

LICHTINDUZIERTER ELEKTRONENTRANSFER AN
ISOPRENOIDEN POLYALKEN-1,1-DICARBONITRILEN:
ZUM MECHANISMUS PHOTOCHEMISCH AUSGELÖSTER
RADIKALISCHER CYCLISIERUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität GH Essen

vorgelegt von
Klaus-D. Warzecha
aus Ibbenbüren

2002

Tag der Disputation: 09.12.2002
Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. G. Schmid
1. Gutachter: Prof. Dr. M. Demuth
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Sustmann

Meinen Eltern

In Zusammenhang mit dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

1. U. Hoffmann, Y. Gao, B. Pandey, S. Klinge, K.-D. Warzecha, C. Krüger, H. D. Roth, M. Demuth, "Light-Induced Polyene Cyclizations via Radical Cations in Micellar Medium", *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10358-10359.
2. K.-D. Warzecha, X. Xing, M. Demuth, R. Goddard, M. Kessler, C. Krüger, "Cascade Cyclizations of Terpenoid Polyalkenes Triggered by Photoelectron Transfer - Biomimetics with Photons", *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 2065-2076.
3. K.-D. Warzecha, X. Xing, Martin Demuth, "Cyclization of Terpenoid Polyalkenes via Photo-Induced Electron Transfer - Versatile Single-Step Syntheses of Mono- and Polycycles", *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 109-112.
4. C. Heinemann, K.-D. Warzecha, X. Xing, M. Demuth, "Biomimetic Radical Polycyclizations of Isoprenoid Polyalkenes by Photoinduced Electron Transfer", *Indian J. Chem.* **1997**, *36 A&B*, 494-497.
5. K.-D. Warzecha, H. Görner, M. Demuth, "Photocyclization of terpenoid polyalkenes upon electron transfer to a pyrylium salt : A time-resolved study", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1523-1530.
6. H. Görner, K.-D. Warzecha, M. Demuth, "Cyclization of Terpenoid Polyalkene Dicarbonitriles Upon Electron Transfer to 1,4-Dicyano-2,3,5,6-tetramethylbenzene", *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 9964-9973.
7. K.-D. Warzecha, H. Görner, M. Demuth, "Photoinduced Electron Transfer from Isoprenoid Polyalkene Acetates to Dicyanoarenes", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, *94*, 1701-1706.
8. K.-D. Warzecha, "Towards an EPA Archive for Chemistry Related Software", *EPA Newsletter* **1998**, *64*, 99-100.
9. C. Heinemann, X. Xing, K.-D. Warzecha, P. Ritterskamp, H. Görner, M. Demuth, "An asymmetric induction principle and biomimetics with photons", *Pure Appl. Chem.*, **1998**, *70*, 2167-2176.
10. K.-D. Warzecha, "Extending HyperChem 5 with Visual Basic. Part 1. ActiveX Components for the Version-Tolerant Programming and Low-Level Control of HyperChem from External Applications", *EPA Newsletter* **1999**, *65*, 45-47.
11. K.-D. Warzecha, "Extending HyperChem 5 with Visual Basic. Part 2. A Simple Dihedral Driver for HyperChem", *EPA Newsletter* **1999**, *66*, 55-56.
12. K.-D. Warzecha, "Extending HyperChem 5 with Visual Basic. Part 3. Unattended Generation of Molecular Conformations for Global Minimum Search", *EPA Newsletter* **1999**, *66*, 57-58.
13. K.-D. Warzecha, J. Leitich, M. Demuth, "Intramolecular [2+2] cycloaddition of some 1,*n*-diene-1,1-dicarbonitriles. Differences between singlet and triplet reactivity", *J. Photochem. Photobiol. A*, **2002**, *152*, 103-108.
14. K.-D. Warzecha, S. Klinge, X. Xing, M. Demuth, "Photochemically Triggered Biomimetic-Type Terpene Cyclizations upon Electron Transfer - A Model for Parent Reductive Enzymatic Processes", Joint Meeting of the French and German Photochemistry Groups, Strasbourg, **1994**, p. 15.
15. K.-D. Warzecha, M. Demuth: "Photochemically Triggered Cyclizations of Terpenoid Polyalkenes Upon Electron Transfer", EPA Postgraduate Symposium on Photochemistry, Canterbury, **1995**, p. 6.
16. M. Demuth, K.-D. Warzecha, X. Xing, Ch. Heinemann, "Cyclisierung terpenoider Verbindungen über photochemische erzeugte Radikalkationen - Biomimetik mit Photonen", 14. Vortragstagung der GdCh-Fachgruppe Photochemie, Dresden, **1995**.
17. H. Görner, K.-D. Warzecha, M. Demuth, "Time-Resolved Studies on Radical Cyclizations of Isoprenoid Polyalkene-1,1-dicarbonitriles Upon Photoinduced Electron Transfer to Triphenylpyrylium Salts and Cyanoarenes", XVIth IUPAC Symposium on Photochemistry, Helsinki **1996**, p. 255-256.
18. K.-D. Warzecha, M. Demuth: "Cyclization of Polyalkene-1,1-dicarbonitriles Upon Direct Excitation and Photoinduced Electron Transfer to a Pyrylium Salt", First Internet Conference on Photochemistry and Photobiology, Wrexham, **1997**.
19. K.-D. Warzecha, M. Demuth, "Transformation von Polyalken-1,1-dicarbonitrilen unter direkter Anregung und lichtinduziertem Elektronentransfer zu einem Pyryliumsalz", 15. Vortragstagung der GdCh-Fachgruppe Photochemie, Köln, **1997**.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung	6
2.1	Enzymatische <i>in vivo</i> -Cyclisierung linearer Triterpene als experimentelle Herausforderung	6
2.1.1	<i>Oxidative</i> Cyclisierung	6
2.1.2	<i>Nicht-oxidative</i> Cyclisierung	9
2.2	Biomimetische Cyclisierungskonzepte	11
2.2.1	Kationische Polyalkencyclisierung	12
2.2.2	Radikalische Polyalkencyclisierung	13
2.3	Photoinduzierter Elektronentransfer (PET) – Eine Methode zur Erzeugung reaktiver Radikalkationen einfacher Polyalkene	14
2.3.1	Grundlagen	14
2.3.2	Thermodynamik von PET-Prozessen in Lösung	16
2.3.3	PET-Reaktionen mit Alkenen als Elektronendonoren	17
2.4	Ziele der Arbeit	18
3	PET-Cyclisierung von Geranylacetat (24) in micellarer Lösung	20
3.1	Orientierende Versuche in homogenen Medien	20
3.2	Die Struktur von Micellen und ihre Funktion in Photoreaktionen	21
3.3	Belichtungen in micellarer Lösung	22
3.3.1	Belichtung von 24 mit Naphthalin-1-carbonitril (1-CN)	22
3.3.2	Belichtung von 24 mit Benzol-1,4-dicarbonitril (DCB) und Biphenyl (BP)	23
3.3.3	Belichtung von 24 mit DCB und Phenanthren	23
3.4	Strukturaufklärung des Cyclisierungsproduktes	24
3.4.1	Konstitution	24
3.4.2	Relative Stereochemie und Vorzugskonformation von 39	25
4	Photochemie isoprenoider 1,1-Dicyanoalkene	29
4.1	Polyalken-1,1-dicarbonitrile als Elektronendonoren	29
4.2	Synthese der isoprenoiden 1,1-Dicyanoalkene 52 , 53 und 54	29
4.3	Photochemie von 52 bei direkter Anregung	30
4.4	Reduktions- und Oxidationspotentiale von 52 , 53 und 54	33
4.5	PET-Cyclisierung mit 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-dicarbonitril (TMDCB)	35
4.5.1	PET-Cyclisierung von 52	35
4.5.1.1	Mit Methanol als Nukleophil	35
4.5.2	Mit Wasser als Nukleophil	36
4.5.3	Oxidation von der Cyclopentanole 77 und 78	36
4.5.4	Acylierung von 77 und 78	37
4.5.5	PET-Cyclisierung von 53	37
4.5.6	PET-Cyclisierung von 54	41
4.6	Stereo- und Regioselektivität der Cyclisierungen	42
5	Zeitaufgelöste spektroskopische Studien zur PET-Cyclisierung mit Cyanoaromaten	51
5.1	Einführung	51
5.1.1	Ziel und Umfang der Untersuchungen	51

5.1.2	Laserblitzphotolyse – Voraussetzungen und apparativer Aufbau	52
5.2	Absorption und Fluoreszenz der Akzeptoren	54
5.3	Photoionisation von D-4	56
5.4	Löschung der Fluoreszenz der aromatischer Nitrile	57
5.4.1	Abschätzung der Oxidationspotentiale der Polyalkene	61
5.5	UV-VIS-spektroskopische Charakterisierung der Akzeptor-Radikalanionen	63
5.6	Funktion des Codonors BP	64
5.7	Transiente Absorptionen von Akzeptor / BP-Systemen	65
5.7.1	Absorption des Akzeptor-Codonor-Systems A-1 / BP in verschiedenen Lösungsmitteln	66
5.7.1.1	In Acetonitril unter Argon	66
5.7.1.2	In Acetonitril unter Sauerstoff	68
5.7.1.3	In Acetonitril / Wasser	69
5.7.1.4	In Acetonitril / Wasser in Anwesenheit starker Protonenquellen	70
5.7.1.5	In Methanol	70
5.7.1.6	In 2,2,2-Trifluorethanol	71
5.7.1.7	In Lösungsmitteln geringer Polarität	72
5.7.2	Transiente Absorption der Akzeptoren A-3 und A-5 mit BP	73
5.7.3	Spektroskopische Eigenschaften der Triplett-Zustände	74
5.7.4	Übersicht der Transienten in Abwesenheit der Polyalkene	76
5.8	Transiente Absorptionen in Anwesenheit der Polyalkene	77
5.8.1	Polyalkenacetate als Elektronendonoren — Löschung von BP ^{*⊖}	77
5.8.2	Polyalken-1,1-dicarbonitrile als Elektronendonoren — Löschung von BP ^{*⊖}	80
5.8.3	Polyalken-1,1-dicarbonitrile als Akzeptoren — Löschung von A-1 ^{*⊖}	83
5.9	Transiente Leitfähigkeit	85
5.9.1	Leitfähigkeitsmessungen in Anwesenheit der Polyalkenacetate	86
5.9.2	Leitfähigkeitsmessungen in Anwesenheit der Polyalken-1,1-dicarbonitrile	89
5.10	Belichtung unter stationären Bedingungen	90
5.11	Konsequenzen für präparative Umsetzungen	92
5.12	Mechanismus der PET-Cyclisierungen	93
5.12.1	Photochemische Initiierung — Reaktionen von A ^{*⊖} und BP ^{*⊖}	93
5.12.2	Erzeugung der Polyalken-Radikalkationen D ^{*⊖}	95
5.12.3	Nukleophile Addition oder radikalkationische Cyclisierung — Reaktionen der Polyalken-Radikalkationen D ^{*⊖}	96
5.12.4	5- <i>exo-trig</i> vs. 6- <i>endo-trig</i> — Verlauf der radikalischen Cyclisierung	98
5.12.5	H-Atom-Transfer oder Reduktion — Terminierung der Cyclisierung	99
6	Computergestützte Betrachtungen zur PET-Cylisierung	104
6.1	Regioselektivität der PET-Oxidation	104
6.1.1	Lokalisierung der HOMOs in substituierten 1,5-Hexadienen	105
6.1.2	<i>Molecular mechanics</i> -Rechnungen zur Vorzugskonformation der Alkene	110
6.1.2.1	Torsionsprofile einfacher Alkane und Alkene	111
6.1.2.2	Kraftfeldrechnungen an ausgewählten Konformationen von 52 , 53 und 54	112
6.1.3	Abschätzung des Einflusses polarer Solventien: Berechnung molekularer Oberflächen	116
6.2	Protonierung oder Rück-ET bei cyanoaromatischer Radikalanionen	119
6.2.1	Protonenaffinität aromatischer Radikalanionen	120
6.2.2	Abschätzung der Solvatationsenthalpien	124

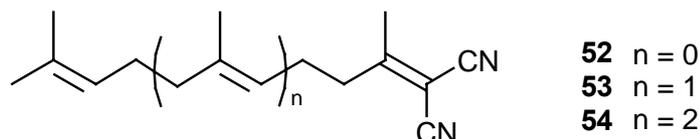
7	PET-Cyclisierung des 1,1-Dicarbonitrils 52 mit Pyryliumsalzen	127
7.1	2,4,6-Triarylpyryliumsalze als Elektronenakzeptoren	127
7.2	Alkanole als Nukleophile	127
7.3	Aliphatische Carbonsäuren als Nukleophile	129
7.4	Wasser als Nukleophil	130
7.4.1	Silylierung der Cyclopentanole 77 und 78	130
7.5	Deuterierungsexperimente zum Mechanismus der Terminierung	131
7.6	Umlagerung von 77 zum O,N-Ketenacetal 118	132
8	Zeitaufgelöste Spektroskopie zur PET-Cyclisierung der Polyalken-1,1-dicarbonitrile mit Pyryliumsalzen	135
8.1	Einführung	135
8.2	Fluoreszenzlöschung von P^{\oplus} durch Elektronendonoren	135
8.3	UV-VIS-Spektroskopie des Triplett-Zustands $^3P^{\oplus}$ und des Pyranylradikals P^{\bullet}	137
8.3.1	In Acetonitril und Dichlormethan	137
8.3.2	In Acetonitril / Wasser	138
8.3.3	In Tetrahydrofuran	139
8.3.4	In Methanol	139
8.4	Intermediate in Anwesenheit von Elektronendonoren	140
8.5	Transienten in Anwesenheit der Polyalkene-1,1-dicarbonitrile	145
8.6	Effekt von Biphenyl als Codonor	147
8.7	Quantenausbeuten des Abbaus von D-4 und der Cyclisierung unter stationären Bedingungen	149
8.8	Abschätzung des Oxidationspotentials der Polyalkene	152
8.9	Mechanismus der PET-Cyclisierung mit P^{\oplus}	152
9	Photochemie $\alpha,\beta,\gamma,\delta$-ungesättigter Polyalken-1,1-dicarbonitrile unter direkter Anregung und PET mit Pyryliumsalzen	156
9.1	Photochemie von 122 und 123 unter direkter Anregung	156
9.2	Belichtungen in Anwesenheit von TMDCB/BP	157
9.3	PET-Cyclisierung mit Pyryliumsalzen	157
9.3.1	In Anwesenheit primärer Alkanole	157
9.3.2	In Anwesenheit von Wasser	159
10	Ausblick	161
11	Experimenteller Teil	163
11.1	Verwendete Geräte und Methoden	163
11.2	Qualität der verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien	165
11.3	PET-Cyclisierung von Geranylacetat (24) zum Cyclohexanol 39	166
11.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Belichtung in wässriger SDS-Lösung	166
11.3.2	Mit Naphthalin-1-carbonitril als Akzeptor	166
11.3.3	Mit Benzol-1,4-dicarbonitril und Biphenyl	166
11.3.4	Mit Benzol-1,4-dicarbonitril und Phenanthren	167
11.4	Photochemie von 52 , 53 und 54	168
11.4.1	Darstellung von 52 , 53 und 54 durch KNOEVENAGEL-Kondensation ihrer Methylketone mit Malonsäuredinitril – Allgemeine Synthesevorschrift	168

11.4.1.1	Synthese von 52	169
11.4.1.2	Synthese von 53	169
11.4.1.3	Synthese von 54	170
11.4.2	Photochemie von 52 bei direkter Belichtung	171
11.4.3	PET-Cyclisierungen von 52 mit TMDCB / BP	172
11.4.3.1	Mit Methanol als Nukleophil	172
11.4.3.2	Mit Wasser als Nukleophil	174
11.4.3.3	Oxidation von 77 und 78 zum Cyclopentanon 79	174
11.4.3.4	Acylierung von 77 und 78 zu 80 und 81	175
11.4.4	PET-Cyclisierung von 53	176
11.4.5	Synthese der Ketone 84 und 85	180
11.4.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	180
11.4.5.2	Oxidation des <i>trans</i> -Hydrindanols 82 zu 84	181
11.4.5.3	Oxidation des <i>cis</i> -Hydrindanols 83 zu 85	181
11.4.6	PET-Cyclisierung von 54	182
11.5	PET-Cyclisierung von 52 mit 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat	183
11.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	183
11.5.2	Mit Methanol als Nukleophil	183
11.5.3	Mit Ethanol als Nukleophil	183
11.5.4	Mit 1-Propanol als Nukleophil	185
11.5.5	Mit 2-Propanol als Nukleophil	186
11.5.6	Mit Ethylenglykol als Nukleophil	188
11.5.7	Mit Essigsäure als Nukleophil	189
11.5.8	Mit Wasser als Nukleophil	190
11.5.9	Silylierung von 77 und 78 zu 116 und 117	190
11.5.10	Synthese von 77 und 78 durch Desilylierung von 116 und 117	191
11.5.10.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	191
11.5.10.2	Desilylierung von 77	192
11.5.11	Thermische Umlagerung von 77 zum cyclischen O,N-Keten-acetal	193
11.6	Belichtungen an $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten 1,1-Dicarbonitrilen	195
11.6.1	Synthese von 122 und 123	195
11.6.2	[2+2]-Cycloaddition von 122 und 123 bei direkter Belichtung	197
11.6.3	PET-Cyclisierungen von 122 und 123	198
11.6.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	198
11.6.3.2	In Anwesenheit von Ethylenglykol	198
11.6.3.3	In Anwesenheit von Wasser	199
12	Tcl/Tk-Skripte	201
12.1	Automatische Erzeugung von Torsionsprofilen mit HyperChem	201
12.2	Extraktion von von PLATON-Eingabedateien (*.spf) aus HyperChem-Strukturdateien (*.hin)	202
13	Literaturverzeichnis	205
14	Abkürzungsverzeichnis	217

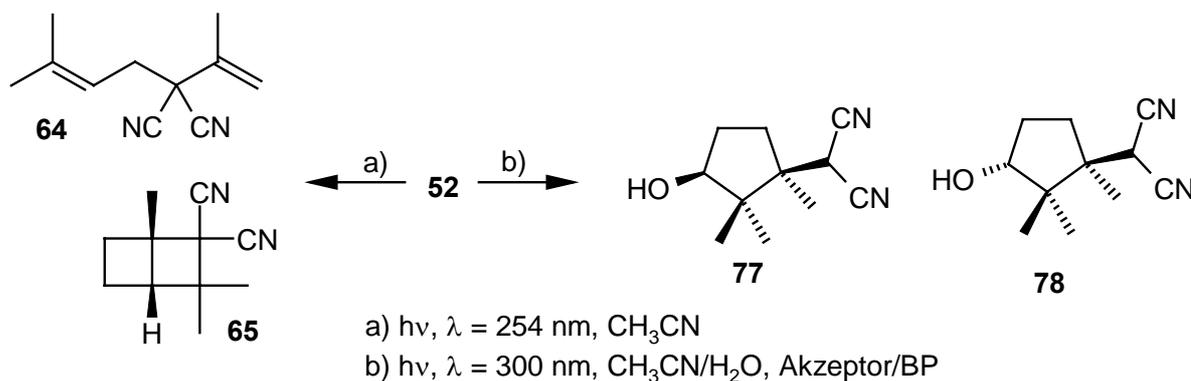
1 Zusammenfassung

Intramolekulare radikalische Additionen an C-C-Doppelbindungen ermöglichen einen effizienten Zugang zu mono- und polycyclischen Verbindungen aus acyclischen Vorstufen.

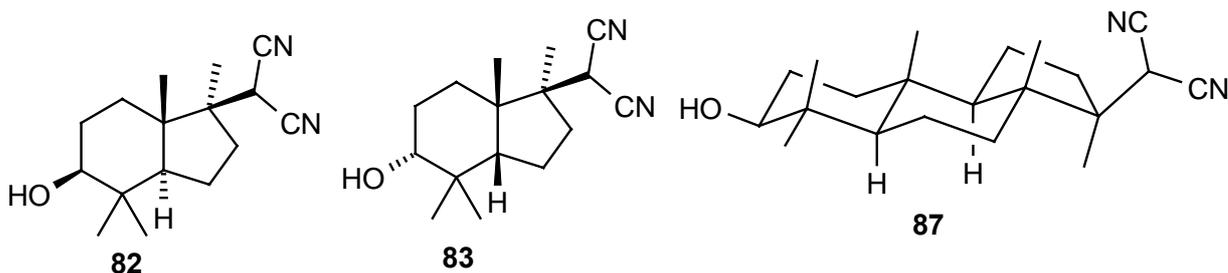
Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass diese Ringschlussreaktionen durch lichtinduzierten Elektronentransfer (*photoinduced electron transfer*, PET) zwischen isoprenoiden Polyalken-1,1-dicarbonitrilen und geeigneten Elektronenakzeptoren initiiert sind.



So lieferte die Belichtung von **52** in Acetonitril/Wasser unter Anwesenheit des Elektronenakzeptor/Codonor-Systems aus 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-dicarbonitril (TMDCB) und Biphenyl (**BP**) bei $\lambda = 300$ nm die diastereomeren Cyclopentane **77** und **78**, während bei direkter Anregung von **52** ($\lambda = 254$ nm) die Produkte **64** und **65** gefunden wurden.



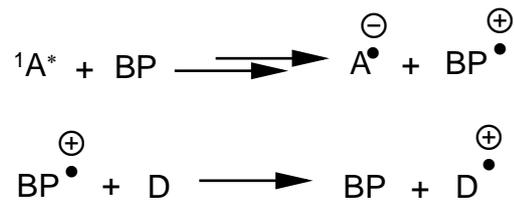
Analoge PET-Cyclisierungen der höheren Homologen **53** und **54** lieferten die bi- und tricyclischen Produkte **82**, **83** und **87**.



Zeitaufgelöste UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen an PET-Reaktionen der als Elektronendonator **D** fungierenden Polyalkene **52-54** mit verschiedenen cyanoaromatischen Akzeptoren **A** ergaben, dass der Elektronentransfer (ET) zum ersten angeregten Singulett-Zustand $^1\mathbf{A}^*$ der Akzeptoren erfolgt. Infolge der geringen Fluoreszenzlebensdauern τ_f dieser $^1\mathbf{A}^*$ (6.3 ns für TMDCB in Acetonitril) und der deshalb zu ihrer Löschung erforderlichen hohen Donorkonzentrationen ist dieser direkte ET zwischen **A** und **D** präparativ nur von geringem Nutzen.



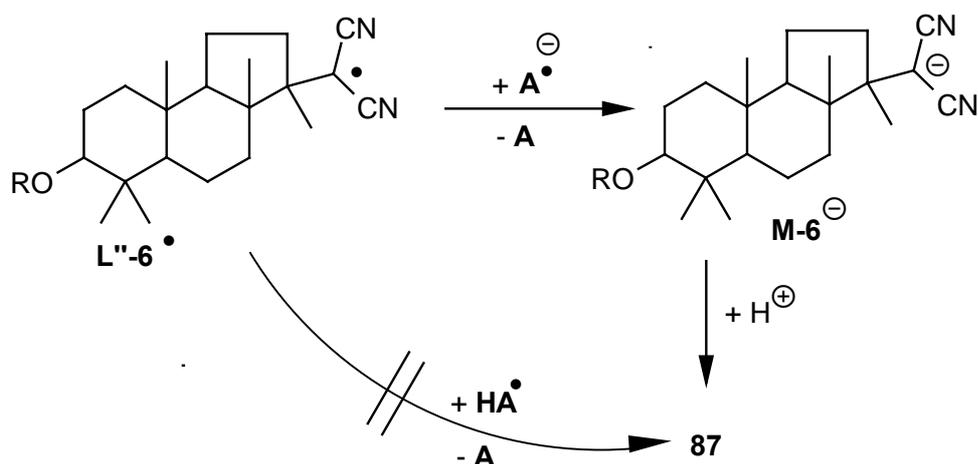
Durch Verwendung eines Codonors, z.B. 1,1'-Biphenyl (**BP**) kann die Erzeugung der Radikalkationen $D^{\bullet\oplus}$ effizient gemacht werden. **BP** absorbiert nicht oberhalb von 300 nm, somit wird auch bei hohen, für die effiziente Löschung von ${}^1A^*$ erforderlichen **BP**-Konzentrationen die selektive Anregung des Akzeptors bei $\lambda > 300$ nm nicht gestört. Unter diesen Bedingungen erfolgt die PET-Reaktion von ${}^1A^*$ ausschließlich mit dem Codonor **BP**, während $D^{\bullet\oplus}$ erst in einem weiteren ET-Schritt zwischen dem $BP^{\bullet\oplus}$ und dem Polyalken **D** gebildet wird.



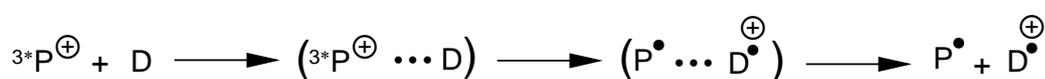
Die im Vergleich zu τ_f von ${}^1A^*$ deutlich höhere Halblebensdauer ($t_{1/2} \approx 2 \mu\text{s}$ in CH_3CN) des $BP^{\bullet\oplus}$ ermöglicht effiziente Erzeugung von $D^{\bullet\oplus}$ auch bei geringen Polyalken-Konzentrationen.

Molecular modelling-Rechnungen deuten darauf hin, dass die hier untersuchten isoprenoiden Polyalkene infolge solvatophober Wechselwirkungen in polaren Medien bevorzugt gefaltete Konformationen unter sterischer Abschirmung der „inneren“ C-C-Doppelbindungen einnehmen. Entsprechend erfolgen Oxidation und nachfolgende *anti*-MARKOVNIKOV-Addition von Nucleophilen (Wasser, Alkanole, etc.) exklusiv an der elektronenreichen ω -terminalen Doppelbindung. Die spontane Deprotonierung des hierbei gebildeten β -distonischen Radikalkations liefert ein neutrales, tertiäres β -Oxy-Radikal als Cyclisierungsvorstufe. Mit Ausnahme des jeweils letzten Cyclisierungsschrittes (*5-exo-trig*-Addition an die dicyanosubstituierte Doppelbindung unter Bildung eines resonanzstabilisierten Radikals) erfolgen alle anderen Ringschlussreaktionen im *6-endo-trig*-Modus. AM1-Rechnungen an den beteiligten Übergangszuständen lassen vermuten, dass der an weniger stark alkyl-substituierten Hexenylradikal-Systemen üblicherweise beobachtete *5-exo-trig*-Cyclisierungsmodus im Falle der hier untersuchten isoprenoiden Polyalkene sterisch stark gehemmt ist.

Zeitaufgelöste Leitfähigkeitsmessungen und semiempirische Rechnungen zur Protonenaffinität der Akzeptor-Radikalanionen indizieren, dass diese Cyclisierungen nicht radikalisch durch H-Atom-Transfer (z.B. $L''-6^{\bullet} \rightarrow 87$) terminiert werden, sondern durch Reduktion des Produktradikals (z.B. $L''-6^{\bullet} \rightarrow M-6^{\ominus}$) unter Wiederherstellung des neutralen Akzeptors und nachfolgende Protonierung (z.B. $M-6^{\ominus} \rightarrow 87$).

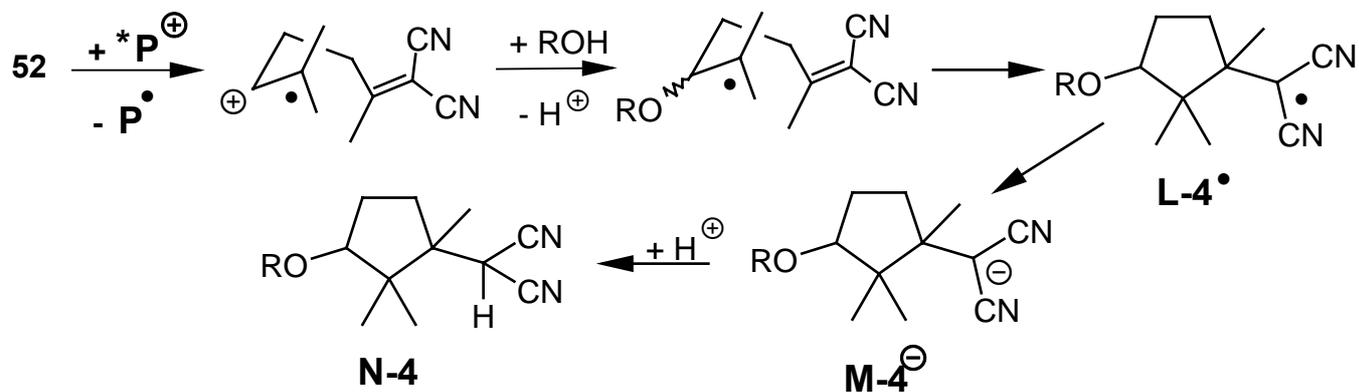


Im Unterschied zu cyanoaromatischen Akzeptoren zeigte 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (**107**, $P^\oplus BF_4^\ominus$) auch PET aus dem Triplett-Zustand 3^*P^\oplus . Hierbei wird das Pyryliumkation P^\oplus in das korrespondierende Pyranylradikal P^\bullet überführt.

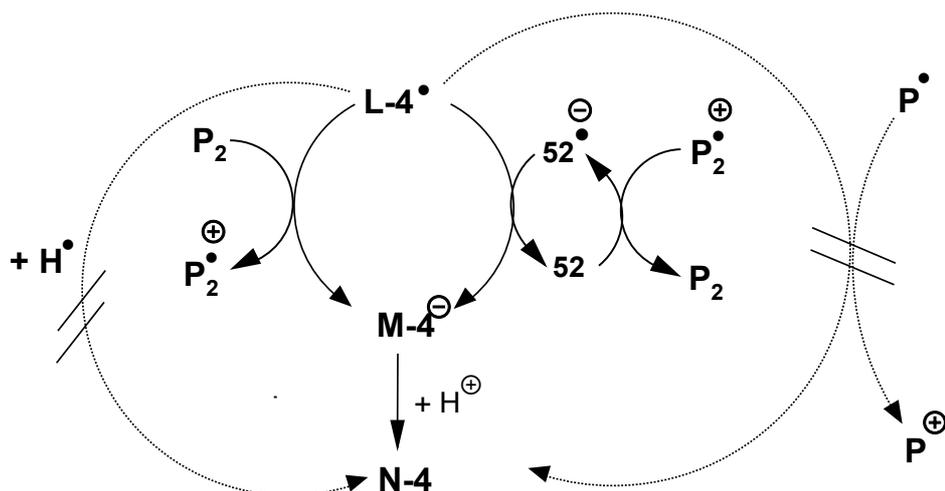


Auf Grund der hohen Triplett-Lebensdauer ($\tau_T \approx 8 \mu s$ in CH_3CN) liefern präparative PET-Cyclisierungen von **52** mit diesem Akzeptor auch ohne Anwesenheit des Codonors **BP** hervorragende Ausbeuten.

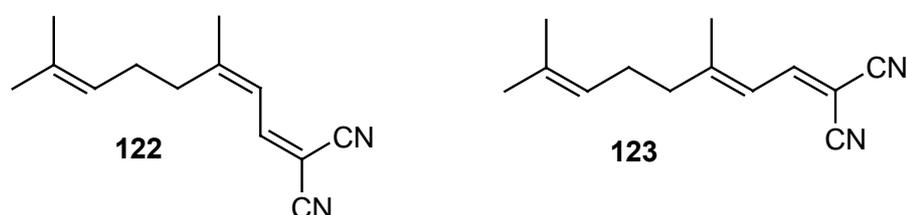
Sowohl durch zeitaufgelöste Leitfähigkeitsmessungen, als auch durch Deuterierungsstudien konnte nachgewiesen werden, dass die Terminierung der Cyclisierung auch mit P^\bullet nicht *via* direkten H-Atom-Transfer ($L-4^\bullet \rightarrow N-4$) sondern ausschließlich durch Reduktion des Produktradikals $L-4^\bullet$ zum Carbanion $M-4^\ominus$ und nachfolgende Protonierung erfolgt.



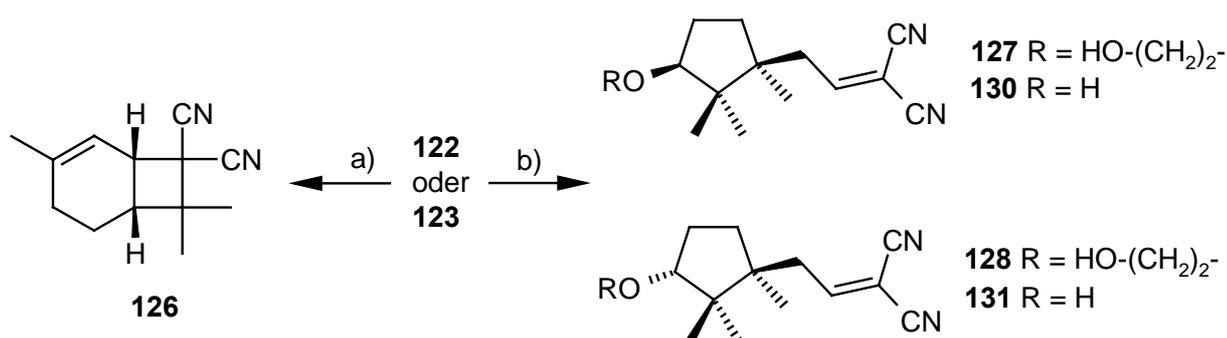
Bemerkenswert ist dabei, dass $M-4^\ominus$ offenbar nicht durch einen direkten Rück-ET vom Pyranylradikal P^\bullet auf **L-4** gebildet wird. UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen der Auf- und Abbaukinetik von P^\oplus und P^\bullet konnten vielmehr zeigen, dass der Rückbildung von P^\oplus die Dimerisierung von zwei P^\bullet zu P_2 vorangeht. Zudem wurde gefunden, dass die Reduktion von **L-4** zu $M-4^\ominus$ auch unter Beteiligung des Radikalanions $52^{\ominus\bullet}$ verläuft.



Als besonderer Vorzug des Pyryliumsalzes erwies sich die Möglichkeit, PET-Cyclisierungen auch an denjenigen Polyalkenen durchführen zu können, die im Anregungsbereich cyanoaromatischer Akzeptoren selbst stark absorbieren.



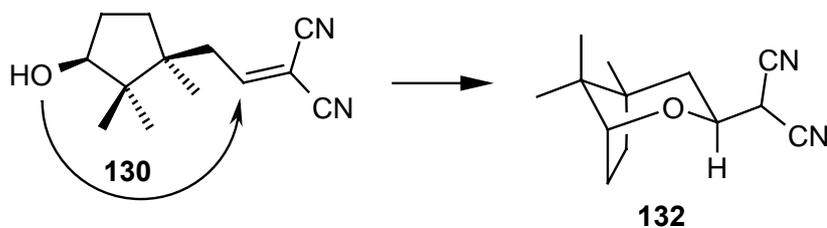
So lieferten die $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Alkene **122** und **123** infolge ihrer hohen Extinktionskoeffizienten ($\lambda_{\text{max}} = 309 \text{ nm}$, $\epsilon > 23000$) bei 300 nm-Belichtung auch in Anwesenheit cyanoaromatischer Akzeptoren nur das [2+2]-Cycloadditionsprodukt **126**. Die Photoreaktion mit $\text{P}^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$ bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ in Anwesenheit von Ethylenglykol als Nukleophil zeigte hingegen PET-Cyclisierung unter Bildung der Cyclopentanol-Derivate **127** und **128**. Analoge Belichtungen in Anwesenheit von Wasser als Nukleophil lieferten das *anti*-Cyclopentanol **131** und 2-Oxabicyclo[3.2.1]octan-Derivat **132**.



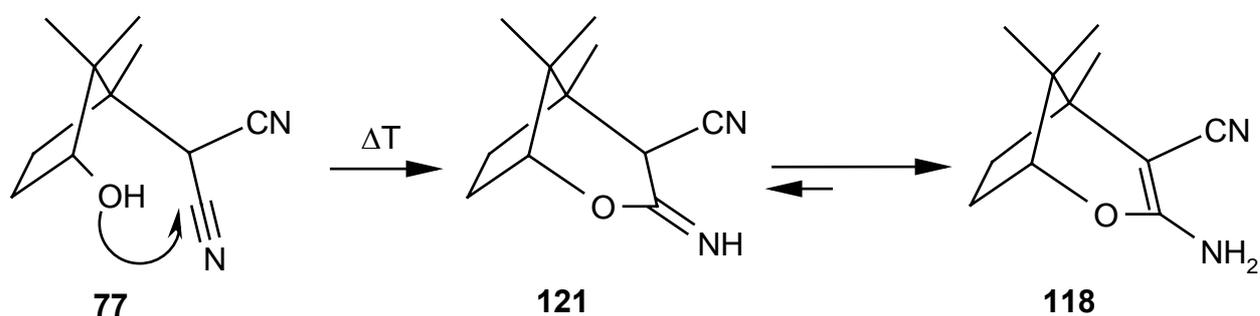
a) $h\nu$, $\lambda = 300 \text{ nm}$, CH_3CN

b) $h\nu$, $\lambda = 400 \text{ nm}$, $\text{P}^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$, $\text{CH}_3\text{CN} / \text{ROH} (10:1)$

Offenbar wird das bei der Cyclisierung ebenfalls gebildete *syn*-Produkt **130** *in situ* zu **132** umgelagert.



Die Bedeutung dieser mit guten Ausbeuten leicht zugänglichen, einfachen Cyclisierungsprodukte als wertvolle Synthesebausteine konnte auch am Beispiel des *syn*-Cyclopentanol **77** demonstriert werden. Die geringe räumliche Distanz zwischen der Hydroxyl- und der Dicyanomethylgruppe in **77** ermöglichte eine bisher nicht bekannte intramolekulare Variante der PINNER-Alkoholyse von Nitrilen. Durch Erhitzen im Vakuum konnte an Kieselgel adsorbiertes **77** quantitativ in das neuartige cyclische O,N-Ketenacetal **118** überführt werden.



2 Einleitung

2.1 Enzymatische *in vivo*-Cyclisierung linearer Triterpene als experimentelle Herausforderung

Aus Sicht des präparativ orientierten Chemikers zählt die Biosynthese von Steroiden und polycyclischen Triterpenoiden wohl zu den faszinierendsten Syntheseleistungen der Natur.

Eine formale Zerlegung der hierbei gebildeten Strukturen zeigt ihren polyisoprenoiden Charakter gemäß der von RUZICKA aufgestellten Isoprenregel^[1], und tatsächlich werden in der Natur sowohl Squalen (**1**), die acyclische Vorstufe aller Triterpenoide, als auch Geraniol (**2**), Farnesol (**3**) und Geranylgeraniol (**4**), die Vorläufer der cyclischen Mono-, Sesqui- und Diterpene (s. Abb. 2.1) durch repetitive Verknüpfung von – aus Mevalonsäure synthetisierten – Isoprenpyrophosphat-Einheiten gebildet^[2].

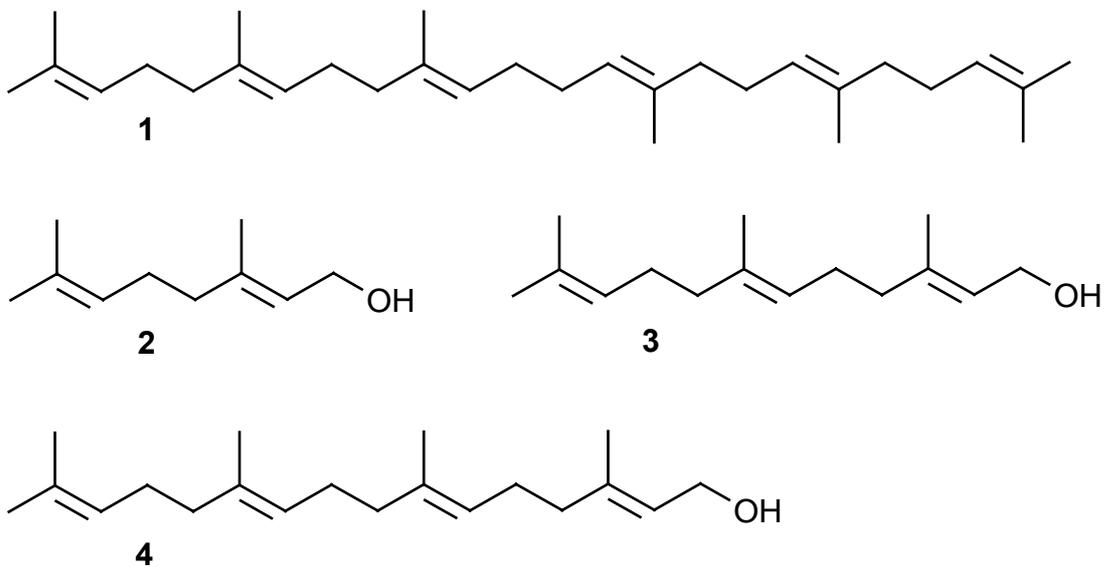


Abb. 2.1: Vorstufen in der Biosynthese cyclischer Terpene.

Im Unterschied zu **2**, **3** und **4** zeigt **1** keine durchgängige Kopf-Schwanz-Verknüpfung der Isopren-Einheiten; entsprechend hat sich in der Natur für die Cyclisierung von **1** und seinen Derivaten ein besonderer Mechanismus etabliert¹.

2.1.1 Oxidative Cyclisierung

Die evolutionsgeschichtlich jüngere, *oxidative* Variante dieses Synthesekonzeptes ist nur bei Eukaryoten anzutreffen und hat sich vermutlich erst unter aeroben Lebensbedingungen entwickelt. Eigentliche Cyclisierungsvorstufe ist das durch enzymatische Inkorporie-

¹ Die Biosynthese cyclischer Mono-, Sesqui- und Diterpene erfolgt hingegen nach einem anderen Schema: erstes reaktives Intermediat ist in allen Fällen ein terminales allylisches Kation, das durch enzymatische Spaltung des Pyrophosphats aus **2**, **3** oder **4** gebildet wird^[3a-d].

rung von atmosphärischen Sauerstoff aus **1** gebildete (3S)-2,3-Epoxysqualen (**5**). Durch hochgradig substratspezifische Cyclasen wird **5** in tierischen Organismen und Pilzen primär in Lanosterol (**6**) überführt, während in Pflanzen hauptsächlich Cycloartenol (**7**) gebildet wird.

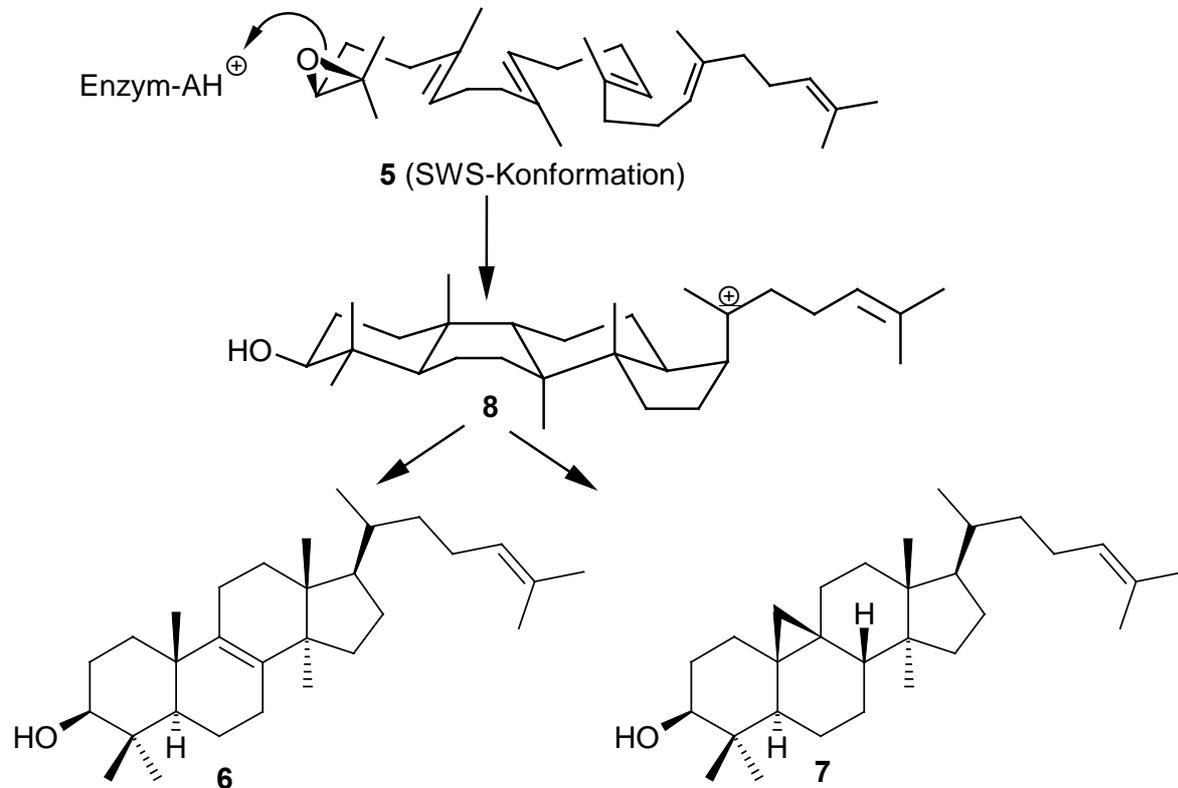


Abb. 2.2: Cyclisierung von **5** aus der Sessel-Wanne-Sessel-(SWS)-Konformation.

Daneben können in höheren Organismen weitere Sterole und eine Vielzahl anderer oxigener polycyclischer Triterpene nachgewiesen werden. Die bei jeweils gleicher Initiierung der Cyclisierungskaskade durch die enzymatische Öffnung des Oxirans² erreichte außerordentliche Strukturvielfalt ist zum einen das Ergebnis verschiedener, der eigentlichen Cyclisierung nachfolgenden kationischen 1,2-Wasserstoff- und Methyl-Verschiebungen, resultiert im Besonderen aber aus der jeweils durch eine bestimmte Cyclase induzierten spezifischen Faltung von **5**. So liefert die Cyclisierung von **5** aus der *pro*-Sessel-Wanne-Sessel-(SWS)-Konformation das Protosterylkation **8** als gemeinsame Vorstufe von **6** und **7**. Erfolgt die Cyclisierung hingegen aus der SSSW-Konformation von **5** auf dem Weg über das Dammarenylkation **9**, so werden unter anderem Lupeol (**10**), α -Amyrin (Urs-12-en-3 β -ol, **11**) und Phyllanthol (**12**) gebildet.

² Üblicherweise wird hierbei die Protonierung des Oxirans als erster Schritt postuliert; grundsätzlich denkbar scheint aber auch seine Oxidation, gefolgt von nukleophiler Öffnung des Oxiran-Radikalkations durch die benachbarte C-C-Doppelbindung, Elektronenrücktransfer zum Oxyradikal und Protonierung des so erhaltenen Zwitterions.

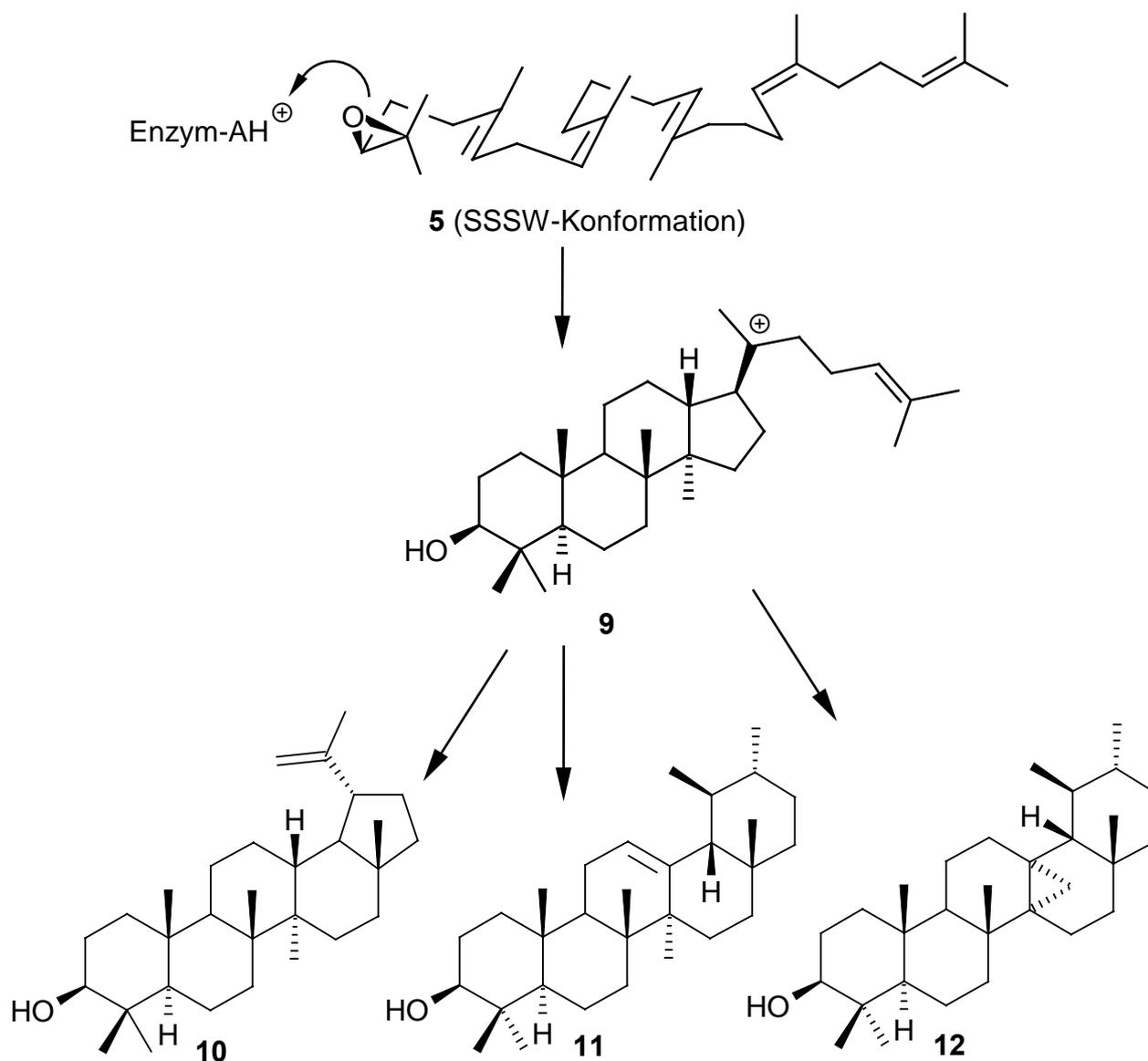


Abb. 2.3: Cyclisierung von **5** aus der SSSW-Konformation.

Hierbei sind Bezeichnungen wie „SSSW-Konformation“ allerdings nur als formale Hilfsmittel zur Visualisierung der Ringschlussreaktionen zu begreifen. Die Vorstellung einer perfekten „Schlüssel-Schloß-Beziehung“ zwischen Substrat und Cyclase, in der das Substrat im aktiven Zentrum immer nur in einer die Struktur des Cyclisierungsproduktes antizipierenden Konformation existiert, beruht nach OELSCHLAGER^[4] eher auf einer Überschätzung der entropischen Kontrolle des Enzyms über das Polyalken³ und wird in der Realität nicht gefunden. Entsprechend müssen *oxidative* Cyclisierungen nicht als Synchronreaktion aus einer definierten Substratkonformation, sondern als Sequenz diskreter Einzelschritte mit Reorganisation der teilcyclisierten Zwischenprodukte unter Ausbildung der jeweils am besten stabilisierten kationischen Intermediate aufgefasst werden. Ein direkter Beweis für diese Theorie wurde von BOAR und Mitarbeitern^[5] vorgelegt (s. Abb. 2.4). Aus Mastix, dem

³ In der Tat ist es kaum vorstellbar, dass durch schwache induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Aminosäuren des aktiven Zentrums und dem neutralen **5** die starre Fixierung des letzteren in einer während der gesamten Cyclisierung unveränderten Konformation erreicht werden könnte.

Harz des mediterranen Strauches *Pistacia lentiscus*, konnte als dritthäufigste Terpenkomponente (ca. 1.3 %) das bicyclische Diol **14** isoliert werden.

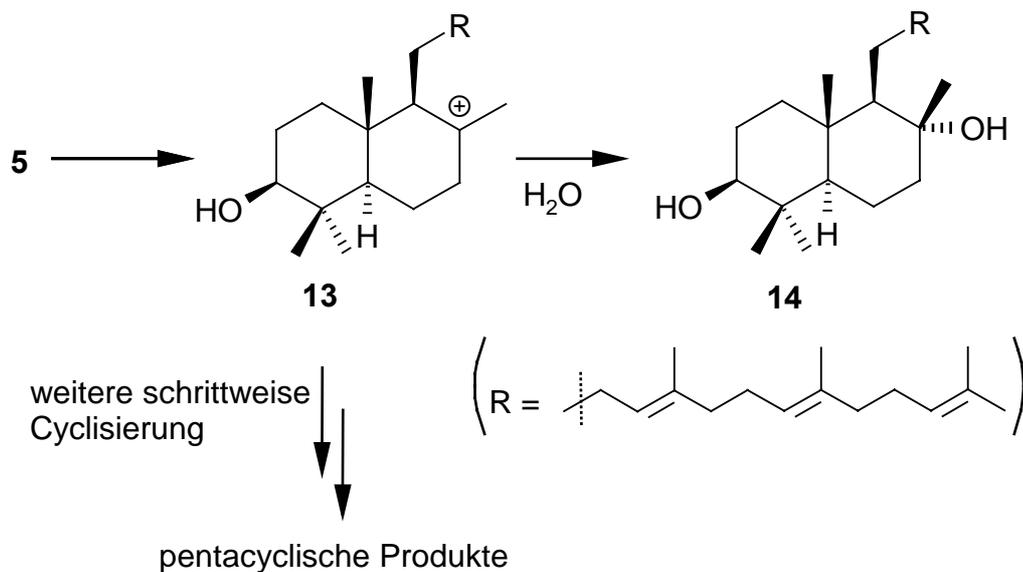


Abb. 2.4: Hinweis auf den schrittweisen Ablauf enzymatischer *oxidativer* Cyclisierungen^[5].

Der vollständige Erhalt des *all-trans*-Farnesylrestes in **14** deutet daraufhin, dass diese Verbindung nicht durch Zersetzung pentacyclischer Triterpenoide entstanden ist. Ebenso wenig ist es im Hinblick auf die Syntheseökonomie biochemischer Transformationen wahrscheinlich, dass die Biotransformation von **5** zu **14** bzw. zu höheren Cyclisierungsprodukten wie **10** auf völlig unterschiedlichen Wegen erfolgt. Berücksichtigt man zudem die Übereinstimmung der Stereochemie in **14** und den AB-Ringsystemen in **10**, **11** oder **12**, so scheint es gerechtfertigt, mit dem bicyclischen Kation **13** ein gemeinsames Zwischenprodukt einer schrittweisen Cyclisierung zu postulieren.

2.1.2 Nicht-oxidative Cyclisierung

In Prokaryoten konnten Sterole bisher nicht nachgewiesen werden; als strukturelle und funktionale Äquivalente, etwa als starre Spacer in Lipid-Doppelschicht-Membranen^[6] dienen hier pentacyclische Triterpene wie Tetrahymanol (**15**)^[7] oder Diplopterol (**16**). Für ihre Biosynthese wird eine *nicht-oxidative* Cyclisierung von Squalen (**1**) diskutiert, wobei das primäre kationische Intermediat durch regioselektive Protonierung einer terminalen Doppelbindung erzeugt werden könnte.

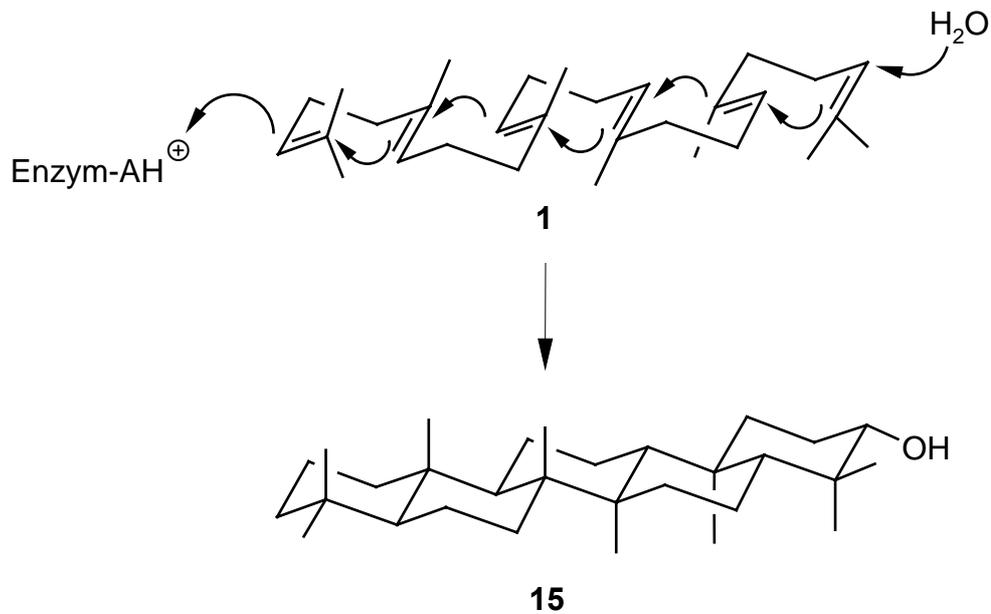


Abb. 2.5: Nicht-oxidative Cyclisierung von Squalen (**1**) zu Tetrahymanol (**15**).

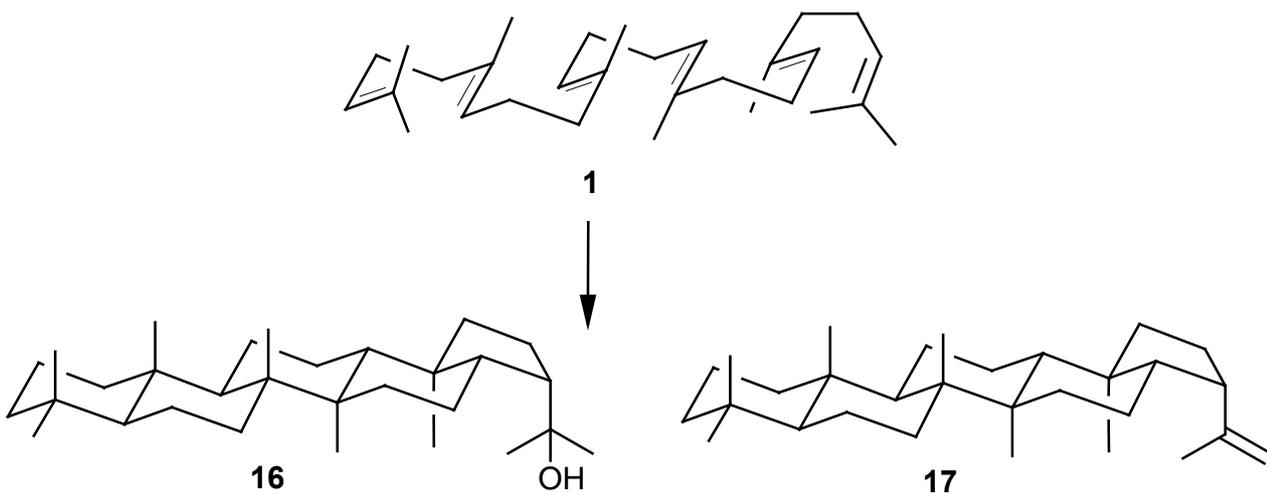


Abb. 2.6: Nicht-oxidative Cyclisierung zu Diplopterol (**16**) und Diplopten (**17**).

Interessanterweise wurden die zugrundeliegenden archaischen Enzymsysteme im Verlauf der Evolution niemals ersetzt: Verbindungen wie **15**, **16** und Diplopten (**17**), noch heute die Cyclisierungsprodukte einzelliger Organismen^[8], sind in einer Reihe geologischer Funde^[9a], etwa Ölschiefer aus der Grube Messel^[9b] nachweisbar. Zumindest für Prokaryoten sind diese Cyclisierungen offenbar auch nach mehr als 200 Millionen Jahren noch immer hinreichend effektiv.

Ausführliche Untersuchungen zur Substratspezifität pro- und eukaryotischer Enzymsysteme^[10a], die Isolierung des Gens für die Codierung der Oxidosqualen-Lanosterol-Cyclase aus *Candida albicans*^[10b], *Saccaromyces cerevisiae*^[10c] oder Rattenleber^[10d] identifizieren die Enzyme *nicht-oxidativer* Cyclisierungen fraglos als phylogenetische Vorläufer der zuvor beschriebenen *oxidativen* Variante, und mit der von SCHULZ und Mitarbeitern vorgelegten der Röntgenstrukturanalyse der bakteriellen Squalen-Hopan-Cyclase aus *Alicyclobacillus acidocaldarius*^[11] liegen detaillierte Informationen zu Struktur und Funktion vor.

Tritt ein Squalenmolekül in das aktive Zentrum dieses membran-gebundenen Enzyms ein, so kann die kationische Cyclisierung durch Protonentransfer von einer aciden Aminosäure (Asparaginsäure, Asp³⁷⁶) an exponierter Stelle auf eine terminale Doppelbindung des Substrats initiiert werden.

Hierbei muss das Squalen zu Beginn der Reaktion noch nicht einer dem Produkt entsprechenden Konformation vorliegen^[11], denn bei einem Volumen von $\sim 1200 \text{ \AA}^3$ bietet das aktive Zentrum genügend Raum für Konformationsänderungen des Substrats (der Abstand der terminalen C-Atome des Squalens beträgt etwa 28 \AA). Auch die beobachtete Selektivität setzt nicht notwendigerweise voraus, dass die Cyclisierung als Synchronreaktion aus einem vollständig vorgefalteten, intramolekularen π -Komplex⁴ des Substrats erfolgt. Angesichts einer Vielzahl „strategisch positionierter“ aromatischer und basischer Aminosäuren im aktiven Zentrum, die durch spezifische π -Wechselwirkungen jeweils bestimmte carbokationische Intermediate der Cyclisierung in definierten Konformationen stabilisieren können, ist es eher wahrscheinlich, dass diese *in vivo*-Prozesse als Sequenz diskreter Ringschlussreaktionen aus elektrophilen Additionen carbokationischer Zentren an benachbarte C=C-Bindungen unter Bildung (potentiell) abfangbarer Zwischenprodukte erfolgen. Damit würden diese Biotransformationen einem für kationische *in vitro*-Cyclisierungen mittlerweile unumstrittenen Mechanismus (s. Kap. 2.2.1) folgen.

Aus eigener Sicht stellt gerade die *nicht-oxidative* Cyclisierung trotz geringerer Produktvielfalt die wohl interessantere Variante dar, da hier das Synthesziel mit möglichst geringem Aufwand erreicht wird: Zum einen dient als Substrat **1** selbst, also ein nicht-aktiviertes Polyalken, zum anderen werden die Ringschlussreaktionen realisiert, ohne dass eine Stabilisierung thermodynamisch ungünstiger Zwischenprodukte erforderlich wäre („Prinzip der minimalen enzymatischen Assistenz“^[10a]).

2.2 Biomimetische Cyclisierungskonzepte

Mit dem STORK-ESCHENMOSER-Postulat^[12] existiert ein bis heute weitestgehend⁵ akzeptiertes Modell für den grundsätzlichen Ablauf und die stereoelektronische Kontrolle von Polyalkencyclisierungen. Hiernach verlaufen diese Reaktionen als *trans-antiperiplanare* Additionen je gebildeter kationischer Zentren an benachbarte Doppelbindungen, eventuell gefolgt von kationischen 1,2-Methyl- oder Wasserstoffverschiebungen. Dieses Konzept hat in den letzten vierzig Jahren eine Vielzahl von Chemikern dazu inspiriert, nach Ansätzen zur Reproduktion biosynthetischer Polyalkentransformationen mit organisch-chemischer Methoden zu suchen. Bei diesen biomimetischen Synthesen standen rein kationische Ansätze zunächst im Vordergrund.

⁴ Auf der Stufe des neutralen Squalens würde ein solcher Komplex die wenig wahrscheinliche stabilisierende Überlappung aller isolierten Doppelbindungen (π -stacking) voraussetzen, und auch nach der Protonierung einer terminalen Doppelbindung scheint eine Delokalisierung der positiven Ladung durch Bildung eines „nicht-klassischen“-Kations unter Einbeziehung aller verbliebenen Doppelbindungen wenig glaubhaft.

⁵ Allein die Annahme, diese Cyclisierungen seien als „Nonstop-Reaktionen“^[12b] zu betrachten, hat sich als unrichtig erwiesen (s. Text).

2.2.1 Kationische Polyalkencyclisierung

Stellvertretend für diesen biomimetischen Ansatz seien hier die Untersuchungen der Arbeitsgruppen um VAN TAMELEN^[13a,b], JOHNSON^[13c-e], COREY^[13f,g] und NISHIZAWA^[13h-j] genannt.

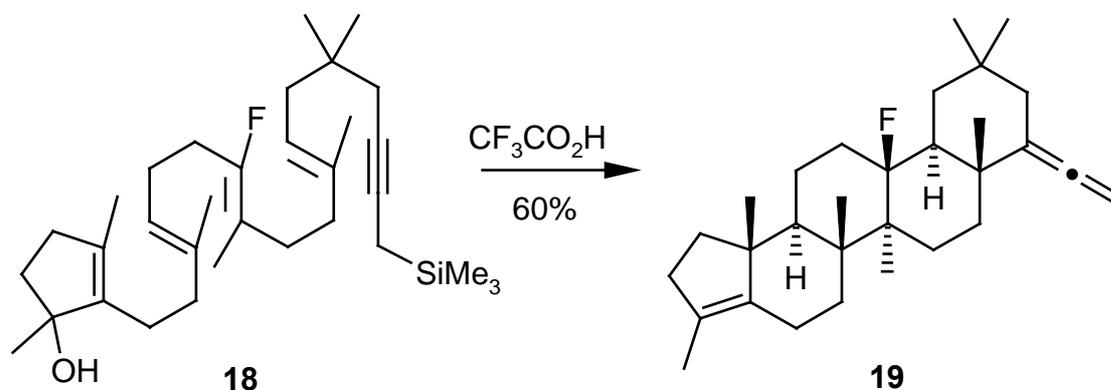


Abb. 2.7: Biomimetische kationische Cyclisierung nach JOHNSON^[13e].

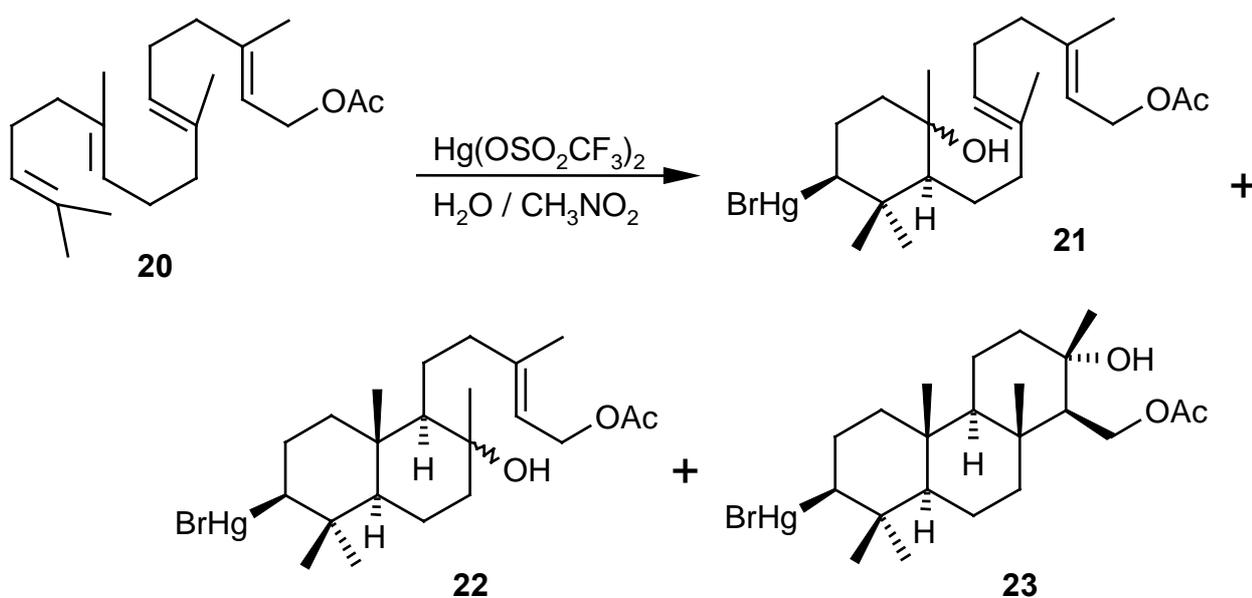


Abb. 2.8: Biomimetische kationische Cyclisierung nach NISHIZAWA^[13i].

Der von NISHIZAWA mit der Isolierung der mono- und bicyclischen Abfangprodukte **21** und **22** bei der Cyclisierung von Geranylgeranylacetat (**20**) zum Tricyclus **23** dokumentierte schrittweise Ablauf kationischer Polyalkencyclisierungen (s. Abb. 2.8) wird auch durch neuere experimentelle Untersuchungen von COREY^[13k] sowie die *ab initio*-Rechnungen von JORGENSEN^[13l] bestätigt.

2.2.2 Radikalische Polyalkencyclisierung

Wenngleich die von RUZICKA^[1] und BRESLOW^[14a] schon früh geäußerte Vermutung, Polyalkencyclisierungen könnten auch *in vivo* einem radikalischen Mechanismus folgen, bisher

experimentell nicht bewiesen werden konnte, so spielen thermisch induzierte Radikalreaktionen in der Biomimese mittlerweile eine wichtige Rolle.

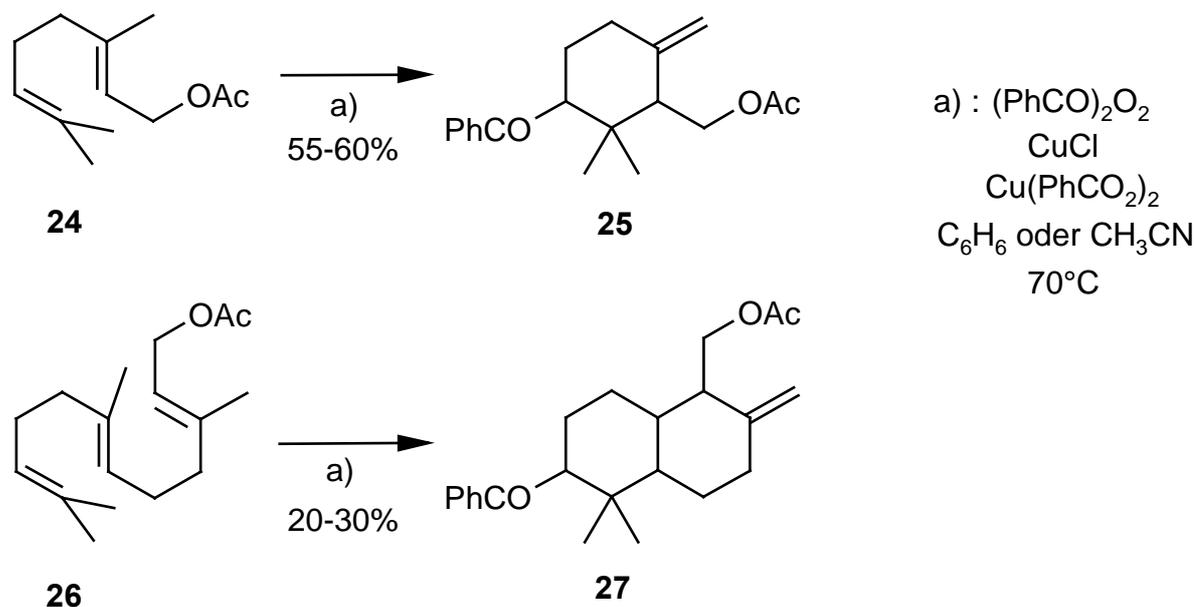


Abb. 2.9: Biomimetische radikalische Cyclisierung nach BRESLOW^[14b,c].

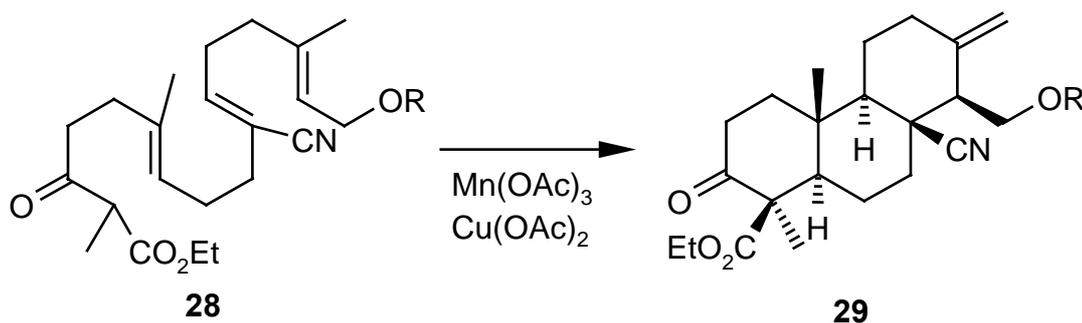


Abb. 2.10: Biomimetische radikalische Cyclisierung nach ZORETIC^[14d].

Während in den von BRESLOW beschriebenen Cyclisierungen von Geranylacetat (**24**) und *all-trans*-Farnesylacetat (**26**) die primären radikalischen Intermediate noch durch Addition von Benzoylradikalen an C-C-Doppelbindungen einfacher Polyalkene initiiert wurden, werden moderne radikalische Cyclisierungen eher durch homolytische Spaltung aktivierter Einfachbindungen initiiert. Unter Verwendung von Trialkylstannanen^[14e] sowie Mangan(III)-acetat^[14f] als bevorzugten Reagenzien konnten die Arbeitsgruppen um ZORETIC^[14d], SNIDER^[14f] und PATTENDEN^[14g] eine Reihe beeindruckender radikalischer Kaskadencyclisierungen vorstellen.

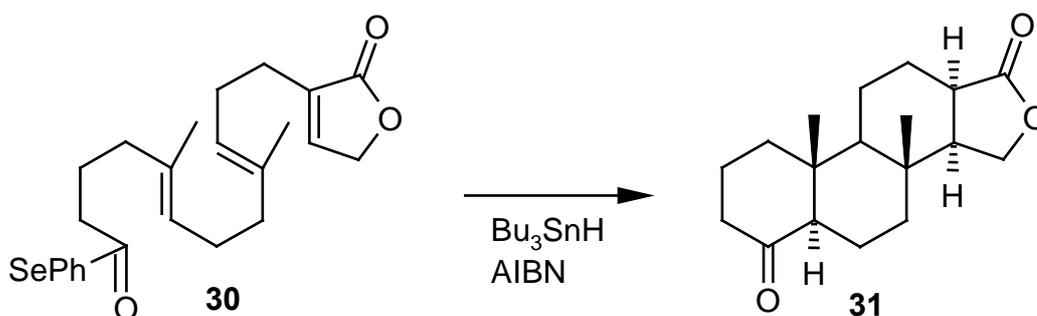


Abb. 2.11: Biomimetische radikalische Cyclisierung nach PATTENDEN^[14g].

Die bemerkenswerten chemischen Ausbeuten und hohen Diastereoselektivitäten der zuvor beschriebenen thermisch induzierten kationischen wie radikalischen Cyclisierungen werden oft durch die aufwendige und langwierige Synthese hochfunktionalisierter Edukte konterkariert und man muss sich – bei allem Respekt vor der präparativen Ausdauerleistung der jeweiligen Experimentatoren – fragen, ob die regioselektive Initiierung einer Cyclisierung, in der drei neue Bindungen geknüpft werden, notwendigerweise eines Eduktes bedarf, dessen Synthese ca. 20 Stufen voraussetzt.

In der Tat gibt es neben der Erzeugung von Kationen oder Radikalen noch eine dritte Möglichkeit, Polyalkene in reaktive, zur Cyclisierung befähigte, Intermediate zu überführen. Durch Einelektronen-Oxidation von C=C-Bindungen können Radikalkationen^[15a,b] regioselektiv auch aus natürlichen bzw. präparativ leicht zugänglichen acyclischen Terpenen erzeugt werden. Dieser Prozess ist durch Umsetzung mit Oxidationsmitteln wie Triarylaminiumsalzen^[16a,b], elektrochemisch durch anodische Oxidation^[17], insbesondere aber durch photoinduzierten Elektronentransfer^[18] mit angeregten Elektronenakzeptoren realisierbar.

2.3 Photoinduzierter Elektronentransfer (PET) – Eine Methode zur Erzeugung reaktiver Radikalkationen einfacher Polyalkene

2.3.1 Grundlagen

Die Redox Eigenschaften eines Moleküls **M** können durch elektronische Anregung drastisch verändert werden^[19]. Die Absorption eines Photons bewegt – vereinfacht dargestellt – ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Grundzustands in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO). Damit wird das Ionisierungspotential IP um den Betrag der Anregungsenergie (hier: Differenz zwischen HOMO und LUMO) abgesenkt (s. Abb. 2.12) und die Elektronenaffinität^[20] EA um diesen Betrag erhöht. Da Oxidations- und Reduktionspotential mit IP bzw. EA korrelieren, wird **M** im angeregten Zustand sowohl zu einem besseren Oxidations-, als auch zu einem besseren Reduktionsmittel.

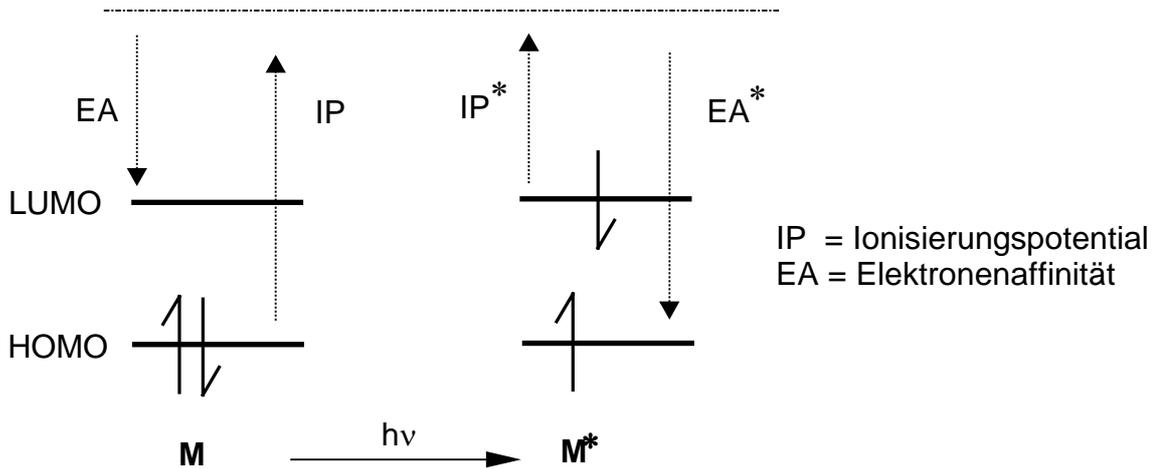


Abb. 2.12: Änderung der Redox Eigenschaften durch elektronische Anregung.

Die tatsächliche Funktion von M^* als Elektronenakzeptor **A** (= Oxidationsmittel) oder Elektronendonator **D** (= Reduktionsmittel) entscheidet sich nach Lage von IP und EA eines Reaktionspartners im Grundzustand.

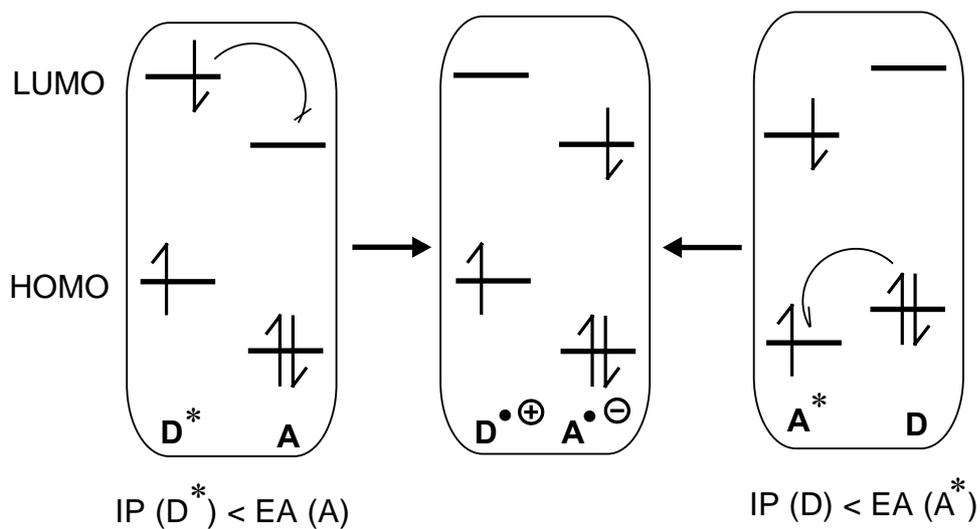


Abb. 2.13: Elektronentransfer unter Anregung von Donor **D** oder Akzeptor **A**.

Bei fast allen im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Prozessen ist die Elektronenaffinität des angeregten Moleküls (EA^*) größer als das Ionisierungspotential IP des Reaktionspartners im Grundzustand (s. Abb. 2.13. rechts). Unter diesen Bedingungen fungiert die angeregte Spezies als Akzeptor, die nicht Angeregte als Donor. Elektronentransfer (ET) aus dem HOMO des Donors in das niedrigste, einfach besetzte Molekülorbital des angeregten Akzeptors liefert damit ein Radikationenpaar aus $D^{\bullet\oplus}$ und $A^{\bullet\ominus}$.

2.3.2 Thermodynamik von PET-Prozessen in Lösung

In Lösung erfolgen diese Redoxprozesse nicht über große Entfernungen zwischen einzeln solvatisierten Spezies sondern innerhalb eines Stosskomplexes (ENC: *encounter com-*

plex, s. Abb. 2.14) aus Donor und angeregtem Akzeptor, wobei sich die Reaktionspartner in geeigneter Orientierung innerhalb einer gemeinsamen Solvathülle befinden.

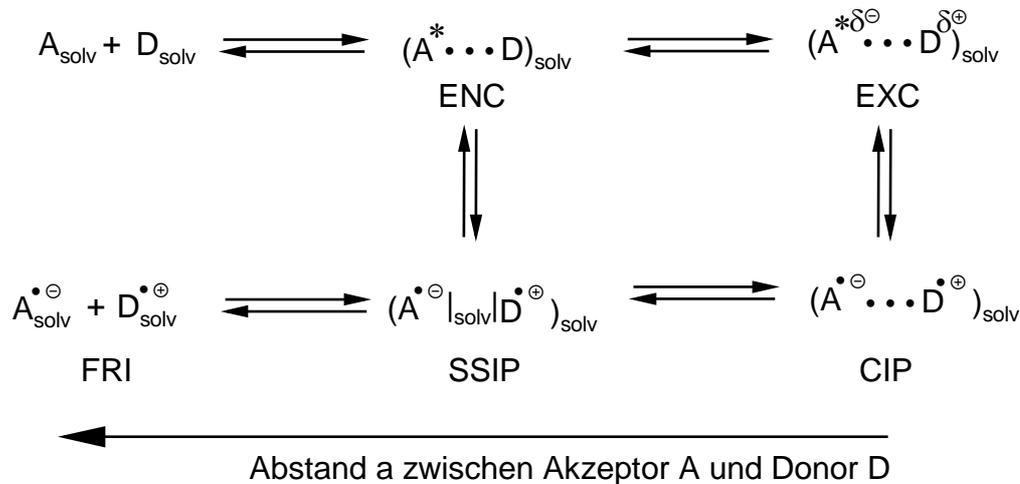


Abb. 2.14: PET in Lösung : Gleichgewicht der verschiedenen solvatisierten Spezies.

Entsprechend sind zur Abschätzung der freien Enthalpie ΔG_{SSIP} (2.1) dieser PET-Reaktionen unter Bildung eines solvensgetrennten Ionenpaares (SSIP, *solvent separated ion pair*) neben dem IP des Donors, der EA des Akzeptors sowie der Anregungsenergie (0-0-Übergang) $\Delta E_{Anregung}$ auch lösungsmittelabhängige Faktoren zu berücksichtigen.

$$\Delta G_{SSIP} = IP - EA - \Delta E_{Anregung} + \sum \Delta G_s^0 + \sum \Delta E_{Coulomb}^{Produkte} - \sum \Delta E_{Coulomb}^{Reaktanden} \quad (2.1)$$

Hierzu gehören neben den freien Solvatationenthalpien $\sum \Delta G_s^0$ aller beteiligten elektrisch geladenen Spezies auch ihre als *Coulomb*-Energie $\sum \Delta E_{Coulomb}$ bezeichneten elektrostatischen Wechselwirkungen.

Die freie Solvatationenthalpie ΔG_s^0 eines sphärischen Ions mit (gleichmäßig an der Oberfläche verteilter) Ladung z und dem Radius r in einem Lösungsmittel der Dielektrizitätskonstante ϵ kann prinzipiell mit der BORNschen Gleichung^[21] berechnet werden.

$$\Delta G_s^0 = -\frac{z^2 e_0^2 N_A}{8\pi \epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad \begin{array}{l} \text{elektr. Elementarladung } e_0 = 1.60219 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\ \text{elektr. Feldkonstante } \epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{J}^{-1} \end{array} \quad (2.2)$$

Das IP des Donors (im Vakuum) und sein Oxidationspotential $E^{\text{ox}}(D)$ (in Lösung) sind linear korreliert. Bei einem elektrisch neutralen Donor ist die Differenz primär durch ΔG_s^0 des gebildeten Radikalkations bestimmt.

$$E^{\text{ox}}(D) = IP + \Delta G_s^0(D^+) + \text{const.} \quad (2.3)$$

Ein analoger Zusammenhang gilt für die EA des Akzeptors und sein Reduktionspotential $E^{\text{red}}(A)$.

$$E^{\text{red}}(A) = EA + \Delta G_{solv}(A^-) + \text{const.} \quad (2.4)$$

Geht man weiterhin von einem PET zwischen neutralen Donor- und Akzeptormolekülen aus ($\Delta E_{Coulomb}^{\text{Reaktanden}} = 0$), so vereinfacht sich (2.1) zur REHM-WELLER-Gleichung^[22] (2.5).

$$\Delta G_{ET} \approx \Delta G_{SSIP} = E^{ox}(D) - E^{red}(A) - \Delta E_{Anregung} + \Delta E_{Coulomb}^{Pr\ odukte} \quad (2.5)$$

Der Beitrag der *Coulomb*-Energie zur freien Enthalpie des Elektronentransfers ΔG_{ET} kann dabei nach (2.6) berechnet werden.

$$\Delta E_{Coulomb}^{Pr\ odukte} = \frac{z_A z_D e_0^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 d} \quad \begin{array}{l} z_A = \text{Ladung des } A^{\ominus}; z_D = \text{Ladung des } D^{\oplus} \\ d = \text{Abstand der Radikationen (Zentrum zu Zentrum)} \end{array} \quad (2.6)$$

Bei einem Kernabstand der Radikationen von $d = 7 \text{ \AA}$ beträgt die *Coulomb*-Energie in Acetonitril ($\epsilon = 37$) etwa 0.03 eV, in unpolaren Lösungsmitteln (z.B. $\epsilon = 7$) wird mit ≈ 0.3 eV ein deutlich höherer Wert errechnet. Entsprechend ist in polaren Lösungsmitteln die Bildung freier solvatisierter Radikationen (FRI, *free radical ions*) begünstigt, während in unpolaren Lösungsmitteln eher Ionenpaare zu finden sind.

Unter thermodynamisch günstigen Bedingungen ($\Delta G_{ET} < 0$) erfolgt der PET nahezu diffusionskontrolliert mit vollständigem Ladungstransfer unter Bildung eines Kontaktionenpaars (CIP, *contact ion pair*) oder eines solvensgetrennten Ionenpaars (SSIP, *solvent separated ion pair*), während in endergonischen Prozessen ($\Delta G_{ET} > 0$) eher die Bildung von Exciplexen (EXC) beobachtet wird.

2.3.3 PET-Reaktionen mit Alkenen als Elektronendonoren

Werden einfache Alkene als Elektronendonoren eingesetzt, so kann durch PET unter Bildung ihrer korrespondierenden Radikalkationen gleichsam eine doppelte Funktionalisierung (\rightarrow Radikal + Kation) an vicinalen C-Atomen erreicht werden. Wird die Oxidation der Alkene in Gegenwart nukleophiler Solventien durchgeführt, so ist ein bevorzugtes Abfangen der Radikalkationen unter *anti*-MARKOVNIKOV-Addition^[23] des Nukleophils möglich.

Damit ist aber gerade auf elegante Weise der Zugriff auf die gesamte Reaktionspalette einfacher Alkylnradikale erreicht (s. Abb. 2.15). Letztere können je nach Bedingungen oxidiert, reduziert oder, wie etwa bei den von ARNOLD entwickelten Photo-NOCAS (*nucleophile-olefin combination, aromatic substitution*)-Reaktionen (s. Abb. 2.16), durch radikalische Rekombination terminiert werden.

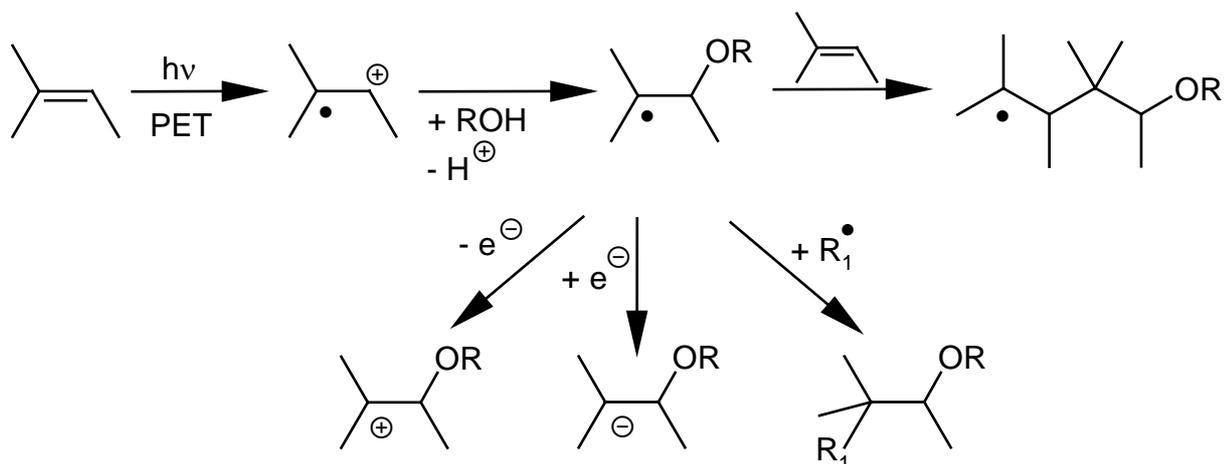


Abb. 2.15: PET mit Alkenen in Anwesenheit von Nukleophilen als Einstieg in die Chemie der Alkylradikale.

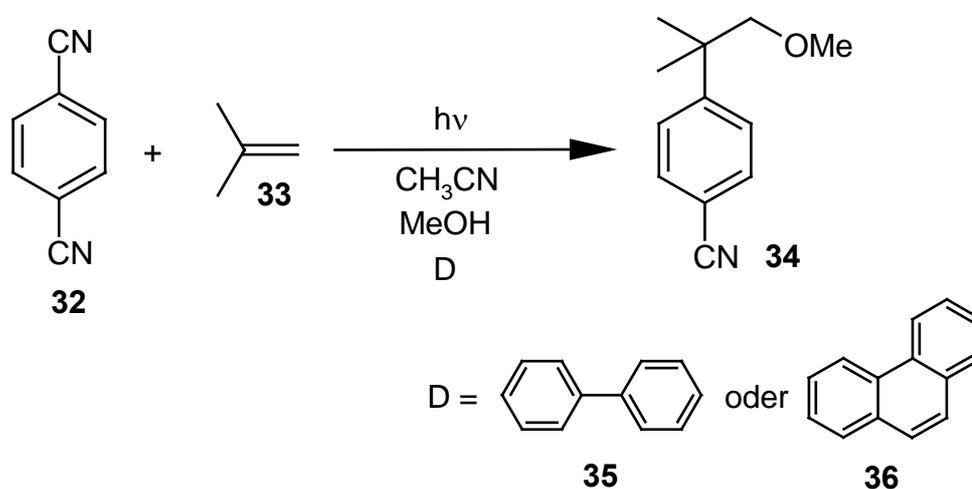


Abb. 2.16: Photo-NOCAS-Reaktion von 2-Methyl-1-propen^[24].

Neben diesen *intermolekularen* Prozessen scheint im Falle isoprenoider Polyalkene die *intramolekulare* Addition des so generierten Radkals an benachbarte C-C-Doppelbindungen als Hauptreaktionsweg denkbar. Damit wäre die Initiierung radikalischer Ringschlussreaktionen durch PET.

2.4 Ziele der Arbeit

Unter Anwendung photoinduzierter Elektronentransferprozesse an isoprenoiden Polyalkenen zur Initiierung von Ringschlussreaktionen sollten im Rahmen dieser Arbeit biomimetische Modelle enzymatischer *nicht-oxidativer* Cyclisierungen untersucht werden.

Hierbei galt es zu demonstrieren, dass gute chemische Ausbeuten und Diastereoselektivitäten nicht notwendigerweise die langwierige Synthese komplexer Edukte voraussetzen, sondern mit einfach zugänglichen Polyalkenen unter Ausnutzung der „natürlichen Reaktivi-

tät“ auch erreichbar sind. Damit wäre – in Analogie zu den *nicht-oxidativen* Biotransformationen – ein „*Prinzip der minimalen chemischen Assistenz*“ verwirklicht.

Neben der rein präparativen Aufgabenstellung sollten detaillierte zeitaufgelöste UV-spektroskopische Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen, unterstützt durch Kraftfeldrechnungen und semiempirische Rechnungen dazu dienen, Modelle für den generellen Ablauf dieser neuartigen biomimetischen Cyclisierungen, im Besonderen aber für die Mechanismen der Initiierung und Terminierung dieser Prozesse zu entwickeln.

3 PET-Cyclisierung von Geranylacetat (24) in micellarer Lösung

3.1 Orientierende Versuche in homogenen Medien

Im Rahmen früherer Untersuchungen^[25] konnte HOFFMANN zeigen, dass α -Pinen (**32**) sich unter Belichtung ($\lambda_{\text{irr}} = 300 \text{ nm}$) in Methanol in Anwesenheit von Naphthalin-1-carbonitril (1-CN) als Elektronenakzeptor in **33** überführen lässt; der postulierte Mechanismus beinhaltet die Erzeugung eines Radikalkations durch PET, gefolgt von der Öffnung des Cyclobutans sowie MARKOVNIKOV-Addition des nukleophilen Lösungsmittels. Auch α -Humulen (**34**) ließ sich durch lichtinduzierten Elektronentransfer oxidieren, als Reaktionsprodukt wurde das *anti*-MARKOVNIKOV-Addukt **35** erhalten.

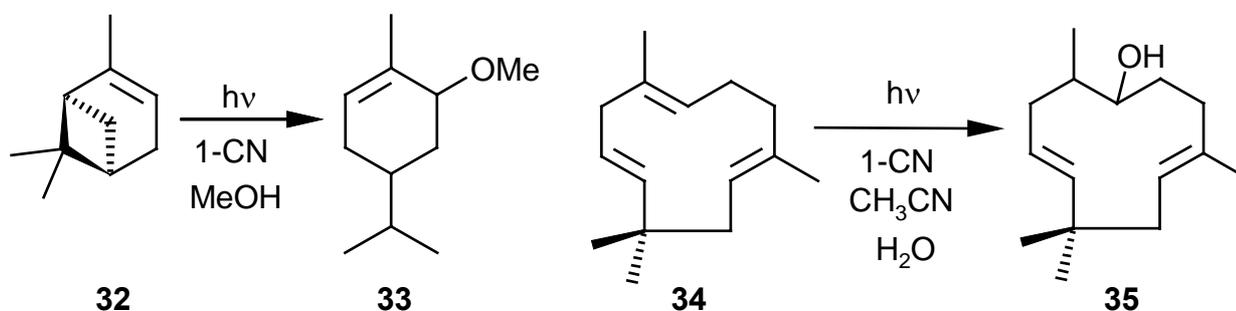


Abb. 3.1: PET-Reaktionen an Terpenen in nukleophilen Solventien^[25].

Eigene Untersuchungen unter Belichtung von Geranylacetat (**24**, s. S. 13) unter diesen Bedingungen zeigten hingegen selbst nach mehrtägiger Belichtung keinen Umsatz, die thermodynamisch theoretisch mögliche Oxidation des Alkens, gefolgt von Addition der nukleophilen Lösungsmittels konnte bei der gaschromatographische Reaktionskontrolle nicht nachgewiesen werden. Auch bei Verwendung von Benzol-1,4-dicarbonitril (DCB) als Elektronenakzeptor und Biphenyl als Codonor wurden entsprechende Produkte nicht gefunden. Als plausibelste Erklärung für diesen Verlauf erschien – einen primären PET-Schritt jeweils vorausgesetzt – eine zu langsame Trennung des hierbei gebildeten Kontaktionenpaares in freie Radikationen. Damit wird Elektronenrücktransfer unter Rückbildung der neutralen Edukte zur Hauptreaktion; thermische Folgereaktionen des Radikalkations von **24** werden so verhindert.

Nach FOX^[26a] kann gerade diese Überführung eines Kontaktionenpaares in freie Radikationen durch Reaktionsführung in ionischen Micellen unterdrückt werden; im elektrischen Feld dieser mikroheterogenen Strukturen werden gleichnamig und ungleichnamig geladene Moleküle in verschiedene Regionen bewegt und der Elektronenrücktransfer so vermieden.

3.2 Die Struktur von Micellen und ihre Funktion in Photoreaktionen

Tenside (Detergentien) sind amphiphile Moleküle aus einer ionischen (oder polaren) Kopfgruppe und einem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest, meist einem unverzweigten Alkylrest ($C_6 - C_{18}$). Typische ionische Detergentien sind Natriumlaurylsulfat (SDS, *sodium dodecyl sulfate*) und Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB, *cetyl trimethyl ammonium bromide*). Oberhalb einer spezifischen Konzentrationsschwelle, der *kritischen micellaren Konzentration* (*cmc*, *critical micellar concentration*), bilden die Tensidmoleküle in Wasser dynamische Aggregate, die als Micellen bezeichnet werden. Zur Beschreibung der Struktur ionischer Micellen dient auch heute noch oft das von HARTLEY entwickelte Modell^[26b-d]. Hiernach orientieren sich die Tensidmoleküle infolge starker hydrophober Wechselwirkungen unter Bildung kompakter apolarer Kohlenwasserstoff-Phasen, die nach außen durch die polaren Kopfgruppen begrenzt sind.

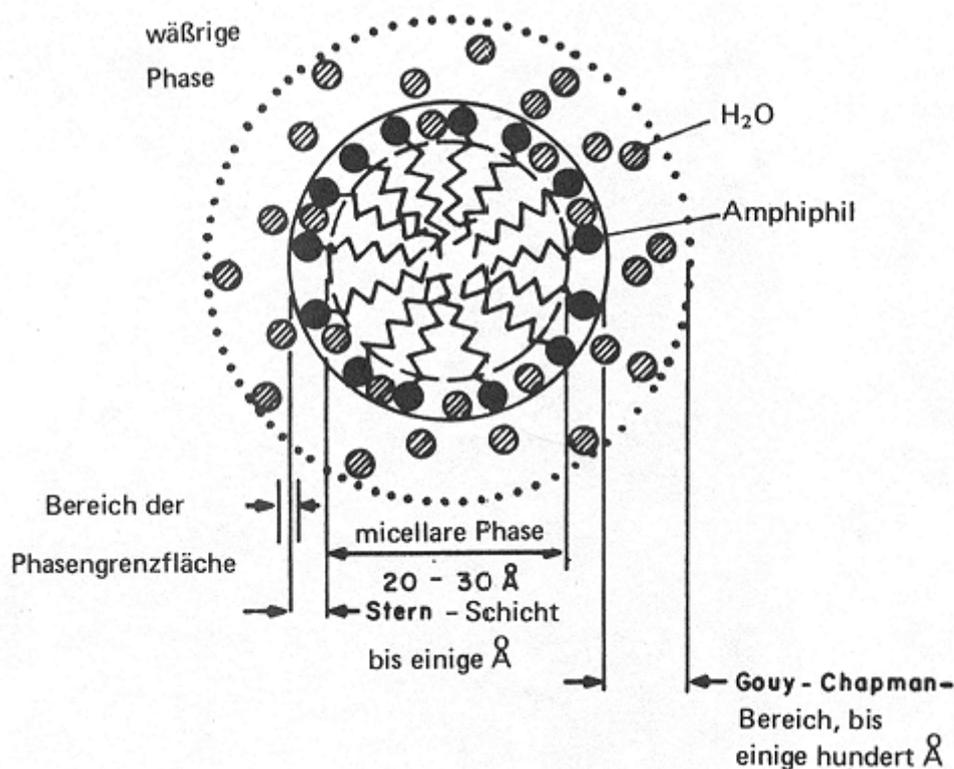


Abb. 3.2: HARTLEY-Modell einer Micelle^[26c].

Die innere (micellare) Phase, deren Radius in etwa der Länge der Alkylkette des Detergens entspricht, ist nach diesem Modell weitestgehend wasserfrei, nur die ionischen Kopfgruppen sind solvatisiert. Im Bereich der Kopfgruppen sind etwa 60-75 % aller Gegenionen konzentriert; diese kompakte, geladene Schicht an der Oberfläche der Micelle wird als STERN-Schicht bezeichnet. Die restlichen Gegenionen bilden die diffuse GOUY-CHAPMAN-Schicht. Diese Modell eines „Öltropfens mit stark geladener Grenzfläche“ ist in Abb. 3.2 dargestellt. Auf der Grundlage der theoretischer Betrachtungen von TARTAR^[26e] und TANFORD^[26f] wurden neuere und differenziertere Konzepte entwickelt. So beschreibt MENGER^[26g] diese Aggregate als Gebilde mit stark zerklüfteter Oberfläche, eher einem „Nadelkissen“ gleichend und mit partieller Benetzung der Alkylketten durch die wässrige Phase.

Ungeachtet dieser unterschiedlichen Definitionen können für (photochemische) Prozesse in micellaren Systemen^[26c,d] die folgenden „Richtlinien“ festgehalten werden:

- Wasserunlösliche Substanzen werden in micellarer Lösung solubilisiert. Für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für den Eintritt (k_{Ein}) des Solubilisats in die Micelle und für das Verlassen derselben (k_{Aus}) gilt: $k_{\text{Ein}} \gg k_{\text{Aus}}$. So ist nach ALMGREN *et al.*^[26h] für 1-Bromnaphthalin in SDS-Micellen $k_{\text{Ein}} = 5-8 \times 10^9 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ $k_{\text{Aus}} = 2.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.
- Durch Solubilisierung erhaltene Lösungen erscheinen makroskopisch homogen, sind transparent und damit für photochemische Umsetzungen geeignet.
- Befinden sich zwei wasserunlösliche Reaktionspartner im Inneren einer Micelle, so ist durch das – im Verhältnis zur umgebenden wässrigen Phase – begrenzte Reaktionsvolumen die Wahrscheinlichkeit der Kollision oder Aggregation der Solubilisate deutlich erhöht. Damit sollten auch intramicellare PET-Prozesse deutlich effizienter verlaufen als entsprechende Reaktionen in homogener Phase.
- Micellen aus ionischen Detergentien stabilisieren Radikationen entgegengesetzter Ladung^[26a]. Hierbei ist der letztlich bevorzugte Aufenthaltsort des zurückgehaltenen Radikations, etwa im lipophilen Inneren der Micelle oder in der inneren polareren Randregion in der Nähe STERN-Schicht unerheblich. Entscheidend ist vielmehr, dass die durch intramicellaren Elektronentransfer erzeugten Radikationenpaare infolge attraktiver bzw. repulsiver COULOMB-Wechselwirkung mit einer elektrisch geladenen ionischen Micelle effektiv getrennt werden können.

Für die beabsichtigte Stabilisierung des Geranylacetat-Radikalkations wurde der anionische Micellbildner SDS gewählt. Bei Konzentrationen im Bereich der *cmc* ($8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) beträgt die Aggregationszahl (AZ) dieses Tensids etwa 60. Um präparative Umsetzungen in größerem Masstab zu ermöglichen, wurde SDS jedoch in deutlich höheren Konzentrationen (0.5 mol dm^{-3}) eingesetzt. Ob unter diesen Bedingungen nur eine größere Konzentration von Micellen gleicher AZ vorliegt oder auch eine Gestaltänderung der Micellen (sphärisch \rightarrow stabförmig) erfolgt, ist für SDS experimentell nicht gesichert, dürfte aber in diesem Zusammenhang ohne Belang sein: selbst sphärische SDS-Micellen mit einer AZ von 60 sollten groß genug sein, um die Solubilisierung von **24** sowie der anderen Komponenten zu ermöglichen.

3.3 Belichtungen in micellarer Lösung

3.3.1 Belichtung von **24** mit Naphthalin-1-carbonitril (1-CN)

Nach durchschnittlich siebentägiger Belichtung ($\lambda = 300\text{nm}$; Rayonet-Photoreaktor) Argongesättigter wässriger SDS-Lösungen ($c = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$) von Geranylacetat (**24**; $c = 0.025 \text{ mol dm}^{-3}$) und Naphthalin-1-carbonitril (1-CN, $c = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$) wurden bei vollständigem Abbau von **24** komplexe Gemisch polarer Verbindungen erhalten, aus denen sich das Hauptprodukt (s. Kap. 3.4) mit Ausbeuten von 2-4% isolieren ließ.

Wenngleich präparativ nicht befriedigend, deuteten diese ersten Experimente immerhin die grundsätzliche Möglichkeit einer PET-Cyclisierung von **24** an, zeigten aber gleichzeitig

den grundsätzlichen Nachteil von 1-CN: Dieser Akzeptor wird unter den gewählten Bedingungen zu nicht identifizierten Produkten abgebaut. Alternativ wurde deshalb der photostabilere Akzeptor Benzol-1,4-dicarbonitril (DCB, **32**) in Kombination mit Codonoren eingesetzt.

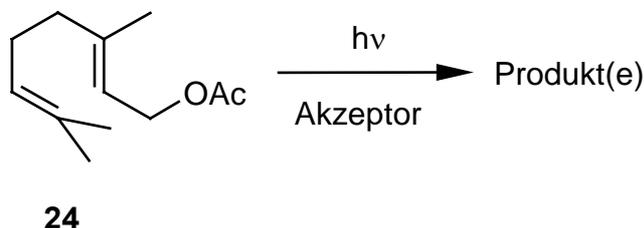


Abb. 3.3: PET-Cyclisierung von Geranylacetat (**24**)

3.3.2 Belichtung von **24** mit Benzol-1,4-dicarbonitril (DCB) und Biphenyl (BP)

Wurde bei der Belichtung von **24** ($c = 0.025 \text{ mol dm}^{-3}$) unter sonst gleichen Bedingungen anstelle von 1-CN der Elektronenakzeptor DCB ($c = 0.015 \text{ mol dm}^{-3}$) und Biphenyl (BP, $c = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$) als Codonor verwendet, so reduzierte sich die durchschnittliche Reaktionszeit auf etwa 12 Stunden. Überprüfung der Reaktionsgemische (Gaschromatographie und $^1\text{H-NMR}$) zeigte die auch mit 1-CN erhaltene Produktverteilung. Die isolierte Ausbeute des Hauptproduktes konnte auf 6-8% gesteigert werden.

3.3.3 Belichtung von **24** mit DCB und Phenanthren

Eine weitere Verkürzung der mittleren Belichtungszeit auf ca. 9 Stunden sowie eine Erhöhung der Ausbeute (Hauptprodukt: 10-12%) wurde durch Verwendung von Phenanthren (**36**, $c = 0.015 \text{ mol dm}^{-3}$, 1.0 Äquivalente, bezogen auf DCB) anstelle von Biphenyl als Codonor erreicht. Unter diesen Bedingungen wurden die Belichtungen bei $\lambda = 350 \text{ nm}$ unter Anregung des Phenanthrens durchgeführt.

Auf der Grundlage der chemischen Ausbeuten kann allerdings nicht entschieden werden, ob die Kombination aus **32** und Phenanthren das grundsätzlich effizientere Akzeptor/Codonor-Paar ist. Es ist denkbar, dass durch systematische Variation aller Konzentrationen unter analytischen Bedingungen (niedrig-konzentrierte Lösungen, kurze Belichtungszeiten, gaschromatographische Reaktionskontrolle) auch mit **32** und Biphenyl entsprechende Umsätze erreicht werden können.

Bei Belichtung in hochkonzentrierten micellaren Lösungen stellt die Aufarbeitung, im Besonderen die Abtrennung des Tensids, das grösste Problem dar. Einfaches Entfernen des Lösungsmittels (Wasser) im Vakuum ist wegen extremer Schaumbildung nicht möglich und auch die Verdünnung der Reaktionsgemische auf Detergentskonzentrationen unterhalb der *cmc* ist nicht durchführbar: ein Ansatz von 400 mL einer 0.5 M SDS-Lösung müsste auf 25 Liter verdünnt werden.

Allein die Fällung des Tensids als schwerlösliches Calciumsalz erwies sich letztlich als praktikabel. Hierzu wird ein 2-Phasen-Gemisch aus Reaktionslösung und Dichlormethan (25-50 % v/v) unter Eiskühlung solange langsam mit gesättigter Calciumchlorid-Lösung versetzt, bis kein Calciumlaurylsulfat mehr ausfällt. Nach Abfiltrieren wird der zäh-schleimiger Rückstand mehrfach mit Dichlormethan aufgeschlämmt und erneut filtriert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Erst nach diesen aufwendigen Vorarbeiten kann die eigentliche chromatographische Reinigung der Reaktionsprodukte erfolgen. Hierbei konnte aus den komplexen Produktgemischen trotz großer Anstrengungen nur das Hauptprodukt der Reaktion von **24** isoliert werden.

3.4 Strukturaufklärung des Cyclisierungsproduktes

3.4.1 Konstitution

Mit einer Masse von $m = 214$ entsprach dieses Hauptprodukt der zuvor beschriebenen Umsetzungen formal einem Additionsprodukt von **24** und Wasser; Zersetzung oder Dimerisierung konnten damit als Hauptreaktionswege von **24** unter PET-Bedingungen ausgeschlossen werden.

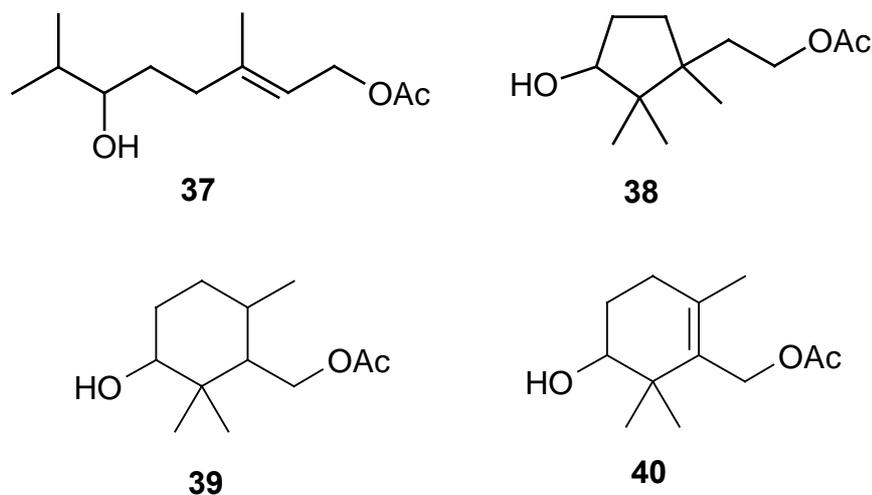


Abb. 3.4: Mögliche Konstitutionen des Hauptproduktes der PET-Reaktion von **24**.

Im Produkt konnten weder vinylische Protonen noch C-C-Doppelbindungen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, damit waren Strukturvorschläge wie das einfache Additionsprodukte **37** (s. Abb. 3.4), *exo*-Methylen-substituierter Cyclisierungsprodukte wie **25** (s. Abb. 2.9) oder Cyclohexenole wie **40** ausgeschlossen.

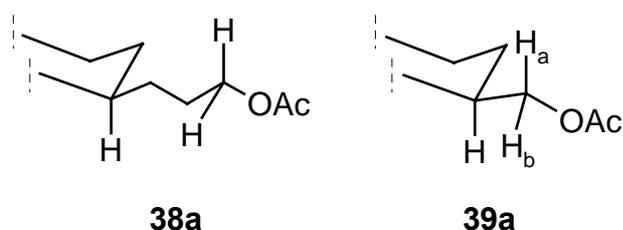


Abb. 3.5: Die Acetoxymethylgruppe als Strukturelement des Cyclisierungsprodukts.

Auf der Grundlage des ^{13}C -DEPT-NMRs und des ^1H -NMR-Spektrum des Cyclisierungsproduktes konnte auch der Strukturvorschlag **38** ausgeschlossen werden. Während es für eine Acetoxyethyl-Einheit wie im Cyclopentanol-Derivat **38** keinen Hinweis gab, konnten die diastereotopen Methylen-Protonen einer Acetoxymethylgruppe (s. Abb. 3.5) in Form von zwei Dubletts von Dubletts ($\delta = 4.55$ ppm, $^2J = 11.77$ Hz, $^3J = 3.63$ Hz und $\delta = 4.23$ ppm, $^2J = 11.77$ Hz, $^3J = 7.67$ Hz in Benzol- d_6) identifiziert werden. Damit war ein Cyclohexanol-Derivat wie **39** die plausibelste Interpretation.

3.4.2 Relative Stereochemie und Vorzugskonformation von **39**

In früheren Untersuchungen^[27] zur Reaktion von all-*trans*-Farnesylacetat (**26**) zu **41** und **42** (s. Abb. 3.6) sowie all-*trans*-Geranylgeranylacetat (**20**) unter ansonsten identischen Bedingungen konnte die Struktur der Cyclisierungsprodukte weitestgehend auf der Grundlage NMR-spektroskopischer Daten aufgeklärt werden.

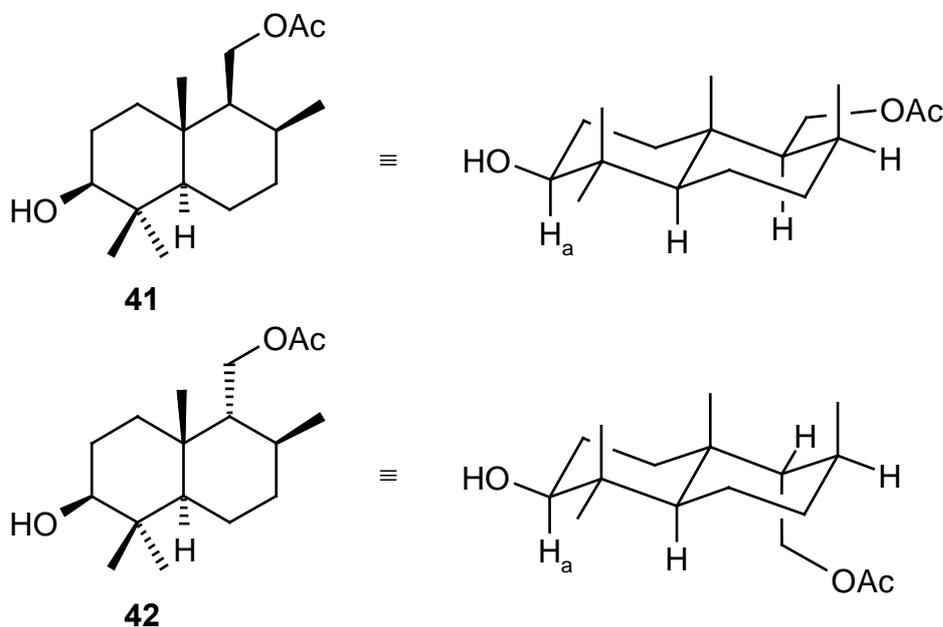


Abb. 3.6: All-*trans*-Farnesylacetat (**26**) und die relative Stereochemie bzw. Konformationen der Cyclisierungsprodukte^[27].

Die konformative Unbeweglichkeit der erhaltenen Dekalin- bzw. Perhydrophenanthren-Derivate ließ eine eindeutige Interpretation der ^1H -NMR- und NOE-Spektren hinsichtlich relativer Stereochemie und Art der Ringverknüpfungen zu, wobei das charakteristische Kopp-

lungsmuster des Protons H_a (s. Abb. 3.6) als Ausgangspunkt der Interpretation dienen konnte: In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller isolierten Cyclisierungsprodukte fand sich bei $\delta \approx 3.20$ ein deutlich separiertes Dublett von Dubletts (Intensitätsverteilung von 1:2:2:1) mit Kopplungskonstanten von $J_1 \approx 10$ Hz und $J_2 \approx 5$ Hz, typischerweise die Konsequenz einer äquatorialen Anordnung der Hydroxylgruppe und der daraus resultierenden *axial-axialen* bzw. *axial-äquatorialen* Wechselwirkung von H_a mit der benachbarten Methylengruppe.

Entgegen erster Erwartungen, wonach relative Stereochemie und Vorzugskonformation des Reaktionshauptproduktes von **24** mit denen der Verbindung **41** korrelieren sollten, zeigt das $^1\text{H-NMR}$ von **49** bei $\delta = 3.12$ ppm mit $J = 6.1$ Hz und $J = 3.5$ Hz deutlich kleinere Kopplungskonstanten, die eher auf eine Hydroxylgruppe in axialer Position deuten. Tatsächlich kann diese Anordnung auch dann realisiert werden, wenn die Cyclisierungen von **24** und **26** analog radikalischen Mechanismen folgen.

Im Gegensatz zu **41** oder **42** sollte jedes Stereoisomer von **39** in Lösung im Gleichgewicht zweier, durch Ringinversion ineinander überführbarer Konformationen vorliegen, wobei der Energiegehalt der einzelnen Konformationen durch das Ausmaß repulsiver Wechselwirkungen der Substituenten untereinander sowie mit dem Ringsystem bestimmt wird^[28].

Systematische Kraftfeldrechnungen⁶ an Modellverbindungen sollten dazu dienen, den Umfang dieser Wechselwirkungen abzuschätzen. Diese Geometrie-Optimierungen wurden unter Verwendung des in *HyperChem* implementierten MM+-Kraftfeldes durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.9 dargelegt.

Hierbei zeigte sich, dass die jeweilige Vorzugskonformation deutlich stärker durch die raumgreifenderen Methylsubstituenten als durch die Hydroxylgruppe bestimmt wird; allein schon die Präferenz von **43b** gegenüber **43a** macht dies deutlich. Während γ -*gauche*-Wechselwirkungen zwischen der OH-Gruppe und Methylsubstituenten nur einen geringen Einfluss zeigen, erweisen sich 1,3-*diaxiale* Wechselwirkungen zwischen Methylgruppen als vornehmlich konformationsbestimmend für die Modellverbindungen **47** und **48**, insbesondere aber auch für das Cyclisierungsprodukt **49**, demnach ist **49b** in der Gasphase um etwa $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als **49a**.

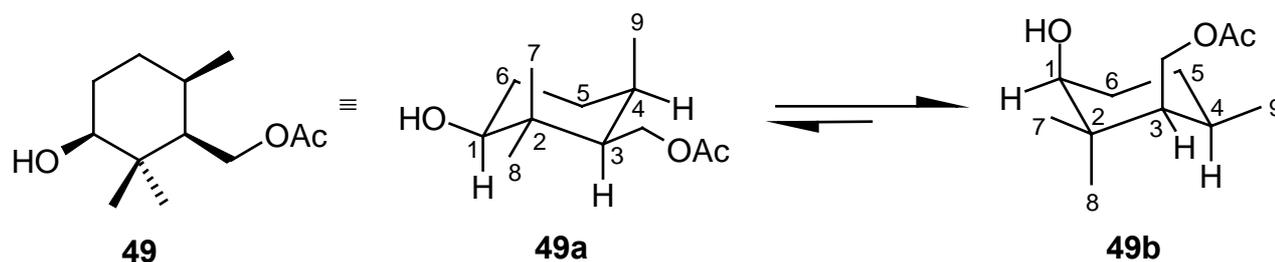


Abb. 3.7: Relative Stereochemie und Konformation des Cyclisierungsprodukts **49**.

Auf der Grundlage der oben beschriebenen Kraftfeldrechnungen konnte **49** auch NMR-spektroskopisch als das Hauptprodukt der Cyclisierung von Geranylacetat identifiziert werden. Eine endgültige Bestimmung der relativen Stereochemie war später durch die in Abb. 3.8 gezeigte Röntgenstrukturanalyse von **49** möglich. Diese zeigte zudem, dass **49** auch

⁶ Für eine allgemeine Einführung in empirische Kraftfeldrechnungen s. Ref. [29].

in kristalliner Phase in der Konformation **49b**, vorliegt die Hydroxylgruppe also auch hier durch Vermeidung einer unvorteilhaften 1,3-diaxialen Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen in eine *axiale* Position gedrängt wird.

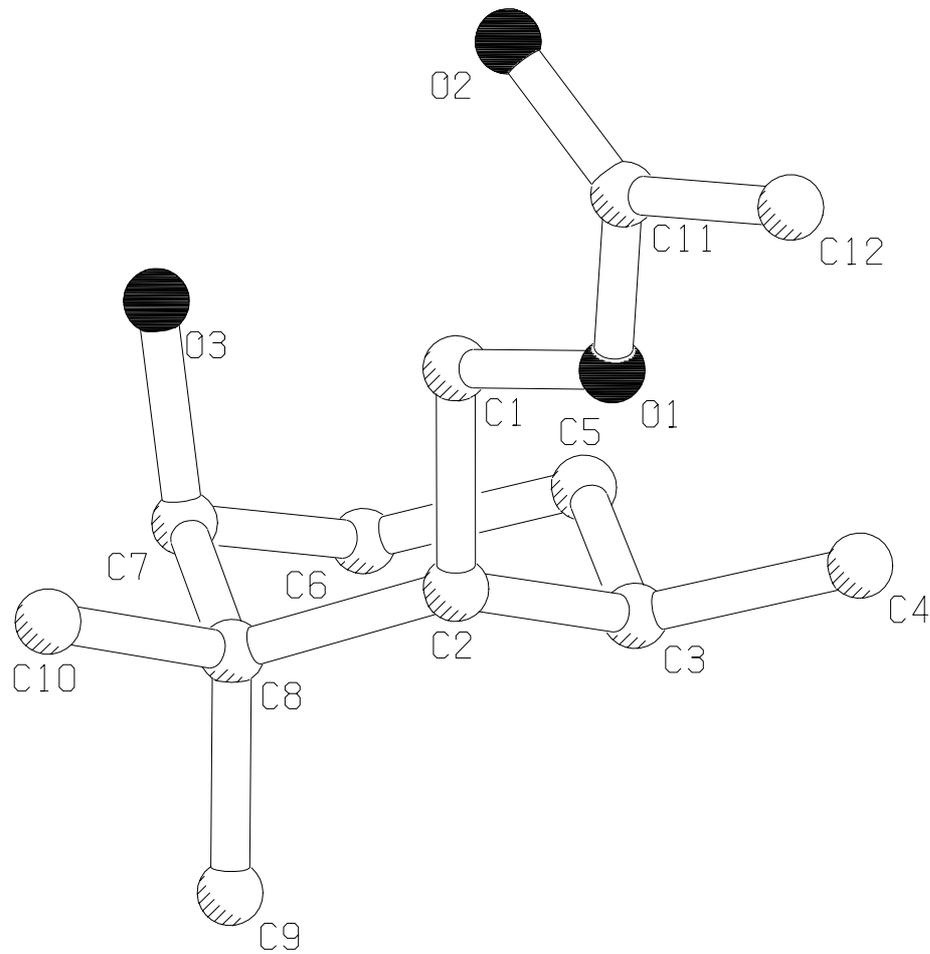


Abb. 3.8: Röntgenstrukturanalyse des Cyclisierungsproduktes **49**.

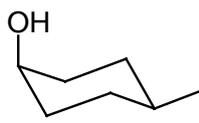
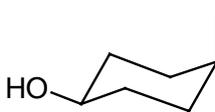
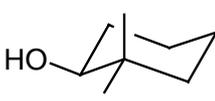
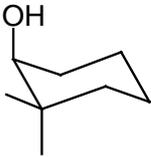
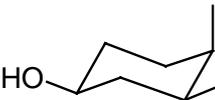
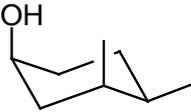
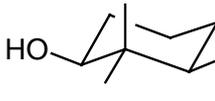
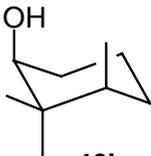
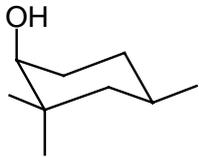
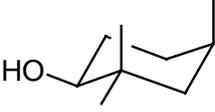
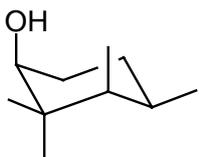
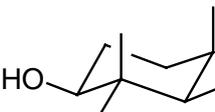
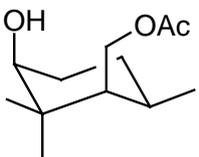
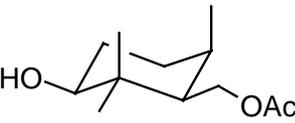
bevorzugte Form		ΔE (kcal mol ⁻¹)
 43b	 43a	2.05
 44a	 44b	0.38
 45a	 45b	0.73
 46a	 46b	1.89
 47b	 47a	3.47
 48b	 48a	1.57
 49b	 49a	1.62

Abb. 3.9: Vorzugskonformationen einfacher Cyclohexanole gemäß empirischer Kraftfeldrechnungen (MM+, HyperChem).

4 Photochemie isoprenoider 1,1-Dicyanoalkene

4.1 Polyalken-1,1-dicarbonitrile als Elektronendonoren

Die Geschwindigkeit inter- und intramolekularer Additionen von Alkylradikalen an C-C-Doppelbindungen wird sehr stark durch elektronische Stabilisierungseffekte im Alken beeinflusst. So ermittelten ZYTOWSKI und FISCHER^[30] für die Addition des Methylradikals an Propen eine absolute Geschwindigkeitskonstante von $k=4.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, für die Addition an Acrylonitril hingegen $k=6.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Zudem liefert die Addition von Alkylradikalen an elektronenarme C-C-Doppelbindungssysteme stabilisierte Radikale, wobei die Radikalstabilisierungsenergie (RSE) einer 1,1-Dicyanosubstitution nach RÜCHARDT und BECKHAUS^[31] um ca. 46 kJ mol^{-1} höher liegt als die RSE einer 1,1-Dimethylsubstitution. Damit wird die Aktivierungsenergie für die Spaltung der neu geknüpften Bindung deutlich erhöht und die radikalische Addition zu einem irreversiblen Prozeß. Tatsächlich konnten NEWCOMB und Mitarbeiter zeigen^[32], dass unter diesen Bedingungen selbst die ansonsten kaum beobachtete 4-*exo-trig*-Cyclisierung von **50** zu **51** möglich ist.

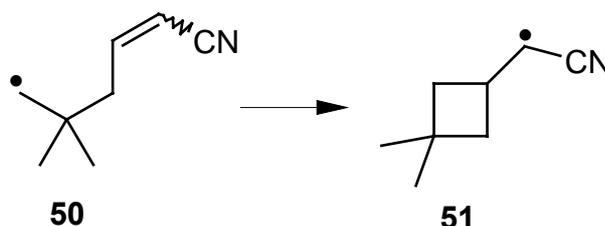


Abb. 4.1: 4-*exo-trig*-Cyclisierung unter Bildung eines stabilisierten Radikals^[32].

Damit schien auch die Verwendung terpenoider 1,1-Dicyanoalkene anstelle der Acetate als Donoren in PET-induzierten Cyclisierungen vorteilhaft.

4.2 Synthese der isoprenoiden 1,1-Dicyanoalkene **52**, **53** und **54**

Isoprenoide Polyalken-1,1-dicarbonitrile sind durch KNOEVENAGEL-Kondensation ihrer Ketone mit Malonsäuredinitril zugänglich. Wird die Reaktion bei RT in Dichlormethan unter Anwesenheit katalytischer Mengen an Piperidin und konz. Essigsäure sowie mit wasserfreiem Calciumsulfat geführt, so können **52**, **53** und **54** bei einer typischen Reaktionsdauer von 24 h auch unter diesen milden Bedingungen in Ausbeuten von 80-90% erhalten werden. Die benötigten Methylketone sind, wie **61**, entweder kommerziell erhältlich, oder durch Kondensation der aus den Alkoholen **55** und **56** leicht zugänglichen allylischen Bromide **57** und **58** mit Acetessigsäureethylester und anschließende Decarbethoxylierung der substituierten β -Ketoester **59** und **60** unter alkalischen Bedingungen zu gewinnen. Hierbei können sowohl die Bromide, als auch die β -Ketoester in Form ihrer Rohprodukte

umgesetzt werden; eine chromatographische Reinigung wird sinnvollerweise erst auf der Stufe der Ketone **62** und **63** durchgeführt.

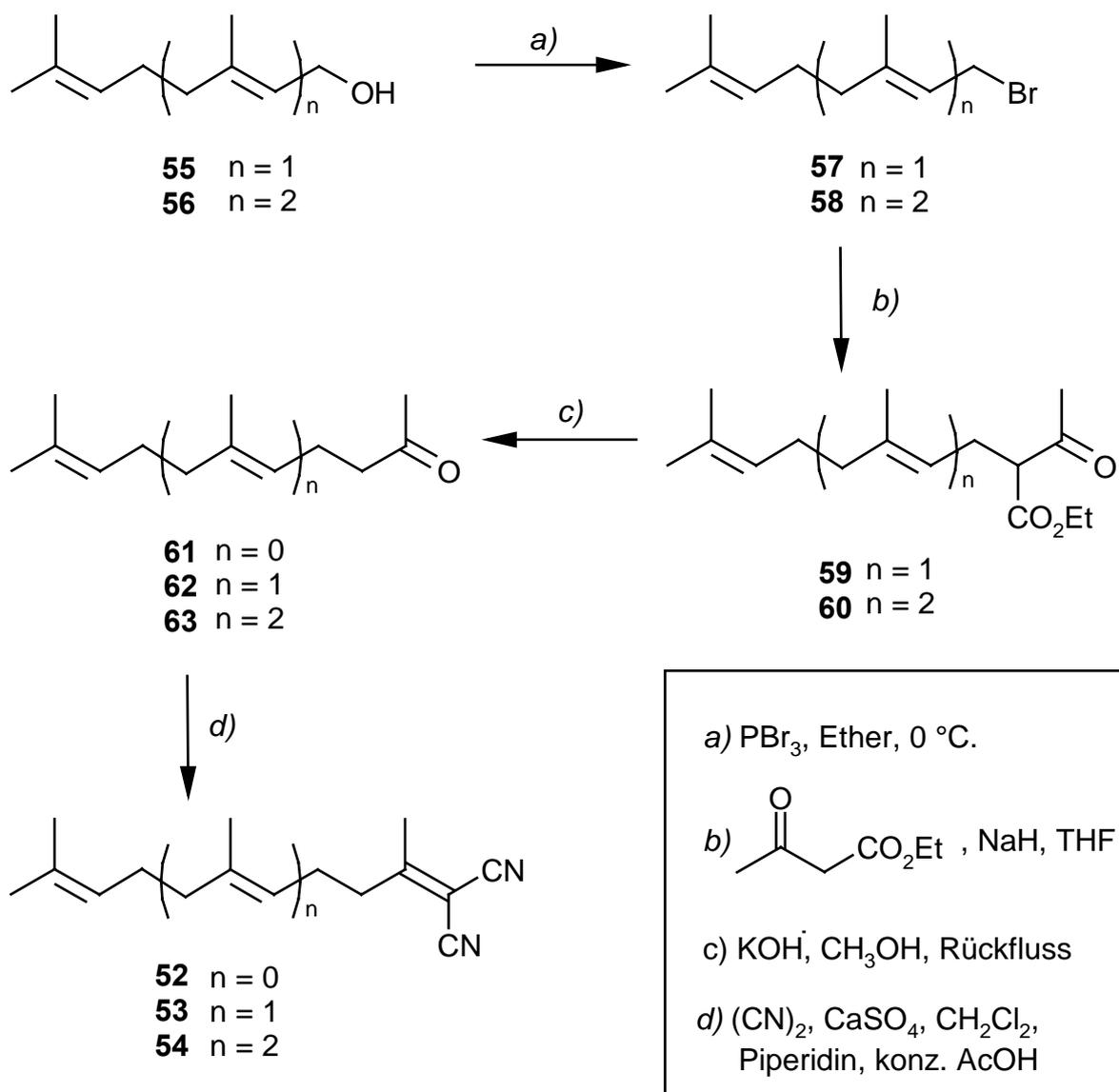


Abb. 4.2: Synthese von Polyalken-1,1-dicarbonitrilen.

4.3 Photochemie von **52** bei direkter Anregung

Die durch KNOEVENAGEL-Reaktion von **61**, **62** und **63** mit Malonsäuredinitril als gelbe Öle erhaltenen 1,1-Dicarbonitrile **52**, **53** und **54** zeigen im Gegensatz zu den zuvor behandelten Terpenacetaten eine meßbare UV-Absorption auch bei 300 nm, also im typischen Anregungsbereich von PET-Reaktionen mit Dicyanobenzolen als Akzeptoren. Gerade im Hinblick auf mögliche Nebenreaktionen der PET-Cyclisierung war es deshalb interessant, die Photochemie von **52** bei direkter Anregung zu untersuchen.

Wird **52** in Acetonitril unter Argon für 20 h bei 254 nm belichtet, so können bei quantitativer Umsetzung die Dinitrile **64** und **65** im Verhältnis 6:1 erhalten werden.

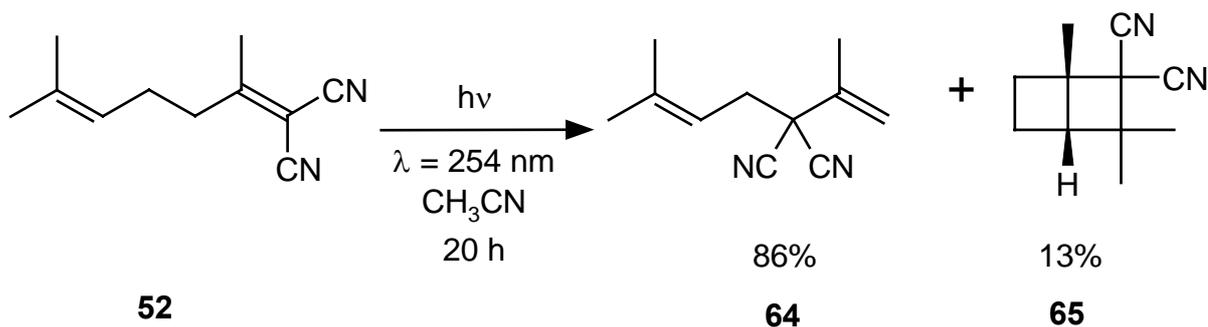


Abb. 4.3: Reaktion von **52** unter direkter Belichtung.

Formal ist die Bildung von **64** als Sequenz aus homolytischer Spaltung von **52**, Umlagerung des Allylradikals **67** in das stabilere, dicyano-substituierte **69** und Rekombination von **66** und **69** zu beschreiben (s. Abb. 4.).

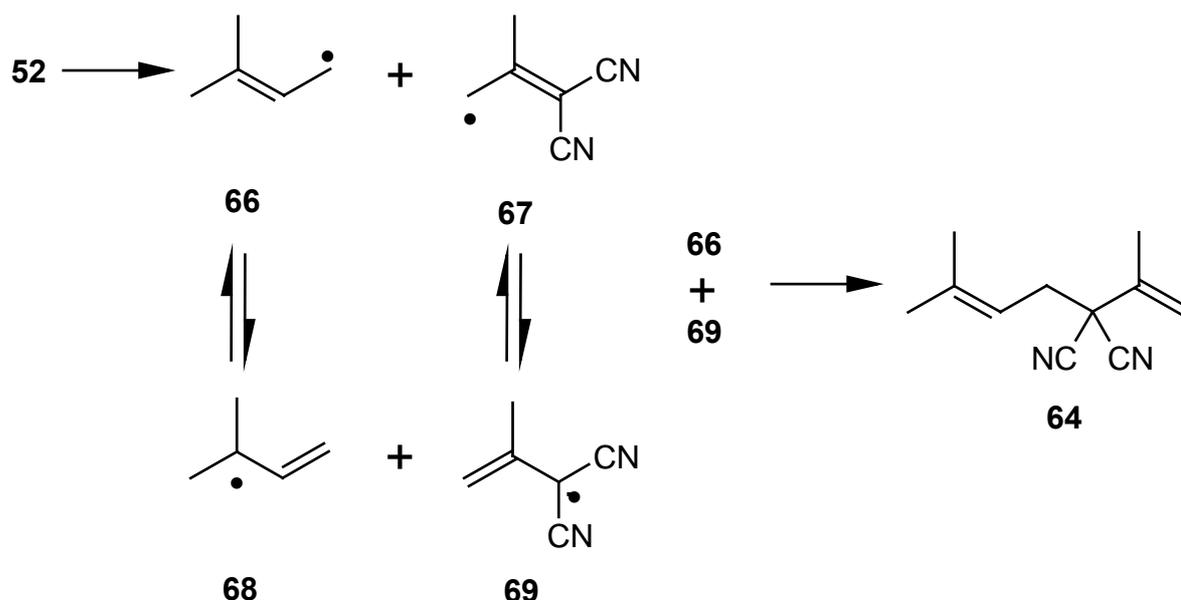


Abb. 4.4: Modell der Bildung von **64** durch Rekombination radikalischer Fragmente.

Interessanterweise werden andere denkbare Produkte nicht gebildet. Dies kann bei der Rekombination zweier gleicher tertiärer Radikale (**68 + 68** oder **69 + 69**) auf sterische Gründe zurückzuführen sein.

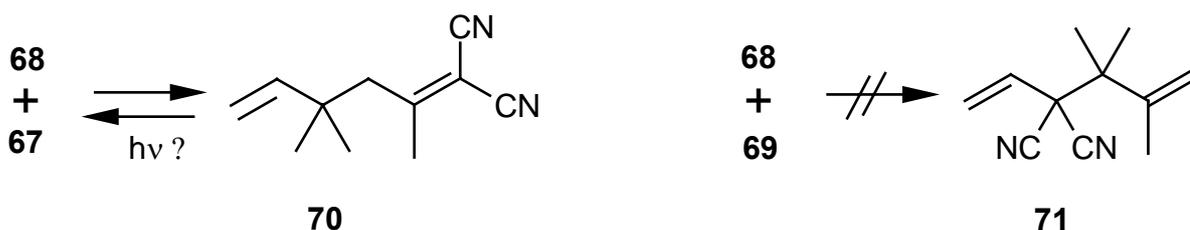


Abb. 4.5: Nicht beobachtete radikalische Rekombinationen.

Zudem sollte **70** auf Grund der Dicyanovinylgruppe ein ähnliches Absorptionsspektrum wie **52** aufweisen und dürfte damit unter Anregung bei 254 nm wieder zu **67** und **68** defragmentieren. Für **71** gelten diese Argumente jedoch nicht.

Auf der Grundlage dieser Beobachtungen, wonach nur die dicyano-substituierte Doppelbindung umgelagert wird, scheint es deshalb vorstellbar, dass **64** nicht in der oben beschriebenen Weise, sondern eher in einem konzertierten Prozess gebildet wird.

Sigmatrope [1,3]-Allylverschiebungen an vergleichbaren cyano-substituierten 1,5-Hexadienen wurden bereits früher von COOKSON und Mitarbeitern beschrieben^[33]. In Übereinstimmung mit den WOODWARD-HOFFMANN-Regeln^[34] verlaufen diese suprafacialen Prozesse unter Retention der Konfiguration aus einem angeregten Zustand und auch die Umlagerung von **52** → **64** folgt vermutlich diesem Mechanismus (s. Abb. 4.6). Weder auf der Grundlage der experimentellen Daten, noch mit Hilfe der WOODWARD-HOFFMANN-Regeln kann entschieden werden, ob diese Allylverschiebung aus dem angeregten Singulett- oder Triplett-Zustand von **52** erfolgt; üblicherweise zeigen Alkene aber infolge einer grossen Singulett-Triplett-Aufspaltung nur ein äußerst ineffektives *intersystem crossing*, so dass Triplett-Reaktionen nur mit Hilfe eines Sensibilisators realisiert werden können. Zumal unter Berücksichtigung des ebenfalls gebildeten Bicyclo[2.2.0]hexans **65** scheint die Annahme einer Singulett-Reaktion gerechtfertigt.

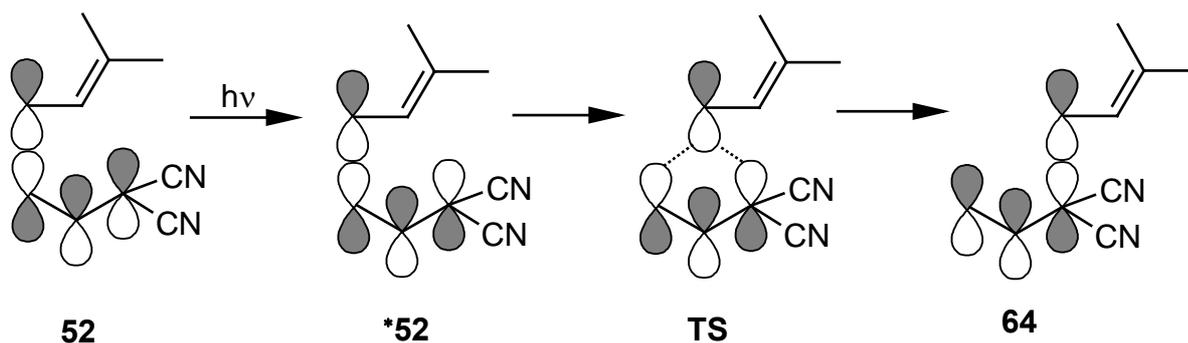


Abb. 4.6: Bildung von **64** als suprafaciale [1,3]-Allylverschiebung aus einem angeregten Zustand von **52**.

Gerade der Verlauf (intramolekularer) [2+2]-Cycloadditionen kann als Kriterium zur Unterscheidung von Singulett- und Triplett-Prozessen herangezogen werden; in der Regel liefern letztere *gekreuzte* Additionsprodukte: bei der Belichtung von **72** in Aceton die diastereomeren Bicyclo[2.1.1]hexane **73**^[35].

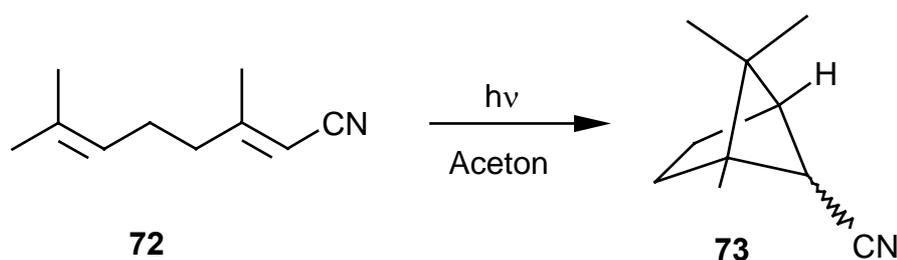


Abb. 4.7: Triplett-sensibilisierte *gekreuzte* [2+2]-Cycloaddition von Geranylitril^[35b].

In Abwesenheit eines Triplett-Sensibilisators werden hingegen Produkte von [2+2]-Cycloadditionen gefunden, entsprechend liefert die Belichtung von **52** in Acetonitril das Bicyclo[2.2.0]hexan **65** und nicht die Verbindung **74**.

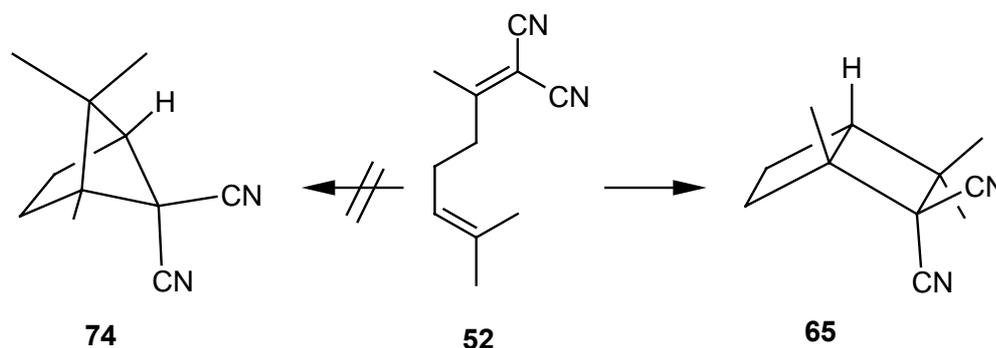


Abb. 4.8: [2+2]-Cycloaddition aus dem angeregten Singulett-Zustand.

4.4 Reduktions- und Oxidationspotentiale von **52**, **53** und **54**

1,1-Dicyanosubstituierte Alkene werden bei der Untersuchung *intramolekularer* ET-Prozesse häufig als Akzeptorgruppen eingesetzt^[36]. Im Rahmen eigener elektrochemischer Messungen konnte durch „square wave-Voltametrie“^[37] gezeigt werden, dass auch die Dicarbonitrile **52**, **53** und **54** bei Potentialen von ca. -2.0 V (vs. 0.01M Ag/AgNO₃) an einer *glassy carbon* Elektrode in Acetonitril reduzierbar sind (s. Tab. 4.1. und Abb. 4.9 rechts). Dieser bei den Terpenacetaten **20**, **24** und **26** nicht beobachtete Prozess verläuft irreversibel.

Tab. 4.1: Reduktions- und Oxidationspotentiale von **52**, **53** und **54**

	Dicarbonitril	E _{ox} [V]	E _{red} [V]
52		1.59	-1.95
53		1.42	-2.02
54		1.39	-2.00

Die bei den Oxidationspotentialen beobachtete Tendenz kann auf den mit wachsendem Abstand abnehmenden elektronischen Einfluss der elektronenarmen, dicyanosubstituierten Doppelbindung auf die leichter oxidierbare, terminale, dimethylsubstituierte Doppelbindung zurückgeführt werden und entspricht im Wesentlichen den schon bei den isoprenoiden Terpenacetaten gefundenen Resultaten.

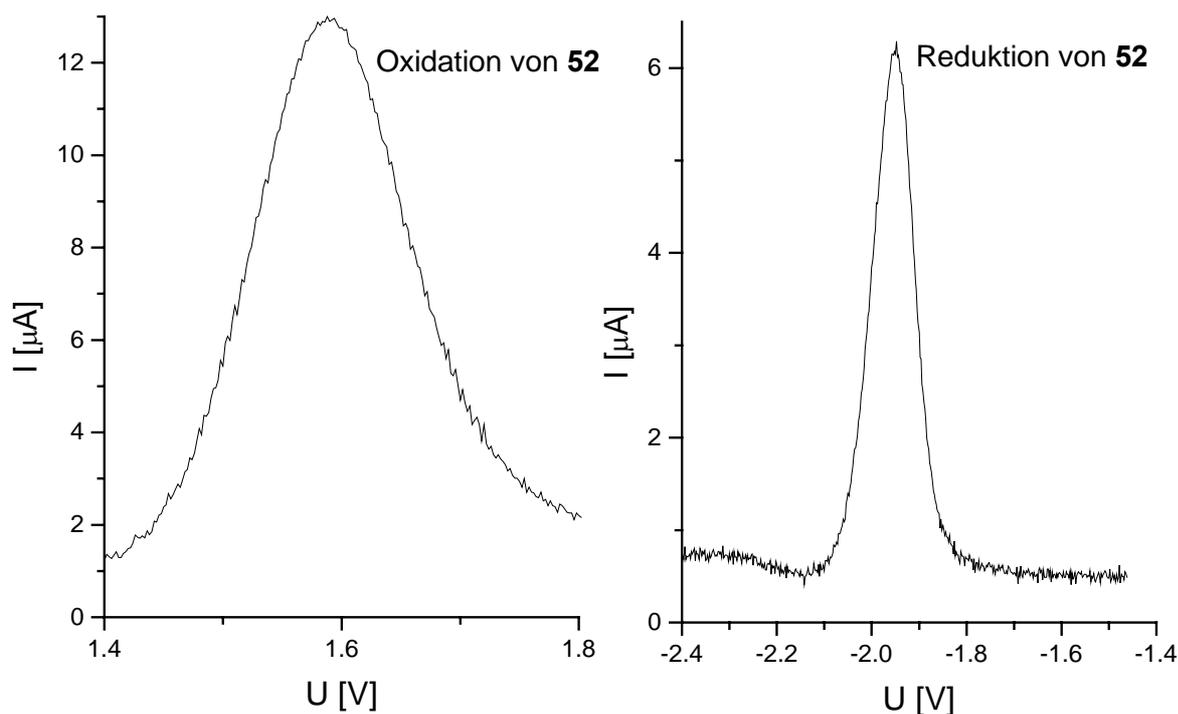


Abb. 4.9: Square wave-Voltammetrie des Diens **52**.

4.5 PET-Cyclisierung mit 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-dicarbonitril (TMDCB)

4.5.1 PET-Cyclisierung von **52**

4.5.1.1 Mit Methanol als Nukleophil

Bei Belichtung einer Lösung von **52** mit dem Akzeptor 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-dicarbonitril (TMDCB, 0.2 eq) und dem Codonor BP (0.4 eq.) in Acetonitril/Methanol (10:1) bei $\lambda = 300$ nm für 12 h bei RT einer Pyrex-Apparatur im *Rayonet*-Photoreaktor wurde ein 1:1-Gemisch der diastereomeren Cyclopentylmethylether **75** und **76** (s. Abb. 4.2) in einer Gesamtausbeute von 56 % erhalten.

Die Produkte erwiesen sich als chromatographisch leicht separierbar. Bei der Zuordnung ihrer relativen Stereochemie – letztlich gesichert durch NOE-Spektroskopie – liefert der Vergleich der chemischen Verschiebungen der $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Dicyanomethin-Protons **8-H** der diastereomeren Produkte **75** und **76** einen wichtigen Hinweis.

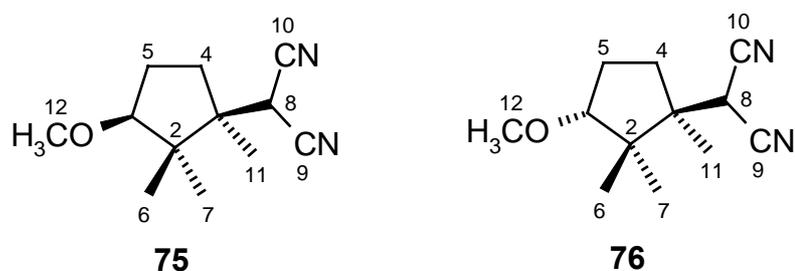


Abb. 4.2: Produkte der PET-Cyclisierung von **52** in Acetonitril/Methanol.

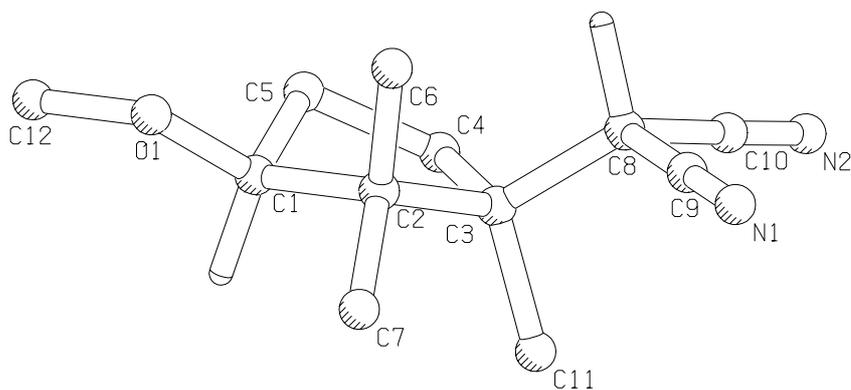


Abb. 4.3: Modell des *syn*-Produkts **75** (Krauffeldrechnung : HyperChem, MM+).

Der Einfluss der Cyanogruppen auf das *syn*-facialen Proton **1-H** in **76** resultiert in einer erwartungsgemäß nur geringen Tieffeld-Verschiebung von ca. 0.06 ppm gegenüber dem Diastereomer **75**. Als deutlich markanter erweist sich in **75** (s. Abb. 4.3) die entschirmende Wirkung der *lone pairs* am Sauerstoffatom O1 auf **8-H**. Die Tieffeld-Verschiebung gegenüber dem entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Signal des *anti*-Produktes **76** beträgt nahezu 1 ppm.

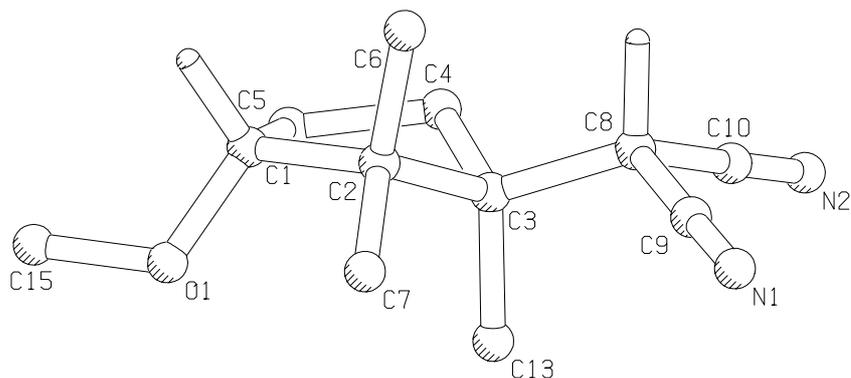


Abb. 4.4: Modell des *anti*-Produkts **76** (Krauffeldrechnung : HyperChem, MM+).

4.5.2 Mit Wasser als Nukleophil

Die Belichtung von **52** unter den zuvor beschriebenen Bedingungen in einem 10:1-Gemisch aus Acetonitril und Wasser lieferte ein 1:1-Gemisch der diastereomeren Cyclopentanole **77** und **78** in einer Gesamtausbeute von 55%. Da eine chromatographische Trennung der Produkte nicht möglich war, wurden diese indirekt durch Oxidation zum Cyclo-

pentanon **79** bzw. durch Umsetzung mit Acetanhydrid zu den Estern **80** und **81** charakterisiert.

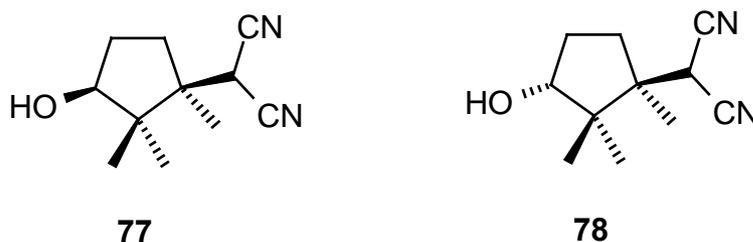


Abb. 4.5: Produkte der PET-Cyclisierung von **52** in Acetonitril/Wasser.

4.5.3 Oxidation von der Cyclopentanole **77** und **78**

Die Oxidation einer 1:1-Mischung der diastereomeren Cyclopentanole **77** und **78** mit Pyridiniumchlorochromat in Dichlormethan lieferte mit einer Ausbeute von 69% das Cyclopentanon **79** als gemeinsames Produkt.

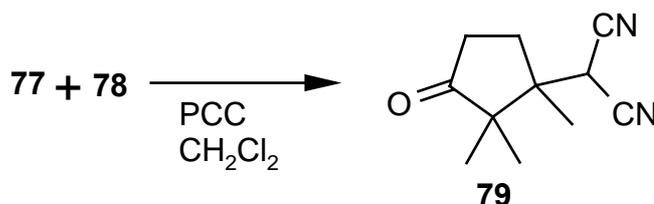


Abb. 4.6: Oxidation von **77** und **78** zu **79**.

4.5.4 Acylierung von **77** und **78**

Die Umsetzung einer 1:1-Mischung der diastereomeren Alkohole mit Essigsäureanhydrid lieferte die Acetate **80** und **81** in quantitativer Ausbeute. Letztere waren nach chromatographischer Trennung vollständig charakterisierbar.

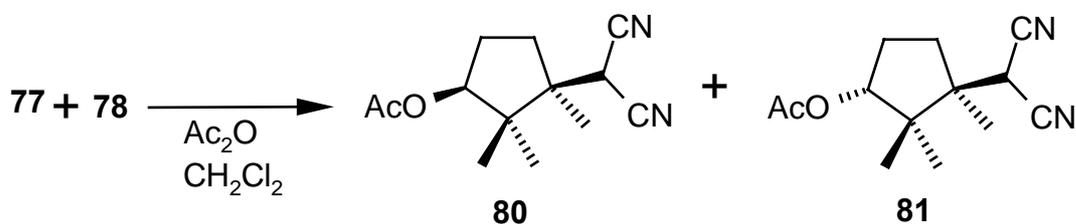


Abb. 4.7: Indirekter Strukturbeweis von **77** und **78** durch Acylierung zu **80** und **81**.

4.5.5 PET-Cyclisierung von **53**

Eine Lösung aus dem Trien **53**, TMDCB (0.25 eq) und BP (0.6 eq.) in Acetonitril/Wasser (10:1) wurde in einem *Rayonet*-Photoreaktor bei $\lambda = 300$ nm in einer Pyrex-Apparatur unter Luftausschluss belichtet. Nach ca. 12 h war das Dicyanoalken **53** nicht mehr nachweisbar. Die säulenchromatographische Reinigung des Reaktionsgemisches an Kieselgel (Dichlormethan : Diethylether 50:1 \rightarrow 5:1) lieferte die Produkte **82** und **83** und im Verhältnis 1:1 in einer Gesamtausbeute von 39%.

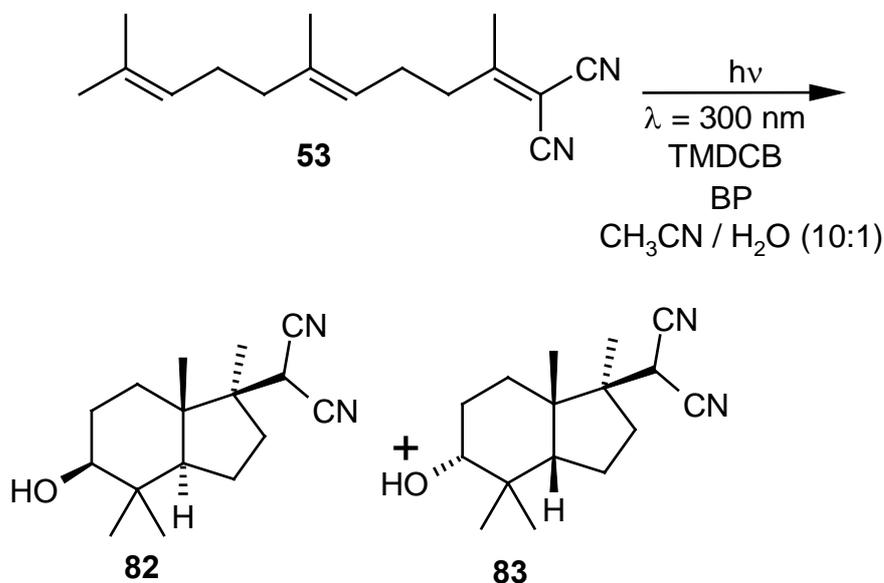


Abb. 4.8: PET-Cyclisierung des Triens **53**.

Die NMR Spektren beider Produkte zeigen übereinstimmend das Fehlen olefinischer C-Atome bzw. vinyliischer H-Atome; analog zu den Umsetzungen von **24** und **52** erfolgt auch die Reaktion von **53** unter PET-Bedingungen unter Einbeziehung des gesamten Doppelbindungssystems. Desweiteren zeigen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **82** und **83** je das auch in **76** gefundene Singulett eines isolierten Dicyanomethin-Protons bei $\delta \approx 3.65$ ppm. Damit war eine 6-*endo-trig*-Addition an die dicyano-substituierte Doppelbindung auszuschließen. Einen weiteren Hinweis auf die relative Stereochemie lieferte die Analyse des Kopplungsmusters des Ringprotons an der Position der Hydroxylgruppe. Hierbei wurden die in Abb. 4.8 vorgestellten Strukturvorschläge durch folgende Beobachtungen gestützt :

Nur **82** zeigt ein deutlich ausgeprägtes Dublett von Dubletts ($^3J_1 = 10.9$ Hz, $^3J_2 = 5.3$ Hz) bei $\delta = 3.58$ ppm, typischerweise das Indiz für die equatoriale Anordnung der Hydroxylgruppe im Cyclohexanfragment und die daraus resultierenden *axial-axialen* bzw. *axial-equatorialen* Kopplungen des Ringprotons.

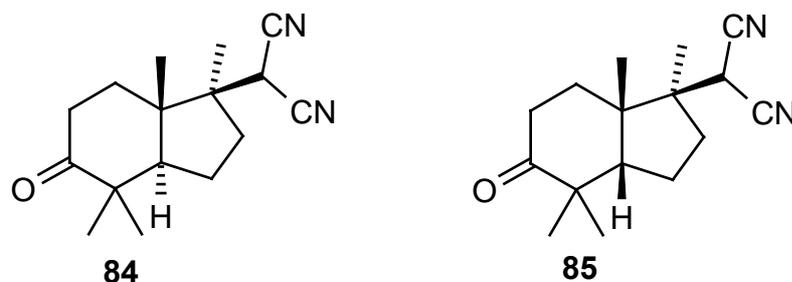


Abb. 4.9: Oxidationsprodukte der Cycloalkanole **82** und **83**.

Weitere Informationen zur strukturellen Verwandtschaft der Cycloalkanole lieferte ihre Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat zu den korrespondierenden Ketonen (**82** → **84** bzw. **83** → **85**). Da die Ketone **84** und **85** nicht identisch sind, mussten sich auch **82** und **83** zusätzlich durch die Art der Ringverknüpfung und/oder die Orientierung der Dicyanomethylgruppe unterscheiden.

Die Röntgenstrukturanalyse (s. Abb. 4.10) der durch mehrfaches Umkristallisieren aus n-Pentan/Diethylether erhaltenen farblosen, kubischen Kristalle identifizierte **82** als *trans*-Hydrindan mit equatoriale Anordnung der Hydroxylgruppe und *syn*-Anordnung der angulären Methylgruppe und des Dicyanomethyl-Substituenten.

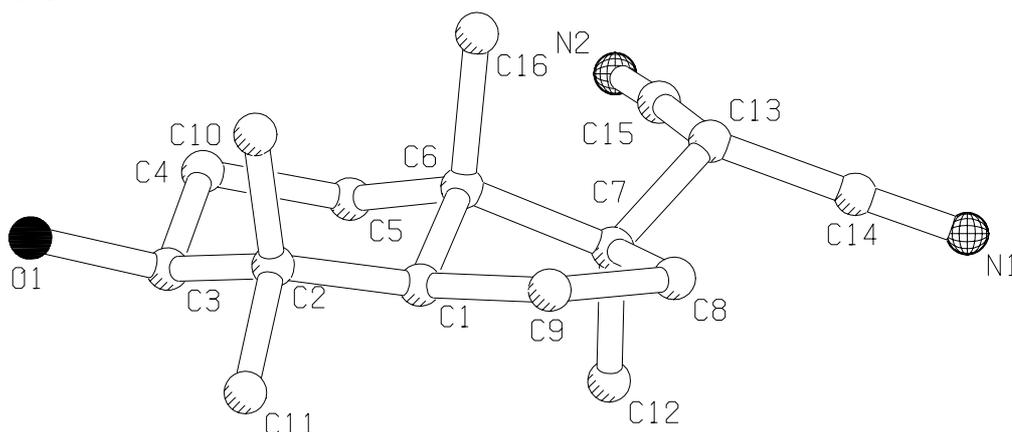


Abb. 4.10: Röntgenstrukturanalyse des *trans*-Hydrindans **82**.

Die Kristallstruktur von **82** ist dabei in mehrerer Hinsicht bemerkenswert. So kristallisiert **82** als Konglomerat^[38] der Enantiomere in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Das Kristallgitter ist von parallelen helikalen Ketten der Moleküle durchzogen, wobei die interhelikalen Abstände größer als die VAN DER WAALS Radien der Moleküle sind. Innerhalb jeder Helix wird hingegen eine äußerst dichte Packung gefunden. Bei einem N-O-Abstand von nur 2.96 Å zwischen der Hydroxylgruppe eines und einer Cyanogruppe eines benachbarten Moleküls sind die entsprechenden Substituenten durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft (s. Abb. 4.11).

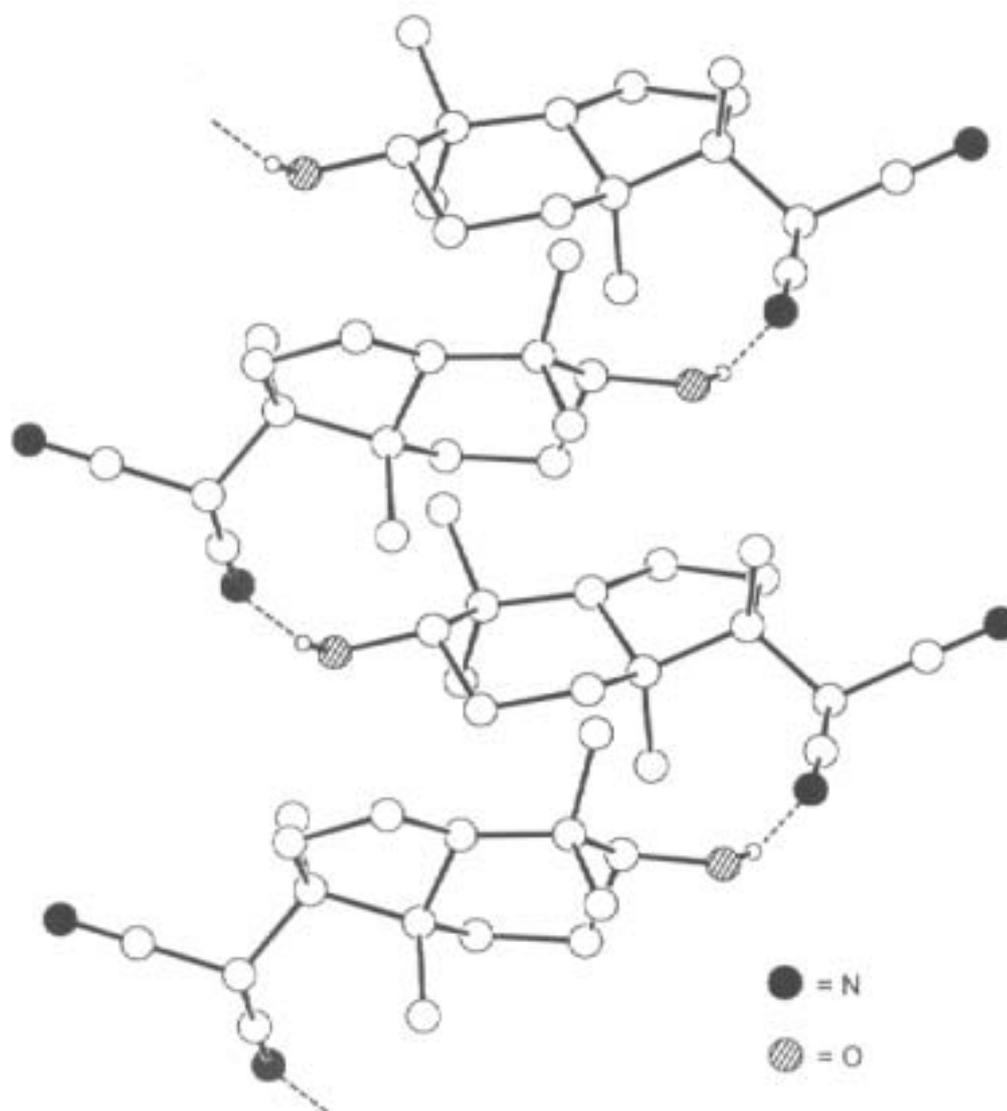


Abb. 4.11: Intermolekulare H-Brückenbindungen bei **82** im Festkörper.

Insgesamt implizieren die Besonderheiten dieses Packungstyps, dass die Kristallisation von **82** enantioselektiv verläuft. Gerade im Hinblick auf das besondere Interesse an einfachen Zugängen zu enantiomerenreinen Verbindungen wären diese chiralen Kristallisationsphänomene eine weitere Untersuchung wert; dies wurde jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

Bei der Analyse der relativen Stereochemie des Cyclisierungsproduktes **83** dienten vor allem die beobachteten NOE-Kontakte (s. Abb. 4.12) als Zuordnungskriterium. Dabei konnte insbesondere die *syn*-Orientierung der angulären Methylgruppe, des angulären Protons **3a-H** und der Dicyanomethylgruppe zweifelsfrei nachgewiesen werden, wie auch die Stereochemie an C-5.

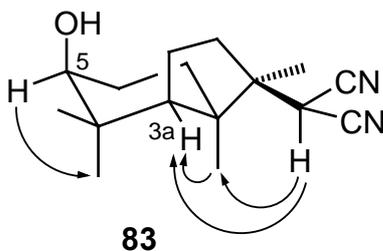


Abb. 4.12: Ausgewählte NOEs (Nuclear Overhauser Effekte) von **83**.

Ein zusätzlicher Beweis für die *axiale* Orientierung der Hydroxylgruppe in **83** konnte durch Reduktion des korrespondierenden Ketons **85** erhalten werden. Die Umsetzung von **85** mit Natriumborhydrid/Cer(III)-chlorid lieferte als Hauptprodukt nicht **83**, sondern den epimeren Alkohol **86** (s. Abb. 4.13). Letzterer zeigt, analog zu **82**, für 5-H bei $\delta = 3.58$ ppm ein Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von 10.8 bzw. 5.2 Hz.

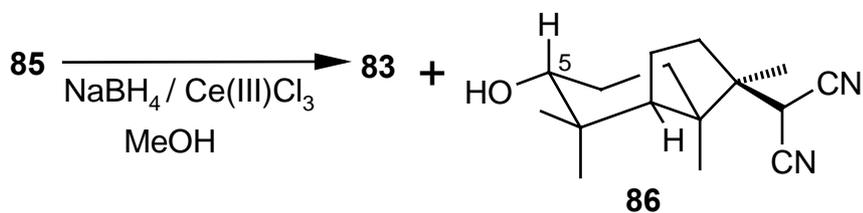


Abb. 4.13: Reduktion von **85**.

Durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (s. Abb. 4.14) konnte diese Interpretation der NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt werden: Die PET-Cyclisierung von **53** liefert neben **82** auch das *cis*-Hydrindan **83**.

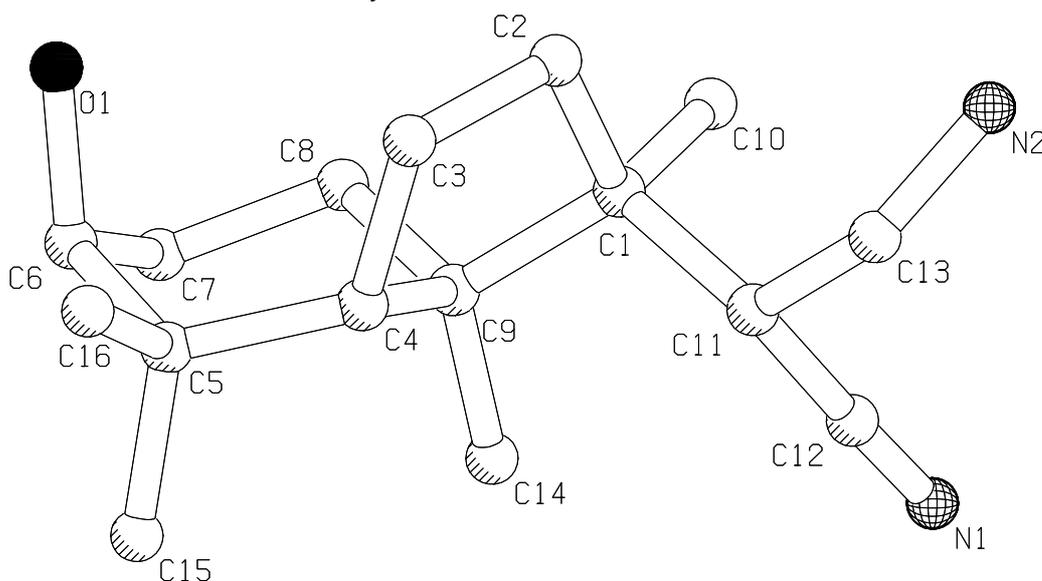


Abb. 4.14: Röntgenstrukturanalyse des *cis*-Hydrindans **83**.

4.5.6 PET-Cyclisierung von 54

Im Unterschied zu **52** und **53** lieferte die Belichtung des Tetraens **54** unter den oben beschriebenen Bedingungen nur ein einziges Produkt, das mit einer Ausbeute von 21% erhalten wurde.

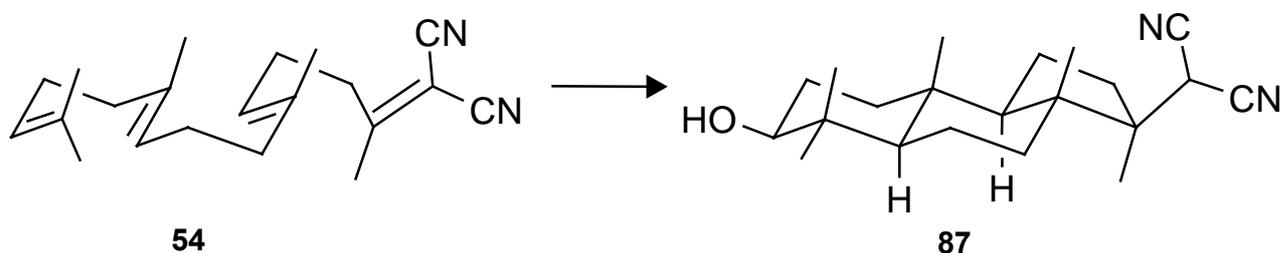


Abb. 4.15: Cyclisierung von **54** durch PET mit TMDCB/BP in Acetonitril/Wasser.

Die Strukturbestimmung dieses kristallinen Cyclisierungsproduktes **87** erfolgte weitestgehend auf der Grundlage NMR-spektroskopischer Daten. Hierbei konnte durch eine Reihe von NOE-Differenzspektren sowohl die jeweils equatoriale Orientierung von Hydroxyl- und Dicyanomethylgruppe, als auch die Ausrichtung aller angulären Substituenten bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass sowohl die angulären Methylgruppen, als auch die Wasserstoffatome an den Ringverknüpfungspunkten jeweils eine *syn*-Orientierung aufweisen. Die gefundenen Effekte sind an einem geometrie-optimierten Kraftfeldmodell dargestellt (s. Abb. 4.16); demzufolge ist **87** ein weitestgehend starres, *all-trans*-verküpftes tricyclisches System.

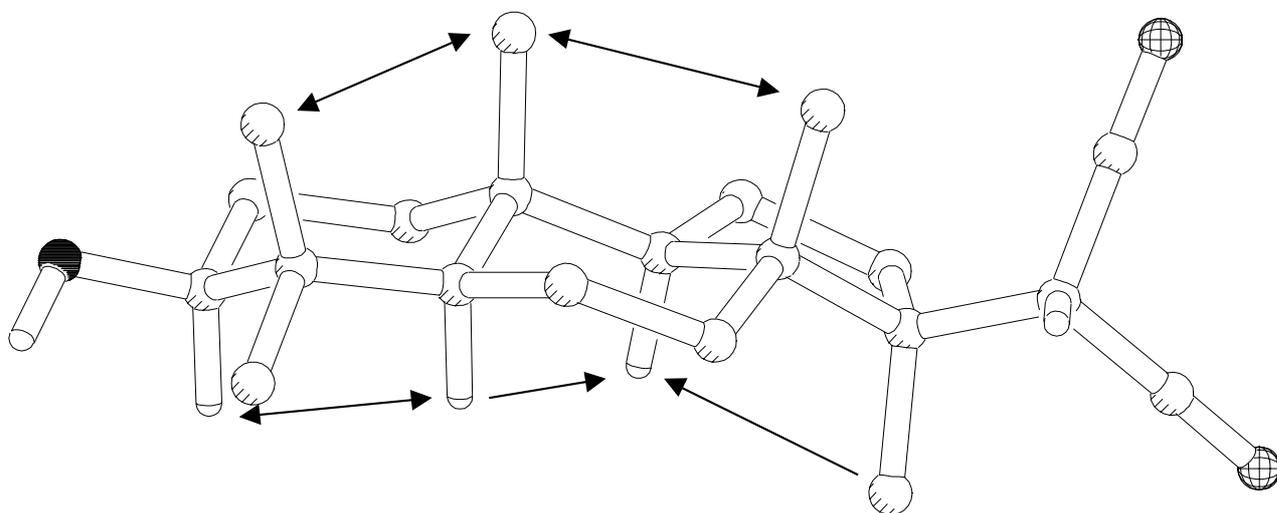
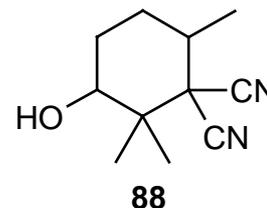


Abb. 4.16: Optimierte Geometrie (Kraftfeldmodell, HyperChem, MM+) des Tricyclus **87** mit ausgewählten NOEs.

4.6 Stereo- und Regioselektivität der Cyclisierungen

Für die zuvor beschriebenen lichtinduzierten Cyclisierungen an isoprenoiden Polyalken-1,1-dicarbonitrilen kann übereinstimmend festgestellt werden, dass die intramolekularen radikalischen Additionen an 1,1-dicyanosubstituierte Doppelbindungen ausschließlich im 5-*exo-trig*-Modus verlaufen. Alternativ vorstellbare 6-*endo-trig*-Reaktionen, durch die **52** in Analogie zur Cyclisierung von Geranylacetat (**24** → **49**) in das Cyclohexanderivat **88** überführt würde, konnten nicht beobachtet werden. Ausschlaggebend für diesen hochgradig regioselektiven Verlauf scheinen zwei Faktoren zu sein. Grundsätzlich erfolgen radikalische Additionen an C-C-Doppelbindungen mit elektronenziehenden Substituenten bevorzugt unter Bildung des resonanzstabilisierten Produkt-radikals (β -Addition)⁷. Dies gilt auch für intramolekulare Prozesse und unabhängig von der Art der Initiierung. Entsprechend wird bei der Cyclisierung von **52**, **53** und **54** nur die zu einem stabilisierten Dicyanomethylradikal (s. Kap. 4.1) führende 5-*exo-trig*-Variante gefunden. Darüber hinaus bewirken die besonderen Terminierungsprozesse der vorliegenden PET-induzierten Cyclisierung, dass ein einmal gebildetes stabilisiertes Produktradikal durch schnelle, irreversible Folgereaktionen kontinuierlich aus dem Gleichgewicht abgeführt wird.



Der letzte Cyclisierungsschritt, die Addition eines Cycloalkylmethylradikals an die dicyanomethylsubstituierte Doppelbindung verläuft bei **53** und **54** stereochemisch eindeutig. Die Produkte **82**, **83** und **87** zeigen jeweils eine *syn*-Orientierung der Dicyanomethyl- und der benachbarten angulären Methylgruppe; epimere Produkte konnten nicht isoliert werden. Dieser Befund wurde bereits früher von WARZECHA *et al.*^[38] auf so in jeweiligen Übergangszuständen der Cyclisierungen erreichte geringste sterische Hinderung zurückgeführt und soll im folgenden durch die Resultate semiempirischer Rechnungen (MOPAC 6.0) veranschaulicht werden. Das *trans*-Hydrindan **89** dient dabei als vereinfachtes Modell der bei der Bildung von **82** durchlaufenen radikalischen Zwischenstufe, **90** beschreibt das analoge Radikal auf den Wege zum nicht gebildeten epimeren Produkt.

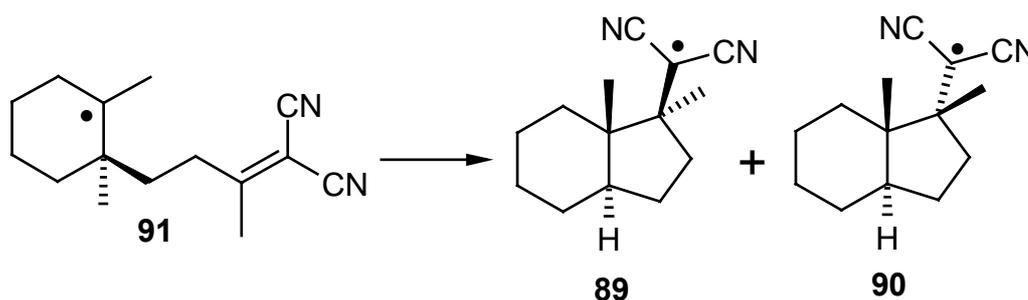


Abb. 4.17: Modellsysteme für die Ermittlung sterischer Wechselwirkungen in den Übergangszuständen der stereoselektiven 5-*exo-trig*-Cyclisierung zu **82**.

⁷ Ausnahmen sind nur bei der Addition besonders sperriger Radikale an Doppelbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in β -Position zu beobachten. Unter diesen Bedingungen kann die α -Addition mit Bildung des weniger stabilisierten Radikals überwiegen^[39].

Die durch UHF-Rechnungen mit AM1^[40] optimierten Geometrien von **89** und **90** sind in Abb. 4.18 und Abb. 4.19 dargestellt, ausgewählte Atomabstände und Torsionswinkel finden sich in Tab. 4.2.

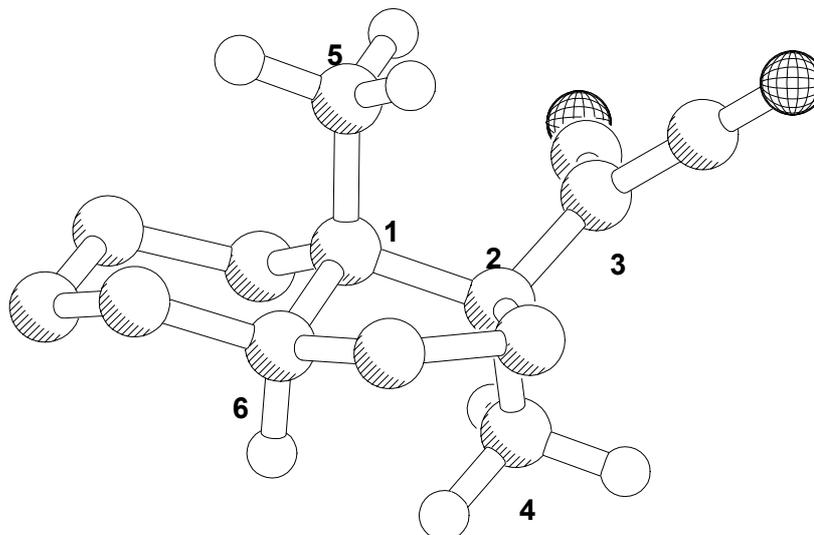


Abb. 4.18: Optimierte Geometrie von **89** (AM1-UHF-Rechnung).

Tab. 4.2: Berechnete Abstände und Torsionswinkel der Produktradikale **89** und **90**.

	89	90
d (C5-C3) [Å]	2.76	3.79
d (C5-C4) [Å]	3.84	2.79
∠ (C5-C1-C2-C3)	-39.35	-158.13
∠ (C5-C1-C2-C4)	-160.01	-36.53

Zur Ermittlung der exakten Konformation der Übergangszustände für die 5-*exo-trig*-Cyclisierungen des Cyclohexylmethylradikals **91** zu **89** bzw. zu **90** wurde entsprechend der von BOKENT vorgeschlagenen Prozedur^[41] wie folgt verfahren: Die Bindung C1-C2 diente als Reaktionskoordinate der Z-Matrix und wurde in einer Reihe von Einzelrechnungen über ein Intervall von 1.60-2.40 Å sukzessive verlängert. Die Sattelpunktgeometrie (=Struktur höchster Energie) wurde zunächst bei fixiertem C1-C2-Abstand verfeinert.

Nachfolgende MOPAC-Rechnungen (AM1-UHF mit Keyword:TS) unter Verwendung von „*eigenwert following*“ lieferten die stationären Geometrien **92** und **93**. Bei einer anschließenden Schwingungsanalyse (MOPAC, AM1-UHF, Keyword: FORCE) wurde gefunden, dass sowohl **92**, als auch **93** genau eine „*negative Frequenz*“ aufweisen und dass diese jeweils in Richtung der Reaktionskoordinate (C1-C2) lokalisiert ist. Damit war **92** als Übergangszustand (ÜZ) der Cyclisierung **91** → **89** identifiziert, während **93** den ÜZ der Reaktion **91** → **90** darstellt.

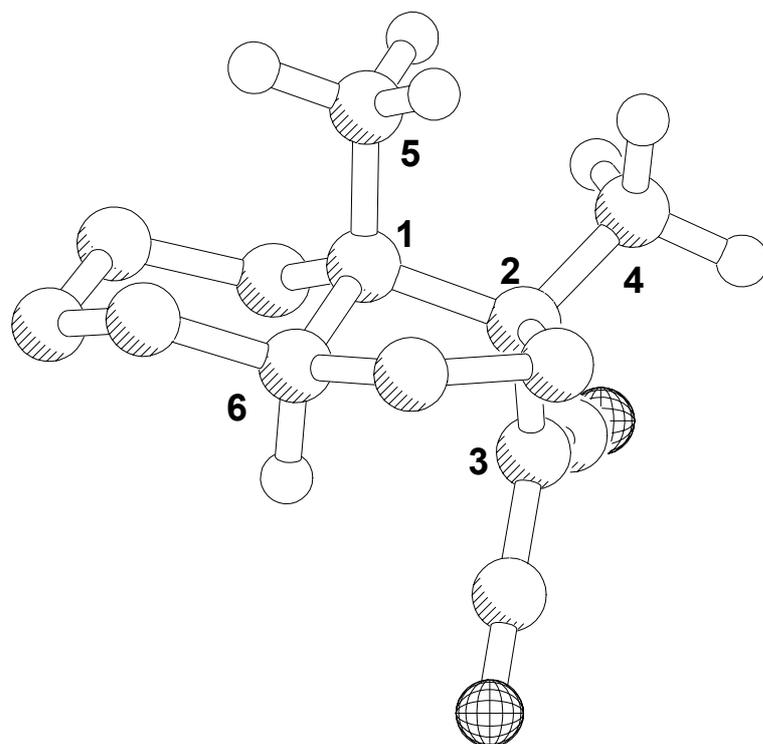


Abb. 4.19: Optimierte Geometrie von **90** (AM1-UHF-Rechnung).

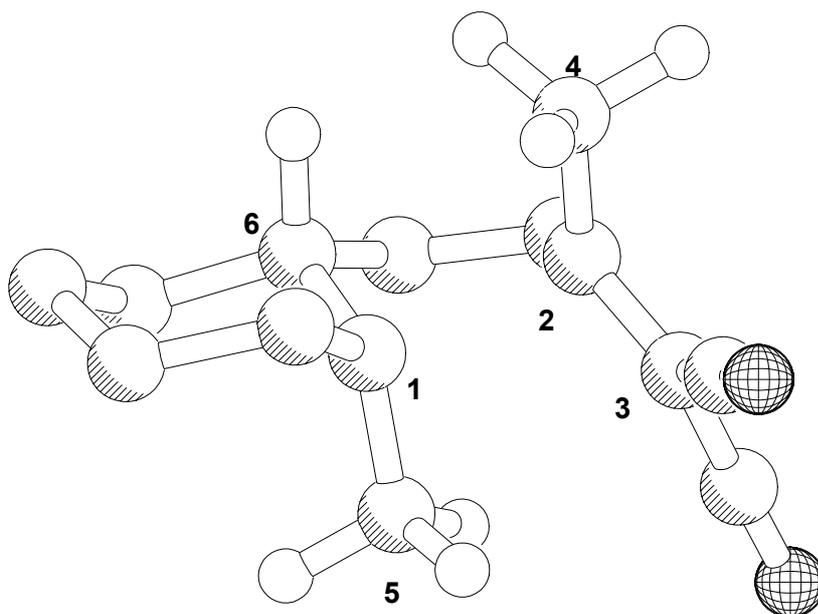


Abb. 4.20: Geometrie des Übergangszustands **92** der Cyclisierung **91** → **89**.

Charakteristische Größen der Übergangszustände **92** und **93** sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Auch **92** und **93** stellen die für radikalische Additionen typischen „frühen Übergangszustände“ dar. Der Abstand zwischen dem radikalischen Zentrum C1 und dem attackierten sp^2 -Zentrum C2 ist relativ groß, entsprechend hat die Bindung C2-C3 noch ihren vollen Doppelbindungscharakter.

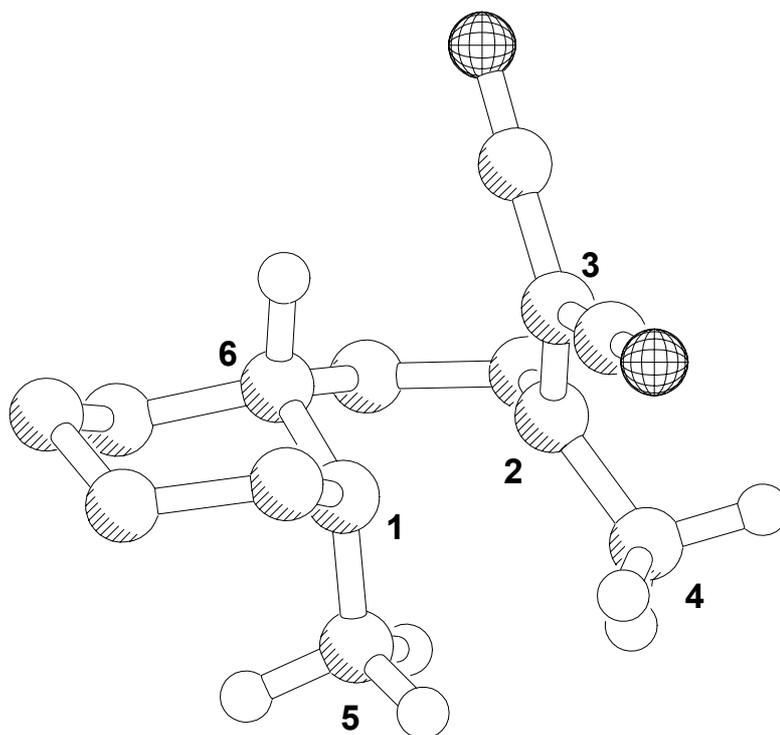


Abb. 4.21: Geometrie des Übergangszustands **93** der Cyclisierung **91** → **90**.

Tab. 4.3: Berechnete Atomabstände und Winkel der Übergangszustände **92** und **93**.

	92	93
d (C1-C2)	2.086	2.086
d (C1-C3)	2.754	2.720
d (C2-C3)	1.416	1.417
d (C5-C3)	2.833	3.831
d (C5-C4)	3.929	2.864
φ (C1-C2-C3)	102.040	100.335

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abb. 4.18 bis Abb. 4.21 auf eine, die die tatsächliche räumliche Ausdehnung der Atome korrekt wiedergebende Kalottendarstellung sowie auf die Darstellung der meisten H-Atome verzichtet. Doch selbst in der gegebenen Form dürften obige Darstellungen, bei denen die gezeichneten Atomradien nur 20% der VAN DER WAALS-Radien betragen, die unvorteilhafte Wechselwirkung der *pro*-angulären Methylgruppe C5 und der allylischen Methylgruppe C4 in **93** vermitteln. Damit scheint hinreichend erklärt, warum die Cyclisierungen von **53** und **54** bevorzugt nur über die zu **92** analogen Übergangszustände verlaufen und so auch nur diejenigen Produkte liefern, bei denen die Dicyanomethyl- und die benachbarte anguläre Methylgruppe *syn-periplanar* angeordnet sind.

Der bevorzugte Verlauf der Hex-5-enylradikal-Cyclisierung nach 5-*exo-trig* ist jedoch nicht vom Vorhandensein radikalstabilisierender Substituenten abhängig. Schon früh konnten

WALLING^[42a] und INGOLD^[42b] zeigen, dass selbst das unsubstituierte Hexenylradikal **94** nicht zum thermodynamisch bevorzugten Cyclohexylradikal **96**, sondern zum Cyclopentylmethylradikal **95** reagiert (s. Abb. 4.22). Dieser dem Verhalten homologer Carbokationen entgegengesetzte Reaktionsverlauf wurde mit einer Reihe verschiedener theoretischer Ansätze untersucht. So nutzten BECKWITH^[43a,b] und HOUK^[43c] empirische Kraftfelder, BISCHOF^[43d-f] und IGUAL^[43g] die semiempirische Methode MINDO/3. Zusammen mit kinetischen Daten^[42a, 43a] zur relativen Geschwindigkeit der *exo*- und *endo*-Cyclisierung von **94** ergibt sich ein mittlerweile allgemein akzeptiertes Bild, wonach die (letztlich thermodynamisch begünstigte) Bildung von **96** via 6-*endo-trig*-Ringschluss infolge unvorteilhafter sterischer Wechselwirkungen im vorgelagerten ÜZ **101** unterdrückt wird und die Cyclisierung stattdessen als 5-*exo-trig*-Prozeß via **100** zu **95** verläuft.

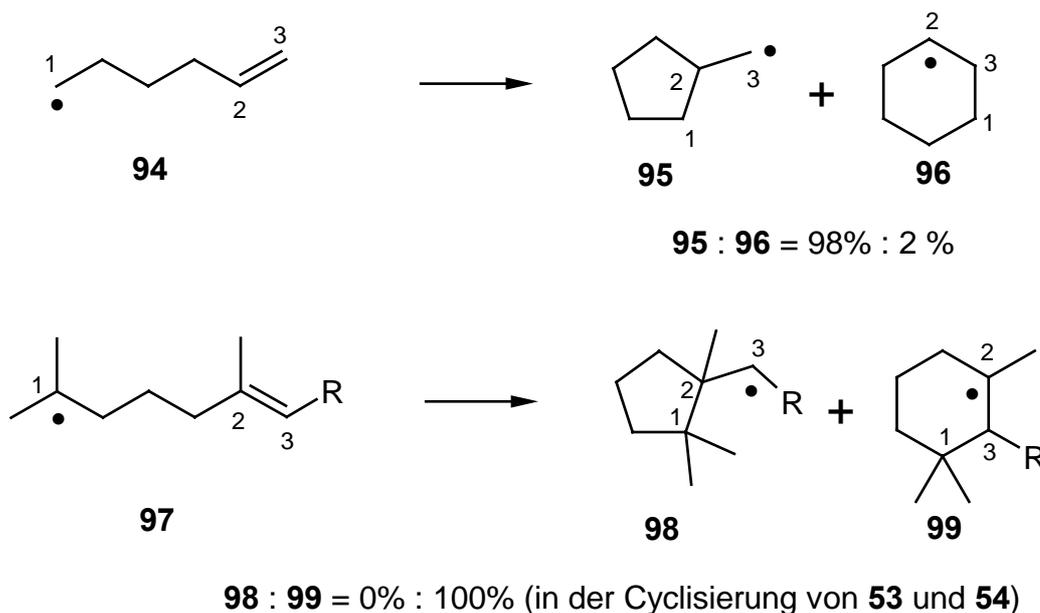


Abb. 4.22: *exo-endo*-Selektivität der Cyclisierung von Hex-5-enylradikalen.

Die Geometrien dieser Übergangszustände gemäß eigener AM1-Rechnungen sind in Abb. 4.23 und Abb. 4.24 dargestellt.

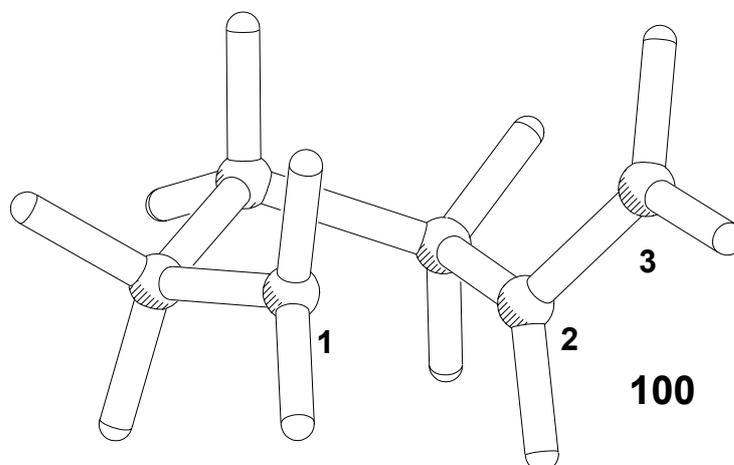


Abb. 4.23: AM1-UHF-optimierter Übergangszustand **100** für die 5-*exo-trig*-Cyclisierung von **94** → **95** in sesselähnlicher Konformation.

Auf die Angabe der berechneten Standardbildungswärmen von **100** und **101** soll jedoch verzichtet werden, da semiempirische Verfahren wie AM1 zwar – verglichen mit *ab initio*-Rechnungen – die Konformationen der Übergangszustände in hinreichender Genauigkeit reproduzieren, bei der Berechnung ihrer Energien jedoch notorisch versagen^[44].

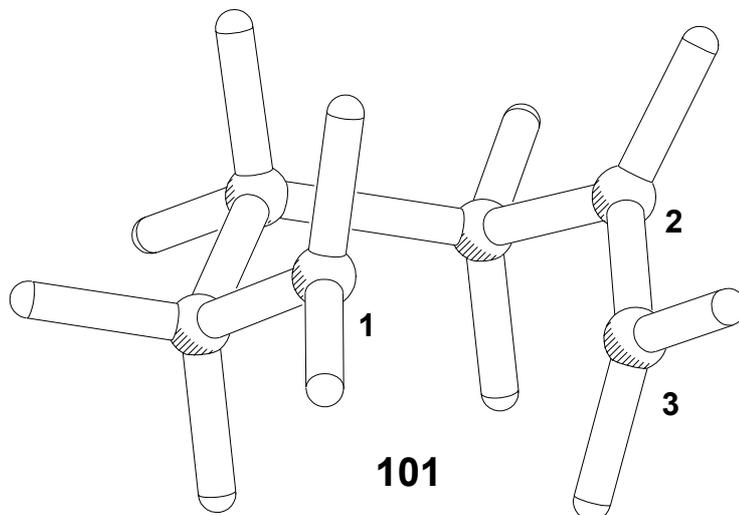


Abb. 4.24: AM1-UHF-optimierter Übergangszustand **101** für die 6-*endo-trig*-Cyclisierung von **94** → **96** (Sesselkonformation).

In einer kinetischen Studie konnte BECKWITH^[45] zeigen, dass das Produktverhältnis der Cyclisierung von Hexenylradikalen sehr stark durch Alkylsubstitution an der Doppelbindung (Position 2 in **94**, s. Abb. 4.22) beeinflusst wird. Beträgt das Verhältnis der relativen Cyclisierungsgeschwindigkeiten ($k_{1,5}$ für 5-*exo*, $k_{1,6}$ für 6-*endo*) für **94** noch $k_{1,5} / k_{1,6} = 48$, so wird dieses durch Methylsubstitution der Doppelbindung an Position 2 auf 0.62 reduziert; die zusätzliche Methylsubstitution des radikalischen Zentrums (entspricht **97** mit R=H) führt schließlich dazu, dass bei $k_{1,5} / k_{1,6} < 0.01$ nur noch das Produkt der 6-*endo-trig*-Cyclisierung (**98** mit R=H) gefunden wird. Dieser Befund wurde später^[43a] auf die durch die Substitution zunehmende sterische Hinderung gerade im ÜZ der 5-*exo-trig*-Cyclisierung zurückgeführt.

In den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Polyalken-1,1-dicarbonitrile **53** und **54** sowie bei **24** sind – im Vergleich zu der von BECKWITH untersuchten Verbindung – noch extremere sterische Bedingungen gegeben. Zur Veranschaulichung wurden AM1-UHF-Rechnungen zur Cyclisierung von **98** (mit R=CH₃) durchgeführt. Die geometrieoptimierten Übergangszustände der beiden denkbaren Ringschlussreaktionen sind in Abb. 4.25 und Abb. 4.26 dargestellt. Hierbei repräsentiert **102** den ÜZ der – *in dieser Arbeit nicht beobachteten* – 5-*exo-trig*-Cyclisierung eines isoprenoiden Polyalkensystems (**97** → **98**), während **103** den ÜZ der hier generell gefundenen 6-*endo-trig*-Cyclisierung (**97** → **99**) beschreibt.

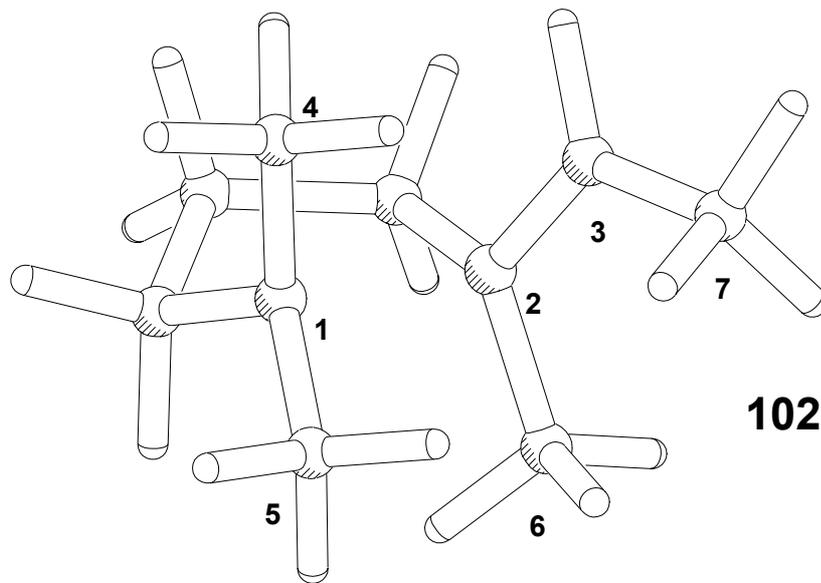


Abb. 4.25: AM1-UHF-optimierter ÜZ **102** für die 5-*exo-trig*-Cyclisierung von **97** → **98** in sesselähnlicher Konformation.

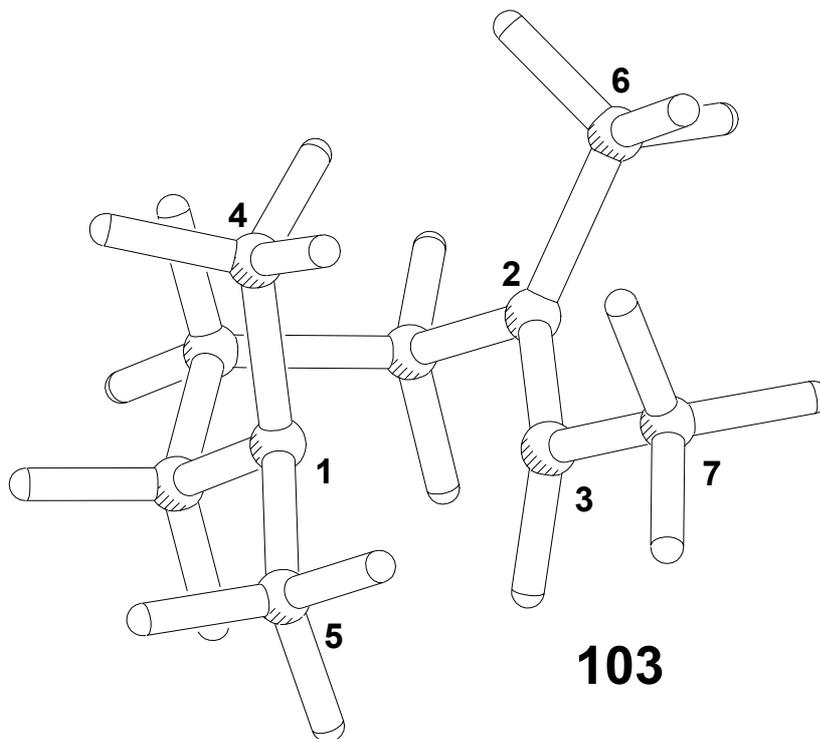


Abb. 4.26: AM1-UHF-optimierter ÜZ **103** für die 6-*endo-trig*-Cyclisierung von **97** → **99** (Sesselkonformation).

Charakteristische Parameter der ÜZ **102** und **103** sind in Tab. 4.4 zusammengefasst.

Tab. 4.4: Atomabstände d [Å] und Bindungswinkel φ [°] in den ÜZ der radikalischen Cyclisierung des isoprenoiden Modellsystems **97** (AM1-UHF-Rechnungen).

	102	103
d (C1-C2)	2.078	2.668
d (C1-C3)	2.721	2.094
d (C2-C4)	2.851	3.084
d (C2-C5)	2.891	3.839
d (C3-C4)	2.790	2.859
d (C3-C5)	3.448	2.781
d (C4-C6)	3.946	3.554
d (C4-C7)	3.602	3.241
d (C5-C6)	2.921	4.911
d (C5-C7)	3.761	3.123
φ (C1-C2-C3)	100.303	98.629

Auffällig ist bei den oben tabellierten Daten neben dem geringen C3-C4-Abstand in **102** vor allem die äußerst kurze Distanz zwischen C5 und C6 in diesem ÜZ. Die daraus resultierende abstoßende Wechselwirkung der H-Atome dieser Methylgruppen ist vermutlich die Hauptursache für die Desaktivierung des 5-*exo-trig*-Ringschlusses bei derartig substituierten Systemen. Der resultierende Wechsel des Ringschlussmodus bedeutet allerdings keineswegs eine wirkliche Aktivierung der 6-*endo-trig*-Cyclisierung. BECKWITH^[45] konnte vielmehr zeigen, dass die oben diskutierte Substitution des radikalischen Zentrums und der Doppelbindung nur zu einer drastischen Reduktion der Geschwindigkeitskonstanten der 5-*exo-trig*-Cyclisierung führt; $k_{1,5}(\text{rel})$ verringert sich dabei von 1.0 für **94** auf 0.0002 für **97** (mit R=H). Dabei bleibt der 6-*endo-trig*-Ringschluss weiterhin ein langsamer Schritt, der nur deshalb durchlaufen wird, weil der alternative Cyclisierungsmodus energetisch noch ungünstiger geworden ist.

Infolge der weiterhin geringen Geschwindigkeit der 6-*endo-trig*-Reaktionen – diese ist im Falle der isoprenoiden Polyalkene **24**, **53** und **54** eventuell sogar noch deutlich kleiner als bei **94** oder der Modellverbindung (**97**, R=H) – sind Cyclisierungskaskaden, die primär auf solchen Ringschlussreaktionen basieren, anfällig für alternative radikalische Desaktivierungsprozesse, welche eher zu Polymerisaten unbekannter Zusammensetzung als zu definierten Cyclisierungsprodukten wie **82**, **83** oder **87** führen. Es kann deshalb nicht verwundern, dass längere isoprenoide Polyalkene geringere Cyclisierungsausbeuten als ihre kürzeren Homologen liefern.

5 Zeitaufgelöste spektroskopische Studien zur PET-Cyclisierung mit Cyanoaromaten

5.1 Einführung

Die Cyclisierung von Geranylacetat (**24**, **D-1**⁸, s. Abb. 5.1) und seinen höheren Homologen durch PET mit dem Elektronenakzeptor Benzol-1,4-dicarbonitril in mikroheterogenen Systemen anionischer Detergentien^[27] erwies sich präparativ wenig sinnvoll, da die Isolierung der Cyclisierungsprodukte aus hochkonzentrierten SDS-Lösungen einen unverhältnismäßig hohen Aufwand erfordert.

Mit dem sterisch gehinderten 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-dicarbonitril (**A-1**⁹, TMDCB, s. Abb. 5.2) sind PET-Cyclisierungen auch in homogener Phase möglich^[38]; die zuvor beschriebenen Reaktionen von **52**, **53** und **54** demonstrieren die Leistungsfähigkeit dieses Akzeptors. Gaschromatographische Vergleichsmessungen ergaben, dass die bei Belichtung von **24** mit **A-1** und dem Codonor BP in Acetonitril/Wasser erhaltenen Produktgemische identisch mit denen früherer Umsetzungen in mikroheterogenen Systemen sind.

5.1.1 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Für ein genaueres Verständnis gerade der Initiierungs- und Terminierungsschritte dieser vielversprechenden Ringschlussreaktionen wurden Laserblitzphotolysen ($\lambda_{\text{exc}} = 308$ und 353 nm) mit zeitaufgelösten UV-spektroskopischen Untersuchungen und Messungen der transienten elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt^[46].

Zusätzliche Belichtungen unter photostationären Bedingungen sollten helfen, die Effizienz des bisher nur selten verwendeten **A-1** im Vergleich zu den gängigeren Akzeptoren abzuschätzen. Darüber hinaus sollten hierbei gewonnene Informationen zur Abhängigkeit der Cyclisierungsausbeute von Akzeptor- und Codonor-Konzentrationen, der Anwesenheit von Sauerstoff oder dem Lösungsmittel dazu dienen, die Reaktionsbedingungen präparativer Umsetzungen zu optimieren.

Neben den „cyclisierbaren“ isoprenoiden Polyalkenacetaten (s. Abb. 5.1) Geranylacetat (**D-1**, **24**), all-*trans*-Farnesylacetat (**D-2**, **26**), all-*cis*-Farnesylacetat (**D-2'**, nicht abgebildet) und all-*trans*-Geranylgeranylacetat (**D-3**, **20**) wurde auch die gemeinsame Stammverbindung Prenylacetat (**D-0**) als Elektronendonator in die zeitaufgelösten spektroskopischen Studien einbezogen. Hierdurch sollte die Möglichkeit der Oxidation der acetoxymethyl-substituierten Doppelbindung untersucht werden, um Informationen zur Regioselektivität des ET zwischen **D-1** (bzw. den höheren Homologen) und geeigneten Akzeptoren zu gewinnen.

⁸ Gemäß ihrer primären Funktion als (Elektronen)-Donoren in PET-Prozessen werden die Polyalkene im folgenden mit **D-n** bezeichnet.

⁹ Analog sind die als (Elektronen)-Akzeptoren verwendeten aromatischen Nitrile mit **A-m** bezeichnet.

Desweiteren wurden die drei Polyalken-1,1-dicarbonitrile **D-4 (52)**, **D-5 (53)** und **D-6 (54)** als Donoren verwendet.

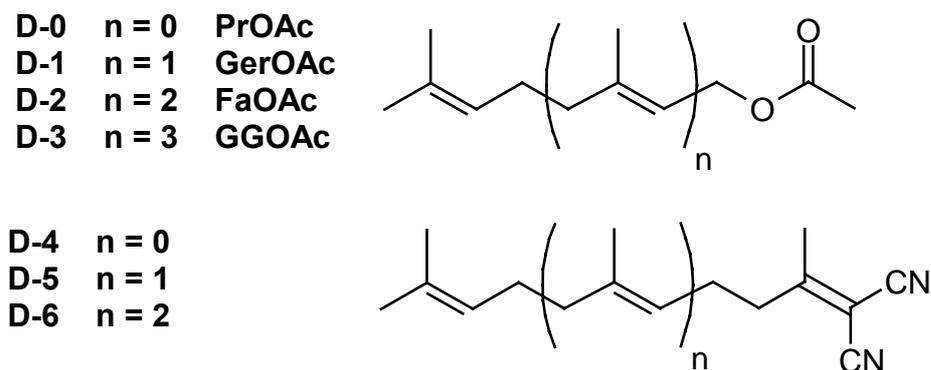


Abb. 5.1: Übersicht der als Donor verwendeten Polyalkene.

Als Elektronenakzeptoren wurden die in Abb. 5.2 dargestellten cyanoaromatischen Verbindungen verwendet.

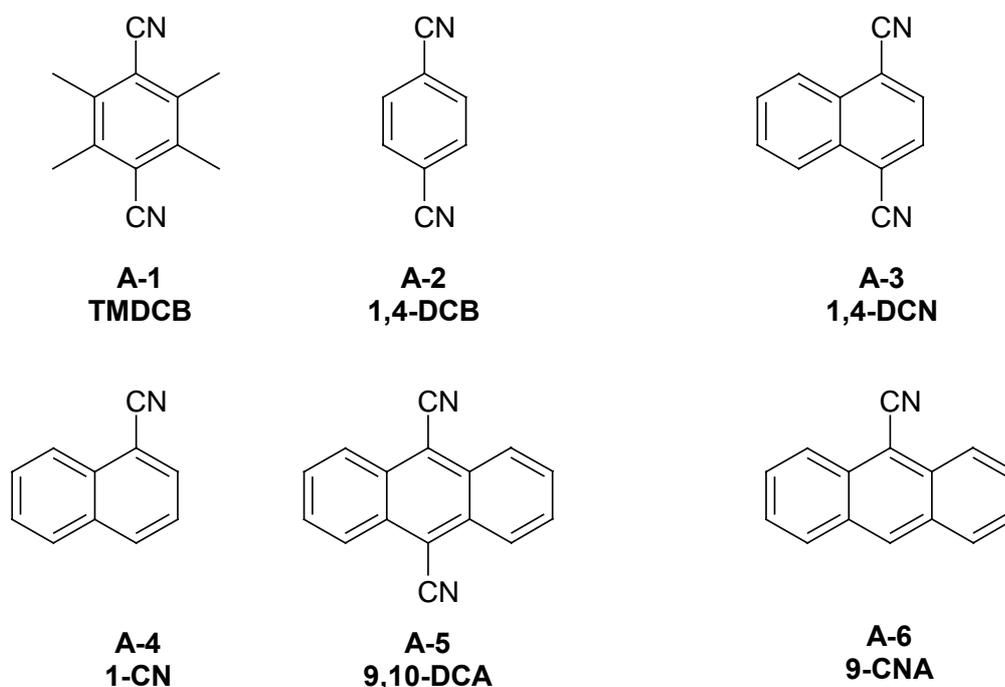


Abb. 5.2: Übersicht der verwendeten Akzeptoren.

5.1.2 Laserblitzphotolyse – Voraussetzungen und apparativer Aufbau

In der Regel können mit rein präparativen Mitteln durchgeführte und somit auf die Produktanalyse beschränkte Studien, z.B. Belichtung unter stationären Bedingungen, nur unzureichende Informationen zum Mechanismus einer (Photo)-Reaktion liefern. Zur Charakterisierung auftretender reaktiver Zwischenprodukte und ihrer Auf- und Abbaukinetik sind zwei Probleme zu bewältigen:

- Die zu untersuchende Reaktion muß innerhalb eines – im Vergleich zur Gesamtreaktionszeit – möglichst kurzen Zeitraumes initiiert werden. Hierbei müssen sehr schnell gut messbare Anfangskonzentrationen an reaktiven Spezies, z.B. angeregten Molekülen, erreicht werden, um bei einer gegebenen Detektorempfindlichkeit nicht nur den zeitlichen Verlauf der Konzentration des primären Reaktionsproduktes, sondern auch die dann eventuell deutlich niedrigeren Konzentrationen der in verzweigenden Folgereaktionen gebildeten Spezies hinreichend lange verfolgen zu können.
- Während der Reaktion müssen relevante Parameter, z.B. die konzentrationsabhängigen UV-Absorptionen der beteiligten Spezies (Transienten) mit einer für die nachfolgende kinetische Analyse hinreichend hoher Zeitauflösung aufgezeichnet werden. Nur so kann gewährleistet werden, dass zufällig überlappende UV-Absorptionen zweier verschiedener Spezies nicht einer gemeinsamen Kinetik zugeordnet werden.

Auf der Grundlage der von PORTER entwickelter Blitzlichtphotolyse^[47a] können mit der Entwicklung leistungsfähiger gepulster Laser seit Ende der sechziger Jahre experimentelle Aufbauten realisiert werden, die diesen Anforderungen genügen^[47b]. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Apparatur ist in Abb. 5.3 skizziert.

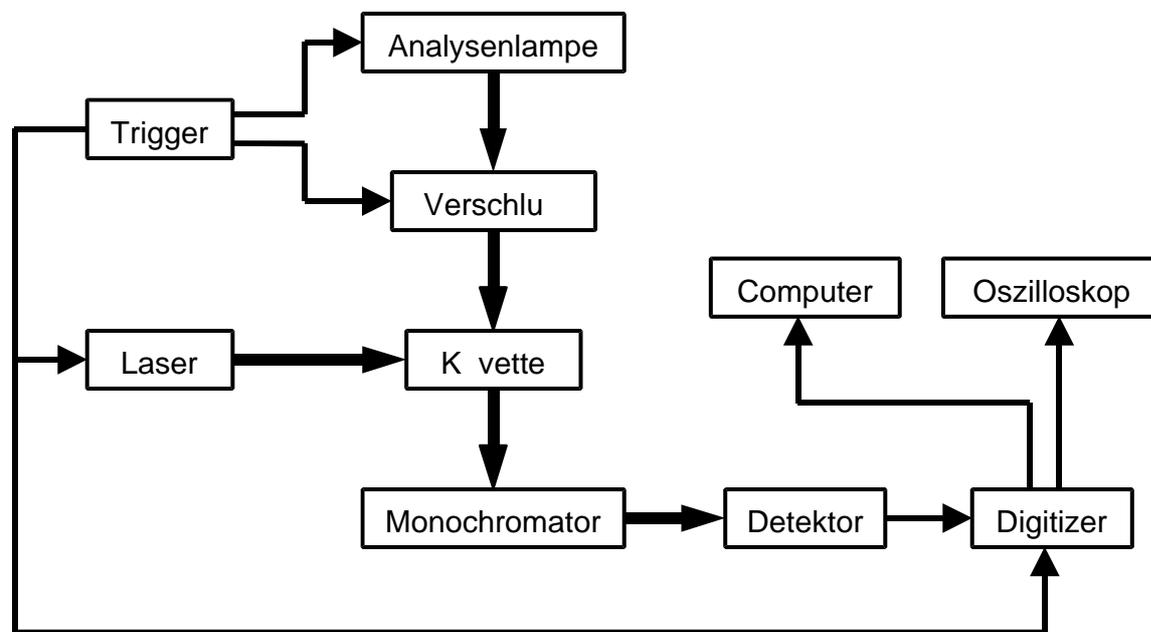


Abb. 5.3: Laserblitzphotolyse mit UV-Transientendetektion (schematische Darstellung).

Die zu untersuchende Probe befindet sich in einer Küvette in den gekreuzten Strahlengängen eines gepulsten Lasers und einer kontinuierlich arbeitenden Analysenlampe, deren breitbandiges Emissionsspektrum von 200 bis 900 nm reicht. Außerhalb der Messung (Transientendetektion) ist die Probe durch einen Verschluss (Shutter) vor Belichtung durch das Analysenlicht der hier verwendeten Xenon-Hochdrucklampe geschützt, gleichzeitig wird damit der als Detektor genutzte Verstärker (Photomultiplier) vor Dauerbelichtung geschützt. Für eine präzise Detektion der Transienten einer Photoreaktion ist die Lichtleistung dieser Lampe im Normalbetrieb jedoch nicht ausreichend. Deshalb wird auf ein Auslösungssignal (Trigger) hin die Versorgungsspannung der Xenon-Lampe durch eine Kondensatorentladung kurzzeitig ca. um das 100-fache erhöht. Hieraus resultiert eine um den Faktor 30 vergrößerte Strahlungsleistung. Nachdem der insgesamt ca. 2 ms andauernde

Lichtblitz der Analysenlampe seine maximale Intensität erreicht hat, werden automatisch der Verschluss geöffnet und ein Laserpuls mit einer Länge von 10-20 ns ausgelöst. Jede durch diesen Laserblitz induzierte Änderung der optischen Dichte der Probe kann in ihrem zeitlichen Verlauf in Form der am Photomultiplier abgegriffenen proportionalen Spannungsdifferenzen verfolgt werden; es werden also immer Änderungen relativ zur Situation vor dem Laserblitz gemessen. In jeder Messung wird dabei jeweils nur eine, am nachgeschalteten Monochromator eingestellte Wellenlänge untersucht; Übersichtsspektren werden durch Kombination von Einzelmessungen bei verschiedenen Wellenlängen erhalten. Die bei einer spezifischen Wellenlänge gemessenen Spannungsänderungen sind je der Änderung der Intensität des aus der Küvette austretenden Analysenlichtes bei dieser Wellenlänge proportional; diese wiederum korreliert gemäß dem mit der Konzentration der in der Probe absorbierenden Spezies (LAMBERT-BEERSches Gesetz).

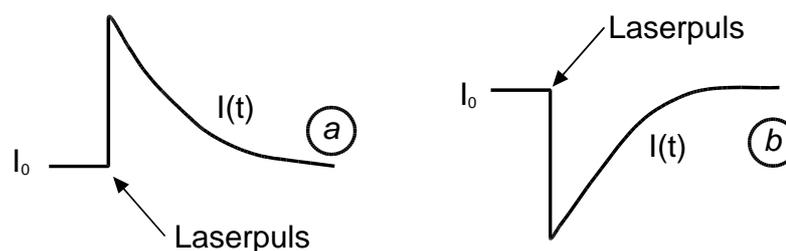


Abb. 5.4: a) Abbau eines Transienten; b) Rückbildung einer absorbierenden Spezies (Abbau des Ausbleichens).

Betrachtet man während eines solchen Prozesses nicht die Absorption der neu gebildeten Spezies, sondern diejenige ihres Vorläufers, des durch den Laserpuls erst angeregten Substrats, so wird typischerweise der in Abb. 5.4b schematisierte Signalverlauf gefunden; die Verringerung der Eduktkonzentration durch eine schnelle Photoreaktion resultiert entsprechend einer reduzierten Grundabsorption (Ausbleichen, *bleaching*) in einem negativen Signal. Erfolgt die Bildung des Folgeproduktes reversibel, so dokumentiert sich dies im Rückgang des Ausbleichens im Eduktspektrum unter Wiederherstellung der ursprünglichen Absorbanz.

5.2 Absorption und Fluoreszenz der Akzeptoren

Die Absorptions- und Emissionsspektren von **A-1** sind in Abb. 5.5 dargestellt; das Maximum der Fluoreszenz liegt bei etwa 350 nm, die Energie des ersten angeregten Singulettzustands $^1\mathbf{A-1}^*$ entspricht ca. 85 kcal mol⁻¹. In Acetonitril beträgt die Lebensdauer τ_f von $^1\mathbf{A-1}^*$ unter Argon 6.3 ns, die Geschwindigkeitskonstante der Löschung durch Sauerstoff, k_{ox} , $1.5 \cdot 10^{10}$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹. Eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit besteht nicht; in Methanol wurden $\tau_f = 6.0$ ns und $k_{ox} = 1.6 \cdot 10^{10}$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹ gemessen.

Zeitaufgelöste Messungen an **A-2**, etwa die Löschung der Fluoreszenz ($\tau_f = 9.7$ ns in Acetonitril) durch BP wurden nicht durchgeführt. Stationäre Messungen sind wegen der gerin-

gen Absorption von **A-2** bei $\lambda > 300$ nm nicht möglich¹⁰. Mit **A-1** tritt diese Schwierigkeit nicht auf; die langwellige Ausdehnung des Absorptionsspektrums bis etwa 330 nm ermöglicht die selektive Anregung in Gegenwart von BP.

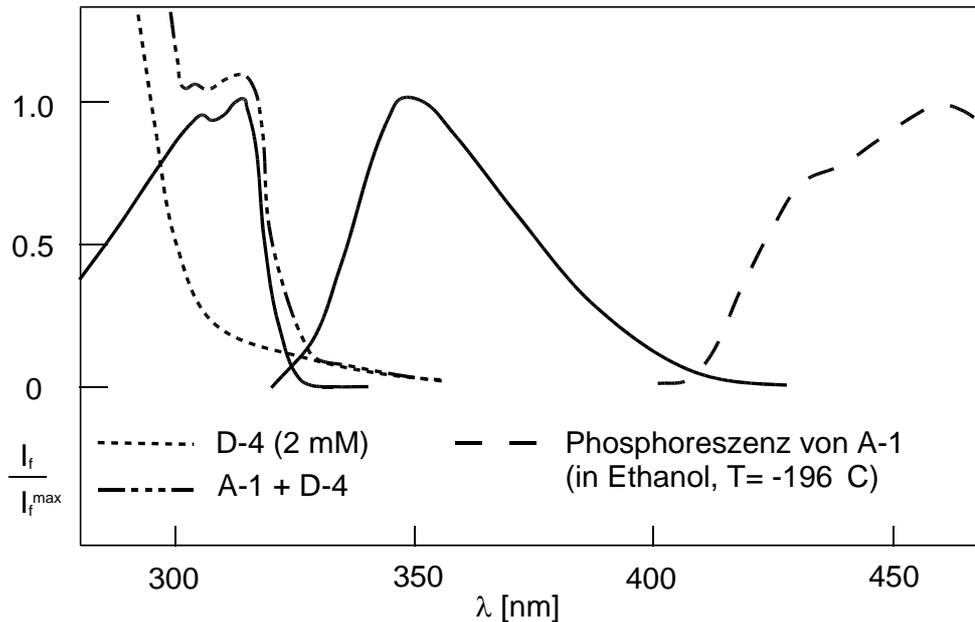


Abb. 5.5: Absorptionsspektren von **A-1** und **D-4** sowie Emissionsspektrum von **A-1**.

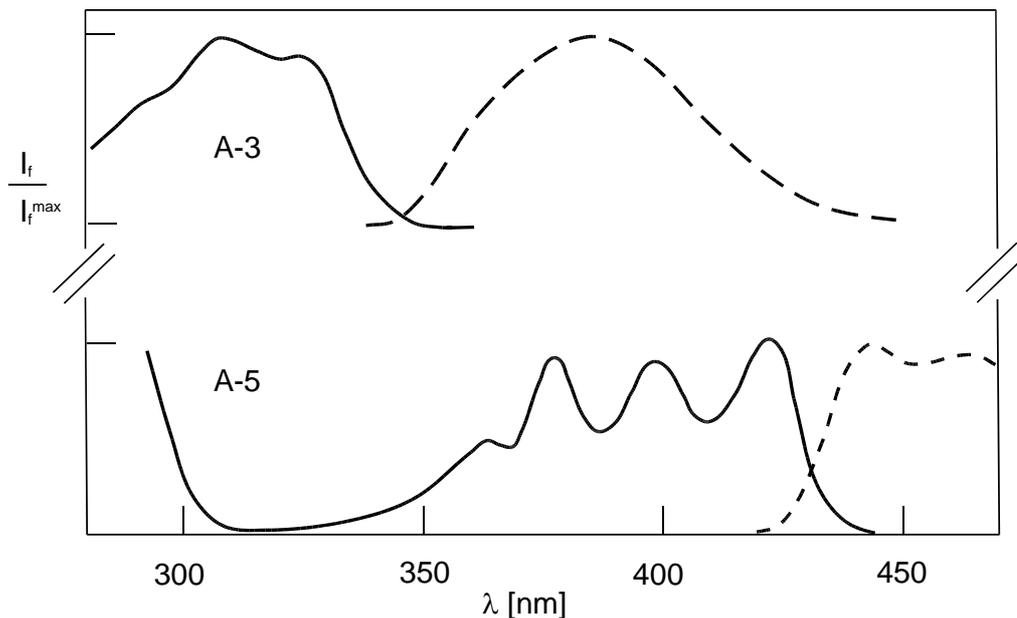


Abb. 5.6: Absorptions- und Fluoreszenzspektren (gestrichelt) von **A-3** und **A-5**.

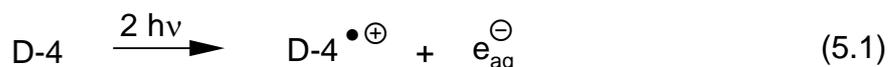
Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **A-3** und **A-5** sind im Vergleich zu **A-1** leicht, bzw. stark langwellig verschoben (s. Abb. 5.6)

¹⁰ Bei präparativen Umsetzungen^[27] mit **A-2** / BP in einem Rayonet-Photoreaktor (RPR-3000Å-Lampen) werden infolge der Überlappung der Absorptionsspektren beide Spezies angeregt.

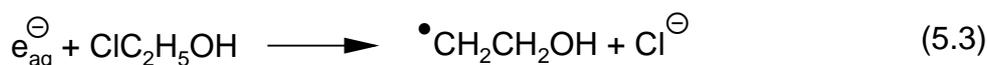
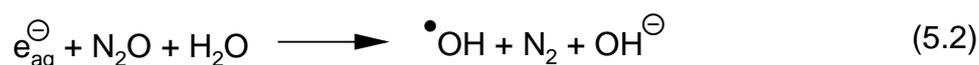
5.3 Photoionisation von D-4

Im Idealfall ist der Mechanismus einer Reaktion aus direkter Beobachtung und spektroskopischer Charakterisierung kurzlebiger Folgeprodukte des Substrats und der Ermittlung ihrer Auf- und Abbaukinetik zugänglich. Bei einer PET-Cyclisierung des Polyalken-Radikalkation $D^{\bullet\oplus}$ eines beiden ersten spektroskopisch relevanten Intermediate. Entsprechend wurde versucht, diese Spezies nach einer von GURDZADYAN und GÖRNER beschriebenen Methode^[48] durch Photoionisation bei $\lambda_{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$ zu erzeugen und spektroskopisch zu charakterisieren.

Wird **D-4** unter diesen Bedingungen in wässrigem Methanol (0.2 mol dm^{-3}) angeregt, so beobachtet man schon während des 20 ns Laserimpulses einen der beiden Haupttransienten mit $\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$ (s. Abb. 5.7).

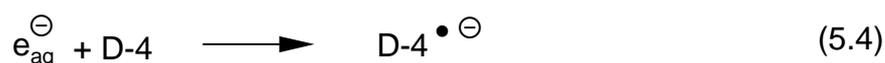


Die Hypothese, diese Absorption könne dem nach (5.1) gebildeten solvatisierten Elektron (e_{aq}^{\ominus}) zugeordnet werden, wird durch Abfangexperimente mit N_2O , s. (5.2) und 2-Chlor-ethanol (5.3) bestätigt: In N_2O -gesättigter Lösung – die Lebensdauer des solvatisierten Elektrons beträgt hier infolge eines sehr effektiven Löschprozesses weniger als 5 ns – ist dieser Transient nicht zu beobachten.



Der biphotonische Charakter der Photoionisation nach (5.1) kann durch Vergleich der Laserintensität I_L mit der Elektronenausbeute – gemessen als Änderung der Absorption bei $\lambda = 700 \text{ nm}$ (ΔA_{700}) – bestätigt werden: Auftragung von ΔA_{700} gegen I_L liefert anstelle eines für monophotonische Prozesse zu erwartenden linearen Zusammenhangs einen nach oben gekrümmten Kurvenverlauf. Die Quantenausbeute der Elektronenabgabe unter Argon ermittelt sich durch Vergleich mit Kaliumiodid unter identischen Anregungsbedingungen (I_L ca. 5 MW cm^{-2}) zu ≤ 0.01 .

Interessanterweise beträgt die Lebensdauer eines solvatisierten Elektrons in Argon-gesättigter Lösung von **D-4** ($3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) auch in Abwesenheit zusätzlicher Löscher nur 100 ns. Dieser Befund deutet auf eine schnelle Addition des Elektrons ($k_4 = 3 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹¹ an **D-4** hin.



Das resultierende UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei $\lambda \leq 310 \text{ nm}$ und dehnt sich bis etwa 550 nm aus.

¹¹ Die Indizierung der Geschwindigkeitskonstanten k_i erfolgt auf der Grundlage von a) nummerierten Reaktionsgleichungen dieses Kapitels, wobei die Kapitelnummern jeweils unterdrückt sind: (5.i) $\rightarrow k_i$ sowie b) basierend auf nummerierte Einzelschritten in den Reaktionsschemata.

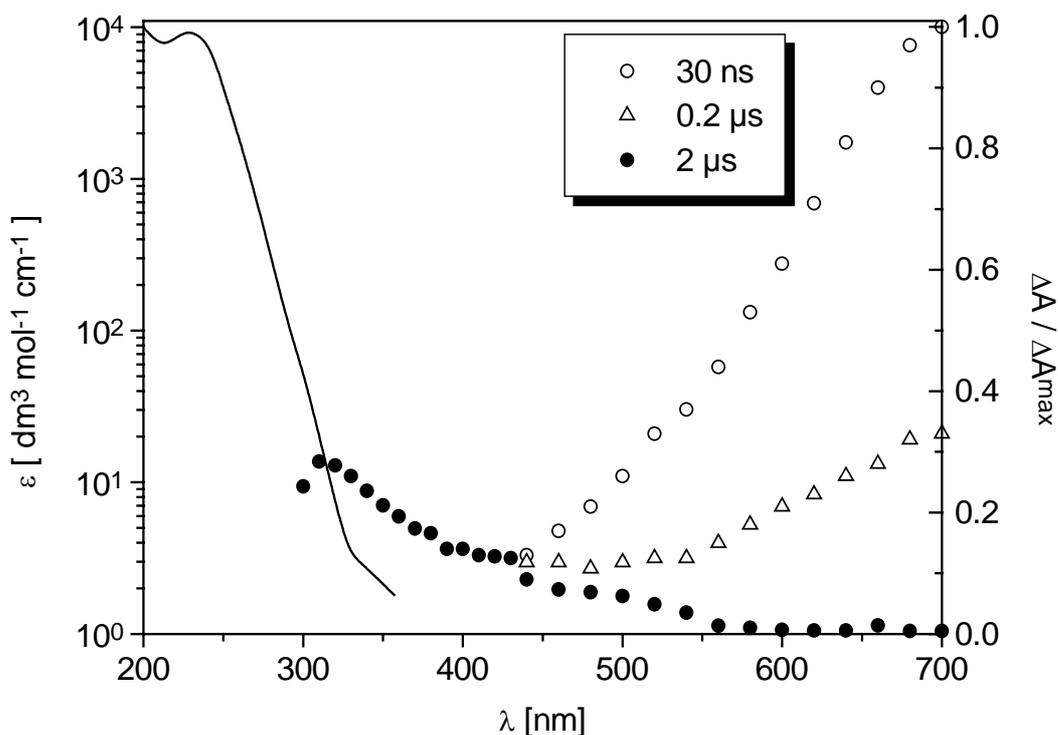


Abb. 5.7: Absorptionsspektrum von **D-4** und transiente Absorption bei der Photoionisation von **D-4** ($\approx 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$) in Argon-gesättigter wässriger Lösung in Anwesenheit von $\approx 0.2 \text{ mol dm}^3$ Methanol.

Dieser Transient ($\tau = 50 \mu\text{s}$) wird dem Dinitril-Radikalanion **D-4** $^{\ominus}$, s. (5.4), zugeordnet, denn er tritt nicht auf, wenn e_{aq}^{\ominus} durch N_2O (5.2) abgefangen wird. Zudem ist die Reduktion der 1,1-Dicarbonitrile unter Berücksichtigung des Reduktionspotentials von 2-Isopropylidenmalonodinitril ($E_{\text{red}} = -1.69 \text{ V vs. SCE}$)^[36a] leicht möglich. Durch *square wave voltammetry* ermittelte Reduktionspotentiale der D-n bestätigen diese Interpretation. Insgesamt zeigen die Untersuchungen zur Photoionisation, dass **D-4** $^{\ominus}$ mit niedriger Ausbeute gebildet wird, sein Absorptionsspektrum unter den verfügbaren Bedingungen infolge des offensichtlich äußerst geringen Absorptionskoeffizienten und der kurzen Lebensdauer gerade in nukleophilen Solventien jedoch nicht meßbar ist.

Detaillierte Angaben zum Mechanismus der PET-Cyclisierung sind deshalb nur durch UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen der Akzeptoren und Codonoren bzw. ihrer reaktiven Intermediate möglich.

5.4 Löschung der Fluoreszenz der aromatischer Nitrile

Die angeregten Singulett-Zustände $^1A^*$ aromatischer Nitrile können als Elektronenakzeptoren (Oxidationsmittel) fungieren. Erfolgt die Anregung in polaren Lösungsmitteln in Anwesenheit von Elektronendonoren (D), so zeigen die Cyanoaromaten verringerte Fluoreszenz-Quantenausbeuten Φ_f und Fluoreszenzlebensdauern τ_f . In Konkurrenz zur Fluoreszenz tritt die Desaktivierung von $^1A^*$ durch Elektronentransfer (ET) unter Bildung des Akzeptor-Radikalanions (A^{\ominus}) und des Donor-Radikalkations (D^{\oplus}) gemäß Reaktion (5.6). Entsprechende Prozesse sind für Benzol-1,4-dicarbonitril (**A-2**)^[24, 49] und Anthracen-9,10-dicarbonitril (**A-5**)^[50, 51] dokumentiert.



Die Reduktionspotentiale der angeregten Zustände E_{red}^* und die Fluoreszenzlebensdauern τ_f der Elektronenakzeptoren in Acetonitril sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Das für **A-1** durch *square wave voltammetry* ermittelte Grundzustandsreduktionspotential E_{red} von -2.17 V vs. Ag/0.001 mol dm⁻³ AgNO₃ ist in guter Übereinstimmung mit dem von GASSMANN berichteten Wert^[52].

Tab. 5.1: Reduktionspotentiale und Fluoreszenzlebensdauern der Singulettzustände ${}^1A^*$ der Elektronenakzeptoren

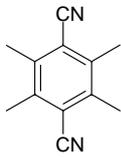
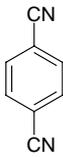
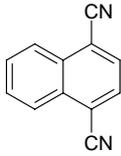
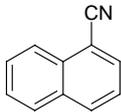
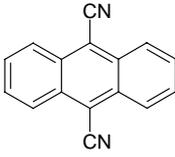
Akzeptor	E_{red}^* [V] ^b vs. SCE	τ_f ^c [ns]
A-1	1.91	6.3
A-2	2.67	9.7
A-3	2.17	10.1
A-4	1.90	8.9
A-5	1.97	15.3
A-6	1.40	17.2

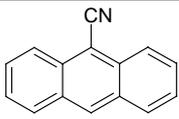
Systematische Untersuchungen zur Löschung der Fluoreszenz der Akzeptoren mit verschiedenen Elektronendonoren in unterschiedlichen Lösungsmitteln jeweils eine lineare Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von der Donorkonzentration.

Aus den Steigungen der Geraden ($= K_{\text{SV}}$) dieser STERN-VOLMER-Auftragungen wurden Donor-Halbkonzentrationen¹² ($D_{1/2} = 1/K_{\text{SV}}$) sowie die Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlöschung ($k_6 = K_{\text{SV}} / \tau_f$) bestimmt.

¹²Bei dieser Konzentration ist die Fluoreszenz auf 50% des Ursprungswertes Φ_0 in Abwesenheit des Donors reduziert.

Tab. 5.2: Geschwindigkeitskonstanten k_6 und Halbkonzentrationen $D_{1/2}$ für die Fluoreszenzlöschung der Akzeptoren mit Polyalkenen.

Akzeptor ^a	Donor	Solvens ^b	k_6 [$10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	$D_{1/2}$ [mol dm^{-3}]
 A-1	D-0	CH ₃ CN	0.2	0.8
	D-1	CH ₃ CN	5	0.032
	D-2	CH ₃ CN	10	0.016
	D-3	CH ₃ CN	< 3	> 0.05
	D-4	CH ₃ CN / H ₂ O ^c	— ^d	— ^d
	D-6	CH ₃ CN / H ₂ O ^c	≈8.0	≈0.02
 A-2	D-0	CH ₃ CN	10	0.01
	D-1	CH ₃ CN	13	0.008
 A-3	D-0	CH ₃ CN	5	0.020
	D-1	CH ₃ CN	9	0.011
	D-2	CH ₃ CN	10	0.01
	D-3	CH ₃ CN	5	0.02
	D-4	CH ₃ CN	14	0.007
 A-4	D-1	CH ₃ CN	9	0.012
	D-2	CH ₃ CN	10	0.011
	D-4	CH ₃ CN	15	0.007
 A-5	D-0	CH ₃ CN	0.5	0.131
	D-1	CH ₃ CN	7	0.009
	D-2	CH ₃ CN	8	0.008
	D-4	CH ₃ CN	2	0.033
	D-4	CH ₃ CN / H ₂ O ^c	≤ 4	≥ 0.016
	D-6	CH ₃ CN	10	0.007
	D-6	CH ₃ CN / H ₂ O ^c	14	0.005

Akzeptor ^a	Donor	Solvens ^b	k_6 [10 ⁹ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	$D_{1/2}$ [mol dm ⁻³]
 A-6	D-0	CH ₃ CN	< 0.2	> 0.29
	D-1	CH ₃ CN	0.2	0.29
	D-2	CH ₃ CN	0.6	0.097

^aAnregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 315, 330$ und 410 nm (für A-m), $m=1,3,5$. ^bUnter Argon. ^cMit 10 mol dm^{-3} Wasser. ^dUnter photostationären Bedingungen nicht möglich; s. Text.

Tab. 5.3: Geschwindigkeitskonstante k_6 und Halbkonzentration $D_{1/2}$ für die Fluoreszenzlöschung der Akzeptoren mit anderen Donoren.

Akzeptor ^a	Donor	Solvens ^b	k_6 [10 ⁹ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	$D_{1/2}$ [mol dm ⁻³]
A-1	DMA	CH ₃ CN	25	0.006
	DABCO	CH ₃ CN	14	0.011
	BP	CH ₃ CN	13	0.012
		CH ₃ CN / H ₂ O ^c	11	0.014
		CH ₃ OH	6	0.026
		CH ₂ Cl ₂	<1	>0.159
A-3	BP	CH ₃ CN	14	0.007
A-4	BP	CH ₃ CN	12	0.009
A-5	BP	CH ₃ CN	3	0.022
	DMA	CH ₃ CN	38	0.002
	DABCO	CH ₃ CN	22	0.003
A-6	DMA	CH ₃ CN	10	0.006

^aAnregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 315, 330$ und 410 nm (für A-m), $m=1,3,5$. ^bUnter Argon. ^cMit 10 mol dm^{-3} Wasser.

Die exakte Bestimmung der STERN-VOLMER-Konstanten K_{SV} für die Löschung von ^{1*}**A-1** sowie ^{1*}**A-3** durch die Polyalken-1,1-dicarbonitrile **D-4**, **D-5** und **D-6** erwies sich als schwierig. Bei einer für **A-1** und **A-3** erforderlichen Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} \leq 320$ nm zeigen auch die Donoren deutliche Absorption (s. Abb. 5.5). Für **D-4** wurden molaren Absorptionskoeffizienten von $\epsilon_{228} = 1.05 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $\epsilon_{312} \approx 10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ gefunden, dies entspricht einer **D-4**-Konzentration von $\approx 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ für eine gleichstarke Absorption von **D-4** und **A-1** im Bereich von 310-320 nm. Damit sind Untersuchungen zur Fluoreszenzlöschung von **A-1** durch die D-n ($n = 4-6$) auf Polyalken-Konzentrationen von weniger als 10 mmol dm^{-3} beschränkt. Für den langwelliger absorbierenden Akzeptor **A-5** ($\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm) besteht eine derartige Limitierung hingegen nicht.

Die ermittelten Halbkonzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlösung sind in Tab. 5.2 und Tab. 5.3 zusammengefasst.

Im Falle der isoprenoiden Acetate steigen die Geschwindigkeitskonstanten von $k_6 = 0.2 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für die Löschung von **A-1** für Prenylacetat (**D-0**) bis $k_6 = (0.5-1.0) \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für die Löschung von (A-m, m = 1,3,5) durch die höheren Homologen Geranylacetat (**D-1**) und all-*trans*-Farnesylacetat (**D-2**) an. Hierbei erweisen sich die erhaltenen k_6 -Werte als wenig abhängig von der Art des verwendeten Akzeptors; nur mit Anthracen-9-carbonitril (**A-6**) wurden jeweils deutlich geringere Geschwindigkeitskonstanten ermittelt.

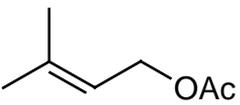
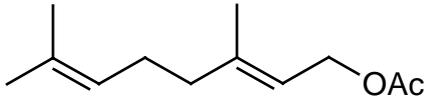
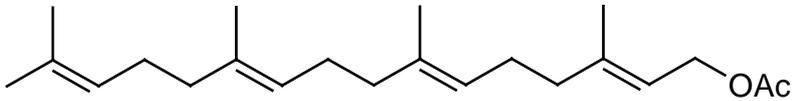
Neben den Polyalkenen wurden auch die Donoren Biphenyl (BP), N,N-Dimethylanilin (DMA) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) und untersucht.

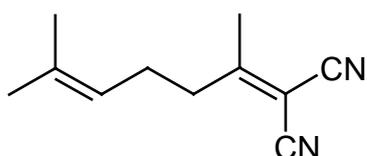
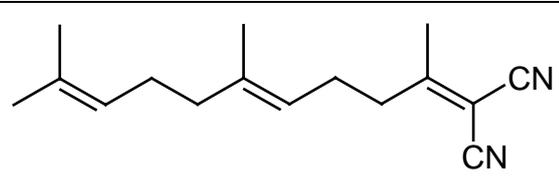
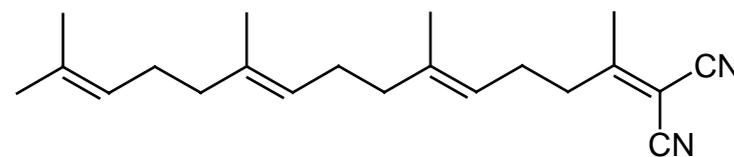
So wurde für die Löschung $^1\text{A-1}$ in Acetonitril durch Biphenyl eine STERN-VOLMER-Konstante von $K_{SV} = 80 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ erhalten, dies entspricht einer Geschwindigkeitskonstanten von $k_6 = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Für DABCO und DMA in Acetonitril typischerweise erreichten maximale k_6 -Werte liegen im Bereich von $2 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, wengleich in der Literatur für die Löschung von **A-5** durch DMA ein höherer Wert von $k_6 = 3.8 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berichtet wurde^[51c].

5.4.1 Abschätzung der Oxidationspotentiale der Polyalkene

Aus den Geschwindigkeitskonstanten k_6 der Fluoreszenzlösung kann die freie Enthalpie ΔG_{ET} der PET-Reaktionen ermittelt werden. Mit Kenntnis der Reduktionspotentiale (E_{red}^*) der angeregten Akzeptoren ^1A können über die REHM-WELLER-Gleichung^[22] (2.5) auch die Oxidationspotentiale (E_{ox}) der Polyalkene D abgeschätzt werden. Eine logarithmische Darstellung der k_6 von **D-1**, **D-2** und BP gegen ΔG_{ET} findet sich in Abb. 5.8. Die nach dieser Methode ermittelten Oxidationspotentiale E_{ox} (vs. SCE) für **D-0**, **D-1** und **D-2** zu ≈ 2.1 , ≈ 1.8 bzw. $\approx 1.7 \text{ V}$ sind in guter Übereinstimmung mit experimentell durch elektrochemische Analyse bestimmten Potentialen (s. Tab. 5.4). Hierbei ist die Potentialdifferenz zwischen der Kalomel- und der Silber-Silbernitrat-Elektrode zu berücksichtigen: $E_{ox}(\text{SCE}) = E_{ox}(\text{Ag} / \text{Ag}^+) + 0.30 \text{ V}$. Auch das für BP abgeschätzte E_{ox} von $\approx 1.8 \text{ V}$ korreliert mit den Literaturdaten ($1.79 - 1.96 \text{ V}$)^[53].

Tab. 5.4: Elektrochemisch bestimmte Oxidationspotentiale der Alkene.

	Alken	$E_{ox} [\text{V}]$
D-0		1.70
D-1		1.47
D-3		1.37

	Alken	Eox [V]
D-4		1.59
D-5		1.42
D-6		1.39

^a vs. Ag / 0.001 mol dm⁻³ AgNO₃

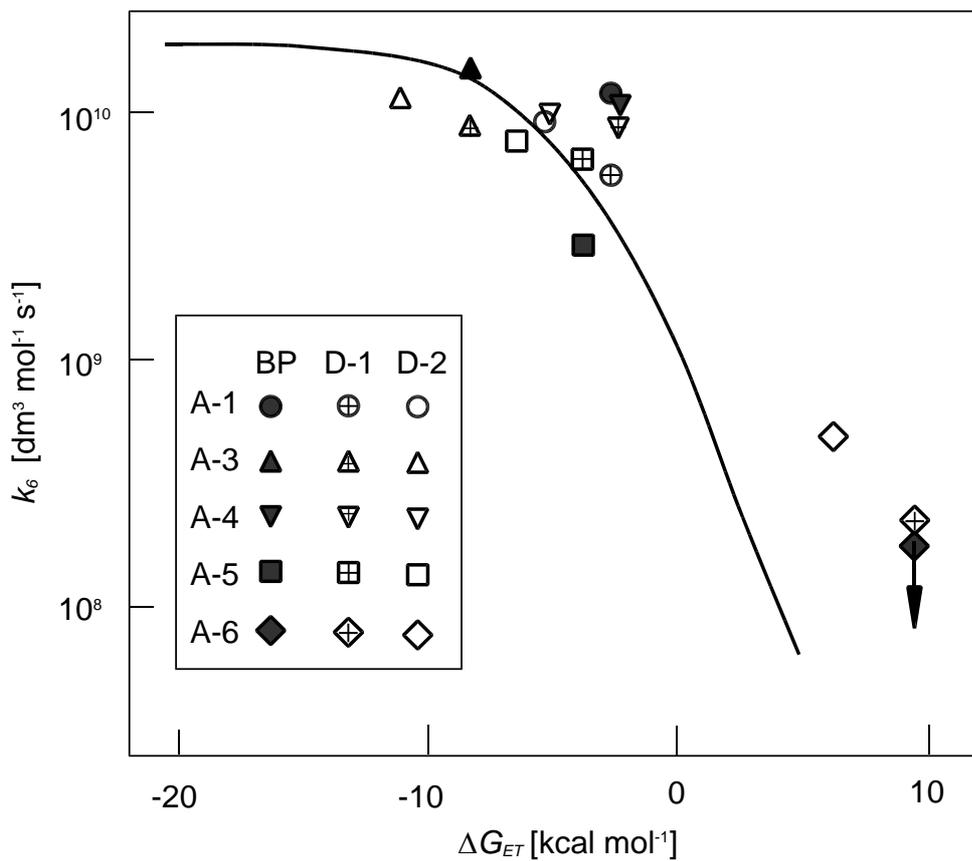


Abb. 5.8: REHM-WELLER-Plot (der Pfeil markiert das experimentelle Limit, die ausgezogene Kurve wurde mit $k_6 = 2 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\Delta G/RT}$ (dm⁻³ mol⁻¹ s⁻¹) berechnet).

5.5 UV-VIS-spektroskopische Charakterisierung der Akzeptor-Radikalanionen

Zur zweifelsfreien Identifizierung der Transienten der Akzeptor-Radikalanionen A^{\ominus} kann die Anregung der aromatischen Nitrile in Anwesenheit von DABCO dienen. Wird die Fluoreszenz der Cyanoaromaten durch PET in Acetonitril unter Ausschluss von Sauerstoff mit DABCO als Elektronendonator gelöscht, so werden ausschließlich die Transienten der Akzeptor-Radikalanionen A^{\ominus} beobachtet, während das Radikalkation $DABCO^{\oplus}$ aufgrund seines niedrigen molaren Absorptionskoeffizienten^[54] nicht detektiert werden kann. Die resultierenden Spektren zeigen charakteristische Maxima bei 360, 390 und 312 nm für die Akzeptoren A-m ($m = 1, 3, 5$) sowie schwächere Banden bzw. Schultern im langwelligeren Bereich (s. Abb. 5.9 und Tab. 5.5). Die Bildung von A^{\ominus} ist durch die Fluoreszenz (der Akzeptoren) überlagert und typischerweise – je abhängig von der DABCO-Konzentration – nach etwa $0.2 \mu\text{s}$ ungestört messbar. Der Abbau von A^{\ominus} erfolgt nach einer Kinetik gemischter, d.h. erster und zweiter Ordnung mit typischen Halblebensdauern im Bereich von $6 - 15 \mu\text{s}$. In allen Fällen wird in Anwesenheit von DABCO eine Löschung von A^{\ominus} durch Sauerstoff mit $k_8 > 1 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beobachtet, wobei auch die Zugabe von $5-10 \text{ mmol dm}^{-3}$ Wasser zum keine signifikante Änderung bewirkt. Die Lebensdauer der A^{\ominus} wird ausschließlich durch Rück-ET mit dem $DABCO^{\oplus}$ terminiert, wobei die Absorbanz der Akzeptoren unverändert bleibt: irreversible Donor-Akzeptor-Reaktion innerhalb des Radikalanionenpaares werden nicht gefunden. Wird die Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$ durchgeführt (s. Abb. 5.9), kann auch **A-2** einbezogen werden, auf die erhaltenen Spektren hat diese kürzere Anregungswellenlänge keinen Einfluss.

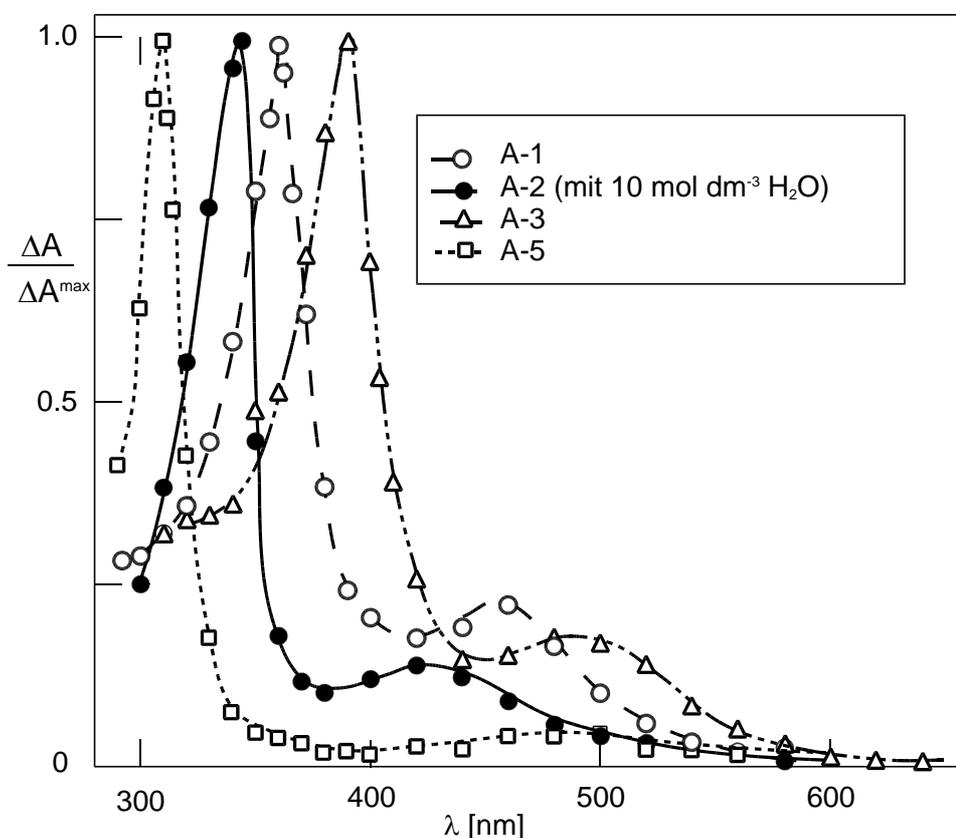


Abb. 5.9: Absorptionsspektren der Akzeptor-Radikalanionen in Acetonitril unter Argon bei $t \approx 1 \mu\text{s}$ nach dem Laserimpuls ($\lambda_{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$).

Tab. 5.5: Absorption und Halblebensdauern der Radikalanionen^a

Akzeptor	λ_{\max}^b [nm]		ϵ [$10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	$\tau_{1/2}$ [μs]
A-1	360	455	4	8
A-2^c	345	430		8
A-3	390	450	2	15
A-4	312	480		10
A-5	390	500	9	15
A-6	312 ^d			5

^aIn Argon-gesättigtem CH_3CN bei $[\text{A-m}] = (0.2-1) \text{ mmol dm}^{-3}$ und $[\text{DABCO}] \geq 20 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$.

^bHauptpeak je bei kürzeren Wellenlängen. ^cMit $\lambda_{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$. ^dSchwaches Signal.

Auf der Grundlage dieser Daten können Photoreaktionen zwischen cyanoaromatischen Verbindungen wie A-m ($m=1-6$) und potentiellen Elektronendonoren als ET-Reaktionen identifiziert werden; zusätzliche Sicherheit ist mit der Detektion des – möglichst mit der Absorption von $\text{A}^{\bullet\ominus}$ nicht überlappenden – Transienten der Donor-Radikalkations gegeben. So kann bei Anregung von **A-1** in Anwesenheit von 1,3,5-Trimethoxybenzol in Argon-gesättigtem Acetonitril neben der 360 nm-Bande des **A-1^{\bullet\ominus}** auch das korrespondierende Radikalkation des 1,3,5-Trimethoxybenzols als weiterer Transient mit einem Maximum bei 580 nm nachgewiesen werden; in wässriger Lösung^[55] zeigt es ein $\epsilon_{580} = 5.7 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

5.6 Funktion des Codonors BP

Präparative Umsetzungen der Polyalkene durch direkten PET mit cyanoaromatischen Akzeptoren sind aus mehreren Gründen ineffektiv. Zum einen kann die Erzeugung der Polyalken-Radikalkationen $\text{D}^{\bullet\ominus}$ nur während der kurzen τ_f der $^1\text{A}^*$ erfolgen; die benötigten Donorkonzentrationen sind relativ hoch (s. Tab. 5.2). Zum anderen stehen die erwünschten Folgereaktionen (Addition von Nukleophilen, radikalische Cyclisierung) in direkter Konkurrenz zum frühen Rück-ET auf der Stufe eines ($\text{A}^{\bullet\ominus} \dots \text{D}^{\bullet\ominus}$)-Komplexes.

In der Regel werden diese Umsetzungen deshalb unter Zusatz eines Codonors (Cosensibilisators) durchgeführt. Die hierbei vielfach beobachtete höhere Effizienz der Oxidation^[49, 50h-k,m,n, 51a,b,g, 52] von D konnte auch in eigenen Untersuchungen^[27, 38] anhand deutlich höheren Ausbeuten an $\text{D}^{\bullet\ominus}$ -Folgeprodukten nachgewiesen werden. Neben Phenanthren wird dabei meist Biphenyl (BP) als Codonor verwendet.

Die Funktion und Vorteile des katalytisch wirkenden Codonors können wie folgt beschrieben werden: In hinreichend hoher Konzentration ermöglicht BP die effiziente Löschung von $^1\text{A}^*$ unter Bildung von $\text{A}^{\bullet\ominus}$ und $\text{BP}^{\bullet\ominus}$ nach Gleichung (5.7). Auch sehr hohe BP-Kon-

zentrationen, bei denen der direkte PET zwischen $^1A^*$ und D keine Rolle mehr spielt, sind unproblematisch, da BP nicht oberhalb von 300 nm absorbiert. Selbst unter diesen Bedingungen ist also die selektive Anregung des Akzeptors bei $\lambda_{exc} > 300$ nm gewährleistet.



In Abwesenheit zusätzlichen Donoren werden BP^{\oplus} und A^{\ominus} primär durch Rück-ET gemäß Gleichung (5.8) unter Wiederherstellung von Akzeptor und Codonor terminiert.



Zugesetzte Donoren D wie die Polyalkene können unter diesen Bedingungen durch ET mit BP^{\oplus} in die korrespondierenden Radikalkationen D^{\oplus} überführt werden, s. Gleichung (5.9). Da die Lebensdauer von BP^{\oplus} zwar grundsätzlich lösungsmittelabhängig (s. u.), in polaren Solventien aber immer deutlich höher als die Fluoreszenzlebensdauer τ_f von $^1A^*$ ist, gelingt die effiziente Löschung von BP^{\oplus} (= Erzeugung von D^{\oplus} mit hoher Ausbeute) auch schon bei Verwendung deutlich kleinerer Donor-Konzentrationen.



Die direkte Oxidation eines Polyalkens nach Reaktion (5.6) führt zu einem durch COULOMB-Kräfte zusammengehaltenen Radikationenpaar. Bei Verwendung eines Codonors wird ein $(A^{\ominus} \dots D^{\oplus})$ -Komplex bestenfalls mit minimaler Konzentration durchlaufen; die so erreichte Ladungstrennung zwischen A^{\ominus} und D^{\oplus} minimiert auch die Möglichkeit eines frühen Rück-ET als desaktivierende Konkurrenzreaktion zur Cyclisierung der Polyalkene.

5.7 Transiente Absorptionen von Akzeptor / BP-Systemen

Wie bereits ausgeführt, können PET-Reaktionen der isoprenoiden Alkene D-n ($n=0-6$) spektroskopisch nur indirekt anhand der Absorptionen der Akzeptoren, des Codonors und ihrer reaktiven Intermediate nachgewiesen werden. Zur Bewertung der Laserblitzphotolyse in Anwesenheit der Polyalkene wurden deshalb zunächst detaillierte Untersuchungen an reinen Akzeptor-Codonor-Systemen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser zeitaufgelösten UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen sind am Ende dieses Kapitels in Tab. 5.7 zusammengefasst.

5.7.1 Absorption des Akzeptor-Codonor-Systems A-1 / BP in verschiedenen Lösungsmitteln

5.7.1.1 In Acetonitril unter Argon

Das Transientenabsorptionsspektrum von **A-1** in Anwesenheit von BP in Acetonitril unter Argon ist in Abb. 5.10 dargestellt. Während in Abwesenheit eines Löschers kein Transient im Bereich von 320 - 700 nm erhalten werden konnte, zeigt das Spektrum nach Zugabe

von BP deutliche Änderungen. Geringe BP-Konzentrationen ($0.1 - 1 \text{ mmol dm}^{-3}$) resultieren in einer einzigen Absorptionsbande bei $\lambda = 360 \text{ nm}$. Dieser Transient erreicht nach Abklingen der Fluoreszenzemission seine maximale Amplitude. Sein Zerfall erfolgt gemischt nach erster und zweiter Ordnung; die Lebensdauer $t_{1/2}$ ist sowohl von der Akzeptor-Konzentration, als auch von der Laserleistung I_L abhängig. Werden die **A-1**-Konzentration niedrig und I_L klein gehalten, so erreicht $t_{1/2}$ einen Wert von ca. $10 \mu\text{s}$. Dieser Transient kann dem Triplett-Zustand des Biphenyls, ${}^3\text{BP}^*$ zugeordnet werden (s. unten). Wird die BP-Konzentration auf 20 mmol dm^{-3} erhöht, so erscheint neben der ursprünglichen intensiven Bande bei 360 nm eine zweite, schwächere Absorption bei $\lambda = 660 \text{ nm}$ (s. Abb. 5.10b). Die kurzwelligere Absorption, zum Ende des 308 nm -Laserpulses noch durch die Fluoreszenz des Akzeptors überlagert, ist nach $0.3 - 1 \mu\text{s}$ vollständig beobachtbar. Ihr Zerfall erfolgt primär nach erster Ordnung mit einer kleineren Komponente zweiter Ordnung. Die Halblebensdauer dieses Transienten ist von der Laserleistung sowie der beobachteten Wellenlänge abhängig; typische Werte sind $t_{1/2} = 4 \mu\text{s}$ bei $\lambda_{\text{obs}} = 360 \text{ nm}$ und $t_{1/2} = 2 \mu\text{s}$ bei $\lambda_{\text{obs}} = 660 \text{ nm}$.

Die langwelligere Absorption entspricht einzig dem Radikalkation $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ ($\epsilon_{660} = 9 \cdot 10^3 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); während die stärkere Bande mit $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ aus den nicht separierbaren Absorptionen von $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ und $\text{A}^{\bullet\ominus}$ zusammengesetzt ist. Hierbei hat die Absorption von $\text{A}^{\bullet\ominus}$ ($\epsilon_{360} = 6 \cdot 10^3 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) den deutlich grösseren Anteil; die Absorption von $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ ($\epsilon_{380} = 1.4 \cdot 10^4 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) spielt in diesem Bereich nur eine untergeordnete Rolle.

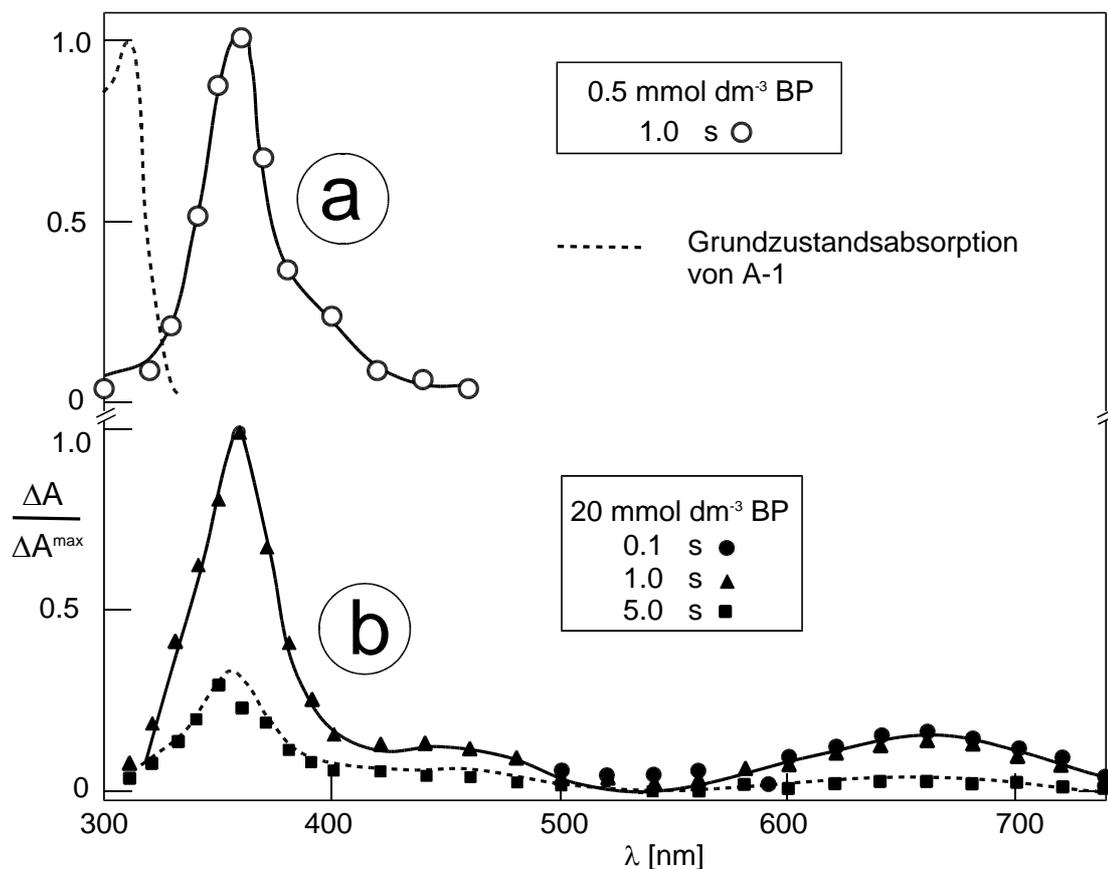


Abb. 5.10: Transientenabsorption von **A-1** (0.5 mmol dm^{-3}) in Acetonitril unter Argon: a) mit 0.5 mmol dm^{-3} BP. b) mit 20 mmol dm^{-3} BP. $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$.

Die Korrelation zwischen ΔA_{360} bzw. ΔA_{660} und der BP-Konzentration bei konstanter Laserleistung verdeutlicht diesen Zusammenhang (s. Abb. 5.11); die Banden bei 360 und 660 nm haben ihren Ursprung teilweise in unterschiedlichen Spezies.

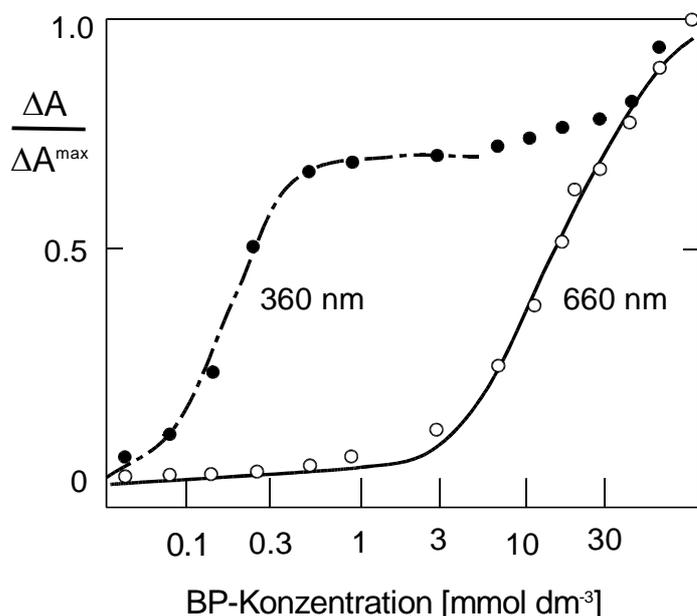


Abb. 5.11: Zusammenhang zwischen den Absorptionssignalen bei 360 und 660 nm und der BP-Konzentration.

Eine weitere Erhöhung der BP-Konzentration (30 - 200 mmol dm⁻³) lieferte keine signifikante Änderung der Signal-Intensitäten. Damit kann die Bildung eines π -Komplexes BP_2^{\oplus} gemäß Gleichung (5.10) für BP ausgeschlossen werden, denn unter der Annahme, dass sich die Spektren von BP^{\oplus} und Addukt BP_2^{\oplus} deutlich unterscheiden sollten, müsste diese Reaktion zu einem signifikanten Abfall (<50%) der Halblebensdauer $t_{1/2}$ von BP^{\oplus} führen. Bisher sind derartige „dimere Radikalkationen“ vornehmlich bei starren und planaren aromatischer Kohlenwasserstoffe beobachtet worden^[56], im Falle von BP ist die Bildung eines π -Komplexes aus dem planaren^[57a] BP^{\oplus} und dem verdrehten BP^[57b] (in der Gasphase beträgt der Torsionswinkel etwa 45°) durch geringe Überlappung der π -Orbitale beider Spezies energetisch offensichtlich eher ungünstig.



5.7.1.2 In Acetonitril unter Sauerstoff

Auch in Luft- oder Sauerstoff-gesättigtem Acetonitril weist das Transientenabsorptionsspektrum des **A-1/BP**-Systems zwei Banden auf. Die langwelligere Absorption $\lambda_{\max}=660$ nm entspricht in Lage und Intensität der unter Argon beobachteten Bande (s. Abb. 5.10); die kurzwelligere Absorption mit $\lambda_{\max}=380$ nm (s. Abb. 5.12) zeigt gegenüber der unter Argon beobachteten Absorption eine deutlich verringerte Intensität sowie eine bathochrome Verschiebung.

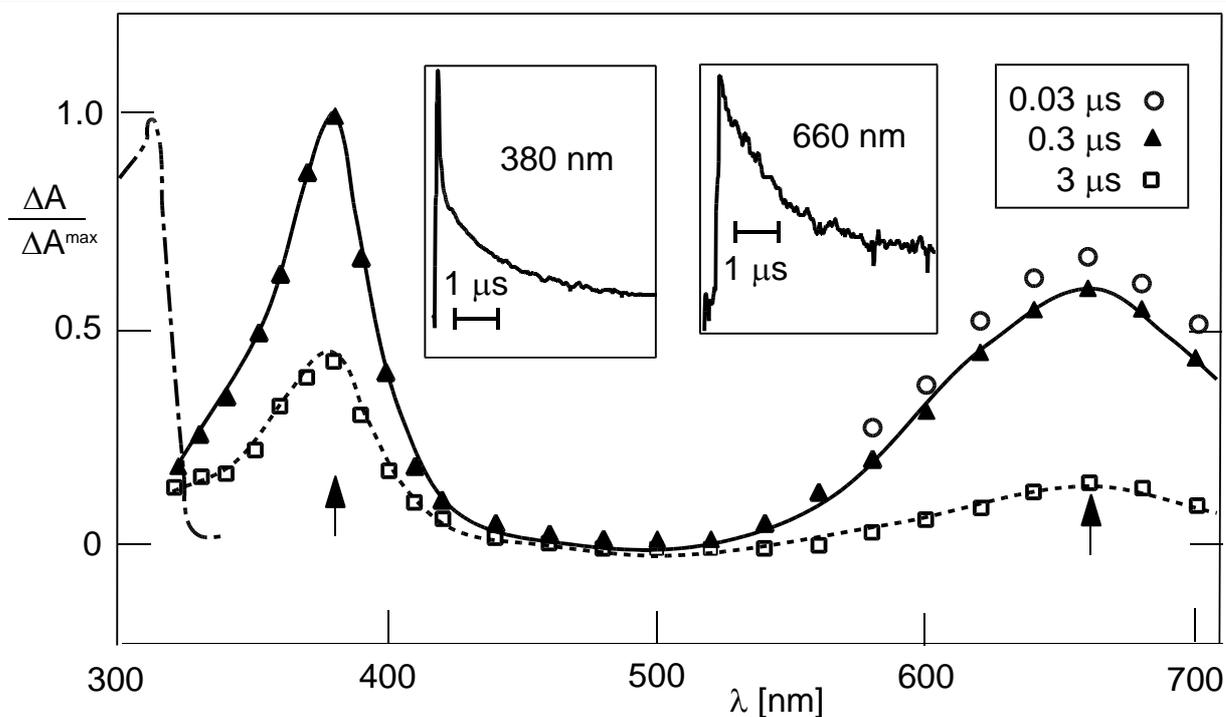
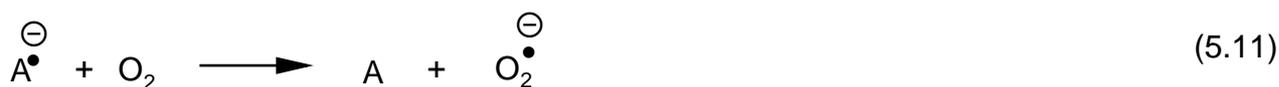


Abb. 5.12: Transientenabsorptionsspektrum von **A-1** (0.5 mmol dm^{-3}) und BP (30 mmol dm^{-3}) in luft-gesättigtem Acetonitril zu drei Zeiten nach dem Laserpuls ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$); gezeigt sind die Grundzustandsabsorption des Akzeptors (links) und Kinetiken des Abbaus von $\text{BP}^{\bullet\ominus}$.

In Übereinstimmung mit der Literatur^[58] kann daraus geschlossen werden, dass die intensive kurzwelligere Absorption des A^{\ominus} unter Sauerstoff nicht auftritt; beide beobachteten Banden können ausschließlich dem $\text{BP}^{\bullet\ominus}$ zugeschrieben werden. Hierbei sind die gefundenen molaren Absorptionskoeffizienten des $\text{BP}^{\bullet\ominus}$ in guter Übereinstimmung mit den durch Pulsradiolyse in wässriger Lösung^[58f] erhaltenen Daten ($\epsilon_{380} = 1.9 \cdot 10^4$ und $\epsilon_{660} = 8.5 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), allerdings wurde auch schon ein mit $\epsilon_{670} = 1.45 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ signifikant höherer Wert für ein System aus **A-5**, BP und 4,4'-Dimethoxystilben ($5 \cdot 10^{-5} / 0.1 / 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) in Acetonitril berichtet^[51a].

Die hohe Reaktivität aromatischer Radikalanionen gegenüber O_2 ist bekannt^[59] und kann auch mit den Akzeptoren **A-3** und **A-5** beobachtet werden: Die Löschung von A^{\ominus} durch Sauerstoff gemäß Gleichung (5.11) verläuft diffusionskontrolliert^[46] mit Geschwindigkeitskonstanten von $k_{12} \geq 1 \cdot 10^{10} \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



Die Radikalkationen aromatischer Verbindungen sind hingegen nahezu inert gegenüber O_2 ^[60]; für die direkte Löschung von $\text{BP}^{\bullet\ominus}$ durch Sauerstoff wurde ein k -Wert deutlich kleiner als $10^8 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt.

Ein mittelbarer Effekt des Sauerstoffs auf die Halblebensdauer des $\text{BP}^{\bullet\ominus}$ ist hingegen sehr wohl messbar. Wird das Radikalanionenpaar aus Codonor und Akzeptor in Anwesenheit von Sauerstoff erzeugt, so zeigt $\text{BP}^{\bullet\ominus}$ bei optischer Detektion selbst bei vollständiger Löschung von $\text{A}^{\bullet\ominus}$ durch ET mit O_2 nach Gleichung (5.11) keine verlängerte Abbaukinetik, obgleich

die Löschung von $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ durch Rück-ET mit $\text{A}^{\bullet\ominus}$ nach Gleichung (5.8) unter diesen Bedingungen nicht mehr möglich ist. Eine plausible Erklärung für diese Beobachtung liefert die Annahme eines alternativ erfolgenden ET zwischen $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ und $\text{O}_2^{\bullet\ominus}$ nach Reaktion (5.12).



Zeitaufgelöste Leitfähigkeitsmessungen unterstützen diesen Mechanismus: in Ab- und Anwesenheit von Sauerstoff zeigt das Leitfähigkeitssignal die gleiche Abbaukinetik, eine „Vernichtung der Ladungen“ (*annihilation of charges*) muß damit nach ET von $\text{A}^{\bullet\ominus}$ auf O_2 eben zwischen $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ und dem so gebildeten $\text{O}_2^{\bullet\ominus}$ erfolgen.

5.7.1.3 In Acetonitril / Wasser

Im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte präparative Ansätze zur Cyclisierung der Polyalkene wurden in der Regel in Acetonitril unter Anwesenheit von Alkoholen oder Wasser als Nucleophil durchgeführt. Die Zugabe verschiedener Mengen an Wasser ($1 - 20 \text{ mol dm}^{-3}$) zu einem System aus **A-1** (0.5 mmol dm^{-3}) und BP (20 mmol dm^{-3}) in Argon-gesättigtem Acetonitril hatte keinen signifikanten Effekt auf die Lage der beiden beobachteten Absorptionsbanden; das Spektrum zeigte nur marginale Unterschiede zu dem in reinem Acetonitril erhaltenen. Die Halblebensdauern dieser Transienten sind mit $t_{1/2} = 6 \text{ } \mu\text{s}$ bei $\lambda = 360 \text{ nm}$ und $t_{1/2} = 4 \text{ } \mu\text{s}$ bei $\lambda = 660 \text{ nm}$ als Konsequenz der erhöhten Polarität des Lösungsmittelgemisches allerdings deutlich verlängert (s. Tab. 5.7); die Zugabe von Wasser ermöglicht zum einen die schnellere Trennung des Kontakt-Ionenpaares in freie Ionen und reduziert damit durch bessere Solvataion letzterer gleichzeitig die Möglichkeit eines schnellen Rück-ET. Eine gemischte Reaktionsordnung des Abbaus der beiden Transienten konnte auch hier durch Verringerung der Laserleistung I_L nachgewiesen werden; unter diesen Bedingungen erscheinen die Halblebensdauern noch weiter verlängert.

5.7.1.4 In Acetonitril / Wasser in Anwesenheit starker Protonenquellen

Bei Untersuchung der Abbaukinetik von **A-1**[•] in Argon-gesättigtem Acetonitril in Anwesenheit von 15 mol dm^{-3} Wasser erwies sich dessen Halblebensdauer $t_{1/2}$ als unabhängig von der Acidität des Mediums; selbst die Zugabe von Perchlorsäure bis zum Erreichen von $\text{pH} = 0$ führte nicht zu einer Verkürzung von $t_{1/2}$; dies entspricht einer Geschwindigkeitskonstanten von $k_{14} \leq 1 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



Damit kann die Protonierung von $\text{A}^{\bullet\ominus}$ sowohl durch zugesetzte Säuren nach (5.13) im Speziellen, als auch durch weniger acide polar-protische Lösungsmittel (Wasser, aliphatische Alkohole, ROH) im Allgemeinen nach (5.14) weitestgehend ausgeschlossen werden; experimentell konnte dies durch die jeweils größeren oder identischen, aber niemals geringeren Halblebensdauern von $\text{A}^{\bullet\ominus}$ im Vergleich zu $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ in verschiedenen Lösungsmitteln^[46] bestätigt werden.



Folglich kann HA^{\bullet} unter vorliegenden Reaktionsbedingungen – wenn überhaupt, dann nur in UV-spektroskopisch nicht mehr nachweisbaren – Konzentrationen gebildet werden. Frühere Untersuchungen bestätigen diese Hypothese: So wurde für die konjugierte Säure des Radikalanions A-2^{\ominus} ein $\text{pK}_a = 0$ ermittelt^[61] und auch im Rahmen dieser Arbeit berechnete Protonenaffinitäten deuten darauf hin, dass Spezies wie HA^{\bullet} bei in der Cyclisierung der Polyalkene keine Rolle spielen.

5.7.1.5 In Methanol

Die Transientenabsorption von **A-1** in Methanol unter Argon zeigt eine sehr schwache Bande bei $\lambda = 460$ nm. Unter Zugabe von BP finden sich die schon in Acetonitril beobachteten Effekte: Bei geringen BP-Konzentrationen ist nur der Triplett-Zustand ${}^3\text{BP}^*$ in Form einer einzigen Absorption bei 360 nm zu beobachten, während höhere BP-Konzentrationen (10 - 100 mmol dm^{-3}) wiederum zwei Absorptionen mit Maxima bei 360 und 660 nm hervorrufen (s. Abb. 5.13).

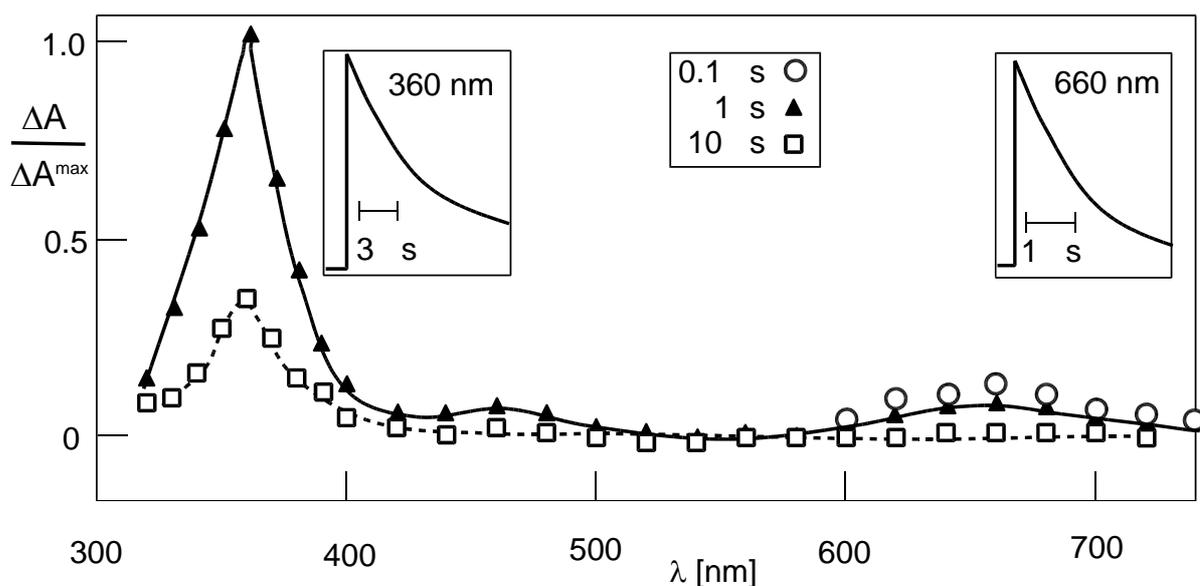
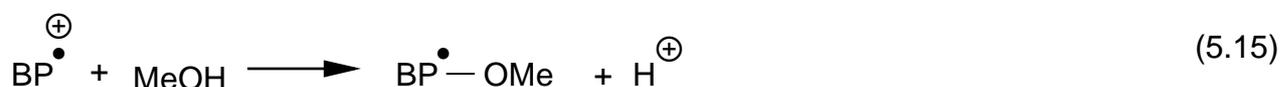


Abb. 5.13: Transientenabsorption von **A-1** (0.5 mmol dm^{-3}) und BP (10 mmol dm^{-3}) in Methanol unter Argon; $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$.

Die Bande bei 360 nm ist aus den Absorptionen von BP^{\oplus} und A^{\ominus} zusammengesetzt, während der langwelligere Transient ausschließlich BP^{\oplus} repräsentiert. Im Vergleich zu den in Acetonitril erhaltenen Werten sind die Lebensdauern beider Transienten deutlich verkürzt (s. Tab. 5.7); wobei der Effekt für den Transienten bei 660 nm signifikant größer ausfällt.



Diese Beobachtungen lassen eine Reaktion von $\text{BP}^{\bullet\ominus}$ mit dem nukleophilen Lösungsmittel vermuten, von der $\text{A}^{\bullet\ominus}$ offensichtlich unbeeinflusst bleibt; denkbar wäre eine Abfangreaktion gemäß Gleichung (5.15). Bei einer Halblebensdauer des $\text{BP}^{\bullet\ominus}$ von $t_{1/2} = 0.9 \mu\text{s}$ in Methanol hätte dieser Prozess eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{16} \approx 3 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

5.7.1.6 In 2,2,2-Trifluorethanol

Fluorierte aliphatische Alkohole wie TFE (2,2,2-Trifluorethanol) oder Hexafluor-2-propanol werden als Lösungsmittel hoher Polarität häufig im Rahmen zeitaufgelöster spektroskopischer Studien an Radikationen eingesetzt^[60, 62]. Die geringe Nukleophilie und niedrige Acidität von TFE ($\text{pK}_a = 12.37$ in Wasser^[63]) ermöglichten ARNOLD und Mitarbeitern^[64] seine Verwendung als Cosolvens in der Photocyanierung von 1-Phenylcyclohexen durch PET mit **A-4**. Unter diesen Bedingungen, so die Autoren, reicht die Acidität des TFE nicht aus, um durch Protonierung des Alkens eine Grundzustandsreaktion zu initiieren, wohl aber, um nach PET unter Bildung des Alken-Radikalkations, *anti*-MARKOVNIKOV-Addition von Cyanid sowie Reduktion des so erhaltenen neutralen Radikals durch **A-4** ^{$\bullet\ominus$} die Sequenz durch Protonierung des so gebildeten Carbanions zu terminieren.

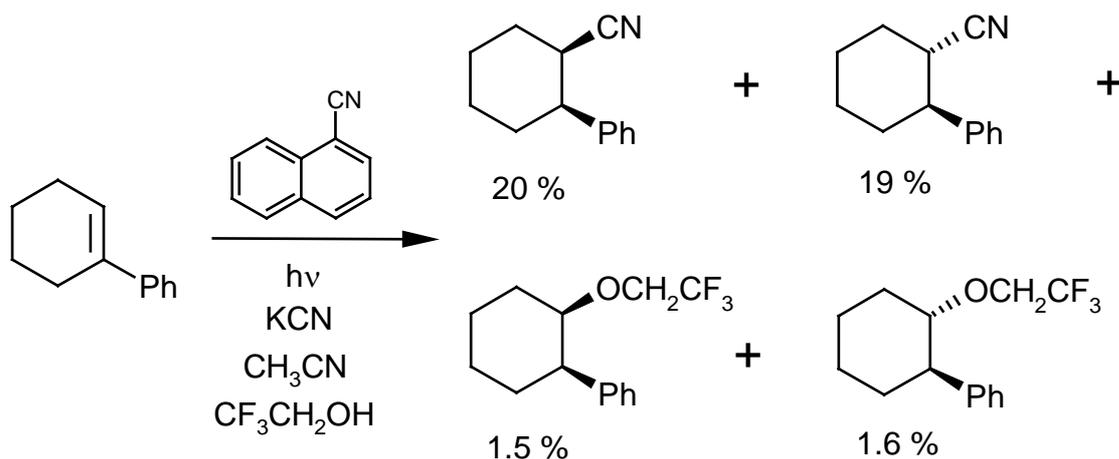


Abb. 5.14: Photocyanierung von 1-Phenylcyclohexen nach ARNOLD^[64].

Die Untersuchung des Verhaltens von **A-1** (0.5 mmol dm^{-3}) und BP (10 mmol dm^{-3}) in Argon-gesättigtem TFE unter Anregung bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ liefert – im Unterschied zu den in Methanol durchgeführten Experimenten – keinen Hinweis auf eine mögliche Reaktion zwischen $\text{BP}^{\bullet\ominus}$ und TFE. Die Halblebensdauern der gefundenen Transeinten (s. Abb. 5.15) sind mit $t_{1/2} = 20 \mu\text{s}$ (s. Tab. 5.7) deutlich länger als selbst in Gemischen aus Acetonitril und Wasser.

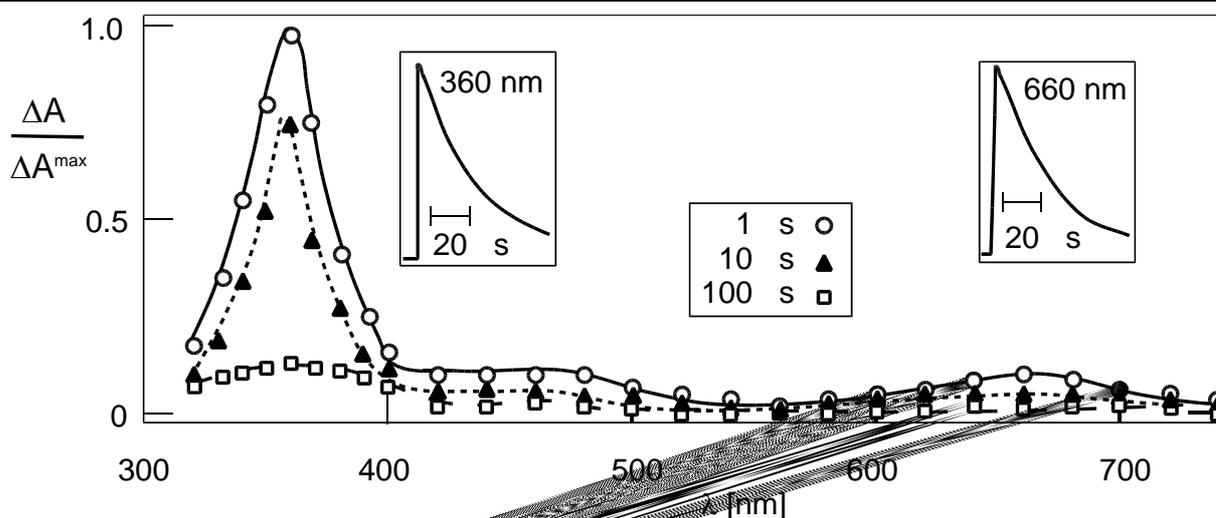


Abb. 5.15: Transientenabsorption von **A-1** und BP in 2,2,2-Trifluorethanol.

5.7.1.7 In Lösungsmitteln geringer Polarität

Die photonische Anregung aromatischer Nitrile gerade in apolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol ist in der Vergangenheit verwendet worden, um Cycloadditionen zwischen 1,3-Cyloalkadienen und elektronenreichen Dienophilen des Styrol-Typs zu initiieren. Sowohl intermolekulare^[65a], als auch intramolekulare^[65b] Varianten dieser als Triplex-Diels-Alder-Reaktion bezeichneten Transformation sind beschrieben.

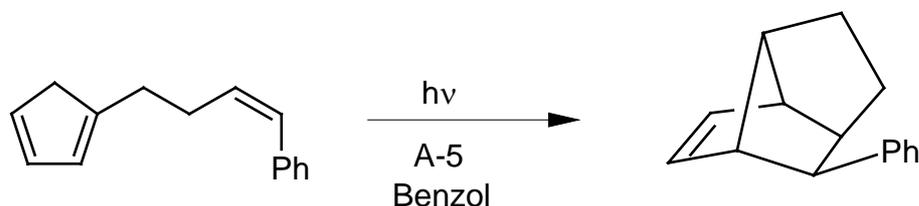


Abb. 5.16: Intramolekulare Triplex-Diels-Alder-Reaktion nach CHAE^[65b].

Hierbei konnten die Autoren allerdings keinen Beweise für einen vollständigen ET unter Bildung freier Radikationen erbringen. Eigene Messungen zeigten, dass bei Anregung von **A-1** in Toluol auch bei variierenden BP-Konzentrationen ausschließlich der Transient des BP-Tripletts gefunden wird (s. Tab. 5.7). In Dichlormethan zeigt das **A-1** / BP-System bei BP-Konzentrationen von 10 mmol dm⁻³ einen sehr schwachen Transienten mit $\lambda_{\max} = 340$ nm sowie einen ungleich stärkeren mit $\lambda_{\max} = 360$ nm.

Das Fehlen einer sonst typischerweise sichtbaren Absorption im Bereich von 600 - 700 nm (s.o.) läßt vermuten, dass die hier detektierte Spezies nicht BP^{*⊙} ist. Auch der Einwand, ET habe zwar stattgefunden und die beobachtete Absorption entspräche dem Akzeptor-Radikalanion **A-1**^{*⊙}, die Lebensdauer von BP^{*⊙} sei aber unter diesen Bedingungen zu kurz, um seine langwellige Absorption noch detektieren zu können, ist unter Bezug auf zeitaufgelöste Messungen an Pyryliumsalzen in Anwesenheit von BP leicht zu entkräften^[66]: BP^{*⊙} kann durch PET mit diesen Akzeptoren bei $\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm in CH₂Cl₂ generiert

werden und zeigt eine deutliche Absorption bei $\lambda_{\max} = 675$ nm mit einer Halblebensdauer von immerhin 20 μ s.

Zusammenfassend ist also festzuhalten, dass die Anregung von **A-1** in Anwesenheit von BP in apolaren Lösungsmitteln wie Toluol oder Dichlormethan nicht zu Elektronentransfer unter Bildung freier Radikalanionen führt. Die detektierten Transienten mit $\lambda_{\max} = 360$ nm müssen ausschließlich dem durch Energietransfer gebildeten Triplett-Zustand ${}^3\text{BP}^*$ zugeordnet werden. Weitere Beweise für diese Hypothese finden sich in Kap. 5.7.3.

5.7.2 Transiente Absorption der Akzeptoren A-3 und A-5 mit BP

Werden **A-3** ($\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm) und **A-5** ($\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm) in Anwesenheit von BP in Argon-gesättigtem Acetonitril angeregt, erhält man die in Abb. 5.17 und Abb. 5.18 dargestellten Transientenabsorptionen. Die beobachteten Hauptmaxima für **A-3**/BP bei $\lambda_{\max} = 390$ nm und **A-5**/BP bei $\lambda_{\max} = 312$ nm entsprechen den Absorptionen der Akzeptor-Radikalanionen A^{\ominus} (s. Tab. 5.7). Im Falle von **A-3** entspricht das beobachtete Spektrum dem von PEACOCK und SCHUSTER^[50a] beschriebenen. Für **A-5** wurde berichtet, das Spektrum von A^{\ominus} zeige langwellige Absorptionen bei $\lambda_{\max} = 500$ und 705 nm, wobei $\epsilon_{705} = 8.1 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[51c] und $\epsilon_{500} \approx 4 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ^[51a] betragen sollten. Mit letzterem Wert und einem Verhältnis von $\epsilon_{312} / \epsilon_{500} = 24$ würde sich damit ein molarer Absorptionskoeffizient von $\epsilon_{312} \approx 9 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ergeben; es ist deshalb unverständlich, dass die intensivere kurzwellige Absorption des Radikalanions von **A-5** nicht schon früher gefunden und beschrieben wurde.

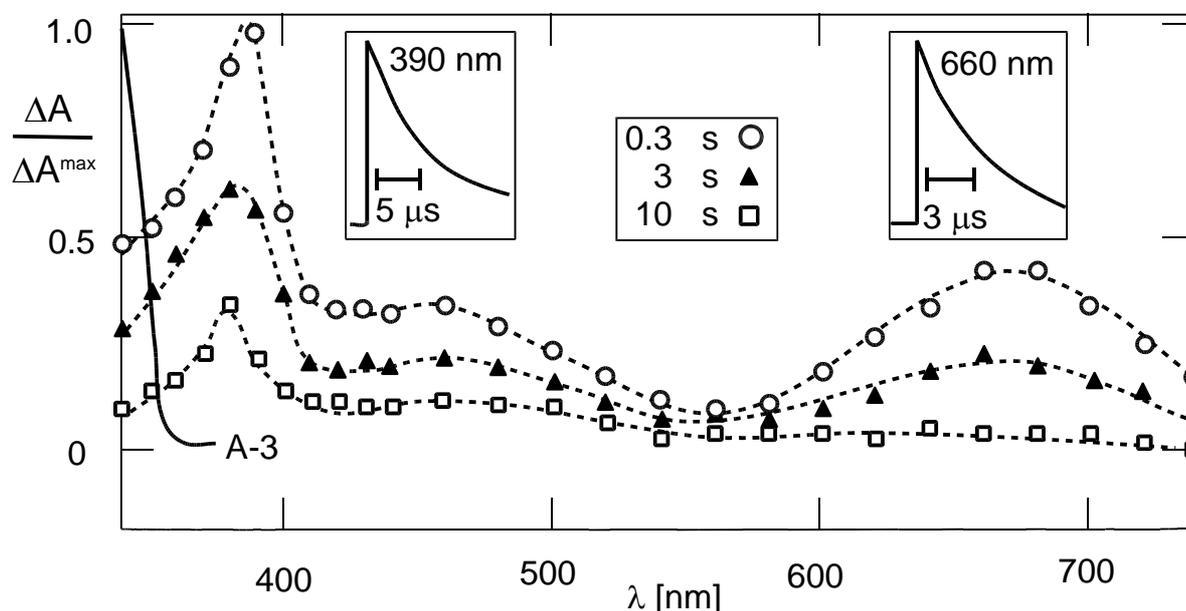


Abb. 5.17: Transientenabsorption von **A-3** (0.3 mmol dm^{-3}) und BP (30 mmol dm^{-3}) in Argon-gesättigtem Acetonitril; $\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm.

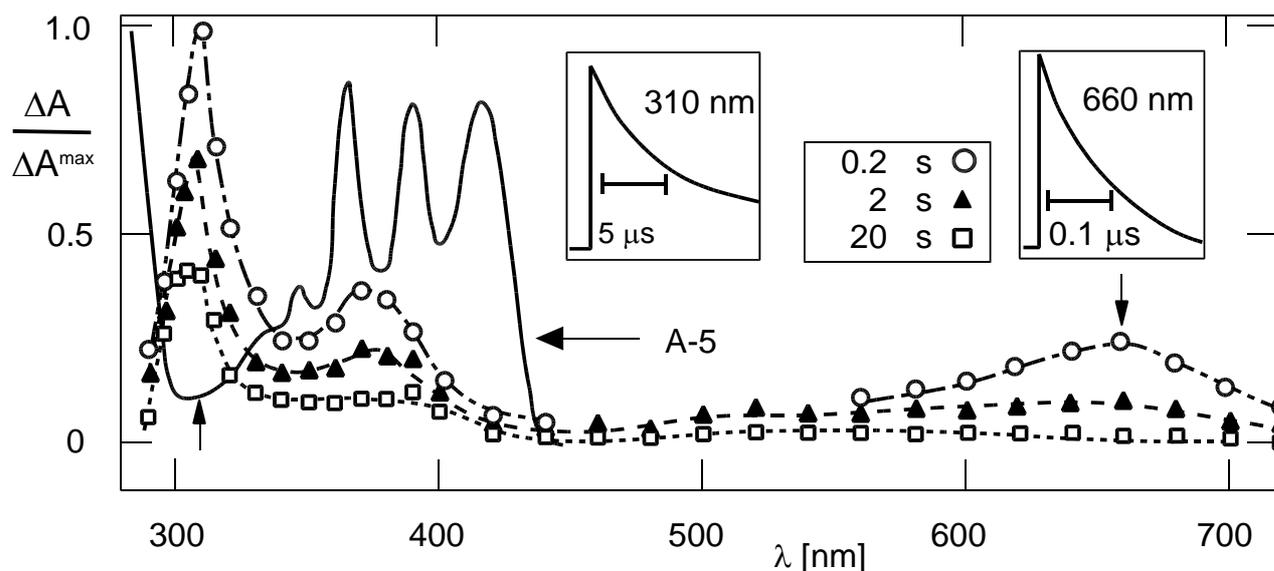


Abb. 5.18: Transientenabsorption von **A-5** (0.3 mmol dm^{-3}) und BP (30 mmol dm^{-3}) in Argon-gesättigtem Acetonitril; $\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$.

5.7.3 Spektroskopische Eigenschaften der Triplett-Zustände

Wird **A-1** in Acetonitril unter Ausschluss von Sauerstoff in Anwesenheit geringer Spuren an BP angeregt, so läßt sich ein Transient mit $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ überraschenderweise auch dann beobachten, wenn die BP-Konzentration weniger als 1% der für die Löschung der Fluoreszenz des Akzeptors nötigen Halbkonzentration beträgt, ein solcher Prozess unter diesen Bedingungen also ausgeschlossen werden kann. Die beobachtete Absorption wurde deshalb dem durch Energietransfer von **A-1** zu BP populierte Triplett-Zustand ^3BP zugeschrieben.



Tatsächlich scheint diese Interpretation unter Berücksichtigung der für ^3BP publizierten Daten^[67] ($E_{\text{T}} = 65 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$, $\varepsilon_{360} = 4.0 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sinnvoll. Weitere experimentelle Befunde unterstützen diese Annahme: Unter Anwesenheit auch nur geringster Spuren an Sauerstoff werden sowohl die Halblebenszeit dieses Transienten, als auch seine Ausbeute (d.h. die Signalintensität) deutlich reduziert. Ersteres resultiert dabei aus der direkten Löschung von ^3BP durch Sauerstoff, letzteres ist die Konsequenz der Löschung des zeitlich vorausgehenden Triplett-Zustands $^3\text{A-1}$, wodurch schon die Bildung von ^3BP verhindert wird.



Zur weiteren Überprüfung dieser Zuordnung wurde der Energietransfer von 2-Acetonaphthon, einem typischen Triplett-Sensibilisator ($E_{\text{T}} = 70 \text{ kcal mol}^{-1}$) auf BP untersucht. Das mit $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$ bei einer hinreichend hohen BP-Konzentration – der Triplett-Zustand des

Ketons wurde zu mehr als 80% gelöscht – erhaltene Spektrum ist mit dem bei direkter Anregung von BP bei $\lambda = 248$ nm erhaltenen identisch.

Eine Triplett-Sensibilisierung von BP durch den Akzeptor **A-1**, nach den oben beschriebenen spektroskopischen Befunden wahrscheinlich, ist nur bei hinreichend hoher Triplett-Energie des Akzeptors möglich. Wird die Phosphoreszenz von **A-1** (s. Abb. 5.5) bei -196 °C in Ethanol gemessen, so korreliert der kurzwellige Anfang des erhaltenen Emissionsspektrums ($\lambda_{\max} = 450$ nm) bei ≈ 414 nm mit einer Triplett-Energie E_T von 69 kcal mol^{-1} .

Der fragliche Transient mit $\lambda_{\max} = 360$ nm resultiert also tatsächlich aus dem energetisch möglichen – und bei geringen BP-Konzentrationen sowie in apolaren Lösungsmitteln entsprechend beschrifteten – Energietransfer von $^3\text{A-1}$ auf BP.

Zur Unterscheidung der T-T-Absorptionen der aromatischer Nitrile von Transienten, die aus ET-Prozessen resultieren, wurde auch der Energietransfer vom Triplett-Zustand des 2-Acetonaphthons auf diese Akzeptoren untersucht.



Die Maxima der T-T-Absorptionen sowie die Halblebensdauern τ_T der Triplett-Zustände sind in Tab. 5.6 zusammengefasst. Die gefundenen Absorptionsmaxima liegen im Bereich von 420 - 460 nm, für **A-5** ist eine weitere langwellige Absorption bei $\lambda = 805$ nm bekannt^[51c]; eine Verwechslung mit den durchweg kurzwelligeren Transientenabsorptionen der Radikalanionen A^{\ominus} ist somit kaum möglich. Die ermittelten Triplett-Energien E_T sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur^[49a, 51e].

Tab. 5.6: T-T-Absorptionsmaxima, Triplett-Lebensdauern und –Energien bei direkter^a und sensibilisierter^b Anregung^c

Spezies	direkte Anregung ^a		sensibilisiert ^b		E_T [kcal mol ⁻¹]
	λ_{\max} [nm]	τ_T [μ s]	λ_{\max} [nm]	τ_T [μ s]	
BP	360	10	360	10	
A-1	d, e		d		
A-2					70.1
A-3	470	5	460	5	55.5
A-4	440	10	460	5	57.4
A-5	440 ^f		430	5	41.8
A-6	433	1.8	425	5	

^aKonzentrationen im Bereich von 0.2 - 1.0 mmol dm⁻³. ^bMit 2-Acetonaphthon, $\lambda_{\text{exc}} = 248$ nm. ^cIn CH₃CN unter Argon. ^dKein Triplett beobachtet. ^eIn CH₃OH schwache T-T-Absorption bei $\lambda = 440$ nm. ^fS. Ref. [51e].

5.7.4 Übersicht der Transienten in Abwesenheit der Polyalkene

Die in Abwesenheit der Polyalkene beobachteten Transienten sind in Tab. 5.7 zusammengefasst. Auf der Grundlage dieser Daten sollten die in Anwesenheit der Polyalkene erhaltenen Spektren interpretiert werden.

Tab. 5.7: Transiente Absorptionen von Akzeptor-Codonor-Systemen in verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Donor-Konzentration^a

Akzeptor ^a	Solvens	[BP] [mmol dm ⁻³]	λ_{\max} ^b [nm]	$t_{1/2}$ ^c [μ s]	Spezies
A-1	CH ₃ CN	0.5	660	10	³ BP*
		20	360 , 660	4 / 2	A ^{•⊖} , BP ^{•⊕}
		200	360 , 660	3 / ≤ 2	A ^{•⊖} , BP ^{•⊕}
	CH ₃ CN / H ₂ O ^d	20	360 , 660	6 / 4	A ^{•⊖} , BP ^{•⊕}
	CH ₃ OH	0.5	360	5	³ BP*
		20	365 , 670	2 / 0.9	A ^{•⊖} , BP ^{•⊕}
	TFE	10	360 , 660	20	A ^{•⊖} , BP ^{•⊕}
	TFE ^e	10	660	20	BP ^{•⊕}
	CH ₂ Cl ₂	20	360	2	³ BP*
	Toluol	10-50	360	2	³ BP*
A-3	CH ₃ CN	3-30	390 , 660	5	A ^{•⊖} , BP ^{•⊕}
	TFE	10	660	20	BP ^{•⊕}
	CH ₃ CN	10	660	20	A ^{•⊖} , BP ^{•⊕}
	TFE	30	390 , 660	3	BP ^{•⊕}
A-4	CH ₃ CN	30	385 , 660	30	A ^{•⊖} , BP ^{•⊕}
A-5	CH ₃ CN	10	312 , 660	40	A ^{•⊖} , BP ^{•⊕}
A-6	CH ₃ CN	100	310 , 660	3	A ^{•⊖} , BP ^{•⊕}

^aUnter Argon, [A-m] = (0.2-1) mmol dm⁻³; λ_{exc} = 308 nm für m = 1,3; λ_{exc} = 353 nm für m = 5. ^bMaximum fett.

^cLängere Halblebensdauer für den Transienten bei $\lambda \leq 390$ nm, kürzere für denjenigen bei $\lambda \geq 660$ nm.

^d[H₂O] = 10 mol dm⁻³. ^eIn luft-gesättigter Lösung.

5.8 Transiente Absorptionen in Anwesenheit der Polyalkene

5.8.1 Polyalkenacetate als Elektronendonoren — Löschung von BP^{•⊖}

Wird ein System aus **A-1** und BP in Anwesenheit der isoprenoiden Acetate D-n (n = 0-3) belichtet, so kann die Bildung von D-n^{•⊖} anhand des Abbaus der Absorption von BP^{•⊖} gemessen werden: dem primären PET-Schritt – Gleichung (5.7) – folgt dann die Bildung von D-n^{•⊖} durch einen sekundären ET zwischen D-n und BP^{•⊖} gemäß Gleichung (5.9). Entsprechend wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Zerfallskinetik des 660 nm-Transienten (BP^{•⊖}) von der Konzentration eines dem Akzeptor/Codonor-Systems zugesetzten Polyalkenacetats D-n verfolgt.

Tab. 5.8: Geschwindigkeitskonstanten k_{10} des ET von den Acetaten zu BP^{•⊖}^a

Donor	k_{10} [10 ⁹ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	D _{1/2} ^b [mmol dm ⁻³]
D-0	0.007	70
D-1	1.8	0.3
D-2	7 (8) ^c	0.07
D-2'	7	
D-3	2	0.25

^aIn Argon-gesättigtem Acetonitril; [BP] = (10-20) mmol dm⁻³; [A-m] = (0.2-1) mmol dm⁻³; λ_{exc} = 308 nm; **A-1** und **A-3** liefern mit D-n (n = 1-3) gleiche Resultate. ^bMit t_{1/2} = 2 μs. ^cWert in Klammern in Anwesenheit von 10 mmol dm⁻³ Wasser.

Während in Abwesenheit von D-n für ein System aus **A-1** (5·10⁻⁴ mol dm⁻³) und BP (3·10⁻² mol dm⁻³) in Argon-gesättigtem Acetonitril eine Geschwindigkeitskonstante von ≈ 2·10⁵ s⁻¹ ermittelt wird, so steigt dieser Wert linear bis auf 6·10⁶ s⁻¹ in Anwesenheit von 1 mmol dm⁻³ **D-2** an (s. Abb. 5.19). Aus den Steigungen dieser linearen Abhängigkeiten konnten die Geschwindigkeitskonstanten des sekundären ET (zwischen den Alkenacetaten und BP^{•⊖}) bestimmt werden; die Werte reichen von $k_{10} = 7 \cdot 10^6$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹ für **D-0** bis zu 7·10⁹ dm³ mol⁻¹ s⁻¹ für **D-2** (s. Tab. 5.8). Diese große Differenz reflektiert den Gang der Oxidationspotentiale der Alkene – E_{ox} nimmt in der Reihenfolge **D-0**, **D-1** und **D-2** ab – und läßt damit einen Rückschluss auf die Regioselektivität der Oxidation von **D-1** zu.

Während die Abbaukinetik von **A-1**^{•⊖} (λ = 360 nm) und BP^{•⊖} (λ = 660 nm) in Anwesenheit von Prenylacetat (**D-0**) (s. Abb. 5.20) denjenigen in Abwesenheit zusätzlicher Donoren nahezu entsprechen, wird in Anwesenheit von Geranylacetat (**D-1**) eine drastische Verkürzung der Halblebensdauer des BP^{•⊖} gefunden, vgl. Insets für λ = 660 nm in Abb. 5.20 und Abb. 5.21. Ein ähnlicher Effekt zeigt sich für **A-3** / BP in Anwesenheit von **D-1** (s. Abb. 5.22); auch hier wird – wie im Falle von **A-1** – die Halblebensdauer von A^{•⊖} durch das Polyalkenacetat nicht beeinflusst, diejenige des BP^{•⊖} hingegen deutlich reduziert.

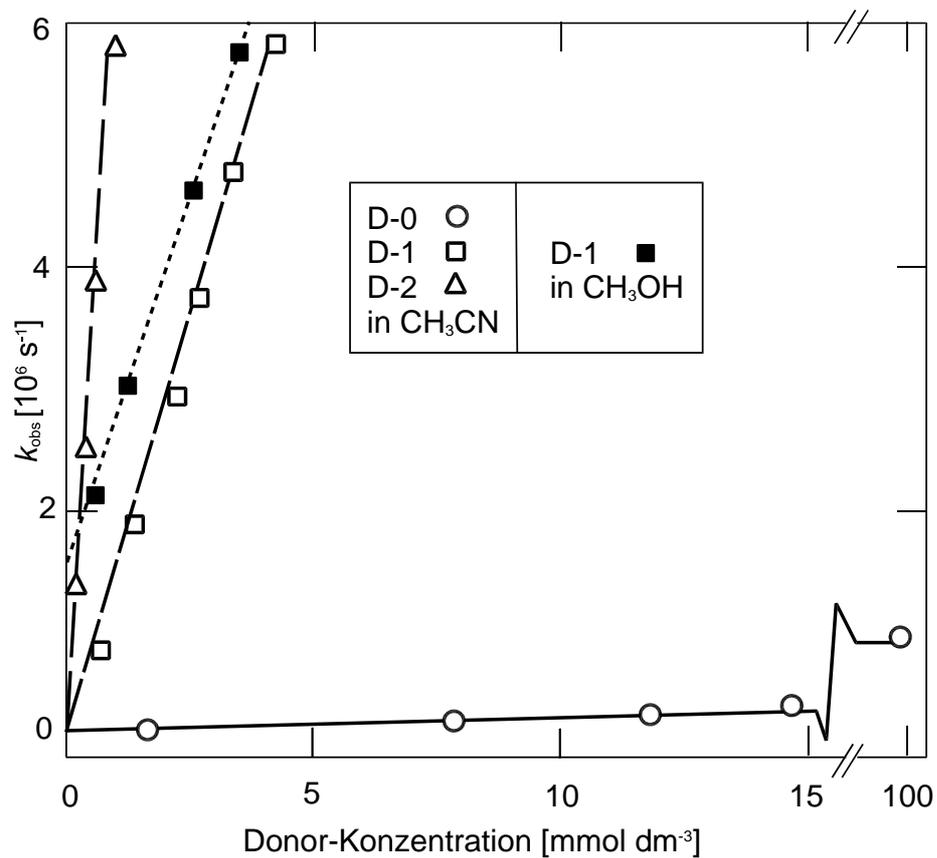


Abb. 5.19: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau des Transienten bei 660 nm im **A-1** / BP-System ($0.5 / 10 \text{ mmol dm}^{-3}$) von der Konzentration des Polyalkenacetats.

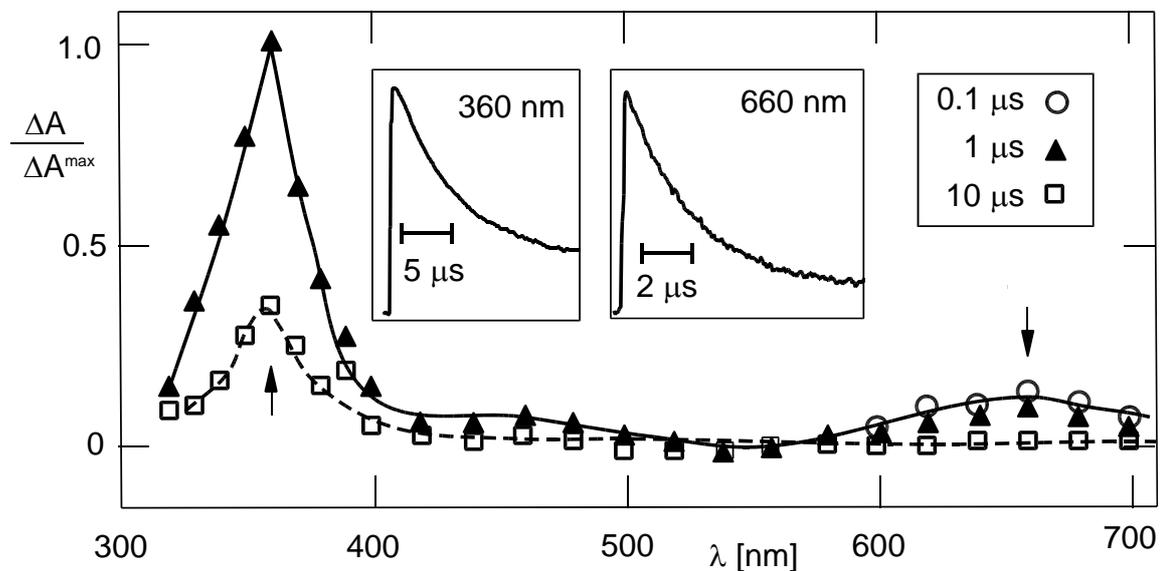


Abb. 5.20: Transientenabsorption von **A-1** (0.5 mmol dm^{-3}) und BP (30 mmol dm^{-3}) mit **D-0** (10 mmol dm^{-3}) in Argon-gesättigtem Acetonitril; $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$.

Hiermit ist belegt, dass der ET zwischen **D-1** und BP^{\ominus} allein aus elektronischen Gründen an der ω -terminalen dimethyl-substituierten Doppelbindung erfolgt; die elektronenärmere acetoxymethyl-substituierte Doppelbindung wird nicht angegriffen.

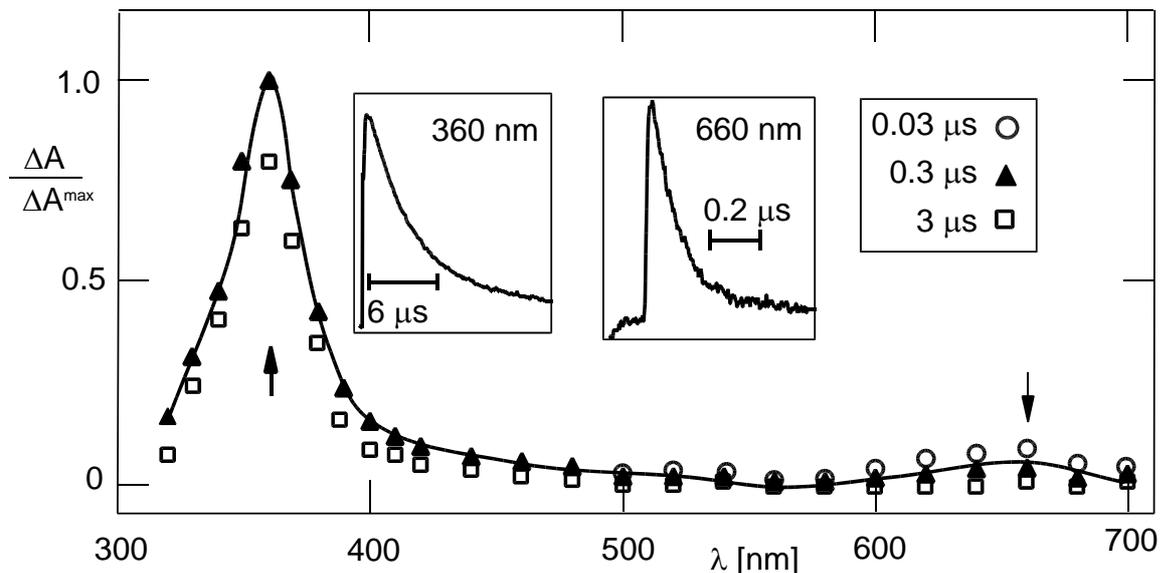


Abb. 5.21: Transientenabsorptionsspektrum von **A-1** (0.5 mmol dm^{-3}) und **BP** (30 mmol dm^{-3}) in Anwesenheit von **D-1** (5 mmol dm^{-3}) in Argon-gesättigtem Acetonitril; $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$.

Die an allen längerkettigen Polyalkenen beobachtete selektive Oxidation der ω -terminalen Doppelbindung gegenüber den „inneren“ Doppelbindungen kann damit allerdings nicht erklärt werden; wichtiger als die lokale π -Elektronendichte der einzelnen, nicht-konjugierten Doppelbindungen ist hier der Grad ihrer jeweiligen sterischen Abschirmung als Resultat einer Verdrillung der Polyalkene in polaren Lösungsmitteln.

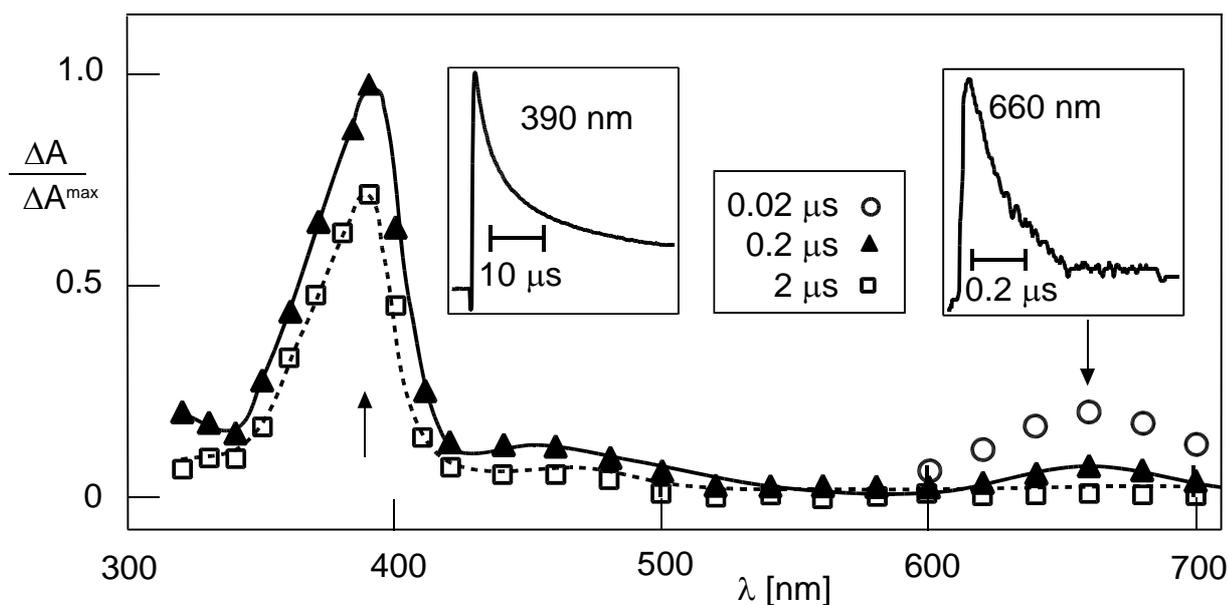


Abb. 5.22: Transientenabsorptionsspektrum von **A-3** (0.5 mmol dm^{-3}) und **BP** (30 mmol dm^{-3}) in Anwesenheit von **D-1** (5 mmol dm^{-3}) in Argon-gesättigtem Acetonitril; $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$.

5.8.2 Polyalken-1,1-dicarbonitrile als Elektronendonoren — Löschung von $\text{BP}^{\bullet\ominus}$

Wird die Anregung des **A-1**/**BP**-Systems ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) in Argon-gesättigtem Methanol in Anwesenheit von **D-4** durchgeführt, so kann eine deutliche Verringerung der Lebensdauer des Transienten bei $\lambda = 660 \text{ nm}$ ($\text{BP}^{\bullet\ominus}$) festgestellt werden (vgl. Abb. 5.10 und Abb. 5.23).

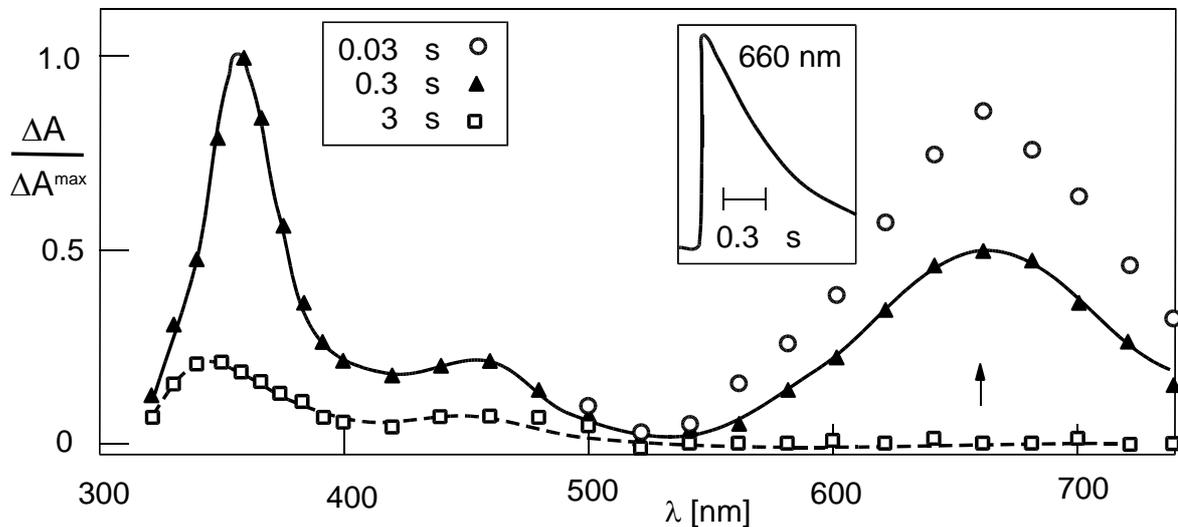


Abb. 5.23: Transientenabsorption von **A-1** (0.5 mmol dm^{-3}), **BP** (30 mmol dm^{-3}) und **D-4** in Argon-gesättigtem Methanol.

Auch in Argon-gesättigtem Acetonitril/Wasser mit **D-6** als Donor wird dieser Effekt beobachtet (s. Abb. 5.24); $\text{BP}^{\bullet\ominus}$ wird durch ET mit **D-6** gemäß Reaktion (5.9) unter Bildung von $\text{D-n}^{\bullet\ominus}$ und Wiederherstellung des Co-Donors gelöscht. Untersucht man die Abbaukinetik dieses Transienten als Funktion der Polyalken-Konzentration, kann die Geschwindigkeitskonstante k_{10} dieser Reaktion aus den Steigungen der gefundenen linearen Abhängigkeiten (s. Abb. 5.25) erhalten werden. Hierbei ermittelte Werte reichen von $k_{10} = 1 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ für **D-4** bis zu $2 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ für **DMA** (s. Tab. 5.9).

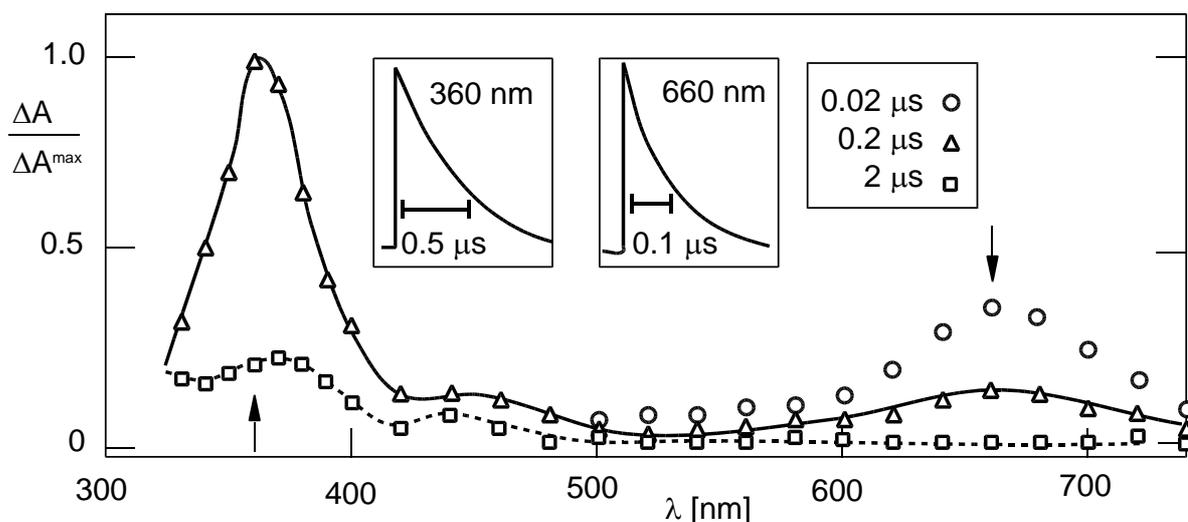


Abb. 5.24: Transientenabsorption von **A-1** (0.5 mmol dm^{-3}) und **BP** (30 mmol dm^{-3}) in Argon-gesättigtem Acetonitril in Anwesenheit von Wasser (10 mol dm^{-3}) und **D-6** (2 mmol dm^{-3}).

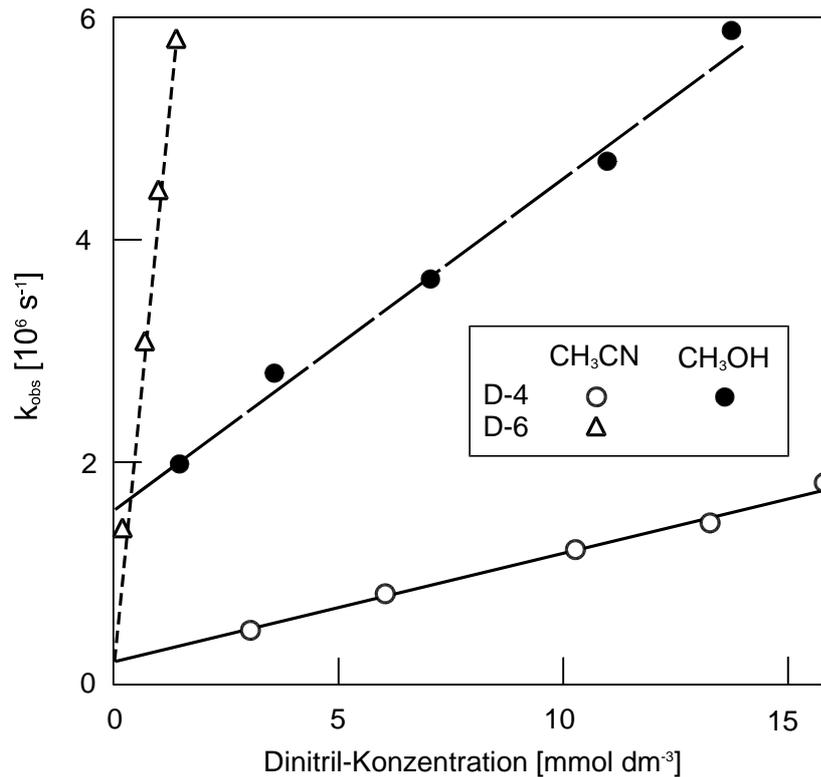


Abb. 5.25: Geschwindigkeit des Transientenzerfalls bei $\lambda_{\text{obs}} = 660 \text{ nm}$ für **A-1** (0.5 mmol dm^{-3}) und BP (10 mmol dm^{-3}) in Abhängigkeit von der D-n-Konzentration.

Wird **A-3** in Argon-gesättigtem Acetonitril neben BP in Anwesenheit geringer Mengen an **D-4** (1 mmol dm^{-3}) angeregt ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$), so entspricht das zum Ende des Laserpulses beobachtete Spektrum hinsichtlich Absorption und Lebensdauer der Transienten dem in Abwesenheit von **D-4** erhaltenen (s. Abb. 5.17); die detektierten Spezies sind **A-3**^{•⊖} und BP^{•⊖}.

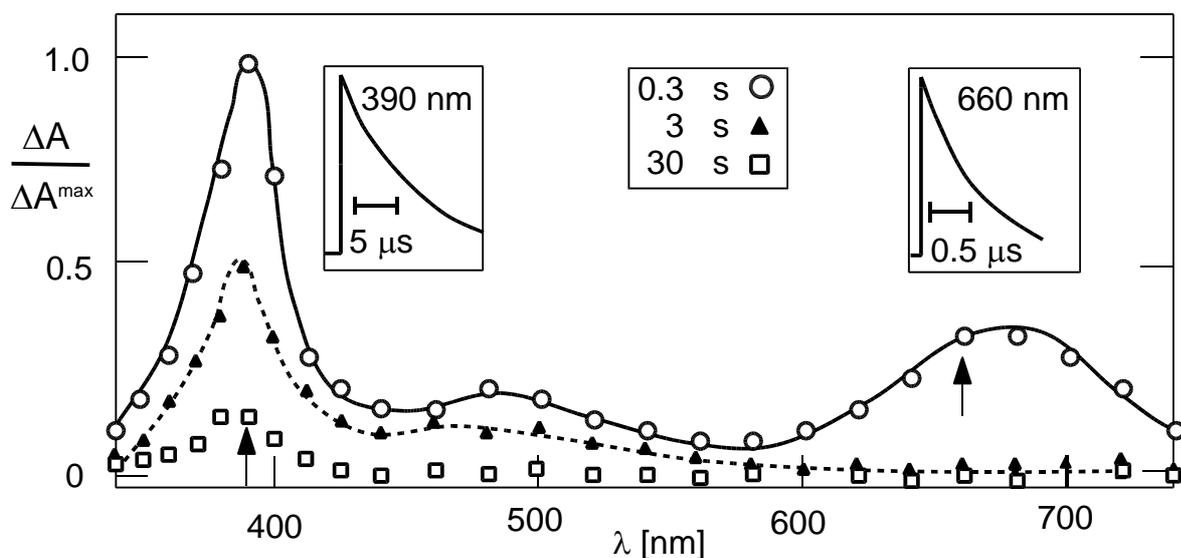


Abb. 5.26: Transientenabsorption von **A-3** (0.3 mmol dm^{-3}) und BP (30 mmol dm^{-3}) in Argon-gesättigtem Acetonitril mit **D-4** (5 mmol dm^{-3}); $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$.

Wird die Laserblitzphotolyse von **A-3**/BP bei höheren **D-4**-Konzentrationen (5 mmol dm^{-3}) durchgeführt (s. Abb. 5.26), ist die Lebensdauer des $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ deutlich verkürzt, so dass nach $3 \mu\text{s}$ nur noch die Absorption von $\text{A}^{\bullet\ominus}$ beobachtet werden kann. Unter diesen Bedingungen wird das durch PET nach (5.7) gebildete $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ durch ET mit **D-4** nach Reaktion (5.9) unter Wiederherstellung von BP gelöscht.

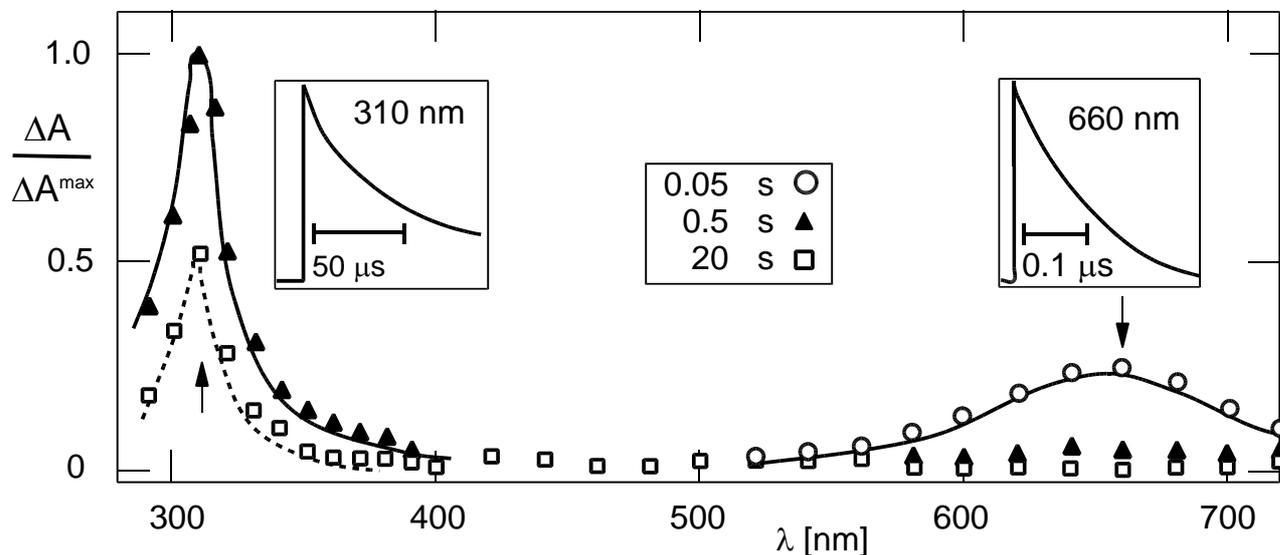


Abb. 5.27: Transientenabsorption von **A-5** (0.3 mmol dm^{-3}) und BP (30 mmol dm^{-3}) in Argon-gesättigtem Acetonitril mit **D-4** (10 mmol dm^{-3}); $\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$.

Vergleichbare Effekte werden auch bei Verwendung von **A-5** ($\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$) als Akzeptor beobachtet, s. Abb. 5.27. In Anwesenheit von **D-4** zeigt das Spektrum anfangs die Absorptionen von $\text{A}^{\bullet\ominus}$ und $\text{BP}^{\bullet\oplus}$, während zu späteren Zeiten, d.h. nach ET zwischen $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ und **D-4** nur noch die Absorption von $\text{A}^{\bullet\ominus}$ mit $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$ sichtbar ist.

Insgesamt erwies sich die Geschwindigkeitskonstante k_{10} des ET zwischen $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ und den Polyalkendicarbonitrilen für Belichtungsgemische mit A-m/BP/D-n ($m = 1,3,5$; $n = 4-6$) als unabhängig von der Art des verwendeten Akzeptors; k_{10} ist immer nur durch das Verhältnis von $E_{\text{Ox}}(\text{D-n/D-n}^{\bullet\oplus})$ und $E_{\text{Red}}(\text{BP}^{\bullet\oplus}/\text{BP})$ bestimmt, nicht aber durch den Bildungsweg von $\text{BP}^{\bullet\oplus}$.

5.8.3 Polyalken-1,1-dicarbonitrile als Akzeptoren — Löschung von $\text{A-1}^{\bullet\ominus}$

Überraschenderweise konnte bei Belichtung von **A-1**/BP in Acetonitril/Wasser unter Argon festgestellt werden, dass der Transient bei $\lambda = 360 \text{ nm}$ ($\text{A-1}^{\bullet\ominus}$) in Anwesenheit von **D-4** schneller abgebaut wird als in Abwesenheit des Polyalkens. Dieser Löschprozess wurde auch mit **D-5** und **D-6** beobachtet und ist spektroskopisch in Abb. 5.28 dokumentiert: die kurzwellige Absorption bei $\lambda = 380 \text{ nm}$ entspricht ausschließlich dem hinterbleibenden $\text{BP}^{\bullet\oplus}$.

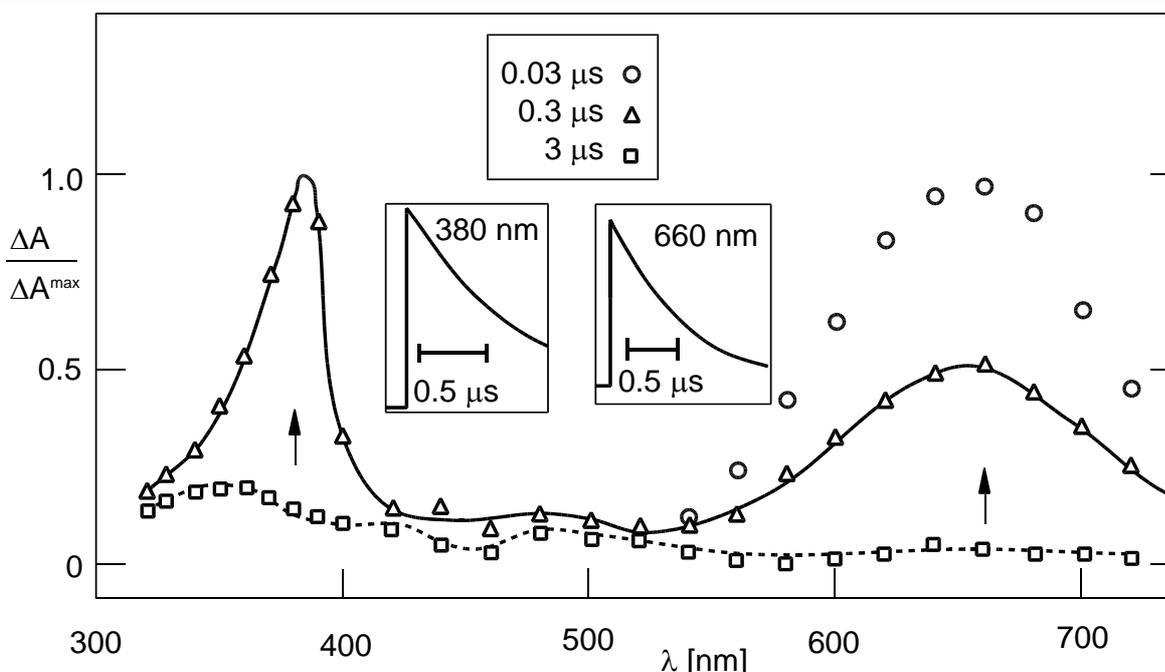


Abb. 5.28: Transientenabsorption von **A-1** (0.5 mmol dm^{-3}) und BP (30 mmol dm^{-3}) in Argon-gesättigtem Acetonitril mit 10 mol dm^{-3} Wasser in Anwesenheit von **D-6** (2 mmol dm^{-3}); $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$.

Elektrochemische Messungen haben gezeigt, dass die dicyano-substituierten Polyalkene D-n ($n=4-6$) bei Potentialen von $\approx -2.0 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag}/0.01\text{N AgNO}_3$) reduktiv in ihre korrespondierenden Anionen überführt werden können. Bei Vergleich mit den Grundzustandsreduktionspotentialen $E_{\text{Red}}(\text{A}/\text{A}^{\ominus})$ der Cyanoaromaten, diese betragen -2.13 V , -1.67 V und -1.26 V (vs. $\text{Ag}/0.01\text{N AgNO}_3$) für **A-1**, **A-3** und **A-5**, ist neben der zuvor beschriebenen Oxidation der Polyalken-1,1-dicarbonitrile durch BP^{\ominus} auch ihre Reduktion durch A-1^{\ominus} (nicht aber durch **A-3** oder **A-5**) gemäß Reaktion (5.20) grundsätzlich möglich.



Wird der Abbau der Transienten von A-1^{\ominus} ($\lambda_{\text{obs}} = 360 \text{ nm}$) bei verschiedenen Konzentrationen von **D-4** und **D-6** untersucht, so können aus den gefundenen linearen Abhängigkeiten (s. Abb. 5.29) die Geschwindigkeitskonstanten k_{21} dieser interessanten ET-Prozesse ermittelt werden. Für die Löschung von A-1^{\ominus} durch **D-4** wurde ein Wert von $k_{21} \approx 2 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ gefunden; **D-5** und **D-6** zeigen noch höhere Werte (s. Tab. 5.9). Die effiziente Reduktion von $\text{D-n} \rightarrow \text{D-n}^{\ominus}$ nach Reaktion (5.20) ist allerdings nur mit A-1^{\ominus} möglich, für A-3^{\ominus} wurde ein sehr geringer k_{21} -Wert von $< 0.05 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ermittelt; mit A-5^{\ominus} ist dieser Prozess nicht nachweisbar. Dies erklärt, warum A-5^{\ominus} unter den beschriebenen Bedingungen deutlich länger als die Radikalanionen der anderen Akzeptoren lebt.

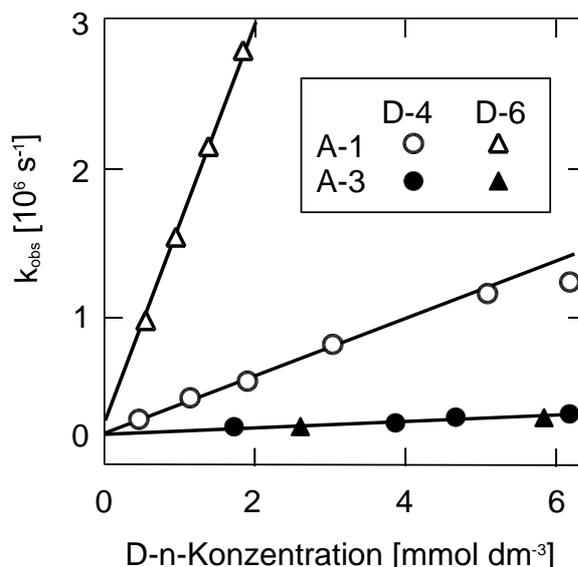


Abb. 5.29: k -Werte der Löschung von **A-1**^{•⊖} (0.5 mmol dm^{-3} , $\lambda_{\text{obs}} = 360 \text{ nm}$) und **A-3**^{•⊖} (0.5 mmol dm^{-3} , $\lambda_{\text{obs}} = 390 \text{ nm}$) als Funktion der Konzentrationen von **D-4** und **D-6** in Argon-gesättigtem Acetonitril mit BP (0.1 mol dm^{-3}); $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$.

Tab. 5.9: Geschwindigkeitskonstanten und Halbkonzentrationen $D_{1/2}$ für den ET von D zu BP^{•⊖} (k_{10}) und für die Reduktion der Polyalkene D durch A^{•⊖} (k_{21})^a.

Akzeptor	Solvens	Donor	k_{10} [$10^9 \text{ mmol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$]	$D_{1/2}$ ^b [mmol dm^{-3}]	k_{21} ^c [$10^9 \text{ mmol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$]
A-1	CH ₃ CN	DMA	20	0.03	<0.1
A-1	CH ₃ CN / H ₂ O ^d	D-4	0.1		
A-1	CH ₃ CN	D-4	0.13	4.0	0.2
A-1		D-5	2	0.3	1.0
A-1		D-6	3.2	0.16	1.2
A-1	CH ₃ OH	D-4	0.29		>0.2
A-3	CH ₃ CN	D-4	0.15	3.0	<0.05
		D-6	3.4	0.14	<0.05
A-5	CH ₃ CN	D-4	0.1	0.1	

^aIn Argon-gesättigtem Acetonitril, [Akzeptor] = $0.2\text{-}1 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\lambda = 308 \text{ nm}$, [BP] = $10\text{-}20 \text{ mmol dm}^{-3}$, soweit nicht anders angegeben. ^bMit $t_{1/2} = 2 \text{ ms}$. ^cFür eine ausreichende Fluoreszenzlöschung und effiziente Bildung von A^{•⊖} wurde [BP] = 0.1 mol dm^{-3} verwendet. ^d[H₂O] = 10 mol dm^{-3} .

Die relative Größe von k_{10} und k_{21} der einzelnen D-n bestimmt die Zusammensetzung der transienten Absorptionsspektren bei Belichtung von **A-1**/BP/D-n ($n = 4 - 6$). Ist wie bei **D-4** k_{21} deutlich größer als k_{10} , so wird nach $0.3 \mu\text{s}$ hauptsächlich die Absorption von BP^{•⊖} be-

obachtet (s. Abb. 5.28), auf der anderen Seite wird bei $k_{10} > k_{21}$, wie im Falle von **D-6**, zu diesem Zeitpunkt primär die Absorption von **A-1**^{•⊖} gefunden (s. Abb. 5.24).

5.9 Transiente Leitfähigkeit

Die zuvor dargestellten UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass die Cyclisierung isoprenoider Polyalkene D-n ($n=1-6$) durch PET zwischen einem angeregten Akzeptor $^1A^*$ und dem Codonor BP unter Bildung eines Radikationenpaares aus $A^{•⊖}$ und $BP^{•⊕}$ initiiert wird; ein nachfolgender ET-Prozess zwischen den Polyalken und $BP^{•⊕}$ liefert unter Wiederherstellung des Codonors ein Polyalken-Radikalkation $D-n^{•⊕}$.

Da bei all diesen Prozessen geladene Spezies erzeugt oder ineinander überführt werden, erschienen zeitaufgelöste Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit als Methode der Wahl zur weiteren Aufklärung des Mechanismus naheliegend zu sein.

Wird die Anregung des Akzeptors **A-1** in wasserfreiem, Argon-gesättigtem Acetonitril in Anwesenheit von BP in einer Leitfähigkeitszelle durchgeführt, so kann infolge der Bildung des Radikationenpaares aus **A-1**^{•⊖} und $BP^{•⊕}$ die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit gemessen werden. Das Leitfähigkeitssignal zeigt seinen Maximalwert ($\Delta\kappa^0$) am Ende des Laserblitzes ($\lambda_{exc} = 308$ nm) und fällt dann innerhalb weniger μs ab, um nach ≈ 10 μs einen Wert von weniger als 5% des anfänglichen $\Delta\kappa^0$ -Wertes zu erreichen.

Tab. 5.10: Zeitlicher Verlauf der transienten Leitfähigkeit einfacher Akzeptor-Codonor-Systeme

System ^b	Solvens ^c	$\log t (\Delta\kappa / \Delta\kappa^0) [s]^a$			
		-6	-5	-4	-3
A-1 / BP	CH ₃ CN	0.25	0.008	0.002	0.001
A-1 / BP	CH ₃ CN / H ₂ O ^d	0.42	0.12	0.02	0.01
A-3 / BP	CH ₃ CN	0.25	0.02	0.003	0.001
A-3 / BP	CH ₃ CN / H ₂ O ^d	0.28	0.008	0.02	0.01
A-5 / BP	CH ₃ CN / H ₂ O ^d	0.28	0.09	0.03	0.01

^a $\Delta\kappa^0$ = Leitfähigkeitswert am Ende des Laserpulses. ^b[A-m] = (1-1.8) mmol dm⁻³, $\lambda_{exc} = 308$ nm für m = 1,3 und 353 nm für **A-5**, [BP] = $3 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³; ^cUnter Argon, ^d[H₂O] = 10 mol dm⁻³.

Dabei zeigt die Anwesenheit von 5-10 mmol dm⁻³ Wasser keinen Einfluss auf die Größe des $\Delta\kappa^0$ -Wertes. Die Anfangsleitfähigkeit $\Delta\kappa^0$ ist eine Funktion sowohl der Konzentration als auch der Art der beteiligten Spezies: Kleinere Ionen liefern infolge ihrer größeren Beweglichkeit höhere Leitfähigkeitswerte. Daraus kann deshalb geschlossen werden, dass durch Zugabe von Wasser weder die Radikationenausbeute erhöht, noch eine Transformation der beteiligten Spezies induziert wird. Allerdings wird infolge der verbesserten Solvation der Radikationen eine geringfügige Verlängerung der Zerfallskinetik gefunden. Die zugehörigen normalisierten Transientenleitfähigkeiten sind in numerischer Form in Tab. 5.10 zusammengefasst.

Deutlich vergrößerte $\Delta\kappa^0$ -Werte können durch Erhöhung der BP-Konzentration erreicht werden; hierdurch wird der Elektronentransfer zwischen $^1A^*$ und BP unter Bildung geladener Spezies gegenüber konkurrierender Fluoreszenz und strahlungslosen photophysikalischen Desaktivierungsprozessen begünstigt. Der Abbau des Leitfähigkeitssignals resultiert unter diesen Bedingungen in erster Linie aus dem Rück-ET zwischen $A-1^{\ominus}$ und BP^{\ominus} gemäß Gleichung (5.8). Eine beobachtete Komponente zweiter Ordnung korrespondiert mit der gefundenen Abhängigkeit der Halblebensdauer $t_{1/2}$ des Leitfähigkeitssignals von der Laserleistung I_L ; wird letztere vervierfacht, so reduziert sich $t_{1/2}$ auf ca. 50% des Ursprungswertes.

Unter Sauerstoff wird eine leichte Verringerung der $\Delta\kappa$ -Amplituden gefunden; dies impliziert die Beteiligung der Lösprozesse (5.11) und (5.12). Die Zerfallskinetiken selbst sind jedoch in An- und Abwesenheit von Sauerstoff grundsätzlich gleich.

5.9.1 Leitfähigkeitsmessungen in Anwesenheit der Polyalkenacetate

Wird die Belichtung von **A-1** ($1 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³) und BP ($2 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³) in einer Argon-gesättigten 9:1-Mischung aus Acetonitril und Wasser unter Zusatz von **D-1**, **D-2** oder **D-3** durchgeführt, so werden signifikant höhere $\Delta\kappa$ -Werte und Leitfähigkeits-Halbwertsdauern als in Abwesenheit dieser Terpenacetate erhalten (s. Tab. 5.11).

Tab. 5.11: Normalisierte Signale der transienten Leitfähigkeit in Anwesenheit isoprenoider Acetate^a

System ^c	Polyalken ^d	log t ($\Delta\kappa / \Delta\kappa^0$) [s] ^b						
		-6	-5	-4	-3	-2	-1	0
A-1 / BP	D-0	0.43	0.13	0.02	<0.01			
	D-1	0.75	0.46	0.28	0.20	0.12	0.08	0.03
	D-1^e	0.43	0.13	0.02	<0.01			
	D-2	0.85	0.60	0.45	0.30	0.22	0.12	0.06
	D-3	0.85	0.60	0.4	0.30	0.20		
A-3 / BP	D-2	0.85	0.60	0.45	0.30	0.22	0.12	0.06

^aIn Argon-gesättigtem Acetonitril in Anwesenheit von 10 mmol dm⁻³ Wasser, ^b $\Delta\kappa^0$ = Leitfähigkeitswert am Ende des Laserpulses, $\Delta\kappa / \Delta\kappa^0 = 1.0$ bei $t = 20$ ns. ^c $\lambda_{exc} = 308$ nm, $[A-m] = (1-1.8)$ mmol dm⁻³, $[BP] = 3 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³. ^d[Donor] = (1-10) mmol dm⁻³. ^eLuftgesättigt.

Die Ausbeute des PET-Prozesses, also die Bildung von $A-1^{\ominus}$ und BP^{\ominus} , kann jedoch grundsätzlich keine Funktion weiterer zugesetzter Donoren sein, da jedes angeregte Akzeptormolekül $^1A^*$ zu jedem Zeitpunkt maximal an einem einzigem ET-Schritt beteiligt ist, in dem auch je nur ein Radikationenpaar generiert wird. Die erhöhte Leitfähigkeit muss deshalb auf die Bildung kleinerer und damit beweglicherer geladener Spezies zurückgeführt werden. Damit scheiden auch die durch nachfolgenden ET zwischen BP^{\ominus} und einem Terpenacetat generierten Polyalken-Radikalkationen D^{\ominus} als direkte Quelle vergrößerter

$\Delta\kappa$ -Werte aus. Ein mittelbarer ursächlicher Zusammenhang zwischen diesem ET und der Leitfähigkeitsamplitude kann jedoch anhand eines Kontrollexperimentes mit Prenylacetat (**D-0**) bewiesen werden.

Mit **D-0** werden weder erhöhte $\Delta\kappa$ -Werte, noch verlängerte Leitfähigkeits-Halbwertsdauern erhalten. Zeitaufgelöste UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{10} für die Löschung von BP^{\ominus} durch Terpenacetate nur $7 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Prenylacetat (**D-0**) beträgt, während für Geranylacetat (**D-1**) ein um 2-3 Größenordnungen grösserer Wert ($1.8 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) gefunden wurde.

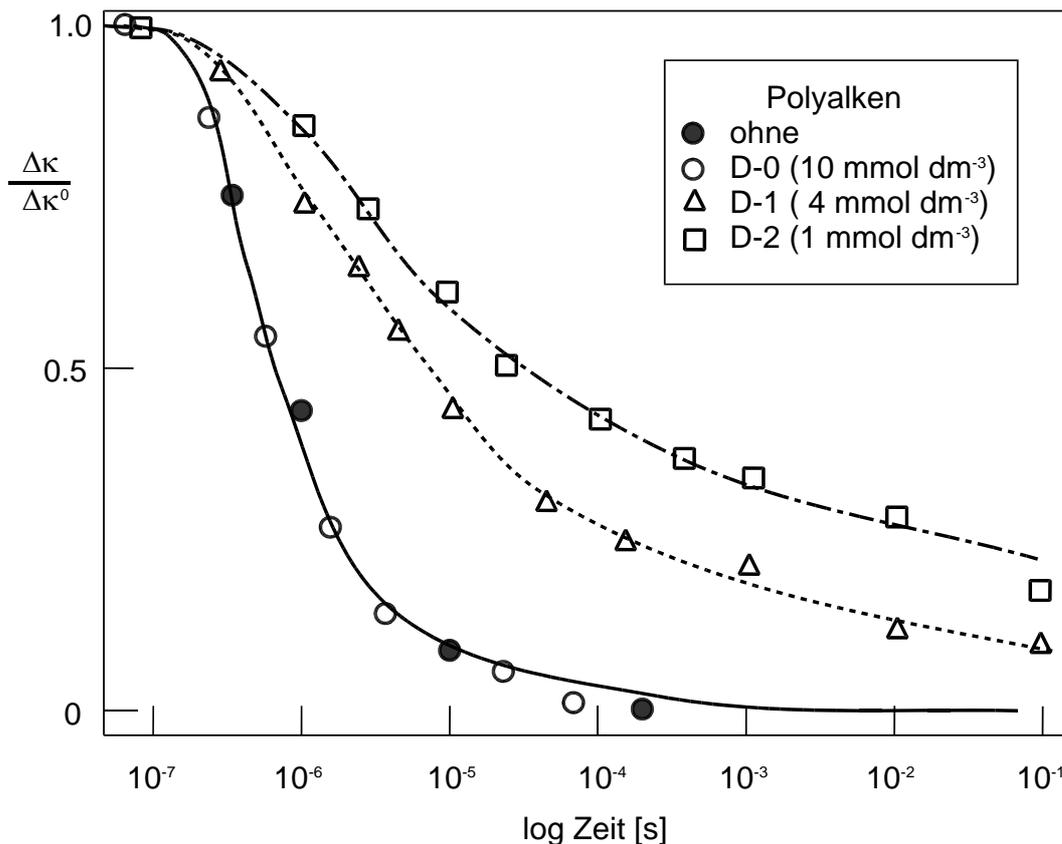


Abb. 5.30: Einfluss der Polyalkencetate auf den zeitlichen Verlauf (logarithmische Skala) der elektrischen Leitfähigkeit für **A-1** (0.1 mmol dm^{-3}) und **BP** (50 mmol dm^{-3}) in Argon-gesättigtem Acetonitril mit 10 mol dm^{-3} Wasser; $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$.

Die fragliche Spezies mit hoher Equivalentleitfähigkeit kann also nur dann beobachtet werden, wenn in Anwesenheit von Wasser tatsächlich ein Polyalken-Radikalkation $\text{D}^{\bullet\oplus}$ erzeugt wird. Unter diesen Bedingungen allerdings zeigt sie eine bemerkenswert hohe Restleitfähigkeit im Bereich von 0.1-1 Sekunden (s. Abb. 5.30). Weitere Informationen zur Natur dieser Spezies liefern Leitfähigkeitsmessungen in gepufferten Lösungen: Werden entsprechende Untersuchungen mit **D-1** oder **D-2** in Anwesenheit von $\approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Phosphat-Puffer durchgeführt, so kann mit Ausnahme eines nach längstens $2 \text{ }\mu\text{s}$ abgebauten Anfangssignals, das primär durch A^{\ominus} und $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ hervorgerufen wird, keine Leitfähigkeit mehr detektiert werden.

Als plausibelste Quelle der äußerst langen, pH-abhängigen Leitfähigkeit erscheint ein Proton, das bei der Addition von Wasser an ein Polyalken-Radikalkation freigesetzt wird, aber nicht sofort abgefangen werden kann, weil die zu diesem Zeitpunkt schon vorhandenen Akzeptor-Radikalanionen äußerst schwache Basen sind ($\text{p}K_a \approx 0$) und ein hinreichend basischer Reaktionspartner erst bei der nachfolgenden Cyclisierung der Terpenacetate gebildet werden muss. Untersuchungen in Anwesenheit von Sauerstoff erhärten diese Hypothese. Bei Löschung von A^{\ominus} durch O_2 steht mit dem nach Reaktion (5.11) gebildeten O_2^{\ominus} ein hinreichend basisches Abfangreagenz ($\text{p}K_a = 4.8$) sehr schnell zur Verfügung; selbst Spuren von Sauerstoff führen deshalb zu einem vollständigen Verschwinden der langlebigen Komponente der Leitfähigkeit (s. Tab. 5.11).

5.9.2 Leitfähigkeitsmessungen in Anwesenheit der Polyalken-1,1-dicarbonitrile

Auch in Anwesenheit der Dicarbonitrile (D-n, n=4-6) konnte eine deutliche Verlängerung der Abkling-Kinetik von $\Delta\kappa$ gemessen werden, s. Tab. 5.12. und Abb. 5.31.

Tab. 5.12: Normalisierte Signale der transienten Leitfähigkeit in Anwesenheit isoprenoider Polyalken-1,1-dicarbonitrile^a

System ^c	Solvens	Polyalken ^e	$\log t (\Delta\kappa / \Delta\kappa^0)^b$			
			-6	-5	-4	-3
A-1 / BP	CH ₃ CN	D-4	0.38	0.15	0.05	0.01
	CH ₃ CN / H ₂ O ^d	D-4	0.65	0.25	0.10	0.02
		D-6	0.85	0.45	0.22	0.08
A-3 / BP	CH ₃ CN	D-4	0.51	0.15	0.04	0.01
	CH ₃ CN / H ₂ O ^d	D-4	0.65	0.25	0.10	0.02
		D-6	0.78	0.45	0.18	0.06
A-5 / BP	CH ₃ CN / H ₂ O ^d	D-6	0.60	0.37	0.20	0.07

^aUnter Argon. ^b $\Delta\kappa^0$ = Leitfähigkeitswert am Ende des Laserpulses, $\Delta\kappa / \Delta\kappa^0 = 1.0$ bei $t = 20$ ns. ^c[A-m] = (1-1.8) mmol dm⁻³, [BP] = $3 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³; $\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm für m = **A-1** und **A-3**, $\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm für **A-5**. ^dMit [H₂O] = 10 mol dm⁻³. ^e[**D-4**] = (5-10) mmol dm⁻³, [**D-6**] = (1-2) mmol dm⁻³.

Werden entsprechende Messungen an **A-1/BP/D-4** (0.5/30/4 mmol dm⁻³) unter Zugabe von Phosphat-Puffer (≈ 0.3 mmol dm⁻³) durchgeführt, so resultiert daraus ein vollständiges Verschwinden der langlebigen Komponente der Leitfähigkeit; allein das für etwa 2 μs sichtbare Anfangssignal, hervorgerufen durch die Radikationen von Akzeptor und Codonor bleibt zurück.

Damit kann für die Initiierung der radikalischen Cyclisierung isoprenoider Dicarbonitrile und Acetate der gleiche Mechanismus postuliert werden: durch PET generierte Radikalkationen D-n[•] werden unter anti-MARKOVNIKOV-Addition von Wasser abgefangen. Die rasche Deprotonierung der hierbei gebildeten β -distonische Radikalkationen äußert sich in der beobachteten erhöhten und deutlich verlängerten elektrischen Leitfähigkeit.

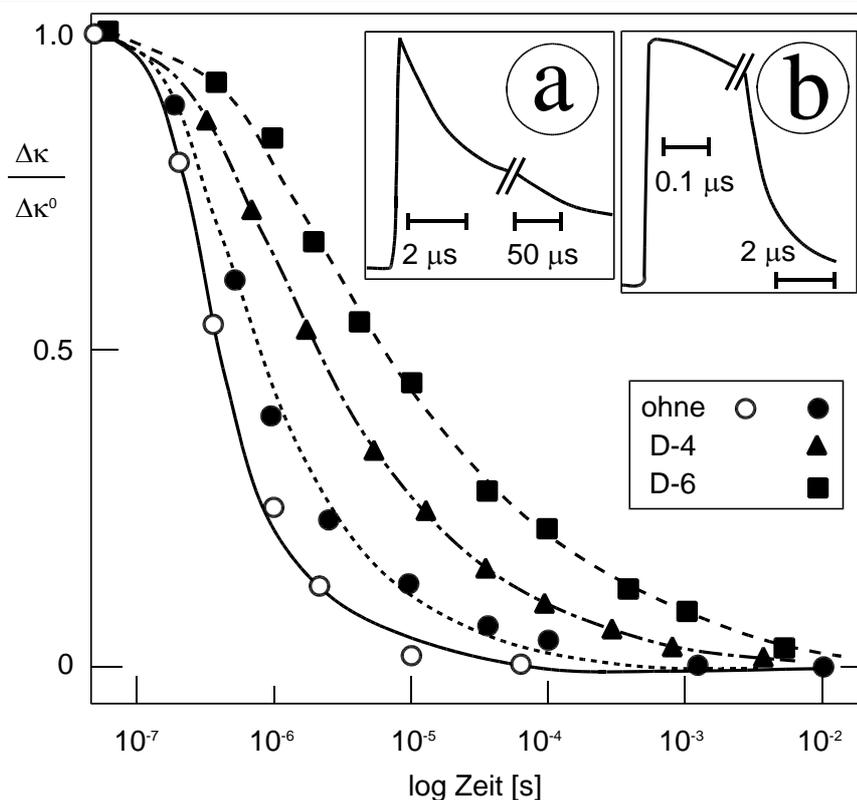


Abb. 5.31: Normalisierte Leitfähigkeiten von **A-1** / **BP** ($0.5 / 30 \text{ mmol dm}^{-3}$) in Argon-gesättigtem Acetonitril (offene Symbole) und in Anwesenheit von 10 mol dm^{-3} Wasser (geschlossene Symbole) sowie unter Zusatz von **D-4** (4 mmol dm^{-3}) oder **D-6** (1 mmol dm^{-3}); $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$. Eingelegt sind die Kinetiken in a) Abwesenheit und b) Anwesenheit von **D-6**.

5.10 Belichtung unter stationären Bedingungen

Werden Lösungen von **A-1** und **D-4** in Argon-gesättigtem Acetonitril in Anwesenheit von **BP** belichtet ($\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$), so zeigt die gaschromatographische Kontrolle der Reaktion, dass die Polyalkenkonzentration mit zunehmender Strahlungsdosis abnimmt. Die Konzentrationen von **A-1** und **BP** sind hingegen während der gesamten Belichtungsdauer konstant. Gleichzeitig kann, abhängig vom zugesetzten Nukleophil (Methanol oder Wasser), die Bildung von Cyclopentylmethylethern oder Cyclopentanolen verfolgt werden. Aus diesen Abhängigkeiten können die relativen Qantenausbeuten für den Abbau von **D-4**, $\Phi(-D)$ sowie für die Bildung der Ether, Φ_E bzw. der Alkohole Φ_A ermittelt werden. Analoge Untersuchungen wurden auch mit den Akzeptoren **A-3** und **A-5** durchgeführt; die Ergebnisse sind in Tab. 5.13 und Tab. 5.14 zusammengefasst.

In Anwesenheit von **A-1** und kleinen Mengen an Methanol nimmt $\Phi(-D)$ mit steigender **BP**-Konzentration zu, um bei $[\text{BP}] \approx 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ einen Maximalwert zu erreichen; selbst $[\text{BP}]$ von 140 mmol dm^{-3} führen nicht zu einem höheren Umsatz von **D-1**.

Hält man die **BP**-Konzentration konstant bei $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, so nimmt $\Phi(-D)$ mit der Methanol-Konzentration zu. Der Maximalwert wird bei $[\text{CH}_3\text{OH}] \approx 8 \text{ mol dm}^{-3}$ erreicht, eine weitere Erhöhung bis $[\text{CH}_3\text{OH}] = 13 \text{ mol dm}^{-3}$ führt zu einem leichten Rückgang von $\Phi(-D)$.

Eine deutliche Abhängigkeit des $\Phi(-D)$ -Wertes von der Nukleophil-Konzentration wird auch bei Umsetzungen in Anwesenheit von Wasser gefunden; der maximale Umsatz des Polyalkens erfolgt bei $[\text{H}_2\text{O}] \approx 20\text{-}30 \text{ mol dm}^{-3}$.

Tab. 5.13: Relative Quantenausbeuten für den Abbau von **D-4** $\Phi(-D)$ und die Bildung von Cyclopentylmethylethern Φ_E ^a

Akzeptor	$[\text{CH}_3\text{OH}]^b$	$[\text{BP}]^c$	$\Phi(-D) / \Phi(-D)^{\text{max}}$	$\Phi_E / \Phi(-D)^{\text{max}}$
A-1 ^d	0.2	10	0.55	0.1
	1.6	10	0.8	0.2
	1.6 ^f	40	0.8	0.3
	1.6	140	0.8	0.4
	1.6	10	0.55	<0.01
	8	10	0.9	0.25
	13	10	0.7	
A-3 ^d	0.2	10	0.8	0.2
	1.6	10	0.8	0.4
	1.6 ^f	10	0.6	<0.01
	4	10	0.7	0.3
	10	10	0.6	0.1
A-5 ^e	0.2	3	0.4	0.1
	0.2	9	0.95	0.3
	0.2	30	0.9	0.2
	1.6	10	1.0	0.5

^aKontinuierliche Belichtung in Argon-gesättigtem Acetonitril in Anwesenheit von **D-4** (4 mmol dm^{-3}) und **A-1** ($0.8\text{-}8 \text{ mmol dm}^{-3}$), **A-3** ($0.3\text{-}3 \text{ mmol dm}^{-3}$) oder **A-5** ($0.3\text{-}0.9 \text{ mmol dm}^{-3}$). ^bIn mol dm^{-3} . ^cIn $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. ^dMit $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$. ^eMit $\lambda_{\text{irr}} = 366 \text{ nm}$. ^f O_2 -gesättigt.

Solange diese Belichtungsmessungen mit hinreichend hohen BP-Konzentrationen und unter Argon durchgeführt werden, korrelieren hohe $\Phi(-D)$ -Werte mit entsprechenden Φ_E - bzw. Φ_A -Werten; der Abbau von **D-4** erfolgt ohne erkennbare Nebenreaktionen unter Bildung der gewünschten Cyclisierungsprodukte. Dieser Befund findet sich in präparativen Umsetzungen größeren Maßstabs bestätigt.

Unter Sauerstoff sind Φ_E und Φ_A trotz hoher $\Phi(-D)$ -Werte drastisch reduziert; **D-4** oder seine radikalischen Folgeprodukte (s.u.) werden offenbar durch O_2 oder $\text{O}_2^{\bullet\ominus}$ abgefangen, entsprechend können die Cyclisierungsprodukte kaum noch nachgewiesen werden.

Tab. 5.14: Relative Quantenausbeuten für den Abbau von **D-4** $\Phi(-D)$ und die Bildung von Cyclopentanol Φ_A ^a

Akzeptor	[H ₂ O] ^b	[BP] ^c	$\Phi(-D) / \Phi(-D)^{\max}$	$\Phi_A / \Phi(-D)^{\max}$
A-1 ^d	0.05	10	0.1	0.02
	0.5	10	0.4	0.15
	5	10	0.6	0.2
	14	10	0.7	0.3
	28	10	1.0	0.5
	5 ^f	10	0.45	<0.01
A-3 ^d	<0.05	10	0.08	<0.02
	0.5	10	0.5	0.2
A-5 ^e	<0.05	10	0.5	0.2
	0.2	10	0.6	0.2
	0.5 ^f	10	0.4	<0.03
	1.5	10	0.9	0.25
	5	10	0.4	0.2

^aKontinuierliche Belichtung in Argon-gesättigtem Acetonitril in Anwesenheit von **D-4** (4 mmol dm⁻³) und **A-1** (0.8-8 mmol dm⁻³), **A-3** (0.3-3 mmol dm⁻³) oder **A-5** (0.3-0.9 mmol dm⁻³). ^bIn mol dm⁻³. ^cIn 10⁻³ mol dm⁻³. ^dMit $\lambda_{\text{irr}} = 313$ nm. ^eMit $\lambda_{\text{irr}} = 366$ nm. ^fO₂-gesättigt.

Mit **A-3** und **A-5** durchgeführte Belichtungsreihen zeigen grundsätzlich ähnliche Ergebnisse. Die Art der gebildeten Photoprodukte ist unabhängig von der Auswahl des Akzeptors, höhere Strahlungsdosen führen je zu höheren $\Phi(-D)$ -Werten und auch **A-3** bzw. **A-5** werden während der Belichtung nicht verbraucht.

5.11 Konsequenzen für präparative Umsetzungen

Die Auswahl des Akzeptors kann allein auf der Grundlage verfügbarer Belichtungswellenlängen erfolgen: für Reaktionen bei 300-330 nm können **A-1** und **A-3** verwendet werden, während mit **A-5** auch langwelligere Bestrahlungen bei 350-400 nm möglich sind. Der Akzeptor **A-2** hat sich wegen seiner gegenüber BP kurzweilig verschobenen Absorption als weniger geeignet erwiesen.

Zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen sollte die Anregung des Akzeptors möglichst ausserhalb des Absorptionsspektrums der umzusetzenden Polyalkene erfolgen. Präparative Cyclisierungen von **D-4** unter Anregung von **A-1** oder **A-3** in üblicherweise verwendeten Photoreaktoren (RPR-3000Å-Lampen) müssen deshalb zwingend in Pyrex-Apparaturen durchgeführt werden.

Hohe Akzeptorkonzentrationen sind für das Erreichen optimaler chemischer Ausbeuten an Cyclisierungsprodukt nicht notwendig. Bei der Cyclisierung der Polyalkenacetate D-n (n=1-3) sowie der Dicarbonitrile D-n (n=4-6) wirken die Akzeptoren A-m (m=1,3,5) kataly-

tisch; ihr Abbau, etwa durch Rekombination von Akzeptor- und Donor-Radikationen, H-Abstraktion oder Protonierung der $A^{\bullet\ominus}$ und nachfolgende Decyanierung wird nicht beobachtet und muss deshalb auch nicht durch einen Überschuss an A kompensiert werden. Niedrige Akzeptorkonzentrationen, die einer Absorbanz von $\approx 1-2$ bei λ_{irr} entsprechen, sind völlig ausreichend.

Da die PET-Reaktionen mit cyanoaromatischen Akzeptoren aus dem kurzlebigen angeregten Singulett-Zustand erfolgen, ist die Verwendung eines Codonors hingegen zwingend notwendig und führt zu einer drastischen Erhöhung der Ausbeute an Cyclisierungsprodukten. Um eine effektive Löschung der Akzeptor-Fluoreszenz durch PET mit BP zu gewährleisten und damit eine hohe Ausbeute an $BP^{\bullet\ominus}$ zu erreichen, sollte die Konzentration des Codonors für jeden Akzeptor $> 1/K_{\text{SV}}$ gewählt werden; sinnvolle [BP] liegen im Bereich von 10-50 mmol dm⁻³.

Unter diesen Bedingungen sind Konzentrationen von ≈ 5 mmol dm⁻³ für **D-4** und ≈ 0.5 mmol dm⁻³ für **D-6** ausreichend, um bei vollständiger Löschung von $BP^{\bullet\ominus}$ nach Reaktion (5.9) den Anteil möglicher Nebenreaktionen wie die Reduktion der Dicarbonitrile durch $A-1^{\bullet\ominus}$ gemäß Gleichung (5.20) zu minimieren. Ist für den PET zwischen A und Codonor schon ein polares Lösungsmittel wie Acetonitril nötig, so erfordert der hier vorgeschlagene Mechanismus der Cyclisierung der Dicarbonitrile (s.u.) zudem polar-protische, nukleophile Zusätze wie Wasser oder aliphatische Alkohole. Die Wahl der Nukleophil-Konzentration kann sich an den in Tab. 5.13 und Tab. 5.14 zusammengefassten Ergebnissen photostationärer Messungen orientieren: Zu hohe Methanol-Konzentrationen (CH_3OH] / [**D-4**] > 2000:1) führen infolge der alternativ zum ET einsetzenden Addition des Nukleophils an $BP^{\bullet\ominus}$ zu verringerten $\Phi(-D)$. Sind Umsetzungen in Anwesenheit größerer Mengen an Methanol erwünscht, sollte deshalb [D-n] entsprechend erhöht werden. Die optimale Menge an Wasser ist von der Wahl des Akzeptors abhängig: mit **A-1** werden selbst bei $[\text{H}_2\text{O}] \approx 20-30$ mol dm⁻³ noch hohe Umsätze erreicht, während die Wasser-Konzentration für **A-5** unterhalb von ≈ 5 mol dm⁻³ liegen sollte.

5.12 Mechanismus der PET-Cyclisierungen

Auf der Grundlage der zuvor beschriebenen zeitaufgelösten UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen wurde eine einheitliche Theorie zum Mechanismus der PET-Cyclisierung isoprenoider Polyalkenacetate und 1,1-Dicarbonitrile mit cyanoaromatischen Akzeptoren entwickelt^[46], die im Folgenden vorgestellt wird.

5.12.1 Photochemische Initiierung — Reaktionen von $A^{\bullet\ominus}$ und $BP^{\bullet\ominus}$

Photoinduzierte ET-Prozesse zwischen elektronisch angeregten cyanoaromatischen Akzeptoren und Donoren erfolgen aus dem ersten angeregten Singulettzustand $^1A^*$. Im Unterschied zu 2,4,6-Triphenylpyryliumsalzen^[66] spielen die Triplett-Zustände $^3A^*$ der aromatischen Nitrile hierbei keine Rolle. Ihre Beteiligung beschränkt sich bei **A-1** bestenfalls auf Energietransfer mit dem Codonor BP; **A-3** und **A-5** zeigen nicht einmal diese Reaktion. Gemeinsames Merkmal der Akzeptoren A-m (m=1,3,5) im Hinblick auf die effiziente Erzeugung von $D-n^{\bullet\ominus}$ (n=1-6) ist die Notwendigkeit, Belichtungen in Anwesenheit eines Co-

donors wie BP durchführen zu müssen. Unter hinreichend hohen [BP] wird $^1A^*$ primär durch den Codonor und nicht durch D-n gelöscht.

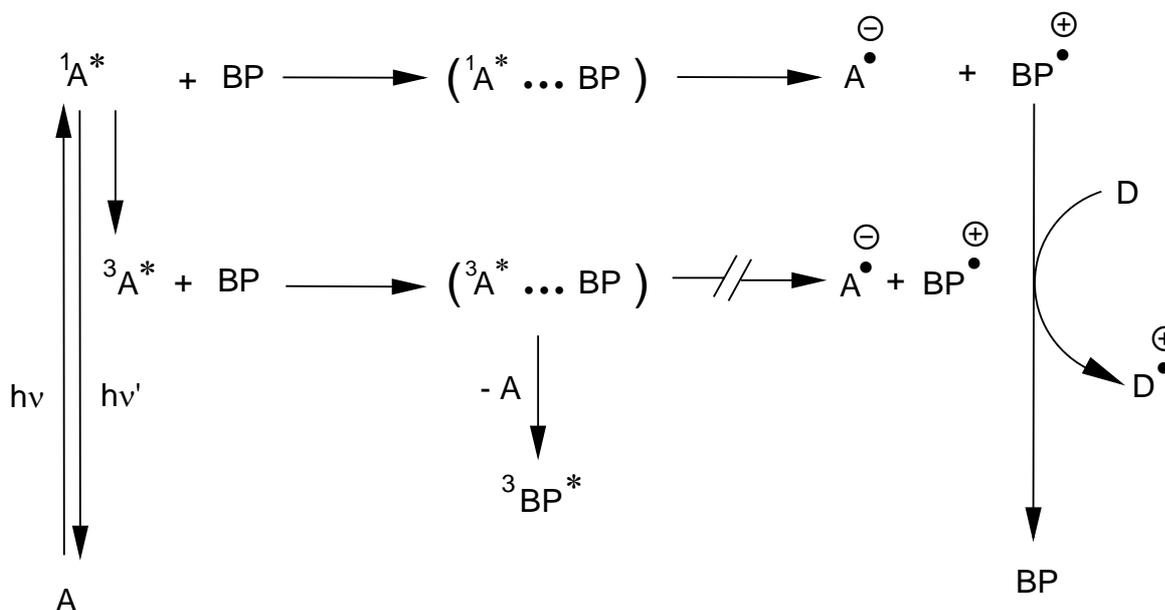


Abb. 5.32: Photophysikalische und -chemische Prozesse bei der Bildung von $D^{\bullet\oplus}$.

Die Reaktionen der Akzeptor-Radikalanionen $A\text{-}m^{\bullet\ominus}$ ($m=1,3,5$) beschränken sich auf ET-Prozesse unter Wiederherstellung der neutralen Akzeptoren, s. Abb. 5.33.

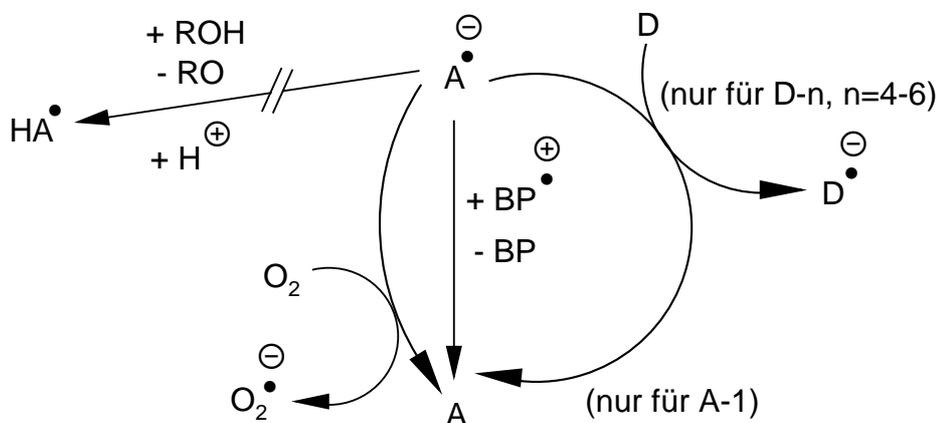


Abb. 5.33: Reaktionen des Akzeptor-Radikalanions $A^{\bullet\ominus}$.

In Abwesenheit der Polyalkene sind dies: Rück-ET mit $BP^{\bullet\oplus}$ und ET mit Sauerstoff unter Bildung von $O_2^{\bullet\ominus}$. In Anwesenheit der Polyalkene können die $A^{\bullet\ominus}$ generell durch Reduktion der Intermediate der Cyclisierung terminiert werden, im Falle der Polyalken-1,1-dicarbonitrile ist für $A\text{-}1^{\bullet\ominus}$ zusätzlich die Löschung durch Reduktion von $D\text{-}n \rightarrow D\text{-}n^{\bullet\ominus}$ möglich. Andere Prozesse, etwa die Protonierung von $A^{\bullet\ominus}$ oder H-Abstraktionen können spektroskopisch nicht nachgewiesen werden und müssen damit bestenfalls als untergeordnete Prozesse gelten.

Die typischen Reaktionen des Codonors BP sind in Abb. 5.34 zusammengefasst. In Anwesenheit von Sauerstoff wird $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ durch ET mit $\text{O}_2^{\bullet\ominus}$ nach Gleichung (5.12) gelöscht, bei zu hohen Methanol-Konzentrationen ist eine Desaktivierung von $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ durch nukleophile Addition gemäß Gleichung (5.15) nachgewiesen. Die grundsätzlich vorstellbare Bildung radikalischer Dimere des Typs $(\text{BP})_2^{\bullet\oplus}$, s. Gleichung (5.10) wird jedoch nicht beobachtet.

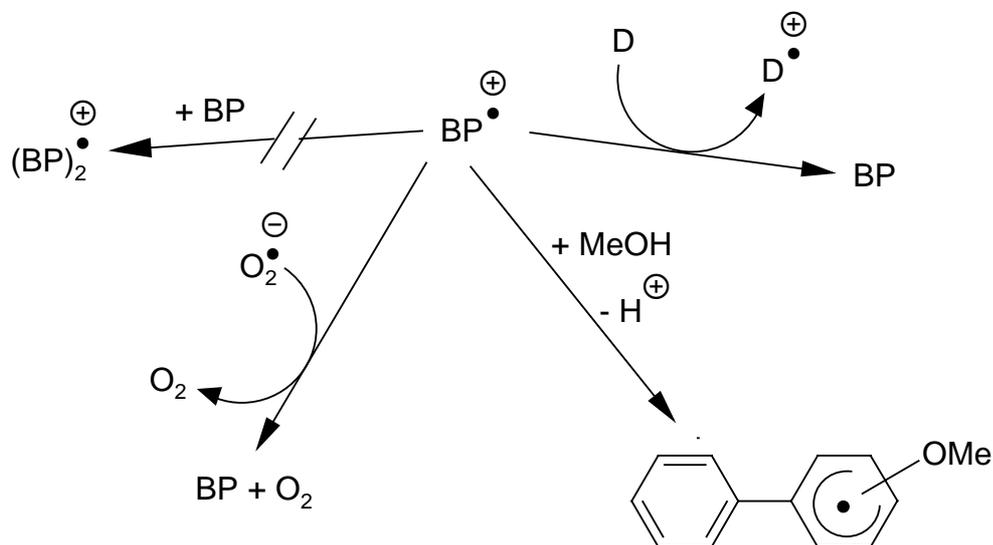


Abb. 5.34: Reaktionen des Codonor-Radikalkations $\text{BP}^{\bullet\oplus}$.

In Argon-gesättigtem Acetonitril bei moderaten Konzentrationen nukleophiler Zusätze in Anwesenheit der Polyalkene D-n ($n=1-6$) ist die Hauptreaktion des $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ der ET mit D-n unter Wiederherstellung des neutralen Codonors und Bildung der Radikalkationen $\text{D-n}^{\bullet\oplus}$.

5.12.2 Erzeugung der Polyalken-Radikalkationen $\text{D}^{\bullet\oplus}$

Die Analyse der jeweiligen Cyclisierungsprodukte zeigt, dass sowohl die Terpenacetate D-n ($n=1-3$), als auch die 1,1-dicyanosubstituierten Alkene D-n ($n=4-6$) durch ET mit $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ regioselektiv an der ω -terminalen Doppelbindung oxidiert werden. Untersuchungen an Prenylacetat (**D-0**) haben gezeigt, dass ein ET zwischen einer acetoxymethyl-substituierten Doppelbindungen und $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ nicht möglich ist. Damit kann auch die Oxidation der noch elektronenärmeren dicyano-substituierten Doppelbindung ausgeschlossen werden.

Bemerkenswerterweise werden aber auch die „inneren“ alkylsubstituierten Doppelbindungen nicht durch $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ oxidiert. Dies ist weniger auf elektronische, sondern eher auf sterische Faktoren zurückzuführen: Die Oxidation der Polyalkene erfolgt innerhalb eines Stoßkomplexes mit $\text{BP}^{\bullet\oplus}$. Ungeachtet der genauen Vorzugskonformation der Polyalkene in polar-protischer Lösung (geordneter Faltung oder irreguläre Verdrillung) sind die „inneren“ Doppelbindungen immer stärker abgeschirmt als die äußere dimethyl-substituierte. Letztere wird deshalb bei vergleichbarer Elektronendichte bevorzugt angegriffen.

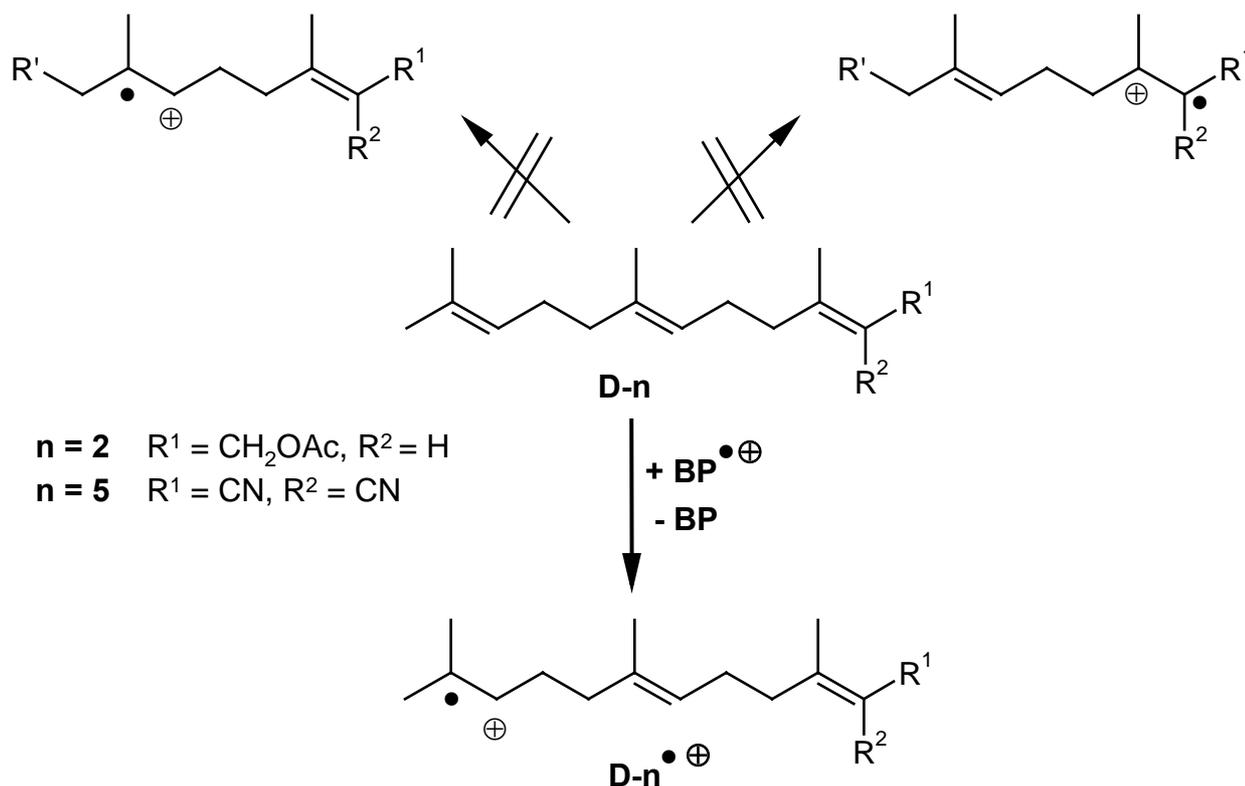


Abb. 5.35: Regioselektive Oxidation der Polyalkene durch $\text{BP}^{\bullet\oplus}$.

5.12.3 Nukleophile Addition oder radikal-kationische Cyclisierung — Reaktionen der Polyalken-Radikalkationen $\text{D}^{\bullet\oplus}$

Die möglichen Reaktionen eines Polyalken-Radikalkations sind in Abb. 5.36 am Beispiel des Geranylacetat-Radikalkations $\text{D-1}^{\bullet\oplus}$ dargestellt, gelten aber in gleicher Weise für $\text{D-n}^{\bullet\oplus}$ ($n=2-3$ und $5-6$). Im Falle von D-4 ist zu berücksichtigen, dass der erste (und einzige) radikalische Ringschluss nach *5-exo-trig* erfolgt. Prinzipiell vorstellbare Reaktionen sind:

- direkte Cyclisierung unter Bildung des γ -distonischen Radikalkations $\text{J-1}^{\bullet\oplus}$, oder
- anti-Markovnikov*-Addition^[23] von Wasser, gefolgt von einer raschen Deprotonierung des als Additionsprodukt erhaltenen β -distonischen Radikalkations unter Bildung des radikalischen Intermediates K-1^{\bullet} .

Tatsächlich berichteten ROTH und Mitarbeiter eine radikal-kationische Cyclisierung von Farnesol (**3**) in Abwesenheit von Nukleophilen^[68]. Ähnlich wie die intramolekulare Addition sterisch gehinderter Radikale an stark substituierte Doppelbindungen (s.u.) dürften derartige Reaktionen eher langsam verlaufen. In zeitaufgelösten Leitfähigkeitsmessungen der Reaktionssequenz $\text{D-1}^{\bullet\oplus} \rightarrow \text{I-1}^{\bullet\oplus} \rightarrow \text{L-1}^{\bullet}$ hätte es deshalb möglich sein müssen, nicht nur die Abbaukinetik des nach der Addition von ROH freigesetzten Protons zu erfassen, sondern auch seine Aufbaukinetik. Dies war jedoch nicht der Fall; vielmehr kann die beobachtete langlebige Spezies mit hohem κ -Wert (= Proton), nahezu simultan mit dem Ende des Lasepulses nachgewiesen werden. Unter den im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Bedingungen, also in Anwesenheit von Wasser (o. anderer nukleophiler

polar-protischer Zusätze, wie etwa Alkoholen) kann die Cyclisierung von $D-n^{\oplus}$ vor Addition des Nukleophils (Reaktion des Typs a) bestenfalls eine untergeordnete Rolle spielen.

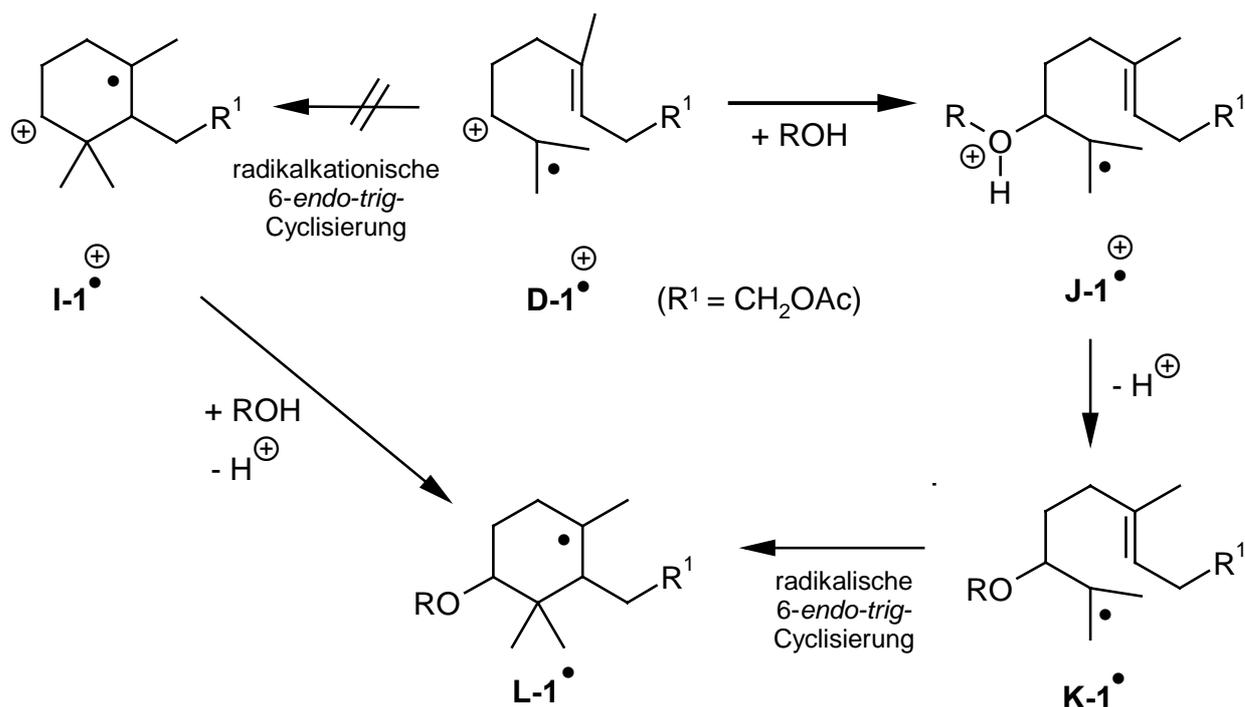
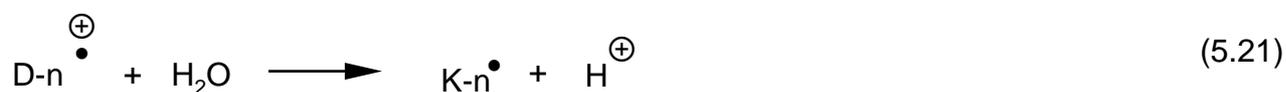


Abb. 5.36: Reaktionen des Radikalkations $D-1^{\oplus}$ in Anwesenheit von Nukleophilen.

Schon früher konnten KOLTZENBURG *et al.* [69] zeigen, dass sich Radikalkationen einfacher, nichtstabilisierter Alkene sich in Anwesenheit von Wasser primär wie Kationen (und nicht wie Radikale) verhalten; sie zeigen unter diesen Bedingungen eine Lebensdauer von maximal 100 ps und werden durch nukleophile Addition des Wassers terminiert.

Das Fehlen einer Aufbaukinetik legt nahe, dass die durch *anti*-MARKOVNIKOV-Addition von Wasser oder Alkanolen an $D-n^{\oplus}$ gebildeten β -distonischen Radikalkationen $J-n^{\oplus}$ sehr rasch gemäß Gleichung (5.21) zu den neutralen Radikalen $K-n^{\bullet}$ deprotonieren. Als Anhaltspunkte für die Acidität der $J-n^{\oplus}$ können die von ZIPSE [70] berechneten pK_a -Werte des protonierten Ethanols und des Additionsproduktes aus dem Ethen-Radikalkation und Wasser dienen ($pK_a = -3.15$).



Interessanterweise kann hierbei UV-VIS-spektroskopisch weder die Bildung einer neuen Spezies, noch der Abbau des Akzeptor-Radikalanions A^{\ominus} detektiert werden. Selbst bei pH-Werten ≤ 1 ist die Lebensdauer von $A-1^{\oplus}$ konstant; Hinweise auf seine Protonierung werden nicht gefunden. Damit kann die Bildung der konjugierten Säure HA^{\bullet} in signifikantem Ausmaß und ihre weitere Beteiligung am Hauptreaktionspfad der Polyalkencyclisierung weitestgehend ausgeschlossen werden.

Zum anderen zeigt die Langlebigkeit des Protons, dass ein basisches Abfangreagenz zum Zeitpunkt der Entstehung von $K-n^{\bullet}$ noch nicht zur Verfügung steht, sondern im weiteren

Verlauf der Cyclisierung erst gebildet werden muss. Dabei sind folgende Tendenzen zu beobachten:

- Die Lebensdauer des Protons steigt mit zunehmender Länge des Polyalkens.
- In Anwesenheit der Terpenacetate ist das Proton deutlich länger nachzuweisen als im Falle der Polyalken-1,1-dicarbonitrile.

5.12.4 5-*exo-trig* vs. 6-*endo-trig* — Verlauf der radikalischen Cyclisierung

Die radikalische Cyclisierung des unsubstituierten 1-Hexenyl-Radikals verläuft nahezu exklusiv im 5-*exo-trig*-Modus^[42]. Ausführliche Untersuchungen von BECKWITH *et al.*^[45] haben nachgewiesen, dass 1-Hexenyl-Radikale, die sowohl am radikalischen Zentrum, als auch an der attackierten Doppelbindung stark alkylsubstituiert sind, hingegen bevorzugt einen 6-*endo-trig*-Ringschluss zeigen.

Dieses Verhalten wird auch bei den hier untersuchten Polyalkenen gefunden. Die PET-Cyclisierungen der Terpenacetate liefern ausschließlich Produkte mit sechsgliedrigen Ringsystemen; bei den Dicarbonitrilen erfolgt jeweils nur der letzte Ringschluss unter Bildung eines stabilisierten, dicyano-substituierten Radikals nach 5-*exo-trig*.

Die Autoren führten weiterhin aus, dass das Verhalten der Hexenyl-Radikale nicht etwa auf substituentenbedingte Beschleunigung der 6-*endo-trig*-Cyclisierung, sondern vielmehr auf eine extrem starke Verlangsamung des 5-*exo-trig*-Ringschlusses zurückzuführen sei, wodurch ein eigentlich unvorteilhafter und langsamer 6-*endo-trig*-Reaktionsmodus dann doch noch zum Tragen komme. Dieser Befund wird sowohl durch die im Rahmen dieser gewonnenen Ergebnisse, als auch durch andere Publikationen unterstützt. Unabhängig von der Art ihrer Initiierung, etwa durch

- lichtinduzierten Elektronentransfer^[27, 38]
- Addition von Benzyloxy-Radikalen^[14b,c]
- Oxidation geeigneter Vorstufen mit $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ ^[14f]
- Dehalogenierung mit Bu_3SnH ^[45]

verläuft die intramolekulare Addition eines tertiären Alkylradikals an eine benachbarte trialkylsubstituierte Doppelbindung nach 6-*endo-trig*, Produkte alternativer 5-*exo-trig*-Cyclisierungen konnten nicht nachgewiesen werden. Ringschlussreaktionen nach 6-*endo-trig* müssen damit als generelles und natürliches Merkmal radikalischer Cyclisierungen an isoprenoiden Polyalkenen betrachtet werden.

Von BECKWITH *et al.* ermittelte kinetische Daten^[45], wonach diese Ringschlussreaktionen keine bevorzugten und schnellen, sondern eher „weniger gehinderte“ und langsame Prozesse darstellen, können durch die im Rahmen dieser Arbeit dokumentierte Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Länge der Polyalkene unterstützt werden. So ist der $\Delta\kappa$ -Wert bei **D-4** mit nur einer 5-*exo-trig*-Cyclisierung nach 100 μs auf 10 Prozent des Angangswertes abgesunken, im Falle von **D-6** (s. Abb. 5.37) beträgt er zu diesem Zeitpunkt hingegen noch mehr als 20 Prozent des Ursprungswertes.

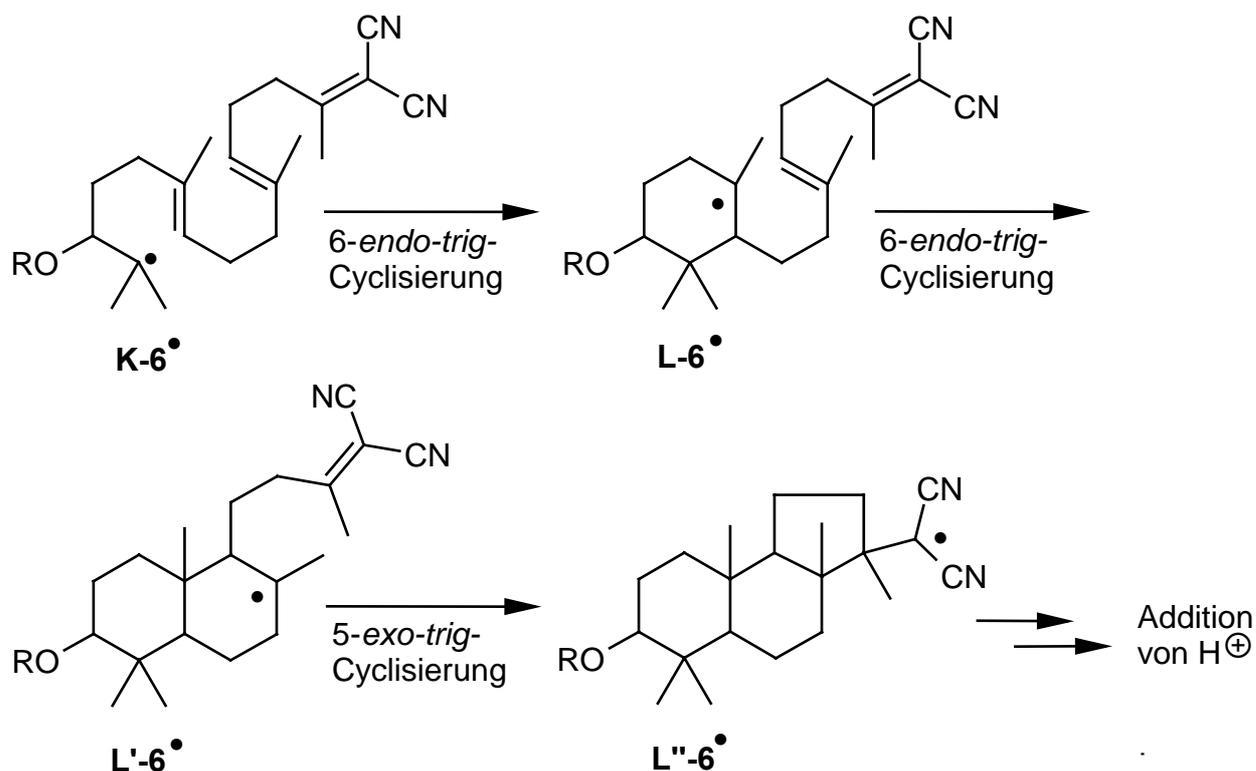


Abb. 5.37: Radikalische Cyclisierung von **D-6**.

Auch bei den Terpenacetaten: findet sich dieser Zusammenhang: Im Falle von **D-2** liefern zwei konsekutive radikalischer Ringschlussreaktionen, bei denen je aus einem tertiären Alkylradikal ein anderes gebildet wird, letztlich ein Dekalin-Derivat. Es wird eine im Vergleich zu **D-1** noch weiter verlängerte Leitfähigkeit beobachtet. Damit scheint auch belegt, dass die Cyclisierung der Polyalkene nicht in einer Synchronreaktion unter simultaner Knüpfung aller neuen Bindungen erfolgt, sondern als Kaskade diskreter radikalischer Additionsreaktionen vorgestellt werden muss.

5.12.5 H-Atom-Transfer oder Reduktion — Terminierung der Cyclisierung

Für die Terminierung der PET-Cyclisierungen, d.h. die Überführung des durch den letzten Ringschluss gebildeten radikalischen Intermediats (z.B. **L-1•** oder **L-6•**) in das endgültige und isolierbare Produkt, sind sowohl bei den Terpenacetaten, als auch bei den 1,1-Dicarbonitrilen prinzipiell zwei Reaktionspfade diskutierbar:

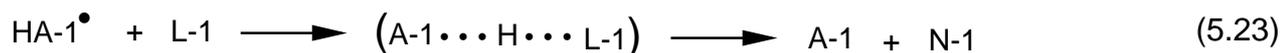
1. H-Atom-Transfer auf das radikalische Intermediat oder
2. Reduktion des radikalischen Intermediats zum korrespondierenden Carbanion und Protonierung desselben.

Formal ist eine radikalische Terminierung durch Übertragung eines Wasserstoffatoms auf **L-6•** (s. Abb. 5.37) oder **L-1•** (s. Abb. 5.39) vorstellbar. Dabei ist die direkte H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel jedoch eher unwahrscheinlich: *tert.*-Butylradikale reagieren selbst mit guten H•-Donoren wie 2-Propanol oder Toluol nur langsam^[71] und auch die direkte Reduktion eines Protons zu einem freien H-Atom durch A[•] nach Gleichung (5.22) ist unmög-

lich: Das Reduktionspotential des Protons (nicht zu Verwechseln mit der Bildung von H₂!) beträgt -2.4 V vs. NHE^[72], also -2.98 V vs. Ag/Ag⁺.



Theoretisch immerhin vorstellbar wäre, dass zunächst eine Protonierung des Akzeptors erfolgt. Die Bildung des Produkts (**L-1**[•] → **N-1**, s. Abb. 5.39) würde beispielweise durch Übertragung eines H-Atoms innerhalb eines H-verbrückten Komplexes gemäß (5.23) realisiert.



Auf der Grundlage hier vorgestellter zeitaufgelöster Messungen findet sich allerdings kein Beweis für einen derartigen Mechanismus. So ist die Halblebensdauer von **A-1**[•] unabhängig gegenüber Änderungen des pH-Wertes, selbst bei pH = 0 konnten weder die Verkürzung von t_{1/2}, noch zusätzliche, auf die Bildung von HA[•] hindeutende Transienten detektiert werden. Ein möglicher Einwand, die Transientenabsorptionen eines Radikalanions A[•] und der konjugierten Säure HA[•] seien eventuell nicht unterscheidbar, kann mit Hinblick auf bei anderen Cyanoaromaten gefundenen großen Differenzen in Spektrum und molarem Absorptionskoeffizienten entkräftet werden.

Insgesamt kann daraus geschlossen werden, dass jede – als unabdingbare Voraussetzung einer rein radikalischen Terminierung der Cyclisierung zu begreifende – Reaktion eines A[•] mit dem zu Beginn der Sequenz freigesetzten Proton oder dem Lösungsmittel, wenn überhaupt, dann nur weit unterhalb des Detektionslimits erfolgt und damit keinesfalls einen Einfluss auf die Gesamtreaktion hat.

Folglich muss die PET-Cyclisierung sowohl der 1,1-Dicarbonitrile als auch der Terpenacetate primär durch Elektronentransfer von den Akzeptor-Radikalanionen auf die entsprechenden radikalischen Zwischenprodukte und nachfolgende Protonierung der dabei gebildeten Carbanionen terminiert werden. Unterschiede im Mechanismus dürften hauptsächlich aus der Grösse der Redoxpotentiale der beteiligten Spezies resultieren.

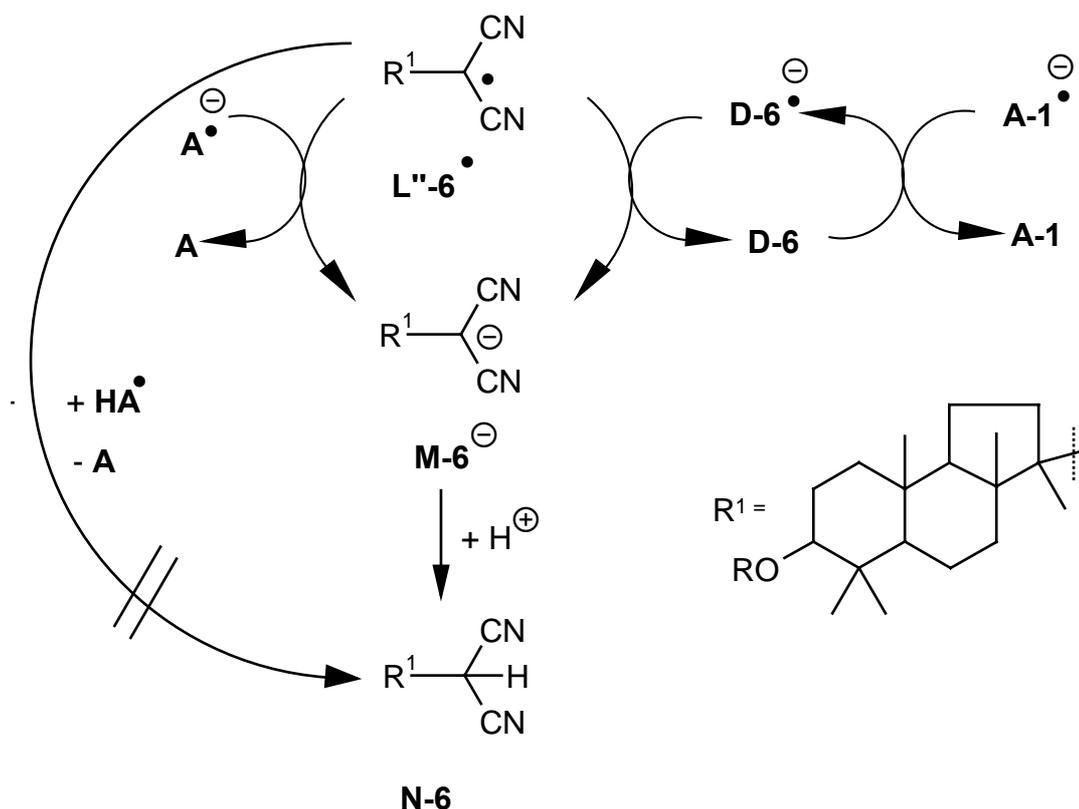


Abb. 5.38: Terminierung der Cyclisierung der 1,1-Dicarbonitrile am Beispiel von **D-6**.

Im Falle der 1,1-Dicarbonitrile $D-n$ ($n=4-6$) ist anzunehmen, dass die dicyano-substituierten Radikale wie $L''-6\cdot$ leichter reduzierbar sind als die Polyalkene selbst. Damit ist die Bildung resonanzstabilisierter Carbanionen (z.B. $L''-6\cdot \rightarrow M-6^-$, s. Abb. 5.38) durch Rück-ET unter Wiederherstellung der neutralen Akzeptoren ($A-m\cdot \rightarrow A-m$) mit den Akzeptoren $A-m$ ($m=1,3,5$) generell möglich. Die nachfolgende Protonierung ist durch entsprechende Deuterierungsstudien experimentell belegt.

Mit $A-1\cdot$ wird infolge des hohen Grundzustandsreduktionspotentials dieses Radikalanions ein anderer Reduktionsweg beschrieben. Die Abhängigkeit der Lebensdauer von $A-1\cdot$ von der Konzentration der $D-n$ ($n=4-6$) indiziert, dass die Reduktion der Polyalken-1,1-dicarbonitrile durch $A-1\cdot$ gemäß (5.20) innerhalb weniger Mikrosekunden abgeschlossen ist (s. k_{21} -Werte in Tab. 5.9). Unter diesen Bedingungen wird $L''-6\cdot$ nicht durch $A-1\cdot$ reduziert, sondern durch das Polyalken-Radikalanion $D-6\cdot$.

Auch im Falle der PET-Cyclisierung isoprenoider Acetate $D-n$ ($n=1-3$) mit $A-1$ ist eine schlüssige Interpretation der Ergebnisse zeitaufgelöster spektroskopischer Untersuchungen auf der Grundlage einer H-Atom-Übertragung auf das Produktradikal (z.B. $L-1$, s. Abb. 5.39) nicht möglich. Vielmehr muss der ET zwischen $A-1\cdot$ und $L-1$, gefolgt von der Protonierung des so erhaltenen Carbanions $M-1$ zu $N-1$ als einzig relevanter Weg für die Terminierung postuliert werden. Hierbei kann die direkte Reduktion der Esterfunktion von $L-1$ unter Bildung des Diradikal-Anions $M'-1$, gefolgt von der Protonierung zu $M''-1$ und intramolekularem H-Transfer zu $N-1$ jedoch ausgeschlossen werden, sofern man vergleichbare Reduktionspotentiale für die Acetat-Einheit in $L-1$ und $D-1$ zugrundelegt, denn Terpen-

acetate werden im Gegensatz zu den Poylalken-1,1-dicarbonitrilen nicht durch $\mathbf{A-1}^{\bullet\ominus}$ reduziert.

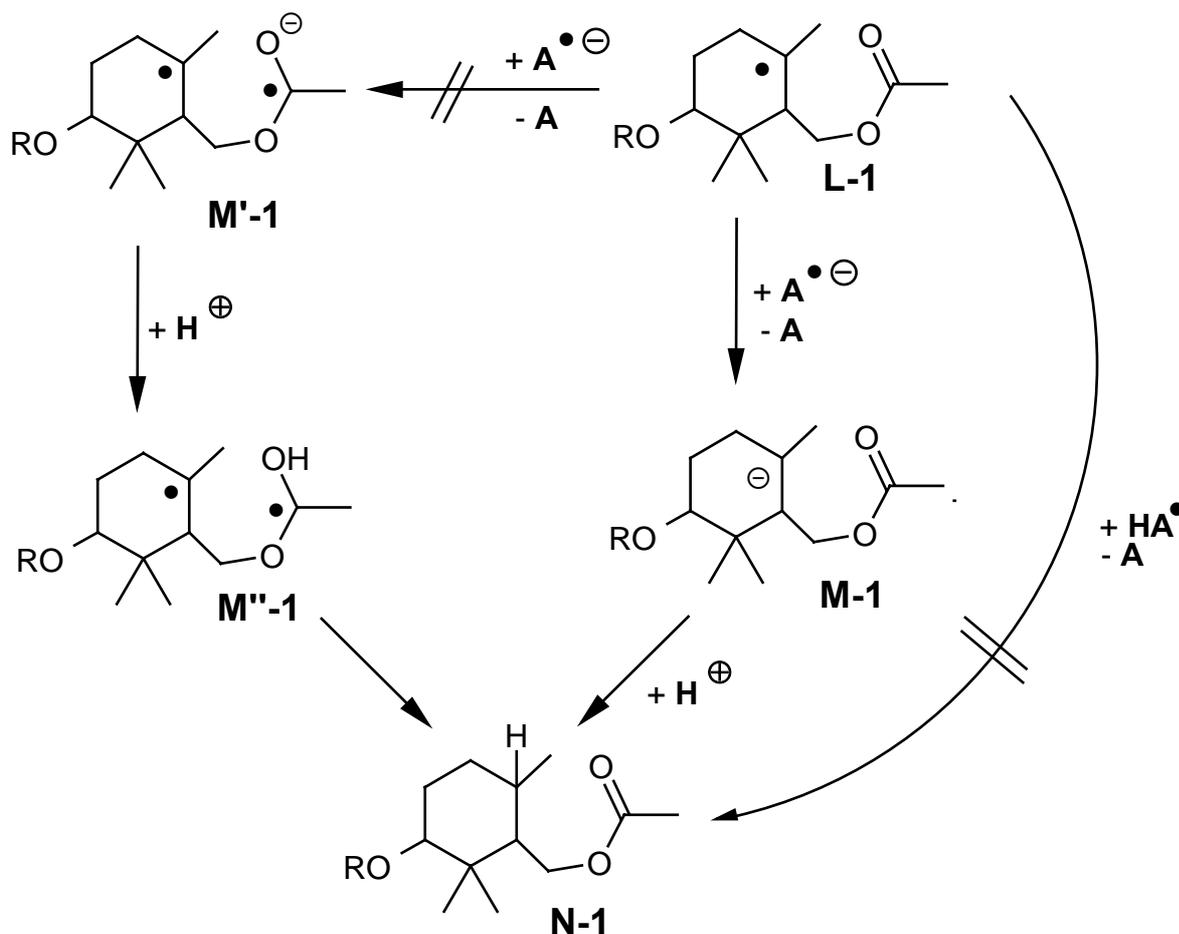


Abb. 5.39: Terminierung der Cyclisierung der Terpenacetate am Beispiel von **D-1**.

Die Reduktion von $\mathbf{L-1}$ zu $\mathbf{M-1}$ ist auf der Grundlage neuerer Untersuchungen zum Reduktionspotential von Alkyl-Radikalen hingegen sehr wohl möglich. In diesem Zusammenhang werden gelegentlich ältere Arbeiten zitiert, um die dort angegebenen Reduktionspotentiale des – hier als Modellverbindung für $\mathbf{L-1}$ zugrundegelegten – *tert.*-Butylradikals als Argumentationshilfe für eine radikalische Terminierung zu nutzen. So nennen WAYNER et. al.^[73a] einen Wert von $E_{\text{red}}(t\text{-Bu}^{\bullet}/t\text{-Bu}^{\ominus}) = -2.20 \text{ V vs. SCE}$, nach BRESLOW et. al.^[73b] beträgt E_{red} zwischen -2.56 und -2.69 V , womit die Reduktion von $t\text{-Bu}^{\bullet}$ durch $\mathbf{A-1}^{\bullet\ominus}$ eher unwahrscheinlich wäre.

In aktuelleren Untersuchungen konnten SAVÉANT^[73c] und LUND^[73d] jedoch unabhängig voneinander zeigen, dass diese Werte deutlich zu hoch angesetzt sind; tatsächlich wird das *tert.*-Butylradikal in Acetonitril schon bei Potentialen zwischen -1.48 und -1.77 V reduziert. Mithin ist der hier postulierte Elektronentransfer zwischen $\mathbf{A-1}^{\bullet\ominus}$ und $\mathbf{L-1}$, legt man $E_{\text{ox}}(\mathbf{A-1}^{\bullet\ominus}/\mathbf{A-1}) = 1.79 \text{ V vs. SCE}$ zugrunde, der plausibelste Mechanismus für eine gemeinsame Terminierung von $\mathbf{A-1}^{\bullet\ominus}$ und $\mathbf{L-1}$. Es muß dabei allerdings berücksichtigt werden, dass die Reduktion tertiärer Alkyl-Radikale infolge der notwendigen Lösungsmittel-Reorganisation während der Änderung der Geometrie ($sp^2 \rightarrow sp^3$) vom nahezu planaren Radikal zu einem pyramidalen Carbanion sehr langsam verläuft^[73c].

Damit ist aber gerade die mögliche Hauptursache der überraschend langlebigen Komponente der Leitfähigkeit im Rahmen der Cyclisierung von **D-1** - **D-3** gefunden. Zusammen mit den zuvor beschriebenen langsamen intramolekularen radikalischen Additionen resultiert hieraus die letztlich detektierte stark verzögerte Protonierung.

Auch die beobachteten starken Ausbeuteverluste an N-1 in Anwesenheit von O₂ sind mit diesem Modell zu erklären. Dabei ist eine direkte Reaktion des Sauerstoffs mit **D-1**^{•⊕} als eher unwahrscheinlich anzusehen. Neben der Löschung von ¹A* durch O₂ als Konkurrenzreaktion zum ET desselben mit BP, wodurch BP^{•⊕} und damit **D-1**^{•⊕} in einer geringeren Ausbeute gebildet werden, sind es vermutlich Reaktionen des Sauerstoffs mit der radikalischen Intermediaten K-1 oder L-1, welche die Bildung stabiler und isolierbarer Reaktionsprodukte verhindern.

Das in Abb. 5.39 gezeigte Reaktionsschema kann auch für die Akzeptoren **A-3** und **A-5** zugrundegelegt werden, während es für **A-4** (Naphthalin-1-carbonitril) eventuell nur begrenzt gültig ist. In diesem Fall wirkt der Akzeptor nicht ausschließlich katalytisch, sondern unterliegt auch einer Photoreaktion, die partiell zu Chromophorverlust führt.

Anhand der hervorgelegten Ergebnisse kann für die PET-Cyclisierung isoprenoider Polyalkenacetate und 1,1-Dicarbonitrile in Acetonitril unter Anwesenheit protischer Nucleophile ein neuartiger, dreistufiger Mechanismus postuliert werden:

1. Die Cyclisierungen werden durch Bildung eines Polyalken-Radikalkations initiiert.
2. Nachfolgende Ringschlussreaktionen sind rein radikalischer Natur.
3. Alle Cyclisierungen scheinen primär durch Reduktion der radikalischen Cyclisierungsprodukte zu Carbanionen und deren nachfolgende Protonierung terminiert zu werden.

6 Computergestützte Betrachtungen zur PET-Cyclisierung

6.1 Regioselektivität der PET-Oxidation

Interessanterweise liefern die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten PET- Reaktionen isoprenoider Polyalkene in Anwesenheit nukleophiler Lösungsmittel ausschließlich vollständig cyclisierte Produkte.

Lässt man die vage Möglichkeit eines intramolekularen ETs innerhalb eines Polyalkenradikalkations einmal außer Acht – hierbei müsste nach Ionisierung einer inneren Doppelbindung (s.u.) eine 1,5-Verschiebung von Spin und Ladung auf eine benachbarte Doppelbindung stattfinden – so indiziert dieser Befund, dass jede Cyclisierung, unabhängig von der Zahl der Isopreneinheiten, immer durch Oxidation der ω -terminale Doppelbindung initiiert wird, um nach *anti*-MARKOVNIKOV-Addition (etwa von Wasser) in eine radikalische Reaktionskaskade unter Einbeziehung aller verbliebenden C-C-Doppelbindungen zu münden.

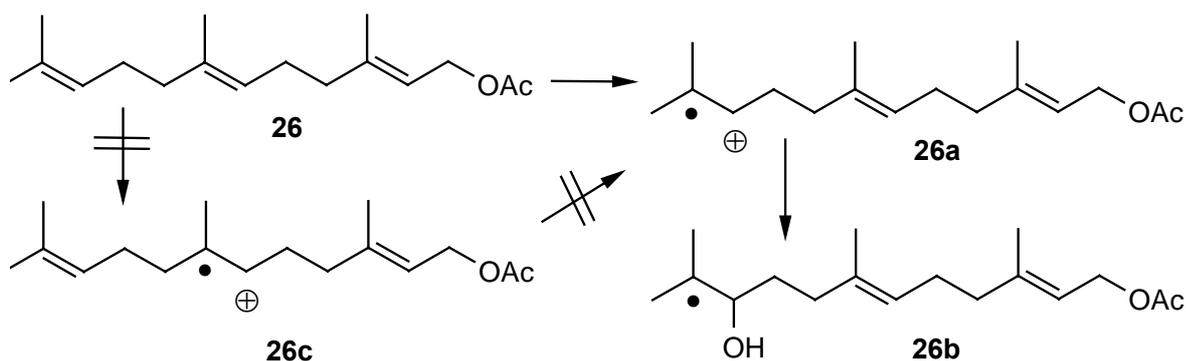


Abb. 6.1: Position der Hydroxylgruppe als Indikator für die bevorzugte Oxidation der ω -terminalen Doppelbindung.

Ließe sich diese Selektivität der PET-Oxidation auf rein elektronische Effekte reduzieren, so könnte als erste Arbeitshypothese formuliert werden:

- *Bevorzugt wird nur die Doppelbindung mit höchster Elektronendichte oxidiert.*

Diese Hypothese sollte durch semiempirische Rechnungen (AM1) verifiziert werden. Hierzu wurden bei eine Reihe substituierter, nicht-konjugierter Polyalkene die Bindungslängen und -winkel frei optimiert, Diederwinkel zwischen C-Atomen hingegen auf 0° bzw. 180° festgelegt und die Moleküle somit in der xy-Ebene fixiert. Diese Vorgehensweise bietet den Vorteil, die Beteiligung der π -Orbitale am HOMO, aus dem die Ionisierung erfolgt, ausschließlich aus der Größe der p_z -Koeffizienten der beteiligten Atome im Eigenvektor des HOMOs abschätzen zu können.

6.1.1 Lokalisierung der HOMOs in substituierten 1,5-Hexadienen

AM1-Rechnungen an (x,0)-1,5-Hexadienen¹³ - im folgenden mit HD bezeichnet - zeigen, dass die betragsmäßig jeweils grösste Beiträge zum HOMO durch die p_z -Koeffizienten der C-Atome der höher substituierten Doppelbindung geliefert werden (s. Abb. 6.2). Während die höhere Substitution einer Doppelbindung (z.B. HD1 \rightarrow HD2) zur Erniedrigung des Ionisierungspotentials um ca. 0.4 eV führt, hat die Variation der Stereochemie an der höher substituierten Doppelbindung einen deutlich geringeren Einfluss (z.B. HD6 vs. HD7 : $\Delta IP = 0.03$ eV).

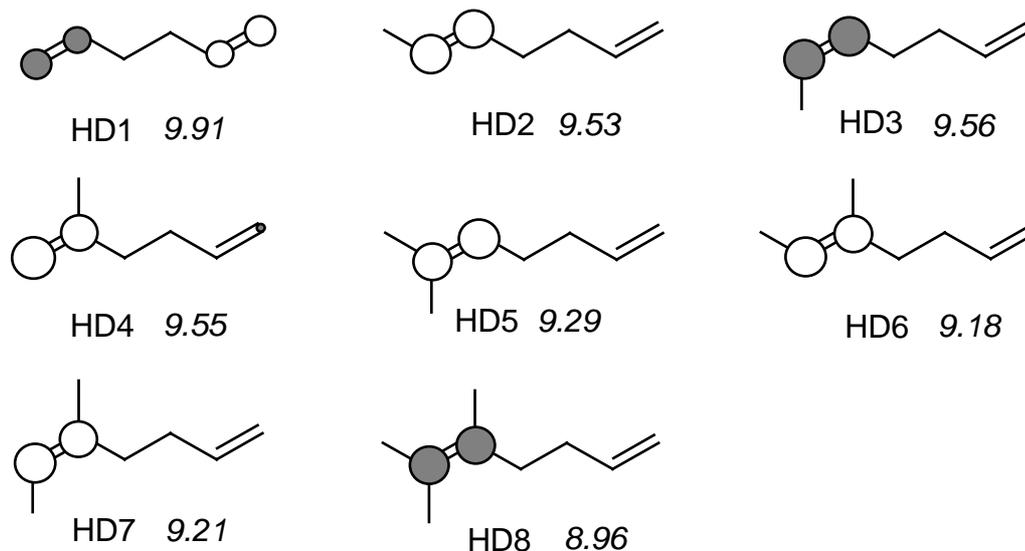


Abb. 6.2: Ionisierungspotentiale (in eV) und Größe der p_z -Koeffizienten¹⁴ im HOMO von (x,0)-Hexadienen (AM1-Rechnungen).

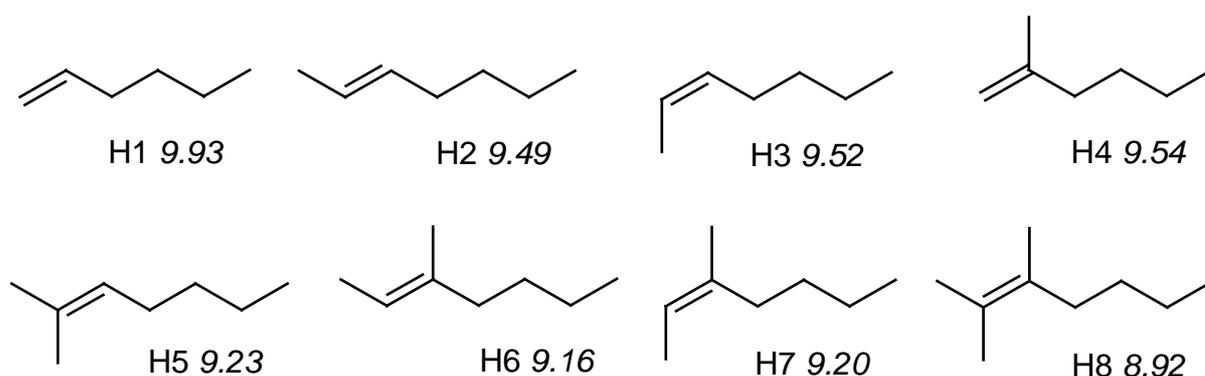


Abb. 6.3: Ionisierungspotentiale (in eV) substituierter Hexene aus AM1-Rechnungen.

¹³ Methylsubstituierte Derivate des 1,5-Hexadien werden als (x,y)-Hexadiene klassifiziert, wobei x und y jeweils die Zahl der Methylgruppen an den Doppelbindungen beziffern. Entsprechend bezeichnet (3,3)-Hexadien ein an den Doppelbindungen vollständig methyliertes Derivat.

¹⁴ Die Betrag der Koeffizienten korreliert mit der Fläche der Kreise, wobei Beträge < 0.10 nicht dargestellt sind; negative Vorzeichen sind durch ausgefüllte Kreise gekennzeichnet.

Der Einfluss der zweiten Vinylgruppe kann aus AM1-Vergleichsrechnungen an gleichartig substituierten 1-Hexenen (H1 - H8, Abb. 6.3) fixierter Geometrie nur abgeschätzt werden; der Effekt der Homokonjugation über zwei Methylengruppen, ist mit $\Delta IP \leq 0.04$ eV anzusetzen.

Auch an den höhersubstituierten Hexadienen (s. Abb. 6.4 und Abb. 6.5) findet sich dieser Trend bestätigt: Höhere Alkylsubstitution einer Doppelbindung führt zu stärkeren Lokalisierung des HOMO an dieser Bindung und resultiert in einer Absenkung des Ionisierungspotentials.

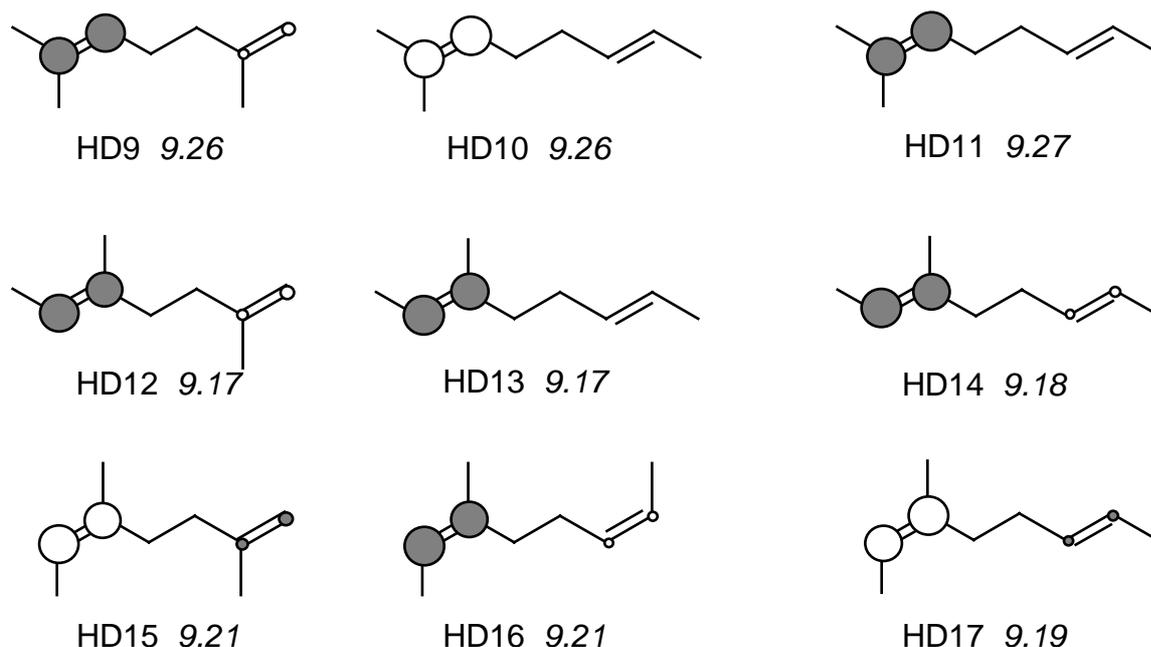


Abb. 6.4: Ionisierungspotentiale (in eV) und Größe der p_z -Koeffizienten im HOMO von (2,1)-Hexadienen (AM1-Rechnungen).

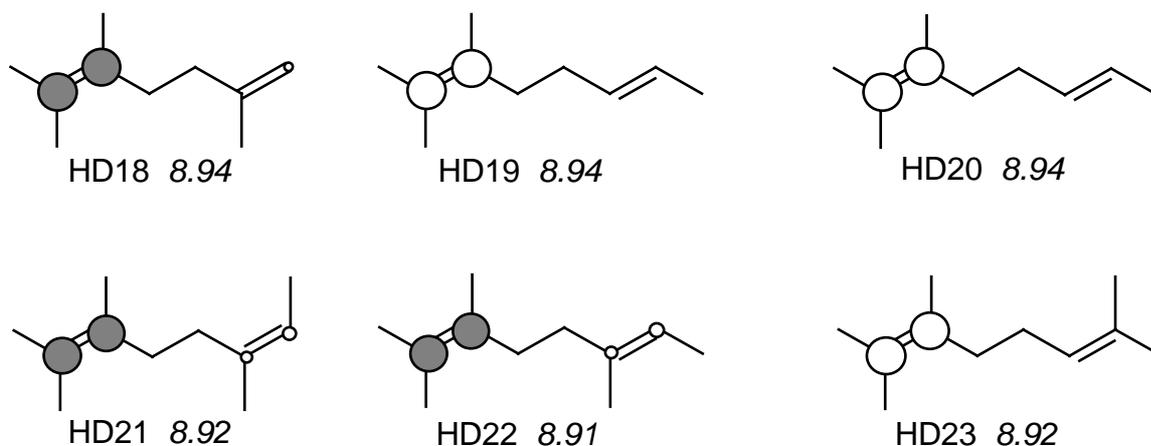
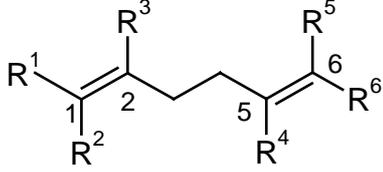


Abb. 6.5: Ionisierungspotentiale (in eV) und Größe der p_z -Koeffizienten im HOMO von (3,x)-Hexadienen (AM1-Rechnungen).

Zur Übersicht sind die ermittelten HOMO- p_z -Komponenten der Hexadiene in Tab. 6.1 zusammengefasst.

Tab. 6.1: Lokalisierung der π -Elektronen in alkyli-substituierten Hexadienen (AM1-RHF-Rechnungen an planarisierten Modellen in C_2 -Symmetrie)

							p_z -Koeffizienten im HOMO			
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	C-1	C-2	C-5	C-6
HD1	H	H	H	H	H	H	-0.456	-0.403	0.403	0.457
HD2	CH ₃	H	H	H	H	H	0.607	0.603	-0.054	-0.067
HD3	H	CH ₃	H	H	H	H	-0.610	-0.605	0.057	0.071
HD4	H	H	CH ₃	H	H	H	-0.663	0.555	0.079	0.099
HD5	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	0.588	0.619	-0.021	-0.029
HD6	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	0.622	0.576	-0.028	-0.038
HD7	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	0.617	0.571	-0.050	-0.068
HD8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	-0.595	-0.589	0.028	0.041
HD9	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	-0.566	-0.591	0.129	0.166
HD10	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	0.585	0.614	0.052	0.058
HD11	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	-0.584	-0.613	0.062	0.068
HD12	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	-0.592	-0.543	0.140	0.185
HD13	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	H	-0.620	-0.573	0.047	0.050
HD14	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	-0.605	-0.557	0.112	0.125
HD15	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	0.596	0.545	-0.147	-0.192
HD16	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	-0.612	-0.563	0.107	0.120
HD17	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	0.560	0.609	-0.118	-0.130
HD18	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	-0.588	-0.579	0.074	0.107
HD19	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	0.593	0.586	-0.047	-0.057
HD20	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	0.593	0.586	-0.051	-0.061
HD21	CH ₃	H	-0.570	-0.559	0.148	0.178				
HD22	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	-0.561	-0.548	0.172	0.202

Die Einbeziehung isoprenoider Alkohole und ihrer Acetate (s. Abb. 6.6 und Tab. 6.2) sowie der 1,1-Dicarbonitrile (s. Abb. 6.7 und Tab. 6.3) in diese Rechnungen offenbart allerdings schnell die Schwächen dieses Modells.

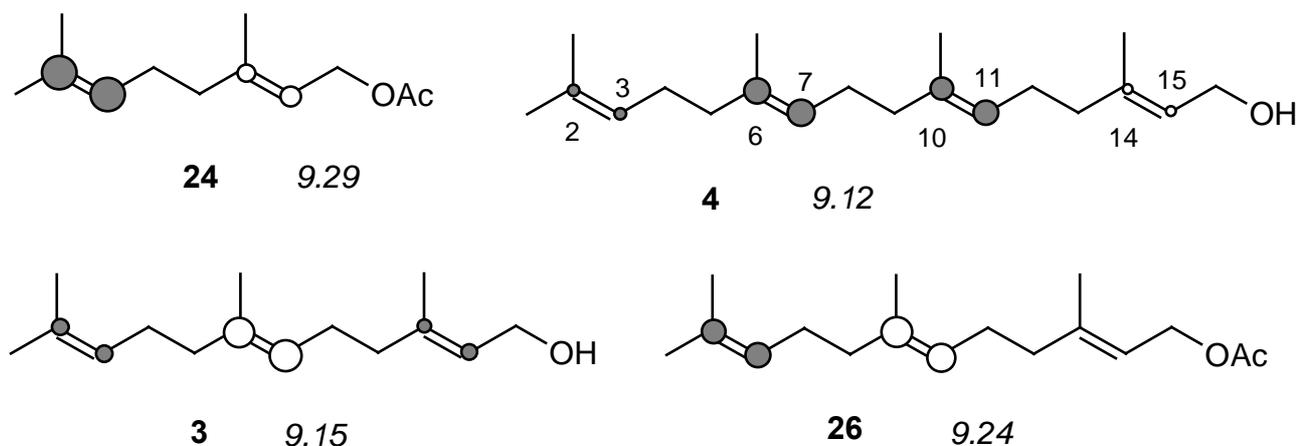


Abb. 6.6: Ionisierungspotentiale (in eV) und Größe der p_z -Koeffizienten im HOMO von isoprenoiden Alkoholen und Acetaten (AM1-Rechnungen).

Tab. 6.2: Lokalisierung der π -Elektronen in Polyalkenalkokolen und -acetaten (AM1-RHF-Rechnungen an planarisierten Modellen in C_{2v} -Symmetrie)

p_z -Koeffizienten im HOMO								
	C-2	C-3	C-6	C-7	C-10	C-11	C-14	C-15
24	-0.531	-0.528	0.266	0.305				
3	-0.236	-0.238	0.463	0.498	-0.200	-0.225		
26	-0.360	-0.370	0.426	0.468	-0.068	-0.085		
4	-0.156	-0.155	-0.388	-0.413	-0.342	-0.374	0.117	0.133

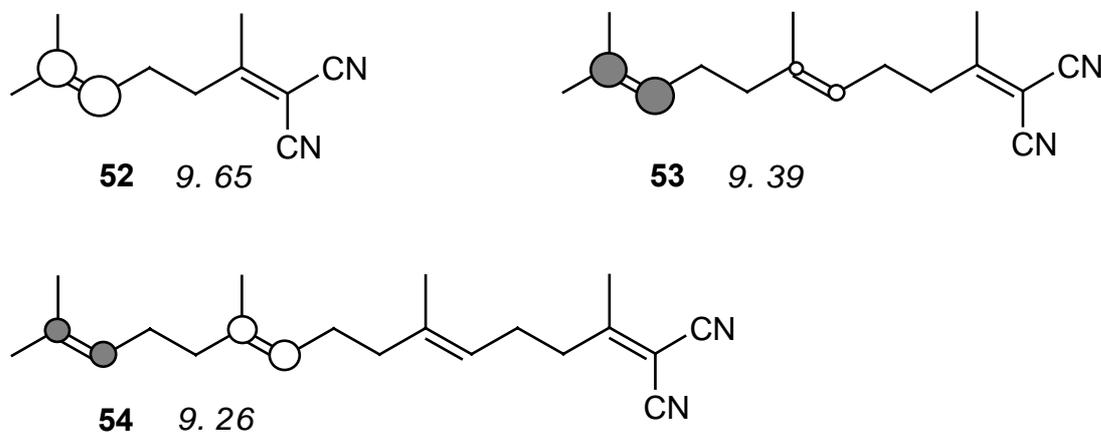


Abb. 6.7: Ionisierungspotentiale (in eV) und Größe der p_z -Koeffizienten im HOMO von isoprenoiden 1,1-Dicarbonitrilen (AM1-Rechnungen).

Tab. 6.3: Lokalisierung der π -Elektronen in Polyalken-1,1-dicarbonitrilen (AM1-RHF-Rechnungen an planarisierten Modellen in C_{2v} -Symmetrie)

p _z -Koeffizienten im HOMO								
	C-2	C-3	C-6	C-7	C-10	C-11	C-14	C-15
52	0.578	0.631	-0.034	-0.059				
53	-0.543	-0.575	0.178	0.221	-0.059	-0.012		
54	-0.364	-0.376	0.419	0.461	-0.079	-0.096	0.002	0.004

Die bei den PET-Cyclisierung von **24**, **26**, **52** und **54** erhaltenen Produkte implizieren jeweils eindeutig die PET-Oxidation der ω -terminalen Doppelbindung als stark bevorzugten Initiierungsschritt. Das Ausbleiben der Oxidation der α -terminalen acetoxymethyl- bzw. dicyanomethyl-substituierten Doppelbindung wird in allen Fällen durch die die semiempirischen Rechnungen gestützt und kann somit auf rein elektronische Effekte zurückgeführt werden: Die entsprechenden Doppelbindungen sind für einen ET mit BP^{•+} zu elektronenarm. Die ausschließliche Oxidation der ω -terminalen Doppelbindungen in **26** und **54** kann damit jedoch nicht erklärt werden: rein im Hinblick auf ihre Potentiale sollten die *inneren* trialkyl-substituierten Doppelbindungen ebenso leicht wie die ω -terminalen π -System oxidiert werden können.

Berücksichtigt man jedoch, dass die Bildung der Polyalken-Radikalkationen nicht durch sterisch anspruchslose Photoionisation, sondern innerhalb eines engen Stoßkomplexes aus BP^{•+} und der zu oxidierenden Doppelbindung erfolgt, wobei der Codonor und das Polyalken möglicherweise nicht einmal durch eine einzige Schicht aus Solvensmolekülen getrennt sind, so kann folgende erweiterte Arbeitshypothese formuliert werden:

- *Bevorzugt wird nur die Doppelbindung oxidiert, die bei ausreichend hohem Oxidationspotential die geringste sterische Abschirmung aufweist.*

Gerade die sterische Abschirmung der inneren Doppelbindungen würde aber erreicht, wenn die Polyalkene anstelle gestreckter eher gefaltete, kompaktere Konformationen einnehmen.

Dabei ist die die Triebkraft einer solchen Faltung allerdings weniger in starken π,π -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Doppelbindungen zu suchen: Eigene voltametrische Untersuchungen an isoprenoiden Polyalkenen liefern keinen Hinweis auf eine konformationsstabilisierende starke Überlappung der nicht-konjugierten Doppelbindungen dieser Systeme. Unter solchen Bedingungen sollten sich Polyisoprenoide infolge der Durchdringung der π -Orbitale ähnlich wie konjugierte Systeme verhalten und länger-kettige Moleküle deutlich geringere Oxidationspotentiale als ihre niederen Homologen aufwiesen. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Damit soll jedoch nicht bestritten werden, dass isoprenoide Polyalkene – zumal in polarprotischen Lösungsmitteln, s.u. – tatsächlich kompaktere, gefaltete Konformationen einnehmen, auf den Einfluss von π,π -Wechselwirkungen ist dies aber primär nicht zurückzuführen.

Tatsächlich scheint die Existenz gefalteter Konformationen nicht-konjugierter Diene durch Untersuchungen von YAMAMOTO und Mitarbeitern auch NMR-spektroskopisch gesichert^[74].

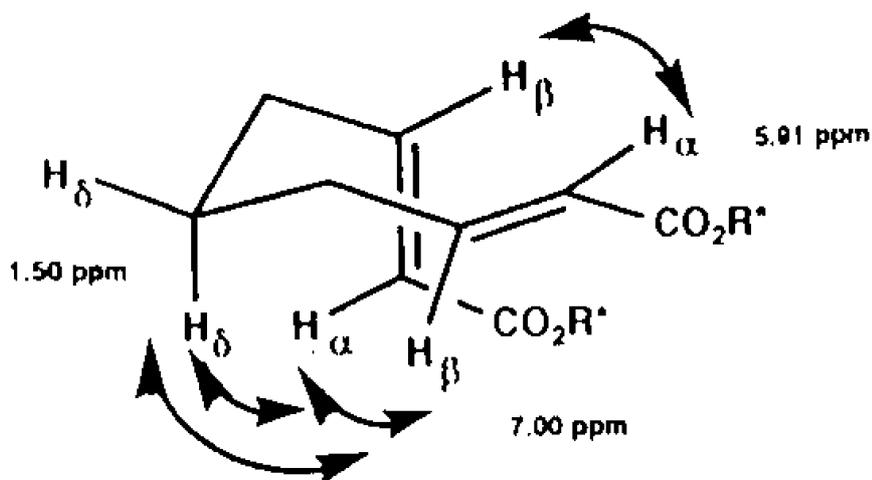


Abb. 6.8: NOE-Kontakte als Hinweis auf eine gefaltete Konformation^[74].

Eine genauere Betrachtung dieser Daten zeigt jedoch, dass damit keinesfalls ein Beweis für das ausschließliche Vorliegen einer einzigen Konformation erbracht wurde, wenngleich Abb. 6.8 dies auf den ersten Blick suggerieren mag. Zum einen werden NOE-Differenzspektren immer auf der Grundlage akkumulierter Daten ermittelt; zeigt das resultierende Spektrum mehrere NOE-Kontakte, so müssen diese aber nicht notwendigerweise ihren Ursprung in einer einzigen Konformation haben. Bei konformationslabilen Proben repräsentiert das Spektrum vielmehr nur eine Teilsumme der im zeitlichen Verlauf der Messung durchlaufenen Konformationen. Die Gesamtzahl aller populierten Konformationen hingegen kann den Anteil der NOE-spektroskopisch detektierten noch deutlich übersteigen; weder gestrecktere Konformationen, etwa mit H_α - H_β -Abständen $> 3.5\text{ \AA}$, noch gefaltete Konformationen mit annähernd *syn-periplanarer* Anordnung der Doppelbindungen, selbst wenn sie den größten Anteil aller Konformationen darstellen würden, wären NOE-spektroskopisch fassbar.

Für die Suche nach den vermutlichen Vorzugskonformationen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polyalkene sollte stattdessen ein einfacher theoretischer Ansatz gewählt werden; hierbei erschienen empirische Kraftfeldrechnungen (*molecular mechanics*)^[29] als besonders geeignet.

6.1.2 *Molecular mechanics*-Rechnungen zur Vorzugskonformation der Alkene

Für die hinreichend genaue Ermittlung der relativen Energien verschiedener Konformationen von Molekülen mit maximal 200 Atomen stehen vor allem die von ALLINGER entwickelten Programme MM2^[75a] und MM3^[75b-d] sowie ihre Derivate zur Verfügung. Bei der Auswahl des Programmpaketes waren folgende Faktoren zu berücksichtigen:

1. Die Berechnungen sollten mit einem PC-basierten Programm mit grafischer Benutzeroberfläche unter Windows 95 durchgeführt werden.

2. Der Ablauf der Kraftfeldrechnung und die Datenerfassung sollten durch eigene, unter Visual Basic entwickelte Programme^[76] oder Tcl/Tk-Skripte^[77] kontrollierbar sein.

Die nachfolgend beschriebenen Berechnungen wurden deshalb unter Verwendung des in HyperChem^[78] (Version 5.x, Evaluierungskopien) implementierten Kraftfeldes MM+ durchgeführt.

6.1.2.1 Torsionsprofile einfacher Alkane und Alkene

Bei kurzkettigen, acyclischen, unverzweigten Alkanen zeigt die Konformation minimaler Energie immer C_{2v} -Symmetrie^[79a], in längeren Molekülen (je nach Rechenverfahren zwischen C_{18} und C_{25}) können attraktive VAN DER WAALS-Wechselwirkungen^[79b] allerdings selbst in der Gasphase eine U-förmige (*hairpin shape*) Konformation begünstigen.

Die Abhängigkeit der relativen Energie eines Moleküls von einem Torsionswinkel wird üblicherweise in Form von Torsionsprofilen dargestellt. Diese können auf einfacher Weise in einer Reihe von Kraftfeldrechnungen ermittelt werden. Hierzu wird der fragliche Diederwinkel zunächst durch Zuweisung einer hinreichend großen Kraftkonstante jeweils auf einen bestimmten Wert fixiert. Die nachfolgende Geometrieoptimierung liefert dann – unter Beibehaltung der entsprechenden Torsion – das nächstliegende Konformationsminimum. Der exakte Wert der sterischen Energie kann nach Entfernung aller sterischen Einschränkungen (= Rücksetzen der zuvor zugewiesenen Kraftkonstante) durch eine erneute MM+-Rechnung an der aktuellen Konformation (*single point calculation*) erhalten werden. Die wiederholte Durchführung dieser Sequenz mit je anderen Werten für den fraglichen Diederwinkel liefert das gewünschte Torsionsprofil.

Mit HyperChem kann diese Abfolge von Operationen prinzipiell auch im interaktiven Modus durchgeführt werden. Da zu Vergleichszwecken die Torsionsprofile mehrerer Verbindungen in verschiedenen Winkelintervallen (z.B. von -180° bis $+180^\circ$) sowie in verschiedenen Schrittweiten (z.B. 5°) bestimmt werden sollten, schien es im Hinblick auf die Zahl der dazu durchzuführenden Einzelschritte rationeller, die Berechnung der Torsionsprofile zu automatisieren.

Grundsätzlich erlaubt HyperChem die Automatisierung von Berechnungen auf drei verschiedenen Wegen:

1. mittels der eigenen Skriptsprache HCL (*HyperChem Command Language*)^[78c]
2. mit Hilfe von Tcl/Tk-Skripten^[77]
3. mit selbstgeschriebenen, kompilierten Programmen unter direktem Datenzugriff *via* DDE (*Dynamic Data Exchange*) oder über eine spezielle HAPI (*HyperChem Application Programme Interface*)–Schnittstelle^[76].

Der prinzipiell einfachste Zugriff (Methode 1) konnte mit Rücksicht auf die angestrebte Flexibilität der Steuerung im vorliegenden Fall nicht verwendet werden, da die Skriptsprache HCL keinerlei Kontrollstrukturen wie Verzweigungen (*if...then...else*) oder Schleifen (*for...next* oder *do...loop*) unterstützt. Mit Tcl/Tk (Methode 2) war die automatisierte Berechnung der Torsionsprofile durch MM+-Kraftfeldrechnungen hingegen leicht möglich.

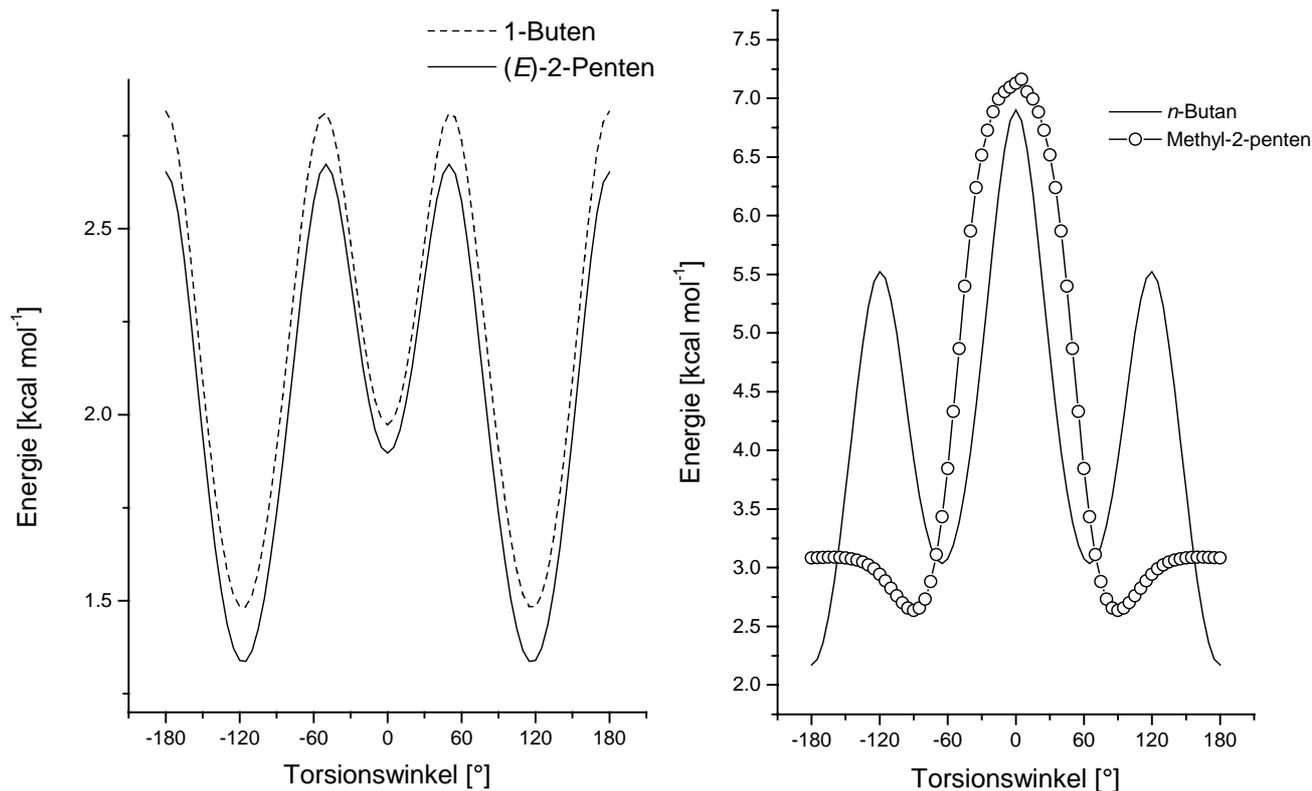


Abb. 6.9: Torsionsprofile von 1-Buten, (*E*)-2-Penten, *n*-Butan und (*E*)-2-Methyl-2-penten (HyperChem, MM+).

Die Ergebnisse für *n*-Butan, 1-Buten (*E*)-2-Penten und (*E*)-2-Methyl-2-penten sind in Abb. 6.9 dargestellt: Die Vorzugskonformationen der Alkene zeigen **nicht** C_{2v} -Symmetrie; in den Konformationen minimaler Energie sind die Beträge der Torsionswinkel $\Theta(C1-C2-C3-C4)$ deutlich kleiner als 180° ; für 1-Buten und (*E*)-2-Penten wurden Werte $\Theta = \pm 120^\circ$ ermittelt.

Für (*E*)-2-Methyl-2-penten, das als Modellverbindung für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten isoprenoiden Polyalkene dienen kann, bestimmt sich der Torsionswinkel der energetisch günstigsten Konformation zu $\Theta = \pm 90^\circ$, d.h. die Ebene der p_z -Orbitale und die Bindung C3-C4 sind parallel angeordnet.

6.1.2.2 Kraftfeldrechnungen an ausgewählten Konformationen von **52**, **53** und **54**

Durch weitere Kraftfeldrechnungen sollte überprüft werden, ob sich diese Ergebnisse tatsächlich auf die Polyalkene **52**, **53** und **54** übertragen lassen. Anstelle einer Lokalisierung der jeweiligen globalen Minima mittels rekursiver Durchmusterung des gesamten Konformationsraums^[76c] sollten hier nur stichprobenartige Untersuchungen genügen. Hierzu wurde die Geometrie ausgewählter Konformationen optimiert. (HyperChem, MM+). Zur Visualisierung mit PLATON^[80] wurden die cartesischen Koordinaten der erhaltenen lokalen Minima mit einem Tcl/Tk-Skript extrahiert.

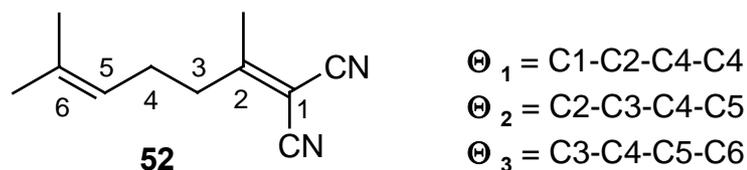


Abb. 6.10: Relevante Torsionswinkel des Dicarbonitrils **52**.

Im Falle von **52** wurde die Geometrie fünf verschiedener Konformationen optimiert. Die erhaltenen Energien und Torsionswinkel Θ_i (s. Abb. 6.10) sind in Tab. 6.4 aufgeführt, eine Darstellung der Konformationen **52b-e** findet sich in Abb. 6.11 und Abb. 6.12.

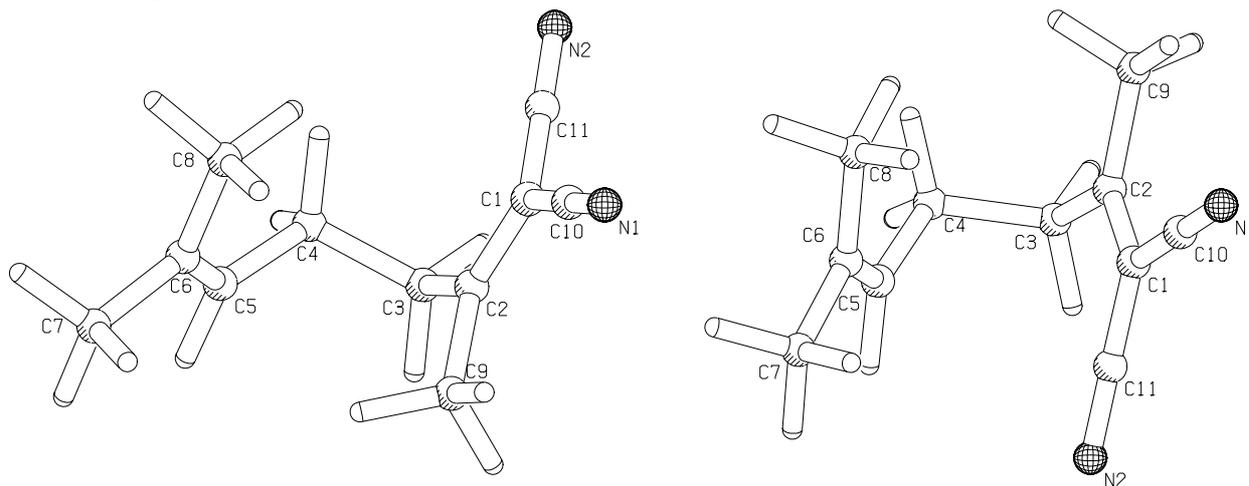


Abb. 6.11: Konformationen **52b** (links) und **52c** (rechts).

Tab. 6.4: Energien und Torsionswinkel Θ_i ausgewählter Konformationen von **52**.

Konformation	Energie [kcal mol ⁻¹]	Θ_1	Θ_2	Θ_3
52a	12.94	180.00	180.00	180.00
52b	10.88	-81.01	-64.47	100.72
52c	10.04	95.71	-66.56	99.94
52c	9.63	95.78	179.65	-87.30
52e	9.40	-96.59	178.56	-88.81

In Übereinstimmung mit den Modellrechnungen an (*E*)-2-Methyl-2-penten (s.o.) ist die gestreckte C_{2v} -symmetrische Konformation **52a** energetisch am ungünstigsten; die „treppenartigen“ ekliptischen Konformationen **52d** und **52e** dürften in der Nähe des globalen Minimums liegen. Am interessantesten ist jedoch, dass Konformationen wie **52b** und **52c**, welche die Gestalt von 5-*exo-trig*- bzw. 6-*endo-trig*-Cyclisierungsprodukten aufweisen, selbst in der Gasphase energetisch günstige Faltungsmuster darzustellen scheinen.

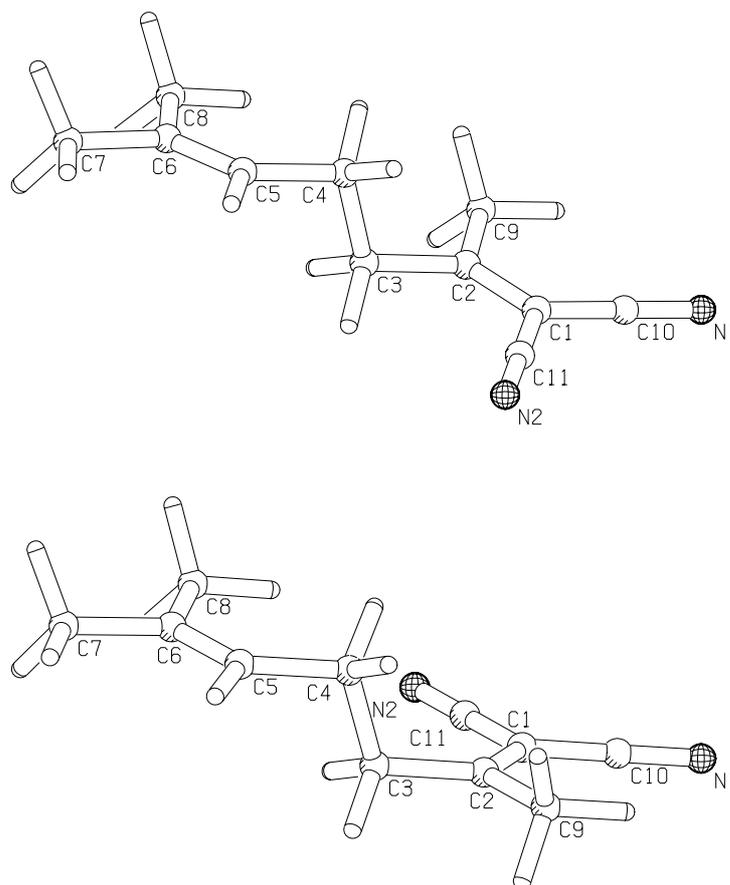


Abb. 6.12: Konformationen **52d** (oben) und **52e** (unten).

Analoge Rechnungen wurden an den höheren Homologen **53** und **54** durchgeführt. Ausgehend von jeweils manuell erstellten ausgesuchten Konformationen, wurden wie für **52** Minimierungsrechnungen ohne geometrische Einschränkungen (*constraints*) vorgenommen; die erhaltenen optimierten Geometrien repräsentieren also echte lokale Minima auf den Energiehyperflächen der Polyalkene. Wie zuvor dienten ausgewählte Torsionswinkel (s. Abb. 6.13 und Abb. 6.14) zur Charakterisierung der einzelnen Konformationen.

Die Ergebnisse für das Trien **53** und das Tetraen **54** sind in Tab. 6.5 bzw. Tab. 6.6 zusammengefasst. Wie bereits für **52** gefunden, stellen die C_{2v} -symmetrischen, gestreckten Konformationen **53a** und **54a** jeweils die ungünstigste Anordnung dar; die „treppenartigen“ Strukturen **53d** und **53e** bzw. **54d** und **54e** mit ekliptischer Geometrie an den C-C-Doppelbindungen repräsentieren jeweils Konformationen niedrigster Energie.

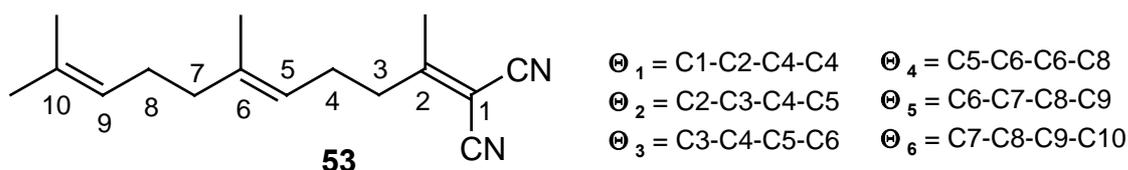


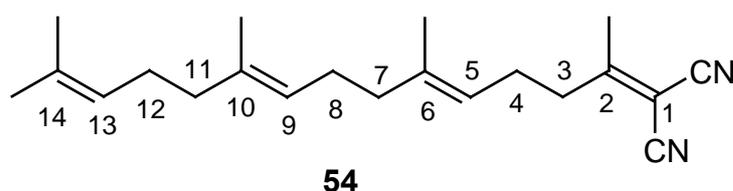
Abb. 6.13: Relevante Torsionswinkel des Dicarbontrils **53**.

Bemerkenswert ist jedoch, dass die stark gefalteteten Konformationen **53b** und **53c** sowie **54b** und **54c**, bei denen auch jeweils eine annähernd ekliptische Geometrie an den C-C-

Doppelbindungen errechnet wurde, energetisch relativ nahe bei den Minimumsgeometrien liegen. Auf der Grundlage der durchgeführten Kraftfeldrechnungen kann deshalb vermutet werden, dass auch diese kompakten Konformationen, wenngleich sie in der Gasphase nicht die Vorzugsgeometrien darstellen, zu einem gewissen Anteil populiert werden.

Tab. 6.5: Energien und Torsionswinkel Θ_i ausgewählter Konformationen von **53**.

Konformation	Energie	Θ_1	Θ_2	Θ_3	Θ_4	Θ_5	Θ_6
53a	19.80	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
53b	14.94	-80.69	-63.95	100.73	-93.67	66.14	-98.70
53c	14.31	95.88	66.07	100.16	-93.87	65.88	-98.51
53d	13.01	-95.62	-179.42	89.35	-106.92	179.16	87.26
53e	12.76	96.50	-178.67	90.66	-106.92	178.98	87.11



- $\Theta_1 = \text{C1-C2-C4-C4}$ $\Theta_7 = \text{C9-C10-C11-C12}$
 $\Theta_2 = \text{C2-C3-C4-C5}$ $\Theta_8 = \text{C10-C11-C12-C13}$
 $\Theta_3 = \text{C3-C4-C5-C6}$ $\Theta_9 = \text{C11-C12-C13-C14}$
 $\Theta_4 = \text{C5-C6-C6-C8}$
 $\Theta_5 = \text{C6-C7-C8-C9}$
 $\Theta_6 = \text{C7-C8-C9-C10}$

Abb. 6.14: Relevante Torsionswinkel des Dicarbonitrils **54**.

Tab. 6.6: Energien und Torsionswinkel Θ_i ausgewählter Konformationen von **54**.

Konf.	Energie	Θ_1	Θ_2	Θ_3	Θ_4	Θ_5	Θ_6	Θ_7	Θ_8	Θ_9
54a	26.64	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
54b	19.06	-80.71	-64.09	100.61	-94.02	65.55	98.99	94.06	-66.15	98.35
54c	18.25	95.87	-66.08	100.14	-94.11	65.63	-98.57	94.14	-66.07	98.40
54d	16.39	-95.69	-179.55	89.39	-106.97	179.10	89.28	-106.91	179.04	87.21
54e	16.13	96.55	-178.60	90.63	-106.71	179.12	89.19	-107.00	179.07	87.19

Gerade diese Konformationen (s. z.B. Abb. 6.15 und Abb. 6.16) sind jedoch geeignet, die Regioselektivität der PET-Oxidation der Polyalkene zu illustrieren: Die inneren Doppelbindungen (C5-C6 in **53b** und **53c** sowie C5-C6 und C9-C10 in **54b** und **54c**) sind infolge der starken Molekülfaltung vor dem Angriff von Elektronenakzeptoren geschützt. Die PET-Oxidation erfolgt deshalb an der sterisch weniger gehinderten ω -terminalen Doppelbindung (C9-C10 in **53** bzw. C13-C14 in **54**).

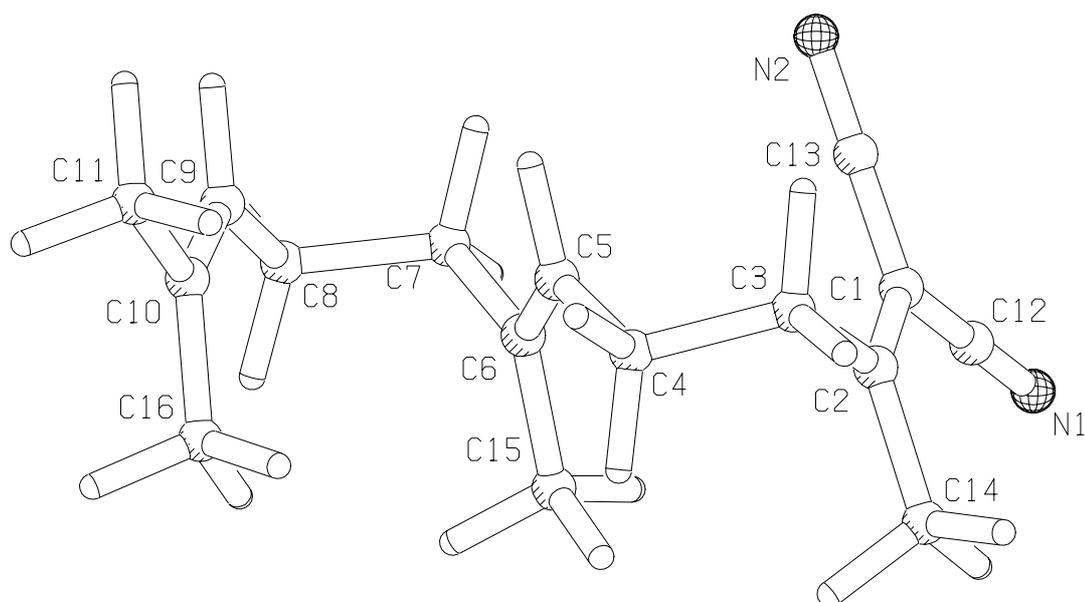


Abb. 6.15: Konformation **53c**.

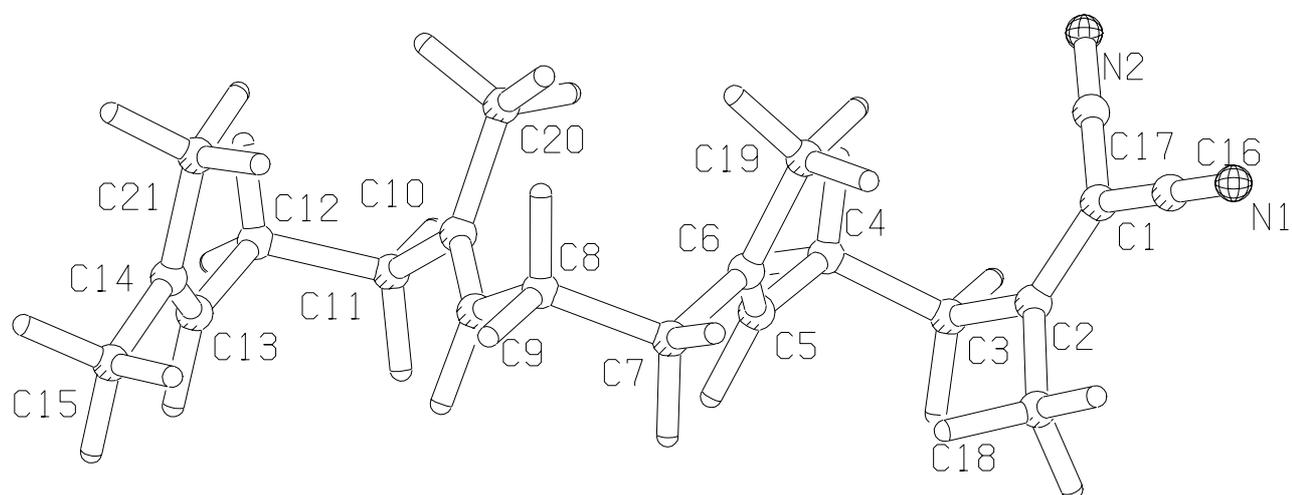


Abb. 6.16: Konformation **54b**.

6.1.3 Abschätzung des Einflusses polarer Solventien: Berechnung molekularer Oberflächen

Isoprenoide Polyalkene wie **53** und **54** zeigen eine natürliche Tendenz zu verdrillten gefalteten Konformationen. In der Gasphase, also in Abwesenheit kooperativer Effekte und ohne Einwirkung eines umgebenden Medium, sind kompakt gefaltete Konformationen bei denen die „inneren“ Doppelbindungen gegen einen äusseren Angriff abgeschirmt sind, zwar wahrscheinlich stellen aber nicht die Vorzugkonformationen dar.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte PET-Cyclisierung wurde allerdings in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril durchgeführt. Der Einfluss dieser Solventien auf die Konformation der Polyalkene soll im Folgenden diskutiert werden.

Polare Medien sind durch attraktive intermolekulare dipolare Wechselwirkungen der Solvensmoleküle charakterisiert; dies dokumentiert sich beispielsweise in den – im Vergleich zu apolaren Solventien – deutlich höheren Siedepunkten. Nach gängiger Vorstellung^[81] führt das Einbringen einer unpolaren Spezies in ein polares Lösungsmittel infolge der Störung der Wechselwirkungen zwischen den Solvensmolekülen zu einer Erhöhung der Energie des Gesamtsystems, wobei das Ausmaß dieser Störung mit der „benetzten“ Oberfläche der gelösten Spezies korreliert ist. Folgerichtig werden deshalb acyclische flexible Alkane in polaren Lösungsmitteln zur Minimierung der Gesamtenergie (= Minimierung ungünstiger Wechselwirkungen zwischen Solvens und Solvent) in kompaktere Konformationen gedrängt.

Experimentell sind diese Faltungen beispielweise für Squalen (**1**) belegt: VAN TAMELEN und Mitarbeiter^[82] konnten zeigen, dass die Bildung der korrespondierenden Bromhydrine in polaren Medien regioselektiv an den terminalen Doppelbindungen von **1** erfolgt.

Sollten derartige *solvatophobe Wechselwirkungen* auch das Konformationsgleichgewicht der Polyalkene **53** und **54** in Acetonitril bestimmen, so wären auch hier diejenigen Konformationen mit besonders geringer Oberfläche begünstigt.

Zur Berechnung der Oberflächen der zuvor diskutierten Konformationen wurde das von PASCAL-AHUIR entwickelte Programm GEPOL93^[83] verwendet. Neben der VAN DER WAALS-Oberfläche können damit auch die *accessible surface* und die *solvent-excluding surface* eines Moleküls ermittelt werden.

Hierbei sind die drei Oberflächentypen (s. Abb. 6.17) wie folgt definiert:

- Die VAN DER WAALS-Oberfläche repräsentiert die gemeinsame äussere Oberfläche eines aus starren Kugel mit definierten Radien zusammengesetzten Moleküls M. Dieser Wert ist nur durch die Konstitution bestimmt und von der aktuellen Konformation unabhängig.
- Lässt man ein als starre Kugel mit festem Radius vorgestelltes Solvensmolekül S auf der VAN DER WAALS-Oberfläche eines Moleküls M abrollen, so umschreibt der Mittelpunkt von S die *accessible surface* des Moleküls M.
- Die *solvent-excluding surface* bezeichnet die das Molekül umhüllende Grenzfläche, die ein Solvensmolekül S nicht durchdringen kann. Diese Hüllkurve setzt sich aus zwei Komponenten zusammen, der Kontaktfläche (*contact surface*) und der *reentrant surface*. Die Kontaktfläche summiert diejenigen Teile der VAN DER WAALS-Oberflächen einzelner Atome von M, die für eine Probesphäre S direkt zugänglich sind. Die *reentrant surface* ist als der Teil der Oberfläche von S, der jeweils simultan mit mehreren Atomen von M in Kontakt steht.

Zur Berechnung der oben beschriebenen Oberflächen von **53a-e** und **54a-e** mit GEPOL93 auf der Grundlage kraftfeld-optimierter Molekülgeometrien wurden folgende Atomradien verwendet: $R(\text{C}) = 1.70 \text{ \AA}$, $R(\text{H}) = 1.20 \text{ \AA}$, $R(\text{N}) = 1.60 \text{ \AA}$.; als Lösungsmittelradien wurden 1.4 \AA für Wasser und 2.4 \AA für Acetonitril angenommen. Die Parameter NDIV, RMIN und OFAC wurden auf =4, 0.1 und 0.9 festgelegt.

Die konformationsunabhängigen VAN DER WAALS-Oberflächen der Dinitrile **53** und **54** errechneten sich zu 340.59 \AA^2 bzw. 439.39 \AA^2 , konformations- und lösungsmittelabhängige Größen sind in Tab. 6.7 und Tab. 6.8 aufgeführt.

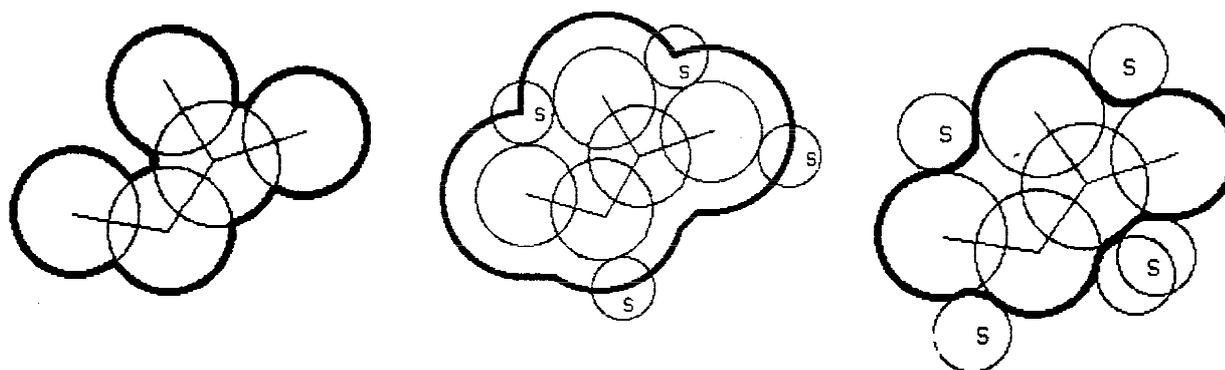


Abb. 6.17: VAN DER WAALS surface (links), *accessible surface* (Mitte) und *solvent-excluding surface* (rechts) eines Moleküls^[83c].

Tab. 6.7: Berechnete Oberflächen [\AA^2] des Dicarbonitrils **53**.

Konformation	in Acetonitril ($r_{\text{Solvens}} = 1.4 \text{ \AA}$)		in Wasser ($r_{\text{Solvens}} = 2.4 \text{ \AA}$)	
	ASURF	ESURF	ASURF	ESURF
53a	567.56	309.16	766.60	308.79
53b	497.43	279.23	670.54	275.90
53c	489.10	275.43	659.99	272.25
53d	553.66	304.95	747.47	302.56
53e	546.23	303.01	736.73	300.76

Tab. 6.8: Berechnete Oberflächen [\AA^2] des Dicarbonitrils **54**.

Konformation	in Acetonitril ($r_{\text{Solvens}} = 1.4 \text{ \AA}$)		in Wasser ($r_{\text{Solvens}} = 2.4 \text{ \AA}$)	
	ASURF	ESURF	ASURF	ESURF
54a	704.61	395.95	938.06	394.27
54b	601.15	350.61	791.32	345.52
54c	592.06	346.32	778.04	341.59
54d	685.98	389.71	909.53	386.25
54e	678.59	387.09	899.20	384.20

Die lösungsmittelausschließenden Oberflächen (ESURF) der kompakt gefalteten Konformationen **b** und **c** sind für **53** und **54** durchschnittlich um 10% geringer als die entsprechenden Oberflächen der in der Gasphase energetisch etwas günstigeren „treppenartigen“ Geometrien **d** und **e**. Dieser deutliche Unterschied dürfte sich auch in den mit der *solvent-excluding surface* dieser Konformationen linear korrelierten Solvatationsenergie^[83c] manifestieren. In polaren Medien populieren **53** und **54** deshalb vermutlich bevorzugt kompakte Konformationen geringer Oberfläche, bei denen die inneren C-C-Doppelbindungen abge-

schirmt sind; die beobachtete ω -terminale Regioselektivität der PET-Cyclisierung kann somit auf eine durch solvatophobe Effekte induzierte Faltung der Polyalkene zurückgeführt werden.

6.2 Protonierung oder Rück-ET bei cyanoaromatischer Radikalanionen

Radikalanionen aromatischer Kohlenwasserstoffe^[84] ArH sind durch Pulsradiolyse^[85], elektrochemische Reduktion^[86], Reduktion mit Natrium^[87] und nicht zuletzt auch durch PET unter Verwendung verschiedener Donoren, wie Alkyl-Aromaten^[88] oder tertiärer Amine^[89] zugänglich.

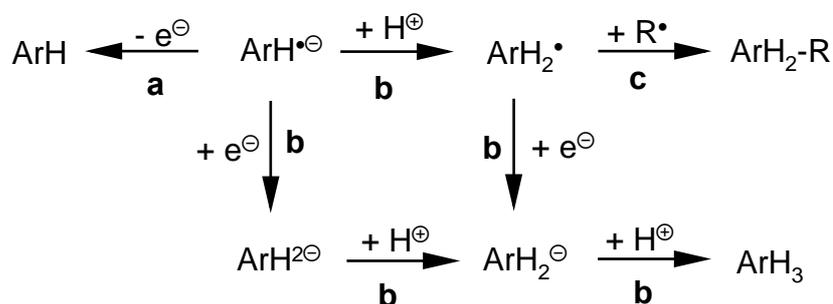


Abb. 6.18: Reaktionen der Radikalanionen aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Ihre typischen Reaktionen¹⁵ (Abb. 6.18) sind a) Oxidation des Radikalanions ($\text{ArH}^{\bullet-}$) unter Rückbildung des aromatischen π -Systems (ArH) sowie b) konsekutive Protonierungs- und Reduktionsschritte unter Bildung von 1,2- und 1,4-Dihydroderivaten (ArH_3) und c) radikalische Kupplung durch Protonierung gebildeter neutraler Intermediate ($\rightarrow \text{ArH}_2\text{-R}$).

Schon früh wurden die Radikalanionen $\text{ArH}^{\bullet-}$ allgemein als äußerst schwache Basen und schlechte Nukleophile charakterisiert^[87c]; dies muß umso mehr für die Radikalanionen der hier als Akzeptoren verwendeten elektronenarmen aromatischen Nitrile gelten. Tatsächlich beschränken sich Beispiele für Protonentransfer größtenteils auf Photolysen in Anwesenheit von Methylaromaten^[88], deren Radikalkationen die nötige kinetische Acidität (Toluol-Radikalkation: $\text{p}K_a = -17$ in DMSO^[88b]) für die Protonierung des $\text{A}^{\bullet-}$ in Konkurrenz zum Rück-ET aufweisen. Darüber hinaus sind nur wenige Informationen zur Basizität cyanoaromatischer Radikalanionen verfügbar. So haben pulsradiolytische Untersuchungen in wässriger Lösung für das protonierte Radikalanion des Benzonitrils^[90] einen $\text{p}K_a$ -Wert von 7.4 ergeben, für die konjugierte Säure des **A-2**^{•-} wurde ein $\text{p}K_a \leq 0$ ermittelt^[61]. Diese Befunde konnten im Rahmen eigener Untersuchungen^[46] erhärtet werden: Wurden die Radikalanionen von **A-1** und **A-5** durch Laserblitzphotolyse in Argon-gesättigtem Acetonitril in Ab- und Anwesenheit von Wasser (15 mol dm^{-3}) und Biphenyl als Donor erzeugt, so blie-

¹⁵ In Birch-Reaktionen werden wegen des hohen Überschusses an solvatisierten Elektronen nahezu ausschließlich Dihydroderivate gebildet; bei mehrkernigen Aromaten verläuft die Reaktion infolge der geringen Basizität der Radikalanionen über das Dianion. In photochemischen Reduktionen werden entsprechend eher radikalische Kupplungsprodukte gefunden^[89].

ben ihre durch zeitaufgelöste UV-Spektroskopie bestimmten Halblebenszeiten $\tau_{1/2}$ auch bei Zugabe von Perchlorsäure (bis pH \approx 0) konstant. Die Protonierung der Akzeptor-Radikalanionen erfolgte also selbst unter diesen drastischen Bedingungen nicht.

Diese experimentellen Befunde sollten durch theoretische Betrachtungen unterstützt werden. Die Berechnung der Basizität erfordert die Kenntnis der GIBBSschen freien Enthalpie ΔG_{ps}^0 für die Protonierung des Radikalanions in Lösung; diese ermittelt sich aus der Gasphasen-Basizität ($GB = -\Delta G_{pg}^0$) und den freien Solvatationsenthalpien ΔG_s der Reaktanden und Produkte (s. Abb. 6.19). Mit $\Delta G_{ps}^0 = -RT \ln K_a$ ist der pK_a -Wert der konjugierten Säure zugänglich.

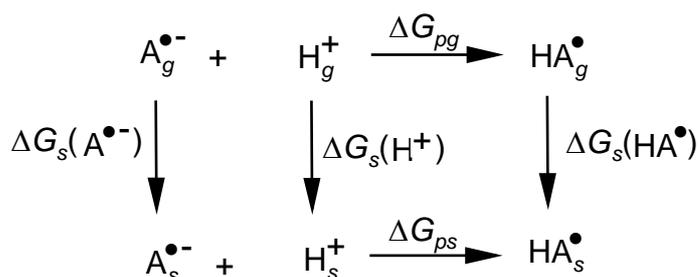


Abb. 6.19: Einzelne Schritte bei der Protonierung von Radikalanionen in der Gasphase und in Lösung.

Unter Vernachlässigung entropischer Effekte kann die Protonierbarkeit der Radikalanionen in der Gasphase durch ihre Protonenaffinität^[91], definiert als das Negative der Enthalpie dieser Reaktion ($PA = -\Delta H_{pg}^0$), beschrieben werden. Setzt man weiterhin voraus, dass die neutralen Radikale (HA^{\bullet}) deutlich schlechter solvatisiert werden als ihre konjugierten Basen (A^{\ominus}), so sollte sich der Einfluss des Lösungsmittels hauptsächlich in der Solvatationsenthalpie der Radikalanionen manifestieren. Diese kann mit Hilfe der BORNschen Gleichung^[21] abgeschätzt werden.

6.2.1 Protonenaffinität aromatischer Radikalanionen

Zur Berechnung der Protonenaffinität aromatischer Radikalanionen gemäß der Gleichung $PA = \Delta H_f^0(H^+) + \Delta H_f^0(A^{\bullet-}) - \Delta H_f^0(HA^{\bullet})$ wurden die Standardbildungswärmen der Reaktanden unter vollständiger Optimierung der Geometrien aus UHF-Rechnungen mit Hilfe der semiempirischen Verfahren AM1^[40] und PM3^[92] bestimmt. Diese Modelle haben sich bereits früher bei der Berechnung der PA verschiedener *closed-shell*-Systeme bewährt^[93, 94]. Für die Standardbildungsenthalpie des Protons wurde anstelle berechneter Daten der experimentelle Wert von $\Delta H_f^0(H^+) = 367.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ verwendet^[93].

Im Falle der konjugierten Säuren wurden neben dem hypothetischen Produkt kinetischer Kontrolle (Protonierung des aromatischen Ringes an der Position höchster Ladungsdichte; s. Abb. 6.20 bis Abb. 6.22) auch alle anderen Isomere berechnet; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind jedoch nur die thermodynamisch günstigeren Fälle tabelliert (Tab. 6.9).

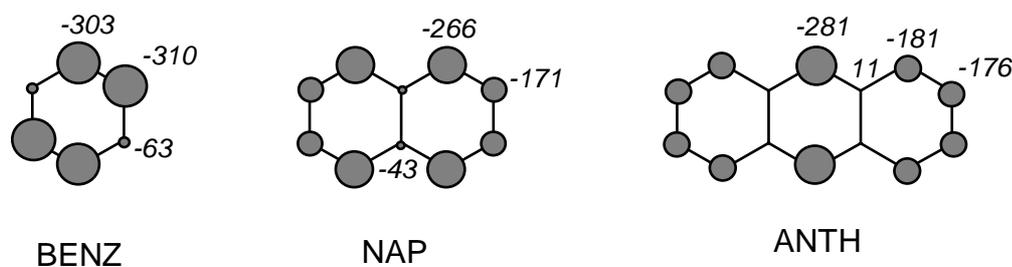


Abb. 6.20: Ladungsdichteverteilung in [4n+3]-Radikalanionen einfacher Aromaten¹⁶.

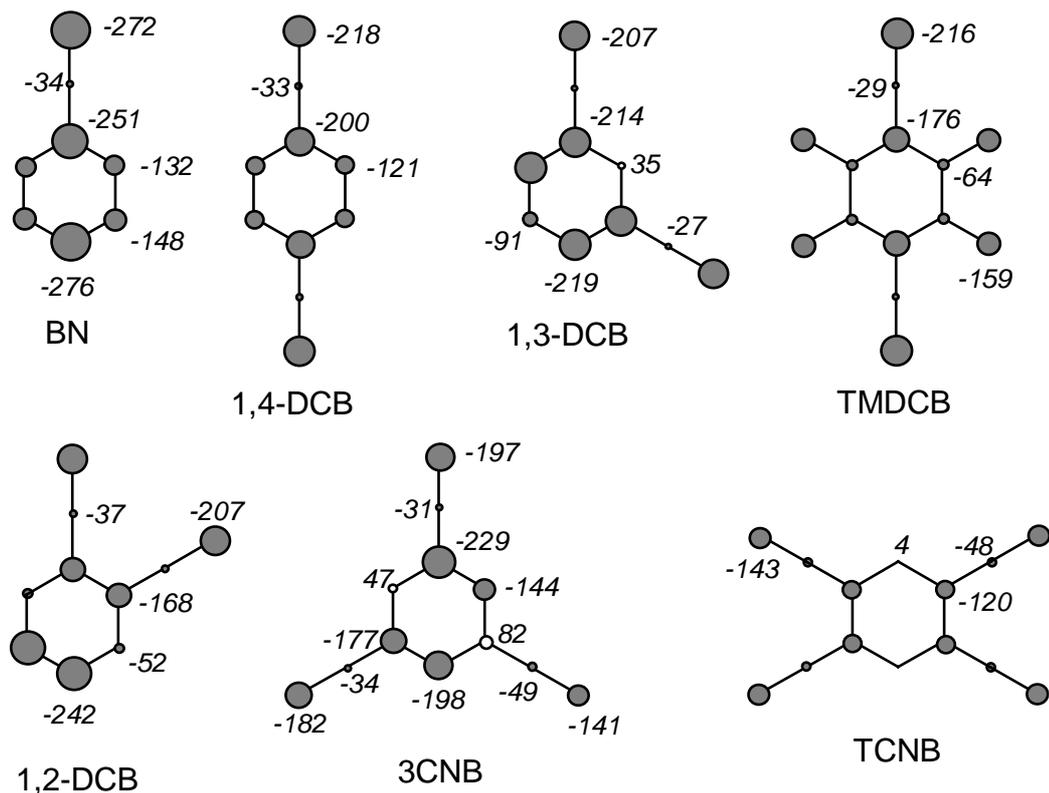


Abb. 6.21: Ladungsdichteverteilung in [4n+3]-Radikalanionen von Cyanobenzolen.

Aufgrund fehlender experimenteller Daten kann die von AAKERÖY^[94] bei der Berechnung der Protonenaffinität von Carboxylaten gefundene höhere Genauigkeit der PM3-Rechnung hier nicht bestätigt werden; PM3 liefert für die PA der Radikalanionen durchschnittlich um $4.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ höhere Werte als AM1. Im Rahmen der AM1-Rechnungen umspannen höchste PA (BENZ) und niedrigste PA (TCNB) einen Bereich von $67.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PM3 : $\Delta\text{PA} = 70.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Innerhalb dieses Intervalls bewirken Benzoannelierung (BENZ \rightarrow NAP : $\Delta\text{PA}_{\text{AM1}} = 12.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\text{PA}_{\text{PM3}} = 13.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) sowie die Einführung einer Cyanogruppe (BN \rightarrow 1,4-DCB : $\Delta\text{PA}_{\text{AM1}} = 21.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\text{PA}_{\text{PM3}} = 22.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) eine signifikante Erniedrigung der PA.

¹⁶ Für die Abbildungen mit Ladungsdichteverteilungen gilt: Die Daten wurden durch AM1-UHF-Rechnungen ermittelt. Ladungsdichten sind auf 1000 normiert. Die Größe der Kreise entspricht den relativen Partialladungen. Negative Partialladungen werden durch ausgefüllte Kreise, positive Partialladungen durch offene Kreise repräsentiert.

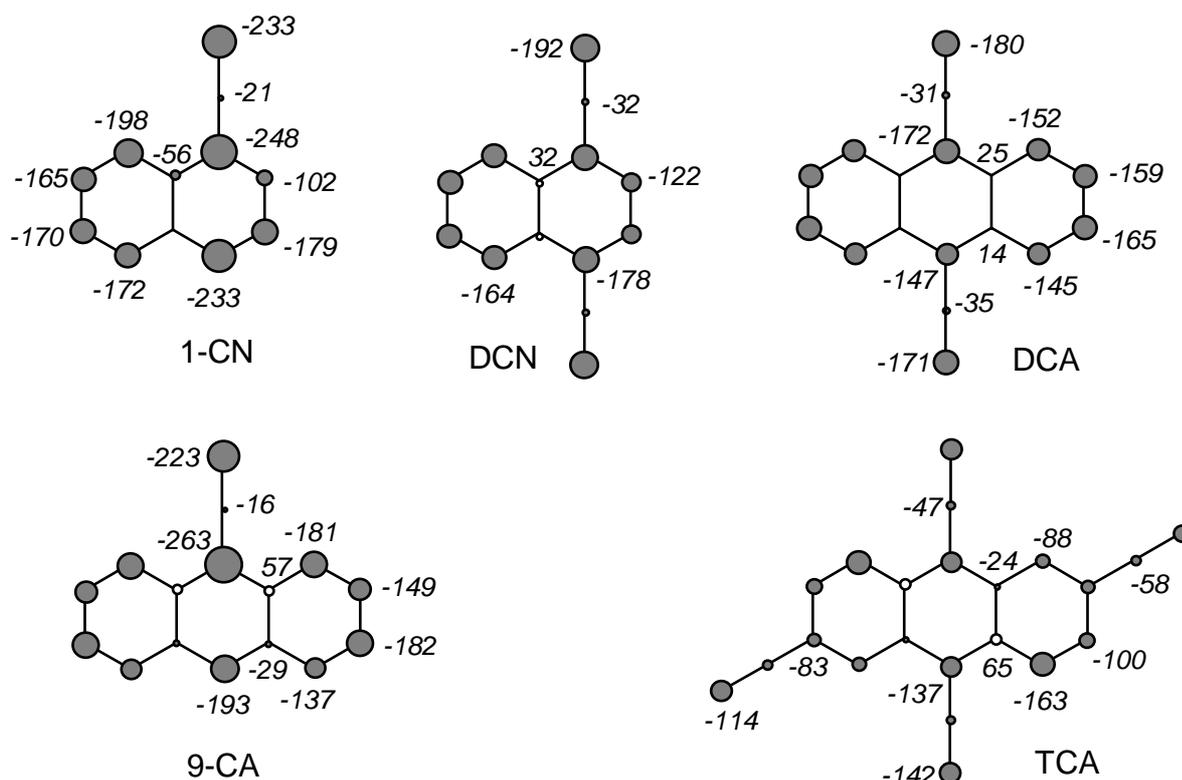


Abb. 6.22: Ladungsdichteverteilung in $[4n+3]$ -Radikalanionen von Cyanonaphthalinen und -anthracenen.

Tab. 6.9: Ionisierungspotentiale, Standardbildungsenthalpien und Protonenaffinitäten aromatischer Radikalanionen aus AM1- und PM3-Rechnungen.

		AM1				PM3			
		ΔH_f^{0d}				ΔH_f^{0d}			
Symbol ^a	Pos. ^b	IP ^c	A ^{*-}	HA [*]	PA ^d	IP ^c	A ^{*-}	HA [*]	PA ^d
BENZ	1	0.44	23.4	28.8	361.8	0.38	23.7	31.0	359.9
NAP	1	1.14	21.5	39.5	349.2	1.41	20.1	40.9	346.4
ANTH	9	2.11	29.4	50.5	346.1	2.11	26.7	51.0	342.9
BN	4	1.53	31.0	59.0	339.3	1.58	33.5	64.9	335.8
1,2-DCB	4	2.24	50.2	93.1	324.3	2.32	56.0	102.9	320.3
1,3-DCB	4	2.23	49.1	90.5	325.8	2.31	54.9	100.3	321.8
1,4-DCB	1	2.31	46.3	95.5	318.0	2.40	51.9	105.6	313.5
	2			91.1	322.4			101.0	318.1
TMDCB	1	2.33	23.3	68.5	322.0	2.41	23.9	74.1	317.0
	2			67.8	322.7			73.3	316.2
3CNB	1	2.75	72.4	130.6	309.0	2.87	81.2	144.3	304.1
	2			123.3	316.3			136.9	311.5

Symbol ^a	Pos. ^b	AM1				PM3			
		IP ^c	ΔH_f^{0d}		PA ^d	IP ^c	ΔH_f^{0d}		PA ^d
			A ^{•-}	HA [•]			A ^{•-}	HA [•]	
TCNB	1	3.55	92.5	165.4	294.3	3.61	105.9	183.5	289.6
	3			161.3				179.1	
1-CN	1	2.15	37.5	75.8	328.9	2.20	39.2	81.1	325.3
	4			70.9				76.0	
DCN	1	2.81	57.2	108.0	316.4	2.90	62.0	117.3	311.9
	5			104.9				114.0	
9CA	9	2.64	47.6	87.7	327.1	2.70	48.5	91.9	323.8
	10			83.1				87.6	
DCA	9	3.25	71.4	121.1	317.5	3.32	75.6	129.5	313.3
TCA	9	4.04	121.9	187.0	302.1	4.11	133.2	202.6	297.8

^as. Abkürzungsverzeichnis. ^bProtonierungs-Position. ^cIonisierungspotential des Radikalanions in eV. ^din kcal/mol.

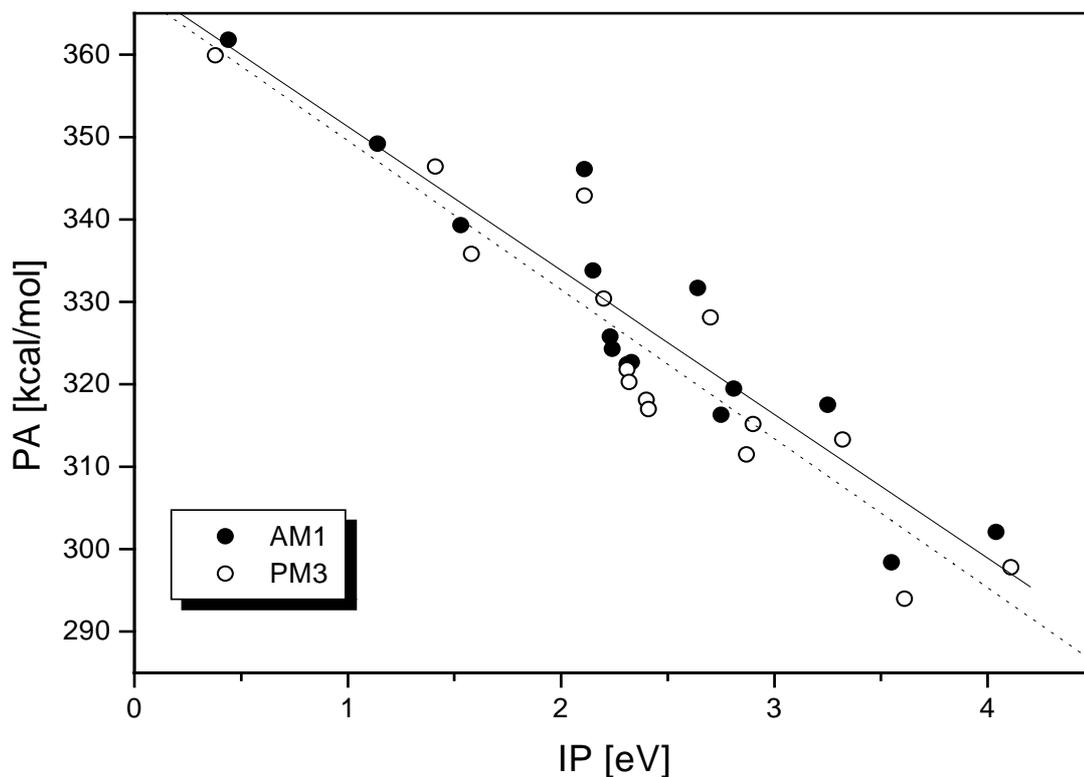


Abb. 6.23: Korrelation der Protonenaffinitäten (PA) und Ionisierungspotentiale (IP) aromatischer Radikalanionen (AM1- und PM3-Rechnungen)

Die relative Protonierbarkeit der Radikalanionen in der Gasphase kann primär als Funktion der Ladungsstabilisierung verstanden werden; leichtere Oxidierbarkeit bedeutet somit

auch höhere Protonenaffinität. Dieses dokumentiert sich in der Korrelation der PA mit berechneten vertikalen Ionisierungspotentialen (s. Abb. 6.23); AM1- und PM3-Rechnungen liefern mit je $R = 0.93$ einen guten linearen Zusammenhang zwischen PA und IP.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Radikalanionen cyanoaromatischer Verbindungen jedoch nicht in der Gasphase, sondern durch PET mit Codonoren in polaren Lösungsmitteln (z.B. Acetonitril/Wasser) erzeugt. Zusätzliche theoretische Betrachtungen sollten deshalb zeigen, in wie weit die berechneten Unterschiede in den Protonenaffinitäten durch stärkere Solvataion der kleineren Radikalanionen kompensiert werden.

6.2.2 Abschätzung der Solvatationsenthalpien

Prinzipiell kann die freie Solvatationsenthalpie ΔG_s^0 eines (als sphärisch angenommenen) Ions nach der BORNschen Gleichung^[21] (2.2) berechnet werden. Dies setzt allerdings die Kenntnis des Ionenradius r voraus. Für Moleküle beliebiger Gestalt, wie die untersuchten Radikalanionen, ist ein einheitlicher Radius r jedoch naturgemäß nicht direkt aus der Molekülgeometrie ableitbar; grobe Näherungen, wie etwa die Verwendung des Radius r_k einer umschreibenden Kugel müssen - zumal bei stark asphärischen Objekten - zu großen Fehlern führen. Als praktikabel hingegen erweisen sich Überlegungen auf der Grundlage molekularer Oberflächen (s. Kap. 6.1.3). Bringt man eine zu lösende Spezies in ein Lösungsmittel, so wird in diesem eine „Höhlung“ (*cavity*) erzeugt; Wechselwirkungen zwischen der gelösten Spezies und dem Solvens sind räumlich näherungsweise auf die Oberfläche dieser *cavity* beschränkt. Mit Kenntnis dieser „lösungsmittel-ausschließenden Oberfläche“ (*solvent excluding surface*, ESURF) kann der Radius r einer Kugel identischer Oberfläche für die Berechnung der Solvatationsenthalpien der Radikalanionen herangezogen werden. (Da ist die negative Ladung nicht gleichmäßig an der Oberfläche der *cavity* verteilt ist; können die Rechnungen allerdings nur Näherungswerte liefern.)

Tab. 6.10: Hydratationsenthalpien der Radikalanionen in kcal·mol⁻¹ (umschreibende Kugel und *solvent-excluding surface*).

	Kugel		<i>solvent excluding surface</i> (ESURF)		
	r_k [Å]	ΔG_s^0	Fläche [Å ²]	r_E [Å]	ΔG_s^0
BENZ	3.50	-46.8	101.48	2.84	-57.7
NAP	4.61	-35.6	143.78	3.38	-48.5
Anthr	5.78	-28.4	186.11	3.85	-42.6
BN	4.54	-36.1	123.96	3.14	-52.2
1,2-DCB	4.55	-36.0	145.05	3.40	-48.3
1,3-DCB	5.06	-32.4	146.78	3.42	-48.0
1,4-DCB	5.59	-29.3	147.23	3.42	-47.9
TMDCB	5.59	-29.3	210.30	4.09	-40.1
3CNB	5.06	-32.4	169.36	3.67	-44.7
TCNB	5.59	-29.3	188.41	3.87	-42.3

	Kugel		<i>solvent excluding surface</i> (ESURF)		
	r_k [Å]	ΔG_s^0	Fläche [Å ²]	r_E [Å]	ΔG_s^0
1-CN	4.86	-33.7	164.20	3.61	-45.3
DCN	5.59	-29.3	184.53	3.83	-42.8
9CA	5.79	-28.3	204.42	4.03	-40.6
DCA	5.79	-28.3	222.46	4.21	-39.0
TCA	7.85	-20.9	267.89	4.62	-35.5

Zur Berechnung der *solvent-excluding surface* der Radikalanionen diene das Programm GEPOL93^[83] (Keywords: ESURF, NDIV=4, RMIN=0.1, OFAC=0.9) auf der Grundlage der kartesischen Koordinaten AM1-optimierter Molekülgeometrien. Die VAN-DER-WAALS-Radien R_{vdW} der einzelnen Atome wurden nach BONDI^[95] gewählt : $R(\text{C-sp}) = 1.78 \text{ \AA}$, $R(\text{C-aromat.}) = 1.77 \text{ \AA}$, $R(\text{C-sp}^3) = 1.70 \text{ \AA}$, $R(\text{H an C-aromat.}) = 1.00 \text{ \AA}$, $R(\text{H an C-sp}^3) = 1.20 \text{ \AA}$, $R(\text{N-sp}) = 1.60 \text{ \AA}$; als Lösungsmittelradien wurden 1.4 \AA für Wasser und 2.4 \AA für Acetonitril angenommen.

Die ermittelten Molekülradien liegen im Bereich von 2.84 \AA (BENZ) bis 4.62 \AA (TCA), die Hydratationsenthalpien zwischen $-57.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $-35.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (s. Tab. 6.10). Korrigiert man die zuvor berechneten Protonenaffinitäten um diese Beträge, so reduzieren sich zwar die Energieunterschiede der einzelnen Spezies, die relative Basizität der Radikalanionen in wässriger Lösung korreliert jedoch weiterhin mit ihrer Reaktivität in der Gasphase.

Zusammenfassend sind die hier beschriebenen Verfahren trotz aller Vereinfachungen geeignet, die relative Protonierbarkeit der Radikalanionen cyanoaromatischer Elektronenakzeptoren zu beschreiben: Demnach können die Radikalanionen von TMDCB und DCA auf Grund ihrer extrem geringen Basizität unter den Reaktionsbedingungen der PET-Cyclisierung nicht protoniert werden¹⁷. Somit ist auch die Terminierung durch nachfolgenden radikalischen H-Atom-Transfer auf das Produktradikal \mathbf{C}^\bullet (s. Abb. 6.24) zu $\mathbf{C-H}$ unter diesen Bedingungen ausgeschlossen; als einzig wahrscheinliche Reaktion bleibt der Elektronentransfer von \mathbf{A}^{\ominus} zu einem geeigneten Partner unter Wiederherstellung des neutralen Akzeptors. Für die untersuchten Polyalkene ist die Reduktion von \mathbf{C}^\bullet zum korrespondierenden Carbanion \mathbf{C}^\ominus thermodynamisch grundsätzlich möglich; letztlich isolierte neutrale Produkte $\mathbf{C-H}$ können deshalb nur durch Protonierung von \mathbf{C}^\ominus gebildet werden.

¹⁷ Für Naphthalin-1-carbonitril (1-CN), in der Protonenaffinität zwischen Benzonitril und Anthracen-9,10-dicarbonitril angesiedelt, gilt dies nicht notwendigerweise. 1-CN wird in bei Belichtung mit Biphenyl in wässrigem Acetonitril teilweise verbraucht und zu bislang nicht isolierten Reaktionsprodukten umgesetzt.

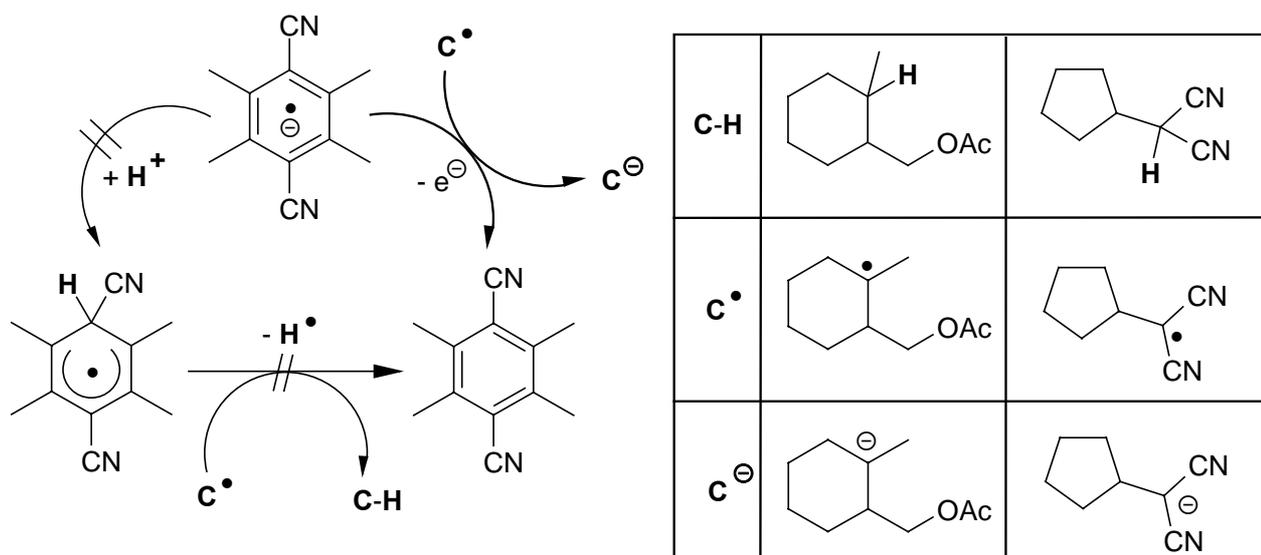


Abb. 6.24: Schicksal des Akzeptor-Radikalanions und resultierende Terminierung der radikalischen Cyclisierung der Polyalkenacetate und -1,1-dicarbonitrile.

7 PET-Cyclisierung des 1,1-Dicarbonitrils **52** mit Piryliumsalzen

7.1 2,4,6-Triarylpyryliumsalze als Elektronenakzeptoren

In einer Reihe verschiedener PET-initiiertes Reaktionen hat sich neben den zuvor behandelten aromatischen Nitrilen im Besonderen auch 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat^[96, 97] **107** als leistungsfähiger Elektronenakzeptor erwiesen.

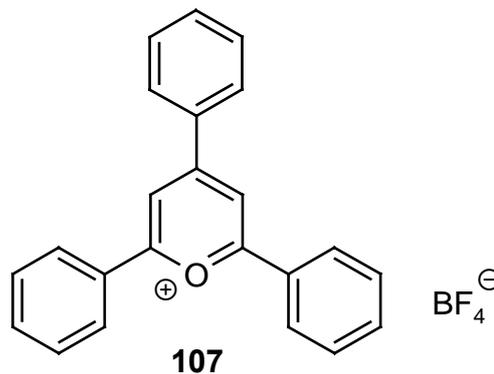


Abb. 7.1: 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat.

Es lag deshalb nahe, diesen Akzeptor auch auf seine Verwendbarkeit für die PET-Cyclisierung des 1,1-Dicarbonitrils **52** zu untersuchen. Hierzu wurden Lösungen von **52** und **107** in Argon-gesättigtem Acetonitril unter Zusatz verschiedener Nucleophile (Acetonitril: Nucleophil = 10:1) bei $\lambda = 400$ nm bis zum vollständigen Abbau von **52** belichtet.

7.2 Alkanole als Nucleophile

Bei der Belichtung von **52** in Anwesenheit verschiedener Alkanole (s. u.) wurden in allen Fällen hervorragende Ergebnisse erzielt. Mit Ausnahme von *t*-Butanol, das – vermutlich infolge seiner geringen Nucleophilie sowie sterischer Hinderung – keine Addition zeigte, lieferten alle anderen primären und sekundären Alkanole 1:1-Diastereomergemische der korrespondierenden Cyclopentylalkylether mit Ausbeuten von durchschnittlich 65-75%. Wurde im Verlauf der Reaktion verbrauchter Akzeptor ergänzt, war auch die Umsetzung größerer Mengen an **52** (8-10 g) leicht zu bewerkstelligen. Eine chromatographische Trennung der Diastereomeren war in allen Fällen leicht möglich.

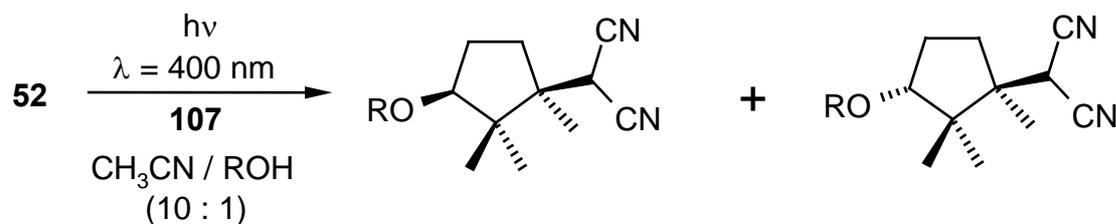
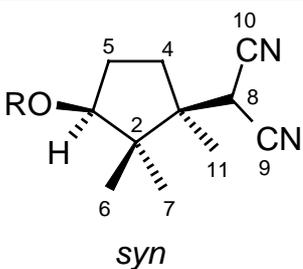
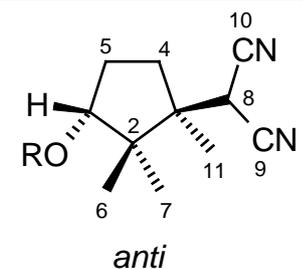


Abb. 7.2: PET-Cyclisierung von **52** in Anwesenheit von Alkanolen.

Tab. 7.1: Produkte der PET-Cyclisierung von **52** in Anwesenheit von Alkanolen.

ROH	 <i>syn</i>	 <i>anti</i>
MeOH	75	76
EtOH	108	109
<i>n</i> -PrOH	110	111
<i>i</i> -PrOH	112	113
HO-CH ₂ -CH ₂ -OH	114	115

Die Strukturaufklärung und Zuordnung der relativen Stereochemie der erhaltenen Cyclopentanderivate gelangen in allen Fällen durch NMR-spektroskopische Methoden. Als Entscheidungskriterium dienen die chemischen Verschiebungen der Protonen **1-H**, **8-H** und **11-H**. Besonders deutlich ausgeprägt ist dabei die entschirmende Wirkung des Alkoxy-Substituenten auf ein benachbartes Protons **8-H**. Entsprechend ist letzteres im Falle der *syn*-Produkte gegenüber ihren Diastereomeren um ca. 0.9 ppm tieffeldverschoben (s. Tab. 7.2).

Tab. 7.2: Vergleichende Übersicht relevanter ¹H-NMR-Verschiebungen zur Zuordnung der relativen Stereochemie der Cyclisierungsprodukte.

	<i>syn</i> -Produkt			<i>anti</i> -Produkt			
	1-H	8-H	11-H	1-H	8-H	11-H	
75	3.35	4.56	1.30	76	3.29	3.60	1.40
108	3.42	4.52	1.27	109	3.37	3.61	1.41
110	3.40	4.55	1.28	111	3.39	3.62	1.41

Eine endgültige Bestätigung der jeweiligen Zuordnungen konnte durch die Aufnahme von NOE-Differenzspektren aller isolierten Cyclisierungsprodukte erreicht werden; die entsprechenden Daten finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Insgesamt stellt damit die PET-Cyclisierung von **52** in Anwesenheit von Alkanolen unter Anregung von Triphenylpyryliumtetrafluoroborat bei $\lambda = 400$ nm einen höchst effektiven Zugang zu dicyanomethyl-substituierten Cyclopentylalkylethern dar.

Ergänzend wäre zu überprüfen, ob sich durch Verwendung einfacher chiraler Alkanole eine asymmetrische Induktion der radikalischen Cyclisierung erreichen lässt.

7.3 Aliphatische Carbonsäuren als Nukleophile

In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen und belegt durch eigene zeitaufgelöste UV-spektroskopische Studien (s.u.) zeigt der Akzeptor **107** im Unterschied zu cyanoaromatischen Elektronenakzeptoren eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber basischen und nukleophilen Agenzien. Präparativ kann die hierbei einsetzende irreversible Öffnung des Pyrylium-Rings in Anwesenheit schwächerer Nukleophile durch Zugabe weiterer Mengen an **107** während der Belichtung kompensiert werden. Grundsätzlich kann eine Stabilisierung von **107** aber auch durch eine Verringerung des pH-Wertes des Belichtungsgemisches zu erreichen sein.

Um die Möglichkeit der PET-Cyclisierung mit **107** gerade in sauren Medien zu demonstrieren, wurde eine Lösung von **52** und **107** in Acetonitril in Anwesenheit von Essigsäure als Nukleophil belichtet.

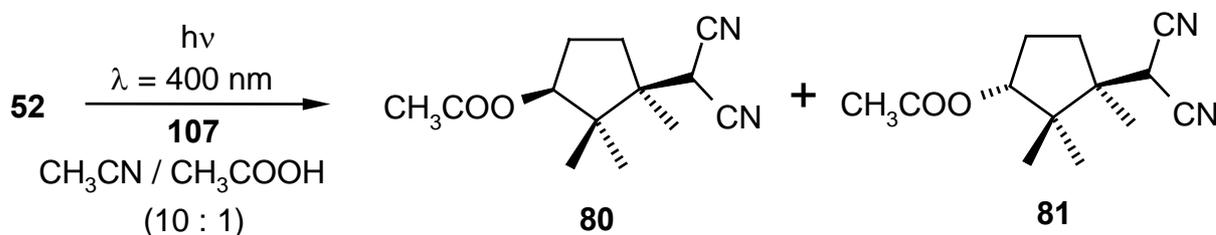


Abb. 7.3: PET-Cyclisierung von **52** in Anwesenheit von Essigsäure.

Weitere Zugaben von **107** während der Belichtung waren nicht notwendig; nach vollständiger Umsetzung des Diens **52** konnten die Acetate **80** und **81** als 1:1-Diastereomerenmisch in einer Ausbeute von 78% erhalten werden. Die spektroskopischen Daten der isolierten Produkte entsprechen den der durch Acylierung der Cyclopentanoole **77** und **78** gewonnenen Verbindungen.

7.4 Wasser als Nukleophil

Die Belichtung des Diens **52** mit **107** in Acetonitril/Wasser lieferte ein 1:1-Diastereomerenmisch der Cyclopentanoole **77** und **78** in einer Gesamtausbeute von 74%.

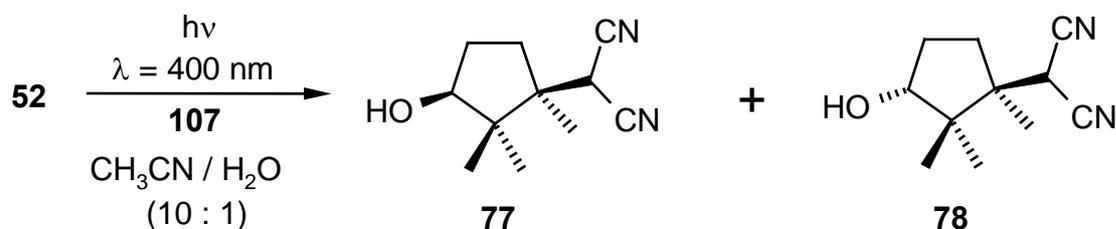


Abb. 7.4: PET-Cyclisierung von **52** in Anwesenheit von Wasser.

Im Hinblick auf eine spätere mögliche Verwendung der Cyclisierungsprodukte als Synthesebausteine stellt Wasser das Nukleophil der Wahl dar: Die erzielten chemischen Ausbeuten sind nicht schlechter als bei der PET-Cyclisierung von **52** mit Alkanolen, und die so bei eingeführte Hydroxylgruppe ist im Unterschied zu den Alkoxy-Substituenten leicht und vielseitig funktionalisierbar.

Als Manko der Eintopf-Synthese der Cyclopentanole **77** und **78** erschien jedoch zunächst die mangelnde chromatographische Trennbarkeit der diastereomeren Alkohole.

7.4.1 Silylierung der Cyclopentanole **77** und **78**

Wird eine Dichlormethan-Lösung des Diastereomeregemisches der Cyclopentanole **77** und **78** und einer katalytischen Menge (≈ 0.02 Äquivalente) an Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) bei Raumtemperatur mit N-Trimethylsilylimidazol versetzt^[98], so können die Cyclopentylsilylether **116** und **117** nach wässriger Aufarbeitung des Rohgemisches und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel in quantitativer Ausbeute in Form der getrennten Diastereomere erhalten werden.

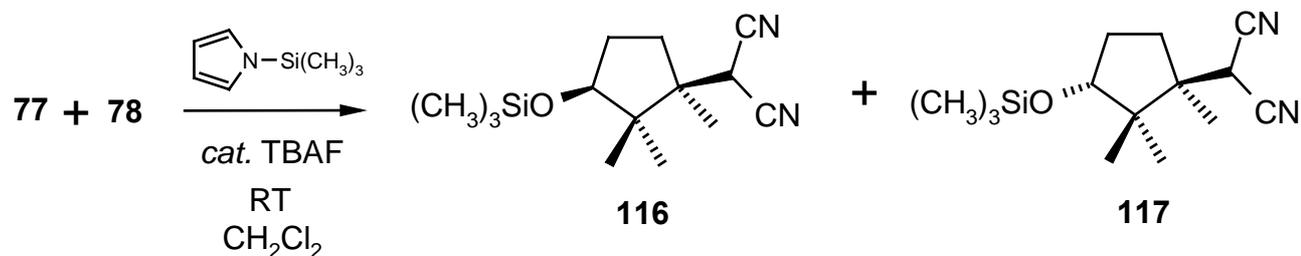


Abb. 7.5: Silylierung von **77** und **78**.

Eine Desilylierung von **116** und **117** zu **77** und **78** ist durch Umsetzung ersterer mit TBAF in Dichlormethan leicht möglich. Damit konnten diese Cyclopentanole erstmals diastereomerenrein erhalten und spektroskopisch untersucht werden.

Des weiteren eröffnet die Silylierung die Möglichkeit der selektiven Funktionalisierung der Cyclisierungsprodukte an C-8 durch Deprotonierung mit schwachen Basen und nachfolgende Umsetzung mit Elektrophilen.

7.5 Deuterierungsexperimente zum Mechanismus der Terminierung

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den PET-Cyclisierungen isoprenoider 1,1-Dicyanoalkene mit cyanoaromatischen Elektronenakzeptoren schien es wahrscheinlich, dass fuer **107** ein ähnlicher Mechanismus gilt, bestehend aus:

- ω -terminaler Oxidation des Diens zum korrespondierenden Radikalkation
- *anti*-MARKOVNIKOV-Addition des Nucleophils und spontaner Deprotonierung unter Bildung eines Radikals
- radikalischer Cyclisierung
- Terminierung unter Bildung der diastereomeren Cyclisierungsprodukte.

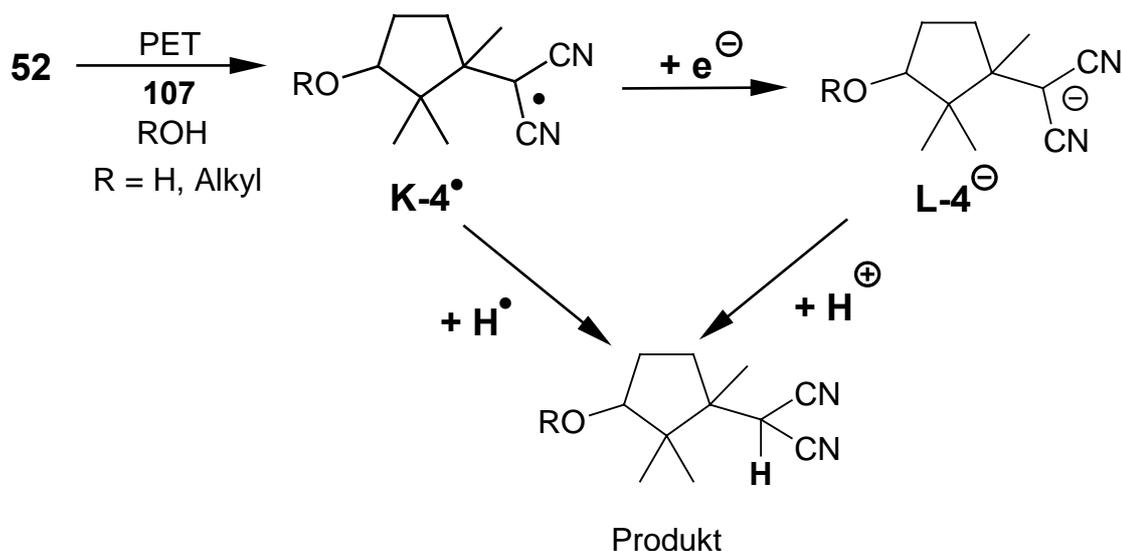


Abb. 7.6: Mögliche Schritte der Terminierung der Cyclisierung von **52**.

Für die Terminierung des radikalstabilisierten Intermediats zum Produkt waren grundsätzlich zwei Wege denkbar:

- direkter H-Atom-Transfer auf das radikalische Intermediat **K-4•** oder
- Reduktion von **K-4•** zum korrespondierenden, stabilisierten Anion und nachfolgende Protonierung.

Eine Terminierung nach Modus a) sollte somit bei Belichtung in Anwesenheit hoher Konzentrationen an Deuterium-Atom-(**D•**)-Quellen wie CD_3CN oder CD_3OH (s. Abb. 7.7) bevorzugt an C-8 deuterierte Produkte liefern. Eine Terminierung nach b) wäre durch entsprechende Deuterierung in Anwesenheit von Deuteron-(**D $^+$**)-Quellen wie D_2O nachzuweisen.



Abb. 7.7: CD_3CN und CD_3OH als Deuterium-Atom-Quellen.

Um eine Verfälschung der Ergebnisse durch Protonenaustausch während der Aufarbeitung zu vermeiden, wurden die Belichtungen direkt in NMR-Röhrchen durchgeführt und die ^1H -NMR-Messungen an den unbehandelten Rohgemischen vorgenommen.

Die Ergebnisse sind in Tab. 7.3 zusammengefasst. Bei Belichtungen in Anwesenheit von (D^\bullet)-Quellen konnte keine Deuterierung der Produkte festgestellt werden, in Anwesenheit von (D^\oplus)-Quellen war diese hingegen quantitativ; d.h. die entsprechenden Protonen an C-8 waren NMR-spektroskopisch nicht mehr detektierbar.

Tab. 7.3: Ergebnisse der PET-Cyclisierung von **52** in deuterierten Lösungsmitteln.

Solvens	Nukleophil	Deuterierung an C-8
CD_3CN	H_2O	nein
CH_3CN	D_2O	ja
CD_3CN	CH_3OH	nein
CH_3CN	CD_3OH	nein
CH_3CN	CH_3OD	ja

Damit steht außer Frage, dass die Terminierung der PET-Cyclisierung von **52** mit **107** als Akzeptor durch Reduktion und nachfolgende Protonierung des hierbei gebildeten Carbanions, nicht aber durch direkten H-Atom-Transfer erfolgt.

7.6 Umlagerung von **77** zum O,N-Ketenacetal **118**

Bei der gaschromatographischen Kontrolle einer Belichtung von **52** und **107** in Acetonitril/Wasser (10:1) wurde beobachtet, dass bei Aussetzen der Kühlung neben den Cyclopentanolen **77** und **78** ein weiteres, unpolareres Produkt **118** gebildet wird und der Anteil des *syn*-Produktes **77** abnimmt.

Eine systematische Untersuchung dieses eher zufälligen Befundes zeigt, dass **118** ein neuartiges thermisches Folgeprodukt des *syn*-Cyclopentanolis **77** darstellt.

Präparativ ist **118** durch schonende Thermolyse von **77** zugänglich: Wird **77** an Kieselgel adsorbiert und für 1 h bei 80°C im Vakuum bei laufender Ölpumpe erhitzt, so erfolgt seine quantitative Umlagerung zu **118**. Das *anti*-Cyclopentanol **78** ist unter diesen Bedingungen inert; entsprechend kann die Darstellung von **118** ohne Substanzverlust auch direkt aus dem Belichtungsrohgemisch von **77** und **78** unter Rückgewinnung des letzteren erfolgen.

Das Umlagerungsprodukt **118** zeigt eine Reihe erstaunlicher struktureller Abweichungen gegenüber seinem massengleichen Vorläufer **77**:

- Anstelle der breite OH-Valenzschwingungsbande finden sich im IR-Spektrum 2 scharfe NH-Valenzschwingungsbanden.
- Im ^1H -NMR-Spektrum fällt im Besonderen das Fehlen des 8-H-Protons auf.

- ^{13}C -NMR-spektroskopisch ist nur noch eine Cyanogruppe detektierbar, dafür enthält **118** eine tetrasubstituierte C-C-Doppelbindung.

Auch der Grundlage der spektroskopischen Daten wurde eine Struktur postuliert, die durch eine Röntgenstrukturanalyse verifiziert werden konnte.

Demnach repräsentiert **118** eine neue Klasse bisher nicht bekannter cyclischer O,N-Ketenacetale.

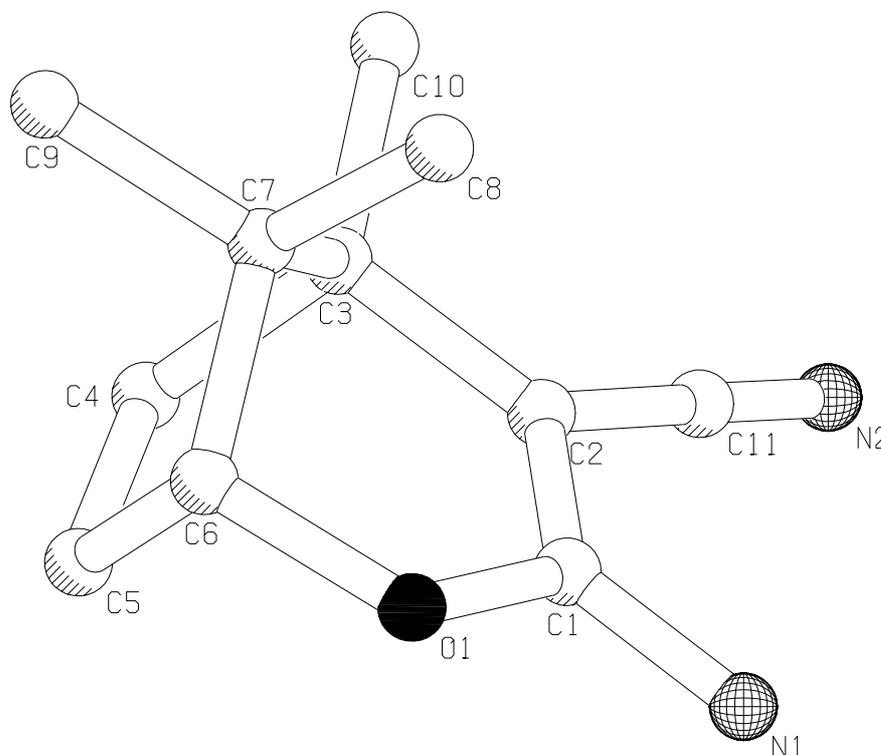


Abb. 7.8: Röntgenstrukturanalyse des cyclischen O,N-Ketenacetals **118**.

Grundsätzlich sind acyclische Vertreter dieser auch als α -Alkoxy-Enamine bezeichneten Substanzklasse eher aus Umsetzungen von Nitrilen mit wasserfreien Alkoholen in Anwesenheit trockenen Chlorwasserstoffs bekannt. Im Verlauf dieser PINNER-Reaktion^[99] wird üblicherweise das Hydrochlorid eines Imidsäureesters wie **119** erhalten.

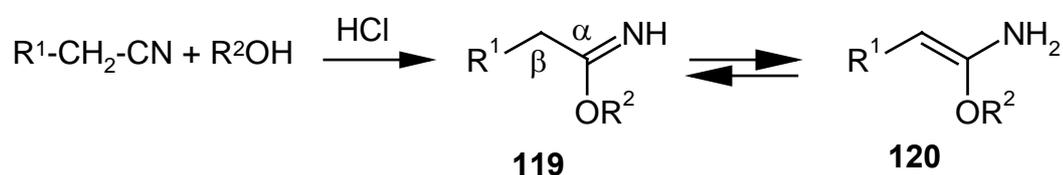


Abb. 7.9: Schematische Darstellung der PINNER-Alkoholyse von Nitrilen.

Soweit der Imidsäureester acide β -Wasserstoffatome aufweist, kann eine Tautomerisierung zum korrespondierenden α -Alkoxy-Enamin (O,N-Ketenacetal) **120** erfolgen^[100] und tatsächlich ist auch die Umlagerung von **77** zu **118** auf diese Weise vorstellbar (s. Abb. 7.10) wobei das Tautomerengleichgewicht zwischen **121** und **118** durch die Konjugation mit der verbliebenen Cyanogruppe gänzlich auf die Seite des isolierten O,N-Ketenacetals **118** verschoben ist.

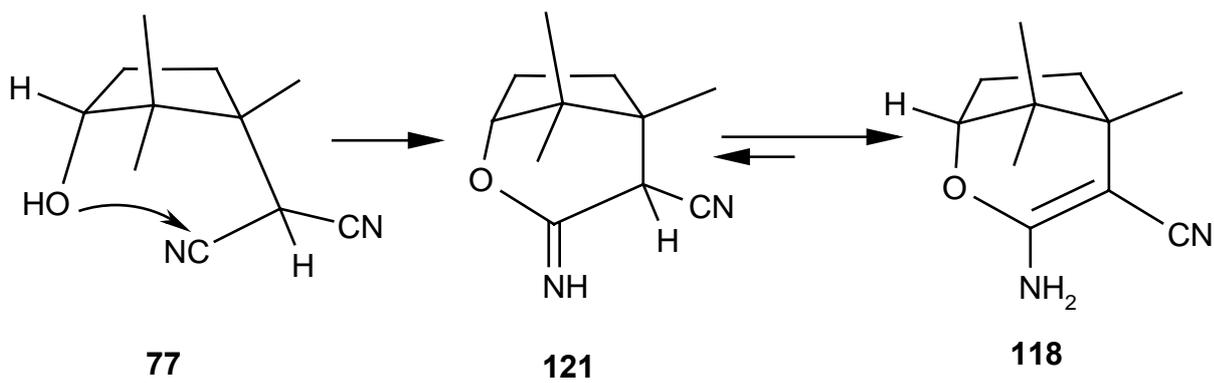


Abb. 7.10: Intramolekulare PINNER-Reaktion von **77** und Tautomerie des Imidsäureesters **121** zu **118**.

8 Zeitaufgelöste Spektroskopie zur PET-Cyclisierung der Polyalken-1,1-dicarbonitrile mit Pyryliumsalzen

8.1 Einführung

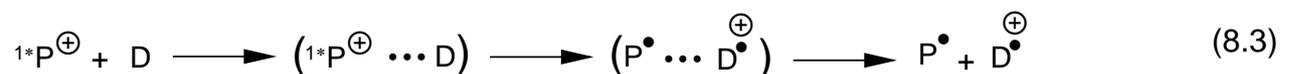
Zeitaufgelöste Untersuchungen an PET-Reaktionen der Polyalken-1,1-dicarbonitrile D-n (n = 4-6) mit dem Akzeptor 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat ($\mathbf{P}^{\oplus} \text{BF}_4^{\ominus}$) in verschiedenen Lösungsmitteln sollten durch Charakterisierung der auftretenden Transienten als Grundlage für ein mechanistisches Modell dieser präparativ vielversprechenden Anwendung von \mathbf{P}^{\oplus} dienen. Zum Vergleich wurden PET-Reaktionen von \mathbf{P}^{\oplus} mit anderen Donoren wie Geranylacetat (**D-1**), BP, *trans*-Stilben und DMA untersucht. Zusätzliche photostationäre Messungen lieferten Quantenausbeuten für den Abbau von **D-4** und die Bildung von Cyclisierungsprodukten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

8.2 Fluoreszenzlöschung von \mathbf{P}^{\oplus} durch Elektronendonoren

Die photophysikalischen Eigenschaften des Pyryliumkations \mathbf{P}^{\oplus} sind durch ein Maximum der Fluoreszenzemission bei 466 nm, eine Fluoreszenzlebensdauer (τ_f) von 2.8 - 4.2 ns sowie Singulett- und Triplettenergien von 65 bzw. 53 kcal mol⁻¹ charakterisiert. Die Quantenausbeuten von Fluoreszenz (8.1) und *intersystem crossing* (8.2) ermitteln sich zu $\Phi_f = 0.52 - 0.58$ und $\Phi_{isc} = 0.42 - 0.48$ ^[97, 101].



Unter Zugabe von Elektronendonoren nimmt Φ_f mit zunehmender Donorkonzentration ab, das Fluoreszenzspektrum von \mathbf{P}^{\oplus} hingegen verbleibt unverändert.



Die Effizienz der Fluoreszenzlöschung durch ET nach (8.3) wurde durch Vergleich der Fluoreszenzintensität von \mathbf{P}^{\oplus} bei $\lambda = 470$ nm in Abwesenheit (I_f^0) und Anwesenheit (I_f) der Löscher bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{exc} = 400$ nm ermittelt. Unter Variation der Konzentrationen von D-n (n=4-6) sowie von **D-1**, BP, *trans*-Stilben und DMA wurde $D_{1/2}$ als diejenige Konzentration erhalten, bei der die Fluoreszenz von \mathbf{P}^{\oplus} auf 50% reduziert wird. Mit Kenntnis der Fluoreszenzlebensdauer τ_f von \mathbf{P}^{\oplus} konnten lineare STERN-VOLMER-Auftragung der Löschprozesse in Acetonitril und Dichlormethan erhalten werden (s. Tab. 8.1).

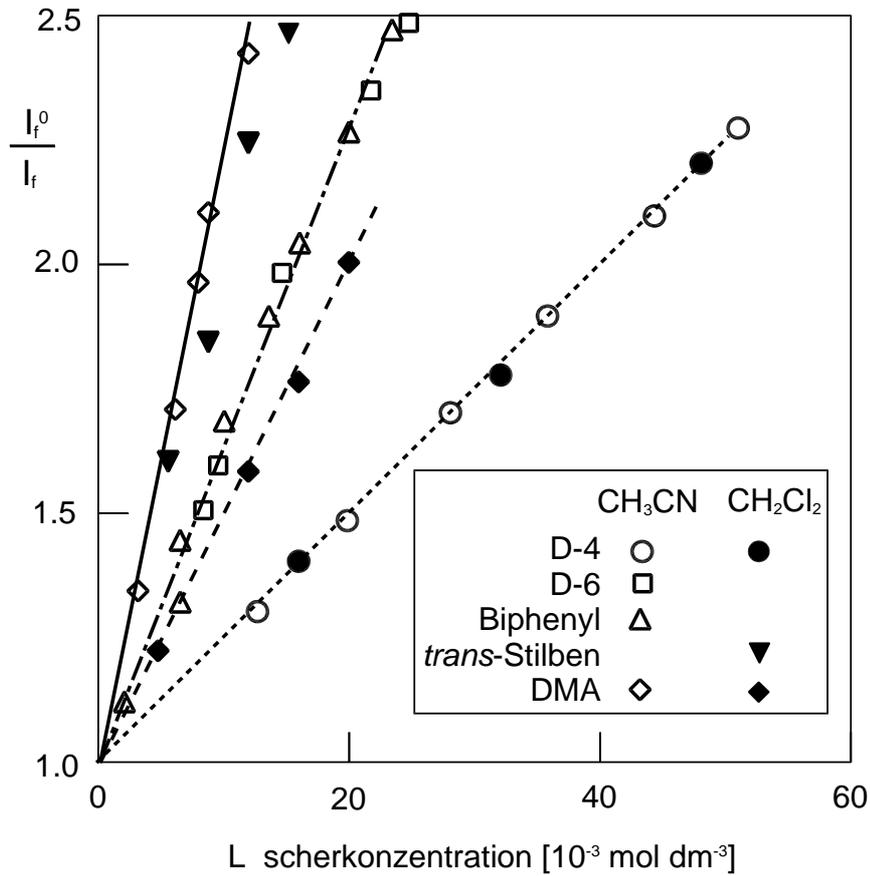


Abb. 8.1: Reziproke Fluoreszenzintensität von P^\ominus bei $\lambda = 470$ nm als Funktion der Löscherkonzentration.

Tab. 8.1: Löschung der Fluoreszenz von $^1P^\ominus$ mit Donoren^a.

Donor	Solvens	k_3 [$10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$] ^b	$D_{1/2}$ [mmol dm^{-3}]
D-4	CH_2Cl_2	8	46
	CH_3CN	6	40
D-5	CH_3CN	7	34
D-6	CH_3CN	17	14
D-1	CH_3CN	12	20
	CH_2Cl_2	21	18
BP	CH_2Cl_2	21	11
	CH_3CN	32	12
<i>trans</i> -Stilben	CH_2Cl_2	18	21
DMA	CH_2Cl_2	29	8
	CH_3CN		

^aIn Argon-gesättigter Lsg., $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm. ^bMit $\tau_f = 2.7$ ns in CH_2Cl_2 und 4.2 ns in CH_3CN .

So bestimmen sich die STERN-VOLMER-Konstanten K_{SV} : ($D_{1/2} = 1/K_{\text{SV}} = 1/(\tau_f \times k_3)$) für DMA zu $50 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ in CH_2Cl_2 und $120 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ in CH_3CN ; die korrespondierenden Geschwindigkeitskonstanten k_3 betragen $1.8 \cdot 10^{10}$ bzw. $2.9 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Für die Polyalkene hingegen werden deutlich kleinere Geschwindigkeitskonstanten gefunden.

8.3 UV-VIS-Spektroskopie des Triplett-Zustands ${}^3\text{P}^\oplus$ und des Pyranylradikals P^\bullet

8.3.1 In Acetonitril und Dichlormethan

Grundsätzlich begünstigen Lösungsmittel geringerer Polarität wie Dichlormethan die Bildung von Ionenpaaren. In Acetonitril sind Wechselwirkungen zwischen den angeregten Zuständen des Pyrylium-Kations und dem Gegenion nicht zu erwarten; P^\oplus und BF_4^\ominus existieren hier als freie Ionen. Tatsächlich weisen die Absorptionsspektren von P^\oplus in beiden Lösungsmitteln geringfügige Unterschiede auf.

Die Transientenabsorption von P^\oplus in Acetonitril ($\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$) zeigt ein Ausbleichen im Bereich von 400 nm sowie Maxima bei 340 nm, im Bereich von 480-520 nm und oberhalb von 750 nm (s. Abb. 8.2). Der Abbau des Transienten im Bereich von 480-750 nm erfolgt in Argon-gesättigter Lösung überwiegend nach erster Ordnung, eine zusätzliche Komponente zweiter Ordnung spielt nur eine untergeordnete Rolle. Dieser anfängliche Transient entspricht – in Übereinstimmung mit der Literatur^[97, 101a] – dem Triplett-Zustand des Pyryliumkations, ${}^3\text{P}_i^\oplus$.

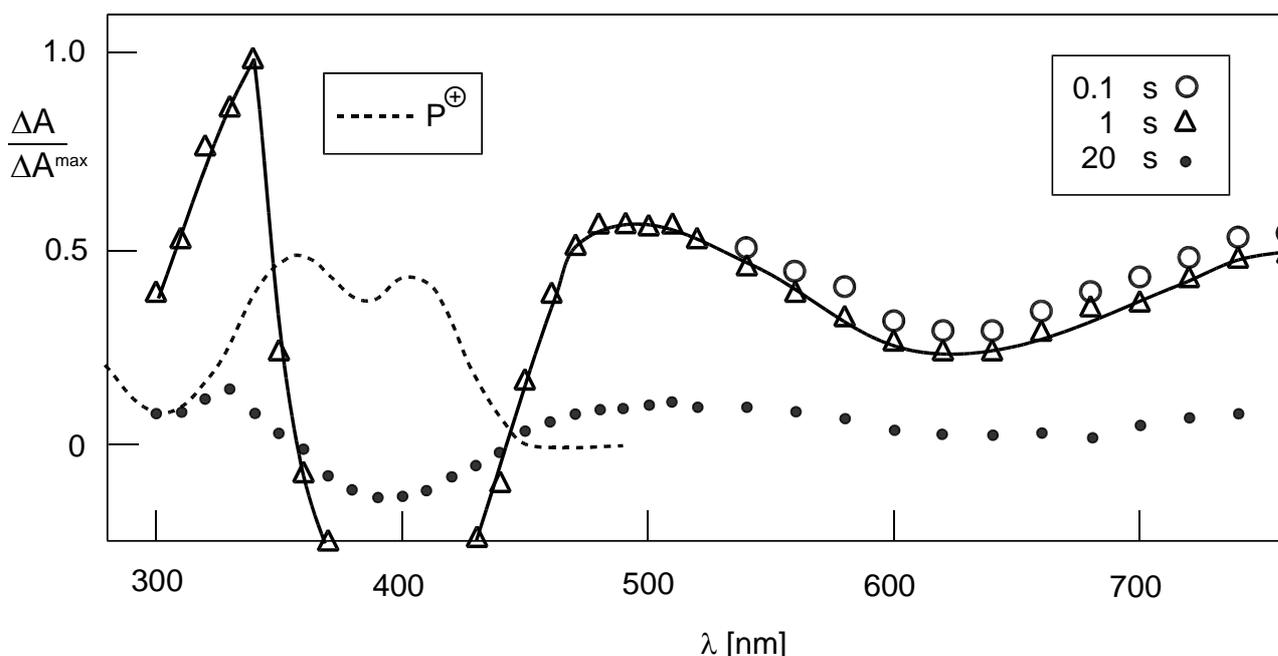


Abb. 8.2: Transientenabsorption von P^\oplus ($3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) in Argon-gesättigtem Acetonitril zu drei Zeiten nach dem 353 nm Laserimpuls.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_{OX} für die Löschung von ${}^3\text{P}^\oplus$ durch Sauerstoff betragen $1.0 \cdot 10^8$ und $2.0 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Dichlormethan bzw. Acetonitril. Die Triplett-Lebensdauer τ_T in beiden Lösungsmitteln beträgt etwa $8 \mu\text{s}$ und ist ein wenig von der Konzentration und der Laserleistung I_L abhängig.

Die Änderung der Absorption bei 750 nm (ΔA_{750}) und der partielle Rückgang des Ausbleichens im Bereich von 400 nm weisen nahezu identische Kinetiken auf, somit wird das Ausbleichen durch einen – im Vergleich zum Grundzustand von P^\oplus – geringeren Absorptionskoeffizienten des Triplett-Zustands in diesem Bereich hervorgerufen. Hierbei erfolgt die

Rückbildung des Grundzustands verzögert; sie ist zum Zeitpunkt des Triplett-Zerfalls nur partiell, unter Berücksichtigung einer längeren Zeitskala – in Argon-gesättigtem Acetonitril beträgt $t_{1/2}$ etwa $20 \mu\text{s}$ – jedoch insgesamt vollständig. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen von photostationärer Messungen überein; P^\oplus kann bei Anregung in Acetonitril oder Dichlormethan unter Argon als stabil betrachtet werden.

8.3.2 In Acetonitril / Wasser

Die Zugabe von Wasser ($0.5\text{-}10 \text{ mol dm}^{-3}$) zu einer Argon-gesättigten Lösung von P^\oplus in Acetonitril bewirkt keine signifikante Änderung der spektralen und kinetischen Eigenschaften des Triplett-Zustands $^3\text{P}^\oplus$. Wird die Anregung von P^\oplus in Anwesenheit von BP durchgeführt, so erweisen sich auch die Absorptionsspektren sowie die Abbaukinetiken von P^\oplus und dem durch PET generierten, detektierbaren Radikalkation $\text{BP}^{\bullet\oplus}$ als unabhängig von eventuell zugesetztem Wasser (s. Abb. 8.6 im Vergleich mit Abb. 8.3).

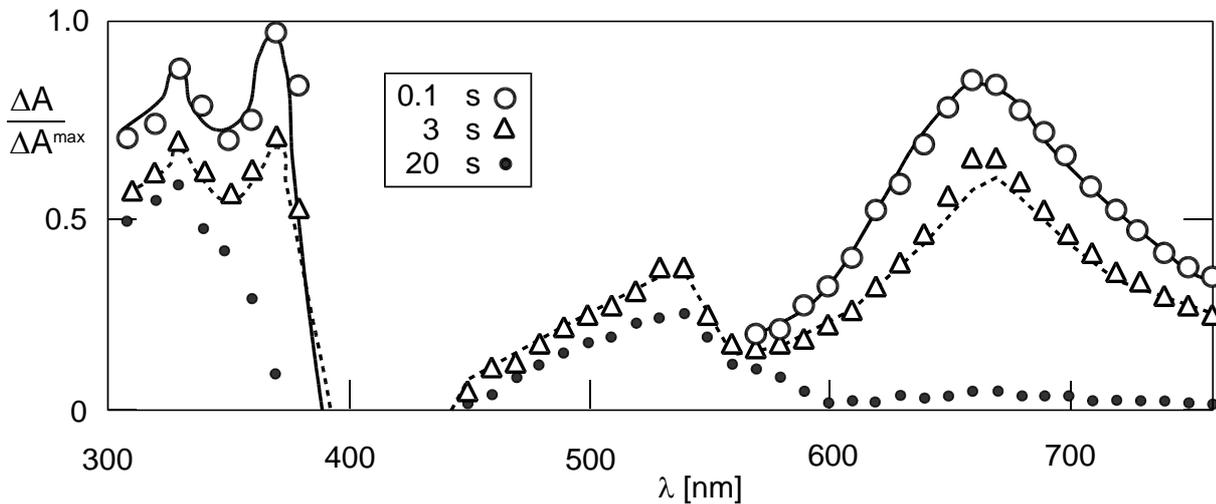


Abb. 8.3: Transienten-Absorptionsspektrum von P^\oplus ($6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) und BP ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) in Acetonitril in Anwesenheit von 20% Wasser.

Es bleibt allerdings anzumerken, dass die Anwesenheit von Wasser grundsätzlich die Stabilität von P^\oplus beeinträchtigt; nukleophile Angriff unter Freisetzung eines Protons resultiert in irreversiblen Chromophorverlust^[102].

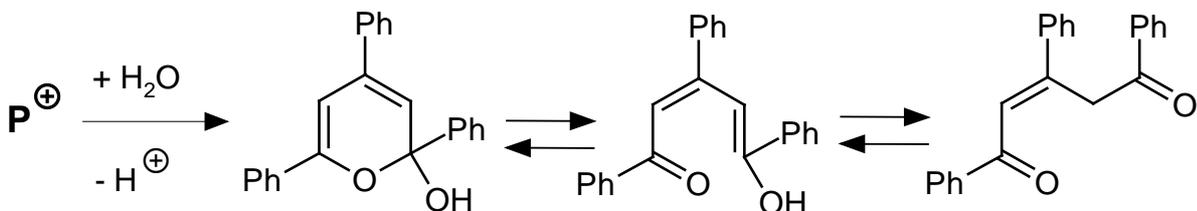


Abb. 8.4: Nukleophile Öffnung des Pyrylium-Chromphors.

8.3.3 In Tetrahydrofuran

Bei Anregung von P^\oplus in THF beobachtete Transienten unterscheiden sich hinsichtlich Bandenlage und Kinetik deutlich von den in Acetonitril gemessenen. Sowohl die Absorption bei ≈ 540 nm, die im Vergleich zum Grundzustand erhöhte Absorption bei 320 nm, als auch das Ausbleichen im Bereich von 400 nm sind von permanenter Natur. So wird im Rahmen zeitaufgelöster Photolyse selbst in einem Zeitraum von 1 s keine Änderung beobachtet. Diese Spezies ist, in Übereinstimmung mit der Literatur^[97, 101c], das durch PET mit dem Solvens HS (8.4) gebildete Pyranylradikal P^\bullet .



Ob diese Reaktion mit THF aus dem Singulett- oder Triplett-Zustand von P^\oplus erfolgt, ist unklar; ein Rück-ET zwischen P^\bullet und dem THF-Radikalkation $\text{HS}^{\oplus\bullet}$ findet jedoch offensichtlich nicht statt. Vermutlich wird dieser Rück-ET durch eine von Deprotonierung (8.5) begleitete Spaltung des Radikalkations $\text{HS}^{\oplus\bullet}$ und nachfolgende Dimerisierung oder Polymerisation der Folgeprodukte verhindert, wobei letztere anscheinend weder mit P^\oplus noch mit P^\bullet reagieren.



Die Sättigung der Lösung mit Sauerstoff führt zu einer deutlichen Änderung; der Zerfall von P^\bullet erfolgt hier mit $t_{1/2} = 0.1 - 0.2$ ms unter irreversiblen Chromophorverlust.

8.3.4 In Methanol

Auch in Argon-gesättigtem Methanol (s. Abb. 8.5) zeigen die zeitaufgelösten Absorptionsspektren von P^\oplus ein Ausbleichen im Bereich von 400 nm sowie zwei Banden mit Maxima bei 300 und 500 nm. Während der Haupttransient – wie in THF – dem Pyranylradikal P^\bullet entspricht, wird eine (T-T)-Absorption nicht beobachtet. Die Abbaukinetik von P^\bullet in Methanol ist allerdings deutlich verschieden von der in THF beobachteten. In Methanol beträgt die Halblebensdauer $t_{1/2}$ des Transienten bei 540 nm etwa 100 μs und entspricht damit der kurzlebigeren Teilkomponente in der Rückbildung der Absorption bei 400 nm; zusätzlich zeigt das Ausbleichen bei 400 nm eine langlebigere Komponente.

Anscheinend sind im Vergleich zu THF die thermische Folgereaktionen des Solvens-Radikalkations im Falle von Methanol weniger begünstigt, insgesamt wird P^\bullet in Methanol deshalb zu einem großen Teil durch Rück-ET mit $\text{HS}^{\oplus\bullet}$ nach (8.6) unter Wiederherstellung von P^\oplus terminiert.



Aus $\text{HS}^{\oplus\bullet}$ gebildete Folgeprodukte S^\bullet sind bei Methanol hingegen reaktiver und bewirken die Zerstörung des Chromophors (8.5). Tatsächlich wird die Lebensdauer von ${}^3\text{P}^\oplus$ in Argon-gesättigtem Acetonitril auch durch Zugabe kleinerer Mengen an Methanol reduziert. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Triplett-Löschung kann zu $1.2 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ab-

geschätzt werden, d.h., eine Methanol-Konzentration von 0.1 mol dm^{-3} reicht aus, um 50% aller $^3\text{P}^\ominus$ zu löschen. Unter photostationären Bedingungen, etwa bei präparativen Umsetzungen kann hingegen von höheren Halbkonzentrationen ausgegangen werden, da die Lebensdauer von $^3\text{P}^\ominus$ hier durch Abwesenheit von T-T Annihilierungsprozessen deutlich verlängert ist.

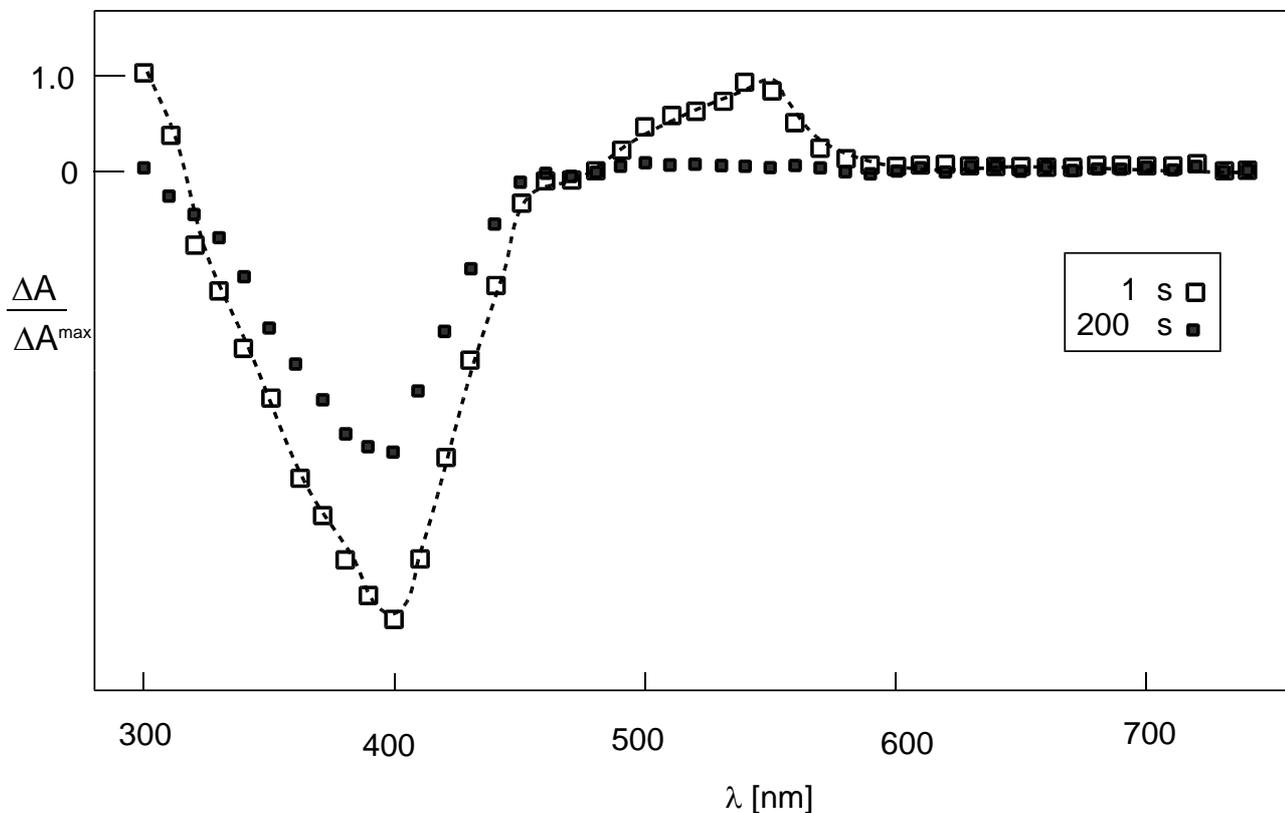


Abb. 8.5: Transientenabsorption von P^\ominus ($3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) in Methanol.

8.4 Intermediate in Anwesenheit von Elektronendonoren

Wie bereits ausgeführt, sind die Absorptionsspektren der Polyalken-Radikalkationen unter den vorliegenden Meßbedingungen nicht nachweisbar. Effizienz oder Kinetik der Bildung von $\text{D-4}^{\bullet\ominus}$ (durch PET zwischen D-4 und $^*\text{P}^\ominus$) können ausschließlich auf der Grundlage von der Rückbildung des Chromophors beschrieben werden. Zur Interpretation der hierbei für P^\ominus erhaltenen Spektren und Kinetiken wurden Vergleichsmessungen mit Elektronendonoren durchgeführt, deren Radikalkationen spektroskopisch detektierbar und eindeutig zuzuordnen sind (z.B. BP, *trans*-Stilben und DMA).

Die Effizienz des PET zwischen P^\ominus und einem Donor D ist deutlich von dessen Konzentration abhängig. Bei sehr geringen Donor-Konzentrationen zeigt das zeitaufgelöste Absorptionsspektrum von P^\ominus in Argon-gesättigtem Acetonitril direkt nach Abklingen der Fluoreszenzemission, apparatbedingte $\approx 0.5 \mu\text{s}$ nach dem 353 nm Laserimpuls, drei Banden mit Maxima bei $\leq 310 \text{ nm}$, 480 nm und $\geq 750 \text{ nm}$ sowie ein Ausbleichen im Bereich von 400 nm (s.o.); letzteres wird durch T-T-Absorption von $^3\text{P}^\ominus$ hervorgerufen.

Die Anregung von P^\ominus in Anwesenheit von BP in Dichlormethan (s. Abb. 8.6) liefert neben den Transienten des P^\ominus nach etwa 1 μs den langwelligen Transienten ($\lambda_{\text{max}} = 675 \text{ nm}$) einer langlebigen Spezies.

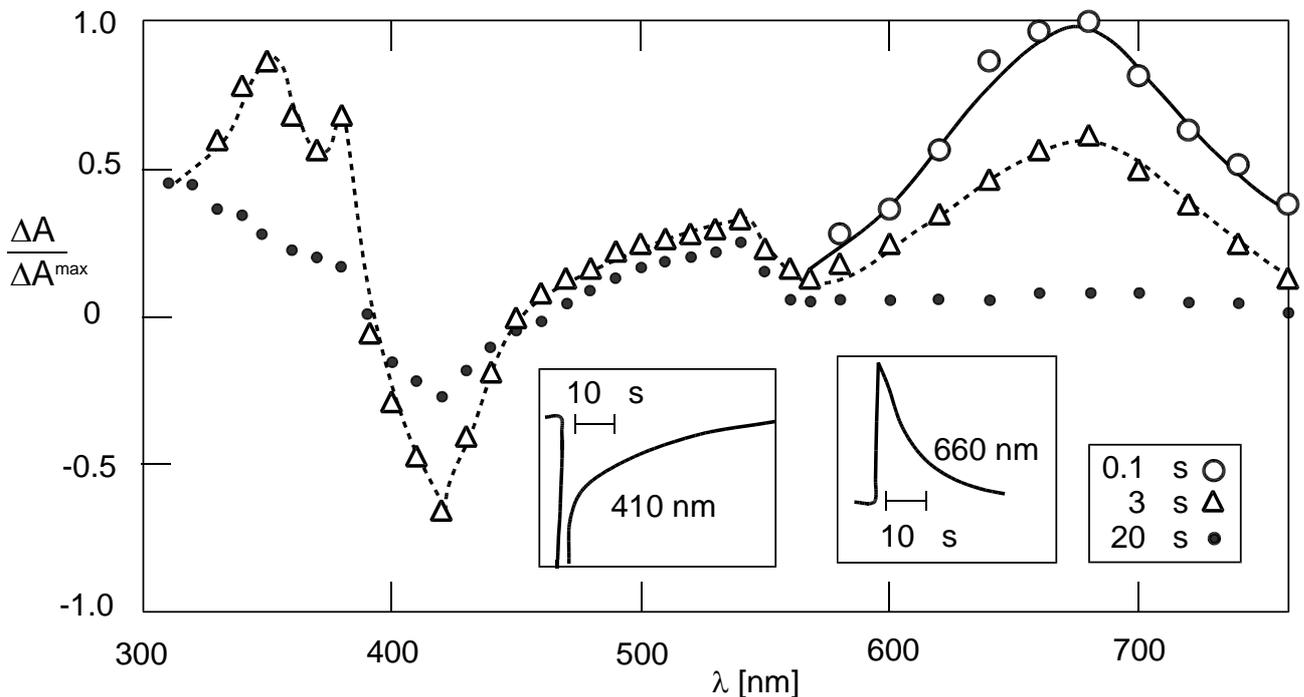


Abb. 8.6: Transientenabsorption von P^\ominus ($6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) mit BP ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) in Dichlormethan unter Argon.

Diese Absorption kann dem Radikalkation $\text{BP}^{\bullet\ominus}$ zugeordnet werden. Die spektralen Eigenschaften dieser Spezies wurden im Rahmen der Pulsradiolyse von BP in 1,2-Dichlorethan ($\lambda_{\text{max}} = 690 \text{ nm}$) dokumentiert^[58a,b], in wässriger Lösung weist $\text{BP}^{\bullet\ominus}$ einen molaren Absorptionskoeffizienten von $\epsilon_{660} = 8.5 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf^[58f]. Vergleichbare Resultate konnten mit *trans*-Stilben (0.1 mmol dm^{-3}) in Dichlormethan und Acetonitril erzielt werden. Jeweils gefundene neue Absorptionen bei $\lambda_{\text{max}} = 470$ bzw. 480 nm werden durch das bereits früher beschriebene^[101a] Radikalkation des *trans*-Stilbens ($\epsilon_{472} = 5.96 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) hervorgerufen. Mit DMA werden bei niedrigen Konzentrationen ein kurzlebiger ($\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$ und 750 nm) sowie ein langlebiger Transient ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$) beobachtet; ersterer ist der Triplett-Zustand ${}^3\text{P}^\ominus$, letzterer kann durch Vergleich mit den Messungen in THF und Methanol (s.o.) dem Pyranylradikal P^\bullet zugeordnet werden. Bei höheren DMA-Konzentrationen überwiegt die Fluoreszenzlöschung, entsprechend wird ${}^3\text{P}^\ominus$ nicht beobachtet; unter diesen Bedingungen werden die Absorptionen von P^\bullet und $\text{DMA}^{\bullet\ominus}$ gefunden. Eine Zusammenfassung der gefundenen Transienten findet sich in Tab. 8.2.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Reduktion von P^\ominus durch PET mit Donoren nicht nur über ${}^1\text{P}^\ominus$ (8.3) sondern auch durch Löschung von ${}^3\text{P}^\ominus$ nach (8.7) erfolgen kann. Zur Unterscheidung dieser Prozesse wurden die Zerfallskinetiken k_{750} des Transienten bei $\lambda = 750 \text{ nm}$ (${}^3\text{P}^\ominus$) als Funktion der Konzentration des Triplett-Löschers aufgenommen. Eine Darstellung der gemessenen linearen Abhängigkeiten findet sich in Abb. 8.7. Die Steigungen der Graphen repräsentieren die gesuchten Löschkonstanten k_7 als donorspezifische Größen. Mit Lebensdauern des Triplett-Zustandes ${}^3\text{P}^\ominus$ von $15 \mu\text{s}$ in Dichlormethan und 8

μs in Acetonitril konnten die korrespondierenden Donor-Halbkonzentrationen $D_{1/2}$ der Triplet-Löschung ermittelt werden.

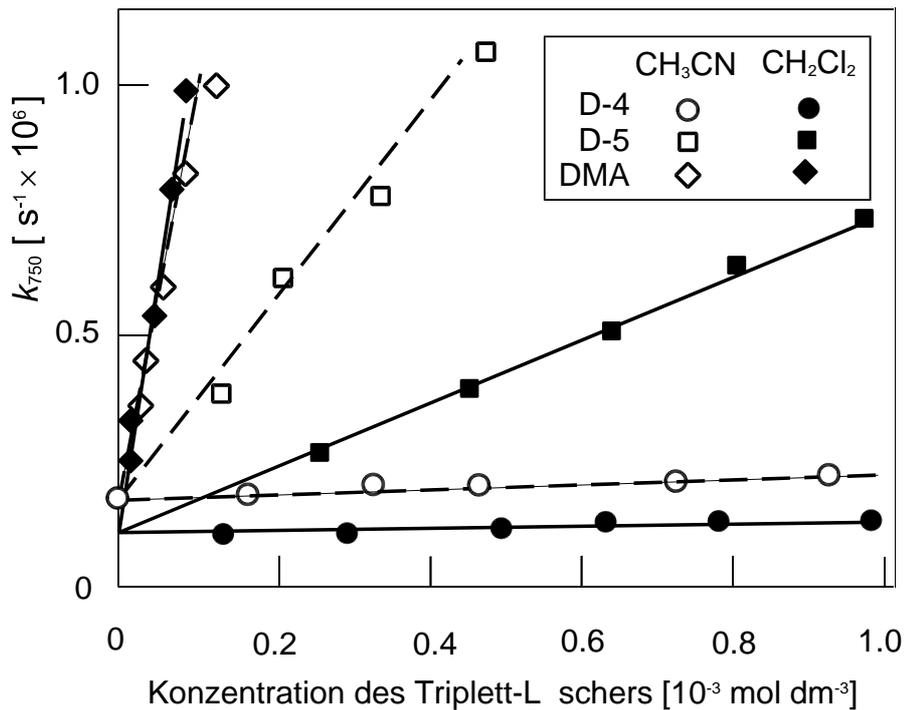
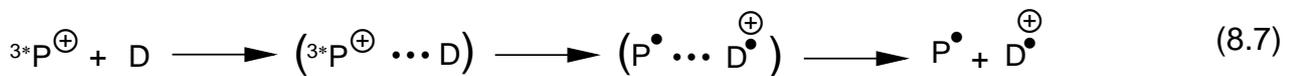


Abb. 8.7: Geschwindigkeitskonstanten des Triplet-Abbaus bei $\lambda = 750 \text{ nm}$ als Funktion der Donor-Konzentration. ($\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$; $[P^{\oplus}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$).



So wurde für DMA in Acetonitril unter Argon ein Wert von $k_7 = 1 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden, dies entspricht einer Löschkonzentration von $D_{1/2} = 10 \mu\text{mol dm}^{-3}$. Weitere Werte sind in Tab. 8.3 aufgeführt.

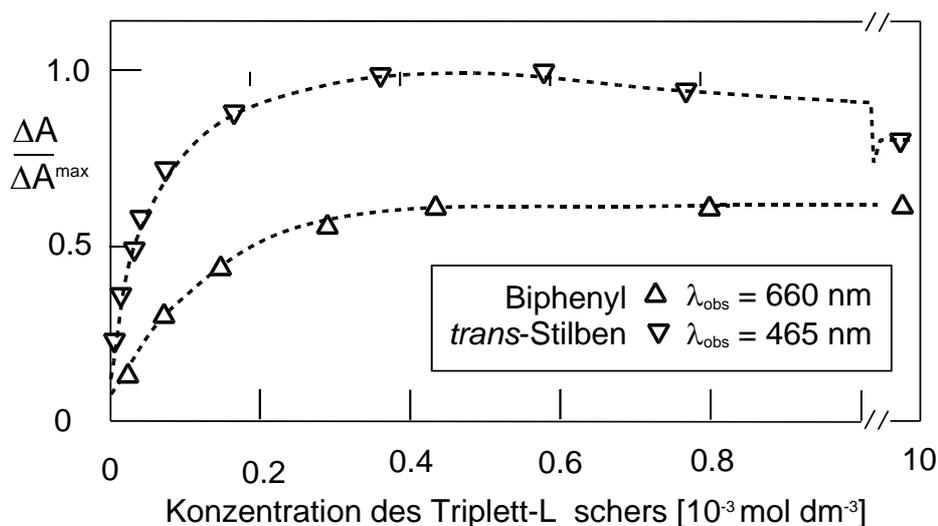


Abb. 8.8: Relative Ausbeute an $D^{\bullet\oplus}$ als Funktion der Donorkonzentrationen.

Im Falle von BP und *trans*-Stilben zeigen die spektroskopisch gut detektierbaren Radikalkationen ein deutlich höheres ε als die T-T-Absorption von \mathbf{P}^\oplus .

Tab. 8.2: Beobachtete Transienten bei Anregung von \mathbf{P}^\oplus in Anwesenheit von Donoren^a

Donor	Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	$t_{1/2}$ [μs]	Spezies
ohne	THF	540 ^b	^c	\mathbf{P}^\bullet
	CH ₂ Cl ₂	490, 750	≥ 11	$3^*\mathbf{P}^\oplus$
	CH ₃ OH	540	$\approx 100^d$	\mathbf{P}^\bullet
	CH ₃ CN	480, 750	≥ 8	$3^*\mathbf{P}^\oplus$
D-4	CH ₂ Cl ₂	545	≈ 50	\mathbf{P}^\bullet
	CH ₃ CN	545	≥ 50	
D-5	CH ₂ Cl ₂	540	≈ 50	
	CH ₃ CN	550	≥ 50	
D-6	CH ₃ CN	540	≥ 50	
BP	CH ₂ Cl ₂	675	≈ 20	
	TFE ^e	660	≈ 30	
	CH ₃ CN	660	≈ 10	
	CH ₃ CN	660	≈ 15	
<i>trans</i> -Stilben	CH ₂ Cl ₂	470, 740	≈ 40	$\mathbf{TS}^{\bullet\oplus}$
	CH ₃ CN	480, 740	≈ 40	$\mathbf{TS}^{\bullet\oplus}$
DMA	CH ₃ CN	470, 540	≈ 40	$\mathbf{DMA}^{\bullet\oplus}$
DABCO	CH ₃ CN	540 ^b		

^aIn Argon-gesättigter Lösung unter Anregung von \mathbf{P}^\oplus (0.03 -1 mmol dm⁻³) mit $\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm. Bande mit größter Intensität **fett**. Bei BP und DMA zusätzlich Absorption von \mathbf{P}^\bullet . ^bGrundzustandsreaktion. ^cPermanenter Verlust des Chromophors. ^dElektronen-Rücktransfer in signifikantem Ausmaß. ^e2,2,2-Trifluorethanol.

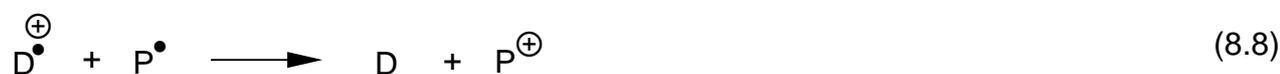
Zur Abschätzung von $D_{1/2}$ kann hier die Ausbeute an $\mathbf{D}^{\bullet\oplus}$, gemessen als Änderung der relativen Absorption (ΔA_{465} für *trans*-Stilben und ΔA_{660} für BP) in Abhängigkeit von der Donorkonzentration herangezogen werden. Die erhaltenen Graphen sind in Abb. 8.8 dargestellt. Im Fall von *trans*-Stilben reicht eine Konzentration von etwa 7 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ aus, um 50% des Triplets von \mathbf{P}^\oplus zu löschen. Die korrespondierende Geschwindigkeitskonstante $k_7 = 2 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert^[101b] von $1.5 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die bei höheren *trans*-Stilben-Konzentrationen ($\geq 10 \text{ mmol dm}^{-3}$) als Abnahme von ΔA_{465} (s. Abb. 8.8) beobachtete verringerte Lebensdauer von $\mathbf{D}^{\bullet\oplus}$, resultiert aus der Bildung funktionsgetrennter Radikalkation-Dimere $\mathbf{D}_2^{\bullet\oplus}$ durch Addition^[101a] von $\mathbf{D}^{\bullet\oplus}$ an D.

Tab. 8.3: Geschwindigkeitskonstanten k_7 der Triplett-Löschung durch Donoren und korrespondierende Halbkonzentrationen^a

Donor	Lösungsmittel	k_7^b [$10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	$D_{1/2}$ [mmol dm^{-3}]
D-4	CH_2Cl_2	0.1	0.6
	CH_3CN	0.5	0.2
	$\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}^c$	0.5	0.2
D-5	CH_2Cl_2	0.8	0.1
	CH_3CN	2.0	0.06
D-6	CH_3CN	3.0	0.04
BP	CH_3CN		0.06^d
<i>trans</i> -Stilben	CH_2Cl_2	15.0^e	0.004
	CH_3CN		0.04^d
DMA	CH_2Cl_2	13.0	0.005
	CH_3CN	9.8	0.001

^aIn Argon-gesättigter Lsg., $\lambda_{\text{obs}} = 750 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$. ^bMit $\tau_T = 15 \text{ } \mu\text{s}$ in Dichlormethan und $\tau_T = 8 \text{ } \mu\text{s}$ in Acetonitril. ^c 10 mmol dm^{-3} Wasser. ^dAus Abb. 8.8, T-T-Absorption ist durch Spektrum von $D^{\bullet\oplus}$ verdeckt. ^eAus Ref. [101b].

PET zwischen $P^{\bullet\oplus}$ und den hier untersuchten Donoren erfolgt also bei niedrigen Donorkonzentrationen aus dem Triplett-Zustand $^3P^{\bullet\oplus}$ unter Bildung eines Komplexes aus P^{\bullet} und $D^{\bullet\oplus}$, welcher schnell in das Pyranylradikal und das freie Radikalkation zerfällt. In bestimmten Fällen mögliche Reaktionen zwischen $D^{\bullet\oplus}$ und D stellen eher Seitenwege im Abbau der Radikalkationen dar. In der Hauptsache erfolgt der Zerfall der Radikalkationen von BP, *trans*-Stilben und DMA – hier primär als Rückgang ihrer UV-Absorption, nicht etwa notwendigerweise als chemische Zersetzung zu verstehen – je in Reaktionen zweiter Ordnung durch Elektronenrücktransfer mit P^{\bullet} gemäß (8.8).



Dieser Befund wird den gemessenen Rückgang der Lebensdauern $t_{1/2}$ bei erhöhter Laserleistung I_L unterstützt.

Ein direkter Nachweis des simultanen Abbaus von $D^{\bullet\oplus}$ und P^{\bullet} durch Messung der beiden gekoppelten Kinetiken ist im Falle von BP und *trans*-Stilben nicht zu leisten; infolge der großen molaren Absorptionskoeffizienten ihrer Radikalkationen ist die transiente Absorption von P^{\bullet} weitestgehend verdeckt und somit einer genauen kinetischen Analyse nicht zugänglich. Einen experimenteller Beweis für die bevorzugte Terminierung nach (8.8) liefern Untersuchungen mit DMA als Donor; hier wird sowohl für $D^{\bullet\oplus}$, als auch für P^{\bullet} eine Halblebensdauer von $t_{1/2} = 40 \text{ } \mu\text{s}$ gefunden.

300-800 nm spektroskopisch nicht zugänglich sind, die Initiierung der Cyclisierungsreaktionen durch PET zu $^3\text{P}^\ominus$ als gesichert gelten¹⁸.

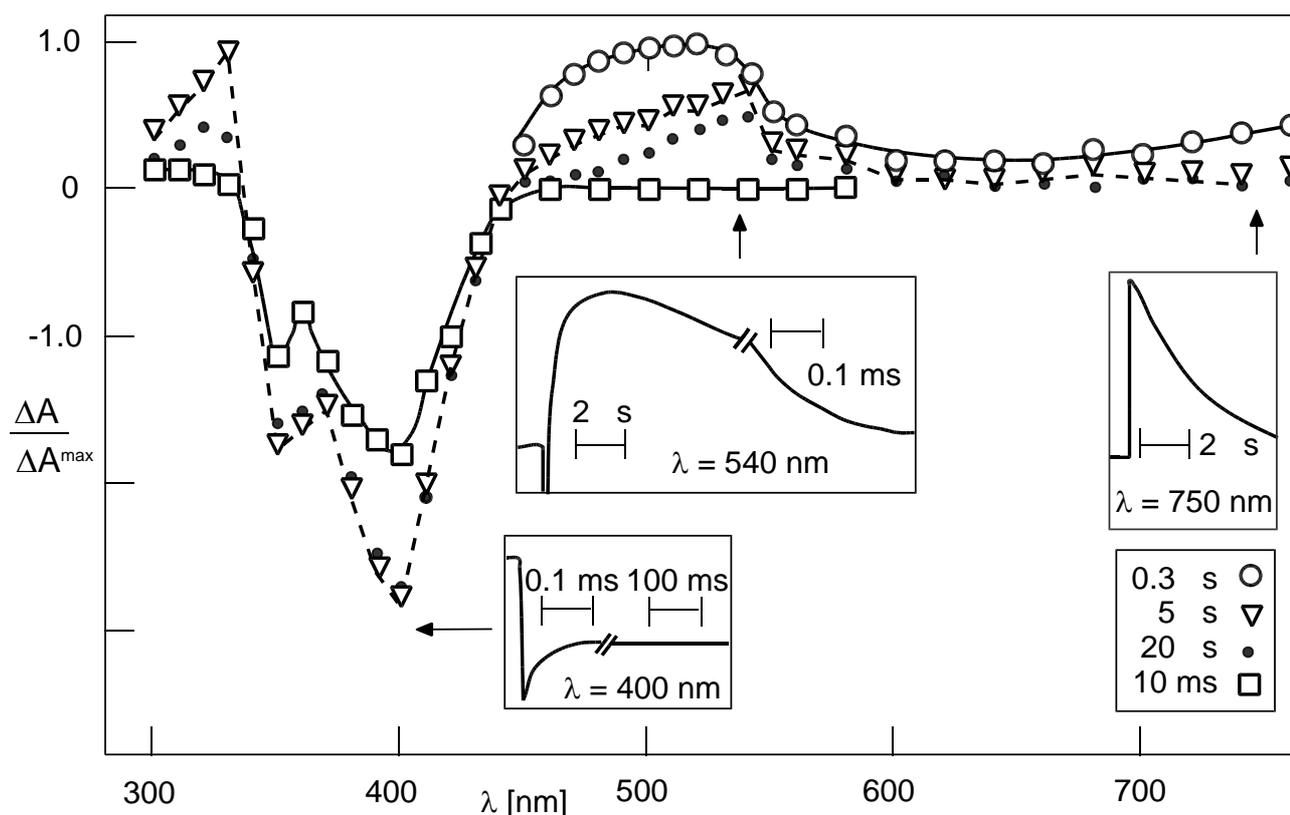


Abb. 8.10: Transientenabsorption von P^\ominus ($3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) in Anwesenheit von **D-4** ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) in Acetonitril.

Untersucht man die in Anwesenheit von **D-4** und **D-6** gebildeten Transienten über einen längeren Zeitraum, so findet man, dass der bei $\lambda = 540 \text{ nm}$ zu beobachtende Zerfall von P^\ominus nicht direkt mit der Änderung der Absorption im Bereich von $\lambda = 350 - 420 \text{ nm}$ korreliert ist. Vielmehr ist zu einem Zeitpunkt, an dem die Absorption des Pyranylradikals längst nicht mehr detektiert werden kann, noch immer ein signifikantes Ausbleichen zu verzeichnen. Eine genauere Betrachtung des Bereichs zwischen 350 und 420 nm zeigt, dass der Rückgang der Absorption von P^\ominus , d.h. das Ausbleichen, aus zwei Komponenten zusammengesetzt ist. Die erste resultiert aus der Reduktion von P^\ominus zu P^\bullet durch PET mit dem Alken, während die zweite Komponente mit $t_{1/2} \approx 0.1 \text{ ms}$ die gleiche Halblebensdauer wie das Verschwinden der Absorption von P^\bullet aufweist (s. eingefügte Kinetiken in Abb. 8.11). Für das Schicksal des Pyranylradikals bedeutet dies, dass eine oxidative Terminierung des freien und detektierbaren P^\bullet durch direkten ET auf einen geeigneten Reaktionspartner unter unmittelbarer Wiederherstellung von P^\ominus bestenfalls als untergeordneter Prozess jenseits spektroskopischer Nachweisbarkeit erfolgt, eher aber überhaupt nicht.

¹⁸Für Elektronentransfer zum angeregten Singulett-Zustand $^1\text{P}^\ominus$, siehe oben.

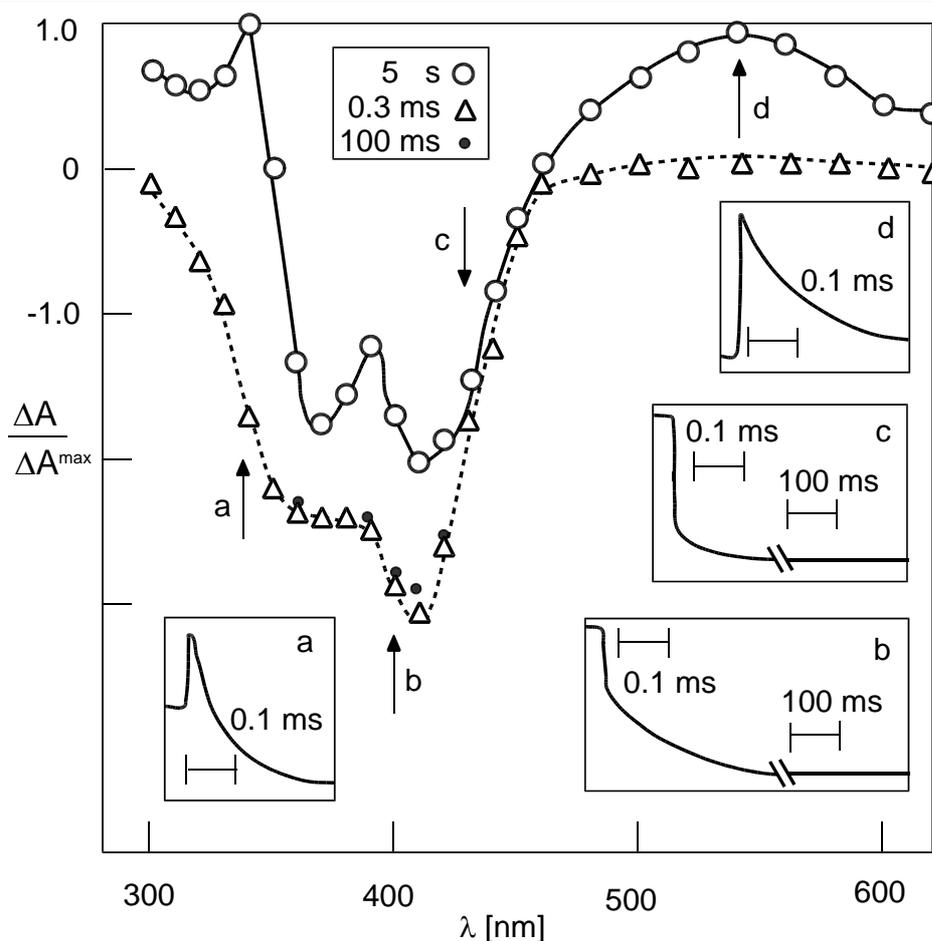


Abb. 8.11: Transientenabsorption von P^{\oplus} in Anwesenheit von **D-6**. Eingefügt sind die Kinetiken bei (a) 340 nm, (b) 400 nm, (c) 430 nm und (d) 540 nm

8.6 Effekt von Biphenyl als Codonor

Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, dass präparative PET-Cyclisierungen isoprenoider Polyalkene mit cyanoaromatischen Akzeptoren ohne den Einsatz von Codonoren wie BP schlechterdings nicht realisierbar sind. Für das Pyrylium-salz P^{\oplus} , bei dem der ET nicht nur im Singulett-Zustand, sondern auch im Triplett-Zustand erfolgen kann, war ein solcher Verstärkungseffekt bisher nicht beschrieben. Aus diesem Grund wurde zunächst ein System aus P^{\oplus} und BP (je 0.1 mmol dm^{-3}) in Acetonitril unter Argon in Anwesenheit von DMA hinsichtlich des ET zu BP^{\oplus} untersucht.



Infolge der im Vergleich zu **D** deutlich höheren BP-Konzentration werden die angeregten Zustände des P^{\oplus} durch ET mit BP gemäß (8.9) oder (8.10) gelöscht, danach erfolgt in einem sekundären ET die Rekonstitution von BP durch Oxidation von **D** (8.11).



Damit entspricht die zeitliche Abfolge der ET-Schritte der auch bei Verwendung von Cyanoaromaten als Akzeptoren gefundenen Sequenz. Die Geschwindigkeit (k_{660}) des Abbaus von BP^{\oplus} , beobachtet bei $\lambda = 660 \text{ nm}$, zeigt eine lineare Abhängigkeit von der DMA-Konzentration; gleiches gilt auch für die Konzentrationen der Polyalkene **D-4** und **D-5** (s. Abb. 8.12). Aus den Steigungen der so erhaltenen Geraden ermitteln sich die Löschkonstanten k_{11} . Die zugehörigen Halbkonzentrationen $D_{1/2}$ für die Löschung von BP^{\oplus} sind in Tab. 8.4 aufgeführt. Unter photostationären Bedingungen können diese Konzentrationen als Maximalwerte betrachtet werden. Sie sind deutlich größer als die für die direkte Löschung von ${}^3\text{P}^{\oplus}$ erforderlichen Polyalkenkonzentrationen (s. Tab. 8.3). Damit ist die effektive Erzeugung von Polyalken-Radikalkationen als Vorbedingung hoher chemischer Ausbeuten der nachfolgenden Cyclisierung somit bei Verwendung von P^{\oplus} als Akzeptor auch ohne die Nutzung zusätzlicher Codonoren möglich, d.h. die Zugabe von Biphenyl ist nicht nötig.

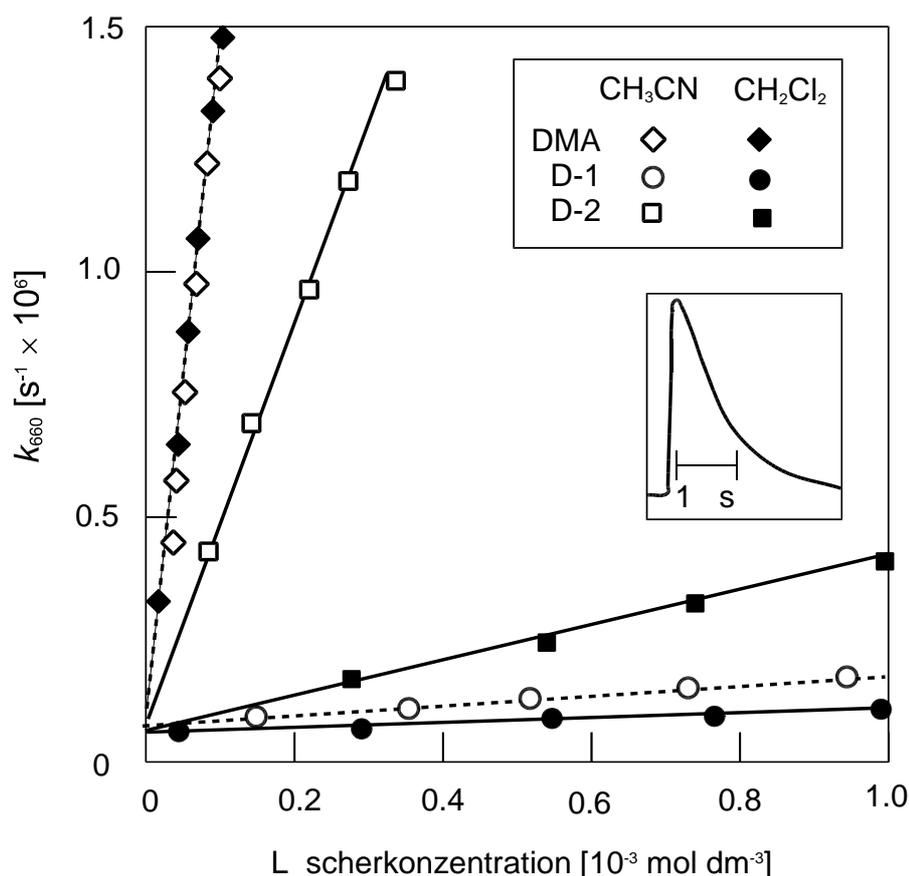


Abb. 8.12: Geschwindigkeitskonstante k_{660} des Zerfalls von BP^{\oplus} als Funktion der Donorkonzentration. Eingelegt: Kinetik ($\lambda_{\text{obs}} = 660 \text{ nm}$) in Anwesenheit von **D-4** ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$).

Tab. 8.4: Löschung von BP^{\oplus} durch Donoren - Geschwindigkeitskonstanten und Halbkonzentrationen^a.

Donor	Solvens	k_{11} [$10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	$D_{1/2}^b$ [mmol dm^{-3}]
D-4	CH_2Cl_2	0.014	3.6
	CH_3CN	0.14	0.4
D-5	CH_2Cl_2	0.5	0.1
	CH_3CN	2.0	0.025
D-6	CH_3CN	3.0	0.02
D-1	CH_3CN	2.0	0.025
DMA	CH_2Cl_2	14.0	0.004
	CH_3CN	17.0	0.003

^aAnregung von P^{\oplus} unter Argon, $\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$. ^bBerechnet mit $t_{1/2}$ des $\text{BP}^{\oplus} = 20 \mu\text{s}$ in CH_3CN und CH_2Cl_2 .

8.7 Quantenausbeuten des Abbaus von D-4 und der Cyclisierung unter stationären Bedingungen

Wird das System P^{\oplus} / **D-4** unter photostationären Bedingungen (150 W Quecksilberlampe mit Interferenzfilter, $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$) in Acetonitril unter Argon belichtet, nehmen die Konzentrationen sowohl des Donors **D-4**, als auch des Akzeptors P^{\oplus} mit zunehmender Strahlungsdosis (\approx Belichtungszeit) ab. Zur Kompensation des Akzeptorverlustes wurden weitere Belichtungen deshalb mit einem Überschuß an P^{\oplus} ($\geq 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) durchgeführt. Die Zersetzung von P^{\oplus} , registriert als Abnahme der UV-Absorption im Bereich von 300 - 450 nm, ist pH-abhängig (mit geringerer Ausbeute bei niedrigerem pH) und resultiert in der Hauptsache aus der Öffnung des Chromophors durch Nukleophile (s. Abb. 8.4), fällt jedoch typischerweise deutlich kleiner als der gaschromatographisch verfolgte Abbau des Polyalkens aus. Letzterer findet sich, gemessen in Anwesenheit der Nukleophile Wasser und Methanol als Funktion der Strahlungsdosis, in Abb. 8.13 dokumentiert. Die entsprechende Bildung der Photoprodukte aus **D-4** – Cyclopentanole in Anwesenheit von Wasser, sowie Cyclopentylmethylether in Anwesenheit von Methanol – ist in Abb. 8.14 dargestellt. Aus den gefundenen Abhängigkeiten wurden die Quantenausbeuten des Abbaus von **D-4**, $\Phi(-\text{D})$, sowie der Bildung der Alkohole (Φ_{A}) und Ether (Φ_{E}) erhalten (s. Tab. 8.5 und Tab. 8.6). Die höchsten Quantenausbeuten für den Abbau von **D-4** für das System aus P^{\oplus} (0.3 mmol dm^{-3}) und **D-4** (2 mmol dm^{-3}) wurden bei einer Methanolkonzentration von 0.2 mol dm^{-3} ermittelt, der Absolutwert für $\Phi(-\text{D})$ beträgt 0.25. Bei höheren Methanolkonzentrationen (5 mol dm^{-3}) sowie in Abwesenheit des Nukleophils hingegen wurden deutlich geringere Werte gefunden. Dieser Effekt ist auf der Grundlage konkurrierender Triplett-Löschprozesse¹⁹ erklärbar: Für eine Methanolkonzentration von 0.2 mol dm^{-3} kann erwartet werden, dass $^3\text{P}^{\oplus}$ zu mehr als 80% durch **D-4** gelöscht wird (8.7), während nur ein unterge-

¹⁹ Vgl. Abb. 8.9.

ordneter Teil ($\leq 20\%$) durch ET mit Methanol nach (8.6) terminiert wird und damit nicht zur Bildung von **D-4**[®] beiträgt. Unter höheren Methanolkonzentrationen (1.6 mol dm^{-3}) ist naturgemäß gerade diese unerwünschte Nebenreaktion bevorzugt.

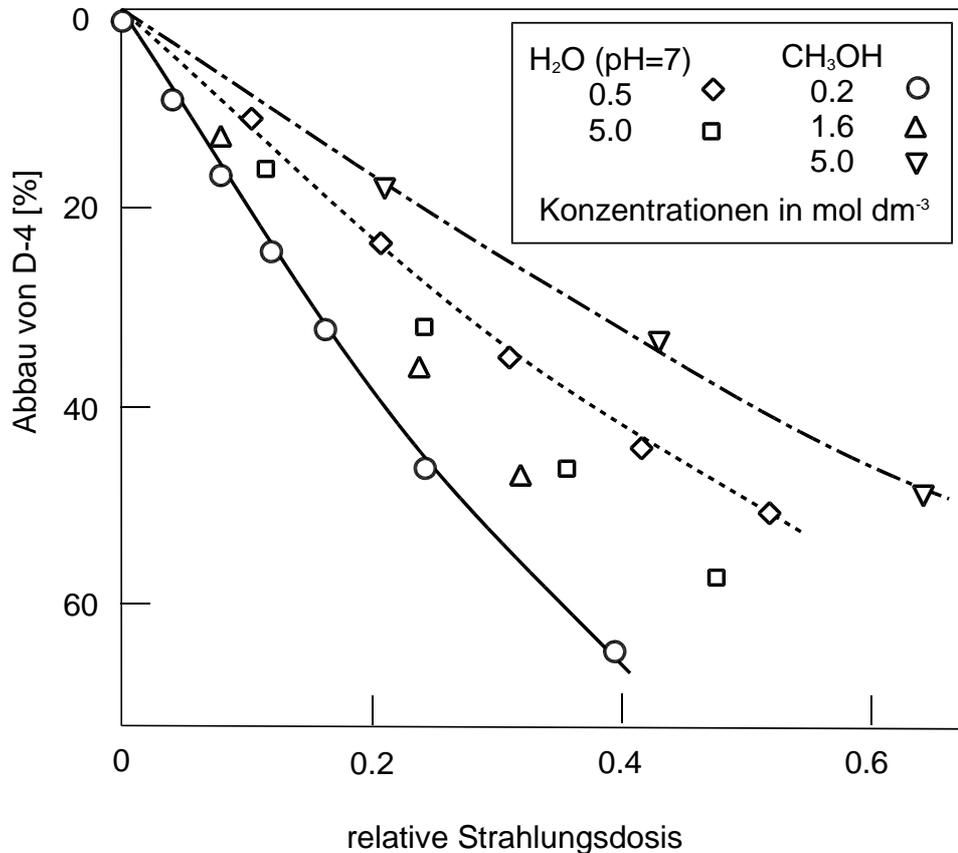


Abb. 8.13: Abbau von **D-4** in Acetonitril in Anwesenheit von Wasser und Methanol als Funktion der Strahlungs-dosis.

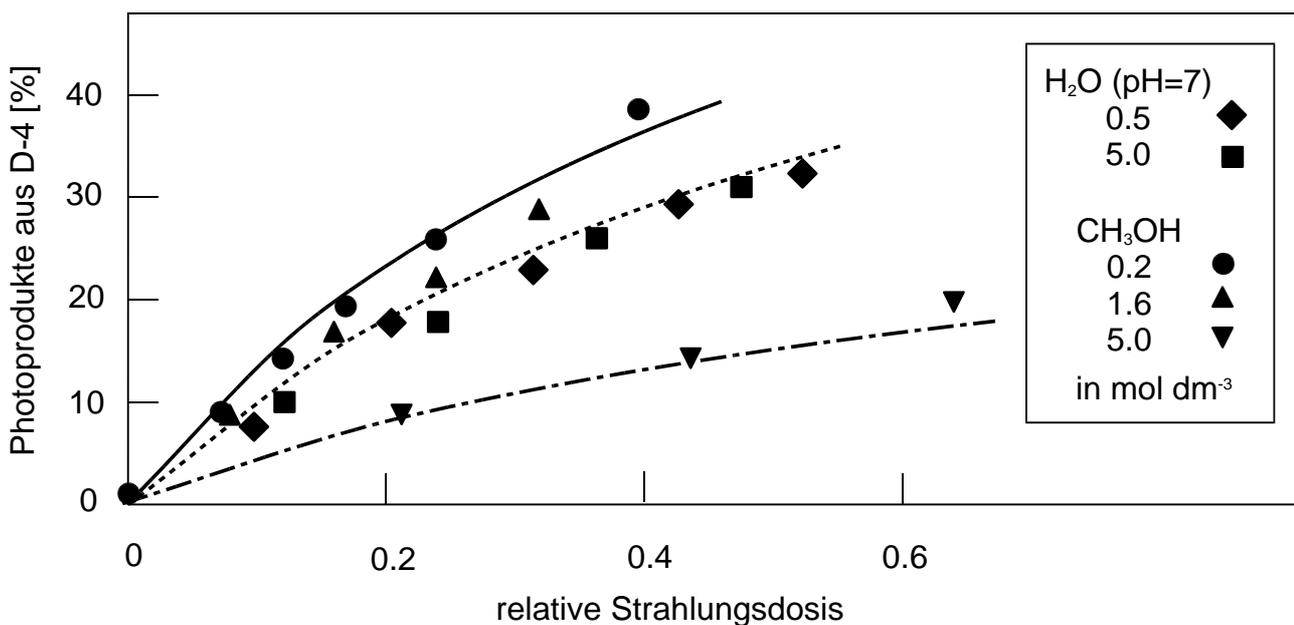


Abb. 8.14: Bildung der Photoprodukte aus **D-4** als Funktion der Strahlungs-dosis.

Werden die Lösungen zusätzlich mit O₂ gesättigt, so fällt $\Phi(-D)$ auf die Hälfte, die Ausbeute an Cyclisierungsprodukten Φ_E jedoch um das zwanzigfache. Tatsächlich wird $^3P^{\oplus}$ durch O₂ gelöscht, k_{ox} beträgt $2.0 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (s.o.), die Bildung von **D-4**^{•⊕} nach (8.7) ist unter diesen Bedingungen schon um 50% reduziert. Zusätzlich tritt vermutlich der schon bei PET-Cyclisierungen mit Cyanoaromaten postulierte Abfangprozess auf: Neutrale Radikale, die durch *anti*-MARKOVNIKOV-Addition von Methanol an **D-4**^{•⊕} entstehen, werden mit O₂ zu Peroxyradialen umgesetzt. Dieser experimentell nur schwer nachzuweisende Prozess bewirkt letztlich die beobachtete drastische Reduktion von Φ_E .

Tab. 8.5: Quantenausbeuten des Abbaus von **D-4** und der Bildung der Methylether (Φ_E)^a

$c_{MeOH} [\text{mol dm}^{-3}]$	$\Phi(-D) / \Phi(-D)^{\text{max}}$	$\Phi_E / \Phi(-D)^{\text{max}}$
ohne	< 0.4	
0.2	1.0	0.7
0.6	0.8	0.65
1.6	0.8	0.5
5.0	0.3	0.2
0.2 ^b	0.95	
0.2 ^c	0.5	< 0.03

^aIn Argon-gesättigtem Acetonitril mit **P**[⊕] (0.2 mmol dm^{-3}) und **D-4** (2 mmol dm^{-3}); $\lambda_{exc} = 366 \text{ nm}$. ^bMit 10 mmol dm^{-3} Biphenyl. ^cIn O₂-gesättigtem Acetonitril.

Tab. 8.6: Quantenausbeuten des Abbaus von **D-4** und der Bildung der Alkohole (Φ_A)^{a,b}

$c_{Wasser} [\text{mol dm}^{-3}]$	$\Phi(-D) / \Phi(-D)^{\text{max}}$	$\Phi_A / \Phi(-D)^{\text{max}}$
ohne	< 0.4	
0.05	0.5	0.2
0.5	0.8	0.65
5.0	0.6	0.5
5.0	0.5	0.5
0.5 ^c	0.6	0.5
0.5 ^d	0.8	< 0.1

^aIn Acetonitril unter Argon mit **P**[⊕] (0.2 mmol dm^{-3}) und **D-4** (2 mmol dm^{-3}); $\lambda_{exc} = 366 \text{ nm}$. ^bBei Belichtungen in ungepufferten Lösungen in Anwesenheit von Wasser bewirken Strahlungsdosen von $\approx 1 \text{ J cm}^{-2}$ typischerweise eine Verschiebung des pH-Wertes auf 3-4. ^cBei pH 7 in Anwesenheit von Phosphat-Puffer. ^dBei pH=5.

Mit Wasser als Nukleophil durchgeführte Experimente zeigen $\Phi(-D)$ -Werte, die in ihrer Grösse in etwa den mit Methanol gefundenen entsprechen, eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit hingegen tritt infolge fehlender Triplett-Löschung durch Wasser nicht auf. Er-

wähnenswert bleibt der starke pH-Abfall während der Belichtung von pH = 7 zu pH = 4 bis 3. Ein meßbarer Zusammenhang mit den Quantenausbeuten ist dabei allerdings nicht zu verzeichnen und auch die Zugabe von Phosphat-Puffer zeigt keinen deutlichen Effekt. Ebenso wenig wie im Rahmen zeitaufgelöster Untersuchungen (s. Kap. 8.6) konnte unter photostationären Bedingungen eine Verbesserung des ET durch Zusatz von BP festgestellt werden, d.h., erhöhte Quantenausbeuten wurden nicht gefunden.

8.8 Abschätzung des Oxidationspotentials der Polyalkene

Die Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlöschung, k_3 (s. Tab. 8.1), der Triplett-Löschung, k_7 (s. Tab. 8.3), sowie der Löschung von $\text{BP}^{\bullet\ominus}$ durch die Polyalkene, k_{11} (s. Tab. 8.4), sind in Dichlormethan jeweils kleiner als in Acetonitril und nehmen in der Reihenfolge **D-4**, **D-5** und **D-6** ab. Mit k_7 und k_{11} nach $\Delta G = -RT \ln k$ korrelierte freie Enthalpien (ΔG) können zur Abschätzung der Oxidationspotentiale (E_{ox}) der Polyalkene mittels der REHM-WELLER-Gleichung verwendet werden. Legt man für $E_{\text{red}}(\text{P}^{\bullet\ominus})$ in angeregten Zuständen^[97] 2.53 V für $1^*\text{P}^{\bullet\ominus}$ und 2.0 V für $3^*\text{P}^{\bullet\ominus}$ (vs. SCE) zugrunde, so errechnen sich hieraus für den ET von **D-4** zu $1^*\text{P}^{\bullet\ominus}$ und $3^*\text{P}^{\bullet\ominus}$ freie Enthalpien von $-16 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. -4 kcal mol^{-1} . Dies entspricht einem Potential von $E_{\text{ox}} = 1.9 \text{ V}$ (vs. SCE) für **D-4**. Analog erhält man für **D-6** auf der Grundlage von $\Delta G = -20 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den ET zu $1^*\text{P}^{\bullet\ominus}$ und -8 kcal mol^{-1} für die Triplett-Löschung ein Oxidationsspotential von 1.7 V (vs. SCE). Mit den Löschkonstanten für Geranylacetat (**D-1**) wurde ein Wert von $E_{\text{ox}} = 1.8 \text{ V}$ ermittelt. Diese Werte entsprechen den aus der Fluoreszenzlöschung cyanoaromatischer Akzeptoren erhaltenen Daten und sind ausgezeichneter Übereinstimmung mit elektrochemisch bestimmten Oxidationspotentialen.

8.9 Mechanismus der PET-Cyclisierung mit $\text{P}^{\bullet\ominus}$

Bei niedrigen Polyalken-Konzentrationen im Bereich von etwa 1 mmol dm^{-3} wird die Cyclisierung auf der Triplett-Route (s. Abb. 8.9) initiiert. Mit zunehmender Länge der Polyalkene (**D-5** und **D-6**) kann sowohl in Acetonitril, als auch in Dichlormethan ein deutlicher Zuwachs der Geschwindigkeitskonstanten k_7 für den PET zu $3^*\text{P}^{\bullet\ominus}$ (s. Tab. 8.3) festgestellt werden. Auch für die Geschwindigkeitskonstante k_3 des bei höheren Polyalken-Konzentrationen von $0.03\text{--}1 \text{ mol dm}^{-3}$ einsetzenden PET zu $1^*\text{P}^{\bullet\ominus}$ wird diese Abhängigkeit beobachtet. Dieses Verhalten korreliert mit den ermittelten Oxidationspotentialen. Der Einfluss der α -terminalen, elektronenziehenden Dicyanovinylgruppe auf die letztlich oxidierte ω -terminale, dimethyl-substituierte Doppelbindung erfolgt damit nicht durch den Raum, sondern primär durch das Bindungsgerüst zwischen diesen funktionellen Einheiten und nimmt deshalb mit zunehmender Länge der Polyalkene ab.

Grundsätzlich ist bei PET-Reaktionen die Kupplung von Donor-(Radikalkation) und Akzeptor(-Radikalanion) vorstellbar. Für **D-4** konnten diese Prozesse jedoch weder bei der Belichtung mit **A-1**/BP, noch mit $\text{P}^{\bullet\ominus}$ beobachtet werden. Es ist deshalb anzunehmen, dass das Schicksal der durch PET zwischen **D-4** und $3^*\text{P}^{\bullet\ominus}$ erzeugten $\text{D-4}^{\bullet\ominus}$ primär durch das

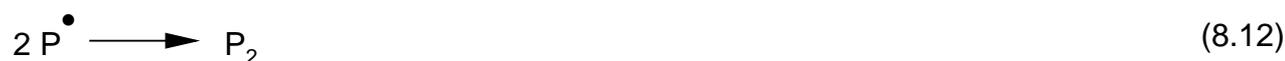
Art seiner Entstehung: Unabhängig von der Art des verwendeten Akzeptors (\mathbf{P}^\oplus oder $\mathbf{A-1}$) zeigt K-4 einen 5-*exo-trig*-Ringschluss unter Bildung des stabilisierten Radikals L-4.

Ein direkter H-Atom-Transfer auf L-4 kann im Hinblick auf Deuterierungsstudien eindeutig ausgeschlossen werden; auch mit dem Akzeptor \mathbf{P}^\oplus wird die Cyclisierung nur durch Reduktion von L-4 zum stabilisierten Anion M-4 und die nachfolgende Addition eines Protons (bzw. Deuterons) terminiert.

In Widerspruch zu gängigen Vorstellungen über ET-Prozesse mit Pyryliumsalzen^[97] wird die Reduktion zu M-4 jedoch nicht durch einen direkten Rück-ET vom Pyrylradikal \mathbf{P}^\bullet auf L-4 unter gleichzeitiger Wiederherstellung von \mathbf{P}^\oplus realisiert. \mathbf{P}^\bullet und \mathbf{P}^\oplus sind UV-VIS-spektroskopisch eindeutig unterscheidbar; eine entsprechende ET-Reaktion wäre deshalb durch gleiche Kinetiken für das Verschwinden von \mathbf{P}^\bullet und die Rückbildung \mathbf{P}^\oplus zweifelsfrei nachweisbar.

Tatsächlich sind der Abbau des Transienten bei $\lambda=550$ nm (= \mathbf{P}^\bullet) und die Rückbildung der Absorption bei $\lambda=400$ nm (= \mathbf{P}^\oplus) nicht unmittelbar gekoppelt; vielmehr konnte sowohl für **D-4** (s. Abb. 8.10), als auch für **D-6** (s. Abb. 8.11) gezeigt werden, dass der Abbau von \mathbf{P}^\bullet deutlich schneller verläuft als die Rückbildung der Absorption von \mathbf{P}^\oplus . Dieser Befund legt den Schluss nahe, dass \mathbf{P}^\bullet sich im Gleichgewicht mit einer oder mehreren Spezies befindet, die nicht UV-VIS-spektroskopisch detektiert werden können.

Hierbei erscheint die Bildung farblose Bispyrane \mathbf{P}_2 die plausibelste Erklärung.



Schon früher wurde die Bildung dieser Spezies durch Reduktion von Pyryliumsalzen mit Zink^[103] oder ihrer Photolyse in THF^[101c] postuliert. Während die Dimerisierung von Pyryliumsalzen, die in 4-Position keine, oder nur Methyl-Substituenten tragen, irreversibel unter Bildung isolierbarer Produkte verläuft^[104a], muß diese im Falle von 2,4,6-Triarylpyryliumsalzen vor dem Hintergrund elektrochemischer Untersuchungen^[104b] als reversibel gelten. Bispyrane wie \mathbf{P}_2 – bei symmetrischen Pyrylradikalen ist das 4,4'-Dimer (s. Abb. 8.16) das Hauptprodukt^[104c] – können oxidativ in das Radikalkation $\mathbf{P}_2^{\bullet\oplus}$ überführt werden^[96b], dieses zerfällt dann vermutlich in \mathbf{P}^\oplus und \mathbf{P}^\bullet .



Mit der Oxidation von $\mathbf{P}_2 \rightarrow \mathbf{P}_2^{\bullet\oplus}$ kann dann auch die Reduktion von $\text{L-4}^\bullet \rightarrow \text{M-4}^\ominus$ realisiert werden. Hierbei ist der direkte ET nach (8.13) vorstellbar; alternativ denkbar ist aber auch, dass die Reduktion von L-4^\bullet auf dem Umweg über eine weitere Station erfolgt. Dabei könnte **D-4** zunächst nach (8.14) in das korrespondierende Radikalanion überführt werden und erst dieses würde gemäß (8.15) letztlich die Reduktion von L-4^\bullet zum resonanzstabilisierten Carbanion M-4^\ominus bewirken.



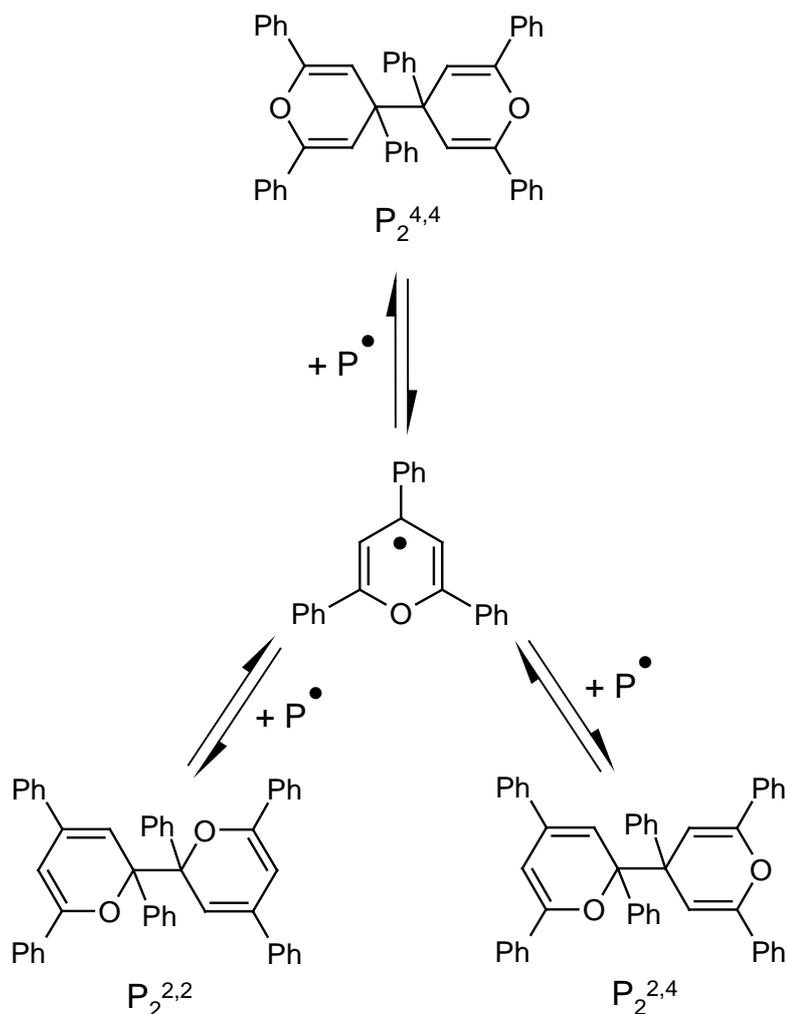


Abb. 8.16: Bildung regioisomerer Bispyrane P_2 durch reversible Dimerisierung von P^\bullet .

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluorborat als hervorragender Akzeptor für die PET-induzierte Cyclisierung isoprenoider Polyalkene betrachtet werden muss. Wird die hohe Empfindlichkeit des Chromophors gegenüber Nukleophilen durch einen Überschuss an Akzeptor oder entsprechend niedrigere Konzentrationen nukleophiler Zusätze kompensiert, so steht mit P^\bullet ein Akzeptor zur Verfügung, der selbst bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm, also weit oberhalb des Absorptionsspektrums gängiger cyanoaromatischer Akzeptoren, noch die Oxidation von Alkenen ermöglicht.

Damit erscheinen Triarylpyryliumsalze als ideale Akzeptoren für PET-Reaktionen in Solarreaktoren sowie für die Oxidation höher konjugierter, im Bereich von 300-350 nm selbst signifikant absorbierender Alkene.

9 Photochemie $\alpha,\beta;\gamma,\delta$ -ungesättigter Polyalken-1,1-dicarbonitrile unter direkter Anregung und PET mit Piryliumsalzen

Als Beispiele für die zuvor erwähnten, im Anregungsbereich cyanoaromatischer Elektronenakzeptoren selbst absorbierenden Alkene wurden **122** und **123** synthetisiert. Diese $\alpha,\beta;\gamma,\delta$ -ungesättigten Polyalken-1,1-dicarbonitrile sind durch KNOEVENAGEL-Kondensation der natürlichen Aldehyde Neral **124** und Geranial **125** mit Malonsäuredinitril nach der in Kap. 4.2 beschriebenen Methode zugänglich. Praktisch kann anstelle der kommerziell einzeln nicht erhältlichen Isomere **124** und **125** auch Citral, ihr natürliches Gemisch, eingesetzt werden. Die chromatographische Trennung erfolgt dabei am einfachsten auf der Stufe der Dicarbonitrile **122** und **123**.

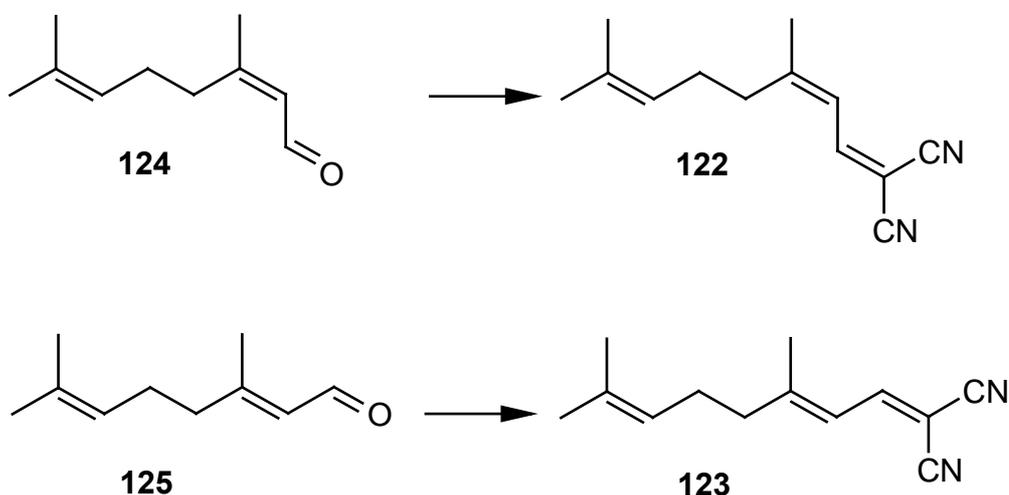


Abb. 9.1: Synthese der $\alpha,\beta;\gamma,\delta$ -ungesättigten Dicarbonitrile **122** und **123**.

9.1 Photochemie von **122** und **123** unter direkter Anregung

Infolge der ausgedehnteren Konjugation sind die UV-Absorptionen von **122** und **123** im Vergleich zu den zuvor behandelten 1,1-Dicarbonitrilen **52**, **53** und **54** deutlich langwellig verschoben. Im Absorptionsmaximum ($\lambda_{\max} = 309 \text{ nm}$) zeigen **122** und **123** Extinktionskoeffizienten von $\epsilon \geq 20000 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Wird **122** in Acetonitril bei $\lambda = 300 \text{ nm}$ belichtet, so kann als einziges Reaktionsprodukt das kristalline Bicyclo [4.2.0]octen **126** mit einer Ausbeute von 87% erhalten werden. Die gaschromatographische Kontrolle der Belichtung von **123** zeigt, dass unter diesen Bedingungen die *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung zu **122** und dessen intramolekulare [2+2]-Cycloaddition zu **126** erfolgt.

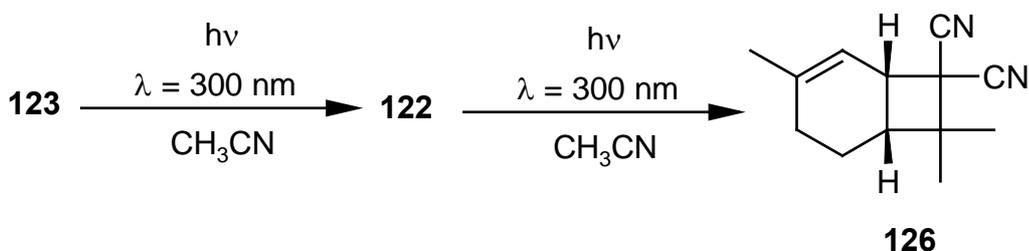


Abb. 9.2: [2+2]-Cycloaddition von **122** zu **126**.

Die Strukturaufklärung von **126** erfolgte mit NMR-spektroskopischen Methoden; dabei konnten die Position der C-C-Doppelbindung sowie die *syn*-Orientierung der angulären Wasserstoffatome anhand der entsprechenden NOE-Signale nachgewiesen werden.

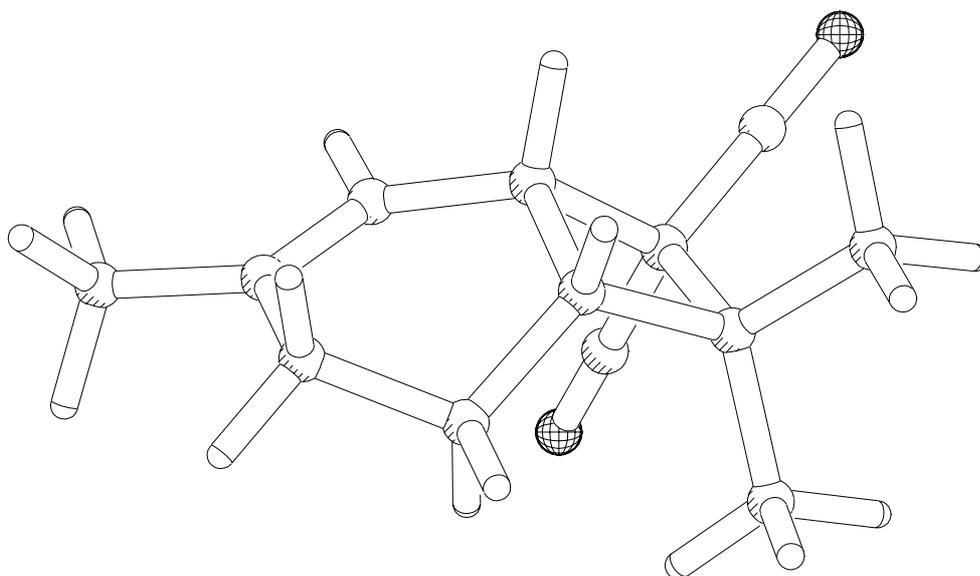


Abb. 9.3: Geometrie des Cyclisierungsproduktes **126** (MM+, HyperChem).

9.2 Belichtungen in Anwesenheit von TMDCB/BP

Die Belichtung von **122** oder **123** mit TMDCB/BP in Acetonitril / Methanol (10:1) bei $\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$ lieferte auch bei vollständigem Umsatz der Polyalkene ausschließlich das [2+2]-Cyclisierungsprodukt **126**, methoxygenierte Produkte einer PET-Cyclisierung konnten nicht isoliert werden. Für PET-Reaktionen mit den im Anregungsbereich des Akzeptors stark absorbierenden Alkene **122** und **123** ist der Akzeptor TMDCB damit ungeeignet.

9.3 PET-Cyclisierung mit Piryliumsalzen

9.3.1 In Anwesenheit primärer Alkanole

Unter Belichtung einer Lösung von **122** mit dem Piryliumsalz **107** in Acetonitril in Anwesenheit primärer Alkanole bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ tritt das Bicyclo[4.2.0]octen **126** nicht auf. Viel-

mehr werden unter diesen Bedingungen ausschließlich substituierte Cyclopentylalkylether als Produkte der PET-Cyclisierung gefunden. Bei Verwendung von Methanol bzw. Ethanol als Nukleophil waren die diastereomeren Cyclisierungsprodukte allerdings selbst durch HPLC nicht separierbar.

Eine vollständige Strukturaufklärung war hingegen bei Verwendung von Ethylenglykol als Nukleophil zu leisten. Das mit einer Gesamtausbeute von 65% gebildete 1:1-Diastereomengemisch der Cyclopentylalkylether **127** und **128** war infolge der höheren Polarität der Reaktionsprodukte chromatographisch trennbar.

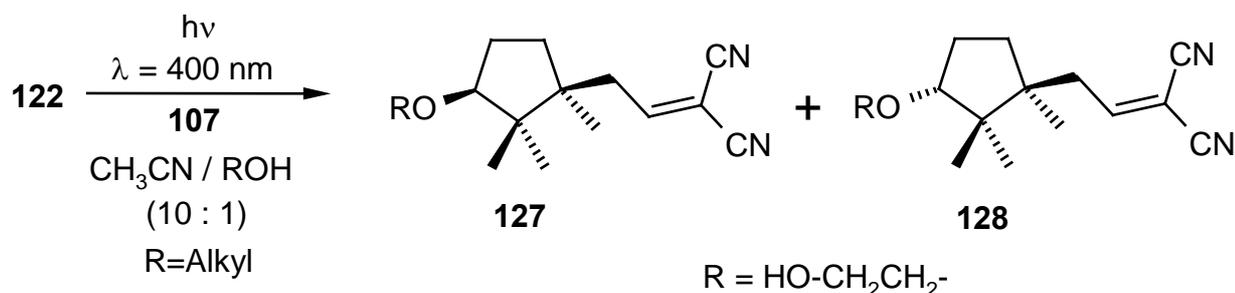


Abb. 9.4: 5-*exo-trig*-PET-Cyclisierung von **122** mit **107** in Anwesenheit von Alkanolen.

Analoge Belichtungsexperimente am *trans*-Isomeren **123** lieferten identische Ausbeuten und Produktverteilungen. Damit können sowohl die zuvor beschriebene [2+2]-Cycloaddition unter direkter Anregung, als auch die PET-Cyclisierung mit **107** bequem am Gemisch der Alkene **122** und **123** durchgeführt werden.

Interessanterweise verläuft diese PET-Cyclisierung regioselektiv nach 5-*exo-trig*.

Legt man die für das Alken **52** seine homologen **53** und **54** und postulierte Sequenz aus

- Oxidation der ω -terminalen, elektronenreichen Doppelbindung und
- anti-MARKOVNIKOV-Addition des Nukleophil

auch für **122** zu Grunde, so wären für das resultierenden Radikal **129** theoretisch vier verschiedene Cyclisierungsmodi vorstellbar (s. Abb. 9.5):

- a) 8-*endo-trig* zu **129a**
- b) 7-*exo-trig* zu **129b**
- c) 6-*endo-trig* zu **129c**
- d) 5-*exo-trig* zu **129d**

Der 6-*endo-trig*-Ringschluss führt als einziger nicht zu einem resonanzstabilisierten Radikal und stellt damit einen im Vergleich zu den anderen zu Reaktionen thermodynamisch ungünstigen Prozess dar. Die Cyclisierungen nach 8-*endo-trig* und 7-*exo-trig* würden zwar allylische bzw. dicyanosubstituierte Radikale liefern, die Übergangszustände dieser Reaktionen liegen jedoch vermutlich energetisch deutlich über demjenigen der 5-*exo-trig*-Cyclisierung zu **129d**.

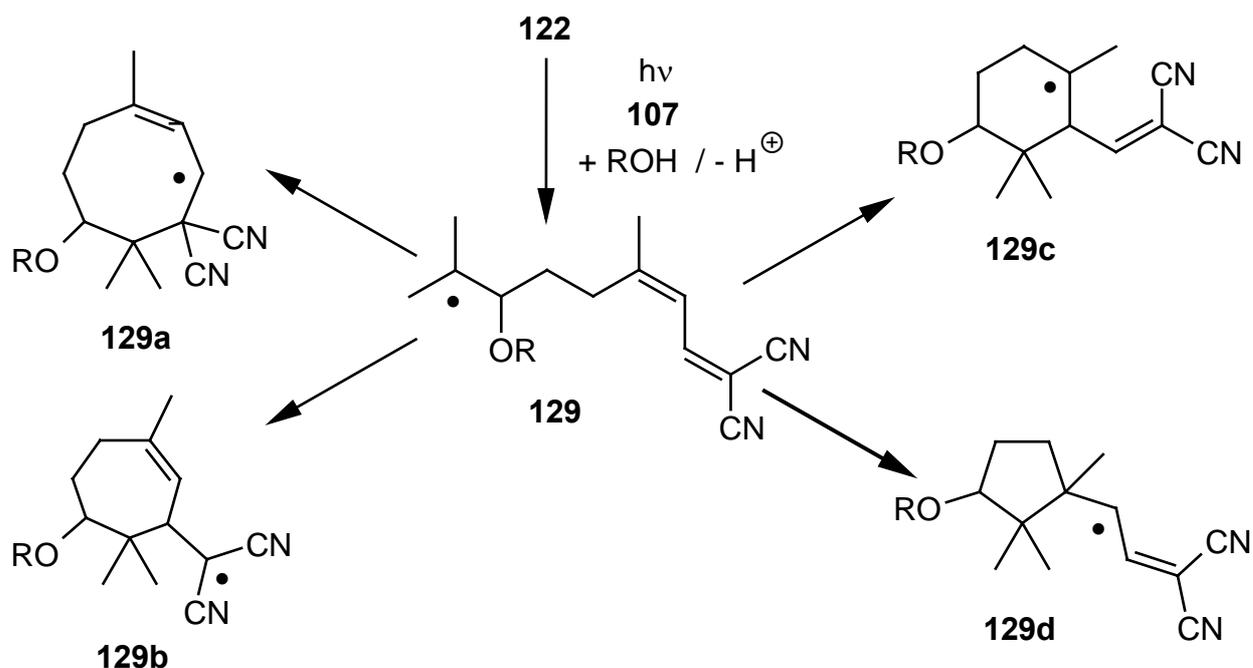


Abb. 9.5: Prinzipiell denkbare Cyclisierungen des Radikals **129**.

Für die Cyclisierung des *trans*-Alkens **123** kann die Bildung der größeren Ringe im Voraus ausgeschlossen werden; 8-*endo-trig*- und 7-*exo-trig*-Ringschlüsse sind hier ohne vorhergehende *trans*→*cis*-Isomerisierung sterisch unmöglich. Diese findet jedoch bei Belichtungen mit $\lambda=400$ nm nicht statt.

9.3.2 In Anwesenheit von Wasser

Entsprechende Belichtungen von **122** oder **123** mit dem Akzeptor **107** in Acetonitril/Wasser (10:1) liefern das 1:1-Gemisch zweier Reaktionsprodukte in einer Gesamtausbeute von 67%. Überraschenderweise enthielt das Produktgemisch nicht die erwarteten primären Cyclisierungsprodukte **130** und **131** (s. Abb. 9.6). Neben dem *trans*-Cyclopentanol **131** wurde eine massengleiche, unpolare Verbindung isoliert, die weder die IR-Bande einer OH-Valenzschwingung, noch die ^{13}C -Signale der Dicyanovinylgruppe aufwies, dafür aber das typische ^1H -NMR-Signal eines Dicyanomethin-Protons. Es muss deshalb angenommen werden, dass die während der PET-Cyclisierung von **122** und **123** gleichfalls gebildete *syn*-Verbindung **130** *in situ* zum 2-Oxabicyclo[3.2.1]-octan **132** weiterreagiert (s. Abb. 9.7 und Abb. 9.8).

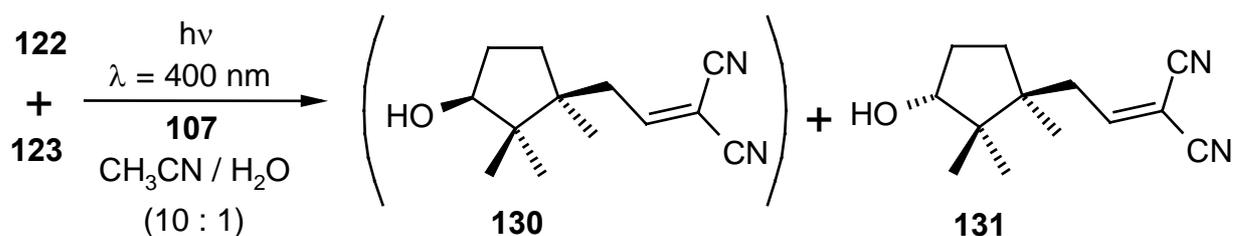


Abb. 9.6: PET-Cyclisierung von **122** und **123** in Anwesenheit von Wasser.

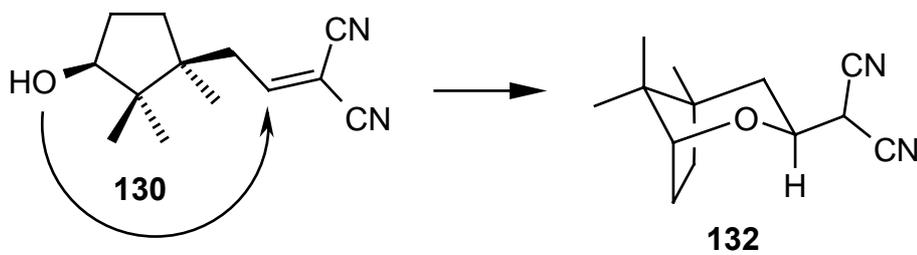


Abb. 9.7: Spontane *in situ*-Cyclisierung von **130** zu **132**.

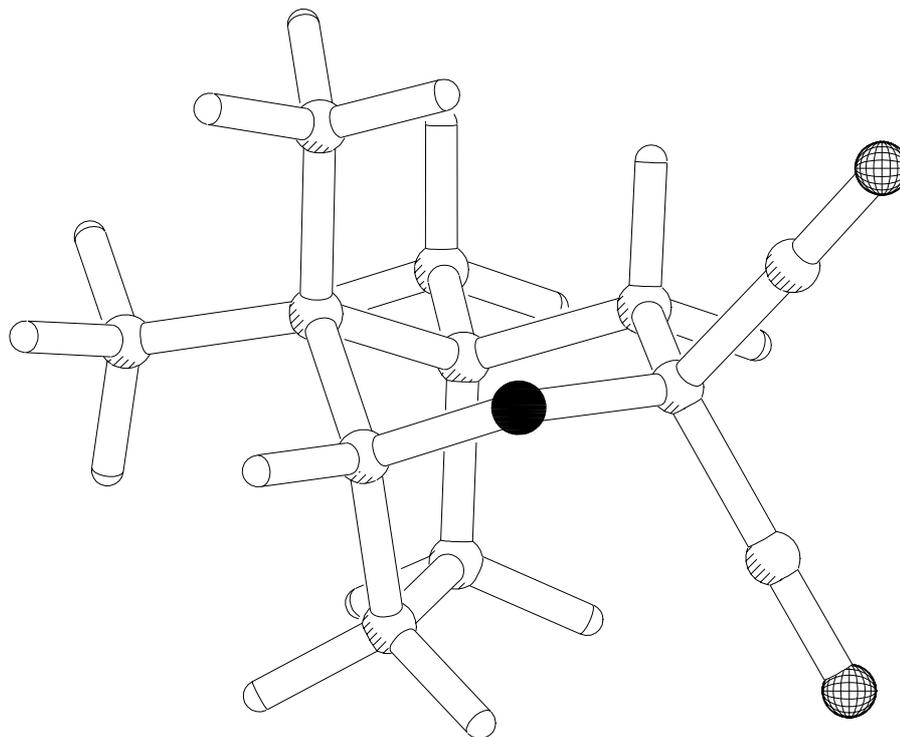


Abb. 9.8: Optimierte Geometrie von **132** (Kraftfeldrechnung, MM+, HyperChem).

10 Ausblick

Die durch PET initiierten radikalischen Ringschlussreaktionen isoprenoider Polyalken-1,1-dicarbonitrile eröffnen einen neuartigen und effizienten Zugang zu hochfunktionalisierten mono- und polycyclischen Verbindungen. Gerade im Falle des leicht zugänglichen Diens **52** scheint es naheliegend, über eine Verwendung der Cyclisierungsprodukte als Synthesebausteine (*building blocks*) nachzudenken. Vorstellbar wären dabei beispielsweise die Alkenylierung und Alkinylierung des Cyclopentanons **79**, gefolgt von photoreduktiven Annelierungen zu Bicyclo[3.2.1]octan-Derivaten (s. Abb. 10.1).

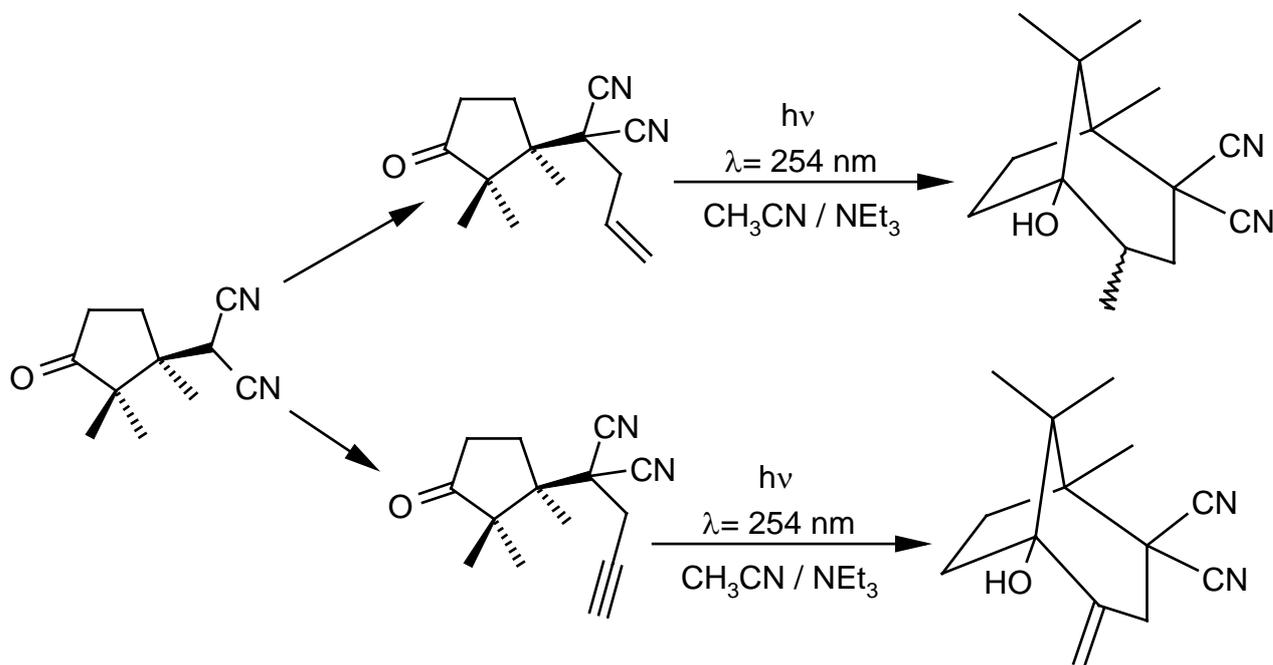


Abb. 10.1: **79** als Precursor in photochemischen Bicyclo[3.2.1]octan-Synthesen.

Auch thermische Ringschlussreaktionen, etwa durch intramolekulare nukleophile Substitutionen oder Kondensationen an vorhandenen oder leicht modifizierten Cyclopentanderivaten (s. Abb. 10.2) sind denkbar und könnten so die Darstellung weiterer verbrückter Ringssysteme ermöglichen.

Weitere Untersuchungen sollten auch dem cyclischen O,N-Ketenacetal **118** und seiner Verwendbarkeit in photochemischen und thermischen Cycloaditionen gelten.

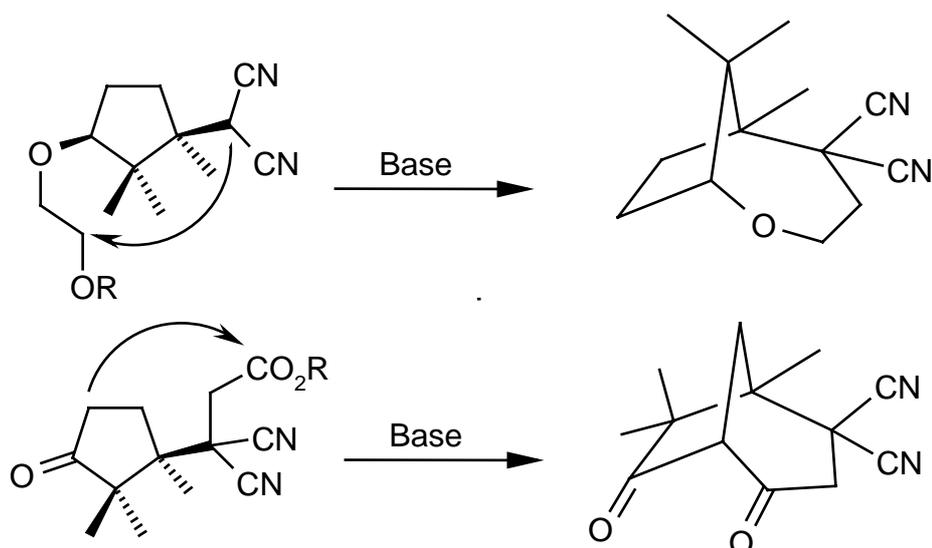


Abb. 10.2: Cyclopentanderivate als Synthesebausteine.

Prinzipielles Handikap der Kaskadencyclisierung langkettiger Polyalken-1,1-dicarbonitrile sind die radikalischen 6-*endo-trig*-Additionen an die inneren Doppelbindungen. Die korrespondierenden Übergangszustände sind sterisch stark gehindert, die Additions-geschwindigkeiten sind deshalb sehr gering. Zur Optimierung der Ausbeute könnte die Substitution der inneren Doppelbindungen durch kleine, elektronenziehende Substituenten wie Cyano-gruppen beitragen (s. Abb. 10.3). Hierdurch würden auch die 6-*endo-trig*-Ringschlussreaktionen zu stabilisierten Radikalen führen.

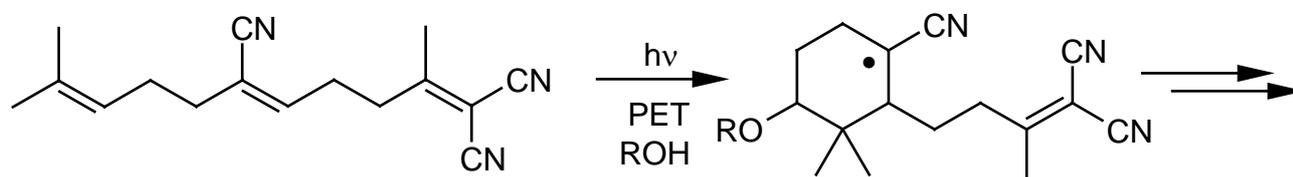


Abb. 10.3: 6-*endo-trig*-Cyclisierung unter Bildung eines stabilisierten Radikals.

Die Radikale und Radikationen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polyalkene waren UV-spektroskopisch nicht detektierbar; zeitaufgelöste Untersuchungen konzentrierten sich deshalb auf die reaktiven Intermediate der verwendeten Akzeptor/Donorsysteme. Für die spektroskopische Beobachtung von Polyalkenradikalen und -radikalkationen könnte sich die Synthese arylsubstituierter Systeme als nützlich erweisen.

11 Experimenteller Teil

Ich danke allen Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Strahlenchemie und des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, die durch ihre freundliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Görner, Herrn L. J. Currell, Herrn Dr. E. Bothe, Frau K. Sand, Herrn J. Bitter, Frau U. Schappert, Frau G. Klihm, Frau M. Trinoga, Frau D. Kreft, Herrn Joppek, Herrn Massau sowie Herrn Prof. Dr. C. Krüger.

11.1 Verwendete Geräte und Methoden

NMR-Spektren: Aufgenommen nach dem Fourier-Transform-Verfahren auf den Spektrometern AC-270 (Meßfrequenz 270 MHz für ^1H und 67.9 MHz für ^{13}C) bzw. AM-400 (Meßfrequenz 400 MHz für ^1H und 100.6 MHz für ^{13}C) der Firma Bruker. Die chemischen Verschiebungen werden als ppm-Werte der δ -Skala in Relation zur chemischen Verschiebung des Standards Tetramethylsilan angegeben. Die Signale der undeuterten Restanteile der verwendeten Lösungsmittel dienen dabei als interner Standard. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben; Signalmultiplizitäten werden durch die Symbole s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett) sowie ihre Kombinationen charakterisiert. Die Interpretation der Spektren erfolgte nach erster Ordnung. Bei NOE-Differenzspektren sind jeweils die eingestrahlte Frequenz und die Intensität der Antwortsignale (s: stark, m: mittel, w: schwach) angegeben.

IR-Spektren: Aufgenommen an einem Perkin-Elmer 580 bzw. an einem Bruker IFS 66 FT-IR Spektrometer. Die Proben wurden in Form von KBr-Presslingen oder als Film zwischen KBr-Platten vermessen. Beobachtete Absorptionen sind durch die Wellenzahl in cm^{-1} charakterisiert, die Bandenintensitäten sind durch die Symbole s (stark), m (mittel) und w (schwach) gekennzeichnet.

UV-Spektren: Aufgenommen an einem Bruins Omega 10 Spektrometer.

Massenspektren: Aufgenommen an einem Finnigan MAT 311A oder einem Finnigan MAT 95 bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV.

Schmelzpunkte: Gemessen an einem Reichert-Heiztischmikroskop. Die Werte sind nicht korrigiert.

Röntgenstrukturanalysen: Reflexintensitäten und Zelldaten wurden bei Raumtemperatur auf einem Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) mit Graphit-Monochromator gemessen. Zur Strukturlösung und -verfeinerung dienten die Programme SHELLXS-86 und SHELLXI-93. Die Grafiken wurden auf der Grundlage der kartesischen Atomkoordinaten in Eigenarbeit mit dem Programm PLATON erzeugt.

Analytische Gaschromatographie: Die Messungen wurden an verschiedenen Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (FID) durchgeführt. Im Einzelnen wurden die folgenden Geräte- und Kapillarsäulenkombinationen verwendet: Carlo-Erba 4100 (10m

OV1), Packard Modell 427 (19m OV1) und Hewlett-Packard 5890 (15m OV1701 FS 372, Trägergas: H₂) Aufzeichnung und Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit dem Programm COLACHROM unter VMS.

Dünnschichtchromatographie: Als stationäre Phase dienten DC-Fertigplatten der Firma Merck, beschichtet mit Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Glas (Schichtdicke = 0.25 mm) oder 0.20 mm auf Aluminium (Schichtdicke = 0.20 mm). Die Detektion erfolgte unter UV-Licht ($\lambda=254$ nm und $\lambda=366$ nm) sowie durch Anfärben der DC-Platten im Tauchbad. Als Anfärbereagenzien dienten entweder eine Lösung von 30 g Vanillin und 5 mL konz. Schwefelsäure in 1 L Ethanol oder eine Lösung von 25 g Molybdätdiphosphorsäure, 10 g Cer(IV)-sulfat und 60 mL konz. Schwefelsäure in 940 mL Wasser.

Säulenchromatographie: Durchgeführt in selbst gepackten Glassäulen verschiedener Größe. Als stationäre Phase dienten Kieselgel 40 und Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.02 mm sowie 0.004-0.063 mm) der Firma Merck. Je nach Trennproblem variierte das Verhältnis von Kieselgel zu Substanzmenge zwischen 50:1 und 200:1. Die Laufmittelsysteme sind jeweils angegeben. Bei Verwendung von Kieselgel 40 erfolgten die Trennungen im reinen Schwerkraftbetrieb. Trennungen an feinerem Kieselgel 60 wurden im Druckbetrieb unter Verwendung von Kolbenpumpen der Typen Besta E100 und Büchi 688 durchgeführt.

Elektroanalytische Verfahren: Die Bestimmung von Oxidations- und Reduktionspotentialen durch *square wave voltammetry* erfolgte mittels eines EG&G 273A Potentiostaten. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter Argon bei einer Schrittrate von 25 Hz durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine *glassy carbon*-Elektrode mit einem Durchmesser von 2 mm, als Gegenelektrode ein Platin-Draht. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgNO₃ (0.001 mol dm⁻³ in Acetonitril) verwendet. Die Lösungen der Proben und des Leitsalzes *t*-Bu₄NPF₆ (0.1 mol dm⁻³) in Acetonitril wurden frisch hergestellt.

Analytische Photoreaktionen: Photostationäre Messungen bei $\lambda=313$ und 360 nm wurden mit einer 150W Quecksilberdampfampe mit Interferenzfilter bzw. mit einer 1000 W Xenon-Quecksilberlampe in Kombination mit einem Monochromator durchgeführt. Alle Proben wurden frisch hergestellt. Die Belichtungen erfolgten bei Raumtemperatur und (so weit nicht anders angegeben) unter Argon.

Präparative Photoreaktionen: Belichtungen bei $\lambda = 254$ nm wurden wahlweise mit Hochdruck-Quecksilberdampf-Strahlern der Firmen Philips (HPK, 125W) sowie in Photoreaktoren RPR-100 (16 Röhren, 8 W/Röhre) der Firma Southern New England Ultraviolet Company durchgeführt. In allen Fällen wurden Quarz-Apparaturen verwendet. Zur Belichtungen bei $\lambda = 300$ nm, $\lambda = 360$ nm und $\lambda = 400$ nm dienten Pyrex-Apparaturen unter Benutzung der mit entsprechenden Röhren ausgestatteten RAYONET-Photoreaktoren.

Fluoreszenz-Spektroskopie: Die Emissionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer LS-5 Fluorimeter sowie mit einem Spex-Fluorolog aufgezeichnet.

Zeitaufgelöste UV-VIS-Spektroskopie: Zur Anregung der Proben bei $\lambda=248$ und $\lambda=308$ nm dienten Excimer-Laser, langwelligere Anregungen ($\lambda=354$ nm) erfolgten mit einem Nd-YAG-Laser. Die Pulslängen betragen 10-20 ns. Zur Aufnahme der transienten Absorptionsspektren dienten die Transienten-Digitizer 7912AD und 390AD der Firma Tektronix. Bei einer Kinetik 2.Ordnung bezieht sich $t_{1/2}$ im Allgemeinen auf die erste Halblebenszeit.

Zeitaufgelöste Leitfähigkeitsmessungen: Zur Laserblitzphotolyse und Datenverarbeitung diente das oben beschriebene System. Die verwendete Leitfähigkeitszelle wies einen Innendurchmesser von 4 mm auf und verfügte über drei *glassy carbon*-Elektroden (Durchmesser: 2 mm) im Abstand von 10 mm.

11.2 Qualität der verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien

Lösungsmittel: z. A. (Merck, Fluka oder Aldrich) sowie absolute Lösungsmittel von Fluka. Soweit notwendig, erfolgte die Absolutierung nach Standardmethoden.

Acetessigsäureethylester (Ethylacetoacetat): z. S., >98% (Merck).

Acetonitril- d_3 : Deuterierungsgrad >99% (Uvasol, Merck).

Biphenyl: purum, >98 % (Fluka).

Chloroform- d_1 (Deuteriochloroform, $CDCl_3$): Deuterierungsgrad >99.5% (Uvasol, Merck).

Deuteriumoxid (Wasser- d_2 , D_2O): Deuterierungsgrad 99.5 % (Uvasol, Merck).

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO): 98 % (Aldrich).

9,10-Dicyanoanthracen (Anthracen-9,10-dicarbonitril): purum, >98 % (Fluka).

Ethylendiamin: 99 % (Aldrich).

(*E,E*)-Farnesol: >99% durch Destillation des Isomerengemisches (95 %, Aldrich) an einer Spaltrohrkolonne (Fa. Fischer), Sdp. 92-94 °C bei 0.1 Torr.

Geraniol: 98 % (Aldrich).

Iod: z. A. >99.8 % (Merck).

Kupfer(I)cyanid: 99 % (Aldrich).

3-Methyl-2-buten-1-ol (Prenol): 99 % (Aldrich).

1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durool): z. S. >99 % (Merck).

2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-dicarbonitril (1,4-Dicyano-2,3,5,6-tetramethylbenzol, TMDCB): synthetisiert aus 1,2,4,5-Tetramethylbenzol durch Iodierung und nachfolgenden Halogen-Cyanid-Austausch. Im Abweichung von der Literatur^[105] wurde die Cyanierung in N,N-Dimethylformamid durchgeführt..

N-Trimethylsilylimidazol: 97 % (Aldrich).

2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat: 98 % (Aldrich).

11.3 PET-Cyclisierung von Geranylacetat (**24**) zum Cyclohexanol **39**

11.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Belichtung in wässriger SDS-Lösung

Ein 2 L-Rundkolben mit 54.4 g (200 mmol) Natriumlaurylsulfat (SDS) und den festen Substraten (Akzeptor, Codonor; zu Menge und Art s. u.) wurde mehrfach evakuiert (Ölpumpe) und mit Argon begast. Danach liess man mittels eines leichten Argon-Überdrucks durch einen Teflonschlauch 400 mL dest. Wasser überströmen, das zuvor zur Entfernung des Luftsauerstoffs für 1 h im Ultraschallbad mit Argon begast worden war. Die zunächst trübe Suspension wurde mit ca. 1.9 g ($\approx 0.015 \text{ mol dm}^{-3}$) Geranylacetat (**24**) versetzt und für mindestens 3 h unter Argon gerührt. Nach Erreichen vollständiger Transparenz wurde das Reaktionsgemisch - wiederum mittels eines leichten Argon-Überdrucks - in eine zylindrische Belichtungsapparatur (Quarz, Innenkühler) überführt. Die anschliessenden Belichtungen in einem RAYONET-Photoreaktor wurden unter Wasserkühlung bis zum vollständiger Umsatz von **24** (gaschromatographische Reaktionskontrolle) durchgeführt.

Zur Aufarbeitung wurden die dann gelblichen Belichtungslösungen auf Eis gegossen und nach Zugabe von 100 mL Dichlormethan solange mit eisgekühlter, gesättigter wässriger Calciumchlorid-Lösung versetzt, bis kein Calciumdodecylsulfat mehr ausfiel. Der zähe, schlecht filterbare Niederschlag wurde durch Absaugen über Kieselgur (Büchner-Trichter, Papierfilter) abgetrennt. Der erhaltene Filterkuchen wurde mehrfach in Dichlormethan suspendiert, für ca. 1 h gerührt und erneut nach o.g. Methode filtriert. Die vereinigten Dichlormethanphasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die Isolierung des Cyclisierungsprodukts aus hierbei gewonnenen, tiefgelben Rohgemisch erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel.

11.3.2 Mit Naphthalin-1-carbonitril als Akzeptor

Eine Lösung von 1.96 g (10 mmol, $c=0.025 \text{ mol dm}^{-3}$) Geranylacetat (**24**) wurde mit 3.0 g Naphthalin-1-carbonitril (20 mmol, $c=0.05 \text{ mol dm}^{-3}$) in 400 mL wässriger Natriumdodecylsulfat-Lösung ($c=0.5 \text{ mol dm}^{-3}$) für 7 d bei 300 nm belichtet. Säulenchromatographische Reinigung des nach Aufarbeitung (s. Kap. 11.3.1) erhaltenen Rohgemisches an Kieselgel mit n-Pentan : Ethylacetat = 10:1 \rightarrow 1:1) lieferte ein komplexes Produktgemisch, aus dem durch weitere SC unter o.g. Bedingungen 86 mg (0.4 mmol, 4%) des Cyclisierungsproduktes **49** in Form eines weissen Feststoffs isoliert werden konnten.

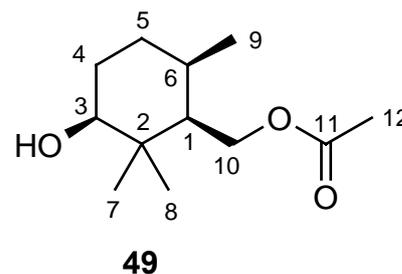
11.3.3 Mit Benzol-1,4-dicarbonitril und Biphenyl

400 mL einer wässrigen 0.5 M SDS-Lösung von 1.96 g (10 mmol, $c=0.025 \text{ mol dm}^{-3}$) Geranylacetat (**24**), 1.28 g Benzol-1,4-dicarbonitril (10 mmol, $c=0.025 \text{ mol dm}^{-3}$) und 3.08 g Biphenyl (20 mmol, $c=0.05 \text{ mol dm}^{-3}$) wurden für 12 h bei 300 nm belichtet. Mehrfache Säulenchromatographie an Kieselgel (s.o.) lieferte das Cyclisierungsprodukt **49** in einer Ausbeute von 150 mg (0.7 mmol, 7%).

11.3.4 Mit Benzol-1,4-dicarbonitril und Phenanthren

Eine Lösung von 1.96 g (10 mmol, $c=0.025 \text{ mol dm}^{-3}$) Geranylacetat (**24**), 0.770 g Benzol-1,4-dicarbonitril (6 mmol, $c=0.015 \text{ mol dm}^{-3}$) und 1.84 g Biphenyl (6 mmol, $c=0.015 \text{ mol dm}^{-3}$) in 400 mL einer wässrigen 0.5 M SDS-Lösung wurden für 9 h bei 350 nm belichtet. Durch Säulenchromatographie des nach oben beschriebener Methode aufgearbeiteten Rohgemisches an Kieselgel wurden 257 mg (1.2 mmol, 12 %) des Cyclisierungsproduktes **49** in Form eines weissen Feststoffs erhalten. Die Kristallisation von **49** aus *n*-Pentan/Aceton lieferte farblose Kristalle, von denen eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte.

(3*c*,6*c*)-3-Hydroxy-2,2,6-trimethyl-cyclohexan)-1*r*-methyl-acetat



¹H-NMR (¹H, ¹H-COSY, 400 MHz, Benzol-*d*₆) : 4.55 (dd, 1H, **10**-H_a, $J_{10a, 10b} = 12 \text{ Hz}$, $J_{10a, 1} = 4 \text{ Hz}$), 4.23 (dd, 1H, **10**-H_b, $J_{10b, 10a} = 12 \text{ Hz}$, $J_{10b, 1} = 8 \text{ Hz}$), 3.12 (dd, 1H, **3**-H_a, $J_{3, 4a} = 6 \text{ Hz}$, $J_{3, 4b} = 3 \text{ Hz}$), 1.84 (m, 1H, **6**-H), 1.69 (s, 3H, **12**-H), 1.53-1.38 (m, 4H, **1**-H, **5**-H_a, **4**-H), 1.20 (m, 1H, **5**-H_b), 0.97 (s, 3H, **7**-H), 0.89 (s, 3H, **8**-H), 0.87 (d, 3H, **9**-H, $J_{9, 6} = 7 \text{ Hz}$).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C, ¹H-COSY, 100.6 MHz, Benzol-*d*₆) : 170.4 (C_q, C-**11**), 75.7 (CH, C-**3**), 63.2 (CH₂, C-**10**), 47.8 (CH, C-**1**), 38.2 (C_q, C-**2**), 29.4 (CH, C-**6**), 28.6 (CH₂, C-**4**), 27.7 (CH₃, C-**7**), 27.2 (CH₂, C-**5**), 21.9 (CH₃, C-**8**), 20.8 (CH₃, C-**12**), 18.1 (CH₃, C-**9**).

MS (% rel. Int.) : 214 (M⁺, C₁₁H₁₄N₂), 139, 136, 121, 111, 110, 98, 97, 95, 93, 85, 81, 69, 55, 43 (100).

IR (KBr) : 3529 (m, OH), 2989 (m, CH₂), 2950 (m, CH₂), 2933 (m, CH₂), 2898 (m, CH₂), 1735 (s, C=O, ges. Ester), 1717 (s, C=O, ges. Ester), 1387 (m), 1287 (m), 1263 (s, OH), 1030 (m, C-O), 994 (m), 937 (m) cm⁻¹.

Smp. 61 °C.

Röntgenstrukturanalyse:

Aus *n*-Pentan/Aceton kristallisiert; Kristallgrösse 0.39 x 0.39 x 0.25 mm. Dimensionen der Einheitszelle $a = 7.433(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 69.14(1)^\circ$, $b = 8.321(1) \text{ \AA}$, $\beta = 84.42(1)^\circ$, $c = 10.560(1) \text{ \AA}$, $\gamma = 83.25(1)^\circ$. Kristallsystem triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2), $V = 605.8(1) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.168 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 293 \text{ K}$, $R = 0.0654$, $wR = 0.0842$, 2101 beobachtete Reflexe.

Kristallstruktur und Nummerierung der Atome siehe Abb. 3.8.

Bindungslängen in [Å]:

O(1) - C(1) 1.460(3)

O(1) - C(11) 1.322(3)

O(2) - C(11)	1.202(3)	O(3) - C(7)	1.430(3)
C(1) - C(2)	1.520(3)	C(2) - C(3)	1.540(3)
C(2) - C(8)	1.560(3)	C(3) - C(4)	1.521(4)
C(3) - C(5)	1.523(4)	C(5) - C(6)	1.523(5)
C(6) - C(7)	1.518(4)	C(7) - C(8)	1.532(3)
C(8) - C(9)	1.541(4)	C(8) - C(10)	1.539(4)
C(11) - C(12)	1.485(4)		

Intermolekulare Abstände (< 3.00 Å) zwischen Nicht-H-Atomen in [Å]:

O(2) - O(3) 2.955(3) [-x,1.00-y,-z].

Bindungswinkel in [°]:

C(11) - O(1) - C(1)	116.4(2)	C(2) - C(1) - O(1)	108.3(2)
C(8) - C(2) - C(3)	110.9(2)	C(8) - C(2) - C(1)	113.0(2)
C(3) - C(2) - C(1)	113.1(2)	C(5) - C(3) - C(4)	111.7(2)
C(5) - C(3) - C(2)	110.9(2)	C(4) - C(3) - C(2)	113.7(2)
C(6) - C(5) - C(3)	112.9(2)	C(7) - C(6) - C(5)	112.3(2)
C(8) - C(7) - C(6)	112.5(2)	C(8) - C(7) - O(3)	110.2(2)
C(6) - C(7) - O(3)	108.3(2)	C(10) - C(8) - C(9)	105.3(3)
C(10) - C(8) - C(7)	109.9(2)	C(10) - C(8) - C(2)	112.2(2)
C(9) - C(8) - C(7)	108.9(2)	C(9) - C(8) - C(2)	109.8(2)
C(7) - C(8) - C(2)	110.6(2)	C(12) - C(11) - O(2)	124.1(2)
C(12) - C(11) - O(1)	112.8(2)	O(2) - C(11) - O(1)	123.1(2)

11.4 Photochemie von 52, 53 und 54

11.4.1 Darstellung von 52, 53 und 54 durch KNOEVENAGEL-Kondensation ihrer Methylketone mit Malonsäuredinitril – Allgemeine Synthesevorschrift

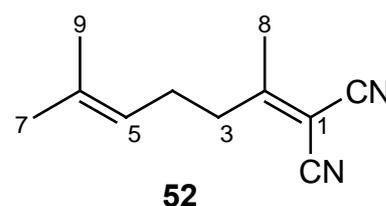
Eine Lösung des entsprechenden Methylketons (**61**, **62** oder **63**) in Dichlormethan wurde mit 1.6 Äquivalenten frisch destillierten Malonsäuredinitrils und wasserfreiem Calciumsulfat (ca. 7 g pro 100 mL Dichlormethan) sowie wenigen mL Piperidin und konzentrierter Essigsäure für 24 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Danach saugte man über Kieselsäure ab, wusch den Rückstand sorgfältig mit 500 mL Diethylether, extrahierte die vereinigten organischen Phasen sechsmal mit je 100 mL dest. Wasser sowie einmal mit 100 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung und trocknete über Natriumsulfat. Nach Abdampfen des

Lösungsmittels am Rotationsverdampfer hinterblieb ein tiefbraunes, viskoses Öl, aus dem das Polyalken-1,1-dicarbonitril (**52**, **53** oder **54**) durch Säulenchromatographie an Kieselgel isoliert wurde.

11.4.1.1 Synthese von **52**

Gemäss der o.g. Arbeitsvorschrift wurden aus 12.62 g (100 mmol) 2-Methyl-2-hepten-6-on (**61**), 10.50 g (160 mmol) Malonsäuredinitril, 6 mL Piperidin, 3 mL Essigsäure und 35 g Calciumsulfat in 500 mL Dichlormethan nach säulenchromatographischer Reinigung (800 g Kieselgel, *n*-Pentan : Diethylether = 5 : 1) das Dinitril **52** in 91prozentiger Ausbeute (17.44 g, 91 mmol) als gelbes Öl erhalten.

2,6-Dimethyl-1,5-heptadien-1,1-dicarbonitril 2-(1,5-Dimethyl-hex-4-enylden)-malonodinitril



¹H-NMR (¹H,¹H-COSY, 270 MHz, CDCl₃) : 5.03 (mt, 1H, **5-H**), 2.57 (t, 2H, **3-H**), 2.29 - 2.20 (m, 2H, **4-H**), 2.23 (s, 3H, **8-H**), 1.67 (d, 3H, **7-H**), 1.59 (s, 3H, **9-H**).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C,¹H-COSY, 67.9 MHz, CDCl₃) : 181.84 (C_q, **C-2**), 134.91 (C_q, **C-6**), 120.52 (CH, **C-5**), 111.83 (C_q, **C-10** oder **C-11**), 111.61 (C_q, **C-11** oder **C-10**), 85.98 (C_q, **C-1**), 37.88 (CH₂, **C-3**), 26.05 (CH₂, **C-4**), 25.49 (CH₃, **C-7**), 22.45 (CH₃, **C-8**), 17.52 (CH₃, **C-9**).

MS (% rel. Int.) : 174 (2, M⁺, C₁₁H₁₄N₂), 69 (100), 41 (57), 39 (16), 27 (10).

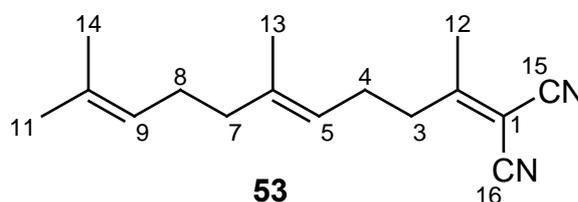
IR (KBr) : 2972 (s), 2917 (s), 2861 (s), 2232 (s, C≡N, α,β-unges. Nitril), 1598 (s), 1451 (s), 1378 (s), 820 (m, trisubst. Alken) cm⁻¹.

UV (CH₃CN) : λ_{max} = 226 nm (ε = 10467), λ_{max} = 312 nm (ε = 101).

11.4.1.2 Synthese von **53**

Aus 4.25 g (22.13 mmol) Geranylaceton (**62**), 2.55 g (38.73 mmol) Malonsäuredinitril, 2 mL Piperidin, 1 mL Essigsäure und 10 g Calciumsulfat in 400 mL Dichlormethan wurden nach säulenchromatographischer Reinigung des tiefbraunen Rückstandes (400 g Kieselgel, *n*-Pentan : Diethylether = 20 : 1 → 5 : 1) 4.66 g, 19.26 mmol, 87%) des viskosen, gelben Dinitril **53** erhalten.

(5E)-2,6,10-Trimethyl-1,5,9-undecatrien-1,1-dicarbonitril



¹H-NMR (¹H,¹H-COSY, 400 MHz, CDCl₃) : 5.04 (m, 2H, **9-H** und **5-H**), 2.58 (t, 2H, **3-H**), 2.29 - 2.22 (m, 2H, **4-H**), 2.23 (s, 3H, **12-H**), 2.06 - 2.01 (2H, **8-H**), 2.00 - 1.94 (m, 2H, **7-H**), 1.64 (s, 3H, **11-H**), 1.58 (s, 3H, **14-H**), 1.57 (s, 3H, **13-H**).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C,¹H-COSY, 100.6 MHz, CDCl₃) : 181.32 (C_q, **C-2**), 138.48 (C_q, **C-6**), 131.51 (C_q, **C-10**), 123.73 (CH, **C-9**), 120.35 (CH, **C-5**), 111.78 (C_q, **C-15** oder **C-16**), 111.61 (C_q, **C-16** oder **C-15**), 85.94 (C_q, **C-1**), 39.41 (CH₂, **C-7**), 37.82 (CH₂, **C-3**), 26.30 (CH₂, **C-8**), 25.94 (CH₂, **C-4**), 25.51 (CH₃, **C-11**), 22.43 (CH₃, **C-12**), 17.51 (CH₃, **C-14**), 15.87 (CH₃, **C-13**).

MS (% rel. Int.) : 242 (2, M⁺, C₁₆H₂₂N₂), 199 (5), 137 (3), 81 (7), 69 (100), 41 (34).

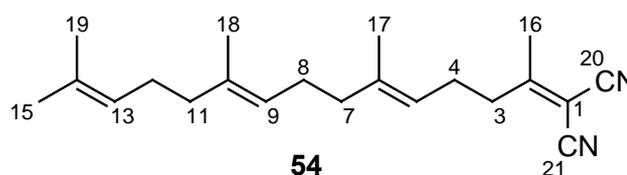
IR (KBr) : 2968 (s), 2919 (s), 2858 (s), 2232 (s, α,β-unges. Nitril), 1599 (s), 1449 (s), 1377 (s), 832 (m, trisubst. Alken) cm⁻¹.

UV (CH₃CN) : λ_{max} = 226 nm (ε = 11982), λ_{max} = 312 nm (ε = 126).

11.4.1.3 Synthese von **54**

Durch Umsetzung von 3.98 g (15.19 mmol) all-*trans*-Farnesylaceton (**63**) mit 1.60 g (24.30 mmol) Malonsäuredinitril in 200 mL Dichlormethan unter Zugabe von 2 mL Piperidin, 1 mL Essigsäure und 10 g Calciumsulfat (s. Arbeitsvorschrift 11.4.1) wurden nach Säulenchromatographie des tiefbraunen, viskoses Rückstands an 400 g Kieselgel (*n*-Pentan : Diethylether = 30 : 1 → 5 : 1) 3.81 g (12.30 mmol, 81 %) des Dinitrils **54** in Form eines leicht gelben Öls isoliert.

(*5E,9E*)-2,6,10,14-Tetramethyl-1,5,9,13-pentadecatetraen-1,1-dicarbonitril



¹H-NMR (¹H,¹H-COSY, 400 MHz, CDCl₃) : 5.05 (m, 3H, **13-H**, **9-H**, **5-H**), 2.57 (t, 2H, **3-H**, ³J_{3,4} = 7.4 Hz), 2.27 - 2.22 (q, 2H, **4-H**), 2.23 (s, 3H, **16-H**), 2.01 - 1.92 (m, 8H, **12-H**, **8-H**, **7-H**), 1.63 (s, 3H, **15-H**), 1.59 (s, 3H, **17-H**), 1.56 (s, 6H, **19-H** und **18-H**).

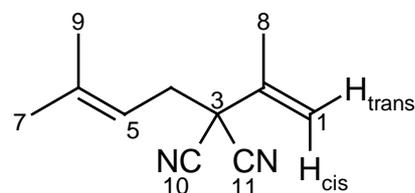
¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C,¹H-COSY, 100.6 MHz, CDCl₃) : 181.65 (C_q, **C-2**), 138.42 (C_q, **C-6**), 135.00 (C_q, **C-10**), 130.88 (C_q, **C-14**), 124.11 (CH, **C-13**), 123.57 (CH, **C-9**), 120.30 (CH, **C-5**), 111.68 (C_q, **C-20** oder **C-21**), 111.52 (C_q, **C-21** oder **C-20**), 85.84 (C_q, **C-1**), 39.46 (CH₂, **C-7** oder **C-11**), 39.34 (CH₂, **C-11** oder **C-7**), 37.74 (CH₂, **C-3**), 26.50 (CH₂, **C-8** oder **C-12**), 26.22 (CH₂, **C-12** oder **C-8**), 25.87 (CH₂, **C-4**), 25.43 (CH₃, **C-15**), 22.31 (CH₃, **C-16**), 17.40 (CH₃, **C-19**), 15.80 (CH₃, **C-17** oder **C-18**), 15.73 (CH₃, **C-18** oder **C-17**).

MS	(% rel. Int.) : 310 (4, M ⁺ , C ₂₁ H ₃₀ N ₂), 199 (4), 137 (14), 136 (16), 123 (10), 95 (10), 81 (37), 69 (100), 55 (11), 41 (43).
IR	(KBr) : 2967 (s), 2919 (s), 2856 (s), 2232 (s, C≡N, α,β-unges. Nitril), 1599 (s), 1449 (s), 1377 (s), 1107 (w), 834 (m, trisubst. Alken) cm ⁻¹ .
UV	(CH ₃ CN) : λ _{max} = 226 nm (ε = 10532), λ _{max} = 312 nm (ε = 44).

11.4.2 Photochemie von **52** bei direkter Belichtung

4.00 g (22.99 mmol) des Dinitrils **52** in 450 mL Acetonitril wurden für 20 h bei 254 nm in einem RAYONET-Photoreaktor belichtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei Raumtemperatur hinterbleibt ein rotbraunes Öl. Säulenchromatographische Reinigung (400 g Kieselgel, n-Pentan : Diethylether = 50 : 1 → 5 : 1) liefert 3.45 g (19.87 mmol, 86 %) der Exomethylenverbindung **64** als farbloses Öl sowie 521 mg (2.99 mmol, 13 %) des bicyclischen Dinitrils **65** in Form weißer Kristalle.

2,6-Dimethyl-1,5-heptadien-3,3-dicarbonitril



64

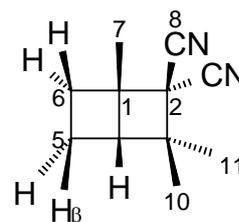
¹H-NMR (¹H,¹H-COSY, 400 MHz, CDCl₃) : 5.47 (s, 1H, **1-H_{cis}**), 5.26 (s, 1H, **1-H_{trans}**), 5.18 (t, 1H, **5-H**), 2.75 (d, 2H, **4-H**, ³J = 7.5 Hz), 1.95 (s, 3H, **8-H**), 1.78 (s, 3H, **7-H**), 1.70 (s, 3H, **9-H**).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C,¹H-COSY, 100.6 MHz, CDCl₃) : 140.58 (C_q, **C-2**), 134.82 (C_q, **C-6**), 117.88 (CH₂, **C-1**), 114.36 (CH, **C-4**), 114.32 (2 C_q, **C-10** und **C-11**), 43.58 (C_q, **C-3**), 36.05 (CH₂, **C-4**), 25.87 (CH₃, **C-7**), 18.35 (CH₃, **C-8**), 18.24 (CH₃, **C-9**).

MS (% rel. Int.) : 174 (1, M⁺, C₁₁H₁₄N₂), 69 (100, C₅H₉⁺), 41 (62, C₃H₇⁺), 39 (16).

IR (KBr) : 2972 (s), 2926 (s), 2249 (w, C≡N), 1727 (m), 1673 (m), 1651 (m), 1452 (m), 1385 (s), 922 (s), 838 (m) cm⁻¹.

(1*r*H,4*c*H)-1,3,3-Trimethyl-bicyclo[2.2.0]hexan-2,2-dicarbonitril



65

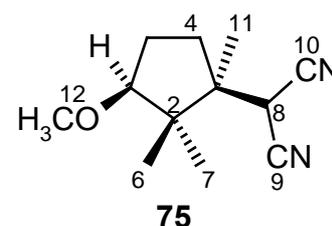
¹H-NMR	(¹ H, ¹ H-COSY, 400 MHz, CDCl ₃) : 2.63 - 2.54 (m, 1H, 6-H_α), 2.33 - 2.29 (m, 1H, 4-H), 2.27 - 2.16 (m, 2H, 6-H_β und 5-H_β), 2.10 - 2.01 (m, 1H, 5-H_α), 1.42 (s, 3H, 7-H), 1.41 (s, 3H, 10-H), 1.37 (s, 3H, 11-H).
NOE	(400 MHz, CDCl ₃ ; Einstrahlung → NOE) : 2.59 (6-H_α) → 2.27 - 2.16 ([s], 6-H_β), 2.10 - 2.01 ([s], 5-H_α), 1.37 ([w], 11-H); 2.30 (4-H) → 2.27 - 2.16 ([s], 5-H_β), 1.42 ([w], 7-H), 1.41 ([m], 10-H); 2.06 (5-H_α) → 2.63 - 2.54 ([m], 6-H_α), 2.27 - 2.16 ([s], 5-H_β), 1.37 ([m], 11-H); 1.42 (7-H) → 2.33 - 2.29 ([s], 4-H), 2.24 - 2.21 ([s], 6-H_β); 1.41 (10-H) → 2.33 - 2.29 ([s], 4-H); 1.37 (11-H) → 2.10 - 2.01 ([s], 5-H_β).
¹³C-NMR	(BB, DEPT, GATED, ¹³ C, ¹ H-COSY, 100.6 MHz, CDCl ₃) : 114.01 (C _q , s, C-8 oder C-9), 113.30 (C _q , s, C-9 oder C-8), 47.69 (CH, dm, C-4 , ¹ J = 149 Hz), 45.06 (C _q , m), 42.98 (C _q , m), 41.63 (C _q , m), 30.90 (CH ₂ , tm, C-6 , ¹ J = 140 Hz), 28.60 (CH ₃ , qm, C-7 , ¹ J = 128 Hz), 22.70 (CH ₃ , qm, C-10 , ¹ J = 126 Hz), 21.54 (CH ₃ , qm, C-11 , ¹ J = 127 Hz), 17.42 (CH ₂ , tm, C-5 , ¹ J = 137 Hz).
MS	(% rel. Int.) : 174 (1, M ⁺ , C ₁₁ H ₁₄ N ₂), 69 (100, C ₅ H ₉ ⁺ aus Cyclobutanöffnung), 55 (12), 41 (55), 39 (12).
IR	(KBr) : 3247 (s), 3227 (s), 3203 (m), 3116 (m), 3017 (s), 2949 (s), 2160 (s), 1533 (m), 1431 (s), 949 (br) cm ⁻¹ .

11.4.3 PET-Cyclisierungen von **52** mit TMDCB / BP

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Das Polyalken-1,1-dicarbonitril **52** wurde zusammen mit 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-dicarbonitril und Biphenyl in einer 10:1-Mischung aus Acetonitril und dem Nukleophil (Wasser, Methanol) gelöst und für 30 min unter gelindem Durchleiten von Argon bei Raumtemperatur gerührt; anschliessend belichtete man im *Rayonet*-Photoreaktor bei λ = 300 nm unter Wasserkühlung, bis **52** gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar war. Nach einer durchschnittlichen Belichtungszeit von 12 h wurde die tiefgelbe Lösung am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt und der feste Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

11.4.3.1 Mit Methanol als Nukleophil

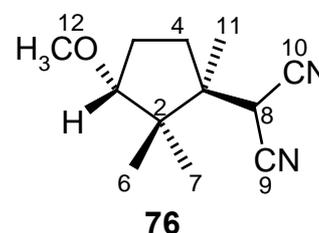
Durch Belichtung von 3.0 g (17.7 mmol) **52** mit 0.82 g (5.3 mmol) 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-dicarbonitril und 2.6 g (17 mmol) Biphenyl in 400 mL Acetonitril/Methanol (10:1) wurden nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan : Ether = 30:1) die diastereomeren Cyclopentylmethylether **75** (1.02g, 4.95 mmol) und **76** (1.03 g, 5.0 mmol) als weisse Feststoffe in einer Gesamtausbeute von 56% erhalten.



2-(3c-Methoxy-1,2,2-trimethyl-1r-cyclopentyl)-malonodinitril

¹H-NMR	(¹ H, ¹ H-COSY, 270 MHz, CDCl ₃) : 4.56 (s, 1H, 8-H), 3.35 (m, 1H, 1-H), 3.27 (m, 3H, 12-H), 2.11 - 1.97 (m, 2H, 5-H_α und 4-H_α), 1.86 - 1.77 (m, 1H, 4-H_β), 1.67 - 1.58 (m, 1H, 5-H_β), 1.30 (s, 3H, 11-H), 1.05 (s, 3H, 7-H), 0.97 (s, 3H, 6-H).
¹³C-NMR	(BB, DEPT, ¹³ C, ¹ H-COSY, 67.9 MHz, CDCl ₃) : 113.39 (C _q , C- 9 oder C- 10), 113.22 (C _q , C- 10 oder C- 9), 90.34 ((CH, C- 1), 57.66 (CH ₃ , C- 12), 48.34 (C _q , C- 2 oder C- 3), 48.00 (C _q , C- 3 oder C- 2), 35.13 (CH ₂ , C- 4), 31.51 (CH, C- 8), 26.07 (CH ₂ , C- 5), 23.86 (CH ₃ , C- 6), 19.87 (CH ₃ , C- 11), 18.09 (CH ₃ , C- 7).
MS	(% rel. Int.) : 206 (7, M ⁺ , C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O), 141 (7), 109 (18), 83 (69), 71 (100), 55 (17).
IR	(KBr) : 2982 (s), 2968 (s), 2917 (s), 2250 (m, C≡N), 1462 (m), 1382 (s), 1188 (m), 1168 (m), 1119 (s), 1111 (s), 1088 (s) cm ⁻¹ .
Smp.	81 °C.

2-(3*t*-Methoxy-1,2,2-trimethyl-1*r*-cyclopentyl)-malonodinitril



¹H-NMR	(¹ H, ¹ H-COSY, 400 MHz, CDCl ₃) : 3.60 (s, 1H, 8-H), 3.29 (dd, 1H, 1-H , ³ J _{1,5a} = 6.8 Hz, ³ J _{1,5b} = 3.3 Hz), 3.25 (s, 3H, 12-H), 2.07 - 1.98 (m, 1H, 5-H_β), 1.92 - 1.85 (m, 1H, 4-H_α), 1.82 - 1.77 (m, 1H, 4-H_β), 1.74 - 1.66 (m, 1H, 5-H_α), 1.40 (s, 3H, 11-H), 1.11 (s, 3H, 7-H), 0.99 (s, 3H, 6-H).
NOE	(400 MHz, CDCl ₃ ; Einstrahlung → NOE) : 3.60 (8-H) → 3.29 ([w], 1-H), 1.82 - 1.77 ([m], 4-H_β), 0.99 ([s], 6-H); 3.29 (1-H) → 2.07 - 1.98 ([s], 5-H_β), 1.74 - 1.66 ([s], 5-H_α), 0.99 ([s], 6-H); 1.40 (11-H) → 3.60 ([m], 8-H), 3.25 ([m], 12-H), 1.92 - 1.85 [m], 4-H_α), 1.11 ([s], 7-H); 1.11 (7-H) → 3.25 ([s], 12-H), 1.40 ([s], 11-H), 0.99 ([m], 6-H); 0.99 (6-H) → 3.60 ([s], 8-H), 3.29 ([s], 1-H).
¹³C-NMR	(BB, DEPT, ¹³ C, ¹ H-COSY, 100.6 MHz, CDCl ₃) : 112.93 (C _q , C- 9 oder C- 10), 112.39 (C _q , C- 10 oder C- 9), 91.86 (CH, C- 1), 57.58 (CH ₃ , C- 12), 48.45 (C _q , C- 3 oder C- 2), 47.75 (C _q , C- 2 oder C- 3), 36.21 (CH ₂ , C- 4), 31.59 (CH, C- 8), 26.71 (CH ₂ , C- 5), 24.77 (CH ₃ , C- 6), 20.95 (CH ₃ , C- 11), 18.50 (CH ₃ , C- 7).
MS	(% rel. Int.) : 206 (6, M ⁺ , C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O), 109 (18), 83 (67), 71 (100), 41 (16).
IR	(KBr) : 2996 (s), 2970 (s), 2925 (s), 2260 (w), 2253 (w), 1463 (m), 1383 (m), 1371 (m), 1106 (m), 1086 (s) cm ⁻¹ .
Smp.	60 - 61 °C.

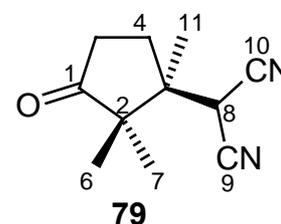
11.4.3.2 Mit Wasser als Nukleophil

Nach der oben angegebenen allgemeinen Vorschrift wurden 3.5 g (20.0 mmol) **52** mit 0.74 g (4 mmol) 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-dicarbonitril und 0.7 g (5 mmol) Biphenyl in 400 mL Acetonitril/Wasser (10:1) für 12h bei 300 nm belichtet und aufgearbeitet. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan : Ether = 30 : 1 → 5 : 1) wurde 2.15 g (11.2 mmol) eines 1:1-Gemisches der diastereomeren Cyclopentane **77** und **78** in einer Gesamtausbeute von 55% erhalten. Eine chromatographische Trennung dieser diastereomeren Alkohole war nicht möglich; **77** und **78** wurden deshalb indirekt durch a) Oxidation zum gemeinsamen Produkt **79** (s. Kap. 11.4.3.3) sowie b) durch Acylierung zu **80** und **81** (s. 11.4.3.4) charakterisiert. Für detaillierte spektroskopische Daten der separierten Cyclopentane sei auf Kap. 11.5.10 verwiesen.

11.4.3.3 Oxidation von **77** und **78** zum Cyclopentanon **79**

Eine Lösung von 405 mg (2.11 mmol) eines 1:1-Gemisches der diastereomeren Cyclopentane **77** und **78** in 50 mL Dichlormethan wurde mit 909 mg (4.22 mmol) Pyridiniumchlorochromat für 12 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Danach versetzte man das Reaktionsgemisch mit 50 mL Diethylether, saugte über Kieselgel ab und spülte den Rückstand sorgfältig mit 100 mL Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 50 mL dest. Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt. Säulenchromatographie (50 g Kieselgel, Dichlormethan : Diethylether = 30 : 1) lieferte 276 mg (1.45 mmol, 69 %) des Cyclopentanons **79** in Form weißer Kristalle.

3-Dicyanomethyl-2,2,3-trimethyl-cyclopentanon) (= 2-(1,2,2-Trimethyl-3-oxo-cyclopentyl)-propandinitril)



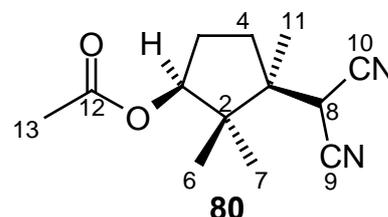
- ¹H-NMR** (¹H, ¹H-COSY 270 MHz, CDCl₃) : 3.77 (s, 1H, **8-H**), 2.55 - 2.44 (ddd, 1H, **5-H_β**), 2.40 - 2.26 (ddd, 1H, **5-H_α**), 2.15 - 2.05 (ddd, 1H, **4-H_α**), 2.03 - 1.95 (ddd, 1H, **4-H_β**), 1.30 (s, 3H, **11-H**), 1.16 (s, 3H, **7-H**), 1.05 (s, 3H, **6-H**).
- NOE** (400 MHz, CDCl₃ ; Einstrahlung → NOE) : 3.77 (**8-H**) → 2.03 - 1.95 ([w], **4-H_β**), 1.30 ([w], **11-H**), 1.16 ([m], **7-H**), 1.05 ([s], **6-H**); 1.30 (**11-H**) → 3.77 ([w], **8**), 2.40 - 2.26 ([w], **5-H_α**), 2.15 - 2.05 ([w], **4-H_α**), 1.16 ([s], **7-H**); 1.16 (**7-H**) → 3.77 ([w], **8-H**), 1.30 ([m], **11-H**); 1.05 (**6-H**) → 3.77 ([s], **8**), 2.03 - 1.95 ([w], **4-H_β**).
- ¹³C-NMR** (BB, DEPT, ¹³C, ¹H-COSY, 67.9 MHz, CDCl₃) : 217.94 (C_q, C-1), 111.43 (C_q, C-9 oder C-10), 111.33 (C_q, C-10 oder C-9), 51.78 (C_q, C-2), 46.83 (C_q, C-3), 32.93 (CH₂, C-5), 31.02 (CH₂, C-4), 30.90 (CH, C-8), 20.68 (CH₃, C-6) 20.03 (CH₃, C-11), 18.65 (CH₃, C-7).

MS	(% rel. Int.) : 190 (13, M ⁺ , C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O), 97 (17), 83 (100), 55 (22), 41 (25), 39 (17), 27 (11).
IR	(KBr) : 2981 (m), 2972 (m), 2909 (m), 2258 (m, C≡N), 1745 (s, C=O), 1119 (m), 1068 (m).
Smp.	104-108 °C

11.4.3.4 Acylierung von **77** und **78** zu **80** und **81**

586 mg (3.05 mmol) eines Gemisches der diastereomeren Cyclopentaneole **77** und **78** (1 : 1 laut ¹H-NMR-Spektroskopie) in 20 mL Dichlormethan und 1 mL wasserfreiem Pyridin wurden bei 0 °C unter Argon tropfenweise innerhalb von 15 min mit 1 mL (14.06 mmol) Acetylchlorid in 10 mL Dichlormethan versetzt. Man rührte für weitere 1.5 h, goss auf 50 mL dest. Wasser und extrahierte die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 20 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie je einmal mit 30 mL dest. Wasser und 30 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Aus dem nach Entfernen des Lösungsmittels hinterbleibenden zähen Rückstand wurden durch Säulenchromatographie (80 g Kieselgel, Dichlormethan : Diethylether = 20 : 1 → 10 : 1) 321 mg (1.37 mmol, 45 %) des *syn*-Isomers **80** als gelbes Öl sowie 349 mg (1.50 mmol, 49 %) des *anti*-Isomers **81** in Form eines leicht gelblichen Feststoffs isoliert.

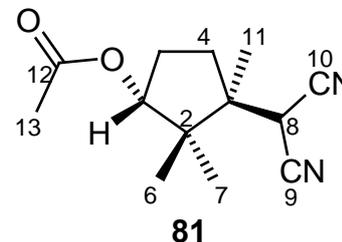
3c-Dicyanomethyl-2,2,3-trimethyl-1*r*-cyclopentyl-acetat (= 2-(3c-Acetoxy-1,2,2-trimethyl-1*r*-cyclopentyl)-propan-dinitril)



¹H-NMR	(¹ H, ¹ H-COSY, 400 MHz, CDCl ₃) : 4.93 (dd, 1H, 1-H), 3.94 (s, 1H, 8-H), 2.32 - 2.21 (m, 1H, 5-H_α), 2.06 (s, 3H, 13-H), 1.97 - 1.92 (m, 1H, 4-H_β), 1.84 - 1.76 (m, 1H, 4-H_α), 1.57 - 1.49 (m, 1H, 5-H_β), 1.34 (s, 3H, 11-H), 1.06 (s, 3H, 7-H), 1.02 (s, 3H, 6-H).
NOE	(400 MHz, CDCl ₃ ; Einstrahlung → NOE) : 4.93 (1-H) → 2.32 - 2.21 ([s], 5-H_α); 3.94 (8-H) → 1.97 - 1.92 ([w], 4-H_β), 1.02 ([s], 6-H); 1.80 (4-H_α) → 2.32 - 2.21 ([w], 5-H_α); 1.34 (11-H) → 4.93 ([s], 1-H), 1.84 - 1.76 ([s], 4-H_α), 1.06 ([s], 7-H); 1.06 (7-H) → 4.93 ([s], 1-H), 1.34 ([s], 11-H); 1.02 (6-H) → 3.94 ([s], 8-H).
¹³C-NMR	(BB, DEPT, ¹³ C, ¹ H-COSY, 100.6 MHz, CDCl ₃) : 170.17 (C _q , C- 12), 112.49 (C _q , C- 9 oder C- 10), 112.31 (C _q , C- 10 oder C- 9), 81.25 (CH, C- 1), 47.74 (C _q , C- 2 oder C- 3), 46.51 (C _q , C- 3 oder C- 2), 34.68 (CH ₂ , C- 4), 31.20 (CH, C- 8), 26.47 (CH ₂ , C- 5), 22.37 (CH ₃ , C- 7), 21.02 (CH ₃ , C- 13), 20.30 (CH ₃ , C- 11), 18.15 (CH ₃ , C- 6).

MS	(% rel. Int.) : 234 (1, M ⁺ , C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂), 164 (1), 127 (12), 109 (11), 83 (11), 43 (100).
IR	(KBr) : 2975 (s), 2930 (m), 2253 (w, C≡N), 1734 (s, C=O, Ester), 1473 (m), 1456 (m), 1401 (s), 1247 (s), 1037 (s) cm ⁻¹ .

3*t*-Dicyanomethyl-2,2,3-trimethyl-1*r*-cyclopentyl-acetat
 (= 2-(3*t*-Acetoxy-1,2,2-trimethyl-1*r*-cyclopentyl)-propan-dinitril)

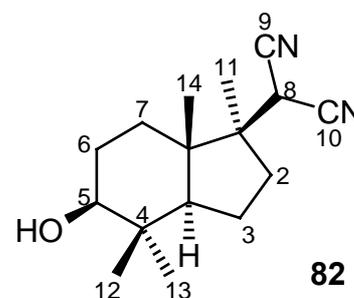


¹H-NMR	(¹ H, ¹ H-COSY, 400 MHz, CDCl ₃) : 4.91 (dd, 1H, 1 -H), 3.66 (s, 1H, 8 -H), 2.32 - 2.19 (m, 1H, 5 -H _β), 2.05 (s, 3H, 13 -H), 1.99 - 1.88 (m, 1H, 4 -H _α), 1.86 - 1.75 (m, 1H, 4 -H _β), 1.73 - 1.64 (m, 1H, 5 -H _α), 1.44 (s, 3H, 11 -H), 1.09 (s, 3H, 7 -H), 1.05 (s, 3H, 6 -H).
NOE	(400 MHz, CDCl ₃ ; Einstrahlung → NOE) : 4.91 (1 -H) → 3.66 ([s] 8 -H), 2.32 - 2.19 ([s], 5 -H _β), 1.05 ([s], 6 -H); 3.66 (8 -H) → 4.91 ([m], 1 -H), 1.86 - 1.75 ([m], 4 -H _β), 1.05 ([s], 6 -H); 1.44 (11 -H) → 1.99 - 1.88 ([m], 4 -H _α), 1.09 ([s], 7 -H); 1.09 (7 -H) → 4.91 ([m], 1 -H), 3.66 ([m], 8 -H), 1.44 ([s], 11 -H).
¹³C-NMR	(BB, DEPT, ¹³ C, ¹ H-COSY, 100.6 MHz, CDCl ₃) : 170.16 (C _q , C- 12), 112.56 (C _q , C- 9 oder C- 10), 112.00 (C _q , C- 10 oder C- 9), 83.68 (CH, C- 1), 48.42 (C _q , C- 2 oder C- 3), 47.18 (C _q , C- 3 oder C- 2), 36.28 (CH ₂ , C- 4), 31.35 (CH, C- 8), 28.08 (CH ₂ , C- 5), 24.30 (CH ₃ , C- 6), 21.10 (CH ₃ , C- 13), 20.51 (CH ₃ , C- 11), 18.36 (CH ₃ , C- 7).
MS	(% rel. Int.) : 234 (1, M ⁺ , C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂), 192 (2), 127 (16), 109 (14), 83 (14), 43 (100).
IR	(KBr) : 2975 (m), 2262 (w, C≡N), 1733 (s, C=O, Ester), 1378 (m), 1245 (s, C-O, Ester), 1216 (m, C-O, Ester), 1028 (m).
Smp.	80 °C.

11.4.4 PET-Cyclisierung von **53**

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift (s. Kap. 11.3.1) wurde eine Lösung von 2.42 g (10 mmol) des Polyalkens **53**, 0.46 g (2.5 mmol) des Akzeptors TMDCB und 0.93 g des Codonors BP in 400 mL Acetonitril/Wasser (10:1) für 12 h bei 300 nm belichtet und aufgearbeitet. Säulenchromatographie der zur Trockne eingegangenen Reaktionsprodukte an Kieselgel (Dichlormethan : Diethylether = 30 : 1 → 1 : 1) lieferte 0.49 g (1.9 mmol, 19%) des *trans*-Hydrindans **82** und 0.52 g (2 mmol, 20%) des *cis*-Hydrindans **83** in einer Gesamtausbeute von 39%.

1*r*-Dicyanomethyl-1,4,4,7*ac*-tetramethyl-octahydro-(3*atH*)-inden-5*c*-ol
 (= 2-(5*c*-Hydroxy-1,4,4,7*ac*-tetramethyl-octahydro-(3*atH*)-inden-1*r*-yl)-malonodinitril)



¹H-NMR (¹H, ¹H-COSY, 400 MHz, CDCl₃): 3.75 (s, 1H, **8-H**), 3.24 (dd, 1H, **5-H**, ³J_{5,6ax} = 11.2 Hz, ³J_{5,6eq} = 5.5 Hz), 1.80 - 1.41 (m, 9H), 1.36 (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 0.96 (s, 3H), 0.89 (s, 3H).

¹³C-NMR 113.62 (C_q, C-**9** oder C-**10**), 113.10 (C_q, C-**10** oder C-**9**), 79.11 (CH, C-**5**), 53.31 (CH, C-**3a**), 50.67 (C_q), 45.57 (C_q), 38.45 (C_q), 35.73 (CH₂), 32.52 (CH, C-**8**), 32.24 (CH₂), 29.49 (CH₃), 28.29 (CH₂), 21.13 (CH₃), 20.62 (CH₂), 16.64 (CH₃), 15.77 (CH₃).

MS (% rel. Int.): 260 (1, M⁺, C₁₆H₂₄N₂O), 242 (7), 227 (8), 154 (67), 136 (59), 121 (50), 95 (100), 82 (16), 67 (15), 57 (33), 41 (40).

IR (KBr): 3529 (s, OH), 2985 (s), 2962 (s), 2945 (s), 2262 (w, C≡N), 1455 (s), 1385 (s), 1072 (m), 1030 (s) cm⁻¹.

Smp. 157 - 161 °C.

Röntgenstrukturanalyse:

Aus *n*-Pentan/Diethylether kristallisiert; Kristallgröße 0.67 x 0.18 x 0.14 mm. Dimensionen der Einheitszelle a = 6.733(1) Å, α = 90 °, b = 13.702(1) Å, β = 90 °, c = 16.128(2) Å, γ = 90 °. Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁ (Nr.19), V = 1488.0(3) Å³, d_{ber} = 1.163 g cm⁻³, T = 293 K, R = 0.0378, wR = 0.0457, 2779 beobachtete Reflexe.

Kristallstruktur und Nummerierung der Atome siehe Abb. 4.10.

Bindungslängen in [Å]:

C(1) - C(2)	1.547(2)	C(1) - C(6)	1.543(2)
C(1) - C(9)	1.525(2)	C(2) - C(3)	1.537(2)
C(2) - C(10)	1.530(3)	C(2) - C(11)	1.538(3)
C(3) - C(4)	1.514(3)	C(3) - O(1)	1.434(2)
C(4) - C(5)	1.541(2)	C(5) - C(6)	1.533(2)
C(6) - C(7)	1.577(2)	C(6) - C(16)	1.543(2)
C(7) - C(8)	1.555(2)	C(7) - C(12)	1.534(3)
C(7) - C(13)	1.562(2)	C(8) - C(9)	1.533(3)

C(13) - C(14)	1.478(2)	C(13) - C(15)	1.469(3)
C(14) - N(1)	1.132(2)	C(15) - N(2)	1.137(3)

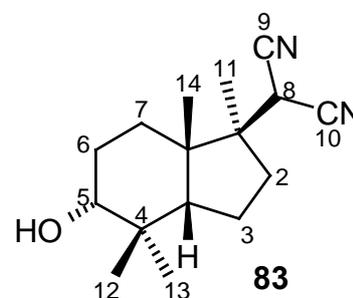
Intermolekulare Abstände (< 3.00 Å) zwischen Nicht-H-Atomen in [Å]:

N(2) O(1)	2.963(2)	[0.50+x, 1.50-y, -z]
-----------	----------	----------------------

Bindungswinkel in [°]:

C(9) - C(1) - C(6)	104.4(1)	C(9) - C(1) - C(2)	119.5(1)
C(6) - C(1) - C(2)	118.3(1)	C(11) - C(2) - C(10)	107.8(2)
C(11) - C(2) - C(3)	108.5(2)	C(11) - C(2) - C(1)	107.8(2)
C(10) - C(2) - C(3)	111.3(2)	C(10) - C(2) - C(1)	115.3(1)
C(3) - C(2) - C(1)	106.0(1)	O(1) - C(3) - C(4)	110.3(2)
O(1) - C(3) - C(2)	108.4(1)	C(4) - C(3) - C(2)	114.4(1)
C(5) - C(4) - C(3)	112.6(2)	C(6) - C(5) - C(4)	110.4(1)
C(16) - C(6) - C(7)	109.1(1)	C(16) - C(6) - C(5)	109.2(1)
C(16) - C(6) - C(1)	113.3(1)	C(7) - C(6) - C(5)	117.3(1)
C(7) - C(6) - C(1)	99.7(1)	C(5) - C(6) - C(1)	108.1(1)
C(13) - C(7) - C(12)	107.5(1)	C(13) - C(7) - C(8)	108.6(1)
C(13) - C(7) - C(6)	113.1(1)	C(12) - C(7) - C(8)	110.9(1)
C(12) - C(7) - C(6)	113.8(1)	C(8) - C(7) - C(6)	102.8(1)
C(9) - C(8) - C(7)	107.3(1)	C(8) - C(9) - C(1)	104.6(1)
C(15) - C(13) - C(14)	109.0(1)	C(15) - C(13) - C(7)	113.1(1)
C(14) - C(13) - C(7)	111.5(1)	N(1) - C(14) - C(13)	178.5(2)
N(2) - C(15) - C(13)	177.7(2)		

1*r*-Dicyanomethyl-1,4,4,7*ac*-tetramethyl-octahydro-(3*acH*)-inden-5*t*-ol (= 2-(5*t*-Hydroxy-1,4,4,7*ac*-tetramethyl-octahydro-(3*acH*)-inden-1*r*-yl)-malonodinitril)



¹H-NMR (¹H,¹H-COSY, 400 MHz, CDCl₃) : 3.66 (s, 1H, **8**-H), 3.48 (m, 1H, **5**-H), 2.29 - 2.22 (m, 1H), 1.99 - 1.60 (m, 7H, mit 1.80 - 1.76 (m, 1H, **3a**-H)), 1.21

(s, 3H, **11-H**), 1.15 (s, 3H, **14-H**), 1.07 - 1.02 (m, 1H), 1.02 (s, 3H, **13-H**), 0.96 (s, 3H, **12-H**).

NOE (400 MHz, CDCl₃; Einstrahlung → NOE) : 3.66 (**8-H**) → 1.80 - 1.76 ([s], **3a-H**), 1.21 ([m], **11-H**), 1.15 ([s], **14-H**); 3.48 (**5-H**) → , 1.02 ([m], **13-H**), 0.96 ([s], **12-H**); 1.21 (**11-H**) → 3.66 ([s], **8-H**); 1.15 (**14-H**) → 3.66 ([s], **8-H**), 1.80 - 1.76 ([m], **3a-H**), 0.96 ([s], **12-H**); 1.02 (**13-H**) → 3.48 ([m], **5-H**), 1.80 - 1.76 ([w], **3a-H**); 0.96 (**12-H**) → 3.48 ([s], **5-H**), 1.80 - 1.76 ([s], **3a-H**), 1.15 ([s], **14-H**).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C, ¹H-COSY, 100.6 MHz, CDCl₃) : 113.68 (C_q, C-**9** oder C-**10**), 113.46 (C_q, C-**10** oder C-**9**), 74.18 (CH, C-**5**), 53.73 (C_q), 52.26 (CH, C-**3a**), 45.83 (C_q), 36.26 (C_q), 33.68 (CH₂), 31.21 (CH, C-**8**), 29.22 (CH₃, C-**12**), 25.96 (CH₃, C-**13**), 25.89 (CH₂), 24.45 (CH₂), 24.09 (CH₂), 21.70 (CH₃, C-**14**), 18.66 (CH₃, C-**11**).

MS (% rel. Int.) : 260 (2, M⁺, C₁₆H₂₄N₂O), 242 (15), 227 (11), 177 (55, M⁺ - CH(CN)₂), 173 (10), 154 (49), 139 (21), 121 (72), 95 (60), 81 (62), 67 (52), 55 (63), 41 (100).

IR (KBr) : 3535 (s, OH), 2988 (m), 2957 (s), 2259 (w, C≡N), 1471 (m), 1384 (m), 1061 (m), 1004 (m), 927 (m) cm⁻¹.

Smp. 91 - 93 °C.

Röntgenstrukturanalyse:

Aus *n*-Pentan/Diethylether kristallisiert; Kristallgrösse 0.60x 0.49 x 0.18 mm. Dimensionen der Einheitszelle a = 7.6915(2) Å, α = 90 °, b = 17.1929(5) Å, β = 102.339(3) °, c = 11.8988(4) Å, γ = 90 °. Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2₁/n (Nr.14), V = 1537.14(8) Å³, d_{ber} = 1.125 g cm⁻³, T = 293 K, R = 0.0841, wR = 0.1142, 1982 beobachtete Reflexe.

Kristallstruktur und Nummerierung der Atome siehe Abb. 4.14).

Bindungslängen in [Å]:

C(1)	C(2)	1.545(5)	C(1)	C(9)	1.554(5)
C(1)	C(10)	1.563(8)	C(1)	C(11)	1.566(5)
C(2)	C(3)	1.479(8)	C(3)	C(4)	1.536(6)
C(4)	C(5)	1.562(5)	C(4)	C(9)	1.545(5)
C(5)	C(6)	1.558(6)	C(5)	C(15)	1.535(8)
C(5)	C(16)	1.53(1)	C(6)	C(7)	1.506(8)
C(6)	O(1)	1.413(6)	C(7)	C(8)	1.535(8)
C(8)	C(9)	1.551(6)	C(9)	C(14)	1.516(6)
C(11)	C(12)	1.466(5)	C(11)	C(13)	1.489(8)
C(12)	N(1)	1.135(5)	C(13)	N(2)	1.35(1)

Intermolekulare Abstände (< 3.00 Å) zwischen Nicht-H-Atomen in [Å]:

O(1) N(2) 2.909(8) [-0.50-x,-0.50+y,1.50-z]

Bindungswinkel in [°]:

C(11) - C(1) - C(10)	107.6(3)	C(11) - C(1) - C(9)	111.4(3)
C(11) - C(1) - C(2)	108.2(4)	C(10) - C(1) - C(9)	114.7(4)
C(10) - C(1) - C(2)	111.7(4)	C(9) - C(1) - C(2)	103.1(3)
C(3) - C(2) - C(1)	106.2(4)	C(4) - C(3) - C(2)	108.5(4)
C(9) - C(4) - C(5)	117.3(3)	C(9) - C(4) - C(3)	104.6(3)
C(5) - C(4) - C(3)	115.0(3)	C(16) - C(5) - C(15)	108.2(5)
C(16) - C(5) - C(6)	109.3(4)	C(16) - C(5) - C(4)	110.2(4)
C(15) - C(5) - C(6)	106.8(4)	C(15) - C(5) - C(4)	111.1(4)
C(6) - C(5) - C(4)	111.2(3)	O(1) - C(6) - C(7)	105.5(4)
O(1) - C(6) - C(5)	115.0(4)	C(7) - C(6) - C(5)	111.5(4)
C(8) - C(7) - C(6)	110.6(5)	C(9) - C(8) - C(7)	111.5(4)
C(14) - C(9) - C(8)	107.5(4)	C(14) - C(9) - C(4)	114.5(4)
C(14) - C(9) - C(1)	112.2(3)	C(8) - C(9) - C(4)	110.0(3)
C(8) - C(9) - C(1)	110.4(3)	C(4) - C(9) - C(1)	102.2(3)
C(13) - C(11) - C(12)	107.1(4)	C(13) - C(11) - C(1)	119.6(4)
C(12) - C(11) - C(1)	115.9(3)	N(1) - C(12) - C(11)	178.3(4)
N(2) - C(13) - C(11)	134.5(8)		

11.4.5 Synthese der Ketone **84** und **85**

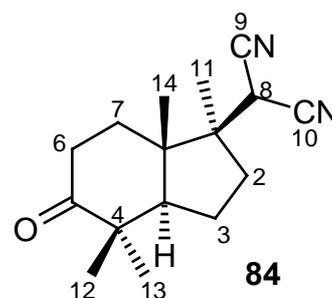
11.4.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 200 mg (0.77 mmol) des Hydrindans (**82** bzw. **83**) in 50 mL Dichlormethan wurde mit einer fein pulverisierten Mischung aus 400 mg (1.85 mmol) Pyridiniumchlorochromat und 1g Kieselgel für 12 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Danach versetzte man mit 50 mL Diethylether, saugte über Kieselgel ab und spülte den Rückstand portionsweise mit 100 mL Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 30 mL dest. Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Die Hydrindanone **84** und **85** wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan : Diethylether = 30 : 1 → 10 : 1) in Form weisser Kristalle isoliert.

11.4.5.2 Oxidation des *trans*-Hydrindanols **82** zu **84**

Die Umsetzung von **82** nach o.g. Vorschrift lieferte 141 mg (0.54 mmol, 70%) des bicyclischen Ketons **84**.

1*r*-Dicyanomethyl-1,4,4,7*ac*-tetramethyl-octahydro-(3*atH*)-inden-5-on
 (= 2-(1,4,4,7*ac*-Tetramethyl-5-oxo-octahydro-(3*atH*)-inden-1*r*-yl)-malonodinitril)



¹³C-NMR 215.17 (C_q), 113.35 (C_q), 112.92 (C_q), 53.85 (CH), 50.39 (C_q), 47.09 (C_q), 46.05 (C_q), 36.07 (CH₂), 34.50 (CH₂), 32.34 (CH), 31.53 (CH₂), 27.82 (CH₃), 21.96 (CH₃), 21.25 (CH₂), 21.16 (CH₃), 16.52 (CH₃).

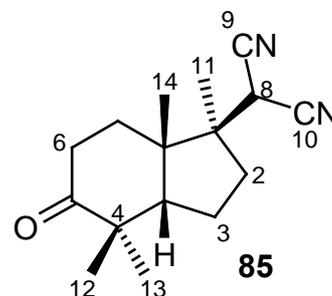
IR (KBr) : 3024 (m), 2980 (s), 2963 (s), 2922 (s), 2249 (w, C≡N), 1699 (s, C=O, ges. Keton), 1448 (m), 1384 (m), 1112 (m) cm⁻¹.

Smp. 100 °C.

11.4.5.3 Oxidation des *cis*-Hydrindanols **83** zu **85**

Durch Reaktion von **83** mit PCC nach o.g. Arbeitsvorschrift wurden 158 mg (0.61 mmol, 79%) des *cis*-Hydrindanon **85** erhalten.

1*r*-Dicyanomethyl-1,4,4,7*ac*-tetramethyl-octahydro-(3*acH*)-inden-5-on
 2-(1,4,4,7*ac*-Tetramethyl-5-oxo-octahydro-(3*acH*)-inden-1*r*-yl)-malonodinitril



¹H-NMR 3.72 (s, 1H, **8-H**), 2.67 (ddd, 1H, **6-H_{ax}**, ²J = 16.5 Hz, ³J_{6ax, 7ax} = 13.5 Hz, ³J_{6ax, 7eq} = 6.4 Hz), 2.25 (ddd, 1H, **6-H_{eq}**, ²J = 16.5 Hz, ³J_{6eq, 7ax} = 5.3 Hz, ³J_{6eq, 7eq} = 2.8 Hz), 2.16 (m, 1H, **3a-H**), 1.35 (s, 3H, **14-H**), 1.28 (s, 3H, **11-H**), 1.22 (s, 3H, **12-H**), 1.02 (s, 3H, **13-H**).

¹³C-NMR 215.20 (C_q), 113.21 (C_q), 112.87 (C_q), 57.37 (CH), 52.46 (C_q), 46.97 (C_q), 45.32 (C_q), 34.18 (CH₂), 33.81 (CH₂), 31.89 (CH), 31.16 (CH₂), 26.96 (CH₃), 25.31 (CH₂), 23.38 (CH₃), 22.63 (CH₃), 19.48 (CH₃).

MS (% rel. Int.) : 258 (63, M⁺, C₁₆H₂₂N₂O), 216 (12), 203 (12), 193 (24), 175 (11), 152 (100), 137 (53), 136 (18), 121 (34), 110 (86), 109 (33), 108 (34), 107 (445), 97 (29), 96 (19), 95 (59), 82 (28), 67 (42), 55 (77), 41 (64).

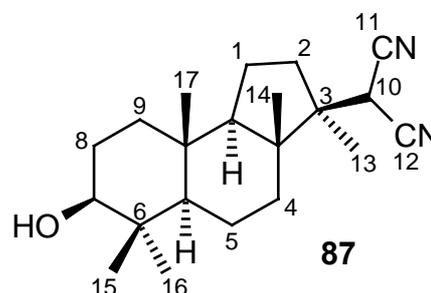
IR (KBr) : 2966 (m), 2916 (m), 2248 (w, C≡N), 1706 (s, C=O, ges. Keton), 1483 (m), 1470 (m), 1390 (m), 1064 (m), 101 (m) cm⁻¹.

Smp. 88 °C.

11.4.6 PET-Cyclisierung von **54**

Eine Lösung von 1.75 g (5.6 mmol) des Tetraens **54**, 0.71 g (3.8 mmol) TMDCB und 1.08 g (7 mmol) BP in 400 mL Acetonitril/Wasser (10:1) wurde für 12 h bei 300 nm belichtet. Nach Aufarbeitung (s. Arbeitsvorschrift in Kap. 11.3.1) und Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan : Diethylether = 40 : 1 → 5 : 1) wurden 0.39 g (1.2 mmol, 21%) des tricyclischen Reaktionsproduktes **87** erhalten.

2-(7c-Hydroxy-3,3ac,6,6,9ac-pentamethyl-dodecahydro-(5a*t*H, 9b*t*H)-cyclopenta[*a*]naphthalin-3*r*-yl)-malonodinitril



¹H-NMR (¹H,¹H-COSY, 400 MHz, CDCl₃) : 3.74 (s, 1H, **10**-H), 3.20 (dd, 1H, **7**-H, ³J_{7,8ax} = 11Hz, ³J_{7,8eq} = 5.5 Hz), 1.82 - 1.79 (dd, 1H, J = 9.5 Hz, J = 3 Hz), 1.74 - 1.70 (m, 2H), 1.67 - 1.60 (m, 4H), 1.58 - 1.52 (m, 2H, darin **9b**-H), 1.51 - 1.49 (dd, 1H, J = 7 Hz, J = 3 Hz), 1.46 - 1.41 (m, 2H), 1.36 (s, 3H, **13**-H), 1.07 - 1.00 (m, 1H), 0.97 (s, 3H, **16**-H), 0.96 (s, 3H, **14**-H), 0.89 (s, 3H, **17**-H), 0.78 (s, 3H, **15**-H), 0.76 (m, 1H, **5a**-H).

NOE (400 MHz, CDCl₃; Einstrahlung → NOE) : 3.74 (**10**-H) → 1.36 ([m], **13**-H), 0.96 ([s], **14**-H); 3.20 (**7**-H) → 0.97 ([s], **16**-H), 0.78 ([m], **15**-H), 0.76 ([w], **5a**-H); 1.36 (**13**-H) → 1.58 - 1.52 ([m], **9b**-H); 0.97 (**16**-H) → 3.20 ([m], **7**-H), 0.78 ([m], **15**-H), 0.76 ([m], **5a**-H); 0.96 (**14**-H) → 3.74 ([s], **10**-H), 0.89 ([s], **17**-H); 0.89 (**17**-H) → 0.96 ([s], **14**-H), 0.78 ([s], **15**-H); 0.78 (**15**-H) → 0.97 ([s], **16**-H), 0.89 [s], **17**-H); 0.76 (**5a**-H) → 3.20 ([m], **7**-H), 1.58 - 1.52 ([m], **9b**-H), 0.97 ([m], **16**-H).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C,¹H-COSY, 100.6 MHz, CDCl₃) : 113.02 (C_q, C-**11** oder C-**10**), 112.42 (C_q, C-**10** oder C-**11**), 78.88 (CH, C-**7**), 57.48 (CH, C-**9b**), 55.90 (CH, C-**5a**), 49.18 (C_q), 46.10 (C_q), 38.97 (CH₂), 38.71 (CH₂), 36.91 (C_q), 35.82 (CH₂), 34.17 (CH₂), 31.55 (CH, C-**10**), 28.00 (CH₃, C-**16**), 26.97 (CH₂), 21.77 (CH₃, C-**13**), 19.27 (CH₂), 18.77 (CH₂), 17.38 (CH₃, C-**14**), 16.19 (CH₃, C-**17**), 15.24 (CH₃, C-**15**).

MS (% rel Int.) : 328 (1, M⁺, C₂₁H₃₂N₂O), 310 (2), 295 (18), 207 (100), 189 (50), 161 (16), 0139 (54), 107 (44), 95 (32), 81 (23), 69 (31), 55 (32), 43 (39).

IR	(KBr) : 3445 (br, OH), 2993 (m), 2941 (s), 2255 (w, C≡N), 1455 (m), 1385 (s), 1046 (s), 1025 (m) cm ⁻¹ .
Smp.	239 - 241 °C.

11.5 PET-Cyclisierung von **52** mit 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat

11.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

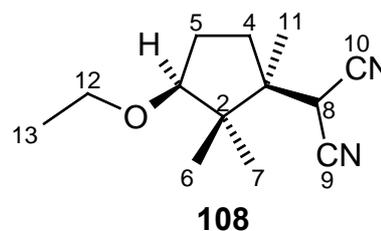
Eine Lösung des 1,1-Dicarbonitrils **52** und 0.3 Äquivalenten 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (**107**) in 400 mL Acetonitril wurde mit 40 mL eines nukleophilen Lösungsmittels (Alkanol, Carbonsäure, Wasser) versetzt, für 1 h unter Einleiten von Argon bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend bei 400 nm in einem Photoreaktor unter Wasserkühlung belichtet. Der Fortschritt der Reaktion wurde durch Dünnschichtchromatographie kontrolliert; bei unvollständigem Umsatz von **52** wurden weitere 0.1-0.2 Äquivalente **107** hinzugefügt und die Belichtungsdauer (im Durchschnitt 12 h) weiter verlängert. Nach komplettem Abbau von **52** wurde die Lösung am Rotationsverdampfer auf ca. 30% des ursprünglichen Volumens eingeeengt und mit 250-300 mL Dichlormethan versetzt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 50 mL dest. Wasser sowie einmal mit 50 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt. Die Reinigung der Cyclisierungsprodukte erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel.

11.5.2 Mit Methanol als Nukleophil

Die Belichtung von 3.9 g (22.4 mmol) **52** und 3.09 g (7.8 mmol) **107** in Anwesenheit von Methanol entsprechend der o.g. Prozedur lieferte nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan : Diethylether = 30 : 1) 1.72 g (8.3 mmol, 37%) des *syn*-Produktes **75** und 1.74 g (8.5 mmol, 38%) des *anti*-Produktes **76**. Die spektroskopischen Daten dieser Cyclopentylmethylether sind in Kap. 11.4.3.1 aufgeführt.

11.5.3 Mit Ethanol als Nukleophil

Die Belichtung einer Lösung von 4.2 g (24.1 mmol) **52** und 3.8 g (9.6 mmol) **107** in Acetonitril/Ethanol (10:1) und lieferte nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan : Diethylether = 30 : 1) die Ethylether **108** (1.78 g, 8.1 mmol, 34%) und **109** (1.72 g, 7.8 mmol, 32%) in einer Gesamtausbeute von 66%.

2-(3*c*-Ethoxy-1,2,2-trimethyl-1*r*-cyclopentyl)-propandinitril

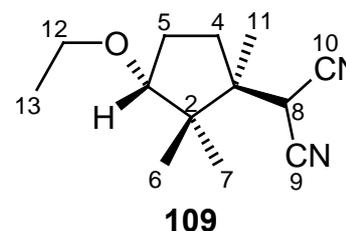
¹H-NMR (¹H, ¹H-COSY, 270 MHz, CDCl₃) : 4.52 (s, 1H, **8-H**), 3.50 (q, 1H, **12-H_a**, J = 7 Hz), 3.42 (dd, 1H, **1-H**, J = 6.6 Hz, J = 3.8 Hz), 3.32 (q, 1H, **12-H_b**, J = 7 Hz), 2.10 - 1.95 (m, 2H, **5-H_α** und **4-H_β**), 1.82 - 1.74 (m, 1H, **4-H_α**), 1.64 - 1.55 (m, 1H, **5-H_β**), 1.27 (s, 3H, **11-H**), 1.13 (t, 3H, **13-H**, J = 7 Hz), 1.04 (s, 3H, **6-H**), 0.96 (s, 3H, **7-H**).

NOE (270 MHz, CDCl₃; Einstrahlung → NOE) : 4.52 (**8-H**) → 2.10 - 1.95 ([m], **4-H_β**), 1.64 - 1.55 ([w], **5-H_β**), 1.04 ([s], **6-H**); 1.27 (**11-H**) → 3.42 ([m], **1-H**), 1.82 - 1.74 ([m], **4-H_β**), 0.96 ([s], **7-H**); 1.04 (**6-H**) → 4.52 ([s], **8-H**), 3.50 ([m], **12-H_a**), 3.32 ([m], **12-H_b**), 1.27 ([m], **11-H**); 0.96 (**6-H**) → 3.42 ([s], **1-H**), 2.10 - 1.95 ([m], **5-H_β**), 1.82 - 1.74 [m], **4-H_α**), 1.29 ([s], **11-H**).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C, ¹H-COSY, 67.9 MHz, CDCl₃) : 113.39 (C_q, C-**9** oder C-**10**), 113.26 (C_q, C-**10** oder C-**9**), 88.27 (CH, C-**1**), 65.46 (CH₂, C-**12**), 48.20 (C_q, C-**2** oder C-**3**), 47.82 (C_q, C-**3** oder C-**2**), 35.08 (CH₂, C-**4**), 31.24 (CH, C-**8**), 26.81 (CH₂, C-**5**), 23.70 (CH₃, C-**7**), 19.77 (CH₃, C-**11**), 18.06 (CH₃, C-**6**), 15.31 (CH₃, C-**13**).

MS (% rel. Int.) : 220 (8, M⁺, C₁₃H₂₀N₂O), 155 (10, M⁺ - CH(CN)₂), 127 (9), 109 (36), 85 (100), 57 (28), 43 (18), 41 (23).

IR (KBr) : 2973 (s), 2930 (s), 2882 (s), 2250 (w, C≡N), 1472 (m), 1457 (m), 1395 (m), 1385 (m), 1372 (m), 1117 (s), 1082 (s) cm⁻¹.

2-(3*t*-Ethoxy-1,2,2-trimethyl-1*r*-cyclopentyl)-propandinitril

¹H-NMR (¹H, ¹H-COSY, 270 MHz, CDCl₃) : 3.61 (s, 1H, **8-H**), 3.47 (dq, **12-H_a**, ³J_{12a,13} = 7 Hz, J = 1 Hz), 3.37 (dd, 1H, **1-H**, J = 6.9 Hz, J = 3.2 Hz), 3.30 (dq, 1H, **12-H_b**, ³J_{12b,13} = 7 Hz, J = 1 Hz), 2.08 - 1.96 (m, 1H, **5-H_β**), 1.92 - 1.84 (m, 1H, **4-H_α**), 1.80 - 1.76 (m, 1H, **4-H_β**), 1.75 - 1.63 (m, 1H, **5-H_α**), 1.41 (s, 3H, **11-H**), 1.13 (t, 3H, **13-H**, J = 7 Hz), 1.10 (s, 3H, **7-H**), 0.98 (s, 3H, **6-H**).

NOE (400 MHz, CDCl₃; Einstrahlung → NOE) : 3.61 (**8-H**) → 3.37 ([m], **1-H**), 1.80 - 1.76 ([m], **4-H_β**), 0.98 ([s], **6-H**); 1.41 (**11-H**) → 3.61 ([m], **8-H**), 1.92 - 1.84

([m], 4-H_α), 1.13 ([m], 13-H), 1.10 ([s], 7-H); 1.10 (7-H) → 3.47 ([s], 12-H_a), 3.30 ([s], 12-H_b), 1.41 ([s], 11-H), 0.98 ([m], 6-H); 0.98 (6-H) → 3.61 ([s], 8-H), 3.37 ([m], 1-H), 2.08 - 1.96 ([w], 5-H_β), 1.80 - 1.76 ([w], 4-H_β).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C,¹H-COSY, 67.9 MHz, CDCl₃) : 113.00 (C_q, C-9 oder C-10), 112.46 (C_q, C-10 oder C-9), 89.80 (CH, C-1), 65.38 (CH₂, C-12), 48.39 (C_q, C-2 oder C-3), 47.62 (C_q, C-3 oder C-2), 36.25 (CH₂, C-4), 31.60 (CH, C-8), 27.47 (CH₂, C-5), 24.67 (CH₃, C-6), 20.96 (CH₃, C-11), 18.56 (CH₃, C-7), 15.34 (CH₃, C-13).

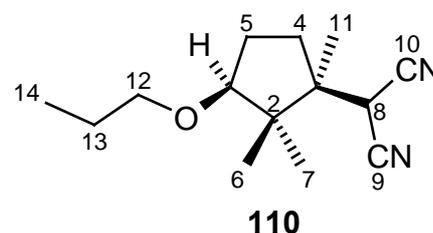
MS (% rel. Int.) : 220 (10, M⁺, C₁₃H₂₀N₂O), 155 (7, M⁺ - CH(CN)₂), 127 (8), 109 (34), 85 (100), 83 (92), 67 (10), 57 (28), 55 (32), 43 (20), 41 (25) 29 (22).

IR (KBr) : 2972 (s), 2930 (s), 2879 (s), 2253 (w, C≡N), 1465 (m), 1385 (m), 1114 (s), 1103 (s), 1084 (s) cm⁻¹.

11.5.4 Mit 1-Propanol als Nukleophil

Nach Belichtung von 3.4 g (19.5 mmol) **52** und 1.94 g (4.9 mmol) **107** in Acetonitril/*n*-Propanol (10:1) bei 400 nm und anschließender Chromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Diethylether = 30 : 1) wurden **110** (1.55 g, 6.6 mmol, 34%) und **111** (1.64 g, 7 mmol, 37%) in Form farbloser Öle erhalten.

2-(1,2,2-Trimethyl-3c-propoxy-1*r*-cyclopentyl)-propan-dinitril



¹H-NMR (¹H,¹H-COSY, 270 MHz, CDCl₃) : 4.55 (s, 1H, 8-H), 3.44 - 3.37 (m, 2H, 1-H und 12-H_a), 3.25 - 3.17 (dd, 1H, 12-H_b), 2.09 - 1.96 (m, 2H, 4-H_β und 5-H_a), 1.85 - 1.72 (m, 1H, 4-H_α), 1.65 - 1.57 (m, 1H, 5-H_b), 1.53 (q, 2H, 13-H, J = 6.5 Hz), 1.28 (s, 3H, 11-H), 1.06 (s, 3H, 6-H), 0.96 (s, 3H, 7-H), 0.89 (t, 3H, 14-H, J = 7.4 Hz).

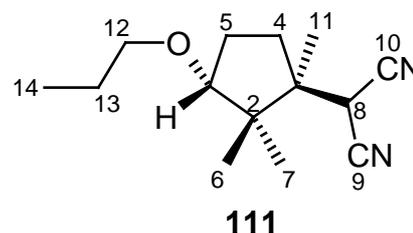
NOE (400 MHz, CDCl₃; Einstrahlung → NOE) : 4.55 (8-H) → 1.06 ([s], 6-H); 1.28 (11-H) → 3.44 - 3.37 ([m], 1-H), 1.85 - 1.72 ([m], 4-H_α), 0.96 ([s], 7-H); 1.06 (6-H) → 4.55 ([s], 8-H), 0.96 ([m], 7-H); 0.96 (7-H) → 3.44 - 3.37 ([s], 1-H), 1.29 ([s], 11-H), 1.06 ([m], 6-H).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C,¹H-COSY, 67.9 MHz, CDCl₃) : 113.42 (C_q, C-9 oder C-10), 123.29 (C_q, C-10 oder C-9), 88.55 (CH, C-1), 71.80 (CH₂, C-12), 48.29 (C_q, C-2 oder C-3), 48.04 (C_q, C-3 oder C-2), 35.16 (CH₂, C-4), 31.23 (CH, C-8), 26.73 (CH₂, C-5), 23.83 (CH₃, C-7), 23.05 (CH₂, C-13), 19.76 (CH₃, C-11), 18.14 (CH₃, C-6), 10.70 (CH₃, C-14).

MS (% rel. Int.) : 234 (11, M⁺, C₁₄H₂₂N₂O), 127 (37), 109 (54), 99 (100), 83 (89), 71 (11), 69 (11), 57 (60), 55 (28), 43 (38), 41 (45).

IR (KBr) : 2967 (s), 2937 (s), 2879 (s), 2251 (w, C≡N), 1463 (m), 1394 (m), 1385 (m), 1371 (m), 1118 (s), 1084 (s) cm⁻¹.

2-(1,2,2-Trimethyl-3*t*-propoxy-1*r*-cyclopentyl)-propan-dinitril



¹H-NMR (¹H,¹H-COSY, 270 MHz, CDCl₃) : 3.62 (s, 1H, **8-H**), 3.39 - 3.32 (m, 2H, **1-H** und **12-H_a**), 3.18 (dt, 1H, **12-H_b**, ²J = 9.9 Hz, ³J = 6 Hz), 2.03 - 1.60 (m, 4H, **4-H** und **5-H**), 1.52 (q, 2H, **13-H**, ³J = 7.3 Hz), 1.41 (s, 1H, **11-H**), 1.11 (s, 3H, **7-H**), 0.97 (s, 3H, **6-H**), 0.89 (t, 3H, **14-H**, ³J = 7.4 Hz).

NOE (400 MHz, CDCl₃ ; Einstrahlung → NOE) : 3.62 (**8-H**) → 2.29 - 3.32 ([m], **1-H**), 0.97 ([s], **6-H**); 1.41 (**11-H**) → 3.62 ([m], **8-H**), 1.11 ([s], **7-H**); 1.11 (**7-H**) → 1.41 ([s], **11-H**), 0.97 ([m], **6-H**); 0.97 (**6-H**) → 3.62 ([s], **8-H**), 3.39 - 3.32 ([s], **1-H**), 1.11 ([m], **7-H**).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C,¹H-COSY, 67.9 MHz, CDCl₃) : 112.99 (C_q, C-**9** oder C-**10**), 112.45 (C_q, C-**10** oder C-**9**), 90.03 (CH, C-**1**), 71.64 (CH₂, C-**12**), 48.34 (C_q, C-**2** oder C-**3**), 47.78 (C_q, C-**3** oder C-**2**), 36.31 (CH₂, C-**4**), 31.38 (CH, C-**8**), 27.42 (CH₂, C-**5**), 24.65 (CH₃, C-**6**), 23.13 (CH₂, C-**13**), 20.96 (CH₃, C-**11**), 18.53 (CH₃, C-**7**), 10.76 (CH₃, C-**14**).

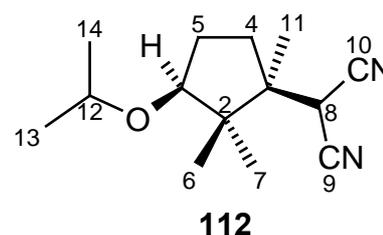
MS (% rel. Int.) : 234 (10, M⁺, C₁₄H₂₂N₂O), 127 (34), 109 (51), 99 (100), 83 (96), 71 (11), 67 (12), 57 (63), 55 (31), 43 (40), 41 (43).

IR (KBr) : 2968 (s), 2937 (s), 2878 (s), 2252 (w, C≡N), 1464 (m), 1385 (m), 1102 (s), 1086 (s) cm⁻¹.

11.5.5 Mit 2-Propanol als Nukleophil

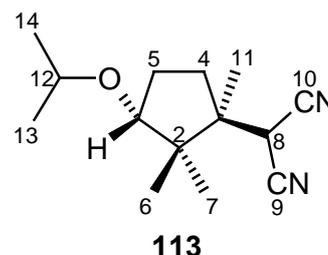
4.4 g (25.3 mmol) **52** und 3.32 g (8.4 mmol) **107** wurden in Acetonitril/2-Propanol (10:1) bei 400 nm belichtet und gemäss Kap. 11.5.1 aufgearbeitet. Durch Chromatographie an Kieselgel (Dichlormethan : Diethylether = 40 : 1 → 20 : 1) wurden die Isopropylether **112** (2.13 g, 9.1 mmol, 36%) und **113** (1.88 g, 8.1 mmol, 32%) als farblose Öle erhalten.

2-(3*c*-Isopropoxy-1,2,2-trimethyl-1*r*-cyclopentyl)-propan-dinitril



- ¹H-NMR** (¹H,¹H-COSY, 270 MHz, CDCl₃) : 4.57 (s, 1H, **8-H**), 3.58 - 2.47 (m, 2H, **1-H** und **12-H**), 2.11 - 1.97 (m, 2H, **4-H_a** und **5-H_a**), 1.80 - 1.74 (m, 1H, **4-H_b**), 1.61 - 1.49 (m, 1H, **5-H_b**), 1.29 (s, 3H, **11-H**), 1.11 (d, 3H, **13-H** oder **14-H**, J = 2.6 Hz), 1.09 (d, 3H, **13-H** oder **14-H**, J = 2.6 Hz), 1.04 (s, 3H, **6-H**), 0.95 (s, 3H, **7-H**).
- ¹³C-NMR** (BB, DEPT, ¹³C,¹H-COSY, 67.9 MHz, CDCl₃) : 113.50 (C_q, **C-9** oder **C-10**), 113.37 (C_q, **C-10** oder **C-9**), 86.19 (CH, **C-1**), 71.51 (CH, **C-12**), 48.31 (C_q, **C-2** oder **C-3**), 47.88 (C_q, **C-3** oder **C-2**), 35.24 (CH₂, **C-4**), 31.32 (CH, **C-8**), 28.12 (CH₂, **C-5**), 23.76 (CH₃, **C-7**), 23.16 (CH₃, **C-13** oder **C-14**), 21.82 (CH₃, **C-14** oder **C-13**), 19.90 (CH₃, **C-11**), 18.29 (CH₃, **C-6**).
- MS** (% rel. Int.) : 234 (17, M⁺, C₁₄H₂₂N₂O), 149 (15), 127 (56), 109 (100), 99 (71), 93 (21), 86 (14), 83 (71), 71 (13), 67 (16), 57 (74), 55 (26), 43 (59), 41 (21).
- IR** (KBr) : 2972 (s), 2931 (s), 2232 (m, C≡N), 1455 (m), 1380 (m), 1116 (m), 1081 (m), 1053 (m) cm⁻¹.

2-(3*t*-Isopropoxy-1,2,2-trimethyl-1*r*-cyclopentyl)-propandinitril

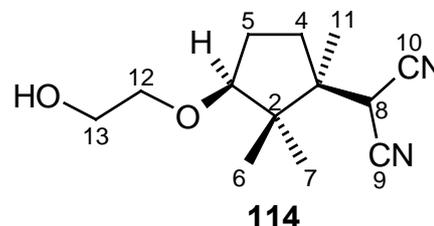


- ¹H-NMR** (¹H,¹H-COSY, 270 MHz, CDCl₃) : 3.61 (s, 1H, **8-H**), 3.53 - 3.43 (m, 2H, **1-H** und **12-H**), 2.10 - 1.98 (m, 1H, **5-H_a**), 1.91 - 1.75 (m, 2H, **4-H**), 1.70 - 1.58 (m, 1H, **5-H_b**), 1.41 (s, 3H, **11-H**), 1.10 - 1.07 (m, 9H, **7-H**, **13-H** und **14-H**), 0.97 (s, 3H, **6-H**).
- ¹³C-NMR** (BB, DEPT, ¹³C,¹H-COSY, 67.9 MHz, CDCl₃) : 113.03 (C_q, **C-9** oder **C-10**), 112.50 (C_q, **C-10** oder **C-9**), 87.49 (CH, **C-1**), 71.18 (CH, **C-12**), 48.44 (C_q, **C-2** oder **C-3**), 47.56 (C_q, **C-3** oder **C-2**), 36.29 (CH₂, **C-4**), 31.69 (CH, **C-8**), 28.67 (CH₂, **C-5**), 24.60 (CH₃, **C-6**), 23.01 (CH₃, **C-13** oder **C-14**), 21.79 (CH₃, **C-14** oder **C-13**), 21.04 (CH₃, **C-11**), 18.75 (CH₃, **C-7**).
- MS** (% rel. Int.) : 234 (15, M⁺, C₁₄H₂₂N₂O), 149 (15), 127 (54), 109 (100), 99 (71), 93 (25), 86 (16), 83 (80), 71 (14), 69 (15), 67 (18), 57 (86), 55 (29), 43 (63), 41 (43).
- IR** (KBr) : 2966 (s), 2919 (s), 2893 (m), 2261 (w, C≡N), 1465 (m), 1385 (s), 1369 (m), 1141 (m), 1124 (m), 1103 (m), 1056 (s) cm⁻¹.

11.5.6 Mit Ethylenglykol als Nukleophil

Eine Lösung von 5.04 g (29 mmol) des 1,1-Dicarbonitrils **52** und 2.87 g (7.3 mmol) **107** in einer Mischung von 400 mL Acetonitril und 20 mL Ethylenglykol lieferte nach Belichtung und Aufarbeitung gemäss Kap. 11.5.1 sowie nachfolgender Chromatographie an Kieselgel (Dichlormethan : Diethylether = 10 : 1 → 5 : 1) die Cyclopentan-Derivate **114** (1.74 g, 8.9 mmol, 30%) und **115** (2.13 g, 9.8 mmol, 34%).

2-[3c-(2-Hydroxy-ethoxy)-1,2,2-trimethyl-1r-cyclopentyl]-propandinitril



¹H-NMR (¹H, ¹H-COSY, 400 MHz, CDCl₃) : 3.69 (m, 2H, **13**-H), 3.62 (s, 1H, **8**-H), 3.57 (ddd, 1H, **12**-H_a, ²J = 9.8 Hz, ³J = 5.3 Hz, ³J = 3.8 Hz), 3.47 (dd, 1H, **1**-H, J = 6.8 Hz, J = 3.1 Hz), 3.39 (ddd, 1H, **12**-H_b, ²J = 9.7 Hz, ³J = 5.5 Hz, ³J = 4 Hz), 2.11 - 2.02 (m, 1H, **5**-H_a), 1.90 - 1.87 (m, 2H, **4**-H_α), 1.83 - 1.78 (m, 1H, **4**-H_β), 1.74 - 1.67 (m, 1H, **5**-H_b), 1.41 (s, 3H, **11**-H), 1.14 (s, 3H, **7**-H), 1.00 (s, 3H, **6**-H).

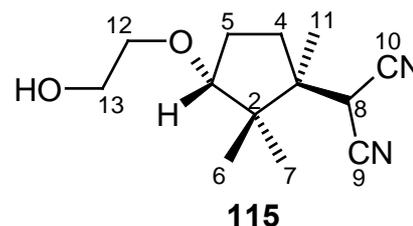
NOE (400 MHz, CDCl₃; Einstrahlung → NOE) : 3.62 (**8**-H) → 1.83 - 1.78 ([m], **4**-H_β, 1.00 ([s], **6**-H); 1.41 (**11**-H) → 1.90 - 1.87 ([m], **4**-H_α), 1.14 ([s], **7**-H); 1.14 (**7**-H) → 3.47 [w], **1**-H), 1.41 ([s], **11**-H), 1.00 ([m], **6**-H); 1.00 (**6**-H) → 3.62 ([s], **8**-H), 3.47 ([m], **1**-H).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C, ¹H-COSY, 100.6 MHz, CDCl₃) : 112.85 (C_q, C-**9** oder C-**10**), 112.33 (C_q, C-**10** oder C-**9**), 90.61 (CH, C-**1**), 71.23 (CH₂, C-**12**), 61.99 (CH₂, C-**13**), 48.36 (C_q, C-**2** oder C-**3**), 47.82 (C_q, C-**3** oder C-**2**), 36.20 (CH₂, C-**4**), 31.56 (CH, C-**8**), 27.34 (CH₂, C-**5**), 24.72 (CH₃, C-**6**), 21.05 (CH₃, C-**11**), 18.62 (CH₃, C-**7**).

MS (% rel. Int.) : 218 (1, M⁺ - H₂O), 175 (4), 171 (3), 149 (8), 127 (13), 109 (71), 101 (70), 93 (11), 87 (13), 86 (20), 83 (100), 71 (35), 67 (19), 57 (96), 43 (38), 41 (41).

IR (KBr) : 3433 (brm, OH), 2968 (s), 2880 (s), 2253 (w, C≡N), 1463 (m), 1386 (m), 1371 (m), 1222 (m), 1104 (s), 1062 (s) cm⁻¹.

2-[3t-(2-Hydroxy-ethoxy)-1,2,2-trimethyl-1r-cyclopentyl]-propandinitril



¹H-NMR	(¹ H, ¹ H-COSY, 400 MHz, CDCl ₃) : 4.34 (s, 1H, 8-H), 3.69 (m, 2H, 13-H), 3.60 - 3.52 (m, 2H, 1-H und 12-H_a), 3.45 - 3.40 (m, 1H, 12-H_b), 2.12 - 2.04 (m, 1H, 5-H_α), 2.00 - 1.95 (m, 1H, 4-H_β), 1.82 - 1.74 (m, 1H, 4-H_α), 1.65 - 1.58 (m, 1H, 5-H_β), 1.29 (s, 3H, 11-H), 1.05 (s, 3H, 6-H), 1.01 (s, 3H, 7-H).
NOE	(400 MHz, CDCl ₃ ; Einstrahlung → NOE) : 4.33 (8-H) → 2.00 - 1.96 ([m], 4-H_β), 1.05 ([s], 6-H); 1.29 (11-H) → 3.55 - 3.52 ([m], 12-H_a), 1.01 ([s], 7-H); 1.05 (6-H) → 4.33 ([s], 8-H); 1.01 (7-H) → 3.55 - 3.52 ([m], 12-H_a), 2.12 - 2.04 ([w], 5-H_α), 1.82 - 1.74 ([w], 4-H_α), 1.29 ([s], 11-H).
¹³C-NMR	(BB, DEPT, ¹³ C, ¹ H-COSY, 100.6 MHz, CDCl ₃) : 113.17 (C _q , C-9 oder C-10), 113.04 (C _q , C-10 oder C-9), 88.69 (CH, C-1), 71.41 (CH ₂ , C-12), 61.85 (CH ₂ , C-13), 48.08 (C _q , C-2 oder C-3), 47.76 (C _q , C-3 oder C-2), 34.91 (CH ₂ , C-4), 31.33 (CH, C-8), 26.53 (CH ₂ , C-5), 23.47 (CH ₃ , C-7), 20.02 (CH ₃ , C-11), 18.05 (CH ₃ , C-6).
MS	(% rel. Int.) : 218 (1, M ⁺ - H ₂ O), 193 (1), 175 (2), 171 (6), 127 (11), 109 (70), 101 (100), 87 (18), 83 (87), 73 (19), 67 (10), 57 (47), 55 (39, 45 (26), 43 (15), 41 (22).
IR	(KBr) : 3433 (brm, OH), 2968 (s), 2881 (s), 2252 (w, C≡N), 1462 (m), 1397 (m), 1386 (m), 1372 (m), 1219 (m), 1128 (s), 1107 (s), 1064 (s) cm ⁻¹ .

11.5.7 Mit Essigsäure als Nukleophil

3.7 g (21.3 mmol) **52** und 2.1 g (5.3 mmol) **107** wurden in einer Mischung von 400 mL Acetonitril und 40 mL konz. Essigsäure bei 400 nm belichtet. Nach vollständigem Umsatz von **52** wurde die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer auf ca. 30% des ursprünglichen Volumens eingengt und mit 300 mL Dichlormethan versetzt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 50 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal mit je 50 mL dest. Wasser sowie einmal mit 50 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Durch Säulenchromatographie des Rohproduktes an an Kieselgel (Dichlormethan : Diethylether = 50 : 1 → 10 : 1) wurden das *syn*-Acetat **80** (1.90 g, 8.2 mmol, 38%) als farbloses Öl sowie das *anti*-Acetat **81** (2.90 g, 8.5 mmol, 40%) als weisser Feststoff in einer Gesamtausbeute von 78% erhalten. Die spektroskopischen Daten der isolierten Verbindungen entsprechen den durch Acylierung von **77** und **78** erhaltenen Cyclopentylacetaten und sind in Kap. 11.4.3.4 zusammengefasst.

11.5.8 Mit Wasser als Nukleophil

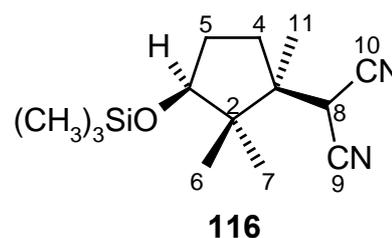
Eine Lösung von 6.5 g (37.4 mmol) **52** und 2.96 g (7.5 mmol) **107** in 400 mL Acetonitril/Wasser (10:1) wurde für 8 h bei 400 nm belichtet, danach versetzte man mit weiteren 1.1 g (3.7 mmol) **107** und belichtete erneut für weitere 8 h. Nach Aufarbeitung gemäss der allgemeinen Arbeitsvorschrift (vgl. Kap. 11.5.1) wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan : Diethylether = 20 : 1 → 5 : 1) gereinigt. Hierbei wurden 5.3 g (27.6 mmol, 74%) eines chromatographisch nicht weiter separierbaren

1:1-Diastereomerengemisches der Cyclopentane **77** und **78** erhalten. Eine indirekte Charakterisierung von **77** und **78** war durch Überführung in die chromatographisch trennbaren, korrespondierenden Trimethylsilylether **116** und **117** (s. Kap. 11.5.9) sowie deren Desilylierung zu **77** und **78** (s. Kap. 11.5.10) möglich.

11.5.9 Silylierung von **77** und **78** zu **116** und **117**

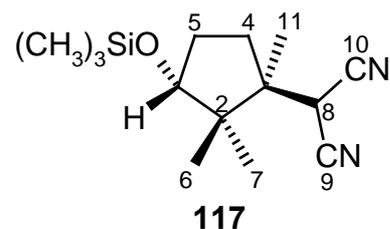
Eine Lösung von 2.0 g (10.4 mmol) eines 1:1-Diastereomerengemisches der Cyclopentane **77** und **78** und 3 mL (20.8 mmol) N-Trimethylsilylimidazol in 30 mL N,N-Dimethylformamid wurde bei 0 °C unter Argon mit wenigen Tropfen einer Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (1.0 M in THF) versetzt. Nach 30 minütigem Rühren liess man den Ansatz auf Raumtemperatur erwärmen und goss 100 mL dest. Wasser hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde fünfmal mit je 50 mL Diethylether extrahiert; die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 30 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan : Diethylether = 100 : 0 → 30 : 1) lieferte die Cyclopentylsilylether **116** (1.34 g, 5.0 mmol, 49%) und **117** (1.29 g, 4.9 mmol, 47%) in nahezu quantitativer Ausbeute.

2-(1,2,2-Trimethyl-3c-trimethylsilanoxy-cyclopent-1r-yl)-propandinitril



- ¹**H-NMR** (¹H, ¹H-COSY, 270 MHz, CDCl₃) : δ = 4.52 (s, 1H, **8-H**), 3.79 (dd, 1H, **1-H**), 2.14 - 1.96 (m, 2H, **4-H_a** und **5-H_a**), 1.82 - 1.68 (m, 1H, **4-H_b**), 1.57 - 1.43 (m, 1H, **5-H_b**), 1.29 (s, 3H, **11-H**), 0.99 (s, 3H, **6-H**), 0.92 (s, 3H, **7-H**), 0.08 (s, 9H, -Si(CH₃)₃).
- NOE** (270 MHz, CDCl₃; Einstrahlung → NOE) : 4.52 (**8-H**) → 0.99 ([s], **6-H**); 3.79 (**1-H**) → 0.92 ([m], **7-H**); 1.29 (**11-H**) → 0.99 ([w], **6-H**), 0.92 ([s], **7-H**); 0.99 (**6-H**) → 4.52 ([s], **8-H**); 0.92 (**7-H**) → 3.79 ([s], **1-H**), 1.29 ([s], **11-H**).
- ¹³**C-NMR** (BB, DEPT, ¹³C, ¹H-COSY, 67.9 MHz, CDCl₃) : 113.39 (C_q, C-**10** or C-**9**), 113.23 (C_q, C-**9** or C-**10**), 81.32 (CH, C-**1**), 48.05 (C_q, C-**2** or C-**3**), 47.71 (C_q, C-**3** or C-**2**), 35.09 (CH₂, C-**4**), 31.41 (CH, C-**8**), 30.29 (CH₂, C-**5**), 23.23 (CH₃, C-**7**), 20.15 (CH₃, C-**11**), 18.22 (CH₃, C-**6**), -0.14 (3 CH₃, -Si(CH₃)₃).
- MS** (% rel. Int.) : 264 (8, M⁺, C₁₄H₂₄N₂OSi), 249 (10), 199 (33, M⁺ - CH(CN)₂), 129 (76), 119 (30), 83 (100), 75 (29), 73 (51), 55 (17); 45 (11), 41 (15).
- IR** (KBr) : 2962 (s), 2902 (m), 2251 (w, C≡N), 1471 (m), 1253 (s), 1124 (m), 1085 (m), 1058 (m), 902 (s), 866 (m), 843 (s), 751 (m) cm⁻¹.

2-(1,2,2-Trimethyl-3*t*-trimethylsilanoxy-1*r*-cyclopentyl)-propandinitril



- ¹H-NMR** (¹H,¹H-COSY, 270 MHz, CDCl₃) : 3.75 (dd, 1H, **1-H**, ³J_{1,5a} = 6.6 Hz, ³J_{1,5b} = 3.2 Hz), 3.60 (s, 1H, **8-H**), 2.14 - 2.00 (m, 1H, **5-H_β**), 1.97 - 1.86 (m, 1H, **4-H_α**), 1.82 - 1.70 (m, 1H, **4-H_β**), 1.64 - 1.52 (m, 1H, **5-H_α**), 1.43 (s, 3H, **11-H**), 1.04 (s, 3H, **7-H**), 0.94 (s, 3H, **6-H**), 0.06 (s, 9H, -Si(CH₃)₃).
- NOE** (270 MHz, CDCl₃ ; Einstrahlung → NOE) : 3.75 (**1-H**) → 2.14 - 2.00 ([s], **5-H_β**), 1.04 ([m], **7-H**), 0.94 ([s], **6-H**); 3.60 (**8-H**) → 1.82 - 1.70 ([m], **4-H_β**), 0.94 ([s], **6-H**); 1.43 (**11-H**) → 3.60 ([w], **8-H**), 1.97 - 1.86 ([m], **4-H_α**), 1.04 [s], **7-H**); 1.04 (**7-H**) → 1.43 ([s], **11-H**); 0.94 (**6-H**) → 3.74 ([w], **1-H**), 3.60 ([s], **8-H**).
- ¹³C-NMR** (BB, DEPT, ¹³C,¹H-COSY, 67.9 MHz, CDCl₃) : 113.03 (C_q, C-**9** oder C-**10**), 112.51 (C_q, C-**10** oder C-**9**), 82.82 (CH, C-**1**), 48.33 (C_q, C-**2** oder C-**3**), 47.63 (C_q, C-**3** oder C-**2**), 36.26 (CH₂, C-**5**), 31.86 (CH, C-**8**), 31.04 (CH₂, C-**4**), 24.12 (CH₃, C-**6**), 21.35 (CH₃, C-**11**), 18.86 (CH₃, C-**7**), -0.12 (3 CH₃, -Si(CH₃)₃).
- MS** (% re. Int.) : 264 (7, M⁺, C₁₄H₂₄N₂OSi), 199 (30, M⁺ - CH(CN)₂), 129 (69), 109 (31), 83 (100), 75 (32), 73 (53), 55 (18), 45 (11), 41 (16).
- IR** (KBr) : 2961 (s), 2898 (m), 2252 (w, C≡N), 1465 (m), 1383 (m), 1252 (s), 1069 (s), 907 (s), 841 (s) 749 (m) cm⁻¹.
- Smp.** 45-47 °C.

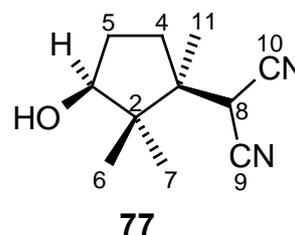
11.5.10 Synthese von 77 und 78 durch Desilylierung von 116 und 117

11.5.10.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1.0 g (3.8 mmol) des Cyclopentylsilylethers in 50 mL Tetrahydrofuran wurde bei 0 °C unter Argon mit 4.5 mL einer Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (1.0 M in THF) versetzt und für 10 min gerührt. Danach liess man auf Raumtemperatur kommen, rührte für weitere 10 min und versetzte mit 100 mL Diethylether. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit je 20 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet getrocknet und am Rotationsverdampfer von Lösungsmittel befreit. Anschliessende Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan : Diethylether = 10 : 1 → 5 : 1) lieferte das korrespondierende Cyclopentanol in nahezu quantitativer Ausbeute.

11.5.10.2 Desilylierung von 77

2-(3c-Hydroxy-1,2,2-trimethyl-1r-cyclopentyl)-propandinitril



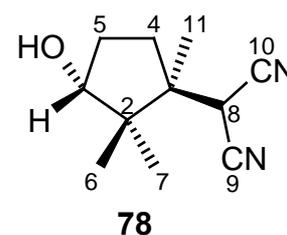
¹H-NMR (¹H,¹H-COSY, 400 MHz, CDCl₃) : 4.40 (s, 1H, **8-H**), 3.91 (dd, 1H, **1-H**), 2.16 - 2.12 (m, 1H, **5-H_α**), 2.04 - 1.96 (m, 1H, **4-H_β**), 1.81 - 1.73 (m, 1H, **4-H_α**), 1.59 - 1.53 (m, 1H, **5-H_β**), 1.29 (s, 3H, **11-H**), 1.04 (s, 3H, **6-H**), 0.99 (s, 3H, **7-H**).

NOE (270 MHz, CDCl₃ ; Einstrahlung → NOE) : 4.40 (**8-H**) → 2.04 - 1.96 ([w], **4-H_β**), 1.04 ([s], **6-H**); 3.91 (**1-H**) → 2.16 - 2.12 ([w], **5-H_α**); 1.29 (**11-H**) → 3.91 ([w], **1-H**), 1.81 - 1.73 ([w], **4-H_α**), 0.99 ([s], **7-H**); 1.04 (**6-H**) → 4.40 ([s], **8-H**); 0.99 (**7-H**) → 3.91 ([w], **1-H**), 1.81 - 1.73 ([w], **4-H_α**), 1.29 ([s], **11-H**).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C,¹H-COSY, 100.6 MHz, CDCl₃) : 113.09 (C_q, **C-9** oder **C-10**), 113.00 (C_q, **C-10** oder **C-9**), 80.80 (CH, **C-1**), 48.02 (C_q, **C-2** oder **C-3**), 47.39 (C_q, **C-3** oder **C-2**), 34.78 (CH₂, **C-4**), 31.47 (CH, **C-8**), 29.31 (CH₂, **C-5**), 22.83 (CH₃, **C-7**), 20.24 (CH₃, **C-11**), 17.62 (CH₃, **C-6**).

MS (% rel. Int.) : 192 (M⁺, C₁₁H₁₆N₂O). Exakte Angabe sind nicht möglich, da sich das *syn*-Cyclopentanol **77** schon zu Beginn der Verdampfung umlagert. Bei einer Verdampfungstemperatur von T = 0 °C ähnelt das Spektrum weitestgehend dem des *anti*-Cyclopentanol **78**, bei T = 50 °C hingegen dem des bicyclischen Umlagerungsproduktes **118**.

IR (KBr) : 3323 (brs), 2970 (s), 2919 (m), 2255 (w), 2170 (w), 1379 (w), 1629 (w), 1469 (w), 1069 (s) cm⁻¹.

2-(3*t*-Hydroxy-1,2,2-trimethyl-1r-cyclopentyl)-propandinitril

¹H-NMR (¹H,¹H-COSY, 400 MHz, CDCl₃) : 3.86 (dd, 1H, **1-H**), 3.63 (s, 1H, **8-H**), 2.22 - 2.16 (m, 1H, **5-H_β**), 1.97 - 1.90 (m, 1H, **4-H_α**), 1.82 - 1.76 (m, 1H, **4-H_β**), 1.70 - 1.62 (m, 1H, **5-H_α**), 1.45 (s, 3H, **11-H**), 1.13 (s, 3H, **7-H**), 0.97 (s, 3H, **6-H**).

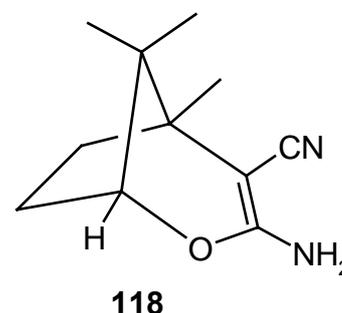
NOE (270 MHz, CDCl₃ ; Einstrahlung → NOE) : 3.86 (**1-H**) → 2.22 - 2.16 ([m], **5-H_β**); 3.63 (**8-H**) → 0.97 ([s], **6-H**); 1.45 (**11-H**) → 1.97 - 1.90 ([m], **4-H_α**), 1.13 ([s], **7-H**); 1.13 (**7-H**) → 1.45 ([s], **11-H**); 0.97 (**6-H**) → 3.86 ([m], **1-H**), 3.63 ([s], **8-H**).

$^{13}\text{C-NMR}$	(BB, DEPT, $^{13}\text{C}, ^1\text{H-COSY}$, 67.9 MHz, CDCl_3) : 112.84 (C_q , C-9 oder C-10), 112.35 (C_q , C-10 oder C-9), 82.83 (CH, C-1), 48.38 (C_q , C-2 oder C-3), 47.48 (C_q , C-3 oder C-2), 36.17 (CH_2), 31.74 (CH, C-8), 30.08 (CH_2), 24.18 (CH_3 , C-6), 21.12 (CH_3 , C-11), 18.29 (CH_3 , C-7).
MS	(% rel. Int.) : 192 (1, M^+ , $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$), 149 (9), 109 (27), 108 (19), 93 (12), 86 (30), 83 (41), 71 (47), 63 (10), 57 (100), 43 (22), 41 (20).
IR	(KBr) : 3524 (brs, OH), 2997 (m), 2972 (s), 2919 (s), 2261 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1465 (s), 1382 (s), 1047 (s), 1024(s), 956 (m) cm^{-1} .

11.5.11 Thermische Umlagerung von 77 zum cyclischen O,N-Keten-acetal

Eine Lösung von 3.8 g (19 mmol) eines Gemisches von **77** und **78** (1:1 laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie) in 200 mL Diethylether wurde mit 50 g Kieselgel am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das Kieselgel mit den adsorbierten Cyclopentanolen wurde für 1 h bei 80 °C unter Rühren im Vakuum (Ölpumpe) erhitzt. Nachfolgende Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan : Diethylether = 30 : 1 \rightarrow 5 : 1), wobei das Kieselgel mit den adsorbierten Thermolyseprodukten zur Beschickung einer Vorsäule verwendet wurde, lieferte 1.86 g (9.7 mmol, 98%) des anti-Cyclopentanols **78** sowie 1.74 g (9.1 mmol, 94%) des Umlagerungsproduktes **118**.

3-Amino-4-carbonitril—5c,8,8-trimethyl-(1*r*H)-2-oxabicyclo[3.2.1]oct-3-en



$^1\text{H-NMR}$	($^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$, 400 MHz, CDCl_3) : 4.06 (d, 1H), 2.05 – 1.95 (m, 2H), 1.88 – 1.77 (m, 2H), 1.06 (s, 3H), 0.93 (s, 3H), (0.87, s, 3H).
$^{13}\text{C-NMR}$	(BB, DEPT, $^{13}\text{C}, ^1\text{H-COSY}$, 100.6 MHz, CDCl_3) : 162.3 (C_q), 120.8 (C_q), 88.2 (CH), 65.8 (C_q), 42.9 (C_q), 41.6 (C_q), 41.1 (CH_2), 29.9 (CH_2), 19.8 (CH_3), 17.5 (CH_3), 15.9 (CH_3).
MS	(% rel. Int.) : 192 (25, M^+ , $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$), 149 (23), 124 (43), 96 (12), 69 (100), 41 (50).
IR	(KBr) 3417 (m), 3324 (m), 2968 (m), 2170 (s), 1630 (s), 1578 (s), 1423 (m), 1053 (m) cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalyse

Aus *n*-Pentan/Diethylether kristallisiert; Kristallgrösse 0.56 x 0.55 x 0.32 mm. Dimensionen der Einheitszelle $a = 12.903(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $b = 13.051(3)$ Å, β

= 92.16(1), $c = 13.381(1)$ Å, $\gamma = 90^\circ$. Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr.14), $V = 2251.8(5)$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.134$ g cm⁻³, $T = 293$ K, $R = 0.0782$, $wR = 0.1091$, 3502 beobachtete Reflexe.

Kristallstruktur und Nummerierung der Atome siehe Abb. 7.8.

Bindungslängen in [Å]:

N(1) - C(1)	1.344(3)	N(2) - C(11)	1.144(3)
N(3) - C(12)	1.333(4)	N(4) - C(22)	1.150(3)
O(1) - C(1)	1.350(3)	O(1) - C(6)	1.471(4)
O(2) - C(12)	1.343(3)	O(2) - C(17)	1.468(4)
C(1) - C(2)	1.350(3)	C(2) - C(3)	1.527(3)
C(2) - C(11)	1.409(3)	C(3) - C(4)	1.551(5)
C(3) - C(7)	1.534(4)	C(3) - C(10)	1.512(4)
C(4) - C(5)	1.549(6)	C(5) - C(6)	1.532(6)
C(6) - C(7)	1.500(5)	C(7) - C(8)	1.536(6)
C(7) - C(9)	1.549(5)	C(12) - C(13)	1.359(3)
C(13) - C(14)	1.531(3)	C(13) - C(22)	1.395(3)
C(14) - C(15)	1.559(4)	C(14) - C(18)	1.546(4)
C(14) - C(21)	1.515(4)	C(15) - C(16)	1.535(6)
C(16) - C(17)	1.538(5)	C(17) - C(18)	1.489(5)
C(18) - C(19)	1.537(4)	C(18) - C(20)	1.525(5)

Bindungswinkel in [°]:

C(6) - O(1) - C(1)	114.2(2)	C(17) - O(2) - C(12)	115.4(2)
C(2) - C(1) - O(1)	121.7(2)	C(2) - C(1) - N(1)	127.3(2)
O(1) - C(1) - N(1)	110.9(2)	C(11) - C(2) - C(3)	120.7(2)
C(11) - C(2) - C(1)	117.7(2)	C(3) - C(2) - C(1)	121.4(2)
C(10) - C(3) - C(7)	116.8(2)	C(10) - C(3) - C(4)	113.1(3)
C(10) - C(3) - C(2)	111.8(2)	C(7) - C(3) - C(4)	101.9(3)
C(7) - C(3) - C(2)	106.2(2)	C(4) - C(3) - C(2)	106.1(2)
C(5) - C(4) - C(3)	103.9(3)	C(6) - C(5) - C(4)	104.1(3)
C(7) - C(6) - C(5)	106.5(3)	C(7) - C(6) - O(1)	109.1(3)
C(5) - C(6) - O(1)	110.7(3)	C(9) - C(7) - C(8)	109.2(3)
C(9) - C(7) - C(6)	108.0(3)	C(9) - C(7) - C(3)	112.0(3)
C(8) - C(7) - C(6)	114.2(3)	C(8) - C(7) - C(3)	113.9(3)
C(6) - C(7) - C(3)	99.2(2)	C(2) - C(11) - N(2)	179.5(3)
C(13) - C(12) - O(2)	121.7(2)	C(13) - C(12) - N(3)	126.6(3)

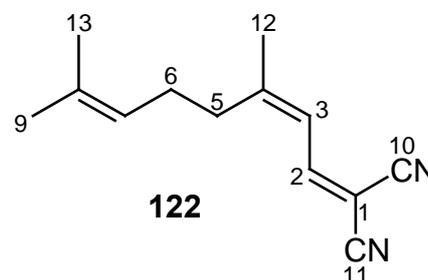
O(2) - C(12) - N(3)	111.8(2)	C(22) - C(13) - C(14)	121.4(2)
C(22) - C(13) - C(12)	118.2(2)	C(14) - C(13) - C(12)	120.5(2)
C(21) - C(14) - C(18)	117.2(2)	C(21) - C(14) - C(15)	111.8(3)
C(21) - C(14) - C(13)	111.5(2)	C(18) - C(14) - C(15)	101.7(2)
C(18) - C(14) - C(13)	106.6(2)	C(15) - C(14) - C(13)	107.2(2)
C(16) - C(15) - C(14)	103.3(3)	C(17) - C(16) - C(15)	105.3(3)
C(18) - C(17) - C(16)	105.4(3)	C(18) - C(17) - O(2)	110.4(3)
C(16) - C(17) - O(2)	109.6(3)	C(20) - C(18) - C(19)	108.9(3)
C(20) - C(18) - C(17)	113.4(3)	C(20) - C(18) - C(14)	113.5(3)
C(19) - C(18) - C(17)	109.1(3)	C(19) - C(18) - C(14)	112.7(3)
C(17) - C(18) - C(14)	99.1(2)	C(13) - C(22) - N(4)	179.4(3)

11.6 Belichtungen an $\alpha,\beta;\gamma,\delta$ -ungesättigten 1,1-Dicarbonitrilen

11.6.1 Synthese von **122** und **123**

Eine Lösung von 2.41 g (15.83 mmol) Citral (durch Gaschromatographie als 5:4-Mischung von Geranial (**125**) und Neral (**124**) bestimmt), und 1.15 g (17.41 mmol) Malonsäuredinitril in 100 mL Dichlormethan wurde mit 10.50 g wasserfreiem Calciumsulfat sowie mit je 5 Tropfen konz. Essigsäure und Piperidin versetzt und für 3h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Nach Absaugen über Kieselgur und sorgfätigem Auswaschen des Rückstands mit 300 mL Diethylether wurde die tiefgelbe Lösung i. Vak. eingedampft. Säulenchromatographische Trennung des öligen Rückstands (300 g Kieselgel, n-Pentan : Diethylether = 8:1) lieferte 1.30 g (6.50 mmol) des *cis*-Dinitrils **122** sowie 1.63 g (8.15 mmol) des *trans*-Dinitrils **123** in einer Gesamtausbeute von 92 %.

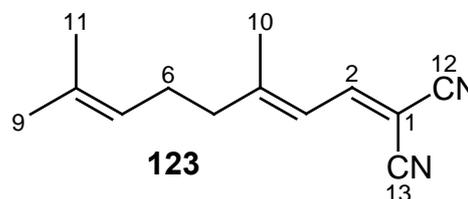
(3Z)-4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatrien-1,1-dicarbonitril



$^1\text{H-NMR}$ ($^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$, 270 MHz, CDCl_3) : 7.66 (d, 1H, **2-H**, $J_{2,3} = 12.18$ Hz), 6.48 (dd, 1H, **3-H**, $J_{3,2} = 12.16$ Hz, $J = 1.30$ Hz), 5.02 (tm, 1H, **7-H**, $J = 7.33$ Hz), 2.37 (t, 2H, **5-H**, $J = 7.31$ Hz), 2.18 (m, 2H, **6-H**, $J = 7.27$ Hz), 2.08 (d, 3H, **10-H**, $J = 1.33$ Hz), 1.69 (q, 3H, **9-H**, $J = 1.25$ Hz), 1.58 (d, 3H, **11-H**, $J = 1.15$ Hz).

NOE	(400 MHz, CDCl ₃ ; Einstrahlung → NOE) : 6.47 (3-H) → 2.06 ([s], 12-H); 2.36 (5-H) → 7.65 ([s], 2-H); 2.06 (12-H) → 6.47 ([s], 3-H).
¹³C-NMR	(BB, DEPT, ¹³ C, ¹ H-COSY, 67.9 MHz, CDCl ₃) : 164.75 (C _q , C-4), 155.79 (CH, C-2), 134.31 (C _q , C-8), 122.32 (CH, C-3 oder C-7), 121.84 (CH, C-7 oder C-3), 113.94 (C _q , C-10 oder C-11), 111.69 (C _q , C-11 oder C-10), 80.70 (C _q , C-1), 34.06 (CH ₂ , C-5), 26.74 (CH ₂ , C-6), 25.98 (CH ₃ , C-9), 25.57 (CH ₃ , C-12), 17.16 (CH ₃ , C-13).
MS	(% rel. Int.) : 200 (5, M ⁺ , C ₁₃ H ₁₆ N ₂), 158 (3), 104 (1), 91 (1), 77 (3), 70 (5), 69 (100), 53 (5), 41 (62), 39 (11), 27 (9).
IR	(KBr) : 2966 (m), 2914 (m), 2224 (s, C≡N, konjugiert), 1610 (s, C=C), 1554 (m, C=C), 1439 (m), 1375 (m), 1362 (m), 1197 (m).
UV	(CH ₃ CN) : λ _{max} = 309 nm (ε = 23605).

(3E)-4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatrien-1,1-dicarbonitril

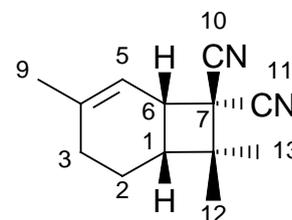


¹H-NMR	(¹ H, ¹ H-COSY, 270 MHz, CDCl ₃) : 7.72 (d, 1H, 2-H , J _{2,3} = 12.18 Hz), 6.48 (dq, 1H, 3-H , J _{3,2} = 13.13 Hz, J _{3,10} = 1.23 Hz), 5.04 (tm, 1H, 7-H , J = 6.96 Hz, J = 1.44 Hz), 2.34 (tm, 2H, 5-H , J = 7.52 Hz), 2.23 (tm, 2H, 6-H , J = 7.66 Hz), 2.02 (d, 3H, 12-H , J = 1.35 Hz), 1.69 (q, 3H, 9-H , J = 1.25 Hz), 1.61 (d, 3H, 13-H , J ~ 1.0 Hz).
NOE	(400 MHz, CDCl ₃ ; Einstrahlung → NOE) : 6.47 (3-H) → 2.32 ([s], 5-H); 2.32 (5-H) → 6.47 ([s], 3-H); 2.01 (12-H) → 7.71 ([s], 2-H).
¹³C-NMR	(BB, DEPT, ¹³ C, ¹ H-COSY, 67.9 MHz, CDCl ₃) : 164.95 (C _q , C-4), 155.93 (CH, C-2), 133.35 (C _q , C-8), 122.10 (CH, C-3 oder C-7), 121.44 (CH, C-7 oder C-3), 113.90 (C _q , C-10 oder C-11), 111.69 (C _q , C-11 oder C-10), 81.21 (C _q , C-1), 41.00 (CH ₂ , C-5), 26.06 (CH ₂ , C-6), 25.57 (CH ₃ , C-9), 18.84 (CH ₃ , C-12), 17.70 (CH ₃ , C-13).
MS	(% rel. Int.) : 200 (5, M ⁺ , C ₁₃ H ₁₆ N ₂), 104 (1), 91 (1), 77 (3), 69 (100), 41 (56), 39 (11) 27 (9).
IR	(KBr) : 2966 (m), 2930 (m), 2913 (m), 2855 (m), 2224 (s, C≡N, konjugiert), 1611 (s, C=C), 1557 (m, C=C), 1440 (m), 1375 (m), 1224 (m), 608 (m).
UV	(CH ₃ CN) : λ _{max} = 309 nm (ε = 25405).

11.6.2 [2+2]-Cycloaddition von **122** und **123** bei direkter Belichtung

Eine Lösung von 4.0 g (20 mmol) eines 1:1-Gemisches von **122** und **123** in 400 mL Acetonitril wurde für 24 h bei 300 nm belichtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der leicht gelbliche, feste Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan : Diethylether = 50 : 1 → 10 : 1) gereinigt. Es wurden 3.4 g (17 mmol, 85%) des Bicyclus **126** in Form eines weissen, wachsartigen Feststoffs.

(1*r*H, 6*c*H)-7,7-Dicarbonitril-4,8,8-trimethyl-bicyclo[4.2.0]oct-4-en



¹H-NMR (¹H, ¹H-COSY, 270 MHz, CDCl₃) : 5.43 (m, 1H, **5-H**), 3.38 (dm, 1H, **6-H**, J = 8.2 Hz), 2.14 (ddm, 1H, **1-H**, J = 8.9 Hz, J = 7.5 Hz), 2.02 (dm, 1H, **3-H_a**, J = 4 Hz), 1.97 (dd, 1H, **3-H_b**, J = 4.5 Hz, J = 2.8 Hz), 1.83 - 1.76 (m, 2H, **2-H**), 1.79 (s, 3H, **9-H**), 1.51 (s, 3H, **12-H**), 1.29 (s, 3H, **13-H**).

NOE (400 MHz, CDCl₃; Einstrahlung → NOE) : 5.43 (**5-H**) → 3.38 ([s], **6-H**), 1.79 ([s], **9-H**); 3.38 (**6-H**) → 5.43 ([s], **5-H**), 2.14 ([s], **1-H**), 1.51 ([s], **12-H**); 2.14 (**1-H**) → 3.38 ([s], **6-H**), 1.51 ([s], **12-H**); 1.51 (**12-H**) → 3.38 ([s], **6-H**), 2.14 ([s], **1-H**), 1.29 ([s], **13-H**).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C, ¹H-COSY, 67.9 MHz, CDCl₃) : 143.52 (C_q, **C-4**), 115.22 (CH, **C-5**), 114.78 (C_q, **C-10** oder **C-11**), 114.48 (C_q, **C-11** oder **C-10**), 43.22 (C_q), 40.52 (CH, **C-1**), 40.45 (C_q), 39.10 (CH, **C-6**), 27.83 (CH₃, **C-12**), 27.12 (CH₂, **C-3**), 24.25 (CH₃, **C-9**), 21.83 (CH₂, **C-2**), 20.82 (CH₃, **C-13**).

MS (% rel. Int.) : 200 (1, M⁺, C₁₃H₁₆N₂), 158 (6), 94 (100, M⁺ - C₆H₆N₂, Cyclobutanöffnung), 79 (97), 69 (37), 41 (42).

IR (KBr) : 2973 (s), 2941 (s), 2240 (s, C≡N), 1664 (m, C=C), 1469 (m), 1445 (m), 1375 (m), 1257 (m), 1159 (m), 1141 (m), 1022 (m), 849 (s) cm⁻¹.

Smp. 57-58 °C.

11.6.3 PET-Cyclisierungen von **122** und **123**

11.6.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

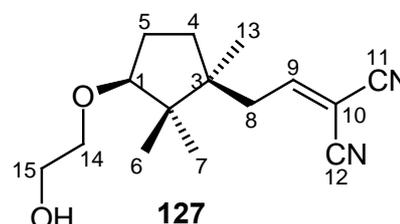
Das α,β,γ,δ-ungesättigte 1,1-Dicarbonitril **122** (alternativ wurden auch das *trans*-Isomer **123** sowie Mischungen dieser Alkene verwendet) und 0.3 Äquivalente 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (**107**) in 400 mL Acetonitril wurde mit 40 mL eines nukleophilen Lösungsmittels (Alkohol, Wasser) versetzt, für 1 h unter Einleiten von Argon bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend bei 400 nm in einem Photoreaktor unter Wasserkühlung belichtet. Nach vollständigem Abbau der Alkene (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie) wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer auf ca. 30% des ursprüng-

lichen Volumens eingengt und mit 250 mL Dichlormethan versetzt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 50 mL dest. Wasser sowie einmal mit 50 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die Isolierung der Reaktionsprodukte gelang durch Säulenchromatographie an Kieselgel.

11.6.3.2 In Anwesenheit von Ethylenglykol

Durch Umsetzung von 2.5 g (12.5 mmol) eines 1:1-Gemisches aus **122** und **123** gemäß o.g. Arbeitsvorschrift wurden nach säulenchromatographischer Reinigung der Reaktionsprodukte an Kieselgel (Dichlormethan : Diethylether = 20 : 1 → 4 : 1) die diastereomeren Cyclopentanderivate **127** (1.01 g, 3.9 mmol, 31%, und **128** (1.1 g, 4.2 mmol, 34%) in einer Gesamtausbeute von 65% erhalten.

2-[2-(3*c*-(2-Hydroxy-ethoxy)-1,2,2-trimethyl-1*r*-cyclopentyl)-ethyliden]-propandinitril



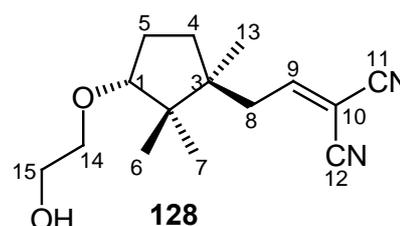
¹H-NMR (¹H,¹H-COSY, 40 MHz, CDCl₃) : 7.38 (dd, 1H, **9-H**), 3.65 – 3.62 (m, 3H, **15-H**), 3.54 – 3.49 (m, 1H, **1-H**), 3.41 – 3.36 (m, 2H, **14-H**), 2.80 – 2.74 (dd, 1H, **8-H_a**), 2.50 – 2.45 (dd, 1H, **8-H_b**), 2.10 – 2.00 (m, 1H), 1.68 – 1.52 (m, 2H), 1.47 – 1.41 (m, 1H), 0.88, s, 3H), 0.86 (s, 3H), 0.85 (s, 3H).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C,¹H-COSY, 100.6 MHz, CDCl₃) : 169.47 (CH, C-**9**), 112.06 (C_q, C-**11** o. C-**12**), 110.72 (C_q, C-**12** o. C-**11**), 90.31 (C_q, C-**10**), 88.02 (CH, C-**1**), 71.30 (CH₂, C-**14**), 61.85 (CH₂, C-**15**), 47.31 (C_q), 46.35 (C_q), 40.84 (CH₂), 34.12 (CH₂), 27.40 (CH₂), 22.84 (CH₃), 21.95 (CH₃), 17.46 (CH₃).

MS (% rel. Int.) : 262 (2, M⁺, C₁₅H₂₂N₂O₂), 109 (28), 101 (100), 83 (35), 69 (10), 57 (48), 55 (17), 45 (24), 43 (13), 41 (17).

IR (KBr, Film) 3439 (brm, OH), 2967 (s), 2877 (s), 2236 (m, C≡N), 1602 (m), 1461 (brm), 1108 (brs), 1059 (brs) cm⁻¹.

2-[2-(3*t*-(2-Hydroxy-ethoxy)-1,2,2-trimethyl-1*r*-cyclopentyl)-ethyliden]-propandinitril

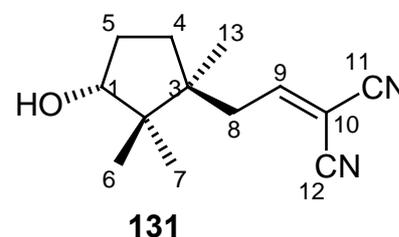


$^1\text{H-NMR}$	($^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$, 400 MHz, CDCl_3) : 7.38 (dd, 1H, 9-H), 3.66- 3.61 (m, 2H, 15-H), 3.55 – 3.47 (m, 2H, 1-H und 14-H_a) 3.41 – 3.37 (m, 1H, 14-H_b), 2.51 – 2.39 (m, 2H), 2.11 – 2.02 (m, 2H), 1.61 – 1.53 (m, 3H), 0.96 (s, 3H), 0.87 (s, 6H).
$^{13}\text{C-NMR}$	(BB, DEPT, $^{13}\text{C}, ^1\text{H-COSY}$, 100.6 MHz, CDCl_3) : 169.10 (CH, C- 9), 112.02 (C_q , C- 11 oder C- 12), 110.00, (C_q , C- 12 oder C- 11), 90.69 (C_q , C- 10), 88.73 (CH, C- 1), 71.08 (CH_2 , C- 14), 61.88, CH_2 , C- 15), 47.56 (C_q , C- 2 oder C- 3), 46.87 (C_q , C- 3 oder C- 2), 40.97 (CH_2), 34.38 (CH_2), 27.90 (CH_2), 23.38 (CH_3), 21.83 (CH_3), 17.88 (CH_3).
MS	(% rel. Int.) : 262 (1, M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$), 201 (4), 200 (6), 171 (7), 120(5), 109 (27), 101 (100), 95 (7), 83 (34), 71 (7), 69 (9), 57 (46), 45 (23), 42 (12).
IR	(KBr) 2424 (brm, OH), 2959 (s), 2876 (s), 2237 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1602 (s), 1463 (s), 1390 (m), 1106 (s), 1060 (s) cm^{-1} .

11.6.3.3 In Anwesenheit von Wasser

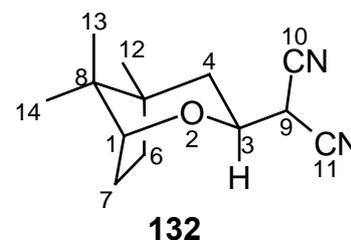
Eine Lösung von 1.9 g (9.5 mmol) **122** wurde nach o.g. Arbeitsvorschrift in Anwesenheit von Wasser bei 400 nm belichtet. Säulenchromatographischer Reinigung der Produkte an Kieselgel (Dichlormethan : Diethylether = 40 : 1 \rightarrow 4 : 1) lieferte das *trans*-Cyclopentanol **131** (0.65 g, 3 mmol, 31%) sowie den bicyclischen Ether **132** (0.73 g, 3.3 mmol, 35%).

2-[2-(3*t*-Hydroxy-1,2,2-trimethyl-1*r*-cyclopentyl)-ethyliden]-propandinitril



$^1\text{H-NMR}$	($^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$, 400 MHz, CDCl_3) : 7.39 (dd, 1H, 9-H), 3.90 (dd, 1H, 1-H), 2.54 – 2.41 (m, 2H), 2.21 – 2.11 (m, 1H), 1.63 – 1.51 (m, 3H), 1.02 (s, 3H), 0.89 (s, 3H), 0.87 (s, 3H).
$^{13}\text{C-NMR}$	(BB, DEPT, $^{13}\text{C}, ^1\text{H-COSY}$, 100.6 MHz, CDCl_3) : 169.04 (CH, C- 9), 112.09 (C_q , C- 11 oder C- 12), 110.62 (C_q , C- 12 oder C- 11), 90.78 (C_q , C- 10), 81.00 (CH, C- 1), 47.36 (C_q , C- 2 oder C- 3), 46.88 (C_q , C- 3 oder C- 2), 34.42 (CH_2), 30.59 (CH_2), 22.87 (CH_3), 22.25 (CH_3), 17.49 (CH_3).
IR	(KBr) : 3478 (m, br, OH), 2966 (s), 2877 (m), 2237 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1734 (s), 1602 (m), 1463 (m), 1390 (m), 1380 (m), 1098 (m), 1068 (m) cm^{-1} .

2-(5,8,8-Trimethyl-2-oxa-bicyclo[3.2.1]oct-3-exo-yl)-propanitril



¹H-NMR (¹H, ¹H-COSY, 400 MHz, CDCl₃) : 4.15 (dt, 1H, **3-H**, J = 11.5 Hz, J = 4.7 Hz), 3.80 (d, 1H, **9-H**, J = 5Hz), 3.78 (d, 1H, **1-H**, J = 4.8 Hz), 1.99 - 1.90 (m, 1H), 1.83 - 1.71 (m, 3H), 1.60 - 1.53 (m, 1H, **6-H_{endo}**), 1.30, dd, 1H, **4-H_{eq}**, J = 12.8 Hz, J = 4.4 Hz), 1.06 (s, 3H, **13-H**), 0.94 (s, 3H, **12-H**), 0.77 (s, 3H, **14-H**).

¹³C-NMR (BB, DEPT, ¹³C, ¹H-COSY, 100.6 MHz, CDCl₃) : 111.24 (C_q, **C-10** oder **C-11**), 111.05 (C_q, **C-11** oder **C-10**), 86.06 (CH, **C-3**), 68.46 (CH, **C-1**), 44.26 (C_q, **C-5** oder **C-8**), 42.56 (C_q, **C-8** oder **C-5**), 38.39 (CH₂, **C-4**), 34.39 (CH₂, **C-6**), 29.14 (CH, **C-9**), 26.30 (CH₂, **C-7**), 21.20 (CH₃, **C-14**), 19.71 (CH₃, **C-12**), 16.84 (CH₃, **C-13**).

MS (% rel. Int.) : 218 (100, M⁺, C₁₃H₁₈N₂O), 203 (23, M⁺ - CH₃), 190 (37, M⁺ - CN), 175 (95), 153 (17, M⁺ - CH(CN)₂), 148 (16), 125 (25), 120 (12), 109 (93), 95 (18), 71 (88), 69 (62), 55 (51), 43 (86), 41 (990), 39 (31).

IR (KBr) : 2958 (s), 2259 (w, C≡N), 1474 (m), 1449 (m), 1392 (m), 1374 (m), 1163 (m), 1133 (m), 1104 (m), 1083 (s), 1061 (s) cm⁻¹.

12 Tcl/Tk-Skripte

Tcl (*Tool Command Language*) ist eine von OSTERHOUT^[77] entwickelte Skriptsprache, Tk (*Toolkit*) bezeichnet eine Tcl-Erweiterung zur Entwicklung grafischer Benutzerschnittstellen (GUI, *graphical user interface*) für das X Window-System. Tcl ist nicht typisiert, verfügt aber über einen umfangreichen Befehlsatz an gängigen Kontrollstrukturen und erlaubt die Kommunikation mit einer Vielzahl von Anwendungsprogrammen. Tcl-Anwendungen werden in der Regel nicht kompiliert, sondern jeweils innerhalb der für viele Plattformen frei erhältlichen Interpreter wie *tclsh (tcl shell)* oder *wish (windowing shell)* ausgeführt. Hiermit grundsätzlich verbundene Performance-Verluste werden durch die kurzen Entwicklungszeiten (*rapid prototyping*) kompensiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Tcl/Tk-Skripte zur Automatisierung von Abläufen in dem *molecular modelling*-Paket HyperChem sowie zur Datenumwandlung (z.B. HyperChem → GEPOL93 und HyperChem → PLATON) verwendet. Unter anderem wurden hierzu die folgenden Skripte erstellt:

12.1 Automatische Erzeugung von Torsionsprofilen mit HyperChem

```
# Dihedral.tcl
# dihedral driver for HyperChem
# based on a HyperChem HCL script provided by Ron Starkey

# window title
wm title . "Dihedral Driver"

array set TorsionData [list \
    {Name} {Fixed} \
    {ForceConstant} 200 \
    {Initial} {-180} \
    {Final} {180} \
    {Step} {10} ]

set OutputFile {c:/temp/torsion.txt}

array set Caption [list \
    1 "initial value : " \
    2 "final value : " \
    3 "step width : " \
    4 "force constant : " \
    5 "output file : "]

foreach i {1 2 3 4 5} {
    label .lbl$i -text $Caption($i)
    entry .ent$i -bg white
}

.ent1 configure -textvariable TorsionData(Initial)
.ent2 configure -textvariable TorsionData(Final)
.ent3 configure -textvariable TorsionData(Step)
.ent4 configure -textvariable TorsionData(ForceConstant)
.ent5 configure -textvariable OutputFile
```

```

foreach i {1 2 3 4 5} {
  grid config .lbl$i -column 0 -row [expr $i-1] -sticky "e"
  grid config .ent$i -column 1 -row [expr $i-1] -sticky "ew"
}

button .btnRun -text "Run" -command "DihedralScan"
grid config .btnRun -column 0 -row 6 -columnspan 2

proc DihedralScan {} {
  global TorsionData
  global OutputFile
  # general settings for MM+ calculation

  hcExec "calculation-method MolecularMechanics"
  hcExec "molecular-mechanics-method mm+"
  hcExec "menu-build-calculate-types"
  hcExec "optim-convergence 0.01"
  hcExec "optim-max-cycles 1000"

  set filOutput [open $OutputFile w+]
  puts $filOutput {dihedral angle, total energy [kcal/mole], converged}

  hcExec "name-selection $TorsionData(Name)"
  hcExec "select-none"

  for {set Angle $TorsionData(Initial)} {$Angle <= $TorsionData(Final)}
    {incr Angle $TorsionData(Step)} {
      hcExec "select-name $TorsionData(Name)"
      hcExec "set-bond-torsion $Angle"
      hcExec "restraint $TorsionData(Name), $Angle,
        $TorsionData(ForceConstant)"
      hcExec "select-none"
      hcExec "use-restraint $TorsionData(Name), YES"
      hcExec "do-optimization"
      hcExec "query-response-has-tag NO"
      set IsConverged [hcQuery "optim-converged"]
      hcExec "query-response-has-tag YES"
      hcExec "use-no-restraints"
      hcExec "do-single-point"
      hcExec "query-response-has-tag NO"
      set Energy [hcQuery "total-energy"]
      hcExec "query-response-has-tag YES"
      puts $filOutput "$Angle, $Energy, $IsConverged"
    }
  close $filOutput
}

```

12.2 Extraktion von von PLATON-Eingabedateien (*.spf) aus HyperChem-Strukturdateien (*.hin)

```

# hin2spf.tcl
# converts Hyperchem HIN files to PLATON SPF files
# grid packing is based on a sample provided by Eric Foster-Johnson

# Window Title
wm title . "HIN -> SPF converter"

# Menubar
frame .menubar -bd 2 -relief raised

```

```

menubutton .menubar.file -underline 0 -text "File" -menu
.menubar.file.menu
menu .menubar.file.menu
.menubar.file.menu add command -label "Open" -underline 1 -command {
HINOpen }
.menubar.file.menu add command -label "Exit" -underline 1 -command { exit
}
pack .menubar.file -side left

# Toolbar
frame .toolbar -bd 2 -relief groove
button .toolbar.btnConvert -text "Convert" -command { HINConvert }
label .toolbar.lblOutputFile -text "SPF filename : "
entry .toolbar.entOutputFile -bg white -textvariable DataFile(OutputName)
pack .toolbar.btnConvert -side left
pack .toolbar.lblOutputFile -side left
pack .toolbar.entOutputFile -side left -expand true -fill x

# Main Area (serves as a dummy)
frame .main
pack .main

# Statusbar
frame .statusbar -bd 1 -relief flat
label .statusbar.inputfile -relief sunken -bd 2 -bg yellow -anchor w -
padx 5 \
-textvariable DataFile(InputName)
label .statusbar.inputtype -relief sunken -bd 2 -width 5 \
-textvariable DataFile(InputFormat)

pack .statusbar.inputfile -side left -expand 1 -fill x
pack .statusbar.inputtype -side right

grid config .menubar -column 0 -row 0 -columnspan 1 -rowspan 1 -sticky
"snew"
grid config .toolbar -column 0 -row 1 -columnspan 1 -rowspan 1 -sticky
"snew"
grid config .main -column 0 -row 2 -columnspan 1 -rowspan 1 -sticky
"snew"
grid config .statusbar -column 0 -row 3 -columnspan 1 -rowspan 1 \
-sticky "snew"
grid columnconfigure . 0 -weight 1
grid rowconfigure . 2 -weight 1

# Tcl doesn't support DDE → open HIN files with script
proc HINOpen {} {
    global DataFile
    hcExec "query-response-has-tag NO"
    hcExec "menu-file-open"
    set DataFile(InputName) [hcQuery "current-file-name"]
    set DataFile(InputFormat) [hcQuery "file-format"]
    regsub -nocase ".hin" $DataFile(InputName) ".spf" DataFile(OutputName)
}

proc HINConvert {} {
    global DataFile
    hcExec "query-response-has-tag NO"
    if {$DataFile(InputFormat) == "HIN"} {
        set NumAtoms [hcQuery "atom-count 1"]
        set filOutput [open $DataFile(OutputName) w+]
        for {set i 1} {$i <= $NumAtoms} {incr i 1} {
            set strSymbol [hcQuery "atomic-symbol($i,1)"]
            set strXYZ [hcQuery "coordinates($i,1)"]
            scan $strXYZ "%f,%f,%f" Coordinates(X) Coordinates(Y)
            Coordinates(Z)
            set strSymbol $strSymbol$i
        }
    }
}

```

```
    set w1 [expr 15-[string length $strSymbol]]
    puts $filOutput "$strSymbol [format %$w1.4f $Coordinates(X)]\
    [format %10.4f $Coordinates(Y)]\
    [format %10.4f $Coordinates(Z)]"
  }
close $filOutput
}
```

13 Literaturverzeichnis

1. L. Ruzicka, *Experientia* **1953**, 9, 357-367.
2. J. D. Conolly und K. H. Overton in *Chemistry of Terpenes and Terpenoids* (Hrsg.: A. A. Newman), Academic Press, London, **1972**, 207-287.
3. (a) D. E. Cane, *Tetrahedron* **1980**, 36, 1109-1159.
(b) D. E. Cane, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 220-226.
(c) R. Croteau, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 929-954.
(d) D. E. Cane, P. C. Prabhakaran, E. J. Salaski, P. H. M. Harrison, H. Noguchi, B. Rawlins, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8914-8916.
4. D. S. Dodd, A. C. Oelschlager, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2794-2803.
5. R. B. Boar, L. A. Couchman, A. J. Jaques, M. J. Perkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2476-2477.
6. M. Rohmer, P. Bouvier, G. Ourisson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1979**, 76, 847-851.
7. E. Caspi, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 97-104.
8. (a) C. W. Bird, J. M. Lynch, S. J. Pirt, W. W. Reid, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 34, 3189-3190.
(b) M. DeRosa, A. Gambacorta, L. Minale, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 619-620.
9. (a) A. Van Dorsselaer, A. Ensminger, C. Spyckerelle, M. Dastillung, O. Sieskind, P. Arpino, P. Albrecht, G. Ourisson, P. W. Brooks, S. J. Gaskell, B. J. Kimble, R. P. Philp, J. R. Maxwell, G. Eglington, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 14, 1349-1352.
(b) A. Ensminger, P. Albrecht, G. Ourisson, B. J. Kimble, J. R. Maxwell, G. Eglington, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 36, 3861-3864.
10. (a) I. Abe, M. Rohmer, G. D. Prestwich, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2189-2206.
(b) C. J. Buntel, J. H. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9711-9713.
(c) Z. Shi, C. J. Buntel, J. H. Griffin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1994**, 91, 7370-7374.
(d) I. Abe, G. D. Prestwich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1995**, 92, 9274-9278.
11. (a) K.-U. Wendt, C. Feil, A. Lenhart, K. Poralla, G. E. Schulz, *Protein Sci.* **1997**, 6, 722-724.
(b) K. U. Wendt, K. Poralla, G. E. Schulz, *Science* **1997**, 277, 1811-1815.
12. (a) G. Stork, A. W. Burgstrahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 5068-5077.

- (b) A. Eschenmoser, L. Ruzicka, O. Jeger, D. Arigoni, *Helv. Chim. Acta* **1955**, 38, 1890-1905.
13. (a) E. E. van Tamelen, J. R. Hwu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2490-2491.
(b) E. E. van Tamelen, S. A. Marson, *Bioorg. Chem.* **1982**, 11, 219-249.
(c) W. S. Johnson, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 1-8.
(d) W. S. Johnson, S. D. Lindell, J. Steele, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5852-5853.
(e) W. S. Johnson, R. A. Buchanan, W. R. Bartlett, F. S. Tham, R. K. Kullnig, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 504-515.
(f) E. J. Corey, J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8873-8874.
(g) E. J. Corey, J. Lee, D. R. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 9149-9152.
(h) M. Nishizawa, H. Takenaka, H. Nishide, Y. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2581-2584.
(i) M. Nishizawa, H. Takenaka, H. Nishide, Y. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 522-523.
(j) M. Nishizawa, H. Takao, Y. Iwamoto, H. Yamada, H. Imagawa, *Synlett* **1998**, 79-80.
(k) E. J. Corey, S. C. Virgil, C. H. Baker, S. P. T. Matsuda, V. Singh, S. J. Sarshar, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11819-11820.
(l) C. Jensen, W. L. Jorgensen, *Synlett* **1997**, 518-520.
14. (a) R. Breslow, E. Barrett, E. Mohacsi, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 25, 1207-1211.
(b) R. Breslow, J. T. Groves, S. S. Olin, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 39, 4717-4719.
(c) R. Breslow, S. S. Olin, J. T. Groves, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 15, 1837-1840.
(d) P. A. Zoretic, Y. Zhang, H. Fang, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1162-1167.
(e) D. J. Carlsson, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 7047-7055.
(f) M. A. Dombrowski, S. A. Kates, B. B. Snider, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2759-2767.
(g) G. Pattenden, L. Roberts, A. J. Blake, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 863-868.
15. (a) N. L. Bauld, *Tetrahedron* **1980**, 45, 5307-5363.
(b) M. Schmittel, A. Burghardt, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2658-2699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2550-2589.
16. (a) W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 577-585.
(b) D. J. Belville, D. D. Wirth, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 718-720.
17. S. Torii, K. Uneyama, M. Ono, H. Tazawa, S. Matsunami, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 48, 4661-4662.

18. M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, New York 1988.
19. G. J. Kavarnos in *Top. Curr. Chem.* **1990**, 156, 23-58.
20. G. Briegleb, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 226-341.
21. (a) M. Born, *Z. Phys.* **1920**, 1, 45-48.
(b) A. A. Rashin, B. Honig, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5588-5593.
22. (a) D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, 73, 834-839.
(b) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 259-271.
23. (a) R. A. Neunteufel, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 4080-4081.
(b) P.G. Gassman, K. J. Bottorff, *Tetrahedron. Lett.*, **1987**, 28, 5449-5452.
24. D. R. Arnold, K. A. McManus, X. Du, *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 415-429.
25. U. Hoffmann, MPI für Strahlenchemie/Universität Essen **1989**.
26. (a) M. A. Fox, *Adv. Photochem.* **1986**, 13, 237.
(b) J. H. Fendler, E. J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, Orlando, **1975**.
(c) N. J. Turro, M. Grätzel, A. M. Braun, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 712-734.
(d) K. Kalyanasundaram, *Photochemistry in Microheterogenous Systems*, Academic Press, Orlando, **1987**.
(e) H. V. Tartar, *J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 1195-1199.
(f) C. Tanford, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 3020-3024.
(g) F. M. Menger, *Acc. Chem Res.* **1979**, 12, 111-117.
(h) M. Almgren, F. Grieser, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 279-291.
27. U. Hoffmann, Y. Gao, B. Pandey, S. Klinge, K.-D. Warzecha, C. Krüger, H. D. Roth, M. Demuth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10358-10359.
28. D. Nasipuri, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1991**.
29. (a) T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, New York, 1985.
(b) D. B. Boyd, K. B. Lipkowitz, *J. Chem. Educ.* **1982**, 59, 269-274.
(c) P. J. Cox, *J. Chem. Educ.* **1982**, 59, 275-277.
(d) R. W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, Teubner, Stuttgart, **1991**.
30. T. Zytowski, H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12869-12878.
31. C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **1986**, 130, 1-22.
32. S.-U. Park, T. R. Varick, M. Newcomb, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 2975-2978.

33. (a) R. C. Cookson, V. N. Gogte, J. Hudec, N. A. Mirza, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 44, 3955-3959.
(b) R. F. C. Brown, R. C. Cookson, J. Hudec, *Tetrahedron* **1968**, 24, 3955-3964.
34. R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2511-2513.
35. (a) R. S. H. Liu, G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1892-1893.
(b) M. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1153-1160.
36. (a) P. Passman, J. W. Verhoeven, T. J. de Boer, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 59, 381-385.
(b) J. M. Warman, K. J. Smit, S. A. Jonker, J. W. Verhoeven, H. Oevering, J. Kroon, M. N. Padden-Row, A. M. Oliver, *Chem. Phys.* **1993**, 70, 359-380.
37. (a) L. Ramaley, M. S. Krause, *Anal. Chem.* **1969**, 41, 1362-1365.
(b) L. Ramaley, M. S. Krause, *Anal. Chem.* **1969**, 41, 1365-1369.
(c) R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706-723.
(d) R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1965**, 37, 178-190.
(e) J. A. Turner, J. H. Christie, M. Vukovic, R. A. Oysteryoung, *Anal. Chem.* **1977**, 49, 1904-1908.
(f) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840.
38. K.-D. Warzecha, X. Xing, M. Demuth, R. Goddard, M. Kessler, C. Krüger, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 2065-2076.
39. B. Giese, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 771-782.
40. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902-3909.
41. H. Bokent, <http://www.caos.kun.nl/~bokent/compcourse/comp.html>, 1996.
42. (a) C. Walling, A. Cioffari, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6059-6064.
(b) D. Lal, D. Griller, S. Husband, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6335-6337.
43. (a) A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser, *Tetrahedron*, **1985**, 41, 3925-3941.
(b) A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 373-376.
(c) D. C. Spellmeyer, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 959-974.
(d) P. Bischof, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 15, 1291-1294.
(e) P. Bischof, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 1434-1450.
(f) P. Pischhof, *Croat. Chim. Acta* **1980**, 53, 51-68.
(g) J. Igual, J. M. Poblet, J. P. Sarasa, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1986**, 136, 35-44.
44. C. Schiesser, persönl. Mitteilung, **1997**.

-
45. A. L. J. Beckwith, I. A. Blair, G. Phillipou, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *26*, 2251-2254.
46. (a) H. Görner, K.-D. Warzecha, M. Demuth, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 9964-9973.
(b) K.-D. Warzecha, H. Görner, M. Demuth, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 1701-1706.
47. (a) R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature* **1949**, *164*, 658.
(b) G. Porter, M. A. West in *Techniques of Chemistry, Vol. 6, Part 2* (Hrsg. G. G. Hammes), Wiley, New York, **1974**, S. 367-462.
48. G. G. Gurdzadyan, H. Görner, *Photochem. Photobiol.* **1994**, *60*, 323.
49. (a) D. R. Arnold, A. J. Maroulis, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5931-5937.
(b) D. R. Arnold, M. S. Snow, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 3012-3026.
(c) D. R. Arnold, X. Du, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 403-414.
(d) K. A. McManus, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 2291-2304.
(e) D. R. Arnold, X. Du, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 307-318.
(f) D. R. Arnold, X. Du, H. J. P. Lieser, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 762-771.
(g) D. R. Arnold, D. A. Connor, K. A. McManus, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 602-612.
50. (a) N. J. Peacock, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3632-3638.
(b) P.G. Gassman, S. A. De Silva, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9870-9872.
(c) J. Eriksen, C. S. Foote, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 2659-2662.
(d) L. T. Spada, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 391-393.
(e) J. Eriksen, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6083-6087.
(f) M. Fujita, A. Ishida, T. Majima, S. Takamuku, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5382-5387.
(g) L. E. Manring, C.-I. Gu, C. S. Foote, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 40-44.
(h) P. A. Schap, L. Lopez, S. D. Gagnon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 663-664.
(i) K. Mizuno, N. Ichinose, T. Tamai, Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5823-5826.
(j) K. Mizuno, N. Ichinose, T. Tamai, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* **1988**, 2065-2068.
(k) S. L. Mattes, S. J. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7356-7361.
(l) S. L. P. Chang, D. I. Schuster, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3644-3649.
(m) F. D. Lewis, R. E. Dykstra, I. R. Gould, S. Farid, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 7042-7043.

- (n) F. D. Lewis, A. M. Bedell, R. E. Dykstra, J. E. Elbert, I. R. Gould, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8055-8064.
51. (a) I. R. Gould, D. Ege, E. J. Moser, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4290-4301.
- (b) W. P. Todd, J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3601-3602.
- (c) K. Kikuchi, M. Hoshi, T. Niwa, Y. Takahashi, T. Miyashi, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 38-42.
- (d) R. C. Kanner, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 678-681.
- (e) R. C. Kanner, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 682-688.
- (f) T. Tsuji, T. Miura, K. Sugiura, Y. Matsumoto, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 482-493.
- (g) K. Kikuchi, Y. Takahashi, M. Hoshi, T. Niwa, T. Katagiri, T. Miyashi, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2378-2381.
- (h) M. Ohashi, H. Kudo, S. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2201-2202.
- (i) M. A. Kellett, D. G. Whitten, I. R. Gould, W. R. Bergmark, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 358-359.
- (j) R. D. Scurlock, P. R. Ogilby, *Photochem. Photobiol.* **1993**, *72*, 1-7.
- (k) I. R. Gould, R. H. Young, L. J. Mueller, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8176-8187.
- (l) I. R. Gould, J. E. Moser, B. Armitage, S. Farid, *Res. Chem. Intermed.* **1995**, *21*, 793-806.
- (m) G. W. Sluggett, N. J. Turro, H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9982-9989.
- (n) H. Weng, C. Scarlata, H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *117*, 10947-10953.
- (o) T. Herberz, H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *117*, 10954-10962.
- (p) H. D. Roth, H. Weng, D. Zhou, T. Herberz, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *68*, 809-814.
52. (a) P. G. Gassman, K. J. Bottorff, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7547-7548.
- (b) P. G. Gassman, S. A. De Silva, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9870-9872.
53. (a) N. L. Weinberg, H. R. Weinberg, *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 449-523.
- (b) K. Mizuno, M. Ikeda, Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 461.
- (c) L. Eberson, K. Nyberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1686-1691.
54. (a) K. S. Peters, S. C. Freilich, C. G. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5701-5702.
- (b) A. M. Halpern, D. A. Forsyth, M. Nosowitz, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2677.

55. P. O'Neill, S. Steenken, D. Schulte-Frohlinde, *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 2773.
56. (a) R. Gschwind, E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 941.
(b) M. O. Delcourt, M. J. Rossi, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3323.
(c) S. Steenken, C. J. Warren, B. C. Gilbert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1990**, 335.
57. (a) T. Bally, *Chimia* **1994**, 48, 378.
(b) A. Almenningen, O. Bastiansen, L. Fernholt, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, S. Samdal, *J. Mol. Struct.* **1985**, 128, 59.
58. (a) E. Anklam, K.-D. Asmus, L. W. Robertson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1989**, 1569.
(b) E. Anklam, K.-D. Asmus, L. W. Robertson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 1573.
(c) S. Arai, H. Ueda, R. F. Firestone, L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.* **1969**, 50, 1072.
(d) L. M. Dorfman, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 224.
(e) C. Kato, H. Hamaguchi, M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 120, 183.
(f) K. Sehested, E. J. Hart, *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 1639.
59. (a) G. G. Aloisi, F. Elisei, H. Görner, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4225-4231.
(b) H. Görner, F. Elisei, G. G. Aloisi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, 88, 29-34.
60. R. A. McClelland, N. Mathivanan, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4857-4861.
61. E. A. Robinson, D. Schulte-Frohlinde, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1973**, 707-718.
62. L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 1735.
63. P. Ballinger, R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 1050.
64. A. J. Maroulis, Y. Shigemitsu, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 535-541.
65. (a) J.-I. Kim, G.B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9309.
(b) S. H. Lee, H. J. Yoon, W. K. Chae, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1996**, 93, 33.
66. K.-D. Warzecha, M. Demuth, H. Görner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, 93, 1523-1530.
67. (a) R. Bensasson, R.; E. J. Land, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1971**, 67, 1904-1915.
(b) I. Carmichael, G. L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref Data* **1986**, 15, 1.

68. H. Wenig, H. D. Roth, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4136.
69. G. Koltzenburg, E. Bastian, S. Steenken, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1066-1067.
70. 95JACS-11798 H. Zipse, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11798-11806.
71. (a) K. Münger, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.* **1984**, 16, 1213-1226.
(b) K. Münger, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.* **1985**, 17, 809-829.
72. C. von Sonntag, *The Chemical Basis of Radiation Biology*, Taylor & Francis, London, **1987**, S. 46.
73. (a) D. D. M. Wayner, D. J. McPhee, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 132-137.
(b) R. Breslow, J. L. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7745-7746.
(c) C. P. Andrieux, I. Gallardo, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1620-1626.
(d) D. Occhialini, S. U. Pedersen, H. Lund, *Acta Chem. Scand.* **1990**, 44, 715-719.
74. N. Shida, T. Uyehara, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5049-5051.
75. (a) N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8127-8134.
(b) N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8551-8566.
(c) J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8566-8575.
(d) J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8576-8582.
76. (a) K.-D. Warzecha, *EPA Newsletter* **1999**, 65, 45-47.
(b) K.-D. Warzecha, *EPA Newsletter* **1999**, 66, 55-56.
(c) K.-D. Warzecha, *EPA Newsletter* **1999**, 66, 57-58.
77. J. K. Ousterhout, *Tcl und Tk. Entwicklung grafischer Benutzerschnittstellen für das X Window System*, Addison-Wesley, Bonn, **1995**.
78. (a) W.F. Coleman, C. R. Arumainayagam, *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 416.
(b) T. L. Porter, J. Maxka, J. Abes, *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, A236.
(c) P. Mencarelli, *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 511-514.
79. (a) J. M. Goodman, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1997**, 37, 876-878.
(b) R. S. Sauers, *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 114-116.
80. A. L. Spek, <http://www.cryst.chem.uu.nl/platon>.
81. (a) J. A. Reynolds, D. B. Gilbert, C. Tanford, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1974**, 71, 2925-2927.
(b) R. B. Hermann, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 363-368.
(c) R. B. Hermann, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 2754-2759.

82. E. E. van Tamelen, T. J. Curphey, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 121-124.
83. (a) J. L. Pascual-Ahuir, E. Silla, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1047-1060.
(b) E. Silla, I. Tuñon, J. L. Pascual-Ahuir, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1077-1088.
(c) J. L. Pascual-Ahuir, E. Silla, I. Tuñon, *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 1127-1138.
84. N. L. Holy, *Chem. Rev.* **1974**, *2*, 243-277.
85. (a) S. Arai, L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2190-2194.
(b) S. Arai, E. L. Tramba, J. R. Brandon, L. M. Dorfman, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 1119.
86. J. Frey, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2452.
87. (a) A. J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1944**, 430.
(b) D. E. Paul, D. Lipkin, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 116-120.
(c) S. Bank, B. Bockrath, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *93*, 430-437.
(d) S. Bank, B. Bockrath, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6076-6083.
88. (a) A. Albini, E. Fasani, R. Oberti, *Tetrahedron* **1981**, *38*, 1027.
(b) F. D. Lewis, J. R. Petisce, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6207.
(c) A. Sulpizio, A. Albini, N. d'Alessandro, E. Fasani, S. Pietra, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5773.
89. (a) J. A. Barltrop, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 179.
(b) M. A. Kellett, D. G. Whitten, I. R. Gould, W. R. Bergmark, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 358.
90. (a) B. Chutný, A. J. Swallow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1970**, 2847-2854.
(b) Holcman, K. Sehested, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1975**, 1211-1213.
91. S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 695-712.
92. (a) J. J. P. Stewart, *J. Computat. Chem.* **1989**, *10*, 209-220.
(b) J. J. P. Stewart, *J. Computat. Chem.* **1989**, *10*, 221-264.
93. M. J. S. Dewar, K. M. Dieter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8075-8086.
94. C. A. Aakeröy, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1993**, *281*, 259-267.
95. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
96. (a) A. T. Balaban, A. Dinulescu, G. N. Dorofeenko, G. W. Fischer, A. V. Koblik, V. V. Mezheritskii, W. Schroth, *Pyrylium Salts: Syntheses, Reactions and Physical Properties in Advances in Heterocyclic Chemistry*, (Hrsg. A.R. Katritzky), Academic Press, New York, **1982**.

- (b) D. Farcasiu, A. T. Balaban, U. L. Bologna, *Heterocycles* **1994**, 37, 1165.
97. M. A. Miranda, H. Garcia, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1063-1089.
98. (a) Y. Tanabe, M. Murakami, K. Kitaichi, Y. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8409-8412.
- (b) Y. Tanabe, H. Okamura, M. Murakami, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8413-8414.
99. (a) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl, Wiley, New York, **1985**, S. 792.
- (b) H. Krauch, W. Kunz, *Namensreaktionen der organischen Chemie*, 2. Aufl., Hüthig, Heidelberg, **1962**, S. 360.
100. H. Ahlbrecht, C. Vonderheid, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2009-2016.
101. (a) R. Akaba, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 80, 174.
- (b) R. Akaba, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *J. Chem. Soc. Perkin 2*, **1991**, 291-296.
- (c) S. Niizuma, N. Sato, H. Kawata, Y. Suzuki, T. Toda, H. Kokubun, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 2600-2607.
102. A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2733-2737.
103. H. Kawata, S. Niizuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 2279-2283.
104. (a) F. Pragst, U. Seydewitz, *J. prakt. Chem.* **1977**, 319, 952-958.
- (b) V. Wintgens, J. Pouliquen, J. Kossanyi, M. Heintz, *Nouv. J. Chem.* **1986**, 10, 345-350.
- (c) F. Pragst, R. Ziebig, U. Seydewitz, G. Driesel, *Electochim. Acta* **1980**, 25, 341-352.
105. (a) H. Suzuki, K. Nakamura, R. Goto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 128-131.
- (b) H. Suzuki, T. Hanafusa, *Synthesis* **1974**, 53-55.
- (c) L. Friedman, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 2522-2524.

14 Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
BP	Biphenyl
DCA	9,10-Dicyanoanthracen
DMA	N,N-Dimethylanilin
DMF	N,N-Dimethylformamid
ε	(molarer) Extinktionskoeffizient
ET	Elektronentransfer
GC	Gaschromatographie
MHz	Megahertz
P [⊕]	2,4,6-Triphenylpyrylium
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PET	lichtinduzierter Elektronentransfer (<i>photoinduced electron transfer</i>)
SC	Säulenchromatographie
SDS	Natriumdodecylsulfat (<i>sodium dodecyl sulphate</i>)
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
TMDCB	2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-dicarbonitril
TMS	Trimethylsilyl

Lebenslauf

Name Klaus-Dieter Warzecha
geboren 03.01.1962 in Ibbenbüren
Familienstand ledig
Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbildung

Aug. 1968 - Juli 1970 Gemeinschafts-Grundschule in Ibbenbüren-Schafberg
Aug. 1970 - Juni 1972 Michael-Schule in Ibbenbüren-Bockraden
Sept. 1972 - Juni 1981 Johannes-Kepler-Gymnasium in Ibbenbüren
Juni 1981 Abitur

Nov. 1988 - März 1990 Zivildienst und wissenschaftl. Tätigkeit im Hepatologischen Labor der Medizinischen Universitätsklinik Würzburg: *Erstellung und Wartung von Software zur Labordatenerfassung sowie Entwicklung chemischer u. biochemischer Analysemethoden bei der Medikation von HIV-Patienten*

Berufsbildung

Okt.1981 - Juni 1988 Diplom-Studiengang Chemie an der Westfälischen-Wilhelms-Universität Münster und der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Oktober 1984 Vordiplom
April 1987 mündliche Diplomprüfung
Juni 1987 - Juni 1988 Diplomarbeit bei Prof. G. Bringmann; Thema: *"Synthese beider Molekülhälften des tumorhemmenden Naphthylisochinolin-Alkaloids Ancistroclin"*
Juni 1988 - Okt. 1988 wissenschaftl. Mitarbeiter bei Prof. G. Bringmann am Institut für organische Chemie der Universität Würzburg im Forschungsprojekt *"Polyketid-Alkaloide"*. Aufgabe: *Erarbeitung von Methoden zur Synthese enantiomerenreiner Tetrahydroisochinoline*
Sept.1990 - Okt.2000 Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter der Anleitung von Prof. Dr. M. Demuth am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim an der Ruhr