barriere zum *trans*-konfigurierten Übergangszustand bei $\varphi = 180^\circ$. Die Ergebnisse einer DFT-Rechnung mit dem bekannten B3LYP-Funktional sowie der Referenz sind sehr ähnlich, daher wurde diese Methode für die weiteren Untersuchungen genutzt.

Abbildung 3.89: Relaxierte Hyperflächenscans von Dimethyldisulfid (**210**) auf verschiedenen Niveaus bezüglich des C–S–S–C-Diederwinkels.

Als Modellverbindung für ein Konjugat des Typs **209** wurde die Struktur **211** gewählt (Abbildung 3.90). Die Konfiguration der $C^2=C^1-C=O$ -Einfachbindung wurde als *s-cis* festgelegt, da im realen Konjugat **209** am Amid-N-Atom noch ein sterisch anspruchsvoller Rest gebunden ist. Es wurde hier ein relaxierter Hyperflächenscan unter Variation der beiden $C=C-S-C$ -Diederwinkel durchgeführt. Die erhaltene Potentialhyperfläche weist dabei Inversionssymmetrie auf, d. h. es gilt $E_{\text{tot}}(\varphi_1, \varphi_2) = E_{\text{tot}}(360^\circ - \varphi_1, 360^\circ - \varphi_2)$.

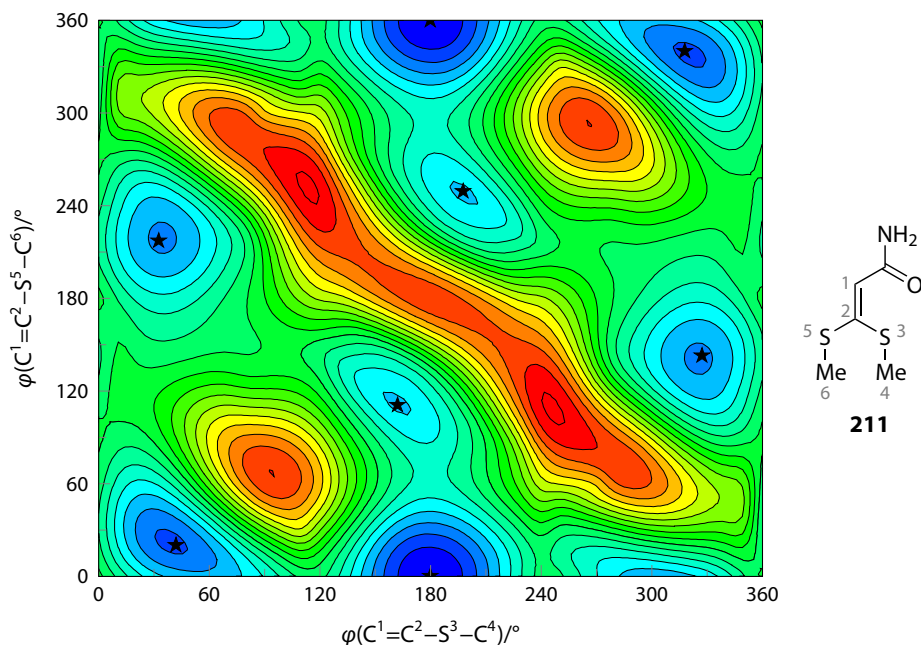


Abbildung 3.90: Potentialhyperfläche von **211** bezüglich der beiden $C=C-S-C$ -Diederwinkel (Konturndiagramm; rot und blau repräsentieren jeweils Bereiche mit hoher bzw. niedriger totaler Energie, lokale Minima sind mit schwarzen Sternen markiert; RIJCOSX-B3LYP-D3BJ/def2-TZVPP).

Insgesamt konnten so vier Konformere (abzüglich weiterer vier spiegelbildlicher Konformere) identifiziert werden (Abbildung 3.91). Alle Konformere liegen angesichts der relativen freien Enthalpien in einem energetisch erreichbaren Fenster (Tabelle 3.29), wobei Ringspannungs- und sonstige Effekte in großen cyclischen Proteinen die hier gefundene Reihenfolge natürlich nachträglich noch verändern können.

Die Werte für die $C-S\cdots S-C$ -Diederwinkel und die $C\cdots C$ -Abstände der vier Konformere von Struktur **211** (Tabelle 3.30) können mit denen für Dimethyldisulfid (**210**) verglichen werden. Für Verbindung **210** liegt der optimale $C-S-S-C$ -Diederwinkel bei 85.8° sowie der $C\cdots C$ -Abstand bei 3.76 \AA (RIJCOSX-B3LYP-D3BJ/def2-TZVPP). Dies deckt sich mit den Werten aus Proteinkristallstrukturen. Es zeigt sich, dass die Konformere 2, 3 und 4 von Verbindung **211** ebenfalls Diederwinkel von ungefähr 90° aufweisen. Insbesondere die Konformere 2 und 4 zeigen auch keinen stark veränderten Wert für den Abstand der (α -)Kohlenstoffatome. Lediglich Konformer 1 weist einen $C-S\cdots S-C$ -Diederwinkel von ca. 180° auf, was für eine klassische Disulfidbindung

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

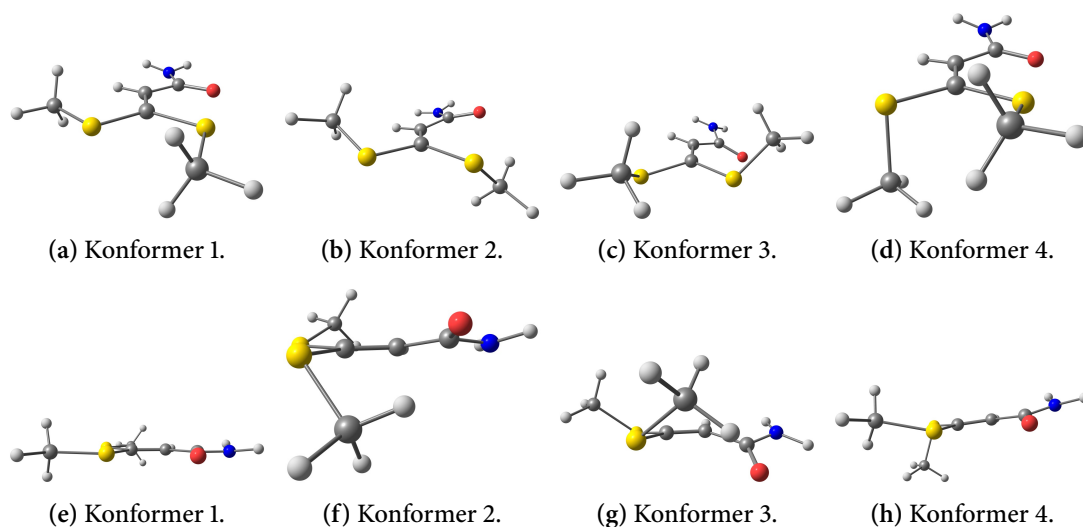


Abbildung 3.91: Front- und Seitenansichten der vier Konformere von Verbindung **211** (spiegelbildliche Konformere nicht gezeigt; RIJCOSX-B3LYP-D3BJ/def2-TZVPP).

Tabelle 3.29: C=C–S–C-Diederwinkel und relative totale Energien bzw. freie Enthalpien der vier Konformere von Verbindung **211**.

Konformer	$\varphi(\text{C}^1=\text{C}^2-\text{S}^3-\text{C}^4)/^\circ$	$\varphi(\text{C}^1=\text{C}^2-\text{S}^5-\text{C}^6)/^\circ$	$\Delta E_{\text{tot}}/\text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}$
1	179.4	359.9	$\equiv 0.00$	$\equiv 0.00$
2	42.0	19.9	1.18	0.54
3	32.5	217.2	1.81	1.07
4	162.2	110.7	2.40	1.69

Tabelle 3.30: C–S⋯S–C-Diederwinkel und C⋯C-Abstände der Konformere von Verbindung **211**.

Konformer	$\varphi(\text{C}^4-\text{S}^3\cdots\text{S}^5-\text{C}^6)/^\circ$	$r(\text{C}^4\cdots\text{C}^6)/\text{\AA}$
1	179.2	4.74
2	86.1	3.60
3	101.4	4.58
4	85.0	3.52

einem lokalen Maximum entspricht (obwohl diese Einstellung wiederum energetisch nicht so benachteiligt ist wie ein Winkel von 0°). Diese »neue« konformationelle Möglichkeit wird durch die Konjugation der freien S-Elektronenpaare mit dem α,β -ungesättigten Carbonylssystem hervorgerufen. Die einzigen energetisch stark benachteiligten Regionen der Potentialhyperfläche von **211** entsprechen C–S⋯S–C-Diederwinkeln von ungefähr 0° oder 180° , die auch für eine klassische Disulfidbrücke ungünstig sind.

Insgesamt sollte es also prinzipiell möglich sein, eine Acrylamid-Einheit wie oben beschrieben in eine Disulfidbindung einzubauen, ohne die Sekundärstruktur signifikant ändern zu müssen, da v. a. die Konformationen 2 und 4 einer klassischen Disulfidbrücke sehr ähneln. Lediglich eine

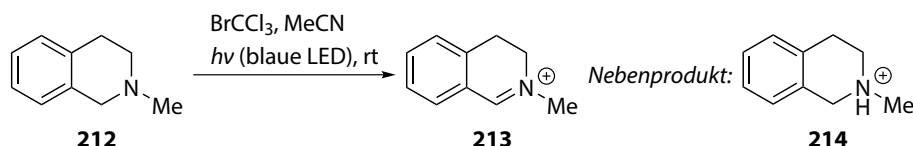
Anordnung wie in Konformer 1 könnte möglicherweise andere, im unmodifizierten Protein nicht auftretende Sekundärstrukturen begünstigen.

Auf Basis eines solchen Linkersystems konnten durch [REDACTED], [REDACTED] und andere schließlich in der Tat einige Konjugate des Modellpeptids Octreotid dargestellt werden. ECD-Studien deuten darauf hin, dass die Tertiärstruktur durch die Derivatisierung nicht signifikant geändert wurde. Darüber hinaus zeigte sich in Rezeptorbindungsstudien ein Erhalt der biologischen Aktivität.

3.2.5 Mechanismen

3.2.5.1 Aminoxidation mit Bromtrichlormethan

Von [REDACTED] wurde in Zusammenarbeit mit [REDACTED] im hiesigen Arbeitskreis [REDACTED] beobachtet, dass Amine durch Bestrahlung mit sichtbarem (blauem) Licht in Gegenwart von Bromtrichlormethan zu Iminiumionen oxidiert werden können. Diese Iminiumionen können im Weiteren nukleophil durch Cyanidionen oder Grignardreagenzien abgefangen werden. Bei der Oxidation ist im Gegensatz zu vielen modernen photoredoxkatalysierten Reaktionen kein Metallkatalysator nötig; parallel wurde dies übereinstimmend auch von Zeitler und Mitarbeitern beobachtet.^[326] Bei der Umsetzung des Tetrahydroisochinolins **212** bildet sich das Dihydroisochinoliniumkation **213** in 85 % NMR-Ausbeute sowie zu 13 % als Nebenprodukt das Ammoniumkation **214** (Schema 3.58). Die Bildung der protonierten Verbindung **214** ist hier möglicherweise auf den nahezu vollständigen oxidativen Abbau eines kleinen Teils des Substrats **212** zurückzuführen, bei dem Protonen frei werden.



Schema 3.58: Oxidation (bzw. Protonierung) eines Amins bei Umsetzung mit BrCCl₃.

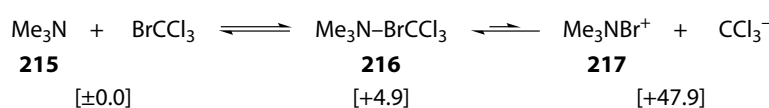
Für eine theoretisch-mechanistische Untersuchung wurde hier zuerst Trimethylamin (**215**) als einfachstes Modell-Trialkylamin gewählt. Zwischen diesem und Bromtrichlormethan könnte sich ein CT-Komplex **216** bilden, bei dem Elektronendichte aus dem nichtbindenden Orbital am Stickstoff in das σ^* -Orbital der C–Br-Bindung übertragen wird (Schema 3.59). Letztendlich könnte auch eine vollständige S_N2-Reaktion unter Bildung des Kations **217** und eines Trichlormethylanions stattfinden; dieser Prozess ist gemäß den DFT-Berechnungen im Gegensatz zur Komplexbildung allerdings stark endergonisch.

Bezüglich des Mechanismus der Oxidationsreaktion stellt sich zuerst die Frage nach der eigentlichen lichtabsorbierenden Spezies in der Reaktionsmischung. Hier wurden sowohl auf TDDFT-Niveau (Tabelle 3.31) wie auch mit Ab-initio-Verfahren (Tabelle 3.32) die Absorptionsmaxima der Verbindungen BrCCl₃, **216** und **217** berechnet. Darüber hinaus wurde molekulares Brom (Br₂)

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

berücksichtigt, das als Kontamination im BrCCl_3 auftreten könnte, ebenso wie dessen CT-Komplex **218** mit dem Amin **215**.

Die TDDFT-Resultate sind untereinander im Rahmen der zu erwartenden Fehler konsistent. Die berechneten Werte können zudem mit den experimentellen Absorptionsmaxima von BrCCl_3 ($\lambda_{\text{max}} = 251 \text{ nm}$, Dampfphase)^[327] bzw. Br_2 ($\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm}$, in CCl_4)^[328] verglichen werden. Zusammengenommen wird die beste Übereinstimmung unter Nutzung des Doppelhybridfunktionals B2GP-PLYP und der großen Basis def2-QZVPP(-g,-f) in Kombination mit ZORA-Relativistik erreicht; hier tritt eine Abweichung von -17 nm (BrCCl_3) bzw. -5 nm (Br_2) auf.



Schema 3.59: Denkbare lichtabsorbierende Spezies in der Reaktionsmischung, relative freie Enthalpien in kcal mol^{-1} (UM06-2X/6-311++G(3df,2pd)/SMD//UM06-2X/6-311+G(2d,p)/SMD).

Tabelle 3.31: Mittels TDDFT berechnete Absorptionsmaxima (λ_{max}) in nm der Übergänge $S_0 \rightarrow S_1$.

	TD-B3LYP/ 6-311++G(3df,2pd)/ SMD	TD-PBE1PBE/ 6-311++G(3df,2pd)/ SMD	TD-M06-2X/ 6-311++G(3df,2pd)/ SMD
BrCCl_3	253	244	238
$\text{Me}_3\text{N}-\text{BrCCl}_3$ (216)	297	282	241
Me_3NBr^+ (217)	281	275	278
Br_2	456	441	452
$\text{Me}_3\text{N}-\text{Br}_2$ (218)	348	337	329
	TD-CAM-B3LYP/ 6-311++G(3df,2pd)/ SMD	TD-LC- ω PBE/ 6-311++G(3df,2pd)/ SMD	TD- ω B97XD/ 6-311++G(3df,2pd)/ SMD
BrCCl_3	238	226	237
$\text{Me}_3\text{N}-\text{BrCCl}_3$ (216)	237	207	234
Me_3NBr^+ (217)	277	272	274
Br_2	440	416	430
$\text{Me}_3\text{N}-\text{Br}_2$ (218)	327	308	324
	TD-B2GP-PLYP/ def2-TZVPP/ SMD	TD-B2GP-PLYP/ def2-TZVPP/ SMD/ZORA	TD-B2GP-PLYP/ def2-QZVPP(-g,-f)/ SMD/ZORA
BrCCl_3	229	230	234
$\text{Me}_3\text{N}-\text{BrCCl}_3$ (216)	212	211	215
Me_3NBr^+ (217)	267	269	270
Br_2	395	405	410
$\text{Me}_3\text{N}-\text{Br}_2$ (218)	300	304	306

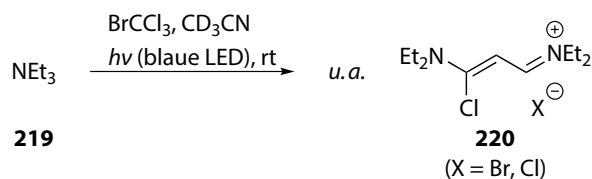
Tabelle 3.32: Mittels Ab-initio-Methoden berechnete Absorptionsmaxima (λ_{\max}) in nm der Übergänge $S_0 \rightarrow S_1$.

	CIS(D)/ aug-cc-pVDZ/ SMD	CIS(D)/ aug-cc-pVTZ/ SMD	EOM-CCSD/ aug-cc-pVDZ/ SMD	EOM-CCSD/ aug-cc-pVTZ/ SMD
BrCCl ₃	224	226	222	223
Me ₃ N–BrCCl ₃ (216)	202	205	216	213
Me ₃ NBr ⁺ (217)	259	263	259	260
Br ₂	380	379	383	382
Me ₃ N–Br ₂ (218)	273	278	284	288

Die mittels TDDFT erkennbaren Trends bzw. die vorhergesagte Rangfolge der Absorptionsmaxima wird durch die Ab-initio-Ergebnisse gestützt. Die absoluten Werte weichen bei beiden Methoden stärker von den experimentellen Werten ab. Hierfür sollten bei CIS(D) die signifikanten, im Rahmen der zu Grunde liegenden Theorie gemachten Näherungen verantwortlich sein. Bei EOM-CCSD ist der genutzte, an sich schon sehr große aug-cc-pVTZ-Basissatz vermutlich immer noch zu klein, um den angeregten Zustand quantitativ korrekt zu beschreiben; die Verwendung einer noch größeren Basis war dabei aufgrund des Skalierungsverhaltens der teuren EOM-CCSD-Methode jedoch nicht möglich.

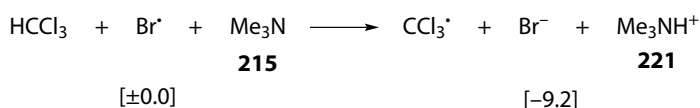
Basierend auf diesen Ergebnissen ist es unwahrscheinlich, dass BrCCl₃ den hier wirksamen Photoinitiator darstellt, da das berechnete und experimentelle Absorptionsmaximum übereinstimmend im UV-C-Bereich liegen. Der durch die Linienbreite der Absorption gegebene, experimentelle Extinktionskoeffizient von BrCCl₃ bei $\lambda = 365.5$ nm beträgt lediglich $\epsilon = 0.02 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Dampfphase) und ist somit zu vernachlässigen.^[327] Die berechneten Absorptionsmaxima des CT-Komplexes **216** liegen in ähnlicher Weise abhängig vom Theorieniveau größtenteils im UV-C- (bzw. unteren UV-B-)Bereich. Vermutlich aufgrund der tendenziell breiteren CT-Absorptionsbande wird hier in der Literatur für $\lambda = 350$ nm ein Extinktionskoeffizient von $\epsilon = 2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (in Isooctan) berichtet;^[329] dieser Wert ist allerdings immer noch so klein, dass eine signifikante Absorption von **216** im sichtbaren Bereich wenig plausibel erscheint. Die einzige in den Berechnungen betrachtete Spezies mit einer signifikanten Absorption im sichtbaren Bereich ist molekulares Brom (Br₂), das in geringer Menge im verwendeten BrCCl₃ – trotz destillativer Reinigung – vorhanden sein könnte.^[330–333] Das Absorptionsmaximum des CT-Komplexes **218** (aus dem Amin **215** und Brom) wird wiederum als im UV-B-Bereich liegend vorhergesagt, allerdings könnte hier durch eine breite CT-Absorption ein relevanter Extinktionskoeffizient im sichtbaren Bereich gegeben sein. Im Laufe der Reaktion wurde des Weiteren experimentell im Fall von Triethylamin (**219**) zu knapp 8 % die Bildung des Cyaninfarbstoffs **220** nachgewiesen (Schema 3.60). Diese Verbindung absorbiert ebenfalls im sichtbaren Bereich und könnte somit die Reaktion weiter vorantreiben; allerdings ist das Cyanin **220** zu Beginn der Reaktion nicht vorhanden und kann diese daher nicht initiieren.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

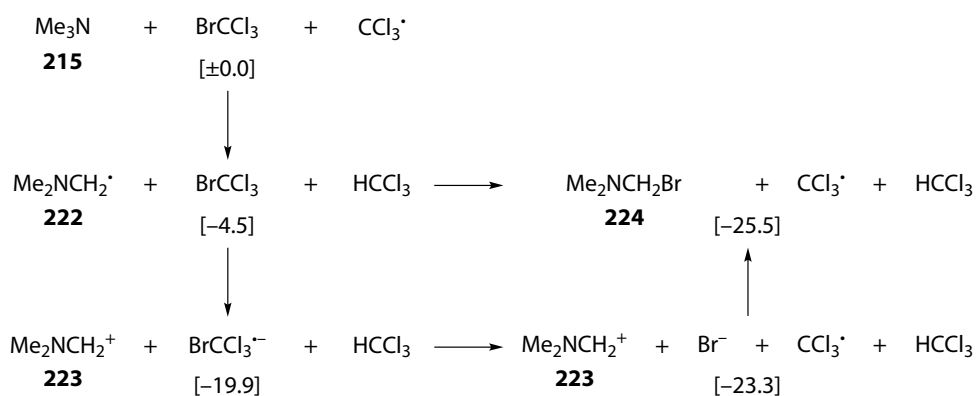


Schema 3.60: Aus Triethylamin (219) gebildeter Cyaninfarbstoff.

Somit erscheint eine effiziente Photoanregung des BrCCl_3 oder seines CT-Komplexes **216** unwahrscheinlich. Eine denkbare Alternative wäre hier eine Radikalkettenreaktion über Bromradikale; allerdings würde ein solcher Prozess in Gegenwart einer Base Trichlormethylradikale als thermodynamisches Minimum produzieren (Schema 3.61).

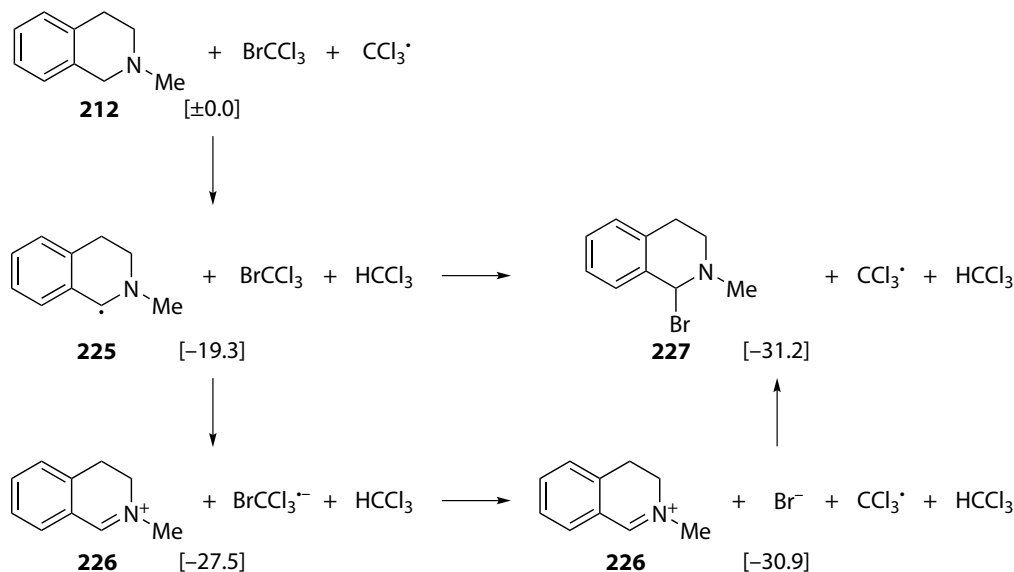
Schema 3.61: Bildung von Trichlormethylradikalen, relative freie Enthalpien in kcal mol^{-1} (UM06-2X/6-311++G(3df,2pd)/SMD//UM06-2X/6-311+G(2d,p)/SMD).

Folglich ist eine Radikalkettenreaktion über Trichlormethylradikale mit durchgehend exergonischen Teilschritten denkbar (Schema 3.62). Hier abstrahiert zuerst ein Trichlormethylradikal ein Wasserstoffatom des Trimethylamins (**215**) unter Bildung des α -Aminomethylradikals **222**. Dieses Radikal könnte nun direkt ein Bromatom von einem BrCCl_3 -Molekül abstrahieren unter Bildung des Produkts **224**, wobei diese Struktur eher als ein Kontaktionenpaar mit langer C–Br-»Bindung« aufzufassen ist ($r_{\text{C-Br}} = 2.76 \text{ \AA}$). Alternativ könnte auch zuerst ein Elektronentransfer zwischen dem Radikal **222** und BrCCl_3 eintreten, wodurch das Iminiumion **223** und ein BrCCl_3 -Radikalanion

Schema 3.62: Radikalkettenreaktion über Trichlormethylradikale mit Trimethylamin (215) als Substrat, relative freie Enthalpien in kcal mol^{-1} (UM06-2X/6-311++G(3df,2pd)/SMD//UM06-2X/6-311+G(2d,p)/SMD).

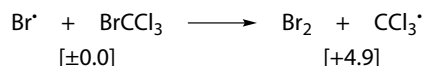
entstehen. Nach Dissoziation des Radikalanions und Bildung des Kontaktionenpaares **224** würde dann wiederum ein Trichlormethylradikal entstehen, das einen neuen Zyklus starten kann.

Ein analoges Mechanismuspostulat kann für die Oxidation des Tetrahydroisochinolins **212** aufgestellt werden (Schema 3.63); Verbindung **227** ist hier wiederum eher als Kontaktionenpaar anzusehen. Die H-Abstraktion unter Bildung des benzylichen Radikals **225** ist erwartungsgemäß exergonischer als im rein aliphatischen Fall.



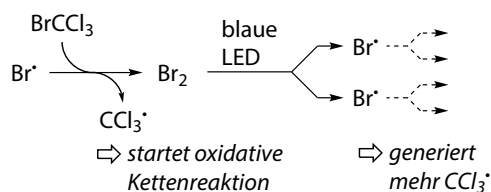
Schema 3.63: Radikalkettenreaktion über Trichlormethylradikale mit dem Tetrahydroisochinolin **212** als Substrat, relative freie Enthalpien in kcal mol⁻¹ (UM06-2X/6-311++G(3df,2pd)/SMD//UM06-2X/6-311+G(2d,p)/SMD).

Insgesamt legen die Berechnungen also nahe, dass die Reaktion möglicherweise durch Spuren von molekularem Brom initiiert wird, welches durch blaues Licht in Bromradikale gespalten werden kann, obwohl eine definitive Aussage zum Radikalstarter nicht getroffen werden kann. Interessanterweise ist die Bildung von Br₂ und einem Trichlormethylradikal aus einem Bromradikal und BrCCl₃ nur leicht endergonisch (Schema 3.64). Folglich könnten geringe Spuren an Br₂ zur Initiation ausreichen, da aus einem Bromradikal nicht nur ein Trichlormethylradikal erzeugt wird – welches die oben diskutierte Oxidationskettenreaktion unterhält – sondern auch ein Brommolekül. Dieses ergibt nach Spaltung durch blaues Licht zwei Bromradikale, die wiederum zwei Trichlormethylradikale und zwei Brommoleküle erzeugen können und so weiter (Schema 3.65).



Schema 3.64: Reaktion eines Bromradikals mit Bromtrichlormethan, relative freie Enthalpien in kcal mol⁻¹ (UM06-2X/6-311++G(3df,2pd)/SMD//UM06-2X/6-311+G(2d,p)/SMD).

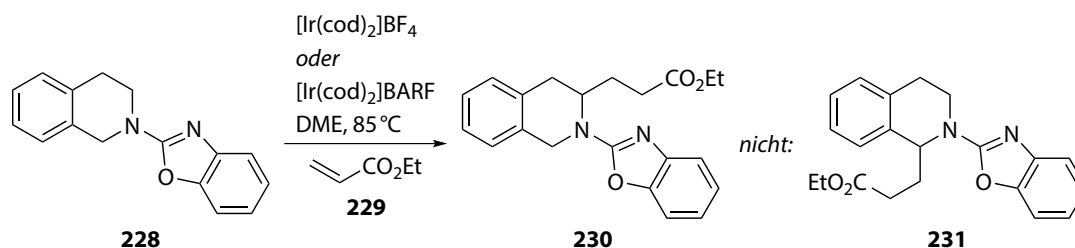
Kapitel 3 Resultate und Diskussion



Schema 3.65: Vermutete Initiationskaskade.

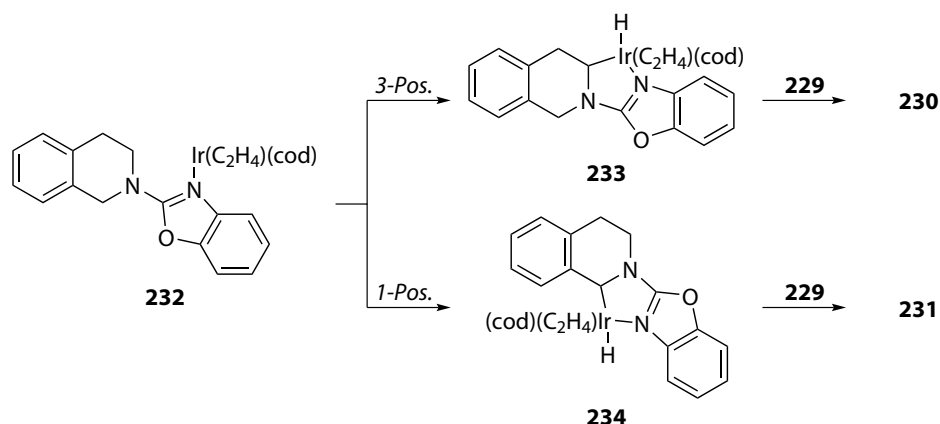
3.2.5.2 Iridium(I)-katalysierte C–H-Aktivierung

[REDACTED] fand im Arbeitskreis [REDACTED] eine C–H-Aktivierung an Tetrahydroisochinolinen wie **228** (Schema 3.66). Durch den Benzoxazolylrest findet hier ungewöhnlicherweise eine Aktivierung nicht in der 1-, sondern in der 3-Position statt. Bei der Umsetzung mit Olefinen wie z. B. Ethylacrylat (**229**) entsteht somit das Produkt **230** (und nicht etwa **231**).

Schema 3.66: Iridium(I)-katalysierte C–H-Aktivierung (aus Lit. ^[251]).

Mechanistisch ist hier von einer Koordination des Substrats **228** über das elektronenreiche Benzoxazolyl-N-Atom an das Kation $[\text{Ir}(\text{cod})_2]^+$ auszugehen, gefolgt von einer Insertion des Iridiums in die jeweilige C–H-Bindung. Als Modellintermediat wurde die Koordinationsverbindung von **228** mit einem Ir^{I} -Kation gewählt, welches einen η^4 -cod-Liganden sowie einen Ethenliganden trägt, wobei letzterer einen η^2 -cod-Liganden simulieren soll (Schema 3.67).

Zur Erklärung der Selektivität wurden Rechnungen auf dem RI-BP86-D3BJ/def2-TZVP(ECP)-Niveau mit COSMO-Solvatation für DME ($\epsilon = 7.2$ ^[334]) durchgeführt. Für verschiedene Konformere der Insertionsprodukte **233** bzw. **234** wurden relaxierte Hyperflächenscans unter Verkürzung der Ir–H-Bindung durchgeführt. Die jeweils höchsten Punkte wurden als Ausgangspunkte für eine Übergangszustandsoptimierung genutzt. Somit ergaben sich zwei Übergangszustände, welche die günstigsten für die Insertion in die C–H-Bindung in 3- bzw. 1-Position darstellen (Abbildung 3.92). Interessanterweise ist die Insertion in 3-Position tatsächlich mit $|\Delta\Delta G^\ddagger| = 1.64 \text{ kcal mol}^{-1}$ kinetisch begünstigt; bei der Reaktionstemperatur von 85 °C entspricht dies einem Verhältnis von 91 : 9 zu Gunsten der Insertion in die C³–H-Bindung. Somit wurde die experimentell beobachtete Selektivität auch hier gefunden. Ein Grund könnte die sterische Repulsion zwischen dem Benzo-Teil des Tetrahydroisochinolingerüst und dem cod-Liganden bei der Insertion in die C¹–H-Bindung sein. Im Vergleich dazu ist der Übergangszustand der C³–H-Insertion sterisch weniger anspruchsvoll; zudem profitiert die gebildete Insertionszwischenstufe **234** von keiner nennenswerten benzyllischen



Schema 3.67: Mechanistisches Modell zur Ir^I-katalysierten C–H-Aktivierung.

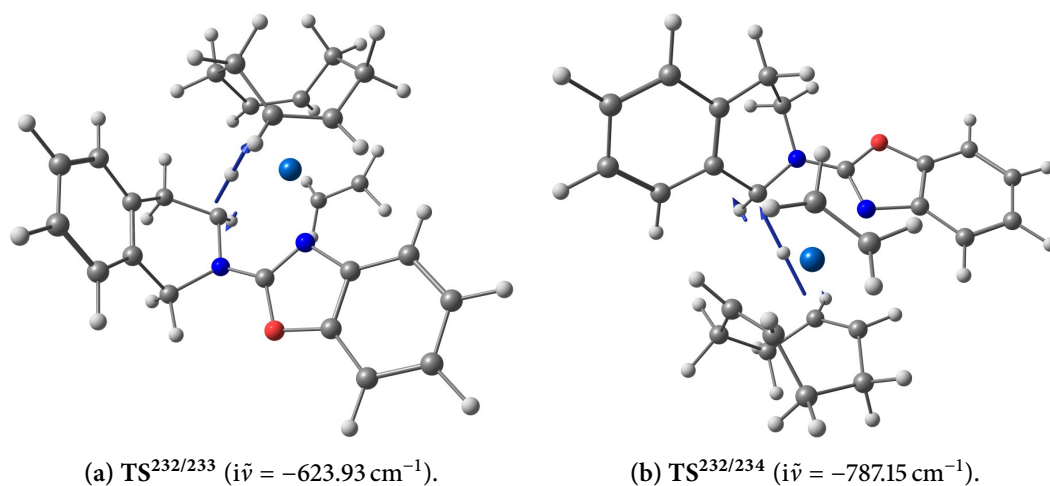


Abbildung 3.92: Übergangszustände der Ir^I-Insertion in die C³–H- (a) bzw. C¹–H-Bindung (b).

Stabilisierung, wie sie bspw. im korrespondierenden Tetrahydroisochinolinium-Kation auftritt. Folglich ist hier die nichtbenzyliche statt der benzylichen Position reaktiver.

Es ist allerdings ungeklärt, ob $[\text{Ir}(\text{cod})_2]^+$ tatsächlich den aktiven Katalysator in obiger Reaktion darstellt oder ob in Wirklichkeit eher ein Abbauprodukt, mehrkernige Iridiumkomplexe oder gar Iridium-Nanopartikel katalytisch wirksam sind. Sowohl das kommerziell erworbene und zum großen Teil zersetzte » $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ « als auch der frisch hergestellte Katalysator (Abbildung 3.93) zeigten bei der Umsetzung des Tetrahydroisochinolins **228** mit Ethylacrylat (**229**) ähnliche katalytische Aktivität.

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

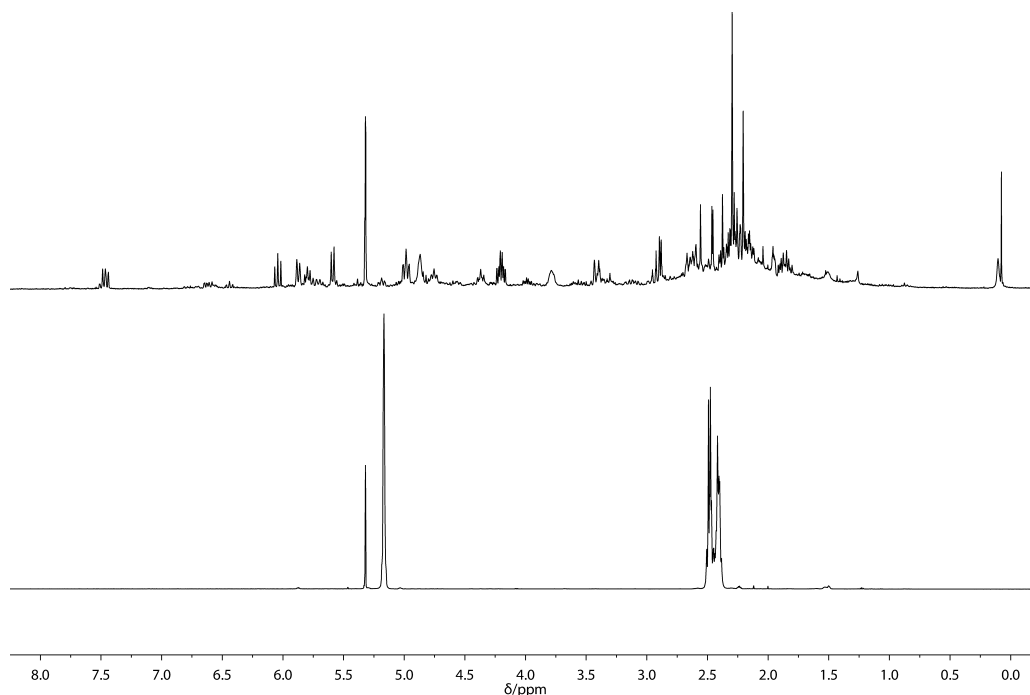
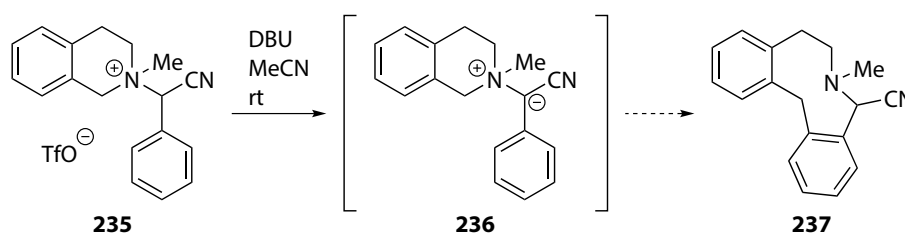


Abbildung 3.93: ^1H -NMR (400 MHz bzw. 600 MHz, CD_2Cl_2) des kommerziellen » $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ « (oben) sowie des eigens frisch hergestellten Katalysators (unten).

3.2.5.3 [1,4]-Umlagerung eines nitrilstabilisierten Ammoniumylids

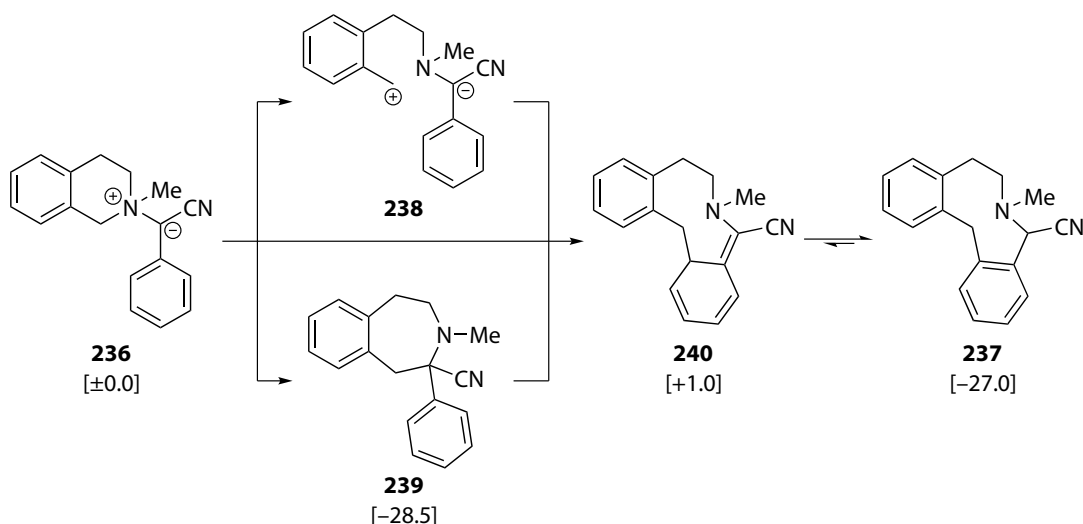
entdeckte im Arbeitskreis die Umlagerung von nitrilstabilisierten Ammoniumyliden zu Dibenzo[*c,f*]azoninen.^[335] So bildet sich beispielsweise aus dem Ammoniumtriflat **235** durch Deprotonierung das Ylid **236**, welches in das Azonin **237** umlagert (Schema 3.68).



Schema 3.68: Formale [1,4]-Umlagerung eines Ylids (aus Lit.^[335]).

Mechanistisch ist hier zum einen eine direkte, thermisch erlaubte supra-/suprafaciale [1,4]-Umlagerung **236** → **240** denkbar, da diese über einen Hückel-aromatischen Übergangszustand mit sechs Elektronen verlaufen sollte (Schema 3.69 und Abbildung 3.94). Die Zwischenstufe **240** sollte dann unter Rearomatisierung zum Endprodukt **237** tautomerisieren. Statt einer konzertierten Umlagerung ist auch eine Dissoziation des Ylids **236** in ein Zwitterion **238** (oder alternativ ein

Singulett-Diradikal, s. u.) vorstellbar. Zuletzt könnte auch zuerst eine (evtl. auch über das Zwitterion/Diradikal verlaufende) [1,2]-Stevens-Umlagerung zur Zwischenstufe **239** eintreten, woraus sich – durch eine weitere antara-/suprafaciale [1,3]-Umlagerung oder Dissoziation/Rekombination – die Zwischenstufe **240** bildet. Die relativen Energien der Minima wurden hier auf dem B3LYP/6-31+G(d,p)-Level mit IEFPCM-Solvatation für Acetonitril abgeschätzt.



Schema 3.69: Mechanistische Umlagerungsalternativen, totale Energien in kcal mol⁻¹ in Klammern (B3LYP/6-31+G(d,p)/IEFPCM).

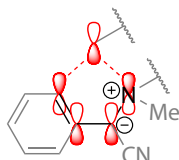


Abbildung 3.94: Grenzoritalbetrachtung der hypothetischen [1,4]-Umlagerung **236** → **240**.

Eine intermediäre [1,2]-Stevens-Umlagerung erscheint somit unwahrscheinlich, da das [1,2]-Stevens-Produkt **239** gegenüber dem beobachteten Produkt **237** energetisch vorteilhaft ist und somit zumindest teilweise selbst bzw. nach einer zusätzlichen Dehydrocyanierung auch als Endprodukt hätte beobachtet werden müssen. Zur Unterscheidung einer konzertierten [1,4]-Umlagerung von einem Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus wurde ein zweidimensionaler Scan der Potentialhyperfläche zwischen den Strukturen **236** und **240** durchgeführt (Abbildung 3.95). Dazu wurden beschränkte Optimierungen für 34 Einzelstrukturen auf dem RIJCOSX-UPW6B95-D3BJ/def2-TZVP-Level mit COSMO-Solvatation für Acetonitril durchgeführt. Die Reaktion startet bei einem Wert von ca. 1.5 Å für r_{CN} sowie einem vergleichsweise großen Wert für r_{CC} (»links oben«) und endet mit einem Wert von ca. 1.6 Å für r_{CC} sowie einem vergleichsweise großen Wert für r_{CN} (»rechts unten«). Im Zwischenbereich ist eine Energiebarriere erkennbar, die für steigende r_{CC} -

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

und r_{CN} -Werte kontinuierlich abfällt. Ein Übergangszustand ist im betrachteten Bereich nicht zu erkennen. Somit ist eine konzertierte [1,4]-Umlagerung unwahrscheinlich. Vermutlich findet unter Streckung der C–N-Bindung zuerst eine Dissoziation in das Zwitterion **238** statt. Nach dem Durchlaufen großer r_{CC} - und r_{CN} -Werte (»rechts oben«) findet eine Rekombination unter Kontraktion der neu zu bildenden C–C-Bindung statt. Im hier betrachteten Fall waren alle Strukturen Zwitterionen. Hinweise auf Singulett-Diradikale konnten nicht gefunden werden, auch dann nicht, wenn die Wellenfunktionen der korrespondierenden Triplettzustände als Startorbitale für eine *unrestricted*-DFT-Rechnung genutzt wurde; allerdings könnten Singulett-Diradikale für sehr große r_{CC} - und r_{CN} -Werte gegenüber Zwitterionen (mit nachteiliger Ladungstrennung) begünstigt sein.

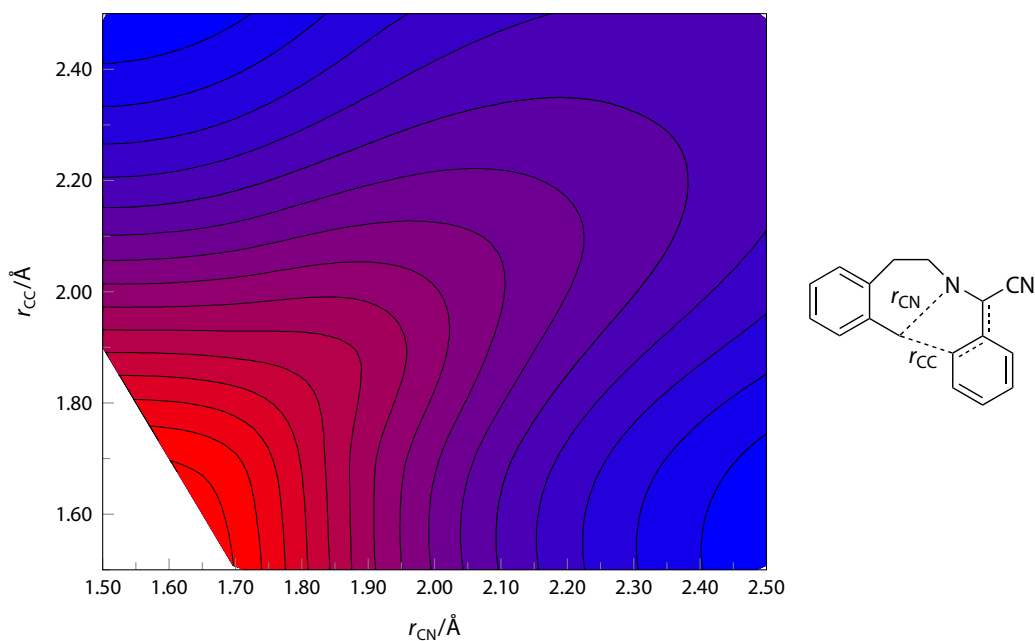
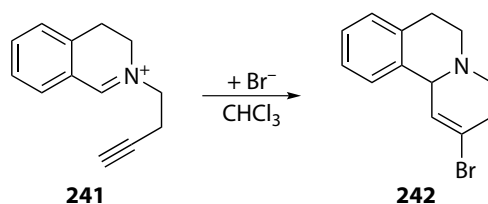


Abbildung 3.95: Potentialhyperfläche des Umlagerungsschrittes (Konturdiagramm; rot und blau repräsentieren jeweils Bereiche mit hoher bzw. niedriger totaler Energie; RIJCOSX-UPW6B95-D3BJ/def2-TZVP/COSMO).

3.2.5.4 Cyclisierung eines N-Homopropargyliminiumions

Von [redacted] wurde im Arbeitskreis [redacted] ferner die Addition eines Bromidions an das Homopropargyliminiumion **241** unter Bildung des Tetrahydropyridins **242** gefunden (Schema 3.70). Dieser Prozess kann als Aza-Variante einer Alkin-Prins-Cyclisierung interpretiert werden. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde auf dem ω B97XD/6-311+G(2d,p)-Level mit SMD-Solvatation für Chloroform untersucht.

Ein theoretisch denkbarer Reaktionspfad wäre eine 6-*endo-trig*-Cyclisierung des Kations **241** unter Bildung eines energiereichen cyclischen sp^2 -Carbeniumions. Gemäß der Berechnungen ist diese Struktur allerdings kein lokales Minimum, sondern ein Übergangszustand der Bildung des Allenderivats **243** (Abbildung 3.96). Folglich kann dieser Weg auch aufgrund der hohen freien



Schema 3.70: Neu entdeckte Addition in Kombination mit einer Cyclisierung (unveröffentlicht).

Aktivierungsenthalpie ausgeschlossen werden. Nicht betrachtet wurde außerdem der entgegengesetzte Extremfall, also erst die Addition eines Bromidions an das terminale Acetylen unter Bildung eines Vinylcarbanions, welches dann cyclisiert.

Somit verbleibt als dritte Möglichkeit noch eine nukleophile Bromidaddition an die Dreifachbindung in Kombination mit einem Ringschluss (Abbildung 3.97). Aus einem Bromidion und dem Edukt **241** entsteht dabei zuerst ein Ionenpaar, aus welchem dann die Reaktion unter Bildung des Produkts **242** stattfindet. Dieses Resultat steht Rechnungen zur (Nicht-Aza-)Alkin-Prins-Cyclisierung gegenüber: Hier werden Dihydropyranlylkationen durch einen β -Silyleffekt stabilisiert und treten somit als Intermediate und nicht als Übergangszustände auf; folglich ergibt sich dort eine stufenweise Addition.^[336]

Zur Veranschaulichung wurden entlang der intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRCs) beider Reaktionspfade jeweils intrinsische Bindungsorbitale (IBOs) auf dem PBE/def2-TZVP-Level erzeugt (Abbildungen 3.98 und 3.99).^[159] Diese Orbitale liefern eine Brücke zwischen theoretischen Berechnungen und qualitativen »Elektronenschiebemechanismen«. Bei der [3,3]-Umlagerung wird

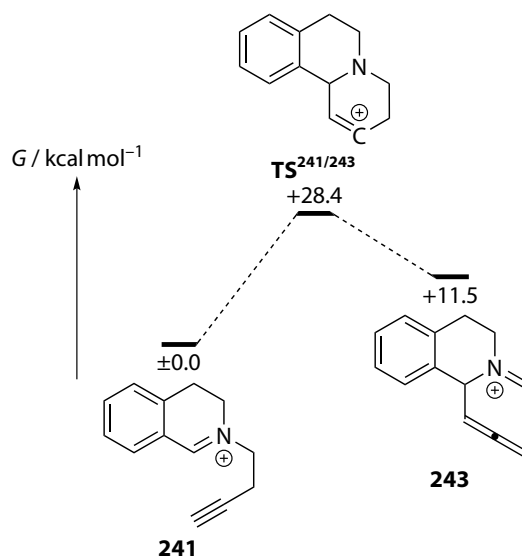


Abbildung 3.96: [3,3]-Umlagerung des Iminiumions **241** (ω B97XD/6-311+G(2d,p)/SMD).

Kapitel 3 Resultate und Diskussion

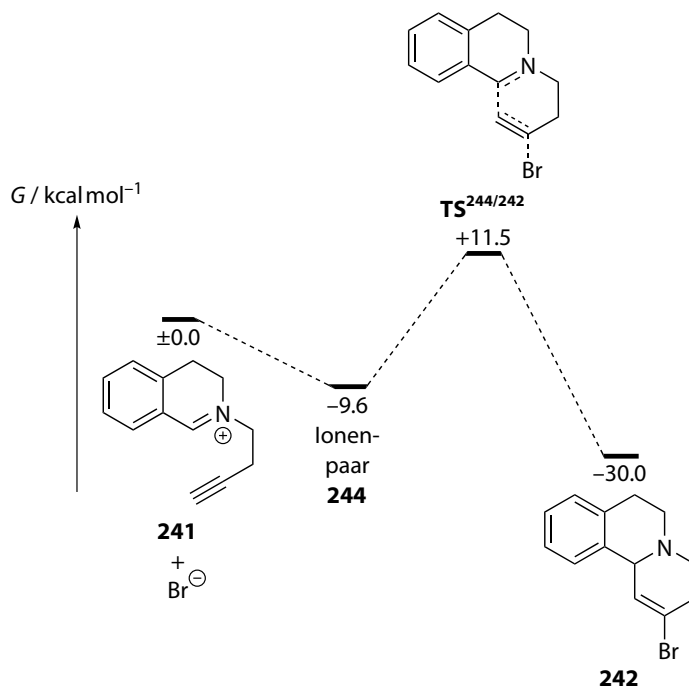
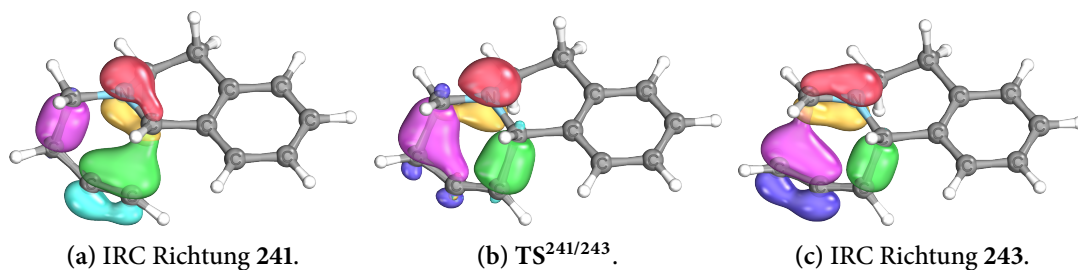
Abbildung 3.97: Energieprofil der konzertierten Addition/Cyclisierung ($\omega\text{B97XD}/6\text{-311+G}(2\text{d,p})/\text{SMD}$).

Abbildung 3.98: Wichtige IBOs der [3,3]-Umlagerung.

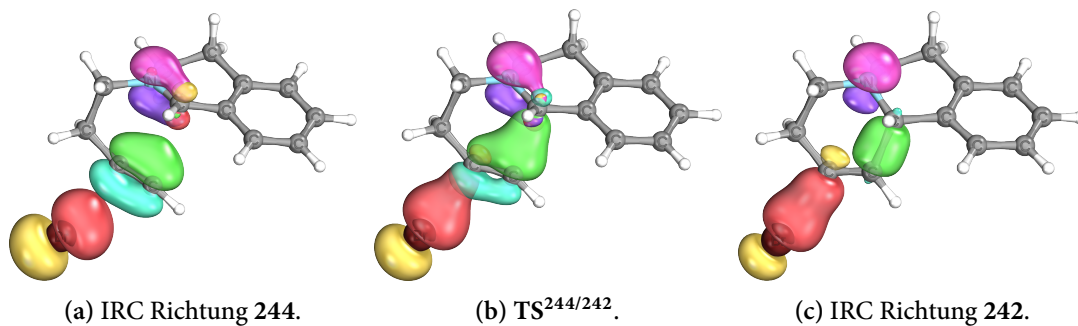


Abbildung 3.99: Wichtige IBOs der Addition/Cyclisierung.

nahe **241** mit einer acetylenischen π -Bindung, einer C–C- σ -Bindung und einer Iminium- π -Bindung gestartet. Nach Durchlaufen des Übergangszustands haben sich die Orbitale nahe dem isomeren Kation **243** zu einer C–C- σ -Bindung, einer Allen- π -Bindung und einer exocyclischen Iminium- π -Bindung verändert (Abbildung 3.98). Bei der kombinierten Addition/Cyclisierung liegt nahe **244** ein freies Elektronenpaar am Bromidion, die acetylenische π -Bindung sowie die Iminium- π -Bindung vor. Diese wandeln sich dann im Zuge der Reaktion in eine Br–C- σ -Bindung, die neue C–C- σ -Bindung und ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom um (Abbildung 3.99).

Kapitel 4

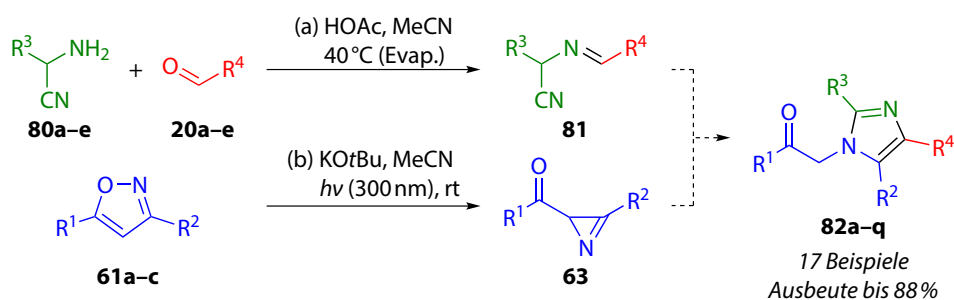
Zusammenfassung und Ausblick

4.1 In-situ-Reaktionen gespannter Photoprodukte

4.1.1 Imidazolsynthese

Als erstes Projekt dieser Dissertation wurde eine photochemische Eintopf-synthese von Imidazolen **82** aus α -Aminonitrilen **80**, Aldehyden **20** und Isoxazolen **61** entwickelt (Schema 4.1). Durch Kondensation der ersten beiden Komponenten entstehen hier α -(Alkylidenamino)nitrile **81**. Nach Deprotonierung reagieren diese mit photochemisch erzeugten (Acyl-)Azirinen **63**. Durch die Kombination der In-situ-Photoisomerisierung mit einer schnellen Folgereaktion konnte die ausbeutemindernde konkurrierende Umlagerung der Azirine **63** in die korrespondierenden Oxazole **65** umgangen werden. In diesem Prozess tritt eine ungewöhnliche Spaltung der C²-C³-Bindung des Azirins **63** auf. Der Phenacylrest im Produkt **82** konnte zudem reaktiv entfernt werden.

Der Reaktionsmechanismus der imidazolbildenden Kondensationsreaktion wurde auf dem DFT-Niveau untersucht. Es ist wahrscheinlich, dass zuerst eine geschwindigkeitsbestimmende Additionsreaktion zwischen dem deprotonierten α -(Alkylidenamino)nitril und Azirin unter Bildung einer C-C-Bindung eintritt. Darauf folgt eine Cyclisierung unter Bildung eines bicyclischen Systems mit so niedriger Barriere, dass der Gesamtprozess gerade an der Grenze zu einer stark asynchronen Cycloaddition steht.

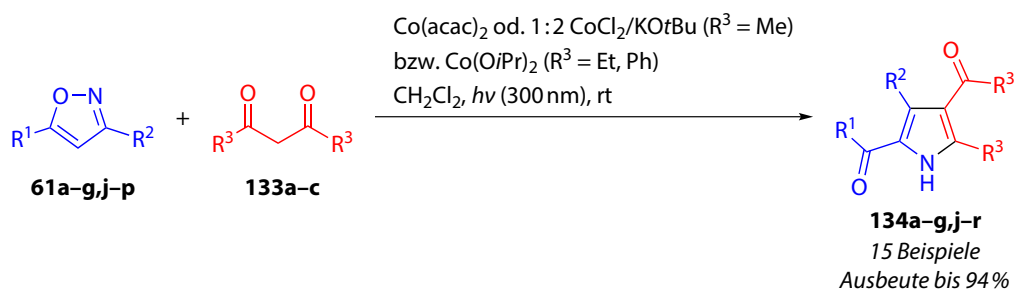


Schema 4.1: Eintopf-Dreikomponenten-Imidazolsynthese.

Kapitel 4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1.2 Pyrrolsynthese

Eine Kombination aus UV-Photochemie und Übergangsmetallkatalyse konnte im Rahmen einer Cobalt(II)-katalysierten Synthese von 2,4-Diacylpyrrolen **134** aus Isoxazolen **61** und 1,3-Diketonen **133** realisiert werden (Schema 4.2). Die unerwünschte Bildung von Oxazolen **65** konnte hier wiederum vermieden werden. Als Katalysator wurde im Fall von Acetylaceton (**133a**) entweder $\text{Co}(\text{acac})_2$ oder ein 1:2-Gemisch von CoCl_2 und $\text{KO}t\text{Bu}$ eingesetzt. Für sterisch anspruchsvollere Diketone musste hingegen $\text{Co}(\text{O}i\text{Pr})_2$ genutzt werden. Im Fall eines unsymmetrischen Diketons wurde ein Regioisomerengemisch als Produkt erhalten; ein Ausweg könnte hier die Nutzung von Enaminonen anstelle von 1,3-Diketonen sein. Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff während der Reaktion wurde die Bildung von stabilen Pyrrolato-Cobalt(III)-Komplexen beobachtet.



Schema 4.2: Cobalt(II)-katalysierte Pyrrolsynthese.

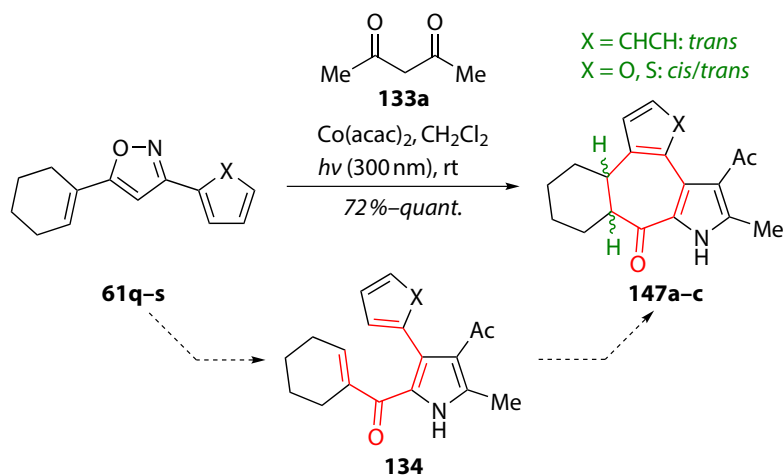
4.1.3 Vinyloge Nazarov-artige $[6\pi]$ -Photocyclisierungen

Im Rahmen der Umsetzung Cyclohexenyl-substituierter Isoxazole **61** wurde statt den erwarteten Pyrrolen **134** die Siebenringsysteme **147** isoliert (Schema 4.3). In Abhängigkeit des anderen Isoxazolsubstituenten wurde ein reines *trans*-Produkt (Phenyl) oder *cis/trans*-Gemische (Furyl, Thienyl) erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass sich hier an die Isoxazol-Azirin-Photoisomerisierung und Cobalt(II)-katalysierte Kondensation mit Acetylaceton unter Bildung der Pyrrole **134** als dritter Schritt noch eine In-situ-Photocyclisierung unter Bildung der finalen Produkte **147** anschließt. In Analogie zur Nazarov-Cyclisierung (Bildung von Cyclopentenonen aus Divinylketonen durch $[4\pi]$ -Cyclisierung) wurde diese Cycloheptadienonsynthese aus Butadienyl-Vinyl-Ketonen »vinyloge Nazarov-artige $[6\pi]$ -Photocyclisierung« genannt. Die Photocyclisierung wurde durch Triplettquencher verlangsamt und konnte durch Nutzung von Thioxanthon als Triplettensensibilisator auch durch Bestrahlung mit blauem Licht hervorgerufen werden.

Im Zuge der mechanistischen Untersuchungen konnte zudem das intramolekulare $[2+2]$ -Addukt **148** des intermediär auftretenden Azirins als erstes Beispiel eines 1-Azatricyclo $[2.2.0.0^{2,6}]$ -hexans isoliert und charakterisiert werden (Abbildung 4.1). Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Verbindung konnte über DFT-Berechnungen vorhergesagt werden. Für die oben gezeigte Eintopfreaktion muss die Cobalt(II)-katalysierte Pyrrolbildung also sogar nicht nur schneller

als die Oxazolbildung sein, sondern auch schneller als die ebenfalls konkurrierende Bildung des Tetracyclus **148**.

Im Fall des Biphenylderivats **173** konnte bei einer Bestrahlung mit UV-Licht neben der Nazarov-Cyclisierung unter Bildung des fünfgliedrigen Rings **175** auch die Bildung des siebengliedrigen Rings **176** beobachtet werden (Schema 4.4). Hier wurde ein reines *cis*-Produkt erhalten, dessen NMR-Spektren bei Raumtemperatur eine starke Linienverbreiterung zeigten.



Schema 4.3: Pyrrolsynthese inklusive vinyloger Nazarov-artiger $[6\pi]$ -Photocyclisierung.

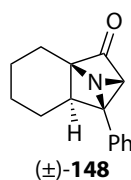
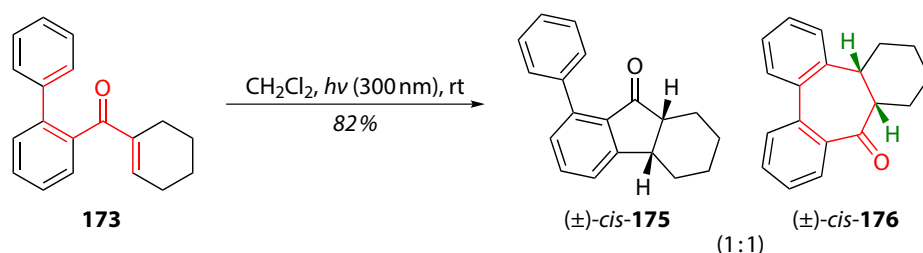


Abbildung 4.1: Als tetracyclisches System identifiziertes Nebenprodukt.



Schema 4.4: Photochemie eines Biphenylderivats.

Zur Erklärung der beobachteten Diastereoselektivitäten wurden umfangreiche DFT-, SF-TDDFT- und CASSCF/NEVTP2-Rechnungen an Modell- sowie an den realen Substraten durchgeführt.

Kapitel 4 Zusammenfassung und Ausblick

Es ergab sich folgendes Bild, wobei die ersten beiden Punkte zusätzlich experimentell durch Deuterierungsexperimente gestützt werden konnten:

1. Die [6 π]-Cyclisierung des phenylsubstituierten Pyrrolderivats erfolgt nach photochemischer Anregung (zumindest teilweise) über den Triplettpfad. Nach der Rückkehr in den elektronischen Grundzustand wird ein Singulett-Diradikal als Intermediat erhalten, aus welchem sich durch eine (intramolekulare) konzertierte suprafaciale [1,6]-H-Verschiebung reines *trans*-Produkt bildet.
2. Für das furylsubstituierte Pyrrolderivat ist hingegen eine Photocyclisierung über eine konische Einschnürung zwischen S₁ und S₀ wahrscheinlicher. Als Zwischenstufe tritt hier ein Zwitterion auf, bei dem im Gegensatz zum phenylsubstituierten Derivat die Tautomerisierung zu einem Enolderivat gegenüber der [1,6]-H-Verschiebung bevorzugt ist. Aus dem Enol entsteht dann durch weitere intermolekulare Isomerisierungen ein *cis/trans*-Gemisch als Produkt.
3. Die Cyclisierung des Biphenylderivats verläuft schließlich über eine andere Konformation unter Einbeziehung der »anderen« *ortho*-Position des Phenylsubstituenten. Es wird ein *cis*-konfiguriertes Intermediat gebildet, in dem eine konzertierte H-Verschiebung geometrisch unmöglich ist. Final wird das thermodynamisch begünstigte *cis*-Produkt erhalten.

Zusammenfassend konnte also gezeigt werden, dass die UV-Photochemie nicht nur die Bildung »chemischer Kuriositäten« wie des Tetracyclus **148** bewirken, sondern auch gewinnbringend in der präparativen organischen Synthese eingesetzt werden kann. Für dieses Ziel wurde der photochemische Schritt an schnelle Folgereaktionen gekoppelt. In der Zukunft sollen nun andere Photoprodukte In-situ-Reaktionen unterworfen werden.

4.2 Weitere Anwendungen computerchemischer Methoden

4.2.1 ECD-/VCD-Spektroskopie

Computerchemische Methoden wurden nicht nur parallel zur Untersuchung der o. g. In-situ-Reaktionen gespannter Photoprodukte eingesetzt. Eine weitere Anwendung war z. B. die Absolutkonfigurationsbestimmung mittels ECD- und/oder VCD-Spektroskopie und Vergleich der experimentellen Spektren mit TDDFT- bzw. DFT-Ergebnissen (Abbildung 4.2).

Die Konfiguration zweier 2,3-Dihydro-1*H*,5*H*-pyrazolo[1,2-*a*]pyrazole, (+)- und (-)-**183a**, welche aus einer kupferkatalysierten Azomethinimin-Alkin-Cycloaddition entstanden waren, konnte durch VCD-Spektroskopie geklärt werden (Abbildung 4.2a). Die ECD-Resultate ließen hier eine Absolutkonfigurationszuordnung nur unter Einbeziehung weiterer NMR-spektroskopischer Befunde zu.

Die Absolutkonfiguration des synthetischen Cannabinoids MDMB-CHMCZCA (**187**) konnte ebenfalls per VCD-Spektroskopie ermittelt werden (Abbildung 4.2b). Die ECD-Spektroskopie ließ

auch hier keine eindeutige Zuordnung zu. Des Weiteren wurde die optische Reinheit verschiedener Proben des Indolanalogons MDMB-CHMICA (**186**) sowie von MDMB-CHMCZCA (**187**) via chiraler HPLC untersucht. Dazu wurde eine Racemisierungsmethode entwickelt.

Abschließend konnte auch die Absolutkonfiguration des Flavanonderivats Suberectin (**188**) durch ECD-Spektroskopie geklärt werden (Abbildung 4.2c).

Momentan wird in Zusammenarbeit mit [REDACTED] eine systematische Untersuchung der Eignung von DFT-Methoden für die VCD-Spektroskopie angefertigt. Es handelt sich um einen Benchmark in Hinblick auf Funktional, Basissatz und Solvationsmodell; Ziel ist die Identifikation solcher Methoden, die mit geringer Streuung möglichst hohe Übereinstimmungsfaktoren liefern.

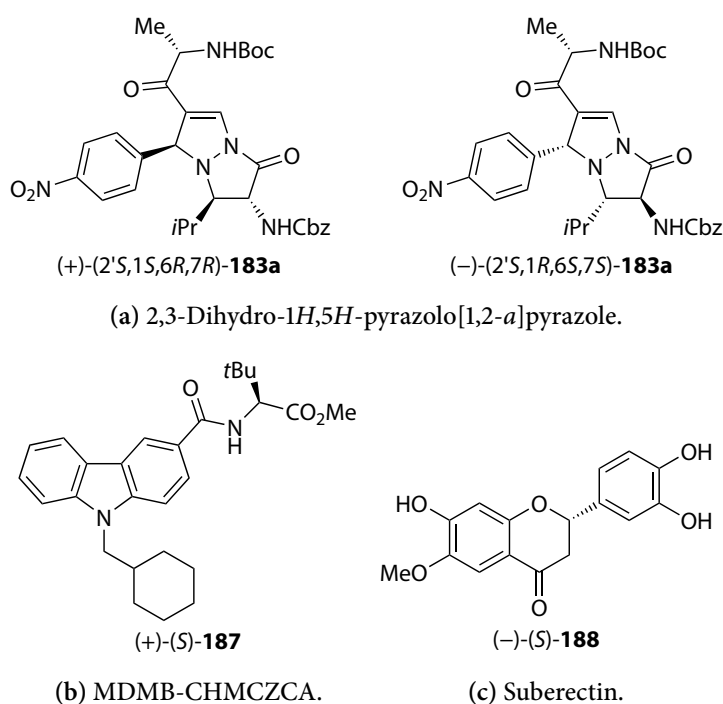


Abbildung 4.2: Mittels chiroptischer Methoden bestimmte Absolutkonfigurationen.

4.2.2 NMR-Spektroskopie und Hyperkonjugation

Via DFT-Methoden wurden neben CD- auch NMR-Spektren berechnet (Abbildung 4.3). So wurde das ^{13}C -NMR-Spektrum des (racemischen) Damascenon- H_2S -Addukts **194** berechnet und in Verbindung mit den NOESY-Resultaten die relative Konfiguration geklärt (Abbildung 4.3a). Für das bicyclische Ammoniumkation wurde außerdem das ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektrum berechnet (Abbildung 4.3b). Für diese Verbindung wurde auch eine starke Hyperkonjugation ($\pi_{\text{C}=\text{C}} \rightarrow \sigma_{\text{C}-\text{N}}^*$) über Betrachtung der NBOs vorhergesagt.

Kapitel 4 Zusammenfassung und Ausblick

(a) Damascenon-H₂S-Addukt.

(b) Bicyclisches Ammoniumkation.

Abbildung 4.3: Strukturen, deren NMR-Spektren mittels DFT berechnet wurden.

4.2.3 Konformationelle Flexibilität

Als weiteres Nebenprojekt wurde die konformationelle Flexibilität der Verbindung **211** bezüglich der beiden C–S–C=C-Torsionen untersucht (Abbildung 4.4).

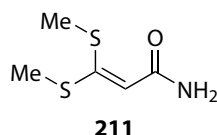


Abbildung 4.4: Modell eines Disulfid-Linker-Systems.

Die Struktur diente als Modell eines in eine Proteindisulfidbindung insertierten Acrylamid-Linkers. Es zeigte sich, dass das untersuchte System wie erhofft konformationell einer klassischen Disulfidbrücke ähnelt.

4.2.4 Mechanismen

Abschließend wurden noch die Reaktionsmechanismen vierer in der Arbeitsgruppe entdeckter Reaktionen untersucht (Schema 4.5).

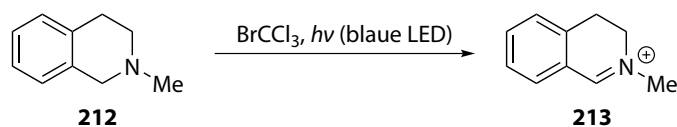
Zum einen wurde die Oxidation von Aminen durch Bromtrichlormethan bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht – wie z. B. die Umsetzung von **212** zu **213** – behandelt (Schema 4.5a). Als lichtabsorbierende Spezies tritt neben einer mit der Zeit gebildeten Cyaninspezies vermutlich molekulares Brom auf, nicht jedoch BrCCl₃ selber oder sein CT-Komplex mit dem Amin. Es ist wahrscheinlich, dass die Oxidation zumindest z. T. über eine Radikalkettenreaktion (mit wahrscheinlich kleiner Kettenlänge) verläuft. Ein Trichlormethylradikal abstrahiert hier ein α-H-Atom desamins; aus der Reaktion des entstehenden Aminylradikals mit BrCCl₃ resultiert dann das Produkt-Iminiumion (und ein CCl₃-Radikal).

Des weiteren wurde die C–H-Aktivierung am Benzoxalderivat **228** erforscht (Schema 4.5b). Mittels Iridium(I)-Katalyse findet hier eine Insertion in die 3- und nicht in die 1-Position statt. Diese Selektivität konnte in DFT-Rechnungen reproduziert werden und ist möglicherweise auf sterische Einflüsse zurückzuführen.

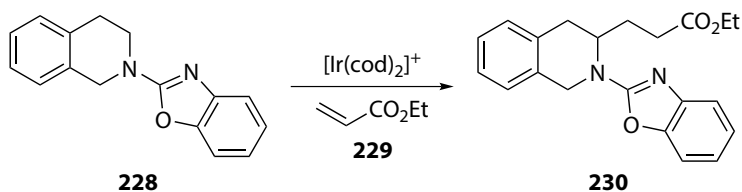
Außerdem wurde die spontane [1,4]-Umlagerung des durch Deprotonierung entstehenden Ylids **236** zu einem Dibenzo[*c,f*]azonin mit DFT-Methoden behandelt (Schema 4.5c). Eine konzertierte [1,4]-Umlagerung sowie eine stufenweise [1,2]-Stevens-Umlagerung gefolgt von einer [1,3]-Umlagerung erscheinen hier unwahrscheinlich. Vermutlich erfolgt die Reaktion über einen Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus.

Zuletzt wurde die Cyclisierung des Kations **241** in Gegenwart von Bromidionen zum Tetrahydropyridin **242** untersucht (Schema 4.5d). Hier tritt eine nukleophile Addition des Bromidions an die Dreifachbindung in Kombination mit einem Ringschluss (und keine stufenweise Reaktion) auf. Der Mechanismus konnte mittels IBOs veranschaulicht werden.

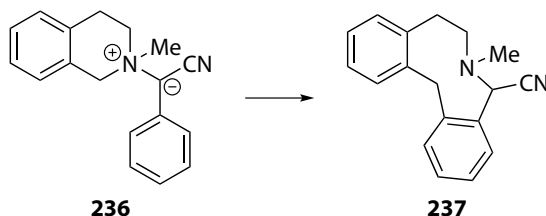
Insgesamt konnte also die Computerchemie auf einige organisch-chemische Problemstellungen, v. a. mechanistische Untersuchungen und Spektrenvorhersagen, angewendet werden.



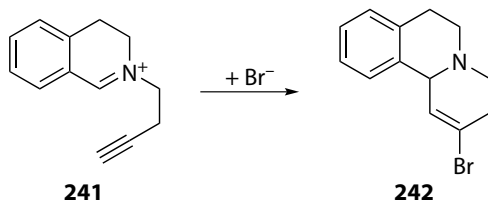
(a) Aminoxidation mit Bromtrichlormethan.



(b) Iridium(I)-katalysierte C–H-Aktivierung.



(c) [1,4]-Umlagerung eines nitrilstabilisierten Ammoniumylids.



(d) Cyclisierung eines *N*-Homopropargyliminiums.

Schema 4.5: Reaktionen, deren Mechanismen theoretisch untersucht wurden.

Kapitel 5

Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Messgeräte

5.1.1 Lösungsmittel und Chemikalien

Acetonitril und Dichlormethan wurden unter Argonatmosphäre über Calciumhydrid getrocknet und anschließend destilliert. Diethylether, 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran wurden zur Absolutierung über Natrium in Anwesenheit von Benzophenon als Indikator unter Argonatmosphäre mehrere Stunden bis zur Blaufärbung unter Rückfluss erhitzt und dann destilliert. Dichlormethan- d_2 und Methanol wurden über aktiviertem Molekularsieb 3 Å unter Argonatmosphäre getrocknet. Molekularsieb 3 Å wurde zur Aktivierung ca. 6 h im Feinvakuum mit Hilfe eines Quarz-Infrarotstrahlers ausgeheizt. Das Entgasen von Lösungsmitteln wurde mittels dreier *freeze-pump-thaw*-Zyklen oder unter Durchleiten von Argon in einem Ultraschallbad erreicht. Die zur Chromatographie verwendeten Lösungsmittel Cyclohexan, Ethylacetat und Petrolether wurden vor der Verwendung destilliert. Zur Entfernung von Säurespuren wurde deuteriertes Chloroform über basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) gelagert.

Die α -Aminonitrile **80a–e** und das α -(Alkylidenamino)nitril **81b** wurden gemäß der Literaturvorschriften dargestellt.^[337,338] Das Isoxazol **61p** wurde kommerziell bezogen. Alle weiteren Lösungsmittel und Chemikalien wurden – falls nicht anders vermerkt – ohne vorhergehende Reinigung eingesetzt.

5.1.2 Reaktionsführung

5.1.2.1 Reaktionen unter Schutzgas

Reaktionen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurden mittels Standard-Schlenk-Techniken mit einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Glasgeräte wurden zuvor dreimal jeweils im Feinvakuum ausgeheizt und wieder mit Schutzgas geflutet. Ferner wurde eine Glovebox (MBraun, Garching) mit Stickstoffatmosphäre (H_2O und O_2 jeweils < 0.1 ppm) benutzt.

5.1.2.2 Photochemische Reaktionen

Reaktionen unter UV-Bestrahlung wurden mit einem RPR 100 (Southern New England Ultraviolet Company, Branford, CT, USA) unter Verwendung von Quarzglasgefäßen durchgeführt. Aufgrund

Kapitel 5 Experimenteller Teil

der Kühlung durch den eingebauten Ventilator betrug die Reaktionstemperatur ca. 25–30 °C. Das Rühren der Reaktionsmischung erfolgte mittels eines nachträglich eingebauten Magnetrührers.

5.1.3 Chromatographie

5.1.3.1 Dünnschichtchromatographie

Für analytische Dünnschichtchromatographien wurden DC-Fertigfolien (Kieselgel 60 F₂₅₄; Merck, Darmstadt) mit Fluoreszenzindikator verwendet. Die Laufmittelgemische sind als Verhältnisse der zusammengegebenen Volumina angegeben. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und mittels folgender Färbereagenzien:

- DNPH-Reagenz: Lösung von 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 25 mL Ethanol, 8 mL Wasser und 5 mL konz. Schwefelsäure;
- KMnO₄-Reagenz: Lösung von 2 g Kaliumpermanganat und 5 g Natriumcarbonat in 250 mL Wasser;
- Ninhydrin-Reagenz: Lösung von 0.3 g Ninhydrin in 100 mL *n*-Butanol und 3 mL konz. Essigsäure;
- Seebach-Reagenz: Lösung von 1 g Cer(IV)-sulfat und 2.5 g Molybdätophosphorsäure in 94 mL Wasser und 6 mL konz. Schwefelsäure;
- Vanillin-Reagenz: Lösung von 1 g Vanillin in 100 mL Methanol, 12 mL konz. Essigsäure und 4 mL konz. Schwefelsäure.

Nach Eintauchen der DC-Platten in die jeweilige Lösung wurde durch Erhitzen mit einem Heißluftfön entwickelt. Alternativ wurde eine Iodkammer verwendet.

5.1.3.2 Säulenchromatographie

Für die unter Stickstoffdruck durchgeführten Flashchromatographien wurde Kieselgel (Korngröße 35–70 μm : Acros Organics, Geel, Belgien; 25–40 μm : Macherey-Nagel, Weilmünster) eingesetzt.

Automatische Flashchromatographien wurden mittels einer ISOLERA ONE (Biotage, Uppsala, Schweden) mit UV-Diodenarraydetektor durchgeführt. Es wurden SNAP-Kartuschen (KP-Sil/ Ultra 25 g/50 g/100 g; Biotage) verwendet.

5.1.3.3 HPLC/ESI-MSⁿ

Für HPLC/ESI-MSⁿ-Analysen wurde eine 1200 SERIES-HPLC mit UV-Diodenarraydetektor und einem angekoppelten LC/MSD TRAP XCT-Massenspektrometer (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) verwendet. Als Laufmittel dienten Gemische aus Acetonitril und Wasser (mit 0.1 % Ameisensäure) bei einer Flussrate von 1 mL min⁻¹. Es wurde eine ASCENTIS EXPRESS-C₁₈-Säule (Partikelgröße: 2.7 μm , Länge: 3 cm, Durchmesser: 2.1 mm; Supelco, Bellefonte, PA, USA) bei einer Temperatur von 40 °C verwendet.

5.1.3.4 Analytische HPLC

Für die analytische HPLC wurde erstens ein SMARTLINE-System (Knauer, Berlin) verwendet. Als Laufmittel dienten Gemische aus Acetonitril und Wasser bei einer Flussrate von 1 mL min^{-1} . Das Volumen der Probenschleife betrug $20 \mu\text{L}$. Es wurde eine K-1001-Pumpe (Laufmittel: Acetonitril) sowie eine K-1050-Pumpe (Laufmittel: Wasser) in Hochdruckgradientenschaltung, ein Vierkanalentgaser und ein K-2800-Diodenarraydetektor (Knauer) eingesetzt. Es wurde eine ACE3-C₁₈-PPF-Säule (Partikelgröße: $3 \mu\text{m}$, Länge: 15 cm , Durchmesser: 4.6 mm ; Advanced Chromatography Technologies, Aberdeen, Schottland) bei einer Temperatur von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet.

Zweitens wurde eine 1260 SERIES-HPLC mit UV-Diodenarraydetektor (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) in sonst analoger Weise verwendet.

5.1.3.5 Präparative HPLC

Für die präparative HPLC wurde ein SMARTLINE-System (Knauer, Berlin) verwendet. Als Laufmittel dienten Gemische aus Acetonitril und Wasser bei einer Flussrate von 37.5 mL min^{-1} . Das Volumen der Probenschleife betrug 5 mL . Es wurden zwei K-1800-Pumpen in Hochdruckgradientenschaltung und ein S-2600-Diodenarraydetektor (Knauer) eingesetzt. Es wurde eine ACE5-C₁₈-PPF-Säule (Partikelgröße: $5 \mu\text{m}$, Länge: 15 cm , Durchmesser: 30 mm ; Advanced Chromatography Technologies) bei einer Temperatur von $21 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet.

5.1.3.6 Chirale HPLC

Für die chirale HPLC wurde ein 1200 SERIES-HPLC mit UV-Diodenarraydetektor und einem angekoppelten LC/MSD TRAP XCT-Massenspektrometer (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) sowie eine ALLIANCE 2695-HPLC mit einem 996 PDA-Detektor (Waters, Eschborn) verwendet. Als Laufmittel dienten Gemische aus Hexan und Isopropanol bei einer Flussrate von 0.6 mL min^{-1} . Es wurden CHIRALPAK IA-3/IB-3-Säulen (Partikelgröße: $3 \mu\text{m}$, Länge: 25 cm , Durchmesser: 4.6 mm ; Daicel, Illkirch, Frankreich) bei einer Temperatur von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet.

5.1.4 Kristallstrukturanalysen

Die Kristallstrukturbestimmungen wurden auf einem IPDS 2T (STOE, Darmstadt) sowie auf einem SMART CCD (Bruker, Billerica, MA, USA) aufgenommen, zur Auswertung wurden die Programme SIR-97^[339], SIR-2004,^[340] SHELXT-2014,^[341] SHELXL-97^[342] und SHELXL-2014^[343] verwendet. Zur Visualisierung wurden die Programme MERCURY 3.9 und ORTEP-3 FOR WINDOWS verwendet.^[344] Für die Ergebnisse siehe Anhang A (Seite 275).

5.1.5 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden an einem KSP I N (Krüss, Hamburg) gemessen.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

5.1.6 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten (Bruker, Billerica, MA, USA) unter Verwendung von 5-mm-Probenköpfen und Standardpulssequenzen bei 23 °C aufgenommen:

- AVANCE-II HD 300: ^1H -NMR (300 MHz), ^{13}C -NMR (75 MHz), COSY, HSQC, HMBC;
- AVANCE-II 400: ^1H -NMR (400 MHz), ^{13}C -NMR (101 MHz), ^{19}F -NMR (376 MHz), COSY, HSQC, HMBC;
- AVANCE-III HD 400: ^1H -NMR (400 MHz), ^{13}C -NMR (101 MHz), ^{15}N -NMR (40.6 MHz), COSY, HSQC, HMQC, HMBC, NOESY, DOSY;
- AVANCE-III 600: ^1H -NMR (600 MHz), ^{13}C -NMR (151 MHz), COSY, HSQC, HMBC, NOESY, [$^1\text{H}, ^{15}\text{N}$]-HSQC, [$^1\text{H}, ^{15}\text{N}$]-HMBC, ADEQUATE, INADEQUATE.

Bei den ^{13}C -NMR-Spektren wurde eine ^1H -Breitbandentkopplung vorgenommen. Die HSQC-Experimente wurden phasensensitiv durchgeführt (CH und CH_3 positiv, CH_2 negativ). Für die ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren wurden die NMR-Signale der Probe auf das entsprechende Lösungsmittel referenziert (Tabelle 5.1).^[345–347] Bei den ^{15}N - bzw. ^{19}F -NMR-Spektren wurde die Lockfrequenz als absolute Referenz verwendet, wobei die Lockfrequenz zuvor auf die chemische Verschiebung eines externen Standards referenziert worden war (Tabelle 5.2).^[348,349]

Tabelle 5.1: Referenzwerte der chemischen Verschiebungen der Lösungsmittel (bzw. der darin enthaltenen Spuren an un- bzw. nicht vollständig deuteriertem Lösungsmittel).

Solvens	Kern	δ/ppm	Multiplizität
CDCl_3	^1H	7.26	s
	^{13}C	77.16	t
CD_2Cl_2	^1H	5.32	t
	^{13}C	53.84	q
$\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$	^1H	6.00	s
	^{13}C	73.78	t
$\text{DMSO-}d_6$	^1H	2.50	quin
	^{13}C	36.52	sept

Tabelle 5.2: Standards für die ^{15}N - bzw. ^{19}F -NMR-Spektroskopie.

Kern	Standard	δ/ppm
^{15}N	Nitromethan in $\text{DMSO-}d_6$	380.2
^{19}F	α,α,α -Trifluortoluol in CDCl_3	-63.9

Zur Auswertung wurde die Software MESTRENOVA 11.0 (Mestrelab Research, Santiago de Compostela, Spanien) bzw. die Software TOPSPIN 3.5PL6 (Bruker) verwendet. Die ^1H -NMR-Spektren

wurden mit $lb = 0.3$ Hz und die ^{13}C -NMR-Spektren mit $lb = 1.0$ Hz apodisiert. Die Kopplungskonstanten in den ^1H -NMR-Spektren wurden teilweise durch Lorentz-zu-Gauß-Transformation bestimmt ($lb < 0$, $gb > 0$). Für Abbildungen wichtiger Spektren siehe Anhang B (Seite 323).

5.1.7 IR-Spektroskopie

Die FT-IR-Spektren wurden an einem TENSOR 27-Spektrometer mit Diamant-ATR-Einheit (Bruker, Billerica, MA, USA) aufgenommen. Zur Auswertung wurde die Software OPUS 6.5 (Bruker) verwendet.

5.1.8 UV-Spektroskopie

Die UV-Absorptionsspektren wurden an einem EVOLUTION 201-Spektrometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) aufgenommen. Es wurde eine Quarzküvette der Schichtdicke 1 cm verwendet.

5.1.9 Massenspektrometrie

5.1.9.1 ESI-MSⁿ

Die ESI-Massenspektren wurden analog den HPLC/ESI-MS-Analysen (Abschnitt 5.1.3.3) mit einem 80 : 20-Acetonitril/Wasser-Gemisch als Laufmittel aufgenommen. Der angegebene Wert für m/z ist derjenige des intensivitätsstärksten Signals des Isotopenmusters.

Für ESI-MSⁿ-Analysen wurde die Probe über eine Spritzenpumpe direkt in das Massenspektrometer injiziert.

5.1.9.2 ESI-HRMS

Hochaufgelöste ESI-Massenspektren wurden auf einem Q-ToF-ULTIMA 3 (Waters, Eschborn) mit LockSprayTM-Interface aufgenommen. Die angegebenen Massen beziehen sich auf die hypothetischen Neutralteilchen, da das im jeweiligen Kation fehlende Elektron bei der externen Kalibrierung bereits berücksichtigt worden war.

5.1.10 CD-Spektroskopie

5.1.10.1 VCD

Die IR- und VCD-Spektren wurden mit einem TENSOR 27-Spektrometer mit PMA50-Modul (Bruker, Billerica, MA, USA) aufgenommen. Der photoelastische Modulator war für $\tilde{\nu} = 1400$ cm⁻¹ optimiert. Es wurde eine Akkumulationszeit von jeweils 360 min, ein spektraler Bereich von 1800–800 cm⁻¹, eine Auflösung von 4 cm⁻¹ und eine BaF₂-Messzelle mit der Weglänge 100 µm genutzt. Es wurde jeweils eine Basislinienkorrektur durch Subtraktion eines unter identischen Bedingungen aufgenommenen Lösungsmittelspektrums durchgeführt.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

5.1.10.2 ECD

Die UV- und ECD-Spektren wurden auf einem J-815-Spektrometer (Jasco, Tokio, Japan) aufgenommen. Es wurde ein spektraler Bereich von 400–185 nm, eine Aufnahmegeschwindigkeit von 20 nm min⁻¹, jeweils acht Wiederholungsmessungen und eine Quarzküvette mit einer Weglänge von 1 mm genutzt. Es wurde jeweils eine Basislinienkorrektur durch Subtraktion eines unter identischen Bedingungen aufgenommenen Lösungsmittelspektrums durchgeführt.

5.1.11 Computerchemie

5.1.11.1 Programme

Für die kraftfeld- oder semiempirikbasierte Konformerensuche wurde das Programm SPARTAN¹⁰ (Wavefunction Inc., Irvine, CA, USA),^[350] für DFT-, TDDFT- sowie TDA-Rechnungen das Programm GAUSSIAN 09, REV. D.01 bzw. GAUSSIAN 16, REV. A.03 (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA)^[351,352] und für DFT-, TDA-, CASSCF-, DMRG-CASSCF-, CIS(D)- und EOM-CCSD-Rechnungen das Programm ORCA 3.0.2–4.0.1.2 (Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion, Mülheim an der Ruhr)^[353,354] verwendet. Natürliche Bindungorbitale wurden mit NBO6.0 (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin–Madison, WI, USA)^[355] erzeugt. Zur Visualisierung wurden die Softwares GAUSSVIEW 5 (Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, USA),^[356] GABEDIT 2.4.8^[357] und CHEMCRAFT 1.8^[358] eingesetzt. Intrinsische Bindungorbitale wurden mit IBOVIEW^[159] erzeugt und visualisiert. Zur Auswertung der VCD- und ECD-Spektren wurde das Programm SPECDis 1.64–1.71 (Julius-Maximilians-Universität Würzburg)^[301] genutzt.

Von [REDACTED] und [REDACTED] ([REDACTED]) wurden zusätzlich SF-TDDFT-Rechnungen mit dem Programm Q-CHEM 4.4 (Q-Chem, Inc., Pleasanton, CA, USA)^[359] durchgeführt.

5.1.11.2 Technisches

Als Kraftfeld wurde MMFF^[157] sowie als semiempirische Methoden AM1^[176] und PM6^[177] eingesetzt. Als Dichtefunktionale wurden B2GP-PLYP,^[200] B3LYP,^[180–184] B3PW91,^[180,181,183,185] BHHLYP,^[186] BP86,^[178] CAM-B3LYP,^[194] LC- ω PBE,^[195–197] M06-2X,^[187] mPW1PW91,^[190] PBE,^[191,192] PBE0,^[191–193] PW6B95,^[188] TPSS^[179] und ω B97XD^[198,199] verwendet, z. T. in Kombination mit der D3BJ-Dispersionskorrektur^[201,202] sowie der RI- oder RIJCOSX-Näherung.^[203] Es wurden Ahlrichs-Karlsruhe-,^[163–165] Pople-^[160–162] und Dunningbasissätze^[166–168] sowie der IGLO-III-Basissatz^[227] eingesetzt. Als Solvationsmodelle wurden COSMO,^[205] IEFPCM^[204] und SMD^[206] genutzt. Es wurden strenge SCF- und Geometrieoptimierungskonvergenzkriterien sowie für die DFT ein ultrafeines Integrationsgrid verwendet. Angeregte Zustände wurden über TDDFT/TDA,^[215] SF-TDDFT,^[217] CIS(D)^[208–210] und EOM-CCSD^[211–214] behandelt. Relativistische Effekte wurden via ZORA^[229] berücksichtigt. Multikonfigurationsrechnungen wurden mittels CASSCF^[169] bzw. DMRG-CASSCF^[170–174] durchgeführt, z. T. unter Nutzung der NEVPT2-Korrektur.^[175] Für die Berechnung der NMR-Verschiebungen wurden die jeweiligen Kerne als

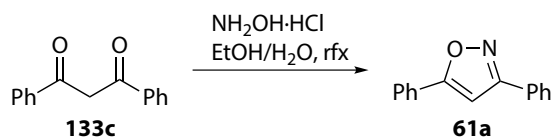
Eichsprünge verwendet oder GIAOs^[228] genutzt. Die berechneten chemischen Verschiebungen δ_{ber} wurden aus den berechneten isotropen Abschirmungskonstanten σ_{ber} durch eine lineare Skalierung erhalten. Es wurde entweder auf Methan referenziert oder eine lineare Gleichung angewandt, die durch einen Fit der berechneten isotropen Abschirmungskonstanten σ_{ber} gegen die experimentellen chemischen Verschiebungen δ_{exp} für eine Testgruppe kleiner Moleküle (unter Ausschluss der direkt an Chlor gebundenen Atome) erhalten wurde.^[287] Duplikatentfernungen aus Konformerensembles wurden basierend auf einem Vergleich der totalen Energien und Dipolmomente vorgenommen. Falls im vorhergehenden Optimierungsschritt auch eine Frequenzrechnung durchgeführt worden war, wurden Duplikate zusätzlich auf Basis der Gibbs-Energien und Dipolmomente entfernt. Alle stationären Punkte wurden über eine analytische oder numerische Berechnung der vollständigen Hesse-Matrix als Minima bzw. Übergangszustände charakterisiert (d. h. über keine bzw. exakt eine Schwingung mit rein imaginärer Frequenz). Die Übergangszustände wurden jeweils über eine Berny-Optimierung^[224] nach einem relaxierten Potentialhyperflächenscan oder einer QST2- bzw. QST3-Suche^[222,223] erhalten. Sie wurden über eine visuelle Inspektion der Schwingung entlang der Reaktionskoordinaten und/oder eine Berechnung des IRC-Pfades^[225,226] (mit anschließenden Reoptimierungen) verifiziert. Die hier angegebene Zählung der Molekülorbitale beginnt bei Null, unabhängig davon, welches Programm benutzt wurde (Gaussian: Zählung ab Eins, Orca: Zählung ab Null).

Für wichtige Koordinaten und ergänzende Tabellen siehe Anhang C (Seite 411).

5.2 Synthese der Isoxazol-Edukte

5.2.1 Kondensation von 1,3-Diketonen mit Hydroxylamin

3,5-Diphenyl-1,2-oxazol (**61a**)²⁶



Durchführung gemäß der Vorschrift von Griesbeck und Mitarbeitern:^[93] Eine Mischung aus Dibenzoylmethan (**133c**, 8.97 g, 40.0 mmol, 1.00 eq), Hydroxylaminhydrochlorid (3.47 g, 50.0 mmol, 1.25 eq), Wasser (60 mL) und Ethanol (40 mL) wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde auf Eiswasser (80 mL) gegossen und mit Dichlormethan (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Titelverbindung (8.70 g, 39.3 mmol, 98 %, Lit.:^[93] 92 %) wurde als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

- DC: $R_f = 0.42$ (Petrolether/Diethylether = 8 : 1);

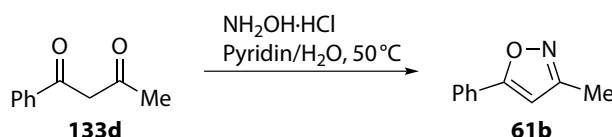
²⁶Der Vollständigkeit halber z. T. aus der Diplomarbeit^[230] übernommen.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

- Smp.: 139.5–141.2 °C, Lit.:^[360] 140–142 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3049, 1539, 1571, 1487, 1451, 1401, 1293, 1075, 1025, 949, 915, 820, 762, 690$;
- ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 7.91\text{--}7.83$ (m, 4H), 7.52–7.43 (m, 6H), 6.84 (s, 1H);
- ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 170.5, 163.1, 130.3, 130.1, 129.2, 129.1, 129.04, 129.02, 127.6, 126.9, 125.9, 97.6$;
- ESI-MS: $m/z = 222.0$ (100 %, [M + H]⁺), 244.0 (13.6 %, [M + Na]⁺).

Die analytischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[93,360]

3-Methyl-5-phenyl-1,2-oxazol (61b)



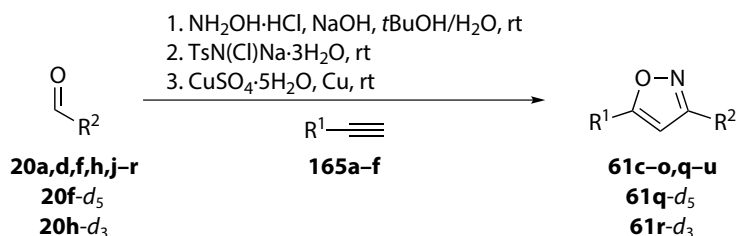
Durchführung gemäß der Vorschrift von Sechi und Mitarbeitern:^[361] Eine Mischung aus Benzoylacetone (**133d**, 1.62 g, 10.0 mmol, 1.00 eq) und Pyridin (0.81 mL) wurde auf 50 °C erhitzt. Eine Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (764 mg, 11.0 mmol, 1.00 eq) in Wasser (5 mL) wurde zugegeben und die Mischung 3.5 h bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (10 mL) zugesetzt und die resultierende Mischung mit Dichlormethan (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 100 g, Petrolether/Ethylacetat = 100 : 0 (1 V_C), 100 : 0 → 90 : 10 (10 V_C), 50 mL min⁻¹, V_R = 9.0–10.0 V_C) ergab die Titelverbindung (1.59 g, 10.0 mmol, quant., Lit.:^[361] 78 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- DC: $R_f = 0.33$ (Petrolether/Ethylacetat = 19 : 1);
- Smp.: 65.3–66.1 °C, Lit.:^[361] 65–67 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2931, 1616, 1593, 1574, 1504, 1472, 1456, 1440, 1414, 1022, 946, 898, 800, 767, 692, 679$;
- ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 7.76\text{--}7.72$ (m, 2H), 7.46–7.37 (m, 3H), 6.34 (s, 1H), 2.33 (s, 1H);
- ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 169.7, 160.4, 130.0, 129.0, 127.7, 125.8, 100.2, 11.6$;
- ESI-MS: $m/z = 160.0$ (100 %, [M + H]⁺).

Die analytischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[361]

5.2.2 Dipolare Cycloaddition von Nitriloxiden an Alkine

Allgemeine Vorschrift



Durchführung gemäß des Verfahrens von Fokin und Mitarbeitern:^[96] Zu einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (1.05 eq) und des korrespondierenden Aldehyds **20** (1.00 eq, Tabelle 5.3) in *tert*-Butanol/Wasser (1 : 1, 4 mL pro mmol Aldehyd) wurde Natriumhydroxid (1.00 eq) gegeben und die Mischung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Chloramin-T-Trihydrat (1.05 eq) wurde in kleinen Portionen über einen Zeitraum von 5 min zugegeben. Das korrespondierende Alkin **165** (1.05 eq, Tabelle 5.4), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0.03 eq) und Kupferdraht (2.5 mg pro mmol Aldehyd) wurden zugesetzt. Der pH-Wert wurde mittels 1 M wässriger Natronlauge auf ca. 6 eingestellt. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und in Eiswasser (150 mL) gegossen. Verdünnte wässrige Ammoniaklösung (10 mL) wurde zugesetzt und die Mischung mit Dichlormethan (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde wie angegeben gereinigt.

Tabelle 5.3: Aldehyde.

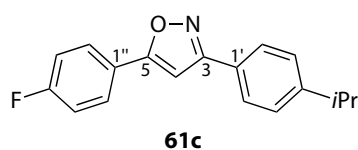
Aldehyd	R ²
20a	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F
20d	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CF ₃
20f	Ph
20f-d₅	(² H ₅)Phenyl
20h	Furan-2-yl
20h-d₃	(² H ₃)Furan-2-yl
20j	<i>p</i> -C ₆ H ₄ - <i>i</i> Pr
20k	Naphthalen-2-yl
20l	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -OMe
20m	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CO ₂ Me
20n	<i>o</i> -C ₆ H ₄ -NO ₂
20o	<i>o</i> -Nitrocinnamyl
20p	<i>m</i> -C ₆ H ₄ -NO ₂
20q	Thiophen-2-yl
20r	Cyclohex-1-en-1-yl

Kapitel 5 Experimenteller Teil

Tabelle 5.4: Alkine.

Alkin	R ¹
165a	Cyclohex-1-en-1-yl
165b	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F
165c	Ph
165d	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -NMe ₂
165e	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -OMe
165f	<i>t</i> Bu

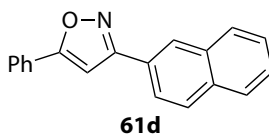
5-(4-Fluorphenyl)-3-[4-(propan-2-yl)phenyl]-1,2-oxazol (61c)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (425 mg, 6.11 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20j** (889 μ L, 863 mg, 5.82 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (25 mL), Natriumhydroxid (244 mg, 6.11 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (1.72 g, 6.11 mmol, 1.05 eq), Alkin **165b** (700 μ L, 734 mg, 6.11 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (11 mg, 0.18 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (15 mg). Reinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat = 40 : 1) ergab die Titelverbindung (565 mg, 2.01 mmol, 35 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- DC: $R_f = 0.80$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2 : 1);
- Smp.: 156.2–157.6 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2966, 1617, 1503, 1451, 1437, 1223, 1159, 952, 908, 842, 812, 733$;
- ¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 7.86\text{--}7.81$ (m, 2H, H^{2''/6''}), 7.81–7.77 (m, 2H, H^{2'/6'}), 7.36–7.33 (m, 2H, H^{3'/5'}), 7.21–7.15 (m, 2H, H^{3''/5''}), 6.76 (s, 1H, H⁴), 2.97 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 1.30 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂);
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 169.4$ (C⁵), 163.9 (d, $J = 251.0$ Hz, C^{4''}), 163.2 (C³), 151.3 (C^{4'}), 128.0 (d, $J = 8.3$ Hz, C^{2''/6''}), 127.2 (C^{3'/5'}), 127.0 (C^{2'/6'}), 126.6 (C^{1'}), 124.1 (d, $J = 3.6$ Hz, C^{1''}), 116.3 (d, $J = 22.0$ Hz, C^{3''/5''}), 97.4 (C⁴), 34.2 (CH(CH₃)₂), 24.0 (CH(CH₃)₂);
- ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = -110.7$ (tt, $J = 8.5$ Hz, 5.3 Hz, F^{4''});
- ESI-MS: $m/z = 282.1$ (100 %, [M + H]⁺);
- ESI-HRMS: ber. für [C₁₈H₁₆FNO + H]: $m/z = 282.1294$, gef.: 282.1299.

3-(Naphthalen-2-yl)-5-phenyl-1,2-oxazol (61d)

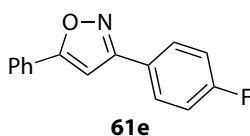


Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (730 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20k** (1.56 g, 10.0 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (40 mL), Natriumhydroxid (420 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (2.96 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Alkin **165c** (1.15 mL, 1.07 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (75 mg, 0.30 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (25 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1) ergab die Titelverbindung (768 mg, 2.83 mmol, 28 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.25$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 20 : 1);
- Smp.: 145.6–146.7 °C, Lit.:^[362] 152 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3118, 3053, 1572, 1496, 1449, 1408, 949, 907, 866, 828, 813, 763, 748, 691$;
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.34\text{--}8.31$ (m, 1H), 8.03 (dd, $J = 8.5$ Hz, 1.7 Hz, 1H), 7.97–7.86 (m, 5H), 7.58–7.45 (m, 5H), 6.98 (m, 1H);
- $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 170.7, 163.2, 134.2, 133.4, 130.4, 129.2, 128.9, 128.6, 128.0, 127.6, 127.2, 126.8, 126.71, 126.67, 126.0, 124.1, 97.7$;
- ESI-MS: $m/z = 272.0$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 294.0 (1.6 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[363]

3-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-1,2-oxazol (61e)



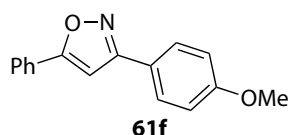
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (690 mg, 9.93 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20a** (1.01 mL, 1.17 g, 9.46 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (38 mL), Natriumhydroxid (397 mg, 9.93 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (2.80 g, 9.93 mmol, 1.05 eq), Alkin **165c** (1.09 mL, 1.01 g, 9.93 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (71 mg, 0.28 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (24 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1) ergab die Titelverbindung (446 mg, 1.87 mmol, 20 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

- $R_f = 0.53$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 1);
- Smp.: 167.4–168.3 °C, Lit.:^[364] 166–167 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1606, 1527, 1493, 1448, 1430, 1231, 951, 845, 816, 765, 694$;
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.90\text{--}7.81$ (m, 4H), 7.53–7.43 (m, 3H), 7.21–7.14 (m, 2H), 6.79 (s, 1H);
- $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 170.7, 164.0$ (d, $J = 250.0$ Hz), 162.2, 130.5, 129.2, 128.9 (d, $J = 8.2$ Hz), 127.5, 126.0, 125.5 (d, $J = 3.1$ Hz), 116.2 (d, $J = 21.7$ Hz), 97.5;
- $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -111.7$ (tt, $J = 8.5$ Hz, 5.2 Hz);
- ESI-MS: $m/z = 240.0$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 262.0 (0.7 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$).

Die analytischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[364,365]

3-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-1,2-oxazol (**61f**)

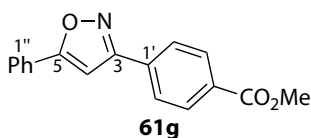


Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (730 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **201** (1.14 mL, 1.38 g, 10.0 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (40 mL), Natriumhydroxid (420 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (2.96 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Alkin **165c** (1.15 mL, 1.07 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (75 mg, 0.30 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (25 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1) ergab die Titelverbindung (1.45 g, 5.77 mmol, 58 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.28$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1);
- Smp.: 120.0–121.3 °C, Lit.:^[363] 120–122 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1612, 1529, 1493, 1448, 1429, 1252, 1178, 1031, 837, 808, 763, 686$;
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.86\text{--}7.78$ (m, 4H), 7.52–7.42 (m, 3H), 7.04–6.97 (m, 2H), 6.78 (s, 1H), 3.87 (s, 3H);
- $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 170.3, 162.7, 161.2, 130.3, 129.1, 128.4, 127.7, 126.0, 121.8, 114.5, 97.4, 55.5$;
- ESI-MS: $m/z = 252.0$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 274.0 (2.6 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$).

Die analytischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[363,365]

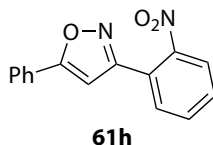
3-[4-(Methoxycarbonyl)phenyl]-5-phenyl-1,2-oxazol (61g)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (730 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20m** (1.64 g, 10.0 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (40 mL), Natriumhydroxid (420 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (2.96 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Alkin **165c** (1.15 mL, 1.07 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (75 mg, 0.30 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (25 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1) ergab die Titelverbindung (768 mg, 2.75 mmol, 28 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.48$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 1);
- Smp.: 195.0–195.9 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1716, 1449, 1279, 1114, 864, 767, 693$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.18\text{--}8.14$ (m, 2H, $\text{H}^{3'/5'}$), 7.98–7.93 (m, 2H, $\text{H}^{2'/6'}$), 7.87–7.83 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.54–7.45 (m, 3H, $\text{H}^{3''/5''}$, $\text{H}^{4''}$), 6.88 (s, 1H, H^4), 3.96 (s, 3H, CH_3);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 171.1$ (C^5), 166.7 (CO_2CH_3), 162.3 (C^3), 133.5 (C^1), 131.6 ($\text{C}^{4'}$), 130.6 ($\text{C}^{4''}$), 130.4 ($\text{C}^{3'/5'}$), 129.2 ($\text{C}^{3''/5''}$), 127.4 ($\text{C}^{1''}$), 126.9 ($\text{C}^{2'/6'}$), 126.0 ($\text{C}^{2''/6''}$), 97.7 (C^4), 52.5 (CH_3);
- ESI-MS: $m/z = 280.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 302.0 (4.1 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_3 + \text{H}]$: $m/z = 280.0974$, gef.: 280.0974.

3-(2-Nitrophenyl)-5-phenyl-1,2-oxazol (61h)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (472 mg, 6.80 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20n** (979 mg, 6.48 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (26 mL), Natriumhydroxid (272 mg, 6.80 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (1.92 g, 6.80 mmol, 1.05 eq), Alkin **165c** (746 μL , 694 mg, 6.80 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (49 mg, 0.19 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (16 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an

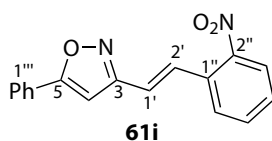
Kapitel 5 Experimenteller Teil

Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1) ergab die Titelverbindung (544 mg, 2.04 mmol, 32 %) als gelben kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.50$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 3);
- Smp.: 89.7–90.5 °C, Lit.:^[366] 92–94 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1572, 1529, 1451, 1403, 1351, 766, 690$;
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.00\text{--}7.96$ (m, 1H), 7.83–7.77 (m, 2H), 7.77–7.66 (m, 2H), 7.66–7.59 (m, 1H), 7.51–7.42 (m, 3H), 6.63 (s, 1H);
- $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 170.5, 160.4, 148.7, 133.1, 131.7, 130.8, 130.6, 129.1, 127.1, 126.0, 124.6, 124.3, 99.7$;
- ESI-MS: $m/z = 267.0$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 289.0 (24.7 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$).

Die analytischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[366]

3-[(E)-2-(2-Nitrophenyl)ethenyl]-5-phenyl-1,2-oxazol (61i)

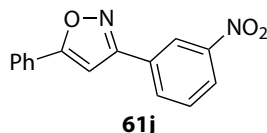


Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (730 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20o** (1.77 g, 10.0 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (40 mL), Natriumhydroxid (420 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (2.96 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Alkin **165c** (1.15 mL, 1.07 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (75 mg, 0.30 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (25 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 1) ergab die Titelverbindung (421 mg, 1.44 mmol, 14 %) als gelben kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.51$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 3);
- Smp.: 134.2–135.5 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1573, 1534, 1495, 1437, 1357, 962, 928, 777, 763, 743, 684$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.04\text{--}7.99$ (m, 1H, $\text{H}^{3''}$), 7.84–7.75 (m, 3H, $\text{H}^{6''}$, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.72 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H, $\text{H}^{2'}$), 7.68–7.61 (m, 1H, $\text{H}^{5''}$), 7.52–7.41 (m, 4H, $\text{H}^{4'}$, $\text{H}^{3''/5''}$, $\text{H}^{4''}$), 7.16 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H, $\text{H}^{1'}$), 6.80 (s, 1H, $\text{H}^{4'}$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 170.3$ (C^5), 162.0 (C^3), 148.1 ($\text{C}^{2''}$), 133.6 ($\text{C}^{5''}$), 131.7 ($\text{C}^{1''}$), 130.9 ($\text{C}^{2'}$), 130.5 ($\text{C}^{4''}$), 129.3 ($\text{C}^{4''}$), 129.1 ($\text{C}^{3''/5''}$), 128.6 ($\text{C}^{6''}$), 127.2 ($\text{C}^{1''}$), 125.9 ($\text{C}^{2''/6''}$), 125.0 ($\text{C}^{3''}$), 121.3 ($\text{C}^{1'}$), 96.7 (C^4);

- ESI-MS: $m/z = 293.1$ (100 %, $[M + H]^+$), 315.0 (28.9 %, $[M + Na]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[C_{17}H_{12}N_2O_3 + H]$: $m/z = 293.0926$, gef.: 293.0922.

3-(3-Nitrophenyl)-5-phenyl-1,2-oxazol (61j)

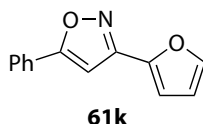


Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (730 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20p** (1.51 g, 10.0 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (40 mL), Natriumhydroxid (420 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (2.96 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Alkin **165c** (1.15 mL, 1.07 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (75 mg, 0.30 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (25 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1) ergab die Titelverbindung (382 mg, 1.44 mmol, 14 %) als gelben kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.53$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 3);
- Smp.: 179.3–180.0 °C, Lit.:^[367] keine Angabe;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1571, 1532, 1505, 1348, 807, 766, 740, 688$;
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.69\text{--}8.67$ (m, 1H), 8.32 (ddd, $J = 8.2$ Hz, 2.3 Hz, 1.1 Hz, 1H), 8.25 (ddd, $J = 7.8$ Hz, 1.6 Hz, 1.1 Hz, 1H), 7.89–7.82 (m, 2H), 7.68 (*app-t*, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.55–7.45 (m, 3H), 6.92 (s, 1H);
- $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 171.6, 161.3, 148.8, 132.6, 131.1, 130.8, 130.2, 129.3, 127.1, 126.1, 124.8, 122.0, 97.4$;
- ESI-MS: $m/z = 267.0$ (100 %, $[M + H]^+$).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[367]

3-(Furan-2-yl)-5-phenyl-1,2-oxazol (61k)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (730 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20h** (828 μL , 961 mg, 10.0 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (40 mL), Natriumhydroxid (420 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (2.96 g, 10.5 mmol, 1.05 eq),

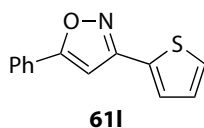
Kapitel 5 Experimenteller Teil

Alkin **165c** (1.15 mL, 1.07 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (75 mg, 0.30 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (25 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 20 : 1) ergab die Titelverbindung (388 mg, 1.84 mmol, 18 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.24$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 20 : 1);
- Smp.: 96.0–97.5 °C, Lit.:^[368] 90–93 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1616, 1570, 1508, 1453, 1436, 1016, 970, 885, 810, 765, 687, 670$;
- $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.87\text{--}7.80$ (m, 2H), 7.59–7.56 (m, 1H), 7.53–7.42 (m, 3H), 6.99–6.94 (m, 1H), 6.79 (s, 1H), 6.58–6.53 (m, 1H);
- $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 170.3, 155.5, 144.5, 144.0, 130.5, 129.2, 127.3, 126.0, 111.9, 110.3, 97.1$;
- ESI-MS: $m/z = 212.0$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 234.0 (3.5 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[368]

5-Phenyl-3-(thiophen-2-yl)-1,2-oxazol (**611**)



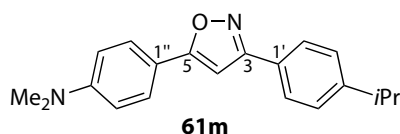
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (730 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20q** (933 μL , 1.12 g, 10.0 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (40 mL), Natriumhydroxid (420 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (2.96 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Alkin **165c** (1.15 mL, 1.07 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (75 mg, 0.30 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (25 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 30 : 1) ergab die Titelverbindung (668 mg, 2.94 mmol, 29 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.22$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 30 : 1);
- Smp.: 107.5–108.4 °C, Lit.:^[369] 109–110 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1614, 1592, 1576, 1491, 1447, 1432, 1394, 910, 848, 804, 763, 712, 685$;
- $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.87\text{--}7.79$ (m, 2H), 7.55–7.42 (m, 5H), 7.17–7.12 (m, 1H), 6.76 (s, 1H);
- $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 170.5, 158.3, 131.0, 130.5, 129.2, 127.8, 127.7, 127.4, 126.0, 97.6$;

- ESI-MS: $m/z = 227.9$ (100 %, $[M + H]^+$), 249.9 (1.6 %, $[M + Na]^+$).

Die analytischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[369]

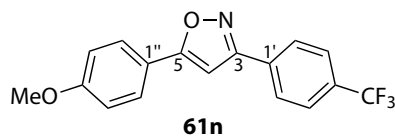
5-(*N,N*-Dimethylphenyl)-3-[4-(propan-2-yl)phenyl]-1,2-oxazol (**61m**)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (146 mg, 2.10 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20j** (302 μ L, 296 mg, 2.00 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (8 mL), Natriumhydroxid (84.0 mg, 2.10 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (592 mg, 2.10 mmol, 1.05 eq), Alkin **165d** (304 mg, 2.10 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (15 mg, 60 μ mol, 0.03 eq) und Kupferdraht (5 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1) ergab die Titelverbindung (198 mg, 647 μ mol, 32 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.41$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 1);
- Smp.: 141.0–141.8 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2959, 1615, 1517, 1438, 1373, 1194, 951, 839, 818, 795$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.81\text{--}7.77$ (m, 2H, $\text{H}^{2'/6'}$), $7.73\text{--}7.68$ (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), $7.35\text{--}7.31$ (m, 2H, $\text{H}^{3'/5'}$), $6.78\text{--}6.73$ (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 6.60 (s, 1H, H^4), 3.04 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.97 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 171.2$ (C^5), 162.9 (C^3), 151.5 ($\text{C}^{4''}$), 150.9 (C^4), 127.3 (C^1), 127.2 ($\text{C}^{2''/6''}$), 127.1 ($\text{C}^{3'/5'}$), 126.9 ($\text{C}^{2'/6'}$), 115.7 ($\text{C}^{1''}$), 112.0 ($\text{C}^{3''/5''}$), 94.8 (C^4), 40.4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 34.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);
- ESI-MS: $m/z = 307.1$ (100 %, $[M + H]^+$), 329.1 (1.6 %, $[M + Na]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} + \text{H}]$: $m/z = 307.1810$, gef.: 307.1797.

5-(4-Methoxyphenyl)-3-[4-(trifluormethyl)phenyl]-1,2-oxazol (**61n**)

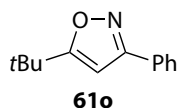


Kapitel 5 Experimenteller Teil

Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (53 mg, 0.76 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20d** (99 μ L, 0.13 g, 0.72 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (3 mL), Natriumhydroxid (30 mg, 0.76 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (0.21 g, 0.76 mmol, 1.05 eq), Alkin **165e** (98 μ L, 0.10 g, 0.76 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (5 mg, 0.02 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (2 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 40 : 1) ergab die Titelverbindung (156 mg, 489 μ mol, 68 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.33$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1);
- Smp.: 192.1–193.2 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1616, 1508, 1439, 1323, 1256, 1167, 1113, 1065, 1030, 951, 841, 808$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY (600 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.01\text{--}7.97$ (m, 2H, $\text{H}^{2'/6'}$), 7.81–7.77 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.77–7.72 (m, 2H, $\text{H}^{3'/5'}$), 7.04–6.99 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 6.75 (s, 1H, H^4), 3.88 (s, 3H, CH_3);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 171.2$ (C^5), 161.9 (C^3), 161.5 (C^4), 132.9 (C^1), 131.9 (q, $J = 32.8$ Hz, C^4), 127.7 ($\text{C}^{2''/6''}$), 127.3 ($\text{C}^{2'/6'}$), 126.1 (q, $J = 3.6$ Hz, $\text{C}^{3'/5'}$), 124.0 (q, $J = 271.9$ Hz, CF_3), 120.1 ($\text{C}^{1''}$), 114.6 ($\text{C}^{3''/5''}$), 96.2 (C^4), 55.6 (CH_3);
- $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -64.0$ (s, CF_3);
- ESI-MS: $m/z = 320.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 342.1 (2.2 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}_2 + \text{H}]$: $m/z = 320.0898$, gef.: 320.0898.

5-(*tert*-Butyl)-3-phenyl-1,2-oxazol (**61o**)



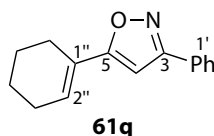
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (730 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20f** (1.02 mL, 1.06 g, 10.0 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (40 mL), Natriumhydroxid (420 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (2.96 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Alkin **165f** (1.29 mL, 863 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (75 mg, 0.30 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (25 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 100 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 99 : 1 (1 V_C), 99 : 1 \rightarrow 80 : 20 (12 V_C), 100 mL min^{-1} , $V_R = 5.7\text{--}6.4 V_C$) ergab die Titelverbindung (353 mg, 1.76 mmol, 18 %) als farbloses Öl.

- $R_f = 0.76$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2969, 1595, 1578, 1440, 1405, 1277, 916, 766, 691, 678$;

- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.82\text{--}7.77$ (m, 2H), 7.43–7.35 (m, 3H), 6.24 (s, 1H), 1.36 (s, 9H);
- $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 181.5, 161.9, 129.6, 129.4, 128.7, 126.6, 96.3, 32.6, 28.7$;
- ESI-MS: $m/z = 202.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[370]

5-(Cyclohex-1-en-1-yl)-3-phenyl-1,2-oxazol (**61q**)



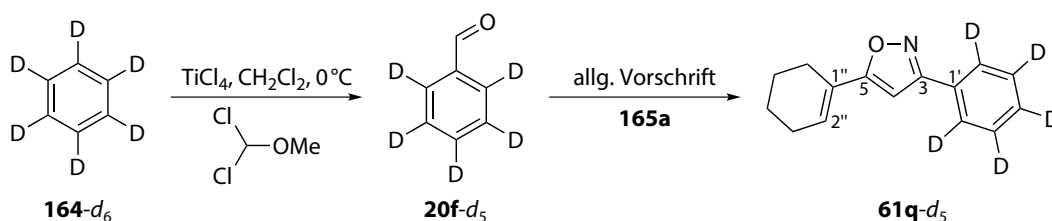
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (4.40 g, 63.3 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20f** (6.14 mL, 6.40 g, 60.3 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (0.25 L), Natriumhydroxid (2.53 g, 63.3 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (17.8 g, 63.3 mmol, 1.05 eq), Alkin **165a** (7.44 mL, 6.72 g, 63.3 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (452 mg, 1.81 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (151 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Umkristallisation aus Methanol (30 mL) ergab die Titelverbindung (6.40 g, 28.4 mmol, 47 %) als farblosen kristallinen Feststoff.²⁷

- DC: $R_f = 0.63$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 1);
- Smp.: 86.8–87.8 °C, Lit.:^[371] 88 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2932, 1563, 1468, 1436, 1404, 920, 801, 765, 686$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.84\text{--}7.78$ (m, 2H, $\text{H}^{2'6'}$), 7.48–7.40 (m, 3H, $\text{H}^{3'5'}$, H^4), 6.66 (tt, $J = 4.0$ Hz, 1.8 Hz, 1H, $\text{H}^{2''}$), 6.37 (s, 1H, H^4), 2.41–2.35 (m, 2H, $\text{H}^{6''}$), 2.29–2.22 (m, 2H, $\text{H}^{3''}$), 1.82–1.73 (m, 2H, $\text{H}^{5''}$), 1.73–1.64 (m, 2H, $\text{H}^{4''}$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 171.7$ (C^5), 162.5 (C^3), 130.3 ($\text{C}^{2''}$), 129.9 (C^4), 129.5 ($\text{C}^{1'}$), 128.9 ($\text{C}^{3'5'}$), 126.8 ($\text{C}^{2'6'}$), 125.5 ($\text{C}^{3''}$), 96.3 (C^4), 25.5 ($\text{C}^{3''}$), 25.3 ($\text{C}^{6''}$), 22.2 ($\text{C}^{5''}$), 21.8 ($\text{C}^{4''}$);
- ESI-MS: $m/z = 226.0$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO} + \text{H}]$: $m/z = 226.1232$, gef.: 226.1240.

Die analytischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[371]

²⁷Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation von **61q** aus Acetonitril erhalten werden.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

5-(Cyclohex-1-en-1-yl)-3-(²H₅)phenyl-1,2-oxazol (**61q-d₅**)

Erste Stufe: Darstellung gemäß der Vorschrift von Nakanashi, Ernst und Mitarbeitern:^[294] Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung von (²H₆)Benzol (**164-d₆**, 4.93 mL, 4.68 g, 55.6 mmol, 1.00 eq) in trockenem Dichlormethan (100 mL) auf 0 °C gekühlt und Titantetrachlorid (8.84 mL, 15.2 g, 80.1 mmol, 1.44 eq) zugesetzt. (Dichlormethyl)methylether (5.43 mL, 6.90 g, 60.0 mmol, 1.08 eq) wurde über einen Zeitraum von 20 min zugetropft. Die Mischung wurde 30 min bei 0 °C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt und auf Eiswasser (400 mL) gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (100 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum ergab (²H₅)Benzaldehyd (**20f-d₅**, 2.71 g, 24.4 mmol, 44 %) als gelbes Öl, welches ohne weitere Reinigung zur Synthese von **61q-d₅** eingesetzt wurde.²⁸

Zweite Stufe: Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (1.78 g, 25.6 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20f-d₅** (2.71 g, 24.4 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (100 mL), Natriumhydroxid (1.02 g, 25.6 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (7.21 g, 25.6 mmol, 1.05 eq), Alkin **165a** (3.01 mL, 2.72 g, 25.6 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (183 mg, 732 μmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (61 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 100 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 99 : 1 (1 V_C), 99 : 1 → 80 : 20 (12 V_C), 100 mL min⁻¹, V_R = 6.5–7.3 V_C) ergab die Titelverbindung (2.87 g, 12.5 mmol, 51 %) als hellgelben kristallinen Feststoff.

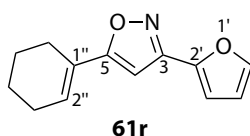
- DC: R_f = 0.63 (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 1);
- Smp.: 83.6–84.7 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2933, 2270, 1651, 1576, 1546, 1429, 1340, 920, 801, 774;
- ¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 6.66 (tt, *J* = 4.0 Hz, 1.8 Hz, 1H, H^{2''}), 6.38 (s, 1H, H⁴), 2.42–2.36 (m, 2H, H^{6''}), 2.30–2.22 (m, 2H, H^{3''}), 1.83–1.73 (m, 2H, H^{5''}), 1.73–1.65 (m, 2H, H^{4''});
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 171.7 (C⁵), 162.5 (C³), 130.3 (C^{2''}), 129.4 (t, *J* = 23.9 Hz, C⁴), 129.4 (C^{1'}), 128.4 (t, *J* = 24.5 Hz, C^{3'/5'}), 126.4 (t, *J* = 24.5 Hz, C^{2'/6'}), 125.5 (C^{3''}), 96.3 (C⁴), 25.5 (C^{3''}), 25.3 (C^{6''}), 22.2 (C^{5''}), 21.8 (C^{4''});

²⁸Verbindung **20f-d₅**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 10.03 (s).

- ESI-MS: $m/z = 231.2$ (100 %, $[M + H]^+$), 253.2 (5.4 %, $[M + Na]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[C_{15}^1H_{10}^2H_5NO + H]$: $m/z = 231.1546$, gef.: 231.1545.

Kein zu **61q-d₄** korrespondierender Peak konnte via HPLC/ESI-MS detektiert werden. Basierend auf der Integration der ¹H-NMR-Signale bei $\delta/\text{ppm} = 7.81$ ppm (H^2), 7.45 ppm (H^3) und 7.43 ppm (H^4) der drei **61q-d₄**-Isotopomere kann der Deuterierungsgrad zu 99.7 % (2'-Pos.), 99.6 % (3'-Pos.) und 99.8 % (4'-Pos.) abgeschätzt werden.

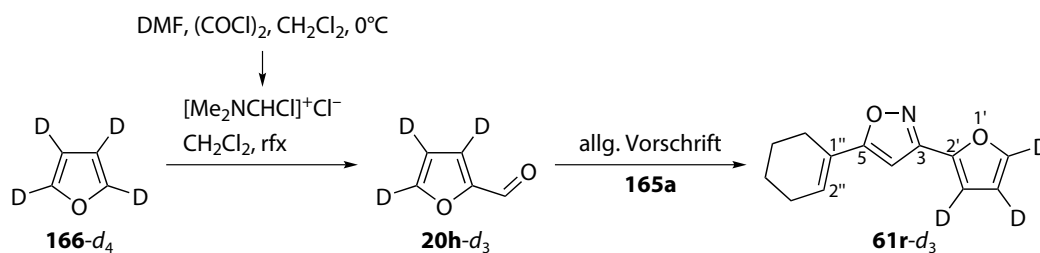
5-(Cyclohex-1-en-1-yl)-3-(furan-2-yl)-1,2-oxazol (**61r**)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (730 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20h** (828 μL , 961 mg, 10.0 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (40 mL), Natriumhydroxid (420 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (2.96 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Alkin **165a** (1.23 mL, 1.11 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (75 mg, 0.30 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (25 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 100 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 99 : 1 (1 V_C), 99 : 1 \rightarrow 80 : 20 (10 V_C), 80 mL min^{-1} , $V_R = 5.4$ –5.8 V_C) ergab die Titelverbindung (272.0 mg, 1.264 mmol, 13 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- DC: $R_f = 0.60$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 1);
- Smp.: 54.4–55.3 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2932, 1563, 1439, 1366, 1012, 969, 919, 886, 786, 740$;
- ¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.52$ (dd, $J = 1.8$ Hz, 0.8 Hz, 1H, H^5), 6.87 (dd, $J = 3.4$ Hz, 0.8 Hz, 1H, H^3), 6.64 (tt, $J = 4.0$ Hz, 1.8 Hz, 1H, H^2), 6.50 (dd, $J = 3.4$ Hz, 1.8 Hz, 1H, H^4), 6.31 (s, 1H, H^4), 2.39–2.30 (m, 2H, $H^{6''}$), 2.28–2.19 (m, 2H, $H^{3''}$), 1.80–1.71 (m, 2H, $H^{5''}$), 1.71–1.61 (m, 2H, $H^{4''}$);
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 171.4$ (C^5), 154.9 (C^3), 144.7 (C^2), 143.7 (C^5), 130.7 ($C^{2''}$), 125.2 ($C^{1''}$), 111.7 (C^4), 109.9 (C^3), 95.8 (C^4), 25.5 ($C^{3''}$), 25.2 ($C^{6''}$), 22.1 ($C^{5''}$), 21.7 ($C^{4''}$);
- ESI-MS: $m/z = 216.1$ (100 %, $[M + H]^+$), 238.0 (7.5 %, $[M + Na]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[C_{13}H_{13}NO_2 + Na]$: $m/z = 238.0844$, gef.: 238.0843.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

5-(Cyclohex-1-en-1-yl)-3-[(²H₃)furan-2-yl]-1,2-oxazol (**61r-d₃**)

Erste Stufe: Darstellung gemäß der Vorschrift von Meakins, Snowden und Mitarbeitern:^[372] Unter Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung von *N,N*-Dimethylformamid (1.17 mL, 1.10 g, 15.1 mmol, 1.10 eq) in trockenem Dichlormethan (30 mL) bei 0 °C Oxalylchlorid (1.30 mL, 1.92 g, 15.1 mmol, 1.10 eq) tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde erneut Dichlormethan (30 mL) zugesetzt, die Mischung zum Rückfluss erhitzt, (²H₄)Furan (**166-d₄**, 1.00 mL, 991 mg, 13.7 mmol, 1.00 eq) zugesetzt und die Mischung 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurde gesättigte wässrige Natriumacetatlösung (30 mL) zugesetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum ergab eine Mischung aus (²H₃)Furan-2-carbaldehyd (**20h-d₃**) und DMF (1.22 g, **20h-d₃**/DMF ≈ 2 : 1 basierend auf der Integration der ¹H-NMR-Signale, entsprechend ca. 9.0 mmol **20h-d₃**, 66 %) als gelbes Öl, welches ohne weitere Reinigung zur Synthese von **61r-d₃** eingesetzt wurde.²⁹

Zweite Stufe: Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (834 mg, 12.0 mmol, 1.33 eq), Aldehyd **20h-d₃** (≈ 9.0 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (50 mL), Natriumhydroxid (480 mg, 12.0 mmol, 1.33 eq), Chloramin-T-Trihydrat (3.38 g, 12.0 mmol, 1.33 eq), Alkin **165a** (1.41 mL, 1.27 g, 12.0 mmol, 1.33 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (85 mg, 0.34 mmol, 0.038 eq) und Kupferdraht (29 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 100 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 → 85 : 15 (10 V_C), 100 mL min⁻¹, V_R = 5.2–6.0 V_C) ergab die Titelverbindung (562 mg, 2.58 mmol, 29 %) als hellgelben kristallinen Feststoff.

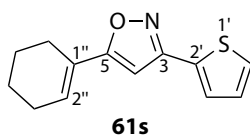
- DC: R_f = 0.60 (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 1);
- Smp.: 53.7–54.3 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2932, 1650, 1599, 1564, 1435, 1380, 1363, 1135, 997, 919, 911, 897, 781;
- ¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 6.64 (tt, *J* = 4.0 Hz, 1.8 Hz, 1H, H^{2''}), 6.31 (s, 1H, H⁴), 2.39–2.32 (m, 2H, H^{6''}), 2.28–2.20 (m, 2H, H^{3''}), 1.80–1.72 (m, 2H, H^{5''}), 1.72–1.63 (m, 2H, H^{4''});

²⁹Verbindung **20h-d₃**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.66 (s).

- ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 171.4 (\text{C}^5)$, $154.9 (\text{C}^3)$, $144.6 (\text{C}^{2'})$, $143.4 (\text{t}, J = 31.0 \text{ Hz}, \text{C}^{5'})$, $130.7 (\text{C}^{2''})$, $125.2 (\text{C}^{1''})$, $111.3 (\text{t}, J = 26.9 \text{ Hz}, \text{C}^4)$, $109.7 (\text{t}, J = 27.1 \text{ Hz}, \text{C}^{3'})$, $95.8 (\text{C}^4)$, $25.5 (\text{C}^{3''})$, $25.2 (\text{C}^{6''})$, $22.1 (\text{C}^{5''})$, $21.8 (\text{C}^{4''})$;
- ESI-MS: $m/z = 219.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 241.1 (13.1 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}^2\text{H}_3\text{NO}_2 + \text{H}]$: $m/z = 219.1213$, gef.: 219.1212.

Kein zu **61r-d**₃ korrespondierender Peak konnte via HPLC/ESI-MS detektiert werden. Basierend auf der Integration der ^1H -NMR-Signale bei $\delta/\text{ppm} = 7.53 \text{ ppm} (\text{H}^{5'})$, $6.87 \text{ ppm} (\text{H}^{3'})$ und $6.50 \text{ ppm} (\text{H}^{4'})$ der drei **61r-d**₂-Isotopomere kann der Deuterierungsgrad zu 99.4 % (3'-Pos.), 99.4 % (4'-Pos.) und 99.4 % (5'-Pos.) abgeschätzt werden.

5-(Cyclohex-1-en-1-yl)-3-(thiophen-2-yl)-1,2-oxazol (**61s**)

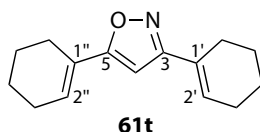


Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (730 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20q** (935 μL , 1.12 g, 10.0 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (40 mL), Natriumhydroxid (420 mg, 10.5 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (2.96 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Alkin **165a** (1.23 mL, 1.11 g, 10.5 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (75 mg, 0.30 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (25 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 100 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 99 : 1 (1 V_C), 99 : 1 \rightarrow 80 : 20 (10 V_C), 80 mL min^{-1} , $V_R = 5.0$ – $5.8 V_C$) ergab die Titelverbindung (731.0 mg, 3.162 mmol, 32 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- DC: $R_f = 0.63$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 1);
- Smp.: 61.9–62.7 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2940, 1647, 1575, 1436, 1372, 917, 901, 847, 787, 709$;
- ^1H -NMR, COSY (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.44 (\text{dd}, J = 3.6 \text{ Hz}, 1.2 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{H}^{3'})$, $7.39 (\text{dd}, J = 5.1 \text{ Hz}, 1.2 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{H}^{5'})$, $7.10 (\text{dd}, J = 5.1 \text{ Hz}, 3.6 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{H}^{4'})$, $6.64 (\text{tt}, J = 4.0 \text{ Hz}, 1.7 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{H}^{2''})$, $6.29 (\text{s}, 1\text{H}, \text{H}^4)$, 2.41 – $2.31 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}^{6''})$, 2.30 – $2.20 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}^{3''})$, 1.82 – $1.72 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}^{5''})$, 1.72 – $1.62 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}^{4''})$;
- ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 171.7 (\text{C}^5)$, $157.7 (\text{C}^3)$, $131.4 (\text{C}^{2'})$, $130.7 (\text{C}^{2''})$, $127.7 (\text{C}^4)$, $127.4 (\text{C}^{5'})$, $127.2 (\text{C}^{3'})$, $125.3 (\text{C}^{1''})$, $96.3 (\text{C}^4)$, $25.5 (\text{C}^{3''})$, $25.3 (\text{C}^{6''})$, $22.2 (\text{C}^{5''})$, $21.8 (\text{C}^{4''})$;
- ESI-MS: $m/z = 232.0$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 254.0 (2.0 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NOS} + \text{H}]$: $m/z = 232.0796$, gef.: 232.0801.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

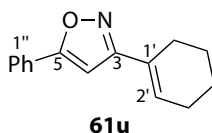
3,5-Di(cyclohex-1-en-1-yl)-1,2-oxazol (61t)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (640 mg, 9.21 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20r** (1.00 mL, 966 mg, 8.77 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (35 mL), Natriumhydroxid (368 mg, 9.21 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (2.59 g, 9.21 mmol, 1.05 eq), Alkin **165a** (1.08 mL, 878 mg, 9.21 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (66 mg, 0.26 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (22 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 100 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 99 : 1 (1 V_C), 99 : 1 → 80 : 20 (10 V_C), 100 mL min⁻¹, V_R = 2.0–4.5 V_C) ergab die Titelverbindung (740 mg, 3.23 mmol, 37 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- DC: R_f = 0.74 (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 1);
- Smp.: 63.6–64.5 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2937, 1568, 1449, 1434, 1344, 917, 901, 844, 797, 737;
- ¹H-NMR, COSY (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 6.54 (tt, J = 3.9 Hz, 1.7 Hz, 1H, H^{2''}), 6.32 (tt, J = 3.9 Hz, 1.8 Hz, 1H, H^{2'}), 6.10 (s, 1H, H^{4'}), 2.49–2.41 (m, 2H) & 2.34–2.25 (m, 2H) & 2.25–2.14 (m, 4H) & 1.79–1.58 (m, 8H) (H^{3'}, H^{4'}, H^{5'}, H^{6'}, H^{3''}, H^{4''}, H^{5''}, H^{6''});
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 170.3 (C⁵), 163.9 (C³), 130.1 (C^{2'}), 129.5 (C^{2''}), 128.3 (C^{1'}), 125.4 (C^{1''}), 95.0 (C^{4'}), 25.7 & 25.4 & 25.3 & 25.2 & 22.3 & 22.2 & 22.1 & 21.8 (C^{3'}, C^{4'}, C^{5'}, C^{6'}, C^{3''}, C^{4''}, C^{5''}, C^{6''});
- ESI-MS: m/z = 230.1 (100 %, [M + H]⁺), 252.1 (2.0 %, [M + Na]⁺);
- ESI-HRMS: ber. für [C₁₅H₁₉NO + Na]: m/z = 252.1364, gef.: 252.1367.

3-(Cyclohex-1-en-1-yl)-5-phenyl-1,2-oxazol (61u)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 171) aus Hydroxylaminhydrochlorid (640 mg, 9.21 mmol, 1.05 eq), Aldehyd **20r** (1.00 mL, 966 mg, 8.77 mmol, 1.00 eq), *tert*-Butanol/Wasser (35 mL), Natriumhydroxid (368 mg, 9.21 mmol, 1.05 eq), Chloramin-T-Trihydrat (2.59 g, 9.21 mmol, 1.05 eq), Alkin **165c** (1.01 mL, 940 mg, 9.21 mmol, 1.05 eq), Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (66 mg,

0.26 mmol, 0.03 eq) und Kupferdraht (22 mg). Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 100 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 99 : 1 (1 V_C), 99 : 1 \rightarrow 80 : 20 (12 V_C), 80 mL min^{-1} , $V_R = 5.0\text{--}5.8 V_C$) ergab die Titelverbindung (715 mg, 3.17 mmol, 36 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

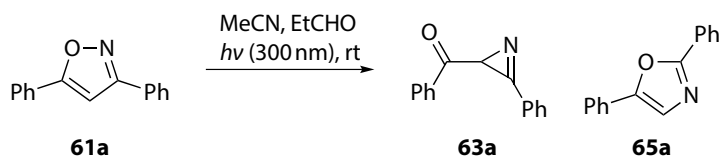
- DC: $R_f = 0.67$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 1);
- Smp.: 64.2–65.0 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2931, 1574, 1495, 1445, 1433, 918, 762, 688$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.80\text{--}7.72$ (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.47–7.35 (m, 3H, $\text{H}^{3''/5''}$, H^4), 6.57 (s, 1H, H^4), 6.41 (tt, $J = 3.8$ Hz, 1.7 Hz, 1H, H^2), 2.57–2.47 (m, 2H, H^6), 2.27–2.17 (m, 2H, H^3), 1.81–1.62 (m, 4H, H^4 , H^5);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 169.0$ (C^5), 164.4 (C^3), 130.7 (C^2), 129.9 (C^4), 128.9 ($\text{C}^{3''/5''}$), 128.0 (C^1), 127.7 (C^1), 125.7 ($\text{C}^{2''/6''}$), 96.2 (C^4), 25.7 (C^3), 25.2 (C^6), 22.2 (C^5), 21.9 (C^4);
- ESI-MS: $m/z = 226.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 248.1 (1.2 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO} + \text{H}]$: $m/z = 226.1232$, gef.: 226.1240.

5.3 Imidazolsynthese

5.3.1 Vorversuche

5.3.1.1 Azirinsynthese

Phenyl(3-phenyl-2*H*-aziren-2-yl)methanon (**63a**) und 2,5-Diphenyl-1,3-oxazol (**65a**)²⁶



Durchführung gemäß der Vorschrift von Singh und Ullman^[84] unter Nutzung der Modifikation von Griesbeck und Mitarbeitern:^[93] Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung des Isoxazols **61a** (885.0 mg, 4.000 mmol, 1.00 eq) und von Propanal (2.91 mL, 2.32 g, 40.0 mmol, 10.0 eq) in trockenem entgastem Acetonitril (50 mL) 6 h bei Raumtemperatur bestrahlt ($\lambda = 300$ nm, 16×8 W). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt (KP-Sil 100 g, Petrolether/Diethylether = 97 : 3 (1 V_C), 97 : 3 \rightarrow 76 : 24 (10 V_C), 76 : 24 (2 V_C), 50 mL min^{-1}). Es wurde das Azirin **63a** ($V_R = 10.0\text{--}12.0 V_C$, 440.0 mg, 1.989 mmol, 50 %, Lit.:^[93] 73 %) als gelbes Öl, das Oxazol **65a** ($V_R = 7.3\text{--}8.7 V_C$, **65a**, 117.0 mg, 0.5288 mmol,

Kapitel 5 Experimenteller Teil

13 %) als gelblicher Feststoff und unumgesetztes Edukt **61a** ($V_R = 3.5\text{--}5.0 V_C$, 298.0 mg, 1.347 mmol, 34 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Analytische Daten von **63a**:

- DC: $R_f = 0.13$ (Petrolether/Diethylether = 8 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1775, 1670, 1597, 1448, 1351, 1227, 1008, 849, 760, 719, 686, 652$;
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.12\text{--}8.05$ (m, 2H), 7.82–7.76 (m, 2H), 7.58–7.49 (m, 2H), 7.49–7.41 (m, 4H), 3.82 (s, 1H);
- $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 197.4, 157.0, 137.2, 133.9, 133.5, 130.6, 129.4, 128.9, 128.4, 122.3, 33.6$;
- ESI-MS: $m/z = 222.0$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 244.0 (8.3 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$).

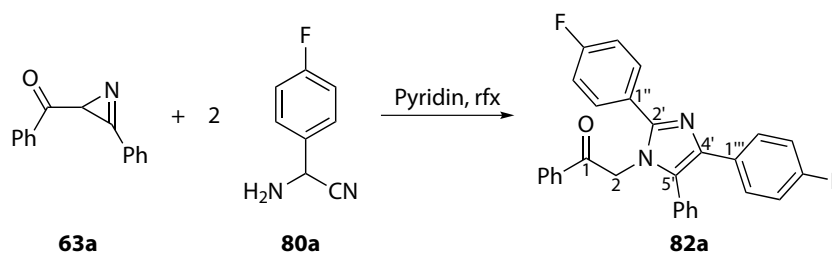
Analytische Daten von **65a**:

- DC: $R_f = 0.20$ (Petrolether/Diethylether = 8 : 1);
- Smp.: 71.5–72.7 °C, Lit.:^[373] 72–74 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1481, 1446, 1134, 1058, 1027, 963, 821, 775, 760, 705, 686$;
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.14\text{--}8.10$ (m, 2H), 7.75–7.71 (m, 2H), 7.52–7.42 (m, 6H), 7.37–7.32 (m, 1H);
- $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 161.3, 151.4, 130.5, 129.1, 129.0, 128.6, 128.2, 127.6, 126.4, 124.4, 123.6$;
- ESI-MS: $m/z = 222.0$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$).

Die analytischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[84,373]

5.3.1.2 Reaktion des Azirins mit einem α -Aminonitril

2-[2,4-Bis(4-fluorphenyl)-5-phenyl-1H-imidazol-1-yl]-1-phenylethanon (**82a**)²⁶

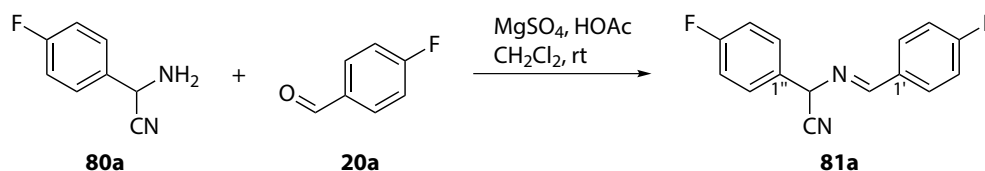


Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung des Azirins **63a** (74.6 mg, 337 μmol , 1.00 eq) und α -Aminonitrils **80a** (106.3 mg, 708.1 μmol , 2.10 eq) in trockenem Pyridin (1.5 mL) 2 d unter Rückfluss und Rühren erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol ($3 \times 20 \text{ mL}$) im Vakuum kodestilliert. Reinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Petrolether/Diethylether = 84 : 16 (1 V_C), 84 : 16 \rightarrow 20 : 80 (8 V_C), 50 mL min^{-1} , $V_R = 6.3\text{--}7.0 V_C$) ergab die Titelverbindung (107.9 mg, 239.5 μmol , 71 %) als gelben Feststoff.³⁰

- DC: $R_f = 0.49$ (Petrolether/Diethylether = 1 : 2);
- Smp.: 186.4–187.2 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1697, 1598, 1509, 1485, 1447, 1222, 1156, 991, 839, 783, 754, 736, 697, 663, 609$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.74\text{--}7.70$ (m, 2H, $\text{H}^{o\text{-Ph-1}}$), 7.64–7.50 (m, 5H, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{2'''/6'''}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-1}}$), 7.45–7.38 (m, 2H, $\text{H}^{m\text{-Ph-1}}$), 7.38–7.30 (m, 5H, $\text{H}^{o\text{-Ph-5'}}$, $\text{H}^{m\text{-Ph-5'}}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-5'}}$), 7.11–7.05 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 6.93–6.87 (m, 2H, $\text{H}^{3'''/5'''}$), 5.13 (s, 2H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC, INADEQUATE (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 193.5$ (C^1), 163.3 (d, $J = 249.4 \text{ Hz}$, $\text{C}^{4''}$), 161.7 (d, $J = 245.3 \text{ Hz}$, $\text{C}^{4'''}$), 147.6 (C^2), 136.9 (C^4), 134.3 ($\text{C}^{p\text{-Ph-1}}$), 134.1 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-1}}$), 131.0 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, $\text{C}^{2''/6''}$), 130.9 ($\text{C}^{o\text{-Ph-5'}}$), 130.6 (d, $J = 3.2 \text{ Hz}$, $\text{C}^{1''}$), 130.5 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-5'}}$), 130.0 (C^5), 129.23 ($\text{C}^{m\text{-Ph-5'}}$), 129.15 ($\text{C}^{p\text{-Ph-5'}}$), 129.0 ($\text{C}^{m\text{-Ph-1}}$), 128.4 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, $\text{C}^{2'''/6'''}$), 127.8 ($\text{C}^{o\text{-Ph-1}}$), 126.8 (d, $J = 3.2 \text{ Hz}$, $\text{C}^{1''}$), 115.9 (d, $J = 21.8 \text{ Hz}$, $\text{C}^{3''/5''}$), 115.0 (d, $J = 21.3 \text{ Hz}$, $\text{C}^{3'''/5'''}$), 51.4 (C^2);
- $^{15}\text{N-NMR}$, [$^1\text{H}, ^{15}\text{N}$]-HMBC (40.6 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 256.6$ ($\text{N}^{3'}$), 159.2 ($\text{N}^{1'}$);
- $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -112.5$ (tt, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 5.3 Hz) & -117.2 (tt, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 5.4 Hz) ($\text{F}^{4''}$, $\text{F}^{4'''}$);
- ESI-MS: $m/z = 451.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{F}_2\text{N}_2\text{O} + \text{H}]$: $m/z = 451.1622$, gef.: 451.1606.

5.3.1.3 α -(Alkylidenamino)nitril-Synthese

[(4-Fluorbenzyliden)amino](4-fluorphenyl)acetonitril (**81a**)



³⁰Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation von **82a** aus Hexan/Ethylacetat erhalten werden.

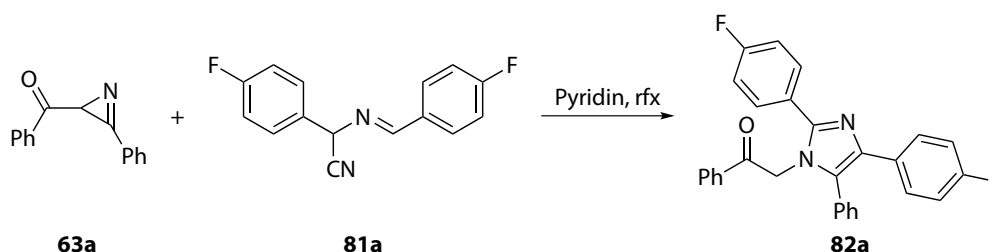
Kapitel 5 Experimenteller Teil

Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus α -Aminonitril **80a** (190.8 mg, 1.271 mmol, 1.00 eq), Aldehyd **20a** (150 μ L, 174 mg, 1.40 mmol, 1.10 eq), Magnesiumsulfat (0.46 g), Essigsäure (10.0 μ L) und Dichlormethan (5 mL) 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Magnesiumsulfat wurde durch Filtration entfernt und mit Dichlormethan (50 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (10 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (3 \times 20 mL) im Vakuum kodestilliert. Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Petrolether/Diethylether = 92 : 8 (1 V_C), 92 : 8 \rightarrow 40 : 60 (10 V_C), 30 mL min^{-1} , V_R = 5.8–7.0 V_C) lieferte die Titelverbindung (266.7 mg, 1.041 mmol, 74 %) als gelbes Öl.

- DC: R_f = 0.48 (Petrolether/Diethylether = 2 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1697, 1509, 1485, 1447, 1222, 1156, 839, 816, 783, 754, 697, 693, 609;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 8.58 (d, J = 1.6 Hz, 1H, CH=N), 7.86–7.80 (m, 2H, $\text{H}^{2/6'}$), 7.50–7.44 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.16–7.08 (m, 4H, $\text{H}^{3/5'}$, $\text{H}^{3''/5''}$) 5.76 (d, J = 1.6 Hz, 1H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 165.0 (d, J = 253.1 Hz, $\text{C}^{4'}$), 162.9 (d, J = 248.7 Hz, $\text{C}^{4''}$), 161.9 (CH=N), 131.08 (d, J = 8.9 Hz, $\text{C}^{2/6'}$), 131.07 ($\text{C}^{1'}$), 130.7 ($\text{C}^{1''}$), 129.3 (d, J = 8.6 Hz, $\text{C}^{2''/6''}$), 116.9 (C^1), 116.2 (d, J = 22.0 Hz) & 116.1 (d, J = 22.0 Hz) ($\text{C}^{3/5'}$, $\text{C}^{3''/5''}$), 61.0 (C^2);
- $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ/ppm = –108.0 (tt, J = 8.3 Hz, 5.6 Hz) & –113.3 (tt, J = 8.3 Hz, 5.1 Hz) ($\text{F}^{4'}$, $\text{F}^{4''}$);
- ESI-MS: m/z = 257.0 (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_2 + \text{H}]$: m/z = 257.0890, gef.: 257.0891.

5.3.1.4 Reaktion des Azirins mit α -(Alkylidenamino)nitrilen

2-[2,4-Bis(4-fluorphenyl)-5-phenyl-1H-imidazol-1-yl]-1-phenylethanon (**82a**)

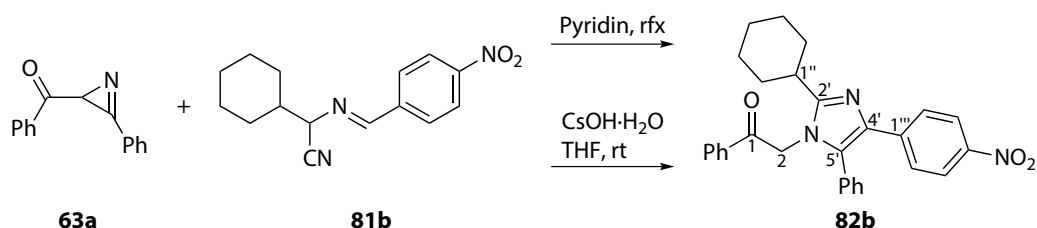


Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung des Azirins **63a** (69.0 mg, 312 μ mol, 1.00 eq) und α -(Alkylidenamino)nitrils **81a** (92.7 mg, 362 μ mol, 1.16 eq) in trockenem Pyridin (1.5 mL) 16 h

unter Rückfluss und Rühren erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (3×20 mL) im Vakuum kodestilliert. Reinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Petrolether/Diethylether = 84 : 16 (1 V_C), 84 : 16 \rightarrow 20 : 80 (8 V_C), 40 mL min^{-1} , $V_R = 7.0\text{--}8.0 V_C$) ergab die Titelverbindung (98.7 mg, $219 \mu\text{mol}$, 70 %) als gelben Schaum.

Die analytischen Daten sind identisch zu den bereits genannten (Seite 189).

2-[2-Cyclohexyl-4-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1H-imidazol-1-yl]-1-phenylethanon (**82b**)



*Methode 1:*²⁶ Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung des Azirins **63a** (74.4 mg, $336 \mu\text{mol}$, 1.00 eq) und α -(Alkylidenamino)nitrils **81b** (109.5 mg, $403.5 \mu\text{mol}$, 1.20 eq) in trockenem Pyridin (1.5 mL) 22 h unter Rückfluss und Rühren erhitzt. Zusätzliches α -(Alkylidenamino)nitril **81** (109.5 mg, $403.5 \mu\text{mol}$, 1.20 eq) wurde zugesetzt und die Mischung weitere 22 h erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (3×20 mL) im Vakuum kodestilliert. Reinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Petrolether/Diethylether = 85 : 15 (1 V_C), 85 : 15 \rightarrow 25 : 75 (8 V_C), 50 mL min^{-1} , $V_R = 6.5\text{--}7.5 V_C$) ergab die Titelverbindung (97.5 mg, $209 \mu\text{mol}$, 62 %) als gelben Schaum.

Methode 2: Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus Azirin **63a** (46.6 mg, $211 \mu\text{mol}$, 1.00 eq), α -(Alkylidenamino)nitril **81b** (62.9 mg, $232 \mu\text{mol}$, 1.10 eq) und Cäsiumhydroxid-Monohydrat (70.6 mg, 422 mmol , 2.0 eq) in trockenem Tetrahydrofuran (3 mL) 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (10 mL) und gesättigte wässrige Kochsalzlösung (10 mL) wurden zugesetzt und die Mischung mit Dichlormethan (3×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Petrolether/Diethylether = 85 : 15 (1 V_C), 85 : 15 \rightarrow 30 : 70 (8 V_C), 50 mL min^{-1} , $V_R = 7.5\text{--}9.0 V_C$) ergab die Titelverbindung (64.8 mg, $139 \mu\text{mol}$, 66 %) als gelben Schaum.

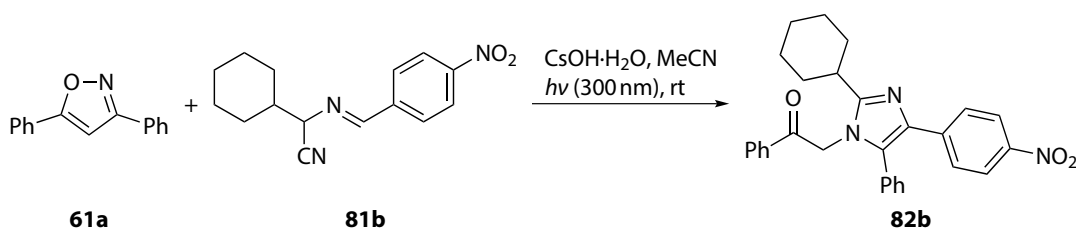
- DC: $R_f = 0.44$ (Petrolether/Diethylether = 2 : 3);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2930, 1700, 1596, 1507, 1448, 1329, 1225, 1095, 991, 853, 736, 689$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.07\text{--}8.02$ (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 7.89–7.84 (m, 2H, $\text{H}^{o\text{-Ph-1}}$), 7.69–7.63 (m, 3H, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-1}}$), 7.54–7.48 (m, 2H, $\text{H}^{m\text{-Ph-1}}$), 7.44–7.38 (m, 3H, $\text{H}^{m\text{-Ph-5'}}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-5'}}$), 7.30–7.26 (m, 2H, $\text{H}^{o\text{-Ph-5'}}$), 5.16 (s, 2H, H^2), 2.52–2.40 (m, 1H, $\text{H}^{1''}$), 2.01–1.80 (m, 6H, $\text{H}_{\text{ab}}^{2''/6''}$, $\text{H}_{\text{a}}^{3''/5''}$), 1.78–1.67 (m, 1H, $\text{H}_{\text{a}}^{4''}$), 1.47–1.22 (m, 3H, $\text{H}_{\text{b}}^{3''/5''}$, $\text{H}_{\text{b}}^{4''}$);

Kapitel 5 Experimenteller Teil

- ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 192.3$ (C^1), 153.8 ($\text{C}^{2'}$), 145.8 ($\text{C}^{1''}$), 141.2 ($\text{C}^{4''}$), 134.5 ($\text{C}^{p\text{-Ph-1}}$), 134.2 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-1}}$, $\text{C}^{4'}$), 131.0 ($\text{C}^{5'}$), 130.8 ($\text{C}^{o\text{-Ph-5'}}$), 130.1 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-5'}}$), 129.7 ($\text{C}^{p\text{-Ph-5'}}$), 129.6 ($\text{C}^{m\text{-Ph-5'}}$), 129.2 ($\text{C}^{m\text{-Ph-1}}$), 128.0 ($\text{C}^{o\text{-Ph-1}}$), 127.0 ($\text{C}^{2''/6''}$), 123.7 ($\text{C}^{3''/5''}$), 49.8 (C^2), 36.8 ($\text{C}^{1''}$), 32.0 ($\text{C}^{2''/6''}$), 26.4 ($\text{C}^{3''/5''}$), 25.7 ($\text{C}^{4''}$);
- ESI-MS: $m/z = 466.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3 + \text{H}]$: $m/z = 466.2131$, gef.: 466.2149.

5.3.1.5 In-situ-Aziringenerierung

2-[2-Cyclohexyl-4-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1H-imidazol-1-yl]-1-phenylethanon (**82b**)

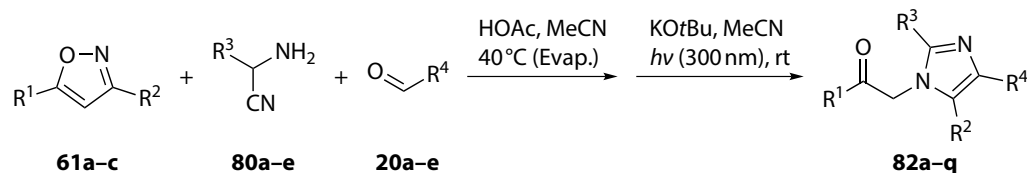


Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus Isoxazol **61a** (32.3 mg, 146 μmol , 1.00 eq), α -(Alkylidenamino)nitril **81b** (43.7 mg, 161 μmol , 1.10 eq) und Cäsiumhydroxid-Monohydrat (24.4 mg, 146 μmol , 1.00 eq) in trockenem entgastem Acetonitril (15 mL) 4 h bei Raumtemperatur bestrahlt ($\lambda = 300$ nm, 16×8 W). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (10 mL) und gesättigte wässrige Kochsalzlösung (10 mL) wurden zugesetzt und die Mischung mit Dichlormethan (3×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Petrolether/Diethylether = 85 : 15 (1 V_C), 85 : 15 \rightarrow 30 : 70 (8 V_C), 50 mL min^{-1} , $V_R = 7.0\text{--}8.8$ V_C) ergab die Titelverbindung (44.1 mg, 94.7 μmol , 65 %) als gelben Schaum.

Die analytischen Daten sind identisch zu den bereits genannten (Seite 191).

5.3.2 Eintopfverfahren

Allgemeine Vorschrift



Eine Lösung des korrespondierenden Isoxazols **61** (1.0 eq, Tabelle 5.5), α -Aminonitrils **80** (2.0 eq, Tabelle 5.6) und Aldehyds **20** (1.5 eq, Tabelle 5.7) in trockenem Acetonitril (40 mL pro mmol

Aldehyd) wurde mit Essigsäure (5 mol-%)³¹ versetzt und das Lösungsmittel zwei Mal (bei 40 °C) im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde unter Argonatmosphäre in trockenem entgastem Acetonitril (15 mL) gelöst. Kalium-*tert*-butoxid (5.0 eq) wurde zugegeben und die Mischung 6 h bei Raumtemperatur bestrahlt ($\lambda = 300$ nm, 16×8 W). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (10 mL) und gesättigte wässrige Kochsalzlösung (10 mL) zugesetzt und die Mischung mit Dichlormethan (3×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde wie angegeben gereinigt.

Tabelle 5.5: Isoxazole.

Isoxazol	R ¹	R ²
61a	Ph	Ph
61b	Ph	Me
61c	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F	<i>p</i> -C ₆ H ₄ - <i>i</i> Pr

Tabelle 5.6: α -Aminonitrile.

α -Aminonitril	R ³
80a	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F
80b^a	Me
80c	Cy
80d	Ph
80e	Bn

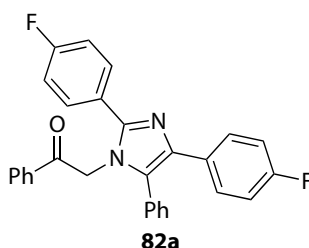
^aHydrochlorid.

Tabelle 5.7: Aldehyde.

Aldehyd	R ⁴
20a	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F
20b	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -NO ₂
20c	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CN
20d	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CF ₃
20e	Pyridin-4-yl

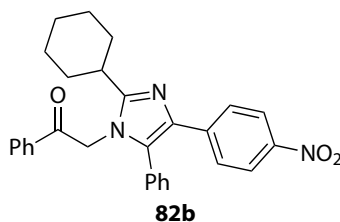
³¹Im Fall des α -Aminonitrilhydrochlorids **80b** wurde *N,N*-Diisopropylethylamin (2.0 eq) statt Essigsäure genutzt.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

2-[2,4-Bis(4-fluorphenyl)-5-phenyl-1*H*-imidazol-1-yl]-1-phenylethanon (**82a**)

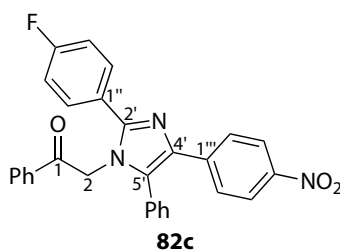
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61a** (57.5 mg, 260 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80a** (78.0 mg, 519 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20a** (41.8 μL , 48.4 mg, 390 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (145.9 mg, 1.300 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Petrolether/Diethylether = 84 : 16 (1 V_C), 84 : 16 \rightarrow 20 : 80 (8 V_C), 20 : 80 (2 V_C), 60 mL min^{-1} , $V_R = 7.3\text{--}8.3 V_C$) ergab die Titelverbindung (46.6 mg, 103 μmol , 40 %) als gelben Schaum.

Die analytischen Daten sind identisch zu den bereits genannten (Seite 189).

2-[2-Cyclohexyl-4-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-imidazol-1-yl]-1-phenylethanon (**82b**)

Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61a** (90.0 mg, 407 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80c** (112.4 mg, 813.6 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20b** (92.2 mg, 610 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (228.3 mg, 2.035 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Petrolether/Diethylether = 85 : 15 (1 V_C), 85 : 15 \rightarrow 30 : 70 (8 V_C), 30 : 70 (2 V_C), 60 mL min^{-1} , $V_R = 7.8\text{--}9.0 V_C$) ergab die Titelverbindung (155.2 mg, 333.4 μmol , 82 %) als gelben Schaum.

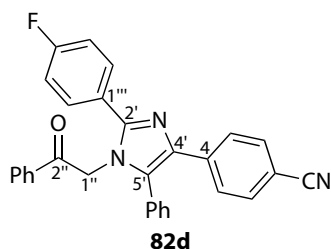
Die analytischen Daten sind identisch zu den bereits genannten (Seite 191).

2-[2-(4-Fluorphenyl)-4-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-imidazol-1-yl]-1-phenylethanon (**82c**)

Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61a** (82.5 mg, 373 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80a** (111.9 mg, 745.3 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20b** (84.5 mg, 559 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (209.3 mg, 1.865 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Petrolether/Diethylether = 85 : 15 (1 V_C), 85 : 15 \rightarrow 30 : 70 (8 V_C), 30 : 70 (4 V_C), 60 mL min^{-1} , $V_R = 8.7\text{--}10.0 V_C$) ergab die Titelverbindung (148.4 mg, 311.0 μmol , 83 %) als gelbes Öl.

- DC: $R_f = 0.37$ (Petrolether/Diethylether = 1 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1699, 1597, 1511, 1485, 1332, 1227, 1108, 854, 754, 689$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.07\text{--}8.02$ (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 7.75–7.67 (m, 4H, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{o\text{-Ph-1}}$), 7.63–7.56 (m, 3H, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-1}}$), 7.46–7.38 (m, 5H, $\text{H}^{m\text{-Ph-1}}$, $\text{H}^{m\text{-Ph-5'}}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-5'}}$), 7.38–7.33 (m, 2H, $\text{H}^{o\text{-Ph-5'}}$), 7.14–7.07 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 5.13 (s, 2H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 193.1$ (C^1), 163.6 (d, $J = 250.0$ Hz, $\text{C}^{4''}$), 148.4 ($\text{C}^{2'}$), 146.1 ($\text{C}^{4''}$), 141.2 ($\text{C}^{1''}$), 135.8 ($\text{C}^{4'}$), 134.5 ($\text{C}^{p\text{-Ph-1}}$), 134.1 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-1}}$), 132.8 ($\text{C}^{5'}$), 131.1 (d, $J = 8.6$ Hz, $\text{C}^{2''/6''}$), 130.8 ($\text{C}^{o\text{-Ph-5'}}$), 130.0 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-5'}}$), 129.9 ($\text{C}^{p\text{-Ph-5'}}$), 129.7 & 129.1 ($\text{C}^{m\text{-Ph-1}}$, $\text{C}^{m\text{-Ph-5'}}$), 127.9 ($\text{C}^{o\text{-Ph-1}}$), 126.9 ($\text{C}^{2''/6''}$), 126.5 ($\text{C}^{1''}$), 123.7 ($\text{C}^{3''/5''}$), 116.1 (d, $J = 21.8$ Hz, $\text{C}^{3''/5''}$), 51.4 (C^2);
- $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -111.9$ (tt, $J = 10.8$ Hz, 5.5 Hz, $\text{F}^{4''}$);
- ESI-MS: $m/z = 478.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_3 + \text{H}]$: $m/z = 478.1567$, gef.: 478.1563.

4-[2-(4-Fluorphenyl)-1-(2-oxo-2-phenylethyl)-5-phenyl-1H-imidazol-4-yl]benzonnitril (**82d**)

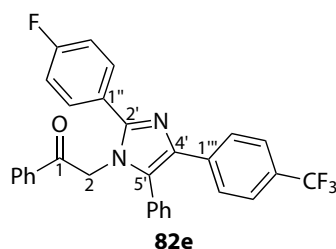


Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61a** (72.6 mg, 328 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80a** (98.4 mg, 655 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20c** (64.5 mg, 492 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (184.0 mg, 1.640 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Petrolether/Diethylether = 85 : 15 (1 V_C), 85 : 15 \rightarrow 30 : 70 (8 V_C), 30 : 70 (4 V_C), 60 mL min^{-1} , $V_R = 9.8\text{--}10.5 V_C$) ergab die Titelverbindung (105.8 mg, 231.2 μmol , 70 %) als hellgelben Schaum.

- DC: $R_f = 0.34$ (Petrolether/Diethylether = 1 : 1);

Kapitel 5 Experimenteller Teil

- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2224, 1698, 1608, 1507, 1485, 1448, 1227, 845, 755, 733, 702$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.74\text{--}7.70$ (m, 2H, $\text{H}^{\text{o-Ph-2''}}$), 7.68–7.62 (m, 2H, $\text{H}^{3/5}$), 7.62–7.56 (m, 3H, $\text{H}^{2'''/6'''}$, $\text{H}^{\text{p-Ph-2''}}$), 7.49–7.45 (m, 2H, $\text{H}^{2/6}$), 7.45–7.38 (m, 5H, $\text{H}^{\text{m-Ph-5'}}$, $\text{H}^{\text{p-Ph-5'}}$, $\text{H}^{\text{m-Ph-2''}}$), 7.36–7.31 (m, 2H, $\text{H}^{\text{o-Ph-5'}}$), 7.13–7.06 (m, 2H, $\text{H}^{3'''/5'''}$), 5.12 (s, 2H, $\text{H}^{1''}$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 193.2$ ($\text{C}^{2''}$), 163.6 (d, $J = 250.0$ Hz, $\text{C}^{4'''}$), 148.3 ($\text{C}^{2'}$), 139.1 (C^4), 136.1 ($\text{C}^{4'}$), 134.5 ($\text{C}^{\text{p-Ph-2''}}$), 134.1 ($\text{C}^{\text{ipso-Ph-2''}}$), 132.2 ($\text{C}^{5'}$), 132.1 ($\text{C}^{2/6}$), 131.1 (d, $J = 8.5$ Hz, $\text{C}^{2'''/6'''}$), 130.8 ($\text{C}^{\text{o-Ph-5'}}$), 130.1 ($\text{C}^{\text{ipso-Ph-5'}}$), 129.8 ($\text{C}^{\text{p-Ph-5'}}$), 129.6 & 129.1 ($\text{C}^{\text{m-Ph-5'}}$, $\text{C}^{\text{m-Ph-2''}}$), 127.9 ($\text{C}^{\text{o-Ph-2''}}$), 126.9 ($\text{C}^{3/5}$), 126.6 (d, $J = 3.2$ Hz, $\text{C}^{1''}$), 119.5 ($\text{C}=\text{N}$), 116.1 (d, $J = 21.8$ Hz, $\text{C}^{3'''/5'''}$), 109.5 (C^1), 51.4 ($\text{C}^{1''}$);
- $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -112.1$ (tt, $J = 8.4$ Hz, 5.5 Hz, $\text{F}^{4''}$);
- ESI-MS: $m/z = 458.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O} + \text{H}]$: $m/z = 458.1669$, gef.: 458.1683.

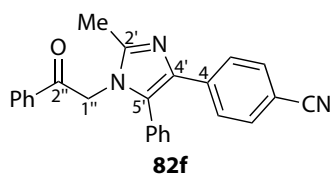
2-[2-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-4-[4-(trifluormethyl)phenyl]-1H-imidazol-1-yl]-1-phenylethanon (**82e**)

Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61a** (85.4 mg, 386 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80a** (115.9 mg, 771.8 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20d** (79.1 μL , 101 mg, 579 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (216.6 mg, 1.930 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Petrolether/Diethylether = 90 : 10 (3 V_C), 90 : 10 \rightarrow 35 : 65 (9 V_C), 35 : 65 (2 V_C), 60 mL min^{-1} , $V_R = 10.5\text{--}11.5$ V_C) und präparative HPLC (C_{18} -PPF, Acetonitril/Wasser = 75 : 25, 37.5 mL min^{-1} , $t_R = 7.0\text{--}8.9$ min) ergab die Titelverbindung (74.0 mg, 148 μmol , 38 %) als gelben Schaum.

- DC: $R_f = 0.51$ (Petrolether/Diethylether = 1 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1699, 1619, 1324, 1227, 1160, 1120, 1067, 846, 754, 734$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.75\text{--}7.70$ (m, 2H, $\text{H}^{\text{o-Ph-1}}$), 7.70–7.64 (m, 2H, $\text{H}^{2'''/6'''}$), 7.64–7.56 (m, 3H, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{\text{p-Ph-1}}$), 7.47–7.32 (m, 9H, $\text{H}^{3'''/5'''}$, $\text{H}^{\text{m-Ph-1}}$, $\text{H}^{\text{o-Ph-5'}}$, $\text{H}^{\text{m-Ph-5'}}$, $\text{H}^{\text{p-Ph-5'}}$), 7.13–7.06 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 5.12 (s, 2H, H^2);

- ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 193.3$ (C^1), 163.5 (d, $J = 249.9$ Hz, $\text{C}^{4''}$), 148.0 ($\text{C}^{2'}$), 138.1 ($\text{C}^{1''}$), 136.6 ($\text{C}^{4'}$), 134.4 ($\text{C}^{p\text{-Ph-1}}$), 134.2 ($\text{C}^{\text{ipso-Ph-1}}$), 131.5 (C^5), 131.1 (d, $J = 8.4$ Hz, $\text{C}^{2''/6''}$), 131.0 ($\text{C}^{o\text{-Ph-5'}}$), 130.4 ($\text{C}^{\text{ipso-Ph-5'}}$), 129.5 ($\text{C}^{p\text{-Ph-5'}}$), 129.5 ($\text{C}^{m\text{-Ph-5'}}$), 129.1 ($\text{C}^{m\text{-Ph-1}}$), 128.1 (q, $J = 29.8$ Hz, $\text{C}^{4''}$), 127.9 ($\text{C}^{o\text{-Ph-1}}$), 126.8 ($\text{C}^{1''}$), 126.8 ($\text{C}^{2''/6''}$), 125.2 ($\text{C}^{3''/5''}$), 124.6 (q, $J = 274.2$ Hz, CF_3), 116.0 (d, $J = 21.7$ Hz, $\text{C}^{3''/5''}$), 51.4 (C^2);
- ^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -63.5$ (s, CF_3), -112.4 (tt, $J = 8.5$ Hz, 5.4 Hz, $\text{F}^{4''}$);
- ESI-MS: $m/z = 501.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{O} + \text{H}]$: $m/z = 501.1590$, gef.: 501.1611.

4-[2-Methyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)-5-phenyl-1H-imidazol-4-yl]benzotrifluorid (82f)

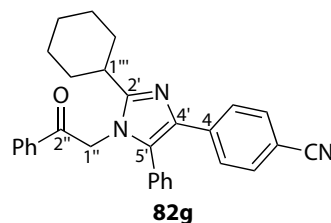


Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61a** (91.8 mg, 415 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitrilhydrochlorid **80b** (88.4 mg, 830 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20c** (81.6 mg, 622 μmol , 1.50 eq), *N,N*-Diisopropylethylamin (141 μL , 107 mg, 830 μmol , 2.00 eq) und Kalium-*tert*-butoxid (232.7 mg, 2.074 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 30 : 70 (10 V_C), 30 : 70 \rightarrow 0 : 100 (3 V_C), 0 : 100 (3 V_C), 50 mL min^{-1} , $V_R = 13.0\text{--}15.0$ V_C) ergab die Titelverbindung (50.2 mg, 133 μmol , 32 %) als gelbes Öl.

- DC: $R_f = 0.03$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2223, 1699, 1606, 1448, 1415, 1226, 845, 756, 729, 703, 688$;
- ^1H -NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.87\text{--}7.83$ (m, 2H, $\text{H}^{o\text{-Ph-2''}}$), 7.66–7.61 (m, 1H, $\text{H}^{p\text{-Ph-2''}}$), 7.59–7.54 (m, 2H, $\text{H}^{3/5}$), 7.52–7.37 (m, 7H, $\text{H}^{m\text{-Ph-2''}}$, $\text{H}^{m\text{-Ph-5'}}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-5'}}$, $\text{H}^{2/6}$), 7.27–7.23 (m, 2H, $\text{H}^{o\text{-Ph-5'}}$), 5.08 (s, 2H, $\text{H}^{1''}$), 2.40 (s, 3H, CH_3);
- ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 192.0$ ($\text{C}^{2''}$), 146.1 ($\text{C}^{2'}$), 139.4 (C^4), 134.8 ($\text{C}^{4'}$), 134.6 ($\text{C}^{p\text{-Ph-2''}}$), 134.2 ($\text{C}^{\text{ipso-Ph-2''}}$), 132.1 ($\text{C}^{2/6}$), 131.1 (C^5), 130.8 ($\text{C}^{o\text{-Ph-5'}}$), 130.5 ($\text{C}^{\text{ipso-Ph-5'}}$), 129.59 ($\text{C}^{m\text{-Ph-5'}}$), 129.55 ($\text{C}^{p\text{-Ph-5'}}$), 129.2 ($\text{C}^{m\text{-Ph-2''}}$), 128.1 ($\text{C}^{o\text{-Ph-2''}}$), 126.7 ($\text{C}^{3/5}$), 119.6 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 109.2 (C^1), 50.2 ($\text{C}^{1''}$), 13.6 (CH_3);
- ESI-MS: $m/z = 378.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3 + \text{H}]$: $m/z = 378.1606$, gef.: 378.1592.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

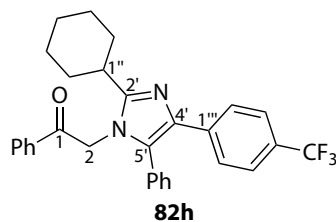
4-[2-Cyclohexyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)-5-phenyl-1H-imidazol-4-yl]benzonitril (82g)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61a** (102.4 mg, 462.8 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80c** (128.0 mg, 926.1 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20c** (91.1 mg, 695 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (260.4 mg, 2.321 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Petrolether/Diethylether = 85 : 15 (1 V_C), 85 : 15 \rightarrow 30 : 70 (8 V_C), 30 : 70 (2 V_C), 60 mL min^{-1} , $V_R = 8.5\text{--}10.0 V_C$) ergab die Titelverbindung (182.3 mg, 409.4 μmol , 88 %) als hellgelben Schaum.

- DC: $R_f = 0.40$ (Petrolether/Diethylether = 1 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2931, 2223, 1700, 1606, 1448, 1225, 912, 846, 755, 731, 703, 689$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.86\text{--}7.81$ (m, 2H, $\text{H}^{\text{o-Ph-2''}}$), 7.68–7.60 (m, 1H, $\text{H}^{\text{p-Ph-2''}}$), 7.60–7.56 (m, 2H, $\text{H}^{3/5}$), 7.51–7.45 (m, 2H, $\text{H}^{\text{m-Ph-2''}}$), 7.45–7.40 (m, 2H, $\text{H}^{2/6}$), 7.40–7.34 (m, 3H, $\text{H}^{\text{m-Ph-5'}}$, $\text{H}^{\text{p-Ph-5'}}$), 7.27–7.22 (m, 2H, $\text{H}^{\text{o-Ph-5'}}$), 5.12 (s, 2H, $\text{H}^{1''}$), 2.46–2.35 (m, 1H, $\text{H}^{1'''}$), 2.00–1.76 (m, 6H, $\text{H}_{\text{ab}}^{2'''/6'''}$, $\text{H}_{\text{a}}^{3'''/5'''}$), 1.76–1.66 (m, 1H, $\text{H}_{\text{a}}^{4'''}$), 1.42–1.19 (m, 3H, $\text{H}_{\text{b}}^{3'''/5'''}$, $\text{H}_{\text{b}}^{4'''}$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 192.6$ ($\text{C}^{2''}$), 153.6 ($\text{C}^{2'}$), 139.8 (C^4), 135.0 ($\text{C}^{4'}$), 134.4 ($\text{C}^{\text{p-Ph-2''}}$), 134.3 ($\text{C}^{\text{ipso-Ph-2''}}$), 132.0 ($\text{C}^{2/6}$), 130.8 ($\text{C}^{\text{o-Ph-5'}}$), 130.6 ($\text{C}^{\text{ipso-Ph-5'}}$), 130.3 ($\text{C}^{5'}$), 129.44 ($\text{C}^{\text{m-Ph-5'}}$), 129.35 ($\text{C}^{\text{p-Ph-5'}}$), 129.2 ($\text{C}^{\text{m-Ph-2''}}$), 128.0 ($\text{C}^{\text{o-Ph-2''}}$), 126.9 ($\text{C}^{3/5}$), 119.7 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 108.9 (C^1), 49.7 ($\text{C}^{1''}$), 36.8 ($\text{C}^{1'''}$), 32.1 ($\text{C}^{2'''/6'''}$), 26.4 ($\text{C}^{3'''/5'''}$), 25.8 ($\text{C}^{4'''}$);
- ESI-MS: $m/z = 446.3$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O} + \text{H}]$: $m/z = 446.2232$, gef.: 446.2213.

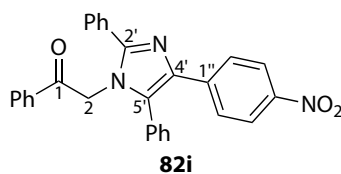
2-{2-Cyclohexyl-5-phenyl-4-[4-(trifluormethyl)phenyl]-1H-imidazol-1-yl}-1-phenylethanon (82h)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61a** (94.0 mg, 425 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80c** (117.4 mg, 849.4 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20d** (87.0 μL , 111 mg, 637 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (238.4 mg, 2.125 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Petrolether/Diethylether = 85 : 15 (1 V_C), 85 : 15 \rightarrow 30 : 70 (8 V_C), 60 mL min^{-1} , $V_R = 5.5\text{--}7.8 V_C$) und präparative HPLC (C_{18} -PPF, Acetonitril/Wasser = 68 : 32, 37.5 mL min^{-1} , $t_R = 13.7\text{--}17.2$ min) ergab die Titelverbindung (113.8 mg, 233.1 μmol , 55 %) als gelbes Öl.

- DC: $R_f = 0.60$ (Petrolether/Diethylether = 1 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2933, 1701, 1618, 1449, 1324, 1225, 1162, 1119, 1106, 1066, 849, 754, 733, 704, 688$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.87\text{--}7.82$ (m, 2H, $\text{H}^{o\text{-Ph-1}}$), 7.65–7.57 (m, 3H, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-1}}$), 7.51–7.44 (m, 2H, $\text{H}^{m\text{-Ph-1}}$), 7.44–7.39 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 7.39–7.33 (m, 3H, $\text{H}^{m\text{-Ph-5'}}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-5'}}$), 7.29–7.23 (m, 2H, $\text{H}^{o\text{-Ph-5'}}$), 5.13 (s, 2H, H^2), 2.45–2.36 (m, 1H, H^1), 2.01–1.79 (m, 6H, $\text{H}_{ab}^{2''/6''}$, $\text{H}_a^{3''/5''}$), 1.74–1.67 (m, 1H, H_a^4), 1.42–1.20 (m, 3H, $\text{H}_b^{3''/5''}$, H_b^4);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 192.8$ (C^1), 153.3 (C^2), 138.7 ($\text{C}^{1''}$), 135.5 (C^4), 134.42 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-1}}$), 134.35 ($\text{C}^{p\text{-Ph-1}}$), 131.0 ($\text{C}^{o\text{-Ph-5'}}$), 130.9 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-5'}}$), 129.4 (C^5), 129.3 ($\text{C}^{m\text{-Ph-5'}}$), 129.2 ($\text{C}^{m\text{-Ph-1}}$), 129.1 ($\text{C}^{p\text{-Ph-5'}}$), 128.0 ($\text{C}^{o\text{-Ph-1}}$), 127.6 (q, $J = 32.1$ Hz, $\text{C}^{4''}$), 126.8 ($\text{C}^{2''/6''}$), 125.0 (q, $J = 3.8$ Hz, $\text{C}^{3''/5''}$), 124.6 (q, $J = 271.7$ Hz, CF_3), 49.7 (C^2), 36.8 (C^1), 32.1 ($\text{C}^{2''/6''}$), 26.5 ($\text{C}^{3''/5''}$), 25.8 (C^4);
- $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -63.4$ (s, CF_3);
- ESI-MS: $m/z = 489.3$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{N}_2\text{O} + \text{H}]$: $m/z = 489.2154$, gef.: 489.2147.

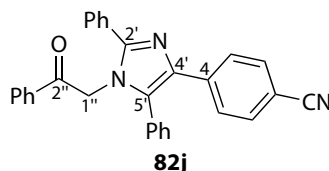
2-[4-(4-Nitrophenyl)-2,5-diphenyl-1H-imidazol-1-yl]-1-phenylethanon (**82i**)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61a** (99.8 mg, 451 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80d** (119.1 mg, 901.1 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20b** (102.3 mg, 676.9 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (253.6 mg, 2.260 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Petrolether/Diethylether = 85 : 15 (1 V_C), 85 : 15 \rightarrow 30 : 70 (8 V_C), 30 : 70 (5 V_C), 60 mL min^{-1} , $V_R = 9.0\text{--}11.0 V_C$) ergab die Titelverbindung (175.5 mg, 382.2 μmol , 85 %) als gelbes Öl.

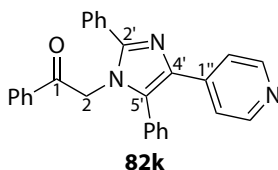
Kapitel 5 Experimenteller Teil

- DC: $R_f = 0.30$ (Petrolether/Diethylether = 1 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1698, 1596, 1510, 1448, 1330, 1225, 1107, 854, 755, 728, 700$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.07\text{--}8.01$ (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 7.75–7.68 (m, 4H, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{o\text{-Ph-1}}$), 7.64–7.54 (m, 3H, $\text{H}^{p\text{-Ph-1}}$, $\text{H}^{o\text{-Ph-2}'}$), 7.44–7.34 (m, 10H, $\text{H}^{m\text{-Ph-1}}$, $\text{H}^{m\text{-Ph-2}'}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-2}'}$, $\text{H}^{o\text{-Ph-5}'}$, $\text{H}^{m\text{-Ph-5}'}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-5}'}$), 5.17 (s, 2H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 193.2$ (C^1), 149.3 ($\text{C}^{2'}$), 145.9 ($\text{C}^{4''}$), 141.3 ($\text{C}^{1''}$), 135.8 ($\text{C}^{4'}$), 134.4 ($\text{C}^{p\text{-Ph-1}}$), 134.1 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-1}}$), 132.9 ($\text{C}^{5'}$), 130.8 ($\text{C}^{o\text{-Ph-5}'}$), 130.3 & 130.1 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-2}'}$, $\text{C}^{ipso\text{-Ph-5}'}$), 129.8 & 129.7 ($\text{C}^{p\text{-Ph-2}'}$, $\text{C}^{p\text{-Ph-5}'}$), 129.6 & 129.06 & 129.05 & 129.0 ($\text{C}^{m\text{-Ph-1}}$, $\text{C}^{o\text{-Ph-2}'}$, $\text{C}^{m\text{-Ph-2}'}$, $\text{C}^{m\text{-Ph-5}'}$), 127.9 ($\text{C}^{o\text{-Ph-1}}$), 126.8 ($\text{C}^{2''/6''}$), 123.7 ($\text{C}^{3''/5''}$), 51.5 (C^2);
- ESI-MS: $m/z = 460.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3 + \text{H}]$: $m/z = 460.1661$, gef.: 460.1668.

4-[1-(2-Oxo-2-phenylethyl)-2,5-diphenyl-1H-imidazol-4-yl]benzotrinitril (**82j**)

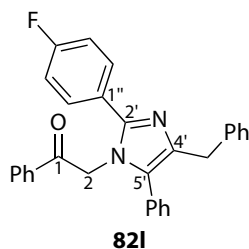
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61a** (90.0 mg, 407 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80d** (107.5 mg, 813.6 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20c** (80.0 mg, 610 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (228.3 mg, 2.034 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Petrolether/Diethylether = 85 : 15 (1 V_C), 85 : 15 \rightarrow 30 : 70 (8 V_C), 30 : 70 (5 V_C), 60 mL min^{-1} , $V_R = 10.2\text{--}11.6 V_C$) ergab die Titelverbindung (120.8 mg, 274.9 μmol , 66 %) als gelbes Öl.

- DC: $R_f = 0.27$ (Petrolether/Diethylether = 1 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2224, 1698, 1606, 1449, 1226, 846, 770, 755, 731, 701, 689$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.75\text{--}7.69$ (m, 2H, $\text{H}^{o\text{-Ph-2}''}$), 7.69–7.65 (m, 2H, $\text{H}^{3/5}$), 7.63–7.54 (m, 3H, $\text{H}^{o\text{-Ph-2}'}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-2}''}$), 7.50–7.44 (m, 2H, $\text{H}^{2/6}$), 7.44–7.32 (m, 10H, $\text{H}^{m\text{-Ph-2}'}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-2}'}$, $\text{H}^{o\text{-Ph-5}'}$, $\text{H}^{m\text{-Ph-5}'}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-5}'}$, $\text{H}^{m\text{-Ph-2}''}$), 5.15 (s, 2H, H^1);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 193.2$ ($\text{C}^{2''}$), 149.2 ($\text{C}^{2'}$), 139.3 ($\text{C}^{4'}$), 136.0 ($\text{C}^{4''}$), 134.3 ($\text{C}^{p\text{-Ph-2}''}$), 134.2 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-2}''}$), 132.2 ($\text{C}^{5'}$), 132.1 ($\text{C}^{2/6}$), 130.9 ($\text{C}^{o\text{-Ph-5}'}$), 130.4 & 130.2 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-2}'}$, $\text{C}^{ipso\text{-Ph-5}'}$), 129.7 ($\text{C}^{p\text{-Ph-5}'}$), 129.6 ($\text{C}^{p\text{-Ph-2}'}$), 129.5 & 129.1 & 129.0 ($\text{C}^{m\text{-Ph-2}'}$, $\text{C}^{m\text{-Ph-5}'}$, $\text{C}^{m\text{-Ph-2}''}$), 127.9 ($\text{C}^{o\text{-Ph-2}''}$), 126.9 ($\text{C}^{3/5}$), 119.6 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 109.3 (C^1), 51.5 ($\text{C}^{1''}$);
- ESI-MS: $m/z = 440.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O} + \text{H}]$: $m/z = 440.1763$, gef.: 440.1748.

2-[2,5-Diphenyl-4-(pyridin-4-yl)-1H-imidazol-1-yl]-1-phenylethanon (**82k**)

Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61a** (100.9 mg, 456.0 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80d** (120.5 mg, 911.8 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20e** (64.4 μL , 73.2 mg, 684 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (255.9 mg, 2.280 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Petrolether/Diethylether = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 0 : 100 (15 V_C), 0 : 100 (8 V_C), 60 mL min^{-1} , $V_R = 19.0\text{--}22.5 V_C$) ergab die Titelverbindung (106.9 mg, 257.5 μmol , 56 %) als gelben Schaum.

- DC: $R_f = 0.02$ (Petrolether/Diethylether = 1 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1698, 1599, 1448, 1225, 991, 832, 792, 752, 727, 700, 688, 679$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.41\text{--}8.36$ (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 7.73–7.68 (m, 2H, $\text{H}^{o\text{-Ph-1}}$), 7.62–7.52 (m, 3H, $\text{H}^{p\text{-Ph-1}}$, $\text{H}^{o\text{-Ph-2}'}$), 7.46–7.42 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.42–7.32 (m, 10H, $\text{H}^{m\text{-Ph-1}}$, $\text{H}^{m\text{-Ph-2}'}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-2}'}$, $\text{H}^{o\text{-Ph-5}'}$, $\text{H}^{m\text{-Ph-5}'}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-5}'}$), 5.14 (s, 2H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 193.2$ (C^1), 149.7 ($\text{C}^{3''/5''}$), 149.1 (C^2), 142.0 ($\text{C}^{1''}$), 135.1 (C^4), 134.3 ($\text{C}^{p\text{-Ph-1}}$), 134.2 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-1}}$), 132.7 (C^5), 130.8 ($\text{C}^{o\text{-Ph-5}'}$), 130.3 & 130.1 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-2}'}$, $\text{C}^{ipso\text{-Ph-5}'}$), 129.7 ($\text{C}^{p\text{-Ph-2}'}$), 129.54 ($\text{C}^{p\text{-Ph-2}'}$), 129.45 & 129.0 & 128.9 ($\text{C}^{m\text{-Ph-1}}$, $\text{C}^{m\text{-Ph-2}'}$, $\text{C}^{m\text{-Ph-5}'}$), 129.0 ($\text{C}^{o\text{-Ph-2}'}$), 127.8 ($\text{C}^{o\text{-Ph-1}}$), 120.8 ($\text{C}^{2''/6''}$), 51.4 (C^2);
- ESI-MS: $m/z = 208.6$ (32.2 %, $[\text{M} + 2\text{H}]^{2+}$), 416.2 (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O} + \text{H}]$: $m/z = 416.1763$, gef.: 416.1771.

2-[4-Benzyl-2-(4-fluorphenyl)-5-phenyl-1H-imidazol-1-yl]-1-phenylethanon (**82l**)

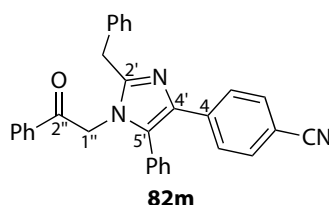
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61a** (83.2 mg, 376 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80e** (109.9 mg, 751.8 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20a** (60.5 μL , 70.0 mg, 564 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (211.0 mg, 1.880 mmol,

Kapitel 5 Experimenteller Teil

5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Petrolether/Diethylether = 85 : 15 (1 V_C), 85 : 15 → 30 : 70 (8 V_C), 30 : 70 (4 V_C), 60 mL min⁻¹, V_R = 10.0–11.0 V_C) und präparative HPLC (C_{18} -PFP, Acetonitril/Wasser = 58 : 42, 37.5 mL min⁻¹, t_R = 10.5–13.5 min) ergab die Titelverbindung (93.8 mg, 210 μ mol, 56 %) als gelbes Öl.³²

- DC: R_f = 0.29 (Petrolether/Diethylether = 1 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1698, 1531, 1493, 1470, 1449, 1432, 1226, 1158, 842, 771, 756, 728, 699;
- ¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.74–7.70 (m, 2H, H^{o-Ph-1}), 7.60–7.51 (m, 3H, H^{2''/6''}, H^{p-Ph-1}), 7.44–7.38 (m, 2H, H^{m-Ph-1}), 7.35–7.22 (m, 8H, H^{o-Bn-4'}, H^{m-Bn-4'}, H^{o-Ph-5'}, H^{m-Ph-5'}, H^{p-Ph-5'}), 7.19–7.13 (m, 1H, H^{p-Bn-4'}), 7.08–7.01 (m, 2H, H^{3''/5''}), 5.13 (s, 2H, H²), 3.95 (s, 2H, PhCH₂);
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 193.9 (C¹), 163.3 (d, J = 248.9 Hz, C^{4''}), 147.5 (C^{2'}), 141.1 (*ipso*-C^{Bn-4'}), 138.2 (C^{ipso-Ph-5'}), 134.4 (C^{ipso-Ph-1}), 134.3 (C^{p-Ph-1}), 131.4 (C^{5'}), 131.1 (d, J = 8.5 Hz, C^{2''/6''}), 130.6 & 128.9 & 128.8 & 128.4 (C^{o-Bn-4'}, C^{m-Bn-4'}, C^{o-Ph-5'}, C^{m-Ph-5'}), 130.1 (C^{4'}), 129.1 (C^{m-Ph-1}), 128.6 (C^{p-Ph-5'}), 127.9 (C^{o-Ph-1}), 127.2 (d, J = 3.3 Hz, C^{1''}), 125.9 (*p*-C^{Bn-4'}), 115.8 (d, J = 21.8 Hz, C^{3''/5''}), 51.9 (C²), 33.8 (PhCH₂);
- ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ/ppm = -113.2 (tt, J = 8.4 Hz, 5.4 Hz, F^{4''});
- ESI-MS: m/z = 447.2 (100 %, [M + H]⁺);
- ESI-HRMS: ber. für [C₃₀H₂₃FN₂O + H]: m/z = 447.1873, gef.: 447.1888.

4-[2-Benzyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)-5-phenyl-1H-imidazol-4-yl]benzonnitril (82m)

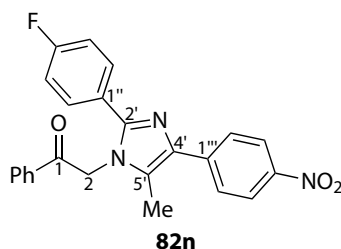


Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61a** (65.9 mg, 298 μ mol, 1.00 eq), α -Aminonitril **80e** (87.1 mg, 596 μ mol, 2.00 eq), Aldehyd **20c** (58.6 mg, 447 μ mol, 1.50 eq), Essigsäure (10 μ L) und Kalium-*tert*-butoxid (167.2 mg, 1.49 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Petrolether/Diethylether = 85 : 15 (1 V_C), 85 : 15 → 30 : 70 (8 V_C), 30 : 70 (6 V_C), 60 mL min⁻¹, V_R = 12.0–13.5 V_C) und präparative HPLC (C_{18} -PFP, Acetonitril/Wasser = 75 : 25, 37.5 mL min⁻¹, t_R = 4.4–5.6 min) ergab die Titelverbindung (76.0 mg, 168 μ mol, 56 %) als gelben Schaum.

³²In diesem Fall ist – im Gegensatz zu allen anderen hier berichteten Imidazolsynthesen – die R³/R⁴-Regioselektivität umgekehrt. Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation von **82l** aus CDCl₃ erhalten werden.

- DC: $R_f = 0.19$ (Petrolether/Diethylether = 1:1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2223, 1700, 1606, 1520, 1449, 1226, 847, 777, 755, 729, 702$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.68\text{--}7.57$ (m, 5H, $\text{H}^{3/5}$, $\text{H}^{o\text{-Ph-}2''}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-}2''}$), $7.50\text{--}7.35$ (m, 7H, $\text{H}^{2/6}$, $\text{H}^{m\text{-Ph-}5'}$, $\text{H}^{p\text{-Ph-}5'}$, $\text{H}^{m\text{-Ph-}2''}$), $7.28\text{--}7.15$ (m, 7H, $\text{H}^{o\text{-Bn-}2'}$, $\text{H}^{m\text{-Bn-}2'}$, $\text{H}^{p\text{-Bn-}2'}$, $\text{H}^{o\text{-Ph-}5'}$), 4.90 (s, 2H, $\text{H}^{1''}$), 4.14 (s, 2H, PhCH_2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 192.0$ ($\text{C}^{2''}$), 147.5 ($\text{C}^{2'}$), 139.5 (C^4), 136.3 ($\text{C}^{ipso\text{-Bn-}2'}$), 135.0 ($\text{C}^{4'}$), 134.4 ($\text{C}^{p\text{-Ph-}2''}$), 134.1 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-}2''}$), 132.1 ($\text{C}^{2/6}$), 131.9 ($\text{C}^{5'}$), 130.8 ($\text{C}^{o\text{-Ph-}5'}$), 130.2 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph-}5'}$), 129.54 ($\text{C}^{p\text{-Ph-}5'}$), 129.48 ($\text{C}^{m\text{-Ph-}5'}$), 129.03 & 128.97 ($\text{C}^{m\text{-Bn-}2'}$, $\text{C}^{m\text{-Ph-}2''}$), 128.7 ($\text{C}^{o\text{-Bn-}2'}$), 127.9 ($\text{C}^{o\text{-Ph-}2''}$), 127.1 ($\text{C}^{p\text{-Bn-}2'}$), 126.8 ($\text{C}^{3/5}$), 119.6 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 109.2 (C^1), 50.2 ($\text{C}^{1''}$), 34.6 (PhCH_2);
- ESI-MS: $m/z = 454.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O} + \text{H}]$: $m/z = 454.1919$, gef.: 454.1913 .

2-[2-(4-Fluorphenyl)-5-methyl-4-(4-nitrophenyl)-1H-imidazol-1-yl]-1-phenylethanon (**82n**)



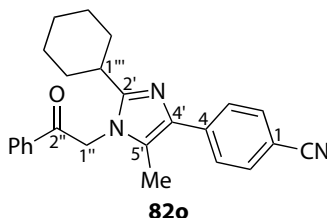
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61b** (39.6 mg, 249 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80a** (56.5 mg, 498 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20b** (56.5 mg, 374 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (139.7 mg, 1.245 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 34 : 66 (10 V_C), 60 mL min^{-1} , $V_R = 8.2\text{--}9.0$ V_C) und präparative HPLC (C_{18} -PFP, Acetonitril/Wasser = 52 : 48, 37.5 mL min^{-1} , $t_R = 17.0\text{--}20.0$ min) ergab die Titelverbindung (25.2 mg, 60.7 μmol , 24 %) als gelbes Öl.

- DC: $R_f = 0.30$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1698, 1598, 1511, 1493, 1449, 1227, 1159, 1108, 854, 759, 735, 689$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.30\text{--}8.25$ (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), $8.02\text{--}7.97$ (m, 2H, $\text{H}^{o\text{-Ph}}$), $7.95\text{--}7.90$ (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), $7.73\text{--}7.67$ (m, 1H, $\text{H}^{p\text{-Ph}}$), $7.59\text{--}7.53$ (m, 2H, $\text{H}^{m\text{-Ph}}$), $7.51\text{--}7.45$ (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), $7.13\text{--}7.07$ (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 5.35 (s, 2H, H^2), 2.39 (s, 3H, CH_3);

Kapitel 5 Experimenteller Teil

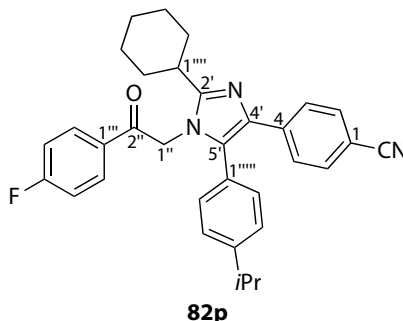
- ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 192.2$ (C^1), 163.6 (d, $J = 250.1$ Hz, $\text{C}^{4''}$), 147.7 ($\text{C}^{2'}$), 146.1 ($\text{C}^{4'''}$), 141.8 ($\text{C}^{1'''}$), 135.7 ($\text{C}^{4'}$), 135.0 ($\text{C}^{p\text{-Ph}}$), 134.0 ($\text{C}^{\text{ipso-Ph}}$), 131.1 (d, $J = 8.5$ Hz, $\text{C}^{2''/6''}$), 129.4 ($\text{C}^{m\text{-Ph}}$), 128.2 ($\text{C}^{o\text{-Ph}}$), 127.7 ($\text{C}^{5'}$), 127.5 ($\text{C}^{2'''/6'''}$), 126.3 ($\text{C}^{1''}$), 124.0 ($\text{C}^{3'''/5'''}$), 116.2 (d, $J = 21.8$ Hz, $\text{C}^{3''/5''}$), 51.2 (C^2), 11.0 (CH_3);
- ^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -112.0$ (br s, $\text{F}^{4''}$);
- ESI-MS: $m/z = 416.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3 + \text{H}]$: $m/z = 416.1410$, gef.: 416.1411.

4-[2-Cyclohexyl-5-methyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)-1H-imidazol-4-yl]benzonnitril (**82o**)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61b** (62.2 mg, 391 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80c** (108.0 mg, 781.4 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20c** (76.9 mg, 586 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (219.2 mg, 1.954 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1) ergab die Titelverbindung (102.5 mg, 266.8 μmol , 68 %) als gelbes Öl.

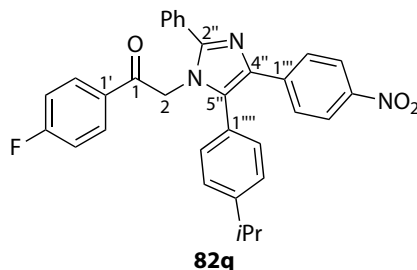
- DC: $R_f = 0.36$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2930, 2223, 1698, 1606, 1449, 1225, 989, 911, 845, 754, 730, 688, 640$;
- ^1H -NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.08\text{--}8.04$ (m, 2H, $\text{H}^{o\text{-Ph}}$), 7.81–7.77 (m, 2H, $\text{H}^{3/5}$), 7.74–7.68 (m, 1H, $\text{H}^{p\text{-Ph}}$), 7.65–7.56 (m, 4H, $\text{H}^{2/6}$, $\text{H}^{m\text{-Ph}}$), 5.36 (s, 2H, $\text{H}^{1''}$), 2.53–2.38 (m, 1H, $\text{H}^{1'''}$), 2.25 (s, 3H, CH_3), 1.89–1.77 (m, 6H, $\text{H}_{\text{ab}}^{2'''/6'''}$, $\text{H}_{\text{a}}^{3'''/5'''}$), 1.72–1.64 (m, 1H, $\text{H}_{\text{a}}^{4'''}$), 1.36–1.19 (m, 3H, $\text{H}_{\text{b}}^{3'''/5'''}$, $\text{H}_{\text{b}}^{4'''}$);
- ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 191.7$ ($\text{C}^{2''}$), 152.7 ($\text{C}^{2'}$), 139.4 (C^4), 134.8 ($\text{C}^{p\text{-Ph}}$), 134.2 ($\text{C}^{\text{ipso-Ph}}$), 133.9 ($\text{C}^{4'}$), 132.3 ($\text{C}^{2/6}$), 129.4 ($\text{C}^{m\text{-Ph}}$), 128.2 ($\text{C}^{o\text{-Ph}}$), 127.8 ($\text{C}^{3/5}$), 125.2 ($\text{C}^{5'}$), 119.6 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 109.3 (C^1), 49.6 ($\text{C}^{1''}$), 36.5 ($\text{C}^{1'''}$), 31.8 ($\text{C}^{2'''/6'''}$), 26.3 ($\text{C}^{3'''/5'''}$), 25.6 ($\text{C}^{4'''}$), 10.4 (CH_3);
- ESI-MS: $m/z = 384.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O} + \text{H}]$: $m/z = 384.2076$, gef.: 384.2076.

4-{2-Cyclohexyl-1-[2-(4-fluorphenyl)-2-oxoethyl]-5-[4-(propan-2-yl)phenyl]-1H-imidazol-4-yl}benzonitril (**82p**)

Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61c** (116.8 mg, 415.3 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80c** (114.8 mg, 830.6 μmol , 2.00 eq), Aldehyd **20c** (81.7 mg, 623 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (233.0 mg, 2.077 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 6 : 1) ergab die Titelverbindung (105.0 mg, 207.7 μmol , 50 %) als hellgelben Schaum.

- DC: $R_f = 0.33$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2932, 2223, 1701, 1604, 1509, 1448, 1230, 1159, 845, 733$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.87\text{--}7.82$ (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.61–7.57 (m, 2H, $\text{H}^{3/5}$), 7.45–7.40 (m, 2H, $\text{H}^{2/6}$), 7.23–7.18 (m, 2H, $\text{H}^{3''''/5''''}$), 7.16–7.11 (m, 2H, $\text{H}^{3'''/5'''}$), 5.07 (s, 2H, $\text{H}^{1''}$), 2.89 (sept, $J = 7.0$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.39 (tt, $J = 11.0$ Hz, 3.6 Hz, 1H, $\text{H}^{1''''}$), 1.98–1.89 (m, 2H, $\text{H}_a^{2''''/6''''}$), 1.89–1.77 (m, 4H, $\text{H}_b^{2''''/6''''}$, $\text{H}_a^{3''''/5''''}$), 1.73–1.65 (m, 1H, $\text{H}_a^{4''''}$), 1.41–1.18 (m, 3H, $\text{H}_b^{3''''/5''''}$, $\text{H}_b^{4''''}$), 1.22 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 191.3$ ($\text{C}^{2''}$), 166.4 (d, $J = 257.3$ Hz, $\text{C}^{4''}$), 153.5 ($\text{C}^{2'}$), 150.2 ($\text{C}^{4''''}$), 139.8 (C^4), 134.8 (C^4), 132.0 ($\text{C}^{2/6}$), 130.9 (d, $J = 3.0$ Hz, $\text{C}^{1''}$), 130.8 (d, $J = 8.8$ Hz, $\text{C}^{2''''/6''''}$), 130.7 ($\text{C}^{2''''/6''''}$), 130.3 (C^5), 127.6 ($\text{C}^{1''''}$), 127.5 ($\text{C}^{3''''/5''''}$), 126.9 ($\text{C}^{3/5}$), 119.7 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 116.4 (d, $J = 22.1$ Hz, $\text{C}^{3''/5''}$), 108.8 (C^1), 49.4 ($\text{C}^{1''}$), 36.8 ($\text{C}^{1''''}$), 34.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 32.1 ($\text{C}^{2''''}$), 26.4 ($\text{C}^{3''''}$), 25.8 ($\text{C}^{4''''}$), 23.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);
- $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -103.6$ (tt, $J = 8.2$ Hz, 5.4 Hz, $\text{F}^{4''}$);
- ESI-MS: $m/z = 506.3$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{FN}_3\text{O} + \text{H}]$: $m/z = 506.2608$, gef.: 506.2596.

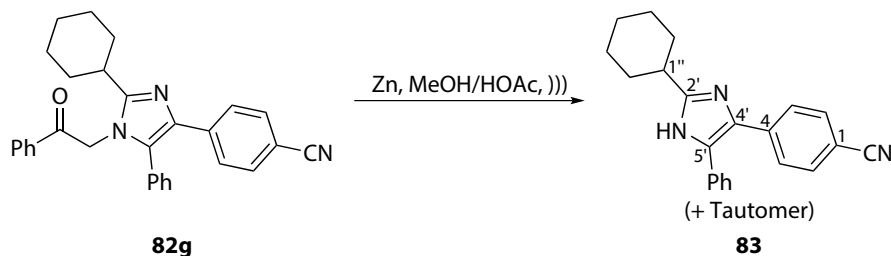
Kapitel 5 Experimenteller Teil

1-(4-Fluorphenyl)-2-{4-(4-nitrophenyl)-2-phenyl-5-[4-(propan-2-yl)phenyl]-1H-imidazol-1-yl}ethanon (**82q**)

Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 192) ausgehend von Isoxazol **61c** (172.4 mg, 612.9 μmol , 1.00 eq), α -Aminonitril **80d** (162.0 mg, 1.226 mmol, 2.00 eq), Aldehyd **20b** (138.9 mg, 919.3 μmol , 1.50 eq), Essigsäure (10 μL) und Kalium-*tert*-butoxid (344.0 mg, 3.065 mmol, 5.00 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 1) ergab die Titelverbindung (154.5 mg, 305.6 μmol , 50 %) als gelbes Öl.

- DC: $R_f = 0.24$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1699, 1597, 1509, 1334, 1230, 1159, 1107, 854, 836, 701$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.07\text{--}8.02$ (m, 2H, $\text{H}^{3'''/5''''}$), 7.76–7.70 (m, 4H, $\text{H}^{2'/6'}$, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.63–7.59 (m, 2H, $\text{H}^{\text{o-Ph}}$), 7.43–7.39 (m, 3H, $\text{H}^{\text{m-Ph}}$, $\text{H}^{\text{p-Ph}}$), 7.25 (br s, 4H, $\text{H}^{2''''/6''''}$, $\text{H}^{3''''/5''''}$), 7.10–7.04 (m, 2H, $\text{H}^{3'/5'}$), 5.11 (s, 2H, H^2), 2.90 (sept, $J = 7.0$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 191.8$ (C^1), 166.4 (d, $J = 257.3$ Hz, $\text{C}^{4'}$), 150.7 ($\text{C}^{4''''}$), 149.2 ($\text{C}^{2''}$), 145.9 ($\text{C}^{4''''}$), 141.3 ($\text{C}^{1''''}$), 135.6 ($\text{C}^{4''}$), 132.9 ($\text{C}^{5''}$), 130.75 & 130.2 & 127.2 ($\text{C}^{1'}$, $\text{C}^{1''''}$, $\text{C}^{\text{ipso-Ph}}$), 130.72 ($\text{C}^{2''''/6''''}$), 130.67 (d, $J = 9.0$ Hz, $\text{C}^{2'/6'}$), 129.7 ($\text{C}^{\text{p-Ph}}$), 129.1 ($\text{C}^{\text{o-Ph}}$), 129.0 ($\text{C}^{\text{m-Ph}}$), 127.7 ($\text{C}^{3''''/5''''}$), 126.8 ($\text{C}^{2''/6''}$), 123.7 ($\text{C}^{3''/5''}$), 116.3 (d, $J = 22.1$ Hz, $\text{C}^{3'/5'}$), 51.2 (C^2), 34.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);
- $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -103.6$ (tt, $J = 8.3$ Hz, 5.4 Hz, F^4);
- ESI-MS: $m/z = 520.3$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{FN}_3\text{O}_3 + \text{H}]$: $m/z = 520.2036$, gef.: 520.2025.

5.3.3 Dephenacylierungen

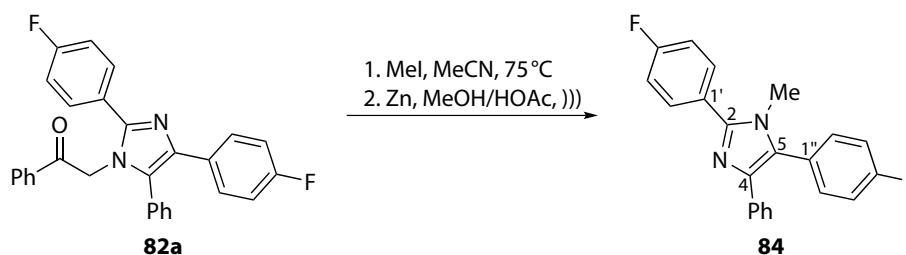
4-(2-Cyclohexyl-5-phenyl-1H-imidazol-4-yl)benzonitril (**83**)

Durchführung ähnlich des Verfahrens von Tang und Mitarbeitern:^[233] Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus Imidazol **82g** (49.3 mg, 111 μmol), Zinkpulver (100 mg), Methanol (5 mL) und Essigsäure (5 mL) 24 h im Ultraschallbad behandelt. Die Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert, mit Dichlormethan (20 mL) verdünnt und mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (40 mL) neutralisiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 1 : 1) ergab die Titelverbindung (25.2 mg, 76.8 μmol , 69 %) als farblosen Schaum. Die Titelverbindung ist ein Gemisch zweier Tautomere A und B (A/B \approx 3 : 1 in DMSO- d_6 basierend auf der Integration der ^1H -NMR-Signale).

- DC: $R_f = 0.24$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 1 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2928, 2853, 2225, 1606, 1535, 1448, 844, 770, 736, 698$;
- ^1H -NMR, COSY, NOESY (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 12.16$ (br s, 1H, $\text{NH}^{(\text{AB})}$), 7.83–7.79 (m, 0.5H, $\text{H}^{2/6(\text{B})}$), 7.71–7.66 (m, 1.5H, $\text{H}^{2/6(\text{A})}$), 7.66–7.62 (m, 1.5H, $\text{H}^{3/5(\text{A})}$), 7.57–7.52 (m, 0.5H, $\text{H}^{3/5(\text{B})}$), 7.47–7.36 (m, 4.25H, $\text{H}^{\text{o-Ph}(\text{AB})}$, $\text{H}^{\text{m-Ph}(\text{A})}$, $\text{H}^{\text{p-Ph}(\text{A})}$), 7.35–7.29 (m, 0.5H, $\text{H}^{\text{m-Ph}(\text{B})}$), 7.28–7.22 (m, 0.25H, $\text{H}^{\text{p-Ph}(\text{B})}$), 2.77–2.65 (m, 1H, $\text{H}^{1'(\text{AB})}$), 2.03–1.92 (m, 2H, $\text{H}_a^{2''/6''(\text{AB})}$), 1.84–1.74 (m, 2H, $\text{H}_a^{3''/5''(\text{AB})}$), 1.74–1.64 (m, 1H, $\text{H}_a^{4(\text{AB})}$), 1.64–1.52 (m, 2H, $\text{H}_b^{2''/6''(\text{AB})}$), 1.42–1.20 (m, 3H, $\text{H}_b^{3''/5''(\text{AB})}$, $\text{H}_b^{4(\text{AB})}$);
- ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, DMSO- d_6): $\delta/\text{ppm} = 153.9$ ($\text{C}^{2'(\text{B})}$), 153.0 ($\text{C}^{2'(\text{A})}$), 140.4 ($\text{C}^{4(\text{A})}$), 137.8 ($\text{C}^{5'(\text{B})}$), 135.9 ($\text{C}^{4(\text{B})}$), 135.3 ($\text{C}^{\text{ipso-Ph}(\text{B})}$), 132.9 ($\text{C}^{4'(\text{A})}$), 132.5 ($\text{C}^{2/6(\text{B})}$), 132.1 ($\text{C}^{2/6(\text{A})}$), 131.1 & 128.4 & 128.0 & 127.7 ($\text{C}^{\text{o-Ph}(\text{B})}$, $\text{C}^{\text{ipso-Ph}(\text{A})}$, $\text{C}^{\text{p-Ph}(\text{A})}$, $\text{C}^{5'(\text{A})}$), 128.9 & 128.4 ($\text{C}^{\text{o-Ph}(\text{A})}$, $\text{C}^{\text{m-Ph}(\text{A})}$), 128.3 ($\text{C}^{\text{m-Ph}(\text{B})}$), 127.6 ($\text{C}^{3/5(\text{B})}$), 126.9 ($\text{C}^{\text{p-Ph}(\text{B})}$), 126.8 ($\text{C}^{3/5(\text{A})}$), 124.0 ($\text{C}^{4'(\text{B})}$), 119.2 ($\text{C}\equiv\text{N}^{(\text{A})}$), 118.9 ($\text{C}\equiv\text{N}^{(\text{B})}$), 108.8 ($\text{C}^{1(\text{B})}$), 107.9 ($\text{C}^{1(\text{A})}$), 37.2 ($\text{C}^{1''(\text{B})}$), 37.1 ($\text{C}^{1''(\text{A})}$), 31.5 ($\text{C}^{2''(\text{B})}$), 31.4 ($\text{C}^{2''(\text{A})}$), 25.6 ($\text{C}^{3''(\text{AB})}$), 25.5 ($\text{C}^{4''(\text{AB})}$);
- ESI-MS: $m/z = 328.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3 + \text{H}]$: $m/z = 328.1814$, gef.: 328.1818.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

2,5-Bis(4-fluorphenyl)-1-methyl-4-phenyl-1H-imidazol (84)

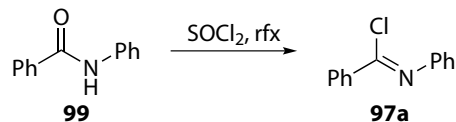


Durchführung ähnlich der Verfahren von Chivikas und Mitarbeitern^[234] sowie von Collman und Mitarbeitern:^[235] Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus Imidazol **82a** (97.7 mg, 217 μmol , 1.00 eq), Methyljodid (67.5 μL , 154 mg, 1.08 mmol, 5.00 eq) und Acetonitril (10 mL) 44 h bei 75 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Zinkpulver (200 mg), Methanol (5 mL) und Essigsäure (5 mL) wurden zum festen Rückstand gegeben und die Mischung 13 h im Ultraschallbad behandelt. Gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (30 mL) wurde zugesetzt und die Mischung mit Dichlormethan ($3 \times 30 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 1:2) ergab die Titelverbindung (72.9 mg, 211 μmol , 97 %) als farblosen Schaum.

- DC: $R_f = 0.40$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 4 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1607, 1510, 1488, 1469, 1448, 1227, 1158, 841, 819, 776, 735, 697, 635$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.74\text{--}7.68$ (m, 2H, $\text{H}^{2'/6'}$), 7.53–7.49 (m, 2H, $\text{H}^{o\text{-Ph}}$), 7.41–7.35 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.25–7.14 (m, 7H, $\text{H}^{3'/5'}$, $\text{H}^{3''/5''}$, $\text{H}^{m\text{-Ph}}$, $\text{H}^{p\text{-Ph}}$), 3.47 (s, 3H, CH_3);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 163.2$ (d, $J = 249.2 \text{ Hz}$) & 163.0 (d, $J = 248.9 \text{ Hz}$) ($\text{C}^{4'}$, $\text{C}^{4''}$), 147.1 (C^2), 138.0 (C^4), 134.3 ($\text{C}^{ipso\text{-Ph}}$), 132.8 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, $\text{C}^{2''/6''}$), 131.1 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, $\text{C}^{2'/6'}$), 129.4 (C^5), 128.3 ($\text{C}^{m\text{-Ph}}$), 127.1 (d, $J = 3.5 \text{ Hz}$) & 127.0 (2 überlappende Signale) ($\text{C}^{1'}$, $\text{C}^{1''}$, $\text{C}^{o\text{-Ph}}$), 126.7 ($\text{C}^{p\text{-Ph}}$), 116.4 (d, $J = 21.7 \text{ Hz}$) & 115.8 (d, $J = 21.7 \text{ Hz}$) ($\text{C}^{3'/5'}$, $\text{C}^{3''/5''}$), 33.2 (CH_3);
- $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -113.1$ (br s) & -113.4 (tt, $J = 8.6 \text{ Hz}, 5.5 \text{ Hz}$) ($\text{F}^{4'}$, $\text{F}^{4''}$);
- ESI-MS: $m/z = 347.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{N}_2 + \text{H}]$: $m/z = 347.1360$, gef.: 347.1362.

5.3.4 Imidoylchlorid

N-Phenylbenzimidoylchlorid (**97a**)



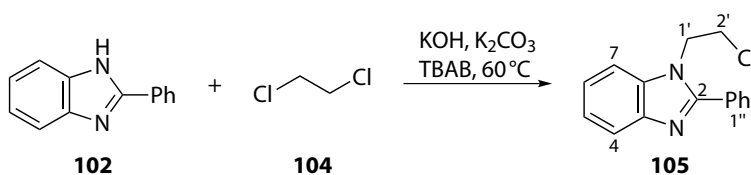
Darstellung gemäß der Vorschrift von Braun und Pinkernelle:^[245] Eine Mischung aus Benzanilid (**99**, 25.0 g, 217 mmol, 1.00 eq) und Thionylchlorid (38.0 mL, 62.3 g, 524 mmol, 4.10 eq) wurde 4.5 h unter Rückfluss erhitzt. Überschüssiges Thionylchlorid wurde bei Normaldruck abdestilliert. Destillation im schwachen Feinvakuum ergab die Titelverbindung (26.4 g, 122 mmol, 96 %, Lit.:^[245] 100 %) als gelbliches Öl, das nach Ankratzen langsam kristallisierte.

- Smp.: 39.0–40.0 °C, Lit.:^[245] 40 °C;
- Sdp.: 140–142 °C (1.2 mbar), Lit.:^[245] 174–176 °C (11 mmHg = 16 mbar);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3057, 1655, 1592, 1485, 1447, 1166, 913, 884, 761, 688, 659, 612;
- ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.22–8.16 (m, 2H), 7.60–7.53 (m, 1H), 7.53–7.40 (m, 4H), 7.26–7.20 (m, 1H), 7.07–7.01 (m, 2H);
- ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 147.8, 143.4, 135.6, 132.2, 129.6, 129.0, 128.6, 125.2, 120.6.

Die analytischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[245]

5.3.5 Imidazol- und Indolderivate

1-(2-Chlorethyl)-2-phenyl-1H-benzimidazol (**105**)

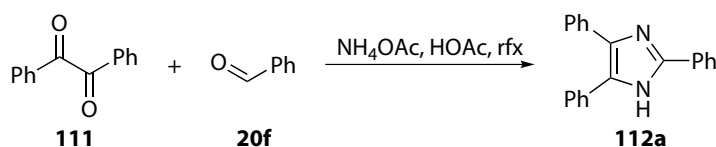


Eine Mischung aus Benzimidazol **102** (971 mg, 5.00 mmol, 1.00 eq), pulverisiertem Kaliumhydroxid (1.87 g, 33.4 mmol, 6.67 eq), Kaliumcarbonat (1.48 g, 10.7 mmol, 2.13 eq) und 1,2-Dichlorethan (**104**, 30 mL) wurde 22 h bei 60 °C gerührt. Die Mischung wurde heiß filtriert und der Rückstand mit Dichlormethan (100 mL) gewaschen sowie zwischen Ethylacetat und Wasser (1 : 1, 100 mL) verteilt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 100 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 100 : 0 (1 V_C), 100 : 0 → 60 : 40 (10 V_C), 100 mL min⁻¹, V_R = 9.2–10.5 V_C) ergab die Titelverbindung (441 mg, 1.72 mmol, 34 %) als farbloses Öl.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

- DC: $R_f = 0.41$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 1 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3060, 1473, 1459, 1444, 1388, 1330, 774, 766, 745, 699$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.87\text{--}7.81$ (m, 1H, H^4), $7.71\text{--}7.64$ (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), $7.54\text{--}7.47$ (m, 3H, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{4''}$), $7.41\text{--}7.35$ (m, 1H, H^7), $7.35\text{--}7.28$ (m, 2H, H^5 , H^6), 4.52 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, H^1), 3.69 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 153.8$ (C^2), 143.1 (C^{3a}), 135.2 (C^{7a}), 130.1 (C^1), 130.0 ($\text{C}^{4''}$), 129.3 ($\text{C}^{3''/5''}$), 128.9 ($\text{C}^{2''/6''}$), 123.2 (C^6), 122.8 (C^5), 120.2 (C^4), 109.7 (C^7), 45.8 (C^1), 41.0 (C^2);
- ESI-MS: $m/z = 257.1$ (100 %, $[\text{M}^{(35}\text{Cl}) + \text{H}]^+$), 259.0 (37.4 %, $[\text{M}^{(37}\text{Cl}) + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{15}\text{H}_{13}^{35}\text{ClN}_2 + \text{H}]$: $m/z = 257.0846$, gef.: 257.0852 .

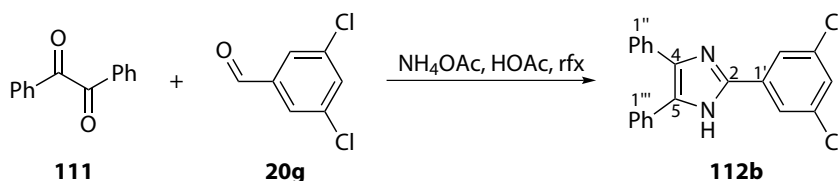
2,4,5-Triphenyl-1H-imidazol (Lophin, 112a)



Darstellung gemäß der Vorschrift von Kaftory und Mitarbeitern:^[374] Eine Lösung von Benzil (**111**, 5.26 g, 25.0 mmol, 1.00 eq), frisch destilliertem Benzaldehyd (**20f**, 2.50 mL, 2.65 g, 25.0 mmol, 1.00 eq) und Ammoniumacetat (11.56 g, 150.0 mmol, 6.00 eq) in Essigsäure (100 mL) wurde 8 h unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde mit Wasser (300 mL) versetzt und der farblose Niederschlag über eine Fritte gesammelt. Das Filtrat wurde mit konzentrierter wässriger Ammoniaklösung (80 mL) neutralisiert und der gebildete Niederschlag über eine Fritte gesammelt. Die vereinigten Niederschläge wurden aus siedendem Ethanol (530 mL) umkristallisiert. Trocknen im Vakuum ergab die Titelverbindung (5.18 g, 17.5 mmol, 70 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

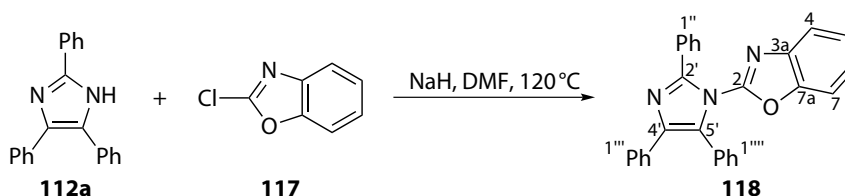
- DC: $R_f = 0.61$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 1 : 1);
- Smp.: $271.0\text{--}273.0$ °C, Lit.:^[375] $270\text{--}272$ °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1488, 1461, 1128, 1071, 966, 916, 839, 765, 734, 695$;
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 12.69$ (s, 1H), $8.12\text{--}8.06$ (m, 2H), $7.59\text{--}7.53$ (m, 2H), $7.53\text{--}7.41$ (m, 6H), $7.41\text{--}7.34$ (m, 2H), $7.34\text{--}7.27$ (m, 2H), $7.27\text{--}7.19$ (m, 1H);
- $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta/\text{ppm} = 145.5, 137.1, 135.2, 131.1, 130.3, 128.62, 128.60, 128.4, 128.2, 128.1, 127.7, 127.0, 126.5, 125.2$;
- ESI-MS: $m/z = 297.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$).

Die analytischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[375,376]

2-(3,5-Dichlorphenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazol (**112b**)

Eine Lösung von Benzil (**111**, 5.26 g, 25.0 mmol, 1.00 eq), Aldehyd **20g** (4.38 g, 25.0 mmol, 1.00 eq) und Ammoniumacetat (11.56 g, 150.0 mmol, 6.00 eq) in Essigsäure (100 mL) wurde 8 h unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde mit Wasser (300 mL) versetzt und der farblose Niederschlag über eine Fritte gesammelt. Das Filtrat wurde mit konzentrierter wässriger Ammoniaklösung (80 mL) neutralisiert und der gebildete Niederschlag über eine Fritte gesammelt. Die vereinigten Niederschläge wurden aus siedendem Ethanol (1.05 L) umkristallisiert. Trocknen im Vakuum ergab die Titelverbindung (6.08 g, 16.6 mmol, 67 %) als farblosen kristallinen Feststoff.³³

- DC: $R_f = 0.49$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 1);
- Smp.: 288.0–288.9 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3060, 1445, 862, 802, 791, 775, 764, 728, 695, 674, 613$;
- ¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta/\text{ppm} = 12.92$ (s, 1H, NH), 8.12 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H, H^{2'/6'}), 7.60 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H, H^{4'}), 7.57–7.53 (m, 2H, H^{2''/6''}), 7.53–7.49 (m, 2H, H^{2'''/6'''}), 7.48–7.44 (m, 2H, H^{3'''/5'''}), 7.42–7.38 (m, 1H, H^{4'''}), 7.34–7.29 (m, 2H, H^{3''/5''}), 7.27–7.23 (m, 1H, H^{4''});
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta/\text{ppm} = 142.6$ (C²), 137.7 (C⁴), 134.62 (C^{1''}), 134.59 (C^{3'/5'}), 133.4 (C^{1'}), 130.5 (C^{1'''}), 129.2 (C⁵), 128.7 (C^{3'''/5'''}), 128.3 (C^{2'''/6'''}), 128.2 (C^{3''/5''}), 128.1 (C^{4'''}), 127.2 (C^{4'}), 127.1 (C^{2''/6''}), 126.8 (C^{4''}), 123.4 (C^{2'/6'});
- ESI-MS: $m/z = 365.1$ (100 %, [M(³⁵Cl₂) + H]⁺), 367.0 (66.5 %, [M(³⁵Cl³⁷Cl) + H]⁺), 369.1 (11.5 %, [M(³⁷Cl₂) + H]⁺);
- ESI-HRMS: ber. für [C₂₁H₁₄³⁵Cl₂N₂ + H]: $m/z = 365.0612$, gef.: 365.0615.

2-(2,4,5-Triphenyl-1H-imidazol-1-yl)-1,3-benzoxazol (**118**)

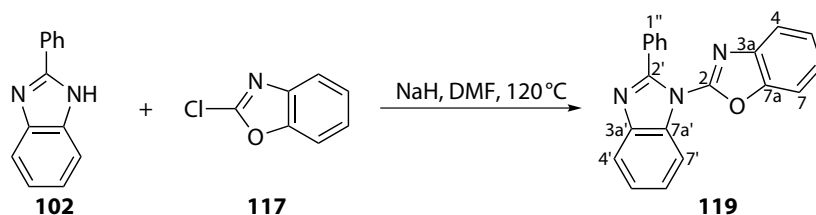
³³Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation von **112b** aus Dimethylsulfoxid erhalten werden.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

Unter Argonatmosphäre wurde zu einer Suspension von Natriumhydrid (27.6 mg, 1.15 mmol, 1.15 eq) in trockenem *N,N*-Dimethylformamid (5 mL) bei 0 °C langsam Lophin (**112a**, 296.4 mg, 1.000 mmol, 1.00 eq) gegeben. Nach beendeter Gasentwicklung wurde 2-Chlorbenzoxazol (**117**, 126 µL, 169 mg, 1.10 mmol, 1.10 eq) zugesetzt und die Mischung 5 h auf 120 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (10 mL) kodestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser (30 mL) versetzt und mit Dichlormethan (4 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Ultra 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 → 85 : 15 (10 V_C), 75 mL min⁻¹, V_R = 6.8–8.8 V_C) ergab die Titelverbindung (98.3 mg, 238 µmol, 24 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- DC: R_f = 0.27 (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1);
- Smp.: 193.3–194.3 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1621, 1581, 1484, 1450, 1382, 1236, 1142, 1005, 744, 695;
- ¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.73–7.66 (m, 3H) & 7.66–7.61 (m, 2H) & 7.45–7.39 (m, 3H) & 7.39–7.23 (m, 11H) (H⁴, H⁵, H⁶, H⁷, H^{2''/6''}, H^{3''/5''}, H^{4''}, H^{2'''/6'''}, H^{3'''/5'''}, H^{4'''}, H^{2''''/6''''}, H^{3''''/5''''}, H^{4''''});
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 151.7 (C²), 149.9 (C^{7a}), 148.4 (C^{2'}), 140.1 (C^{3a}), 139.0 (C⁴), 133.4 (C^{1''}), 131.1 (C⁵), 130.4 & 128.8 & 128.7 & 128.4 & 128.1 & 127.6 (C^{2''/6''}, C^{3''/5''}, C^{2'''/6'''}, C^{3'''/5'''}, C^{2''''/6''''}, C^{3''''/5''''}), 129.52 & 129.0 (C^{4''}, C^{4'''}), 129.47 & 129.1 (C^{1''}, C^{1'''}), 127.4 (C^{4''''}), 126.4 (C⁶), 125.2 (C⁵), 121.0 (C⁴), 111.0 (C⁷);
- ESI-MS: m/z = 414.1 (100 %, [M + H]⁺);
- ESI-HRMS: ber. für [C₂₈H₁₉N₃O + H]: m/z = 414.1606, gef.: 414.1606.

2-(2-Phenyl-1H-benzimidazol-1-yl)-1,3-benzoxazol (**119**)

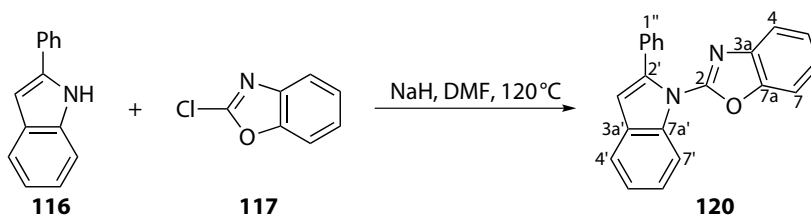


Unter Argonatmosphäre wurde zu einer Suspension von Natriumhydrid (27.6 mg, 1.15 mmol, 1.15 eq) in trockenem *N,N*-Dimethylformamid (5 mL) bei 0 °C langsam das Imidazol **102** (194.2 mg, 1.000 mmol, 1.00 eq) gegeben. Nach beendeter Gasentwicklung wurde 2-Chlorbenzoxazol (**117**, 126 µL, 169 mg, 1.10 mmol, 1.10 eq) zugesetzt und die Mischung 5 h auf 120 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (10 mL) kodestilliert. Der

Rückstand wurde mit Wasser (30 mL) versetzt und mit Dichlormethan (4×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Ultra 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 82 : 18 (10 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 8.5\text{--}10.5 V_C$) ergab die Titelverbindung (195.2 mg, 627.0 μmol , 63 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- DC: $R_f = 0.16$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1);
- Smp.: 129.2–130.3 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1623, 1569, 1480, 1453, 1382, 1342, 1240, 1176, 1128, 1013, 799, 740, 695, 631$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.06\text{--}8.00$ (m, 1H, $\text{H}^{7'}$), 7.93–7.87 (m, 1H, H^4), 7.80–7.74 (m, 1H, H^4), 7.74–7.68 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.50–7.28 (m, 8H, H^5 , H^6 , H^7 , $\text{H}^{5'}$, $\text{H}^{6'}$, $\text{H}^{3''/5''}$, $\text{H}^{4''}$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 152.3$ ($\text{C}^{2'}$), 149.1 (C^{7a}), 143.1 ($\text{C}^{3a'}$), 140.5 (C^{3a}), 134.8 ($\text{C}^{7a'}$), 130.3 ($\text{C}^{4''}$), 129.8 ($\text{C}^{1''}$), 129.1 ($\text{C}^{2''/6''}$), 128.5 ($\text{C}^{3''/5''}$), 125.4 (C^6), 125.2 (C^5), 125.0 ($\text{C}^{6'}$), 124.7 ($\text{C}^{5'}$), 120.3 ($\text{C}^{4'}$), 120.2 (C^4), 112.6 ($\text{C}^{7'}$), 110.6 ($\text{C}^{7'}$);
- ESI-MS: $m/z = 312.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} + \text{H}]$: $m/z = 312.1137$, gef.: 312.1135.

2-(2-Phenyl-1H-indol-1-yl)-1,3-benzoxazol (120)



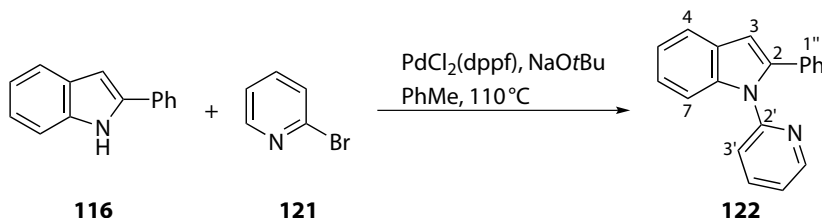
Unter Argonatmosphäre wurde zu einer Suspension von Natriumhydrid (27.6 mg, 1.15 mmol, 1.15 eq) in trockenem *N,N*-Dimethylformamid (5 mL) bei 0 °C langsam das Indol **116** (193.2 mg, 1.000 mmol, 1.00 eq) gegeben. Nach beendeter Gasentwicklung wurde 2-Chlorbenzoxazol (**117**, 126 μL , 169 mg, 1.10 mmol, 1.10 eq) zugesetzt und die Mischung 5 h auf 120 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (10 mL) kodestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser (30 mL) versetzt und mit Dichlormethan (4×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (Ultra 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 88 : 12 (14 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 4.0\text{--}5.2 V_C$) ergab die Titelverbindung (145.4 mg, 468.5 μmol , 47 %) als farbloses Öl.

- DC: $R_f = 0.45$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1);

Kapitel 5 Experimenteller Teil

- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1622, 1566, 1453, 1380, 1339, 1239, 1175, 989, 800, 739, 695$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.36\text{--}8.29$ (m, 1H, $\text{H}^{7'}$), $7.85\text{--}7.79$ (m, 1H, H^4), $7.77\text{--}7.70$ (m, 1H, $\text{H}^{4'}$), $7.55\text{--}7.27$ (m, 10H, H^5 , H^6 , H^7 , $\text{H}^{5'}$, $\text{H}^{6'}$, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{3''/5''}$, $\text{H}^{4''}$), 6.89 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H, $\text{H}^{3'}$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 154.4$ (C^2), 149.0 (C^{7a}), 141.1 (C^{3a}), 140.0 ($\text{C}^{2'}$), 137.9 ($\text{C}^{7a'}$), 132.3 ($\text{C}^{1''}$), 129.4 ($\text{C}^{3a'}$), 128.42 & 128.35 ($\text{C}^{2''/6''}$, $\text{C}^{3''/5''}$), 128.2 ($\text{C}^{4''}$), 124.8 (C^5), 124.5 (C^6), 124.4 ($\text{C}^{6'}$), 123.2 (C^5), 120.9 ($\text{C}^{4'}$), 119.7 (C^4), 113.3 ($\text{C}^{7'}$), 110.4 (C^7), 108.8 ($\text{C}^{3'}$);
- ESI-MS: $m/z = 311.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} + \text{H}]$: $m/z = 311.1184$, gef.: 311.1176 .

2-Phenyl-1-(pyridin-2-yl)-1H-indol (122)



Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichloropalladium(II) (43.9 mg, 60.0 μmol , 0.10 eq), Natrium-*tert*-butoxid (69.2 mg, 72.0 μmol , 1.20 eq), Indol **116** (115.9 mg, 600.0 μmol , 1.00 eq), 2-Bromopyridin (**121**, 105 μL , 171 mg, 1.08 mmol, 1.80 eq) und trockenem Toluol (6 mL) 18 h bei 85 °C und 6.5 h bei 110 °C gerührt. Die Mischung wurde über Celite filtriert und der Rückstand mit Ethylacetat (100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 75 : 25 (10 V_C), 100 mL min^{-1} , $V_R = 5.0\text{--}6.5$ V_C) ergab die Titelverbindung (131.4 mg, 486.1 μmol , 81 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

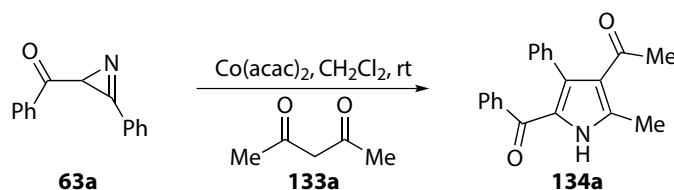
- DC: $R_f = 0.45$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 : 1);
- Smp.: 123.7–124.6 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3056, 1588, 1467, 1454, 1435, 1347, 1210, 1149, 779, 763, 744, 697$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.66$ (ddd, $J = 4.9$ Hz, 2.0 Hz, 1.0 Hz, 1H, $\text{H}^{6'}$), $7.74\text{--}7.67$ (m, 2H, H^4 , $\text{H}^{7'}$), 7.63 (*app*-td, $J = 7.7$ Hz, 2.0 Hz, 1H, $\text{H}^{4'}$), $7.36\text{--}7.19$ (m, 8H, H^5 , H^6 , $\text{H}^{5'}$, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{3''/5''}$, $\text{H}^{4''}$), 6.91 (d-*app*-t, $J = 8.0$ Hz, 1.0 Hz, 1H, $\text{H}^{3'}$), 6.84 (s, 1H, $\text{H}^{3'}$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 152.2$ ($\text{C}^{2'}$), 149.3 ($\text{C}^{6'}$), 140.1 ($\text{C}^{1''}$), 138.7 (C^{7a}), 137.9 ($\text{C}^{4'}$), 132.8 (C^2), 128.9 ($\text{C}^{2''/6''}$), 128.5 ($\text{C}^{3''/5''}$), 127.6 ($\text{C}^{4''}$), 123.2 (C^6), 122.2 ($\text{C}^{3'}$), 121.7 ($\text{C}^{5'}$), 121.5 (C^5), 120.7 (C^4), 111.7 ($\text{C}^{7'}$), 105.8 (C^3);

- ESI-MS: $m/z = 271.1$ (100 %, $[M + H]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[C_{19}H_{14}N_2 + H]$: $m/z = 271.1235$, gef.: 271.1227.

5.4 Pyrrolsynthese

5.4.1 Vorversuch

1-(5-Benzoyl-2-methyl-4-phenyl-1H-pyrrol-3-yl)ethanon (**134a**)



Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus Azirin **63a** (74.4 mg, 336 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 38.0 μL , 37.0 mg, 370 μmol , 1.10 eq), Cobalt(II)-acetylacetonat (9.4 mg, 37 μmol , 0.10 eq)³⁴ und Dichlormethan (5 mL) 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 62 : 38 (10 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 9.0\text{--}11.5 V_C$) ergab die Titelverbindung (100.3 mg, 330.6 μmol , 98 %) als farblosen kristallinen Feststoff.³⁵

- $R_f = 0.31$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 195.6–196.7 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3261, 1656, 1602, 1575, 1544, 1481, 1413, 1285, 918, 738, 697, 669$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 11.04$ (br s, 1H, NH), 7.31–7.26 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.18–7.13 (m, 1H, $\text{H}^{4''}$), 7.09–6.95 (m, 7H, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{3''/5''}$, $\text{H}^{4''}$, $\text{H}^{3'''/5'''}$), 2.63 (s, 3H, C^2CH_3), 1.81 (s, 3H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 197.3$ (C^1), 188.0 (C^5CO), 140.9 (C^2), 137.7 ($\text{C}^{1''}$), 134.7 ($\text{C}^{1''}$), 134.1 (C^4), 131.0 ($\text{C}^{4''}$), 130.9 & 127.8 & 127.4 ($\text{C}^{2''/6''}$, $\text{C}^{3''/5''}$, $\text{C}^{3'''/5'''}$), 128.7 ($\text{C}^{2''/6''}$), 127.5 ($\text{C}^{4''}$), 127.0 (C^5), 124.4 (C^3), 30.8 (C^2), 14.4 (C^2CH_3);
- ESI-MS: $m/z = 304.1$ (100 %, $[M + H]^+$), 326.0 (38.1 %, $[M + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[C_{20}H_{17}NO_2 + H]$: $m/z = 304.1338$, gef.: 304.1347.

³⁴ Ohne einen $\text{Co}(\text{acac})_2$ -Zusatz oder auch mit DBU (0.20 eq) als Base konnte per HPLC/ESI-MS keine Bildung des Pyrrols **134a** beobachtet werden.

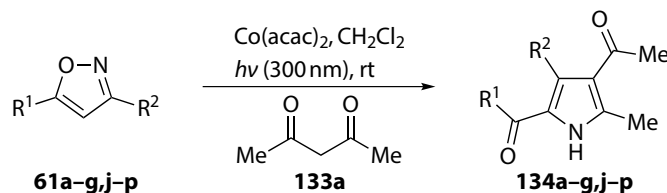
³⁵ Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation von **134a** aus Cyclohexan/Ethylacetat erhalten werden.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

5.4.2 Eintopfverfahren

5.4.2.1 Umsetzungen mit Acetylaceton

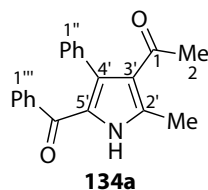
Allgemeine Vorschrift



Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus dem korrespondierenden Isoxazol **61** (1.00 eq, Tabelle 5.8), Acetylaceton (**133a**, 1.10 eq), Cobalt(II)-acetylacetonat (0.10 eq) und trockenem entgas-tem Dichlormethan (15 mL) bei Raumtemperatur bestrahlt ($\lambda = 300 \text{ nm}$, $16 \times 8 \text{ W}$), bis DC- oder HPLC/ESI-MS-Reaktionskontrolle einen vollständigen Umsatz zeigte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wie angegeben gereinigt.

Tabelle 5.8: Isoxazole.

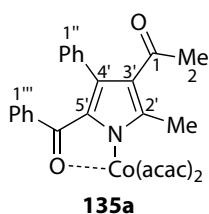
Isoxazol	R ¹	R ²
61a	Ph	Ph
61b	Ph	Me
61c	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F	<i>p</i> -C ₆ H ₄ - <i>i</i> Pr
61d	Ph	Naphthalen-2-yl
61e	Ph	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -F
61f	Ph	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -OMe
61g	Ph	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CO ₂ Me
61j	Ph	<i>m</i> -C ₆ H ₄ -NO ₂
61k	Ph	Furan-2-yl
61l	Ph	Thiophen-2-yl
61m	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -NMe ₂	<i>p</i> -C ₆ H ₄ - <i>i</i> Pr
61n	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -OMe	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -CF ₃
61o	<i>t</i> Bu	Ph
61p	Ph	H

1-(5-Benzoyl-2-methyl-4-phenyl-1*H*-pyrrol-3-yl)ethanon (**134a**)

Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 216) ausgehend von Isoxazol **61a** (60.0 mg, 271 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 30.6 μL , 29.8 mg, 298 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (7.0 mg, 27 μmol , 0.10 eq) mit 7.5 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 62 : 38 (10 V_C), 75 mL min^{-1} , V_R = 9.0–11.5 V_C) ergab die Titelverbindung (68.0 mg, 224 μmol , 83 %) ³⁶ als farblosen kristallinen Feststoff.

Die analytischen Daten sind identisch zu den bereits genannten (Seite 215).

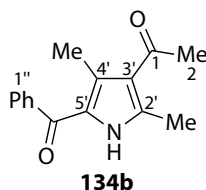
Mit äquimolarem $\text{Co}(\text{acac})_2$ (69.7 mg, 271 μmol , 1.00 eq) in Gegenwart von Luft wurde in einer analogen Reaktion nach einer zusätzlichen Reinigung durch präparative HPLC (C_{18} -PFP, Acetonitril/Wasser = 60 : 40, 37.5 mL min^{-1} , t_R = 6.5–8.0 min) Bis(acetylacetonato- κ^2O,O')-(1-{2-methyl-5-[(oxo- κO)(phenyl)methyl]-4-phenyl-1*H*-pyrrol-3-yl- κN }ethanonato)cobalt(III) (**135a**, 34.9 mg, 62.3 μmol , 23 %) als grünes Lyophilisat erhalten.



- R_f = 0.24 (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1650, 1571, 1516, 1480, 1371, 1250, 1022, 931, 739, 701, 664, 636;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.17–7.08 (m, 4H, $\text{H}^{4''}$, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{4'''}$), 7.08–6.99 (m, 4H, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{3''/5''}$), 6.94–6.87 (m, 2H, $\text{H}^{3'''/5'''}$), 5.55 (s, 1H, CH^{acac}), 5.54 (s, 1H, CH^{acac}), 2.53 (s, 3H, C^2CH_3), 2.26 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 2.16 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 2.11 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 2.10 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 1.83 (s, 3H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 197.1 (C^1), 194.6 (C^5CO), 190.6 (CO^{acac}), 189.9 (CO^{acac}), 189.6 (CO^{acac}), 189.5 (CO^{acac}), 157.4 (C^2), 142.7 & 139.5 (C^4 , C^5), 135.5 ($\text{C}^{1''}$), 134.6 ($\text{C}^{1'''}$), 130.6 ($\text{C}^{3''/5''}$), 130.4 ($\text{C}^{4'''}$), 129.7 (C^3), 128.8 ($\text{C}^{2''/6''}$), 127.8 ($\text{C}^{2''/6''}$), 127.4 ($\text{C}^{4''}$), 127.0 ($\text{C}^{3'''/5'''}$), 97.8 (CH^{acac}), 97.1 (CH^{acac}), 31.0 (C^2), 26.48 ($\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 26.42 ($\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 26.35 ($\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 25.8 ($\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 13.6 (C^2CH_3);
- ESI-MS: m/z = 461.1 (56.9 %, $[\text{M} - \text{acac} + \text{H}]^+$), 483.1 (15.7 %, $[\text{M} - \text{acac} + \text{Na}]^+$), 560.1 (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 582.1 (22.1 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{CoNO}_6 + \text{Na}]$: 582.1303, gef.: 582.1324.

³⁶ Ausbeuten für andere Katalysatoren (0.10 eq) in Dichlormethan: $\text{Mn}(\text{acac})_3$, 57 %; CoCl_2 , 37 %; $\text{Co}(i\text{Pr})_2$, 73 %; $\text{Co}(\text{SCN})_2$, 63 %; $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 74 %. Ausbeuten für andere Lösungsmittel (0.10 eq $\text{Co}(\text{acac})_2$): Methanol, 61 %; Acetonitril, 64 %. Ausbeuten für andere $\text{Co}(\text{acac})_2$ -Katalysatorbeladungen in Dichlormethan: 0.05 eq, 31 %; 0.20 eq, 87 %. Ausbeute mit CoCl_2 (0.10 eq) und KOtBu (0.20 eq) in Dichlormethan: 80 %.

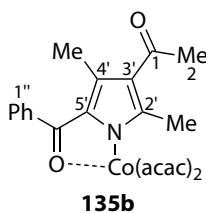
Kapitel 5 Experimenteller Teil

1-(5-Benzoyl-2,4-dimethyl-1H-pyrrol-3-yl)ethanon (**134b**)

Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 216) ausgehend von Isoxazol **61b** (43.1 mg, 271 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 30.6 μL , 29.8 mg, 298 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (7.0 mg, 27 μmol , 0.10 eq) mit 13 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 58 : 42 (10 V_C), 75 mL min^{-1} , V_R = 5.0–6.8 V_C) ergab die Titelverbindung (36.4 mg, 151 μmol , 56 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

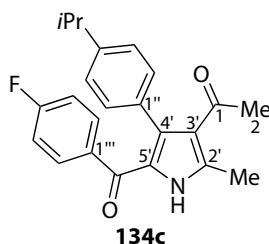
- R_f = 0.19 (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 140.6–141.5 °C, Lit.:^[377] 158–159 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3264, 1600, 1548, 1506, 1415, 1285, 701;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 10.18 (br s, 1H, NH), 7.69–7.65 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.58–7.52 (m, 1H, $\text{H}^{4''}$), 7.49–7.44 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 2.58 (s, 3H, C^2CH_3), 2.44 (s, 3H, H^2), 2.16 (s, 3H, C^4CH_3);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 195.6 (C^1), 187.6 ($\text{C}^{5'}\text{CO}$), 140.8 ($\text{C}^{2'}$), 139.5 ($\text{C}^{1''}$), 132.0 ($\text{C}^{4''}$), 130.4 ($\text{C}^{4'}$), 128.8 ($\text{C}^{2''/6''}$), 128.6 ($\text{C}^{3''/5''}$), 127.7 ($\text{C}^{5'}$), 124.4 ($\text{C}^{3'}$), 31.5 (C^1), 15.4 (C^2CH_3), 14.6 (C^4CH_3);
- ESI-MS: m/z = 242.0 (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 264.0 (5.1 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2 + \text{H}]$: m/z = 242.1181, gef.: 242.1171.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[377] Mit äquimolarem $\text{Co}(\text{acac})_2$ (69.7 mg, 271 μmol , 1.00 eq) in Gegenwart von Luft wurde in einer analogen Reaktion nach einer zusätzlichen Reinigung durch präparative HPLC (C_{18} -PFP, Acetonitril/Wasser = 45 : 55, 37.5 mL min^{-1} , t_R = 11.5–14.5 min) Bis(acetylacetonato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)-(1-{2,4-dimethyl-5-[(oxo- κO)(phenyl)methyl]-1H-pyrrol-3-yl- κN }ethanonato)cobalt(III) (**135b**, 20.2 mg, 40.7 μmol , 15 %) als grünes Lyophilisat erhalten.



- $R_f = 0.14$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1645, 1572, 1516, 1373, 1254, 1070, 1013, 938, 778, 716, 635$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.62\text{--}7.59$ (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.52–7.48 (m, 1H, $\text{H}^{4''}$), 7.44–7.39 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 5.524 (s, 1H, CH^{acac}), 5.517 (s, 1H, CH^{acac}), 2.50 (s, 3H, C^2CH_3), 2.46 (s, 3H, H^2), 2.27 (s, 3H, C^4CH_3), 2.25 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 2.13 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 2.09 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 2.07 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{acac}}$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 195.4$ (C^1), 193.3 ($\text{C}^{5'}\text{CO}$), 190.7 (CO^{acac}), 189.9 (CO^{acac}), 189.6 (CO^{acac}), 189.4 (CO^{acac}), 158.6 ($\text{C}^{2'}$), 140.5 & 140.0 ($\text{C}^{4'}$, $\text{C}^{5'}$), 135.8 ($\text{C}^{1''}$), 131.3 ($\text{C}^{4''}$), 130.2 ($\text{C}^{3'}$), 129.0 ($\text{C}^{2''/6''}$), 128.1 ($\text{C}^{3''/5''}$), 97.9 (CH^{acac}), 97.2 (CH^{acac}), 31.7 (C^2), 26.54 ($\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 26.44 ($\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 26.41 ($\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 25.9 ($\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 15.0 (C^4CH_3), 14.3 (C^2CH_3);
- ESI-MS: $m/z = 399.1$ (31.5 %, $[\text{M} - \text{acac} + \text{H}]^+$), 421.1 (1.0 %, $[\text{M} - \text{acac} + \text{Na}]^+$), 498.0 (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 520.0 (20.2 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{CoNO}_6 + \text{Na}]$: 520.1146, gef.: 520.1143.

1-[5-(4-Fluorbenzoyl)-2-methyl-4-[4-(propan-2-yl)phenyl]-1H-pyrrol-3-yl]ethanon (**134c**)



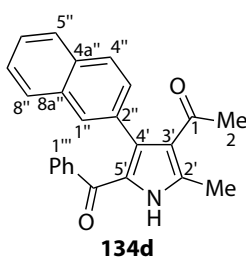
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 216) ausgehend von Isoxazol **61c** (76.2 mg, 271 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 30.6 μL , 29.8 mg, 298 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (7.0 mg, 27 μmol , 0.10 eq) mit 14 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 62 : 38 (12 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 8.5\text{--}12.0 V_C$) ergab die Titelverbindung (76.9 mg, 212 μmol , 78 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.36$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 211.2–212.3 $^{\circ}\text{C}$;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3247, 1661, 1605, 1579, 1485, 1420, 1285, 1228, 1155, 843, 772, 608$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10.74$ (br s, 1H, NH), 7.26–7.21 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 6.93–6.87 (m, 4H, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{3''/5''}$), 6.66–6.58 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 2.79 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.62 (s, 3H, C^2CH_3), 1.87 (s, 3H, H^2), 1.17 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);

Kapitel 5 Experimenteller Teil

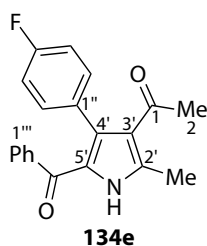
- ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 197.3$ (C^1), 186.6 (C^5 CO), 164.1 (d, $J = 251.7$ Hz, $\text{C}^{4''}$), 148.8 ($\text{C}^{4''}$), 141.0 ($\text{C}^{2'}$), 134.4 (C^4), 134.0 (d, $J = 3.0$ Hz, $\text{C}^{1''}$), 131.8 ($\text{C}^{1''}$), 131.0 (d, $J = 9.1$ Hz, $\text{C}^{2''/6''}$), 130.9 ($\text{C}^{2''/6''}$), 127.1 (C^5), 125.9 ($\text{C}^{3''/5''}$), 124.2 (C^3), 114.4 (d, $J = 22.0$ Hz, $\text{C}^{3''/5''}$), 33.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 (C^2), 24.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 14.5 (C^2 CH_3);
- ^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -109.6$ (tt, $J = 8.6$ Hz, 5.4 Hz, $\text{F}^{4''}$);
- ESI-MS: $m/z = 364.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 386.1 (27.2 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{FNO}_2 + \text{H}]$: $m/z = 364.1713$, gef.: 364.1708.

1-[5-Benzoyl-2-methyl-4-(naphthalen-2-yl)-1H-pyrrol-3-yl]ethanon (**134d**)



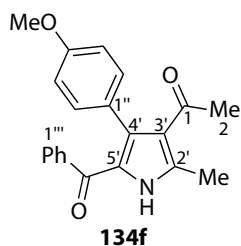
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 216) ausgehend von Isoxazol **61d** (73.5 mg, 271 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 30.6 μL , 29.8 mg, 298 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (7.0 mg, 27 μmol , 0.10 eq) mit 13 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 50 : 50 (15 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 9.5$ –12.5 V_C) ergab die Titelverbindung (39.1 mg, 111 μmol , 41 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.30$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 180.5–181.6 $^\circ\text{C}$;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3262, 1601, 1544, 1414, 1284, 742, 697$;
- ^1H -NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10.31$ (br s, 1H, NH), 7.74–7.69 (m, 1H, $\text{H}^{5''}$), 7.58–7.53 (m, 2H, $\text{H}^{4''}$), 7.46–7.36 (m, 3H, $\text{H}^{1''}$, $\text{H}^{6''}$, $\text{H}^{7''}$), 7.27–7.22 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.20–7.15 (m, 1H, $\text{H}^{3''}$), 6.87–6.82 (m, 1H, $\text{H}^{4''}$), 6.78–6.72 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 2.66 (s, 3H, C^2 CH_3), 1.83 (s, 3H, H^2);
- ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 197.3$ (C^1), 187.9 (C^5 CO), 140.5 (C^2), 137.7 ($\text{C}^{1''}$), 133.8 (C^4), 132.7 ($\text{C}^{8a''}$), 132.4 ($\text{C}^{4a''}$), 132.0 ($\text{C}^{2''}$), 130.7 ($\text{C}^{4''}$), 130.3 ($\text{C}^{1''}$), 128.5 (C^3), 128.4 ($\text{C}^{2''/6''}$), 127.8 & 127.5 ($\text{C}^{6''}$, $\text{C}^{7''}$), 127.6 (C^5), 127.3 ($\text{C}^{3''/5''}$), 126.3 & 126.2 (C^4 , $\text{C}^{8''}$), 124.5 (C^3), 31.1 (C^2), 14.6 (C^2 CH_3);
- ESI-MS: $m/z = 354.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 376.1 (28.7 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_2 + \text{H}]$: $m/z = 354.1494$, gef.: 354.1483.

1-[5-Benzoyl-4-(4-fluorphenyl)-2-methyl-1H-pyrrol-3-yl]ethanon (**134e**)

Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 216) ausgehend von Isoxazol **61e** (53.6 mg, 224 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 25.3 μL , 24.6 mg, 246 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (5.8 mg, 22 μmol , 0.10 eq) mit 9 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 50 : 50 (15 V_C), 75 mL min^{-1} , V_R = 10.2–14.0 V_C) ergab die Titelverbindung (67.7 mg, 211 μmol , 94 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- R_f = 0.27 (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 181.6–182.4 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1655, 1599, 1522, 1479, 1415, 1275, 1222, 917, 843, 815, 745, 697, 667;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 10.68 (br s, 1H, NH), 7.28–7.20 (m, 3H, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{4''}$), 7.07–7.01 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 7.01–6.94 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 6.78–6.71 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 2.62 (s, 3H, C^2CH_3), 1.84 (s, 3H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 197.0 (C^1), 187.9 (C^5CO), 162.3 (d, J = 247.4 Hz, C^4), 140.8 (C^2), 137.7 ($\text{C}^{1''}$), 132.7 (C^4), 132.5 (d, J = 8.1 Hz, $\text{C}^{2''/6''}$), 131.2 ($\text{C}^{4''}$), 130.7 (d, J = 3.7 Hz, $\text{C}^{1''}$), 128.7 ($\text{C}^{2''/6''}$), 127.6 ($\text{C}^{3''/5''}$), 127.2 (C^5), 124.5 (C^3), 114.9 (d, J = 21.5 Hz, $\text{C}^{3''/5''}$), 31.0 (C^2), 14.5 (C^2CH_3);
- $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -115.6 (tt, J = 8.6, 5.2 Hz, $\text{F}^{4''}$);
- ESI-MS: m/z = 322.1 (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 344.1 (19.8 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{FNO}_2 + \text{Na}]$: m/z = 344.1063, gef.: 344.1072.

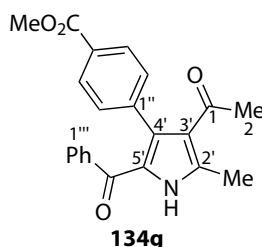
1-[5-Benzoyl-4-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1H-pyrrol-3-yl]ethanon (**134f**)

Kapitel 5 Experimenteller Teil

Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 216) ausgehend von Isoxazol **61f** (68.1 mg, 271 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 30.6 μL , 29.8 mg, 298 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (7.0 mg, 27 μmol , 0.10 eq) mit 12 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 62 : 38 (10 V_C), 62 : 38 (3 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 10.0\text{--}12.0 V_C$) und präparative HPLC (C_{18} -PFP, Acetonitril/Wasser = 50 : 50, 37.5 mL min^{-1} , $t_R = 5.2\text{--}6.7$ min) ergab die Titelverbindung (26.0 mg, 80.0 μmol , 30 %) als farbloses Lyophilisat.

- $R_f = 0.25$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3262, 1604, 1574, 1525, 1482, 1418, 1286, 1246, 1178, 697$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10.01$ (br s, 1H, NH), 7.29–7.23 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.23–7.19 (m, 1H, $\text{H}^{4''}$), 7.05–6.99 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 6.93–6.88 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 6.61–6.56 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 3.72 (s, 3H, OCH_3), 2.61 (s, 3H, C^2CH_3), 1.85 (s, 3H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 197.4$ (C^1), 187.7 (C^5CO), 159.2 ($\text{C}^{4''}$), 140.2 ($\text{C}^{2'}$), 137.8 ($\text{C}^{1''}$), 133.6 ($\text{C}^{4'}$), 132.0 ($\text{C}^{2''/6''}$), 130.9 ($\text{C}^{4''}$), 128.7 ($\text{C}^{2''/6''}$), 127.5 ($\text{C}^{3''/5''}$), 127.0 (C^5), 126.8 ($\text{C}^{1''}$), 124.5 (C^3), 113.5 ($\text{C}^{3''/5''}$), 55.4 (OCH_3), 30.9 (C^2), 14.6 (C^2CH_3);
- ESI-MS: $m/z = 334.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 356.1 (33.2 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3 + \text{Na}]$: $m/z = 356.1263$, gef.: 356.1272.

1-{5-Benzoyl-4-[4-(methoxycarbonyl)phenyl]-2-methyl-1H-pyrrol-3-yl}ethanon (**134g**)

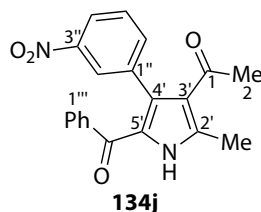


Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 216) ausgehend von Isoxazol **61g** (75.7 mg, 271 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 30.6 μL , 29.8 mg, 298 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (7.0 mg, 27 μmol , 0.10 eq) mit 11 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 62 : 38 (10 V_C), 62 : 38 (4 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 10.5\text{--}14.0 V_C$) ergab die Titelverbindung (90.0 mg, 250 μmol , 92 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.21$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 168.0–168.9 $^{\circ}\text{C}$;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3262, 1720, 1609, 1480, 1415, 1275, 1177, 1110, 918, 742, 700$;

- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10.93$ (br s, 1H, NH), 7.75–7.66 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 7.31–7.21 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.21–7.12 (m, 1H, $\text{H}^{4''}$), 7.12–7.04 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.04–6.93 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 3.88 (s, 3H, CO_2CH_3), 2.62 (s, 3H, $\text{C}^2'\text{CH}_3$), 1.81 (s, 3H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 196.7$ (C^1), 187.8 ($\text{C}^{5'}\text{CO}$), 166.8 (CO_2CH_3), 140.9 ($\text{C}^{2'}$), 139.9 ($\text{C}^{1''}$), 137.5 ($\text{C}^{1''}$), 132.6 ($\text{C}^{4'}$), 131.4 ($\text{C}^{4''}$), 130.9 ($\text{C}^{2''/6''}$), 129.0 ($\text{C}^{4''}$), 128.9 ($\text{C}^{3''/5''}$), 128.7 ($\text{C}^{2''/6''}$), 127.6 ($\text{C}^{3''/5''}$), 127.0 ($\text{C}^{5'}$), 124.3 ($\text{C}^{3'}$), 52.3 (CO_2CH_3), 30.9 (C^2), 14.4 ($\text{C}^2'\text{CH}_3$);
- ESI-MS: $m/z = 362.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 384.1 (35.4 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_4 + \text{Na}]$: $m/z = 384.1212$, gef.: 384.1230.

1-[5-Benzoyl-2-methyl-4-(3-nitrophenyl)-1H-pyrrol-3-yl]ethanon (**134j**)



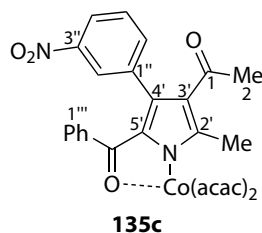
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 216) ausgehend von Isoxazol **61j** (72.2 mg, 271 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 30.6 μL , 29.8 mg, 298 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (7.0 mg, 27 μmol , 0.10 eq) mit 23 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 62 : 38 (10 V_C), 62 : 38 (6 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 11.5$ –15.0 V_C) ergab die Titelverbindung (60.0 mg, 170 μmol , 63 %) als gelben kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.15$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 187.8–188.9 $^\circ\text{C}$;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3271, 1605, 1529, 1409, 1347, 1278, 1074, 939, 865, 732, 696, 664$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10.65$ (br s, 1H, NH), 7.92 (ddd, $J = 8.2$ Hz, 2.3 Hz, 1.1 Hz, 1H, $\text{H}^{3''}$), 7.82–7.80 (m, 1H, $\text{H}^{2''}$), 7.45–7.40 (m, 1H, $\text{H}^{6''}$), 7.31–7.21 (m, 3H, $\text{H}^{5''}$, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.19–7.14 (m, 1H, $\text{H}^{4''}$), 7.03–6.97 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 2.66 (s, 3H, $\text{C}^2'\text{CH}_3$), 1.95 (s, 3H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 195.6$ (C^1), 187.6 ($\text{C}^{5'}\text{CO}$), 147.4 ($\text{C}^{3''}$), 140.8 ($\text{C}^{2'}$), 137.6 ($\text{C}^{1''}$), 136.7 ($\text{C}^{6''}$), 136.5 ($\text{C}^{1''}$), 131.3 ($\text{C}^{4''}$), 131.0 ($\text{C}^{4'}$), 128.7 ($\text{C}^{5''}$), 128.4 ($\text{C}^{2''/6''}$), 127.8 ($\text{C}^{3''/5''}$), 127.5 ($\text{C}^{5'}$), 125.9 ($\text{C}^{1''}$), 124.0 ($\text{C}^{3'}$), 122.3 ($\text{C}^{4''}$), 31.2 (C^2), 14.7 ($\text{C}^2'\text{CH}_3$);
- ESI-MS: $m/z = 349.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 371.2 (22.0 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);

Kapitel 5 Experimenteller Teil

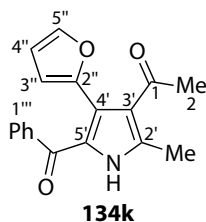
- ESI-HRMS: ber. für $[C_{20}H_{16}N_2O_4 + Na]$: $m/z = 371.1008$, gef.: 371.0999.

Mit äquimolarem $Co(acac)_2$ (69.7 mg, 271 μ mol, 1.00 eq) in Gegenwart von Luft wurde in einer analogen Reaktion nach einer zusätzlichen Reinigung durch präparative HPLC (C_{18} -PFP, Acetonitril/Wasser = 45 : 55, 37.5 mL min^{-1} , $t_R = 3.0$ –4.5 min) Bis(acetylacetonato- $\kappa^2 O, O'$)-(1-{2-methyl-4-(3-nitrophenyl)-5-[(oxo- κO)(phenyl)methyl]-1H-pyrrol-3-yl- κN }ethanonato)cobalt(III) (**135c**, 26.2 mg, 43.4 μ mol, 16 %) als grünes Lyophilisat erhalten.



- $R_f = 0.13$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 1654, 1573, 1519, 1473, 1411, 1373, 1347, 1252, 939, 701$;
- 1H -NMR, COSY, NOESY (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 7.98$ –7.93 (m, 1H, $H^{4''}$), 7.80–7.75 (m, 1H, $H^{2''}$), 7.49–7.42 (m, 1H, $H^{6''}$), 7.34–7.26 (m, 1H, $H^{5''}$), 7.15–7.10 (m, 1H, $H^{4'''}$), 7.10–7.06 (m, 2H, $H^{2'''/6'''}$), 6.95–6.89 (m, 2H, $H^{3'''/5'''}$), 5.57 (s, 1H, CH^{acac}), 5.56 (s, 1H, CH^{acac}), 2.52 (s, 3H, $C^2 CH_3$), 2.27 (s, 3H, CH_3^{acac}), 2.16 (s, 3H, CH_3^{acac}), 2.14 (br s, 6H, $2 \times CH_3^{acac}$), 1.91 (s, 3H, H^2);
- ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 195.8$ (C^1), 195.4 ($C^5 CO$), 190.9 (CO^{acac}), 190.0 (CO^{acac}), 189.8 (CO^{acac}), 189.6 (CO^{acac}), 157.3 (C^2), 147.5 ($C^{3''}$), 139.8 (C^5), 138.9 (C^4), 137.3 ($C^{1''}$), 136.6 ($C^{6''}$), 134.5 ($C^{1'''}$), 130.7 ($C^{4'''}$), 129.7 ($C^{3'}$), 128.6 ($C^{5''}$), 128.5 ($C^{2'''/6'''}$), 127.4 ($C^{3'''/5'''}$), 125.6 ($C^{2''}$), 122.2 ($C^{4''}$), 97.9 (CH^{acac}), 97.1 (CH^{acac}), 31.4 (C^2), 26.5 (CH_3^{acac}), 26.4 ($2 \times CH_3^{acac}$), 25.8 (CH_3^{acac}), 13.7 ($C^2 CH_3$);
- ESI-MS: $m/z = 605.1$ (100 %, $[M + H]^+$), 627.1 (7.92 %, $[M + Na]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[C_{30}H_{29}CoN_2O_8 + H]$: $m/z = 605.1334$, gef.: 605.1333.

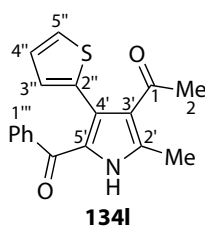
1-[5-Benzoyl-4-(furan-2-yl)-2-methyl-1H-pyrrol-3-yl]ethanon (**134k**)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 216) ausgehend von Isoxazol **61k** (57.2 mg, 271 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 30.6 μL , 29.8 mg, 298 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (7.0 mg, 27 μmol , 0.10 eq) mit 5 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 62 : 38 (10 V_C), 62 : 38 (4 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 9.0\text{--}11.0 V_C$) ergab die Titelverbindung (56.2 mg, 190 μmol , 70 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.33$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 150.9–151.7 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3263, 1618, 1544, 1479, 1407, 1283, 1181, 941, 740, 697, 665$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 11.05$ (br s, 1H, NH), 7.47–7.43 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.35–7.29 (m, 2H, $\text{H}^{4''}$, $\text{H}^{4''}$), 7.23–7.17 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 6.04 (dd, $J = 3.3$ Hz, 1.8 Hz, 1H, $\text{H}^{3''}$), 5.86 (dd, $J = 3.3$ Hz, 0.8 Hz, 1H, $\text{H}^{2''}$), 2.65 (s, 3H, C^2CH_3), 1.96 (s, 3H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 196.3$ (C^1), 187.7 (C^5CO), 145.3 ($\text{C}^{1''}$), 142.1 ($\text{C}^{4''}$), 141.4 ($\text{C}^{2'}$), 138.1 ($\text{C}^{1''}$), 131.5 ($\text{C}^{4''}$), 128.4 ($\text{C}^{2''/6''}$), 128.2 ($\text{C}^{5'}$), 127.8 ($\text{C}^{3''/5''}$), 123.9 ($\text{C}^{3'}$), 121.9 ($\text{C}^{4'}$), 112.6 ($\text{C}^{2''}$), 111.4 ($\text{C}^{3''}$), 29.1 (C^2), 14.6 (C^2CH_3);
- ESI-MS: $m/z = 294.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 316.1 (17.8 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3 + \text{Na}]$: $m/z = 316.0950$, gef.: 316.0963.

1-[5-Benzoyl-2-methyl-4-(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-3-yl]ethanon (**134l**)



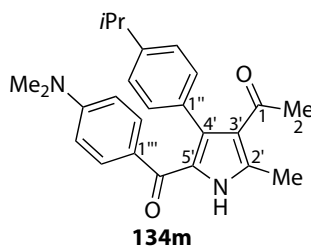
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 216) ausgehend von Isoxazol **61l** (61.6 mg, 271 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 30.6 μL , 29.8 mg, 298 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (7.0 mg, 27 μmol , 0.10 eq) mit 6 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 62 : 38 (10 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 8.5\text{--}10.5 V_C$) ergab die Titelverbindung (52.3 mg, 190 μmol , 63 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.36$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 163.8–164.8 °C;

Kapitel 5 Experimenteller Teil

- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3248, 1656, 1600, 1573, 1534, 1480, 1428, 1282, 736, 694, 665$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10.88$ (br s, 1H, NH), 7.46–7.41 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.30–7.24 (m, 1H, $\text{H}^{4''}$), 7.14–7.08 (m, 3H, $\text{H}^{4''}$, $\text{H}^{3''/5''}$), 6.72 (dd, $J = 4.9$ Hz, 3.5 Hz, 1H, $\text{H}^{3''}$), 6.70 (d, $J = 3.5$ Hz, 1.4 Hz, 1H, $\text{H}^{2''}$), 2.61 (s, 3H, C^2CH_3), 1.96 (s, 3H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 197.1$ (C^1), 187.9 (C^5CO), 140.7 ($\text{C}^{2'}$), 137.9 ($\text{C}^{1''}$), 135.0 ($\text{C}^{4'}$), 131.3 ($\text{C}^{4''}$), 129.9 ($\text{C}^{2''}$), 128.4 ($\text{C}^{2''/6''}$), 128.1 ($\text{C}^{5'}$), 127.6 ($\text{C}^{3''/5''}$), 127.4 ($\text{C}^{4''}$), 126.9 ($\text{C}^{3''}$), 125.2 ($\text{C}^{3'}$), 124.8 ($\text{C}^{1''}$), 30.2 (C^2), 14.4 (C^2CH_3);
- ESI-MS: $m/z = 310.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 332.1 (20.7 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S} + \text{Na}]$: $m/z = 332.0721$, gef.: 332.0723.

1-{5-[4-(Dimethylamino)benzoyl]-2-methyl-4-[4-(propan-2-yl)phenyl]-1H-pyrrol-3-yl]ethanon (134m)



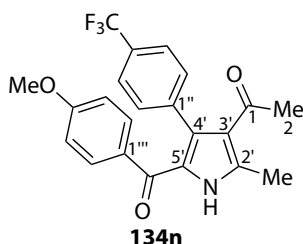
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 216) ausgehend von Isoxazol **61m** (83.0 mg, 271 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 30.6 μL , 29.8 mg, 298 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (7.0 mg, 27 μmol , 0.10 eq) mit 6.5 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 46 : 54 (16 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 11.5$ –15.0 V_C) ergab die Titelverbindung (88.8 mg, 229 μmol , 84 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.19$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 196.5–197.4 $^{\circ}\text{C}$;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1652, 1576, 1521, 1480, 1416, 1361, 1287, 1163, 921, 824, 774, 735$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10.75$ (br s, 1H, NH), 7.33–7.26 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.04–6.98 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 6.98–6.93 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 6.25–6.19 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 2.89 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.78 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.60 (s, 3H, C^2CH_3), 1.88 (s, 3H, H^2), 1.15 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 197.9$ (C^1), 186.6 (C^5CO), 152.5 ($\text{C}^{4''}$), 147.9 ($\text{C}^{4''}$), 139.2 ($\text{C}^{2'}$), 132.8 ($\text{C}^{1''}$), 132.0 ($\text{C}^{4'}$), 131.7 ($\text{C}^{2''/6''}$), 131.1 ($\text{C}^{2''/6''}$), 127.6 ($\text{C}^{5'}$), 125.9

(C^{3''/5''}), 124.9 (C^{1''}), 123.8 (C^{3'}), 110.0 (C^{3'''/5'''}), 40.0 (N(CH₃)₂), 33.9 (CH(CH₃)₂), 31.0 (C²), 24.0 (CH(CH₃)₂), 14.3 (C^{2'}CH₃);

- ESI-MS: $m/z = 389.2$ (100 %, [M + H]⁺), 411.2 (5.8 %, [M + Na]⁺);
- ESI-HRMS: ber. für [C₂₅H₂₈N₂O₂ + Na]: $m/z = 411.2048$, gef.: 411.2048.

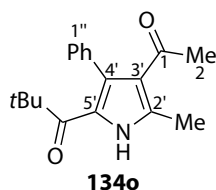
1-{5-(4-Methoxybenzoyl)-2-methyl-4-[4-(trifluormethyl)phenyl]-1H-pyrrol-3-yl}ethanon (**134n**)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 216) ausgehend von Isoxazol **61n** (60.0 mg, 188 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 21.3 μL , 20.7 mg, 207 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (4.8 mg, 19 μmol , 0.10 eq) mit 11 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 50 : 50 (15 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 11.8\text{--}14.8 V_C$) ergab die Titelverbindung (69.6 mg, 173 μmol , 92 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

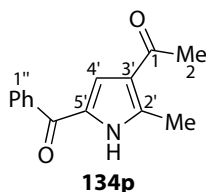
- $R_f = 0.17$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 154.6–155.7 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1602, 1483, 1422, 1324, 1256, 1166, 1124, 1067, 842, 775, 614$;
- ¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 10.73$ (br s, 1H, NH), 7.37–7.32 (m, 2H, H^{3''/5''}), 7.26–7.21 (m, 2H, H^{2'''/6'''}), 7.19–7.15 (m, 2H, H^{2''/6''}), 6.51–6.45 (m, 2H, H^{3'''/5'''}), 3.69 (s, 3H, OCH₃), 2.63 (s, 3H, C^{2'}CH₃), 1.91 (s, 3H, H²);
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 196.6$ (C¹), 186.8 (C^{5'}CO), 162.5 (C^{4'''}), 140.3 (C^{2'}), 139.1 (C^{1''}), 131.4 (C^{2''/6''}), 131.3 (C^{4'}), 131.1 (C^{2'''/6'''}), 129.8 (C^{1'''}), 129.5 (q, $J = 32.6$ Hz, C^{4''}), 127.5 (C^{5'}), 124.7 (q, $J = 3.8$ Hz, C^{3''/5''}), 124.1 (q, $J = 272.2$ Hz, CF₃), 124.0 (C^{3'}), 113.0 (C^{3'''/5'''}), 55.3 (OCH₃), 31.2 (C²), 14.5 (C^{2'}CH₃);
- ¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = -63.9$ (s, CF₃);
- ESI-MS: $m/z = 402.1$ (100 %, [M + H]⁺), 424.1 (19.6 %, [M + Na]⁺);
- ESI-HRMS: ber. für [C₂₂H₁₈F₃NO₃ + Na]: $m/z = 424.1136$, gef.: 424.1127.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

1-[5-(2,2-Dimethylpropanoyl)-2-methyl-4-phenyl-1H-pyrrol-3-yl]ethanon (**134o**)

Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 216) ausgehend von Isoxazol **61o** (96.6 mg, 481 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 59.3 μL , 57.8 mg, 577 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (12.4 mg, 48.1 μmol , 0.10 eq) mit 15 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 62 : 38 (10 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 8.0\text{--}11.0 V_C$) ergab die Titelverbindung (40.1 mg, 142 μmol , 29 %) als farblosen kristallinen Feststoff. Ein Teil des Edukts **61o** (62.7 mg, 312 μmol , 65 %) wurde unverändert reisoliert.

- $R_f = 0.36$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 191.1–192.6 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3310, 2969, 1635, 1476, 1432, 1409, 1182, 935, 733, 700$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 9.43$ (br s, 1H, NH), 7.42–7.36 (m, 3H, $\text{H}^{3''/5''}$, $\text{H}^{4''}$), 7.33–7.29 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 2.55 (s, 3H, $\text{C}^{2'}\text{CH}_3$), 1.68 (s, 3H, H^2), 1.07 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 198.4$ ($\text{C}^{5'}\text{CO}$), 197.2 (C^1), 137.9 ($\text{C}^{2'}$), 136.7 ($\text{C}^{1''}$), 130.9 ($\text{C}^{2''/6''}$), 130.5 ($\text{C}^{4'}$), 128.2 ($\text{C}^{3''/5''}$), 128.1 ($\text{C}^{4''}$), 126.0 ($\text{C}^{5'}$), 124.2 ($\text{C}^{3'}$), 42.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.8 (C^2), 27.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 14.8 ($\text{C}^{2'}\text{CH}_3$);
- ESI-MS: $m/z = 284.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 306.2 (42.1 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2 + \text{H}]$: $m/z = 284.1651$, gef.: 284.1656.

1-(5-Benzoyl-2-methyl-1H-pyrrol-3-yl)ethanon (**134p**)

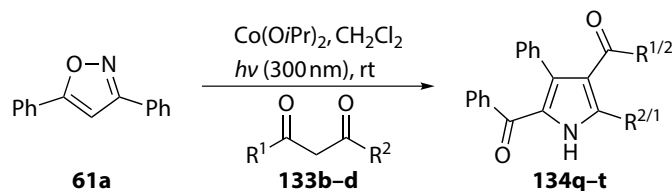
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 216) ausgehend von Isoxazol **61p** (80.0 μL , 91.1 mg, 627 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 77.2 μL , 75.3 mg, 752 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-

acetylacetonat (16.1 mg, 62.7 μmol , 0.10 eq) mit 13.5 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flash-chromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 60 : 40 (10 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 10.0\text{--}13.0 V_C$) ergab die Titelverbindung (121.6 mg, 535.1 μmol , 85 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.27$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 210.9–211.6 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3247, 1669, 1608, 1548, 1506, 1290, 1142, 950, 728$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10.79$ (br s, 1H, NH), 7.94–7.88 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.65–7.58 (m, 1H, $\text{H}^{4''}$), 7.57–7.50 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 7.18 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, $\text{H}^{4'}$), 2.69 (s, 3H, $\text{C}^{2'}\text{CH}_3$), 2.44 (s, 3H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 194.7$ (C^1), 185.0 ($\text{C}^{5'}\text{CO}$), 142.4 ($\text{C}^{2'}$), 137.9 ($\text{C}^{1''}$), 132.4 ($\text{C}^{4''}$), 129.1 ($\text{C}^{2''/6''}$), 128.7 ($\text{C}^{3''/5''}$), 128.6 ($\text{C}^{5'}$), 123.5 ($\text{C}^{3'}$), 121.7 ($\text{C}^{4'}$), 28.4 (C^2), 14.4 ($\text{C}^{2'}\text{CH}_3$);
- ESI-MS: $m/z = 228.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2 + \text{H}]$: $m/z = 228.1025$, gef.: 228.1033.

5.4.2.2 Umsetzungen weiterer β -Diketone

Allgemeine Vorschrift



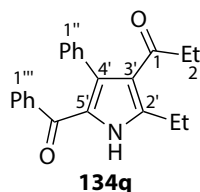
Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus dem korrespondierenden Isoxazol **61** (1.00 eq, Tabelle 5.9), β -Diketon **133** (2.00 eq), Cobalt(II)-isopropoxid (0.10 eq) und trockenem entgastem Dichlormethan (15 mL) bei Raumtemperatur bestrahlt ($\lambda = 300$ nm, 16×8 W), bis DC- oder HPLC/ESI-MS-Reaktionskontrolle einen vollständigen Umsatz zeigte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wie angegeben gereinigt.

Tabelle 5.9: β -Diketone.

β -Diketon	R^1	R^2
133b	Et	Et
133c	Ph	Ph
133d	Ph	Me

Kapitel 5 Experimenteller Teil

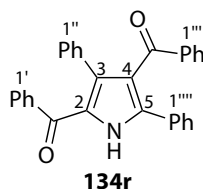
1-(5-Benzoyl-2-ethyl-4-phenyl-1H-pyrrol-3-yl)propan-1-on (134q)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 229) ausgehend von Isoxazol **61a** (90.0 mg, 407 μmol , 1.00 eq), β -Diketon **133b** (110 μL , 104 mg, 814 μmol , 2.00 eq) und Cobalt(II)-isopropoxid (7.2 mg, 41 μmol , 0.10 eq) mit 14 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 62 : 38 (12 V_C), 60 mL min^{-1} , $V_R = 7.5\text{--}9.5 V_C$) ergab die Titelverbindung (126.3 mg, 381.1 μmol , 93 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- $R_f = 0.49$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 144.6–145.5 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1597, 1574, 1463, 1416, 1257, 913, 735, 694$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10.74$ (br s, 1H, NH), 7.34–7.26 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.22–7.14 (m, 1H, $\text{H}^{4''}$), 7.11–6.95 (m, 7H, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{3''/5''}$, $\text{H}^{4''}$, $\text{H}^{3''/5''}$), 3.02 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H, $\text{C}^2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.06 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, H^2), 1.34 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, $\text{C}^2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.85 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, H^3);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 201.2$ (C^1), 188.2 (C^5CO), 145.5 (C^2), 137.8 ($\text{C}^{1''}$), 134.8 ($\text{C}^{4''}$), 133.3 ($\text{C}^{4''}$), 131.0 ($\text{C}^{4''}$), 130.8 & 127.8 & 127.38 ($\text{C}^{2''/6''}$, $\text{C}^{3''/5''}$, $\text{C}^{3''/5''}$), 128.8 ($\text{C}^{2''/6''}$), 127.41 ($\text{C}^{4''}$), 127.0 (C^5), 123.7 (C^3), 35.8 (C^2), 21.2 ($\text{C}^2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.5 ($\text{C}^2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 8.6 (C^3);
- ESI-MS: $m/z = 332.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 354.1 (14.4 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_2 + \text{Na}]$: $m/z = 354.1470$, gef.: 354.1483.

(3,5-Diphenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (134r)



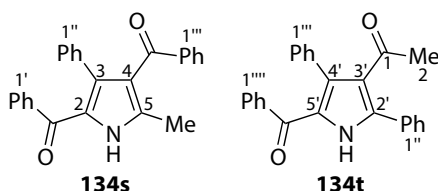
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 229) ausgehend von Isoxazol **61a** (80.0 mg, 362 μmol , 1.00 eq), β -Diketon **133c** (162 mg, 723 μmol , 2.00 eq) und Cobalt(II)-isopropoxid (6.4 mg,

36 μmol , 0.10 eq) mit 17.5 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 65 : 35 (10 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 6.5$ –9.0 V_C) ergab die Titelverbindung (113.5 mg, 265.5 μmol , 73 %) als farblosen kristallinen Feststoff.³⁷

- $R_f = 0.47$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 223.3–224.4 °C, Lit.:^[378] 234–235 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3269, 1661, 1602, 1575, 1542, 1475, 1412, 1288, 738, 697$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 9.87$ (br s, 1H, NH), 7.67–7.62 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.55–7.51 (m, 2H, $\text{H}^{2'''/6'''}$), 7.44–7.39 (m, 2H, $\text{H}^{2'/6'}$), 7.36–7.27 (m, 4H, $\text{H}^{4''}$, $\text{H}^{3'''/5'''}$, $\text{H}^{4'''}$), 7.23–7.17 (m, 1H, $\text{H}^{4'}$), 7.16–7.11 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 7.04–6.98 (m, 2H, $\text{H}^{3'/5'}$), 6.96–6.92 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 6.90–6.81 (m, 3H, $\text{H}^{3''/5''}$, $\text{H}^{4''}$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 194.3$ (C^4CO), 187.7 (C^2CO), 138.1 ($\text{C}^{1''}$), 137.9 (C^5), 137.4 ($\text{C}^{1'}$), 133.8 & 133.3 & 130.4 (C^3 , $\text{C}^{1''}$, $\text{C}^{1'''}$), 132.9 ($\text{C}^{4''}$), 131.5 ($\text{C}^{4'}$), 130.8 ($\text{C}^{2''/6''}$), 129.9 ($\text{C}^{2'''/6'''}$), 129.3 ($\text{C}^{2'/6'}$), 129.1 ($\text{C}^{4''}$), 129.0 ($\text{C}^{3'''/5'''}$), 128.1 ($\text{C}^{3''/5''}$), 128.0 (2 überlappende Signale: C^2 , $\text{C}^{2'''/6'''}$), 127.6 ($\text{C}^{3'/5'}$), 127.5 ($\text{C}^{3''/5''}$), 127.1 ($\text{C}^{4''}$), 123.4 (C^4);
- ESI-MS: $m/z = 428.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 450.1 (12.2 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{NO}_2 + \text{Na}]$: $m/z = 450.1470$, gef.: 450.1482.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[378]

(5-Methyl-3-phenyl-1H-pyrrol-2,4-diyl)bis(phenylmethanon) (**134s**) und 1-(5-Benzoyl-2,4-diphenyl-1H-pyrrol-3-yl)ethanon (**134t**)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 229) ausgehend von Isoxazol **61a** (60.0 mg, 271 μmol , 1.00 eq), β -Diketon **133d** (87.9 mg, 542 μmol , 2.00 eq) und Cobalt(II)-isopropoxid (4.8 mg, 27 μmol , 0.10 eq) mit 18 h Bestrahlungsdauer. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 62 : 38 (12 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 8.5$ –12.0 V_C) ergab eine via HPLC nicht trennbare Mischung der Titelverbindungen (70.2 mg, 192 μmol , 71 %, **134s/134t** \approx 84 : 16 basierend auf der Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale) als farbloses Öl.

- $R_f = 0.39$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);

³⁷Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation von **134r** aus Acetonitril erhalten werden.

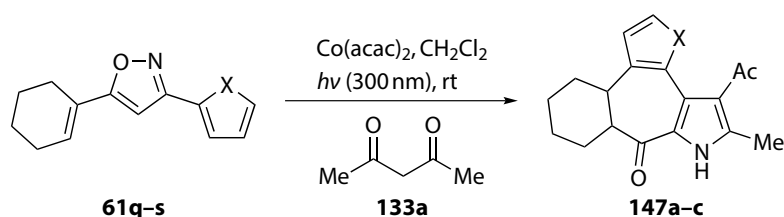
Kapitel 5 Experimenteller Teil

- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3261, 1598, 1574, 1414, 1279, 907, 730, 695, 652$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl_3): Verbindung **134s**: $\delta/\text{ppm} = 11.05$ (br s, 1H, NH), 7.54–7.51 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.37–7.33 (m, 2H, $\text{H}^{2'/6'}$), 7.25–7.22 (m, 1H, $\text{H}^{4''}$), 7.18–7.14 (m, 1H, $\text{H}^{4'}$), 7.12–7.07 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 6.99–6.94 (m, 2H, $\text{H}^{3'/5'}$), 6.81–6.75 (m, 3H, $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{4''}$), 6.74–6.70 (m, 2H, $\text{H}^{3'/5'}$), 2.53 (s, 3H, CH_3), Verbindung **134t** (Signale z. T. überlappend): $\delta/\text{ppm} = 10.71$ (br s, 1H, NH), 7.67–7.65 (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.45–7.42 (m, 3H, $\text{H}^{3''/5''}$, $\text{H}^{4''}$), 7.39–7.37 (m, 2H, $\text{H}^{2'''/6'''}$), 7.22–7.18 (m, 1H, $\text{H}^{4'''}$), 7.12–7.04 (m, 5H, $\text{H}^{2''''/6''''}$, $\text{H}^{3''''/5''''}$, $\text{H}^{4''''}$), 7.04–7.00 (m, 2H, $\text{H}^{3''''/5''''}$), 1.96 (s, 3H, H^2);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl_3): Verbindung **134s**: $\delta/\text{ppm} = 194.1$ (C^4CO), 188.0 (C^2CO), 139.6 (C^5), 138.8 ($\text{C}^{1''}$), 137.5 ($\text{C}^{1'}$), 134.2 (C^3), 133.7 ($\text{C}^{1''}$), 132.0 ($\text{C}^{4''}$), 131.3 ($\text{C}^{4'}$), 131.0 ($\text{C}^{2''/6''}$), 129.6 ($\text{C}^{2'''/6'''}$), 129.27 ($\text{C}^{2'/6'}$), 127.74 ($\text{C}^{3''/5''}$), 127.42 ($\text{C}^{3'/5'}$), 127.2 ($\text{C}^{3''/5''}$), 126.6 (2 überlappende Signale: C^2 , $\text{C}^{4''}$), 123.2 (C^4), 13.2 (CH_3), Verbindung **134t**: $\delta/\text{ppm} = 198.6$ (C^1), 188.1 (C^5CO), 139.1 (C^2), 137.4 ($\text{C}^{1''''}$), 133.8 ($\text{C}^{1''''}$), 133.3 (C^4), 131.4 ($\text{C}^{4''''}$), 130.89 ($\text{C}^{1''}$), 130.86 ($\text{C}^{2''/6''}$), 129.31 ($\text{C}^{4''}$), 129.10 & 129.09 ($\text{C}^{2''/6''}$, $\text{C}^{2'''/6'''}$), 128.7 ($\text{C}^{3''/5''}$), 128.2 (C^5), 127.76 ($\text{C}^{3''/5''}$), 127.51 ($\text{C}^{3''''/5''''}$), 127.45 ($\text{C}^{4''''}$), 125.4 (C^3), 31.7 (C^2);
- ESI-MS: $m/z = 366.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 388.1 (43.1 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NO}_2 + \text{Na}]$: $m/z = 388.1313$, gef.: 388.1302.

5.5 Vinyloge Nazarov-artige $[6\pi]$ -Photocyclisierungen

5.5.1 Eintopfverfahren

Allgemeine Vorschrift

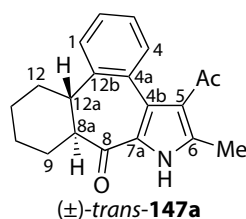


Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus dem korrespondierenden Isoxazol **61** (1.00 eq, Tabelle 5.10), Acetylaceton (**133a**, 1.10 eq), Cobalt(II)-acetylacetonat (0.10 eq) und trockenem entgastem Dichlormethan (15 mL) 12 h bei Raumtemperatur bestrahlt ($\lambda = 300 \text{ nm}$, $16 \times 8 \text{ W}$). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wie angegeben gereinigt.

Tabelle 5.10: Isoxazole.

Isoxazol	X
61q	CH=CH
61r	O
61s	S

rel-(8a*R*,12a*R*)-5-Acetyl-6-methyl-8a,9,10,11,12,12a-hexahydrodibenzo[3,4:5,6]cyclohepta[1,2-*b*]pyrrol-8(7*H*)-on (*trans*-**147a**)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 232) ausgehend von Isoxazol **61q** (61.1 mg, 271 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 30.6 μL , 29.8 mg, 298 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (7.0 mg, 27 μmol , 0.10 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 60 : 40 (12 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 9.0\text{--}11.4 V_C$) ergab die Titelverbindung (83.0 mg, 270 μmol , quant.) als farblosen kristallinen Feststoff.³⁸

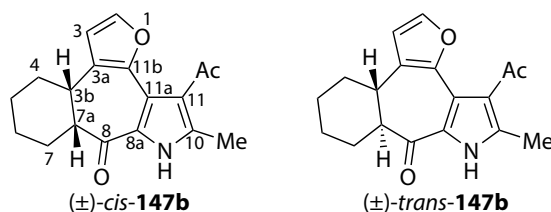
- DC: $R_f = 0.34$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 211.9–212.7 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3259, 2927, 1631, 1576, 1546, 1490, 1419, 1355, 1272, 1094, 735$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10.55$ (br s, 1H, NH), 7.47 (br d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H^1), 7.31 (*app*-td, $J = 7.5$ Hz, 1.5 Hz, 1H, H^2), 7.25 (*app*-td, $J = 7.5$ Hz, 1.2 Hz, 1H, H^3), 7.16 (dd, $J = 7.5$ Hz, 1.5 Hz, 1H, H^4), 3.25–3.15 (m, 1H, H^{12a}), 2.50 (s, 3H, C^6CH_3), 2.38–2.27 (m, 2H, H^{8a} , H_a^9), 2.25 (s, 3H, COCH_3), 2.16–2.07 (m, 1H, H_a^{12}), 2.04–1.81 (m, 3H) & 1.54–1.31 (m, 3H) (H_b^9 , H_{ab}^{10} , H_{ab}^{11} , H_b^{12});
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 198.0$ (COCH_3), 197.3 (C^8), 141.2 (C^{12b}), 140.5 (C^6), 133.1 (C^{4a}), 131.2 (C^4), 130.3 (C^{4b}), 128.3 (C^{7a}), 127.8 (C^2), 126.6 (C^3), 125.7 (C^1), 122.3 (C^5), 56.7 (C^{8a}), 40.5 (C^{12a}), 31.6 (C^9), 31.2 (COCH_3), 29.8 (C^{12}), 25.6 & 25.5 (C^{10} , C^{11}), 13.7 (C^6CH_3);
- ESI-MS: $m/z = 308.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 330.1 (30.8 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2 + \text{Na}]$: $m/z = 330.1470$, gef.: 330.1470;

³⁸Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation von *trans*-**147a** aus Acetonitril erhalten werden.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

- Chirale HPLC (IA-3, 40 °C, Hexan/Isopropanol = 20 : 80, 0.6 mL min⁻¹): t_R /min = 6.35.

rel-(3*b**R*,7*a**S*)-11-Acetyl-10-methyl-3*b*,4,5,6,7,7*a*-hexahydrobenzo[5,6]furo[2',3':3,4]cyclohepta[1,2-*b*]pyrrol-8(9*H*)-on (*cis*-**147b**) und *rel*-(3*b**R*,7*a**R*)-11-Acetyl-10-methyl-3*b*,4,5,6,7,7*a*-hexahydrobenzo[5,6]furo[2',3':3,4]cyclohepta[1,2-*b*]pyrrol-8(9*H*)-on (*trans*-**134**)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 232) ausgehend von Isoxazol **61r** (85.0 mg, 395 µmol, 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 44.7 µL, 43.6 mg, 435 µmol, 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (10.2 mg, 39.5 µmol, 0.10 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 → 62 : 38 (10 V_C), 75 mL min⁻¹, V_R = 9.0–12.0 V_C) ergab eine Mischung der Titelverbindungen (84.6 mg, 285 µmol, 72 %, *cis/trans* ≈ 72 : 28 basierend auf der Integration der ¹H-NMR-Signale) als farblosen Feststoff. Präparative HPLC (C₁₈-PFP, Acetonitril/Wasser = 42 : 58, 37.5 mL min⁻¹) ergab *cis*-**147b** (t_R = 9.4–12.2 min, 49.8 mg, 167 µmol, 42 %) als farblosen Feststoff und *trans*-**147b** (t_R = 14.1–17.6 min, 18.6 mg, 62.6 µmol, 16 %) als farblosen Feststoff.³⁹

Analytische Daten von *cis*-**147b**:

- DC: R_f = 0.24 (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 196.6–197.6 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3257, 1662, 1594, 1540, 1429, 1258, 1197, 734;
- ¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 10.57 (br s, 1H, NH), 7.45–7.36 (m, 1H, H²), 6.47–6.38 (m, 1H, H³), 3.25–3.08 (m, 1H, H^{3b}), 2.97–2.84 (m, 1H, H^{7a}), 2.47 (s, 3H, COCH₃), 2.44 (s, 3H, C¹⁰CH₃), 2.24–1.38 (m, 8H, H⁴_{ab}, H⁵_{ab}, H⁶_{ab}, H⁷_{ab});
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 199.1 (COCH₃), 191.3 (br, C⁸), 144.6 (C^{11b}), 141.5 (C²), 139.4 (C¹⁰), 125.5 (br, C^{8a}), 124.6 (br, C^{3a}), 121.4 (C¹¹), 120.4 (C^{11a}), 113.4 (C³), 52.0 (br, C^{7a}), 34.1 (br, C^{3b}), 31.5 (COCH₃), 28.8 (br) & 26.5 (br) & 24.4 (br, 2C) (C⁴, C⁵, C⁶, C⁷), 13.1 (C¹⁰CH₃);
- ESI-MS: m/z = 298.2 (100 %, [M + H]⁺), 320.1 (20.2 %, [M + Na]⁺);

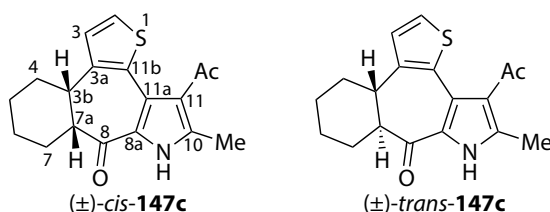
³⁹Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation von *cis*- bzw. *trans*-**147b** aus Acetonitril erhalten werden.

- ESI-HRMS: ber. für $[C_{18}H_{19}NO_3 + Na]$: $m/z = 320.1263$, gef.: 320.1268.

Analytische Daten von *trans*-**147b**:

- DC: $R_f = 0.26$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 201.0–201.9 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3268, 1656, 1596, 1544, 1425, 1260, 1201, 735$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 9.92$ (br s, 1H, NH), 7.44 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, H^2), 6.52 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, H^3), 2.81 (*app*-td, $J = 12.5$ Hz, 4.5 Hz, 1H, H^{3b}), 2.55–2.40 (m, 1H, H_a^7), 2.48 (s, 3H, C^{10}CH_3), 2.44 (s, 3H, COCH_3), 2.40–2.23 (m, 2H, H_a^4 , H^{7a}), 1.94–1.83 (m, 1H) & 1.44–1.23 (m, 3H) (H_{ab}^5 , H_{ab}^6), 1.74–1.60 (m, 1H, H_b^4);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 197.9$ (COCH_3), 192.3 (C^8), 144.5 (C^{11b}), 141.5 (C^2), 140.0 (C^{10}), 126.9 (C^{3a}), 126.6 (C^{8a}), 120.6 (C^{11}), 120.0 (C^{11a}), 111.1 (C^3), 51.3 (C^{7a}), 33.2 (C^{3b}), 31.9 (C^4), 31.0 (COCH_3), 28.4 (C^7), 25.5 & 25.4 (C^5 , C^6), 13.8 (C^{10}CH_3);
- ESI-MS: $m/z = 298.2$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 320.1 (24.4 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[C_{18}H_{19}NO_3 + Na]$: $m/z = 320.1263$, gef.: 320.1259.

rel-(3*bR*,7*aS*)-11-Acetyl-10-methyl-3*b*,4,5,6,7,7*a*-hexahydrobenzo[5,6]thieno[2',3':3,4]cyclohepta[1,2-*b*]pyrrol-8(9*H*)-on (*cis*-**147c**) und *rel*-(3*bR*,7*aR*)-11-Acetyl-10-methyl-3*b*,4,5,6,7,7*a*-hexahydrobenzo[5,6]thieno[2',3':3,4]cyclohepta[1,2-*b*]pyrrol-8(9*H*)-on (*trans*-**147c**)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 232) ausgehend von Isoxazol **61s** (85.0 mg, 367 μmol , 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 41.5 μL , 40.4 mg, 404 μmol , 1.10 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (9.4 mg, 37 μmol , 0.10 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 \rightarrow 62 : 38 (10 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 9.0$ –11.0 V_C) ergab eine Mischung der Titelverbindungen (85.4 mg, 272 μmol , 74 %, *cis/trans* \approx 84 : 16 basierend auf der Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale) als farblosen Feststoff. Die *cis/trans*-Isomere konnten über präparative HPLC nicht getrennt werden.

- DC: $R_f = 0.29$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 178.1–179.1 °C;

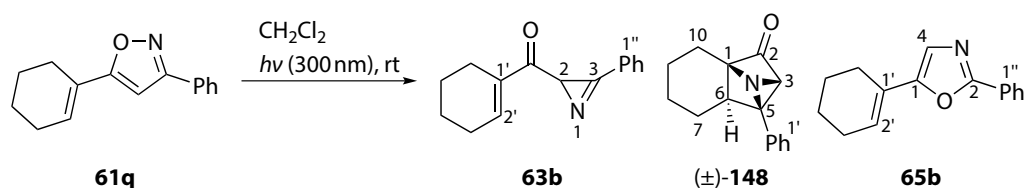
Kapitel 5 Experimenteller Teil

- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3264, 2929, 1661, 1603, 1540, 1496, 1444, 1406, 1357, 1257$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl_3): Verbindung *cis*-**147c**: $\delta/\text{ppm} = 10.80$ (br s, 1H, NH), 7.22 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, H^2), 6.94–6.87 (m, 1H, H^3), 3.30–3.18 (m, 1H, H^{3b}), 2.98–2.81 (m, 1H, H^{7a}), 2.48 (s, 3H, COCH_3), 2.47 (s, 3H, C^{10}CH_3), 2.81–2.32 (m, 1H) & 2.13–1.94 (m, 1H) & 1.82–1.72 (m, 1H) & 1.72–1.61 (m, 1H) & 1.61–1.44 (m, 3H) & 1.44–1.21 (m, 1H) (H_{ab}^4 , H_{ab}^5 , H_{ab}^6 , H_{ab}^7); Verbindung *trans*-**147c** (Signale z. T. überlappend): $\delta/\text{ppm} = 10.70$ (br s, 1H, NH), 7.29 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, H^2), 7.08 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, H^3), 3.05 (*app*-td, $J = 12.4$ Hz, 3.8 Hz, 1H, H^{3b}), 2.51 (s, 3H, C^{10}CH_3), 2.47 (s, 3H, COCH_3), 2.51–2.32 (m, 1H, H_a^7), 2.32–2.21 (m, 2H, H_a^4 , H^{7a}), 1.94–1.82 (m, 3H) & 1.44–1.21 (m, 3H) (H_b^4 , H_{ab}^5 , H_{ab}^6 , H_b^7);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl_3): Verbindung *cis*-**147c**: $\delta/\text{ppm} = 198.5$ (COCH_3), 191.9 (br, C^8), 142.6 (br, C^{12b}), 138.8 (C^{10}), 130.2 (br, C^3), 130.0 (br, C^{11b}), 127.7 (br, C^{8a}), 125.0 (br, C^2), 123.88 (C^{11a}), 123.1 (C^{11}), 49.7 (br, C^{7a}), 41.8 (br, C^{3b}), 32.2 (COCH_3), 28.9 (br) & 26.9 (br, 2C) & 22.6 (br) (C^4 , C^5 , C^6 , C^7), 13.4 (C^{10}CH_3); Verbindung *trans*-**147c**: $\delta/\text{ppm} = 197.1$ (COCH_3), 195.4 (C^8), 142.6 (C^{12b}), 140.1 (C^{10}), 130.5 (C^{11b}), 128.1 (C^{8a}), 126.2 (C^3), 125.1 (C^2), 123.86 (C^{11a}), 122.0 (C^{11}), 54.1 (C^{7a}), 37.5 (C^{3b}), 31.8 (C^4), 31.7 (COCH_3), 30.5 (C^7), 25.7 & 25.6 (C^5 , C^6), 13.9 (C^{10}CH_3);
- ESI-MS: $m/z = 314.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 336.1 (30.2 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S} + \text{Na}]$: $m/z = 336.1034$, gef.: 336.1040.

5.5.2 Sequenzielles Verfahren

5.5.2.1 Azirinsynthese

Cyclohex-1-en-1-yl(3-phenyl-2*H*-aziren-2-yl)methanon (**63b**),
rel-(1*R*,3*S*,5*R*,6*R*)-5-Phenyl-4-azatetracyclo[4.4.0.0^{1,4}.0^{3,5}]decan-2-on (**148**) und
 5-(Cyclohex-1-en-1-yl)-2-phenyl-1,3-oxazol (**65b**)



Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung des Isoxazols **61q** (1.000 g, 4.439 mmol) in trockenem entgastem Dichlormethan (200 mL) 9 h bei Raumtemperatur bestrahlt ($\lambda = 300$ nm, 16×8 W). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 100 g, Petrolether/Diethylether = 99 : 1 \rightarrow 60 : 40 (20 V_C), 100 mL min^{-1}) gereinigt. Es wurden eine Mischung aus Azirin **63b** und Tetracyclus **148** ($V_R = 12.5$ – 15.0 V_C , 277.0 mg, 1.230 mmol, 28 %, **63b/148** \approx 60 : 40 basierend auf der Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale) als farbloses Öl, das Oxazol **65b** ($V_R = 9.5$ – 11.0 V_C , 200.0 mg, 887.7 μmol , 20 %) als farblos kristalliner

Feststoff und unumgesetztes Edukt **61q** ($V_R = 4.2\text{--}5.2 V_C$, 93.7 mg, 416 μmol , 9 %) als farblos kristalliner Feststoff erhalten.

Analytische Daten von **63b** und **148**:

- DC: $R_f = 0.51$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2933, 1653, 1449, 1268, 1213, 764, 700, 666$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl_3): Verbindung **63b**: $\delta/\text{ppm} = 7.85\text{--}7.82$ (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.61–7.57 (m, 1H, $\text{H}^{4''}$), 7.55–7.51 (m, 2H, $\text{H}^{3''/5''}$), 7.30–7.27 (m, 1H, $\text{H}^{2'}$), 3.55 (s, 1H, $\text{H}^{2'}$), 2.38–2.33 (m, 2H, $\text{H}^{3'}$), 2.33–2.28 (m, 2H, $\text{H}^{6'}$), 1.70–1.64 (m, 4H, $\text{H}^{4'}$, $\text{H}^{5'}$); Verbindung **148**: $\delta/\text{ppm} = 7.36\text{--}7.32$ (m, 2H, $\text{H}^{3'/5'}$), 7.32–7.30 (m, 1H, $\text{H}^{4'}$), 7.19–7.16 (m, 2H, $\text{H}^{2'/6'}$), 3.50 (s, 1H, $\text{H}^{3'}$), 2.96 (dd, $J = 10.5$ Hz, 6.9 Hz, 1H, $\text{H}^{6'}$), 2.11–2.03 (m, 1H, H_a^7), 2.03–1.96 (m, 1H, H_a^{10}), 1.83–1.70 (m, 3H, H_b^7 , H_a^8 , H_a^9), 1.62–1.54 (m, 1H, H_b^{10}), 1.51–1.43 (m, 1H, H_b^9), 1.07–0.98 (m, 1H, H_b^8);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC, ADEQUATE (151 MHz, CDCl_3): Verbindung **63b**: $\delta/\text{ppm} = 197.5$ (CO), 157.4 (C^3), 141.1 ($\text{C}^{2'}$), 140.3 ($\text{C}^{1'}$), 133.6 ($\text{C}^{4''}$), 130.5 ($\text{C}^{2''/6''}$), 129.3 ($\text{C}^{3''/5''}$), 122.8 ($\text{C}^{1''}$), 32.4 (C^2), 26.4 (C^3), 23.4 ($\text{C}^{6'}$), 21.9 & 21.6 ($\text{C}^{4'}$, $\text{C}^{5'}$); Verbindung **148**: $\delta/\text{ppm} = 187.6$ (CO), 134.2 ($\text{C}^{1'}$), 128.7 ($\text{C}^{3'/5'}$), 128.3 ($\text{C}^{4'}$), 125.9 ($\text{C}^{2'/6'}$), 91.5 (C^1), 68.2 (C^3), 59.2 (C^5), 40.7 (C^6), 25.2 (C^7), 23.0 (C^{10}), 22.2 (C^8), 21.2 (C^9);
- [$^1\text{H}, ^{15}\text{N}$]-HMBC (60.8 MHz, CDCl_3): Verbindung **63b**: $\delta/\text{ppm} = 260.9$ (N^1); Verbindung **148**: $\delta/\text{ppm} = 76.7$ (N^4);
- ESI-MS: $m/z = 226.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 248.0 (19.0 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$), 473.1 (6.3 %, $[2\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO} + \text{Na}]$: $m/z = 248.1051$, gef.: 248.1042.

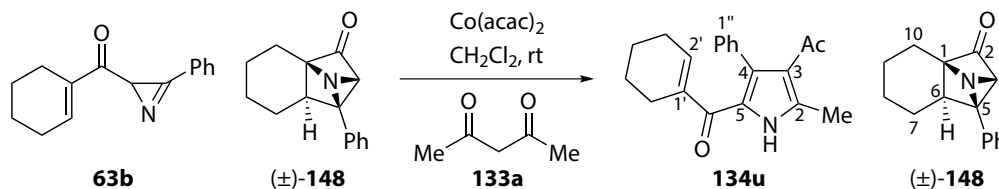
Analytische Daten von **65b**:

- DC: $R_f = 0.53$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 471–48.0 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2930, 1484, 1448, 1242, 1129, 1026, 921, 775, 709, 691$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.03\text{--}7.96$ (m, 2H, $\text{H}^{2''/6''}$), 7.41–7.30 (m, 3H, $\text{H}^{3''/5''}$, $\text{H}^{4''}$), 6.90 (s, 1H, $\text{H}^{4'}$), 6.34 (tt, $J = 4.0$ Hz, 1.7 Hz, 1H, $\text{H}^{2'}$), 2.26–2.20 (m, 2H, $\text{H}^{6'}$), 2.20–2.13 (m, 2H, $\text{H}^{3'}$), 1.72–1.64 (m, 2H, $\text{H}^{5'}$), 1.64–1.56 (m, 2H, $\text{H}^{4'}$);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 160.1$ (C^2), 152.3 (C^5), 129.8 ($\text{C}^{4''}$), 128.5 ($\text{C}^{3''/5''}$), 127.6 ($\text{C}^{1''}$), 126.0 ($\text{C}^{2''/6''}$), 124.73 ($\text{C}^{1'}$), 124.65 ($\text{C}^{2'}$), 121.9 ($\text{C}^{4'}$), 25.1 ($\text{C}^{3'}$), 24.5 ($\text{C}^{6'}$), 22.0 & 21.9 ($\text{C}^{4'}$, $\text{C}^{5'}$);
- ESI-MS: $m/z = 226.1$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO} + \text{H}]$: $m/z = 226.1232$, gef.: 226.1228.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

5.5.2.2 Intermediatsynthese

1-[5-(Cyclohex-1-en-1-ylcarbonyl)-2-methyl-4-phenyl-1H-pyrrol-3-yl]ethanon (**134u**) und *rel*-(1*R*,3*S*,5*R*,6*R*)-5-Phenyl-4-azatetracyclo[4.4.0.0^{1,4}.0^{3,5}]decan-2-on (**148**)



Unter Argonatmosphäre wurde die durch Bestrahlung des Isoxazols **61q** (Seite 236) erhaltene Mischung (207.3 mg, 920.1 μmol) des Azirins **63b** und des Tetracyclus **148** (**63b/148** \approx 60 : 40, entsprechend 552.1 μmol **63b** und 368.0 μmol **148**) in trockenem entgastem Dichlormethan (10 mL) gelöst. Acetylacetone (**133a**, 68.0 μL , 66.3 mg, 663 μmol , 1.20 eq bezogen auf Azirin) und Cobalt(II)-acetylacetonat (7.1 mg, 28 μmol , 0.05 eq bezogen auf Azirin) wurden zugesetzt und die Mischung 2 h im Dunkeln bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 99 : 1 (1 V_C), 99 : 1 \rightarrow 62 : 38 (10 V_C), 62 : 38 (2 V_C), 75 mL min^{-1}) gereinigt. Es wurde das Pyrrol **134u** ($V_R = 6.0\text{--}7.5 V_C$, 168.6 mg, 548.5 μmol , 60 % bezüglich der Gesamtmenge bzw. 99 % basierend auf der theoretischen Azirinmenge) als farbloser Feststoff und der Tetracyclus **148** ($V_R = 10.5\text{--}12.0 V_C$, 65.2 mg, 289 μmol , 31 % bezüglich der Gesamtmenge bzw. 79 % basierend auf der theoretischen Tetracyclusmenge) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.⁴⁰

Analytische Daten von **134u**:

- DC: $R_f = 0.34$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 163.0–163.8 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3268, 1652, 1589, 1542, 1479, 1414, 1279, 1261, 745, 722, 705$;
- ¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10.41$ (br s, 1H, NH), 7.39–7.27 (m, 3H, H^{3''/5''}, H^{4''}), 7.22–7.17 (m, 2H, H^{2''/6''}), 5.95 (tt, $J = 3.6$ Hz, 1.5 Hz, 1H, H^{2'}), 2.57 (s, 3H, C²CH₃), 2.15–2.08 (m, 2H, H^{6'}), 1.82 (s, 3H, COCH₃), 1.58–1.49 (m, 2H, H^{3'}), 1.41–1.33 (m, 2H, H^{5'}), 1.27–1.18 (m, 2H, H^{4'});
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 197.2$ (COCH₃), 190.1 (C⁵CO), 139.9 (C²), 139.3 (C^{2'}), 136.5 (C^{1'}), 136.4 (C^{1''}), 132.9 (C⁴), 130.7 (C^{2''/6''}), 128.3 (C^{3''/5''}), 127.5 (C^{4''}), 127.1 (C⁵), 124.0 (C³), 31.0 (COCH₃), 25.2 (C^{3'}), 24.3 (C^{6'}), 21.8 (C^{5'}), 21.2 (C^{4'}), 14.5 (C²CH₃);
- ESI-MS: $m/z = 308.2$ (100 %, [M + H]⁺), 330.1 (34.3 %, [M + Na]⁺);
- ESI-HRMS: ber. für [C₂₀H₂₁NO₂ + Na]: $m/z = 330.1470$, gef.: 330.1463;

⁴⁰Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation von **134u** aus Cyclohexan/Ethylacetat bzw. von **148** aus Diethylether erhalten werden.

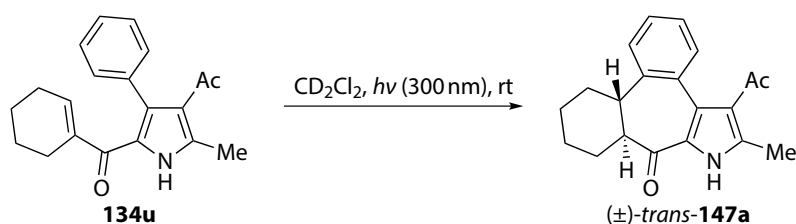
- Chirale HPLC (IA-3, 40 °C, Hexan/Isopropanol = 20 : 80, 0.6 mL min⁻¹): t_R /min = 7.66, 8.68.

Analytische Daten von **148**:

- DC: R_f = 0.50 (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp: 96.5–97.5 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2934, 2859, 1773, 1447, 1123, 1018, 836, 761, 725, 699;
- ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.35–7.24 (m, 3H, H^{3'/5'}, H^{4'}), 7.18–7.13 (m, 2H, H^{2'/6'}), 3.47 (s, 1H, H³), 2.94 (dd, J = 10.6 Hz, 6.8 Hz, 1H, H⁶), 2.10–2.00 (m, 1H, H_a⁷), 2.00–1.92 (m, 1H, H_a¹⁰), 1.83–1.65 (m, 3H, H_b⁷, H_a⁸, H_a⁹), 1.62–1.50 (m, 1H, H_b¹⁰), 1.50–1.36 (m, 1H, H_b⁹), 1.08–0.93 (m, 1H, H_b⁸);
- ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 187.4 (CO), 134.1 (C^{1'}), 128.6 (C^{3'/5'}), 128.2 (C^{4'}), 125.8 (C^{2'/6'}), 91.4 (C¹), 68.1 (C³), 59.1 (C⁵), 40.6 (C⁶), 25.1 (C⁷), 23.0 (C¹⁰), 22.1 (C⁸), 21.1 (C⁹);
- ESI-MS: m/z = 198.1 (100 %, [M + H – CO]⁺), 226.1 (6.1 %, [M + H]⁺);
- ESI-HRMS: ber. für [C₁₅H₁₅NO + H]: m/z = 226.1232, gef.: 226.1239.

5.5.2.3 Photocyclisierungen

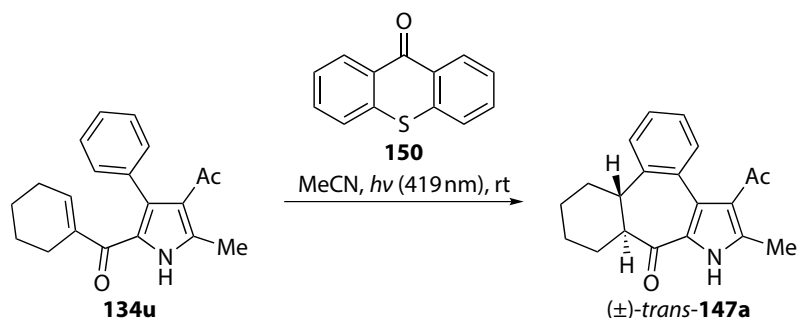
UV-Photocyclisierung



Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung des Pyrrols **134u** (6.60 mg, 21.3 μmol) in trockenem entgastem (²H₂)Dichlormethan (0.7 mL) in einem ofengetrockneten NMR-Röhrchen mit Teflon-Schraubkappe bei Raumtemperatur bestrahlt (λ = 300 nm, 16 × 8 W). Die Reaktion wurde per ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 50 min wurde vollständiger Umsatz zum Pyrrol **147a** festgestellt (bereits > 99 % nach 20 min). Für die Quenchingexperimente wurde vorher zusätzlich Sauerstoff oder *trans*-Piperlylen (4 eq) in das Röhrchen gegeben.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

Triplettsensibilisierung

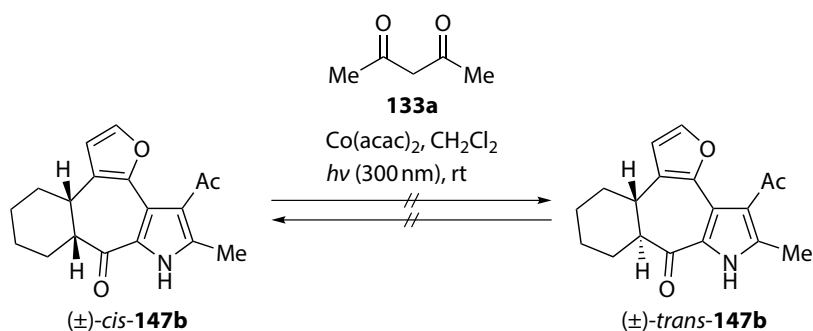


Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung des Pyrrols **134u** (22.7 mg, 73.8 μmol , 1.00 eq) und von Thioxanthen-9-on (**150**, 7.84 mg, 37.0 μmol , 0.50 eq) in trockenem entgastem Acetonitril (5 mL) 35 min bei Raumtemperatur bestrahlt ($\lambda = 419\text{ nm}$). Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat = 3 : 1) ergab Pyrrol *trans*-**147a** (22.5 mg, 73.2 μmol , 99 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

Die analytischen Daten sind identisch zu den bereits genannten (Seite 233).

5.5.3 Experimente zum Mechanismus

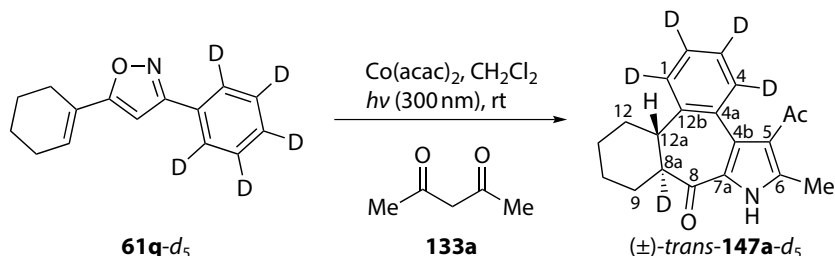
Photoisomerisierungsexperiment



Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Mischung aus reinem Pyrrol *cis*- oder *trans*-**147b** (8.9 mg, 30 μmol , 1.0 eq), Acetylaceton (3.1 μL , 3.0 mg, 30 μmol , 1.0 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (0.8 mg, 3 μmol , 0.1 eq) in trockenem entgastem Dichlormethan (1.5 mL) 30 min bei Raumtemperatur bestrahlt ($\lambda = 300\text{ nm}$, 16 \times 8 W). Via HPLC/ESI-MS konnte keine Isomerisierung von *cis*- zu *trans*-**147b** oder umgekehrt detektiert werden.

- HPLC/ESI-MS (C_{18} , 40 $^{\circ}\text{C}$, Acetonitril / Wasser + 0.1 % Ameisensäure = 90 : 10 (0.2 min), 90 : 10 \rightarrow 10 : 90 (3.8 min), 10 : 90 (2.0 min), 1 mL min^{-1}): $t_{\text{R}}/\text{min} = 2.95$ ($m/z = 298.2$, *cis*), 3.11 ($m/z = 298.2$, *trans*).

rel-(8a*R*,12a*R*)-5-Acetyl-6-methyl(1,2,3,4,8a-²H₅)-8a,9,10,11,12,12a-hexahydrodibenzo[3,4:5,6]cyclohepta[1,2-*b*]pyrrol-8(7*H*)-on (*trans*-147a-*d*₅)



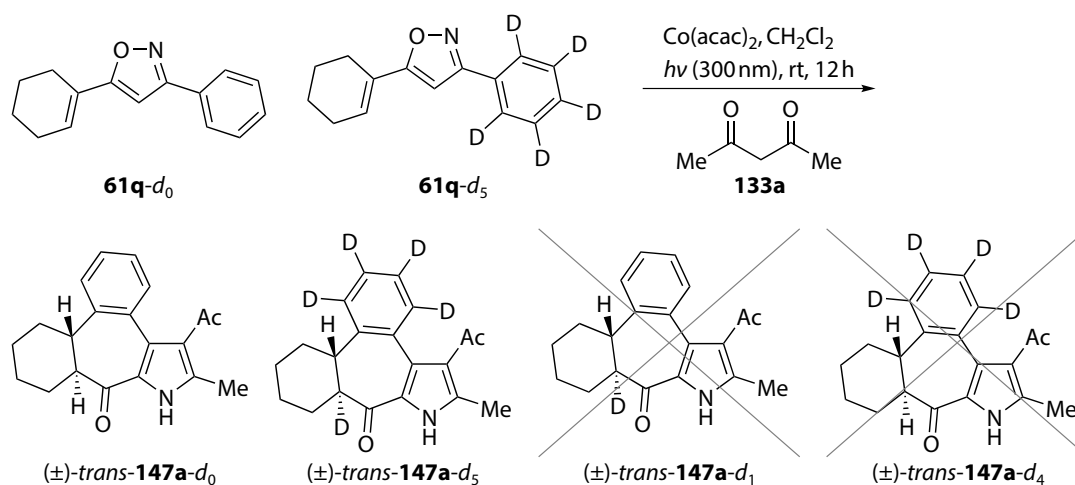
Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 232) ausgehend von Isoxazol **61q-d₅** (87.5 mg, 380 μ mol, 1.00 eq), Acetylaceton (**133a**, 46.8 μ L, 45.7 μ g, 456 μ mol, 1.20 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (9.8 mg, 38 μ mol, 0.10 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 99 : 1 (1 V_C), 99 : 1 \rightarrow 62 : 38 (12 V_C), 75 mL min⁻¹, V_R = 9.5–11.5 V_C) ergab die Titelverbindung (112.9 mg, 361.4 μ mol, 95 %) als farblosen kristallinen Feststoff.

- DC: R_f = 0.34 (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 211.7–212.8 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3255, 2928, 1621, 1575, 1554, 1501, 1476, 1434, 1355, 1276, 1263, 1247, 754;
- ¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 10.35 (br s, 1H, NH), 3.19 (dd, J = 12.3 Hz, 3.4 Hz, 1H, H^{12a}), 2.50 (s, 3H, C⁶CH₃), 2.30–2.27 (m, 2H, H^{8a}, H⁹), 2.25 (s, 3H, COCH₃), 2.15–2.10 (m, 1H, H_a¹²), 2.02–1.83 (m, 3H) & 1.42–1.33 (m, 3H) (H_b⁹, H_{ab}¹⁰, H_{ab}¹¹, H_b¹²);
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 198.0 (COCH₃), 197.3 (C⁸), 141.1 (C^{12b}), 140.3 (C⁶), 133.0 (C^{4a}), 130.8 (t, J = 22.1 Hz, C⁴), 130.3 (C^{4b}), 128.3 (C^{7a}), 127.3 (t, J = 23.3 Hz, C²), 126.1 (t, J = 23.7 Hz, C³), 125.3 (t, J = 22.8 Hz, C¹), 122.3 (C⁵), 56.2 (t, J = 18.9 Hz, C^{8a}), 40.4 (C^{12a}), 31.6 (C⁹), 31.2 (COCH₃), 29.9 (C¹²), 25.61 & 25.55 (C¹⁰, C¹¹), 13.7 (C⁶CH₃);
- ESI-MS: m/z = 313.5 (100 %, [M + H]⁺), 335.3 (43.5 %, [M + Na]⁺);
- ESI-HRMS: ber. für [C₂₀¹H₁₆²H₅NO₂ + H]: m/z = 313.1964, gef.: 313.1966.

Kein zu **147a-d₄** korrespondierender Peak konnte via HPLC/ESI-MS detektiert werden.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

Kreuzungsexperiment



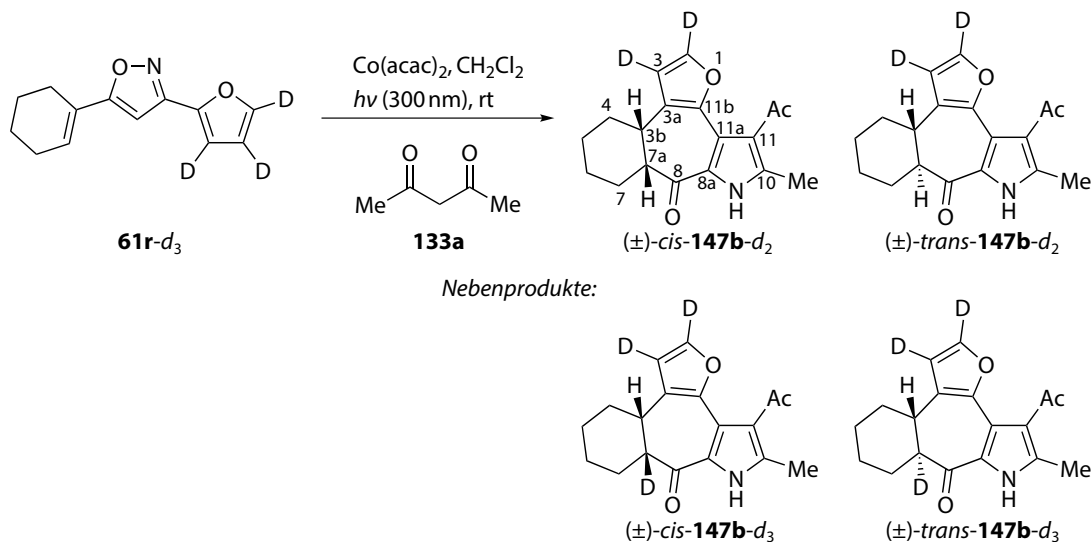
Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus Isoxazol **61q-d₀** (41.0 mg, 182 μmol , 0.50 eq), Isoxazol **61q-d₅** (41.9 mg, 182 μmol , 0.50 eq),⁴¹ Acetylacetone (44.8 μL , 43.7 μg , 437 μmol , 1.20 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (9.3 mg, 36 μmol , 0.10 eq) in trockenem entgastem Dichlormethan (15 mL) 12 h bei Raumtemperatur bestrahlt (300 nm, 16 \times 8 W). Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 99:1 (1 V_C), 99:1 \rightarrow 62:38 (12 V_C), 75 mL min^{-1} , $V_R = 9.5\text{--}12.0 V_C$) ergab eine 1:1-Mischung der Pyrrole *trans-147a-d₀* und *-d₅* (100.8 mg, kombiniert über mittlere molare Masse: 325.3 μmol , 89 %) als farblosen Feststoff.

- DC: $R_f = 0.34$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3:1);
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10.51$ (br s, 1H), 7.47 (br d, $J = 7.5$ Hz, 0.5H), 7.31 (*app-td*, $J = 7.5$ Hz, 1.6 Hz, 0.5H), 7.25 (*app-td*, $J = 7.5$ Hz, 1.4 Hz, 0.5H), 7.16 (dd, $J = 7.5$ Hz, 1.6 Hz, 0.5H), 3.25–3.15 (m, 1H), 2.51 (s, 3H), 2.38–2.27 (m, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.16–2.08 (m, 1H), 2.04–1.81 (m, 3H), 1.54–1.31 (m, 3H);
- ESI-MS: $m/z = 308.7$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$, **147a-d₀**), 313.4 (91.5 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$, **147a-d₅**), 330.3 (39.0 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$, **147a-d₀**), 335.2 (29.4 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$, **147a-d₅**).

Kein zu **147a-d₄** korrespondierender Peak konnte via HPLC/ESI-MS detektiert werden. Das Signal von **147a-d₁** würde – falls vorhanden – mit dem ^{13}C -Isotopenpeak von **147a-d₀** überlagern.

⁴¹ESI-MS: $m/z = 226.4$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$, **61q-d₀**), 231.2 (99.7 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$, **61q-d₅**), 248.1 (71 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$, **61q-d₀**), 253.2 (6.2 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$, **61q-d₅**).

rel-(3*bR*,7*aS*)-11-Acetyl-10-methyl(2,3-²H₂)-3*b*,5,6,7,7*a*,9-hexahydrobenzo[5,6]furo[2',3':3,4]cyclohepta[1,2-*b*]pyrrol-8(4*H*)-on (*cis*-**147b-d**₂) und *rel*-(3*bR*,7*aR*)-11-Acetyl-10-methyl(2,3-²H₂)-3*b*,5,6,7,7*a*,9-hexahydrobenzo[5,6]furo[2',3':3,4]cyclohepta[1,2-*b*]pyrrol-8(4*H*)-on (*trans*-**147b-d**₂)



Darstellung gemäß der allgemeinen Vorschrift (Seite 232) ausgehend von Isoxazol **61r-d**₃ (82.9 mg, 380 μmol, 1.00 eq), Acetylacetone (**133a**, 46.8 μL, 45.7 μg, 456 μmol, 1.20 eq) und Cobalt(II)-acetylacetonat (9.8 mg, 38 μmol, 0.10 eq). Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 → 62 : 38 (10 V_C), 75 mL min⁻¹, V_R = 9.0–11.4 V_C) ergab eine Mischung der Titelverbindungen (77.0 mg, 257 μmol, 68 %, *cis*-**147b-d**₂/*trans*-**147b-d**₂ = 76 : 24 basierend aufgrund der Integration der HPLC-UV-Spur; Nebenprodukte: *cis*-/*trans*-**147b-d**₃, s. u.) als farblosen Feststoff. Präparative HPLC (C₁₈-PPF, Acetonitril/Wasser = 42 : 58, 37.5 mL min⁻¹) ergab die Pyrrole *cis*-**147b-d**₂ (*t*_R = 8.7–12.0 min, 47.1 mg, 157 μmol, 41 %; Nebenprodukt: *cis*-**147b-d**₃, s. u.) und *trans*-**147b-d**₂ (*t*_R = 14.0–16.5 min, 14.9 mg, 49.8 μmol, 13 %; Nebenprodukt: *trans*-**147b-d**₃, s. u.) als farblose kristalline Feststoffe.

Analytische Daten von *cis*-**147b-d**₂:

- DC: *R*_f = 0.24 (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 194.1–195.2 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3264, 2933, 1663, 1598, 1543, 1506, 1446, 1417, 1353, 1256, 1202;
- ¹H-NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 10.59 (br s, 1H, NH), 3.26–3.09 (m, 1H, H^{3b}), 2.97–2.81 (m, 1H, H^{7a}), 2.47 (s, 3H, COCH₃), 2.44 (s, 3H, C¹⁰CH₃), 2.25–1.44 (m, 8H, H⁴_{ab}, H⁵_{ab}, H⁶_{ab}, H⁷_{ab});
- ²H-NMR (92 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.44 (1D, D²), 6.48 (1D, D³);

Kapitel 5 Experimenteller Teil

- ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 199.2$ (COCH_3), 191.4 (br, C^8), 144.5 ($\text{C}^{11\text{b}}$), 141.2 (t, $J = 30.0$ Hz, C^2), 139.5 (C^{10}), 125.5 (br, $\text{C}^{8\text{a}}$), 124.5 (br, $\text{C}^{3\text{a}}$), 121.4 (C^{11}), 120.5 ($\text{C}^{11\text{a}}$), 113.0 (t, $J = 25.5$ Hz, C^3), 52.1 (br, $\text{C}^{7\text{a}}$), 34.1 (br, $\text{C}^{3\text{b}}$), 31.5 (COCH_3), 28.8 (br) & 26.5 (br) & 24.5 (br, 2C) (C^4 , C^5 , C^6 , C^7), 13.1 (C^{10}CH_3);
- ESI-MS: $m/z = 300.3$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 322.2 (22.1 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{18}\text{H}_{17}^2\text{H}_2\text{NO}_3 + \text{H}]$: $m/z = 300.1569$, gef.: 300.1562.

Basierend auf der Integration des ^2H -NMR-Signals bei $\delta/\text{ppm} = 2.86$ ppm ($\text{D}^{7\text{a}}$, *cis*-**147b**- d_3) kann das Verhältnis *cis*-**147b**- d_2 /*cis*-**147b**- d_3 zu 94 : 6 abgeschätzt werden. Dementsprechend wurde ein ESI-MS-Peak bei $m/z = 301.1$ mit der Intensität 25.0 % beobachtet (erwartete ^{13}C -Isotopenpeakintensität für $[\text{M} + \text{H}]^+$ von **147b**- d_2 : 19.5 %).

Analytische Daten von *trans*-**147b**- d_2 :

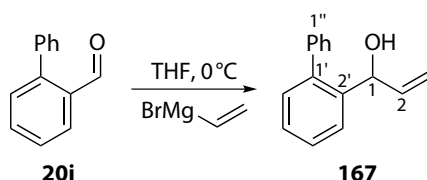
- DC: $R_f = 0.26$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 202.0–202.9 °C;
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3270, 2931, 2858, 1667, 1596, 1544, 1413, 1258$;
- ^1H -NMR, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 9.86$ (br s, 1H, NH), 2.81 (*app*-td, $J = 12.5$ Hz, 4.5 Hz, 1H, $\text{H}^{3\text{b}}$), 2.54–2.39 (m, 1H, H_a^7), 2.48 (s, 3H, C^{10}CH_3), 2.44 (s, 3H, COCH_3), 2.39–2.24 (m, 2H, H_a^4 , $\text{H}^{7\text{a}}$), 1.93–1.85 (m, 1H) & 1.41–1.23 (m, 3H) (H_{ab}^5 , H_{ab}^6), 1.73–1.62 (m, 1H, H_b^4);
- ^2H -NMR (92 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.45$ (1D, D^2), 6.53 (1D, D^3);
- ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 198.0$ (COCH_3), 192.3 (C^8), 144.4 ($\text{C}^{11\text{b}}$), 141.2 (t, $J = 31.2$ Hz, C^2), 140.0 (C^{10}), 126.8 ($\text{C}^{3\text{a}}$), 126.6 ($\text{C}^{8\text{a}}$), 120.5 (C^{11}), 120.0 ($\text{C}^{11\text{a}}$), 110.7 (t, $J = 25.0$ Hz, C^3), 51.2 ($\text{C}^{7\text{a}}$), 33.1 ($\text{C}^{3\text{b}}$), 31.9 (C^4), 31.0 (COCH_3), 28.4 (C^7), 25.5 & 25.4 (C^5 , C^6), 13.8 (C^{10}CH_3);
- ESI-MS: $m/z = 300.5$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 322.3 (27.9 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{18}\text{H}_{17}^2\text{H}_2\text{NO}_3 + \text{H}]$: $m/z = 300.1569$, gef.: 300.1563.

Basierend auf der Integration des ^2H -NMR-Signals bei $\delta/\text{ppm} = 2.30$ ppm ($\text{D}^{7\text{a}}$, *trans*-**147b**- d_3) kann das Verhältnis *trans*-**147b**- d_2 /*trans*-**147b**- d_3 zu 85 : 15 abgeschätzt werden. Dementsprechend wurde ein ESI-MS-Peak bei $m/z = 301.2$ mit der Intensität 33.5 % beobachtet (erwartete ^{13}C -Isotopenpeakintensität für $[\text{M} + \text{H}]^+$ von **147b**- d_2 : 19.5 %).

5.5.4 Biphenylderivate

5.5.4.1 Eduktsynthese

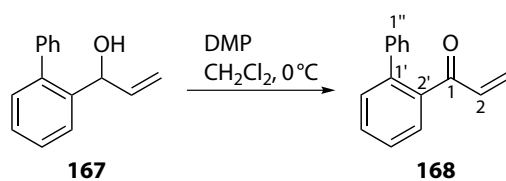
1-(Biphenyl-2-yl)prop-2-en-1-ol



Unter Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung des Aldehyds **20i** (1.007 g, 5.526 mmol, 1.00 eq) in trockenem Tetrahydrofuran (30 mL) bei 0 °C eine 1.0 M Lösung von Vinylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran (7.18 mL, entsprechend 7.18 mmol, 1.30 eq) gegeben und die Mischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zusatz eines wässrigen Phosphatpuffers (pH = 7, 50 mL) und von gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung (20 mL) beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Alkohol **167** (1.161 g, 5.521 mmol, quant.) wurde als klares gelbes Öl erhalten.

- DC: $R_f = 0.30$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3350, 3059, 1478, 1008, 988, 923, 760, 746, 701, 676, 616$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.61\text{--}7.57$ (m, 1H, H^3), $7.46\text{--}7.32$ (m, 7H, $\text{H}^{4'}$, H^5 , $\text{H}^{2''/6''}$, $\text{H}^{3''/5''}$, $\text{H}^{4''}$), $7.29\text{--}7.25$ (m, 1H, H^6), 6.04 (ddd, $J = 17.3$ Hz, 10.5 Hz, 5.2 Hz, 1H, H^2), 5.31 (d-*app*-t, 1H, H^1), 5.19 (d-*app*-t, $J = 17.3$ Hz, 1.5 Hz, 1H, H_{cis}^3), 5.15 (d-*app*-t, $J = 10.5$ Hz, 1.5 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{trans}}^3$), 1.93 (br s, 1H, OH);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 141.3$ (C^1), 140.8 ($\text{C}^{1''}$), 140.4 (C^2), 139.9 ($\text{C}^{2'}$), 130.2 (C^6), 129.5 & 128.2 ($\text{C}^{2''/6''}$, $\text{C}^{3''/5''}$), 128.0 & 127.7 & 127.3 (C^4 , C^5 , $\text{C}^{4''}$), 127.0 (C^3), 114.9 (C^3), 71.3 (C^1);
- ESI-MS: $m/z = 193.1$ (100 %, $[\text{M} - \text{OH}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O} - \text{OH}]$: $m/z = 193.1017$, gef.: 193.1013.

1-(Biphenyl-2-yl)prop-2-en-1-on

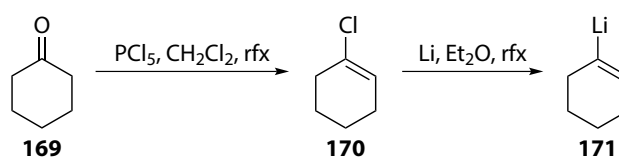


Kapitel 5 Experimenteller Teil

Unter Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung des Alkohols **167** (442.2 mg, 2.103 mmol, 1.00 eq) in Dichlormethan (25 mL) bei 0 °C Dess-Martin-Periodinan (1.071 g, 2.524 mmol, 1.20 eq) gegeben und die Mischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat/Natriumthiosulfat-Lösung (1 : 1, 20 mL) wurde zugesetzt und die Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 25 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 98 : 2 (1 V_C), 98 : 2 → 85 : 15 (10 V_C), 75 mL min⁻¹, V_R = 4.0–5.0 V_C) ergab die Titelverbindung (318.2 mg, 1.528 mmol, 73 %) als klares gelbes Öl.

- DC: R_f = 0.57 (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3059, 1658, 1604, 1399, 1292, 1218, 992, 961, 778, 745, 699;
- ¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.60–7.50 (m, 2H, H^{3'}, H^{5'}), 7.48–7.29 (m, 7H, H^{4'}, H^{6'}, H^{2''/6''}, H^{3''/5''}, H^{4''}), 6.20 (dd, *J* = 17.4 Hz, 10.4 Hz, 1H, H²), 5.97 (dd, *J* = 17.4 Hz, 1.4 Hz, 1H, H^{3_{cis}}), 5.56 (dd, *J* = 10.4 Hz, 1.4 Hz, 1H, H^{3_{trans}});
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 197.2 (C¹), 140.9 (C^{1'}), 140.4 (C^{1''}), 139.1 (C^{2'}), 136.3 (C^{2''}), 130.8 (C^{5'}), 130.1 & 127.8 & 127.4 (C^{4'}, C^{6'}, C^{4''}), 129.3 (C³), 129.1 & 128.6 (C^{2''/6''}, C^{3''/5''}), 128.8 (C^{3'});
- ESI-MS: *m/z* = 209.0 (100 %, [M + H]⁺), 231.0 (25.3 %, [M + Na]⁺);
- ESI-HRMS: ber. für [C₁₅H₁₂O + H]: *m/z* = 209.0966, gef.: 209.0964.

Cyclohex-1-en-1-yllithium (**171**)

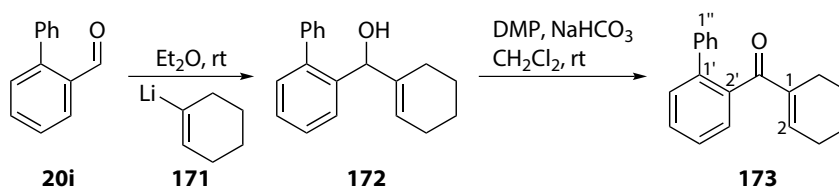


Erste Stufe: Darstellung gemäß der Vorschrift von Erker und Mitarbeitern:^[297] Unter Argonatmosphäre wurde zu einer Suspension von Phosphorpentachlorid (120 g, 577 mmol, 1.00 eq) in trockenem Dichlormethan (180 mL) Cyclohexanon (**169**, 59.6 mL, 56.6 g, 577 mmol, 1.00 eq) tropfenweise bei Raumtemperatur zugegeben. Die Mischung wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Mischung wurde unter Rühren in Wasser (600 mL) getropft und mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat/Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation des Rohprodukts

im Vakuum lieferte 1-Chlorcyclohexen (**170**, 23.14 g, 198.5 mmol, 34 %, Lit.:^[297] 85 %) als klare farblose Flüssigkeit.⁴²

Zweite Stufe: Darstellung gemäß der Vorschrift von Brandsma and Verkruijse:^[298] Unter Argonatmosphäre wurden flachgehämmerte Lithiumstücke (1.73 g, 0.250 mmol, 2.80 eq) und drei zerstoßene Glaspasteurpipetten (Stücke von ca. 3–5 mm) in trockenem Diethylether (60 mL) suspendiert. Frisch destilliertes 1-Chlorcyclohexen (**170**, 10.0 mL, 10.4 g, 89.2 mmol, 1.00 eq) wurde in einer Portion unter Rühren zugegeben. Die Mischung wurde innerhalb von 2 min trüb und siedete 30 min lang von selbst (unter Rückfluss). Die graue Suspension wurde weitere 90 min unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde (unter Argonatmosphäre) über eine Fritte filtriert und der Rückstand mit trockenem Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen. Es wurde eine klare gelbe Lösung (100 mL) des Lithiumorganyls **171** erhalten, welche bei –35 °C unter Stickstoffatmosphäre im Dunkeln gelagert und ohne weitere Reinigung zur Synthese von **172** eingesetzt wurde.

Biphenyl-2-yl(cyclohex-1-en-1-yl)methanon (**173**)



Erste Stufe: Unter Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung des Aldehyds **20i** (405.0 mg, 2.223 mmol, 1 eq) in trockenem Diethylether (40 mL) die zuvor dargestellte Lösung des Lithiumorganyls **171** in Diethylether (10 mL, entsprechend < 8.9 mmol **171**, < 4.0 eq) gegeben und die Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zusatz eines wässrigen Phosphatpuffers (pH = 7, 20 mL) und von gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung (20 mL) beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Alkohol **172** wurde als klares gelbes Öl erhalten, welches ohne weitere Reinigung zur Synthese von **173** eingesetzt wurde.

Zweite Stufe: Unter Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung des Alkohols **172** (< 2.223 mmol, 1.00 eq) in Dichlormethan (40 mL) Natriumhydrogencarbonat (560.3 mg, 6.669 mmol, > 3.00 eq) und Dess-Martin-Periodinan (1.131 g, 2.668 mmol, > 1.20 eq) gegeben und die Mischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat/Natriumthiosulfat-Lösung (1 : 1, 40 mL) wurde zugesetzt und die Mischung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das

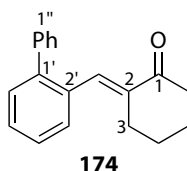
⁴²Verbindung **170**: Sdp.: 90–91 °C (80–82 mbar); IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2934, 1657, 1448, 1438, 1335, 1048, 1005, 946, 916, 843, 833, 801, 746, 730; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 5.80 (tt, J = 4.0 Hz, 1.7 Hz, 1H), 2.31–2.26 (m, 2H), 2.11–2.06 (m, 2H), 1.76–1.70 (m, 2H), 1.60–1.54 (m, 2H); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 132.1, 124.7, 32.9, 26.2, 23.8, 21.4.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 99 : 1 (1 V_C), 99 : 1 → 82 : 18 (12 V_C), 80 mL min⁻¹, V_R = 7.2–8.4 V_C) ergab die Titelverbindung (523.3 mg, 1.995 mmol, 90 % ausgehend von **20i**) als klares gelbes Öl.

- DC: R_f = 0.62 (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2930, 1647, 1636, 1449, 1434, 1280, 1261, 1234, 1133, 976, 777, 744, 698, 658;
- ¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.57–7.47 (m, 1H, H^{5'}), 7.46–7.38 (m, 3H, H^{3'}, H^{4'}, H^{6'}), 7.36–7.31 (m, 2H, H^{3''/5''}), 7.31–7.25 (m, 1H, H^{4''}), 7.25–7.20 (m, 2H, H^{2''/6''}), 6.16 (tt, J = 4.0 Hz, 1.6 Hz, 1H, H²), 2.14–2.07 (m, 2H, H⁶), 1.92–1.84 (m, 2H, H³), 1.43–1.28 (m, 4H, H⁴, H⁵);
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 200.8 (CO), 145.1 (C²), 141.4 (C^{1''}), 141.0 (C^{1'}), 139.94 & 139.92 (C¹, C^{2'}), 129.9 (C^{5'}), 129.5 & 127.21 (C^{4'}, C^{6'}), 128.8 (C^{2''/6''}), 128.6 (C^{3'}), 128.5 (C^{3''/5''}), 127.24 (C^{4''}), 26.1 (C³), 23.3 (C⁶), 21.9 (C⁵), 21.5 (C⁴);
- ESI-MS: m/z = 263.3 (100 %, [M + H]⁺), 285.2 (23.3 %, [M + Na]⁺);
- ESI-HRMS: ber. für [C₁₉H₁₈O + H]: m/z = 263.1436, gef.: 263.1444.

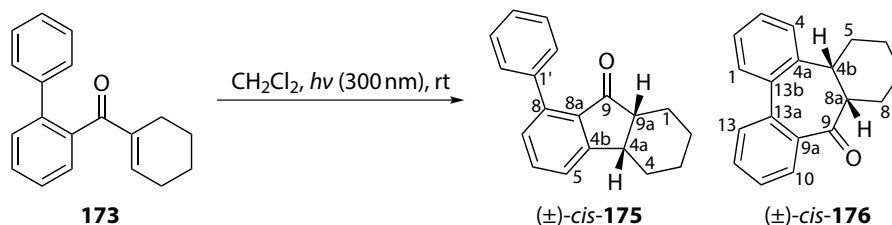
Ohne Natriumhydrogencarbonatzusatz bei der DMP-Oxidation wurde in einer analogen Reaktion nach einer zusätzlichen Reinigung durch präparative HPLC (C₁₈-PFP, Acetonitril/Wasser = 55 : 45, 37.5 mL min⁻¹) neben dem Enon **173** (t_R = 17.0–20.3 min, 34 %) als Nebenprodukt 2-(Biphenyl-2-ylmethyliden)cyclohexanon (**174**, t_R = 13.3–15.6 min, 15 %) als farbloses Öl erhalten.



- DC: R_f = 0.42 (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2939, 1681, 1598, 1473, 1271, 1237, 1141, 770, 744, 726, 700;
- ¹H-NMR, COSY (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.43–7.27 (m, 10H, C²CHC^{2'}, H^{3'}, H^{4'}, H^{5'}, H^{6'}, H^{2''/6''}, H^{3''/5''}, H^{4''}), 2.65–2.60 (m, 2H, H³), 2.48 (t, J = 6.7 Hz, 2H, H⁶), 1.92–1.84 (m, 2H, H⁵), 1.72–1.64 (m, 2H, H⁴);
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 201.9 (CO), 142.6 (C^{1'}), 140.7 (C^{1''}), 137.4 (C²), 135.3 (C²CHC^{2'}), 133.9 (C^{2'}), 130.2 & 129.8 & 128.5 & 126.9 (C^{3'}, C^{4'}, C^{5'}, C^{6'}), 129.6 (C^{2''/6''}), 128.2 (C^{3''/5''}), 127.4 (C^{4''}), 40.6 (C⁶), 29.0 (C³), 24.1 (C⁴), 23.8 (C⁵);
- ESI-MS: m/z = 263.2 (100 %, [M + H]⁺), 285.2 (22.9 %, [M + Na]⁺);
- ESI-HRMS: ber. für [C₁₉H₁₈O + H]: m/z = 263.1436, gef.: 263.1445.

5.5.4.2 Photocyclisierung

rel-(4a*R*,9a*S*)-8-Phenyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-9*H*-fluoren-9-on (*cis*-**175**) und
rel-(4b*R*,8a*S*)-4b,5,6,7,8,8a-Hexahydro-9*H*-tribenzo[*a,c,e*][7]annulen-9-on (*cis*-**176**)



Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung des Enons **173** (496.5 mg, 1.893 mmol) in trockenem entgastem Dichlormethan (60 mL) 15 h bei Raumtemperatur bestrahlt ($\lambda = 300$ nm, 16×8 W). Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Reinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (KP-Sil 50 g, Cyclohexan/Ethylacetat = 99 : 1 (1 V_C), 99 : 1 \rightarrow 83 : 17 (12 V_C), 80 mL min^{-1} , $V_R = 7.6\text{--}8.6 V_C$) ergab eine Mischung der Titelverbindungen (409.5 mg, 1.561 mmol, 82 %, *cis*-**175**/*cis*-**176** \approx 1 : 1 basierend auf der Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale) als klares gelbes Öl. Präparative HPLC (C_{18} -PFP, Acetonitril/Wasser = 60 : 40, 37.5 mL min^{-1}) ergab das Cyclopentenon *cis*-**175** ($t_R = 10.2\text{--}13.1$ min, 137.5 mg, 0.5241 mmol, 28 %) und das Cycloheptadienon *cis*-**176** ($t_R = 13.1\text{--}15.5$ min, 158.1 mg, 0.6026 mmol, 32 %) als klare farblose Öle.

Analytische Daten von *cis*-**175**:

- DC: $R_f = 0.62$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2931, 2855, 1715, 1589, 1469, 1449, 1202, 760, 698$;
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.58$ (*app*-t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H^6), 7.50–7.36 (m, 6H, H^5 , $\text{H}^{2/6'}$, $\text{H}^{3/5'}$, H^4), 7.30–7.26 (m, 1H, H^7), 3.38 (d-*app*-t, $J = 9.7$ Hz, 6.6 Hz, 1H, H^{4a}), 2.80 (*app*-td, $J = 7.0$ Hz, 4.0 Hz, 1H, H^{9a}), 2.22–2.10 (m, 2H, H_a^1 , H_b^4), 1.75–1.63 (m, 1H, H_b^1), 1.63–1.51 (m, 2H, H_b^2 , H_a^3), 1.46–1.31 (m, 1H, H_b^3), 1.26–1.11 (m, 2H, H_a^2 , H_a^4);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 206.4$ (CO), 159.5 (C^{4b}), 141.7 (C^8), 138.2 (C^1), 133.6 (C^6), 131.8 (C^{8a}), 129.5 ($\text{C}^{2/6'}$), 129.4 (C^7), 127.9 ($\text{C}^{3/5'}$), 124.0 (C^5), 49.3 (C^{9a}), 38.7 (C^{4a}), 32.6 (C^4), 23.2 (C^3), 23.1 (C^1), 22.6 (C^2);
- ESI-MS: $m/z = 263.3$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 285.2 (26.8 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O} + \text{H}]$: $m/z = 263.1436$, gef.: 263.1447.

Analytische Daten von *cis*-**176**:

- DC: $R_f = 0.62$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 10 : 1);
- IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2932, 2855, 1669, 1595, 1479, 1445, 1281, 1272, 1225, 1211, 758, 742$;

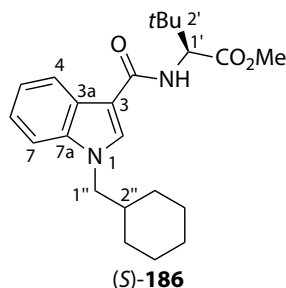
Kapitel 5 Experimenteller Teil

- $^1\text{H-NMR}$, COSY (400 MHz, $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$, 373 K): $\delta/\text{ppm} = 7.64\text{--}7.57$ (m, 2H) & $7.53\text{--}7.33$ (m, 6H) (H^1 , H^2 , H^3 , H^4 , H^{10} , H^{11} , H^{12} , H^{13}), 3.26 (d-*app*-t, $J = 9.4$ Hz, 4.9 Hz, 1H, H^{4b}), 3.11 (*app*-q, $J = 5.1$ Hz, 1H, H^{8a}), 2.14–1.81 (m, 4H, H_a^5 , H_a^6 , H_{ab}^8), 1.77–1.66 (m, 1H, H_b^5), 1.66–1.43 (m, 3H, H_b^6 , H_{ab}^7);
- $^{13}\text{C-NMR}$, HSQC, HMBC (101 MHz, $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$, 373 K): $\delta/\text{ppm} = 208.1$ (CO), 142.0 (C^{4a}), 141.0 & 138.8 & 138.3 (C^{9a} , C^{13a} , C^{13b}), 131.3 & 130.3 & 128.8 & 127.9 & 127.5 & 127.2 (2 überlappende Signale) (C^1 , C^2 , C^3 , C^{10} , C^{11} , C^{12} , C^{13}), 128.4 (C^4), 57.9 (C^{8a}), 43.1 (C^{4b}), 29.3 (C^8), 27.1 (C^5), 25.2 (C^6), 23.3 (C^7);
- ESI-MS: $m/z = 263.3$ (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 285.2 (25.7 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O} + \text{Na}]$: $m/z = 285.1255$, gef.: 285.1254.

5.6 Synthetische Cannabinoide

5.6.1 MDMB-CHMICA

Methyl-*N*-{[1-(cyclohexylmethyl)-1*H*-indol-3-yl]carbonyl}-3-methyl-*L*-valinat ((*S*)-**186**)



Das Amid (*S*)-**186** wurde in Form eines farblosen Feststoffs zur Verfügung gestellt. Die Substanz enthielt vermutlich ein Triethylammoniumsalz als Verunreinigung (ca. 1.5 % basierend auf der Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale).⁴³ Reines Amid (*S*)-**186** wurde durch präparative HPLC (C_{18} -PPF, Acetonitril/Wasser = 70 : 30, 37.5 mL min^{-1} , $t_R = 6.7\text{--}8.0$ min) als farbloses Lyophilisat erhalten.⁴⁴

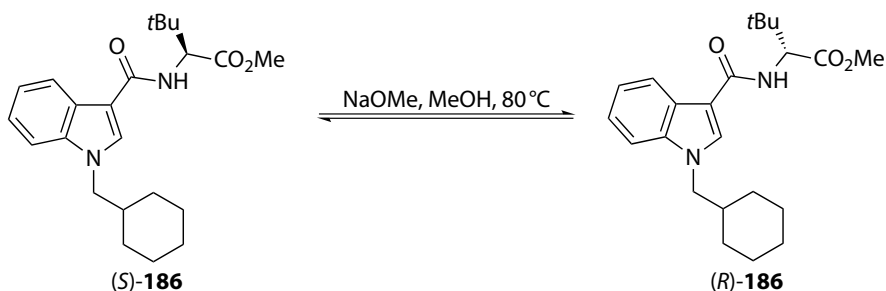
- DC: $R_f = 0.39$ (Hexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- $^1\text{H-NMR}$, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.99\text{--}7.95$ (m, 1H, H^4), 7.71 (s, 1H, H^2), 7.40–7.36 (m, 1H, H^7), 7.30–7.26 (m, 2H, H^5 , H^6), 6.54 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, NH), 4.78 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, $\text{H}^{1'}$), 3.95 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, $\text{H}^{1''}$), 3.76 (s, 3H, OCH_3), 1.85 (t, $J = 10.9$ Hz, 7.2 Hz, 3.4 Hz, 1H, $\text{H}^{2''}$), 1.75–1.67 (m, 2H, $\text{H}_a^{4''/6''}$), 1.67–1.58 (m, 3H, $\text{H}_a^{3''/7''}$, $\text{H}_a^{5''}$), 1.22–1.12 (m, 3H, $\text{H}_b^{4''/6''}$, $\text{H}_b^{5''}$), 1.09 (s, 3H, OCH_3), 1.04–0.95 (m, 2H, $\text{H}_b^{3''/7''}$);

⁴³ Signale durch Et_3NH^+ : $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 12.06$ (br s, 1H, NH), 3.10 (qd, $J = 7.3$ Hz, 4.8 Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.41 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H, CH_2CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 45.9$ (CH_2CH_3), 8.8 (CH_2CH_3).

⁴⁴ Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation von (*S*)-**186** aus Cyclohexan/Ethylacetat erhalten werden.

- ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 172.8$ (CO_2Me), 164.9 (CONH), 137.1 ($\text{C}^{7\text{a}}$), 132.8 (C^2), 125.2 ($\text{C}^{3\text{a}}$), 122.4 (C^6), 121.6 (C^5), 119.9 (C^4), 110.8 (C^7), 110.4 (C^3), 59.8 (C^1), 53.5 ($\text{C}^{1''}$), 51.9 (OCH_3), 38.6 ($\text{C}^{2''}$), 35.2 ($\text{C}^{2'}$), 31.07 & 31.05 ($\text{C}^{3''}$, $\text{C}^{7''}$), 26.3 ($\text{C}^{5''}$), 26.9 (C^3), 25.7 ($\text{C}^{4''}$, $\text{C}^{6''}$);
- $[\text{H},^{15}\text{N}]$ -HSQC, $[\text{H},^{15}\text{N}]$ -HMBC (60.8 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 141.8$ (N^1), 108.7 (NH);
- ESI-MS: $m/z = 240.1$ (4.8 %, $[\text{M} + \text{H} - \text{tert-Leu-OMe}]^+$), 385.2 (100 %, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 407.2 (3.2 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$);
- ESI-HRMS: ber. für $[\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Na}]$: $m/z = 407.2311$, gef.: 407.2319;
- Polarimetrie: $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +32.6^\circ$ ($c = 0.83$, CDCl_3);
- HPLC/ESI-MS (C_{18} , 40 °C, Acetonitril / Wasser + 0.1 % Ameisensäure = 90 : 10 (0.2 min), 90 : 10 \rightarrow 10 : 90 (3.8 min), 10 : 90 (2.0 min), 1 mL min^{-1}): $t_{\text{R}}/\text{min} = 3.90$ ($m/z = 385.2$);
- Chirale HPLC (IA-3, 40 °C, Hexan/Isopropanol = 20 : 80, 0.6 mL min^{-1}): $t_{\text{R}}/\text{min} = 7.06$ (S).

Racemisierung MDMB-CHMICA

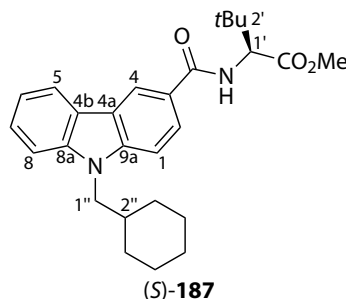


Unter Stickstoffatmosphäre wurde in einem Glasrohr mit Teflonschraubverschluss eine Natrium-methanolatLösung aus Natrium (10 mg) und trockenem Methanol (3 mL) frisch hergestellt. Das Amid (S)-186 (15.3 mg, 39.8 μmol) wurde hinzugegeben und die Mischung 11 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zusatz von Essigsäure (1 mL) abgebrochen. Es wurde Wasser (30 mL) zugesetzt und die Mischung mit Ethylacetat (40 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (20 mL) und gesättigter wässriger Kochsalzlösung (20 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum lieferte das Amid (R/S)-186 (14.9 mg, 38.8 μmol , 97 %, (R)/(S) \approx 43.7 : 56.3 basierend auf der Integration der HPLC-UV-Spur) als farblosen Feststoff.

- HPLC/ESI-MS (C_{18} , 40 °C, Acetonitril / Wasser + 0.1 % Ameisensäure = 90 : 10 (0.2 min), 90 : 10 \rightarrow 10 : 90 (3.8 min), 10 : 90 (2.0 min), 1 mL min^{-1}): $t_{\text{R}}/\text{min} = 3.89$ ($m/z = 385.2$);
- Chirale HPLC (IA-3, 40 °C, Hexan/Isopropanol = 20 : 80, 0.6 mL min^{-1}): $t_{\text{R}}/\text{min} = 6.25$ (R), 7.12 (S).

Kapitel 5 Experimenteller Teil

5.6.2 MDMB-CHMCZCA

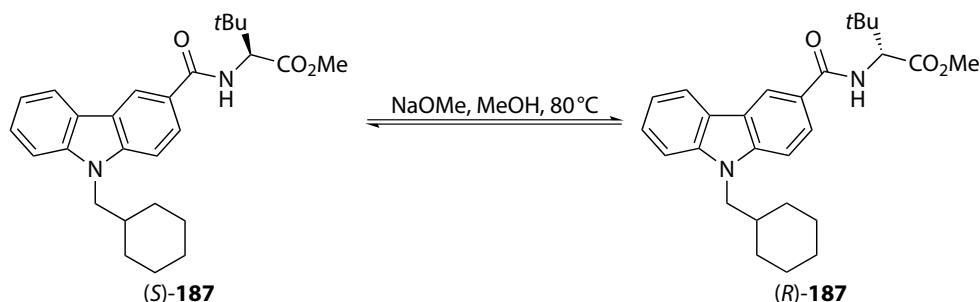
Methyl-*N*-{[9-(cyclohexylmethyl)-9*H*-carbazol-3-yl]carbonyl}-3-methyl-*L*-valinat ((*S*)-**187**)

Das Amid (*S*)-**187** wurde in Form eines farblosen Feststoffs zur Verfügung gestellt.⁴⁵

- DC: $R_f = 0.44$ (Hexan/Ethylacetat = 3 : 1);
- Smp.: 171.5–172.4 °C;
- ¹H-NMR, COSY, NOESY (600 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.58 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, H⁴), 8.17–8.15 (m, 1H, H⁵), 7.92 (dd, $J = 8.6$ Hz, 1.7 Hz, 1H, H²), 7.52–7.49 (m, 1H, H⁷), 7.44–7.42 (m, 2H, H¹, H⁸), 7.30–7.28 (m, 1H, H⁶), 6.77 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, NH), 4.80 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, H^{1'}), 4.14 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, H^{1''}), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 2.02–1.99 (m, 1H, H^{2''}), 1.72–1.64 (m, 5H, H_a^{3''/7''}, H_a^{4''/6''}, H_a^{5''}), 1.18–1.10 (m, 5H, H_b^{3''/7''}, H_b^{4''/6''}, H_b^{5''}), 1.10 (s, 9H, H³);
- ¹³C-NMR, HSQC, HMBC (151 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 172.7 (CO₂Me), 167.9 (CONH), 143.0 (C^{9a}), 141.6 (C^{8a}), 126.4 (C⁷), 124.7 (C², C³), 122.8 (C^{4b}), 122.7 (C^{4a}), 120.8 (C⁵), 120.1 (C⁴), 119.7 (C⁶), 109.6 (C⁸), 109.9 (C¹), 60.4 (C^{1'}), 52.1 (OCH₃), 49.9 (C^{1''}), 38.3 (C^{2''}), 35.4 (C^{2'}), 31.6 (C^{3''}, C^{7''}), 26.9 (C^{3'}), 26.4 (C^{5''}), 25.9 (C^{4''}, C^{6''});
- [¹H,¹⁵N]-HSQC, [¹H,¹⁵N]-HMBC (60.8 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 120.9 (N⁹), 106.3 (NH);
- ESI-MS: $m/z = 290.3$ (6.3 %, [M + H – *tert*-Leu-OMe]⁺), 435.4 (100 %, [M + H]⁺), 457.3 (19.9 %, [M + Na]⁺);
- ESI-HRMS: ber. für [C₂₇H₃₅N₂O₃ + H]: $m/z = 435.2648$, gef.: 435.2654;
- Polarimetrie: $[\alpha]_D^{25} = +38.6^\circ$ ($c = 0.87$, CDCl₃);
- HPLC/ESI-MS (C₁₈, 40 °C, Acetonitril / Wasser + 0.1 % Ameisensäure = 90 : 10 (0.2 min), 90 : 10 → 10 : 90 (3.8 min), 10 : 90 (2.0 min), 1 mL min⁻¹): $t_R/\text{min} = 4.27$ ($m/z = 435.4$);
- Chirale HPLC (IA-3, 40 °C, Hexan/Isopropanol = 20 : 80, 0.6 mL min⁻¹): $t_R/\text{min} = 7.91$ (*S*).

⁴⁵Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation von (*S*)-**187** aus Cyclohexan/Ethylacetat erhalten werden.

Racemisierung MDMB-CHMCZCA

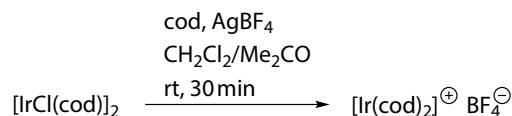


Unter Stickstoffatmosphäre wurde in einem Glasrohr mit Teflonschraubverschluss eine Natriummethanolatlösung aus Natrium (10 mg) und trockenem Methanol (3 mL) frisch hergestellt. Das Amid (S)-187 (2.5 mg, 5.8 μmol) wurde hinzugegeben und die Mischung 12 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zusatz von Essigsäure (2 mL) abgebrochen. Es wurde Wasser (30 mL) zugesetzt und die Mischung mit Ethylacetat (50 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (20 mL) und gesättigter wässriger Kochsalzlösung (20 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum lieferte das Amid (R/S)-187 (2.3 mg, 5.3 μmol , 92 %, (R)/(S) \approx 40.8 : 59.2 basierend auf der Integration der HPLC-UV-Spur) als farblosen Feststoff.

- HPLC/ESI-MS (C_{18} , 40 °C, Acetonitril / Wasser + 0.1 % Ameisensäure = 90 : 10 (0.2 min), 90 : 10 \rightarrow 10 : 90 (3.8 min), 10 : 90 (2.0 min), 1 mL min^{-1}): $t_{\text{R}}/\text{min} = 4.27$ ($m/z = 435.4$);
- Chirale HPLC (IA-3, 40 °C, Hexan/Isopropanol = 20 : 80, 0.6 mL min^{-1}): $t_{\text{R}}/\text{min} = 6.84$ (R), 7.93 (S).

5.7 Iridiumkatalysator

Bis(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-tetrafluoroborat



Durchführung gemäß der Vorschrift von Bosnich und Mitarbeitern:^[379] Unter Argonatmosphäre wurde $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (193.8 mg, 288.5 μmol , 1.00 eq) in trockenem Dichlormethan (4.0 mL) suspendiert und 1,5-Cyclooctadien (106.2 μL , 93.67 mg, 865.5 μmol , 3.00 eq) zugegeben. Es wurde eine Lösung von Silbertetrafluoroborat (129.2 mg, 663.6 μmol , 2.30 eq) in trockenem Aceton (2.0 mL) zugegeben und die Mischung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete AgCl-Niederschlag wurde durch Filtration über Glaswolle abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde unter Stickstoffatmosphäre mit THF (2×2.0 mL) bei Raumtemperatur bzw.

Kapitel 5 Experimenteller Teil

–35 °C gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Titelverbindung (176.0 mg, 355.3 μmol , 62 %) wurde als tiefschwarzes Pulver erhalten.

- ^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 5.22\text{--}5.12$ (m, 1H), 2.45–2.35 (m, 2H);
- ^{13}C -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 101.1, 30.9$.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[380]

Literaturverzeichnis

- [1] *The International System of Units (SI)*, 8. Aufl., Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), 2006, https://www.bipm.org/utils/common/pdf/si_brochure_8_en.pdf.
- [2] *The International System of Units (SI), NIST Special Publication 330*, National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD, 2008, <https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/2016/12/07/sp330.pdf>.
- [3] R. Dessauer, J. P. Paris, *Photochromism in Advances in Photochemistry*, Bd. 1 (Hrsg.: W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond, J. N. Pitts, Jr.), John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1963, Kapitel 8, S. 275–321.
- [4] H. D. Roth, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1220–1234; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 1193–1207.
- [5] J. Fritzsche, *C. R. Acad. Sci.* **1867**, *69*, 1035–1037.
- [6] E. ter Meer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1876**, *181*, 1–22.
- [7] A. Jabłoński, *Nature* **1933**, *131*, 839–840.
- [8] E. Fermi, *Nuclear Physics*, University of Chicago Press, Chicago, IL, 1950, S. 142.
- [9] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1927**, *114*, 243–265.
- [10] M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834–2838.
- [11] C. M. Marian, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 187–203.
- [12] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.
- [13] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito, CA, 2010, S. 20.
- [14] J. Zhao, W. Wu, J. Sun, S. Guo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5323–5351.
- [15] A. Kahler, *Arch. Pharm.* **1830**, *34*, 318–319.
- [16] A. Alms, *Arch. Pharm.* **1830**, *34*, 319–320.
- [17] W. N. Arnold, L. S. Loftus, *Eye* **1991**, *5*, 503–510.
- [18] H. Trommsdorff, *Ann. Pharm.* **1834**, *11*, 190–207.

Literaturverzeichnis

- [19] W. Heldt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1847**, 63, 10–83.
- [20] F. Sestini, L. Danesi, *Gazz. Chim. Ital.* **1882**, 12, 82–83.
- [21] S. Cannizzaro, P. Gucci, *Gazz. Chim. Ital.* **1893**, 23, 286–294.
- [22] O. L. Chapman, L. F. Englert, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3028–3029.
- [23] M. H. Fisch, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3029–3030.
- [24] M. H. Fisch, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1547–1553.
- [25] J. Saltiel, L. Cires, A. M. Turek, *Conformer-Specific Photochemistry in the Vitamin D Field in CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: W. Horspool, F. Lenci), 2. Aufl., CRC Press, Boca Raton, FL, **2004**, Kapitel 27.
- [26] G. Wald, *Nature* **1968**, 219, 800–807.
- [27] D. Oesterhelt, W. Stoerkenius, *Nature New Biol.* **1971**, 233, 149–152.
- [28] A. F. McDonagh, L. A. Palma, F. R. Trull, D. A. Lightner, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6865–6867.
- [29] H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 183–184.
- [30] H. Klinger, O. Standke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, 24, 1340–1346.
- [31] H. Klinger, W. Kolvenbach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 1214–1216.
- [32] P. J. Kropp, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 2435–2436.
- [33] G. Ciamician, P. Silber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, 41, 1928–1935.
- [34] C. Liebermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 3372–3376.
- [35] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2000–2013.
- [36] R. B. Setlow, *Science* **1966**, 153, 379–386.
- [37] E. C. Friedberg, *Nature* **2003**, 421, 436–440.
- [38] E. Paterno, G. Chieffi, *Gazz. Chim. Ital.* **1909**, 39, 341–361.
- [39] G. Büchi, C. G. Inman, E. S. Lipinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4327–4331.
- [40] P. de Mayo, H. Takeshita, A. B. M. A. Sattar, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 119–120.
- [41] P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 41–47.

- [42] N. Hoffmann, *Ortho-, Meta- and Para-Photocycloaddition of Arenes in Synthetic Organic Photochemistry* (Hrsg.: A. G. Griesbeck, J. Mattay), Bd. 12 von *Molecular & Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: V. Ramamurthy, K. S. Schanze), Marcel Dekker, New York, NY, 2005, Kapitel 17, S. 529.
- [43] C. F. Reed, US-2046090, 1936.
- [44] F. Asinger, W. Schmidt, F. Ebeneder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1942**, 75, 34–41.
- [45] D. Mangion, D. R. Arnold, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 297–304.
- [46] A. Vogler, H. Kunkely, *J. Chem. Educ.* **1982**, 59, 25–27.
- [47] C. H. Bamford, R. G. W. Norrish, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1504–1511.
- [48] N. C. Yang, D.-D. H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2913–2914.
- [49] H. Renata, Q. Zhou, P. S. Baran, *Science* **2013**, 339, 59–63.
- [50] C. G. Bochet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 125–142.
- [51] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322–5363.
- [52] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10075–10166.
- [53] M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. MacMillan, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 6898–6926.
- [54] A. G. Condie, J. C. González-Gómez, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1464–1465.
- [55] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797–869; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, 8, 781–853.
- [56] M. J. S. Dewar, *Tetrahedron* **1966**, 22(Suppl. 8), 75–92.
- [57] H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1564–1565.
- [58] I. N. Nazarov, I. I. Zaretskaya, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1941**, 211–224.
- [59] A. J. Frontier, C. Collison, *Tetrahedron* **2005**, 61, 7577–7606.
- [60] E. Vitaku, D. T. Smith, J. T. Njardarson, *J. Med. Chem.* **2014**, 57, 10257–10274.
- [61] L. Urquhart, *Nat. Rev. Drug Discovery* **2018**, 17, 232.
- [62] E. O. Stapley, D. Hendlin, M. Jackson, A. K. Miller, S. Hernandez, J. M. Mata, *J. Antibiot.* **1971**, 24, 42–47.
- [63] T. W. Miller, E. W. Tristram, F. J. Wolf, *J. Antibiot.* **1971**, 24, 48–50.

Literaturverzeichnis

- [64] V. D. Kadam, G. Sudhakar, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 1058–1067.
- [65] T. F. Molinski, C. M. Ireland, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2103–2105.
- [66] C. E. Salomon, D. H. Williams, D. J. Faulkner, *J. Nat. Prod.* **1995**, *58*, 1463–1466.
- [67] C. K. Skepper, T. F. Molinski, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2592–2597.
- [68] J. L. Keffer, A. Plaza, C. A. Bewley, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1087–1090.
- [69] P. W. Neber, A. V. Friedolsheim, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1926**, *449*, 109–134.
- [70] P. W. Neber, A. Burgard, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1932**, *493*, 281–294.
- [71] G. Smolinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4483–4484.
- [72] G. Smolinsky, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3557–3559.
- [73] A. Hassner, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2869–2875.
- [74] K. Isomura, M. Okada, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 4073–4076.
- [75] A. Hassner, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 9–16.
- [76] R. S. Atkinson, M. J. Grimshire, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1215–1224.
- [77] G. Alcaraz, U. Wecker, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1358–1359; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1246–1248.
- [78] J.-C. Guillemin, J.-M. Denis, M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4447–4455.
- [79] R. G. Kostyanovskii, G. K. Kadorkina, S. V. Varlamov, I. I. Chervin, I. K. A. Romero-Maldonado, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1988**, 472–479.
- [80] P. Wipf, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 354–368.
- [81] F. A. Davis, G. V. Reddy, H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3651–3652.
- [82] F. A. Davis, H. Liu, C.-H. Liang, G. V. Reddy, Y. Zhang, T. Fang, D. D. Titus, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8929–8935.
- [83] L. Gentilucci, Y. Grijzen, L. Thijs, B. Zwanenburg, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4665–4668.
- [84] B. Singh, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6911–6916.
- [85] B. Singh, A. Zweig, J. B. Gallivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1199–1206.
- [86] C. M. Nunes, I. Reva, T. M. V. D. Pinho e Melo, R. Fausto, T. Šolomek, T. Bally, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18911–18923.

- [87] S. Rajam, R. S. Murthy, A. V. Jadhav, Q. Li, C. Keller, C. Carra, T. C. S. Pace, C. Bohne, B. S. Ault, A. D. Gudmundsdottir, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *76*, 9934–9945.
- [88] D. W. Gamage, Q. Li, R. A. A. U. Ranaweera, S. K. Sarkar, G. K. Weragoda, P. L. Carr, A. D. Gudmundsdottir, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11349–11356.
- [89] C. M. Nunes, I. Reva, R. Fausto, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10657–10665.
- [90] J. Cao, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 244302.
- [91] C. M. Nunes, S. M. V. Pinto, I. Reva, R. Fausto, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 4152–4158.
- [92] H. D. M. Sriyathne, S. K. Sarkar, S. Hatano, M. Abe, A. D. Gudmundsdottir, *J. Phys. Org. Chem.* **2017**, *30*, e3638.
- [93] A. G. Griesbeck, M. Franke, J. Neudörfel, H. Kotaka, *Beilstein J. Org. Chem.* **1997**, *7*, 127–134.
- [94] L. Claisen, O. Lowman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 1149–1157.
- [95] L. Claisen, W. Zedel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24*, 140–143.
- [96] T. V. Hansen, P. Wu, V. V. Fokin, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7761–7764.
- [97] F. Palacios, A. M. de Retana, E. de Marigorta, J. de los Santos, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2401–2414.
- [98] A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3363–3401.
- [99] T. Nishiwaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 565–566.
- [100] N. Kanomata, T. Nakata, *Heterocycles* **1998**, *48*, 2551–2558.
- [101] D. Knittel, *Synthesis* **1985**, 186–188.
- [102] R. K. V. Lim, Q. Lin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7993–7995.
- [103] I. Naito, A. Ishida, S. Takamuku, K. Isomura, H. Taniguchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1985–1988.
- [104] F. Palacios, A. M. O. de Retana, J. I. Gil, J. M. Alonso, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 8937–8947.
- [105] T. M. V. D. Pinho e Melo, C. S. J. Lopes, A. M. d'A. Rocha Gonsalves, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7217–7220.
- [106] L. S. Hegedus, A. Kramer, C. Yijun, *Organometallics* **1985**, *4*, 1747–1750.
- [107] A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, A. A. Amer, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6003–6006.

Literaturverzeichnis

- [108] Y. S. P. Alvares, M. J. Alves, N. G. Azoia, J. F. Bickley, T. L. Gilchrist, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1911–1919.
- [109] R. M. Carlson, S. Y. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 4001–4004.
- [110] F. Palacios, A. M. Ochoa de Retana, J. I. Gil, J. M. Ezpeleta, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3213–3217.
- [111] M. Jose Alves, T. L. Gilchrist, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 299–304.
- [112] V. Nair, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 4831–4833.
- [113] G. G. K. Habermehl, *Naturstoffchemie*, 3. Aufl., Springer, Berlin, **2008**.
- [114] E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen*, 10. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **2013**.
- [115] E. Bamberger, B. Berlé, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1893**, *273*, 342–363.
- [116] H. Kimoto, K. L. Kirk, L. A. Cohen, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3403–3405.
- [117] H. Bredereck, G. Theilig, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 88–96.
- [118] H. Debus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, *107*, 199–208.
- [119] B. Radziszewski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, *15*, 2706–2708.
- [120] A. Hantzsch, J. H. Weber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 3118–3132.
- [121] K. Groebke, L. Weber, F. Mehlin, *Synlett* **1998**, 661–663.
- [122] C. Blackburn, B. Guan, P. Fleming, K. Shiosaki, S. Tsai, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3635–3638.
- [123] H. Bienaymé, K. Bouzid, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2349–2352; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2234–2237.
- [124] P. M. Maquenne, *Ann. Chim. Phys.* **1891**, *24*, 522–548.
- [125] W. Marckwald, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, *25*, 2354–2373.
- [126] A. M. van Leusen, J. Wildeman, O. H. Oldenziel, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1153–1159.
- [127] O. Wallach, E. Schulze, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 420–428.
- [128] R. Weidenhagen, R. Herrmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, *68*, 1953–1961.
- [129] C. Kanazawa, S. Kamijo, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10662–10663.
- [130] T. Horneff, S. Chuprakov, N. Chernyak, V. Gevorgyan, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14972–14974.

- [131] J. Li, L. Neuville, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1752–1755.
- [132] Y. Zhu, C. Li, J. Zhang, M. She, W. Sun, K. Wan, Y. Wang, B. Yin, P. Liu, J. Li, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3872–3875.
- [133] F. F. Runge, *Ann. Phys.* **1834**, *107*, 65–78.
- [134] T. Kasahara, T. Kato, *Nature* **2003**, *422*, 832.
- [135] D. H. R. Barton, S. Z. Zard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1098–1100.
- [136] N. Clauson-Kaas, Z. Tyle, *Acta Chem. Scand.* **1952**, *6*, 667–670.
- [137] A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 1474–1476.
- [138] F. Feist, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 1537–1544.
- [139] E. Benary, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 489–493.
- [140] R. Huisgen, E. Laschtuvka, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 65–81.
- [141] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 1635–1642.
- [142] L. Knorr, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1886**, *236*, 290–332.
- [143] L. Knorr, H. Lange, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 2998–3008.
- [144] C. Paal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 367–371.
- [145] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 299–311.
- [146] O. Piloty, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 489–498.
- [147] G. M. Robinson, R. Robinson, *J. Chem. Soc., Trans.* **1918**, *113*, 639–645.
- [148] E. Fischer, F. Jourdan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2241–2245.
- [149] W. Borsche, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1908**, *359*, 49–80.
- [150] E. Drechsel, *J. Prakt. Chem.* **1888**, *38*, 65–74.
- [151] B. A. Trofimov, A. S. Atavin, A. I. Mikhaleva, G. A. Kalabin, E. G. Chebotareva, *Zh. Org. Khim.* **1973**, *9*, 2205–2206.
- [152] S. I. Zav'yalov, I. F. Mustafaeva, N. I. Aronova, N. N. Makhova, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1973**, *22*, 2505–2509.
- [153] M. Zhang, X. Fang, H. Neumann, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11384–11388.
- [154] T. Miura, K. Hiraga, T. Biyajima, T. Nakamuro, M. Murakami, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3298–3301.

Literaturverzeichnis

- [155] C.-E. Kim, S. Park, D. Eom, B. Seo, P. H. Lee, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1900–1903.
- [156] X. Zhang, X. Xu, G. Chen, W. Yi, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4864–4867.
- [157] T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 490–519.
- [158] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 1–42.
- [159] G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5609–5613; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5518–5522.
- [160] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [161] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [162] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- [163] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [164] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [165] J. Zheng, X. Xu, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 295–305.
- [166] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [167] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [168] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371.
- [169] B. O. Roos, *The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations in Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, **2007**, S. 399–445.
- [170] G. K.-L. Chan, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4462–4476.
- [171] G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 3172–3178.
- [172] D. Ghosh, J. Hachmann, T. Yanai, G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 144117.
- [173] G. K.-L. Chan, S. Sharma, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *62*, 465–481.
- [174] S. Sharma, G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 124121.
- [175] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252–10264.

- [176] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.
- [177] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Mod.* **2007**, *13*, 1173–1213.
- [178] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [179] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [180] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [181] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [182] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [183] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [184] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [185] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- [186] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [187] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [188] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5656–5667.
- [189] L. Goerigk, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6670–6688.
- [190] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664–675.
- [191] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [192] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
- [193] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [194] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [195] O. A. Vydrov, J. Heyd, A. V. Krukau, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 074106.
- [196] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 234109.
- [197] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154109.
- [198] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084106.
- [199] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [200] A. Karton, A. Tarnopolsky, J.-F. Lamère, G. C. Schatz, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12868–12886.

Literaturverzeichnis

- [201] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [202] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [203] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- [204] J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1999**, *464*, 211–226.
- [205] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [206] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [207] L. Brillouin, *J. Phys. Radium* **1932**, *3*, 373–389.
- [208] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 135–149.
- [209] M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi, T. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 21–29.
- [210] M. Head-Gordon, D. Maurice, M. Oumi, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 114–121.
- [211] H. Koch, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3333–3344.
- [212] J. F. Stanton, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7029–7039.
- [213] H. Koch, R. Kobayashi, A. Sanchez de Merás, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4393–4400.
- [214] M. Kállay, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9257–9269.
- [215] F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7433–7447.
- [216] R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4775–4777.
- [217] Y. A. Bernard, Y. Shao, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 204103.
- [218] C. G. Broyden, *IMA J. Appl. Math.* **1970**, *6*, 76–90.
- [219] R. Fletcher, *Comput. J.* **1970**, *13*, 317–322.
- [220] D. Goldfarb, *Math. Comput.* **1970**, *24*, 23–26.
- [221] D. F. Shanno, *Math. Comput.* **1970**, *24*, 647–656.
- [222] C. Peng, H. Bernhard Schlegel, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 449–454.
- [223] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49–56.
- [224] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214–218.
- [225] H. P. Hratchian, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9918–9924.

- [226] H. P. Hratchian, H. B. Schlegel, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 61–69.
- [227] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *The IGLO-Method: Ab-initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities in Deuterium and Shift Calculation*, Bd. 23 von *NMR Basic Principles and Progress* (Hrsg.: J. Seelig), Springer, Berlin, **1991**, S. 165–262.
- [228] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [229] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [230] S. Pusch, *Untersuchungen zur Reaktivität gespannter Photoprodukte*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2013**.
- [231] B. H. Rotstein, S. Zaretsky, V. Rai, A. K. Yudin, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8323–8359.
- [232] S. Garbarino, D. Ravelli, S. Protti, A. Basso, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15702–15711; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 15476–15484.
- [233] G. Tang, T. Ji, A.-F. Hu, Y.-F. Zhao, *Synlett* **2008**, 1907–1909.
- [234] C. J. Chivikas, J. C. Hodges, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3591–3594.
- [235] J. P. Collman, M. Zhong, S. Costanzo, *J. Chem. Res.* **2001**, 195–197.
- [236] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734–736.
- [237] J. E. Baldwin, J. Cutting, W. Dupont, L. Kruse, L. Silberman, R. C. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 736–738.
- [238] J. Ichikawa, M. Fujiwara, Y. Wada, T. Okauchi, T. Minami, *Chem. Commun.* **2000**, 1887–1888.
- [239] K. Gilmore, M. Manoharan, J. I.-C. Wu, P. v. R. Schleyer, I. V. Alabugin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10584–10594.
- [240] Z. Bende, I. Bitter, L. Töke, L. Weber, G. Tóth, F. Janke, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 2146–2152.
- [241] A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, P. P. Petrovskii, H. Stoeckli-Evans, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5384–5391.
- [242] D. Brown, G. A. Brown, M. Andrews, J. M. Large, D. Urban, C. P. Butts, N. J. Hales, T. Gallagher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 2014–2021.
- [243] G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 223–234.
- [244] L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 543–552.
- [245] J. v. Braun, W. Pinkernelle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, *67*, 1218–1220.

Literaturverzeichnis

- [246] A. J. Arduengo, J. S. Dolphin, G. Gurău, W. J. Marshall, J. C. Nelson, V. A. Petrov, J. W. Runyon, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5214–5218; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 5110–5114.
- [247] T. T. Nguyen, R. L. Amey, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1024–1027.
- [248] J. C. Martin, *Science* **1983**, *221*, 509–514.
- [249] C. W. Perkins, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3211–3214.
- [250] C. W. Perkins, R. B. Clarkson, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3206–3210.
- [251] G. Lahm, T. Opatz, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4201–4203.
- [252] J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7215–7216.
- [253] M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7217–7218.
- [254] E. M. Beccalli, L. Majori, A. Marchesini, C. Torricelli, *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 659–662.
- [255] Y. Ning, Y. Otani, T. Ohwada, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 6313–6326.
- [256] R. Nesi, D. Giomi, S. Turchi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6050–6052.
- [257] J. Xuan, X.-D. Xia, T.-T. Zeng, Z.-J. Feng, J.-R. Chen, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5579–5818; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5653–5656.
- [258] T.-T. Zeng, J. Xuan, W. Ding, K. Wang, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4070–4073.
- [259] S. Sato, H. Kato, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 1014–1014.
- [260] P. F. dos Santos Filho, U. Schuchardt, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 672–673; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1977**, *16*, 647–648.
- [261] A. Laurent, P. Mison, A. Nafti, N. Pellissier, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2285–2292.
- [262] L. Tchissambou, M. Benechie, F. Khuong-Huu, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2687–2695.
- [263] M. Jose Alves, T. L. Gilchrist, J. H. Sousa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 1305–1310.
- [264] Y. Mei, P. A. Bentley, W. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2447–2449.
- [265] C. R. Alonso-Cruz, R. Freire, M. S. Rodríguez, E. Suárez, *Synlett* **2007**, 2723–2727.
- [266] F. Palacios, A. M. Ochoa de Retana, A. Vélez del Burgo, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9472–9477.
- [267] X.-D. Jiang, R. Gao, Y. Yue, G.-T. Sun, W. Zhao, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 6861–6865.
- [268] A. F. Khlebnikov, M. V. Golovkina, M. S. Novikov, D. S. Yufit, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3768–3771.
- [269] F. Chen, T. Shen, Y. Cui, N. Jiao, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4926–4929.

- [270] A. F. Khlebnikov, O. A. Tomashenko, L. D. Funt, M. S. Novikov, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6598–6609.
- [271] N. V. Rostovskii, P. A. Sakharov, M. S. Novikov, A. F. Khlebnikov, G. L. Starova, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4148–4151.
- [272] O. A. Tomashenko, A. F. Khlebnikov, I. P. Mosiagin, M. S. Novikov, E. V. Grachova, J. R. Shakirova, S. P. Tunik, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 94551–94561.
- [273] A. V. Galenko, A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, M. S. Avdontceva, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 1940–1951.
- [274] X.-D. Jiang, D. Xi, B. L. Guennic, J. Guan, D. Jacquemin, J. Guan, L.-J. Xiao, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 7676–7680.
- [275] A. Vélez del Burgo, A. M. Ochoa de Retana, J. M. de los Santos, F. Palacios, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 100–108.
- [276] E. E. Galenko, A. V. Galenko, A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 18172–18176.
- [277] S. Auricchio, A. Bini, E. Pastormerlo, A. M. Truscillo, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10911–10920.
- [278] S. Chiba, Y.-F. Wang, G. Lapointe, K. Narasaka, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 313–316.
- [279] Y.-F. Wang, K. K. Toh, S. Chiba, K. Narasaka, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5019–5022.
- [280] E. P. J. Ng, Y.-F. Wang, B. W.-Q. Hui, G. Lapointe, S. Chiba, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 7728–7737.
- [281] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, **2007**, S. 1681.
- [282] *Solvents for Ultraviolet Spectrophotometry in Handbook of Chemistry and Physics* (Hrsg.: D. R. Lide), 85. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **2005**, S. 8-120.
- [283] F. A. Cotton, R. C. Elder, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1145–1151.
- [284] J. Burgess, J. Fawcett, D. R. Russell, S. R. Gilani, *Acta Cryst. C* **2000**, *56*, 649–650.
- [285] V. D. Vreshch, J.-H. Yang, H. Zhang, A. S. Filatov, E. V. Dikarev, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8430–8434.
- [286] J. Burgess, J. Fawcett, D. R. Russell, *Acta Cryst. C* **2011**, *67*, e13.
- [287] M. W. Lodewyk, M. R. Siebert, D. J. Tantillo, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1839–1862, siehe auch: <http://cheshirenmr.info/index.htm>.
- [288] A. Troester, R. Alonso, A. Bauer, T. Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7808–7811.

Literaturverzeichnis

- [289] K. Ziegler, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 301–301.
- [290] N. Minezawa, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12749–12753.
- [291] A. Nikiforov, J. A. Gamez, W. Thiel, M. Huix-Rotllant, M. Filatov, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 124122.
- [292] Y. Shao, M. Head-Gordon, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4807–4818.
- [293] M. Schlosser, H. C. Jung, S. Takagishi, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 5633–5648.
- [294] Y. Chen, R. Herrmann, N. Fishkin, P. Henklein, K. Nakanishi, O. P. Ernst, *Photochem. Photobiol.* **2008**, *84*, 831–838.
- [295] A. Rieche, H. Gross, E. Höft, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 88–94.
- [296] A. C. Weedon, *Enone Photochemical Cycloaddition in Organic Synthesis in Synthetic Organic Photochemistry* (Hrsg.: W. H. Horspool), Plenum Press, New York, NY, **1984**, Kapitel 2, S. 63.
- [297] K. V. Axenov, C. M. Mömning, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14069–14073.
- [298] L. Brandsma, H. D. Verkruisje, *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Bd. 1, Springer, **1987**, S. 50–51.
- [299] R. J. Ternansky, US-4795815, **1989**.
- [300] E. Pušavec Kirar, U. Grošelj, G. Mirri, F. Požgan, G. Strle, B. Štefane, V. Jovanovski, J. Svete, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5988–5997.
- [301] T. Bruhn, A. Schaumlöffel, Y. Hemberger, G. Bringmann, *Chirality* **2013**, *25*, 243–249.
- [302] V. Auwärter, S. Dresen, W. Weinmann, M. Müller, M. Pütz, N. Ferreirós, *J. Mass Spectrom.* **2009**, *44*, 832–837.
- [303] N. Uchiyama, R. Kikura-Hanajiri, N. Kawahara, Y. Haishima, Y. Goda, *Chem. Pharm. Bull.* **2009**, *57*, 439–441.
- [304] B. R. Martin, J. W. Huffman, US-20050009903, **2005**.
- [305] L. Bijlsma, M. Ibáñez, B. Miserez, S. T. F. Ma, T. Shine, J. Ramsey, F. Hernández, *Forensic Toxicol.* **2017**, *35*, 376–388.
- [306] N. Langer, R. Lindigkeit, H.-M. Schiebel, U. Papke, L. Ernst, T. Beuerle, *Forensic Toxicol.* **2016**, *34*, 94–107.
- [307] C. Weber, S. Pusch, D. Schollmeyer, S. Münster-Müller, M. Pütz, T. Opatz, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 2808–2815.

- [308] EMCDDA–Europol joint report on a new psychoactive substance: methyl 2-[[1-(cyclohexylmethyl)indole-3-carbonyl]amino]-3,3-dimethylbutanoate (MDMB-CHMICA), <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/00a7edc8-472b-11e6-9c64-01aa75ed71a1>.
- [309] Dreißigste Verordnung zur Änderung betäubungsmittelrechtlicher Vorschriften (30. Bt-MÄndV) v. 11.11.2015 (BGBl. I S. 1992).
- [310] Achtzehnte Verordnung zur Änderung von Anlagen des Betäubungsmittelgesetzes (18. BtMGAnlÄndV) v. 16.6.2017 (BGBl. I S. 1670).
- [311] S. D. Banister, J. Stuart, R. C. Kevin, A. Edington, M. Longworth, S. M. Wilkinson, C. Beinat, A. S. Buchanan, D. E. Hibbs, M. Glass, M. Connor, I. S. McGregor, M. Kassiou, *ACS Chem. Neurosci.* **2015**, *6*, 1445–1458.
- [312] Neue-psychoaktive-Stoffe-Gesetz (NpSG) v. 26.11.2016 (BGBl. I S. 2615), zuletzt geändert durch Art. 6 Abs. 8 des Gesetzes v. 13.4.2017 (BGBl. I S. 872).
- [313] A. A. Westin, J. Frost, W. R. Brede, P. O. M. Gundersen, S. Einvik, H. Aarset, L. Slørdal, *J. Anal. Toxicol.* **2016**, *40*, 86–87.
- [314] P. Adamowicz, *Forensic Sci. Int.* **2016**, *261*, e5–e10.
- [315] J. B. Gillett, R. M. Polhill, B. Verdcourt, *Leguminosae (Part 3) Subfamily Papilionoideae (1); Leguminosae (Part 4) Subfamily Papilionoideae (2)* in *Flora of tropical East Africa* (Hrsg.: E. Milne Redhead, R. M. Polhill), Crown Agents for Oversea Governments and Administrations, London, **1971**.
- [316] J. O. Kokwaro, *Medicinal plants of east africa*, Kenya Literature Bureau, Nairobi, **1993**.
- [317] M. C. Gessler, M. H. H. Nkunya, L. B. Mwasumbi, M. Heinrich, M. Tanner, *Acta Tropica* **1994**, *56*, 65–77.
- [318] W. Gaffield, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 4093–4108.
- [319] M. Wüst, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 8–17.
- [320] N. Grimblat, M. M. Zanardi, A. M. Sarotti, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12526–12534, siehe auch: <https://sarotti-nmr.weebly.com/>.
- [321] F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1321–1323.
- [322] P. Beeken, J. N. Bonfiglio, I. Hasan, J. J. Piwinski, B. Weinstein, K. A. Zollo, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6677–6682.
- [323] J. Kurita, K. Iwata, H. Sakai, T. Tsuchiya, *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, *33*, 4572–4580.

Literaturverzeichnis

- [324] Y. Arakawa, T. Murakami, Y. Arakawa, S. Yoshifuji, *Chem. Pharm. Bull.* **2003**, *51*, 96–97.
- [325] J. S. Richardson, *The Anatomy & Taxonomy of Protein Structure, II. Basic Elements of Protein Structure, E. Disulfides*, <http://kinemage.biochem.duke.edu/teaching/anatax/html/anatax.2e.html>.
- [326] J. F. Franz, W. B. Kraus, K. Zeitler, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8280–8283.
- [327] H. W. Sidebottom, J. M. Tedder, J. C. Walton, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 755–762.
- [328] H. China, Y. Okada, H. Ogino, *J. Phys. Org. Chem.* **2016**, *29*, 84–91.
- [329] D. P. Stevenson, G. M. Coppinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 149–152.
- [330] W. Franke, H.-J. Schumacher, *Z. Phys. Chem., Abt. B* **1939**, *42*, 297–323.
- [331] A. H. Young, J. E. Willard, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 271–275.
- [332] P. Cadman, J. P. Simons, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 631–641.
- [333] H. W. Sidebottom, J. M. Tedder, J. C. Walton, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 755–762.
- [334] C. Perinu, B. Arstad, A. M. Bouzga, K.-J. Jens, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 10167–10174.
- [335] J. C. Orejarena Pacheco, T. Opatz, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5182–5192.
- [336] P. O. Miranda, M. A. Ramírez, V. S. Martín, J. I. Padrón, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6260–6268.
- [337] P.-H. Lagriffoul, Z. Tadros, J. Taillades, A. Commeyras, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1279–1285.
- [338] I. Schäfer, T. Opatz, *Synthesis* **2011**, 1691–1704.
- [339] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [340] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 381–388.
- [341] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [342] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [343] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [344] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [345] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.

- [346] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [347] Cambridge Isotope Laboratories, Inc., *NMR Solvent Data Chart*, https://www.isotope.com/uploads/File/NMR_Solvent_Data_Chart.pdf.
- [348] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *¹⁵N-NMR-Spektroskopie*, Bd. 2 von *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [349] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *¹⁹F-NMR-Spektroskopie*, Bd. 4 von *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [350] *Spartan'10*, Wavefunction, Inc., Irvine, CA, **2011**.
- [351] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [352] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2016**.
- [353] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [354] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2017**, e1327.

Literaturverzeichnis

- [355] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin-Madison, WI, 2013.
- [356] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView Version 5*, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2009.
- [357] A.-R. Allouche, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 174–182.
- [358] G. A. Adrienko, *Chemcraft 1.8*, <http://www.chemcraftprog.com>.
- [359] Y. Shao, Z. Gan, E. Epifanovsky, A. T. Gilbert, M. Wormit, J. Kussmann, A. W. Lange, A. Behn, J. Deng, X. Feng, D. Ghosh, M. Goldey, P. R. Horn, L. D. Jacobson, I. Kaliman, R. Z. Khaliullin, T. Kúš, A. Landau, J. Liu, E. I. Proynov, Y. M. Rhee, R. M. Richard, M. A. Rohrdanz, R. P. Steele, E. J. Sundstrom, H. L. Woodcock, III, P. M. Zimmerman, D. Zuev, B. Albrecht, E. Alguire, B. Austin, G. J. O. Beran, Y. A. Bernard, E. Berquist, K. Brandhorst, K. B. Bravaya, S. T. Brown, D. Casanova, C.-M. Chang, Y. Chen, S. H. Chien, K. D. Closser, D. L. Crittenden, M. Diedenhofen, R. A. DiStasio, Jr., H. Do, A. D. Dutoi, R. G. Edgar, S. Fatehi, L. Fusti-Molnar, A. Ghysels, A. Golubeva-Zadorozhnaya, J. Gomes, M. W. Hanson-Heine, P. H. Harbach, A. W. Hauser, E. G. Hohenstein, Z. C. Holden, T.-C. Jagau, H. Ji, B. Kaduk, K. Khistyayev, J. Kim, J. Kim, R. A. King, P. Klunzinger, D. Kosenkov, T. Kowalczyk, C. M. Krauter, K. U. Lao, A. D. Laurent, K. V. Lawler, S. V. Levchenko, C. Y. Lin, F. Liu, E. Livshits, R. C. Lochan, A. Luenser, P. Manohar, S. F. Manzer, S.-P. Mao, N. Mardirossian, A. V. Marenich, S. A. Maurer, N. J. Mayhall, E. Neuscammann, C. M. Oana, R. Olivares-Amaya, D. P. O'Neill, J. A. Parkhill, T. M. Perrine, R. Peverati, A. Prociuk, D. R. Rehn, E. Rosta, N. J. Russ, S. M. Sharada, S. Sharma, D. W. Small, A. Sodt, T. Stein, D. Stück, Y.-C. Su, A. J. Thom, T. Tsuchimochi, V. Vanovschi, L. Vogt, O. Vydrov, T. Wang, M. A. Watson, J. Wenzel, A. White, C. F. Williams, J. Yang, S. Yeganeh, S. R. Yost, Z.-Q. You, I. Y. Zhang, X. Zhang, Y. Zhao, B. R. Brooks, G. K. Chan, D. M. Chipman, C. J. Cramer, W. A. Goddard, III, M. S. Gordon, W. J. Hehre, A. Klamt, H. F. Schaefer, III, M. W. Schmidt, C. D. Sherrill, D. G. Truhlar, A. Warshel, X. Xu, A. Aspuru-Guzik, R. Baer, A. T. Bell, N. A. Besley, J.-D. Chai, A. Dreuw, B. D. Dunietz, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, C.-P. Hsu, Y. Jung, J. Kong, D. S. Lambrecht, W. Liang, C. Ochsenfeld, V. A. Rassolov, L. V. Slipchenko, J. E. Subotnik, T. V. Voorhis, J. M. Herbert, A. I. Krylov, P. M. Gill, M. Head-Gordon, *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 184–215.
- [360] S. Minakata, S. Okumura, T. Nagamachi, Y. Takeda, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2966–2969.
- [361] M. Sechi, L. Sannia, M. Orecchioni, F. Carta, G. Paglietti, N. Neamati, *J. Heterocycl. Chem.* **2003**, *40*, 1097–1102.
- [362] R. B. Shenoi, R. C. Shah, T. S. Wheeler, *J. Chem. Soc.* **1940**, 247–251.
- [363] B. Raghava, G. Parameshwarappa, A. Acharya, T. R. Swaroop, K. S. Rangappa, H. Ila, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 1882–1892.

- [364] A. L. Baumstark, D. R. Chrisope, R. A. Keel, D. W. Boykin, *J. Heterocycl. Chemistry* **1980**, *17*, 1719–1721.
- [365] M. Koufaki, T. Fotopoulou, G. A. Heropoulos, *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21*, 35–39.
- [366] K. C. Coffman, T. A. Palazzo, T. P. Hartley, J. C. Fettinger, D. J. Tantillo, M. J. Kurth, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2062–2065.
- [367] Y. Jeong, B.-I. Kim, J. K. Lee, J.-S. Ryu, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6444–6455.
- [368] S. Tang, J. He, Y. Sun, L. He, X. She, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3982–3985.
- [369] E. Belgodere, R. Bossio, F. De Sio, S. Marcaccini, R. Pepino, *Heterocycles* **1983**, *20*, 501–504.
- [370] R. Harigae, K. Moriyama, H. Togo, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2049–2058.
- [371] L. Astudillo, I. Brito, G. Vallejos, M. Gutiérrez, M. López-Rodríguez, *Acta Cryst. E* **2009**, *65*, o1509–o1510.
- [372] D. J. Chadwick, J. Chambers, P. K. G. Hodgson, G. D. Meakins, R. L. Snowden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1141–1145.
- [373] D. F. Steinberg, M. C. Turk, D. Kalyani, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 2196–2209.
- [374] D. Yanover, M. Kaftory, *Acta Cryst. E* **2009**, *65*, o711.
- [375] C.-Y. Chen, W.-P. Hu, P.-C. Yan, G. C. Senadi, J.-J. Wang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6116–6119.
- [376] J. J. Garcia, P. Zerecero-Silva, G. Reyes-Rios, M. G. Crestani, A. Arevalo, R. Barrios-Francisco, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10121–10123.
- [377] A. Treibs, K. Jacob, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *733*, 27–36.
- [378] S. Zen, K. Harada, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 366–369.
- [379] T. G. Schenck, J. M. Downes, C. R. C. Milne, P. B. Mackenzie, T. G. Boucher, J. Whelan, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2334–2337.
- [380] R. H. Crabtree, J. M. Quirk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 99–106.

Anhang A

Kristallstrukturanalysen

Der folgende Abschnitt enthält Abbildungen der jeweiligen asymmetrischen Einheiten, Tabellen mit Angaben zu den Kristalldaten, der Datensammlung, der Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung sowie Tabellen mit den Endkoordinaten und Auslenkungsparametern.

Anhang A Kristallstrukturanalysen

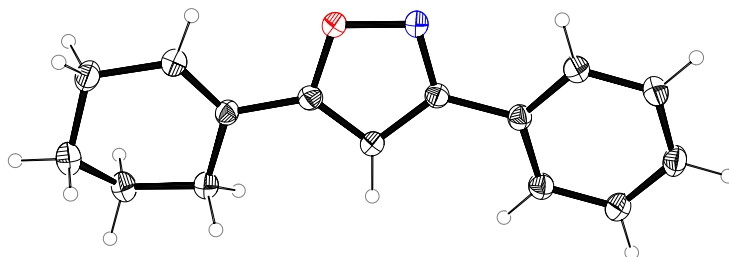


Abbildung A.1: Asymmetrische Einheit von **61q** im Festkörper bei 193 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

Tabelle A.1: Kristallstrukturbestimmung von **61q**.

Kristalldaten:	
Summenformel	$C_{15}H_{15}NO$
Molare Masse	$163.18 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Absorptionskoeffizient (μ)	0.080 mm^{-1}
Habitus	farblose Nadel
Kristallgröße	$0.06 \times 0.07 \times 0.41 \text{ mm}^3$
Gitterkonstanten (aus 4298 Reflexen mit $2.6^\circ < \theta < 28.1^\circ$)	$a = 10.7025(10) \text{ \AA}$ $b = 5.6536(4) \text{ \AA}$ $c = 19.5304(17) \text{ \AA}$ $\beta = 96.790(7)^\circ$ $V = 1173.45(17) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $F(000) = 380$
Temperatur	-80°C
Dichte (berechnet)	1.275 g cm^{-3}
Datensammlung:	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Mo- K_α (Graphitmonochromator)
Scan-Typ	ω -Scans
Scan-Breite	1°
Messbereich	$2^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$ $-14 \leq h \leq 13$ $-6 \leq k \leq 7$ $-25 \leq l \leq 25$
gemessene Reflexe	7029
unabhängige Reflexe	2865 ($R_{\text{int}} = 0.0416$)
beobachtete Reflexe	1644 ($I/\sigma_I \geq 2$)

Forts. auf nächster Seite

Forts.

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung:

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	SIR-2004 ^[340] (direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-2014 ^[343] (Vollmatrixverfahren); 154 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung:

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0615 \cdot P)^2 + 0.00 \cdot P]^{-1}$$

mit

$$P = \frac{1}{3} [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2];$$

Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert

Diskrepanzfaktoren	$wR_2 = 0.1263$ $R_1 = 0.0469$ (beobachtete Reflexe) $R_1 = 0.0986$ (alle Reflexe)
Fitgüte (S)	0.975
maximale Änderung der Parameter	0.001· <i>esd</i>
maximale Peakhöhe in differentieller Fourier-Synthese	$0.25 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, $-0.19 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Anhang A Kristallstrukturanalysen

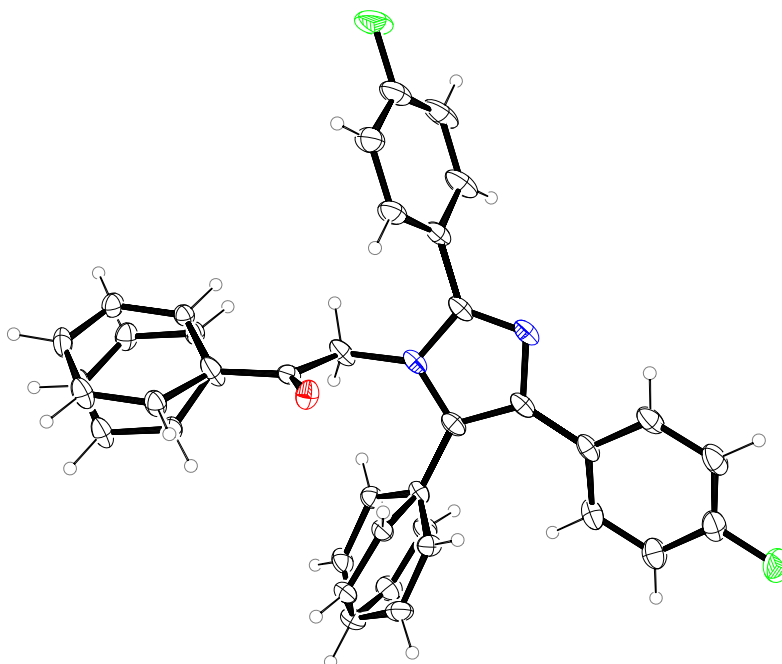


Abbildung A.2: Asymmetrische Einheit²⁶ von **82a** im Festkörper bei 173 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, F: grün, N: blau, O: rot).

Tabelle A.2: Kristallstrukturbestimmung²⁶ von **82a**.

Kristalldaten:	
Summenformel	$C_{29}H_{20}F_2N_2O$
Molare Masse	$450.47 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Absorptionskoeffizient (μ)	0.095 mm^{-1}
Habitus	farblose Nadel
Kristallgröße	$0.19 \times 0.27 \times 0.72 \text{ mm}^3$
Gitterkonstanten (aus 8363 Reflexen mit $2.5^\circ < \theta < 28.2^\circ$)	$a = 10.5974(8) \text{ \AA}$ $b = 8.8771(8) \text{ \AA}$ $c = 11.6962(9) \text{ \AA}$ $\beta = 93.989(2)^\circ$ $V = 1097.6(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$ $F(000) = 468$
Temperatur	$-100 \text{ }^\circ\text{C}$
Dichte (berechnet)	1.363 g cm^{-3}

Forts. auf nächster Seite

Forts.

Datensammlung:

Diffraktometer	Bruker SMART CCD
Strahlung	Mo- K_{α} (Graphitmonochromator)
Scan-Typ	ω -Scans
Scan-Breite	0.5°
Messbereich	$2^{\circ} \leq \theta \leq 28^{\circ}$ $-14 \leq h \leq 14$ $-11 \leq k \leq 11$ $-15 \leq l \leq 15$

gemessene Reflexe	21018
unabhängige Reflexe	5306 ($R_{\text{int}} = 0.0216$)
beobachtete Reflexe	4757 ($I/\sigma_I \geq 2$)

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung:

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	SIR-97 ^[339] (direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-97 ^[342] (Vollmatrixverfahren); 390 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung:

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0374 \cdot P)^2 + 0.28 \cdot P]^{-1}$$

mit

$$P = \frac{1}{3} [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2];$$

Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert

Diskrepanzfaktoren	$wR_2 = 0.0938$ $R_1 = 0.0382$ (beobachtete Reflexe) $R_1 = 0.0455$ (alle Reflexe)
--------------------	--

Fitgüte (S)	1.057
Flack-Parameter (x)	-0.1(7)
maximale Änderung der Parameter	0.001· <i>esd</i>
maximale Peakhöhe in differentieller Fourier-Synthese	$0.24 e \text{ \AA}^{-3}$, $-0.28 e \text{ \AA}^{-3}$

Bemerkung	beide Phenylringe sind fehlgeordnet (Verhältnisse 0.502 : 0.498(4) bzw. 0.502 : 0.498(3))
-----------	---

Anhang A Kristallstrukturanalysen

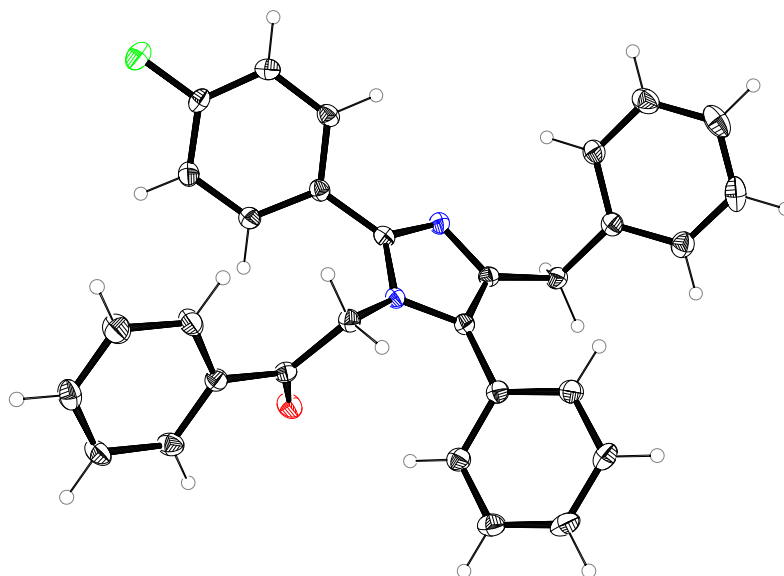


Abbildung A.3: Asymmetrische Einheit von **82I** im Festkörper bei 173 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, F: grün, N: blau, O: rot).

Tabelle A.3: Kristallstrukturbestimmung von **82I**.

Kristalldaten:	
Summenformel	$C_{30}H_{23}FN_2O$
Molare Masse	$446.51 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Absorptionskoeffizient (μ)	0.085 mm^{-1}
Habitus	farblose Nadel
Kristallgröße	$0.08 \times 0.09 \times 0.60 \text{ mm}^3$
Gitterkonstanten (aus 1090 Reflexen mit $2.8^\circ < \theta < 23.5^\circ$)	$a = 8.059(1) \text{ \AA}$ $b = 22.292(4) \text{ \AA}$ $c = 25.202(6) \text{ \AA}$ $V = 4528(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 8$ $F(000) = 1872$
Temperatur	$-100 \text{ }^\circ\text{C}$
Dichte (berechnet)	1.310 g cm^{-3}

Forts. auf nächster Seite

Forts.

Datensammlung:

Diffraktometer	Bruker SMART CCD
Strahlung	Mo- K_{α} (Graphitmonochromator)
Scan-Typ	ω -Scans
Scan-Breite	0.5°
Messbereich	$2^{\circ} \leq \theta \leq 28^{\circ}$ $-5 \leq h \leq 10$ $-29 \leq k \leq 25$ $-32 \leq l \leq 25$

gemessene Reflexe	16495
unabhängige Reflexe	5351 ($R_{\text{int}} = 0.1003$)
beobachtete Reflexe	2521 ($I/\sigma_I \geq 2$)

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung:

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	SIR-97 ^[339] (direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-97 ^[342] (Vollmatrixverfahren); 390 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung:

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0487 \cdot P)^2 + 0.28 \cdot P]^{-1}$$

mit

$$P = \frac{1}{3} [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2];$$

Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert

Diskrepanzfaktoren	$wR_2 = 0.1359$ $R_1 = 0.0560$ (beobachtete Reflexe) $R_1 = 0.1532$ (alle Reflexe)
Fitgüte (S)	0.941
maximale Änderung der Parameter	0.001· <i>esd</i>
maximale Peakhöhe in differentieller Fourier-Synthese	0.20 e Å ⁻³ , -0.24 e Å ⁻³

Anhang A Kristallstrukturanalysen

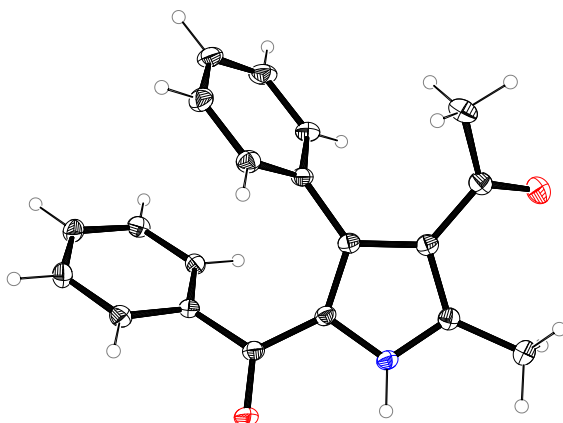


Abbildung A.4: Asymmetrische Einheit von **134a** im Festkörper bei 173 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

Tabelle A.4: Kristallstrukturbestimmung von **134a**.

Kristalldaten:	
Summenformel	$C_{20}H_{17}NO_2$
Molare Masse	$303.35 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Absorptionskoeffizient (μ)	0.082 mm^{-1}
Habitus	farblose Nadel
Kristallgröße	$0.13 \times 0.23 \times 0.75 \text{ mm}^3$
Gitterkonstanten (aus 4891 Reflexen mit $2.84^\circ < \theta < 27.82^\circ$)	$a = 7.5667(6) \text{ \AA}$ $b = 11.4430(10) \text{ \AA}$ $c = 18.4262(16) \text{ \AA}$ $\beta = 93.758(3)^\circ$ $V = 1592.0(4) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $F(000) = 640$
Temperatur	-100°C
Dichte (berechnet)	1.266 g cm^{-3}

Forts. auf nächster Seite

Forts.

Datensammlung:

Diffraktometer	Bruker SMART CCD
Strahlung	Mo- K_{α} (Graphitmonochromator)
Scan-Typ	ω -Scans
Scan-Breite	0.5°
Messbereich	$2^{\circ} \leq \theta \leq 28^{\circ}$ $-9 \leq h \leq 9$ $-15 \leq k \leq 14$ $-22 \leq l \leq 24$

gemessene Reflexe	17079
unabhängige Reflexe	3779 ($R_{\text{int}} = 0.0316$)
beobachtete Reflexe	3004 ($I/\sigma_I \geq 2$)

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung:

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	SHELXT-2014 ^[341] (direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-2014 ^[343] (Vollmatrixverfahren); 214 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung:

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0440 \cdot P)^2 + 0.47 \cdot P]^{-1}$$

mit

$$P = \frac{1}{3} [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2];$$

Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, NH lokalisiert und isotrop verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert

Diskrepanzfaktoren	$wR_2 = 0.1037$ $R_1 = 0.0395$ (beobachtete Reflexe) $R_1 = 0.0529$ (alle Reflexe)
Fitgüte (S)	1.031
maximale Änderung der Parameter	0.001· <i>esd</i>
maximale Peakhöhe in differentieller Fourier-Synthese	0.27 e Å ⁻³ , -0.23 e Å ⁻³

Anhang A Kristallstrukturanalysen

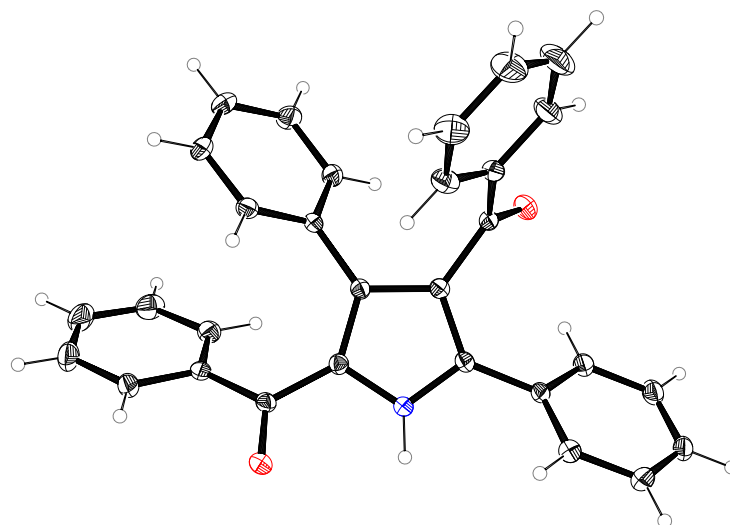


Abbildung A.5: Asymmetrische Einheit von **134r** im Festkörper bei 193 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

Tabelle A.5: Kristallstrukturbestimmung von **134r**.

Kristalldaten:

Summenformel	$C_{30}H_{21}NO_2$
Molare Masse	$427.49 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Absorptionskoeffizient (μ)	0.080 mm^{-1}
Habitus	farblose Platte
Kristallgröße	$0.07 \times 0.25 \times 0.43 \text{ mm}^3$
Gitterkonstanten (aus 8627 Reflexen mit $2.5^\circ < \theta < 28.2^\circ$)	$a = 29.279(2) \text{ \AA}$ $b = 9.9611(5) \text{ \AA}$ $c = 15.2419(12) \text{ \AA}$ $\beta = 96.311(6)^\circ$ $V = 4418.3(5) \text{ \AA}^3$ $Z = 8$ $F(000) = 1792$
Temperatur	$-80 \text{ }^\circ\text{C}$
Dichte (berechnet)	1.285 g cm^{-3}

Forts. auf nächster Seite

Forts.

Datensammlung:

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Mo- K_{α} (Graphitmonochromator)
Scan-Typ	ω -Scans
Scan-Breite	1°
Messbereich	$2^{\circ} \leq \theta \leq 28^{\circ}$ $-38 \leq h \leq 38$ $-11 \leq k \leq 13$ $-20 \leq l \leq 17$

gemessene Reflexe	12084
unabhängige Reflexe	5343 ($R_{\text{int}} = 0.0309$)
beobachtete Reflexe	3180 ($I/\sigma_I \geq 2$)

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung:

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	SIR-2004 ^[340] (direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-2014 ^[343] (Vollmatrixverfahren); 302 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung:

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0474 \cdot P)^2 + 0.00 \cdot P]^{-1}$$

mit

$$P = \frac{1}{3} [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2];$$

Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, NH lokalisiert und isotrop verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert

Diskrepanzfaktoren	$wR_2 = 0.1003$ $R_1 = 0.0415$ (beobachtete Reflexe) $R_1 = 0.0886$ (alle Reflexe)
Fitgüte (S)	0.936
maximale Änderung der Parameter	0.001 <i>esd</i>
maximale Peakhöhe in differentieller Fourier-Synthese	0.22 $e \text{ \AA}^{-3}$, -0.20 $e \text{ \AA}^{-3}$

Anhang A Kristallstrukturanalysen

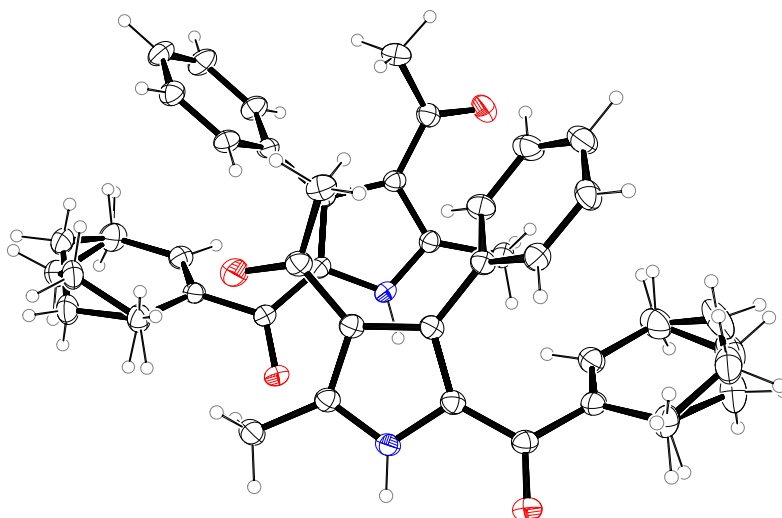


Abbildung A.6: Asymmetrische Einheit von **134u** im Festkörper bei 193 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

Tabelle A.6: Kristallstrukturbestimmung von **134u**.

Kristalldaten:	
Summenformel	$C_{20}H_{21}NO_2$
Molare Masse	$307.40 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Absorptionskoeffizient (μ)	0.079 mm^{-1}
Habitus	farblose Nadel
Kristallgröße	$0.08 \times 0.12 \times 0.50 \text{ mm}^3$
Gitterkonstanten (aus 20874 Reflexen mit $2.5^\circ < \theta < 28.2^\circ$)	$a = 10.1906(11) \text{ \AA}$ $b = 12.0490(14) \text{ \AA}$ $c = 14.4573(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 110.513(9)^\circ$ $\beta = 90.495(9)^\circ$ $\gamma = 93.150(9)^\circ$ $V = 1659.3(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $F(000) = 656$
Temperatur	$-80 \text{ }^\circ\text{C}$
Dichte (berechnet)	1.230 g cm^{-3}

Forts. auf nächster Seite

Forts.

Datensammlung:

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Mo- K_{α} (Graphitmonochromator)
Scan-Typ	ω -Scans
Scan-Breite	1°
Messbereich	$2^{\circ} \leq \theta \leq 28^{\circ}$ $-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-19 \leq l \leq 19$

gemessene Reflexe	14886
unabhängige Reflexe	7927 ($R_{\text{int}} = 0.0347$)
beobachtete Reflexe	5037 ($I/\sigma_I \geq 2$)

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung:

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	SIR-2004 ^[340] (direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-2014 ^[343] (Vollmatrixverfahren); 465 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung:

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0377 \cdot P)^2 + 1.87 \cdot P]^{-1}$$

mit

$$P = \frac{1}{3} [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2];$$

Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, NH lokalisiert und isotrop verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert

Diskrepanzfaktoren	$wR_2 = 0.1713$ $R_1 = 0.0657$ (beobachtete Reflexe) $R_1 = 0.1136$ (alle Reflexe)
--------------------	--

Fitgüte (S)	1.079
maximale Änderung der Parameter	0.001- <i>esd</i>

maximale Peakhöhe in differentieller Fourier-Synthese	$0.23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, $-0.27 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
---	--

Bemerkung	Struktur enthält zwei unabhängige Moleküle, Cyclohexenylringe sind fehlgeordnet (Verhältnisse 0.743 : 0.257(16) bzw. 0.648 : 0.352(15))
-----------	---

Anhang A Kristallstrukturanalysen

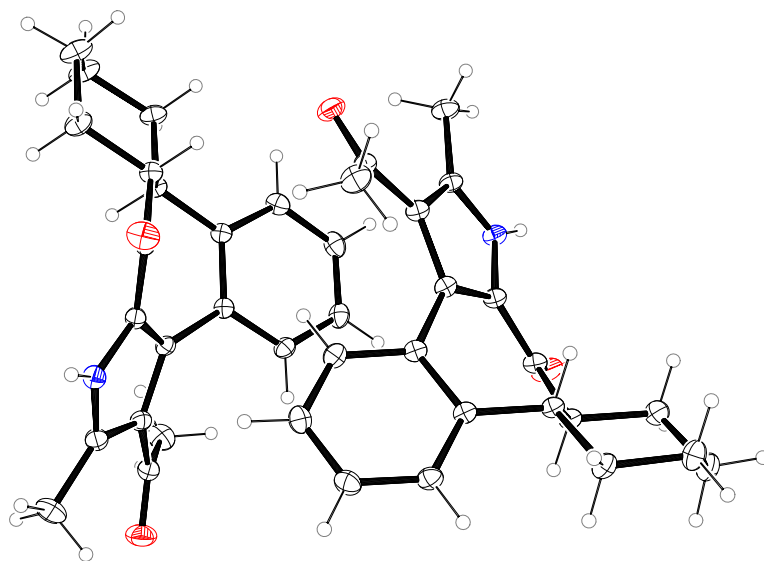


Abbildung A.7: Asymmetrische Einheit von *trans*-147a im Festkörper bei 213 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

Tabelle A.7: Kristallstrukturbestimmung von *trans*-147a.

Kristalldaten:	
Summenformel	$C_{20}H_{21}NO_2$
Molare Masse	$307.40 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Absorptionskoeffizient (μ)	0.081 mm^{-1}
Habitus	farbloser Block
Kristallgröße	$0.42 \times 0.52 \times 0.58 \text{ mm}^3$
Gitterkonstanten (aus 4947 Reflexen mit $2.22^\circ < \theta < 27.79^\circ$)	$a = 9.9913(4) \text{ \AA}$ $b = 11.2227(5) \text{ \AA}$ $c = 14.6382(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 84.380(3)^\circ$ $\beta = 84.025(2)^\circ$ $\gamma = 81.612(2)^\circ$ $V = 1609.28(14) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $F(000) = 656$
Temperatur	$-60 \text{ }^\circ\text{C}$
Dichte (berechnet)	1.269 g cm^{-3}

Forts. auf nächster Seite

Forts.

Datensammlung:

Diffraktometer	Bruker SMART CCD
Strahlung	Mo- K_{α} (Graphitmonochromator)
Scan-Typ	ω -Scans
Scan-Breite	0.5°
Messbereich	$2^{\circ} \leq \theta \leq 28^{\circ}$ $-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-19 \leq l \leq 15$

gemessene Reflexe	13662
unabhängige Reflexe	7628 ($R_{\text{int}} = 0.0244$)
beobachtete Reflexe	5956 ($I/\sigma_I \geq 2$)

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung:

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	SIR-2004 ^[340] (direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-2014 ^[343] (Vollmatrixverfahren); 427 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung:

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0591 \cdot P)^2 + 0.34 \cdot P]^{-1}$$

mit

$$P = \frac{1}{3} [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2];$$

Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, NH lokalisiert und isotrop verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert

Diskrepanzfaktoren	$wR_2 = 0.1272$ $R_1 = 0.0470$ (beobachtete Reflexe) $R_1 = 0.0609$ (alle Reflexe)
--------------------	--

Fitgüte (S)	1.052
maximale Änderung der Parameter	0.001- <i>esd</i>
maximale Peakhöhe in differentieller Fourier-Synthese	$0.27 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, $-0.27 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Bemerkung	Struktur enthält zwei unabhängige (aber geometrisch identische) Moleküle
-----------	--

Anhang A Kristallstrukturanalysen

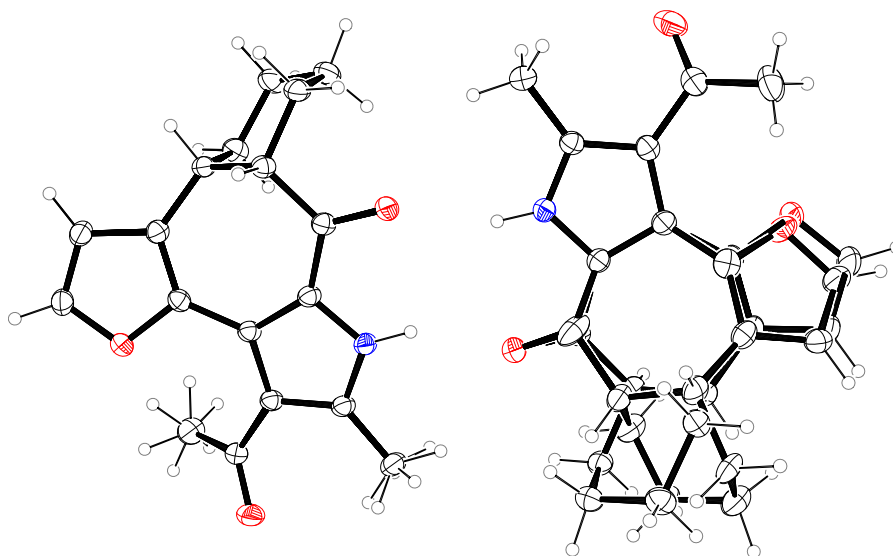


Abbildung A.8: Asymmetrische Einheit von *cis*-147b im Festkörper bei 193 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

Tabelle A.8: Kristallstrukturbestimmung von *cis*-147b.

Kristalldaten:	
Summenformel	$C_{18}H_{19}NO_3$
Molare Masse	$297.35 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Absorptionskoeffizient (μ)	0.090 mm^{-1}
Habitus	farblose Platte
Kristallgröße	$0.20 \times 0.28 \times 0.40 \text{ mm}^3$
Gitterkonstanten (aus 14996 Reflexen mit $2.4^\circ < \theta < 28.3^\circ$)	$a = 12.0363(3) \text{ \AA}$ $b = 17.5689(9) \text{ \AA}$ $c = 14.3807(7) \text{ \AA}$ $\beta = 99.574(4)^\circ$ $V = 2998.7(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 8$ $F(000) = 1264$
Temperatur	$-80 \text{ }^\circ\text{C}$
Dichte (berechnet)	1.317 g cm^{-3}

Forts. auf nächster Seite

Forts.

Datensammlung:

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Mo- K_{α} (Graphitmonochromator)
Scan-Typ	ω -Scans
Scan-Breite	1°
Messbereich	$2^{\circ} \leq \theta \leq 28^{\circ}$ $-15 \leq h \leq 15$ $-23 \leq k \leq 23$ $-18 \leq l \leq 18$

gemessene Reflexe	16502
unabhängige Reflexe	7313 ($R_{\text{int}} = 0.0234$)
beobachtete Reflexe	4721 ($I/\sigma_I \geq 2$)

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung:

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	SIR-2004 ^[340] (direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-2014 ^[343] (Vollmatrixverfahren); 516 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung:

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0574 \cdot P)^2 + 0.63 \cdot P]^{-1}$$

mit

$$P = \frac{1}{3} [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2];$$

Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, NH lokalisiert und isotrop verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert

Diskrepanzfaktoren	$wR_2 = 0.1307$ $R_1 = 0.0506$ (beobachtete Reflexe) $R_1 = 0.0880$ (alle Reflexe)
--------------------	--

Fitgüte (S)	1.019
maximale Änderung der Parameter	0.001- <i>esd</i>

maximale Peakhöhe in differentieller Fourier-Synthese	$0.23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, $-0.23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
---	--

Bemerkung	Struktur enthält zwei unabhängige Moleküle A und B/C, B/C ist fehlgeordnet ($B/C = 0.849 : 0.151(3)$), Hauptkomponente B ist gleich Molekül A
-----------	---

Anhang A Kristallstrukturanalysen

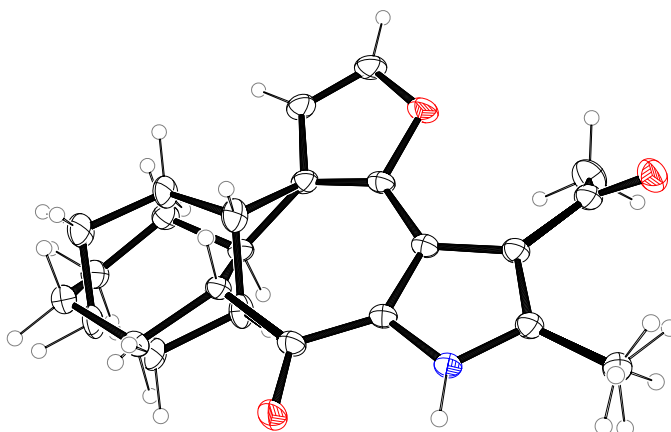


Abbildung A.9: Asymmetrische Einheit von *trans*-147b im Festkörper bei 193 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

Tabelle A.9: Kristallstrukturbestimmung von *trans*-147b.

Kristalldaten:	
Summenformel	$C_{18}H_{19}NO_3$
Molare Masse	$297.35 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Absorptionskoeffizient (μ)	0.090 mm^{-1}
Habitus	farblose Nadel
Kristallgröße	$0.12 \times 0.14 \times 0.80 \text{ mm}^3$
Gitterkonstanten (aus 8742 Reflexen mit $2.47^\circ < \theta < 28.43^\circ$)	$a = 13.6505(8) \text{ \AA}$ $b = 13.7482(7) \text{ \AA}$ $c = 15.8641(7) \text{ \AA}$ $V = 2977.2(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 8$ $F(000) = 1264$
Temperatur	$-80 \text{ }^\circ\text{C}$
Dichte (berechnet)	1.230 g cm^{-3}

Forts. auf nächster Seite

Forts.

Datensammlung:

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Mo- K_{α} (Graphitmonochromator)
Scan-Typ	ω -Scans
Scan-Breite	1°
Messbereich	$2^{\circ} \leq \theta \leq 28^{\circ}$ $-18 \leq h \leq 16$ $-18 \leq k \leq 18$ $-21 \leq l \leq 21$

gemessene Reflexe	22631
unabhängige Reflexe	3711 ($R_{\text{int}} = 0.0347$)
beobachtete Reflexe	2901 ($I/\sigma_I \geq 2$)

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung:

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	SIR-2004 ^[340] (direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-2014 ^[343] (Vollmatrixverfahren); 259 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung:

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0556 \cdot P)^2 + 1.62 \cdot P]^{-1}$$

mit

$$P = \frac{1}{3} [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2];$$

Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, NH lokalisiert und isotrop verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert

Diskrepanzfaktoren	$wR_2 = 0.1266$ $R_1 = 0.0474$ (beobachtete Reflexe) $R_1 = 0.0644$ (alle Reflexe)
--------------------	--

Fitgüte (S)	1.009
maximale Änderung der Parameter	0.001 <i>esd</i>
maximale Peakhöhe in differentieller Fourier-Synthese	$0.30 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, $-0.19 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Bemerkung	sechsgliedriger Ring ist fehlgeordnet (Verhältnis 0.915 : 0.085(4))
-----------	---

Anhang A Kristallstrukturanalysen

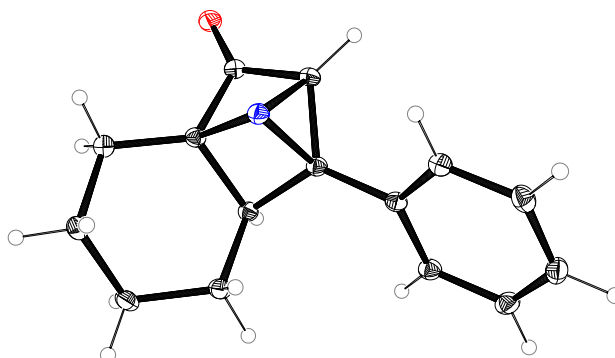


Abbildung A.10: Asymmetrische Einheit von **148** im Festkörper bei 120 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

Tabelle A.10: Kristallstrukturbestimmung von **148**.

Kristalldaten:	
Summenformel	$C_{15}H_{15}NO$
Molare Masse	$225.28 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pbca$
Absorptionskoeffizient (μ)	0.081 mm^{-1}
Habitus	farblose Platte
Kristallgröße	$0.06 \times 0.30 \times 0.31 \text{ mm}^3$
Gitterkonstanten (aus 7004 Reflexen mit $2.9^\circ < \theta < 28.2^\circ$)	$a = 9.7259(10) \text{ \AA}$ $b = 12.0868(8) \text{ \AA}$ $c = 19.6834(16) \text{ \AA}$ $V = 2313.9(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 8$ $F(000) = 960$
Temperatur	$-153 \text{ }^\circ\text{C}$
Dichte (berechnet)	1.293 g cm^{-3}
Datensammlung:	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Mo- K_α (Graphitmonochromator)
Scan-Typ	ω -Scans
Scan-Breite	1°
Messbereich	$2^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$ $-12 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 13$ $-26 \leq l \leq 21$
gemessene Reflexe	8093
unabhängige Reflexe	2811 ($R_{\text{int}} = 0.0413$)
beobachtete Reflexe	1795 ($I/\sigma_I \geq 2$)

Forts. auf nächster Seite

Forts.

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung:

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	SIR-2004 ^[340] (direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-2014 ^[343] (Vollmatrixverfahren); 154 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung:

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0601 \cdot P)^2 + 0.00 \cdot P]^{-1}$$

mit

$$P = \frac{1}{3} [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2];$$

Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert

Diskrepanzfaktoren	$wR_2 = 0.1183$ $R_1 = 0.0476$ (beobachtete Reflexe) $R_1 = 0.0874$ (alle Reflexe)
Fitgüte (S)	0.983
maximale Änderung der Parameter	0.001 <i>esd</i>
maximale Peakhöhe in differentieller Fourier-Synthese	$0.31 e \text{ \AA}^{-3}$, $-0.27 e \text{ \AA}^{-3}$

Anhang A Kristallstrukturanalysen

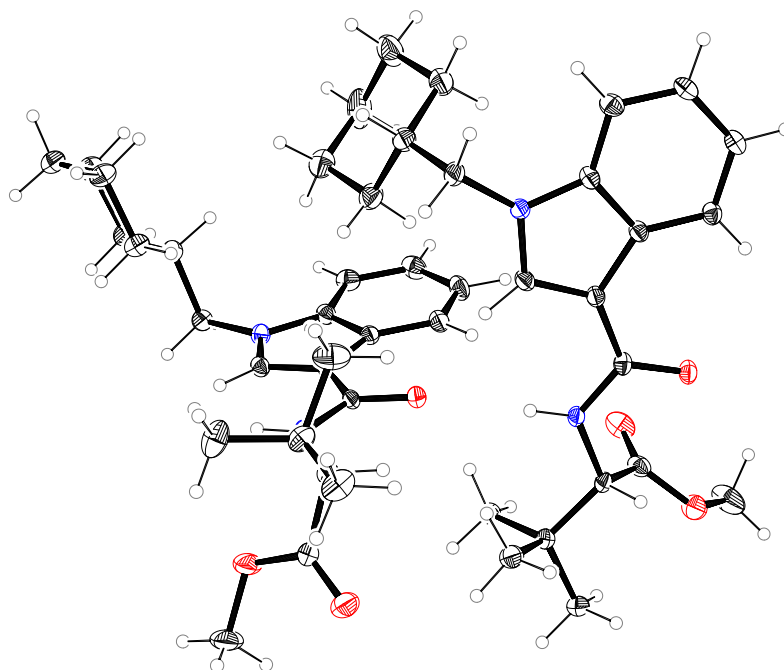


Abbildung A.11: Asymmetrische Einheit von $2((S)\text{-186}) + \frac{4}{3}(\text{CyH})$ im Festkörper bei 110 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot, Cyclohexanmoleküle nicht gezeigt).

Tabelle A.11: Kristallstrukturbestimmung von $2((S)\text{-186}) + \frac{4}{3}(\text{CyH})$.

Kristalldaten:	
Summenformel	$2(\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3) + \frac{4}{3}(\text{C}_6\text{H}_{12})$
Molare Masse	$881.24 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Absorptionskoeffizient (μ)	0.569 mm^{-1} (Korrektur mit 6 Flächen)
Transmission	$T_{\min} = 0.7288, T_{\max} = 0.9638$
Habitus	farblose Nadel
Kristallgröße	$0.07 \times 0.08 \times 1.00 \text{ mm}^3$
Gitterkonstanten (aus 41256 Reflexen mit $2.4^\circ < \theta < 68.1^\circ$)	$a = 36.4287(11) \text{ \AA}$ $c = 10.2118(3) \text{ \AA}$ $V = 11736.0(6) \text{ \AA}^3$ $Z = 9$ $F(000) = 3888$
Temperatur	-163°C
Dichte (berechnet)	1.122 g cm^{-3}

Forts. auf nächster Seite

Forts.

Datensammlung:

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Cu- K_{α} (I μ S-Spiegelsystem)
Scan-Typ	ω -Scans
Scan-Breite	1°
Messbereich	$2^{\circ} \leq \theta \leq 68.1^{\circ}$ $-40 \leq h \leq 41$ $-36 \leq k \leq 43$ $-11 \leq l \leq 11$

gemessene Reflexe	20364
unabhängige Reflexe	8807 ($R_{\text{int}} = 0.0274$)
beobachtete Reflexe	7880 ($I/\sigma_I \geq 2$)

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung:

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	SHELXT-2014 ^[341] (direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-2014 ^[343] (Vollmatrixverfahren); 688 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung:

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.1072 \cdot P)^2 + 3.74 \cdot P]^{-1}$$

mit

$$P = \frac{1}{3} [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2];$$

Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert

Diskrepanzfaktoren	$wR_2 = 0.1512$ $R_1 = 0.0529$ (beobachtete Reflexe) $R_1 = 0.0593$ (alle Reflexe)
--------------------	--

Fitgüte (S)	1.087
Flack-Parameter (x)	0.0(3)
maximale Änderung der Parameter	0.001 \cdot esd
maximale Peakhöhe in differentieller Fourier-Synthese	0.28 $e \text{ \AA}^{-3}$, -0.29 $e \text{ \AA}^{-3}$

Bemerkung	Struktur enthält zwei unabhängige Moleküle und fehlgeordnetes Lösungsmittel (Cyclohexan), Absolutkonfiguration über Bayesian-Statistik
-----------	--

Anhang A Kristallstrukturanalysen

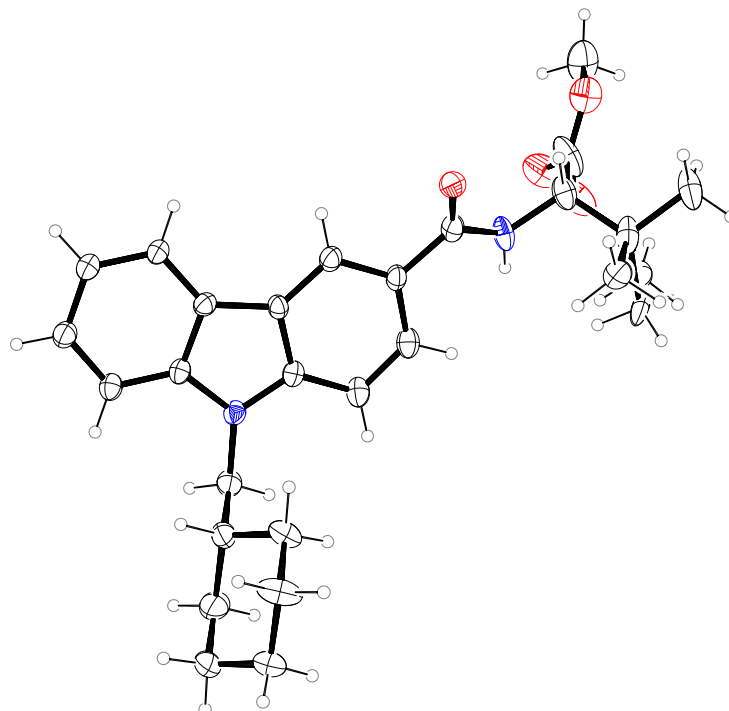


Abbildung A.12: Asymmetrische Einheit von (S)-187 im Festkörper bei 110 K (ORTEP-Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit, C: schwarz, H: grau, N: blau, O: rot).

Tabelle A.12: Kristallstrukturbestimmung von (S)-187.

Kristalldaten:	
Summenformel	$C_{27}H_{34}N_2O_3$
Molare Masse	$434.56 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Absorptionskoeffizient (μ)	0.625 mm^{-1} (Korrektur mit 6 Flächen)
Transmission	$T_{\min} = 0.9118, T_{\max} = 0.9759$
Habitus	farblose Nadel
Kristallgröße	$0.04 \times 0.05 \times 0.20 \text{ mm}^3$
Gitterkonstanten (aus 21059 Reflexen mit $2.8^\circ < \theta < 68.1^\circ$)	$a = 5.61656(18) \text{ \AA}$ $b = 13.3920(5) \text{ \AA}$ $c = 31.5475(11) \text{ \AA}$ $V = 2372.91(14) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $F(000) = 936$
Temperatur	-163°C
Dichte (berechnet)	1.216 g cm^{-3}

Forts. auf nächster Seite

Forts.

Datensammlung:

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Cu-K α (I μ S-Spiegelsystem)
Scan-Typ	ω -Scans
Scan-Breite	1°
Messbereich	$2^\circ \leq \theta \leq 68.2^\circ$ $-6 \leq h \leq 6$ $-16 \leq k \leq 16$ $-37 \leq l \leq 24$

gemessene Reflexe	17495
unabhängige Reflexe	4263 ($R_{\text{int}} = 0.033$)
beobachtete Reflexe	3283 ($I/\sigma_I \geq 2$)

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung:

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	SHELXT-2014 ^[341] (direkte Methoden)
Verfeinerung	SHELXL-2014 ^[343] (Vollmatrixverfahren); 317 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung:

$$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0975 \cdot P)^2 + 2.22 \cdot P]^{-1}$$

mit

$$P = \frac{1}{3} [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2];$$

Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, NH lokalisiert und isotrop verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert

Diskrepanzfaktoren	$wR_2 = 0.2109$ $R_1 = 0.0657$ (beobachtete Reflexe) $R_1 = 0.0923$ (alle Reflexe)
--------------------	--

Fitgüte (S)	1.121
Flack-Parameter (x)	-0.069(136)
maximale Änderung der Parameter	0.001 \cdot esd
maximale Peakhöhe in differentieller Fourier-Synthese	0.53 $e \text{ \AA}^{-3}$, -0.30 $e \text{ \AA}^{-3}$

Bemerkung	Ester-Carbonyl-O-Atom (Verhältnis 0.59 : 0.41) und eine Methylgruppe (Verhältnis 0.62 : 0.38) sind fehlgeordnet
-----------	---

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Tabelle A.13: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von **61q**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}/\text{Å}^2$
C1	0.6448(2)	0.4124(3)	0.45089(8)	0.0325(5)
C2	0.7086(2)	0.6414(3)	0.43950(9)	0.0408(6)
C3	0.8351(2)	0.6653(4)	0.48342(9)	0.0452(6)
C4	0.8269(2)	0.5870(4)	0.55666(9)	0.0463(7)
C5	0.7847(2)	0.3326(4)	0.55970(9)	0.0443(6)
C6	0.6780(2)	0.2739(3)	0.50549(9)	0.0390(6)
C7	0.5401(2)	0.3498(3)	0.39887(8)	0.0324(5)
C8	0.4729(2)	0.4765(3)	0.34850(8)	0.0328(5)
C9	0.3834(2)	0.3160(3)	0.31623(8)	0.0311(5)
N10	0.3967(2)	0.1044(3)	0.34378(7)	0.0394(5)
O11	0.4976(1)	0.1243(2)	0.39707(6)	0.0409(4)
C12	0.2782(2)	0.3649(3)	0.26191(8)	0.0319(5)
C13	0.2780(2)	0.5708(3)	0.22283(8)	0.0379(6)
C14	0.1769(2)	0.6188(4)	0.17334(9)	0.0422(6)
C15	0.0772(2)	0.4647(4)	0.16298(9)	0.0418(6)
C16	0.0763(2)	0.2599(4)	0.20149(9)	0.0426(6)
C17	0.1777(2)	0.2100(3)	0.25081(9)	0.0388(6)

Tabelle A.14: Anisotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von **61q**.

Atom	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$	$U_{12}/\text{Å}^2$	$U_{13}/\text{Å}^2$	$U_{23}/\text{Å}^2$
C1	0.0291(9)	0.0337(9)	0.0338(8)	0.0044(7)	0.0002(7)	-0.0006(7)
C2	0.039(1)	0.040(1)	0.0417(9)	-0.0015(9)	-0.0036(8)	0.0018(8)
C3	0.040(1)	0.049(1)	0.0449(10)	-0.0049(10)	-0.0033(9)	-0.0033(9)
C4	0.042(1)	0.057(1)	0.0378(9)	-0.0017(10)	-0.0033(8)	-0.0049(9)
C5	0.044(1)	0.049(1)	0.0370(9)	0.0066(10)	-0.0050(8)	0.0029(8)
C6	0.039(1)	0.038(1)	0.0389(9)	0.0014(8)	-0.0017(8)	0.0011(7)
C7	0.0314(9)	0.0311(9)	0.0346(8)	0.0010(7)	0.0033(7)	-0.0006(7)
C8	0.0332(10)	0.0313(9)	0.0331(8)	0.0010(8)	0.0002(7)	0.0021(7)
C9	0.0313(9)	0.0312(9)	0.0308(8)	0.0006(8)	0.0031(7)	-0.0002(7)
N10	0.0374(9)	0.0359(8)	0.0419(8)	-0.0021(7)	-0.0082(7)	0.0024(6)
O11	0.0419(8)	0.0332(7)	0.0443(7)	-0.0017(6)	-0.0094(6)	0.0052(5)
C12	0.0310(9)	0.0345(9)	0.0299(8)	0.0016(8)	0.0024(7)	-0.0021(7)
C13	0.039(1)	0.038(1)	0.0358(9)	-0.0037(8)	0.0000(8)	0.0025(7)
C14	0.044(1)	0.042(1)	0.0383(9)	0.0010(9)	-0.0033(8)	0.0048(8)
C15	0.038(1)	0.050(1)	0.0348(8)	0.0067(9)	-0.0063(8)	-0.0041(8)
C16	0.036(1)	0.044(1)	0.0459(10)	-0.0048(9)	-0.0030(9)	-0.0042(8)
C17	0.040(1)	0.0365(10)	0.0387(9)	-0.0034(8)	-0.0010(8)	0.0012(7)

Tabelle A.15: Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der H-Atome von **61q**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$
H2A	0.65335	0.77333	0.45036	0.0489
H2B	0.72121	0.65438	0.39024	0.0489
H3A	0.89843	0.56795	0.46329	0.0543
H3B	0.86296	0.83230	0.48335	0.0543
H4A	0.76675	0.68979	0.57750	0.0556
H4B	0.91039	0.60474	0.58396	0.0556
H5A	0.85674	0.22763	0.55397	0.0531
H5B	0.75820	0.30121	0.60573	0.0531
H6	0.63206	0.13222	0.51015	0.0468
H8	0.48352	0.63821	0.33730	0.0394
H13	0.34665	0.67795	0.22995	0.0455
H14	0.17674	0.75905	0.14652	0.0507
H15	0.00836	0.49926	0.12911	0.0501
H16	0.00705	0.15401	0.19438	0.0512
H17	0.17790	0.06848	0.27705	0.0465

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Tabelle A.16: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome²⁶ von 82a.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}/\text{Å}^2$
F1	0.8037(2)	0.4419(2)	0.2119(1)	0.0837(6)
F2	-0.2040(1)	0.0778(2)	0.6515(1)	0.0657(5)
O9	0.6474(1)	0.3493(1)	0.7828(1)	0.0368(3)
N1	0.4550(1)	0.4624(2)	0.6394(1)	0.0324(4)
N4	0.3306(2)	0.3287(2)	0.5173(1)	0.0355(4)
C2	0.3488(2)	0.4260(2)	0.6967(1)	0.0319(4)
C3	0.2719(2)	0.3446(2)	0.6191(1)	0.0326(4)
C5	0.4395(2)	0.3998(2)	0.5326(1)	0.0342(5)
C6	0.5586(2)	0.5593(2)	0.6798(1)	0.0379(5)
C7	0.6554(2)	0.4812(2)	0.7612(1)	0.0286(4)
C9	0.7609(2)	0.5749(2)	0.8131(1)	0.0474(6)
C10	0.8461(5)	0.5140(5)	0.9072(4)	0.036(1)
C11	0.9571(4)	0.5826(5)	0.9482(3)	0.047(1)
C12	1.0030(3)	0.7030(4)	0.8889(3)	0.042(1)
C13	0.9374(4)	0.7573(4)	0.7922(3)	0.035(1)
C14	0.8248(5)	0.6896(8)	0.7511(6)	0.029(1)
C10A	0.7909(4)	0.5452(5)	0.9285(3)	0.033(1)
C11A	0.8810(4)	0.6360(4)	0.9858(3)	0.043(1)
C12A	0.9257(4)	0.7616(4)	0.9329(3)	0.042(1)
C13A	0.8787(4)	0.8011(4)	0.8233(4)	0.039(1)
C14A	0.7861(5)	0.7146(7)	0.7659(6)	0.030(1)
C15	0.5358(2)	0.4118(2)	0.4474(1)	0.0362(5)
C16	0.6518(2)	0.3407(2)	0.4673(1)	0.0427(5)
C17	0.7431(2)	0.3499(3)	0.3876(2)	0.0525(6)
C18	0.7143(3)	0.4320(3)	0.2899(2)	0.0590(8)
C19	0.6011(3)	0.5024(2)	0.2668(2)	0.0644(9)
C20	0.5107(2)	0.4924(2)	0.3466(1)	0.0521(7)
C21	0.1464(2)	0.2778(2)	0.6295(1)	0.0348(5)
C22	0.1020(2)	0.1696(2)	0.5496(2)	0.0443(6)
C23	-0.0159(2)	0.1019(2)	0.5564(2)	0.0545(7)
C24	-0.0883(2)	0.1437(2)	0.6434(2)	0.0467(6)
C25	-0.0503(2)	0.2509(2)	0.7226(2)	0.0447(6)
C26	0.0667(2)	0.3182(2)	0.7146(2)	0.0417(5)
C27	0.3398(1)	0.4641(2)	0.8195(1)	0.0293(4)
C28	0.3684(3)	0.6158(4)	0.8575(3)	0.0314(9)
C29	0.3568(3)	0.6475(4)	0.9726(3)	0.038(1)
C28A	0.2590(3)	0.5774(4)	0.8595(3)	0.0345(10)
C29A	0.2605(4)	0.6147(4)	0.9750(3)	0.043(1)
C30	0.3268(2)	0.5361(2)	1.0503(1)	0.0432(6)
C31	0.3013(3)	0.3940(5)	1.0054(3)	0.040(1)
C32	0.3157(3)	0.3582(4)	0.8908(3)	0.0320(10)
C31A	0.4037(3)	0.4136(5)	1.0220(3)	0.039(1)
C32A	0.4029(3)	0.3762(4)	0.9067(3)	0.0296(9)

Tabelle A.17: Anisotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome²⁶ von 82a.

Atom	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$	$U_{12}/\text{Å}^2$	$U_{13}/\text{Å}^2$	$U_{23}/\text{Å}^2$
F1	0.126(1)	0.088(1)	0.0417(6)	-0.058(1)	0.0377(7)	-0.0102(7)
F2	0.0787(9)	0.0527(7)	0.0642(8)	-0.0313(7)	-0.0063(7)	0.0059(6)
O9	0.0347(6)	0.0264(6)	0.0483(7)	-0.0037(5)	-0.0044(5)	0.0072(5)
N1	0.0431(7)	0.0309(7)	0.0220(6)	0.0066(6)	-0.0067(5)	-0.0020(5)
N4	0.0544(8)	0.0281(7)	0.0228(6)	0.0022(6)	-0.0067(6)	-0.0014(5)
C2	0.0430(8)	0.0280(8)	0.0236(7)	0.0093(7)	-0.0047(6)	-0.0010(6)
C3	0.0484(9)	0.0259(7)	0.0222(6)	0.0079(7)	-0.0073(6)	-0.0017(6)
C5	0.0525(10)	0.0285(8)	0.0202(6)	0.0041(7)	-0.0072(6)	-0.0007(6)
C6	0.064(1)	0.0238(7)	0.0245(7)	-0.0017(7)	-0.0097(7)	-0.0008(6)
C7	0.0385(8)	0.0259(8)	0.0216(6)	-0.0029(6)	0.0046(6)	-0.0004(6)
C9	0.073(1)	0.0362(9)	0.0297(8)	-0.0216(9)	-0.0179(8)	0.0055(7)
C10	0.038(2)	0.037(2)	0.032(2)	-0.003(2)	-0.008(2)	0.007(2)
C11	0.049(2)	0.051(2)	0.037(2)	0.001(2)	-0.018(2)	0.003(2)
C12	0.032(2)	0.046(2)	0.045(2)	-0.006(2)	-0.010(1)	-0.011(2)
C13	0.034(2)	0.031(2)	0.039(2)	-0.008(2)	0.003(1)	-0.004(1)
C14	0.028(3)	0.033(3)	0.026(2)	0.002(2)	-0.001(2)	0.001(2)
C10A	0.032(2)	0.033(2)	0.034(2)	-0.005(2)	-0.003(2)	0.002(1)
C11A	0.052(2)	0.039(2)	0.036(2)	-0.003(2)	-0.018(2)	0.002(1)
C12A	0.037(2)	0.033(2)	0.054(2)	-0.010(2)	-0.016(2)	-0.003(2)
C13A	0.038(2)	0.029(2)	0.048(2)	-0.007(2)	-0.005(2)	0.008(2)

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Fort.

C14A	0.029(3)	0.029(2)	0.030(2)	-0.001(2)	-0.004(2)	0.004(2)
C15	0.060(1)	0.0270(7)	0.0213(7)	-0.0060(8)	-0.0020(7)	-0.0022(6)
C16	0.058(1)	0.0429(10)	0.0270(8)	-0.0043(9)	0.0044(7)	0.0047(7)
C17	0.063(1)	0.057(1)	0.0379(9)	-0.017(1)	0.0113(9)	-0.0042(9)
C18	0.100(2)	0.050(1)	0.0292(9)	-0.039(1)	0.0162(10)	-0.0072(8)
C19	0.129(2)	0.041(1)	0.0225(8)	-0.024(1)	0.001(1)	0.0050(8)
C20	0.094(2)	0.0358(10)	0.0249(8)	0.001(1)	-0.0053(9)	0.0021(7)
C21	0.0482(9)	0.0268(7)	0.0273(7)	0.0045(7)	-0.0126(7)	-0.0004(6)
C22	0.074(1)	0.0304(9)	0.0277(8)	-0.0078(8)	-0.0046(8)	-0.0020(7)
C23	0.087(2)	0.0366(10)	0.0375(10)	-0.024(1)	-0.0104(10)	-0.0020(8)
C24	0.061(1)	0.0334(9)	0.043(1)	-0.0128(9)	-0.0143(9)	0.0096(8)
C25	0.0435(10)	0.040(1)	0.049(1)	0.0049(8)	-0.0082(8)	-0.0048(8)
C26	0.0399(9)	0.0390(10)	0.0441(9)	0.0066(7)	-0.0116(7)	-0.0130(8)
C27	0.0322(7)	0.0299(7)	0.0249(7)	0.0033(6)	-0.0037(6)	-0.0053(6)
C28	0.035(2)	0.029(2)	0.031(2)	0.000(1)	0.003(1)	-0.003(1)
C29	0.037(2)	0.041(2)	0.034(2)	0.001(1)	0.000(1)	-0.017(1)
C28A	0.042(2)	0.030(2)	0.032(2)	0.002(1)	0.003(1)	-0.006(1)
C29A	0.052(2)	0.038(2)	0.041(2)	-0.002(2)	0.011(2)	-0.017(2)
C30	0.049(1)	0.056(1)	0.0254(7)	-0.0055(9)	0.0064(7)	-0.0102(8)
C31	0.042(2)	0.050(2)	0.030(2)	0.003(2)	0.009(1)	0.009(1)
C32	0.036(2)	0.031(2)	0.030(2)	0.000(1)	0.006(1)	0.000(1)
C31A	0.044(2)	0.049(2)	0.022(1)	-0.010(2)	-0.002(1)	0.002(1)
C32A	0.032(2)	0.032(2)	0.024(1)	-0.001(1)	0.000(1)	0.000(1)

Tabelle A.18: Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der H-Atome²⁶ von 82a.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
H6A	0.52404	0.64722	0.71928	0.0455
H6B	0.60143	0.59725	0.61299	0.0455
H10	0.82313	0.42201	0.94167	0.043
H11	1.00142	0.54741	1.01647	0.056
H12	1.08076	0.74863	0.91522	0.050
H13	0.96901	0.84163	0.75311	0.042
H14	0.78804	0.72037	0.67846	0.035
H10A	0.75121	0.46562	0.96670	0.040
H11A	0.91193	0.61147	1.06171	0.052
H12A	0.98925	0.82185	0.97167	0.051
H13A	0.91026	0.88803	0.78751	0.047
H14A	0.74177	0.74894	0.69738	0.036
H16	0.66911	0.28515	0.53604	0.0513
H17	0.82257	0.30110	0.40041	0.0630
H19	0.58457	0.55702	0.19755	0.077
H20	0.43123	0.54092	0.33234	0.0625
H22	0.15330	0.14168	0.48960	0.0532
H23	-0.04525	0.02845	0.50176	0.0654
H25	-0.10290	0.27846	0.78173	0.0537
H26	0.09342	0.39394	0.76835	0.0500
H28	0.39403	0.69085	0.80605	0.038
H29	0.36955	0.74785	0.99908	0.045
H28A	0.20277	0.62891	0.80614	0.041
H29A	0.21257	0.69807	0.99866	0.052
H30	0.32413	0.55659	1.12985	0.0518
H31	0.27274	0.31793	1.05451	0.048
H32	0.30796	0.25674	0.86533	0.038
H31A	0.45335	0.35951	1.07889	0.046
H32A	0.44648	0.28812	0.88550	0.035

Tabelle A.19: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von 82I.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}/\text{\AA}^2$
F1	0.2920(2)	0.75413(6)	0.69391(6)	0.0454(6)
C1	0.2267(3)	0.7476(1)	0.4738(1)	0.0264(8)
N2	0.2761(2)	0.69862(8)	0.44533(8)	0.0247(7)
C3	0.2642(3)	0.7138(1)	0.3919(1)	0.0254(8)
C4	0.2053(3)	0.7716(1)	0.3912(1)	0.0262(8)

Fort. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.

N5	0.1819(3)	0.79224(9)	0.44247(8)	0.0280(7)
C6	0.2346(3)	0.7500(1)	0.5319(1)	0.0258(8)
C7	0.3219(3)	0.7965(1)	0.5561(1)	0.0289(8)
C8	0.3396(3)	0.7988(1)	0.6108(1)	0.0325(9)
C9	0.2717(3)	0.7535(1)	0.6402(1)	0.0297(9)
C10	0.1833(3)	0.7069(1)	0.6184(1)	0.0322(9)
C11	0.1637(3)	0.7061(1)	0.5639(1)	0.0298(8)
C12	0.3647(3)	0.6474(1)	0.4676(1)	0.0261(8)
C13	0.2499(3)	0.5968(1)	0.4850(1)	0.0262(8)
O14	0.1099(2)	0.59261(7)	0.46704(8)	0.0347(6)
C15	0.3114(3)	0.5527(1)	0.5246(1)	0.0267(8)
C16	0.4348(3)	0.5658(1)	0.5614(1)	0.0366(9)
C17	0.4737(4)	0.5249(1)	0.6010(1)	0.043(1)
C18	0.3917(3)	0.4708(1)	0.6038(1)	0.0370(10)
C19	0.2718(4)	0.4566(1)	0.5668(1)	0.0367(9)
C20	0.2327(3)	0.4973(1)	0.5272(1)	0.0323(9)
C21	0.3076(3)	0.6724(1)	0.3486(1)	0.0271(8)
C22	0.2447(3)	0.6136(1)	0.3464(1)	0.0310(9)
C23	0.2907(3)	0.5754(1)	0.3056(1)	0.0347(9)
C24	0.3982(4)	0.5947(1)	0.2664(1)	0.040(1)
C25	0.4595(4)	0.6526(1)	0.2678(1)	0.0373(9)
C26	0.4138(3)	0.6910(1)	0.3081(1)	0.0319(9)
C27	0.1683(3)	0.8108(1)	0.3444(1)	0.0295(8)
C28	0.2993(3)	0.8583(1)	0.3342(1)	0.0288(8)

Tabelle A.20: Anisotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von 82L.

Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$
F1	0.055(1)	0.0525(9)	0.0282(10)	-0.0005(8)	-0.0049(9)	-0.0001(8)
C1	0.028(1)	0.022(1)	0.029(2)	-0.001(1)	0.000(1)	0.001(1)
N2	0.028(1)	0.021(1)	0.025(1)	-0.0004(9)	0.002(1)	0.0016(9)
C3	0.026(1)	0.025(1)	0.025(2)	-0.002(1)	0.001(1)	0.001(1)
C4	0.027(1)	0.026(1)	0.025(2)	-0.003(1)	-0.003(1)	0.000(1)
N5	0.032(1)	0.026(1)	0.026(1)	0.0003(9)	0.000(1)	0.002(1)
C6	0.027(1)	0.023(1)	0.028(2)	0.002(1)	0.003(1)	0.001(1)
C7	0.031(1)	0.022(1)	0.033(2)	0.001(1)	0.002(1)	0.001(1)
C8	0.034(2)	0.029(1)	0.035(2)	-0.003(1)	-0.003(1)	-0.005(1)
C9	0.033(2)	0.035(1)	0.021(1)	0.005(1)	-0.002(1)	0.000(1)
C10	0.037(2)	0.032(1)	0.028(2)	-0.002(1)	0.003(1)	0.004(1)
C11	0.031(1)	0.029(1)	0.030(2)	-0.003(1)	0.002(1)	-0.001(1)
C12	0.027(1)	0.024(1)	0.028(2)	0.003(1)	0.000(1)	0.002(1)
C13	0.028(1)	0.025(1)	0.026(2)	0.002(1)	0.001(1)	-0.004(1)
O14	0.029(1)	0.0335(10)	0.042(1)	-0.0039(8)	-0.0076(10)	0.0063(9)
C15	0.028(1)	0.026(1)	0.027(2)	0.002(1)	0.000(1)	0.000(1)
C16	0.039(2)	0.031(1)	0.040(2)	-0.008(1)	-0.005(2)	0.009(1)
C17	0.042(2)	0.041(2)	0.044(2)	-0.006(1)	-0.014(2)	0.009(2)
C18	0.041(2)	0.032(1)	0.038(2)	0.005(1)	0.002(2)	0.011(1)
C19	0.042(2)	0.022(1)	0.046(2)	-0.002(1)	-0.003(2)	0.006(1)
C20	0.034(1)	0.026(1)	0.038(2)	0.003(1)	-0.007(1)	-0.002(1)
C21	0.028(1)	0.027(1)	0.026(2)	0.003(1)	-0.004(1)	0.001(1)
C22	0.032(2)	0.031(1)	0.030(2)	0.000(1)	-0.005(1)	0.000(1)
C23	0.039(2)	0.031(1)	0.034(2)	0.003(1)	-0.009(1)	-0.005(1)
C24	0.051(2)	0.040(2)	0.031(2)	0.007(1)	-0.004(2)	-0.012(1)
C25	0.042(2)	0.044(2)	0.026(2)	0.003(1)	0.005(1)	-0.004(1)
C26	0.034(1)	0.029(1)	0.032(2)	-0.001(1)	-0.002(1)	-0.001(1)
C27	0.032(1)	0.030(1)	0.026(2)	0.000(1)	-0.003(1)	0.001(1)
C28	0.032(1)	0.024(1)	0.030(2)	0.007(1)	-0.003(1)	0.005(1)
C29	0.041(2)	0.036(1)	0.032(2)	0.004(1)	0.002(1)	0.003(1)
C30	0.046(2)	0.049(2)	0.044(2)	0.008(2)	0.015(2)	0.019(2)
C31	0.040(2)	0.038(2)	0.065(2)	-0.003(1)	-0.003(2)	0.022(2)
C32	0.048(2)	0.031(2)	0.047(2)	-0.004(1)	-0.010(2)	0.007(1)
C33	0.040(2)	0.028(1)	0.032(2)	0.002(1)	-0.001(1)	0.005(1)

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Tabelle A.21: Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der H-Atome von 82l.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
H7	0.37009	0.82702	0.53476	0.0346
H8	0.39718	0.83097	0.62737	0.0390
H10	0.13730	0.67624	0.64010	0.0387
H11	0.10046	0.67491	0.54802	0.0358
H12A	0.43036	0.66096	0.49856	0.0313
H12B	0.44316	0.63172	0.44075	0.0313
H16	0.49277	0.60283	0.55931	0.0439
H17	0.55706	0.53430	0.62633	0.051
H18	0.41778	0.44318	0.63125	0.0444
H19	0.21632	0.41907	0.56844	0.0440
H20	0.15109	0.48726	0.50152	0.0388
H22	0.17014	0.60007	0.37298	0.0371
H23	0.24820	0.53563	0.30456	0.0417
H24	0.42973	0.56830	0.23860	0.048
H25	0.53331	0.66589	0.24085	0.0447
H26	0.45543	0.73084	0.30829	0.0383
H27A	0.06023	0.83088	0.35024	0.0354
H27B	0.15771	0.78531	0.31247	0.0354
H29	0.33516	0.83966	0.25622	0.0435
H30	0.53812	0.91236	0.24078	0.056
H31	0.62781	0.97399	0.31005	0.057
H32	0.50872	0.96474	0.39357	0.051

Tabelle A.22: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von 134a.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}/\text{\AA}^2$
N1	0.3142(1)	0.36216(9)	0.53823(6)	0.0258(3)
C2	0.2371(2)	0.2558(1)	0.53666(7)	0.0264(4)
C3	0.0862(2)	0.2629(1)	0.57660(6)	0.0256(3)
C4	0.0764(2)	0.3791(1)	0.60367(6)	0.0240(3)
C5	0.2217(2)	0.4393(1)	0.57959(6)	0.0245(3)
C6	0.3085(2)	0.1563(1)	0.49509(8)	0.0361(4)
C7	-0.0368(2)	0.1640(1)	0.58414(7)	0.0290(4)
O8	0.0179(1)	0.06368(8)	0.58417(6)	0.0422(3)
C9	-0.2314(2)	0.1879(1)	0.58898(8)	0.0383(4)
C10	-0.0589(2)	0.4259(1)	0.65064(7)	0.0251(3)
C11	-0.0790(2)	0.3778(1)	0.71916(7)	0.0313(4)
C12	-0.1997(2)	0.4255(1)	0.76430(8)	0.0385(5)
C13	-0.3013(2)	0.5208(1)	0.74147(8)	0.0399(5)
C14	-0.2838(2)	0.5684(1)	0.67344(8)	0.0365(4)
C15	-0.1625(2)	0.5212(1)	0.62808(7)	0.0297(4)
C16	0.2812(2)	0.5603(1)	0.58496(7)	0.0253(3)
O17	0.3794(1)	0.60056(8)	0.54015(5)	0.0341(3)
C18	0.2228(2)	0.6358(1)	0.64475(7)	0.0242(3)
C19	0.2165(2)	0.5929(1)	0.71535(7)	0.0258(3)
C20	0.1589(2)	0.6638(1)	0.76997(7)	0.0294(4)
C21	0.1057(2)	0.7773(1)	0.75400(7)	0.0331(4)
C22	0.1149(2)	0.8213(1)	0.68426(8)	0.0331(4)

Tabelle A.23: Anisotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von 134a.

Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$
N1	0.0277(5)	0.0267(5)	0.0237(5)	0.0007(4)	0.0079(4)	0.0005(4)
C2	0.0292(6)	0.0271(6)	0.0229(6)	0.0009(5)	0.0010(5)	0.0008(5)
C3	0.0271(6)	0.0277(6)	0.0218(6)	0.0008(5)	0.0015(5)	0.0024(5)
C4	0.0250(6)	0.0277(6)	0.0195(6)	0.0011(5)	0.0015(4)	0.0034(5)
C5	0.0265(6)	0.0260(6)	0.0216(6)	0.0028(5)	0.0055(5)	0.0014(5)
C6	0.0390(7)	0.0328(7)	0.0373(8)	0.0006(6)	0.0084(6)	-0.0077(6)
C7	0.0337(7)	0.0314(7)	0.0218(6)	-0.0044(5)	0.0009(5)	0.0025(5)
O8	0.0488(6)	0.0292(5)	0.0492(6)	-0.0037(4)	0.0075(5)	0.0019(4)
C9	0.0310(7)	0.0406(8)	0.0432(8)	-0.0091(6)	-0.0003(6)	0.0051(6)
C10	0.0217(6)	0.0289(6)	0.0252(6)	-0.0030(5)	0.0049(5)	-0.0013(5)

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.

C11	0.0290(6)	0.0357(7)	0.0298(7)	-0.0028(5)	0.0075(5)	0.0031(6)
C12	0.0360(7)	0.0515(9)	0.0293(7)	-0.0089(6)	0.0125(6)	-0.0015(6)
C13	0.0292(7)	0.0476(8)	0.0446(8)	-0.0057(6)	0.0149(6)	-0.0160(7)
C14	0.0247(6)	0.0367(7)	0.0480(9)	0.0020(5)	0.0030(6)	-0.0088(6)
C15	0.0252(6)	0.0336(7)	0.0303(7)	-0.0006(5)	0.0009(5)	-0.0011(5)
C16	0.0239(6)	0.0266(6)	0.0257(6)	0.0024(5)	0.0050(5)	0.0038(5)
O17	0.0372(5)	0.0308(5)	0.0366(5)	0.0005(4)	0.0180(4)	0.0044(4)
C18	0.0213(6)	0.0248(6)	0.0268(6)	-0.0016(4)	0.0042(5)	-0.0004(5)
C19	0.0251(6)	0.0237(6)	0.0286(6)	-0.0012(5)	0.0010(5)	0.0013(5)
C20	0.0299(6)	0.0341(7)	0.0239(6)	-0.0052(5)	0.0009(5)	-0.0017(5)
C21	0.0339(7)	0.0319(7)	0.0339(7)	-0.0020(5)	0.0053(6)	-0.0113(6)
C22	0.0355(7)	0.0231(6)	0.0408(8)	0.0023(5)	0.0035(6)	-0.0020(5)
C23	0.0306(6)	0.0265(6)	0.0298(7)	-0.0007(5)	0.0043(5)	0.0037(5)

Tabelle A.24: Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der H-Atome von 134a.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
H1	0.415(2)	0.382(1)	0.5151(9)	0.042(4)
H6A	0.21124	0.11777	0.46660	0.0542
H6B	0.36593	0.10000	0.52911	0.0542
H6C	0.39514	0.18568	0.46230	0.0542
H9A	-0.26739	0.25217	0.55613	0.0575
H9B	-0.25401	0.20942	0.63900	0.0575
H9C	-0.29932	0.11760	0.57496	0.0575
H11	-0.00978	0.31222	0.73496	0.0375
H12	-0.21265	0.39272	0.81101	0.0462
H13	-0.38324	0.55359	0.77266	0.0479
H14	-0.35459	0.63328	0.65765	0.0438
H15	-0.15039	0.55426	0.58137	0.0357
H19	0.25182	0.51473	0.72603	0.0310
H20	0.15576	0.63475	0.81817	0.0352
H21	0.06278	0.82526	0.79107	0.0397
H22	0.07944	0.89947	0.67382	0.0397
H23	0.18474	0.78240	0.58237	0.0346

Tabelle A.25: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von 134r.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}/\text{\AA}^2$
N1	0.32426(4)	0.2681(1)	0.45006(9)	0.0234(4)
C2	0.30766(4)	0.2076(2)	0.3718(1)	0.0229(4)
C3	0.34515(4)	0.1847(2)	0.3238(1)	0.0223(4)
C4	0.38443(4)	0.2350(2)	0.3767(1)	0.0225(4)
C5	0.37028(4)	0.2896(2)	0.4530(1)	0.0223(4)
C6	0.25866(4)	0.1745(2)	0.3569(1)	0.0237(4)
O7	0.23756(3)	0.1531(1)	0.42118(8)	0.0322(4)
C8	0.23470(5)	0.1697(2)	0.2660(1)	0.0263(5)
C9	0.19709(5)	0.0841(2)	0.2494(1)	0.0346(5)
C10	0.17425(6)	0.0762(2)	0.1653(2)	0.0479(7)
C11	0.18734(7)	0.1559(3)	0.0986(2)	0.0535(7)
C12	0.22344(6)	0.2451(2)	0.1152(1)	0.0448(6)
C13	0.24748(5)	0.2507(2)	0.1988(1)	0.0324(5)
C14	0.34576(4)	0.1271(2)	0.2350(1)	0.0232(4)
C15	0.32068(5)	0.0128(2)	0.2075(1)	0.0280(5)
C16	0.31908(5)	-0.0320(2)	0.1215(1)	0.0348(5)
C17	0.34372(6)	0.0341(2)	0.0621(1)	0.0384(6)
C18	0.36999(6)	0.1445(2)	0.0892(1)	0.0363(5)
C19	0.37072(5)	0.1915(2)	0.1747(1)	0.0287(5)
C20	0.43356(5)	0.2168(2)	0.3595(1)	0.0252(5)
O21	0.45692(4)	0.3125(1)	0.34367(9)	0.0355(4)
C22	0.45345(5)	0.0791(2)	0.3668(1)	0.0290(5)
C23	0.50066(5)	0.0641(2)	0.3622(2)	0.0468(7)
C24	0.52065(7)	-0.0610(2)	0.3706(2)	0.0613(9)
C25	0.49428(7)	-0.1731(2)	0.3830(2)	0.0549(8)
C26	0.44774(7)	-0.1601(2)	0.3874(2)	0.0467(7)
C27	0.42737(5)	-0.0344(2)	0.3797(1)	0.0354(5)

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.

C28	0.39625(4)	0.3646(2)	0.5250(1)	0.0248(4)
C29	0.42728(5)	0.4641(2)	0.5046(1)	0.0295(5)
C30	0.45209(5)	0.5370(2)	0.5711(1)	0.0362(6)
C31	0.44623(5)	0.5124(2)	0.6580(1)	0.0389(6)
C32	0.41562(5)	0.4152(2)	0.6789(1)	0.0393(6)
C33	0.39050(5)	0.3414(2)	0.6130(1)	0.0322(5)

Tabelle A.26: Anisotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von 134r.

Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$
N1	0.0198(5)	0.0276(7)	0.0229(7)	0.0001(5)	0.0028(5)	-0.0022(6)
C2	0.0219(6)	0.0243(7)	0.0223(8)	-0.0002(6)	0.0010(5)	0.0007(6)
C3	0.0206(6)	0.0223(7)	0.0240(8)	-0.0008(5)	0.0022(5)	-0.0001(6)
C4	0.0213(6)	0.0234(7)	0.0229(8)	0.0002(5)	0.0028(5)	0.0010(7)
C5	0.0190(6)	0.0240(7)	0.0238(8)	0.0004(5)	0.0014(5)	0.0021(6)
C6	0.0204(6)	0.0222(7)	0.0289(9)	0.0010(5)	0.0039(6)	-0.0035(7)
O7	0.0248(5)	0.0415(7)	0.0316(7)	-0.0053(5)	0.0083(4)	-0.0048(6)
C8	0.0202(6)	0.0292(8)	0.0296(9)	0.0054(6)	0.0026(6)	-0.0067(7)
C9	0.0237(7)	0.0374(9)	0.042(1)	0.0003(7)	0.0003(7)	-0.0104(8)
C10	0.0330(9)	0.055(1)	0.053(1)	-0.0001(8)	-0.0099(8)	-0.019(1)
C11	0.047(1)	0.073(2)	0.037(1)	0.012(1)	-0.0129(9)	-0.016(1)
C12	0.047(1)	0.055(1)	0.031(1)	0.0153(9)	-0.0006(8)	0.0022(10)
C13	0.0287(7)	0.0360(9)	0.0320(10)	0.0063(7)	0.0014(6)	-0.0016(8)
C14	0.0177(6)	0.0276(8)	0.0242(8)	0.0015(5)	0.0018(5)	-0.0021(7)
C15	0.0255(7)	0.0271(8)	0.0325(9)	-0.0018(6)	0.0081(6)	-0.0036(7)
C16	0.0361(8)	0.0307(9)	0.038(1)	-0.0051(7)	0.0052(7)	-0.0142(8)
C17	0.0445(9)	0.044(1)	0.0274(10)	-0.0014(8)	0.0068(7)	-0.0113(9)
C18	0.0405(9)	0.042(1)	0.0276(9)	-0.0056(8)	0.0111(7)	0.0004(8)
C19	0.0275(7)	0.0293(8)	0.0295(9)	-0.0049(6)	0.0044(6)	-0.0018(7)
C20	0.0212(6)	0.0343(9)	0.0202(8)	-0.0019(6)	0.0027(6)	-0.0033(7)
O21	0.0271(5)	0.0394(7)	0.0409(7)	-0.0077(5)	0.0077(5)	0.0002(6)
C22	0.0244(7)	0.0360(9)	0.0268(9)	0.0036(6)	0.0035(6)	-0.0034(7)
C23	0.0249(8)	0.050(1)	0.066(1)	0.0040(7)	0.0078(8)	-0.009(1)
C24	0.0315(9)	0.060(1)	0.093(2)	0.0155(9)	0.008(1)	-0.007(1)
C25	0.050(1)	0.047(1)	0.068(2)	0.0238(10)	0.005(1)	0.000(1)
C26	0.051(1)	0.038(1)	0.052(1)	0.0074(8)	0.0098(9)	0.0031(10)
C27	0.0318(8)	0.0380(10)	0.037(1)	0.0066(7)	0.0069(7)	0.0032(8)
C28	0.0189(6)	0.0279(8)	0.0270(8)	0.0039(6)	-0.0006(6)	-0.0042(7)
C29	0.0252(7)	0.0311(8)	0.0317(10)	-0.0006(6)	0.0011(6)	-0.0024(7)
C30	0.0259(7)	0.0351(9)	0.047(1)	-0.0018(7)	0.0001(7)	-0.0103(8)
C31	0.0252(7)	0.047(1)	0.043(1)	0.0044(7)	-0.0053(7)	-0.0208(9)
C32	0.0344(8)	0.056(1)	0.0268(10)	0.0051(8)	0.0005(7)	-0.0084(9)
C33	0.0264(7)	0.0411(10)	0.0292(9)	-0.0006(7)	0.0029(6)	-0.0036(8)

Tabelle A.27: Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der H-Atome von 134r.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
H1	0.3068(6)	0.297(2)	0.491(1)	0.043(5)
H9	0.18722	0.03129	0.29565	0.0415
H10	0.14933	0.01546	0.15338	0.0574
H11	0.17151	0.14954	0.04087	0.0641
H12	0.23173	0.30228	0.06965	0.0538
H13	0.27278	0.31029	0.21013	0.0389
H15	0.30450	-0.03477	0.24841	0.0336
H16	0.30104	-0.10822	0.10300	0.0417
H17	0.34256	0.00341	0.00287	0.0461
H18	0.38763	0.18841	0.04903	0.0435
H19	0.38845	0.26870	0.19246	0.0344
H23	0.51899	0.14059	0.35322	0.0562
H24	0.55275	-0.07040	0.36778	0.0736
H25	0.50826	-0.25916	0.38849	0.0659
H26	0.42962	-0.23720	0.39582	0.0560
H27	0.39531	-0.02573	0.38319	0.0425
H29	0.43133	0.48174	0.44471	0.0353
H30	0.47314	0.60395	0.55673	0.0434

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Fort.

H31	0.46327	0.56225	0.70357	0.0467
H32	0.41170	0.39865	0.73903	0.0472
H33	0.36938	0.27513	0.62813	0.0387

Tabelle A.28: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von 134u.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}/\text{Å}^2$
N1A	0.3658(2)	0.4079(2)	0.3748(2)	0.0348(8)
C2A	0.3290(3)	0.5070(2)	0.3558(2)	0.0327(9)
C3A	0.3714(3)	0.6243(2)	0.4248(2)	0.0352(9)
C4A	0.3100(3)	0.7308(2)	0.4201(2)	0.0340(9)
C5A	0.4007(3)	0.8367(3)	0.4287(3)	0.049(1)
C6A	0.3324(6)	0.9249(5)	0.3926(8)	0.050(2)
C7A	0.2041(7)	0.9525(6)	0.4464(8)	0.058(3)
C6C	0.323(1)	0.9500(10)	0.455(2)	0.057(5)
C7C	0.198(1)	0.927(1)	0.394(1)	0.050(5)
C8A	0.1104(3)	0.8393(3)	0.4170(3)	0.053(1)
C9A	0.1801(3)	0.7328(3)	0.4156(2)	0.0386(10)
C10A	0.0706(3)	0.5347(3)	0.1954(2)	0.042(1)
C11A	0.0179(3)	0.6020(3)	0.1451(2)	0.051(1)
C12A	0.0990(3)	0.6740(3)	0.1110(2)	0.046(1)
C13A	0.2331(3)	0.6796(3)	0.1275(2)	0.041(1)
C14A	0.2855(3)	0.6124(2)	0.1774(2)	0.0352(9)
C15A	0.2056(2)	0.5391(2)	0.2116(2)	0.0312(8)
C16A	0.2620(2)	0.4661(2)	0.2643(2)	0.0306(8)
C17A	0.2587(2)	0.3393(2)	0.2303(2)	0.0324(9)
C18A	0.3231(2)	0.3074(2)	0.3021(2)	0.0324(9)
O19A	0.4600(2)	0.6351(2)	0.4867(2)	0.0484(8)
C20A	0.2142(3)	0.2522(3)	0.1341(2)	0.0382(10)
O21A	0.1896(2)	0.1478(2)	0.1240(2)	0.0559(9)
C22A	0.2055(4)	0.2876(3)	0.0452(2)	0.058(1)
C23A	0.3532(3)	0.1886(2)	0.3048(2)	0.041(1)
N1B	0.8424(2)	0.5168(2)	0.4068(2)	0.0338(8)
C2B	0.8320(3)	0.4008(2)	0.3399(2)	0.0333(9)
C3B	0.9043(3)	0.3116(2)	0.3620(2)	0.0348(9)
C4B	0.8629(3)	0.1840(2)	0.3159(2)	0.0368(9)
C5B	0.9708(3)	0.0999(3)	0.2866(3)	0.054(1)
C6B	0.9267(7)	-0.0211(5)	0.2159(5)	0.061(2)
C7B	0.801(1)	-0.0651(7)	0.2523(7)	0.069(3)
C6D	0.901(2)	-0.033(1)	0.269(2)	0.065(8)
C7D	0.777(3)	-0.058(2)	0.211(2)	0.070(9)
C8B	0.6878(4)	0.0196(3)	0.2622(3)	0.062(1)
C9B	0.7356(3)	0.1475(3)	0.3064(2)	0.042(1)
C10B	0.8269(3)	0.2319(3)	0.1133(2)	0.0383(10)
C11B	0.7986(3)	0.1333(3)	0.0289(2)	0.045(1)
C12B	0.6698(4)	0.0994(3)	-0.0033(2)	0.053(1)
C13B	0.5694(3)	0.1633(3)	0.0495(2)	0.050(1)
C14B	0.5975(3)	0.2606(3)	0.1345(2)	0.041(1)
C15B	0.7270(2)	0.2971(2)	0.1676(2)	0.0317(8)
C16B	0.7574(2)	0.4006(2)	0.2587(2)	0.0305(8)
C17B	0.7210(2)	0.5199(2)	0.2797(2)	0.0323(9)
C18B	0.7749(2)	0.5885(2)	0.3730(2)	0.0336(9)
O19B	1.0006(2)	0.3436(2)	0.4203(2)	0.0455(8)
C20B	0.6538(3)	0.5743(3)	0.2174(2)	0.0370(10)
O21B	0.6128(2)	0.6735(2)	0.2543(2)	0.0544(9)
C22B	0.6382(3)	0.5123(3)	0.1076(2)	0.048(1)
C23B	0.7698(3)	0.7168(2)	0.4326(2)	0.042(1)

Tabelle A.29: Anisotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von 134u.

Atom	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$	$U_{12}/\text{Å}^2$	$U_{13}/\text{Å}^2$	$U_{23}/\text{Å}^2$
N1A	0.037(1)	0.035(1)	0.035(1)	0.0042(9)	-0.0062(9)	0.0157(10)
C2A	0.033(1)	0.032(1)	0.036(1)	0.004(1)	-0.003(1)	0.014(1)
C3A	0.038(1)	0.035(1)	0.034(1)	0.002(1)	-0.004(1)	0.014(1)
C4A	0.035(1)	0.034(1)	0.030(1)	0.006(1)	-0.002(1)	0.008(1)

Fort. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.

C5A	0.040(2)	0.037(2)	0.069(2)	0.003(1)	-0.011(1)	0.018(1)
C6A	0.055(3)	0.030(3)	0.064(5)	0.000(2)	-0.009(3)	0.017(3)
C7A	0.069(4)	0.040(3)	0.055(4)	0.023(3)	-0.010(4)	0.003(3)
C6C	0.059(7)	0.033(5)	0.08(1)	0.009(4)	-0.012(6)	0.014(6)
C7C	0.051(6)	0.040(6)	0.063(8)	0.007(5)	-0.012(6)	0.021(6)
C8A	0.041(2)	0.059(2)	0.059(2)	0.018(1)	0.005(1)	0.017(2)
C9A	0.038(1)	0.042(2)	0.035(1)	0.006(1)	0.004(1)	0.013(1)
C10A	0.029(1)	0.052(2)	0.049(2)	-0.001(1)	-0.004(1)	0.025(1)
C11A	0.031(1)	0.066(2)	0.063(2)	0.009(1)	-0.008(1)	0.033(2)
C12A	0.048(2)	0.054(2)	0.044(2)	0.014(1)	-0.002(1)	0.026(1)
C13A	0.047(2)	0.045(2)	0.036(1)	0.005(1)	0.004(1)	0.019(1)
C14A	0.029(1)	0.046(2)	0.033(1)	0.004(1)	0.001(1)	0.017(1)
C15A	0.032(1)	0.035(1)	0.027(1)	0.005(1)	-0.0015(10)	0.011(1)
C16A	0.028(1)	0.034(1)	0.032(1)	0.0038(10)	-0.0022(10)	0.013(1)
C17A	0.029(1)	0.037(1)	0.031(1)	0.005(1)	0.0002(10)	0.011(1)
C18A	0.030(1)	0.033(1)	0.034(1)	0.004(1)	0.0011(10)	0.012(1)
O19A	0.053(1)	0.042(1)	0.049(1)	0.0014(9)	-0.0231(10)	0.0159(9)
C20A	0.034(1)	0.040(2)	0.037(1)	0.007(1)	0.002(1)	0.008(1)
O21A	0.075(2)	0.036(1)	0.049(1)	-0.001(1)	-0.004(1)	0.0054(10)
C22A	0.080(2)	0.057(2)	0.032(2)	0.008(2)	-0.009(2)	0.009(1)
C23A	0.043(2)	0.035(1)	0.047(2)	0.005(1)	-0.001(1)	0.016(1)
N1B	0.033(1)	0.034(1)	0.030(1)	0.0027(9)	-0.0038(9)	0.0052(9)
C2B	0.031(1)	0.035(1)	0.031(1)	0.003(1)	0.0018(10)	0.009(1)
C3B	0.033(1)	0.041(1)	0.029(1)	0.004(1)	0.001(1)	0.011(1)
C4B	0.041(1)	0.039(1)	0.030(1)	0.007(1)	-0.001(1)	0.011(1)
C5B	0.056(2)	0.048(2)	0.056(2)	0.021(2)	0.004(2)	0.015(2)
C6B	0.087(4)	0.045(3)	0.054(3)	0.021(3)	0.015(3)	0.018(2)
C7B	0.106(6)	0.044(3)	0.056(5)	0.003(3)	0.017(5)	0.019(4)
C6D	0.07(1)	0.044(8)	0.08(1)	0.016(8)	0.023(10)	0.021(8)
C7D	0.11(2)	0.038(9)	0.05(1)	-0.009(9)	0.03(1)	0.000(9)
C8B	0.077(2)	0.046(2)	0.059(2)	-0.016(2)	-0.007(2)	0.019(2)
C9B	0.046(2)	0.040(2)	0.038(1)	0.001(1)	0.001(1)	0.012(1)
C10B	0.038(1)	0.041(2)	0.037(1)	0.006(1)	0.005(1)	0.014(1)
C11B	0.063(2)	0.037(1)	0.033(1)	0.008(1)	0.012(1)	0.009(1)
C12B	0.078(2)	0.040(2)	0.035(1)	-0.006(2)	-0.002(1)	0.008(1)
C13B	0.052(2)	0.046(2)	0.045(2)	-0.014(1)	-0.012(1)	0.012(1)
C14B	0.036(1)	0.045(2)	0.040(1)	-0.003(1)	-0.001(1)	0.013(1)
C15B	0.031(1)	0.034(1)	0.029(1)	0.002(1)	0.0039(10)	0.010(1)
C16B	0.025(1)	0.033(1)	0.030(1)	0.0029(10)	0.0031(9)	0.007(1)
C17B	0.027(1)	0.036(1)	0.032(1)	0.003(1)	0.0016(10)	0.009(1)
C18B	0.027(1)	0.037(1)	0.035(1)	0.002(1)	-0.0001(10)	0.011(1)
O19B	0.043(1)	0.048(1)	0.042(1)	0.0030(9)	-0.0107(9)	0.0121(9)
C20B	0.028(1)	0.041(2)	0.041(1)	0.001(1)	-0.002(1)	0.013(1)
O21B	0.054(1)	0.048(1)	0.055(1)	0.017(1)	-0.012(1)	0.010(1)
C22B	0.056(2)	0.052(2)	0.039(2)	0.006(1)	-0.005(1)	0.019(1)
C23B	0.041(2)	0.036(1)	0.044(2)	0.004(1)	-0.005(1)	0.005(1)

Tabelle A.30: Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der H-Atome von 134u.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
H1A	0.418(3)	0.409(3)	0.430(3)	0.056(9)
H5A	0.47928	0.81010	0.38906	0.059
H5B	0.43023	0.87676	0.49851	0.059
H5C	0.44467	0.82359	0.36526	0.059
H5D	0.46931	0.84721	0.48044	0.059
H6A	0.38931	0.99860	0.40681	0.060
H6B	0.31472	0.88998	0.32036	0.060
H7A	0.16181	1.01510	0.42940	0.069
H7B	0.22204	0.98224	0.51869	0.069
H6C	0.30114	0.97643	0.52612	0.068
H6D	0.37789	1.01431	0.44450	0.068
H7C	0.15365	1.00226	0.40768	0.061
H7D	0.21865	0.89687	0.32268	0.061
H8A	0.03837	0.85211	0.46436	0.064
H8B	0.07084	0.82441	0.35060	0.064
H8C	0.03599	0.81362	0.36820	0.064
H8D	0.07402	0.87716	0.48312	0.064
H9A	0.12867	0.66289	0.41133	0.0463
H10A	0.01418	0.48545	0.21875	0.050
H11A	-0.07457	0.59853	0.13416	0.061
H12A	0.06261	0.71948	0.07623	0.055

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.

H13A	0.28931	0.72947	0.10468	0.049
H14A	0.37799	0.61648	0.18841	0.0422
H22A	0.19148	0.21638	-0.01415	0.087
H22B	0.28748	0.33116	0.03989	0.087
H22C	0.13182	0.33843	0.05133	0.087
H23A	0.41502	0.19895	0.35992	0.062
H23B	0.39238	0.14213	0.24260	0.062
H23C	0.27175	0.14672	0.31373	0.062
H1B	0.890(3)	0.542(3)	0.465(2)	0.053(9)
H5E	1.04085	0.13428	0.25592	0.064
H5F	1.00931	0.09168	0.34681	0.064
H5G	1.03979	0.12088	0.33956	0.064
H5H	1.01133	0.10228	0.22529	0.064
H6E	0.99628	-0.07684	0.21098	0.073
H6F	0.91027	-0.01747	0.14943	0.073
H7E	0.81891	-0.07200	0.31738	0.082
H7F	0.77192	-0.14503	0.20551	0.082
H6G	0.96290	-0.09363	0.23414	0.078
H6H	0.88406	-0.04046	0.33368	0.078
H7G	0.79207	-0.04795	0.14644	0.084
H7H	0.74326	-0.14023	0.19828	0.084
H8E	0.64735	0.00457	0.19605	0.074
H8F	0.61911	0.00244	0.30419	0.074
H8G	0.65550	-0.00652	0.31612	0.074
H8H	0.61172	0.01355	0.21722	0.074
H9B	0.67237	0.20551	0.32866	0.050
H10B	0.91592	0.25539	0.13433	0.0459
H11B	0.86785	0.08908	-0.00673	0.054
H12B	0.65019	0.03241	-0.06151	0.063
H13B	0.48060	0.14029	0.02739	0.060
H14B	0.52768	0.30318	0.17071	0.049
H22D	0.55889	0.45863	0.09241	0.072
H22E	0.71519	0.46656	0.08292	0.072
H22F	0.63052	0.57135	0.07565	0.072
H23D	0.83174	0.73772	0.48917	0.064
H23E	0.68061	0.73312	0.45624	0.064
H23F	0.79382	0.76407	0.39153	0.064

Tabelle A.31: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von *trans*-147a.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}/\text{Å}^2$
N1A	0.1552(1)	0.9901(1)	0.38648(8)	0.0251(4)
C2A	0.0748(1)	0.9625(1)	0.32262(9)	0.0234(4)
C3A	-0.0713(1)	0.9680(1)	0.34408(9)	0.0248(4)
C4A	-0.1670(1)	1.0004(1)	0.26816(9)	0.0228(4)
C5A	-0.2517(2)	1.1222(1)	0.2927(1)	0.0307(5)
C6A	-0.3540(2)	1.1721(2)	0.2233(1)	0.0339(5)
C7A	-0.2838(2)	1.1832(1)	0.1264(1)	0.0348(5)
C8A	-0.2067(1)	1.0614(1)	0.1017(1)	0.0278(4)
C9A	-0.0986(1)	1.0121(1)	0.16852(9)	0.0225(4)
C10A	-0.0138(1)	0.8953(1)	0.14049(9)	0.0223(4)
C11A	-0.0551(2)	0.8235(1)	0.0788(1)	0.0281(4)
C12A	0.0240(2)	0.7180(1)	0.0530(1)	0.0324(5)
C13A	0.1482(2)	0.6812(1)	0.0885(1)	0.0312(5)
C14A	0.1908(1)	0.7501(1)	0.1502(1)	0.0274(4)
C15A	0.1131(1)	0.8570(1)	0.17624(9)	0.0223(4)
C16A	0.1593(1)	0.9223(1)	0.24714(9)	0.0224(4)
C17A	0.2956(1)	0.9301(1)	0.26671(9)	0.0246(4)
C18A	0.2872(1)	0.9731(1)	0.3543(1)	0.0252(4)
O19A	-0.1192(1)	0.9571(1)	0.42522(7)	0.0369(4)
C20A	0.4249(1)	0.9070(1)	0.2096(1)	0.0264(4)
O21A	0.5331(1)	0.8858(1)	0.24452(8)	0.0380(4)
C22A	0.4273(2)	0.9173(2)	0.1059(1)	0.0382(5)
C23A	0.3949(2)	1.0035(2)	0.4085(1)	0.0341(5)
N1B	0.4025(1)	0.4059(1)	0.11967(8)	0.0256(4)
C2B	0.4374(1)	0.4778(1)	0.18220(9)	0.0230(4)
C3B	0.5381(1)	0.5596(1)	0.15607(9)	0.0243(4)
C4B	0.6276(1)	0.5877(1)	0.22686(9)	0.0239(4)
C5B	0.7739(2)	0.5339(2)	0.1922(1)	0.0326(5)
C6B	0.8804(2)	0.5566(2)	0.2533(1)	0.0402(6)
C7B	0.8451(2)	0.5091(2)	0.3525(1)	0.0384(5)

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.

C8B	0.7030(1)	0.5658(2)	0.3871(1)	0.0298(4)
C9B	0.5937(1)	0.5396(1)	0.32842(9)	0.0231(4)
C10B	0.4508(1)	0.5869(1)	0.36723(9)	0.0223(4)
C11B	0.4262(2)	0.6697(1)	0.4344(1)	0.0291(4)
C12B	0.2953(2)	0.7139(1)	0.4681(1)	0.0326(5)
C13B	0.1845(2)	0.6775(1)	0.4347(1)	0.0306(4)
C14B	0.2061(1)	0.5944(1)	0.3692(1)	0.0260(4)
C15B	0.3378(1)	0.5461(1)	0.33672(9)	0.0222(4)
C16B	0.3538(1)	0.4623(1)	0.26303(9)	0.0218(4)
C17B	0.2692(1)	0.3744(1)	0.2488(1)	0.0254(4)
C18B	0.3035(1)	0.3418(1)	0.1587(1)	0.0272(4)
O19B	0.5584(1)	0.5989(1)	0.07489(7)	0.0362(4)
C20B	0.1724(2)	0.3140(1)	0.3145(1)	0.0308(5)
O21B	0.0846(1)	0.2647(1)	0.28739(9)	0.0466(4)
C22B	0.1880(2)	0.3084(2)	0.4162(1)	0.0399(5)
C23B	0.2549(2)	0.2494(2)	0.1081(1)	0.0417(6)

Tabelle A.32: Anisotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von *trans*-147a.

Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$
N1A	0.0250(6)	0.0343(6)	0.0169(6)	-0.0053(5)	-0.0038(5)	-0.0026(5)
C2A	0.0240(7)	0.0300(7)	0.0170(6)	-0.0049(5)	-0.0051(5)	-0.0005(5)
C3A	0.0253(7)	0.0326(7)	0.0173(6)	-0.0067(6)	-0.0016(5)	-0.0026(5)
C4A	0.0207(6)	0.0307(7)	0.0172(6)	-0.0040(5)	-0.0009(5)	-0.0032(5)
C5A	0.0302(7)	0.0371(8)	0.0248(7)	-0.0018(6)	0.0002(6)	-0.0097(6)
C6A	0.0308(8)	0.0363(8)	0.0324(8)	0.0048(6)	-0.0020(6)	-0.0063(7)
C7A	0.0349(8)	0.0356(8)	0.0305(8)	0.0047(7)	-0.0040(7)	0.0014(7)
C8A	0.0264(7)	0.0356(8)	0.0203(7)	0.0009(6)	-0.0046(6)	-0.0016(6)
C9A	0.0212(6)	0.0282(7)	0.0183(6)	-0.0039(5)	-0.0019(5)	-0.0025(5)
C10A	0.0219(6)	0.0287(7)	0.0162(6)	-0.0042(5)	-0.0005(5)	-0.0011(5)
C11A	0.0273(7)	0.0362(8)	0.0223(7)	-0.0048(6)	-0.0057(6)	-0.0048(6)
C12A	0.0380(8)	0.0345(8)	0.0273(8)	-0.0076(7)	-0.0049(6)	-0.0094(6)
C13A	0.0360(8)	0.0279(7)	0.0287(8)	-0.0011(6)	0.0003(6)	-0.0050(6)
C14A	0.0266(7)	0.0307(7)	0.0233(7)	-0.0009(6)	-0.0030(6)	0.0013(6)
C15A	0.0232(6)	0.0280(7)	0.0155(6)	-0.0050(5)	-0.0003(5)	0.0004(5)
C16A	0.0228(6)	0.0270(7)	0.0169(6)	-0.0038(5)	-0.0026(5)	0.0015(5)
C17A	0.0237(7)	0.0298(7)	0.0205(7)	-0.0053(6)	-0.0034(5)	0.0002(5)
C18A	0.0227(6)	0.0314(7)	0.0224(7)	-0.0061(6)	-0.0046(5)	0.0001(6)
O19A	0.0303(5)	0.0646(8)	0.0165(5)	-0.0113(5)	-0.0003(4)	-0.0019(5)
C20A	0.0238(7)	0.0265(7)	0.0290(8)	-0.0050(6)	-0.0001(6)	-0.0027(6)
O21A	0.0231(5)	0.0474(7)	0.0443(7)	-0.0041(5)	-0.0063(5)	-0.0059(5)
C22A	0.0330(8)	0.0508(10)	0.0292(8)	-0.0073(7)	0.0047(7)	-0.0019(7)
C23A	0.0286(7)	0.0468(9)	0.0299(8)	-0.0099(7)	-0.0077(6)	-0.0060(7)
N1B	0.0294(6)	0.0300(6)	0.0175(6)	-0.0020(5)	-0.0039(5)	-0.0038(5)
C2B	0.0245(6)	0.0251(6)	0.0195(7)	-0.0008(5)	-0.0049(5)	-0.0036(5)
C3B	0.0265(7)	0.0272(7)	0.0183(6)	-0.0006(5)	-0.0004(5)	-0.0036(5)
C4B	0.0249(7)	0.0289(7)	0.0183(7)	-0.0064(5)	0.0002(5)	-0.0013(5)
C5B	0.0257(7)	0.0452(9)	0.0256(8)	-0.0065(6)	0.0038(6)	-0.0010(7)
C6B	0.0236(7)	0.061(1)	0.0354(9)	-0.0113(7)	-0.0003(7)	0.0050(8)
C7B	0.0237(7)	0.060(1)	0.0316(8)	-0.0094(7)	-0.0056(6)	0.0063(8)
C8B	0.0263(7)	0.0426(8)	0.0222(7)	-0.0105(6)	-0.0044(6)	0.0004(6)
C9B	0.0213(6)	0.0284(7)	0.0196(7)	-0.0045(5)	-0.0017(5)	-0.0009(5)
C10B	0.0244(6)	0.0253(6)	0.0171(6)	-0.0060(5)	0.0002(5)	0.0002(5)
C11B	0.0346(8)	0.0330(7)	0.0213(7)	-0.0098(6)	-0.0006(6)	-0.0039(6)
C12B	0.0435(9)	0.0301(7)	0.0232(7)	-0.0044(7)	0.0061(7)	-0.0075(6)
C13B	0.0302(7)	0.0305(7)	0.0276(8)	-0.0009(6)	0.0076(6)	-0.0017(6)
C14B	0.0230(7)	0.0289(7)	0.0251(7)	-0.0042(6)	0.0007(6)	-0.0002(6)
C15B	0.0238(6)	0.0240(6)	0.0181(6)	-0.0034(5)	0.0007(5)	-0.0007(5)
C16B	0.0204(6)	0.0243(6)	0.0206(7)	-0.0014(5)	-0.0043(5)	-0.0009(5)
C17B	0.0237(7)	0.0278(7)	0.0255(7)	-0.0028(5)	-0.0053(6)	-0.0030(6)
C18B	0.0283(7)	0.0285(7)	0.0254(7)	-0.0020(6)	-0.0080(6)	-0.0027(6)
O19B	0.0464(6)	0.0460(6)	0.0181(5)	-0.0158(5)	-0.0020(5)	0.0008(5)
C20B	0.0278(7)	0.0276(7)	0.0373(9)	-0.0049(6)	-0.0012(6)	-0.0039(6)
O21B	0.0390(7)	0.0512(7)	0.0549(8)	-0.0221(6)	-0.0031(6)	-0.0081(6)
C22B	0.0473(10)	0.0382(9)	0.0337(9)	-0.0139(8)	0.0051(7)	0.0021(7)
C23B	0.054(1)	0.0422(9)	0.0355(9)	-0.0153(8)	-0.0110(8)	-0.0119(7)

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Tabelle A.33: Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der H-Atome von *trans*-147a.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
H1A	0.124(2)	1.018(2)	0.440(1)	0.037(5)
H4A	-0.22897	0.93837	0.27233	0.0274
H5A	-0.30047	1.11073	0.35385	0.0369
H5B	-0.18985	1.18163	0.29571	0.0369
H6A	-0.42340	1.11826	0.22572	0.0407
H6B	-0.39931	1.25173	0.23949	0.0407
H7A	-0.22034	1.24274	0.12247	0.0418
H7B	-0.35147	1.21136	0.08247	0.0418
H8A	-0.16249	1.07017	0.03887	0.0334
H8B	-0.27125	1.00323	0.10287	0.0334
H9A	-0.03597	1.07321	0.16626	0.0270
H11A	-0.13894	0.84748	0.05413	0.0338
H12A	-0.00658	0.67148	0.01138	0.0389
H13A	0.20276	0.61018	0.07075	0.0375
H14A	0.27413	0.72425	0.17522	0.0328
H22A	0.48192	0.97924	0.07990	0.0572
H22B	0.33539	0.93887	0.08829	0.0572
H22C	0.46621	0.84046	0.08281	0.0572
H23A	0.43651	1.07012	0.37572	0.0511
H23B	0.46348	0.93355	0.41630	0.0511
H23C	0.35441	1.02651	0.46842	0.0511
H1B	0.437(2)	0.405(2)	0.062(1)	0.038(5)
H4B	0.62373	0.67658	0.22466	0.0287
H5C	0.77747	0.44653	0.18950	0.0391
H5D	0.79586	0.56931	0.12947	0.0391
H6C	0.96972	0.51617	0.23071	0.0482
H6D	0.88512	0.64348	0.25051	0.0482
H7C	0.91154	0.52836	0.39163	0.0461
H7D	0.84909	0.42101	0.35623	0.0461
H8C	0.70112	0.65344	0.38630	0.0358
H8D	0.68221	0.53431	0.45106	0.0358
H9B	0.59953	0.45066	0.32964	0.0277
H11B	0.50019	0.69621	0.45735	0.0350
H12B	0.28180	0.76876	0.51379	0.0391
H13B	0.09568	0.70891	0.45630	0.0367
H14B	0.13111	0.56976	0.34601	0.0312
H22D	0.13418	0.37834	0.44197	0.0598
H22E	0.28283	0.30795	0.42538	0.0598
H22F	0.15704	0.23529	0.44659	0.0598
H23D	0.30435	0.24595	0.04760	0.0626
H23E	0.15858	0.27133	0.10152	0.0626
H23F	0.27005	0.17091	0.14241	0.0626

Tabelle A.34: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von *cis*-147b.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}/\text{\AA}^2$
C1A	0.5582(2)	0.4255(1)	0.5628(1)	0.0322(5)
C2A	0.5910(2)	0.4632(1)	0.6531(1)	0.0315(5)
N3A	0.6761(1)	0.51673(8)	0.6611(1)	0.0337(5)
C4A	0.6957(2)	0.5466(1)	0.7481(1)	0.0336(5)
C5A	0.6240(2)	0.51109(9)	0.8015(1)	0.0311(5)
C6A	0.5563(2)	0.45879(9)	0.7405(1)	0.0307(5)
C7A	0.4639(2)	0.4120(1)	0.7584(1)	0.0316(5)
O8A	0.4157(1)	0.42815(7)	0.83599(9)	0.0365(4)
C9A	0.3332(2)	0.3749(1)	0.8378(1)	0.0401(6)
C10A	0.3278(2)	0.3277(1)	0.7638(1)	0.0380(6)
C11A	0.4122(2)	0.3517(1)	0.7108(1)	0.0325(5)
C12A	0.4418(2)	0.3146(1)	0.6242(1)	0.0331(5)
C13A	0.5407(2)	0.2602(1)	0.6474(1)	0.0399(6)
C14A	0.5594(2)	0.2148(1)	0.5606(2)	0.0475(7)
C15A	0.5675(2)	0.2659(1)	0.4765(1)	0.0447(7)
C16A	0.4692(2)	0.3215(1)	0.4562(1)	0.0397(6)
C17A	0.4596(2)	0.3695(1)	0.5439(1)	0.0329(5)
O18A	0.6096(1)	0.44232(7)	0.49830(9)	0.0402(4)
C19A	0.7855(2)	0.6046(1)	0.7749(2)	0.0462(7)
C20A	0.6382(2)	0.5217(1)	0.9046(1)	0.0346(5)
O21A	0.6663(1)	0.58351(8)	0.9396(1)	0.0500(5)

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.

C22A	0.6309(2)	0.4541(1)	0.9667(1)	0.0469(7)
C1B	0.8934(3)	0.5899(2)	0.4972(2)	0.0324(9)
C1C	0.854(2)	0.601(1)	0.476(2)	0.058(6)
C2B	0.8699(2)	0.5475(1)	0.4083(1)	0.0361(6)
N3B	0.7819(1)	0.49572(8)	0.3950(1)	0.0335(5)
C4B	0.7798(2)	0.4569(1)	0.3148(1)	0.0333(5)
C5B	0.8670(2)	0.4841(1)	0.2704(1)	0.0348(5)
C6B	0.9239(2)	0.5417(1)	0.3299(1)	0.0357(5)
C7B	1.0214(3)	0.5880(2)	0.3195(4)	0.0331(9)
O8B	1.0823(5)	0.5691(3)	0.2495(4)	0.0444(10)
C9B	1.1604(4)	0.6256(3)	0.2491(4)	0.051(1)
C10B	1.1517(3)	0.6773(2)	0.3156(4)	0.048(1)
C11B	1.0629(2)	0.6532(2)	0.3632(2)	0.0354(8)
C7C	0.994(2)	0.601(1)	0.315(2)	0.039(5)
O8C	1.076(3)	0.577(2)	0.267(2)	0.049(6)
C9C	1.154(3)	0.635(2)	0.273(3)	0.059(8)
C10C	1.119(2)	0.693(1)	0.319(2)	0.042(5)
C11C	1.021(1)	0.6705(9)	0.354(1)	0.040(4)
C12B	1.0277(2)	0.6928(1)	0.4457(2)	0.0331(6)
C13B	0.9355(2)	0.7524(2)	0.4194(2)	0.0382(8)
C14B	0.9233(2)	0.8005(1)	0.5059(2)	0.0456(8)
C15B	0.9037(2)	0.7513(1)	0.5892(2)	0.0441(8)
C16B	0.9899(2)	0.6883(1)	0.6109(2)	0.0389(7)
C17B	0.9982(2)	0.6395(1)	0.5232(2)	0.0338(7)
C12C	0.951(1)	0.7138(8)	0.4109(9)	0.044(4)
C13C	0.995(1)	0.7936(7)	0.4413(9)	0.046(4)
C14C	1.100(1)	0.7871(8)	0.5166(10)	0.055(4)
C15C	1.081(1)	0.7389(7)	0.5999(9)	0.045(4)
C16C	1.026(1)	0.6635(8)	0.570(1)	0.049(4)
C17C	0.919(1)	0.6741(8)	0.4964(8)	0.042(3)
O18B	0.8246(1)	0.58202(9)	0.5519(1)	0.0525(5)
C19B	0.6910(2)	0.3986(1)	0.2846(2)	0.0453(7)
C20B	0.8813(2)	0.4549(1)	0.1766(1)	0.0442(7)
O21B	0.8569(2)	0.3893(1)	0.1553(1)	0.0650(6)
C22B	0.9173(2)	0.5072(2)	0.1043(2)	0.0609(9)

Tabelle A.35: Anisotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von *cis*-147b.

Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$
C1A	0.0395(9)	0.0274(8)	0.0294(8)	0.0002(7)	0.0049(7)	0.0016(7)
C2A	0.0371(9)	0.0270(8)	0.0301(8)	-0.0032(7)	0.0044(7)	0.0000(7)
N3A	0.0436(8)	0.0311(8)	0.0268(7)	-0.0082(7)	0.0073(6)	0.0004(6)
C4A	0.0419(10)	0.0272(8)	0.0318(9)	-0.0041(7)	0.0057(7)	-0.0012(7)
C5A	0.0382(9)	0.0266(8)	0.0285(8)	-0.0011(7)	0.0052(7)	-0.0004(7)
C6A	0.0368(9)	0.0262(8)	0.0293(8)	-0.0007(7)	0.0055(7)	-0.0008(7)
C7A	0.0354(9)	0.0332(9)	0.0267(8)	0.0013(7)	0.0064(7)	0.0011(7)
O8A	0.0404(7)	0.0404(7)	0.0308(6)	-0.0042(6)	0.0116(5)	-0.0045(5)
C9A	0.0366(10)	0.048(1)	0.0376(10)	-0.0062(8)	0.0119(8)	0.0005(8)
C10A	0.0350(9)	0.042(1)	0.0374(10)	-0.0081(8)	0.0061(8)	0.0012(8)
C11A	0.0349(9)	0.0323(9)	0.0299(9)	-0.0021(7)	0.0044(7)	0.0026(7)
C12A	0.0390(9)	0.0307(9)	0.0295(9)	-0.0063(7)	0.0058(7)	-0.0034(7)
C13A	0.051(1)	0.0322(9)	0.0372(10)	0.0024(8)	0.0089(9)	0.0025(8)
C14A	0.064(1)	0.0329(10)	0.048(1)	0.0034(10)	0.014(1)	-0.0053(9)
C15A	0.060(1)	0.036(1)	0.041(1)	-0.0004(9)	0.0166(10)	-0.0078(8)
C16A	0.050(1)	0.0385(10)	0.0299(9)	-0.0081(9)	0.0049(8)	-0.0043(8)
C17A	0.0359(9)	0.0328(9)	0.0292(8)	-0.0008(7)	0.0029(7)	-0.0008(7)
O18A	0.0523(8)	0.0402(7)	0.0303(7)	-0.0104(6)	0.0132(6)	-0.0021(5)
C19A	0.059(1)	0.042(1)	0.038(1)	-0.0197(10)	0.0096(9)	-0.0041(9)
C20A	0.0363(9)	0.0350(9)	0.0330(9)	-0.0032(8)	0.0073(7)	-0.0040(7)
O21A	0.071(1)	0.0437(8)	0.0371(7)	-0.0126(7)	0.0157(7)	-0.0117(6)
C22A	0.056(1)	0.051(1)	0.0319(10)	-0.006(1)	0.0024(9)	0.0064(9)
C1B	0.040(2)	0.028(1)	0.028(2)	-0.003(1)	0.003(1)	0.004(1)
C1C	0.07(1)	0.056(9)	0.040(9)	-0.032(10)	-0.021(8)	0.018(7)
C2B	0.045(1)	0.0283(9)	0.0370(10)	-0.0034(8)	0.0112(8)	0.0018(8)
N3B	0.0378(8)	0.0303(8)	0.0336(8)	-0.0018(6)	0.0094(7)	0.0006(6)
C4B	0.0372(9)	0.0304(9)	0.0321(9)	0.0021(8)	0.0052(7)	0.0002(7)
C5B	0.0375(9)	0.0338(9)	0.0338(9)	0.0035(8)	0.0080(8)	0.0024(7)
C6B	0.0411(10)	0.0291(9)	0.0372(9)	0.0020(8)	0.0076(8)	0.0027(8)
C7B	0.030(2)	0.032(1)	0.038(2)	0.007(1)	0.011(2)	0.005(1)
O8B	0.039(1)	0.043(2)	0.057(2)	0.001(1)	0.025(1)	-0.006(1)
C9B	0.044(2)	0.051(2)	0.067(3)	-0.005(2)	0.029(2)	-0.005(2)

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.

C10B	0.043(2)	0.037(2)	0.070(2)	-0.004(1)	0.027(2)	0.001(2)
C11B	0.031(1)	0.030(1)	0.046(1)	0.003(1)	0.011(1)	0.005(1)
C7C	0.041(10)	0.038(7)	0.038(8)	0.008(6)	0.000(8)	0.013(6)
O8C	0.052(9)	0.030(6)	0.06(1)	-0.006(6)	0.009(7)	-0.003(6)
C9C	0.063(10)	0.044(8)	0.08(2)	-0.015(7)	0.03(1)	-0.015(9)
C10C	0.046(8)	0.039(7)	0.040(8)	-0.003(6)	0.003(6)	-0.004(6)
C11C	0.042(8)	0.032(6)	0.044(7)	-0.001(5)	0.003(6)	0.011(5)
C12B	0.030(1)	0.029(1)	0.039(1)	-0.0015(9)	0.0051(9)	0.0015(9)
C13B	0.043(1)	0.033(1)	0.039(1)	0.009(1)	0.008(1)	0.006(1)
C14B	0.055(1)	0.035(1)	0.047(1)	0.011(1)	0.010(1)	0.0016(10)
C15B	0.049(1)	0.041(1)	0.043(1)	0.002(1)	0.011(1)	-0.006(1)
C16B	0.041(1)	0.042(1)	0.032(1)	-0.0068(10)	0.0018(10)	-0.0012(10)
C17B	0.035(1)	0.030(1)	0.035(1)	0.0025(9)	0.0025(10)	0.0038(9)
C12C	0.052(7)	0.033(5)	0.045(5)	-0.002(5)	0.008(5)	0.011(4)
C13C	0.048(6)	0.035(5)	0.054(6)	-0.014(5)	0.004(5)	0.012(4)
C14C	0.054(7)	0.049(7)	0.058(6)	-0.015(5)	0.001(5)	0.004(5)
C15C	0.038(6)	0.045(6)	0.049(6)	-0.012(5)	-0.002(5)	0.001(5)
C16C	0.059(7)	0.044(7)	0.039(7)	-0.011(5)	-0.007(6)	0.011(5)
C17C	0.044(6)	0.045(6)	0.035(5)	-0.013(5)	0.001(4)	0.005(4)
O18B	0.071(1)	0.0515(9)	0.0405(8)	-0.0220(8)	0.0240(7)	-0.0089(7)
C19B	0.049(1)	0.046(1)	0.042(1)	-0.0108(9)	0.0082(9)	-0.0083(9)
C20B	0.041(1)	0.053(1)	0.039(1)	0.0033(9)	0.0073(8)	0.0008(9)
O21B	0.091(1)	0.059(1)	0.0477(9)	-0.0056(9)	0.0193(9)	-0.0170(8)
C22B	0.054(1)	0.092(2)	0.038(1)	-0.005(1)	0.0124(10)	0.010(1)

Tabelle A.36: Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der H-Atome von *cis*-147b.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
H3A	0.714(2)	0.527(1)	0.614(1)	0.0404
H9A	0.28633	0.37181	0.88473	0.0482
H10A	0.27735	0.28611	0.74931	0.0456
H12A	0.37543	0.28236	0.59800	0.0397
H13A	0.52632	0.22457	0.69743	0.0479
H13B	0.60973	0.28943	0.67177	0.0479
H14A	0.62968	0.18482	0.57616	0.0571
H14B	0.49625	0.17860	0.54334	0.0571
H15A	0.56911	0.23386	0.42008	0.0536
H15B	0.63897	0.29489	0.48899	0.0536
H16A	0.39833	0.29290	0.43663	0.0476
H16B	0.48039	0.35555	0.40368	0.0476
H17A	0.38930	0.40059	0.52827	0.0395
H19A	0.84303	0.58417	0.82498	0.0692
H19B	0.75252	0.65060	0.79764	0.0692
H19C	0.82017	0.61724	0.71984	0.0692
H19G	0.76745	0.65051	0.73666	0.0692
H19H	0.85796	0.58408	0.76401	0.0692
H19I	0.79031	0.61743	0.84180	0.0692
H22A	0.56962	0.46163	1.00288	0.0704
H22B	0.70226	0.44808	1.01011	0.0704
H22C	0.61607	0.40829	0.92768	0.0704
H22G	0.68901	0.41704	0.95756	0.0704
H22H	0.55637	0.43059	0.95033	0.0704
H22I	0.64256	0.47037	1.03276	0.0704
H3B	0.736(2)	0.488(1)	0.437(1)	0.0402
H9B	1.21365	0.62783	0.20728	0.062
H10B	1.19631	0.72186	0.32876	0.057
H9C	1.22249	0.63387	0.24741	0.071
H10C	1.15381	0.74212	0.32635	0.051
H12B	1.09558	0.72192	0.47599	0.0397
H13C	0.86311	0.72676	0.39544	0.0459
H13D	0.95472	0.78561	0.36885	0.0459
H14C	0.99246	0.83115	0.52445	0.0547
H14D	0.85925	0.83604	0.48939	0.0547
H15C	0.90645	0.78399	0.64562	0.0529
H15D	0.82753	0.72855	0.57507	0.0529
H16C	0.96904	0.65534	0.66110	0.0467
H16D	1.06457	0.71092	0.63480	0.0467
H17B	1.06355	0.60426	0.54084	0.0406
H12C	0.87844	0.72276	0.36750	0.052
H13E	1.01389	0.82148	0.38610	0.056
H13F	0.93616	0.82243	0.46648	0.056

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.

H14E	1.16159	0.76454	0.48814	0.066
H14F	1.12355	0.83872	0.53921	0.066
H15E	1.15388	0.72953	0.64107	0.054
H15F	1.03203	0.76708	0.63717	0.054
H16E	1.00715	0.63665	0.62542	0.059
H16F	1.08020	0.63144	0.54217	0.059
H17C	0.86888	0.70996	0.52463	0.050
H19D	0.65707	0.40759	0.21873	0.0680
H19E	0.63274	0.40211	0.32459	0.0680
H19F	0.72485	0.34771	0.29063	0.0680
H22D	0.90836	0.56018	0.12297	0.0914
H22E	0.87060	0.49782	0.04282	0.0914
H22F	0.99655	0.49757	0.10009	0.0914

Tabelle A.37: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von *trans*-147b.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}/\text{Å}^2$
C1	0.6204(1)	0.5785(1)	0.60718(9)	0.0321(4)
C2	0.5624(1)	0.5172(1)	0.66248(9)	0.0286(4)
N3	0.4825(1)	0.46830(9)	0.62996(8)	0.0301(4)
C4	0.4326(1)	0.4219(1)	0.69122(9)	0.0301(4)
C5	0.4824(1)	0.4374(1)	0.76711(9)	0.0297(4)
C6	0.5643(1)	0.4984(1)	0.74897(9)	0.0283(4)
C7	0.6337(1)	0.5423(1)	0.80599(9)	0.0293(4)
O8	0.61300(9)	0.53902(9)	0.89066(7)	0.0392(4)
C9	0.6897(1)	0.5836(1)	0.9302(1)	0.0405(5)
C10	0.7556(1)	0.6149(1)	0.8740(1)	0.0379(5)
C11	0.7198(1)	0.5892(1)	0.79176(9)	0.0314(4)
C12	0.7703(1)	0.6051(1)	0.7069(1)	0.0277(4)
C13	0.8597(2)	0.6717(2)	0.7216(1)	0.0337(6)
C14	0.9123(1)	0.7019(2)	0.6413(1)	0.0384(6)
C15	0.8408(1)	0.7544(2)	0.5839(1)	0.0358(5)
C16	0.7564(2)	0.6873(2)	0.5617(1)	0.0326(6)
C17	0.7006(1)	0.6482(1)	0.6392(1)	0.0267(5)
C12A	0.724(1)	0.654(1)	0.720(1)	0.037(5)
C13A	0.828(1)	0.700(2)	0.734(1)	0.039(6)
C14A	0.864(2)	0.762(2)	0.661(1)	0.052(6)
C15A	0.872(2)	0.695(2)	0.586(1)	0.045(6)
C16A	0.772(2)	0.654(2)	0.565(1)	0.045(7)
C17A	0.727(1)	0.596(2)	0.639(1)	0.036(5)
O18	0.5993(1)	0.5788(1)	0.53162(7)	0.0497(4)
C19	0.3438(1)	0.3628(1)	0.6719(1)	0.0363(5)
C20	0.4515(1)	0.3915(1)	0.8471(1)	0.0327(4)
O21	0.3648(1)	0.38631(9)	0.86527(8)	0.0423(4)
C22	0.5260(2)	0.3424(2)	0.9022(1)	0.0508(6)

Tabelle A.38: Anisotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von *trans*-147b.

Atom	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$	$U_{12}/\text{Å}^2$	$U_{13}/\text{Å}^2$	$U_{23}/\text{Å}^2$
C1	0.0359(8)	0.0394(8)	0.0209(6)	-0.0034(7)	-0.0017(6)	0.0002(6)
C2	0.0321(7)	0.0322(7)	0.0216(7)	-0.0014(6)	-0.0022(6)	-0.0017(5)
N3	0.0361(7)	0.0345(6)	0.0198(6)	-0.0055(5)	-0.0031(5)	0.0008(5)
C4	0.0355(8)	0.0302(7)	0.0245(7)	-0.0014(6)	-0.0009(6)	0.0007(6)
C5	0.0349(8)	0.0316(7)	0.0227(7)	-0.0005(6)	-0.0006(6)	0.0003(5)
C6	0.0320(7)	0.0315(7)	0.0212(6)	0.0013(6)	0.0003(6)	-0.0004(5)
C7	0.0361(8)	0.0328(7)	0.0190(6)	0.0027(6)	-0.0007(6)	-0.0011(5)
O8	0.0446(7)	0.0533(7)	0.0198(5)	-0.0046(6)	-0.0003(5)	-0.0022(5)
C9	0.0512(10)	0.0476(9)	0.0226(7)	-0.0021(8)	-0.0078(7)	-0.0060(7)
C10	0.0490(10)	0.0374(8)	0.0273(7)	-0.0053(7)	-0.0111(7)	-0.0025(6)
C11	0.0408(8)	0.0298(7)	0.0236(7)	-0.0013(6)	-0.0070(6)	-0.0002(5)
C12	0.0310(8)	0.0286(8)	0.0235(7)	0.0008(7)	-0.0025(6)	-0.0025(6)
C13	0.031(1)	0.0379(10)	0.0319(9)	-0.0024(8)	-0.0038(8)	-0.0023(7)
C14	0.0317(9)	0.044(1)	0.040(1)	-0.0050(8)	0.0026(8)	-0.0020(8)
C15	0.0379(9)	0.0346(9)	0.0350(9)	-0.0065(8)	0.0053(8)	0.0017(7)
C16	0.039(1)	0.035(1)	0.0237(8)	-0.0052(9)	0.0026(7)	0.0015(7)

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.

C17	0.0310(8)	0.0278(8)	0.0213(7)	-0.0003(7)	-0.0004(6)	-0.0005(6)
C12A	0.018(7)	0.043(10)	0.051(8)	-0.005(6)	0.003(5)	0.002(7)
C13A	0.022(8)	0.05(1)	0.045(8)	-0.015(8)	0.003(6)	0.002(7)
C14A	0.04(1)	0.07(1)	0.047(8)	-0.035(9)	0.002(7)	0.000(7)
C15A	0.041(9)	0.06(1)	0.040(8)	-0.029(9)	0.003(6)	0.010(7)
C16A	0.04(1)	0.05(2)	0.044(9)	-0.03(1)	-0.001(6)	-0.001(7)
C17A	0.019(7)	0.042(9)	0.049(8)	-0.005(7)	0.004(6)	0.007(7)
O18	0.0601(8)	0.0672(9)	0.0219(5)	-0.0313(7)	-0.0086(5)	0.0064(6)
C19	0.0407(9)	0.0382(8)	0.0300(7)	-0.0093(7)	-0.0022(7)	0.0017(6)
C20	0.0406(8)	0.0331(7)	0.0245(7)	-0.0025(7)	0.0005(6)	0.0001(6)
O21	0.0446(7)	0.0485(7)	0.0337(6)	-0.0055(6)	0.0051(5)	0.0087(5)
C22	0.056(1)	0.060(1)	0.0366(9)	0.0046(10)	-0.0028(9)	0.0173(9)

Tabelle A.39: Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der H-Atome von *trans*-147b.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
H3	0.466(1)	0.467(1)	0.576(1)	0.0362
H9	0.69542	0.59137	0.98948	0.0486
H10	0.81510	0.64785	0.88612	0.0455
H12	0.79450	0.54079	0.68612	0.0332
H13A	0.83769	0.73093	0.75155	0.0404
H13B	0.90673	0.63741	0.75863	0.0404
H14A	0.96782	0.74528	0.65520	0.0461
H14B	0.93856	0.64365	0.61231	0.0461
H15A	0.81547	0.81318	0.61256	0.0430
H15B	0.87478	0.77515	0.53174	0.0430
H16A	0.78215	0.63156	0.52903	0.0391
H16B	0.70988	0.72295	0.52511	0.0391
H17	0.66648	0.70492	0.66563	0.0320
H12A	0.67066	0.70388	0.72063	0.045
H13C	0.82565	0.74050	0.78595	0.047
H13D	0.87533	0.64674	0.74450	0.047
H14C	0.81770	0.81551	0.64942	0.063
H14D	0.92901	0.79069	0.67475	0.063
H15C	0.91819	0.64168	0.59921	0.054
H15D	0.89816	0.73180	0.53735	0.054
H16C	0.77737	0.61137	0.51537	0.054
H16D	0.72709	0.70832	0.55057	0.054
H17A	0.76185	0.53255	0.64693	0.044
H19A	0.32918	0.36716	0.61152	0.0544
H19B	0.28805	0.38765	0.70430	0.0544
H19C	0.35583	0.29477	0.68711	0.0544
H19D	0.31780	0.33494	0.72415	0.0544
H19E	0.29396	0.40438	0.64583	0.0544
H19F	0.36130	0.31026	0.63295	0.0544
H22A	0.59149	0.35132	0.87806	0.0762
H22B	0.51124	0.27272	0.90579	0.0762
H22C	0.52399	0.37098	0.95876	0.0762

Tabelle A.40: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von 148.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}/\text{\AA}^2$
C1	0.3095(2)	0.5640(1)	0.37445(8)	0.0186(5)
C2	0.4228(2)	0.6425(1)	0.35147(8)	0.0186(5)
C3	0.3607(2)	0.7456(1)	0.32196(9)	0.0218(5)
C4	0.2108(2)	0.7367(1)	0.33229(8)	0.0214(5)
C5	0.2338(2)	0.6704(1)	0.39681(8)	0.0192(5)
C6	0.1349(2)	0.6677(2)	0.45539(9)	0.0238(5)
C7	0.1845(2)	0.5914(2)	0.51235(8)	0.0248(5)
C8	0.2327(2)	0.4795(2)	0.48522(9)	0.0265(5)
C9	0.3522(2)	0.4952(1)	0.43600(8)	0.0232(5)
N10	0.3795(2)	0.7327(1)	0.39966(7)	0.0207(4)
O11	0.1120(1)	0.7828(1)	0.30839(6)	0.0264(4)
C12	0.5700(2)	0.6165(1)	0.34053(8)	0.0195(5)
C13	0.6698(2)	0.6962(1)	0.35348(8)	0.0217(5)

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.

C14	0.8072(2)	0.6735(2)	0.34243(9)	0.0255(5)
C15	0.8465(2)	0.5700(2)	0.31853(9)	0.0262(5)
C16	0.7479(2)	0.4898(2)	0.30601(9)	0.0262(5)
C17	0.6097(2)	0.5125(1)	0.31733(8)	0.0222(5)

Tabelle A.41: Anisotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von 148.

Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$
C1	0.0210(8)	0.0172(8)	0.0176(8)	0.0000(7)	-0.0002(6)	-0.0011(6)
C2	0.0209(9)	0.0163(8)	0.0186(7)	-0.0002(7)	-0.0007(6)	-0.0009(6)
C3	0.0226(8)	0.0194(8)	0.0236(8)	0.0019(7)	0.0010(7)	0.0057(7)
C4	0.0227(8)	0.0189(8)	0.0227(8)	0.0013(7)	0.0004(7)	0.0011(7)
C5	0.0187(8)	0.0175(8)	0.0214(8)	-0.0010(7)	-0.0008(6)	0.0006(7)
C6	0.0238(9)	0.0228(9)	0.0247(9)	0.0012(8)	0.0042(7)	0.0013(7)
C7	0.0299(10)	0.0253(9)	0.0193(8)	0.0007(8)	0.0034(7)	0.0021(7)
C8	0.035(1)	0.0208(9)	0.0234(9)	-0.0007(8)	0.0041(8)	0.0059(7)
C9	0.0292(9)	0.0189(8)	0.0214(8)	0.0018(8)	0.0010(7)	0.0017(7)
N10	0.0212(7)	0.0174(7)	0.0236(7)	-0.0003(6)	0.0009(6)	-0.0003(6)
O11	0.0232(7)	0.0273(7)	0.0287(6)	0.0038(6)	-0.0013(5)	0.0060(5)
C12	0.0211(9)	0.0197(8)	0.0176(8)	0.0011(7)	-0.0020(6)	0.0028(6)
C13	0.0234(9)	0.0203(9)	0.0215(8)	-0.0005(7)	-0.0001(7)	0.0008(7)
C14	0.0214(9)	0.0305(10)	0.0245(8)	-0.0054(8)	-0.0012(7)	0.0042(7)
C15	0.0208(9)	0.036(1)	0.0214(9)	0.0043(8)	0.0020(7)	0.0046(8)
C16	0.0309(10)	0.0262(10)	0.0214(8)	0.0085(8)	0.0022(7)	0.0005(7)
C17	0.0264(9)	0.0190(8)	0.0211(8)	0.0003(7)	-0.0004(7)	-0.0008(7)

Tabelle A.42: Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der H-Atome von 148.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
H1	0.26369	0.52149	0.33717	0.0223
H3	0.40865	0.80049	0.29225	0.0262
H6A	0.04410	0.64190	0.43909	0.0285
H6B	0.12342	0.74350	0.47354	0.0285
H7A	0.26127	0.62748	0.53685	0.0298
H7B	0.10871	0.57962	0.54512	0.0298
H8A	0.26214	0.43206	0.52354	0.0318
H8B	0.15568	0.44217	0.46166	0.0318
H9A	0.38516	0.42191	0.42054	0.0278
H9B	0.42893	0.53257	0.45975	0.0278
H13	0.64325	0.76687	0.37006	0.0261
H14	0.87477	0.72843	0.35114	0.0306
H15	0.94086	0.55424	0.31078	0.0315
H16	0.77488	0.41913	0.28964	0.0314
H17	0.54238	0.45713	0.30923	0.0266

Tabelle A.43: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von 2((S)-186)+ $\frac{4}{3}$ (CyH).

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}/\text{\AA}^2$
O18A	0.85946(8)	0.68762(8)	0.4728(3)	0.028(1)
O26A	0.96318(9)	0.8102(1)	0.6327(3)	0.046(1)
O27A	0.94335(9)	0.7654(1)	0.8010(3)	0.056(1)
N1A	0.8284(1)	0.5777(1)	0.7555(3)	0.027(1)
N19A	0.8721(1)	0.70981(9)	0.6837(3)	0.026(1)
C2A	0.8200(1)	0.5642(1)	0.6256(4)	0.028(1)
C3A	0.8033(1)	0.5232(1)	0.5761(4)	0.035(2)
C4A	0.7987(1)	0.5186(1)	0.4428(5)	0.039(2)
C5A	0.8105(1)	0.5537(1)	0.3608(4)	0.038(2)
C6A	0.8262(1)	0.5940(1)	0.4098(4)	0.030(2)
C7A	0.8310(1)	0.5998(1)	0.5454(4)	0.026(1)
C8A	0.8456(1)	0.6356(1)	0.6323(4)	0.024(1)

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.

C9A	0.8432(1)	0.6204(1)	0.7585(4)	0.026(1)
C10A	0.8196(1)	0.5503(1)	0.8695(4)	0.029(1)
C11A	0.7735(1)	0.5302(1)	0.9158(4)	0.029(1)
C12A	0.7638(1)	0.4946(1)	1.0135(4)	0.035(2)
C13A	0.7194(1)	0.4756(1)	1.0693(5)	0.042(2)
C14A	0.7112(1)	0.5091(1)	1.1298(5)	0.041(2)
C15A	0.7196(1)	0.5437(1)	1.0283(5)	0.038(2)
C16A	0.7647(1)	0.5631(1)	0.9759(4)	0.036(2)
C17A	0.8593(1)	0.6790(1)	0.5919(3)	0.024(1)
C20A	0.8905(1)	0.7541(1)	0.6454(4)	0.027(1)
C21A	0.8634(1)	0.7744(1)	0.6854(4)	0.035(2)
C22A	0.8194(2)	0.7478(2)	0.6231(6)	0.053(2)
C23A	0.8591(2)	0.7756(2)	0.8325(5)	0.049(2)
C24A	0.8841(2)	0.8192(1)	0.6288(5)	0.045(2)
C25A	0.9362(1)	0.7799(1)	0.6909(4)	0.032(2)
C28A	0.9867(2)	0.7892(2)	0.8490(6)	0.074(3)
O18B	0.85678(8)	0.68838(8)	-0.0270(3)	0.029(1)
O26B	0.8995(1)	0.6359(1)	0.0753(3)	0.045(1)
O27B	0.94861(9)	0.6899(1)	-0.0448(3)	0.047(1)
N1B	0.75007(9)	0.6609(1)	0.2675(3)	0.027(1)
N19B	0.87890(9)	0.69536(9)	0.1819(3)	0.024(1)
C2B	0.7351(1)	0.6530(1)	0.1394(4)	0.026(1)
C3B	0.6939(1)	0.6385(1)	0.0941(4)	0.031(2)
C4B	0.6878(1)	0.6338(1)	-0.0398(4)	0.031(2)
C5B	0.7211(1)	0.6432(1)	-0.1260(4)	0.030(2)
C6B	0.7620(1)	0.6571(1)	-0.0800(4)	0.026(1)
C7B	0.7690(1)	0.6618(1)	0.0546(4)	0.025(1)
C8B	0.8059(1)	0.6748(1)	0.1376(4)	0.025(1)
C9B	0.7925(1)	0.6741(1)	0.2653(4)	0.027(1)
C10B	0.7261(1)	0.6599(1)	0.3822(4)	0.032(2)
C11B	0.7064(1)	0.6186(1)	0.4622(4)	0.034(2)
C12B	0.6755(2)	0.5798(2)	0.3845(5)	0.043(2)
C13B	0.6558(2)	0.5402(2)	0.4693(5)	0.058(2)
C14B	0.6905(2)	0.5333(2)	0.5330(5)	0.059(3)
C15B	0.7207(2)	0.5716(2)	0.6123(5)	0.045(2)
C16B	0.7400(1)	0.6117(2)	0.5275(5)	0.042(2)
C17B	0.8484(1)	0.6864(1)	0.0924(4)	0.025(1)
C20B	0.9216(1)	0.7086(1)	0.1367(4)	0.024(1)
C21B	0.9540(1)	0.7223(1)	0.2513(4)	0.027(1)
C22B	0.9426(1)	0.6855(1)	0.3455(4)	0.033(2)
C23B	0.9543(1)	0.7591(1)	0.3244(4)	0.035(2)
C24B	0.9985(1)	0.7379(1)	0.1965(4)	0.033(2)
C25B	0.9208(1)	0.6732(1)	0.0544(4)	0.032(2)
C28B	0.9527(2)	0.6602(2)	-0.1268(6)	0.069(3)
C1L	0.7945(4)	0.4103(3)	0.600(1)	0.118(5)
C2L	0.7729(5)	0.3677(4)	0.648(2)	0.158(7)
C3L	0.7428(4)	0.3368(4)	0.557(1)	0.143(7)
C4L	0.7566(6)	0.3420(6)	0.420(1)	0.170(9)
C5L	0.7804(5)	0.3888(6)	0.373(1)	0.163(9)
C6L	0.8104(4)	0.4158(5)	0.469(1)	0.137(7)
C1M	0.66667	0.33333	0.144(2)	0.21(1)
C4M	0.66667	0.33333	-0.143(3)	0.20(1)
C2M	0.7105(7)	0.3620(6)	0.073(1)	0.15(1)
C3M	0.697(1)	0.3680(9)	-0.064(2)	0.25(2)

Tabelle A.44: Anisotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von $2((S)-186) + \frac{4}{3}(\text{CyH})$.

Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$
O18A	0.028(1)	0.034(1)	0.021(1)	0.015(1)	-0.0006(10)	0.001(1)
O26A	0.035(2)	0.046(2)	0.046(2)	0.014(1)	0.006(1)	0.011(1)
O27A	0.030(2)	0.062(2)	0.046(2)	0.001(1)	-0.010(1)	0.024(2)
N1A	0.030(2)	0.027(1)	0.025(2)	0.015(1)	0.001(1)	0.002(1)
N19A	0.034(2)	0.026(2)	0.020(2)	0.016(1)	0.001(1)	-0.001(1)
C2A	0.028(2)	0.033(2)	0.026(2)	0.017(2)	-0.002(1)	-0.005(1)
C3A	0.033(2)	0.030(2)	0.042(3)	0.016(2)	-0.001(2)	-0.006(2)
C4A	0.041(2)	0.036(2)	0.043(3)	0.020(2)	-0.007(2)	-0.015(2)
C5A	0.043(2)	0.047(2)	0.027(2)	0.026(2)	-0.006(2)	-0.013(2)
C6A	0.032(2)	0.036(2)	0.026(2)	0.019(2)	-0.003(1)	-0.003(1)
C7A	0.023(2)	0.031(2)	0.024(2)	0.015(1)	-0.001(1)	-0.003(1)
C8A	0.023(2)	0.030(2)	0.020(2)	0.013(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
C9A	0.028(2)	0.027(2)	0.023(2)	0.015(1)	-0.002(1)	-0.005(1)

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.

C10A	0.030(2)	0.029(2)	0.030(2)	0.018(2)	-0.001(1)	0.004(1)
C11A	0.030(2)	0.030(2)	0.028(2)	0.016(2)	-0.001(1)	0.002(1)
C12A	0.037(2)	0.033(2)	0.038(2)	0.019(2)	0.004(2)	0.005(2)
C13A	0.039(2)	0.038(2)	0.046(3)	0.019(2)	0.006(2)	0.010(2)
C14A	0.033(2)	0.048(2)	0.040(2)	0.019(2)	0.006(2)	0.003(2)
C15A	0.033(2)	0.039(2)	0.047(3)	0.021(2)	0.007(2)	0.004(2)
C16A	0.033(2)	0.032(2)	0.042(2)	0.016(2)	0.006(2)	0.001(2)
C17A	0.021(2)	0.033(2)	0.018(2)	0.015(1)	-0.003(1)	-0.002(1)
C20A	0.028(2)	0.027(2)	0.026(2)	0.014(1)	0.003(1)	0.003(1)
C21A	0.035(2)	0.032(2)	0.040(2)	0.019(2)	0.008(2)	0.005(2)
C22A	0.036(2)	0.047(3)	0.077(4)	0.022(2)	-0.003(2)	0.002(2)
C23A	0.073(3)	0.043(2)	0.044(3)	0.038(2)	0.020(2)	0.006(2)
C24A	0.048(2)	0.037(2)	0.058(3)	0.027(2)	0.013(2)	0.010(2)
C25A	0.030(2)	0.036(2)	0.026(2)	0.014(2)	0.002(1)	0.001(2)
C28A	0.030(2)	0.085(4)	0.061(4)	-0.006(2)	-0.017(2)	0.030(3)
O18B	0.034(1)	0.039(1)	0.019(1)	0.021(1)	0.002(1)	0.001(1)
O26B	0.051(2)	0.037(2)	0.054(2)	0.026(1)	-0.013(1)	-0.014(1)
O27B	0.036(2)	0.067(2)	0.036(2)	0.025(1)	0.004(1)	-0.017(1)
N1B	0.023(1)	0.039(2)	0.022(2)	0.018(1)	0.000(1)	-0.002(1)
N19B	0.023(1)	0.035(2)	0.017(1)	0.016(1)	0.002(1)	0.001(1)
C2B	0.030(2)	0.031(2)	0.023(2)	0.019(2)	-0.005(1)	-0.003(1)
C3B	0.029(2)	0.035(2)	0.035(2)	0.020(2)	-0.004(2)	-0.001(2)
C4B	0.029(2)	0.032(2)	0.032(2)	0.017(2)	-0.010(2)	-0.005(2)
C5B	0.035(2)	0.032(2)	0.025(2)	0.018(2)	-0.008(1)	-0.004(1)
C6B	0.030(2)	0.030(2)	0.022(2)	0.017(2)	0.000(1)	-0.002(1)
C7B	0.026(2)	0.031(2)	0.022(2)	0.017(1)	-0.003(1)	-0.001(1)
C8B	0.025(2)	0.031(2)	0.020(2)	0.016(1)	-0.001(1)	0.000(1)
C9B	0.025(2)	0.037(2)	0.023(2)	0.018(2)	-0.004(1)	-0.003(1)
C10B	0.032(2)	0.043(2)	0.024(2)	0.021(2)	0.003(2)	-0.002(2)
C11B	0.032(2)	0.041(2)	0.032(2)	0.021(2)	0.001(2)	-0.002(2)
C12B	0.045(2)	0.045(2)	0.035(2)	0.019(2)	-0.005(2)	-0.002(2)
C13B	0.065(3)	0.045(3)	0.044(3)	0.012(2)	-0.013(2)	-0.004(2)
C14B	0.105(4)	0.046(3)	0.038(3)	0.045(3)	0.003(3)	0.004(2)
C15B	0.049(3)	0.055(3)	0.043(3)	0.034(2)	0.005(2)	0.006(2)
C16B	0.040(2)	0.056(3)	0.036(2)	0.029(2)	0.007(2)	0.006(2)
C17B	0.031(2)	0.029(2)	0.020(2)	0.018(2)	0.002(1)	0.000(1)
C20B	0.025(2)	0.028(2)	0.020(2)	0.013(1)	0.004(1)	0.001(1)
C21B	0.025(2)	0.030(2)	0.023(2)	0.013(1)	0.001(1)	-0.002(1)
C22B	0.027(2)	0.039(2)	0.033(2)	0.018(2)	-0.001(2)	0.004(2)
C23B	0.032(2)	0.033(2)	0.034(2)	0.012(2)	0.004(2)	-0.006(2)
C24B	0.025(2)	0.036(2)	0.033(2)	0.012(2)	0.000(1)	0.002(2)
C25B	0.027(2)	0.042(2)	0.033(2)	0.021(2)	-0.005(2)	-0.009(2)
C28B	0.050(3)	0.115(5)	0.056(3)	0.051(3)	-0.013(2)	-0.052(3)
C1L	0.128(7)	0.088(5)	0.133(7)	0.049(5)	-0.018(6)	-0.019(5)
C2L	0.18(1)	0.111(7)	0.138(8)	0.040(7)	-0.032(8)	-0.018(6)
C3L	0.155(9)	0.117(7)	0.154(9)	0.065(7)	-0.032(7)	-0.040(7)
C4L	0.25(1)	0.20(1)	0.137(9)	0.16(1)	-0.075(8)	-0.072(7)
C5L	0.143(9)	0.26(1)	0.130(9)	0.131(10)	-0.013(7)	-0.014(8)
C6L	0.155(9)	0.169(10)	0.124(8)	0.109(8)	-0.021(6)	-0.008(6)
C1M	0.28(2)	0.28(2)	0.05(1)	0.14(1)	0.00000	0.00000
C4M	0.26(2)	0.26(2)	0.10(1)	0.128(10)	0.00000	0.00000
C2M	0.26(2)	0.19(1)	0.101(10)	0.19(1)	-0.023(9)	-0.015(8)
C3M	0.35(3)	0.23(2)	0.10(1)	0.09(2)	-0.04(1)	0.00(1)

Tabelle A.45: Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der H-Atome von 2((S)-186)+ $\frac{4}{3}$ (CyH).

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
H19A	0.86930	0.70303	0.76729	0.031
H3A	0.79562	0.49957	0.63208	0.042
H4A	0.78728	0.49113	0.40521	0.047
H5A	0.80745	0.54953	0.26875	0.045
H6A	0.83353	0.61728	0.35295	0.036
H9A	0.85077	0.63722	0.83565	0.031
H10A	0.83862	0.56720	0.94199	0.034
H10B	0.82590	0.52761	0.84739	0.034
H11A	0.75459	0.51754	0.83811	0.035
H12A	0.76689	0.47212	0.96917	0.042
H12B	0.78466	0.50598	1.08592	0.042
H13A	0.71530	0.45439	1.13694	0.050
H13B	0.69850	0.46075	0.99870	0.050
H14A	0.73000	0.52195	1.20645	0.049

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.				
H14B	0.68149	0.49564	1.16024	0.049
H15A	0.69921	0.53126	0.95513	0.046
H15B	0.71564	0.56605	1.06958	0.046
H16A	0.76934	0.58463	0.90895	0.043
H16B	0.78493	0.57756	1.04834	0.043
H20A	0.89133	0.75457	0.54749	0.032
H22A	0.80135	0.75957	0.64740	0.079
H22B	0.80646	0.71847	0.65462	0.079
H22C	0.82220	0.74818	0.52762	0.079
H23A	0.84535	0.74664	0.86725	0.074
H23B	0.84182	0.78854	0.85377	0.074
H23C	0.88723	0.79232	0.87186	0.074
H24A	0.91139	0.83707	0.67202	0.068
H24B	0.86554	0.83114	0.64342	0.068
H24C	0.88861	0.81819	0.53456	0.068
H28A	0.99412	0.81857	0.86555	0.111
H28B	1.00601	0.78856	0.78332	0.111
H28C	0.98916	0.77634	0.93051	0.111
H19B	0.87311	0.69322	0.26614	0.029
H3B	0.67119	0.63214	0.15252	0.037
H4B	0.66018	0.62402	-0.07415	0.037
H5B	0.71583	0.64000	-0.21751	0.036
H6B	0.78453	0.66319	-0.13901	0.032
H9B	0.81021	0.68171	0.34039	0.032
H10C	0.70299	0.66490	0.35368	0.038
H10D	0.74499	0.68358	0.44038	0.038
H11B	0.68977	0.62195	0.53430	0.040
H12C	0.69059	0.57578	0.31003	0.052
H12D	0.65288	0.58433	0.34840	0.052
H13C	0.63695	0.51525	0.41505	0.069
H13D	0.63836	0.54301	0.53872	0.069
H14C	0.67699	0.50806	0.59047	0.071
H14D	0.70633	0.52808	0.46378	0.071
H15C	0.74356	0.56733	0.64779	0.054
H15D	0.70535	0.57507	0.68695	0.054
H16C	0.75834	0.63653	0.58276	0.050
H16D	0.75809	0.60942	0.45911	0.050
H20B	0.93074	0.73375	0.07833	0.029
H22D	0.96235	0.69546	0.41967	0.049
H22E	0.94470	0.66293	0.29952	0.049
H22F	0.91363	0.67437	0.37755	0.049
H23D	0.97614	0.76946	0.39256	0.053
H23E	0.92651	0.74932	0.36483	0.053
H23F	0.96039	0.78206	0.26274	0.053
H24D	0.99934	0.71442	0.15227	0.049
H24E	1.01912	0.74836	0.26831	0.049
H24F	1.00563	0.76085	0.13371	0.049
H28D	0.92593	0.64261	-0.17336	0.104
H28E	0.95932	0.64204	-0.07273	0.104
H28F	0.97547	0.67557	-0.19032	0.104
H11A	0.81858	0.42757	0.65966	0.142
H11B	0.77485	0.42163	0.60530	0.142
H21A	0.75767	0.36670	0.72909	0.190
H21B	0.79423	0.35950	0.67040	0.190
H31A	0.71627	0.33798	0.56062	0.172
H31B	0.73609	0.30822	0.58612	0.172
H41A	0.73143	0.32552	0.36381	0.204
H41B	0.77545	0.32990	0.40907	0.204
H51A	0.79519	0.39083	0.28950	0.196
H51B	0.75962	0.39828	0.35611	0.196
H61A	0.82126	0.44559	0.44226	0.164
H61B	0.83472	0.41068	0.46792	0.164
H11A	0.66667	0.33333	0.23977	0.25
H11B	0.65644	0.30353	0.12205	0.25
H41A	0.66665	0.34038	-0.23658	0.24
H41B	0.66677	0.30659	-0.13500	0.24
H21A	0.72795	0.34851	0.07551	0.18
H21B	0.72542	0.38934	0.11872	0.18
H31A	0.68603	0.38778	-0.05351	0.30
H31B	0.72328	0.38300	-0.11620	0.30

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Tabelle A.46: Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von (S)-187.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}/\text{Å}^2$
N1	0.4673(7)	0.7290(3)	0.2289(2)	0.038(1)
C2	0.4354(9)	0.6944(4)	0.2701(2)	0.037(1)
C3	0.576(1)	0.6287(4)	0.2932(2)	0.046(2)
C4	0.502(1)	0.6060(4)	0.3344(2)	0.046(2)
C5	0.290(1)	0.6430(4)	0.3514(2)	0.039(2)
C6	0.153(1)	0.7097(4)	0.3280(2)	0.042(2)
C7	0.2293(10)	0.7382(4)	0.2875(2)	0.035(1)
C8	0.1368(10)	0.8063(4)	0.2560(2)	0.039(2)
C9	-0.049(1)	0.8750(4)	0.2552(2)	0.049(2)
C10	-0.085(1)	0.9324(4)	0.2194(2)	0.051(2)
C11	0.062(1)	0.9211(4)	0.1837(2)	0.044(2)
C12	0.2477(10)	0.8538(4)	0.1838(2)	0.040(2)
C13	0.2865(9)	0.7978(4)	0.2200(2)	0.036(1)
C14	0.6561(10)	0.7012(5)	0.2000(2)	0.046(2)
C15	0.586(1)	0.6256(5)	0.1657(2)	0.048(2)
C16	0.500(1)	0.5282(5)	0.1835(2)	0.056(2)
C17	0.442(1)	0.4534(7)	0.1481(3)	0.079(3)
C18	0.654(1)	0.4371(6)	0.1194(2)	0.063(2)
C19	0.743(2)	0.5338(6)	0.1012(2)	0.077(3)
C20	0.799(1)	0.6086(6)	0.1368(3)	0.072(3)
C21	0.198(1)	0.6076(4)	0.3930(2)	0.041(2)
O22	-0.0176(8)	0.5996(3)	0.3995(1)	0.050(1)
N23	0.364(1)	0.5822(4)	0.4225(2)	0.050(2)
C24	0.299(1)	0.5378(5)	0.4629(2)	0.054(2)
C25	0.403(2)	0.6066(7)	0.4974(2)	0.080(3)
O26	0.561(3)	0.6663(9)	0.4946(5)	0.084(5)
O26A	0.636(3)	0.609(2)	0.4968(6)	0.085(7)
O27	0.259(1)	0.6223(4)	0.5290(2)	0.078(2)
C28	0.349(2)	0.6952(6)	0.5596(3)	0.089(3)
C29	0.383(1)	0.4289(5)	0.4667(3)	0.064(2)
C30	0.282(2)	0.3696(5)	0.4297(3)	0.069(3)
C31	0.653(2)	0.435(1)	0.4719(5)	0.053(4)
C31A	0.657(4)	0.395(2)	0.4518(9)	0.063(8)
C32	0.294(1)	0.3834(6)	0.5083(3)	0.073(3)

Tabelle A.47: Anisotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von (S)-187.

Atom	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$	$U_{12}/\text{Å}^2$	$U_{13}/\text{Å}^2$	$U_{23}/\text{Å}^2$
N1	0.030(2)	0.040(2)	0.044(2)	0.003(2)	0.002(2)	0.008(2)
C2	0.036(3)	0.035(2)	0.041(3)	-0.001(2)	-0.006(2)	0.004(2)
C3	0.036(3)	0.049(3)	0.052(3)	-0.005(2)	-0.006(2)	0.014(3)
C4	0.044(3)	0.045(3)	0.049(3)	-0.006(2)	-0.012(3)	0.010(3)
C5	0.049(3)	0.034(2)	0.033(3)	0.004(2)	-0.008(2)	0.003(2)
C6	0.055(3)	0.034(2)	0.036(3)	0.007(2)	-0.006(2)	-0.002(2)
C7	0.043(3)	0.034(2)	0.028(2)	0.000(2)	-0.006(2)	0.002(2)
C8	0.045(3)	0.033(2)	0.038(3)	0.006(2)	-0.002(2)	-0.002(2)
C9	0.067(4)	0.042(3)	0.039(3)	0.022(3)	0.002(3)	0.004(2)
C10	0.063(4)	0.043(3)	0.047(3)	0.017(3)	0.001(3)	0.005(2)
C11	0.049(3)	0.038(3)	0.046(3)	0.005(2)	-0.003(3)	0.002(2)
C12	0.036(3)	0.038(3)	0.046(3)	-0.002(2)	-0.003(2)	0.007(2)
C13	0.035(2)	0.031(2)	0.042(3)	-0.001(2)	-0.003(2)	0.005(2)
C14	0.036(3)	0.050(3)	0.052(3)	0.000(2)	0.006(2)	0.010(3)
C15	0.041(3)	0.057(3)	0.044(3)	0.008(3)	0.005(3)	0.012(3)
C16	0.058(4)	0.068(4)	0.042(3)	-0.014(3)	0.011(3)	-0.007(3)
C17	0.067(5)	0.105(6)	0.065(5)	-0.018(5)	0.021(4)	-0.035(4)
C18	0.068(4)	0.072(4)	0.050(4)	0.007(4)	0.017(3)	-0.006(3)
C19	0.090(5)	0.090(5)	0.051(4)	0.042(5)	0.031(4)	0.024(4)
C20	0.069(5)	0.066(4)	0.082(5)	0.015(4)	0.037(4)	0.019(4)
C21	0.051(3)	0.037(3)	0.036(3)	0.001(2)	-0.014(2)	-0.002(2)
O22	0.055(3)	0.055(2)	0.040(2)	0.011(2)	-0.003(2)	-0.001(2)
N23	0.060(3)	0.054(3)	0.038(3)	-0.015(2)	-0.019(2)	0.016(2)
C24	0.056(4)	0.062(4)	0.044(3)	-0.016(3)	-0.014(3)	0.014(3)
C25	0.084(5)	0.112(7)	0.044(4)	-0.035(5)	-0.018(4)	0.025(4)
O26	0.087(8)	0.095(8)	0.069(7)	-0.030(7)	0.000(6)	-0.021(7)
O26A	0.07(1)	0.13(2)	0.050(8)	-0.06(1)	-0.008(8)	-0.01(1)
O27	0.081(4)	0.070(3)	0.081(4)	-0.007(3)	-0.013(3)	0.000(3)
C28	0.124(8)	0.058(4)	0.085(6)	-0.023(5)	-0.031(5)	-0.001(4)

Forts. auf nächster Seite

Anhang A Kristallstrukturanalysen

Forts.						
C29	0.041(3)	0.066(4)	0.085(5)	-0.007(3)	-0.011(3)	0.041(4)
C30	0.076(5)	0.054(4)	0.076(5)	0.014(4)	0.019(4)	0.010(3)
C31	0.034(5)	0.065(9)	0.060(8)	0.006(6)	0.003(5)	0.018(6)
C31A	0.045(10)	0.04(1)	0.10(2)	0.009(9)	-0.01(1)	0.04(1)
C32	0.062(4)	0.083(5)	0.074(5)	-0.020(4)	-0.016(4)	0.044(4)

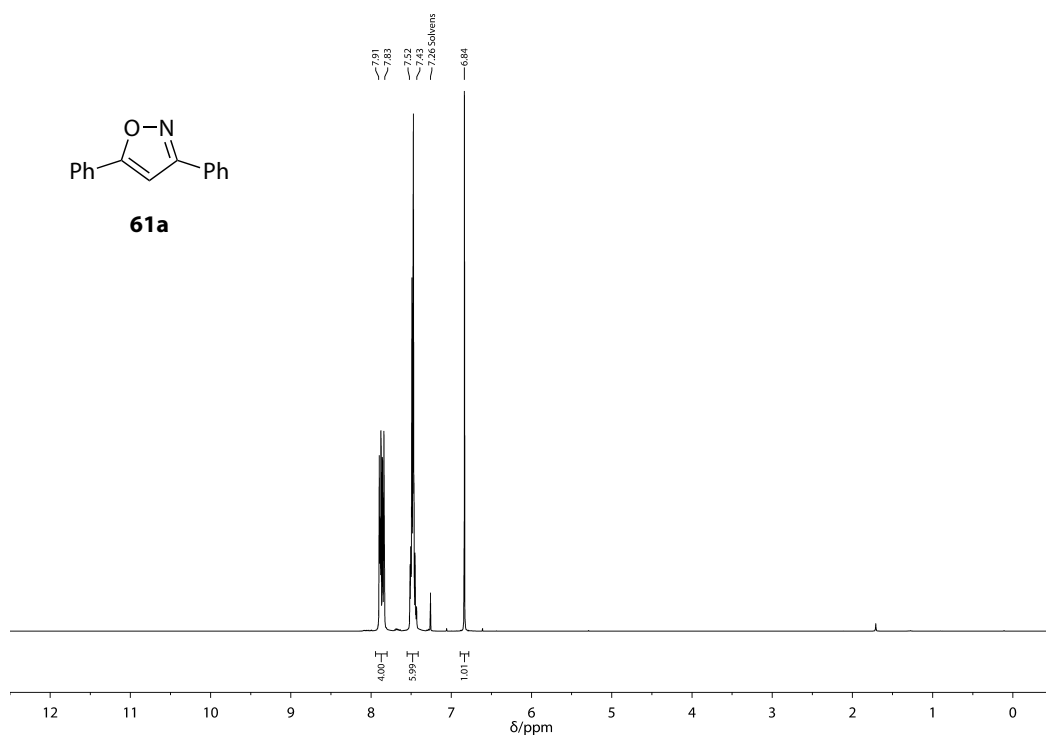
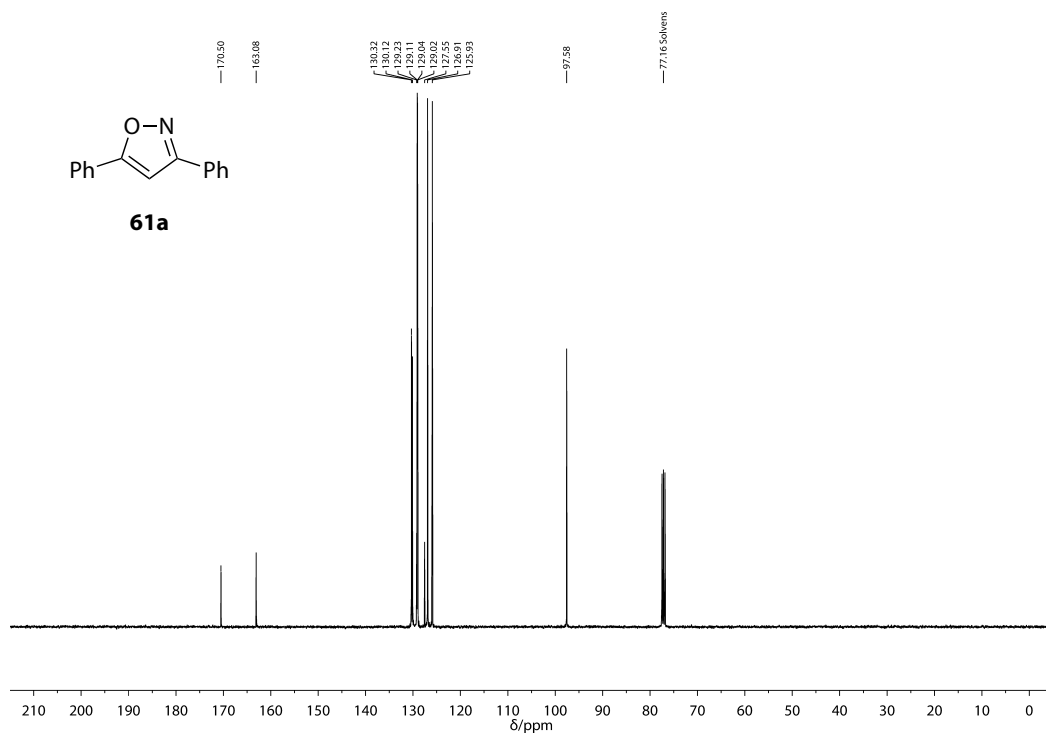
Tabelle A.48: Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der H-Atome von (S)-187.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
H3	0.71671	0.60050	0.28159	0.055
H4	0.59855	0.56390	0.35137	0.055
H6	0.00868	0.73570	0.33940	0.050
H9	-0.15073	0.88244	0.27910	0.059
H10	-0.21020	0.97999	0.21885	0.061
H11	0.03228	0.96033	0.15918	0.053
H12	0.34668	0.84622	0.15955	0.048
H14A	0.78941	0.67296	0.21663	0.055
H14B	0.71540	0.76241	0.18588	0.055
H15	0.45500	0.65527	0.14835	0.057
H16A	0.35506	0.54010	0.20076	0.067
H16B	0.62335	0.49967	0.20231	0.067
H17A	0.39399	0.38884	0.16083	0.095
H17B	0.30638	0.47867	0.13116	0.095
H18A	0.78341	0.40469	0.13562	0.076
H18B	0.60813	0.39170	0.09596	0.076
H19A	0.62036	0.56231	0.08214	0.092
H19B	0.88816	0.52129	0.08429	0.092
H20A	0.93415	0.58329	0.15378	0.087
H20B	0.84738	0.67309	0.12405	0.087
H23	0.55(2)	0.590(7)	0.419(3)	0.11(3)
H24	0.12129	0.53877	0.46542	0.065
H28A	0.21825	0.71753	0.57790	0.133
H28B	0.41540	0.75268	0.54446	0.133
H28C	0.47334	0.66433	0.57702	0.133
H30A	0.34207	0.39732	0.40295	0.103
H30B	0.10793	0.37376	0.43007	0.103
H30C	0.33115	0.29965	0.43211	0.103
H31A	0.72158	0.47104	0.44794	0.079
H31B	0.71860	0.36680	0.47273	0.079
H31C	0.69082	0.46926	0.49836	0.079
H31D	0.65148	0.32921	0.43843	0.094
H31E	0.76116	0.39244	0.47679	0.094
H31F	0.72034	0.44405	0.43162	0.094
H32A	0.12037	0.38749	0.50935	0.110
H32B	0.36243	0.42026	0.53221	0.110
H32C	0.34370	0.31329	0.50984	0.110

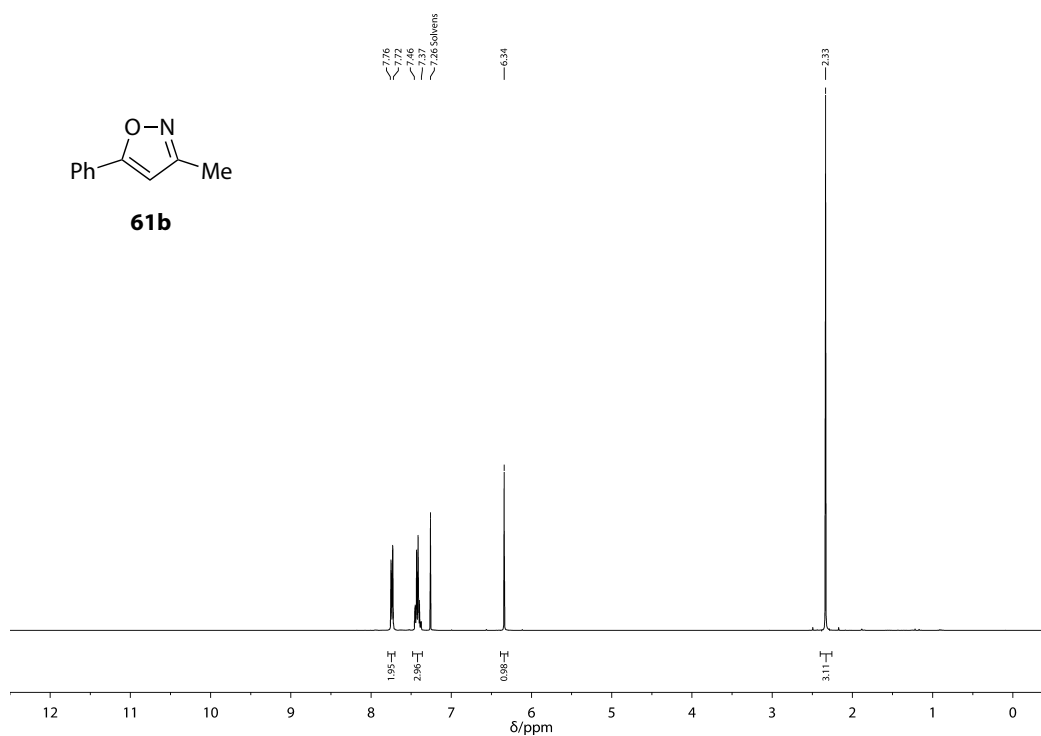
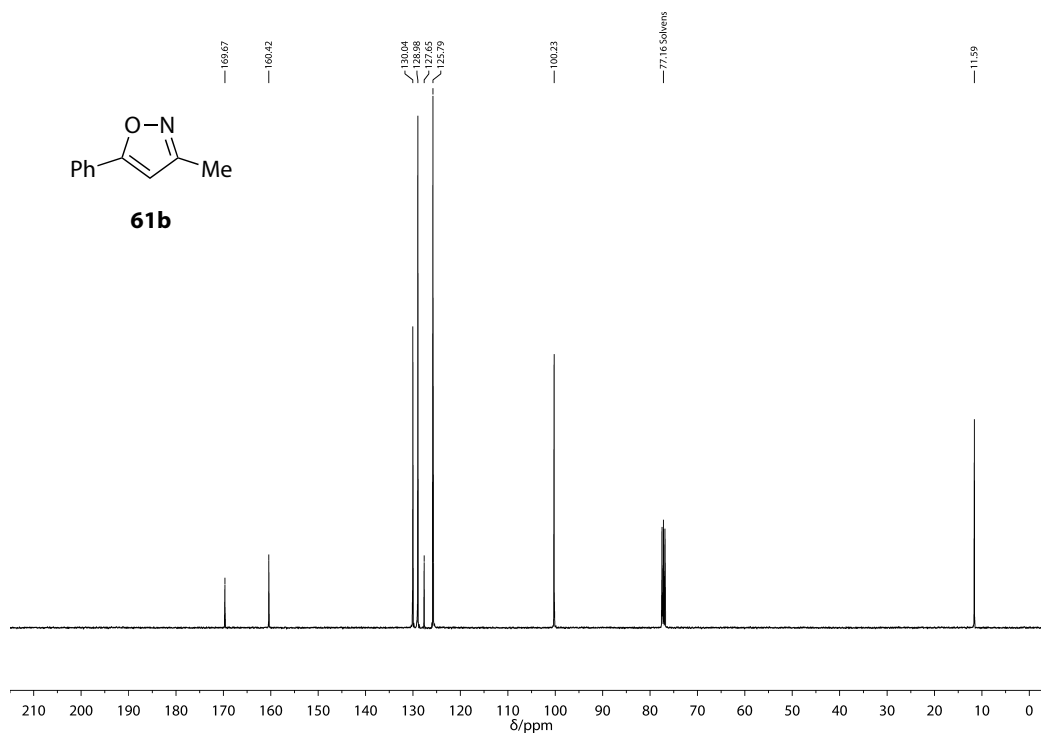
Anhang B

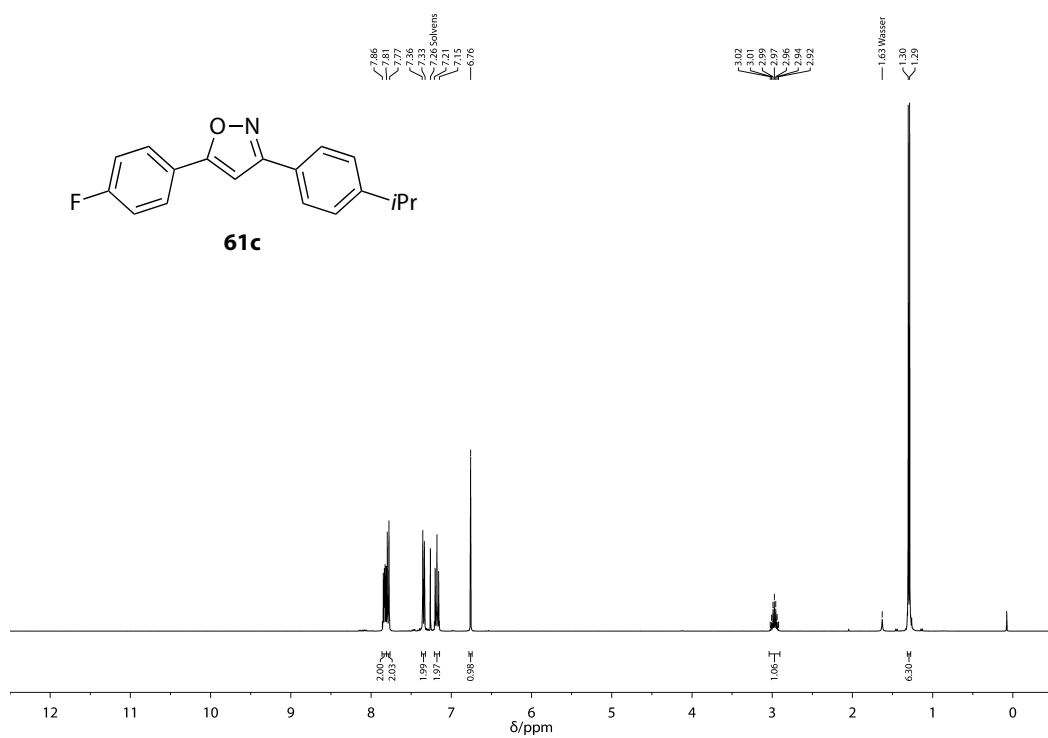
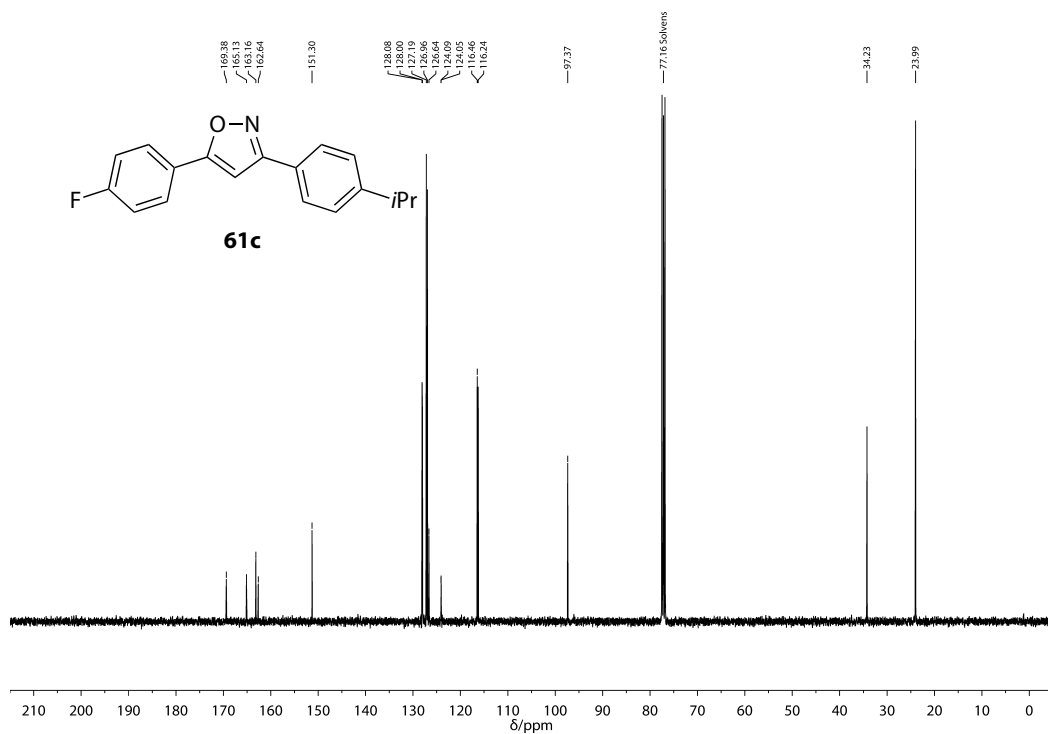
NMR-Spektren

Dieser Abschnitt enthält Abbildungen ausgewählter ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.

Abbildung B.1: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von 61a.Abbildung B.2: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von 61a.

Anhang B NMR-Spektren

Abbildung B.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **61b**.Abbildung B.4: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **61b**.

Abbildung B.5: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **61c**.Abbildung B.6: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **61c**.

Anhang B NMR-Spektren

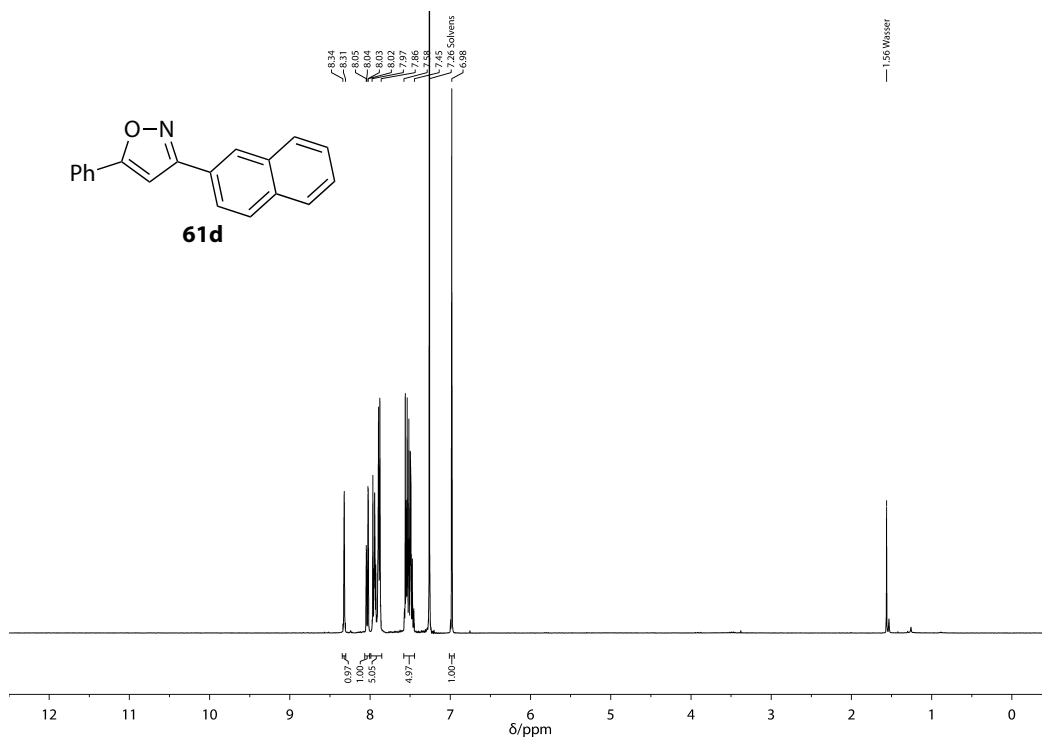


Abbildung B.7: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **61d**.

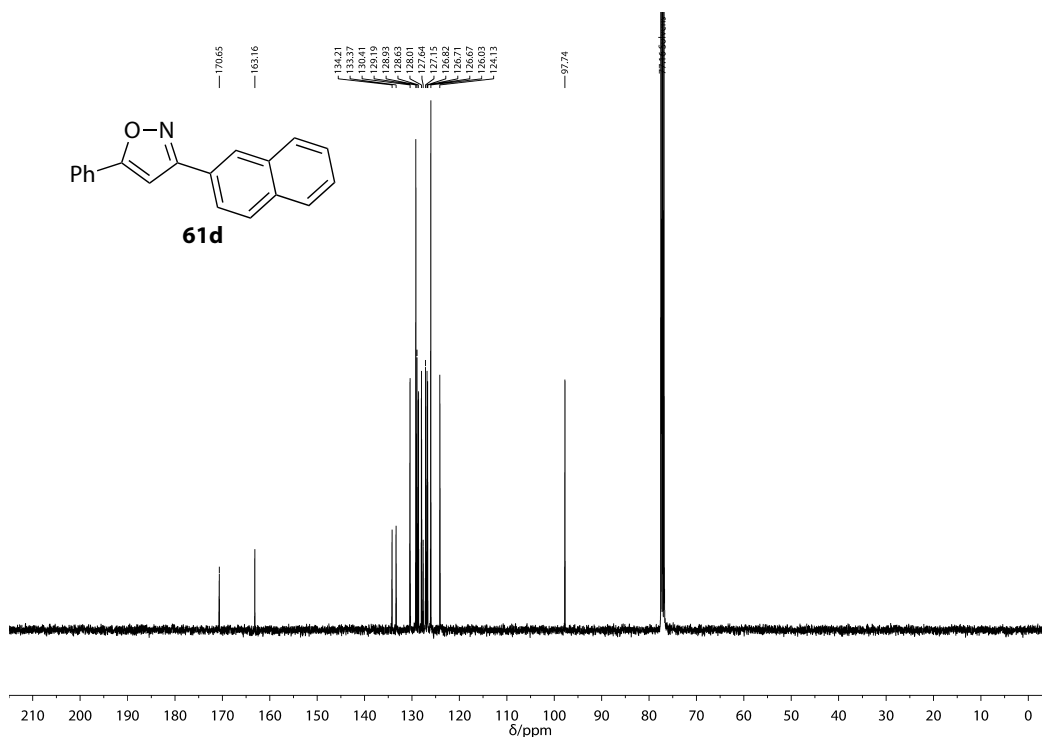
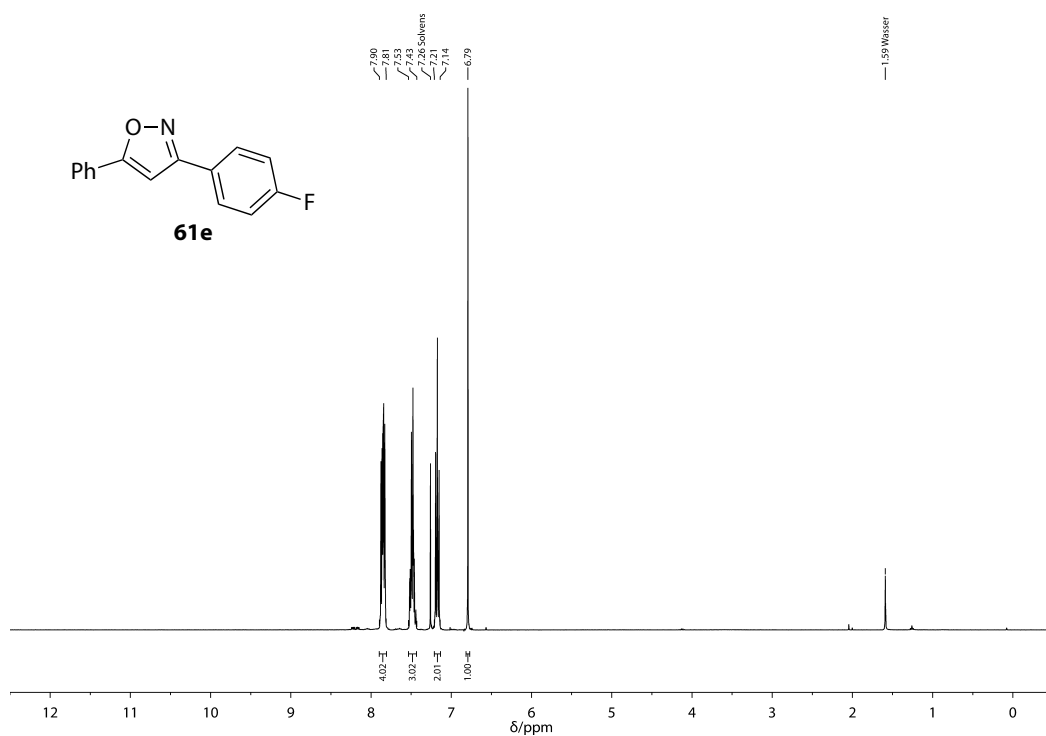
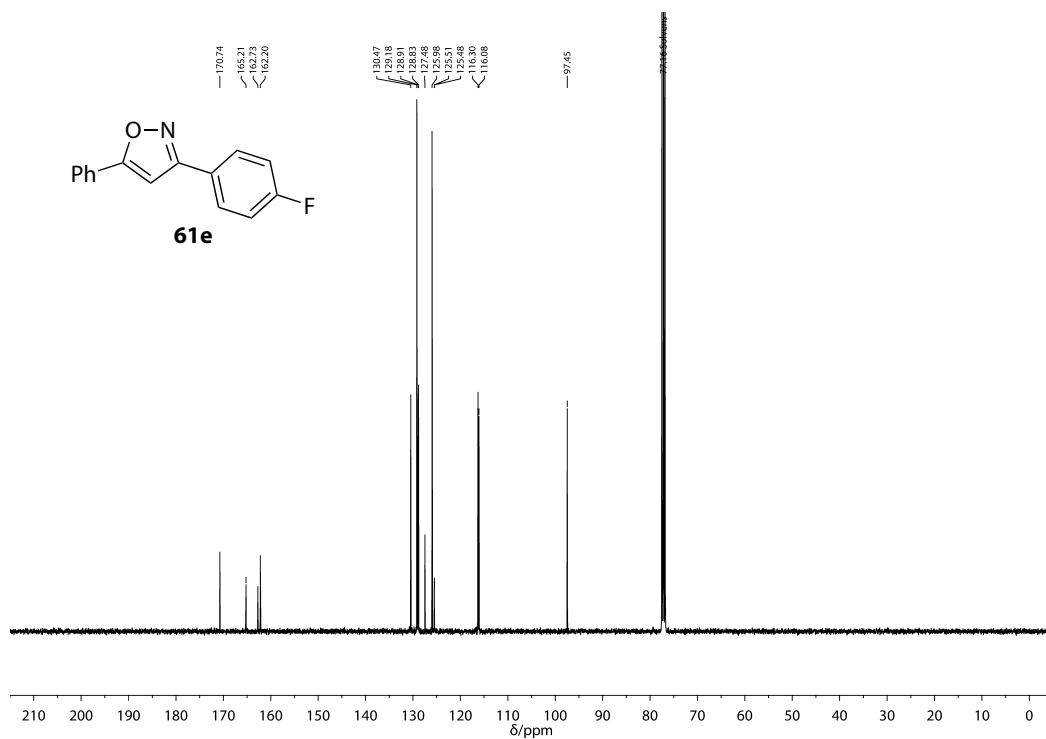


Abbildung B.8: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **61d**.

Abbildung B.9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **61e**.Abbildung B.10: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **61e**.

Anhang B NMR-Spektren

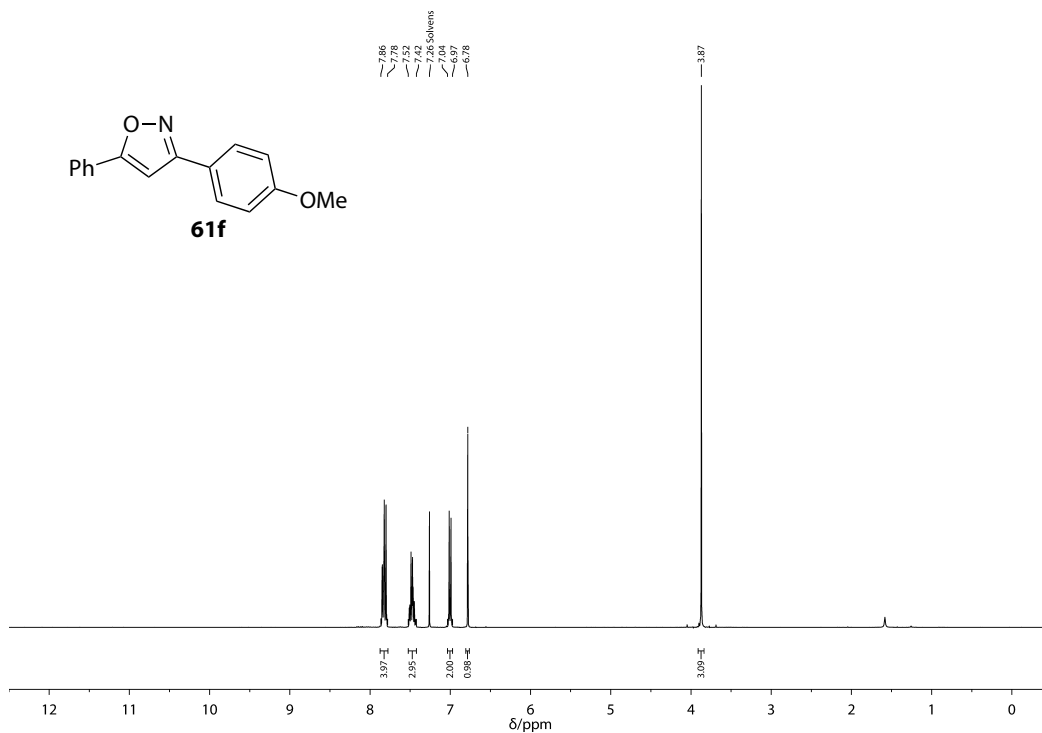


Abbildung B.11: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **61f**.

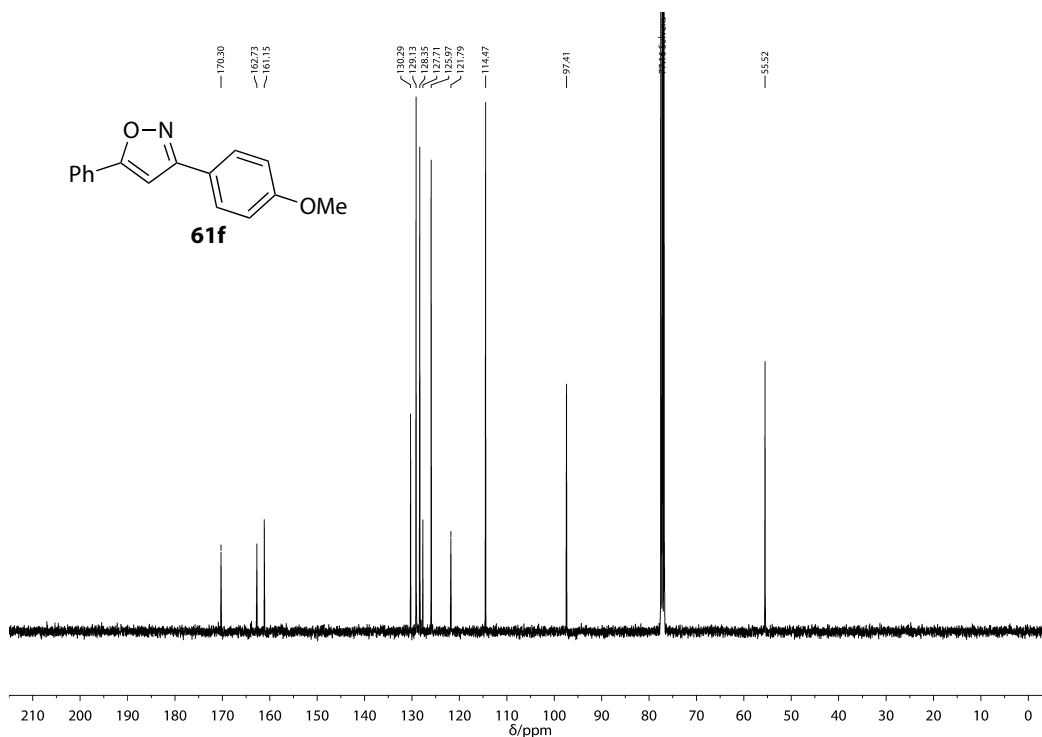
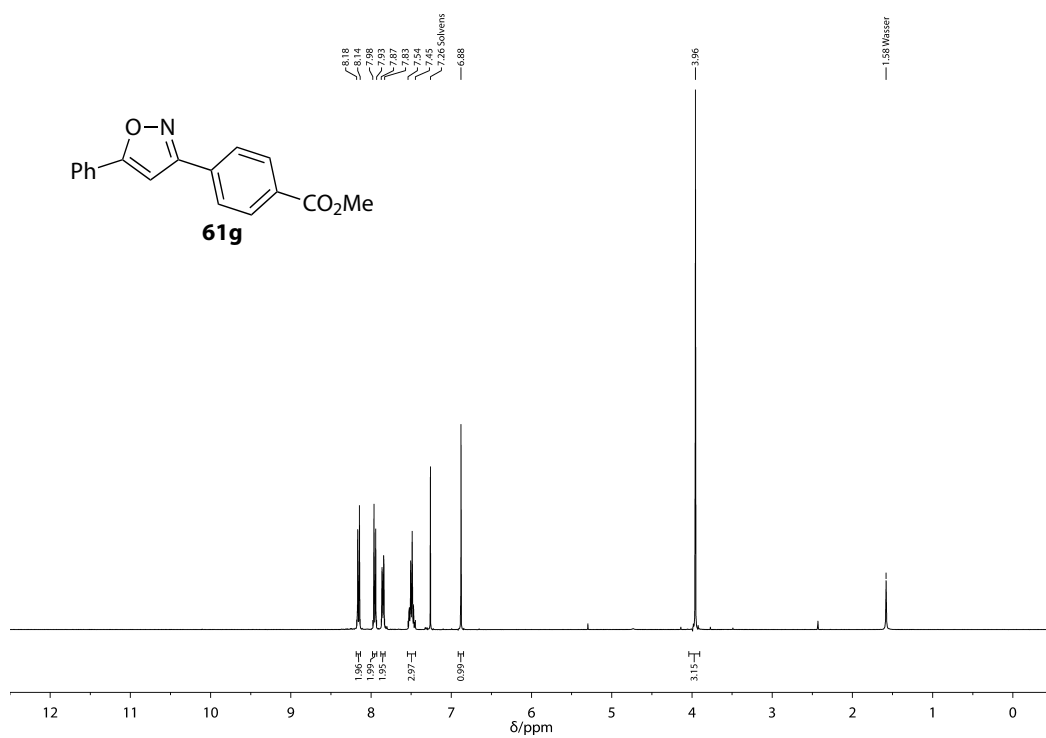
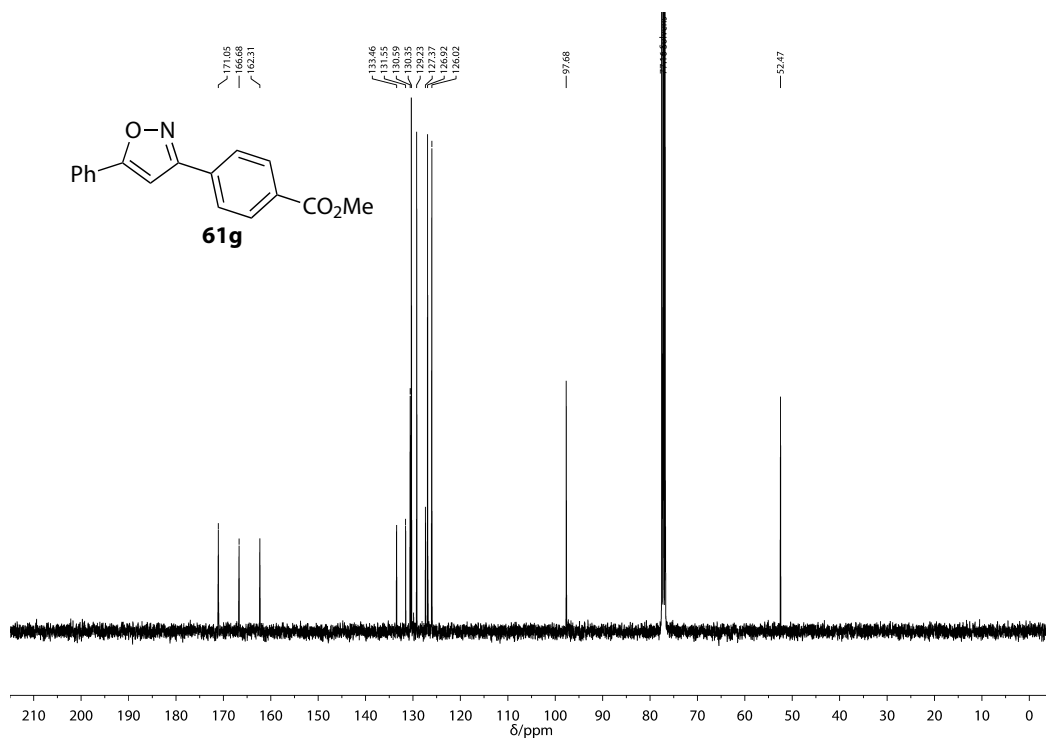


Abbildung B.12: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **61f**.

Abbildung B.13: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **61g**.Abbildung B.14: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **61g**.

Anhang B NMR-Spektren

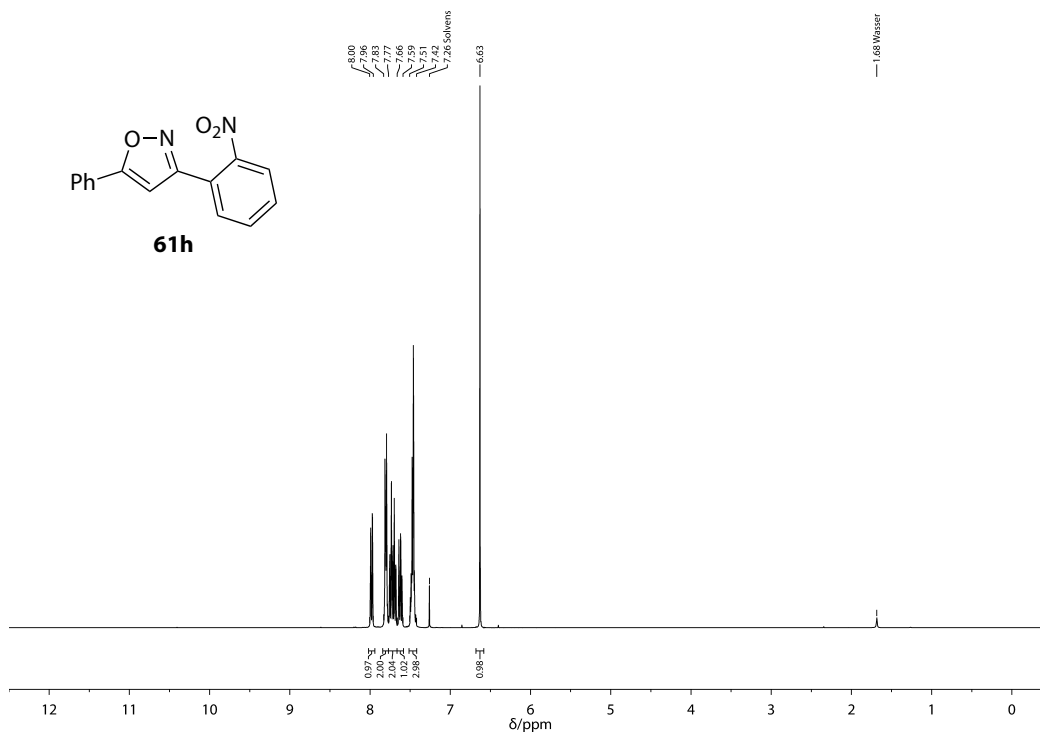


Abbildung B.15: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **61h**.

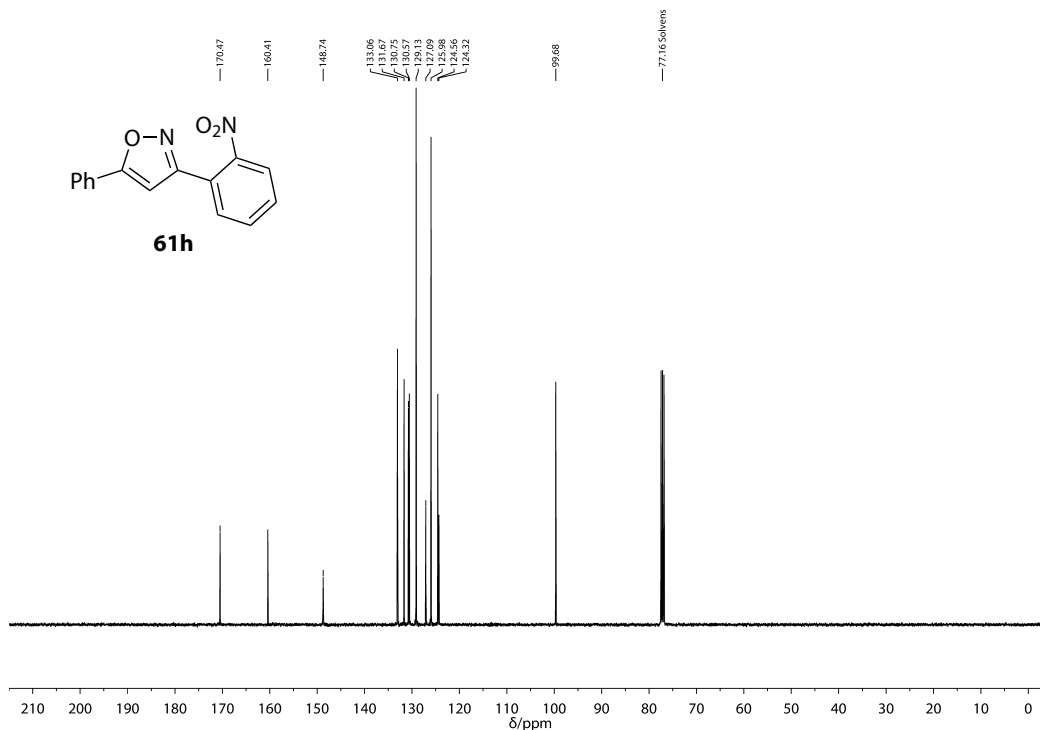
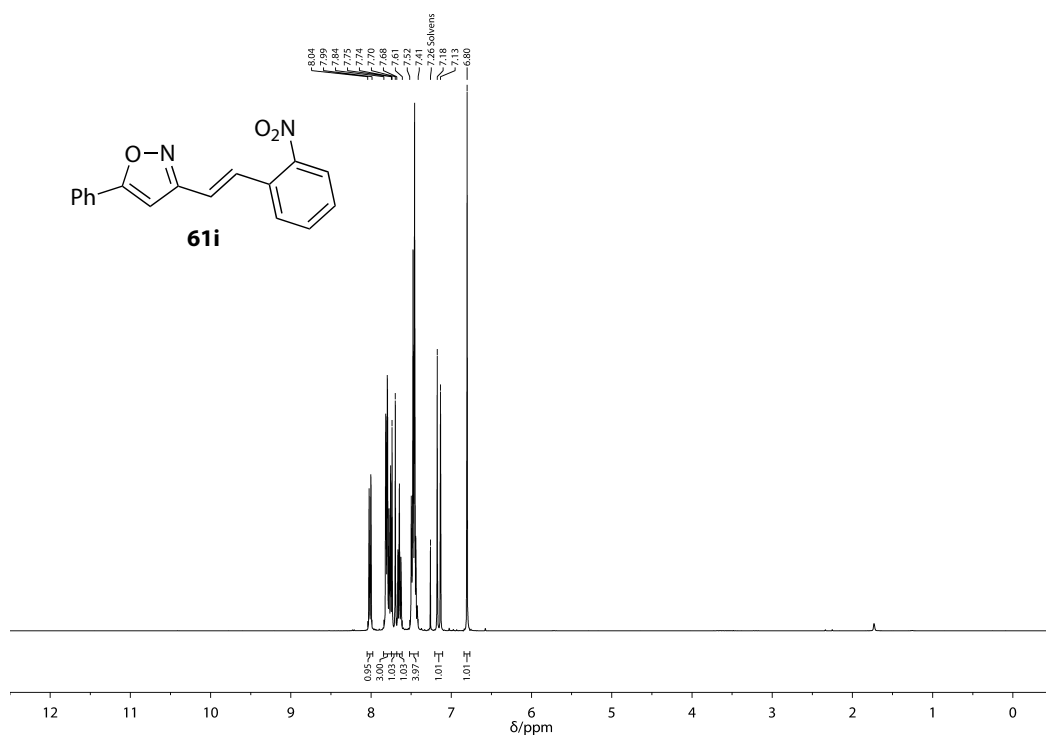
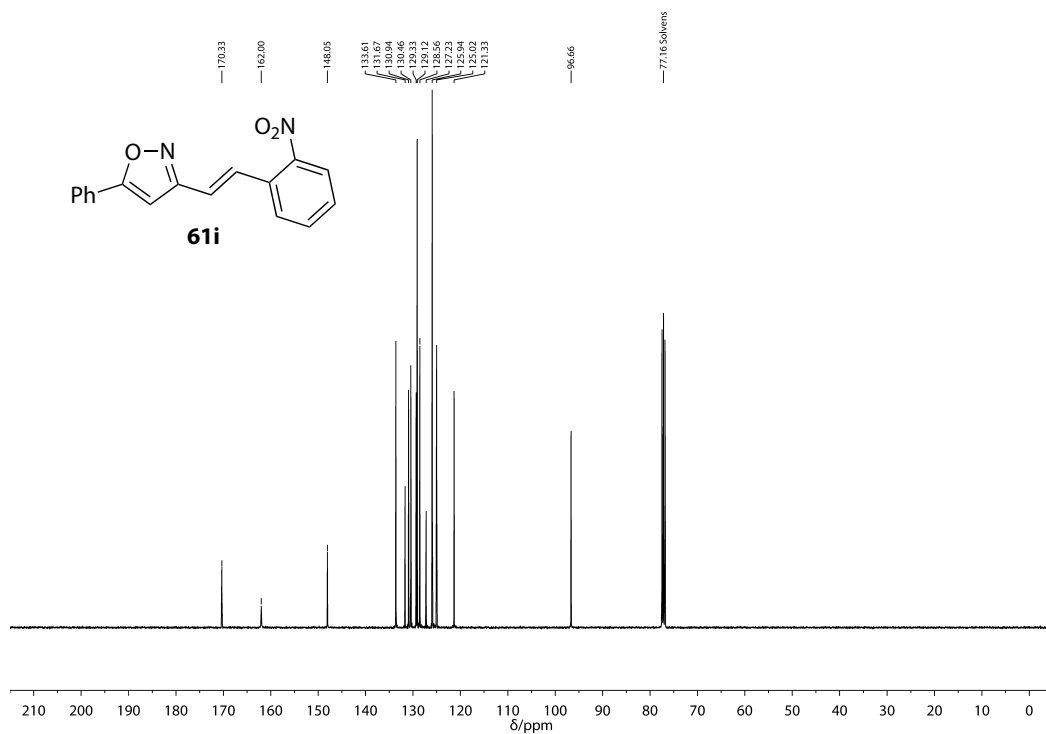


Abbildung B.16: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **61h**.

Abbildung B.17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **61i**.Abbildung B.18: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **61i**.

Anhang B NMR-Spektren

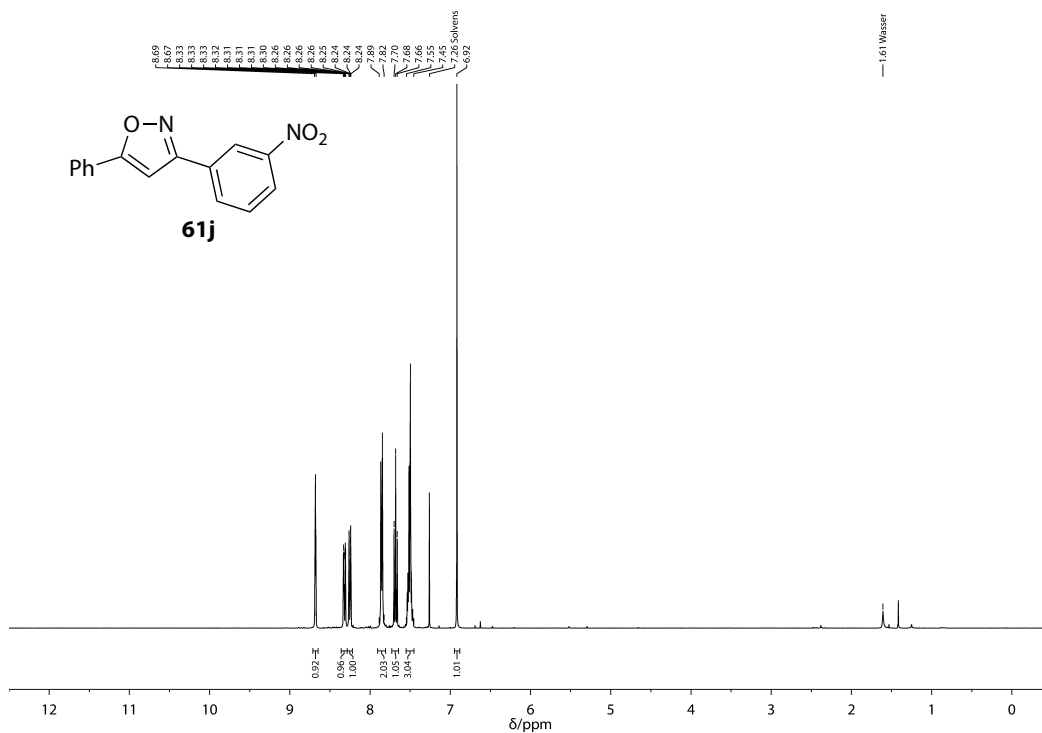


Abbildung B.19: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **61j**.

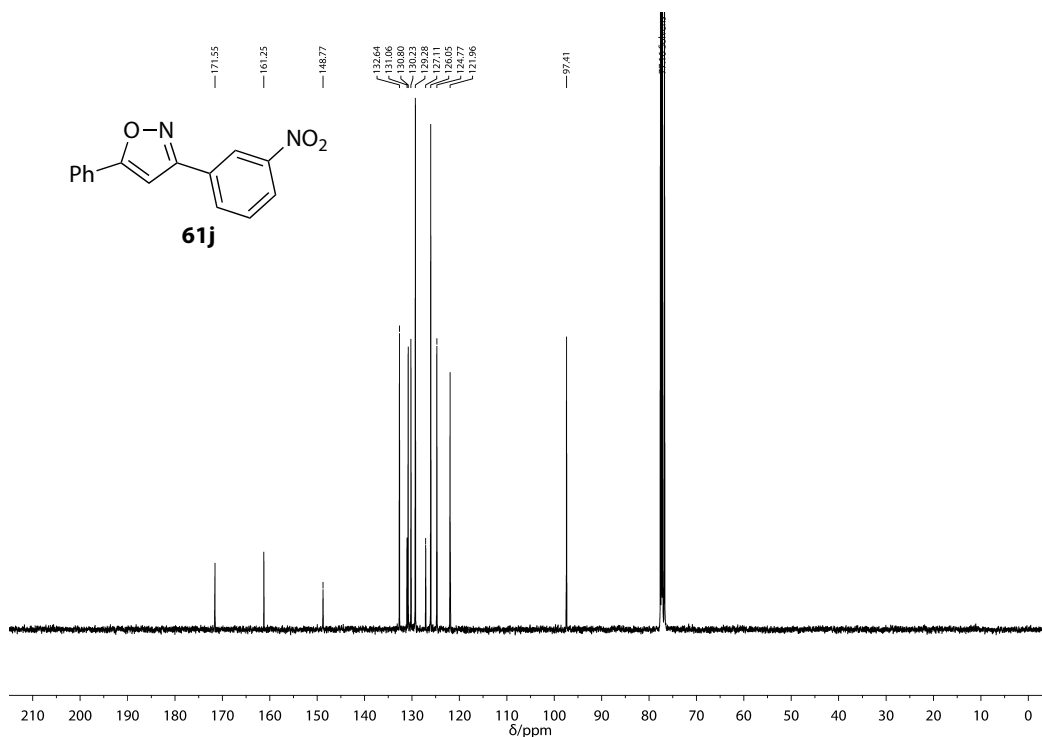
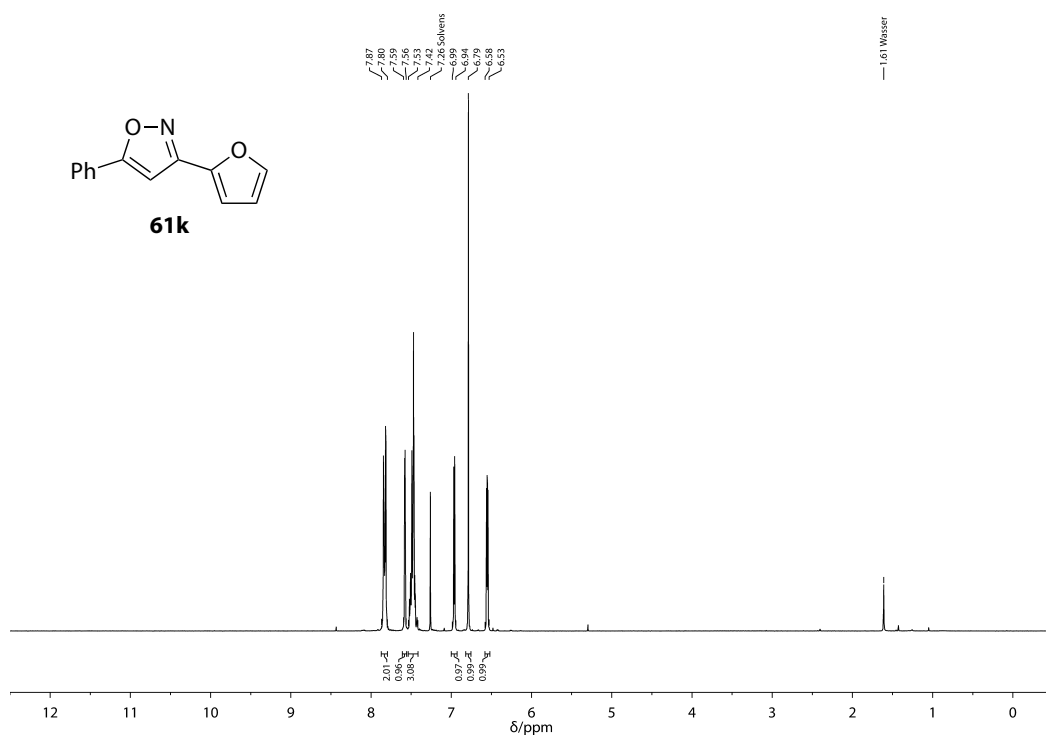
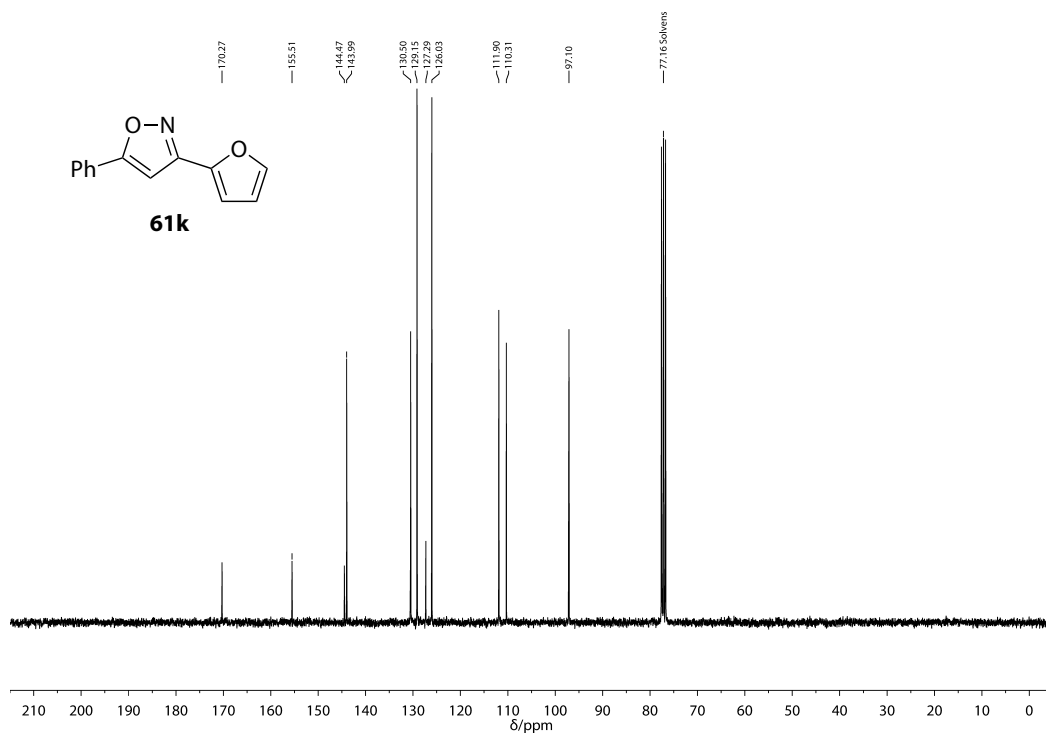


Abbildung B.20: ¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von **61j**.

Abbildung B.21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von **61k**.Abbildung B.22: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von **61k**.

Anhang B NMR-Spektren

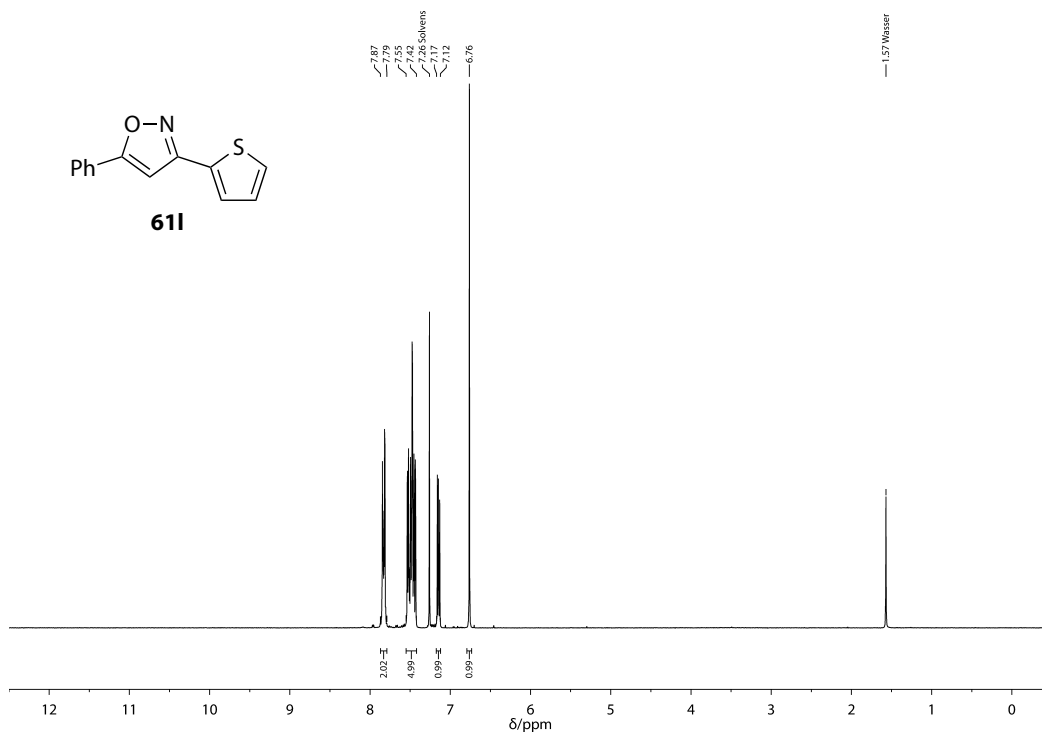


Abbildung B.23: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von **61I**.

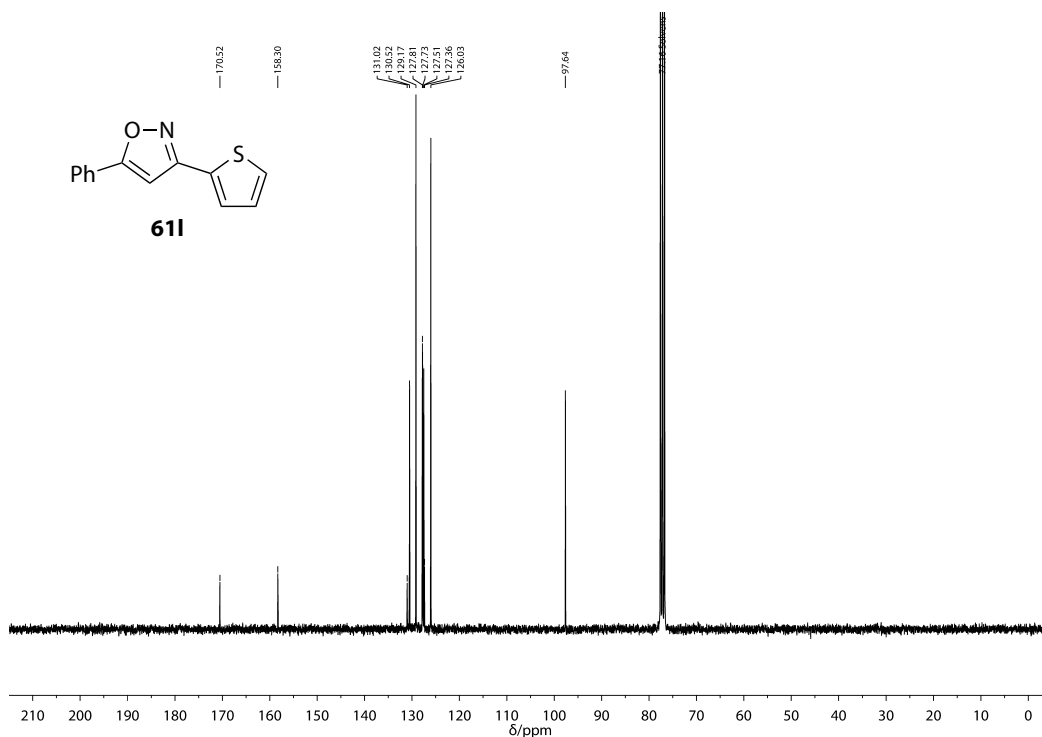
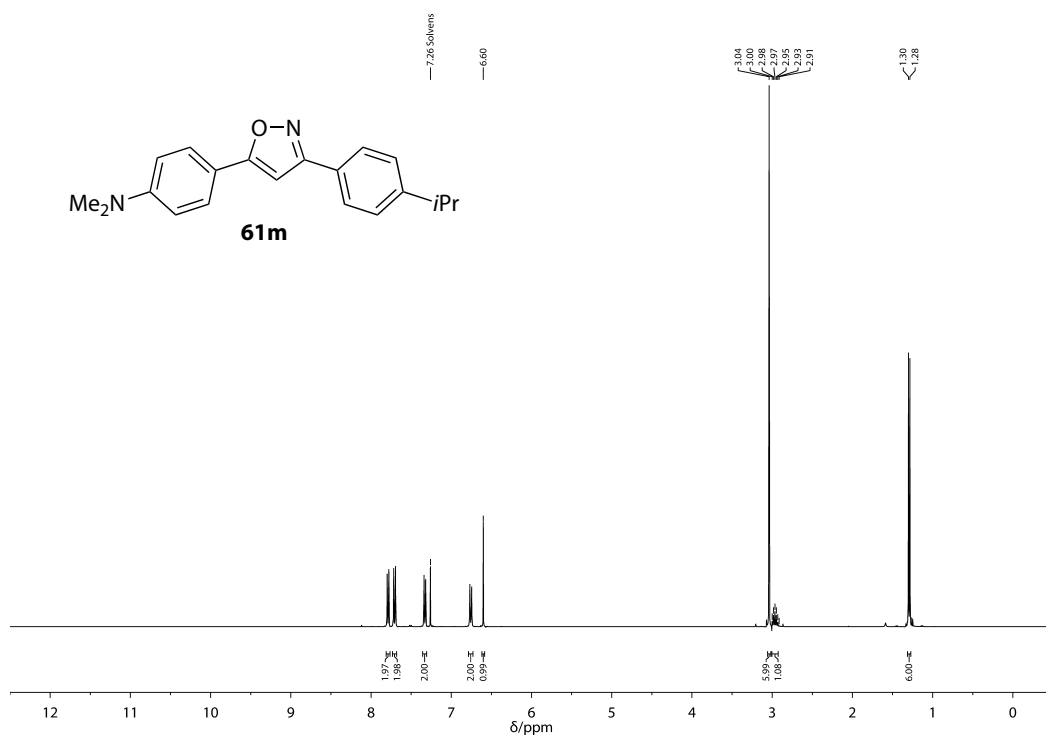
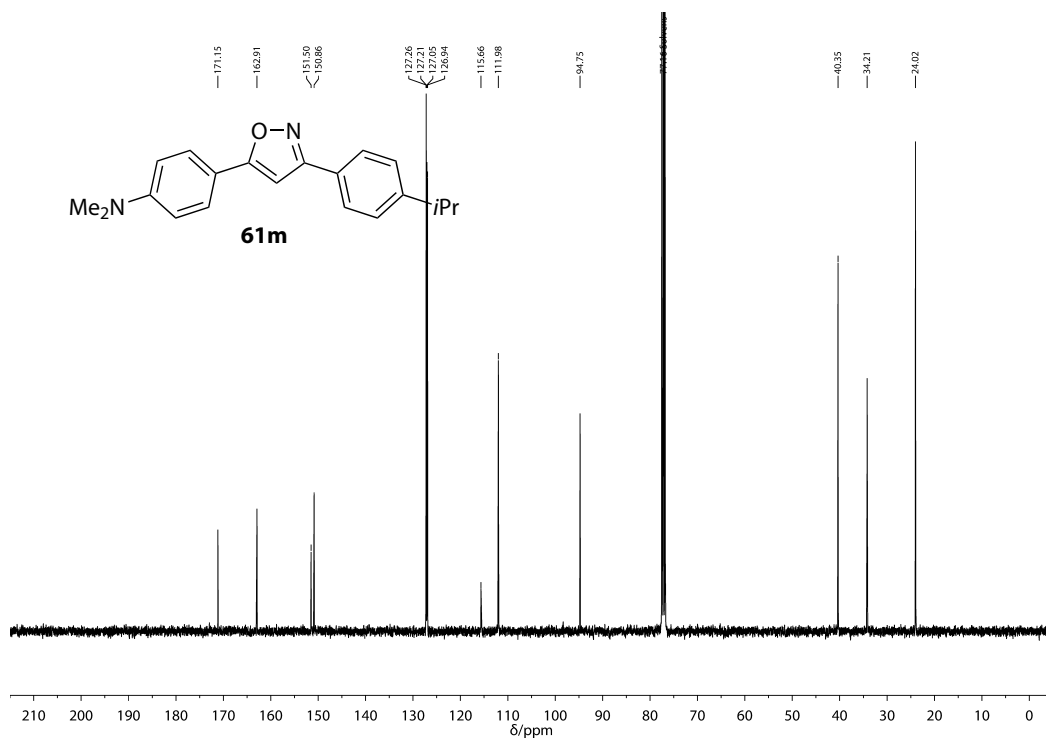
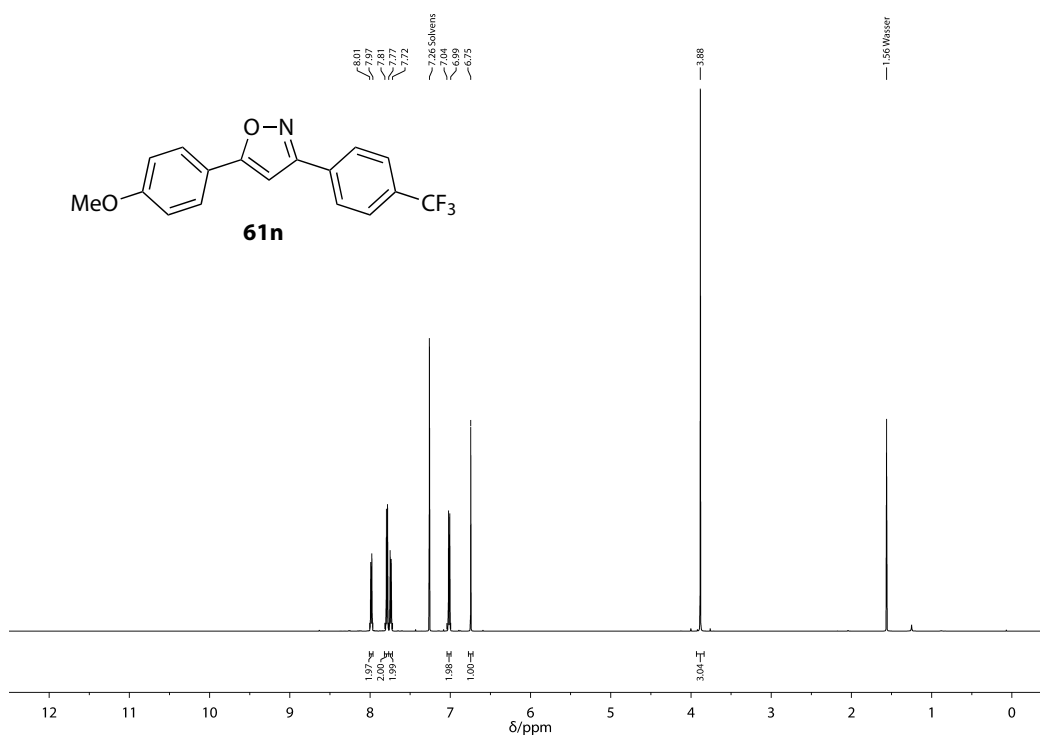
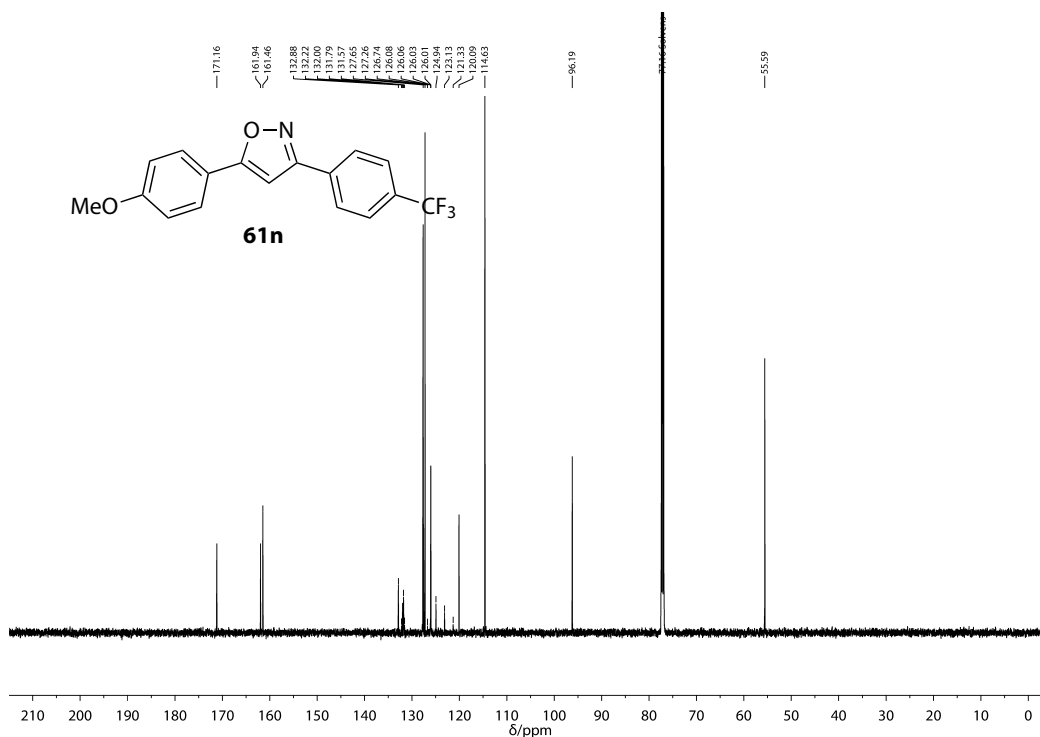
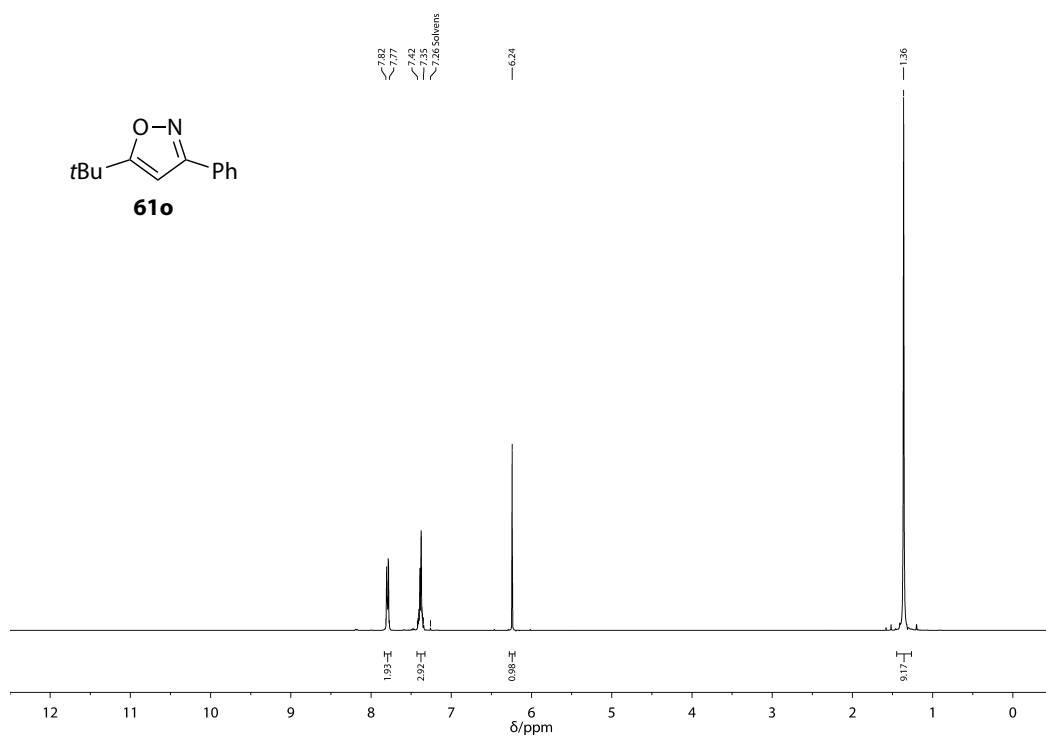
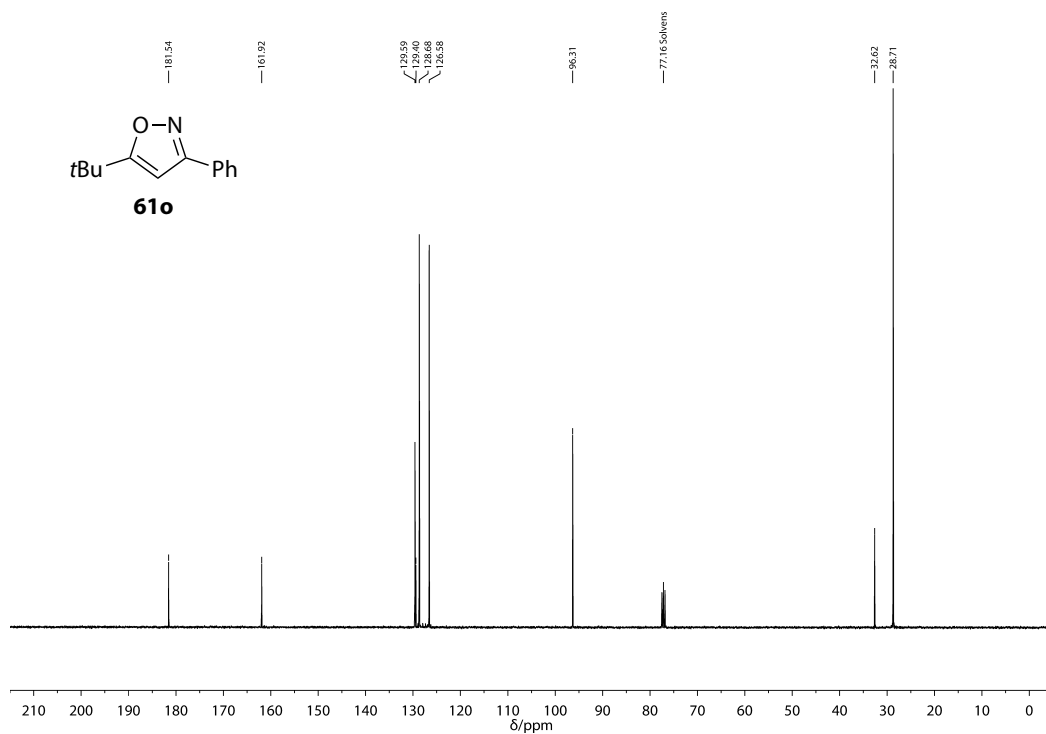


Abbildung B.24: ¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von **61I**.

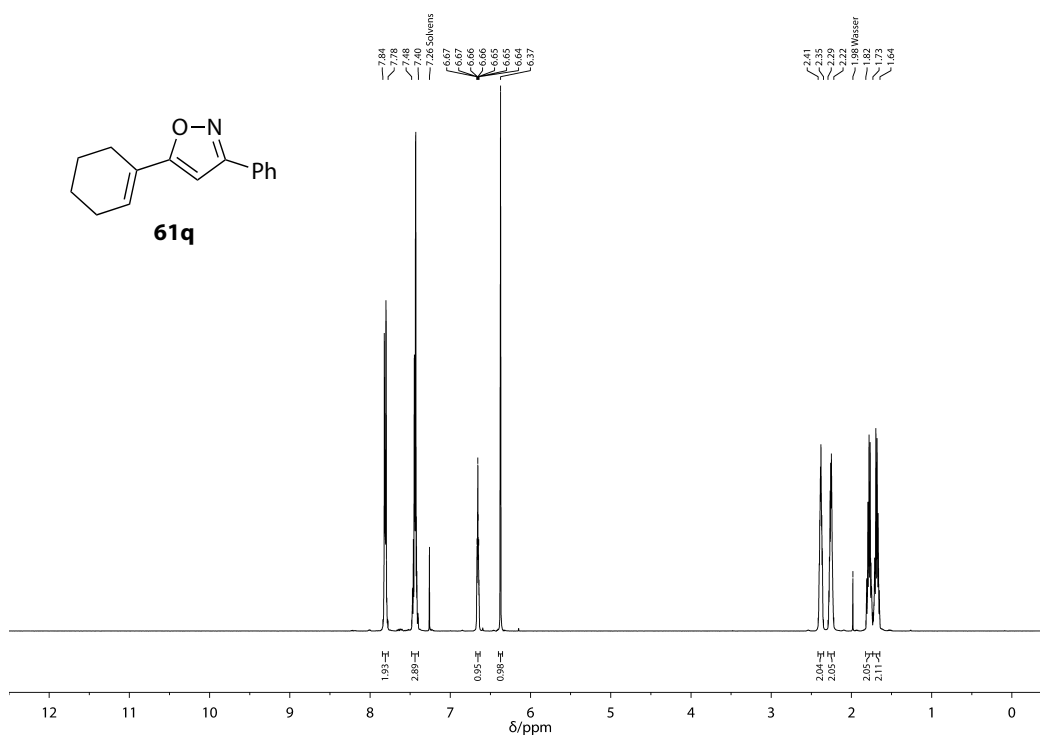
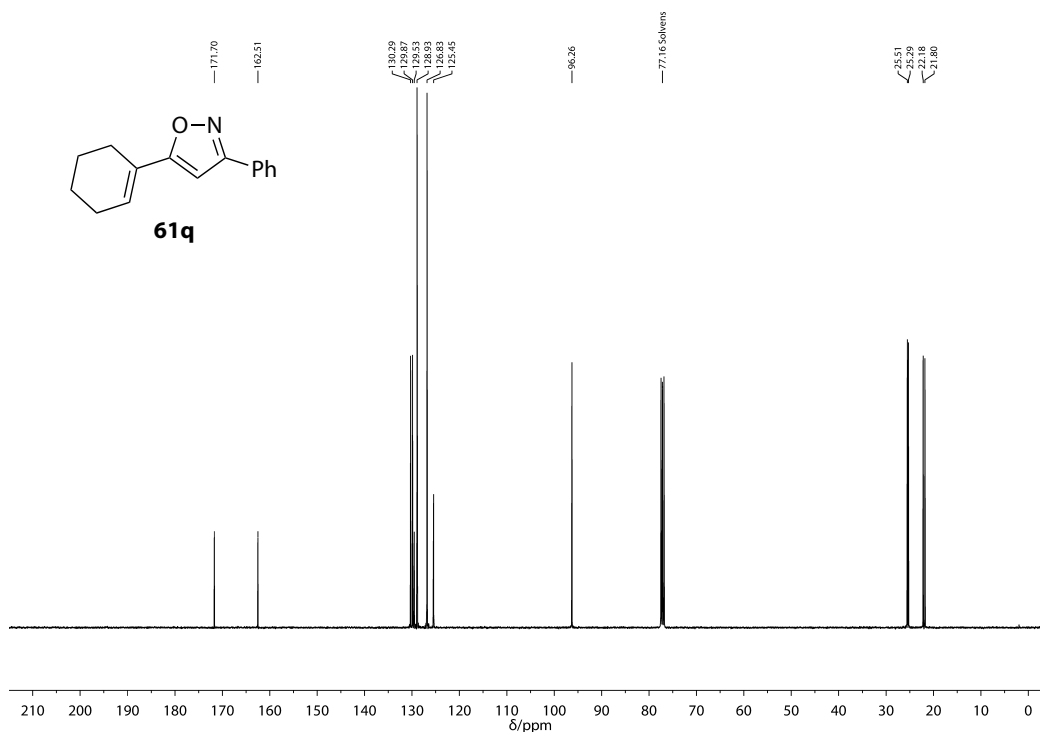
Abbildung B.25: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **61m**.Abbildung B.26: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **61m**.

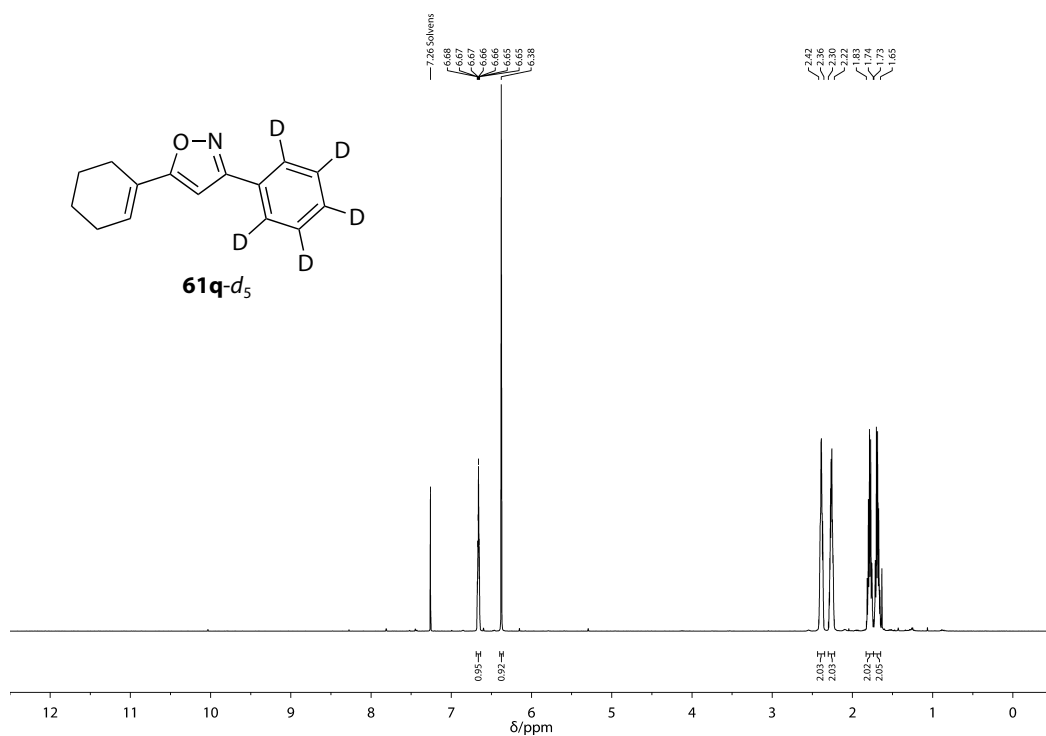
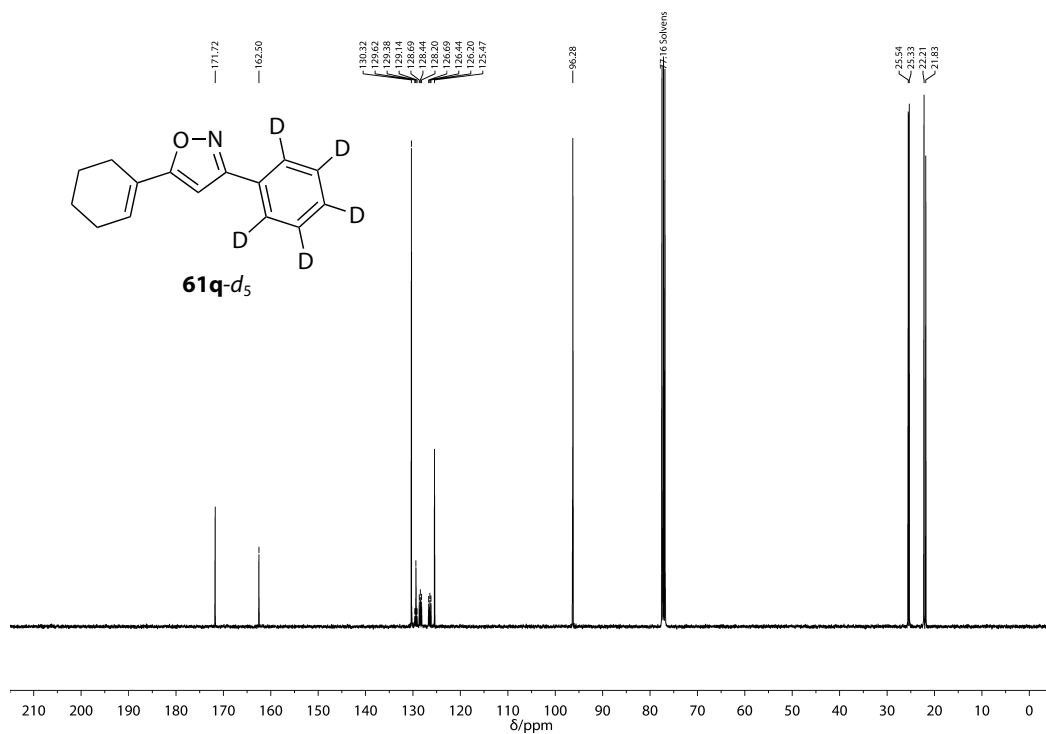
Anhang B NMR-Spektren

Abbildung B.27: ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃) von **61n**.Abbildung B.28: ¹³C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl₃) von **61n**.

Abbildung B.29: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **61o**.Abbildung B.30: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **61o**.

Anhang B NMR-Spektren

Abbildung B.31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **61q**.Abbildung B.32: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **61q**.

Abbildung B.33: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **61q-d₅**.Abbildung B.34: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **61q-d₅**.

Anhang B NMR-Spektren

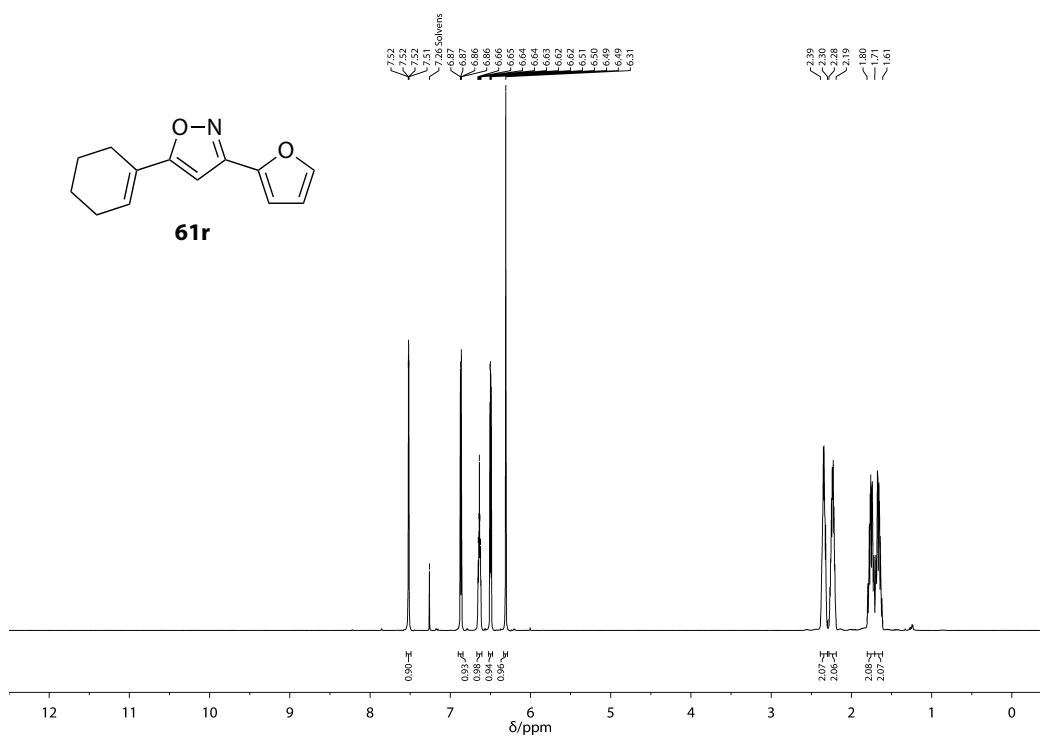


Abbildung B.35: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von **61r**.

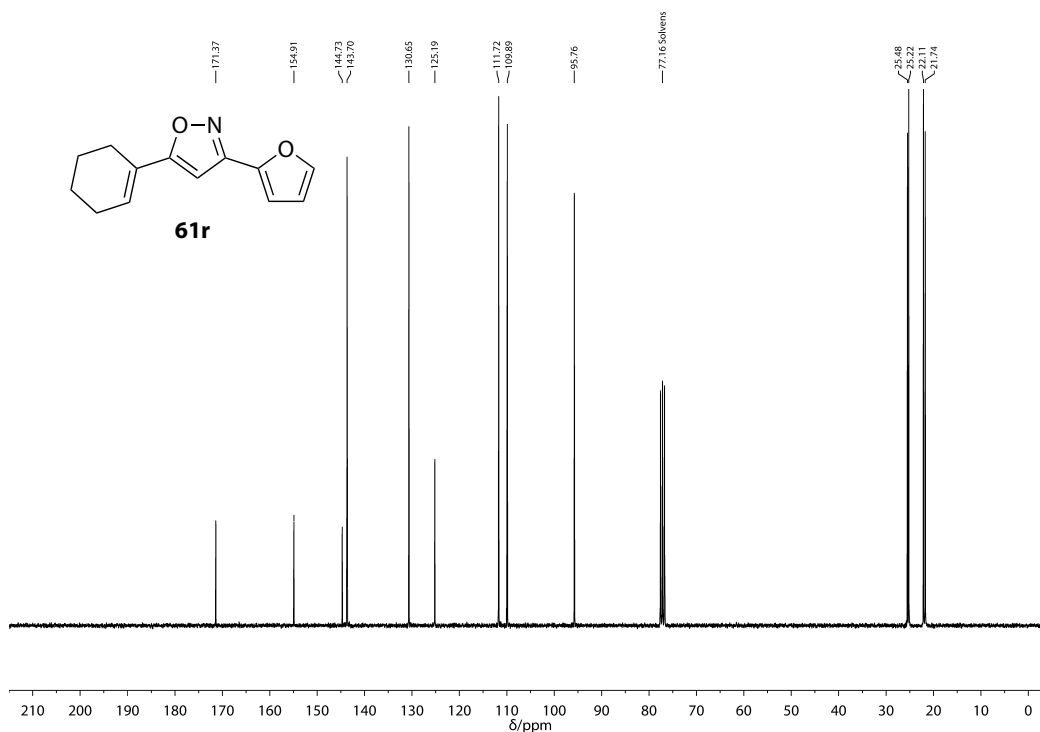
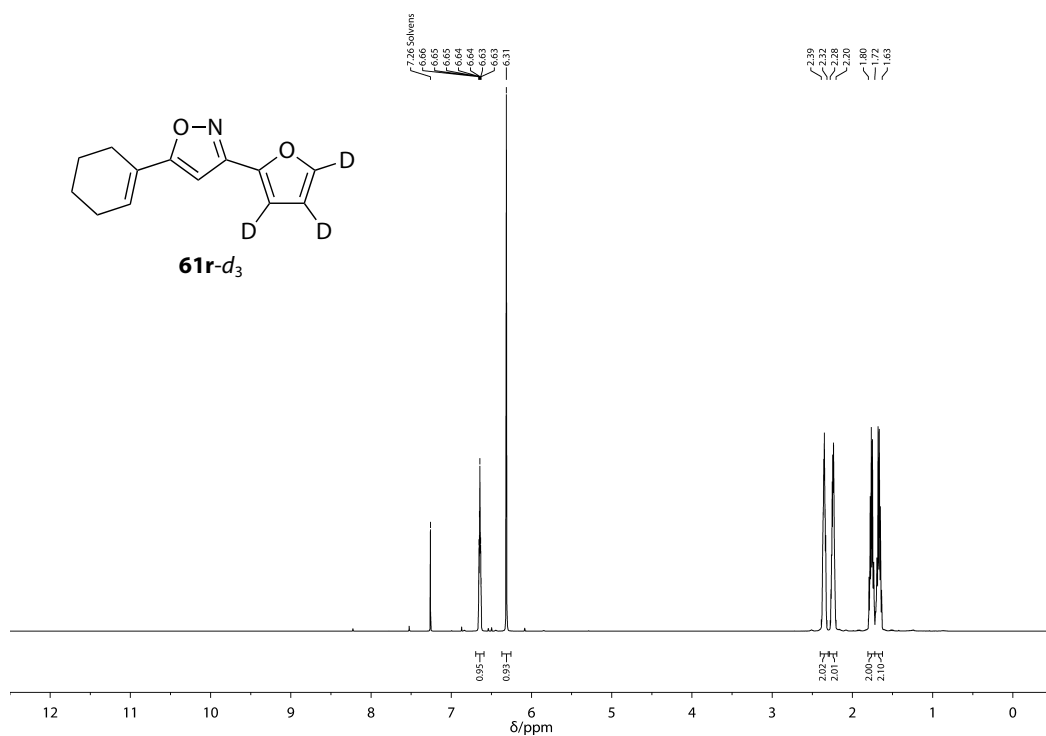
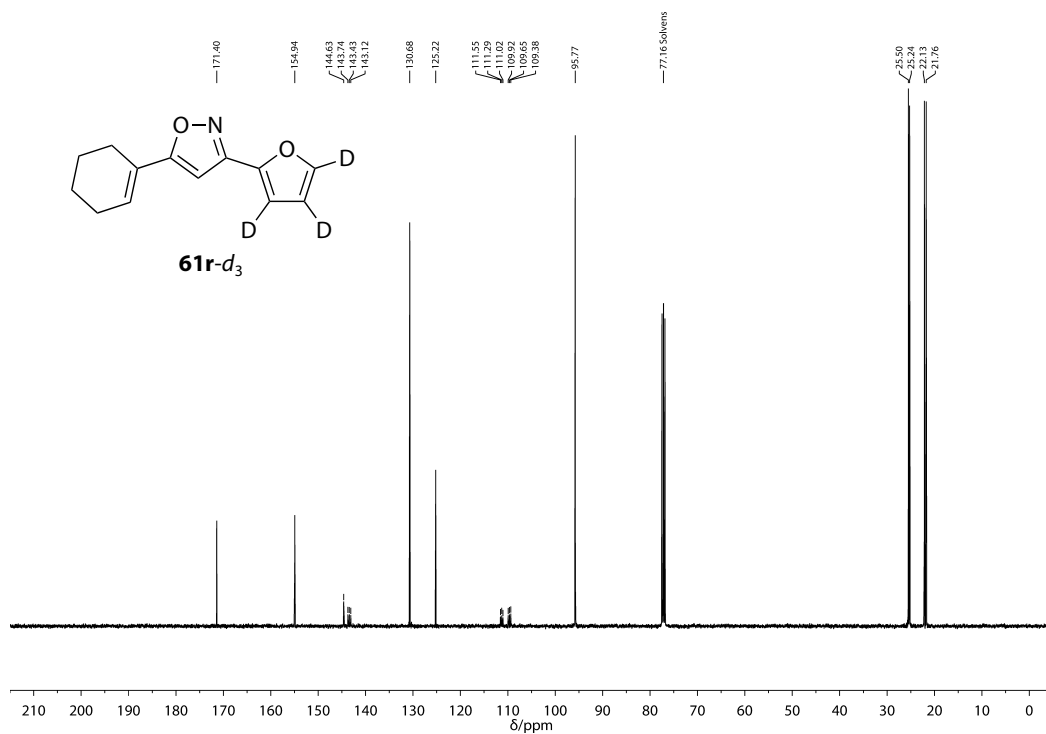


Abbildung B.36: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von **61r**.

Abbildung B.37: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **61r-d₃**.Abbildung B.38: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **61r-d₃**.

Anhang B NMR-Spektren

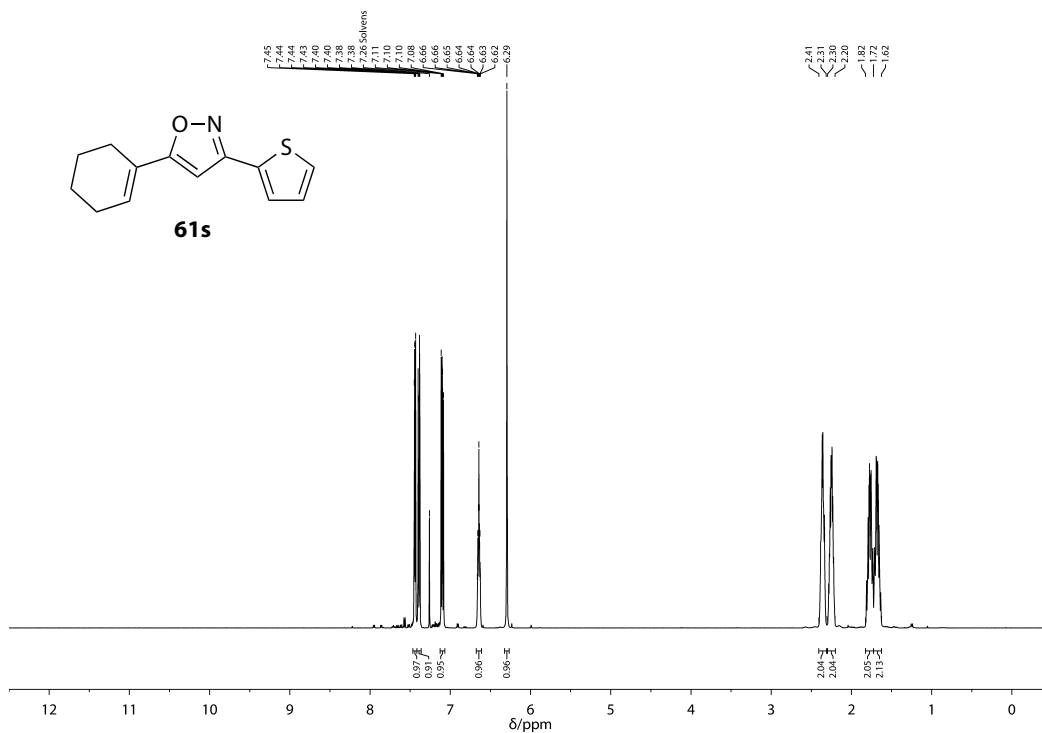


Abbildung B.39: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von **61s**.

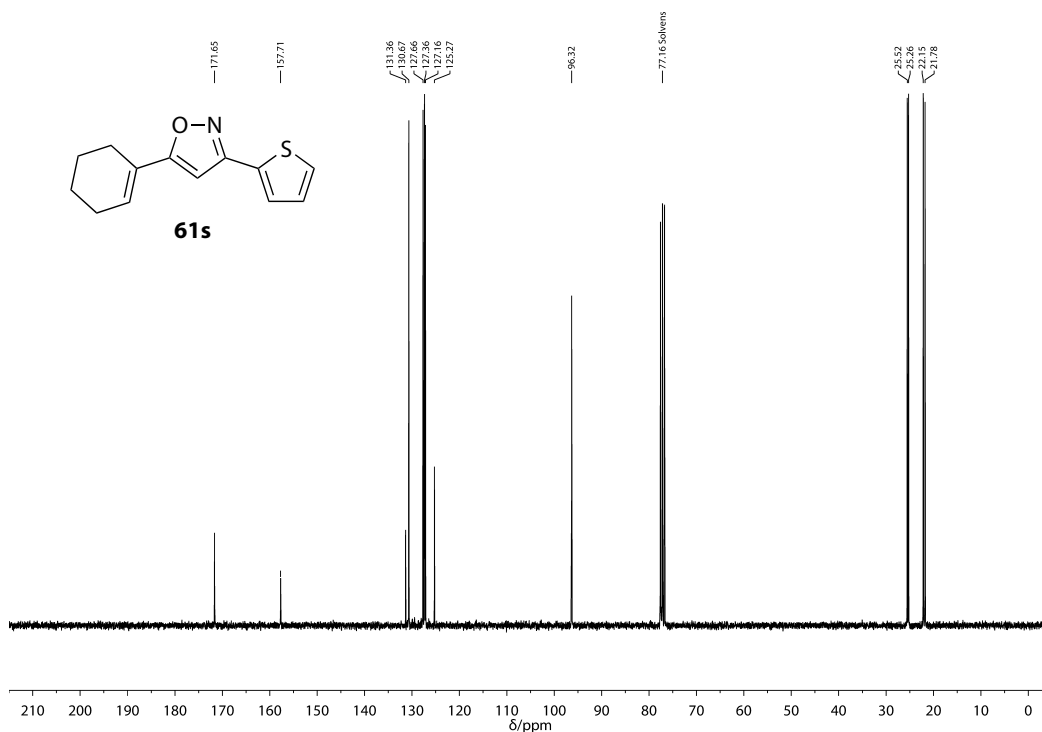


Abbildung B.40: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von **61s**.

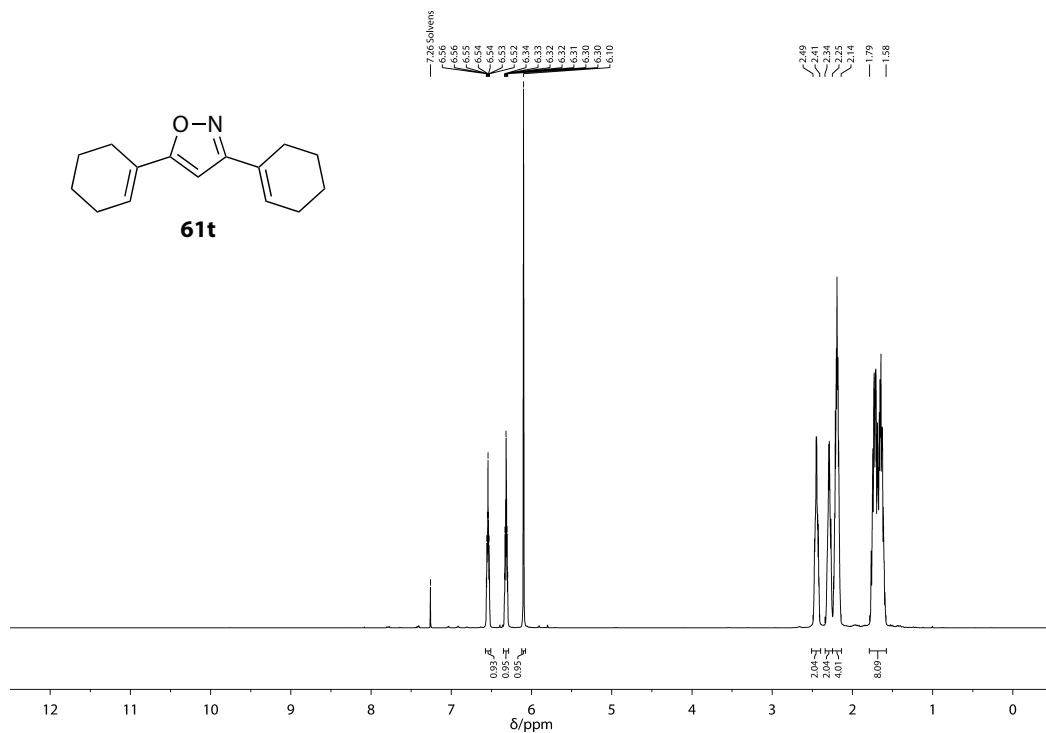


Abbildung B.41: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von **61t**.

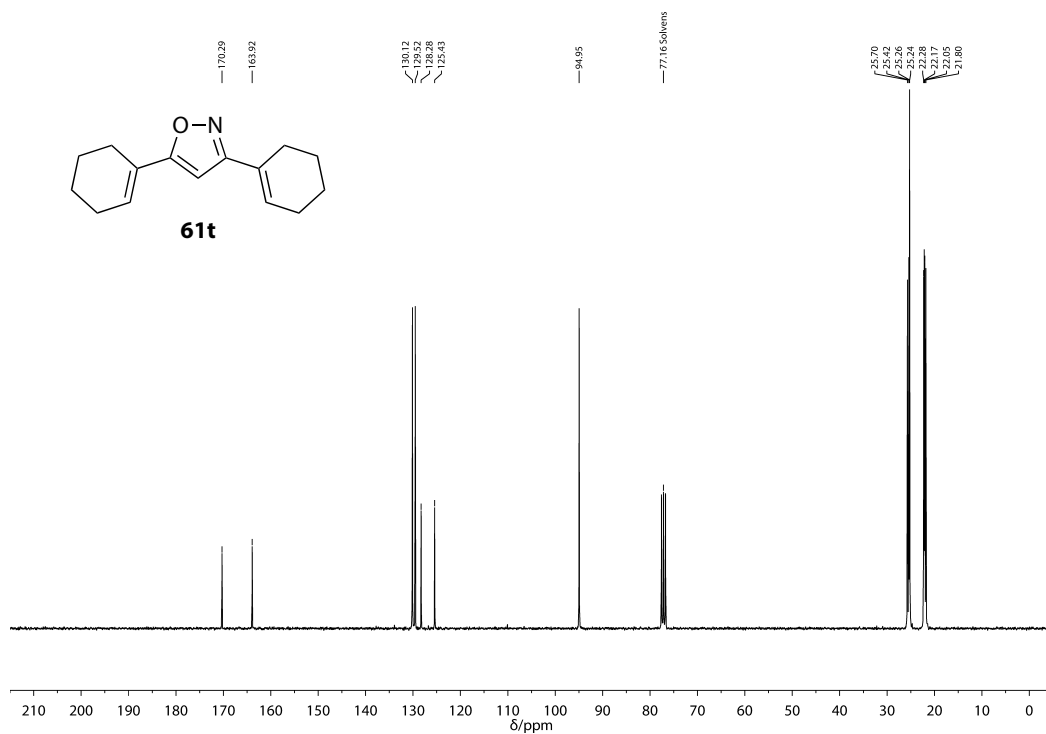
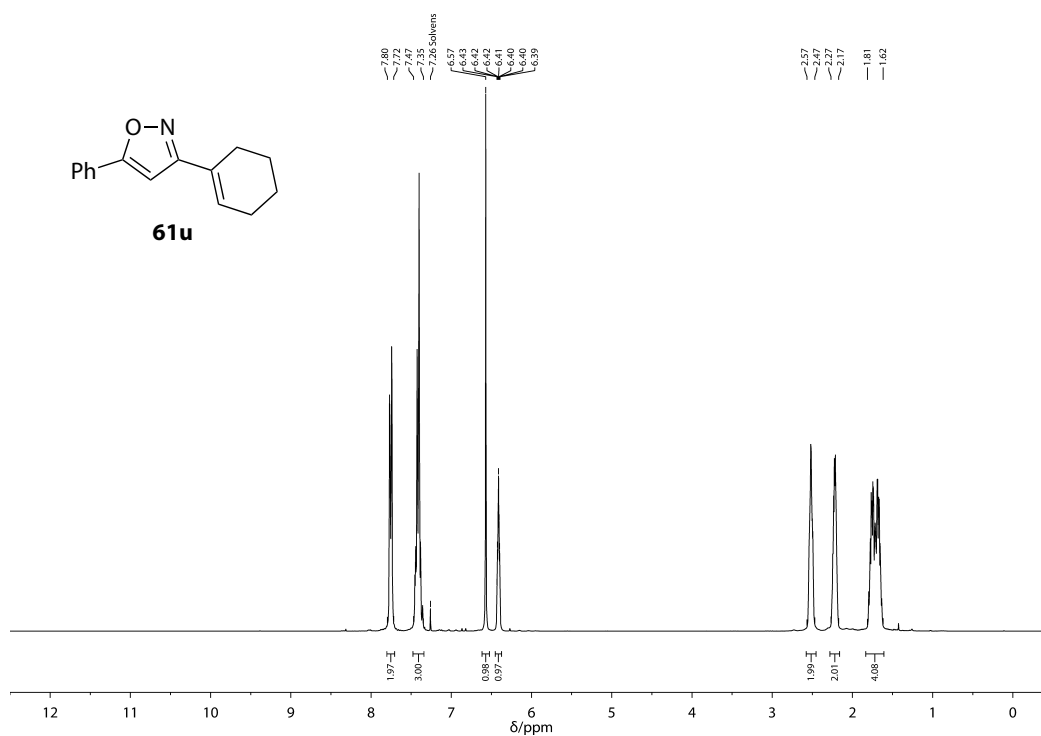
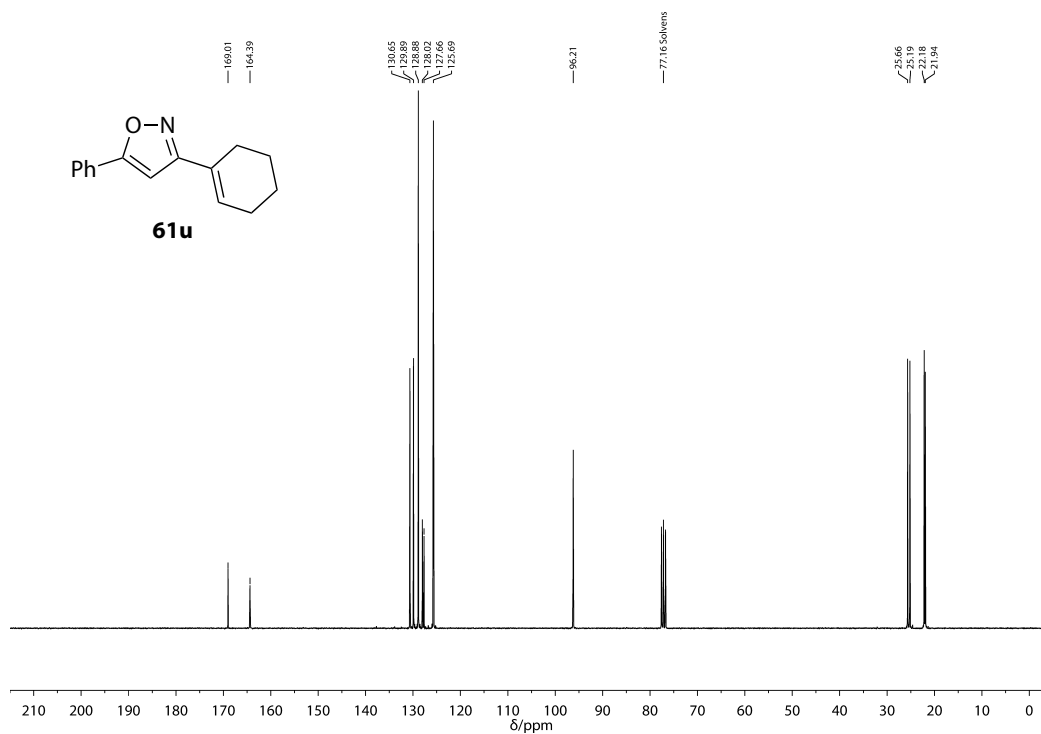
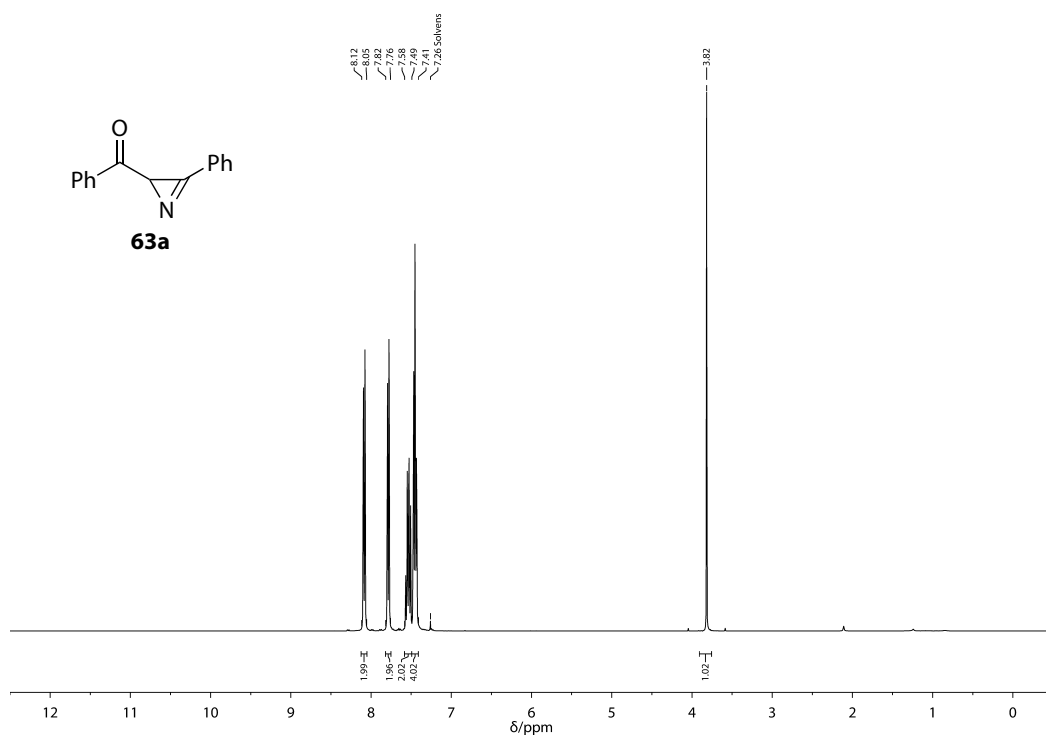
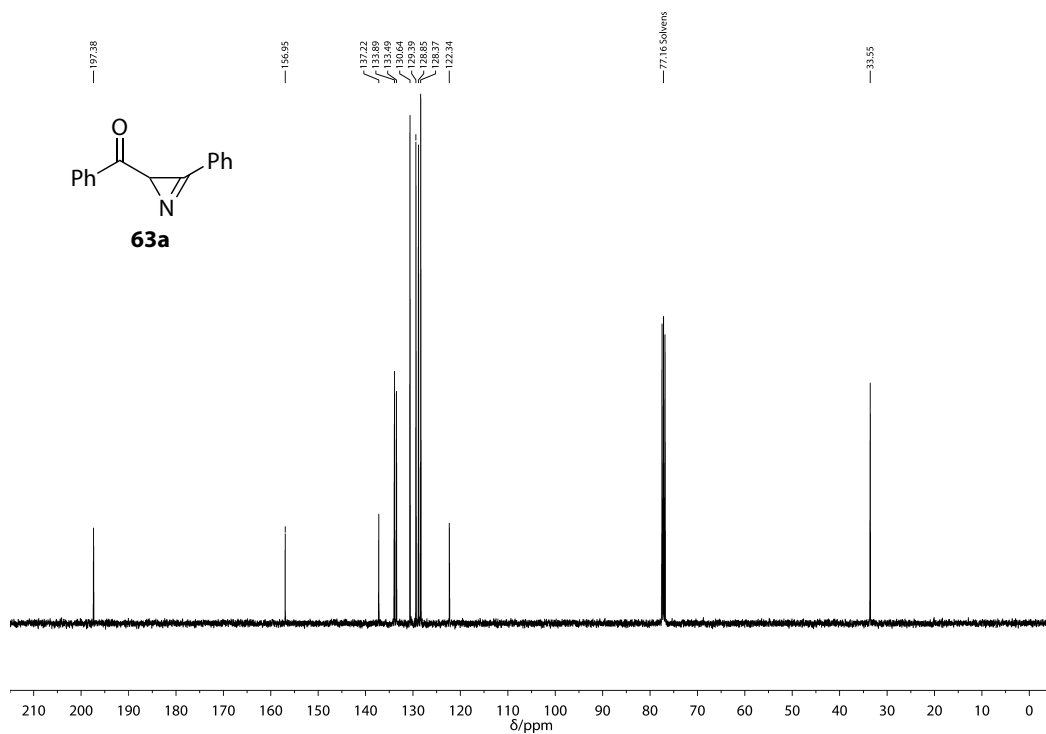


Abbildung B.42: ¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von **61t**.

Anhang B NMR-Spektren

Abbildung B.43: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von **61u**.Abbildung B.44: ¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von **61u**.

Abbildung B.45: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von 63a.Abbildung B.46: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von 63a.

Anhang B NMR-Spektren

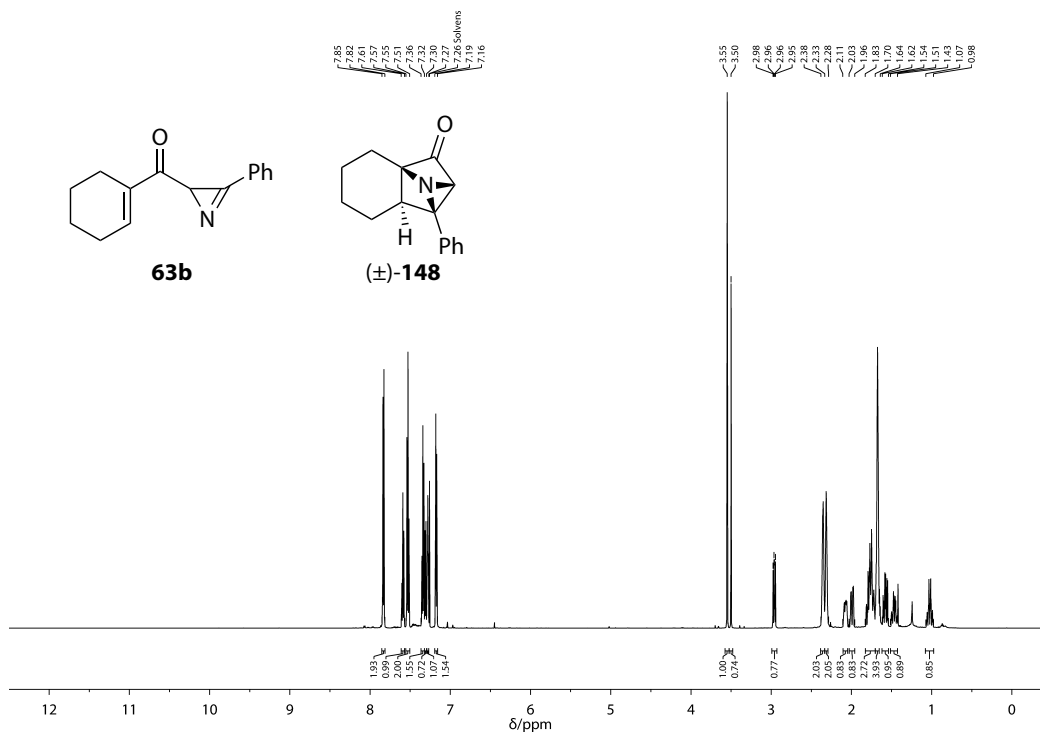


Abbildung B.47: ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃) von **63b/148** (Mischung).

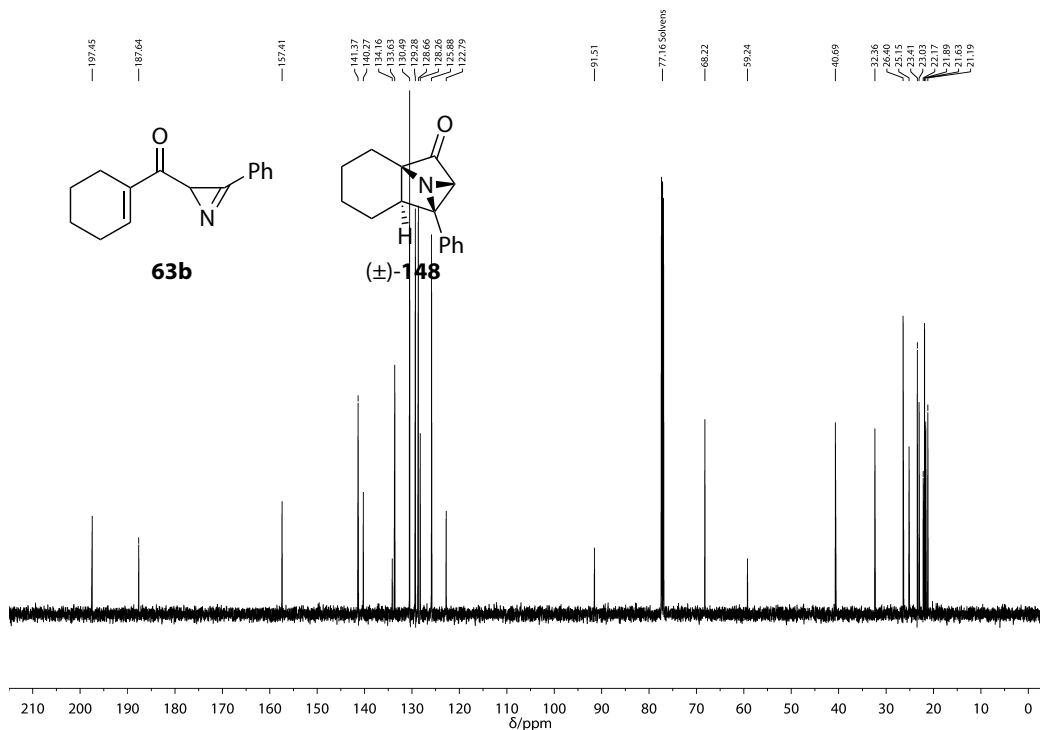


Abbildung B.48: ¹³C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl₃) von **63b/148** (Mischung).

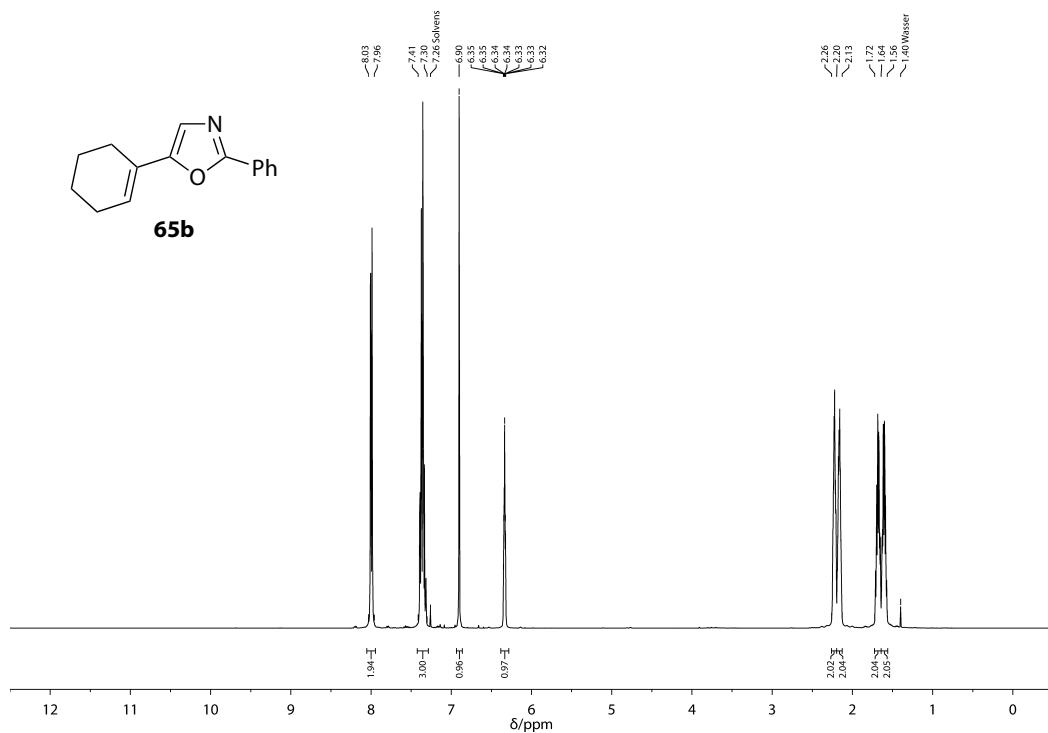


Abbildung B.49: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **65b**.

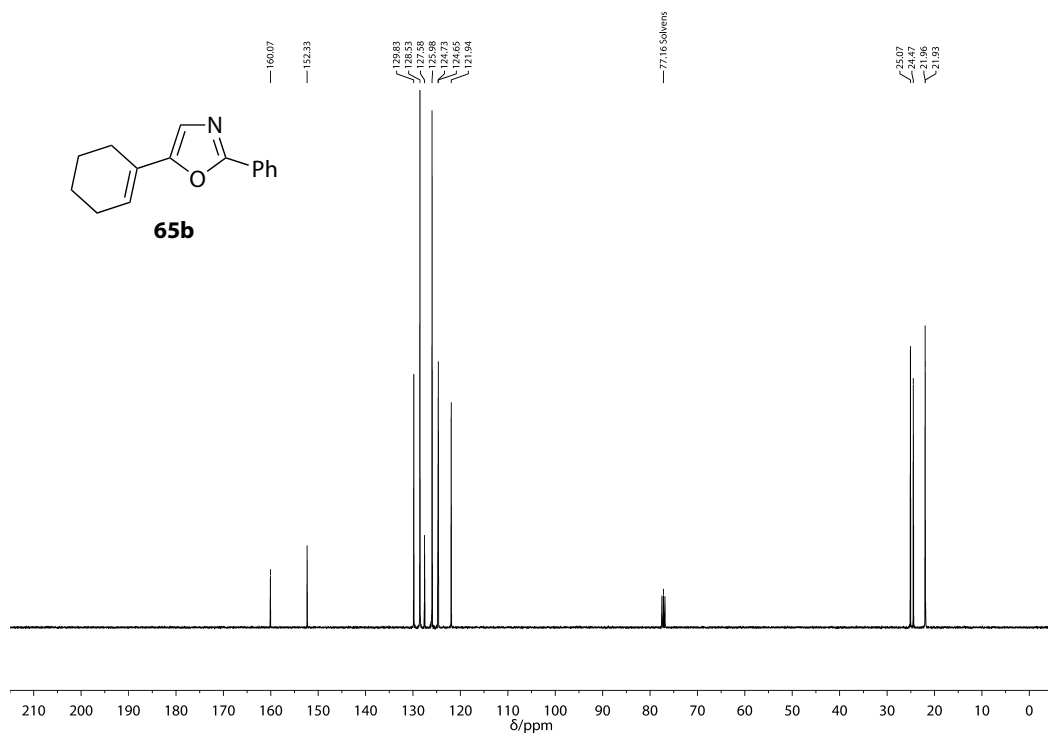
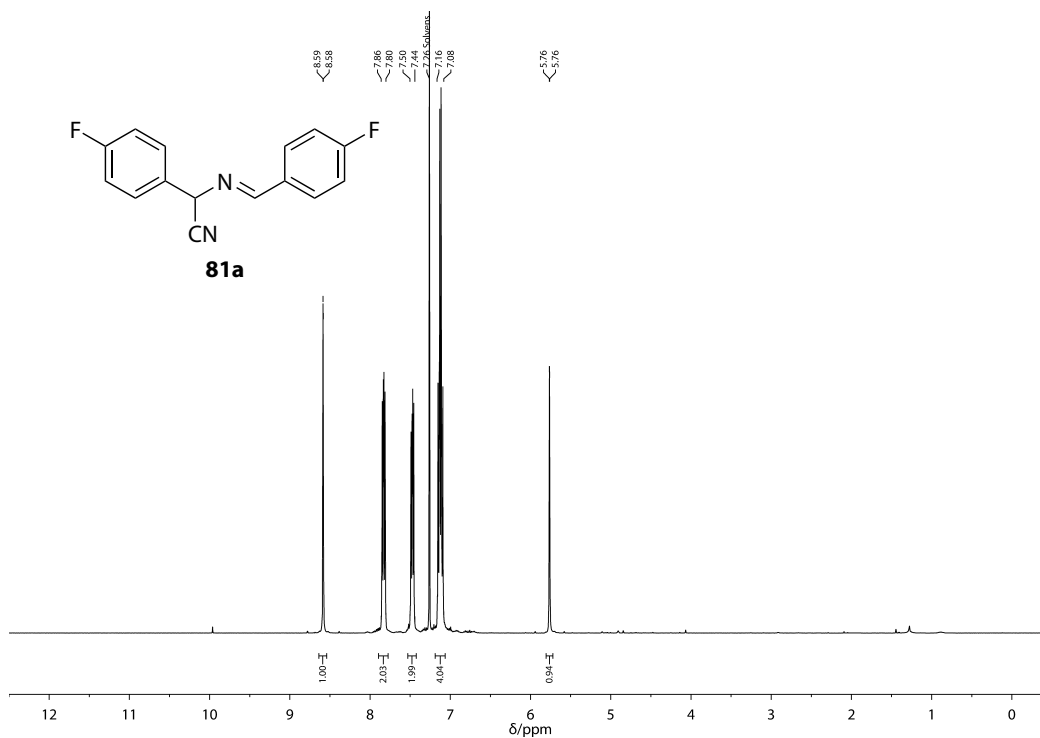
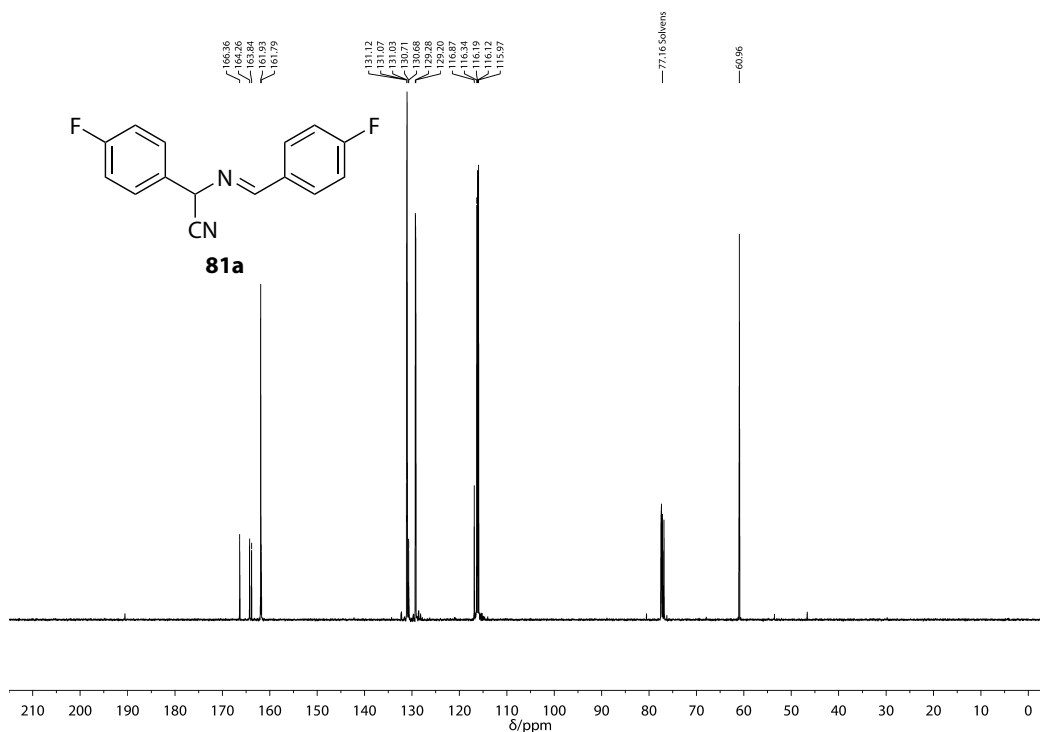
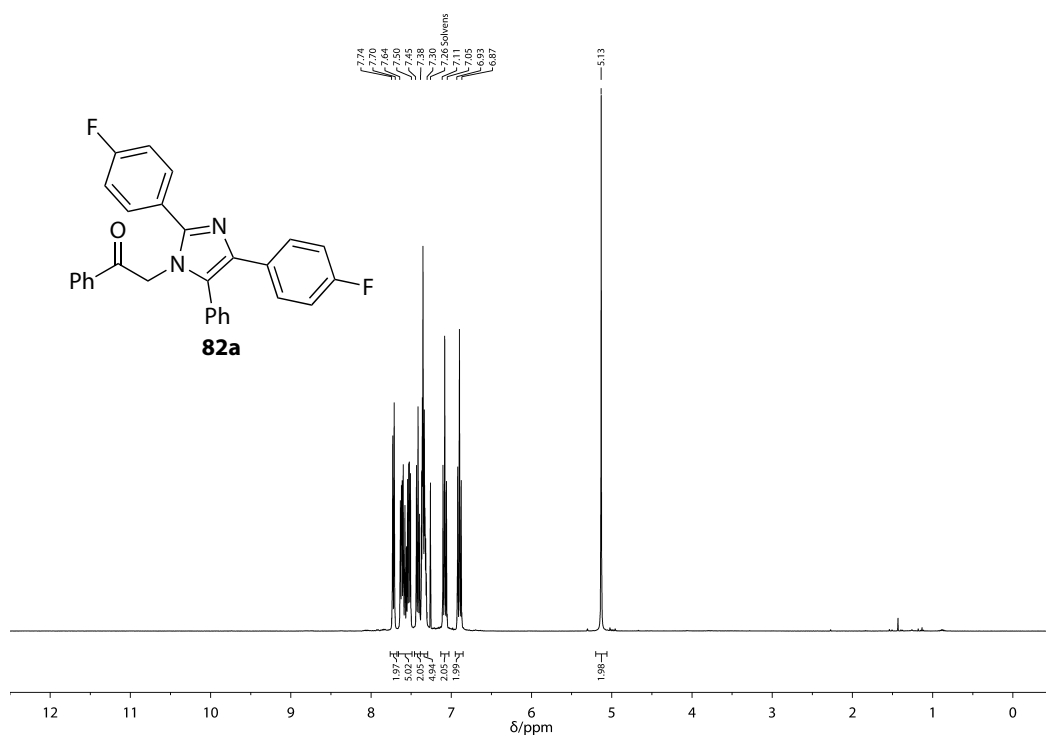
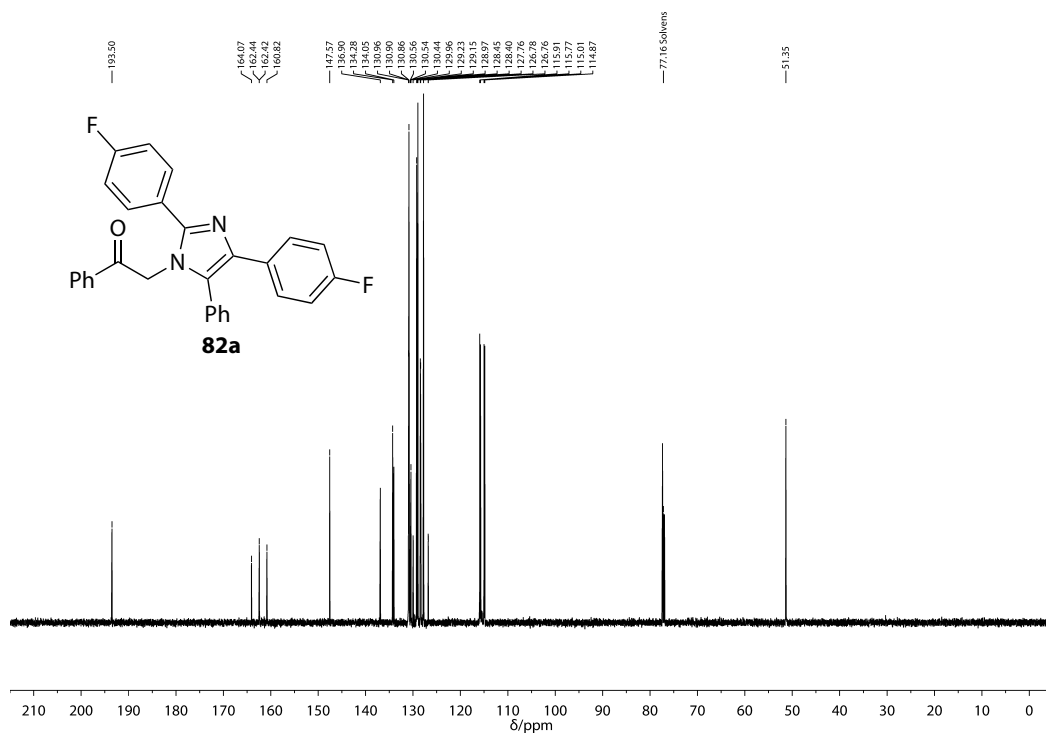


Abbildung B.50: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **65b**.

Anhang B NMR-Spektren

Abbildung B.51: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **81a**.Abbildung B.52: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **81a**.

Abbildung B.53: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **82a**.Abbildung B.54: ¹³C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl₃) von **82a**.

Anhang B NMR-Spektren

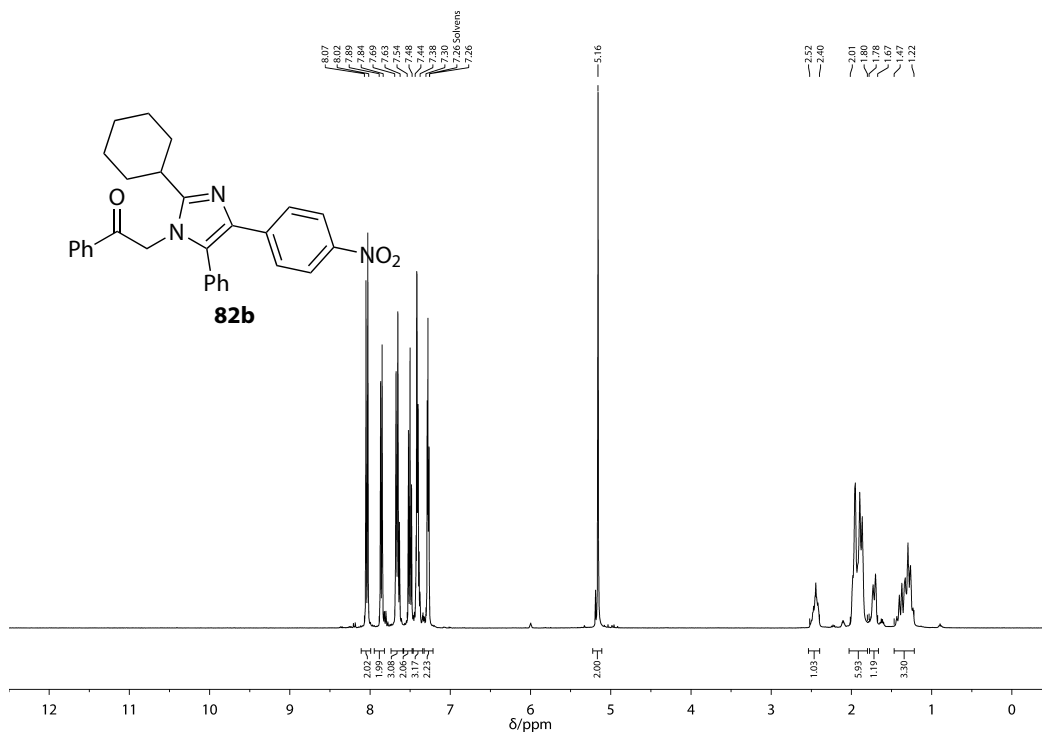


Abbildung B.55: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **82b**.

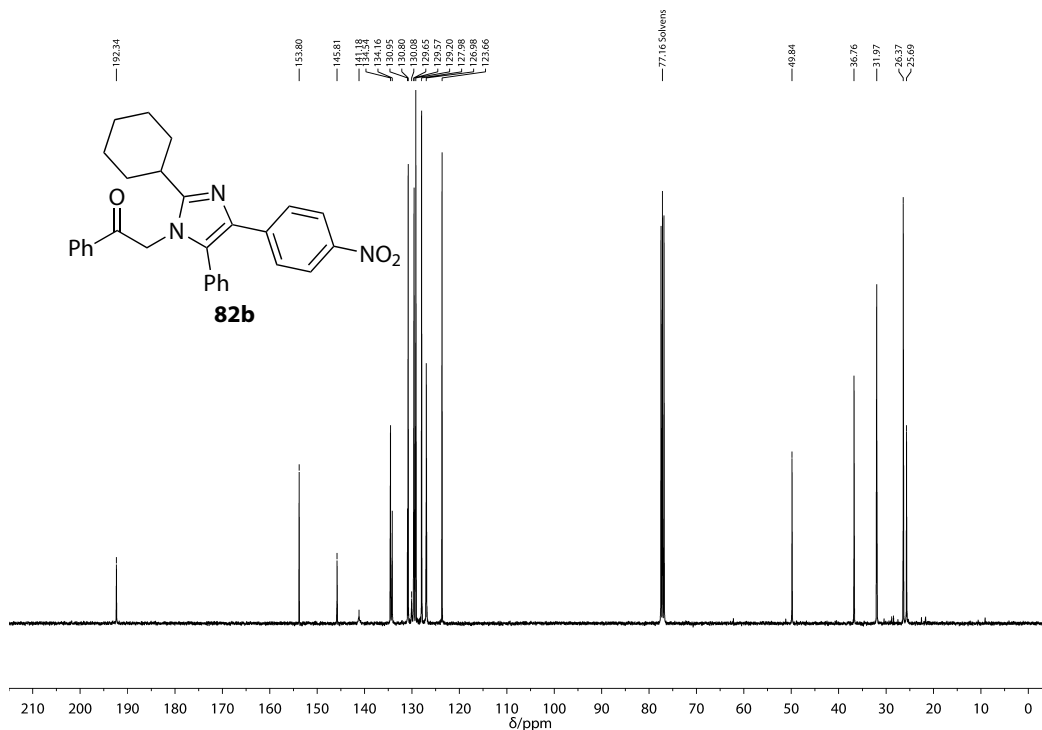
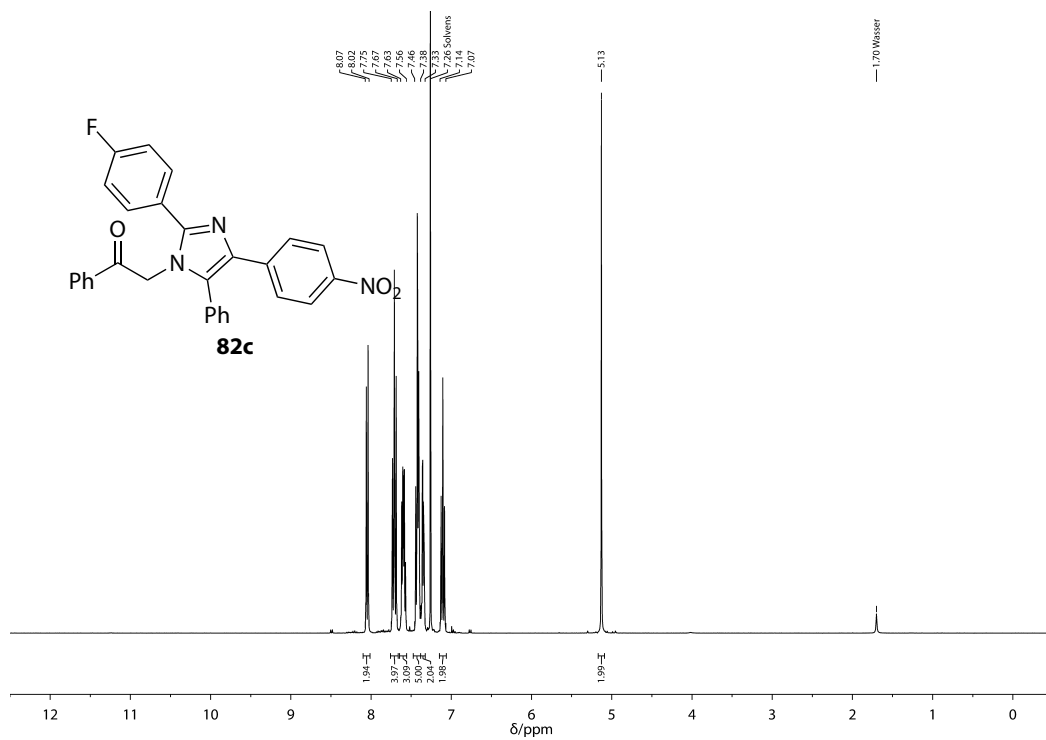
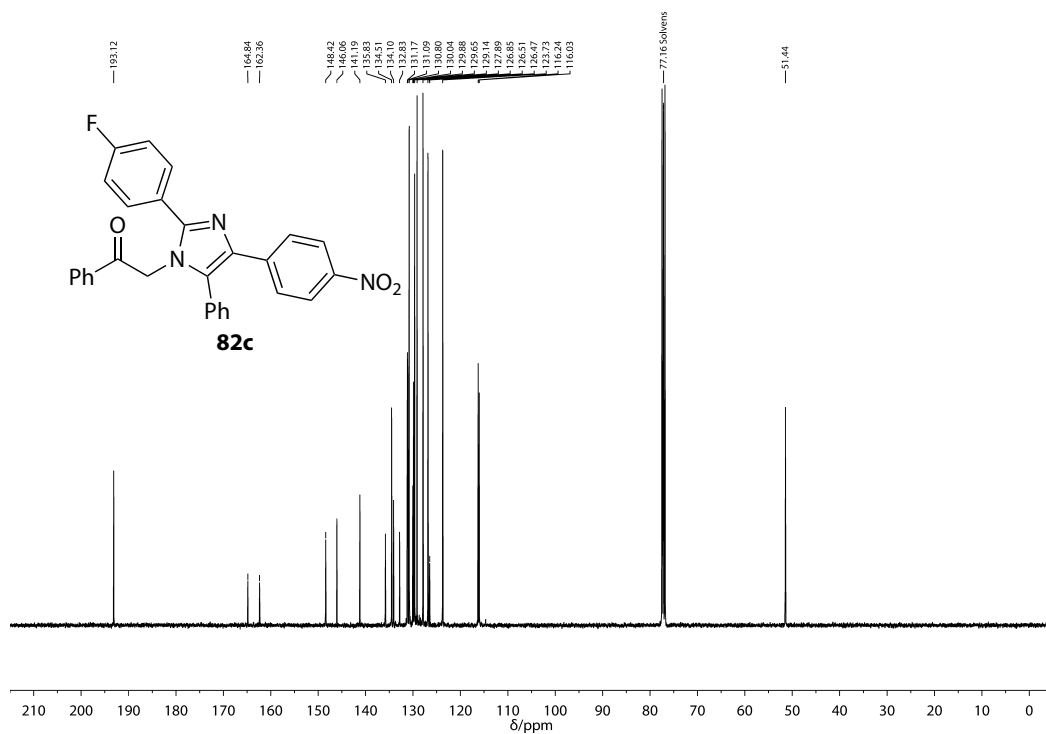


Abbildung B.56: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **82b**.

Abbildung B.57: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **82c**.Abbildung B.58: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **82c**.

Anhang B NMR-Spektren

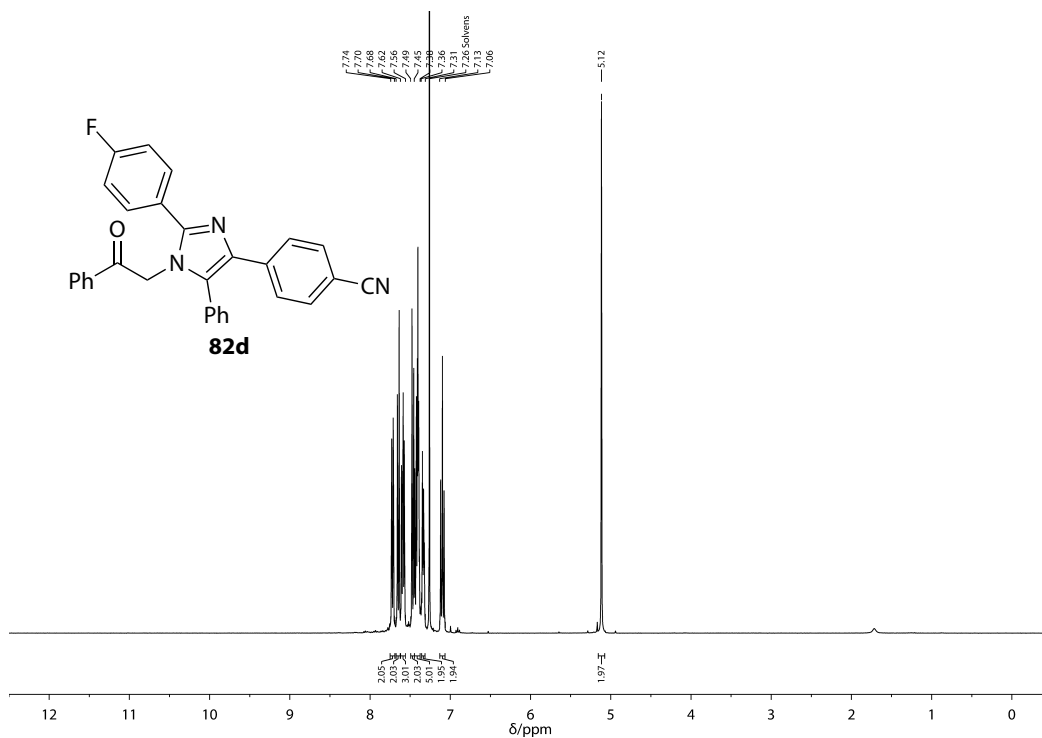


Abbildung B.59: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **82d**.

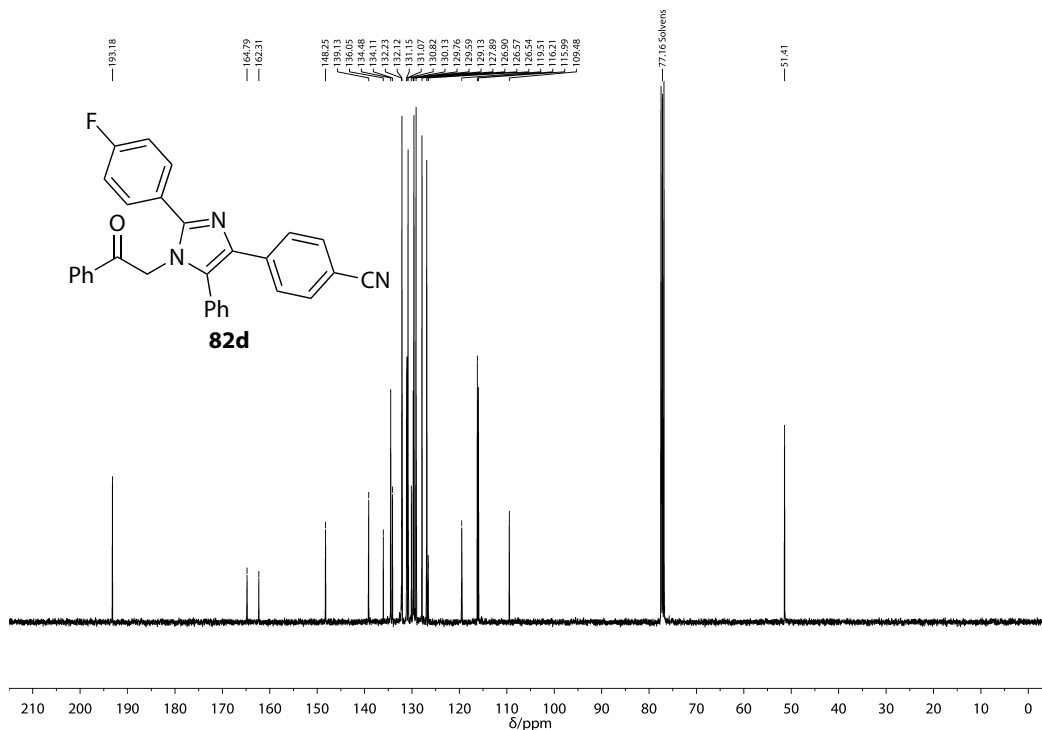
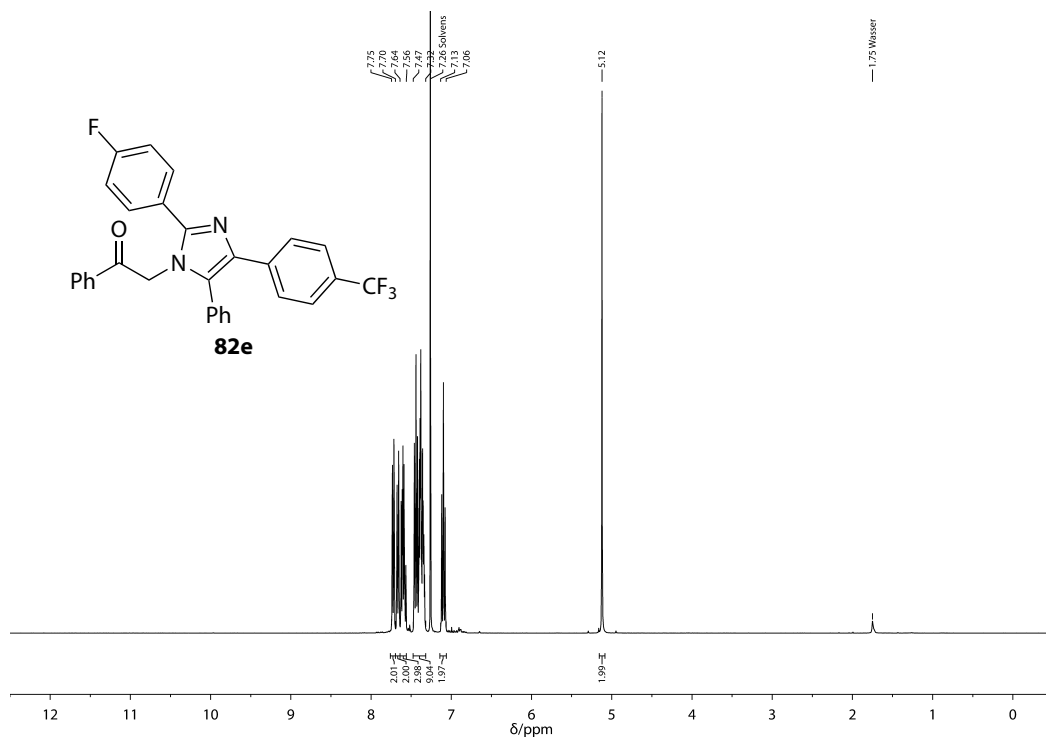
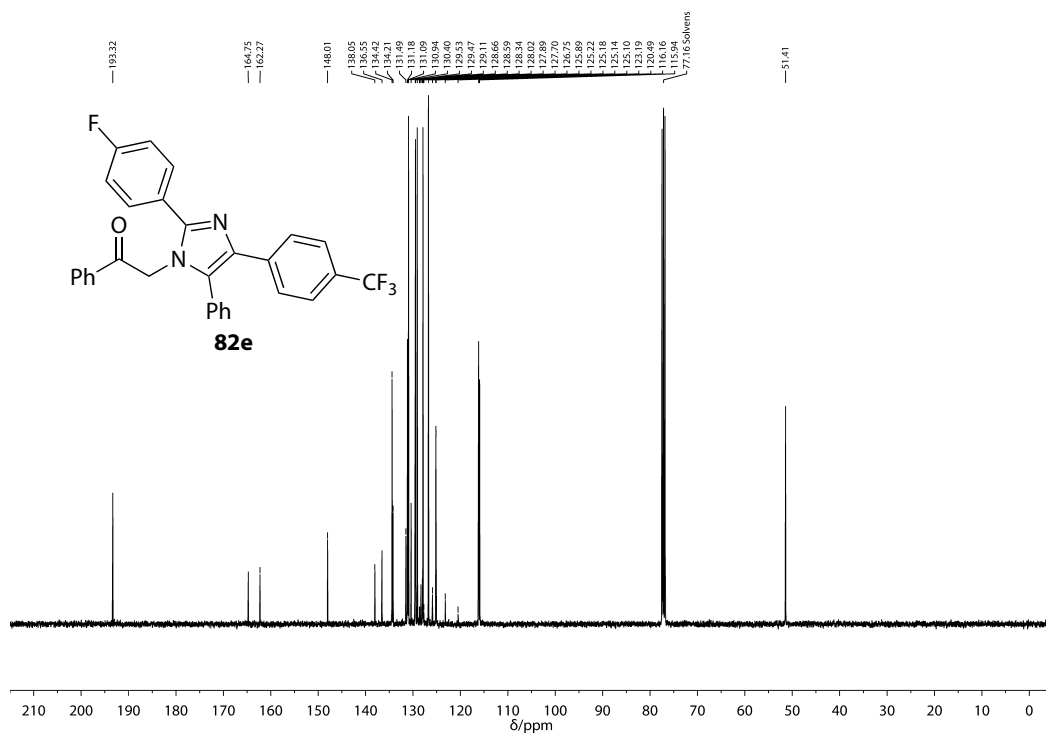
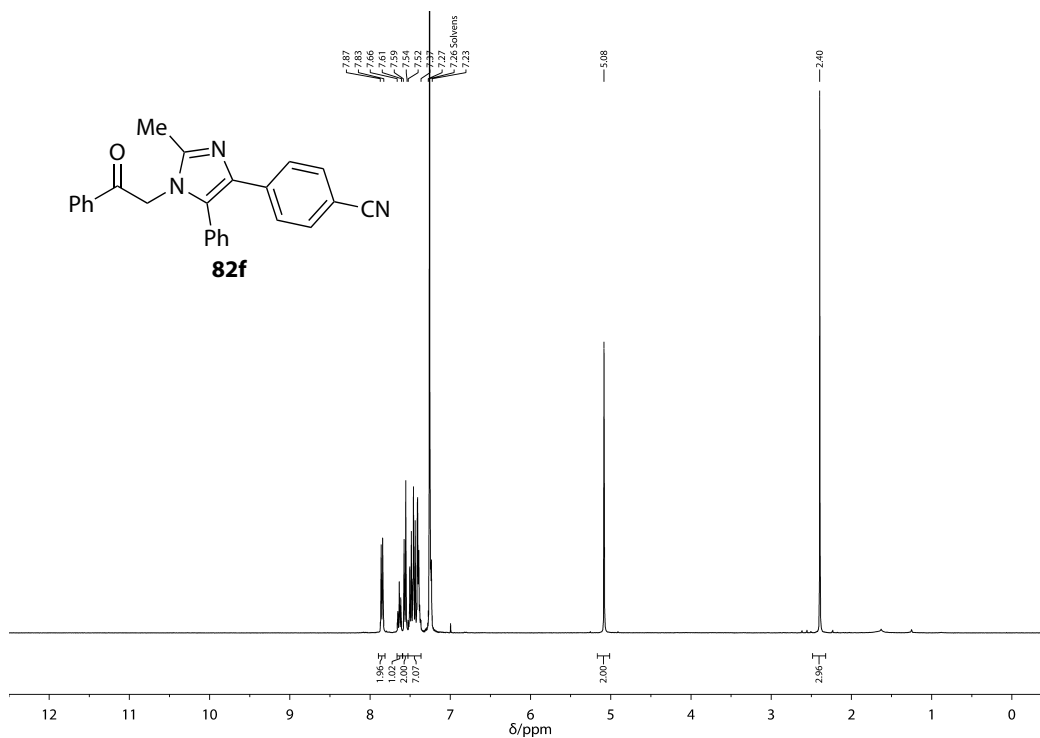
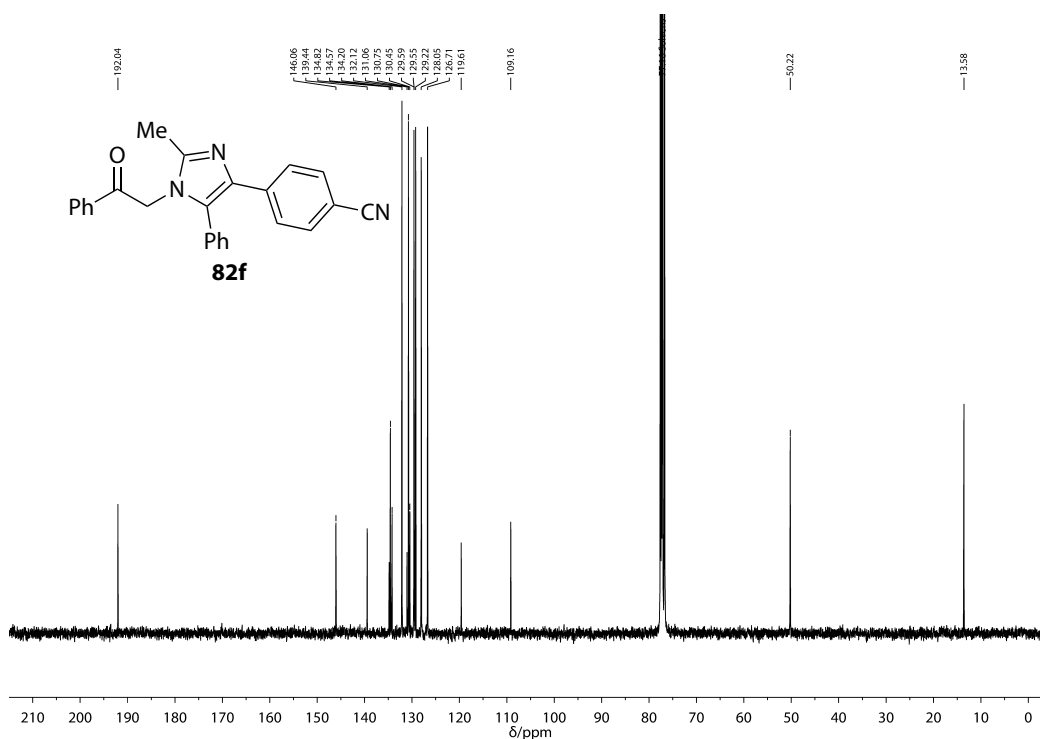
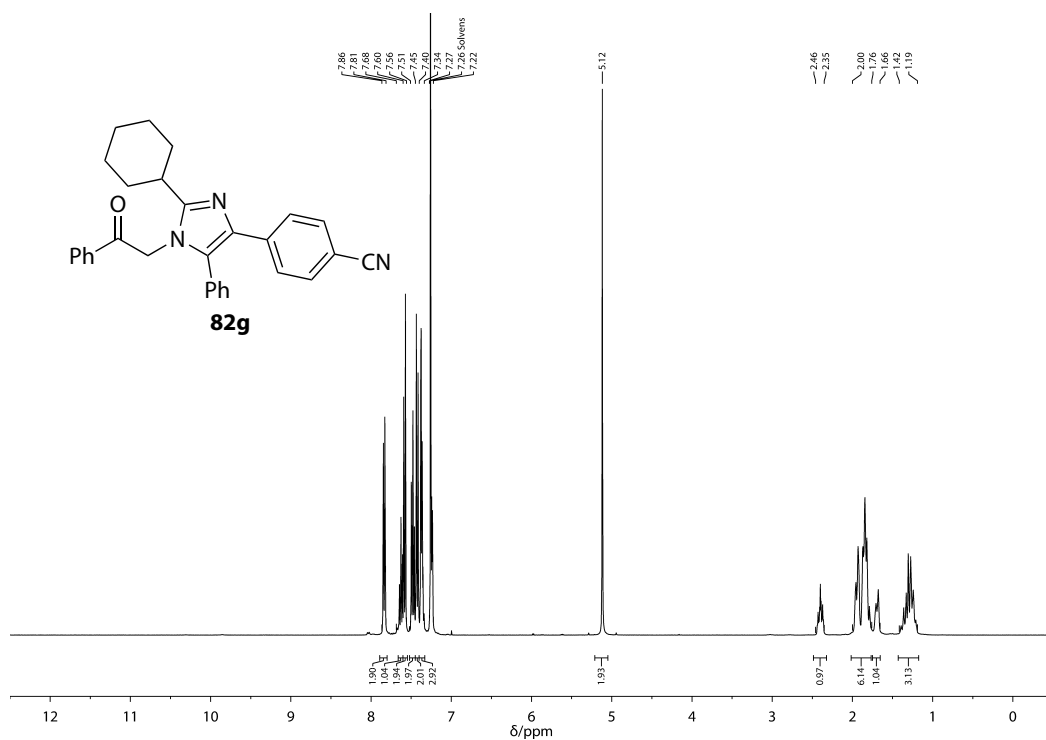
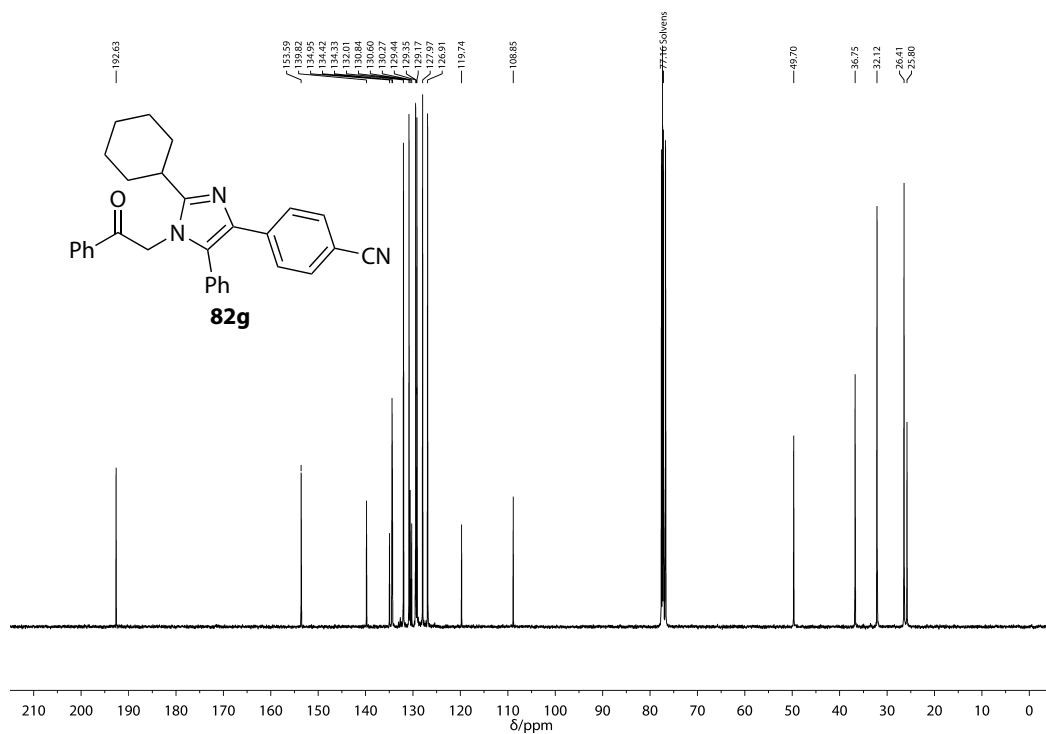


Abbildung B.60: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **82d**.

Abbildung B.61: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **82e**.Abbildung B.62: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **82e**.

Anhang B NMR-Spektren

Abbildung B.63: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **82f**.Abbildung B.64: ¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von **82f**.

Abbildung B.65: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **82g**.Abbildung B.66: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von **82g**.

Anhang B NMR-Spektren

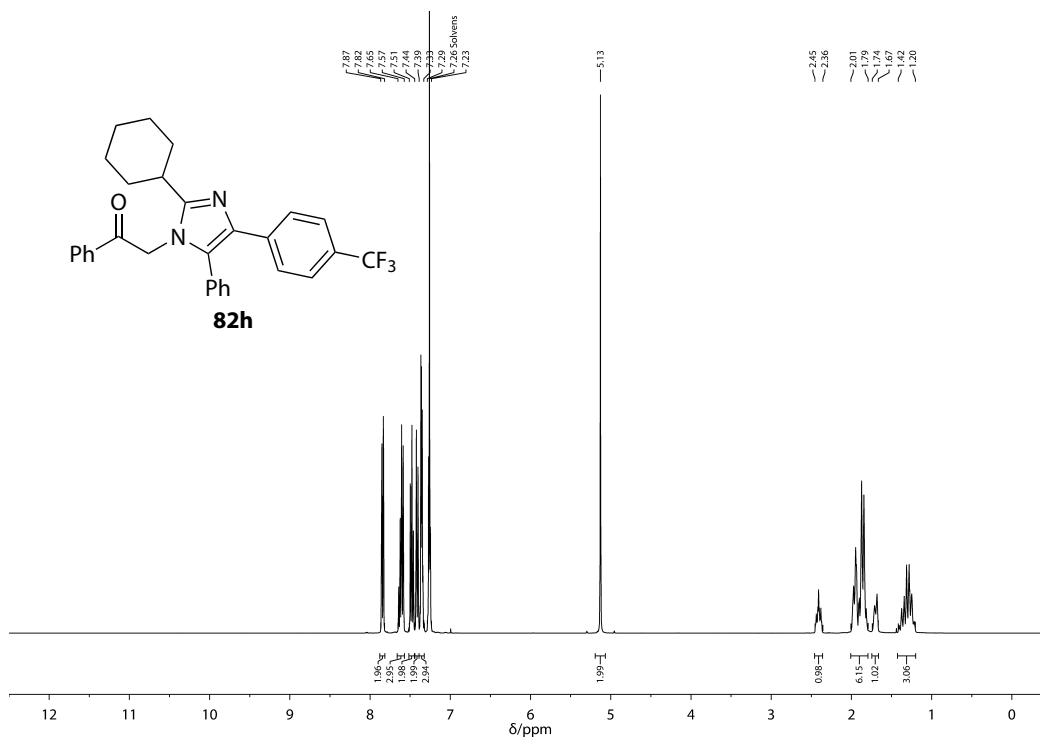


Abbildung B.67: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **82h**.

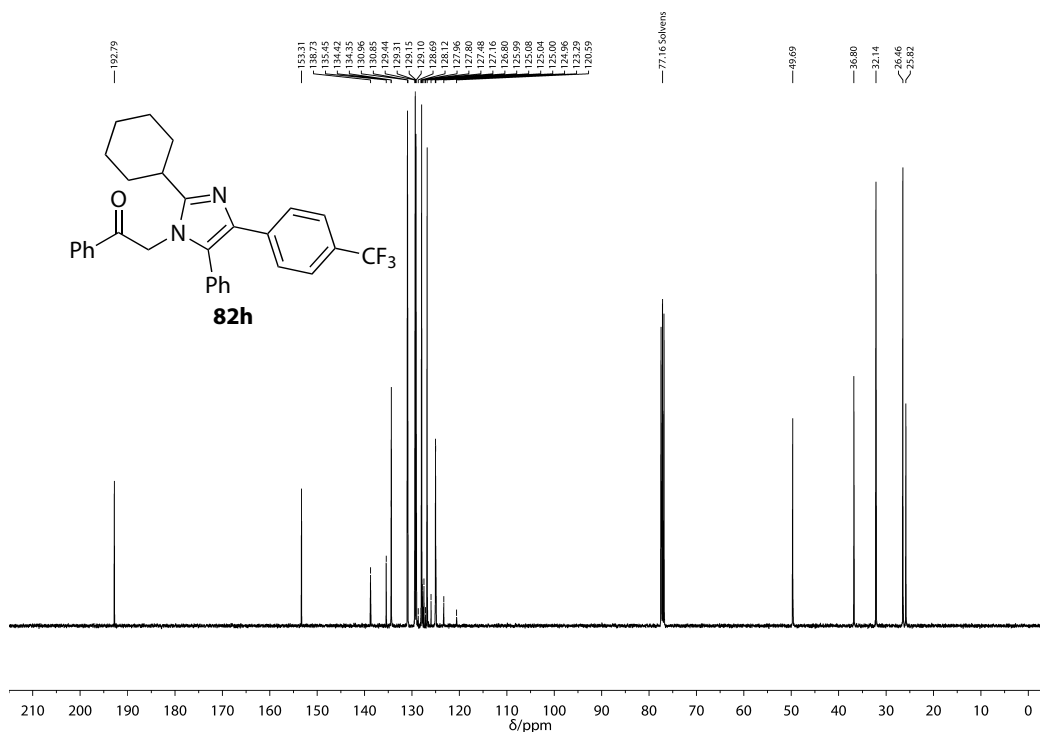
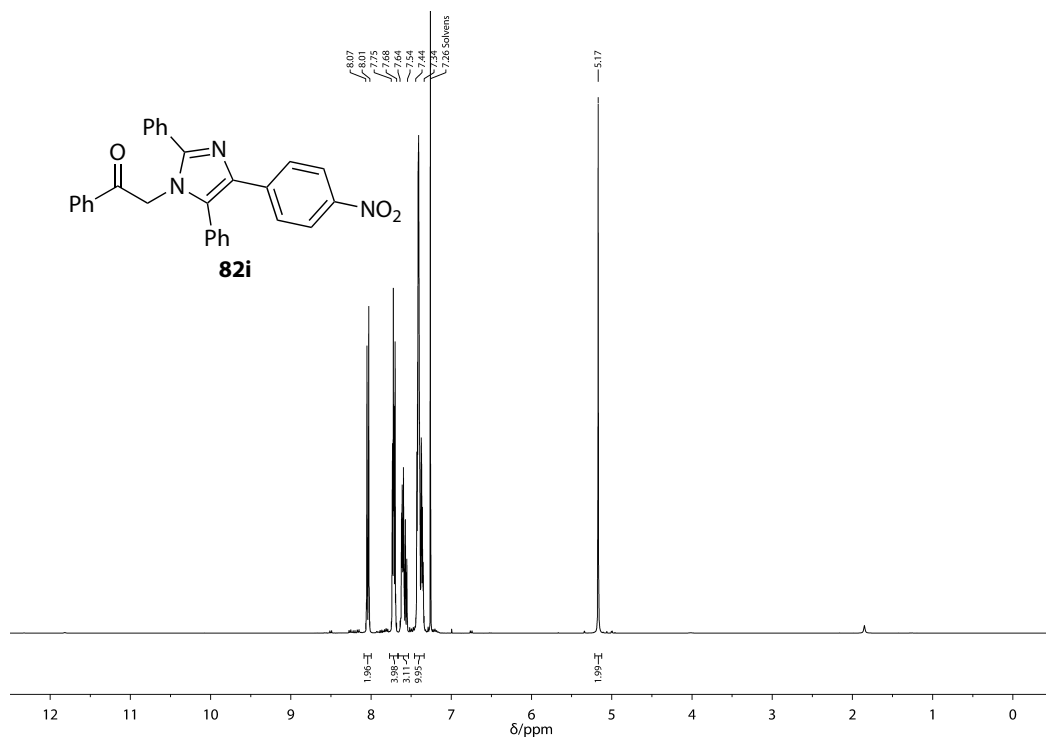
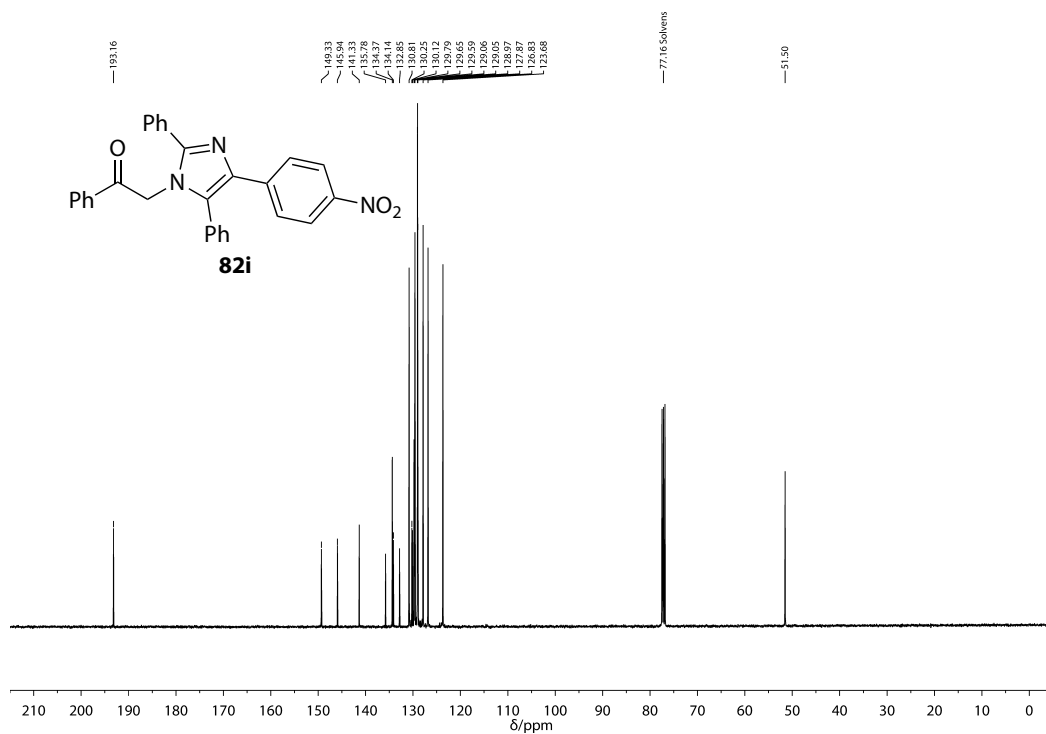
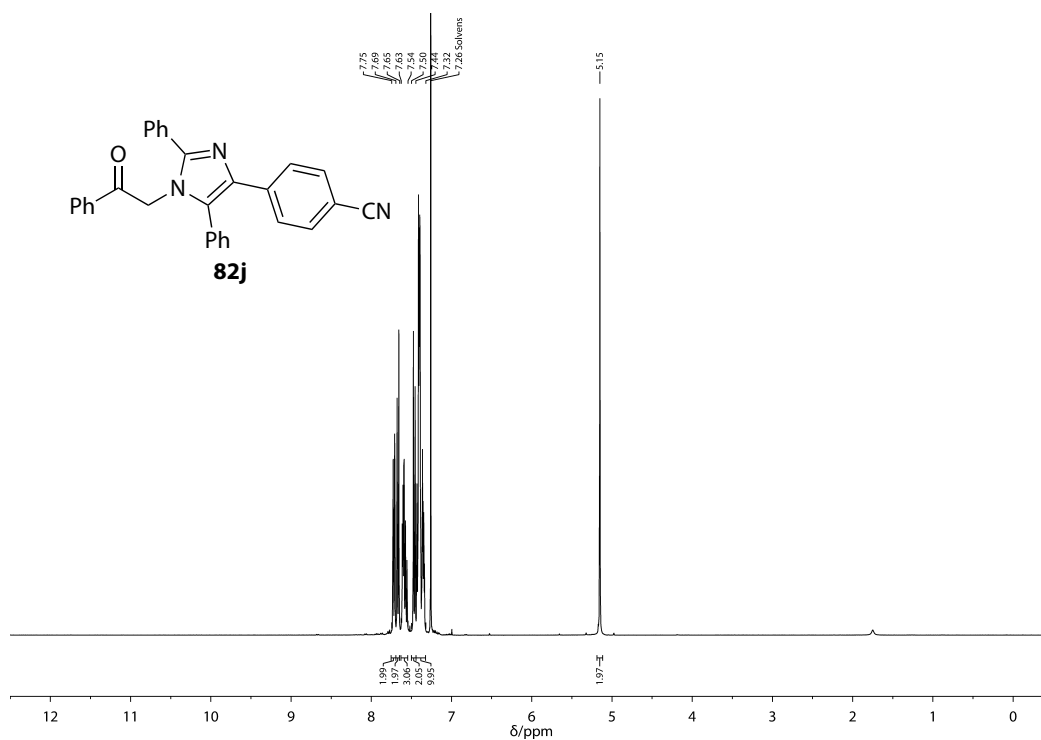
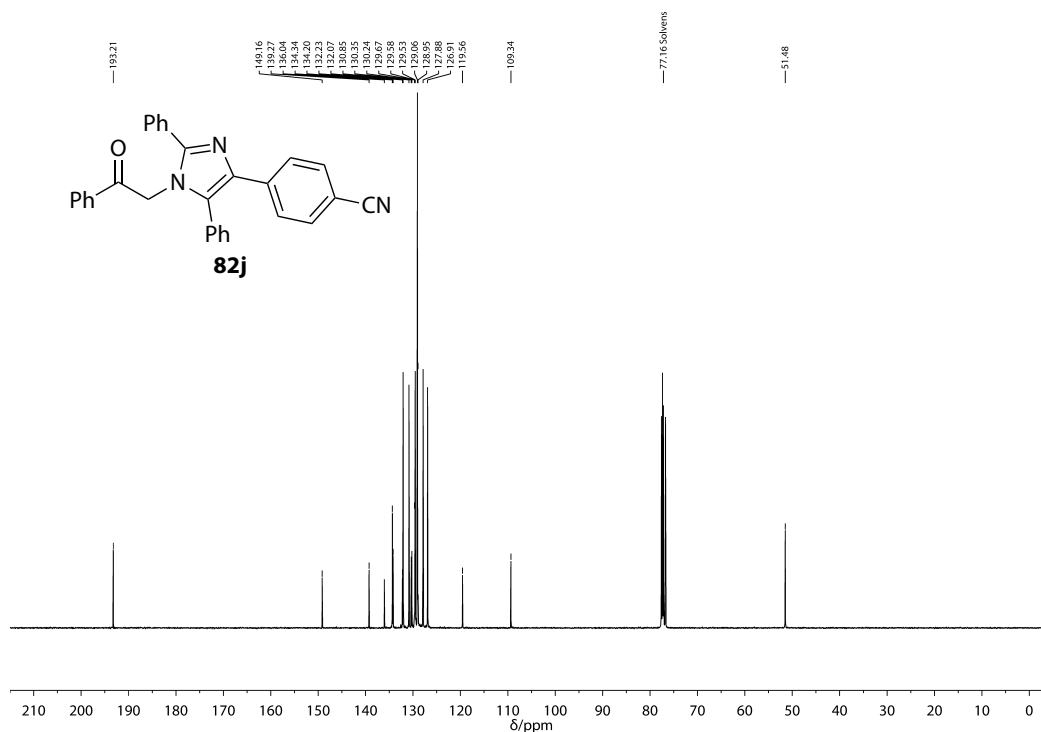
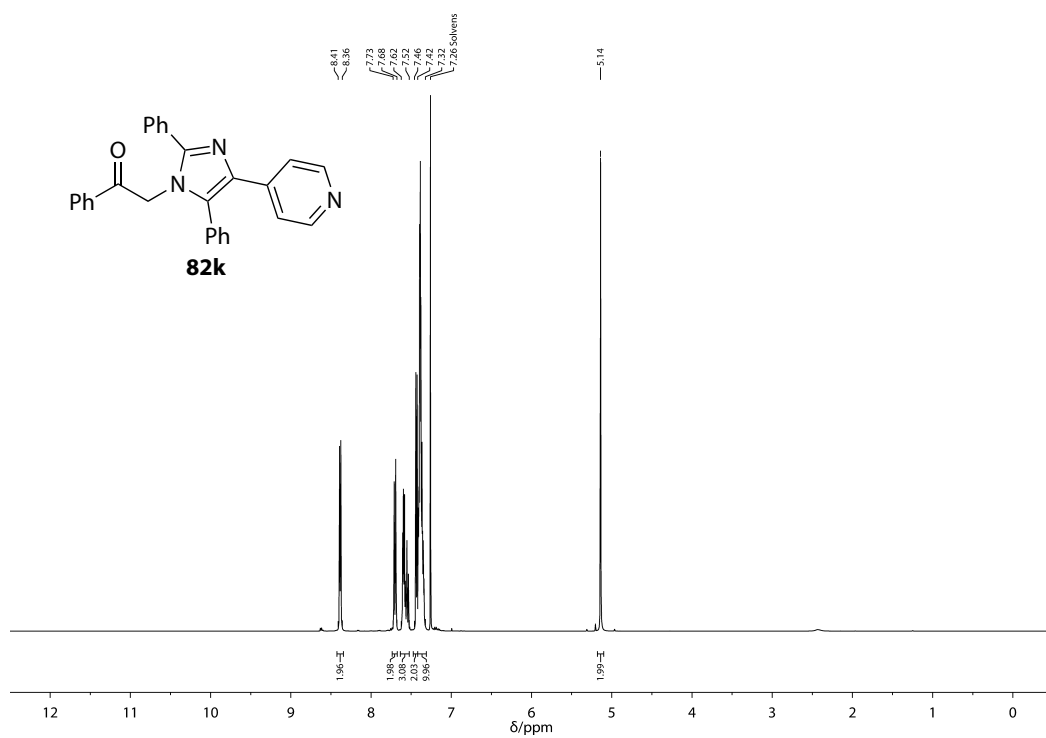
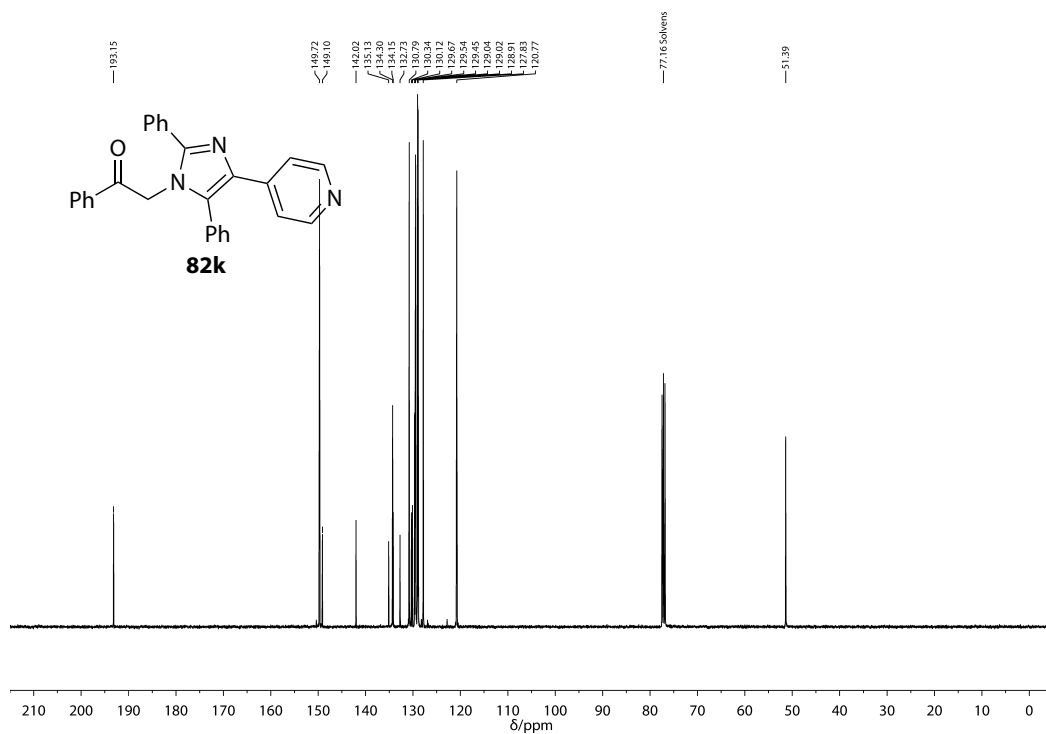


Abbildung B.68: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **82h**.

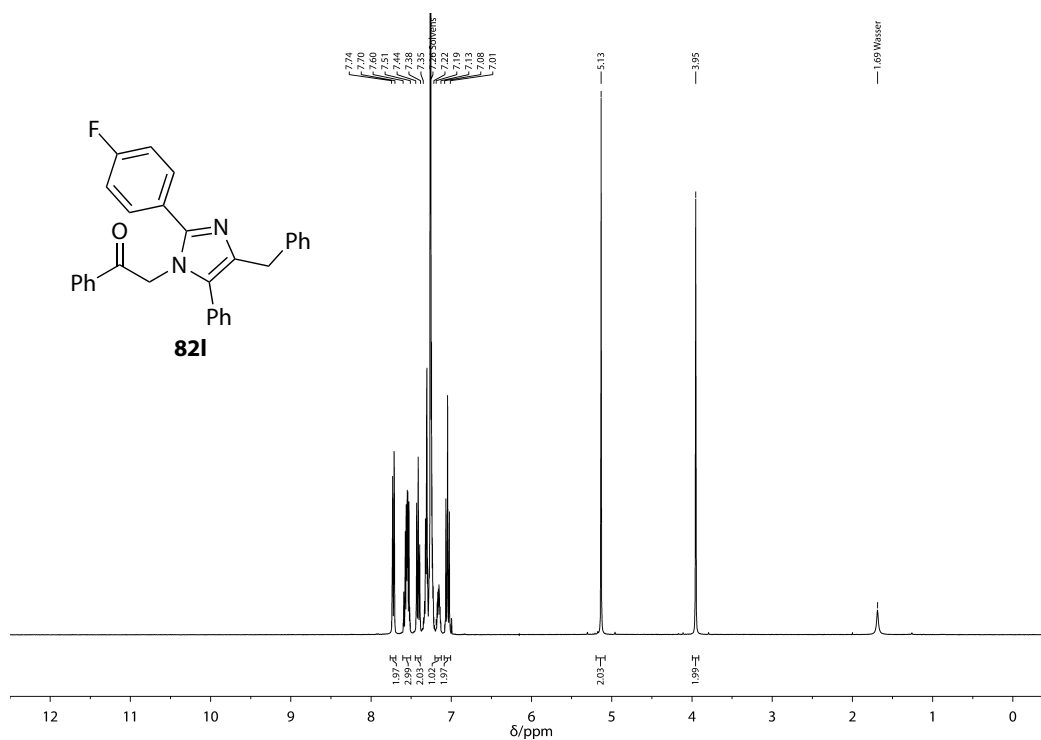
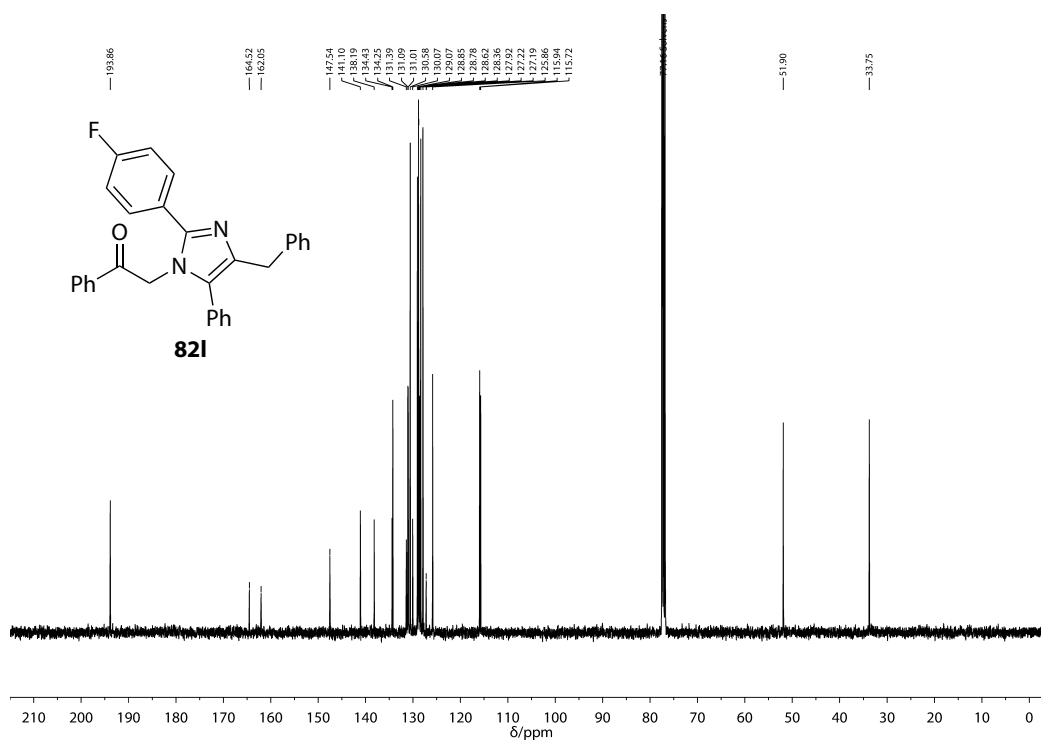
Abbildung B.69: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **82i**.Abbildung B.70: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **82i**.

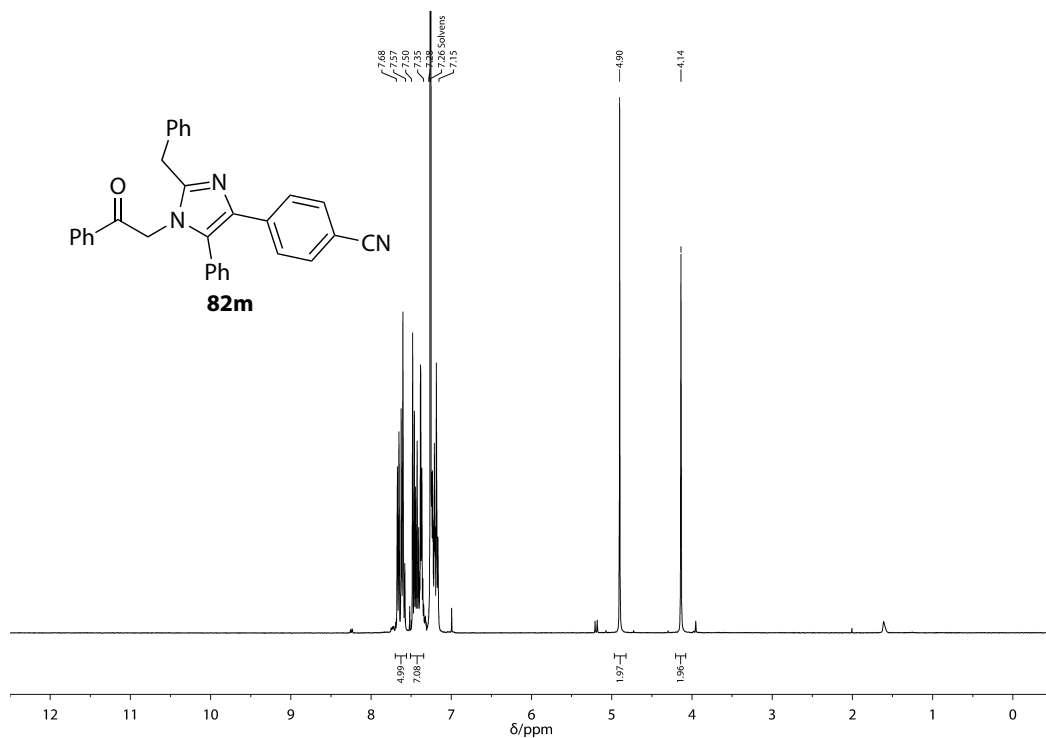
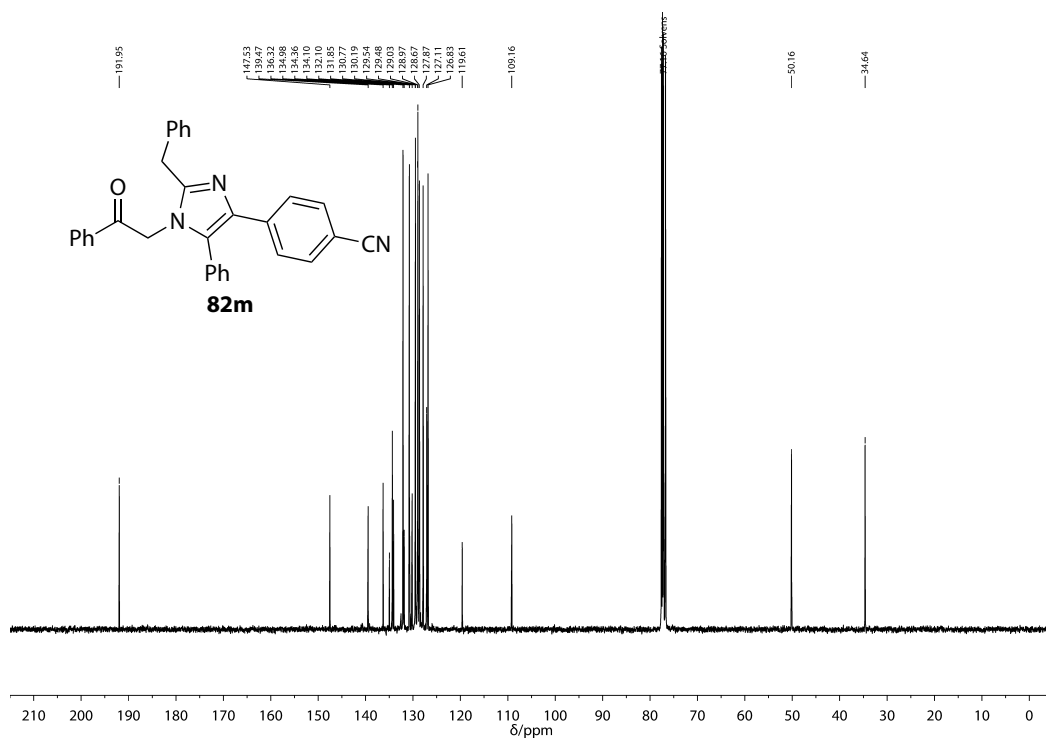
Anhang B NMR-Spektren

Abbildung B.71: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **82j**.Abbildung B.72: ¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von **82j**.

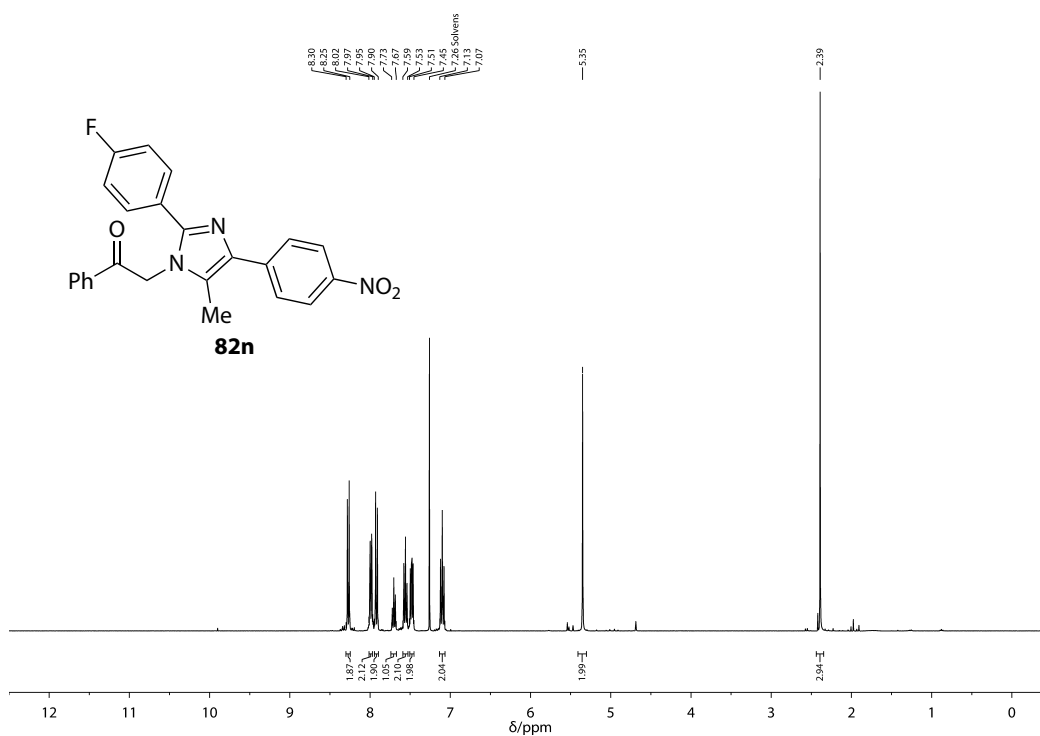
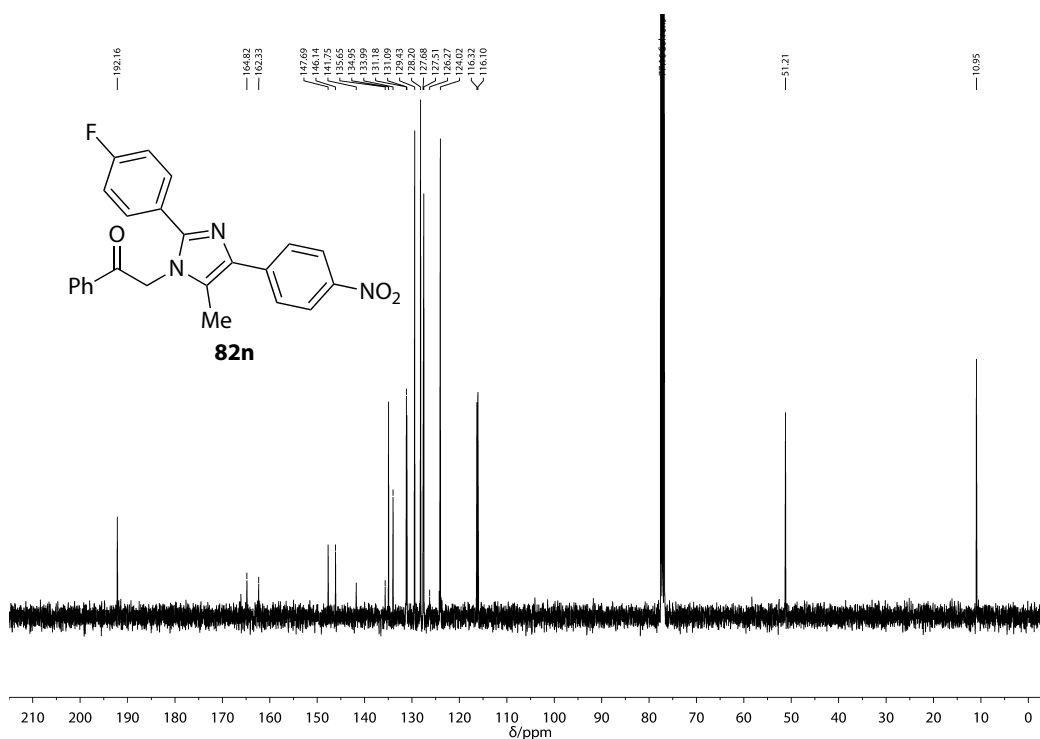
Abbildung B.73: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **82k**.Abbildung B.74: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **82k**.

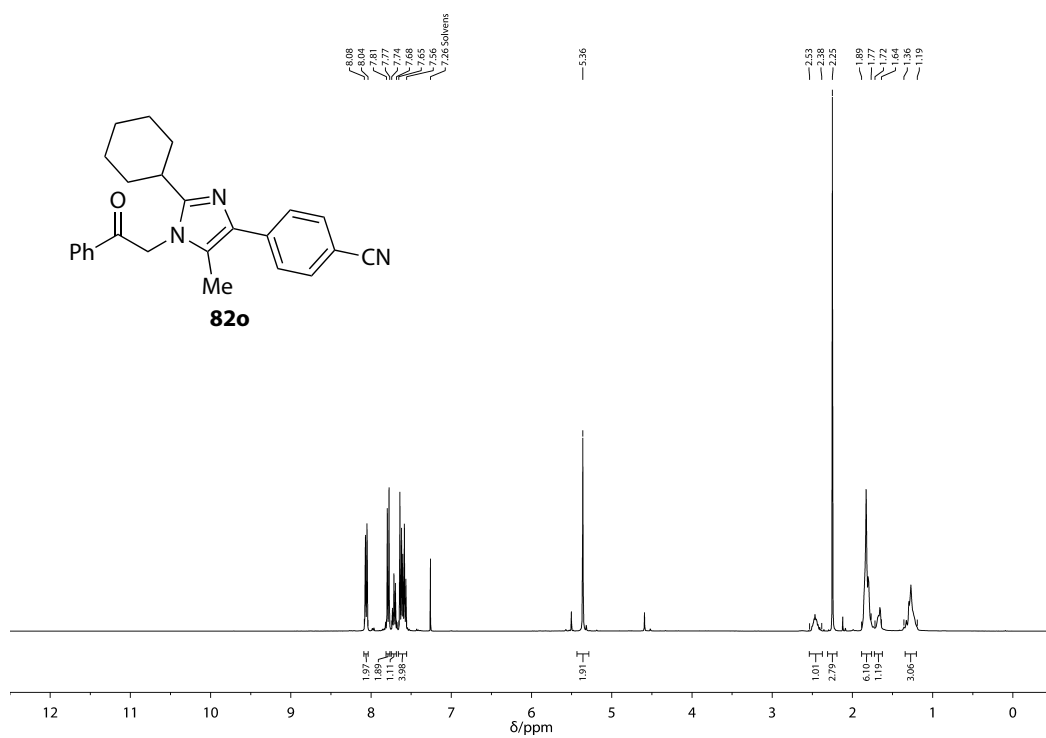
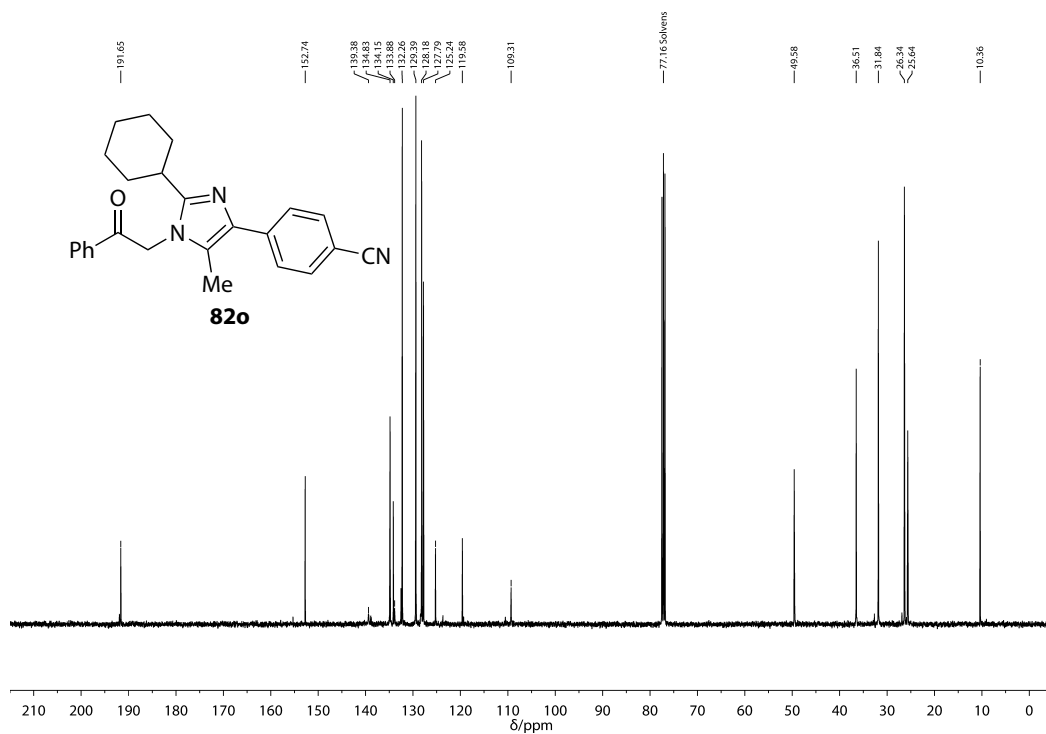
Anhang B NMR-Spektren

Abbildung B.75: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **821**.Abbildung B.76: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **821**.

Abbildung B.77: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **82m**.Abbildung B.78: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von **82m**.

Anhang B NMR-Spektren

Abbildung B.79: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **82n**.Abbildung B.80: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **82n**.

Abbildung B.81: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **82o**.Abbildung B.82: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **82o**.

Anhang B NMR-Spektren

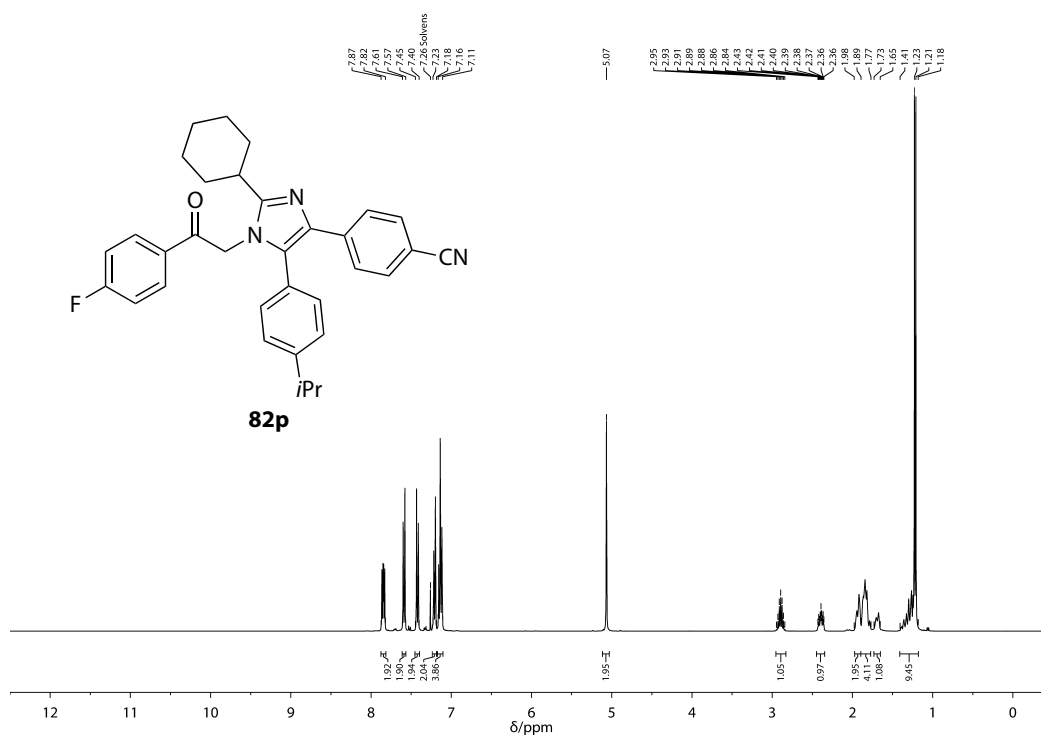


Abbildung B.83: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **82p**.

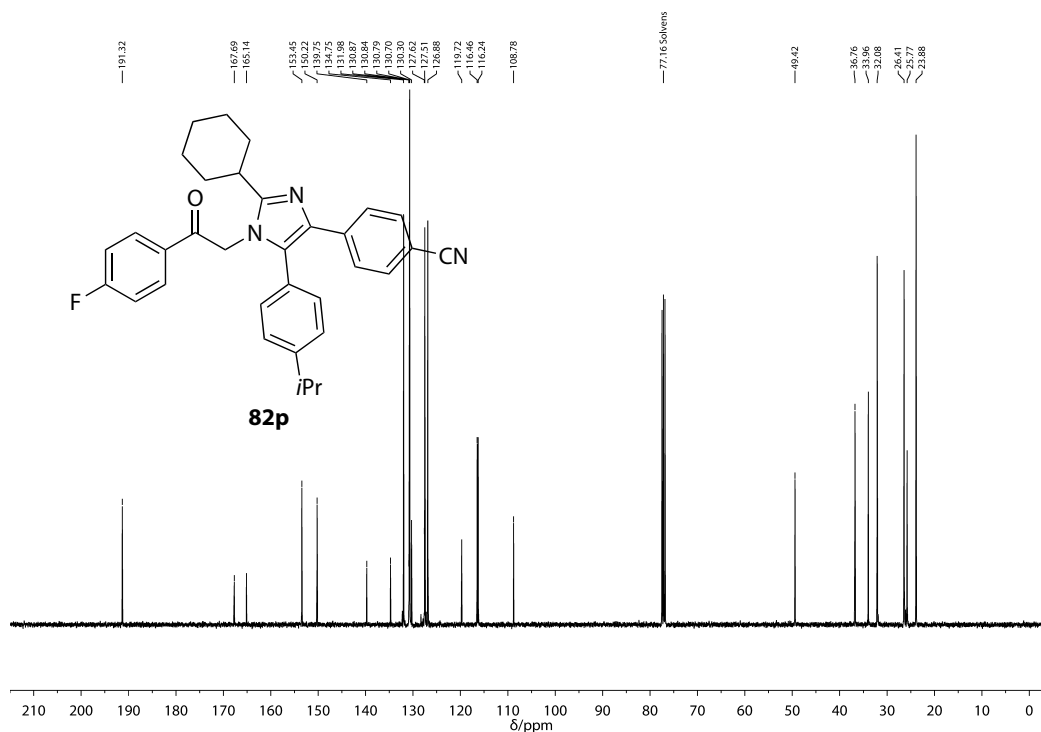
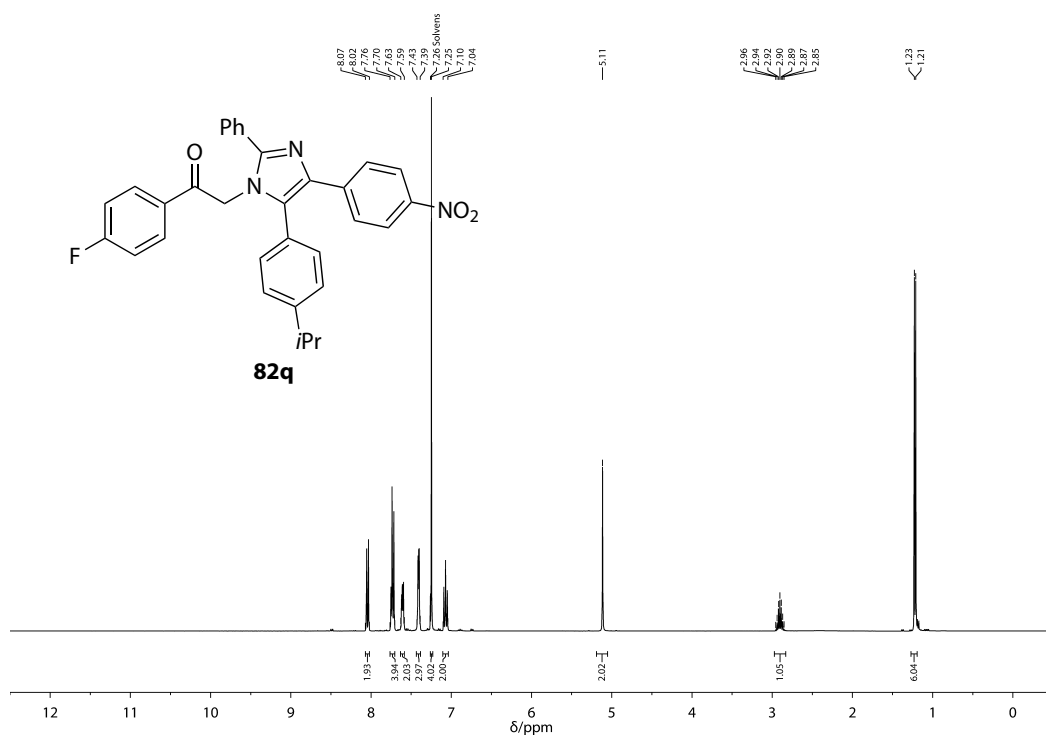
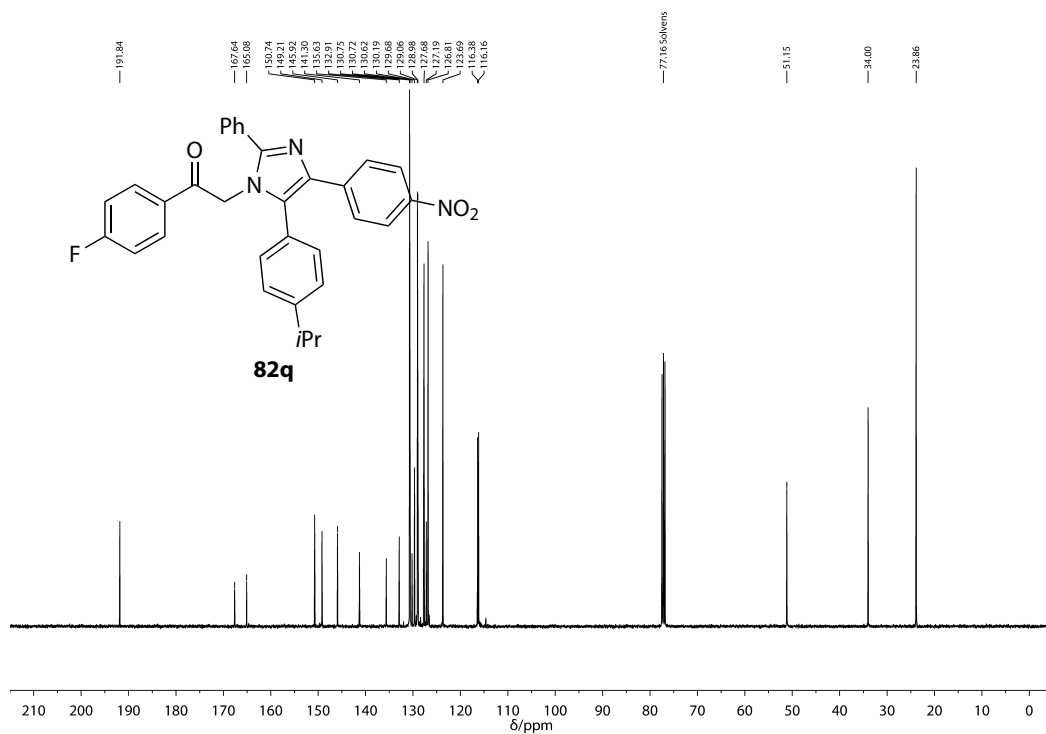


Abbildung B.84: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **82p**.

Abbildung B.85: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **82q**.Abbildung B.86: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **82q**.

Anhang B NMR-Spektren

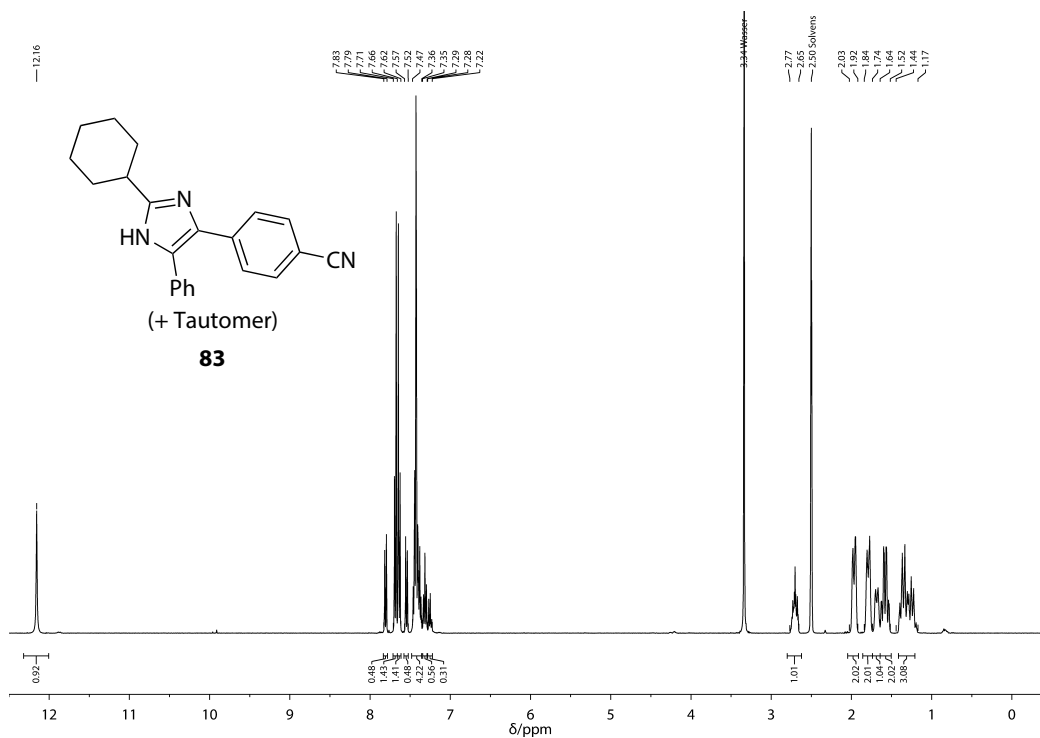


Abbildung B.87: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, DMSO- d_6) von **83**.

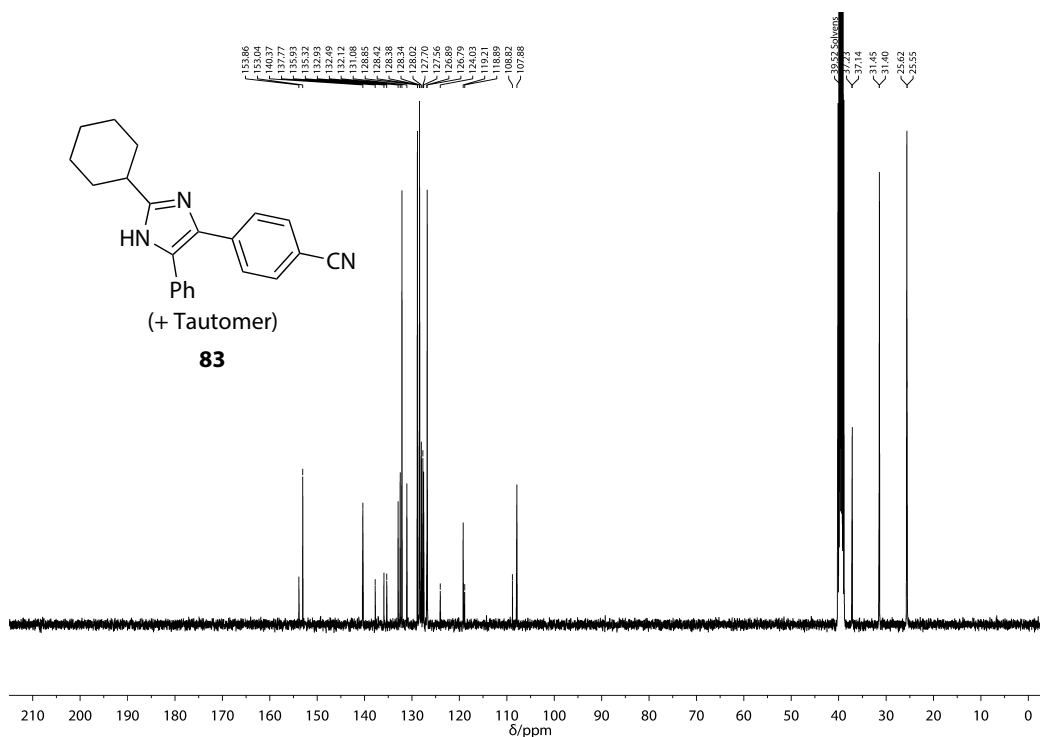
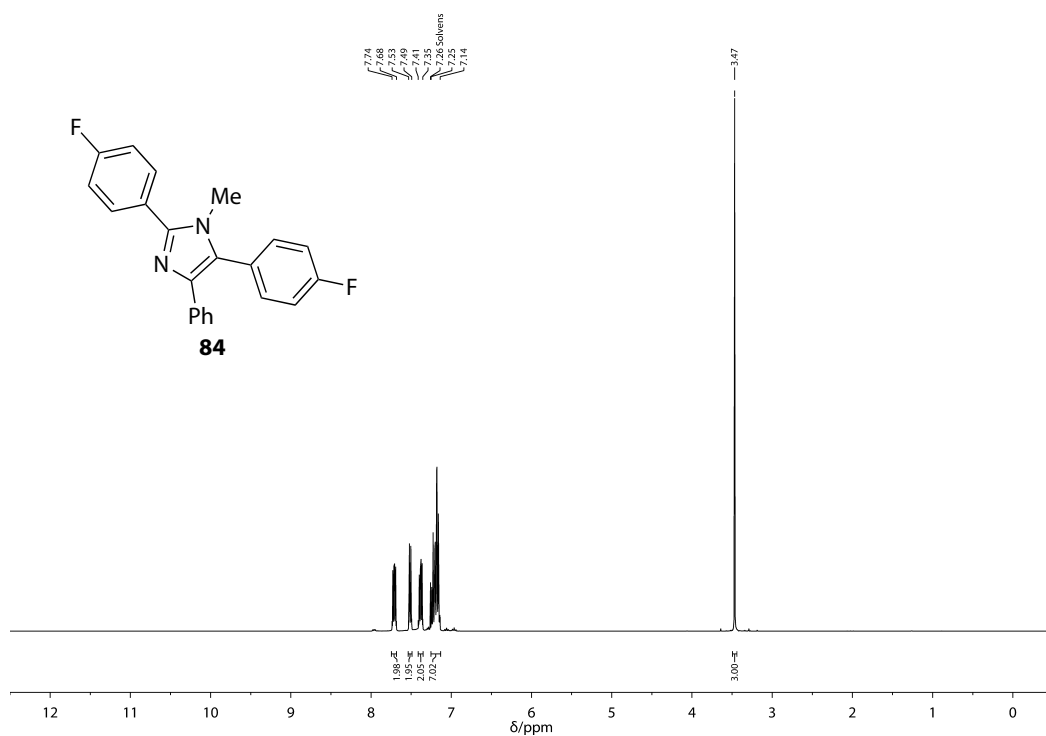
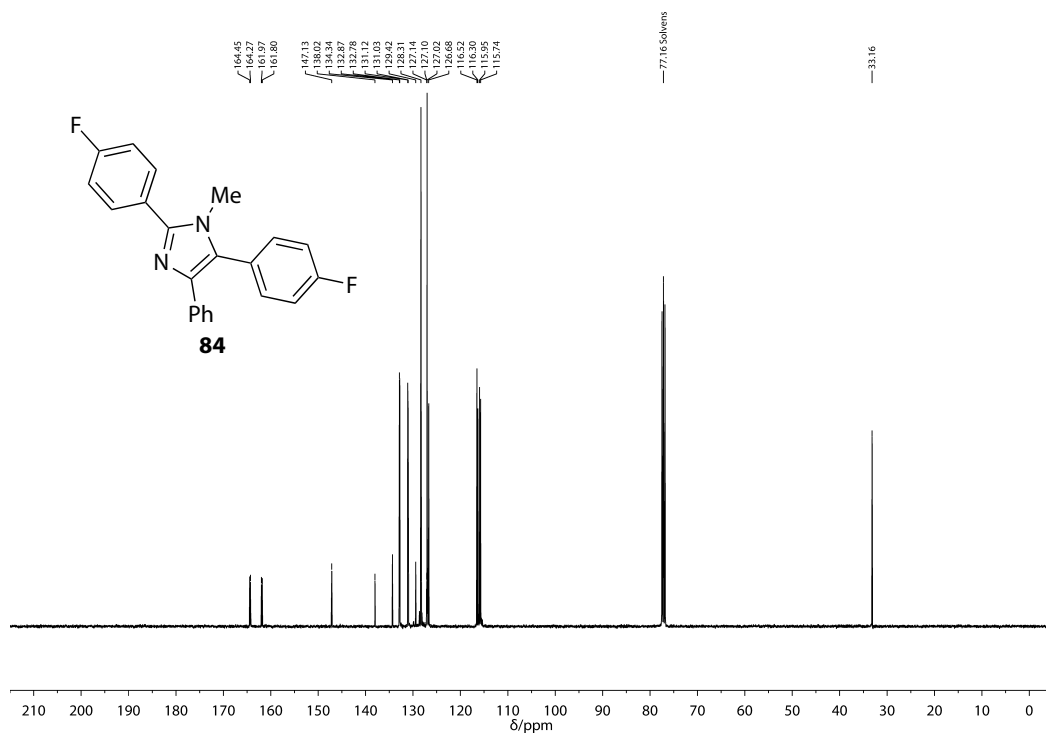
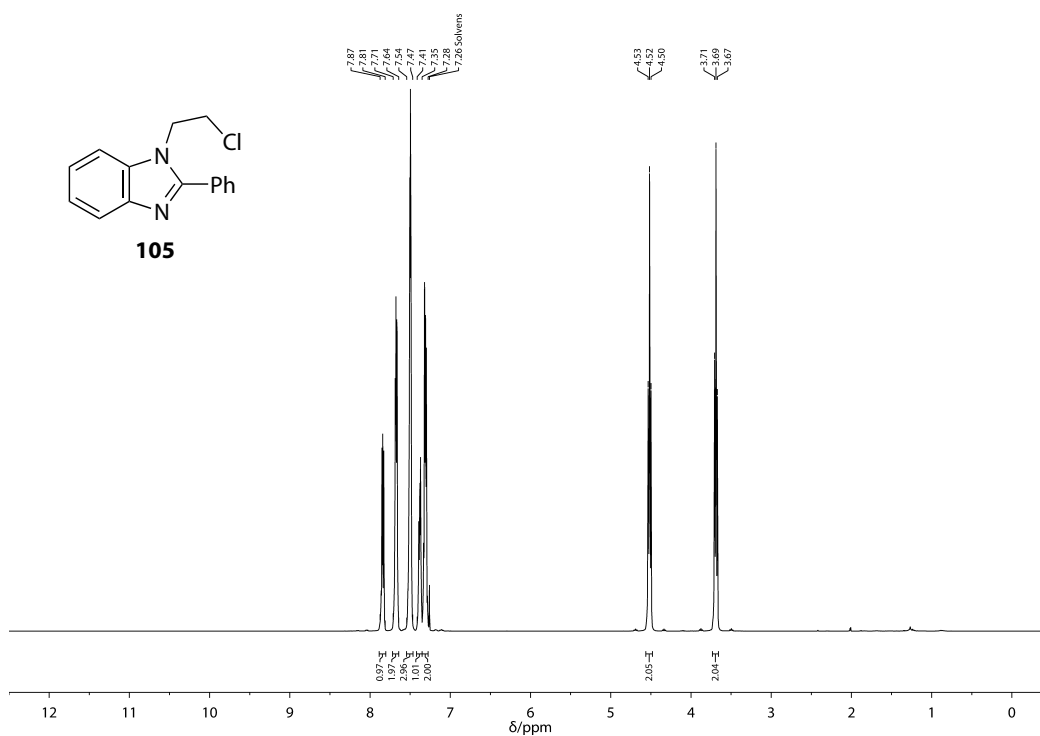
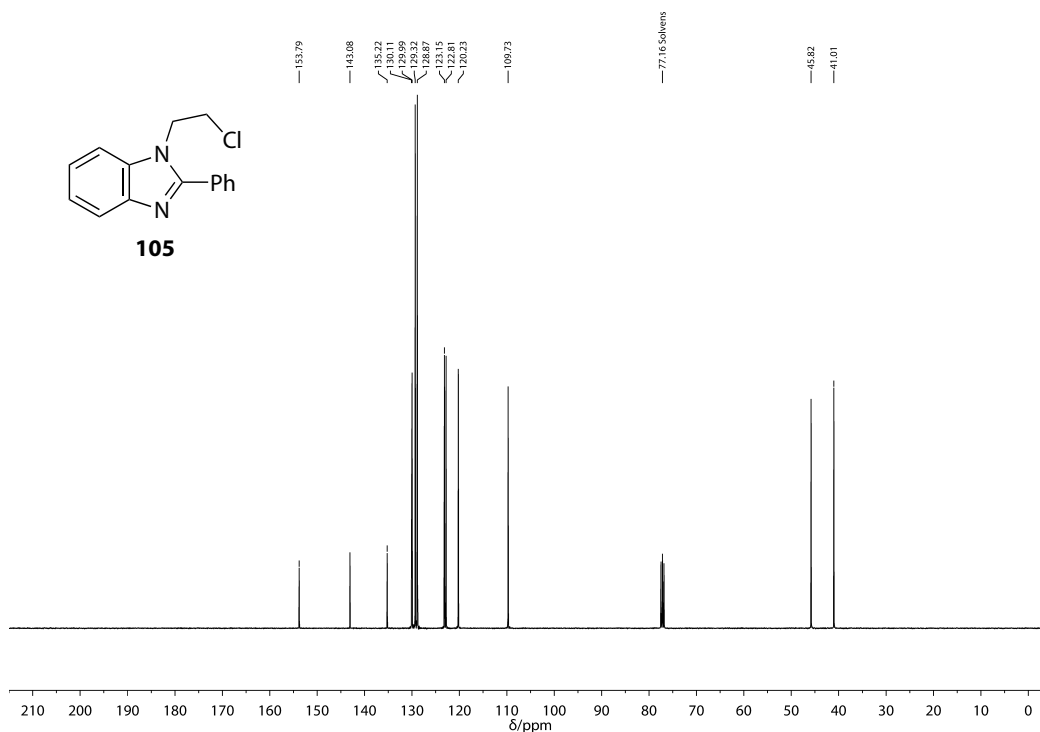
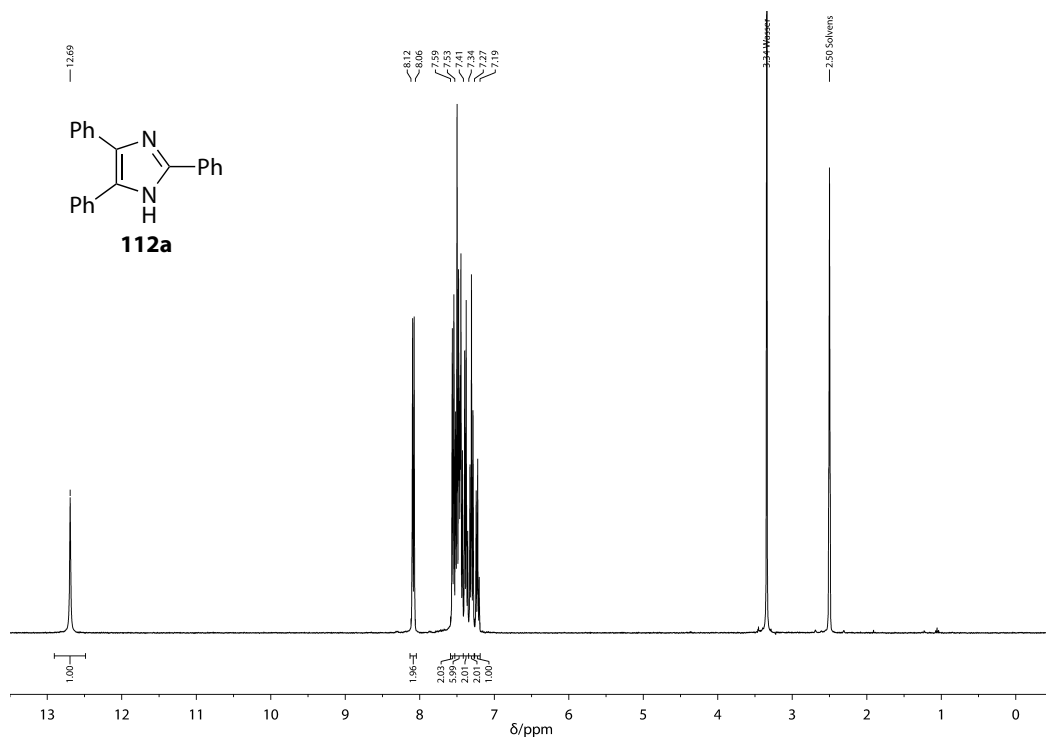
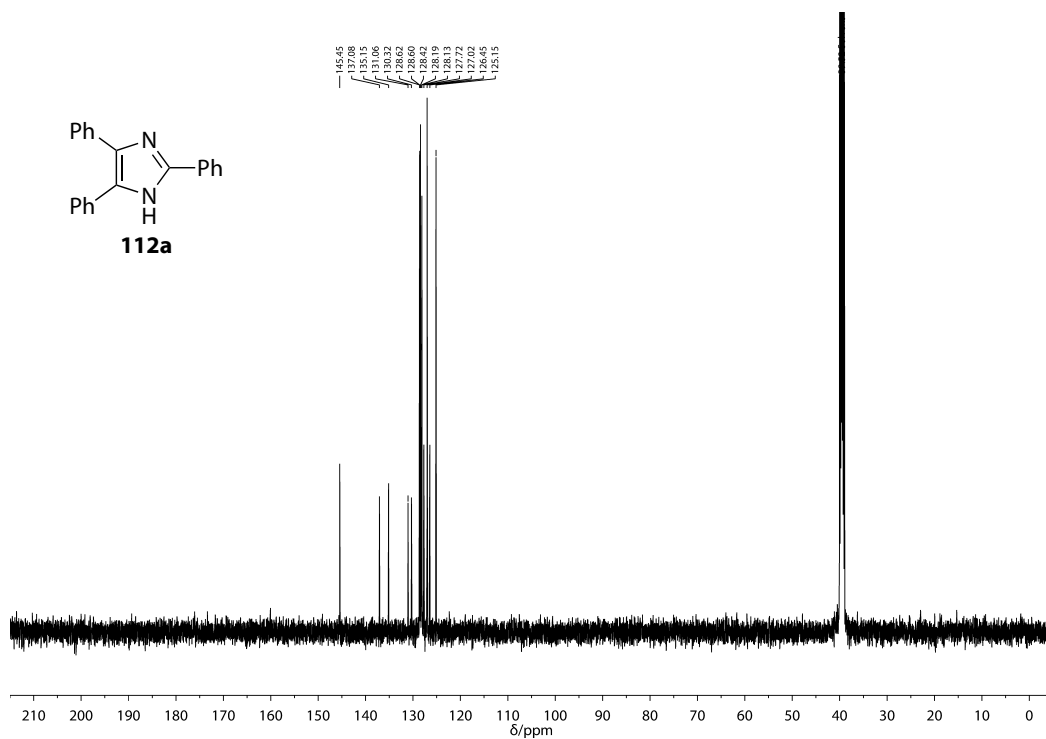


Abbildung B.88: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, DMSO- d_6) von **83**.

Abbildung B.89: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **84**.Abbildung B.90: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **84**.

Anhang B NMR-Spektren

Abbildung B.91: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **105**.Abbildung B.92: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **105**.

Abbildung B.93: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, DMSO-*d*₆) von **112a**.Abbildung B.94: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, DMSO-*d*₆) von **112a**.

Anhang B NMR-Spektren

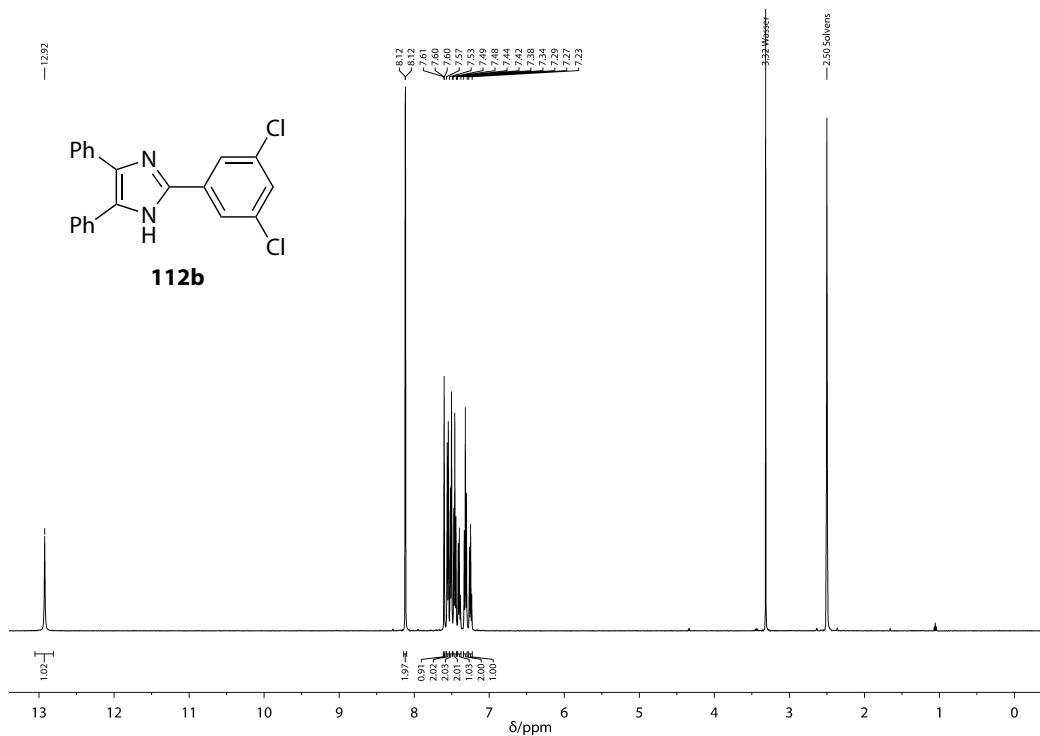


Abbildung B.95: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, DMSO-*d*₆) von **112b**.

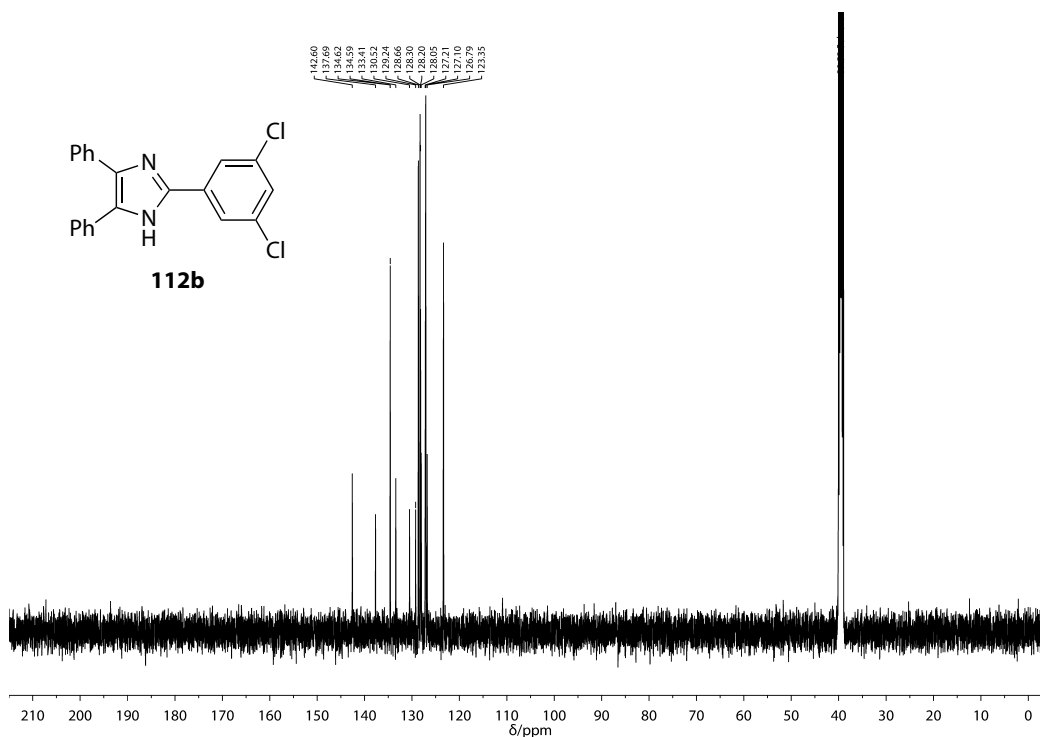
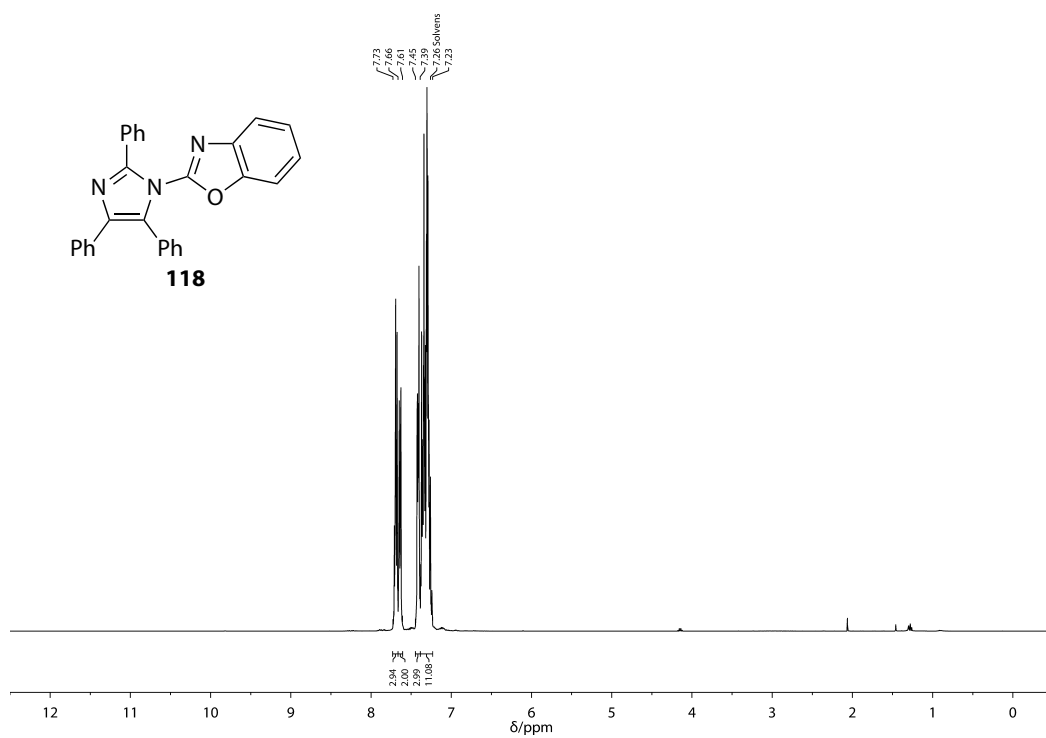
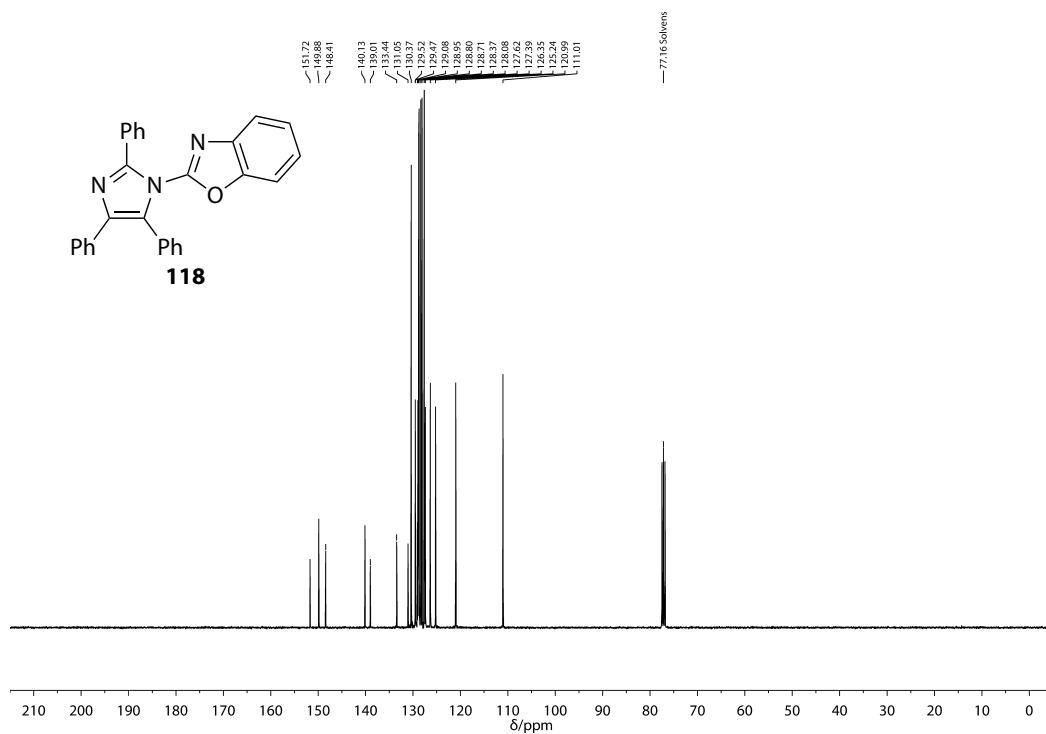


Abbildung B.96: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, DMSO-*d*₆) von **112b**.

Abbildung B.97: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **118**.Abbildung B.98: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **118**.

Anhang B NMR-Spektren

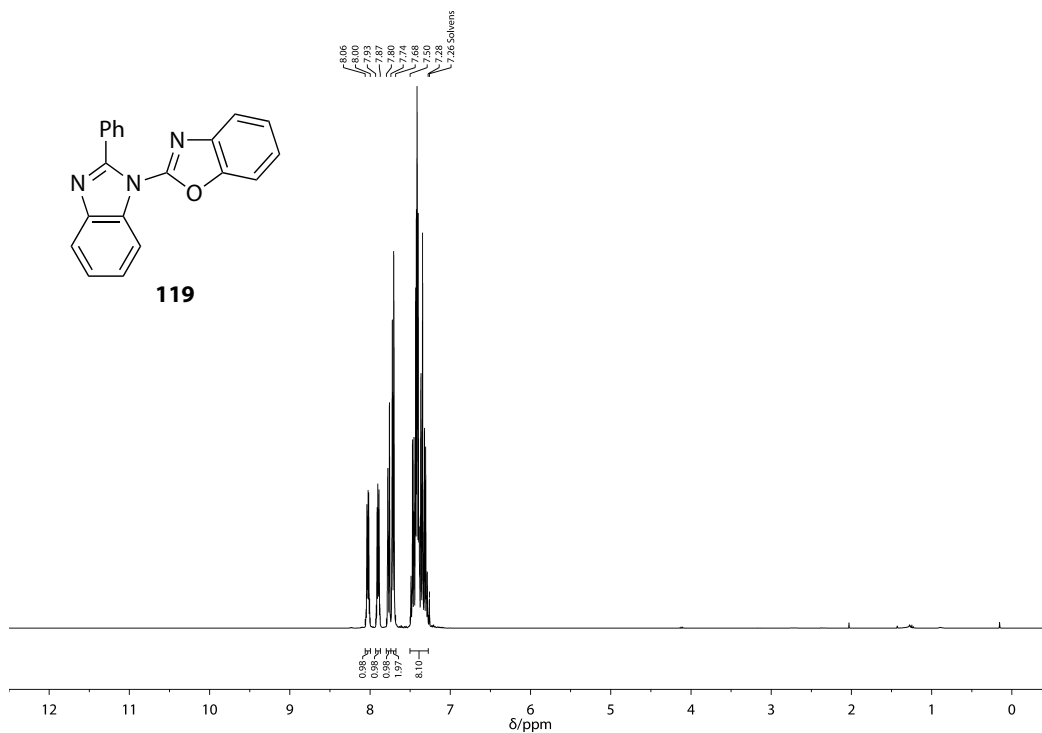


Abbildung B.99: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **119**.

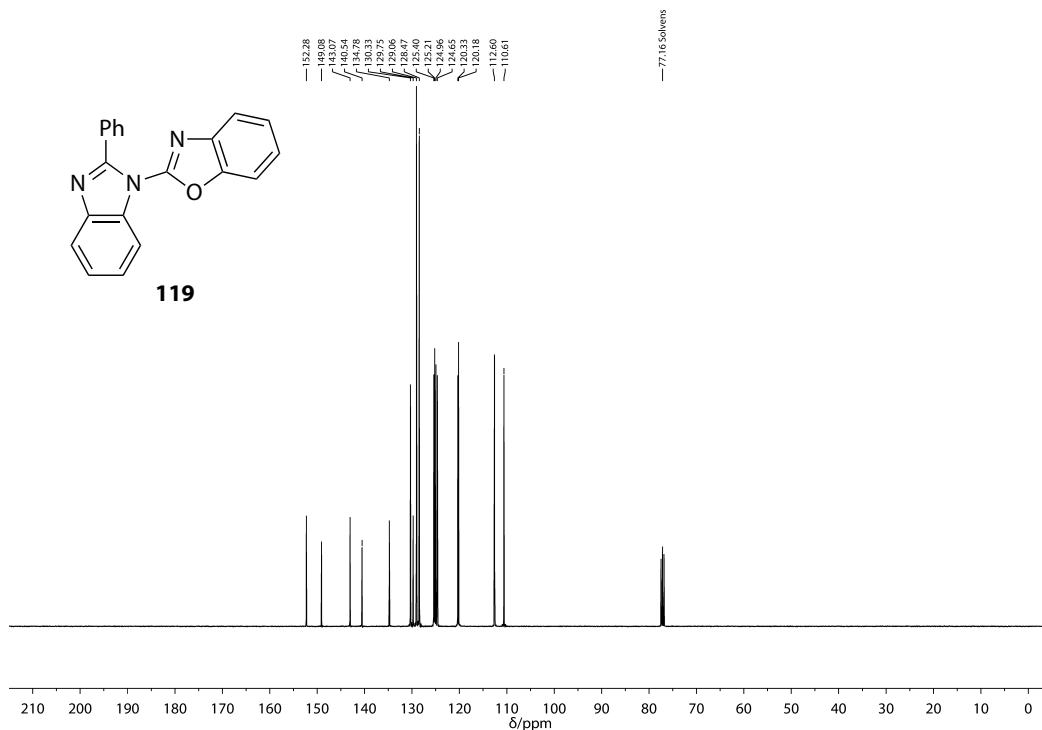
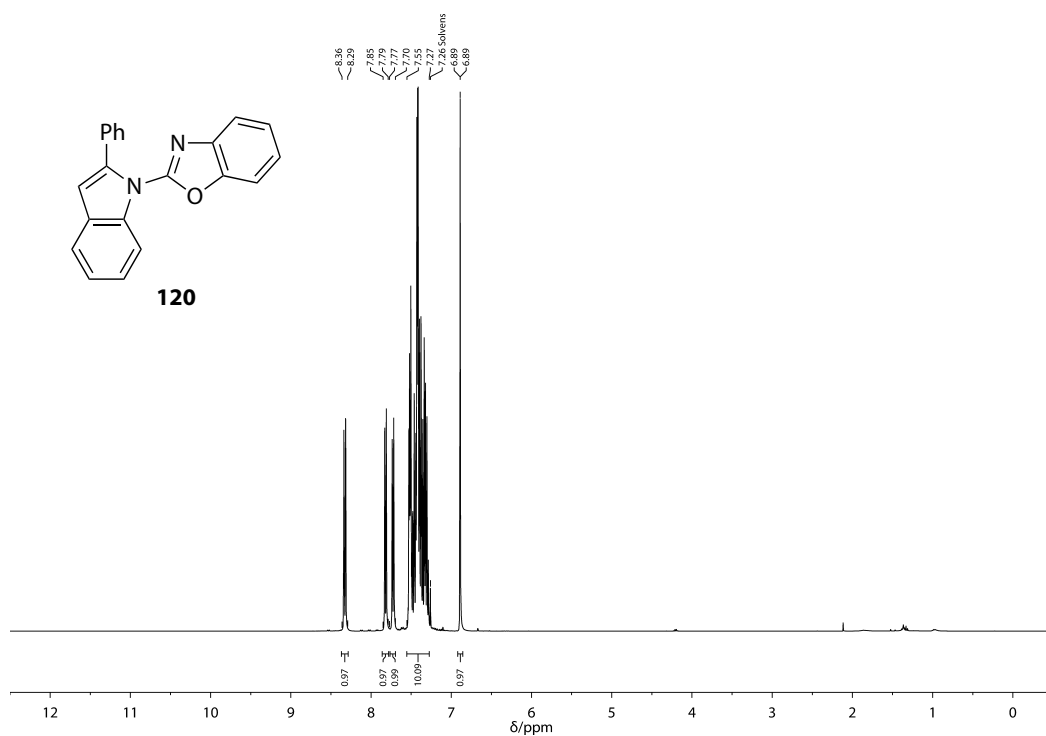
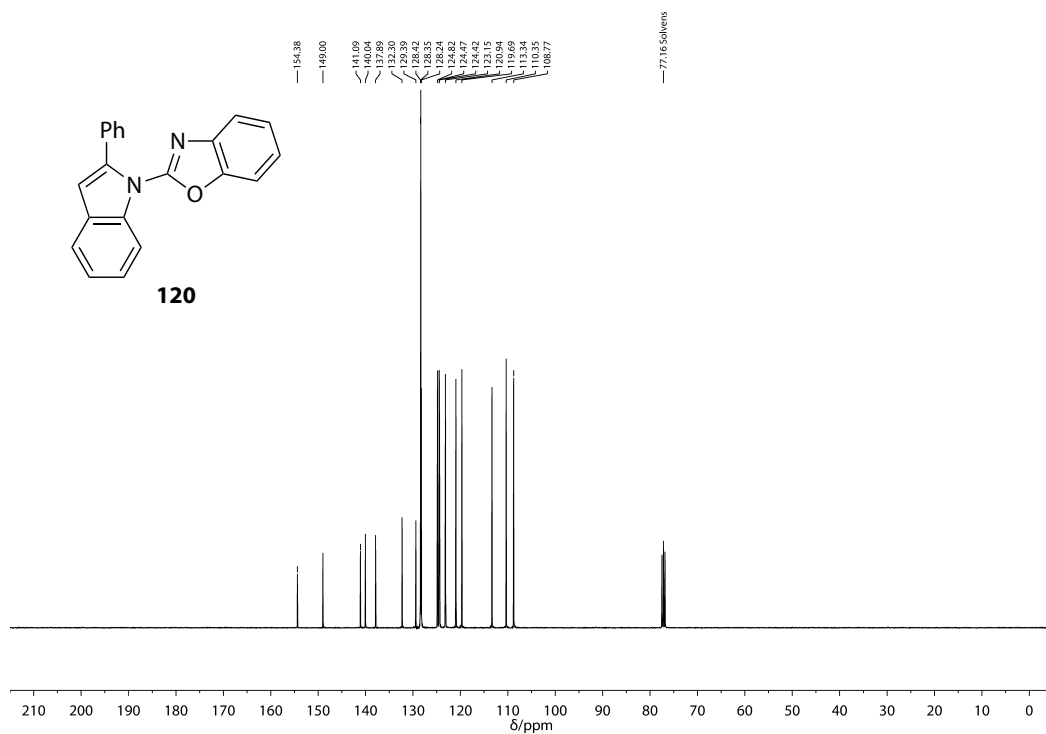


Abbildung B.100: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **119**.

Abbildung B.101: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **120**.Abbildung B.102: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **120**.

Anhang B NMR-Spektren

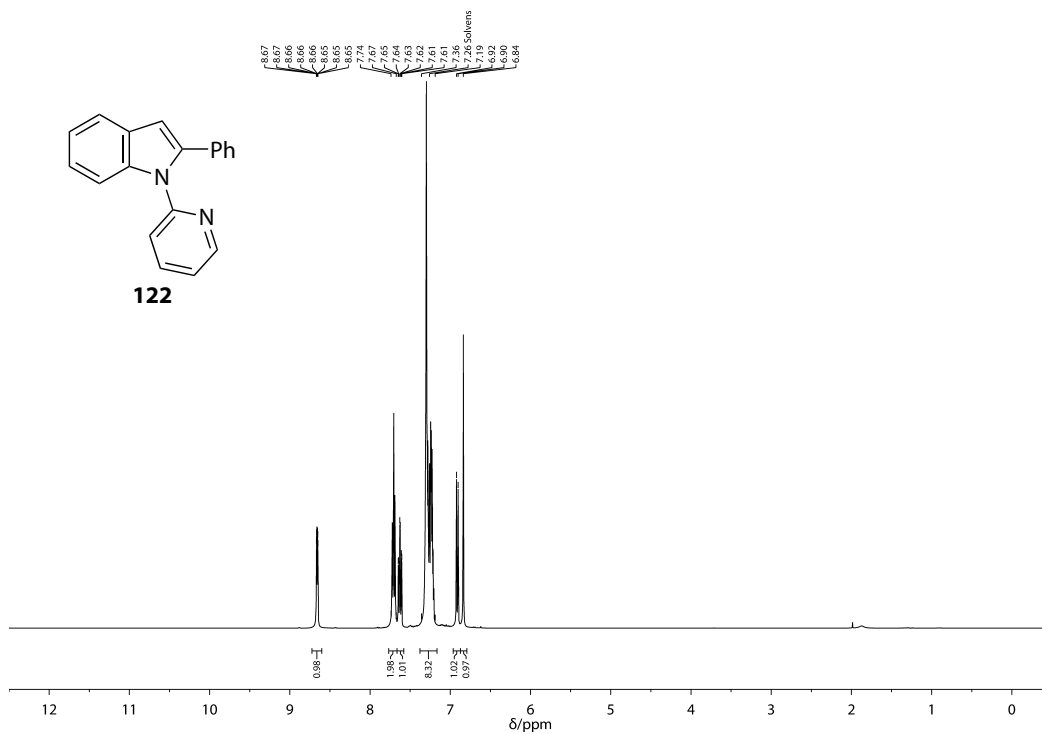


Abbildung B.103: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **122**.

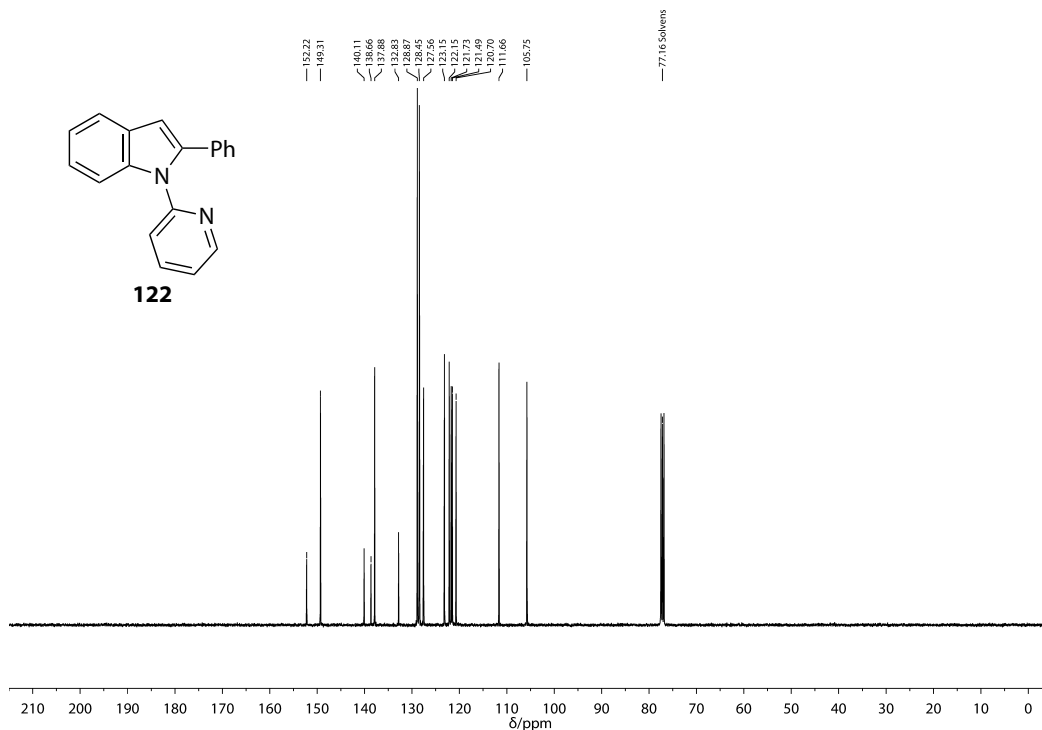
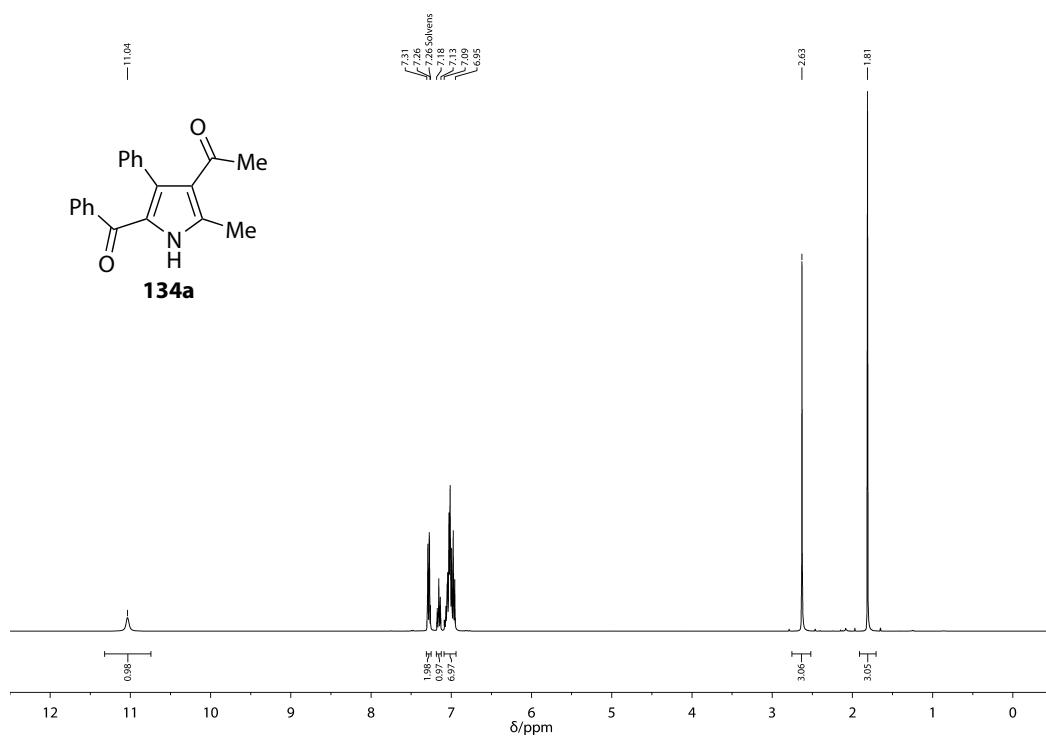
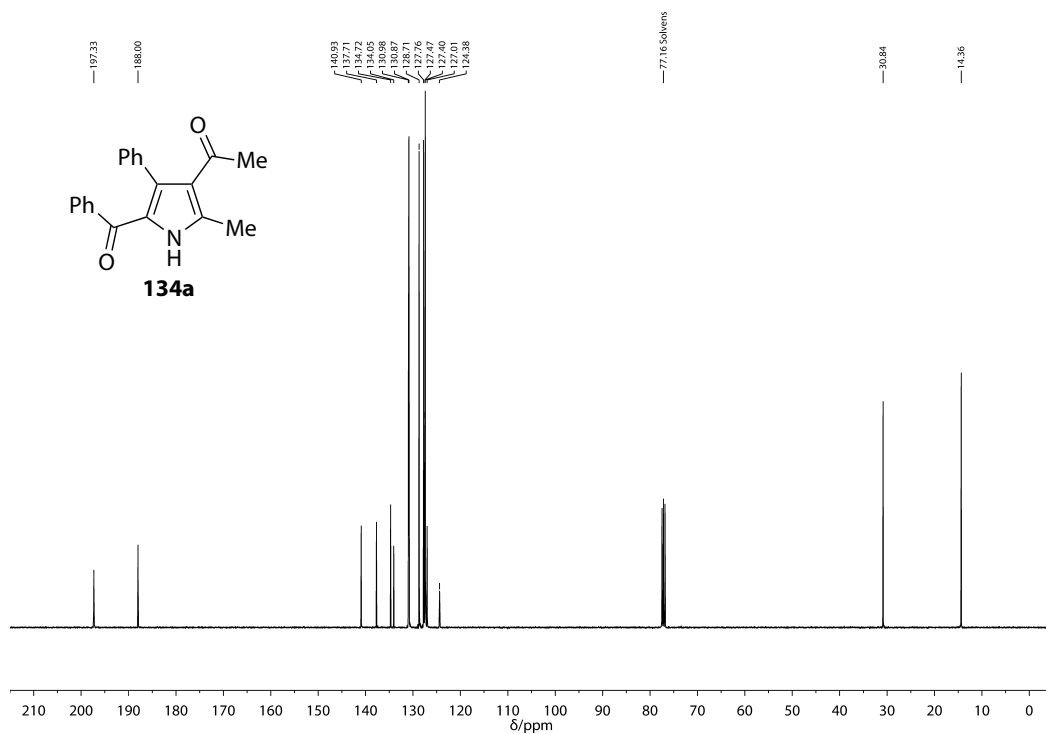


Abbildung B.104: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **122**.

Abbildung B.105: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **134a**.Abbildung B.106: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **134a**.

Anhang B NMR-Spektren

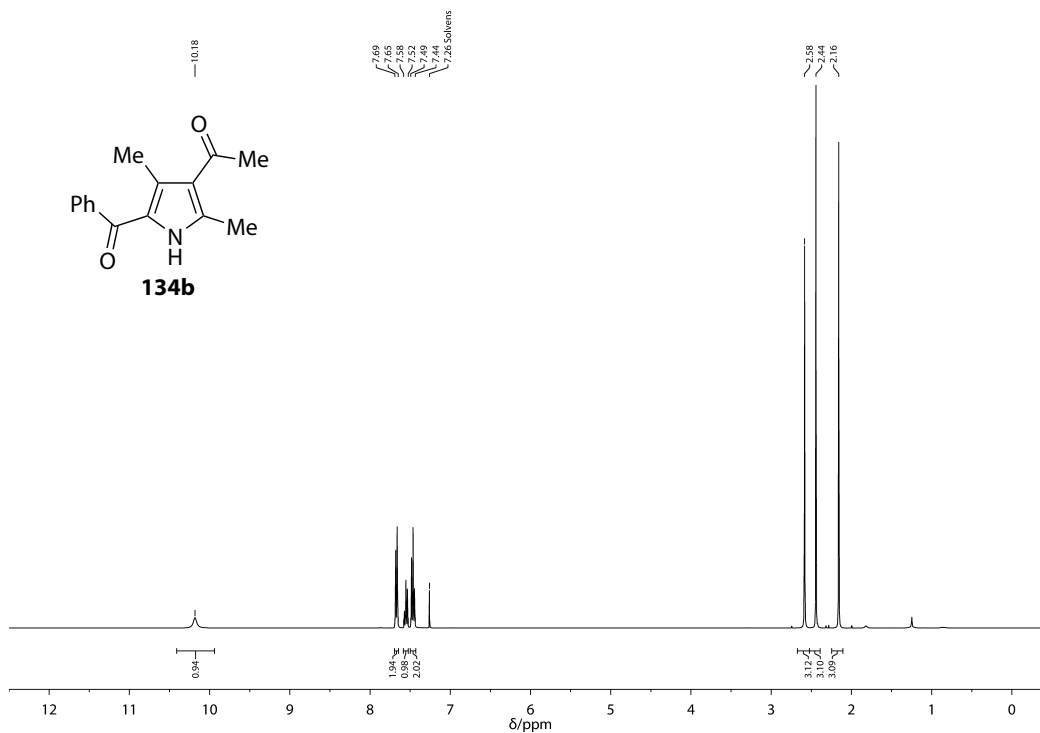


Abbildung B.107: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **134b**.

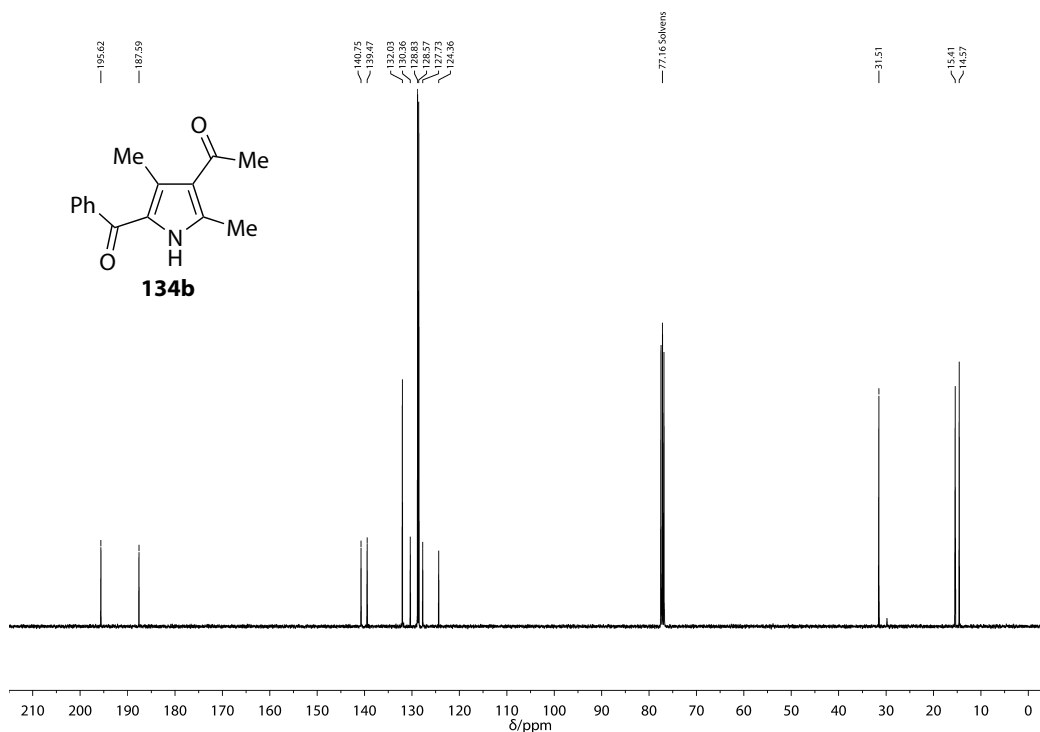
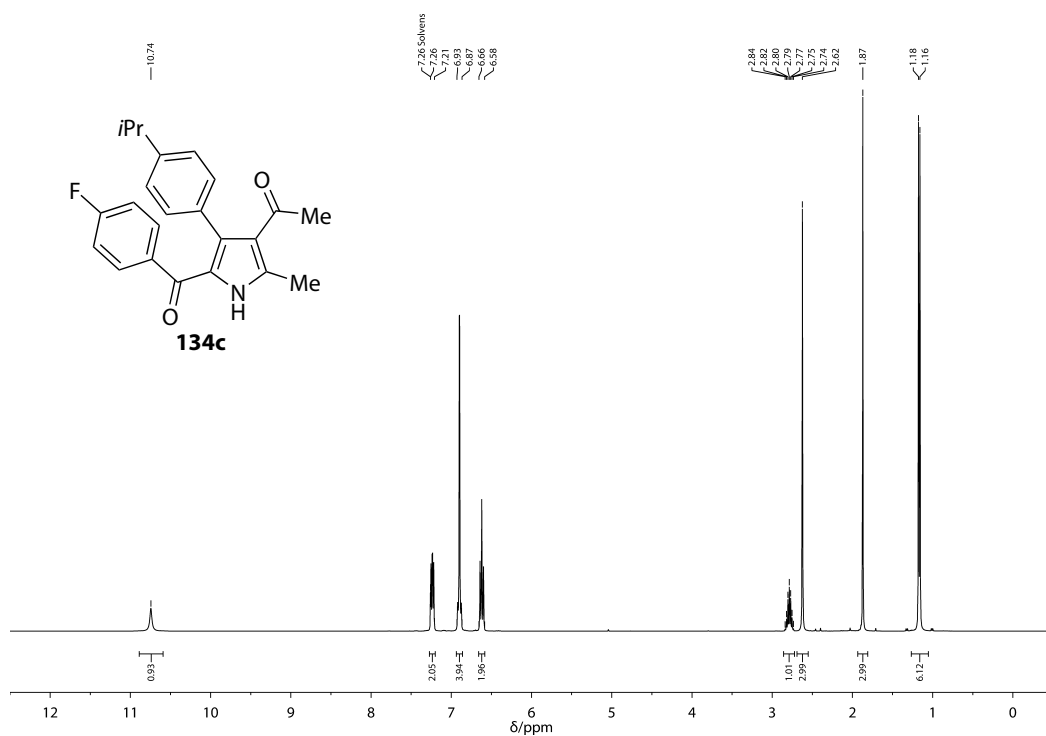
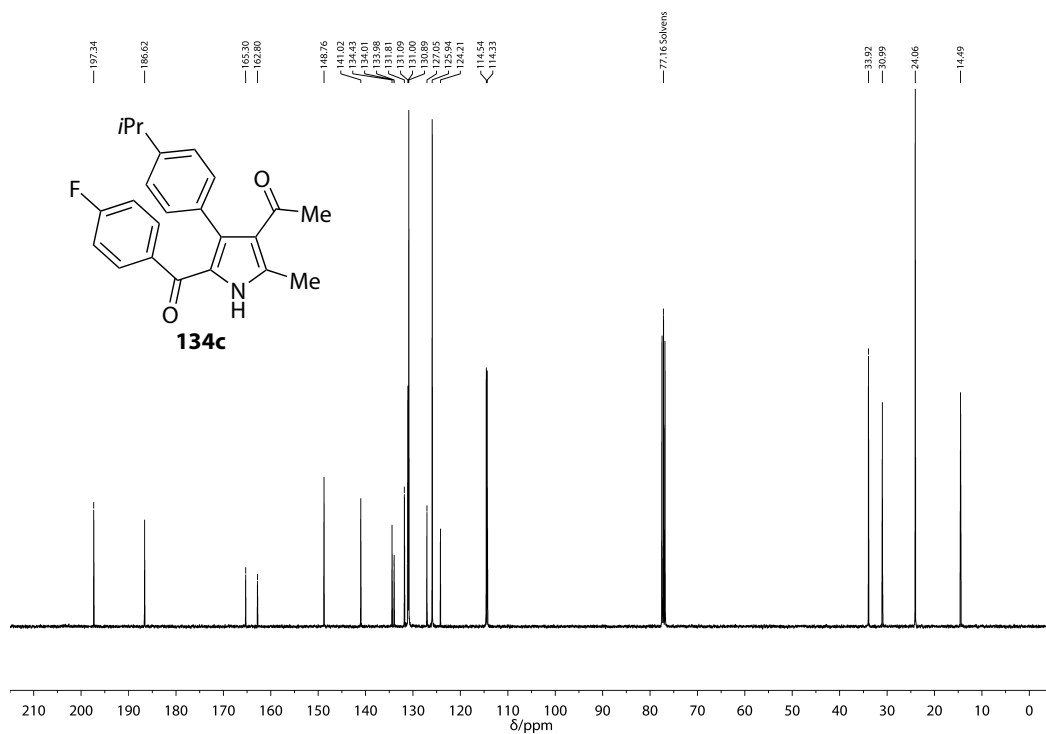


Abbildung B.108: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **134b**.

Abbildung B.109: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **134c**.Abbildung B.110: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **134c**.

Anhang B NMR-Spektren

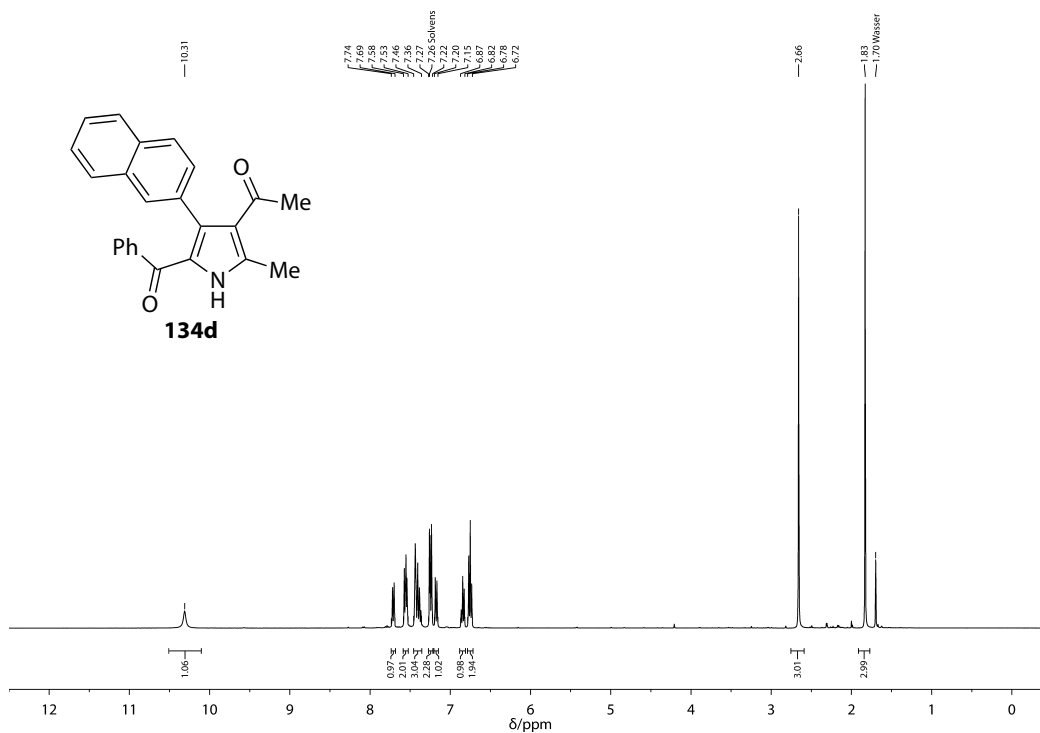


Abbildung B.11: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **134d**.

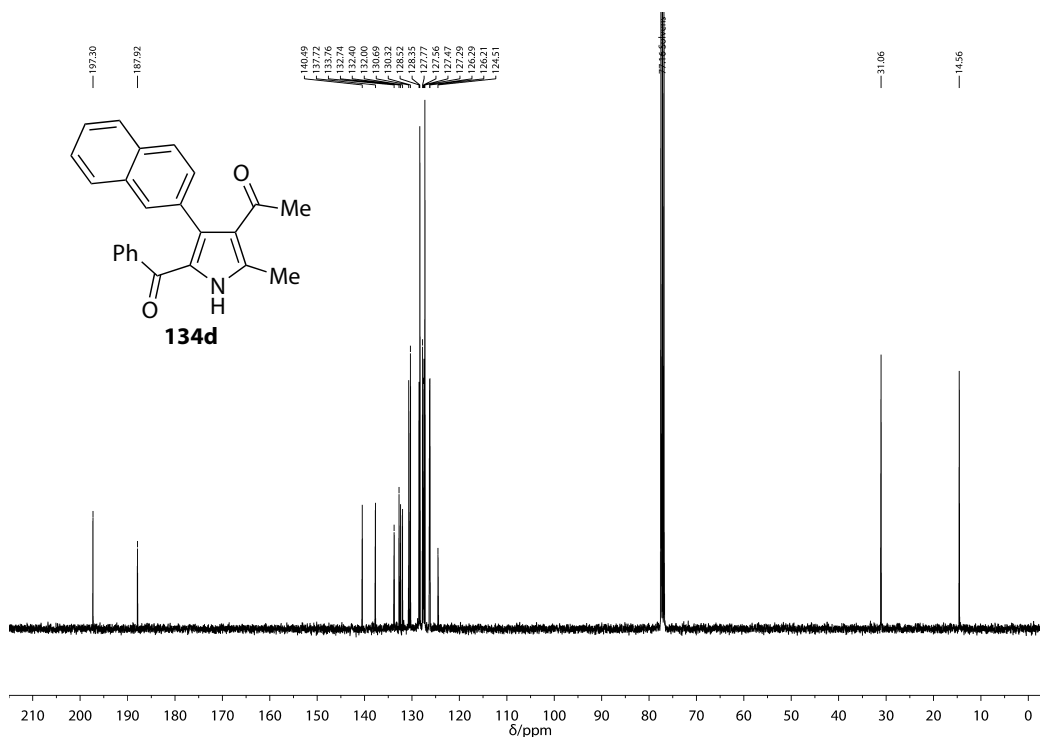
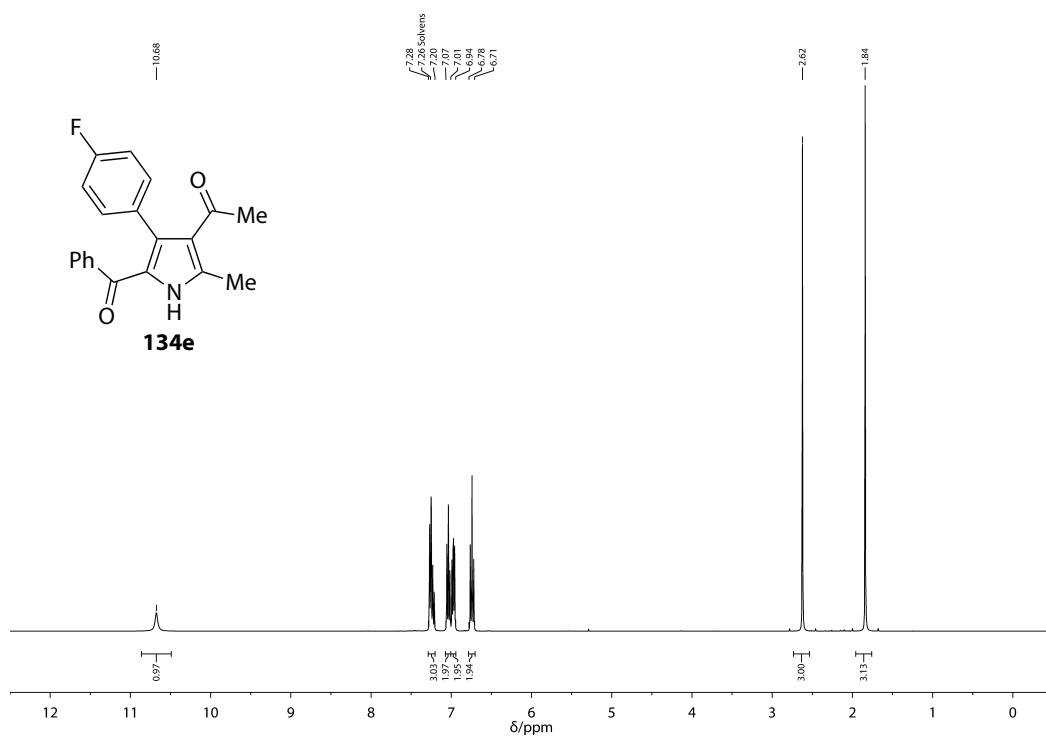
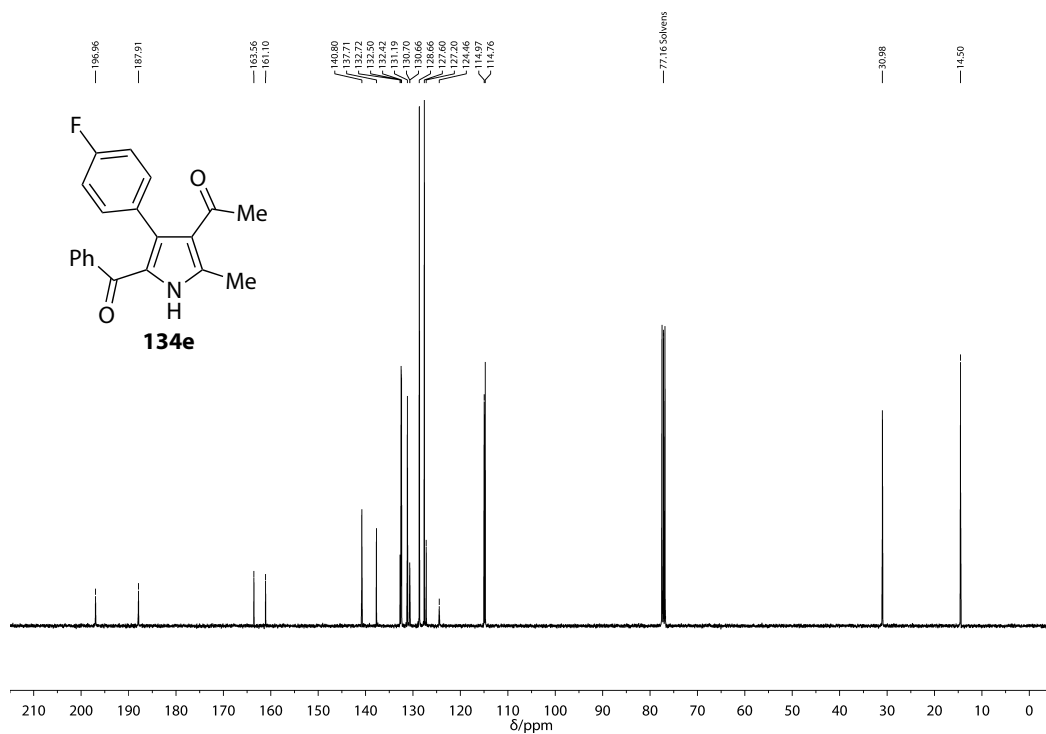


Abbildung B.12: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **134d**.

Abbildung B.113: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **134e**.Abbildung B.114: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **134e**.

Anhang B NMR-Spektren

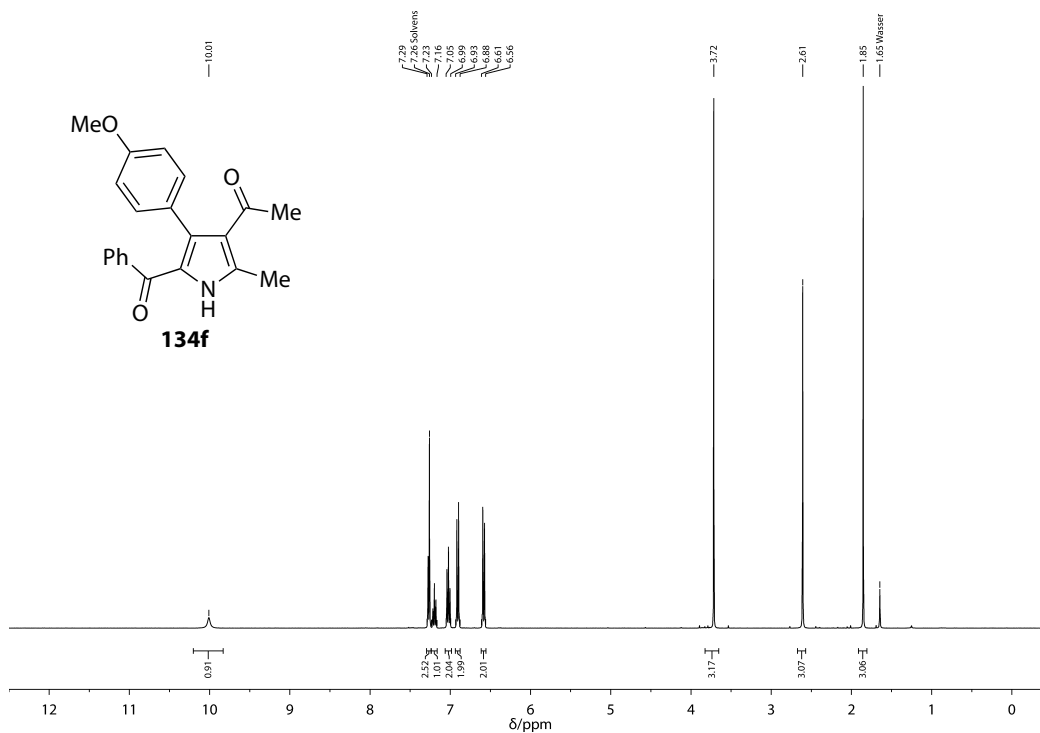


Abbildung B.115: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **134f**.

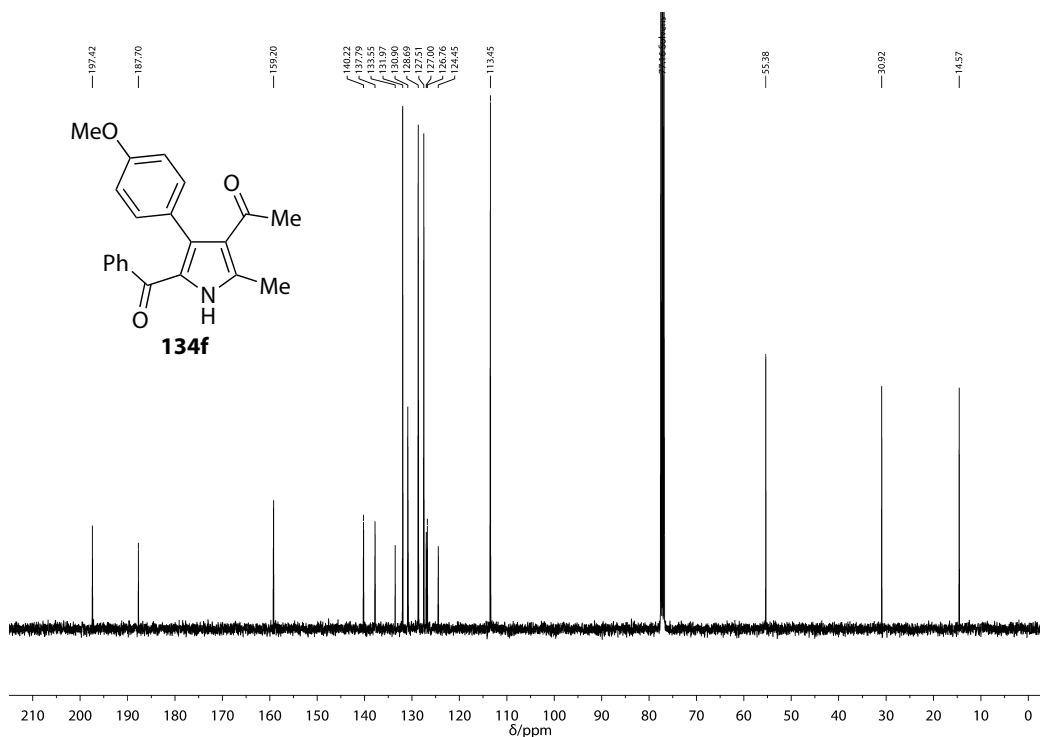
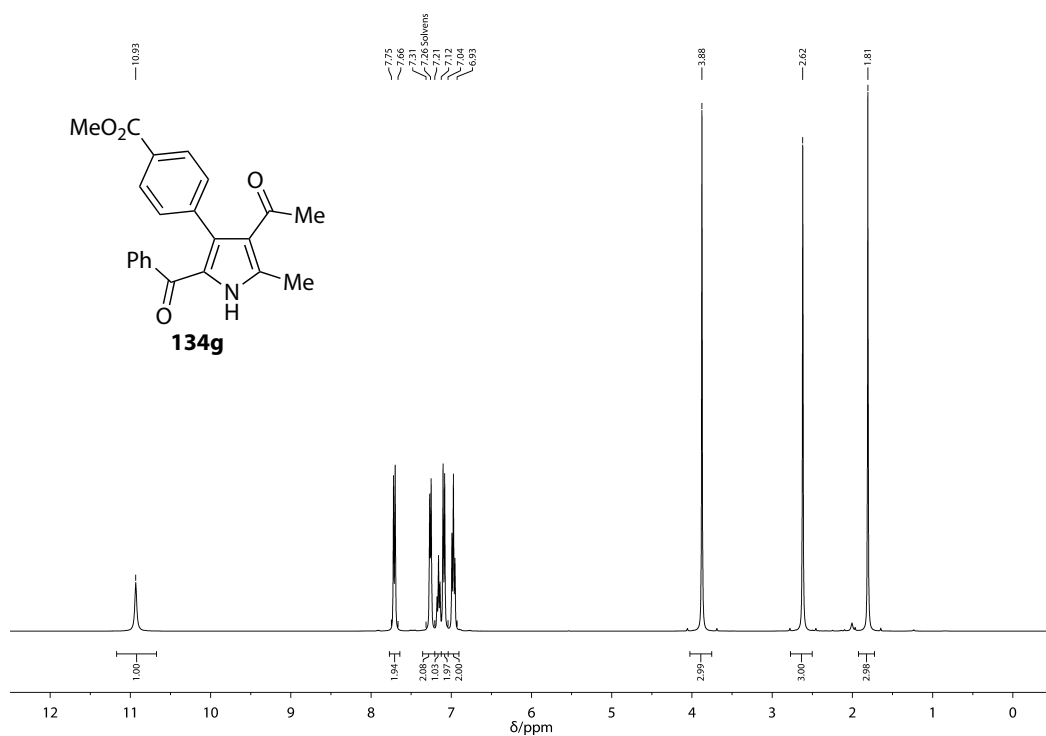
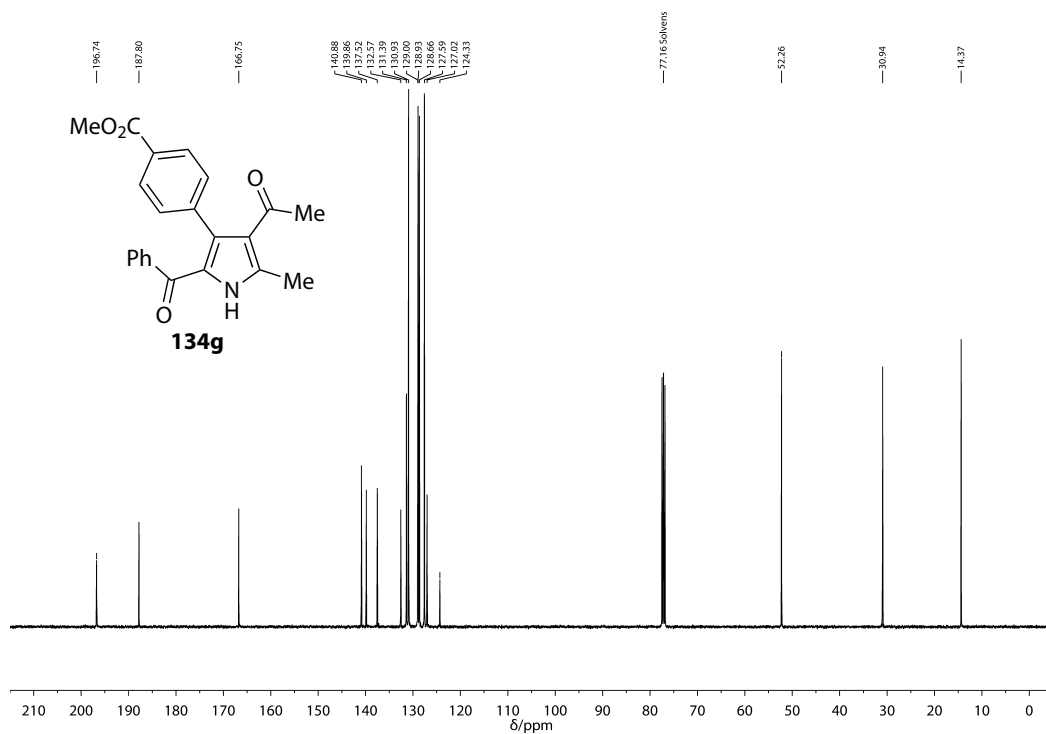
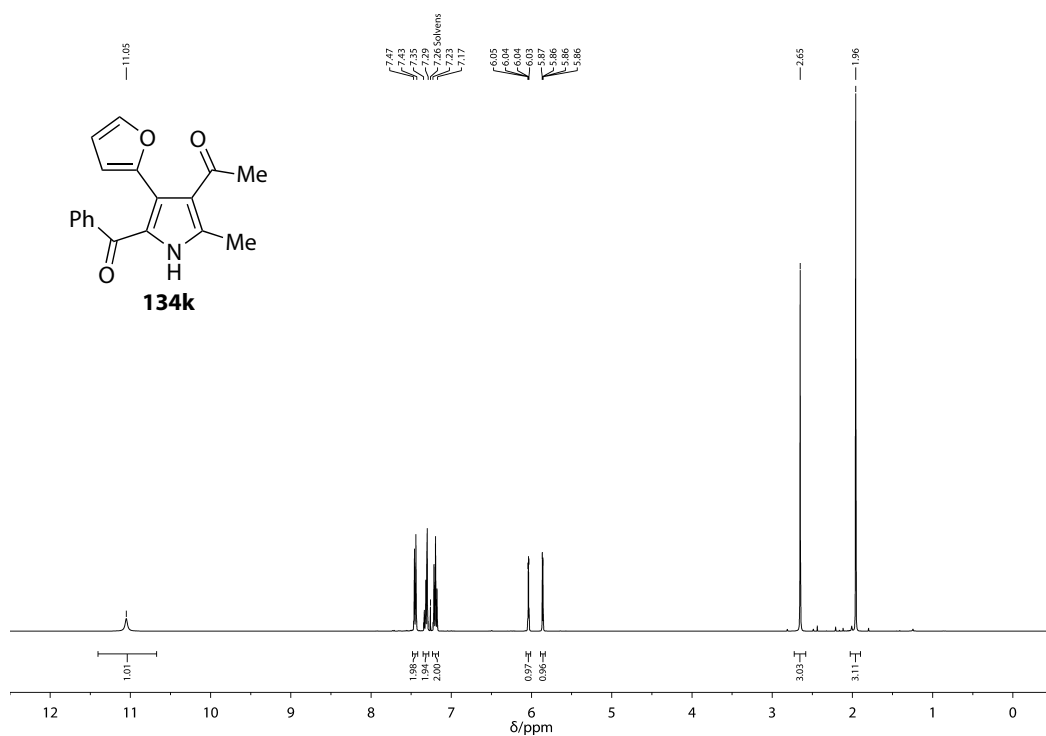
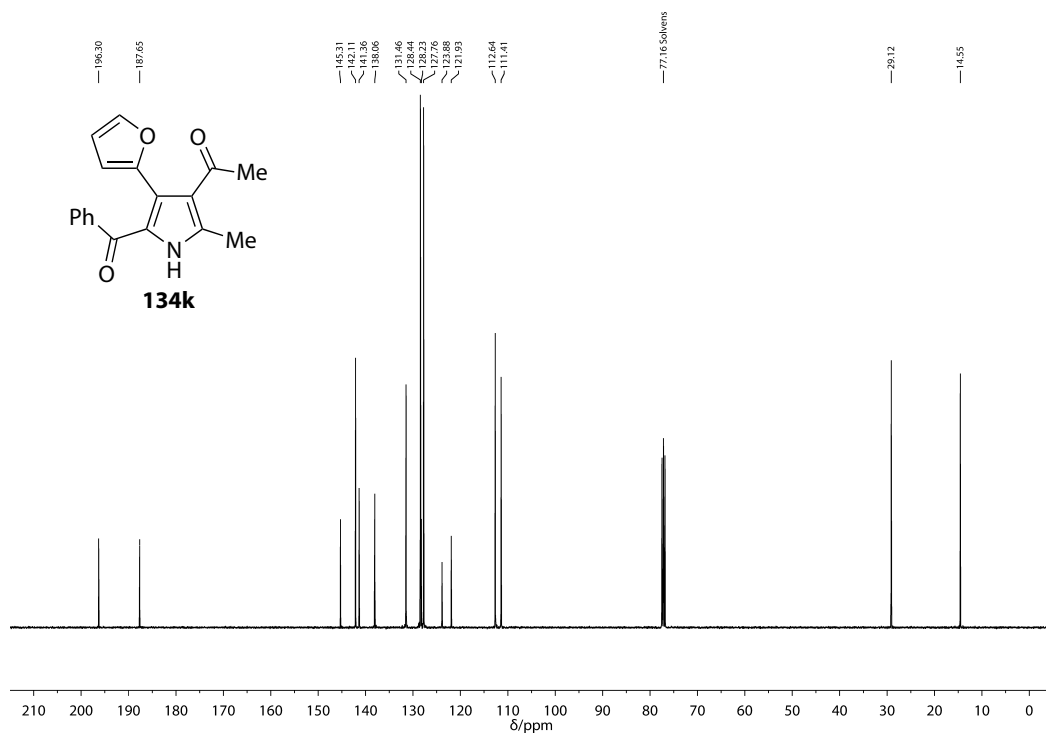


Abbildung B.116: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **134f**.

Abbildung B.117: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **134g**.Abbildung B.118: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **134g**.

Abbildung B.121: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **134k**.Abbildung B.122: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **134k**.

Anhang B NMR-Spektren

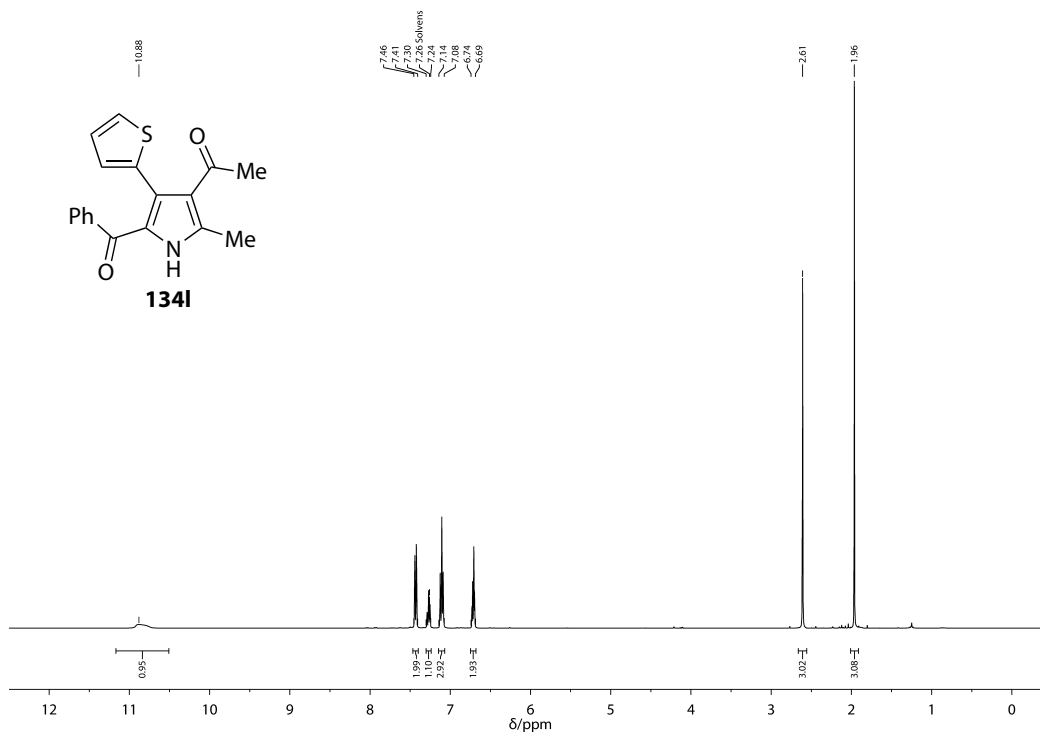


Abbildung B.123: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **134I**.

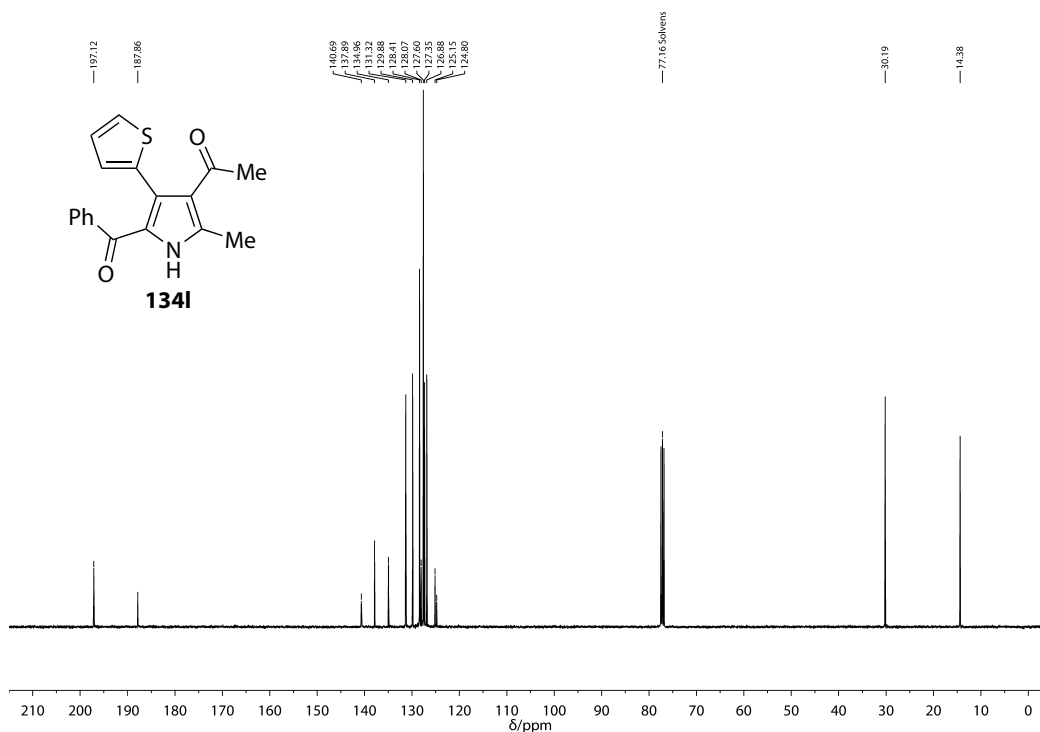
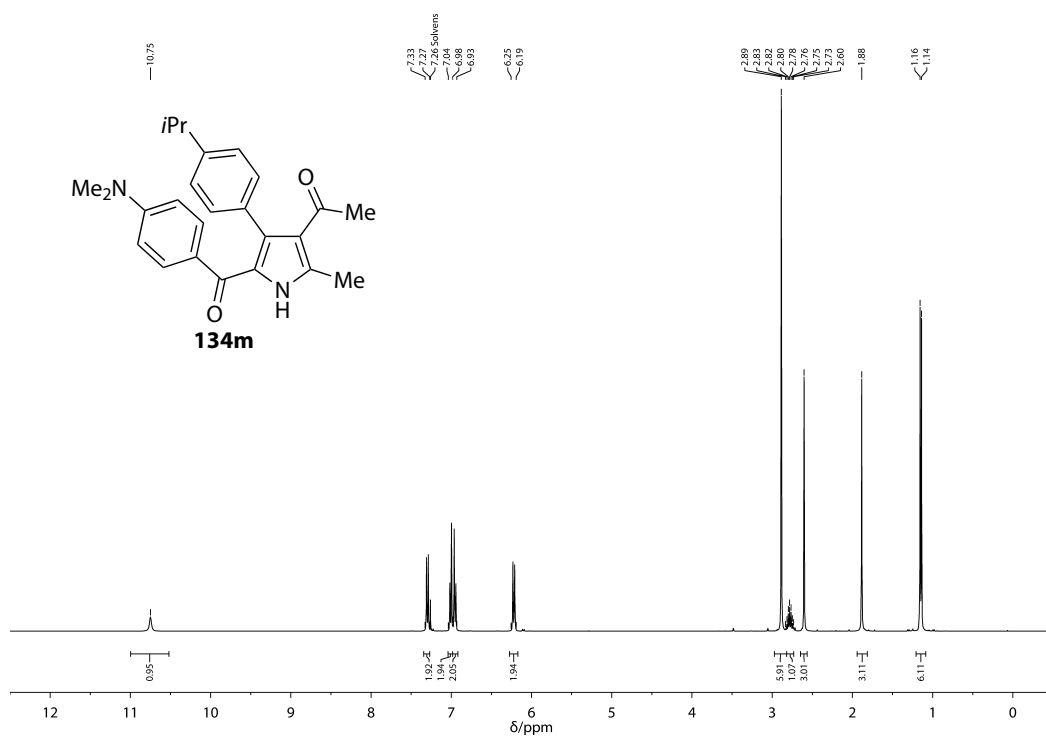
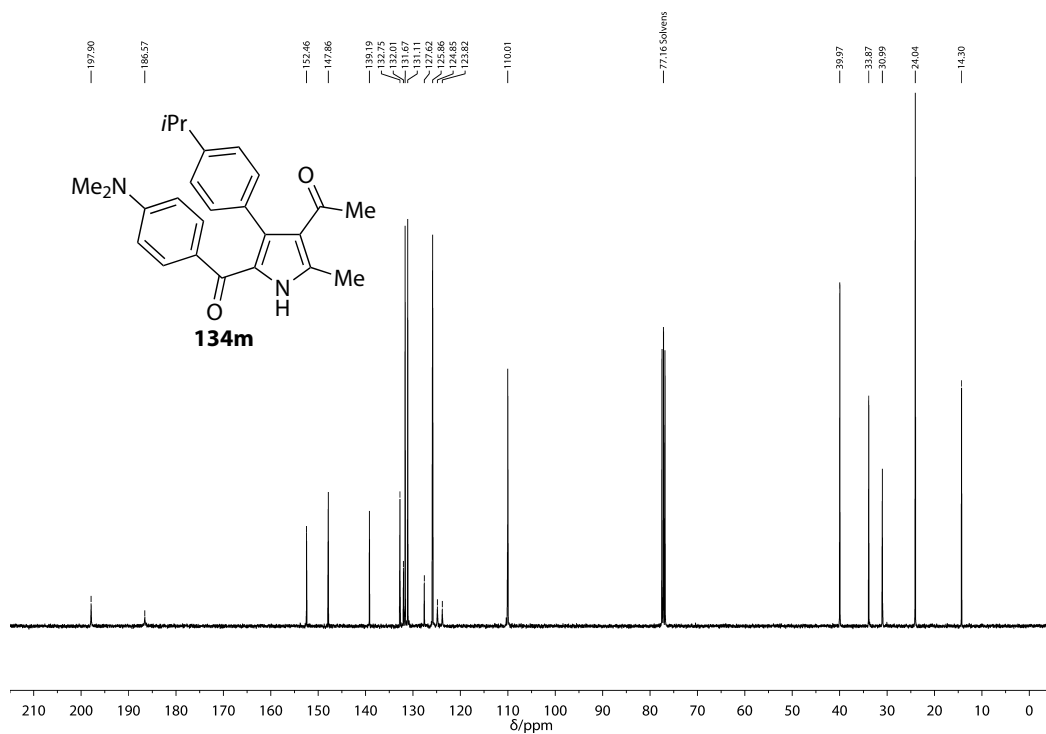
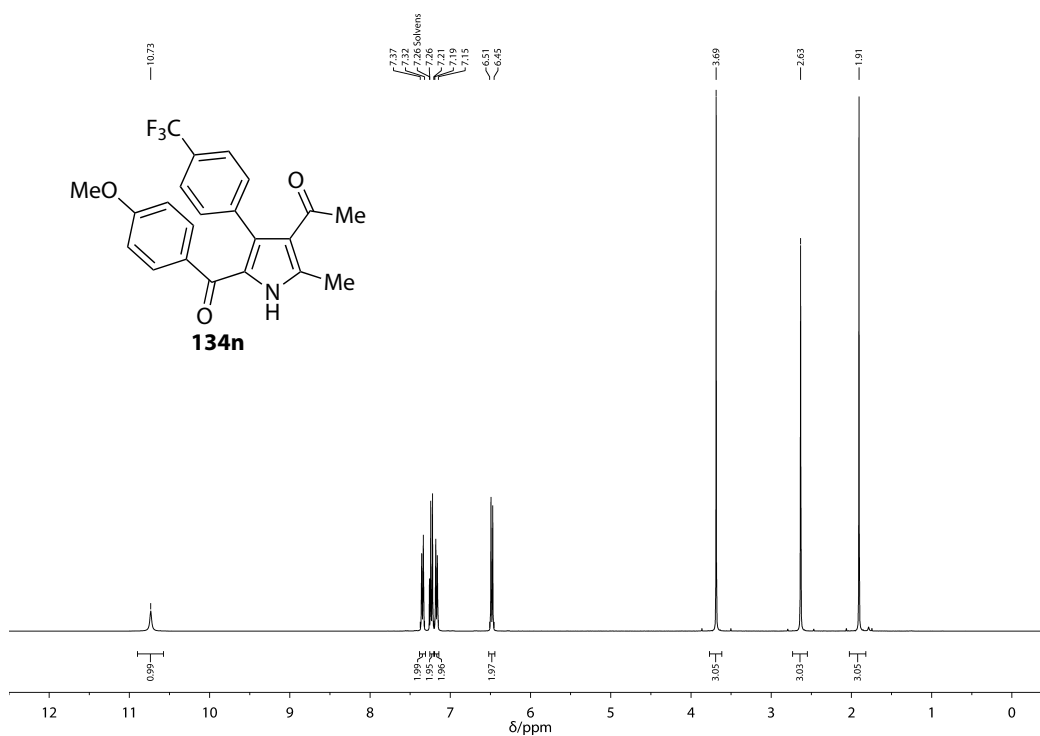
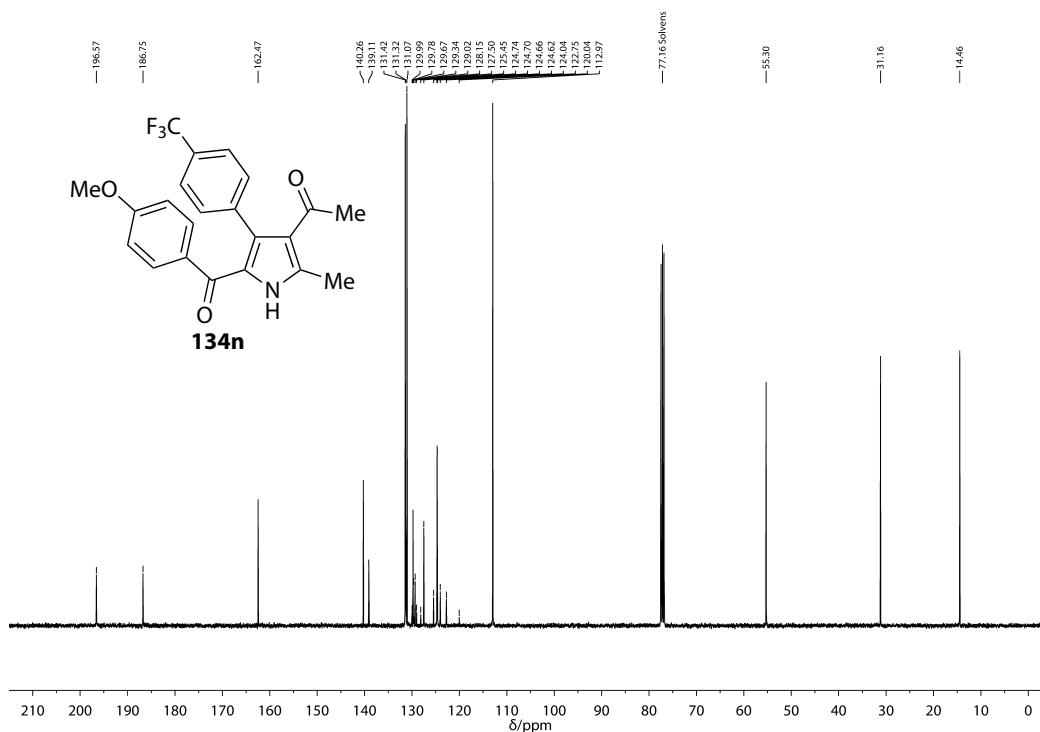
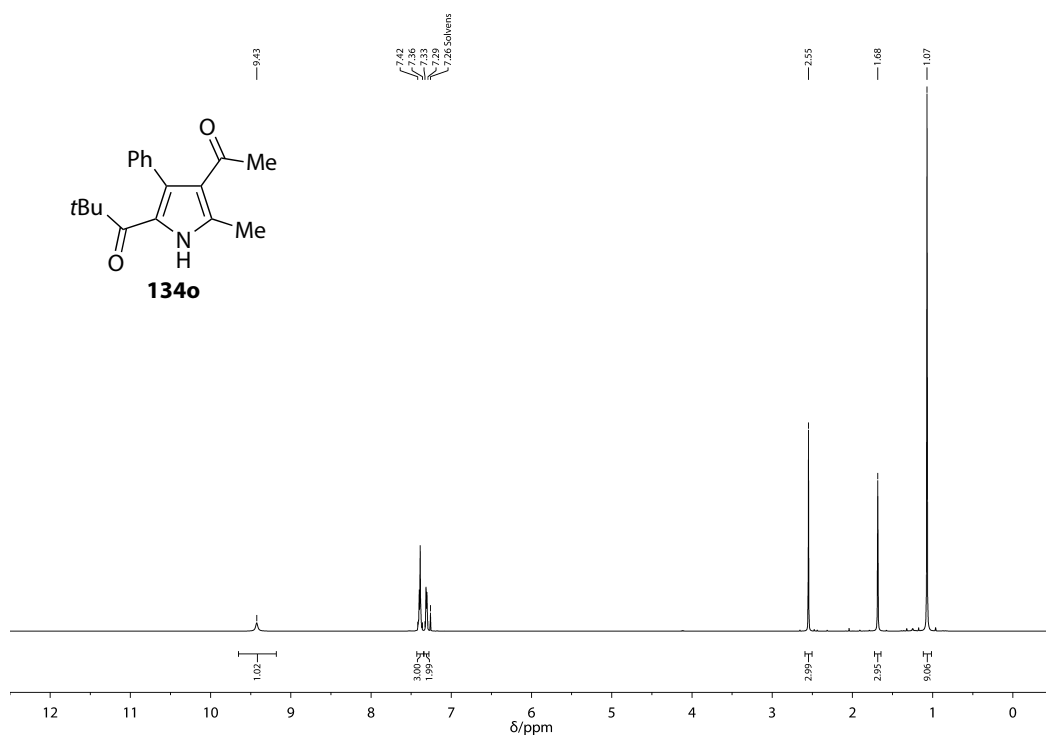
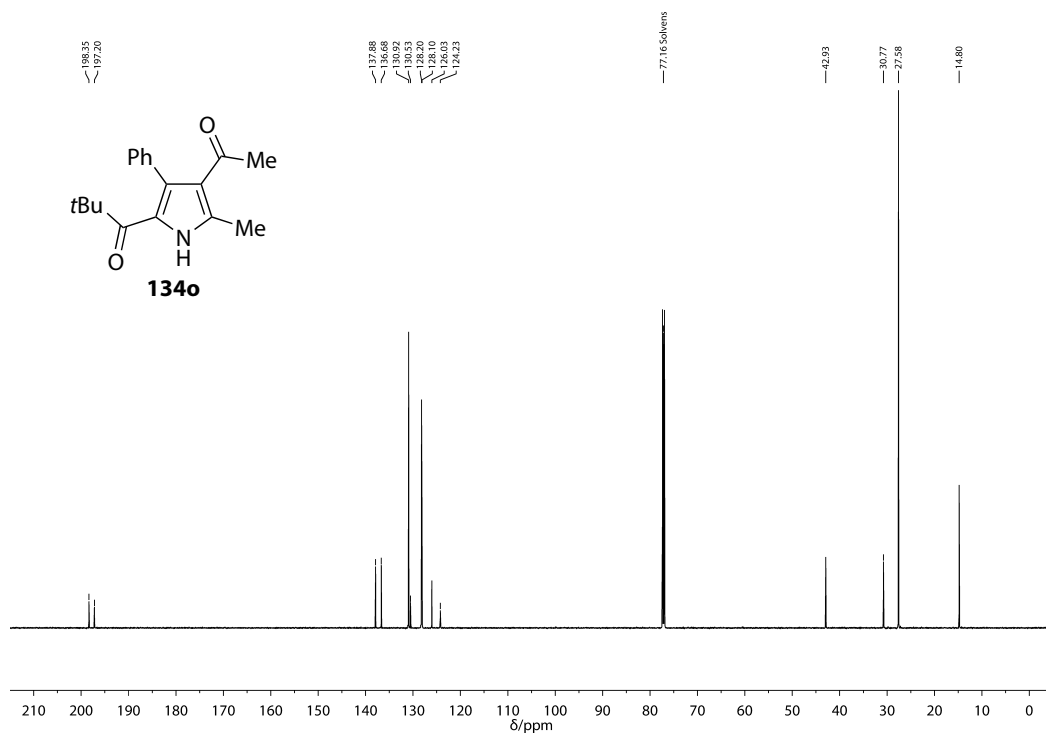


Abbildung B.124: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **134I**.

Abbildung B.125: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **134m**.Abbildung B.126: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **134m**.

Anhang B NMR-Spektren

Abbildung B.127: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **134n**.Abbildung B.128: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **134n**.

Abbildung B.129: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz, CDCl_3) von **134o**.Abbildung B.130: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, CDCl_3) von **134o**.

Anhang B NMR-Spektren

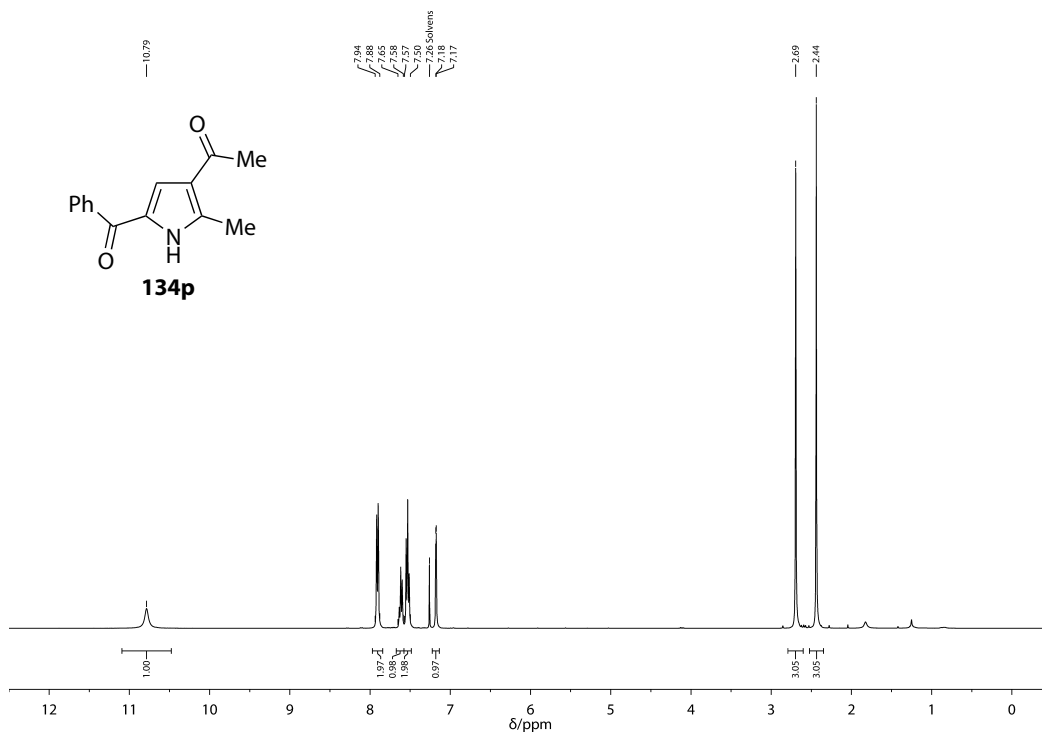


Abbildung B.131: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **134p**.

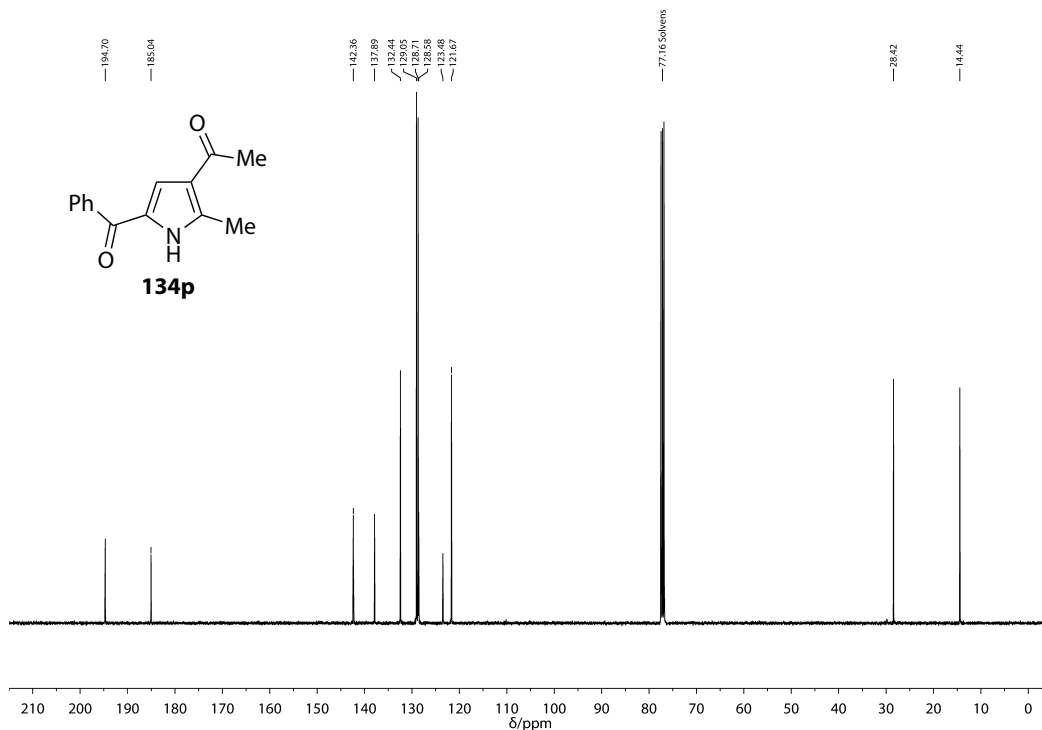
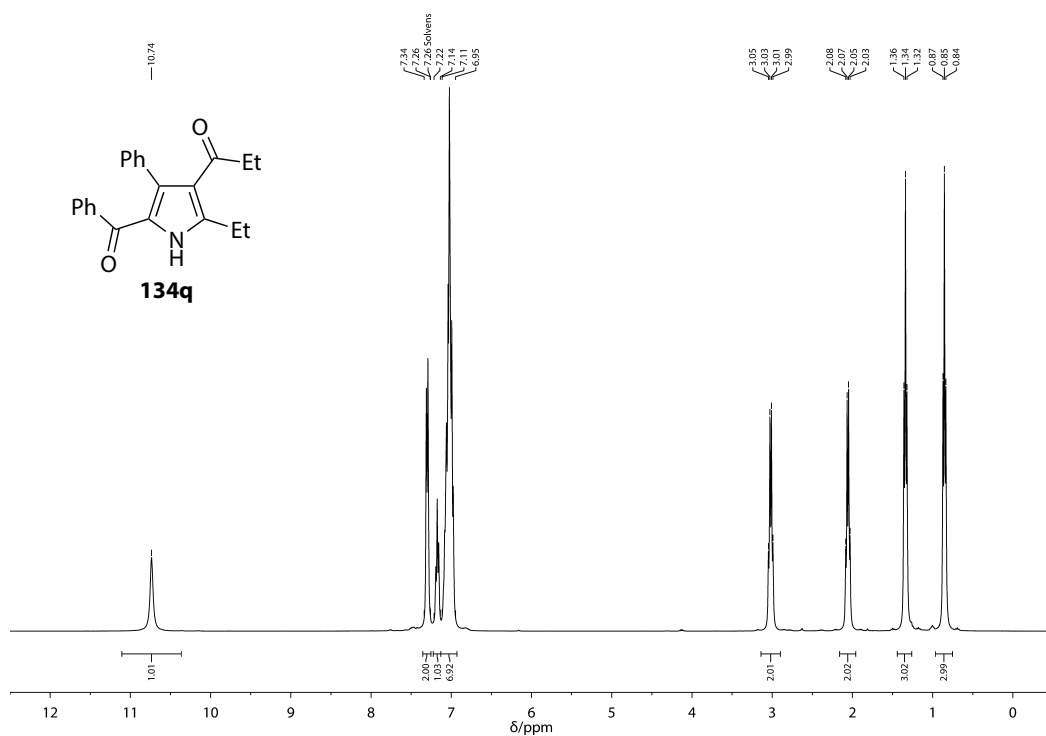
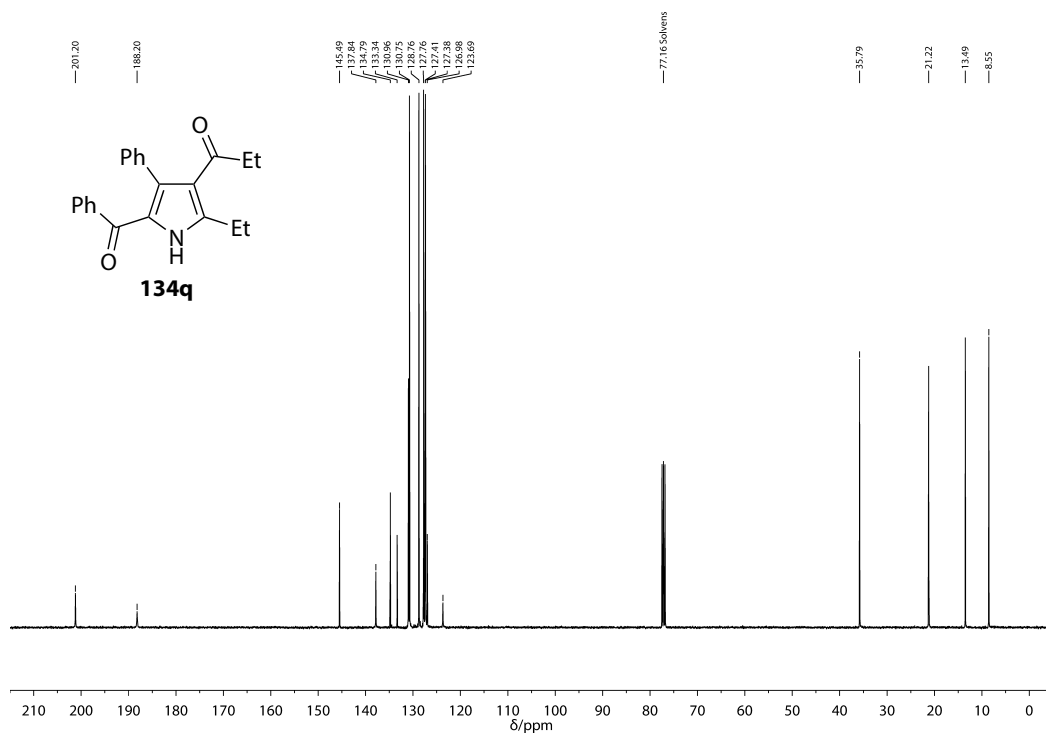


Abbildung B.132: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **134p**.

Abbildung B.133: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **134q**.Abbildung B.134: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **134q**.

Anhang B NMR-Spektren

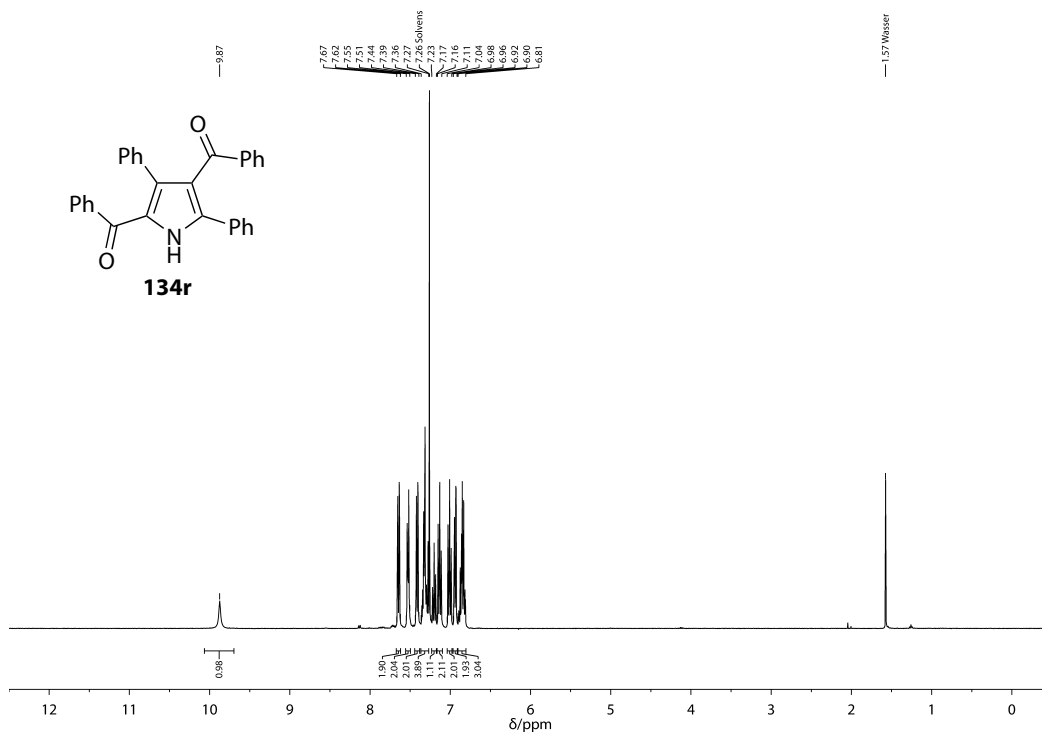


Abbildung B.135: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **134r**.

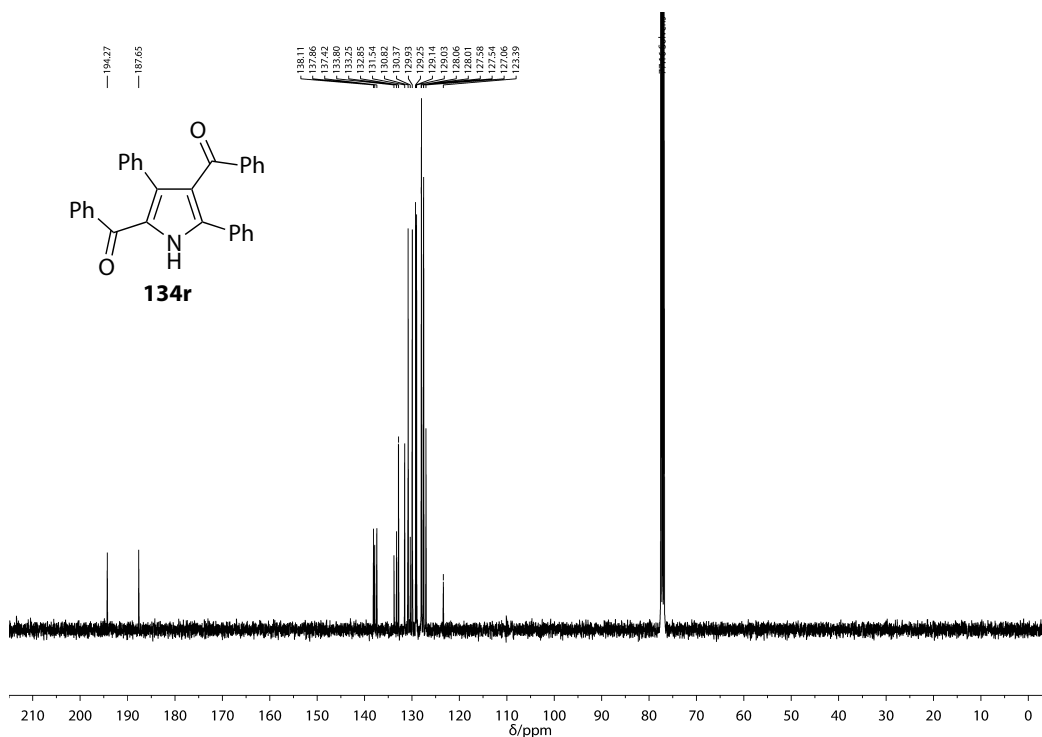


Abbildung B.136: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von **134r**.

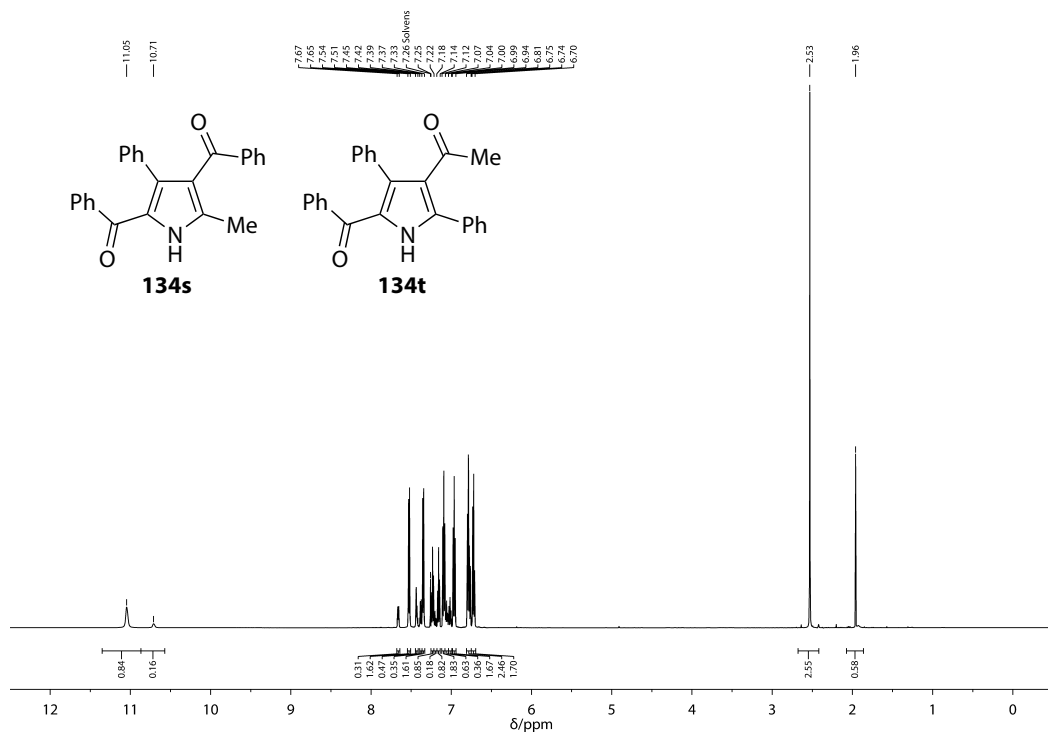


Abbildung B.137: ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃) von **134s/134t** (Mischung).

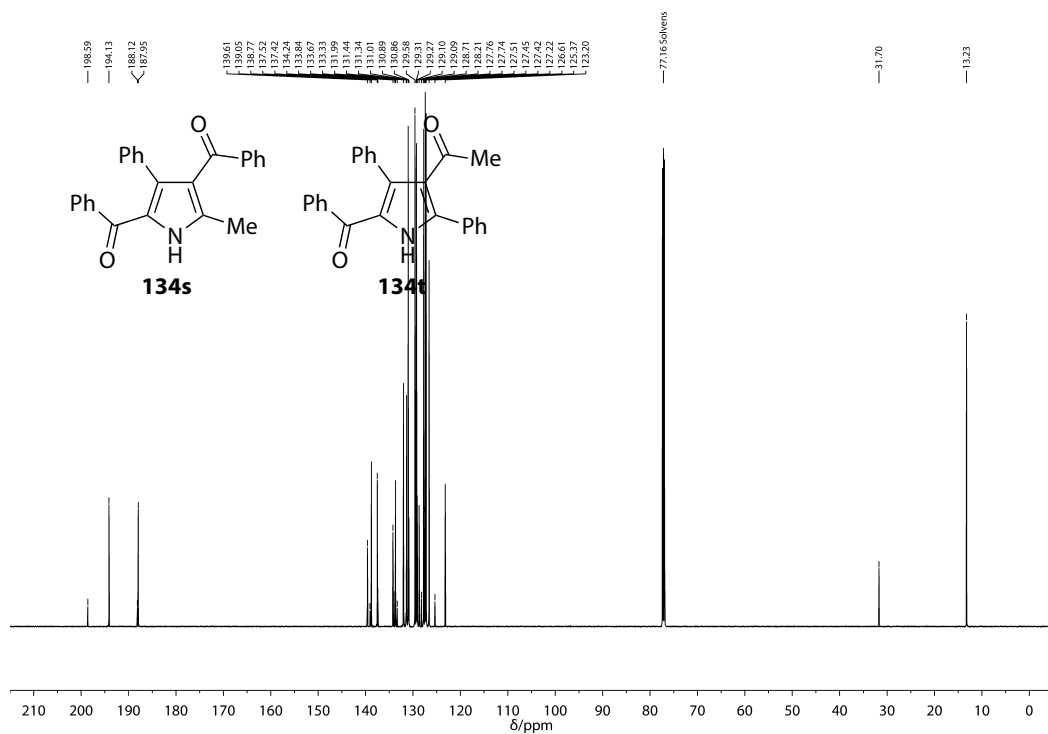


Abbildung B.138: ¹³C-NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl₃) von **134s/134t** (Mischung).

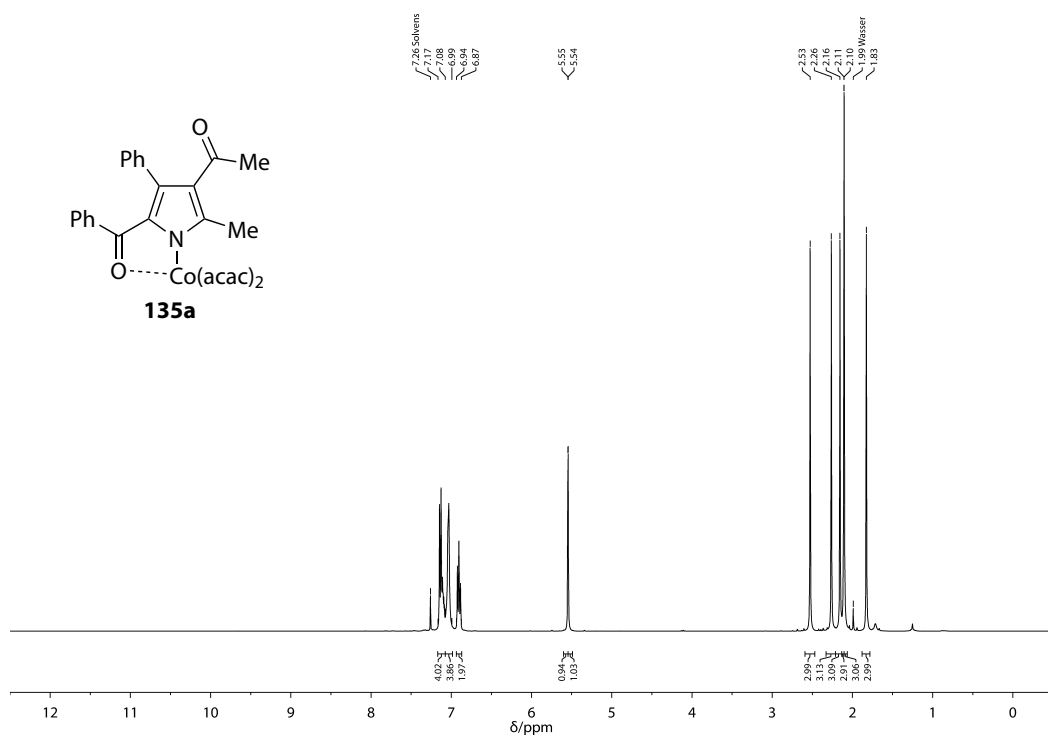


Abbildung B.141: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3) von **135a**.

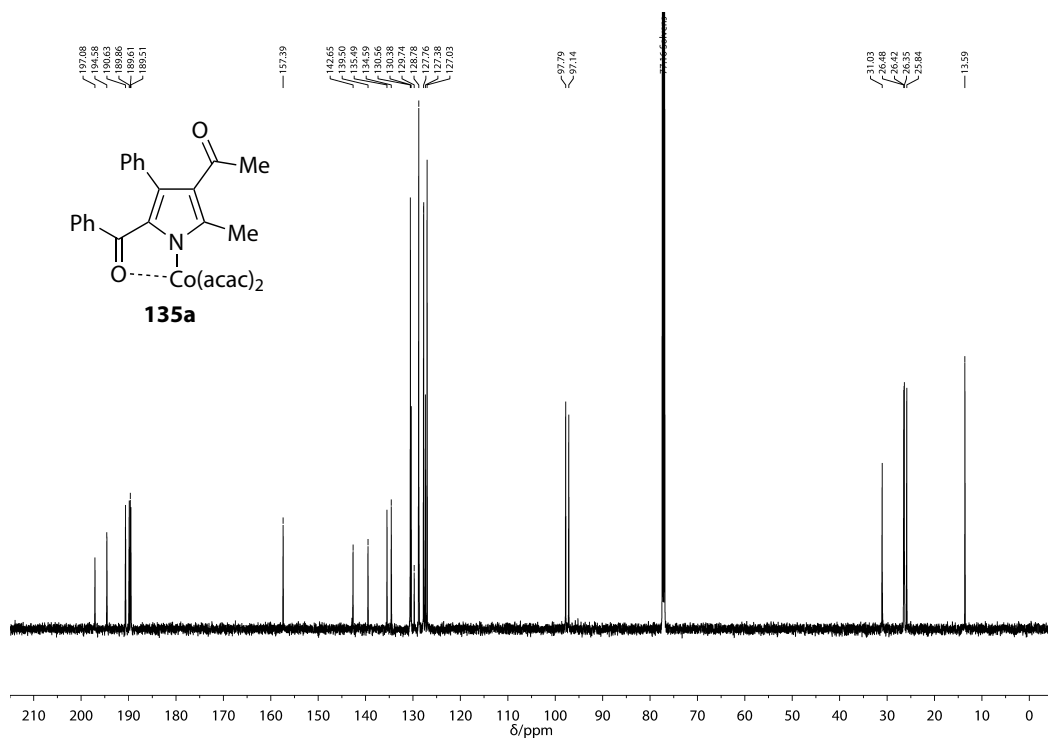
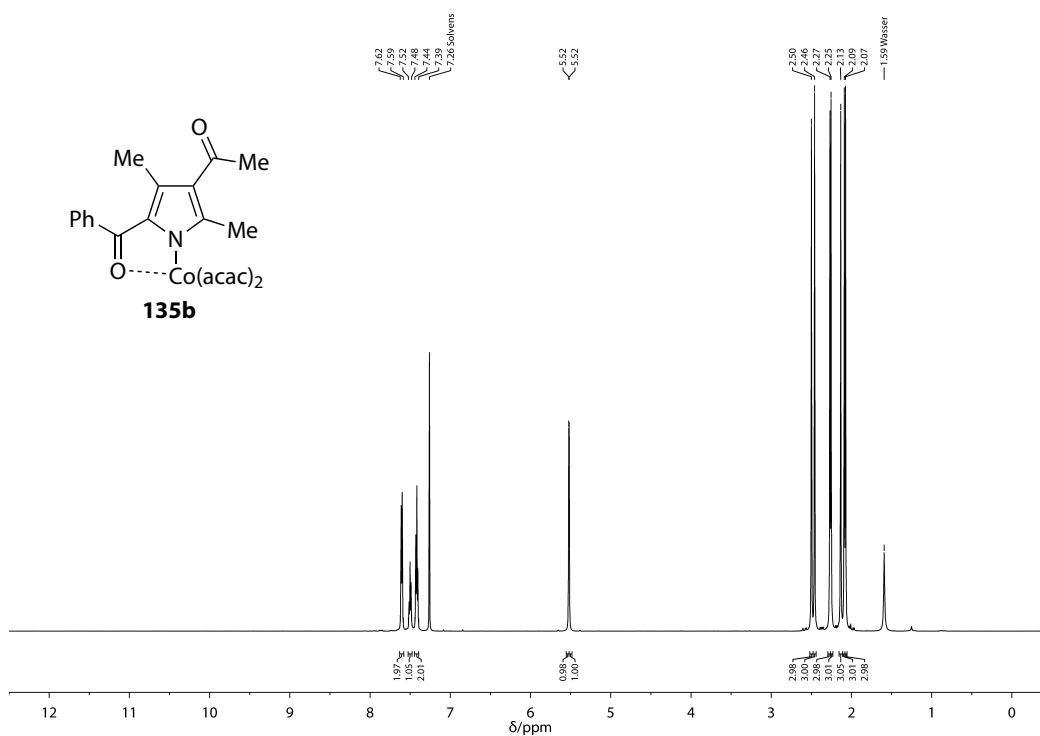
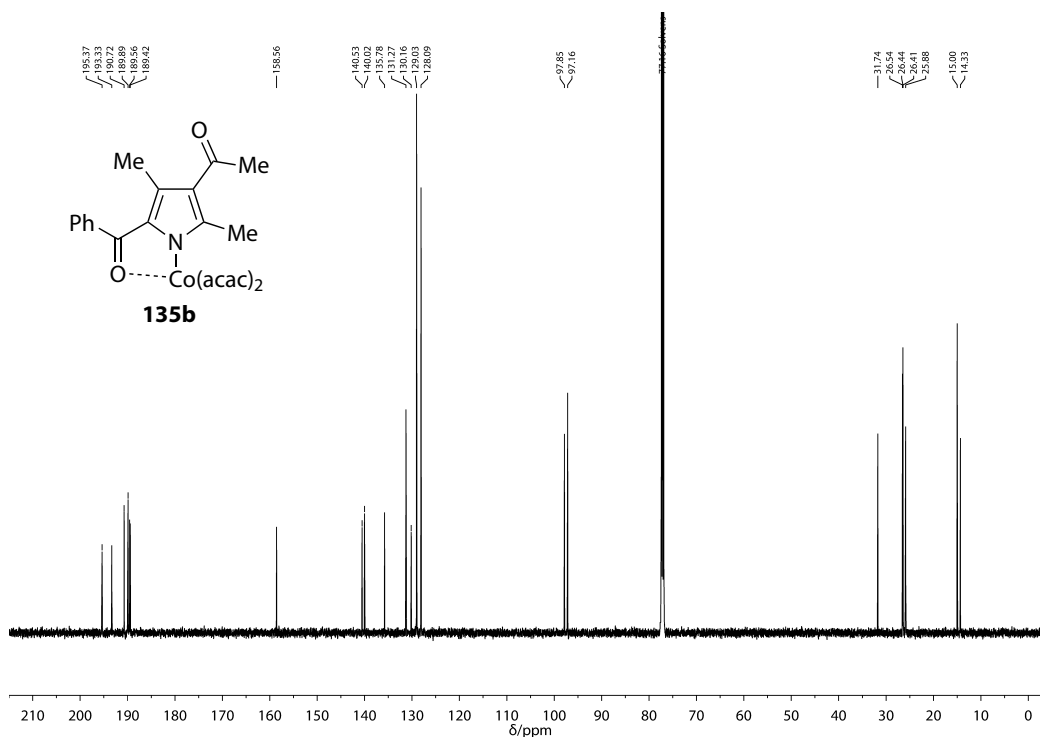
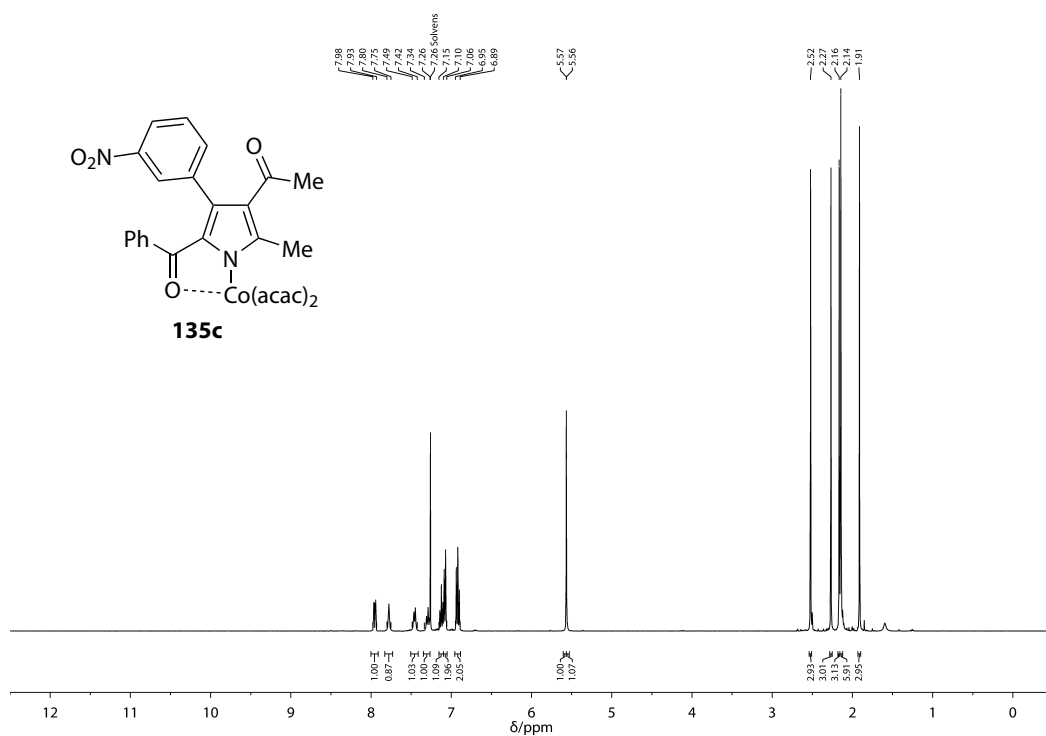
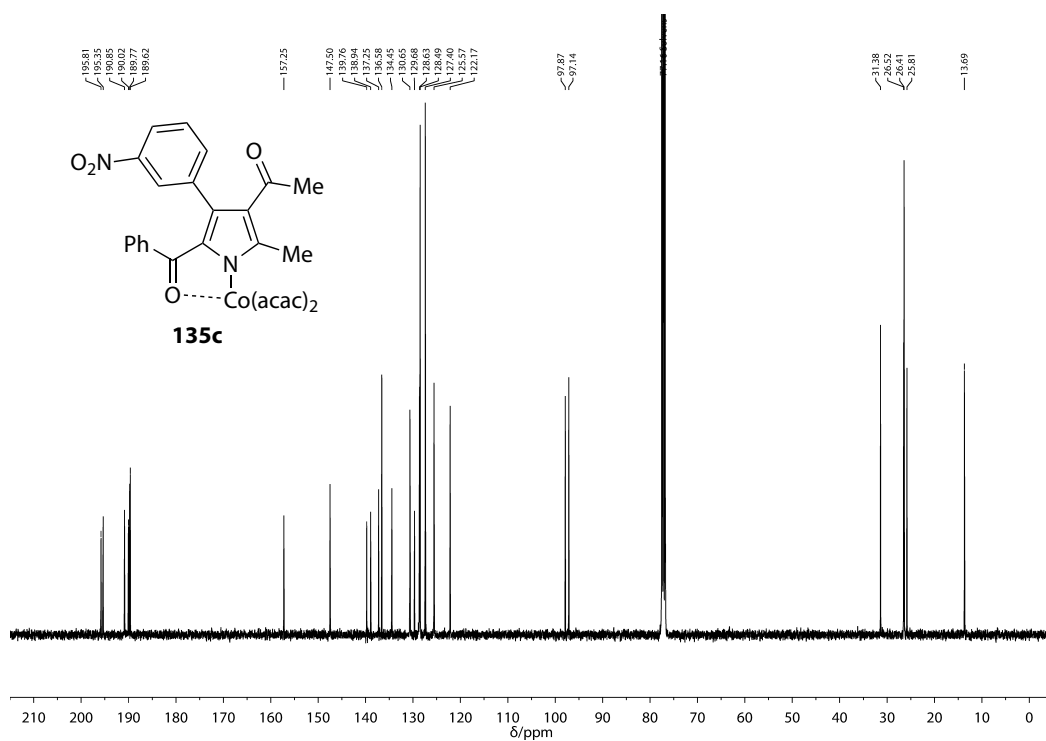


Abbildung B.142: ^{13}C -NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl_3) von **135a**.

Anhang B NMR-Spektren

Abbildung B.143: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3) von **135b**.Abbildung B.144: ^{13}C -NMR-Spektrum (151 MHz, CDCl_3) von **135b**.

Abbildung B.145: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **135c**.Abbildung B.146: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **135c**.

Anhang B NMR-Spektren

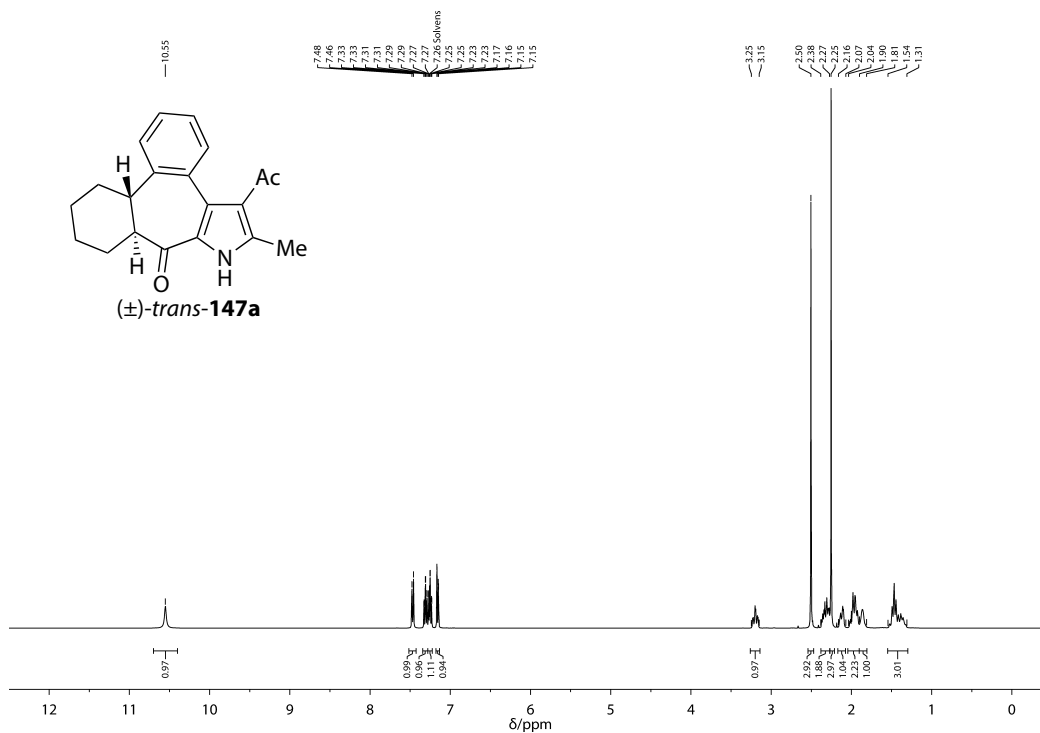


Abbildung B.147: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von *trans*-147.

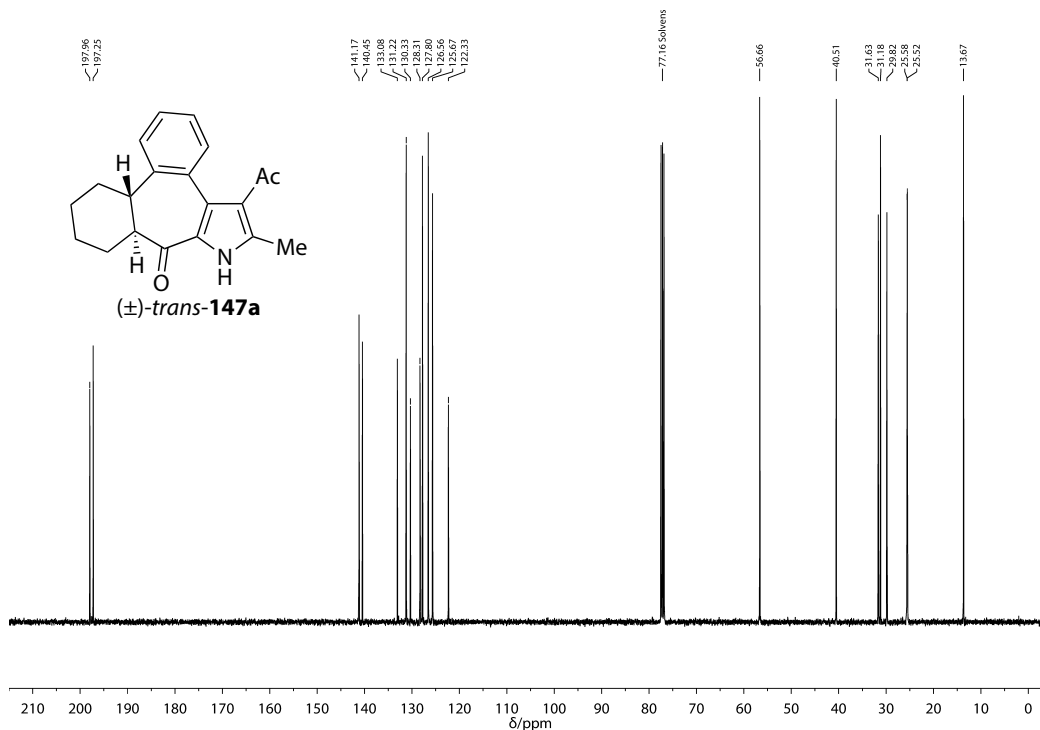
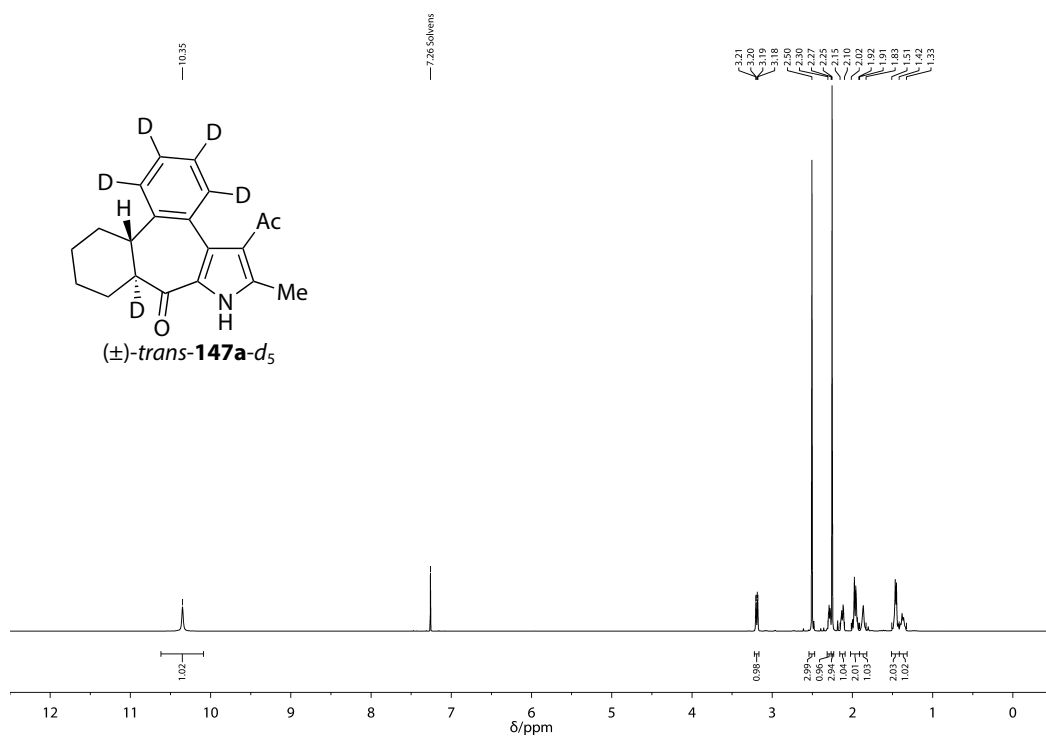
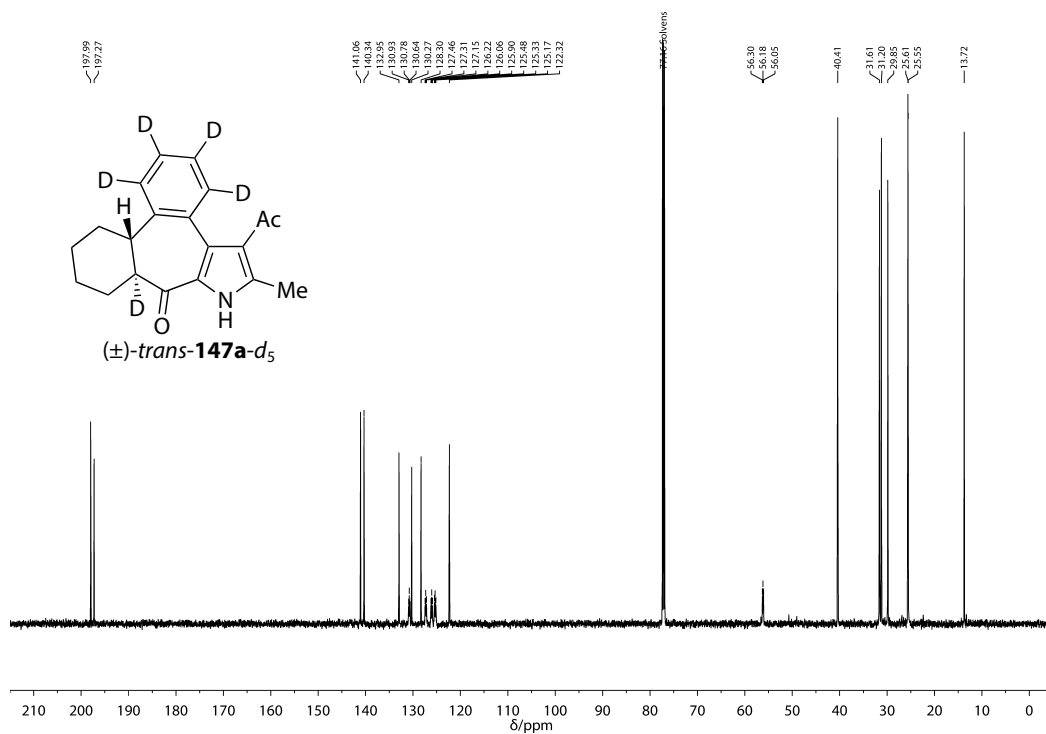
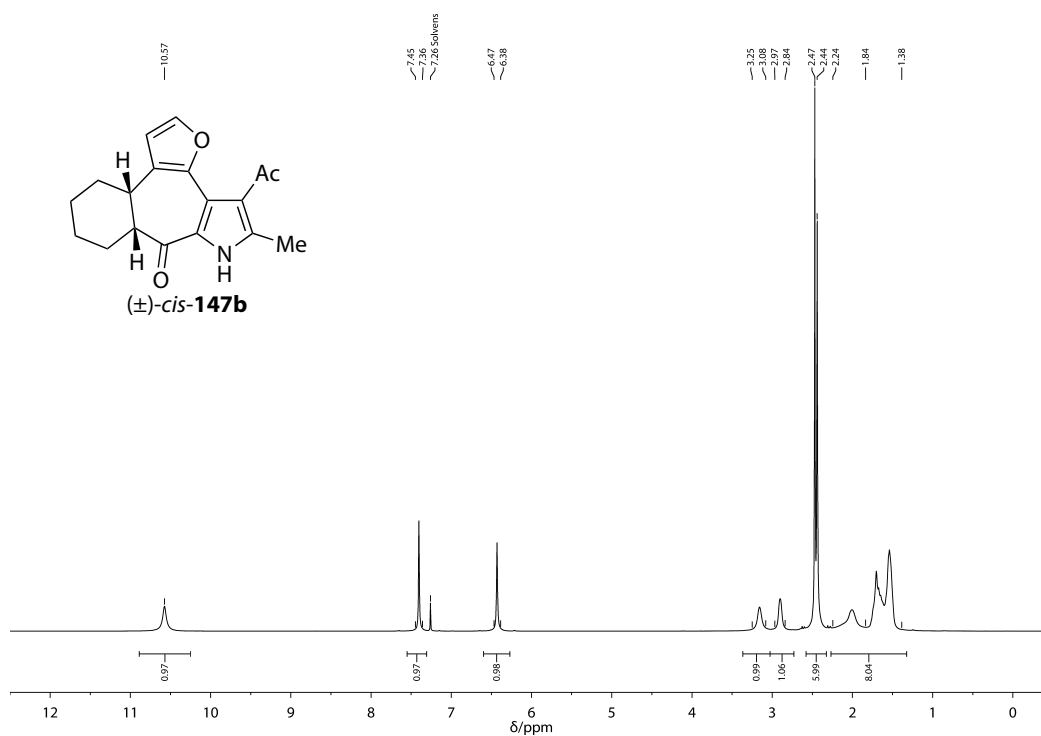
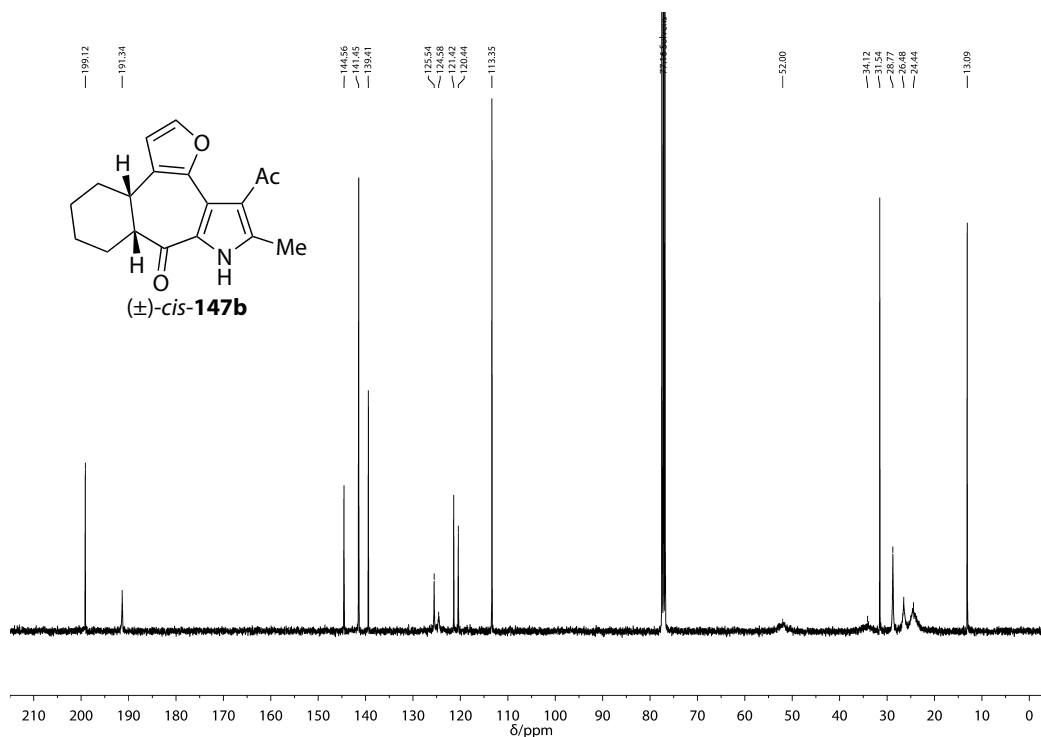
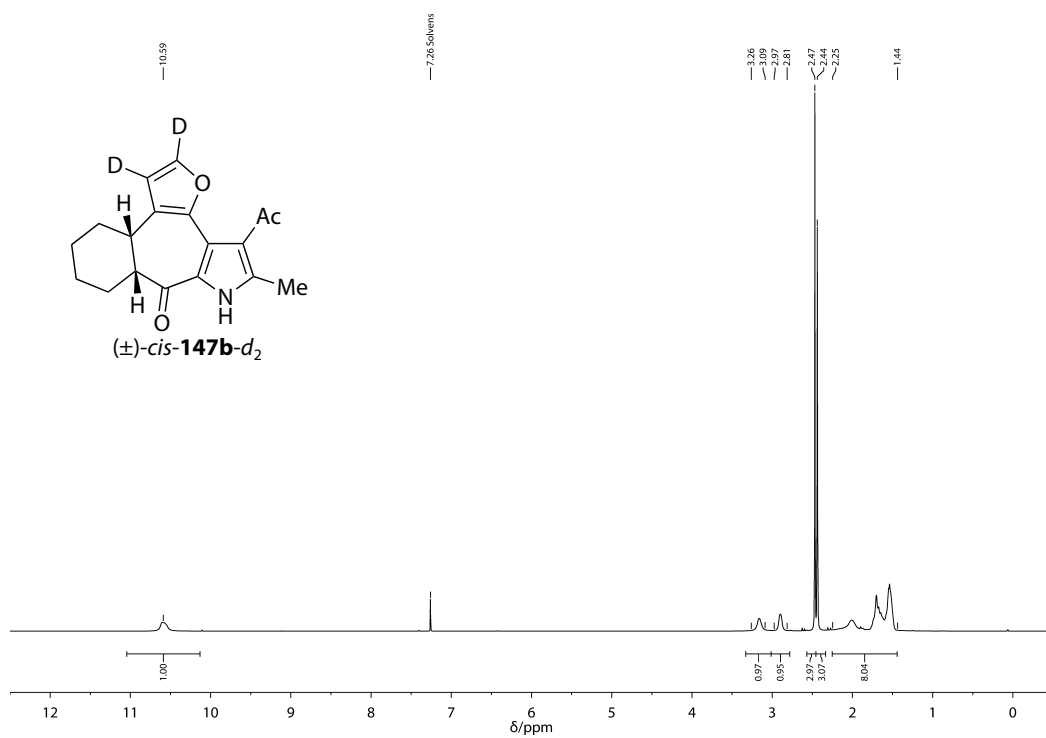
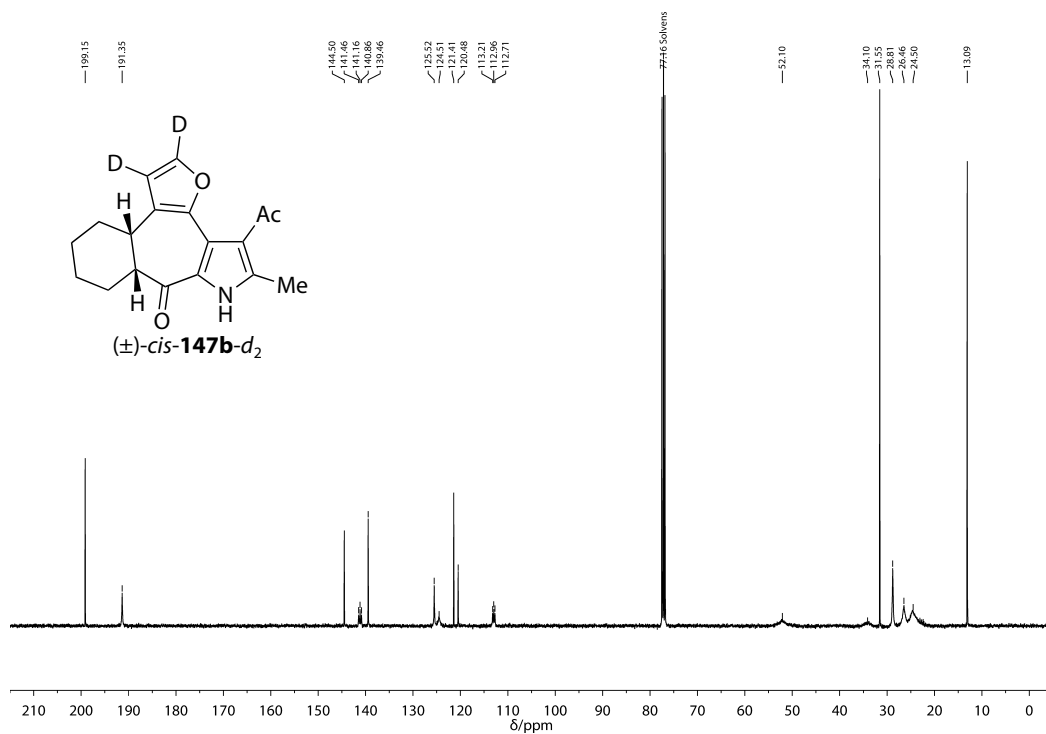


Abbildung B.148: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von *trans*-147.

Abbildung B.149: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz, CDCl_3) von *trans*-**147a**- d_5 .Abbildung B.150: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, CDCl_3) von *trans*-**147a**- d_5 .

Anhang B NMR-Spektren

Abbildung B.151: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von *cis-147*.Abbildung B.152: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von *cis-147*.

Abbildung B.153: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von *cis*-**147b**- d_2 .Abbildung B.154: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von *cis*-**147b**- d_2 .

Anhang B NMR-Spektren

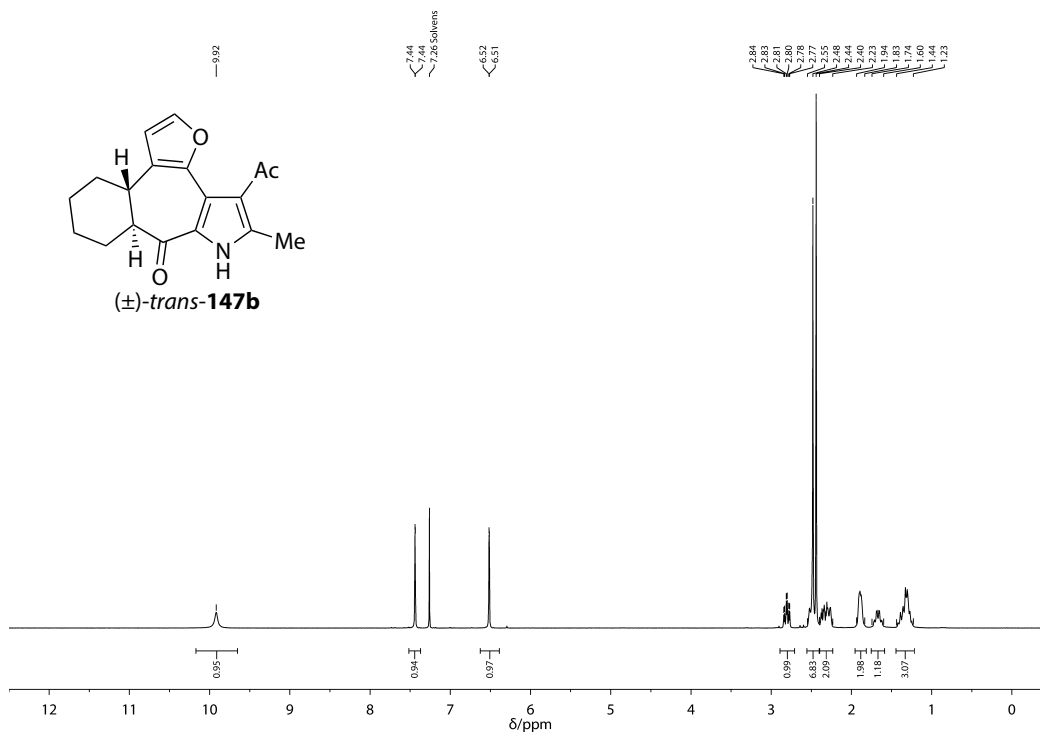


Abbildung B.155: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von *trans*-147.

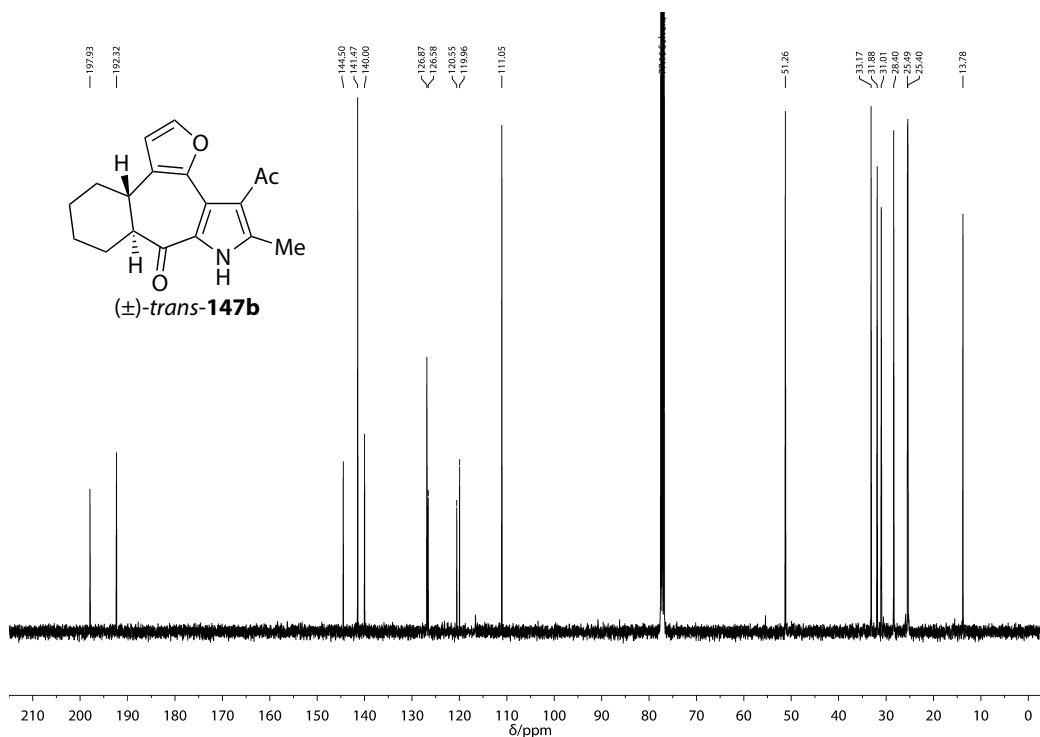
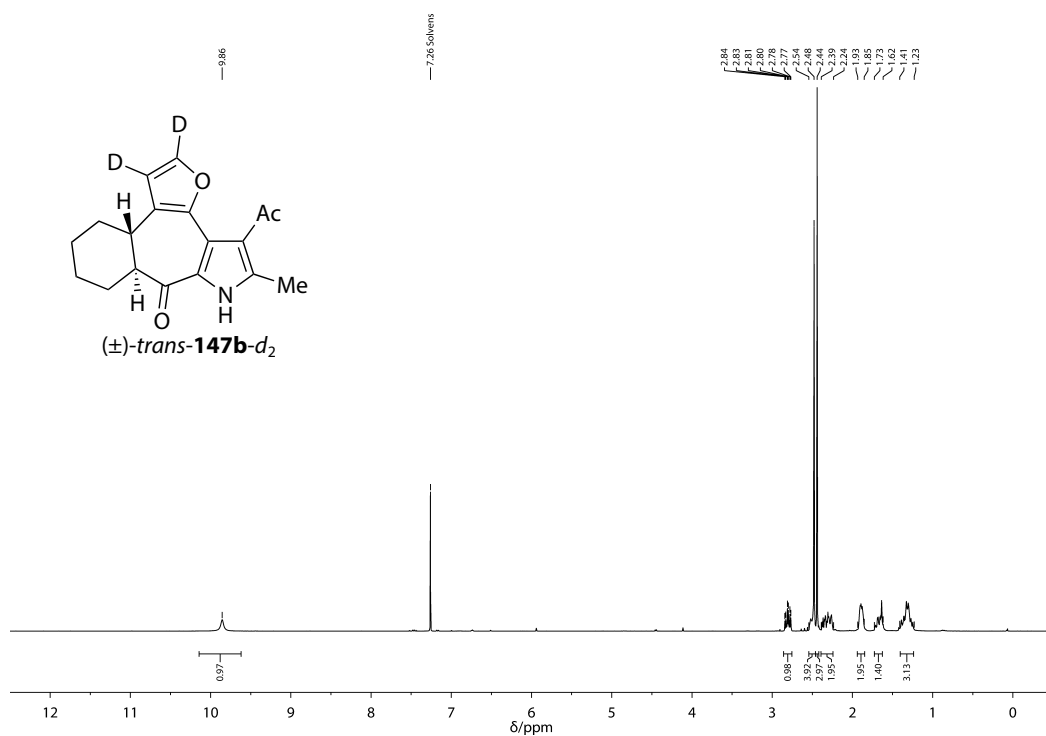
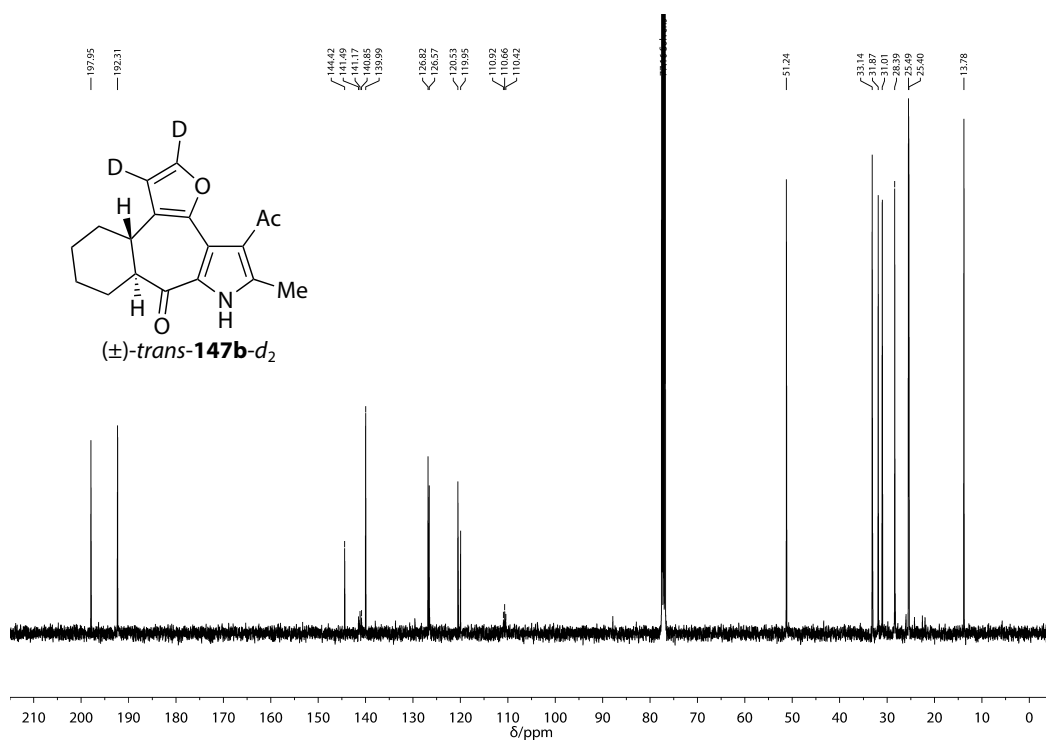
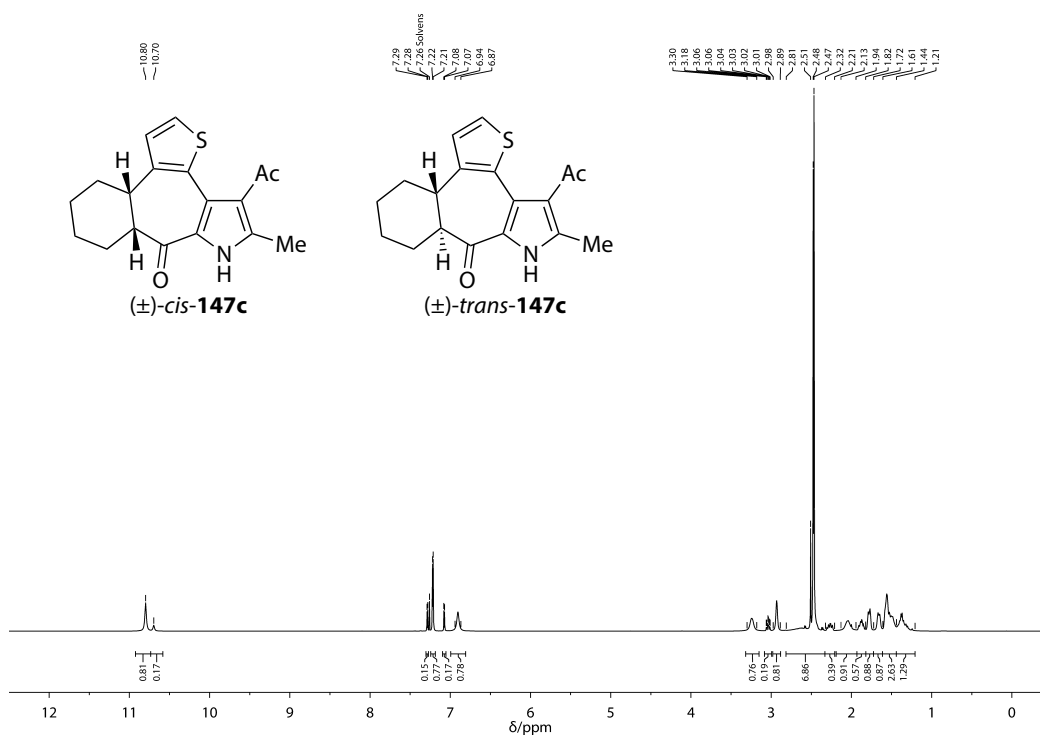
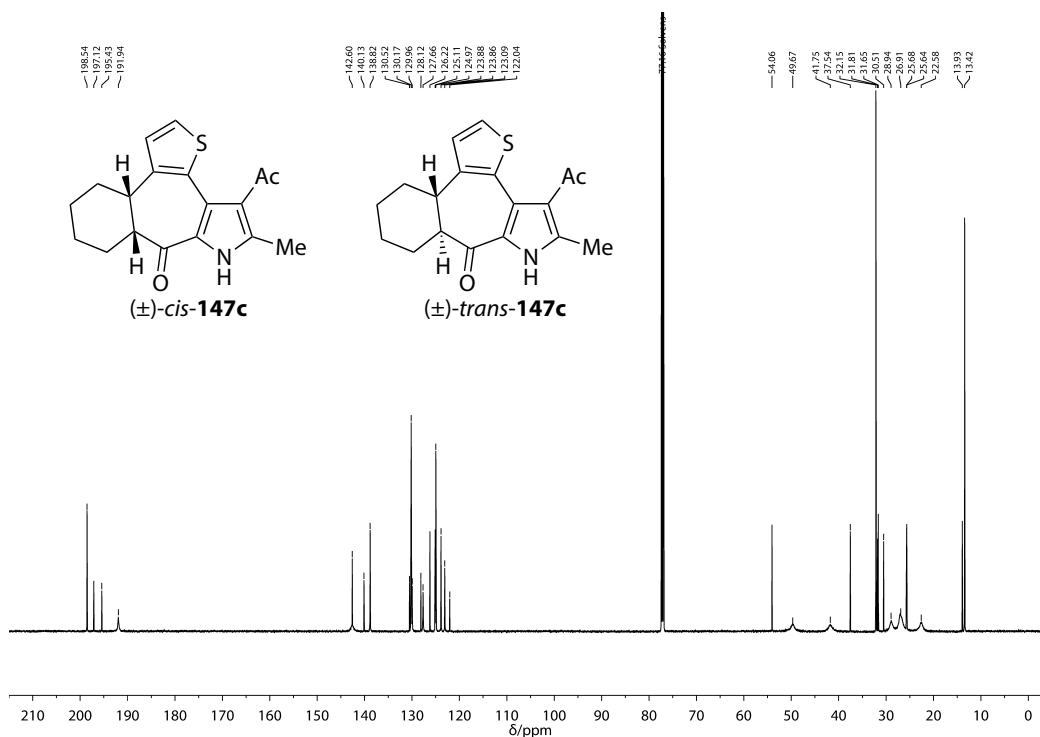
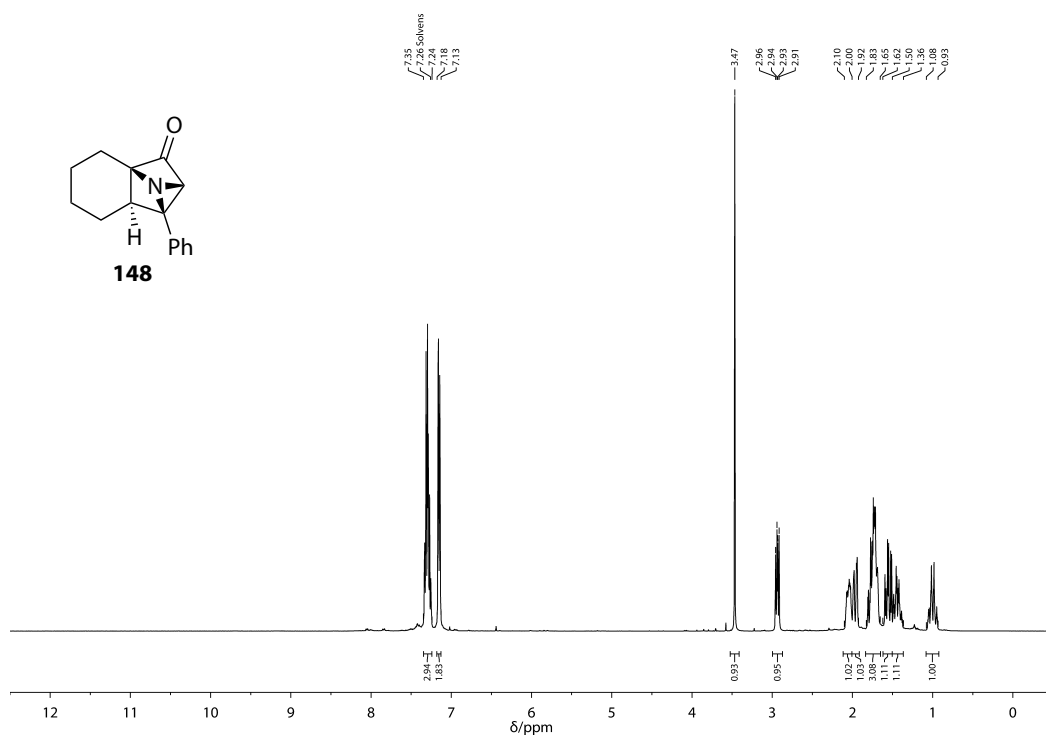
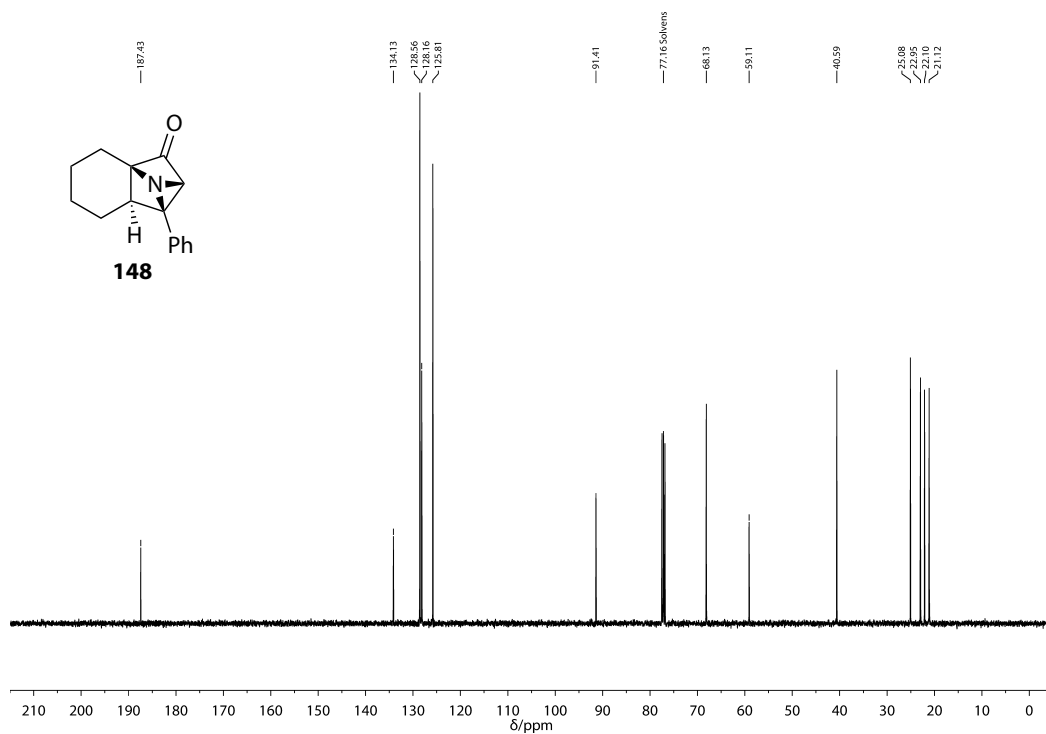


Abbildung B.156: ¹³C-NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von *trans*-147.

Abbildung B.157: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von *trans*-**147b**- d_2 .Abbildung B.158: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von *trans*-**147b**- d_2 .

Anhang B NMR-Spektren

Abbildung B.159: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz, CDCl_3) von *cis-/trans-147c* (Mischung).Abbildung B.160: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (151 MHz, CDCl_3) von *cis-/trans-147c* (Mischung).

Abbildung B.161: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **148**.Abbildung B.162: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **148**.

Anhang B NMR-Spektren

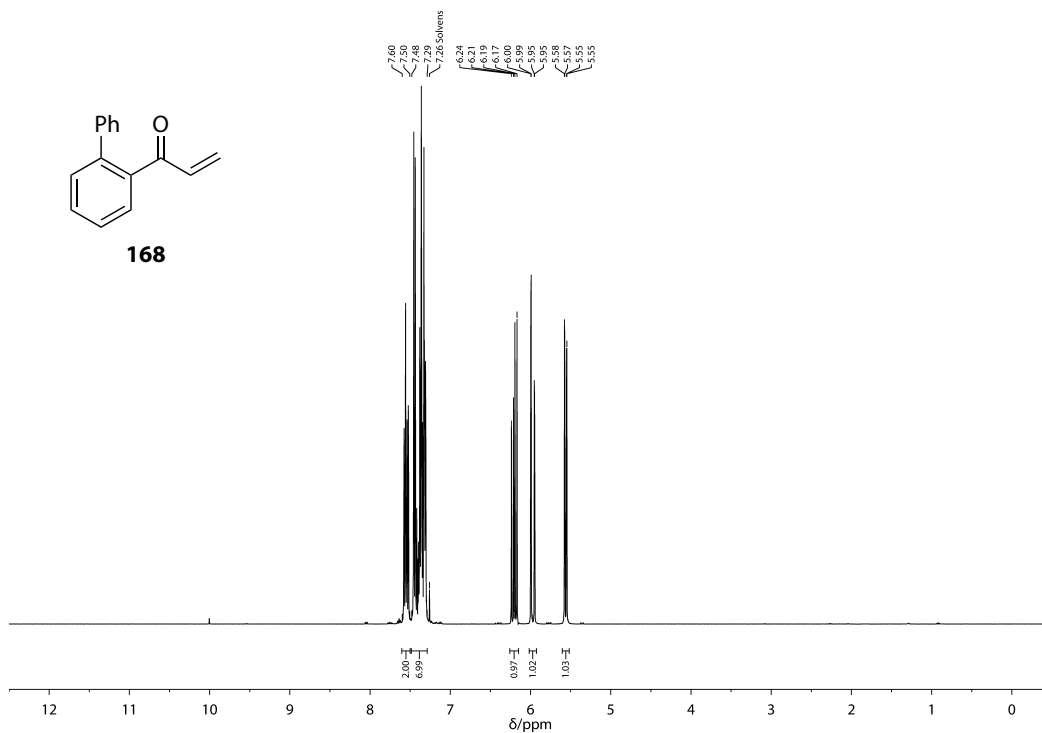


Abbildung B.163: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **168**.

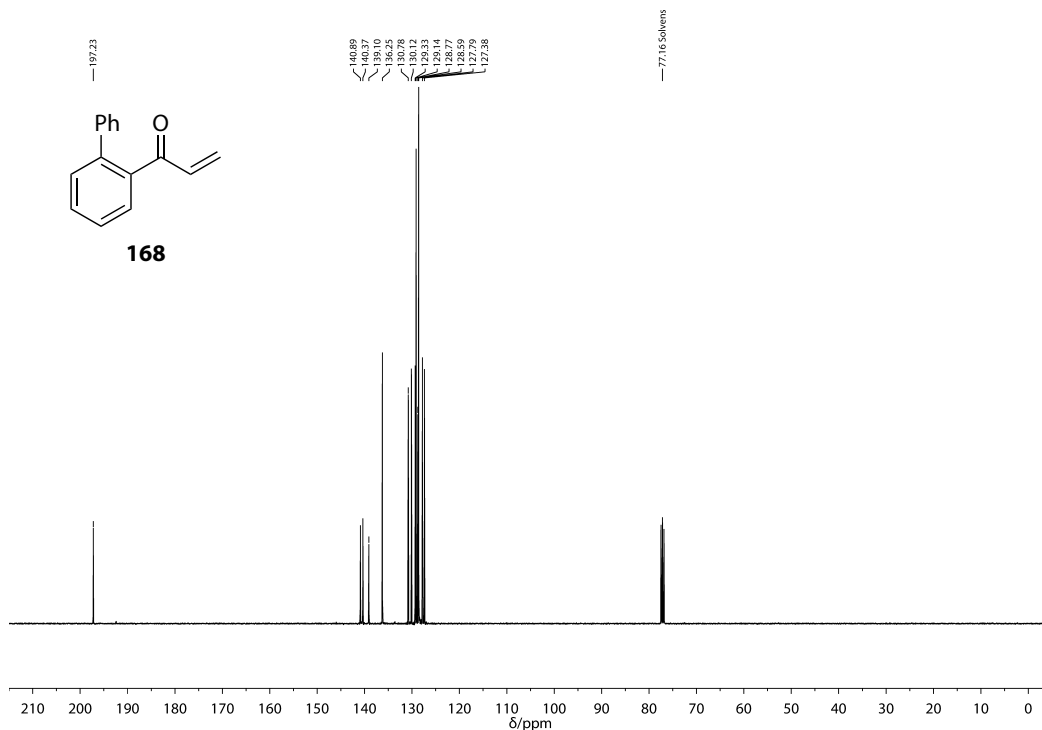


Abbildung B.164: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von **168**.

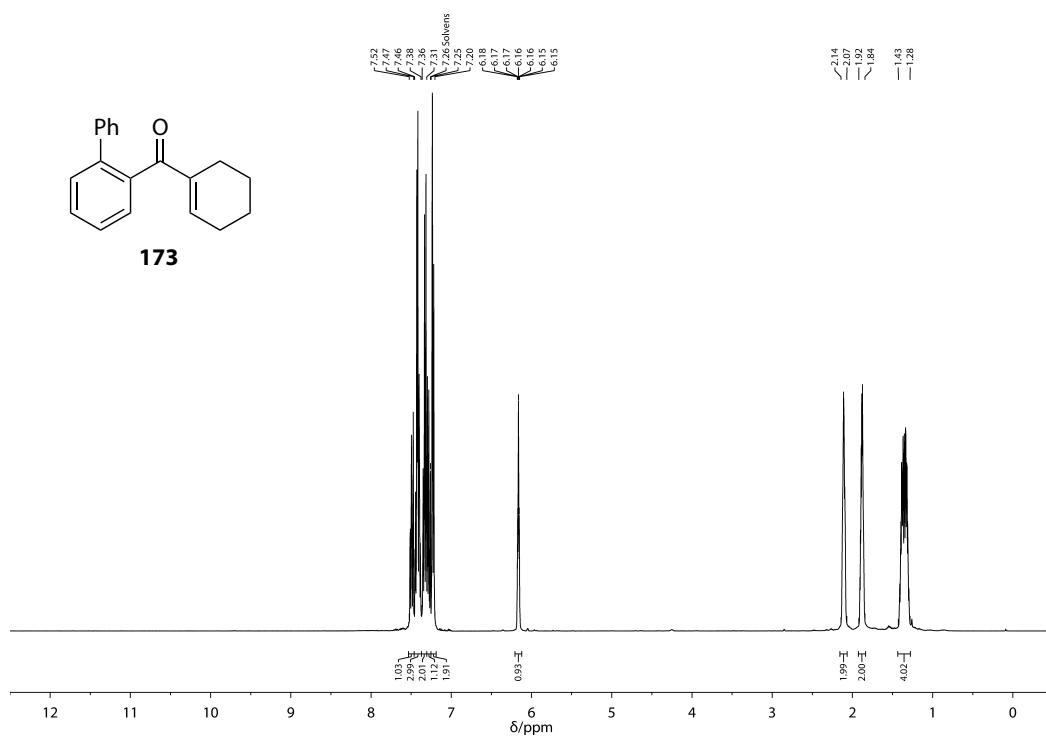


Abbildung B.165: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von 173.

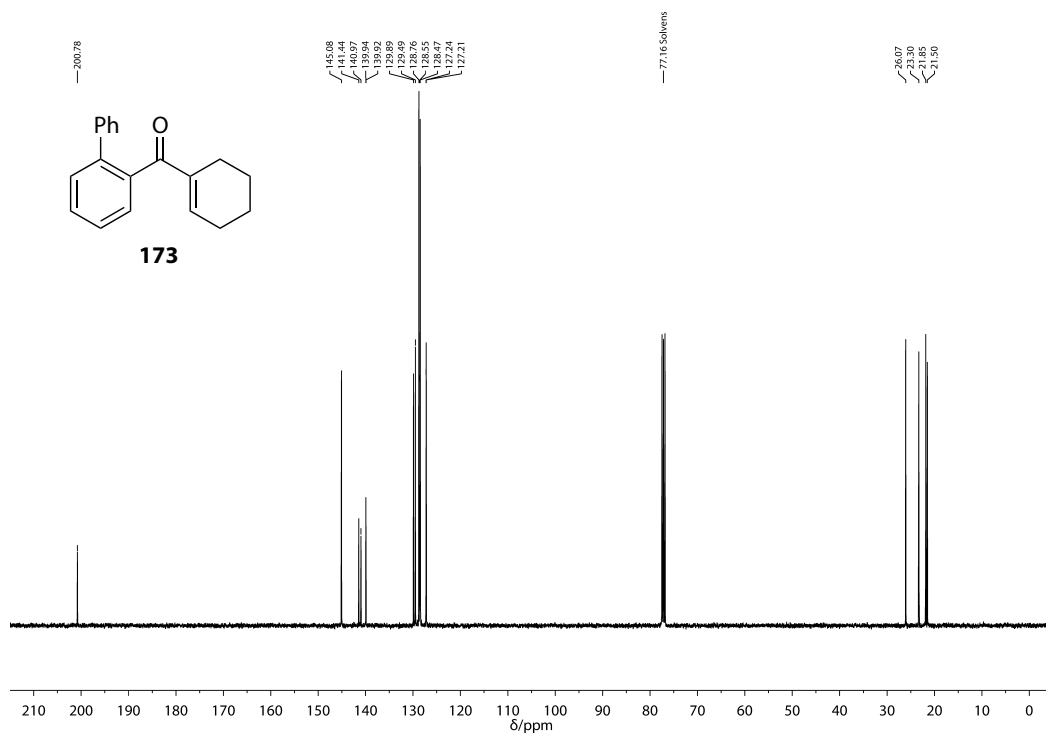


Abbildung B.166: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von 173.

Anhang B NMR-Spektren

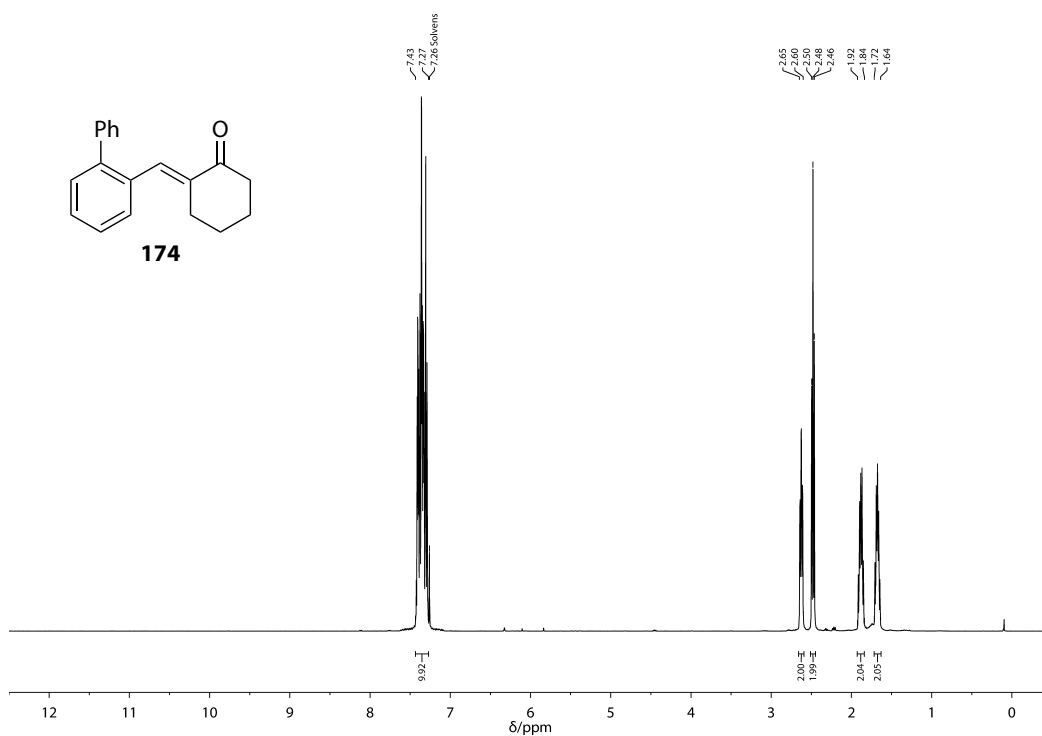


Abbildung B.167: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von 174.

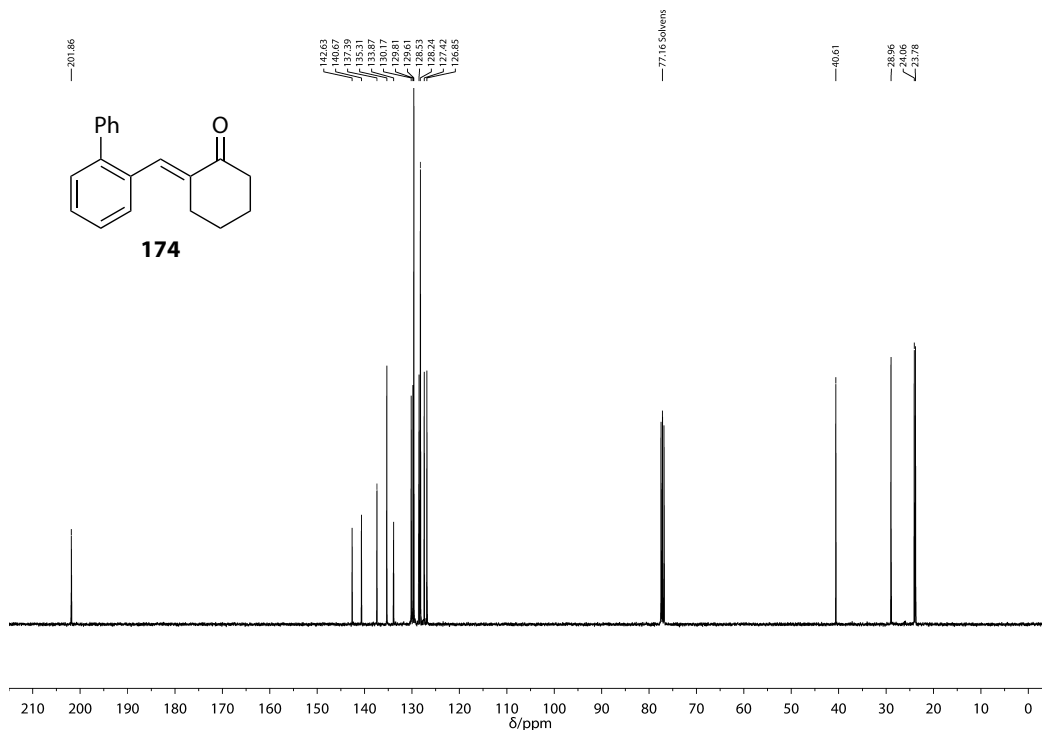
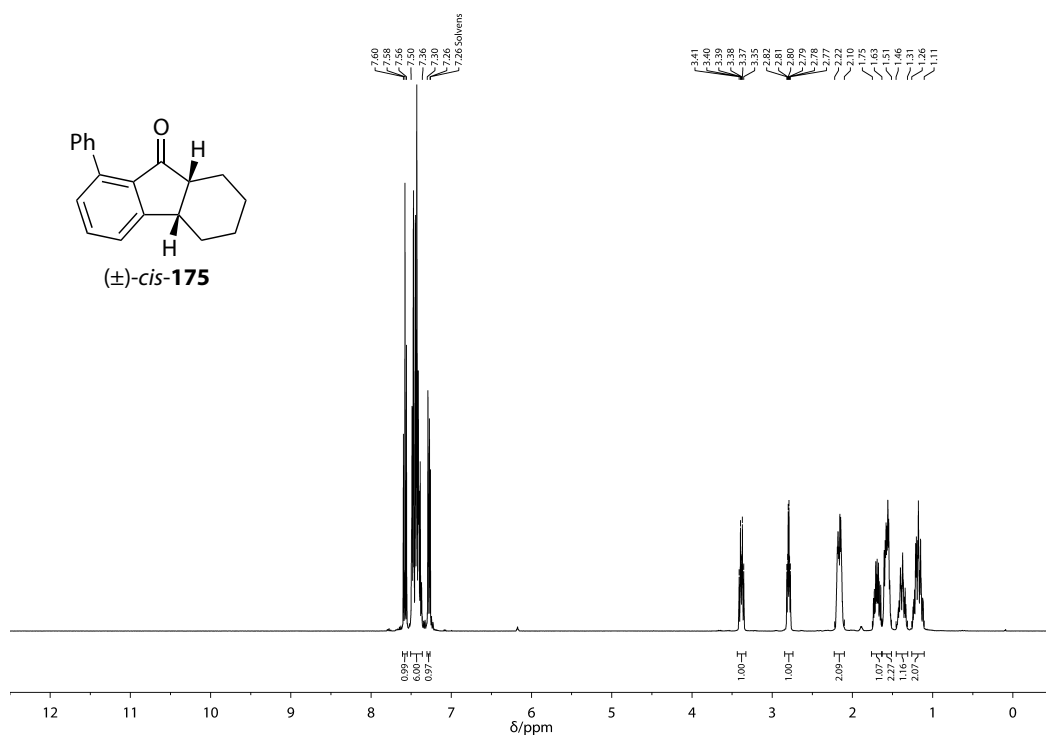
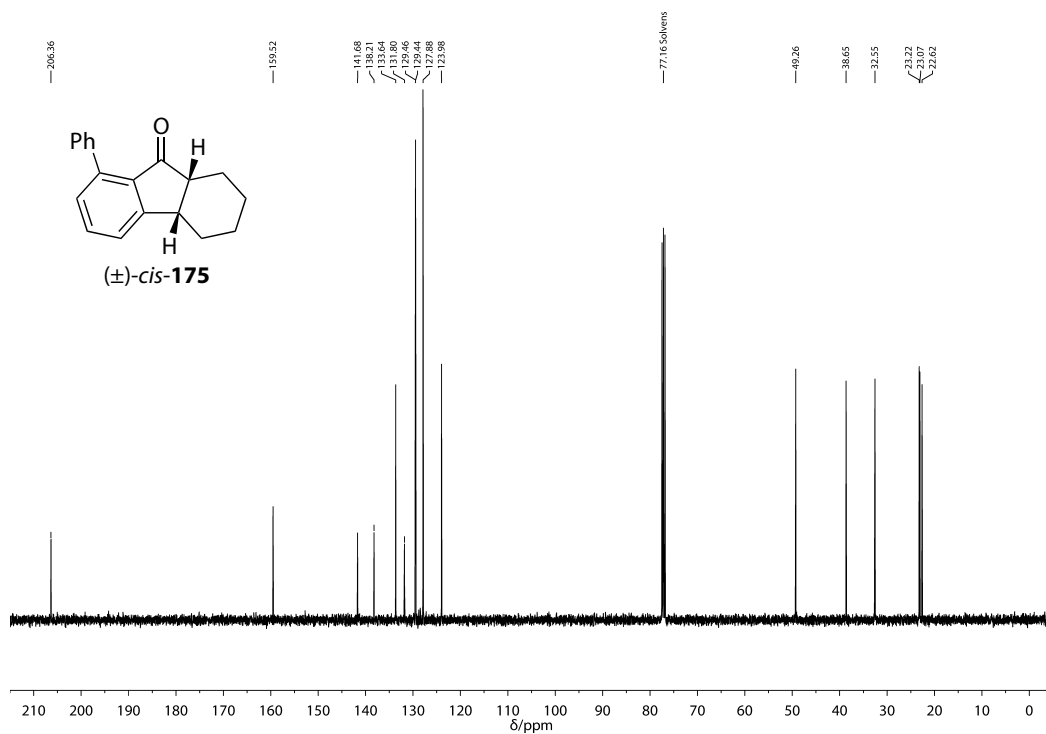


Abbildung B.168: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von 174.

Abbildung B.169: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von *cis*-175.Abbildung B.170: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von *cis*-175.

Anhang B NMR-Spektren

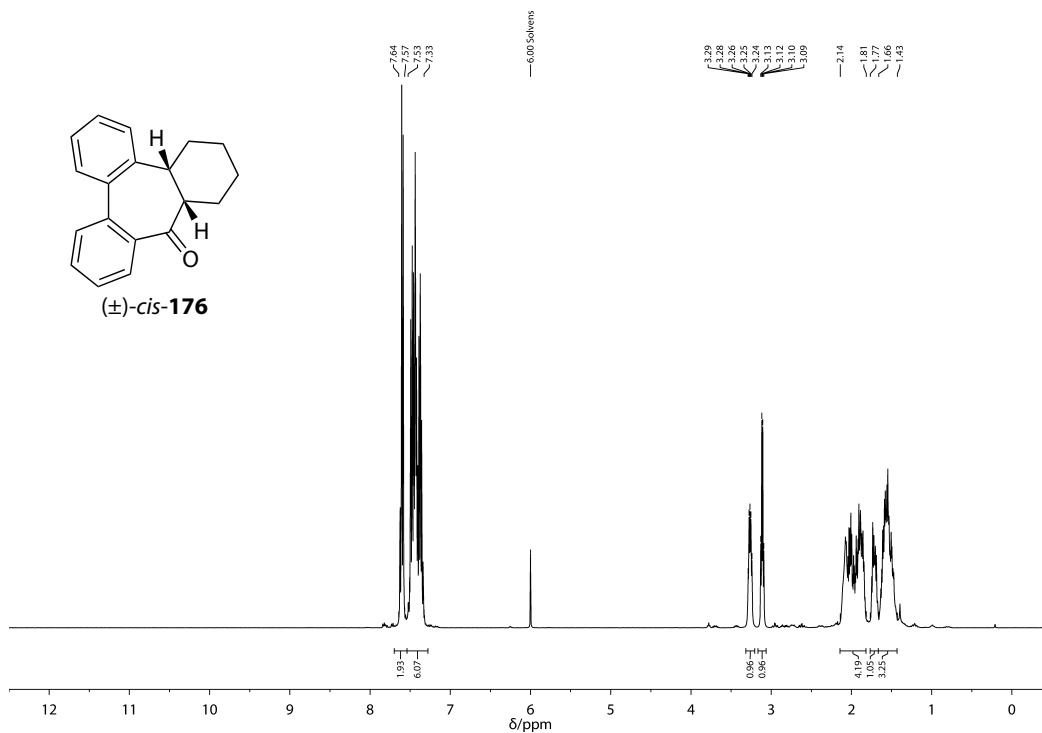


Abbildung B.171: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$, 373 K) von *cis*-176.

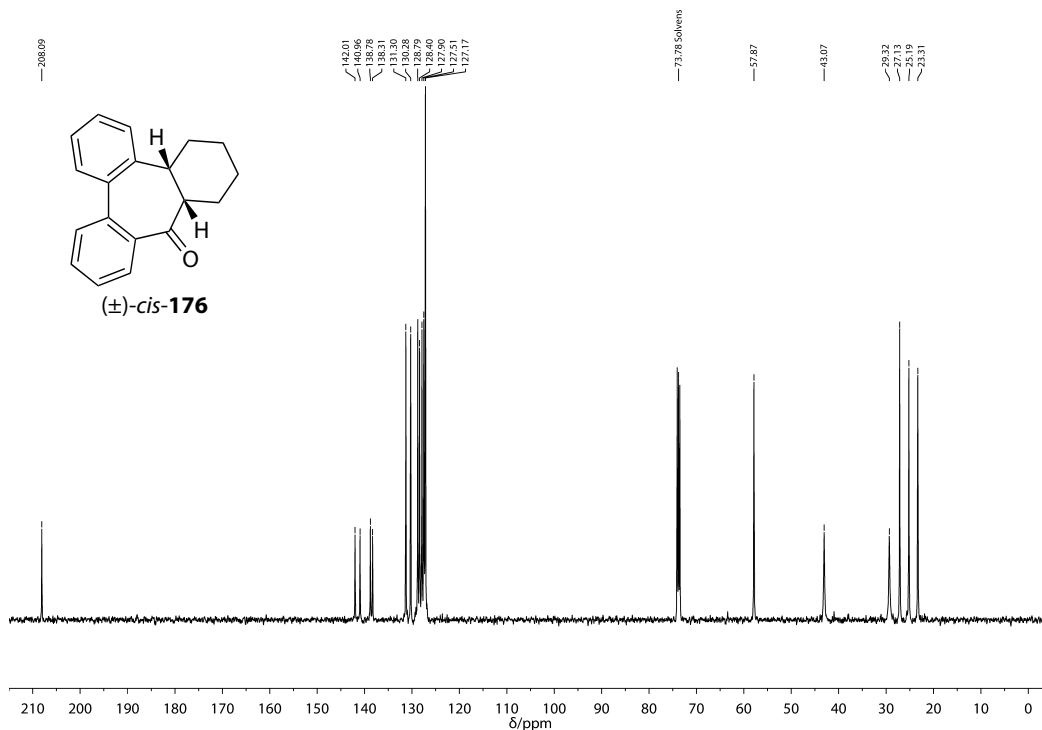


Abbildung B.172: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$, 373 K) von *cis*-176.

Anhang C

Computerchemie

C.1 Koordinaten im xyz-Format

Daten zu Abschnitt 3.1.1.4

22	N 6.89711 -1.22554 -3.06735	C 0.80525 1.04413 -2.01860	C -0.81437 1.13065 -3.60747
Verb. 63a	C -0.58746 -2.07088 3.63490	N 0.13853 0.67644 -3.09986	C -1.74530 -0.19360 -0.89497
N -0.49899 -1.64461 -0.39387	C -2.35202 2.60560 0.30075	C -0.65268 1.47539 -3.79557	C -2.55112 -0.83542 0.18470
C -1.02359 -1.36008 0.70517	C -1.60668 3.77265 0.37604	C -1.83060 -0.29364 -0.47531	C -1.88843 -1.89670 1.00221
C 0.37161 -0.93778 0.63653	C -0.61732 3.90311 1.35116	C -2.59723 -1.24326 0.38327	O -3.68476 -0.46585 0.44927
C 1.36420 -1.77869 1.35970	C -0.36691 2.86137 2.24125	C -1.80111 -2.19323 1.20481	C -0.58799 -2.32010 0.71280
C 2.62854 -1.16263 1.83163	C -1.08977 1.67603 2.14753	O -3.81535 -1.22252 0.42609	C 0.05230 -3.24173 1.53067
O 1.10268 -2.94633 1.60066	H -3.02499 -1.77514 0.93316	C -0.43987 -1.96888 1.43776	C -0.60291 -3.75747 2.64716
C 3.18616 -0.03605 1.21844	H -2.65463 -1.16638 2.53495	C 0.26820 -2.80599 2.29122	C -1.90293 -3.34559 2.94044
C 4.37222 0.50716 1.70253	H 0.58268 1.13656 -1.12594	C -0.37225 -3.87963 2.90672	C -2.54150 -2.41976 2.12387
C 4.99677 -0.05987 2.81118	H -0.38493 2.19625 -3.14524	C -1.72291 -4.12640 2.65572	C -0.66656 1.86736 0.50155
C 4.44915 -1.18777 3.42341	H -2.42252 1.23459 -4.19708	C -2.43515 -3.28510 1.81106	C 1.63977 0.25942 -1.09897
C 3.27877 -1.74401 2.92691	H -3.41813 -0.84967 -3.28274	C -0.97429 2.06614 0.70042	C -0.62674 3.26333 0.42989
C -2.23195 -1.45570 1.48607	H -2.41630 -1.94000 -1.30785	C 1.58094 0.13411 -1.25079	C -0.21242 4.00865 1.52734
C -3.36645 -2.06788 0.93661	H 1.32924 -1.60771 -2.25276	C -0.74548 3.37048 0.24318	C 0.16533 3.37496 2.71226
C -4.52891 -2.16118 1.68710	H 3.43887 -1.53675 -3.50789	C 0.02201 4.23980 1.00403	C 0.12324 1.98574 2.78986
C -4.56562 -1.64464 2.98285	H 5.62205 -1.11408 0.18281	C 0.53609 3.82946 2.23402	C -0.28808 1.23840 1.68992
C -3.43634 -1.04138 3.53233	H 3.49440 -1.16370 1.43363	C 0.27613 2.54587 2.70717	C 3.23241 0.81813 -0.00531
C -2.26731 -0.94301 2.78686	H -1.03175 -1.21424 4.15948	C -0.46988 1.66112 1.93973	C 3.21337 0.07128 0.74659
H 0.61269 0.10334 0.42829	H -1.33333 -2.87572 3.62795	C 2.23387 0.58565 -0.07395	C 3.47925 -1.26201 0.39805
H 2.70941 0.41398 0.35146	H 0.28094 -2.40663 4.20648	C 2.99044 -0.25385 0.71128	C 2.85534 -1.81607 -0.73298
H 4.81185 1.37170 1.20990	H -3.12960 2.48592 -0.45136	C 3.15402 -1.60794 0.35255	C 1.95242 -1.06460 -1.46427
H 5.91267 0.37899 3.20228	H -1.80212 4.58731 -0.31915	C 2.51135 -2.07892 -0.81324	C 4.34993 -2.05974 1.20230
H 4.94273 -1.63626 4.28329	H -0.04271 4.82495 1.42275	C 1.74438 -1.23742 -1.58888	N 5.04371 -2.71705 1.85987
H 2.83900 -2.62167 3.39526	H 0.39628 2.97276 3.00922	C 3.93547 -2.47536 1.15758	C -1.05865 2.53603 -3.39442
H -3.32684 -2.47302 -0.07185	H -0.88502 0.87216 2.85054	N 4.57660 -3.17778 1.82736	C -1.53291 0.49865 -4.75735
H -5.41023 -2.63923 1.26471	28	C -0.84456 2.82906 -3.41499	N -1.19404 3.68535 -3.28738
H -5.47917 -1.71702 3.57042	Verb. 85	C -1.35826 0.99205 -5.02722	H 0.73698 2.11867 -1.74087
H -3.46851 -0.64138 4.54297	C -1.01144 0.70315 -2.54795	N -0.99680 3.94525 -3.10533	H -1.23236 -0.88288 -1.58374
H -1.38112 -0.47198 3.20851	N -0.16063 -0.30350 -2.62286	H 0.75224 2.07624 -1.65265	H -0.06378 -1.90886 -0.14250
48	C -0.50721 -1.58493 -2.63186	H -1.06551 -0.75283 -1.10766	H 1.06468 -3.55882 1.29006
Verb. 82f	C -0.59603 2.06519 -2.54533	H 0.07030 -1.13144 0.96774	H -0.09917 -4.47423 3.29391
N -1.01045 -1.27705 1.28742	C -1.56903 3.09854 -2.52676	H 1.31918 -2.60705 2.48907	H -2.41522 -3.74418 3.81437
C -0.27178 -1.06126 0.13760	C -1.21628 4.43034 -2.52373	H 0.18274 -4.52996 3.58077	H -3.54684 -2.07573 2.35791
C 1.03020 -1.38103 0.48328	C 0.14196 4.81236 -2.53692	H -2.22197 -4.96970 3.12926	H -0.92372 3.75585 -0.49476
N 1.07485 -1.77734 1.79949	C 1.12533 3.79882 -2.55537	H -3.49055 -3.46159 1.61082	H -0.18235 5.09513 1.45829
C -0.15022 -1.71578 2.25869	C 0.76599 2.46914 -2.56102	H -1.13629 3.67872 -0.72191	H 0.49809 3.96460 3.56476
C -2.42240 -1.03758 1.47156	C 0.51004 6.18383 -2.52504	H 0.23200 5.24054 0.63141	H 0.42626 1.47771 3.70414
C -2.93938 0.33697 1.05815	N 0.81052 7.30753 -2.51061	H 1.14281 4.51455 2.82375	H -0.29794 1.5359 1.74873
O -4.07821 0.41192 0.64286	C -1.86484 -1.95645 -2.49176	H 0.67137 2.22588 3.66826	H 2.13297 1.85327 0.27021
C -2.08913 1.54612 1.17734	C 0.52940 -2.66729 -2.73115	H -0.66992 0.65760 2.30475	H 3.70883 0.51594 1.60643
C -0.85403 -0.46592 -1.07410	N -2.99458 -2.23103 -2.36553	H 1.24446 1.63023 0.21552	H 3.08175 -2.83801 -1.02954
C 2.25484 -1.35658 -0.31338	H -2.09432 0.51849 -2.49535	H 3.47001 0.12755 1.61021	H 1.45323 -1.49916 -2.32697
C -0.28270 0.69271 -1.61511	H -2.62362 2.82394 -2.51591	H 2.63132 -3.12105 -1.10396	H -1.25131 -0.55736 -4.80978
C -0.83576 1.29406 -2.73720	H -1.99091 5.19481 -2.51130	H 1.25079 -1.61923 -2.47990	H -2.62036 0.56936 -4.62657
C -1.97511 0.75132 -3.33049	H 2.17834 4.07536 -2.56394	H -1.12106 -0.06754 -5.17061	H -1.28051 0.98210 -5.71055
C -2.54104 -0.40987 -2.81195	H 1.53679 1.70164 -2.57369	H -2.45103 1.09336 -4.95244	50
C -1.97601 -1.02491 -1.69805	H 1.46847 -2.22829 -3.08566	H -1.04378 1.53887 -5.92779	Verb. 87
C 2.26214 -1.47620 -1.71206	H 0.73112 -3.15571 -1.76433	50	N -1.98197 1.23359 -1.48331
C 3.45029 -1.43971 -2.42460	H 0.23751 -3.45892 -3.43329	TS(86/87)	C -0.79934 1.03727 -0.77120
C 4.67118 -1.30126 -1.74896	50	N -2.15405 1.10997 -1.42048	C 0.55591 0.93944 -1.67220
C 4.67975 -1.21392 -0.35038	Verb. 86	C -1.05816 1.07943 -0.67536	N 0.18579 0.31661 -2.88315
C 3.48661 -1.24072 0.34933	N -2.53568 0.92836 -1.02205	C 0.61614 1.02921 -1.80576	C -0.70321 0.94803 -3.57624
C 5.89983 -1.25968 -2.47838	C -1.67971 1.10710 -0.12052	N 0.10670 0.49215 -2.94758	C -1.76752 -0.07428 -0.94231

Anhang C Computerchemie

C -2.59824 -0.52664 0.21242	H 1.08914 1.93541 -1.55799	C -0.73113 1.02688 -3.49739	C -2.81616 -0.04766 -3.33845
C -2.11904 -1.67960 1.03619	H -1.63676 -0.94748 -1.52360	C -1.69299 -0.13550 -1.00664	N -3.91103 0.26135 -3.56444
O -3.62698 0.05582 0.51786	H -1.88135 -2.96025 -1.06832	C -2.57404 -0.62884 0.09506	H -2.05412 1.64453 -1.25074
C -0.94768 -2.37123 0.71874	H -1.26419 -5.24698 -0.41675	C -2.06440 -1.70035 1.00218	H 0.74097 -0.58487 -1.68463
C -0.48818 -3.39757 1.53518	H -0.60108 -5.75794 1.92654	O -3.67548 -0.14019 0.29297	H 1.85416 -4.32470 0.50790
C -1.19777 -3.74206 2.68303	H -0.59458 -3.94072 3.62198	C -0.86305 -2.36835 0.74962	H 3.95750 -4.19231 1.84716
C -2.37215 -3.06217 3.00513	H -1.25784 -1.63037 2.95943	C -0.39284 -3.33198 1.63343	H 4.88244 -1.97538 2.46705
C -2.82960 -2.03696 2.18625	H -2.64710 2.44430 0.89785	C -1.11657 -3.63038 2.78579	H 3.73558 0.09799 1.74387
C -0.55781 1.71920 0.53811	H -2.51083 4.29292 2.57656	C -2.31541 -2.96679 3.04662	H 1.65715 -0.03661 0.40473
C 1.71995 0.25487 -1.01540	H -0.30051 5.29174 3.12842	C -2.78758 -2.00914 2.15763	H -3.84748 -0.11251 -0.52377
C -0.94377 3.04932 0.70901	H 1.73389 4.49838 1.94647	C -0.58623 1.69718 0.51570	H -5.19565 -0.14317 1.55362
C -0.67345 3.71417 1.90289	H 1.56750 2.77339 0.22864	C 1.75327 0.22441 -1.02675	H -4.08593 -0.40998 3.76083
C -0.02096 3.05548 2.94461	H 3.04819 1.58236 -0.30023	C -1.01755 3.01690 0.66261	H 1.60964 -0.67353 3.86802
C 0.34544 1.72069 2.78984	H 4.49746 0.13786 1.06308	C -0.80718 3.69817 1.85906	H -0.27410 -0.62530 1.80454
C 0.07905 1.06169 1.59347	H 1.73328 -3.12586 0.49316	C -0.17263 3.06651 2.92825	H -1.44372 2.42970 0.97824
C 2.62843 0.98917 -0.24694	H 0.33303 -1.66496 -0.91118	C 0.23910 1.74250 2.79639	H 0.17369 3.71964 2.32878
C 3.37471 0.38392 0.32735	H -0.57376 -0.50376 -4.87936	C 0.03299 1.06759 1.59716	H 3.16058 3.13778 -0.72412
C 3.95393 -0.98708 0.13356	H -2.00399 0.56843 -4.81150	C 2.65069 0.91147 -0.20468	H 1.50184 3.82648 -2.06195
C 3.05402 -1.73475 -0.64032	H -0.52778 1.13154 -5.60678	C 3.74631 0.27160 0.35260	H -0.76557 -0.32420 -5.15053
C 1.95030 -1.11146 -1.20156	50	C 3.96271 -1.08792 0.08972	H 0.29373 -1.24218 -4.05428
C 5.10235 -1.61500 0.71087	Verb. 88	C 3.07172 -1.78906 -0.73646	H -1.30418 -1.89807 -4.50714
N 6.03455 -2.11931 1.17943	N 0.16208 -0.64303 -0.08078	C 1.98182 -1.13092 -1.28539	50
C -0.93971 2.37265 -3.43656	C 0.38384 0.60822 -0.27137	C 5.10055 -1.74994 0.65012	TS(89/90)
C -1.38267 0.29494 -4.73822	C 1.38336 1.07006 -1.33080	N 6.02565 -2.27792 1.10647	N -1.29342 -1.09210 -1.85707
N -1.03183 3.53106 -3.45139	N 0.58951 1.57103 -2.43663	C -0.90481 2.46528 -3.35897	C -1.20942 -0.18967 -0.73426
H 0.81046 2.00729 -1.79255	C 0.30396 2.80738 -2.53077	C -1.46948 0.41016 -4.64553	C -1.11493 1.24152 -1.33833
H -1.41953 -0.87984 -1.61323	C -0.71413 -1.10095 0.85006	C -0.97963 3.62372 -3.32623	N -0.87281 1.02851 -2.73207
H -0.38544 -2.09207 -0.16604	C -0.87521 -2.47574 1.07069	H 0.86608 2.01930 -1.73201	C -1.27522 -0.19702 -3.03146
H 0.42784 -3.92543 1.27764	C -1.83245 -2.88481 2.16035	H -1.29117 -0.91969 -1.67407	C -0.02898 -1.01456 -1.13044
H -0.83313 -4.53678 3.33223	O -0.26236 -3.39597 0.46382	H -0.28925 -2.12495 -0.13886	C 0.41331 -2.19157 -0.33354
H -2.92590 -3.33153 3.90285	C -2.93412 -2.11521 2.55554	H 0.54284 -3.84681 1.42583	C 1.65531 -2.01259 0.47159
H -3.73604 -1.48909 2.43481	C -3.78134 -2.55156 3.56964	H -0.74332 -4.37483 3.48755	O -0.20072 -3.24074 -0.31702
H -1.46112 3.55057 -0.10812	C -3.54108 -3.76337 4.21429	H -2.87773 -3.19629 3.95006	C 2.36463 -3.14636 0.87902
H -0.98168 4.75130 2.02526	C -2.45353 -4.54269 3.82408	H -3.71495 -1.47497 2.35171	C 3.49932 -3.01592 1.66906
H 0.19662 3.58080 3.87341	C -1.61667 -4.10979 2.80092	H -1.51937 3.49787 -0.17553	C 3.92584 -1.75057 2.07005
H 0.84796 1.19275 3.59881	C -0.33164 1.71346 0.42657	H -1.14792 4.72712 1.96158	C 3.22655 -0.61594 1.66310
H 0.37592 0.02162 1.47390	C 2.31244 -0.02175 -1.78545	H -0.00360 3.60450 3.85989	C 2.09584 -0.74391 0.86515
H 2.46788 2.05642 -0.10454	C -1.61617 2.09223 0.02036	H 0.73036 1.23546 3.62528	C -2.04902 -0.41144 0.47198
H 4.43686 0.96913 0.91707	C -2.26598 3.16308 0.62609	H 0.36899 0.03844 1.49309	C -0.03158 2.01876 -0.63009
H 3.23088 -2.79476 -0.80754	C -1.64214 3.86359 1.65582	H 2.49285 1.97049 -0.00893	C -3.43647 -0.28356 0.35663
H 1.26110 -1.67935 -1.82193	C -0.37009 3.48530 2.07844	H 4.44237 0.82168 0.98204	C -4.24669 -0.37413 1.48239
H -1.07038 -0.75222 -4.78752	C 0.28084 2.41943 1.46504	H 3.24680 -2.83955 -0.95667	C -3.68376 -0.58539 2.74083
H -2.47219 0.33723 -4.61672	C 3.63478 -0.02377 -1.34075	H 1.30107 -1.66017 -1.94818	C -2.30466 -0.72892 2.86031
H -1.13264 0.79414 -5.68293	C 4.51314 -1.02960 -1.71986	H -1.38023 -0.67909 -4.58348	C -1.49458 -0.64209 1.73141
50	C 4.06438 -2.05426 -2.56222	H -2.52948 0.68701 -4.62005	C -0.19494 2.39786 0.70645
TS(87/88)	C 2.73584 -2.06045 -3.01255	H -1.05921 0.74796 -5.60658	C 0.84388 2.98778 1.40968
N -1.97422 1.14495 -1.04701	C 1.87273 -1.04893 -2.62272	50	C 2.07415 3.21647 0.77498
C -0.75426 1.43562 -0.58855	C 4.96693 -3.09061 -2.96441	Verb. 89	C 2.24159 2.85779 -0.56910
C 0.56911 0.98387 -1.36483	N 5.70066 -3.92659 -3.28832	N -1.34724 -1.15301 -1.84606	C 1.19168 2.26578 -1.25793
O 0.22865 0.37887 -2.62846	C 0.84129 3.82265 -1.62596	C -1.17795 -0.22952 -0.75164	C 3.14683 3.85700 1.47496
C -0.42979 1.07587 -3.46610	C -0.60923 3.33634 -3.58921	C -1.04350 1.19333 -1.40181	N 4.02244 4.36765 2.02985
C -1.76613 -0.21104 -0.72172	N 1.25266 4.68455 -0.97288	N -0.68562 0.93885 -2.75072	C -0.79644 -0.84684 -4.29791
C -1.89379 -0.67478 0.61459	H 1.99258 1.87612 -0.88684	C -1.33250 -0.26180 -3.07518	C -3.16159 -0.21338 -3.35183
C -1.59687 -2.12278 0.90816	H -1.25944 -0.39156 1.47655	C -0.06097 -1.12442 -1.17021	N -4.25247 0.10034 -3.62611
O -2.25870 0.04288 1.58002	H -3.14620 -1.17320 2.05433	C 0.34799 -2.31498 -0.37902	H -2.09070 1.73022 -1.14122
C -1.59398 -3.15657 -0.03721	H -4.63831 -1.94332 3.85515	C 1.62619 -2.19631 0.37575	H 0.77740 -0.44361 -1.59740
C -1.24676 -4.45464 0.33010	H -4.20178 -4.10089 5.01124	O -0.30880 -3.33934 -0.33728	H 2.01806 -4.12600 0.55523
C -0.88602 -4.74533 1.64448	H -2.25954 -5.49315 4.31900	C 2.27626 -3.36196 0.79041	H 4.05361 -3.89889 1.98056
C -0.88630 -3.72664 2.59445	H -0.77117 -4.71450 2.47851	C 3.44754 -3.28400 1.53242	H 4.81101 -1.64590 2.69473
C -1.24727 -2.43515 2.22749	H -2.10049 1.54723 -0.78897	C 3.96831 -2.03794 1.87989	H 3.56212 0.36889 1.98293
C -0.56719 2.48185 0.42838	H -3.25989 3.45455 0.29036	C 3.32724 -0.87195 1.46648	H 1.54292 0.14358 0.56886
C 1.52344 0.08661 -0.60546	H -2.14822 4.70404 2.12800	C 2.16276 -0.94871 0.71207	H -3.87575 -0.10604 -0.62381
C -1.70422 2.93326 1.11852	H 0.12102 4.02969 2.88331	C -1.96804 -0.37211 0.49646	H -5.32535 -0.26713 1.37842
C -1.61528 3.94755 2.06288	H 1.28342 2.13880 1.78544	C -0.06288 2.03312 -0.62521	H -4.32036 -0.64637 3.62148
C -0.37815 4.50957 2.37438	H 3.98658 0.77601 -0.69123	C -3.35863 -0.23612 0.44258	H -1.85118 -0.90713 3.83364
C 0.76381 4.06190 1.71488	H 5.54318 -1.01955 -1.37274	C -4.11393 -0.25407 1.60982	H -0.41687 -0.73530 1.84299
C 0.66693 3.06910 0.74805	H 2.38783 -2.85877 -3.66366	C -3.49201 -0.40265 2.84881	H -1.14510 2.21674 1.20508
C 2.72984 0.56392 -0.08690	H 0.84344 -1.05033 -2.96941	C -2.10909 -0.54825 2.90900	H 0.70825 3.27865 2.44799
C 3.56533 -0.25266 0.66307	H -0.93737 2.51244 -4.22787	C -1.35535 -0.53123 1.73979	H 3.18896 3.04953 -1.06826
C 3.19760 -1.58233 0.90199	H -1.48572 3.81240 -3.13149	C -0.42966 2.57737 0.60983	H 1.30219 1.96955 -2.29791
C 2.02258 -2.09098 0.32837	H -0.10219 4.09574 -4.19675	C 0.47227 3.30116 1.37123	H -0.93272 -0.16768 -5.14463
C 1.21556 -1.26290 -0.43133	50	C 1.77743 3.49982 0.89580	H 0.27427 -1.07024 -4.19879
C 4.01472 -2.42003 1.72666	TS(87/89)	C 2.15466 2.96908 -0.34585	H -1.33442 -1.77935 -4.49017
N 4.67118 -3.09959 2.39696	N -1.92981 1.16577 -1.55054	C 1.23579 2.24417 -1.09384	48
C -0.73779 2.48610 -3.23815	C -0.76156 0.99639 -0.79210	C 2.70462 4.26847 1.66816	Verb. 90
C -0.90732 0.53163 -4.77122	C 0.60577 0.94656 -1.67253	N 3.44258 4.89942 2.30045	N -0.76512 2.18336 -1.29026
N -0.92743 3.62385 -3.14292	N 0.23665 0.38270 -2.91085	C -0.74754 -0.98342 -4.27688	C -1.00650 1.11664 -0.33072

Anhang C Computerchemie

C -0.95922 1.77798 1.06473	C 0.78009 0.72446 -0.09205	C 0.81314 0.78171 0.09128	C 0.03783 -0.37831 0.79073
N -0.62044 3.16411 0.78997	C 1.36484 0.34420 1.21180	C 1.38150 0.39679 1.34199	C 0.42399 -0.17512 2.10943
C -0.51605 3.33062 -0.46915	N 2.73724 0.29804 1.06795	N 2.75878 0.28909 1.17699	N 1.74047 0.22645 2.14478
C 0.27598 1.17719 -1.08478	C 3.04407 0.64874 -0.14040	C 3.03295 0.58350 -0.05281	C 2.14651 0.27253 0.89522
C 0.53816 0.17729 -2.16762	C 1.13378 -0.19457 -1.29527	C 1.20297 -0.20540 -1.35389	C 1.26893 -0.05816 -1.38402
C 1.36047 -1.00012 -1.78717	C 0.40877 -0.14285 -2.56121	C 0.48140 -0.06849 -2.56217	C 1.24357 1.17953 -1.98564
O 0.04977 0.29749 -3.27229	C -0.19046 -1.40340 -3.08035	C -0.15492 -1.29823 -3.13188	O 1.05874 2.26655 -1.34543
C 1.55071 -2.01641 -2.72915	O 0.23918 0.91557 -3.16835	O 0.29327 1.03180 -3.12753	C 1.44561 1.28183 -3.47495
C 2.24110 -3.16994 -2.38404	C -1.16951 -1.30299 -4.07443	C -1.13802 -1.13262 -4.11182	C -1.20313 -0.87690 0.18823
C 2.74725 -3.31903 -1.09266	C -1.75782 -2.44064 -4.61391	C -1.77266 -2.23013 -4.68667	C -0.33918 -0.30293 3.34676
C 2.56464 -2.31082 -0.14924	C -1.35907 -3.70299 -4.17715	C -1.42173 -3.52058 -4.29634	C -1.78893 -2.04822 0.67993
C 1.87505 -1.15491 -0.49361	C -0.37937 -3.81547 -3.19208	C -0.43586 -3.69954 -3.32514	C -2.93212 -2.57506 0.08989
C -2.06186 0.11068 -0.62610	C 0.19455 -2.67616 -2.63894	C 0.18563 -2.60084 -2.74198	C -3.50247 -1.93926 -1.01168
C 0.01976 1.08145 1.97572	C -0.46480 1.55049 -0.14114	C -0.49178 1.48334 -0.06573	C -2.93833 -0.76168 -1.49868
C -3.31045 0.53963 -1.07817	C 0.72841 0.12168 2.44558	C 0.76565 0.17473 2.60857	C -1.80066 -0.22706 -0.89989
C -4.32747 -0.38081 -1.30645	C -0.48863 2.77731 0.52352	C -0.62291 2.78801 0.41420	C -1.73525 -0.15458 3.40618
C -4.10372 -1.73820 -1.08180	C -1.68064 3.48139 0.66110	C -1.85065 3.44187 0.34810	C -2.41596 -0.26312 4.60767
C -2.85777 -2.17126 -0.63592	C -2.86402 2.96250 0.13975	C -2.96361 2.79624 -0.18452	C -1.71391 -0.50627 5.79777
C -1.83940 -1.24989 -0.40874	C -2.84432 1.74462 -0.53429	C -2.84100 1.48920 -0.64831	C -0.31781 -0.63048 5.75802
C -0.30830 -0.16825 2.51085	C -1.64958 1.04729 -0.67578	C -1.61351 0.84167 -0.58959	C 0.34995 -0.52808 4.55087
C 0.62727 -0.90297 3.22193	C -0.68952 0.00557 2.59233	C -0.63469 0.01317 2.77563	C -2.41434 -0.62342 7.03742
C 1.91312 -0.38009 3.42183	C -1.28477 -0.12405 3.82457	C -1.20303 -0.11772 4.02472	N -2.98544 -0.71489 8.04210
C 2.24175 0.88270 2.91301	C -0.51677 -0.15833 5.01141	C -0.40574 -0.11174 5.18642	C 3.49533 0.66843 0.41580
C 1.29626 1.60205 2.19436	C 0.89193 -0.08725 4.88670	C 0.99097 0.00753 5.03939	C 1.56537 0.18289 -4.33614
C 2.88917 -1.13018 4.15437	C 1.48892 0.03214 3.65632	C 1.55582 0.13458 3.78928	C 1.73480 0.36553 -5.70448
N 3.67832 -1.73609 4.74660	C -1.13983 -0.27016 6.27420	C -1.00062 -0.23206 6.46973	C 1.79594 1.65042 -6.24425
C -0.18729 4.60048 -1.15316	N -1.66320 -0.35991 7.31184	N -1.49779 -0.32603 7.51646	C 1.69096 2.75075 -5.39949
H -1.96240 1.72833 1.50997	C 4.39656 0.67921 -0.74136	C 4.34158 0.45765 -0.73278	C 1.51590 2.56174 -4.03167
H 1.15366 1.49962 -0.52164	H 1.54840 -1.14855 -0.97891	H 1.51961 -1.17091 -0.97260	H 1.41916 -1.00507 -1.89099
H 1.13680 -1.89180 -3.72715	H -1.46817 -0.31231 -4.40997	H -1.40130 -0.11933 -4.40730	H -1.32537 -2.55994 1.52180
H 2.38207 -3.96024 -3.11866	H -2.52642 -2.34275 -5.37918	H -2.54288 -2.07621 -5.44154	H -3.37512 -3.48665 0.48620
H 3.28233 -4.22644 -0.81927	H -1.81270 -4.59506 -4.60552	H -1.91219 -4.38118 -4.74792	H -4.38545 -2.36004 -1.48967
H 2.95829 -2.42745 0.85822	H -0.05536 -4.79552 -2.84654	H -0.14569 -4.70199 -3.01396	H -3.39090 -0.25007 -2.34664
H 1.73314 -0.38234 0.25732	H 0.95788 -2.79542 -1.87469	H 0.95306 -2.77283 -1.99164	H -1.36534 0.69583 -1.27512
H -3.47723 1.59992 -1.26159	H 0.42939 3.16414 0.96329	H 0.24181 3.29082 0.84422	H -2.29694 0.06518 2.50261
H -5.29702 -0.03796 -1.66327	H -1.68991 4.43179 1.19083	H -1.94109 4.45872 0.72491	H -3.49600 -0.13678 4.63354
H -4.89965 -2.45878 -1.26121	H -3.79954 3.50420 0.26968	H -3.92384 3.30786 -0.22950	H 0.23813 -0.81821 6.67360
H -2.67507 -3.23069 -0.46619	H -3.76354 1.32543 -0.93998	H -3.70534 0.96994 -1.05845	H 1.43182 -0.63352 4.52318
H -0.86504 -1.59126 -0.06340	H -1.65055 0.07728 -1.16601	H -1.52166 -0.18200 -0.94204	H 3.96312 -0.13955 -0.16147
H -1.30612 -0.57684 2.36306	H -1.32257 0.01225 1.71065	H -1.28286 -0.01493 1.90562	H 4.13323 0.91221 1.26929
H 0.36648 -1.87797 3.62534	H -2.36848 -0.20929 3.88926	H -2.28082 -0.23900 4.11537	H 3.42127 1.54181 -0.24438
H 3.23462 1.29453 3.07504	H 1.51099 -0.12492 5.78172	H 1.62840 0.00426 5.92146	H 1.51594 -0.82935 -3.94166
H 1.55081 2.58013 1.79308	H 2.57269 0.09826 3.59015	H 2.63416 0.24054 3.69573	H 1.82207 -0.50194 -6.35675
H 0.00921 5.39383 -0.42919	H 5.14783 0.37222 -0.00882	H 5.09883 0.07850 -0.04195	H 1.93533 1.79037 -7.31543
H 0.68973 4.46090 -1.79766	H 4.45147 0.00090 -1.60564	H 4.25148 -0.23975 -1.57983	H 1.74899 3.75880 -5.80874
H -1.01989 4.89178 -1.80517	H 4.64197 1.68272 -1.11468	H 4.67396 1.41703 -1.14926	H 1.42447 3.40988 -3.35738
47	47	47	47
Verb. 91	TS(91/92)	Verb. 92	
N 1.93059 1.00015 -0.94598	N 1.90120 0.96295 -0.80289	N 1.15521 -0.09607 0.03351	

Daten zu Abschnitt 3.1.4.2

Energieärmste Konformere.

32	C 3.68674 -0.59158 -1.05584	32	C 3.20216 0.10540 1.40444
Verb. 148	C 2.32695 -0.32676 -1.14241	Verb. 149	C 1.88327 -0.25195 1.16635
C -2.91631 -1.69108 0.89443	H -3.88874 -2.14884 1.08324	C -2.23961 2.36217 -0.08777	H -3.31159 2.15444 0.00782
C -2.17810 -2.43304 -0.22102	H -2.33692 -1.77325 1.81919	C -1.52815 1.98088 1.21358	H -2.14122 3.43387 -0.26835
C -0.77899 -1.84551 -0.42087	H -2.10087 -3.49426 0.02198	C -1.71098 0.49295 1.53421	H -0.45954 2.19982 1.11180
C -0.85951 -0.37662 -0.83679	H -2.75005 -2.36002 -1.15332	C -1.39066 -0.34237 0.33352	H -1.90130 2.58454 2.04272
C -1.83488 0.40827 0.06392	H -0.22888 -1.92365 0.52218	C -1.84442 0.09230 -1.06382	H -1.10828 0.19075 2.39358
C -3.10668 -0.21196 0.54636	H -0.21416 -2.41121 -1.16431	C -1.66257 1.58455 -1.27581	H -2.75485 0.29759 1.80315
C 0.19779 0.48632 -0.15919	H -1.01493 -0.26704 -1.91312	C -1.54721 -1.85376 0.27420	H -2.83299 -0.25365 -1.38295
C -0.33540 1.88153 0.04427	H -3.49591 0.35631 1.39358	C -0.00687 -0.64521 -0.39008	H -0.59105 1.79694 -1.35053
C -1.74518 1.84289 -0.42410	H -3.83419 -0.11179 -0.26673	N -0.70512 -0.68379 -1.66862	H -2.12004 1.89164 -2.21775
O -2.54427 2.64270 -0.80830	H 0.30815 2.71146 0.29759	C 1.39000 -0.27246 -0.13702	H -0.11694 -2.79158 -1.33351
C 1.64508 0.19768 -0.04830	H 1.78560 0.82661 1.99291	O -2.00170 -2.65830 1.03475	H 1.82346 0.06502 -2.20394
N -0.64235 0.76478 1.01809	H 4.22026 0.37429 2.14542	C -0.61752 -1.94434 -0.89186	H 4.19053 0.68956 -1.78141
C 2.33075 0.44403 1.13780	H 5.43173 -0.54170 0.19291	C 2.22429 0.07259 -1.19759	H 5.06514 0.72024 0.53256
C 3.69095 0.18249 1.22053	H 4.21197 -0.99982 -1.91007	C 3.54455 0.42366 -0.95413	H 3.58089 0.11906 2.41860
C 4.37142 -0.33426 0.12477	H 1.78963 -0.52659 -2.06296	C 4.03595 0.44196 0.34510	H 1.23373 -0.52349 1.99054

Anhang C Computerchemie

Daten zu Abschnitt 3.1.4.3 und Abschnitt 3.1.4.4

»RDFT« bzw. »UDFT«: R- bzw. $U\omega B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM$,
 »SF-TDDFT«: SF-TD-BHLYP/6-31+G(d).

26	C 3.68467 0.42534 -0.39212	26	C -3.63003 -0.10238 -0.21282
Verb. 155a (S0, UDFT)	C 2.62466 1.15437 -0.91654	TS(155a/156a) (T1, UDFT)	C -2.72435 -1.05006 -0.51261
C -0.86196 -2.29249 0.00868	O -3.19310 1.30855 -0.64349	C 0.98853 -2.29060 0.07224	O 3.02815 -1.76364 -0.15164
C -0.43419 -0.94572 -0.03018	H 0.07383 1.28696 1.76517	C 0.49564 -0.96035 0.05882	H -0.85368 -1.67994 1.56306
C -1.58665 -0.16109 -0.06850	H -1.76509 3.20427 0.21405	C 1.61121 -0.11830 0.06798	H -0.80594 -1.01286 -1.40287
N -2.65867 -1.01736 -0.08082	H 0.02019 3.12919 1.82827	N 2.71822 -0.92307 0.10690	H 0.44675 3.19115 0.06760
C -2.23870 -2.29635 -0.02157	H 0.50821 1.30454 -1.14749	C 2.35972 -2.22592 0.10601	H 3.67262 0.52356 -0.19689
C 0.97742 -0.53005 -0.11725	H 0.04350 -3.14696 0.46724	C -0.91293 -0.58876 0.08846	H 3.12055 2.99297 -0.11641
C 1.41188 0.34427 -1.11287	H -3.46084 -0.97170 -0.41468	C -1.32879 0.57504 0.77434	H -1.57437 2.47763 0.65358
C -0.11171 2.07062 1.44440	H -2.56115 -3.34583 -0.07942	C -0.55516 2.11023 -0.66183	H -3.94975 1.93613 0.49108
C -0.90300 2.27102 0.39936	H 1.96135 -2.10106 1.05364	C 0.86877 2.28361 -0.40529	H -4.68909 -0.31477 -0.30338
C -1.87454 1.27211 -0.10831	H 4.25666 -1.31882 0.73196	C 1.86985 1.32121 -0.04335	H -3.04852 -2.03160 -0.84257
C 1.91303 -1.03873 0.78229	H 4.70282 0.76755 -0.53184	C -1.86942 -1.34961 -0.58351	H -1.18338 -2.85961 0.32369
C 3.24777 -0.66773 0.70051	H 2.81528 2.06127 -1.47739	C -3.20972 -1.00221 -0.54898	H 1.13662 -3.22073 0.60697
C 3.66758 0.21301 -0.28709	26	C -3.62895 0.10921 0.18993	26
C 2.74481 0.71533 -1.19589	TS(155a/156a) (S0, RDFT)	C -2.70466 0.87134 0.86717	Verb. 156a (T1, UDFT)
O -2.96561 1.65872 -0.51352	C 1.05736 -2.27989 0.09383	O 3.04832 1.71246 0.09077	C 1.04688 2.27464 -0.05249
H 0.50951 2.86796 1.83443	C 0.52592 -0.95019 0.12784	H -1.19858 2.92158 -0.34094	C 0.53244 0.94712 -0.01849
H -0.97178 3.24559 -0.07269	C 1.61576 -0.07765 0.02826	H 1.29212 3.27429 -0.56247	C 1.64468 0.09890 -0.04531
H -0.06367 1.11226 1.94819	N 2.71917 -0.84156 -0.05688	H -0.84096 1.66677 -1.61437	N 2.76200 0.88608 -0.10054
H 0.69656 0.73372 -1.82822	C 2.41308 -2.17296 -0.00724	H -0.64794 1.03009 1.48471	C 2.41515 2.19282 -0.10321
H -0.22285 -3.16148 0.02027	C -0.86737 -0.59770 0.18075	H 0.39474 -3.19077 0.09864	C -0.86813 0.57739 -0.01753
H -3.61436 -0.69997 -0.10960	C -1.27888 0.75398 0.54260	H 3.65319 -0.54730 0.10633	C -1.25202 -0.81423 -0.45075
H -2.93791 -3.11663 -0.00701	C -0.58425 1.73788 -0.72529	H 3.09782 -3.01075 1.40556	C -0.66965 -1.90775 0.49960
H 1.58726 -1.71833 1.56189	C 0.74547 2.22624 -0.37463	H -1.55373 -2.21850 -1.14969	C 0.75935 -2.24499 0.30112
H 3.96094 -1.06569 1.41287	C 1.81289 1.42060 -0.03223	H -3.93588 -1.60202 -1.08431	C 1.84534 -1.34509 0.04305
H 4.70944 0.50357 -0.35131	C -1.84588 -1.49797 -0.23944	H -4.68240 0.35759 0.24245	C -1.83818 1.47907 0.36598
H 3.06547 1.39632 -1.97552	C -3.17264 -1.12187 -0.29706	H -3.02300 1.72147 1.45877	C -3.19979 1.82616 0.31441
26	C -3.61395 0.15774 0.09655	26	C -3.63116 -0.07731 -0.18251
Verb. 155a (T1, UDFT, verdreht)	C -2.69533 1.04153 0.56624	Verb. 156a (S0, RDFT)	C -2.73404 -1.01063 -0.56366
C -0.98701 -2.28434 0.01504	O 2.97724 1.80218 0.27422	C 0.95447 2.30193 0.17142	C 3.00057 -1.79706 -0.06775
C -0.49128 -0.95909 -0.02535	H -1.28961 2.55408 -0.86064	C 0.45241 0.94177 0.09186	H -0.83461 -1.58015 1.53527
C -1.59661 -0.11689 -0.05331	H 0.85823 3.29202 -0.20864	C 1.60828 0.10893 -0.04374	H -0.80619 -1.00436 -1.43810
N -2.71284 -0.91057 -0.06212	H -0.65447 1.06986 -1.58289	N 2.66314 0.91673 -0.06998	H 0.47388 3.18768 -0.07725
C -2.36088 -2.21438 -0.00723	H -0.74869 1.16752 1.39250	C 2.29768 2.24413 0.06712	H 3.69401 0.50390 -0.11586
C 0.92700 -0.58194 -0.13235	H 0.50397 -3.20178 0.17916	C -0.87414 0.54630 -0.00391	H 3.16025 2.97033 -0.15140
C 1.35980 0.27781 -1.14256	H 3.63610 -0.42083 -0.10555	C -1.24442 -0.89192 -0.22857	H 0.30057 2.45622 0.72440
C 0.22761 1.94492 1.43043	H 3.18154 -2.92711 -0.03781	C -0.49858 -1.87685 0.67990	H -3.92660 1.91794 0.63482
C -0.82613 2.25155 0.48928	H -1.56237 -2.49013 -0.56430	C 0.90948 -2.20849 0.26555	H -4.69273 -0.28257 -0.26278
C -1.78740 1.33753 -0.08864	H -3.90132 -1.83905 -0.65796	C 1.89944 -1.34110 -0.10855	H 0.06837 -1.96793 -0.94943
C 1.86568 -1.08650 0.76728	H -4.66589 0.40585 0.05377	C -1.91786 1.51897 0.03784	H -1.25383 -2.82255 0.37933
C 3.19852 -0.71355 0.67992	H -3.00011 2.01691 0.92803	C -3.22141 1.16335 -0.04843	H 1.05991 -3.28382 0.38047
C 3.61480 0.16469 -0.31289	26	C -3.63778 -0.20646 -0.18687	26
C 2.69181 0.65455 -1.22768	TS(155a/156a) (S0, UDFT)	C -2.71114 -1.16711 -0.24875	TS(156a/157a) (S0, UDFT)
O -2.84348 1.79416 -0.55124	C 1.10499 -2.25334 0.19392	O 3.10940 -1.63158 -0.41084	C 1.10622 2.23205 0.34091
H 1.26757 1.90499 1.12821	C 0.55751 -0.94762 0.12313	H -0.54929 -1.51077 1.71779	C 0.53759 0.91867 0.24670
H -1.05720 3.29599 0.27827	C 1.63509 -0.07064 -0.00968	H -0.89844 -1.11653 -1.25930	C 1.61526 0.03412 0.04523
H 0.00074 1.87313 2.48958	N 2.77389 -0.82732 -0.01234	H 0.37765 3.20515 0.28051	N 2.74119 0.77929 0.00816
H 0.64319 0.65502 -1.86333	C 2.47285 -2.13802 0.10914	H 3.58602 0.51534 -0.18704	C 2.45453 2.10102 0.20553
H -0.39468 -3.18606 0.02109	C -0.86912 -0.62124 0.15079	H 3.03954 3.02522 0.07321	C -0.84102 0.58553 0.11262
H -3.65043 -0.54371 -0.08654	C -1.29309 0.69706 0.63168	H -1.66363 2.56221 0.16146	C -1.29712 -0.78745 0.24457
H -3.10385 -2.99509 0.00933	C -0.66103 1.82391 -0.61784	H -3.98125 1.93490 0.00010	C -0.44735 -1.75010 1.04879
H 1.54036 -1.75613 1.55540	C 0.65308 2.25245 -0.25624	H -4.69370 -0.43961 -0.22818	C 0.59214 -2.19195 0.03336
H 3.91417 -1.10359 1.39414	C 1.79409 1.39212 -0.09545	H -3.00058 -2.20729 -0.34906	C 1.69135 -1.38878 -0.31432
H 4.65525 0.46005 -0.37733	C -1.79551 -1.45818 -0.42493	H -1.06801 -2.80742 0.67171	C -1.77798 1.56347 -0.28127
H 3.01084 1.32926 -2.01337	C -3.15495 -1.12220 -0.47905	H 1.20816 -3.24515 0.38865	C -3.09126 1.24433 -0.49425
26	C -3.61146 0.07046 0.10044	26	C -3.57262 -0.07415 -0.30723
Verb. 155a (T1, UDFT, planar)	C -2.72564 0.92340 0.70024	Verb. 156a (S0, UDFT)	C -2.71708 -1.04354 0.09743
C -0.63494 -2.32956 0.28640	O 2.93452 1.86629 0.01357	C 1.02095 2.27968 0.03255	O 2.72897 -1.78499 -0.90787
C -0.27991 -0.95299 0.13250	H -1.37650 2.63952 -0.67267	C 0.51153 0.94443 0.02246	H -0.03404 -1.29277 1.95365
C -1.56967 -0.23390 -0.11911	H 0.80989 3.27495 0.06909	C 1.63637 0.10305 -0.08031	H -0.75155 -1.28026 -0.76553
N -2.48517 -1.20147 -0.29824	H -0.73946 1.18462 -1.49344	N 2.73994 0.90194 -0.14564	H 0.57897 3.15444 0.52464
C -1.94754 -2.46269 -0.00836	H -0.75703 1.04658 1.50848	C 2.38252 2.20833 -0.07411	H 3.63802 0.37343 -0.21094
C 1.04546 -0.45644 -0.01783	H 0.55452 -3.17256 0.31942	C -0.87005 0.56337 0.01538	H 3.23723 2.84066 0.24780
C 1.32194 0.73388 -0.72351	H 3.69291 -0.41860 -0.07602	C -1.24204 -0.83848 -0.40381	H -1.44426 2.58157 -0.43451
C -0.36212 2.20931 1.40279	H 3.24281 -2.89186 0.13218	C -0.64342 -1.92750 0.51012	H -3.77974 2.01807 -0.81269
C -1.34334 2.24197 0.49332	H -1.46616 -2.39402 -0.86180	C 0.80510 -2.21846 0.35588	H -4.62195 -0.29129 -0.46065
C -2.03980 1.12635 -0.13755	H -3.85665 -1.80185 -0.94625	C 1.86687 -1.33192 0.00034	H -3.06832 -2.05276 0.27841
C 2.14126 -1.19133 0.49452	H -4.67160 0.29490 0.10649	C -1.86404 1.48704 0.32319	H -1.05223 -2.60362 1.35285
C 3.43317 -0.75006 0.31755	H -3.07499 1.82339 1.19278	C -3.21076 1.18905 0.23088	H 0.68699 -3.25174 -0.18149

Anhang C Computerchemie

26			
TS(156a/157a) (T1, UDFT)	H 2.93181 3.12416 0.21880	C -3.63348 -0.26212 -0.16774	C -0.95251 0.52477 0.04975
C 1.14709 2.26429 0.01810	H -1.66357 2.51899 -0.36500	C -2.69402 -1.20051 -0.28104	C -1.34988 -0.79506 0.32169
C 0.56987 0.96442 -0.01700	H -4.00663 1.87898 -0.57218	O 3.14411 -1.60913 -0.32384	C -0.37325 -1.85796 0.76088
C 1.64207 0.06434 -0.04251	H -4.67223 -0.50484 -0.29465	H -0.56828 -1.58357 1.66918	C 0.74228 -2.16845 -0.23961
N 2.79691 0.79366 -0.02737	H -2.97224 -2.18949 0.27075	H -0.88633 -1.10164 -1.30667	C 1.81716 -1.14139 -0.26423
C 2.51140 2.11523 0.01094	H -0.94744 -2.81265 0.89341	H 0.30823 3.24005 0.22561	C -1.92385 1.45295 -0.33886
C -0.83997 0.63403 -0.03319	H 1.18038 -3.20961 -0.02929	H 3.64289 -0.77821 -0.39466	C -3.25869 1.10410 -0.44604
C -1.25479 -0.79956 -0.11120	26	H 2.95324 3.09994 0.01202	C -3.65027 -0.19761 -0.17070
C -0.59340 -1.69064 0.97847	TS(156a/160a) (S0, UDFT)	H -1.71418 2.54005 0.22431	C -2.69649 -1.13005 0.20672
C 0.47373 -2.16801 0.00805	C 0.99463 2.31576 0.12730	H -4.02183 1.87152 0.08972	O 3.03008 -1.60652 -0.50871
C 1.72289 -1.39520 -0.11159	C 0.42228 0.97758 0.09584	H -4.68526 -0.51664 -0.19765	H 0.08151 -1.57203 1.71507
C -1.83148 1.57499 0.12765	C 1.55415 0.12345 -0.03084	H -2.96844 -2.24157 -0.41237	H 0.33660 -2.27457 -1.25227
C -3.18973 1.23989 0.05553	N 2.65683 0.82864 -0.10056	H -1.01686 -2.85553 0.56059	H 0.30075 3.14060 0.49636
C -3.59190 -0.09440 -0.26490	C 2.33715 2.17863 -0.00369	H 1.29061 -3.19980 0.31956	H 3.63111 -0.83755 -0.49011
C -2.67460 -1.07177 -0.41976	C -0.89100 0.56958 0.01642	26	H 2.99295 3.05424 0.34042
O 2.80402 -1.94299 -0.30586	C -1.23764 -0.87416 -0.27851	Verb. 160a (T1, UDFT)	H -1.62021 2.46483 -0.57847
H -0.23521 -1.14398 1.84992	C -0.49671 -1.93906 0.55773	C -0.97825 2.28261 0.10519	H -3.98790 1.84449 -0.75238
H -0.28934 -1.57477 -0.91095	C 0.94253 -2.23829 0.21052	C -0.48534 1.00334 0.02527	H -4.69057 -0.48864 -0.25415
H 0.62389 3.20686 0.03203	C 1.87871 -1.30843 -0.05475	C -1.66219 0.16093 0.04330	H -3.00317 -2.14814 0.42118
H 3.71250 0.37456 -0.05682	C -1.95125 1.52557 0.11611	N -2.81385 0.91923 0.14173	H -0.92619 -2.78014 0.94262
H 3.29387 2.85638 0.02775	C -3.24789 1.15548 0.03544	C -2.41008 2.16786 0.17244	H 1.21071 -3.12238 0.00966
H -1.56108 2.61427 0.27880	C -3.64232 -0.21682 -0.16368	C 0.90214 0.58484 -0.00251	23
H -3.93949 2.01119 0.17449	C -2.70632 -1.16034 -0.29027	C 1.24076 -0.79319 0.50296	Verb. 155b (S0, UDFT)
H -4.64392 -0.30615 -0.42176	O 3.17174 -1.44671 -0.25593	C 0.64697 -1.91556 -0.39750	C 0.38607 2.27775 0.13027
H -2.96025 -2.07798 -0.70480	H -0.59566 -1.68048 1.62198	C -0.82098 -2.15119 -0.31602	C 0.10775 0.89759 -0.01428
H -1.24416 -2.50409 1.29384	H -0.91223 -1.02609 -1.32520	C -1.81689 -1.23228 -0.09875	C 1.33530 0.24017 -0.07878
H 0.57782 -3.23475 -0.16845	H 0.46183 3.25019 0.20747	C 1.88832 1.42459 -0.46588	N 2.30730 1.20305 -0.00976
26	H 3.40001 -0.10726 -0.22584	C 3.24274 1.08566 -0.41137	C 1.75341 2.42472 0.13389
Verb. 157a (S0, UDFT)	H 3.10350 2.93626 -0.04095	C 3.63818 -1.04324 0.18061	C -1.22636 0.34899 -0.18960
C 0.95139 2.24402 0.30719	H -1.70015 2.56350 0.28945	C 2.71633 -1.01798 0.63887	C -1.75457 -0.58014 -1.02417
C 0.49281 0.91886 0.10562	H -4.02069 1.90890 0.13540	O -3.08716 -1.70197 -0.05712	C 0.12391 -2.20761 1.31192
C 1.63420 0.13016 -0.04201	H -4.69513 -0.46497 -0.20040	H 0.93172 -1.70817 -1.43682	C 0.93953 -2.27744 0.26871
N 2.72391 0.95356 0.05666	H -2.98975 -2.19648 -0.43825	H 0.77583 -0.92585 1.49082	C 1.77964 -1.15090 -0.20208
C 2.32699 2.2297 0.27375	H -1.05770 -2.86637 0.43199	H -0.41309 3.20133 0.15371	O -2.21028 0.88152 0.58657
C -0.92009 0.51611 -0.02034	H 1.25654 -3.27223 0.30807	H -3.65944 -0.92460 0.05504	C -3.36864 0.27022 0.24273
C -1.35639 -0.77797 0.34649	26	H -3.11450 2.98714 0.24557	C -3.15256 -0.63558 -0.73714
C -0.39428 -1.85380 0.77740	TS(156a/160a) (T1, UDFT)	H 1.60605 2.38416 -0.88546	O 2.90071 -1.38578 -0.63707
C 0.65713 -2.20972 -0.27919	C 1.07580 2.27462 -0.07510	H 3.98858 1.76987 -0.79477	H -0.39422 -3.08737 1.67420
C 1.84613 -1.28222 -0.30868	C 0.48157 1.00736 -0.02139	H 4.69376 -0.37300 0.27261	H 1.13297 -3.22131 -0.23014
C -1.86419 1.46280 -0.38738	C 1.56865 0.11348 -0.04558	H 3.02640 -1.95138 1.09665	H -0.04621 -1.27756 1.84214
C -3.21162 1.15412 -0.46442	N 2.75523 0.77928 -0.11914	H 1.14360 -2.85425 -0.13871	H -1.21087 -1.15402 -1.75666
C -3.64236 -0.12194 -0.13351	C 2.47111 2.08161 -0.13348	H -1.15706 -3.17271 -0.46042	H -0.34168 3.07049 0.19498
C -2.71455 -1.07214 0.26473	C -0.91186 0.61224 -0.00652	26	H 3.29162 0.99082 -0.04292
O 2.97276 -1.70287 -0.53532	C -1.24118 -0.79255 -0.46013	TS(160a/161a) (S0, UDFT)	H 2.36234 3.30913 0.22673
H 0.11265 -1.55222 1.70090	C -0.62113 -1.92211 0.43742	C 1.09692 2.24638 0.35092	H -4.24836 0.58643 0.77738
H 0.20456 -2.20468 -1.27762	C 0.82280 -2.23960 0.26973	C 0.52733 0.95283 0.31610	H -3.89529 -1.26165 -1.20459
H 0.34395 3.11827 0.47887	C 1.82498 -1.27336 0.06871	C 1.65464 0.08152 0.11590	23
H 3.67132 0.62105 -0.02627	C -1.90215 1.47876 0.38584	N 2.80198 0.77508 -0.00116	Verb. 155b (T1, UFT, planar)
H 3.04051 3.02126 0.39881	C -3.25755 1.13551 0.34040	C 2.45911 2.07229 0.18035	C 0.12193 2.28264 0.39677
H -1.53297 2.45666 -0.66351	C -3.64330 -0.13249 -0.16452	C -0.83781 0.59221 0.15047	C -0.04518 0.85560 0.18223
H -3.92063 1.90696 -0.78751	C -2.71699 -1.03334 -0.56263	C -1.29586 -0.77055 0.30030	C 1.29664 0.31989 -0.08493
H -4.69336 -0.37934 -0.18940	O 3.09187 -1.53621 0.01477	C 0.43768 -1.74680 1.08546	N 2.09570 1.40225 -0.15682
H -3.05044 -2.07136 0.52056	H -0.80842 -1.65720 1.48702	C 0.56741 -2.13300 0.01547	C 1.40982 2.57663 0.15742
H -0.96257 -2.75383 1.01479	H -0.80087 -0.93700 -1.45801	C 1.62648 -1.28974 -0.25286	C -1.25302 0.23946 -0.03139
H 1.04910 -3.21366 -0.11245	H 0.57302 3.22980 -0.10265	C -1.77993 1.55485 -0.29283	C -1.63691 -1.01095 -0.57004
26	H 3.42279 -0.31913 -0.08113	C -3.08005 1.22151 -0.53972	C 0.43702 -2.33966 1.26491
Verb. 157a (T1, UDFT)	H 3.24333 2.83527 -0.18817	C -3.54982 -0.10114 -0.34807	C 1.34735 -2.20317 0.29214
C 0.88409 2.31379 0.19057	H -1.62223 2.46501 0.74058	C -2.69466 -1.05433 0.09760	C 1.91144 -0.97074 -0.24991
C 0.41289 0.95605 0.12293	H -4.00824 1.84318 0.66739	O 2.68492 -1.75059 -0.92941	O -2.39390 0.95722 0.23914
C 1.65743 0.11675 0.00115	H -4.69720 -0.37485 -0.24236	H 0.01486 -1.30021 1.97453	C -3.44375 0.19010 -0.11481
N 2.69167 0.98295 0.06386	H -3.02659 -1.99420 -0.95989	H -0.62167 -1.32135 -0.70806	C -3.03211 -1.01454 -0.61862
C 2.23042 2.30786 0.15960	H -1.18680 -2.83920 0.26065	H 0.58088 3.18230 0.50419	O 0.06270 -0.99224 -0.78556
C -0.92871 0.52593 0.06820	H 1.14072 -3.27162 0.36420	H 3.28460 -0.99107 -1.03639	H 0.14980 -3.32375 1.61508
C -1.33070 -0.83095 0.27139	26	H 3.21858 2.84365 0.18666	H 1.81889 -3.09511 -0.11319
C -0.37226 -1.90315 0.71439	Verb. 160a (S0, UDFT)	H -1.44640 2.57191 -0.45359	H -0.02589 -1.49119 1.75400
C 0.75753 -2.23290 -0.27361	C 0.90199 2.34383 0.14229	H -3.76709 1.98186 -0.89179	H -0.96147 -1.77501 -0.90832
C 1.90102 -1.25474 -0.24814	C 0.42379 0.97389 0.08495	H -4.58963 -0.33710 -0.53560	H -0.66592 2.98165 0.62223
C -1.94372 1.48502 -0.21250	C 1.64793 0.19653 -0.03355	H -3.03934 -2.06540 0.28107	H 3.08635 1.30433 -0.32033
C -3.26250 1.12661 -0.34073	N 2.70384 0.96951 -0.08178	H -1.02548 -2.61251 1.38510	H 1.92479 3.52317 0.16189
C -3.63581 -0.20917 -0.18762	C 2.24730 2.28200 0.02815	H 0.65111 -3.16845 -0.29464	H -4.41993 0.61673 0.04632
C -2.66945 -1.15892 0.12058	C -0.87500 0.54492 -0.01051	26	H -3.67501 -1.79997 -0.98045
O 3.09196 -1.63846 -0.41187	C -1.22526 -0.90363 -0.27449	Verb. 161a (S0, UDFT)	23
H 0.06863 -1.62488 1.67693	C -0.48260 -1.90649 0.62311	C 0.89546 2.25566 0.32447	Verb. 155b (T1, UDFT, verdrillt)
H 0.34797 -2.31037 -1.28660	C 0.95180 -2.17096 0.26321	C 0.44533 0.96998 0.14895	C -0.65802 -2.27718 0.13272
H 0.27750 3.19701 0.30372	C 1.86291 -1.24784 -0.04777	C 1.64662 0.19171 -0.02847	C -0.22785 -0.93495 -0.01169
H 3.63967 0.68691 -0.10552	C -1.95402 1.49687 0.07289	N 2.77594 1.00190 0.01911	C -1.36685 -0.14374 -0.06217
	C -3.24515 1.12046 0.00342	C 2.32068 2.21062 0.23877	N -2.44374 -0.98090 0.01256

Anhang C Computerchemie

C -2.03183 -2.26414 0.14863	C 1.67211 -0.61248 0.54839	C 0.42518 -2.26459 0.13625	C 3.24028 -0.76437 -0.16454
C 1.13731 -0.48369 -0.21935	C 0.86810 -2.04275 -0.68058	C 1.55133 -1.37782 -0.05367	C 3.03872 0.54603 0.10264
C 1.70707 0.29357 -1.17513	C -0.51755 -2.28556 -0.25171	C -3.20595 0.76956 0.06710	O -2.69514 1.81474 -0.10325
C 0.38579 2.00970 1.32256	C -1.55083 -1.37348 0.17218	C -3.05184 -0.52380 -0.17188	H 0.54791 1.96186 1.55741
C -0.67128 2.26225 0.36839	O 2.05446 1.51998 -0.23462	O 2.68868 -1.87810 -0.18029	H -0.07881 2.06564 -1.43612
C -1.60286 1.30211 -0.17857	C 3.25315 0.87635 -0.06880	H -0.99568 -1.53450 1.54306	H -0.16275 -3.16730 0.09165
O 2.08208 -0.88506 0.67275	C 3.11220 -0.36810 0.38075	H -1.41875 -1.10959 -1.43897	H -3.45076 -0.55513 0.09813
C 3.25834 -0.33722 0.28414	O -2.69642 -1.78103 0.40969	H 0.27076 3.18272 0.10163	H -2.86683 -2.99945 0.19051
C 3.09171 0.39635 -0.83971	H 1.53031 -2.88334 -0.52277	H 3.47219 0.46198 0.02367	H 4.12437 -1.35809 -0.32465
O -2.66583 1.70117 -0.67390	H -0.89934 -3.28783 -0.38578	H 2.95781 2.92254 0.15128	H 3.80050 1.30077 0.22015
H 1.42803 1.98792 1.02569	H 0.99640 -1.61776 -1.67369	H -4.08648 1.36386 0.25334	O 2.05917 -1.42002 -0.24776
H -0.92671 3.29272 0.12055	H 1.30701 -1.04376 1.47441	H -3.84108 -1.25645 -0.23145	H 1.52585 2.83211 0.39678
H 0.15549 1.96870 2.38258	H -0.29186 3.20057 -0.23173	O -0.02341 1.47396 0.06978	H -0.71011 3.23684 -0.28251
H 1.19582 0.73568 -2.01508	H -3.36528 0.36938 0.24783	H -1.59272 -2.78615 0.46303	23
H -0.02682 -3.14968 0.18785	H -2.95814 2.87036 -0.03432	H 0.67555 -3.31344 0.02700	Verb. 157b (T1, UDFt)
H -3.39824 -0.66014 -0.01072	H 4.11617 1.46166 -0.31848	23	C -0.72895 -2.32849 -0.04641
H -2.73964 -3.07121 0.24383	H 3.90608 -1.05600 0.59999	TS(156b/157b) (S0, UDFt)	C -0.22873 -0.96529 -0.05951
H 4.11357 -0.56646 0.89719	23	C -0.93268 -2.24909 0.20347	C -1.40969 -0.09200 0.01012
H 3.85968 0.93570 -1.37018	S0/S1-MECI (SF-TDDFT)	C -0.33283 -0.95168 0.16119	N -2.46865 -0.92784 0.15111
23	C -0.81061 2.27007 0.01217	C -1.37498 -0.00877 0.08200	C -2.06378 -2.26573 0.08993
TS(155b/156b) (S0, UDFt)	C -0.29648 0.94355 0.12994	N -2.52655 -0.71164 0.07642	H 3.06031 -0.53248 -0.02588
C -0.77800 -2.26436 -0.05894	C -1.38702 0.07723 0.02705	C -2.28002 -2.05514 0.16173	C 1.61048 0.77714 0.14641
C -0.29760 -0.92451 -0.16461	N -2.48593 0.84133 -0.13069	C 1.01262 -0.59272 0.02887	C 0.84872 2.03151 0.39730
C -1.39292 -0.07387 -0.02200	C -2.16412 2.16379 -0.13809	C 1.57356 0.71194 0.10195	O -0.42416 2.20526 -0.45134
N -2.46949 -0.86070 0.15375	C 1.05222 0.54591 0.28021	C 0.89609 1.77872 0.92662	C -1.59350 1.30736 -0.11149
C -2.12794 -2.18529 0.12631	C 1.59905 -0.80247 0.44861	C -0.23158 2.19424 -0.01354	C 3.24500 -0.72446 -0.07386
C 1.06221 -0.50645 -0.26747	C 0.84783 -1.82180 -0.63439	C -1.40834 1.43409 -0.20904	C 2.99754 0.61009 0.09921
C 1.63283 0.75808 -0.57425	C -0.46024 -2.25746 -0.17639	C 3.15152 -0.81655 -0.37763	O -2.75014 1.78862 0.02071
C 0.77124 1.74167 0.77404	C -1.56764 -1.40544 0.05139	C 3.00542 0.48249 -0.11811	H 0.57489 2.08607 1.45656
C -0.48761 2.23433 0.31023	O 2.02250 1.40883 -0.07984	O -2.48652 1.89277 -0.66309	H -0.16396 2.07141 -1.50721
C -1.57283 1.42525 -0.03048	C 3.20596 0.71889 -0.11545	H 0.58128 1.43197 1.91653	H -0.13053 -3.22351 -0.08811
O 1.99120 -1.32666 0.19292	C 3.04806 -0.56354 0.18748	H 0.89848 1.28350 -0.85625	H -3.41748 -0.58988 0.14888
C 3.21563 -0.67257 0.13981	O -2.70686 -1.80664 0.30086	H -0.41969 -3.19402 0.27504	H -2.79258 -3.05618 0.16717
C 3.06264 0.55991 -0.33866	H 1.51828 -2.66439 -0.77147	H -3.42015 -0.26155 -0.05241	H 4.15547 -1.29330 -0.16062
O -2.69712 1.81822 -0.41397	H -0.60318 -3.28317 0.12128	H -3.08898 -2.76633 0.19454	H 3.74642 1.38099 0.19272
H 1.52594 2.50483 0.94108	H 0.82818 -1.24396 -1.55457	H 3.99590 -1.43036 -0.64133	O 2.08813 -1.43261 -0.14442
H -0.54338 3.26989 -0.00713	H 1.40449 -1.26059 1.41079	H 3.78250 1.22907 -0.11295	H -0.78384 3.22871 -0.33780
H 0.78036 1.00691 1.57541	H -0.24274 3.17969 0.04922	O 1.94583 -1.48771 -0.29587	H 1.51506 2.87645 0.21052
H 1.27991 1.34499 -1.40711	H -3.39973 0.42828 -0.17551	H 1.58013 2.61566 1.05868	23
H -0.19191 -3.16590 -0.13521	H -2.91788 2.91932 -0.24618	H -0.34793 3.25420 -0.21979	TS(156b/160b) (S0, UDFt)
H -3.39924 -0.47856 0.24391	H 4.06416 1.31103 -0.36464	23	C -0.88038 -2.31555 0.12883
H -2.87135 -2.95685 0.23530	H 3.82276 -1.30546 0.24244	TS(156b/157b) (T1, UDFt)	C -0.23736 -1.01947 0.05477
H 4.05537 -1.25195 0.48172	23	C -0.95463 -2.26146 0.10125	C -1.29990 -0.08470 -0.04770
H 3.84101 1.28860 -0.49454	Verb. 156b (S0, UDFt)	C -0.34158 -0.96109 0.01632	N -2.44785 -0.71635 -0.06090
23	C 0.80390 2.30322 0.14152	C -1.41407 -0.01376 -0.02049	C -2.21548 -2.08430 0.04339
TS(155b/156b) (T1, UDFt)	C 0.26046 0.96843 0.03552	N -2.57896 -0.73598 0.04867	C 1.05807 -0.61111 -0.03703
C -0.64253 -2.30366 0.14964	C 1.36353 0.07011 -0.04901	C -2.30344 -2.06895 0.12086	C 1.52810 0.78009 -0.36077
C -0.19732 -0.93970 -0.00756	N 2.45368 0.82644 -0.01833	C 0.98190 -0.61697 -0.03751	C 0.91613 1.92162 0.45598
C -1.37486 -0.12766 -0.06489	C 2.14667 2.17417 0.09828	C 1.57211 0.75946 -0.05106	C -0.53026 2.25820 0.17278
N -2.42420 -0.98742 -0.03540	C -1.04157 0.56715 -0.07372	C 0.91926 1.78744 0.87439	C -1.52226 1.37350 -0.05178
C -1.99602 -2.28661 0.10738	C -1.54103 -0.81451 -0.33621	C -0.12792 2.16234 -0.17074	C 3.26137 -0.68050 -0.00316
C 1.09853 -0.50003 -0.17391	C -0.91263 -1.87698 0.55940	C -1.42176 1.41194 -0.18246	C 3.01519 0.59278 -0.23816
C 1.61319 0.77441 -0.60349	C 0.51449 -2.22979 0.22237	C 3.17031 -0.83244 -0.19619	O -2.81266 1.59089 -0.19474
C 0.53670 2.02916 0.95381	C 1.56366 -1.40401 -0.08300	C 3.00604 0.48916 -0.18690	H 1.06797 1.71867 1.52547
C -0.63595 2.25765 0.26721	C -3.24097 0.69373 -0.04452	O -2.48363 2.02997 -0.31468	H 1.27113 0.95469 -1.41745
C -1.64704 1.29642 -0.09734	C -3.02332 -0.59340 -0.22687	H 0.53882 1.38892 1.81549	H -0.39257 -3.27437 0.20259
O 2.14425 -1.29751 0.20814	O 2.77483 -1.75328 -0.31325	H 0.76991 1.46104 -0.98718	H -3.13155 0.26360 -0.14961
C 3.27890 -0.56281 0.03943	H -1.02662 -1.57106 1.61099	H -0.44317 -3.20872 0.14614	H -3.03250 -2.78781 0.04393
C 3.02930 0.67002 -0.44631	H -1.27731 -1.06092 -1.37812	H -3.49310 -0.31626 0.01802	H 4.16464 -1.25280 0.12359
O -2.81096 1.67053 -0.41179	H 0.24320 3.22038 0.21446	H -3.10093 -2.79222 0.18340	H 3.75146 1.37052 -0.36143
H 1.19647 2.86432 1.15525	H 3.36320 0.38336 -0.07593	H 4.05693 -1.44252 -0.26609	O 2.08247 -1.43588 0.10139
H -0.84758 3.26551 -0.08031	H 2.92715 2.91570 0.13434	H 3.79425 1.22320 -0.23541	H 1.52013 2.80370 0.23386
H 0.65166 1.16997 1.60101	H -4.12833 1.29537 0.05470	O 1.98856 -1.54665 -0.08253	H -0.80412 3.30263 0.27886
H 1.12626 1.37141 -1.35559	H -3.77541 -1.35933 -0.32517	H -0.21168 3.20187 -0.47321	23
H -0.01216 -3.17451 0.22229	O -2.04114 1.42148 0.03651	H 1.59252 2.61978 1.07210	TS(156b/160b) (T1, UDFt)
H -3.37804 -0.66225 -0.05180	H -1.52077 -2.77625 0.44464	23	C 0.91048 -2.27494 -0.06563
H -2.70452 -3.09737 0.15713	H 0.77293 -3.27801 0.33858	Verb. 157b (S0, UDFt)	O 0.26367 -1.02046 0.02419
H 4.19752 -1.06582 0.29468	23	C -0.76169 -2.27153 0.07008	C 1.32128 -0.08354 0.08187
H 3.76770 1.41418 -0.69410	Verb. 156b (T1, UDFt)	C -0.28822 -0.94212 -0.00547	N 2.53528 -0.71532 0.06585
23	C 0.83885 2.26752 0.07030	C -1.40439 -0.10677 0.00403	C -2.9318 -2.02333 -0.03278
S0/S1-CI-Eintritt (SF-TDDFT)	C 0.30683 0.94079 -0.03684	N -2.50926 -0.91337 0.09048	C -1.06829 -0.61865 0.10164
C -0.83142 2.28110 -0.11476	C 1.41487 0.06362 -0.05045	C -2.13702 -2.20876 0.12572	C -1.56097 0.75551 0.43270
C -0.25372 0.97668 0.02722	N 2.54152 0.84531 0.00850	C 1.08179 -0.50086 -0.02955	C -0.94556 1.92332 -0.40317
C -1.33842 0.06198 0.16651	C 2.20150 2.15650 0.08951	C 1.62302 0.72648 0.19240	C 0.47124 2.27343 -0.11106
N -2.46734 0.81376 0.17456	C -1.02526 0.56211 -0.15502	C 0.85996 1.97462 0.50638	C 1.51235 1.30678 0.02040
C -2.17906 2.13288 -0.00608	C -1.58845 -0.79862 -0.39845	C -0.36282 2.20873 -0.38652	C -3.25445 -0.71072 -0.10277
C 1.08070 0.64433 0.12195	C -0.96517 -1.89471 0.50706	C -1.57113 1.32933 -0.13428	C -3.03847 0.55500 0.22308

Anhang C Computerchemie

O 2.76741 1.62378 0.04309	H 0.77404 1.31964 -0.82929	C -0.58626 -0.75672 -0.07186	28
H -1.03771 1.65742 -1.46406	H -0.39115 -3.22011 0.24211	C -0.97914 1.75938 -0.31191	TS(168/177) (T1, UDFt, 6-Pos.)
H -1.35234 0.98677 1.48687	H -3.11165 1.09695 -0.75136	O -1.37401 2.45803 -1.24887	C 2.77664 -0.43229 -1.48006
H 0.44191 -3.24524 -0.12203	H -3.04597 -2.79395 0.14279	C -0.13795 2.33407 0.70747	C 1.39036 -0.50430 -1.40235
H 3.15372 0.42341 0.05901	H 4.00273 -1.35201 -0.71682	C 0.24989 1.70773 1.95025	C 0.76126 -0.69077 -0.18075
H 3.09377 -2.74796 -0.07518	H 3.74721 1.29037 -0.13077	H 3.33993 0.89080 -1.93800	C 1.53276 -0.71847 1.00572
H -4.16326 -1.25118 -0.31474	O 1.96806 -1.46192 -0.31803	H 0.89631 0.63063 -1.88372	C 2.94441 -0.73431 0.90214
H -3.79470 1.31442 0.34440	H 1.53249 2.64999 1.05512	H 1.23537 -1.84135 1.59733	C 3.54969 -0.56177 -0.32187
O -2.10395 -1.46462 -0.17528	H -0.38429 3.17060 -0.32137	H 3.68509 -1.60558 1.52496	C -1.44433 0.44703 -0.09769
H -1.56348 2.81003 -0.25218	23	H 4.75012 -0.22173 -0.23258	C -2.83574 0.40945 -0.03321
H 0.75993 3.31611 -0.05664	Verb. 161b (S0, UDFt)	H -3.48589 0.99464 -0.29554	C -3.49730 -0.79965 0.09953
23	C -0.68386 -2.29260 0.07951	H -4.43801 -1.27206 -0.03844	C -2.77133 -1.98371 0.15512
Verb. 160b (S0, UDFt)	C -0.22633 -1.00090 0.02256	H -2.91598 -3.21992 0.19001	C -1.38771 -1.95418 0.07021
C -0.74390 -2.34483 0.13618	C -1.40809 -0.17652 0.03564	H -0.47905 -2.88659 0.13053	C -0.71585 -0.74282 -0.06416
C -0.22807 -1.00005 0.04596	N -2.54953 -0.96903 0.11218	H 0.15806 3.36401 0.50837	C -0.75827 1.77083 -0.22532
C -1.40193 -0.16158 -0.03612	C -2.11065 -2.20390 0.13446	H -0.38377 1.78635 2.82751	O -1.24319 2.64269 -0.96725
N -2.49347 -0.88721 -0.02617	C 1.11842 -0.50152 -0.02393	H 1.21615 1.22724 2.05555	C 0.39222 2.09204 0.56417
C -2.09171 -2.21805 0.07409	C 1.60232 0.75507 0.18014	28	C 0.99938 1.32236 1.65844
C 1.04765 -0.56131 -0.06783	C 0.79835 1.97075 0.52475	Verb. 168 (T1, UDFt, planar)	H 3.25711 -0.29819 -2.44138
C 1.51745 0.83691 -0.34947	C -0.46025 2.17548 -0.31893	C -1.12532 -2.35631 -1.74909	H 0.78996 -0.42737 -2.30187
C 0.87545 1.91085 0.52386	C -1.55000 1.17108 -0.12955	C -1.19564 -1.18957 -1.00356	H 1.06904 -1.07597 1.91740
C -0.57134 2.19109 0.21533	C 3.28519 -0.65642 -0.18990	C -0.31516 -0.97271 0.05528	H 3.54106 -0.85154 1.79872
C -1.53115 1.29795 -0.04512	C 3.02293 0.64455 0.07243	C 0.63160 -1.95010 0.35538	H 4.63097 -0.54352 -0.39284
C 3.25485 -0.62237 -0.02970	O -2.77032 1.68094 -0.19185	C 0.70409 -3.11654 -0.39237	H -3.39093 1.33853 -0.08103
C 3.00536 0.65770 -0.22368	H 0.51895 1.93538 1.58371	C -0.17341 -3.32201 -1.44779	H -4.57869 -0.82129 0.16038
O -2.80465 1.72086 -0.26963	H -0.20126 2.17275 -1.38473	C -0.36934 1.54715 0.28853	H -3.28526 -2.93219 0.25602
H 1.00327 1.64653 1.58163	H -0.09278 -3.19561 0.08799	C -0.50772 2.68606 1.08517	H -0.81906 -2.87693 0.09244
H 1.26415 1.06085 -1.39655	H -3.39017 0.93096 -0.11509	C -0.60679 2.57205 2.46050	H 0.76403 3.09871 0.38833
H -0.16490 -3.25248 0.20139	H -2.79683 -3.04058 0.18898	C -0.57844 1.31317 3.04507	H 0.34691 1.11613 2.50581
H -3.34953 0.91751 -0.30910	H 4.19600 -1.20502 -0.36142	C -0.46889 0.17832 2.25536	H 2.00323 1.61540 1.93651
H -2.83452 -3.00255 0.09243	H 3.74782 1.43676 0.17474	C -0.38845 0.26648 0.86716	28
H 4.16488 -1.18805 0.08090	O 2.13909 -1.37074 -0.25128	C -0.17154 1.73577 -1.17795	Verb. 177 (S0, UDFt)
H 3.73785 1.44252 -0.32165	H 1.42572 2.85489 0.40166	O -1.28238 2.22875 -1.67614	C 2.80106 -1.37300 -1.13765
O 2.08867 -1.38936 0.04453	H -0.88601 3.15670 -0.10408	C 0.97428 1.46580 -1.91777	C 1.40429 -1.42287 -0.95847
H 1.44202 2.83080 0.37054	28	C 2.14871 0.98800 -1.39398	C 0.77349 -0.71173 0.01937
H -0.88339 3.22866 0.26775	Verb. 168 (S0, UDFt)	H -1.81919 -2.51371 -2.56633	C 1.56466 0.06557 1.04175
23	C -1.11541 -2.33513 -1.75954	H -1.94649 -0.44440 -1.23900	C 3.01043 0.20222 0.67526
Verb. 160b (T1, UDFt)	C -1.19054 -1.17874 -0.99650	H 1.32844 -1.78715 1.16999	C 3.57680 -0.50981 -0.32912
C 0.75862 -2.28546 -0.09184	C -0.30510 -0.96676 0.05862	H 1.45175 -3.86335 -0.15282	C -1.44845 0.46019 -1.13883
C 0.24668 -0.99558 0.00250	C 0.64694 -1.94388 0.34404	H -0.11768 -4.23223 -2.03293	C -2.83912 0.41575 -0.12135
C 1.41293 -0.13920 0.05593	C 0.72392 -3.09899 -0.41944	H -0.50718 3.66162 0.61479	C -3.50616 -0.76508 0.16015
N 2.58612 -0.91135 0.05968	C -0.15552 -3.29675 -1.47610	H -0.69929 3.46017 3.07305	C -2.77833 -1.92280 0.39960
C 2.19597 -2.14910 -0.04227	C -0.39433 1.54720 0.28213	H -0.65505 1.21177 4.12093	C -1.39244 -1.89231 0.36372
C -1.06988 -0.56268 0.09934	C -0.51615 2.68239 1.07969	H -0.47179 -0.80124 2.71900	C -0.70605 -0.70610 0.10619
C -1.55896 0.80892 0.42473	C -0.58143 2.57402 2.45879	H 0.90647 1.65526 -2.98456	C -0.78249 1.75418 -0.50122
C -0.92156 1.92291 -0.43535	C -0.54119 1.31860 3.04921	H 2.26191 0.78895 -0.33524	O -1.26804 2.47914 -1.37664
C 0.52723 2.17910 -0.18103	C -0.44423 0.18457 2.25914	H 2.99250 0.79003 -2.04067	C 0.39451 2.15749 0.21022
C 1.53674 1.25209 0.01321	C -0.36933 0.27572 0.86940	28	C 0.89616 1.42827 1.39939
C -3.26129 -0.65950 -0.06721	C -0.27861 1.77130 -1.19965	TS(168/177) (T1, UDFt, 2-Pos.)	H 3.26512 -1.94032 -1.93377
C -3.03988 0.61077 0.23403	O -1.14719 2.38108 -1.79519	C 2.90586 0.50374 -0.94198	H 0.80531 -2.00465 -1.65150
O 2.79404 1.75674 0.12740	C 0.93627 1.32584 -1.92008	C 1.50586 0.48279 -0.76704	H 1.52611 -0.50995 1.98454
H -1.07564 1.67369 -1.49209	C 2.06414 0.96357 -1.32095	C 0.89775 -0.59910 -0.09406	H 3.61468 0.86180 1.28889
H -1.33848 1.05286 1.47425	H -1.81274 -2.48631 -2.57496	C 1.72755 -1.50686 0.56678	H 4.63833 -0.40967 -0.52612
H 0.20184 -3.20798 -0.15116	H -1.95251 -0.43947 -1.21606	C 3.10692 -1.41149 0.48550	H -3.39296 1.32183 -0.33624
H 3.39078 0.99546 0.19999	H 1.34683 -1.78673 1.15724	C 3.69890 -0.41777 -0.29948	H -4.58885 -0.78462 0.18515
H 2.90835 -2.96427 -0.08003	H 1.47688 -3.84449 -0.19245	C -1.51063 0.29608 -0.02944	H -3.29038 -2.85373 0.61237
H -4.17297 -1.20286 -0.25891	H -0.09459 -4.19833 -2.07381	C -2.87510 -0.02844 -0.01532	H -0.82523 -2.79897 0.53987
H -3.79285 1.37384 0.35254	H -0.54280 3.65761 0.60788	C -3.32683 -1.33114 -0.02056	H 0.88384 3.05767 -0.14317
O -2.11227 -1.41658 -0.14268	H -0.66400 3.46485 3.06924	C -2.40343 -2.36721 -0.05920	H 0.05434 1.22228 2.06814
H -1.46871 2.85125 -0.25752	H -0.59827 1.22076 4.12666	C -1.05603 -2.07332 -0.07805	H 1.61102 2.03713 1.95274
H 0.85359 3.21319 -0.19918	H -0.44624 -0.79582 2.72152	C -0.57035 -0.75659 -0.05042	28
23	H 0.86404 1.38137 -3.00120	C -1.26978 1.78782 0.01665	Verb. 177 (T1, UDFt)
TS(160b/161b) (S0, UDFt)	H 2.14831 0.92282 -0.24065	O -2.18009 2.53321 -0.38593	C 2.80086 -1.38335 -1.12960
C -0.90059 -2.26977 0.20457	H 2.94285 0.69969 -1.89695	C -0.13526 2.43456 0.61172	C 1.40459 -1.43223 -0.95004
C -0.30965 -0.98887 0.21719	28	C 1.20630 1.94224 0.88221	C 0.77303 -0.71114 0.02061
C -1.41088 -0.06965 0.15381	Verb. 168 (T1, UDFt, verdrillt)	H 3.34814 1.28249 -1.55133	C 1.56628 0.06867 1.04007
N -2.58190 -0.72835 0.08567	C 2.88220 0.29362 -1.15838	H 0.89822 1.10473 -1.41528	C 3.00867 0.21693 0.66114
C -2.26538 -2.04432 0.14511	C 1.50187 0.15317 -1.12218	H 1.28992 -2.29436 1.16813	C 3.57539 -0.50542 -0.33512
C 1.01649 -0.59094 0.05243	C 0.89072 -0.61203 -0.12938	H 3.72600 -2.12525 1.01533	C -1.44802 0.46169 -0.13834
C 1.56400 0.71617 0.13670	C 1.69654 -1.25131 0.81337	H 4.77666 -0.37771 -0.40304	C -2.83870 0.41801 -0.12320
C 0.87393 1.79108 0.94190	C 3.07535 -1.11171 0.77766	H -3.58522 0.78684 0.00773	C -3.50668 -0.76301 0.15537
C -0.25103 1.23554 -0.02495	C 3.67285 -0.33383 -0.20618	H -4.38995 -1.53746 -0.00096	C -2.77969 -1.92137 0.39442
C -1.36573 1.31782 -0.15025	C -1.45254 0.33868 -0.18916	H -2.73143 -3.39944 -0.08646	C -1.39376 -1.89148 0.36088
C 3.15007 -0.76561 -0.41866	C -2.83101 0.13749 -0.19201	H -0.34571 -2.88712 -0.15019	C -0.70635 -0.70514 0.10620
C 2.98592 0.52775 -0.13043	C -3.36398 -1.13211 -0.04665	H -0.33892 3.48098 0.83055	C -0.78017 1.75560 -0.49678
O -2.48114 1.83601 -0.67567	C -2.51217 -2.22010 0.08483	H 1.36679 1.34241 1.77581	O -1.26417 2.48363 -1.37058
H 0.54406 1.46108 1.93089	C -1.14030 -2.03032 0.06375	H 2.01583 2.62641 0.65330	C 0.39638 2.15564 0.21711

Anhang C Computerchemie

C 0.89428 1.42272 1.40684	H 4.34218 -2.36112 0.92966	C 3.03742 -3.15445 -0.06551	C 0.42829 -1.24007 -0.04459
H 3.26532 -1.95914 -1.91941	H 3.36621 -3.72750 0.33653	C -1.87611 0.24298 1.65810	N 1.40736 -2.17613 0.06068
H 0.80600 -2.02027 -1.63812	H 4.27527 -2.70581 -0.78943	C -3.19912 -0.41809 2.04732	C 2.63653 -1.61350 0.16640
H 1.54096 -0.51383 1.97982	H -2.98160 1.60156 1.92092	C -3.66247 -1.42751 0.99709	C 0.33842 1.15102 -0.36092
H 3.61049 0.88980 1.26262	H -3.75858 1.33134 0.36999	C -3.72806 -0.80892 -0.40058	C -1.07615 1.29503 -0.36016
H 4.63515 -0.40060 -0.53908	H -3.32707 -0.79587 2.50327	O -1.75978 -2.36958 -1.59005	C -1.94579 0.48964 0.59250
H -3.39178 1.32466 -0.33761	H -4.85074 0.00035 2.17430	H 0.41271 -3.25284 -0.89885	C -2.05143 -0.82961 -0.19451
H -4.58942 -0.78219 0.17844	H -3.97058 -2.39223 0.98087	H -2.85017 1.52055 0.29094	C -0.92900 -1.70237 -0.32627
H -3.29250 -2.85237 0.60507	H -5.30246 -1.41587 0.39642	H -2.49690 0.31377 -1.76934	O 0.92588 2.23598 -0.87382
H -0.82731 -2.79866 0.53681	H -3.50119 -2.01162 -1.34134	H 2.43483 1.80128 -1.06992	C -0.06578 3.15274 -1.14258
H 0.88630 3.05736 -0.13152	H -3.96108 -0.31880 -1.23841	H 1.97535 4.20434 -1.25369	C -1.26907 2.67883 -0.82335
H 0.05076 1.21219 2.07216	H -1.33225 0.70476 -1.25984	H -0.29822 5.06426 -0.71981	C 3.58628 0.69668 0.36096
H 1.60575 2.03122 1.96511	44	H -2.06454 3.49137 -0.04918	O 4.74169 0.35772 0.15706
28	TS(162a/163a) (S0, UDFT)	H 3.56833 1.93331 1.29660	C 3.29460 2.06763 0.92129
Verb. 178 (S0, UDFT)	C 2.50001 -0.28310 0.05318	H 2.00788 1.27818 1.83390	C 3.85054 -2.45392 0.34023
C 0.01234 0.82860 1.91592	C 1.07891 0.04482 -0.12004	H 3.52642 0.74351 2.59481	C -3.29480 1.18099 0.80428
C -0.73254 -0.44204 2.31473	C 0.46188 -1.20316 -0.38596	H 3.62048 -2.99079 0.84000	C -4.40494 0.20499 1.63799
C -1.40420 -1.20809 1.19354	N 1.37197 -2.16666 -0.40153	H 2.55686 -4.13218 -0.01232	C -4.61935 -0.73017 -0.01930
C -1.54883 -0.58827 -0.16416	C 2.61378 -1.64833 -0.13229	H 3.73780 -3.15625 -0.90286	C -3.37008 -1.56092 -0.29125
C -0.49307 0.02730 -0.85459	C 0.33490 1.19950 -0.00520	H -1.06566 -0.48978 1.70190	O -0.14133 -2.91358 -0.65038
C 0.89472 0.09879 -0.32349	C -1.05441 1.21844 -0.60268	H -1.62640 1.03310 2.37106	H 1.19079 3.16178 0.01162
C 1.15324 0.52070 0.98685	C -2.11866 0.38195 0.20811	H -3.10157 -0.90455 3.02122	H -1.46268 0.35162 1.56836
C 1.96386 -0.23146 -1.15626	C -1.94422 -1.12157 0.18177	H -3.96402 0.35975 2.15780	H 0.27349 4.08191 -1.56798
C 3.27259 -0.14219 -0.70879	C -0.86308 -1.81010 -0.26823	H -2.97392 -2.27986 0.98199	H -2.20308 3.20159 -0.94012
C 3.52830 0.28571 0.58555	C 0.82518 2.37396 0.64831	H -4.64338 -1.82582 1.26837	H 3.22670 2.78273 0.09924
C 2.47087 0.61149 1.42217	C 0.18514 3.55554 0.52971	H -4.02978 -1.55574 -1.13417	H 2.35991 2.10367 1.48029
C -2.80721 -0.68510 -0.75644	C -0.97821 3.69731 -0.31163	H -4.47911 -0.01290 -0.41521	H 4.12603 2.36023 1.56158
C -3.04825 -0.14892 -2.00883	C -1.54734 2.61491 -0.84623	44	H 4.53110 -1.99662 1.05697
C -2.01262 0.47101 -2.69380	C 3.62472 0.66140 0.10102	Verb. trans-147a (S0, UDFT)	H 3.58078 -3.45446 0.68010
C -0.75229 0.54595 -2.12445	O 3.50690 1.80693 -0.30271	C 2.34268 -0.42828 0.19545	H 4.39096 -2.54025 -0.60443
O -1.90124 -2.29204 1.41827	C 4.95382 0.19860 0.64890	C 0.99256 -0.11033 -0.15495	H -3.17206 1.96003 1.56036
H -0.68248 1.52950 1.44384	C 3.79141 -2.56432 -0.15405	C 0.40536 -1.28715 -0.56857	H -3.60075 1.68253 -0.11944
H 0.38892 1.31316 2.81780	C -3.53350 0.72591 -0.31886	N 1.36050 -2.27362 -0.51941	H -4.14121 -0.37003 2.05922
H -0.06690 -1.13887 2.83105	C -4.65118 -0.05806 0.36084	C 2.52418 -1.79121 -0.05210	H -5.32008 0.75588 1.39295
H -1.53587 -0.20245 3.01972	C -4.42867 -1.55703 0.25709	C 0.38186 1.21121 -0.36637	H -5.46217 -1.40242 0.15763
H 1.76539 -0.57627 -2.16461	C -3.05548 -1.90059 0.83029	C -0.98521 1.42653 -0.13020	H -4.87439 -0.12838 -0.89896
H 4.08876 -0.40969 -1.36909	O -0.74456 -3.12231 -0.35431	C -1.83757 0.31650 0.45840	H -3.32792 -2.38217 0.43894
H 4.54747 0.36208 0.94540	H 0.61612 -3.08108 -0.39770	C -2.13266 -0.82046 -0.54714	H -3.43475 -2.06014 -1.26042
H 2.66954 0.94519 2.43503	H -2.08867 0.70740 1.26049	C -0.92406 -1.57140 -1.09567	H -1.44648 0.37857 -1.20666
H -3.60040 -1.18505 -0.21402	H 1.72980 2.30342 1.23218	C 1.16022 2.23115 -0.91422	41
H -4.03588 -0.21553 -2.44826	H 0.57134 4.42814 1.04350	C 0.61635 3.46897 -1.20900	TS(162b/163b) (S0, UDFT)
H -2.18513 0.89779 -3.67857	H -1.37630 4.68574 -0.50313	C -0.73000 3.69151 -0.96949	C 2.51803 -0.23347 0.01305
H 0.05089 1.02873 -2.66850	H -2.41156 2.72586 -1.48624	C -1.51482 2.67731 -0.43959	C 1.09889 0.12075 -0.06784
44	H 5.55021 1.07506 0.89585	C 3.36459 0.40120 0.84504	C 0.42395 -1.11117 -0.24843
TS(162a/trans-147a) (S0, UDFT)	H 4.83492 -0.43394 1.52893	O 4.54655 0.09975 0.78489	N 1.30233 -2.09422 -0.30039
C 2.38559 -0.43949 0.19449	H 5.48857 -0.37764 -0.10996	C 2.94494 1.59914 1.66787	C 2.57970 1.60070 -0.15015
C 0.99140 -0.10662 -0.02081	H 4.50301 -2.28124 -0.93187	C 3.70153 -2.67360 0.16709	C 0.38105 1.26727 -0.22339
C 0.34004 -1.31418 -0.31387	H 4.32034 -2.55962 0.79944	C -3.14740 0.83672 1.06471	C -1.07800 1.34710 -0.58608
N 1.28857 -2.28899 -0.31914	H 3.45528 -3.58040 -0.35546	C -3.95669 -0.26446 1.73693	C -2.08562 0.56450 0.28692
C 2.51374 -1.80260 -0.00428	H -3.72388 1.78850 -0.16717	C -4.28459 -1.35992 0.73121	C -0.203808 -0.94714 0.10604
C 0.41818 1.16714 -0.29514	H -3.56089 0.53640 -1.39887	C -3.01278 -1.91305 0.10529	C -0.93409 -1.66369 -0.23034
C -1.02908 1.35014 -0.25727	H -4.69920 0.22774 1.41832	O -1.07756 -2.49292 -1.88217	O 0.92250 2.47498 -0.16673
C -1.82108 0.36342 0.58936	H -5.60615 0.22867 -0.08746	H 1.18093 -3.23533 -0.76401	C -0.08011 3.41297 -0.42259
C -2.04355 -0.76897 -0.41626	H -5.20846 -2.10404 0.79329	H -1.25968 -0.13016 1.27810	C -1.24621 2.84431 -0.64992
C -1.00687 -1.66290 -0.75483	H -4.47523 -1.86900 -0.79196	H -2.67328 -0.40736 -1.40747	C 3.69566 0.59435 0.30999
C 1.21218 2.22349 -0.78991	H -3.06190 -1.65252 1.90205	H 2.20373 2.03994 -1.13470	O 4.81024 0.23509 -0.03507
C 0.66437 3.42667 -1.13585	H -2.84176 -2.96465 0.74577	H 1.23805 4.24785 -1.63374	C 3.52771 1.86804 1.09978
C -0.72186 3.67292 -0.98200	H -1.00161 0.72172 -1.57950	H -1.17589 4.65221 -1.19830	C 3.73927 -2.52892 -0.15203
C -1.53076 2.69402 -0.51320	44	H -2.56274 2.87863 -0.26348	C -3.48780 1.12321 -0.03824
C 3.46927 0.37871 0.74677	Verb. cis-147a (S0, UDFT)	H 3.48721 1.55917 2.61359	C -4.63280 0.33890 0.58618
O 4.64031 0.09582 0.54378	C 2.09134 -0.70758 0.02180	H 3.24471 2.51462 1.15344	C -4.58244 -1.11367 0.14451
C 3.13630 1.53695 1.66265	C 0.81501 -0.14905 -0.29732	H 1.87397 1.64024 1.85561	C -3.24829 -1.72771 0.55211
C 3.68715 -2.70552 0.13090	C 0.01513 -1.20200 -0.69914	H 4.16446 -2.46119 1.13046	O -0.84888 -2.97525 -0.35842
C -3.15621 0.85109 1.14614	N 0.78053 -2.34372 -0.66199	H 3.40830 -3.72375 0.13327	H 0.52466 -2.98219 -0.36355
C -3.92583 -0.34287 1.70727	C 2.02365 -2.07922 -0.23586	H 4.45969 -2.49741 -0.59775	H -1.88754 0.79060 1.34744
C -4.23222 -1.39704 0.61489	C 0.46794 1.27611 -0.39234	H -2.91941 1.63309 1.77787	H 0.25353 4.43670 -0.40396
C -3.46850 -1.13399 -0.69687	C -0.82657 1.74968 -0.13678	H -3.76791 1.28100 0.27865	H -2.15254 3.36866 -0.89921
O -1.15514 -2.75529 -1.37298	C -1.98115 0.85541 0.25189	H -3.38425 -0.68978 2.56955	H 3.38852 2.70154 0.40837
H 1.05672 -3.24247 -0.55779	C -2.37590 -0.19827 -0.80610	H -4.87213 0.15522 2.16118	H 2.66393 1.83566 1.76291
H -1.21127 0.03462 1.43988	C -1.38141 -1.32270 -1.08177	H -4.83824 -2.17245 1.20850	H 4.43858 2.04259 1.67097
H 2.27336 2.06469 -0.92857	C 1.45167 2.17582 -0.81129	H -4.93102 -0.95072 -0.05378	H 4.54359 -2.14798 0.47404
H 1.30200 4.20630 -1.53492	C 1.19278 3.52977 -0.92816	H -2.42056 -2.41252 0.88258	H 3.42846 -3.51500 0.19464
H -1.12454 4.64870 -1.22251	C -0.07557 4.00718 -0.63663	H -3.24507 -2.66471 -0.64933	H 4.13855 -2.63241 -1.16424
H -2.58672 2.88407 -0.37870	C -1.06765 3.11700 -0.25612	41	H -3.53861 2.16032 0.29703
H 3.65198 1.36115 2.60875	C 3.25715 -0.09267 0.67384	TS(162b/trans-147b) (S0, UDFT)	H -3.61748 1.12850 -1.12781
H 3.53168 2.46333 1.24184	O 4.37859 -0.54200 0.50084	C 4.81228 -0.23880 0.12264	H -4.56520 0.39233 1.67930
H 2.07096 1.65170 1.85167	C 3.05425 1.04009 1.65616	C 1.06398 0.00694 -0.01637	H -5.58089 0.80342 0.30333

H -5.40250 -1.68499 0.58663	C 3.54760 0.67511 0.39896	H 3.92926 0.75643 -1.43675	C -2.12827 -1.57343 -0.98236
H -4.69972 -1.16954 -0.94360	O 4.71056 0.35582 0.20786	H 4.89743 -0.20266 -0.32046	C -3.38301 -1.79847 -0.14534
H -3.22248 -1.78458 1.65131	C 3.23359 2.00729 1.03590	H 2.91665 -1.51763 -1.10593	C -3.58311 -0.66105 0.85095
H -3.15666 -2.75116 0.19125	C 3.86326 -2.46890 0.24718	H 2.88605 -1.23401 0.62962	C -2.33409 -0.42403 1.70656
H -1.17392 0.93274 -1.60299	C -3.33818 1.20460 0.60446	H 1.08348 -0.01122 -1.50039	H -0.85100 -2.38856 0.52002
41	C -4.44320 0.29735 1.12211	38	H -0.21341 -0.46098 1.67762
Verb. cis-147b (S0, UDFT)	C -4.61912 -0.88724 0.18304	TS(173/cis-179) (S0, UDFT)	H -2.70501 1.83371 0.42681
C 2.23382 -0.47347 0.02085	C -3.31303 -1.65526 0.04550	C 3.11377 0.09676 -0.53815	H -2.17719 3.97248 -0.61800
C 0.90490 -0.02538 -0.24229	O -1.05679 -2.87763 -0.82294	C 3.97709 -0.98259 -0.66000	H 0.14704 4.46187 -1.34842
C 0.12278 -1.15418 -0.42945	H 1.24082 -3.19628 -0.16351	C 3.56475 -2.25326 -0.27505	H 1.91067 2.77746 -0.98543
N 0.95123 -2.24380 -0.29405	H -1.64345 0.17253 1.42094	C 2.28590 -2.44523 0.22333	H 2.99423 1.88176 1.00459
C 2.21195 -1.87055 -0.03975	H -2.33732 -0.47090 -1.46966	C 1.40833 -1.37052 0.32699	H 4.90142 0.36672 1.34562
C 0.39712 1.31366 -0.39566	H 0.38269 4.19178 -1.38432	C 1.83069 -0.08808 -0.03440	H 4.74005 -2.01025 0.65402
C -0.87800 1.77754 -0.32246	H -2.08095 3.38967 -0.55577	C 0.87391 1.03463 0.13552	H 2.64821 -2.83990 -0.37911
C -2.11203 0.98916 -0.01624	H 3.21773 2.77838 0.26367	C 0.57194 1.54282 1.39119	H -2.22911 -0.65184 -1.56755
C -2.30523 -0.27185 -0.88560	H 2.26934 2.01640 1.54262	C -0.38444 2.53940 1.54316	H -1.98455 -2.38766 -1.69270
C -1.27745 -1.39970 -0.74584	H 4.03117 2.24327 1.73996	C -1.04545 3.04991 0.41987	H -4.25806 -1.88859 -0.79357
O 1.25106 2.32004 -0.71840	H 4.46124 -2.08730 1.07434	C -0.76702 2.55813 -0.83429	H -3.28714 -1.27912 0.39294
C 0.51092 3.44482 -0.83162	H 3.60213 -3.50977 0.44222	C 0.14594 1.48856 -0.99350	H -3.85456 0.23937 0.29436
C -0.79430 3.17750 -0.59989	H 4.48848 -2.42487 -0.64598	C 0.02326 -1.55115 0.86615	H -4.42656 -0.87864 1.51144
C 3.43059 0.27100 0.44114	H -3.19769 2.05792 1.27314	O -0.14938 -2.21137 1.90720	H -2.46806 0.45609 2.34107
O 4.54424 -0.17808 0.22236	H -3.64934 1.61152 -0.36512	C -1.07858 -0.93080 0.17649	H -2.22924 -1.27686 2.38586
C 3.28449 1.54835 1.23389	H -4.18891 -0.06495 2.12510	C -2.35186 -0.73181 0.91567	38
C 3.29490 -2.86927 0.16537	H -5.37339 0.86360 1.21382	C -3.59516 -0.68098 0.02885	Verb. trans-176 (S0, UDFT)
C -2.26953 0.65598 1.47534	H -5.39938 -1.56019 0.54750	C -3.39657 0.29431 -1.12450	C -0.94180 1.23740 -0.05696
C -3.64878 0.05589 1.74715	H -4.94284 -0.52694 -0.80064	C -2.22176 -0.14705 -1.99222	C -1.64401 -0.06877 -0.26534
C -3.93442 -1.14643 0.84741	H -3.04805 -2.08136 1.02072	C -0.97156 -0.43486 -1.21656	C -1.30000 -1.23702 0.42887
C -3.71720 -0.82046 -0.63183	H -3.42926 -2.49453 -0.63812	H 3.44002 1.09213 -0.81805	C 0.04606 -1.39430 1.05217
O -1.61842 -2.56035 -0.93551	38	H 4.97767 -0.83119 -1.04726	C 1.16711 -1.09546 0.08408
H 0.61386 -3.19102 -0.37856	TS(173/trans-179) (S0, UDFT)	H 4.24221 -3.09393 -0.36578	C 1.55117 0.39422 0.12741
H -2.95341 1.63900 -0.28020	C -3.19736 0.01096 -0.60300	H 1.95548 -3.43139 0.52785	C 0.43512 1.43214 0.15263
H -2.22553 0.02971 -1.93891	C -4.05408 1.06314 -0.35660	H 1.09157 1.15106 2.25839	C 0.88081 2.72916 0.43605
H 1.04884 4.34255 -1.08556	C -3.58621 2.17825 0.32579	H -0.60368 2.93249 2.52815	C 0.03696 3.81900 0.49486
H -1.60935 3.88372 -0.62787	C -2.27633 2.20126 0.75646	H -1.76879 3.84822 0.53923	C -1.32027 3.62941 0.28152
H 2.28474 1.68573 1.64213	C -1.38368 1.14742 0.50949	H -1.26214 2.96788 -1.70632	C -1.78747 2.35736 0.02419
H 4.01706 1.52460 2.04128	C -1.85147 0.02361 -0.20323	H 0.52583 1.26910 -1.98428	C -2.78943 -0.11366 -1.06198
H 3.51612 2.39932 0.59133	C -1.04930 -1.17452 -0.51279	H -2.43554 -1.47667 1.70772	C -3.58391 -1.24869 -1.13241
H 9.33418 -2.57553 0.99723	C 0.03313 -1.56122 0.31347	H -2.24683 0.24239 1.42623	C -3.26693 -2.36995 -0.38210
H 2.87423 -3.85554 0.36531	C 0.64781 -2.81743 0.10529	H -3.80474 -1.68084 -0.36693	C -2.11680 -2.36044 0.39169
H 3.92961 -2.93200 -0.72028	C 0.36743 -3.55075 -1.02357	H -4.45567 -0.39206 0.63587	O 0.21738 -1.80309 2.17878
H -1.48369 -0.04414 1.78122	C -0.58329 -3.08257 -1.93468	H -4.29954 0.35705 -1.73584	C 2.40431 -1.96404 0.30730
H -2.12878 1.56547 2.06456	C -1.29373 -1.92265 -1.66360	H -3.20710 1.29447 -0.72290	C 3.43378 -1.71007 -0.79133
H -3.73227 -0.23136 2.79842	C 0.00113 1.44023 1.04963	H -2.50824 -1.06531 -2.52719	C 3.78809 -0.22816 -0.89014
H -4.40752 0.82729 1.56925	O 0.07236 2.16200 2.05340	H -2.00926 0.59166 -2.77190	C 2.54540 0.65075 -1.02127
H -3.27967 -1.97680 1.13098	C 1.22718 1.08896 0.36323	H -0.17305 -0.88913 -1.79475	H 0.77444 -1.30667 -0.91644
H -4.96001 -1.49198 1.00024	C 2.37616 2.04766 0.48364	38	H 2.09960 0.53776 1.06722
H -3.88971 -1.70501 -1.24357	C 3.73879 1.36280 0.62465	Verb. cis-176 (S0, UDFT)	H 1.93821 2.87961 0.62511
H -4.43648 -0.05877 -0.94926	C 3.93163 0.29438 -0.44339	C 0.60332 1.33770 -0.08663	H 0.43197 4.80214 0.72100
41	C 2.80712 -0.74221 -0.34681	C 1.71954 0.38458 0.15128	H -2.01365 4.45958 0.34042
Verb. trans-147b (S0, UDFT)	C 1.45221 -0.09454 -0.47722	C 1.63678 -0.96032 -0.22315	H -2.85473 2.21335 -0.08386
C 2.45805 -0.25832 0.08214	H -3.58670 -0.87181 -1.09361	C 0.40180 -1.52072 -0.85843	H -3.06799 0.75492 -1.64559
C 1.06453 -0.02049 -0.11474	H -5.08570 1.00745 -0.68306	C -0.90090 -1.46549 -0.08092	H -4.45840 -1.24950 -1.77193
C 0.44803 -1.25538 -0.22146	H -4.23937 3.01824 0.52856	C -1.00507 -0.30621 0.93778	H -3.89494 -3.25166 -0.41519
N 1.43438 -2.20752 -0.11065	H -1.90554 3.05967 1.29988	C -0.71610 1.03972 0.29684	H -1.82444 -3.24025 0.95299
C 2.63787 -1.64561 0.06601	H 0.12672 -1.11111 1.29638	C -1.68973 2.01531 0.10469	H 2.83321 -1.73917 1.28849
C 0.34116 1.20792 -0.31282	H 1.37805 -3.17268 0.82160	C -1.39214 3.23853 -0.47946	H 2.11533 -3.01789 0.32109
C -0.98002 1.46340 -0.12413	H 0.87469 -4.49141 -1.20316	C -0.09605 3.51480 -0.88196	H 4.33309 -2.30249 -0.60598
C -1.98861 0.49307 0.42775	H -0.79057 -3.64013 -2.83999	C 0.89313 2.56703 -0.67655	H 3.02368 -2.04909 -1.74974
C -2.13611 -0.78402 -0.43466	H -2.04277 -1.59131 -2.37231	C 2.91427 0.84267 0.70714	H 4.33716 0.07186 0.00999
C -0.90811 -1.70157 -0.51832	H 2.38644 2.64107 -0.44379	C 3.98994 -0.01003 0.89717	H 4.45458 -0.05435 -1.73871
O 0.97119 2.28697 -0.84208	H 2.18794 2.74073 1.30229	C 3.90030 -1.34097 0.51256	H 2.83900 1.70180 -1.03537
C 0.03891 3.25567 -0.97785	H 4.52419 2.11962 0.56370	C 3.72835 -1.80782 -0.05872	H 2.03768 0.45177 -1.97233
C -1.16874 2.81589 -0.55790	H 3.81263 0.90304 1.61590	O 0.47952 -2.09270 -1.92453	

Daten zu Abschnitt 3.2.1.1

Energieärmste Konformere im Lösungsmittel CCl_4 .

81	N 1.04304 -1.75310 -2.00512	C 3.78970 0.62209 -1.20433	C 2.18270 -2.40406 2.98754
Verb. (2'S,1R,6R,7R)-183a	C 1.38797 0.51779 -2.01868	C 3.93335 2.14171 -1.46433	C 1.28093 -1.47478 2.47887
C -0.05555 -2.64339 -1.57234	C 2.52312 -0.02501 -1.50874	O 4.72139 -0.01999 -0.73652	C 1.31840 -1.17972 1.12195
C -1.28940 -1.98197 -2.25124	C 2.29186 -1.51216 -1.21881	C 2.23724 -1.81638 0.27714	C 5.39378 2.53875 -1.66623
C -0.90265 -0.49163 -2.39372	C 0.24941 -4.11004 -1.94061	C 3.12571 -2.74973 0.82040	N 3.33248 2.86743 -0.34890
N 0.45483 -0.45972 -2.20194	O -1.62140 0.44869 -2.64023	C 3.11121 -3.04797 2.17720	N -2.54967 -2.16848 -1.57239

Anhang C Computerchemie

C -0.79771 -5.06255 -1.34601	C -1.71624 4.20380 1.12389	C 2.98918 -0.12771 2.53515	N -0.09978 0.35840 0.20642
C 0.43651 -4.34294 -3.44520	C -1.16106 3.03223 1.62790	C 3.95728 -1.33463 2.58005	C 1.36105 -1.32238 0.83218
C -2.82366 -1.54893 -0.38741	C -0.89236 1.98958 0.75041	O 3.25517 0.90921 3.12774	C 1.85702 -0.19582 1.39603
O -4.11377 -1.75284 -0.04613	C -5.70616 -0.37597 -2.93285	C 1.38579 2.03021 0.70978	C 0.89531 0.96856 1.13038
O -2.01018 -0.92436 0.26711	N -4.95611 -0.82083 -0.62357	C 1.52003 3.33155 1.20290	C -2.12240 1.82915 0.15028
C -4.58345 -1.12735 1.18268	N 2.78025 -1.31125 -0.20346	C 2.06738 4.34262 0.42248	O -1.00055 -3.02317 -0.05728
C -5.39198 0.10997 0.88900	C 3.72162 0.77384 -2.71187	C 2.47442 4.03690 -0.87089	C 2.98709 -0.07270 2.31000
C -4.76770 1.27405 0.42373	C 1.90116 2.46587 -2.34175	C 2.36170 2.75247 -1.39267	C 3.97451 -1.25767 2.44054
C -5.51880 2.41220 1.04686	C 4.01052 -1.89442 -0.08558	C 1.82400 1.75249 -0.59240	O 3.14458 0.94803 2.96537
C -6.90081 2.40507 0.33918	O 4.42986 -1.81126 1.19733	C 4.83487 -1.30210 3.82890	C 1.56000 2.18713 0.50238
C -7.52886 1.25274 0.80485	O 4.63393 -2.39947 -0.99681	N 4.76265 -1.33330 1.36202	C 1.86094 3.30315 1.28797
C -6.77637 0.11019 1.07355	C 5.77199 -2.30524 1.47859	N -3.08464 -1.13760 -0.03260	C 2.48713 4.41332 0.73499
H 3.08360 -2.12323 -1.65603	C 6.80480 -1.21593 1.34550	C -2.02441 2.72328 1.70085	C 1.56000 2.18713 0.50238
H 3.34948 2.41449 -2.34361	C 7.06088 -0.35267 2.41569	C -3.39954 2.22182 -0.34963	C 2.52729 3.29320 -1.42342
H -0.20902 -2.57900 -0.49009	C 8.00205 0.66656 2.29520	C -4.18539 -1.40728 -0.79753	C 1.89937 2.19303 -0.85452
H -1.41262 -2.36756 -3.26620	C 8.70016 0.83190 1.09968	C -0.50516 -2.17192 -0.09370	C 4.88505 -1.09872 3.65600
C 2.17339 3.57627 -0.45722	C 8.45265 -0.02420 0.02787	O -4.36234 -1.00858 -1.93053	N 4.74420 -1.39123 1.20859
O 1.90287 4.18495 0.71418	C 7.50917 -1.04217 0.14946	C -6.32326 -2.47721 -0.73401	N -3.33946 -1.33204 0.20991
O 1.49690 3.63507 -1.47186	H -0.73818 1.36174 -2.57787	C -7.37628 -1.45464 -0.39264	C -2.12400 2.10651 -1.35883
C 0.68762 5.01060 0.90033	H -4.15224 -1.71752 -2.27582	C -7.61912 -0.36913 -1.24084	C -3.51822 2.03733 0.75724
C 0.82302 5.46474 2.35353	H 1.17523 -0.19176 -3.00307	C -8.58416 0.58070 -0.91262	C -4.41899 -1.39134 -0.62893
C 0.72112 6.20863 -0.05086	H 2.61445 -1.92102 -2.15532	C -9.31508 0.45635 0.26773	O -5.38445 -2.15619 -0.07539
C -0.56342 4.14967 0.71290	C -4.74068 -1.92282 0.14996	C -9.07920 -0.62209 1.11935	O -4.49854 -0.82611 -1.70094
N 2.15226 -2.71720 4.42940	O -5.32345 -1.75198 1.35269	C -8.11556 -1.57144 0.78885	C -6.64021 -2.25847 -0.80821
O 2.95168 -3.54379 4.85216	O -4.10716 -2.90135 -0.21174	H 0.56785 1.38356 2.57421	C -7.62243 -1.19874 -0.38050
O 1.32879 -2.13430 5.12428	C -5.24816 -2.78616 2.41008	H 3.38098 -2.25981 2.55393	C -7.72248 0.00737 -1.08215
H 1.14872 1.54993 -2.23873	C -6.03373 -2.14166 3.55182	C -0.87495 1.38085 -0.61619	C -8.62422 0.98808 -0.67435
H 1.20590 -4.33651 -1.45200	C -5.93195 -4.06882 1.93267	H -2.12312 -0.31906 -1.63989	C -9.43388 0.77406 0.43993
H 3.84813 -3.23693 0.17599	C -3.79043 -3.01660 2.81392	C 4.62177 -2.26128 0.37304	C -9.34009 -0.42467 1.14565
H 3.79957 -3.75964 2.61032	N -2.00146 5.31695 2.04839	O 5.55194 -2.05469 -0.57900	C -8.43952 -1.40451 0.73573
H 0.56983 -0.99926 3.13908	O -2.48805 6.33941 1.58069	O 3.76952 -3.13549 0.36949	H 0.42311 1.27993 2.07479
H 0.61049 -0.46304 0.72566	O -1.73678 5.15806 3.23438	C 5.62830 -2.90385 -1.79101	H 3.39974 -2.18142 2.52983
H 5.81179 2.02672 -2.53565	H -2.14749 -2.20714 -1.16667	C 6.81060 -2.29239 -2.54218	H -1.69686 0.28121 1.60201
H 5.46690 3.61616 -1.82517	H 2.78006 1.22153 -0.82924	C 5.92359 -4.35187 -1.39509	H -2.16921 -0.57340 -1.29844
H 5.99486 2.25994 -0.79898	H -1.96980 3.39722 -2.14347	C 4.33859 -2.77055 -2.60342	C 4.61251 -2.44911 0.35855
H 3.80602 2.87755 0.54221	H -2.43577 5.28161 -0.58320	C 3.50229 5.10363 -1.71236	O 5.52913 -2.35751 -0.62439
H -3.33408 -2.53409 -2.08803	H -0.94684 2.95322 2.68432	O 3.13904 6.22622 -1.23105	O 3.77673 -3.32982 0.48517
H -0.50811 -6.10138 -1.52328	H -0.44563 1.07646 1.12055	O 3.41136 4.80570 -2.84482	C 5.61662 -3.36572 -1.70612
H -0.90259 -4.92248 -2.06674	H -5.38267 -0.34910 -3.97497	H 1.76991 -2.23384 0.79580	C 6.77309 -2.83471 -2.55267
H -1.78165 -4.91133 -1.79864	H -6.49449 -1.12356 -2.82815	H -3.14545 0.93709 1.35484	C 5.95705 -4.73489 -1.11419
H 0.81720 -5.35160 -3.62486	H -6.11028 0.60852 -2.68931	H 1.20614 3.55388 2.21557	C 4.31567 -3.38421 -2.51118
H -0.50874 -4.25645 -3.99107	H -5.50169 -0.07124 -0.22504	H 2.18369 5.34943 0.79775	N 3.47535 5.56526 -1.21415
H 1.14343 -3.62889 -3.87175	H 2.35154 -0.96242 0.64057	H 2.69857 2.55240 -2.39988	O 3.70587 6.52412 -0.48713
H -5.19449 -1.88650 1.66938	H 4.44837 1.58718 -2.64989	H 1.76070 0.74617 -0.98749	O 3.07622 5.51748 -2.40501
H -3.71497 -0.90385 1.80114	H 4.21670 -0.13775 -2.37431	H 4.21947 -1.35297 4.72959	H 1.75660 -2.32945 0.83212
H -3.69390 1.28240 0.27381	H 3.45843 0.64740 -3.76766	H 5.51894 -2.15259 3.82350	H -1.45347 2.55955 0.62317
H -5.02564 3.30635 -0.21723	H 1.51859 2.40266 -3.36620	H 5.41068 -0.37605 3.87459	H 1.61727 3.29680 2.34281
H -7.48378 3.29408 0.12626	H 1.10063 2.82609 -1.69567	H 5.50201 -0.65338 1.26403	H 2.72440 5.28438 1.32899
H -8.60248 1.24041 0.95549	H 2.68847 3.22389 -2.33353	H -3.03484 -1.58911 0.86863	H 2.79403 3.31508 -2.47053
H -7.26901 -0.78820 1.43138	H 5.70884 -2.66483 2.50473	H -2.87602 3.28531 2.09310	H 1.65657 1.33516 -1.46811
H -0.02450 6.09691 2.62782	H 5.98085 -3.13821 0.80925	H -1.48220 2.31732 2.55705	H 4.29444 -1.03588 4.57161
H 0.84537 4.60350 3.02470	H 6.52230 -0.48278 3.34888	H -1.37451 3.43120 1.17910	H 5.55655 -1.95622 3.72784
H 1.74287 6.03683 2.49295	H 8.19448 1.32714 3.13311	H -4.23663 2.77256 0.08621	H 5.47750 -0.18449 3.58473
H 1.65032 6.76956 0.07822	H 9.43624 1.62239 1.00550	H -2.82090 2.92562 -0.95751	H 5.47905 -0.72714 1.01523
H 0.64086 5.88894 -1.08834	H 8.99553 0.09923 -0.90250	H -3.81447 1.46234 -1.01483	H -3.34530 -1.97088 0.99191
H -0.11353 6.87681 0.17700	H 7.30657 -1.70277 -0.68546	H -6.16268 -2.54224 -1.80894	H -2.38490 3.15168 -1.54375
H -0.66470 3.81582 -0.31836	H -6.06083 -2.81394 4.41229	H -6.58545 -3.45871 -0.34124	H -1.14304 1.92208 -1.80090
H -0.52402 3.27526 1.36734	H -5.56639 -1.20334 3.85840	H -7.04221 -0.26993 -2.15291	H -2.86278 1.48686 -1.87415
H -1.44812 4.73325 0.98082	H -7.05987 -1.93268 3.24186	H -8.76667 1.41620 -1.57909	H -3.84119 3.06980 0.60166
81	H -6.95409 -3.85587 1.60948	H -10.06785 1.19430 0.52143	H -4.26011 1.38662 0.29022
Verb. (2'S,1R,6R,7S)-183a	H -5.38572 -4.52196 1.10714	H -9.64863 -0.72567 2.03618	H -3.52479 1.84407 1.83377
C 1.46939 -0.03577 -1.95083	H -5.97858 -4.78431 2.75775	H -7.93710 -2.41286 1.45063	H -6.42450 -2.19681 -1.87366
C 2.00344 -1.39844 -1.42345	H -3.22465 -3.47642 2.00550	H 6.98017 -2.83415 -3.47537	H -7.00537 -3.25503 -0.56385
C 0.70777 -2.19217 -1.17948	H -3.31881 -2.06890 3.08636	H 6.61505 -1.24449 -2.77974	H -7.08447 1.07477 -1.94208
N -0.27117 -1.22735 -1.01475	H -3.75522 -3.67585 3.68513	H 7.71915 -2.34726 -1.93863	H -8.69606 1.91780 -1.22749
N 0.24203 0.12013 -1.12008	81	H 6.82168 -4.39937 -0.77393	H -10.13737 1.53644 0.75526
C -1.61682 -1.26897 -1.25970	Verb. (2'S,1R,6S,7R)-183a	H 5.08992 -4.78829 -0.84791	H -9.97096 -0.59738 2.01033
C -2.07329 -0.04502 -1.60976	C -1.40189 0.77716 0.13648	H 6.10182 -4.94504 -2.29573	H -8.37167 -2.33906 1.28326
C -0.91136 0.95472 -1.57452	C -1.90286 -0.51317 -0.59223	H 3.48809 -3.19240 -2.07054	H 6.95059 -3.49937 -3.40110
C 2.47681 1.12106 -1.87582	C -0.71622 -1.48831 -0.48473	H 4.13682 -1.71894 -2.82333	H 6.54384 -1.83754 -2.93463
O 0.53852 -3.38697 -1.13126	N 0.07481 -0.97500 0.51310	H 4.45197 -3.29859 -3.55376	H 7.68824 -2.77668 -1.95949
C -3.38689 0.30099 -2.13982	N -0.43088 0.22903 1.11977	81	H 6.86383 -4.67075 -0.50735
C -4.53612 -0.72916 -2.01761	C 1.30347 -1.28488 1.02666	Verb. (2'S,1R,6S,7S)-183a	H 5.14259 -5.11025 -0.49691
O -3.57559 1.38488 -2.67570	C 1.76301 -0.23938 1.75637	C -1.54428 0.45036 0.52134	H 6.14008 -5.44556 -1.92434
C -1.17324 2.11271 -0.61400	C 0.79751 0.94023 1.60622	C -2.08003 -0.79842 -0.23229	H 3.48741 -3.76277 -1.91480
C -1.73264 3.30296 -1.09198	C -2.52686 1.61836 0.76343	C -0.94047 -1.81541 -0.04908	H 4.07265 -2.37799 -2.86210
C -2.00681 4.35545 -0.22792	O -0.51949 -2.51471 -1.09647	N 0.18210 -1.05321 0.19101	H 4.43974 -4.02762 -3.38606

Anhang C Computerchemie

81			
Verb. (2'S,1R,6S,7S)-183a	H 1.93240 7.53920 -1.07720	H 9.09098 -0.14221 3.03666	H 2.14860 -1.21515 3.55063
C -0.47816 -1.37216 0.97047	H 0.82426 6.34366 -1.78293	H 7.92430 1.79740 2.02121	H 3.20422 -1.64641 2.19678
C -1.71115 -0.92574 0.13426	H 0.18332 7.79435 -0.98898	H 6.73018 1.53528 -0.13592	H 5.39240 -3.69410 -1.47468
C -1.16783 0.28948 -0.63385	H -0.53887 4.81289 -0.22997	H -3.56671 -7.41536 1.38122	H 5.84999 -2.57077 -2.77910
N 0.19715 0.10886 -0.67402	H -0.36066 4.98224 1.52991	H -3.42440 -5.99528 2.43381	H 6.33687 -3.42948 0.78320
N 0.61865 -1.08192 0.01617	H -1.22559 6.21740 0.60450	H -4.99607 -6.42755 1.73663	H 8.15423 -2.50757 2.19544
C 1.23493 0.98948 -0.81093	81	H -5.44087 -6.05278 -0.72173	H 9.55310 -0.63978 1.35320
C 2.32698 0.53207 -0.15210	Verb. (2'S,1S,6R,7S)-183a	H -4.15749 -5.43009 -1.78041	H 9.13788 0.29069 -0.90902
C 1.98450 -0.79465 0.53544	C 1.22950 0.77324 0.03539	H -4.05013 -7.07237 -1.11945	H 7.33385 -0.64425 -2.31953
C -0.41876 -2.82622 1.47560	C 1.76932 -0.00006 -1.21348	H -1.87933 -4.80631 -0.77147	H -6.92387 -5.47346 1.26879
O -1.78047 1.23949 -1.06397	C 0.58949 -0.88589 -1.62540	H -1.61550 -5.01058 0.97362	H -6.41534 -4.11424 2.28781
C 3.56932 1.24622 0.10238	N -0.51467 -0.22320 -1.15623	H -1.69856 -6.42863 -0.08110	H -7.82671 -3.94759 1.22790
C 3.88292 2.52419 -0.71388	N -0.16914 0.97242 -0.44321	81	H -7.52120 -3.75001 -1.27175
O 4.34104 0.87007 0.97552	C -1.82941 -0.53624 -0.98056	Verb. (2'S,1S,6S,7R)-183a	H -5.89847 -3.85171 -1.98750
C 2.95376 -1.92428 0.21138	C -2.39052 0.31338 -0.08269	C 0.87677 -0.50493 1.18569	H -6.65339 -5.29243 -1.28060
C 2.88388 -2.59513 -1.01394	C -1.32927 1.30395 0.41877	C 1.29757 -1.68229 0.26050	H -3.85204 -4.09419 -0.45187
C 3.78461 -3.60659 -1.32052	C 1.39641 0.12915 1.43395	C 0.05382 -1.86851 -0.62598	H -4.08999 -4.15724 1.30778
C 4.75877 -3.94008 -0.38449	O 0.61739 -1.95030 -2.20408	N -0.59076 -0.64310 -0.58976	H -4.54206 -5.54114 0.30317
C 4.85355 -3.28946 0.84081	C -3.70921 0.20571 0.52278	N 0.09462 0.33059 0.23047	81
C 3.94498 -2.27908 1.13071	C -4.75035 -0.74949 -0.11097	C -1.91070 -0.32408 -0.74720	Verb. (2'S,1S,6S,7S)-183a
C 5.38019 2.63689 -0.99487	O -3.98664 0.82696 1.54121	C -2.22160 0.77524 -0.02118	C 0.75856 -1.08653 1.72092
N 3.39534 3.68640 0.02354	C -1.71817 2.77311 0.27115	C -0.96526 1.27263 0.70312	C 0.56989 -2.49438 1.08505
N -2.90263 -0.57284 0.86086	C -1.53142 3.44698 -0.93956	C 2.04187 0.20252 1.89342	C -0.55035 -2.30344 0.03690
C -1.35588 -3.04932 2.67251	C -1.90320 4.77851 -1.07485	O -0.31418 -2.84336 -1.23627	N -1.12081 -1.09295 0.34340
C -0.66448 -3.86898 0.37704	C -2.46482 5.42986 0.01852	C -3.54818 1.31283 0.24029	N -0.56935 -0.46977 1.51157
C -4.03026 -1.34379 0.79289	C -2.66114 4.78580 1.23570	C -4.73897 0.82760 -0.62235	C -1.99314 -0.24755 -0.27735
O -5.06835 -0.68588 1.35166	C -2.28326 3.45441 1.35398	O -3.73778 2.10534 1.15511	C -1.90782 0.98736 0.28032
O -4.07660 -2.46662 0.33050	C -6.16292 -0.18407 0.02529	C -0.62728 2.71895 0.34939	C -0.78865 0.99935 1.32557
C -6.35335 -1.37510 1.36413	N -4.64009 -2.05820 0.52757	C 0.13050 3.02238 -0.78598	C 1.15869 -1.03589 3.20988
C -7.18485 -1.02713 0.15674	N 2.96947 -0.78368 -1.10585	C 0.40829 4.34107 -1.12256	O -0.88134 -3.05474 -0.84977
C -7.08530 -1.77969 -1.01879	C 0.88865 -1.31503 1.56426	C -0.08253 5.35635 -0.30840	C -2.67385 2.18563 -0.02393
C -7.84692 -1.44588 -2.13592	C 2.84086 0.25963 1.94775	C -0.84051 5.08540 0.82599	C -3.76139 2.12059 -1.12367
C -8.71643 -0.35698 -2.09043	C 4.18607 -0.20870 -1.35178	C -1.10974 3.76145 1.14862	O -2.48033 3.22219 0.59881
C -8.82219 0.39779 -0.92352	O 5.13501 -1.16360 -1.46146	C -5.74081 1.95749 -0.85290	C 0.42672 1.81434 0.88816
C -8.05958 0.06291 1.92889	O 4.37395 0.98753 -1.43948	N -5.36805 -0.31048 0.04154	C 1.05188 1.58639 -0.34432
H 1.97278 -0.65009 1.62661	C 6.50447 -0.70573 -1.66104	N 2.46437 -1.41708 -0.55654	C 2.18259 2.30493 -0.70902
H 3.32856 2.50906 -1.65145	C 7.23352 -0.54168 -0.35250	C 1.60419 1.39931 2.74959	C 2.67770 3.26556 0.16676
H -0.40201 -0.69294 1.83757	C 7.89418 -1.62900 0.22784	C 2.80116 -0.80999 2.76961	C 0.20962 3.53005 1.38899
H -1.96460 -1.70697 -0.58808	C 8.55907 -1.48840 1.44349	C 3.51657 -2.28690 -0.62049	C 0.64546 2.29305 1.74201
C 2.27054 4.37087 -0.32750	C 8.57058 -0.25452 2.09212	O 4.37981 -1.88294 -1.57960	C -4.02159 3.49767 -1.72994
O 2.08024 5.40058 0.52022	C 7.91508 0.83536 1.52127	O 3.65719 -3.26520 0.08460	N -4.97979 1.55247 -0.55371
O 1.55654 4.07806 -1.27391	C 7.24956 0.69288 0.30578	C 5.60775 -2.65550 -1.72061	N 1.76191 -3.08267 0.52376
C 0.91734 6.30922 0.38970	H -1.13548 1.11451 1.48245	C 6.71568 -2.10190 -0.86216	C 0.17957 -1.76622 4.13776
C 1.13687 7.28606 1.54456	H -4.51387 -0.90774 -1.16246	C 6.95640 -2.62027 0.41465	C 2.60116 -1.52004 3.41433
C 0.96981 7.03591 -0.95569	H 1.69703 1.75859 0.06674	C 7.97384 -2.09571 1.20884	C 2.35747 -2.57543 -0.59433
C -0.38168 5.52310 0.58010	H 1.89165 0.75294 -2.00222	C 8.57973 -1.04607 0.73590	O 3.39425 -3.35575 -0.96624
N 5.71659 -5.01663 -0.70009	C -4.08696 -3.14129 -0.08712	C 8.52622 -0.52264 -0.53507	O 2.00262 -1.56019 -1.16194
O 5.61759 -5.56940 -1.78912	O -4.15564 -4.21216 0.72735	C 7.51021 -1.04953 -1.32836	C 4.18874 -2.88546 -2.09541
O 6.55869 -5.29920 0.14378	O -3.60591 -3.12172 -1.20951	H -1.10834 1.19949 1.78812	C 5.82329 -1.94619 -1.65733
H 1.08310 1.92941 -1.32686	C -3.61593 -5.53155 0.32377	H -4.37482 0.45341 -1.57829	C 6.47817 -2.45024 -1.13284
H 0.60760 -2.96061 1.84058	C -3.92097 -6.39550 1.54717	H 0.19182 -0.92147 1.94429	C 7.48535 -1.58676 -0.70980
H 2.11024 -2.33030 -1.72297	C -4.36380 -6.04690 -0.90751	H 1.49180 -2.60053 0.80921	C 7.30835 -0.20688 -0.80849
H 3.74289 -4.13670 -2.26142	C -2.10693 -5.42951 0.09166	C -5.22004 -1.59528 -0.38890	C 6.12253 0.30619 -1.33155
H 5.62450 -3.57626 1.54169	N -2.85889 6.84492 -0.11534	O -5.91825 -2.42661 0.40835	C 5.11636 -0.56107 -1.75293
H 4.01615 -1.74996 2.07255	O -2.67709 7.38991 -1.19767	O -4.55043 -1.92094 -1.35664	H -1.14264 1.40624 2.27451
H 5.72006 1.79086 -1.59654	O -3.34700 7.39842 0.86274	C -5.92507 -3.89186 0.18681	H -3.44657 1.42580 -1.90250
H 5.58845 3.55955 -1.53944	H -2.25491 -1.40125 -1.47391	C -6.83027 -4.38618 1.31479	H 1.52511 -0.56943 1.13483
H 5.94707 2.63077 -0.06209	H 0.78558 0.74999 2.10102	C -6.53416 -4.21049 -1.18004	H 0.18345 -3.19830 1.82607
H 3.89487 3.99063 0.84583	H -1.07592 2.92560 -1.77115	C -4.50832 -4.44923 0.34096	C -5.44128 0.30926 -0.86652
H -3.04261 0.40006 1.09421	H -1.76323 5.31441 -2.00295	N 0.21252 6.75902 -0.65614	O -6.61123 0.08830 -0.23261
H -1.16738 -4.03178 3.11279	H -3.09861 5.32591 2.06325	O 0.87694 6.97112 -1.66372	O -4.86669 -0.47137 -1.60811
H -1.20393 -2.29870 3.45349	H -2.44629 2.93262 2.28818	O -0.22259 7.63535 0.08113	C -7.35176 -1.18364 -0.38746
H -2.40330 -3.02271 2.36597	H -6.24644 0.76550 -0.50816	H -2.55373 -0.97591 -1.32566	C -8.57597 -0.95790 0.49965
H -1.70923 -3.86355 0.05590	H -6.88663 -0.88546 -0.39371	H 2.72195 0.56627 1.11725	C -7.76475 -1.37158 -1.84878
H -0.02786 -3.69331 -0.49200	H -6.40301 0.00144 1.07374	H 0.16440 2.21780 -1.39758	C -6.50828 -2.34848 0.13538
H -0.44299 -4.86881 0.75924	H -4.98499 -2.17585 1.46859	H 0.99488 4.59159 -1.99508	N 3.88986 4.01747 -0.20751
H -6.16811 -2.44641 1.42596	H 2.88332 -1.77583 -1.28402	H -1.20395 5.90097 1.43489	O 4.45375 3.71189 -1.25355
H -6.82916 -1.02973 2.28093	H 0.98971 -1.64765 2.60090	H -1.71442 3.53334 2.01650	O 4.27134 4.90286 0.54692
H -6.40089 -2.61924 -1.05362	H -0.16498 -1.41640 1.29440	H -5.27184 2.77691 -1.40242	H -2.63609 -0.61179 -1.06719
H -7.76333 -2.03650 -3.04129	H 1.46718 -2.00612 0.94617	H -6.59008 1.58935 -1.43117	H 1.13399 0.02798 3.47879
H -9.31065 -0.09914 -2.95989	H 2.87520 0.02712 3.01553	H -6.09612 2.35575 0.09914	H 0.67604 0.82821 -1.01890
H -9.49907 1.24372 -0.88230	H 3.51633 -0.42614 1.43586	H -5.91274 -0.15252 0.87623	H 2.68108 2.13001 -1.65139
H -8.14598 0.65015 1.10145	H 3.22441 1.27463 1.81506	H 2.44570 -0.66365 -1.22725	H 2.47655 4.29209 2.03817
H 0.33293 8.02521 1.56598	H 6.95761 -1.48849 -2.26778	H 2.46946 1.80680 3.27854	H 0.45858 2.98668 2.69092
H 1.14735 6.75634 2.49964	H 6.47828 0.22666 -2.22302	H 1.18046 2.20824 2.15464	H -3.11482 3.88636 -2.19824
H 2.08785 7.81041 1.42856	H 7.89035 -2.58931 -0.27767	H 0.86902 1.10232 3.50528	H -4.80509 3.42798 -2.48673
	H 9.07095 -2.33790 1.88147	H 3.63923 -0.31534 3.26605	H -4.32532 4.20838 -0.95933

Anhang C Computerchemie

H -5.53184 2.11170 0.07928	H 2.70262 -2.58532 3.18875	H 8.09332 0.46599 -0.48189	H -8.32336 -0.50019 -2.19993
H 2.07403 -3.98229 0.85109	H 3.30348 -0.97698 2.77647	H 5.97777 1.37790 -1.41011	H -6.89508 -1.51643 -2.48741
H 0.42054 -1.55215 5.18218	H 4.59891 -3.80057 -2.52019	H 4.18839 -0.16745 -2.14970	H -8.41297 -2.24766 -1.93361
H -0.84967 -1.45343 3.95242	H 3.52219 -2.41346 -2.81566	H -9.22326 -1.83743 0.47374	H -5.63472 -2.51620 -0.49209
H 0.23470 -2.85276 4.01363	H 6.62010 -3.52369 -1.05879	H -8.27343 -0.77926 1.53381	H -6.17931 -2.14862 1.15842
H 2.90659 -1.37246 4.45329	H 8.40895 -1.98885 -0.30858	H -9.14817 -0.09500 0.15209	H -7.11315 -3.25902 0.14493

Daten zu Abschnitt 3.2.1.2

Energieärmstes Konformer im Lösungsmittel CHCl₃.

66	O -2.91892 2.17595 0.21000	H 5.91138 3.94105 0.90700	H -5.46703 1.97609 -1.75501
Verb. (S)-187	C -4.69769 0.02917 0.02286	H 5.67433 1.77298 -0.25124	H -5.42556 -1.81794 3.57104
C 4.92223 3.52028 0.75933	C -4.97959 -1.02684 1.08202	H 1.65624 4.24654 1.41640	H -7.07506 -1.12209 3.53017
C 4.79758 2.30044 0.10650	C -5.58010 -0.14708 -1.25918	H 3.93574 5.16509 1.73952	H -6.65929 -2.52498 2.49812
C 3.51214 1.78674 -0.06717	C -5.28308 -1.48211 -1.95096	H 1.25276 -1.31620 -1.66598	H 3.43930 -0.91883 -2.04120
C 2.37000 2.48100 0.39843	C -7.06574 -0.07510 -0.88646	H -1.14891 -1.01944 -1.38088	H 4.75157 0.23424 -1.89489
C 2.52306 3.70373 1.05412	C -5.25153 1.00707 -2.21417	H -0.56495 2.69726 0.68704	H 5.26247 -0.65276 0.39557
C 3.80071 4.21622 1.23191	O -5.94284 -0.65194 1.92352	H -2.86007 -0.93366 -0.24624	H 5.29373 -2.67977 -1.88431
N 3.11374 0.61178 -0.68726	O -4.39341 -2.08259 1.15568	H -4.91033 1.01259 0.44675	H 6.49834 -1.42827 -1.60303
C 1.73824 0.53414 -0.63810	C -6.29253 -1.60028 2.94602	H -5.88963 -1.57337 -2.85693	H 7.25908 -3.64590 -0.73696
C 1.22826 1.67809 0.03073	C 4.01607 -0.33638 -1.31735	H -4.23289 -1.54978 -2.24916	H 7.13173 -2.45805 0.55202
C 0.87915 -0.44485 -1.14180	C 4.73892 -1.27478 -0.34426	H -5.51051 -2.33637 -1.30760	H 5.08129 -4.63106 -0.10401
C -0.48361 -0.27282 -0.96112	C 5.79189 -2.09651 -1.09665	H -7.67286 -0.09239 -1.79639	H 6.13842 -4.59345 1.30036
C -1.00901 0.84935 -0.29089	C 6.54313 -3.04756 -0.16350	H -7.37752 -0.91768 -0.26417	H 3.81914 -3.80730 1.85713
C -0.14353 1.82932 0.19287	C 5.58264 -3.95689 0.60363	H -7.29700 0.84735 -0.34531	H 5.01695 -2.55361 2.14124
C -2.47180 1.07341 -0.08739	C 4.52821 -3.14207 1.35325	H -4.19853 0.99542 -2.50540	H 3.20928 -2.79133 -0.31651
N -3.27806 -0.01513 -0.26327	C 3.77847 -2.19686 0.41263	H -5.85431 0.91926 -3.12320	H 3.04915 -1.60446 0.97442

Daten zu Abschnitt 3.2.1.3

Energieärmstes Konformer im Lösungsmittel MeCN.

36	C 0.85832 0.60681 -0.52773	C 3.18396 0.67619 -1.48863	H 2.21739 -0.66775 1.47883
Verb. (S)-188	O 0.12680 -0.60649 -0.20281	O 6.42479 -0.44853 -0.21245	H 5.22556 0.72757 -2.20635
C -3.35450 -1.60327 -0.21877	O -1.58761 3.05040 0.56738	O 4.84733 -1.22847 1.79792	H 2.78247 1.16628 -2.36832
C -4.02141 -0.36510 -0.01368	O -4.08079 -2.73265 -0.36413	C -6.15898 0.69940 0.22232	H 6.59623 -0.89992 0.62557
C -3.28348 0.78488 0.13909	O -5.38318 -0.48271 0.01241	H -3.75090 1.74440 0.31454	H 4.20733 -1.46761 2.47791
C -1.87124 0.74408 0.09122	C 2.33152 0.29541 -0.45425	H -1.47360 -2.60158 -0.45922	H -7.19882 0.38129 0.20417
C -1.22712 -0.48420 -0.13283	C 2.86681 -0.34773 0.67101	H 0.92053 2.67298 0.12473	H -5.92802 1.14955 1.19196
C -1.97249 -1.65738 -0.28358	C 4.22795 -0.59923 0.74972	H 0.69496 1.50748 1.43231	H -5.98219 1.42753 -0.57445
C -1.08627 1.95439 0.35293	C 5.08641 -0.20331 -0.29244	H 0.59883 0.87006 -1.55993	
C 0.41867 1.74316 0.39720	C 4.55664 0.43373 -1.40623	H -5.01731 -2.48973 -0.30062	

Daten zu Abschnitt 3.2.2

Energieärmstes Konformer.

35	C 1.15282 1.40861 1.03461	H -1.45905 -1.53144 2.51575	H 2.02437 -3.11946 -0.48950
(2R,4aR,8aR)-194	C 1.31147 0.74476 -0.31231	H -2.58686 0.22319 1.30957	H -1.94740 0.66648 -2.40801
C 0.22702 -1.82141 1.09844	C -0.50478 -2.56373 -1.16056	H -0.43243 2.52777 1.97927	H -2.45938 -0.87729 -1.69343
C -1.03367 -1.17552 1.57630	C 1.88354 -2.06325 -0.75294	H 2.12500 1.81942 1.32579	H -3.21049 0.63524 -1.15730
C -1.66344 -0.20208 0.91275	C -2.26806 0.17657 -1.48030	H 0.86722 0.64945 1.76691	H -0.09834 4.64692 0.65556
C -1.20254 0.36253 -0.39384	O 2.31191 0.90144 -0.97471	H -0.50171 -2.35199 -2.23702	H 1.35420 4.17951 1.56537
C 0.19115 -0.15848 -0.80952	C 0.68782 3.88737 0.74547	H -0.19736 -3.60780 -1.02144	H 1.26606 3.88061 -0.18618
C 0.45695 -1.64374 -0.40469	H 0.26344 -0.10532 -1.90322	H -1.53132 -2.47062 -0.79191	
S -1.14051 2.21206 -0.29417	H 1.08567 -1.42591 1.66417	H 2.08410 -1.94389 -1.82465	
C 0.09393 2.51607 1.01831	H 0.21799 -2.89469 1.33568	H 2.63268 -1.48137 -0.20821	

Daten zu Abschnitt 3.2.3

19	C -0.67178 -1.18762 0.24337	O 1.64161 1.50592 0.02515	H 0.05531 -1.95808 0.43516
Verb. 195	C -1.98174 -1.43409 0.09573	C 3.34096 -0.54501 -0.16830	H -2.34554 -2.44467 0.20053
C -2.46012 0.91318 -0.22918	C -2.88400 -0.35290 -0.26543	H -3.10203 1.73737 -0.50861	H -3.89036 -0.59106 -0.58288
C -1.07972 1.26005 0.25428	C 1.17789 0.38029 0.01977	H -0.66262 2.08595 -0.31507	H 3.59692 0.03310 -1.05302
N -0.16294 0.10996 0.11829	O 1.91810 -0.73576 -0.08700	H -1.10762 1.58438 1.30383	H 3.70908 -0.03844 0.72072

Anhang C Computerchemie

H 3.76082 -1.54288 -0.23530	H 1.59844 1.52670 0.88872	C 2.63434 0.09950 0.22729	H -2.06129 0.13632 -1.66084
19	H 0.95702 -2.28675 -0.34836	C 1.54782 -0.27610 -0.43650	H -1.68391 -1.53045 -1.16255
Verb. 196	H 2.46603 -0.11862 -1.34735	C 0.25937 -0.70842 0.19974	H 0.24073 -0.56145 1.79287
C 2.26401 0.33514 0.37101	H -0.63994 2.31477 -0.02883	N -0.90604 0.00073 -0.33310	H -1.50438 -0.91186 1.78811
C 1.21730 1.43731 0.00852	H -0.35572 1.24436 -1.42069	C -2.14717 -0.64723 0.07138	H -0.38878 -1.92945 0.84628
N 0.14943 0.51447 0.41281	H -2.86618 0.05526 -0.60871	C -0.90851 1.40963 0.04161	H -1.18256 2.01773 -0.37905
C 1.06549 -0.59713 0.76225	H -1.60783 -1.01321 -1.24790	H 3.54806 0.36783 -0.28632	H -2.02993 1.34166 1.03275
C 1.49373 -1.46049 -0.40785	H -2.37132 -1.36198 0.31721	H 2.64896 0.14705 1.30981	H -0.29840 1.71308 1.13696
C 2.52649 -0.67040 -0.72625	20	H 1.56303 -0.30556 -1.52199	20
C -1.13010 0.49276 -0.01159	Verb. 198	H 0.10987 -1.77136 -0.00971	Verb. 201
O -1.72464 -0.68098 0.29703	C 0.41447 0.03231 -0.90255	H 0.33210 -0.60540 1.29554	C 1.45171 -1.13904 -0.08932
O -1.69452 1.41769 -0.57437	C 1.08509 -1.03063 0.01506	H -2.99460 -0.13331 -0.38182	C 0.01738 -1.17941 -0.51431
C -3.11268 -0.79880 -0.04990	C 2.14606 0.02620 0.23323	H -2.15390 -1.68316 -0.26672	N -0.77467 0.00891 0.00174
H 3.04922 0.60829 1.06743	C 1.53371 0.95171 -0.51608	H -2.29223 -0.64165 1.16430	C -0.01076 1.26868 -0.19625
H 1.26533 2.32208 0.64162	H 0.12064 -0.11069 -1.93564	H 0.00449 1.89260 -0.30168	C 1.31520 1.26129 -0.13019
H 1.18159 1.73552 -1.03886	H 1.35789 -2.01902 -0.33577	H -1.75710 1.91052 -0.42343	C 2.06780 0.03151 0.07334
H 0.91402 -1.02923 1.74716	C -0.12698 -0.93622 0.97206	H -0.98141 1.55304 1.13264	C -2.07710 0.08387 -0.74592
H 1.06020 -2.34516 -0.85271	H -0.71898 -1.83897 1.06897	21	C -1.06227 -0.15026 1.47696
H 3.25306 -0.68432 -1.52765	H 0.05921 -0.49845 1.94626	Verb. 200	H 1.96161 -2.08488 0.02013
H -3.40861 -1.79235 0.27048	N -0.83853 0.05542 0.04292	C 2.76957 -0.27849 0.05520	H -0.05459 -1.15324 -1.60347
H -3.70281 -0.04592 0.46841	C -2.01991 -0.55411 -0.63144	C 1.71281 0.48585 -0.18937	H -0.49458 -2.07005 -0.16058
H -3.25025 -0.69423 -1.12390	H -2.79581 -0.72623 0.10872	C 0.47991 -0.02709 -0.86115	H -0.63180 2.14151 -0.31126
16	H -2.37416 0.13122 -1.39606	N -0.77779 -0.02270 0.01597	H 1.83730 2.20273 -0.22331
Verb. 197	H -1.72577 -1.49605 -1.08405	C -1.92077 -0.52990 -0.81590	H 3.11316 0.09151 0.33702
C 1.01146 -1.23809 -0.08706	C -1.19633 1.36666 0.64536	C -0.59198 -0.92406 1.20106	H -2.60311 -0.85653 -0.61762
C 1.72388 -0.20955 -0.56393	H -1.54876 2.02766 -0.14155	H -1.09296 1.36783 0.48579	H -2.66419 0.89985 -0.33754
C 1.02809 0.82832 0.28401	H -1.98147 1.20738 1.37938	C 3.66809 0.13263 0.49397	H -2.86583 0.26144 -1.79484
C 0.21920 -0.37290 0.88123	H -0.32301 1.79092 1.12755	H 2.77811 -1.33469 -0.18307	H -0.12039 -0.25668 2.00323
C -0.31928 1.31621 -0.32856	H 3.05013 0.02420 0.82509	H 1.74781 1.54287 0.04320	H -1.58805 0.73581 1.81636
N -1.04365 0.24465 0.38968	H 1.73321 1.98455 -0.75719	H 0.22431 0.58305 -1.72584	H -1.67863 -1.03369 1.61382
C -2.01021 -0.56122 -0.33010	17	H 0.61086 -1.05600 -1.18566	
H 0.20624 -0.64977 1.93472	Verb. 199	H -2.81567 -0.54938 -0.20266	

Daten zu Abschnitt 3.2.4

18	18	18	18
Verb. 211, Konf. 1	Verb. 211, Konf. 2	Verb. 211, Konf. 3	Verb. 211, Konf. 4
S -1.20574 1.64512 -0.53592	S 0.31850 -0.41803 2.29637	S -0.81946 1.51693 0.06292	S -1.09055 0.91588 -0.78638
C -0.27289 0.29460 0.09816	C 0.69748 -0.31448 0.58735	C 0.26806 0.29701 0.66565	C -0.05655 -0.27039 -0.00048
S -0.53487 -0.07764 1.79694	S 2.40384 -0.69906 0.42187	S 0.43804 0.27165 2.42486	S -0.42279 -0.84013 1.64686
C 0.58979 -0.40228 -0.68193	C -0.10372 -0.00530 -0.45645	C 1.05460 -0.56677 -0.01992	C 1.03582 -0.79211 -0.59810
C -2.18724 2.18540 0.89866	C -0.74647 1.01223 2.62376	C -1.46778 0.85869 -1.49534	C -2.62375 0.84824 0.18685
C 0.55675 -1.48269 2.10454	C 2.57953 -1.15957 -1.32144	C -1.24345 0.52614 3.06635	C -0.05906 0.66966 2.59588
C 0.81348 -0.10125 -2.09400	C -1.57183 0.07554 -0.45737	C 1.47004 -0.47196 -1.42902	C 1.46322 -0.46378 -1.96724
O 0.25897 0.81431 -2.69045	O -2.30235 -0.21364 0.47984	O 1.31283 0.50697 -2.14570	O 0.98728 0.45550 -2.61781
N 1.73117 -0.90709 -2.72726	N -2.10458 0.50540 -1.65004	N 2.09796 -1.59685 -1.90322	N 2.47712 -1.24600 -2.45798
H 1.15173 -1.21725 -0.25347	H 0.36954 0.12309 -1.42079	H 1.51411 -1.35649 0.56228	H 1.64073 -1.48120 -0.02435
H -2.76601 3.02463 0.51563	H -0.70534 1.15526 3.70237	H -2.42543 1.35526 -1.64149	H -3.31496 1.48091 -0.36894
H -2.87171 1.41469 1.24553	H -0.34194 1.89140 2.12716	H -0.78475 1.06156 -2.31276	H -3.01910 -0.16228 0.23121
H -1.56400 2.53365 1.71922	H -1.75990 0.81620 2.29127	H -1.62448 -0.21386 -1.39898	H -2.51302 1.24569 1.19174
H 0.40663 -1.73382 3.15296	H 3.56654 -1.60944 -1.41267	H -1.16482 0.34503 4.13745	H -0.25029 0.42702 3.63965
H 0.28462 -2.33789 1.48913	H 1.82034 -1.88750 -1.60128	H -1.59299 1.53922 2.89596	H 0.98518 0.94640 2.47128
H 1.60006 -1.21684 1.94581	H 2.52731 -0.29064 -1.97458	H -1.93437 -0.18893 2.62685	H -0.69800 1.49556 2.29380
H 1.79899 -0.81323 -3.72605	H -3.10130 0.42885 -1.75632	H 2.54655 -1.53086 -2.80042	H 2.72990 -1.11899 -3.42288
H 2.02298 -1.77676 -2.31968	H -1.54565 0.58967 -2.47904	H 2.35534 -2.35277 -1.29545	H 2.72883 -2.11001 -2.01308

Daten zu Abschnitt 3.2.5.1

2	Cl -0.00047 1.68206 -1.28094	Cl 1.45924 -0.84238 -2.15243	C -2.76900 -0.03766 0.60244
Br2	Cl 1.45853 -0.83738 -1.28773	Cl -1.45934 -0.84238 -2.15056	C -2.81928 -0.28905 -0.76926
Br -0.01299 0.00000 0.00000	Cl -1.45331 -0.84089 -1.29167	5	C -3.39531 -1.47783 -1.22125
Br 2.29298 0.00000 0.00000	Br -0.00582 -0.00378 2.23516	5	C -2.17960 1.24679 1.13195
5	4	5	N -1.30489 1.89892 0.16551
BrCCl3	CCl3-Anion	CCl3	C -2.01130 2.06250 -1.10197
C 0.00000 0.00062 -1.63376	C 0.00014 -0.00113 -1.48536	Cl 0.00002 1.68175 -2.03404	C -2.24173 0.70527 -1.74718
Cl -0.00000 1.66897 -2.22197	Cl -0.00005 1.69104 -2.27596	Cl 1.45609 -0.84110 -2.03439	C -0.86967 3.18534 0.68596
Cl 1.44537 -0.83413 -2.22015	Cl 1.46596 -0.84495 -2.27537	Cl -1.45603 -0.84109 -2.03451	H -4.36169 -3.32106 -0.70014
Cl -1.44537 -0.83413 -2.22015	Cl -1.46605 -0.84496 -2.27469	H -0.00004 0.00040 -0.39769	H -4.27154 -2.86713 1.74125
Br -0.00000 -0.00134 0.31509	4	24	H -3.25059 -0.76972 2.55965
5	CCl3-Radikal	Verb. 212	H -3.43310 -1.67186 -2.28844
BrCCl3-Radikalanion	C 0.00015 0.00007 -1.85602	C -3.91753 -2.40431 -0.33122	H -3.00527 1.92423 1.41713
C 0.00108 -0.00002 -0.91096	Cl -0.00005 1.68469 -2.15237	C -3.86819 -2.14958 1.03694	H -1.60996 1.04055 2.04108
		C -3.29563 -0.97245 1.49439	

Anhang C Computerchemie

H -2.97429 2.57755 -0.93988	H -2.10263 0.17316 2.97799	Verb. 223	23
H -1.40784 2.69116 -1.75862	H -1.19323 0.68974 4.42848	C 1.20074 0.73470 3.44640	Verb. 226
H -2.90716 0.80681 -2.60756	H -1.20729 1.73224 2.97460	H 1.51952 0.54747 4.47059	C -4.02395 -2.31965 -0.31674
H -1.28829 0.32282 -2.12469	Br 0.00000 0.00267 0.94230	H 1.93115 0.31605 2.75566	C -3.88105 -2.10658 1.05151
H -0.35191 3.04291 1.63625	N 0.00000 0.00089 2.86894	H 1.06552 1.79735 3.27112	C -3.19817 -0.98881 1.50079
H -0.18040 3.65372 -0.01791	15	C -0.03526 -1.40858 3.44396	C -2.67789 -0.08583 0.57217
H -1.71675 3.86959 0.85436	15	H 0.68649 -1.83062 2.74615	C -2.81044 -0.29914 -0.80644
13	Verb. 218	H 0.29572 -1.59198 4.46502	C -3.48770 -1.42703 -1.24099
Verb. 215	C 1.23314 0.66446 3.33620	H -1.02440 -1.82396 3.27712	C -1.97518 1.08966 1.03455
C 1.19176 0.68841 3.33319	H 1.25974 0.67695 4.42915	H 0.12732 0.65167 2.89344	N -1.69404 2.07130 0.25847
H 1.24218 0.71642 4.43443	H 2.09310 0.11656 2.95508	H -2.04228 0.09005 2.74996	C -2.13844 2.07531 -1.15148
H 2.08441 0.18215 2.96213	H 1.24750 1.68490 2.95758	H -1.09519 1.72473 2.74846	C -2.13824 0.67497 -1.73347
H 1.19609 1.71525 2.96375	C -0.04051 -1.39914 3.34185	N -0.07136 0.04065 3.23484	H -4.55628 -3.19478 -0.66954
C 0.00000 -1.37723 3.33390	H 0.83621 -1.92256 2.96451	13	H -4.29836 -2.81102 1.75915
H 0.88601 -1.89588 2.96386	H -0.04022 -1.42353 4.43495	Verb. 224	H -3.06986 -0.80021 2.56037
H 0.00000 -1.43476 4.43516	H -0.94526 -1.87305 2.96537	C 1.10206 0.63965 3.02876	N -3.59590 -1.61156 -2.30341
H -0.88601 -1.89588 2.96386	C -1.19085 0.73598 3.34323	H 2.01930 0.08865 2.88527	H -3.13868 2.51682 -1.15455
C -1.19176 0.68841 3.33319	H -2.08353 0.24144 2.96446	H 1.07417 1.70951 2.88577	H -1.46467 2.73231 -1.69676
H -2.08441 0.18215 2.96213	H -1.14628 1.75659 2.96746	C -0.03039 -1.44229 3.36261	H -2.63507 0.69522 -2.70280
H -1.24218 0.71642 4.43443	N -0.00077 0.00015 2.89109	H 0.94275 -1.86513 3.12839	C -1.10660 0.34808 -1.89843
H -1.19609 1.71525 2.96375	Br -0.00719 0.00348 0.73244	H -0.28082 -1.63453 4.40753	H -0.85688 3.20288 1.80372
N 0.00000 -0.00073 2.86307	Br -0.01622 0.00996 -1.83751	H -0.79599 -1.87593 2.72097	H -0.08910 3.39445 0.19864
18	14	C -1.26482 0.69497 3.35795	H -1.67586 4.13254 0.51389
Verb. 216	Verb. 221	H -2.01996 0.25125 2.71077	H -1.68235 1.17280 2.07642
C 0.00245 -0.00530 -1.65235	C 1.22695 0.70830 3.34040	H -1.56324 0.57213 4.40069	24
Cl -1.34507 0.97423 -2.27124	H 1.23240 0.70940 4.42875	H -1.14009 1.74923 3.12672	Verb. 227
Cl 1.53282 0.67098 -2.25361	H 2.09382 0.17740 2.95531	N -0.00040 -0.00011 3.15421	C -3.99200 -2.34658 -0.34099
Cl -0.16792 -1.66931 -2.25440	H 1.19830 1.72523 2.95749	Br 2.02824 1.15349 5.57930	C -3.81655 -2.14443 1.02604
C 1.21902 0.65904 3.37813	C 0.00000 -1.41678 3.34130	23	C -3.12261 -1.03127 1.46870
H 1.29249 0.69057 4.47543	H 0.89394 -1.90185 2.95789	Verb. 225	C -2.61728 -0.12208 0.53938
H 2.08436 0.12107 2.98748	H 0.00000 -1.42109 4.42965	C -4.08049 -2.30712 -0.32423	C -2.78155 -0.32372 -0.83551
H 1.24234 1.68202 2.99890	H -0.89394 -1.90185 2.95789	C -3.92158 -2.08728 1.04826	C -3.47393 -1.44658 -1.26615
C -0.04187 -1.38350 3.38010	C -1.22695 0.70830 3.34040	C -3.21848 -0.99205 1.50732	C -1.88397 1.04065 0.99973
H 0.82967 -1.91473 2.99397	H -2.09382 0.17740 2.95531	C -2.64410 -0.06723 0.59911	N -1.55044 1.99541 0.20879
H -0.04125 -1.46159 4.47754	H -1.23240 0.70940 4.42875	C -2.78557 -0.31353 -0.79614	C -2.08189 2.04326 -1.16339
H -0.94344 -1.86546 2.99829	H -1.19830 1.72523 2.95749	C -3.50458 -1.41274 -1.22938	C -2.13819 0.65726 -1.77654
C -1.18054 0.73019 3.39034	N 0.00000 -0.00034 2.89154	C -1.93880 1.06911 1.04698	C -0.90084 3.20311 0.69683
H -2.08009 0.24562 3.00705	H 0.00000 -0.00040 1.86776	N -1.44952 2.00792 0.18262	H -4.53653 -3.21598 -0.68943
H -1.24154 0.76376 4.48834	12	C -2.02603 2.03538 -1.15791	H -4.22186 -2.85242 1.73741
H -1.14587 1.75349 3.01277	Verb. 222	C -2.08698 0.62937 -1.73902	H -2.97924 -0.84695 2.52693
N -0.00352 0.00288 2.94097	C 1.23011 0.55281 3.52203	C -1.07998 3.30297 0.72277	H -3.60842 -1.61767 -2.32801
Br -0.00714 0.00215 0.31641	H 2.13564 -0.00916 3.33194	H -4.63937 -3.16258 -0.68197	H -1.56111 1.10309 2.03117
14	C -0.03776 -1.48117 3.28409	H -4.35794 -2.77943 1.75930	H -3.07778 2.49208 -1.08497
Verb. 217	H 0.87647 -1.93692 2.90432	H -3.10606 -0.82049 2.57258	H -1.44091 2.70617 -1.74006
C 1.22917 0.70908 3.33983	H -0.16985 -1.77697 4.33350	H -3.61140 -1.58257 -2.29643	H -2.68554 0.70616 -2.71753
H 1.19323 0.68974 4.42848	H -0.88501 -1.85258 2.70707	H -3.03479 2.47029 -1.11000	H -1.12826 0.31655 -2.00401
H 2.10263 0.17316 2.97799	C -1.17536 0.66178 3.49596	H -1.40767 2.68321 -1.77954	H -0.59719 3.05947 1.73005
H 1.20729 1.73224 2.97460	H -2.00665 0.25160 2.92195	H -2.59009 0.65280 -2.70699	H -0.03757 3.41849 0.06860
C 0.00000 -1.41813 3.33916	H -1.40286 0.56113 4.56569	H -1.06253 0.28120 -1.91277	H -1.62227 4.01964 0.63414
H 0.89902 -1.90889 2.97556	H -1.06906 1.72015 3.25860	H -0.58475 3.16940 1.68394	Br -4.17726 2.73112 2.27984
H 0.00000 -1.37607 4.42782	N 0.04703 -0.03918 3.15192	H -0.39245 3.79899 0.03770	
H -0.89902 -1.90889 2.97556	H 1.26146 1.63467 3.49586	H -1.96058 3.94201 0.86304	
C -1.22917 0.70908 3.33983	12	H -1.74182 1.22578 2.09995	

Daten zu Abschnitt 3.2.5.2

60	H 3.60710 0.03626 -1.87247	H 2.45961 -2.51004 0.64828	C 3.33941 2.54408 1.39447
TS(232/233)	H -2.10788 5.24638 -0.15757	C -2.25286 -2.73198 1.14087	H 3.12600 3.61445 1.41457
C 2.41334 2.36855 -0.98693	H -4.45088 4.71128 0.58865	H -2.48919 -3.10089 2.15439	C -1.11385 -1.03249 -2.71991
C 2.93510 -0.28718 -1.05723	H -5.20988 2.36577 0.78055	H -3.21690 -2.55339 0.64576	H -0.95452 -0.06000 -3.19229
Ir -0.43761 -1.00059 -0.67273	H -3.69404 0.46654 0.24502	C -1.46460 -3.79219 0.35195	H -0.69614 -1.87566 -3.27505
H 0.94934 -0.48245 0.03270	C -1.53634 -1.40173 1.23997	H -2.16626 -4.50773 -0.09638	C -2.26571 -1.21668 -1.89918
C 0.03456 1.86638 -0.92016	H -2.18585 -0.54885 1.44556	H -0.82182 -4.37609 1.02566	H -2.73970 -2.19385 -1.81954
O -0.31410 3.16832 -0.78899	C -0.18606 -1.24441 1.62050	C 1.49881 0.05535 -1.47696	H -2.93936 -0.37513 -1.74014
C -1.64582 3.14004 -0.35310	H 0.08422 -0.27488 2.04300	H 1.33891 -0.23684 -2.51755	60
C -2.04586 1.79880 -0.24669	C 0.75138 -2.84989 -0.57984	N 1.25426 1.50289 -1.32358	TS(232/234)
N -0.93799 1.01608 -0.59811	H 1.38967 -2.88548 -1.46700	C 3.05687 1.79765 0.24981	C 0.81298 3.39466 0.95324
C -2.45697 4.21905 -0.06540	C -0.60228 -3.19560 -0.75461	C 3.31462 0.41419 0.21662	Ir 0.04862 -0.88573 0.06880
C -3.76052 3.90284 0.34954	H -0.90552 -3.44909 -1.77200	C 3.86630 -0.20849 1.33890	H 0.82844 -0.44187 1.62903
C -4.18915 2.57105 0.45778	C 0.74175 -2.39933 1.95887	H 4.08243 -1.27802 1.31851	C -0.97057 1.79443 0.63503
C -3.34447 1.49338 0.16161	H 1.48767 -2.04354 2.68137	C 4.15790 0.54035 2.48406	O -1.92211 2.75969 0.58617
H 2.05570 3.39205 -0.83907	H 0.15875 -3.17723 2.47215	H 4.59069 0.04931 3.35651	C -3.03323 2.13995 0.00189
H 3.09816 2.37045 -1.84737	C 1.48058 -2.99684 0.73991	C 3.89488 1.91303 2.51294	C -2.70016 0.80454 -0.27039
H 3.05090 -1.37436 -0.98474	H 1.69370 -4.06640 0.90776	H 4.11827 2.49327 3.40892	N -1.37031 0.62726 0.14017

Anhang C Computerchemie

C -4.25566 2.71162 -0.28914	H -1.32763 -1.36939 2.52961	H -1.81558 -3.53609 -1.08613	H 5.68818 -0.03591 0.51628
C -5.19289 1.86094 -0.89630	C 1.75851 -2.17708 0.55201	C 0.17178 -4.00858 -0.36796	C 2.50326 1.21163 0.60020
C -4.88194 0.52478 -1.19123	H 2.66600 -1.63492 0.27892	H 0.25620 -4.60534 -1.28573	C 2.67388 2.31337 -0.26847
C -3.63169 -0.02997 -0.88810	C 1.05184 -2.77431 -0.50630	H 0.56278 -4.63728 0.44359	C 3.90813 2.49392 -0.90504
H 1.46691 3.61138 1.80767	H 1.46739 -2.60857 -1.50186	C 1.19675 0.93762 1.26374	H 4.03545 3.35124 -1.56975
H -0.00281 4.12423 0.94393	C 0.26239 -2.92765 2.49637	H 1.37453 0.74499 2.33219	C 4.97878 1.63046 -0.67209
H -4.47551 3.75375 -0.06244	H 0.23036 -2.77742 3.58295	N 0.23758 2.04578 1.14568	H 5.93001 1.78712 -1.18179
H -6.17904 2.25156 -1.14607	H -0.00880 -3.97786 2.32168	C 1.59793 3.37096 -0.35785	C 0.75599 -0.10641 -1.80918
H -5.63216 -0.10200 -1.67336	C 1.69338 -2.64320 1.99211	H 2.05740 4.35274 -0.54114	H 1.75972 -0.47224 -2.03674
H -3.40060 -1.06254 -1.14125	H 2.32882 -3.53725 2.11129	H 0.89729 3.18898 -1.19073	H 0.66303 0.98098 -1.83201
C -1.48029 -2.36294 0.64702	H 2.14554 -1.86576 2.62609	C 3.61937 0.41454 0.91113	C -0.38628 -0.90367 -2.10425
H -2.47166 -1.91624 0.55068	C -1.30349 -3.65417 -0.12119	H 3.53004 -0.35291 1.68047	H -1.34088 -0.41377 -2.29587
C -0.79055 -2.03599 1.85059	H -1.82084 -4.47520 0.40525	C 4.84047 0.60443 0.26949	H -0.28000 -1.88402 -2.56625

Daten zu Abschnitt 3.2.5.3

38	C -3.17292 1.01844 -0.10502	38	C -3.01253 1.39905 -0.29023
rCN = 1.5 A, rCC = 2.5 A	H 0.17372 0.88166 -0.60341	rCN = 2.5 A, rCC = 1.5 A	H -0.05355 0.84508 -1.15166
C 3.46919 1.74771 0.71186	N -3.62354 -2.65174 0.13512	C 4.09786 1.15071 0.45588	N -4.22797 -2.00053 0.29632
C 4.16479 1.10240 -0.29986	H 3.86639 2.64692 1.15555	C 4.53527 0.05248 -0.26278	H 4.78491 1.92719 0.75464
C 3.63898 -0.03879 -0.87392	H 5.10094 1.50342 -0.65536	C 3.62013 -0.91190 -0.63053	H 5.57105 -0.04991 -0.54834
C 2.42698 -0.55823 -0.43936	H 4.16641 -0.53714 -1.67388	C 2.26799 -0.84083 -0.29172	H 3.95967 -1.76401 -1.20151
C 1.73074 0.09377 0.56845	H 1.69929 1.76306 1.90745	C 1.82156 0.26562 0.44524	H 2.41806 2.09603 1.35385
C 2.25672 1.24612 1.14047	H 2.18306 -1.89541 -2.08477	C 2.76137 1.24002 0.79199	H 1.89548 -2.42676 -1.63359
C 1.81896 -1.77237 -1.06841	H 2.10393 -2.67584 -0.53213	C 1.44071 -2.02142 -0.73182	H 1.54304 -2.81477 0.00832
N -0.30892 -1.41303 0.23126	H -0.23205 0.36890 1.40787	N -0.79215 -1.54587 0.18597	H 0.50718 1.33367 1.62830
C -1.71381 -0.97667 0.07273	H 0.65311 -0.98069 1.99199	C -1.96201 -0.79321 0.04719	H -0.02228 -0.27837 1.43507
C -1.90778 0.41155 -0.15445	H 0.04829 -0.76680 -1.73880	C -1.87127 0.54420 -0.14504	H -0.15236 -0.96977 -1.71023
C -0.79053 1.24378 -0.33278	H -0.16931 -2.49760 -1.54228	C -0.48409 1.11207 -0.17925	H -0.42113 -2.68423 -1.53817
C 0.42018 -0.42003 1.08704	H -0.77282 -3.46539 0.32788	C 0.39857 0.53704 0.88856	H -1.43876 -3.54330 0.53566
C 0.32134 -1.62245 -1.13395	H 0.75833 -3.01063 1.10422	C -0.02653 -1.80104 -1.02455	H 0.04895 -3.06115 1.35350
C -0.27319 -2.72841 0.94251	H -0.78555 -2.61310 1.88818	C -0.92848 -2.71484 1.03595	H -1.48676 -2.44797 1.92770
C -2.72163 -1.91277 0.11056	H -0.07354 3.23781 -0.52771	C -3.22599 -1.44380 0.17495	H 0.50684 3.07828 -0.10762
C -0.94819 2.62120 -0.37805	H -2.30056 4.28743 -0.26916	C -0.46696 2.61121 -0.16703	H -1.50787 4.43116 -0.23738
C -2.19315 3.21404 -0.25056	H -4.29471 2.82462 -0.09258	C -1.57042 3.35365 -0.24192	H -3.74683 3.36456 -0.40053
C -3.30769 2.38985 -0.15014	H -4.04765 0.39501 0.00431	C -2.87480 2.73409 -0.32695	H -3.99259 0.94796 -0.32434

Daten zu Abschnitt 3.2.5.4

28	C 3.79582 -2.11525 0.46540	C 0.86707 -0.39010 0.26271	C -0.67015 -0.58476 0.56609
Verb. 241	C 2.65036 -1.50553 0.94638	C 1.37651 0.86606 -0.05556	N -1.37282 0.70304 0.70765
C 3.67197 0.07554 -0.18070	C 2.24061 -0.26316 0.46357	C 2.74338 0.99489 -0.29097	C -0.02671 1.73317 -0.28373
C 3.22949 -1.13832 0.33466	C 2.99859 0.37717 -0.51399	C -0.59515 -0.57906 0.56053	C 4.3524 2.10152 -0.10861
C 1.90264 -1.28402 0.69159	C 4.15115 -0.24534 -0.99323	N -1.35873 0.60393 0.59975	C -1.36299 -1.43126 -0.49180
C 1.02222 -0.21462 0.51034	C 0.97496 0.36020 1.02337	C -0.97017 1.65878 -0.34291	C -2.57894 -1.23072 -0.90506
C 1.46642 1.01330 -0.00000	N 0.84973 1.76951 0.66660	C 0.46737 2.06435 -0.09430	C -3.78683 -0.99374 -1.31858
C 2.80056 1.14705 -0.34054	C 1.12437 2.00803 -0.74644	C -1.26472 -1.58543 -0.59276	C -2.23807 0.88634 1.61485
C -0.36213 -0.35858 0.86917	C 2.58786 1.73029 -1.03176	C -2.48531 -1.30709 -0.75089	H 4.58025 0.00842 -0.43289
N -1.26404 0.49417 0.52550	C -0.24966 -0.46306 0.63590	C -3.53942 -0.47614 -0.50623	H 3.64574 -2.21298 0.16251
C -0.92141 1.62659 -0.35431	C -1.40407 0.11666 0.36026	C -2.68567 0.42252 0.84911	H 1.23665 -2.44463 0.61733
C 0.47631 2.14079 -0.06983	C -1.63553 1.59147 0.40104	H 4.64535 0.01770 -0.40394	H 3.09334 1.97037 -0.56265
C -2.37138 -2.44801 -1.38176	C -0.44622 2.27995 1.08721	H 3.72655 -2.21031 0.18478	H -0.75782 -1.08856 1.53106
C -2.88070 -1.44919 -0.96015	Br -2.91217 -0.94321 -0.17079	H 1.31178 -2.46340 0.61488	H -1.69029 2.58342 -0.14091
C -3.44196 -0.21651 -0.41661	H 5.44963 -1.94810 -0.90094	H 3.14615 1.97093 -0.53927	H -1.20846 1.29527 -1.26607
C -2.67814 0.26672 0.82151	H 4.10142 -3.08047 0.85247	H -0.73740 -1.15414 1.47599	H 0.55520 2.68633 0.80842
H 4.71303 0.19095 -0.45858	H 2.06289 -1.99806 1.71549	H -1.64515 2.50062 -0.19747	H 0.72678 2.74474 -0.94004
H 3.92121 -1.96174 0.45810	H 4.73816 0.25366 -1.75802	H -1.09339 1.28563 -1.36695	H -0.77740 -2.25646 -0.88353
H 1.53680 -2.22054 1.09709	H 1.05662 0.31414 2.11659	H 0.53599 2.60143 0.85711	H -3.96873 -0.35675 -2.17887
H 3.16433 2.09006 -0.73160	H 0.89075 3.05225 -0.96511	H 0.78412 2.75467 -0.87753	H -4.64431 -1.44489 -0.82915
H -0.68750 -1.21749 1.44727	H 0.49732 1.38540 -1.40443	H -0.60174 -2.31479 -1.03003	H -2.44537 0.09473 2.32573
H -1.66722 2.40272 -0.19357	H 3.20052 2.50023 -0.55126	H -3.76841 0.26110 -1.27259	H -2.76054 1.83353 1.66936
H -1.00948 1.26707 -1.38369	H 2.77803 1.79141 -2.10639	H -4.40674 -0.87589 0.01312	29
H 0.48757 2.67830 0.88438	H -0.13799 -1.54011 0.60343	H -2.89390 -0.24688 1.67749	Verb. 244
H 0.75155 2.85469 -0.84586	H -1.77681 1.96813 -0.61755	H -3.27611 1.33286 0.84825	C 4.67489 -1.37519 -0.74266
H -1.94049 -3.34360 -1.77191	H -2.55455 1.81761 0.94722	28	C 4.20157 -1.86509 0.46993
H -3.45223 0.55658 -1.18895	H -0.52599 2.13674 2.16862	Verb. 243	C 3.17144 -1.20660 1.11436
H -4.47997 -0.37765 -0.11727	H -0.48156 3.35442 0.89600	C 3.52115 -0.10172 -0.23293	C 2.61329 -0.06765 0.53113
H -2.73781 -0.47199 1.61898	28	C 2.99851 -1.34682 0.09770	C 3.09219 0.43468 -0.68519
H -3.10190 1.20665 1.17439	TS(241/243)	C 1.64518 -1.47572 0.34938	C 4.13048 -0.23093 -1.31374
29	C 3.58542 -0.10064 -0.21256	C 0.80282 -0.36871 0.27048	C 1.52241 0.60754 1.18449
Verb. 242	C 3.07118 -1.35088 0.11354	C 1.31962 0.88176 -0.05558	N 0.81659 1.51381 0.60620
C 4.55163 -1.48021 -0.51382	C 1.71658 -1.49110 0.35192	C 2.68603 0.99839 -0.30594	C 1.03854 1.85275 -0.81183

Anhang C Computerchemie

C 2.49916 1.71697 -1.19655	H 3.07635 2.55418 -0.78839	C 2.87138 0.32428 -0.55920	H 1.99510 -1.91222 1.84951
C -1.54190 -1.22178 1.56924	H 2.57410 1.77291 -2.28264	C 3.97554 -0.34797 -1.06937	H 4.53600 0.09471 -1.88558
C -1.61609 -0.07416 1.23198	H -1.50664 -2.25043 1.85115	C 1.00929 0.45241 1.06742	H 0.78249 0.27328 2.11090
C -1.63950 1.32381 0.81783	H -1.76241 1.37181 -0.27239	N 0.66225 1.65107 0.59636	H 0.75573 2.99831 -0.98017
C -0.37304 2.06899 1.25489	H -2.49475 1.83330 1.26762	C 0.99776 1.95231 -0.79770	H 0.37201 1.33281 -1.45216
Br -1.73328 0.89462 -2.95572	H -0.23252 2.00101 2.33289	C 2.46665 1.68356 -1.05861	H 3.07513 2.44261 -0.55505
H 5.48118 -1.89129 -1.25074	H -0.44499 3.11848 0.97361	C -0.63584 -0.85234 0.54899	H 2.66274 1.77150 -2.12826
H 4.63563 -2.75648 0.90495	29	C -1.50157 0.01839 0.43895	H -0.34399 -1.88153 0.50317
H 2.78367 -1.57323 2.05828	TS(244/242)	C -1.80702 1.43256 0.46059	H -2.00162 1.79071 -0.55116
H 4.51480 0.14149 -2.25634	C 4.36188 -1.57151 -0.54565	C -0.58233 2.18114 1.09177	H -2.68458 1.64880 1.06769
H 1.25653 0.34514 2.20292	C 3.65523 -2.13868 0.51044	Br -3.98230 -0.88582 -0.42309	H -0.60830 2.05760 2.17382
H 0.69177 2.87398 -0.95829	C 2.55790 -1.47891 1.02958	H 5.22032 -2.08662 -0.96066	H -0.65418 3.24081 0.85258
H 0.38624 1.20362 -1.41002	C 2.15801 -0.25552 0.49156	H 3.96219 -3.09221 0.92238	

C.2 Daten zum Abschnitt 3.1.4.3 und Abschnitt 3.1.4.4

Tabelle C.1: Totale Energien E_{tot} in kcal mol⁻¹.

Struktur	Zustand	U ω B97XD/6-31+G(d)/IEFPCM	U ω B97XD/6-31+G(d)/SMD	U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM	U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM ^a	U ω B97XD/de2-TZVP/IEFPCM	UB3LYP/6-31+G(d)/IEFPCM	UB3LYP-D3BJ/6-31+G(d)/IEFPCM	UM06-2X/6-31+G(d)/IEFPCM
155a	S ₀	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0
	T ₁ ^b	57.0	57.1	57.6	57.6	57.8	56.6	56.3	58.2
	T ₁ ^c	60.2	60.4	60.2	60.2	60.8	55.3	55.0	63.1
TS ^{155a/156a}	S ₀ ^d	47.2	46.1	48.4	48.4	49.4	45.2	44.0	48.4
	S ₀	44.0	43.7	45.4	45.4	45.9	43.4	42.3	46.9
	T ₁	64.5	64.5	65.6	65.6	65.9	61.6	60.2	67.1
156a	S ₀ ^d	38.4	37.8	39.3	39.2	40.7	37.1	36.2	40.2
	S ₀	37.5	37.1	38.9	38.9	39.6	36.9	35.9	41.6
	T ₁	38.1	37.6	39.6	39.6	40.2	40.0	39.1	42.1
TS ^{156a/157a}	S ₀	47.2	47.0	47.7	47.7	48.7	45.7	44.3	48.6
	T ₁	86.6	86.1	87.0	87.0	87.4	88.1	87.1	91.3
	S ₀	-29.0	-29.6	-27.5	-27.6	-27.3	-25.2	-26.0	-28.3
157a	T ₁	33.5	33.2	35.0	35.0	35.9	33.4	32.6	37.9
	S ₀	49.9	49.6	48.4	48.4	49.6	48.8	48.0	50.2
	T ₁	65.9	65.9	65.1	65.1	65.8	64.8	64.2	69.1
160a	S ₀	32.4	31.9	31.3	31.3	32.3	32.7	31.9	31.7
	T ₁	50.9	50.8	50.7	50.6	51.6	51.3	50.6	54.5
	S ₀	55.6	54.8	53.9	53.9	54.7	54.7	53.3	54.2
TS ^{160a/161a}	S ₀	-8.6	-9.1	-8.6	-8.7	-8.1	-6.4	-7.0	-9.2
	S ₀	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0
	T ₁ ^c	52.1	52.7	52.1	52.0	52.7	47.3	46.9	54.8
155b	T ₁ ^b	56.7	56.8	57.3	57.3	57.6	56.4	56.1	57.9
	S ₀	35.5	35.0	36.5	36.5	37.2	34.9	33.5	36.1
	T ₁	59.5	59.9	60.2	60.2	61.0	54.1	52.2	61.9
156b	S ₀	19.3	19.1	20.1	20.1	21.6	21.0	19.7	21.6
	T ₁	31.8	31.7	33.6	33.5	34.4	34.3	33.1	36.3
	S ₀	38.0	38.2	38.2	38.2	39.2	38.8	37.2	39.8
TS ^{156b/157b}	T ₁	82.8	82.8	83.4	83.3	84.1	84.1	83.0	88.0
	S ₀	-30.6	-31.0	-29.0	-29.1	-28.7	-26.8	-27.6	-29.4
	T ₁	23.3	23.4	24.9	24.8	25.9	23.5	22.6	28.2
TS ^{156b/160b}	S ₀	30.6	30.8	29.1	29.1	30.3	32.0	30.8	31.5
	T ₁	61.6	61.9	61.1	61.0	62.0	61.1	60.2	65.0
	S ₀	12.5	12.3	11.5	11.4	12.5	14.9	13.8	12.4
160b	T ₁	45.2	45.5	45.1	45.1	46.3	46.0	45.0	49.4
	S ₀	45.7	45.4	43.9	43.8	44.7	46.2	44.6	45.0
	T ₁	-11.0	-11.2	-11.0	-11.0	-10.3	-8.8	-9.4	-11.1
TS ^{160b/161b}	S ₀	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0
	T ₁ ^b	56.5	56.6	57.1	57.1	57.3	56.1	55.8	57.8
	T ₁ ^c	66.5	66.4	66.7	66.7	66.3	62.4	62.9	68.9
161b	T ₁ ^e	71.3	71.2	72.4	72.4	72.7	68.4	66.9	73.7
	S ₀	69.5	69.5	70.6	70.5	71.1	67.7	65.8	72.7
	T ₁ ^f	43.6	43.3	45.2	45.2	45.9	46.7	46.0	48.3
168	T ₁	43.6	43.3	45.2	45.1	45.9	46.8	46.1	48.1
	S ₀	-25.1	-25.7	-23.6	-23.7	-23.3	-21.0	-21.4	-24.1

^aSinglepoint-Rechnung, Geometrie: U ω B97XD/6-31+G(d)/IEFPCM.^bVerdrillte Enon-C=C-Gruppe.^cPlanare Enon-C=C-Gruppe.^dSpin-restricted (statt -unrestricted).^e2-Position.^f6-Position.

Anhang C Computerchemie

Tabelle C.2: Gibbs-Energien G in kcal mol⁻¹.

Struktur	Zustand	U ω B97XD/6-31+G(d)/IEFPCM	U ω B97XD/6-31+G(d)/SMD	U ω B97XD/6-31+G(2,d,p)/IEFPCM	U ω B97XD/6-31+G(2,d,p)/IEFPCM ^a	U ω B97XD/def2-TZVPP/IEFPCM	UB3LYP/6-31+G(d)/IEFPCM	UB3LYP-D3BJ/6-31+G(d)/IEFPCM	UM06-2X/6-31+G(d)/IEFPCM	
155a	S ₀	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	
	T ₁ ^b	53.5	53.7	54.3	54.1	54.5	53.0	52.6	54.9	
	T ₁ ^c	58.0	57.9	58.1	58.0	58.6	53.1	52.8	60.9	
TS ^{155a/156a}	S ₀ ^d	48.7	47.9	49.9	49.9	50.8	46.7	45.4	49.8	
	S ₀	44.6	44.4	46.1	46.0	46.5	44.1	42.8	47.4	
	T ₁	62.6	62.8	63.8	63.7	64.1	59.8	58.1	65.4	
156a	S ₀ ^d	40.4	39.9	41.5	41.3	42.8	39.1	37.9	42.2	
	S ₀	37.9	37.7	39.5	39.3	40.1	38.1	36.9	42.1	
	T ₁	38.4	38.2	39.9	39.9	40.5	40.5	39.5	42.6	
TS ^{156a/157a}	S ₀	47.6	47.4	48.1	48.0	49.1	46.1	44.5	48.8	
	T ₁	83.9	83.7	84.4	84.3	84.7	85.3	84.0	88.4	
	S ₀	-24.9	-25.4	-23.3	-23.5	-23.1	-20.9	-21.9	-24.2	
157a	T ₁	33.9	33.7	35.5	35.4	36.4	34.1	33.2	38.4	
	S ₀	49.7	49.6	48.6	48.2	49.7	48.7	47.7	50.0	
	T ₁	63.5	63.7	62.9	62.7	63.6	62.6	61.8	66.8	
160a	S ₀	34.9	34.3	34.0	33.7	35.0	35.1	34.1	34.0	
	T ₁	50.8	50.8	50.8	50.6	51.6	51.5	50.6	54.4	
	TS ^{160a/161a}	S ₀	55.6	55.1	54.3	54.0	55.0	54.8	53.0	54.2
161a	S ₀	-4.5	-5.0	-4.4	-4.7	-3.8	-2.3	-3.0	-5.2	
	S ₀	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	
	T ₁ ^c	50.0	50.6	50.3	50.0	51.1	45.5	45.1	53.2	
TS ^{155b/156b}	T ₁ ^b	53.0	53.7	54.0	53.6	54.2	52.7	52.5	55.0	
	S ₀	37.2	36.7	38.3	38.2	39.1	36.8	35.4	38.0	
	T ₁	58.7	59.1	59.5	59.3	60.3	53.6	51.7	61.4	
156b	S ₀	22.3	21.9	23.2	23.1	24.7	24.1	22.7	24.8	
	T ₁	32.5	32.5	34.4	34.2	35.3	35.3	34.1	37.1	
	TS ^{156b/157b}	S ₀	38.6	38.9	39.0	38.8	40.0	39.6	37.8	40.5
157b	T ₁	80.1	80.3	80.8	80.6	81.7	81.7	80.0	85.4	
	S ₀	-26.6	-26.8	-24.9	-25.1	-24.4	-22.6	-23.4	-25.2	
	T ₁	24.2	24.4	26.0	25.7	27.0	24.7	23.8	29.4	
TS ^{156b/160b}	S ₀	31.2	31.5	30.1	29.7	31.4	32.9	31.6	32.4	
	T ₁	59.5	60.0	59.2	58.9	60.2	59.4	58.3	63.1	
	S ₀	15.5	15.5	14.8	14.4	15.9	18.1	16.9	15.6	
160b	T ₁	45.4	45.8	45.6	45.3	46.9	46.6	45.5	49.6	
	TS ^{160b/161b}	S ₀	46.1	45.9	44.7	44.3	45.5	46.8	44.8	45.5
	161b	S ₀	-7.0	-7.1	-6.7	-7.0	-5.9	-4.6	-5.3	-6.9
168	S ₀	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	≡0.0	
	T ₁ ^b	52.8	53.2	53.7	53.4	53.7	52.4	52.2	54.6	
	T ₁ ^c	63.3	63.5	63.6	63.5	63.2	59.4	59.9	66.1	
TS ^{168/177}	T ₁ ^e	69.1	69.1	70.2	70.1	70.4	66.8	65.2	71.9	
	TS ^{168/177}	T ₁ ^f	67.3	67.3	68.4	68.3	68.8	65.7	63.7	70.7
	177	S ₀	44.2	43.9	45.7	45.7	46.3	47.0	45.9	48.8
178	T ₁	43.6	43.4	45.2	45.1	45.7	46.9	45.9	48.1	
	S ₀	-21.4	-21.9	-19.9	-20.0	-19.7	-17.2	-17.9	-20.5	

^aSinglepoint-Rechnung, Geometrie: U ω B97XD/6-31+G(d)/IEFPCM.^bVerdrillte Enon-C=C-Gruppe.^cPlanare Enon-C=C-Gruppe.^dSpin-restricted (statt -unrestricted).^e2-Position.^f6-Position.

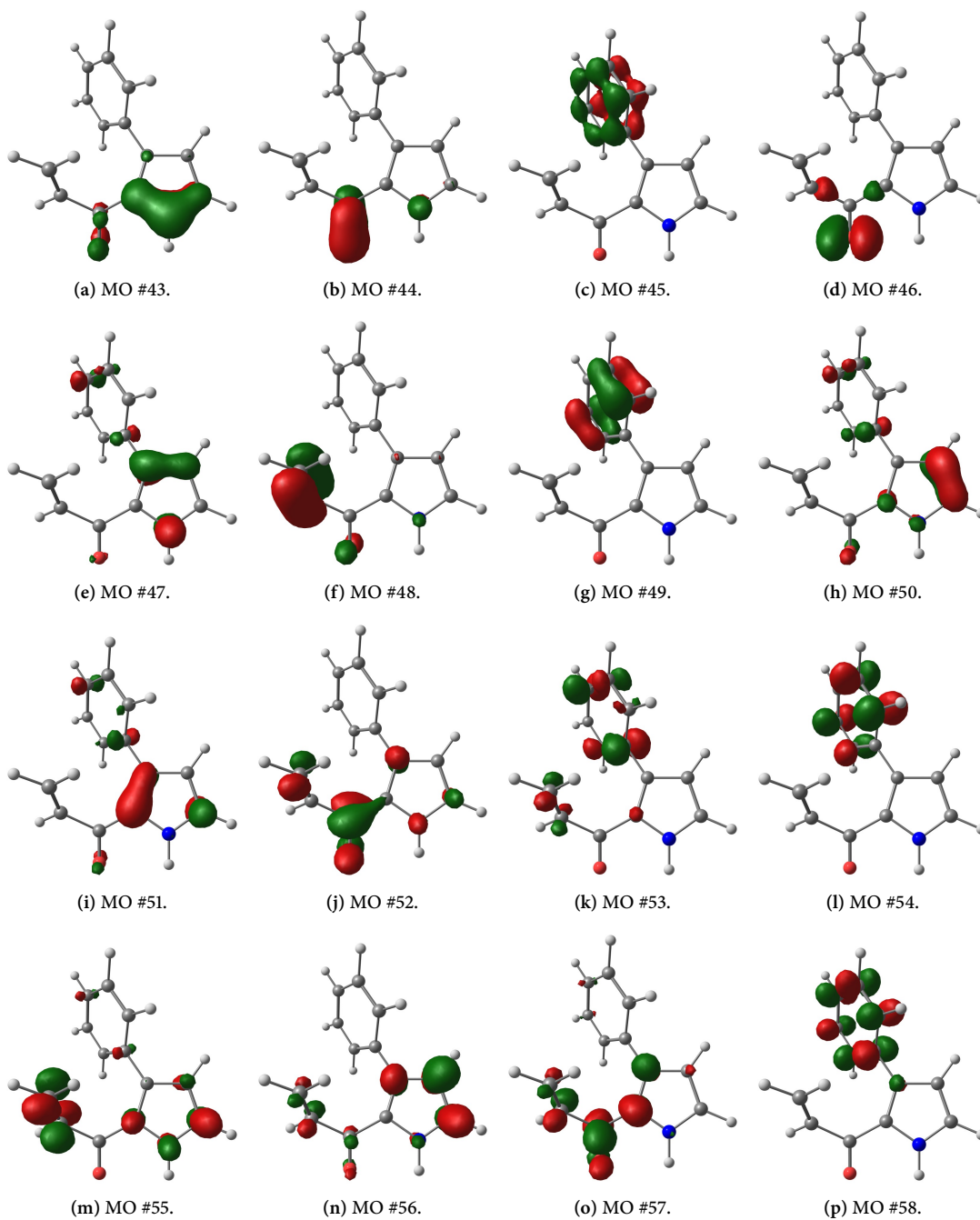


Abbildung C.1: Molekülorbitale (Isowert = 0.08) des aktiven Raums von **155a** (SA-CASSCF(18,16)/def2-TZVPP// $U\omega$ B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

Anhang C Computerchemie

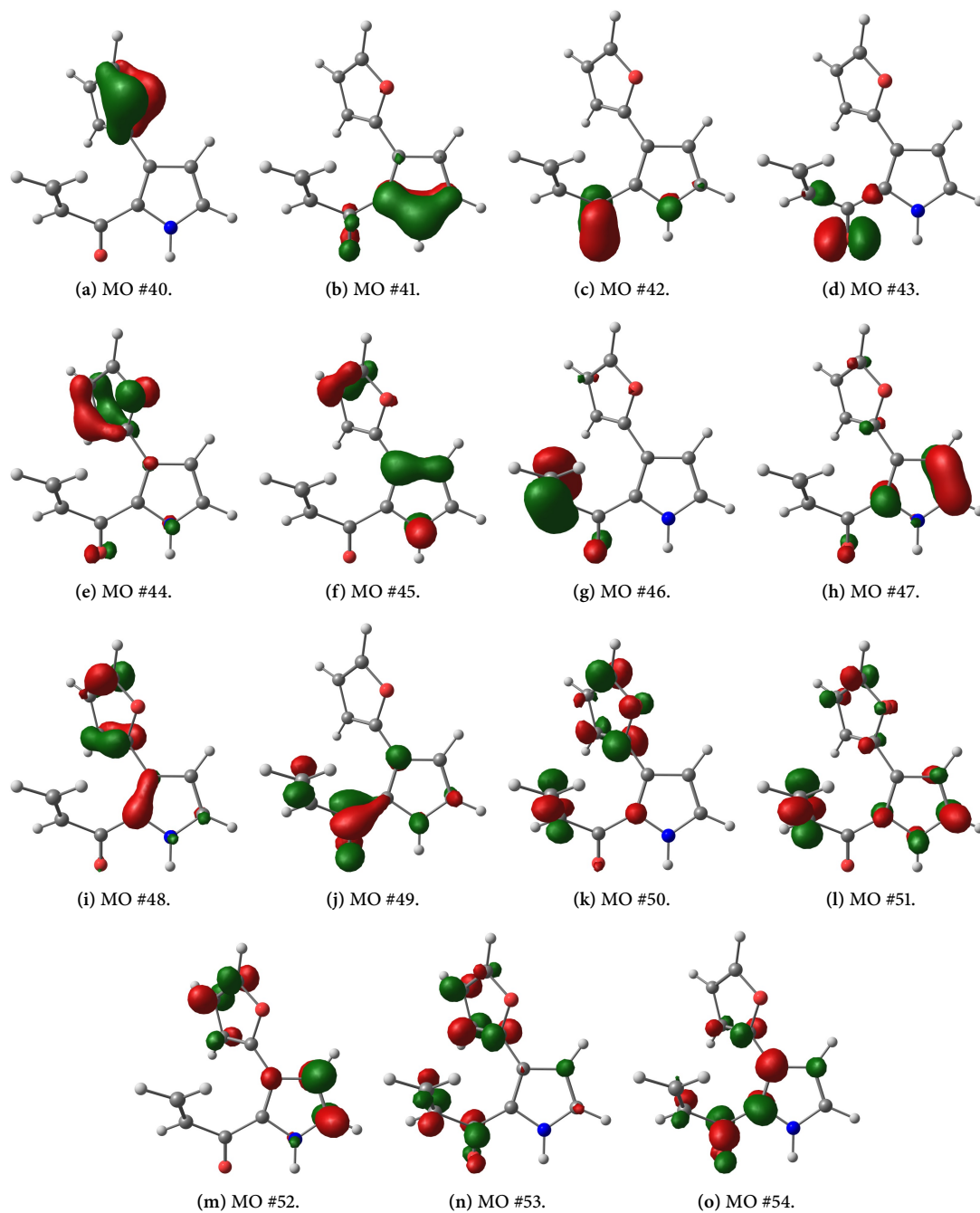


Abbildung C.2: Molekülorbitale (Isowert = 0.08) des aktiven Raums von **155b** (SA-CASSCF(18,15)/def2-TZVPP//U ω B97XD/6-311+G(2d,p)/IEFPCM).

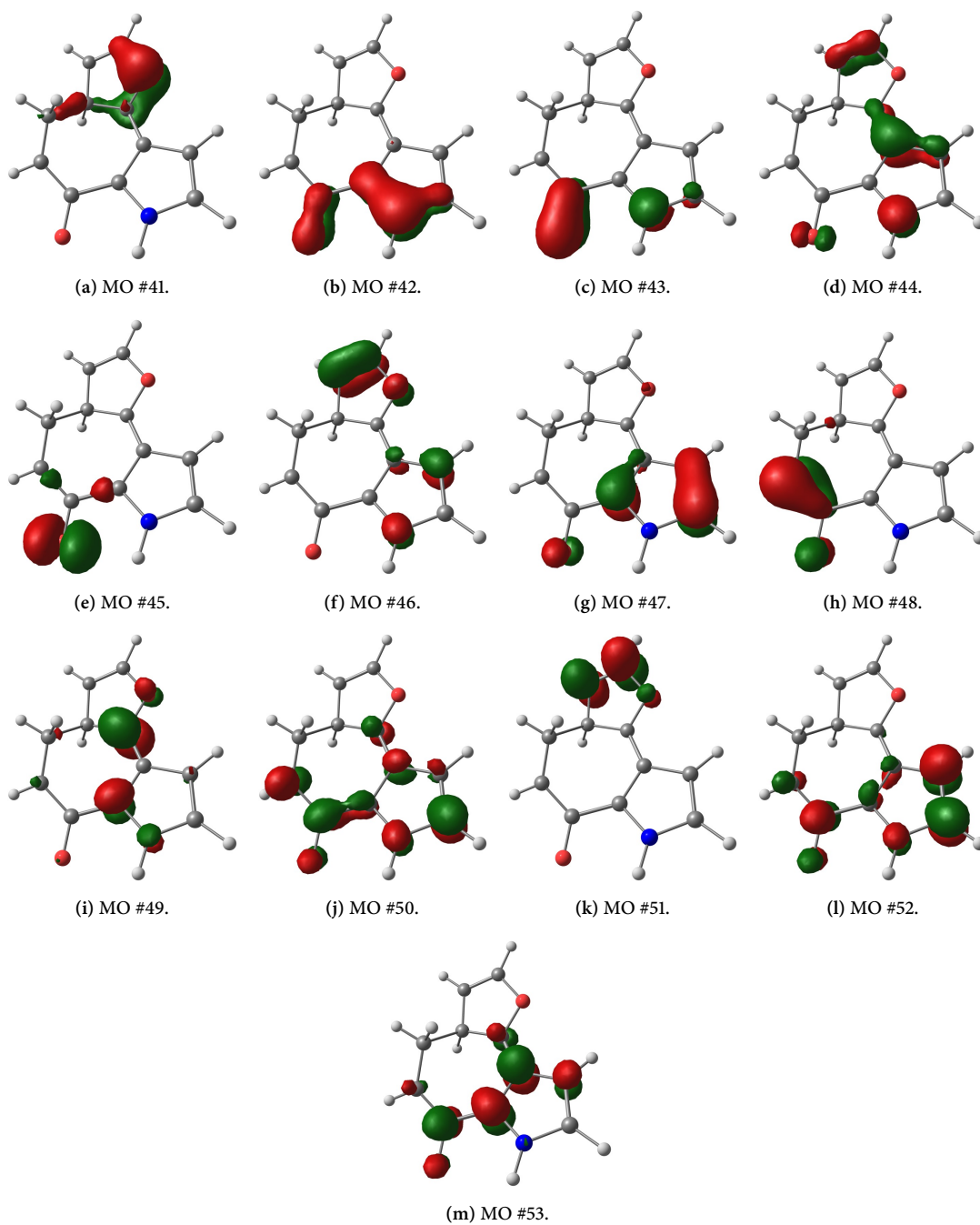


Abbildung C.3: Molekülorbitale (Isowert = 0.08) des aktiven Raums der S_0/S_1 -155b/156b-MECI (SA-CASSCF(16,13)/def2-TZVPP//SF-TD-BHLYP/6-31+G(d)).

Anhang C Computerchemie

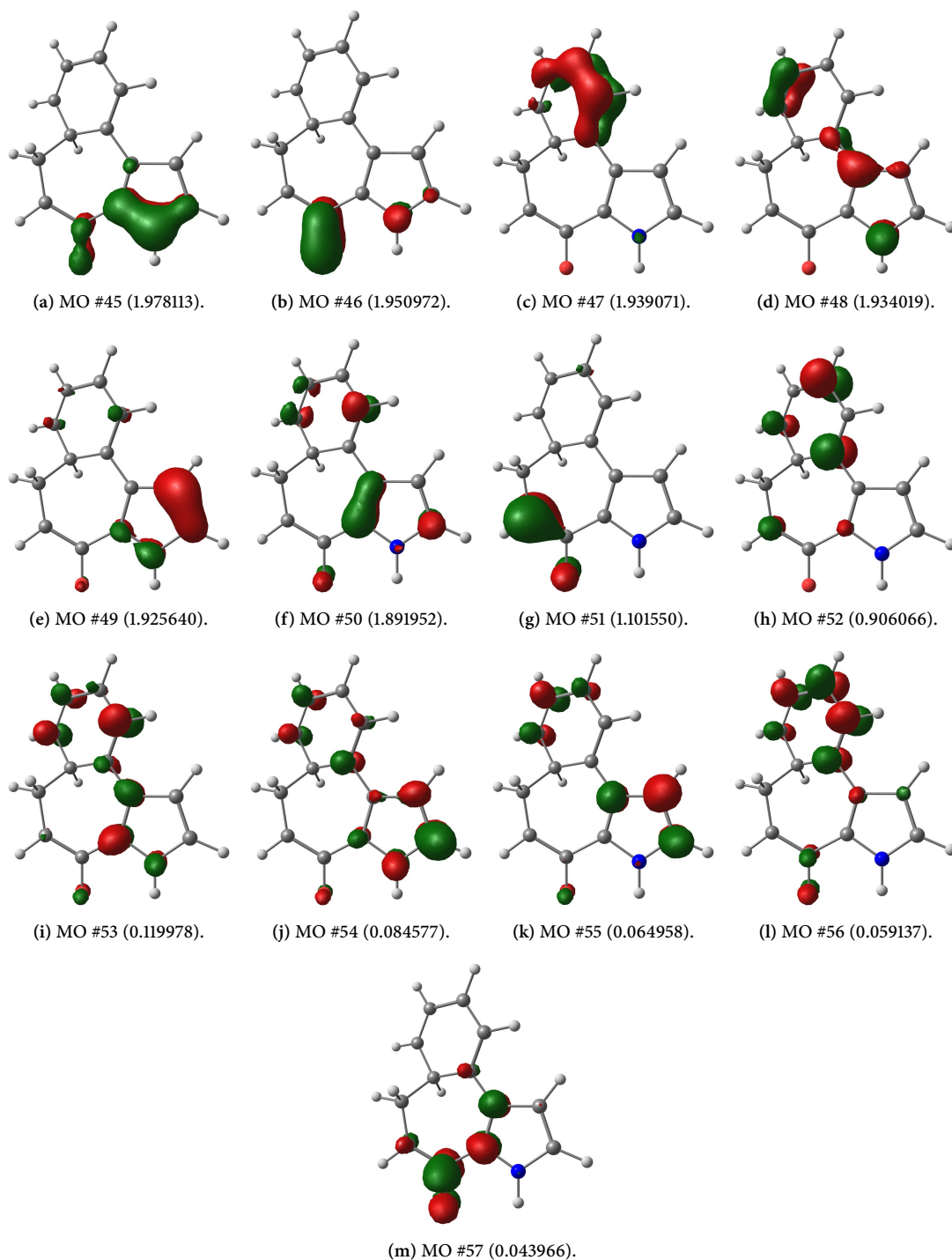


Abbildung C.4: Molekülorbitale (Isowert = 0.08, Besetzungszahl in Klammern) des aktiven Raums von S_0 -156a; Konfigurationen: 39.7 % [2222221100000], 22.9 % [...20...], 14.7 % [...02...], andere < 1.9 % (CASSCF(14,13)/def2-TZVPP/COSMO).

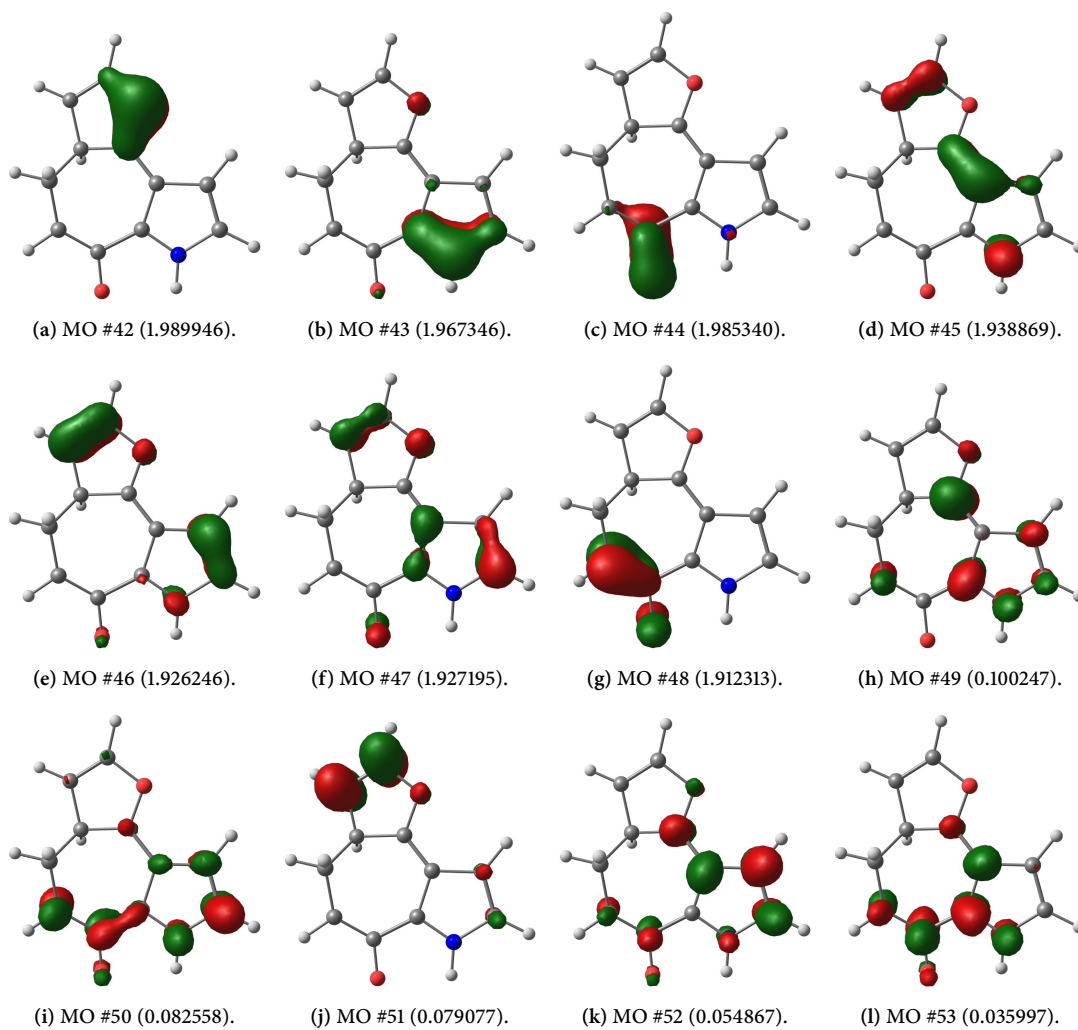


Abbildung C.5: Molekülorbitale (Isowert = 0.08, Besetzungszahl in Klammern) des aktiven Raums von S_0 -156b; Konfigurationen: 83.4 % [222222200000], andere < 0.7 % (CASSCF(14,12)/def2-TZVPP/COSMO).

Anhang C Computerchemie

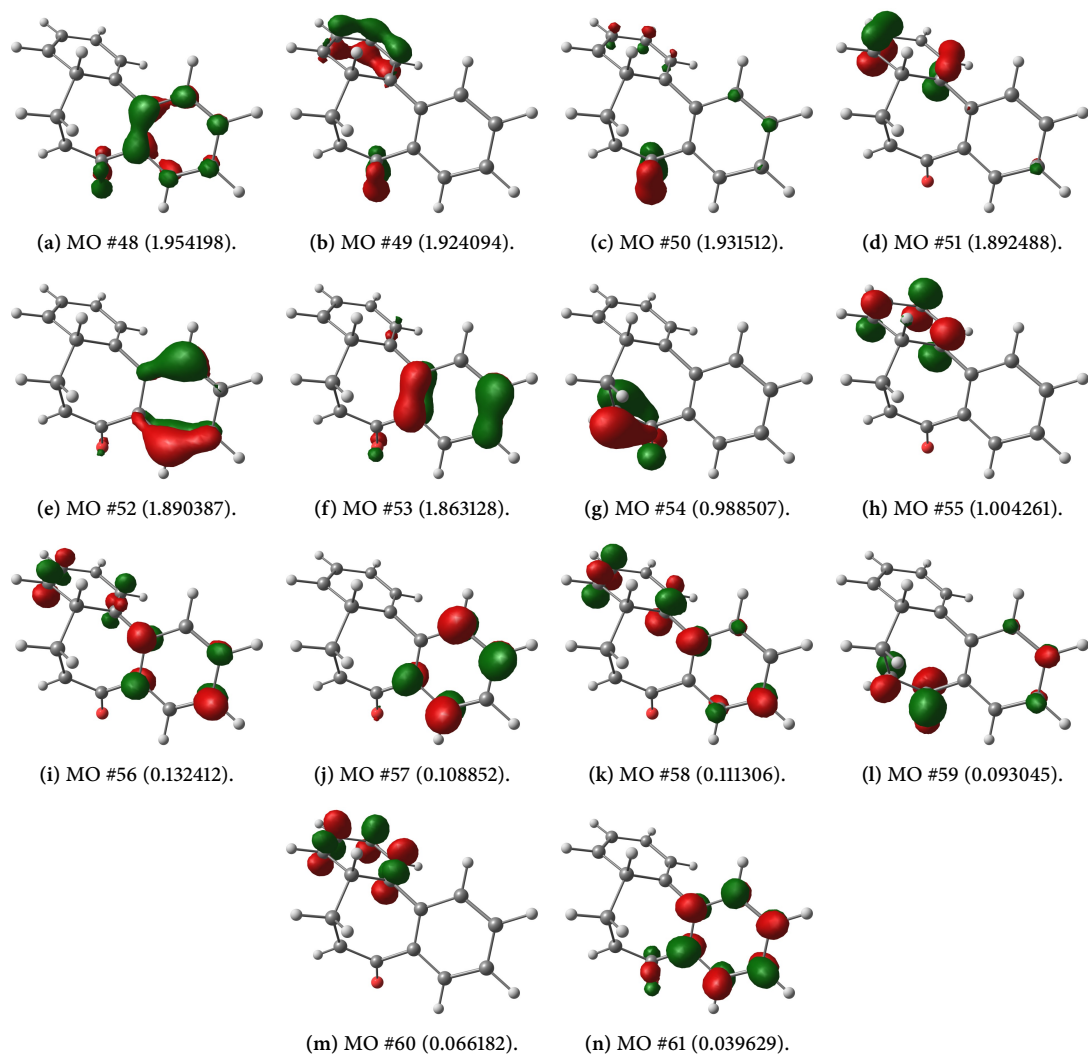


Abbildung C.6: Molekülorbitale (Isowert = 0.08, Besetzungszahl in Klammern) des aktiven Raums von S_0 -177 (DMRG-CASSCF(14,14)/def2-TZVPP/COSMO).

C.3 Daten zum Abschnitt 3.2.1.1 und Abschnitt 3.2.1.2

Tabelle C.3: Optimale Bandbreiten und Wellenzahl-Skalierungsfaktoren für die Verbindungen (+)- und (-)-183a (erhalten durch Fitting der berechneten an die experimentellen IR-Spektren).

Solvens	183a-Isomer	(+)-183a		(-)-183a	
		Breite/cm ⁻¹	Skalierung	Breite/cm ⁻¹	Skalierung
CCl ₄ ($\epsilon = 2.2280$)	(2'S,1R,6R,7R)	7	0.992	8	0.990
	(2'S,1R,6R,7S)	9	0.992	10	0.990
	(2'S,1R,6S,7R)	9	0.989	10	0.990
	(2'S,1R,6S,7S)	6	0.986	7	0.983
	(2'S,1S,6R,7R)	7	0.987	8	0.987
	(2'S,1S,6R,7S)	8	0.984	9	0.994
	(2'S,1S,6S,7R)	9	0.990	10	0.986
	(2'S,1S,6S,7S)	9	0.986	10	0.982
CHCl ₃ ($\epsilon = 4.7113$)	(2'S,1R,6R,7R)	6	0.987	7	0.983
	(2'S,1R,6R,7S)	8	0.989	8	0.987
	(2'S,1R,6S,7R)	9	0.985	9	0.985
	(2'S,1R,6S,7S)	7	0.987	7	0.986
	(2'S,1S,6R,7R)	6	0.986	6	0.985
	(2'S,1S,6R,7S)	9	0.986	9	0.992
	(2'S,1S,6S,7R)	8	0.989	9	0.987
	(2'S,1S,6S,7S)	8	0.987	8	0.985
MeCN ($\epsilon = 35.688$)	(2'S,1R,6R,7R)	7	0.988	7	0.988
	(2'S,1R,6R,7S)	7	0.990	7	0.990
	(2'S,1R,6S,7R)	8	0.989	8	0.989
	(2'S,1R,6S,7S)	7	0.988	7	0.988
	(2'S,1S,6R,7R)	6	0.990	6	0.990
	(2'S,1S,6R,7S)	8	0.992	8	0.990
	(2'S,1S,6S,7R)	8	0.989	8	0.990
	(2'S,1S,6S,7S)	7	0.990	7	0.990
DMSO ($\epsilon = 46.826$)	(2'S,1R,6R,7R)	9	0.988	9	0.988
	(2'S,1R,6R,7S)	9	0.990	9	0.990
	(2'S,1R,6S,7R)	10	0.989	10	0.989
	(2'S,1R,6S,7S)	8	0.989	8	0.988
	(2'S,1S,6R,7R)	8	0.990	8	0.990
	(2'S,1S,6R,7S)	10	0.992	10	0.990
	(2'S,1S,6S,7R)	9	0.990	10	0.989
	(2'S,1S,6S,7S)	9	0.990	9	0.988

Tabelle C.4: Optimale Bandbreiten und Wellenlängen-Verschiebungen für die Verbindungen (+)- und (-)-183a (erhalten durch Fitting der berechneten an die experimentellen UV-Spektren).

183a-Isomer	(+)-183a		(-)-183a	
	Breite/eV	Verschiebung/nm	Breite/eV	Verschiebung/nm
(2'S,1R,6R,7R)	0.32	-30	0.30	-30
(2'S,1R,6R,7S)	0.32	-7	0.39	-28
(2'S,1R,6S,7R)	0.34	-24	0.39	-30
(2'S,1R,6S,7S)	0.32	-16	0.37	-30
(2'S,1S,6R,7R)	0.33	-17	0.38	-30
(2'S,1S,6R,7S)	0.35	-30	0.33	-30
(2'S,1S,6S,7R)	0.34	-5	0.39	-26
(2'S,1S,6S,7S)	0.28	-30	0.27	-30

Tabelle C.5: Optimale Bandbreiten und Wellenlängen-Verschiebungen für die Verbindung (+)-187 (erhalten durch Fitting der berechneten an die experimentellen UV-Spektren).

Theorie	Funktional	Basis	Solvatation	Breite/eV	Verschiebung/nm
TD	B3LYP	6-311++G(d,p)	IEFPCM	0.27	+3
TD	CAM-B3LYP	def2-TZVPP	IEFPCM	0.29	+24
TD	ω B97XD	def2-TZVPP	IEFPCM	0.29	+26
TDA	B3LYP	6-311++G(d,p)	IEFPCM	0.28	+11
TDA	RJCOSX-B3LYP	def2-TZVPP	COSMO	0.24	+14
TDA	RJCOSX-B3LYP	def2-TZVPP	SMD	0.26	+16
TDA	RJCOSX-B3LYP	ma-def2-TZVPP	COSMO	0.22	+11
TDA	RJCOSX-CAM-B3LYP	def2-TZVPP	COSMO	0.25	+34

