

stoffdetektor unter Verwendung von $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung oder an einem Diffraktometer mit Drehanode und einem Nonius-CCD-Detektor unter Verwendung von $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. In beiden Fällen wurde im Transmissionsmodus gemessen. Die zur Datensammlung benötigten Zeiten lagen je nach Detektor zwischen 10 und 60 min pro Punkt. Die bei Verwendung des Standard-Pulverdiffraktometers benötigte Zeit kann durch Nutzen einer stärkeren Röntgenquelle bei sonst gleichem Aufbau erheblich reduziert werden. Das Programm Powderize von Nonius wurde zum Integrieren der CCD-Aufnahmen verwendet.

Eingegangen am 7. April 1999 [Z13253]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2891–2894

Stichwörter: Alumophosphate • Festkörperchemie • Hydrothermalsynthesen • Kombinatorische Chemie • Molekularsiebe

[1] *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 112–170 (Sonderausgabe).

[2] G. Lowe, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 309–317.

[3] X. D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K. A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S. W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, *268*, 1738–1740; für eine Übersicht über kombinatorische Materialforschung siehe: B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648–2689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2494–2532.

[4] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 629–631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 609–611.

[5] J. Klein, C. W. Lehmann, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3557–3561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3369–3372.

[6] Der speziell angefertigte Roboter ist ein modifizierter Roboter, der in x - und y -Richtung beweglich ist und einen mit einer Mündung versehen Kopf aufweist, in dem vier bis sechs Reagensreservoirs Platz finden. Jedes dieser Reservoirs besteht aus einem unabhängigen Behälter, einer unabhängig steuerbaren Mikropumpe sowie einer Mündung mit einer Saphirspitze, deren Öffnung einen Durchmesser von 0.12 mm aufweist. Der Roboter, zu dessen Programmierung das Programmpaket LabView verwendet wurde, wird von einem PC gesteuert.

[7] Die speziell angefertigte Zentrifuge besteht aus zwei verschiedenen Filterpapieren (Glasmicrofaser und gewöhnliches Filterpapier), einem PVC-Block mit einem passenden Lochmuster, einem Filtratreservoir sowie einem PVC-Zylinder. Zwei Filterpapiere wurden zwischen den Multiklav und den PVC-Block gelegt, der mit dem Filtratreservoir verbunden wurde. Zum Waschen wurden der Multiklav und der PVC-Block auf den Kopf gestellt und dann Wasser in die Löcher des PVC-Blocks gegeben, das durch Zentrifugieren in den Multiklav gedrückt wurde. Dies wurde vor dem Isolieren der Bibliothek mehrmals wiederholt.

[8] K. J. Balkus, A. G. Gabrielov, S. Shepelev, *Microporous Mater.* **1995**, *3*, 489–495.

[9] L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougenel, J. Patarin, J. L. Paillaud, *Microporous Mater.* **1997**, *11*, 161–169.

[10] J. E. Sheats, M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3245–3249.

[11] L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *9*, 86.

Reaktionskaskaden bei quantitativen Festkörpersynthesen**

Gerd Kaupp,* Jens Schmeyers, Axel Kuse und Adnan Atfeh*

Lösungsmittelfreie Reaktionen von Festkörpern mit Festkörpern nutzen Kristallpackungseffekte und sind meistens hochselektiv.^[1, 2] Anders als bei Gas/Festkörperreaktionen^[3] gibt es auf diesem Gebiet noch keine Vielstufensynthesen. Wir berichten hier über eine Eintopfsynthese hochsubstituierter Pyrrole, die in Lösung mit mittleren Ausbeuten, in der Festkörper/Festkörper-Variante bei viel tieferen Temperaturen aber quantitativ verläuft, obwohl mindestens vier Reaktionsschritte erforderlich sind, wobei Protonenübertragungen von N und O nicht mitgezählt sind. Derartige Reaktionskaskaden^[4] fanden bisher kaum Verbreitung durch die akademische Lehre, weil besonders elegante, durch Einsparung von Zwischenproduktreinigungen umweltfreundliche und ressourcenschonende Beispiele mit allgemein verfügbaren Ausgangsmaterialien^[5] in den einschlägigen Übersichtsartikeln^[6] keine Beachtung fanden, obwohl dort meistens die Kompliziertheit der vielstufig zu synthetisierenden Ausgangsmaterialien einer verbreiteten Anwendung im Wege steht. Die Reaktionsführung ohne flüssige Phasen vermeidet dank 100% Ausbeute abfallerzeugende Produktreinigung und ist somit ressourcenschonend und umweltfreundlich.

Werden die primären oder sekundären Enaminester **1a–d** oder das Enaminketon **4** mit *trans*-1,2-Dibenzoylethen **2** in Lösung oder ohne flüssige Phase in der Kugelmühle umgesetzt, so erhält man trotz mehrstufigem Reaktionsablauf in mittleren Ausbeuten (Tabelle 1) bzw. quantitativ die Pyrrole **3**

Tabelle 1. Reaktionen von **1** und **4** mit **2** zu **3** bzw. **5**.

Verb.	Schmp. [°C] (Edukt)	Ausb. [%] in Lösung	Schmp. [°C] im Kristall	Mahldauer [h] (T [°C])
1a	81–83	68	100	144–146 3 (25)
1b	67–68	81	100	152 3 (25)
1c	1–2	78 ^[a]	100 ^[a]	122–124 3 (–20)
1d	21	55	100	130–131 3 (0)
4	182	46	100	240–241 3 (25)

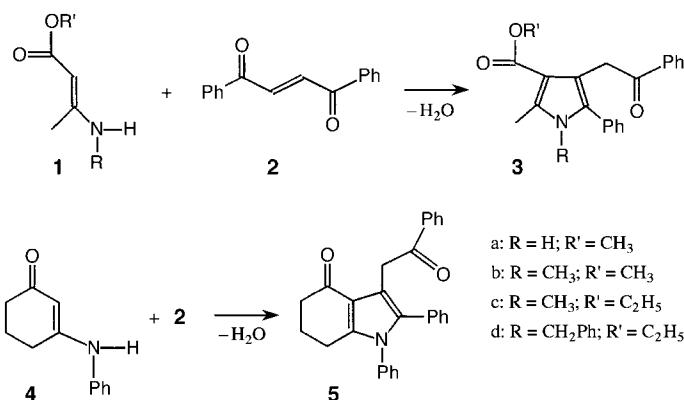
[a] Nach kurzem Erhitzen (150 °C) des 1:1-Gemisches (Lösung) oder 2:3-Gemisches (Festkörper) aus **3c** und **8c**.

oder Indole **5** (Schema 1). Nur im Falle von **3c** ist eine thermische Nachbehandlung zur vollständigen Wassereliminierung (aus **8c**, siehe Schema 2) erforderlich.

Die komplexen Kaskadenreaktionen sind bemerkenswert wegen ihrer hohen Selektivität (Tabelle 1) und offenbar

[*] Prof. Dr. G. Kaupp, Dr. J. Schmeyers, Dipl.-Chem. A. Kuse
Universität Oldenburg, FB9-Organische Chemie I
Fax: (+49) 441-798-3409
E-mail: kaupp@kaupp.chemie.uni-oldenburg.de
Dr. A. Atfeh
Daaboul & Aktaa Co.
Damaskus (Syrien)

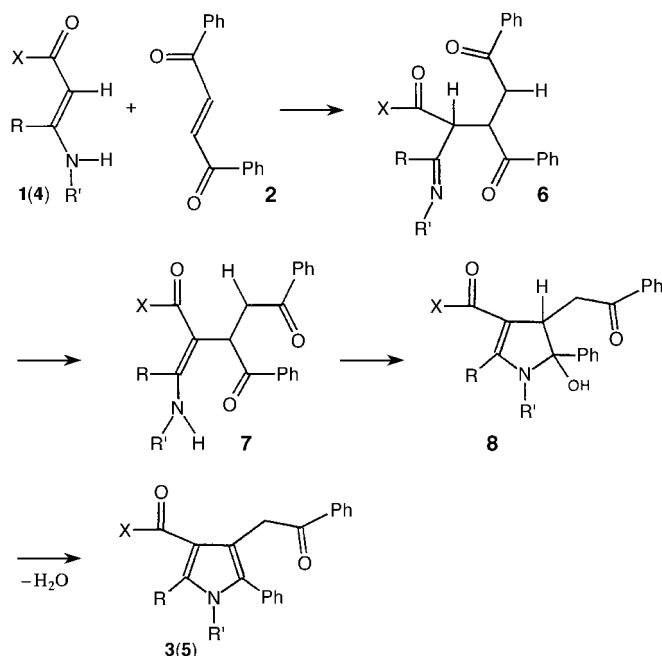
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (Stipendium für A.A. 1995) und der Firma Daaboul & Aktaa Co., Damaskus, unterstützt.



Schema 1. Eintopsynthese von Pyrrollderivaten aus leicht zugänglichen Edukten.

großen Variationsbreite.^[7] Die Konstitution der Verbindungen **3** und **5** ergibt sich aus den analytischen und spektroskopischen Daten.^[8] Die Nachbarschaft der Phenylgruppe zum Pyrrolstickstoffatom ergibt sich aus den $\delta^{(13)\text{C}}$ -Werten von C4 und C3 bei **3b** (C2 und C3 bei **5**), die 110.1 und 115.1 (114.2 und 119.2) betragen und mit den berechneten^[9] chemischen Verschiebungen von 112.7 und 117.9 (117.4 und 120.0) deutlich besser übereinstimmen als für die isomere Struktur, bei der die Phenyl- und Benzoylmethylgruppen vertauscht sind: 106.5 und 124.7 (127.5 und 126.8). Die Übereinstimmung mit den Vorhersagen ist vorzüglich. Die C-C-Verknüpfung hat also eindeutig Vorrang vor der N-C-Verknüpfung.

Der naheliegende Reaktionsverlauf über vier sequentielle Stufen ist in Schema 2 formuliert. Nach einleitender vinyloger Michael-Addition (einschließlich H-Übertragung) zu **6** und Imin/Enamin-Umlagerung zu **7** addiert die Aminogruppe cyclisierend an die günstiger liegende Carbonylfunktion (Fünfring) zu **8**, aus dem durch Eliminierung von Wasser das Pyrrol **3** gebildet wird. Für **5** ist ein analoger Mechanismus



Schema 2. Kaskadenreaktion zu **3** (**5**) über vier diskrete sequentielle Reaktionstypen.

ausgehend von **4** anzunehmen. Die Orientierungsspezifität ist ebenso bemerkenswert (eine einleitende Michael-Addition des Enaminstickstoffatoms, cyclisierende Addition der Enaminidoppelbindung, Umlagerung zum Enamin und Eliminierung von Wasser würde die Positionen von Phenyl- und Benzoylmethylgruppe in **3** und **5** vertauschen) wie die in Lösung und im Kristall gleiche Präferenz. Den mittleren Ausbeuten in Lösung, die auch durch das notwendige Reinigungsverfahren belastet sind, steht die quantitative Ausbeute, also Spezifität, der Festkörper/Festkörper-Reaktionen von Tabelle 1 gegenüber. Die Besonderheit erschwerter Dehydratisierung bei **3c** wird in beiden Medien gefunden.

Nicht unerwartet gelingen die Festkörper-Reaktionskaskaden bei deutlich tieferen Temperaturen, weil die Reaktivität der Partner nicht durch Solvatation abgeschwächt ist, wenn die Kristallgitter die notwendigen Molekülwanderungen^[3] zulassen. Die mechanistischen Grundlagen für Festkörper/Festkörper-Reaktionen wurden durch Kraftmikroskopie (AFM) und optische Nahfeldmikroskopie (SNOM) geschaffen. Wegen im Kristall eintretender Molekülwanderungen gibt es, bei Einstufenreaktionen experimentell unterscheidbar, Phasenumbildung, Phasenumwandlung und Kristallzerfall in der Reaktionszone.^[3, 10] Bei Reaktionskaskaden sind die Verhältnisse wegen der ineinandergreifenden physikalischen und chemischen Prozesse überaus kompliziert, und tatsächlich muß in den vorliegenden Fällen mechanisch nachgeholfen werden. So wird keine Reaktion beim Vermischen und Stehenlassen feingemahlenen Pulvers von **2** und **4** festgestellt, und auch die AFM-Analyse^[3] belegt das Fehlen einer Oberflächenveränderung von Einkristallen von **4** (oder **2**) mit feingemahlenem Staub von **2** (bzw. **4**; stark aggregierende Körner von ca. 1 µm Durchmesser) ohne mechanische Bearbeitung. Selbst nach 4 d Einwirkung und nachfolgendem Abblasen des Staubs konnte, bei Auflösung molekularer Terrassen, keine signifikante Veränderung auf der Hauptfläche von **4** (bzw. **2**) nachgewiesen werden, und auch auf den anderen Flächen war keine Trübung festzustellen. Dieses Verhalten legt eine Störung beim Phasenumbildungsschritt nahe, die mit der Kugelmühle überwunden wird. Die mechanische Bearbeitung erzeugt immer wieder neue Kontakte zwischen den miteinander reagierenden Kristallen, und auch für die intramolekularen Folgereaktionen dürften die dauernden mechanischen Beanspruchungen für die Bildung reaktionsbereiter Konformere bedeutungsvoll sein. Hierfür sprechen die mit 3 h etwas erhöhten Reaktionszeiten.

Zur weiteren Klärung dieser ungewöhnlichen Beobachtungen dienen die bekannten Kristallpackungen von **2**^[11] und **4**^[12]. Die Moleküle von **2** ordnen sich in dicht aufeinanderfolgenden Schichten, die geringfügig ineinandergreifen (Abbildung 1). Diese Packung ermöglicht bestenfalls die kooperative Wanderung der langgestreckten Moleküle im Kristallgitter, aber keinesfalls von Addukt molekülen aus **4** und **2**. Die Packung von **4** (Abbildung 2) ermöglicht keinerlei Molekülwanderungen unterhalb der Oberfläche.

Im Unterschied zu den bisher untersuchten Festkörper/Festkörper-Reaktionen,^[2, 3, 10] bei denen Molekülwanderungen im Kristall (Reaktionszone) nachgewiesen wurden, haben wir hier den interessanten Fall, daß bei wirksamer mechanischer Mithilfe offenbar eine reine Oberflächenreaktion

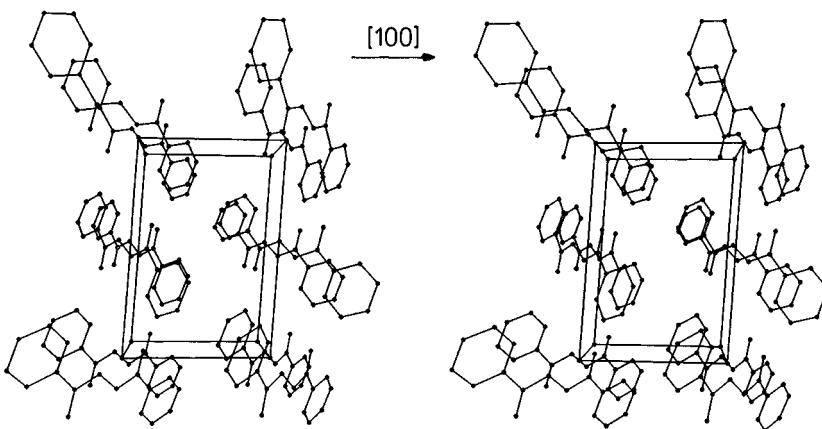


Abbildung 1. Stereoskopische perspektivische Darstellung der Kristallpackung von **2** ($P2_1/c$) auf (010); die von unten nach oben laufenden Schichten parallel zu (100) zeigen die Moleküle in zwei um 85° geneigten Orientierungen; die Wasserstoffatome sind zur Vereinfachung weggelassen; die (001)-Fläche befindet sich oben.

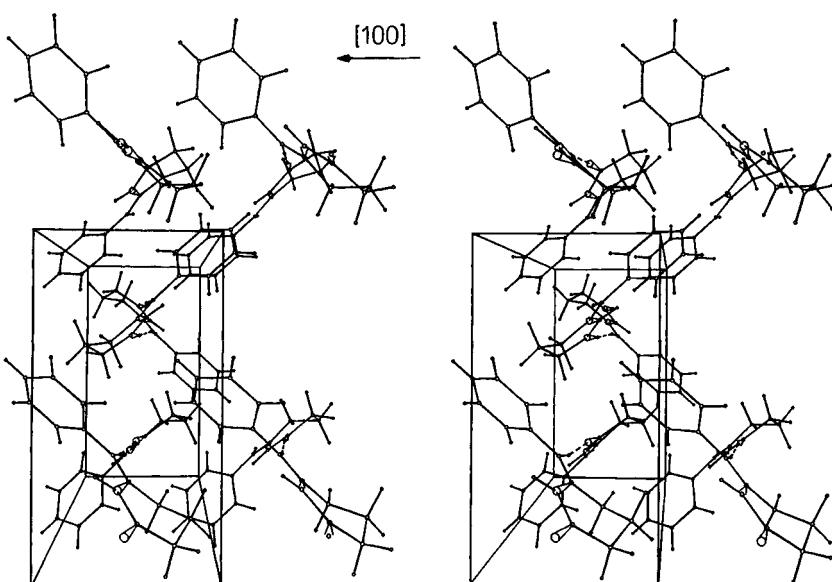


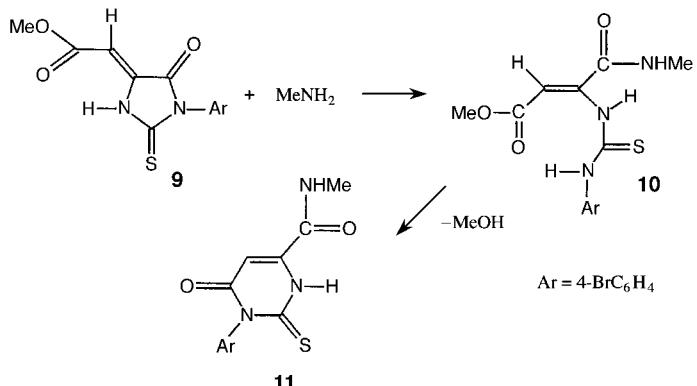
Abbildung 2. Stereoskopische perspektivische Darstellung der Kristallpackung von **4** ($P2_1/c$) auf (001) mit eingezeichneten C-O- und C-C-Doppelbindungen sowie (gestrichelt) H-Brücken [N(H)O-Abstand: 2.851 Å]. Die H-verbrückten Molekülketten sind dreidimensional verzahnt; die vorn liegende Enaminketon-Doppelbindung der Oberflächenmoleküle ist sterisch abgeschirmt.

Moleküllage um Moleküllage in akzeptabler Zeit zur quantitativen Reaktion führt. Die Abbildungen 1 und 2 legen nahe, daß die auf (001) am Ende der Schichten leicht zugänglichen und leicht ablösbarer Oberflächenmoleküle **2** auf die H-verbrückten Partner **4** übergehen und mit der nicht völlig sterisch abgeschirmten Enaminketon-Doppelbindung reagieren. Danach müssen sich die Produktmoleküle unter Auflösung der H-Brücke vom Kristall **4** lösen, um weitere reaktionsbereite Außenmoleküle freizugeben. In der Kugelmühle (Handmörsern reicht hier nicht) spielt sich dies laut mikroskopischer Inspektion an ca. 1 µm großen Körnern ab. Nach den bisherigen mechanistischen Erfahrungen^[3, 10] wäre es hinderlich, wenn die Produkte zunächst amorph anfallen würden. Wir vermuten daher, daß auch deren unmittelbare Kristallisation reaktionsentscheidend ist und daß sich keine stabilen Mischkristalle bilden.

Die hier beschriebenen Festkörperreaktionen lassen sich also nicht wie bei den früher untersuchten aus den Kristallstrukturen vorhersagen. Der neue Mechanismus ist aber dennoch bedeutungsvoll, da er zeigt, daß auch von der Kristallpackung her wenig aussichtsreich erscheinende oder bisher gescheiterte Umsetzungen notfalls in der Kugelmühle versucht werden sollten, deren Vorteile sich nicht nur auf die bequeme Handhabung empfindlicher Materialien^[10] beschränkt.

Die Ergebnisse legen nahe, daß auch andere bereits bekannte Kaskadenreaktionen^[5, 6] bei wirkungsvoller Vermahlung oder in der Gas/Festkörper-Variante leichter und quantitativ verlaufen könnten als in flüssiger Phase. Sie regen also an, neue Reaktionskaskaden zu entwickeln. Als Beispiel für die methodische Vielfalt möge die neue Umsetzung des aus Acetylendicarbonsäuredimethylester, Kaliumrhodanid und 4-Bromanilin leicht zugänglichen Thiohydantoins **9**^[13] (Schmp. 247 °C; 1.0 g) dienen, das bei der statischen Einwirkung von gasförmigem Methylamin (250 mL, 1 bar, Stehen über Nacht) bei Raumtemperatur quantitativ das Thioorotsäureamid **11** (Schmp. 280 °C, Zers; keine Veränderung nach Umkristallisation aus Ethanol) liefert (Schema 3). Bei dieser Reaktionskaskade muß sich Methylamin unter Ringöffnung und Bildung des Zwischenprodukts **10** an **9** addieren. Anschließende Cyclisierung und Methanolabspaltung führt ohne Verflüssigung zum Produkt **11**, das im Vakuum vom Methanol und Aminüberschuß befreit wird und analysenrein anfällt.

Mehrere quantitative Gas/Festkörper-Kaskaden und Tetrasubstitutionen sind bereits bekannt^[3, 5i, 10] – weitere Reaktionskaskaden mit 100 % Ausbeute ohne Flüssigphase mit oder ohne mechanische Bearbeitung werden sicherlich nicht lange auf sich warten lassen.



Schema 3. Umsetzung des Thiohydantoins **9** zum Thioorotsäureamid **11**.

Experimentelles

Lösungsreaktionen: 20 mmol **2** (Aldrich) und 22 mmol **1a–d** (aus Acetessigester und dem jeweiligen Amin erhalten) werden in 100 mL Methanol gelöst und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird bis zur beginnenden Kristallisation Wasser zugegeben und über Nacht auf 0 °C gekühlt. Die Kristalle werden abgesaugt und getrocknet. Bei **3c** wird vor der Kristallisation aus Methanol zur Trockene eingedampft und der feste Rückstand 5 min geschmolzen, um die Wasserabspaltung zu vervollständigen.

Zur entsprechenden Reaktion von **4** mit **2** wird 1.5 h in 30 mL Xylo (Isomerengemisch) unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Festkörperreaktionen: Für die Versuche in der temperierbaren Kugelmühle (Retsch MM2000) werden 2.00 mmol **1a–d** oder **4** und 2.00 mmol **2** (Schmp. 111 °C) 3 h mit 20–30 Hz im 10-mL-Edelstahlmahlbecher mit zwei Edelstahlkugeln (6.5 g) bei den angegebenen Temperaturen gemahlen. Die staubtrockenen Pulver werden bei 80 °C vom Reaktionswasser befreit. **3c** liegt im 2:3-Gemisch mit seinem Vorprodukt **8** vor und wird nach 5 min Heizen auf 150 °C zur Vervollständigung der Wasserabspaltung rein erhalten.

Eingegangen am 2. März 1999 [Z13097]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2896–2899

Stichwörter: Abfallvermeidung · Festkörperreaktionen · Kaskadenreaktionen · Stickstoffheterocyclen

- [1] F. Toda in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: D. D. McNicol, F. Toda, R. Bishop), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 465–516.
- [2] J. Schmeyers, F. Toda, J. Boy, G. Kaupp, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 989.
- [3] a) G. Kaupp in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 8 (siehe auch Farabbildungen 3–22) (Hrsg.: J. E. D. Davies, J. A. Ripmeester), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 381–423; b) G. Kaupp, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *31*, 129–139 (englische Übersetzung: <http://kaupp.chemie.uni-oldenburg.de>); c) G. Kaupp, A. Kuse, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *313*, 361; d) G. Kaupp, J. Schmeyers, M. Haak, T. Marquardt, A. Herrmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *276*, 315; e) G. Kaupp, A. Herrmann, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 256; f) A. Herrmann, G. Kaupp, T. Geue, U. Pietsch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *293*, 261.
- [4] Die häufig gebrauchten Begriffe „Tandem“ (keine zeitliche Abfolge!) oder „Domino“ (Brettspiel mit 28 zweigeteilten Platten unterschiedlicher Punktzahl) sind für sich gegenseitig nicht beeinflussende sequentielle Reaktionen nicht treffend. „Kaskaden“ beschreiben dagegen sequentielle oder stufenweise Ereignisse.
- [5] a) G. Kaupp, K. Sailer, *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 47; G. Kaupp, K. Sailer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 933; b) G. Kaupp, U. Pogoda, A. Atfah, H. Meier, A. Vierengel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 768; c) G. Kaupp, in *Photochemical Key Steps in Organic Synthesis*, (Hrsg.: J. Mattay, A. Griesbeck), VCH, Weinheim, **1994**, S. 224–225; d) S. N. Denisenko, E. Pasch, G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1381; e) G. Kaupp, *Top. Curr. Chem.* **1989**, *146*, 57–98; f) G. Kaupp, H. Voss, H. Frey, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1280; g) G. Kaupp, M. Stark, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 552; h) G. Kaupp, H. Rösch, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 163; i) G. Kaupp, U. Pogoda, J. Schmeyers, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2249.
- [6] a) F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131; b) F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115; c) S. E. Denmark, A. Thorarensen, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 137; d) J. D. Winkler, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 167; e) I. Ryu, N. Sonoda, D. P. Curran, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 177; f) P. J. Parsons, C. S. Penkett, A. J. Shell, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 195; g) K. K. Wang, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 207; h) A. Padwa, M. D. Weingarten, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 223; i) M. Malacria, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 289; j) G. A. Molander, C. R. Harris,

- Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307; k) B. B. Snider, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 339; l) E. Negishi, C. Coperet, S. Ma, S. Y. Liou, F. Liu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365.

- [7] *cis*-1,2-Diacetylethen und **1a** wurden in Benzol mit analogem Ergebnis (80% Ausbeute) umgesetzt: G. Adembri, A. M. Celli, A. Segà, *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, *34*, 541.
- [8] Alle neuen Verbindungen ergaben zutreffende IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und (hochauflöste) Massenspektren, z. B. **3b**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1691 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (*CDCl*₃, 300 MHz): δ = 8.00 (d, 2H), 7.35 (m, 8H), 4.22 (s, 2H), 3.54 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 2.61 (s, 3H); ¹³C-NMR (*CDCl*₃, 75 MHz): δ = 199.12, 165.93, 137.43, 136.91, 133.13, 132.53, 131.33, 130.66 (2C), 128.43 (2C), 128.36 (2C), 128.01 (2C), 127.87, 115.10, 110.13, 50.24, 36.53, 31.77, 12.01; HR-MS: ber. für $C_{22}H_{21}NO_3$: 347.1521; gef.: 347.1521. – **5**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1695 (C=O), 1652 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (*CDCl*₃, 300 MHz): δ = 8.03 (d, 2H), 7.51 (m, 3H), 7.30 (m, 3H), 7.11 (m, 7H), 4.42 (s, 2H), 2.69 (t, *J* = 6.05 Hz, 2H), 2.48 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.14 (quint, *J* = 6.05 Hz, 2H); ¹³C-NMR (*CDCl*₃, 75 MHz): δ = 198.69, 195.12, 144.55, 137.67, 137.51, 132.71, 130.71, 130.31 (2C), 129.07 (3C), 128.48 (2C), 128.39 (2C), 128.19 (2C), 127.92, 127.80 (2C), 127.43, 119.16, 114.19, 38.33, 35.95, 23.70, 23.26; HR-MS: ber. für $C_{28}H_{23}NO_2$: 405.1667; gef.: 405.1698. – **11**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3305 (NH, scharf), 1680 (sh, C=O), 1658 (C=O), 1270, 1218 cm⁻¹ (C=S); ¹H-NMR (*CDCl*₃/[D₆]DMSO ca. 4:1, 300 MHz): δ = 8.08 (2NH), 7.52 (d, 2ArH), 7.01 (d, 2ArH), 6.40 (s, 1H), 2.82 (s, 3H); ¹³C-NMR (*CDCl*₃/[D₆]DMSO, 75 MHz): δ = 180.2, 164.3, 152.7, 141.2, 131.2 (2C), 130.6 (2C), 124.3, 119.6, 101.4, 25.3; HR-MS: ber. für $C_{12}H_{10}BrN_3O_2S$: 340.9684; gef.: 340.9687.

- [9] Berechnet mit SpecTool for Windows, Version 2.1, Chemical Concepts GmbH, Weinheim, **1994**.
- [10] a) G. Kaupp, J. Schmeyers, J. Boy, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2467; b) G. Kaupp, J. Boy, J. Schmeyers, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 346.
- [11] J. C. J. Bart, G. M. J. Schmidt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1978**, *97*, 231.
- [12] V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1998**, *54*, 50.
- [13] P. C. Thieme, E. Hädicke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 227.

Neuartige Fluoreszenzsonden für Singulett-Sauerstoff**

Naoki Umezawa, Kumi Tanaka, Yasuteru Urano, Kazuya Kikuchi, Tsunehiko Higuchi und Tetsuo Nagano*

Dem Singulett-Sauerstoff (¹O₂), einem angeregten Zustand des molekularen Sauerstoffs, kommt als chemischem und biologischem Oxidationsmittel großes Interesse zu. Die chemische Reaktivität von ¹O₂ ist gut untersucht, weil ¹O₂ für die organische Synthese nützlich ist und eine einzigartige Reaktivität zeigt.^[1] Singulett-Sauerstoff hat in vivo eine große Bedeutung als toxische Spezies,^[2] da er biologisch relevante

[*] Prof. T. Nagano, Dr. N. Umezawa, K. Tanaka, Dr. Y. Urano, Dr. K. Kikuchi, Dr. T. Higuchi
Graduate School of Pharmaceutical Sciences
Universität Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, 113-0033 (Japan)
Fax: (+81) 3-5841-4855
E-mail: tlong@mol.f.u-tokyo.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaften, Sport und Kultur gefördert. N.U. dankt der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften für ein Forschungsstipendium für junge Naturwissenschaftler.