

Photooxygenierung unter Einsatz polymerer Reaktionsräume

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Anna Bartoschek
aus Tichau

Köln

2006

Berichtersteller:

Prof. Dr. A. G. Griesbeck

Prof. Dr. B. Goldfuß

Tag der mündlichen Prüfung:

17.02.2006

Für Anna, Johanna und Ernest

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung vieler Menschen, bei denen ich mich an dieser Stelle bedanken möchte:

Herrn Prof. Dr. Axel Griesbeck für Möglichkeit zur Promotion, für die persönliche Atmosphäre im Arbeitskreis, für die stetige und außergewöhnliche Unterstützung, für alle Kindertüten und Badmintonspiele.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises: Angela BrodWolf, Dr. Samir Bondock, Miyeon Cho, Dr. Peter Cygon, Dr. Tamer El-Idreesy, Quoc-Vu Hangoc, Dr. Thomas Heinrich, Lars-Oliver Hoinck, Nesmine Maptue, Claus Miara, Joshy Parookkaran, Dr. Stefan Schieffer, Dr. Alberto Soldevilla, Dr. Klaus Warzecha, Elmar Zimmermann, für die freundliche Atmosphäre, anregende Diskussionen und viele witzige Mittags- und Kaffeepausen. Elmar zusätzlich für zahlreiche Botengänge und anderen Hilfen in der Zeit meines Zusammenschreibens, Angela für die Möglichkeit ihren Abzug zu benutzen.

Ganz besonders meinem Laborkollegen Claus für eine *fabelhafte* Zusammenarbeit im Labor, *einzigartige* Tage in Japan, *erfrischende* Gespräche, einiges an Hilfe und die *phantastischen* Klänge, die er mir bescherte.

Den Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilung Frau Hoven, Kathrin König, Herrn Dr. Schmickler, Dr. Nils Schlörer und Herrn Ten für die Anfertigung zahlreicher NMR-Spektren. Herrn Schmitz für die Elementaranalyse, Dr. Matthias Schäfer für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Dr. Belkoura für die Elektronenmikroskopaufnahmen und zahlreiche Tipps, den Frau Janßen und Herrn Hoffmann aus dem Institut für Anatomie I für die Einbettung der Polymere und die Anfertigung der Mikrotomschnitte.

Meinen Praktikanten Hendrik Meyer und Jürgen Bruns

Der Universität zu Köln für finanzielle Unterstützung.

Meinen Freunden, vor allem Conny, für das Korrekturlesen und so manche Stütze im Alltag.

Meiner Familie für enorm viel Hilfe, vor allem all denen, die sich um meine Tochter Martha gekümmert haben, während ich noch an den letzten Seiten dieser Arbeit saß. Meinen Eltern und Thomas für alles was sie mir auf den Weg gegeben haben.

Ganz besonders Matthias für das Geschenk der Zeit.

Erläuterungen

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 2001 bis Juni 2005 am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. G. Griesbeck angefertigt.

Folgende Abkürzungen und Symbole wurden verwendet:

$^1\Sigma_g^+$	Zweiter angeregter Zustand des molekularen Sauerstoffs
$^{13}\text{C-NMR}$	Kohlenstoff Kernresonanzspektrum
$^1\text{H-NMR}$	Protonen Kernresonanzspektrum
^1S	Singulettzustand
$^1\Delta_g$	der erste angeregte Zustand des molekularen Sauerstoffs
$^3\Sigma_g^-$	der Grundzustand des molekularen Sauerstoffs
^3S	Triplettzustand
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
abs.	absolutiert
Ac	Acetyl
Ala	Alanin
ber.	berechnet
BR	Bengalrosa
br.	breit
CellAc	Cellulosetriacetat
D	Durchmesser
d	Dublett (Signal im NMR - Spektrum)
d.r.	diastereoisomeric ratio
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2,2,2]oktan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCA	9,10-Dicyanoanthracen
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
dd	Dublett vom Dublett (Signal im NMR - Spektrum)

ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett (Signal im NMR - Spektrum)
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
dq	Dublett vom Quartet (Signal im NMR - Spektrum)
dt	Dublett vom Triplett (Signal im NMR - Spektrum)
E	Energie
e	Elektron
<i>e.e.</i>	Enantiomerenüberschuss
EE	Ethylacetat
ET	Elektronentransfer
Et	Ethyl
h	Stunde
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
IR	Infrarot
ISC	Intersystem Crossing
J	Kopplungskonstante
kat.	katalytisch
k_r	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion
LDPE	Low density Polyethylene
Leu	Leucin
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
Me	Methyl
min	Minute
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglycol
PET	photoinduzierter Elektronentransfer
Ph	Phenyl
PHB	Polyhydroxybuttersäure
Phe	Phenylalanin
Pht	Phthaloyl
PLA	Polymilchsäure (polylactic acid)
ppm	Einheit der chemischen Verschiebung
PS	Polystyrol
PVAA	Polyvinylacetamid
Q	Quencher
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde, Singulett (Signal im NMR - Spektrum)

Erläuterungen

S_1	Erster angeregter Singulett-Zustand
Sens	Sensibilisator
Smp.	Schmelzpunkt
Sorb	Sorbinol
Subst	Substrat
T	Triplettzustand, Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TPP	Tetraphenylporphyrin
TTP	Tetratolylporphyrin
UV	ultraviolettes Licht
Val	Valin
VIS	Sichtbares Spektrum des Lichts
π	Bindendes π - Orbital
π^*	Antibindendes π - Orbital
ρ	Dichte
σ	Bindendes σ - Orbital
σ^*	Antibindendes σ - Orbital
Φ	Quantenausbeute
τ	Lebensdauer

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Methode zur Photooxygenierung von organischen Substraten in polymeren Reaktionsräumen entwickelt und optimiert.

Als Polymermatrizen wurden verwendet: Polystyrol/ 1 % Divinylbenzol-Copolymer, Cellulosetriacetat, Polyhydroxybuttersäure, Polymilchsäure. Die polymeren Träger wurden über einen Quellvorgang mit einem entsprechenden Lösungsmittel mit Farbstoffen und den Substraten dotiert und mit Halogenlampen unter Luft belichtet. Anschließend wurden die Produkte aus dem Träger mit Ethanol herausgewaschen. Der Sensibilisator blieb dabei im Polymer und die Matrix konnte mehrmals verwendet werden.

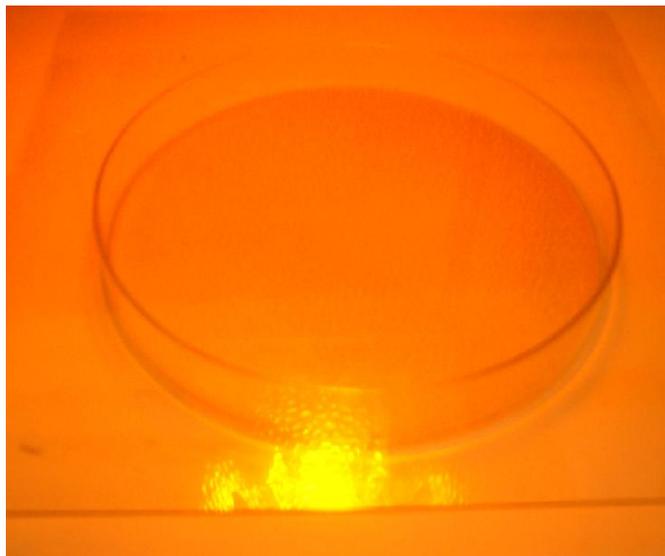
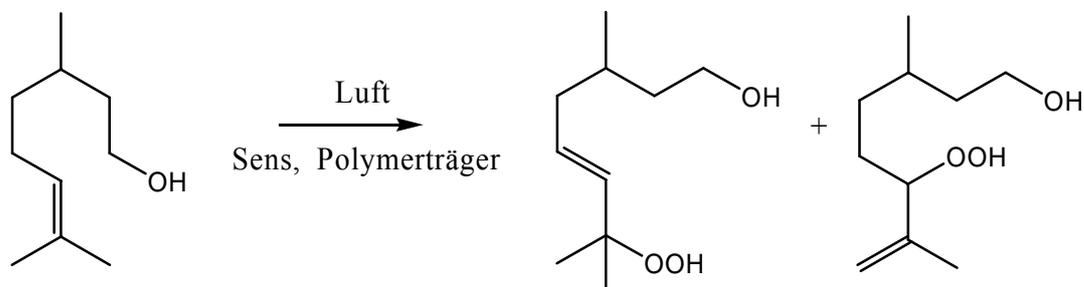


Abbildung I Citronellol in PS in einer Petrischale unter einem Halogenstrahler.

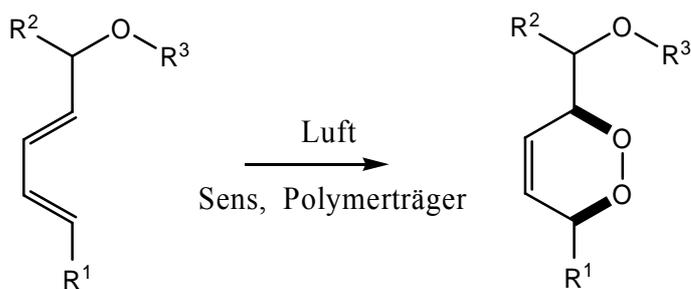
Als wesentliche Vorteile dieser Technik gegenüber der Lösungsmittel-photooxygenierung erwiesen sich: deutliche Reduktion der benötigten Lösungsmittelmengen, einfachere Abtrennung des Sensibilisators vom Produktgemisch und die Steigerung der Effizienz der Photooxygenierung durch den Einsatz nur gering physikalisch löslicher, ökologisch unbedenklicher Polymermatrizen. Da für die Durchführung der Reaktion ansonsten nur noch Licht und Luftsauerstoff nötig sind,

stellt die Typ II Photooxygenierung in polymeren Trägern eine Annäherung an die Kriterien der nachhaltigen Chemie dar.



Schema I Photooxygenierung von Citronellol.

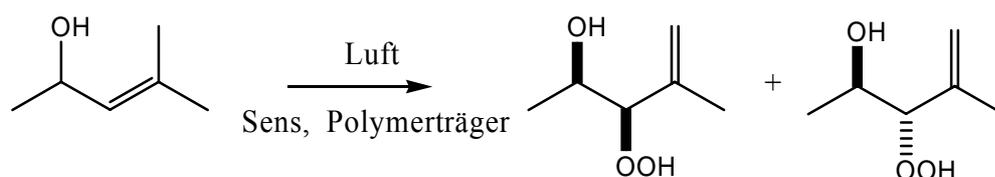
Um Informationen über Effizienz der Träger und ihren Einfluss auf die Selektivität der Reaktion zu erhalten, wurden die Photooxygenierung von Citronellol (Riechstoffsynthese), die Photooxygenierung von dem „umgebungssensitiven“ chiralen Allylalkohol Mesitylol sowie unterschiedlichen Sorbinsäurederivaten untersucht. Dabei erwies sich die Methode als vergleichbar effizient, wie Photooxygenierung in Tetrachlorkohlenstoff.



Schema II Photooxygenierung der Sorbinsäurederivate.

Mit der Modellverbindung Mesitylol wurde der Einfluss von Konzentration, Umsatz und Reaktionsmedium auf die Regio- und Diastereoselektivität der En-Reaktion mit $^1\text{O}_2$ getestet. Die hohe Regioselektivität der Reaktion wurde durch den Einsatz der Polymermatrizen nicht beeinflusst. Es wurde eine Modifikation der Diastereoselektivität

sowohl in Abhängigkeit von dem Träger, von der Anfangskonzentration und dem fortschreitendem Umsatz festgestellt. Intermolekulare H-Brückenbindung zwischen den Substratmolekülen und der Matrix, Aggregation des Substrates und Wasserstoffbrückenbildung zwischen dem Substrat und dem Produkt führen zur Reduktion der Aufnahmefähigkeit der Hydroxygruppe für das ankommende Elektrophil $^1\text{O}_2$ (Hydroxyeffekt weniger ausgeprägt) und die Diastereoselektivität sinkt.



Schema III Photooxygenierung von Citronellol.

Als weitere Polymere wurden Poly-*N*-vinylacetamid und Polyethylenglycol eingesetzt. Die erwiesen sich jedoch als Reaktionsräume für Photooxygenierungsreaktionen als nicht praktikabel. Dagegen stellt die Photooxygenierung in PS, CellAc, PHB und PLA eine sinnvolle Alternative zur Reaktion in der Lösung dar.

Summary

The aim of this work was the development of a new protocol involving the use of polymer supports as reaction media for photooxygenation processes of organic substrates.

As microreaktors were used: polystyrene beads crosslinked with divinylbenzene (PS), cellulose acetate (CellAc), polyhydroxybutyric acid (PHB), and polylactic acid (PLA) The polymer support was loaded with tetraphenyl (TPP)- or tetratolylporphyrin (TTP), swollen with the substrate in an appropriate organic solvent and subsequent irradiated under air. Products were isolated by dissolution in alcoholic solvents and filtration. The sensitizer stayed nearly unchanged in the solid support and the substrate loading and irradiation process could be repeated.

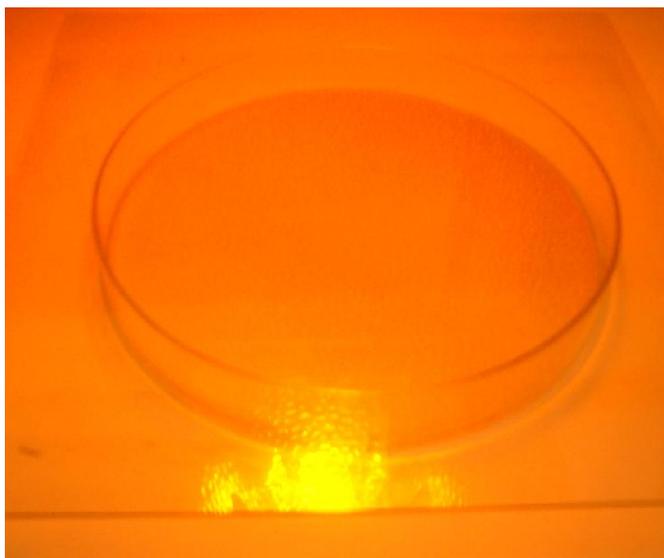
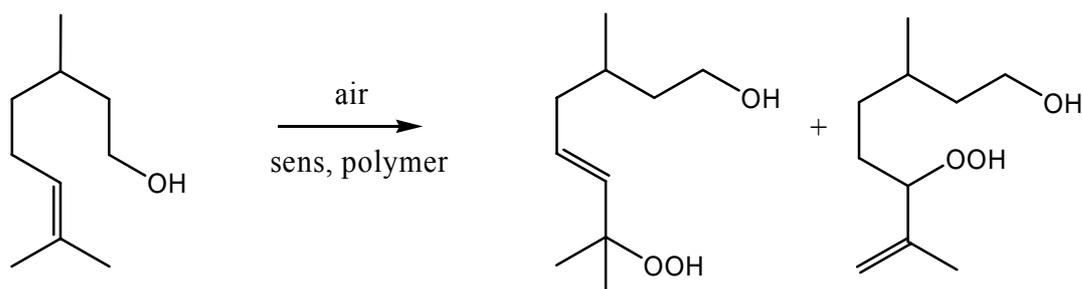


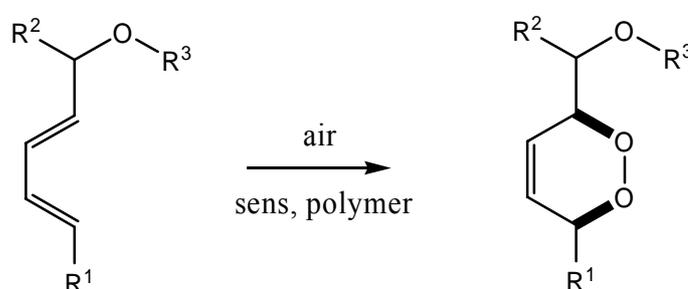
Figure II Citronellol embedded in PS in a petri dish irradiated by a halogen lamp.

Facilitated product separation and purification, reduced amount of the solvent as well as increased reactivity are major advantages of this technique in comparison with solution-phase photochemistry using environmentally unproblematic polymer matrices with low intrinsic quenching properties. With visible light and air as reagents offers this method a convenient approach towards „green chemistry“.



Scheme IV Photooxygenation of citronellol

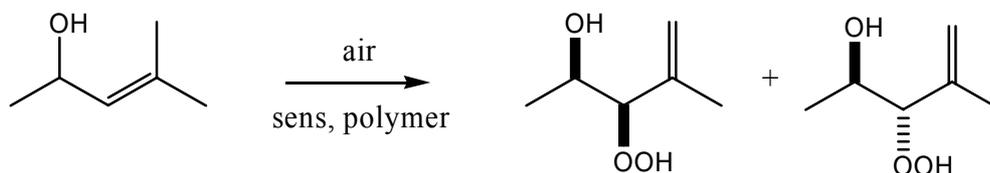
This approach was applied to the ene reaction of singlet oxygen with citronellol, the allylic alcohol mesitylol, as well as to the [4+2]-cycloadditions of singlet oxygen to sorbinol and several chiral diene derivatives to get informations on the efficiency and the selectivity determining factors in the microenvironment. Under solvent-free conditions the degree of conversion was comparable to the solution photooxygenation in tetrachloromethane.



Scheme V Photooxygenation of sorbinic acid derivatives

By means of mesitylol as substrate, the diastereoselectivity dependence of the ene-reaction on the concentration, conversion und the environment was investigated. The regiochemistry of the singlet oxygen addition to mesitylol was unaffected by the polymer support, however, the diastereoselectivity of this ene reaction showed to be strongly dependent on the environment, on the initial concentration and the conversion of the reaction. This indicates strong intermolecular hydrogen-bonding between the matrix and the substrates, between individual substrate molecules and between the

substrate und the product. The latter interpretation accounts for the decrease in hydrogen-bonding capacity towards the incoming singlet oxygen molecule and results in even lower diastereoselectivity.



Scheme VI Photooxygenation of mesityl alcohol

Other polymers which were studied, such as polyethylene glycol (PEG) and poly-N-vinylacetamid (PVAA), were not suitable as microreactors for photooxygenations. In summary, effective and environmentally friendly protocols for type II photooxygenation reactions in PS, CellAc, PHB and PLA were developed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Kenntnisstand	5
2.1	Photooxygenierung.....	5
2.2	Heterogene Medien für Photooxygenierungsreaktionen	19
3	Aufgabenstellung.....	31
4	Ergebnisteil.....	33
4.1	Die Methode der lösungsmittelfreien Photooxygenierung in polymeren Trägern.....	33
4.2	[4+2]- Cycloadditionen in der Lösung und im Polymer	56
4.3	En-Reaktionen in Lösung und im Polymer	65
5	Diskussion	71
5.1	Die Methode der lösungsmittelfreien Photooxygenierung in polymeren Trägern.....	71
5.2	[4+2]-Cycloadditionen in der Lösung und im Polymer	83
5.3	En-Reaktionen in Lösung und im Polymer	86
6	Ausblick	89
7	Experimenteller Teil	91
7.1	Allgemeine Methoden	91
7.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	95
7.3	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	100
7.4	Photoreaktionen	118
8	Anhang	173
9	Literaturverzeichnis	175

1 Einleitung

Die selektive Oxidation ist eine der Schlüsseltechnologien für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffressourcen in Grund- und Feinchemikalien. Gleichzeitig aber sind Oxidationen oft problematische Prozesse: oxidierende Schwermetalle bilden häufig toxische Abfälle und die stöchiometrisch eingesetzten organischen Oxidationsmittel sind meistens teuer. Salpetersäure, das verbreitetste industriell genutzte Oxidationsmittel, ist zwar kostengünstig, bildet aber giftige Stickoxide. So ist die Entwicklung umweltfreundlicher und sicherer Oxidationsprozesse ein sowohl in der Industrie als auch in der Wissenschaft angestrebtes Ziel. Nach den Prinzipien der *green chemistry*¹ sollte jede Reaktion durch hohe Atomökonomie, niedrigen Energieaufwand, möglichst kleine Kosten und niedrigen Abfallanteil gekennzeichnet sein.

Molekularer Sauerstoff ist einer der wenigen Rohstoffe, die uns so gut wie unbegrenzt zur Verfügung stehen und das am weitesten verbreitete Oxidationsmittel in biologischen Systemen. Typ II Photooxygenierungsreaktionen bieten effektive Synthesewege zur Darstellung einer breiten Auswahl oxo-funktionalisierter Substanzen wie z.B. Hydroperoxide, Endoperoxide und Dioxetane. Unter den Aspekten der nachhaltigen Chemie scheint die Typ II Photooxygenierung die Methode der Wahl zu sein, weil sie das sichtbare Licht als Energiequelle (potentielle Anwendung für die Solarchemie), den Luftsauerstoff als Sauerstoffquelle und in der Natur vorkommende Farbstoffe in katalytischen Mengen nutzt, dabei keiner Übergangsmetalle bedarf und in einigen Fällen sogar 100 % Atomökonomie zeigt (im Vergleich hierzu haben Oxidationen mit H₂O₂ maximal nur 47 % Atomökonomie).

Allerdings ist die Photooxygenierung beim genaueren Betrachten auch unter *green chemistry* Aspekten aus folgenden Gründen problematisch:

- kurze Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff (¹Δ_g) in umweltfreundlichen Lösungsmitteln wie Wasser oder Ethanol
- die Trennung der Produkte vom Sensibilisator erweist sich als arbeitsaufwendig, der Sensibilisator kann nicht wieder verwendet werden

- das Durchleiten von reinem Sauerstoff stellt in industriellen Bereichen eine Gefahrenquelle dar.

Außerdem erweisen sich häufig bewährte Strategien für die Beeinflussung der Regio- und Stereochemie von bimolekularen Reaktionen bei Umsetzungen mit Singulett-Sauerstoff wegen seiner Reaktivität und der sterischen Anspruchslosigkeit als problematisch. Die erfolgreichsten Versuche beinhalten die gleichzeitige Kontrolle der Konformation des Substrates und der Annäherungsgeometrie von Singulett-Sauerstoff. Aus diesem Grund sind supramolekulare Systeme wegen ihrer Fähigkeit eine enzymähnliche Organisation auszubilden sehr attraktiv.

Eine der Möglichkeiten, den Anforderungen der nachhaltigen Chemie zu entsprechen und gleichzeitig ein Versuch, die Selektivität der Reaktion zu beeinflussen, ist die Änderung der Reaktionsumgebung von homogener Lösung zu heterogenen Medien. So gibt es zahlreiche Untersuchungen zur Photooxygenierung unter anderem in Zeolithen, Nafionmembranen und Micellen.

Die vorliegende Arbeit greift diese Konzepte auf und stellt eine neue Methode zur Photooxygenierungsreaktionen im Polystyrol und anderen polymeren Trägern vor.

2 Kenntnisstand

2.1 Photooxygenierung

Photooxygenierung ist die lichtinduzierte Übertragung von molekularem Sauerstoff auf organische Substrate. Im Grundzustand liegt molekularer Sauerstoff als Triplett-Biradikal vor. Seine Reaktionen sind durch den Spinerhaltungssatz beschränkt und finden vor allem mit C-zentrierten Radikalen annähernd diffusionskontrolliert statt. Durch Wechselwirkung mit Sensibilisatoren im angeregten Triplett-Zustand kann Triplett-Sauerstoff in andere, hoch reaktive Spezies überführt werden. Die verschiedenen photosensibilisierten Oxidationen werden in *Typ I*, *Typ II* und *Typ III*^a eingeteilt.

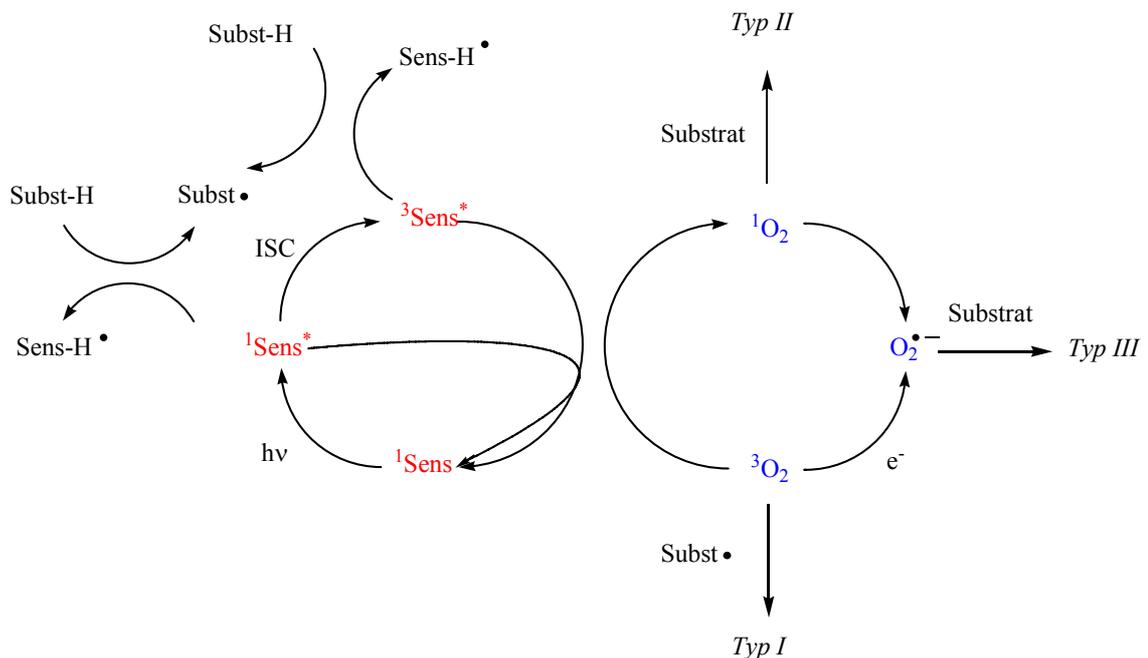


Abbildung 2.1 Verschiedene Typen der Photooxygenierung

^a Die Typ III – Terminologie ist in der Literatur nicht gebräuchlich

Typ I Photooxygenierungen verlaufen über Radikale: der angeregte Sensibilisator abstrahiert ein H – Atom aus dem Substrat und das so entstandene Radikal reagiert mit Triplett-Sauerstoff.

Als *Typ II* Photooxygenierungen werden Reaktionen bezeichnet, die über Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) verlaufen. Dieser wird durch einen spinerlaubten Triplett-Triplett- oder Singulett-Triplett-Energietransfer gebildet.

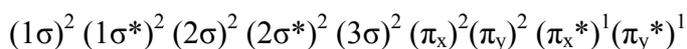
Findet ein Elektronentransfer vom angeregten Sensibilisator auf den Sauerstoff im Grundzustand $^3\text{O}_2$ statt, so bezeichnet man die Reaktion als *Typ III* Photooxygenierung. Von *Typ III* spricht man auch, falls zunächst ein Donormolekül vom angeregten Sensibilisator oxidiert wird, und anschließend das dabei gebildete Radikalanion des Sensibilisators $^3\text{O}_2$ zum Superoxid anion reduziert.

Neben der photosensibilisierten Bildung von $^1\text{O}_2$ und $\text{O}_2^{\cdot-}$ können diese reaktiven Zwischenstufen auch über andere Verfahren (z.B. $^1\text{O}_2$ aus Hypochlorit und H_2O_2 oder durch photokatalytische Zersetzung von Ozon; $\text{O}_2^{\cdot-}$ aus Superoxidverbindungen oder durch elektrochemische Reduktion) erzeugt werden.

Für selektive Photooxidationen ist vor allem der Typ II bedeutsam, deswegen wird im Folgenden insbesondere auf Singulett-Sauerstoff eingegangen.

2.1.1 Singulett-Sauerstoff

Der molekulare Sauerstoff hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration



Da die Orbitale π_x^* und π_y^* entartet und jeweils mit einem Elektron besetzt sind, ist der Grundzustand des molekularen Sauerstoffs ein Triplett-Zustand (beide Elektronen weisen nach der Hund'schen Regel parallelen Spin auf). Entsprechend der spektroskopischen Notation wird dieser Zustand als $^3\Sigma_g^-$ bezeichnet. Der erste angeregte Zustand des molekularen Sauerstoffs ist ein Singulett-Zustand ($^1\Delta_g$) mit zwei Elektronen in einem π^* -Orbital mit antiparallelen Spin, er liegt 22.5 kcal/mol über dem Grundzustand. Der nächste angeregte Zustand ist ebenfalls ein Singulett-Zustand $^1\Sigma_g^+$, in dem allerdings die beiden antiparallelen Elektronenspins nicht gekoppelt sind und die Energiedifferenz zum Grundzustand 37.5 kcal/mol beträgt.

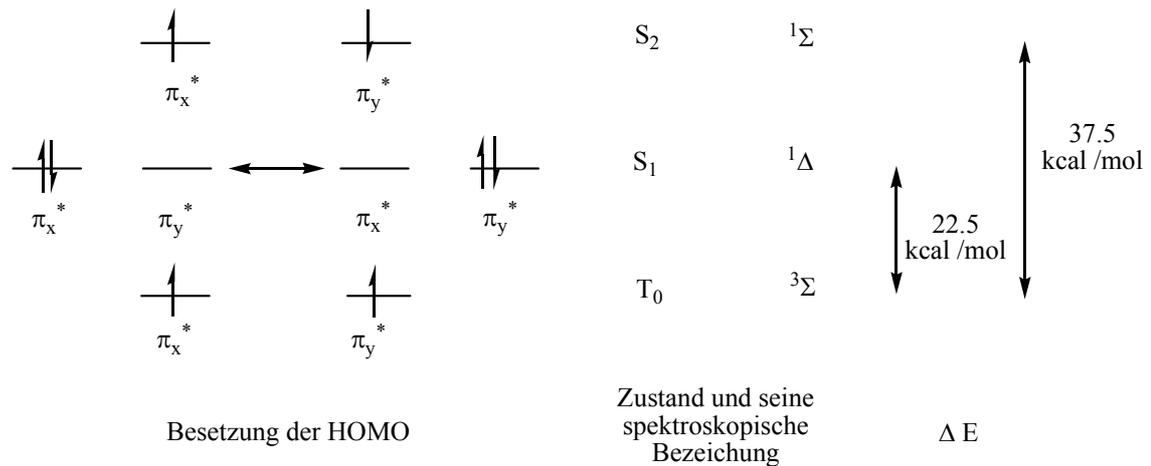
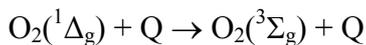
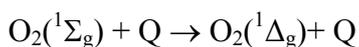


Abbildung 2.2 Die drei niedrigsten elektronischen Zustände des molekularen Sauerstoffs.

Die zwei Singulett-Sauerstoff-Zustände werden deutlich unterschiedlich schnell deaktiviert. Dieser Unterschied kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass die Löschung von $^1\Delta_g$, formuliert in der Gleichung:



ein spinverbotener Prozess ist, es sei denn, der Quencher Q hat eine Multiplizität größer als 1 und die freigesetzten 22.5 kcal werden in einem Produkt der Reaktion „untergebracht“. Auf der anderen Seite ist die Relaxation von Singulett-Sigma-Sauerstoff in den Singulett-Delta-Sauerstoff nicht spinverboden und setzt lediglich 15 kcal frei.

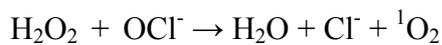


Diese zwei Faktoren verursachen, dass die meisten Moleküle $O_2(^1\Sigma_g)$ etwa 10^5 mal schneller gelöscht werden als $O_2(^1\Delta_g)^2$. Die aktive Spezies der Typ II Photooxygenierung ist molekularer Sauerstoff in seinem ersten angeregten Zustand $^1\Delta_g$ - bis jetzt wurde der zweite angeregte Zustand $^1\Sigma_g^+$ als eindeutig reaktive Komponente in einem Sauerstoffübertragungsprozess nicht beschrieben.

Die Existenz von Singulett-Sauerstoff wurde von Kautsky³ 1931 bewiesen. Er adsorbierte getrennt Farbstoff und ein farbloses Substrat an Kieselgel und belichtete anschließend das Gemisch in Gegenwart von Sauerstoff. Die farblosen Kieselgelpartikel verfärbten sich blaugrün (durch die Oxidation des Substrates zu Malachitgrün).

Kontrollversuche zeigten, dass ohne Belichtung oder in Abwesenheit von Sauerstoff keine Färbung zu beobachten war. Da durch die räumliche Trennung der Farbstoff und die Substratmoleküle nicht direkt miteinander reagieren können, postulierte Kautsky den „aktiven Sauerstoff“, der durch eine elektronische Anregung des Grundzustandes entsteht.

Es gibt viele Methoden, um $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) herzustellen, sowohl thermisch als auch photochemisch. Ein bekanntes thermisches Verfahren ist die Malet-Reaktion: Wasserstoffperoxid und Natriumhypochlorit erzeugen Singulett-Sauerstoff.



Gebräuchlich ist die Erzeugung durch Triplett-Sensibilisierung. Für gute Quantenausbeuten Φ_Δ der $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) - Bildung gelten folgende Kriterien:

- Hohe Φ_{ISC} des Übergangs $^1\text{Sens}^* \rightarrow ^3\text{Sens}^*$
- Lange $\tau(^3\text{Sens}^*)$
- $E(^3\text{Sens}^*) > E[^1\text{O}_2(^1\Delta_g)]$
- Stabilität des Sensibilisators gegenüber Triplett- und Singulett-Sauerstoff
- Der Absorptionsbereich des Sensibilisators sollte sich mit dem Absorptionsbereich der Verbindungen (Substrate als auch Produkte) im Reaktionsgemisch nicht überschneiden.

Zu den häufig verwendeten Sensibilisatoren gehören unter anderen Bengalrosa, Methylenblau oder Porphyrine.

Der gebildete Singulett-Sauerstoff wird in einer Reihe von Vorgängen abgebaut, welche die Lebensdauer $\tau[^1\text{O}_2(^1\Delta_g)]$ bestimmen: Deaktivierung durch Phosphoreszenz und bimolekulare Prozesse wie Quenching durch das Lösungsmittel, physikalisches Quenching durch eine Verbindung oder chemisches Quenching, d.h. die Reaktion mit einer Verbindung. Beim Quenching durch den Sensibilisator selbst kann es auch zu dessen chemischen Abbau kommen. Ein wichtiges Beispiel für eine Verbindung mit einer sehr effizienten physikalischen Quencheigenschaft ist das in grünen Blättern enthaltene β -Carotin. Das „Abfallprodukt“ der Photosynthese, der Sauerstoff, kann in

der Zelle zum Singulett-Sauerstoff angeregt werden. Das Carotin löscht den $^1\text{O}_2$ effizient durch Energietransfer und verhindert so den Abbau des Chlorophylls.

Tabelle 2.1 Singulett-Sauerstoff ($^1\Delta_g$) Lebensdauer in einigen Lösungsmitteln und in Luft.⁴

Lösungsmittel	$\tau [^1\text{O}_2 (^1\Delta_g)]$ in μs	Lösungsmittel	$\tau [^1\text{O}_2 (^1\Delta_g)]$ in μs
Wasser	3.1	Chloroform	229
Methanol	9.1	C_6D_6	681
Benzol	30	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	992
Aceton	51	CDCl_3	7 000
D_2O	68	C_6F_6	21 000
CH_3CN	77.1	CCl_4	59 000
CH_2Cl_2	99	Luft	86 000

Die Lebensdauer $\tau [^1\text{O}_2 (^1\Delta_g)]$ in gängigen Lösungsmitteln erstreckt sich von 3 μs bis einigen Millisekunden. In der Gasphase beträgt die Lebensdauer des $^1\Delta_g$ -Sauerstoffes 40 min! In deuterierten und perfluorierten Lösungsmitteln ergeben sich besonders große Werte von τ . In Wasser mit $\tau [^1\text{O}_2 (^1\Delta_g)] = 3.1 \mu\text{s}$ wird für $^1\text{O}_2$ eine mittlere Diffusionslänge von ca. 7800 Å, in D_2O mit $\tau [^1\text{O}_2 (^1\Delta_g)] = 70 \mu\text{s}$ eine mittlere Diffusionslänge von ca. 25 000 Å angegeben.⁵

$^1\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ ist ein elektrophiles Reagenz – es reagiert bevorzugt mit elektronenreichen Molekülen wie hochsubstituierten Alkenen und Sulfiden. Dabei gehen vor allem π -Systeme, deren Oxidationspotentiale größer als die Anregungsenergie von $^1\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ sind und die damit relativ schwache Elektronendonoren sind (kein Elektronentransfer), die Reaktion mit Singulett-Sauerstoff ein. Wegen der spezifischen Reaktivität und Chemoselektivität ist $^1\text{O}_2$ ein wertvolles Reagenz der organischen Synthese.

2.1.2 Reaktionstypen von $^1\text{O}_2 (^1\Delta_g)$

Die Reaktionen von $^1\text{O}_2$ mit Olefinen können in drei Gruppen eingeteilt werden: die Bildung von allylischen Hydroperoxiden durch Reaktionen nichtaktivierter Olefine mit allylischen H-Atomen (En-Reaktion),⁶ Bildung von 1,2-Dioxetanen aus elektronenreichen Olefinen ([2+2]-Cycloaddition)⁷ und die Bildung von Endoperoxiden

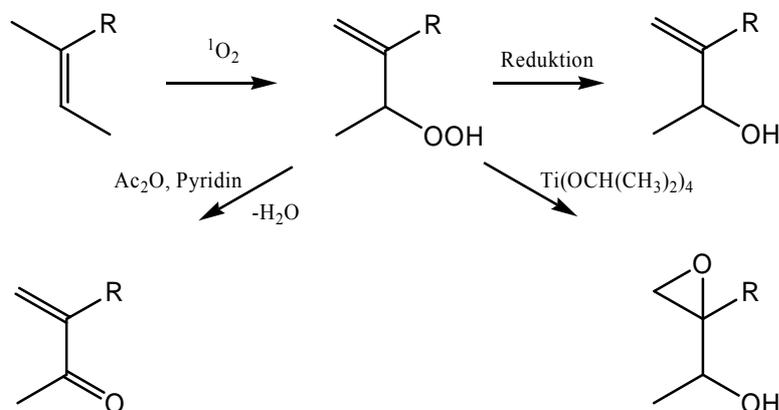
aus 1,3-Dienen ([4+2]-Cycloaddition).⁸ Zu den weiterhin wichtigen Reaktionen von $^1\text{O}_2$ zählt noch die Oxidation von Heteroatomen - z. B. die Bildung von Sulfoxiden und Sulfonen.⁹

2.1.2.1 En-Reaktion

Die En-Reaktion wurde das erste Mal 1943 von G.O. Schenk¹⁰ beschrieben und wird daher manchmal auch als Schenk-Reaktion bezeichnet. Im Verlauf der Reaktion greift $^1\text{O}_2$ einen der beiden Kohlenstoffe der Doppelbindung an und abstrahiert konzertiert einen allylständigen Wasserstoff. Auf diese Weise wird die Doppelbindung allylisch verschoben und es entsteht ein Allylhydroperoxid.

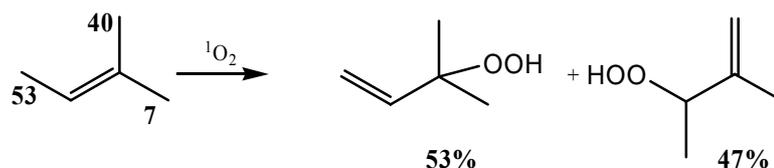
Allylhydroperoxide sind wertvolle Synthesebausteine, da sie leicht in Allylalkohole, Epoxyalkohole oder Enone umgewandelt werden können.¹¹

Elektronenreiche Olefine reagieren leicht mit $^1\text{O}_2$; es besteht sogar eine lineare Korrelation zwischen $\log k_r$ und dem ersten Ionisationspotential des Alkens.¹² Daher erhöht die Substitution der olefinischen Wasserstoffe durch elektronenschiebende Alkylgruppen die Geschwindigkeit der Reaktion.



Schema 2.1 Einfache Beispiele für das Synthesepotential von Allylhydroperoxiden.

Ein besonderes Merkmal der En – Reaktion ist eine Seitenselektivität, der „cis-Effekt“: die höher substituierte Seite eines trisubstituierten Alkens ist reaktiver.



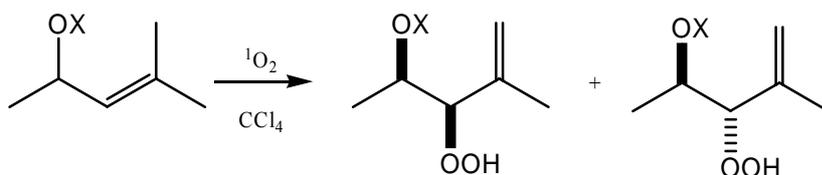
Schema 2.2 *cis* – Effekt der *En* – Reaktion von Methyl-2-buten. Die Zahlen stehen für den prozentualen Anteil der H – Abstraktion.

Unter mechanistischen Aspekten ist der *cis*-Effekt als ein Hinweis auf ein Peroxid als Zwischenstufe aufgefasst worden. Diskutiert werden außerdem zwitterionische und radikalische Zwischenstufen in der - sehr wahrscheinlich nicht konzertiert verlaufenden - *En*-Reaktion. Auch andere regio- und stereoselektive Phänomene suggerieren eine Peroxid - Zwischenstufe oder eine sehr ähnliche Geometrie im Übergangszustand.⁴ Im Gegensatz dazu zeigen neue theoretische Studien mit einfachen Systemen (z.B. mit Propen¹³), dass der Weg über ein Peroxid ausgeschlossen werden kann - ein zweistufiger Mechanismus mit einer offenkettigen diradikalischen Zwischenstufe wird postuliert. Marazana zeigte jedoch kürzlich, dass das experimentelle Vorgehen dieser Studien es unmöglich macht, zwischen dem Peroxid und dem offenkettigen Intermediat zu unterscheiden.¹⁴ Singleton *et al.* bezeichnen dieses mechanistische Paradoxon aufgrund ihrer experimentellen Arbeiten und theoretischer Berechnungen als „two-step no-intermediat mechanism“.¹⁵

Besonders wertvoll für die Anwendung der $^1\text{O}_2$ - *En*-Reaktion in der stereoselektiven Synthese ist der „Hydroxyeffekt“, der kürzlich für Allylkohole und ähnliche Substrate entdeckt wurde.¹⁶ Um eine synthetisch nutzbare Diastereoselektivität mit dem steuernden Effekt einer Wasserstoffbindung zu erreichen, muss dieser Effekt an die energetische Bevorzugung eines bestimmten Konformers des Alkens gekoppelt sein. Adam *et al.* konnten zeigen, dass eine bevorzugte Konformation wegen der Allylspannung ($A_{1,3}$ -Spannung¹⁷) in einer Serie von Allylkoholen¹⁸ und Aminen¹⁹ vorliegt und eine Wasserstoffbindung das ankommende $^1\text{O}_2$ (und andere) Enophil koordiniert. Auch die Regioselektivität wird durch diese Interaktion diktiert.

Am besten kann der Hydroxyeffekt am Beispiel der Umsetzung von 4-Hydroxy-2-methyl-2-penten mit Singulett-Sauerstoff und der Reaktion des entsprechenden Acetats verdeutlicht werden. Der Allylkohol zeigt eine auffallende

Diastereoselektivität für das *threo* (S^*, S^*) Produkt (93 : 7), während das acetylierte Derivat moderate Diastereoselektivität für das *erythro* (S^*, R^*) Produkt zeigt (61 : 39). Die Präferenz für das *erythro*-Produkt spiegelt die kleinere $A_{1,3}$ -Spannung, induziert durch das Acetat im Vergleich zu der Methylgruppe, wider.



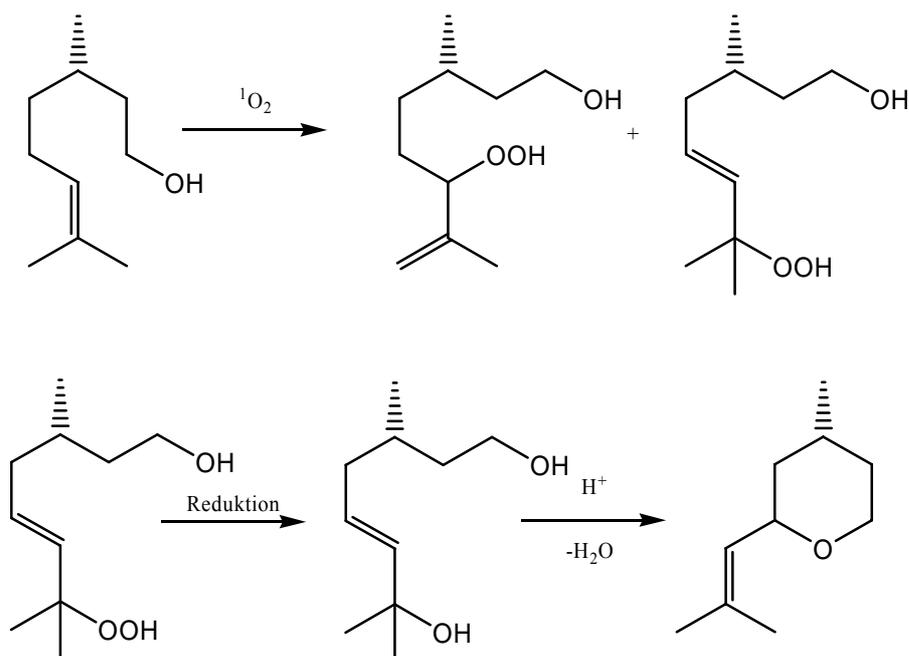
Schema 2.3 Photooxygenierung von Mesitylol.

Tabelle 2.2 Diastereoselektivität der Photooxygenierung von Mesitylol und Mesitylolacetat in CCl_4 .

X	(S^*, S^*)	(S^*, R^*)
H	93	7
Ac	39	61

Die dirigierende Funktion der Hydroxygruppe ist stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Je polarer das Lösungsmittel ist, desto stärker wird die Hydroxygruppe abgeschirmt (dies gilt insbesondere für protische Lösungsmittel) und der dirigierende Effekt geht verloren; dafür treten sterische Effekte in den Vordergrund.

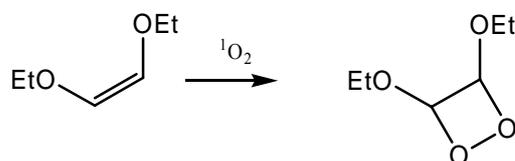
Ein Beispiel für eine wichtige industrielle Anwendung der En-Reaktion ist der erste Schritt der Synthese von Rosenoxid,²⁰ welches in der Parfümindustrie Bedeutung hat (zur Zeit ca. 100 Jahrestonnen). Ausgehend von (-)-Citronellol wird die Reaktion gegenwärtig meistens in Ethanol und mit BR als Sensibilisator durchgeführt. Technisch unbefriedigend ist, dass während der Photooxygenierung zwei regioisomere Hydroperoxide entstehen, wovon nur eines für die weitere Synthese verwendet werden kann.



Schema 2.4 Synthese von Rosenoxid aus Citronellol.

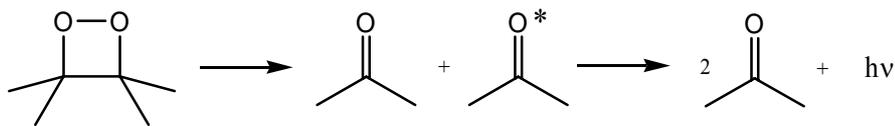
2.1.2.2 [2+2]-Addition

Auch bei dieser Reaktion wird ein Peroxid als eine wahrscheinliche und mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmende Zwischenstufe angenommen. Die Cycloaddition läuft bevorzugt dann ab, wenn kein allylischer Wasserstoff zur Verfügung steht und elektronenschiebende Substituenten an der Doppelbindung vorhanden sind.



Schema 2.5 [2+2]- Cycloaddition von 1O_2 an Z-1,2- Diethoxyethen.

Dabei entstehen 1,2-Dioxetane, deren Thermolyse in Carbonylverbindungen unter Lichtemission verläuft (Chemolumineszenz). Dieser Zerfall wird z. B. bei Leuchtkäfern (Luciferin-Reaktion) für die Biolumineszenzerscheinung verantwortlich gemacht.



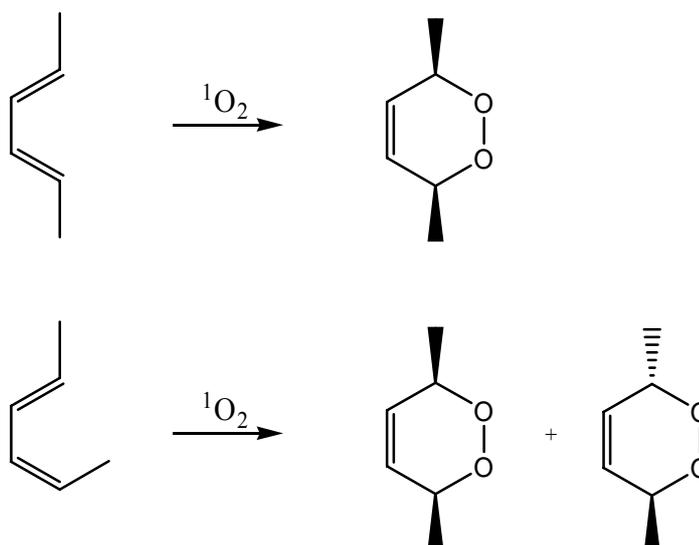
Schema 2.6 Schematische Darstellung der Chemolumineszenz beim Zerfall von 1,2 - Dioxetanen.

2.1.2.3 [4+2] – Cycloaddition

Seit den Anfängen der Stereoidchemie, in der Windaus und Brunken²¹ über die erste Photooxygenierung von Ergosterolderivaten berichteten, wurden Hunderte von Beispielen für diese Diels-Alder-analoge [4+2]-Cycloaddition an 1,3-Diene (acyclische Kohlenwasserstoffe, Aromaten, verschiedene Heterocyclen) mit $^1\text{O}_2$ als Dienophil gefunden.

Die Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktion von O_2 ($^1\Delta_g$) sind viel höher als die der thermischen Diels-Alder-Reaktion. Die Substituenteneffekte des Diens sind denen der Diels-Alder-Reaktion sehr ähnlich. Daher nimmt man auch einen sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand an. Elektronenschiebende Substituenten aktivieren das 1,3-Cyclodien gegenüber $^1\text{O}_2$, was klar demonstriert, dass diese [4+2]-Cycloaddition durch die Orbitalwechselwirkung (HOMO des Diens und LUMO von $^1\text{O}_2$) kontrolliert wird. Einige theoretische Modelle (MINDO/3 Berechnungen) suggerieren ein stabilisiertes Peroxid als Intermediat der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit Butadien²². Laut Sevin und McKee²³ dagegen verläuft die [4+2]-Cycloaddition über Diradikale, und kann als nichtsynchron – konzertiert bezeichnet werden. Experimentelle Arbeiten von Gollnick und Griesbeck²⁴ zeigten, dass *trans*, *trans*-2,4-Hexadien mit Singulett-Sauerstoff chemo- und stereoselektiv zum *cis*-disubstituierten Endoperoxid reagiert, jedoch das *cis*, *trans*-2,4-Hexadien eine Mischung aus dem erwarteten *trans*-Endoperoxid und dem *cis*-Isomer gibt. Auch weitere Arbeiten^{25,26} weisen darauf hin, dass die Interaktion von Singulett-Sauerstoff mit 1,3 Dienen, die eine konformativ flexible 2,3-Einfachbindung haben, über 1,4-Biradikale oder 1,4-Zwitterionen verläuft. Die 1,4-Biradikale oder 1,4-Zwitterionen können gespalten werden, so dass Triplett- Sauerstoff entsteht und eine *cis*-*trans*-Isomerisierung eintritt. Dagegen ergeben *s-cis*- fixierte 1,3-Diene hochstereoselektiv Endoperoxide. Auch die Untersuchungen zur Kinetik der Diels-

Alder Reaktion zwischen $^1\text{O}_2$ und symmetrischen und unsymmetrisch substituierten Furanen lassen auf einen konzertierten asynchronen Mechanismus schließen.²⁷

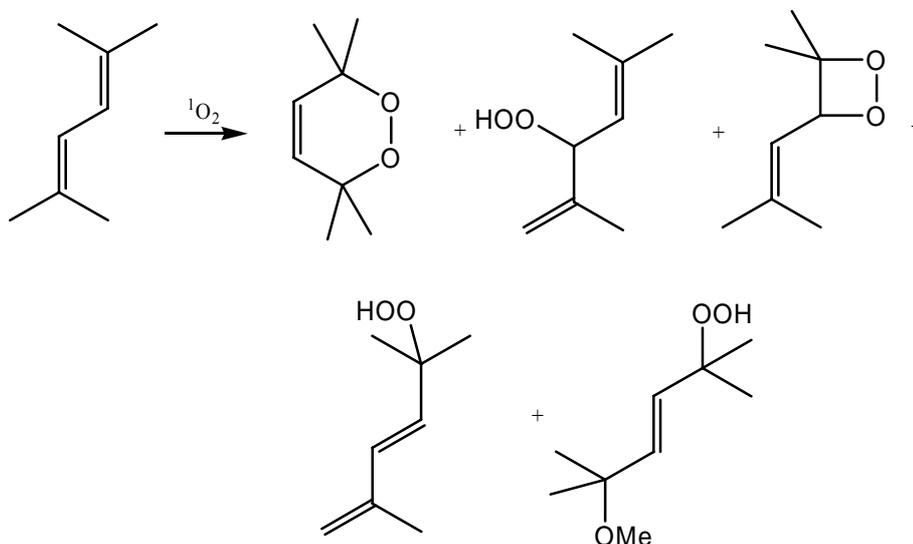


Schema 2.7 Photooxygenierung von *trans, trans*-2,4-Hexadien und *cis, trans*-2,4-Hexadien.

Die [4+2]-Cycloaddition ist nur eine von mehreren Möglichkeiten, wenn 1,3-Diene und Sauerstoff unter Photooxygenierungsbedingungen reagieren. Im Gegensatz zu Grundzustandsreaktionen gibt es eine Konkurrenz zwischen der *En*-Reaktion, der [2+2]-Cycloaddition und dem physikalischen Löschprozess der angeregten Spezies. Drei Faktoren kontrollieren vorwiegend die Chemoselektivität der Photooxygenierung der Substrate mit zwei konjugierten Doppelbindungen:

- Der Anteil am *s-cis* Konformer im Gleichgewicht erhöht die Wahrscheinlichkeit für die [4+2]-Cycloaddition. Allerdings kann auch ein kleiner Anteil am *s-cis* Konformer, wegen der sehr kleinen Aktivierungsenergie für diese Reaktion, zu beträchtlichen Ausbeuten an Endoperoxid führen.
- Besteht eine relative Reaktivitätsdifferenz der Doppelbindungen, z.B. ein zusätzlicher Alkoxy-Substituent, so kann eine Doppelbindung für die [2+2]-Cycloaddition aktiviert werden.
- Eine optimale geometrische Ausrichtung der allylischen Wasserstoffe (perpendicular zur Doppelbindungsebene) ist Voraussetzung für die *En*-Reaktion.

Als Modellverbindung für die Untersuchung der Chemoselektivität wurde 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien intensiv durch mehrere Gruppen^{28,29,30,31,32} untersucht.

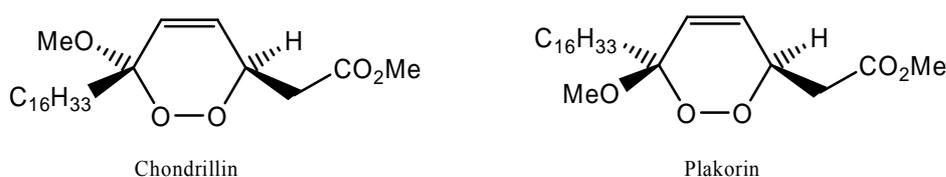


Schema 2.8 Photooxygenierung von 2,5 – Dimethyl-2,4-hexadien.

Die Zusammensetzung des Produktgemisches (Endoperoxid aus der [4+2]-Cycloaddition, allylisches Hydroperoxid aus der En-Reaktion, 1,2-Dioxetan aus der [2+2]-Cycloaddition, Dienhydroperoxid aus der vinylogen En-Reaktion oder radikalinduzierten Umlagerung und ein Methanol-Abfangsprodukt) variierte in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

Diastereoselektive Kontrolle in der [4+2]-Cycloaddition kann durch chirale Auxiliare oder konformative Effekte des Substrates induziert werden: Der Angriff von Singulett-Sauerstoff richtet sich auf die weniger abgeschirmte Seite des Diens, oder es kontrolliert eine elektrostatische Interaktion zwischen dem Substrat und dem ankommenden Dienophil. Adam *et al.* erreichten eine hohe faciale Selektivität (d.r. $\geq 95 : 5$) bei der Photooxygenierung von 2,2-Dimethyloxazolidin-substituierten Amiden der Sorbinsäure, bedingt durch die sterische Interaktion zwischen 1O_2 und dem Substituenten.³³ Auch polare Substituenten können die faciale Selektivität der [4+2]-Cycloaddition beeinflussen.³⁴ Dass die bei der [4+2]-Cycloaddition beobachteten Diastereoselektivitäten bei vielen Reaktionen lediglich mittelmäßig sind, hängt oft mit dem Fehlen von konformativen Präferenzen zusammen.³⁵

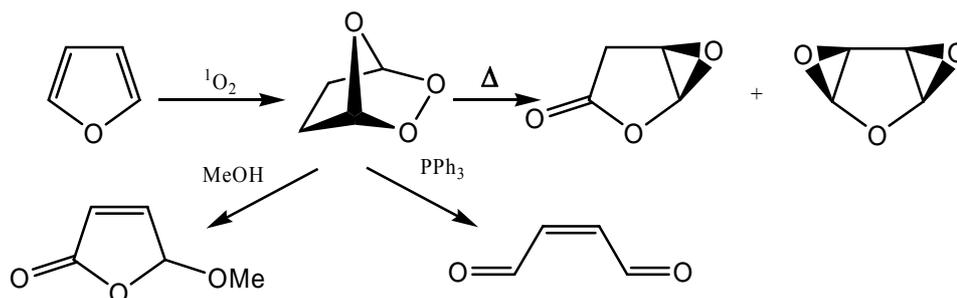
Einige Peroxide, die durch die Photocycloaddition von $^1\text{O}_2$ an 1,3-Diene erhalten wurden, sind unter pharmakologischen Gesichtspunkten oder als Modellverbindungen für biochemische Studien interessant. Beispiele hierfür sind das Ascaridol, das in der Human- und Veterinärmedizin gegen Askariden gebraucht wurde, die antitumoraktiven cyclischen Peroxyketale Chondrillin und Plakorin³⁶ oder das in der Prostaglandinbiosynthese³⁷ vorkommende PGG₂.



Schema 2.9 Antitumoraktive Peroxyketale Chondrillin und Plakorin.

Überwiegend werden die gebildeten Endoperoxide für die meisten präparativen Zwecke *in situ* generiert und direkt weiter umgesetzt und führen zu synthetisch wertvollen Produkten oder Bausteinen für organische Synthesen³⁸. Die schwache O-O-Einfachbindung macht die Endoperoxide sensibel für eine homolytische Spaltung. Eine nucleophile Öffnung des Ringes ist eine andere Möglichkeit, selektive Transformationen durchzuführen: Reduktionen zu Diolen, Oxidationen zu Dicarbonylprodukten, Umlagerungen zu Hydroxycarbonylverbindungen (Kornblum - DeLa Mare – Reaktion), Epoxycarbonylverbindungen, *bis*-Epoxyden und Endienonen oder Addition zu polycyclischen Dioxanen³⁹ oder Trioxanen,⁴⁰ welche zum Teil beachtliche Antimalariaaktivitäten zeigen.

Die Photooxygenierung von heterocyclischen Substraten wie Furanderivaten führt ebenfalls zu einer Reihe synthetisch wertvoller Produkte wie z. B. *bis*-Epoxyden, Epoxylactonen, Endionen, *cis*-Diacyloxiranen, Enolestern und Butenoliden. Das erhaltene Hydroxyfuranon kann als C₄-Baustein für eine Reihe von Natur- und Wirkstoffen eingesetzt werden.⁴¹



Schema 2.10 Photooxygenierung von Furan und Umsetzung des Endoperoxids zu weiteren Produkten.

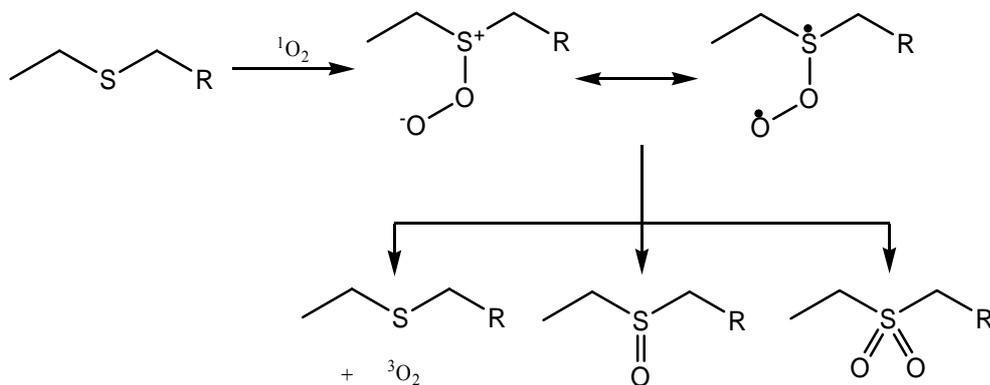
Auch Pyrrole, Thiazole, Oxazole können zu Endoperoxiden photooxygeniert werden. Die meisten dieser hochreaktiven Peroxide können jedoch nicht isoliert werden, werden aber als plausible Intermediate der Reaktion angenommen.

2.1.2.4 Reaktionen mit Schwefelverbindungen

Die Photooxygenierung von Sulfiden wurde das erste Mal von Schenck und Krauch⁴² im Jahr 1962 beschrieben. Das Verständnis dieser Oxidationen ist gerade durch die zentrale Rolle der Sulfide in lebenden Organismen wichtig (Modifikation der organischen Sulfide und Biopolymere, die Methionin enthalten).

Das Persulfoxid ($R_2S^+-OO^- \leftrightarrow R_2S^*-OO^*$) ist das erste Intermediat der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Sulfiden.⁹ Es kann als ein Resonanzhybrid zwischen der zwitterionischen und der diradikalen Struktur betrachtet werden. Es ist eine schwach gebundene Spezies, die dennoch eine ausreichend lange Lebensdauer hat, um eine Reihe von inter- und intramolekularen Reaktionen einzugehen. In erster Linie reagiert das Persulfoxid als ein Nukleophil am terminalen Sauerstoff, aber es hat die Tendenz, sich in sekundäre Intermediate umzuwandeln, die sich oft wie elektrophile, oxidierende Reagenzien verhalten.

Persulfoxide gelten als synthetisch nützvolle Intermediate, da sie durch die Auswahl der Reaktionsbedingungen und der Substituenten in eine Reihe von Substanzklassen umgewandelt werden können: In Abhängigkeit vom Lösungsmittel tritt bei der Photooxygenierung von Thioethern physikalisches Quenching oder chemisches Quenching zum Sulfon, Hydroperoxysulfoniumion oder Sulfoxid auf. Dabei werden interessante Intermediate wie z.B. ein Hydroperoxysulfoniumylid durchlaufen.



Schema 2.11 Photooxygenierung von Sulfiden

2.2 Heterogene Medien für Photooxygenierungsreaktionen

Ein fundamentales Merkmal vieler erfolgreicher regio- und stereoselektiver synthetischer Strategien ist die gleichzeitige Einschränkung der Konformationsflexibilität und der Annäherungsgeometrie der reagierenden Komponenten.

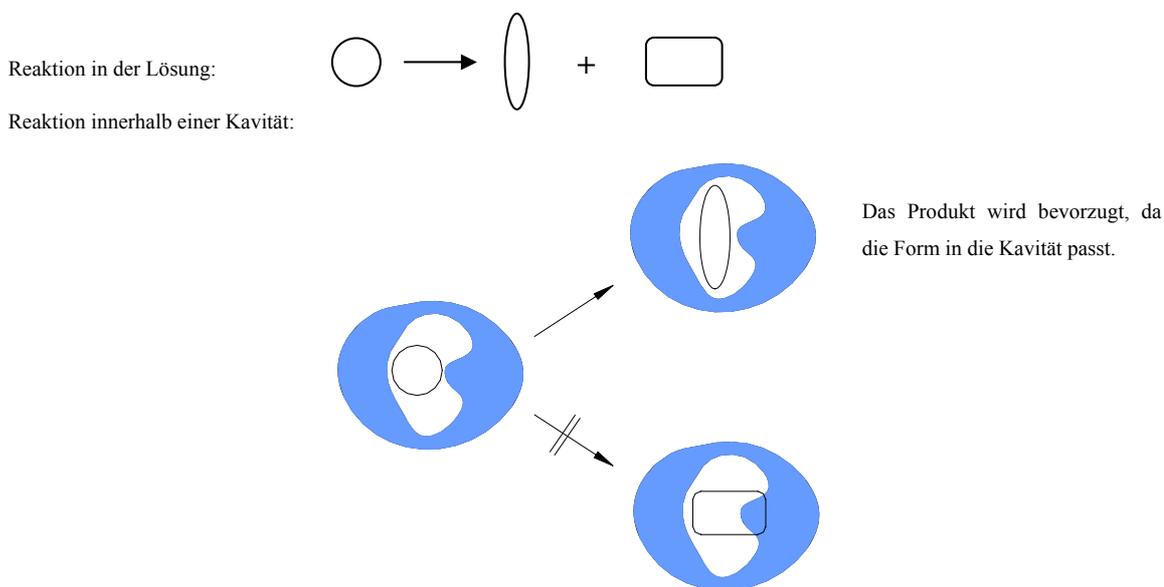


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung des Einflusses des freien Volumens innerhalb der Kavität auf die Produktverteilung.

Die Größe des Reaktionsraumes, in dem eine Reaktion durchgeführt wird, kann bei überproportional großen „Behältern“ im Vergleich zu Reaktanten, vernachlässigt werden. Sind jedoch die an der Reaktion beteiligten Moleküle vergleichbar groß wie der Reaktionsraum, sollte es möglich sein zu kontrollieren, was innerhalb dieses begrenzten Raumes passiert. Die Natur führt uns eine derartige perfekte Kontrolle z. B. durch die Umgebung in der Photosynthese oder in der Übertragung visueller Reize (Sehprozess) vor.

Die in „Mikroreaktoren“ erreichten Effekte werden verursacht durch:

- die Größe und Form der Reaktionsräume und damit die Beschränkung der Rotation und Translation der Substrate und der Intermediate. Ob eine Reaktion stattfindet, hängt davon ab, ob das Produkt in den vorgegebenen Raum passt - starke Änderungen der Kavität werden nicht toleriert (Abb. 2.3.) Auch das freie Volumen innerhalb der Kavität ist ein wichtiger Parameter, dessen Größe, Form und Ausrichtung die Photoreaktion beeinflussen. Es gibt flexible (Lösung, Micellen, Mikroemulsionen, flüssige Kristalle) und unflexible Kavitäten (Kristalle, Zeolithe, Wirt-Gast-Komplexe).
- Trennung oder Kontakt von Substrat und Sensibilisator
- spezielle funktionelle Gruppen, die in der Kavität enthalten sind und die mit dem Gast interagieren. „Aktive“ Wände können attraktiv oder repulsiv sein, die „Wand-Gast-Interaktion“, verursacht durch van der Waals Kräfte, H-Brücken (z.B. bei Cyclodextrinen, Kieselgel) oder elektrostatische Kräfte (z.B. bei Zeolithen) beeinflusst die Lokalisierung oder die Konformation des Gastes in der Kavität (Abb.2.4.).

Allgemein schaffen räumlich beschränkende Medien neue Energiebarrieren, oder sie setzen die Entropiebarrieren herab. Insgesamt ist der Entropieaspekt besonders bedeutsam, so können sogar ungewöhnliche mechanistische Wege eingeschlagen werden (z.B. beim Sehprozesses: „hula twist“- statt „one bond flip“ - Isomerisierung).^{43,44}

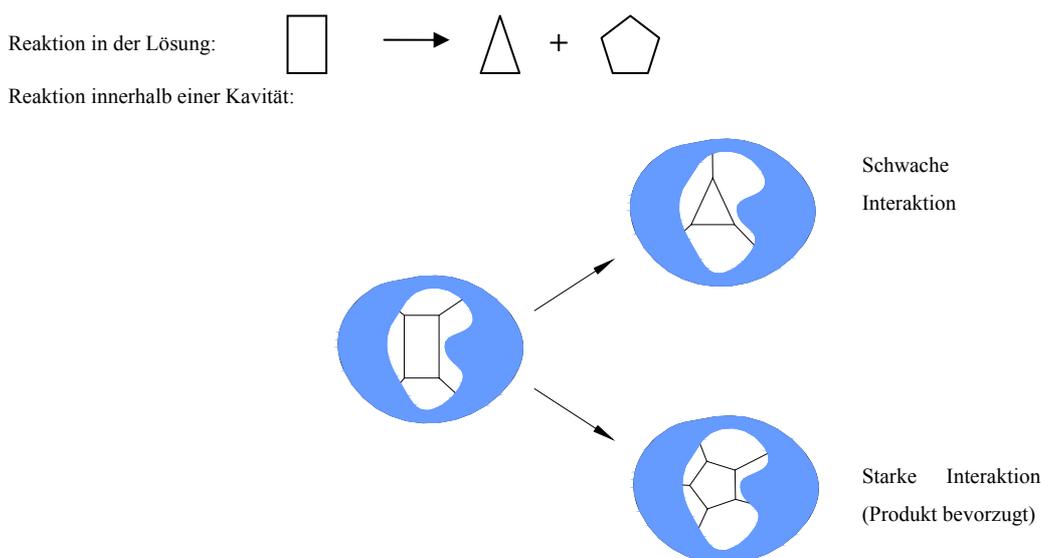


Abbildung 2.4 Schematische Darstellung der Interaktion zwischen dem Reaktionsraum und den Gast.

In den letzten drei Jahrzehnten wurden eine Vielzahl von organisierten Materialien als Medien (Kristalle, Flüssigkristalle, Micellen, Monoschichten, Filme, Oberflächen und natürliche Systeme wie DNA) für die Kontrolle des Verhaltens des angeregten Zustands von organischen Molekülen untersucht.⁴⁵ Zum Beispiel wurden supramolekulare Systeme wie Zeolithe als Wirte genutzt, um die Selektivität der Singulett-Sauerstoff En-Reaktion⁴⁶ oder der Photooxygenierung von Sulfiden⁴⁷ zu beeinflussen.

Singulett-Sauerstoff kann in Feststoffen mit kovalent verankerten Farbstoffen in Gegenwart von Sauerstoff erzeugt werden. Wichtige Aspekte bei der Beurteilung der Brauchbarkeit des Wechsels vom homogenen zum heterogenen Medium sind geeignete Substrate, das verwendete Lösungsmittel, die Wiederverwendbarkeit des Sensibilisators sowie die Regio- und Chemoselektivität der Oxygenierung.⁴⁸

Die Verwendung von Sensibilisatoren, die an feste Träger gebunden sind, bietet mindestens folgende Vorteile:

- Die Aggregation (Di-, Oligomerisierung) des Farbstoffes wird verhindert, dadurch gibt es weniger Selbstlöschung und die Quantenausbeute für die Singulett-Sauerstoff-Bildung steigt,

- die Photostabilität des Sensibilisators steigt, weil bimolekulare Abbaumechanismen unterdrückt werden,
- eine weites Spektrum von Reaktionsmedien steht zur Verfügung,
- der Sensibilisator kann leicht von den Produkten getrennt werden, daraus folgt zum Einen eine vereinfachte Reinigung des Produktes, zum Anderen die Möglichkeit der Wiederverwendung des Farbstoffes.

Natürlich kann Singulett-Sauerstoff auch vom festen Träger, genauso wie von den Lösungsmittelmolekülen, gelöscht werden.

Alle gängigen Sensibilisatoren wurden inzwischen an feste Träger gebunden und für die Synthese verwendet. Bengalrosa wurde unter anderem an Polyamide, Polymethacrylate, bromomethyliertes Glas und Baumwolle gebunden. Die besten Ergebnisse wurden mit BR gebunden an chloromethyliertes Polystyrol erzielt. Der Vorteil gegenüber BR besteht unter anderem in der Möglichkeit der Durchführung der Reaktion in Chloroform oder Dichlormethan. So konnten z.B. mit α und β -Pinen Ausbeuten bis zu 40 % erreicht werden. Allerdings bleicht der Sensibilisator relativ schnell aus und muss kontinuierlich ergänzt werden.⁴⁹

Andere verbreitete Sensibilisatoren sind Porphyrine und Phthalocyanine mit einer Vielzahl von koordinierenden Metallen (z.B. Zn, Al, Ga, Ge, Si...) und verschiedenen funktionellen Gruppen (z.B. COOH, NH₂, SO₃). Das Si(OH)₂-Tetrasulphthalocyanin zum Beispiel wurde im IRA-400 Ionentauscher verankert. Mit diesem Katalysator im Ethanol erreicht man bei der Umsetzung von Cyclopentadien einen vollständigen Umsatz zu 4,5-Epoxy-2-pental bei einem Substrat : Phthalocyanin - Verhältnis von 8000 : 1. Die hohe Stabilität dieser Klasse von Sensibilisatoren macht die Tatsache deutlich, dass die Umsetzung von Citronellol ohne Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit neunmal wiederholt werden konnte.⁵⁰ Apolare Farbstoffe wie Zn- oder H₂-Tetraphenylporphyrine wurden in hydrophobe Polydimethylsiloxane (PDMS) eingebettet, woraus lichtdurchlässige und gegenüber der Oxidation sehr stabile Materialien entstanden. Die Adsorption der olefinischen Substrate an PDMS führt zu guten Oxygenierungsgeschwindigkeiten in Ethanol und das Lösungsmittel kann den Farbstoff nicht herauswaschen.⁵¹

Seit langer Zeit werden Polymere in der Peptidsynthese und der kombinatorischen

Chemie als Trägersubstanzen oder heterogene Katalysatoren in Lösung eingesetzt (z.B. in der Merryfieldsynthese). Im Allgemeinen gewann die lösungsmittelfreie organische Synthese in den letzten Jahren an Bedeutung und wurde zu einer kraftvollen Methode entwickelt. So gibt es inzwischen zahlreiche Anwendungen, die einen ökonomischen und umwelttechnischen Vorteil gegenüber den Standardmethoden bieten.⁵²

Im Folgenden werden einige der meistverbreiteten heterogenen Medien für organische Reaktionen vorgestellt, insbesondere Zeolithe, da diese sehr breite Anwendungsmöglichkeiten bieten.

2.2.1 Zeolithe

Zeolithe bilden eine einzigartige Klasse von Materialien. Sie können als offene Silicatstrukturen betrachtet werden, in welchen zu bestimmten Teilen Si durch Al substituiert wurde (allgemeine Formel: $[M^I_2, M^{II}]O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$). Das so erhaltene Gerüst enthält Poren, Kanäle und Käfige verschiedener Dimensionen und Formen. Die Poren und Käfige können eine Vielzahl photochemisch interessanter Moleküle selektiv unterbringen, entsprechend der Größe und Form. Photoaktive Gastmoleküle können organische Photosensibilisatoren, anorganische Halbleiter oder eine Kombination aus beiden sein. Außerdem können Titan oder Vanadium im Zeolithgerüst die Struktur als Ganzes zu einem Photokatalysator machen. Die Zeolith-Katalysatoren sind viel versprechend u.a. bei der Verminderung der Luft- und Wasserverschmutzung durch die Nutzung der Sonnenenergie, dem Abbau von SO_x und NO_x , der lichtinduzierten Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, der Photooxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen, Erzeugung von Hydroperoxiden und anderen Photoprozessen. Sie sind vom großen aktuellen Interesse, besonders in Umweltwissenschaften und für die Entwicklung von alternativen und erneuerbaren Energieressourcen.⁵³

Die Attraktivität der Zeolithe als Wirtmoleküle liegt in ihrer großen Oberfläche und innerem Volumen der Poren. Die Oberflächen liegen im Bereich $400-650 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und ein Volumen von ca. $0.1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ist nicht ungewöhnlich für konventionelle Zeolithe. Tatsächlich sind sie die am häufigsten eingesetzten porösen Materialien, die fähig sind, Gastmoleküle zu adsorbieren. Die Geometrie des Inneren und die Dimensionen der Poren variieren in Abhängigkeit von der Struktur der Zeolithe. Dreidimensionale *large-*

*po*re Zeolithe wie Faujasite X und Y werden häufig als Matrix eingesetzt. Der Grund dafür ist die Präsenz von großen Hohlräumen in Dimensionen von 1.1 - 1.4 nm welche in drei Richtungen miteinander verknüpft sind.

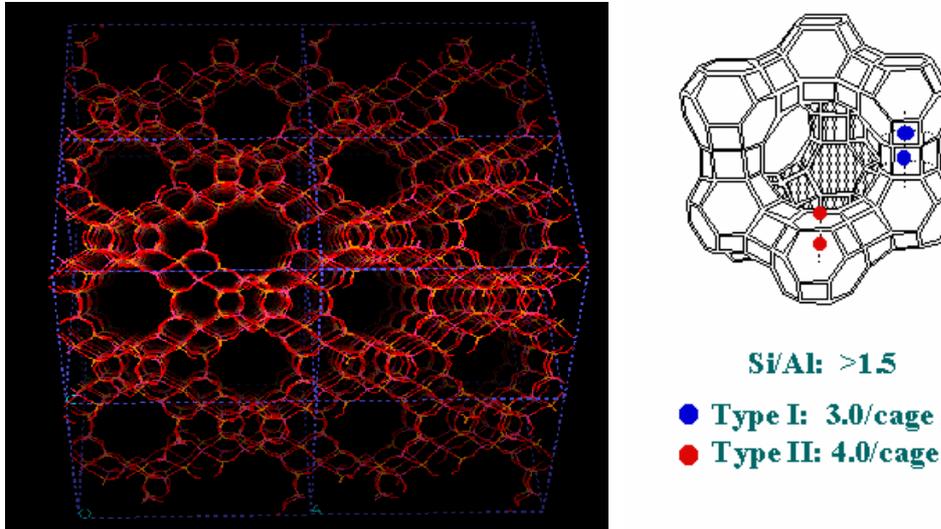


Abbildung 2.5 Struktur des Faujasite - Zeolith (links) und Aufbau eines Supercage.⁵⁴

Spezifische Eigenschaften der Zeolithe, die sie besonders geeignet als Wirte für Photosensibilisatoren machen, sind:

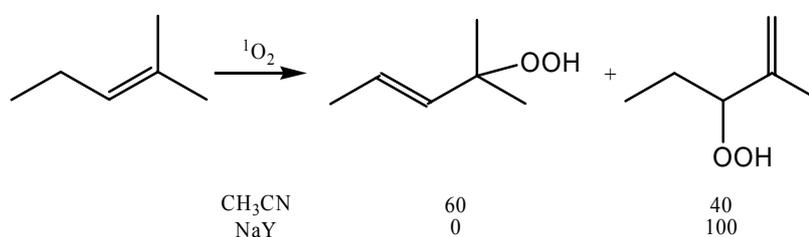
- photochemische Stabilität und große chemische und thermische Inertheit,
- Transparenz für UV- VIS Strahlung oberhalb 240 nm, so dass die Gastmoleküle im Inneren durch das Licht erreicht werden,
- die Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung des Gerüsts zu variieren,
- hohe Adsorptionsfähigkeit für organische Moleküle,
- Konzentration des Substrates in der Nähe des Sensibilisators, was einen erfolgreichen katalytischen Prozess gewährleistet,
- die Möglichkeit zur Modulierung der Polarität und der Größe der Kanäle. Letzteres kann zu bedeutenden Modifikationen im elektronisch angeregtem Zustand und zur Konformationsimmobilität der Gäste im Inneren führen.

- Die Fähigkeit des Zeolithgerüsts aktiv als Donor oder Akzeptor an Elektronentransferprozessen teilzunehmen.

Die Lebensdauer von $^1\text{O}_2$ im Y-Zeolith beträgt $7,5 \mu\text{s}$ und das Molekül kann sich innerhalb dieser Lebensdauer durchschnittlich 370 \AA weit bewegen.^a Damit können über 5000 *Supercages* (ein dreidimensionales Netzwerk von sphärischen Kavitäten) in der Umgebung des Entstehungsortes erreicht werden. Die Geschwindigkeitskonstante für die Löschung von $^1\text{O}_2$ ist in Zeolithen viel größer als im Lösungsmittel.⁵⁵

Farbstoffe wie Thionin oder Methyleneblau können in kleinen Konzentrationen in Zeolithe eingebracht werden. Dabei ist es für die Effektivität der Photooxygenierungsreaktion wichtig, dass die Farbstoffmoleküle monomer vorliegen.

Im Jahr 1996 berichteten Ramamurthy und Li⁵⁶, dass die Regioselektivität der En-Reaktion sich beim Übergang vom Reaktionsmedium Lösung zum Reaktionsmedium Zeolith dramatisch ändert. Besonders Zeolithe mit kleinen, harten Kationen wie Li^+ und Na^+ zeigen Einfluss auf die Selektivität der En-Reaktion. Einer der Resultate ist die Abwesenheit des „cis“-Effektes im Zeolith.



Schema 2.12 Vergleich der Regioselektivität der En-Reaktion in der Lösung und im Zeolith.

Für den Mechanismus wurde von Clennan und Sram⁵⁷ eine Wechselwirkung mit dem Peroxid-Intermediat vorgeschlagen und so der Einfluss auf die Regioselektivität durch die Orientierung der Alkene, die Position des Kations und die Richtung, aus der $^1\text{O}_2$ sich nähert, erklärt.⁵⁸ Das Alkalimetallkation komplexiert den distalen Peroxid-Sauerstoff, was zu einer größeren positiven Ladung auf dem Kohlenstoffgerüst führt,

während die sterische Wechselwirkung zwischen dem Kation und den Alkylsubstituenten sich auf die Stabilität des Übergangszustands, der zum intermediären Pereperoxid führt, auswirkt. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen im Pereperoxid sind unsymmetrisch und erklären so die Markovnikov-Selektivität.

Die Photooxidation einiger 1-Aryl-2-methylpropene im NaY-Zeolith liefert hoch chemoselektiv allylische Hydroperoxide als Produkte der En-Reaktion.⁵⁹ In Lösung hingegen konkurriert die En-Reaktion mit der [4+2]- und der [2+2]-Cycloaddition. Die Autoren deuten das Resultat mit der Annahme verschiedener Intermediate für diese Reaktionen: [4+2]- und [2+2]-Cycloadditionsprodukte entstehen über ein 1,4-zwitterionisches Intermediat, die En-Produkte über ein Pereperoxid. Die starke Wechselwirkung zwischen Na^+ und dem elektronenreichen Aromaten im NaY-Käfig destabilisiert die zwitterionische Struktur, weil der Aromat durch die Komplexbildung an Elektronendichte verliert. Aus dem gleichen Grund wird die Seitenselektivität der Reaktion beeinflusst (anderes *twin/twix*-Verhältnis als in der Lösung).⁶⁰

Um diese Reaktionen synthetisch relevant zu gestalten, muss vor allem die Produktausbeute pro Masse des Zeoliths gesteigert werden. Beispielsweise werden bei der En-Reaktion nur 10 – 30 mg des Olefins pro 1 g Zeolith umgesetzt. Außerdem wird das Produkt (Hydroperoxid) sehr gut am Zeolith adsorbiert und muss oft unter Zusatz von PPh_3 extrahiert werden.⁵⁶ Begleitet wird die Oxidation zum Teil durch den Zerfall des Farbstoffs und des Hydroperoxids, die in Gegenwart von Licht und Sauerstoff nicht stabil sind, sowie durch die säurekatalysierten Umlagerungen der Alkene (Seitenreaktionen, potentielle Säure-Eigenschaft von NaY).^{61,62}

Ruthenium (III) trisbipyridyl ist eines der favorisierten photoaktiven Komplexe für die Untersuchung von PET im Zeolith. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ kann im Inneren der Zeolithe durch die „ship-in-a-bottle synthesis“⁶³ synthetisiert werden (ein Objekt, dessen Größe und Form das Durchgehen durch die Kanäle erlauben, wird in ein anderes Objekt umgewandelt, das durch das gleiche „Fenster“ nicht mehr nach außen gelangen kann). Die Einschließung großer heterocyclischer Kationen wie dem

^a berechnet mit der Einstein-Gleichung $\langle x^2 \rangle = 6Dt$, mit $\langle x^2 \rangle$ für mittleren quadratischen Abstand vom Ausgangsort und dem Diffusionskoeffizienten D . Im Zeolith gilt annähernd: $D(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$.

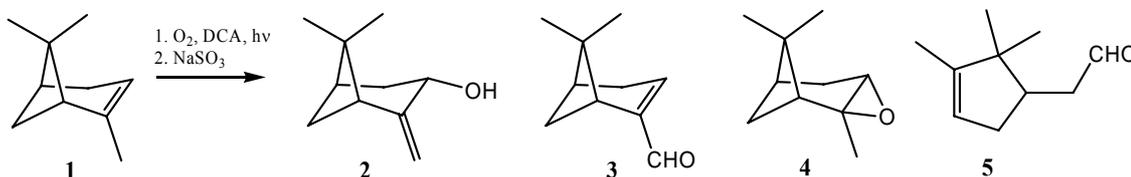
2,4,6-Triphenylpyryliumkation im Zeolith-Supercage erhöht bedeutend die thermische und photochemische Stabilität dieser Sensibilisatoren.

Es gibt allerdings keine stabilen chiralen Zeolithe, daher versucht man durch den Einsatz eines chiralen Induktors, z. B. Ephedrin, Norephedrin, Pseudoephedrin, eine lokale Chiralität der Matrix zu erreichen (CIM, chiral induktor method). Da Induktor und Reaktant statistisch verteilt sind, gibt es jedoch keine quantitative symmetrische Induktion und so liegt der Enantiomerenüberschuss für Photooxygenierungsreaktionen bei 15 – 30 %, je nach Wassergehalt des Zeoliths und der Art des Kations.⁴⁶

2.2.2 Andere Matrizen für Photooxygenierungsreaktionen

In der Lösungsphase besteht für manche Sensibilisatoren (z. B. DCA) die Konkurrenz zwischen der Photooxygenierung über Singulett-Sauerstoff (*Typ II*) und über Elektronentransfer (*Typ III*). Einbettungen in polymere Träger wie z. B. Nafion bieten eine Lösung dieses Problems: durch die Trennung von Farbstoff und Substratmolekül kann der Elektronentransfer ausgeschlossen werden und damit

die Chemoselektivität der Reaktion erhöht werden.⁶⁴



Schema 2.13 Photooxygenierung von α -Pinen.

Tabelle 2.3 Produktverteilung bei der DCA sensibilisierten Photooxygenierung von α -Pinen in verschiedenen Medien.

Medium	2	3	4	5
CH_3CN	52	32	13	3
CH_2Cl_2	85	10	5	0
α -Pinen in Nafion/DCA in CH_2Cl_2	100	0	0	0
α -Pinen und DCA in Nafion	0	94	4	2

Nafion ist eine Familie von Polymeren, die aus einer perfluorierten Hauptkette und kurzen polaren Nebenkettchen bestehen. Die Nebenkettchen enden mit einer Sulfongruppe. In Wasser aufgequollen erinnert Nafion an eine inverse Micelle: die hydratisierten SO_3^- Gruppen bilden Kavitäten, die Wasser enthalten, mit einem Durchmesser von ca. 40 Å. Die Kavitäten sind innerhalb der perfluorierten Matrix miteinander über kurze Kanäle (10 Å Durchmesser) verbunden. Diese optisch transparenten Membransysteme sind für spektroskopische und photochemische Untersuchungen leicht zugänglich. Mit Wasser aufgequollenes Nafion kann aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe sowie organische Farbstoffe aufnehmen. So erhöht sich die Möglichkeit, lokal das organische Substrat und den Sensibilisator zu konzentrieren.

Außer DCA wurden in den Nafionmembranen unter anderem auch Pt(II)-Pyridiniumsalz-Sensibilisatoren verankert mit einem Pt : Substrat – Verhältnis von 1 400 bis 14 000, die sich für eine vollständige Umsetzung einiger ungesättigter Verbindungen innerhalb wenigen Stunden als ausreichend erwiesen haben. Allerdings sind die Produkte Alkohole und Ketone, was darauf schließen lässt, dass die Hydroperoxide durch Pt zersetzt werden.

Eine andere Klasse von Microreaktoren, die in der Photochemie genutzt werden, sind Polyethylenfilme. Diese gehören allerdings zu einer komplexen Familie von Materialien, welche zu ca. 50 % aus kristallinen und zu ca. 50 % aus amorphen oder Grenzflächenregionen bestehen⁶⁵. Eine Vielzahl von organischen Molekülen kann in eine LDPE-Matrix durch das Aufweichen des Films in einem quellenden Lösungsmittel, welches das Gastmolekül enthält, aufgenommen werden. Der Quell-Prozess, durch den das Substrat eingeführt wird, öffnet das Netzwerk in amorphen und Grenzflächenregionen. Im letzteren Bereich verbleibt das Gastmolekül auch nach der Entfernung des Lösungsmittels. LDPE wurde als Reaktionsmedium genutzt, um Reaktionswege für eine Vielfalt von Gastmolekülen zu kontrollieren. Unter anderem für die Synthese von großen Ringen unter Ausschluss der intermolekularen Ringbildung (dilution concept).⁶⁶

Polystyrolgebundene Sensibilisatoren wurden schon früh entwickelt: als erstes das bereits erwähnte Bengalrosa⁶⁷. Kürzlich wurde von zahlreichen anderen Beispielen berichtet, wie z.B. ionischen Porphyrinen an kationisch funktionalisierten Polystyrol⁶⁸

oder polystyrolgebundenem Benzophenon als immobilisiertem Triplett-Photosensibilisator.⁶⁹

Tabelle 2.4 Singulett-Sauerstoff ($^1\Delta_g$) Lebensdauer in einigen heterogenen Medien

Medium	Y-Zeolith	Nafion/Wasser	Nafion/D ₂ O	Polystyrol
$\tau [^1\text{O}_2 (^1\Delta_g)]$ in μs	7.5 ⁵⁵	55 ⁶⁴	270 ⁶⁴	28 ⁷⁰

3 Aufgabenstellung

Für präparative Reaktionen im Labormaßstab sind sensibilisierte Oxidationen eine wertvolle Alternative zu gängigen Oxidationsverfahren. Die Verankerung des Farbstoffes auf einem Träger vereinfacht wesentlich die Reinigung der Produkte, da bei vollständigem Umsatz das Lösungsmittel nur die Produkte als einzige organische Substanzen enthält – das macht den „grünen“ Charakter der Photooxygenierung aus. Ein klarer Nachteil dieser Reaktionen ist der Bedarf an halogenierten Lösungsmitteln, die unter ökologischen Aspekten bedenklich sind.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine neue, möglichst einfache Methode zur Photooxygenierung in polymeren Trägern entwickelt und mit den bereits bekannten Verfahren hinsichtlich ihrer Effizienz, Selektivität und der ökologischen Aspekte verglichen werden. Mit den entwickelten Methoden sollten neue Hydro- und Endoperoxide synthetisiert werden.

4 Ergebnisteil

4.1 Die Methode der lösungsmittelfreien Photooxygenierung in polymeren Trägern

4.1.1 Das Verfahren der Photooxygenierung in Polystyrol (PS)

Die organischen Substrate wurden für die Photooxygenierung in kommerziell erhältliche Polystyrolbeads eingebettet. Verwendet wurde das Polystyrol/ 1 % Divinylbenzol-Copolymer der Größe 100-200 mesh, was ungequollen Kugeldurchmessern von 74-149 μm entspricht. Das quervernetzte Polymer, ein Granulat, das in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist, quillt in aprotischen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, THF, Essigester oder CH_2Cl_2 bis auf das fünffache seines ursprünglichen Volumens auf, jedoch bleibt das Grundgerüst des makroporösen Harzes beim Quellen erhalten. Da die poröse Struktur permanent ist, sind die Poren für (im Bezug auf die Quellung) gute und schlechte Lösungsmittel zugänglich. Eher schlecht quellende Lösungsmittel für Polystyrol-Divinylbenzol sind Aceton, Ethanol und Methanol.

Tabelle 4.1 Quellvolumen für das Harz Polystyrol quervernetzt mit 1 % Divinylbenzol (Trockenvolumen 1.6 ml/g bezogen auf die Schüttdichte von PS- Beads)

Lösungsmittel	Quellvolumen ^{a)} in ml/g
Toluol	8.5
CH_2Cl_2	8.3
THF	5.6
Et_2O	4
Ethanol	1.7
Methanol	1.6

a) Angaben der Firma RAPP-POLYMERE⁷¹

Das Verfahren der Photooxygenierung in PS besteht aus vier Schritten:

1. PS wird in einer Petrischale mit einem Sensibilisator beladen und durch den Ladevorgang gequollen;
2. PS wird mit dem Substrat (eventuell auch in einem passendem Lösungsmittel) beladen;
3. Lösungsmittel dampft ab und die Polymerteilchen werden in einer mit einer Glasplatte abgedeckten Petrischale belichtet;
4. Die Photooxygenierungsprodukte werden durch dreifaches Waschen des PS mit Ethanol gewonnen.

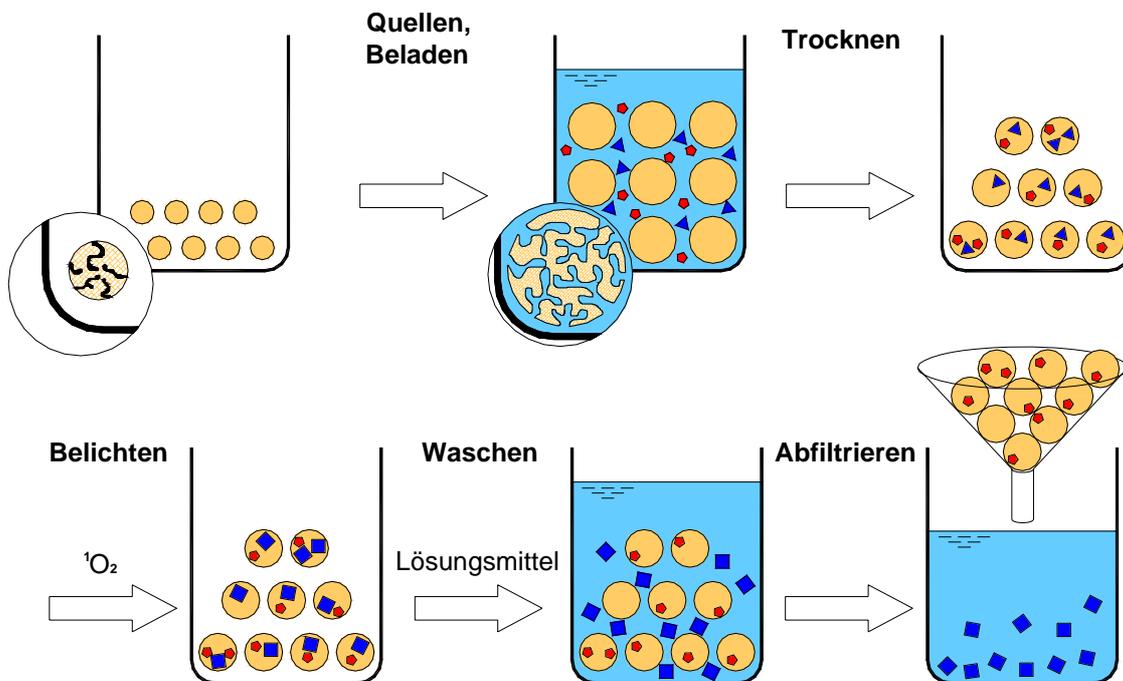


Abbildung 4.1 Das Verfahren der Photooxygenierung in PS. ▲ Substrat, ◆ Sensibilisator, ■ Produkt.

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte genauer charakterisiert:

1. Der unpolare Sensibilisator (TTP oder TPP) für die Erzeugung von $^1\text{O}_2$ wurde in katalytischen Mengen in das PS-Netzwerk durch Quellung des Harzes mit einer Lösung des Farbstoffes in CH_2Cl_2 (oder bei weiteren Cyclen mit EE)

eingbracht. Anschließend wurde das Lösungsmittel verdampft. Nach dem Quellen mit EE konnte durch optische Mikroskopie (Abbildung 4.1) ein mittlerer Durchmesser der Beads von $135 \pm 35 \mu\text{m}$ beobachtet werden. PS-Beads verändern ihre Raumstruktur während des Quellprozesses mit unpolaren Lösungsmitteln.⁷²

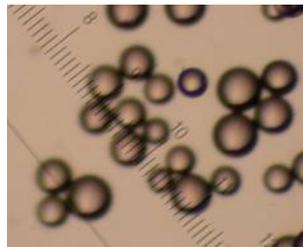


Abbildung 4.2 Lichtmikroskopaufnahme von Polystyrolbeads (100 -200 mesh) beladen mit TTP. 40fache Vergrößerung.

- Das Substrat wurde durch die gleiche Prozedur in den Träger eingebracht. Natürlich ist es möglich und meistens auch sinnvoller, die Matrix gleichzeitig mit dem Sensibilisator und der Substanz zu beladen. In Abhängigkeit von der Polarität und Flüchtigkeit der Substanz wurden die Beads mit 25-120 Massenprozent Substanz beladen.

Die Anzahl der Beads pro Gramm Harz kann nach der folgenden Formel berechnet werden:

$$\frac{\#KUGELN}{g} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{1}{2}D\right)^3 \rho}$$

Mit einem Durchmesser D von durchschnittlich $112 \mu\text{m}$ und der Dichte $\rho = 1.01 \text{ g/ml}$ (durch Pyknometer-Messung bestimmt) ergibt sich:

$$1\,350\,000 \text{ Beads/g Harz}$$

Bei einer Beladung von 100 Massenprozent mit Citronellol ($\rho = 0.761 \text{ g/ml}$) hat ein einzelnes Bead demnach ein Substratvolumen von ca. **970 pl** aufgenommen.

3. Nachdem das Lösungsmittel verdampft war (nach 40 min befanden sich von 66 g noch 150 mg CH_2Cl_2 in 10 g PS, nach 24h lag die Lösungsmittelmenge unter 10 mg), erhielt man in einer Petrischale eine Feststoffschicht. Die Petrischale wurde mit einer Glasplatte abgedeckt und mit einer Halogenlampe ohne externes Kühlen oder Behandeln mit Sauerstoff belichtet.
4. Nach der Bestrahlung wurde das Produkt aus dem Polymer durch wiederholtes Waschen mit Ethanol extrahiert. Wegen der schlechten Löslichkeit von *meso*-Tetraarylporphyrinen in Ethanol blieb der Sensibilisator nahezu komplett im festen Träger und das Beladen mit Substrat konnte wiederholt werden.



Abbildung 4.3 Beladung von PS mit TTP gelöst in CH_2Cl_2

Die Morphologie der PS-Beads wurde mit Hilfe der Elektronenmikroskopie untersucht. Hierzu wurden ultradünne Schnitte von den in Spurr eingebetteten Beads angefertigt (Abb. 4 links). Anhand der Elektronenmikroskopieaufnahmen konnte bestimmt werden, dass mit Dichlormethan gewaschenes PS Kanäle mit einem Durchmesser im Bereich von 40 bis 60 nm aufweist (Abb. 4 rechts). Die EDX-Methode wurde gewählt, um die Verteilung des Farbstoffs innerhalb eines Beads zu beobachten: Mykrotomschnitte von PS (mit Cu-TPP beladen und in Spurr's Harz eingebettet) wurden auf einem Nickelgrid am Elektronenmikroskop untersucht. Anhand dieser Methode konnte jedoch die Fragestellung nicht geklärt werden.

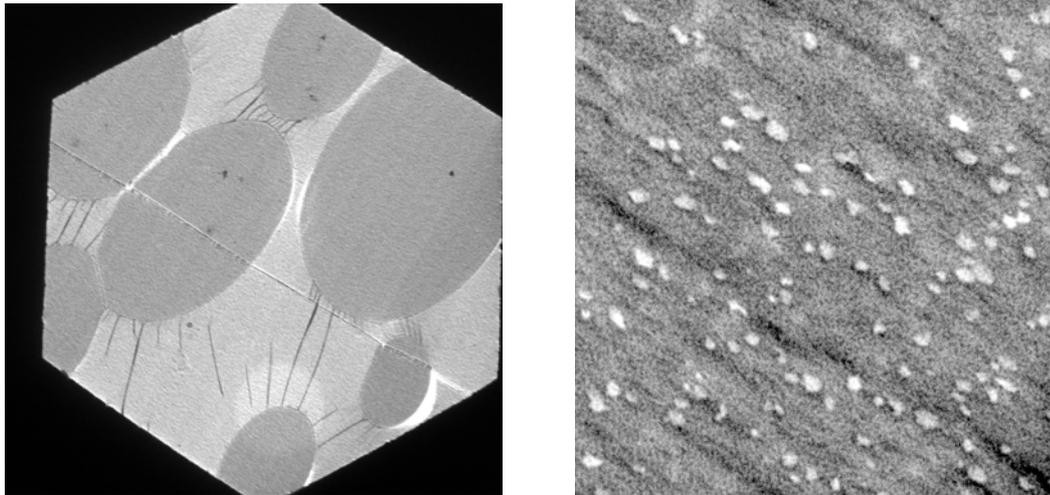
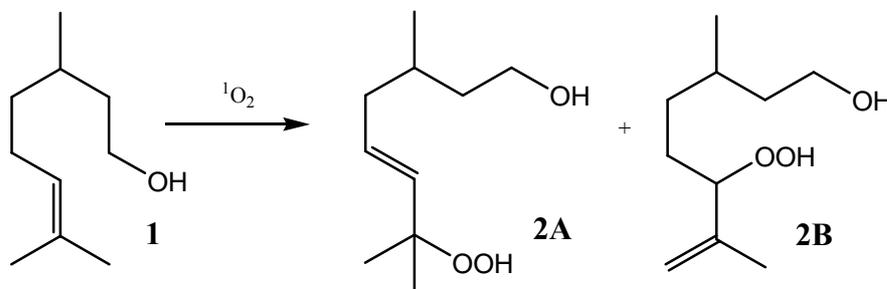


Abbildung 4.4 Elektronenmikroskopieaufnahmen der PS-Beads (mit CH_2Cl_2 gewaschen) eingebettet in Spurr. Links: 80-fach vergrößert, Rechts: 10 000 fach vergrößert.

Die Photooxygenierung von Citronellol (**1**) wurde als Modellreaktion eingesetzt, um die Vorgehensweise zu evaluieren und die Qualität der Methode mit anderen Photooxygenierungsverfahren zu vergleichen. Diese Photooxygenierung ist ein Schlüsselschritt bei der Herstellung des Duftstoffes Rosenoxid^{20,73} (siehe Einleitung) und somit eine der wichtigsten industriellen Anwendungen der Singulett-Sauerstoff Reaktion.

So ergaben 4 g Citronellol (25.6 mmol) nach 7h Belichtungszeit in 8 g PS eine Mischung aus den Hydroperoxiden (Umsatz 80 %) in der identischen Regio ((*E*)-7-Hydroperoxy-3,7-dimethyloct-5-en-1-ol (**2a**) und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethyloct-7-en-1-ol (**2b**) im Verhältnis 1.2 : 1) und Stereoisomerenzusammensetzung wie in unpolaren Lösungsmitteln (AB124).



Schema 4.1 Photooxygenierung von Citronellol in Polystyrol.

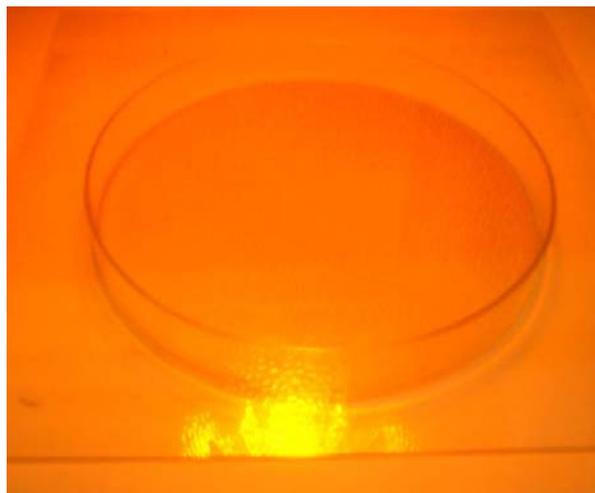


Abbildung 4.5 PS mit Citronellol beladen in einer Petrischale unter einem Halogenstrahler.

Dabei erwies sich die Photooxygenierung in Polystyrol als vergleichbar effizient mit der in Tetrachlorkohlenstoff. Nach einer Stunde vergleichender Belichtung von 1 g (6.4 mmol) Citronellol mit TTP ($7 \cdot 10^{-6}$ mmol) in einer Petrischale ($\varnothing = 19$ cm) konnten aus den NMR-Daten folgende Umsätze bestimmt werden:

Tabelle 4.2 Umsätze nach 1h Belichtung von 1 g Citronellol in einer Petrischale.

Versuch	Medium	Konzentration	Bedingungen	Umsatz
AB127	PS	1 : 5 ^{a)}	Ohne Durchleiten von Luft	48 %
AB128	CCl ₄	0.06 mol/l	Ohne Durchleiten von Luft	45 %
AB129	CCl ₄	0.06 mol/l	Unter Durchleiten von Luft	60 %

^{a)} Massenverhältnis Substanz : Träger

Das Massenverhältnis Sensibilisator (TPP oder TTP) zu PS-Matrix betrug gewöhnlich 1 : 2000, aber auch ein Verhältnis von 1 : 20 000 erwies sich noch als effektiv. Zum Vergleich wurden 5h lang 3.2 mmol Citronellol in 2 g PS belichtet mit einem Substanz : Sensibilisator-Verhältnis 2000 : 1 und 20 000 : 1. Das Experiment zeigte eine geringe Einbuße der Ausbeute bei dem Ansatz mit zehnfach weniger Sensibilisator (bei dieser

Beladung mit Sensibilisator sind etwa $2.4 \cdot 10^{-11}$ mmol TPP in einem Polymerbead enthalten).

Tabelle 4.3 Photooxygenierung von 3.2 mmol Citronellol, in 2 g PS, 5h hv.

Versuch	n(TPP) in mmol	Ausbeute in %
AB234	$1.6 \cdot 10^{-3}$	79
AB397	$1.6 \cdot 10^{-4}$	72

Aufgrund der reduzierten Menge des Sensibilisators sowie seiner Adsorption am Polystyrol war die Abtrennung des Produktes vom Sensibilisator wesentlich einfacher als bei herkömmlichen Lösungsmittelphotooxygenierungen. Nach dem Auswaschen der Produkte mit Ethanol erhielt man eine fast farblose Lösung.

Als weiterer $^1\text{O}_2$ -Sensibilisator wurde das in Toluol lösliche Fulleren⁷⁴ C_{60} in die Matrix eingebettet. Nach 5h konnten 3.2 mmol Citronellol in 2 g Polystyrol zu 76 % umgesetzt werden. Das C_{60} erwies sich jedoch unter diesen Bedingungen als nicht stabil (AB433). Es wurde wahrscheinlich oxidiert und verlor dadurch die Eigenschaft als Sensibilisator, da bei einer wiederholten Belichtung von 3.2 mmol Citronellol in der selben Matrix nach 5h nur eine Ausbeute von 38 % erreicht wurde (AB433a). Auch ein Herauswaschen des Fulleren (bzw. der Fullerenoxide) aus der Matrix war nicht mehr möglich.

Um die genaue Rolle des Trägers für die Reaktion beurteilen zu können, wurden Versuche ohne Träger (und Lösungsmittel) und mit dem Träger, aber ohne vorgelagerten Quellvorgang durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in *Tabelle 4.4* zusammengefasst. So ließ sich ohne Quellvorgang nur eine sehr geringe Ausbeute erzielen. Die Experimente ohne Träger wurden mit TPP und BR als Sensibilisatoren durchgeführt. Dabei muss bei der Deutung der Ausbeute berücksichtigt werden, dass TPP in Citronellol schlecht löslich ist (vermutliche Bildung von Aggregaten).

Tabelle 4.4 Photooxygenierung von 12.8 mmol Citronellol während 5h. Ein Vergleich der Reaktionsbedingungen: Reaktion in PS, Reaktion in PS ohne Quellvorgang und Reaktion ohne Träger.

Versuch	Medium	Sensibilisator	Umsatz in %
AB428	PS ^{a)}	TPP	7.5
AB431	-	BR	9
AB218	-	TPP	6
AB121	PS ^{a)}	TPP	100

^{a)} Massenverhältnis Substanz : Träger: 1: 4

^{b)} kein Quellen des Trägers beim Hereinbringen des Substrates.

Als ein weiterer Kontrollversuch wurde die Photooxygenierung in PS ohne die Verwendung eines Sensibilisators durchgeführt (AB147). Nach 22h Belichtung von 3.2 mmol Citronellol in 2 g PS konnten im NMR-Spektrum außer der Ausgangsverbindung die entsprechenden Hydroperoxide (das Verhältnis der beiden Regioisomere **2a** zu **2b** betrug hierbei 2.3 : 1) nachgewiesen werden allerdings lediglich mit einem Umsatz von 3.7 %. Da diese Beobachtung für die Anwendung der Citronellol-Photooxygenierung interessant erschien, wurden weitere Versuche zur Autoxidation (4.1.1.1) durchgeführt.

Das Beladen und die Photolyse wurden für Citronellol fünfmal in demselben Träger ohne nennenswertes Bleichen des Sensibilisators und mit nur geringen Einbußen in der Effizienz wiederholt.

Tabelle 4.5 Fünffache Photooxygenierung von Citronellol in dem selben Träger

Durchgang	1	2	3	4	5
Umsatz ^a in %	27	36	27	27	26
Umsatz ^b in %	77	64	57	64	61

^{a)} 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol in 0.5 g PS, jeweils 2.5h lang belichtet (AB173)

^{b)} 0.1 g (0.64 mmol) Citronellol in 0.4 g PS jeweils 3h lang belichtet (AB440)

Dagegen war bei der Verwendung eines polymergebundenen Porphyrin EB56B (Divinylbenzol-Porphyrincopolymer-Microspheres, Porphyringehalt 12-18 $\mu\text{mol/g}$)^a als Sensibilisator die Abnahme des Umsatzes bereits bei der zweiten Photooxygenierung in der Lösung deutlich. Die Ergebnisse sind in der *Tabelle 4.6* zusammengefasst.

Tabelle 4.6 Umsatz von 5 mmol Citronellol in 130 ml Dichlormethan mit EB 56B nach 5h Belichtung

Versuch	m (EB56B) in mg	Umsatz ^a in %
AB217	100	90
AB219	80 ^b	28

^a bestimmt durch ¹H-NMR

^b Abfiltriert aus Versuch 217

Als experimentell praktisch erwies sich ein Verhältnis von Substrat zu Träger von 1 : 4. Aber auch eine Beladung von 120 % mit dem Substrat ist möglich, allerdings auf Kosten der Reaktionseffizienz (*Tabelle 4.7*).

Tabelle 4.7 Belichtung von 0.5 g Citronellol während 5h in unterschiedlichen Mengen von PS.

Versuch	Beladung in Massenprozent	Umsatz ^a in %
AB427	120	19
AB432	50	48
AB441	25	100

^a bestimmt durch ¹H-NMR

4.1.1.1 Autoxidation von Citronellol

Bei der Typ II Photooxygenierung von Citronellol entsteht sowohl in polymeren Trägern wie auch in der Lösung eine Mischung aus den Hydroperoxiden ((*E*)-7-Hydroperoxy-3,7-dimethyloct-5-en-1-ol (**2a**) und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethyloct-7-en-

^a zur Verfügung gestellt von Prof. Kay Severin, Ecole polytechnique federale de Lausanne, Institut de chimie moleculaire et biologique.

1-ol (**2b**) im Verhältnis 1.2 : 1. Dabei kann für die Synthese von Rosenoxid (vgl. Einleitung) nur **2a** verwendet werden.

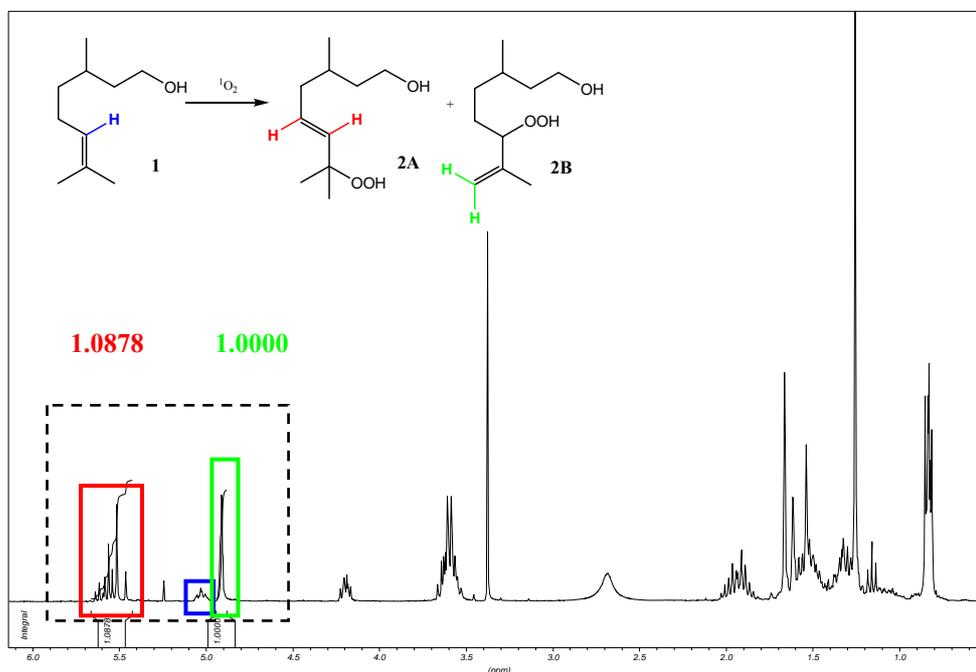


Abbildung 4.6 ^1H -NMR-Spektrum der Typ II Photooxygenierung von Citronellol

Da bei der Photooxygenierung von Citronellol ohne einen Energietransfersensibilisator ein für die industrielle Anwendung interessantes Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** beobachtet wurde, wurde experimentell untersucht, wie sich der Umsatz der Photooxygenierung Typ I von Citronellol steigern lässt.

Es wurde der Einfluss von Temperatur und Belichtungsbedingungen auf die Geschwindigkeit der Autoxidation untersucht. Dabei wurde ein günstiges Regioisomerenverhältnis der Hydroperoxide des Citronellols beobachtet, die Gesamtausbeute an **2a** war jedoch deutlich schlechter als bei der Typ II Photooxygenierung, da weitere (nicht identifizierte) Produkte entstehen (Die Integration der $\text{C}(1)\underline{\text{H}}_2$ -Methylenprotonen, die sowohl in Produkten, als auch in der Ausgangssubstanz die identische chemische Verschiebung aufweisen, liefert zu hohe Werte, um mit den bekannten Produkten bzw. dem Edukt in Übereinstimmung gebracht zu werden). Die Ergebnisse der Experimente sind in der *Tabelle 4.8* zusammengefasst.

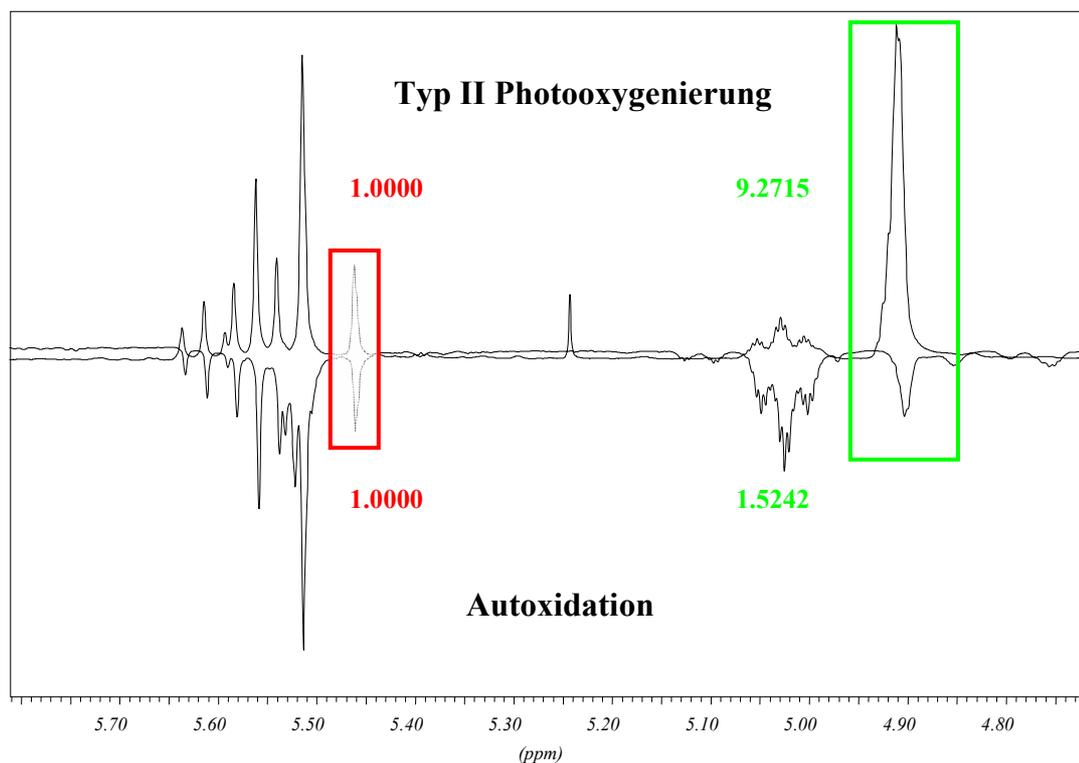


Abbildung 4.7 Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren der Typ II (oberes Spektrum) und Typ I (unteres Spektrum) Photooxygenierung von Citronellol. Das rot indizierte Signal entspricht nur einem Teil des 2a-Multipletts.

Tabelle 4.8 Umsatz und Verhältnis der Hydroperoxide bei der Autoxidation von 2 g Citronellol nach 14 Tagen.

Versuch	hv	Temperatur	Umsatz in %	Verhältnis
			(Ausbeute an 2a in %)	2a : 2b
AB381	+	40°C	76 (22)	8.5 : 1
AB382	-	RT	6.5	7.7 : 1
AB387	+	RT	26 (10)	10 : 1
AB388	-	40°C	61 (20)	10 : 1

Die Belichtung von 2 g Citronellol mit 0.2 g *tert*-Butylmethylketon als potentieller Radikalstarter ergab nach 11 Tagen ein **2a** : **2b** Verhältnis von 7.5 : 1, die Ausbeute an **2a** betrug jedoch nur 9.7 % bei einem Umsatz von 32 % und einer schlechten Massenbilanz (AB317).

Sowohl bei der Verwendung des Radikalstarters *N*-Hydroxyphthalimid (AB380) als auch bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80°C (AB371) wurde nur Polymerisierung beobachtet.

Es wurden auch Perylendicarboximide als Elektronentransfersensibilisatoren für Photooxygenierungen des Typs III untersucht. Das Diastereomerenverhältnis der Oxygenierung von Citronellol unterschied sich nicht von dem der Photooxygenierungen vom Typ II (dabei war der Umsatz wesentlich schlechter), daher wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

4.1.2 Photooxygenierung in anderen Trägern

Neben PS wurden folgende andere Polymerträger mit verschieden Grad der Polymermassenverteilung und unterschiedlicher innerer Polarität als Träger für heterogene Photooxygenierungsreaktionen untersucht:

- Polyethylenglycol (**PEG**)
- Cellulosetriacetat (**CellAc**)
- Polyhydroxybuttersäure (**PHB**)
- Polymilchsäure (**PLA**)
- Poly-*N*-vinylacetamid (**PVAA**)

Zunächst wurde das Quellverhalten der einzelnen Polymere in gängigen Lösungsmitteln bestimmt und dann geeignete Lösungsmittel für den Ladevorgang bzw. für das Gewinnen des Produktes nach Umwelt- und Arbeitssicherheitsaspekten ausgewählt. Die Aussagen können dabei nicht quantitativ interpretiert werden.

Tabelle 4.9 Beobachtetes Quellverhalten der untersuchten Polymere in ausgewählten Lösungsmitteln.

	CH ₂ Cl ₂	H ₂ O	Ether	EE	Ethanol	Aceton	CHCl ₃
PS	++	-	+	+	-	-	+
CellAc	Folie ^a	-	-	Folie	-	Folie	Folie
PHB	+	-	-	+/-	+/-	+/-	+
PLA	Folie	-	-	-	-	Film ^a	Folie
PEG	+	++	-	-	+/-	-	Film
PVAA	+	++	-	-	+	+	+

++ großer Volumenzuwachs, + Volumenzuwachs, +/- geringer Volumenzuwachs, - kein Volumenzuwachs

Folie bzw. Film wurden gebildet nach dem Abdampfen des Lösungsmittels, in dem das Polymer gequollen wurde.

Die Photooxygenierung in den einzelnen Trägern wurde entsprechend der Methode der Photooxygenierung in PS durchgeführt: nachdem das Polymer mit einem Sensibilisator und dem Substrat beladen wurde und das Lösungsmittel abgedampft war, wurde die mit einer Glasplatte abgedeckte Petrischale mit einer Halogenlampe ohne zusätzliches Kühlen oder Sauerstoffbegasen belichtet. Die Unterschiede zum PS-Verfahren liegen im Ladeprozess und der Gewinnung der Produkte.

Tabelle 4.10 Lösungsmittel für das Beladen des Trägers und die Produktgewinnung.

	Lösungsmittel für den Ladevorgang	Lösungsmittel für Produktgewinnung	Verwendeter Sensibilisator
PS	CH ₂ Cl ₂ / EE	Ethanol	TTP/TPP
CellAc	EE	Ethanol	TTP/TPP
PHB	CH ₂ Cl ₂	Ethanol	TTP/TPP
PLA	CH ₂ Cl ₂	Ethanol	TTP/TPP
PEG	Aceton/H ₂ O	EE	BR
PVAA	Ethanol/H ₂ O	EE	BR

^a Folien - dünne, flächige, flexible, in sich homogene, sich selbst tragende Gebilde aus Metall oder Kunststoff mit Dicken von 1 µm bis 1.5 mm (übliche Polymerdefinition)

Im Folgenden werden die Besonderheiten der einzelnen Methoden aufgezeigt:

- **CellAc:** Der Träger wurde beladen, indem man das Substrat und den Sensibilisator in Essigester löste und unter kräftigem Rühren langsam CellAc hinzu gab. Sobald die Lösung homogen erschien, gab man sie in eine Petrischale und ließ das Lösungsmittel abdampfen. 1 g Celluloseacetat bildete auf einer Petrischale mit $\varnothing = 15$ cm eine unregelmäßige Folie der Dicke 0.04-0.14 mm, (überwiegend um 0.07 mm). Nach der Belichtung wurde Ethanol in die Petrischale gegeben und stehen gelassen. Die Folie blieb dabei stabil und konnte nach 5 Minuten mit einer Pinzette entfernt werden. Dieser Waschvorgang der Folie wurde dreimal durchgeführt, um die Produkte möglichst vollständig aus der Matrix herauszulösen. Die Folie konnte mehrmals verwendet werden.

Ein Vergleichsversuch mit 3.2 mmol Citronellol in 2 g Celluloseacetat mit TPP als Sensibilisator ergab nach 4h Reaktionszeit bei der gewöhnlichen Durchführung in der Petrischale einen Umsatz von 22 % und beim Belichten der Folie zwischen zwei Lampen einen Umsatz von 43 % (151/152).

- **PHB:** Der Ladeprozess mit Sensibilisator und Substanz sowie die Produktgewinnung wurden entsprechend dem Verfahren mit PS ausgeführt. In der Handhabung erwies sich **PHB** als Träger vergleichbar bequem wie **PS**, zum Teil konnten sogar bessere Ausbeuten erzielt werden (z.B. bei der Umsetzung von Citronellol, vgl. *Tabelle 4.11*). Alternativ zu TPP wurde Bengalrosa als Sensibilisator verwendet. BR wurde mit Aceton in die Matrix eingebracht und verteilte sich gleichmäßig (im Gegensatz zu den Porphyrinfarbstoffen, die sich nach dem Abdampfen des Lösungsmittels eher auf der Oberfläche der Polymerschicht befinden). Nach dem Abdampfen von Aceton wurde der Träger mit der in Dichlormethan gelösten Substanz beladen (AB452).
- **PLA:** Der Träger wurde beladen, indem man das Substrat und den Sensibilisator in Dichlormethan löste, auf das in einer Petrischale sich befindende PLA gab und leicht schüttelte, bis die Lösung homogen erschien. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bildete **PLA** ebenfalls eine Folie mit einer Schichtdicke von

^a Filme - besonders dünne Folien, die nicht selbsttragend sein müssen

0.04-0.06 mm (1 g auf einer Petrischale mit $\varnothing = 15$ cm). Nach der Belichtung verfuhr man wie bei Celluloseacetat. Die Folie konnte mehrmals verwendet werden.

- **PEG** und **PVAA**: Der Träger wurde beladen, indem man Bengalrosa in Wasser löste, zu dem Träger gab und schüttelte, so dass sich das aufgequollene Polymer gleichmäßig auf der Oberfläche der Petrischale verteilte. Bis zu 5h lang ließ man die Schale unter dem Abzug stehen, damit das Wasser zum überwiegenden Teil abdampfen konnte. Ein Teil des zur Quellung benutzten Wassers blieb im Träger (in PEG befanden sich nach 24h noch 200 mg Wasser!), was den Umsatz der Photooxygenierung deutlich beeinflusst. Das in Aceton oder Ethanol gelöste Substrat wurde hinzu gegeben und man ließ die Schale bis zu einer weiten Stunde unter dem Abzug stehen. Nach der Belichtung wurde der Inhalt der Petrischale in 50-70 ml Wasser gelöst und das Produkt aus wässriger Lösung mit Essigester extrahiert. Dabei ging ein Teil des verwendeten Materials verloren.

Um die Effizienz der Photooxygenierungsreaktion in den verschiedenen Trägern zu beurteilen, wurde exemplarisch die Photooxygenierung von Citronellol durchgeführt. Der beobachtete Umsatz differierte deutlich je nach verwendetem Träger. (vgl. *Tabelle 4.11*). Bei der Verwendung von PVAA wurde zusätzlich zu dem allgemeinen Verfahren eine Reaktion ohne den Quellvorgang durchgeführt. Dabei ließ sich ebenfalls ein Umsatz von 44 % erzielen (AB289).

Tabelle 4.11 Ausbeute bei der Photooxygenierung von 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol in 2 g Träger nach 5h.

Träger	PS	PHB	PHB ^a	PLA	CellAc	PVAA	PEG
Ausbeute in %	79	97	81	94	40	44 ^b	5 ^b
Versuch	AB234	AB235	AB452	AB453	AB236	AB276	AB237

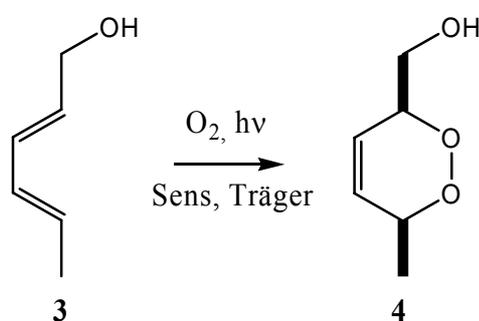
^a Mit BR als Sensibilisator

^b Umsatz bestimmt durch NMR-Spektroskopie da das Material nicht vollständig zurückgewonnen wurde.

Die Regioselektivität der $^1\text{O}_2$ Addition an Citronellol wurde durch den Einsatz der Polymermatrizen nicht beeinflusst. Aufgrund des relativ schlechten Umsatzes und der

recht umständlichen und wenig effizienten Aufarbeitung wurde auf weitere Umsetzungen in PEG und PVAA verzichtet.

Die [4+2]-Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ an Sorbinol verlief in PS mit ebenfalls hohen Ausbeuten. So konnten nach 2.5h Belichtung 2.5 mmol Sorbinol in 5 g PS in das entsprechende Endoperoxid mit einer Ausbeute von 90 % überführt werden. Der Umsatz (bestimmt durch NMR-Spektrum) betrug sogar 98 %, jedoch ging ein Teil des Materials aufgrund der hohen Flüchtigkeit des Substrates verloren (AB126). Im Vergleich dazu resultierte die Umsetzung von 1 mmol Sorbinol (**3**) in CCl_4 nach 4h in 92 % Umsatz zum Endoperoxid **4** (AB6).



Schema 4.2 Photooxygenierung von Sorbinol.

Sorbinol (0.2 g) wurde in verschiedenen Trägern (Massenverhältnis Substanz : Träger, 1 : 4) mit 1 mg TPP 2h lang belichtet. Die Gegenüberstellung des Umsatzes in Abhängigkeit von der Matrix (Tabelle 4.12) zeigt, dass auch bei diesem Substrat die Umsetzung in Polystyrol das beste Ergebnis liefert.

Tabelle 4.12 Photooxygenierung von Sorbinol in verschiedenen Trägern.

Träger	PS	PHB	PLA	CellAc
Umsatz in %	45	36	25	20
Versuch	AB344	AB345	AB346	AB343

4.1.3 Untersuchungen zur Diastereoselektivität der Photooxygenierung in polymeren Matrizen mit der Modellverbindung Mesitylol

Der chirale Allylalkohol Mesitylol (4-Methylpent-3-en-2-ol) (**6**) wurde als Modellverbindung für die Untersuchung des dirigierenden Hydroxyeffektes in diastereoselektiven En-Photooxygenierung eingesetzt.

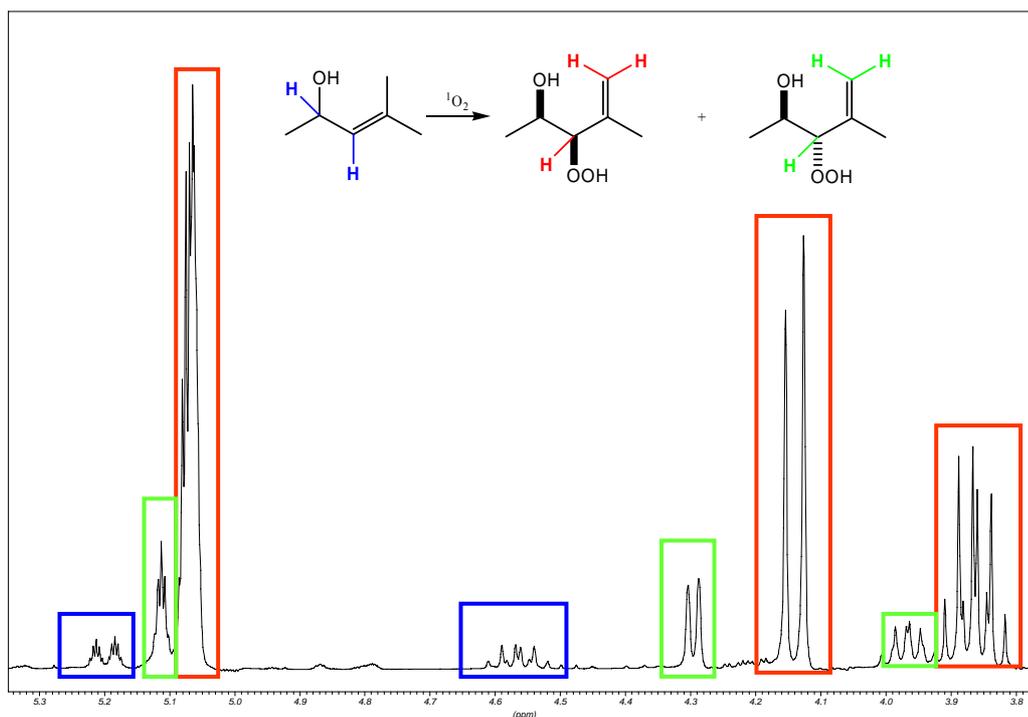
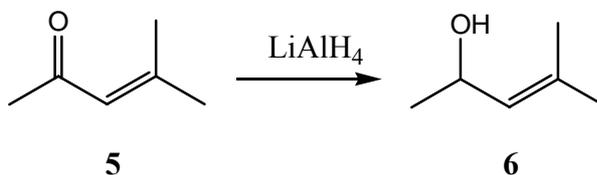


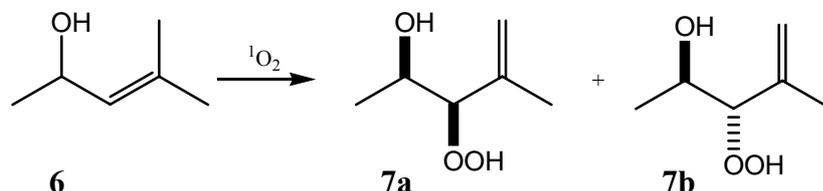
Abbildung 4.8 ^1H -NMR-Spektrum der Photooxygenierung von Mesitylol in PS

Mesitylol wurde durch Reduktion von Mesityloxid mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten.



Schema 4.3 Darstellung von Mesitylol.

Die hohe Regioselektivität (> 95 %) der $^1\text{O}_2$ Addition an Mesitylol wurde durch den Einsatz der Polymermatrizen nicht beeinflusst.



Schema 4.4 Photooxygenierung von Mesitylol.

Das System zeigte in allen Matrizen vergleichbare, aber entscheidend kleinere Diastereoselektivitäten als in unpolaren Lösungsmitteln, wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff, wo die *syn*-Diastereoselektivität 93 % beträgt.

Tabelle 4.13 Photooxygenierung von Mesitylol in verschiedenen Medien-Einfluss der Medien auf die Diastereoselektivität der Reaktion.

Versuch	Medium	<i>syn</i> : <i>anti</i>	Umsatz in %
AB8	CCl₄	10 : 1	100
AB370c	PS	3.4 : 1	90
AB283	PLA	3 : 1	98
AB286	CellAc	2.3 : 1	97
AB287	PEG	1.9 : 1	94
AB290	PHB	1.8 : 1	100
AB291	PVAA	1.7 : 1	75

Da dieser Effekt wahrscheinlich auf die anwachsenden intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den Substratmolekülen (die hochkonzentriert im Mikrocontainer vorliegen) zurückzuführen ist, wurde auch die Abhängigkeit der Diastereoselektivität dieser Photooxygenierung von der Konzentration des Substrates, d.h. von der Substratbeladung, betrachtet.

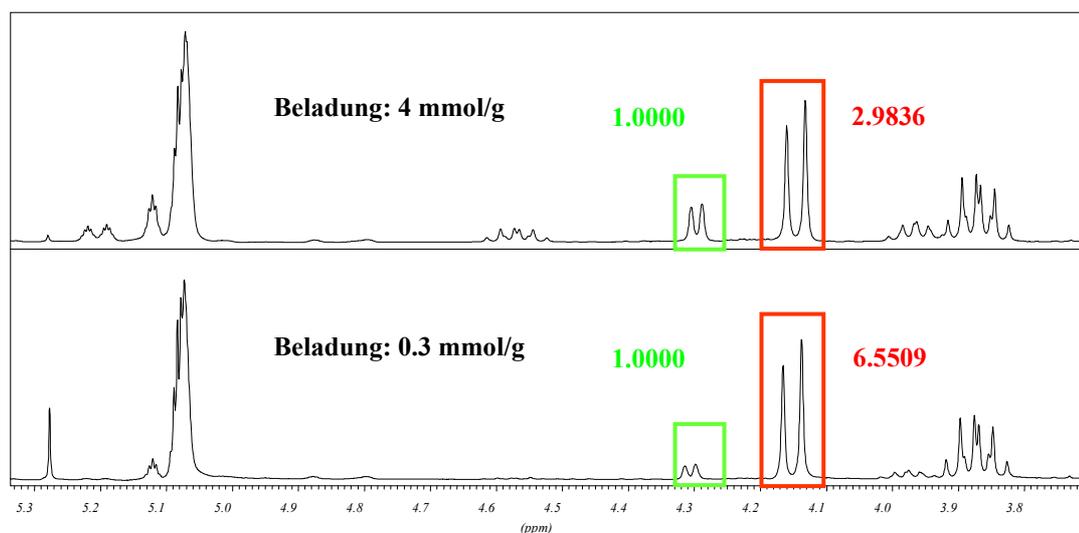


Abbildung 4.9 ^1H -NMR-Spektren der Photooxygenierung von Mesityl in PS bei einer Beladung von 4 mmol Substanz pro 1 g PS (AB370a) und 0.3 mmol Substanz pro 1 g PS (AB370e).

Dabei wurde eine signifikante Zunahme der Selektivität mit abnehmender Konzentration beobachtet (AB370). Mesitylen (wenig flüchtig und gegenüber $^1\text{O}_2$ inert) erwies sich als NMR-Standardreagenz nicht geeignet, weil es von der PS-Matrix adsorbiert wird. Für niedrige Konzentrationen wurde der Versuch wiederholt durchgeführt (AB411 und AB434), da aufgrund der Flüchtigkeit des Substrates die Ergebnisse in dem Bereich weniger eindeutig waren. Die Resultate sind in der *Tabelle 4.14* zusammengefasst.

Tabelle 4.14 Photooxygenierung von Mesityl in PS. Das Diastereomerenverhältnis *syn* : *anti* in Abhängigkeit von der Beladung (AB370)

Beladung in mmol/g	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1	2	4
AB370	6.8 : 1	5.3 : 1	-	6.5 : 1	-	7.2 : 1	3.4 : 1	3.1 : 1	3.0 : 1
AB411	-	6.1 : 1	4 : 1	-	4 : 1	-	-	-	-
AB434	7.7 : 1	4.6 : 1	-	5.2 : 1	-	4.2 : 1	-	-	-

Durch Bestimmung der Umsatzabhängigkeit der Selektivität wurde festgestellt, dass auch der fortschreitende Umsatz die Diastereoselektivität der Reaktion beeinflusst. Hierzu wurden 0.4 g Mesitylol in 5 g PS belichtet und in Abständen von 20 Minuten das Diastereomerenverhältnis der Produkte überprüft. Dabei fiel das Verhältnis *syn* : *anti* innerhalb von 2h von 8.5 : 1 auf 6 : 1 (AB394).

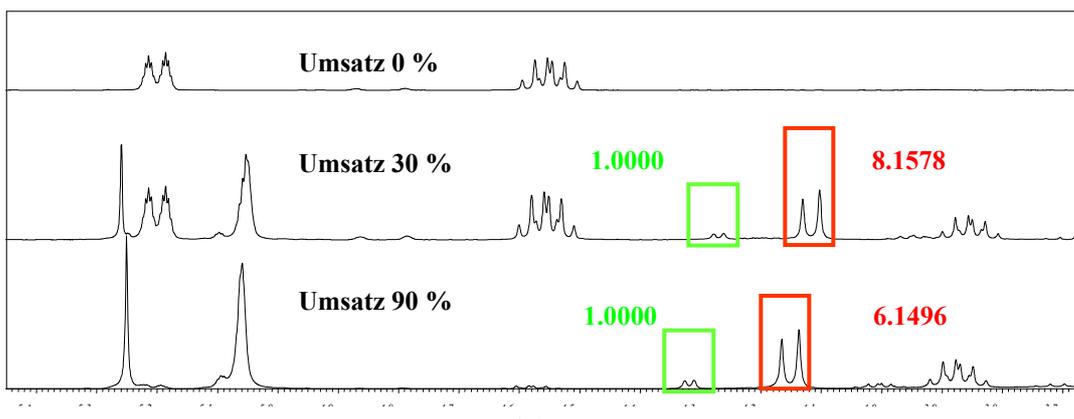


Abbildung 4.10 ¹H-NMR-Spektren der Photooxygenierung von Mesitylol in PS. Das Diastereomerenverhältnis in Abhängigkeit vom Umsatz.

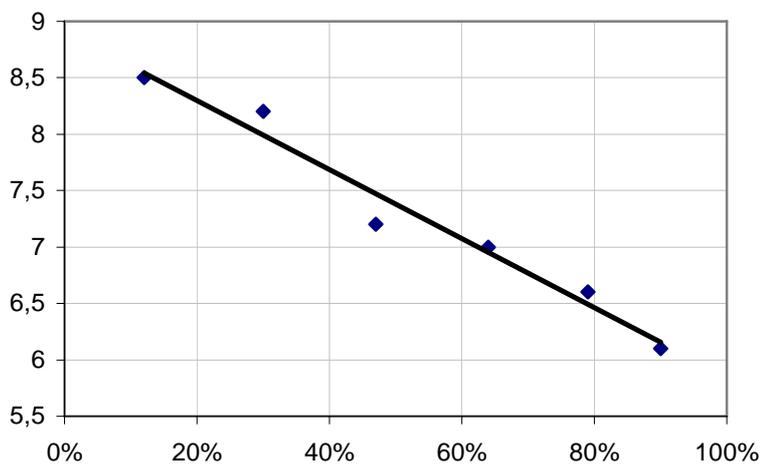


Abbildung 4.11 Photooxygenierung von Mesitylol in PS. Das Diastereomerenverhältnis in Abhängigkeit vom Umsatz.

Tabelle 4.15 Photooxygenierung von Mesitylol in PS. Das Diastereomerenverhältnis in Abhängigkeit vom Umsatz (AB394)

Umsatz in %	12	30	47	64	79	90
<i>syn</i> : <i>anti</i>	8.5 : 1	8.2 : 1	7.2 : 1	7.0 : 1	6.6 : 1	6.2 : 1

Ein Abhängigkeit des Diastereomerenverhältnises vom Umsatz zeigte ebenfalls die Umsetzung von Mesitylol ($c = 25 \text{ mmol/l}$) in Toluol. Die Aussage ist allerdings weniger eindeutig, da bei einem geringen Umsatz (hier max. 30 %) der absolute Integrationsfehler im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum höher sein kann.

Tabelle 4.16 Photooxygenierung von Mesitylol in Toluol Das Diastereomerenverhältnis in Abhängigkeit vom Umsatz (AB420)

Umsatz in %	14	16	20	30
<i>syn</i> : <i>anti</i>	8.1 : 1	7.5 : 1	6.1 : 1	6 : 1

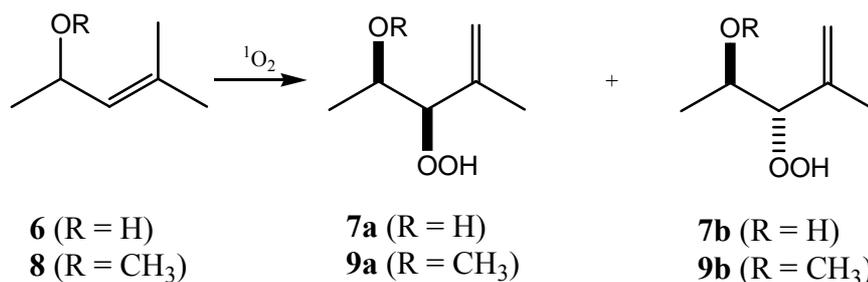
Ein entsprechender Versuch in CH_2Cl_2 mit einer Konzentration des Mesitylols von 140 mmol/l ergab keine vergleichbare Abhängigkeit (AB456).

Tabelle 4.17 Photooxygenierung von Mesitylol in CH_2Cl_2 . Das Diastereomerenverhältnis in Abhängigkeit vom Umsatz (AB456).

Umsatz in %	24	44	60	68	70
<i>syn</i> : <i>anti</i>	8 : 1	8.1 : 1	7.9 : 1	8.2 : 1	8.1 : 1

4.1.3.1 Kinetik der Photooxygenierung von Mesitylol und seinem Methylether

Die Photooxygenierung von Mesitylol und dem Methylether des Mesitylols wurde in der analytischen Bestrahlungsapparatur nach H. Paur durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Geschwindigkeitskonstante der Photooxygenierung in CCl_4 für Mesitylol 32.5-fach größer ist als für den entsprechenden Methylether [$k(\text{Alkohol}) = 32.5 k(\text{Ether})$]. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der $^1\text{O}_2$ -En-Reaktion in Ethanol und CCl_4 ergab für Mesitylol: $k(\text{CCl}_4) = 10 k(\text{EtOH})$.



Schema 4.5 Photooxygenierung von 4-Methylpent-3-en-2-ol und 4-Methoxy-2-methyl-2-penten.

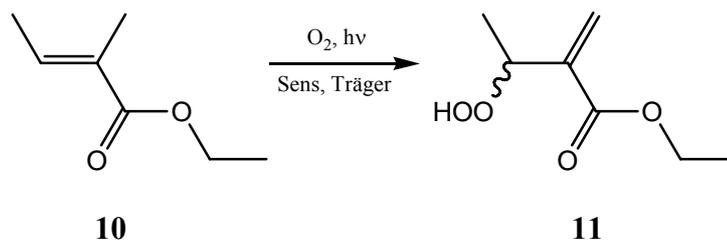
Außerdem wurde eine Veränderung der Diastereoselektivität der Reaktion in Abhängigkeit vom Substrat und vom Lösungsmittel beobachtet.

Tabelle 4.18 Diastereoselektivität der Photooxygenierung von 4-Methylpent-3-en-2-ol und 4-Methoxy-2-methyl-2-penten.

Versuch	R	Lösungsmittel	<i>syn</i> : <i>anti</i>
AB8	H	CCl ₄	10 : 1
AB19a	H	EtOH	1.5 : 1
AB13	CH ₃	CCl ₄	2.5 : 1
Ab21	CH ₃	EtOH	2.5 : 1

4.1.4 Untersuchungen zur Enantioselektivität der Photooxygenierung in polymeren Matrizen mit der Modellverbindung Tiglinsäureethylester

Das gegenüber ¹O₂ wenig reaktive Ethyltiglat (**10**) konnte in verschiedenen polymeren Matrizen zu dem entsprechenden allylischen Hydroperoxid **11** umgesetzt werden. Trotz des guten Umsatzes erhielt man das Produkt aufgrund der Flüchtigkeit des Tiglinsäureethylesters nur in mäßigen Ausbeuten.

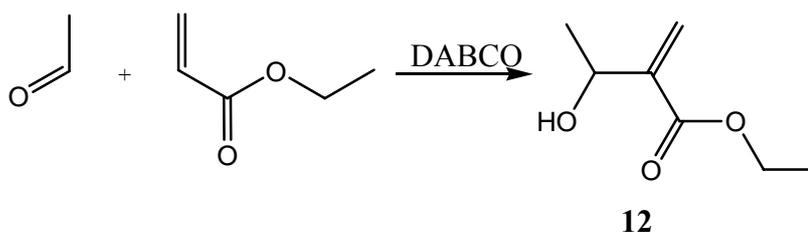


Schema 4.6 Photooxygenierung von Tiglinsäureethylester.

Tabelle 4.19 Ausbeute (Umsatz) bei der Photooxygenierung von 4 mmol Tiglinsäureethylester in 2 g Träger nach 3h.

Träger	PS	PHB	PLA	CellAc
Ausbeute (Umsatz)	69 (77)	17 (100)	61 (92)	27(85)
Versuch	AB176a	AB448	AB449	AB410

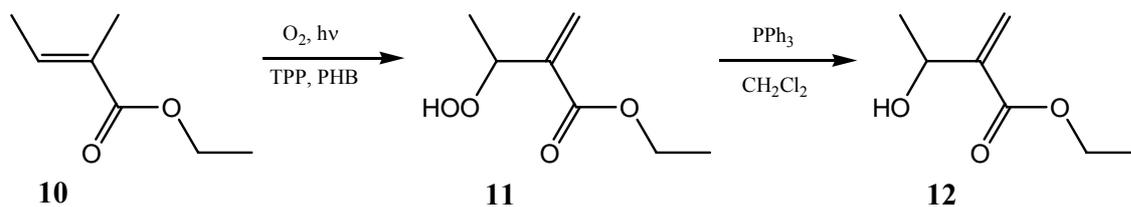
Der Tiglinsäureethylester wurde für die Untersuchung der Enantioselektivität der Photooxygenierung in polymeren Matrizen verwendet. Als Referenz wurde der entsprechende allylische Alkohol in racemischer Form durch DABCO-katalysierte Addition von Ethylacrylat und Ethanal (Baylis-Hillman-Reaktion) synthetisiert.⁷⁵ Die Ausbeute betrug nach fraktionierender Destillation im Vakuum bei 50°C 33 % (AB240).



Schema 4.7 Thermische Synthese des rac-3-Hydroxy-2-methylenbutansäureethylesters.

Verschiedene Gemische des Baylis-Hillman-Adduktes mit dem NMR-Shiftreagenz Europiumtris[3-(trifluoromethylhydroxymethylen)-(+)-camphorat] wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei erwies sich das Verhältnis vom Shiftreagenz zum Alkohol von 1 : 5 als das günstigste, um in einem ¹H-NMR Spektrum das Verhältnis der Enantiomere zu bestimmen (AB391).

Tiglinsäureethylester wurde in PHB photooxygeniert und das entstandene Hydroperoxid mit PPh_3 zu dem entsprechenden Alkohol reduziert.



Schema 4.8 Darstellung des 3-Peroxy-2-methylenbutansäureethylesters in PHB und seine Reduktion mit Triphenylphosphan.

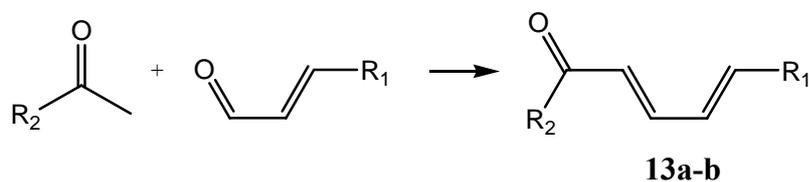
Eine Analyse des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums von Alkohol mit Shiftreagenz ergab durch die Integration der CHOH -Wasserstoffssignale ein Verhältnis der Enantiomere von 1 : 1.1 (AB364a).

4.2 [4+2]- Cycloadditionen in der Lösung und im Polymer

Für die Untersuchung der [4+2]-Cycloaddition mit $^1\text{O}_2$ in polymeren Matrizen wurde eine Reihe von Dienen synthetisiert: chirale Dienole und ihre Derivate sowie enantiomerenreine Derivate des Sorbinols.

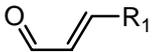
4.2.1 Synthese der chiralen Dienole und ihrer Derivate

Die chiralen Dienole wurden durch Aldolkondensation und nachfolgende Reduktion hergestellt.



Schema 4.9 Darstellung der chiralen Dienole.

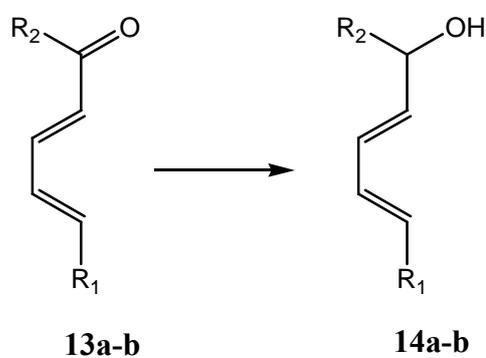
Tabelle 4.20 Darstellung der chiralen Dienole.

Verbindung			Bedingungen	Ausbeute in %
13a	CH ₃	CH ₃	NaOH / 15°C ⁷⁶	27
13b	Ph	CH ₃	NaOH ⁷⁷ / RT	96

Die Reduktionen wurden mit LiAlH₄ oder NaBH₄ durchgeführt und die Produkte chromatographisch gereinigt.

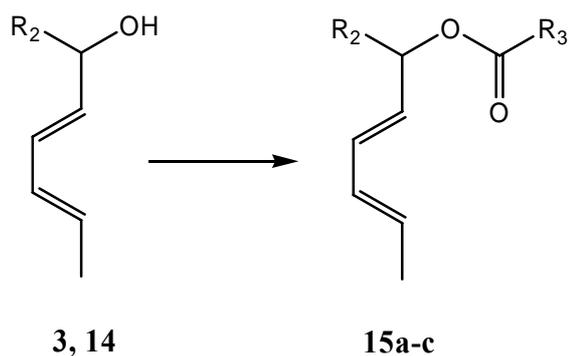
Tabelle 4.21 Reduktion der Dienone.

Verbindung	R ¹	R ²	Ausbeute in %
14a	CH ₃	CH ₃	79
14b	Ph	CH ₃	84



Schema 4.10 Reduktion der Dienone.

E,E-Hepta-3,5-dien-2-ol (**14a**) und Sorbinol wurden mit Essigsäureanhydrid, **14a** zusätzlich mit Benzoesäurechlorid⁷⁸ verestert. Die Reinigung erfolgte teilweise durch fraktionierende Destillation und anschließende Säulen- und präparative Dünnschichtchromatographie.



Schema 4.11 Veresterung der Dienole.

Tabelle 4.22 Veresterung der Dienole mit Essigsäureanhydrid und Benzoesäurechlorid.

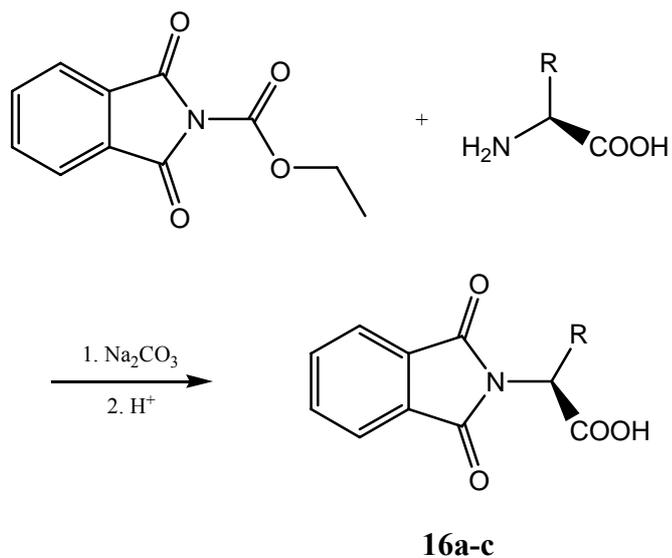
Verbindung	R ₂	R ₃	Ausbeute in %
15a	CH ₃	CH ₃	14
15b	CH ₃	Ph	28
15c	H	CH ₃	96

4.2.2 Synthese der enantiomerenreinen Derivate von Sorbinol

Um enantiomerenreine Diene zu erhalten, wurde Sorbinol mit phthaloylierten Aminosäuren gekuppelt. Die enantiomerenreinen *N*-Phthaloylaminosäuren wurden nach Nefkens aus *N*-Ethoxycarbonylphthalimid, den entsprechenden Aminosäuren und Na₂CO₃ in Wasser synthetisiert. Alle eingesetzten Aminosäuren waren *L*-konfiguriert.

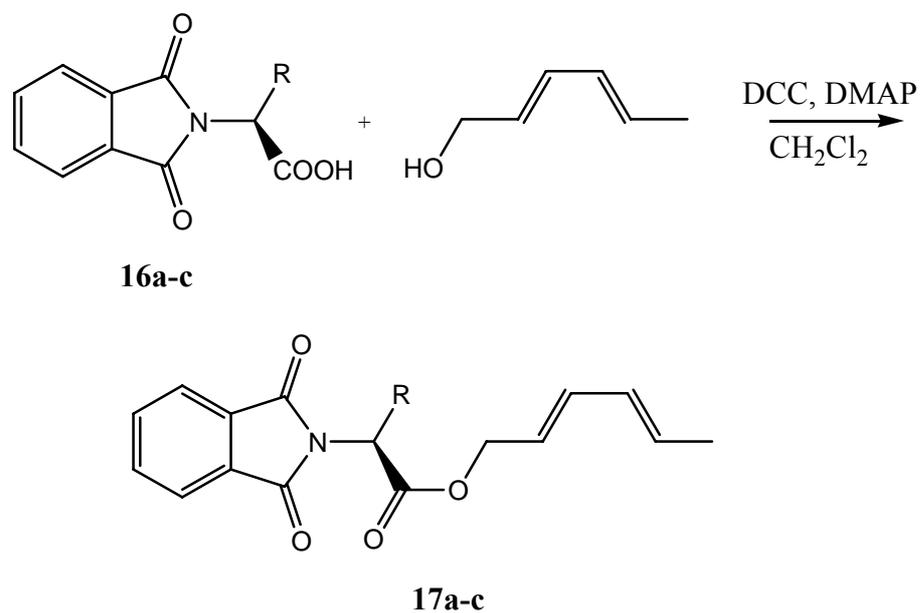
Tabelle 4.23 Darstellung der *N*-phthaloylierten Aminosäuren.

Verbindung	Aminosäure	Ausbeute in %
16a	Alanin	53
16b	Phenylalanin	64
16c	Valin	98



Schema 4.12 Darstellung der phthaloylierten Aminosäuren.

Die anschließende Esterkuppelung fand mit Hilfe von DCC statt. Die Produkte wurden chromatographisch gereinigt.



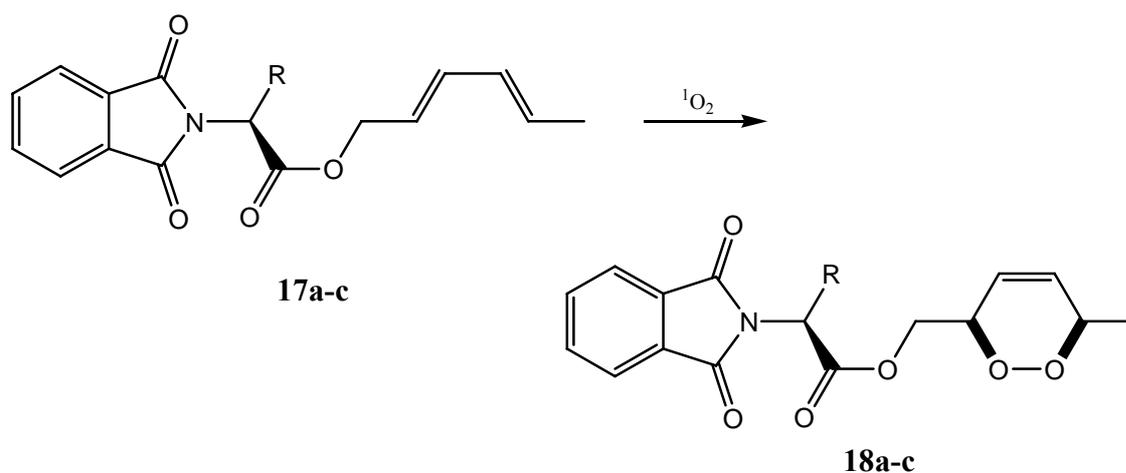
Schema 4.13 Esterkuppelung der phthaloylierten Aminosäuren mit Sorbinol.

Tabelle 4.24 Veresterung der phthaloylierten Aminosäuren mit Sorbinol.

Verbindung	Aminosäure	Ausbeute in %
17a	Alanin	73
17b	Phenylalanin	71
17c	Valin	25

4.2.3 Photooxygenierung der enantiomerenreinen Derivate von Sorbinol

Die enantiomerenreinen Ester des Sorbinol wurden in Polystyrol photooxygeniert. Dabei wurden die entsprechenden Endoperoxide mit einem Umsatz, der bei allen Reaktionen über 90 % lag, und mit niedriger Diastereoselektivität (*d.r.* maximal 1 : 1.2) erhalten. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch und teilweise durch anschließende präparative Dünnschichtchromatographie.



Schema 4.14 Photooxygenierung der phthaloylierten Aminosäureester des Sorbinols in verschiedenen Medien.

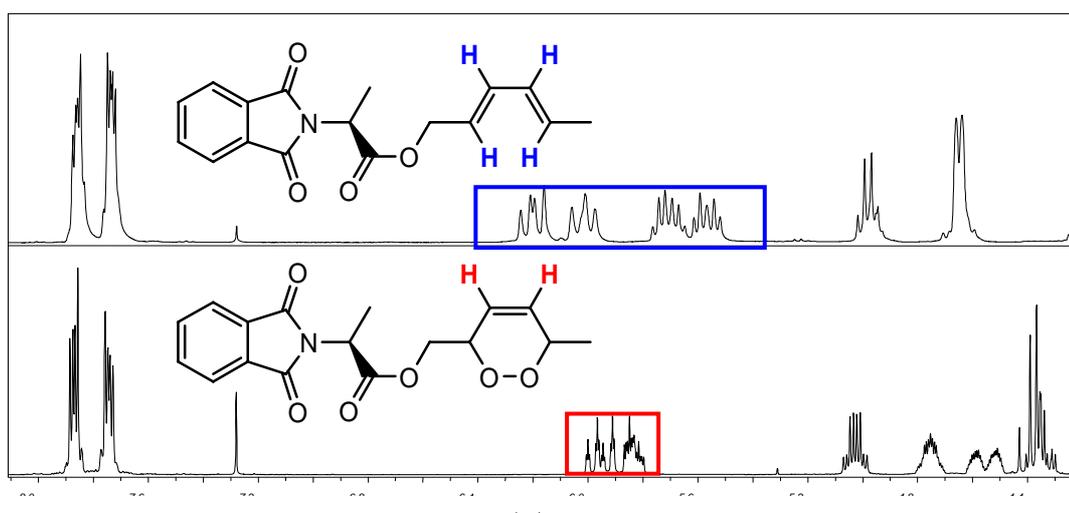


Abbildung 4.12 Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 17a und dem Photooxygenierungsprodukt 18a

Tabelle 4.25 Photooxygenierung der geschützten Aminosäureester des Sorbinols in PS.

Verbindung	R	Ausbeute in %
18a	CH ₃	68
18b	CH ₂ Ph	87
18c	CH(CH ₃) ₂	77

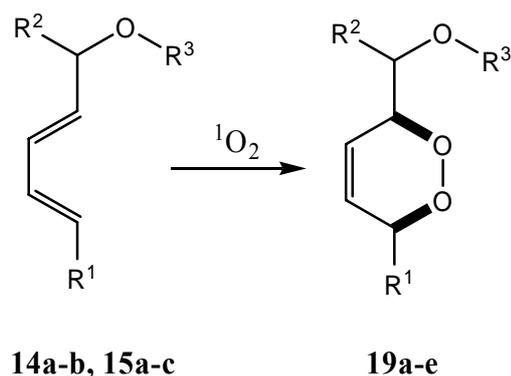
Auch in anderen Medien (PHB, CCl₄) verlief die Photooxygenierung von Pht-Ala-Sorb nur wenig diastereoselektiv (unter 10 %). Auf die exakte Bestimmung des *d.r.*-Wertes wurde daher verzichtet. Die Durchführung in PHB erwies sich dabei effizienter als die in PS, was sich in den in der *Tabelle 4.26* zusammengefassten Umsätzen widerspiegelt.

Tabelle 4.26 Photooxygenierung von Pht-Ala-Sorb in verschiedenen Medien.

Versuch	Dauer in h	Medium	Umsatz in %
JB9	23.5	PS	80
JB13	20	PHB	100
AB267	18	CCl ₄	84

4.2.4 Photooxygenierung der chiralen Dienole und ihrer Derivate

Die Umsetzung der chiralen Dienole und ihrer Ester mit Singulett-Sauerstoff in der Polymermatrix ergab die erwarteten Endoperoxide in guten Ausbeuten, aber ebenfalls mit niedrigen Diastereoselektivitäten (Verhältnis 1 : 1.1 bis max. 1 : 1.4). Auch bei der Photooxygenierung von **14a** in CCl₄ (AB208) konnte kein stereodirigierender Einfluss der Hydroxygruppe festgestellt werden. Das Diastereomerenverhältnis betrug 1 : 1.2.



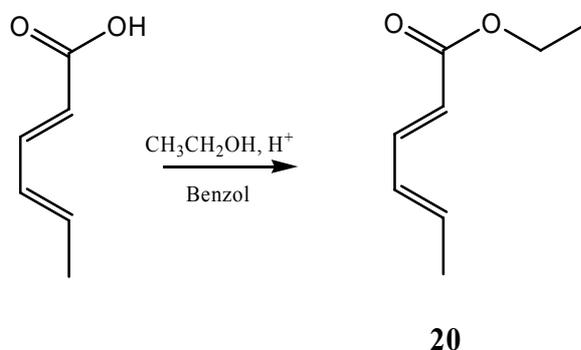
Schema 4.15 Darstellung der Endoperoxide

Tabelle 4.27 Darstellung der Endoperoxide

Verbindung	Versuch	R ¹	R ²	R ³	Medium	Dauer in h	Umsatz in %	Ausbeute in %
19a	AB457b	CH ₃	CH ₃	H	PS	25	100	66
19a	AB208	CH ₃	CH ₃	H	CCl ₄	12	88	-
19a	AB368	CH ₃	CH ₃	H	PHB	5	100	84
19b	AB444d	Ph	CH ₃	H	PS	17	81	25
19c	AB459b	CH ₃	CH ₃	Ac	PS	6	87	59
19d	AB39	CH ₃	H	Ac	CCl ₄	15	100	29
19e	AB318	CH ₃	CH ₃	COPh	PS	22	79	61

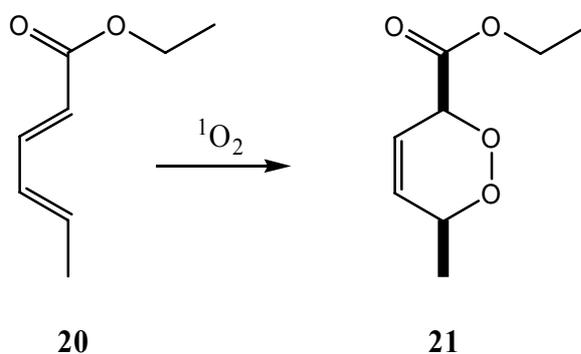
4.2.5 Photooxygenierung der Sorbinsäure und des Sorbinsäureethylesters.

Der des Sorbinsäureethylesters (**20**) wurde aus Sorbinsäure und Ethanol mit katalytischen Mengen Schwefelsäure in einer 94 %-igen Ausbeute synthetisiert (AB1).



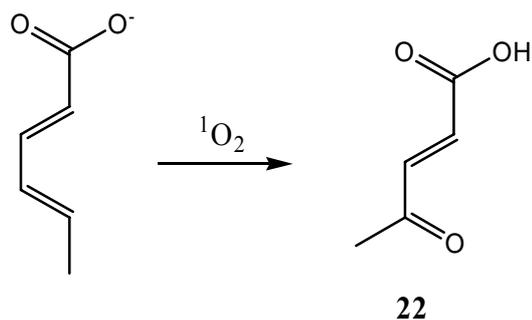
Schema 4.16 Veresterung der Sorbinsäure.

Der Ester ergab nach der fünftägigen Belichtung im CCl_4 das entsprechende Endoperoxid **21**, wobei der Umsatz 91 % betrug (AB7). Bei der Belichtung in PS konnte bereits nach 2 Tagen ein Umsatz von 95 % erreicht werden (AB122a).



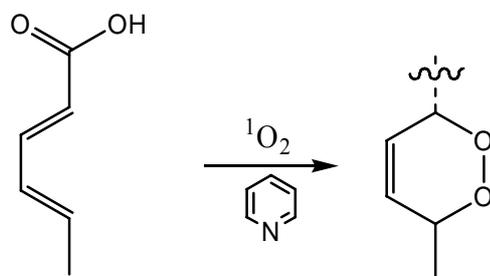
Schema 4.17 Photooxygenierung des Sorbinsäureethylesters.

Die Umsetzung des Pyridinsalzes der Sorbinsäure in Tetrachlorkohlenstoff mit Singulett-Sauerstoff führte nach 5 Tagen zur Acetacrylsäure (**22**) in einer Ausbeute von 68 % (AB84, Umsatz 77 %, NMR). Die Methode der Photooxygenierung in PS erwies sich für Sorbinsäure als nicht geeignet, da die Säure sehr leicht auskristallisiert, auch auf dem polymeren Träger. So betrug der Umsatz zu Acetacrylsäure nach 5 Tagen in PS 3 % (AB451a).



Schema 4.18 Photooxygenierung des Sorbinsäurepyridiniumsalzes in Tetrachlorkohlenstoff.

Außerdem wurde Sorbinsäure mit TPP und katalytischen Mengen Pyridin in Tetrachlorkohlenstoff 3 Tage lang belichtet (AB77). Anschließend wurde die Reaktionslösung alkalisch gewaschen und der Rückstand in der organischen Phase (lediglich 30 mg, was 5 % der Masse des eingesetzten Substrates entspricht) NMR-spektroskopisch untersucht. Das Öl wies im ^{13}C -NMR-Spektrum 2 Signale im Bereich 70-100 auf: bei 74.3 und 79.7, die auf ein mögliches Endoperoxid hindeuten. Auch das ^1H -NMR-Spektrum zeigte ein typisches Signalmuster, das bei anderen Additionen von $^1\text{O}_2$ an Diene beobachtet wurde. Es wurde versucht, das vermutete Endoperoxid anhand von präparativer Dünnschichtchromatographie zu isolieren, was nicht gelang.

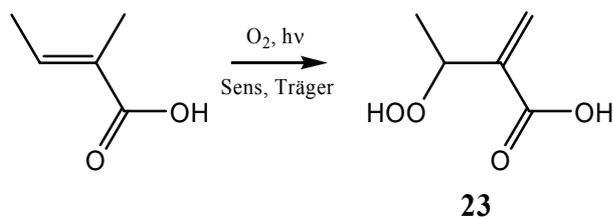


Schema 4.19 Photooxygenierung der Sorbinsäure in Tetrachlorkohlenstoff mit katalytischen Mengen Pyridin.

4.3 En-Reaktionen in Lösung und im Polymer

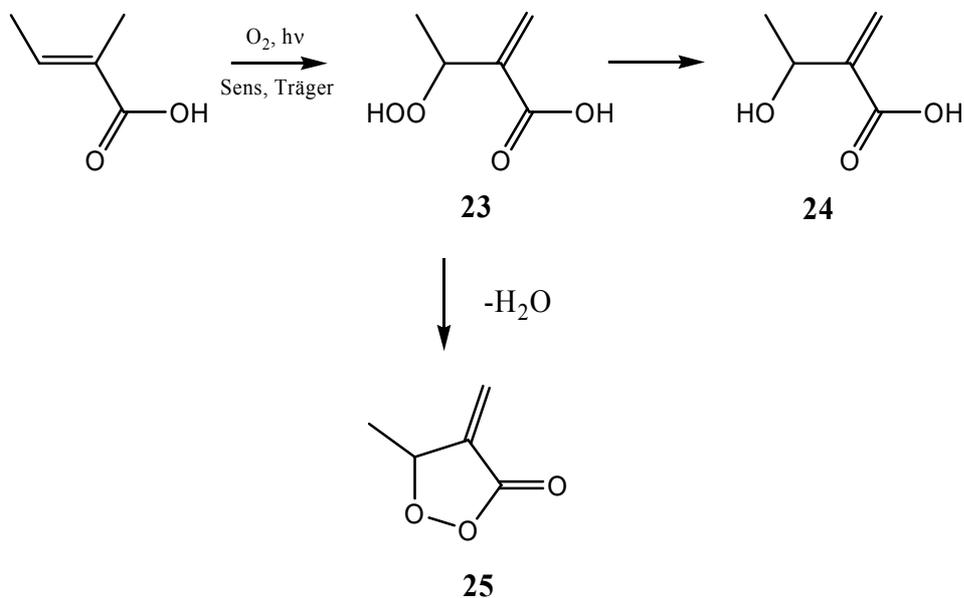
4.3.1 Photooxygenierung der Tiglinsäure, Methylzimsäure und ihrer Ethylester

Die gegenüber Sauerstoff wenig reaktive Tiglinsäure konnte in PS innerhalb von 5h zu 20 % in das Hydroperoxid **23** umgewandelt werden (AB141).



Schema 4.20 Photooxygenierung der Tiglinsäure.

Nach 34h Belichtung in PS (Umsatz: 58 %) gewann man ein Produktgemisch: außer dem Hydroperoxid **23** wurden der entsprechende Alkohol **24**, sowie ein Peroxylacton **25** als ein Produkt der säurekatalysierten Cyclisierung des Hydroperoxids in einem Verhältnis von 10 : 5 : 1 gefunden (AB148a).



Schema 4.21 Synthese, Reduktion und Kondensation des Hydroperoxids.

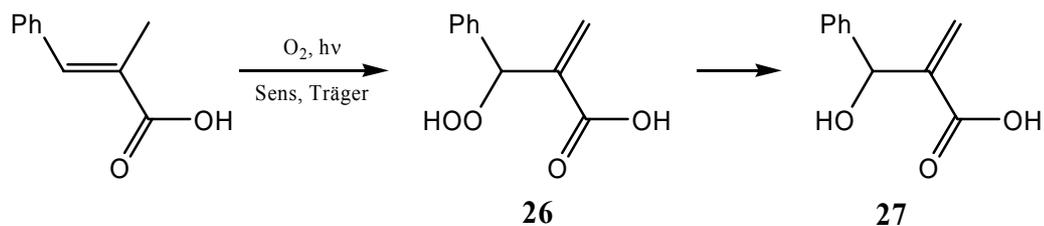
Eine sechstägige Belichtung des Natriumsalzes der Tiglinsäure in PVAA ergab bei einem Gesamtumsatz von 84 % ein Verhältnis von Hydroperoxid zu Alkohol 1 : 3 (AB279).

Tabelle 4.28 Photooxygenierung der Tiglinsäure in verschiedenen Medien.

Versuch	Dauer in h	Medium	Umsatz in %	23 : 24 : 25
AB141	5	PS	20	Nur 23
AB148a	34	PS	58	10 : 5 : 1
AB279	70	PVAA	84	1 : 3 : -
AB229	67	Cholsäure-Wasser-Gel	20	1 : 1 : -

Die Tiglinsäure konnte ebenfalls in einem transparenten Cholsäure-Wasser-Gel (mit BR als Sensibilisator) photooxygeniert werden (AB229). Der Umsatz betrug nach 67h 20 %, was zum einen auf das Quenchen des Singulett-Sauerstoffs durch Wasser und zum anderen auf die verhältnismäßig kleine belichtete Oberfläche (der Versuch wurde in einem Reagenzglas durchgeführt) zurückzuführen ist. Das Verhältnis Hydroperoxid zu Alkohol betrug 1 : 1. Das Gel blieb während der Belichtungszeit nicht stabil und nach 3 Tagen erfolgte z. T. eine Phasentrennung in sehr stabiles Gel und eine Suspension.

Ein aromatisches Analogon der Tiglinsäure- die α -Methylzimtsäure erwies sich gegenüber Singulett-Sauerstoff als noch weniger reaktiv als die Tiglinsäure selbst. So wurden nach 40h Belichtung in CCl₄ lediglich 12 % des Ausgangsmaterials umgesetzt (AB247). Der gleiche Umsatz konnte in PS bereits nach 18h erreicht werden (AB241). In beiden Fällen wurde außer dem Hydroperoxid **26** zu einem geringen Anteil auch der entsprechende Alkohol **27** gefunden. Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 88h konnte der Umsatz nicht wesentlich verbessert werden (27 %). Hinzu kam, dass verstärkt eine Reduktion des primären Produktes stattfand und am Ende der Alkohol im 1.8-fachen Überschuss im Verhältnis zum Hydroperoxid vorhanden war. Ein Cyclisierungsprodukt, in Analogie zur Photooxygenierung der Tiglinsäure, konnte bei diesen Reaktionen nicht nachgewiesen werden.

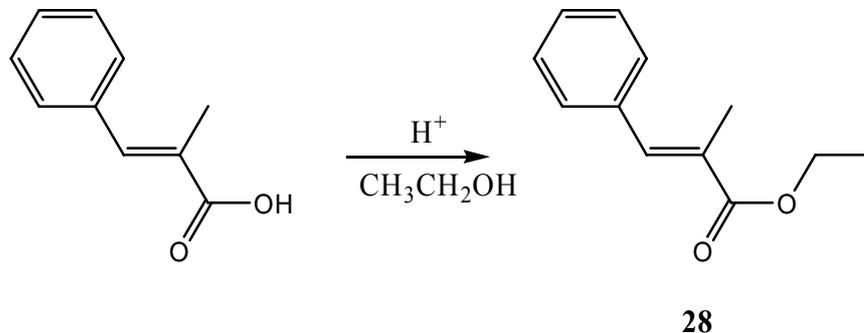


Schema 4.22 Photooxygenierung der α -Methylzimsäure.

Tabelle 4.29 Photooxygenierung der α -Methylzimsäure.

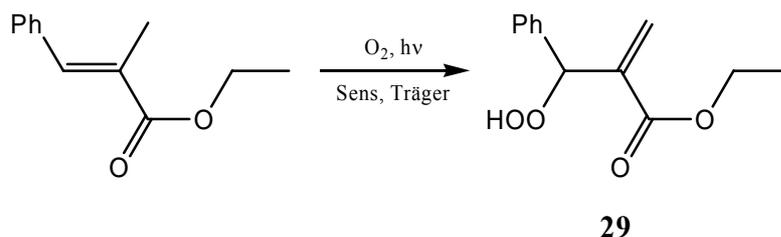
Versuch	Dauer in h	Medium	Umsatz in %	26 : 27
AB247	40	CCl ₄	12	1 : 0.1
AB241	18	PS	12	1 : 0.2
AB245	88	PS	27	1 : 1.8

Um die Reaktivität zu steigern wurde die α -Methylzimsäure mit Ethanol verestert (AB296z oder AB248).

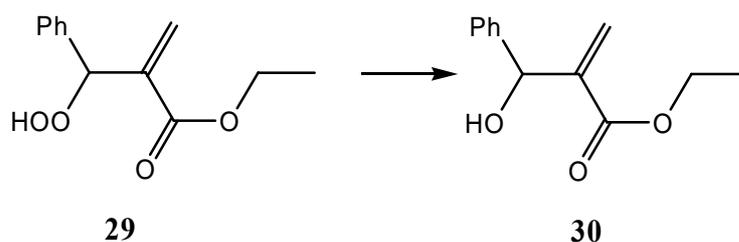


Schema 4.23 Veresterung der α -Methylzimsäure.

Der nach chromatographischer Reinigung in 32 %-iger Ausbeute erhaltene α -Methylzimsäureethylester (**28**) wurde in PS mit TPP 63h lang belichtet und reagierte zum entsprechenden Hydroperoxid (Umsatz 45 %) (AB249).

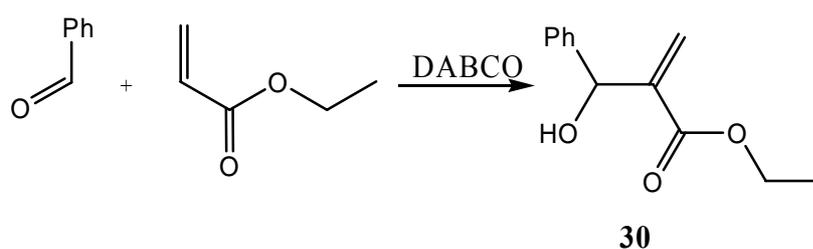


Schema 4.24 Photooxygenierung des α -Methylzimtsäureethylesters



Schema 4.25 Reduktion des Hydroperoxids.

Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 90h konnte der Umsatz etwas verbessert werden (60 %) (AB301a). Auch bei dieser Reaktion wurde das Hydroperoxid zum Teil zum Alkohol **30** reduziert. Zum Vergleich der NMR-Daten wurde der entsprechende Alkohol in 45 %-iger Ausbeute (nach fraktionierter Vakuumdestillation) aus Ethylacrylat und Benzaldehyd mit DABCO thermisch synthetisiert (AB244).



Schema 4.26 Thermische Darstellung des 2-Hydroxy(phenyl)methylacrylsäureethylesters.

Die Photooxygenierung des α -Methylzimtsäureethylesters in PHB erwies sich als weniger effizient als die im PS: nach 120h wurden 41 % des Ausgangsmaterials umgesetzt (AB272). Die Reaktion in PLA verlief mit 69 %-igem Umsatz. Allerdings

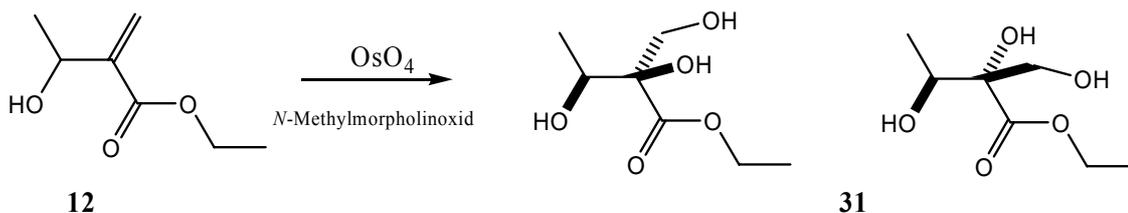
wurde ein Produktgemisch erhalten, das außer dem Hydroperoxid und dem Alkohol weitere nicht identifizierte Produkte enthält (unter 10 %) (AB293).

Tabelle 4.30 Photooxygenierung des α -Methylzimtsäureethylesters.

Versuch	Dauer in h	Medium	Umsatz in %	29 : 30
AB249	63	PS	45	-
AB301a	90	PS	60	-
AB272	120	PHB	41	1 : 0.2
AB293	70?	PLA	69	1 : 0.5

4.3.2 Folgereaktionen

Die Einführung von Hydroxygruppen in Verbindungen mit einer Doppelbindung ist ein wichtiger Schritt zur Synthese polyoxygenerer Naturprodukte wie z.B. Kohlenhydrate. So können Allylalkohole als Ausgangssubstanzen zur Darstellung von Triolen dienen. Exemplarisch wurde die Folgereaktion an 3-Hydroxy-2-methylenbutansäureethylester (erhalten über die Photooxygenierung des Tiglinsäureesters und anschließende Reduktion mit PPh_3 , vgl. 4.1.4) mit OsO_4 und MNO durchgeführt (AB250).⁷⁹ Die Ausbeute betrug 35 %, das Verhältnis der Diastereomere *syn* : *anti* 5 : 1.



Schema 4.27 Hydroxylierung der 3-Hydroxy-2-methylenbutansäureethylesters.

5 Diskussion

5.1 Die Methode der lösungsmittelfreien Photooxygenierung in polymeren Trägern

5.1.1 Das Verfahren der Photooxygenierung in Polystyrol (PS)

Das vorgestellte Verfahren der Photooxygenierung in PS erwies sich gegenüber den Photooxygenierungen in Lösung in folgenden Punkten als vorteilhaft:

- Die Menge der verwendeten (ökologisch problematischen und teuren) Lösungsmittel konnte erheblich reduziert werden.
- Die Verankerung des Farbstoffes auf dem Träger vereinfacht wesentlich die Reinigung der Produkte (besonders wichtig bei pharmakologisch interessanten Produkten). Auch die Menge des benötigten Sensibilisators konnte durch die Wiederverwendbarkeit des Trägers (mit dem eingebetteten Farbstoff) verringert werden.
- Es ist kein Durchleiten von Sauerstoff nötig, was die Arbeitssicherheit erhöht.

Durchgeführt in PS erfüllt die Typ II Photooxygenierung dadurch eher die Kriterien der nachhaltigen Chemie (vgl. Einleitung).

Als Modellreaktion für ein neues Verfahren eignen sich gut untersuchte Reaktionen, die charakteristische Selektivitätsmuster aufweisen, dadurch Vergleiche ermöglichen und Auskünfte über die Besonderheiten geben. Als Testsysteme für die Typ II Photooxygenierung wurden daher trisubstituierte Alkene wie Mesitylol, Tiglinsäureethylester und auch das industriell bedeutsame Citronellol gewählt. Alle drei Verbindungen konnten in PS schnell und mit akzeptablen bis sehr guten Ausbeuten photooxygeniert werden. Durch eine vergleichende Belichtung von Citronellol in Polystyrol und in Tetrachlorkohlenstoff (unter ansonsten gleichen Bedingungen) wurde gezeigt, dass die Reaktion in beiden Fällen vergleichbar effizient verläuft.

Die Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff in PS ist mit $\tau [^1\text{O}_2 (^1\Delta_g)] = 28 \mu\text{s}$ ähnlich wie in Toluol (29 μs). Dennoch verläuft die Photooxygenierung in PS signifikant schneller als in Toluol. Einer der Gründe ist mit Sicherheit die hohe Konzentration des Substrates: bei einem experimentell praktischen Verhältnis von Substrat zu Träger von 1 : 4, beträgt die Konzentration von Citronellol 1.6 mol/l. Bei größeren Konzentrationen wird die Reaktion langsamer, was für eine Beladung über 75% schon alleine aufgrund der Dichte des Citronellols ($\rho = 0.761 \text{ g/ml}$) verständlich ist, da spätestens bei diesem Verhältnis das Substrat nicht mehr vollständig von PS aufgenommen werden kann. Um auszuschließen, dass die Effizienz der Reaktion alleine auf einen Konzentrationseffekt zurückzuführen ist, wurde die Photooxygenierung auch ohne Träger durchgeführt. Mit dem in Citronellol sehr schlecht löslichen TPP (vermutliche Bildung von Aggregaten) betrug der Umsatz 6% nach 5h Belichtung. BR ist zwar gut löslich in Citronellol, aber unter diesen Bedingungen relativ instabil - nach einigen Stunden wurde ein Bleichen des Sensibilisators beobachtet. Der Umsatz betrug 9 %. Obwohl dieser Vergleich daher nicht ganz gerecht ist, ist es doch anzunehmen, dass besondere Bedingungen der PS-Matrix die Reaktion so ergiebig machen, da bei gleichen Bedingungen in PS vollständiger Umsatz erreicht wurde.

PS-Beads verändern ihre Raumstruktur während des Quellprozesses mit unpolaren Lösungsmitteln.⁷² In Dichlormethan gewaschenes PS wies Kanäle mit einem Durchmesser im Bereich von 40 bis 60 nm auf. Beim Beladen der Polymere sollten die Substratmoleküle in diese Hohlräume der Beads diffundieren und dort beim Trocknen „eingeschlossen“ werden. So befindet sich die Substanz in einer anderen Umgebung als in der Lösung. Ohne Quellvorgang ließ sich nur eine sehr geringe Ausbeute (Umsatz 7.5 %) erzielen, was darauf hinweist, dass der Einschluss in die Matrix Einfluss auf die Reaktion hat. Da der Sensibilisator im Substrat unlöslich ist, bleibt er in der Polymermatrix eingebettet. Daher wird wahrscheinlich $^1\text{O}_2$ am PS erzeugt, es diffundiert dann zum Substrat und reagiert.

Bei der Photooxygenierung in der Lösung limitiert die Löslichkeit des Sensibilisators in dem jeweiligen Lösungsmittel die Kombinierbarkeit der Sensibilisatoren, Substrate und Lösungsmittel. Die Möglichkeit der getrennten Einbettung des Farbstoffes und der Substanz in die Polymermatrix erweitert die Anzahl dieser Kombinationen. Bei einem Massenverhältnis von 1 : 20 000, das für eine effiziente Reaktion ausreichend ist, ist die

Konzentration des Sensibilisators (TPP oder TTP) in der PS-Matrix mit $0.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l ähnlich hoch wie bei üblichen Vorschriften für Photooxygenierung in der Lösung. Ob der Farbstoff im PS statistisch verteilt, aggregiert oder hochaggregiert vorliegt, konnte mit den angewandten Methoden der Elektronenmikroskopie nicht beantwortet werden. Da die poröse Struktur des Polymers permanent ist, sind die Poren für gute und schlechte Lösungsmittel zugänglich. Daher kann das Produkt extrahiert werden. Aufgrund der Adsorption des Sensibilisators am PS und seiner schlechten Löslichkeit in aprotischen polaren und noch schlechteren in protischen Lösungsmitteln ist die Abtrennung des Produktes wesentlich einfacher als bei herkömmlichen Lösungsmittelphotooxygenierungen.

Das Fulleren C_{60} , als weiterer 1O_2 -Sensibilisator⁷⁴ eingesetzt, erwies sich unter den Bedingungen als nicht stabil. Es verlor die Eigenschaft als Sensibilisator, da bei einer wiederholten Belichtung von Citronellol in derselben Matrix ein Absinken der Ausbeute von 76 % auf 38 % beobachtet wurde. Es ist literaturbekannt, dass der niedrigste Triplett-Zustand von C_{60} mit 1O_2 zu $C_{60}O$ (mit der Struktur eines Epoxids) reagiert.^{80,81,82} Es scheint, dass dieser Prozess unter den Bedingungen der lösungsmittelfreien Photooxygenierung in PS begünstigt wird. Im Gegensatz hierzu wird von Jensen und Daniels⁸³ berichtet, dass polymergebundenes Fulleren als Katalysator der Photooxygenierung in $CDCl_3$ wiederholt verwendet werden kann.

Das Beladen und die Photolyse wurden für Citronellol fünfmal in demselben Träger mit eingebettetem TPP mit nur geringen Einbußen in der Effizienz wiederholt. Bei der Verwendung eines polymergebundenen Porphyrin EB56B als Sensibilisator war dagegen die Abnahme des Umsatzes bereits bei der zweiten Photooxygenierung in der Lösung deutlich. Im Gegensatz zu C_{60} sind also Porphyrine stabil unter diesen Bedingungen, was auch ein Hinweis auf die statistische Verteilung des Farbstoffes sein kann.

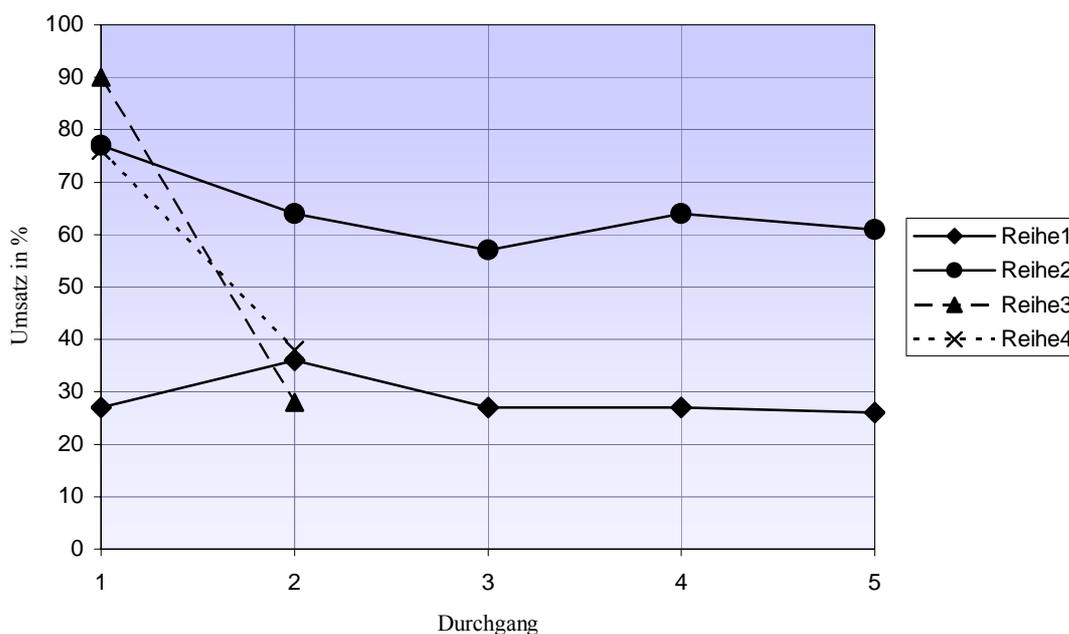


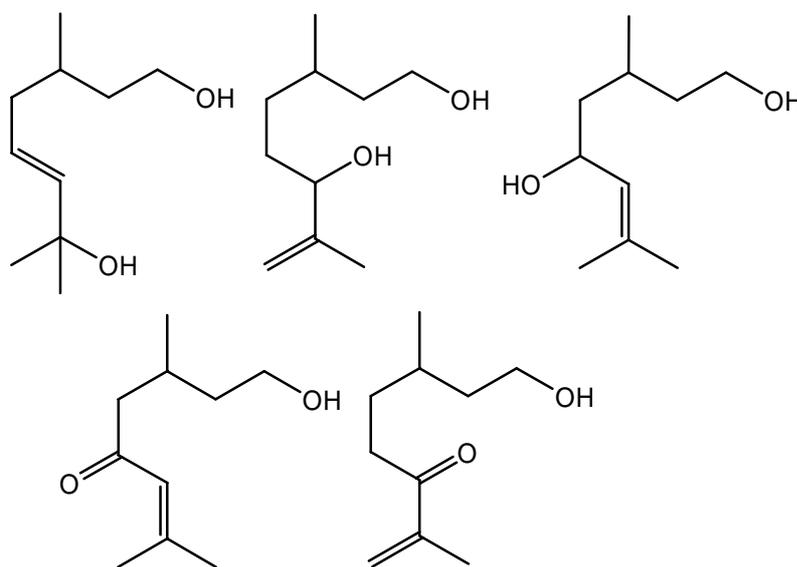
Abbildung 5.1 Wiederholte Photooxygenierung von Citronellol. **Reihe 1:** 3.2 mmol Citronellol in PS mit TPP, 2.5h lang belichtet. **Reihe 2:** 0.64 mmol Citronellol in PS mit TPP 3h lang belichtet. **Reihe 3:** 5 mmol Citronellol in Dichlormethan mit EB 56B 5h lang belichtet, **Reihe 4:** 3.2 mmol Citronellol in PS mit C_{60} 5 h lang belichtet.

Auch aus praktischer Sicht scheint eine einfache Einbettungsmethode wie Adsorption gegenüber der Bildung von kovalent gebundenen Farbstoffen vorteilhaft zu sein.⁴⁸

Die Grenzen der Methode liegen bei flüchtigen Substraten: bei den Umsetzungen von Mesitylol und Tiglinsäureethylester wurden die Produkte trotz sehr guter Umsätze in nur mäßigen Ausbeuten erhalten. Hier ist wahrscheinlich eine Belichtung bei tieferen Temperaturen nötig, um das Material während der Reaktion nicht zu verlieren. Bei den Umsetzungen von Citronellol, Mesitylol und Tiglinsäureethylester konnten keine Änderungen der Regioselektivität festgestellt werden, also bleibt der Käfigeffekt, wie er z.B. bei den Zeolithen beobachtet wurde, hier aus. Allerdings wurde bei einem Kontrollversuch (Photooxygenierung in PS ohne die Verwendung eines Sensibilisators) eine für die Anwendung der Citronellol-Photooxygenierung interessante Veränderung der Regioselektivität festgestellt (**2a** zu **2b** betrug 2.3 : 1). Daher wurden weitere Versuche zur Autoxidation (vgl. 5.1.1.1) durchgeführt.

Als Sekundärprodukte sind die entsprechenden Alkohole, sowie Ketone vorstellbar. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist 3 zusätzliche Signale in dem für Alkohole charakteristischen Bereich auf. Es konnte auch ein Signal bei 207.3 ppm detektiert werden (ein mögliches Keton)

Die Integration der $\text{C}(1)\underline{\text{H}}_2$ -Methylenprotonen, die sowohl in Produkten, als auch in der Ausgangssubstanz die identische chemische Verschiebung aufweisen sollte, liefert zu hohe Werte, um mit den bekannten oder vermuteten Produkten bzw. dem Edukt in Übereinstimmung gebracht zu werden.



Schema 5.2 Mögliche Sekundärprodukte der Photooxygenierung von Citronellol.

5.1.2 Photooxygenierung in anderen Trägern

Als weitere polymere Träger wurden eingesetzt: Polyethylenglycol (PEG), Poly-N-vinylacetamid (PVAA), Cellulosetriacetat (CellAc), Poly-(S)-3-hydroxybuttersäure (PHB) und Polymilchsäure (PLA). Die Lösungsmittel für die Beladung mit dem Substrat und die Gewinnung des Lösungsmittels wurden unter Berücksichtigung des Quellverhaltens, des verwendeten Sensibilisators, sowie der Umwelt- und Arbeitssicherheitsaspekte ausgewählt. Je nach Bedarf wurde das Vorgehen beim Beladen und bei der Gewinnung der Produkte leicht abgewandelt.

Der Umsatz der Photooxygenierung von Citronellol war je nach verwendetem Träger sehr unterschiedlich. Gut bis sehr gute Ausbeuten (zwischen 79 % und 97 %) wurden außer in PS noch in PHB und PLA erreicht, mäßig gut (40 %) war die Ausbeute in CellAc. Dagegen konnte bei den Umsetzungen in PVAA und PEG nur ein Teil (unter 50 %) des eingesetzten Materials zurückgewonnen werden. Die Regioselektivität der $^1\text{O}_2$ Addition an Citronellol wurde durch den Einsatz der Polymermatrizen nicht beeinflusst.

Auch die [4+2]-Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ an Sorbinol konnte in den Trägern PS, PHB, PLA und CellAc recht effizient durchgeführt werden. In einem vergleichenden Experiment lagen die Umsätze nach 2 h zwischen 20 % und 45 %. Ein Ansatz, der zu einem fast vollständigen Umsatz von Sorbinol führte, zeigte sich ergiebiger als eine Umsetzung in CCl_4 . Bei diesem Substrat wurden die Umsätze statt der Ausbeuten zum Vergleich herangezogen, da aufgrund der hohen Flüchtigkeit der Substanz ein Teil des Materials verloren ging.

Die verschiedenen Geschwindigkeiten der Photooxygenierung in den polymeren Trägern werden sicherlich durch die unterschiedliche innere Polarität der Polymere, sowie durch die Eigenschaften des für die Beladung verwendeten Lösungsmittels (da es nicht vollständig verdampft) beeinflusst.

Die Photooxygenierungen in PHB zeichneten sich durch ausgezeichnete Ausbeuten aus und waren in der Handhabung vergleichbar bequem wie die in PS. Für diesen Träger wurden 2 Sensibilisatoren erprobt: TPP und BR. Für den Porphyrinfarbstoff war die Umgebung anscheinend zu polar, so dass er sich eher aggregiert auf der Oberfläche der Polymerschicht befand. Dass dennoch eine Ausbeute von 97 % erreicht werden konnte, kann nur bedeuten, dass das Substrat leicht innerhalb der Matrix diffundieren und so an den Ort der Erzeugung von $^1\text{O}_2$ gelangen konnte. Alternativ verwendete BR verteilte sich dagegen gleichmäßig im Träger. Die Ausbeute der Photooxygenierung von Citronellol war dennoch schlechter als mit TPP, was wahrscheinlich auf die Unterschiede in der Quantenausbeute der photosensibilisierten Bildung von $^1\text{O}_2$ in dem Polymer zurückzuführen ist.

PLA bildete in CH_2Cl_2 eine dünne Folie, was die Handhabung des Trägers sehr bequem machte. Zu weiteren Vorteilen gehört die Wiederverwendbarkeit, auch wenn diese begrenzt ist, da das Polymer durch Wasser abgebaut wird.

Die in EE gebildete Celluloseacetatfolie konnte ebenfalls mehrmals verwendet werden. Die im Vergleich zu PS, PHB und PLA deutlich schlechteren Umsätze der Photooxygenierung von Citronellol in CellAc sind vor allem auf die Polarität der Umgebung zurückzuführen. Die Lebensdauer von $^1\text{O}_2$ sollte in CellAc ähnlich hoch sein wie in EE ($45 \mu\text{s}^{85}$), dem für die Beladung verwendeten Lösungsmittel.

Bedeutsam für die schlechten Umsätze in PEG und PVAA war das zur Quellung benutzte Wasser – ein sehr guter $^1\text{O}_2$ Quencher (vgl. Einleitung). Erschwerend kam hinzu, dass für keinen der beiden Träger ein Lösungsmittel gefunden werden konnte, das die Produkte herauslöste, aber nicht den Träger. Das Extrahieren der Substanzen aus der wässrigen Lösung verringerte die Ausbeute deutlich und macht das Verfahren kaum praktikabel. Jedoch muss die Lebensdauer von $^1\text{O}_2$ in diesen polaren Trägern niedrig sein (es gibt keine Literaturangaben hierzu), denn auch der Verzicht auf Wasser (PVAA wurde nur durch das Substrat Citronellol gequollen) erhöhte den Umsatz nicht.

5.1.3 Untersuchungen zur Diastereoselektivität der Photooxygenierung in polymeren Matrizen mit der Modellverbindung Mesitylol

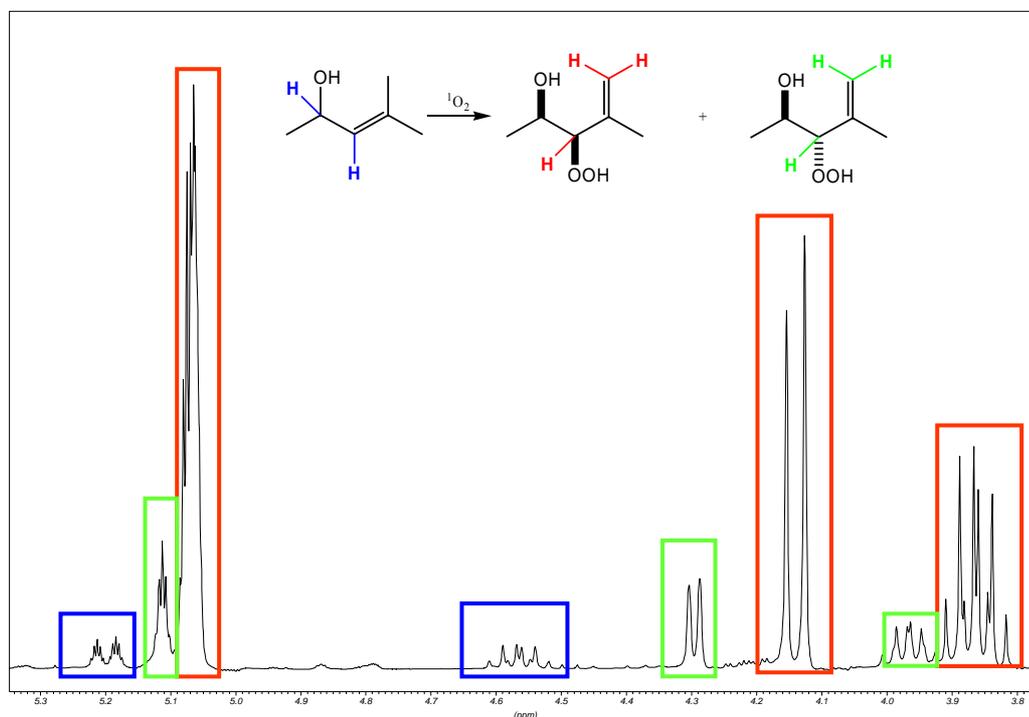
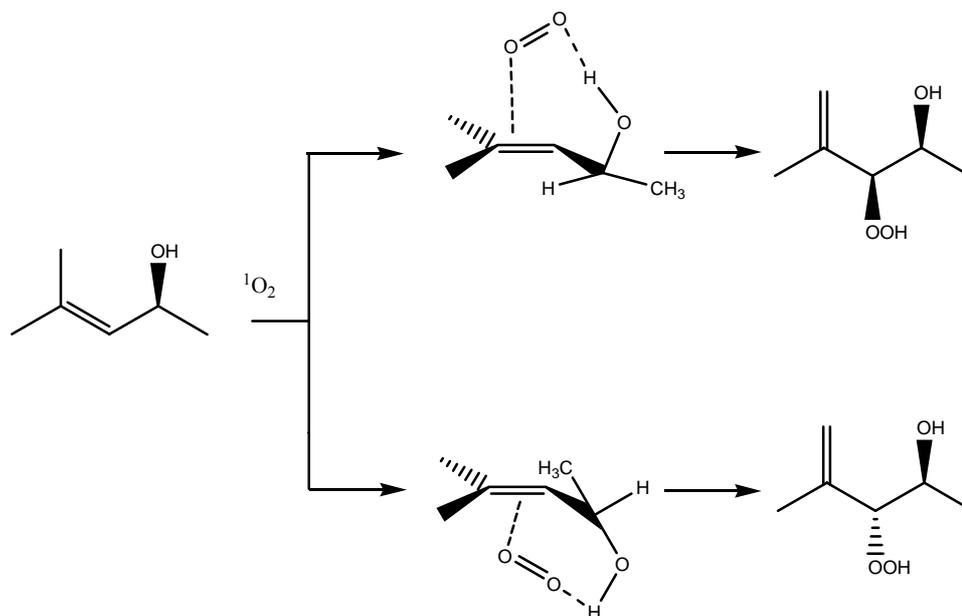


Abbildung 5.2 ^1H -NMR-Spektrum der Photooxygenierung von Mesitylol in PS.

Der chirale allylische Alkohol Mesitylol ergibt unter allen untersuchten Bedingungen regioselektiv eine Mischung aus zwei stereoisomeren Allylhydroperoxiden *syn* und *anti*. Durchgeführt in unpolaren Lösungsmitteln wird *syn* (> 10:1) bevorzugt gebildet, in protischen Lösungsmitteln verschwindet dagegen diese Selektivität fast. Eine Erklärung dafür ist die Annahme einer Koordination des ankommenden elektrophilen Singulett-Sauerstoffs mit der nucleophilen Hydroxygruppe. Die Hydroxygruppe ist durch eine Allylspannung ($A^{1,3}$ -Spannung) konformativ ausgerichtet (der $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}$ – Winkel liegt zwischen 90° - 130°), und die Wasserstoffbindung koordiniert $^1\text{O}_2$, so dass das *syn*-konfigurierte En-Produkt bevorzugt gebildet wird. In Lösungsmitteln, die mit der Hydroxygruppe wechselwirken, geht der Effekt verloren und die Diastereoselektivität fällt drastisch herab. (vgl. Einleitung).



Schema 5.3 Mechanistische Erklärung der syn-Selektivität der Photooxygenierung von Mesitylol.

Der Hydroxyeffekt wurde durch Funktionalisierung der Hydroxygruppe bestätigt. Die Regioselektivität der En-Reaktion mit Mesitylol und dem Methylether von Mesitylol ist hoch für beide Substituenten (H, Me) am Sauerstoff, aber die Diastereoselektivität ist beim Ether bedeutend kleiner. Die Geschwindigkeitskonstante der En-Reaktion des Ethers mit $^1\text{O}_2$ betrug nur 3 % der Reaktion mit dem Allylalkohol. In Ethanol, wo der Hydroxyeffekt nicht zum Tragen kommt, war die Geschwindigkeitskonstante der $^1\text{O}_2$ -En-Reaktion von Mesitylol 10-mal kleiner als in CCl_4 . Diese Resultate erlauben die Annahme, dass eine Hydroxygruppe in Allylstellung, die fähig ist eine zur Doppelbindungsebene orthogonale Stellung anzunehmen, Alkene für die En-Reaktion aktiviert.

Die Photooxygenierung von Mesitylol in polymeren Trägern ergab, dass die hohe Regioselektivität der Reaktion durch den Einsatz der Polymermatrizen nicht beeinflusst wird und dass die Diastereoselektivität unter den lösungsmittelfreien Bedingungen sinkt.

Tabelle 5.1 Diastereoselektivität der Photooxygenierung von 4-Methylpent-3-en-2-ol und 4-Methoxy-2-methyl-2-penten in EtOH und CCl₄

	Lösungsmittel	<i>syn</i> : <i>anti</i>
4-Methylpent-3-en-2-ol	CCl ₄	10 : 1
	EtOH	1.5 : 1
4-Methoxy-2-methyl-2-penten	CCl ₄	2.5 : 1
	EtOH	2.5 : 1

In den wenig polaren Matrizen Polystyrol und Polymilchsäure wurde die gleiche Diastereoselektivität gefunden, die aber im Vergleich zu unpolaren Lösungsmitteln relativ niedrig war (*syn* : *anti*; 3.4 : 1 bzw. 3 : 1). Das Sinken der Diastereoselektivität deutet auf starke intermolekulare H-Brückenbindung zwischen den Substratmolekülen in der unpolaren Matrix hin. Damit ist der Hydroxyeffekt weniger ausgeprägt. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass die Photooxygenierung in CellAc noch niedrigere Diastereoselektivität ergab (2.3 : 1), was auf zusätzliche intermolekulare H-Bindungen zwischen der Matrix und dem Substrat schließen lässt. Die niedrigste Diastereoselektivität wurde in polaren Polymeren beobachtet (PEG: 1.8 : 1, PVAA: 1.7 : 1). Die Diastereoselektivität hängt damit empfindlich von der Fähigkeit der jeweiligen Umgebung Wasserstoffbrücken auszubilden ab.

Die d.r.-Werte waren nicht nur für die verwendete Matrix charakteristisch, sondern auch für die anfängliche Konzentration. So konnte beobachtet werden, dass bei Verdünnung des Ausgangsmaterials im PS die Selektivität ansteigt, also führt die Aggregation des Substrates zur Reduktion der Aufnahmefähigkeit der Hydroxygruppe für das ankommende Elektrophil ¹O₂. Die d.r.-Werte für niedrige Konzentrationen waren aufgrund der Flüchtigkeit des Substrates weniger eindeutig.

Auch der fortschreitende Umsatz veränderte die Diastereoselektivität der En-Reaktion in PS: höhere Diastereoselektivität wurde bei einem geringen Umsatz beobachtet. Dies zeigt, dass das β-Hydroperoxyalkohol aufgrund seiner höheren Polarität noch stärker zur Aggregation mit dem Substrat neigt und durch Wasserstoffbrückenbildung die Stereoselektivität des ¹O₂-Angriffs kontinuierlich reduziert.

Dass die Photooxygenierungen in den Lösungsmitteln Toluol und CH_2Cl_2 keine (oder keine eindeutige) Umsatzabhängigkeit zeigten, ist vielleicht auf die relativ zur PS-Matrix niedrige Konzentration des Substrates zurückzuführen.

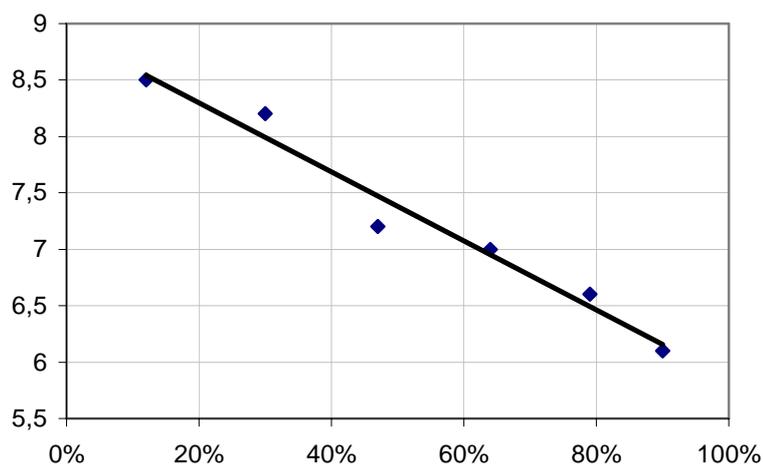


Abbildung 5.3 Photooxygenierung von Mesitylol in PS. Das Diastereomenverhältnis in Abhängigkeit vom Umsatz.

5.1.4 Untersuchungen zur Enantioselektivität der Photooxygenierung in polymeren Matrizen mit der Modellverbindung Tiglinsäureethylester

Der Einfluss der optisch aktiven polymeren Matrix PHB (Poly-(R)-hydroxybuttersäure) auf die Enantioselektivität der En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ wurde mit der Modellverbindung Ethyltiglat untersucht. Es wurde versucht Enantioselektivitäten durch NMR-Spektroskopie (chirale Eu-Shiftreagenzien) der aus der Allylhydroperoxide gewonnenen Allylalkohole zu bestimmen. Eine asymmetrische Induktion konnte so nicht nachgewiesen werden.

5.2 [4+2]-Cycloadditionen in der Lösung und im Polymer

5.2.1 Synthese der Ausgangsverbindungen für die [4+2]-Cycloaddition

Die enantiomerenreinen Derivate von Sorbinol wurden in zwei Schritten synthetisiert. Im ersten Schritt wurde die Säurekomponente für die Veresterung nach der Reaktionsvorschrift von Nefkens⁸⁶ phthaloyliert. Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Enantiomerenreinheit der Aminosäure erhalten bleibt. Die anschließende Veresterung erfolgte mit DCC. Diese Kupplungsmethode sichert zwar einen vollständigen Umsatz, ist aber dennoch problematisch, da das Dicyclohexylcarbodiimid, das die phthaloylierte Aminosäure aktiviert hat, in ein schwerlösliches Harnstoffderivat umgewandelt wird. Das Harnstoffderivat ließ sich sehr schwer von der Reaktionsmischung trennen, was die Effizienz der Synthese erheblich beeinflusste.

5.2.2 Photooxygenierung der enantiomerenreinen Derivate von Sorbinol

Die Synthese der Endoperoxide **18a-c** in der PS-Matrix gelang in guten Ausbeuten (68-87 %). Der Umsatz der Sorbinolester **17a-c** zum Endoperoxid lag bei allen Reaktionen sogar über 90 %. Jedoch konnte lediglich eine sehr niedrige Diastereoselektivität (*d.r.* maximal 1 : 1.2). beobachtet werden. Weder der Einsatz der optisch aktiven Matrix PHB, noch eine herkömmliche Photooxygenierung in CCl₄ erhöhten die Selektivität. Eine diastereofaciale Kontrolle, wie sie von Adam *et al.*⁸⁷ für Sorbinsäurederivate mit chiralen Auxiliaren beschrieben wird, findet hier also nicht statt. Anscheinend ist die Wechselwirkung zwischen dem Dien und phthaloylierten Aminosäurerest nicht ausreichend, um ein bestimmte Konformation zu begünstigen.

455 a

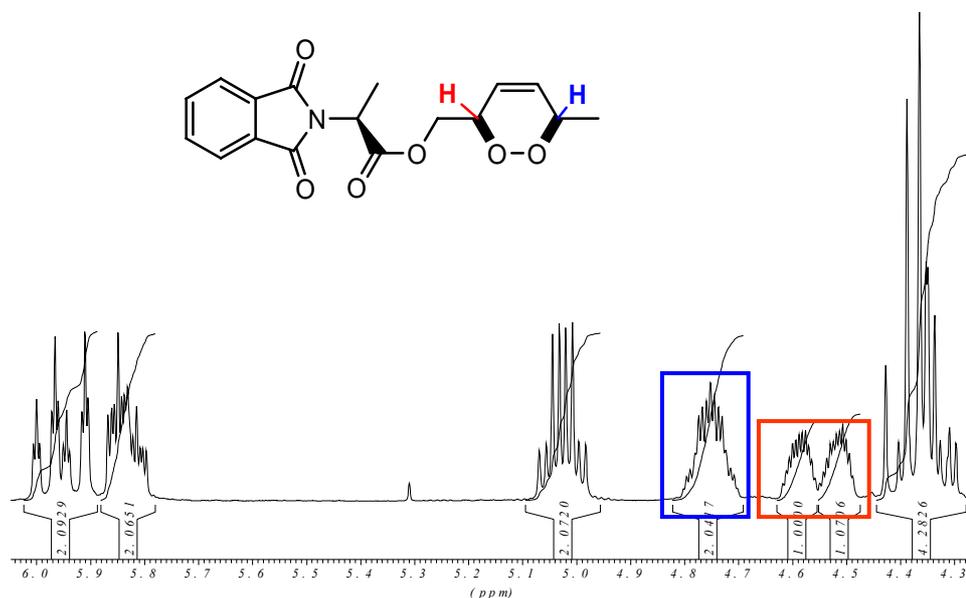
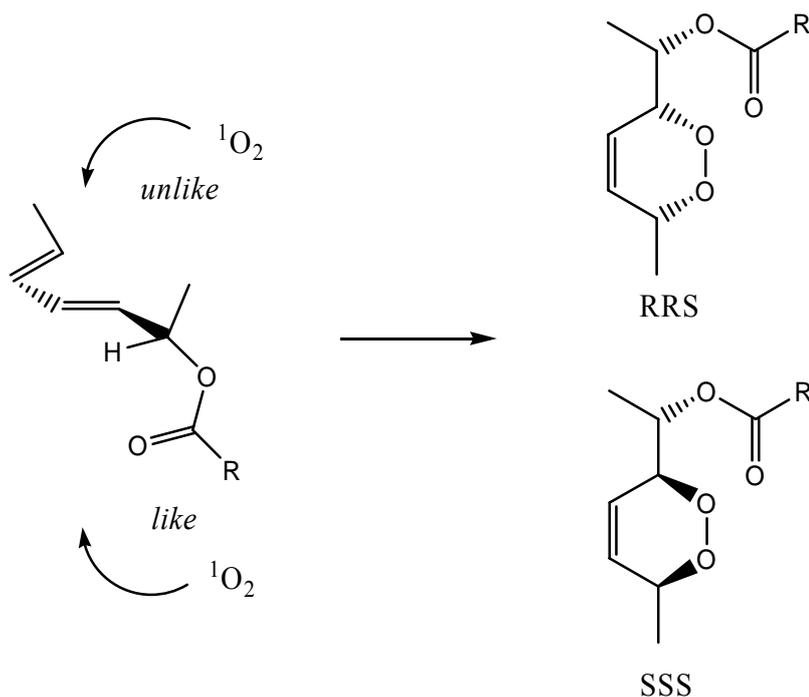


Abbildung 5.4 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **18a**

5.2.3 Photooxygenierung der chiralen Dienole und ihrer Derivate

Sowohl die Alkohole **19a-b** wie auch die entsprechenden Ester **19c-e** reagierten mit Singulett-Sauerstoff in der PS-Matrix zu den Endoperoxiden. Der Grund für die zum Teil schlechten Ausbeuten (25 % bei **19b** und 29 % bei **19d**) bei sehr guten Umsätzen (79 % bis vollständig) liegt in der Schwierigkeit mit den gängigen Trennungsmethoden die Rohprodukte von Zersetzungsprodukten zu befreien.

Entgegen der Erwartung, dass eine ähnliche *syn*-Selektivität wie der Photooxygenierung von Mesitylrol beobachtet wird, konnte auch bei dieser [4+2]-Cycloaddition kaum asymmetrische Induktion festgestellt werden. Die etwas größeren Selektivitäten (1 : 1.4) wurden bei den Estern beobachtet. Diese Tatsache lässt vermuten, dass die sterische Hinderung durch den Acetat bzw. Benzoatrest, den *like* Angriff des ankommenden Elektrophils weniger wahrscheinlich macht. Insgesamt lässt sich feststellen, dass für die Diastereoselektivität der $^1\text{O}_2$ -[4+2]-Cycloaddition an (acyclische) Diene sterische Effekte und weniger stereoelektronische (wie der Hydroxyeffekt) eine Rolle spielen, was mit den Untersuchungen von Adam⁸⁸ übereinstimmt.

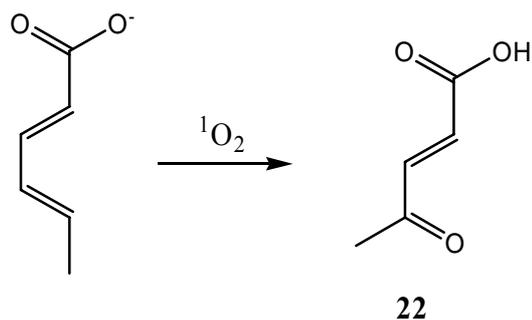


Schema 5.4 mechanistische Darstellung des $^1\text{O}_2$ -Angriffs

5.2.4 Photooxygenierung der Sorbinsäure.

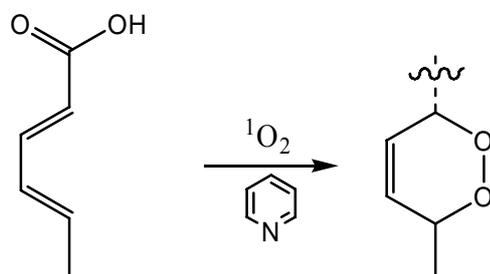
Der Ester **20** konnte leicht, wenn auch entscheidend langsamer als die Sorbinolderivate, in PS in das entsprechende literaturbekannte Endoperoxid **21**³³ umgewandelt werden.

Die Methode der Photooxygenierung in PS erwies sich für Sorbinsäure als nicht geeignet, da die Verbindung sehr leicht auskristallisiert. In der Lösung (CCl_4) zeigte die Sorbinsäure eine sehr geringe Reaktivität gegenüber $^1\text{O}_2$. Etwas leichter reagierte das Pyridinsalz der Sorbinsäure (die Elektronendichte im Vergleich zur Säure leicht erhöht) und ergab nach 5 Tagen Belichtung die *E*-Acetacrylsäure. Diese ist wahrscheinlich ein Umlagerungsprodukt aus dem Endoperoxid, das analog der Hockschen Peroxidspaltung entsteht.



Schema 5.5 Photooxygenierung des Sorbinsäurepyridiniumsalzes in Tetrachlorkohlenstoff.

Mit katalytischen Mengen Pyridin in Tetrachlorkohlenstoff erhielt man nach anschließender Entfernung aller Säurekomponenten (alkalisch behandelt) einen Rückstand, der lediglich NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte. Das Öl wies im ^{13}C -NMR-Spektrum 2 Signale im Bereich 70-100 auf: bei 74.3 und 79.7, die auf ein mögliches Endoperoxid hindeuten. Auch das ^1H -NMR-Spektrum zeigte ein typisches Signalmuster, das bei anderen Additionen von $^1\text{O}_2$ an Diene beobachtet wurde. Während der versuchten Isolierung zersetzte sich die Verbindung.



Schema 5.6 Photooxygenierung der Sorbinsäure in Tetrachlorkohlenstoff mit katalytischen Mengen Pyridin.

5.3 En-Reaktionen in Lösung und im Polymer

5.3.1 Photooxygenierung der Tiglinsäure, Methylzimtsäure und ihrer Ethylester

Die gegenüber Sauerstoff wenig reaktive Tiglinsäure konnte in PS regioselektiv (wie es auch von den Lösungsmittelphotooxygenierungen bekannt ist)⁸⁹ innerhalb von 5h zu 20 % in das Hydroperoxid **23** umgewandelt werden. Nach längerer Belichtungszeit

konnte zwar der Umsatz gesteigert werden, aber man erhielt ein Produktgemisch aus dem Hydroperoxid (63 %), dem entsprechenden Alkohol (31 %) und Peroxylacton (6 %). Da keine andere Säurequelle vorhanden ist, katalysiert die in dem Träger relativ konzentriert vorliegende Tiglinsäure (oder ihr Hydroperoxid) selbst die Cyclisierung zum Peroxylacton. Der Anteil von Alkohol erhöhte sich bei der Belichtung des Natriumsalzes der Tiglinsäure in PVAA sogar auf 75 %. Es konnte nicht geklärt werden, was bei der Reduktion des Hydroperoxids zum Alkohol oxidiert wird.

Die Photooxygenierung der Tiglinsäure in einem Cholsäure-Wasser-Gel (mit BR als Sensibilisator) hatten zum Ziel eine eventuelle asymmetrische Induktion zu untersuchen. Die Versuchsanordnung (das Gel war begrenzt stabil, die Belichtungsfläche war sehr klein) konnte jedoch nicht soweit optimiert werden, dass genügend reines Material für die Bestimmung der Enantioselektivität erhalten werden konnte.

Die α -Methylzimtsäure zeigte sich gegenüber Singulett-Sauerstoff als noch weniger reaktiv als die Tiglinsäure selbst: die ist Doppelbindung elektronenärmer als bei der Tiglinsäure und die Aktivität des β -Kohlenstoffs gegenüber $^1\text{O}_2$ wird durch den Phenylrest herabgesetzt. Durch die Veresterung der Substanz (die Elektronendichte der Doppelbindung wird etwas erhöht) konnten bessere Umsätze (in PLA bis 69 %) erreicht werden. In beiden Fällen erhielt man neben dem Hydroperoxid auch den entsprechenden Alkohol.

5.3.2 Folgereaktionen

Die in den Photooxygenierungsprodukten der Tiglinsäurefamilie erhaltene Doppelbindung bietet einen Zugang für weitere funktionelle Gruppen. Um zwei Hydroxygruppen einzuführen ist OsO_4 ein effizientes Oxidationsmittel, das allerdings wegen seiner Giftigkeit katalytisch eingesetzt wird (mit einem externen Sauerstoffdonor *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid, welches das Reagenz regeneriert). Bei einer mäßigen Ausbeute verlief die Reaktion stereoselektiv: *syn* : *anti* 5 : 1. So eröffnen die Allylalkohole einen Zugang zur Kohlenhydratchemie.

6 Ausblick

Die Photooxygenierung in polymeren Matrizen sollte durch weitere Experimente untersucht werden. Interessant sind Polymersysteme als Träger für Sensibilisatoren sowie als Reaktionsräume. Vorstellbar ist der Einbau von Sensibilisatoren wie der Porphyrine (für $^1\text{O}_2$ Typ II Photooxygenierungen) oder Benzophenone (potentielle Typ I Photooxygenierungssensibilisatoren bzw. Triplett-Sensibilisatoren) in das Polymergerüst. Eine mögliche asymmetrische Induktion sollte auch an anderen chiralen Trägern getestet werden.

Für flüchtige Substrate sollte die Methode der Photooxygenierung in polymeren Trägern um eine Tieftemperaturversion erweitert werden und auch eine Übertragung in einen größeren Maßstab sollte für industriell bedeutsame Produkte interessant sein.

Die Technik der Photooxygenierung in polymeren Trägern kann eingesetzt werden, um einfach synthetisch interessante Hydroperoxide und Endoperoxide herzustellen. Zur Zeit wird die Methode bereits genutzt um Hydroperoxide zu synthetisieren, deren *in situ* Umwandlungen in 1,2,4-Trioxane, nach dem Vorbild des natürlichen Artemisinin, anti-Malaria-aktive Substanzen sind (Dissertation El-Idreesy) oder als Modellverbindungen zur Untersuchung der Pharmakophorwirkung der anti-Malaria-aktiven Peroxide eingesetzt werden können. Die Endoperoxide, die ebenfalls für solche Untersuchungen nützlich sein können, bieten außerdem einen Zugang zu der wichtigen Verbindungsklasse der Polyole.

Ebenfalls interessant ist eine genauere Untersuchung und mechanistische Aufklärung der Autoxidation von Citronellol sowie Optimierung dieser Reaktion für industrielle Anwendungen.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Methoden

7.1.1 Spektroskopische und analytische Methoden

¹H-NMR: Die ¹H-NMR Spektren wurden an einem Bruker AC 300 (300 MHz), ein Bruker DPX 300 (300 MHz) oder an einem Bruker DRX 500-Spektrometer (500 MHz) aufgenommen. Als interner Standard diente das Lösungsmittelsignal. Als Lösungsmittel wurden CDCl₃ (über K₂CO₃ gelagert; $\delta = 7.24$ ppm) und d₆-Aceton ($\delta = 2.04$ ppm), d₆-Benzol ($\delta = 7.27$ ppm), d₄-Methanol ($\delta = 3.35, 4.78$ ppm) und D₂O ($\delta = 4.65$ ppm) benutzt. Teilweise wurde auch ein Gemisch aus D₂O mit 10 % d₆-Aceton eingesetzt.

¹³C-NMR: Die ¹³C-NMR Spektren wurden an einem Bruker AC 300 F, an einem Bruker DPX 300 oder an einem Bruker DRX 500-Spektrometer (75.5 MHz) mit Protonenbreitbandentkopplungs- oder DEPT-Technik aufgenommen. Als interner Standard wurde das Lösungsmittelsignal verwendet. Als Lösungsmittel dienten CDCl₃ (über K₂CO₃ gelagert; $\delta = 77.0$ ppm), d₆-Aceton ($\delta = 29.8, 206.3$ ppm), d₆-Benzol ($\delta = 128.0$ ppm) und d₄-Methanol ($\delta = 49.3$ ppm). Teilweise wurde auch ein Gemisch aus D₂O mit 10 % d₆-Aceton eingesetzt.

IR-Spektroskopie: Die IR-Spektren wurden als Film zwischen NaCl-Platten am Perkin-Elmer FT-IR-S 1600 Fourier-Transform IR-Spektrometer aufgenommen.

Massenspektrometrie: Die Massenspektren wurden am Finnigan MAT Incos 50 Galaxy System Massenspektrometer und am Finnigan MAT H-SQ 30 Massenspektrometer aufgenommen.

CHN-Elementaranalysen: Die CHN-Elementaranalysen wurden mit dem Elementar Vario EL durchgeführt.

Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden mit der Büchi B-535 Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli in einem offenen Kapillarröhrchen gemessen. Alle angegebenen Werte sind nicht korrigiert.

7.1.2 Chromatographische Methoden

Säulenchromatographie: Als stationäre Phase wurde Macherey & Nagel Kieselgel 60 der Korngröße 0.040–0.063 mm (230–240 mesh ASTM) oder Merck Kieselgel 60 der Korngröße 0.063–0.200 mm (70–230 mesh ASTM) eingesetzt. Als mobile Phase wurden Cyclohexan/Essigester und n-Hexan/Essigester-Lösungsmittelgemische verwendet.

Dünnschichtchromatographie: Als stationäre Phase dienten Merck DC-Alufolien, Kieselgel 60 F₂₅₄ oder Macherey & Nagel Polygram[®] Fertigfolien SIL G/UV₂₅₄. Als mobile Phasen wurden Dichlormethan/Methanol, n-Hexan/Essigester und Cyclohexan/Essigester-Lösungsmittelgemische eingesetzt. Die Detektion erfolgte mit einer UV-Lampe (254 bzw. 366 nm).

Präparative Dünnschichtchromatographie: Als stationäre Phase dienten Merck DC Fertigplatten Kieselgel F₂₅₄, Schichtdicke 0.25 mm. Als mobile Phase verwendete man Dichlormethan/Methanol, n-Hexan/Essigester und

Cyclohexan/Essigester-Lösungsmittelgemische. Anschließend wurde das Produkt in einem Soxhlet mit Aceton extrahiert.

Rotationschromatographie: Es wurde ein Gerät der Firma Harrison Research (Chromatotron) eingesetzt. Als stationäre Phase diente Merck Kieselgel F₂₅₄ mit einer Schichtdicke von 2 oder 4 mm. Als mobile Phase verwendete man Dichlormethan/Methanol, n-Hexan/Essigester und Cyclohexan/Essigester-Lösungsmittelgemische. Die Detektion erfolgte mit einer UV-Lampe (254 bzw. 366 nm).

7.1.3 Mikroskopie

Optische Mikroskopie: Die Aufnahmen wurden mit einer Digitalkamera durch das Okular des Mikroskops Leica S6D (max. 40-fache Vergrößerung) gemacht.

Elektronenmikroskopie: Die Aufnahmen wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop Loe 912, Oberkochen, ausgestattet mit einem Energiefilter und für die EDX-Methode (Energy Dispersive X-Ray Analysis) mit einem EDX-Detektor Mod C. 6356 Oxford, gemacht. Untersucht wurden ultradünne Schnitte von in Spurr's Epoxidharz⁹⁰ eingebetteten PS, die wie folgt vorbereitet wurden: Das Material wurde 2 h lang in Epoxidharz infiltriert und anschließend 2 Tage lang bei 70°C gehärtet. Der Kunststoffblock wurde getrimmt und auf einem Mikrotom bei RT in Schnitte von 60-70 nm Dicke zerschnitten. Die Schnitte wurden auf Kupfergrids (bespannt mit Kohlelochfolie, 150 mesh, Firma: PLANO Wetzlar) oder Nickelgrid (bespannt mit Kohlelochfolie, 150 mesh, Firma: Quantivon) aufgetragen.

7.1.4 Photolysen

Glasapparaturen: Für analytische Messungen an der Belichtungsapparatur nach Paur wurden 370-cutoff-Filter eingesetzt. Für sonstige Oxygenierungen wurden Belichtungsschächte aus Laborglas verwendet.

Reaktoren: Für Belichtungen mit Halogenlicht wurden Osram-Scatto-Halogenstrahler benutzt. Für analytische Messungen der Photooxygenierungen wurde eine Belichtungsapparatur nach H. Paur⁹¹ mit HPK125W Quecksilber-Hochdruckstrahlern der Firma Philips verwendet.

Lösungsmittel und Reagenzien: Als Lösungsmittel wurden Ethanol, Dichlormethan und Tetrachlorkohlenstoff (Acros, puriss. p.a.) verwendet. Für die Belichtungen in der Matrix wurden Polystyrol (ACROS, quervernetzt mit 1 % Divinylbenzol-Copolymer, 100-200 oder 200-400 mesh), Polyethylenglykol (Merck, mittlere Molmasse 9000-12500) Cellulosetriacetat (Fluka, mittlere Molmasse 37000, 40 % Substitutionsgrad), Poly-L-milchsäure (PURAC biochem, $\rho = 1.24$ g/ml, $\alpha_D = -156.1^\circ$ in CHCl_3 , $c = 0.1$ g/dl), Poly-(S)-hydroxybuttersäure (Zeneca BioProducts, Billingham GB) Poly-N-vinylacetamid (Fluka,76553) verwendet.

7.1.5 Gase

Als Gase wurden Stickstoff (Linde) und Sauerstoff (Linde) verwendet.

7.1.6 Lösungsmittel und Reagenzien

Lösungsmittel sind nach den üblichen Verfahren gereinigt und absolutiert worden. Die kommerziell erhältlichen Reagenzien sind, wenn nicht anderes erwähnt, ohne weitere Reinigung eingesetzt worden.

7.1.7 Umsatz, Rohausbeute, Ausbeute

Der Umsatz und die Rohausbeute wurden ^1H -NMR-spektroskopisch aus den Peakflächen charakteristischer, basisliniengetrennter Signale ermittelt. Der Fehler dieser Angaben liegt im Rahmen der NMR-Messgenauigkeit bei $\pm 5\%$. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf NMR-spektroskopisch reine Produkte, die nach entsprechender Aufarbeitung erhalten worden sind.

7.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der enantiomerenreinen *N*-Phthaloylaminosäuren (AAV-1)⁸⁶

20.0 mmol der entsprechenden Aminosäure und 5.80 g (20.0 mmol) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ werden in 50 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 4.39 g (20.0 mmol) *N*-Ethoxycarbonylphthalimid. Nach dem Rühren über Nacht bei RT wird vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und mit konz. HCl angesäuert. Das ausgefallene Produkt wird unter Erwärmen gelöst und durch langsames Abkühlen kristallisiert. Gegebenenfalls wird die *N*-Phthaloylaminosäure mit Essigester ausgeschüttelt und die organische Phase mit 10 %-iger HCl- und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man die gewünschte *N*-Phthaloylaminosäure.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Phthaloylaminosäuresorbinolestern (AAV-2)^{92,93}:

Je 1 Äquivalent (2*E*, 4*E*)-Hexa-2,4-dien-1-ol, 1.05 Äquivalente *N*-Phthaloylaminosäure und 0.1 Äquivalent 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) werden in Dichlormethan (50 ml pro 10 mmol *N*-Phthaloylaminosäure) gelöst. Anschließend wird bei 0°C 1 Äquivalent Dicyclohexylcarbodiimid (DDC) in Dichlormethan hinzugegeben. Mit einem Trockenrohr versehen wird diese Mischung in einem Rundkolben über Nacht bei RT gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand mit Essigester gewaschen. Das Filtrat wird mit 10 %-iger HCl, 5 %-iger NaHCO_3 und gesättigter

NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wird der Essigester am Rotationverdampfer abdestilliert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion mit LiAlH_4 (AAV-3)⁹⁴

In einem Zweihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Trockenrohr werden 0.28 eq. Lithiumaluminiumhydrid (10 % Überschuss) in 50 ml absolutiertem Ether vorgelegt. Die in absolutiertem Ether gelöste Substanz (1 eq), wird unter Rühren langsam hinzutropft, so dass der Ether mäßig siedet. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 4h gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch in einem Eisbad gekühlt und unter Rühren so lange tropfenweise mit Eiswasser versetzt, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt. Anschließend wird so viel 10 %-ige Schwefelsäure hinzugegeben, dass sich der gebildete Aluminiumhydroxid-Niederschlag gerade auflöst. Nach der Trennung im Scheidetrichter wird das Produkt aus wässriger Phase mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer entfernt

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Photooxygenierung in der analytischen Bestrahlungsapparatur (AAV-4)

Das Substrat (0.5 bis 1 mmol) wird in 30 ml einer $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung von TPP, TTP oder BR in dem entsprechenden Lösungsmittel in einem Erlenmeyerkolben im Dunkeln gelöst. Die Lösung wird in die analytische Bestrahlungsapparatur überführt und bei 10°C unter Sauerstoff mit einem HPK125 Quecksilber-Hochdruckstrahler ($\lambda \geq 370$, Kantenfilter) belichtet. Danach wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer entfernt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Photooxygenierung in Lösung (AAV-5)

Das Substrat wird in 200 ml einer $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung des Sensibilisators in dem jeweiligen Lösungsmittel in einem Belichtungsschacht gelöst. Die Lösung wird anschließend bei ca. 18°C unter Wasserkühlung und Durchleiten eines schwachen

Luftstroms mit einem Halogenstrahler belichtet. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Belichtung in Polystyrol-Divinylbenzol (AAV-6)

Vor der ersten Nutzung wird das Polystyrol (1 % Divinylbenzol-Copolymer von ACROS) in Dichlormethan (ca. 20 ml auf 2 g) aufgequollen und das Lösungsmittel abgedampft.

Das Substrat und Tetraphenyl- oder Tetratolylporphyrin werden in 10-25 ml Essigsäureethylester (EE) gelöst. Die Lösung wird zum Polystyrol in einer Petrischale ($\varnothing = 19$ cm, 15 cm oder 9 cm) gegeben und die Petrischale geschwenkt, so dass sich das aufgequollene Polymer gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt.

Man lässt die Schale etwa 40 min lang abgedunkelt unter dem Abzug stehen, damit das Lösungsmittel abdampfen kann. Anschließend wird die mit einer Glasplatte abgedeckte Petrischale mit einem 150 W Halogenstrahler aus einer Entfernung von ca. 20 cm belichtet. Nach der Belichtung wird das PS in 30 ml Ethanol 5 min aufgeschwemmt, durch eine Glasfritte abfiltriert, der Träger 2 x mit 20 ml Ethanol gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Polymer wird nicht verworfen, und kann für die Reaktion mindestens fünfmal wieder verwendet werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Belichtung in Celluloseacetat (AAV-7)

Das Substrat und Tetraphenyl- oder Tetratolylporphyrin werden in einem Erlenmeyerkolben in 10-40 ml Essigester gelöst. Über einen Trichter und unter kräftigem Rühren wird langsam Celluloseacetat hinzugegeben. Man rührt so lange, bis die Lösung homogen erscheint und überführt sie dann in eine Petrischale ($\varnothing = 15$ cm oder 9 cm). Gegebenenfalls wird der Erlenmeyerkolben mit wenig Essigester nachgespült. Man lässt die Schale etwa 40-60 min lang abgedunkelt unter dem Abzug stehen, damit das Lösungsmittel abdampfen kann. Dabei entsteht eine unregelmäßige Folie, die sich meistens vom Boden der Petrischale löst. Anschließend wird die mit einer Glasplatte abgedeckte Petrischale mit einem 150 W Halogenstrahler aus einer Entfernung von ca. 20 cm belichtet. Nach der Belichtung werden 10-30 ml Ethanol in

die Petrischale gegeben, 5 min stehen gelassen, dann die Celluloseacetatfolie mit einer Pinzette entfernt und die Ethanollösung in einen Kolben gesammelt. Nun wird der Vorgang des Waschens der Folie noch 2 x mit je etwa 20 ml Ethanol wiederholt. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Die Folie wird nicht verworfen und kann für die Reaktion wiederholt verwendet werden. Dabei reicht es, das Substrat in 5 bis 20 ml Essigester zu lösen und über die sich in der Petrischale befindende Folie zu gießen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Belichtung in PHB (AAV-8)

Die gepulverte Polyhydroxybuttersäure wird in eine Petrischale ($\varnothing = 19$ cm, 15 cm oder 9 cm) gegeben. Substrat und Tetraphenyl- oder Tetratolylporphyrin werden in 10-25 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wird zu PHB gegeben und die Petrischale geschwenkt, so dass sich das aufgequollene Polymer gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Man lässt die Schale etwa 20 min lang abgedunkelt unter dem Abzug stehen, damit das Lösungsmittel abdampfen kann. Anschließend wird die mit einer Glasplatte abgedeckte Petrischale mit einem 150 W Halogenstrahler aus einer Entfernung von ca. 20 cm belichtet. Nach der Belichtung wird das PHB in 30 ml Ethanol 5 min aufgeschwemmt, durch eine Glasfritte abfiltriert, der Träger 2 x mit 20 ml Ethanol gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Polymer kann wiederholt verwendet werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Belichtung in PVAA (AAV-9)

Die notwendige Menge an Polyvinylacetamid wird in eine Petrischale ($\varnothing = 15$ cm oder 9 cm) gegeben. Der Farbstoff Bengalrosa wird in 10-20 ml Wasser und 20-30 ml Ethanol gelöst, zu PVAA gegeben und die Petrischale geschwenkt, so dass sich ein Gel bildet und gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Man lässt die Schale etwa 3-5h lang abgedunkelt unter dem Abzug stehen, damit das Wasser zum überwiegenden Teil abdampfen kann. Dann wird das in 5 ml Ethanol gelöste Substrat hinzugegeben und man lässt die Schale bis zu einer weiteren Stunde abgedunkelt unter dem Abzug stehen. Anschließend wird die mit einer Glasplatte abgedeckte Petrischale mit einem 150 W Halogenstrahler aus einer Entfernung von ca. 20 cm belichtet. Nach der Belichtung wird

der Inhalt der Petrischale in 50-70 ml Wasser gelöst und das Produkt aus der wässrigen Lösung mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Belichtung in PLA (AAV-10)

Das Substrat sowie der Sensibilisator Tetraphenyl- oder Tetratolylporphyrin werden in einem Erlenmeyerkolben in 10-25 ml trockenem CH_2Cl_2 gelöst. Über einen Trichter und unter kräftigem Rühren wird langsam Polymilchsäure hinzugegeben. Man rührt so lange, bis die Lösung homogen erscheint, und überführt sie dann in eine Petrischale ($\varnothing = 15$ cm oder 9 cm). Gegebenenfalls wird der Erlenmeyerkolben mit wenig CH_2Cl_2 nachgespült. Die Lösung wird gleichmäßig auf der Oberfläche der Petrischale verteilt. Man lässt die Schale etwa 30 min lang abgedunkelt unter dem Abzug stehen, damit das Lösungsmittel abdampfen kann. Dabei bildet sich langsam eine Folie, die sich meistens vom Boden der Petrischale löst. Anschließend wird die mit einer Glasplatte abgedeckte Petrischale mit einem 150 W Halogenstrahler aus einer Entfernung von ca. 20 cm belichtet. Nach der Belichtung werden 10-30 ml Ethanol in die Petrischale gegeben, 5 min stehen gelassen, dann die PLA-Folie mit einer Pinzette entfernt und anschließend die Ethanollösung in einen Kolben gesammelt. Nun wird der Vorgang des Waschens der Folie noch 2 x mit je etwa 20 ml Ethanol wiederholt. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Die Folie wird nicht verworfen und kann für die Reaktion wiederholt verwendet werden. Dabei reicht es, das Substrat in 5 bis 20 ml CH_2Cl_2 zu lösen und über die sich in der Petrischale befindende Folie zu gießen. Die Folie sollte in der Zeit zwischen den Experimenten möglichst wasserfrei aufbewahrt werden, am besten unter Stickstoff, da PLA durch Wasser abgebaut wird.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Belichtung in PEG (AAV-11)

Das Polyethylenglykol wird in eine Petrischale ($\varnothing = 15$ cm oder 9 cm) gegeben. BR wird in 5-15 ml Wasser gelöst, zum PEG gegeben und die Petrischale geschwenkt, so dass sich die das aufgequollene Polymer gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Man lässt die Schale etwa 1-2h lang abgedunkelt unter dem Abzug stehen, damit das Wasser

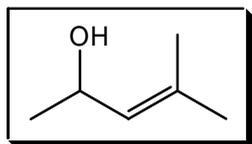
zum überwiegenden Teil abdampfen kann. Dann wird das in 5-10 ml Aceton gelöst Substrat hinzugegeben und man lässt die Schale bis zu einer weiten Stunde abgedunkelt unter dem Abzug stehen. Anschließend wird die mit einer Glasplatte abgedeckte Petrischale mit einem 150 W Halogenstrahler aus einer Entfernung von ca. 20 cm belichtet. Nach der Belichtung wird der Inhalt der Petrischale in 50-70 ml Wasser gelöst und das Produkt aus wässriger Lösung mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

7.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

7.3.1 Darstellung von Mesitylol

Versuch 1

4-Methylpent-3-en-2-ol⁹⁵ (6) (AB-278)



Nach AAV-5 erhielt man aus 3.0 g (30.3 mmol) 4-Methyl-pent-3-en-2-on und 0,36 g (9.7 mmol) LiAlH_4 2.26 g (22,6 mol, 74 %) 4-Methyl-pent-3-en-2-ol als farbloses Öl.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 1.12$ (d, $J = 6.3$ Hz, 3 H, CHCH_3), 1.65 (s, 3 H, CH_3CCH_3), 1.68 (s, 3 H, CH_3CCH_3), 4.51 (m, CHOH , 1 H), 5.2 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CHCOH}$).

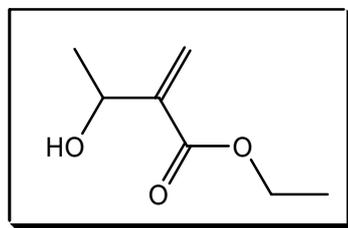
$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 18.0$ (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CCH}_3$), 23.6 (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{COH}$), 25.6 (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CCH}_3$), 64.8 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{OH}$), 129.3 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCOH}$), 134.2 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{COH}$).

7.3.2 Darstellung der Baylis-Hillman-Addukte

Versuch 2

3-Hydroxy-2-methylenbutansäureethylester⁷⁵ (**12**) (AB240)



In einem Kolben wurden 15.6 g (0.38 mol) Acetaldehyd, 46 ml (42.5 g, 0.425 mol) Acrylsäureethylester und 1.82 g (16 mmol) DABCO 7 Tage lang bei RT gerührt. Dann wurde die Lösung mit 50 ml CH_2Cl_2 versetzt, mit 10 %-iger HCl gewaschen und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Über eine Vakuumdestillation der organischen Phase erhielt man bei 50°C (1 mm Hg)⁹⁶ 18.0 g (0.125 mol, 33 %) 3-Hydroxy-2-methylenbutansäureethylester als farbloses Öl.

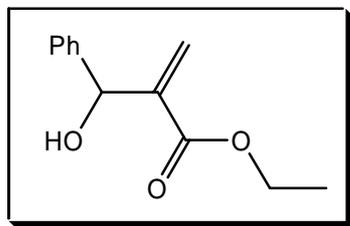
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 1.27$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.33 (d, $J = 6.5$ Hz, 3 H, $\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 2.82 (br. s, 1 H, $\underline{\text{O}}\text{H}$), 4.19 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 4.57 (q, $J = 6.5$ Hz, 1 H, $\underline{\text{C}}\text{HCOH}$), 5.77 (s, 1 H, CH_2), 6.16 (s, 1 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 14.1$ (q, 1 C, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 22.0 (q, 1 C, $\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 60.8 (t, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 67.0 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{HOH}$), 123.8 (t, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2=\underline{\text{C}}_{\text{q}}$), 143.7 (s, 1 C, $\text{CH}_2=\underline{\text{C}}_{\text{q}}$), 166.6 (s, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{O}_2$).

Versuch 3

2-(Hydroxy(phenyl)methylacrylsäureethylester⁹⁷ (30) (AB244c)

In einem Kolben wurden 25.5 ml (26.5 g, 0.25 mol) Benzaldehyd, 21.7 ml (20 g, 0.2 mol) Acrylsäureethylester und 0.89 g (8 mmol) DABCO 7 Tage lang bei RT gerührt. Dann wurde die Lösung mit 50 ml CH₂Cl₂ versetzt, mit 10 %-iger HCl gewaschen und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wurden das Lösungsmittel und die Edukte über eine Vakuumdestillation entfernt. Im Rückstand erhielt man 18.8 g (0.091 mol, 45 %) 2-(Hydroxy(phenyl)methylacrylsäureethylester als gelbes Öl.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 1.21$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, CH₂CH₃), 3.13 (br. s, 1 H, OH), 4.14 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H, CH₂CH₃), 5.53 (d, $J = 5.0$ Hz, 1 H, CHCOH), 5.80 (s, 1 H, C_q=CH₂), 6.31 (s, 1 H, C_q=CH₂), 7.20 - 7.38 (m, 5 H, H_{arom}).

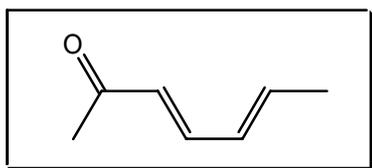
¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 14.0$ (q, 1 C, CH₂CH₃), 60.9 (t, 1 C, CH₂CH₃), 73.2 (d, 1 C, CHOH), 125.8 (t, 1 C, CH₂=C_q), 126.5 (d, 2 C, CH_{arom}), 127.7 (d, 1 C, CH_{arom}), 128.3 (d, 2 C, CH_{arom}), 141.3 (s, 1 C, C_qarom), 142.1 (s, 1 C, CH₂=C_q), 166.3 (s, 1 C, CO₂).

7.3.3 Darstellung der Dienone⁷⁶, Dienole und ihrer Ester

Versuch 4

(3*E*,5*E*)-Hepta-3,5-dien-2-on⁹⁸ (13a) (AB163b)



Zu einem Gemisch aus 90 ml (1.2 mol) Aceton und 25 ml einer 2.5 N Natronlauge wurde innerhalb von 2.5h bei 10-15°C unter Rühren eine Lösung aus 41 ml (0.5 mol) Crotonaldehyd in 90 ml Aceton hinzuge tropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 1h lang bei RT gerührt. Dann wurde unter Eiskühlung mit halbkonzentrierter HCl neutralisiert, am Rotationsverdampfer eingengt und mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHCO₃- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 43.2 g einer gelben Flüssigkeit.

Diese wurde in 200 ml Benzol mit 150 mg p-Toluolsulfonsäure einen Tag lang am Wasserabscheider erhitzt. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und fraktionierter Vakuumdestillation erhielt man bei 40°C 14.8 g (0.13 mol, 27 %) (3*E*,5*E*)-Hepta-3,5-dien-2-on als gelbes Öl.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

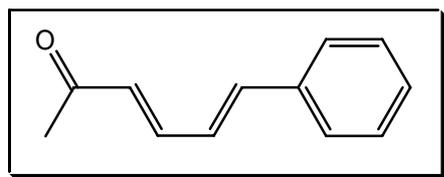
δ (ppm) = 1.78 (d, 3 H, CHCH₃, J = 4.9 Hz), 2.17 (s, 3 H, COCH₃), 5.95 (d, J = 15.4 Hz, 1 H, COCH=CH), 6.10 – 6.12 (m, 2 H, CH=CHCH₃), 7.01 (ddd, J = 3.4, 6.9, 15.5 Hz, 1 H, CH=CHCO).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 18.3$ (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}$), 26.6 (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CO}$), 128.1 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCO}$), 129.8 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCH}_3$), 139.8 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$), 143.3 (s, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCO}$), 198.1 (s, 1 C, CO).

Versuch 5

(3E,5E)-6-Phenylhexa-3,5-dien-2-on⁹⁹ (13b) (AB206)



Zu einem Gemisch aus 20 ml (0.27 mol) Aceton und 8 ml (63 mmol) Zimtaldehyd wurden unter Wasserkühlung 8 ml einer 10 % NaOH hinzugefügt. Nach dreitägigem Rühren wurde das auskristallisierte Produkt abfiltriert und aus Ether umkristallisiert. Man erhielt 10.4 g (60.4 mmol, 96 %) (3E,5E)-6-Phenylhexa-3,5-dien-2-on als gelben Feststoff mit literaturidentischen⁷⁷ Schmelzpunkt 68°C .

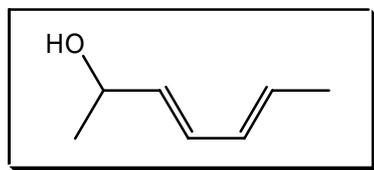
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 2.28$ (s, 3 H, COCH_3), 6.22 (d, $J=15.4$ Hz, 1 H $\text{COCH}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 6.84 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCO}$), 7.30 (m, 4 H, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HPh}$, H_{arom}), 7.44 (m, 2 H, H_{arom}).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 27.4$ (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CO}$), 126.6 (d, 1 C, C_{arom}), 127.2 (d, 2 C, C_{arom}), 128.8 (d, 2 C, C_{arom}), 129.2 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCO}$), 130.4 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHPh}$), 135.9 (s, 1 C, C_{qarom}), 141.2 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HPh}$), 143.4 (s, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCO}$), 198.4 (s, 1 C, CO).

Versuch 6

(3E,5E)-Hepta-3,5-dien-2-ol¹⁰⁰ (14a) (HM-09)

Nach AAV-5 erhielt man aus 1.5 g (13.6 mmol) (3E, 5E)-Hepta-3,5-dien-2-on und 0.15 g (4 mmol) LiAlH₄ 1.2 g (10.7 mol, 79 %) (3E,5E)-Hepta-3,5-dien-2-ol als farbloses Öl.

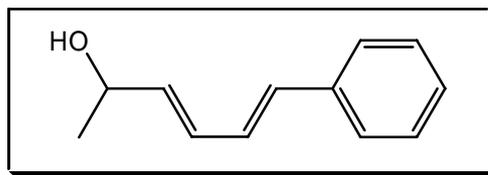
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 1.23$ (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H, COHCH₃), 1.71 (d, $J = 6.8$, 3 H, CHCH₃), 4.28 (m, CHOH, 1 H), $5.51 - 5.70$ (m, 2 H, CH=CHCH=CH), $5.93 - 6.02$ (m, 1 H, CH=CHCH₃), $6.06 - 6.14$ (m, 1 H, CH=CHCOH).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 18.0$ (q, 1 C, CH₃CH), 23.2 (q, 1 C, CH₃COH), 68.5 (d, 1 C, COH), 129.7 (d, 1 C, CH=CHCHOH), 129.7 (d, 1 C, CH=CHCH₃), 130.7 (d, 1 C, CH=CHCH₃), 134.4 (d, 1 C, CH=CHCOH).

Versuch 7

(3E,5E)-6-Phenylhexa-3,5-dien-2-ol⁹⁹ (14b) (AB224a)

In einem Kolben wurden 0.30 g (8 mmol) NaBH₄ in 40 ml Isopropanol gelöst. Über einen Tropftrichter wurde 3.35 g (19.4 mmol) (3E, 5E)-Phenylhexa-3,5-dien-2-on, gelöst in 10 ml Isopropanol, hinzu gegeben und die Lösung 2 Tage lang bei RT gerührt.

Dann wurde solange verdünnte Salzsäure zugesetzt bis sich keine Wasserstoff mehr entwickelt hat. Die Lösung wurde mit Ether extrahiert und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 2.86 g (16.4 mmol, 84 %) (3*E*,5*E*)-Phenylhexa-3,5-dien-2-ol als hell gelben Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

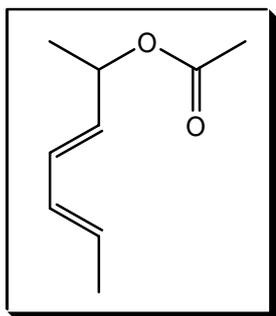
$\delta(\text{ppm}) = 1.31$ (d, $J=6.3$ Hz, 3 H, CHOHCH_3), 4.39 (dq, $J=5.6, 6.4$ Hz, 1 H, CHOHCH_3), 5.85 (dd, $J=6.3, 15.4$ Hz, 1 H $\text{CHOHCH}=\text{CH}$), 6.35 (dd, $J=10.3, 15.1$ Hz, 1 H, $\text{CHOHCH}=\text{CH}$), 6.53 (d, $J=15.6$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHPh}$), 6.75 (dd, $J=10.5, 15.5$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHPh}$), 7.30 (m, 5 H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 23.2$ (q, 1 C, CH_3COH), 68.4 (d, 1 C, CHOH), 123.3 (d, 2 C, C_{arom}), 127.5 (d, 1 C, C_{arom}), 128.2 (d, 1 C, $\text{CH}=\text{CHCHOH}$), 128.5 (d, 2 C, C_{arom}), 129.6 (d, 1 C, $\text{CH}=\text{CHPh}$), 137.0 (s, 1 C, C_{qarom}), 132.5 (d, 1 C, $\text{CH}=\text{CHPh}$), 137.6 (s, 1 C, $\text{CH}=\text{CHCHOH}$).

Versuch 8

(3*E*,5*E*)-Hepta-3,5-dien-2-ylacetat¹⁰¹ (15a) (AB459)



In einem Rundkolben wurden 1.9 ml (20 mmol) frisch destilliertes Essigsäureanhydrid, 1.12 g (10 mmol) (3*E*, 5*E*)-Hepta-3,5-dien-2-ol und 10 ml trockenes Pyridin bei 0°C 7 h lang gerührt. Anschließend wurde Eiswasser hinzugefügt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit Methylenchlorid extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit 10 %-iger HCl-Lösung, 5 %-iger NaHCO₃ und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach anschließender Rotationschromatographie (Laufmittelgemisch: Cyclohexan/EE, 3/1) erhielt man 0.22 g (1.4 mmol, 14 %) (2*E*,4*E*)-Hexa-2,4-dienylacetat als farbloses Öl.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

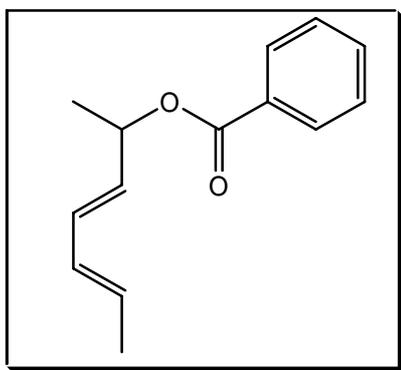
δ(ppm) = 1.27 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H, CH₃CHO), 1.71 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H, CH=CHCHCH₃), 1.99 (s, 3 H, COCH₃), 5.32 (dq, *J* = 6. Hz, 1 H, CH₂O), 5.49 (dd, *J* = 15.2, 7.0 Hz, 1 H, CH=CHCHO), 5.71 (dq, *J* = 13.5, 6.7 Hz, 1 H, CH=CHCH₃), 5.99 (ddd, *J* = 1.7, 10.5, 15.2 Hz, 1 H, CH=CHCH₃), 6.17 (dd, *J* = 10.2, 14.9 Hz, 1 H, CH=CHCHO).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

δ(ppm) = 18.1 (q, 1 C, CH₃CH), 20.2 (q, 1 C, CH₃CO), 21.3 (q, 1 C, CH₃CHO), 70.8 (d, 1 C, CH₂O), 129.5 (d, 1 C, CH=CHCHO), 130.5 (d, 1 C, CH=CHCH₃), 130.8 (d, 1 C, CH=CHCH₃), 132.0 (d, 1 C, CH=CHCHO), 170.3 (s, 1 C, COO).

Versuch 9

(3*E*,5*E*)-Hepta-3,5-dien-2-ylbenzoat⁷⁸ (15b) (AB460)



In einem Rundkolben wurden 5 ml Benzoesäurechlorid, 0.5 g (4.4 mmol) (3*E*, 5*E*) - Hepta-3,5-dien-2-ol und 20 ml trockenes Pyridin bei 0°C 7 h lang gerührt.

Anschließend wurde Eiswasser hinzugefügt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit 10 %-iger HCl-Lösung, 5 %-iger NaHCO₃ und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach anschließender Säulenchromatographie (Laufmittelgemisch: Cyclohexan/EE, 3/1) erhielt man 0.27 g (1.2 mmol, 28 %) (2*E*,4*E*)-Hexa-2,4-dienylbenzoat als farbloses Öl.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

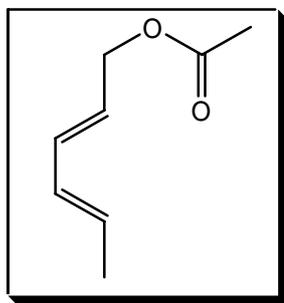
δ(ppm) = 1.43 (d, *J* = 6.1 Hz, 3 H, CH₃CHO), 1.73 (dd, *J* = 1.2, 6.7 Hz, 3 H, CH=CHCHCH₃), 5.59-5.79 (m, 3 H, CH=CHCHCHO, CH=CHCHCH₃), 6.03 (ddd, *J* = 1.4, 10.2, 14.8 Hz, 1 H, CH=CHCH₃), 6.28 (dd, *J* = 10.2, 14.0 Hz, 1 H, CH=CHCHO), 7.39 (m, 2 H, H_{arom}), 7.51 (m, 1 H, H_{arom}), 8.03 (m, 2 H, H_{arom}).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

δ(ppm) = 18.1 (q, 1 C, CH₃CH), 20.3 (q, 1 C, CH₃CO), 71.4 (d, 1 C, CHO), 128.2 (d, 2 C, C_{arom}), 129.5 (d, 3 C, CH=CHCHO, C_{arom}), 130.5 (d, 1 C, CH=CHCH₃), 130.7 (d, 1 C, C_{qarom}), 130.9 (d, 1 C, CH=CHCH₃), 132.1 (d, 1 C, CH=CHCOH), 132.7 (d, 1 C, C_{arom}), 165.8 (s, 1 C, COO).

Versuch 10

(2*E*,4*E*)-Hexa-2,4-dienylacetat¹⁰² (15 c) (AB461)



In einem Rundkolben wurden 5.7 ml (60 mmol) frisch destilliertes Essigsäureanhydrid, 2.8 g (28.5 mmol) Sorbinol, und 10 ml trockenes Pyridin bei 0°C 7 h lang gerührt. Anschließend wurde Eiswasser hinzugefügt, die organische Phase abgetrennt und die

wässrige Phase zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit 10 %-iger HCl-Lösung, 5 %-iger NaHCO₃ und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 3.85 g (27.4 mmol, 96 %) (2*E*,4*E*)-Hexa-2,4-dienylacetat als gelbes Öl.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ(ppm) = 1.72 (dd, $J = 0.4, 6.4$ Hz, 3 H, CHCH₃), 2.02 (s, 3 H, COCH₃), 4.53 (d, $J = 6.6$ Hz, 2 H, CH₂), 5.58 (dt, $J = 15.1, 6.7$ Hz, 1 H, CH=CHCH₂), 5.71 (dq, $J = 13.5, 6.7$ Hz, 1 H, CH=CHCH₃), 6.03 (ddd, $J = 1.5, 10.5, 15.1$ Hz, 1 H, CH=CHCH₃), 6.21 (dd, $J = 10.5, 15.1$ Hz, 1 H, CH=CHCH₂).

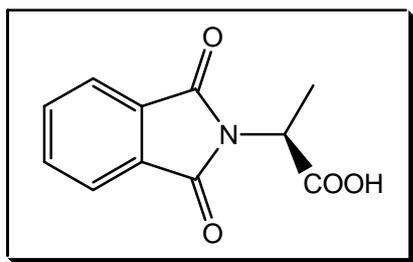
¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

δ(ppm) = 17.8 (q, 1 C, CH₃CH), 20.7 (q, 1 C, CH₃CO), 64.7 (t, 1 C, CH₂), 123.5 (d, 1 C, CH=CHCH₂), 130.2 (d, 1 C, CH=CHCH₃), 130.9 (d, 1 C, CH=CHCH₃), 134.6 (d, 1 C, CH=CHCH₂), 170.5 (s, 1 C, COO).

7.3.4 Darstellung der *N*-Phthaloylaminosäuren

Versuch 11

N-Phthaloyl-*L*-alanin¹⁰³ (16a) (JB-01)



Nach AAV-1 erhielt man aus 1.78 g (20.0 mmol) *L*-Alanin, 2.12 g Na₂CO₃ (20.0 mmol) und 4.39 g (20.0 mmol) *N*-Ethoxyphthalimid 2.32 g (10.6 mmol, 53 %) *N*-Phthaloyl-*L*-alanin als farblosen Feststoff.

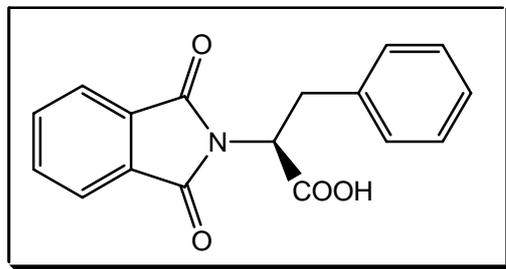
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 1.69 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H, CH₃), 5.00 (q, *J* = 7.3 Hz, 1 H, NCH), 7.70 (dd, *J* = 5.5 Hz, *J* = 3.1 Hz, 2 H, H_{arom}), 7.83 (dd, *J* = 5.4 Hz, *J* = 3.0 Hz, 2 H, H_{arom}).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 15.0 (q, 1 C, CH₃), 47.2 (d, 1 C, NCH), 123.6 (d, 2 C, CH_{arom}), 131.8 (s, 2 C, C_{qarom}), 134.2 (d, 2 C, CH_{arom}), 167.3 (s, 2 C, CON), 175.0 (s, 1 C, CO₂H).

Versuch 12

***N*-Phthaloyl-*L*-phenylalanin¹⁰⁴ (16b)** (JB2)

Nach AAV-1 erhielt man aus 3.30 g (20.0 mmol) *L*-Phenylalanin, 2.12 g Na₂CO₃ (20.0 mmol) und 4.39 g (20.0 mmol) *N*-Ethoxyphthalimid 3.72 g (12.6 mmol, 63 %) *N*-Phthaloyl-*L*-phenylalanin als farbloses Öl.

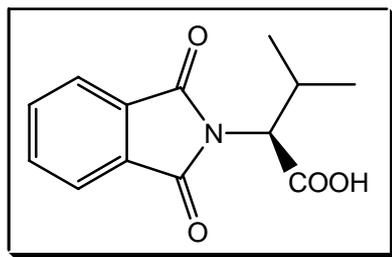
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 3.53 (m, 2 H, CH₂Ph), 5.17 (dd, *J* = 9.5, *J* = 7.2 Hz, 1 H, NCH), 7.14 (br. m, 5 H, H_{arom}), 7.65 (dd, *J* = 5.5 Hz, *J* = 2.9 Hz, 2 H, H_{arom}), 7.74 (dd, *J* = 5.3 Hz, *J* = 3.1 Hz, 2 H, H_{arom}).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 34.5 (t, 1 C, CH₂Ph), 53.7 (d, 1 C, NCH), 123.5 (d, 2 C, CH_{arom}), 126.9 (d, 1 C, C_{arom}), 128.6 (d, 2 C, CH_{arom}), 128.8 (d, 2 C, CH_{arom}), 131.5 (s, 2 C, C_{qarom}), 134.1 (d, 2 C, CH_{arom}), 137.5 (s, 1 C, C_{qarom}), 167.4 (s, 2 C, CON), 171.0 (s, 1 C, CO₂H).

Versuch 13

***N*-Phthaloyl-*L*-valin¹⁰⁵ (16c)** (AB-69)

Nach AAV-1 erhielt man aus 4.68 g (40.0 mmol) *L*-Valin, 11.6 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (40.0 mmol) und 8.78 g (40.0 mmol) *N*-Ethoxyphthalimid 9.75 g (39.4 mmol, 98 %) *N*-Phthaloyl-*L*-valin als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 0.89 (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H, CH_3), 1.13 (d, $J = 6.6$ Hz, 3 H, CH_3), 2.73 (m, 1 H, CH), 4.58 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, NCH), 7.71 (dd, $J = 5.5$ Hz, $J = 3.1$ Hz, 2 H, H_{arom}), 7.84 (dd, $J = 5.5$ Hz, $J = 3.1$ Hz, 2 H, H_{arom}).

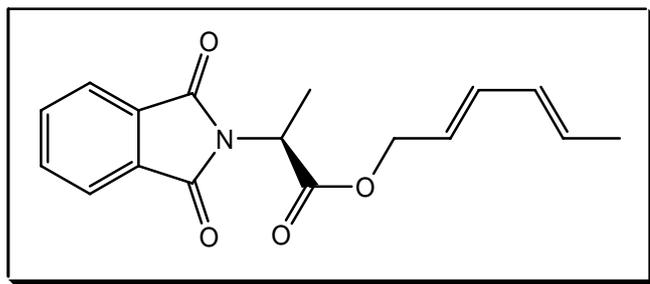
$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 19.5 (q, 1 C, CH_3), 20.9 (q, 1 C, CH_3), 28.4 (d, 1 C, CH), 57.5 (d, 1 C, NCH), 123.5 (d, 2 C, CH_{arom}), 131.6 (s, 2 C, C_{qarom}), 134.2 (d, 2 C, CH_{arom}), 167.8 (s, 2 C, CON), 173.2 (s, 1 C, CO_2H).

7.3.5 Darstellung der *N*-Phthaloyl-aminosäuresorbinolester

Versuch 14

(*S*)-(2*E*,4*E*)-hexa-2,4-dienyl-2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)propansäureester (17a)
(AB442a)



Nach AAV-2 erhielt man aus 2.0 g (9.3 mmol) *N*-Phthaloyl-*L*-alanin und 0.9 g (9 mmol) Sorbinol 2.82 g eines gelben Öls. Nach anschließender Säulenchromatographie (Laufmittelgemisch: Cyclohexan/Essigester 2:1) von 0.9 g (32 %) des Rohproduktes erhielt man 0.63 g (2.1 mmol, 73 rel %) (*S*)-(2*E*,4*E*)-hexa-2,4-dienyl-2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)propansäureester als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 1.67 (d, $J = 7.3$ Hz, 3 H, NCHCH_3), 1.71 (d, $J = 6.7$ Hz, 3 H, CH=CHCH_3), 4.60 (m, 1 H, CH_2), 4.94 (q, $J = 7.3$, 1 H, NCH), 5.53 (dt, $J = 15.2, 6.4$ Hz, 1 H, CH=CHCH_2), 5.67 (dq, $J = 14.6, 7.6$ Hz, 1 H, CH=CHCH_3), 5.99 (ddd, $J = 1.5, 10.5, 15.2$ Hz, 1 H, CH=CHCH_3), 6.17 (dd, $J = 10.5, 15.2$ Hz, 1 H, CH=CHCH_2), 7.70 (dd, $J = 5.0, 2.1$ Hz, 2 H, H_{arom}), 7.83 (dd, $J = 5.0, 2.1$ Hz, 2 H, H_{arom}).

 $^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 15.2 (q, 1 C, NCHCH_3), 18.0 (q, 1 C, $\text{CH}_3\text{CH=CH}$), 47.5 (d, 1 C, NCH), 66.2 (t, 1 C, CH_2), 122.8 (d, 1 C, CH=CHCH_2), 123.4 (d, 2 C, CH_{arom}), 130.2 (d, 1 C, CH=CHCH_3), 131.4 (s, 2 C, C_{qarom}), 131.8 (d, 1 C, CH=CHCH_3), 134.0 (d, 2 C, CH_{arom}), 135.1 (d, 1 C, CH=CHCH_2), 167.3 (s, 2 C, CON), 169.4 (s, 1 C, CO_2).

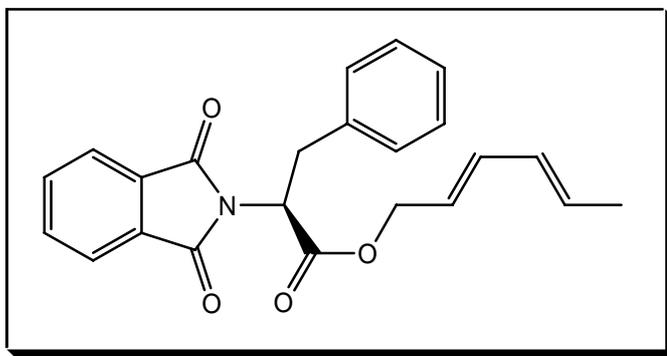
MS: EI 70 eV

m/z (%) = 299 (M^+), 174 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_9\text{OCO}$), 147 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_9\text{OCOCHCH}_3$), 130 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_9\text{OCOCHCH}_3\text{NH}_2$).

IR: (Film)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1711, 1388, 1229, 882, 720.

Versuch 15

(S)-(2E, 4E)-hexa-2,4-dienyl-2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-3-phenylpropansäureester (17b) (AB436c)

Nach AAV-2 erhielt man aus 3.7 g (12.6 mmol) *N*-Phthaloyl-*L*-phenylalanin und 1.2 g (12 mmol) Sorbinol 4.6 g eines gelben Öls. Nach anschließender Säulenchromatographie (Laufmittelgemisch: Cyclohexan/Essigester 2:1) von 0.6 g (13 %) des Rohproduktes erhielt man 0.41 g (1.1 mmol, 71 rel %) (S)-(2E, 4E)-hexa-2,4-dienyl-2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-3-phenylpropansäureester als gelbes Öl.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 1.72 (d, J = 6.7 Hz, 3 H, CH₃), 3.55 (m, 2 H, CH₂Ph), 4.65 (d, J = 6.8 Hz, 2 H, CH₂O), 5.13 (dd, J = 10.5, 5.8 Hz, 1 H, NCH), 5.55 (dt, J = 15.2, 7.3 Hz, 1 H, CH=CHCH₂), 5.69 (dq, J = 14.9, 7.0 Hz, 1 H, CH=CHCH₃), 5.99 (ddd, J = 1.7, 10.5, 14.9 Hz, 1 H, CH=CHCH₃), 6.19 (dd, J = 10.2, 14.9 Hz, 1 H, CH=CHCH₂), 7.12 (m, 5 H, H_{arom}), 7.64 (dd, J = 5.6, 2.9 Hz, 2 H, H_{arom}), 7.74 (dd, J = 5.6, 2.3 Hz, 2 H, H_{arom}).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 18.1 (q, 1 C, CH₃), 34.6 (t, 1 C, CH₂Ph), 53.5 (d, 1 C, NCH), 66.4 (t, 1 C, CH₂O), 122.8 (d, 1 C, CH=CHCH₂), 123.4 (d, 2 C, CH_{arom}), 126.8 (s, 1 C, C_{qarom}), 128.5 (d, 2 C, CH_{arom}), 128.8 (d, 2 C, CH_{arom}), 130.3 (d, 1 C, CH=CHCH₃), 131.6 (d, 1 C, CH=CHCH₃), 131.7 (s, 2 C, C_{qarom}), 134.0 (d, 2 C, CH_{arom}), 135.4 (d, 1 C, CH=CHCH₂), 136.7 (d, 1 C, CH_{arom}), 167.4 (s, 2 C, CON), 168.7 (s, 1 C, CO₂).

MS: EI 70 eV

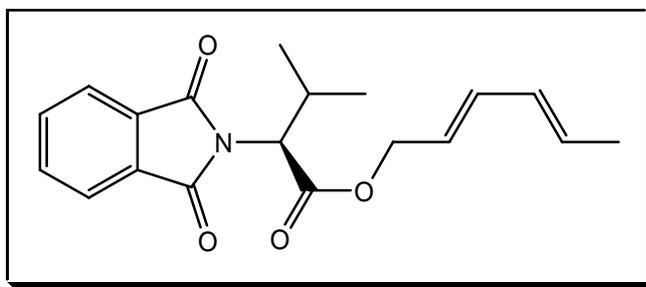
m/z (%) = 275 (M^+), 250 ($M^+ - C_6H_5OCO$), 130 ($M^+ - C_6H_5OCOCHPhNH_2$).

IR: (Film)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2358, 1715, 1388, 1237, 720.

Versuch 16

(S)-(2E, 4E)-hexa-2,4-dienyl-3-methyl-2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)butansäureester (17c) (AB435a)



Nach AAV-2 erhielt man aus 2.4 g (9.8 mmol) *N*-Phthaloyl-*L*-Valin und 0.9 g (9 mmol) Sorbinol 1.93 g eines gelben Öls. Nach anschließender Säulenchromatographie (Laufmittelgemisch: Cyclohexan/Essigester 2:1) von 0.65 g (33 %) des Rohproduktes erhielt man 0.25 g (0.76 mmol, 25 rel %) (S)-(2E, 4E)-hexa-2,4-dienyl-3-methyl-2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)butansäureester als farbloses Öl

1H -NMR: (300 MHz, $CDCl_3$)

δ (ppm) = 0.88 (d, $J = 6.7$ Hz, 3 H, CH_3CHCH_3), 1.12 (d, $J = 6.7$ Hz, 3 H, CH_3CHCH_3), 1.70 (d, $J = 6.7$ Hz, 3 H, $CH=CHCH_3$), 2.73 (m, 1 H, $CH(CH_3)_2$), 4.60 (m, 3 H, NCH & CH_2), 5.51 (dt, $J = 15.2, 7.0$ Hz, 1 H, $CH=CHCH_2$), 5.64 (dq, $J = 14.9, 7.0$ Hz, 1 H, $CH=CHCH_3$), 5.97 (ddd, $J = 1.4, 10.5, 15.2$ Hz, 1 H, $CH=CHCH_3$), 6.14 (dd, $J = 10.5, 15.2$ Hz, 1 H, $CH=CHCH_2$), 7.71 (dd, $J = 5.6, 2.3$ Hz, 2 H, H_{arom}), 7.84 (dd, $J = 5.6, 2.6$ Hz, 2 H, H_{arom}).

^{13}C -NMR: (75.5 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) = 18.1 (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}=\text{CH}$), 19.4 (q, 1 C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 20.9 (q, 1 C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 28.4 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 57.8 (d, 1 C, NCH), 65.9 (t, 1 C, CH_2), 123.1 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCH}_2$), 123.5 (d, 2 C, CH_{arom}), 130.3 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCH}_3$), 131.3 (s, 2 C, C_{qarom}), 131.7 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$), 134.1 (d, 2 C, CH_{arom}), 135.0 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCH}_2$), 167.7 (s, 2 C, CON), 168.6 (s, 1 C, CO_2).

MS: EI 70 eV

m/z (%) = 327 (M^+), 202 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_9\text{OCO}$), 148 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_9\text{OCOCCH}(\text{CH}_3)_2$), 130 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_9\text{OCOCCH}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$).

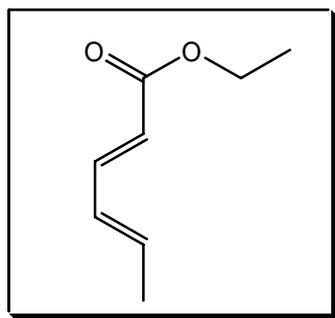
IR: (Film)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2360, 1715, 1384, 718.

7.3.6 Darstellung des Sorbinsäureethylesters

Versuch 17

(2*E*,4*E*)-Ethylhexa-2,4-dienoat¹⁰⁶ (20) (AB1)



Eine Lösung aus 28.03 g (0.25 mol) (2*E*,4*E*)-Hexa-2,4-diensäure und einigen Tropfen Schwefelsäure in 50 ml trockenem Benzol wurde mit 30 ml Ethanol versetzt und am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, bis sich die berechnete Menge Wasser abgeschieden hatte. Nach Abkühlung auf RT wurde das Wasser abgetrennt, die organische Lösung mit Wasser, NaHCO_3 und gesättigte NaCl -Lösung gewaschen, über

MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Man erhielt 33.0 g (0.23 mol, 94 %) (2*E*,4*E*) -Ethylhexa-2,4-dienoat als ein hellgelbes Öl.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ(ppm) = 1.16 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.73 (d, *J* = 5.4, 3 H, CHCH₃), 4.07 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CH₂CH₃), 5.64 (d, *J* = 15.3 Hz, 1 H, CH=CHCOO), 5.95-6.11 (m, 2 H, CH=CHCH₃), 7.13 (dd, *J* = 8.5 Hz, 15.3 Hz, CH=CHCOO).

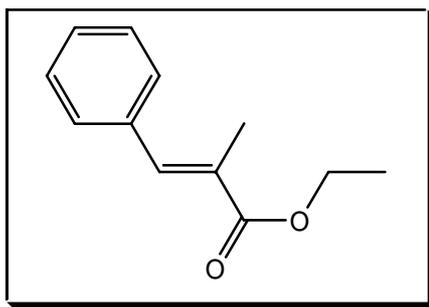
¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

δ(ppm) = 14.3 (q, 1 C, CH₂CH₃), 18.6 (q, 1 C, CHCH₃), 60.2 (t, 1 C, CH₂CH₃), 119.0 (d, 1 C, CH=CHCOO), 129.8 (d, 1 C, CH=CHCH₃), 139.2 (d, 1 C, CH=CHCH₃), 144.9 (d, 1 C, CH=CHCOO), 166.7 (s, 1 C, COO).

7.3.7 Darstellung des α-Methylzimtsäureethylesters

Versuch 18

(*E*)-Ethyl-2-methyl-3-phenylacrylat¹⁰⁷ (28) (AB296z)



(*E*)-2-Methyl-3-phenylacrylsäure (2 g, 12.3 mmol) wurde 5h lang mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in 50 ml Ethanol zum Rückfluss erhitzt. Nach der Reaktion wurde solange NaHCO₃-Lösung hinzu gegeben, bis pH = 8 erreicht worden ist. Dann wurde das Produkt mit EE extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und schließlich das Lösungsmittel entfernt. Nach anschließender

Säulenchromatographie (Laufmittelgemisch: n-Hexan/EE, 2/1) erhielt man 0.74 g (3.9 mmol, 32 %) (*E*)-Ethyl-2-methyl-3-phenylacrylat als farbloses Öl.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ(ppm) = 1.28 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 2.05 (d, *J* = 1.5 Hz, 3 H, CCH₃), 4.21 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CH₂CH₃), 7.23-7.37 (m, 5 H, H_{arom}) 7.63 (d, *J* = 1.5 Hz, 1 H, CHCOH).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

δ(ppm) = 13.9 (q, 1 C, CCH₃), 14.2 (q, 1 C, CH₂CH₃), 60.8 (t, 1 C, CH₂CH₃), 128.2 (d, 1 C, CH_{arom}), 128.3 (d, 2 C, CH_{arom}), 128.6 (t, 1 C, CH=C_q), 129.6 (d, 2 C, CH_{arom}), 135.9 (s, 1 C, C_{qarom}), 138.6 (s, 1 C, CH=C_q), 168.6 (s, 1 C, CO₂).

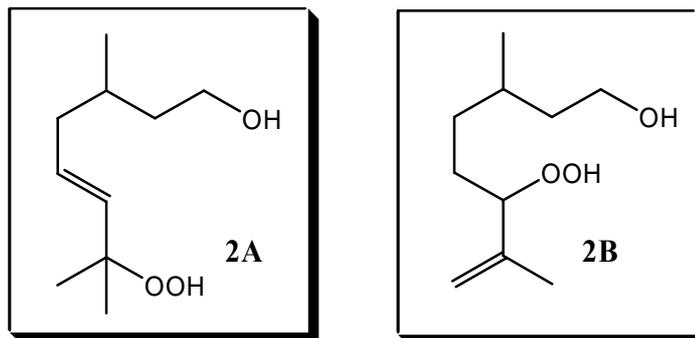
7.4 Photoreaktionen

Für die Belichtungen, die in einer Petrischale durchgeführt wurden, gilt allgemein: die Schale wurde mit einer Glasplatte abgedeckt und mit einem 150 W Halogenstrahler aus einer Entfernung von ca. 20 cm belichtet.

7.4.1 Photooxygenierung von Citronellol

Versuch 19

(*E*)-7-Hydroperoxy-3,7-dimethyloct-5-en-1-ol (2a) und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethyloct-7-en-1-ol²⁰ (2b) (AB124)



Nach AVV-6 erhielt man nach 7h Belichtung aus 4 g (25.6 mmol) Citronellol mit 12 mg ($1.78 \cdot 10^{-5}$ mol) TPP in 8 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 19$ cm) 4.68 g eines farblosen Öls. Aus den NMR-Daten wurde bestimmt, dass es sich hierbei um ein Gemisch aus dem Substrat und den beiden Hydroperoxiden *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** handelt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1, das der Diastereomere von **2b** 1 : 1 (bestimmt aus den Intensitäten der ^{13}C -NMR-Signale). Der Umsatz betrug 80 %. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

^1H -NMR: (300 MHz, CDCl_3)¹⁰⁸

Isomerenmischung, nicht einer Verbindung zuzuordnen:

δ (ppm) = 0.85 (d, $J = 6.5$ Hz, 3 H, CHCH_3), 0.87 (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H, CHCH_3), 1.2 – 1.7 (m, 10 H, CH_2CHCH_2), 3.64 (m, 4 H, CH_2OH).

charakteristische Signale für **2a**:

δ (ppm) = 1.29 (s, 6 H, $\text{COOH}(\text{CH}_3)_2$), 5.51 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H, $\text{COOHCH}=\text{CH}$), 5.63 (m, 1 H, $\text{COOHCH}=\text{CH}$).

charakteristische Signale für **2b**:

δ (ppm) = 1.65 (s, 3 H, CqCH_3). 1.95 (m, 2 H, COOHCH_2), 4.24 (m, 1 H, CHOOH), 4.95 (s, 2 H, $\text{Cq}=\text{CH}_2$).

^{13}C -NMR: (75.5 MHz, CDCl_3 .)

charakteristische Signale für **2a**

δ (ppm) = 19.7 (q, 1 C, $\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 28.0 (d, 1 C, $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}$), 29.5 (q, 2 C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 38.9 (t, 1 C, $\text{CH}=\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_2$) 39.7 (t, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 60.8 (t, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 81.9 (s, 1 C, COOH), 129.8 (d, 1 C, $\text{COOHCH}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 135.0 (d, 1 C, $\text{COOH}\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}$).

charakteristische Signale für **2b**:

δ (ppm) = 16.9/17.0 (q, 1 C, C_qCH_3) 19.4/19.5 (q, 1 C, $\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 24.2/24.3 (t, 1 C, $\text{COOH}\underline{\text{C}}\text{H}_2$) 28.3/29.2 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$), 32.5/32.7 (t, 1 C, $\text{COOHCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 39.3/39.5 (t, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 60.8 (t, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 89.4/89.8 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{HOOH}$), 113.8/114.2 (t, 1 C, $\text{C}_q=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 143.7/143.9 (s, 1 C, C_q).

Bei allen weiteren Umsetzungen von Citronellol wurde die Schale abgedunkelt unter dem Abzug stehen gelassen und es wurde nicht versucht, die Produkte zu isolieren. NMR-Daten stimmten mit *Versuch 19* überein, das Verhältnis der Diastereomere von **2b** wurde aus den Intensitäten der ^{13}C -NMR-Signale bestimmt und betrug 1 : 1.

Versuch 20 (AB127)

Nach AVV-6 erhielt man nach 1 h Belichtung aus 1 g (6.4 mmol) Citronellol mit 4.8 mg ($7.2 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 5 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 19$ cm) 1.1 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthielt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 48 %.

Versuch 21 (AB128)

In einer Petrischale ($\varnothing = 19$ cm) wurden 1 g (6.4 mmol) Citronellol und 4.8 mg TTP ($7.2 \cdot 10^{-6}$ mol) in 100 ml CCl_4 1h lang belichtet. Nach dem Entfernen des

Lösungsmittels erhielt man 1.09 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthält. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 45 %.

Versuch 22 (AB129)

In einer Petrischale wurden 1 g (6.4 mmol) Citronellol und 4.8 mg TTP ($7.2 \cdot 10^{-6}$ mol) in 100 ml CCl_4 1h lang ($\varnothing = 19$ cm) belichtet. Während der Reaktion wurde durch die Reaktionslösung über einen Teflonschlauch Luft durchgeleitet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 1.1 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthält. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 60 %.

Versuch 23 (AB234)

Nach AVV-6 erhielt man nach 5h Belichtung in 2 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) mit 1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol) aus 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol 0.58 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthält. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 79 %.

Versuch 24 (AB397)

Nach AVV-6 erhielt man nach 5h Belichtung in 2 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) mit 0.1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-4}$ mmol) aus 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol 0.57 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthält. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 72 %.

Versuch 25 (AB 433)

Polystyrol (2 g) wurden in eine Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) gegeben. Fulleren C_{60} (6 mg, $8.3 \cdot 10^{-3}$ mmol) wurden in 40 ml Toluol gelöst, zum PS gegeben und geschüttelt. Die Petrischale wurde über die Nacht im Abzug abgedunkelt stehengelassen. Citronellol (0.5 g, 3.2 mmol) wurden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst, zum PS gegeben und die Petrischale geschwenkt, so dass sich das aufgequollene Polymer gleichmäßig auf der Oberfläche verteilte. Etwa 20 min lang ließ man die Schale unter dem Abzug stehen, damit CH_2Cl_2 abdampfen konnte. Anschließend wurde die Petrischale 5h lang belichtet. Nach der Belichtung wurde das PS in 30 ml Ethanol 5 min aufgeschwemmt, durch eine Glasfritte abfiltriert, der Träger zwei Mal mit 20 ml Ethanol gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der mit Fulleren beladene Träger wurde für einen weiteren Versuch aufgehoben. Man erhielt 0.59 g eines grauen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthielt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 76 %.

Versuch 26 (AB 433a)

Citronellol (0.5 g, 3.2 mmol) wurden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 2 g mit Fulleren beladenen PS aus *Versuch 25* in eine Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) gegeben und die Petrischale geschwenkt, so dass sich das aufgequollene Polymer gleichmäßig auf der Oberfläche verteilte. Etwa 20 min lang ließ man die Schale unter dem Abzug stehen, damit CH_2Cl_2 abdampfen konnte. Anschließend wurde die Petrischale 5h lang belichtet. Nach der Belichtung wurde das PS in 30 ml Ethanol 5 min aufgeschwemmt, durch eine Glasfritte abfiltriert, der Träger zwei Mal mit 20 ml Ethanol gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 0.54 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthielt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 38 %.

Versuch 27 (AB 428)

TPP (1 mg, $1.62 \cdot 10^{-6}$ mol) wurde in 20 ml EE gelöst und mit 8 g Polystyrol in eine Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) gegeben. Die Petrischale wurde geschwenkt, so dass sich das aufgequollene Polymer gleichmäßig auf der Oberfläche verteilte. Etwa 40 min lang ließ man die Schale unter dem Abzug stehen, bis Essigester abgedampft war. Dann wurden 2 g (12.8 mmol) Citronellol tröpfchenweise mit einer Pasteurpipette auf dem Träger verteilt. Anschließend wurde die Petrischale 5h lang belichtet. Nach der Belichtung wurde das PS in 30 ml Ethanol 5 min aufgeschwemmt, durch eine Glasfritte abfiltriert und der Träger noch zwei Mal mit 20 ml Ethanol gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 2.03 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthält. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.5 : 1. Der Umsatz betrug 7.5 %.

Versuch 28 (AB431)

In einem Erlenmeyerkolben wurden 2 g (12.8 mmol) Citronellol und 5 mg (0.005 mmol) BR geschüttelt, bis sich der Farbstoff in der Substanz gelöst hatte. Anschließend gab man die Lösung in eine Petrischale ($\varnothing = 15$ cm), verteilte sie gleichmäßig auf der Oberfläche und belichtete die Petrischale 5h lang. Nach der Belichtung wurde der Rückstand (1.95 g) NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhielt ein Gemisch aus dem Substrat und den beiden Hydroperoxiden *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b**. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 9 %.

Versuch 29 (AB218)

Citronellol (2 g, 12.8 mmol) und TTP (12 mg, 0.018 mmol) wurden in 15 ml Essigester gelöst, in eine Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) gegeben und die Petrischale geschwenkt, so dass sich die Lösung gleichmäßig auf der Oberfläche verteilte. Etwa 30 min lang ließ man die Schale unter dem Abzug stehen, bis Essigester abgedampft war. Anschließend wurde die Petrischale 5h lang belichtet. Nach der Belichtung wurde der Rückstand

(1.9 g) NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhielt ein Gemisch aus dem Substrat und den beiden Hydroperoxiden *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b**. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 6 %.

Versuch 30 (AB121)

Nach AVV-6 erhielt man nach 5h Belichtung aus 2 g (12.8 mmol) Citronellol mit 12 mg ($1.78 \cdot 10^{-5}$ mol) TPP in 8.5 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 19$ cm) 2.4 g (12.8 mmol) eines Produktgemisches, das die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** als farbloses Öl enthält. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1.

Versuch 31 (AB147)

Polystyrol (2 g) wurden in eine Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) gegeben. 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol wurden in 20 ml EE gelöst, zum Polystyrol gegeben und die Petrischale geschwenkt, so dass sich das aufgequollene Polymer gleichmäßig auf der Oberfläche verteilte. Etwa 40 min lang ließ man die Schale unter dem Abzug stehen, bis Essigester abgedampft war. Anschließend wurde die Petrischale 22h lang belichtet. Nach der Belichtung wurde das PS in 30 ml Ethanol 5 min aufgeschwemmt, durch eine Glasfritte abfiltriert und der Träger noch zwei Mal mit 20 ml Ethanol gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 0.51 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthält. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 2.3 : 1. Der Umsatz betrug 3.7 %.

Versuch 32 (AB173)

Citronellol (2.5 g, 16 mmol) wurde in 60 ml Dichlormethan gelöst. Für jeden Durchgang wurden 12 ml der Lösung in eine Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) mit 0.5 g PS und 1.5 mg TPP ($2 \cdot 10^{-3}$ mmol) gegeben und die Petrischale geschwenkt, so dass sich das

aufgequollene Polymer gleichmäßig auf der Oberfläche verteilte. Etwa 10 min lang ließ man die Schale unter dem Abzug stehen, damit Dichlormethan abdampfen konnte. Anschließend wurde die Petrischale 2.5h lang belichtet. Nach der Belichtung wurde das PS in 15 ml Ethanol 5 min aufgeschwemmt, durch eine Glasfritte abfiltriert, der Träger zwei Mal mit 20 ml Ethanol gewaschen und dann erneut mit 12 ml der o.g. Lösung versetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man in den fünf Durchgängen jeweils ein farbloses Öl, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthält. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Die Masse des gewonnenen Materials sowie der Umsatz sind in der Tabelle XX dargestellt.

Tabelle 7.1 Umsatz bei der wiederholten Photooxygenierung von jeweils 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol in 0.5 g PS nach 2.5h.

Durchgang	1	2	3	4	5
Masse in mg	440	600	510	520	520
Umsatz in %	27	36	27	27	26

Versuch 33 (AB440)

Citronellol (0.5 g, 3.2 mmol) wurde in 50 ml Dichlormethan gelöst. Für jeden Durchgang wurden 10 ml der Lösung in eine Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) mit 0.4 g PS und 0.1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-4}$ mmol) gegeben und die Petrischale geschwenkt, so dass sich das aufgequollene Polymer gleichmäßig auf der Oberfläche verteilte. Etwa 10 min lang ließ man die Schale unter dem Abzug stehen, damit Dichlormethan abdampfen konnte. Anschließend wurde die Petrischale 3h lang belichtet. Nach der Belichtung wurde das PS in 15 ml Ethanol 5 min aufgeschwemmt, durch eine Glasfritte abfiltriert, der Träger zwei Mal mit 20 ml Ethanol gewaschen und dann erneut mit 10 ml der o.g. Lösung versetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man in den fünf Durchgängen jeweils ein farbloses Öl, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-

7-en-1-ol **2b** enthielt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Die Masse des gewonnenen Materials sowie der Umsatz sind in der Tabelle XX dargestellt.

Tabelle 7.2 Umsatz bei der wiederholten Photooxygenierung von jeweils 0.1 g (0.6 mmol) Citronellol in 0.4 g PS nach 3h.

Durchgang	1	2	3	4	5
Masse in mg	130	120	110	110	140
Umsatz in %	77	64	57	64	51

Versuch 34 (AB217)

In einem Belichtungsschacht wurden 0.78 g (5 mmol) Citronellol und 0.1 mg EB56B (entspricht $12 \cdot 10^{-7}$ - $18 \cdot 10^{-7}$ mol Porphyrin) in 130 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde anschließend bei ca. 18°C unter Wasserkühlung und Durchleiten eines schwachen Luftstroms mit einem Halogenstrahler 5h lang belichtet. Dann wurde der Sensibilisator abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 0.92 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthielt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 90 %.

Versuch 35 (AB219)

In einem Belichtungsschacht wurden 0.78 g (5 mmol) Citronellol und 0.08 mg EB56B (aus Versuch 217, entspricht $9 \cdot 10^{-7}$ - $14 \cdot 10^{-7}$ mol Porphyrin) in 130 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde anschließend bei ca. 18°C unter Wasserkühlung und Durchleiten eines schwachen Luftstroms mit einem Halogenstrahler 5h lang belichtet. Dann wurde der Sensibilisator abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 0.82 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-

3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthält. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 28 %.

Versuch 36 (AB 427)

Nach AVV-6 erhielt man nach 5h Belichtung in 0.5 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) mit 0.1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-4}$ mmol) aus 0.6 g (3.8 mmol) Citronellol 0.62 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthält. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 19 %.

Versuch 37 (AB 432)

Nach AVV-6 erhielt man nach 5h Belichtung in 1 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) mit 1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol) aus 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol 0.53 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthält. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 48 %.

Versuch 38 (AB 441)

Nach AVV-6 erhielt man nach 5h Belichtung in 2 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) mit 1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol) aus 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol 0.59 g eines farblosen Öls, welches die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthält. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz war vollständig.

Versuch 39 (AB151)

Nach AVV-7 erhielt man nach 4h Belichtung aus 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol mit 4 mg ($6 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 4 g CellAc in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) 0.51 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-

dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthielt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 22 %.

Versuch 40 (AB152)

In einem Erlenmeyerkolben wurden 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol und 4 mg ($6 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 25 ml Essigester gelöst. Über einen Trichter und unter kräftigem Rühren wurde langsam 2 g Celluloseacetat hinzu gegeben und so lange gerührt, bis die Lösung homogen erschien. Anschließend wurde die Lösung in eine Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) gegeben und 60 min lang unter dem Abzug stehen gelassen, bis EE abgedampft war. Dabei entstand eine unregelmäßige Folie. Die Folie wurde zwischen zwei 150 W Halogenstrahlern aufgehängt und aus einer Entfernung von ca. 20 cm 4h lang belichtet. Nach der Belichtung wurde die Folie in 30 ml Ethanol in der Petrischale 5 min stehen gelassen, dann mit einer Pinzette entfernt und anschließend die Ethanollösung in einen Kolben gesammelt. Der Vorgang des Waschens der Folie wurde noch zwei Mal mit je etwa 20 ml Ethanol wiederholt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man 0.5 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthielt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 43 %.

Versuch 41 (AB452)

PHB (2 g) wurden in eine Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) gegeben. 3 mg BR ($2.9 \cdot 10^{-3}$ mmol) wurden in 25 ml Aceton gelöst, zu PHB gegeben und geschüttelt. Die Petrischale wurde über Nacht im Abzug abgedunkelt stengelassen. 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol wurden in 15 ml EE gelöst, zu PHB gegeben und die Petrischale geschwenkt, so dass sich das aufgequollene Polymer gleichmäßig auf der Oberfläche verteilte. Etwa 20 min lang ließ man die Schale unter dem Abzug stehen, damit EE abdampfen konnte. Anschließend wurde die Petrischale 5h lang belichtet. Nach der Belichtung wurde das PHB in 30 ml Ethanol 5 min aufgeschwemmt, durch eine Glasfritte abfiltriert, der Träger zwei Mal mit 20 ml Ethanol gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Man erhielt 0.59 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthielt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 81 %.

Versuch 42 (AB289)

2 g PVAA wurden mit 2 mg BR in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) gemischt. Anschließend wurde tröpfchenweise 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol gleichmäßig auf dem Träger verteilt, danach wurde die Petrischale 5h lang belichtet. Nach der Belichtung wurde der Inhalt der Petrischale in 50-70 ml Wasser gelöst und das Produkt aus wässriger Lösung mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 0.55 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthielt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 44 %.

Versuch 43 (AB235)

Nach AVV-8 erhielt man nach 5h Belichtung in 2 g PHB in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) mit 1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol) aus 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol 0.6 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthielt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 97 %.

Versuch 44 (AB453)

Nach AVV-10 erhielt man nach 5h Belichtung in 2 g PLA in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) mit 1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol) aus 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol 0.6 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-

Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthielt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 94 %.

Versuch 45 (AB236)

Nach AVV-9 erhielt man nach 5h Belichtung in 2 g Celluloseacetat in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) mit 1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol) aus 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol 0.54 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthielt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 40 %.

Versuch 46 (AB276)

Nach AAV-9 erhielt man nach 5h Belichtung in 2 g PVAA in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) mit 2 mg BR ($2 \cdot 10^{-6}$ mol) aus 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol 0.42 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthielt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 44 %.

Versuch 47 (AB237)

Nach AVV-11 erhielt man nach 5h Belichtung in 2 g PEG in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) mit 2 mg BR ($2 \cdot 10^{-6}$ mol) aus 0.5 g (3.2 mmol) Citronellol 0.32 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Hydroperoxide *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b** enthielt. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 1.2 : 1. Der Umsatz betrug 5 %.

7.4.2 Autoxidation von Citronellol

Versuch 48 (AB381)

In einen Kolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler wurden 2 g Citronellol (12.8 mmol) gegeben. Der Kolben wurde mit Sauerstoff gespült, mit einem Sauerstoffballon verschlossen und 14 Tage lang bei 40°C mit einem Halogenstrahler belichtet. Man erhielt 2.46 g eines farblosen Öls, welches ein Gemisch aus dem Substrat, den beiden Hydroperoxiden *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b**, sowie weiteren nicht identifizierten Produkten darstellte. Die Integration der C(1)H₂ – Methylenprotonen, die sowohl in Produkten, als auch in der Ausgangssubstanz die identische chemische Verschiebung aufweisen, liefert zu hohe Werte, um mit den bekannten Produkten bzw. dem Edukt in Übereinstimmung gebracht zu werden. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 8.5 : 1. Der Umsatz (bezogen auf das Verhältnis der Integration der C(1)H₂-Methylenprotonen zu dem C(6)H-Vinylproton im Substrat) betrug 76 %.

Versuch 49 (AB382)

In einen Kolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler wurden 2 g Citronellol (12.8 mmol) gegeben. Der Kolben wurde mit Sauerstoff gespült, mit einem Sauerstoffballon verschlossen und die Substanz 14 Tage lang bei RT gerührt. Man erhielt 2.07 g eines farblosen Öls, welches ein Gemisch aus dem Substrat, den beiden Hydroperoxiden *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b**, sowie weiteren nicht identifizierten Produkten darstellte. Die Integration der C(1)H₂ – Methylenprotonen, die sowohl in Produkten, als auch in der Ausgangssubstanz die identische chemische Verschiebung aufweisen, liefert zu hohe Werte, um mit den bekannten Produkten bzw. dem Edukt in Übereinstimmung gebracht zu werden. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 7.7 : 1. Der Umsatz (bezogen auf das Verhältnis der Integration der C(1)H₂-Methylenprotonen zu dem C(6)H-Vinylproton im Substrat) betrug 6.5 %.

Versuch 50 (AB387)

In einen Kolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler wurden 2 g Citronellol (12.8 mmol) gegeben. Der Kolben wurde mit Sauerstoff gespült, mit einem Sauerstoffballon verschlossen und 14 Tage lang bei RT mit einem Halogenstrahler belichtet. Man erhielt 2.15 g eines farblosen Öls, welches ein Gemisch aus dem Substrat, den beiden Hydroperoxiden *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b**, sowie weiteren nicht identifizierten Produkten darstellte. Die Integration der C(1)H₂ – Methylenprotonen, die sowohl in Produkten, als auch in der Ausgangssubstanz die identische chemische Verschiebung aufweisen, liefert zu hohe Werte, um mit den bekannten Produkten bzw. dem Edukt in Übereinstimmung gebracht zu werden. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 10 : 1. Der Umsatz (bezogen auf das Verhältnis der Integration der C(1)H₂-Methylenprotonen zu dem C(6)H-Vinylproton im Substrat) betrug 26 %.

Versuch 51 (AB388)

In einen Kolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler wurden 2 g Citronellol (12.8 mmol) gegeben. Der Kolben wurde mit Sauerstoff gespült, mit einem Sauerstoffballon verschlossen und die Substanz 14 Tage lang bei 40°C gerührt. Man erhielt 2.24 g eines farblosen Öls, welches ein Gemisch aus dem Substrat, den beiden Hydroperoxiden *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b**, sowie weiteren nicht identifizierten Produkten darstellte. Die Integration der C(1)H₂ – Methylenprotonen, die sowohl in Produkten, als auch in der Ausgangssubstanz die identische chemische Verschiebung aufweisen, liefert zu hohe Werte, um mit den bekannten Produkten bzw. dem Edukt in Übereinstimmung gebracht zu werden. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 10 : 1. Der Umsatz (bezogen auf das Verhältnis der Integration der C(1)H₂-Methylenprotonen zu dem C(6)H-Vinylproton im Substrat) betrug 61 %.

Versuch 52 (AB317)

Auf eine Petrischale wurden 2 g Citronellol (12.8 mmol) und 0.2 g tert-Butylmethylketon gegeben. Die Petrischale wurde in eine Plastiktüte gestellt, die Tüte mit Sauerstoff gespült, verschweißt und anschließend 11 Tage lang bei RT mit einem Halogenstrahler belichtet. Man erhielt 1.28 g eines farblosen Öls, welches ein Gemisch aus dem Substrat, den beiden Hydroperoxiden *E*-7-Hydroperoxy-3,7-dimethylocta-5-en-1-ol **2a** und 6-Hydroperoxy-3,7-dimethylocten-7-en-1-ol **2b**, sowie weiteren nicht identifizierten Produkten darstellte. Die Integration der C(1)H₂ – Methylenprotonen, die sowohl in Produkten, als auch in der Ausgangssubstanz die identische chemische Verschiebung aufweisen, liefert zu hohe Werte, um mit den bekannten Produkten bzw. dem Edukt in Übereinstimmung gebracht zu werden. Das Verhältnis der Regioisomere **2a** : **2b** betrug 7.5 : 1. Der Umsatz (bezogen auf das Verhältnis der Integration der C(1)H₂-Methylenprotonen zu dem C(6)H-Vinylproton im Substrat) betrug 32 %.

Versuch 53 (AB380)

In einen Kolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler wurden 2 g Citronellol (12.8 mmol) und 0.01 g (0.064 mmol) *N*-Hydroxyphthalimid gegeben. Der Kolben wurde mit Sauerstoff gespült und mit einem Sauerstoffballon verschlossen und 6 Tage lang auf 40°C-50°C erhitzt. Anhand der NMR-Spektren konnten keine Aussagen über die Produkte gemacht werden.

Versuch 54 (AB371)

In einen Kolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler wurden 2 g Citronellol (12.8 mmol) gegeben. Der Kolben wurde mit Sauerstoff gespült und mit einem Sauerstoffballon verschlossen und 6 Tage lang auf 80°C erhitzt. Anhand der NMR-Spektren konnten keine Aussagen über die Produkte gemacht werden.

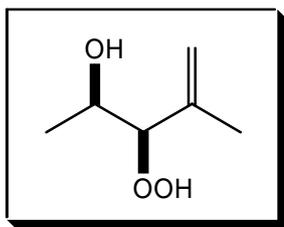
7.4.3 Photooxygenierung von Mesitylol

Für alle Umsetzungen von Mesitylol gilt: die NMR-Daten stimmten mit *Versuch 55* überein und ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

Versuch 55 (AB8)

Nach AVV-4 erhielt man nach 3h Belichtung von 0.05 g (0.5 mmol) Mesitylol mit 1.8 mg TPP ($2.9 \cdot 10^{-3}$ mmol) in CCl_4 3-Hydroperoxy-4-methylpent-4-en-2-ol. Das Verhältnis der Diastereomere *syn* : *anti* betrug 10 : 1. Der Umsatz war vollständig.

3-Hydroperoxy-4-methylpent-4-en-2-ol (S^* , S^*)^{18a} (7a)

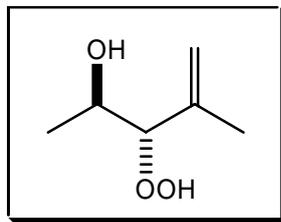


¹H-NMR: (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 1.12$ (d, $J = 6.3$ Hz, 3 H, CHCH_3), 1.72 (dd, $J = 1.3$ Hz, 1.0 Hz, 3 H, C_qCH_3), 2.7 (br s, OH , 1 H), 3.84 (dq, $J = 6.3$ Hz, 8.4 Hz, 1 H, CHCH_3), 4.12 (d, $J = 8.4$ Hz, CHOOH , 1 H), 5.06 - 5.08 (m, 2 H, $\text{C}=\text{CH}_2$).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 18.2$ (q, 1 C, C_qCH_3), 18.8 (q, 1 C, CHCH_3), 67.3 (d, 1 C, CHOH), 94.8 (d, 1 C, CHOOH), 116.7 (t, 1 C, $\text{CH}_2=\text{C}_q$), 141.1 (s, 1 C, $\text{CH}_2=\text{C}_q$).

3-Hydroperoxy-4-methylpent-4-en-2-ol (S^* , R^*)²⁶ (7b)

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 1.2 (d, J = 6.5 Hz, 3 H, CHCH₃), 1.8 (dd, J = 1.3 Hz, 1.0 Hz, 3 H, C_qCH₃), 3.93 (dq, J = 6.5 Hz, 8.3 Hz, 1 H, CHCH₃), 4.26 (d, J = 8.3 Hz, CHOOH, 1 H), 5.10-5.12 (m, 2 H, C=CH₂).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 18.3 (q, 1 C, C_qCH₃), 19.5 (q, 1 C, CHCH₃), 65.1 (d, 1 C, CHOH), 92.2 (d, 1 C, CHOOH), 115.4 (t, 1 C, CH₂=C_q), 140.9 (s, 1 C, CH₂=C_q).

Versuch 56 (AB283)

Nach AVV- 10 erhielt man nach 3.5h Belichtung von 0.1 g (1 mmol) Mesitylol mit 1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 1 g PLA in einer Petrischale (\varnothing = 9 cm) 3-Hydroperoxy-4-methylpent-4-en-2-ol. Das Verhältnis der Diastereomere *syn* : *anti* betrug 3 : 1. Der Umsatz war vollständig.

Versuch 57 (AB286)

Nach AVV-7 erhielt man nach 5h Belichtung von 0.1 g (1 mmol) Mesitylol mit 1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 1 g Celluloseacetat in einer Petrischale (\varnothing = 9 cm) 3-Hydroperoxy-4-methylpent-4-en-2-ol. Das Verhältnis der Diastereomere *syn* : *anti* betrug 2.3 : 1. Der Umsatz betrug 97 %.

Versuch 58 (AB287)

Nach AVV-11 erhielt man nach 5h Belichtung von 0.1 g (1 mmol) Mesitylol mit 1 mg BR ($9.8 \cdot 10^{-4}$ mmol) in 1 g PEG in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) 3-Hydroperoxy-4-methylpent-4-en-2-ol. Das Verhältnis der Diastereomere *syn* : *anti* betrug 1.9 : 1. Der Umsatz betrug 94 %.

Versuch 59 (AB290)

Nach AVV- 8 erhielt man nach 1h Belichtung von 0.1 g (1 mmol) Mesitylol mit 1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 1 g PHB in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) 3-Hydroperoxy-4-methylpent-4-en-2-ol. Das Verhältnis der Diastereomere *syn* : *anti* betrug 1.8 : 1. Der Umsatz war vollständig.

Versuch 60 (AB291)

Nach AAV-9 erhielt man nach 5h Belichtung von 0.1 g (1 mmol) Mesitylol mit 1 mg BR ($9.8 \cdot 10^{-4}$ mmol) in 1 g PVAA in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) 3-Hydroperoxy-4-methylpent-4-en-2-ol. Das Verhältnis der Diastereomere *syn* : *anti* betrug 1.7 : 1. Der Umsatz betrug 75 %.

Versuch 61 (AB370)

Lösung I: 1 g (10 mmol) Mesitylol und 1.2 g (10 mmol) Mesitylen in 100 ml Dichlormethan

Lösung II: 8mg ($1.3 \cdot 10^{-5}$ mol) TPP in 50 ml Dichlormethan

Ein bestimmtes Volumen der Lösung I (vgl. Tabelle 7.3) und 7 ml der Lösung II ($1.8 \cdot 10^{-6}$ mol TPP) wurden auf 1 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) gegeben, nach AAV-6 belichtet und aufgearbeitet. Man erhielt 3-Hydroperoxy-4-methylpent-4-en-2-ol. Das Verhältnis der Diastereomere *syn* : *anti* ist in der Tabelle 7.3 angegeben.

Mesitylen erwies sich als Standardreagenz nicht geeignet, weil es von der PS-Matrix adsorbiert wird.

Tabelle 7.3 Photooxygenierung von Mesitylol in PS. Das Diastereomerenverhältnis in Abhängigkeit von der Beladung.

V (Lösung I) in ml	Beladung $n_{\text{Mesitylol}} / m_{\text{PS}}$ in mmol/g	Dauer in h	Umsatz in %	<i>syn</i> : <i>anti</i>
40	4	2	72	3.0 : 1
20	2	2	>95	3.1 : 1
10	1	2	80	3.4 : 1
5	0.5	1.5	>95	7.2 : 1
3	0.3	1.5	>95	6.5 : 1
1	0.1	1.5	>95	5.3 : 1
0.5	0.05	1.5	>95	6.8 : 1

Versuch 62 (AB411)

Lösung I: 0.4 g (4 mmol) Mesitylol in 20 ml Dichlormethan

Lösung II: 7 mg ($1.1 \cdot 10^{-5}$ mol) TPP in 49 ml Dichlormethan

Tabelle 7.4 Photooxygenierung von Mesitylol in PS. Das Diastereomerenverhältnis in Abhängigkeit von der Beladung.

V (Lösung I) in ml	Beladung $n_{\text{Mesitylol}} / m_{\text{PS}}$ in mmol/g	Umsatz in %	<i>syn</i> : <i>anti</i>
8	0.4	90	4.0 : 1
4	0.2	82	4.0 : 1
2	0.1	83	6.1 : 1

Ein bestimmtes Volumen der Lösung I (vgl. Tabelle 7.4) und 7 ml der Lösung II ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol TPP) wurden auf 4 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) gegeben, nach AAV-6 jeweils 2 h lang belichtet und aufgearbeitet. Man erhielt 3-Hydroperoxy-4-methylpent-4-en-2-ol. Das Verhältnis der Diastereomere *syn* : *anti* ist in der Tabelle 7.4 angegeben.

Versuch 63 (AB434)

Lösung I: 0.23 g (2.3 mmol) Mesitylol in 46 ml Dichlormethan

Lösung II: 7mg ($1.1 \cdot 10^{-5}$ mol) TPP in 49 ml Dichlormethan

Ein bestimmtes Volumen der Lösung I (vgl. Tabelle 7.5) und 7 ml der Lösung II ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol TPP) wurden in eine Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) mit PS gegeben, nach AAV-6 belichtet und aufgearbeitet. Man erhielt 3-Hydroperoxy-4-methylpent-4-en-2-ol. Das Verhältnis der Diastereomere *syn* : *anti* ist in der Tabelle 7.5 angegeben.

Tabelle 7.5 Photooxygenierung von Mesitylol in PS. Das Diastereomerenverhältnis in Abhängigkeit von der Beladung.

V (Lösung I) in ml	m (PS) in g	Beladung $n_{\text{Mesitylol}} / m_{\text{PS}}$ in mmol/g	Dauer in h	Umsatz in %	<i>syn</i> : <i>anti</i>
20	2	0.5	2	59	4.2 : 1
10	2	0.25	1.5	83	5.2 : 1
8	4	0.1	1.5	80	4.6 : 1
8	8	0.05	1.5	52	7.7 : 1

Versuch 64 (AB394)

In einer Petrischale ($\varnothing = 19$ cm) wurden 5 g PS mit 0.4 g (4 mmol) Mesitylol und 1.5 mg TPP ($2.4 \cdot 10^{-3}$ mmol) nach AAV-6 beladen und belichtet. In Abständen von

20 Minuten wurde etwa ein Sechstel des Trägers entnommen, mit Ethanol gewaschen und aus dem NMR-Daten der Umsatz sowie das Diastereomerenverhältnis der Produkte bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7.6 zusammengefasst.

Tabelle 7.6 Photooxygenierung von Mesitylol in PS. Das Diastereomerenverhältnis in Abhängigkeit vom Umsatz.

Dauer in Minuten	Umsatz in %	Syn : Anti
20	12	8.5 : 1
40	30	8.2 : 1
60	47	7.2 : 1
80	64	7.0 : 1
100	79	6.6 : 1
120	90	6.1 : 1

Versuch 65 (AB420)

In einem Belichtungsschacht wurden 0.5 g (5 mmol) Mesitylol und 2 mg TPP ($3.2 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 200 ml Toluol gelöst und nach AAV-5 belichtet. In bestimmten Zeitabständen (vgl. Tabelle 7.7) wurden 10-15 ml der Lösung entnommen. Anschließend wurden aus dem NMR-Daten der Umsatz sowie das Diastereomerenverhältnis der Produkte in der entnommenen Probe bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7.7 zusammengefasst.

Tabelle 7.7 Photooxygenierung von Mesitylol in Toluol: Das Diastereomerenverhältnis in Abhängigkeit vom Umsatz.

Dauer in min	Umsatz in %	Syn : Anti
60	14	8.1 : 1
100	16	7.5 : 1
120	20	6.1 : 1
180	30	6.0 : 1

Versuch 66 (AB456)

In einem Belichtungsschacht wurden 0.7 g (7 mmol) Mesitylol und 2 mg TPP ($3.2 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 50 ml Dichlormethan gelöst und nach AAV-5 belichtet. In Abständen von 1h wurden 2-4 ml der Lösung entnommen. Anschließend wurden aus dem NMR-Daten der Umsatz sowie das Diastereomerenverhältnis der Produkte in der entnommenen Probe bestimmt. Die Ergebnisse sind in der *Tabelle 7.8* zusammengefasst.

Tabelle 7.8 Photooxygenierung von Mesitylol in CH_2Cl_2 Das Diastereomerenverhältnis in Abhängigkeit vom Umsatz.

Dauer in h	Umsatz in %	Syn : Anti
1	24	8 : 1
2	44	8.1 : 1
3	60	7.9 : 1
4	68	8.2 : 1
5	70	8.1 : 1

Versuch 67 (AB19a)

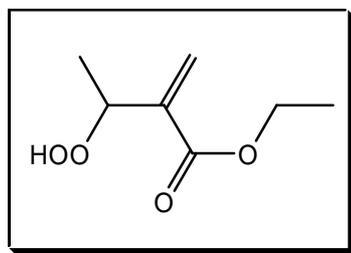
Nach AVV-4 erhielt man nach 8h Belichtung von 0.05 g (0.5 mmol) Mesitylol mit 15 mg BR ($1.5 \cdot 10^{-2}$ mmol) in Ethanol 3-Hydroperoxy-4-methylpent-4-en-2-ol. Das Verhältnis der Diastereomere *syn* : *anti* betrug 1.5 : 1. Der Umsatz betrug 30 %.

Versuch 68 (AB13)

Nach AVV-4 erhielt man nach 12 h Belichtung von 0.057 g (0.5 mmol) 4-Methoxy-2-methyl-penta-2-en mit 9 mg TPP ($1.4 \cdot 10^{-2}$ mmol) in CCl_4 3-Hydroperoxy-4-methoxy-2-methylpent-1-en. Das Verhältnis der Diastereomere *syn* : *anti* betrug 2.5 : 1. Der Umsatz war vollständig.

Versuch 69 (AB21)

Nach AVV-4 erhielt man nach 12h Belichtung 0.057 g (0.5 mmol) 4-Methoxy-2-methyl-penta-2-en mit 15 mg BR ($1.5 \cdot 10^{-2}$ mmol) in Ethanol 3-Hydroperoxy-4-methoxy-2-methylpent-1-en. Das Verhältnis der Diastereomere *syn* : *anti* betrug 2.5 : 1. Der Umsatz war vollständig.

7.4.4 Photooxygenierung der Tiglinsäure, Methylzimsäure und ihrer Ethylester*Versuch 70 (AB176a)***3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäureethylester^{89b} (11)**

Nach AVV-6 erhielt man aus 0.51 g (4 mmol) Tiglinsäureethylester nach 3h Belichtung mit 2 mg ($2.9 \cdot 10^{-6}$ mol) TTP in 2 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) 0.55 g eines

farblosen Öls, welches außer dem Substrat 3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäureethylester enthielt. Der Umsatz betrug 77 %, die Ausbeute 69 %. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 1.28$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.32 (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H, CHCH_3), 4.21 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H, CH_2CH_3), 4.95 (q, $J = 6.6$ Hz, 1 H, CHOOH), 5.89 (s, 1 H, CH_2), 6.32 (s, 1 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 14.1$ (q, 1 C, CH_2CH_3), 18.5 (q, 1 C, CHCH_3), 61.0 (t, 1 C, CH_2CH_3), 79.5 (d, 1 C, CHOOH), 125.3 (t, 1 C, $\text{CH}_2=\text{C}_q$), 140.7 (s, 1 C, $\text{CH}_2=\text{C}_q$), 166.1 (s, 1 C, CO_2).

Versuch 71 (AB448)

Nach AVV-8 erhielt man aus 0.51 g (4 mmol) Tiglinsäureethylester nach 3h Belichtung mit 1 mg ($1.6 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 2 g PHB in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) 0.11 g (0.68 mmol, 17 %) 3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäureethylesters als farblosen Öl. Die NMR-Daten stimmten mit *Versuch 70* überein. Der Umsatz war vollständig.

Versuch 72 (AB449)

Nach AVV-10 erhielt man aus 0.51 g (4 mmol) Tiglinsäureethylester nach 3h Belichtung mit 1 mg ($1.6 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 2 g PLA in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) 0.49 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat 3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäureethylester enthielt. Die NMR-Daten stimmten mit *Versuch 70* überein. Der Umsatz betrug 92 %, die Ausbeute 61 %. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

Versuch 73 (AB410)

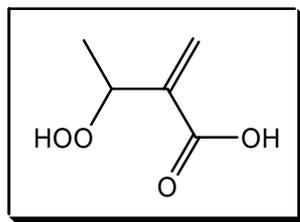
Nach AVV-7 erhielt man aus 0.51 g (4 mmol) Tiglinsäureethylester nach 3h Belichtung mit 1 mg ($1.6 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 2 g CellAc in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) 0.23 g eines farblosen Öls, welches außer dem Substrat 3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäureethylester enthält. Die NMR-Daten stimmten mit *Versuch 70* überein. Der Umsatz betrug 85 %, die Ausbeute 27 %. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

Versuch 74 (AB364a)

Nach AVV-8 erhielt man aus 0.64 g (5 mmol) Tiglinsäureethylester nach 5h Belichtung mit 2 mg ($3.2 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 2 g PHB in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) 0.69 g (4.3 mmol, 86 %) 3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäureethylesters als farblosen Öl. Die NMR-Daten stimmten mit *Versuch 70* überein. Der Umsatz war vollständig.

Triphenylphosphin (1.18 g, 4.45 mmol) wurden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst. Bei 0°C wurde zu der PPh_3 -Lösung 3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäureethylester (gelöst in 10 ml CH_2Cl_2) hinzutropft.¹⁰⁹ Dann wurde die Lösung langsam auf RT erwärmt und noch 30 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Kugelrohrdestillation erhielt man 0.35 g (2.4 mmol, 54 %) 3-Hydroxy-2-methylenbutansäureethylester als farbloses Öl. Die NMR-Daten (AB364) stimmten mit *Versuch 2* überein.

In einem NMR-Röhrchen wurden 28 mg (0.18 mmol) 3-Hydroxy-2-methylenbutansäureethylester mit 20 mg (0.02 mmol) Europiumtris[3-(trifluoromethylhydroxymethylen)-(+)-camphorat] in 1.5 ml CDCl_3 gelöst und bei 500 MHz ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Eine Analyse des Spektrums ergab durch die Integration der CHOH -Wasserstoffssignale ein Verhältnis der Enantiomere von 1 : 1.1.

*Versuch 75 (AB141)***3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäure^{89a} (23)**

Nach AVV-6 erhielt man aus 0.5 g (5 mmol) Tiglinsäure nach 5h Belichtung mit 1 mg ($1.6 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 2 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) 0.51 g farbloser Kristalle, benetzt mit farblosen Öl. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes ergab, dass es sich hierbei um ein Gemisch aus dem Substrat und 3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäure handelt. Der Umsatz betrug 20 %. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 1.29$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3 H, CH₃), 4.89 (q, $J = 6.6$ Hz, 1 H, CH), 5.96 (s, 1 H, CH₂), 6.42 (s, 1 H, CH₂).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

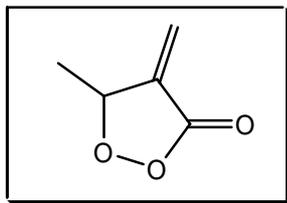
$\delta(\text{ppm}) = 18.3$ (q, 1 C, CH₃), 79.1 (d, 1 C, CHOOH), 127.7 (t, 1 C, CH₂=C_q), 139.9 (s, 1 C, CH₂=C_q), 170.9 (s, 1 C, CO₂H).

Versuch 76 (AB148a)

Nach AVV-6 erhielt man aus 1 g (10 mmol) Tiglinsäure nach 34h Belichtung mit 1 mg ($1.6 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 2 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) 0.8 g farbloser Kristalle benetzt mit farblosen Öl. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes ergab, dass es sich hierbei um ein Gemisch aus dem Substrat, 3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäure, 3-Hydroxy-2-methylenbutansäure und 5-Methyl-4-methylen-1,2-dioxolan-3-on handelt (Verhältnis 11.5 : 10 : 5 : 1) Der Umsatz betrug 58 %. Ein

Isolierungsversuch wurde nicht unternommen. Die NMR-Daten von 3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäure stimmten mit *Versuch 75* überein.

5-Methyl-4-methylen-1,2-dioxolan-3-on¹¹⁰ (25)



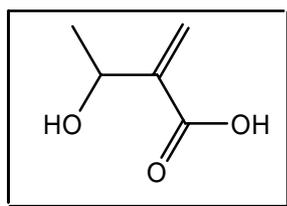
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 1.46$ (d, $J = 6.3$ Hz, 3 H, CH₃), 5.34 (ddq, $J = 6.2$ Hz, $J = 2.6$ Hz, $J = 3.5$ Hz, 1 H, CH), 5.65 (dd, $J = 0.7$ Hz, $J = 2.7$ Hz, 1 H, CH₂), 6.25 (dd, $J = 0.7$ Hz, $J = 2.8$ Hz, 1 H, CH₂).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 17.9$ (q, 1 C, CH₃), 81.3 (d, 1 C, CHOOCO), 122.4 (t, 1 C, CH₂=C_q), 168.5 (s, 1 C, CHOOCO).

3-Hydroxy-2-methylenbutansäure¹¹⁰ (24)



¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 1.33$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3 H, CH₃), 4.59 (q, $J = 6.5$ Hz, 1 H, CH), 5.87 (s, 1 H, CH₂), 6.29 (s, 1 H, CH₂).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 21.9$ (q, 1 C, CH₃), 66.9 (d, 1 C, CHOH), 126.6 (t, 1 C, CH₂=C_q), 142.7 (s, 1 C, CH₂=C_q), 171.4 (s, 1 C, CO₂H).

Versuch 77 (AB279)

In eine Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) wurde 1 g Polyvinylacetamid gegeben. 2 mg ($1.9 \cdot 10^{-6}$ mol) BR, 0.1 g (1 mmol) Tiglinsäure und 0.04 g (1 mmol) NaOH wurden in 10 ml Wasser gelöst, zu PVAA gegeben und die Petrischale geschwenkt. Etwa 5h lang ließ man die Schale unter dem Abzug stehen, damit das Wasser zum überwiegenden Teil abdampfen konnte. Anschließend wurde die Petrischale 6 Tage lang belichtet. Nach der Belichtung wurde der Inhalt der Petrischale in 70 ml Wasser gelöst und das Produkt aus der wässrigen Lösung mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 50 mg farbloser Kristalle benetzt mit rötlichem (Verunreinigung mit dem Sensibilisator) Öl. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes ergab, dass es sich hierbei um ein Gemisch aus dem Substrat, 3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäure und 3-Hydroxy-2-methylenbutansäure (Verhältnis 0.7 : 1 : 3) Der Umsatz betrug 84 %. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen. Die NMR-Daten von 3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäure stimmten mit *Versuch 75*, die von 3-Hydroxy-2-methylenbutansäure mit *Versuch 76* überein.

Versuch 78 (AB229)

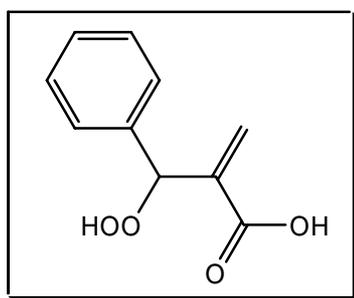
In einem Erlenmeyerkolben wurden 0.096 g (0.96 mmol) Tiglinsäure und 0.038 g (0.96 mmol) NaOH in 7 ml Wasser gelöst. In einem anderen Erlenmeyerkolben wurden 2 mg ($1.9 \cdot 10^{-6}$ mol) BR und 0.1 g (0.24 mmol) Cholsäure in 3 ml Wasser gelöst. Die Lösungen wurden in einem Reagenzglas vereinigt und mit 2 Tropfen 2.5 %-iger Salzsäure versetzt. Im Reagenzglas bildeten sich zwei Phasen: ein Gel mit überstehender Flüssigkeit. Nach einem Tag wurde die Flüssigkeit abgegossen und das Gel mit einem Halogenstrahler 67h lang belichtet. Nach der Belichtung wurde der Inhalt des Reagenzglases in 50 ml Wasser gegeben und mit Salzsäure angesäuert, so dass sich das Gel gelöst hat. Anschließend wurde das Produkt aus der wässrigen Lösung mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 60 mg eines gelblichen Öls, welches außer dem Substrat, 3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäure und 3-Hydroxy-2-methylenbutansäure (Verhältnis 8 : 1 : 1)

enthielt. Der Umsatz betrug 20 %. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen. Die NMR-Daten von 3-Hydroperoxy-2-methylenbutansäure stimmten mit *Versuch 75*, die von 3-Hydroxy-2-methylenbutansäure mit *Versuch 76* überein.

Versuch 79 (AB241)

Nach AVV-6 erhielt man aus 0.324 g (2 mmol) (*E*)-2-Methyl-3-Phenylacrylsäure nach 18h Belichtung mit 2 mg ($3.2 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 2 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) 0.32 g mit Öl benetzter Kristalle. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes ergab, dass es sich hierbei um ein Gemisch aus dem Substrat, 2-(Hydroperoxy(phenyl)methylacrylsäure und 2-(Hydroxy(phenyl)methylacrylsäure handelte. Der Umsatz betrug 11.5 %. Das Verhältnis Hydroperoxid zu Alkohol 1 : 0.2. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

2-(Hydroperoxy(phenyl)methylacrylsäure (26)

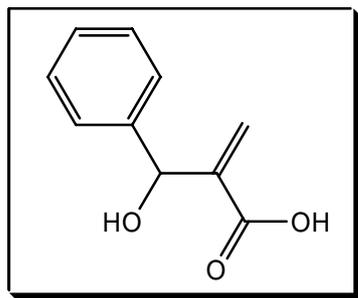


$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 5.96$ (s, 1 H, CHOOH), 6.09 (s, 1 H, $\text{C}_q=\text{CH}_2$), 6.65 (s, 1 H, $\text{C}_q=\text{CH}_2$), 7.35 (m, 5 H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 84.8$ (d, 1 C, CHOOH), 126.6 (d, 1 C, CH_{arom}), 127.9 (d, 2 C, CH_{arom}), 128.5 (d, 2 C, CH_{arom}), 129.1 (t, 1 C, $\text{CH}_2=\text{C}_q$), 136.6 (s, 1 C, $\text{C}_{q\text{arom}}$), 138.0 (s, 1 C, $\text{CH}_2=\text{C}_q$), 171.0 (s, 1 C, CO_2H).

2-(Hydroxy(phenyl)methylacrylsäure (27)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 5.62$ (s, 1 H, CH(OH)), 5.99 (s, 1 H, $\text{C}_q=\text{CH}_2$), 6.52 (s, 1 H, $\text{C}_q=\text{CH}_2$), 7.35 (m, 5 H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 72.8$ (d, 1 C, CHOH), 126.6 (d, 1 C, CH_{arom}), 127.8 (d, 2 C, CH_{arom}), 128.0 (t, 1 C, $\text{CH}_2=\text{C}_q$), 128.5 (d, 2 C, CH_{arom}), 136.9 (s, 1 C, $\text{C}_{q\text{arom}}$), 141.6 (s, 1 C, $\text{CH}_2=\text{C}_q$), 171.0 (s, 1 C, CO_2H).

Versuch 80 (AB247)

Nach AVV-5 erhielt man aus 0.81 g (5 mmol) (*E*)-2-Methyl-3-Phenylacrylsäure nach 40h Belichtung mit 10 mg ($1.6 \cdot 10^{-5}$ mol) TPP in 200ml CCl_4 0.35 g grüner (Verunreinigung durch den Sensibilisator) mit Öl benetzter Kristalle. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes ergab, dass es sich hierbei um ein Gemisch aus dem Substrat, 2-(Hydroperoxy(phenyl)methylacrylsäure und 2-(Hydroxy(phenyl)methylacrylsäure handelte. Der Umsatz betrug 12 %. Das Verhältnis Hydroperoxid zu Alkohol 1 : 0.1. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen. Die NMR-Daten stimmten mit *Versuch 79* überein.

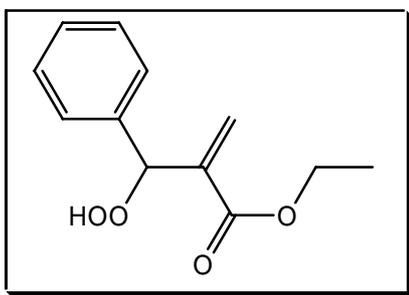
Versuch 81 (AB245)

Nach AVV-6 erhielt man aus 0.324 g (2 mmol) (*E*)-2-Methyl-3-Phenylacrylsäure nach 70h Belichtung mit 2 mg ($3.2 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 2 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) 0.27 g mit Öl benetzter Kristalle. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des

Rückstandes ergab, dass es sich hierbei um ein Gemisch aus dem Substrat, 2-(Hydroperoxy(phenyl)methylacrylsäure und 2-(Hydroxy(phenyl)methylacrylsäure handelte. Der Umsatz betrug 27 %. Das Verhältnis Hydroperoxid zu Alkohol 1 : 1.8. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen. Die NMR-Daten stimmten mit *Versuch 79* überein.

Versuch 82 (AB249)

2-(Hydroperoxy(phenyl)methylacrylsäureethylester (29)



Nach AVV-6 erhielt man aus 0.12 g (0.6 mmol) (*E*)-2-Methyl-3-Phenylacrylsäureethylester nach 63h Belichtung mit 2 mg ($3.2 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 2 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) 0.14 g eines gelben Öls, welche außer dem Substrat, 2-(Hydroperoxy(phenyl)methylacrylsäureethylester enthielt. Der Umsatz betrug 45 %.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 1.22$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 4.15 (q, $J = 7.0$ Hz, 2 H, CH_2CH_3), 5.90 (s, 2 H, CH & $\text{C}_q=\text{CH}_2$), 6.44 (s, 1 H, $\text{C}_q=\text{CH}_2$), 7.40-7.27 (m, 5 H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 14.0$ (q, 1 C, CH_2CH_3), 61.0 (t, 1 C, CH_2CH_3), 85.2 (d, 1 C, CHOH), 126.7 (t, 1 C, $\text{CH}_2=\text{C}_q$), 127.9 (d, 2 C, CH_{arom}), 128.6 (d, 1 C, CH_{arom}), 128.5 (d, 2 C, CH_{arom}), 137.0 (s, 1 C, $\text{C}_{q\text{arom}}$), 138.7 (s, 1 C, $\text{CH}_2=\text{C}_q$), 165.5 (s, 1 C, CO_2).

IR: (Film)

$$\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3391, 2981, 1700, 1368, 1261, 1148, 1025, 757, 697.$$

Versuch 83 (AB301a)

Nach AVV-6 erhielt man aus 0.25 g (1.3 mmol) (*E*)-2-Methyl-3-Phenylacrylsäureethylester nach 90h Belichtung mit 2 mg ($3.2 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 2 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) 0.27 g eines gelben Öls, welches außer dem Substrat 2-(Hydroperoxy(phenyl)methylacrylsäureethylester enthielt. Der Umsatz betrug 60 %. Die NMR-Daten stimmten mit *Versuch 82* überein.

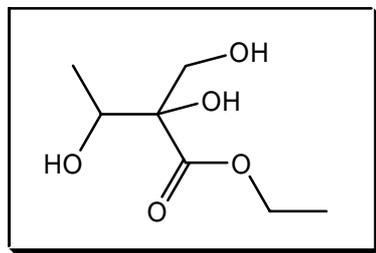
Versuch 84 (AB272)

Nach AVV-8 erhielt man aus 0.12 g (0.6 mmol) (*E*)-2-Methyl-3-Phenylacrylsäureethylester nach 120h Belichtung mit 2 mg ($3.2 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 2 g PHB in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) 0.13 g eines gelben Öls, welches außer dem Substrat 2-(Hydroperoxy(phenyl)methylacrylsäureethylester und 2-(Hydroxy(phenyl)methylacrylsäureethylester enthielt. Der Umsatz betrug 41 %. Das Verhältnis Hydroperoxid zu Alkohol war 1 : 0.2. Die NMR-Daten des Hydroperoxids stimmten mit *Versuch 82*, die des Alkohols mit *Versuch 3* überein.

Versuch 85 (AB293)

Nach AVV-10 erhielt man aus 0.15 g (0.8 mmol) (*E*)-2-Methyl-3-Phenylacrylsäureethylester nach 70h Belichtung mit 2 mg ($3.2 \cdot 10^{-6}$ mol) TPP in 1 g PLA in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) 0.17 g eines gelben Öls, welches außer dem Substrat 2-(Hydroperoxy(phenyl)methylacrylsäureethylester und 2-(Hydroxy(phenyl)methylacrylsäureethylester enthielt. Der Umsatz betrug 69 %. Das Verhältnis Hydroperoxid zu Alkohol war 1 : 0.5. Die NMR-Daten des Hydroperoxids stimmten mit *Versuch 82*, die des Alkohols mit *Versuch 3* überein.

Versuch 86 (AB250)

2,3-Dihydroxy-2-(hydroxymethyl)-butansäureethylester (31)

Zu einem Gemisch aus 2.83 g (21 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid, 10 ml Wasser, 4 ml Aceton und 13 mg OsO₄ (0.05 mmol) in 2 ml *tert*-Butanol wurden 2.88 g (20 mmol) 3-Hydroxy-2-methylenbutansäureethylester unter Wasserkühlung hinzugegeben.^{111,79} Die Lösung wurde bei RT über die Nacht gerührt. Dann wurden 2 g Na₂SO₃ gelöst in 20 ml Wasser und 20 g Celite zu der Reaktionslösung gegeben und anschließend die Lösung über Celite filtriert. Das Filtrat wurde mit halbkonzentrierter Schwefelsäure zunächst neutralisiert und dann nach der Entfernung von Aceton am Rotationsverdampfer auf pH 2 eingestellt. Die Lösung wurde mit NaCl gesättigt und das Produkt mit EE extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 1.27 g (7.1 mmol, 36 %) 2,3-Dihydroxy-2-(hydroxymethyl)-butansäureethylester als gelbes Öl.

Hauptisomer

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 1.13 (d, $J = 6.5$ Hz, 3 H, CHCH₃), 1.26 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, CH₂CH₃), 3.61 (d, $J = 11.4$ Hz, 1 H, CH₂OH), 3.74 (d, $J = 11.4$ Hz, 1 H, CH₂OH), 3.92 (q, $J = 6.5$ Hz, 1 H, CHCH₃), 4.24 (q, $J = 7.0$ Hz, 2 H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 14.0 (q, 1 C, CH₂CH₃), 17.4 (q, 1 C, CHCH₃), 62.4 (t, 1 C, CH₂CH₃), 64.8 (t, 1 C, CH₂OH), 69.3 (d, 1 C, CHOH), 81.6 (s, 1 C, C_qOH), 174.0 (s, 1 C, C=O).

zusätzliche Signale charakteristisch für das **Nebenisomer**

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 1.08$ (d, $J = 6.5$ Hz, 3 H, CHCH_3), 1.20 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 3.82 (d, $J = 5.7$ Hz, 1 H, CH_2OH), 4.06 (q, $J = 7.2$ Hz, 1 H, CHCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 14.1$ (q, 1 C, CH_2CH_3), 62.3 (t, 1 C, CH_2CH_3), 65.8 (t, 1 C, CH_2OH), 69.4 (d, 1 C, CHOH), 81.1 (s, 1 C, C_qOH), 173.2 (s, 1 C, CO_2).

MS: EI 70 eV

Zersetzung

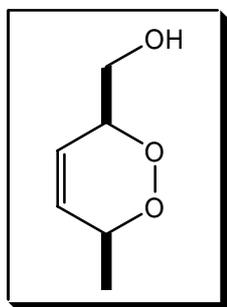
IR: (Film)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3458, 2981, 1733, 1447, 1373, 1221, 1156, 1094, 894.

7.4.5 Photooxygenierung der Dienole und ihrer Derivate

Versuch 87 (AB6)

(3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-methanol¹¹² (4)



Nach AAV-4 erhielt man nach 4h Belichtung mit 9 mg ($1.5 \cdot 10^{-5}$ mol) TPP in CCl_4 aus 98 mg (1 mmol) Hexa-2,4-dien-1-ol 120 mg eines farblosen Öls, dass neben dem Substrat (3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-methanol enthielt. Der Umsatz betrug 92 %. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 1.13$ (dd, $J = 6.7$ Hz, 1.3 Hz, 3 H, CH_3), 3.60 (m, 1 H, CH_2OH), 3.78 (m, 1 H, CH_2OH), 4.37 (m, 1 H, CHCH_2OH), 4.72 (m, 1 H, CHCH_3), 5.79 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 5.89 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 17.5$ (q, 1 C, CH_3), 63.0 (d, 1 C, COH), 74.3 (d, 1 C, CH_3CH), 79.7 (d, 1 C, CH_2OHCH), 122.9 (d, 1 C, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 131.2 (d, 1 C, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$).

MS: EI 70 eV

Zersetzung

Versuch 88 (AB126)

Nach AVV-6 erhielt man nach 2.5h Belichtung in 5 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 19$ cm) mit 5 mg TPP ($8.1 \cdot 10^{-3}$ mmol) aus 0.25 g (2.5 mmol) Sorbinol 0.3 g (2.3 mmol, 90 %) (3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-methanol als farbloses Öl. Aus dem NMR-Spektrum wurde ein Umsatz von 98 % bestimmt. Die NMR-Daten stimmen mit *Versuch 87* überein. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

Versuch 89 (AB343)

Nach AVV-7 erhielt man nach 2h Belichtung von 0.2 g (2 mmol) Sorbinol mit 1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 0.8 g CellAc in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) 0.21 g eines farblosen Öls, das außer dem Substrat (3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-methanol

enthielt. Der Umsatz betrug 20 %. Die NMR-Daten stimmen mit *Versuch 87* überein. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

Versuch 90 (AB344)

Nach AVV-6 erhielt man nach 2h Belichtung von 0.2 g (2 mmol) Sorbinol mit 1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 0.8 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) 0.23 g eines farblosen Öls, das außer dem Substrat (3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-methanol enthält. Der Umsatz betrug 45 %. Die NMR-Daten stimmen mit *Versuch 87* überein. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

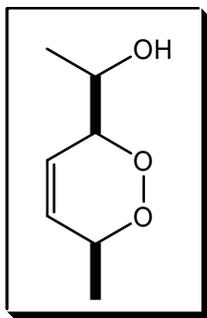
Versuch 91 (AB345)

Nach AVV-8 erhielt man nach 2h Belichtung von 0.2 g (2 mmol) Sorbinol mit 1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 0.8 g PHB in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) 0.23 g eines farblosen Öls, das außer dem Substrat (3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-methanol enthält. Der Umsatz betrug 46 %. Die NMR-Daten stimmen mit *Versuch 87* überein. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

Versuch 92 (AB346)

Nach AVV-10 erhielt man nach 2h Belichtung von 0.2 g (2 mmol) Sorbinol mit 1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 0.8 g PLA in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) 0.21 g eines farblosen Öls, das außer dem Substrat (3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-methanol enthält. Der Umsatz betrug 25 %. Die NMR-Daten stimmen mit *Versuch 87* überein. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

Versuch 93 (AB457b)

1-((3*S**, 6*S**)-3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-ethanol⁸⁸ (19a)

Nach AVV-6 erhielt man nach 25h Belichtung mit 0.4 mg TPP ($0.65 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 1 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) und anschließender Säulenchromatographie (Laufmittelgemisch: n-Hexan/Essigester, 4/1) aus 0.23 g (2 mmol) (3*E*, 5*E*)-Hepta-3,5-dien-2-ol 0.19 g (1.3 mmol, 66 %) eines Diastereomerengemisches von 1-(3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-ethanol als gelbliches Öl. Das Diastereomerenverhältnis im Rohgemisch wurde ¹H-NMR-spektroskopisch aus den Peakflächen charakteristischer, basisliniengetrennter Signale ermittelt und betrug 1.1:1.

Hauptisomer

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 1.21 (d, $J = 5.1$ Hz, 3 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CHOO}$), 1.22 (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H, $\text{CHOH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 4.07 (m, 1 H, $\underline{\text{C}}\text{HOH}$), 4.20 (m, 1 H, $\text{CHOH}\underline{\text{C}}\text{HCH}$), 4.69 (dq, $J = 6.8$ Hz, 1.8 Hz, 1 H, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$), 5.99 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}$).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 17.8 (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CHOO}$), 19.0 (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CHOH}$), 68.2 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{OH}$), 74.3 (d, 1 C, $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{HOO}$), 81.6 (d, 1 C, $\text{CHOH}\underline{\text{C}}\text{H}$), 122.7 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$), 130.9 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$).

Nebenisomer

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 1.14$ (d, $J = 6.7$ Hz, 3 H, CH_3CHOO), 1.19 (d, $J = 4.9$ Hz, 3 H, CHOHCH_3), 3.96 (m, 2 H, CHOHCH), 4.78 (dq, $J = 6.7$ Hz, 1.3 Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 5.86 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 5.90 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$).

^{13}C -NMR: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 17.3$ (q, 1 C, CH_3CHOO), 18.0 (q, 1 C, CH_3CHOH), 69.9 (d, 1 C, CHOH), 74.2 (d, 1 C, CH_3CHOO), 81.3 (d, 1 C, CHOHCH), 123.2 (d, 1 C, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 130.9 (d, 1 C, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$).

IR: (Film)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2977, 1369, 1088, 1027, 714.

MS: EI 70 eV

Zersetzung

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$

ber.: 58.32 % C 8.39 % H

gef.: 57.74 % C 8.12 % H

Versuch 94 (AB208)

Nach AVV-4 erhielt man aus 0.11 g (1 mmol) (3*E*, 5*E*)-Hepta-3,5-dien-2-ol nach 12h Belichtung mit 2 mg TTP ($2.9 \cdot 10^{-3}$ mmol) in CH_2Cl_2 0.13 g (0.9 mmol, 90 %) eines Diastereomeregemisches von 1-(3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-ethanol als rotes (Verunreinigung mit Sensibilisator) Öl. Das Diastereomerenverhältnis wurde ^1H -NMR-spektroskopisch aus den Peakflächen charakteristischer, basisliniengetrennter Signale ermittelt und betrug 1.2:1. Der Umsatz betrug 88 %. Die NMR-Daten waren mit *Versuch 93* übereinstimmend.

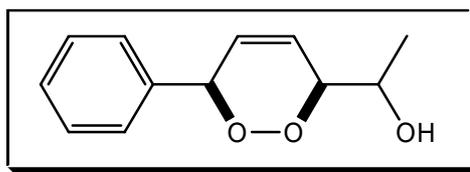
Versuch 95 (AB368)

Nach AVV-8 erhielt man aus 0.12 g (1.1 mmol) (3*E*, 5*E*)-Hepta-3,5-dien-2-ol nach 5h Belichtung mit 2 mg TPP ($3.2 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 2 g PHB 0.13 g (0.9 mmol, 84 %) eines

Diastereomerengemisches von 1-(3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-ethanol als gelbliches Öl. Der Umsatz war vollständig. Die NMR-Daten waren mit *Versuch 93* übereinstimmend.

Versuch 96 (AB444d)

1-((3*S, 6*R**)-3,6-Dihydro-6-phenyl-1,2-dioxin-3-yl)-ethanol (19b)**



Nach AVV-6 erhielt man aus 0.34 g (1.9 mmol) (3*E*,5*E*)-6-Phenylhexa-3,5-dien-2-ol nach 38h Belichtung mit 2 mg TTP ($2.9 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 2 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) und anschließender Säulenchromatographie (Laufmittelgemisch: Cyclohexan/Essigester, 2/1) 0.10 g (0.48 mmol, 25 %) eines Diastereomerengemisches von 1-((3*S**, 6*R**)-3,6-Dihydro-6-phenyl-1,2-dioxin-3-yl)-ethanol als gelbes Öl. Das Diastereomerenverhältnis wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch aus den Peakflächen charakteristischer, basisliniengetrennter Signale ermittelt und betrug 1.1 : 1.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3 .)

Isomerenmischung, nicht einer Verbindung zuzuordnen:

δ (ppm) = 4.12 (m, 3 H, CHOHCH_3 , CHOHCH), 7.34 (m, 10 H, H_{arom}).

charakteristische Signale für das Hauptisomer:

δ (ppm) = 1.27 (d, $J=6.1$ Hz, 3 H, CHOHCH_3), 5.67 (s, 1 H CHPh), 6.11 (s, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}$).

charakteristische Signale für das Nebenisomer:

δ (ppm) = 1.28 (d, $J=6.5$ Hz, 3 H, CHOHCH_3), 4.36 (m, 1 H, CHOHCH), 5.57 (s, 1 H CHPh), 6.23 (s, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}$).

^{13}C -NMR: (75.5 MHz, CDCl_3 .)

Isomerenmischung, nicht einer Verbindung zuzuordnen:

δ (ppm) = 68.5 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{HOH}$), 69.8 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{HOH}$), 128.7 (d, 6 C, C_{arom}), 128.8 (d, 2 C, C_{arom}), 128.9 (d, 2 C, C_{arom}), 135.7 (s, 1 C, C_{qarom}), 136.3 (s, 1 C, C_{qarom}).

charakteristische Signale für das Hauptisomer:

δ (ppm) = 18.1 (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{COH}$), 80.7 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{HPh}$), 83.5 (d, 1 C, $\text{CHOH}\underline{\text{C}}\text{H}$), 124.3 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}$), 129.4 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}$).

charakteristische Signale für das Nebenisomer:

δ (ppm) = 19.0 (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{COH}$), 80.4 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{HPh}$), 81.9 (d, 1 C, $\text{CHOH}\underline{\text{C}}\text{H}$), 124.0 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}$), 129.2 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}$).

MS: EI 70 eV

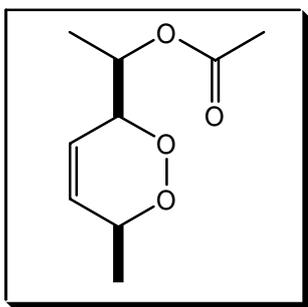
Zersetzung

IR: (Film)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2357, 1715, 1389, 698.

Versuch 97 (AB 459b)

1-(3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-ethylacetat (19c)



Nach AVV-6 erhielt man nach 16 h Belichtung mit 0.2 mg TPP ($0.32 \cdot 10^{-4}$ mmol) in 0.8 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) und anschließender Säulenchromatographie

(Laufmittelgemisch: n-Hexan/Essigester, 5/1) aus 0.17 g (1.1 mmol) (3*E*,5*E*)-Hepta-3,5-dien-2-ylacetat 0.12 g (0.65 mmol, 59 %) eines Diastereomerenmischens von 1-(3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-ethylacetat als farbloses Öl. Das Verhältnis der zwei Verbindungen betrug 1.4 : 1 wurde aus der Analyse des ¹H-NMR- Rohspektrums ermittelt. Der Umsatz betrug 87 %.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ(ppm) = 1.18 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H, CH=CHCHCH₃), 1.23 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H, OCOCHCH₃), 2.03 (s, 3 H, COCH₃), 4.28 (m, 1 H, CH=CHCHCH), 4.68 (m, 1 H, CH=CHCHCH₃), 5.18 (dq, *J* = 6.6 Hz, 1 H, OCOCHCH₃), 5.85 (m, 1 H, CH=CHCHCH₃), 5.95 (m, 1 H, CH=CHCHCH₃).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

δ(ppm) = 16.3 (q, 1 C, CH₃CHOCO), 17.6 (q, 1 C, CH=CHCHCH₃), 21.2 (d, 3 H, COCH₃), 70.1 (d, 1 C, CH₃CHOCO), 74.1 (d, 1 C, CH₃CHCH=CH), 79.8 (d, 1 C, CH=CHCHCH), 122.7 (d, 1 C, CH=CHCHCH₃), 131.8 (d, 1 C, CH=CHCHCH₃), 170.3 (s, 1 C, COO).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ(ppm) = 1.19 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H, CH=CHCHCH₃), 1.29 (d, *J* = 6.3 Hz, 3 H, OCOCHCH₃), 2.03 (s, 3 H, COCH₃), 4.28 (m, 1 H, CH=CHCHCH), 4.68 (m, 1 H, CH=CHCHCH₃), 5.05 (dq, *J* = 6.3 Hz, 1 H, OCOCHCH₃), 5.85 (m, 1 H, CH=CHCHCH₃), 5.95 (m, 1 H, CH=CHCHCH₃).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

δ(ppm) = 16.2 (q, 1 C, CH₃CHOCO), 17.7 (q, 1 C, CH=CHCHCH₃), 21.2 (d, 3 H, COCH₃), 71.4 (d, 1 C, CH₃CHOCO), 74.0 (d, 1 C, CH₃CHCH=CH), 79.2 (d, 1 C, CH=CHCHCH), 123.4 (d, 1 C, CH=CHCHCH₃), 130.9 (d, 1 C, CH=CHCHCH₃), 170.2 (s, 1 C, COO).

MS: EI 70 eV

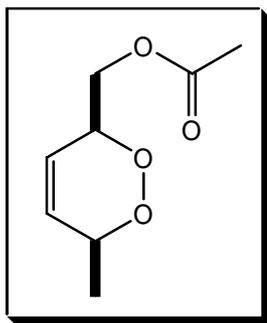
Zersetzung

IR: (Film)

$$\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 2982, 1733, 1370, 1239, 1037, 722..$$

Versuch 98 (AB461b)

(3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-methylacetat (19d)



Nach AAV-5 erhielt man aus 420 mg (3 mmol) (2*E*,4*E*)-Hexa-2,4-dienylacetat nach 15h Belichtung mit 12 mg ($1.9 \cdot 10^{-2}$ mmol) TPP in CCl_4 und anschließender Rotationschromatographie (Laufmittelgemisch: Methanol/Dichlormethan, 20/1) 150 mg (3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-methylacetat (0.87 mmol, 29 %) als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 1.14$ (d, $J = 6.7$ Hz, 3 H, CHCH_3), 2.02 (s, 3 H, COCH_3), 4.17 (m, 1 H, CH_2O), 4.49 (m, 1 H, CHCH_2), 4.72 (dq, $J = 1.7, 6.7$ Hz, 1 H, CHCH_3), 5.79 (ddd, $J = 2.0, 3.5, 10.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 5.93 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$).

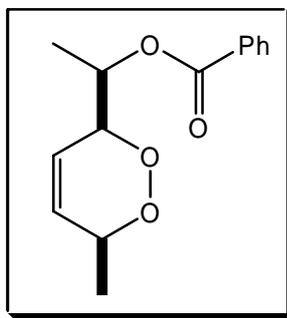
$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 17.3$ (q, 1 C, CH_3), 20.7 (d, 3 H, COCH_3), 63.5 (t, 1 C, CH_2O), 74.1 (d, 1 C, CH_3CH), 76.4 (d, 1 C, CH_2CH), 122.4 (d, 1 C, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 132.0 (d, 1 C, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 170.8 (s, 1 C, COO).

IR: (Film)

$$\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 2981, 1738, 1229, 1032, 722.$$

Versuch 99 (AB318)

1-(3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-ethylbenzoat (19e)

Nach AVV-6 erhielt man nach 22 h Belichtung mit 2 mg TPP ($0.32 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 2 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) aus 0.10 g (0.46 mmol) (3*E*,5*E*)-Hepta-3,5-dien-2-ylbenzoat 0.12 g eines gelben Öls, das anschließend durch eine Säulenchromatographie (Laufmittelgemisch: Cyclohexan/Essigester, 10/1) getrennt wurde. Die Fraktionen wiesen zwei Produkte auf. Es konnten 30 mg (12 mmol) eines Diastereomers von 1-(3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)-ethylbenzoat als farbloses Öl und 40 mg (0.16 mmol) des anderen Diastereomers als farbloses Öl gewonnen werden. Demnach betragen die Ausbeuten am Hauptprodukt 26 % und 35 % am Nebenprodukt. Das Verhältnis der zwei Verbindungen betrug 1.4 : 1 wurde aus der Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektrums ermittelt. Der Umsatz betrug 79 %.

Hauptisomer (AB460d)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 1.20$ (d, $J = 6.7$ Hz, 3 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 1.39 (d, $J = 6.7$ Hz, 3 H, OCOCHCH_3), 4.47 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}$), 4.72 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 5.45 (dq, $J = 6.7$ Hz, 1 H, OCOCHCH_3), 5.92 (ddd, $J = 1.7$ Hz, 2.9 Hz, 10.2 Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 5.99 (ddd, $J = 1.7$ Hz, 10.5 Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$). 7.39 (m, 2 H, H_{arom}), 7.51 (m, 1 H, H_{arom}), 8.03 (m, 2 H, H_{arom}).

^{13}C -NMR: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 16.4$ (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CHOCO}$), 17.6 (q, 1 C, $\text{CH}=\text{CHCH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 70.7 (d, 1 C, $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{HOCO}$), 74.1 (d, 1 C, $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{HCH}=\text{CH}$), 79.9 (d, 1 C, $\text{CH}=\text{CH}\underline{\text{C}}\text{HCH}$), 122.7 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCHCH}_3$), 128.2 (d, 2 C, C_{arom}), 129.7 (d, 2 C, C_{arom}), 130.4 (d, 1 C, C_{qarom}), 131.8 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCHCH}_3$), 132.8 (d, 1 C, C_{arom}), 165.8 (s, 1 C, COOPh).

Nebenisomer (AB460b) **^1H -NMR:** (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 1.22$ (d, $J = 7.3$ Hz, 3 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}\underline{\text{H}}_3$), 1.44 (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H, $\text{OCOCHCH}\underline{\text{H}}_3$), 4.48 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCH}\underline{\text{H}}$), 4.70 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$), 5.33 (dq, $J = 6.5$ Hz, 1 H, $\text{OCOCH}\underline{\text{H}}\text{CH}_3$), 5.97 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 7.42 (m, 2 H, H_{arom}), 7.54 (m, 1 H, H_{arom}), 8.03 (m, 2 H, H_{arom}).

 ^{13}C -NMR: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 16.5$ (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CHOCO}$), 17.7 (q, 1 C, $\text{CH}=\text{CHCH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 72.1 (d, 1 C, $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{HOCO}$), 74.1 (d, 1 C, $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{HCH}=\text{CH}$), 79.5 (d, 1 C, $\text{CH}=\text{CH}\underline{\text{C}}\text{HCH}$), 123.5 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCHCH}_3$), 128.3 (d, 2 C, C_{arom}), 129.6 (d, 2 C, C_{arom}), 130.2 (d, 1 C, C_{qarom}), 130.9 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCHCH}_3$), 133.0 (d, 1 C, C_{arom}), 165.7 (s, 1 C, COOPh).

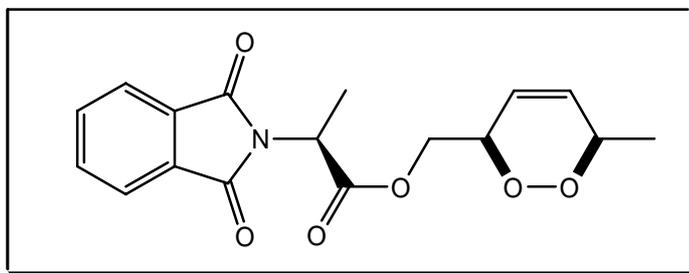
MS: EI 70 eV

Zersetzung

IR: (Film)

$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 2981, 1714, 1269, 1110, 1025, 709.$

Versuch 100 (AB455)

(2S)-(3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)methyl-2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)propanoat (18a)

Nach AVV-6 erhielt man aus 0.2 g (0.66 mmol) (S)-(2*E*,4*E*)-hexa-2,4-dienyl-2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)propansäureester nach 26h Belichtung mit 0.1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-4}$ mmol) in 0.8 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) und anschließender Säulenchromatographie (Laufmittelgemisch: n-Hexan/Essigester, 2/1) 0.15 g (0.45 mmol, 68 %) eines Diastereomeregemisches von (2*S*)-((3*R**,6*R**)3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)methyl-2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)propanoat als farbloses Öl. (Das Verhältnis der Diastereomere betrug 1 : 1.1).

Diastereomerenmischung

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 1.11$ (d, $J = 5.3$ Hz, 3 H, CH_3CHOO), 1.13 (d, $J = 5.3$ Hz, 3 H, CH_3CHOO), 1.67 (d, $J = 7.3$ Hz, 3 H, NCHCH_3), 1.68 (d, $J = 7.3$ Hz, 3 H, NCHCH_3), 4.32 (m, 4 H, CH_2), 4.47 (m, 1 H, CHCH_2), 4.54 (m, 1 H, CHCH_2), 4.71 (m, 2 H, OOCHCH_3), 4.98 (q, $J = 7.3$ Hz, 1 H, NCH), 4.99 (q, $J = 7.3$ Hz, 1 H, NCH), 5.86 (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 5.92 (dd, $J = 10.2$ Hz, 11.7 Hz, 2 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 7.70 (dd, $J = 5.5$ Hz, $J = 2.9$ Hz, 4 H, H_{arom}), 7.83 (dd, $J = 5.3$ Hz, $J = 2.9$ Hz, 4 H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 15.2$ (q, 1 C, NCHCH_3), 15.3 (q, 1 C, NCHCH_3), 17.3 (q, 1 C, $\text{CH}_3\text{CHCH}=\text{CH}$), 17.4 (q, 1 C, $\text{CH}_3\text{CHCH}=\text{CH}$), 47.4 (d, 1 C, NCH), 47.5

(d, 1 C, NCH), 64.7 (t, 1 C, CH₂), 64.8 (t, 1 C, CH₂), 74.2 (d, 2 C, CH₃CHOO), 76.2 (d, 1 C, CH₂CHOO),), 76.3 (d, 1 C, CH₂CHOO), 122.3 (d, 1 C, CH=CHCHCH₂), 122.4 (d, 1 C, CH=CHCHCH₂), 123.4 (d, 2 C, CH_{arom}), 123.5 (d, 2 C, CH_{arom}), 131.9 (d, 2 C, CH=CHCHCH₂), 132.0 (s, 2 C, C_{qarom}), 132.1 (s, 2 C, C_{qarom}), 134.1 (d, 4 C, CH_{arom}), 167.3 (s, 4 C, CON), 169.6 (s, 1 C, CO₂), 169.7 (s, 1 C, CO₂).

MS: EI 70 eV

m/z (%) = 299 (M⁺ - O₂), 174, 147, 130

IR: (Film)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1745, 1712, 1390, 720.

Versuch 101 (JB9)

Nach AVV-6 erhielt man aus 0.32 g (1.1 mmol) (S)-(2*E*,4*E*)-hexa-2,4-dienyl-2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)propansäureester nach 24h Belichtung mit 2 mg TPP (3.2*10⁻³ mmol) in 2 g PS in einer Petrischale (Ø = 15 cm) 0.34 g eines gelben Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Diastereomeren (2*S*)-((3*R**,6*R**)-3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)methyl-2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)propanoat enthielt. Der Umsatz betrug 80 %. Die NMR-Daten stimmen mit *Versuch 100* überein. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

Versuch XX (JB13)

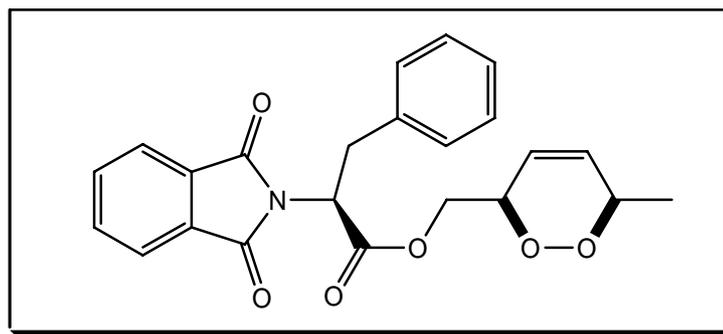
Nach AVV-8 erhielt man aus 0.32 g (1.1 mmol) (S)-(2*E*,4*E*)-hexa-2,4-dienyl-2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)propansäureester nach 20h Belichtung mit 2 mg TPP (3.2*10⁻³ mmol) in 2 g PHB in einer Petrischale (Ø = 15 cm) 0.30 g eines gelben Öls, welches außer dem Substrat noch die beiden Diastereomeren (2*S*)-((3*R**,6*R**)-3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)methyl-2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)propanoat enthielt. Der Umsatz war vollständig. Die NMR-Daten stimmen mit *Versuch 100* überein. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

Versuch XX (AB267)

Nach AVV-5 erhielt man aus 0.15 g (0.5 mmol) (S)-(2*E*,4*E*)-hexa-2,4-dienyl-2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)propansäureester nach 18h Belichtung mit 2 mg TPP ($3.2 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 30 ml CCl_4 0.16 g eines roten Öls (Verunreinigung mit dem Sensibilisator), welches außer dem Substrat noch die beiden Diastereomeren (2*S*)-((3*R**,6*R**)-3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)methyl-2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)propanoat enthält. Der Umsatz betrug 84 %. Die NMR-Daten stimmen mit *Versuch 100* überein. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

Versuch 101 (AB463b)

(2*S*)-(3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)methyl-2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-3-phenylpropanoat (18b)



Nach AVV-6 erhielt man aus 0.2 g (0.53 mmol) (S)-(2*E*, 4*E*)-hexa-2,4-dienyl-2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-3-phenylpropanoate nach 17h Belichtung mit 0.1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-4}$ mmol) in 0.8 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) und anschließender Säulenchromatographie (Laufmittelgemisch: Cyclohexan/Essigester, 2/1) 0.19 g (0.46 mmol, 87 %) eines Diastereomerengemisches von (2*S*)-(3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)methyl-2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-3-phenylpropanoat als farbloses Öl. (Das Verhältnis der Diastereomere im Rohprodukt betrug 1 : 1.1).

 $^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 1.11$ (d, $J = 5.6$ Hz, 3 H, CH_3CHOO), 1.13 (d, $J = 5.6$ Hz, 3 H, CH_3CHOO), 3.53 (m, 4 H, CH_2Ph), 4.34 (m, 4 H, CH_2O), 4.48 (m, 1 H,

CHCH₂O), 4.55 (m, 1 H, CHCH₂O), 4.71 (m, 2 H, OOCCHCH₃), 5.15 (dd, $J = 3.3$ Hz, 5.2 Hz, 1 H, NCH), 5.19 (dd, $J = 3.6$ Hz, 5.5 Hz, 1 H, NCH), 5.79 (m, 2 H, CH=CHCHCH₃), 5.92 (dd, $J = 10.2$ Hz, 16.2 Hz, 2 H, CH=CHCHCH₃), 7.13 (m, 10 H, H_{arom}), 7.62 (dd, $J = 5.7$ Hz, $J = 3.1$ Hz, 4 H, H_{arom}), 7.72 (dd, $J = 5.7$ Hz, $J = 3.1$ Hz, 4 H, H_{arom}).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

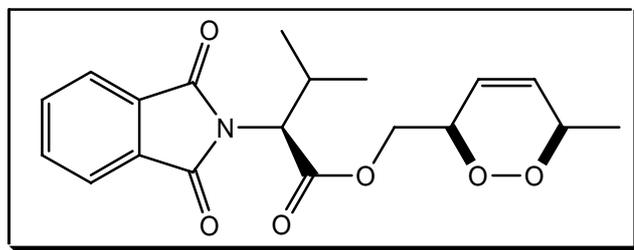
δ (ppm) = 17.2 (q, 1 C, CHCH₃), 17.3 (q, 1 C, CHCH₃), 34.5 (t, 1 C, CH₂Ph), 34.6 (t, 1 C, CH₂Ph), 53.0 (d, 1 C, NCH), 53.1 (d, 1 C, NCH), 64.7 (t, 1 C, CH₂O), 64.8 (t, 1 C, CH₂O), 74.1 (d, 2 C, CH₃CHOO), 76.1 (d, 1 C, CH₂CHOO),), 76.2 (d, 1 C, CH₂CHOO), 122.1 (d, 1 C, CH=CHCHCH₂), 122.2 (d, 1 C, CH=CHCHCH₂), 123.2 (d, 2 C, CH_{arom}), 123.3 (d, 2 C, CH_{arom}), 126.7 (d, 2 C, C_{arom}), 128.6 (d, 4 C, CH_{arom}), 128.7 (d, 4 C, CH_{arom}), 131.4 (s, 2 C, C_{qarom}), 132.0 (d, 1 C, CH=CHCHCH₂), 132.1 (d, 1 C, CH=CHCHCH₂), 134.0 (d, 4 C, CH_{arom}), 136.5 (s, 4 C, C_{qarom}), 167.2 (s, 4 C, CON), 169.6 (s, 1 C, CO₂), 169.7 (s, 1 C, CO₂).

IR: (Film)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1745, 1711, 1384, 718.

Versuch 102 (AB462b)

(2S)-(3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)methyl-3-methyl-2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)butanoat (18c)



Nach AVV-6 erhielt man aus 0.2 g (0.61 mmol) (S)-(2E, 4E)-hexa-2,4-dienyl-3-methyl-2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)butansäureester nach 18h Belichtung mit 0.1 mg TPP (1.6*10⁻⁴ mmol) in 0.8 g PS in einer Petrischale ($\varnothing = 9$ cm) und anschließender

Säulenchromatographie (Laufmittelgemisch: Cyclohexan/Essigester, 2/1) 0.17 g (0.47 mmol, 77 %) eines Diastereomereingemisches von (2*S*)-(3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-yl)methyl-3-methyl-2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)butanoat als farbloses Öl. (Das Verhältnis der Diastereomere im Rohprodukt betrug 1 : 1.1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 0.89 (d, $J = 8.1$ Hz, 6 H, $\underline{\text{CH}}_3\text{CHCH}_3$), 1.08 (d, $J = 5.4$ Hz, 3 H, $\underline{\text{CH}}_3\text{CHOO}$), 1.11 (d, $J = 4.8$ Hz, 3 H, $\underline{\text{CH}}_3\text{CHOO}$), 1.12 (d, $J = 8.1$ Hz, 6 H, $\underline{\text{CH}}_3\text{CHCH}_3$), 2.72 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 4.29 (m, 4 H, $\underline{\text{CH}}_2$), 4.43 (m, 1 H, $\underline{\text{CH}}\text{CH}_2$), 4.43 (m, 1 H, $\underline{\text{CH}}\text{CH}_2$), 4.53 (m, 1 H, $\underline{\text{CH}}\text{CH}_2$), 4.59 (m, 2 H, OOCH_2), 4.69 (m, 2 H, NCH), 5.77 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}}=\text{CHCHCH}_3$), 5.89 (m, 2 H, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}\text{CHCH}_3$), 7.70 (dd, $J = 6.3$ Hz, $J = 3.9$ Hz, 4 H, H_{arom}), 7.83 (dd, $J = 6.3$ Hz, $J = 3.9$ Hz, 4 H, H_{arom}).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 17.2 (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CHCH}=\text{CH}$), 17.3 (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CHCH}=\text{CH}$), 19.2 (q, 1 C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 19.3 (q, 1 C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 20.7 (q, 1 C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 20.8 (q, 1 C, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 28.5 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 28.6 (q, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 57.3 (d, 1 C, NCH), 57.5 (d, 1 C, NCH), 64.3 (t, 1 C, CH_2), 64.5 (t, 1 C, CH_2), 74.1 (d, 2 C, $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{HOO}$), 76.1 (d, 1 C, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{HOO}$), 76.3 (d, 1 C, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{HOO}$), 122.3 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCHCH}_2$), 122.4 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCHCH}_2$), 123.4 (d, 2 C, C_{arom}), 123.5 (d, 2 C, C_{arom}), 131.8 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCHCH}_2$), 131.9 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCHCH}_2$), 131.5 (s, 2 C, C_{qarom}), 131.6 (s, 2 C, C_{qarom}), 134.1 (d, 4 C, C_{arom}), 167.6 (s, 2 C, CON), 167.7 (s, 2 C, CON), 168.6 (s, 1 C, CO₂), 168.9 (s, 1 C, CO₂).

MS: EI 70 eV

m/z (%) = 327 ($\text{M}^+ - \text{O}_2$), 202, 160, 148, 130

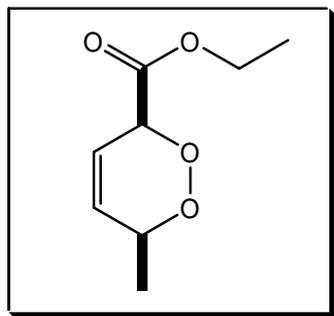
IR: (Film)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1748, 1714, 1384, 718.

7.4.6 Photooxygenierung der Sorbinsäure und des Sorbinsäureethylesters

Versuch 103 (AB7)

3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-carbonsäureethylester^{113,33} (21)



Nach AAV-5 erhielt man aus 0.5 g (3.5 mmol) (*E, E*)-Hexa-2,4-diensäure nach 120 h Belichtung mit 60 mg ($1 \cdot 10^{-4}$ mol) TPP in CCl_4 600 mg eines violetten (TPP!) Öls. Aus den NMR-Daten wurde bestimmt, dass es sich hierbei um den mit TPP verunreinigten 3,6-Dihydro-6-methyl-1,2-dioxin-3-carbonsäureethylester handelt. Der Umsatz betrug 90 %. Ein Isolierungsversuch anhand der Rotationschromatographie (Laufmittelgemisch: Methanol/Dichlormethan, 20/1) misslang.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl_3)

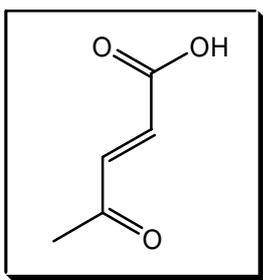
$\delta(\text{ppm}) = 1.11$ (d, $J = 6.9$ Hz, 3 H, CHCH_3), 1.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 4.18 (q, 2 H, CH_2CH_3), 4.75 (ddq, $J = 2.2, 3.7, 6.9$ Hz, 1 H, CHCH_3), 4.83 (m, 1 H, CHCOO), 5.96 (ddd, $J = 1.5, 1.9, 10.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 6.08 (ddd, $J = 1.5, 1.9, 10.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 13.5$ (q, 1 C, CH_2CH_3), 16.4 (q, 1 C, CHCH_3), 60.6 (7, 1 C, CH_2O), 73.4 (d, 1 C, CH_3CH), 75.6 (d, 1 C, CHCOO), 121.1 (d, 1 C, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 130.3 (d, 1 C, $\text{CH}=\text{CHCHCH}_3$), 167.8 (s, 1 C, COO).

Versuch 104 (AB122)

Nach AVV-6 erhielt man aus 0.51 g (3.6 mmol) (*E, E*)-Hexa-2,4-diensäure nach 46h Belichtung mit 20 mg ($3.2 \cdot 10^{-5}$ mol) TPP in 7 g PS in eine Petrischale ($\varnothing = 19$ cm) 0.59 g eines gräulichen Öls, dessen NMR-Daten mit *Versuch 103* übereinstimmten. Aus dem NMR-Spektrum wurde ein Umsatz von 93 % bestimmt. Eine DC (Laufmittelgemisch: Methanol/Dichlormethan, 20/1) gab darüber Aufschluss, dass das Öl noch durch den Sensibilisator verunreinigt war. Ein Isolierungsversuch wurde nicht unternommen.

Versuch 105 (AB84)**(*E*)-4-Oxopent-2-ensäure¹¹⁴ (22)**

Nach AAV-5 erhielt man aus 0.56 g (5 mmol) Sorbinsäure und 0.39 g (5 mmol) Pyridin nach 5 Tagen Belichtung in CCl_4 mit 24 mg TPP ($4 \cdot 10^{-2}$ mmol) 0.39 g (3.4 mmol, 68 %) (*E*)-4-Oxopent-2-ensäure als farblosen Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 2.33$ (s, 3 H, COCH_3), 6.60 (d, $J = 16.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCOO}$),
 7.00 (d, $J = 16.0$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCOO}$).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 28.0$ (q, 1 C, COCH_3), 131.1 (d, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCOO}$), 141.1 (d, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCOO}$), 170.0 (s, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{OO}$), 197.8 (s, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{OCH}_3$).

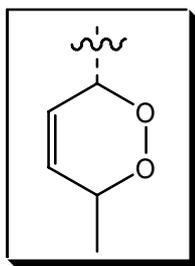
Versuch 106 (AB451a)

In einem Erlenmeyerkolben wurden 0.56 g (5 mmol) Sorbinsäure und 1 mg TPP ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mmol) in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 2 g PS in eine Petrischale ($\varnothing = 15$ cm) gegeben und die Petrischale geschwenkt, so dass sich das aufgequollene Polymer gleichmäßig auf der Oberfläche verteilte. Etwa 20 min lang ließ man die Schale unter dem Abzug stehen, damit CH_2Cl_2 abdampfen konnte. Anschließend wurde die Petrischale 5 Tage lang belichtet. Nach der Belichtung wurde das PS in 30 ml CH_2Cl_2 5 min aufgeschwemmt, durch eine Glasfritte abfiltriert, der Träger zwei Mal mit 30 ml CH_2Cl_2 gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 0.55 g eines farblosen Feststoffes. Aus dem NMR-Spektrum wurde bestimmt, dass es sich hierbei um ein Gemisch aus dem Substrat (97 %) und (*E*)-4-Oxopent-2-ensäure (3 %, NMR-Daten identisch mit *Versuch 105*) handelt.

Versuch 107 (AB77)

In einem Belichtungsschacht wurden nach AAV-5 0.56 g (5 mmol) Sorbinsäure 3 Tage lang mit 24 mg TPP ($4 \cdot 10^{-2}$ mmol) und katalytischen Mengen Pyridin in CCl_4 belichtet. Nach der Belichtung wurde die Reaktionslösung mit einer Na_2CO_3 gewaschen und der Rückstand in der organischen Phase (30 mg, was 5 % der Masse des eingesetzten Substrates) NMR-spektroskopisch untersucht. Aufgrund vorheriger Versuche und zweier Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum im Bereich 70 – 100 auf: bei 74.3 und 79.7, schloss man auf ein mögliches Endoperoxid. Auch das ^1H -NMR-Spektrum zeigte ein typisches Signalmuster, das bei anderen Additionen von $^1\text{O}_2$ an Diene beobachtet wurde.

Charakteristische Signale für das Molekülfragment waren:



¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 1.17$ (d, $J = 6.7$ Hz, 3 H, CH₃), 4.41 (m, 1 H, CHCH=CHCHCH₃), 4.78 (dq, $J = 1.7, 6.7$ Hz, 1 H, CHCH=CHCHCH₃), 5.82 (ddd, $J = 2, 3.5, 10.3$ Hz, 1 H, CHCH=CHCHCH₃), 5.93 (dt, $J = 1.7, 10.3$ Hz, 1 H, CHCH=CHCHCH₃).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃)

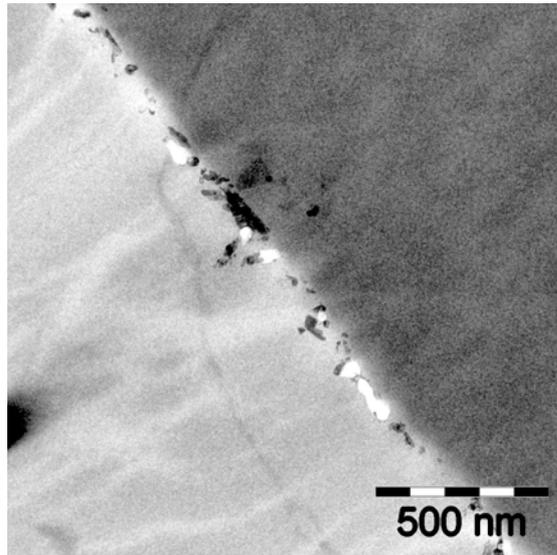
$\delta(\text{ppm}) = 17.5$ (q, 1 C, CH₃), 74.3 (d, 1 C, CH₃CH), 80.0 (d, 1 C, CHCH=CHCHCH₃), 122.0 (d, 1 C, CH=CHCHCH₃), 131.3 (d, 1 C, CH=CHCHCH₃).

Der Versuch das vermutete Endoperoxid anhand von präparativer Dünnschichtchromatographie zu isolieren misslang.

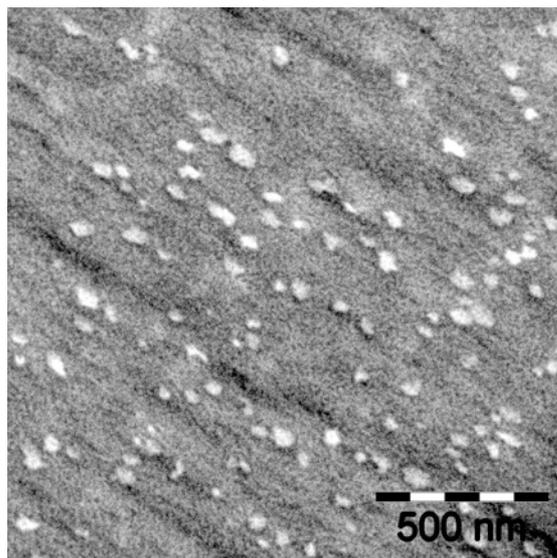
8 Anhang

Transmissionselektronenmikroskop aufnahmen:

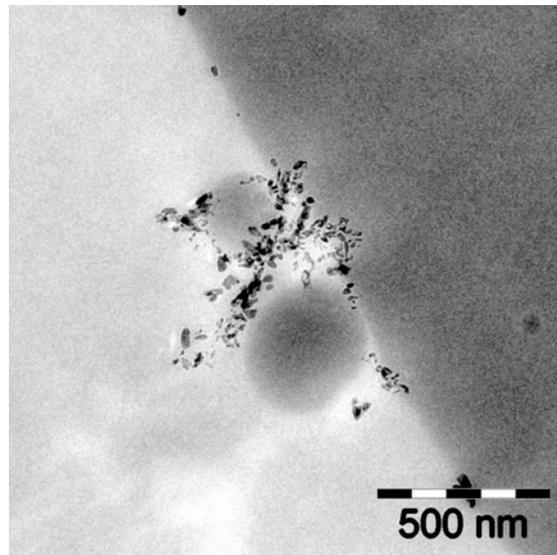
1. Probe: unbehandeltes PS eingebettet in Spurr's Epoxidharz,⁹⁰ T=25.0°C ,
Vergrößerung: 10 000x:



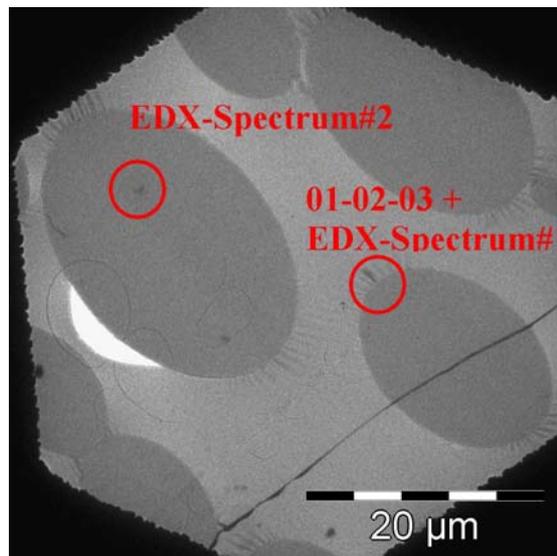
2. Probe: mit CH₂Cl₂ gewaschenes PS eingebettet in Spurr's Epoxidharz,⁹⁰
T=25.0°C , Vergrößerung: 10 000x:



3. Probe: mit CH_2Cl_2 gewaschenes und mit Cu-TPP beladenes PS eingebettet in Spurr's Epoxidharz,⁹⁰ T=25.0°C , Vergrößerung: 10 000x:



4. Probe: mit CH_2Cl_2 gewaschenes und mit Cu-TPP beladenes PS eingebettet in Spurr's Epoxidharz,⁹⁰ T=25.0°C , Vergrößerung: 125x:



9 Literaturverzeichnis

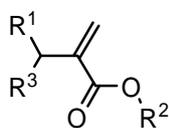
- ¹ P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry, Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- ² H. H. Wasserman, R. W. Murray, *Singlet Oxygen*, Academic Press, New York, San Francisco, London, **1979**.
- ³ H. Kautsky, H. de Bruijn, *Naturwissenschaften* **1931**, *119*, 1043.
- ⁴ C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1685-1757.
- ⁵ E. L. Clennan, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9151-9179.
- ⁶ A. G. Griesbeck, T. T. El-Idreesy, W. Adam, O. Krebs, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Eds.: W. M. Horspool, F. Lenci), CRC Press: Boca Raton 2004, 8/1-8/20.
- ⁷ A. L. Baumstark, A. Rodriguez, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Eds.: W. M. Horspool, F. Lenci), CRC Press: Boca Raton, **1995**, 335-345.
- ⁸ W. Adam, S. Bosio, A. Bartoschek, A. G. Griesbeck, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Eds.: W. M. Horspool, F. Lenci), CRC Press: Boca Raton, **2004**, 25/1-25/19.
- ⁹ E. L. Clennan, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 875-884.
- ¹⁰ G. O. Schenck, H. Eggert, W. Denk, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *584*, 177-198.
- ¹¹ M. Matsumoto, *Singlet Oxygen*, CRC Press: Boca Raton, Fl, **1985**; Vol. II, 212.
- ¹² D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6554-6563.
- ¹³ A. Maranzana, G. Ghigo, G. Tonachini, *J. Eur. Chem.* **2003**, *9*, 2616-2626.
- ¹⁴ A. Maranzana, G. Ghigo, G. Tonachini, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3125-3129.
- ¹⁵ D. A. Singleton, C. Hang, M. J. Szymanski, M. P. Meyer, A. G. Leach, K. T. Kuwata, J. S. Chen, A. Greer, C. S. Foote, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1319-1328.
- ¹⁶ W. Adam and B. Nestler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6549-6550.
- ¹⁷ a) R. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1841-1860. b) J. L. Broecker, R. W. Hoffmann, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5006-5017.
- ¹⁸ a) W. Adam and B. Nestler, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5041-5049. b) W. Adam, O. Gevert, P. Klug, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1681-1684.
- ¹⁹ a) W. Adam, H.-G. Brünker, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3008-3009. b) H.-G. Brünker, W. Adam, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3976-3982.
- ²⁰ G. Ohloff, E. Klein, G. O. Schenck, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 578.
- ²¹ A. Windaus, J. Brunken, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 225-235.
- ²² M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2338-2339.
- ²³ F. Sevin, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4591-4600.
- ²⁴ K. Gollnick, A. Griesbeck, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3303-3306.
- ²⁵ J. Motoyoshiya, Y. Okuda, I. Matsuoka, S. Hayashi, Y. Takaguchi, H. Aoyama, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 493-497.
- ²⁶ E. L. Clennan, K. Nagraba, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 294-296.

- ²⁷ a) E. L. Clennan, M. E. Mehrsheikh-Mohammadi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5932-5933, b) E. L. Clennan, M. E. Mehrsheikh-Mohammadi, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1321-1322, c) E. L. Clennan, M. E. Mehrsheikh-Mohammadi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7112-7118.
- ²⁸ K. Gollnick, A. Griesbeck, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *40*, 3235-3250.
- ²⁹ W. Adam, E. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 531-534.
- ³⁰ M. Matsumoto, S. Dobashi, K. Kuroda, K. Kondo, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2147-2154.
- ³¹ N. M. Hasty, D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3380-3381.
- ³² a) L. E. Manring, R. C. Kanner, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4707-4710. b) L. E. Manring, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4710-4717.
- ³³ W. Adam, M. Güthlein, E. M. Peters, T. Wirth, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4091-4093.
- ³⁴ W. Adam, E. M. Peters, K. Peter, M. Prein. H. G. von Schnering, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6686-6690.
- ³⁵ P. H. Dussault, Q. Han, D. G. Sloss, D. J. Symonsbergen, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 11437-11454.
- ³⁶ B. B. Snider, Z. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1790-1800.
- ³⁷ M. Hamberg, B. Samuelsson, *J. Biol. Chem.* **1967**, *242*, 5336-5343.
- ³⁸ a) H. H. Wasserman, J. L. Ives, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1825-1852, b) M. Balci, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 91-108, c) I. Saito, S. S. Nittala in *The chemistry of peroxides*, S. Patai ed. Wiley, New York, **1983**, 311-374, d) H. Kropf., ed. *Organische Peroxoverbindungen* Houben-Weyl E13/2, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1988**, 991-1122.
- ³⁹ C. W. Jefford, H. Eschenhof, G. Bernardinelli, *Heterocycles* **1998**, *47*, 283-288.
- ⁴⁰ C. W. Jefford, S. J. Jin, J. C. Rossier, *Heterocycles* **1997**, *44*, 367-378.
- ⁴¹ P. Esser, B. Pohlmann, H.-D. Scharf, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2093-2108.
- ⁴² G. O. Schenck, C. H. Krauch, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 510.
- ⁴³ R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2-10.
- ⁴⁴ R. S. H. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 555-562.
- ⁴⁵ V. Ramamurthy (Hrsg.), *Photochemistry in Organized und Constrained Media*, VCH: New York, **1991**.
- ⁴⁶ A. Joy, R. J. Robbins, K. Pitchumani, V. Ramamurthy, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8825-8828.
- ⁴⁷ E. L. Clennan, W. Zhou, J. Chan, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9368-9378.
- ⁴⁸ J. Wahlen, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, P. L. Alsters, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 152-164.
- ⁴⁹ F. Chiron, J. C. Chalchat, R. P. Garry, J. F. Pilichowski, J. Lacoste, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *111*, 75-86.
- ⁵⁰ R. Gerdes, O. Bartels, G. Schneider, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Polym. Adv. Technol.* **2001**, *12*, 152.
- ⁵¹ F. M. P. R. van Laar, F. Holsteyns, I. F. J. Vankelecom, S. Smeets, W. Dehaen, P. A. Jacobs, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, *144*, 141-151.
- ⁵² K. Tanaka (Hrsg.), *Solvent-free Organic Synthesis*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim **2003**.
- ⁵³ A. Corma, H. Gracia, *Chem. Comm.* **2004**, 1443-1459.
- ⁵⁴ <http://www.tulane.edu/~murthy/indexresearch.html>
- ⁵⁵ A. Pace, E. L. Clennan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11236-11237.
- ⁵⁶ V. Ramamurthy, X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10666-10667.

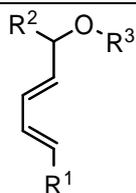
- ⁵⁷ E. L. Clennan, J. P. Sram, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5275-5278.
- ⁵⁸ E. L. Clennan, J. P. Sram, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6945-6950.
- ⁵⁹ M. Stratakis, C. Rabalakos, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4545-4547.
- ⁶⁰ M. Stratakis, C. Rabalakos, G. Mpourmpakis, G. E. Froudakis, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2839-2843.
- ⁶¹ L. S. Kaanumalle, J. Shailaja, R. J. Robbins, V. Ramamurthy, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* **2002**, *153*, 55-65.
- ⁶² J. Shailaja, J. Sivaguru, R. J. Robbins, V. Ramamurthy, R. B. Sunoj, J. Chandrasekhar, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6927-6943.
- ⁶³ a) N. Herron, G. D. Stucky, C. A. Tolman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1521-1522, b) N. Herron, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4714-4717.
- ⁶⁴ C.-H. Tung, J.-Q. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11874-11879.
- ⁶⁵ P. J. Phillips, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 425-436.
- ⁶⁶ C.-H. Tung, L.-Z. Wu, L.-P. Zhang, H.-R. Li, Yi, K. Song, M. Xu, Z.-Y. Yuan, J.-Q. Guan, H.-W. Wang, Y.-M. Ying, X.-H. Xu, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2289-2298.
- ⁶⁷ A. P. Schaap, A. L. Thayer, E. C. Blossy, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3741-3745.
- ⁶⁸ J. J. Inbaraj, M. V. Vinodu, R. Gandhidasan, R. Murugesan, M. Padmanabhan, *J. Appl. Polymer Sci.* **2003**, *89*, 3925-3930.
- ⁶⁹ J. L. Bourdelande, J. Font, F. Sacher-Ferrando, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1007-1016.
- ⁷⁰ R. L. Clough, M.P. Dillon, K.-K. Iu, P. R. Ogilby, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3620-3628.
- ⁷¹ www.rapp-polymer.com
- ⁷² D.C. Sherrington, *Chem. Commun.* **1998**, 2275-2286.
- ⁷³ W. Pickenhaben, D. Schatkowski (Dragoco Gerberding & Co AG) Ger. Offen. DE 19645922 A1, **1998**.
- ⁷⁴ H. Tokuyama, E. Nakamura, *J. Org. Chem.* **1994**, 1135-1138.
- ⁷⁵ S. E. Drewes, N. D. Emslie, *J. Chem. Soc. Perk. Tans I* **1982**, 2079-2083.
- ⁷⁶ L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium WILEY-VCH, Weinheim, 2.Auflage* **1991**.
- ⁷⁷ L. Diehl, A. Einhorn, *Chem. Ber.* **1885**, *18*, 2320-2326.
- ⁷⁸ C. E. Anson, G. Dave, S. G. Richard, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 2273-2282.
- ⁷⁹ I. E. Marko, P. R. Giles, Z. Janousek, N. J. Hindley, J.-P. Declercq, B. Tinant, J. Feneau-Dupont, J. S. Svendsen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, *114*, 239-241.
- ⁸⁰ D. I. Schuster, P. S. Baran, R. K. Hatch, A. U. Khan, S. R. Wilson, *Chem. Commun.* **1998**, 2493-2494.
- ⁸¹ L. Juha, V. Hamplova, J. Kodymova, O. Spalek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2437-2438.
- ⁸² K. M. Creegan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1103-1105.
- ⁸³ A. W. Jensen, C. Daniels, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 207-210.
- ⁸⁴ H. Dincalp, S. Icli, *J. Photochem. Photobiol.* **2001**, *141*, 147-151.
- ⁸⁵ B. Aveline, O. Delgado, D. Brault, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 1971-1976.
- ⁸⁶ a) G. H. L. Nefgens, G. I. Tesser, R. J. F. Nivard, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1960**, *79*, 688-689 ; b) G. H. L. Nefgens, *Nature* **1960**, *185*, 309.

-
- ⁸⁷ W. Adam, S.G. Bosio, H.-G. Degen, O. Krebs, D. Stalke, D. Schumacher, *Eur. J. Org. Chem* **2002**, 3944-3953.
- ⁸⁸ W. Adam, M. Prein, *Acc.Chem.Res.* **1996**, 29, 275-283.
- ⁸⁹ a) W. Adam, A. Griesbeck, *Angew. Chem.* **1985**, 12, 1071-1072; b) W. Adam, A. Griesbeck, *Synthesis* **1986**, 1050-1052.
- ⁹⁰ A. R. Spurr, *J. Ultrastrut. Res.* **1969**, 26, 31-43.
- ⁹¹ O. Sadlek, *Dissertation*, LMU München, **1995**.
- ⁹² S. Hu, D.C. Neckers, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 53, 7165-7180.
- ⁹³ S. Hu, D.C. Neckers, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 53, 2751-2766.
- ⁹⁴ Autorenkollektiv, *Organikum*, WILEY-VCH, Weinheim, 21.Auflage **2000**.
- ⁹⁵ M. E. Cain, *J. Org. Soc.* **1964**, 3532-3535.
- ⁹⁶ 70°C (9 mm Hg) bei V. Goldberg, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta.* **1976**, 59, 1904-1910.
- ⁹⁷ Y. Fort, M. C. Berthe, P. Caubere, *Tetrahedron* **1992**, 48, 6371-6384.
- ⁹⁸ Y. Leraux, P. Chaquin, *Ann. Chim.* **1968**, 133-144.
- ⁹⁹ I. R. C. Bick, J. W. Gillard, H. -M. Leow, *Aust. J. Chem.* **1979**, 32, 2523-2536.
- ¹⁰⁰ K. Burgess, L. D. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6129-6139.
- ¹⁰¹ J. Aneja, B. T. Golding, C. Pierpoint, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 219-224.
- ¹⁰² Q. Ishii, C. Gao, W. -X. Xu, M. Iwasaki, M. Hidai, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6818-6825.
- ¹⁰³ Y. Becker, *J. Org. Chem.* **1980**, 11, 2145-2151.
- ¹⁰⁴ J. C. Sheehan, D. W. Chapman, R. W. Roth *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3822-3825.
- ¹⁰⁵ S. Shankman, Y. Schvo, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1164-1168.
- ¹⁰⁶ A. G. M. Barrett, W. W. Doubleday, G. J. Tustin, *Tetrahedron* **1996**, 52, 15325-15338.
- ¹⁰⁷ D. L. Reger, E. Mintz, L. Lebioda, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1940-1949.
- ¹⁰⁸ ¹H-NMR-Daten wurden bis jetzt nur für die entsprechenden allylischen Alkohole veröffentlicht:
G. Ohloff, B. Lienhard, *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 182-189.
- ¹⁰⁹ P. H. Dussault, K. R. Woller, M. C. Hillier, *Tetrahedron* **1994**, 50, 8929-8940.
- ¹¹⁰ W. Adam, R. Albert, N. Dachs Grau, L. Hasemann, B. Nestler, E.-V. Peters, K. Peters, F. Prechtel, H. G. von Schnering, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5778-5781.
- ¹¹¹ V. VanRheenen, R. C. Kelly, D. Y. Cha, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1973-1976.
- ¹¹² A. A. Trabanco, A. G. Montalban, G. Rumbles, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffmann, *Synlett* **2000**, 1010-1012.
- ¹¹³ G. O. Schenck, *Angew.Chem.* **1952**, 12-23.
- ¹¹⁴ N. A. Porter, D. M. Scott, I. J. Rosenstein, B. Giese, A. Veit, H. G. Zeitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1791-1799.

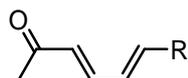
FORMELÜBERSICHT



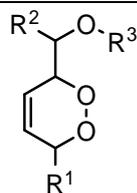
Nr.	R ¹	R ²	R ³
11	CH ₃	CH ₂ CH ₃	OOH
12	CH ₃	CH ₂ CH ₃	OH
23	CH ₃	H	OOH
24	CH ₃	H	OH
26	Ph	H	OOH
27	Ph	H	OH
29	Ph	CH ₂ CH ₃	OOH
30	Ph	CH ₂ CH ₃	OH



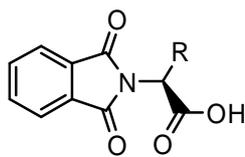
Nr.	R ¹	R ²	R ³
3	CH ₃	H	H
14a	CH ₃	CH ₃	H
14b	Ph	CH ₃	H
15a	CH ₃	CH ₃	Ac
15b	CH ₃	CH ₃	COPh
15c	CH ₃	H	Ac



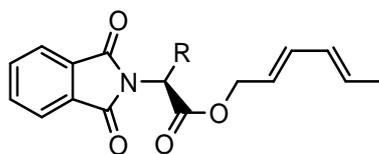
Nr.	R
13a	CH ₃
13b	C ₆ H ₅



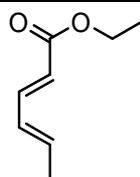
Nr.	R ¹	R ²	R ³
4	CH ₃	H	H
19a	CH ₃	CH ₃	H
19b	Ph	CH ₃	H
19c	CH ₃	CH ₃	Ac
19d	CH ₃	H	Ac
19e	CH ₃	CH ₃	COPh



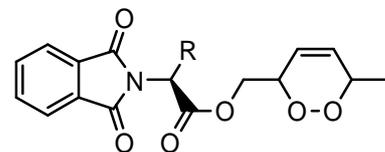
Nr.	R
16a	CH ₃
16b	CH ₂ C ₆ H ₅
16c	CH(CH ₃) ₂



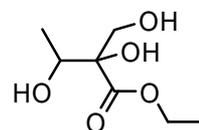
Nr.	R
17a	CH ₃
17b	CH ₂ C ₆ H ₅
17c	CH(CH ₃) ₂



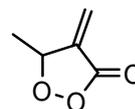
Nr.	R
20	



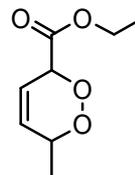
Nr.	R
18a	CH ₃
18b	CH ₂ C ₆ H ₅
18c	CH(CH ₃) ₂



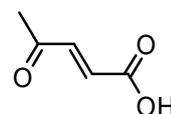
Nr.	R
31	



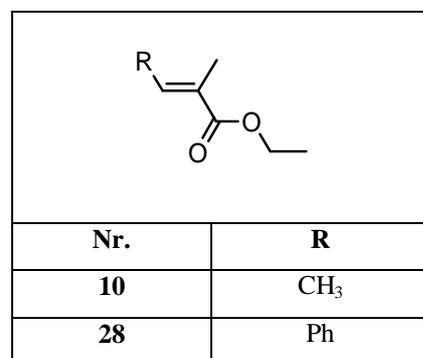
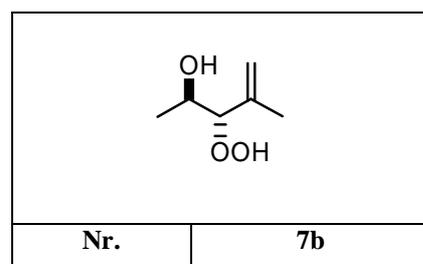
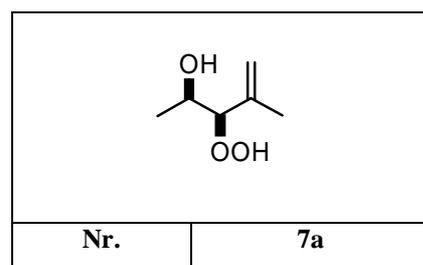
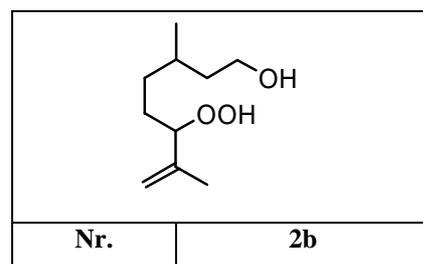
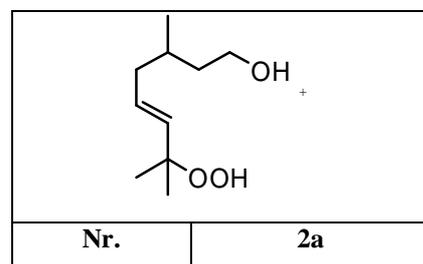
Nr.	R
25	



Nr.	R
21	



Nr.	R
22	



Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. A. G. Griesbeck betreut worden.

Sustainable Photochemistry: Solvent-Free Singlet Oxygen-Photooxygenation of Organic Substrates Embedded in Porphyrin-Loaded Polystyrene Beads, Axel G. Griesbeck und Anna Bartoschek *Chem. Commun.* **2002**, 1594-1595.

Photooxygenation of Allylic Alcohols: Comparison of Unfunctionalized Alkenes, and Acetates with Prenol-Type Allylic Alcohols and Acetates, Axel G. Griesbeck, Waldemar Adam, Anna Bartoschek und Tamer T. El-Idreesy, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2003**, 2, 877-881.

Photooxygenation of 1,3-Dienes, Waldemar Adam, Sara Bosio, Axel G. Griesbeck, und Anna Bartoschek in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, W. M. Horspool, F. Lenci (Hrsg.), CRC Press: Boca Raton, **2004**, 25, 1-19.

Photooxygenation in polystyrene beads with covalently and non-covalently bound tetraarylstyrene sensitizers, Axel G. Griesbeck, Tamer T. El-Idreesy, und Anna Bartoschek, *Adv. Synthesis & Catalysis*, **2004**, 346, 245-251.

"Photooxygenation in polymer matrices: en route to highly active antimalarial peroxides" Axel G. Griesbeck, Tamer T. El-Idreesy und Anna Bartoschek, *Pure & Applied Chemistry* **2005**, 77, 1059-1074.

"A family of new 1,2,4-trioxanes by photooxygenation of allylic alcohols in sensitizer-doped polymers and secondary reactions" Anna Bartoschek, Tamer T. El-Idreesy, Axel G. Griesbeck, Lars-Oliver Höinck, Johann Lex, Claus Miara und Jörg M. Neudörfl, *Synthesis* **2005**, 2433-2444.

"Type II photooxygenation in polymer matrices for the synthesis of new antimalarial peroxides" Axel G. Griesbeck, Anna Bartoschek, Tamer T. El-Idreesy, O. Höinck und Claus Miara, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2005**, im Druck.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Bartoschek
Vorname	Anna
Geburtsdatum	06. Oktober 1974
Geburtsort	Tichau (Polen)
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	verheiratet, 1 Kind

SCHULBILDUNG

Volksschule in Nikolai (Polen)	1981 - 1989
Genovevagymnasium in Köln	1989 – 1994
Abschluss: Abitur	1994

STUDIUM

Mathematik und Chemie für das Lehramt Sekundarstufe II an der Universität zu Köln	1994 – 2001
Abschluss: 1. Staatsexamen	April 2001
Promotionsstudium in Organischer Chemie an der Universität zu Köln	Mai 2001 – Februar 2006

Köln 29.11.2005