

**Synthesen und
photochemische Eigenschaften
heterocyclischer Divinylmatrizendiene**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Vorgelegt von
Markus Rose

aus Solingen

2000

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Wulff
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.D. Martin

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Januar 2001

Die Dissertation ist unter folgender Internet-Adresse (URL) elektronisch abgelegt:

<http://www.ulb.uni-duesseldorf.de/diss/Mathematisch-Naturwissenschaftliche/2001/rose.pdf>

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wulff in der Zeit von April 1996 bis April 2000 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf angefertigt.

Mein Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. G. Wulff für die interessante und perspektivenreiche Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie für die fortwährende Unterstützung.

Allen Mitarbeitern des Institutes danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit, die ihren Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Dr. A. Kraft bin ich für sein Engagement und viele wertvolle Tips zur Kernresonanz-Spektroskopie zu großem Dank verpflichtet

Weiterhin danke ich meinen Laborkollginnen und Kollegen Frau Dr. Anja Reichert, Frau Sabine Johann, Frau Heike Fürtges, Herrn Dr. Frank Osterod und Herrn Dr. Arno Kraft für die lockere und fröhliche Arbeitsatmosphäre.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Frau Stefanie Manz und Frau Sonja Coors für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Synthese zahlreicher Verbindungen bedanken.

Für die Aufnahmen der NMR-Spektren danke ich Frau Maria Breuer und dem Service Team der AC I, hier besonders Herrn Dipl. Chem. Sven Augner. Für die Anfertigung zahlreicher Massenspektren danke ich Herrn Dr. U. Matthiesen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Claudia und meiner Tochter Jasmin, für die ich in den letzten Monaten viel zu wenig Zeit hatte.

Für Claudia und Jasmin

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil	16
2.1	Problemstellung	16
2.2	Auswahl und Synthese der Matrizendiene	19
2.2.1	Synthese der Mannit-Matrizen	21
2.2.2	Diene auf Basis von Boronsäureestern	24
2.2.3	Diene auf Basis von Oxazolinen	25
2.3	Photochemische Umsetzung der Matrizendiene	38
2.4	Kinetische Untersuchung der [2+2]-Cycloadditionsreaktion	66
2.5	Weiterführende Untersuchungen von Modellsubstanzen und zur Synthese von 1,4-Disubstituierten Naphthalinen	85
3	Zusammenfassung und Ausblick	90
4	Experimenteller Teil	95
4.1	Apparatives	95
4.2	Lösungsmittel	96
4.3	Ausgangskemikalien	96
4.4	Synthese der D-Mannit-Matrizen	98
4.5	Synthese der Diene auf Boronsäureesterbasis	107
4.6	Synthese der Diene auf Oxazolinbasis	118
4.6.1	Diene aus Imidaten und Aminoalkoholen	118
4.6.2	Diene aus Eliminierungsreaktionen	128
4.6.3	Diene aus grignardanalogen Kopplungen	135
4.6.4	Diene aus Wittig-Reaktionen – Reaktionsweg A	139
4.6.5	Diene aus Wittig-Reaktionen – Reaktionsweg B	153
4.7	Weitere 1,4-disubstituierte Naphthaline und Modellsubstanzen	167
4.8	Photochemische [2+2]-Cycloaddition der Matrizendiene	181
4.9	Kinetische Messungen zur [2+2]-Cycloaddition der Matrizendiene	197
5	Röntgenstrukturanalysen	204
6	Literaturverzeichnis	207

Abkürzungsverzeichnis

AIBN	Azobisisobutyronitril
Bo1	3,4-O-Methylen-D-mannit-1,2;5,6-bis-O[(4-vinylnaphthyl-1)-boronat]
Bo2	3,4-O-Isopropyliden-D-mannit-1,2;5,6-bis-O[(4-vinylnaphthyl-1)-boronat]
Bo3	3,4-O-Cyclohexyliden-D-mannit-1,2;5,6-bis-O[(4-vinylnaphthyl-1)-boronat]
CD	Circulardichroismus
CI	Chemical Ionisation
COSY	Correlated Spectroscopy
dag	dekagramm
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DVD	Digital Versatile Disk
EDRAW	Erasable Direct Read After Write
EI	Electronical Ionisation
GB	Giga Byte
HMTA	Hexamethylentetramin = Urotropin
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IR	Infrarot
M1	3,4-O-Cyclohexyliden-D-mannit-1,2;5,6-bis-O[(4-vinylnaphthyl-1)-boronat]
M2	(4R,5R)-4,5-Bis-(5R)-5-[2-(p-Vinylphenyl)-4,5-dihydro-1,3-oxazol]-1,3-dioxolan
M3	3,4-O-Cyclohexyliden-D-mannit-1,2;5,6-bis-O[(4-vinylphenyl-1)-boronat]
MO	Magneto-Optisches Speicherverfahren
NA	Numerische Apertur
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effekt
Ox1	(4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol]-1,3-dioxolan

Ox2	(4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-isopropyliden-1,3-dioxolan
Ox3	(4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-cyclohexyliden-1,3-dioxolan
PW	Phasenwechsel
RAM	Random Access Memory
ROD	Rewritable Optical Disc
ROM	Read Only Memory
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TSP-d ₄	3-(Trimethylsilyloyl)-1-propansulfonsäure Natriumsalz
UV	Ultraviolett
WORM	Write Once Read Many
WW	Wechselwirkung

In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.

Isaak Newton

1 Einleitung

Mit der rasanten Entwicklung der Informationstechnologie in den letzten drei Dekaden ist auch die Datenmenge, die bearbeitet und gespeichert werden muß, sprunghaft angestiegen. Infolge dessen wurden im Laufe der Zeit auch immer höhere Ansprüche bezüglich der Kapazität und Verarbeitungsgeschwindigkeit an die dafür benötigten Speichermedien gestellt. Von den in den 50'er Jahren üblichen Lochkartensystemen über die magnetischen Systeme bis hin zu zwei- und dreidimensionalen sowie holographischen, optischen Speichersystemen gehen die Entwicklungen^[1-6]. Diese letztgenannten Systeme befinden sich noch in der Entwicklung und bis zu einer Markteinführung sind noch intensive Forschungstätigkeiten nötig^[7].

Die heute kommerziell erhältlichen Datenspeicher basieren auf drei Systemen. Zum einen sind dies die elektronischen Speichermedien, die aus integrierten Schaltkreisen bestehen. Sie zeichnen sich durch geringe Zugriffszeiten (8-12 ns) und hohe Speichedichten aus. Bei den elektronischen Speichermedien wird zwischen den nur auslesbaren ROM-Speichern (Read-Only-Memory) und den frei veränderbaren RAM-Speichern (Random-Access-Memory), sowie weniger benutzten Mischformen dieser beiden Arten unterschieden^[2]. Die RAM-Speicher werden hauptsächlich als sogenannter Arbeitsspeicher genutzt, d.h. auf ihnen werden während des Arbeitsprozesses Daten lediglich zwischengespeichert. Durch den recht hohen Preis dieser Speichermedien von ca. 1 DM pro MByte gespeicherter Information, werden sie eher selten als permanente Massenspeicher verwendet. Für die Massenspeicherung werden heute zum einen magnetische Systeme und zum anderen optische Systeme verwendet. Beide benötigen im Gegensatz zu den elektronischen Speichersystemen eine viel längere Zugriffszeit auf die gespeicherten Daten (magnetisch ca. 8-12 ms, optisch ca. 50-100 ms). Dafür belaufen sich die Kosten pro gespeichertes MByte Information bei den magnetischen Systemen nur auf etwa 0,30-0,03 DM und bei den optischen Systemen auf unter 0,002 DM. Die lange Zeit vorherrschenden

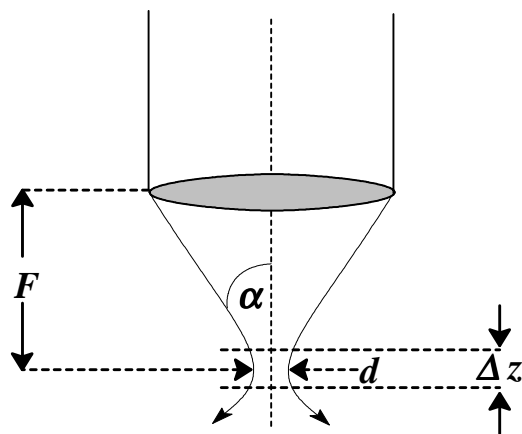
magnetischen Massenspeicher, genannt seien hier Festplatten, Disketten und Magnetbänder, werden mehr und mehr von den optischen Speichern verdrängt. Die optischen Speichermedien, die auf der Basis der 1982 eingeführten Audio-Compact-Disc (Audio-CD) beruhen und seit den sechziger Jahren entwickelt wurden, haben gegenüber den magnetischen Medien einige grundlegende Vorteile:^[8-10]

- hohe Speicherkapazität bei gleichzeitiger Austauschbarkeit des eigentlichen Speichermediums,
- viel geringere Störanfälligkeit gegen äußere Einflüsse (z.B. magnetische Felder),
- großer Abstand Lesekopf – Speicherplattenoberfläche (in der Regel 1-2 mm), wodurch geringe Verunreinigungen auf der Platte keine Gefahr für den Schreib-/Lesekopf darstellen und nicht stören,
- Informationsschicht liegt unter einer ca. 1,2 mm dicken Substratschicht, wodurch eine Unempfindlichkeit gegen Schmutz und Kratzer auf der Oberfläche resultiert,
- billige Massenproduktion der Speichermedien und Langzeitstabilität (> 30 Jahre).

Der Erfolg der optischen Punktpeicher ist weiterhin auf die Entwicklung von billigen und in großer Stückzahl herstellbaren Halbleiterlasern für den Schreib-/Lesemechanismus zurückzuführen.

Während anfangs die CD nur gelesen werden konnte (CD-ROM), gibt es heute auch einfach beschreibbare (WORM – Write Once Read Many) und wiederbeschreibbare Systeme (EDRAW – Erasable Direct Read After Write und ROD – Rewritable Optical Disk oder CD-RW – ReWritable)^[5,8,9,11,12].

Bei all diesen Systemen wird ein Laser als Strahlungsquelle sowohl für das Auslesen als auch für das Schreiben der Informationen benutzt, da er einige wichtige Vorteile gegenüber herkömmlichen Lichtquellen in sich vereint^[8]. So besitzt er eine hohe Strahlungsdichte, was zu einem guten Signal zu Rausch Verhältnis führt. Ebenso besitzt der Laser eine gute Fokussierbarkeit durch geringe Divergenz und Monochromasie, wodurch hohe Speicherdichten erzielt werden können. Desweiteren sind eine gute Modulierbarkeit und Monochromasie, womit Farbkorrekturen der Optik unterbleiben können, zu nennen.



- Beugungsbegrenzter Spotdurchmesser
 $d = 0,6 \lambda / NA$
 mit NA (Numerische Apertur) = $n * \sin \alpha$,
 n = Brechungsindex
- Brennweite $F = 1-2$ mm
- Tiefenschärfe
 $\Delta z = 0,5 \lambda / NA^2$

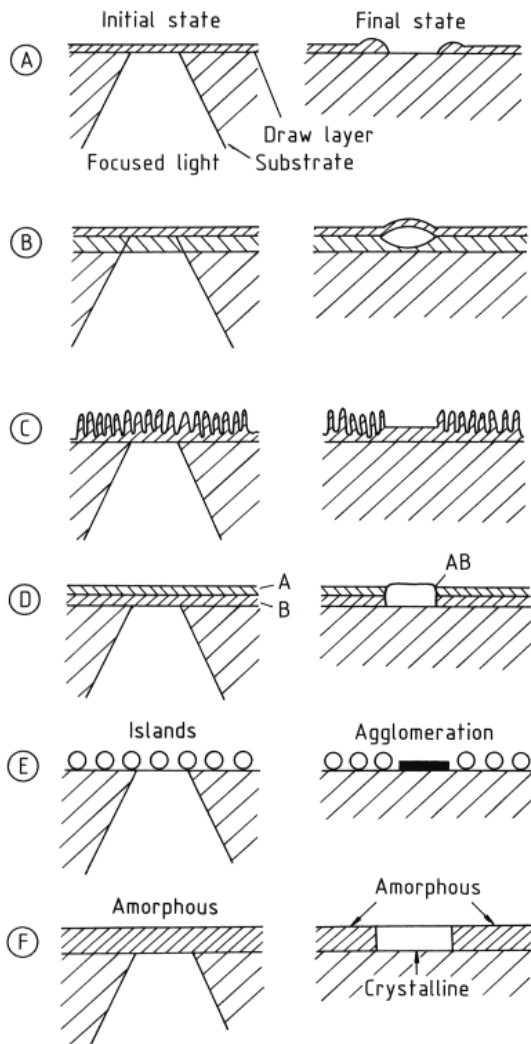
Abb.1 Schematische Darstellung einiger optischer Grundgrößen^[8]

Durch die Benutzung von Licht für den Schreib-/Lese-Vorgang ist die maximale Datendichte unter anderem durch Beugungseffekte begrenzt (Abb. 1). Die CD arbeitet z.B. mit einer numerischen Apertur von $NA = 0,45$ und einer Laserwellenlänge von 780 nm. Daraus ergibt sich ein Durchmesser der Datenpunkte von minimal ca. $0,8 \mu\text{m}$ ^[1,6].

Will man die Datendichte erhöhen, so muß die optische Komponente und / oder die Wellenlänge des benutzten Lasers verändert werden. Dies geschieht beides bei der weiterentwickelten CD, der DVD (Digital Versatile Disc). Bei der DVD werden Laser mit einer Wellenlänge von $635-650$ nm verwendet und die numerische Apertur beträgt $NA = 0,6$ ^[1,6]. Durch die zusätzliche Verwendung von zwei übereinanderliegenden Informationsschichten auf jeder Seite einer Disk ist insgesamt eine Steigerung der speicherbaren Datenmenge um den Faktor 26 möglich ($0,65$ GB auf 17 GB). Damit ist die Entwicklung aber noch nicht abgeschlossen. Eine weitere Verringerung der Laserwellenlänge in den nahen UV-Bereich mit z.B. GaN-Lasern^[13,14] (ca. $360-410$ nm) und Erhöhung der numerischen Apertur z.B. mit einer Doppeloptik sind weitere Ansatzpunkte der Entwicklung zu sogenannten NextGeneration DVD's mit Speicherkapazitäten von 40 bis 100 GB^[1,13,14].

Sollen Daten nicht nur ausgelesen sondern auch einmalig geschrieben werden können, so muß mit Hilfe des Lasers eine Veränderung der Informationsschicht eintreten. Bei den einfach beschreibbaren Systemen absorbiert die Informationsschicht das Laserlicht und erfährt durch die absorbierte Energie eine Änderung seiner Eigenschaften. Diese Änderungen müssen permanent sein, einen großen

Unterschied in den Reflektionseigenschaften besitzen, d.h. ein gutes Signal zu



A) Lochbildung; B) Blasenbildung; C) Texturwechsel; D) Legieren von Metallfilmen;
E) Insel Agglomeration; F) Phasenwechsel

Abb. 2 Einfach beschreibbare, optische Aufnahmemechanismen^[1]

legierungen, oder amorphe Farbstofffilme, die im CD-Bereich am häufigsten eingesetzt werden. Die Farbstoffe werden häufiger eingesetzt als die Metalle, da sie eine hohe Extinktion bei gleichzeitig geringem Schmelzpunkt und geringer thermischer Leitfähigkeit besitzen, durch einfaches Spin-coating aufgetragen werden können, eine höhere chemisch-physikalische Stabilität besitzen und nicht toxisch sind. Allerdings können nur solche Farbstoffe verwendet werden, die ein hohes Absorptionsvermögen besitzen, langzeitstabil gegen Tageslicht,

Rausch Verhältnis besitzen und die Fehlerrate muß gering sein ($<10^{-4}$)^[15]. Einige Verfahren dazu sind in Abb.2 dargestellt.

Bei den verwendeten Verfahren wird während des Schreibvorgangs die Leistung des Lasers variiert. Bei hoher Leistung wird das stark gebündelte Laserlicht absorbiert und in thermische Energie umgewandelt. Bei den dabei resultierenden Temperaturen bis 1500°C kommt es zu Veränderungen in der Speicherschicht (Heat-Mode Recording)^[1,16]. Die so erzeugten Datenpunkte unterscheiden sich in ihren optischen Eigenschaften vom Untergrund und können beim Lesevorgang mit dem gleichen Laser, der nun mit geringerer Leistung arbeitet, erkannt werden.

Mögliche Materialien für die WORM-Technologie sind Metalle, meistens Tellurium Le-

Feuchtigkeit und Wärme sind und einen angemessenen Schwellenwert besitzen, d.h. sie dürfen sich beim Auslesen der Informationen bei schwächeren Ausgangsleistungen des Lasers und gleicher Wellenlänge nicht verändern^[1,8,9].

All diese Anforderungen erfüllen z.B. Phthalocyanin-Derivate^[9,16-24], chinoid kondensierte Arene^[9], Metallkomplexe^[9,25,26] und Methinfarbstoffe^[9], hier besonders Cyanine **1**^[17] und Squaryliumfarbstoffe **2**^[17,27] (Abb. 3).

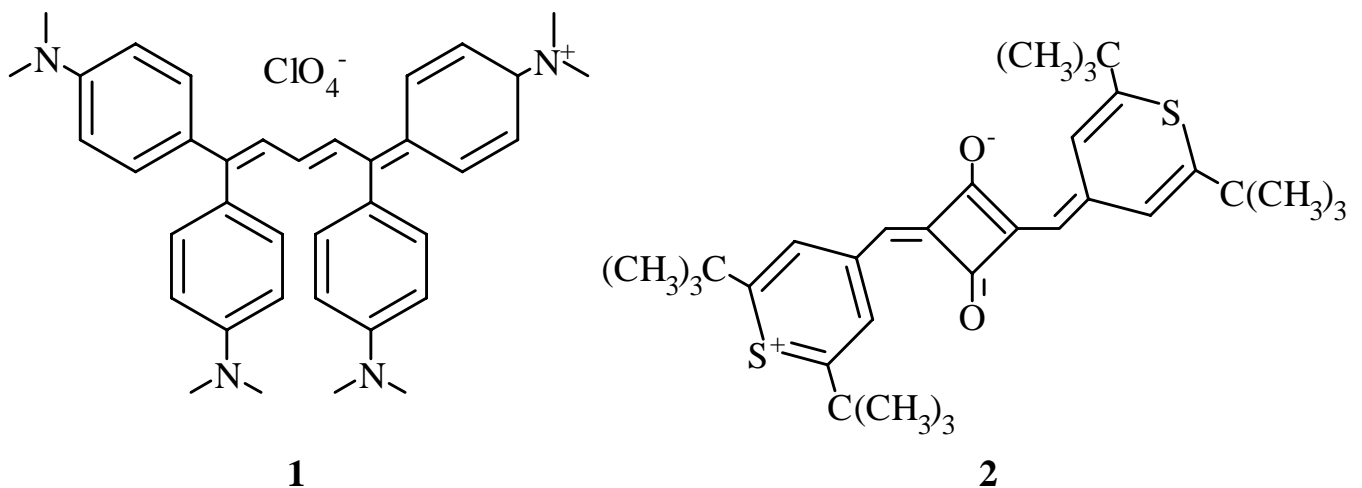


Abb. 3 Farbstoffe für WORM-Speicher

Bei den wiederbeschreibbaren Speichersystemen darf der Laser die Speicherschicht nur reversibel verändern. Beim Auslesen kommt es zu einer Änderungen in der Drehung der Polarisationssebene, der Intensität (Amplitude) oder der Phase des reflektierten Lichtes, bzw. einer Kombination dieser Effekte^[1].

Heute haben sich zwei Verfahren, die beide dem Heat-Mode Recording zugeordnet werden, etabliert. Zum einen ist dies das Magneto-Optische Verfahren (MO-Verfahren) und zum anderen das schon von den WORM-Systemen bekannte Phasenwechsel-(PW)-Verfahren (s. Abb. 2F)^[1,6,9-11].

Beim MO-Verfahren werden zur Aufnahme der Daten thermische und magnetische Effekte ausgenutzt. Beim Auslesen der Informationen macht man sich den magneto-optischen Kerr-Effekt zu nutze^[1,6,9,28].

Bei der Aufnahme wird eine vormagnetisierte, ferromagnetische Schicht mittels eines Lasers über den Currie-Punkt erhitzt. Durch Anlegen eines äußeren, zur vormagnetisierten Schicht entgegengesetzten Magnetfeldes wird die Orientierung lediglich in dem erhitzten Bereich umgekehrt. Nach Abkühlung ist die neue Magnetisierungsrichtung eingefroren und stabil gegen äußere Einflüsse. Dieser

Effekt ist reversibel und durch Änderung des äußeren Magnetfeldes können so einzelne Bereiche gezielt geschaltet werden. Beim Auslesen wird das linear polarisierte Licht eines mit geringerer Leistung arbeitenden Lasers an der Informationsschicht reflektiert und dabei in elliptisch polarisiertes Licht umgewandelt. Die Elliptizität, deren Vorzeichen abhängig von der Magnetisierungsrichtung ist, wird dann registriert.

Als Materialien für MO-Systeme haben sich amorphe Legierungen aus Selten-erdenmetallen und Übergangsmetallen bewährt^[1,9,29-31], z.B. $Gd_{20}Tb_5Fe_{75}$ oder $Tb_{27}Fe_{65}Co_8$ mit geringen Zusätzen anderer Metalle zur Stabilisierung.

Beim PW-Verfahren werden durch unterschiedlich lange Laserpulse in der Informationsschicht einzelne Bereiche (Datenpunkte) reversibel vom kristallinen Zustand in einen amorphen Zustand oder umgekehrt umgewandelt. Durch Unterschiede der Reflektionseigenschaften von kristallinen und amorphen Bereichen kann beim Auslesen durch den gleichen, nun aber mit geringerer Leistung arbeitendem Laser zwischen den einzelnen Zuständen unterschieden werden^[1,6].

Die eingesetzten Materialien müssen in den beiden Phasen stark unterschiedliche optische Konstanten besitzen, bei Lagertemperaturen bis 50°C stabil gegen Selbstkristallisation sein und die Umwandlungen amorph-kristallin-amorph müssen schnell sein^[1]. All diese Anforderungen werden von Halbleiterlegierungen erfüllt, z.B. Ge-Sb-Te-Legierungen^[1,32-37].

Beide Systeme weisen auch einige Nachteile auf. So benötigt z.B. das MO-Verfahren einen sehr komplexen Aufbau der Speicherplatte und eine zusätzliche Optik zum Auslesen der Information. Desweiteren besteht keine Kompatibilität zu den CD-Systemen. Das PW-Verfahren besitzt eine geringe Schreibempfindlichkeit und nur eine geringe Schreibcyclenzahl^[1,6]. Aus diesen Gründen werden weitere Systeme entwickelt. Neben z.B. thermo-mechanischer Verformung^[1,8,9], Schalten von flüssigkristallinen Phasen^[1,8,9] und photochemischem Lochbrennen^[1,38,39] liefern photochrome Materialien^[1,10,40-44] die vielversprechendsten Ansätze für neue Datenspeichermaterialien. Diese Verbindungen wandeln sich durch Absorption von Licht reversibel von einem Isomer in ein zweites Isomer um. Die Isomere unterscheiden sich in ihren optische Eigenschaften wie z.B. Brechungsindizes, Transmissions- und Reflektionseigenschaften oder Fluoreszenzänderungen. Das absorbierte Licht wird anders als bei den oben be-

schriebenen Verfahren nicht zur Erhitzung des Speichermediums benutzt, sondern zur Initiierung von photochemischen Reaktionen. Dieses Verfahren wird deshalb als Photon-Mode Recording bezeichnet^(1,40-44).

Untersucht wurden unter anderem Azobenzolderivate^[10,46-48] (cis-trans Isomeri-

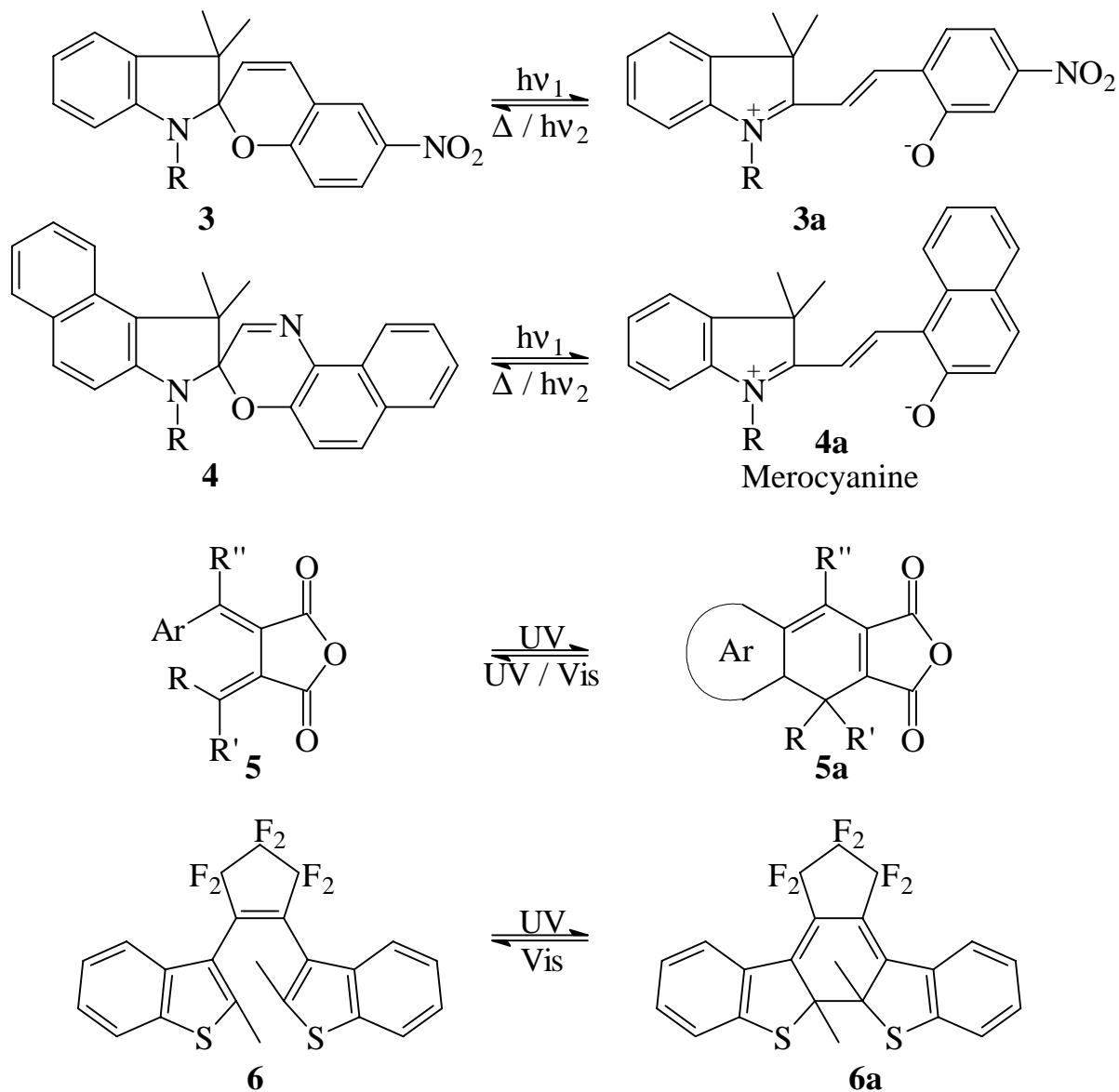


Abb. 4 verwendete photochrome Materialien für die reversible, optische Datenspeicherung

sierung), Spiropyrane **3**^[10,42,48] und Spirooxazine **4**^[10,42], sowie Fulgide **5**^[10,41] und Diarylethene **6**^[10,40] (Abb. 4).

Hiervon weisen die Diarylethene, welche Derivate der Stilbene darstellen, die besten Eigenschaften auf. Bei der reversiblen Umwandlung in die jeweiligen Isomere handelt es sich um electrocyclische Reaktionen, die im Fall der Diaryl-

ethene thermisch disrotatorisch oder photochemisch conrotatorisch verlaufen können^[40,49,50]. Viele Diarylethene sind aufgrund großer Energiebarrieren zwischen offener und geschlossener Form thermisch stabil, was durch semiempirische Berechnungen gezeigt werden konnte^[40,51]. So sind z.B. beide Isomere von **6** langzeitthermostabil bis 80°C. Bei der photochemischen, disrotatorischen Reaktion sind diese Energiebarrieren sehr viel geringer, wodurch die Reaktion stattfinden kann. Desweiteren konnten für **6** mehr als 10⁴ Schreib-Lese-Lösch-Cyclen ohne Alterungserscheinungen durchgeführt werden^[40].

Das Photon-Mode Recording Verfahren besitzt einige Vorteile gegenüber den bisher etablierten Heat-Mode Recording Verfahren. Die verwendeten Laser benötigen eine geringerer Leistung und die Schreibgeschwindigkeit ist stark verkürzt, da keine Abkühlzeiten für den Schreibprozeß benötigt werden und die photochemischen Reaktionen im PS-Bereich abgeschlossen sind^[40-44]. Weiterhin ist die Speicherkapazität dieser Systeme durch eine höhere Auflösung der Datenpunkte und eine mögliche dreidimensionale Anordnung von Speichersegmenten um mehrere Zehnerpotenzen erhöht^[40-44]. Einige Nachteile verhindern bis heute eine technische Anwendung dieser Systeme. Dies sind zum einen die benötigten Wellenlängen für die photochemischen Umwandlungen, die im nahen UV- oder blauen Spektralbereich und somit außerhalb der Wellenlängen kommerzieller Diodenlaser liegen. Zum anderen sind die erzeugten Isomere nicht stabil gegen Tageslicht, da die photochemische Rückumwandlung durch sichtbares Licht initiiert wird. Weiterhin ist es bisher nicht gelungen, ein technisch anwendbares Verfahren zum nichtdestruktiven Auslesen der gespeicherten Information zu entwickeln^[40-44].

Die bei **6** beschriebenen reversiblen Ringschlußreaktionen gehören zu den sogenannten pericyclischen Reaktionen, die durch einen konzertierten Verlauf über einen cyclischen Übergangszustand charakterisiert sind. Aufgrund des konzertierten Verlaufes und dem cyclischen Übergangszustand zeichnen sich Pericyclische Reaktionen durch einen strengen stereospezifischen Ablauf aus. Sie sind damit geeignet, bestimmte Konformationsisomere gezielt darzustellen.

Durch Arbeiten von Woodward, Hoffmann, Dewar, Zimmermann, Fukui und anderen^[49,50] konnte erkannt werden, daß der streng stereospezifische Ablauf durch die Symmetrie der an der Reaktion beteiligten Atom- und Molekülorbitale bestimmt wird.

Zu den pericyclischen Reaktionen zählen neben den electrocyclischen und sigmatropen Umlagerungen cheletrope Reaktionen und Cycloadditionen.

Unter Lichteinwirkung können Diarylethene neben der electrocyclischen Ringschlußreaktion ebenfalls intermolekulare, photochemische [2+2]-Cycloaddition zu Cyclobutanen eingehen. Dafür müssen sich aber zwei Doppelbindungen in räumlicher Nähe zueinander befinden^[54].

Allgemein unterscheidet man bei der photochemischen [2+2]-Cycloaddition drei Möglichkeiten zur Bildung von Cyclobutanen (Abb. 5)^[52-56].

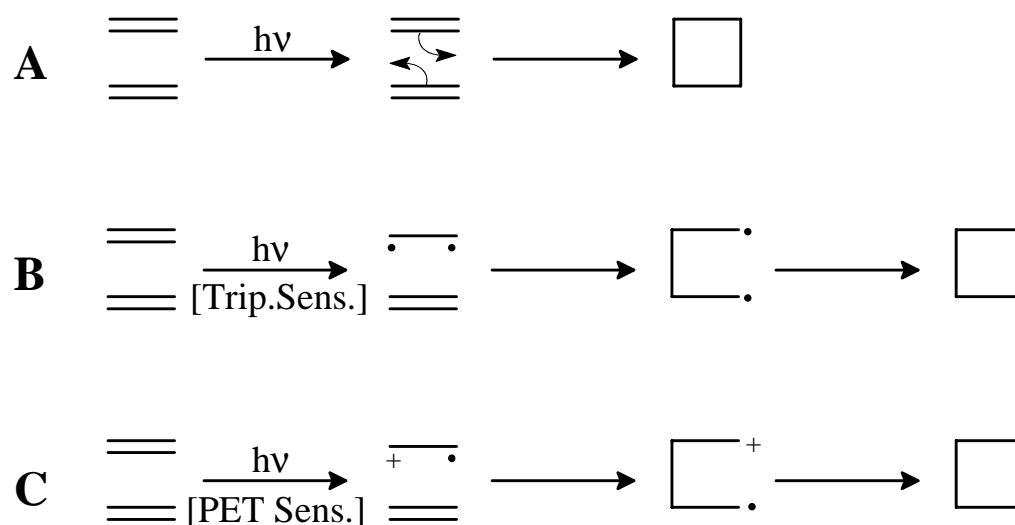


Abb. 5 Mögliche Reaktionsfolgen bei der photochemischen [2+2]-Cycloaddition

Variante A gehorcht den Woodward-Hoffmann Regeln und verläuft konzertiert in einem Schritt über einen cyclischen Übergangszustand. Die Varianten B und C verlaufen nicht konzertiert über radikalische Zwischenstufen. Durch den Verlust der Doppelbindungen in den Zwischenstufen und den dadurch zusätzlichen Rotationsfreiheitsgraden wird die Stereospezifität dieser Reaktionen gegenüber der hoch stereospezifischen Variante A herabgesetzt.

Die am häufigsten vorkommende Variante B beinhaltet Tripletzzustände und erfolgt in mindestens zwei Schritten über 1,4-biradikalische Zwischenstufen^[55,56] (Abb. 5 / B). Die Anregung in den Tripletzzustand erfolgt entweder spontan aus dem ersten angeregten Singulettzustand S_1 durch Intersystemcrossing (ISC) in den ersten angeregten Tripletzzustand T_1 oder durch Triplettsensibilatoren direkt

in T_1 . Durch die relativ lange Lebensdauer des Triplettzustand T_1 und die freie Drehbarkeit der ehemaligen Doppelbindungen im biradikalischen Zwischenschritt wird die Stereospezifität dieses Reaktionsmechanismus herabgesetzt^[53,54]. Eine weitere Möglichkeit bei Cycloadditionen ist die photoinduzierte Elektronentransfer-Reaktion^[55,57] (PET – Abb. 5 / C^l). Hierbei wird durch Lichtinitiation ein Elektron von einem Donormolekül auf ein Akzeptormolekül unter Ausbildung eines Radikalkations und eines Radikalanions übertragen.

PET-Sensibilisatoren können entweder als Elektronenakzeptoren, z.B. Dicyanoaryle oder als Elektronendonatoren, z.B. Amine oder 1,4-Dimethoxyaryle fungieren.

Das aus Alken und PET-Sensibilisator entstandene Radikalion addiert an ein weiteres Alken. Unter Elektronenrückgabe des PET-Sensibilisators oder aber durch Radikalübertragung auf ein weiteres Alken (Kettenmechanismus) bildet sich der Cyclobutanring aus^[55,57].

Der durch die Woodward-Hoffmann Regeln beschriebene, konzertierte Weg eines in den ersten Singulettzustand S_1 angeregten Moleküls mit einem Molekül im Grundzustand (Abb. 5 A) tritt eher selten auf. Dieser Reaktionsmechanismus wird oft bei arylsubstituierten Alkenen ($\pi\pi^*$ -Anregung) beobachtet, wenn diese sich in räumlicher Nähe zu ihren Reaktionspartnern befinden. Ist dies nicht der Fall, wird die Anregungsenergie z.B. für cis / trans Isomerisierungen verwendet^[54,58].

Die für die Reaktion benötigte räumliche Nähe der beteiligten Doppelbindungen kann durch eine genügend hohe Konzentration ($>10^{-3}$ molar) der Reaktionslösung^[59], durch intermolekulare Wechselwirkungen der Arylalkene untereinander^[59-63] (z.B. $\pi\pi$ -Wechselwirkungen) oder durch Verbrücken der Arylalkene mit Spacern geeigneter Länge^[64-77] (intramolekulare Cycloaddition) erreicht werden.

So konnte die Arbeitsgruppe um H. Meier Gürtelcyclophane aus arenkondensierten [18]Annulenen darstellen, indem diese mit UV-Licht bestrahlt wurden. Dabei dimerisieren die [18]Annulene unter multipler hoch regio- und stereospezifischer [2+2]-Cycloaddition zu den Gürtelcyclophanen^[59-63] (Abb. 6). Wird durch geeignete Substituenten an den aromatischen Einheiten eine genügend hohe Löslichkeit erzeugt, assoziieren die Moleküle in Lösung über $\pi\pi$ -Wechsel-

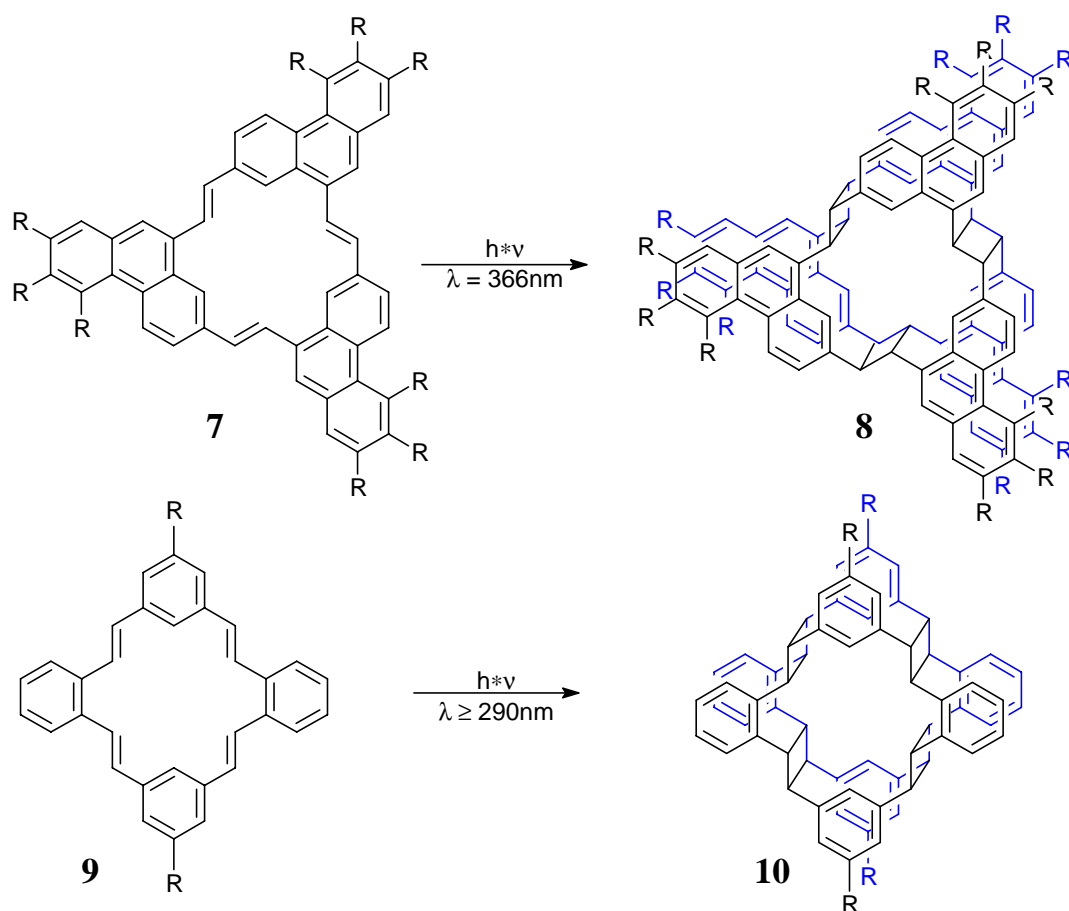


Abb. 6 Gürtelcyclophane nach H. Meier^[59-63]

wirkungen und die Doppelbindungen kommen in eine für [2+2]-Cycloadditionen günstige Anordnung.

Es ist bekannt, daß 2-Vinylnaphthalin **11** in Benzol unter UV-Bestrahlung bei $\lambda = 334 \text{ nm}$ zu *cis*-(**12**) und *trans*-(**13**) 1,2-Di-(β -naphthyl)cyclobutan im Verhältnis 10:1 dimerisiert^[78-80] (Abb. 7). Dies ist insofern erstaunlich, da das *trans*-Produkt **13** das energetisch günstigere Endprodukt darstellt.

Die Autoren gehen in diesem Fall davon aus, daß ein in den Singulettzustand angeregtes Vinylnaphthalinmolekül mit einem zweiten im Grundzustand befindlichem Vinylnaphthalinmolekül über günstige Orbitalwechselwirkungen bevorzugt ein *cis*-Excimer bildet, welches dann in das *cis*-Dimer übergeht^[78-80].

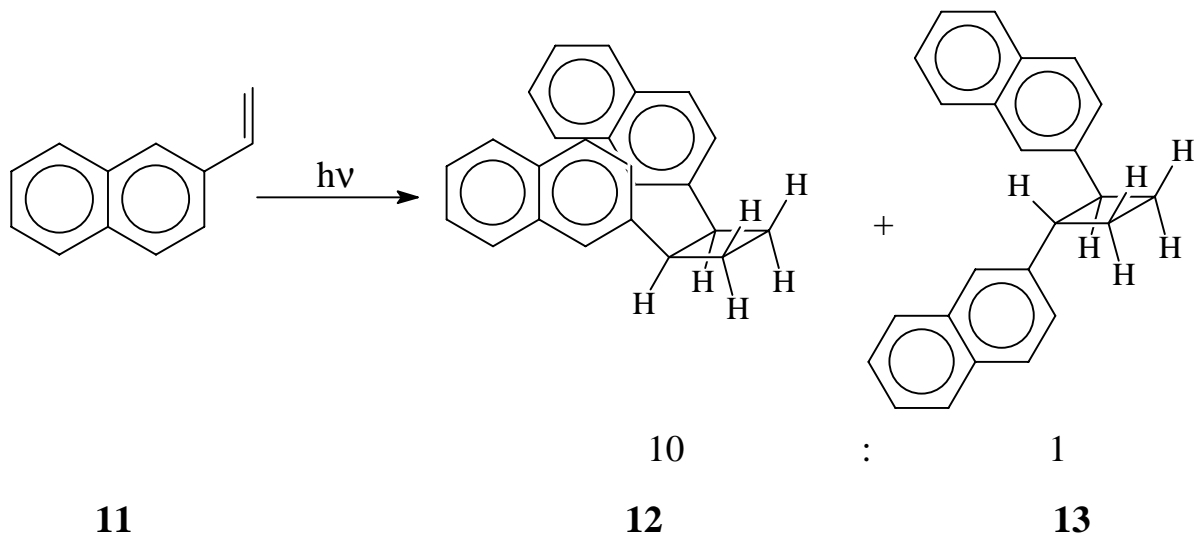


Abb. 7 Photochemische Dimerisierung von 2-Vinylnaphthalin 11

Auch für intramolekulare [2+2]-Cycloadditionen gibt es eine Vielzahl von Beispielen in der Literatur^[64-77,81-83].

Genannt seien hier z.B. die Arbeiten der Gruppe um J. Nishimura^[64-76]. In diesem Arbeitskreis werden intramolekulare [2+2]-Cycloaddition von α,ω -Bis-(vinylaren)alkanen zu Cyclophanen untersucht. Dabei werden unter anderem die

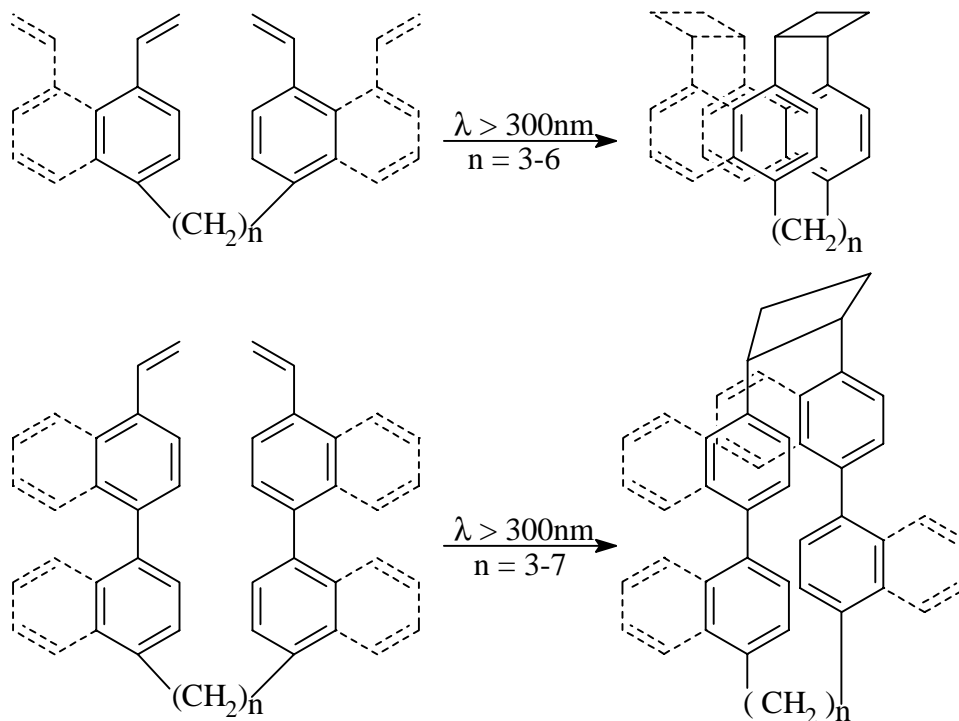


Abb. 8 Beispiele bereits untersuchter, intramolekularer Cycloadditionen

Länge der Alkylketten, die aromatischen Einheiten und deren Substitution, sowie die Substitution an den vinyllischen Doppelbindungen variiert (Abb. 8).

Werden Naphthylsysteme verwendet, so erhält man cis 1,2 disubstituierte Cyclobutane, bei denen die Naphthalinringe syn zueinander angeordnet sind. Werden die Cyclobutane unter Birch-Bedingungen geöffnet, so lagern sich die Naphthalinringe in die günstigere anti Konformation um^[69].

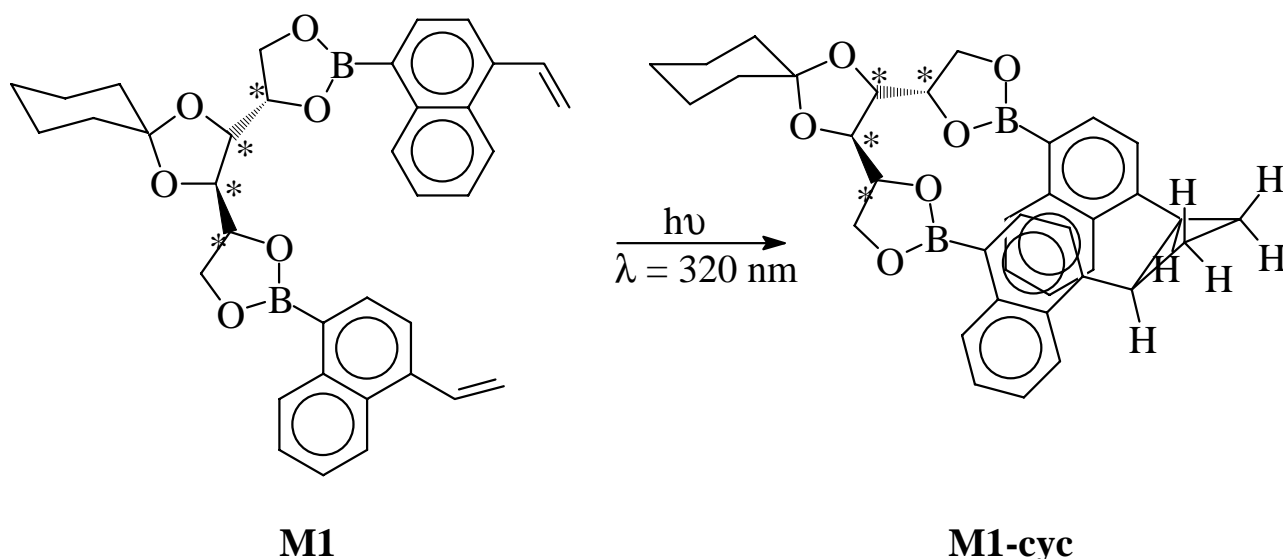


Abb. 9 intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition von **M1**

Eine weitere interessante Cycloadditionsreaktion wurde in der Arbeitsgruppe von G. Wulff bei CD-spektroskopischen Untersuchungen des für die Cyclopolymerisationen benutzten Matrizenmonomers 3,4-O-Cyclohexyliden-D-mannit-1,2;5,6-bis-O-[(4-vinylnaphthyl-1)-boronat] **M1** beobachtet (Abb. 9)^[77]. Bei diesem bifunktionellen Monomer sind die polymerisierbaren Vinylnaphthyleinheiten über Boronsäureesterfunktionen an ein chirales Templat, die sogenannte Matrize, angebunden. Durch die Anbindung an die Matrize werden die Vinylgruppen in eine räumliche Nähe zueinander gebracht, wodurch sie bei einer radikalischen Polymerisation in einem intramolekularem Cyclisierungsschritt direkt hintereinander und stereochemisch eindeutig in die wachsende Polymerkette eingebaut werden. Als Endprodukt erhält man lineare und nicht vernetzte Polymere, da sich die Vinylgruppen nicht als eigenständige, polymerisierbare Gruppen verhalten^[84-88].

Bei der CD-spektroskopischen Untersuchung von **M1** zeigte sich, daß die CD-Spektren in Abhängigkeit von der Aufnahmegeschwindigkeit Veränderungen aufwiesen, wenn die langwellige Absorptionsbande (1L_a -Bande) des Naphthalin-chromophoren bei $\lambda = 311$ nm überfahren wurde. So wurde aus einem negativen Cotton-Effekt ein positives Exciton-Couplet (Abb. 10). Dieser Effekt wurde um so größer, je langsamer die Aufnahmegeschwindigkeit war^[77].

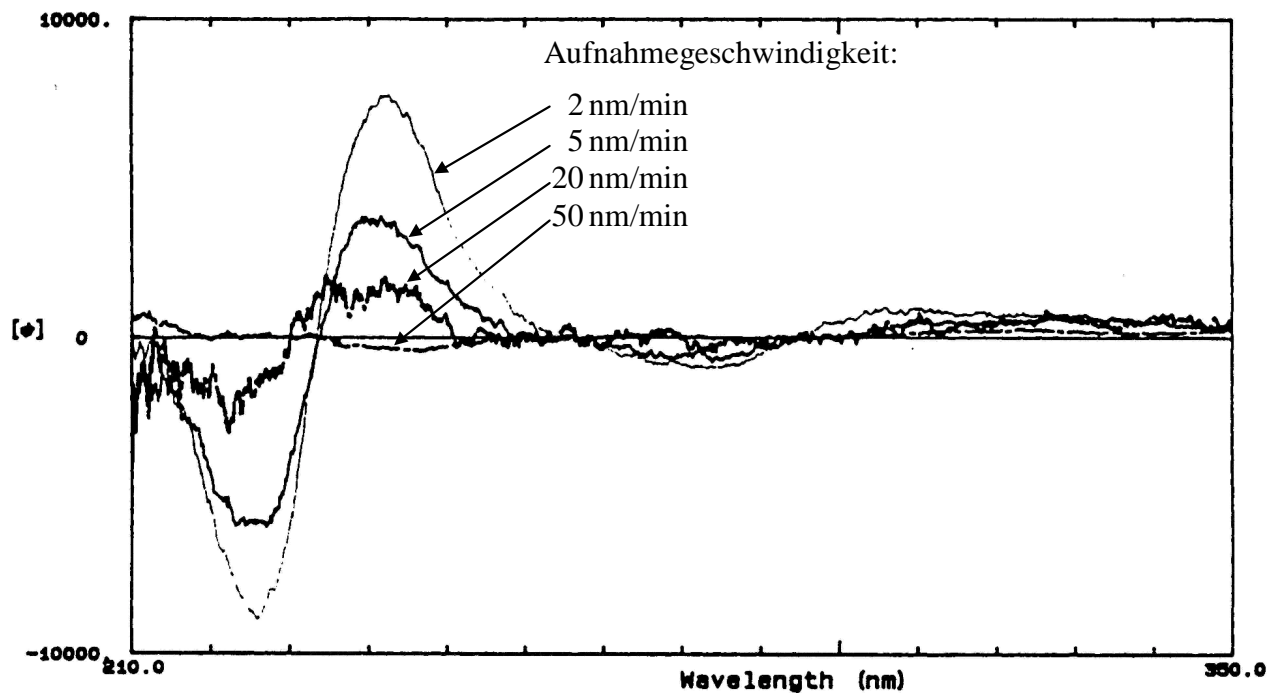


Abb. 10 CD-Spektren von **M1** bei diversen Aufnahmegeschwindigkeiten

Bei weiteren Untersuchungen stellte sich heraus, daß bei Bestrahlung des Monomers **M1** mit Licht der Wellenlänge von 320 nm eine [2+2]-Cycloaddition der beiden Vinylgruppen zu einem cis-1,2-Di-(α -naphthyl)-cyclobutanderivat **M1-cyc** erfolgte (Abb. 9). Bei diesem 18-gliedrigen Makrocyclus stehen die Naphthyleinheiten in Analogie zu den Naphthophanen von Nishimura syn zueinander und der Cyclobutanring steht exo bezüglich der Naphthyleinheiten, weist also von den Naphthalinen weg. Desweiteren ist der Cyclobutanring gefaltet, wodurch ein Naphthalinring in eine axiale und der andere in eine äquatoriale Position gebracht wird. Durch die räumliche Nähe der Naphthyleinheiten im Bestrahlungsprodukt **M1-cyc** zueinander und der durch die Matrize vorgegebenen, chiralen Umgebung, kommt es im CD-Spektrum zur Bildung des beobachteten CD-Couplets. Diese Änderung des CD-Spektrums könnte dazu genutzt werden, das Monomer als lichtempfindliche Schicht in optischen Daten-

speichern nach dem Photon-Mode Recording Verfahren einzusetzen. Eine reversible optische Datenspeicherung ist theoretisch ebenfalls möglich, da die Umkehrung der Cycloaddition, die Cycloreversion, ebenfalls durch Licht initiiert wird^[49,50,52,89]. Die für die Cycloreversion von **M1-cyc** benötigte Anregungswellenlänge einer Einfachbindung ist mit $\lambda < 250\text{nm}$ jenseits technischer Anwendbarkeit. Daher müßte durch geeignete Substituenten versucht werden, die Anregungswellenlänge für die Cycloreversion zu längeren Wellenlängen hin zu verschieben.

Bei den Untersuchungen von **M1** und **M1-cyc** stellte sich aber heraus, daß es durch die Restwasserspuren in den getrockneten Lösungsmitteln zu Hydrolyse und/oder Umesterungen an den Boronsäureestereinheiten kommt, wodurch die chiroptischen Eigenschaften des Cycloadditionsproduktes **M1-cyc** verloren gehen^[77,90,91].

Neben zum **M1** strukturverwandten Matrizenmonomeren mit Boronsäureesterfunktionen wurden im Arbeitskreis von G. Wulff auch anionisch polymerisierbare Matrizenmonomere ohne Boronsäureesterfunktion wie **M2** und **14** synthetisiert, die keine Labilität gegen Wasser besitzen^[88,92,93] (Abb. 11).

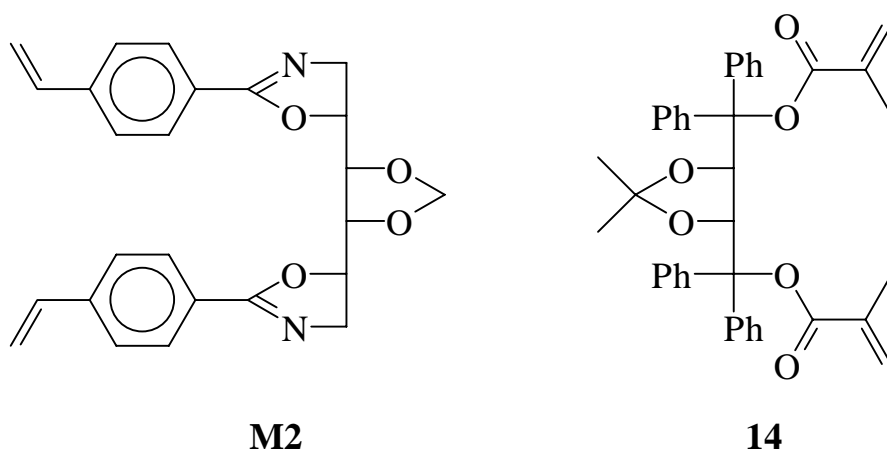


Abb. 11 Anionisch polymerisierbare Matrizenmonomere^[88,92,93]

Aufbauend auf die Erfahrungen bei den Monomersynthesen und ergänzend zu den bisherigen Ergebnissen soll in der vorliegenden Arbeit versucht werden, stabilere und zum Matrizenmonomer **M1** strukturverwandte Matrizenmonomere zu synthetisieren und deren chiroptische Eigenschaften bei der Cycloaddition zu untersuchen. Die Ergebnisse sollen mit den Ergebnissen der Cycloaddition des **M1** verglichen werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Problemstellung

Wie in der Einleitung gezeigt wurde, besitzt das Matrizenmonomer **M1** interessante chiroptische Eigenschaften, die einen potentiellen Einsatz dieser Verbindung für die optische Datenspeicherung ermöglichen könnte. Hierfür wirkt sich aber die starke Hydrolyselabilität nachteilig aus.

Aus diesem Grunde erscheint es günstig, neue, strukturell verwandte Diene zu synthetisieren, die stabiler gegen äußere Einflüsse sind, aber vergleichbare chiroptische Eigenschaften wie **M1** besitzen.

Bei den Untersuchungen zur Cyclopolymerisation von verschiedenen Matrizenmonomeren, die auf D-Mannit als Matrize basieren, entwickelte S. Gladow^[93] ein für anionische Polymerisation geeignetes, zum Styrylboronsäuremonomer **M3**^[84-88] strukturverwandtes Matrizenmonomer **M2**, bei dem die Oxaborolanringe durch Oxazolinringe ersetzt wurden (Abb. 12).

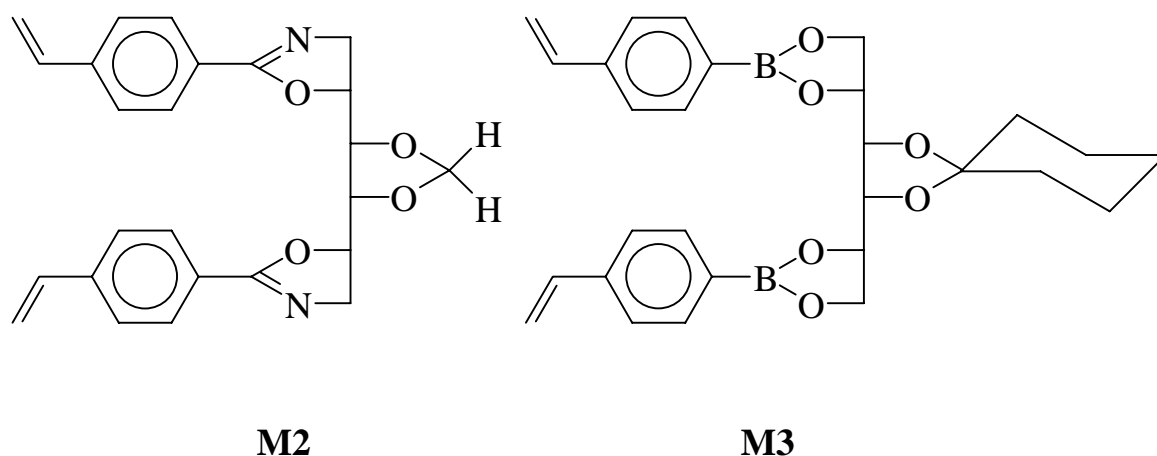
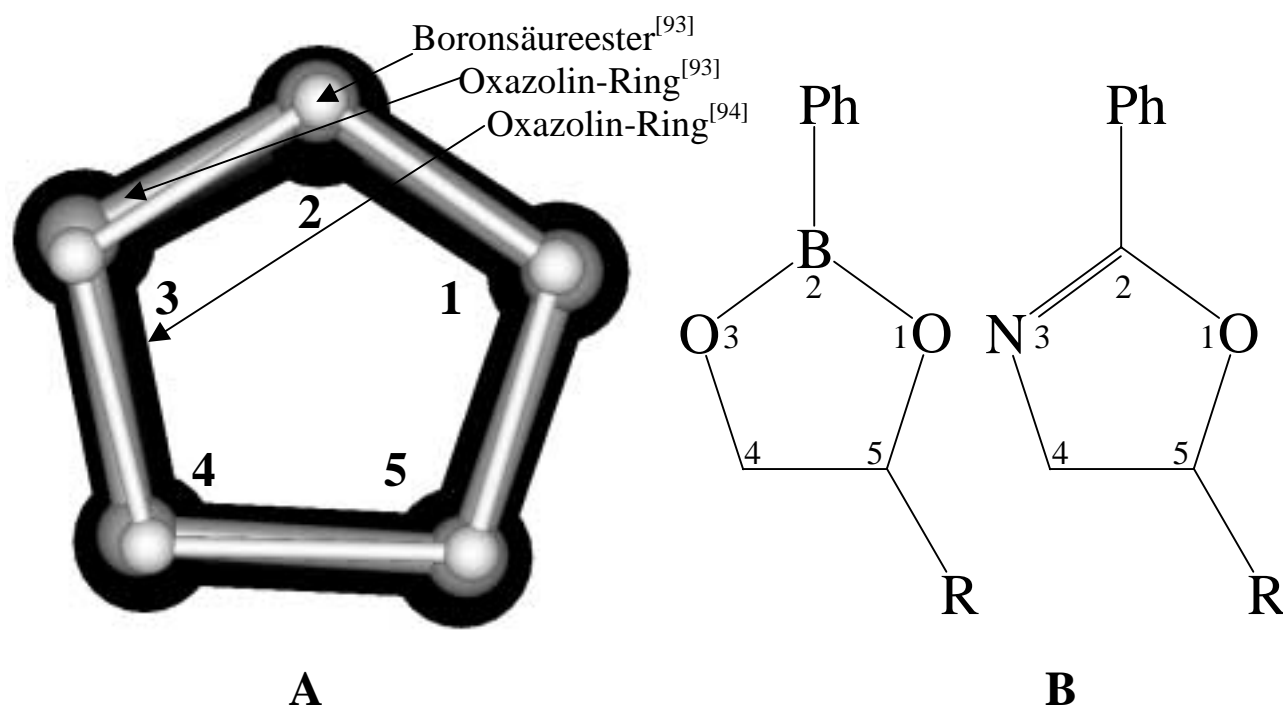


Abb. 12 Strukturverwandte Matrizenmonomere **M2** und **M3**

Durch semiempirische Berechnungen (AM1) konnte S. Gladow^[93] eine strukturell verwandte, räumliche Anordnung der Matrizenmonomere aufzeigen. So sind beide heterocyclischen Ringe planar und die Bindungswinkel und -längen fast identisch (Abb. 13).



Bindungslängen [pm]	1 - 2	2 - 3	3 - 4	4 - 5	5 - 1
Boronsäureester-Ring ^[93]	138	138	144	154	144
Oxazolin - Ring ^[93]	142	131	146	156	145
Oxazolin - Ring ^[94]	136,1	126,6	147,4	154,1	145,1

Bindungswinkel	1-2-3	2-3-4	3-4-5	4-5-1	5-1-2
Boronsäureester-Ring ^[93]	111,5	109,3	105,1	104,8	109,3
Oxazolin - Ring ^[93]	114,9	108,6	105,5	104,0	107,0
Oxazolin - Ring ^[94]	118,4	106,9	104,00	103,6	105,1

[93] Ergebnisse der semiempirischen Berechnung (AM1) von M2 und M3

[94] Durchschnittswerte von 67 Strukturen, 17 davon mit 2-Arylsubstituenten

A) von Vorne nach Hinten: Boronsäureester^[93] / Oxazolin^[93] / Oxazolin^[94] - perspektivisch gezeichnet

B) Schematische Darstellung der heterocyclischen Ringsysteme zur Erklärung der Tabellennomenklatur

Abb. 13 Vergleich der Ringsysteme Boronsäureester / Oxazolin

Im Arbeitskreis von G. Wulff wurde untersucht, welchen Einfluß die Variation der heterocyclischen Ringsysteme und die Variation der Vinylaryleinheiten beim Mechanismus der Cyclopolymerisation ausübt^[88,90,92,93]. Dabei wurde festgestellt, daß weder die Variation der Heterocyclen (Vergleich zwischen **M2** und **M3**^[88,92]), noch der Austausch der Styryl-Einheiten (**M2**) gegen Vinylnaphthyl-Einheiten (**M1**)^[88,90,93] einen Einfluß auf den Mechanismus der Cyclopolymerisation ausübt. Somit müssen diese drei Matrizenmonomere eine

enge strukturelle Verwandtschaft aufweisen, bei der die Vinylgruppen in räumlicher Nähe zueinander angeordnet sind. Aus diesem Grunde sollte auch ein zu **M1** strukturverwandtes Dien mit Oxazolinringsystem anstelle des Oxaborolan Ringsystems eine ähnliche Struktur besitzen und somit ebenfalls ähnliche Eigenschaften bezüglich der beim Boronsäureestermonomer **M1** nachgewiesenen, intramolekularen Cycloaddition aufweisen.

Aufbauend auf den Erfahrung von S. Gladow bei der Synthese des oxazolinhaltigen Monomers **M3** konnte ich das neue Dien **Ox1** in meiner Diplomarbeit^[95] in sehr geringen Mengen synthetisieren (Abb. 14).

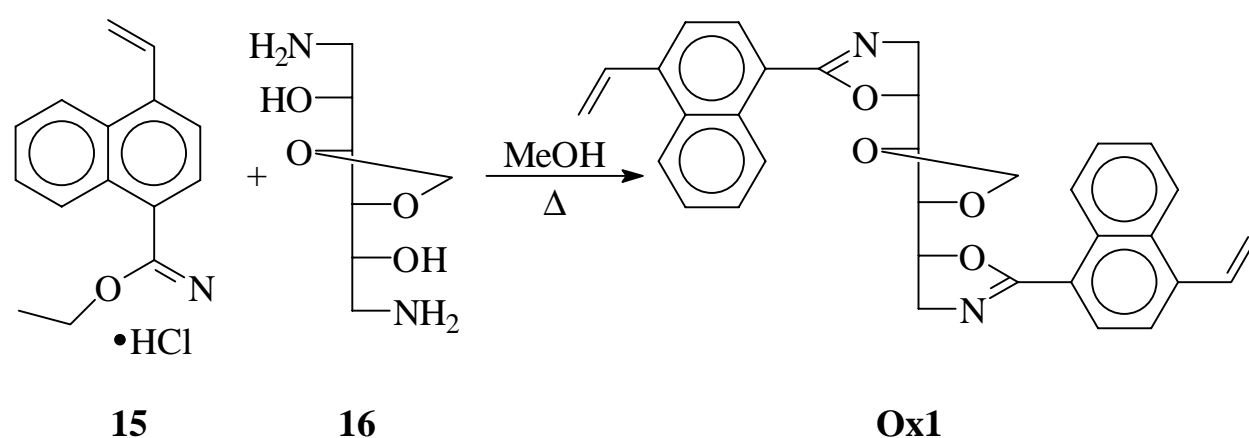


Abb. 14 **Synthese des Matrizenadiens Ox1^[95]**

Ich konnte weiterhin zeigen, daß sich das CD-Spektrum von **Ox1** bei der Bestrahlung im CD-Spektrometer verändert, ausgehend von einem negativen Cotton-Effekt des Diens entsteht langsam ein positives Exciton-Couplet. Es konnte aber im Gegensatz zum Matrizenmonomer **M1** beim Dien **Ox1** keine Abhängigkeit der CD-Spektren von der Aufnahmegeschwindigkeit der CD-Spektren festgestellt werden.

Die Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften des neuen oxazolinhaltigen Diens **Ox1** sowie die Strukturaufklärung des entstehenden Cycloadditionsproduktes im Vergleich zu den Ergebnissen des Monomers **M1** sollte somit das erste Ziel der vorliegenden Arbeit sein. Gleichzeitig wird nach neuen Synthesewegen gesucht, die es erlauben sollen, das neue Dien **Ox1** besser zugänglich zu machen.

Da bei den CD-Spektren des neuen Diens **Ox1** keine Abhängigkeit von der Aufnahmegeschwindigkeit der CD-Spektren festgestellt werden konnte, stellt sich die Frage, ob dieser Effekt an den unterschiedlichen Heterocyclen oder der unterschiedlichen Schutzgruppe an der Mannitmatrize liegt.

Es ist deshalb interessant zu untersuchen, welchen Einfluß die Variation des Heterocyclus und die Größenvariation der acetalischen Schutzgruppe an der 3,4-Position der Mannitmatrize auf die Cycloadditionseigenschaften der Diene ausübt. Durch unterschiedlich starke sterische Wechselwirkungen der Schutzgruppen könnten die Vinylnaphthyleinheiten in eine für die Cycloaddition günstigere Konformation gebracht werden, was mittels kinetischer Messungen nachgewiesen werden sollte.

Dazu sollen zu **M1** und **Ox1** strukturverwandte Diene synthetisiert werden, in denen sich die Schutzgruppen an der Mannitmatrize unterscheiden, sowie deren chiroptischen und Cycloadditionseigenschaften untersucht und miteinander verglichen werden.

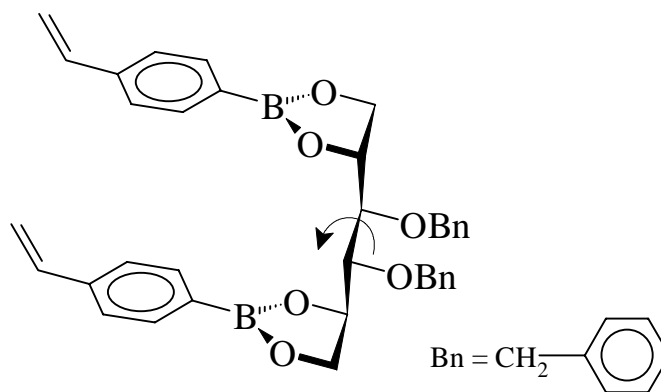
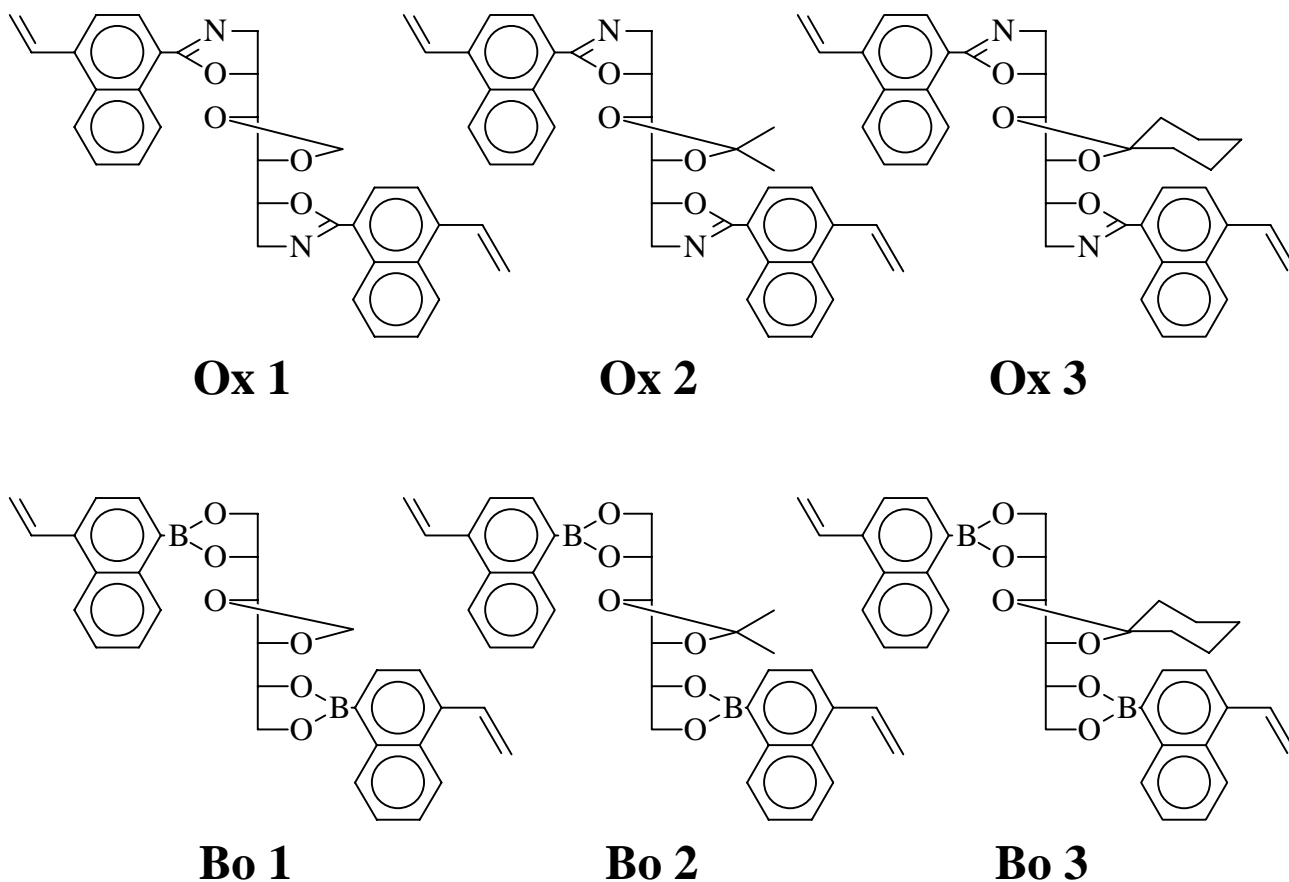
2.2 Auswahl und Synthese der Diene

Damit die Diene eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition eingehen können, müssen die Vinylgruppen in räumlicher Nähe zueinander angeordnet sein. Dies ist bei den betrachteten Dienen **Ox1** und **M1** nur möglich, wenn die Vinylnaphthyleinheiten der Diene terrassenförmig nebeneinander liegen. Diese terrassenförmige Anordnung, die auch bei der von G. Wulff und Mitarbeitern untersuchten Cyclopolymerisation nötig ist, konnte durch Röntgenstrukturanalyse von 1,2;3,4;5,6-Tris-O-(4-vinylphenylboronsäure)-D-mannit^[96] nachgewiesen werden. Bei den Untersuchungen von strukturellen Veränderungen auf das Cyclopolymerisationsverhalten verschiedener Matrizenmonomere wurde weiterhin festgestellt, daß nur cyclische Schutzgruppen an 3,4-Position der Mannitmatrize die Monomere in die benötigte terrassenförmige Anordnung zwingen. Bei nichtcyclischen Schutzgruppen kommen auch für die Cyclopolymerisation ungeeignete Konformationen vor, da freie Drehbarkeit um die C₃-C₄-Bindung der Mannitmatrize möglich ist (Abb. 15). Aus diesem Grunde

wirkt das Monomer **17** bei der radikalischen Polymerisation als Vernetzer und reagiert nicht nach einem Cyclopolymerisationsmechanismus^[97].

Damit kommen für die geplanten Untersuchungen nur solche Diene in Frage, die an der 3,4-Position der Mannitmatrize eine cyclische Schutzgruppe besitzen.

Die Methyl-, die Isopropyliden- und die Cyclohexyliden Schutzgruppe wurden ausgewählt, da sie sich in ihren sterischen Anforderungen deutlich unterscheiden. Somit ergeben sich die in Abb. 16 dargestellten Diene, wobei **Bo3** dem von S. Krieger^[90,93] entwickelten **M1** entspricht.

**17****Abb. 15** Als Vernetzer wirkendes Monomer **17**^[97]**Abb. 16** Neue Diene für die [2+2]-Cycloaddition

2.2.1 Synthese der Mannit-Matrizen

Matrizen für die boronsäureesterhaltigen Diene

Die Synthesen der boronsäureesterhaltigen Diene wurden analog zur Synthese des **Bo3** nach S. Krieger^[90,93] durchgeführt. Die dazu benötigten 3,4-geschützten Mannit-Derivate **18/1-18/3** wurden alle nach literaturbekannten Synthesen^[98-102] in maximal drei Stufen aus D-Mannit dargestellt.

Matrizen für die oxazolinhaltigen Diene

Aufgrund der großen Anwendungsvielfalt der Oxazoline sind in der Literatur eine Vielzahl von Synthesen für diesen Heterocyclus beschrieben worden^[103-112].

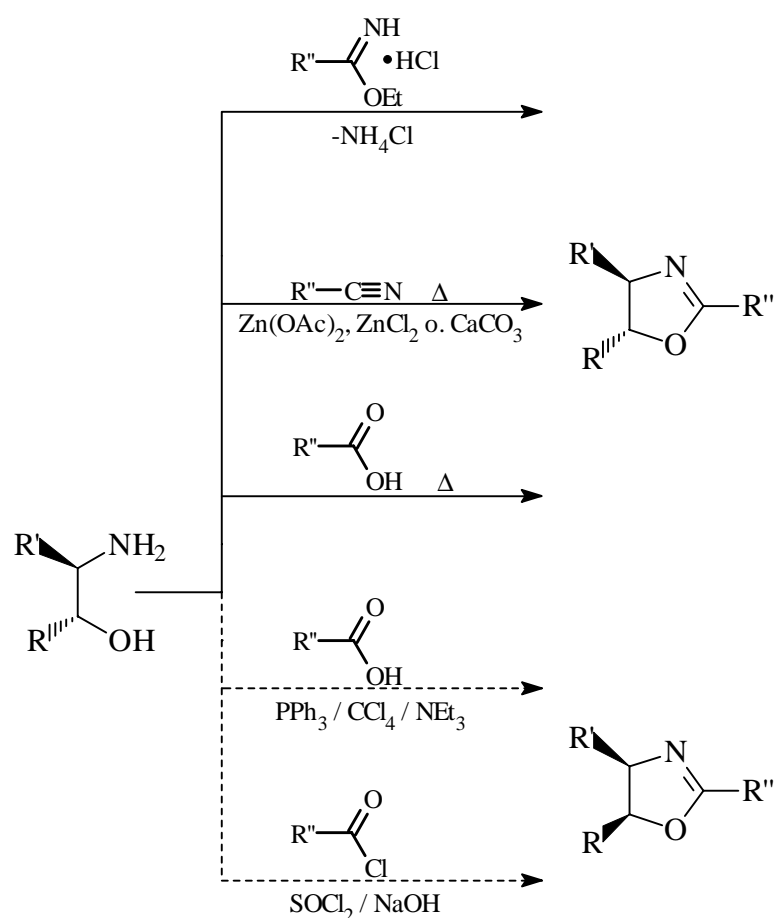


Abb. 17 Synthesen von Oxazolinen aus β -Aminoalkoholen

So werden Oxazoline aufgrund ihrer Stabilität gegen Basen und Nucleophile häufig als Schutzgruppe für Carbonsäuren verwendet^[108]. Weiterhin werden Oxazoline als Monomere bei ringöffnenden Polymerisationen^[112-115] zu Poly(N-acylethyleniminen) und als Liganden bei asymmetrischen Synthesen^[111,116-124], unter anderem bei Reduktionen, Diels-Alder Reaktionen und nucleophilen Additionen verwendet. Der Oxazolinring findet sich auch in einer Reihe von Naturprodukten^[125-127] und in

einigen pharmazeutischen Produkten, z.B. als stereorigider Peptid-Mimic^[128-131]. Bei der Synthese von Oxazolinen werden am häufigsten β -Aminoalkohole mit Carbonsäuren, Carbonsäurechloriden, Nitrilen oder Imidaten umgesetzt. Ebenfalls häufig ist die Reaktion von β -Hydroxylamiden unter Aktivierung der Hydroxylfunktion (Abb. 17).

Es erscheint also sinnvoll, Bis-diaminoalkohole auf D-Mannitbasis zu synthetisieren, um diese zu den oxazolinhaltigen Dienen umzusetzen. Dabei bieten sich für die N-Atome drei mögliche Kombinationen an der Matrize an. Dies wären die 1,6-Position, die 2,5-Position oder die 1,5-Position. Die unsymmetrische 1,5-Position kann außer acht gelassen werden, da die Synthese durch mehrfaches Schützen und Entschützen einzelner Positionen an der Matrize umständlich wäre. Bei den symmetrischen Derivaten können in einem Reaktionsschritt immer zwei Positionen gleichzeitig variiert werden, wodurch sich die Synthesen verkürzen. Die Synthese der 2,5-Anordnung hat gegenüber der 1,6-Anordnung einige Nachteile (Abb. 18). So ist die Synthese um einige Stufen länger und es muß eine doppelte Inversion an den sekundären, chiralen Kohlenstoffatomen C₂ und C₅ der Matrize durchgeführt werden. Damit besteht auch die Gefahr auftre-

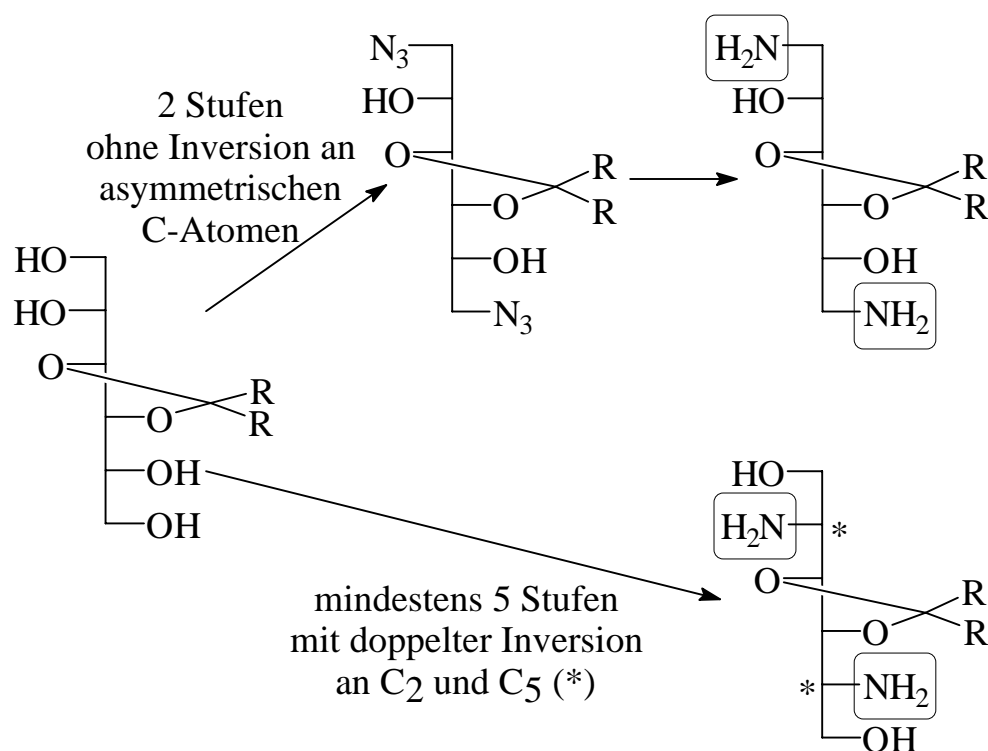


Abb. 18 Vergleich der Synthesen von 1,6-Diamino-Mannit Derivaten und 2,5-Diamino-Mannit Derivaten

tender Diastereomere, die abgetrennt werden müssen. Diese Gefahr besteht bei der 1,6-Anordnung nicht, da hierfür nur Reaktionen an den primären, nicht stereogenen Kohlenstoffatomen C₁ und C₆ durchgeführt werden.

In ihren chemischen Eigenschaften bezüglich einer [2+2]-Cycloaddition sollten beide möglichen Strukturisomere keinen Unterschied aufweisen, da beide Oxazolinringe näherungsweise identische Konformationen besitzen.

Da von den verwendeten Schutzgruppen der Matrizen die Methylenschutzgruppe die stabilste ist, wurden alle Synthesewege zunächst mit dieser Matrize durchgeführt. Es stellte sich allerdings heraus (Kap. 2.2.3), daß die Synthesen zu den Oxazolinen auf der Basis von Aminoalkoholen nicht zu den gewünschten Dienen führte. Deshalb wurden die Aminoalkohol Matrizen mit Isopropyliden- und Cyclohexylidenschutzgruppen nicht synthetisiert. Die erfolgreichen Synthesewege (Kap. 2.2.3) benötigen Azidoalkohol Matrizen, welche Vorstufen der Aminoalkohole sind (Abb. 19).

Die Matrizen wurden unabhängig von der Schutzgruppe nach den für die Isopropyliden-^[132] und die Methylenschutzgruppe^[92] literaturbekannten Verfahren synthetisiert (Abb. 19). Ausgehend von den 3,4-geschützten Mannit-Derivaten **18/1-18/3** wurden zunächst die 1,6-Positionen mit p-Toluolsulfonsäurechlorid tosyliert und anschließend mit Natriumazid in die entsprechenden Diazidoalkohol Matrizen **21/1-21/3** überführt. Die Diamino-Matrize **16/1** wurde durch palladiumkatalysierte Hydrierung der Azid Gruppen erhalten.

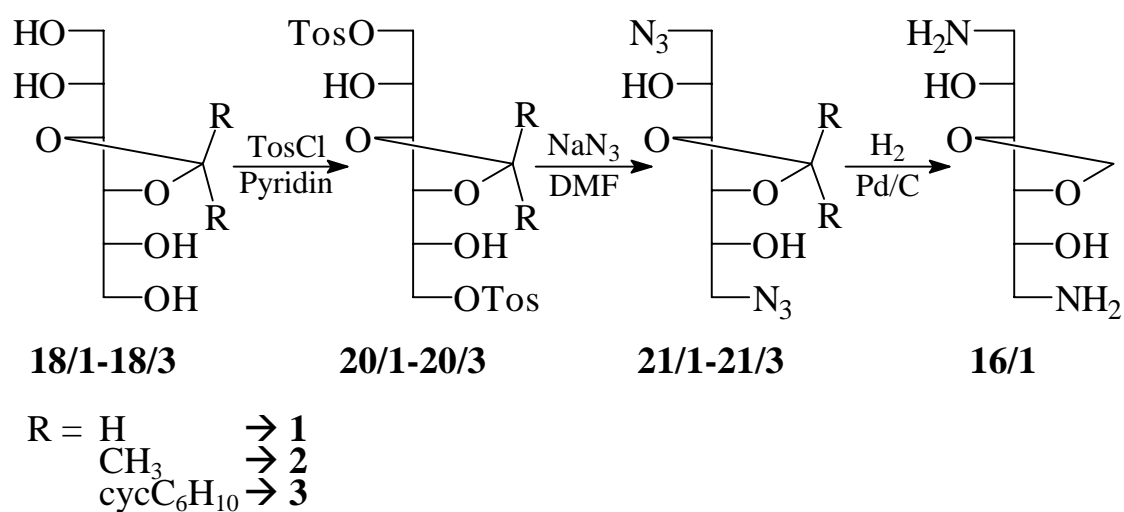


Abb. 19 **Synthese der Matrize 1,6-Diamino-1,6-dideoxy-3,4-O-methylen-D-Mannit**

Von Vorteil bei dieser Synthese ist die Tatsache, daß die Tosylate **20/1-20/3** und das Azidomannit Derivat **21/1** als Rohprodukte weiter verwendet werden konnten. Die Ausbeuten entsprachen für **16/1** mit 60% und für **21/2** mit 66% ausgehend von den 3,4 geschützten Derivaten **18/1** und **18/2** den Literaturangaben. **21/3** konnte ebenfalls ausgehend von **18/3** in 38%-iger Ausbeute dargestellt werden. Die Reinigung der Diazidomatrizen erfolgte Säulenchromatographisch und führte zu elementaranalysenreinen Produkten.

2.2.2 Diene auf Basis von Boronsäureestern

Die Synthesen der boronsäureesterhaltigen Diene **Bo1** und **Bo2** wurden analog zur literaturbekannten Synthese des **Bo3** durchgeführt^[77,90]. Dazu wurde Tris-O-(4-vinyl-naphthyl)-boroxin **22**^[77,90] azeotrop mit den 3,4-geschütztem D-Mannit Derivaten **18/1-18/3** verestert (Abb. 20).

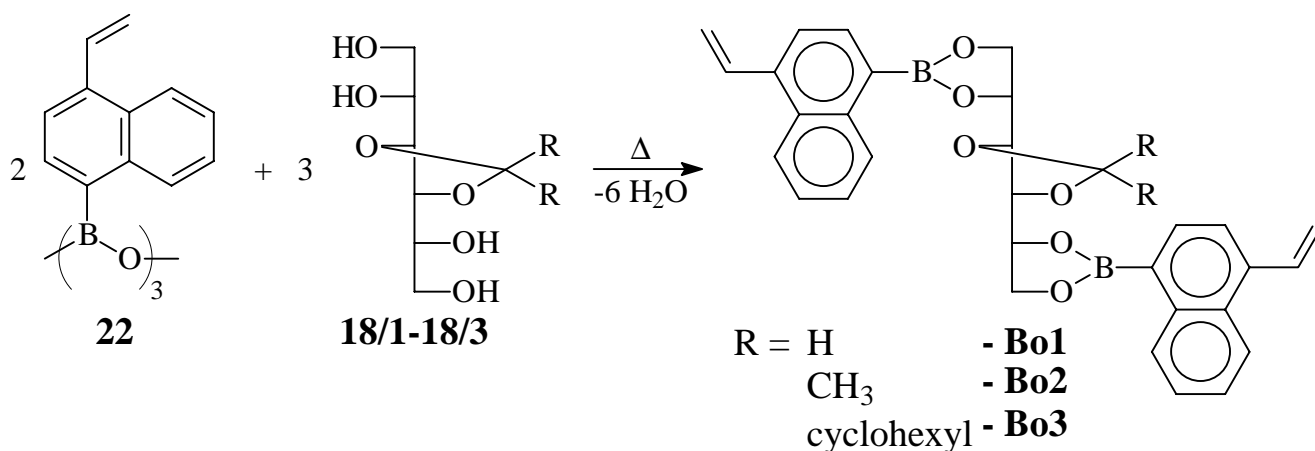


Abb. 20 Synthese der Matrizeniene **Bo1-Bo3**

Das Boroxin **22** wurde nach einer von S. Krieger^[77,90] entwickelten, 7 stufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 42% dargestellt (Abb. 21).

Die Umsetzung zum Matrizenmonomer **Bo3** erfolgte mit 79% Ausbeute, was dem Literaturwert^[77,90] entspricht. Die Synthese der neuen Boronsäureestermonomere erfolgte mit 97% für **Bo1** und mit 91% für **Bo2**.

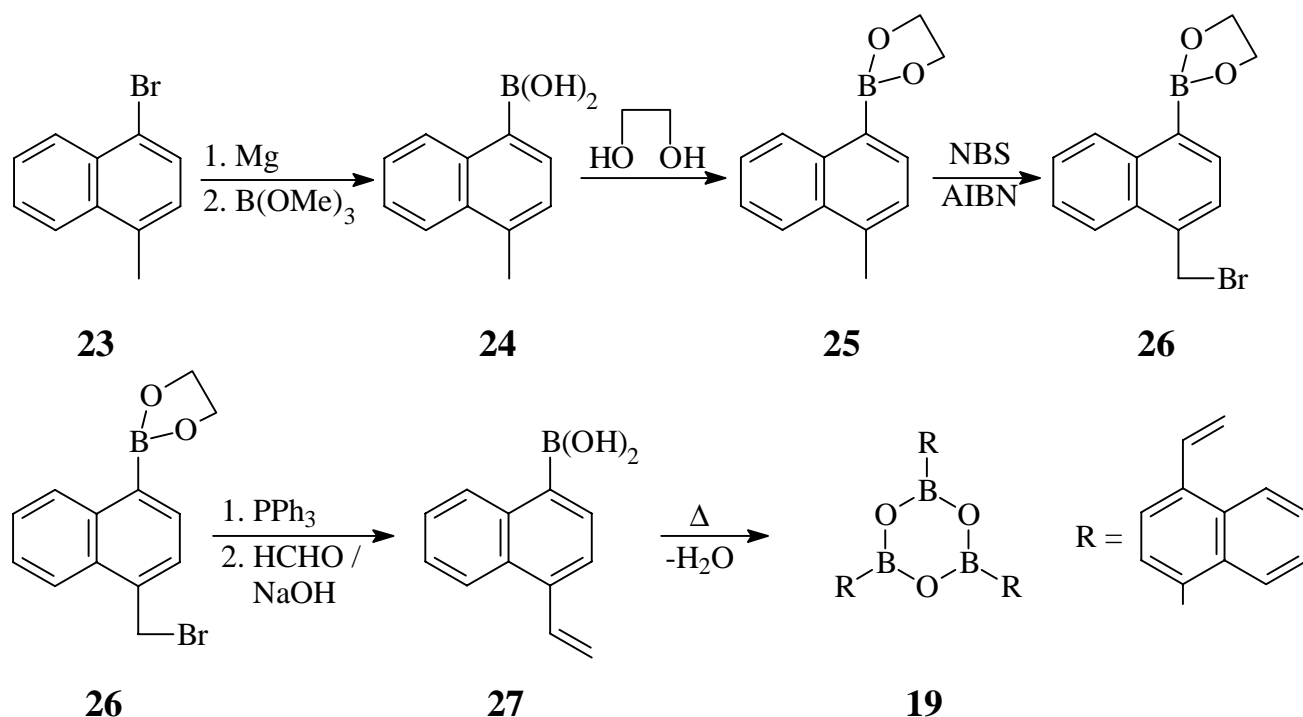


Abb. 21 Synthese von Tris-O-(4-vinylnaphthyl)-boroxin 22^[77,90]

2.2.3 Diene auf Basis von Oxazolinen

Für die Darstellung der oxazolinhaltigen Diene stehen zwei Synthesestrategien zur Verfügung. Bei der ersten Strategie wird, wie bei der Synthese der boronsäureesterhaltigen Diene **Bo1-Bo3**, zuerst die Vinylgruppe am Naphthalinsystem erzeugt. Im zweiten Abschnitt werden dann in einer Oxazolinringschlußreaktion die Diene **Ox1-Ox3** direkt aus den Matrizen und den Vinylnaphthylderivaten dargestellt. Bei der zweiten Synthesestrategie wird zuerst der Oxazolinring aus den Matrizen und 1,4-disubstituierten Naphthalinderivaten synthetisiert. Erst im zweiten Abschnitt wird dann die Vinylgruppe eingeführt.

Bei beiden Synthesestrategien muß darauf geachtet werden, daß aus der Vielzahl der möglichen Oxazolinsynthesen (s. Kap 2.2.1) nur solche verwendet werden können, die bei nicht zu drastischen Bedingungen durchgeführt werden und die ohne Inversion der Konfiguration an C₂ und C₅ Position der Zuckermatrize verlaufen (Abb. 17). Bei zu sauren Bedingungen können die Schutzgruppen an 3,4-Position der Matrize entfernt werden. Bei der ersten der beiden Variante muß zusätzlich darauf geachtet werden, daß bei zu hohen Temperaturen während der

Ringschlußreaktion Edukte und Produkte mit Doppelbindungen polymerisieren können.

Im Verlauf der Arbeit zeigte sich, daß es nicht möglich war, die Diene nach der ersten Strategie mit zufriedenstellenden Ausbeuten darzustellen. Bei den untersuchten Syntheseverarianten konnte eine Polymerisation auch durch Verwendung größerer Mengen von Inhibitoren nicht unterdrückt werden. So stellte nur die Syntheseroute, die ich bereits während meiner Diplomarbeit^[95] untersucht habe, eine allerdings nicht sehr effektive Möglichkeit dar, oxazolinhaltige Matrizen-diene aus Vinylnaphthylderivaten und den Mannitmatrizen darzustellen.

Dabei wurde das oxazolinhaltige Dien **Ox1** aus 4-Vinylnaphthyl-1-carboximid-säureethylester Hydrochlorid **15** und der Aminoalkohlmatrix **16/1** synthetisiert. (Abb. 14).

Das benötigte Vinylimidat **15** wurde in einer 7-stufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 10% dargestellt (Abb. 22).

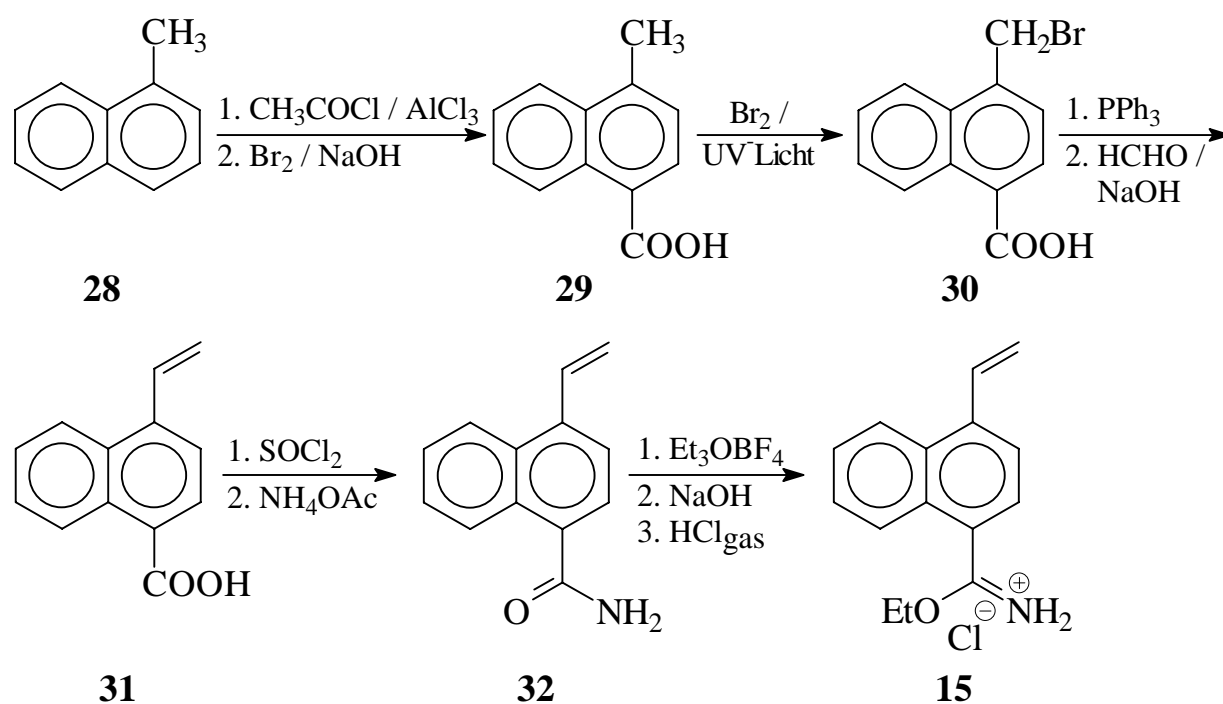


Abb. 22 **Synthese von 4-Vinylnaphthyl-1-carboximidsäureethylester Hydrochlorid**

Die Naphthoesäure **30**, die nach Dixon et al.^[133] und Kono et al.^[134] in einer 3-stufigen Synthese aus 1-Methylnaphthalin **28** dargestellt wurde, konnte mit einer Wittig-Reaktion zu 4-Vinyl-1-naphthoesäure **31** umgesetzt werden. In Anlehnung an Ishizone et al.^[135] wurde **31** unter milden Bedingungen mit Thionyl-

chlorid in das entsprechenden Säurechlorid überführt und in situ in Anlehnung an Finan et al.^[136] mit Ammoniumacetat zu 4-Vinyl-1-naphthamid **32** umgesetzt. Die Reaktion zum Imidat **15** erfolgte mit dem Meerweinsalz Triethyloxonium-tetrafluoroborat. Die Reinigung des getrockneten Rohproduktes erfolgte durch Waschen mit einer Natronlauge / Diethylether Mischung und anschließender Ausfällung als Vinylimidat mit HCl-Gas.

Unter optimierten Bedingungen ergab die Umsetzung des Vinylimidates **15** mit 1,6-Diamino-1,6-dideoxy-3,4-O-methylen-D-Mannit **16/1** in trockenem Methanol (Abb. 14) lediglich einen Umsatz von 2%. Als Hauptprodukt fiel ein unlösliches Polymer an.

Für die zweite Synthesestrategie, die nachträgliche Einführung der Vinylgruppen, wurden für die Oxazolinringbildung mehrere Syntheserouten untersucht. Die besten Ergebnisse konnten dabei mit der Reaktion von Azidoalkoholen und Aldehyden unter saurer Katalyse^[137-139] erzielt werden.

Für die Oxazolinbildung schlagen Aube et al.^[139] einen Mechanismus über ein Oxoniumion vor (Abb. 23):

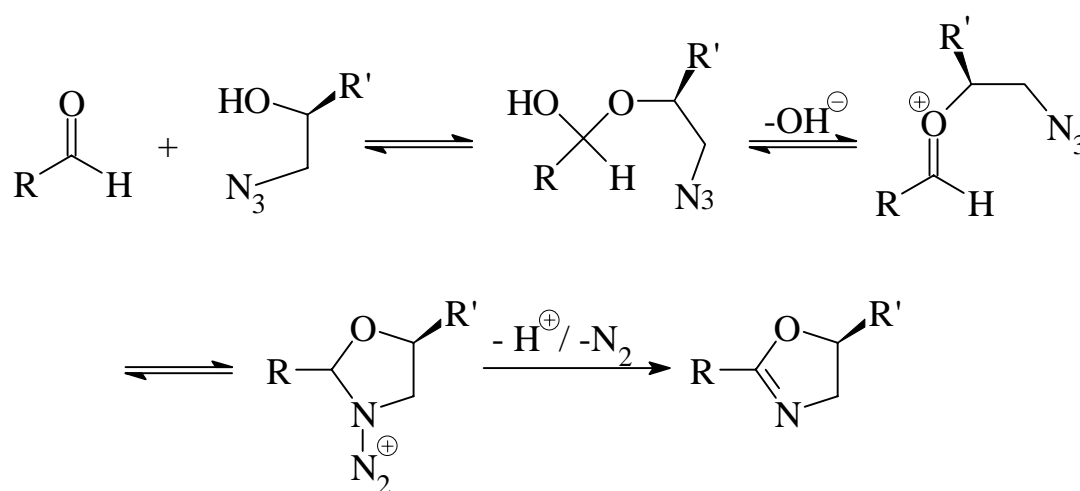


Abb. 23 Mechanismus der Oxazolinbildung aus Azidoalkoholen und Aldehyden^[137,138]

Unter Einwirken einer Säure wird zunächst ein Halbacetal gebildet, aus dem sich Wasser abspaltet und das gebildete Oxoniumion von dem Azid intramolekular angegriffen wird. Unter Stickstoffentwicklung und Abspalten eines Protons wird der Oxazolinring ausgebildet.

Die nachträgliche Einführung der Vinylfunktionen gelang auf unterschiedlichen Syntheserouten.

1) Einführung der Vinylgruppen durch milde Eliminierungsreaktionen

In der Literatur werden einige Verfahren für eine milde Dehydrohalogenierung zu Doppelbindungen beschrieben^[140-147].

Am aussichtsreichsten erschien die Methode von Sonderquist et al.^[143]. Dabei wird unter Zuhilfenahme des Phasentransferkatalysators Triisopropylsilanol eine HBr-Eliminierung mit festem KOH in trockenem DMF durchgeführt.

Für diesen Reaktionsweg mußte zunächst 4-(1-Bromomethyl)-1-naphthaldehyd **45** synthetisiert werden (Abb. 24). Dies gelang ausgehend von 1-Methylnaphthalin **28** in einer 6-stufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 23%.

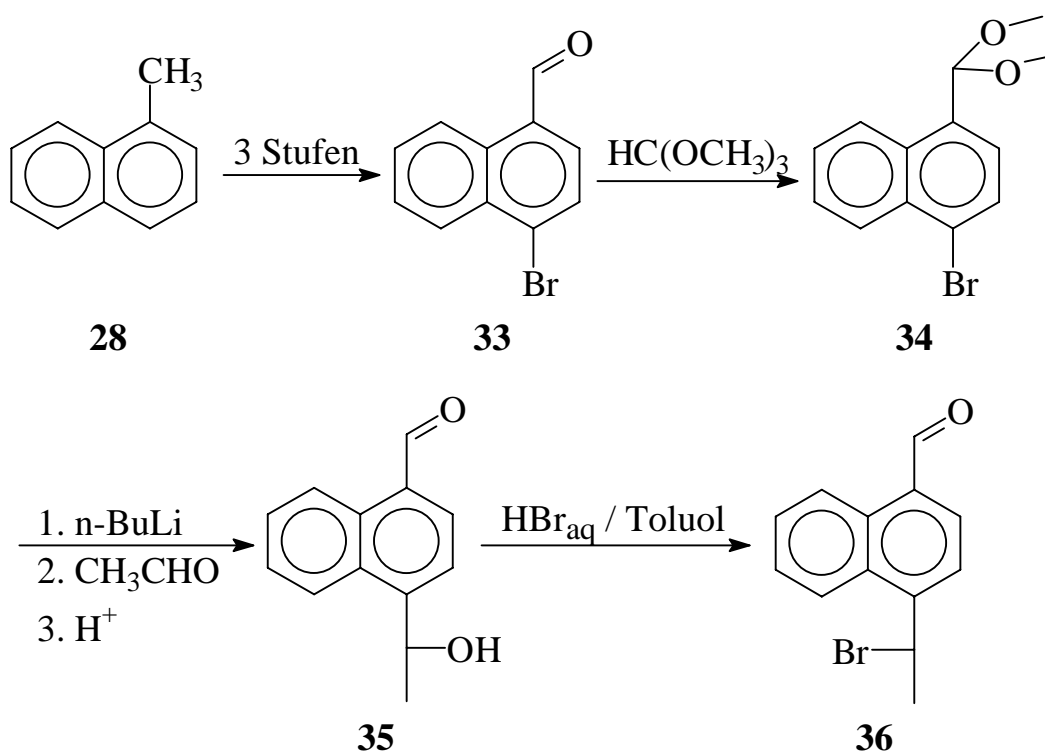


Abb. 24 **Synthese von (R,S)-4-(1-Bromomethyl)-1-naphthaldehyd 36**

4-Brom-1-naphthaldehyd **33** wurde nach einer von S. Krieger^[90] modifizierten Synthese von Mayer und Sieglitz^[148] in drei Schritten synthetisiert. Nach einer Vorschrift von Grice und Owen^[149] wurde die Aldehydfunktion in **33** mit Orthoameisensäuretrimethylester in ein Acetal umgewandelt. Der so geschützte Aldehyd **34** wurde anschließend mit n-Butyllithium lithiiert und mit Acetal-

dehyd in das racemische Carbinol **35** überführt. Die Reaktion zum benötigten Aldehyd **36** erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Endo et al.^[150] durch Erhitzen des racemischen Carbinols **35** in einem HBr_{aq} / Toluol Gemisch. Racemisches 4-(1-Bromomethyl)-1-naphthaldehyd **36** konnte so elementaranalysenrein erhalten werden. Eine Enantiomerentrennung ist für die weitere Synthese nicht notwendig.

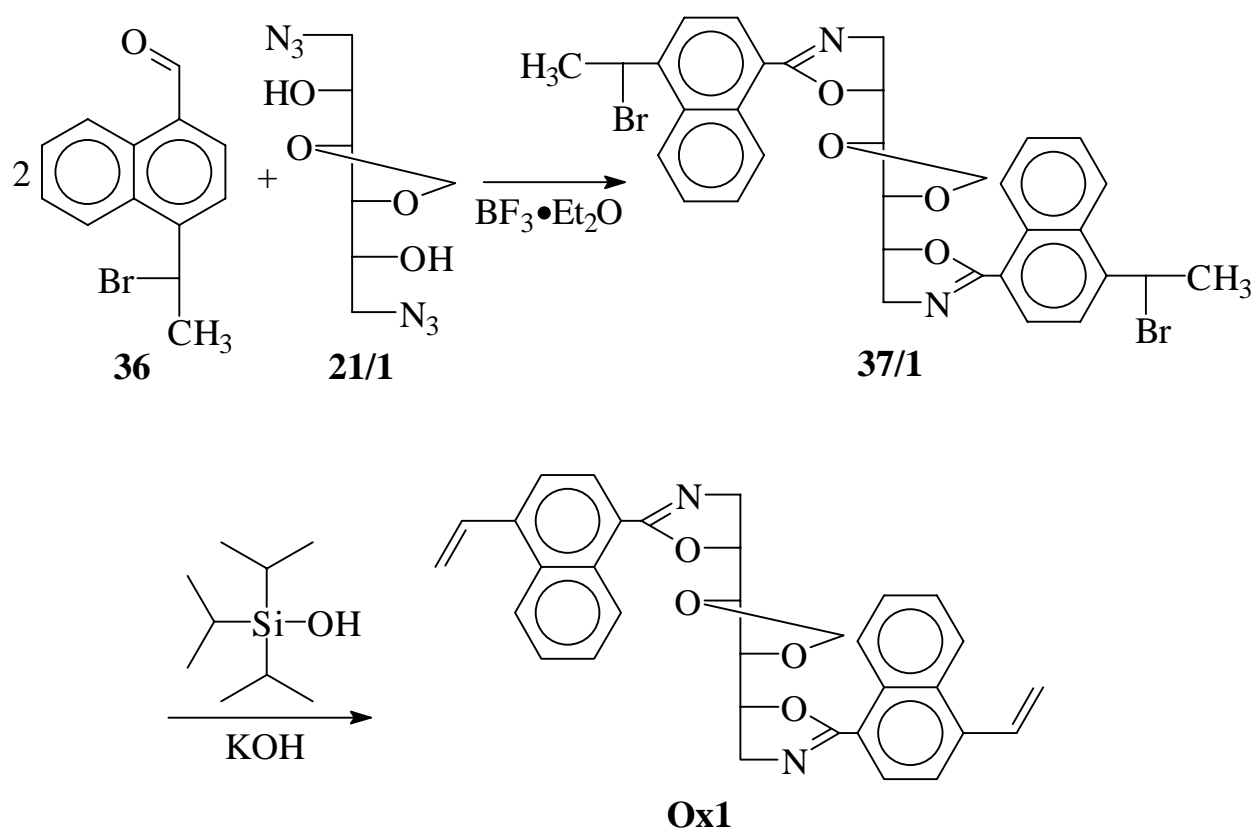


Abb. 25 Oxazolinhaltiges Dien Ox1 aus Eliminierungsreaktionen

Nach Modifizierung der Reaktionsbedingungen von Aube et al.^[139] konnte aus dem racemischen Aldehyd **36**, der Diazidomatrix **21/1** und einem vierfachen Überschuß an Bortrifluoridetherat die Dienvorstufe **37/1** bei einer Reaktionszeit von drei Tagen mit einer Ausbeute von maximal 20% elementaranalysenrein dargestellt werden (Abb. 25). Durch die Verwendung des racemischen Aldehyds **36** ist das isolierte Produkt eine Mischung aus verschiedenen Diastereomeren. Eine Trennung der Diastereomere ist nicht notwendig, da bei der Eliminierung im nächsten Reaktionsschritt die Stereozentren verschwinden und aus den verschiedenen Diastereomeren ein Dien entsteht.

Für die weitere Umsetzung zum **Ox1** wurde aus der Dienvorstufe **37/1** HBr mit KOH und dem Phasentransferkatalysator Triisopropylsilanol eliminiert. Die

Ausbeute für diesen Reaktionsschritt lagen bei maximal 20%. Desweiteren konnten im Rohprodukt mindestens 4 Nebenprodukte mittels Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden. Eine Strukturaufklärung der Nebenprodukte wurde nicht durchgeführt. Aufgrund der schlechten Ausbeuten und der Anzahl an Nebenprodukten wurde auf eine Optimierung des Reaktionsweges verzichtet.

2) Einführung der Vinylgruppen durch katalysierte Grignard-Reaktionen

Eine Möglichkeit zur Erzeugung von Vinylarylderivaten ist die Grignardanaloge, Übergangsmetall katalysierte Aren-Alken-Kopplung^[151]. Dabei wird ein Grignardreagenz mit einem Halogenid unter Übergangsmetallkatalyse zu Vinylarylderivaten gekoppelt (Abb. 26).

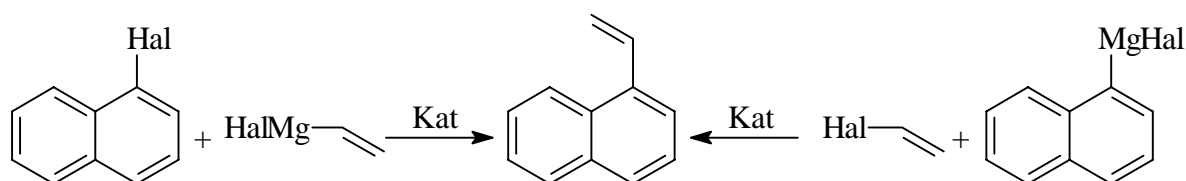


Abb. 26 Mögliche Reaktionsrichtungen bei der Aren-Alken-Kopplung

Prinzipiell sind bei der Aren-Alken-Kopplung beide Reaktionsrichtungen möglich, d.h. es können entweder Arylhalogenide mit Vinylmagnesiumbromid, oder Arylmagnesiumhalogenide mit Vinylhalogeniden gekoppelt werden. Da die Vinylmagnesiumhalogenide aber eine relativ geringe Reaktivität aufweisen^[151], ist die Reaktion von Arylmagnesiumhalogeniden mit Vinylhalogeniden der zweiten Variante vorzuziehen. Gängige Katalysatoren für diese beschriebenen Kopplungen sind Nickel(II)-Komplexe^[151-157], wie z.B. [1,3-Bis-(diphenylphosphino)propan]-nickel(II)-chlorid oder Palladium(0)-Komplexe, wie z.B. Tetrakis(diphenylphosphino)palladium(0)^[151,157-159].

Die für diesen Syntheseweg benötigte Dienvorstufe **38/1** (Abb. 27) konnte aus dem Aldehyd **33**, der Azidoalkoholmatrize **21/1** und einem vierfachen Überschuß an Bortrifluoridetherat bei einer Reaktionszeit von drei Tagen in 65%-iger Ausbeute dargestellt werden.

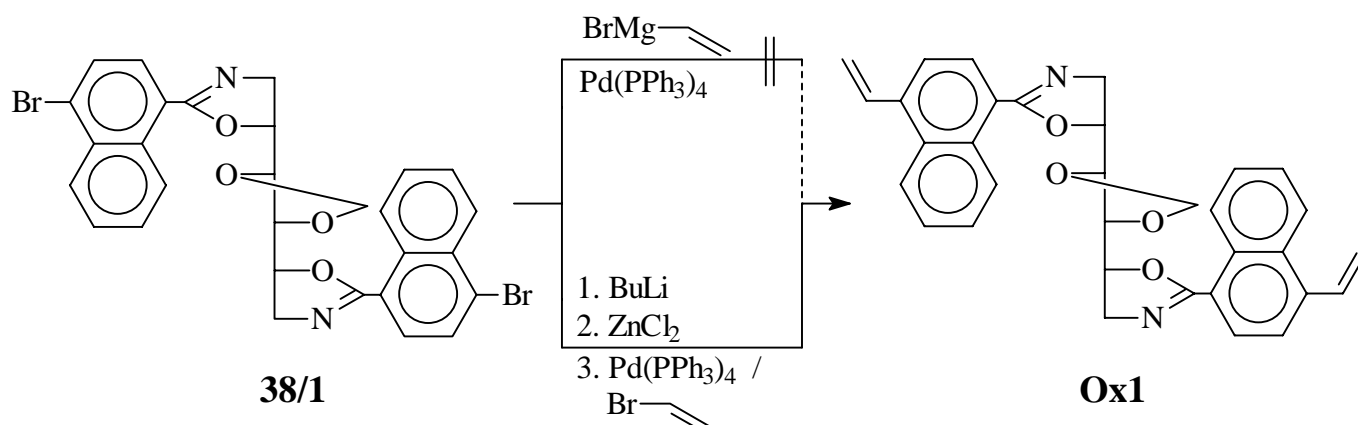


Abb. 27 Grignardanalogue Kopplung zu Ox1

Da diese Dienvorstufe **38/1** aber nicht mit Magnesium im Sinne einer Grignard-Reaktion umgesetzt werden konnte, wurde in Anlehnung an Gilchrist und Summersell^[159] ein Reaktionsweg über ein Zinkorganyl und [(PPh₃)₄]Pd(0) als Katalysator gewählt (Abb. 27).

Dazu wurde die Dienvorstufe **38/1** unter einer Argonschutzgasatmosphäre mit n-Butyllithium und trockenem Zink(II)-chlorid zu dem entsprechenden Zinkorganyl umgesetzt. Dieses Zinkorganyl wurde dann in situ mit einer Lösung aus dem Katalysator und Vinylbromid umgesetzt. Die Ausbeuten waren nach Säulenchromatographie sehr gering. Desweiteren entstand neben dem gewünschten **Ox1** auch nur einfach umgesetztes **39** und nicht umgesetztes, hydriertes Produkt **40**, was mittels Massenspektroskopie nachgewiesen werden konnte (Abb. 28).

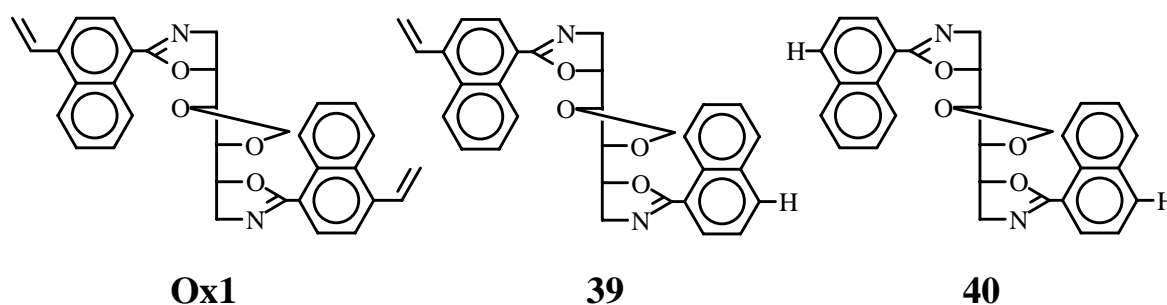


Abb. 28 Produkte bei der Pd-katalysierten Grignard-Reaktion

Da Oxazoline auch als Liganden bei asymmetrischen Synthesen mit Übergangsmetallen wie Palladium oder Nickel(II) verwendet werden^[111,116-124], kann nicht ausgeschlossen werden, daß der Katalysator auch Nebenreaktionen an dem Ox-

azolinsystem katalysiert. So wird z.B. von Winkert und Han^[160] berichtet, daß sich Grignard-Reagenzien bei Anwesenheit des Katalysators (dppp)NiCl₂ an 2-Oxazoline addieren (Abb. 29).

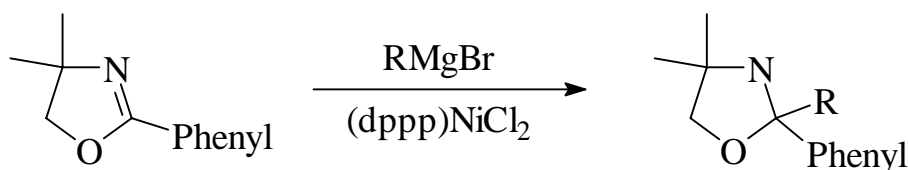


Abb. 29 Addition von Grignard-Reagenzien an 2-Oxazoline unter Ni(II)-katalyse

Die quantitative Abtrennung der bei der Palladium katalysierten Reaktion erhaltenen Nebenprodukte erwies sich bei größeren Ansätzen als nicht praktikabel, da die Produkte bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung (RP-Kieselgelsäule) aufgrund der sehr geringer Differenzen in den R_f -Werten nicht sauber getrennt werden konnten. Dies ist wahrscheinlich auf die schlechte Löslichkeit der Produkte in dem verwendeten Laufmittel (Aceton / Wasser 5:2) zurückzuführen.

3) Einführung der Vinylgruppen durch Wittig-Reaktionen

Eine Möglichkeit, Doppelbindungen zu erzeugen, bietet die schon bei der Synthese von 4-Vinyl-1-naphthoesäure **31** benutzte Wittig-Reaktion. Dabei wird eine Carbonylverbindung mit einem Phosphorylid umgesetzt. Für die Synthese von Vinylgruppen ist es in den meisten Fällen unerheblich, welche Reaktionsrichtung eingeschlagen wird, d.h. man kann in der Wahl der Aldehydkomponente und der Ylidkomponente frei entscheiden, da beide Reaktionswege zum gleichen Endprodukt führen. Abb. 30 soll dies verdeutlichen.

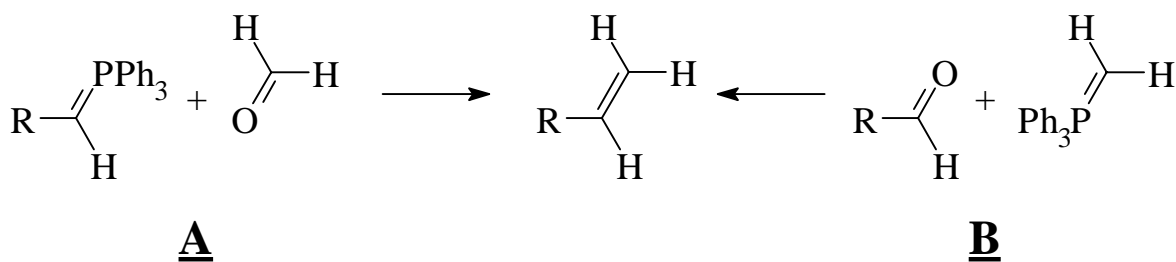


Abb. 30 Syntheserouten bei der Wittig-Reaktion zu Vinylgruppen

Beide Syntheserouten wurden bei der Synthese der Diene **Ox1-Ox3** untersucht. Zunächst soll der Syntheseweg **A** über Formaldehyd und ein substituiertes Ylid besprochen werden.

Um das Ylid erzeugen zu können, werden Halogenmethylseitenketten an den Naphthyleinheiten benötigt, die dann mit Triphenylphosphin zu Phosphoniumsalzen umgesetzt werden.

Prinzipiell kann die Einführung der Seitenkette entweder vor oder nach der Oxazolinringschlußreaktion durchgeführt werden. Eine nachträgliche Einführung der Seitenkette konnte allerdings aus mehreren Gründen ausgeschlossen werden. So ist die Seitenkettenhalogenierung einer Modellverbindung mit Methyl-naphthyleinheiten **41** (Kap. 2.8) nicht möglich. S.Gladow berichtete bei Syntheseversuchen zum Matrizenmonomer **M2**^[92] über eine Zersetzung der zu **41** analogen Modellverbindung mit Methylphenyleinheiten anstelle der Methyl-naphthyleinheiten während der Seitenkettenhalogenierung mit NBS / UV-Licht. Andere Verfahren zur nachträglichen Einführung einer Halogenmethylseitenkette bergen unter anderem die Gefahr der Abspaltung der Matrizenschutzgruppe.

Also muß die Halogenmethylseitenkette der Naphthyleinheiten bei der Oxazolinringbildung schon im Molekül vorhanden sein. Bei diesem Reaktionsweg wirkt sich nachteilig aus, daß Oxazoline labil gegen Alkylierungsmittel wie z.B. Halogenmethylaryle sind^[112-115]. Die auftretende Nebenreaktion konnte aber durch milde Reaktionsbedingungen größtenteils unterdrückt werden.

Die benötigte Zielverbindung zur Darstellung der Dienvorstufen **46/1–46/3** ist somit 4-Brommethyl-1-naphthaldehyd **44**, welches in einer 5-stufigen Synthese dargestellt werden konnte (Abb. 31).

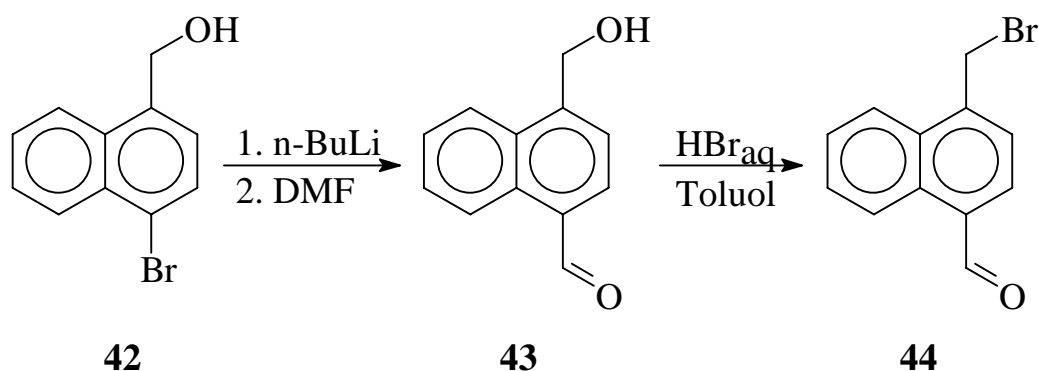


Abb. 31 **Synthese von 4-Brommethyl-1-naphthaldehyd 44**

Ausgehend von dem in einer dreistufigen Synthese erhaltenen, literaturbekanntem 4-Hydroxymethyl-1-bromnaphthalin **42**^[133] wurde der Aldehyd **43** in Anlehnung an eine Vorschrift von Dibble^[161] durch Lithiierung von **42** mit n-Butyllithium und anschließender Reaktion mit DMF synthetisiert. **43** wird als Rohprodukt in Anlehnung an eine Vorschrift von Endo^[150] mit wäßriger HBr in Toluol zum 4-Brommethyl-1-naphthaldehyd **44** umgesetzt. Die Gesamtausbeute dieses Syntheseweges belief sich über 5 Stufen auf 35%.

Bei den Versuchen, 4-Brommethyl-1-naphthaldehyd **44** mit den Diazidomatrizen **21/1-21/3** unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen (4-facher Überschuß Bortrifluoridetherat, 3 Tage Reaktionszeit) zu den Dienvorstufen **46/1-46/3** (Abb. 32) umzusetzen, stellte sich heraus, daß nur mit der 3,4-O-Methylen geschützten Matrize **21/1** akzeptable Ausbeuten bis maximal 50% erzielt werden konnten. Bei den beiden anderen Matrizen **21/2** und **21/3** wurden durch die langen Reaktionszeiten und den stark sauren Bedingungen wahrscheinlich die Schutzgruppen an der 3,4-Position der Mannitmatrize entfernt.

Eine deutliche Steigerung der Ausbeute konnte durch Optimierung der Reaktionsbedingungen erzielt werden, die an der oben dargestellten Synthese der Dienvorstufe **38/1** ausgearbeitet wurde. Wird anstelle des freien Aldehydes **33** der acetalgeschützte Aldehyd **34** mit der Diazidomannit Matrize **21/1** zur Dienvorstufe **38/1** umgesetzt, so kann die Reaktionszeit sehr stark von 72 Stunden auf 75 Minuten verkürzt werden und der Katalysator Bortrifluoridetherat muß nur noch in äquimolaren Mengen zugegeben werden. Dabei war es unerheblich, ob Dimethylacetal oder Ethylenglycolacetal als Schutzgruppe für die Aldehydfunktion verwendet wurde. Die Ausbeute dieser Reaktionsvariante war mit 65% genauso hoch, wie bei der Variante mit der freien Aldehydfunktion.

Das für diese Reaktionsvariante benötigte 4-Brommethyl-1-naphthaldehyddimethylacetal **45** wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Grice und Owen^[149] aus 4-Brommethyl-1-naphthaldehyd **44** und Orthoameisensäure unter Ammoniumchloridkatalyse in 50%-iger Ausbeute dargestellt.

Bei der Umsetzung des Acetals **45** zu den oxazolinhaltigen Dienvorstufen **46/1-46/3** (Abb. 32) konnten so ebenfalls Ausbeuten bis maximal 45% erhalten werden. Die Ausbeuten reduzierten sich aber mit steigender Ansatzgröße deutlich, so daß gute Ausbeuten nur für Ansätze mit weniger als 500 mg Startmaterial verwirklicht werden konnten.

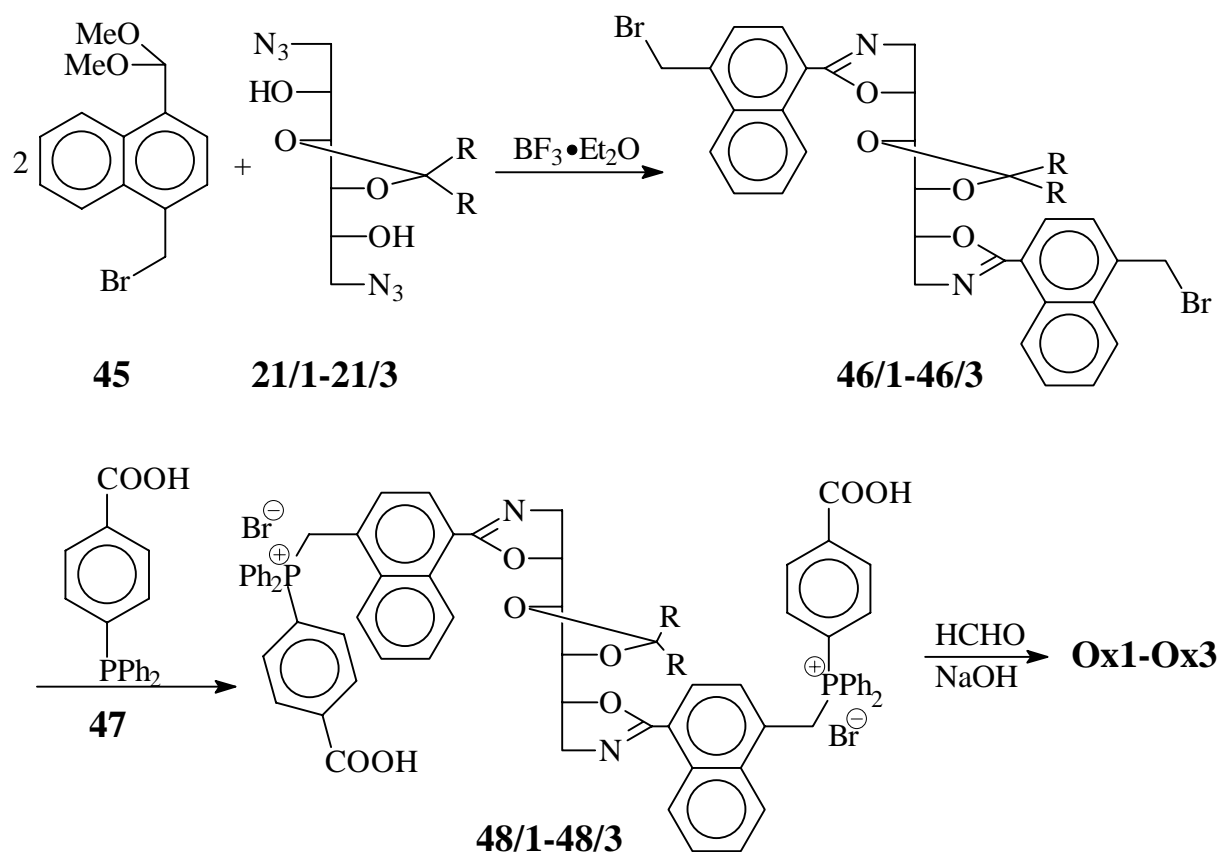


Abb. 32 **Synthese der Oxazolin-Diene Ox1-Ox3 über Wittig-Reaktion A**

Da das bei der Wittig-Reaktion als Nebenprodukt entstehende Triphenylphosphinoxid häufig nur schwer aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen ist, wurde bei der Wittig-Reaktion Triphenylphosphin durch p-Diphenylphosphinobenzoessäure **47** ersetzt. Dieses Triphenylphosphinderivat **47**, das nach Schiemenz^[162] in einer zweistufigen Synthese dargestellt wurde, bildet ein alkalilösliches Triphenyloxidderivat. Bei den für die Wittig-Reaktion benötigten, basischen Bedingungen wird dieses Nebenprodukt als Natriumsalz in Lösung gehalten^[163], während die Diene ausfallen.

p-Diphenylphosphinobenzoessäure **47** wurde nur mit den Dienvorstufen mit Metylen- **46/1** und Cyclohexylidenschutzgruppe **46/3** durch mehrstündiges Erhitzen in Toluol umgesetzt. Dabei mußte p-Diphenylphosphinobenzoessäure **47** in 4-fachem molaren Überschuß zugegeben werden, damit die Reaktion mit akzeptablen Ausbeuten von 50-70% ablief.

Die entstehenden Phosphoniumsalze **48/1** und **48/3** fielen während der Reaktion als Feststoffe aus und wurden nach Filtration ohne weitere Reinigungsschritte weiter zu den Dienen umgesetzt. Dafür wurden die Phosphoniumsalze **48/1** und

48/3 in einem großen Überschuß 37%-iger Formalinlösung suspendiert und mit 1N-Natronlauge-Lösung versetzt. Die anfallenden Feststoffe wurden mit Natronlauge zur Entfernung von Nebenproduktresten gewaschen und säulenchromatographisch gereinigt. Dabei konnten die Diene **Ox1** und **Ox3** in variablen Ausbeuten erhalten werden.

Es zeigte sich bei diesem Reaktionsschema, daß die Ausbeuten der einzelnen Reaktionen stark von den Schutzgruppen an der Mannitmatrize abhängig waren. So konnte das Phosponiumsalz mit der Methylenschutzgruppe **48/1** in bis zu 77%-iger Ausbeute dargestellt werden, während die Ausbeuten für das Phosponiumsalz mit Cyclohexylidenschutzgruppe **48/3** nur 50% betragen.

Ein ähnliches Bild zeigte sich bei der Umsetzung der Phosponiumsalze **48/1** und **48/3** zu den Dienen. Die Ausbeuten betragen für **Ox1** 55% und für **Ox3** lediglich 20%. Die schlechten Ausbeuten bei der Bildung der Diene ist dabei auf die schlechte Löslichkeit der Phosponiumsalze und der intermediär entstehenden Ylide in wäßrigen Systemen zurückzuführen.

Von einer weiteren Optimierung dieses Reaktionsweges, z.B. durch Variation von Lösungsmitteln wurde abgesehen, da sich der gleichzeitig durchgeführte Reaktionsweg **B** als günstiger erwies.

Bei Reaktionsweg **B** wird von einem substituierten Aldehyd ausgegangen, der mit einem unsubstituierten Phosponiumsalz umgesetzt wird.

Die für diesen Reaktionsweg benötigte aromatische Aldehydfunktion kann hierbei erst nach der Oxazolinringschlußreaktion eingeführt werden, da es sonst bei der Oxazolinbildung zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen würde.

Eine einfache Methode zur Darstellung eines aromatischen Aldehyds wurde schon bei der Synthese von 4-Hydroxymethyl-1-naphthaldehyd **43** (Abb. 31) aus einem Arylhalogenid vorgestellt. Die für diese Syntheseroute benötigte Ausgangsverbindungen sind die Dienvorstufen **38/1-38/3** (Abb. 33).

Zur Darstellung der Dienvorstufen **38/1-38/3** wurde, wie bei der Synthese der Brommethylnaphthyl-Vorstufen **46/1-46/3** beschrieben, die optimierte Synthese über den dimethylacetalgeschützten Aldehyd **34** verwendet (Abb. 33), der in Anlehnung an Grice und Owen^[149] aus 4-Brom-1-naphthaldehyd und Ortho-ameisensäuremethylester in 93%-iger Ausbeute dargestellt wurde.

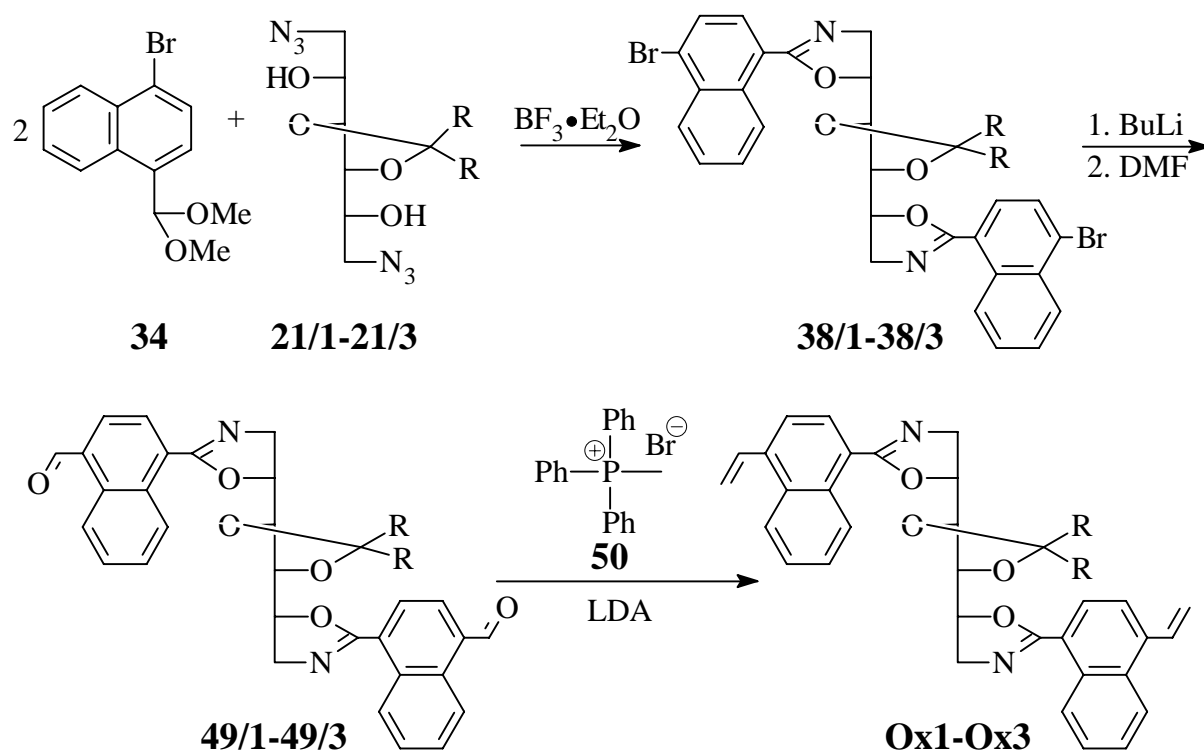


Abb. 33 **Synthese der Diene Ox1-Ox3 über Wittig-Reaktion B**

Durch die optimierten Reaktionsbedingungen konnten die Dienvorstufen **38/1-38/3** auch bei größeren Ansätzen in Ausbeuten von 50-65% dargestellt werden.

Die Umsetzung von **38/1-38/3** zu den Aldehyden **49/1-49/3** mittels n-Butyllithium / DMF gelang nach Optimierung bezüglich der Reaktionstemperatur und -dauer mit zufriedenstellendem Erfolg. Die so erzielten Ausbeuten beliefen sich für alle drei Aldehydverbindungen **49/1-49/3** auf mehr als 55%.

Im letzten Reaktionsschritt wurden in einer Wittig-Reaktion die Aldehyde **49/1-49/3** in die Diene **Ox1-Ox3** überführt. Dazu wurde zunächst aus Methyltriphenylphosphoniumbromid **50** und n-Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamid (LDA) das entsprechende Ylid dargestellt. Zu der Ylidlösung wurden dann die Aldehyde **49/1-49/3** gegeben. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnten die Diene **Ox1-Ox3** in Ausbeuten vom 82% bis 89% elementaranalysenrein erhalten werden. Somit ergab sich eine Gesamtausbeute über 7 Stufen von 11%, was einer durchschnittlichen Ausbeute von ca. 73% je Reaktionsschritt entspricht.

2.3. Photochemische Umsetzung der Matrizendiene

Zunächst soll qualitativ geklärt werden, welchen Einfluß die Variation der Schutzgruppen an 3,4-Position der Matrize und der Austausch der heterocyclischen Ringsysteme auf die Struktur der Matrizendiene und damit auf den Mechanismus der [2+2]-Cycloaddition ausübt. Der Einfluß dieser Variationen an den Dienen kann anhand der Analyse der entstandenen Cycloadditionsprodukte aufgezeigt werden.

Durch Untersuchungen von **M1**, **M2** und **M3** ist bekannt, daß die obengenannten Variationen der Diene keinen Einfluß auf den Verlauf bei Cyclopolymerisationen ausüben^[88,90,92,93]. Somit kann man vermuten, daß auch für die Cycloaddition keine grundlegenden Unterschiede festzustellen sind, da für beide Reaktionen die Diene in der gleichen, terrassenförmigen Struktur vorliegen müssen.

Zur Untersuchung der strukturellen Unterschiede konnten erstmals Einkristalle von Bis-Vinylnaphthyldienen erhalten werden, die die Bestimmung von Kristallstrukturen ermöglichten. Kristallstrukturen konnten für die Diene **Bo1** und **Ox1**, die sich nur in ihren heterocyclischen Ringsystem unterscheiden, bestimmt werden (Abb. 34a und 34b und Kap.5).

Es zeigt sich, daß beide Diene den gleichen Kristallstrukturtyp aufweisen. Beide Diene besitzen die gleiche Raumgruppe ($P2_12_12_1$ (Nr. 19)) und bilden eine identische Elementarzelle aus. So konnte belegt werden, daß der Austausch der heterocyclischen Ringsysteme, die nur einen geringen strukturellen Unterschied in den Bindungswinkeln und -längen aufweisen (vgl. Kap.2.1), sich nicht signifikant auf die Struktur der Diene auswirkt.

Die beiden Vinylnaphthyleinheiten sind ebenfalls wie die Styryleinheiten im 1,2;3,4;5,6-Tris-O-(4-vinylphenylboronsäure)-D-mannit^[96] coplanar angeordnet. Da die Naphthyleinheiten unsymmetrisch bezüglich der 1,4-Achse sind, können sie in zwei Konformationen zueinander angeordnet sein. Bei der anti-Anordnung sind die Naphthalinsysteme parallel zueinander angeordnet und zeigen in entgegengesetzte Richtungen. Bei der syn-Anordnung sind die Naphthylringe ebenfalls parallel zueinander angeordnet, zeigen nun aber in die gleiche Richtung. In den Kristallen wird für beide Diene die anti-Anordnung vorgefunden.

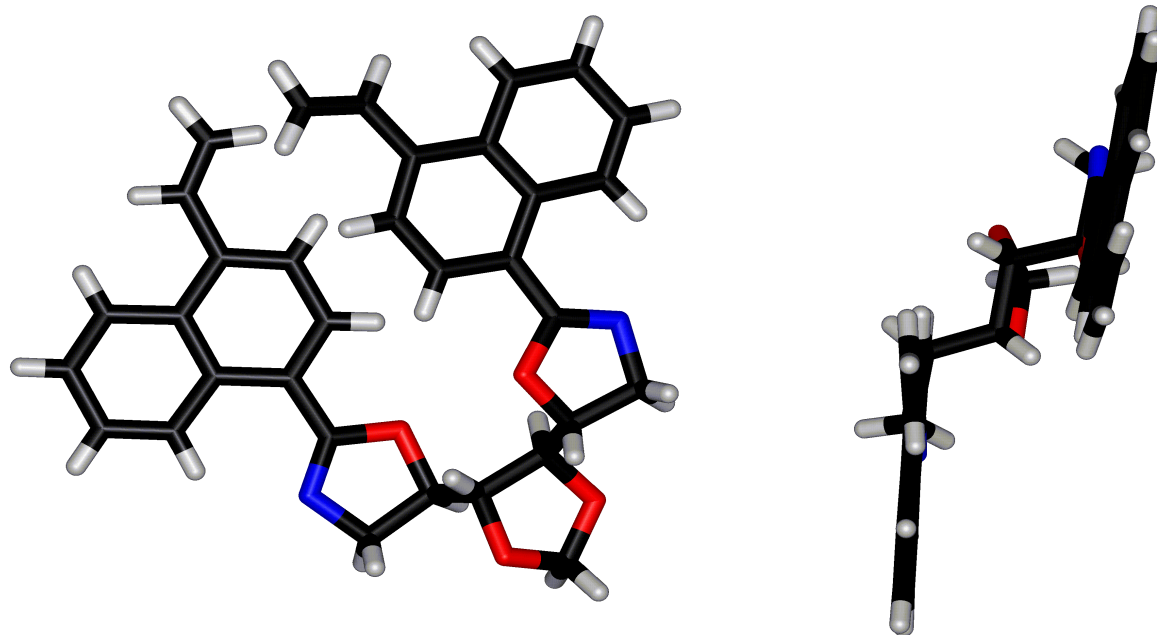


Abb. 34a Kristallstruktur von Ox1

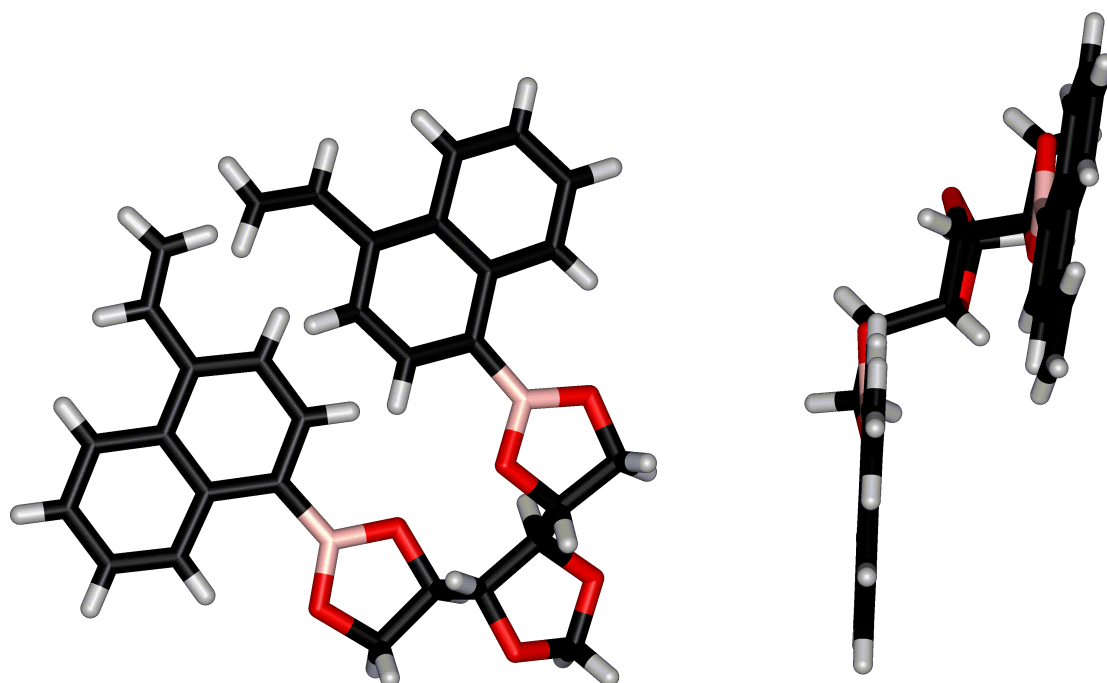


Abb. 34b Kristallstruktur von Bo1

Die gefundene anti-Anordnung in der Röntgenstruktur der Diene **Bo1** und **Ox1** steht zunächst im Widerspruch zu den von S. Krieger^[77,90] ermittelten syn-Anordnung des Cycloadditionsproduktes **M1cyc** und den syn-Anordnungen der Naphthophane von Nishimura^[64,68,69] (s. Kap.1). Die anti-Anordnung entspricht nur einer möglichen Konformation, die durch Packungseffekt im Kristall bevorzugt wird. In Lösung, in der die Cycloadditionen durchgeführt werden, können sich die einzelnen Konformere der Diene durch die freie Drehbarkeit um die Oxazolin-Naphthalin Achsen über ein schnelles Gleichgewicht ineinander umwandeln, wodurch die gefundene syn-Anordnung bei **M1cyc** ermöglicht wird. Daß in den Cycloadditionsprodukten ausschließlich die syn-Anordnung gefunden wird, ist durch die bevorzugte Bildung eines syn-Excimeren während der Bestrahlung zu erklären^[78-80]. Liegt das Dien in der anti-Anordnung vor, so kann bei der Bestrahlung kein Excimer gebildet werden, was die Lebensdauer des angeregten Zustandes verkürzt und eine intramolekulare Reaktion unwahrscheinlicher macht. Desweiteren liegen die Vinylgruppen der Diene in der anti-Anordnung in einer für die Cycloaddition ungünstigeren räumlichen Lage zueinander, was deutlich an den Röntgenstrukturen der Diene **Ox1** und **Bo1** zu erkennen ist. Ein Umklappen der Vinylgruppen von der gefundenen exo-Konformation (die Vinylgruppen weisen von den Naphthalinen weg) in die endo-Konformation (die Vinylgruppen weisen zu den Naphthalinen hin), aus der ein trans-Cycloadditionsprodukt möglich wäre, ist aber aus sterischen Gründen nicht gut möglich^[69]. Bei der endo-Anordnung kommt es zu einer Repulsion zwischen den Methylenprotonen der Vinylgruppe und dem sogenannten peri-Proton des Naphthalins.

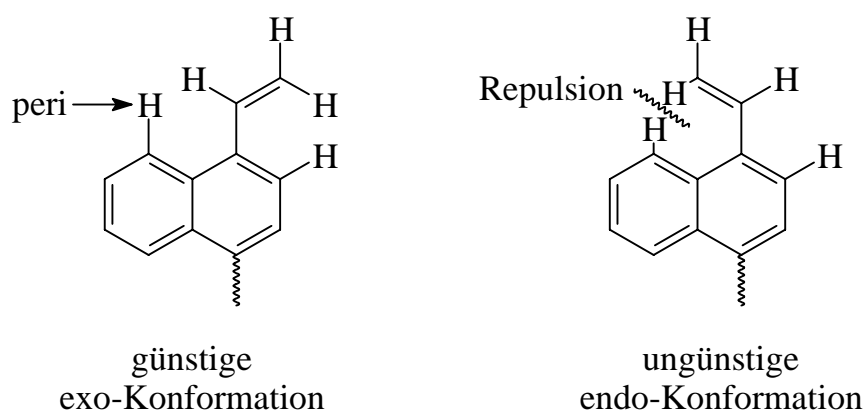


Abb. 35 mögliche Konformationen der Vinylgruppe bezüglich des Naphthalinsystems

Da die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse nicht auf die Struktur der Diene in Lösung übertragen werden können, muß nach einer Methode gesucht werden, die Strukturen der Diene in Lösung zu vermessen. Dazu bietet sich die Karplusanalyse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren an. Mit Hilfe der Karplus-Beziehung^[164-167], die für jede Substanzklasse individuell ermittelt werden muß, können anhand der ^3J Kopplungskonstanten zweier vicinaler Protonen die Diederwinkel der zugehörigen C-H-Bindungen zueinander errechnet werden. Allgemein gilt für die Diene, daß ähnliche Strukturen ähnliche Diederwinkel und somit auch ähnliche Kopplungskonstanten aufweisen. Da strukturelle Unterschiede eine Verdrehung der Bindungen in der Mannitmatrize bedingen, ändern sich gleichzeitig auch die Diederwinkel zwischen den Protonen der Matrize und somit ihre Kopplungskonstanten. Aus diesem Grund ist der Kopplungskonstantenvergleich der einzelnen Diene eine gute Möglichkeit, die strukturelle Verwandtschaft der Diene untereinander nachzuweisen.

Beim Vergleich aller ermittelbaren Kopplungskonstanten, die in Tabelle 1 angegeben sind, stellt man fest, daß die Unterschiede bei jeweils gleichem Heterocyclus gering sind. Somit kann angenommen werden, daß die Diene mit gleichem Heterocyclus jeweils eine recht ähnliche Struktur aufweisen.

Der Vergleich der Diene mit unterschiedlichem Heterocyclus ist anhand der NMR-Daten ebenfalls möglich, obwohl die Kopplungskonstanten zwischen H^{1a} , H^{1b} und H^2 stark differieren. Anhand der Kristallstrukturdaten von **Ox1** und **Bo1**, sowie den in Kap. 2.1 aufgeführten, semiempirischen Rechnungen konnte

Bezeichnung	Bo1 ¹⁾	Bo1 ^{2,3)}	Bo2 ^{2,3)}	Bo3 ^{2,3)}	Ox1 ^{2,3)}	Ox2 ^{2,3)}	Ox3 ^{2,3)}
$\text{H}^{1a}\text{H}^{1b}$	9,1	9,4	9,2	9,3	15,2	15,0	15,2
H^{1a}H^2	8,3	8,1	8,1	8,0	9,8	9,8	9,7
H^{1b}H^2	6,3	6,1	6,4	6,2	6,7	7,2	7,1
H^2H^3	6,5	6,7	6,1	6,7	6,9	6,3	6,4
$\text{H}^3\text{H}^{3'}$	4)	4,1	5,7	5,9	3,7	5,5	5,4

1) Meßtemperatur -70°C , Meßfrequenz 300MHz;

2) Meßtemperatur $+25^\circ\text{C}$, Meßfrequenz 500MHz;

3) Kopplungskonstanten aus dem Spektrum iteriert mit „Win Daisy“ Version 4.03 der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH, Bremen

4) nicht auswertbar

kursiv: ^2J -Kopplungen

Tab. 1 Kopplungskonstanten der Matrizenprotonen

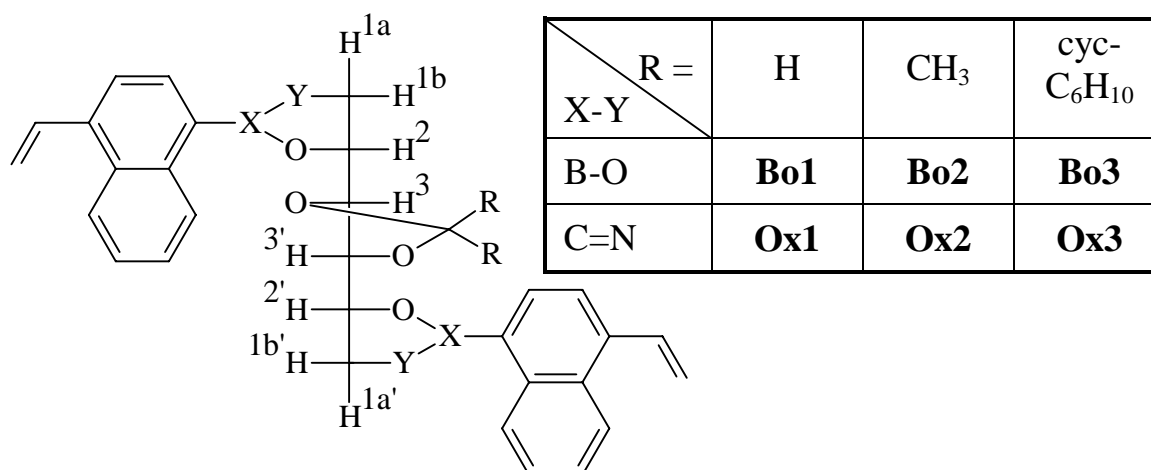


Abb. 36 Zuordnung der Matrizenprotonen in den Verbindungen **Bo1-Bo3** und **Ox1-Ox3**

gezeigt werden, daß die Strukturen der Heterocyklen fast identisch sind. Somit ist wahrscheinlich, daß die großen Unterschiede der Kopplungskonstanten zwischen H^{1a}, H^{1b} und H² durch die unterschiedlichen elektronischen Umgebungen der Protonen in den verschiedenen Heterocyklen hervorgerufen werden. Die Kopplungskonstanten zwischen den Protonen H² und H³ sowie H³ und H^{3'}, die die Verdrillung zwischen den Kohlenstoffatomen C₂ und C₃, bzw. C_{2'} und C_{3'}, sowie C₃ und C_{3'} wiedergeben, sind wieder sehr ähnlich. Damit sollte der Diederwinkel zwischen diesen Atomen ebenfalls ähnlich sein und es zeigt sich die starke, strukturelle Verwandtschaft aller sechs Diene in Lösung.

Es ist anzumerken, daß es bei Raumtemperatur mit Hilfe der ¹H-NMRSpektroskopie nicht möglich ist, eine Vorzugskonformation der Diene zu ermitteln, wenn die Rotationsbarrieren in den Dienen nur sehr gering sind. Für eine Rotation kommen hier nur die Bindungen zwischen C₂-C₃ und C_{2'}-C_{3'} der Mannitmatrix, sowie zwischen den Heterocyklen und den Naphthalinen in Frage. Bei geringen Rotationsbarrieren können sich die einzelnen Konformere in einem schnellen Gleichgewicht ineinander umwandeln. Dieses Gleichgewicht ist auf der NMR-Zeitskala eine zu schnelle Reaktion, weshalb man hier aus NMR-Experimenten nur den Mittelwert aller anteilig im Meßzeitraum auftretenden Konformere erhält^[168-170]. Nur wenn die Umwandlung in einzelne Konformere langsam in Bezug auf die NMR-Zeitskala verläuft, d.h. wenn die Rotationsbarriere um eine Bindung groß genug ist und damit die Lebenszeit einzelner Konformere länger ist als die Meßzeit eines NMR-Experiments, können diese

auch einzeln nachgewiesen werden. Das Vorhandensein mehrerer stabiler Konformere macht sich im NMR-Spektrum dann durch eine Aufspaltung einzelner Signale bemerkbar^[168-170].

Mit Hilfe der „Dynamischen NMR-Spektroskopie“ (DNMR)^[168-170] ist es möglich, diese Rotationsbarrieren zu bestimmen. Dazu werden Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Mit abnehmender Temperatur erhält man ab der sogenannten Koaleszenztemperatur eine Aufspaltung einzelner Signale, die sich dann den einzelnen Spezies zuordnen lassen. Die Koaleszenztemperatur ist somit ein Maß für die Aktivierungsenergie der Rotation.

Zur Aufklärung dynamischer Effekte wurden für **Bo1**, **Ox2** und **Ox3** temperaturabhängige NMR-Spektren aufgenommen. Selbst bei -70°C konnten noch keine Aufspaltung oder signifikante Verschiebungen von Signalen beobachtet werden, d.h. daß die Rotationsbarrieren in den Diene sehr gering sind. Ebenso besitzen die Matrizenprotonen jeweils eines Diens sehr ähnliche Kopplungskonstanten bei beiden Temperaturen (Tab. 1). Die geringen Änderungen können dadurch erklärt werden, daß bei tieferen Temperaturen energetisch günstigere Konformationen im Mittel häufiger vorkommen als bei höheren Temperaturen. Damit ändert sich auch der im NMR-Experiment ermittelte Mittelwert aller vorhandenen Konformere.

Eine Konformationsänderung müßte sich auch in der Signallage der aromatischen Protonen bemerkbar machen. Verändert sich der Abstand oder die Lage der aromatischen Ringe zueinander, so geraten die aromatischen Protonen des einen Naphthylsystems mehr bzw. weniger in den Anisotropiekegel des jeweils anderen Naphthylsystems. Damit ergäbe sich eine stärkere bzw. schwächere Entschirmung der Protonen und ihre Lage im Spektrum müßte sich ändern. Bei den NMR-Messungen der drei Diene konnten aber keine signifikanten Änderungen der chemischen Verschiebungen bei tieferen Temperaturen festgestellt werden.

Die UV-Spektren der Diene (Tab. 2) haben alle ein sehr ähnliches Aussehen. Erwartungsgemäß wird nur der ${}^1\text{B}_b$ -Übergang um 234 nm und der ${}^1\text{L}_a$ -Übergang um 312 nm gefunden. Der intensitätsschwache ${}^1\text{L}_b$ -Übergang kann aufgrund der verwendeten, geringen Probenkonzentration nicht nachgewiesen werden. Die geringen Unterschiede in den Wellenlängen der Absorptionsbanden sind wahr-

Dien	Bo1		Bo2		Bo3		Ox1		Ox2		Ox3	
Wellenlänge [nm]	234	310	234	312	234	312	236	314	234	314	234	314
$\epsilon * 10^4$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	7,69	2,43	7,33	2,37	8,11	2,54	6,86	2,64	7,51	3,00	6,29	2,61

Tab. 2 UV-Spektren der Matrizendiene

scheinlich auf die unterschiedlichen elektronischen Einflüsse der jeweiligen Heterocyclen zurückzuführen.

Anhand der erhaltenen, spektroskopischen Daten ist ersichtlich, daß alle sechs Diene sehr ähnliche Strukturen besitzen. Es ist somit zu erwarten, daß die neuen Diene analog zum **Bo3** unter UV-Bestrahlung eine photochemische [2+2]-Cyloaddition eingehen sollten.

Um dies zu überprüfen, wurden die Diene in einer Bestrahlungsapparatur mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 320$ nm über längere Zeiträume bestrahlt und die erhaltenen Produkte auf ihre Einheitlichkeit durch Aufklärung ihrer Strukturen untersucht. Die Konzentrationen der Diene im verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan wurden so gering gewählt, daß intermolekulare Cycloadditionen ausgeschlossen werden konnten. Der Fortschritt der Reaktion zu den jeweiligen Cyclobutanderivaten konnte mittels der CD-Spektroskopie verfolgt werden. Bei

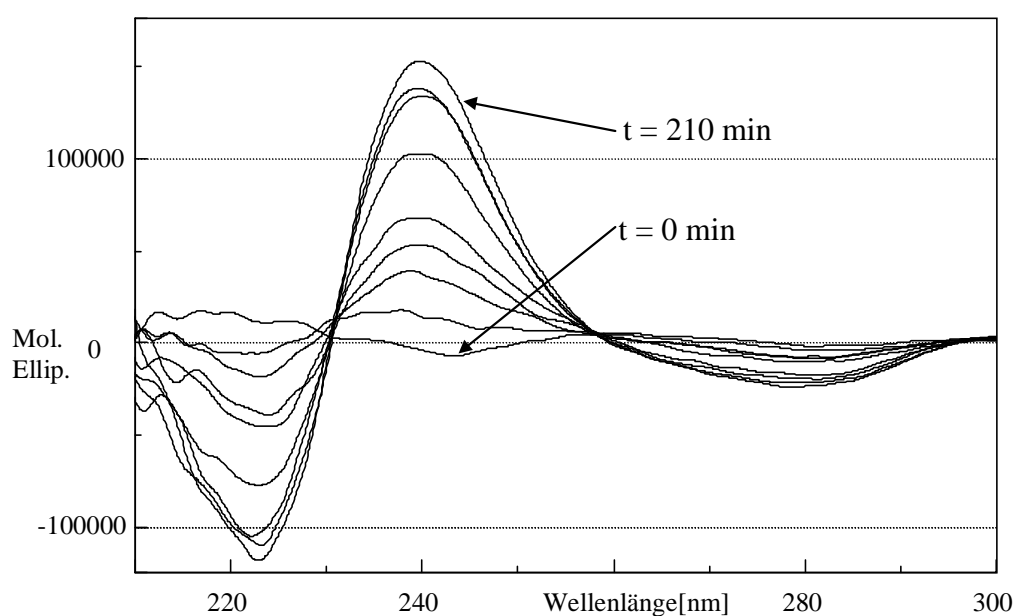


Abb. 37a Bestrahlungszeitabhängiges CD-Spektrum von Bo1

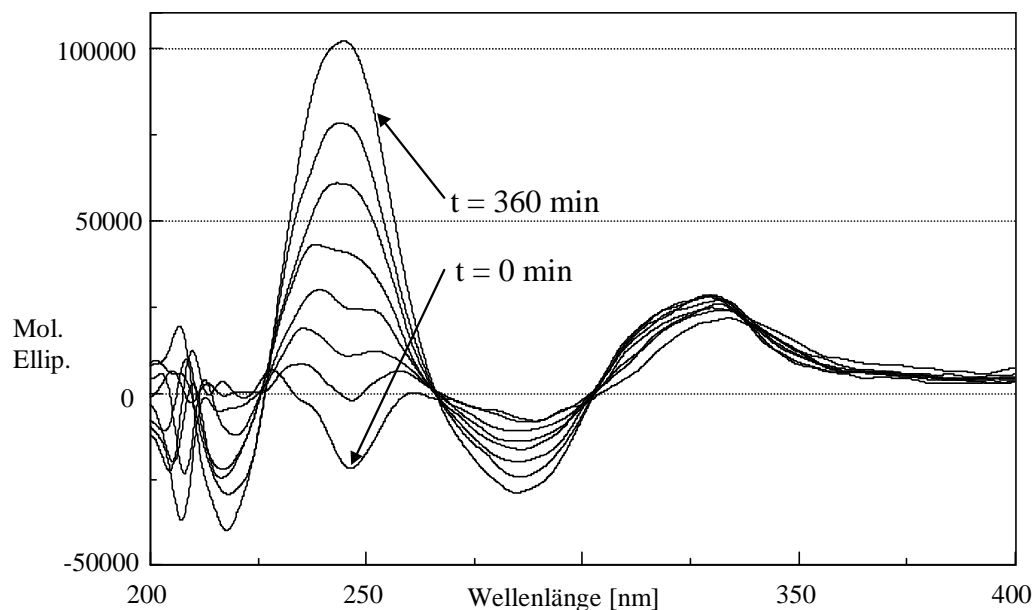


Abb. 37b Bestrahlungszeitabhängiges CD-Spektrum von Ox1

allen Dienen entstand mit fortschreitender Bestrahlungsdauer ein positives CD-Couplet mit einem Nulldurchgang bei etwa 232 nm. Als Beispiel sind die zeitabhängigen CD-Spektren der Diene **Bo1** und **Ox1** in Abb. 37 dargestellt.

Bei den Boronsäuredienen wurden nach ca. 180-210 Minuten Bestrahlungszeit keine Veränderungen der CD-Spektren mehr festgestellt, bzw. die Intensitäten nahmen bei weiterer Bestrahlung sogar wieder ab. Es ist bekannt, daß Boronsäureester auch in getrockneten Lösungsmitteln mit Restwasserspuren hydrolysieren oder Umesterungsreaktionen eingehen^[171,172]. Somit ist anzunehmen, daß sich die gebildeten Cycloadditionsprodukte mit der Zeit zersetzen, wodurch die Verringerung der Intensitäten der CD-Couplets erklärt werden können. Um eine zu große Zersetzung des Bestrahlungsproduktes zu vermeiden, wurden die Bestrahlungen für die boronsäureesterhaltigen Diene **Bo1-Bo3** nach spätestens vier Stunden abgebrochen.

Aufgrund der Labilität der Boronsäureesterfunktionen bereitet die Isolierung der gebildeten, cyclisierten Produkte einige Schwierigkeiten. Die Reaktionslösungen wurden zunächst bis auf ca. 5 ml eingengt und anschließend in die fünffache Menge n-Pentan getropft^[77,90,91]. Dabei fiel ein weißer Feststoff aus, der aus hydrolysierten oder durch Umesterung oligomeren Cycloadditionsprodukten besteht, was mittels NMR- und CD-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Zum einen konnten im ¹H-NMR Spektrum des Rohproduktes charakteristische

Signale für 1,2-cis substituierte Cyclobutane gefunden werden^[77], was auf die erfolgte Cycloaddition hinweist. Zum anderen konnten im CD-Spektrum des Feststoffes weder Exciton-Couplets noch CD-Effekte gefunden werden. Die ausschließliche Bildung eines cis-1,2-di-(1-Naphthyl)-cyclobutans während der Reaktion nach dem gewünschten Cycloadditionsmechanismus konnte erst nach Aufarbeitung des erhaltenen Feststoffes nachgewiesen werden. Nach Hydrolyse der Boronsäureester und anschließender Deboronierung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung konnte nur das *cis*- und nicht das *trans*-1,2-di-(1-Naphthyl)-cyclobutan gefunden werden. Geringe Mengen von 1,3-di-(1-Naphthyl)-cyclobutan belegen, daß es während der Reaktion auch schon beim Dien zu Umesterungen gekommen sein muß.

Die gewünschten, boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukte **Bo1cyc-Bo3cyc** konnten nach Abtrennen des Feststoffes aus dem Filtrat durch Abkondensieren des Lösungsmittels in variablen Ausbeuten zwischen 15% und 30% nicht ganz rein erhalten werden. Nebenprodukt ist nicht umgesetztes Dien, was anhand der Vinylsignale in den ¹H-NMR-Spektren der Cycloadditionsprodukte nachgewiesen werden konnte. Weitere Reinigungsversuche schlugen aufgrund der Labilität der Produkte in Lösung fehl. Im Gegensatz dazu sind die nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhaltenen, festen Cycloadditionsprodukte stabil und können für lange Zeit gelagert werden.

Bei den oxazolinhaltigen Dienen konnte die Zersetzung der Bestrahlungsprodukte **Ox1cyc-Ox3cyc** nicht festgestellt werden. Auch nach 7 Stunden Bestrahlungszeit konnte immer noch eine Zunahme der Intensität des CD-Couplets festgestellt werden. Mittels Dünnschichtchromatographie konnten in der Reaktionslösung noch Anteile der jeweiligen Diene nachgewiesen werden. Es zeigte sich desweiteren, daß neben den gewünschten Produkten noch mindestens drei weitere Produkte in geringen Mengen gebildet wurden.

Die Isolierung der oxazolinhaltigen Cyclobutanderivate erfolgte säulenchromatographisch. Die gewünschten Produkte konnten so in Ausbeuten zwischen 20% und 45% elementaranalysenrein erhalten werden.

Um zu zeigen, daß alle Diene die gleiche Cycloaddition eingehen, wurden die Strukturen von allen Bestrahlungsprodukten bestimmt. Dazu wurde analog zur Strukturaufklärung des Bestrahlungsproduktes des Diens **Bo3** von S. Krieger^[77,90] vorgegangen.

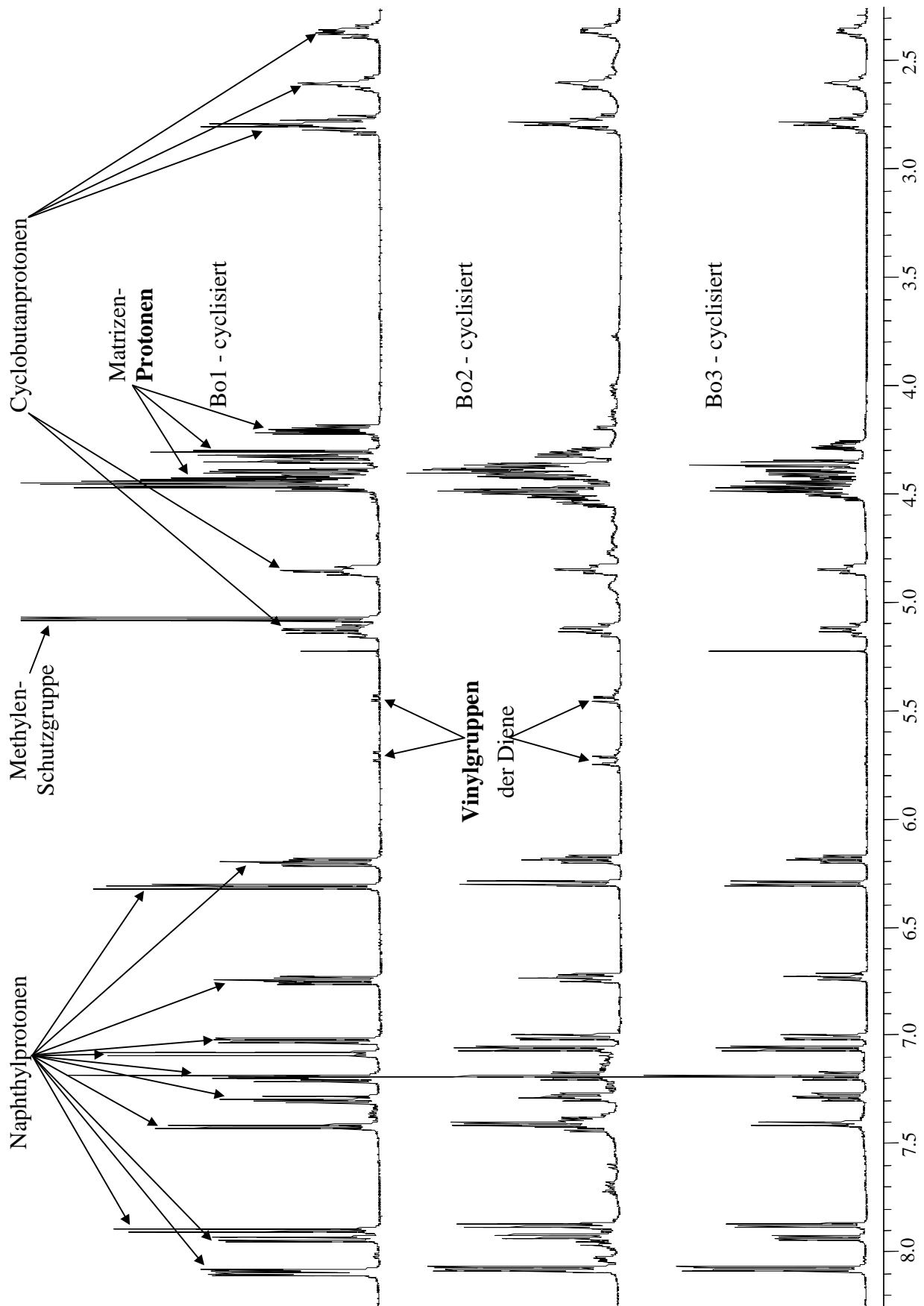


Abb. 38 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukte

Beim Vergleich der NMR-Spektren der boronsäureesterhaltigen Bestrahlungsprodukte **Bo1cyc-Bo3cyc** fällt auf, daß die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bis auf die Signale der Matrizenprotonen identisch in Bezug auf die Signallage, die Signalmultiplizität und die Kopplungskonstanten sind (Abb. 38 und Kap. 4.7). Ebenso gibt es in den 2D-COSY und den 2D-NOESY Spektren keinerlei qualitative Unterschiede. Damit ergeben sich für die Bestrahlungsprodukte **Bo1cyc-Bo3cyc** bis auf die Schutzgruppen an der Mannitmatrize die gleiche, von S. Krieger^[77] für das **Bo3cyc** aufgeklärte Struktur (Abb. 39), bei der die Naphthaline syn zuein-

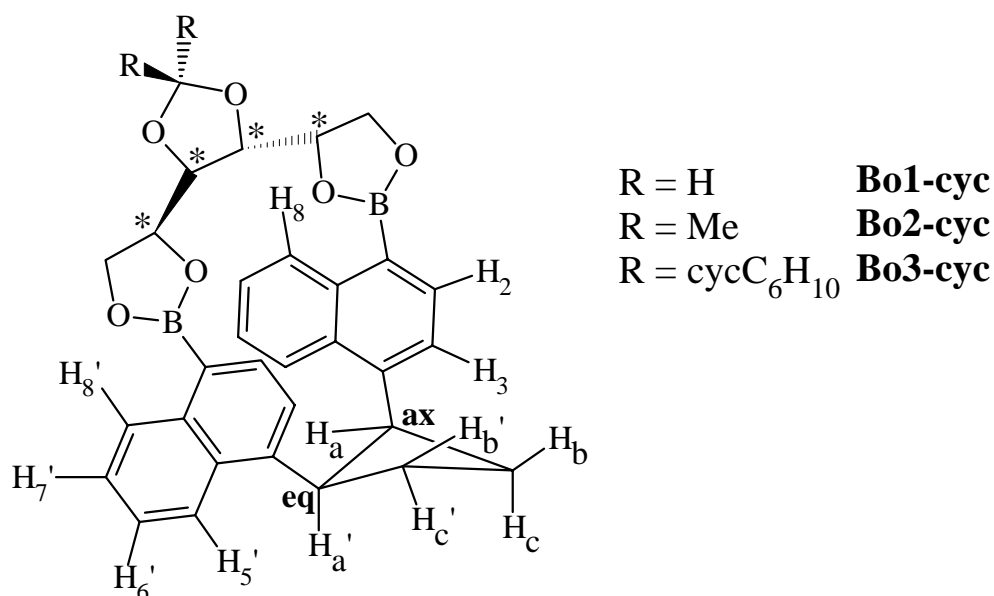


Abb. 46 Strukturen der boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukte

ander und die Cyclobutanbrücke exo bezüglich der Naphthaline steht. Ebenso ist der Cyclobutanring gefaltet, wodurch ein Naphthalinring eine axiale und der andere Naphthalinring eine äquatorialen Lage einnimmt. Durch Umklappen des Cyclobutanringes sind prinzipiell zwei Konformere des gefalteten Cyclobutanringes möglich, die sich aufgrund der chiralen Matrize wie Diastereomere zueinander verhalten. S. Krieger^[77] konnte anhand eines positiven CD-Couplets im CD-Spektrum des **Bo3cyc** die absolute räumliche Anordnung der Naphthaline zueinander bestimmen, die der in Abb. 39 dargestellten Struktur entspricht.

Bevor die räumliche Anordnung der Naphthaline **Bo1cyc-Bo2cyc**, und somit die diastereomeren Konformationen der Cyclobutanringe in diesen Verbindungen geklärt werden, soll kurz das Zustandekommen von CD-Couplets und die daraus resultierenden Möglichkeiten bei der Strukturaufklärung erläutert werden^[173-177].

Befinden sich mehrere Chromophore in räumlicher Nähe zueinander, so können deren elektronische Übergangsmomente in Wechselwirkung (z.B. Dipol-Dipol- oder Coulomb-WW) miteinander treten. Durch diese Wechselwirkungen der elektronischen Übergangsmomente untereinander kommt es zur Aufspaltung der Energieniveaus des angeregten Zustandes in die sogenannten Excitonenzustände (Abb. 40).

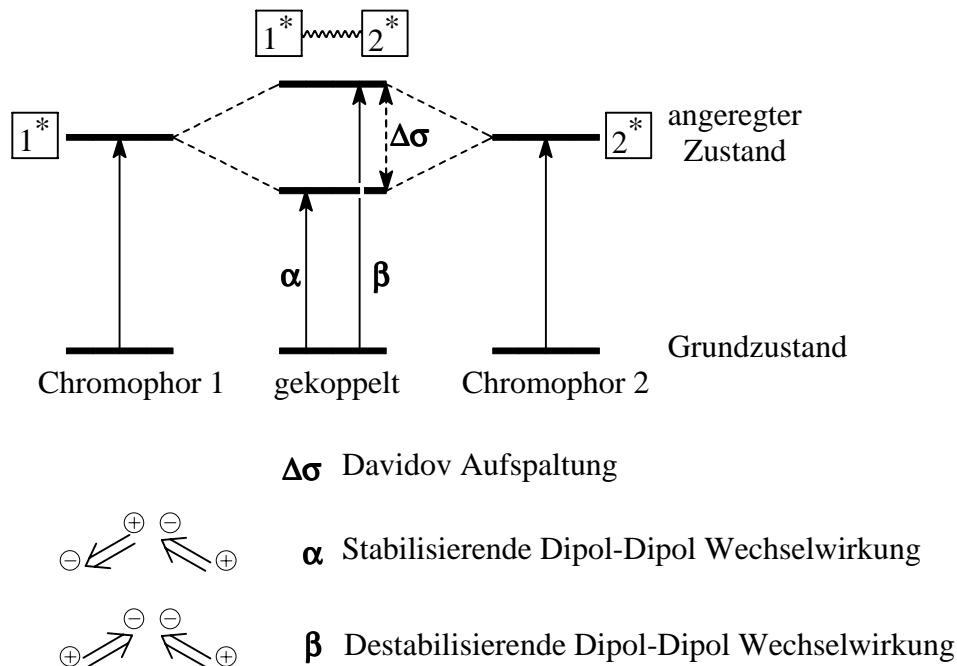


Abb. 40 Termschema der Excitonenaufspaltung

Die entstehende Energiedifferenz $\Delta\sigma$ zwischen den beiden neuen Energieniveaus wird als Davidov-Aufspaltung bezeichnet. Durch die Aufspaltung der Energieniveaus des angeregten Zustandes besitzt das Molekül nun auch zwei Absorptionsbanden. Im UV-Spektrum kommt es zu einer Überlagerung der beiden Einzelbanden zu einer einzelnen Absorptionsbande mit größerer Intensität^[173-177] (Ausnahme: ist $\Delta\sigma$ sehr groß unterscheiden sich auch die Wellenlängen der Absorptionsmaxima stark und man erhält zwei getrennte Absorptionsbanden) (Abb. 41).

Bei einem CD-Spektrum, bei dem die Chromophore zusätzlich in einer chiralen Umgebung angeordnet sein müssen, gibt es aber im Gegensatz zu den UV-Spektren positive und negative Cotton-Effekte. Bei der Anregung in die

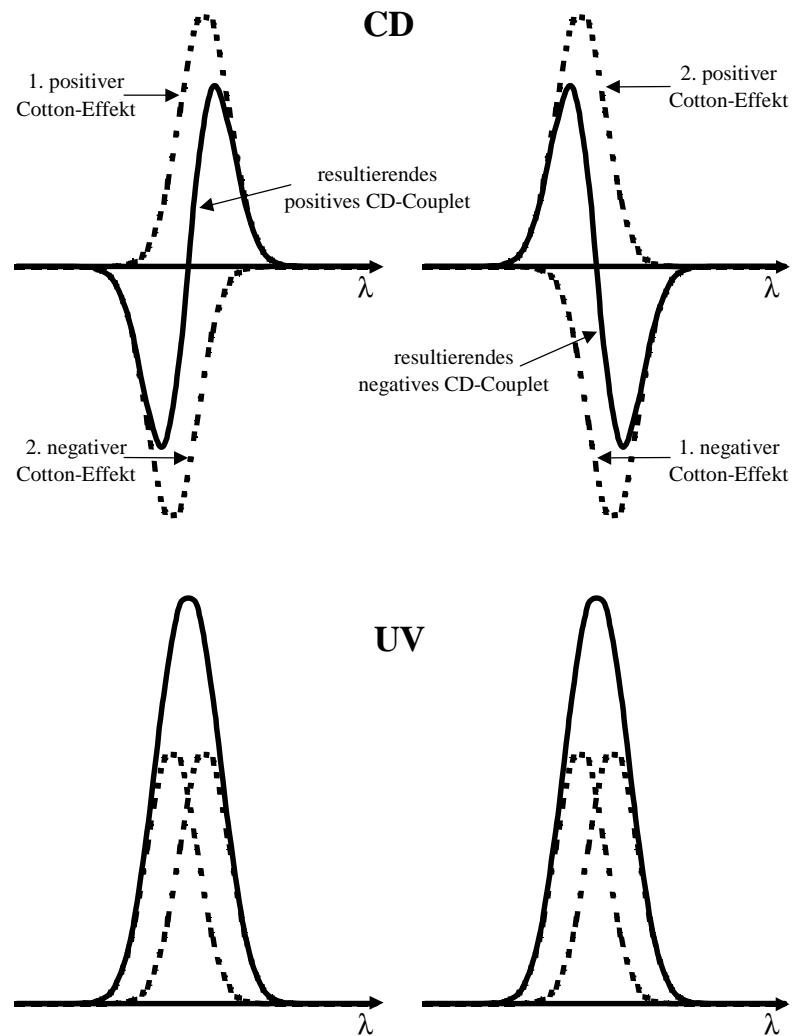


Abb. 41 Entstehung eines CD-Couplets

Excitonenzustände werden ein positiver und ein negativer Cotton-Effekt erzeugt. Auch hier überlagern sich beide Effekte und es resultiert ein gepaarter Cotton-Effekt oder CD-Couplet mit einem Nulldurchgang, der der Wellenlänge des UV-Absorptionsmaximums entspricht. Man spricht von einem positiven CD-Couplet, wenn von langen Wellenlängen kommend zunächst ein positiver Cotton-Effekt und anschließend ein negativer Cotton-Effekt durchlaufen wird. Bei einem negativen CD-Couplet verhält es sich genau umgekehrt (Abb. 41). Sind die beiden wechselwirkenden Chromophore nicht identisch, weicht die Form des CD-Couplets in der Weise ab, daß die Amplituden der positiven und

negativen Cotton-Effekte nicht mehr identisch sind, d.h. daß das resultierende CD-Couplet nicht mehr symmetrisch in Bezug auf den Nulldurchgang ist.

Ob bei einer Verbindung ein positives oder ein negatives CD-Couplet auftritt, wird durch die Lage der Übergangsmomente der beiden Chromophore zueinander bestimmt. Sind die elektrischen Übergangsmomente durch eine Schraubenbewegung im Uhrzeigersinn, d.h. rechtsgängig ineinander überführbar, so spricht man von positiver Chiralität und das CD-Couplet ist positiv. Bei einer Schraubenbewegung gegen den Uhrzeigersinn, also linksgängig erhält man ein negatives CD-Couplet (Abb. 42).

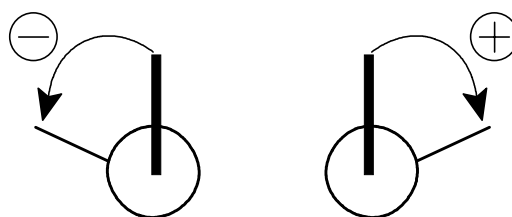


Abb. 42 Zur Vorzeichenbestimmung bei CD-Couplets

Auf dieser Grundlage haben N. Harada und K. Nakanishi daraus die sogenannte Exciton-Chirality-Methode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Verbindungen mit mehreren Chromophoren entwickelt^[176]. Sind die Orientierungen der Übergangsmomente der einzelnen Chromophore bekannt, so kann anhand des Vorzeichens des CD-Couplets die räumliche Lage der Übergangsmomente zueinander ermittelt und somit die absolute Konfiguration bestimmt werden.

Für die boronsäureesterhaltigen Diene **Bo1-Bo3** wurden, wie oben dargestellt wurde, sehr ähnliche Strukturen gefunden. Also ist anzunehmen, daß auch die entsprechenden Bestrahlungsprodukte **Bo1cyc** und **Bo2cyc** eine dem **Bo3cyc** identische Struktur aufweisen werden. Dies kann anhand von qualitativ gleichen UV- und CD-Spektren für die drei Bestrahlungsprodukte **Bo1cyc-Bo3cyc** gezeigt werden (Tab. 3 und Abb. 43).

Die UV-Spektren von **Bo1cyc-Bo3cyc** (Tab. 3) weisen die gleichen Absorptionsbanden auf. So sind Maxima bei 224 nm (¹B_b-Übergang), 300 nm (¹L_a-Übergang) und 312 nm (¹L_b-Übergang) zu erkennen, die unabhängig von der Schutzgruppe sehr ähnliche Extinktionskoeffizienten besitzen.

Cyclisiertes Dien	λ_{\max} [nm]	$\epsilon * 10^4$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	$\epsilon * 10^4$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	$\epsilon * 10^4$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
Bo1-cyc	224	6,78	300	1,14	312	1,17
Bo2-cyc	225	6,30	300	1,43	312	1,22
Bo3-cyc	224	6,70	301	1,48	313	1,34

Lösungsmittel Dichlormethan, Küvettenlänge 0,1 cm, Konzentrationen 5mg / 100 ml, Raumtemperatur

Tab. 3 UV-Spektren der boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukte

Bei den CD-Spektren (Abb. 43) erkennt man bei allen drei Produkten ein ähnlich intensives, positives CD-Couplet mit einem Nulldurchgang um $\lambda = 228$ nm, der dem Absorptionsmaximum des ¹B_b-Übergang zuzuordnen ist. Desweiteren ist ein weniger intensives, positives CD-Couplet mit einem Nulldurchgang um $\lambda = 295$ nm, welches dem Absorptionsmaximum des ¹L_a-Übergang entspricht, erkennbar.

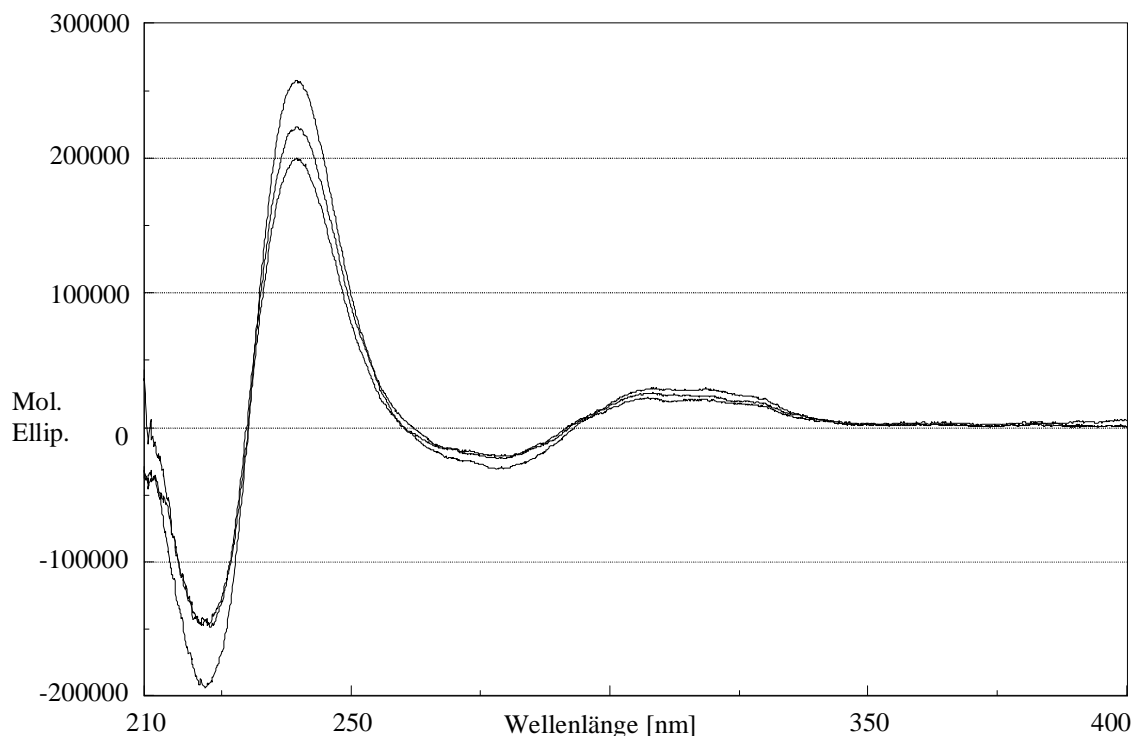


Abb. 43 CD-Spektren der boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukte

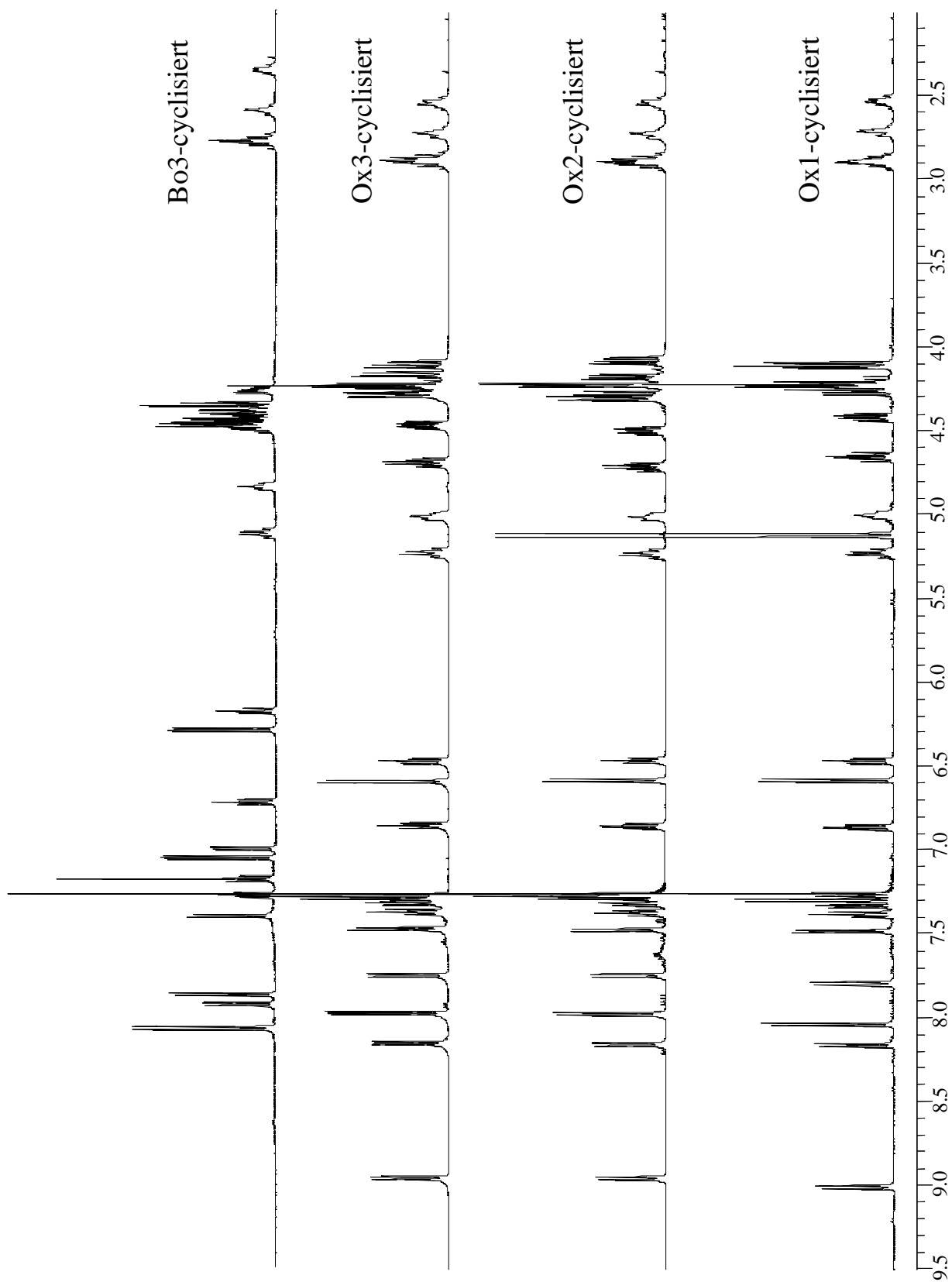


Abb. 44 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der oxazolinhaltigen Cycloadditionsprodukte und Vergleich zum Cycloadditionsprodukt Bo3cyc

Somit liegt für das ausschließlich gebildete bzw. in einem schnellen Gleichgewicht in einem großen Überschuß vorkommende Konformer der boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukte eine positive Chiralität vor. Damit ergeben sich für diese Bestrahlungsprodukte die in Abb. 39 dargestellten, identischen Strukturen, die sich nur in den Schutzgruppen der Mannitmatrize unterscheiden. Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der oxazolinhaltigen Cycloadditionsprodukte **Ox1cyc-Ox3cyc** mit denen der boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukte **Bo1cyc-Bo3cyc** zeigt Unterschiede in der Lage der aromatischen und der aliphatischen Protonen (Abb. 44). Somit kann anhand der unterschiedlichen NMR-Spektren noch nicht auf eine vergleichbare Struktur der oxazolinhaltigen und boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukte geschlossen werden. Da die $^1\text{H-NMR}$ - (Abb. 44) und CD-Spektren (Abb. 52) der einzelnen oxazolinhaltigen Cycloadditionsprodukte aber untereinander identisch sind, kann daraus geschlossen werden, daß sie bis auf die unterschiedliche Schutzgruppen an 3,4-Position der Mannitmatrize die gleiche Struktur besitzen müssen. Da gezeigt werden konnte, daß die Diene unabhängig vom Heterocyclus und der Schutzgruppe näherungsweise die gleiche Strukturen besitzen, ist es sehr wahrscheinlich, daß sich die Strukturen der oxazolinhaltigen Cycloadditionsprodukte auch nicht sehr stark von denen der boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukten unterscheiden.

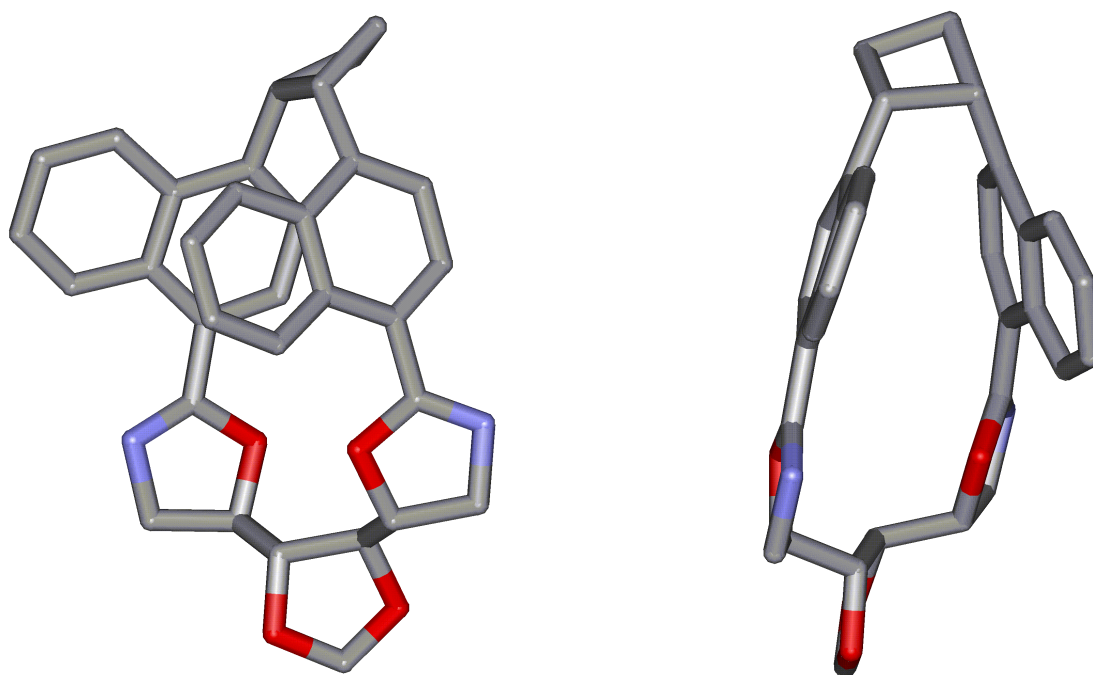


Abb. 45 Röntgenstruktur des Cycloadditionsproduktes Ox1cyc

Dies konnte anhand einer Röntgenstrukturanalyse des **Ox1cyc** (Abb. 45) und von Strukturaufklärungen der Cycloadditionsprodukte **Ox1cyc-Ox3cyc** bewiesen werden.

Die bei der Kristallstrukturanalyse im Feststoff gefundene Struktur des **Ox1cyc** entspricht bis auf die unterschiedlichen, heterocyclischen Ringsysteme und den verschiedenen Resten an der Matrizenschutzgruppe den ermittelten Strukturen der boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukte **Bo1cyc-Bo3cyc**. Die Naphthalinsysteme des **Ox1cyc** sind in Analogie zu **Bo1cyc-Bo3cyc** und den Naphthophanen von Nishimura^[64,68,69] ausschließlich syn zueinander angeordnet. Somit ist gezeigt, daß sich in Lösung die bei den Kristallstrukturen der Diene **Ox1** und **Bo1** gefundene anti-Anordnung der Naphthalinsysteme in einem schnellen Gleichgewicht mit der syn-Anordnung befinden muß, da das Dien nur aus der syn-Anordnung heraus zum gefundenen **Ox1cyc** cyclisieren kann.

Um zu klären, ob sich die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse auch auf die Strukturen von **Ox1cyc-Ox3cyc** in Lösung übertragen lassen, wurden deren Strukturen durch ein- und zweidimensionale NMR-, Massen- und CD-Spektroskopie in Anlehnung an die Strukturaufklärung der boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukte **Bo1cyc-Bo3cyc** ermittelt. Als Ergebnis werden zu den boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukten und zur Kristallstruktur des **Ox1cyc** analoge Strukturen für alle oxazolinhaltigen Cycloadditionsprodukte (Abb. 46) gefunden. Am Beispiel des **Ox1cyc** soll die durchgeführte Strukturaufklärung der oxazolinhaltigen Cycloadditionsprodukte erläutert werden.

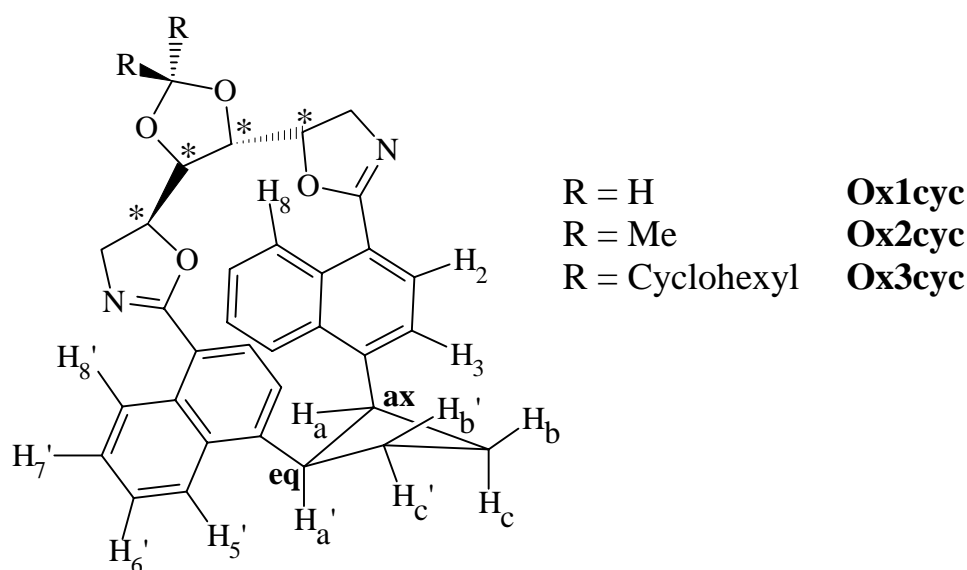


Abb. 53 **Strukturen der oxazolinhaltigen Cycloadditionsprodukte**

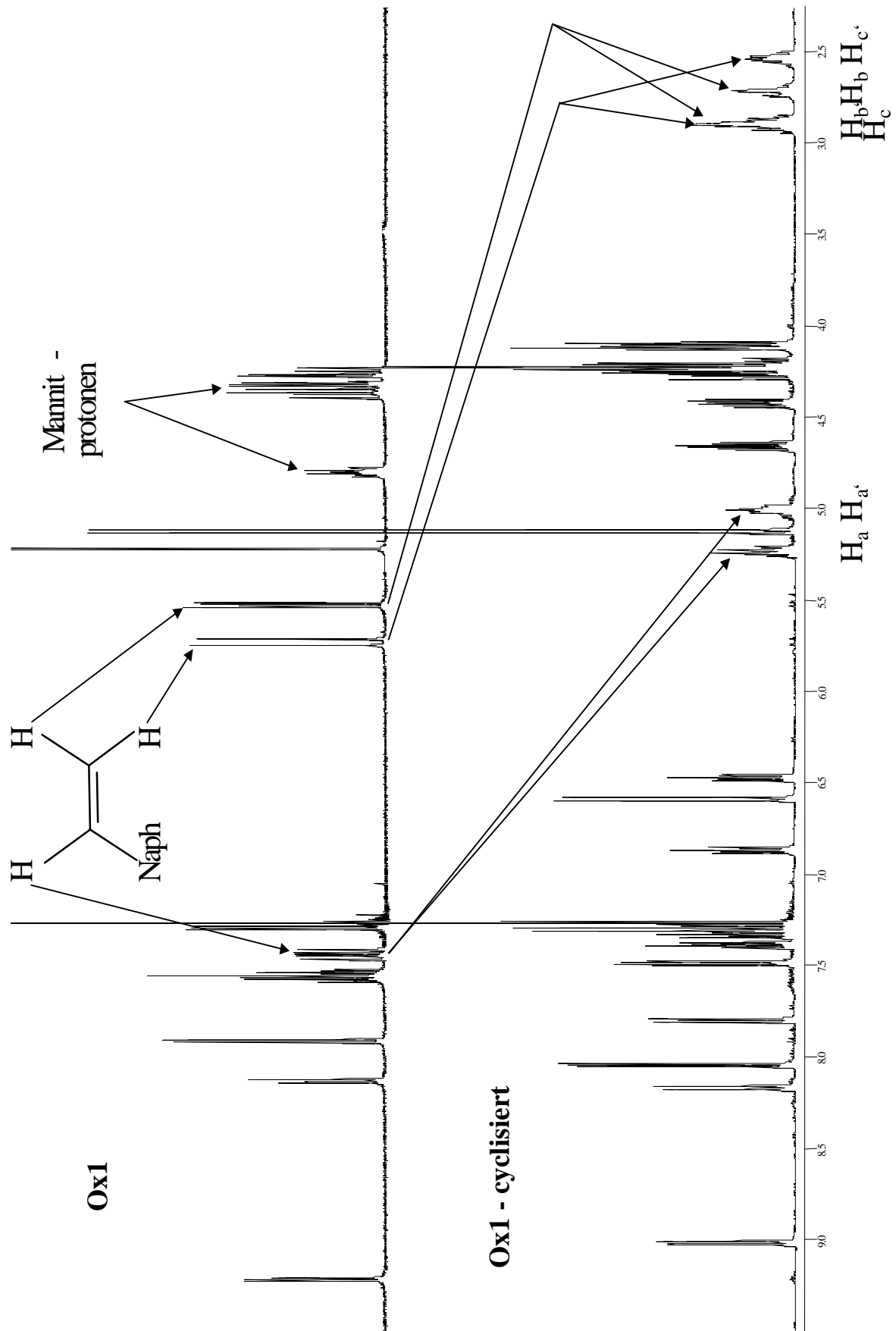


Abb. 47 Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Ox1 und Ox1cyc

Anhand von Massenspektren (Chemical Ionisation [CI]) konnte gezeigt werden, daß die Molmassen der Diene **Ox1-3** und der Bestrahlungsprodukte **Ox1cyc-Ox3cyc** identisch sind. Allerdings gleichen sich die Fragmentierungsmuster der Massenspektren nicht. Bei den Dienen fand sich neben dem Molmassenpeak der Basispeak bei $m/z = 222$. Dieses Fragment wird erhalten, wenn das Dien zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 bzw. 4 und 5 der Mannitmatrize gespalten wird. Bei dem Cycloadditionsprodukt erhält man im Gegensatz dazu ausschließlich den Molmassenpeak. Bei der Cycloaddition ist ein 18-gliedriger Makrocyclus entstanden, von dem sich nur Fragmente abspalten können, wenn zwei Bindungen aufgebrochen werden. Durch die schonende Ionisierung mittels eines Plasmas wird aber auf das Molekül für mehrfache Bindungsbrüche nicht genügend Energie übertragen.

Beim Vergleich der ^1H -NMR-(Abb. 47) und ^{13}C -NMR-Spektren (Kap. 4.7) des Diens **Ox1** und des entsprechenden Cycloadditionsproduktes **Ox1cyc** ist zu erkennen, daß die C_2 -Symmetrie des Diens während der Reaktion in eine C_1 -Symmetrie des Cycloadditionsprodukt übergegangen ist. So wird im ^{13}C -NMR-Spektrum des **Ox1cyc** für jedes Kohlenstoffatom ein eigenes Signal beobachtet. Die Matrizenkohlenstoffatome haben Signale bei 58,59 ppm, 60,44 ppm, 74,64 ppm, 77,94 ppm und 79,59 ppm (doppelte Intensität), die aromatischen Kohlenstoffatome weisen 20 Signale zwischen 120,21 ppm und 141,55 ppm und für die C_2 -Kohlenstoffe der Oxazoline werden zwei Signale bei 162,74 ppm und 166,05 ppm gefunden. Im ^1H -NMR-Spektrum des **Ox1cyc** werden für die aromatischen Protonen nicht mehr wie beim **Ox1** fünf Signale mit unterschiedlichen Integrationen im Bereich von 7,3-9,2 ppm gefunden, sondern zwölf Signale in einem Bereich von 6,4-9,0 ppm, von denen jedes einem Proton entspricht (Abb. 47 und Tab. 4). Weiterhin spaltet das Singulett der Methylenschutzgruppe, welches beim **Ox1** bei 5,22 ppm zu finden ist, in zwei Singuletts bei 5,11 ppm und 5,13 ppm auf. Durch den Verlust der Symmetrie kommt es im **Ox1cyc** zur gefundenen Aufspaltung in 2 Signale.

Die Signale der Vinylgruppen im **Ox1** bei 5,53 ppm, 5,74 ppm und 7,44 ppm sind verschwunden. Dafür sind im Cycloadditionsprodukt fünf neue Signale bei 2,5 ppm (H_{c}), 2,7 ppm (H_{b}), 2,9 ppm (H_{b} , H_{c}), 5,0 ppm (H_{a}) und 5,2 ppm (H_{a}) vorhanden, die in Signallage, Integration und Multiplizität den Cyclobutanprotonen der Boronsäureesterprodukte entsprechen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum er-

scheinen vier den Cyclobutankohlenstoffatomen entsprechenden Signale bei 20,90 ppm und 22,57 ppm ($C_{b,c}$ und $C_{b',c'}$), 40,81 ppm ($C_{a'}$) sowie 43,02 ppm (C_a). In den entsprechenden 2D-COSY-Spektrum werden direkte Kopplungen zwischen H_a und $H_{a'}$ ermittelt, d.h. H_a und $H_{a'}$ sind benachbart. Somit kann in Analogie zur Strukturaufklärung der Boronsäureester enthaltenden Cycloadditionsprodukte gesagt werden, daß das oxazolinhaltige Cycloadditionsprodukt ebenfalls einen 1,2-disubstituierten Cyclobutanring besitzt, der aufgrund der Stereochemie nur *cis* disubstituiert sein kann^[77].

Durch die Verbrückung über einen *cis*-1,2-Cyclobutanring kommen sich die Naphthalinsysteme räumlich so nahe, daß die freie Drehbarkeit um die Cyclobutan-Naphthalin-Bindung unterbunden wird. Um zu zeigen, daß sich bei der Cycloaddition ausschließlich die *syn*-Anordnung der Naphthaline zueinander gebildet hat, müssen zunächst die aromatischen Signale zugeordnet werden. Dies geschieht durch 2D-COSY-Spektren. Anhand von Kreuzsignalen wird gefunden, daß H_2 und H_3 sowie H_2' und H_3' nur untereinander koppeln. Somit bilden diese Protonen je ein AX-Spinsystem, welche als Dubletts im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erkennen sind. Für H_6 werden Kreuzsignale mit H_5 und mit H_7 , welches wiederum Kreuzsignale mit H_6 und H_8 besitzt, gefunden. Für H_5' , H_6' , H_7' und H_8' erhält man analoge Kreuzsignale. Somit bilden je vier Protonen ein AKMX-Spinsystem. Anhand des 2D-COSY Spektrums ist es aber nicht möglich zu klären, welches AX-System zu welchem AKMX-System gehört, da es zwischen den beiden Teilsystemen keine Kopplungen gibt. Die ausschließliche Bildung der *syn*-Anordnung bei der Cycloaddition wird mit Hilfe von 2D-NOESY-Spektren gezeigt.

Es konnten ausschließlich NOE-Effekte zwischen den Cyclobutanprotonen H_a bzw. $H_{a'}$ und den Naphthalinprotonen H_5 bzw. H_5' gefunden werden. Ebenso wurden nur NOE-Effekte zwischen den Protonen H_b und H_3 bzw. $H_{b'}$ und H_3' gefunden (Abb. 48). Diese Verteilung der Effekte ist nur in der *syn*-Anordnung möglich. Bei der *anti*-Anordnung müßten auch NOE-Effekte zwischen H_a und H_3 sowie H_b und H_5 bzw. den entsprechenden gestrichenen Protonen zu beobachten sein.

Mit den gefundenen NOE-Effekten können zwei weitere Strukturmerkmale aufgeklärt werden. Zum einen belegen die NOE-Effekte, daß der Cyclobutanring *exo* bezüglich der Naphthalinsysteme steht, d.h. daß der Cyclobutanring von den

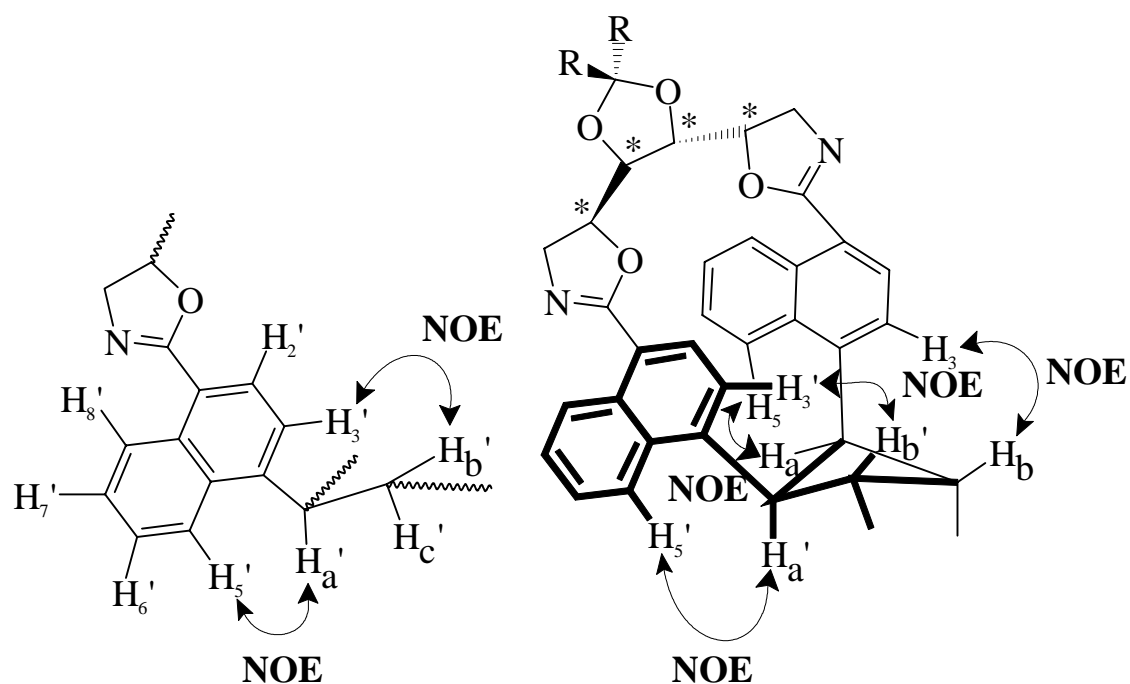


Abb. 48 NOE-Effekte bei den Cycloadditionsprodukten Ox1cyc-Ox3cyc

Naphthalinringen weg weist. Zum zweiten kann nun auch jedem AX-Spinsystem das zugehörige AKMX-Spinsystem nach Tab. 4 zugeordnet werden.

δ [ppm]			$\Delta\delta$ [ppm]	δ [ppm]		
H ₂	8,04	AX $^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 7,8$ Hz	0,74	H ₂ '	7,30	A'X' $^3J(\text{H}_2'\text{H}_3') = 7,6$ Hz
H ₃	7,48		0,90	H ₃ '	6,85	
H ₅	7,27	AKMX $^3J(\text{H}_5\text{H}_6) = 8,4$ Hz $^3J(\text{H}_7\text{H}_6) = 6,8$ Hz $^4J(\text{H}_8\text{H}_6) = 1,4$ Hz	0,89	H ₅ '	8,16	A'K'M'X' $^3J(\text{H}_5'\text{H}_6') = 8,4$ Hz $^3J(\text{H}_7'\text{H}_6') = 7,0$ Hz $^4J(\text{H}_8'\text{H}_6') = 1,2$ Hz
H ₆	6,45		0,93	H ₆ '	7,38	
H ₇	6,86		0,47	H ₇ '	7,33	
H ₈	7,80		1,22	H ₈ '	9,02	

Tab. 4 Zuordnung der aromatischen Protonen in Ox1cyc

Die gefundene, gefaltete Konformation des Cyclobutanringes kann sowohl anhand der Cyclobutanprotonen wie auch anhand der Naphthylprotonen nachgewiesen werden.

Die relative Lage der Cyclobutanprotonen zueinander wird durch 2D-COSY und 2D-NOESY Spektren bestimmt. So ergeben die Protonen H_b und H_b' NOE-

Effekte mit jeweils einem Naphthalinring. Sie müssen also *syn* zu diesen angeordnet sein, womit die Protonen H_c und H_c' dann *anti* bezüglich der Naphthaline und *syn* bezüglich H_a und H_a' stehen müssen. Es fällt auf, daß die Signale für H_a

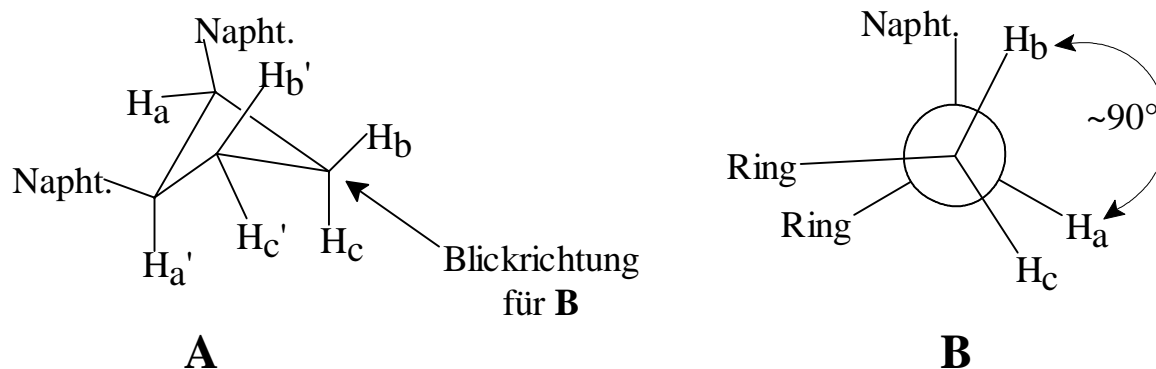


Abb. 49 Konformation des Cyclobutanringes

und H_a' unterschiedliche Multiplizitäten besitzen. So findet man für H_a' ein Quartett und für H_a ein Triplet. Anhand des 2D-COSY-Spektrums stellt man fest, daß die Kopplung vom H_a -Proton zum H_b -Proton nicht vorhanden ist. Da die Protonen aber benachbart sind, kann die Kopplungskonstante nach der Karplus-Gleichung nur gegen Null gehen, wenn der Diederwinkel zwischen den beiden Protonen ungefähr 90° beträgt^[164-167]. In Abb. 49B ist dies verdeutlicht. Diese Anordnung ist aber nur bei einem gefalteten Cyclobutanring möglich, bei dem ein Naphthalinring in axialer und der andere in äquatorialer Position steht.

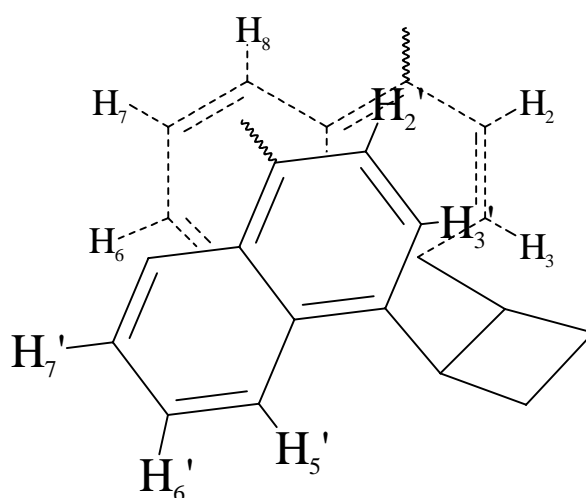


Abb. 50 Verdrehung der Naphthaline aus der parallelen Anordnung

Somit können die Naphthaline auch nicht mehr parallel zueinander angeordnet sein, sondern sie sind leicht gegeneinander verdreht (Abb. 50). Die Auswirkung dieser Verdrehung werden im NMR-Spektrum beobachtet. So fällt bei der Betrachtung der chemischen Verschiebungen δ der aromatischen Protonen auf, daß die Protonen des A'X'-Spinsystems stärker abgeschirmt werden als die Protonen des AX-Spinsystems und daß die Protonen des AKMX-Spinsystem wiederum stärker abgeschirmt werden als die Protonen des A'K'M'X'-Spinsystem (Tab. 4). Durch die Verdrehung der Naphthaline gegeneinander ragen die Protonen des A'X'-Spinsystems stärker in den Anisotropiekegel des zweiten Naphthalins hinein. Ebenso kommen aber auch die Protonen des AKMX-Spinsystems stärker in den Anisotropiekegel des ersten Naphthalinringes.

Durch die Verbrückung über einen cis-1,2-disubstituierten Cyclobutanring werden die Naphthaline in eine sehr nahe Anordnung zueinander gezwungen, die dafür verantwortlich ist, daß die Naphthalinringe nicht mehr wie in den Dienen planar zueinander angeordnet sind. Damit ist die Distanz zwischen den Kohlenstoffatomen C_4 und C_4' (Anbindung an den Cyclobutanring) auch deutlich geringer als die Distanz zwischen den Kohlenstoffatomen C_1 und C_1' (Anbindung an die Oxazoline). Somit geraten auch die Protonen, die näher zum Cyclobutanring angeordnet sind (H_3' , H_5 und H_6) stärker in die Anisotropiekegel des jeweils anderen Naphthalinringes. Dieser Effekt läßt sich in der Differenz der chemischen Verschiebung der jeweils zusammengehörenden Protonen H_i und H_i' erkennen. So ist die Differenz der chemischen Verschiebungen der Protonen, die näher zum Cyclobutanring angeordnet sind, größer ($\delta H^3 - \delta H^{3'} = 0,90$ ppm, $\delta H^5 - \delta H^{5'} = 0,89$ ppm, $\delta H^6 - \delta H^{6'} = 0,93$ ppm) als die Differenz der Protonen, die näher zum Oxazolinring ($\delta H^{2'} - \delta H^2 = 0,74$ ppm, $\delta H^{7'} - \delta H^7 = 0,47$ ppm) angeordnet sind. Die große Differenz der chemischen Verschiebung der Protonen $\delta H^{8'} - \delta H^8 = 1,22$ ppm widerspricht zunächst dieser Aussage und den gefundenen Ergebnissen für die boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukte **Bo1cyc-Bo3cyc** ($\delta H^{2'} - \delta H^2 = 0,82$ ppm, $\delta H^{7'} - \delta H^7 = 0,45$ ppm, $\delta H^{8'} - \delta H^8 = 0,15$ ppm). Eine Erklärung für diesen Effekt liefert die Kristallstrukturaufnahme des **Ox1cyc** (Abb. 45). In der Kristallstruktur ist zu erkennen, daß der H_8 tragende Naphthalinring um etwa 28° gegen die Oxazolinringebene verschoben ist, während der H_8' tragende Naphthalinring etwa in

einer Ebene mit dem Oxazolinring liegt. Damit kommt H_8' in den Bereich des freien Orbitals des Oxazolin-Stickstoffatoms, wodurch H_8' stärker entschirmt wird und damit einen zusätzlichen Hochfeldshift erfährt.

Wie bei den boronsäureesterhaltigen Bestrahlungsprodukten sind auch bei **Ox1cyc** durch Umklappen des Cyclobutanringes zwei diastereomere Konformationen des Cyclobutanringes möglich. Ist die Umwandlung von einem in das andere diastereomere Konformer ein für die NMR-Zeitskala schneller Prozeß, so können mit den NMR-Ergebnissen nicht auf die vorliegende Konformation des Moleküls geschlossen werden. Die NMR-Messungen ergeben dann nur einen gemittelten Wert für die einzelnen Protonen. Da man für das Cycloadditionsprodukt **Ox1cyc** aber nur ein diastereomeres Konformer beobachtet, kann daraus geschlossen werden, daß diese beobachtete diastereomere Konformation entweder ausschließlich vorkommt, oder in einem schnellen Gleichgewicht in einem erheblichen Überschuß vorliegen muß.

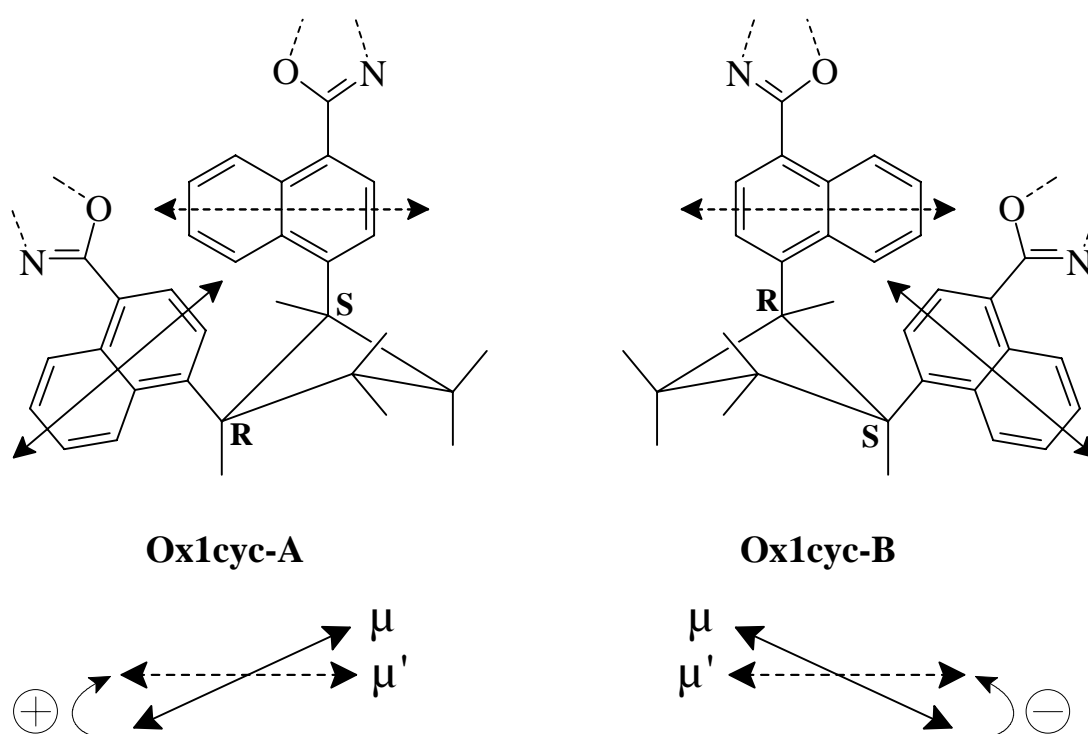
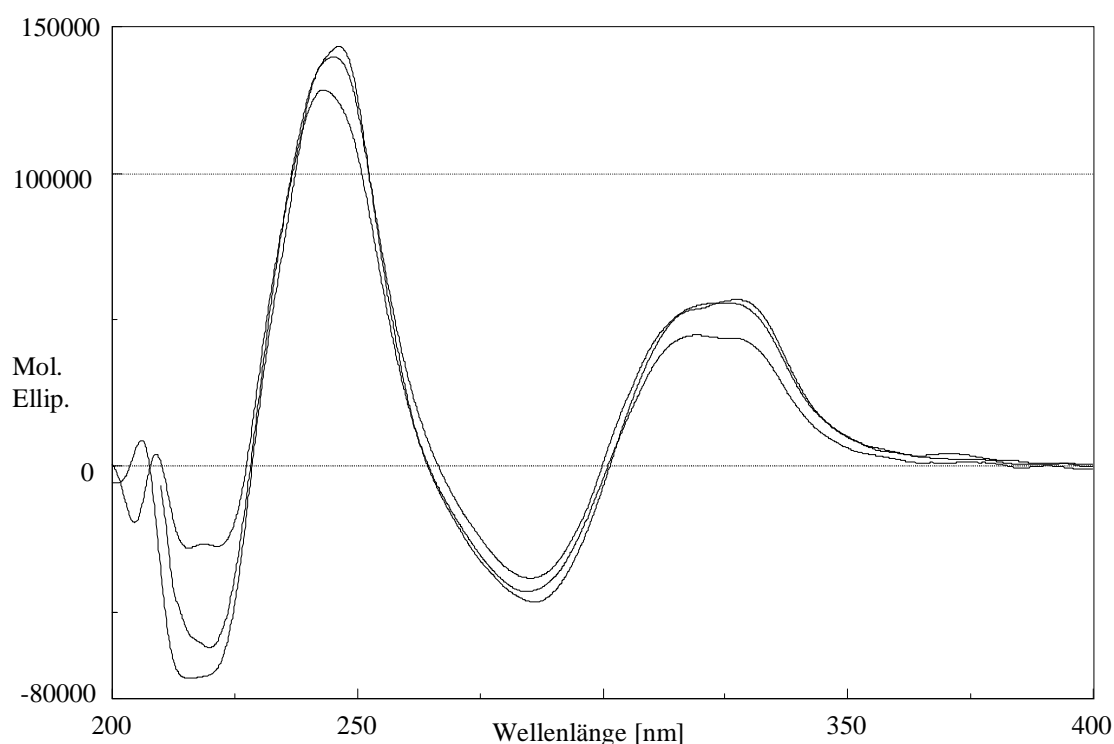


Abb. 51 Diastereomere Konformationen und Lage der Übergangsmomente μ des 1B_1 -Übergangs

Auch mit Hilfe dynamischer NMR-Messungen konnte nicht geklärt werden, ob ein Konformer ausschließlich gebildet wurde oder ob ein Gleichgewicht vorliegt. Bei -70°C konnte keine Aufspaltungen oder signifikante Verschiebungen

von Signalen beobachtet werden. Somit müssen, bei Vorhandensein eines Gleichgewichtes, die Rotationsbarrieren in dem Cycloadditionsprodukt sehr gering sein.

Zur Klärung, welches der beiden diastereomeren Konformere **Ox1cyc-A**, bzw. **Ox1cyc-B** (Abb. 51) im Überschuß entstanden ist, wird wie bei den boronsäureesterhaltigen Bestrahlungsprodukten die CD-Spektroskopie verwendet. Bei **Ox1cyc-A** liegt der Naphthalinring an dem S konfigurierten Cyclobutankohlenstoff C_a in axialer Position und der Naphthalinring an dem R konfigurierten Cyclobutankohlenstoff C_a' in äquatorialer Position vor. Bei **Ox1cyc-B** ist dieses genau umgekehrt. Anhand der bekannten Übergangsmomente für die Naphthalinchromophore^[177,178], müssen sich im CD-Spektrum für den 1B_b -Übergang bei **Ox1cyc-A** ein positives CD-Couplet und bei **Ox1cyc-B** ein negatives CD-Couplet ergeben.



Lösungsmittel Dichlormethan, Küvettenlänge 0,01 cm, Konzentrationen um 5mg / 10 ml, Raumtemperatur, $[\theta]$ = molare Elliptizität in $[\text{deg cm}^2 \text{dmol}^{-1}]$

Abb. 59 CD-Spektren der oxazolinhaltigen Cycloadditionsprodukte **Ox1cyc-Ox3cyc**

In den CD-Spektren der oxazolinhaltigen Cycloadditionsprodukte (Abb. 52) erkennt man zwei positive CD-Couplets. Das erste mit einem Nulldurchgang um

$\lambda = 227$ nm entspricht dem 1B_b -Übergang und das zweite mit einem Nulldurchgang um $\lambda = 299$ nm entspricht dem 1L_a -Übergang. Desweiteren ist ein positiver Effekt im Bereich um $\lambda = 328$ nm (1L_b -Übergang) zu erkennen, der aber von dem positiven CD-Couplet um $\lambda = 299$ nm überlagert wird.

Cyclisiertes Dien	λ_{\max} [nm]	$\epsilon * 10^4$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	$\epsilon * 10^4$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	$\epsilon * 10^4$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
OxM1-cyc	225	6,40	300	1,71	313	1,55
OxM2-cyc	225	6,28	300	1,63	314	1,53
OxM3-cyc	225	6,54	300	1,79	313	1,75

Lösungsmittel Dichlormethan, Küvettenlänge 0,1 cm, Konzentrationen 5mg / 100 ml, Raumtemperatur

Tab. 5 UV-Spektren der oxazolinhaltigen Cycloadditionsprodukte

Ein Vergleich mit den UV-Spektren der zugehörigen Verbindungen (Tab. 5) ergibt bei der Wellenlänge des Nulldurchgangs im CD-Spektrum ein Absorptionsmaximum im UV-Spektrum. Ein weiteres Maximum wird bei $\lambda = 314$ nm gefunden, was dem CD-Effekt um $\lambda = 328$ nm entspricht. Da für den 1B_b -Übergang ein positives CD-Couplet gefunden wird, muß eine positive Chiralität vorliegen, d.h. die Übergangsmomente sind in einer schraubenförmigen Bewegung im Uhrzeigersinn ineinander überführbar. Dieses entspricht der Struktur **Ox1cyc-A**, wodurch das überwiegend vorliegende Konformer die in Abb. 50 angegebene Struktur besitzt.

Somit stimmen die NMR-spektroskopisch ermittelten Strukturen der oxazolinhaltigen Cycloadditionsprodukte **Ox1cyc-Ox3cyc** vollständig mit der Kristallstruktur des **Ox1cyc** überein. Im Kristall wird ebenfalls nur das diastereomere Konformer gefunden, daß auch in Lösung im Überschuß vorliegt bzw. ausschließlich vorkommt.

Die gefundenen Strukturmerkmale decken sich auch mit Ergebnissen der Arbeitsgruppe um Nishimura^[64,68,69]. Bei der intramolekularen [2+2]-Cycloaddition von α,ω -Bis-(Vinylaryl)-alkanen unter UV-Bestrahlung zu [2.n](1,4)-Cyclophanen wurde für die Cyclobutanbrücke durch Röntgenstrukturanalyse^[75] eine gefaltete Konformation gefunden. Wurden 1,4- oder 1,5-Vinylnaphthyl-

einheiten benutzt, so wurde ausschließlich die syn-Anordnung der Naphthaline zueinander und die exo-Anordnung der Cyclobutanbrücke zu den Naphthalinen gefunden.

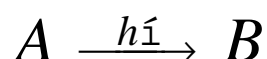
Mit Hilfe der Strukturaufklärung sowohl der Matrizendiene als auch im besonderen der Cycloadditionsprodukte aller Matrizendiene konnte eindeutig bewiesen werden, daß weder die Schutzgruppe noch der Heterocyclus einen qualitativen Einfluß auf die intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition ausübt. Nur die Struktur der Mannitmatrize ist für die Lage der Vinylnaphthyleinheiten zueinander und somit für das photochemische Verhalten der Matrizendiene verantwortlich. So bilden alle Matrizendiene 18 gliedrige Makrocyclen, die über ein 1,2-cis-Cyclobutan verbrückte, asymmetrische [2.8]-(1,4)-Naphthophane darstellen. Ihre Strukturen sind bis auf die verschiedenen heterocyclischen Ringsysteme identisch. Die Naphthalinringe sind syn zueinander angeordnet und der Cyclobutanring steht exo bezüglich der Naphthalinringe. Desweiteren ist bei allen Cycloadditionsprodukten eines der beiden möglichen diastereomeren Cyclobutankonformere entweder ausschließlich gebildet worden, oder liegt in einem erheblichen Überschuß vor.

2.4. Kinetische Untersuchung der Cycloadditionsreaktion

Nach der qualitativen Untersuchung des Einflusses von Heterocyclen- und Schutzgruppenvariation der Diene bei der [2+2]-Cycloaddition im vorangegangenen Kapitel, soll nun untersucht werden, welchen Einfluß die verschiedenen Schutzgruppen und die verschiedenen Heterocyclen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Cycloaddition ausüben. Dazu werden durch kinetische Messungen die Geschwindigkeitskonstanten und die Quantenausbeuten für jedes Dien bestimmt.

2.4.1. Theoretische und apparative Grundlagen

Bei einer photochemischen Reaktion



wird der Wirkungsgrad der eingestrahnten Lichtquanten als Quantenausbeute ϕ bezeichnet. Die Quantenausbeute ϕ wird dabei definiert als der Quotient aus der Anzahl der umgesetzten Moleküle n_A zu der Anzahl der absorbierten Lichtquanten definierter Energie n_{Quanten} ^[180].

$$\text{Quantenausbeute} = \frac{\text{Zahl umgesetzter Moleküle}}{\text{Zahl absorbierter Quanten}} = \frac{-n_A}{n_{\text{Quanten}}} = \frac{n_B}{n_{\text{Quanten}}} \quad (2.1)$$

Die Quantenausbeute ϕ wird auch als summarische Quantenausbeute bezeichnet, da sie über die Summe der Ereignisse eine Aussage macht. Aus kinetischen Messungen erhält man die differentielle Quantenausbeute ϕ , die das Verhältnis der Geschwindigkeit des Stoffumsatzes zur Geschwindigkeit der Lichtabsorption angibt^[180].

$$\phi = \frac{dn_A/dt}{dn_{\text{Quanten}}/dt} = \frac{dn_A/dt}{I_{\text{abs}}} = \frac{dc_A/dt}{I_{\text{abs}}/V_R} = \frac{dc_A/dt}{I_a} \quad (2.2)$$

$$\text{mit } dn_{\text{Quanten}}/dt = \text{Quantenstrom } I_{\text{abs}}$$

I_{Abs} bezeichnet man als den Quantenstrom (Flux), der der Menge der absorbierten Photonen pro Zeiteinheit entspricht. Wechselt man von der Stoffmenge zu Konzentrationen muß für I_{Abs} das Reaktionsvolumen V_R mit berücksichtigt werden und man erhält die Quantenstromkonzentration I_a zur Errechnung der Quantenausbeute ϕ ^[179].

$$\frac{\int_{c_0}^{c_t} dc}{\int_0^t I_a dt} = \frac{c_t - c_0}{I_a \cdot t} = \Phi \quad (2.3)$$

Integration der differentiellen Quantenausbeute ϕ über die Zeit führt zur integralen Quantenausbeute Φ , die der summarischen Quantenausbeute ϕ entspricht, wenn während der gesamten Reaktionszeit keine Veränderungen im Mechanismus und dem Absorptionsverhalten auftritt.

Quantenausbeuten können sich auf physikalische (Fluoreszenz, Phosphoreszenz) oder chemische Prozesse (Reaktionen, Umwandlungen, usw.) beziehen. Treten bei chemischen Reaktionen keine Folgeprozesse auf, so kann die Quantenausbeute maximal $\Phi = 1$ betragen. Bei Folgereaktionen, z.B. bei einer radikalischen Kettenreaktion, kann die Quantenausbeute leicht auf $\Phi = 10^4$ steigen^[180].

Die Quantenausbeute ist abhängig von der verwendeten Konzentration der Probe, der Meßwellenlänge und der Intensität des einfallenden Lichtes^[180]. Hierbei stellt die Lichtintensität die einzige Unbekannte dar und muß zunächst für die verwendete Bestrahlungsapparatur mit Hilfe eines sogenannten Aktinometers bestimmt werden. Ein Aktinometer ist eine Eichsubstanz, deren wellenlängenabhängige Quantenausbeute bekannt ist.

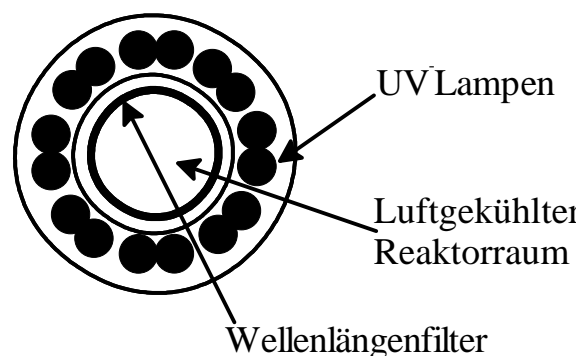


Abb. 53 Schematischer Aufbau der Gräntzel-Apparatur (Aufsicht)

Die Messung der Quantenausbeuten wurde im Rahmen dieser Arbeit in einer Gränzel-Apparatur, deren Aufbau schematisch in Abb. 53 dargestellt ist, durchgeführt

Der Reaktorraum ist kreisförmig von Quecksilberniederdrucklampen umgeben, die durch Luftkühlung vor Überhitzung geschützt werden. Durch in den Reaktorraum einsetzbare Phosphoreszenzfilter wird das von den Hg-Lampen emittierte UV-Licht (hauptsächlich 254 nm) in Licht der gewünschten Wellenlänge umgewandelt. Für die Bestrahlungsversuche der Diene wurde ein Phosphoreszenzfilter benutzt, der Licht der Wellenlänge $\lambda = 320$ nm emittiert.

Für die Bestimmung der Lichtintensität werden in der Literatur eine Vielzahl von Aktinometern beschrieben^[180-183]. Eine Übersicht von gebräuchlichen Systemen ist in Tab. 6 angegeben^[180].

Aktinometersysteme

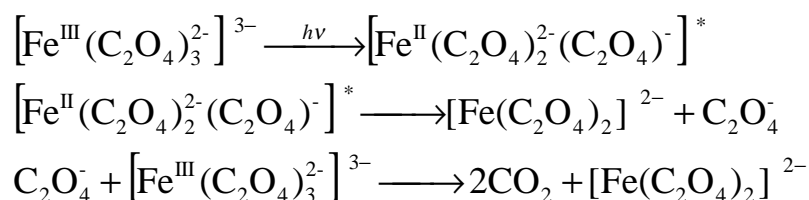
Spektralbereich in nm	Absorbierende Stoffe	Reaktion	Φ
180...250	HBr	Photolyse $2\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$	1,0
254	ClH_2CCOOH	Bildung von Cl^-	0,32
254	CH_3I	Iod-Austausch mit ^{131}I	1,0
200...440	UO_2^+	Photolyse von Uranyloxalat	0,53
250...340 ¹⁾	Malachitgrün-Leukocyanid	Bildung von Malachitgrün	0,98
250...480	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	Bildung von Fe^{2+}	1,25...0,9
280...380	Cl_2	Chlorknallgas mit $\text{Cl}_2:\text{H}_2 = 1:1$	15...16
313...600	$\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_4]$	Bildung von NCS^-	0,3
450...700	$[\text{Cr}(\text{Harnstoff})_6]\text{Cl}_3$	Bildung von Cr^{3+}	0,1
420...660	Ethylchlorophyllid Protoporphyrin Phäophorbid a + b	Sensibilisierungsreaktion von O_2 mit Thioharnstoff in Pyridin	0,98

Tab. 6 gebräuchliche Aktinometersysteme^[180]

Ein geeignetes Aktinometer ist Kalium-tris-(oxalato)-ferrat(III), da es eine hohen Quantenausbeute in dem benötigten Wellenlängenbereich besitzt und die Auswertung der Aktinometer Photoreaktion durch einfache Konzentrationsmessungen der entstandenen Eisen(II)-Ionen als o-Phenantrolin Komplex (Ferrouin) UV-spektroskopisch möglich ist. Die Quantenausbeute des Kalium-

tris-(oxalato)-ferrat(III) ist wellenlängenabhängig und variiert bei Wellenlängen von $\lambda = 577$ nm bis $\lambda = 254$ nm zwischen $\Phi_{577} = 0,013$ und $\Phi_{254} = 1,25$ (Tab. 7)^[180,183].

Die bei der Bestrahlung ablaufende Reaktion wurde von Hatchard und Parker^[183] aufgeklärt und wie folgt beschrieben:



Bei diesem Aktinometer findet also eine photochemische Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} statt. Durch die Folgereaktion des entstandenen Oxalat Radikals mit weiterem Kalium-tris-(oxalato)-ferrat(III) ist die Quantenausbeute von $\Phi > 1$ bei geringen Wellenlängen zu erklären.

Quantenausbeute und Absorption des Ferrioxalataktinometers bei verschiedenen Wellenlängen¹⁾

Wellenlänge in nm	Konzentration an Tris(oxalato)-ferrat(III) in mol · l ⁻¹	Absorbiertes Licht in % des auffallenden Lichtes bei einer Schichtdicke $d = 1,5$ cm	Quantenausbeute
577	0,15	11,8	0,013
546	0,15	6,1	0,15
509	0,15	13,2	0,86
480	0,15	57,8	0,94
468	0,15	85,0	0,93
436	0,15	99,7	1,01
	0,006	61,5	1,11
405	0,006	96,2	1,14
366	0,006	100	1,21
	0,15	100	1,15
334	0,006	100	1,23
313	0,006	100	1,24
302	0,006	100	1,24
254	0,006	100	1,25

Tab. 7 Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute von Kalium-tris-(oxalato)-ferrat(III)^[183]

Bei einer photochemischen Reaktionen müssen einige Randbedingungen erfüllt sein, wenn die Reaktion kinetisch ausgewertet werden soll^[180]. So muß

- a) die Strahlung senkrecht auf eine planparallele Fläche des Reaktors treffen,
- b) das einfallende Licht auf der gesamten Eintrittsfläche die gleiche Intensität besitzen,
- c) das eingesetzte Licht monochromatisch sein und
- d) die Quantenausbeute unabhängig von der Strahlungsintensität sein.

Wird die Strahlung desweiteren nur vom Edukt absorbiert, so erhält man aus der differentiellen Quantenausbeute φ für eine einfache Photoreaktion ein Geschwindigkeitsgesetz, mit dem die kinetischen Parameter der Reaktion bestimmt werden können.

$$-\frac{d[\text{Dien}]}{dt} = \varphi_{\text{Dien}} \cdot I_A \quad (2.4)$$

Wird I_A durch das Lambert-Beersche-Gesetz ausgedrückt,

$$I_A = I_0(1 - e^{-\chi[\text{Dien}]d}) = I_0(1 - e^{-E'_\lambda}) \quad (2.5)$$

mit I_0 = Lichtmenge in Einstein pro Zeiteinheit

χ = natürlicher molarer Extinktionskoeffizient ($\chi = 2,3\epsilon$)

E'_λ = Extinktion bei Wellenlänge λ

so erhält man

$$-\frac{d[\text{Dien}]}{dt} = \varphi_{\text{Dien}} \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-E'_\lambda}) \quad (2.6)$$

Man kann hierbei zwischen zwei Grenzbereichen unterscheiden:

1. Die Extinktion E'_λ ist groß.

Damit tritt Totalabsorption des einfallenden Lichtes ein und $e^{-E'_\lambda}$ wird sehr klein und kann vernachlässigt werden.

$$1 - e^{-E'_\lambda} \approx 1 \quad (2.7)$$

$$\Rightarrow -\frac{d[\text{Dien}]}{dt} = \varphi_{\text{Dien}} \cdot I_0 \quad (2.8)$$

Nach Integration erhält man ein Zeitgesetz nullter Ordnung:

$$[\text{Dien}]_t = [\text{Dien}]_{t=0} - \varphi_{\text{Dien}} \cdot I_0 \cdot t \quad (2.9)$$

2. Die Extinktion ist gering und $e^{-E'_\lambda}$ kann nicht vernachlässigt werden.

Hierfür wird $e^{-E'_\lambda}$ in einer Taylorreihe entwickelt. Bricht man nach dem linearen Glied ab, erhält man:

$$-\frac{d[\text{Dien}]}{dt} = \varphi_{\text{Dien}} \cdot I_0 \cdot \left(1 - 1 + \frac{E'_\lambda}{1!} - \frac{E'_\lambda}{2!} + \dots\right) \approx \varphi_{\text{Dien}} \cdot I_0 \cdot E'_\lambda \quad (2.10)$$

Nach Integration ist das Ergebnis ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung:

$$\ln \frac{[\text{Dien}]_{t=0}}{[\text{Dien}]_t} = \varphi_{\text{Dien}} \cdot I_0 \cdot \chi \cdot d \cdot t \quad (2.11)$$

mit d = Länge der Küvette in cm

In dem Übergangsbereich zwischen diesen Grenzbereichen ist für die Photoreaktion eine komplexe mathematische Beschreibung der Geschwindigkeitsgesetze notwendig^[180].

Diese vereinfachten Geschwindigkeitsgesetze können zur Errechnung der Quantenausbeuten einer Reaktion nur angewendet werden, wenn neben dem

Edukt (hier die verwendeten Dienen) keine weitere Substanzen bei der Wellenlänge der verwendeten Strahlung eine nennenswerte Extinktion besitzen. Ist dies wie bei den Cycloadditionsprodukten, die ebenfalls bei der Bestrahlungswellenlänge beträchtlich absorbieren, nicht gegeben, wird die Strahlungsintensität, die für die Photoreaktion zur Verfügung steht, durch die Absorption dieser Substanzen geschwächt. Die für die Reaktion zur Verfügung stehende Intensität kann aus der gesamt absorbierten Strahlungsintensität $I_{Abs,ges}$ errechnet werden nach^[180]:

$$I_{Abs}^{Dien} = \frac{E_{\lambda}^{Dien}}{E_{\lambda}^{ges}} \cdot I_{Abs,ges} = \frac{E_{\lambda}^{Dien}}{E_{\lambda}^{ges}} \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-E_{\lambda}^{ges}}) \quad (2.12)$$

$$E_{\lambda}^{ges} = E_{\lambda}^{Mon.} + E_{\lambda}^A + E_{\lambda}^B + E_{\lambda}^C + \dots \quad (2.13)$$

$$I_{Abs,ges} = I_0 \cdot (1 - 10^{-E_{\lambda}^{ges}}) \quad (2.14)$$

Dadurch ändert sich Gleichung (2.4) zu:

$$-\frac{d[Dien]}{dt} = \varphi_{Dien} \cdot I_{abs,ges} \cdot \frac{E_{\lambda}^{Dien}}{E_{\lambda}^{ges}} \quad (2.15)$$

Unter der Voraussetzung, daß nur ein Reaktionsprodukt gebildet wird und daß wieder Totalabsorption stattfindet ($1 - 10^{-E_{ges}} \approx 1$), erhält man nach Anwendung des Lambert-Beerschen-Gesetzes und Einsetzen der Gleichung (2.14) in Gleichung (2.15):

$$-\frac{d[Dien]}{dt} = \varphi_{Dien} \cdot I_0 \cdot \frac{\chi_{Dien} \cdot d}{E_{\lambda}^{ges}} \cdot [Dien] \quad (2.16)$$

Mit

$$E_{\lambda}^{ges} = d \cdot (\chi_{Dien} \cdot [Dien] + \chi_{Produkt} \cdot [Produkt]) \quad (2.17)$$

$$\Leftrightarrow E_{\lambda}^{ges} = d \cdot (\chi_{Dien} \cdot [Dien] + \chi_{Produkt} \cdot ([Dien]_{t=0} - [Dien]_t)) \quad (2.18)$$

erhält man:

$$-\frac{d[\text{Dien}]}{dt} = \varphi_{\text{Dien}} \cdot I_0 \cdot \frac{\chi_{\text{Dien}} \cdot [\text{Dien}]}{\chi_{\text{Produkt}} \cdot [\text{Dien}]_{t=0} + (\chi_{\text{Dien}} - \chi_{\text{Produkt}})[\text{Dien}]} \quad (2.19)$$

Nach Trennung der Variablen und Integration folgt:

$$\int_{[\text{Dien}]_{t=0}}^{[\text{Dien}]_t} \frac{\chi_{\text{Produkt}} \cdot [\text{Dien}]_{t=0} + (\chi_{\text{Dien}} - \chi_{\text{Produkt}})[\text{Dien}]}{\chi_{\text{Mon.}} \cdot [\text{Dien}]} d[\text{Dien}] = -\varphi_{\text{Dien}} \cdot I_0 \int_0^t dt \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow & \frac{\chi_{\text{Produkt}} \cdot [\text{Dien}]_{t=0}}{\chi_{\text{Dien}}} \cdot \ln \left(\frac{[\text{Dien}]_t}{[\text{Dien}]_{t=0}} \right) + \frac{(\chi_{\text{Dien}} - \chi_{\text{Produkt}})}{\chi_{\text{Dien}}} \cdot ([\text{Dien}]_{t=0} - [\text{Dien}]_t) \\ & = -\varphi_{\text{Dien}} \cdot I_0 \cdot t \end{aligned} \quad (2.21)$$

Eine explizite Lösung der Gleichung 2.21 ist nicht möglich.

Wenn in grober Näherung die Extinktionskoeffizienten χ des Diens und des Cycloadditionsproduktes gleich groß sind, ist in Gleichung (2.19) der Term $(\chi_{\text{Mon.}} - \chi_{\text{Produkt}}) \cdot [\text{Dien}]$ zu vernachlässigen. Damit vereinfacht sich Gleichung (2.19) zu:

$$-\frac{d[\text{Dien}]}{dt} = \varphi_{\text{Dien}} \cdot I_0 \cdot \frac{\chi_{\text{Dien}}}{\chi_{\text{Produkt}} \cdot [\text{Dien}]_{t=0}} \cdot [\text{Dien}] \quad (2.22)$$

Faßt man die Konstanten zu

$$k = \varphi_{\text{Dien}} \cdot I_0 \cdot \frac{\chi_{\text{Dien}}}{\chi_{\text{Produkt}} \cdot [\text{Dien}]_{t=0}} \quad (2.23)$$

zusammen, erhält man ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung:

$$-\frac{d[\text{Dien}]}{dt} = k \cdot [\text{Dien}] \quad (2.24)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[\text{Dien}]_{t=0}}{[\text{Dien}]_t} = k \cdot t \quad (2.25)$$

Das ebenfalls im Bestrahlungswellenlängenbereich absorbierende Produkt ändert also die eigentliche Reaktion nullter Ordnung in eine Reaktion pseudo erster Ordnung.

Eine quantitative Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k und somit der Quantenausbeuten Φ mittels Gleichung (2.24) und (2.23) ist allerdings bei den untersuchten Systemen nicht möglich, da die Extinktionskoeffizienten von Edukt und Produkt nicht gleich sind und somit die getroffene Vereinfachung die zu Gleichung (2.22) führt nicht erfüllt ist. Da die Extinktionskoeffizienten aber die gleiche Größenordnung besitzen, kann man somit qualitativ annehmen, daß für die Cycloadditionsreaktion ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo erster Ordnung zu postulieren ist.

2.4.2 Durchführung und Auswertung der Photocyclisierungsreaktionen

Zunächst wurde mit dem Aktinometer Kalium-tris-(oxalato)-ferrat(III) die Einstrahlintensität der Gränzel-Apparatur unter Verwendung eines Phosphoreszenzfilters bei $\lambda = 320$ nm bestimmt (Kap 4.8).

Für die kinetischen Messungen wurden die Reaktionslösungen aus frisch synthetisierten Dien hergestellt und zur Vermeidung von Nebenreaktionen mit dem im Lösungsmittel gelöstem Sauerstoff entgast. Die Konzentrationen der Dienlösungen wurden so gewählt, daß Totalabsorption des einfallenden Lichts vorausgesetzt, aber gleichzeitig auch eine intermolekulare Cycloaddition ausgeschlossen werden konnte. Desweiteren besaßen die Dienlösungen alle ähnliche Konzentrationen, um Konzentrationseffekte bei der Reaktion vernachlässigen zu können. Einen Überblick über die verwendeten Reaktionsparameter gibt Tab. 8.

Dien	Stoffmenge [mmol]	Konzentration [mmol/l]	Lösungsmittel [ml]
Bo1	1,25	5,0	250
Bo2	1,25	5,0	250
Bo3	1,25	5,0	250
Ox1	1,21	4,84	250
Ox2	1,25	5,0	250
Ox3	0,585	4,68	125

Wellenlänge $\lambda = 320 \text{ nm}$

Einstrahlintensität $I_0 = 4,346 \cdot 10^{-5} \text{ Einstein / Minute}$

Tab. 8 Reaktionsparameter der Cycloadditionsreaktionen

Die Lampen der Grätzel-Apparatur wurden für mindestens 30 Minuten eingebrannt, um eine konstante Lichtintensität zu gewährleisten. Nach Einbringen des Reaktors in die Grätzel-Apparatur wird aus der stark gerührten Reaktionslösung in bestimmten Zeitabständen eine Probe mittels einer gasdichten Spritze entnommen und CD-spektroskopisch untersucht. Anhand der CD-Spektren

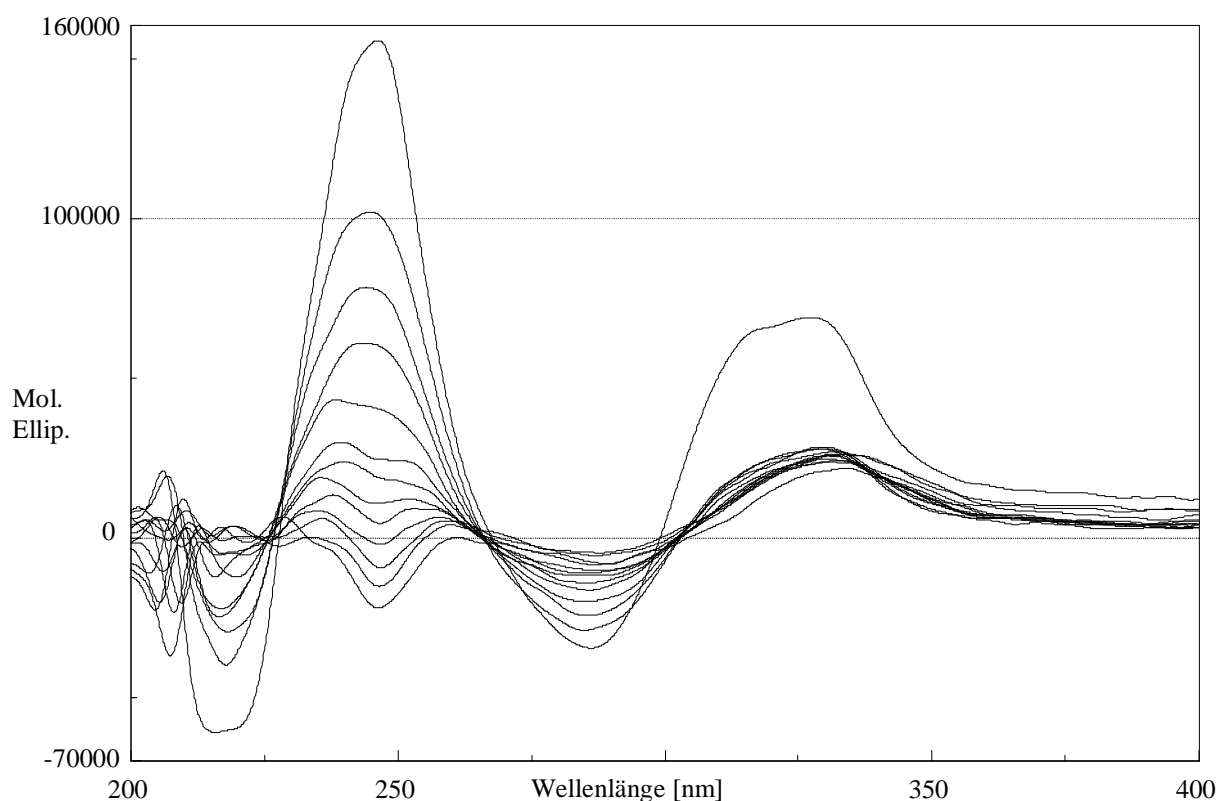


Abb. 54a Bestrahlungszeitabhängige CD-Spektren des Diens Ox1

konnte so der zeitabhängige Umsatz der Cycloadditionsreaktion ermittelt werden (Tab. 16 in Kap. 4.8). Beispiele für die zeitabhängigen CD-Spektren sind in Abb. 54 für **Bo1** und **Ox1** dargestellt.

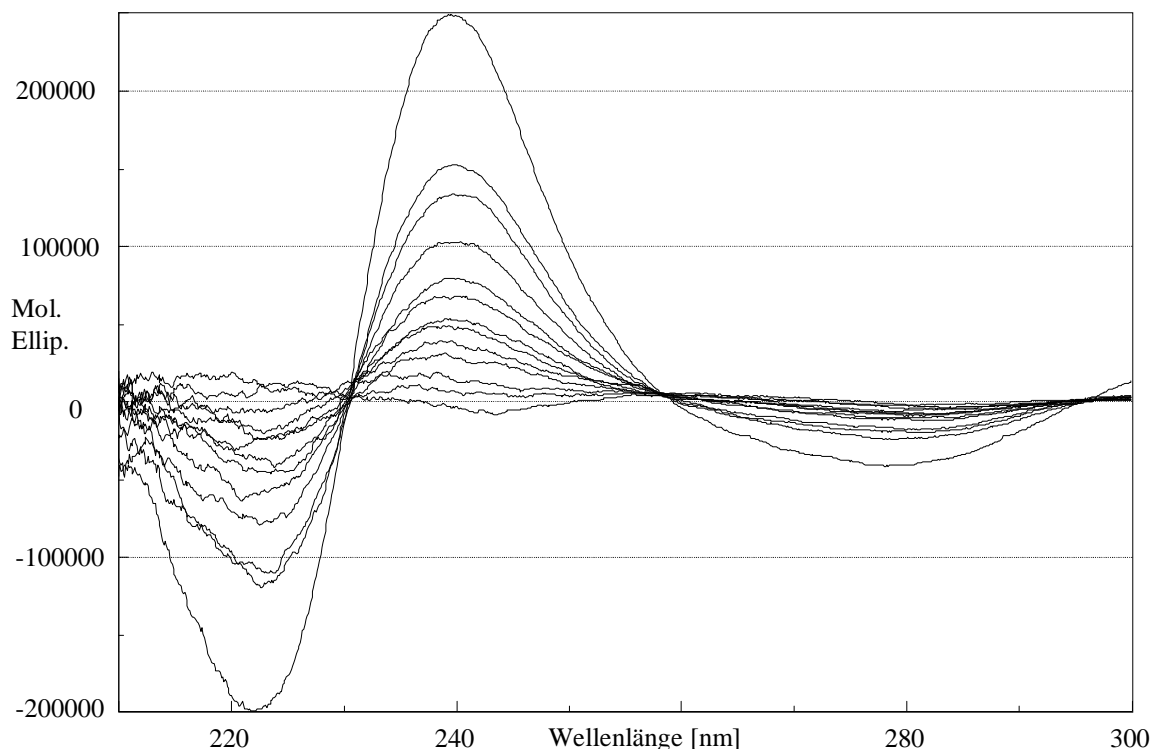


Abb. 54b Bestrahlungszeitabhängige CD-Spektren des Diens **Bo1**

Man erkennt bei beiden Dienen in den zeitabhängigen CD-Spektren mehrere isosbestische Punkte, die bei den boronsäureesterhaltigen Dienen etwas schärfer sind, als bei den oxazolinhaltigen Dienen. Dies ist ein Zeichen für die Einheitlichkeit der ablaufenden Cycloadditionsreaktion. Für die Berechnung der Reaktionsumsätze wird die Änderung der molaren Elliptizität um das Maximum des CD-Couplets bei 234 nm mit der Zeit herangezogen. Da die Diene in diesem Wellenlängenbereich eine von Null verschiedene Elliptizitäten besitzen, muß für die Berechnung des Umsatzes die Elliptizität zur Zeit t mit den Elliptizitäten des Diens ($t = 0$) und des Cycloadditionsproduktes ($t = \infty$) nach Gleichung 2.26 ins Verhältnis gesetzt werden.

$$x_{\text{Produkt}} = \frac{\Theta_t - \Theta_{\text{Dien}(t=0)}}{\Theta_{\text{Produkt}(t=\infty)} - \Theta_{\text{Dien}(t=0)}} \quad (2.26)$$

mit Θ = molare Elliptizität

Da die Spektren der Cycloadditionsprodukte nachträglich aufgenommen wurden, müssen die Spektren auf der y-Achse so verschoben werden, daß die CD-Kurven durch die isosbestischen Punkte um 258 nm (**Bo1**) bzw. 267 nm (**Ox1**) verlaufen. Dies ist aufgrund der angenommenen Einheitlichkeit der Reaktion erlaubt.

Bei den bestrahlungszeitabhängigen CD-Spektren der oxazolinhaltigen Diene **Ox1-Ox3** ändert sich der positive Teil des CD-Couplet um 300 nm während der Bestrahlungszeit nicht in der Weise wie der negative Teil des CD-Couplets. Eine mögliche Erklärung liefern die bereits weiter oben erwähnten Nebenprodukte der Bestrahlungsreaktion. Für die Cycloadditionsreaktion des **Ox1** konnten die Nebenprodukte **A** und **B** isoliert und ihre CD-Spektren aufgenommen werden (Abb. 55). Eine vollständige Strukturaufklärung dieser Produkte konnte bisher nicht durchgeführt werden. Auch bei der Cycloadditionsreaktion des **Ox2** konnten ähnliche Nebenprodukte isoliert werden, die im Gegensatz zu **A** und **B** nur eine andere Schutzgruppe an der Mannitmatrize aufweisen, was anhand von NMR- und Massenspektren belegt werden konnte.

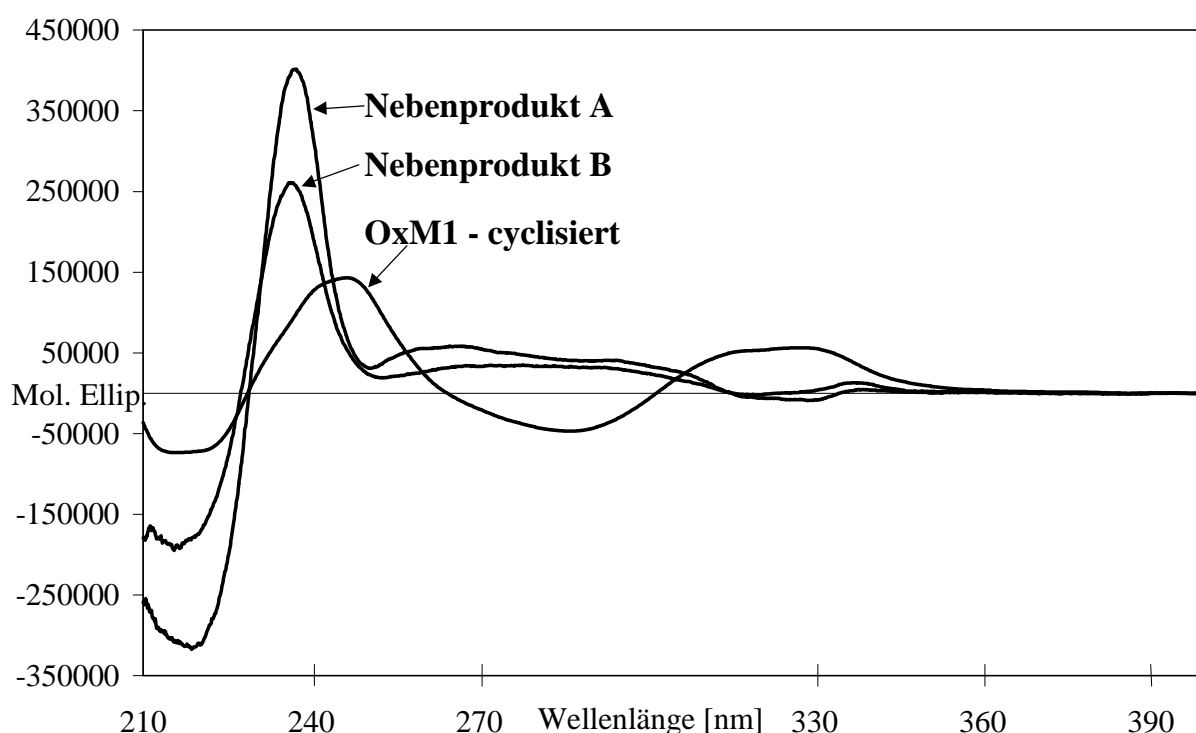


Abb. 55 CD-Spektren der isolierten Bestrahlungsprodukte von **Ox1**

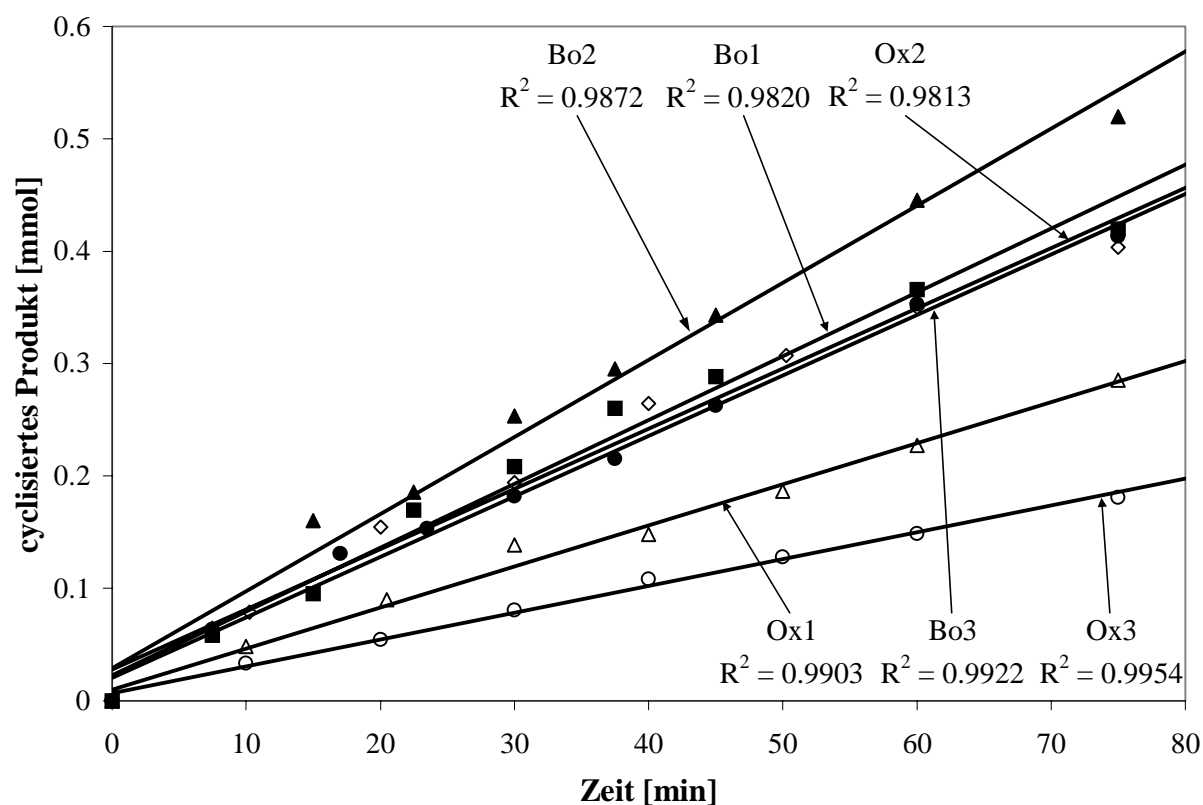
Ein Vergleich der CD-Spektren der Nebenprodukte **A** und **B** mit dem Cyclisierungsprodukt von **Ox1** (Abb. 55) zeigt, daß alle drei Produkte um $\lambda = 230$ nm

ein positives Exciton-Couplet aufweisen. Bei den Nebenprodukten **A** und **B** sind die Wellenlängen der positiven Maxima um ca. 10 nm hypsochrom verschoben. Die Intensität dieser Bande ist für das Nebenprodukt **A** etwa 2,6-fach größer und für das Nebenprodukt **B** etwa 1,6-fach größer als die entsprechende Bande des Cycloadditionsproduktes. Im Bereich über $\lambda = 300$ nm haben die Effekte beider Nebenprodukte ein zum Cyclisierungsprodukt entgegengesetztes Vorzeichen, womit sie die Intensität der CD-Banden des Cycloadditionsproduktes in der beobachteten Weise verringern.

Aufgrund der geringen Menge dieser Nebenprodukte (Zusammen ca. 5%) und dem ähnlichen CD-Spektrum im Wellenlängenbereich um $\lambda = 230$ nm, der für die Umsatzberechnung herangezogen wurde, können die Nebenprodukte bei der Berechnung des Umsatzes in erster Näherung vernachlässigt werden. Durch die Nebenprodukte wird ein etwas zu großer Umsatz zur Zeit t ermittelt. Dieser liegt aber unterhalb der Meßgenauigkeit der verwendeten Meßmethode. Die erwähnten Nebenprodukte konnten bei der Reaktion der boronsäureesterhaltigen Diene nicht nachgewiesen werden.

Bei der mathematischen Herleitung wurde bereits auf die Schwierigkeiten der kinetischen Auswertung bei der vorliegenden Cycloadditionsreaktion hingewiesen. In der Literatur^[77,91] wird für das Dien **Bo3** eine Quantenausbeutestimmung beschrieben. Dabei wurde vernachlässigt, daß das Cycloadditionsprodukt ebenfalls eine starke Extinktion bei der verwendeten Bestrahlungswellenlänge von $\lambda = 320$ nm besitzt. Somit konnte für die Auswertung Gleichung (2.2) herangezogen werden. Um mit der Literatur vergleichbare Ergebnisse der Quantenausbeuten zu erhalten, wurden die Quantenausbeuten der anderen fünf Diene zunächst analog zur Literatur ausgewertet. Desweiteren wurde für alle Diene eine weitere Auswertung der Reaktionsdaten auf der Grundlage von Gleichung (2.21) durchgeführt. Zunächst werden beide Verfahren kurz beschrieben und im Anschluß die Ergebnisse diskutiert.

Beim ersten Verfahren wird aus der Auftragung des Umsatzes (Kap. 4.8) der Diene zur Reaktionszeit der molare Umsatz $d_{[\text{Produkt.}]} / dt$ (Abb. 56) der Reaktion bestimmt. Es wurden nur die Startwerte bis zu einer Bestrahlungszeit von etwa 75 Minuten berücksichtigt, da die Graphen hier noch linear verliefen.



R^2 : Korrelationskoeffizient

Abb. 56 Zeit-Umsatz-Kurven der Cycloadditionsreaktionen

Zur Berechnung der Quantenausbeuten werden die erhaltenen Werte in die aus Gleichung (2.2) abgeleitete Gleichung (2.27) eingesetzt.

$$\Phi_{320\text{nm}} = \frac{2 \cdot \frac{dn_{\text{Produkt}}}{dt}}{\varphi_{\text{Aktinometer}, 320\text{nm}}} \quad (2.27)$$

Der Faktor 2 ergibt sich aus der Tatsache, daß sich in den Dienen zwei miteinander reagierende Gruppen befinden. Für eine vergleichbare, intermolekulare Cycloadditionen wäre der molare Umsatz doppelt so groß, da für jedes angeregte und abreagierende Molekül ein zweites Molekül mit verbraucht wird. Die Quantenausbeute bezieht sich also immer auf die Gesamtzahl der miteinander reagierenden funktionellen Gruppen.

Somit resultieren für die sechs Diene folgende Quantenausbeuten:

	Bo1	Bo2	Bo3	Ox1	Ox2	Ox3
$\Phi_{320\text{ nm}}$	0,29	0,35	0,27	0,18	0,28	0,12

Tab. 9 ermittelte Quantenausbeuten nach Gl. 2.27

Bei der zweiten Auswertungsmethode wird die Abnahme der Konzentration des Diens gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 57). Man erhält bei den oxazolinhaltigen Dienen eine exponentielle Abnahme der Dienkonzentration mit der Zeit. Dieses entspricht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Bei den boronsäure-esterhaltigen Dienen **Bo1-Bo3** macht sich schon nach 90 Minuten die Zersetzung der entstandenen Cycloadditionsprodukte in der Form bemerkbar, daß die Zeit-Umsatz-Kurven merklich abflachen (Abb. 57). Dieser Effekt ist begründet

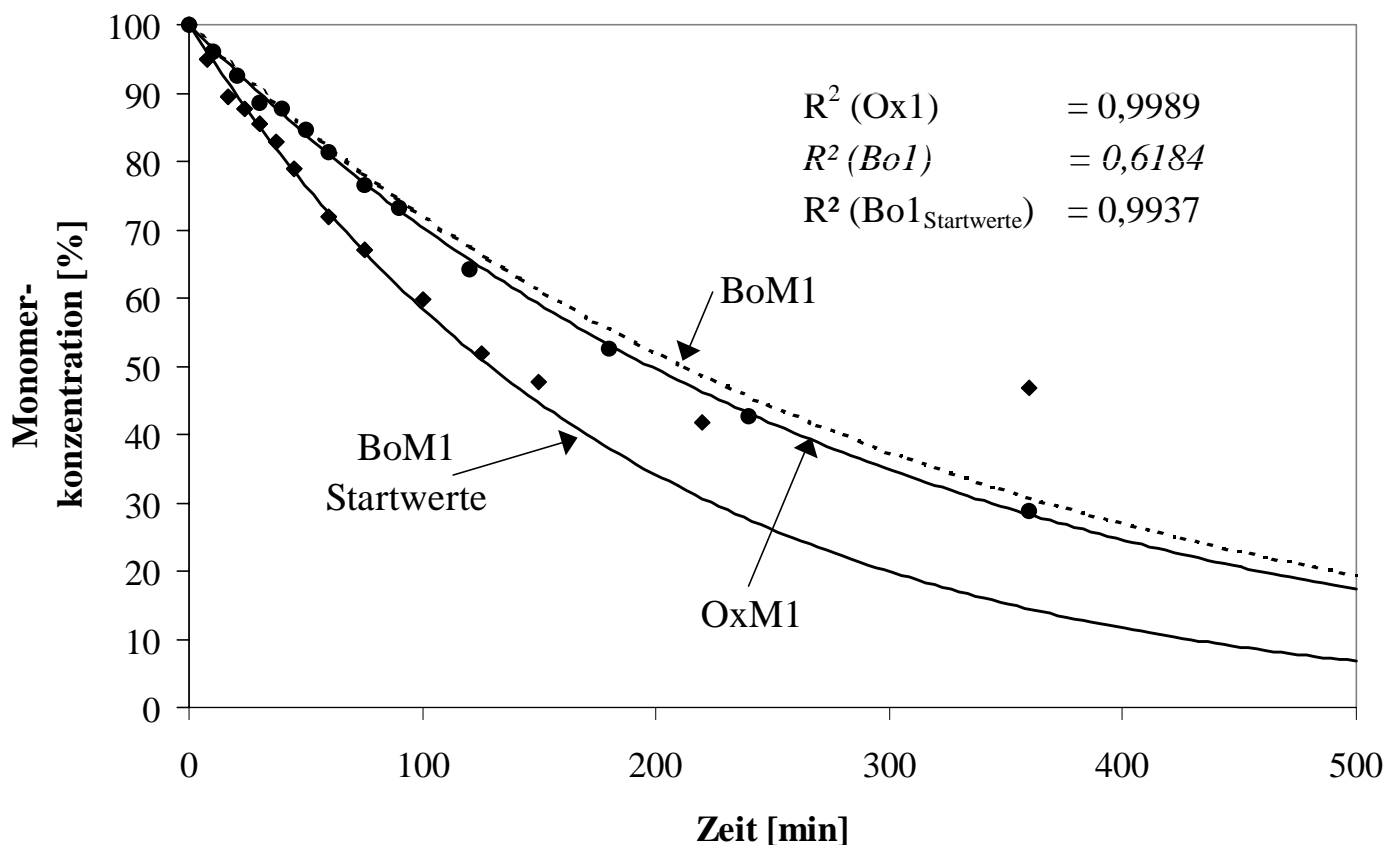


Abb. 57 Abnahme der Dienkonzentrationen während der Photoreaktion

durch die Verwendung der CD-Spektroskopie als Bestimmungsmethode der Produktkonzentrationen. Da die zersetzten Cycloadditionsprodukte keine CD-Effekt mehr aufweisen, was in Kap. 2.3 gezeigt wurde, können sie mit Hilfe der CD-Spektroskopie auch nicht nachgewiesen werden. Somit verringert sich der ermittelte Umsatz an Cycloadditionsprodukten um den zersetzten Anteil. Als Folge wird eine verringerte Umsatzgeschwindigkeit gefunden. Bei Reaktionszeiten der boronsäureesterhaltigen Diene unter 90 Minuten kann die Zersetzung der Cycloadditionsprodukte vernachlässigt werden. Mit diesen Startwerten wird auch für **Bo1-Bo3** eine exponentielle Abnahme der Dienkonzentration gefunden (Abb. 57).

Somit resultiert für die Photocyclisierung der boronsäureesterhaltigen Diene ebenfalls ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Nach der Linearisierung der Zeit-Umsatz-Kurven nach Gleichung (2.25) erhält man für jedes Dien aus den Steigungen der jeweiligen Geraden die Geschwindigkeitskonstante k_{Dien} . Um die Geschwindigkeitskonstanten direkt miteinander vergleichen zu können, müssen sie noch mit dem Reaktionsvolumen V_R multipliziert werden. Dies ist nötig, da die Geschwindigkeitskonstante k_{Dien} nach der Gleichung (2.23) direkt proportional zur Quantenausbeute ϕ ist. Da die Quantenausbeute ϕ eine stoffmengenspezifische Größe ist, muß bei Verwendung von Konzentrationen zur Berechnung der Geschwindigkeitsgesetze das Reaktionsvolumen V_R nach Gleichung (2.2) berücksichtigt werden. Somit ergibt sich $k'_{Dien} = k_{Dien} * V_R$. Da sich bei den Dienen **Bo1-Bo3** bereits nach 120 Minuten die Zersetzung der Cycloadditionsprodukte bemerkbar macht, wurden nur die Werte bis zu einer Bestrahlungszeit von 90 Minuten ausgewertet.

Eine rechnerische Ermittlung der Quantenausbeuten aus der Geschwindigkeitskonstanten k' nach Gleichung (2.23) ist nicht möglich, da die Näherung, die zu Gleichung (2.23) führt, nicht erfüllt ist und somit nicht ermittelt werden kann, in welchem Zusammenhang die Geschwindigkeitskonstante zur Quantenausbeute steht.

Die Quantenausbeuten Φ können aber direkt aus Gleichung (2.21) erhalten werden. Durch Einsetzen der für die Diene jeweils ermittelten zeitabhängigen Dienkonzentrationen zur Zeit t (Tab. 16 in Kap. 4.8) in Gleichung (2.21), ergibt sich für jeden Zeitpunkt t eine Quantenausbeute Φ_t . Da die Quantenausbeute zeitunabhängig ist, ist es möglich, anhand des Mittelwerts über den betrachteten Meß-

zeitraum von 90 Minuten und Berücksichtigung des Reaktionsvolumens V_R die Quantenausbeuten Φ für die Cycloadditionsreaktion des jeweiligen Diens zu erhalten (Tab. 10). Die ermittelten Quantenausbeuten Φ_t weisen eine relativ große Streuung auf, wodurch auch die gemittelten Quantenausbeuten Φ mit einem Fehler behaftet sind. Eine Erklärung für die starke Streuung der Meßergebnisse liegt darin begründet, daß für die Bestrahlung nicht streng monochromatisches Licht verwendet wurde. Durch den Einsatz des Fluoreszenzfilters in der Grätzel-Apparatur wird die Reaktionslösung mit einem relativ breiten Wellenlängenpaket bestrahlt. Somit können für die molaren Extinktionskoeffizienten in Gleichung 2.21 die Extinktionskoeffizienten der Wellenlänge $\lambda = 320$ nm nur in erster Näherung verwendet werden.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der kinetischen Messungen zusammengefaßt.

	Bo1	Bo2	Bo3	Ox1	Ox2	Ox3
$\Phi_{320\text{nm}}$ (Methode 1)	0,29	0,35	0,27	0,18	0,28	0,12
$\Phi_{320\text{nm}}$ (Methode 2)	0,33	0,42	0,32	0,18	0,32	0,13
$k \cdot 10^{-3} [\text{l} \cdot \text{min}^{-1}]$ (Methode 2)	1,44	1,81	1,35	0,88	1,37	0,62

Tab. 10 Ergebnisse der kinetischen Messungen

Die Geschwindigkeitskonstanten k' der einzelnen Diene liegen alle in der gleich Größenordnung, was anhand der in Kap. 2.3 gezeigten, strukturellen Verwandtschaft der Diene untereinander auch erwartet werden konnte. Für alle Diene wurde für die Photocycloadditionsreaktion das postulierte Geschwindigkeitsgesetz pseudo erster Ordnung gefunden.

Anhand der ermittelten Quantenausbeuten erkennt man, daß die benutzten Auswertungsmethoden im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleichen Ergebnisse liefern. Der systematische Fehler, der der Auswertungsmethode 1 nach Gleichung (2.2) zugrunde liegt, macht sich bei den beobachteten Photoreaktionen nicht bemerkbar. Die nach Methode 1 ermittelte Quantenausbeute für **Bo3** von $\Phi = 0,27$ entspricht dem in der Literatur^[77,91] angegebenen Wert.

Mit den ermittelten Daten sind zwei Trends zu beobachten. Zum einen läßt ein Vergleich der Diene mit jeweils gleichem Heterocyclus erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich von der cyclischen Schutzgruppe an 3,4-Position der Mannitmatrize abhängt. Dabei kann die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der verwendeten Schutzgruppe an 3,4-Position der Mannitmatrize nicht nur auf sterische Effekte zurückgeführt werden. Bei beiden Meßmethoden und bei beiden Heterocyclen fällt die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge Isopropyliden- > Methylen- > Cyclohexylidenschutzgruppe ab. Eine Erklärung dieser schutzgruppenabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit ist aber mit nur drei unterschiedlichen Schutzgruppen nicht möglich.

Der zweite Trend ist beim Vergleich der Diene mit jeweils gleicher Schutzgruppe festzustellen. Die boronsäureesterhaltigen Diene besitzen eine etwas höhere Reaktionsgeschwindigkeit und somit auch eine größere Quantenausbeute Φ als die oxazolinhaltigen Diene. Eine mögliche Erklärung liegt in den nicht exakt identischen Strukturen der beiden Heterocyclen (s.Abb. 13). Bei den boronsäureesterhaltigen Dienen könnte es zu einer für die Cycloadditionsreaktion etwas günstigeren Konformation der Vinylnaphthyleinheiten zueinander kommen, was die etwas erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit erklären würde.

In der Literatur werden eine ganze Reihe inter- und intramolekularer Photocyclisierungen von Divinylsystemen beschrieben^[59-80]. Allerdings werden dabei seltener Quantenausbeuten diskutiert^[59,74,80].

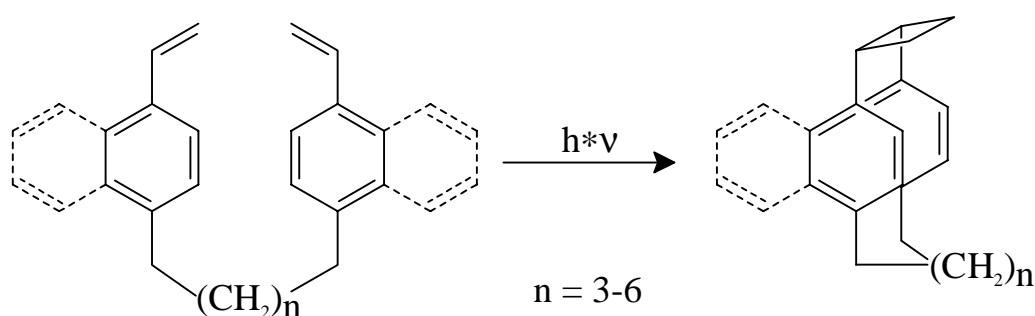


Abb. 58 Intramolekulare [2+2]-Cycloaddition von α,ω -Bis-(Vinylaryl)-alkanen^[64,74]

Bei der intramolekularen [2+2]-Cycloaddition von α,ω -Bis-(Vinylaryl)-alkanen unter UV-Bestrahlung zu [2.n](1,4)-Cyclophanen^[64,74] berichten Nishimura et al. von einer Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Länge der Alkylketten

zwischen den aromatischen Einheiten (Abb. 58). Die größten Quantenausbeuten (um $\Phi = 0,38$ für α,ω -Bis-Styrolalkane) wurden bei Brückenlängen von 4 und 5 Methylengruppen erhalten. Kleinere und größere Alkylketten ergaben schlechtere bis gar keine Quantenausbeuten. Bei Verwendung von α,ω -Bis-Vinylnaphthylalkanen wurde ebenfalls ein Maximum der Ausbeute bei einer Spacerkettenlänge um $n = 4-5$ Methylengruppen gefunden^[64,68,70,73]. Für größere Spacerlängen konnten nur sehr schlechte bis keine Ausbeuten mehr gefunden werden. Die Autoren führen diese Effekte darauf zurück, daß die Wahrscheinlichkeit der Excimerbildung mit der Länge der Brückenkette durch zusätzliche Rotationsfreiheitsgrade abnimmt. Bei sehr kleinen Kettenlängen ($n = 3$) nimmt aber die Spannung im Molekül stark zu, wodurch die Photocyclisierungsreaktion ungünstig wird. Wendet man diese Ergebnisse auf die von mir untersuchte Cycloadditionsreaktion der Diene an, so erkennt man, daß die Matrize eine Spacerlänge besitzt, die mit 8 Atomen viel größer ist, als die ideale Spacerlänge der α,ω -Bis-Vinylnaphthylalkane. Dies zeigt, daß die Struktur der Mannitmatrize ausschlaggebend ist für die günstige Anordnung der Vinylnaphthyleinheiten zueinander bei der durchgeführten Cycloaddition.

Anhand der durchgeführten kinetischen Messungen konnte gezeigt werden, daß die untersuchten Diene aufgrund ihrer sehr ähnlichen Struktur ähnliche Geschwindigkeitskonstanten bei der Photocycloaddition besitzen. Es konnte eine geringfügige Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von dem verwendeten Heterocyclus und der verwendeten Schutzgruppe an 3,4-Position der Matrize festgestellt werden. So reagieren die boronsäureesterhaltigen Diene **Bo1-Bo3** geringfügig schneller, als die oxazolinhaltigen Diene **Ox1-Ox3**. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der verwendeten Schutzgruppe kann aufgrund der gefundenen Reihenfolge nicht nur auf sterische Effekte zurückgeführt werden.

Obwohl bei der Berechnung der Quantenausbeuten bei einem der beiden benutzten Auswertungsverfahren mit einer groben Näherung gearbeitet wurde, ergaben beide Auswertungsmethoden vergleichbare Ergebnisse.

2.5 Weiterführende Untersuchungen von Modellreaktionen und zur Synthese von 1,4-Disubstituierten Naphthalinen

Im Rahmen der Synthesewegoptimierung zu den oxazolinhaltigen Dienen wurden weitere Naphthalin- und D-Mannitderivate dargestellt. Ein Teil dieser Derivate wurde in Modellreaktionen für neue Synthesewege zu den oxazolinhaltigen Dienen verwendet. Anhand der in den Modellreaktionen gewonnenen Erkenntnisse wurde dann versucht, weitere D-Mannit- und Naphthalinderivate direkt zu den Dienen oder zu Dienvorstufen umzusetzen.

Synthese 4-substituierter 1-Naphthaldehyde

Zur Synthese von Oxazolinen aus Azidoalkoholen wurden Aldehyde und geschützte Aldehyde dargestellt, die sich aber als nicht geeignet für diese Syntheseroute erwiesen.

Zunächst wurde 4-Vinyl-1-naphthaldehyd **52** ausgehend von 4-Brom-1-naphthaldehyd **33**^[90] dargestellt (Abb. 59).

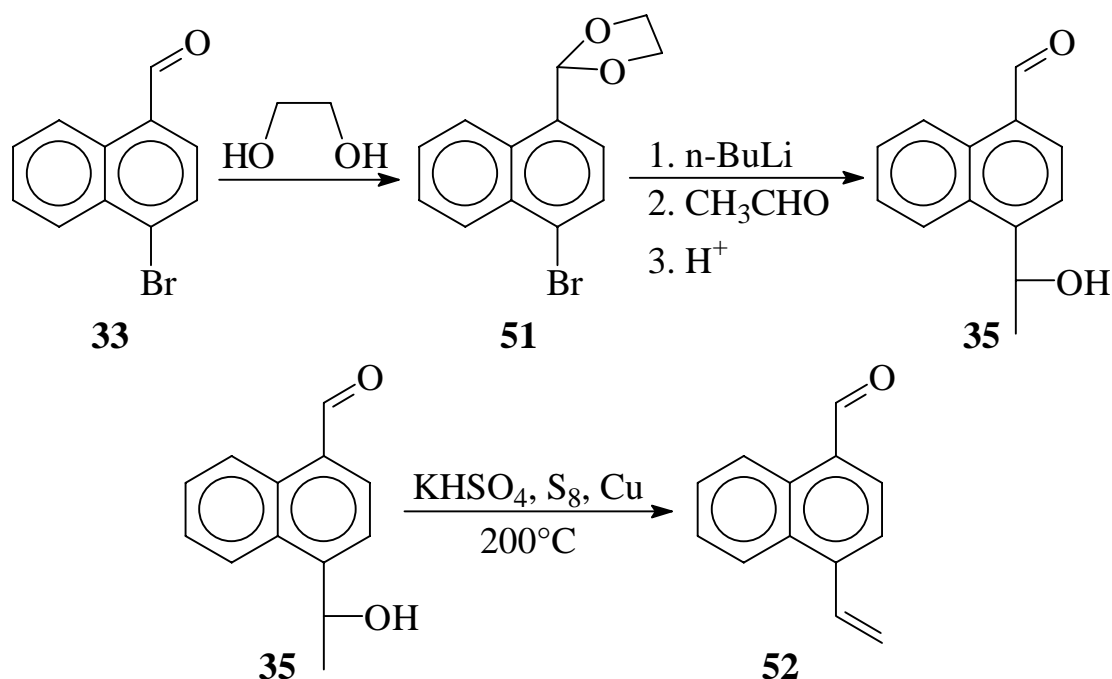


Abb. 59 Synthese von 4-Vinyl-1-naphthaldehyd **52**

Nach Schützen der Aldehydfunktion in **33** mit Ethandiol wurde der geschützte Aldehyd **51**^[90] mit n-Butyllithium und Acetaldehyd in das Carbinol **35** überführt. Nach Dehydratisierung mit KHSO_4 bei 200°C konnte 4-Vinyl-1-naphthaldehyd **52** in einer Gesamtausbeute von 15% über 6 Stufen erhalten werden.

Neben dem Aldehyd **52** konnte auch das entsprechende Vinylnaphthalin mit geschützter Aldehydfunktion **54** auf einem abweichendem, 6-stufigen Syntheseweg dargestellt werden (Abb. 60).

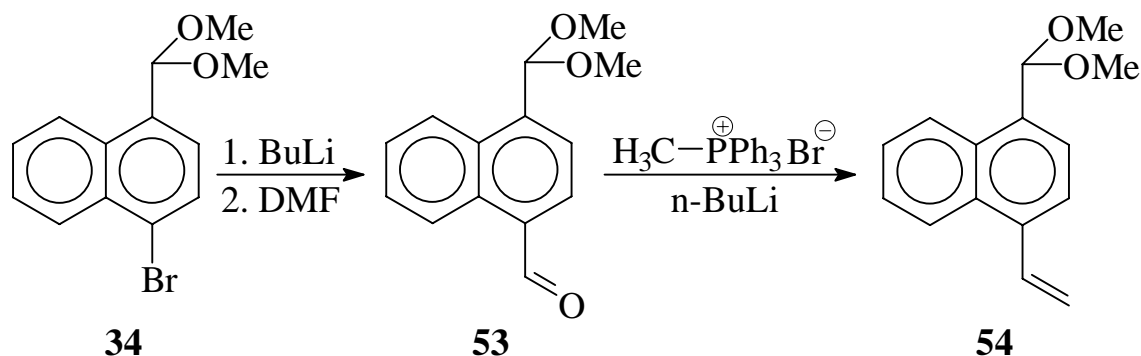


Abb. 60 **Synthese 4-Vinyl-1-naphthaldehyddimethylacetal 54**

Zwischenprodukt war wieder der Dimethylacetal geschützte Aldehyd **34**, aus dem der einfach geschützte Dialdehyd **53** durch Umsetzung des geschütztem Aldehyds **34** in Anlehnung an Dibble et al.^[161] zunächst mit n-Butyllithium und anschließend mit DMF erhalten werden konnte. Mit einer Wittig-Reaktion wurde die ungeschützte Aldehydfunktion in **53** in eine Vinylgruppe umgewandelt. Dazu wurde aus Methyltriphenylphosphoniumbromid mit n-Butyllithium zunächst ein Ylid erzeugt, welches mit dem einfach geschützten Aldehyd **53** zum gewünschten 4-Vinyl-1-naphthaldehyddimethylacetal **54** reagierte. Die Gesamtausbeute betrug über 6 Stufen 14%.

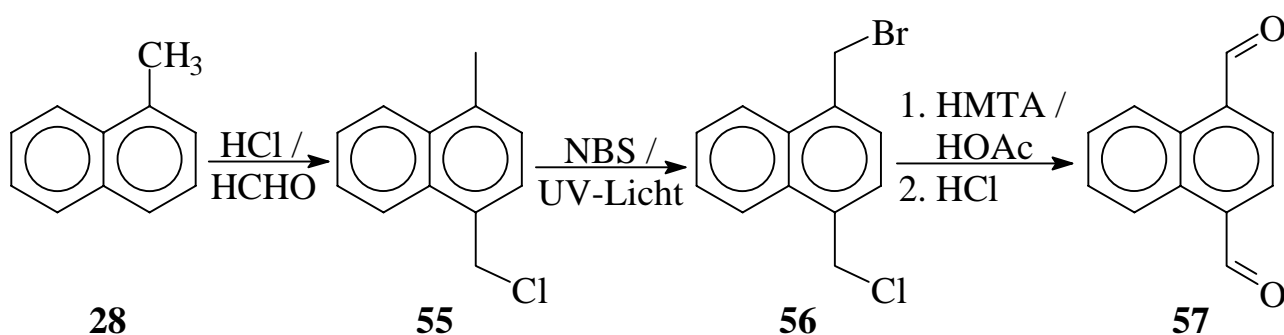


Abb. 61 **Darstellung von Bis-1,4-Formyl-naphthalin 57**

Alternative, kürzere Syntheserouten für die Vinylnaphthaldehyde **52** und **54** ergaben sich aus dem Bis-Formylnaphthalin **57** (Abb. 61).

Ausgehend von 1-Methylnaphthalin **28** konnte zunächst das Naphthalinderivat **55** durch eine Chlormethylierung nach Riemschneider et al.^[184] dargestellt werden. Die Umsetzung von **55** in das Bis-halogenmethylnaphthalin **56** erfolgte durch eine Seitenkettenhalogenierung mit NBS unter UV-Bestrahlung. Nach einer Sommelet Reaktion wurde der Bis-naphthaldehyd **57** in einer Gasamtaube von lediglich 8% über 3 Stufen synthetisiert. Weder das Schützen nur einer der beiden Aldehydgruppen zum Aldehyd **53** noch die nur einfache Umsetzung einer der beiden Aldehydgruppen im Sinne einer Wittig-Reaktion direkt zum Vinylnaphthaldehyd **52** konnte durchgeführt werden, wodurch die Reaktionswege, die in Abb. 58 und Abb. 60 beschrieben werden, nötig wurden.

Synthese weiterer Carboximidsäureester (Imidate) und deren Umsetzung

Für die Oxazolinringschlußreaktion aus Imidaten und Aminoalkoholen wurden zwei weitere Imidate dargestellt.

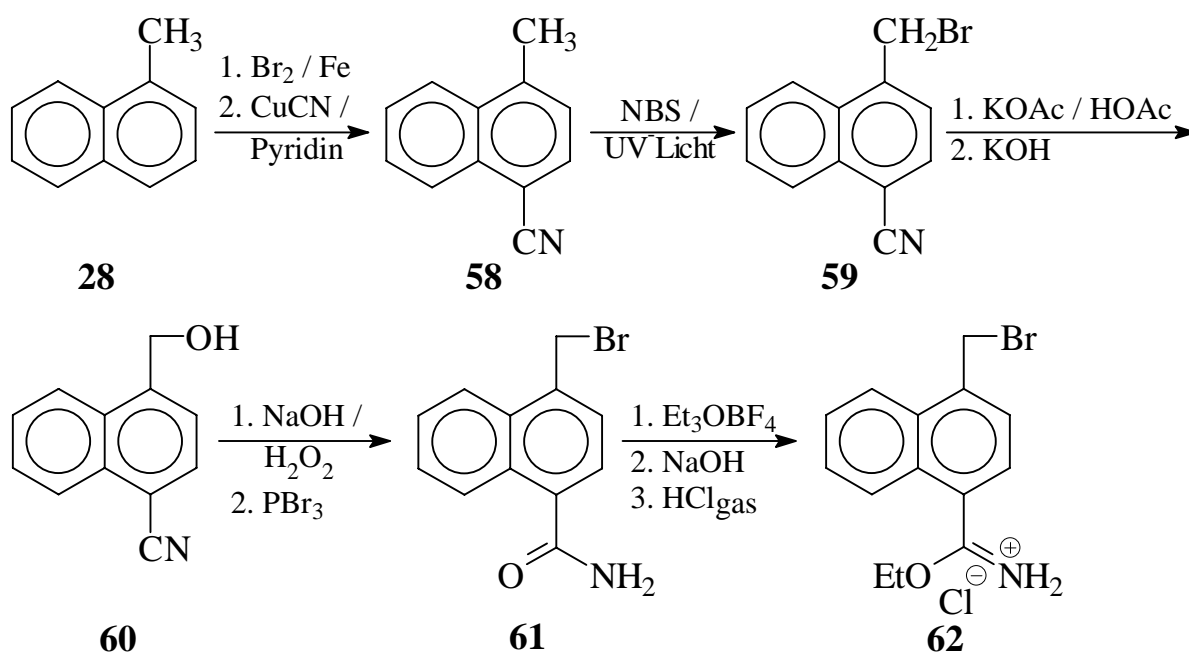


Abb. 62 Synthese von 4-Brommethylnaphthyl-1-carboximidsäureethylester Hydrochlorid **62**

Das erste Imidat, das in einer 7-stufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 10% dargestellt wurde, ist 4-Brommethyl-1-carboximidsäureethylester Hydrochlorid **62** (Abb. 62).

Dabei konnte bis zum Brommethylnaphthamid **61** auf literaturbekannte Synthesen^[186-190,133] zurückgegriffen werden. Die Umsetzung zum Imidat **62** erfolgte durch Reaktion vom Naphthamid **61** und einem Überschuß des Meerweinsalzes Triethyloxoniumtetrafluoroborat. Die Reinigung des Rohproduktes wurde analog der Aufreinigung des Vinylimidats **15** durch Waschen mit einer Natronlauge / Diethylether Mischung und anschließender Ausfällung als Hydrochlorid mit HCl-Gas durchgeführt.

Als weiteres Imidat wurde 4-Methyl-1-carboximidsäureethylester Hydrochlorid **64** elementaranalysenrein in einer 4-stufigen Synthese dargestellt (Abb. 63).

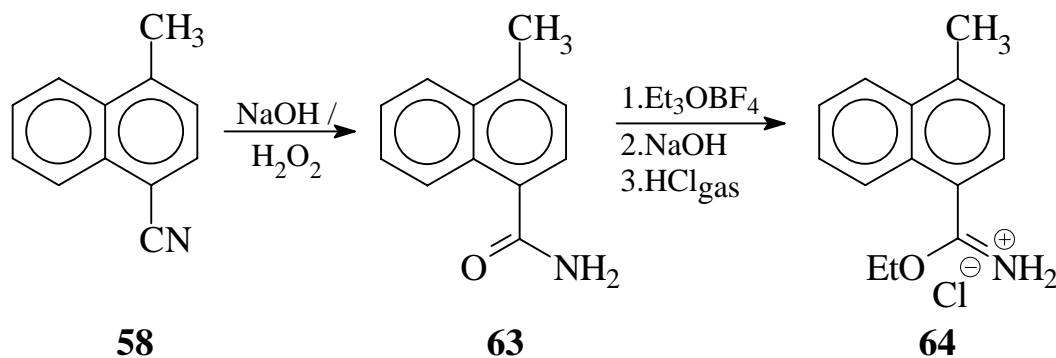


Abb. 63 Synthese von 4-Methylnaphthyl-1-carboximidsäureethylester Hydrochlorid **64**

Dazu wurde zunächst das Nitril **58** im alkalischen mit Wasserstoffperoxid in das Naphthamid **63** oxidiert. Die Umsetzung zum Imidat **64** erfolgte analog der Umsetzung zu den Imidaten **15** und **62** durch Reaktion von **63** mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat. Ebenso wurde das Rohprodukt wie **15** und **62** alkalisch gereinigt und das Imidat anschließend mit HCl-Gas ausgefällt. Die Gesamtausbeute belief sich für diesen Syntheseweg auf 36%.

Anhand des Methylnaphthylimidats **64** wurde eine Synthesevariante der Reaktion von Imidaten mit Aminoalkoholen zu Oxazolinen erprobt und mit den Imidaten **15** und **62** wiederholt. Es ist bekannt, daß Oxazoline durch Erhitzen von Aminoalkoholen und Imidaten ohne Verwendung eines Lösungsmittels hergestellt werden können^[191]. Die dafür benötigten Temperaturen von über 120°C und einer Reaktionszeit von über 24 Stunden würden aber bei dem Versuch, die

3 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden neue heterocyclische Bis-vinylnaphthylmatrizendiene synthetisiert sowie ihre photochemischen Eigenschaften untersucht und miteinander verglichen.

Für die Untersuchungen der photochemischen Eigenschaften wurden zwei Reihen von Matrizendienen synthetisiert. Die Reihen unterscheiden sich nur in dem als Anbindung für die Vinylnaphthyleinheiten an die chirale Matrize verwendeten Heterocyclus. Als Heterocyclen wurden cyclische Boronsäureester und 2-Oxazoline verwendet. In den Reihen unterscheiden sich die Matrizendiene an der cyclischen, acetalischen Schutzgruppe an 3,4-Position der D-Mannitmatrize. Die Verwendung von Vinylnaphthyleinheiten führte bei den erhaltenen Photoreaktionsprodukten zu gut zu untersuchenden, chiroptischen Eigenschaften.

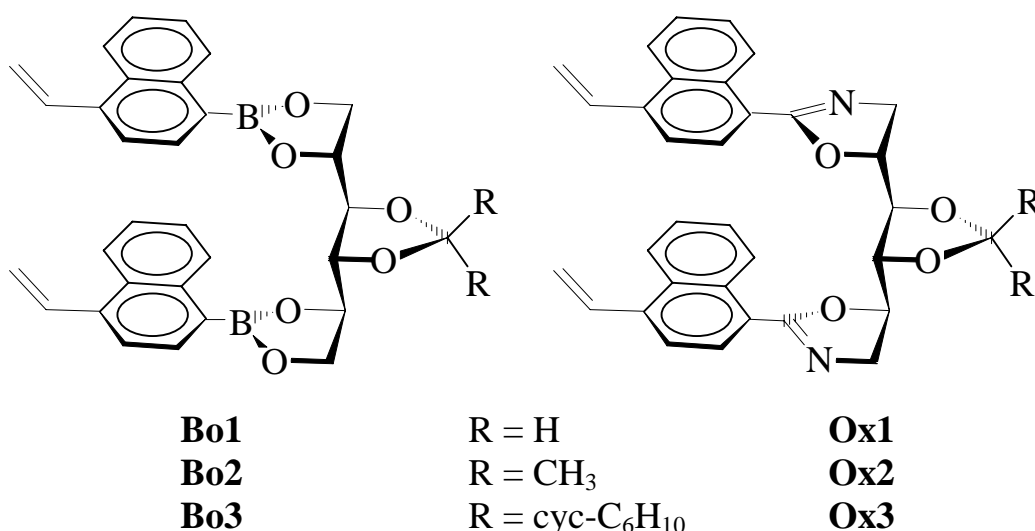


Abb. 64 **Untersuchte Matrizendiene**

Die boronsäureesterhaltigen Matrizendiene **Bo1-Bo3** wurden in Analogie zum literaturbekannten **Bo3** durch aufwendige Synthesen aus Tris-(4-vinyl-naphthyl-1)-boroxin und 3,4-geschützten D-Mannit Derivaten dargestellt. Dafür waren je nach Schutzgruppe bis zu 11-stufige Reaktionsfolgen notwendig.

Desweiteren mußten für die oxazolinhaltigen Matrizendiene **Ox1-Ox3** neue Synthesewege gefunden werden. Allen erfolgreich durchgeführten Synthesewegen ist gemeinsam, daß die Vinylfunktion erst nach der Synthese des Oxazolins erfolgte. Bei der günstigsten Syntheseroute wurden zunächst aus 4-Brom-1-naphthaldehyddimethylacetal **34** und den Diazidomannitmatrizen **21/1-21/3**

unter Bortrifluorid Katalyse die oxazolinhaltigen Dienvorstufen **46/1-46/3** synthetisiert. Nach Einführung einer Aldehydfunktion wurden mittels einer Wittig-Reaktion die Matrizeniene **Ox1-Ox3** dargestellt. Die Gesamtausbeuten beliefen sich dabei auf ca. 11% für alle drei Diene.

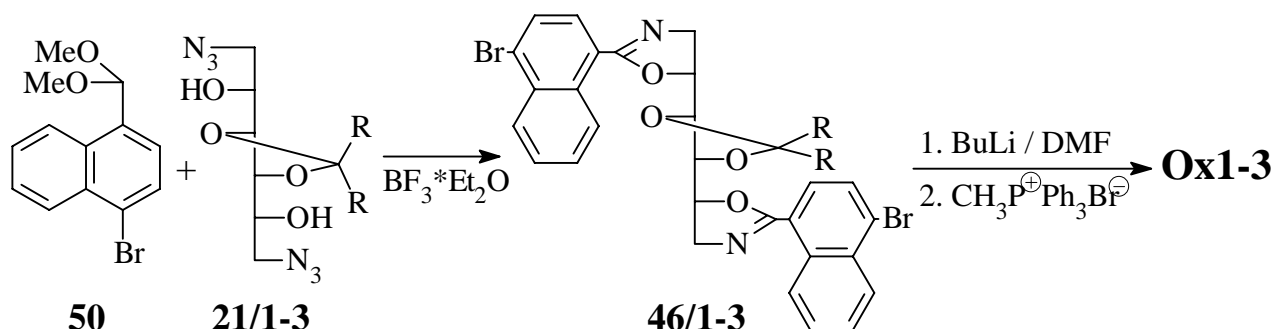


Abb. 65 Syntheseweg der oxazolinhaltigen Matrizeniene Ox1-Ox3

Anhand von in der Literatur beschriebenen Kraftfeldrechnungen für die beiden Heterocyclen, $^1\text{H-NMR}$ -Messungen aller Diene und Röntgenstrukturanalysen von **Bo1** und **Ox1** konnte gezeigt werden, daß unabhängig vom Heterocyclus und der verwendeten cyclischen Schutzgruppe an 3,4-Position der Mannitmatrize die Diene alle eine sehr ähnliche, räumliche Struktur besitzen. Dabei sind im Kristall die Vinylnaphthyleinheiten planar zueinander angeordnet und entgegengesetzt orientiert, was der thermodynamisch günstigeren Konformation entspricht.

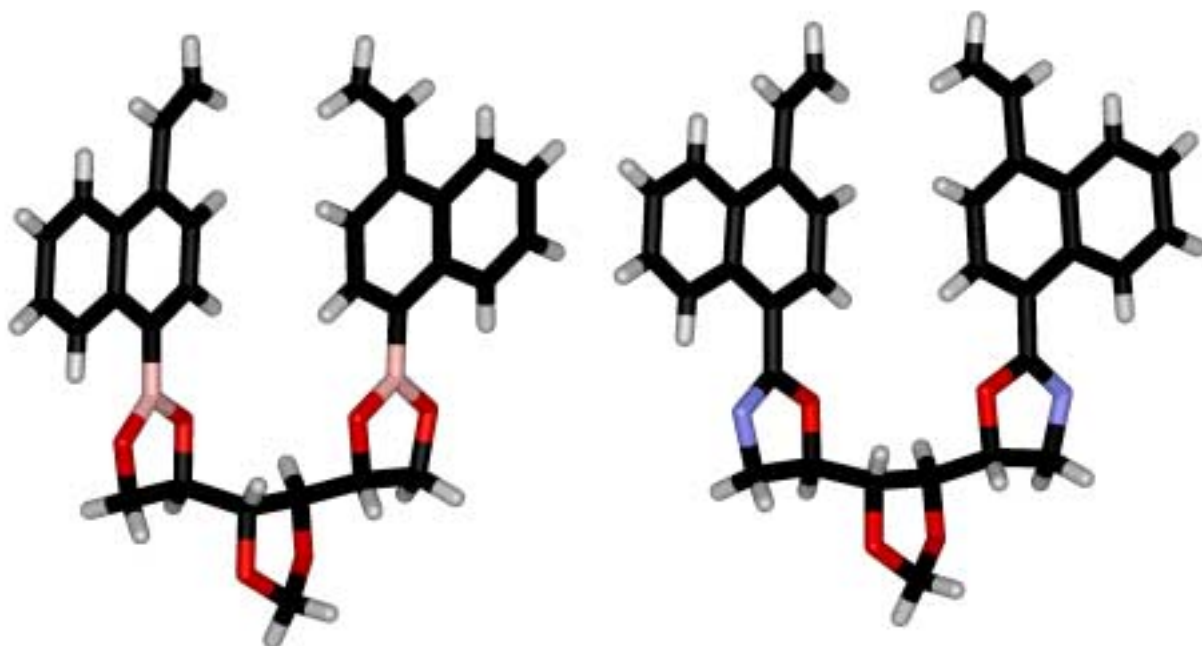
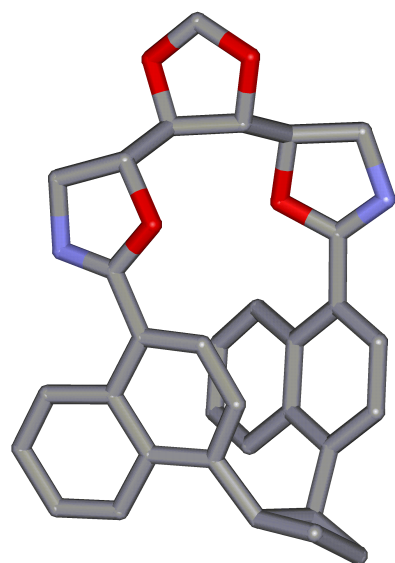


Abb. 66 Kristallstrukturen der Matrizeniene Bo1 und Ox1

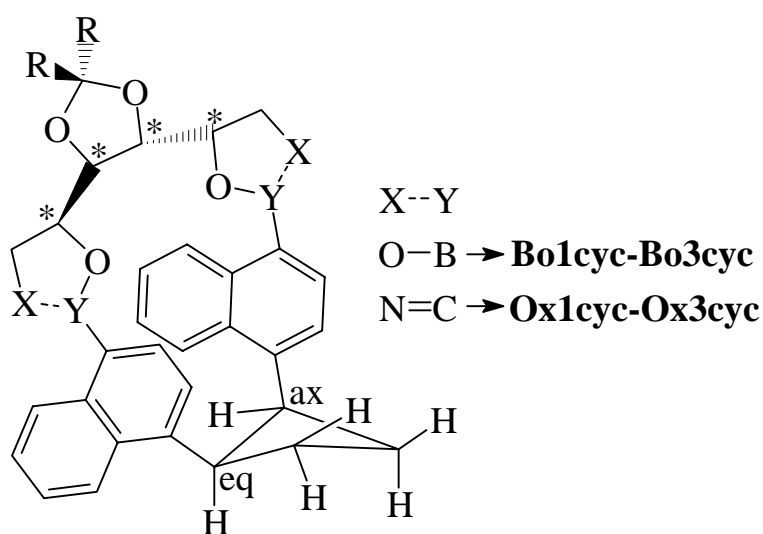
Die bereits bekannte photochemische Cycloadditionsreaktion für das Dien **Bo3** konnte bei allen Dienen beobachtet werden. Dabei stellte sich heraus, daß weder die Variation des Heterocyclus noch die Variation der Schutzgruppen an der Mannit-Matrize einen qualitativen Einfluß auf die Cycloadditionsreaktion ausüben, da für alle Dienen das analoge [2+2]-Cycloadditionsprodukt gefunden wurde. Somit konnte geklärt werden, daß nur die Struktur der Mannit-Matrize für die günstige räumliche Anordnung der Vinylnaphthyleinheiten zueinander und damit für des photochemische Verhalten der Matriziene verantwortlich ist.

Die Strukturaufklärungen der Cycloadditionsprodukte, die mit Hilfe der ein- und zweidimensionalen NMR-Spektroskopie sowie der CD-Spektroskopie durchgeführt wurden, ergaben für alle Diene das analoge Cycloadditionsprodukt. Die Ergebnisse der Untersuchungen in Lösung konnten durch eine durchgeführte Kristallstrukturanalyse des **Ox1cyc** bestätigt werden.

Bei dem gefundenen Cycloadditionsprodukt handelt es sich um einen 18-gliedrigen Makrocyclus, der ein [2.8]-(1,4)-Naphthophan darstellt. Bei diesem sind die Naphthalinringe syn zueinander angeordnet und über ein cis-1,2-disubstituiertes Cyclobutan miteinander verbunden. Der gefaltet vorliegende Cyclobutanring bewirkt eine Verdrehung und eine Verdrillung der Naphthalinringe aus ihrer planparallelen Anordnung heraus.



Kristallstruktur des Ox1cyc



schematische Darstellung
 aller Cycloadditionsprodukte

Abb. 67 Struktur der Cycloadditionsprodukte

Die boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukte besitzen den Nachteil, daß sie bereits nach kurzer Zeit in Lösung anfangen, sich zu zersetzen. Die oxazolinhaltigen Cycloadditionsprodukte sind hingegen auch in Lösung langzeitstabil, wodurch sich allgemein günstigere Anwendungsmöglichkeiten für diese Matrizen diene ergeben.

Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit war die kinetische Auswertung und die Bestimmung der Quantenausbeuten Φ der beobachteten Cycloadditionsreaktionen.

Die Quantenausbeuten Φ wurden mit zwei Verfahren ermittelt, wobei das erste, literaturbekannte Verfahren einen Näherungsschritt beinhaltete. Beide Bestimmungsmethoden ergaben aber im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleichen Ergebnisse.

Anhand von theoretischen Überlegungen wurde für die Reaktionskinetik ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo erster Ordnung postuliert. Dieses konnte mit den durchgeführten Messungen für alle Diene bestätigt werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten bewegten sich für alle Matrizen diene in den gleichen Größenordnungen.

Aus den ermittelten Quantenausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten konnten beim Vergleich der Diene zwei Trends beobachtet werden. Zum einen reagieren die boronsäureesterhaltigen Matrizen diene **Bo1-Bo3** schneller als die oxazolinhaltigen Matrizen diene **Ox1-Ox3**. Zum anderen erkennt man eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der verwendeten, acetalischen Schutzgruppe an der 3,4-Position der Mannit-Matrize. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt in der Reihenfolge Isopropyliden- > Methylen- > Cyclohexyliden-Schutzgruppe. Diese Reihenfolge kann nicht nur durch sterische Effekte der verwendeten Schutzgruppen erklärt werden.

Das Ziel zukünftiger Arbeiten auf dem Gebiet der Photocycloaddition sollte darin bestehen, durch weitere Variation der Schutzgruppen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den verwendeten Schutzgruppen genauer aufzuklären.

Weiterhin könnte versucht werden durch Variation des aromatischen Systems die Anregungswellenlänge der Cycloadditionsreaktion stärker in den Bereich des sichtbaren Lichtes zu verlegen, um in den Wellenlängenbereich technischer Diodenlaser zu gelangen.

Um die Diensysteme auch für die reversible optische Datenspeicherung nutzen zu können, müßte zunächst die Cycloreversionsreaktion der gebildeten Bestrahlungsprodukte genauer untersucht werden. Unter anderem müßte wie bei den Dienen versucht werden, die Anregungswellenlänge der Photoreaktion durch Variation der aromatischen Systeme oder durch Substituenten an den Doppelbindungen zu längeren Wellenlängen hin zu verschieben.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit dieser Art von Matrizenmolekülen liegt in der gezielten Synthese von di, tri oder tetrasubstituierten Cyclobutanen. Da bei der Synthese der oxazolinhaltigen Matrizeniene die Doppelbindung erst im letzten Reaktionsschritt über eine Wittig-Reaktion erfolgt, sollte es durch Variation der Reaktionsbedingungen und Wahl der eingesetzten Phosphorverbindungen möglich sein, gezielt bestimmte 1,2-disubstituierte Ethenderivate zu synthetisieren. Mit der hoch regiospezifischen und stereospezifischen, photochemischen [2+2]-Cycloaddition ist es dann möglich, nur bestimmte stereoisomere 1,2,3,4-tetrasubstituierte Cyclobutane zu synthetisieren, die mit normalen Mitteln nicht oder nur schwer darzustellen und zu trennen sind.

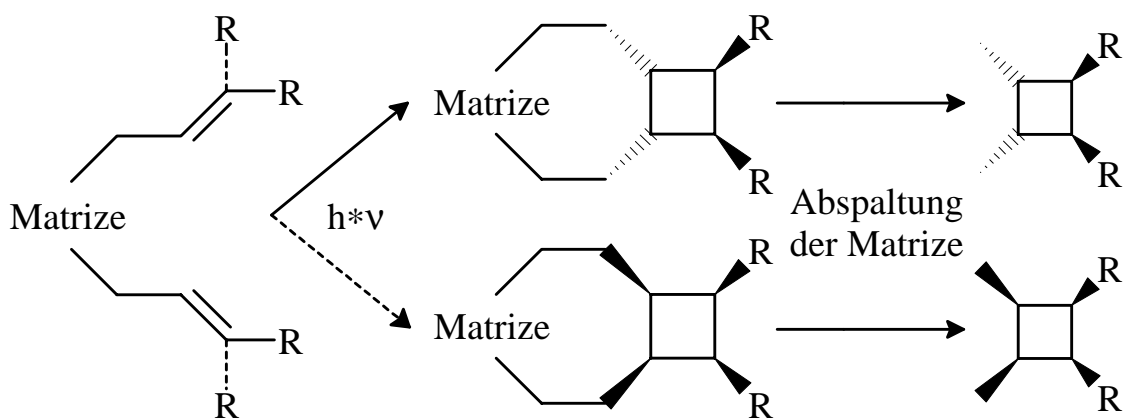


Abb. 68 Mögliche Synthese strukturisomerer 1,2,3,4-tetrasubstituierter Cyclobutane

Daß auch 1,2-disubstituierte Ethene eine photochemische [2+2]-Cycloaddition eingehen, konnte z.B. von Meier et al.^[59-63], von Green et al.^[192], von Nishimura et al.^[64] sowie von Addadi und Lahav^[193,194] gezeigt werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Apparatives

IR-Spektroskopie:	Perkin-Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spectrophotometer
NMR-Spektroskopie:	^1H : Varian EM 390 (90 MHz) Varian VXR 300 (300 MHz) Bruker DRX 500 (500 MHz) interner Standard: TMS (0.00 ppm) TSP-d ₄ (0.00 ppm) für D ₂ O $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: Varian VXR 300 (75 MHz) Bruker DRX 500 (125 MHz) interner Standard: TMS (0.00 ppm) TSP-d ₄ (-1,70 ppm) für D ₂ O
Massenspektroskopie:	Varian MAT CH-50 und MAT 311 A sowie Medizinisches Institut der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Dr. W. Matthiesen Reaktandgas für DCI: NH ₃
Polarimetrie/ORD:	Perkin-Elmer Polarimeter 241 MC IBZ Meßtechnik, Polar Monitor
UV-Spektroskopie:	Perkin-Elmer Spektralphotometer 554
CD-Spektroskopie:	Jasco J600 Spectralpolarimeter mit elektronischer Datenverarbeitung
Elementaranalyse:	Pharmazeutisches Institut der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Schmelzpunktbestimmung:	Schmelzpunktapparatur Büchi 510 Polarisationsmikroskop Olympus BH-2 mit LINKAM-Heizgerät TMS91
Kühlung:	LAUDA Ultra-Kryomat RUK 90
Säulenchromatographie:	Kieselgel: MN60, Machery & Nagel (230-400 mesh ASTM)

4.2 Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel technischer Qualität wurden vor Gebrauch durch Destillation gereinigt. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte, falls erforderlich, mit den in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Trockenmitteln:

Lösungsmittel	Trockenmittel
Aceton	CaO
Chloroform	CaCl ₂
Diethylether	1. KOH 2. LiAlH ₄
Ethanol	CaO
Methanol	Magnesium
Methylenchlorid	P ₄ O ₁₀
Tetrahydrofuran	CaH ₂
Toluol	Natrium
DMF	CaH ₂
Tetrachlorkohlenstoff	P ₄ O ₁₀

Das bei den Palladium katalysierten Reaktionen und den Wittig-Reaktionen verwendete THF wird nach vortrocknen über LiAlH₄ mit n-Butyllithium und 1,1-Diphenylethen bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt und anschließend abkondensiert. Für die Palladium katalysierten Reaktionen wird das Lösungsmittel schließlich durch mehrmaliges einfrieren, evakuieren und begasen mit Argon von gelöstem Sauerstoff befreit.

4.3 Ausgangschemikalien

Acros: N,N-Dimethylformamid p.a., 2,2-Dimethoxypropan, p-Toluolsulfonsäurechlorid, p-Toluolsulfonsäure, Bromwasserstoffsäure (48%-ige Lösung in Wasser), n-Butyllithium (1,6 molare und 2,5 molare Lösung in Hexan), Calciumcarbonat, Lithiumaluminiumhydrid, Tetramethylsilan (99,9% für die NMR-Spektroskopie)

Aldrich:	Chlordiphenylphosphin, Chloroform-d
Degussa:	Silbernitrat
J.T. Baker:	Kaliumcarbonat, Natriumchlorid, Natriumhydroxid
Fluka:	Bortrifluoridetherat, Dibromethan, 1-Methylnaphthalin, Ionenaustauscher Amberlite IR401, Schwefelsäure p.a., Natriumhydrogencarbonat, Triphenylphosphin, Triethyloxoniumtetrafluoroborat, Tetrahydrofuran, Cyclohexanon
Janssen:	Brom p.a., Natriumazid, Magnesiumspäne, Ammoniumacetat wasserfrei, p-Dibrombenzol, Palladium (10% auf Aktivkohle), Acetylchlorid
Merck:	AIBN, D-Mannit, N-bromsuccinimid, Thionylchlorid, Methyltriphenylphosphoniumbromid, 1,2-Ethandiol, Kupferpulver
Riedel deHaen:	Aluminiumchlorid, Formaldehyd (37%-ige Lösung in Wasser), Natriumhydrid (80%-ige Suspension in Paraffin), Ethylbromid, Eisenspäne, Hexamethylentetramin
Roth:	Pyridin p.a.

4.4 Synthese der D-Mannit Matrizen

4.4.1 Synthese von 1,6-Diamino-1,6-dideoxy-3,4-O-methylen-D-mannit

4.4.1.1 1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-D-mannit^[101]

182,17 g (1 mol) D-Mannit, 1,5 l getrocknetes Aceton, 215 ml Dimethoxypropan und 0,6 g p-Toluolsulfonsäure werden für 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nicht umgesetztes D-Mannit (80 g) wird abgesaugt und kann nach waschen mit Aceton und trocknen wieder verwendet werden.

Zu der Lösung gibt man 40,0 g Kaliumcarbonat, rührt bei Raumtemperatur für eine Stunde und saugt anschließend die unlöslichen Salze ab. Die Lösung wird zur Trockene eingedampft und der erhaltene Feststoff wird aus Petrolether 60/80 umkristallisiert. Das Endprodukt wird bei 60°C im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

Das Nebenprodukt 1,2;3,4;5,6-Tri-O-isopropyliden-D-mannit ist nach Abdampfen des Petrolethers und Umkristallisation des erhaltenen Feststoffes aus Ethanol rein erhältlich.

Ausbeute: 46,0g / 17,5 %
Smp.: 118,5°-119,5°C

Lit.^[101]: 31%
Lit.^[101]: 119-119,5°C

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
1,33	s	6	-CH ₃	---
1,47	s	6	-CH ₃	---
2,93	d	2	-CH-OH	³ J (H,OH) = 6,6
3,7	m	2	H-C-OH	---
3,92-4,15	m	6	restliche H's des Zuckergerüsts	---

4.4.1.2 1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-3,4-O-methylen-D-mannit^[102]

9,00 g (0,3 mol) 80%-iges Natriumhydrid (Suspension in Paraffin) werden zur Entfernung des Paraffins dreimal mit n-Hexan gewaschen. Unter Stickstoffatmosphäre wird das Natriumhydrid mit 150 ml DMF p.A. überschichtet. Zu der gerührten Suspension tropft man langsam eine Lösung aus 26,23 g 1,2:5,6-Di-

O-isopropyliden-D-mannit in 50 ml Dimethylformamid p.A.. Man rührt die Suspension für 24 Stunden bei Raumtemperatur. Danach tropft man langsam 50 ml trockenes Dichlormethan zu. Nach weiteren 24 Stunden hydrolysiert man vorsichtig mit 5 ml Wasser. Nach Zugabe von weiteren 200 ml Wasser wird die Lösung erschöpfend mit n-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Öl im Vakuum destilliert.

Ausbeute:	14,85 g / 54 %	Lit. ^[92] :	69%
Sdp.:	102°C (0,4 mbar)	Lit. ^[92] :	102°C (0,4 mbar)
Smp.:	46 °C	Lit. ^[102] :	46°C

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung
1,3	s	6	-CH ₃
1,43	s	6	-CH ₃
3,7-4,2	m	8	Zuckergerüst
4,97	s	2	-OCH ₂ O-

4.4.1.3 3,4-O-Methylen-D-mannit^[101] (18/1)

27,43 g (0,1 mol) 1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-3,4-O-methylen-D-mannit werden in 200 ml 0,1 N Schwefelsäure Lösung (Ethanol / Wasser [1/1]) gelöst und 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Zu der Lösung gibt man 0,5N Natronlauge, bis die Lösung neutral ist (ca.40ml). Die Lösung wird vollständig vom Lösungsmittel befreit und in ca. 100 ml heißem Ethanol gelöst. Diese Lösung wird heiß filtriert, das Filtrat vollständig eingeeengt und der erhaltene Feststoff aus Ethanol umkristallisiert. Das Endprodukt wird im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Ausbeute:	16,31 g / 84 mmol / 84 %	Lit. ^[101] :	65%
Smp.:	120°C	Lit. ^[101] :	123-125°C

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
3,2-3,6	m	6	Zuckergerüst	---
3,9	d	2	-CH-OH	³ J (H,OH) = 3,9
4,43	t	2	-CH ₂ -OH	³ J (H,OH) = 5
4,8	s	2	-OCH ₂ O-	---

4.4.1.4 1,6-Di-O-tolylsulfonyl-3,4-O-methylen-D-mannit^[92] (20/1)

22,15 g (0,114 mol) 3,4-O-methylen-D-mannit werden in 115 ml Pyridin p.A. gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter Ausschluß von Feuchtigkeit werden innerhalb von einer Stunde 44,55 g (0,234 mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid, gelöst in 55 ml absolutem Chloroform, zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird für 24 Stunden bei 0°C gerührt.

Die Lösung wird unter Rühren auf eine eiskalte Mischung aus 220 ml halbkonzentrierter Salzsäure und 220 ml Chloroform gegossen. Nach erfolgter Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit 3%-iger Natriumhydrogencarbonat Lösung, mit Wasser und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Der pH-Wert der Lösung sollte dann zwischen 7 und 8 sein. Nach dem trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abrotiert und das erhaltene Öl ohne weitere Reinigungsoperationen in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 54,8 g

Lit.^[92]: 50,8g¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
2,4	s	6	-CH ₃	---
3,77	s	4	-CH ₂ -	---
4,0-4,3	m	6	-CH- u. -OH	---
4,78	m	2	O-CH ₂ -O	---
7,24	[AX ₂]	4	H ¹	³ J(H ¹ H ²) = 8,1
7,71	A- u. X- Teil	4	H ²	

4.4.1.5 *1,6-Diazido-1,6-didesoxy-3,4-O-methylen-D-mannit*^[92] (21/1)

Es werden 25,4 g 1,6-Di-O-tolylsulfonyl-3,4-methylen-D-mannit (Rohprodukt) und 9,80 g Natriumazid in 100 ml Dimethylformamid gelöst und 6 Stunden bei 80°C gerührt.

Nach Abkühlung der Lösung auf Raumtemperatur werden die unlöslichen Anteile abgesaugt und mit wenig Dimethylformamid nachgewaschen.

Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird die Lösung erschöpfend mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird erst mit wenig Wasser und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel vollständig entfernt.

Das erhaltenen Öl wird ohne weitere Reinigungsoperationen in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 10,76 g

Lit.^[92]: 8,9 g

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
3,40- 3,90	m	8	restliche H	---
4,95	s	2	-OCH ₂ O-	---

4.4.1.6 *1,6-Diamino-1,6-didesoxy-3,4-O-methylen-D-mannit*^[92] (16)

10,76 g 1,6-Diazido-1,6-didesoxy-3,4-O-methylen-D-mannit (Rohprodukt) werden in 50 ml Ethanol und 25 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 0,25 g Palladium (10% auf Aktivkohle) wird unter Rühren 24 Stunden Wasserstoff durch die Lösung geleitet. Die Lösung wird über Celite abgesaugt und einrotiert. Der erhaltene Feststoff (teilweise auch Öl) wird in 4 Portionen einer Kugelrohrdestillation unterworfen (ca. 170°C, 0,01 mbar). Das feste Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert. Die farblosen Kristalle werden über Phosphorpentoxyd bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,56 g / 21 % ausgehend von 4.4.1.3

Lit.^[92]: 16 %

Smp.: 166°C

Lit.^[92]: 167°C

¹H-NMR (300 MHz, D₂O)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
2,62 2,84	AG[MX] ₂ 2 dd A- und G-Teil	2 2	H ^{1a} und H ^{1b}	² J (H ^{1a} H ^{1b}) = 13,5 ³ J (H ¹ H ²) = 8,3 ³ J (H ¹ H ²) = 3,6
3,75-3,79	^m M-Teil	2	H ²	---
3,81	X-Teil	2	H ³	³ J (H ² H ³) = 4,7 ⁴ J (H ² H ^{3'}) = 1,1 ³ J (H ³ H ^{3'}) = 4,6 ⁵ J (H ² H ^{2'}) = 0
5,02	s	2	-O-CH ₂ -O-	---

4.4.2 Synthese von 1,6-Diazido-1,6-didesoxy-3,4-O-isopropyliden-D-mannit

4.4.2.1 1,2;3,4;5,6-Tri-O-isopropyliden-D-mannit^[100]

72,90g (0,40mol) D-Mannit werden in 1 Liter trockenem Aceton suspendiert und mit 7,2 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach 24 Stunden rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung in 600 ml 0,5 molarer Natriumhydroxidlösung eingetragen. Das Aceton wird am Rotationsverdampfer entfernt, wobei ein Niederschlag ausfällt. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer vollständig eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 74,71g / 0,247 mol / 62%

Smp.: 67-68°C

Lit.^[100]: 75 %

Lit.^[100]: 69-70°C

Desweiteren fiel die Verbindung als Nebenprodukt bei der Synthese von 1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-D-mannit in reiner Form an (s. 4.4.1.1).

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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
1,36 1,39 1,43	s s s	6 6 6	Methylgruppen	---
3,99 4,08	AG[MX] ₂ 2 dd A- und G-Teil	2 2	H ^{1a} und H ^{1b}	² J (H ^{1a} H ^{1b}) = 8,4 ³ J (H ¹ H ²) = 6,4 ³ J (H ¹ H ²) = 5,8
3,95	m M-Teil	2	H ²	---
4,19	X-Teil	2	H ³	³ J (H ² H ³) = 5,3 ⁴ J (H ² H ^{3'}) = 1,5 ³ J (H ³ H ^{3'}) = 4,6

4.4.2.2 3,4-O-Isopropyliden-D-mannit^[100] (18/2)

22,68 g (75 mmol) 1,2;3,4;5,6-Tri-O-isopropyliden-D-mannit werden für 90 Minuten bei Raumtemperatur in 70%-iger Essigsäure gerührt. Anschließend wird die Essigsäure bei einer Badtemperatur von <40°C am Rotationsverdampfer entfernt. Zu dem Rotationsrückstand werden 115 ml Aceton gegeben und die entstehende Lösung filtriert. Nach entfernen des Acetons wird das verbleibende Rohprodukt aus Essigsäureethylester/Toluol (1:1) umkristallisiert und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 11,28g / 50,76 mmol / 68%

Lit.^[100]: 53 %

Smp.: 86°C

Lit.^[100]: 86-87°C $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d₄-Methanol)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
1,36	s	6	Methylgruppen	---
3,60 3,76	AG[MX] ₂ 2 dd A- und G-Teil	2 2	H ^{1a} und H ^{1b}	² J (H ^{1a} H ^{1b}) = 11,4 ³ J (H ¹ H ²) = 5,7 ³ J (H ¹ H ²) = 2,5
3,64	m M-Teil	2	H ²	---
3,94	X-Teil	2	H ³	³ J (H ² H ³) = 6,2 ⁴ J (H ² H ^{3'}) = 1,6 ³ J (H ³ H ^{3'}) = 5,3

4.4.2.3 1,6-Di-O-Tolylsulfonyl-3,4-O-isopropyliden-D-mannit^[132] (20/2)

22,22 g (0,1 mol) 3,4-O-Isopropyliden-D-mannit werden in 100 ml Pyridin p.A. gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird eine Lösung aus 39,08 g (0,205 mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid in 100 ml trockenem Chloroform innerhalb von einer Stunde zugetropft und anschließend für 24 Stunden bei 0°C gerührt. Die Lösung wird unter Rühren auf eine eisgekühlte Mischung aus 200ml halbkonzentrierter Salzsäure und 200 ml Chloroform gegossen. Nach erfolgter Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit 3%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung, mit Wasser und abschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Lösung sollte nun einen pH-Wert von 7-8 aufweisen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel vollständig entfernt.

Das so erhaltene viskose Öl wird ohne weitere Reinigungsoperationen in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 54,3g

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
1,36	s	6	C(CH ₃) ₂	---
3,3-4,0	m	8	Zuckergerüst	---
ca. 4.5	breit	2	OH	---

4.4.2.4 1,6-Diazido-1,6-didesoxy-3,4-O-isopropyliden-D-mannit^[132] (21/2)

26,50 g 1,6-Di-O-Tolylsulfonyl-3,4-O-isopropyliden-D-mannit Rohprodukt und 9,75 g (0,15 mol) Natriumazid werden in 100 ml Dimethylformamid für sechs Stunden auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die unlöslichen Anteile abgesaugt und mit wenig Dimethylformamid nachgewaschen. Es werden 100 ml Wasser zugegeben und die wäßrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird erst mit Wasser und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel vollständig am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene, ölige Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 6:1) gereinigt.

Ausbeute: 8,7 g / 31,95 mmol / 66 % Ausgehend von 3,4-O-Isopropyliden-D-mannit

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
1,36	s	6	Methylgruppen	---
3,3-4,0	m	8	Zuckergerüst	---
ca. 4.5	breit	2	OH	---

4.4.3 Synthese von 1,6-Diazido-1,6-dideoxy-3,4-O-cyclohexyliden-D-mannit

4.4.3.1 3,4-O-Cyclohexyliden-D-mannit (18/3)

Die Darstellung erfolgt durch Ketalisierung von Cyclohexanon mit D(-)-Mannit entsprechend einer von R. Kemmerer^[99] modifizierten Vorschrift von E. J. Bourne, W. Corbett und D. Erilinne^[98].

4.4.3.2 1,6-Di-O-tolylsulfonyl-3,4-O-cyclohexyliden-D-mannit (20/3)

21,2g (80,82 mmol) 3,4-O-Cyclohexyliden-D-mannit werden in 70 ml Pyridin p.A. gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird eine Lösung aus 31,59 g (165,7 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid in 80 ml trockenem Chloroform innerhalb von einer Stunde zugetropft und anschließend für 24 Stunden bei 0°C gerührt. Die Lösung wird unter Rühren auf eine eisgekühlte Mischung aus 225 ml halbkonzentrierter Salzsäure und 225 ml Chloroform gegossen. Nach erfolgter Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit 3%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung, mit Wasser und abschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Lösung sollte nun einen pH-Wert von 7-8 aufweisen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel vollständig entfernt.

Das so erhaltene viskose Öl wird ohne weitere Reinigungsoperationen in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 48,09g

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
1,29-1,34	m	2	Cyclohexyl	---
1,42-1,50	m	8		
2,44	s	6	-CH ₃	---
3,52	breit	2	Zuckergerüst und OH	---
3,76-3,78	m	4		
4,07-4,10	m	2		
4,31-4,33	m	2		
7,33-7,36	m	2	aromatische H	---
7,79-7,81	m	2		

4.4.3.3 1,6-Diazido-1,6-didesoxy-3,4-O-cyclohexyliden-D-mannit (21/3)

47,5g 1,6-Di-O-Tolylsulfonyl-3,4-O-cyclohexyliden-D-mannit Rohprodukt und 17,15 g (0,26 mol) Natriumazid werden in 175 ml Dimethylformamid für sieben Stunden auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die unlöslichen Anteile abgesaugt und mit wenig Dimethylformamid nachgewaschen. Es werden 150 ml Wasser zugegeben und die wäßrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird erst mit Wasser und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel vollständig am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene, ölige Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 9:1) gereinigt.

Ausbeute: 9,51g / 38% Ausgehend von 3,4-O-Cyclohexyliden-D-mannit
Smp.: 69°C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
1,34-1,42	m	2	Cyclohexyl	---
1,54-1,60	m	8		
3,48	dd	2	H ^{1a} und H ^{1b}	² J (H ^{1a} H ^{1b}) = 12,6 ³ J (H ¹ H ²) = 6,0 ³ J (H ¹ H ²) = 2,7
3,67	dd	2		
3,54	m	2	-OH	---
3,74-3,79	m	2	H ²	---
3,80-3,84	m	2	H ³	---

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) / ^1H entkoppelt

δ / ppm	Anzahl	Zuordnung
24,18	2	Cyclohexyl C
25,34	1	Cyclohexyl C
36,64	2	Cyclohexyl C
54,80	2	C^1
72,75	2	C^2
80,23	2	C^3
110,94	1	-O-C-O-

Massenspektrum (DCI): $m/z = 262$, ($[\text{M}+\text{NH}_4]^+$)

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	46,15	6,45	26,91
gefunden	46,37	6,51	26,65

Drehwert

$c=1,0$ (CHCl_3)	365 nm	435 nm	546 nm	578 nm	589 nm
$[\alpha]^{20}$ [$\text{grad cm}^2 \text{dag}^{-1}$]	137,8	94,2	58,5	52,1	49,9

IR-Spektroskopie

Wellenzahl [cm^{-1}]: 3263, 2939, 2879, 2098, 1454, 1437, 1288, 1057, 944, 654

4.5 Synthese der Diene auf Boronsäureesterbasis

4.5.1 Synthese von Tris-(4-Vinylnaphthyl-1-)boroxin

4.5.1.1 1-Brom-4-methylnaphthalin^[186] (23)

Zu einer Lösung von 102,25 g (719 mmol) 1-Methylnaphthalin, 3 Spatelspitzen Jod und 2 g Eisenpulver in 250 ml trockenem Tetrachlormethan werden bei -7°C 38 ml Br_2 (742 mmol) in 200 ml trockenem Tetrachlormethan über einen Zeitraum von 2 Stunden gegeben. Nach beendeter Zugabe wird für 1 weitere

Stunde bei -7°C gerührt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wird mit 2N Natronlauge und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt. Nach trocknen mit Magnesiumsulfat und entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 145,75 g / 661mmol / 92 %
Sdp.: 108°C / 0,07 mbar

Lit.^[186]: 93 %
Lit.^[186]: $170\text{-}171^{\circ}\text{C}$ / 20 Torr

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
2,56	s	3	$-\text{CH}_3$	---
7,05	d	1	H^3	$^3\text{J}(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,3$
7,40-7,70	m	3	$\text{H}^2, \text{H}^6, \text{H}^7$	---
7,77-8,00	m	1	H^5	---
8,07-8,37	m	1	H^8	---

4.5.1.2 4-Methylnaphthyl-1-boronsäure^[90] (24)

Zu 24,20 g (1 mol) Magnesiumspänen in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran wird unter Argonatmosphäre eine Lösung aus 110,55 g (0,5 mol) 1-Brom-4-methylnaphthalin in 275 ml trockenem Tetrahydrofuran so zugegeben, daß die Reaktion mäßig siedet. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch 30 Minuten zum Rückfluß erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Grignardlösung wird zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 113,15 ml (1mol) Trimethylborat in 275 ml trockenem Tetrahydrofuran getropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend unter kräftigem Rühren auf 850 ml 10%-ige Ammoniumchloridlösung gegeben. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Das erhaltene Rohprodukt wird aus Wasser / Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 65,3 g / 72 %
Smp.: $223\text{-}226^{\circ}\text{C}$

Lit.^[90]: 86 %
Lit.^[90]: $227\text{-}231^{\circ}\text{C}$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
2,70	d	3	-CH ₃	⁴ J (-CH ₃ H ³) = 0,7
7,38	dd	1	H ³	³ J (H ³ H ²) = 6,9 ⁴ J (H ³ -CH ₃) = 0,7
7,53-7,59	m	2	H ⁶ , H ⁷	---
7,69	d	1	H ²	³ J (H ³ H ²) = 6,9
8,05-8,08	m	1	H ⁵	---
8,30	s	2	-B(OH) ₂	---
8,47-8,50	m	1	H ⁸	---

4.5.1.3 4-Methylnaphthyl-1-boronsäureethylenglycolester^[90] (25)

114,2 g (0,61 mol) 4-Methyl-1-boronsäure werden mit 30,1 g (0,61 mol) 1,2-Ethandiol in 300 ml Toluol am Wasserabscheider für 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 113,5g / 88%

Lit.^[90]: 88 %

Smp.: 100-102°C

Lit.^[90]: 101-102°C¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
2,72	d	3	-CH ₃	⁴ J (-CH ₃ H ³) = 0,7
4,46	s	4	O-CH ₂ CH ₂ -O	---
7,34	dd	1	H ³	³ J (H ³ H ²) = 6,9 ⁴ J (-CH ₃ H ³) = 0,7
7,50-7,56	m	2	H ⁶ , H ⁷	---
8,01	d	1	H ²	³ J (H ³ H ²) = 6,9
8,01-8,04	m	1	H ⁵	---
8,76-8,79	m	1	H ⁸	---

4.5.1.4 4-Brommethylnaphthyl-1-boronsäureethylenglycolester^[90] (26)

97,40 g (0,46 mol) 4-Methyl-1-boronsäureethylenglycolester werden mit 85,90 g (0,48 mol) NBS und einer Spatelspitze AIBN in 350 ml trockenem Tetrachlormethan zum Rückfluß erhitzt. Nach anspringen der Reaktion wird die Lösung für 5 Stunden unter Rückfluß mit einer 500 W UV-Lampe bestrahlt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird zur Entfernung von entstandenem Succinimid filtriert, zur Trockene eingengt und das erhaltene Rohprodukt aus Hexan / Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 105,5g / 79%
Smp.: 98-101°C

Lit.^[90]: 83 %
Lit.^[90]: 99-101°C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
4,46	s	4	O-CH ₂ CH ₂ -O	---
4,96	s	2	-CH ₂ Br	---
7,55	dd	1	H ³	³ J (H ³ H ²) = 7,0
7,56-7,64	m	2	H ⁶ , H ⁷	---
8,04	d	1	H ²	³ J (H ³ H ²) = 7,0
8,15-8,18	m	1	H ⁵	---
8,79-8,82	m	1	H ⁸	---

4.5.1.5 (4-(1,3,2-Dioxaborolan-2yl-)naphthyl-1-)methyltriphenylphosphonium-bromid^[90]

105,4 g (0,363 mol) 4-Brommethylnaphthyl-1-boronsäureethylenglycolester und 95 g (0,363 mol) Triphenylphosphin werden in 700 ml Chloroform gelöst und für zwei Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird anschließend unter kräftigem Rühren auf 2 Liter Diethylether gegeben. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 191,1g / 95%
Smp.: 242°C (unter Zersetzung bei 5°C/min Aufheizrate)

Lit.^[90]: 98 %
Lit.^[90]: 242°C

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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
4,45	s	4	O-CH ₂ CH ₂ -O	---
4,96	s	2	-CH ₂ P-	$^2\text{J}(\text{CH}_2\text{P}) = 14,4$
6,99	t (breit)	1	H ⁶	$^3\text{J}(\text{H}^6\text{H}^{5,7}) = 7,6$
7,29	t (breit)	1	H ⁷	$^3\text{J}(\text{H}^7\text{H}^{5,8}) = 7,6$
7,36	d (breit)	1	H ⁵	---
7,42	dd	1	H ³	$^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^2) = 7,2$ $^4\text{J}(\text{H}^3\text{P}) = 3,6$
7,46-7,53	m	15	Phenyl H	---
7,58-7,68	m			
7,77	d	1	H ²	$^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 7,2$
8,59	d	1	H ⁸	$^3\text{J}(\text{H}^8\text{H}^7) = 8,5$

4.5.1.6 4-Vinylnaphthyl-1-boronsäure^[90] (27)

60,4 g (0,11 mol) (4-(1,3,2-Dioxaborolan-2yl-)naphthyl-1-)methyltriphenylphosphoniumbromid werden in 360 ml 37%-iger Formaldehydlösung und 50 ml Wasser suspendiert, mit 30%-iger Natriumhydroxidlösung versetzt. Die Lösung wird für drei Stunden gerührt und anschließend mit Wasser auf 2,5 Liter aufgefüllt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit 1N Natriumhydroxidlösung gewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert. Das ausgefallene Produkt wird abgetrennt und über Diphosphorpentoxid im Vakuum getrocknet.

Eine weitere Reinigung ist für die Umsetzung zum Tris-(4-Vinylnaphthyl-1-)boroxin nicht notwendig.

Ausbeute: 17,0g / 80%

Lit.^[90]: 81 %

 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 d₆-DMSO 6:1)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
5,48	[AMX]	1	H ^X	$^2\text{J}(\text{H}^X/\text{H}^M) = 1,55$
5,77	dd	1	H ^M	$^3\text{J}(\text{H}^X/\text{H}^A) = 10,88$ $^3\text{J}(\text{H}^M/\text{H}^A) = 17,20$
7,45-7,52	m	3	H ^A , H ⁶ , H ⁷	---
7,59	d	1	H ³	$^3\text{J}(\text{H}^3, \text{H}^2) = 7,1$
7,84	d	1	H ²	$^3\text{J}(\text{H}^2, \text{H}^3) = 7,1$
8,09-8,11	m	1	H ⁵	---
8,55-8,58	m	1	H ⁸	---

4.5.1.7 *Tris-(4-vinylnaphthyl-1-)boroxin*^[90] (26)

17,0 g (0,09 mol) 4-Vinylnaphthyl-1-boronsäure werden in 600 ml trockenem Dichlormethan für vier Stunden am inversen Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Wasserabscheidung wird mit trockenem Dichlormethan auf 1,2 Liter aufgefüllt und heiß über Kieselgur / Aktivkohle filtriert.

Die Lösung wird auf etwa 150ml eingeeengt und über Nacht bei -26°C gelagert. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und über Diphosphorpentoxid im Vakuum getrocknet.

Das erhaltene Produkt enthält nach $^1\text{H-NMR}$ Analyse noch 25% Boronsäure. Eine weitere Aufreinigung ist für die Umsetzung zu den boronsäureesterhaltigen Diene nicht erforderlich.

Ausbeute: 10,4g / 68%

Lit.^[90]: 85 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 / d_6 -DMSO 6:1)

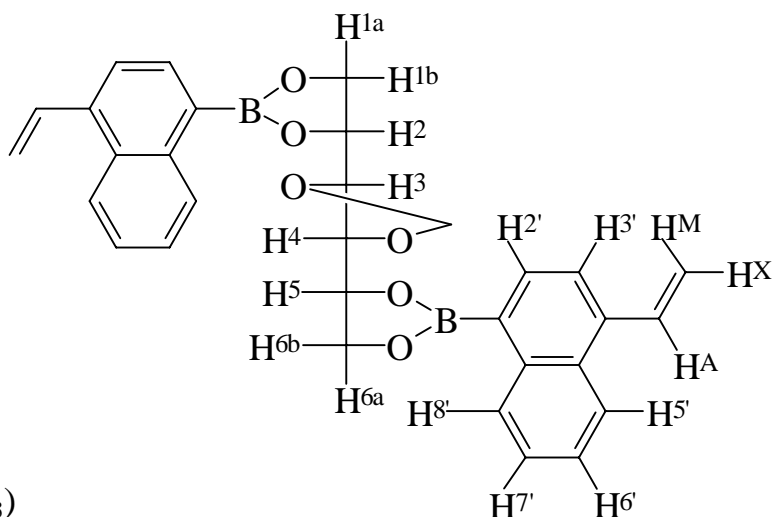
δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
5,50 5,84	[AMX] dd M-, X-Teil	3 3	H^{X} H^{M}	$^2\text{J}(\text{H}^{\text{X}}/\text{H}^{\text{M}}) = 1,5$ $^3\text{J}(\text{H}^{\text{X}}/\text{H}^{\text{A}}) = 11,0$ $^3\text{J}(\text{H}^{\text{M}}/\text{H}^{\text{A}}) = 17,3$
7,44-7,60	m	9	$\text{H}^{\text{A}}, \text{H}^6, \text{H}^7$	---
7,70	d	3	H^3	$^3\text{J}(\text{H}^3/\text{H}^{2'}) = 7,25$
8,15-8,17	m	3	H^5	---
8,40	d	3	H^2	$^3\text{J}(\text{H}^2/\text{H}^{3'}) = 7,25$
9,31-9,33	m	3	H^8	---

4.5.2 **3,4-O-Methylenen-D-mannit-1,2;5,6-bis-O-[(4-vinylnaphthyl-1)-boronat] (Bo1)**

2,27g (4,2 mmol) *Tris-(4-vinylnaphthyl-1-)boroxin* und 1,22g (6,3 mmol) 3,4-O-Methylen-D-mannit werden in 50ml trockenem Dichlormethan am inversen Wasserabscheider für 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Filtration über Kieselgur / Aktivkohle wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Der erhaltenen Feststoff wird aus Toluol / Petrolether 60/80 1:5 umkristallisiert und heiß über Kieselgur / Aktivkohle abfiltriert.

Ausbeute: 3,16 g / 6,10 mmol / 97%

Smp.: 105°C


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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{)} / \text{Hz}$
4,30	m	2	H^3 und H^4	$^2J(\text{H}^{1a}\text{H}^{1b}) = 9,4$
4,47	dd	2	$\text{H}^{1a}, \text{H}^{1b}$,	$^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 8,1$
4,57	dd	2	H^{6a} , und H^{6b}	$^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 6,1$
4,75	m	2	H^2 und H^5	$^3J(\text{H}^2\text{H}^3) = 6,7$
5,16	s	2	O-CH ² -O	---
5,50	[AMX]	2	H^X	$^2J(\text{H}^X/\text{H}^M) = 1,5$
5,77	3 dd	2	H^M	$^3J(\text{H}^X/\text{H}^A) = 11,0$
7,46	A-, M-, X-Teil	2	H^A	$^3J(\text{H}^M/\text{H}^A) = 17,3$
7,38-7,44	m	4	$\text{H}^{6'}, \text{H}^{7'}$	---
7,43	d	2	$\text{H}^{3'}$	$^3J(\text{H}^{3'}\text{H}^{2'}) = 7,2$
7,98	d	2	$\text{H}^{2'}$	$^3J(\text{H}^{2'}\text{H}^{3'}) = 7,2$
8,06-8,09	m	2	$\text{H}^{5'}$	---
8,66-8,68	m	2	$\text{H}^{8'}$	---

Kopplungskonstanten für H^1 bis H^6 aus dem Spektrum iteriert mit „Win Daisy“ Version 4.03 der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH, Bremen

 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

δ / ppm	Anzahl	Zuordnung
68,71	2	C1
76,99	2	C2
80,25	2	C3
96,40	1	O-CH ₂ -O
118,53	2	-CH=CH ₂
134,91	2	-CH=CH ₂
123,13 124,33 126,09 126,75 128,95 131,21 136,64 137,37 139,79	18	aromatische C ($\text{C}_{\text{arom-B}}$ fehlt aufgrund der Quadrupolrelaxation bei Raumtemperatur)

Massenspektrum (DCI): $m/z = 536$ ($[M+NH_4]^+$)

IR-Spektroskopie Wellenzahl [cm^{-1}]: 2906, 1580, 1514, 1392, 1336, 1256, 1204, 1124, 764

UV-Spektroskopie

λ_{max} [nm]	ϵ [$l\ g^{-1}\ cm^{-1}$]	ϵ [$l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$]
234	230,0	76900
310	73,75	24300

CD-Spektroskopie (0,1 mm Küvette, THF, 1 mg / 1 ml, Raumtemperatur)

λ [nm]	$[\Psi]^*$	$[\theta]^*$	$\Delta\epsilon^*$
224,4	$2,94 \cdot 10^3$	$15,24 \cdot 10^3$	4,62
236,3	0	0	0
247,4	$-1,51 \cdot 10^3$	$-7,80 \cdot 10^3$	-2,36
297,7	$-0,68 \cdot 10^3$	$-3,51 \cdot 10^3$	-1,06
308,9	0	0	0
328,6	$1,64 \cdot 10^3$	$8,49 \cdot 10^3$	2,57

* $[\Psi]$ = spezifische Elliptizität [$deg\ cm^2\ dag^{-1}$]
 $[\theta]$ = molare Elliptizität [$deg\ cm^2\ d\ mol^{-1}$]
 $\Delta\epsilon$ = Cirkulardichroismus [$l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$]

Drehwerte: (Küvettenlänge 10 cm, 20°C)

$[\alpha]^{20} / grad\ cm^2\ dag^{-1}$	365 nm	435 nm	546 nm	578 nm	589 nm
$c=1,0$ ($CHCl_3$)	441,7	157,1	76,7	66,0	63,1

Elementaranalyse

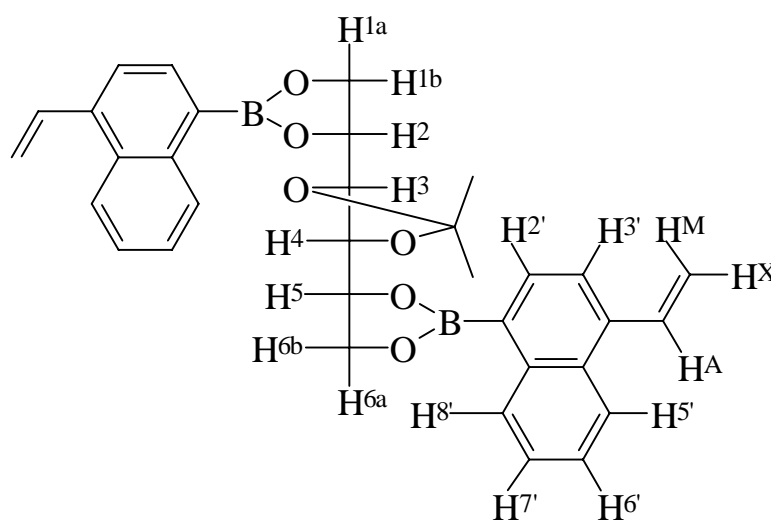
	% C	% H
berechnet	71,86	5,45
gefunden	71,59	5,83

4.5.3 3,4-O-Isopropyliden-D-mannit-1,2;5,6-bis-O-[(4-vinylnaphthyl-1)-boronat] (Bo2)

2,27 g (4,2 mmol) Tris-(4-vinylnaphthyl-1-)boroxin und 1,40 g (6,3 mmol) 3,4-O-Methylen-D-mannit werden in 50 ml trockenem Dichlormethan am inversen Wasserabscheider für 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Filtration über Kieselgur / Aktivkohle wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Der erhaltenen Feststoff wird aus Toluol / Petrolether 5:1 umkristallisiert und heiß über Kieselgur / Aktivkohle abfiltriert.

Ausbeute: 3,13 g / 5,73 mmol / 91%

Smp.: 156°C



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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\)$ / Hz
1,48	s	6	Methylgruppen	---
4,25	m	2	H^3 und H^4	$^2J(\text{H}^{1a}\text{H}^{1b}) = 9,2$
4,50	dd	2	$\text{H}^{1a}, \text{H}^{1b}$,	$^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 8,1$
4,55	dd	2	H^6, H^6	$^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 6,4$
4,73	m	2	H^2 und H^5	$^3J(\text{H}^2\text{H}^3) = 6,1$ $^3J(\text{H}^3\text{H}^4) = 5,7$
5,50	[AMX]	2	H^X	$^2J(\text{H}^X/\text{H}^M) = 1,4$
5,79	2 dd M-, X-Teil	2	H^M	$^3J(\text{H}^X/\text{H}^A) = 11,0$ $^3J(\text{H}^M/\text{H}^A) = 17,3$
7,43-7,50	m	6	$\text{H}^A, \text{H}^{6'}, \text{H}^{7'}$	---
7,50	d	2	$\text{H}^{3'}$	$^3J(\text{H}^{3'}\text{H}^{2'}) = 7,25$
8,03	d	2	$\text{H}^{2'}$	$^3J(\text{H}^{2'}\text{H}^{3'}) = 7,25$
8,08-8,11	m	2	$\text{H}^{5'}$	---
8,70-8,73	m	2	$\text{H}^{8'}$	---

Kopplungskonstanten für H^1 bis H^6 aus dem Spektrum iteriert mit „Win Daisy“ Version 4.03 der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH, Bremen

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3)

δ / ppm	Anzahl	Zuordnung
27,87	2	Methylgruppen
68,46	2	C1
77,81	2	C2
81,06	2	C3
111,23	1	O-CMe ₂ -O
118,51	2	-CH=CH ₂
134,95	2	-CH=CH ₂
123,18 124,36 126,11 126,75 129,07 131,24 136,56 137,40 139,74	18	aromatische C (C _{arom} -B fehlt aufgrund der Quadrupolrelaxation bei Raumtemperatur)

Massenspektrum (DCI): $m/z = 564$ ($[\text{M}+\text{NH}_4]^+$)

IR-Spektroskopie

Wellenzahl [cm^{-1}]: 2984 2907, 1580, 1514, 1392, 1385, 1212, 1124, 766

UV-Spektroskopie

λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{l g}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] * 10^4
234	134,17	7,33
312	43,33	2,37

CD-Spektroskopie (0,1 mm Küvette, CH_2Cl_2 , 4,9 mg / 10 ml, Raumtemperatur)

λ [nm]	$[\Psi]^*$	$[\theta]^*$	$\Delta\epsilon^*$
231,8	$1,14 * 10^3$	$6,20 * 10^3$	1,88
236,8	0	0	0
244,0	$-2,00 * 10^3$	$-10,94 * 10^3$	-3,04
309,0	$-0,48 * 10^3$	$-2,64 * 10^3$	-0,80
319,8	0	0	0
330,8	$0,54 * 10^3$	$2,93 * 10^3$	0,88

* $[\Psi]$ = spezifische Elliptizität [$\text{deg cm}^2 \text{dag}^{-1}$]

$[\theta]$ = molare Elliptizität [$\text{deg cm}^2 \text{dmol}^{-1}$]

$\Delta\epsilon$ = Cirkulardichroismus [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

Drehwerte:

$c=1,0$ (CHCl_3)	365 nm	435 nm	546 nm	578 nm	589 nm
$[\alpha]^{20}$ [$\text{grad cm}^2 \text{dag}^{-1}$]	94,9	35,6	20,1	17,7	17,0

Elementaranalyse

	% C	% H
berechnet	72,57	5,91
gefunden	72,42	5,96

4.5.4 3,4-O-Cyclohexyliden-D-mannit-1,2;5,6-bis-O-[(4-vinyl-naphthyl-1)-boronat] (Bo3)^[90]

2,27g (4,2 mmol) Tris-(4-vinyl-naphthyl-1-)boroxin und 1,73g (6,3 mmol) 3,4-O-Cyclohexyliden-D-mannit werden in 50ml trockenem Dichlormethan am inversen Wasserabscheider für 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Filtration über Kieselgur / Aktivkohle wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Der erhaltenen Feststoff wird aus Toluol / Petrolether 60/80 1:5 umkristallisiert und heiß über Kieselgur / Aktivkohle abfiltriert.

Ausbeute: 2,77 g / 4,73 mmol / 75%

Lit.^[90]: 76 %

Smp.: 110-111°C

Lit.^[90]: 109-111°C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
1,29-1,32	m	2	Cyclohexyl-Protonen	---
1,50-1,56	m	4		
1,59-1,62	m	4		
4,19	m	2	H ³	² J (H ^{1a} H ^{1b}) = 9,3 ³ J (H ¹ H ²) = 8,0 ³ J (H ¹ H ²) = 6,2 ³ J (H ² H ³) = 6,7 ³ J (H ³ H ⁴) = 5,9
4,44	dd	2	H ^{1a} und	
4,48	dd	2	H ^{1b}	
4,73	m	2	H ²	
5,43	[AMX]	2	H ^X H ^M	² J (H ^X /H ^M) = 1,5 ³ J (H ^X /H ^A) = 11,0 ³ J (H ^M /H ^A) = 17,3
5,72	2 dd M-, X-Teil	2		
7,34-7,43	m	8	H ^A , H ^{3'} , H ^{6'} , H ^{7'}	---
7,94	d	2	H ^{2'}	³ J (H ^{2'} H ^{3'}) = 7,2
8,01-8,03	m	2	H ^{5'}	---
8,62-8,64	m	2	H ^{8'}	---

Kopplungskonstanten für H¹ bis H⁶ aus dem Spektrum iteriert mit „Win Daisy“ Version 4.03 der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH, Bremen

4.6 Diene auf Oxazolinbasis

4.6.1 Diene aus Imidoether-Hydrochloriden und Aminoalkoholmatrizen

4.6.1.1 Synthese von 4-Vinylnaphthyl-1-carboximidsäureethylether Hydrochlorid

4.6.1.1.1 1-Acetyl-4-methylnaphthalin^[133]

Zu einer Lösung aus 32,27 g (0,227 mol) 1-Methylnaphthalin und 36 g (0,27 mol) trockenem Aluminiumchlorid in 160 ml trockenem Dichlormethan werden bei 0°C über einen Zeitraum von 45 Minuten 17,82 g (0,227 mol / 16,2 ml) frisch destilliertes Acetylchlorid gegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung für 4 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend 2,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis der entstehende Niederschlag wieder gelöst ist. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 2% Natronlauge und nochmals mit Wasser ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das verbleibende Rohprodukt im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 18,55g / 44,3%
Sdp.: 110-115°C / 0,2 mbar

Lit.^[133]: 71 %
Lit.^[133]: 115-120°C / 0,2 Torr

¹H-NMR (90 MHz, d6-DMSO)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J () / Hz
2,68	s	6	Methylgruppen	---
7,29	d	1	H ²	³ J (H ² /H ³) = 7,4
7,81	d	1	H ³	³ J (H ³ /H ²) = 7,4
7,50-7,61	m	2	restliche, aromatische H	---
7,96-8,01	m	1		
8,82-8,85	m	1		

4.6.1.1.2 4-Methyl-1-naphthoesäure^[133] (29)

Zu 350 ml 5 molarer Natronlauge werden bei 0°C 84,24 g Br₂ (0,53 mol / 27 ml) langsam zugetropft. Zu dieser Lösung werden 32,39 g (0,176 mol) 1-Acetyl-4-methylnaphthalin so zugegeben, daß die Temperatur 5°C nicht übersteigt. Die Lösung wird dann 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Bromoform wird im Scheidetrichter abgetrennt, die Lösung mit 17,5 g Natriumpyrosulfit in 250 ml Wasser versetzt und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Der entstandene Niederschlag wird mit wenig Wasser gewaschen und aus Ethanol / Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 24,1 g / 0,129 mol / 73,6%
Smp.: 174°C

Lit.^[133]: 91 %
Lit.^[133]: 175°C

¹H-NMR (300 MHz, d₆-DMSO)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
2,71	s	3	-CH ₃	---
7,45	d	1	H ³	³ J (H ³ /H ²) = 7,45
7,65 8,10	m m	2 2	restliche aromatische H	---
8,99	d	1	H ²	³ J (H ² /H ³) = 7,45
Ca. 13	breit	---	Säureproton*	---

* kein scharfer Peak, Integration ergibt etwa 2/3

4.6.1.1.3 4-Bromomethyl-1-naphthoesäure^[134] (30)

15,12g (81,2mmol) 4-Methyl-1-naphthoesäure werden in 200ml trockenem Tetrachlormethan suspendiert. Unter Rückfluß und Bestrahlung mit einer 500W UV-Lampe werden 4,6 ml (89,3 mmol) Brom in 5 ml trockenem Tetrachlormethan so zugetropft, daß der Rückfluß nahezu farblos ist. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch für zwei Stunden unter Rückfluß gerührt und über Nacht abgekühlt. Das Produkt wird abgesaugt und aus Essigsäureethylester umkristallisiert.

Ausbeute: 12,24g / 46,2 mmol) / 57%
Smp.: 221°C

Lit.^[134]: 58 %
Lit.^[134]: 228°C

¹H-NMR (300 MHz, d6-DMSO)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
5,26	s	2	-CH ₂ Br	---
7,78	d	1	H ²	³ J (H ³ /H ²) = 7,4
8,09	d	1	H ³	³ J (H ² /H ³) = 7,4
7,71-7,76	m	2	H ⁵ und H ⁸	---
8,28-8,31	m	1	H ⁶ und H ⁷	---
8,90-8,92	m	1		---

4.6.1.1.4 1-(4-Carboxynaphthyl)-methyltriphenylphosphonium-bromid

12,24 g (46,2 mmol) 4-Brommethyl-1-naphthoesäure werden mit 13,00 g (49,5 mmol) Triphenylphosphin in 120ml trockenem Aceton für zwei Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Produkt wird heiß abgesaugt, mit heißem Aceton gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das so erhaltene Produkt wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 24,0 g / 45,5 mmol / 98%

Smp.: > 250°C

¹H-NMR (300 MHz, d6-DMSO)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
5,79	d	2	-CH ₂ -P	² J (H/P) = 16,0
7,13-7,95	m	20	restliche aromatische H	---
8,79	d	1	H ²	³ J (H ² /H ³) = 8,4

¹³C-NMR (75 MHz, d6-DMSO) / ¹H entkoppelt

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung	J() / Hz
25,55	d	-CH ₂ -P	¹ J (C/P) = 47,3
116,75-134,99 23 Signale	---	aromatische C	---
168,23	---	-COOH	---

Massenspektrum

m / e	Zuordnung	Intensität (%)
185	$[\text{M-PPh}_3\text{Br}]^+$	9,95
262	$[\text{PPh}_3]^+$	100

4.6.1.1.5 4-Vinyl-1-naphthoesäure (31)

Zu einer Suspension von 11,6 g (22 mmol) 1-(4-Carboxynaphthyl)-methyltriphenylphosphoniumbromid in 50 ml 37%-iger Formaldehydlösung werden langsam 45 ml 1N NatronlaugeLösung getropft und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Nebenprodukt Triphenylphosphinoxid wird abfiltriert und die wäßrige Phase zur Entfernung von Nebenproduktresten mit Diethylether ausgeschüttelt. Das Produkt wird mit verdünnter Salzsäure ausgefällt, wobei darauf geachtet werden muß, daß der pH-Wert nicht unter 3 fällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,6 g / 17,66 mmol / 80%

Smp.: 166°C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
5,59	[AMX]	1	H^{X}	$^2\text{J}(\text{H}^{\text{X}}/\text{H}^{\text{M}}) = 1,4$
5,87	3 dd	1	H^{M}	$^3\text{J}(\text{H}^{\text{X}}/\text{H}^{\text{A}}) = 11,0$
7,51	A, M, X-Teil	1	H^{A}	$^3\text{J}(\text{H}^{\text{A}}/\text{H}^{\text{M}}) = 17,3$
7,53-9,06	3 m	6	aromatische H	---
13,21-13,30	breit	1	-COOH	---

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, d_6 -DMSO) / ^1H entkoppelt

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
133,56	1	- <u>CH</u> =CH ₂
119,32	1	-CH=CH ₂
122,30 124,10 126,04 126,40 127,35 127,40 129,65 130,79 131,03 139,33	10	aromatische C
168,63	1	-COOH

Elementaranalyse

	% C	% H
berechnet	78,77	5,09
gefunden	78,56	5,11

Massenspektrum

m / e	Zuordnung	Intensität (%)
76	$[\text{C}_6\text{H}_4]^+$	22,6
90	$[\text{C}_7\text{H}_6]^+$ (Tropyliumion)	7,4
153	$[\text{M}-\text{COOH}]^+$	100
180	$[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$	16,3
198	M^+	51,1

4.6.1.1.6 4-Vinyl-1-naphthamid (32)

Zu 3,86 g (19,5 mmol) 4-Vinyl-1-naphthoesäure und 0,05 g p-tert.-Butylbrenzcatechin werden unter Eis / Kochsalz Kühlung langsam 10 ml Thionylchlorid getropft. Die Lösung wird zunächst für drei Stunden bei einer Temperatur von unter 10°C und anschließend bei zwei Stunden bei 40°C gerührt. Nach abkondensieren von überschüssigem Thionylchlorid wird die verbleibende Lösung mit 70 ml trockenem Aceton verdünnt, mit 6 g (78 mmol) wasserfreiem Ammoniumacetat versetzt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird von Feststoffen befreit und fast bis zur Trockene eingengt. Die verbleibende Lösung wird für 15 Minuten mit 2%-iger Natronlauge gerührt, um nicht umgesetzte 4-Vinyl-1-naphthoesäure abzutrennen. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und aus Ethanol / Wasser umkristallisiert.

Die abgetrennte 4-Vinyl-1-naphthoesäure kann durch ansäuern des Filtrats (max. pH 3) zurückgewonnen und für weitere Ansätze verwendet werden.

Ausbeute: 2,36 g / 12,0 mmol / 62%

Smp.: 196°C (Unter Mikroskop: ab ca. 140°C Nadelbildung, die bei der angegebenen Temperatur schmelzen; der Rest des amorphen Produktes schmilzt nicht)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{) / Hz}$
5,55 5,90	[AMX] 2 dd M, X-Teil	1 1	H^{X} H^{M}	$^2J(\text{H}^{\text{X}}/\text{H}^{\text{M}}) = 1,5$ $^3J(\text{H}^{\text{X}}/\text{H}^{\text{A}}) = 11,0$ $^3J(\text{H}^{\text{A}}/\text{H}^{\text{M}}) = 17,2$
7,52-8,42	3 m	9	aromatische H, H^{A} , $-\text{NH}_2$	---

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$) / ^1H entkoppelt

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
134,47	1	$-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$
118,23	1	$-\text{C}\text{H}=\text{CH}_2$
122,17 123,69 124,87 126,04 126,32 126,38 129,84 130,49 133,51 136,35	10	aromatische C
168,63	1	$-\text{CONH}_2$

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	79,09	5,62	7,11
gefunden	78,84	5,71	6,89

Massenspektrum

m / e	Zuordnung	Intensität (%)
76	$[\text{C}_6\text{H}_4]^+$	31,7
90	$[\text{C}_7\text{H}_6]^+$ (Tropyliumion)	9,0
153	$[\text{M}-\text{CONH}_2]^+$	100
181	$[\text{M}-\text{NH}_2]^+$	24,8
197	M^+	86,6

4.6.1.1.7 4-Vinylnaphthyl-1-carboximidsäureethylester Hydrochlorid (15)

1,93 g (9,8 mmol) 4-Vinyl-1-naphthamid werden in 35 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und mit 6 ml 2N Triethyloxoniumtetrafluoroborat Lösung (in trockenem Dichlormethan) versetzt. Die Lösung wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf die fünffachen Menge trockenem Diethylether gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und in eine Mischung aus 3N Natronlauge und Diethylether eingerührt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Trockenmittels wird auf die Lösung unter Eiskühlung kurz HCl-Gas geleitet, wobei das Produkt ausfällt. Nach Trocknung im Vakuum wird das erhaltene Produkt ohne weitere Reinigungsschritte in 4.6.1.2 eingesetzt.

Ausbeute: 1,50 g / 5,7 mmol / 59%

Smp.: ab 120°C Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
1,51	t	3	-CH ₃	$^3\text{J}(\text{H}^{\text{CH}_3}/\text{H}^{\text{CH}_2}) = 7,0$
4,89	q	2	-CH ₂ -	$^3\text{J}(\text{H}^{\text{CH}_2}/\text{H}^{\text{CH}_3}) = 7,0$
5,68	[AMX]	1	H ^X	$^2\text{J}(\text{H}^{\text{X}}/\text{H}^{\text{M}}) = 1,1$
6,05	3 dd	1	H ^M	$^3\text{J}(\text{H}^{\text{X}}/\text{H}^{\text{A}}) = 11,0$
7,66	A, M, X-Teil	1	H ^A	$^3\text{J}(\text{H}^{\text{A}}/\text{H}^{\text{M}}) = 17,2$
7,70-7,84	m	2	H ⁶ , H ⁷	---
7,88	[AB]	1	H ² , H ³	$^3\text{J}(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,6$
8,02	2 d A, B-Teil	1		
8,21-8,25	2 m	1	H ⁵ , H ⁸	---
8,34-8,37		1		
12,36-12,61	breit	2	-NH ₂	---

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	68,77	6,16	5,35
gefunden	68,42	6,04	5,11

^{13}C -NMR (75 MHz, d_6 -DMSO) / ^1H entkoppelt

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
13,52	1	-CH ₃
70,76	1	-CH ₂
120,35	1	-CH=CH ₂
132,96	1	-CH=CH ₂
121,95 124,31 124,34 124,83 127,27 128,02 129,29 129,37 130,21 140,22	10	aromatische C
170,54	1	-CONH ₂

Massenspektrum

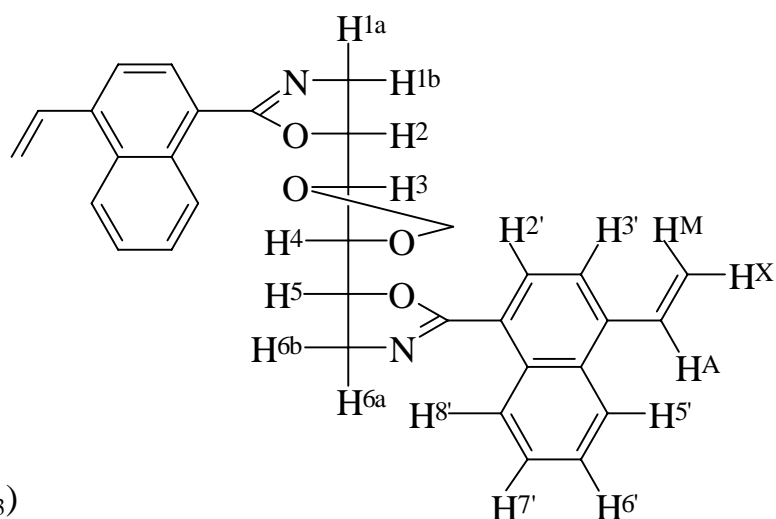
m / e	Zuordnung	Intensität (%)
76	[C ₆ H ₄] ⁺	8,6
90	[C ₇ H ₆] ⁺ (Tropyliumion)	2,7
152	[C ₁₁ H ₆ N] ⁺	54,8
153	[C ₁₂ H ₉] ⁺	51
180	[C ₁₃ H ₁₀ N] ⁺	66,6
197	[M-HCl-Ethyl] ⁺	100
225	[M-HCl] ⁺	77,5

4.6.1.2 Synthese von (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol]-1,3-dioxolan (Ox1)

1,40 g (5,35 mmol) 4-Vinylnaphthyl-1-carboximidester Hydrochlorid, 0,05 g p-tert.-Butylbrenzcatechin und 0,48 g (2,5 mmol) 1,6-Diamino-1,6-didesoxy-3,4-O-methylen-D-mannit werden in 40 ml trockenem Methanol für 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird anschließend vollständig eingengt und der erhaltenen Feststoff erschöpfend mit trockenem Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird filtriert, vollständig eingengt und der erhaltene Feststoff aus Diethylether / n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 50 mg / 2 %

Smp.: 124-125°C



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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{)} / [\text{Hz}]$
4,25	$[\text{AG}[\text{MX}]]_2$ 2 dd	2	$\text{H}^{1a}, \text{H}^{1b}$,	$^2J(\text{H}^{1a}\text{H}^{1b}) = 15,2$
4,37	A- und G-Teil	2	$\text{H}^{6a}, \text{H}^{6b}$	$^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 9,8$
4,30-4,34	m M-Teil	2	H^3, H^4	$^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 6,7$ $^3J(\text{H}^3\text{H}^4) = 3,7$
4,78-4,83	m X-Teil	2	H^2, H^5	$^3J(\text{H}^2\text{H}^3) = 6,9$
5,22	s	2	O-CH ₂ -O	---
5,53	$[\text{AMX}]$	2	H^X	$^2J(\text{H}^X/\text{H}^M) = 1,3$
5,75	3 dd	2	H^M	$^3J(\text{H}^X/\text{H}^A) = 11,0$
7,44	A-, M-, X-Teil	2	H^A	$^3J(\text{H}^M/\text{H}^A) = 17,2$
7,29	d	2	$\text{H}^{3'}$	$^3J(\text{H}^{2'}/\text{H}^{3'}) = 7,7$
7,92	d	2	$\text{H}^{2'}$	$^3J(\text{H}^{3'}/\text{H}^{2'}) = 7,7$
7,51-7,59	m	4	$\text{H}^{6'}$ und $\text{H}^{7'}$	---
8,11-8,15	m	2	$\text{H}^{5'}$	---
9,17-9,21	m	2	$\text{H}^{8'}$	---

Kopplungskonstanten für H^1 bis H^6 aus dem Spektrum iteriert mit „Win Daisy“ Version 4.03 der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH, Bremen

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, d_6 -DMSO) / ^1H entkoppelt

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
58,42	2	C^1 und C^6
77,05	2	C^3 und C^4
79,12	2	C^2 und C^5
95,96	1	O-CH ₂ -O
118,71	2	-CH=CH ₂
134,02	2	-CH=CH ₂
122,42 123,20 124,06 126,20 126,73 127,22 128,83 131,17 131,21 139,32	20	aromatische C
163,13	2	-O-C=N

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	76,73	5,46	5,42
gefunden	76,48	5,20	5,19

Massenspektrum (EI)

m / e	Zuordnung	Intensität (%)
152	$[C_{11}H_6N]^+$	100
258	M^{2+}	1,6
516	M^+	1

Massenspektrum (DCI NH_3 -Plasma)

m / e	Zuordnung	Intensität (%)
222	Vinylnaphthyloxazolin = $[C_{15}H_{12}NO]^+$	86
517	$[M+H]^+$	100

CD-Spektroskopie (0,1mm Küvette, THF, 1mg / 1ml, Raumtemperatur)

λ [nm]	$[\Psi]^*$	$[\theta]^*$	$\Delta\epsilon^*$
249	$-5,38 * 10^3$	$-2,78 * 10^4$	-8,42
303	$-0,39 * 10^3$	$-0,20 * 10^4$	-0,61
338	$-3,09 * 10^3$	$1,60 * 10^4$	4,84

* $[\Psi]$ = spezifische Elliptizität [deg cm² dag⁻¹]

$[\theta]$ = molare Elliptizität [deg cm² dmol⁻¹]

$\Delta\epsilon$ = Cirkulardichroismus [l mol⁻¹ cm⁻¹]

UV-Spektroskopie (1mm Küvette, THF, 1mg / 10ml, Raumtemperatur)

λ_{max} [nm]	ϵ [l g ⁻¹ cm ⁻¹]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
236	121,06	$6,25 * 10^4$
319	44,07	$2,31 * 10^4$

4.6.2 Diene aus Eliminierungsreaktionen

4.6.2.1 1-Brom-4-brommethylnaphthalin^[187]

55,28 g (0,25 mol) 4-Methyl-1-bromnaphthalin werden mit 44,50 g (0,25 mol) NBS und einer Spatelspitze AIBN in 200 ml trockenem Tetrachlormethan zum Rückfluß erhitzt. Nach Anspringen der Reaktion wird die Lösung für 4 Stunden unter Rückfluß mit einer 500 W UV-Lampe bestrahlt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird zur Entfernung von entstandenem Succinimid filtriert, zur Trockene eingengt und das erhaltene Rohprodukt aus Petrolether 60/80 umkristallisiert.

Ausbeute: 51,76g (70%)
Smp.: 101-102°C

Lit.^[187]: 46 %
Lit.^[187]: 102-104°C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
4,89	s	2	-CH ₂ Br	---
7,35	d	1	H ³	³ J (H ² /H ³) = 7,56
7,60-7,67	m	2	H ⁶ und H ⁷	---
7,69	d	1	H ²	³ J (H ² /H ³) = 7,56
8,12-8,14 8,29-8,31	m m	1 1	H ⁵ und H ⁸	---

4.6.2.2 4-Brom-1-naphthaldehyd^[148] (33)

22,50 g (0,075 mol) 1-Brom-4-brommethylnaphthalin und 21,03 g (0,15 mol) Hexamethylentetramin werden in 130 ml 50%-iger Essigsäure für 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei scheidet sich nach ca.15 Minuten ein Öl ab. Zu der abgekühlten Lösung werden 45 ml konzentrierte Salzsäure gegeben und diese Lösung wird nochmals für 30 Minuten zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit 150ml Diethylether versetzt und bis zur vollständigen Auflösung des entstandenen Feststoffes gerührt. Die wäßrige Phase wird noch dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden zuerst mit Wasser, dann mit 10%-iger Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und abschließend mit Wasser neutral gewaschen.

Nach Trocknen über Natriumsulfat und entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene Rohprodukt aus wenig Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 10,90g / 46,2mmol / 62%
Smp.: 84-85°C

Lit.^[148]: 29 %
Lit.^[148]: 85°C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
7,66-7,74	m	2	H ⁶ und H ⁷	---
7,76	d	1	H ³	³ J (H ² /H ³) = 7,65
7,93	d	1	H ²	³ J (H ² /H ³) = 7,65
8,32-8,34	m	1	H ⁵ und H ⁸	---
9,24-9,26	m	1		
10,34	s	1	Aldehyd	---

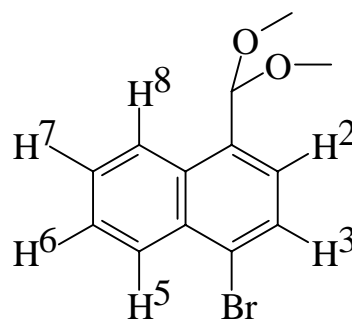
4.6.2.3 4-Brom-1-naphthaldehyddimethylacetal (34)

6,11 g (26,0 mmol) 4-Brom-1-naphthaldehyd, 3,30 ml (30,0 mmol) Ortho-ameisensäuremethylester und 2,0 g Ammoniumchlorid werden in 50 ml trockenem Methanol für vier Stunden zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig entfernt, der erhaltene Rückstand in 100 ml Diethylether aufgenommen und der verbleibende Feststoff abfiltriert. Die Diethyletherlösung wird mit 3%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend vollständig eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation gereinigt. Das Produkt fällt dabei als ölige Substanz an, die nach einiger Zeit auskristallisiert.

Ausbeute: 6,74 g / 23,97 mmol / 93%
Sdp.: 114-118°C (2,3*10⁻² mbar)
Smp.: 119-122°C

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
53,42	2	-OCH ₃
102,04	1	-CH
124,51 124,96 125,86 127,40 127,48 128,11 129,39 132,39 132,47 133,53	10	Naphthylische C



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

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{) / Hz}$
3,36	s	6	- OCH_3	---
5,89	s	1	- $\text{CH}(\text{OMe})_2$	---
7,55–7,62	m	2	H^6 und H^7	---
7,58	d	1	H^2	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,72$
7,78	d	1	H^3	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,72$
8,27–8,30	m	2	H^5 und H^8	---

Massenspektrum (DCI NH_3 -Plasma)

m / e	Zuordnung	Intensität (%)
171	$[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}]^+$	68
251	$[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$	100

Elementaranalyse

	% C	% H
berechnet	55,54	4,66
gefunden	55,62	4,72

IR-Spektrum

Wellenzahl [cm^{-1}]: 3067, 2932, 2825, 1567, 1506, 1345, 1193, 1119, 1057, 978, 922, 756

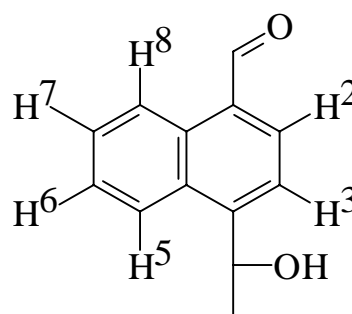
4.6.2.4 (R,S)-4-(1-Hydroxyethyl)-1-naphthaldehyd (35)

3,81 g (13,65 mmol) 4-Brom1-naphthaldehyddimethylacetal werden unter Argonatmosphäre in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst, auf -78°C gekühlt und mit 8,53 ml Butyllithiumlösung (1,6 M in Hexan) versetzt. Nach einer

Stunde unter Rühren werden 1,12 ml (20 mmol) frisch destilliertes Acetaldehyd zugegeben und die Lösung für drei weitere Stunden gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur aufgewärmt und die Reaktion mit 40 ml 20%-iger Ammoniumchloridlösung abgebrochen. Nach Zugabe von 8 ml konzentrierter Salzsäure und erneutem Rühren für zwei Stunden werden die Phasen getrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vollständig eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 19:1) gereinigt.

Ausbeute: 2,43 g / 12,14 mmol / 89%

Smp.: 71°C



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

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{) / Hz}$
1,64	d	3	-CH ₃	$^3J(\text{H}^{\text{CH}_3}/\text{H}^{\text{CH}}) = 6,46$
5,69	q	1	-CH-	$^3J(\text{H}^{\text{CH}}/\text{H}^{\text{CH}_3}) = 6,46$
7,56-7,60	m	1	H ⁶ , H ⁷	---
7,67-7,67	m	1		
7,85	d	1	H ² und H ³	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,41$
7,89	d	1		
8,06-8,08	m	1	H ⁵	---
9,25-9,28	m	1	H ⁸	---
10,27	s	1	-CHO	---

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
27,75	1	-CH ₃
66,89	1	-CH-
121,08 123,24 125,62 126,97 128,53 130,24 130,61 130,82 13,77 149,37	10	Naphthylische C
193,43	1	-CHO

Elementaranalyse

	% C	% H
berechnet	77,98	6,04
gefunden	78,02	6,14

Massenspektrum (DCI): $m/z = 189$ ($[M+H]^+$)

IR-Spektrum

Wellenzahl [cm^{-1}]: 2977, 2929, 1681, 1578, 1516, 1463, 1221, 1117, 1061, 773, 748

4.6.2.5 (R,S)-4-(1-Bromethyl)-1-naphthaldehyd (36)

3,44 g (17,18 mmol) (R,S)-4-(1-Hydroxyethyl)-1-naphthaldehyd werden in 30 ml Toluol und 15 ml 48%-iger Bromwasserstoffsäure für zwei Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die leicht abgekühlte Lösung wird auf ca. 100 ml Eiswasser gegeben. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt und der erhaltene Rückstand aus n-Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,83 g / 14,56 mmol / 85%

Smp.: 102°C

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

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
2,26	d	3	-CH ₃	$^3\text{J}(\text{CH}/\text{CH}_3) = 6,8$
5,97	q	1	-CHBr-	$^3\text{J}(\text{CH}/\text{CH}_3) = 6,8$
7,68-7,74	m	2	H ⁶ , H ⁷	
7,91	d	1	H ² , H ³	$^3\text{J}(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,6$
7,98	d	1		
8,26-8,29	m	1	H ⁵ , H ⁸	---
9,31-9,33	m	1	H ⁵ , H ⁸	---
10,38	s	1	Aldehyd	---

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
25,72	1	-CH ₃
43,49	1	-CHBr-
123,08 123,78 125,99 127,75 129,33 130,91 131,49 131,91 136,35 145,51	10	Naphthylgerüst
193,44	1	Aldehyd

Massenspektrum (DCI)

m / z	Zuordnung	Intensität
263	[M _{Br79} +H] ⁺	100
265	[M _{Br81} +H] ⁺	95

Elementaranalyse

	% C	% H
berechnet	59,34	4,21
gefunden	59,59	4,15

4.6.2.6 Triisopropylsilanol^[143]

Triisopropylsilanol wird nach Sonderquist et al.^[143] durch rühren von Triisopropylsilylchlorid mit 25%-iger Ammoniaklösung in Tetrahydrofuran dargestellt.

4.6.2.7 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-((R,S)-4-(1-bromethyl)-naphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol]-1,3-dioxolan (37/1)

2,68 g (10,18 mmol) (R,S)-4-(1-Bromethyl)-1-naphthaldehyd und 1,6-Diazido-1,6-dideoxy-3,4-methylen-D-mannit werden unter Argonatmosphäre in 125 ml Dichlormethan gelöst und auf 0°C gekühlt. Nach Zugabe von 8,1 ml Bortri-

fluorid-Etherat wird die Lösung bei Raumtemperatur für drei Tage gerührt. Anschließend wird die Reaktion solange mit gesättigter Natriumhydrochloridlösung versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die wäßrige Phase wird zwei mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittel wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: basisches Aluminiumoxid, Laufmittel: Dichlormethan / Methanol 30:1). Eine Trennung der erhaltenen Diastereomere wurde nicht durchgeführt.

Ausbeute: 0,51 g / 0,75 mmol / 16%

Smp.: Zersetzung

Die NMR-Spektren sind aufgrund des Vorkommens mehrerer Diastereomere nicht auswertbar.

Massenspektrum (DCI): Ein Massenspektrum konnte nicht aufgenommen werden, da sich die Verbindung während der Messung wahrscheinlich zersetzte

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	58,42	4,46	4,13
gefunden	58,19	4,39	3,95

4.6.2.8 *(4R,5R)*-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-1,3-dioxolan (*Ox1*)

0,51 g (0,75 mmol) *(4R,5R)*-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(*(R,S)*-4-(-1-bromethyl)-naphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-1,3-dioxolan und 170 mg frisch gemörseretes Kaliumhydroxid und werden in 6 ml trockenem DMF gelöst. Nach Zugabe von 26 mg (0,15 mmol) Triisopropylsilanol wird die Lösung für sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wird der erhaltene Feststoff in einer Mischung aus Dichlormethan und Wasser aufgelöst. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Nach

Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 6:1) gereinigt.

Ausbeute: 70 mg / 135 μ mol / 18%

Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmen mit dem unter 4.6.1.2 dargestellten Produkt überein.

4.6.3 Diene aus grignardanalogen Kopplungen

4.6.3.1 (4*R*,5*R*)-4,5-Bis-(5'*R*)-5'-[2'-(4-bromnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol]-1,3-dioxolan (38/1)

Variante A

Unter Argonatmosphäre werden zu einer auf -18°C gekühlten Lösung aus 1,12 g (4,5 mmol) 1,6-Diazido-1,6-dideoxy-3,4-O-methylen-D-mannit und 2,33 g (9,9 mmol) 4-Brom-1-naphthaldehyd in 125 ml trockenem Dichlormethan 7,87 ml Bortrifluoridetherat gegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist, wird die Reaktion drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung abgebrochen, wobei soviel Carbonatlösung zugegeben wird, bis keine CO_2 -Entwicklung mehr beobachtet wird. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand in wenigen ml Dichlormethan gelöst und solange mit Diethylether versetzt, bis das Produkt in feinen Nadeln ausfällt. Zur vollständigen Ausfällung wird die Lösung über Nacht bei 2°C gelagert. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether nachgewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Eine weitere Reinigung ist nicht nötig, da das Produkt analysenrein anfällt. Aus dem Filtrat kann durch Säulenchromatographie (Laufmittel CH_2Cl_2 / Diethylether 6:1) weiteres Produkt gewonnen werden.

Ausbeute: 1,51 g / 2,43 mmol / 54%

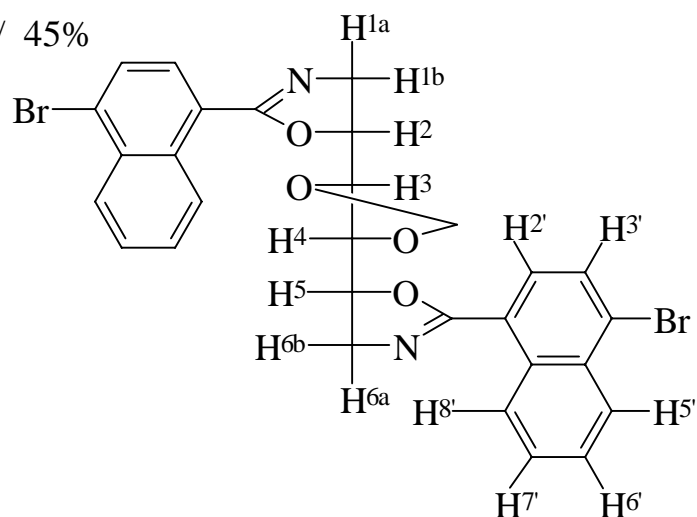
Variante B

Unter einer Argonatmosphäre werden 700 mg (2,87 mmol) 1,6-Diazido-1,6-dideoxy-3,4-O-methylen-D-mannit und 1,85 g (6,59 mmol) 4-Brom-1-naphthaldehyddimethylacetal in 50 ml trockenem Dichlormethan gelöst und auf -18°C gekühlt. Nach Zugabe von 5,56 ml Bortrifluoridetherat, wobei sich die Lösung über gelb und orange nach braun-grün verfärbt, wird die Lösung für 75 Minuten gerührt und dabei auf Raumtemperatur aufgewärmt. Das Fortschreiten der Reaktion wird durch eine bei etwa $0-5^{\circ}\text{C}$ auftretende Gasentwicklung und eine Verfärbung nach blau mit einsetzender Niederschlagsbildung angezeigt. Anschließend wird die Lösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und solange gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten, entstandener Niederschlag aufgelöst ist und sich die Lösung nach orange-gelb verfärbt hat.

Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei Variante A.

Ausbeute: 800mg / 1,29mmol / 45%

Smp.: 166°C



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

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\) / \text{Hz}$
4,23 4,34	dd dd	2 2	$\text{H}^{1a}, \text{H}^{1b},$ $\text{H}^{6a}, \text{H}^{6b}$	$^3J(\text{H}^{1a}/\text{H}^{1b}) = 6,7$ $^3J(\text{H}^1/\text{H}^2) = 9,7$ $^2J(\text{H}^1/\text{H}^2) = 15,2$
4,26-4,29	m	2	H^2, H^5	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 6,7$ $^4J(\text{H}^2/\text{H}^4) = 9,7$ $^3J(\text{H}^3/\text{H}^4) = 15,2$
4,75-4,81	m	2	H^3, H^4	---
5,20	s	2	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$	---
7,45	d	2	$\text{H}^{3'}$	$^3J(\text{H}^{3'}/\text{H}^{2'}) = 7,88$
7,53-7,63	m	4	$\text{H}^{6'}$ und $\text{H}^{7'}$	---
7,71	d	2	$\text{H}^{2'}$	$^3J(\text{H}^{2'}/\text{H}^{3'}) = 7,88$
8,30-8,32	m	2	$\text{H}^{5'}$	---
9,16-9,18	m	2	$\text{H}^{8'}$	---

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

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
58,83	2	Matrizen C
77,67	2	
79,55	2	
96,41	2	-O-C-O-
123,87 127,13 127,93 127,97 128,11 128,61 129,22 129,36 132,47 132,49	20	aromatische H
163,12	2	-O-C=N-

Massenspektrum (DCI): $m/z = 623$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	55,97	3,56	4,50
gefunden	55,84	3,32	4,44

Drehwert: Küvettenlänge 10 cm; 20°C

c=1,0 (CHCl_3)	365nm	435nm	546nm	578nm	589nm
$[\alpha]^{20}$ [$\text{grad cm}^2 \text{ dag}^{-1}$]	496,9	156,3	71,3	61,0	57,4

IR-Spektrum

Wellenzahl [cm^{-1}]: 3093, 2948, 2874, 1645, 1566, 1508, 1104, 998, 762

4.6.3.2 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4',5'-dihydro-1',3'-oxazol]-1,3-dioxolan (Ox1)

Variante mit Vinylmagnesiumbromid

Unter Argonatmosphäre werden auf 311 mg (0,5 mmol) (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-bromnaphthyl)-4',5'-dihydro-1',3'-oxazol]-1,3-dioxolan und 58 mg Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) 20 ml frisch getrocknetes und entgastes Tetrahydrofuran aufkondensiert. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und unter Rühren werden 1,2 ml Vinylmagnesiumbromidlösung (1 M in THF) über ein Septum zugegeben. Nach 2 Tagen Reaktionszeit werden weitere 2,0 ml der Vinylmagnesiumbromidlösung zugegeben. Nach weiteren 6 Tagen wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet. Eine dünnschichtchromatographische Analyse zeigt keinen Reaktionsumsatz.

Variante mit Vinylbromid

2,4927 g (4,0 mmol) (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-bromnaphthyl)-4',5'-dihydro-1',3'-oxazol]-1,3-dioxolan werden unter einer Argonatmosphäre in 40 ml trockenem und entgastem Tetrahydrofuran gelöst und auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von 5,4 ml n-Butyllithiumlösung (1,6 N in Hexan) wird noch zwei Stunden bei -78°C gerührt. Anschließend wird eine auf -78°C gekühlte Lösung aus getrocknetem Zink(II)chlorid in 10 ml trockenem und entgastem Tetrahydrofuran mittels einer Doppelkanüle zugegeben. Diese Lösung wird für weitere zwei Stunden gerührt und anschließend auf 0°C aufgewärmt. Dazu wird eine weitere Lösung aus 8,53 ml Vinylbromid (1 molar in Tetrahydrofuran) und 200 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) in 10 ml trockenem und entgastem Tetrahydrofuran, welche vorher 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, gegeben. Nach 16 Stunden wird die Reaktion mit 20%-iger Ammoniumchloridlösung abgebrochen. Die wässrige Phase wird mit Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wird der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch (stationäre Phase: neutrales Aluminiumoxid, Laufmittel: Dichlormethan / Diethylether 6:1) gereinigt.

Das so erhaltene Produkt (ca. 500 mg) ist eine Mischung aus drei Komponenten:

1. gewünschtes Produkt (2 Vinylgruppen),
2. einfach umgesetztes Produkt (1 Vinylgruppe sowie einfach protoniert),
3. nicht umgesetztes Produkt (zweifach protoniert)

Dies konnte über DCI-Massenspektroskopie nachgewiesen werden. Eine weitere Reinigung über eine RP-Kieselgelsäule (Laufmittel Aceton / Wasser 5:2) erbrachte keinen weiteren Reinigungseffekt, da die Produkte trotz geringer Differenzen in den R_f -Werte fast gleichzeitig eluiert wurden.

4.6.4 Diene aus Wittig-Reaktionen – Reaktionsweg A

4.6.4.1 Synthese von 4-Brommethyl-1-naphthaldehyddimethylacetal

4.6.4.1.1 1-Brom-4-hydroxymethylnaphthalin (42)

6,0 g (0,02 mol) 1-Brom-4-Brommethylnaphthalin werden in 60 ml Dioxan gelöst, mit einer Suspension aus 10,0 g (0,1 mol) Calciumcarbonat und 60 ml Wasser versetzt und für 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Dioxan wird am Rotationsverdampfer entfernt und die Lösung mit 150 ml Dichlormethan versetzt. Nun wird solange verdünnte Salzsäure zugegeben, bis der Niederschlag vollständig aufgelöst ist. Die organische Phase wird nacheinander mit 3%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend vollständig eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 4,23g / 89%

Smp.: 99°C

Lit.^[133]: 98-100°C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

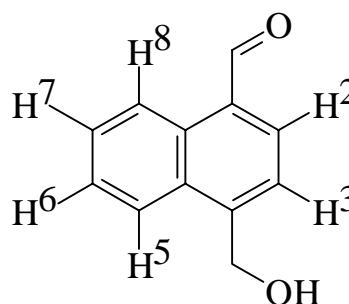
δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
1,83	breit	1	-OH	---
5,10	s	2	-CH ₂ OH	---
7,36	d	1	H ³	³ J (H ³ /H ²) = 7,55
7,57-7,63	m	2	H ⁶ , H ⁷	---
7,97	d	1	H ²	³ J (H ² /H ³) = 7,55
8,08-8,10	m	1	H ⁸	---
9,28-9,30	m	1	H ⁵	---

4.6.4.1.2 4-Hydroxymethyl-1-naphthaldehyd (43)

Auf 5,93 g (25 mmol) 1-Brom-4-hydroxymethylnaphthalin werden unter Argonatmosphäre 100 ml getrocknetes Tetrahydrofuran aufkondensiert. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt und mit 32,8 ml (52,5 mmol) n-Butyllithiumlösung (1,6 M in Hexan) versetzt, wobei nach Zugabe von etwa der Hälfte der Butyllithiumlösung ein Niederschlag entsteht. Nach 2 stündigem Rühren wird die Lösung auf etwa -50°C erwärmt und mit 30 ml trockenem Dimethylformamid versetzt. Nach weiteren 4 Stunden Rühren, bei dem die Lösung auf Raumtemperatur aufwärmt, wird die Reaktion mit 50 ml Wasser abgebrochen. Die Lösung wird mit Diethylether verdünnt. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Phase mit Diethylether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wird das so erhaltene, ölige Rohprodukt im Ölpumpenvakuum bei 40°C von Resten Dimethylformamid befreit und ohne weitere Reinigungsschritte in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ein analysenreines Produkt kann durch Säulenchromatographie (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 9:1) erhalten werden.

Ausbeute : 5,30 g Rohprodukt
Smp. : 72°C (Reinprodukt)



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

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{) / Hz}$
2,05	breit	$\sim 0,8$	-OH	---
5,25	s	2	$-\text{CH}_2\text{OH}$	---
7,62-7,66	m	1	H^6 und H^7	---
7,68-7,72	m	1		
7,77	d	1	H^2	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,25$
7,97	d	1	H^3	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,25$
8,08-8,10	m	1	H^5 und H^8	---
9,30-9,32	m	1		
10,36	s	1	-CHO	---

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
63,49	1	-CH ₂ OH
123,56 123,83 125,98 127,63 129,20 131,09 131,39 131,57 136,96 144,21	10	Naphthylische C
193,82	1	-CHO

Elementaranalyse

	% C	% H
berechnet	77,40	5,41
gefunden	77,19	5,15

Massenspektrum (DCI-NH₃-Plasma): m / z = 162 ([M+H]⁺)**4.6.4.1.3 4-Brommethyl-1-naphthaldehyd (44)**

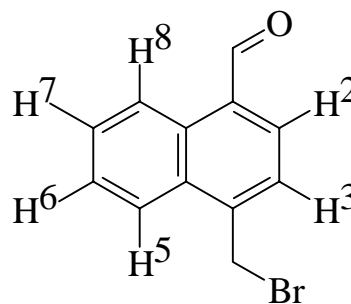
2,23 g (12 mmol) 4-Hydroxymethyl-1-naphthaldehyd werden in 24 ml Toluol und 12 ml 48%-iger Bromwasserstoffsäure für drei Stunden unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wird auf Eiswasser gegeben und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird nacheinander mit 3%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung und mit gesättigter Natriumchloridlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat und entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene Rohprodukt in Heptan umkristallisiert.

Ausbeute : 2,18 g / 8,75 mmol / 73%

Smp. : 120-122°C

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
30,20	1	-CH ₂ Br
124,07 125,62 126,65 127,51 129,18 131,15 131,27 132,13 135,74 140,45	10	Naphthylische C
193,01	1	-CHO



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

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{) / Hz}$
4,95	s	2	$-\text{CH}_2\text{Br}$	---
7,69-7,75	m	3	$\text{H}^2, \text{H}^6, \text{H}^7$	---
7,92	d	1	H^3	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,3$
8,21-8,23	m	1	H^5 und H^8	---
9,29-9,31	m	1		
10,38	s	1	$-\text{CHO}$	---

Elementaranalyse

	% C	% H
berechnet	57,86	3,64
gefunden	58,15	3,89

Massenspektrum (DCI)

m / z	Zuordnung	Intensität
249	$[\text{M}_{\text{Br}79} + \text{H}]^+$	98
251	$[\text{M}_{\text{Br}81} + \text{H}]^+$	100

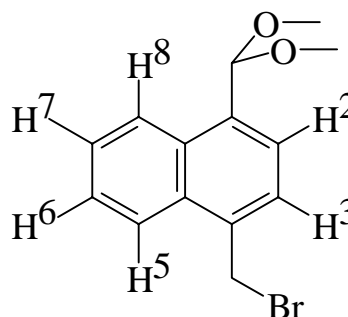
4.6.4.1.4 4-Bromomethyl-1-naphthaldehyddimethylacetal (45)

1,87 g (7,50 mmol) 4-Bromomethyl-1-naphthaldehyd, 1,23 ml (11,15 mmol) Orthoameisensäuremethylester und 0,6 g Ammoniumchlorid werden in 15 ml trockenem Methanol für eine Stunde zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig entfernt, der erhaltene Rückstand in 50ml Diethylether aufgenommen und der verbleibende Feststoff abfiltriert. Die Diethyletherlösung wird mit 3%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend vollständig eingengt. Das erhaltene

Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Hexan 3:2) gereinigt. Das Produkt fällt dabei als ölige Substanz an.

Durch längere Reaktionszeit (20 Stunden Rückfluß) geht die Ausbeute drastisch zurück, und man erhält als Hauptprodukte 4-Methoxymethyl-1-naphthaldehyd und 4-Methoxymethyl-1-naphthaldehyddimethylacetal.

Ausbeute: 1,10 g / 3,73 mmol / 50%



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

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\) / \text{Hz}$
4,95	s	2	$-\text{CH}_2\text{Br}$	---
7,69-7,75	m	3	$\text{H}^3, \text{H}^6, \text{H}^7$	---
7,92	d	1	H^2	$^3J(\text{H}_2/\text{H}3) = 7,3$
8,21-8,23	m	1	H^5	---
9,29-9,31	m	1	H^8	---
10,38	s	1	$-\text{CHO}$	---

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
30,20	1	$-\text{CH}_2\text{Br}$
124,07 125,62 126,65 127,51 129,18 131,15 131,27 132,13 135,74 140,45	10	Naphthylische C
193,01	1	$-\text{CHO}$

Elementaranalyse

	% C	% H
berechnet	57,86	3,64
gefunden	57,55	3,78

Massenspektrum (DCI)

m / z	Zuordnung	Intensität
263	$[\text{M}_{\text{Br}79}-\text{OCH}_3]^+$	95
265	$[\text{M}_{\text{Br}81}-\text{OCH}_3]^+$	100

4.6.4.2 Synthese von p-Diphenylphosphinbenzoesäure

4.6.4.2.1 p-Bromphenyl-[diphenyl]-phosphin^[162]

Zu 12 g Magnesiumspänen in 40 ml trockenem Diethylether werden unter Stickstoffatmosphäre 70 ml einer Lösung aus 117,96 g (0,5 mol) p-Dibrombenzol in 500 ml trockenem Diethylether zugegeben. Nach anspringen der Grignard-Reaktion wird der Rest der Lösung innerhalb von ca. 45 Minuten so zugegeben, daß die Lösung mäßig siedet. Anschließend wird die Lösung für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, auf -5°C abgekühlt und eine zweite Lösung aus 96,0 g (0,434 mol) Chlordiphenylphosphin in 140 ml trockenem Diethylether wird so zugegeben, daß die Innentemperatur +10°C nicht übersteigt. Nach weiteren 1,5 Stunden rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung auf -5°C abgekühlt, zuerst langsam mit 200 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und anschließend mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 150 ml Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels wird der verbleibende Rest im Vakuum fraktioniert destilliert. Dabei destilliert zuerst nicht umgesetztes p-Dibrombenzol (75°C; 0,05 mbar) und anschließend das Produkt als viskose, klare Flüssigkeit über (ca. 160-170°C; 0,01mbar), die später auskristallisiert.

Ausbeute : 114,0 g / 0,334 mol / 75 %

Lit.^[162]: 73 %

Smp. : 78°-79°C

Lit.^[162]: 79-80°C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
7,14	[AA'BB'] 2 dd	2	H ^B , H ^{B'}	⁴ J (H ^A /P) = 1,1
7,43	BB'-Teil AA'-Teil	2	H ^A , H ^{A'}	³ J (H ^A /H ^B) = 8,5 ³ J (H ^B /P) = 6,9
7,25-7,34	m	3	aromatische H	---

4.6.4.2.2 p-Diphenylphosphinbenzoesäure^[162] (42)

Zu 8,73 g Magnesiumspänen (0,36 mol), etwas Iod und 50 ml trockenem Diethylether werden unter Stickstoff 1/4 einer Lösung aus 16,5 ml (0,22 mol) Ethylbromid in 50 ml trockenem Diethylether, dann nach Start der Grignard-

Reaktion ein Gemisch aus 1/2 der Ethylbromidlösung und einer Lösung aus 36,91 g (0,11 mol) Diphenyl-[p-Bromphenyl]-phosphin in 200 ml trockenem Ether innerhalb von 25 Minuten so zugetropft, daß die Lösung mäßig siedet. Nach beendeter Zugabe wird der Rest der Ethylbromidlösung zugegeben und die Lösung für 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die leicht abgekühlte Lösung wird auf festes CO₂ gegeben und das Trockeneis abgetaut. Der Ether wird abgegossen und die zurückbleibenden Magnesiumsalze dreimal mit Toluol durchgeknetet. Der verbleibende Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure und Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden vollständig am Rotationsverdampfer eingengt und das verbleibende Produkt in Eisessig / Wasser (2:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 21,68 g / 70,8 mmol / 64,4%

Lit.^[162]: 87%

Smp.: 154-155°C

Lit.^[162]: 156-158°C

¹H-NMR (300 MHz, d₆-DMSO)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
7,25-7,34	m	12	aromatische H	---
8,03	dd AA'-Teil	2	H ^A , H ^{A'}	⁴ J (H ^A /P) = 1,4 ³ J (H ^A /H ^B) = 8,5

4.6.4.3 Synthese von (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol]-1,3-dioxolan (Ox1)

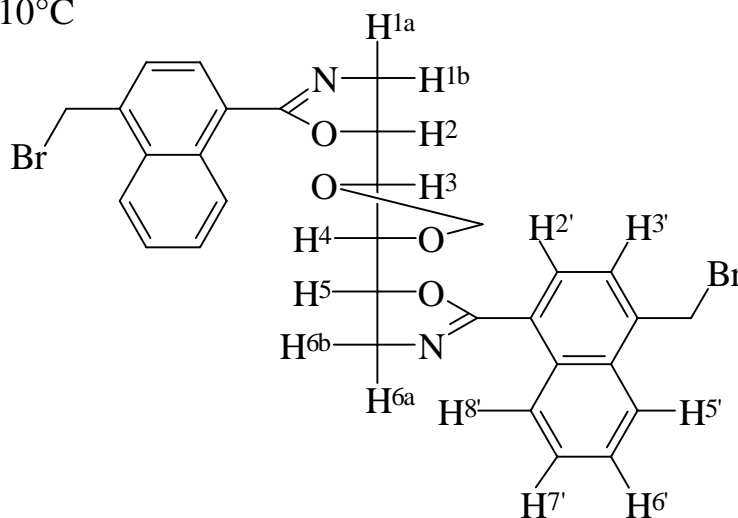
4.6.4.3.1 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-brommethylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol]-1,3-dioxolan (46/1)

Unter einer Argonatmosphäre werden 610 mg (2,5 mmol) 1,6-Diazido-1,6-di-desoxy-3,4-O-methylen-D-mannit und 1,49 g (6,0 mmol) 4-Brommethyl-1-naphthaldehyd in 70 ml trockenem Dichlormethan gelöst und auf -18°C gekühlt. Nach Zugabe von 4,4 ml Bortrifluoridetherat wird die Lösung für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mit Chloroform verdünnt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung solange gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten und entstandener Niederschlag aufgelöst ist. Nach erfolgter Phasentrennung wird die wäßrige Phase dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von <30°C ent-

fernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 6/1) gereinigt.

Ausbeute: 600mg / 37%

Smp.: Zersetzung bei >210°C



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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{) / Hz}$
4,25 4,37	dd dd	2 2	$\text{H}^{1a}, \text{H}^{1b},$ $\text{H}^{6a}, \text{H}^{6b}$	$^3J(\text{H}^1/\text{H}^2) = 6,8$ $^3J(\text{H}^1/\text{H}^2) = 9,7$ $^2J(\text{H}^{1a}/\text{H}^{1b}) = 15,2$
4,29-4,30	m	2	H^3 und H^4	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 5,4$ $^4J(\text{H}^2/\text{H}^4) = 1,2$ $^3J(\text{H}^3/\text{H}^4) = 3,4$
4,78-4,83	m	2	H^2 und H^5	---
4,91	s	4	$-\text{CH}_2\text{Br}$	---
5,20	s	2	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$	---
7,25	d	2	H^3	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,5$
7,59-7,67	m	4	H^6 und H^7	---
7,86	d	2	H^2	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,5$
8,17-8,19	m	2	H^5	---
9,20-9,22	m	2	H^8	---

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) / ^1H entkoppelt

δ / ppm	Anzahl	Zuordnung
30,95	2	$-\text{CH}_2\text{Br}$
58,40	2	C^1
79,25	4	C^2 und C^3
96,02	2	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$
124,01 124,99 126,47 126,85 127,17 127,68 128,53 131,22 131,62 137,13	20	Naphthylische C
162,93	2	$\text{N}=\underline{\text{C}}-\text{O}$

Massenspektrum

ein Massenspektrum konnte nicht angefertigt werden, da sich die Verbindung während der Messung wahrscheinlich zersetzte

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	57,25	4,03	4,31
gefunden	57,29	4,03	4,34

IR-Spektrum

Wellenzahl [cm^{-1}]: 3076, 2941, 2874, 1645, 1517, 1322, 1111, 991, 766

4.6.4.3.2 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-(metylen-p-carboxy-phenyldiphenyl-phosphoniumbromid)naphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol]-1,3-dioxolan (48/1)

600 mg (922 μmol) (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-brommethylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol]-1,3-dioxolan werden mit 1 g (3,25 mmol) p-Carboxyphenyldiphenylphosphin in 75ml trockenem Aceton für 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der ausgefallenen Niederschlag wird heiß abgesaugt, mit heißem Aceton gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das so erhaltenen Rohprodukt wird ohne weitere Reinigungsoperationen zum Dien **Ox1** umgesetzt (s. 4.6.4.3.3).

Ausbeute: 900mg / 713 μmol / 77%
Smp.: >250°C

4.6.4.3.3 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol]-1,3-dioxolan (Ox1)

880 mg (0,7 mmol) des Phosphoniumsalzes aus 4.6.4.3.2 werden in 30 ml 37%-iger Formaldehydlösung suspendiert. Nach Zugabe von 4 ml 1NNatronlauge-Lösung wird die Suspension für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die Suspension wird mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit verdünnter Natronlauge und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach trocknen über Natriumsulfat und vorsichtigem entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (Badtemperatur < 35°C) wird das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Dichlormethan / Diethylether 6:1).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit dem unter 4.6.1.2 dargestelltem Produkt überein.

4.6.4.4 Synthese von (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-cyclohexyliden-1,3-dioxolan (Ox3)

4.6.4.4.1 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-brommethylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-cyclohexyliden-1,3-dioxolan (46/3)

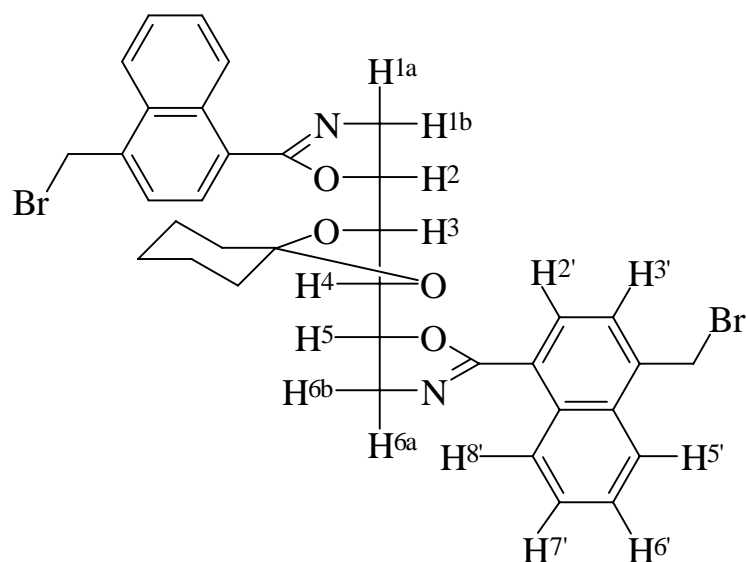
Unter einer Argonatmosphäre werden 510 mg (1,62 mmol) 1,6-Diazido-1,6-didesoxy-3,4-O-cyclohexyliden-D-mannit und 1,05 g (3,56 mmol) 4-Brommethyl-1-naphthaldehyddi-methylacetal in 35 ml trockenem Dichlormethan gelöst und auf -18°C gekühlt. Nach Zugabe von 2,2 ml Bortrifluoridetherat wird die Lösung für 75 Minuten gerührt, wobei sie auf Raumtemperatur aufwärmt. Das Fortschreiten der Reaktion wird durch eine bei etwa 0-5°C auftretende Gasentwicklung angezeigt. Anschließend wird die Lösung mit Chloroform verdünnt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung solange gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist und entstandener Niederschlag aufgelöst ist. Nach erfolgter Phasentrennung wird die wäßrige Phase dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von <30°C entfernt.

Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 9:1) gereinigt

Ausbeute: 480mg / 668µmol / 42%

Smp.: Zersetzung



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
1,40-1,44	m	2	Cyclohexyl H	---
1,63-1,68	m	4		
1,68-1,73	m	4		
4,27	m	2	H ³ und H ⁴	³ J (H ² H ³) = 5,2 ⁴ J (H ² H ⁴) = 1,6 ³ J (H ³ H ⁴) = 4,9
4,29-4,30	m	4	H ^{1a} , H ^{1b} H ^{6a} , H ^{6b}	---
4,80-4,85	m	2	H ² und H ⁵	---
5,01	s	4	-CH ₂ Br	---
7,28	d	2	H ^{2'} und H ^{3'}	³ J (H ² /H ³) = 7,5
7,87	d	2		
7,57-7,65	m	4	H ^{6'} und H ^{7'}	---
8,15-8,17	m	2	H ^{5'}	---
9,15-9,17	m	2	H ^{8'}	---

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) / ¹H entkoppelt

δ / ppm	Anzahl	Zuordnung
24,30 25,34 37,59	5	Cyclohexyl C ohne C _α
33,88	2	-CH ₂ Br
58,37 78,91 80,10	6	Matrizen C
112,00	1	C _α
124,25 125,76 126,80 127,34 127,55 127,87 128,77 131,64 131,92 137,03	20	Naphthylische C
163,44	2	N=C-O

Massenspektrum: ein Massenspektrum konnte nicht angefertigt werden, da sich die Verbindung während der Messung wahrscheinlich zersetzte

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	60,18	4,77	3,90
gefunden	60,49	5,02	4,06

IR-Spektrum

Wellenzahl [cm^{-1}]: 2937, 2863, 1643, 1592, 1517, 1325, 1249, 1111, 90, 768

4.6.4.4.2 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-(methylen-p-carboxyphenyldiphenyl-phosphoniumbromid)naphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-cyclohexyliden-1,3-dioxolan (48/3)

470 mg (654 μmol) (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-brommethylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-cyclohexyl-1,3-dioxolan werden mit 800 mg (2,62 mmol) p-Carboxyphenyldiphenylphosphin in 40 ml trockenem Toluol für 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der ausgefallenen Niederschlag wird heiß abgesaugt, mit heißem Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das so erhaltenen Rohprodukt wird ohne weitere Reinigungsschritte zum Dien **Ox3** umgesetzt (s. 4.6.4.4.3)

Ausbeute: 480mg / 361 μmol / 55%

Smp.: >250°C

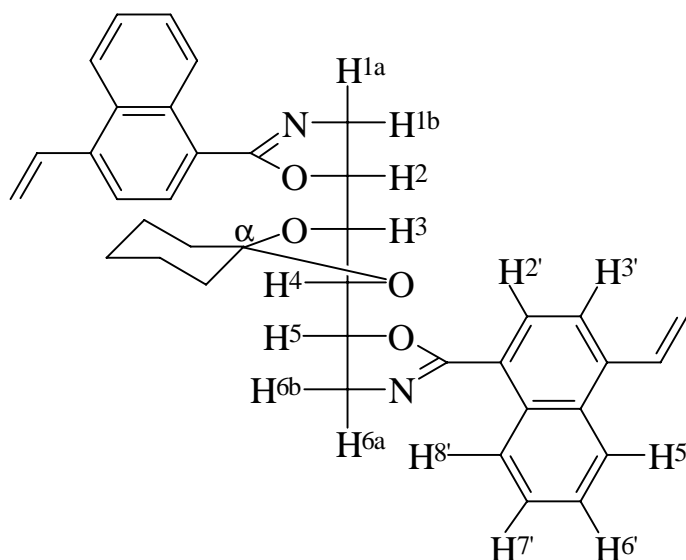
4.6.4.4.3 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-cyclohexyliden-1,3-dioxolan (**Ox3**)

570 mg (0,43 mmol) des Phosphoniumsalzes aus 4.6.4.4.2 werden in 20 ml 37%-iger Formaldehydlösung suspendiert. Nach Zugabe von 3 ml 1N-Natronlauge-Lösung wird die Suspension für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen werden mit verdünnter Natronlauge und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach trocknen über Natriumsulfat und vorsichtigem entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (Badtemperatur < 35°C) wird das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Dichlormethan / Diethylether 14:1).

Ausbeute: 50 mg / 85 μ mol / 20%

Smp.: 101°C



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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{) / [Hz]}$
1,40-1,44	m	2	Cyclohexyl H	---
1,62-1,69	m	4		
1,69-1,75	m	4		
4,27-4,33	[AG[MX]] ₂ m A-, G-, M-Teil	6	$\text{H}^{1a}, \text{H}^{1b}, \text{H}^3,$ $\text{H}^4, \text{H}^{6a}, \text{H}^{6b}$	$^2J(\text{H}^{1a}\text{H}^{1b}) = 15,2$ $^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 9,7$ $^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 7,1$
4,81-4,86	m X-Teil	2	H^2, H^5	$^3J(\text{H}^2\text{H}^3) = 6,4$ $^3J(\text{H}^3\text{H}^4) = 5,4$
5,53	[AMX]	2	H^X	$^2J(\text{H}^X/\text{H}^M) = 1,4$
5,76	3 dd	2	H^M	$^3J(\text{H}^X/\text{H}^A) = 11,0$
7,45	A-, M-, X-Teil	2	H^A	$^3J(\text{H}^M/\text{H}^A) = 17,3$
7,37	d	2	$\text{H}^{3'}$	$^3J(\text{H}^{2'}/\text{H}^{3'}) = 7,6$
7,93	d	2	$\text{H}^{2'}$	$^3J(\text{H}^{3'}/\text{H}^{2'}) = 7,6$
7,51-7,58	m	4	$\text{H}^{6'}$ und $\text{H}^{7'}$	---
8,11-8,14	m	2	$\text{H}^{5'}$	---
9,12-9,16	m	2	$\text{H}^{8'}$	---

Kopplungskonstanten für H^1 bis H^6 aus dem Spektrum iteriert mit „Win Daisy“ Version 4.03 der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH, Bremen

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) / ^1H entkoppelt

δ / ppm	Anzahl	Zuordnung
24,10 25,30 37,08	5	Cyclohexyl C ohne C_α
58,37 78,91 80,10	6	Matrizen C
113,69	1	C_α
118,65	2	$-\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$
134,05	2	$-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$
122,51 123,33 142,07 126,21 126,75 127,19 128,82 131,21 131,25 139,32	20	Naphthylische C
163,18	2	$\text{N}=\underline{\text{C}}-\text{O}$

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	78,06	6,21	4,79
gefunden	77,78	6,11	4,51

Massenspektrum (DCI): $m/z = 585$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

UV-Spektroskopie (1mm Küvette, THF, 1mg / 10ml, Raumtemperatur)

λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{l g}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
236	107,57	62900
314	44,647	26100

CD-Spektroskopie (0,1mm Küvette, THF, 1mg / 1ml, Raumtemperatur)

λ [nm]	$[\Psi]^*$	$[\theta]^*$	$\Delta\epsilon^*$
249	$-3,05 * 10^3$	$-1,78 * 10^4$	-5,39
306	$-0,77 * 10^3$	$-0,42 * 10^4$	-1,27
335	$0,89 * 10^3$	$0,49 * 10^4$	1,48

* $[\Psi]$ = spezifische Elliptizität [$\text{deg cm}^2 \text{dag}^{-1}$]
 $[\theta]$ = molare Elliptizität [$\text{deg cm}^2 \text{dmol}^{-1}$]
 $\Delta\epsilon$ = Cirkulardichroismus [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

4.6.5 Diene aus Wittig-Reaktionen – Reaktionsweg B

4.6.5.1 Synthese von (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-1,3-dioxolan (Ox1)

4.6.5.1.1 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-formylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-1,3-dioxolan (49/1)

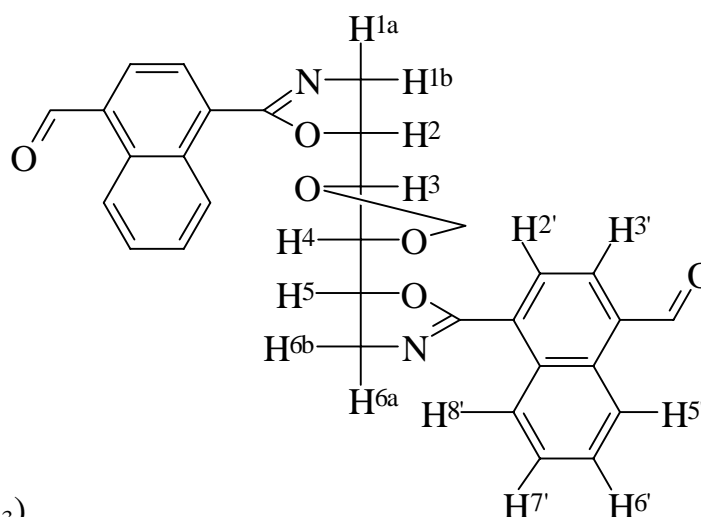
1,0 g (1,61 mmol) (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-bromnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-1,3-dioxolan (Versuch 4.6.3.1) werden unter einer Argonatmosphäre in 50 ml frisch getrocknetem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 1,58 ml n-Butyllithiumlösung (2,5 M in Hexan) gegeben. Nach zweistündigem Rühren bei -78°C wird 1 ml getrocknetes DMF zugegeben, die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 weitere Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 50 ml Wasser abgebrochen. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Phase dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 1:1) gereinigt.

Ausbeute: 497mg / 955 μmol / 60 %

Smp.: 194°C

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3)

δ / ppm	Anzahl	Zuordnung
58,82 79,20 79,98	6	$\text{C}^{\text{a}}, \text{C}^{\text{b}}, \text{C}^{\text{c}}$
96,03	1	O-C(Me ₂)-O
125,17 127,10 127,68 128,31 129,39 130,49 131,09 131,75 133,41 134,42	20	aromatische H
162,79	2	N=C-O
193,19	2	Aldehyd



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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{) / [Hz]}$
4,29 4,40	$[\text{AG}[\text{MX}]]_2$ 2 dd A- und G-Teil	2 2	$\text{H}^{1a}, \text{H}^{1b}$ $\text{H}^{6a}, \text{H}^{6b}$	$^2\text{J}(\text{H}^{1a}\text{H}^{1b}) = 15,4$ $^3\text{J}(\text{H}^{1a}\text{H}^2) = 9,8$ $^3\text{J}(\text{H}^{1b}\text{H}^2) = 6,8$
4,31	m M-Teil	2	H^3 und H^4	$^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 4,3$ $^4\text{J}(\text{H}^2\text{H}^4) = 1,1$ $^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^4) = 3,5$
4,81-4,87	m X-Teil	2	H^2 und H^5	---
5,22	s	2	O- CH_2 -O	---
7,56 7,96	d d	2 2	$\text{H}^{3'}$ $\text{H}^{2'}$	$^3\text{J}(\text{H}^{2'}/\text{H}^{3'}) = 7,49$ $^3\text{J}(\text{H}^{3'}/\text{H}^{2'}) = 7,49$
7,63 7,70	ddd ddd	2 2	$\text{H}^{6'}$ und $\text{H}^{7'}$	$^3\text{J}(\text{H}^{5'}/\text{H}^{6'}) = 8,5$ $^3\text{J}(\text{H}^{6'}/\text{H}^{7'}) = 6,9$ $^4\text{J}(\text{H}^{6'}/\text{H}^{8'}) = 1,3$ $^4\text{J}(\text{H}^{5'}/\text{H}^{7'}) = 1,3$ $^3\text{J}(\text{H}^{7'}/\text{H}^{8'}) = 8,5$
9,12-9,15 9,18-9,21	m m	2 2	$\text{H}^{5'}$ $\text{H}^{8'}$	---
10,31	s	2	-CHO	---

IR-Spektrum

Wellenzahl [cm^{-1}]: 2984, 2936, 2873, 1693, 1641, 1574, 1517, 1463, 1318, 1112, 991, 766

Massenspektrum (DCI): $m/z = 521$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	71,53	4,65	5,38
gefunden	70,94	4,71	5,21

4.6.5.1.2 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-1,3-dioxolan (Ox1)

1,53 g (4,23 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid werden unter einer Argonatmosphäre in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert und bei 0°C mit 1,7 ml n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) versetzt. Die Lösung wird bis zur Auflösung des Feststoffes bei 0°C gerührt und anschließend auf -18°C abgekühlt. Mit einer Doppelkanüle wird diese Ylidlösung zu einer auf -18°C gekühlten Lösung aus 1,06 g (2,04 mmol) (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-formylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-1,3-dioxolan und 30 mg Phenothiazin in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben und für 45 Minuten gerührt. Nach weiteren 45 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktion mit 25 ml Wasser abgebrochen und mit 75 ml Wasser verdünnt. Die Wasserphase wird mit Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 6:1) gereinigt.

Ausbeute: 935mg / 1,81 mmol / 89%

Die physikalischen und spektroskopischen Daten entsprechen dem unter 4.6.1.2 dargestellten Produkt.

4.6.5.2 Synthese von (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinyl-naphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (Ox2)

4.6.5.2.1 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-bromnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (38/2)

Unter Argonatmosphäre werden 1,65 g (6,06 mmol) 1,6-Diazido-1,6-didesoxy-3,4-O-isopropyliden-D-mannit und 5,11 g (18,18 mmol) 4-Brom-1-naphthaldehyddimethylacetal in 75 ml trockenem Dichlormethan gelöst und auf -18°C gekühlt. Nach Zugabe von 12 ml Bortrifluoridetherat, wobei sich die Lösung über gelb und orange nach braun-grün verfärbt, wird die Lösung für 75 Minuten gerührt und dabei auf Raumtemperatur aufgewärmt. Das Fortschreiten der Reaktion wird durch eine bei etwa 0-5°C auftretende Gasentwicklung und eine Verfärbung nach blau angezeigt. Anschließend wird die Lösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und solange gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten, entstandener Niederschlag aufgelöst ist und sich die Lösung nach orange-gelb verfärbt hat. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 6:1) gereinigt.

Ausbeute: 2,0 g / 3,08 mmol / 51%

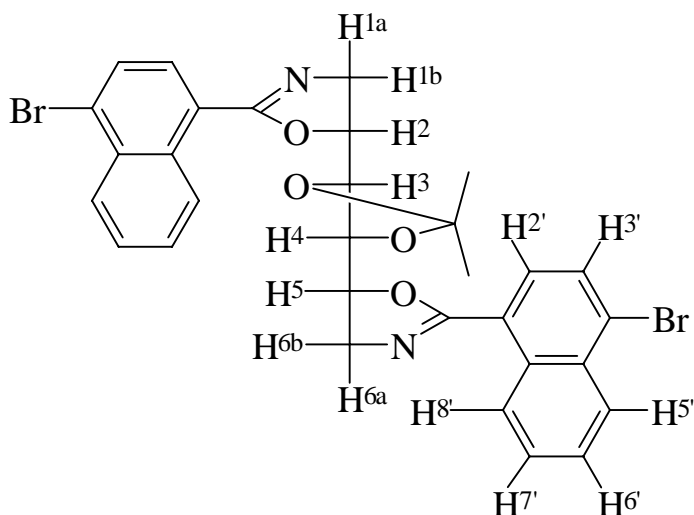
Smp.: 82°C

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Anzahl	Zuordnung
27,93	2	Methylgruppen
58,65 78,53 80,42	6	Matrizen C
111,37	1	O-CMe ₂ -O
124,16 127,18 127,77 127,95 128,06 128,54 129,27 129,33 132,44 132,52	20	aromatische C
163,00	2	Aldehyd

IR-Spektrum

Wellenzahl [cm⁻¹]: 3073, 2987, 2935, 2876, 1645, 1566, 1508, 1381, 1241, 1132, 1104, 997, 763


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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{)} / [\text{Hz}]$
1,50	s	6	Methylgruppen	---
4,26	$[\text{AG}[\text{MX}]]_2$	2	$\text{H}^{1a}, \text{H}^{1b}$	$^2J(\text{H}^{1a}\text{H}^{1b}) = 15,0$
4,32	A- und G-Teil	2	$\text{H}^{6a}, \text{H}^{6b}$	$^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 9,5$
4,26	m	2	H^3 und H^4	$^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 7,4$
4,79-4,86	m	2	H^2 und H^5	$^3J(\text{H}^2\text{H}^3) = 4,6$ $^3J(\text{H}^3\text{H}^4) = 5,4$
7,53	d	2	$\text{H}^{3'}$	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,9$
7,76	d	2	$\text{H}^{2'}$	$^3J(\text{H}^3/\text{H}^2) = 7,9$
7,56-7,63	m	4	$\text{H}^{6'}$ und $\text{H}^{7'}$	---
8,28-8,31	m	2	$\text{H}^{5'}$	---
9,14-9,18	m	2	$\text{H}^{8'}$	---

Massenspektrum (DCI)

m / z	Zuordnung	Intensität
649	$[\text{M}_{\text{Br}79\text{Br}79} + \text{H}^+]^+$	48
651	$[\text{M}_{\text{Br}81\text{Br}79} + \text{H}^+]^+$	100
653	$[\text{M}_{\text{Br}81\text{Br}81} + \text{H}^+]^+$	56

Elementaranalyse

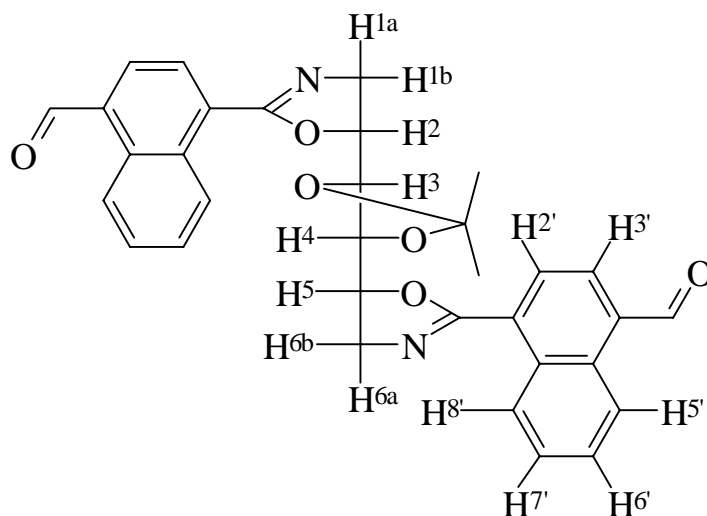
	% C	% H	% N
berechnet	57,25	4,03	4,31
gefunden	57,34	4,23	4,27

4.6.5.2.2 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-formylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (49/2)

1,13 g (1,74 mmol) (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-bromnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan werden unter Argonatmosphäre in 25 ml frisch getrocknetem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 1,74 ml n-Butyllithiumlösung (2,5 M in Hexan) gegeben. Nach zweistündigem Rühren bei -78°C wird 4 ml getrocknetes DMF zugegeben, die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 weitere Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 30 ml Wasser abgebrochen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittel wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan/Diethylether 4:1) gereinigt.

Ausbeute: 510mg / 930 μmol / 54 %

Smp.: 163°C



^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3)

δ / ppm	Anzahl	Zuordnung
27,49	2	Methylgruppen
58,52 78,45 79,99	6	$\text{C}^{\text{a}}, \text{C}^{\text{b}}, \text{C}^{\text{c}}$
124,81 126,69 127,43 128,02 129,03 129,97 130,80 131,33 133,14 133,95	20	aromatische H
162,39	2	N=C-O
192,79	2	Aldehyd

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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{)} / [\text{Hz}]$
1,53	s	6	Methylgruppen	---
4,32	$[\text{AG}[\text{MX}]]_2$	2	$\text{H}^{1a}, \text{H}^{1b}$	$^2\text{J}(\text{H}^{1a}\text{H}^{1b}) = 15,3$
4,38	2 dd A- und G-Teil	2	$\text{H}^{6a}, \text{H}^{6b}$	$^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^2) = 9,6$ $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^2) = 7,3$
4,30	m M-Teil	2	H^3 und H^4	$^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 4,7$ $^4\text{J}(\text{H}^2\text{H}^4) = 1,6$ $^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^4) = 5,5$
4,81-4,87	m X-Teil	2	H^2 und H^5	---
7,65	d	2	$\text{H}^{3'}$	$^3\text{J}(\text{H}^{2'}/\text{H}^{3'}) = 7,41$
7,99	d	2	$\text{H}^{2'}$	$^3\text{J}(\text{H}^{3'}/\text{H}^{2'}) = 7,41$
7,63	ddd	2	$\text{H}^{6'}$ und $\text{H}^{7'}$	$^3\text{J}(\text{H}^{5'}/\text{H}^{6'}) = 8,5$
7,70	ddd	2		$^3\text{J}(\text{H}^{6'}/\text{H}^{7'}) = 6,9$ $^4\text{J}(\text{H}^{6'}/\text{H}^{8'}) = 1,5$ $^4\text{J}(\text{H}^{5'}/\text{H}^{7'}) = 1,5$ $^3\text{J}(\text{H}^{7'}/\text{H}^{8'}) = 8,5$
9,09-9,11	m	2	$\text{H}^{5'}$	---
9,18-9,20	m	2	$\text{H}^{8'}$	---
10,33	s	2	-CHO	---

Massenspektrum (DCI): $m/z = 549$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	72,25	5,14	5,11
gefunden	71,99	5,43	5,36

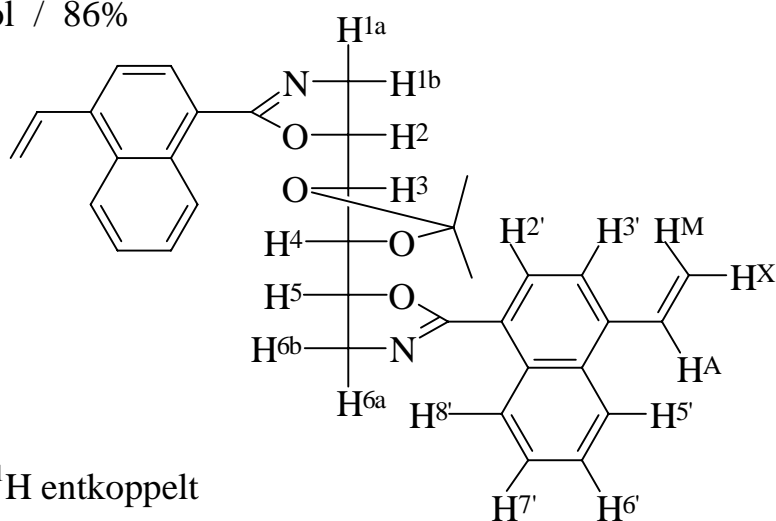
IR-Spektrum

Wellenzahl [cm_1]: 2936, 2873, 1695, 1644, 1573, 1516, 1463, 1112, 990, 768

4.6.5.2.3 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (Ox2)

2,03 g (5,66 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid werden unter einer Argonatmosphäre in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert und bei 0°C mit 2,27 ml n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) versetzt. Die Lösung wird bis zur Auflösung des Feststoffes bei 0°C gerührt und anschließend auf -18°C abgekühlt. Mit einer Doppelkanüle wird diese Ylidlösung zu einer auf -18°C gekühlten Lösung aus 1,48 g (2,70 mmol) (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-formylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan und 30 mg Phenothiazin in 65 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben und für 45 Minuten gerührt. Nach weiteren 45 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktion mit 100 ml Wasser abgebrochen. Die Wasserphase wird mit Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 9:1) gereinigt. Gereinigtes Produkt polymerisiert auch bei -22°C nach einiger Zeit (7-10Tage).

Ausbeute: 1,27 g / 2,32 mmol / 86%
Smp.: 98°C



^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) / ^1H entkoppelt

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
27,59	2	Methylgruppen
58,13	2	C^1 und C^6
78,05	2	C^3 und C^4
80,12	2	C^2 und C^5
110,94	1	$\text{O}-\text{CMe}_2-\text{O}$
118,69	2	$-\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$
134,13	2	$-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$
122,53 123,54 124,09 126,22 126,81 127,17 128,82 131,25 131,27 139,32	20	aromatische C
163,21	2	$-\text{O}-\text{C}=\text{N}$

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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{) / [Hz]}$
1,51	s	6	Methylgruppen	---
4,28	$[\text{AG}[\text{MX}]]_2$ 2 dd	2	H^{1a} und H^{1b}	$^2J(\text{H}^{1a}\text{H}^{1b}) = 15,0$
4,34	A- und G-Teil	2	H^{6a} und H^{6b}	$^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 9,8$
4,30-4,34	m M-Teil	2	H^3 und H^4	$^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 7,2$
4,78-4,83	m X-Teil	2	H^2 und H^5	$^3J(\text{H}^2\text{H}^3) = 6,3$ $^3J(\text{H}^3\text{H}^4) = 5,5$
5,53	$[\text{AMX}]$	2	H^X	$^2J(\text{H}^X/\text{H}^M) = 1,4$
5,76	3 dd	2	H^M	$^3J(\text{H}^X/\text{H}^A) = 10,9$
7,45	A-, M-, X-Teil	2	H^A	$^3J(\text{H}^M/\text{H}^A) = 17,3$
7,37	d	2	$\text{H}^{3'}$	$^3J(\text{H}^{2'}/\text{H}^{3'}) = 7,6$
7,94	d	2	$\text{H}^{2'}$	$^3J(\text{H}^{3'}/\text{H}^{2'}) = 7,6$
7,51-7,58	m	4	$\text{H}^{6'}$ und $\text{H}^{7'}$	---
8,11-8,14	m	2	$\text{H}^{5'}$	---
9,17-9,20	m	2	$\text{H}^{8'}$	---

Kopplungskonstanten für H^1 bis H^6 aus dem Spektrum iteriert mit „Win Daisy“ Version 4.03 der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH, Bremen

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	77,20	5,92	5,14
gefunden	76,98	5,83	4,89

Massenspektrum (DCI): $m/z = 545$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

Drehwert (Küvettenlänge 10 cm, 20°C)

$c=1,0$ (CHCl_3)	365 nm	435 nm	546 nm	578 nm	589 nm
$[\alpha]^{20}$ [$\text{grad cm}^2 \text{dag}^{-1}$]	a)	154,5°	63,2°	53,1°	49,9°

a) nicht bestimmbar

UV-Spektroskopie (1mm Küvette, THF, 0,5mg / 10ml, Raumtemperatur)

λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{l g}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
234	137,89	75100
314	55,08	30000

CD-Spektroskopie (0,1 mm Küvette, THF, 0,5 mg / 1 ml, Raumtemperatur)

λ [nm]	$[\Psi]^*$	$[\theta]^*$	$\Delta\epsilon^*$
245	$-2,54 \cdot 10^3$	$-1,38 \cdot 10^4$	-4,18
336	$0,97 \cdot 10^3$	$0,53 \cdot 10^4$	1,61

* $[\Psi]$ = spezifische Elliptizität [deg cm² dag⁻¹]

$[\theta]$ = molare Elliptizität [deg cm² dmol⁻¹]

$\Delta\epsilon$ = Cirkulardichroismus [l mol⁻¹ cm⁻¹]

4.6.5.3 Synthese von (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol]-2,2-cyclohexyliden-1,3-dioxolan (Ox3)

4.6.5.3.1 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-bromnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol]-2,2-cyclohexyliden-1,3-dioxolan (38/3)

Variante A

Unter Argonatmosphäre werden zu einer auf -18°C gekühlten Lösung aus 0,47 g (1,5 mmol) 1,6-Diazido-1,6-dideoxy-3,4-O-cyclohexyliden-D-mannit und 0,82 g (3,5 mmol) 4-Brom-1-naphthaldehyd in 40 ml trockenem Dichlormethan 2,74 ml Bortrifluoridetherat gegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist, wird die Reaktion drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung wird die Reaktion abgebrochen, wobei soviel zugegeben wird, bis keine CO₂-Entwicklung mehr beobachtet wird. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch (Laufmittel CH₂Cl₂ / Diethylether 9:1) gereinigt.

Ausbeute: 210 mg / 0,30 mmol / 20%

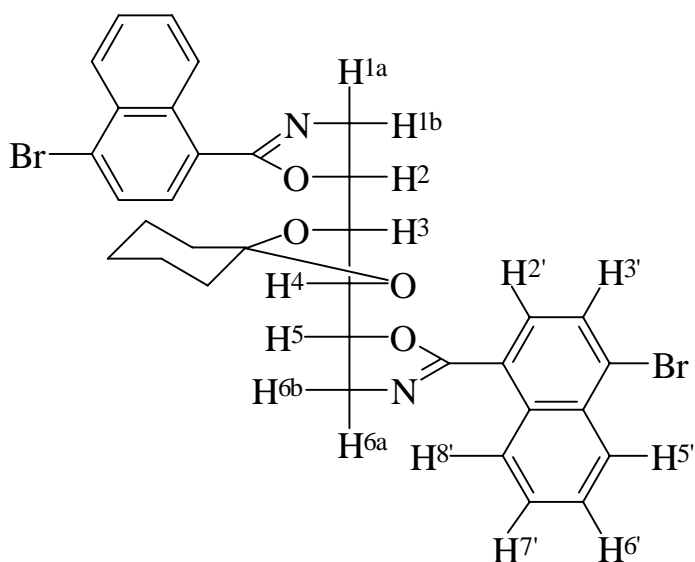
Variante B

Unter Argonatmosphäre werden zu einer auf -18°C gekühlten Lösung aus 1,77 g (5,67 mmol) 1,6-Diazido-1,6-dideoxy-3,4-O-cyclohexyliden-D-mannit

und 3,51 g (12,47 mmol) 4-Brom-1-naphthaldehyddimthylacetal in 75 ml trockenem Dichlormethan 11ml Bortrifluoridetherat gegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist, wird die Reaktion 75 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 100 ml Chloroform verdünnt und durch Zugabe von gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung wird die Reaktion abgebrochen, wobei soviel zugegeben wird, bis keine CO₂-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Phase noch zweimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 9:1) gereinigt.

Ausbeute: 2,45 g / 3,55 mmol / 63%

Smp.: 98°C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
1,39-1,45	m	2	Cyclohexyl H	---
1,62-1,68	m	4		---
1,68-1,73	m	4		---
4,26	m	2	H ³ und H ⁴	³ J (H ² H ³) = 4,8 ⁴ J (H ² H ⁴) = 1,6 ³ J (H ³ H ⁴) = 5,2
4,27-4,31	m	4	H ^{1a} und H ^{1b}	---
4,78-4,85	m	2	H ²	---
7,53	d	2	H ^{3'} H ^{2'}	³ J (H ^{2'} /H ^{3'}) = 7,9 ³ J (H ^{2'} /H ^{3'}) = 7,9
7,74	d	2		
7,56-7,63	m	4	H ^{6'} und H ^{7'}	---
8,29-8,31	m	2	H ^{5'}	---
9,12-9,14	n	2	H ^{8'}	---

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) / ^1H entkoppelt

δ / ppm	Anzahl	Zuordnung
24,29	2	
25,34	1	
37,55	2	
58,64	2	
78,77 und 80,06	4	
111,97	1	
124,36 127,16 127,65 127,95 128,04 128,49 129,23 129,29 132,43 132,54	20	Naphthylische C
163,04	2	N=C-O

Massenspektrum (DCI)

m / z	Zuordnung
689	$[\text{M}(^{79}\text{Br}_2)+\text{H}^+]^+$
691	$[\text{M}(^{79}\text{Br}^{81}\text{Br})+\text{H}^+]^+$
693	$[\text{M}(^{81}\text{Br}_2)+\text{H}^+]^+$

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	59,15	4,38	4,06
gefunden	59,19	4,68	3,97

IR-Spektrum

Wellenzahl [cm^{-1}]: 3073, 2935, 2861, 1645, 1566, 1508, 1105, 997, 763

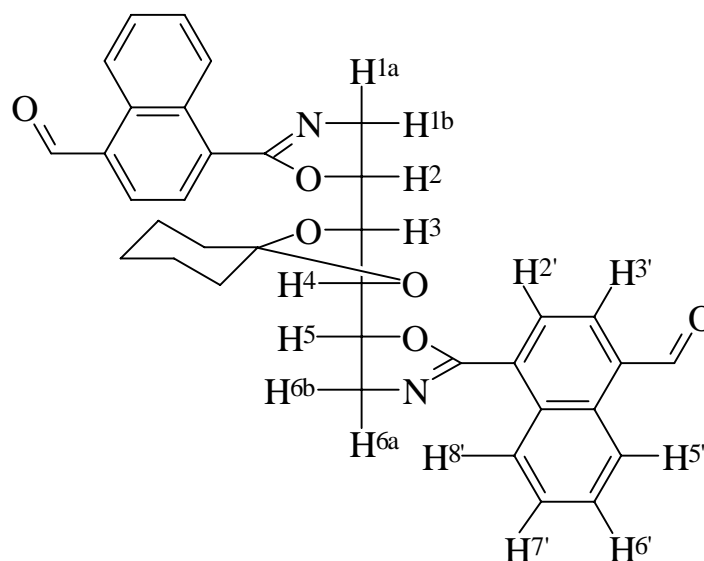
4.6.5.3.2 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-formylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-cyclohexyliden-1,3-dioxolan (49/3)

1,69 g (2,45 mmol) (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-bromnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-cyclohexyliden-1,3-dioxolan werden unter Argonatmosphäre in 35 ml frisch getrocknetem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 2,45 ml Butyllithiumlösung (2,5 N in Hexan) gegeben.

Nach dreistündigem Rühren bei -78°C wird 1ml getrocknetes DMF zugegeben, die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 weitere Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 50ml Wasser abgebrochen. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Phase dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan/Diethylether 4:1) gereinigt.

Ausbeute: 730 mg / 1,24 mmol / 51 %

Smp.: 172°C



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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{) / Hz}$
1,42-1,46	m	10	Cyclohexyl H	---
1,64-1,70	m			
1,70-1,76	m			
4,28-4,34	m	6	$\text{H}^{\text{a}}, \text{H}^{\text{1a}}$ und H^{c}	---
4,26-4,29	m	2	H^{b}	---
7,62 7,69	m m	4	$\text{H}^{\text{6'}}$ und $\text{H}^{\text{7'}}$	$^3\text{J}(\text{H}^{\text{5'}}\text{H}^{\text{6'}}) = 8,5$ $^3\text{J}(\text{H}^{\text{6'}}\text{H}^{\text{7'}}) = 6,9$ $^4\text{J}(\text{H}^{\text{6'}}\text{H}^{\text{8'}}) = 1,4$ $^4\text{J}(\text{H}^{\text{5'}}\text{H}^{\text{7'}}) = 1,4$ $^3\text{J}(\text{H}^{\text{7'}}\text{H}^{\text{8'}}) = 8,5$
7,66 7,98	d d	2 2	$\text{H}^{\text{3'}}$ $\text{H}^{\text{2'}}$	$^3\text{J}(\text{H}^{\text{2'}/\text{H}^{\text{3'}}}) = 7,56$ $^3\text{J}(\text{H}^{\text{3'}/\text{H}^{\text{2'}}}) = 7,56$
9,07-9,07	m	2	$\text{H}^{\text{5'}}$	---
9,19-9,21	m	2	$\text{H}^{\text{8'}}$	---
10,34	s	2	Aldehyd	---

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Anzahl	Zuordnung
24,30 25,33 37,46	5	Cyclohexyl ohne C _α
58,84 79,17, 79,98	6	Matrizen C ₁₋₃
112,12	1	C _α
125,18 127,05 127,72 128,37 129,42 130,58 131,17 131,72 133,49 134,39	20	aromatische H
162,83	2	N=C-O
193,19	2	Aldehyd

Massenspektrum (DCI-NH₃-Plasma): m/z = 589 ([M+H]⁺)

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	73,45	5,48	4,76
gefunden	73,23	5,65	4,58

IR-Spektrum

Wellenzahl [cm⁻¹]: 2937, 2862, 1695, 1644, 1574, 1517, 1463, 1111, 991, 767

4.6.5.3.3 (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-vinylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-cyclohexyliden-1,3-dioxolan (Ox3)

0,96 g (2,68 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid werden unter einer Argonatmosphäre in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert und bei 0°C mit 1,08 ml n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) versetzt. Die Lösung wird bis zur Auflösung des Feststoffes bei 0°C gerührt und anschließend auf -18°C abgekühlt. Mit einer Doppelkanüle wird diese Ylidlösung zu einer auf -18°C gekühlten Lösung aus 0,75 g (1,27 mmol) (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-formylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol)-2,2-cyclohexyliden-1,3-dioxolan und 15 mg Phenothiazin in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben und für 45 Minuten bei -18°C gerührt. Nach weiteren 45 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktion mit 25ml Wasser abgebrochen und mit 50 ml Wasser verdünnt. Die Wasserphase wird mit Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung

gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 13:1) gereinigt. Gereinigtes Produkt polymerisiert auch bei -22°C nach einiger Zeit (7-10Tage).

Ausbeute: 601,2mg / 1,03 mmol / 82%

Die physikalischen und spektroskopischen Daten entsprechen dem unter 4.6.4.4.3 dargestellten Produkt.

4.6.6 Weitere 1,4-disubstituierte Naphthaline und Modellsubstanzen

4.6.6.1 Synthese von 1,4-Bis-Naphthaldehyd

4.6.6.1.1 4-Methyl-1-Chlormethylnaphthalin^[184] (55)

35,5 g (0,25 mol) 1-Methylnaphthalin und 13,75 g (0,45 mol) Paraformaldehyd werden in einer Mischung aus 32,5 ml Eisessig, 45 ml konzentrierter Salzsäure und 21 ml 85%-iger Phosphorsäure werden für 6 Stunden bei $60-85^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Abbruch der Reaktion mit 250 ml Eiswasser wird die Lösung mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene Rohprodukt im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 27,84g / 0,146 mol / 58%

Sdp.: $75-85^{\circ}\text{C}$ / $2,3 \cdot 10^{-2}$ mbar

Lit.^[184]: 60%

Lit.^[184]: $148-152^{\circ}\text{C}$ / 3 Torr

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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{) / Hz}$
2,69	s	3	-CH ₃	---
5,03	s	2	-CH ₂ Cl	---
7,25 7,41	d d	1 1	H ² und H ³	³ J (H ² /H ³) = 7,1
7,54-7,62	m	2	H ⁶ und H ⁷	---
8,03-8,06 8,14-8,17	m m	1 1	H ⁵ und H ⁸	---

4.6.6.1.2 4-Chlormethyl-1-Brommethylnaphthalin (56)

27,74 g (145,5 mmol) 4-Methyl-1-Clormethylnaphthalin werden mit 25,90 g (145,5 mmol) N-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze AIBN in 150 ml trockenem Tetrachlormethan unter UV-Bestrahlung für 6 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene Feststoff zunächst mit viel Wasser gewaschen, anschließend in ca. 750 ml Dichlormethan aufgenommen und erneut mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene Rohprodukt aus Tetrachlormethan umkristallisiert.

Ausbeute: 13,34 g / 49,5 mmol / 34%
Smp.: 175°C

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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
4,92	s	2	-CH ₂ Br	---
5,02	s	2	-CH ₂ Cl	---
7,45	d	1	H ² und H ³	$^3\text{J}(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,25$
7,49	d	1		
7,62-7,68	m	2	H ⁶ und H ⁷	---
8,18-8,21	m	2	H ⁵ und H ⁸	---

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) / ^1H entkopplet

δ [ppm]	Zuordnung
30,90	-CH ₂ Br
43,96	-CH ₂ Cl
124,21 124,33 126,50 126,71 126,87 131,23 131,39 134,35 134,66	Naphthylische C

Elementaranalyse

	% C	% H
berechnet	53,47	3,74
gefunden	53,26	3,52

4.6.6.1.3 1,4-Bis-Naphthaldehyd^[185] (57)

5,39 g (20 mmol) 1-Brommethyl-4-Chlormethylnaphthalin und 11,22 g (80 mmol) Hexamethylentetramin werden für 2 Stunden in 50%-iger Essigsäure zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung der Lösung werden 12 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben und die Lösung für weitere 15 Minuten zum Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird mit ca. 150 ml Diethylether versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Phase noch mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zunächst gut mit Wasser und anschließend mit 10%-iger Natriumcarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Dichlormethan / Hexan - 9:1).

Ausbeute: 2,0 g / 10,84 mmol / 55%

Smp.: 130-131°C

Lit.^[185]: 131°C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
7,78	m	2	H ⁵ und H ⁸	---
8,15	s	2	H ² und H ³	---
9,23	m	2	H ⁶ und H ⁷	---
10,55	s	2	-CHO	---

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) / ¹H entkopplet

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
125,28 129,86 131,50 134,05 135,60	10	Naphthylische C
193,17	2	-CHO

Elementaranalyse

	% C	% H
berechnet	78,25	4,38
gefunden	78,13	4,11

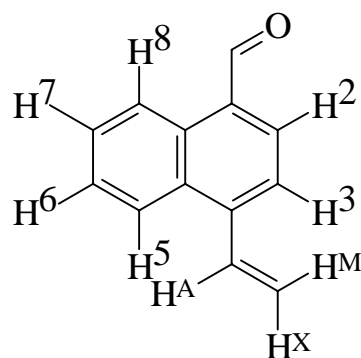
Massenspektrum (EI)

m / e	Zuordnung	Intensität (%)
184	[M] ⁺	100
155	[M-CHO] ⁺	85
127	[M-2*CHO] ⁺	65

4.6.6.2 Synthese von 4-Vinyl-1-naphthaldehyd (52)

3,0 g (15 mmol) (R,S)-4-(1-Hydroxyethyl)-1-naphthaldehyd werden mit 1,5 g Kaliumhydrogensulfat, 225 mg Kupferpulver und 51 mg Schwefel gut gemörst und anschließend mit einer Kugelrohrdestille bei 190-200°C bei ca. 0,01 mbar destilliert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute: 1,36 g / 7,46 mmol / 50%



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

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{) / Hz}$
5,45	[AMX]	1	H^{X}	$^2J(\text{H}^{\text{X}}/\text{H}^{\text{M}}) = 1,26$
5,95	3 dd	1	H^{M}	$^3J(\text{H}^{\text{X}}/\text{H}^{\text{A}}) = 11,03$
7,53	A, M, X-Teil	1	H^{A}	$^3J(\text{H}^{\text{M}}/\text{H}^{\text{A}}) = 17,34$
7,63-7,67	m	1	H^6, H^7	---
7,71-7,75	m	1		
7,78	d	1	H^2 und H^3	$^3J(\text{H}^3/\text{H}^2) = 7,41$
7,99	d	1		$^3J(\text{H}^3/\text{H}^2) = 7,41$
8,20-8,23	m	1	H^5	---
9,32-9,35	m	1	H^8	---
10,41	s	1	-CHO	---

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
120,20	1	-CH=CH ₂
134,00	1	-CH=CH ₂ -
122,80 124,23 125,30 127,03 128,84 130,84 130,88 131,36 136,42 142,64	10	Naphthylische C
193,17	1	-CHO

IR-Spektrum:

Wellenzahl [cm^{-1}]: 2936, 2829, 1687, 1578, 1518, 1111, 1057, 760

Massenspektrum (EI)

m / e	Zuordnung	Intensität (%)
76	$[\text{C}_6\text{H}_4]^+$	65
127	$[\text{C}_{10}\text{H}_7]^+$	18
153	$[\text{M}-\text{CHO}]^+$	100
182	M^+	80

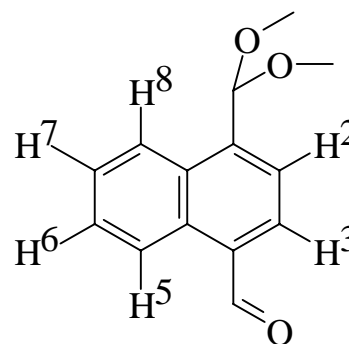
Elementaranalyse

	% C	% H
berechnet	85,69	5,53
gefunden	85,41	5,78

4.6.6.3 Synthese von 4-Vinyl-1-naphthaldehyddimethylacetal**4.6.6.3.1 4-Formyl-1-naphthaldehyddimethylacetal (53)**

3,51 g (12,5 mmol) 4-Brom-1-naphthaldehyddimethylacetal werden in 60 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und unter einer Argonatmosphäre auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von 5,75 ml n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) wird die Lösung für zwei Stunden bei -78°C gerührt. Die Lösung wird mit 5 ml frisch getrocknetes Dimethylformamid versetzt und für weitere drei Stunden bei -78°C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 50 ml Wasser und anschließend aufwärmen auf Raumtemperatur abgebrochen. Die wässrige Phase wird zwei mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird nach entfernen des Lösungsmittels am Rotationverdampfer säulenchromatographisch (Laufmittel: Dichlormethan / Hexan 2:1) gereinigt.

Ausbeute: 0,93 g / 4,03 mmol / 32%
Smp.: 84°C



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

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{) / Hz}$
3,39	s	6	$-\text{CH}(\text{OMe})_2$	---
5,98	s	1		---
7,61-7,65	m	1	H^6 und H^7	---
7,68-7,72	m	1		
7,93	d	1	H^{23}	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,3$
7,99	d	1	H^{23}	$^3J(\text{H}^3/\text{H}^2) = 7,3$
8,34-8,36	m	1	H^{58}	---
9,29-9,31	m	1	H^{58}	---
10,41	s	1	$-\text{CHO}$	---

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) / ^1H entkopplet

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
53,52	2	Methylgruppen
101,59	1	$-\text{CH}(\text{OMe})_2$
124,41 124,88 125,61 127,57 129,05 131,31 131,50 132,30 136,01 140,53	10	Naphthylische C
193,79	1	$-\text{CHO}$

Massenspektrum (DCI)

m / e	Zuordnung	Intensität (%)
184	$[\text{M-OCH}_3-\text{CH}_3]^+$	86
199	$[\text{M-OCH}_3]^+$	100
248	$[\text{M}+\text{NH}_4]^+$	24
265	$[\text{M}+\text{N}_2\text{H}_7]^+$	33

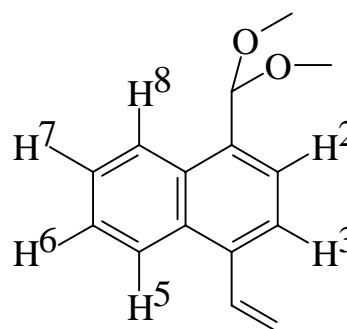
Elementaranalyse

	% C	% H
berechnet	73,03	6,13
gefunden	72,79	6,01

4.6.6.3.2 4-Vinyl-1-naphthaldehyddimethylacetal (54)

Auf 2,74 g (7,68 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid werden unter Argonatmosphäre 10ml trockenes Tetrahydrofuran aufkondensiert. Diese Suspension wird bei Raumtemperatur mit 3,07 ml 2,5 M n-Butyllithiumlösung versetzt und bis zur Auflösung des Niederschlages gerührt. Die orangerote Ylidlösung wird zu einer Lösung aus 4-Formyl-1-naphthaldehyd-dimethylacetal in 10 ml überkondensiertem, trockenem Tetrahydrofuran unter Argonatmosphäre gegeben und für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird durch Zugabe von 50 ml Diethylether verdünnt, wobei ein Niederschlag entsteht und anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von 25 ml Wasser abgebrochen. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Hexan 2:1) gereinigt. Das Produkt fällt als gelbliches Öl an.

Ausbeute: 0,9 g / 3,94 mmol / 67%



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

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\) / \text{Hz}$
3,37	s	6	-OCH ₃	---
5,49	[AMX]	1	H ^X	$^2J(\text{H}^X/\text{H}^M) = 1,5$
5,79	3 dd	1	H ^M	$^3J(\text{H}^X/\text{H}^A) = 10,9$
7,47	A-, M-, X-Teil	1	H ^A	$^3J(\text{H}^M/\text{H}^A) = 17,3$
5,91	s	1	-CH(OMe) ₂	---
7,50-7,55	m	2		---
7,60	d	1	H ³	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,3$
7,71	d	1	H ²	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,3$
8,14-8,16	m	1	H ⁵	---
8,28-8,30	m	1	H ⁸	---

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
53,51	2	-OCH ₃
102,60	1	-CH(OMe) ₂
117,94	1	-CH=CH ₂
134,90	1	-CH=CH ₂
123,13 124,69 124,98 125,21 126,19 126,48 131,25 131,84 133,23 137,15	10	Naphthylische C

Massenspektrum (DCI)

m / e	Zuordnung	Intensität (%)
197	[M -OCH ₃] ⁺	100
246	[M +NH ₄] ⁺	8
410	[Dimer -OCH ₃ -CH ₃] ⁺	41
425	[Dimer -OCH ₃] ⁺	28
474	[Dimer +NH ₄] ⁺	28

Elementaranalyse

	% C	% H
berechnet	78,92	7,06
gefunden	78,69	6,85

4.6.6.4 Synthese von 4-Brommethylnaphthyl-1-carboximid-säureethylester Hydrochlorid

4.6.6.4.1 1-Cyano-4-brommethylnaphthalin^[189] (59)

1-Cyano-4-brommethylnaphthalin wird nach einer Vorschrift von Stacy et al.^[189] durch Erhitzen von äquimolaren Mengen 1-Cyano-4-methylnaphthalin und N-Bromsuccinimid in trockenem Tetrachlorkohlenstoff unter UV-Bestrahlung erhalten. Das im Rohprodukt enthaltene 1-Cyano-4-methylnaphthalin (ca. 12% nach NMR) wird nicht abgetrennt, da es im nächsten Schritt nicht stört und dort problemlos abgetrennt werden kann.

4.6.6.4.2 1-Cyano-4-hydroxymethylnaphthalin^[190] (60)

16,04 g 1-Cyano-4-brommethylnaphthalin (Rohprodukt) werden mit 35,29 g Kaliumacetat in 170 ml Eisessig für zwei Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf 550 ml Wasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und anschließend in 170 ml 17%-igem Ethanol unter Rückfluß gerührt. Nach drei Stunden wird die Reaktion abgekühlt, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach Trocknung säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 9:1) gereinigt.

Ausbeute: 6,98 g / 38,1 mmol / 67%

Lit.^[190]: 49 %

Smp.: 114-115°C

Lit.^[190]: 118-119°C

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
2,17	t	1	-OH	³ J(CH ₂ /OH) = 6,0
5,12	d	2	-CH ₂ -	³ J(CH ₂ /OH) = 6,0
7,50-8,30	m	6	aromatische H	---

4.6.6.4.3 4-Hydroxymethyl-1-naphthamid^[133]

Zu einer Lösung aus 6,98 g (38,1 mmol) 1-Cyano-4-hydroxymethylnaphthalin in 150 ml Ethanol und 10 ml 6N Natriumhydroxidlösung werden unter Eiskühlung 51 ml 30%-iges Wasserstoffperoxid gegeben. Die Lösung wird langsam auf 60°C erhitzt und für fünf Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Ethanol wird am Rotationsverdampfer entfernt und der entstandene Niederschlag zweimal aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 3,97 g / 19,73 mmol / 52%

Lit.^[133]: 100 %

Smp.: 146°C

Lit.^[133]: 146-147°C

¹H-NMR (90 MHz, d₆-DMSO)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
4,93	d	2	-CH ₂ -	³ J(CH ₂ /OH) = 6,0
5,33	t	1	-OH	³ J(CH ₂ /OH) = 6,0
7,43-7,67	m	2	aromatische H	---
7,83-8,17	m	2		
8,17-8,47	m	2		

4.6.6.4.4 4-Brommethyl-1-naphthamid^[133] (61)

3,97 g (19,73 mmol) 4-Hydroxymethyl-1-naphthamid werden mit 2,23 ml (23,7 mmol) Phosphortribromid und 2 Tropfen Pyridin in 80 ml trockenem Toluol für 6 Stunden auf 60°C erhitzt. Die Reaktionslösung wird anschließend auf 100 g Eis gegeben. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organische Phasen werden mit Wasser, 15%-iger Natriumcarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt und der erhaltene Feststoff aus Toluol zweimal umkristallisiert.

Ausbeute: 3,90 g / 14,77 mmol / 75%
Smp.: 198°C

Lit.^[133]: 100 %
Lit.^[133]: 198,5-199°C

¹H-NMR (90 MHz, d₆-DMSO)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
5,13	s	2	-CH ₂ Br	---
7,43-7,77	m	2	aromatische H	---
7,90-8,40	m	4		

4.6.6.4.5 4-Brommethylnaphthyl-1-carboximidsäureethylether Hydrochlorid (62)

3,73 g (14,12 mmol) 4-Methyl-1-naphthamid werden in 55 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und mit 10 ml 2N Triäthylxoniumtetrafluorborat-Lösung (in trockenem Dichlormethan) versetzt. Die Lösung wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf die fünffachen Menge trockenem Diethylether gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und in eine Mischung aus 3N Natronlauge und Diethylether eingerührt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Trockenmittels wird auf die Lösung unter Eiskühlung kurz HCl-Gas geleitet. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, im Vakuum getrocknet und ohne weitere Reinigungsschritte für die Umsetzung zum (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-methylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol]-1,3-dioxolan eingesetzt, welche fehlschlug.

Ausbeute: 2,07 g / 6,3 mmol / 45%
Smp.: Zersetzung

4.6.6.5 Synthese von 4-Methylnaphthyl-1-carboximidsäureethylester Hydrochlorid

4.6.6.5.1 1-Cyano-4-methylnaphthalin^[188] (58)

1-Cyano-4-methylnaphthalin wird nach einer Vorschrift von Rule et al.^[188] aus 1-Brom-4-methylnaphthalin und Kupfercyanid in Pyridin durch mehrstündiges Erhitzen auf 220°C mit anschließender Aufarbeitung erhalten.

4.6.6.5.2 4-Methyl-1-naphthamid (63)

12,56 g (75 mmol) 1-Cyano-4-methylnaphthalin werden mit 48 ml 75%-iger Schwefelsäure unter starkem Rühren für sechs Stunden auf 80-90°C erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf Eiswasser gegeben und mit Ammoniakwasser alkalisch gestellt. Das entstandene Rohprodukt wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt bildet lange, farblose Nadeln.

Ausbeute: 12,55 g / 66 mmol / 88%

Smp.: 193°C

Lit.^[148]: 193°C

¹H-NMR (90 MHz, d₆-DMSO)

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
2,66	s	3	-CH ₃	---
7,20-8,40	m	8	aromatische H, -NH ₂	---

4.6.6.5..3 4-Methylnaphthyl-1-carboximidsäureethylether Hydrochlorid (64)

1,90 g (10,3 mmol) 4-Methyl-1-naphthamid werden in 35 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und mit 6 ml 2 N Triäthylxoniumtetrafluorborat-Lösung (in trockenem Dichlormethan) versetzt. Die Lösung wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf die fünffachen Menge trockenem Diethylether gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Der

Niederschlag wird abfiltriert und in eine Mischung aus 3 N Natronlauge und Diethylether eingerührt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Trockenmittels wird auf die Lösung unter Eiskühlung kurz HCl-Gas geleitet. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, im Vakuum getrocknet und ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

Ausbeute: 1,50 g / 5,7 mmol / 59%

Smp.: ab 120°C Zersetzung

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

δ [ppm]	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{) / Hz}$
1,61	t	3	-CH ₃	$^3J(\text{H}^{\text{CH}_3}/\text{H}^{\text{CH}_2}) = 7,4$
2,79	s	3	Naphthyl-CH ₃	---
4,89	q	2	-CH ₂ -	$^3J(\text{H}^{\text{CH}_2}/\text{H}^{\text{CH}_3}) = 7,4$
7,67	d	1	H ² , H ³	$^3J(\text{H}^2/\text{H}^3) = 7,4$
7,83	d	1		
7,66-7,73	m	4	H ⁵ , H ⁸ , H ⁶ , H ⁷	---
8,09-8,17	m			
ca. 11,7	breit	2	-NH ₂	---

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) / ^1H entkoppelt

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
19,96	2	-CH ₃
58,12	2	C
77,26	2	C
79,41	2	C
96,04	1	-O-CH ₂ -O
122,00 124,34 125,58 126,00 126,78 127,03 128,87 131,06 132,74 138,79	10	aromatische C
163,58	1	-O-C=N-

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	67,33	6,46	5,61
gefunden	67,42	6,41	5,47

Massenspektrum

m / e	Zuordnung	Intensität (%)
168	$[M-HCl-OEthyl]^+ = [C_{12}H_{10}N]^+$	66
184	$[M-HCl-Ethyl]^+ = [C_{12}H_{10}NO]^+$	100
213	$[M-HCl]^+$	74

4.6.6.6 Synthese von (4R,5R)-4,5-Bis-(5'R)-5'-[2'-(4-methylnaphthyl)-4'5'-dihydro-1',3'-oxazol]-1,3-dioxolan (41)

874 mg (3,5 mmol) 4-Methyl-1-carboximidsäureethylether, 288 mg (1,5 mmol) 1,6-Diamino-1,6-didesoxy-3,4-O-methylen-D-mannit, 900 mg Aluminiumoxid und 300 mg Kaliumfluorid werden gut miteinander gemörsert. Dabei entsteht aus den Feststoffen mit der Zeit eine viskose Masse. Diese wird in einem Teflonreaktor für 15 Minuten in einer Mikrowelle bei 800 Watt bestrahlt. Der feste Reaktionsrückstand wird mit Dichlormethan in einer Soxhletapparatur extrahiert. Nach entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel Dichlormethan / Diethylether 9:1) gereinigt.

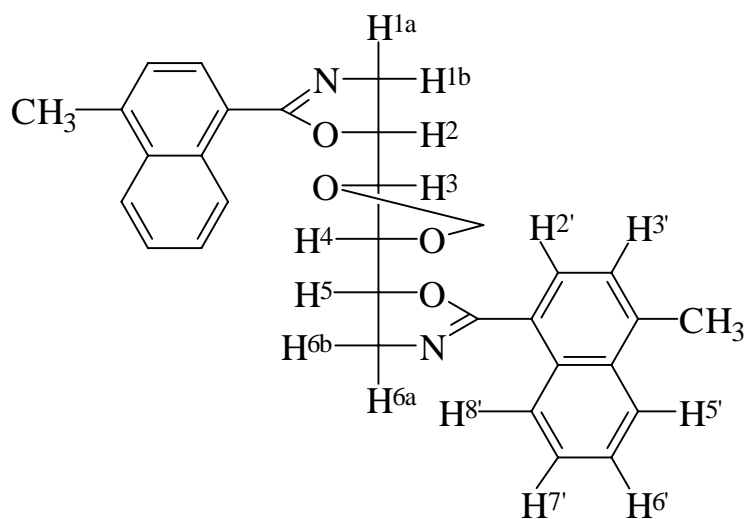
Ausbeute: 429 mg / 0,87 mmol / 58%
Smp.: 159°C

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$)

δ / ppm	Anzahl	Zuordnung
19,96	2	-CH ₃
58,26	2	C ₁
77,06	2	C ₂
79,10	2	C ₃
95,99	1	O-CH ₂ -O
121,94 124,30 125,54 125,95 126,82 127,00 128,87 131,05 132,70 138,71	20	aromatische C
163,31	2	N=C-O

IR-Spektrum

Wellenzahl [cm^{-1}]: 2930, 1646 (C=N-Valenz), 1592, 1515, 1324, 1106, 1002, 765



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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / Hz
2,67	s	6	Methylgruppen	---
4,21 4,33	[AG[MX]] ₂ 2 dd A- und G-Teil	2 2	H ^{1a} , H ^{1b} , H ^{6a} , H ^{6b}	² J (H ^{1a} H ^{1b}) = 15,1 ³ J (H ¹ H ²) = 9,7 ³ J (H ¹ H ²) = 6,8
4,26-4,30	m M-Teil	2	H ³ und H ⁴	---
4,75-4,80	m X-Teil	2	H ² und H ⁵	³ J (H ² H ³) = 5,2 ⁴ J (H ² H ⁴) = 1,1 ³ J (H ³ H ⁴) = 3,5
5,19	s	2	-O-CH ₂ -O-	---
7,03	d	2	H ^{3'}	³ J (H ² '/H ^{3'}) = 7,41
7,51-7,58	m	4	H ^{6'} und H ^{7'} ,	---
7,82	d	2	H ^{3'}	³ J (H ² '/H ^{3'}) = 7,41
8,00-8,02	m	2	H ^{5'}	---
9,14-9,16	m	2	H ^{8'}	---

Massenspektrum (EI)

m / z	Zuordnung	Intensität
169	[C ₁₂ H ₁₁ N] ⁺	100
185	[C ₁₂ H ₁₁ NO] ⁺	20
210	[CH ₃ -C ₁₀ H ₆ -Oxazolin] ⁺	7
492	M ⁺	1
493	[M+H] ⁺	22

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	75,59	5,73	5,69
gefunden	75,31	6,01	5,68

4.7 Photochemische [2+2]-Cycloadditionen der Matrizendiene

4.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Diene (Tab. 12) werden in einem Reaktionsgefäß aus Duranglas (Wellenlängen-cut-off ca. 280 nm) in trockenem Dichlormethan gelöst. Zur Entfernung von gelöstem Sauerstoff wird die Lösung mehrmals eingefroren, evakuiert und mit Argon belüftet. Unter Argonatmosphäre wird das Reaktionsgefäß in die Bestrahlungsapparatur (Hg-Niederdrucklampen mit vorgeschaltetem Fluoreszenzfilter für $\lambda = 320$ nm – *Gränzel-Apparatur*) eingebracht und für die in Tab. 12 angegebene Zeit bestrahlt. Der Reaktionsfortgang wird CD-spektroskopisch anhand des entstehenden, positiven CD-Couplets um 228 nm verfolgt.

	Lösungsmittel	Einwaage		Bestrahlungszeit [Stunden]	Laufmittel ^{a)}
	[ml]	[mg]	[mmol]		
Bo1	250	647,7	1,25	4	---
Bo2	250	682,8	1,25	4	---
Bo3	250	732,9	1,25	4	---
Ox1	250	645,7	1,25	7	CH ₂ Cl ₂ 6 Et ₂ O 1
Ox2	250	680,8	1,25	4	CH ₂ Cl ₂ 9 Et ₂ O 1
Ox3	250	730,9	1,25	4	CH ₂ Cl ₂ 14 Et ₂ O 1

^{a)} CH₂Cl₂ = Dichlormethan, Et₂O = Diethylether

Tab. 12 Reaktionsparameter der Photocyclisierungsreaktionen

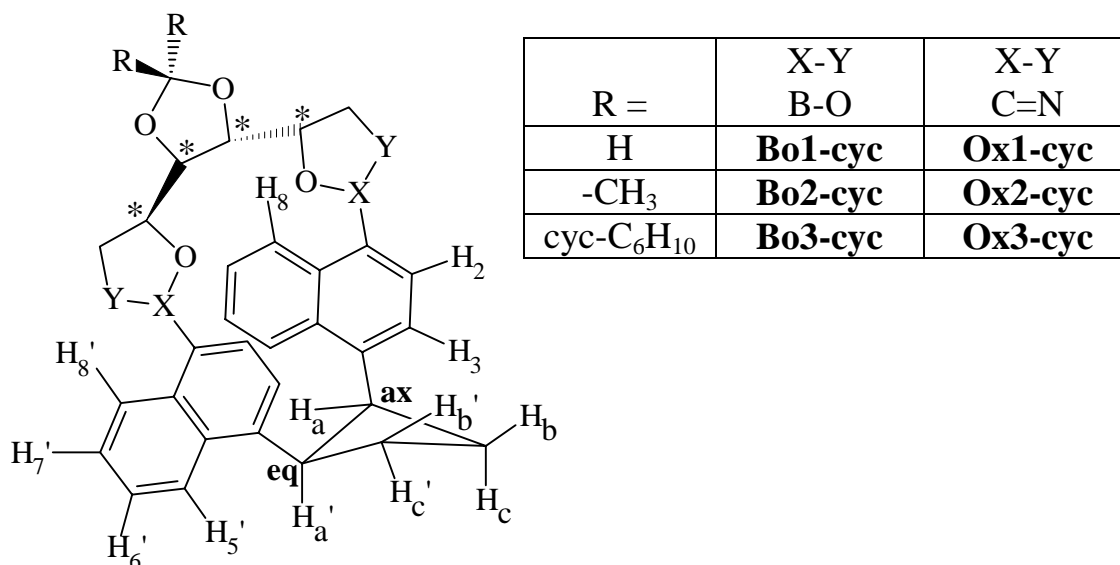
Aufarbeitung der boronsäureesterhaltigen Cycloadditionsprodukte:

Die Reaktionslösung wird auf etwa 5 ml am Rotationsverdampfer eingengt und unter starkem rühren in 25 ml n-Pentan getropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach Abfiltrieren des Feststoffes wird das Filtrat vorsichtig am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von <20°C vollständig eingengt. Die erhaltenen Rohprodukte enthalten die gewünschten Cycloadditionsprodukte in fast reiner Form. Nach ¹H-NMR-Spektroskopie sind noch geringe Mengen der Diene vorhanden. Eine weitere Reinigung dieser Rohprodukte ist nicht möglich,

da sich die Produkte mit der Zeit in Lösung zersetzen. Die getrockneten Feststoffe sind nicht mehr hydrolyseanfällig und können gelagert werden.

Aufarbeitung der Cycloadditionsprodukte auf Oxazolinbasis:

Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von $<30^{\circ}\text{C}$ vollständig eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Fluka Kieselgel H 5-40 μm ; Laufmittel s. Tab. 12) gereinigt.



4.7.1.1 Cyclisierungsprodukt Bo1cyc

Ausbeute: 160 mg / 388 μmol / 25%

Smp.: Zersetzung ab 152°C

^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO) / ^1H entkoppelt

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
19,19, 21,07	1, 1	CH – Cyclobutan
39,41, 41,85	1, 1	CH ₂ – Cyclobutan
68,22, 69,95	1, 1	C ¹ und C ⁶ Matrize
72,42, 74,43	1, 1	C ² und C ⁵ Matrize
78,41, 78,58	1, 1	C ³ und C ⁴ Matrize
94,34	1	O-CH ₂ -O
120,74 121,85 122,35 122,59 122,81 123,55 123,99 124,09 124,71 125,72 127,22 129,21 130,08 133,50 134,74 135,56 138,45 140,69	18 ¹⁾	aromatische C

¹⁾ C-B aufgrund der Quadropolrelaxation stark verbreitert und nicht nachzuweisen

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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{)} / [\text{Hz}]$
2,38-2,46	m	1	H^{c} ,	
2,63-2,69	m	1	H^{b}	---
2,81-2,90	m	2	H^{b} und H^{c} ,	
4,24-4,29	ddd	1	Mannit- Protonen	---
4,36-4,39	dd	1		
4,39-4,42	dd	1		
4,44-4,48	m	1		
4,48-4,50	m	1		
4,50-4,52	m	2		
4,52-4,55	m	1		
4,91-4,93	dd			
5,13	s	1	O- CH_2 -O	---
5,14	s	1		
5,16-5,21	ddd	1	H^{a} ,	---
6,27	ddd	1	H^6	$^4\text{J}(\text{H}^6\text{H}^8) = 1,3$ $^3\text{J}(\text{H}^6\text{H}^7) = 6,9$ $^3\text{J}(\text{H}^6\text{H}^5) = 8,3$
6,38	d	1	$\text{H}^{3'}$,	$^3\text{J}(\text{H}^{3'}\text{H}^{2'}) = 7,3$
6,81	ddd	1	H^7	$^4\text{J}(\text{H}^7\text{H}^5) = 1,3$ $^3\text{J}(\text{H}^7\text{H}^6) = 6,9$ $^3\text{J}(\text{H}^7\text{H}^8) = 8,3$
7,07-7,10	m	1	H^5	---
7,15	d	1	$\text{H}^{2'}$,	$^3\text{J}(\text{H}^{2'}\text{H}^{3'}) = 7,3$
7,26	ddd	1	$\text{H}^{7'}$,	$^4\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{5'}) = 1,3$ $^3\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{6'}) = 6,8$ $^3\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{8'}) = 8,3$
7,36	ddd	1	$\text{H}^{6'}$,	$^4\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{8'}) = 1,3$ $^3\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{7'}) = 6,8$ $^3\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{5'}) = 8,3$
7,48	d	1	H^3	$^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^2) = 7,2$
7,97	d	1	H^2	$^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 7,2$
7,97-8,02	m	1	H^8	---
8,14-8,18	m	2	$\text{H}^{5'}$ und $\text{H}^{8'}$,	---

Elementaranalyse

	%C	%H
berechnet	71,86	5,45
gefunden	71,61	5,38

Massenspektrum (DCI): $m/z = 536$ ($[M+NH_4]^+$) - Intensität: 100%

IR-Spektroskopie:

Wellenzahl [cm^{-1}]: 2961, 1580, 1516, 1342, 1314, 1199, 1095, 1057, 963, 760

UV-Spektroskopie: 1 mm Küvette, 0,5mg / 10ml, CH_2Cl_2 , Raumtemperatur)

λ_{max} [nm]	ϵ [$l\ g^{-1}\ cm^{-1}$]	ϵ [$l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$]
234	130,91	67800
300	27,27	14100
314	22,50	11700

CD-Spektroskopie: 0,1 mm Küvette, 5,3mg / 10ml, CH_2Cl_2 , Raumtemperatur

λ [nm]	$[\Psi]^*$	$[\theta]^*$	$\Delta\epsilon^*$
222,4	$3,75 * 10^4$	$-19,89 * 10^4$	-60,27
239,7	$4,72 * 10^4$	$25,02 * 10^4$	75,82
277,8	$0,66 * 10^4$	$-3,51 * 10^4$	-10,64
310,2	$0,49 * 10^4$	$2,60 * 10^4$	7,88
318,1	$0,50 * 10^4$	$2,65 * 10^4$	8,03
230,4	0	0	0
295,0	0	0	0

* $[\Psi]$ = spezifische Elliptizität [$deg\ cm^2\ dag^{-1}$]
 $[\theta]$ = molare Elliptizität [$deg\ cm^2\ d\ mol^{-1}$]
 $\Delta\epsilon$ = Cirkulardichroismus [$l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$]

Drehwert: Küvettenlänge 10 cm; 20°C

$c = 0,65$ ($CHCl_3$)	365 nm	435 nm	546 nm	578 nm	589 nm
$[\alpha]^{20}$ [$grad\ cm^2\ dag^{-1}$]	1613	155	63	53	49

4.7.1.2 Cyclisierungsprodukt Bo2cyc

Ausbeute: 145 mg / 263 μ mol / 21%

Smp.: Zersetzung ab 157°C

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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / [Hz]
1,50	s	3	Methylgruppen	---
1,52	s	3		
2,40-2,47	m	1	$\text{H}^{\text{c}'}$	---
2,64-2,71	m	1	H^{b}	
2,81-2,91	m	2	H^{b} und $\text{H}^{\text{c}'}$	
4,35-4,40	m	1	Mannit-Protonen	---
4,42-4,53	m	5		
4,54-4,64	m	3		
4,90-4,94	dd		H^{a}	---
5,17-5,23	ddd	1	$\text{H}^{\text{a}'}$	---
6,26	ddd	1	H^6	$^4\text{J}(\text{H}^6\text{H}^8) = 1,3$ $^3\text{J}(\text{H}^6\text{H}^7) = 6,8$ $^3\text{J}(\text{H}^6\text{H}^5) = 8,4$
6,37	d	1	$\text{H}^{3'}$	$^3\text{J}(\text{H}^{3'}\text{H}^{2'}) = 7,3$
6,80	ddd	1	H^7	$^4\text{J}(\text{H}^7\text{H}^5) = 1,3$ $^3\text{J}(\text{H}^7\text{H}^6) = 6,8$ $^3\text{J}(\text{H}^7\text{H}^8) = 8,4$
7,07-7,09	m	1	H^5	---
7,13	d	1	$\text{H}^{2'}$	$^3\text{J}(\text{H}^{2'}\text{H}^{3'}) = 7,3$
7,26	ddd	1	$\text{H}^{7'}$	$^4\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{5'}) = 1,4$ $^3\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{6'}) = 6,9$ $^3\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{8'}) = 8,5$
7,36	ddd	1	$\text{H}^{6'}$	$^4\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{8'}) = 1,4$ $^3\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{7'}) = 6,9$ $^3\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{5'}) = 8,5$
7,48	d	1	H^3	$^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^2) = 7,1$
7,95	d	1	H^2	$^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 7,1$
7,99-8,01	m	1	H^8	---
8,13-8,14	m	1	$\text{H}^{5'}$	---
8,15-8,16	m	1	$\text{H}^{8'}$	---

^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO) / ^1H entkoppelt

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
19,15, 21,01	1, 1	CH - Cyclobutan
27,98, 28,00	1, 1	Methylgruppen
39,45, 41,88	1, 1	CH_2 – Cyclobutan
68,44, 70,14	1, 1	C^1 und C^6 – Matrize
74,65, 76,67	1, 1	C^2 und C^5 – Matrize
80,06, 80,30	1, 1	C^3 und C^4 – Matrize
111,26	1	O- CH_2 -O
120,74 121,82 122,35 122,56 122,78 123,53 123,93 124,05 124,69 125,78 127,26 129,18 130,06 133,33 133,39 134,69 138,32 140,61	18 ¹⁾	aromatische C

¹⁾ C-B aufgrund der Quadropolrelaxation stark verbreitert und nicht nachzuweisen

Elementaranalyse

	% C	% H
berechnet	70,36	5,17
gefunden	69,99	5,08

Massenspektrum (DCI): $m/z = 546$ ($[\text{M}+\text{NH}_4]^+$)

IR-Spektroskopie

Wellenzahl [cm^{-1}]: 2959, 1580, 1516, 1344, 1314, 1203, 1099, 1052, 968, 761

CD-Spektroskopie: 0,1mm Küvette, CH_2Cl_2 , 5,5mg / 10ml, Raumtemperatur)

λ [nm]	$[\Psi]^*$	$[\theta]^*$	$\Delta\epsilon^*$
221,9	$-2,77 \cdot 10^4$	$-15,21 \cdot 10^4$	-46,10
239,7	$3,52 \cdot 10^4$	$19,34 \cdot 10^4$	58,61
278,9	$-0,47 \cdot 10^4$	$-2,61 \cdot 10^4$	-7,91
309,2	$0,35 \cdot 10^4$	$1,90 \cdot 10^4$	5,76
317,8	$0,36 \cdot 10^4$	$1,97 \cdot 10^4$	5,97
230,4	0	0	0
294,0	0	0	0

* $[\Psi]$ = spezifische Elliptizität [$\text{deg cm}^2 \text{dag}^{-1}$]

$[\theta]$ = molare Elliptizität [$\text{deg cm}^2 \text{dmol}^{-1}$]

$\Delta\epsilon$ = Cirkulardichroismus [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

UV-Spektroskopie: 1mm Küvette, CH₂Cl₂, 0,5mg / 10ml, Raumtemperatur

λ_{\max} [nm]	ϵ [l g ⁻¹ cm ⁻¹]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
225	115,38	63000
300	26,15	14300
312	22,31	12200

Drehwert: Küvettenlänge 10 cm; 20°C

c=1,0 (CHCl ₃)	365 nm	435 nm	546 nm	578 nm	589 nm
$[\alpha]^{20}$ [grad cm ² dag ⁻¹]	1358	499	232	197	184

4.7.1.3 Cyclisierungsprodukt Bo3cyc

Ausbeute: 170 mg / 288 μ mol / 23%

Smp.: Zersetzung über 165°C

¹³C-NMR (125 MHz, d₆-DMSO) / ¹H entkoppelt

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
20,16, 22,04	1, 1	CH ₂ – Cyclobutan
24,00, 24,03 24,93 38,64 38,67	1, 1	Cyclohexyl ohne O-CR ₂ -O
40,45 42,87	1, 1	CH – Cyclobutan
69,44 71,11	1, 1	C ¹ und C ⁶ - Matrize
75,88 77,90	1, 1	C ² und C ⁵ - Matrize
80,62, 80,82	1, 1	C ³ und C ⁴ - Matrize
112,90	1	O-CR ₂ -O
121,74-141,56	-	aromatische C

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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{)} / [\text{Hz}]$
1,39-1,47	m	2	Cyclohexyl H	---
1,60-1,76	m	8		
2,40-2,47	m	1	$\text{H}^{\text{c'}}$	---
2,63-2,72	m	1	H^{b}	
2,81-2,91	m	2	H^{b} und $\text{H}^{\text{c'}}$	
4,31-4,37	m	1	Mannit-Protonen	---
4,41-4,60	m	7		
4,89-4,94	dd breit	1	H^{a}	---
5,16-5,23	ddd breit	1	$\text{H}^{\text{a'}}$	---
6,25	ddd	1	H^6	$^4\text{J}(\text{H}^6\text{H}^8) = 1,2$ $^3\text{J}(\text{H}^6\text{H}^7) = 7,0$ $^3\text{J}(\text{H}^6\text{H}^5) = 8,3$
6,37	d	1	$\text{H}^{3'}$	$^3\text{J}(\text{H}^{3'}\text{H}^{2'}) = 7,4$
6,80	ddd	1	H^7	$^4\text{J}(\text{H}^7\text{H}^5) = 1,1$ $^3\text{J}(\text{H}^7\text{H}^6) = 7,0$ $^3\text{J}(\text{H}^7\text{H}^8) = 8,2$
7,07	breit dd	1	H^5	$^3\text{J}(\text{H}^5\text{H}^6) = 8,4$ $^4\text{J}(\text{H}^5\text{H}^7) < 1,0$
7,13	d	1	$\text{H}^{2'}$	$^3\text{J}(\text{H}^{2'}\text{H}^{3'}) = 7,4$
7,25	ddd	1	$\text{H}^{7'}$	$^4\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{5'}) = 1,2$ $^3\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{6'}) = 7,0$ $^3\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{8'}) = 8,4$
7,35	ddd	1	$\text{H}^{6'}$	$^4\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{8'}) = 1,2$ $^3\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{7'}) = 7,0$ $^3\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{5'}) = 8,3$
7,47	d	1	H^3	$^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^2) = 7,2$
7,94	d	1	H^2	$^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 7,2$
8,00	breit dd	1	H^8	$^3\text{J}(\text{H}^8\text{H}^7) = 8,4$ $^4\text{J}(\text{H}^8\text{H}^6) < 1,0$
8,14-8,16	m	2	$\text{H}^{5'}$, $\text{H}^{8'}$	---

UV-Spektroskopie: 1mm Küvette, CH_2Cl_2 , 0,5mg / 10ml, Raumtemperatur

λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{l g}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
225	114,28	67000
300	25,24	14800
313	22,85	13400

CD-Spektroskopie: 0,1mm Küvette, CH₂Cl₂, 5,4 mg / 10 ml, Raumtemperatur

λ [nm]	$[\Psi]^*$	$[\theta]^*$	$\Delta\epsilon^*$
222,7	$-2,98 * 10^4$	$-16,09 * 10^4$	-48,77
230,3	0	0	0
239,7	$3,87 * 10^4$	$20,88 * 10^4$	63,26
278,8	$-0,71 * 10^4$	$-3,85 * 10^4$	-11,66
297,2	0	0	0
316,4	$0,39 * 10^4$	$2,13 * 10^4$	6,44
326,8	$0,34 * 10^4$	$1,82 * 10^4$	5,52

* $[\Psi]$ = spezifische Elliptizität [deg cm² dag⁻¹]
 $[\theta]$ = molare Elliptizität [deg cm² dmol⁻¹]
 $\Delta\epsilon$ = Cirkulardichroismus [l mol⁻¹ cm⁻¹]

4.7.1.4 Cyclisierungsprodukt Ox1cyc

Ausbeute: 290 mg / 561 μ mol / 45%

Smp.: 250-251°C

¹³C-NMR (125 MHz, d₆-DMSO) / ¹H entkoppelt

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
20,90 22,57	2	CH – Cyclobutan
40,81 43,02	2	CH ₂ – Cyclobutan
53,81 58,59	2	C ¹ und C ⁶ - Matrize
60,44 74,64	2	C ² und C ⁵ – Matrize
79,59	2	C ³ und C ⁴ - Matrize
95,65	1	O-CH ₂ -O
120,21 122,35 123,22 123,87 124,10 124,24 124,34 125,54 125,58 125,80 126,59 126,70 127,65 128,49 130,32 130,61 131,14 131,74 140,32 141,55	20	aromatische C
162,74 166,05	2	O-C=N

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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{)} / [\text{Hz}]$
2,51-2,57	m	1	H^{c} ,	
2,68-2,74	m	1	H^{b}	---
2,85-2,93	m	2	H^{b} und H^{c} ,	
4,08-4,13	m	2	Mannit- Protonen	---
4,17-4,29	m	4		
4,39-4,45	m	1		
4,63-4,68	m	1		
4,98-5,02	dd breit		H^{a}	---
5,11	s	1	O- CH_2 -O	---
5,13	s	1		
5,20-5,26	ddd breit	1	H^{a} ,	---
6,47	ddd	1	H^6	$^4\text{J}(\text{H}^6\text{H}^8) = 1,4$ $^3\text{J}(\text{H}^6\text{H}^7) = 6,8$ $^3\text{J}(\text{H}^6\text{H}^5) = 8,4$
6,58	d	1	$\text{H}^{3'}$,	$^3\text{J}(\text{H}^{3'}\text{H}^{2'}) = 7,6$
6,86	ddd	1	H^7	$^4\text{J}(\text{H}^7\text{H}^5) = 1,4$ $^3\text{J}(\text{H}^7\text{H}^6) = 6,8$ $^3\text{J}(\text{H}^7\text{H}^8) = 8,4$
7,25-7,27	m	1	H^5	---
7,30	d	1	$\text{H}^{2'}$,	$^3\text{J}(\text{H}^{2'}\text{H}^{3'}) = 7,6$
7,32	ddd	1	$\text{H}^{7'}$,	$^4\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{5'}) = 1,2$ $^3\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{6'}) = 7,0$ $^3\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{8'}) = 8,4$
7,38	ddd	1	$\text{H}^{6'}$,	$^4\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{8'}) = 1,2$ $^3\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{7'}) = 7,0$ $^3\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{5'}) = 8,4$
7,48	d	1	H^3	$^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^2) = 7,8$
7,78-7,81	d	1	H^8	---
8,04	m	1	H^2	$^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 7,8$
8,15-8,18	m	1	$\text{H}^{5'}$,	---
9,00-9,03	m	1	$\text{H}^{8'}$,	---

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	76,73	5,46	5,42
gefunden	76,44	5,63	5,36

Massenspektrum (DCI): $m/z = 517$ ($[M+H]^+$)

IR-Spektroskopie

Wellenzahl [cm^{-1}]: 2949, 2873, 1641, 1584, 1517, 1347, 1111, 965, 762

UV-Spektroskopie: 1mm Küvette, CH_2Cl_2 , 0,5mg / 10ml, Raumtemperatur

λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{l g}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
225	125,63	64900
300	29,22	15100
312	26,90	13900

CD-Spektroskopie: 0,1mm Küvette, CH_2Cl_2 , 5,2mg / 10ml, Raumtemperatur

λ [nm]	$[\Psi]^*$	$[\theta]^*$	$\Delta\epsilon^*$
219,5	$-1,31 \cdot 10^4$	$-6,81 \cdot 10^4$	-2,64
246,1	$2,90 \cdot 10^4$	$15,08 \cdot 10^4$	45,70
287,2	$-0,69 \cdot 10^4$	$-3,57 \cdot 10^4$	-10,82
318,5	$1,04 \cdot 10^4$	$5,40 \cdot 10^4$	16,36
327,5	$1,09 \cdot 10^4$	$5,66 \cdot 10^4$	17,15
228,3	0	0	0
300,7	0	0	0

* $[\Psi]$ = spezifische Elliptizität [$\text{deg cm}^2 \text{dag}^{-1}$]
 $[\theta]$ = molare Elliptizität [$\text{deg cm}^2 \text{dmol}^{-1}$]
 $\Delta\epsilon$ = Cirkulardichroismus [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

Drehwert: Küvettenlänge 10 cm; 20°C

$c=1,0$ (CHCl_3)	365 nm	435 nm	546 nm	578 nm	589 nm
$[\alpha]^{20}$ [$\text{grad cm}^2 \text{dag}^{-1}$]	a)	1205	521	438	412

a) nicht bestimmbar

4.7.1.5 Cyclisierungsprodukt Ox2cyc

Ausbeute: 215 mg / 398 μ mol / 32%

Smp.: 167°C

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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	J() / [Hz]
2,51-2,57	m	1	H ^{c'}	
2,68-2,74	m	1	H ^b	---
2,85-2,93	m	2	H ^b und H ^{c'}	
4,08-4,13	m	2	Mannit-Protonen	
4,17-4,29	m	4		
4,39-4,45	m	1		
4,63-4,68	m	1		
4,98-5,02	dd breit		H ^a	---
5,11	s	1	O-CH ₂ -O	
5,13	s	1		
5,20-5,26	ddd breit	1	H ^{a'}	---
6,47	ddd	1	H ⁶	$^4\text{J}(\text{H}^6\text{H}^8) = 1,4$ $^3\text{J}(\text{H}^6\text{H}^7) = 6,8$ $^3\text{J}(\text{H}^6\text{H}^5) = 8,4$
6,58	d	1	H ^{3'}	$^3\text{J}(\text{H}^{3'}\text{H}^{2'}) = 7,6$
6,86	ddd	1	H ⁷	$^4\text{J}(\text{H}^7\text{H}^5) = 1,4$ $^3\text{J}(\text{H}^7\text{H}^6) = 6,8$ $^3\text{J}(\text{H}^7\text{H}^8) = 8,4$
7,25-7,27	m	1	H ⁵	---
7,30	d	1	H ^{2'}	$^3\text{J}(\text{H}^{2'}\text{H}^{3'}) = 7,6$
7,32	ddd	1	H ^{7'}	$^4\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{5'}) = 1,2$ $^3\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{6'}) = 7,0$ $^3\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{8'}) = 8,4$
7,38	ddd	1	H ^{6'}	$^4\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{8'}) = 1,2$ $^3\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{7'}) = 7,0$ $^3\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{5'}) = 8,4$
7,48	d	1	H ³	$^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^2) = 7,8$
7,78-7,81	m	1	H ⁸	---
8,04	d	1	H ²	$^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 7,8$
8,15-8,18	m	1	H ^{5'}	---
9,00-9,03	m	1	H ^{8'}	---

^{13}C -NMR (125 MHz, d_6 -DMSO) / ^1H entkoppelt

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
20,85 22,55	2	CH - Cyclobutan
28,98 29,06	2	Methylgruppen
40,78 43,01	2	CH_2 - Cyclobutan
58,88 60,85	2	C^1 und C^6 - Matrize
76,81 79,98	2	C^2 und C^5 - Matrize
81,21 81,24	2	C^3 und C^4 - Matrize
112,13	1	O-CMe ₂ -O
120,42 122,32 123,53 123,87 124,07 124,24 124,32 125,48 125,58 125,72 126,50 126,64 127,59 128,20 130,27 130,65 131,07 131,71 140,20 141,38	20	aromatische C
162,73 166,01	2	O-C=N

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	77,18	5,92	5,14
berechnet mit 0,5*CH ₂ Cl ₂	72,62	5,67	4,77
gefunden	72,53	5,94	4,74

Massenspektrum (DCI NH₃-Plasma)

m / e	Zuordnung	Intensität (%)
545	[M+H] ⁺	100

IR-Spektroskopie

Wellenzahl [cm⁻¹]: 3075, 2986, 2949, 2874, 1642, 1584, 1517, 1348, 1099, 1009, 972, 762UV-Spektroskopie: 1mm Küvette, CH₂Cl₂, 0,5mg / 10ml, Raumtemperatur

λ_{max} [nm]	ϵ [l g ⁻¹ cm ⁻¹]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
225	115,25	62800
300	30,00	16300
312	28,13	15300

CD-Spektroskopie: 0,1mm Küvette, CH₂Cl₂, 4,8mg / 10ml, Raumtemperatur

λ [nm]	$[\Psi]^*$	$[\theta]^*$	$\Delta\epsilon^*$
220,1	$-1,49 \cdot 10^4$	$-7,13 \cdot 10^4$	-21,61
227,3	0	0	0
242,8	$2,47 \cdot 10^4$	$11,87 \cdot 10^4$	35,97
284,6	$-1,21 \cdot 10^4$	$-5,82 \cdot 10^4$	-17,64
299,0	0	0	0
318,9	$0,90 \cdot 10^4$	$4,33 \cdot 10^4$	13,12
327,1	$0,89 \cdot 10^4$	$4,27 \cdot 10^4$	12,94

* $[\Psi]$ = spezifische Elliptizität [deg cm² dag⁻¹]
 $[\theta]$ = molare Elliptizität [deg cm² dmol⁻¹]
 $\Delta\epsilon$ = Cirkulardichroismus [l mol⁻¹ cm⁻¹]

Drehwert: Küvettenlänge 10 cm; 20°C

c = 0,5 / CHCl ₃	365 nm	435 nm	546 nm	578 nm	589 nm
$[\alpha]^{20}$ [grad cm ² dag ⁻¹]	a)	956	419	353	333

a) nicht bestimmbar

4.7.1.6 Cyclisierungsprodukt Ox3cyc

Ausbeute: 195 mg / 338 mmol / 27%

Smp.: 168°C

¹³C-NMR (125 MHz, d₆-DMSO) / ¹H entkoppelt

δ [ppm]	Anzahl	Zuordnung
24,39 25,33 38,69 38,78	5	Cyclohexyl C ohne O-CR ₂ -O
20,88 22,58	2	CH - Cyclobutan
40,81 43,01	2	CH ₂ - Cyclobutan
58,59 60,48	2	C ¹ und C ⁶ - Matrize
77,02 80,19	2	C ² und C ⁵ - Matrize
80,70 80,75	2	C ³ und C ⁴ - Matrize
112,78	1	O-CR ₂ -O
120,47 122,35 123,51 123,88 124,07 124,26 124,32 125,48 125,60 125,72 126,49 126,66 127,58 128,23 130,29 130,65 131,08 131,71 140,18 141,42	20	aromatische C
162,74 166,05	2	N=C-O

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

δ / ppm	Multiplizität	Anzahl	Zuordnung	$J(\text{)} / [\text{Hz}]$
1,40-1,47	m	2	Cyclohexyl	---
1,60-1,75	m	8		
2,50-2,60	m	1	$\text{H}^{\text{c'}}$	---
2,69-2,76	m	1	H^{b}	
2,84-2,95	m	2	H^{b} und $\text{H}^{\text{c'}}$	
4,10	dd	1	Mannit-Protonen	---
4,16	dd	1		
4,19-4,31	m	4		
4,47	ddd	1		
4,66-4,73	m	1		
5,01	t breit	1	H^{a}	---
5,23	q breit	1	$\text{H}^{\text{a'}}$	---
6,47	ddd	1	H^6	$^4\text{J}(\text{H}^6\text{H}^8) = 1,3$ $^3\text{J}(\text{H}^6\text{H}^7) = 7,0$ $^3\text{J}(\text{H}^6\text{H}^5) = 8,3$
6,59	d	1	$\text{H}^{3'}$	$^3\text{J}(\text{H}^{3'}\text{H}^{2'}) = 7,8$
6,85	ddd	1	H^7	$^4\text{J}(\text{H}^7\text{H}^5) = 1,3$ $^3\text{J}(\text{H}^7\text{H}^6) = 7,0$ $^3\text{J}(\text{H}^7\text{H}^8) = 8,3$
7,25-7,27	m	1	H^5	---
7,28	d	1	$\text{H}^{2'}$	$^3\text{J}(\text{H}^{2'}\text{H}^{3'}) = 7,8$
7,31	ddd	1	$\text{H}^{7'}$	$^4\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{5'}) = 1,4$ $^3\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{6'}) = 6,9$ $^3\text{J}(\text{H}^{7'}\text{H}^{8'}) = 8,4$
7,37	ddd	1	$\text{H}^{6'}$	$^4\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{8'}) = 1,4$ $^3\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{7'}) = 6,9$ $^3\text{J}(\text{H}^{6'}\text{H}^{5'}) = 8,4$
7,47	d	1	H^3	$^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^2) = 7,6$
7,73-7,76	m	1	H^8	---
7,98	d	1	H^2	$^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 7,6$
8,13-8,17	m	1	$\text{H}^{5'}$	---
8,94-8,97	m	1	$\text{H}^{8'}$	---

IR-Spektroskopie

Wellenzahl [cm^{-1}]: 2948, 1642, 1584, 1518, 1347, 1111, 964, 761

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
berechnet	78,06	6,21	4,79
berechnet mit 0,5 CH ₂ Cl ₂	73,73	5,95	4,47
gefunden	74,05	6,24	4,50

Massenspektrum (DCI): $m/z = 585$ ($[M+H]^+$) – 100%

UV-Spektroskopie: 1 mm Küvette, CH₂Cl₂, 0,5mg / 10ml, Raumtemperatur

λ_{\max} [nm]	ϵ [l g ⁻¹ cm ⁻¹]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
225	111,85	65400
300	30,61	17900
312	29,93	17500

CD-Spektroskopie: 0,1mm Küvette, CH₂Cl₂, 5,8mg / 10ml, Raumtemperatur

λ [nm]	$[\Psi]^*$	$[\theta]^*$	$\Delta\epsilon^*$
221,6	$-0,43 \cdot 10^4$	$-2,51 \cdot 10^4$	-7,61
227,3	0	0	0
244,9	$2,54 \cdot 10^4$	$14,74 \cdot 10^4$	44,67
286,5	$-0,47 \cdot 10^4$	$-2,73 \cdot 10^4$	8,27
299,0	0	0	0
320,3	$0,94 \cdot 10^4$	$5,48 \cdot 10^4$	16,61
326,4	$0,95 \cdot 10^4$	$5,51 \cdot 10^4$	16,70

- * $[\Psi]$ = spezifische Elliptizität [deg cm² dag⁻¹]
 $[\theta]$ = molare Elliptizität [deg cm² dmol⁻¹]
 $\Delta\epsilon$ = Cirkulardichroismus [l mol⁻¹ cm⁻¹]

Drehwert ($c = 0,5$; Küvettenlänge 10 cm; 20°C; Chloroform)

$c = 0,5$ / CHCl ₃	365 nm	435 nm	546 nm	578 nm	589 nm
$[\alpha]^{20}$ [grad cm ² dag ⁻¹]	a)	701	298	263	252

a) nicht bestimmbar

4.8 Kinetische Messungen der Photocycloadditionsreaktion

Die kinetischen Untersuchungen wurden in einer Grätzel-Apparatur mit vorgeschaltetem Fluoreszenzfilter bei $\lambda = 320$ nm und Raumtemperatur durchgeführt. Zunächst mußte mit Hilfe des Aktinometers Kalium-tris-(oxalato)-ferrat(III) die Bestrahlungsintensität der Grätzel-Apparatur bestimmt werden. Die bei der Belichtung des Aktinometers entstehenden Eisen(II)-Ionen werden mit o-Phenantrolin als Ferroin-Komplex quantitativ detektiert. Dazu wird mit einem UV-Vis-Spektrometer die Extinktion des Ferroin-Komplexes bei einer Wellenlänge von $\lambda = 492$ nm bestimmt und die entstandene Menge Eisen(II)-Ionen aus einer Eichkurve entnommen. Hierfür werden folgende Lösungen benötigt.

Aktinometerlösung: 2,947 g (0,006 mol) Kalium-tris-(oxalato)-ferrat(III) werden in 800 ml destilliertem Wasser gelöst, mit 100 ml 0,1 normaler Schwefelsäurelösung versetzt und mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

Pufferlösung: 600 ml 1 normaler Natriumacetatlösung werden mit 360 ml 1 normaler Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

Eichlösung: 1,5686 g (0,004 mol) Mohrsches Salz ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) werden in 800 ml Wasser gelöst, mit 100 ml 0,1 normaler Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

Phenantrolinlösung: 0,3 g o-Phenantrolin werden in 250 ml Wasser gelöst (0,12%-ige Lösung).

250 ml der Aktinometerlösung werden in die eingebrannte Grätzel-Apparatur eingebracht. Für 30 Minuten werden alle 5 Minuten genau 2 ml der Reaktionslösung in einen 50 ml Maßkolben abpipettiert. Der Kolben wird mit 5 ml 0,1 normaler Schwefelsäure, 5 ml Pufferlösung, 10 ml Phenantrolinlösung und Wasser bis zum Eichstrich aufgefüllt. Nach jeweils 30 Minuten in Dunkelheit werden die Extinktionen der Proben im UV-Vis-Spektrometer gegen unbelichtete Aktinometerlösung als Referenz bei $\lambda = 492$ nm bestimmt.

Die Konzentration der entstandenen Eisen(II)-Ionen wird aus einer Eichkurve

Mohrsches Salz [ml]	Konzentration Fe^{2+} nach Verdünnung [mol/l]	Extinktion
0,0	0	0,002
0,5	$0,2 \times 10^{-4}$	0,223
1,0	$0,4 \times 10^{-4}$	0,433
2,0	$0,8 \times 10^{-4}$	0,858
3,0	$1,2 \times 10^{-4}$	1,292
4,0	$1,6 \times 10^{-4}$	1,694
5,0	$2,0 \times 10^{-4}$	2,097

Tab. 13 Daten der Eichlösung

Eichgerade

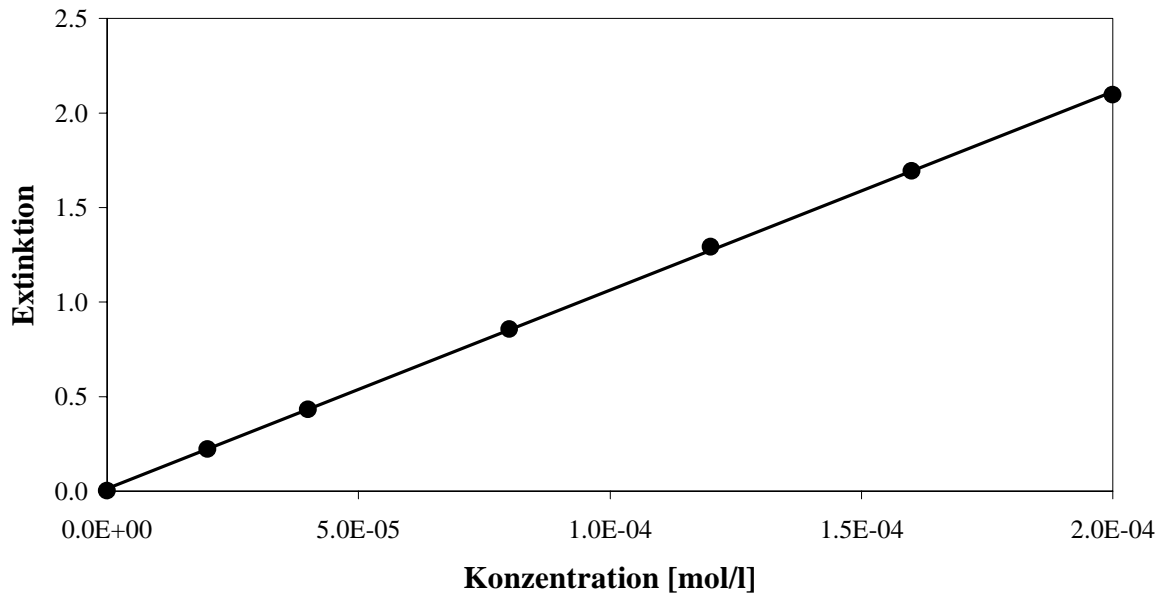


Abb. 69 Eichgerade für die Aktinometerlösung

bestimmt. Zur Erstellung der Eichkurve werden 0,5, 1, 2, 3, 4 und 5 ml der Eichlösung in jeweils einen 100 ml Maßkolben gegeben. Dieser werden mit 10 ml 0,1 N Schwefelsäure, 5 ml Pufferlösung, 20 ml Phenantrolinlösung und Wasser bis zum Eichstrich aufgefüllt. Nach 30 Minuten wird von diesen Lösungen ebenfalls die Extinktion gemessen (Tab 13). Aus der Auftragung der Extinktion gegen die Konzentration wird die Eichgerade erhalten (Abb. 69).

Zeit [min]	Extinktion	aus Eichkurve ermittelte Konzentration Fe ²⁺ [mol/l]	errechnete Stoffmenge Fe ²⁺ [mol]
3	0,284	$0,283 \times 10^{-4}$	$0,184 \times 10^{-3}$
6,5	0,570	$0,556 \times 10^{-4}$	$0,361 \times 10^{-3}$
9,25	0,849	$0,822 \times 10^{-4}$	$0,534 \times 10^{-3}$
15	1,352	$1,30 \times 10^{-4}$	$0,846 \times 10^{-3}$
18,25	1,620	$1,56 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-3}$
22,5	1,925	$1,85 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-3}$

Tab. 13 Daten der Aktinometerbestrahlung

Die mit Hilfe der Eichgeraden bestimmten Konzentrationen an Eisen(II)-Ionen in der Aktinometerlösung werden auf Stoffmengen umgerechnet (Tab 14). Aus der Auftragung der entstandenen Stoffmengen an Eisen(II)-Ionen gegen die Zeit (Abb. 70) wird die Bestrahlungsintensität nach Gleichung (2.8) errechnet.

Aktinometer Bestrahlung

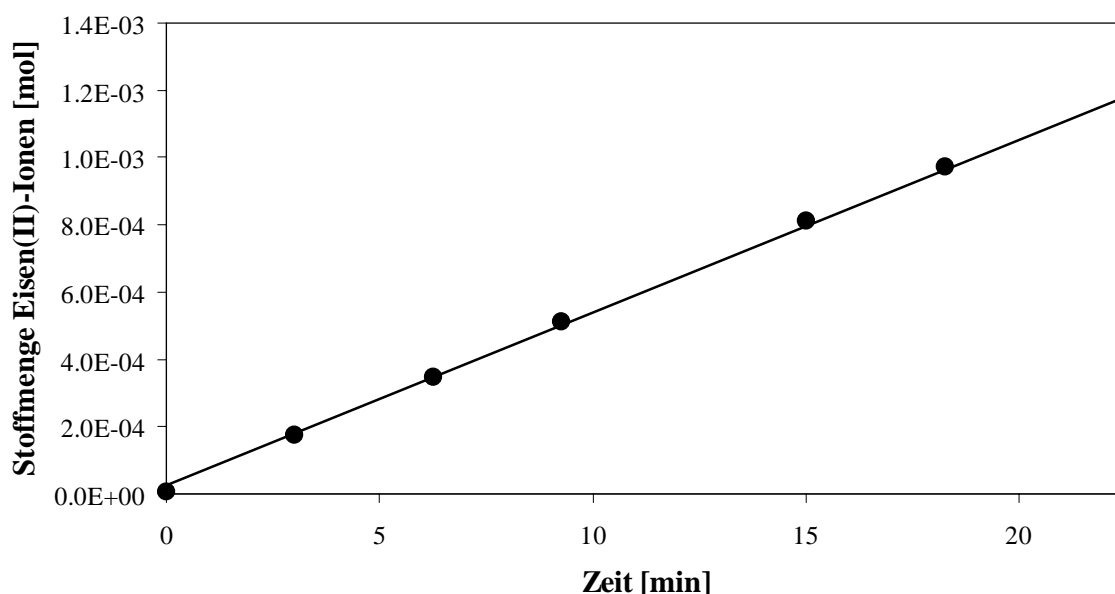


Abb. 70 Zeit-Umsatz-Kurve der Aktinometerbestrahlungsreaktion

Mit diesen Daten ergibt sich eine Bestrahlungsintensität von

$$I_0^{320nm} = \frac{\frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt}}{\varphi_{Aktinometer}^{320nm}} = \frac{5,34581 \times 10^{-5}}{1,23} = \underline{\underline{4,3462 \times 10^{-5} \text{ Einstein}}}$$

Für die kinetischen Messungen wurden folgende Dienlösungen benutzt.

Dien	Stoffmenge [mmol]	Konzentration [mmol/l]	Lösungsmittel [ml]
Bo1	1,25	5,0	250
Bo2	1,25	5,0	250
Bo3	1,25	5,0	250
Ox1	1,21	4,84	250
Ox2	1,25	5,0	250
Ox3	0,585	4,68	125

Tab. 15 Reaktionsparameter der kinetischen Messungen

Die Reaktionslösungen wurden wie unter 4.7.1 beschreiben entgast. Die Lampen der Grätzel-Apparatur wurden mindestens 30 Minuten eingebrannt, um eine

konstante Bestrahlungsintensität zu gewährleisten. Nach Einbringen des Reaktionsgefäßes in den Bestrahlungsraum wurden in bestimmten Abständen mit einer gasdichten Spritze Proben von genau 1 ml entnommen und diese auf 5 ml verdünnt. Von diesen Proben wurden CD-Spektren aufgenommen. Anhand der molaren Elliptizität des positiven Teils des CD-Couplets um 225 nm wurde nach Gleichung (2.27) der Reaktionsumsatz bestimmt (Tab. 16). Dabei wurde der Mittelwert über einen Bereich von etwa 2 nm um das Maximum zur Berechnung herangezogen.

Zeit [min]	Bo1	Bo2	Bo3	Ox1	Ox2	Ox3
7.5	4.64	5.17	5.09			
10				3.98	6.31	5.69
15	7.63	12.82				
17			10.47			
20				7.42	12.37	9.27
22.5	13.55	14.83	12.25			
30	16.68	20.26	14.54	11.45	15.52	13.78
37.5	20.82	23.62	17.21			
40				12.24	21.16	18.47
45	23.08	27.44	21.02			
50				15.41	24.56	21.82
60	29.28	35.64	28.22	18.78	27.99	25.42
75	33.59	41.56	33.04	23.57	32.27	30.90
90				26.83	38.95	
100	43.31		40.24			
120				35.93	47.55	
125	55.87	49.53	48.21			
150	56.74		52.27			
180				47.38		
200		59.17				
210	63.16					
220			58.33			
240				57.46		
275		70.92				
335			43.20			
360				71.16		

Tab. 16 Zeitabhängige Umsätze der Cycloadditionsreaktionen

Quantenausbeutebestimmung Methode 1

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wird Gleichung 2.27 herangezogen. Die Steigung aus der Auftragung des Reaktionsumsatzes in mmol gegen die Reaktionszeit bis 90 Minuten Reaktionsdauer (Abb. 71) entspricht dem molaren Reaktionsumsatz dn/dt , der in Gleichung 2.27 eingesetzt wird.

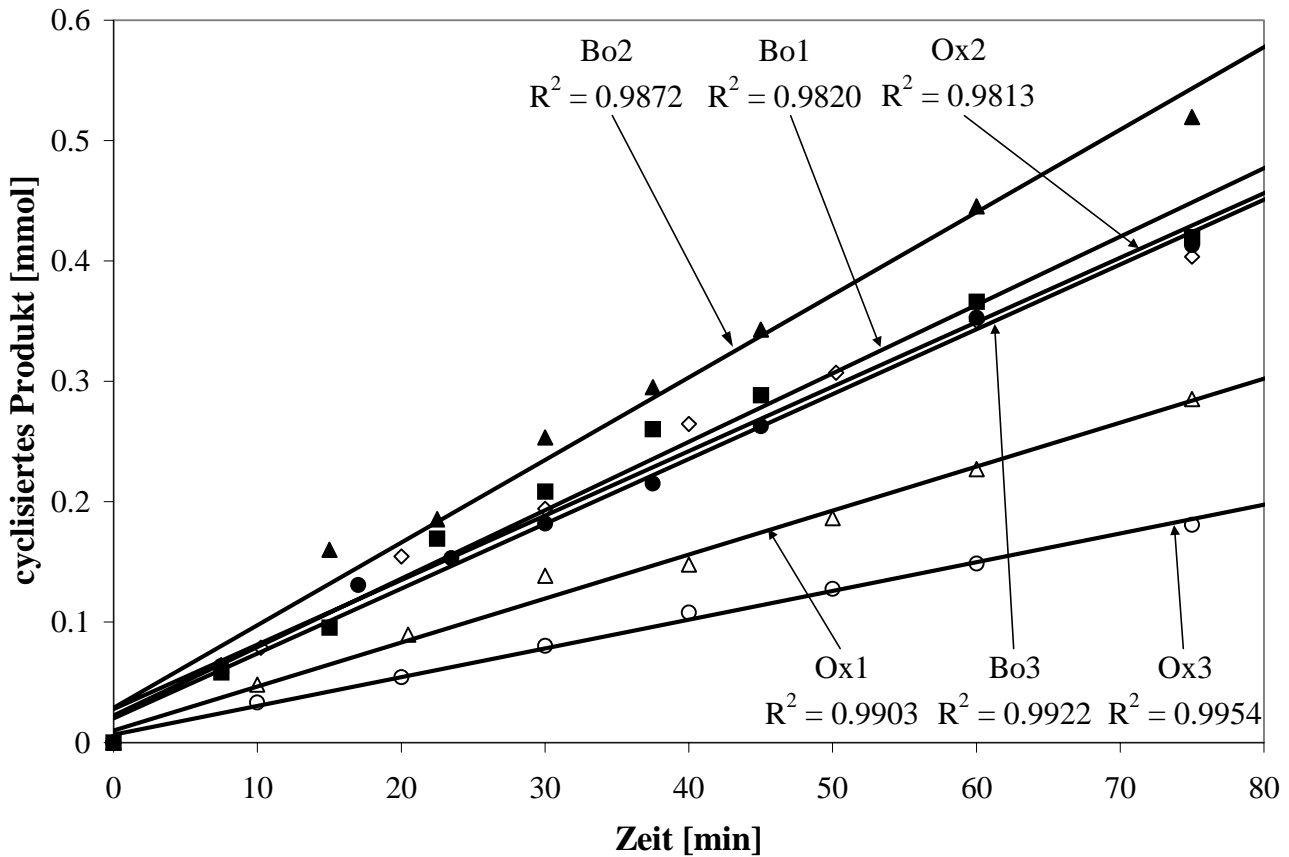


Abb. 71 Zeit-Umsatz-Diagramm der Cyclisierungsreaktionen

$$\Phi_{320nm} = \frac{2 \cdot \frac{dn_{Produkt}}{dt}}{\varphi_{Aktinometer, 320nm}} \quad (2.27)$$

	Bo1	Bo2	Bo3	Ox1	Ox2	Ox3
dn/dt [mol/min]	$6,30 \cdot 10^{-6}$	$7,61 \cdot 10^{-6}$	$5,87 \cdot 10^{-6}$	$3,91 \cdot 10^{-6}$	$6,08 \cdot 10^{-6}$	$2,61 \cdot 10^{-6}$
Φ	0,29	0,35	0,27	0,18	0,28	0,12

Tab. 17 Reaktionsumsatz und Quantenausbeuten der Cyclisierungsreaktion nach Gleichung 2.27

Quantenausbeutebestimmung Methode 2

Zur Bestimmung der Quantenausbeute nach Methode 2 werden in Gleichung 2.21 die Konzentrationen der Diene zur Reaktionszeit t und die Extinktionskoeffizienten der Wellenlänge $\lambda = 320 \text{ nm}$ eingesetzt. Die nach Mittelwertbildung der errechneten Werte erhaltenen Quantenausbeuten (Abb. 72) müssen nach Gleichung 2.2 noch mit dem Reaktionsvolumen multipliziert werden, da die Quantenausbeuten stoffmengenspezifische Größen sind, zur Berechnung aber Konzentrationen benutzt wurden.

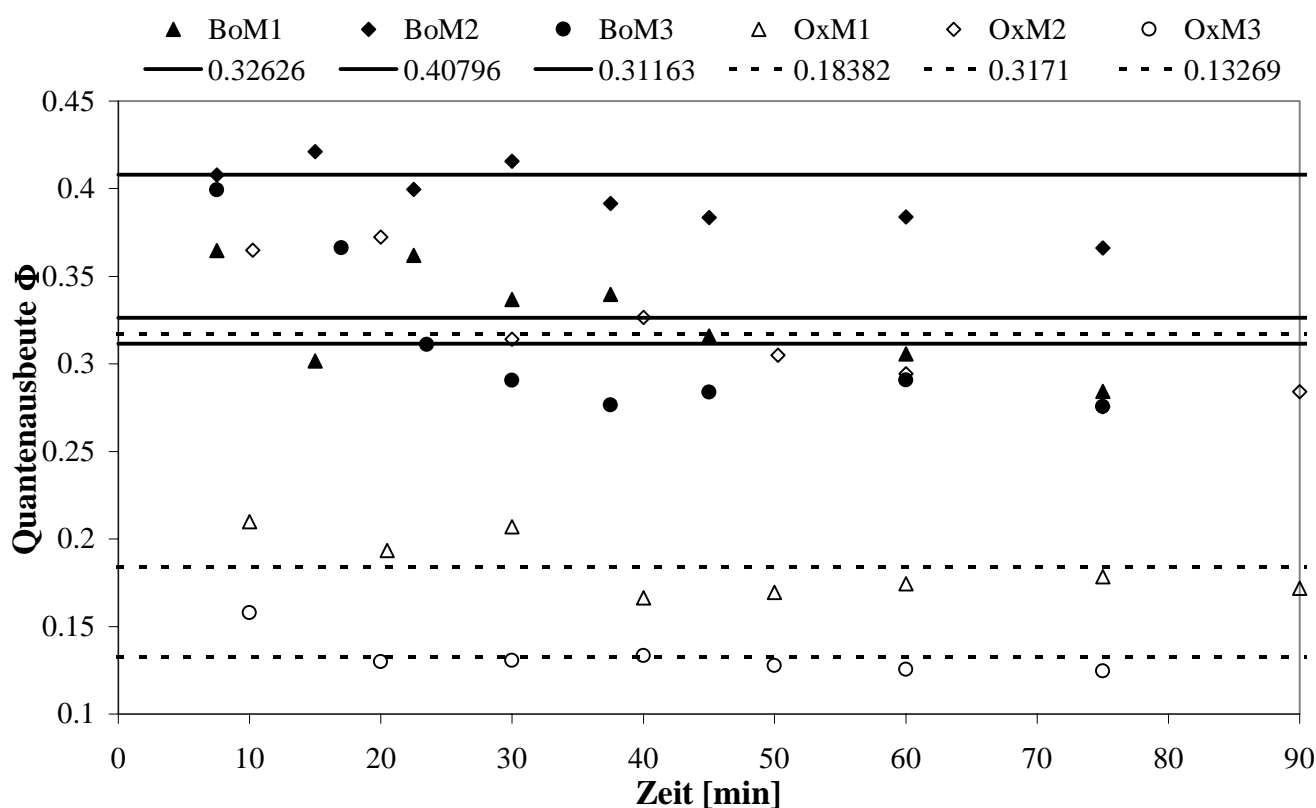


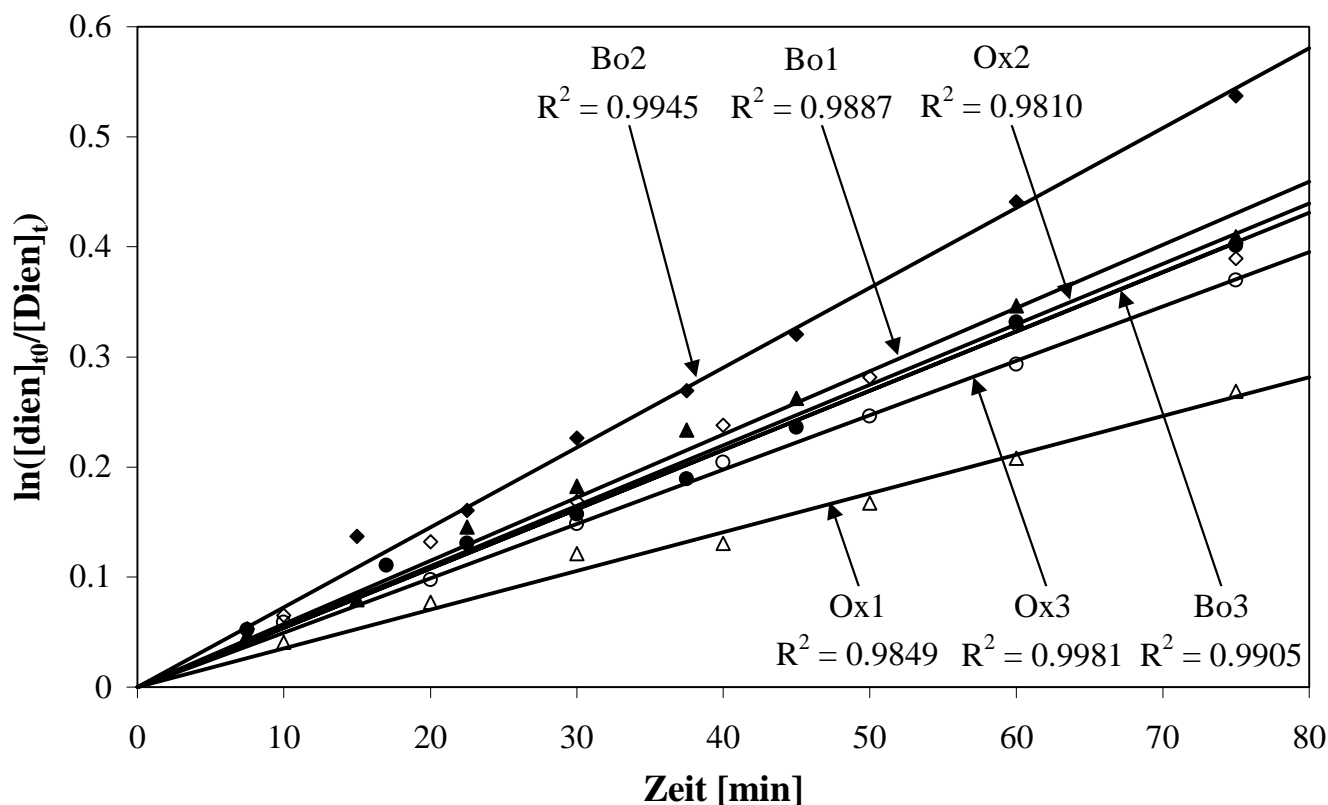
Abb. 72 Quantenausbeutebestimmung nach Gleichung 2.21

	Bo1	Bo2	Bo3	Ox1	Ox2	Ox3
$\Phi_{320 \text{ nm}}$	0,33	0,41	0,31	0,18	0,32	0,13

Tab. 18 Quantenausbeuten nach Gleichung 2.21

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Für die Photocycloaddition wird ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung postuliert und gefunden. Somit entspricht die Geschwindigkeitskonstante k' der Steigung aus der Auftragung $\ln([Dien]_{t=0}/[Dien]_t)$ gegen die Zeit nach Gleichung 2.25 (Abb. 73). Die Geschwindigkeitskonstante k' ist nach Gleichung 2.23 direkt proportional zur Quantenausbeute ϕ . Da ϕ eine stoffmengenspezifische Größe ist, k' aber aus Konzentrationsbestimmungen ermittelt wurde, muß nach Gleichung 2.2 k' mit dem Reaktionsvolumen multipliziert werden, um eine für photochemische Reaktionen vergleichbare Geschwindigkeitskonstante k zu erhalten.



Reaktionsvolumina im Diagramm nicht eingerechnet

Abb. 73 linearisiertes Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung

	Bo1	Bo2	Bo3	Ox1	Ox2	Ox3
k' [min ⁻¹]	$5,74 \times 10^{-3}$	$7,26 \times 10^{-3}$	$5,39 \times 10^{-3}$	$3,52 \times 10^{-3}$	$5,49 \times 10^{-3}$	$4,94 \times 10^{-3}$
k [l*min ⁻¹]	$1,44 \times 10^{-3}$	$1,81 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-3}$	$0,88 \times 10^{-3}$	$1,37 \times 10^{-3}$	$0,62 \times 10^{-3}$

Tab. 19 Geschwindigkeitskonstanten der Cyclisierungsreaktion

5 Röntgenstrukturanalysen

Von der zu untersuchenden Substanz wird eine gesättigte Lösung mit einem für die Substanz gutem Lösungsmittel hergestellt. Diese Lösung wird in einem kleinen Gefäß in einen Behälter mit einem weiteren Lösungsmittel gestellt, das ein für die Substanz schlechtes Lösungsmittel darstellt, und einen höheren Dampfdruck als das gute Lösungsmittel besitzt. Nach Verschließen des Behälters diffundiert das schlechte Lösungsmittel langsam in die Kristallisationslösung. Dadurch verringert sich die Löslichkeit der Substanz und sie kristallisiert langsam aus.

Die Röntgenstrukturaufnahmen und die Kristallstrukturbestimmungen wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim von Herrn Dr. C. Lehmann durchgeführt.

5.1 Kristallstrukturdaten für Bo1

Identifikations Nummer	3467
Empirische Formel	$C_{32}H_{29}B_2O_{6.25}$
Farbe	colorless
Molekulargewicht	$535.17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperatur	100 K
Wellenlänge	0.71073 \AA
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	$P2_12_12_1$, (no. 19)
Gitterkonstanten	$a = 4.6481(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 21.7290(9) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$. $c = 28.6223(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$2890.8(2) \text{ \AA}^3$
Z	4
Dichte (berechnet)	$1.230 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	0.083 mm^{-1}
F(000)	1124 e
Kristalldimensionen	$0.48 \times 0.26 \times 0.08 \text{ mm}^3$
θ Bereich der Datenaufnahme	$1.70 \text{ to } 27.50^\circ$.
Index Bereich	$-5 \leq h \leq 6, -26 \leq k \leq 28, -37 \leq l \leq 20$
Gesammelte Reflexe	25510
Unabhängige Reflexe	6479 [$R_{\text{int}} = 0.0531$]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4449
Vervollständigt bis $\theta = 27.50^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Empirical
Max. und min. Transmission	1.00 und 0.70
Vereinfachungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2

Daten / Einschränkungen/ Parameter	6479 / 0 / 368	
Güte der Anpassung für F^2	1.029	
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0596$	$wR^2 = 0.1862$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0955$	$wR^2 = 0.2085$
Größter diff.-Peak und Loch	0.588 und $-0.288 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

5.2 Kristallstrukturdaten für Ox1

Identifikations Nummer	3473	
Empirische Formel	$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 0.25 \text{ THF}$	
Farbe	colorless	
Molekulargewicht	534.60 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombic	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$, (no. 19)	
Gitterkonstanten	$a = 4.6113(12) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 21.951(6) \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$. $c = 28.399(7) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$.	
Volumen	2874.7(13) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.235 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.082 mm^{-1}	
F(000)	1128 e	
Kristalldimensionen	0.95 x 0.10 x 0.03 mm ³	
θ Bereich der Datenaufnahme	1.71 to 23.31°.	
Index Bereich	$-4 \leq h \leq 5, -24 \leq k \leq 23, -24 \leq l \leq 31$	
Gesammelte Reflexe	11207	
Unabhängige Reflexe	4116 [$R_{\text{int}} = 0.1086$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2342	
Vervollständig bis $\theta = 23.31^\circ$	99.7 %	
Absorptionskorrektur	Empirical	
Max. und min. Transmission	1.00 und 0.83	
Vereinfachungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen/ Parameter	4116 / 13 / 374	
Güte der Anpassung für F^2	1.090	
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R^1 = 0.0859$	$wR^2 = 0.2666$
R Indizes (alle Daten)	$R^1 = 0.1559$	$wR^2 = 0.3015$
Absolute Strukturparameter	$-1(4)$	
Größter diff.-Peak und Loch	0.601 und $-0.397 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

5.3 Kristallstrukturdaten für das Cycloadditionsprodukt Ox1cyc

Identifikations Nummer	3443	
Empirische Formel	$C_{33}H_{28}N_2O$	
Farbe	colorless	
Molekulargewicht	$516,57 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	293 K	
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$	
Kristallsystem	Orthorhombic	
Raumgruppe	P2₁2₁2₁, (no. 19)	
Gitterkonstanten	$a = 8,9876(14) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 11,6816(18) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 24,803(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$2604,0(7) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1,318 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0,087 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1088 e	
Kristalldimensionen	$0,35 \times 0,25 \times 0,15 \text{ mm}^3$	
θ Bereich der Datenaufnahme	$1,64 \text{ to } 23,27^\circ$.	
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 12, -27 \leq l \leq 27$	
Gesammelte Reflexe	10091	
Unabhängige Reflexe	3681 [$R_{\text{int}} = 0,0571$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2130	
Vervollständigt bis $\theta = 23,27^\circ$	99,9 %	
Absorptionskorrektur	None	
Vereinfachungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen/ Parameter	3681 / 0 / 352	
Güte der Anpassung für F^2	0,964	
Endgültige R-Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0522$	$wR^2 = 0,1042$
R-Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0,1165$	$wR^2 = 0,1265$
Absolute Strukturparameter	-1(2)	
Größter diff. Peak und Loch	$0,248 \text{ und } -0,166 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

6 Literaturverzeichnis

- 1) *Information Storage Materials* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 6th Edition, **1999** Electronic Release
- 2) R. Menssen, *Das CD-ROM Buch*, Springer Verlag Berlin Heidelberg **1990**
- 3) G. Pauliat, G. Roosen; *International Journal of Optoelectronics* **1998**, 12, 171
- 4) T.J. Trout, J. Schmiege, W. Gambogi, A. Weber.; *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1219
- 5) W.T. Wang et al.; *J. Pol. Sci. B Polym. Phys.* **1999**, 37, 1057
- 6) M. Dätwyler, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Bericht Nr. 239, St.Gallen **1998**
- 7) Research - Das Bayer Forschungsmagazin, Nr.10 vom August **1998**
- 8) W. Hülsbusch, *Fachinformationen auf optischen Speichern*, 2. Auflage, Hamburg **1993**, S 95-168
- 9) M. Emmelius, G.Pawlowski, H.W. Vollmann; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1475; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1445
- 10) B.L. Feringa, W.F. Jager, B. de Lange; *Tetrahedron* **1993**, 49, 8267
- 11) J.M. Pearson et al.; *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci* **1986**, 13, 1
- 12) D.G. Stinson; *J. Imaging Sci. Technol.* **1998**, 42, 39
- 13) I. Akasaki et al.; *Electron. Lett.* **1996**, 32, 1105
- 14) S. Taniguchi et al.; *Electron. Lett.* **1996**, 32, 552
- 15) D.Y. Lou, G.M. Blom, G.C. Kenney; *J. Vac. Sci. Technol.* **1981**, 18, 781
- 16) V.B. Jipson, H.N. Lynt, J.F. Graczyk; *Appl. Phys. Lett.* **1983**, 43, 27
- 17) D.J. Gravesteijn, J. van der Veen; *Phillips Tech. Rev.* **1983/1984**, 41, 325
- 18) V.B. Jipson, C.R. Jones; *J. Vac. Sci. Technol.* **1981**, 18, 105
- 19) M. Chen, V. Marello; *J. Vac. Sci. Technol.* **1981**, 18, 75
- 20) P. Kivits, B. Jacobs, P. Zalm; *J. Vac. Sci. Technol.* **1981**, 18, 68
- 21) A.H.M. Holtslag ; *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 1530
- 22) F.H. Moser, A.L. Thomas, *Phthalocyanin Compounds*, Chapman and Hall, London **1968**
- 23) L.J. Boucher in *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Kap. 7, Plenum New York
- 24) P. Gregory; *J. Porphyr. Phthalocya.* **2000**, 4, 432
- 25) M. J. Baker-Hawkes, E. Billig, H. B. Gray; *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4870
- 26) H. Shiozaki, H. Kakazumi, Y. Nakado, T. Kitao; *Chem. Lett.* **1987**, 2393
- 27) T.W. Smith; *J. Vac. Sci. Technol.* **1981**, 18, 105
- 28) Bergmann, Schäfer; *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 3 Optik*, Walter de Gruyter, 9. Auflage, Berlin **1993**
E. Hecht; *Optik*, Addison-Verlag Bonn **1989**
- 29) D. Mergel, P. Hansen, S. Klahn; *SPIE Proc.* **1990**, 1274, 240

- 30) T. Niihara, et al.; *IEEE Trans. Magn.* **1988**, 24, 2437
- 31) T.K. Hatwar; *J. Appl. Phys.* **1991**, 70, 6335
- 32) F. Jiang, Y. Xu, M. Jiang, F. Gan; *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 184, 51
- 33) Shintani et al.; *Ultramicroscopy* **1995**, 61, 285
- 34) F. Gan et al.; *Mater. Sci. Eng.* **2000**, 76, 63
- 35) N. Yamada et al.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, 26, Suppl. 26-4, 61
- 36) N. Yamada et al.; *J. Appl. Phys.* **1991**, 69, 2849
- 37) J. Gonzales-Hernandez et al.; *Appl. Phys. Commun.* **1992**, 11, 5578
- 38) R. Ao, L. Kümmerl, D. Haarer; *Adv. Mater.* **1995**, 7, 495
- 39) J. Friedrich, D. Haarer; *Angew. Chem.* **1984**, 96, 96
- 40) M. Irie; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685
- 41) Y. Yokoyama; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1717
- 42) V. Krongauz, G. Berkovic, V. Weiss; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1741
- 43) Y. Kawata, S. Kawata; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1777
- 44) B.L. Feringa et al. ; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1789
- 45) G. Xu et al.; *Opt. Commun.* **1999**, 159, 88
- 46) S. Jinhai, T. Mitsuyu, Y. Peixian, L. Zhao, S. Yequan, K. Hirao; *Opt. Commun.* **1998**, 147, 313
- 47) X. Meng, A. Natansohn, P. Rochon; *Polymer* **1997**, 38, 2677
- 48) A.V. Lyubimov, N.L. Zaichenko, V.S. Marevtsev; *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **1999**, 159, 55
- 49) R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Lehrbuch der organischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft 3. Auflage **1986**, Kap. 33
- 50) H. R. Christen, F. Vögtle; *Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung*, Salle + Sauerländer, Band I + II, 1. Auflage **1990**
- 51) S. Nakamura, M. Irie; *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 6136
- 52) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, 4th Ed. **1992**
- 53) M.T. Crimmins, *Comprehensive Organic Synthesis* Vol. 5, Kap. 2.3, Pergamon Press, New York, **1991**
- 54) T. Bach; *Synthesis* **1998**, 683
- 55) F. Müller, J. Mattay; *Chem. Rev.* **1993**, 93, 99
- 56) R.A. Caldwell, D.C. Hrncir, T. Munoz Jr., D.J. Unett; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8741
- 57) M. Schmittel, A. Burghardt; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2658
- 58) K.S. Peters, B. Li, J. Lee; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11119
- 59) H. Meier, K. Müller; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1598
- 60) H. Meier et al.; *J. Inf. Recording* **1998**, 24, 47
- 61) H. Meier, K. Müller, M. Fetten; *J. Inf. Recording* **1996**, 22, 421
- 62) H. Meier, K. Müller, H. Bouas-Laurent, J.P. Desvergne; *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5474
- 63) H. Meier, M. Fetten, C. Schnorpfeil, A.V. Yakimansky, I.G. Voigt-Martin; *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4791
- 64) J. Nishimura, Y. Okada, S. Inokuma, Y. Nakamura, S.R. Gao; *Synlett* **1994**, 94, 884

- 65) Y. Nakamura, T. Mita, J. Nishimura; *Synlett* **1995**, 95, 957
- 66) J. Nishimura, A. Ohbayashi, H. Doi, K. Ishimura, A. Oku; *Chem. Ber.* **1988**, 121, 2019
- 67) J. Nishimura, A. Ohbayashi, E. Ueda, A. Oku; *Chem. Ber.* **1988**, 121, 2025
- 68) J. Nishimura, M. Takeuchi, M. Koike, H. Sakamra, O. Yamashita, J. Okoda, N. Takaishi; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 598
- 69) J. Nishimura, M. Takeuchi, H. Takahashi, E. Ueda, J. Matsuda, A. Oku; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 3161
- 70) J. Nishimura, H. Doi, E. Ueda, A. Ohbayashi, A. Oku; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5293
- 71) J. Nishimura et al.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 6435
- 72) Y. Okado, F. Ishii, Y. Kasai, J. Nishimura; *Tetrahedron* **1994**, 50, 12159
- 73) Y. Okado, F. Ishii, J. Nishimura; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 3828
- 74) J. Nishimura et al.; *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5375
- 75) J. Nishimura, Y. Horikoshi, Y. Wada, H. Takahashi, M. Sato; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3485
- 76) Y. Okada, K. Sugiyama, Y. Wada, J. Nishimura; *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 107
- 77) G. Wulff, S. Krieger, B. Kühneweg, A. Steigel; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 409
- 78) S. Ito, M. Yamamoto, Y. Nishijima; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57 3295
- 79) S. C. Oh, K. Yamaguchi, Y. Shirota; *Polymer Bulletin* **1987**, 18, 99
- 80) Y. Shirota, A. Nishikata, T. Aoyama, J. Saimatsu, S. C. Oh, H. Mikawa; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 64
- 81) D. Becker, N. Haddad; *Org. Photochem.* **1989**, 10, 1
- 82) J.P. Pepe; *Adv. Photochem.* **1996**, 21, 135
- 83) J. Mattay, R. Conrads, R. Hoffmann in Houben-Weyl 4th Ed., Vol E21c, Thieme: Stuttgart 1995 S. 3085-3132
- 84) G. Wulff; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 22
- 85) G. Wulff; *Supramolecular Stereochem.* **1995**, 13
- 86) G. Wulff, S. Gladow, B. Kühneweg, S. Krieger; *Macromol. Symp.* **1996**, 48, 355
- 87) G. Wulff, S. Gladow; *Macromol. Chem. Physics* **1995**, 196, 3341
- 88) G. Wulff in A.D. Schlüter: *Synthesis of Polymers*, VCH, Weinheim **1999**, S.375-401
- 89) E. Schaumann, R. Ketcham; *Angew. Chem.* **1982**, 94, 231
- 90) S. Krieger; Dissertation Düsseldorf **1992**
- 91) B. Kühneweg; Diplomarbeit Düsseldorf **1992**
- 92) S. Gladow; Dissertation Düsseldorf **1994**
- 93) G. Wulff, S. Krieger, S. Gladow; *Macromolecules* **1995**, 28 7434
- 94) M. Gómez, G. Muller, M. Rocamora; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 769
- 95) M. Rose, Diplomarbeit Düsseldorf **1996**

- 96) A. Gupta, A. Kirfel, G. Will, G. Wulff; *Acta Crystallogr., Sect. B* **1977**, B33, 637
- 97) G. Wulff, J. Hohn; *Macromolecules* **1982**, 15, 1255
- 98) E.J. Bourne, W. Corbett, D. Erilinne; *J. Chem. Soc.* **1950**, 786
- 99) G. Wulff, R. Kemmerer, B. Vogt; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7449
- 100) L.F. Wiggins; *J. Chem. Soc.* **1946**, 13
- 101) G. Kohan, G. Just; *Synthesis* **1974**, 192
- 102) S.Y. Angyal, M.E. Evans; *Aust. J. Chem.* **1972**, 25 1513
- 103) R.H. Wiley, L.L. Bennet; *Chem. Rev.* **1949**, 44, 447
- 104) W. Seeliger et al.; *Angew. Chem.* **1966**, 66, 913
- 105) J. A. Frump; *Chem. Rev.* **1971**, 71, 483
- 106) A.I. Meyers, E.D. Milhelich; *Angew. Chem.* **1976**, 10, 321
- 107) M. Reuman, A.I. Meyers; *Tetrahedron* **1985**, 41, 837
- 108) T.G. Gant, A.I. Meyers; *Tetrahedron* **1994**, 50, 2297
- 109) B.E. Maryanoff in *Heterocyclic Compounds*, Vol. 45, S. 963, Wiley, New York **1986**
- 110) H. Pielartzik, B. Irmisch-Pielartzik, T. Eicher in Houben-Weyl – Methoden der organischen Chemie, Bd. 5E, Erweiterungs- und Folgeb. zur 4. Aufl, Thieme, Stuttgart, New York **1985**
- 111) D.J. Ager, J. Prakash, D.R. Schaad; *Chem. Rev.* **1996**, 96, 835
- 112) K. Aoi, M. Okada; *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, 151
- 113) R.D. Puts, J. Chao, D.Y. Sogah; *Synthesis* **1997**, 431
- 114) R.D. Puts, D.Y. Sogah; *Macromolecules* **1995**, 28, 390
- 115) A. Dworak; *Polym. Bull.* **1997**, 38, 7
- 116) I.W. Davis et al.; *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1145
- 117) A.I. Meyers; *J. Heterocyclic Chem.* **1998**, 35, 991
- 118) A.K. Ghosh, P. Mathivanan, J. Cappiello; *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 1
- 119) C. Bolm; *Angew. Chem.* **1991**, 103, 556
- 120) A. Pfaltz; *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 339
- 121) E.J. Corey, N. Imai, N.Y. Zhang; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 728
- 122) G. Helmchen, A. Krotz, K.T. Ganz, D. Hansen; *Synlett* **1991**, 257
- 123) J. Sprinz, G. Helmchen; *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1769
- 124) J. Hall, J.-M. Lehn, A. Decian, J. Fisher; *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1
- 125) Y. Yokomatsu, A. Arakawa, S. Shibuya; *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3506
- 126) G. Pattenden; *J. Heterocyclic Chem.* **1992**, 29, 607
- 127) J.P. Micael, G. Pattenden; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1
- 128) N. Galeotti, C. Montagne, J. Poncet, P. Jouin; *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2807
- 129) P. Wipf, C.P. Miller, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6267
- 130) P. Wipf, C.P. Miller, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 907
- 131) J.H. Musser et al.; *J. Med. Chem.* **1987**, 30, 2087
- 132) J.-C. Depezay; *Heterocycles* **1987**, 25, 541
- 133) E.A. Dixon, A. Fischer, F.P. Robinson; *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 2629

- 134) S. Kono, T. Komaki, H. Watanabe; *Japan-Patent* Japan 7029, 179(CI.16D416) vom 24.09.1970; *CA* **1970**, 74, 22608j
- 135) Ishizone et al.; *Macromolecules* **1991**, 24, 5012
- 136) P.A. Finan, G.A. Fothergill ; *J. Chem. Soc.* **1962**, 2824
- 137) J.H. Boyer, J. Hammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 951
- 138) J. Aubé, G.L. Milligan, C.J. Mossman; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10449
- 139) J.G. Badiang, J. Aubé; *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2484
- 140) C.M. Starks, C. Liotta; *Phase Transfer Catalysis*, Academic Press, New York, 1978
- 141) W.P. Weber, G.W. Gokel; *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, New York, 1977
- 142) Y. Kimura, S.L. Regen; *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2493
- 143) J. A. Sonderquist et al.; *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2561
- 144) T.W. Hambley, B. Raguse, D.A. Ridley; *Aust. J. Chem.* **1987**, 40, 61
- 145) H. Oediger, F. Möller, K. Eiter; *Synthesis* **1972**, 591
- 146) I. Hermezc; *Adv. Heterocycl. Chem.* **1987**, 42, 100
- 147) S. Arumugam, J.G. Verkade; *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4827
- 148) F. Mayer, A. Sieglitz; *Chem. Ber.* **1922**, 55, 1850
- 149) R. Grice, L.N. Owen, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1947
- 150) Y. Endo, M. Ohno, M. Hirano, A. Itai, K. Shudo; *J Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1841
- 151) D.W. Knight; *Comprehensive Organic Synthesis* Vol. 3, Kap. 2.3, Pergamon Press, New York, **1991**
- 152) M. Kumada et al; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 1958
- 153) M. Kumada et al; *Chem. Lett.* 1975, 133
- 154) M. Kumada et al; *J. Am. Chem. Soc* **1972**, 94, 4374
- 155) M. Kumada et al; *J. Am. Chem. Soc* **1972**, 94, 9268
- 156) J.I. Jin et al.; *J. Pol. Sci., Part A Polym. Chem.* **1996**, 34, 1105
- 157) M. Kumada; *Pure appl. Chem.* **1980**, 52, 669
- 158) J. Tsuji; *Palladium Reagents and Catalysts, Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, 1995
- 159) T-L- Gilchrist, R.J. Summersell; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1988**, 2595
- 160) E. Wenkert, A. Han; *Heterocycles* **1990**, 30, 983
- 161) .G. Smith, P.W. Dibble, R.E. Sandborn; *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3762
- 162) G.P. Schiemenz; *Ber.* **1966**, 99, 504
- 163) G.P. Schiemenz, J. Thobe; *Ber.* **1966**, 99, 2663
- 164) M. Karplus; *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 11
- 165) M. Karplus; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2870
- 166) H. Friebolin; *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2. Auflage **1992**
- 167) H. Günther; *NMR-Spektroskopie*, Georg ThiemeVerlag , Stuttgart, New York, 3.Auflage **1992**
- 168) G. Binsch; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1304

- 169) G. Binsch, H. Kessler; *Angew. Chem.* **1980**, 92, 445
- 170) J. Sandström; *Dynamic NMR Spectroskopy* **1982**
- 171) G. Wulff, A. Hansen; *Carbohydr. Res.* **1987**, 164, 123
- 172) R. Heyes, J.C. Lockhart; *J. Chem. Soc. A* **1968**, 326
- 173) G. Snatzke; *Chem. Unserer Zeit* **1981**, 15, 78
- 174) G. Snatzke; *Chem. Unserer Zeit* **1982**, 16, 160
- 175) K. Nakanishi, N. Berova, R.W. Woody; *Circular Dichroism*, VCH Publisher, New York **1994**
- 176) N. Harada, K. Nakanishi; *Circular Dichroic Spectroscopy*, University Science Books, Mill Valley **1983**
- 177) N. Harada, Y. Takuma; H. Uda; *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1978**, 51, 265
- 178) H. B. Klevens, J. R. Platt; *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 470
- 179) F. Cirdelli, C. Righini; *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1948
- 180) H.G.O. Becker; *Einführung in die Photochemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2. Auflage 1983
- 181) J.-Y. Zhang, H. Esrom, I.W. Boyd; *Applied Surface Science* **1999**, 138-139, 315
- 182) J.-Y. Zhang, I.W. Boyd, H. Esrom; *Applied Surface Science* **1997**, 109-110, 482
- 183) C.G. Hatchard, C.A. Parker; *Proc. R. Soc. A* **1956**, 518
- 184) Riemschneider et al.; *Monatsh. Chem.* **1973**, 104, 987
- 185) Ried et al.; *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2479
- 186) R.D. Topsis, J. Vaughan; *J. Chem. Soc* **1957**, 2842
- 187) V. Boekelheide, M. Goldman; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 604
- 188) H.G. Rule, N. Campbell, A.G McGregor; *J. Chem. Soc.* **1950**, 1816
- 189) Stacy et al.; *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 991
- 190) J.J. McCullough, W.K. MacInnis, C.J.L. Lock, R. Faggiani; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4644
- 191) B. Oussaid, J. Berlan, M. Soufiaoui, B. Garrigues; *Synth. Commun.* **1995**, 25, 659
- 192) B.S. Green, Y. Rabinsohn, M. Reytö; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 313
- 193) L. Addadi, M. Cohen, M. Lahav; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 571
- 194) L. Addadi, M. Lahav; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2152