



Durch sichtbares Licht induzierte Klick-Chemie**

Jan O. Mueller, Friedrich G. Schmidt, James P. Blinco* und Christopher Barner-Kowollik*

Abstract: Wir berichten über eine schnelle und katalysatorfreie Cycloaddition, die die Grundlage für lichtinduzierte Klick-Chemie bildet. Hierfür wurde eine leicht zugängliche, photoaktive und auf 2H-Azirinen basierende Spezies entwickelt, die Licht jenseits der Wellenlänge von 400 nm absorbiert. Die Bestrahlung mit einer niedrigerenergetischen Lichtquelle ermöglicht daher die effiziente Synthese kleiner Moleküle durch Umsetzung einer Vielfalt an Mehrfachbindungskomponenten. Um die Effizienz des hier vorgestellten Ansatzes zu demonstrieren, wurde der photoaktivierbare Chromophor mit funktionalisierten polymeren Substraten umgesetzt, wobei bei Raumtemperatur vollständige Ligation in nur einer Minute Bestrahlungszeit erreicht wurde. Wir stellen somit eine höchst effiziente Methode vor, die sich für Anwendungen eignet, bei denen eine selektive Cycloaddition an Materialien mit elektronenarmen Mehrfachbindungen gefordert ist.

Für den technologischen Fortschritt auf dem Gebiet der Chemie spielt heutzutage die Konzipierung hochwirksamer Reaktionen eine entscheidende Rolle. Atomeffizienz, Nachhaltigkeit und umweltverträgliche Bedingungen sollten in diesem Zusammenhang unbedingt gewährleistet sein.^[1] Insbesondere Prozesse, die durch Bestrahlung induziert werden, stellen einen nachhaltigen Ansatz für effiziente Ligationsmethoden dar, deren außerordentliche Bedeutung in der aktuellen Fachliteratur belegt ist.^[2] Entsprechend wurde eine große Vielfalt photochemischer Verfahren etabliert, die – nahezu ausschließlich auf für Organismen schädlicher UV-Strahlung basierend – die vorzüglichen Eigenschaften von Cycloadditionen mit den Vorteilen der lichtinduzierten Chemie, wie der Kontrolle über die räumliche und zeitliche Auflösung, vereint.^[3] Obwohl UV-aktivierte Ligationssysteme bereits einige Vorteile gegenüber konventionellen Cycloadditionsansätzen bieten, ist die Nutzung der Energie

des allgegenwärtig verfügbaren Umgebungslichts (sichtbares Licht mit 390–700 nm Wellenlänge) eines der Hauptziele der gegenwärtigen synthetischen Photochemie.^[4] Meilensteine in der Entwicklung von Systemen, die auf mit sichtbarem Licht induzierter Chemie beruhen, wurden durch die Photoredox-Katalyse gesetzt, die in der organischen Chemie bereits als vielseitiges Werkzeug Anwendung findet.^[5] Hierbei ermöglicht die Verwendung von metallhaltigen sowie metallfreien Photoredox-Katalysatoren effiziente, durch sichtbares Licht induzierte, dipolare Cycloadditionen.^[6] Die Entwicklung eines katalysatorfreien Ligationssystems, das durch sichtbares Licht induziert werden kann, wie hier beschrieben, stand jedoch bisher aus.

Zwei wesentliche Kriterien müssen erfüllt sein, um eine photoreaktive, zur Ligation im sichtbaren Licht befähigte Verbindung zu erhalten: Die Substanz muss Licht im gewünschten Wellenlängenbereich absorbieren, und darüber hinaus muss die reaktive Spezies möglichst effektiv erzeugt werden. Um dies zu erfüllen, wird die Absorptionsfähigkeit eines im sichtbaren Licht absorbierenden Chromophors (Pyren) mit den photochemischen Reaktivität einer 2H-Azirin-Verbindung kombiniert. Dies stellt eine elegante Lösung dar, um beide oben genannten Anforderungen gleichermaßen zu erfüllen. Die Photochemie von 2H-Azirinen wurde bereits in früheren Studien intensiv untersucht.^[7] Bei Bestrahlung von 2H-Azirinen findet eine Ringöffnung unter Bildung von Nitril-Yilden – 1,3-Dipolen – statt,^[8] die sich durch extrem hohe Quanteneffizienz auszeichnet.^[9] Da 1,3-Dipole in der Gegenwart von elektronenarmen Mehrfachbindungen naturgemäß Cycloaddukte bilden,^[10] können sehr effizient stickstoffhaltige fünfgliedrige Heterocyclen hergestellt werden, wobei über Reaktionseigenschaften und -kinetiken sowie über die Anwendungsbereiche dieser Reaktionen berichtet wurde.^[11] Lin und Kollegen haben kürzlich

[*] J. O. Mueller, Prof. C. Barner-Kowollik
Präparative Makromolekulare Chemie
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engesserstraße 18, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: christopher.barner-kowollik@kit.edu

J. O. Mueller, Prof. C. Barner-Kowollik
Institut für Biologische Grenzflächen
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)

Dr. F. G. Schmidt
Evonik Industries AG
Paul-Baumann-Straße 1, 45764 Marl (Deutschland)

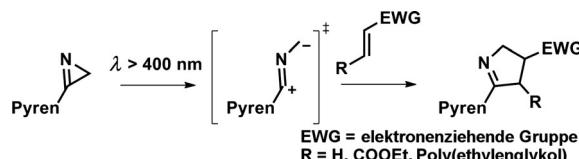
Dr. J. P. Blinco, Prof. C. Barner-Kowollik
Queensland University of Technology
School of Chemistry, Physics and Mechanical Engineering
2 George St, Brisbane, Queensland 4001 (Australien)

E-Mail: j.blinco@qut.edu.au

[**] C.B.-K. dankt Evonik Industries für die finanzielle Unterstützung und die exzellente Zusammenarbeit. Dank geht an die Helmholtz-Gemeinschaft im Zusammenhang mit dem STN- und BIF-Programm und die Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Orbitrap-Massenspektrometer). J.B. dankt dem ARC Centre of Excellence for Free Radical Chemistry and Biotechnology. J.M. dankt für die finanzielle Unterstützung durch das Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS), die einen Forschungsaufenthalt bei J.B. ermöglichte.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Details, verwendete Materialien und zusätzliche spektroskopische Daten) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504716> zu finden.

gezeigt, dass die auf Azirinen basierende Ligation zur schnellen und bioorthogonalen Konjugation von Polymeren und Peptiden in wässrigen Medien anwendbar ist.^[12] Unsere Arbeit erweitert die verfügbare Anregungswellenlänge für die Azirin-Ligation auf den Bereich des sichtbaren Lichts, wodurch diese schnelle und effiziente Cycloaddition zu einer leistungsfähigen Synthesemethode weiterentwickelt wurde (Schema 1).

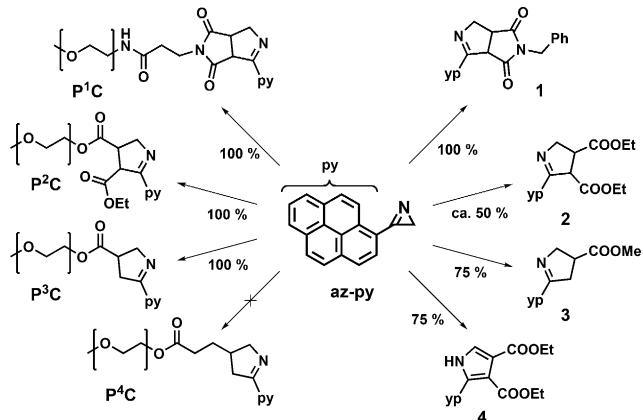


Schema 1. Allgemeiner Reaktionsmechanismus für die katalysatorfreie Cycloaddition von Azirinen, die durch sichtbares Licht induziert wird.

Die ideale photoreaktive Verbindung (**az-py**) muss hinsichtlich ihrer Absorptionseigenschaften umsichtig gestaltet sein. Obwohl die Absorption im sichtbaren Licht unerlässlich ist, sollte die schnelle Zersetzung des Zielmoleküls in Gegenwart von Umgebungslicht unterdrückt werden. Aus diesem Grund wurde die Zielstruktur dahingehend konzipiert, dass sie gerade ausreichend Licht im Bereich um 400 nm absorbiert (vergleiche Abbildung S2 für das UV/Vis-Spektrum), um eine effiziente Aktivierung mit einer Quelle sichtbaren Lichts und geringer Energie zu befähigen, wohingegen eine erschwerete Handhabung während der Synthese und der Probenvorbereitung vermieden werden konnte. Darüber hinaus ist die Pyrenfunktionalität nicht nur für die Lichtabsorption entscheidend. Dadurch, dass sie in das Kohlenstoffgerüst des Cycloaddukts eingebaut wird, stellt die Pyrengruppe diesem weitere wertvolle Eigenschaften zur Verfügung, z. B. als integrierter Fluoreszenzmarker oder als Ankergruppe für die π - π -Stapelung.^[13]

Um die Vielseitigkeit unserer durch sichtbares Licht induzierten Ligationsreaktion zu demonstrieren, wurde die Cycloaddition des **az-py** sowohl zur organischen Synthese als auch als Konjugationsreaktion zwischen **az-py** und einer polymeren Spezies verwendet. Schema 2 bietet eine Übersicht über alle durchgeführten Photoreaktionen. Cycloadditionen kleiner Moleküle mit den am häufigsten verwendeten Dipolarophilen wurden durchgeführt, um zum einen den Erfolg der Cycloadditionen zu bestätigen und um zum anderen den Nachweis für die Zugänglichkeit verschiedener funktioneller Gruppen zu liefern: Fumarate, Maleimide und Acrylate und ihre Derivate repräsentieren mögliche Vinylgruppen, wohingegen aktivierte Acetylene die Synthese von Pyrrolidenen ermöglichen.

Die kombinierten NMR- und ESI-MS-Ergebnisse des hergestellten Cycloaddukts beweisen eindeutig die erfolgreiche Bildung des gewünschten Produkts (Abbildung 1). In Abbildung 1a sind ausgewählte Bereiche der ^1H -NMR-Spektren gezeigt (siehe Abbildungen S4–S8 für die Übersichtsspektren). Der Bereich für aromatische Protonen (9.5–7.5 ppm) des **az-py**-Spektrums beinhaltet zwei, den Protonen a und b zugeordnete, Dubletts, die hauptsächlich von Ver-



Schema 2. Übersicht der mit **az-py** durchgeführten Reaktionen in Gegenwart von niedermolekularen Reaktionspartnern (rechts) oder Polymeren (links). Dazu wurde ein Aufbau verwendet, der aus sichtbares Licht emittierenden LEDs besteht ($\lambda = 410$ –420 nm).

änderungen an der Azirin-Gruppe betroffen sind, wobei eine Verschiebung die erfolgreiche Photoreaktion andeutet. Zum Beispiel wird Signal a hochfeldverschoben (**1**, **2**), tieffeldverschoben (**3**) oder es überlappt mit der Vielzahl aromatischer Signale b^4 und c^4 (**4**). Das Signal b ist ähnlichen offensichtlichen Änderungen unterworfen: einer Tieffeldverschiebung bei **1** und **2**, sowie Überlappungen mit den Resonanzen c^3 und c^4 (**3**, **4**). Darüber hinaus tritt im Bereich 5.0–3.5 ppm eine Reihe neuer Signale auf, die mit d^x und e^x gekennzeichnet sind. Diese Signale beziehen sich auf die Protonen am neu entstandenen fünfgliedrigen Heterocyclus beziehungsweise auf die Substituenten des Dipolarophils. Die cyclische Struktur des Produkts sowie eine mögliche Bildung von Stereoisomeren führen zu einer Signalverbreiterung in diesem Bereich, weshalb eine genaue Zuordnung nicht durchgeführt werden konnte. Dennoch stimmt der Wert, der für die Integration über den gesamten Bereich erhalten wird, mit der Zahl an Protonen genau überein. Interessanterweise unterscheiden sich die Signale d^4 von den anderen d-Signalen (**1**–**3**). Bei einer Umlagerung, die sich der Cycloaddition anschließt, bildet sich ein aromatisches Pyrroliderivat, weshalb die betreffenden Signale im aromatischen Bereich auftreten.^[6d]

Abbildung 1b zeigt die ESI-MS-Charakterisierung von **az-py** und den entsprechenden Cycloaddukten. Die Reinheit der Spektren liefert den eindeutigen Beweis für die erfolgreiche Produktbildung. Darüber hinaus stimmen die experimentell erhaltenen sowie theoretisch exakt berechneten m/z -Werte nahezu perfekt überein ($\Delta m/z < 0,03$; Tabelle S1). Ein verringertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis des **az-py**-Spektrums ist durch das Fehlen von polaren Funktionalitäten, die den Ionisationsprozess unterstützen, zu erklären. In Kombination liefern die NMR- und ESI-MS-Ergebnisse somit den eindeutigen Beleg, dass die mit sichtbarem Licht ausgelösten Reaktionen erfolgreich waren. Außerdem belegen UV/Vis-Messungen (Abbildung S2), Fluoreszenzmessungen (Abbildung S2) sowie Kohlenstoff-NMR-Spektren (Abbildung S9–S11) die Reinheit von **1**, **2**, **3** und **4**. Um den Reaktionsfortschritt zu verfolgen, wurde HPLC als einfache und dennoch extrem empfindliche Methode verwendet. Außerdem er-

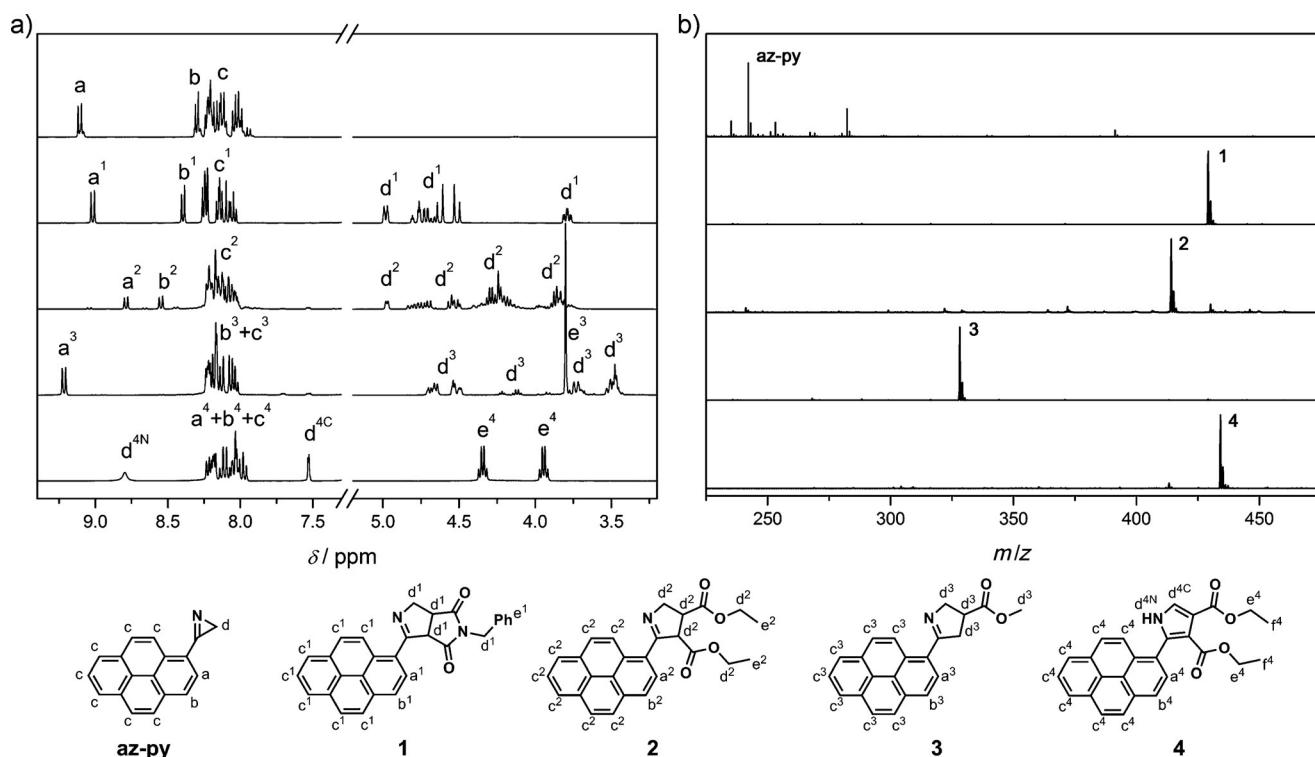


Abbildung 1. Vergleich der ^1H -NMR- (a) und ESI-MS-Spektren (b) des isolierten Produkts aus der Photoreaktion. Von oben nach unten gelesen beziehen sich die Spektren in (a) und in (b) auf die Verbindungen **az-py**, **1**, **2**, **3** und **4**. Die zugehörigen Strukturen sind unterhalb dargestellt.

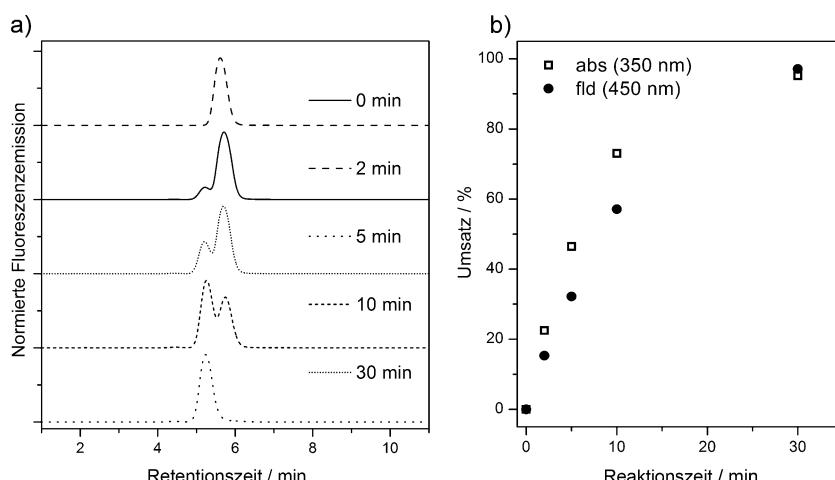


Abbildung 2. HPLC-Analyse von Proben, die den Reaktionsfortschritt von Benzylmaleimid und **az-py** bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht wiedergeben. a) HPLC-Chromatogramme mit Fluoreszenzdetektion bei 450 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$). b) Auftragung der Reaktionsverlaufs, die den Umsatz darstellt, der mit Fluoreszenz- und Absorptionsdetektion erhalten wurde.

möglich die simultane Detektion mittels UV-Absorption und Fluoreszenz eine detaillierte Analyse des lichtinduzierten Prozesses. Die HPLC-Analyse für die Reaktion von **az-py** mit Benzylmaleimid ist beispielhaft dargestellt (Abbildung 2). Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die Synthesen von **2**, **3** und **4** erhalten (Abbildung S15, S16). Abbildung 2 zeigt, dass die Reaktion bis zu vollständigem Umsatz verläuft, da die Signalintensität der Ausgangsverbindungen mit fortlaufender Reaktionszeit bis hin zu vollständigem Verschwinden ab-

nimmt. Darüber hinaus konnten weder im Fluoreszenz- noch im Absorptionsmodus Nebenprodukte nachgewiesen werden, was beweist, dass die durch sichtbares Licht induzierte Cycloaddition extrem effizient ist (Abbildung S14). Außerdem wird der vollständige Umsatz bereits nach 30 Minuten erreicht. Dies belegt, dass der lichtinduzierte Vorgang bemerkenswert sauber verläuft und eine hocheffiziente Photosynthese ermöglicht.

Die Modifikation von synthetischen Polymerketten im Anschluss an die Polymerisation ist für eine Vielzahl anspruchsvoller Anwendungen von großer Bedeutung.^[14] Jedoch erfüllen nur wenige (lichtinduzierte) Systeme^[15] die erforderlichen Kriterien.^[16] Daher bietet die Polymerligation die Möglichkeit, die Leistungsfähigkeit unseres durch sichtbares Licht induzierten Cycloadditionssystems

zu demonstrieren. Zu diesem Zweck wurden auf Poly(ethylenglykol) (PEG) basierende Komponenten mit verschiedenen dipolaren Endgruppen der Photoreaktion mit **az-py** unterzogen. PEG weist einige vorteilhafte Eigenschaften auf: 1) Sehr gute Ionisierungseigenschaften ermöglichen exakte ESI-MS-Messungen, 2) PEG-Substrate mit verschiedenen Endgruppen können käuflich erworben werden, und 3) spezifische Endgruppen können mittels einfacher Veresterung ausgehend vom kommerziell erhältlichen, Hydroxyd-termi-

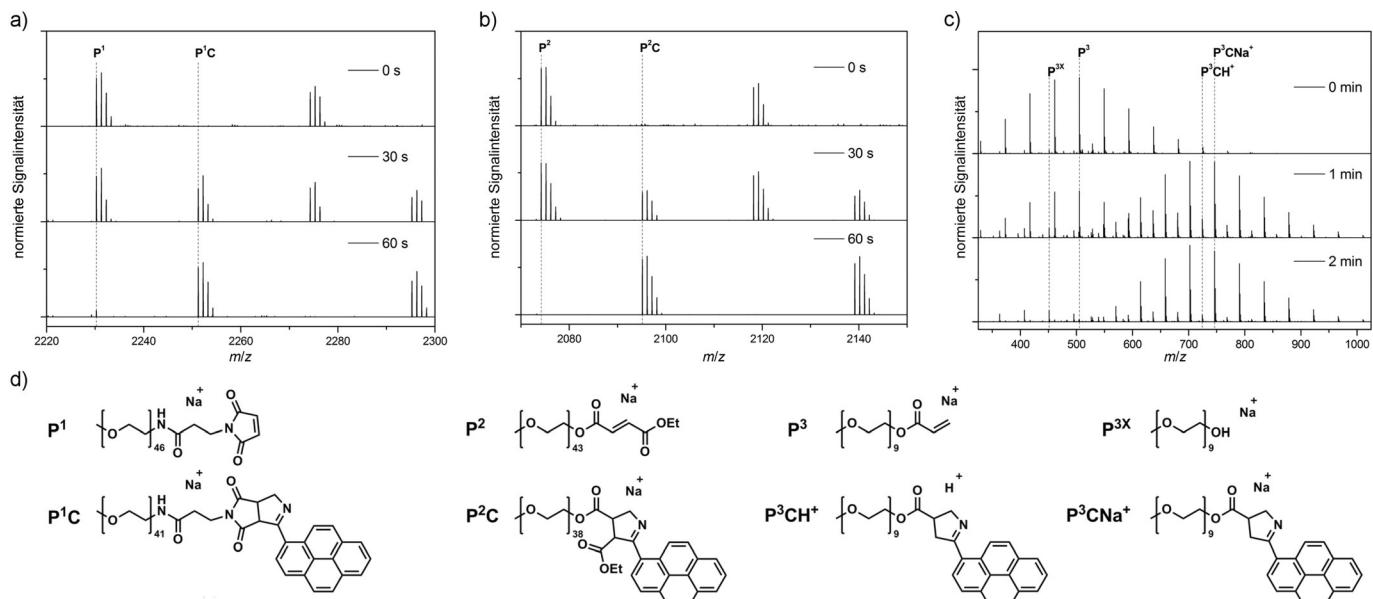


Abbildung 3. Hochauflösende ESI-MS-Spektren für die folgenden Reaktionen von az-py mit P¹ (a), P² (b), und P³ (c). d) Darstellung der Strukturen zu den jeweiligen Signalen.

nierten PEG eingeführt werden. Entsprechend wurden vier PEG-Verbindungen – zwei kommerzielle und zwei selbst hergestellte Polymere – getestet, deren Endgruppen sich in der Reaktivität gegenüber Dipolen unterscheiden. Der lichtgesteuerte Vorgang wurde mittels hochauflösender ESI-MS verfolgt (Abbildung 3). In Abbildung 3a,b ist der Reaktionsfortschritt zwischen az-py und den Polymeren P¹ und P² abhängig von der Reaktionszeit dargestellt. In diesen Abbildungen werden jeweils zwei Wiederholeneinheiten des Polymers im Bereich der Einfachladungen während drei Phasen der Reaktion gezeigt: vor der Bestrahlung, bei etwa 50 % Umsatz und nach vollständigem Umsatz. Für beide Polymere wurde eine schnelle photochemische Reaktion beobachtet, bei der das gewünschte Produkt der Cycloaddition in sehr hoher Reinheit erhalten wurde. Die Signale, die dem anfänglichen Polymer entsprechen (gekennzeichnet mit P¹ und P²), verschwinden vollständig nach nur einer Minute. Gleichzeitig erscheinen nach 30 s die Produktsignale (gekennzeichnet mit P^{1C} und P^{2C}) mit etwa gleicher Intensität wie die Signale der Reaktanten, und nach 60 s werden bemerkenswert saubere Spektren des endgruppenmodifizierten Polymer erhalten. Eine Verschiebung der kompletten Polymerverteilung im Bereich der Mehrfachladungen ist in den Übersichtsspektren klar erkennbar, wie in den Abbildungen S17 und S18 gezeigt. Zusätzlich bestätigen NMR-Spektroskopie und eine detaillierte Charakterisierung durch Massenspektrometrie mit stoßinduzierter Dissoziation (CID-ESI-MS) von P^{2C} den Charakter des Cycloadditionsprodukts. Dabei wurden nur die erwarteten Signale im ¹H-NMR-Spektrum gefunden (Abbildung S21) und im CID-Spektrum erschienen ausschließlich Signale, die den entsprechenden Zerfallsprodukten zugeordnet werden konnten.

In Abbildung 3c ist der Reaktionsverlauf der Umsetzung von az-py und einem kurzkettigen, kommerziell erhältlichen PEG-Acrylat gezeigt. Das Signal des Ausgangsmaterials P³

verschwindet nach zwei Minuten, wobei zwei Produktverteilungen – ionisiert mit Protonen (P^{3CH⁺}) und ionisiert mit Natriumionen (P^{3CNa⁺}) – entstehen. Ein kleiner Anteil an nichtfunktionalisierter Verunreinigung (P^{3X}) verbleibt in allen Spektren. Die erhöhte Reaktionszeit (2 min bis zu vollständigem Umsatz) kann durch die reduzierte Reaktivität der Acrylatgruppe im Vergleich zu den Maleimid- oder Fumaratgruppen erklärt werden. Dennoch ist die Reaktionszeit der Polymerligation im Vergleich zur Studie mit den kleinen Molekülen aufgrund der hohen Verdünnung und den kleinen molaren Mengen der Reagentien deutlich verkürzt (siehe die Hintergrundinformationen für experimentelle Details). Die Strukturen und die experimentellen Messwerte zu den jeweiligen Signalen aus Abbildung 3a-c sind in Abbildung 3d bzw. Tabelle S2 gezeigt. Die drei oben erwähnten, erfolgreichen Ligationsreaktionen demonstrieren die außergewöhnlichen Eigenschaften unserer Methode, die es ermöglicht, einen Fluoreszenzmarker mit höchster Effizienz an Polymerketten zu knüpfen. Darüber hinaus konnte die Selektivität gegenüber elektronenarmen Dipolarophilen durch die Reaktion von az-py mit P⁴ – das ein nichtaktiviertes Alken als Kettenende trägt – gezeigt werden, bei der selbst nach 90-minütiger Bestrahlung kein Umsatz beobachtet werden konnte (Abbildung S19). Zuletzt wurden Kontrollreaktionen im Dunkeln und unter Laborbeleuchtung durchgeführt, um sicherzustellen, dass eine geeignete Lichtquelle zur Anregung der Reaktion erforderlich ist (Abbildung S20).

Zusammengefasst haben wir eine photoreaktive Verbindung vorgestellt, die bei Aktivierung durch sichtbares Licht (> 390 nm) eine schnelle und effiziente Cycloaddition ein geht. Die auf Azirin-Chemie basierende Reaktion wurde zur organischen Synthese sowie zur Polymerfunktionalisierung herangezogen, wobei kein Katalysator notwendig ist. Sie läuft unter milden Bedingungen ab und wird weder durch Wasser noch durch Luftsauerstoff beeinträchtigt. Es konnte gezeigt

werden, dass photochemische organische Synthesen mit den geläufigsten funktionellen Gruppen (Maleimide, Fumerate, Acrylate und Acetylen) effizient ablaufen. Darüber hinaus konnten mit dem vorliegenden System die Ansprüche der Polymerligation erfüllt werden, bei der ein fluoreszierender Farbstoff (Pyren) an PEG mit unterschiedlichen Kettenenden angebunden wurde. Die selektive, saubere und vollständige Umwandlung von Polymerendgruppen wurde dabei mit Bestrahlungszeiten von nur 1 min erreicht.

Stichwörter: Azirine · Klick-Chemie · Photochemie · Polymerligation · Sichtbares Licht

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10284–10288
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10423–10427

- [1] a) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056; b) C. Barner-Kowollik, F. E. Du Prez, P. Espeel, C. J. Hawker, T. Junkers, H. Schlaad, W. Van Camp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 60; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 61.
- [2] M. A. Tasdelen, Y. Yagci, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5930; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6044.
- [3] a) Z. Liu, T. Liu, Q. Lin, C. Bao, L. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 174; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 176; b) Z. Liu, Q. Lin, Y. Sun, T. Liu, C. Bao, F. Li, L. Zhu, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3912; c) Z. Yu, T. Y. Ohulchanskyy, P. An, P. N. Prasad, Q. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16766; d) S. V. Orski, A. A. Poloukhine, S. Arumugam, L. Mao, V. V. Popik, J. Locklin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11024; e) T. Pauloehr, G. Delaittre, M. Bruns, M. Meißler, H. G. Börner, M. Bastmeyer, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9181; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9316; f) K. K. Oehlenschlaeger, J. O. Mueller, N. B. Heine, M. Glassner, N. K. Guimard, G. Delaittre, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 762; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 791.
- [4] T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 527.
- [5] a) J. Xuan, W.-J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6934; b) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
- [6] a) Y.-Q. Zou, L.-Q. Lu, L. Fu, N.-J. Chang, J. Rong, J.-R. Chen, W.-J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7171; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7309; b) M. Rueping, D. Leonori, T. Poisson, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9615; c) S. Maity, M. Zhu, R. S. Shinaberry, N. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 222; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 226; d) J. Xuan, X.-D. Xia, T.-T. Zeng, Z.-J. Feng, J.-R. Chen, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5653; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5759.
- [7] A. Padwa, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 371.
- [8] A. Padwa, J. Smolanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 548.
- [9] E. Albrecht, J. Mattay, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11605.
- [10] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff, S. I. Wetmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1945.
- [11] a) A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff, S. I. Wetmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1954; b) A. Padwa, J. Smolanoff, S. I. Wetmore, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1333; c) A. Padwa, S. I. Wetmore, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1396; d) N. J. Turro, D. A. Hrovat, I. R. Gould, A. Padwa, W. Dent, R. J. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 625; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 647.
- [12] R. K. V. Lim, Q. Lin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7993.
- [13] a) O. P. Lee, A. T. Yiu, P. M. Beaujuge, C. H. Woo, T. W. Holcombe, J. E. Millstone, J. D. Douglas, M. S. Chen, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5359; b) S. Burattini, B. W. Greenland, D. H. Merino, W. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun, W. Hayes, M. E. Mackay, I. W. Hamley, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12051; c) Z. Xu, N. J. Singh, J. Lim, J. Pan, H. N. Kim, S. Park, K. S. Kim, J. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15528.
- [14] A. S. Goldmann, M. Glassner, A. J. Inglis, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 810.
- [15] S. Chatani, C. J. Kloxin, C. N. Bowman, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2187.

Eingegangen am 27. Mai 2015

Online veröffentlicht am 14. Juli 2015