

## Accepted Article

**Title:** Direkte Umwandlung von Estern in Heterocyclische Fluorophore

**Authors:** Christian Fischer and Christof Sparr

This manuscript has been accepted after peer review and appears as an Accepted Article online prior to editing, proofing, and formal publication of the final Version of Record (VoR). This work is currently citable by using the Digital Object Identifier (DOI) given below. The VoR will be published online in Early View as soon as possible and may be different to this Accepted Article as a result of editing. Readers should obtain the VoR from the journal website shown below when it is published to ensure accuracy of information. The authors are responsible for the content of this Accepted Article.

**To be cited as:** *Angew. Chem. Int. Ed.* 10.1002/anie.201711296  
*Angew. Chem.* 10.1002/ange.201711296

**Link to VoR:** <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201711296>  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201711296>

# Direkte Umwandlung von Estern in Heterocyclische Fluorophore

Christian Fischer und Christof Sparr\*

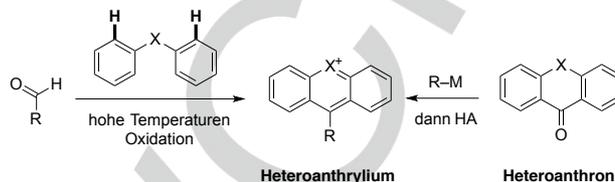
Professor Dieter Seebach zum 80. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Obwohl heterocyclische Fluorophore vielseitig eingesetzt werden, kann mit den derzeitigen Synthesemethoden nur ein Bruchteil der erwünschten Farbstoffdiversität zugänglich gemacht werden. Hier beschreiben wir eine modulare Methode, welche verschiedenste Carbonsäureester direkt in ein breites Spektrum an Heteroanthrylium-Fluorophore umwandelt. Die doppelte Addition von Heteroatom-verknüpften 1,5-difunktionellen Organomagnesium-Reagenzien an Ester führt nach dehydratisierender saurer Aufarbeitung zur Bildung von Acridinium-, Xanthylium- und SiR-Fluorophoren. Diese einstufige Synthesemethode liefert organische Photoredoxkatalysatoren für die duale Katalyse mit Nickel und Fluorophore welche Fluoreszenzverstärkungsreaktionen zulassen.

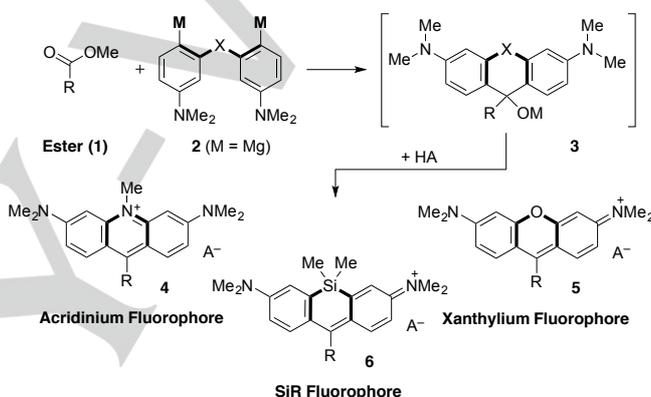
In den Materialwissenschaften, der biologischen Bildgebung, oder der chemischen Synthese erlangten organische Fluorophore in vielerlei Hinsicht eine grundlegende Bedeutung.<sup>[1]</sup> Neuentwicklungen erfordern jedoch zunehmend Fluorophore mit maßgeschneiderten photophysikalischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften.<sup>[2]</sup> Um dieser wachsenden Nachfrage nachzukommen wird regelmäßig auf die Vielseitigkeit der Heterocyclensynthese zurückgegriffen. Dabei wurde einerseits die klassische elektrophile aromatische Substitutionsreaktion (Abbildung 1a links)<sup>[3]</sup> soweit optimiert, dass oft auf die ursprünglich harschen Bedingungen und den zusätzlichen Oxidationsschritt verzichtet werden kann.<sup>[4]</sup> Andererseits erschloss sich mit der Addition an Heteroantrone (Abbildung 1a rechts) eine elegante Alternative, welche Zugang zu komplementären Fluorophoren gewährt.<sup>[5]</sup> Dennoch fehlen beiden Vorgehen die nötige Variabilität und Flexibilität um die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften der Fluorophore hinreichend modulieren zu können.

Um die benötigte Vielfalt an Heterocyclen bereitzustellen, wären Carbonsäureester ideale Substrate, weil diese gut zugänglich, stabil und in der Struktur besonders variabel sind. Es stellte sich uns deshalb die Frage, ob heterocyclische Fluorophore durch Kombination von Estern mit difunktionellen Organomagnesium-Reagenzien<sup>[6]</sup> hergestellt werden können. So würde eine doppelte Addition eines Heteroatom-verbrückten 1,5-dimetallischen Dianilids **2** an Carbonsäuremethylester (**1**) ein Alkoholat **3** bilden, das durch eine saure Aufarbeitung dehydratisiert und somit in einem Schritt eine breite Palette an Fluorophoren verfügbar macht (Abbildung 1b; Acridinium-Fluorophore **4**: X=NMe; Xanthylium-Fluorophore **5**: X=O; SiR-Fluorophore **6**: X=SiMe<sub>2</sub>). Verglichen mit der prototypischen elektrophilen aromatischen Substitution umgeht dieses

a) Etablierte Strategien zum Aufbau von Heteroanthrylium-Fluorophoren:



b) Diese Arbeit:



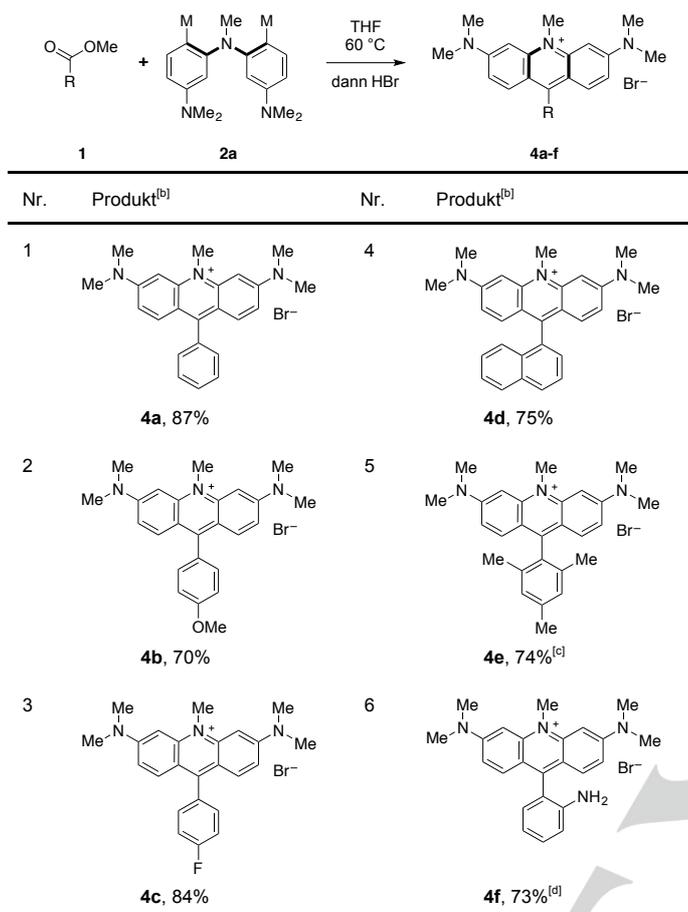
**Abbildung 1.** a) Elektrophile aromatische Substitution und Heteroantron-Addition zur Synthese von Heteroanthrylium-Fluorophoren. b) Die direkte Umwandlung von Estern in Acridinium-, Xanthylium-, und SiR-Fluorophoren. X=Heteroatom (N, O oder Si), A<sup>-</sup>=Anion.

Verfahren nachfolgende Oxidationsreaktionen und profitiert von der idealen Reaktivität 1,5-difunktioneller Organomagnesium-Reagenzien mit Estern. Folglich könnte mit dieser Heterocyclensynthese aufgrund der Komplementarität zu Heteroantron-additionen und der Diversität an Carbonsäureestern eine Vielfalt an neuartigen Fluorophoren in einem Syntheseschritt aufgebaut werden.

Um die Durchführbarkeit dieses Konzepts zu überprüfen, wurde das stickstoffbasierte Reagenz **2a** (X=N) durch eine Pd-katalysierte Buchwald-Hartwig Kreuzkupplungsreaktion, Methylierung und darauffolgender doppelten Grignardierung hergestellt (Schema S1 in den Hintergrundinformationen).<sup>[7]</sup> Mit dem vorliegenden Reagenz **2a** wurde daraufhin die direkte Umsetzung von Estern in Acridinium-Fluorophore untersucht (Tabelle 1). Benzoessäuremethylester wurde mit 1.40 Äquivalent des in situ hergestellten Reagenzes **2a** während 12 h bei 60 °C umgesetzt und durch saure Aufarbeitung mit wässriger HBr<sup>[8]</sup> in einer Ausbeute von 87% in das Acridiniumbromid **4a** umgewandelt. Um den Anwendungsbereich der Methode zu bestimmen wurde der Einfluss der Esterreaktivität unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen untersucht. Wie erwartet zeigte das Fluorbenzoat gegenüber dem Methoxybenzoat eine höhere Reaktivität (Nr. 2 und 3, 70% vgl. 84%) und auch mit dem sterisch anspruchsvollen Methyl-1-naphthoat konnte eine gute Ausbeute erhalten werden (Nr. 4,

[\*] C. Fischer, Prof. Dr. C. Sparr  
 Departement Chemie, Universität Basel  
 St. Johannis-Ring 19, 4056 Basel (Schweiz)  
 E-mail: christof.sparr@unibas.ch  
 Homepage: <http://www.chemie.unibas.ch/~sparr>

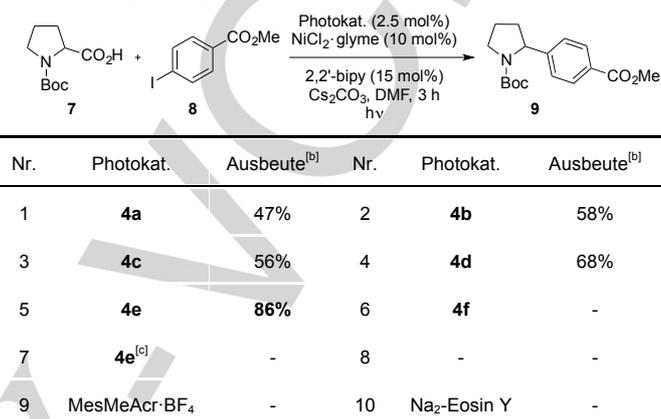
Die Hintergrundinformationen und Identifikationsnummer (ORCID) der Autoren sind unter: <http://doi.org/> zu finden.

**Tabelle 1.** Direkte Umwandlung von Estern in Acridinium-Fluorophore<sup>[a]</sup>

[a] Reaktionen durchgeführt mit 100  $\mu\text{mol}$  **1** in 1.0 mL THF und 140  $\mu\text{mol}$  **2a** (M=Mg) für 12 h bei 60 °C gefolgt von einer wässrigen Aufarbeitung (HBr 8.8 molL<sup>-1</sup>). [b] Ausbeute der isolierten Produkte. [c] vierfacher Reaktionsmaßstab. [d] 240  $\mu\text{mol}$  **2a**.

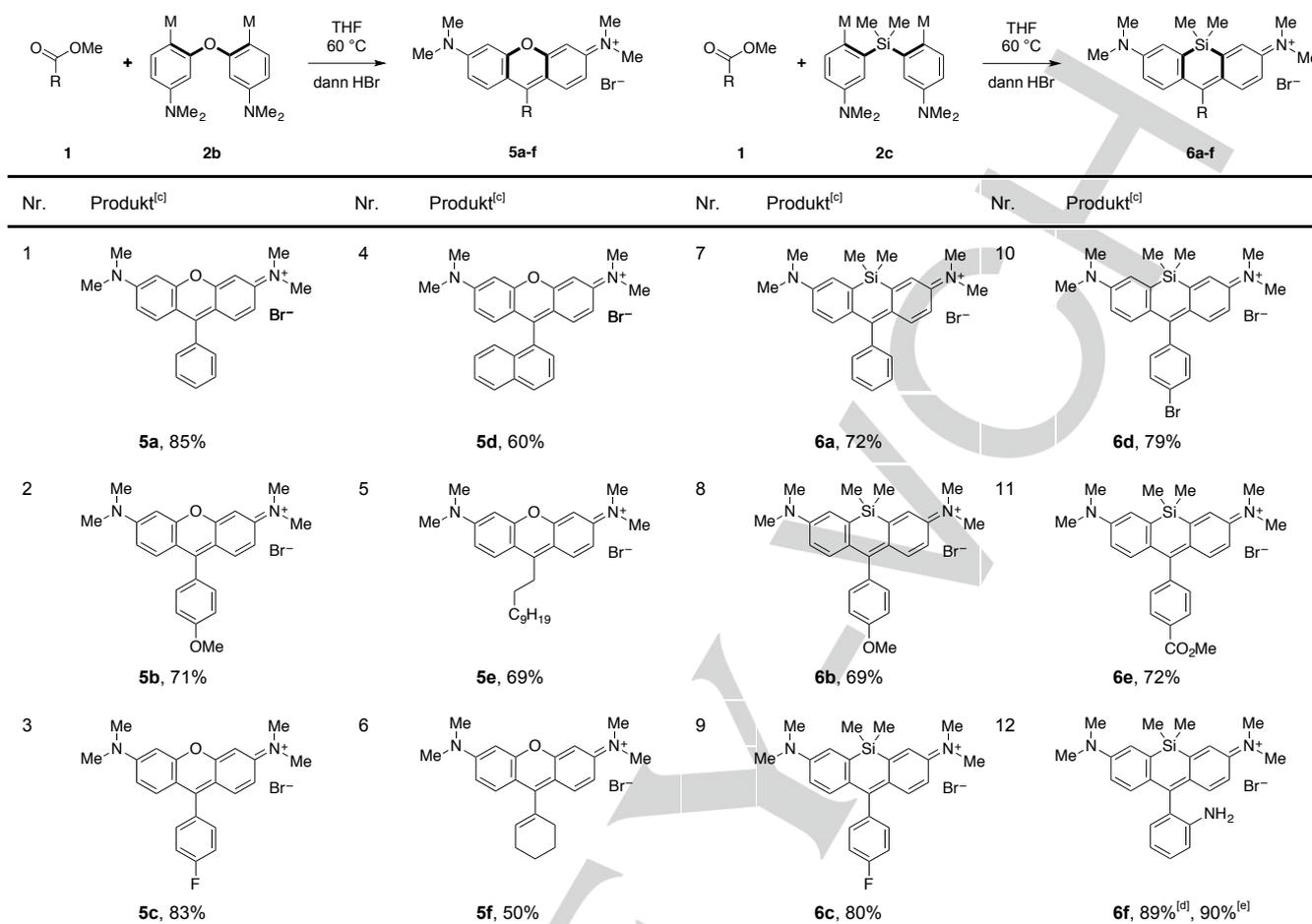
75%). Selbst mit dem äußerst sperrigen Methyl-2,4,6-trimethylbenzoat wurden 74% des Acridiniumsalz **4e** isoliert (Nr. 5). Die Verwendung eines zusätzlichen Äquivalents von Reagenz **2a** ermöglichte auch die Umwandlung des protischen Methylantranilats, was Acridiniumsalz **4f** in einer Ausbeute von 73% lieferte (Nr. 6). Als nächstes untersuchten wir die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften von **4a-f**.<sup>[7]</sup> Bemerkenswerterweise zeigten die Diamino-Acridiniumsalze Redoxpotentiale die dem gängigen Übergangsmetallbasierten Ir[dF(CF<sub>3</sub>)ppy]<sub>2</sub>(dtbbpy) PF<sub>6</sub> Photoredoxkatalysator ähnlich sind ( $E_{1/2}(\text{P}/\text{P}^-) = -1.37$  V;  $E_{1/2}(\text{P}^*/\text{P}^-) = +1.21$  V gegen SCE).<sup>[9]</sup> Im Gegensatz zu dem stark oxidierenden Fukuzumi Acridinium Photoredoxkatalysator (MesMeAc BF<sub>4</sub>,  $E_{1/2}(\text{P}/\text{P}^-) = -0.57$  V;  $E_{1/2}(\text{P}^*/\text{P}^-) = +2.06$  V gegen SCE)<sup>[10]</sup> wurde dabei ein speziell für die duale Katalyse gut abgestimmter oxidativer Charakter vorgefunden (**4e**,  $E_{1/2}(\text{P}/\text{P}^-) = -1.15$  V und  $E_{1/2}(\text{P}^*/\text{P}^-) = +1.25$  V gegen SCE).<sup>[7,11]</sup> Insbesondere das optimale Reduktionspotenzial der Acridiniumsalze **4a-f** im Grundzustand ermöglichte uns die Untersuchung der gekoppelten Photoredox/Ni-Katalyse zur Kreuzkupplung von Boc-L-Prolin (**7**) mit Methyl-4-iodbenzoat (**8**).<sup>[12]</sup> Die gewünschte Produktbildung konnte mit den Acridiniumsalzen **4a-d** nachgewiesen werden,

wobei mit dem Mesityldiaminoacridinium Katalysator **4e** nach 3 h eine vollständige Umsetzung erreicht wurde (Tabelle 2, Nr. 5, 86% Ausbeute). Im Gegensatz dazu konnte mit Aminophenylacridiniumbromid **4f** ( $\Phi_{\text{H}} = 0.006$ ), MesMeAc · BF<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>-Eosin Y, ohne Photoredoxkatalysator, oder im Dunkeln kein aryliertes Produkt **9** nachgewiesen werden. Die Tetramethylaminoacridiniumsalze komplementieren somit die kürzlich von Zhang beschriebenen Carbazolyl-Dicyanobenzol Organophotoredoxkatalysatoren für die duale Katalyse mit Nickel.<sup>[13]</sup>

**Tabelle 2.** Vergleich organischer Photokatalysatoren<sup>[a]</sup>

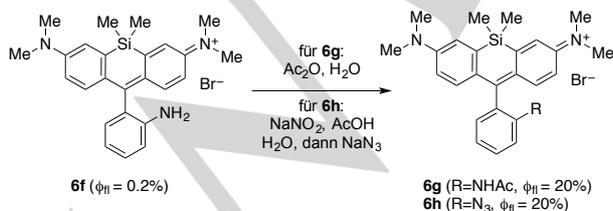
[a] hv: Kessil LED A160WE, 40 W, ( $\lambda_{\text{max}}$ : 464 nm). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt; [c] Reaktion im Dunkeln durchgeführt.

Nachdem Acridiniumsalze für die Photokatalyse zugänglich wurden, widmeten wir uns der einstufigen Umwandlung von Estern in Sauerstoff- und Silicium-basierte Fluorophore. Neben den archetypischen Xanthyliumsalzen (X=O) legten wir unser Augenmerk auf die langwellig-emittierenden Silaheterocyclen (X=SiMe<sub>2</sub>, SiR-Fluorophore).<sup>[14,15]</sup> Die entsprechenden 1,5-difunktionellen Organomagnesium Reagenzien konnten in drei Schritten durch Heteroatomverbrückung, doppelte Bromierung und einer Dimagnesierung hergestellt werden (Schema S2/S3). Beide Reagenzien zeigten eine ideale Reaktivität und bemerkenswerte Stabilität, auch nachdem Reagenz **2c** über 60 Tagen aufbewahrt wurde (RT unter Argon).<sup>[7]</sup> Unter Verwendung von Reagenz **2b** und **2c** konnte Benzoesäuremethylester mit 85% und 72% Ausbeute in Tetramethylrosamin **5a** sowie dessen SiR-Analogen **6a** umgesetzt werden (Tabelle 3, Nr. 1 und 7). Ester mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften zeigten erneut die zu erwartenden Reaktivitätsunterschiede (Nr. 1–3 und 7–9). Im Gegensatz dazu wurde der Effekt des sperrigen Naphthyl-Substituenten in der Synthese von **5d** stärker bemerkbar (Nr. 4). Mit den difunktionellen Organomagnesium-Reagenzien konnten indessen auch empfindliche Alkyl- und Alkenyl-substituierte Xanthylium-Fluorophore **5e** und **5f** hergestellt werden (Nr. 5 und 6). Um für die weitere Diversifizierung Zugang zu SiR-Fluorophoren mit funktionellen Gruppen zu erhalten, wurden Methyl-4-bromobenzoat, Dimethylterephthalat und, mit einem zusätzlichen Äquivalent von Reagenz **2c**, das protische Methylantranilat umgesetzt (Nr. 10–12, **6d–f**). Ferner konnte durch Verzehnfachung des Reaktionsmaßstab die Robustheit des Protokolls überprüft werden (Nr. 12, 1.00 mmol, 90%).<sup>[7,16]</sup>

**Tabelle 3.** Direkte Umwandlung von Estern in Xanthylium-,<sup>[a]</sup> und SiR-Fluorophore<sup>[b]</sup>

[a] Reaktionen durchgeführt mit 100  $\mu\text{mol}$  **1** in 1.0 mL THF und 140  $\mu\text{mol}$  **2b** (M=Mg) für 12 h bei 60 °C gefolgt von einer wässrigen Aufarbeitung (HBr 8.8 molL<sup>-1</sup>).  
 [b] Reaktionen durchgeführt mit 100  $\mu\text{mol}$  **1** in 1.0 mL THF und 140  $\mu\text{mol}$  **2c** (M=Mg) für 12 h bei 60 °C gefolgt von einer wässrigen Aufarbeitung (HBr 8.8 molL<sup>-1</sup>).  
 [c] Ausbeute der isolierten Produkte. [d] 240  $\mu\text{mol}$  **2c**. [e] 1.00 mmol Maßstab mit 2.40 mmol **2c**.

Um aktivierbare Fluorophore zu erhalten, untersuchten wir die von Bertozzi beschriebene Fluoreszenzverstärkung durch Azidierung.<sup>[15h,17]</sup> Dabei wurde das infolge intramolekularer Fluoreszenzlöschung schwach emittierende Amino-SiR-Fluorophor **6f** ( $\Phi_{\text{fl}}=0.002$ ; Schema 1) durch Diazotierung und Behandlung mit NaN<sub>3</sub> in das Azidoderivat **6h** mit einer 100-fach höheren Fluoreszenzquantenausbeute überführt (83%,  $\Phi_{\text{fl}}=0.20$ ). Eine analoge Verstärkung wurde interessanterweise auch durch eine einfache Acylierung der Aminogruppe mittels Ac<sub>2</sub>O in wässrigem Medium erzielt (**6g**; 84% Ausbeute,  $\Phi_{\text{fl}}=0.20$ ),<sup>[7,17a]</sup> womit erwiesen werden konnte, dass aktivierbare Fluorophore direkt aus Estern mit protischen Gruppen zugänglich sind.

**Schema 1.** Funktionalisierungen mit Fluoreszenzverstärkung.

Zusammenfassend entwickelten wir eine modulare Umwandlung von Carbonsäureestern in fluoreszierende Acridinium-, Xanthylium- und SiR-Fluorophoren. Die dazu benötigten 1,5-difunktionellen Organomagnesium-Reagenzien sind in drei Stufen und entsprechende Fluorophore mit unterschiedlichen photophysikalischen Eigenschaften in hohen Ausbeuten zugänglich. Die aufgrund der milden Reaktionsbedingungen beachtliche Anwendungsbreite umfasst empfindliche Produkte, rot emittierende Fluorophore für die Fluoreszenzverstärkung, sowie neuartige Tetramethyldiaminoacridinium Organophotoredoxkatalysatoren. Die hohe Variabilität der Estersubstrate ermöglicht die direkte Umwandlung in maßgeschneiderte Fluorophore für die biologische Bildgebung,<sup>[18]</sup> die Katalyse und die Materialwissenschaften. Weiterführende Studien in unserer Gruppe befassen sich mit der gezielten Modulierung der Redox-eigenschaften von Organophotoredoxkatalysatoren.

## Danksagung

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (BSSGI0-155902/1), der Universität Basel, sowie dem NCCR Molecular

Systems Engineering für die finanzielle Unterstützung, Dr. M. Neuburger für die Röntgenstrukturanalyse und PD Dr. D. Häussinger für NMR-Spektroskopie. Prof. O. S. Wenger, Prof. M. Mayor, Prof. E. C. Constable und Prof. C. E. Housecroft danken wir für den Gebrauch deren Geräte zur Messung photo-physikalischer und elektrochemischer Eigenschaften sowie Dr. M. Kuss-Petermann und Dr. X. Guo für hilfreiche Diskussionen.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Keywords:** Carbonsäureester • Fluorophore • Grignard-Reaktionen • Organomagnesium • Photoredoxkatalyse

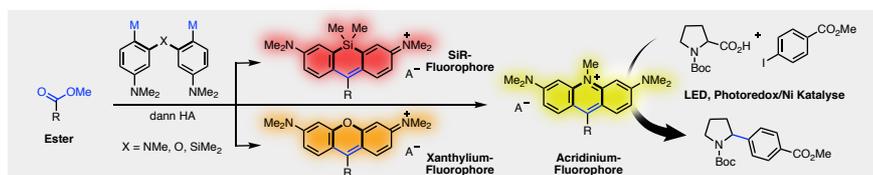
- [1] a) C. Grivas, M. Pollnau, *Laser & Photon. Rev.* **2012**, *6*, 419–462; b) T. Terai, T. Nagano, *Pflugers Arch., EJP* **2013**, *465*, 347–359; c) Q. Zheng, L. D. Lavis, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2017**, *39*, 32–38; d) B. König, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1979–1981; e) E. Yoshiokaa, S. Kohtani, T. Jichua, T. Fukazawaa, T. Nagaiia, Y. Takemotob, H. Miyabe, *Synlett* **2015**, *26*, 265–270; f) D. Prasad, B. König, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6688–6699.
- [2] a) N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166; L. D. Lavis, *ACS Biochemistry*, **2017**, *56*, 5165–5170; b) L. Levi, T. J. J. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2825–2846; c) L. Levi, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2902–2918; d) F. de Moliner, N. Kielland, R. Lavilla, M. Vendrell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3758–3769; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3812–3823; e) S. Garbarino, D. Ravelli, S. Protti, A. Basso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15476–15484; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15702–15711.
- [3] a) A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1871**, *4*, 555–558; b) M. Cérésolle, (BASF), *DE-44002*, **1887**; c) K. Heumann, H. Rey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, *22*, 3001–3004; d) A. Bernthsen, F. Bender, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 1802–1819.
- [4] a) A. V. Anzalone, T. Wang, Z. Chen, V. W. Cornish, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 650–654; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 678–682; b) B. Wang, X. Chai, W. Zhu, T. Wang, Q. Wu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14377–14377; c) Y. Yang, J. O. Escobedo, A. Wong, C. M. Schowalder, M. C. Touchy, L. Jiao, W. E. Crowe, F. R. Fronczek, R. M. Strongin, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6907–6912; d) S. J. Dwight, S. Levin, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5316–5319; e) A. V. Dubrovskiy, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 11232–11256; f) L. M. Wysocki, J. B. Grimm, A. N. Tkachuk, T. A. Brown, E. Betzig, L. D. Lavis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11206–11209; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11402–11405; Siehe auch: 10b).
- [5] a) S. F. Beach, J. D. Hepworth, D. Mason, E. A. Swarbrick, *Dyes Pigm.* **1999**, *42*, 71–77; b) M. K. Gannon II, M. R. Detty, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2647–2650; c) Y.-H. Ahn, J.-S. Lee, Y.-T. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4510–4511; d) L. Wu, K. Burgess, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8711–8718; e) F. Torricelli, J. Bosson, C. Besnard, M. Chekini, T. Bürgi, J. Lacour, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1796–1800; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1840–1844; f) T. Tsudaka, H. Kotani, K. Ohkubo, T. Nakagawa, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1306–1317; g) Suzuki Kreuzkupplung von Xanthon-triflaten: B. D. Calitree, M. R. Detty, *Synlett* **2010**, 89–92.
- [6] a) A. Link, C. Fischer, C. Sparr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12163–12166; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12331–12334; b) A. Link, C. Fischer, C. Sparr, *Synthesis* **2017**, *49*, 397–402.
- [7] Details sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.
- [8] Aufarbeitung mit wässriger HCl führt zu Anionen-Gemischen. Trotz einem Überschuss an HCl wurden Bromid-Salze isoliert (Br aus den Reagenzvorläufer).
- [9] a) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363. b) T. M. Monos, A. C. Sun, R. C. McAtee, J. J. Devery III, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6988–6994; c) A. Millet, Q. Lefebvre, M. Rueping, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13464–13468.
- [10] a) S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1600–1601; siehe auch: 5f); b) A. Joshi-Pangu, F. Lévesque, H. G. Roth, S. F. Oliver, L.-C. Campeau, D. A. Nicewicz, D. A. DiRocco, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7244–7249; weitere Anwendungen organischer Photokatalysatoren: c) I. Ghosh, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7676–7679; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7806–7810; d) S. Lerch, L.-N. Unkel, M. Brasholz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6558–6562; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6676–6680.
- [11] Für eine mehrstufige Synthese von **4e** siehe: J. Yanke, Z. Xiu, *CN201410198453*, **2014**.
- [12] a) Z. Zuo, D. T. Ahneman, L. Chu, J. A. Terrett, A. G. Doyle, D. W. C. MacMillan, *Science* **2014**, *345*, 437–440; b) K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035–10074.
- [13] a) J. Luo, J. Zhang, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 873–877; b) N. R. Patel, C. B. Kelly, A. P. Siegenfeld, G. A. Molander, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1766–1770.
- [14] Für wegweisende Studien von SiR-Fluorophoren, siehe: a) M. Fu, Y. Xiao, X. Qian, D. Zhao, Y. Xu, *Chem. Commun.* **2008**, 1780–1782; b) Y. Koide, Y. Urano, K. Hanaoka, T. Terai, T. Nagano, *ACS Chem. Biol.* **2011**, *6*, 600–608; c) Y. Koide, Y. Urano, K. Hanaoka, W. Piao, M. Kusakabe, N. Saito, T. Terai, T. Okabe, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5029–5031; d) T. Wang, Q.-J. Zhao, H.-G. Hu, S.-C. Yu, X. Liu, Q.-Y. Wu, *Chem. Commun.* **2012**, 8781–8783; e) K. Umezawa, L. Grazvydas, K. Johnsson, *WO2013/029650*, **2013**; f) G. Lukinavičius, K. Umezawa, N. Olivier, A. Honigmann, G. Yang, T. Plass, V. Mueller, L. Reymond, I. R. Corrêa Jr., Z.-G. Luo, C. Schultz, E. A. Lemke, P. Heppenstall, C. Eggeling, S. Manley, K. Johnsson, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 132–139; g) G. Lukinavičius, L. Reymond, E. D'Este, A. Masharina, F. Göttfert, H. Ta, A. Güther, M. Fournier, S. Rizzo, H. Waldmann, C. Blaukopf, C. Sommer, D. W. Gerlich, H.-D. Arndt, S. W. Hell, K. Johnsson, *Nat. Methods* **2014**, *11*, 731–733; h) P. Shieh, M. S. Siegrist, A. J. Cullen, C. R. Bertozzi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 5456–5461; i) Y.-L. Huang, A. S. Walker, E. W. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10767–10776; j) J. B. Grimm, T. Klein, B. G. Kopeck, G. Shtengel, H. F. Hess, M. Sauer, L. D. Lavis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1723–1727; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1755–1759; k) G. Lukinavičius, L. Reymond, K. Umezawa, O. Sallin, E. D'Este, F. Göttfert, H. Ta, S. W. Hell, Y. Urano, K. Johnsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9365–9368.
- [15] Rot emittierende Fluorophore: a) L. J. Patalog, P. G. Jones, D. B. Werz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13340–13344; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13534–13539; b) P. Zimcik, V. Novakova, K. Kopecky, M. Miletin, R. Z. U. Kobak, E. Svandrikova, L. Vačhová, K. Lang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4215–4223; c) B. P. Maliwal, R. Fudala, S. Raut, R. Kokate, T. J. Sørensen, B. W. Laursen, Z. Gryczynski, I. Gryczynski, *PLoS ONE*, **2013**, *8*: doi: 10.1371/journal.pone.0063043.
- [16] Kristallographische Daten für **6f** (CCDC-1505668): C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Si, Mw = 480.53; monoklinisch; Raumgruppe P<sub>2</sub>/c; a = 10.3133(4) Å, b = 18.3677(8) Å, c = 12.6302(4) Å, α = 90°, β = 93.637(3)°, γ = 90°, V = 2387.74(16) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>calcd</sub> = 1.337 Mg/m<sup>3</sup>; R = 0.075; wR = 0.0568 (alle Daten).
- [17] Intramolekulare Fluoreszenzlöschung von Fluoresceinaminen: a) C. Munkholm, D.-R. Parkinson, D. R. Walt, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2608–2612; b) K. Tanaka, T. Miura, N. Umezawa, Y. Urano, K. Kikuchi, T. Higuchi, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2530–2536; Amino-SiR dyes: c) T. Egawa, K. Hanaoka, Y. Koide, S. Ujita, N. Takahashi, Y. Ikegaya, N. Matsuki, T. Terai, T. Ueno, T. Komatsu, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14157–2536; siehe auch: 14h).
- [18] Während der Erstellung dieses Manuskripts wurde von Lavis und Mitarbeitern über eine verwandte Strategie für die biologische

Bildgebung berichtet: J. B. Grimm, T. A. Brown, A. N. Tkachuk, L. D. Lavis, *ACS Cent. Sci.* **2017**, doi:10.1021/acscentsci.7b00247.

WILEY-VCH

Accepted Manuscript

## COMMUNICATION



C. Fischer, C. Sparr\*

Page No. – Page No.  
 Direkte Umwandlung von Estern in  
 Heterocyclische Fluorophore

**Ein Spektrum an Ester:** Mit Heteroatom-verbrückten 1,5-difunktionellen Organomagnesium-Reagenzien wurden Carbonsäureester direkt in Acridinium-, Xanthylum- und SiR-Fluorophore umgesetzt. Durch die Vielfalt von Estern lassen sich die chemischen, photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Fluorophore ideal modulieren und für die Photoredoxkatalyse oder Reaktionen zur Fluoreszenzverstärkung einsetzen.