

Vier- und sechsfache Tandem-Dominoreaktionen zur Synthese von dimeren tetrasubstituierten Alkenen als molekulare Doppelschalter**

Lutz F. Tietze,* Bernd Waldecker, Dhandapani Ganapathy, Christoph Eichhorst, Thomas Lenzer, Kawon Oum, Sven O. Reichmann und Dietmar Stalke

Abstract: Es wurde eine hocheffiziente Palladium-katalysierte vierfache Tandem-Dominoreaktion entwickelt, die zwei Carbopalladierungen und zwei C-H-Aktivierungen umfasst. Dabei wurden die helical-chiralen tetrasubstituierten Alkene **3** und **6** ausgehend von den Substraten **1** und **4** erhalten. Die für den Aufbau der Ausgangsverbindung erforderliche Sonogashira-Reaktion lässt sich zudem im Sinne einer sechsfachen Tandem-Dominoreaktion integrieren. Es wurden 20 Verbindungen mit unterschiedlichen Substitutionsmustern in Ausbeuten von bis zu 97% synthetisiert, und die helicale Chiralität der Verbindungen wurde durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen. Photophysikalische Untersuchungen zeigen einen sehr schnellen lichtinduzierten Wechsel der stereochemischen Konfiguration.

Pseudosymmetrische dimere Verbindungen, die sich auch in der Natur finden, sind interessante Moleküle, deren Eigenschaften, z.B. Bioaktivität,^[1] sich von denen der Monomere, aus denen sie üblicherweise durch Dimerisierung aufgebaut werden, signifikant unterscheiden.^[2] Eine andere, wesentlich elegantere und effizientere Methode zur Synthese dieser Verbindungen wären jedoch Tandem-Reaktionen, bei denen die beiden Teile des Moleküls gleichzeitig gebildet werden. Bislang sind erst wenige Beispiele für diese Synthesestrategie bekannt.^[3]

Wir präsentieren hier einen Tandem-Ansatz unter Verwendung unseres Konzepts der Dominoreaktion^[4,5] für die Synthese von dimeren tetrasubstituierten Alkenen **3** und **6** durch eine Palladium-katalysierte Reaktion. Es wurde kürz-

lich von uns gezeigt, dass übergangsmetallkatalysierte Dominoreaktionen außer zur Synthese von Naturstoffen auch für die Herstellung von fluoreszierenden Farbstoffen und sterisch überfrachteten helicalen Alkenen genutzt werden können.^[6]

Helicale Alkene wurden erstmals von Feringa, Wynberg und ihren Mitarbeitern^[7] aufgebaut, und ihre Synthese durch Dominoreaktionen wurde, abgesehen von unseren Arbeiten, auch von Lautens et al.^[8] und Zhu et al.^[9] beschrieben. Sterisch überfrachtete Alkene können als lichtgesteuerte molekulare Schalter und Motoren wirken. Dies qualifiziert sie daher für eine potenzielle Verwendung als Nano-Bausteine in den Materialwissenschaften oder der biomolekularen Chemie.

Für die Synthese der neuartigen dimeren tetrasubstituierten Alkene **3a** und **6a** mit helicaler Chiralität haben wir unter Verwendung der Substrate **1a** und **4a** eine Palladium-katalysierte, vierfache Tandem-Dominoreaktion entwickelt, die zwei Carbopalladierungen und zwei C-H-Aktivierungen enthält (Schema 1). Unser Ziel war dabei die Entwicklung von Molekülen, bei denen die lichtinduzierte Schaltung der Alkene entweder autonom oder propellerartig erfolgt. Dieses Konzept ist sehr interessant auch im Hinblick auf die Entwicklung von Nanomotoren.^[10]

Der erste Typ der schaltbaren Moleküle wird durch Struktur **3a** und der zweite Typ durch Struktur **6a** repräsentiert. Die Bildung der beiden Moleküle verläuft vermutlich über die Intermediate **2a** bzw. **5a**, die durch zwei Carbopalladierungen gebildet werden. Diese durchlaufen nachfolgend zwei C-H-Aktivierungsschritte, möglicherweise über die Übergangsstrukturen **2a**⁺ und **5a**⁺ mit zwei Acetat-Ionen.^[11] Genaue Informationen über die Reaktionssequenz liegen nicht vor, aufgrund der hohen Energiebarriere und der damit verbundenen, niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit der C-H-Aktivierungen kann man jedoch davon ausgehen, dass die Carbopalladierungen die primären Schritte sind.

Die Synthese von **3a** erfolgte unter Verwendung von Pd(OAc)₂ und PPh₃ im Verhältnis 1:5, (nBu)₄NOAc als Base und DMF als Lösungsmittel. Eine Katalysatorbeladung von 10 Mol-% und eine durch Mikrowellen unterstützte Reaktion bei 100°C ergaben bei einer Reaktionszeit von 6 h die beste Ausbeute. Unter diesen Bedingungen konnte **3a**, das die beiden schaltbaren Alken-Funktionen in *anti*-Position aufweist, ausgehend vom Alkin **1a** in einer Ausbeute von 94% erhalten werden. Eine Verringerung der Katalysatorbeladung auf 5 und 1 Mol-% führte zu einer verminderten Ausbeute von 68 bzw. 2%. Vergleichbare Reaktionsbedingungen konnten für die Synthese von **6a** verwendet werden, das die beiden Alken-Funktionen in *syn*-Position aufweist. Lediglich

[*] Prof. Dr. L. F. Tietze, M. Sc. B. Waldecker, Dr. D. Ganapathy, Dr. C. Eichhorst

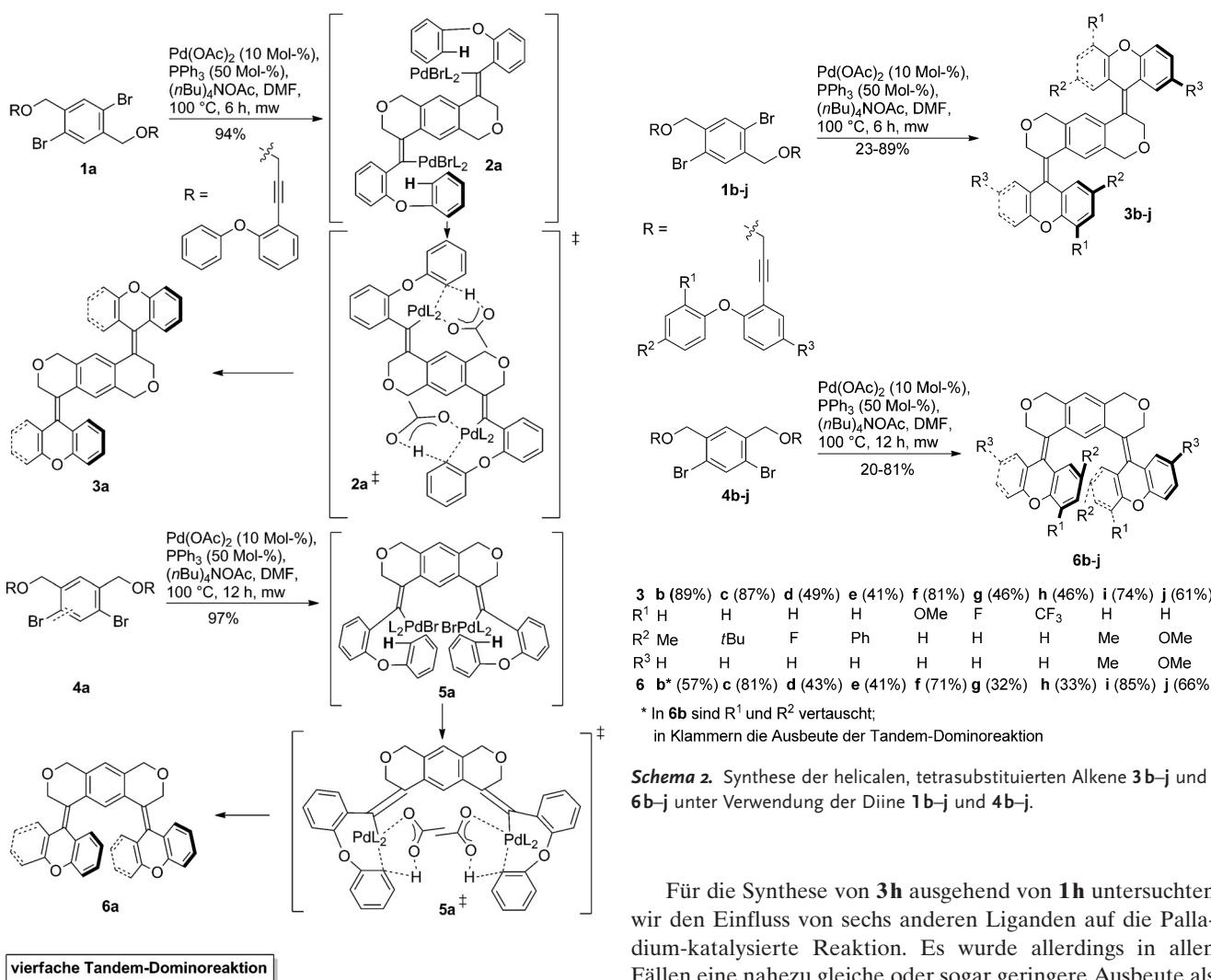
Institut für organische und biomolekulare Chemie
Georg-August Universität Göttingen
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: ltietze@gwdg.de

Prof. Dr. T. Lenzer, Priv.-Doz. Dr. K. Oum
Physikalische Chemie 2, Universität Siegen
Adolf-Reichwein-Straße 2, 57076 Siegen (Deutschland)

M. Sc. S. O. Reichmann, Prof. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie
Georg-August Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

[**] Wir danken dem Bundesland Niedersachsen, der Volkswagen-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre großzügige Unterstützung. Zusätzlich geht unser Dank an die Mitarbeiter der mechanischen Werkstätten des Departments Chemie-Biologie der Universität Siegen für ihre exzellente technische Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201503538> zu finden.



Schema 1. Tandem-Dominoreaktion für die Synthese der helicalen tetrasubstituierten Dialkene **3a** und **6a**. L = Ligand, mw = Mikrowellen.

die Reaktionszeit musste, möglicherweise wegen der höheren Spannung im Molekülsystem, auf 12 h erhöht werden. Somit konnte ausgehend vom Alkin **4a** das Produkt **6a** in einer hervorragenden Ausbeute von 97 % synthetisiert werden. Dabei wurden wiederum $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PPh_3 in einem Verhältnis von 1:5, $(\text{nBu})_4\text{NOAc}$ als Base und DMF als Lösungsmittel verwendet, und die Reaktion erfolgte bei 100°C unter Mikrowellenbestrahlung.

Die optimierten Bedingungen wurden für die Synthese von 18 analogen Verbindungen mit verschiedenen Substitutionsmustern angewendet. Auf diese Weise konnten die Produkte **3b-j** ausgehend von den Alkinen **1b-j** und die Produkte **6b-j** ausgehend von den Alkinen **4b-j** aufgebaut werden (Schema 2). Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl elektronenreiche als auch elektronenarme Substrate umgesetzt werden können, wobei allerdings Verbindungen mit Fluor-, Trifluormethyl- und Phenyl-Substituenten geringere Ausbeuten als solche mit Alkyl- und Methoxy-Gruppen erbrachten.

Für die Synthese von **3h** ausgehend von **1h** untersuchten wir den Einfluss von sechs anderen Liganden auf die Palladium-katalysierte Reaktion. Es wurde allerdings in allen Fällen eine nahezu gleiche oder sogar geringere Ausbeute als unter den zuvor optimierten Bedingungen mit PPh_3 erhalten (siehe Hintergrundinformationen).

Um die Effizienz des Dominoprozesses zu erhöhen, haben wir zusätzlich eine sechsfache Tandem-Dominoreaktion entwickelt, bei der die beiden Sonogashira-Reaktionen integriert wurden, die wir für die Synthese der Alkine **1** und **4** verwendet haben. Dadurch konnte ausgehend vom Iodaryl **9a** das Alken **3a** direkt in einer Ausbeute von 56 % synthetisiert werden. Die Reaktion wurde in DMF unter Mikrowellenbestrahlung bei 100°C für 6 h mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und PPh_3 im Verhältnis 1:5 und $(\text{nBu})_4\text{NOAc}$ als Base durchgeführt. Dabei ist es wichtig, dass der Dominoprozess ohne den Zusatz von Kupfersalzen erfolgt, da er sonst nach der Sonogashira-Reaktion abbricht.

Die Moleküle **3a** und **6a** wurden durch langsame Verdampfung einer Lösung der Verbindung in Chloroform in einer Methanol-Atmosphäre kristallisiert. Aus beiden Strukturen im Kristall ist die Chiralität der Substanzen ersichtlich (Abbildung 1).

Die Synthese der für die Dominoprozesse benötigten Substrate **1a-j** und **4a-j** ist sehr einfach (Schema 3): Zunächst wurden die Iodarylether **9** durch eine nukleophile aromatische Substitution der Phenole **7** an die Fluornitrobenzole **8**, gefolgt von einer Reduktion der Nitro-Gruppe und einer

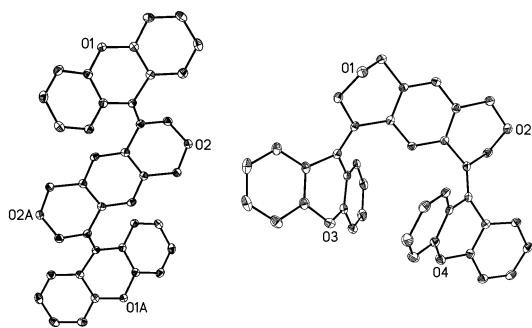
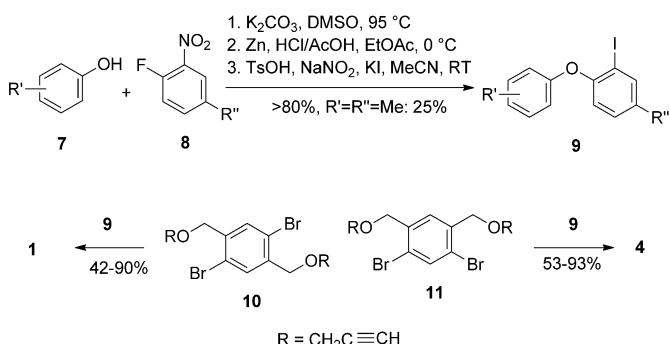


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **3a** (links) und **6a** (rechts) im Kristall.^[12] Wasserstoffatome sind nicht aufgeführt, und die anisotropen Verschiebungssparameter sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Flack-x-Parameter von **6a** entspricht 0.05 (8).^[13]



7, 8, 9: a: $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$, b: $\text{R}'=p\text{-Me}$, $\text{R}''=\text{H}$, c: $\text{R}'=p\text{-tBu}$, $\text{R}''=\text{H}$, d: $\text{R}'=\text{R}''=p\text{-F}$, $\text{R}''=\text{H}$, e: $\text{R}'=p\text{-Ph}$, $\text{R}''=\text{H}$, f: $\text{R}'=o\text{-OMe}$, $\text{R}''=\text{H}$, g: $\text{R}'=o\text{-F}$, $\text{R}''=\text{H}$, h: $\text{R}'=o\text{-CF}_3$, $\text{R}''=\text{H}$, i: $\text{R}'=p\text{-Me}$, $\text{R}''=\text{Me}$, j: $\text{R}'=p\text{-OMe}$, $\text{R}''=\text{OMe}$

Schema 3. Synthese der Diine **1** und **3** als Substrat für die Tandem-Dominoreaktion. $\text{TsOH} = p\text{-Toluolsulfonsäure}$.

Sandmeyer-Reaktion, synthetisiert. Für die Synthese der Methoxy-substituierten Verbindungen wurden hierbei statt der Fluor-Verbindungen die wesentlich günstigeren Chlor-Verbindungen verwendet. Die anschließenden Sonogashira-Reaktionen der Iodaryle **9** mit dem Dialkin **10** führten zu den Produkten des Typs **1** und mit dem Dialkin **11** zu denen des Typs **4**. Die Ausbeuten betragen zwischen 42 und 93 %.

Photophysikalische Untersuchungen wurden für die Verbindungen mit *anti*- (**3a** und **3f**) und mit *syn*-Orientierung (**6a**, **6i** und **6j**) der beiden helicalen Alken-Gruppen unter Verwendung statischer und zeitaufgelöster Spektroskopie durchgeführt. Vergleiche der Absorptionsspektren und deren Änderung unter Bestrahlung finden sich in den Abbildungen S1 und S2 der Hintergrundinformationen. Nach Bestrahlung zeigte das Methoxy-Derivat **3f** deutlichere Änderungen im Absorptionsspektrum als **3a**, weil sich im ersten Fall die nicht geschaltete und geschaltete Form spektral stärker unterscheiden. Bei **6a** fanden sich dagegen klare lichtinduzierte Änderungen im Absorptionsspektrum, allerdings ist es unter Bestrahlung instabil (Abbildung 2 A). Auch **6i** und **6j** zeigen die gewünschten Schalteigenschaften und erweisen sich unter Bestrahlung als stabil (Abbildung 2 B,C).

Transiente Absorptionsspektren wurden mittels Femtosekunden-Pump-Superkontinuum-Probe(PSCP)-Spektrosko-

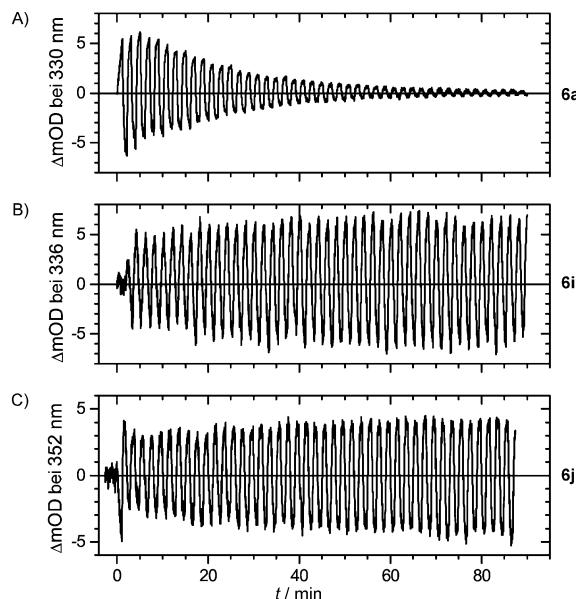


Abbildung 2. Änderung der Absorption nach abwechselnder Bestrahlung von A) **6a**, B) **6i** und C) **6j** durch LED-Strahlung mit einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 455$ bzw. 528 nm.^[14]

pie im Bereich von $\lambda = 260$ bis 700 nm für **3a**, **6a** und **6i** mit unserem bereits früher beschriebenen experimentellen Aufbau erhalten (Kreuzkorrelation ca. 70 fs).^[15] Die Konturdiagramme in Abbildung 3 für die Änderungen der optischen Dichte (ΔOD) nach Anregung mit einem 400-nm-Pump脉冲 zeigen, dass alle drei Verbindungen nach Bestrahlung schalten. Bei kurzen Zeiten (obere Teilabbildungen) erscheint jeweils eine breite Absorption bei $\lambda \approx 600$ nm, die anschließend innerhalb von ca. 1 ps verschwindet. Rote,

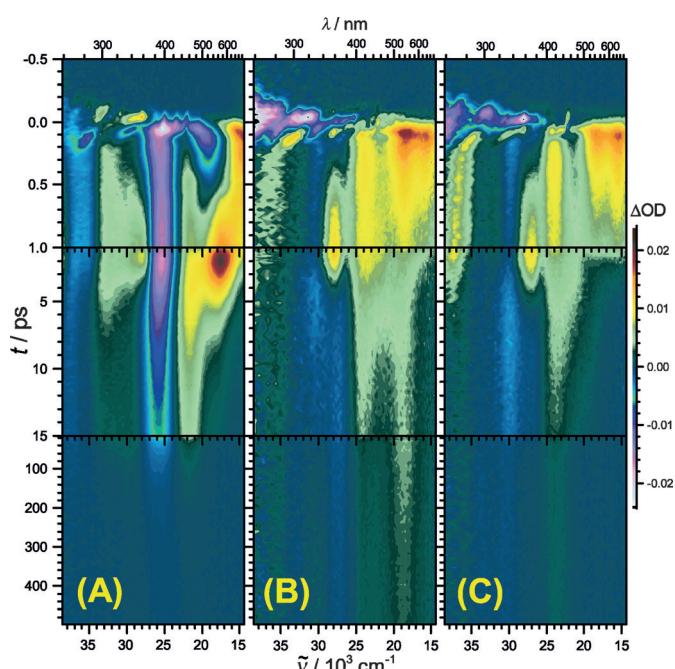


Abbildung 3. Konturdiagramm der PSCP-Experimente für **3a** (A), **6a** (B) und **6i** (C) in THF. Die Skala auf der rechten Seite stellt die Farbkodierung für die Änderung in der optischen Dichte, ΔOD , dar.

gelbe und grünliche Bereiche stellen hierbei Absorption dar, wohingegen blaue bis violette Farben ein Ausbleichen repräsentieren. Dieser Prozess wird von uns versuchsweise der Entwicklung des zu Anfang bevölkerten S₁-Franck-Condon-Zustands hin zu einer 90°-Konfiguration zugeordnet, die durch Rotation um eine der Alken-Doppelbindungen erfolgt.^[16] Gleichzeitig entstehen neue, breite Absorptionsbänder bei $\lambda \approx 340/580$ nm (**3a**) bzw. 360/420 nm (**6a**, **6i**). Diese sind vermutlich auf diese „senkrechte Konfiguration“ zurückzuführen. Der primäre photoinduzierte Schritt scheint somit für alle drei Verbindungen schnell zu verlaufen. In der Folge (mittlere Teilabbildungen) verschwindet die Absorption innerhalb von einigen Pikosekunden, was auf eine Relaxation der angeregten Moleküle zurück in den S₀-Zustand schließen lässt. In der unteren Teilabbildung bestätigt die langlebige Absorption für **6a** bei $\lambda \approx 520$ nm die Bildung eines Photoproducts (siehe auch Abbildung S2 der Hintergrundinformationen). Diese wird für **6i** nicht beobachtet, was konsistent mit dem reversiblen Schaltverhalten dieser Verbindung ist (Abbildung 2B).

Experimentelles

Synthese von **6a**: Eine sorgfältig mit Argon entgaste Lösung des Alkins **4a** (61.0 mg, 86.1 μmol , 1.00 Äquiv.) in DMF (3 mL) wurde mit Pd(OAc)₂ (1.93 mg, 86.1 μmol , 0.10 Äquiv.), PPh₃ (11.3 mg, 43.1 μmol , 0.50 Äquiv.) und (*n*Bu)₄NOAc (130 mg, 431 μmol , 5.00 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei 100 °C in einem Mikrowellenreaktor gerührt. Anschließend wurde eine gesättigte NH₄Cl-Lösung (15 mL) zur Reaktionsmischung gegeben und mit Dichlormethan (DCM; 3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter verminderter Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan = 3:1) konnte die Zielverbindung **6a** als orangefarbener Feststoff erhalten werden (45.7 mg, 83.6 μmol , 97%).

R_f(DCM/PE = 3:1) = 0.44. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 4.72 (s, 4H, 2'-H, 6'-H), 4.83 (s, 4H, 3'-H, 5'-H), 6.63 (dt, *J* = 7.2, 1.8 Hz, 2H, 7-H), 6.79 (s, 1H, 4'-H), 6.93 (s, 1H, 8'-H), 7.01 (dd, *J* = 7.2, 1.8 Hz, 2H, 8-H), 7.12–7.15 (m, 4H, 2-H, 6-H), 7.16 (dt, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 7-H), 7.22 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 4-H), 7.25 (dt, *J* = 8.4, 1.2 Hz, 3-H), 7.48 ppm (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 2H, 1-H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 68.3 (C-2', C-6'), 69.0 (C-3', C-5'), 116.7 (C-4), 117.4 (C-5), 120.4 (C-4'), 122.2 (C-9), 122.4 (C-7), 122.7 (C-2), 124.1 (C-1a), 125.6 (C-8a), 126.1 (C-1'), 126.6 (C-1), 127.8 (C-8), 127.8 (C-3), 128.3 (C-6), 130.2 (C-1'a, C-7'a), 128.3 (C-1), 136.2 (C-3'a, C-4'a), 153.7 (C-5a), 154.5 ppm (C-4a). UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 284 nm (4.2136), 329 (4.3493). IR: $\tilde{\nu}$ = 3062, 2953, 2834, 1594, 1471, 1446, 1250, 1119, 1096, 859, 771, 749 cm⁻¹. MS (ESI): *m/z* = 547.2 [M+H]⁺. HRMS für C₃₈H₂₆O₄: ber.: 547.1904, gef.: 547.1894 [M+H]⁺ (ESI-HRMS). C₃₈H₂₆O₄ (546.62).

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Dominoreaktionen · Helicale Strukturen · Molekulare Bauteile · Palladium

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10317–10321
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10457–10461

[1] a) G. Lian, B. Yu, *Chem. Biodiversity* **2010**, *7*, 2660–2686; b) K.-S. Masters, S. Bräse, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3717–3776; c) L. F. Tietze, J. M. von Hof, M. Müller, B. Krewer, I. Schuberth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7336–7339; *Angew. Chem.*

2010, *122*, 7494–7497; d) T. Wirth, G. F. Pestel, V. Ganal, T. Kirmeier, I. Schuberth, T. Rein, L. F. Tietze, S. A. Sieber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6921–6925; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7059–7063.

- [2] a) L. F. Tietze, L. Ma, S. Jackenkroll, J. R. Reiner, J. Hierold, B. Gnanaprakasam, S. Heidemann, *Heterocycles* **2014**, *88*, 1101–1119; b) T. Qin, J. A. Porco, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3107–3110; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3171–3174.
- [3] a) G. Ramachandran, A. Raman, S. Easwaramoorthi, R. S. Rathore, K. Sathiyaranarayanan, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 29276–29280; b) M. Leibeling, D. Werz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6138–6141; c) J. L. Jeffrey, R. Sarpong, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1969–1972.
- [4] Bücher und Reviews über Dominoreaktionen: a) *Domino Reactions* (Hrsg.: L. F. Tietze), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**; b) L. G. Voskressensky, A. A. Festa, A. V. Varlamov, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 551–572; c) C. M. R. Chandra, I. Atodiresei, M. Rueping, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2390–2431; d) J. Muzart, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 6735–6785; e) L. F. Tietze, A. Düfert in *Modern Tools for the Synthesis of Complex Bioactive Molecules*, Wiley, Hoboken, **2012**; f) H. Pellissier, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *48*, 5889–5891; g) L. F. Tietze, A. Düfert, in *Catalytic Asymmetric Conjugate Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 321–350; h) L. F. Tietze, G. Brasche, K. M. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; i) K. C. Nicolaou, D. J. Edmonds, P. G. Bulger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7134–7186; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7292–7344; j) A. de Meijere, P. von Zezschwitz, S. Bräse, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 413–422; k) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115–136.
- [5] Aktuelle Beispiele Palladium-katalysierter Dominoreaktionen: a) E. Alza, L. Laraia, B. M. Ibbeson, S. Collins, W. R. J. D. Galloway, J. E. Stokes, A. R. Venkitaraman, D. R. Spring, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 390–396; b) X. Bao, W. Yao, Q. Zhu, Y. Xu, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 7443–7450; c) H. Li, W. Li, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Neumann, M. Beller, X.-F. Wu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8541–8544; d) C. M. R. Volla, J.-E. Baeckvall, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4174–4177; e) N. Sharma, Z. Li, U. K. Sharma, E. V. van der Eycken, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3884–3887; f) M. Sickert, H. Weinstabl, B. Peters, X. Hou, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5147–5151; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5247–5251; g) E. E. Elboray, M. F. Aly, H. H. Abbas-Temirek, G. H. Churchill, R. Grigg, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 110–122; h) C. Zheng, J. J. Chen, R. Fan, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 816–819; i) S. R. Walker, M. L. Czyz, J. C. Morris, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 708–711; j) L. F. Tietze, S. Jackenkroll, J. Hierold, L. Ma, B. Waldecker, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8628–8635; k) Q. Liu, L. Wu, H. Jiao, X. Fang, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8064–8068; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8222–8226; l) E. Kaneko, Y. Matsumoto, K. Kamikawa, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11837–11841; m) R. Y. Nimje, M. V. Leskinen, P. M. Pihko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4818–4822; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4918–4922; n) J. Wallbaum, R. Neufeld, D. Stalke, D. B. Werz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13243–13246; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13485–13488; o) N. M. Groome, E. E. Elboray, M. W. Imman, H. Ali Dondas, R. M. Phillips, C. Kilner, R. Grigg, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2180–2184; p) R. Grigg, S. Akkarasamiyo, N. Chuanopparat, E. Elboray, A. F. Moustafa, H. H. Abbas-Temirek, B. Kongkathip, N. Kongkathip, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2007–2009; q) L. F. Tietze, S.-C. Duefert, J. Clerc, M. Bischoff, C. Maaß, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3191–3194; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3273–3276; r) L. F. Tietze, S. Jackenkroll, C. Raith, D. A. Spiegl, J. R. Reiner, M. C. Ochoa Campos, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4876–4882; s) L. F. Tietze, L. Ma, J. R. Reiner, S. Jackenkroll, S. Heidemann, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8610–8614.

- [6] a) L. F. Tietze, A. Düfert, F. Lotz, L. Sölder, K. Oum, T. Lenzer, T. Beck, R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17879–17884; b) L. F. Tietze, M. A. Düfert, T. Hungerland, K. Oum, T. Lenzer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8452–8461; c) L. F. Tietze, T. Hungerland, M. A. Düfert, I. Objartel, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3286–3291; d) L. F. Tietze, T. Hungerland, C. Depken, C. Maaß, D. Stalke, *Synlett* **2012**, 2516–2520; e) L. F. Tietze, C. Eichhorst, T. Hungerland, M. Steinert, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12553–12558; f) L. F. Tietze, T. Hungerland, C. Eichhorst, A. Düfert, C. Maaß, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3668–3671; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3756–3759; g) L. F. Tietze, C. Eichhorst, *Heterocycles* **2015**, *90*, 919–927.
- [7] a) B. L. Feringa, W. R. Browne, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**; b) N. Ruangsrapapichat, M. M. Pollard, S. R. Harutyunyan, B. L. Feringa, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 53–60; c) D.-H. Qu, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1107–1110; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1125–1128; d) B. L. Feringa, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 602–603.
- [8] a) H. Liu, M. El-Salfiti, D. I. Chai, J. Auffret, M. Lautens, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3648–3651; b) H. Liu, M. El-Salfiti, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9846–9850; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9984–9988; c) K. M. Gericke, D. I. Chai, N. Bieler, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1447–1451; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1475–1479.
- [9] A. Pinto, L. Neuville, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3291–3295; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3355–3359.
- [10] Z. Ahmad, J. L. Cox, *The Scientific World Journal Volume 2014*, 2014, Article ID 567398.
- [11] a) S. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 658–668; b) D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1118–1126; c) D. García-Cuadrado, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1066–1067; d) M. A. Campo, R. C. Larock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14326–14327.
- [12] CCDC 1049106 (**3a**) und 1049107 (**6a**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich..
- [13] S. Parsons, H. D. Flack, T. Wagner, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2013**, *69*, 249–259.
- [14] Optische Schaltexperimente: **6a**, **6i** und **6j** wurden in THF gelöst und mithilfe einer Mikropumpe zunächst durch eine Photoreaktionsflusszelle und anschließend durch eine Absorptionsküvette (Schichtdicke 10 mm) zirkuliert, wobei sich die Küvette in einem Spektrometer vom Typ Varian Cary 5000 befand. Die Moleküle in der Flusszelle wurden abwechselnd mit dem Licht von zwei LED-Reihen bestrahlt (Zentralwellenlänge $\lambda = 455$ bzw. 528 nm), die alle 60 s hin und her geschaltet wurden. Die Änderung in der Absorption wurde bei festen Wellenlängen aufgenommen und anschließend bezüglich der Basislinien-Drift aufgrund der Annäherung an den photostationären Zustand korrigiert. Die Resultate sind in Abbildung 2 gezeigt. Die Signal-Amplitude für **6a** nimmt ab, was auf die Bildung eines stabilen Photoprodukts schließen lässt, das nicht mehr schaltet. Dagegen zeigen sowohl **6i** als auch **6j** stabiles Schaltverhalten und liefern keinen Hinweis auf die Bildung eines Photoprodukts. Vermutlich wird die unerwünschte Nebenreaktion durch die sterische Hinderung wegen der zusätzlich vorhandenen Methyl- (**6i**) bzw. Methoxy-Substituenten (**6j**) unterdrückt.
- [15] K. Oum, T. Lenzer, M. Scholz, D. Y. Jung, O. Sul, B. J. Cho, J. Lange, A. Müller, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6454–6461.
- [16] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–436.

Eingegangen am 18. April 2015
Online veröffentlicht am 26. Juni 2015