

Systematische Untersuchungen von Einflussgrößen auf die Photolyse von 2-Nitrobenzyl-Systemen



Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Patrick Christoph Siegfeld

aus Neuss

Düsseldorf, Dezember 2018

aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Referent: Herr PD Dr. Klaus Schaper

Koreferent: Herr Prof. Dr. Thomas J. J. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 27.02.2019

Hiermit versichere ich, dass ich die vorgelegte Arbeit selbständig durchgeführt und verfasst habe. Als Hilfsmittel wurden nur die angegebenen Quellen verwendet.

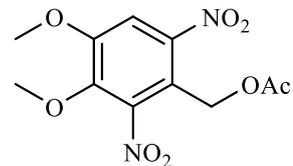
Neuss, den

(Patrick C. Siegfeld)

Kurzzusammenfassung

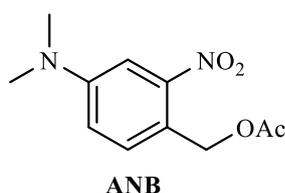
Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Darstellung und photochemischen Charakterisierung von photolabilen Schutzgruppen des 2-Nitrobenzyltyps. Diese werden in der chemischen Synthese als Schutzgruppe und zur gezielten Freisetzung von Wirkstoffen in Zellen als *caged Compounds* verwendet. In dieser Arbeit wurden etablierte und neuartige Verbindungen und Schutzgruppen hergestellt und photochemisch untersucht.

Im ersten Teil wurde eine Vielzahl an etablierten geschützten Verbindungen dargestellt und die Photolyse auf ihre Lösemittelabhängigkeit untersucht. Es wurden elf Lösemittel von Toluol bis Methanol untersucht. Es konnten große Effekte des Lösemittels auf die Quantenausbeute beobachtet werden. Bei **DM-DNB** wurde die Quantenausbeute der Photolyse um einen Faktor von 17 verändert. Diese Ergebnisse bilden die Basis zu den Untersuchungen zur chromatischen



DM-DNB

Orthogonalität. Durch Variation von Bestrahlungswellenlänge und Lösemittel wurde in einer bimolekularen Mischung eine selektive Photolyse einer der beiden Verbindung angestrebt. Eine chromatische Orthogonalität wurde für einige Verbindungspaare beobachtet.

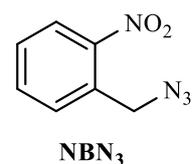


ANB

Der pH-Wert ist eine andere Methode zur Steuerung der Selektivität der Photolyse und deshalb wurde eine neuartige amino-substituierte Schutzgruppe mit schaltbarer photochemischer Reaktivität dargestellt.

Die photochemische Reaktivität der Verbindung wird durch Protonierung der Amino-Gruppe mit Schwefelsäure eingeschaltet.

Im Anschluss wurde erstmals eine systematische Untersuchung von anorganischen Säuren als Abgangsgruppe durchgeführt. Diese Verbindungen können schwache bis starke anorganische Säuren freisetzen. 2-Nitrobenzylazid besitzt mit 37 % die höchste Quantenausbeute aller in diesem Arbeitskreis untersuchten Verbindungen.



NBN₃



α MNB

Um eine weitere Steigerung der chromatischen Orthogonalität zu erreichen, wurden neuartige α -substituierte 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen dargestellt und photochemisch untersucht. Dabei konnte eine negative Korrelation zwischen dem Hammett-Parameter und der Quantenausbeute festgestellt werden. Die α -methyl-

ierte Schutzgruppe besitzt mit 32 % die höchste Quantenausbeute aller α -substituierten Schutzgruppen.

Eine alternative Untersuchungsmethode mit Hilfe der ^{19}F -NMR-Spektroskopie wurde erfolgreich an *caged* TFA durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XIX
Molekülverzeichnis	XXI
1. Einleitung	1
1.1. <i>Caged Compounds</i> und die 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe	1
1.2. Anregung und Photolyse.....	2
1.3. Quantenausbeute.....	5
1.3.1. Quenching-Mechanismen	6
1.3.2. Photochemische Quantenausbeute von 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen	8
1.4. Einfluss von Substituenten auf die Photolyseeigenschaften der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe	11
1.5. Lösemittelpolarität.....	12
2. Problemstellung.....	15
3. Hauptteil.....	17
3.1. Untersuchung von Lösemittleffekten in der Photolyse von 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen.....	17
3.1.1. Synthese der Schutzgruppen zur Untersuchung von Lösemittleffekten	18
3.1.2. Durchführung der Photolyseexperimente	23
3.1.2.1. Methode A: Bestrahlung von Proben in der Quarzglasküvette... ..	23
3.1.2.2. Methode B: Bestrahlung von Proben im NMR-Röhrchen	24
3.1.2.3. Auswertung mit Hilfe des ¹ H-NMR Spektrometers.....	25
3.1.2.4. Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit und Quantenausbeute	29
3.1.3. Aktinometrie mit 2-Nitrobenzaldehyd	30

3.1.3.1.	Vorbereitung und Durchführung der Aktinometrie	30
3.1.3.2.	Bestrahlung und Auswertung	31
3.1.4.	Untersuchung von Lösemittleffekten auf die Photolyse von 2-Nitrobenzyl-Derivaten	32
3.1.5.	Absorptionsspektren der untersuchten Schutzgruppen	34
3.1.5.1.	Untersuchung von Lösemittleffekten in der Photolyse von (2-Nitrobenzyl)-acetat	35
3.1.5.2.	Untersuchung von Lösemittleffekten in der Photolyse von (4,5-Methylenbisoxo-2-nitrobenzyl)-acetat	45
3.1.5.3.	Untersuchung von Lösemittleffekten in der Photolyse von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-acetat	52
3.1.5.4.	Untersuchung von Lösemittleffekten in der Photolyse von (4,5-Methylenbisoxo-2,6-dinitrobenzyl)-acetat	59
3.1.5.5.	Untersuchung von Lösemittleffekten in der Photolyse von 4,5-Dimethoxy-2,6-dinitrobenzyl-acetat	66
3.1.5.6.	Untersuchung von Lösemittleffekten in der Photolyse von 2-Acetoxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure	72
3.1.5.7.	Untersuchung von Lösemittleffekten in der Photolyse von 2-Acetoxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)essigsäure	79
3.1.5.8.	Untersuchung von Lösemittleffekten in der Photolyse von 2-Acetoxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure	85
3.1.6.	Diskussion zu den Lösemittleffekten	91
3.2.	Chromatische Orthogonalität	97
3.2.1.	Bestimmung des optimalen Lösemittels und Bestrahlungswellenlänge	99
3.2.2.	Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität	105
3.2.2.1.	Photolyse von MB-NB und NB in Konkurrenz	105
3.2.2.2.	Photolyse von DM-NB und NB in Konkurrenz	110
3.2.2.3.	Photolyse von MB-DNB und NB in Konkurrenz	115
3.2.2.4.	Photolyse von DM-DNB und NB in Konkurrenz	119
3.2.2.5.	Photolyse von α C-MB-NB und NB in Konkurrenz	124
3.2.2.6.	Photolyse von α C-DM-NB und NB in Konkurrenz	130
3.2.3.	Diskussion zu den Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität	135
3.3.	Synthese und Charakterisierung von 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl-Schutzgruppen	139
3.3.1.	Synthese der 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl-Schutzgruppen	140
3.3.1.1.	Synthese von 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl-acetat	140
3.3.1.2.	Synthese von α -Carboxy-3,6-dimethoxy-2-nitrobenzyl-acetat	141
3.3.2.	Photochemische Charakterisierung der 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl-Schutzgruppen	142

3.4.	Synthese und Charakterisierung einer aminofunktionalisierten 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe	149
3.4.1.	Synthese einer aminofunktionalisierten 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe	150
3.4.1.1.	Syntheseversuche von [3-(Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetat	150
3.4.1.2.	Syntheseversuche von [4-(Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetat	152
3.4.1.3.	Syntheseversuche von 4-Acetamido-2-nitrobenzyl-acetat	154
3.4.2.	Photochemische Charakterisierung von [4-(<i>NN</i>-Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetate	156
3.4.2.1.	Spektroskopische Untersuchungen von [4-(<i>NN</i> -Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetate	156
3.4.2.2.	Bestrahlungsexperimente von [4-(<i>NN</i> -Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetate	163
3.4.2.3.	Diskussion der Photolyseergebnisse von [4-(<i>NN</i> -Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetate	166
3.4.3.	Chromatische Orthogonalität von ANB und NB	168
3.5.	Synthese und Charakterisierung von <i>caged Acids</i>	170
3.5.1.	Synthese von <i>caged Acids</i>	171
3.5.1.1.	Synthese von 2-Nitrobenzylhalogeniden	171
3.5.1.2.	Synthese von 2-Nitrobenzylcyanid und 2-Nitrobenzylazid	173
3.5.2.	Photochemische Charakterisierung der <i>caged Acids</i>	175
3.5.2.1.	Spektroskopische Untersuchungen der <i>caged Acids</i>	176
3.5.2.2.	Bestrahlungsexperimente der <i>caged Acids</i>	178
3.5.2.3.	Diskussion der Photolyseergebnisse der <i>caged Acids</i>	181
3.6.	Untersuchung des Effekts von α-Substituenten auf die Photolyse	186
3.6.1.	Synthese von α-substituierten 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen	187
3.6.1.1.	Synthese von (α,α -Dideutero-2-nitrobenzyl)-acetat	187
3.6.1.2.	Synthese von (α -Methyl-2-nitrobenzyl)-acetat	187
3.6.1.3.	Synthese von (α -Trihalogenmethyl-2-nitrobenzyl)-acetat	188
3.6.1.4.	Synthese von (α -Sulfo-2-nitrobenzyl)-acetat	192
3.6.1.5.	Synthese von (α -Cyano-2-nitrobenzyl)-acetat	193
3.6.1.6.	Synthese von (α -Methoxycarbonyl-2-nitrobenzyl)-acetat	193
3.6.1.7.	Synthese von (α -Dialkylcarbonyl-2-nitrobenzyl)-acetat	194
3.6.2.	Untersuchung des photochemischen Einflusses von α-Substituenten	197

3.6.2.1.	Spektroskopische Untersuchungen der α -substituierten Schutzgruppen.....	198
3.6.2.2.	Bestrahlungsexperimente der α -substituierten Schutzgruppen	199
3.6.2.3.	Diskussion der Photolyseergebnisse der α -substituierten Verbindungen.....	203
3.7.	Darstellung und Charakterisierung von <i>caged</i> TFA	212
3.7.1.	Darstellung der <i>caged</i> TFA	213
3.7.1.1.	Synthese und Syntheseversuche von (2-Nitrobenzyl)-trifluoracetate	213
3.7.1.2.	Syntheseversuche der (α -Carboxy-2-nitrobenzyl)-trifluoracetate	215
3.7.2.	Photochemische Charakterisierung der <i>caged</i> TFA	217
3.7.2.1.	Spektroskopische Untersuchungen der <i>caged</i> TFA	217
3.7.2.2.	Bestrahlungsexperimente der <i>caged</i> TFA.....	218
4.	Zusammenfassung.....	223
5.	Ausblick.....	229
6.	Experimentaltteil	231
6.1.	Allgemeines	231
6.1.1.	Geräte und Hilfsmittel	231
6.1.2.	Gaschromatographie	232
6.2.	Durchführung der Photolyseexperimente	233
6.2.1.	Methode A: Bestrahlung von Proben in der Quarzglasküvette	233
6.2.2.	Methode B: Bestrahlung von Proben im NMR-Röhrchen.....	233
6.3.	Synthesen	234
6.3.1.	Lösungsmittel, Reagenzien und Arbeitsweise	234

7.	Literatur.....	383
8.	Danksagung	397

Abkürzungsverzeichnis

ATR-IR	ATR-Infrarot (attenuated total reflection, Spektroskopie)
d	Dublett (NMR)
EI	Electron Ionisation (Messmethode in der Massenspektroskopie)
et al.	und andere
eq	Äquivalente (equivalent)
ε	Absorptionskoeffizient
GC	Gaschromatographie
I	Intensität
I_{Abs}	Absorption der Lösung
IC	innere Konversion
ISC	Intersystem-Crossing
J	Kopplungskonstante (NMR)
konz.	konzentriert
m	Multiplett (NMR)
M	Molmasse
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
o.g.	oben genannt
p.a.	pro analysi
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR)
qi	Quintett (NMR)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
S_n	der n`te elektronisch angeregte Singulettzustand; $n \geq 1$
t	Triplett (NMR)
UV	ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
verd.	verdünnt
Φ	Quantenausbeute

Molekülverzeichnis

αA-NB	[2-(<i>NN</i> -Diethylamino)-1-(2-nitrophenyl)-2-oxoethyl]-acetate
αC-DM-NB	2-Acetoxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure
αC-MB-NB	2-Acetoxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)essigsäure
αC-NB	2-Acetoxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure
αCN-NB	2-Acetoxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril
αC-<i>p</i>DM-NB	2-Acetyloxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)essigsäure
αD-NB	α,α -Dideutero-2-nitrobenzyl-acetat
αE-NB	[α -Methoxycarbonyl-2-nitrobenzyl]-acetat
αM-NB	[1-(2-Nitrophenyl)ethyl]-acetat
αS-NB	Acetoxy-1-(2-nitrophenyl)methansulfonsäure
αTBr-NB	[2,2,2-Tribrom-1-(2-nitrophenyl)ethyl]-acetat
αTCl-NB	[2,2,2-Trichlor-1-(2-nitrophenyl)ethyl]-acetat
αTF-NB	[2,2,2-Trifluor-1-(2-nitrophenyl)ethyl]-acetat
ANB	[4-(<i>NN</i> -Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetat
DM-DNB	(2,6-Dinitro-3,4-dimethoxybenzyl)-acetat
DM-NB	(2-Nitro-3,4-dimethoxybenzyl)-acetat
DM-NB_F	(4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-2,2,2-trifluoracetat
MB-DNB	(2,6-Dinitro-3,4-methylenbisoxo-2-nitrobenzyl)-acetat
MB-NB	(2-Nitro-3,4-methylenbisoxo-2-nitrobenzyl)-acetat
MB-NB_F	(4,5-Methylenbisoxo-2-nitrobenzyl)-2,2,2-trifluoracetat
NB	(2-Nitrobenzyl)-acetat
NB-Ald	2-Nitrobenzaldehyd
NBBr	2-Nitrobenzylbromid
NBCl	2-Nitrobenzylchlorid
NBCN	2-Nitrobenzylcyanid
NBF	2-Nitrobenzylfluorid
NB_F	(2-Nitrobenzyl)-2,2,2-trifluoracetat
NBN₃	2-Nitrobenzylazid
<i>p</i>DM-NB	(3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-acetat
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid

Einleitung

1.1. *Caged Compounds* und die 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe

Der Begriff *Caged Compounds* bezeichnet biologisch wirksame Substanzen, welche durch Kopplung an eine photolabile Schutzgruppe deaktiviert werden.^[1, 2] Die Abspaltung der Schutzgruppe und damit Freisetzung der biologisch wirksamen Substanz ist durch Bestrahlung mit Licht einer geeigneten Wellenlänge möglich. Dadurch ist eine gezielte Freisetzung der Substanz in Ort und Zeit möglich.



Abb. 1: Schematische Darstellung der Anwendung eines *caged Compounds*

Die *Caged Compounds* finden in der Biophysik und Mikrobiologie Anwendung.^[3-5] Dadurch werden Erkenntnisse hinsichtlich des Wirkungsortes und -mechanismus gewonnen. Die Anwendung in der Biophysik lieferte große Beiträge zur Aufklärung der Signalübertragung von Nervenzellen über Neurotransmitter.^[6]

Die Schutzgruppen vom 2-Nitrobenzyl-Typ spielen bei der Anwendung als *Caged Compounds* eine wichtige Rolle sowie in der organischen Synthese als leicht einzuführende Schutzgruppe.^[7] Der Einsatz als Schutzgruppe fußt auf der Entdeckung der photochemischen Umlagerung von 2-Nitrobenzaldehyd (**NB-Ald**) zu 2-Nitrosobenzoessäure **1** von *G. Ciamician* und *P. Silber*^[8].

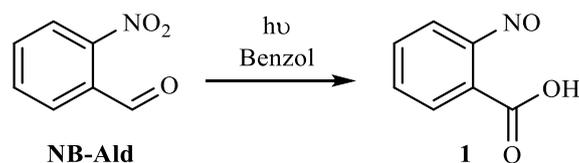


Abb. 2: Lichtinduzierte Umlagerung von 2-Nitrobenzaldehyd zu 2-Nitrosobenzoessäure

Als erster setzte *J. Engels* die 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe gekoppelt an cyclisches Adenosinmonophosphat in der Biophysik ein.^[9, 10] Darauf aufbauend etablierte *J.A. Baltrop* die Anwen-

dung der 2-Nitrobenzyl-Funktionalität als photolabile Schutzgruppe.^[11] Der Vorteil einer photolabilen Schutzgruppe in der organischen Synthese und Festkörpersynthese ist, dass die Abspaltung nicht mit dem Zusatz weiterer Reagenzien einhergeht.^[7, 12, 13] Dies ermöglicht in Molekülen mit vielen Schutzgruppen eine Orthogonalität^[14] bei der Abspaltung einzelner Gruppen.

1.2. Anregung und Photolyse

Die photochemische Reaktion eines Moleküls erfolgt aus dem angeregten Zustand. Um die verschiedenen konkurrierenden Prozesse im angeregten Zustand darzustellen, wird in **Abb. 3** ein Jablonski-Schema dargestellt. Dabei wird an dieser Stelle auf die Darstellung des photochemischen Reaktionspfads verzichtet, welcher in **Abb. 4** gezeigt wird.

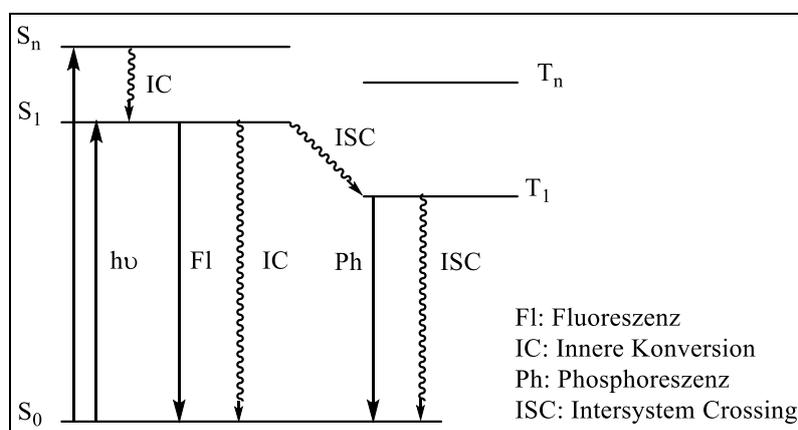


Abb. 3: Jablonski-Diagramm

Die Anregung eines Moleküls erfolgt in der Regel durch Lichtabsorption. Dabei wird die Verbindung in einen höheren Singulett-Zustand (S_n) angeregt. Das Molekül lagert dann die Energie durch Innere Konversion (IC) in Schwingungsenergie gemäß der Kasha-Regel^[15, 16] um und erreicht den S₁-Zustand. Die Schwingungsenergie wird dabei an das Lösemittel abgegeben. Aufgrund der Kasha-Regel gehen fast alle (weiteren) photochemischen Prozesse vom S₁-Zustand aus, egal in welchen Zustand vorher angeregt wurde (Vavilov-Regel). Dabei unterscheidet man zwischen den strahlenden (Fluoreszenz, Phosphoreszenz) und nicht-strahlenden Übergängen (IC, Intersystem Crossing (ISC) usw.). Alle Übergänge finden statt, jedoch können die Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. die Quantenausbeuten sehr unterschiedlich sein. Fluoreszenzfarbstoffe sind z.B. durch ihre hohe Fluoreszenzquantenausbeute geprägt. Meistens ist der IC der dominante Desaktivierungspfad. Wenn der Energieabstand zwischen S₁- und S₀-Zustand groß ist, dann nimmt die Rate für die IC ab und die anderen Prozesse dominieren. Durch ISC kann es zu einem Multiplizitätswechsel kommen und das Molekül geht in den Triplet-Zustand

(T₁) über. Vom T₁-Zustand geht es dann durch einen weiteren ISC oder durch Phosphoreszenz in den Grundzustand. Die Phosphoreszenzquantenausbeute ist bei den meisten Verbindungen sehr gering. Photochemische Reaktionen können aus dem Singulett-, und/oder Triplett-Zustand erfolgen. Beides ist bei 2-Nitrobenzyl-Derivaten möglich. Die Lebensdauer der einzelnen Prozesse sind in **Abb. 4** dargestellt.^[17]

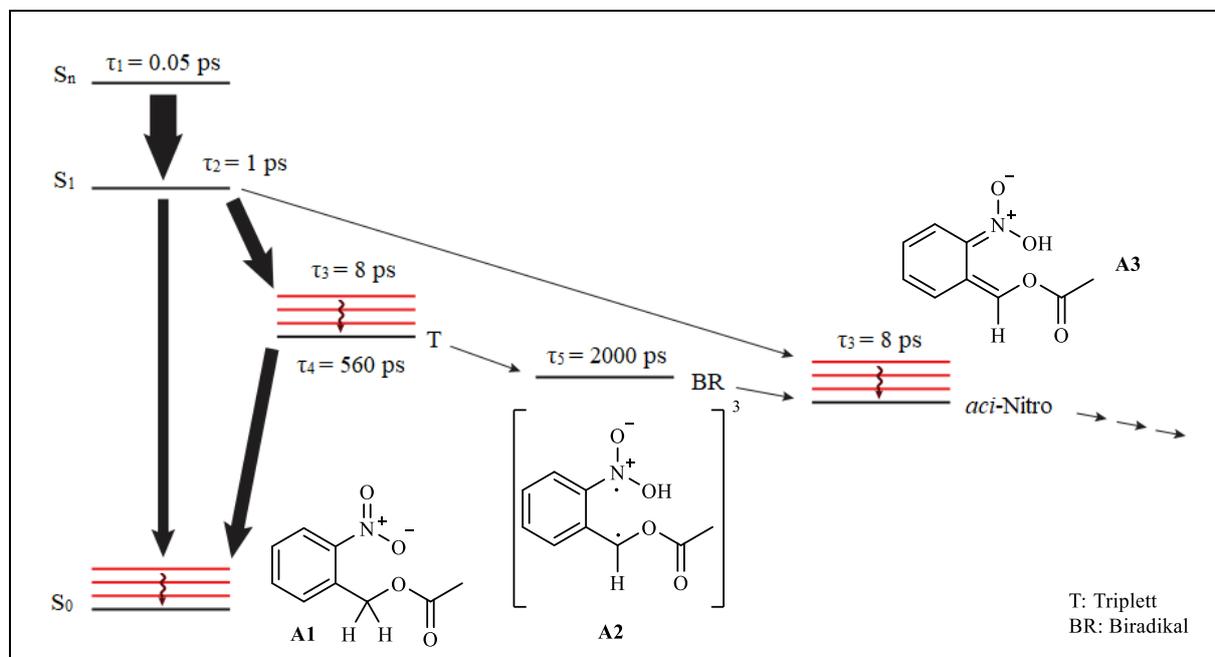


Abb. 4: Schematische Darstellung der Kinetik der Photoreaktion von (2-Nitrobenzyl)-acetat^[17]

Die Lebensdauer des S₁-Zustandes beträgt 1 ps, wohingegen der T₁-Zustand eine Lebensdauer von 560 ps besitzt. Bei der [1,5]-H-Wanderung aus dem S₁-Zustand handelt es sich um eine sigmatrope Umlagerung und aus dem T₁-Zustand ist es eine radikalische H-Abstraktion.^[17] Dieses Biradikal **A2** hat eine lange Lebensdauer von 2000 ps und bildet anschließend das *aci*-Nitro-Derivat **A3**. Auf die photochemische Reaktion folgt eine Kaskade aus Dunkelreaktionen, welche Teil des Photolysemechanismus sind. Untersuchungen führten *Gravel* und *Giasson*^[18] zum ersten und allgemein akzeptierten Photolysemechanismus. Da dieser Mechanismus nicht alle Beobachtungen erklären konnte, wurden weitere Untersuchungen zur Aufklärung durchgeführt. Ein von *Schaper* et al. postuliertes Reaktionsschema im wässrigen Medium wird heute als allgemein gültiger Mechanismus angesehen und wurde im Folgenden von *H. Görner*^[19] und *J. Wirz*^[20] verifiziert (**Abb. 5**).

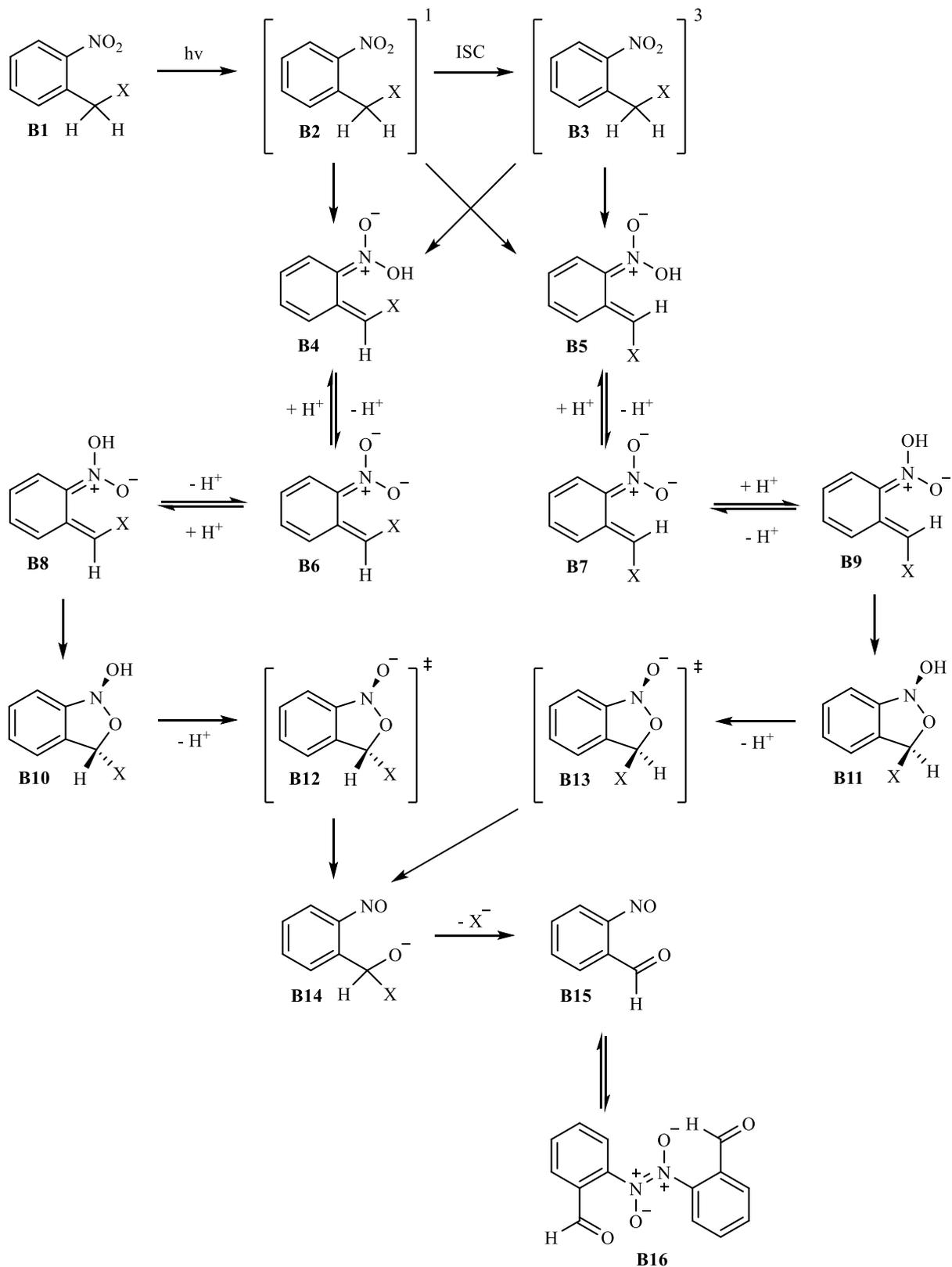


Abb. 5: Photolysemechanismus der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe

Die Bildung der *aci*-Nitro-Tautomere (**B4** & **B5**) erfolgt wie oben erwähnt sowohl aus dem S_1 - sowie T_1 -Zustand. Die beiden Konfigurationsisomere können durch Deprotonierung und Protonierung in ihre Tautomere (**B8** & **B9**) überführt werden. Im geschwindigkeitsbestimmenden

Schritt erfolgt der elektrocyclische Ringschluss unter Bildung der Isoxazole **B10** & **B11**. Nach Abgabe des Protons kommt es unter Ringöffnung zur Bildung des Nitroso-Alkohols **B14**. Dieses setzt die Abgangsgruppe frei und es bildet sich das Nitroso-Carbonyl-Derivat **B15**, welches im Gleichgewicht mit seinem Dimer (**B16**) steht.

1.3. Quantenausbeute

Die Quantenausbeute gibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der Ereignisse und dem auslösenden Ereignis an. Bei dem auslösenden Ereignis handelt es sich für gewöhnlich um Absorption von Photonen, aber chemische Reaktionen sind ebenfalls möglich. Die beobachteten Ereignisse können dabei Fluoreszenz, Phosphoreszenz, photochemische Reaktionen usw. sein (siehe **Abb. 3**). Wenn im Folgenden von der Quantenausbeute gesprochen wird, so wird immer die Quantenausbeute der photochemischen Umlagerung Φ_{Ges}^R (im Hauptteil nur Φ) gemeint. Da die photochemische Reaktion hier aus dem S_1 - und T_1 -Zustand erfolgt, setzt sich die Quantenausbeute als Summe beider Teilprozesse zusammen.

$$\Phi_{Ges}^R = \Phi_{S_1}^R + \Phi_{S_1}^{S_1 \rightarrow T_1} * \Phi_{T_1}^R \quad (\text{Gl. 1})$$

Φ_Z^P : P der beobachtete Prozess; Z der Ausgangszustand

Dabei muss für den T_1 -Zustand beachtet werden, dass es eine Quantenausbeute für den ISC aus dem S_1 -, in den T_1 -Zustand und für die Reaktion aus dem T_1 -Zustand gibt (Gl. 1). Die Quantenausbeute eines Prozesses kann als das Verhältnis der Ratenkonstante k^j und der Summe aller Ratenkonstanten beschrieben werden. So ergibt sich:

$$\Phi_{Obs}^R = \frac{k_{S_1}^R}{\sum_i^j k_{S_1}^j} + \frac{k_{S_1}^{S_1 \rightarrow T_1}}{\sum_i^j k_{S_1}^j} * \frac{k_{T_1}^R}{\sum_i^j k_{T_1}^j} \quad (\text{Gl. 2})$$

k_Z^P : P der beobachtete Prozess; S der Ausgangszustand

Mit den folgenden konkurrierenden Prozessen:

$$\sum_i^j k_{S_1}^j = k_{S_1}^R + k_{S_1}^{Fl} + k_{S_1}^{S_1 \rightarrow S_0} + k_{S_1}^{S_1 \rightarrow T_1} + k_{S_1}^{Q_i} [Q_i] \quad (\text{Gl. 3})$$

$$\sum_i^j k_{T_1}^j = k_{T_1}^R + k_{T_1}^{Ph} + k_{T_1}^{T_1 \rightarrow S_0} + k_{T_1}^{Q_i} [Q_i] \quad (\text{Gl. 4})$$

Q_i : Quencher i

$[Q_i]$: Konzentration des Quenchers/(mol/L)

Die Desaktivierung eines angeregten Zustandes durch Löschung bzw. Quenching hängt von der Ratenkonstante und der Konzentration des Quenchers ab. Die wichtigsten Quencher sowie Lösungsmechanismen werden im folgenden Kapitel diskutiert.

1.3.1. Quenching-Mechanismen

Bei den möglichen Quenchern handelt es sich um Sauerstoff, welches durch Entgasen der Probe mit Stickstoff entfernt wird, und die sich bei der Bestrahlung bildenden Photolyseprodukte, insbesondere die umgelagerte Schutzgruppe. Bei Sauerstoff handelt es sich um einen Triplett-Quencher, welchem die Energie der Schutzgruppe mit Hilfe des Dexter-Mechanismus (dynamisches Quenching) übertragen wird. Dabei kommt es zur Bildung von Singulett-Sauerstoff. Die Photolyseprodukte könnten sowohl den Singulett-, als auch den Triplett-Zustand desaktivieren. Der Singulett-Zustand könnte dabei nach dem Dexter-Mechanismus, Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET) und durch Exciplex-Bildung (statisches Quenching) desaktiviert werden. Beim Dexter- und Förster-Mechanismus handelt es sich um Energieübertragungen. Dabei wird ein Donor-Molekül angeregt, welches dann durch Stoß-Wechselwirkung (Dexter-Mechanismus) oder durch weitreichende Dipol-Dipol-Wechselwirkung (FRET) die Energie auf ein Akzeptor-Molekül überträgt (**Abb. 6**).

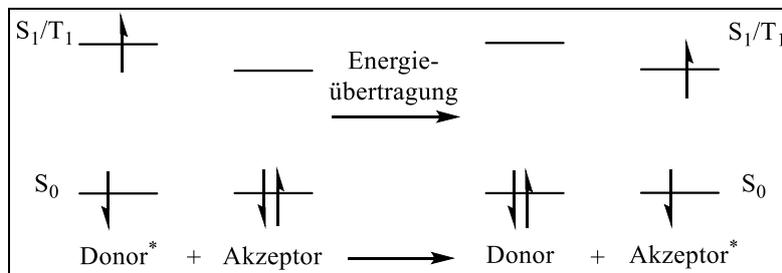


Abb. 6: Schematische Darstellung einer Energieübertragung

Bei beiden Mechanismen gilt die Wignersche Spinerhaltung d.h. die Multiplizität bleibt erhalten. FRET erfolgt nur aus Singulett-, der Dexter-Mechanismus aus Singulett-, als auch Triplett-Zustände. Dabei ist die Triplett-Energieübertragung deutlich wichtiger, da die Lebensdauer von Triplettzuständen zwischen 10 und 10^8 mal größer und die Stoßwahrscheinlichkeit bei kürzere Lebensdauern sehr gering ist. Beim Dexter-Energietransfer muss der Abstand kleiner als 1 nm sein. Dabei kommt es zum virtuellen Austausch von Elektronen. Im Zuge dessen geht formal ein Elektron vom angeregten Orbital des Donors in das angeregte Orbital des Akzeptors und eines aus dem Grundzustand des Akzeptors in den Grundzustand des Donors über. Beim FRET

kommt es durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung, welche eine Reichweite von bis zu 10 nm hat, zur simultanen Anregung des Akzeptors und Relaxation des Donors in den Grundzustand.

Energieübertragungen können gewollt oder ungewollt stattfinden. Wenn Energieübertragung gewollt ist, spricht man beim Donor von einem Photosensibilisator, wenn nicht, spricht man beim Akzeptor von einem Quencher bzw. Löscher. Die Photosensibilisierung von 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen mit Thioxanthon-Derivaten wurde im Arbeitskreis Schaper intensiv untersucht.^[21-23] Dabei kann der Einsatz von Photosensibilisatoren und Quenchern Informationen über die bei der Reaktion beteiligten Zustände liefern.

Exciplex-Bildung kann ebenfalls zur Desaktivierung angeregter Zustände führen. Exciplexe (**Excited Complex**) sind Komplexe bestehend aus zwei Molekülen von denen eines im angeregten Zustand vorliegt. In **Abb. 7** (links) werden nur die beteiligten Orbitale von Molekül A (HOMO & LUMO) und Molekül B* (beide SOMO) dargestellt. Bei energetischer Nähe der Orbitale kommt es zur Aufspaltung. Dabei wird das HOMO von A und das energetisch höhere SOMO von B* energetisch abgesenkt, das LUMO von A und das niedrigere SOMO von B* energetisch angehoben. Wenn die Stabilisierung der drei Elektronen die Destabilisierung aller anderen Elektronen überkompensiert, dann kommt es zu einem Minimum auf der Potentialkurve und damit kann sich ein Exciplex bilden (**Abb. 7**, rechts).

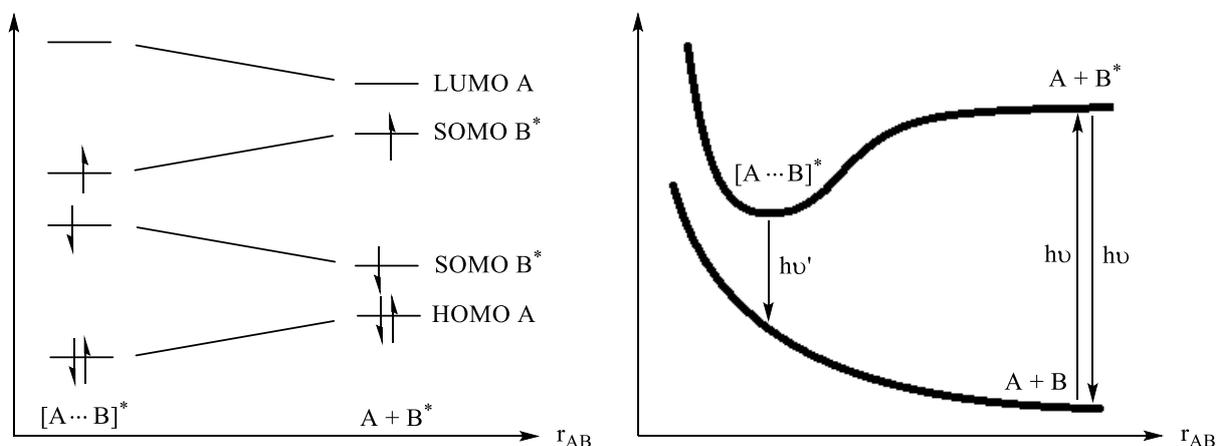


Abb. 7: Exciplex-Bildung, Aufspaltung der Orbitale (links), Potentialkurve (rechts)^[24]

In diesem energetisch günstigen Exciplex sind die Ratenkonstanten der strahlenden und nicht-strahlenden Prozesse anders als im einzelnen Molekül. Durch die energetisch günstigere Lage kommt es zu einer Annäherung des angeregten Zustands zum Grundzustand und damit steigt die Ratenkonstante für IC. Auch die bei Fluoreszenz emittierte Strahlung weist eine längere Wellenlänge und keine Schwingungsfeinstruktur auf.

Die Exciplex-Bildung spielt wahrscheinlich bei der Desaktivierung von α -carboxylierten Schutzgruppen eine Rolle. Dabei konnten bei Bestrahlungen dieser Verbindungen in einer

0.5 mM wässrigen Pufferlösung bei 385 nm nach einer Freisetzung von 70 – 90 % eine starke Hemmung der Photolyse beobachtet werden.^[25]

1.3.2. Photochemische Quantenausbeute von 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen

Die Quantenausbeute der photochemischen Reaktion beträgt bei (2-Nitrobenzyl)-acetat (NB) $10 \pm 2 \%$ ^[17, 19, 26]. Dabei spielt die Bildung des *aci*-Nitro-Intermediats die Schlüsselrolle. Dieses bildet sich nach P. Gilch et al.^[17] im Rahmen der Messgenauigkeit und getroffenen Annahmen zur Absorption des Intermediats zu 11 %. Da die totale Quantenausbeute 10 % beträgt, wird angenommen, dass es nach Bildung des *aci*-Nitro-Intermediats zur Freisetzung der Essigsäure kommt. Dabei photolysiert 5 % der Schutzgruppe über die sigmatrope Umlagerung aus dem S₁-Zustand und 5 % über den T₁-Zustand.

Da die Bildung des *aci*-Nitro-Intermediats die Schlüsselrolle spielt, beschäftigen wir uns hier näher damit. Diese Tautomerisierung ist aus dem Singulett als auch Triplett erreichbar.^[27] Wie schon in **Kap. 1.2** erwähnt, handelt es sich bei der Umlagerung aus dem Singulett um eine sigmatrope [1,5]-H-Wanderung und aus dem Triplett um eine radikalische H-Abstraktion (**Abb. 8**).

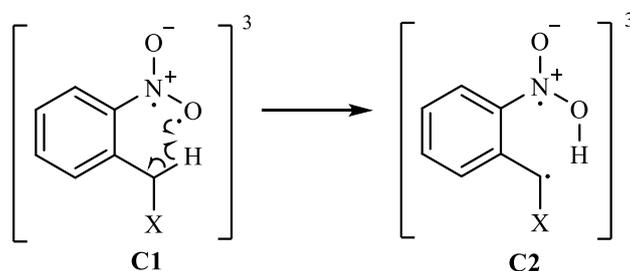


Abb. 8: Radikalische H-Abstraktion aus dem Triplett-Zustand^[28]

Der elektronisch angeregte $n\pi^*$ -Zustand von Nitro-Gruppen ähnelt denen von Carbonyl-Gruppen.^[29] Dabei können die angeregten Carbonyl-Gruppen und folglich die Nitro-Gruppen als Biradikale aufgefasst werden (C1), welche eine Ähnlichkeit zu Alkoxyradikalen besitzen.^[30] Dadurch kann angenommen werden, dass die H-Abstraktion bei $n\pi^*$ -angeregten Nitro-Gruppen wie bei Alkoxyradikalen abläuft.

Die sigmatrope Umlagerung ist eine pericyclische Reaktion. Durch eine konzertierte Verschiebung von Elektronen werden Bindungsverhältnisse geändert. In unserem Fall kommt es dabei zur Wanderung eines H-Atoms durch Bruch einer σ -Bindung, wobei die Wanderung von Alkyl-Substituenten ebenfalls möglich ist. Die Reaktion verläuft ohne die Bildung von radikalischen oder ionischen Zwischenstufen und ist cyclischer Natur.^[24] Die sigmatrope Umlagerung kann

dabei thermisch als auch photochemisch ablaufen. Wir betrachten in **Abb. 9** nur die Orbitale der für uns relevanten [1,5]-H-Verschiebung.^[31] Dabei sind nach Woodward und Hoffmann sechs Elektronen beteiligt. Die Wanderung des Wasserstoffatoms kann gut durch ein Polyenradikal dargestellt werden. Die thermisch erlaubte Wanderung kann mit Hilfe des SOMOs und die photochemische mit Hilfe des LUMOs erklärt werden.

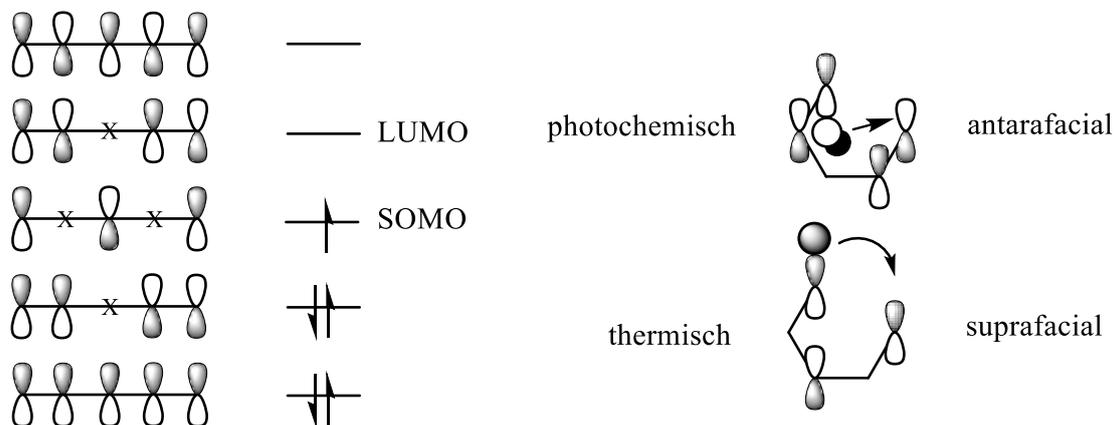


Abb. 9: Orbitale bei der sigmatropen [1,5]-H-Wanderung

Bei der photochemischen Umlagerung aus dem Singulett wandert das Wasserstoffatom antarafacial zum Sauerstoffatom der Nitro-Gruppe. Es wandert somit auf die andere Seite der Ebene. Dies ist möglich, da das Molekül verdreht vorliegt. Die thermischen Reaktionen laufen bei sehr unterschiedlichen Temperaturen ab. Bei 5-Methylcyclopentadien wird die Reaktion bei Raumtemperatur (RT)^[32, 33] und bei Pentadien bei 200 °C^[34] durchgeführt. Die suprafaciale Wanderung konnte bei RT bei 2-Nitrobenzyl-Verbindungen nicht beobachtet werden.

Da die Tautomerisierung zur *aci*-Nitro-Verbindung aus dem Singulett-Zustand eine antarafaciale sigmatrope H-Wanderung und die aus dem Triplett-Zustand eine radikalische H-Abstraktion ist, können diese eine unterschiedliche Kinetik in der photochemischen Reaktion besitzen. Die beiden typischen, hier relevanten sind die adiabatische und die diabatische Reaktionskinetik (**Abb. 10**).^[24]

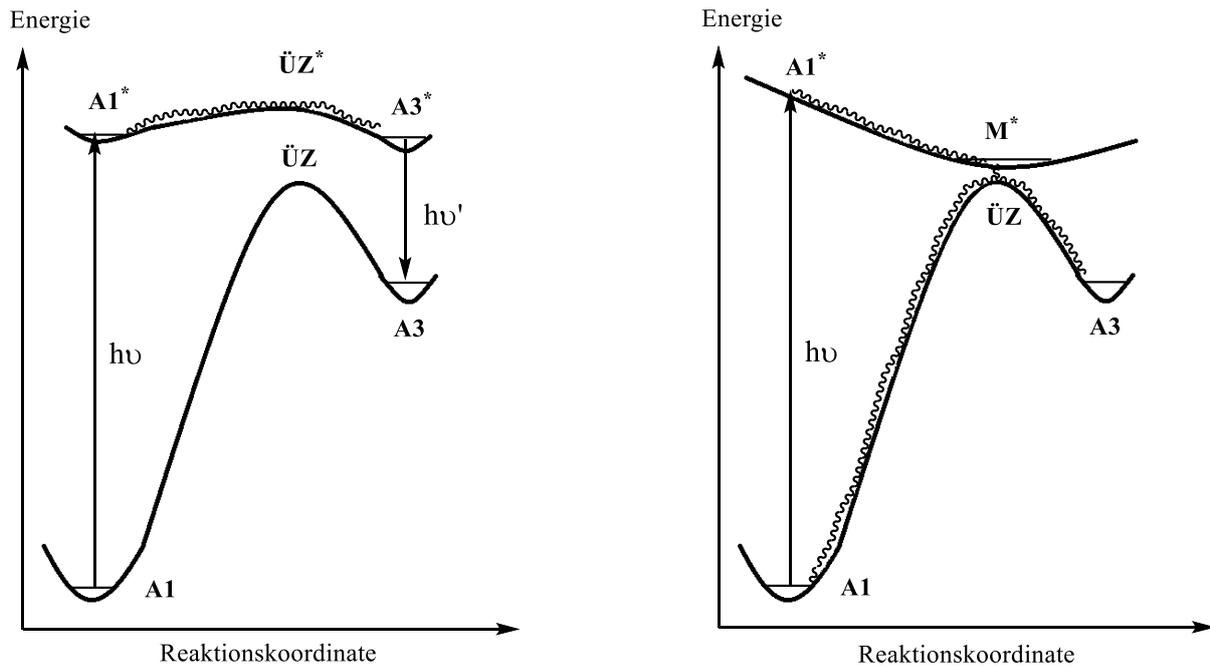


Abb. 10: Photochemische adiabatische (links) und diabatische Reaktion (rechts)

Dabei bezeichnet adiabatisch den thermodynamischen Vorgang bei dem keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird. In unserem Fall findet die adiabatische Reaktion in **Abb. 10** fast ausschließlich auf einer Potentiallinie und die diabatische auf zweien statt. Die adiabatische Reaktion besitzt von der Kernanordnung her sowohl im Grund-, als auch im angeregten Zustand einen ähnlichen Übergangszustand $\ddot{U}Z/\ddot{U}Z^*$. Der Übergangszustand $\ddot{U}Z^*$ besitzt eine geringere Energiebarriere als $\ddot{U}Z$ und kann im angeregten Zustand thermisch leicht überwunden werden. Adiabatische Reaktionen sind eher selten und treten bei Protonentransferreaktionen auf. Bei der diabatischen Reaktion ist die Kernanordnung des angeregten Zustandes im Vergleich zum Grundzustand sehr unterschiedlich. Das Minimum M^* liegt ungefähr über dem $\ddot{U}Z$. Aufgrund der starken lokalen Nähe sind diese beiden Zustände stark miteinander gekoppelt und es besteht die Möglichkeit des strahlungslosen Übergangs zwischen angeregtem und Grundzustand. Bei einer hohen Übergangswahrscheinlichkeit geht der Wechsel von $A1^*$ fast ausschließlich in den schwingungsangeregten Zustand von $A3$ (**Abb. 10**). Wenn die Übergangswahrscheinlichkeit gering ist, kann es noch zu einigen Schwingungen im Minimum M^* kommen. Anschließend kann das heiße Molekül thermisch zu $A3$ oder $A1$ relaxieren.

Somit sollte die H-Abstraktion aus dem Triplet adiabatisch ablaufen. Bei der H-Abstraktion kommt es nach dem ISC in den T_1 -Zustand zur Bildung von $C1$ und es muss ein Übergangszustand $\ddot{U}Z^*$ zu $C2$ überwunden werden (**Abb. 8**).^[27, 35] Da die sigmatrope Umlagerung eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit aufweist, wurde von *P. Gilch*^[27] angenommen, dass es keine

Energiebarriere bei der Umlagerung gibt d.h. diese Reaktion diabatisch stattfindet. Bei Berechnungen von *C. Bochet* und *T. Bally*^[35] wurde herausgefunden, dass die Höhe der Energiebarriere der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe abhängig von ihrer Abgangsgruppe ist. Bei Abgangsgruppen, welche radikalische Zwischenstufen auf dem Benzyl-Kohlenstoffatom stabilisieren, wird die Energiebarriere abgesenkt und kann faktisch barriereelos sein. Auch beim Vorhandensein einer Energiebarriere verläuft die sigmatrope Umlagerung als diabatische Reaktion, da es zu einer starken Kopplung des S_1 - und S_0 -Zustandes kommt.

1.4. Einfluss von Substituenten auf die Photolyseeigenschaften der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe

Wichtige Photolyseeigenschaften sind die Absorption einer Verbindung, die Kinetik des Zerfalls über den jeweiligen Zerfallsweg (über S_1 oder T_1) und die Quantenausbeute. Die Kinetik der Photolyse ist Gegenstand der femto-, und pikosekunden Spektroskopie und wird hier nicht behandelt. Dabei wird in diesem Fall die Kinetik des Moleküls von der Anregung bis zur Bildung des Produkts bezeichnet. Die Kontrolle der Photolyseeigenschaften der photolabilen Schutzgruppe vom 2-Nitrobenzyl-Typ ist komplex. Hier haben die Ringsubstituenten, die α -Substituenten und die Abgangsgruppe eine entscheidende Rolle. Alle diese Faktoren beeinflussen die Absorption und/oder die Quantenausbeute der Photolyse.^[36]

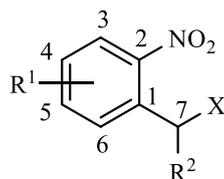


Abb. 11: Allgemeine Struktur der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe

Durch Einführung von Substituenten am Aromaten wird das Absorptionsspektrum am stärksten modifiziert. Wenn Elektronendonoren eingeführt werden, kommt es zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsspektrums. So konnte z.B. durch Einführung von Methylenbis-oxy-Substituenten in 3- und 4-Position eine Absorption bis über 400 nm erreicht werden.^[37] Nach der Einführung von Hydroxy-Gruppen kommt es nicht mehr zu einer Freisetzung der Abgangsgruppe, da das Phenol-Derivat als Photosäure reagiert. Photosäuren sind Verbindungen, welche nach Anregung einen niedrigeren pK_s -Wert (Förster-Zyklus) aufweisen.^[24] Durch Einführung von α -Substituenten wird primär die Quantenausbeute beeinflusst, da der Einfluss des α -Substituenten auf den Aromaten eher gering ist. Das gilt auch für die Abgangsgruppe.

Dabei konnte durch Einführung von Carboxy-Gruppen^[38] die Quantenausbeute gesteigert und durch Deuterierung^[39, 40] gesenkt werden. Dabei wird bei der Deuterierung vermutet, dass dies auf den primären kinetischen Isotopeneffekt (KIE) zurückgeführt werden kann. Aufgrund der höheren Masse von Deuterium ist die Nullpunktsschwingungsenergie geringer. Dadurch wird eine höhere Aktivierungsenergie zum Bruch einer C-D-Bindung benötigt.

Mit dem Einfluss der Abgangsgruppe auf die Photolyse beschäftigten sich *C. Bochet* und *T. Bally*^[35] mit Hilfe von theoretischen Berechnungen (s.o.). Dabei konnte festgestellt werden, dass die Stabilisierung einer radikalischen Zwischenstufen auf dem Benzyl-Kohlenstoffatom die Quantenausbeuten aus dem S₁- und T₁-Zustand maßgeblich beeinflussen. Eine Vorhersage zur photochemischen Quantenausbeute konnte damit jedoch nicht getroffen werden.

1.5. Lösemittelpolarität

Lösemittel sind in der Chemie bei der Synthese sowie Charakterisierung von Verbindungen allgegenwärtig. In der Synthese sind Lösemittel wichtig, um Feststoffe zu lösen und damit homogene chemische Reaktionen oder Messverfahren möglich zu machen bzw. zu kontrollieren. Dabei beeinflussen Lösemittel sowohl chemische als auch physikalische Eigenschaften von Substanzen. Durch Solvation von Reaktionspartnern kann die Aktivierungsenergie von Reaktionen stark beeinflusst werden. Dies ist z.B. bei S_N1- und S_N2-Reaktionen der Fall. Das Absorptionsspektrum von Verbindungen kann ebenfalls stark durch Lösemittel beeinflusst werden. Lösemittel werden grob nach ihrer Polarität in unpolar und polar, sowie nach der Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen in protisch und aprotisch unterteilt. Dies sind jedoch nur ordinale Charakterisierungen. Lösemittel unterscheiden sich noch in weiteren Punkten wie Dielektrizitätskonstante, pK_S-, pK_B-, pK_{Auto}-Wert usw. Dabei kann der genaue Effekt eines Lösemittels auf eine Verbindung nicht anhand einer einfachen physikalischen oder chemischen Eigenschaft prognostiziert werden. Deshalb gibt es eine Vielzahl an Lösemittelpolaritätsskalen, welche anhand verschiedener chemischer oder physikalischer Messungen versuchen, Lösemittel metrisch einzuordnen. Die bekannteste Skala für die Polarität von Lösemitteln ist die E_T(30)- oder E_T^N-Skala von *C. Reichardt*^[41]. Diese Skala basiert auf spektroskopische Messungen von 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolat **2**, auch Reichardt-Farbstoff genannt.

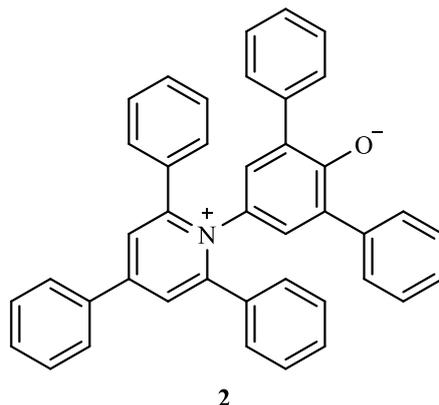


Abb. 12: Reichardt-Farbstoff

Hierfür werden die Übergangsenergien für die langwelligste Absorption im Vis/NIR-Bereich verwendet. Die Verbindung besitzt einen negativen solvatochromen Effekt d.h. es kommt zu einer hypsochromen Verschiebung Absorptionsmaximum in polaren Lösemitteln. Bei der E_T^N -Skala werden die Werte auf Tetramethylsilan (= 0) und Wasser (= 1) normiert. Dabei besitzen unpolare Lösemittel wie Alkane und Arene auf der E_T^N -Skala Werte bis 0,2, Ether von 0,10 bis 0,38, Ketone von 0,21 bis 0,57 und Polyalkohole bis 0,81.^[41]

Problemstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen. Zum einen soll die Synthese etablierter Verbindungen optimiert, zum anderen sollen neue 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen dargestellt werden. Anschließend sollen die Verbindungen hinsichtlich ihrer photochemischen Eigenschaften und verschiedenen Einflussgrößen auf die Photolyse untersucht werden.

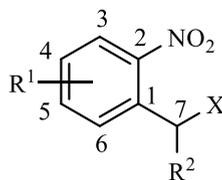


Abb. 13: Allgemeine Struktur der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe

Im ersten Teil der Arbeit soll die Synthese einer Bibliothek an etablierten Verbindungen erfolgen. Die Photolyse dieser Verbindungen sollen dann auf Lösemittelleffekte untersucht werden. Es soll eine Vielzahl an Lösemitteln, welche einen weiten Polaritätsbereich nach *C. Reichardt*^[41] abdecken, untersucht werden. Darauf basierend sollen Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität durchgeführt werden. Bei der chromatischen Orthogonalität erfolgt eine selektive Abspaltung mit Hilfe von Licht verschiedener Wellenlängen. Bei den Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität sollen bimolekulare Mischungen verschiedener Schutzgruppen photolysiert werden. Als Abgangsgruppe soll hier Essigsäure verwendet werden. Durch Variation von Bestrahlungswellenlänge und Lösemittel, wenn Lösemittelleffekte festgestellt werden konnten, soll der selektive Abbau der Verbindungen erreicht werden.

Im nächsten Teil der Arbeit sollen neuartige ring- und α -substituierte Schutzgruppen hergestellt werden (**Abb. 13**), um durch Einführung neuer Substituenten die Absorption zu modifizieren und die photochemische Quantenausbeute zu steigern. Diese sollen die Selektivität bei der chromatischen Orthogonalität erhöhen. Im Fokus stehen dabei die Herstellung neuartiger dimethoxylierter und amino-substituierter Schutzgruppen. Bei einer amino-substituierten Schutzgruppe von *C. Bochet*^[42] konnte eine Schaltbarkeit der Photolyse durch Protonierung mit einer starken Säure erreicht werden. Dies soll hier Gegenstand weiterer Untersuchungen werden. Bei

2. Problemstellung

den α -substituierten Verbindungen soll eine Struktur-Eigenschaftsbeziehung zur zielgerichteten Entwicklung verbesserter Derivate abgeleitet werden.

Da *caged Compounds* Anwendung in der Biophysik haben, indem sie Wirkstoffe freisetzen, sollen daran angelehnt erstmals *caged Acids* hergestellt werden. In einer Arbeit von *Gdovin* wurde 2-Nitrobenzaldehyd (**NB-Ald**) in der Krebstherapie verwendet. Hierbei wurde die Umlagerung zur 2-Nitrosobenzoessäure genutzt, um den pH-Wert in der Zelle zu senken und den Stoffwechsel der Zelle maßgeblich zu stören. Die erstmals dargestellten *caged Acids* sollen bei der Photolyse anorganische Säuren freisetzen können. Es wird hierbei die klassische 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe als Modellschutzgruppe verwendet. Bei den photochemischen Charakterisierungen sollen Erklärungen zum Einfluss der Abgangsgruppe auf die Photolyse diskutiert werden.

3.1. Untersuchung von Lösemittleffekten in der Photolyse von 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen

Die intrinsische Stabilität von photolabilen Schutzgruppen hängt von der Quantenausbeute und der Absorption der Verbindungen ab.^[43] Sowohl Absorptionskoeffizient als auch die photochemische Quantenausbeute sind lösemittelabhängige Faktoren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird der selektive Abbau einer photolabilen Schutzgruppe in Gegenwart einer zweiten untersucht. Diese Fähigkeit bezeichnete *C. Bochet* als chromatische Orthogonalität (s. **Kap. 3.2**). Dies erfolgte in seiner Arbeit unter Variation der Bestrahlungswellenlänge. Um diese Selektivität weiter zu steigern, sollen Lösemittleffekte ausgenutzt werden. Deshalb wird die Photolyse der Schutzgruppen im Rahmen von Voruntersuchungen in verschiedenen Lösemitteln durchgeführt. Wenn Lösemittleffekte bei der Photolyse gefunden werden, dann sollen die Ergebnisse im zweiten Teil (**Kap. 3.2**) bei den Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität angewandt werden.

Bei den untersuchten Verbindungen handelt es sich um 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen, welche Essigsäure als Modellabgangsgruppe tragen. Es werden die 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe (**NB**), die ringsubstituierten Derivate die Piperonyl- (**MB-NB**) und Veratryl-Schutzgruppe (**DM-NB**) sowie die α -carboxylierten Vertreter untersucht. Von den beiden bathochromen Verbindungen wird ebenfalls das Dinitro-Produkt untersucht.

Im Folgenden stehen die Abkürzungen **NB** für (2-Nitrobenzyl)-acetat, **MB** für 4,5-Methylenbisoxo, **DM** für 4,5-Dimethoxy, **DNB** für (2,6-Dinitrobenzyl)-acetat und α **C** für eine Carboxy-Gruppe (**C**) in α -Position.

Die Auswahl der Schutzgruppen erfolgte wie folgt:

Bei der nicht substituierten Schutzgruppe **NB** handelt es sich um die klassische 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe, welche gut untersucht wurde, und als Referenz dienen soll. Bei der Veratryl-Schutzgruppe **DM-NB** handelt es sich um eine häufig verwendete, bathochrom absorbierende Schutzgruppe. Die Piperonyl-Schutzgruppe ist ebenfalls eine bathochrom absorbierende

3. Hauptteil

Schutzgruppe und war Gegenstand einiger Untersuchungen im AG Schaper.^[22, 37, 40] Es wurden Dinitro-, wie auch α -carboxylierte Vertreter untersucht, da diese Substituenten zu einer Erhöhung der Quantenausbeute führen.^[37, 44]

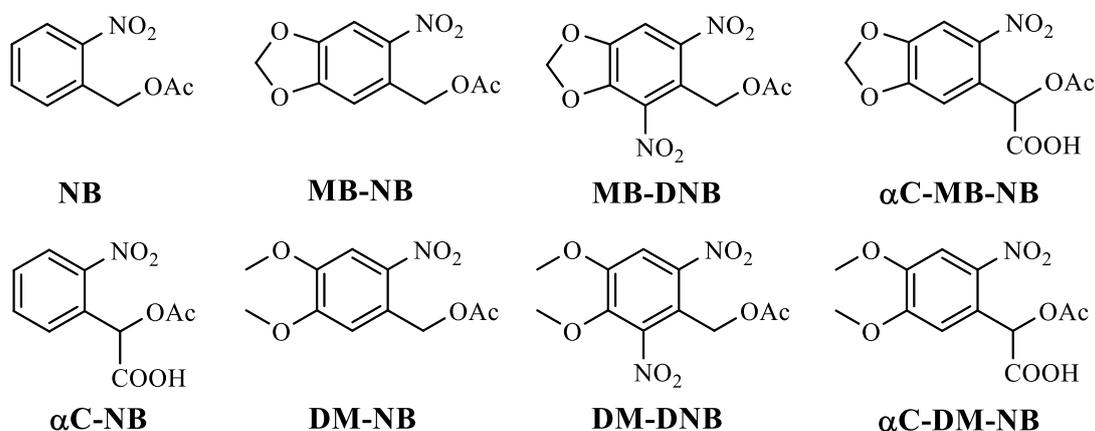


Abb. 14: Darstellung der untersuchten Schutzgruppen

3.1.1. Synthese der Schutzgruppen zur Untersuchung von Lösemittleffekten

Die Darstellung der Verbindungen MB-NB^[37], DM-NB^[21], DM-DNB^[21] und α C-MB-NB^[37] erfolgt im Zuge der Arbeit nicht, sondern wurde den Beständen des Arbeitskreises entnommen.

3.1.1.1. Synthese von (2-Nitrobenzyl)-acetat

Die Darstellung von (2-Nitrobenzyl)-acetat (**NB**) ist von besonderer Bedeutung, da es sich hierbei um die erste photolabile Schutzgruppe des 2-Nitrobenzyl-Typ handelt. Des Weiteren dient die α -unsubstituierte Verbindung als Referenz beim photolytischen Abbau anderer Derivate.

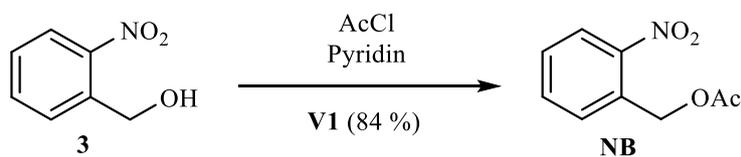


Abb. 15: Synthese zur Darstellung von NB

Bei der Synthese von **NB** wird von 2-Nitrobenzylalkohol (**3**) ausgegangen. Es handelt sich bei dieser Veresterung um die Einhorn-Variante der Schotten-Baumann-Reaktion.^[45] Pyridin greift die Carbonyl-Gruppe nukleophil an, wobei eine hochreaktive Pyridinium-Intermediat entsteht.

Dieses wird nukleophil von den jeweiligen Alkoholen angegriffen und es bildet sich das Produkt **NB**. Die Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur und es werden gute Ausbeuten von 84 % erzielt (**V1**). Um Nebenprodukte zu entfernen, welche eine Braufärbung des Produktes verursachen, werden alle photolabilen Schutzgruppen über Kieselgel filtriert. Anschließend kann **NB** für photolytische Untersuchungen verwendet werden.

3.1.1.2. Synthese von (2,6-Dinitro-3,4-methylenbisoxymethyl)-acetat

Die Synthese des bathochrom absorbierenden Dinitro-Derivats (2,6-Dinitro-3,4-methylenbisoxymethyl)-acetats (**MB-DNB**) erfolgt unter Lichtausschluss ausgehend von (4,5-Methylenbisoxymethyl)-acetat **4**, da dieses im Arbeitskreis vorhanden war (**Abb. 16**).

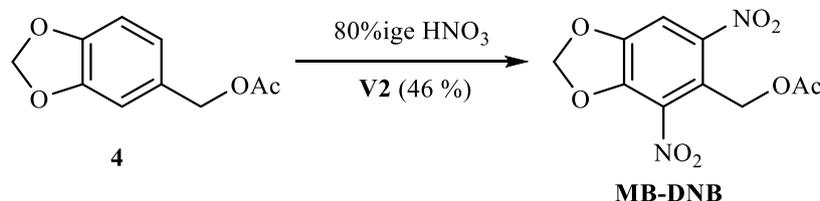


Abb. 16: Synthese zur Darstellung von **MB-DNB**

Im Gegensatz zur Nitrierung von **MB-NB**^[46] muss bei der Doppelnitrierung 80%ige Salpetersäure verwendet werden, da die Reaktivität von 65%iger Salpetersäure zu gering ist. Die Verbindung wird durch Ausfällen nach Filtration über Kieselgel mit einer Ausbeute von 46 % erhalten (**V2**). Als Nebenreaktion wird teilweise die Hydrolyse des Esters und eine folgende Oxidation zum Aldehyd durch Salpetersäure beobachtet. Dies liegt an der höheren Reaktivität der Salpetersäure und der längeren Reaktionsdauer. Bei kürzerer Reaktionsdauer wird ein unvollständiger Umsatz zu **MB-NB** beobachtet.

3.1.1.3. Synthese der α -carboxylierten Schutzgruppen

Hier wird die Synthese von α C-**NB** und α C-**DM-NB** dargestellt. Diese wird analog zur Synthese von α C-**MB-NB** in der Arbeit von *P. Siegfeld*^[37] durchgeführt. Die Synthese erfolgt für α C-**NB** ausgehend von 2-Nitrobenzaldehyd (**NB-Ald**) und für α C-**DM-NB** von Veratrumaldehyd (**5**).

3. Hauptteil

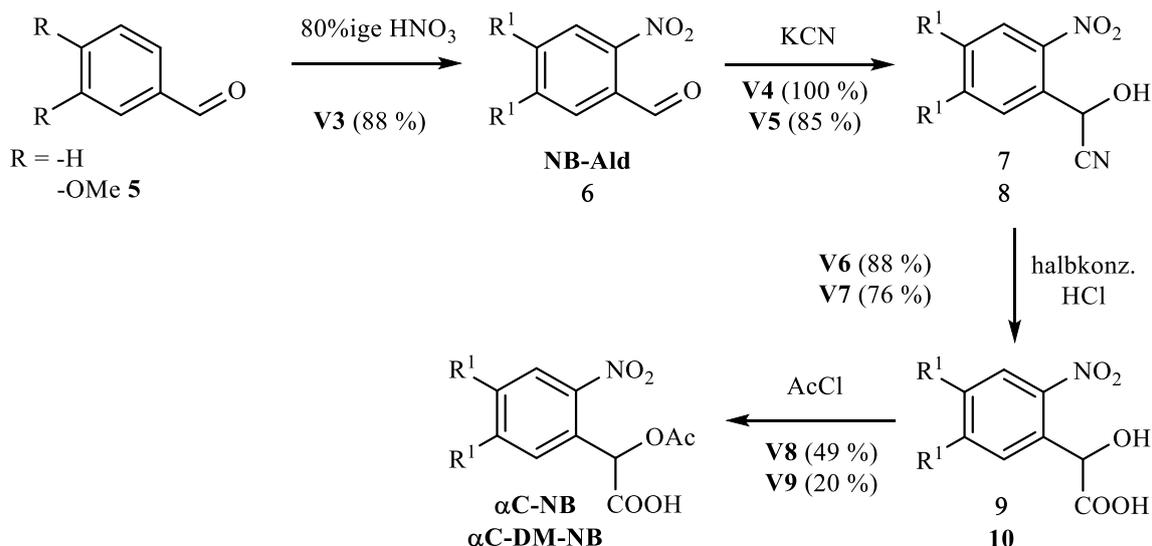


Abb. 17: Syntheschema zur Darstellung der Verbindungen α C-NB & α C-DM-NB

Die Synthese von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (**6**) erfolgt mit 80%iger Salpetersäure bei 0 °C. Die Nitrierung kann ausschließlich in *o*-Position beobachtet werden. Dies wird mit dem Nachbargruppeneffekt begründet. Dabei komplexiert das Nitronium-Kation am Sauerstoff der Carbonyl-Gruppe, sodass der elektrophile Angriff nur in *o*-Position erfolgen kann.^[37] Es werden gut reproduzierbare Ausbeuten von bis zu 88 % erzielt (**V3**).

Die Herstellung der jeweiligen Cyanhydrine erfolgt mit Natrium- oder Kaliumcyanid in Essigsäure. Die Reaktion zu 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril (**7**) ist quantitativ (**V4**). 2-Hydroxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)acetonitril (**8**) kann mit einer Ausbeute von 85 % dargestellt werden (**V5**).

Die Hydrolyse eines Nitrils kann säure- und basenkatalysiert erfolgen. Die basenkatalysierte Darstellung ist hier nicht möglich. Im basischen Milieu würde es zur Deprotonierung der Hydroxy-Gruppe und nachfolgender Abspaltung des Cyanids kommen. Deswegen wird eine Hydrolyse mit halbkonz. Salzsäure durchgeführt. Es wird keine konz. Salzsäure verwendet, da zum Rückfluss erhitzt wird und unter diesen Bedingungen Chlorwasserstoff ausgasen würde. 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (**9**) und 2-Hydroxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (**10**) können mit Ausbeuten von 88 % und 76 % erhalten werden (**V6 & V7**).

Bei der Acetylierung von 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)essigsäure (**11**) mit einem Überschuss an Acetylchlorid und Pyridin als Lösemittel bei RT für 1 d kann sowohl die Bildung von α C-MB-NB (35 %) als auch des decarboxylierten Produktes MB-NB (15 %) beobachtet werden.^[37]

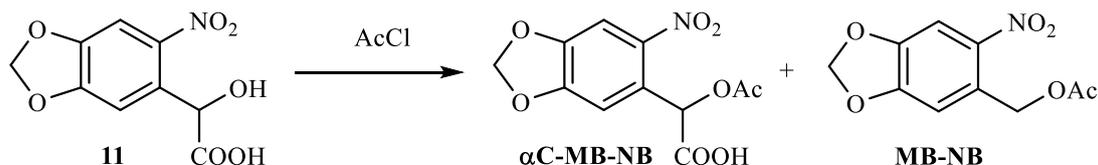


Abb. 18: Decarboxylierung von 2-Hydroxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (12)

Wenn die Acetylierung ohne Pyridin erfolgt, wird eine Decarboxylierung nicht beobachtet. Deshalb wird die Darstellung von 2-Acetoxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (α C-NB) und 2-Acetoxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (α C-DM-NB) ohne Zugabe der Base durchgeführt. Da die Protonen des entstehenden Chlorwasserstoffs nicht mit Base abgefangen werden können, wird zum Rückfluss erhitzt. Dabei soll entstehendes Chlorwasserstoff ausgasen und somit dem Gleichgewicht entzogen werden. Dies führt jedoch zu relativ schlecht reproduzierbaren Ausbeuten. Die Verbindungen α C-NB und α C-DM-NB werden mit Ausbeuten von 49 % und 20 % dargestellt (V8 & V9).

3.1.1.4. Synthese von *caged* Acetaten mit Essigsäureanhydrid

Die Synthese der *caged* Acetate erfolgt in unserem Arbeitskreis in der Regel nach der Einhorn-Variante der Schotten-Baumann-Reaktion^[45] unter Verwendung von Pyridin und Acetylchlorid. Dies stellt eine gut reproduzierbare Veresterungsreaktion dar, wobei die Reaktionsdauer 1 d bei RT beträgt. Nachteilig ist die Verwendung von Pyridin, da es relativ viel verd. Salzsäure bedarf, um es aus der organischen Phase zu waschen. Zudem ist das erhaltene Rohprodukt aufgrund von im ¹H-NMR-Spektrum nicht zuzuordenbarer Nebenprodukten zumeist braun bis schwarz gefärbt. Nach Filtration wird das *caged* Acetat mit relativ starken Ausbeuteverlusten mit einer Ausbeute von meistens > 60 % erhalten.

Bei den α -Carboxy-Verbindungen muss auf die Verwendung von Pyridin verzichtet werden, da es nachweislich zu einer Decarboxylierung der Carbonsäure kommt.^[37] Um entstehendes Chlorwasserstoff zu entfernen, wird unter Rückfluss erhitzt. Das sich bildende Chlorwasserstoff löst sich schlecht im unpolaren Acetylchlorid und gast aus. Diese Reaktionsbedingungen haben sich für die α -Carboxy-Verbindungen als schlecht reproduzierbar erwiesen. Die Reaktionsausbeuten schwanken von 8 – 71 %^[47, 48].

Deshalb wäre eine alternative Synthese zur Darstellung der α -carboxylierten Verbindungen von Interesse. Eine solche Reaktion soll Benzylalkohole und speziell die α -Hydroxycarbonsäuren

3. Hauptteil

verestern können. Es sollen einfache, kostengünstige Edukte und keine teuren Metallkatalysatoren verwendet werden oder Schlecktechnik nötig sein. Die Reaktion soll reproduzierbar hohe Ausbeuten liefern und eine möglichst geringe Reaktionsdauer beinhalten. Aufgrund der Basenlabilität der α -Hydroxy-carbonsäuren wird auf eine Veresterung mit Basen verzichtet und stattdessen eine säurekatalysierte Veresterung durchgeführt. Dabei wird Essigsäureanhydrid als Edukt und Phosphorsäure als Katalysator verwendet.

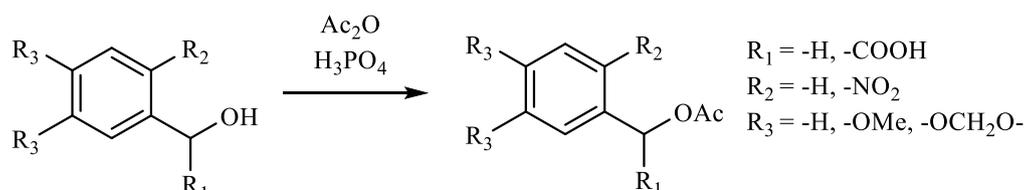


Abb. 19: Syntheseroute zur Darstellung der Acetate

Tab. 1: Tabellarische Darstellung der Ausbeuten der verschiedenen Acetylierungen

	Versuch	R ₁	R ₂	R ₃	Ausbeute/ % ^a	Ausbeute/ % ^b
NB	V10	-H	-NO ₂	-H	94 ^a	75-84 ^d [49]
4	V11	-H	-H	-OCH ₂ O-	52	76-98 ^d [37, 50]
14	V12	-H	-H	-OMe	54	45-74 ^d [47, 51]
αC-NB	V13	-COOH	-NO ₂	-H	66	49
αC-MB-NB	V14	-COOH	-NO ₂	-OCH ₂ O-	51	8-75 ^d [22, 48]
αC-DM-NB	V15	-COOH	-NO ₂	-OMe	96 ^a	34-44 ^a [25, 47]

a) Essigsäureanhydrid. b) Acetylchlorid. c) Dabei handelte es sich um größere Ansätze. d) mit Pyridin.

Bei den nicht α -substituierten Verbindungen erfolgt die Reaktion lösemittelfrei unter Verwendung von zwei äquivalenten Essigsäureanhydrid. Aufgrund schlechterer Löslichkeit der Edukte wird der Überschuss bei den α -Carboxy-Verbindungen auf 4 bis 6 Äquivalente erhöht. Dabei wird der Reaktionsumsatz mit Hilfe einer DC verfolgt. Die Reaktion ist in der Regel nach 10 bis 20 min bei RT beendet. Überschüssiges Anhydrid wird mit Wasser über 10 min hydrolysiert und anschließend aufgearbeitet. Da bei den α -Carboxy-Verbindungen auf Waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung verzichtet werden muss, ist die azeotrope Entfernung von Essigsäure mit Toluol unter Umständen sinnvoll. Die Rohprodukte sind dabei hellgelb bis leicht beige. Es kommt zu einer deutlich geringeren Bildung von Nebenprodukten als bei der Reaktion ausgehend von Acetylchlorid. Die erzielten Ausbeuten liegen zwischen 40 und 96 %. Dabei konnten bei größeren Ansätzen meistens höhere Ausbeuten erzielt werden. Die Darstellungsmethode liefert für die α -Carboxy-Verbindungen im Gegensatz zu der Acetylierung mit Acetylchlorid reproduzierbare und höhere Ausbeuten. Dagegen sind die Ausbeuten bei der Acetylierung mit Acetylchlorid und Pyridin der in α -Position unsubstituierten Verbindungen in der

Regel höher als bei der Reaktion mit Essigsäureanhydrid. Es gilt jedoch zu beachten, dass diese Ausbeuten z.T. ohne Filtration über Kieselgel angegeben werden d.h. die Nebenprodukte noch enthalten sind. Bei den angegebenen Ausbeuten für die Reaktion mit Acetylchlorid handelt es sich jeweils um die maximale Ausbeute aus verschiedenen Arbeiten. Dies stellt somit nicht die tatsächliche Streuung bzw. Reproduzierbarkeit der Reaktionen dar, sondern die oberen Grenzen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es sich bei der säurekatalysierten Reaktion mit Essigsäureanhydrid um eine sinnvolle Alternative zur Schotten-Baumann-Reaktion handelt. Die Reaktionsverfolgung mit Hilfe der DC erlaubt die Optimierung der Reaktionsdauer. Die verringerte Bildung von Nebenprodukten steigert die Ausbeute und senkt das Risiko der Bildung von stark absorbierenden Verunreinigungen, welche bei den Belichtungsexperimenten zu großen Fehlern führen können. Diese Reaktion sollte insbesondere für die α -Carboxy-Verbindungen angewandt werden, da die Reproduzierbarkeit und Ausbeute stark erhöht und die Nebenproduktbildung stark verringert werden kann.

3.1.2. Durchführung der Photolyseexperimente

Nachdem die Synthese der Verbindungen zwecks Untersuchung der Lösemittelleffekte auf die Photolyse diskutiert worden sind, wird im Folgenden die Durchführung der Photolyseexperimente dargestellt. In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Methoden bei der Durchführung der Photolyseexperimente unterschieden, die im Folgenden als Methode A und Methode B bezeichnet werden. Die Methoden unterscheiden sich hinsichtlich des Gefäßes, in dem die Bestrahlung durchgeführt wird, und der Analysemethode zur Bestimmung des photochemischen Abbaus. Die Belichtungsquelle ist unabhängig von der Methode, die bei der photolytischen Untersuchung gewählt wird.

3.1.2.1. Methode A: Bestrahlung von Proben in der Quarzglasküvette

Bei Methode A erfolgt die Bestrahlung in einer Fluoreszenzküvette und die Analyse der Probe am Gaschromatographen (GC) mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Die Probenlösungen werden mit Lösemitteln von HPLC- oder spektroskopischer Reinheit hergestellt. Den Proben werden 5 μ L Dodecan als interner Standard hinzugefügt. Dodecan wird verwendet, da es chemisch unreaktiv ist, kein Licht absorbiert und eine günstige Retentionszeit an der GC

3. Hauptteil

aufweist. Die 10 mm Fluoreszenzküvetten aus Quarzglas von Hellma werden mit 3 mL Problelösung befüllt und man gibt ein Magnetrührstäbchen hinzu. Die Probe wird gerührt und vor der Belichtung 15 min mit Stickstoff entgast, um ein Quenchen durch Sauerstoff zu vermeiden. Das Spülen mit Stickstoff wird während der Photolyse fortgesetzt. Es werden nach den jeweiligen Belichtungsintervallen jeweils 50 μ L Probe entnommen und in 2 mL Braunglasfläschen mit 100 μ L Mikroinserts gefüllt (**Abb. 20**). Die Probenentnahme vor der Bestrahlung erfolgt aus der Stammlösung. Die Analyse der Probe erfolgt an der GC.



Abb. 20: Foto der Braunglasfläschen mit Mikroinsert

3.1.2.2. Methode B: Bestrahlung von Proben im NMR-Röhrchen

Es werden NMR-Röhrchen von Wilmad-LabGlass WG-1000-7 verwendet. Die aus Borosilikatglas bestehenden NMR-Röhrchen besitzen eine Grenzwellenlänge von 320 nm. Damit können Bestrahlungsexperimente unter diesem Wert nicht durchgeführt werden. Ebenfalls muss mit größeren Absorptionen des Glases bis 340 nm gerechnet werden. Der Querschnitt ist rund, sodass die Bestimmung der Absorbanz bzw. der Absorption der Lösung nicht mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten und des Lambert-Beer'sche Gesetzes erfolgen kann. Deshalb wird die Absorbanz im Absorptionsspektrometer ebenfalls im NMR-Röhrchen, welche dafür gekürzt wurden, mit speziell angefertigten Haltern ermittelt.



Abb. 21: Aufbau zur Absorbanzmessung im NMR-Röhrchen

Für das Belichtungsexperiment werden in das Röhrchen je 0.7 mL einer in deuteriertem Lösemittel gelösten Probe eingefüllt. Die Probe wird vorher für 15 min mit Stickstoff entgast. Die Begasung wird während der Bestrahlung fortgesetzt, sodass es auch zu einer leichten Durchmischung im NMR-Röhrchen kommen kann. Die Probe wird nach der Bestrahlung lichtgeschützt am 600 MHz, Bruker AV III-600 vermessen. Es wird bei jedem Belichtungsintervall eine neue Probe verwendet.

3.1.2.3. Auswertung mit Hilfe des ^1H -NMR Spektrometers

Die Unterschiede bei der Messung und Auswertung der belichteten Proben mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums und der GC werden im Folgenden diskutiert. Die Proben müssen für die Belichtung und Messung im ^1H -NMR-Spektrum in deuterierten Lösemitteln gelöst werden. Die Belichtung und Messung der Proben erfolgt in NMR-Röhrchen. Auf eine Belichtung in der Quarzküvette bei der Auswertung mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrometers wird verzichtet, da für die Messung eines ^1H -NMR-Spektrums 0.5 mL nötig sind und dadurch das Probenvolumen zu stark verändert wird. Hierfür müsste jedes Mal eine neue Probe verwendet werden, was bei deuterierten Lösemitteln kostspielig wäre. Die Belichtung im NMR-Röhrchen hat den Nachteil, dass die Belichtungsintervalle in der Regel länger sind. Dies liegt daran, dass das Verhältnis von Stoffmenge an Schutzgruppe, Absorptionsquerschnitt der Lösung und Weglänge durch die Probenlösung ungünstiger ist. Die Durchmischung der Probe im NMR-Röhrchen erfolgt durch den Stickstoffstrom, bei der Küvette hauptsächlich durch ein Magnetrührstäbchen. Beim ^1H -NMR wird für jede Belichtungsdauer eine neue Probe verwendet. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit nach Analyse von Proben, die Belichtungsdauer weiterer Proben anzupassen. Dies ist

3. Hauptteil

bei der Auswertung mit Hilfe der GC oder HPLC nicht möglich. In der Regel werden die Proben erst, nachdem alle Proben bestrahlt wurden, vermessen. Wenn also die Bestrahlungsdauern nicht optimal gewählt wurden, muss eine neue Bestrahlungsreihe durchgeführt werden. Des Weiteren kann nur eine kleine Zahl an Proben der Küvette entnommen werden, um das Volumen der Lösung bzw. die Stoffmenge an Schutzgruppe konstant zu halten. Das Verwenden von neuen Proben beim NMR verursacht, dass der Durchsatz an Proben pro Tag geringer ist, da jede Probe zunächst 15 min lang entgast werden muss.

Bei der GC oder HPLC gibt es geräte- und probenspezifische Mindestkonzentrationen. Diese gibt es beim $^1\text{H-NMR}$ theoretisch nicht, da eine Reduktion der Konzentration durch eine verlängerte Messzeit kompensiert werden kann. Die typischen Bestrahlungskonzentrationen liegen in unserem Arbeitskreis zwischen 1 und 10 mM und sind für alle Analyseverfahren durchführbar. Jedoch gab es schon Verbindungen, welche nicht durch die dem Arbeitskreis zur Verfügung stehenden Chromatographiesäule der GC trennbar waren.

Bei der Photolyse kann es zur Bildung von Produkten mit störenden Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kommen. Oftmals liegen diese aber nicht im Bereiche der Acetat-Signale. Problematischer ist die Ausbildung von Monomer-Dimer-Gleichgewichten bzw. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Essigsäure und Schutzgruppe, welche zu Peak Verbreiterung führen. Dies kann besonders bei den Signalen für α -Carboxy-Schutzgruppen mit Essigsäure beobachtet werden, was sich besonders durch Ausbildung von Schultern im Signal äußert.

Der Abbau der Schutzgruppen kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach Integration anhand der absoluten Intensität bestimmt werden, was sich jedoch als nicht sehr reproduzierbar erwiesen hat. Der Abbau kann relativ zu einem anderen Signal erfolgen. Deshalb wird der Abbau der Acetatgruppe mit der Entstehung von Essigsäure in Verhältnis gesetzt (**Abb. 22**). Dadurch erübrigt sich der Zusatz eines internen Standards. Dargestellt ist dies im Stack-Plot in **Abb. 23**.

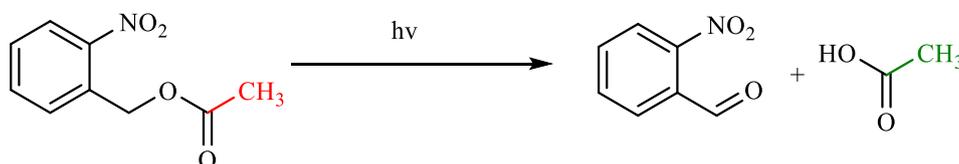


Abb. 22: Photolytischer Zerfall eines *caged* Acetats NB

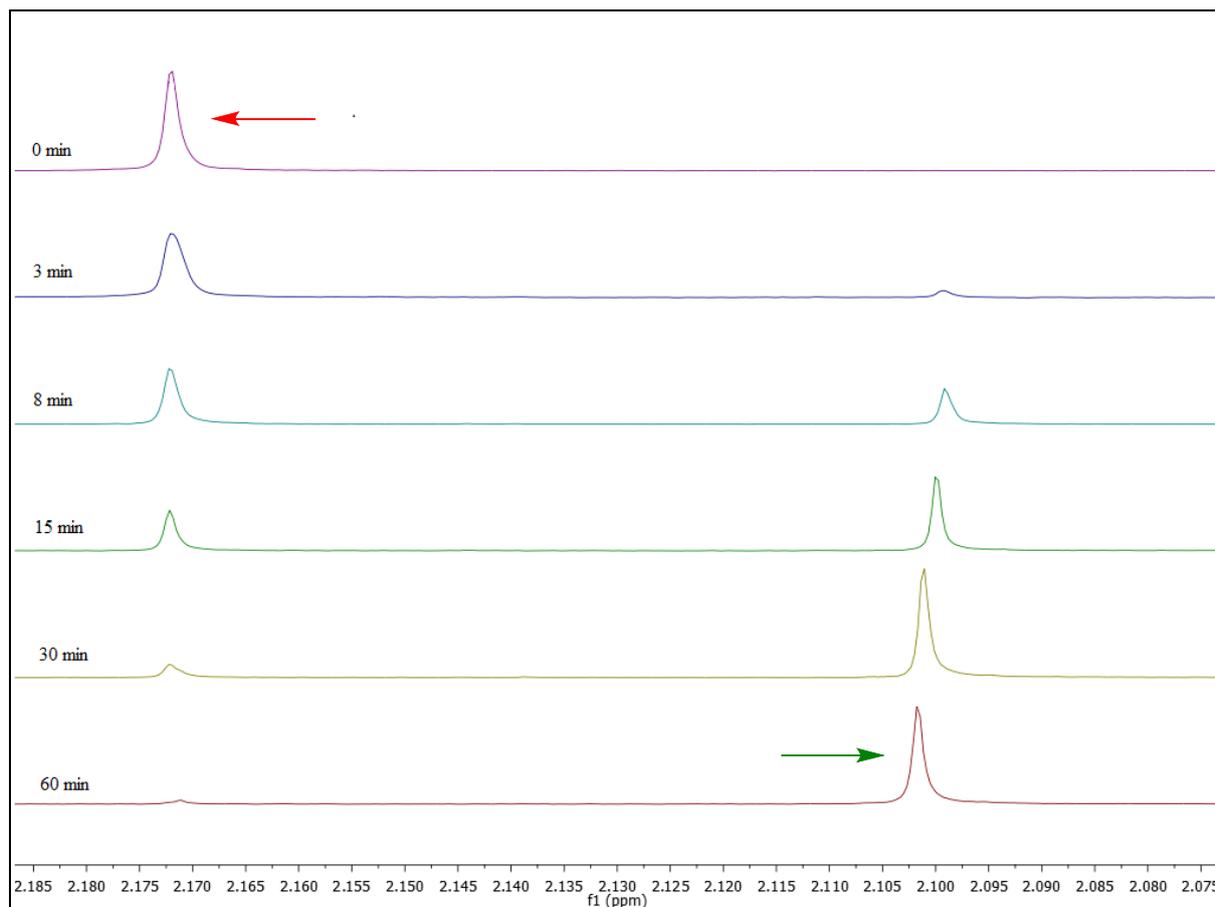


Abb. 23: Stack-Plot der Signalintensitäten der Methylgruppen der Acetatgruppe und der Essigsäure in CDCl_3 von **NB** nach verschiedenen Bestrahlungsdauern

Mit steigender Belichtungsdauer kann die Abnahme der Signalintensität der **Methyl-Gruppe von NB** bei 2.17 ppm beobachtet werden. Gleichzeitig wird die Zunahme der Signalintensität für die **Methyl-Gruppe der Essigsäure** bei 2.10 ppm beobachtet. Die relative Menge an Schutzgruppe berechnet sich gemäß:

$$N_{\text{Acetat}} = \frac{I_{\text{CH}_3\text{-Acetat}}}{I_{\text{CH}_3\text{-Acetat}} + I_{\text{CH}_3\text{-Essigsäure}}} \quad (\text{Gl. 5})$$

Anschließend werden diese Werte graphisch dargestellt und zur Ermittlung der Abbaugeschwindigkeit verwendet. Die berechneten Werte sind unabhängig von der Probenkonzentration, was vorteilhaft in Hinblick auf Verdunstung durch das Entgasen der Probe ist.

Bei der Auswertung mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrum sind neben dem oben erläuterten Verfahren einige Dinge zu beachten. Die chemische Verschiebung der Signale wird auf das Lösungsmittelsignal referenziert. Es wird eine manuelle Phasenkorrektur durchgeführt, sodass die Signale der zu beobachtenden Methyl-Gruppen möglichst symmetrisch sind.

3. Hauptteil

Aufgrund der geringen Konzentration an Schutzgruppe sind die Signale im Vergleich zum Lösemittel und Wasser gering. Es werden deuterierte Lösemittel mit einer Reinheit von 99.8 % verwendet. Die Verwendung von Lösemittel höherer Reinheit würde die z.T. resultierenden Schwierigkeiten verringern. Die Signale der Acetat-Gruppe und der Essigsäure liegen hierbei abhängig von Lösemittel und Schutzgruppe bei 1.9 ppm bis 2.3 ppm. Aufgrund der deutlich höheren Intensität des Lösemittel- und Wassersignals kommt es in der Umgebung zu einer Erhöhung der Basislinie. Dies ist insbesondere bei Acetonitril- d_3 mit dem Lösemittelsignal bei 1.96 ppm und Essigsäure bei 1.94 ppm der Fall. Das Wassersignal liegt bei 2.13 ppm. Da Wassersignale stark verbreitert sein und abhängig von anderen protischen Substanzen stark wandern können, kann dies auch bei $CDCl_3$ zu einer Verzerrung der Basislinie führen. Des Weiteren muss die Basislinie auf das Messrauschen angepasst werden. Hierbei wird für die folgenden Erläuterungen die Software MestReNova Version 10.0.2-15465 verwendet. Für die Basislinienkorrektur hat die Software verschiedene Methoden zur Verfügung. Dabei hat sich der *Whittaker Smoother* als am besten herausgestellt.

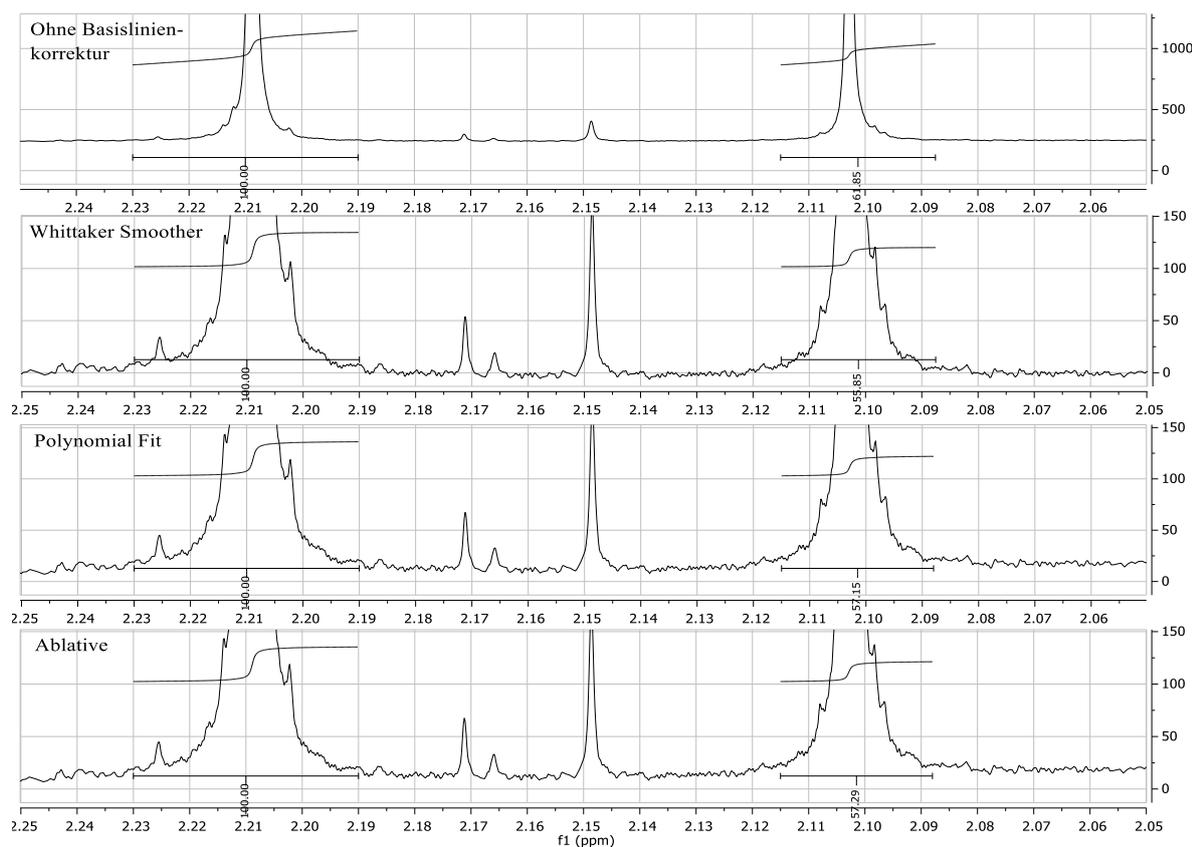


Abb. 24: Stack-Plot eines 1H -NMR-Spektrums von $\alpha S-NB$ nach Bestrahlung nach Anwendung verschiedener Basislinienmethoden

In **Abb. 24** ist ein Stack-Plot eines ^1H -NMR-Spektrums nach Anwendung der verschiedenen Methoden zur Basislinienkorrektur dargestellt. Betrachtet man die Ordinate, so werden die Unterschiede besonders deutlich. Ohne Basislinienkorrektur beträgt die Intensität des Signalrauschens 250. Dies würde bei Integration die tatsächliche Signalintensität erhöhen. Da hier die beiden Signale miteinander in Verhältnis gesetzt werden, würde das kleinere Signal prozentual stärker dazu gewinnen. Dies würde zu einer Überschätzung des kleineren Signals führen, d.h. zu Beginn würde eine zu hohe Photolyse und nach 50 % Abbau eine zu geringe suggeriert werden. Bei der Methode *Ablative* und *Polynomial Fit* beträgt das Signalrauschen ca. 20. Bei der Methode *Whittaker Smoother* wird die Basislinie korrekt an das Messrauschen angepasst. Wenn das Signal des Lösemittels oder Wassers die Basislinie des Methyl-Gruppensignals hebt, so ist eine manuelle *Multipoint Baseline Correction* durchzuführen. Insbesondere ist dies bei Acetonitril- d_3 notwendig, da sowohl das Wasser-, als auch das Lösemittelsignal in der Nähe der jeweiligen Methyl-Gruppensignale liegen.

3.1.2.4. Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit und Quantenausbeute

Die Analyse der Messdaten erfolgt mit Hilfe der Software Origin 9.0. Dafür wird über die Messdaten eine Kurvenanpassung (Fit) gelegt. Die Steigung wird im Folgenden als Abbaugeschwindigkeit bezeichnet. Die Kurvenanpassung erfolgt durch einen linearen oder einen exponentiellen Fit. Der exponentielle Fit wird durch folgende Gleichung bestimmt:

$$f(t) = y_0 + A_1 * e^{-\frac{t-x_0}{t_1}} \quad (\text{Gl. 6})$$

Nach Bildung der ersten Ableitung, erhält man die Abbaurrate zum Zeitpunkt t :

$$f'(t) = -\frac{A_1}{t_1} * e^{-\frac{t-x_0}{t_1}} \quad (\text{Gl. 7})$$

Für $t = 0$ erhält man die Photolyserate zu Beginn der Belichtung:

$$f'(0) = -\frac{A_1}{t_1} = m \quad (\text{Gl. 8})$$

Die Variable m beschreibt die Abbaurrate zu Beginn der Bestrahlung. Die Werte A_1 und t_1 werden von Origin für den Fit ausgegeben. Um die Quantenausbeute zu erhalten, muss nun die

Abbaurrate der Photolyse mit der Stoffmenge in der Probe multipliziert und durch die Anzahl an absorbierten Photonen pro Zeiteinheit dividiert werden:

$$\Phi = \frac{f'(0) * c * V}{I_{Abs}} = \frac{f'(0) * c * V}{I_{Abs}^{rel} * N_P} \quad (\text{Gl. 9})$$

I_{Abs} : Intensität des absorbierten Lichts [mol/min]

N_P : Photonenfluss [mol/min]

3.1.3. Aktinometrie mit 2-Nitrobenzaldehyd

Um die Quantenausbeute der Photolyse bestimmen zu können, benötigt man nach Gl. 9 den Photonenfluss der verwendeten Belichtungsquelle. Dies erfolgt mit Hilfe eines Aktinometers. Ein Aktinometer ist ein Gerät oder ein chemisches System, welches für die Messung von Photonendosen bzw. -intensitäten verwendet wird. Chemische Aktinometer sind Verbindungen die unter Absorption von Licht eine chemische Reaktion eingehen. Diese chemische Reaktion wird je nach Aktinometer mit Hilfe von Absorptionsspektroskopie, HPLC/GC, Titration usw. nachverfolgt. Der Stoffumsatz ist von der Quantenausbeute und der Anzahl der absorbierten Photonen abhängig. Dabei handelt es sich um eine Relativmethode. Die IUPAC hat 2004 einen Report zu chemischen Aktinometer veröffentlicht.^[52] Darin ist auch 2-Nitrobenzaldehyd (**NB-Ald**) als chemisches Aktinometer gelistet. Es wird dieses Aktinometer verwendet, da die Verbindung im Arbeitskreis verfügbar ist, die Auswertung mit Hilfe der GC wie bei unseren zu untersuchenden Verbindungen erfolgen kann und der Einsatzbereich von 300 bis 410 nm reicht. Außerdem ist für **NB-Ald** als Aktinometer eine Temperatur- und Lösemittelunabhängigkeit nachgewiesen.^[53] Für diese Verbindung wurden unter den folgenden Bedingungen keine konkurrierenden Dunkelreaktionen nachgewiesen.

3.1.3.1. Vorbereitung und Durchführung der Aktinometrie

Für die Bestimmung der Lichtleistung wird 2-Nitrobenzaldehyd ($\geq 98\%$) von Roth verwendet. Dieses wird säulenchromatographisch gereinigt, um durch Autooxidation gebildete 2-Nitrobenzoesäure und Nebenprodukte zu entfernen. Als Lösungsmittel wird Acetonitril ($\geq 99.9\%$) von VWR Chemicals verwendet. Die Konzentration der Lösung ist 10 mM. Die Probenvorbereitung als auch Messdurchführung erfolgt analog zu den Vorschriften für die Photolyseexperimente in **Kap. 3.1.2.1**. Es folgt die Aktinometrie für die 385 nm LED.

3.1.3.2. Bestrahlung und Auswertung

Das Absorptionsspektrum von **NB-Ald** ist in **Kap. 3.5.2** dargestellt. Die graphische Darstellung des Umsatzes von **NB-Ald** gegen die Zeit ist in **Abb. 25** zu erkennen.

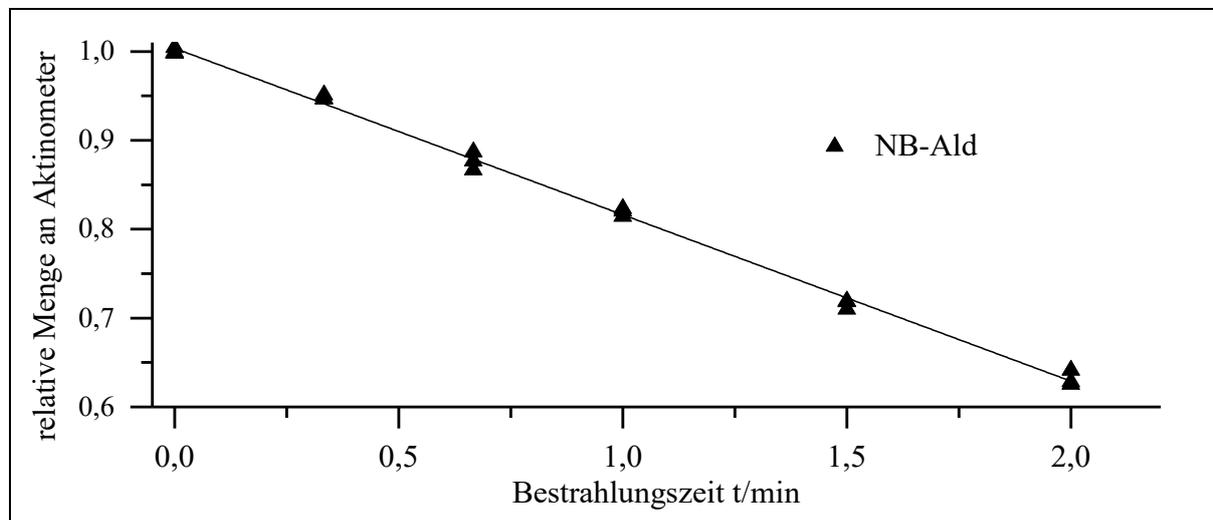


Abb. 25: Graphische Auftragung der photolytischen Umlagerung von **NB-Ald** in Acetonitril bei 385 nm

Die Messdaten werden linear gefittet. Die Steigung beträgt -0.187 min^{-1} . Aus der Steigung der linearen Funktion kann der photochemische Abbau berechnet werden. (Gl. 10)

$$v = \frac{dn}{dt} = -V * c * m \quad (\text{Gl. 10})$$

V: Volumen der bestrahlten Lösung/L

c: Konzentration der bestrahlten Lösung/(mol/L)

m: Steigung des linearen Fits

Unter den Messbedingungen erhält man für den photolytischen Abbau $5.62 \cdot 10^{-6} \text{ mol/min}$. Aus dem photochemischen Abbau kann nun mit Hilfe der Quantenausbeute Φ und der Absorption der Lösung der Photonenfluss der LED berechnet werden. Die Absorbanz der Lösung beträgt 0.674 und damit ergibt sich eine Absorption von 78.8 %, damit wird nicht unter Totalabsorption gearbeitet.

$$N_p = \frac{v}{I_{Abs} * \Phi} \quad (\text{Gl. 11})$$

Tab. 2: Parameter und Ergebnisse der Aktinometrie von 2-Nitrobenzaldehyd in Acetonitril bei 385 nm

Parameter	
Konzentration	10 mM
Volumen	3 mL
Bestrahlungsdauer/min	0, 0.33, 0.66, 1, 1.5, 2
Steigung der Gerade	-0.187 min ⁻¹
Abbaurrate	5.62*10 ⁻⁶ mol/min
Absorbanz	0.674
Absorption	78.8 %
Quantenausbeute	50 % ^a
Photonenfluss	14.3 ± 1.7 µmol/min

a) 50 ± 6 %^[54, 55].

Die in der Literatur angegebene Quantenausbeute von **NB-Ald** ist mit relativ großer Ungenauigkeit behaftet. Deshalb wird der Photonfluss der 385 nm LED hier mit 14.3 ± 1.7 µmol/min angegeben. Dieser Photonfluss wird bei der Berechnung der Quantenausbeuten, wenn nicht anders angegeben, verwendet. Eine Korrektur des Photonflusses aufgrund von Reflexion an der Grenzfläche Luft/Glas und Glas/Lösemittel wird nicht vorgenommen, da immer Küvetten gleicher Bauart verwendet werden. Die unterschiedliche Reflexion an der Grenzfläche Glas/Lösemittel wird vernachlässigt, da diese maximal 0.4 % beträgt^[52] und bei gegebener Ungenauigkeit der Quantenausbeute zu einem vernachlässigbaren Fehler wird.

3.1.4. Untersuchung von Lösemittelleffekten auf die Photolyse von 2-Nitrobenzyl-Derivaten

Wie schon erwähnt, beeinflussen Lösemittel die intrinsische Stabilität von Verbindungen. Der Einfluss von Lösemitteln soll hier auf die photochemische Abspaltung von Schutzgruppen untersucht werden. Bei der Auswahl der Lösemittel, in denen die Photolyseexperimente erfolgen, werden verschiedene Kriterien angewendet, welche im Folgenden erläutert werden. Zum einen werden diese nach der Polaritätsskala nach *C. Reichardt*^[41] gewählt, da angenommen wird, dass die Ratenkonstanten der Photolyse durch die Lösemittelpolarität beeinflusst werden (**Tab. 3**). Dafür werden die normierten E_T^N -Werte verwendet. Ein weiteres Kriterium, das die Auswahl der Lösemittel bestimmt, ist die Grenzwellenlänge des Lösemittels. Mit der Grenzwellenlänge wird in dieser Arbeit die Wellenlänge bezeichnet, bei der die Lösemittelabsorption bei 1 cm Weglänge den Wert der Absorbanz $A = 0.05$ überschreitet. Die Absorbanz muss kleiner als die Bestrahlungswellenlänge sein. Des Weiteren sollte der Siedepunkt des Lösemittels nicht zu

niedrig sein ($> 55\text{ °C}$), da sonst beim Entgasen mit Stickstoff über die Messdauer zu viel Lösemittel verdunstet und eine Konstanz der Konzentration nicht mehr gewährleistet werden kann. Außerdem darf die Viskosität des Lösemittels nicht zu hoch sein, um eine Durchmischung während der Bestrahlung zu gewährleisten und es muss eine ausreichende Löslichkeit der Verbindungen vorhanden sein, beispielsweise ist die Viskosität von den meisten Polyalkoholen zu hoch und die Löslichkeit der Verbindungen in Alkanen zu gering. Auf Lösemittel mit einem niedrigen pK_S - oder pK_B -Wert, wie es bei Carbonsäuren oder Aminen der Fall wäre, wird verzichtet. Mit den oben genannten Kriterien wird ein Bereich von 0.1 bis 0.75 auf der Polaritätsskala abgedeckt. Lösemittel mit einer Polarität von < 0.1 sind in der Regel aliphatische Kohlenwasserstoffe, welche kein ausreichendes Lösevermögen besitzen, und bei Polaritäten von > 0.75 müsste in der Regel auf Polyalkohole oder auf acide Verbindungen zurückgegriffen werden.

Tab. 3: Lösemittelpolarität, Grenzwellenlänge und Siedepunkte

	E_T^N	Grenzwellenlänge/nm ^a	Siedepunkt/°C
Toluol	0.099	315	111
Diethylether	0.117	255	35
MTBE	0.124	250	55
THF	0.207	280	66
Ethylacetat	0.228	280	77
Chloroform	0.259	260	61
Aceton	0.355	340	56
Acetonitril	0.460	200	82
2-Butanol	0.506	285	99
2-Propanol	0.546	240	83
1-Propanol	0.617	250	97
Ethanol	0.654	240	78
Methanol	0.762	240	65

a) Grenzwellenlänge für $A > 0.05$.

Die jeweiligen Grenzwellenlängen werden den Produktspezifikationen der Hersteller entnommen. Die Lösemittel werden in **Tab. 3** graphisch in protische und aprotische Lösemittel unterteilt. Bei den protischen Lösemitteln handelt es sich um Alkohole. Die aprotischen Lösemittel besitzen verschiedene funktionelle Gruppen. Diethylether besitzt einen relativ geringen Siedepunkt und eignet sich deshalb nicht gut als Lösemittel für die photolytischen Untersuchungen. Dennoch wird Diethylether einmalig bei der Photolyse von **NB** als Lösemittel verwendet, da es einen sehr ähnlichen Polaritätswert wie MTBE besitzt. Sollten die Quantenausbeute durch die Lösemittelpolarität beeinflusst sein, so wird angenommen, dass diese in diesem Lösemittelpaar

ähnlich sein muss. Der Absorptionskoeffizient einer Verbindung in verschiedenen Lösemitteln wird vor den Bestrahlungsexperimenten mit Hilfe von absorptionspektroskopischen Untersuchungen bestimmt. Abschließend folgt die lösemittelabhängige photolytische Untersuchung und die Auswertung der Messergebnisse.

3.1.5. Absorptionsspektren der untersuchten Schutzgruppen

Bevor die Untersuchungen zu den Lösemittelleffekten in der Photolyse der geschützten Verbindungen erfolgen, werden die Absorptionsspektren der Verbindungen (**Abb. 26**) und ihre Unterschiede diskutiert.

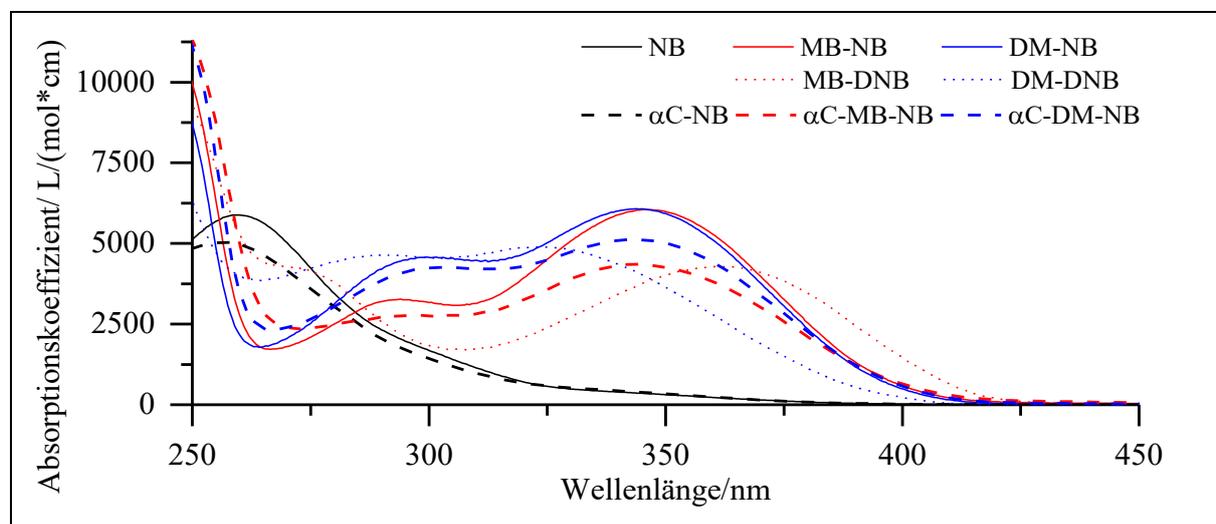


Abb. 26: Absorptionsspektren der untersuchten Schutzgruppen in Acetonitril

Für die klassische Schutzgruppe **NB** wird ein Absorptionsmaximum mit ca. 6000 L/(mol*cm) bei ca. 260 nm festgestellt. Ihr carboxyliertes Derivat besitzt ein Maximum in ähnlicher Lage. Auch bei den anderen Schutzgruppen kann festgestellt werden, dass die Absorptionsmaxima der carboxylierten Verbindung niedriger als beim uncarboxylierten Vertreter sind. Durch Einführung von Elektronendonoren wie bei **MB-NB** und der dimethoxylierten Verbindung **DM-NB** kommt es zur Ausbildung zwei weiterer bathochromer Absorptionsbanden bei ca. 300 nm und 340 nm. Die beiden bathochromen Banden entstehen aufgrund eines Charge-Transfers von den freien Elektronenpaaren der Alkoxy-Gruppe zur Nitro-Gruppe. Die Höhe dieser Banden liegt für die beiden Verbindungen bei ca. 4200 L/(mol*cm) und 6000 L/(mol*cm). Durch Einführung einer zweiten Nitro-Gruppe bei diesen Verbindungen kommt es zu einer Änderung der Bandenlage. Durch den zweiten Antiauxochrom wird bei **MB-DNB** die bathochrome Bande bathochromer und die hypochrome Bande hypochromer verschoben. Außerdem haben beide

Banden eine ähnliche Höhe von ca. 4100 L/(mol*cm). Bei **DM-DNB** wird eine hypsochrome Verschiebung beider Banden beobachtet. Es kommt ebenfalls zu einer Annäherung der Höhe auf ca. 4800 L/(mol*cm).

3.1.5.1. Untersuchung von Lösemittelleffekten in der Photolyse von (2-Nitrobenzyl)-acetat

In diesem Abschnitt folgt die lösemittelabhängige Darstellung der Photolyse von (2-Nitrobenzyl)-acetat (**NB**).

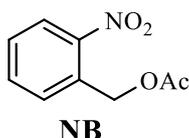


Abb. 27: Schematische Darstellung von **NB**

Für **NB** ergeben sich die in **Abb. 28** dargestellten Absorptionsspektren in verschiedenen aprotischen Lösemitteln. Es ist immer der Bereich von 250 – 450 nm dargestellt. Ebenso wird das Absorptionsspektrum durch die Grenzwellenlänge des Lösemittels limitiert (**Tab. 3**). Es folgt hier und in den folgenden Kapiteln stets erst die Darstellung in den aprotischen und dann in den protischen Lösemitteln.

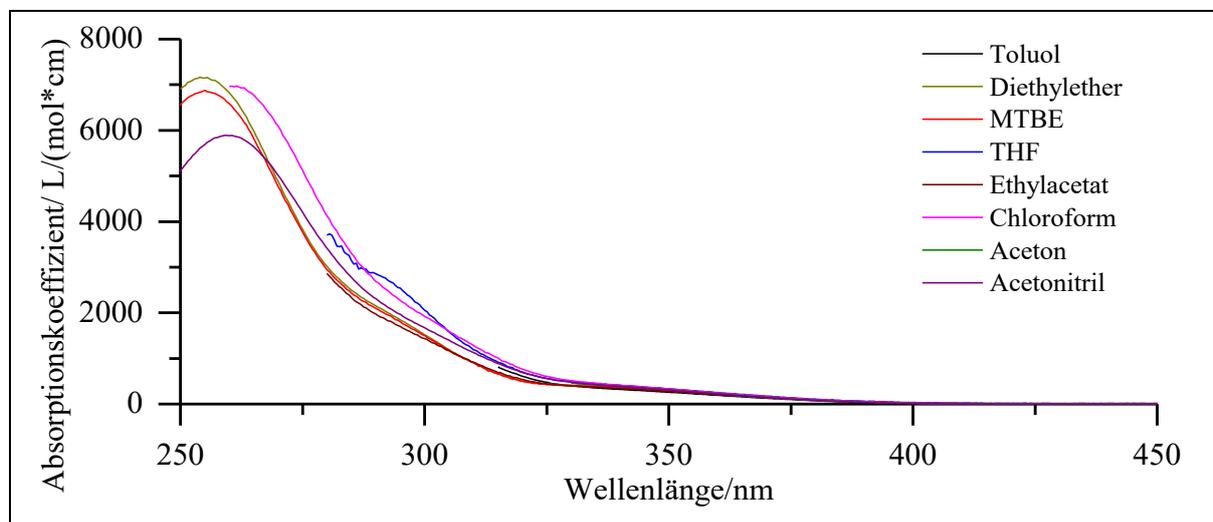


Abb. 28: Absorptionsspektren von **NB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln

Die Absorptionsspektren unterscheiden sich sowohl in der Höhe des Absorptionskoeffizienten als auch in der Lage des Absorptionsmaximums. Hervorzuheben ist, dass Diethylether und MTBE, welche eine ähnliche Lösemittelpolarität besitzen (**Tab. 3**), ein fast identisches Absorptionsspektrum liefern. Der Absorptionskoeffizient im Maximum liegt in Acetonitril bei 5880 L/(mol*cm) und in Diethylether bei 7160 L/(mol*cm).

3. Hauptteil

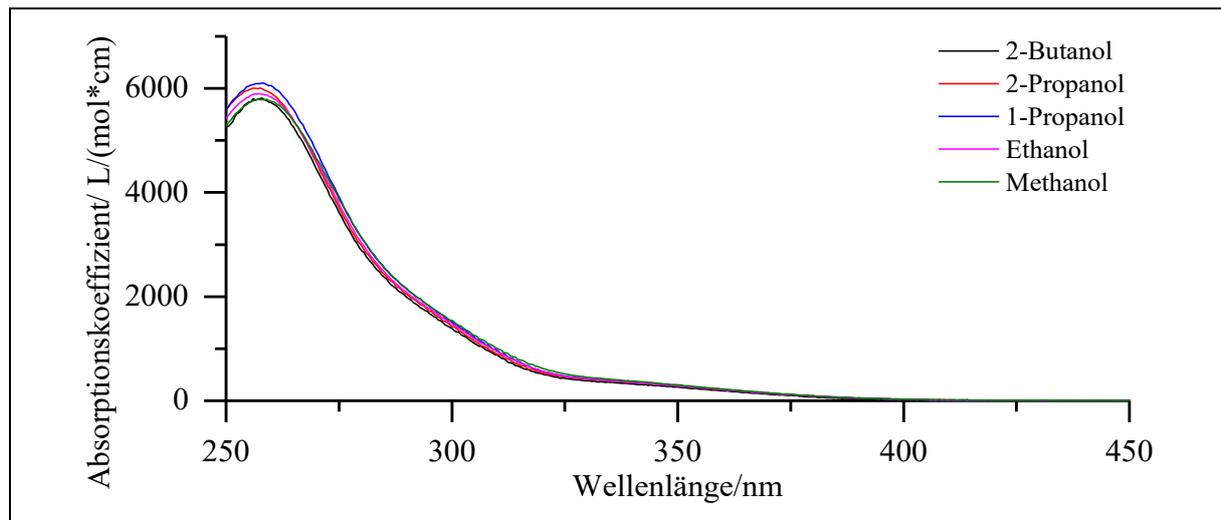


Abb. 29: Absorptionsspektren von NB in verschiedenen protischen Lösemitteln

Die Absorptionsspektren in den protischen Lösemitteln unterscheiden sich weder in der Höhe des Absorptionskoeffizienten noch in der Lage des Absorptionsmaximums sehr stark voneinander (Abb. 29.). Die Höhe der Maxima entsprechen dem in Acetonitril.

Von besonderem Interesse bei den Absorptionsspektren ist hierbei der Unterschied des Absorptionskoeffizienten bei 385 nm bzw. die Absorption der Lösung (I_{Abs}^{rel}), da bei dieser Wellenlänge die photolytische Untersuchungen durchgeführt werden. Diese können mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes berechnet werden:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = \log \frac{I_0}{I_0 - I_{Abs}} = \varepsilon * c * d \quad (\text{Gl. 12})$$

$$I_{Abs}^{rel} = \frac{I_{Abs}}{I_0} \quad (\text{Gl. 13})$$

A: dekadische Absorbanz

I_0 : Intensität des eingestrahnten Lichts

I_1 : Intensität des transmittierten Lichts

I_{abs} : Intensität des absorbierten Licht.

ε : Absorptionskoeffizient/[L/(mol*cm)]

c: Konzentration/(mol/L)

d: Schichtdicke/cm

Dabei bezeichnet I_{Abs}^{rel} die Anzahl der absorbierten Photonen relativ zur Lampenleistung. Ein höheres I_{Abs}^{rel} würde potentiell zu einer schnelleren Photolyse führen, da die Photolysegeschwindigkeit ein Produkt aus I_{Abs}^{rel} und der Quantenausbeute ist.

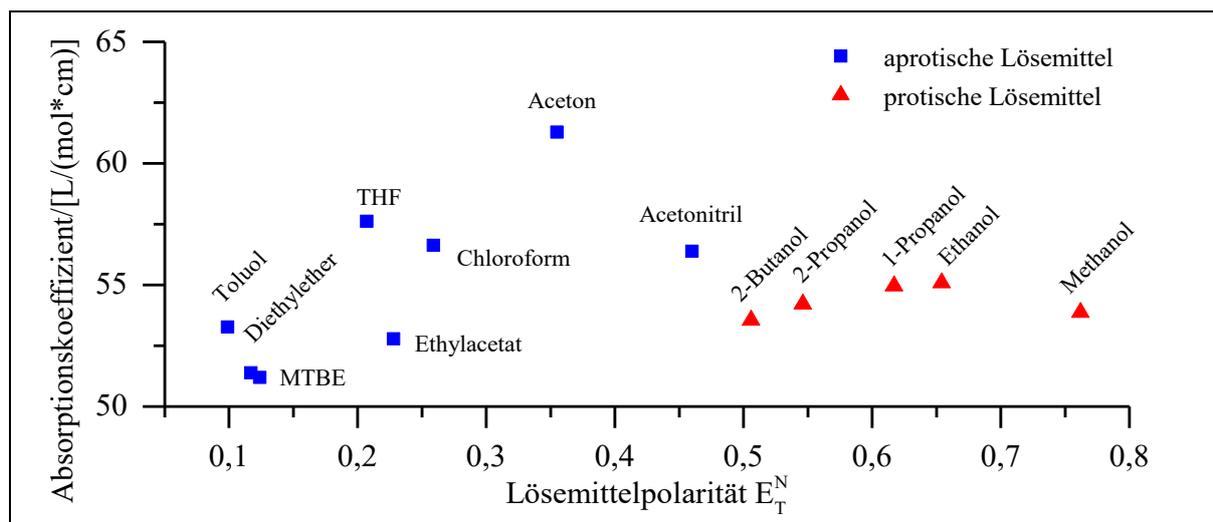


Abb. 30: Absorptionskoeffizient von **NB** bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

In **Abb. 30** kann man deutliche Unterschiede des Absorptionskoeffizienten bei 385 nm erkennen. Für die meisten Lösemittel liegt der Absorptionskoeffizient zwischen 50 - 60 L/(mol*cm). In Aceton ist die Absorption von **NB** bei 385 nm deutlich höher (**Tab. 4**). Es wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Standardabweichung zwischen den Messungen liegt bei 0.1 L/(mol*cm). Nach Reproduktion der Lösungen liegt die Standardabweichung zwischen den Lösungen bei 1.7 L/(mol*cm).

Bei den aprotischen Lösemitteln kann eine Korrelation zwischen Lösemittelpolarität und Höhe des Absorptionskoeffizienten bei 385 nm beobachtet werden. Aufgrund des großen Abstands zwischen Absorptionsmaximum und der Bestrahlungswellenlänge gibt es keine Korrelation zwischen Lage des Maximums und dem Absorptionskoeffizienten bei 385 nm.

Tab. 4: Absorptionskoeffizient und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ von 1 mM **NB** in verschiedenen Lösemitteln bei 385 nm

	E_{T}^{N}	ϵ_{385} [L/(mol*cm)]	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$
Toluol	0.099	53	0.115
Diethylether	0.117	51	0.112
MTBE	0.124	51	0.111
THF	0.207	58	0.124
Ethylacetat	0.228	53	0.114
Chloroform	0.259	57	0.122
Aceton	0.355	61	0.131
Acetonitril	0.460	56	0.121
2-Butanol	0.506	54	0.116
2-Propanol	0.546	54	0.117
1-Propanol	0.617	55	0.119
Ethanol	0.654	55	0.119
Methanol	0.762	54	0.117

Sollte die Quantenausbeute von **NB** durch das Lösemittel unbeeinflusst bleiben, so sollte es durch die unterschiedliche Absorption zu Differenzen in der Photolysegeschwindigkeit kommen. (**Tab. 4**). Dabei sollte die Photolyse in Acetonitril und Aceton am schnellsten stattfinden und in MTBE und Diethylether am langsamsten.

Es folgen die lösemittelabhängigen Belichtungsexperimente von **NB**. Die Durchführung der Belichtungsexperimente wird in **Kap. 3.1.2** erörtert. Die Bestrahlung der verschiedenen Lösungen erfolgt bei einer Konzentration von 1 mM und in einer 10 mm Fluoreszenzküvette bei 385 nm. Für diese Bedingungen sind in **Tab. 4** die Werte von $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ angegeben. Es werden regelmäßig Proben aus der Küvette entnommen und mit Hilfe der GC und dem Temperaturgradienten von Methode 1 analysiert. Die Bestrahlungsdauern werden so gewählt, dass eine möglichst gute Abbildung des Zerfalls erfolgt. Es wird angestrebt, dass nach dem ersten Bestrahlungsintervall eine verbliebene Menge von > 70 %, bei der zweiten ca. 50 % und bei der letzten < 30 % vorliegen soll. Dabei ist es wichtig, dass Messpunkte bei einem geringen Zerfall gewählt werden, damit die Messgenauigkeit der initialen Zerfallsgeschwindigkeit groß ist. Der letzte Wert soll bei einem hohen Zerfall gesetzt werden, damit der gesamte Zerfall gut abgebildet wird. Da vor Bestrahlung eine Abschätzung der Zerfallsgeschwindigkeit schwierig ist und oftmals die oben genannten Kriterien nicht erfüllt werden, muss häufig eine zweite Messung mit angepassten Bestrahlungsdauern durchgeführt werden.

Hier und in den folgenden Kapiteln wird stets erst die Darstellung des photolytischen Abbaus in den aprotischen und dann in den protischen Lösemitteln dargestellt. Die Daten werden in **Abb. 31** aufgetragen.

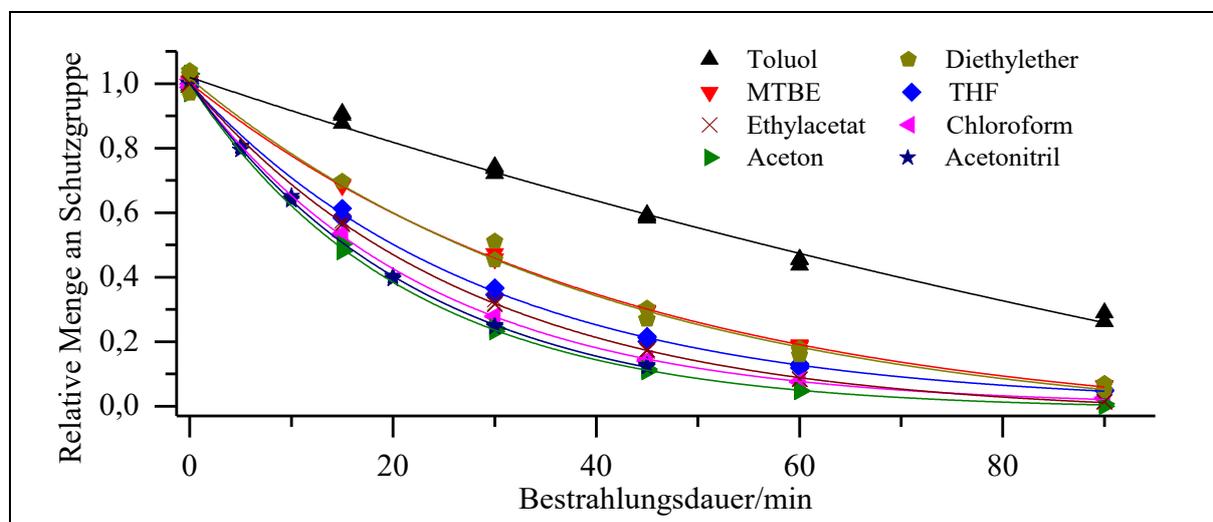


Abb. 31: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **NB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln bei 385 nm

Die Photolyse in Toluol ist mit Abstand am geringsten. Der Abbau ist im Gegensatz zu den anderen Lösemitteln annähernd linear. Der Verlauf der Photolyse in Aceton und Acetonitril ist fast identisch. Der Zerfallsverlauf von **NB** in Diethylether und MTBE ist identisch, was mit dem geringen Polaritätsunterschied im Einklang steht (**Tab. 5**). Die Differenzen in der Photolysegeschwindigkeit können gut mit Hilfe der Halbwertszeit verdeutlicht werden. Diese beträgt für **NB** in Aceton 14.5 min, in Diethylether und MTBE 27 min und in Toluol 57 min. In der Abbildung kann ein positiver Zusammenhang zwischen der Lösemittelpolarität und der Photolysegeschwindigkeit beobachtet werden. Dabei ist anzumerken, dass die Bestrahlung in Diethylether und die Messung aufgrund des geringen Siedepunkt schwierig waren. Deshalb wird bei den Bestrahlungsexperimenten der weiteren Verbindungen auf dieses Lösemittel verzichtet. In **Tab. 5** sind die Parameter des Fits und die Photolysegeschwindigkeit dargestellt.

Tab. 5: Daten zum photolytischen Abbau von **NB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=30\text{min})$
Toluol	0.099	0.99	1.001	46.9	1.58	191	-8.29	73 %
Diethylether	0.117	0.99	-0.072	0.53	1.08	41.4	-25.9	46 %
MTBE	0.124	1.00	-0.067	-0.62	1.09	42.2	-25.7	46 %
THF	0.207	1.00	0.003	-0.22	1.01	28.9	-34.8	36 %
Ethylacetat	0.228	1.00	-0.028	0.07	1.03	27.6	-37.2	32 %
Chloroform	0.259	1.00	0.000	-0.19	1.01	23.4	-43.1	28 %

3. Hauptteil

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=30\text{min})$
Aceton	0.355	1.00	-0.011	-0.40	1.03	21.3	-48.3	24 %
Acetonitril	0.460	1.00	-0.020	0.09	1.02	22.7	-44.9	25 %

Obwohl der Lösemittelpolaritätsunterschied zwischen Toluol und Diethylether bzw. MTBE relativ gering ist, ist die Photolyse von **NB** in den Letzten beiden dreimal schneller als in Toluol. Die höchste Abbaurrate wird in Aceton beobachtet, welche fast 6mal höher als in Toluol ist. Betrachtet man den Zerfall von **NB** nach 30 min, so werden die unterschiedlichen Zerfallsgeschwindigkeiten ebenfalls deutlich hervorgehoben. Während in Toluol nur ca. 27 % Essigsäure freigesetzt werden, sind in Acetonitril nur noch 25 % der geschützten Verbindung vorhanden. In MTBE und in Diethylether liegen noch 46 % **NB** vor (Tab. 5).

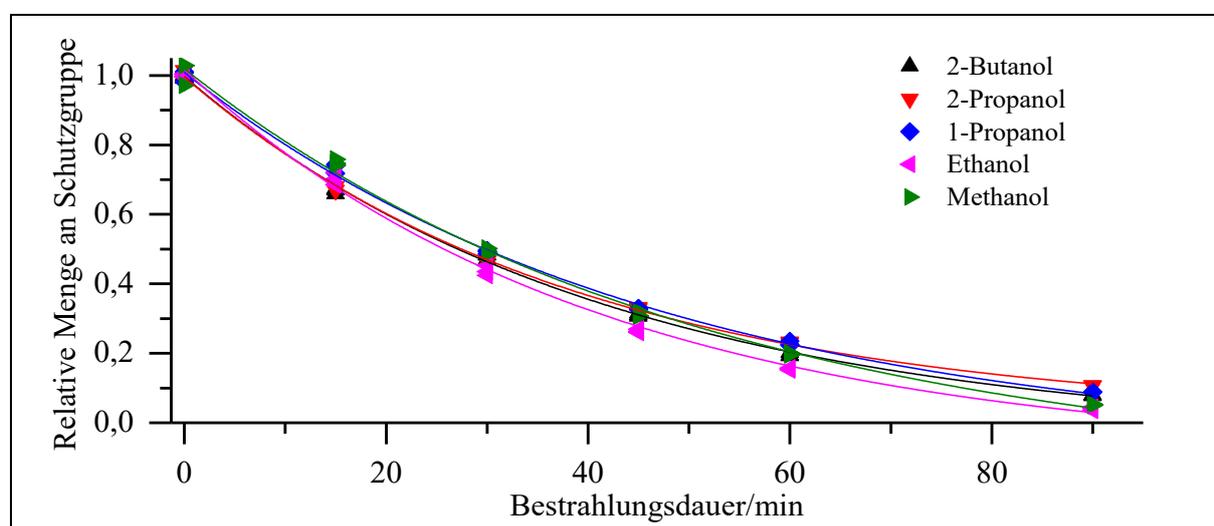


Abb. 32: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **NB** in verschiedenen protischen Lösemitteln bei 385 nm

In **Abb. 32** ist zu erkennen, dass der Abbau von **NB** in den protischen Lösemitteln mit einer relativ gleichen Geschwindigkeit stattfindet (vgl. **Abb. 31**). Ebenfalls wird beobachtet, dass sich die Zerfallskurven schneiden. Dies ist auf Messungenauigkeiten der Daten zurückzuführen. Die Halbwertszeiten liegen bei ca. 28 min.

Tab. 6: Daten zum photolytischen Abbau von **NB** in verschiedenen protischen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=30\text{min})$
2-Butanol	0.506	1.00	-0.043	0.39	1.03	41.7	-24.7	46 %
2-Propanol	0.546	1.00	0.014	-0.55	1.00	39.1	-25.5	47 %
1-Propanol	0.617	1.00	-0.077	-0.51	1.10	47.1	-23.3	50 %
Ethanol	0.654	1.00	-0.096	0.19	1.11	41.2	-26.9	44 %
Methanol	0.762	0.99	-0.161	2.74	1.12	51.2	-21.9	50 %

Werden die Zerfallsraten aus **Tab. 5** und **Tab. 6** miteinander verglichen, erkennt man, dass sowohl die Zerfallsraten als auch die verbliebene Menge der photolabilen Verbindung nach 30 min in Alkoholen vergleichbar mit denen in Diethylether und MTBE sind.

In den o.g. Tabellen kann man erkennen, dass die unterschiedlichen Zerfallsraten von **NB** in den verschiedenen Lösemitteln nicht allein durch unterschiedliche Werte für I_{Abs}^{rel} zustande kommen. Für Lösemittel mit ähnlicher Absorption wie von Diethylether bis Chloroform sowie der protischen Lösemittel sollte die Zerfallsrate mit der von Toluol vergleichbar sein, wenn die Quantenausbeute unverändert bleibt. Stattdessen beobachtet man eine zwischen 2.6 bis 5.2mal höhere Zerfallsrate in Methanol und Chloroform als in Toluol. Die gesteigerte Photolyserate kann nur mit Hilfe einer höheren photochemischen Quantenausbeute erklärt werden. Mit I_{Abs}^{rel} von **NB** in **Tab. 3**, den Messergebnissen aus **Tab. 5** & **Tab. 6** und Gl. 9 kann die Quantenausbeute bestimmt werden.

Um die Quantenausbeute zu erhalten, muss nun die Abbaurrate der Photolyse mit der Stoffmenge in der Probe multipliziert und durch die Anzahl an absorbierten Photonen pro Zeiteinheit dividiert werden. Dies ist in Gl. 9 wiederholt dargestellt:

$$\Phi = \frac{f'(0) * c * V}{I_{Abs}} = \frac{f'(0) * c * V}{I_{Abs}^{rel} * N_P} \quad (\text{Gl. 9})$$

I_{Abs} : Intensität des absorbierten Lichts [mol/min]

N_P : Photonenfluss [mol/min]

Der Photonenfluss wird in **Kap. 3.1.3** mit 2-Nitrobenzaldehyd (**NB-Ald**) als Aktinometer bestimmt. Dafür wird eine 10 mM Lösung von 2-Nitrobenzaldehyd in Acetonitril in einer 10 mm Fluoreszenzküvette belichtet und mit Hilfe der GC analysiert. Die Quantenausbeute des Aktinometers beträgt $50 \pm 6 \%$ ^[54, 55]. Es errechnet sich ein Photonenfluss von $14.3 \pm 1.7 \mu\text{mol/min}$. Die Schwankungen des Photonenflusses liegt in der Genauigkeit der Quantenausbeute des Aktinometers begründet. Die Quantenausbeute von **NB** wird in **Abb. 33** in Abhängigkeit des Lösemittels dargestellt.

3. Hauptteil

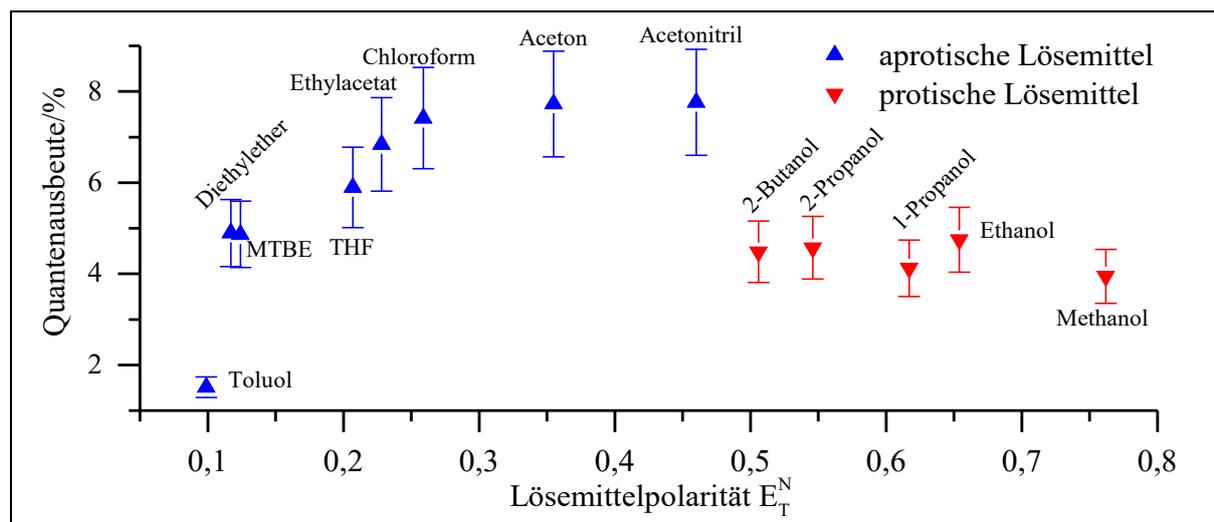


Abb. 33: Quantenausbeute von **NB** bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

Bei den aprotischen Lösemitteln wird eine gesteigerte Quantenausbeute mit steigender Lösemittelpolarität beobachtet. Die Quantenausbeute erhöht sich von Toluol zu Diethylether sehr stark, steigt dann bis Chloroform langsam an und erreicht in Acetonitril einen Grenzwert. Die protischen Lösemittel schließen sich diesem Trend der aprotischen Lösemittel nicht an. Die Quantenausbeuten sind geringer und damit vergleichbar mit denen von Diethylether und MTBE. Außerdem sind die Differenzen der Quantenausbeuten deutlich geringer als in aprotischen Lösemitteln.

Tab. 7: Quantenausbeute, relative Zerfallsraten und Absorptionen von **NB** zu Toluol in verschiedenen Lösemitteln

	E_T^N	relative Zerfallsrate	relative Absorption	Quantenausbeute
Toluol	0.099	1.00	1.00	1.5 %
Diethylether	0.117	3.06	0.97	4.9 %
MTBE	0.124	3.10	0.96	4.9 %
THF	0.207	4.20	1.08	5.9 %
Ethylacetat	0.228	4.48	0.99	6.8 %
Chloroform	0.259	5.19	1.06	7.4 %
Aceton	0.355	5.83	1.14	7.7 %
Acetonitril	0.460	5.42	1.05	7.8 %
2-Butanol	0.506	2.98	1.00	4.5 %
2-Propanol	0.546	3.08	1.02	4.6 %
1-Propanol	0.617	2.81	1.03	4.1 %
Ethanol	0.654	3.24	1.03	4.7 %
Methanol	0.762	2.64	1.01	3.9 %

Die Photolyse von **NB** in Acetonitril wird unter gleichen Bedingungen dreifach wiederholt. Dabei wird die Photolysegeschwindigkeit mit einer Standardabweichung von 1.6 % bestimmt. Dies würde zu einer Genauigkeit der Quantenausbeute von 7.8 ± 0.1 % führen. Diese geringe Messgenauigkeit wird hier jedoch nicht verwendet, da es in der Literatur üblich ist, Quantenausbeuten mit relativen Genauigkeiten von ± 20 % anzugeben. In dieser Arbeit wird eine relative Messgenauigkeit der Quantenausbeute von ± 15 % angenommen. Diese liegt z.T. in der Genauigkeit des Aktinometers begründet (s. **Kap. 3.1.3.2**).

Die Photolyse von **NB** in Acetonitril erreicht hier eine Quantenausbeute von 7.8 %. In der Literatur werden Quantenausbeuten von **NB** mit 8 – 12 %^[17, 19] angegeben. Die Quantenausbeute von **NB** stimmt somit im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Der Wert liegt im unteren Bereich der Literaturangaben, was aber in der Aktinometrie begründet liegen kann. Die Bestimmung von Quantenausbeuten mit Aktinometern gestaltet sich bis heute schwierig und es gibt eine Vielzahl an Aktinometern.^[52]

Die Differenzen der Quantenausbeuten in Ethylacetat bis Acetonitril sind im Rahmen der relativen Messgenauigkeit von ± 15 % nicht signifikant. Auch die Differenzen der Quantenausbeute in den protischen Lösemitteln sind ebenfalls nicht signifikant. Die Quantenausbeuten in den protischen Lösemitteln betragen ca. 4 %, in den aprotischen von 5 – 7 % mit Ausnahme von Toluol mit einer Quantenausbeute von nur 1.5 %. Damit unterscheiden sich die Quantenausbeuten um einen Faktor von bis zu 5.

Der Anstieg der Quantenausbeute in den aprotischen Lösemitteln mit der Polarität kann durch eine Veränderung beim H-Transfer erklärt werden (s. **Kap. 3.1.5.2**). Wie in **Kap. 1.3.2** erläutert, kann es nach Anregung der Verbindung zur Tautomerisierung kommen. Dieser Tautomerisierung kann sich der Photolysemechanismus (**Abb. 5**) und die Freisetzung von Essigsäure anschließen. Untersuchungen an 2-Nitrotoluol zeigten, dass dies nicht der Fall sein muss. 2-Nitrotoluol (**D1**) zeigt wie auch die 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen eine Tautomerisierung (**D2**) nach Anregung (**Abb. 34**). Die Quantenausbeute der Tautomerisierung bei 2-Nitrotoluol beträgt 8 %^[27]. Dabei kann es nur bei stark sauren Bedingungen^[56] zu einer Umlagerung kommen, welche aber nach einem anderen Mechanismus abläuft.

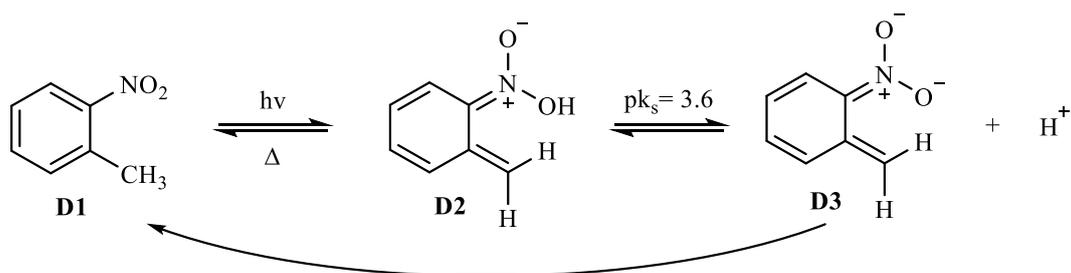


Abb. 34: [1,5]-H-Wanderung von 2-Nitrotoluol^[20]

Dabei konnte festgestellt werden, dass das Tautomer **D2** sowohl durch Deprotonierung über **D3** zu **D1** zurückreagieren kann als auch direkt, was einer thermischen sigmatropen Umlagerung entspricht. Berechnungen von *J. Wirz*^[57] konnten eine relativ geringe Energiebarriere von **D2** zu **D1** von 5 – 10 kcal/mol feststellen. Es wird angenommen, dass die Rückreaktion der *aci*-Verbindung bei den *caged Compounds* über beide Reaktionspfade möglich ist.

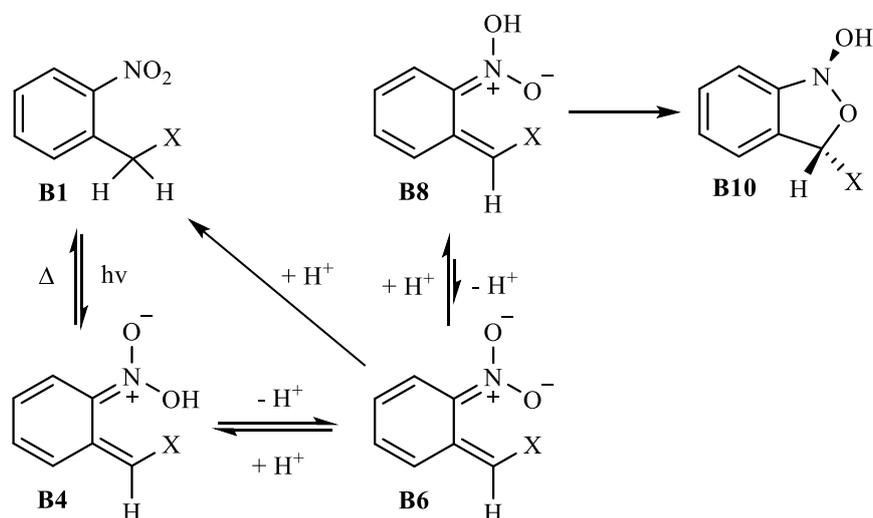


Abb. 35: Ausschnitt aus dem Photolysemechanismus

Die Rückreaktion zu **B1** kann somit über eine thermische sigmatrope Umlagerung aus **B4** als auch durch Protonierung von **B6** erfolgen. Protonentransferreaktionen sind stark lösemittelabhängig. Alle Reaktionen bei denen Protonen vom *caged Compound* von der Umgebung aufgenommen oder abgegeben werden, werden stark durch polare Lösemittel beschleunigt. Dies folgt dem Bell-Evans-Polanyi-Prinzip^[58, 59]. Insbesondere die Deprotonierung zu **B6** sollte stark durch polare Lösemittel stabilisiert werden, da mit **B6** ein geladenes Teilchen entsteht. Nach *Schaper et al.* ist die Reaktionsgeschwindigkeit von **B8** zu **B10** sehr hoch.^[29] Die Reaktionsgeschwindigkeit von **B4** zum irreversiblen Schritt **B10** sollte durch polare Lösemittel gesteigert werden. Als Folge dessen, sollte der Anteil der Rückreaktion über die thermischen sigmatropen H-Wanderung sinken. Dieser Sachverhalt kann den Anstieg der Quantenausbeute mit steigender Lösemittelpolarität von Toluol zu Acetonitril erklären. Dabei sollte beachtet werden, dass

die Rückreaktion von **B6** durch Protonierung zu **B1** ebenfalls durch polare Lösemittel beschleunigt werden kann.

Die Quantenausbeuten in den protischen Lösemitteln weichen nicht signifikant voneinander ab. Möglicherweise beeinflusst die Fähigkeit starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden die Reaktionsraten des H-Transfers stärker als die Polaritätsunterschiede der Alkohole. Wenn dies der Fall sein sollte, dann sollten die Quantenausbeutenunterschiede innerhalb der protischen Lösemittel auch bei den im Folgenden untersuchten Verbindungen geringer sein als bei den aprotischen Lösemitteln. Abschließend kann gesagt werden, dass für **NB** eine starke Lösemittelabhängigkeit der Quantenausbeute gefunden wurde. Dies unterscheidet sich stark vom hier verwendeten Aktinometer **NB-Ald**, welches keine lösemittelabhängige Quantenausbeute besitzt.^[53] Die lösemittelabhängige Quantenausbeute von **NB** eröffnet die Möglichkeit die Photolyse der Verbindung stark zu beeinflussen.

3.1.5.2. Untersuchung von Lösemittelleffekten in der Photolyse von (4,5-Methylenbisoxo-2-nitrobenzyl)-acetat

In diesem Abschnitt folgen die Untersuchungen zur lösemittelabhängigen Photolyse von (4,5-Methylenbisoxo-2-nitrobenzyl)-acetat (**MB-NB**). Da bei der Verbindung **NB** Lösemittelleffekte gefunden wurden, wird angenommen, dass dies bei **MB-NB** auch der Fall sein wird. Insbesondere der Umstand, dass es aufgrund der Methylenbisoxo-Gruppe zu einem CT zur Nitro-Gruppe kommen kann, macht eine Lösemittelsensitivität wahrscheinlich.

Die Absorptionsspektren der photolabilen Verbindung **MB-NB** sind in aprotischen (**Abb. 37**) und protischen Lösemitteln (**Abb. 38**) dargestellt.



Abb. 36: Schematische Darstellung von **MB-NB**

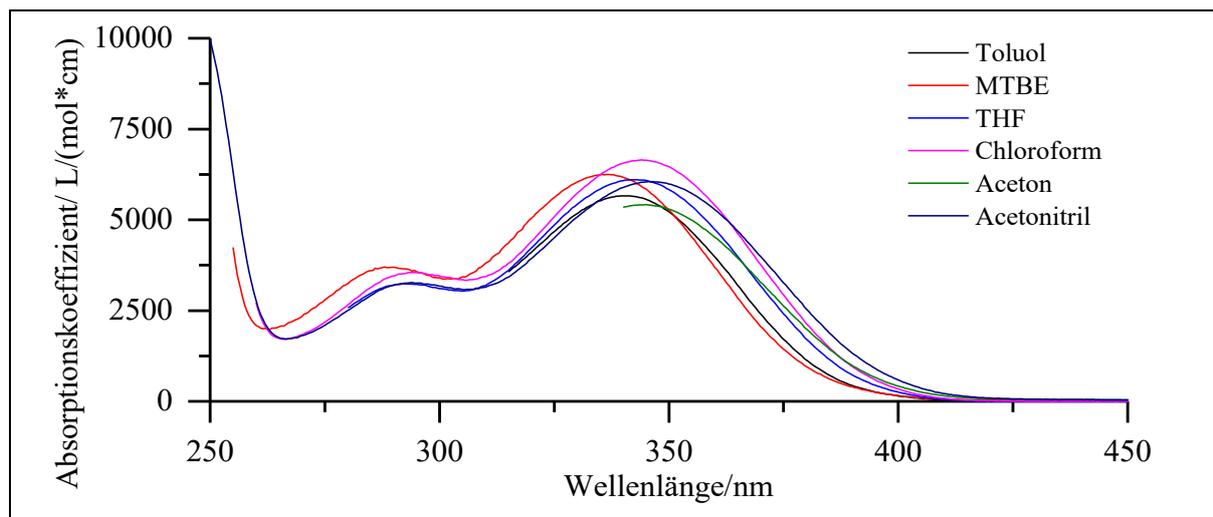


Abb. 37: Absorptionsspektren von **MB-NB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln

Die Absorptionsspektren von **MB-NB** unterscheiden sich in Höhe und in der Lage der Maxima. Die Höhe unterscheidet sich im Maximum bei 340 nm um bis zu 1000 $L/(mol \cdot cm)$. Dabei zeigt sich der Trend, dass mit steigender Lösemittelpolarität das Maximum zu höheren Wellenlängen verschoben wird, was bei einer Bestrahlung bei 385 nm auch zu einem höheren Absorptionskoeffizienten führt (**Abb. 39; Tab. 8**). Somit liegt eine positive Solvatochromie vor.

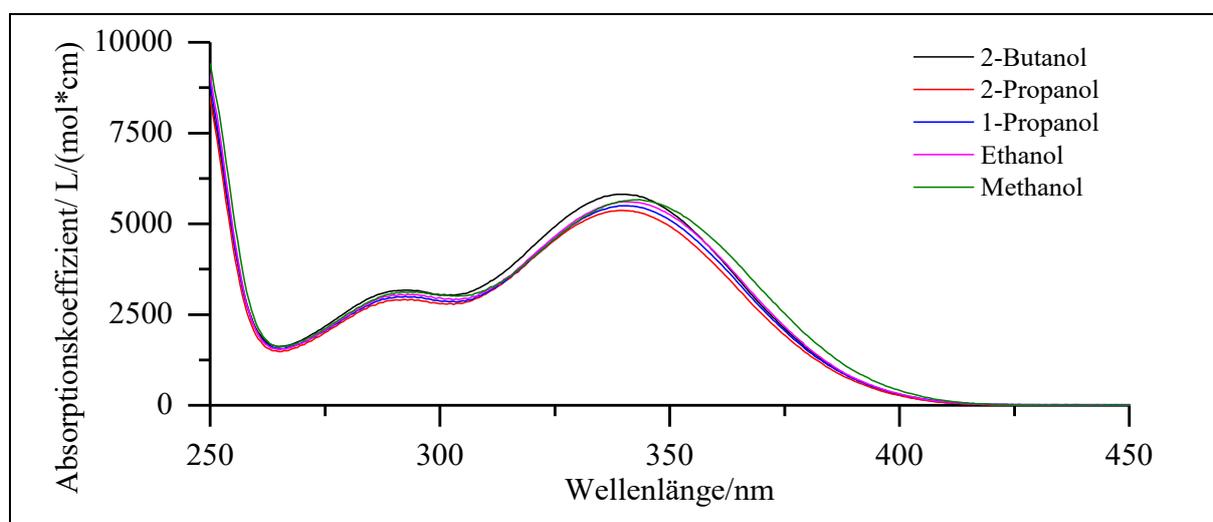


Abb. 38: Absorptionsspektren von **MB-NB** in verschiedenen protischen Lösemitteln

Werden die Abweichungen der Absorptionsspektren aus **Abb. 37** mit denen aus **Abb. 38** verglichen, so ist ersichtlich, dass die Absorptionsspektren in den protischen Lösemitteln uniformer sind. Für 2-Propanol zu Methanol wird eine bathochrome Verschiebung des Maximums sowie eine Erhöhung des Absorptionskoeffizienten bei 385 nm beobachtet (**Abb. 39**).

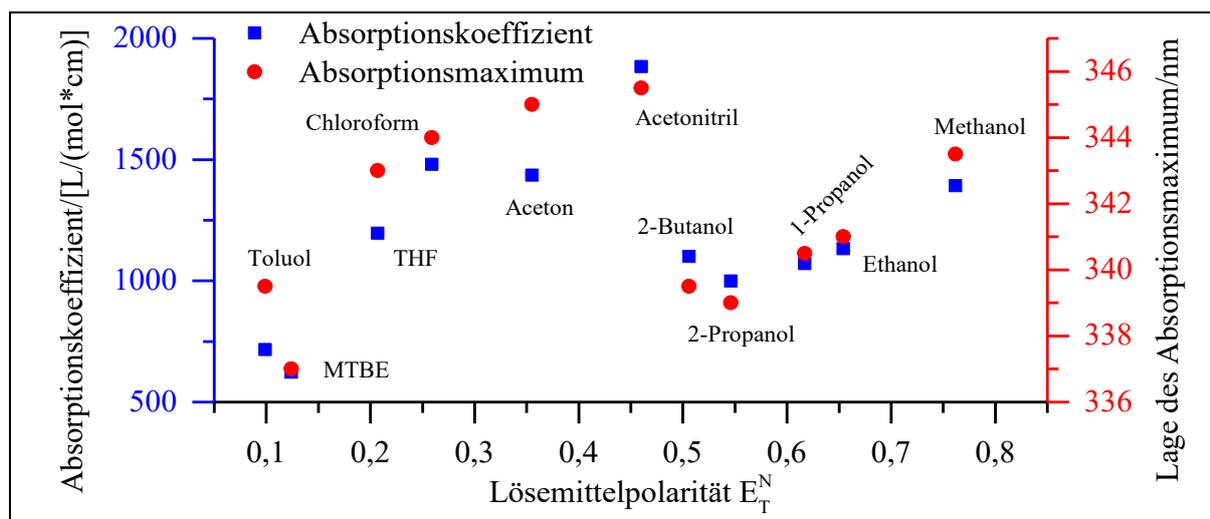


Abb. 39: Absorptionskoeffizient und Lage des Absorptionsmaximums von **MB-NB** bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

In **Abb. 39** ist deutlich die Korrelation zwischen der Verschiebung des Absorptionsmaximums und dem Anstieg des Absorptionskoeffizienten bei 385 nm zu erkennen. Es kommt zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums mit steigender Lösemittelpolarität. Der Trend wird zunächst beim Wechsel von den aprotischen zu den protischen Lösemitteln unterbrochen, setzt sich dann aber bei 2-Propanol fort. Der Absorptionskoeffizient von **MB-NB** bei 385 nm wird stark vom Lösemittel beeinflusst. Der Absorptionskoeffizient bei 385 nm reicht von ca. 600 L/(mol*cm) in MTBE bis 1900 L/(mol*cm) in Acetonitril.

Tab. 8: Absorptionskoeffizient, Lage des Absorptionsmaximums und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ von **MB-NB** in verschiedenen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	ϵ_{385} [L/(mol*cm)]	Absorptionsmaximum/nm	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$
Toluol	0.099	716	339.5	0.81
MTBE	0.124	622	337	0.76
THF	0.207	1197	343	0.93
Chloroform	0.259	1480	344	0.97
Aceton	0.355	1436	345	0.96
Acetonitril	0.460	1883	345.5	0.99
2-Butanol	0.506	1101	339.5	0.92
2-Propanol	0.546	999	339	0.90
1-Propanol	0.617	1071	340.5	0.92
Ethanol	0.654	1133	341	0.93
Methanol	0.762	1392	343.5	0.96

In **Tab. 8** sind die E_T^N -Werte und die spektralen Messergebnisse von **MB-NB** in verschiedenen Lösemitteln gegenübergestellt. Obwohl die Unterschiede der Absorptionskoeffizienten bei

3. Hauptteil

385 nm von ca. 600 bis ca. 1900 L/(mol*cm) in MTBE bis Acetonitril reichen, sind die Unterschiede der relativen Absorptionen ziemlich gering (**Tab. 8**). **MB-NB** absorbiert in Acetonitril nur ca. 25 % mehr Licht als in MTBE. Dies liegt daran, dass eine Erhöhung des Absorptionskoeffizienten bei hoher Absorbanz nur zu einer geringen Steigerung von $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ führt. Auf Basis des Absorptionsspektrums sollte für **MB-NB** in aprotischen Lösemitteln eine steigende Photolyserate mit steigender Polarität erwartet werden, wenn die Quantenausbeute konstant bleibt. Die protischen Lösemittel sollten einen ähnlichen Trend auf niedrigeren Niveau aufweisen. Es folgen die graphischen Auftragungen des photolytischen Abbaus. Der Abbau von **MB-NB** in aprotischen Lösemitteln ist in **Abb. 40** und für protische in **Abb. 41** dargestellt.

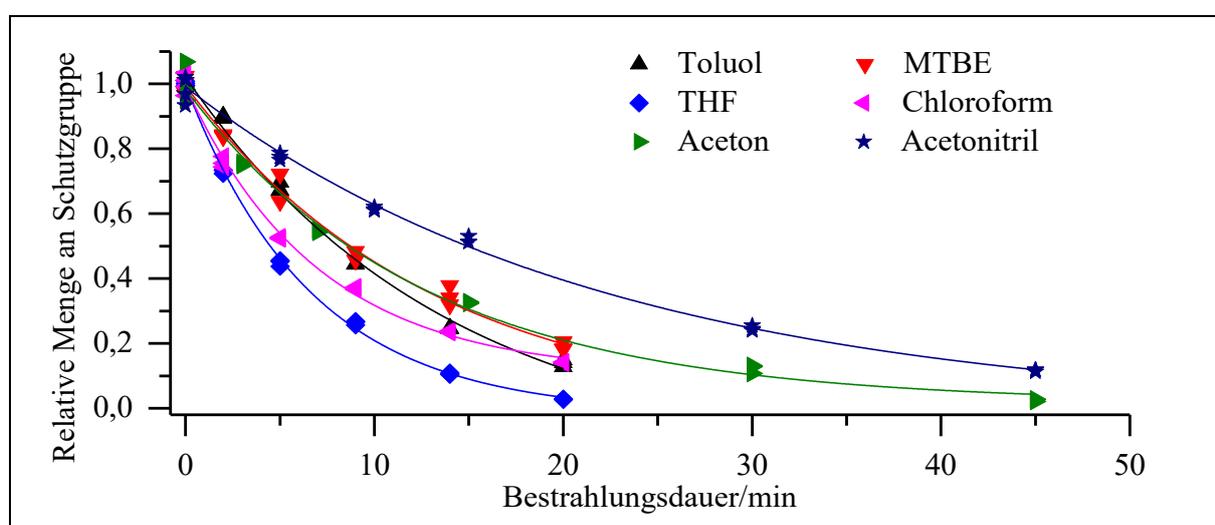


Abb. 40: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **MB-NB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln bei 385 nm

Die photochemische Freisetzung von Essigsäure erfolgt in Acetonitril am langsamsten und die in THF am schnellsten. Von THF ausgehend kann man eine verlangsamte Photolyse mit steigender Lösemittelpolarität erkennen. Die Abbauraten von Toluol, MTBE und Aceton sind zu Beginn miteinander vergleichbar, doch flachen die Kurven von MTBE und Aceton nach ca. 10 min stärker ab. In THF wird eine 50%ige Freisetzung nach 4.5 min und in Acetonitril erst nach 15 min erreicht.

Tab. 9: Daten zum photolytischen Abbau von **MB-NB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=15\text{min})$
Toluol	0.099	0.99	-0.154	1.00	1.09	13.8	-79.1	24 %
MTBE	0.124	0.99	-0.023	-0.04	1.02	13.1	-77.7	30 %
THF	0.207	1.00	-0.016	-0.04	1.02	6.65	-153	9 %
Chloroform	0.259	1.00	0.105	0.01	0.89	7.00	-127	21 %

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3}$ min^{-1}	$f(t=15\text{min})$
Aceton	0.355	0.99	0.004	0.06	0.97	12.8	-75.7	31 %
Acetonitril	0.460	1.00	-0.014	-0.24	1.02	22.3	-45.6	50 %

Die Abbaurrate von **MB-NB** in THF ist 3mal größer als in Acetonitril (**Tab. 9**). Die Photolysegeschwindigkeiten in Toluol, MTBE und Aceton unterscheiden sich wie schon oben genannt nur geringfügig, jedoch die verbliebene Menge an Schutzgruppe nach 15 min. In MTBE und Aceton sind nach 15 min nur noch ca. 30 % der photolabilen Verbindung vorhanden, wohingegen in Toluol noch 24 % vorhanden sind. Dieser Sachverhalt kann durch eine verringerte Absorption von **MB-NB** durch stärker absorbierende Photolyseprodukte in Toluol erklärt werden. In THF werden nach 15 min 91 % der Essigsäure freigesetzt, während in Acetonitril noch 50 % des Startmaterials vorhanden sind.

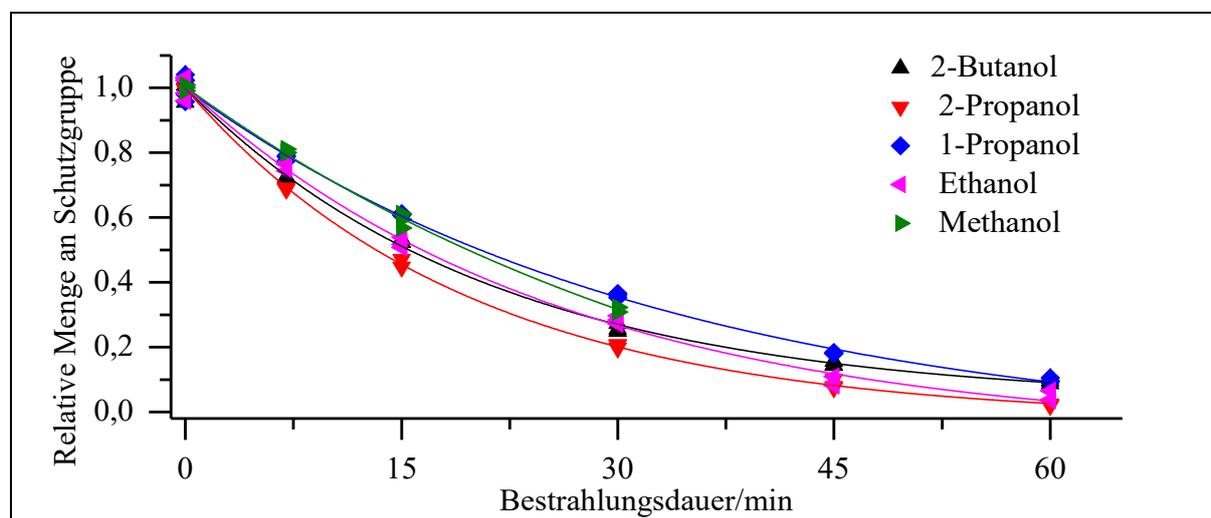


Abb. 41: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **MB-NB** in verschiedenen protischen Lösemitteln bei 385 nm

Wie bei der lösemittelabhängigen Photolyse von **NB** ist bei **MB-NB** zu erkennen, dass die Unterschiede im Abbau bei den protischen geringer als bei den aprotischen Lösemitteln sind (**Abb. 32**; **Abb. 41**). Die Halbwertszeiten der protischen Lösemittel sind mit 13 – 20 min im Bereich von Acetonitril mit 15 min.

Tab. 10: Daten zum photolytischen Abbau von **MB-NB** in verschiedenen protischen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3}$ min^{-1}	$f(t=15\text{min})$
2-Butanol	0.506	1.00	0.033	-0.43	0.99	21.4	-46.2	51 %
2-Propanol	0.546	1.00	-0.023	-0.14	1.03	19.8	-52.0	46 %
1-Propanol	0.617	1.00	-0.086	-1.98	1.15	33.3	-34.6	60 %

3. Hauptteil

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=15\text{min})$
Ethanol	0.654	1.00	-0.075	0.33	1.06	26.1	-40.7	53 %
Methanol	0.762	1.00	-0.324	-0.07	1.33	41.2	-32.3	60 %

Auf den ersten Blick weisen die Abbauraten aus **Tab. 10** keinen eindeutigen Trend auf. Die Unterschiede der Photolyseraten sind relativ gering und sind wie o.g. mit denen in Acetonitril vergleichbar. Die verbliebene Menge an **MB-NB** nach 15 min beträgt in 2-Propanol 46 % bis zu 60 % in Methanol.

Obwohl eine mit der Lösemittelpolarität steigende Absorption festgestellt wird, beobachtet man ein Sinken der Photolysegeschwindigkeit. Dies gilt für die protischen als auch für die aprotischen Lösemittel. Die Zerfallsgeschwindigkeiten unterscheiden sich dabei um einen Faktor von ca. 5 zwischen THF und Methanol.

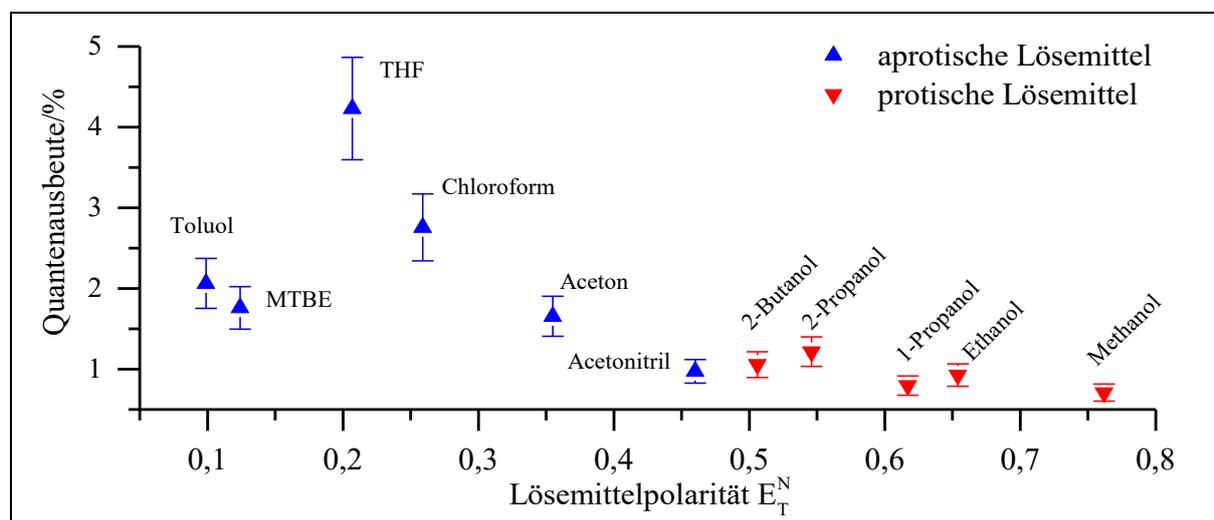


Abb. 42: Quantenausbeute von **MB-NB** bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

In **Abb. 42** ist die Quantenausbeute von **MB-NB** in Abhängigkeit von der Lösemittelpolarität dargestellt. Die Verbindung besitzt in THF ein deutliches Maximum. Anschließend fällt die Quantenausbeute mit steigender Polarität. Der Trend in den aprotischen Lösemitteln wird von den protischen Lösemitteln fortgeführt. Hierbei scheint die Kurve sich einer unteren Abbaurate anzunähern. In der Gruppe von Toluol, MTBE und Aceton und in der Gruppe von Acetonitril bis Ethanol weichen die Quantenausbeute nicht signifikant voneinander ab.

Tab. 11: Quantenausbeute, relative Zerfallsraten und Absorption von **MB-NB** zu Toluol in verschiedenen Lösemitteln

	E_T^N	relative Zerfallsrate	relative Absorption	Quanten- ausbeute
Toluol	0.099	1.00	1.00	2.1 %
MTBE	0.124	0.98	0.94	1.8 %
THF	0.207	1.93	1.15	4.2 %
Chloroform	0.259	1.60	1.20	2.8 %
Aceton	0.355	0.96	1.19	1.7 %
Acetonitril	0.46	0.58	1.22	1.0 %
2-Butanol	0.506	0.58	1.14	1.1 %
2-Propanol	0.546	0.66	1.11	1.2 %
1-Propanol	0.617	0.44	1.13	0.8 %
Ethanol	0.654	0.51	1.15	0.9 %
Methanol	0.762	0.41	1.19	0.7 %

Bei **MB-NB** wird wie auch bei **NB** ein deutlicher Einfluss des Lösemittels auf die photochemische Quantenausbeute beobachtet. Die Quantenausbeute von **MB-NB** variiert von 0.7 % bis 4.2 %, also um einen Faktor von 6. Die Quantenausbeute in Acetonitril beträgt nur 1.0 % und unterscheidet sich sehr stark vom Literaturwert von 10 %.^[19] Die Abweichung vom Literaturwert wird in **Kap. 3.1.5.3** diskutiert. Diese Abweichungen in den Quantenausbeuten sind in Toluol und MTBE nicht signifikant. Außerdem sind die Unterschiede in den protischen Lösemitteln ebenfalls gering bzw. z.T. nicht signifikant.

Mit THF beginnend kann ein Abfall der Quantenausbeute mit steigender Lösemittelpolarität beobachtet werden. Durch den Methylendioxy-Substituenten entstehen zwei neue angeregte CT-Zustände. In der Gasphase ist der unterste CT-Zustand ($\pi\pi^*$) der S_2 . Dieser Zustand kann durch polare Lösemittel energetisch abgesenkt werden. Dies gilt auch für den S_1 -Zustand mit der $n\pi^*$ -Anregung, aus welcher die H-Wanderung erfolgt. Die Absenkung ist jedoch bei der $n\pi^*$ -Anregung nicht so stark. Dadurch ist es möglich, dass es zu einer Änderung der Reihenfolge der angeregten Zustände kommt, einem *State Switching* (**Abb. 43**).^[29]

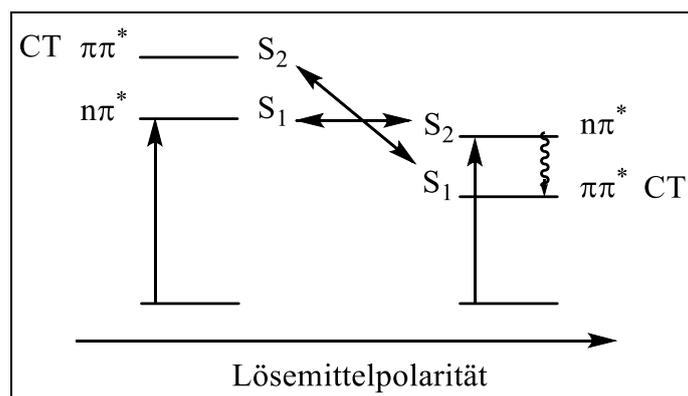


Abb. 43: Schematische Darstellung des *State Switching*

Die Änderung des S_1 -Zustands zu einem Zustand mit $\pi\pi^*$ -Charakter führt zu einem Verlust der photochemischen Reaktivität. Dies erklärt die Verringerung der Quantenausbeute von ca. 4 % auf < 1 %. Dieses lösemittelabhängige Verhalten könnte prinzipiell für alle Verbindungen mit Dimethoxy- oder Methylenbisoxo-Funktion beobachtet werden. Der Verlust der Fluoreszenz mit steigender Lösemittelpolarität konnte auch bei Fluorophoren mit Nitro-Gruppen beobachtet werden und soll auch im Übergang in einen nicht-emittierenden CT-Zustand begründet liegen.^[60, 61]

Somit gibt es zwei gegenläufige Prozesse, sowohl das *State Switching* als auch die Änderung der Ratenkonstanten des H-Transfers (**Kap. 3.1.5.1**). Die Änderung der Ratenkonstanten des H-Transfers führt zu einem Anstieg und das *State Switching* zu einem Abfall der Quantenausbeute mit der Lösemittelpolarität. Die beiden gegenläufigen Prozesse führen in diesem Fall dazu, dass die Quantenausbeute von **MB-NB** in THF am höchsten ist.

3.1.5.3. Untersuchung von Lösemittelleffekten in der Photolyse von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-acetat

In diesem Abschnitt folgt die lösemittelabhängige Darstellung der Photolyse von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-acetat (**DM-NB**). Die Verbindung ist wie **MB-NB** eine bathochrom absorbierende Verbindung.



Abb. 44: Schematische Darstellung von **DM-NB**

Im Rahmen von Voruntersuchungen werden von **DM-NB** Absorptionsspektren aufgenommen, um das lösemittelabhängige Absorptionsverhalten zu untersuchen. Die Absorptionsspektren sind in **Abb. 45** abgebildet.

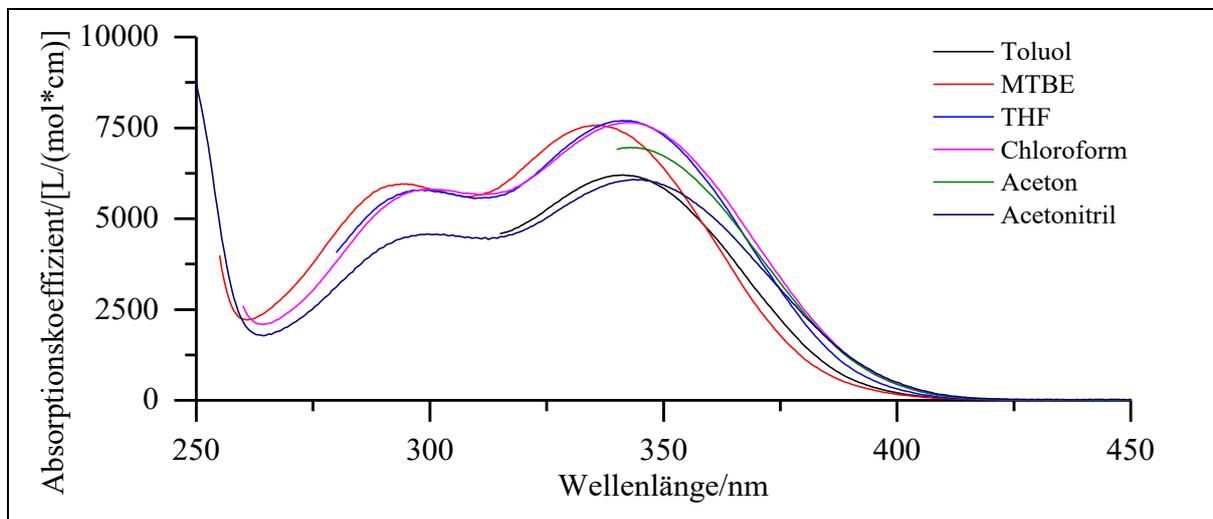


Abb. 45: Absorptionsspektren von **DM-NB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln

In den Absorptionsspektren von **DM-NB** sind wie bei **NB** und **MB-NB** lösemittelabhängige Änderungen der Absorptionskoeffizienten und der Lage der Absorptionsmaxima zu erkennen. Der Absorptionskoeffizient im Maximum ist in Toluol und Acetonitril um $1500 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ kleiner als in THF. Die Verbindung weist in Acetonitril jedoch eine relativ große bathochrome Verschiebung auf, sodass die Absorption bei 385 nm relativ hoch ist.

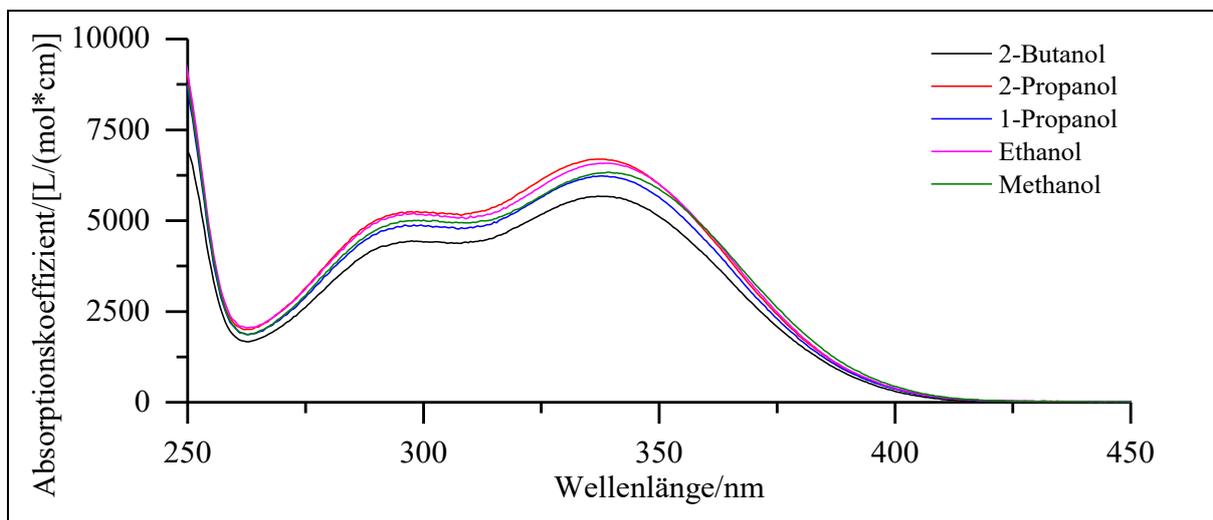


Abb. 46: Absorptionsspektren von **DM-NB** in verschiedenen protischen Lösemitteln

Wie bei den photolabilen Verbindungen **NB** und **MB-NB** sind bei **DM-NB** die Absorptionsspektren in protischen Lösemitteln homogener als in aprotischen Lösemitteln (**Abb. 46**). In

3. Hauptteil

2-Butanol beträgt der Absorptionskoeffizient im Maximum nur 5670 L/(mol*cm), in 2-Propanol 6600 L/(mol*cm) und in THF 7650 L/(mol*cm). Somit liegen die Koeffizienten in den protischen im Durchschnitt niedriger als die in den aprotischen Lösemitteln.

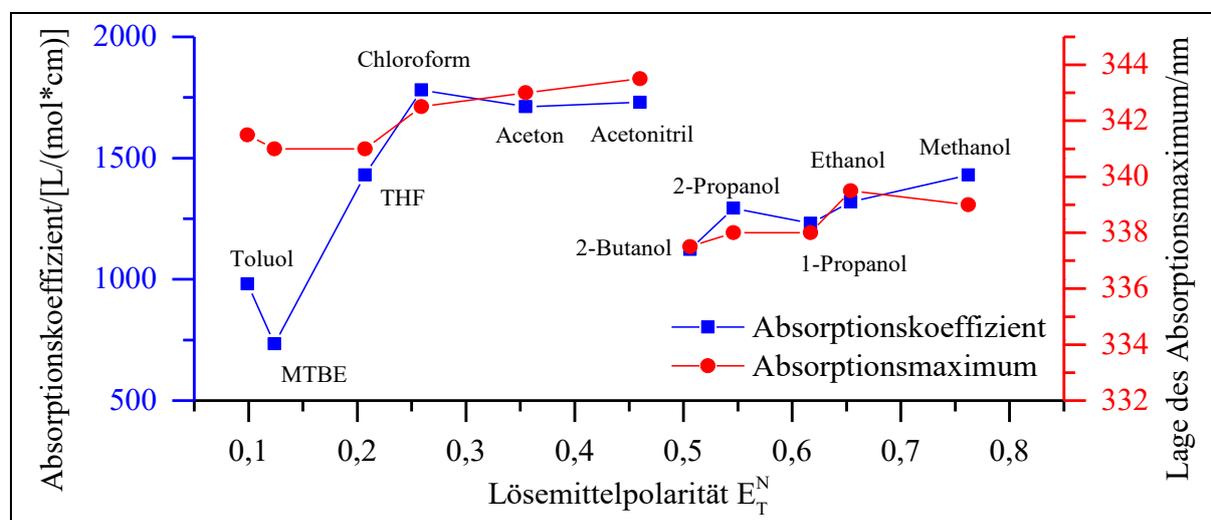


Abb. 47: Absorptionskoeffizient und Lage des Absorptionsmaximums von **DM-NB** bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

In **Abb. 47** erkennt man, dass sich der Absorptionskoeffizient bei 385 nm von 700 bis 1700 L/(mol*cm) in MTBE und Chloroform erstreckt. Es wird eine Steigerung der Absorption mit der Lösemittelpolarität festgestellt, wobei von Chloroform bis Acetonitril ein Plateau erreicht wird. Die protischen Lösemittel setzen den Trend auf niedrigerem Niveau von 1100 bis 1400 L/(mol*cm) fort (**Tab. 12**). Auch hier wird eine positive Korrelation zwischen Lage des Absorptionsmaximums und des Absorptionskoeffizienten beobachtet. Toluol weicht im Vergleich zu MTBE zu höheren Werten ab, was auch bei **MB-NB** in geringeren Ausmaß beobachtet werden konnte. Möglicherweise ist die Wechselwirkung von Toluol mit den photolabilen Verbindungen im Vergleich zu den anderen Lösemitteln unterschiedlich. Dies kann an der Aromatizität und damit deutlich unterschiedlichen Polarisierbarkeit liegen.

Tab. 12: Absorptionskoeffizient, Lage des Absorptionsmaximum und I_{Abs}^{rel} von **DM-NB** in verschiedenen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	ϵ_{385} [L/(mol*cm)]	Absorptions- maximum/nm	I_{Abs}^{rel}
Toluol	0.099	982	341.5	0.90
MTBE	0.124	734	341.0	0.82
THF	0.207	1430	341.0	0.96
Chloroform	0.259	1781	342.5	0.98
Aceton	0.355	1711	343.0	0.98
Acetonitril	0.460	1730	343.5	0.98
2-Butanol	0.506	1123	337.5	0.92

	E_T^N	ϵ_{385} [L/(mol*cm)]	Absorptions- maximum/nm	I_{Abs}^{rel}
2-Propanol	0.546	1293	338.0	0.95
1-Propanol	0.617	1231	338.0	0.94
Ethanol	0.654	1319	339.5	0.95
Methanol	0.762	1431	339.0	0.99

Aufgrund der hohen Absorbanzen bei gegebenen Bedingungen führt der große Unterschied der Absorptionskoeffizienten nur zu geringen Absorptionsunterschieden (**Tab. 12**). Die Absorption unterscheidet sich am stärksten von MTBE zu Chloroform um ca. 20 %. Dabei weist **DM-NB** in alle Lösemitteln eine fast ähnliche Absorption auf, welche jedoch in Toluol und MTBE niedriger ist.

Der photolytische Abbau bei 385 nm von **DM-NB** in aprotischen Lösemitteln ist in **Abb. 48** und für protische in **Abb. 49** dargestellt.

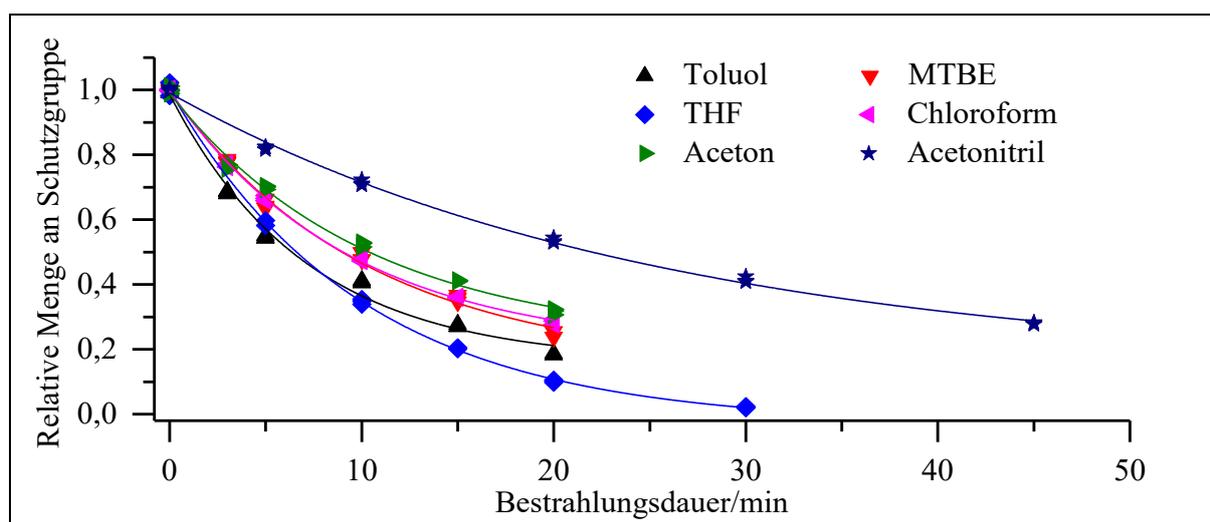


Abb. 48: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **DM-NB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln bei 385 nm

Wie bei **MB-NB** ist auch die Photolyse von **DM-NB** in Acetonitril deutlich langsamer. Es wird hier eine Steigerung der Geschwindigkeit hin zu unpolareneren Lösemitteln beobachtet. Die Halbwertszeit in Acetonitril ist doppelt so lang wie in Aceton. Betrachtet man **Abb. 48** genauer, so erkennt man, dass **DM-NB** in Toluol die höchste Photolyserate aufweist, später jedoch ein schnellerer Abbau in THF beobachtet wird. Dies könnte durch eine erhöhte Absorption der Photolyseprodukte in Toluol erklärt werden. Dies wird hier mit Hilfe des Lambert-Beer'sche Gesetzes erläutert.

$$I_{Abs}^{Ges} = 10^{-\sum_i(\epsilon_i c_i) d} \quad (\text{Gl. 15})$$

3. Hauptteil

I_{Abs}^{Ges} : Gesamte relative Absorption der Lösung

c_i : Konzentration der Verbindung i /(mol/L)

d : Schichtdicke/cm

Somit hängt die gesamte relative Absorption der Lösung I_{Abs}^{Ges} vom Absorptionskoeffizienten und Konzentration der einzelnen Verbindungen ab. Bei hohen relativen Absorptionen gilt:

$$I_{abs,i}^{rel} = \frac{I_{Abs}^{Ges}}{I_0} * \frac{\epsilon_i c_i}{\sum_i \epsilon_i c_i} \quad (\text{Gl. 16})$$

Dies bedeutet, dass die relative Absorption einer Verbindung $I_{abs,i}^{rel}$ einen Anteil an der Gesamtabsorption besitzt, welcher vom Absorptionskoeffizient und der Konzentration abhängt. Durch Absorption der entstehenden Photolyseprodukte sinkt der Anteil, der von der Schutzgruppe absorbierten Photonen, und es kommt zu einem inneren Filtereffekt. Dadurch sinkt im Verlauf der Photolyse die Abbaugeschwindigkeit der Verbindung **DM-NB**. Der Absorptionskoeffizient der entstehenden Nitroso-Produkte kann aufgrund ihres Radikal-Charakters und der Fähigkeit zur Dimerisierung stark lösemittelabhängig sein.

Tab. 13: Daten zum photolytischen Abbau von **DM-NB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=20\text{min})$
Toluol	0.099	0.99	0.162	-0.41	0.87	7.14	-122	21 %
MTBE	0.124	0.99	0.146	-0.64	0.90	10.3	-88.2	27 %
THF	0.207	1.00	-0.031	0.15	1.01	9.96	-102	2 %
Chloroform	0.259	1.00	0.197	-0.05	0.80	9.32	-86.4	29 %
Aceton	0.355	0.99	0.220	-0.39	0.80	10.3	-77.8	33 %
Acetonitril	0.460	1.00	0.143	0.05	0.85	25.4	-33.3	53 %

Die Messergebnisse aus **Tab. 13** zeigen deutlich eine Abnahme der Photolyserate mit steigender Lösemittelpolarität. MTBE stellt hierbei einen Ausreißer dar. Vergleicht man die verbliebene Menge der photolabilen Verbindung nach 20 min, so erkennt man, dass der Zerfall in Toluol zu diesem Zeitpunkt ebenfalls geringer ist als in THF. Es steht also eine höhere Photolyserate in Toluol, einer schnelleren vollständigen Freisetzung in THF gegenüber. In Toluol läuft die Photolyse keiner vollständigen Freisetzung entgegen. Während in THF nur noch 11 % der Verbindung vorhanden sind, sind in Acetonitril noch 53 % vorhanden. Bei MTBE, Chloroform und Aceton sind noch zwischen 27 % und 33 % vorhanden.

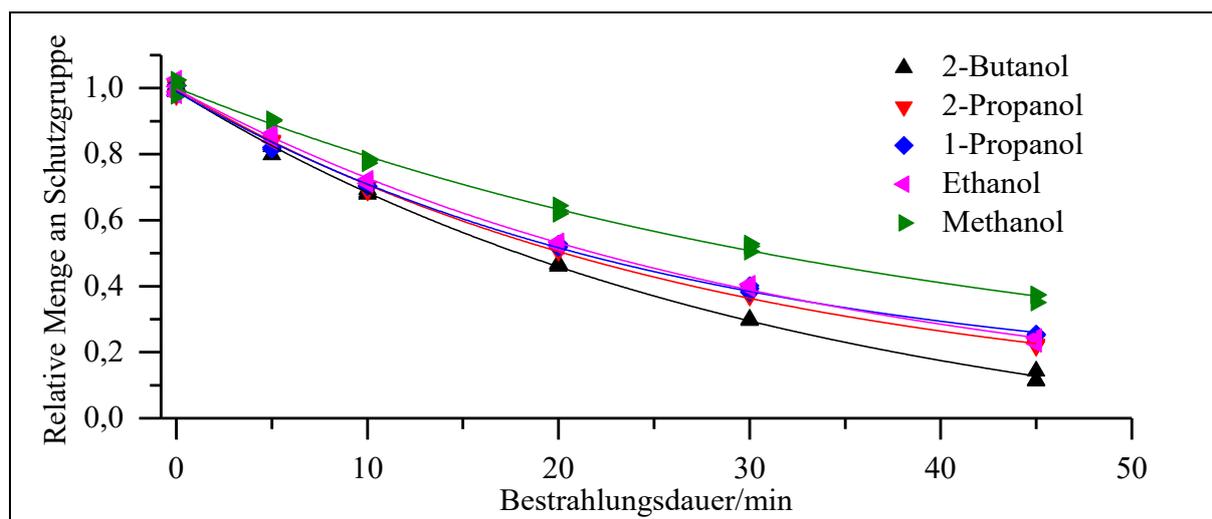


Abb. 49: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **DM-NB** in verschiedenen protischen Lösemitteln bei 385 nm

Bei der Photolyse in Alkoholen wird der Trend, dass mit steigender Polarität die Photolysegeschwindigkeit abnimmt, fortgeführt (**Abb. 49**). Der Abbau in Ethanol und den Propanolen ist dabei sehr ähnlich.

Tab. 14: Daten zum photolytischen Abbau von **DM-NB** in verschiedenen protischen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=45\text{min})$
2-Butanol	0.506	1.00	-0.150	0.55	1.12	31.8	-35.3	13 %
2-Propanol	0.546	1.00	0.033	-0.32	0.97	28.0	-34.8	23 %
1-Propanol	0.617	1.00	0.097	-0.95	0.93	26.5	-35.0	26 %
Ethanol	0.654	1.00	0.008	-2.18	1.06	31.4	-33.7	24 %
Methanol	0.762	1.00	0.071	1.24	0.90	39.7	-22.7	37 %

Tab. 14 zeigt die Messdaten der photolytischen Messung von **DM-NB** bei 385 nm in protischen Lösemitteln. Dabei zeigen die Zerfallsraten von 2-Butanol bis Ethanol keinen signifikanten Unterschied und sind in der Höhe vergleichbar mit der in Acetonitril (**Tab. 13**). Eine negative Korrelation zwischen der Abbaurate und der Polarität wird festgestellt, wenn die verbliebenen Mengen an **DM-NB** nach 45 min betrachtet werden. In 2-Butanol sind nur noch 13 % der Verbindung vorhanden, während in Methanol noch 37 % vorliegen.

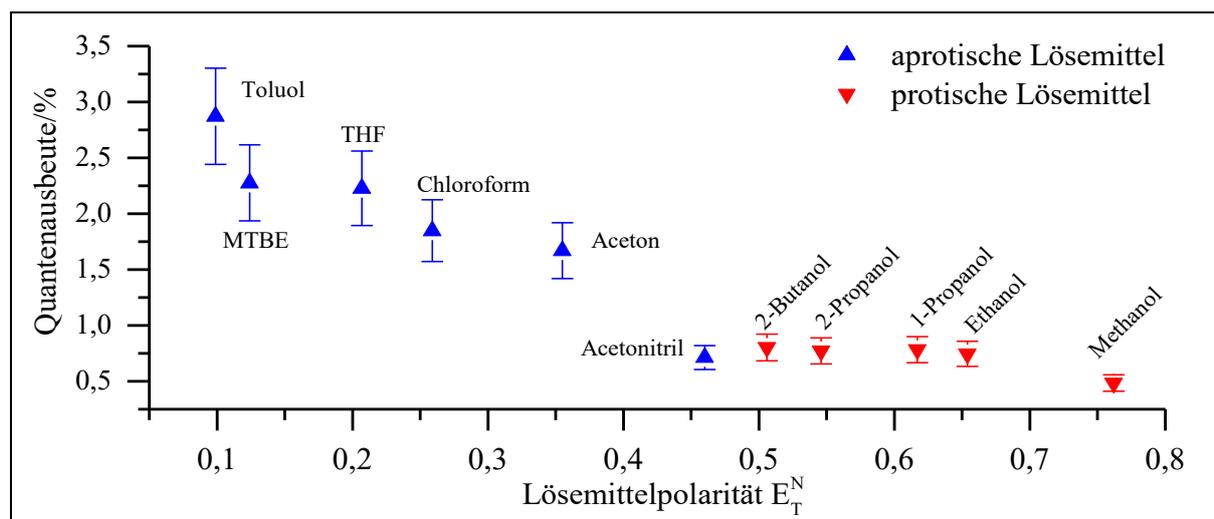


Abb. 50: Quantenausbeute von DM-NB bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

Die Quantenausbeute in Toluol ist maximal (Abb. 50, Tab. 15). Es kann ein fast konstanter Abfall der Quantenausbeute mit der Lösemittelpolarität nachgewiesen werden. Die Quantenausbeuten in protischen Lösemitteln weichen mit Ausnahme von Methanol nicht signifikant voneinander ab.

Tab. 15: Quantenausbeuten, relative Zerfallsraten und Absorption von DM-NB zu Toluol in verschiedenen Lösemitteln

	E_T^N	relative Zerfallsrate	relative Absorption	Quantenausbeute
Toluol	0.099	1.00	1.00	2.9 %
MTBE	0.124	0.72	0.91	2.3 %
THF	0.207	0.83	1.08	2.2 %
Chloroform	0.259	0.71	1.10	1.8 %
Aceton	0.355	0.64	1.09	1.7 %
Acetonitril	0.46	0.27	1.10	0.7 %
2-Butanol	0.506	0.29	1.03	0.8 %
2-Propanol	0.546	0.28	1.06	0.8 %
1-Propanol	0.617	0.29	1.05	0.8 %
Ethanol	0.654	0.28	1.06	0.7 %
Methanol	0.762	0.19	1.08	0.5 %

Tab. 15 stellt die wichtigsten Messergebnisse für DM-NB zusammen. Wie bei MB-NB sinkt die Abbaurrate, obwohl die Absorption mit zunehmender Polarität steigt, d.h. es kommt zu einem Abfall der Quantenausbeute mit steigender Lösemittelpolarität. Der maximale Unterschied bei den Zerfallsgeschwindigkeiten ist zwischen Toluol und Methanol mit einem Faktor von 5 zu finden. Bei der Absorption liegt dieser nur bei 20 % zwischen MTBE und Acetonitril. Die

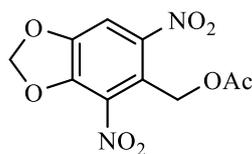
Quantenausbeuten betragen in Toluol 2.9 % und in Methanol dagegen 0.5 %. In Acetonitril wird ein Wert von 0.7 % ermittelt.

Für **DM-NB** sind in Acetonitril verschiedene Werte der Quantenausbeute veröffentlicht. *H. Görner* et al.^[19] ermitteln 8 %, *R. Y. Tsien* et al.^[62, 63] 0.5 % und *M. Blanchard-Desce* et al.^[64] 0.6 %. Der gefundene Wert von 0.7 % bestätigt die Werte von *R. Y. Tsien* et al. und *M. Blanchard-Desce* et al. Die Abweichungen des Werts für die Quantenausbeute von *H. Görner* et al. weisen auf Probleme hin. Die Quantenausbeute von **MB-NB** war, wie vorhin erwähnt, bei *H. Görner* ebenfalls deutlich höher als der in dieser Arbeit ermittelte Wert. Anzumerken ist jedoch, dass das Verhältnis der Quantenausbeute von **MB-NB** und **DM-NB** bei *H. Görner* et al. mit den hier erhaltenen Ergebnissen übereinstimmt und die von uns erhaltenen Ergebnisse untermauert.

Abschließend kann gesagt werden, dass es möglich ist, die Quantenausbeute um einen Faktor von 6 durch Wahl des Lösemittels zu beeinflussen. Die negative Korrelation zwischen der Lösemittelpolarität und der Quantenausbeute wird wie bei **MB-NB** auch bei **DM-NB** festgestellt. Es kann angenommen werden, dass der Grund hierfür ebenfalls ein *State Switching* ist. Diese Ergebnisse lassen es wahrscheinlicher werden, dass ein ähnliches lösemittelabhängiges Verhalten sowohl bei den strukturähnlichen Dinitro-Verbindungen **MB-DNB** & **DM-DNB** als auch bei den α -Carboxy-Verbindungen **α C-MB-NB** & **α C-DM-NB** zu finden sein wird. Aufgrund der zweiten Nitrogruppe am Aromaten könnten die Dinitro-Verbindungen am ehesten von diesem Verhalten abweichen.

3.1.5.4. Untersuchung von Lösemittelleffekten in der Photolyse von (4,5-Methylenbisoxo-2,6-dinitrobenzyl)-acetat

Es schließt sich die Untersuchung der zweifach nitrierten Schutzgruppe 4,5-Methylenbisoxo-2,6-dinitrobenzyl-acetat (**MB-DNB**) an. Die Schutzgruppe basiert auf Piperonylalkohol. Bei den absorptionsspektroskopischen Untersuchungen in **Abb. 26** wurde für dieses Derivat die höchste Bathochromie der in diesem Kapitel untersuchten Verbindungen gefunden.



MB-DNB

Abb. 51: Schematische Darstellung von **MB-DNB**

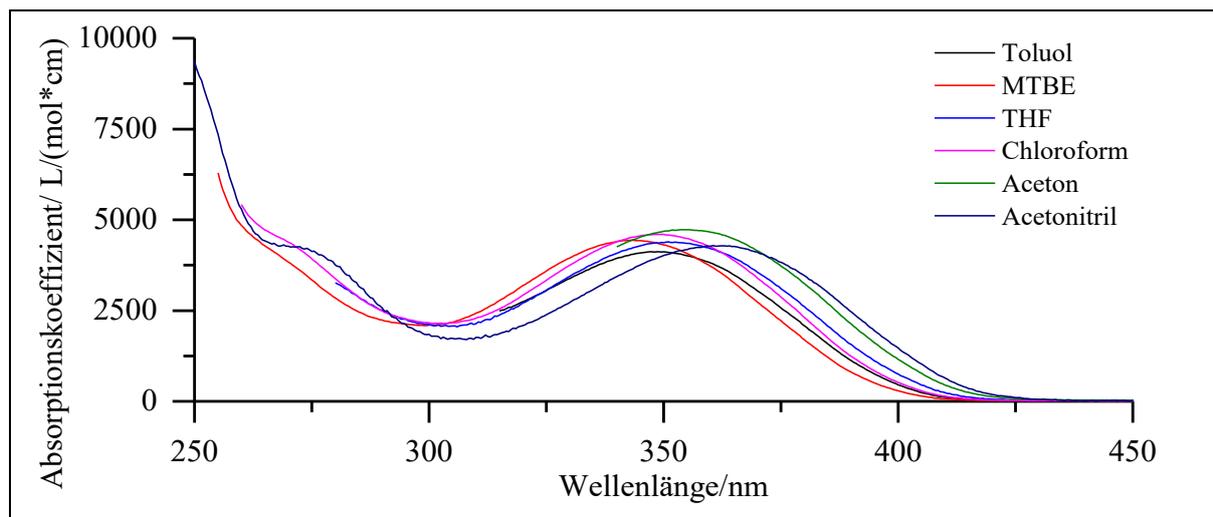


Abb. 52: Absorptionsspektren von **MB-DNB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln

Die Absorptionsspektren von **MB-DNB** in aprotischen Lösemitteln sind in **Abb. 52** dargestellt. Die Lage des Absorptionsmaximums bei ca. 350 nm von **MB-DNB** unterscheidet sich relativ stark in den verschiedenen Lösemitteln und es kann eine positive Solvatochromie festgestellt werden. Außerdem tritt die Schulter bei ca. 275 nm in Acetonitril stärker in Erscheinung als in MTBE und Chloroform. Das Absorptionsmaximum ist mit ca. 4500 $L/(mol \cdot cm)$ deutlich geringer als bei **MB-NB** mit bis zu 6600 $L/(mol \cdot cm)$.

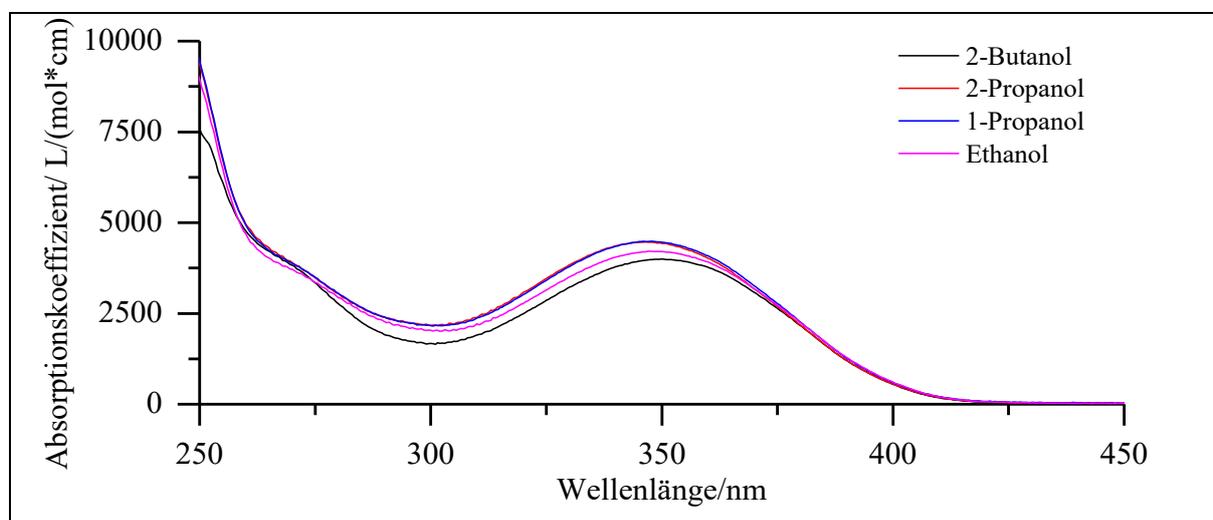


Abb. 53: Absorptionsspektren von **MB-DNB** in verschiedenen protischen Lösemitteln

In den verschiedenen Alkoholen verändert sich das Absorptionsspektrum der Verbindung weniger als in den aprotischen Lösemitteln. Es wird eine leichte hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums mit steigender Lösemittelpolarität festgestellt.

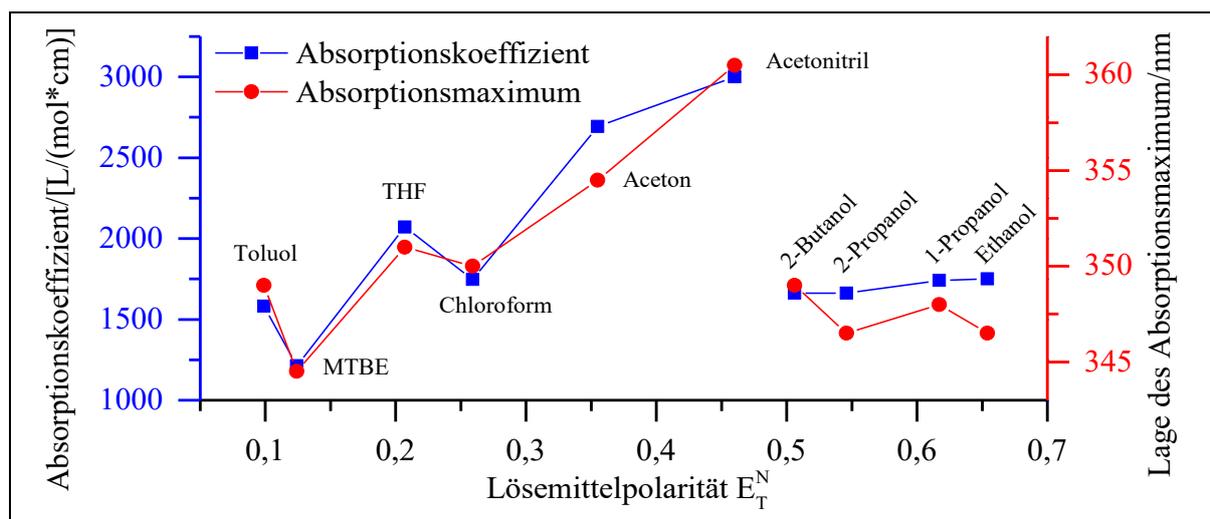


Abb. 54: Absorptionskoeffizient und Lage des Absorptionsmaximums von **MB-DNB** bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

Tab. 16: Absorptionskoeffizient und Lage des Absorptionsmaximums von **MB-DNB** in verschiedenen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	ϵ_{385} [L/(mol*cm)]	Absorptions- maximum/nm
Toluol	0.099	1580	349.0
MTBE	0.124	1210	344.5
THF	0.207	2070	351.0
Chloroform	0.259	1750	350.0
Aceton	0.355	2690	354.5
Acetonitril	0.460	3000	360.5
2-Butanol	0.506	1660	349
2-Propanol	0.546	1660	346.5
1-Propanol	0.617	1740	348
Ethanol	0.654	1750	346.5

Es ist möglich nur durch die Wahl des Lösemittels, die Lage des Absorptionsmaximums um 15 nm zu verschieben (**Tab. 16**). Außerdem ist in **Abb. 54** deutlich der Zusammenhang zwischen der bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums und einer Steigerung der Absorption bei 385 nm in aprotischen Lösemitteln zu erkennen. Ebenfalls wird der Trend, dass die Absorption mit steigender Lösemittelpolarität zunimmt, deutlich. Auch die protischen Lösemittel führen den Trend auf niedrigeren Niveau weiter. Wie auch bei **MB-NB** und **DM-NB** ist der Absorptionskoeffizient von **MB-DNB** in MTBE mit 1200 L/(mol*cm) am geringsten und unterscheidet sich deutlich von dem in Acetonitril mit 3000 L/(mol*cm) (**Tab. 16**). Die Alkohole von 2-Butanol bis Ethanol weisen einen ähnlich hohen Absorptionskoeffizienten wie in Chloroform auf.

3. Hauptteil

Die Bestrahlungsexperimente von **MB-DNB** werden anstelle von 1 mM bei 3 mM durchgeführt, um höhere Signalintensitäten im Gaschromatogramm zu erhalten. Aufgrund der hohen Absorptionskoeffizienten bei 385 nm und der höheren Konzentration ergibt sich eine fast vollständige Absorption zu Beginn der Bestrahlung. Für die Verbindungen **MB-NB** und **DM-NB** konnte ab THF eine negative Korrelation der Abbaugeschwindigkeit mit der Lösemittelpolarität beobachtet werden. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit kann ein solches Verhalten hier ebenfalls erwartet werden. Da die Photolyseprodukte im Verlauf der Bestrahlung in Methanol ausgefallen sind, konnte die Messung nicht analysiert werden.

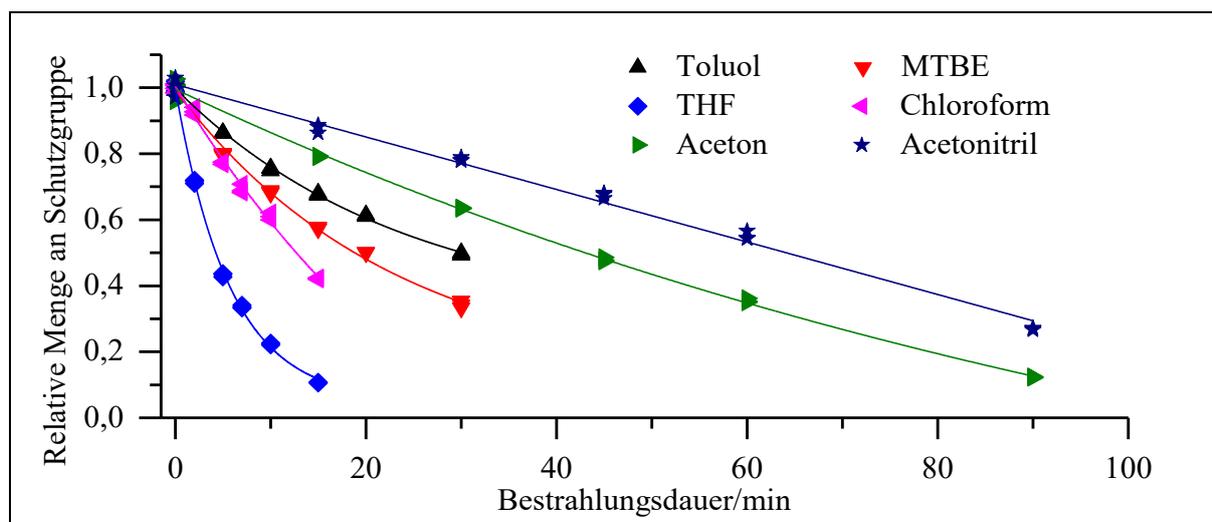


Abb. 55: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **MB-DNB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln bei 385 nm

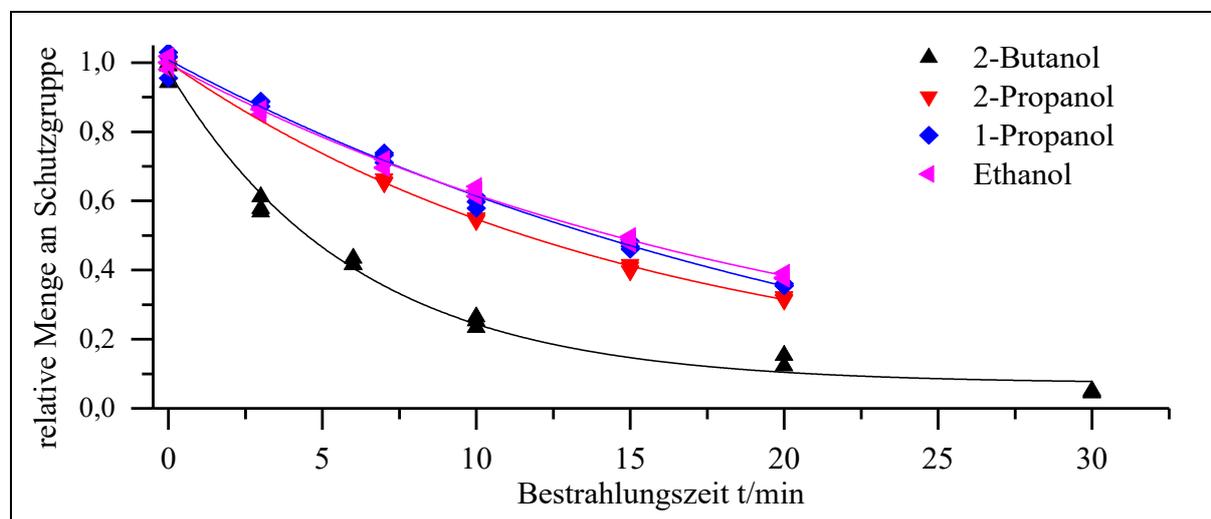
In **Abb. 55** ist der photolytische Abbau von **MB-DNB** in aprotischen Lösemitteln verschiedener Polarität dargestellt. Der Zerfall in Acetonitril ist am langsamsten und der in THF am schnellsten. Die Unterschiede in der Zerfallsgeschwindigkeit sind sehr groß. In THF ist die Abbaugeschwindigkeit maximal und nimmt sowohl zu unpolarerer als auch polarerer Lösemitteln ab. Die Halbwertszeit beträgt in THF 4.2 min, wohingegen sie in Acetonitril 64 min beträgt. Die Abbaugeschwindigkeiten sind in **Tab. 17** dargestellt.

Tab. 17: Daten zum photolytischen Abbau von **MB-DNB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=15\text{min})$
Toluol	0.099	1.00	0.304	0.01	0.69	23.9	-29.1	67 %
MTBE	0.124	1.00	0.111	-0.62	0.90	23.0	-39.3	57 %
THF	0.207	1.00	0.049	-0.10	0.97	5.71	-169	12 %
Chloroform	0.259	0.99	-0.648	7.23	1.34	34.9	-38.5	43 %
Aceton	0.355	1.00	-0.660	13.8	1.48	121	-12.2	80 %
Acetonitril^a	0.460	0.99	1.010	-	-	-	-7.95	89 %

a) linearer Fit.

Da der photolytische Abbau von **MB-DNB** in Acetonitril sehr langsam ist, wird ein linearer Fit durchgeführt. Werden die verbleibenden Mengen an **MB-DNB** nach 15 min miteinander verglichen, so zeigen sich große Unterschiede. In Acetonitril sind noch 89 % der photolabilen Verbindung vorhanden, während in THF nur noch 12 % verblieben sind. Die Zerfallsraten unterscheiden sich hierbei um einen Faktor von 21. Aufgrund der hohen Abbaugeschwindigkeit von THF wurde diese Messung reproduziert, liefert jedoch keine signifikanten Unterschiede. Die nach THF höchsten Raten werden in MTBE und Chloroform erreicht, sind aber dennoch um den Faktor 4 geringer. Die Photolyseraten zum Zeitpunkt $t = 0$ sind in MTBE und Chloroform fast gleich, jedoch beträgt die Differenz der freigesetzten Menge Essigsäure nach 15 min 15 %.

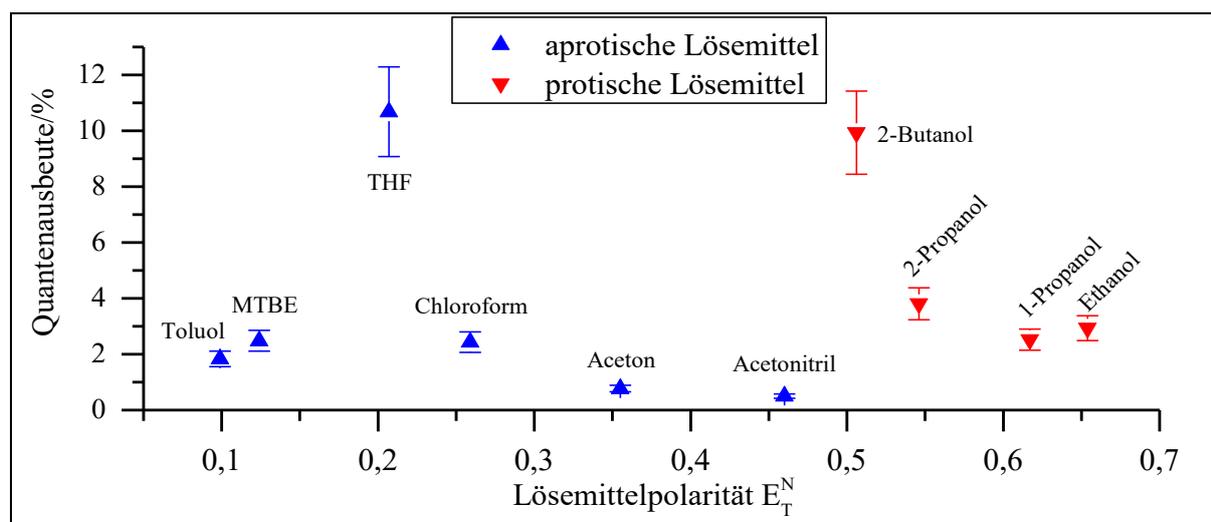
**Abb. 56:** Daten zum photolytischen Abbau von **MB-DNB** in verschiedenen protischen Lösemitteln bei 385 nm

In den protischen Lösemitteln sinkt die Photolysegeschwindigkeit mit der Lösemittelpolarität, wobei der Unterschied in Ethanol und 1-Propanol nicht sehr groß ist (**Abb. 56**). Die Photolysegeschwindigkeit unterscheidet sich von 2-Butanol zu den anderen Lösemitteln sehr stark. Nach 10 min werden in 2-Butanol mit 15 %, 34 % mehr Essigsäure freigesetzt als in Ethanol.

Tab. 18: Daten zum photolytischen Abbau von **MB-DNB** in verschiedenen protischen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=20\text{min})$
2-Butanol	0.506	0.99	0.072	-0.29	0.95	6.03	-157	12 %
2-Propanol	0.546	1.00	0.069	0.43	0.91	15.0	-60.3	32 %
1-Propanol	0.617	0.99	-0.162	4.42	0.98	24.4	-40.0	35 %
Ethanol	0.654	1.00	0.010	0.66	0.96	20.6	-46.5	39 %

In **Tab. 18** sind die Photolyseraten und die verbliebene Menge an Schutzgruppe nach 20 min dargestellt. Es wird eine negative Korrelation zwischen Abbaurate und Lösemittelpolarität nachgewiesen. Die freigesetzte Menge an Essigsäure nach 20 min steigt mit fallender Polarität deutlich. Unterschiede in den protischen Lösemitteln sind für **MB-DNB** stärker ausgeprägt als für die oben untersuchten Verbindungen. Die Photolysegeschwindigkeit variiert um fast einen Faktor von 4. Die Zerfallsraten in den Alkoholen sind mit Ausnahme von THF höher als in den aprotischen Lösemitteln. Die Raten in 2-Butanol und THF sind ungefähr gleich hoch (**Tab. 18**).

**Abb. 57:** Quantenausbeute von **MB-DNB** bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

In **Abb. 57** sind die Quantenausbeuten von **MB-DNB** bei 385 nm in Lösemitteln verschiedener Polarität dargestellt. Für die aprotischen Lösemittel steigt die Quantenausbeute stark mit der Lösemittelpolarität bis THF an, um dann abzufallen. Beim Wechsel zu 2-Butanol wird ein starker Anstieg der Quantenausbeute beobachtet, welche dann stark zu den polareren Lösemitteln abfällt.

Tab. 19: Quantenausbeute und relative Zerfallsraten von **MB-DNB** zu Toluol in verschiedenen Lösemitteln

	E_T^N	relative Zerfallsrate	Quantenausbeute
Toluol	0.099	1.00	1.8 %
MTBE	0.124	1.35	2.5 %
THF	0.207	5.82	11 %
Chloroform	0.259	1.32	2.4 %
Aceton	0.355	0.42	0.8 %
Acetonitril	0.46	0.27	0.5 %
2-Butanol	0.506	5.39	10 %
2-Propanol	0.546	2.07	3.8 %
1-Propanol	0.617	1.37	2.5 %
Ethanol	0.654	1.60	2.9 %

Der größte Unterschied in den Quantenausbeuten für **MB-DNB** konnte bei den aprotischen Lösemitteln in THF und Acetonitril beobachtet werden. Die Zerfallsraten unterscheiden sich um einen Faktor von 21. Die Tendenz wird auch bei den Verbindungen **MB-NB** und **DM-NB** beobachtet. Die Quantenausbeute in THF und 2-Butanol unterscheiden sich nicht signifikant voneinander und sind mit ca. 10 % höher als von **NB**, **MB-NB** & **DM-NB** in beliebigen Lösemitteln. Ebenfalls ist die durchschnittliche Quantenausbeute bei **MB-DNB** höher als bei **MB-NB**. Die Erhöhung der Quantenausbeute kann mit der Einführung der zweiten Nitro-Gruppe erklärt werden, da dies bei Untersuchungen von (2,6-Dinitrobenzyl)-acetat festgestellt wurde.^[44] Es bleibt abzuwarten, ob diese Tendenz auch für **DM-DNB** bestätigt wird. In Alkoholen wird eine höhere Photolyserate als in den anderen aprotischen Lösemitteln mit Ausnahme von THF festgestellt. Die photolabilen Verbindungen **NB**, **MB-NB** und **DM-NB** weisen in Alkoholen eine niedrigere Photolyserate auf. Wie auch bei **MB-NB** kann die Ausbildung des Maximums der Quantenausbeute bei THF und 2-Butanol das Ergebnis zweier gegenläufigen Effekte sein, dem *State Switching* und der Veränderung beim H-Transfer (s. **Kap. 3.1.5.2**). Der Anstieg der Quantenausbeute vom aprotischen Acetonitril zum protischen 2-Butanol kann an den großen Unterschieden in den Lösemittleigenschaften liegen wie z.B. der Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Ob 2-Butanol bei den anderen Verbindungen ebenfalls eine Sonderstellung als Lösemittel einnimmt, bleibt abzuwarten.

3.1.5.5. Untersuchung von Lösemittelleffekten in der Photolyse von 4,5-Dimethoxy-2,6-dinitrobenzyl-acetat

In diesem Abschnitt folgt die lösemittelabhängige Darstellung der Photolyse der Dinitro-Verbindung 4,5-Dimethoxy-2,6-dinitrobenzyl-acetat (**DM-DNB**). Die Schutzgruppe basiert auf Veratrylalkohol. Im Gegensatz zu **MB-DNB** wurde bei dieser Verbindung eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima beobachtet (**Abb. 26**).



Abb. 58: Schematische Darstellung von **DM-NB**

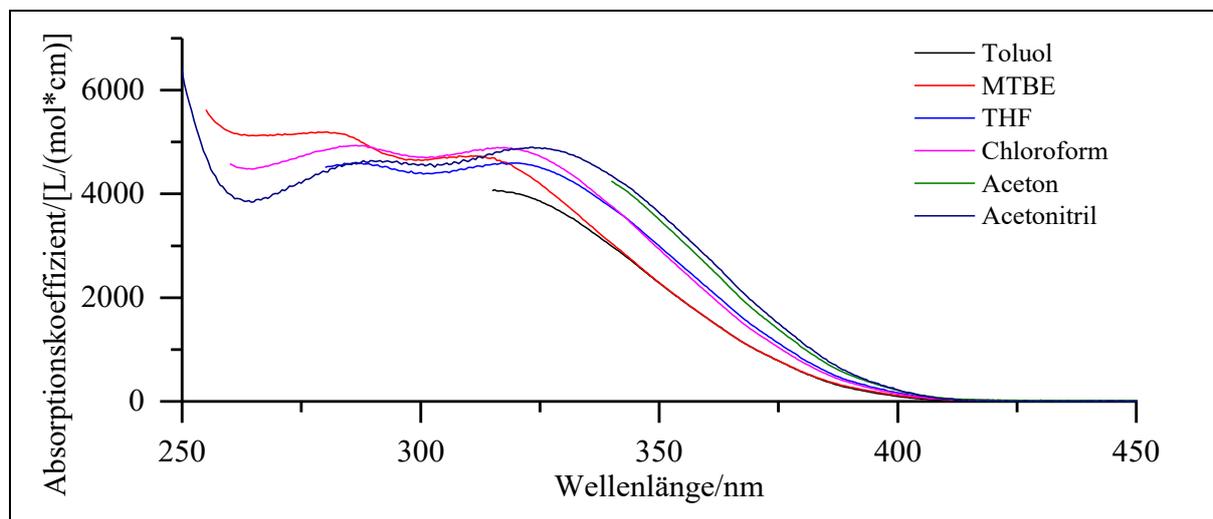


Abb. 59: Absorptionsspektren von **DM-DNB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln

Die Absorptionsspektren von **DM-DNB** sind in **Abb. 59** dargestellt. Durch Änderung des aprotischen Lösemittels kann für **DM-DNB** bei ca. 315 nm eine deutliche bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachtet werden (**Abb. 59**). In Toluol und Aceton wird das Absorptionsmaximum nicht erreicht, da die Grenzwellenlänge des Lösemittels bei 315 nm bzw. 340 nm liegt. In Toluol deutet sich das Maximum jedoch deutlich niedriger als in den anderen Lösemitteln an. Die Differenz im Absorptionskoeffizient beträgt ca. 800 L/(mol*cm). In MTBE ist im Gegensatz zu Acetonitril und Chloroform das Minimum bei ca. 260 nm fast nicht vorhanden.

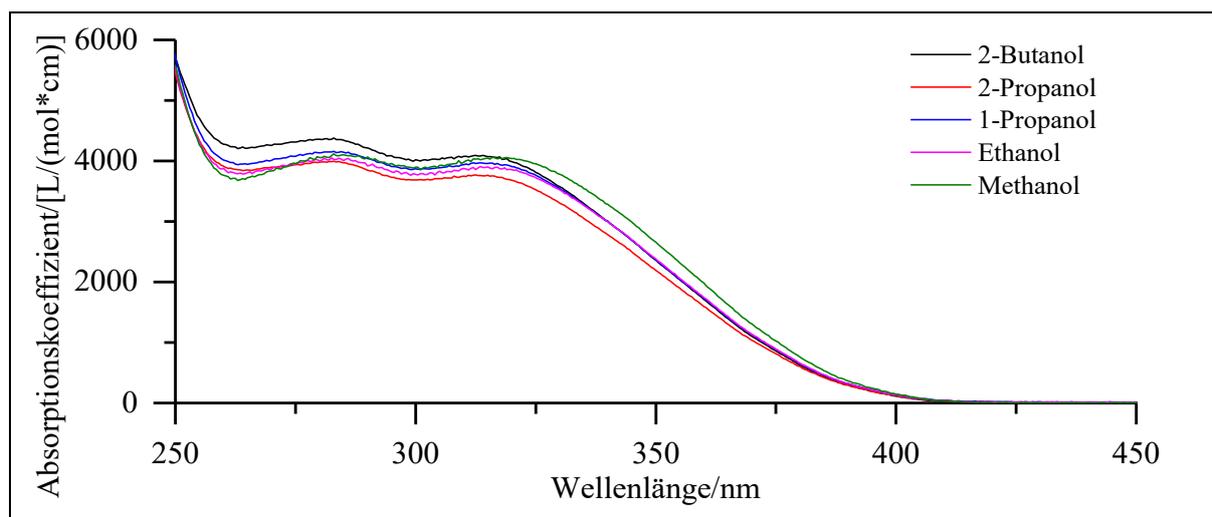


Abb. 60: Absorptionsspektren von **DM-DNB** in verschiedenen protischen Lösemitteln

Die Absorptionsspektren von **DM-DNB** in protischen Lösemitteln verhalten sich ähnlicher zueinander als in aprotischen Lösemitteln. Die Lage der beiden Maxima ist relativ zu den aprotischen Lösemitteln hypsochrom verschoben und liegt im Bereich zwischen THF und Chloroform mit einer Höhe von ca. 4100 L/(mol*cm) (Abb. 61).

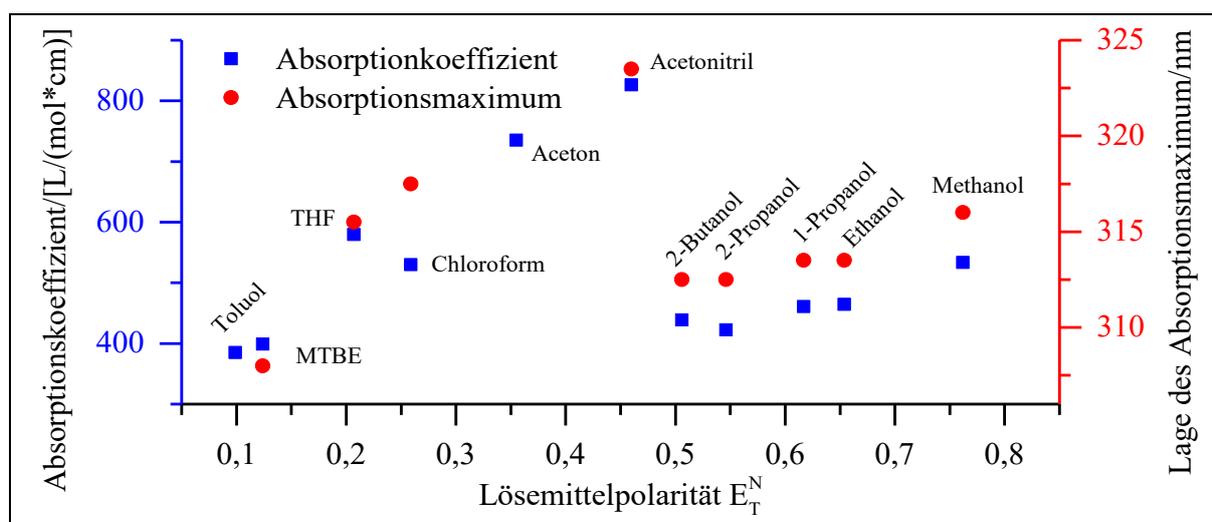


Abb. 61: Absorptionskoeffizient und Lage des Absorptionsmaximums von **DM-DNB** bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

Tab. 20: Absorptionskoeffizient, Lage des Absorptionsmaximums und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ von **DM-DNB** in verschiedenen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	ϵ_{385} [L/(mol*cm)]	Absorptions- maximum/nm	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$
Toluol	0.099	385	- ^a	0.59
MTBE	0.124	399	308.0	0.60
THF	0.207	579	315.5	0.74
Chloroform	0.259	530	317.5	0.70

	E_T^N	ϵ_{385} [L/(mol*cm)]	Absorptions- maximum/nm	I_{Abs}^{rel}
Aceton	0.355	735	- ^a	0.82
Acetonitril	0.460	826	323.5	0.85
2-Butanol	0.506	439	312.5	0.64
2-Propanol	0.546	422	312.5	0.62
1-Propanol	0.617	461	313.5	0.65
Ethanol	0.654	464	313.5	0.66
Methanol	0.762	534	316	0.71

a) Absorptionsmaximum liegt hypsochrom der Grenzwellenlänge^[65].

Die Korrelation zwischen der Lage des Absorptionsmaximums und des Absorptionskoeffizienten von **DM-DNB** bei 385 nm ist im obenstehenden Diagramm deutlich zu erkennen (**Abb. 61**). Die Absorptionskoeffizienten befinden sich bei 385 nm zwischen 400 L/(mol*cm) und 800 L/(mol*cm) in Toluol und Acetonitril. Der Absorptionskoeffizient bei 385 nm steigt mit der Lösemittelpolarität. In Alkoholen befindet sich der Absorptionskoeffizient zwischen 420 L/(mol*cm) und 530 L/(mol*cm). Die Lage des Absorptionsmaximums kann bei dieser Verbindung nur durch Wahl des Lösemittels um 15 nm verschoben werden (**Tab. 20**). Aufgrund der relativ hohen Absorbanz der Lösungen bei gegebenen Bedingungen resultieren kleinere Unterschiede bei den relativen Absorptionen. Die photolabile Verbindung absorbiert in Alkoholen zwischen 6 % und 20 % mehr Licht als in Toluol und bis zu 45 % mehr in Acetonitril.

Für die Photolyse von **DM-DNB** ist somit festzuhalten, dass mit steigender Polarität des Lösemittels eine höhere Absorption einhergeht. Bei den Verbindungen **MB-NB**, **DM-NB** und beim doppelt nitrierten **MB-DNB** wird diese Tendenz durch eine geringere Quantenausbeute umgekehrt. Deshalb wird eine mit der Lösemittelpolarität sinkende Photolyserate mit einem Maximum bei Toluol oder THF erwartet. Die Differenzen in den protischen Lösemitteln werden wahrscheinlich geringer sein. Die Probenkonzentration der Bestrahlungslösungen betragen 1 mM.

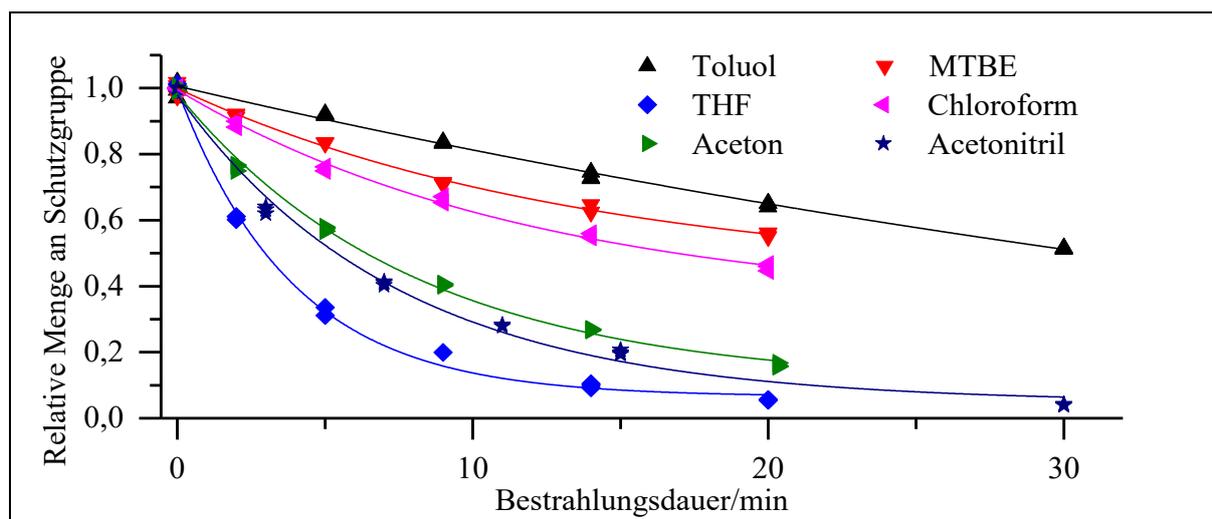


Abb. 62: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **DM-DNB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln bei 385 nm

In **Abb. 62** ist die Photolyse von **DM-DNB** bei 385 nm in verschiedenen aprotischen Lösemitteln dargestellt. Auf den ersten Blick können drastische Unterschiede festgestellt werden. Die Photolyse steigt von Toluol mit der Lösemittelpolarität zu Acetonitril an. THF weicht jedoch von diesem Trend ab. In THF wird der schnellste Abbau festgestellt und die Halbwertszeit beträgt nur 3 min, wohingegen in Toluol die Halbwertszeit 30 min beträgt.

Tab. 21: Daten zum photolytischen Abbau von **DM-DNB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3}$ min^{-1}	$f(t=15\text{min})$
Toluol	0.099	0.99	-0.236	19	0.90	59.1	-15.2	73 %
MTBE	0.124	0.99	0.425	0.50	0.55	13.7	-40.6	62 %
THF	0.207	1.00	0.065	-0.08	0.95	3.90	-244	9 %
Chloroform	0.259	1.00	0.336	-0.45	0.68	12.2	-56.3	53 %
Aceton	0.355	1.00	0.104	-0.25	0.91	8.01	-113	24 %
Acetonitril	0.46	0.99	0.047	-0.26	0.97	7.46	-129	17 %

In **Tab. 21** sind die Messdaten zur Photolyse von **DM-DNB** zusammengefasst. Die Photolyse-rate der photolabilen Verbindung in Acetonitril ist fast 9mal höher als in Toluol. Die Rate in THF ist 16mal größer als in Toluol. Die nach 15 min verbliebene Menge der photolabilen Verbindung liegt in THF bei 9 % und in Toluol noch bei 73 %. Bei den polaren aprotischen Lösemitteln Aceton und Acetonitril sind es 24 % und 17 %.

3. Hauptteil

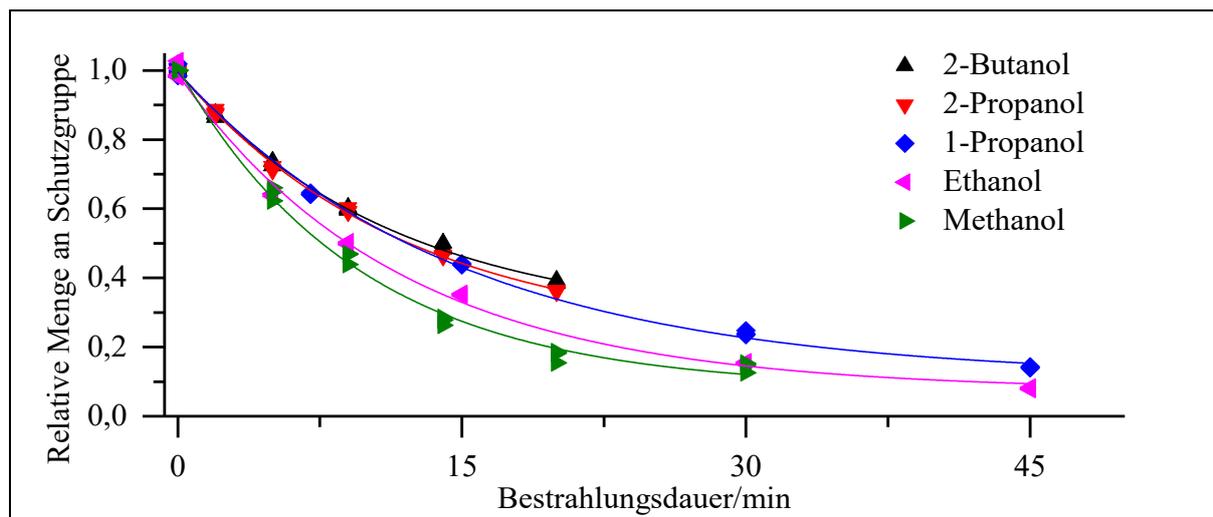


Abb. 63: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **DM-DNB** in verschiedenen protischen Lösemitteln bei 385 nm

In den protischen Lösemitteln können erneut homogenere Zerfallskurven betrachtet werden als in den aprotischen Lösemitteln (**Abb. 63**). Eine positive Korrelation zwischen der Zerfallsgeschwindigkeit und der Lösemittelpolarität kann beobachtet werden. Zu Beginn ist die Abbaurate in den Propanolen und 2-Butanol sehr ähnlich. Im Vergleich zu den aprotischen Lösemitteln liegen die Halbwertszeiten der Photolyse in Aceton und Chloroform zwischen 7.4 min bis 12 min.

Tab. 22: Daten zum photolytischen Abbau von **DM-DNB** in verschiedenen protischen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=20\text{min})$
2-Butanol	0.506	1.00	0.269	0.00	0.73	11.4	-63.9	39 %
2-Propanol	0.546	1.00	0.222	-0.43	0.80	11.9	-67.4	37 %
1-Propanol	0.617	1.00	0.111	-0.59	0.92	14.7	-62.4	34 %
Ethanol	0.654	1.00	0.074	-0.48	0.95	11.7	-81.3	24 %
Methanol	0.762	1.00	0.080	0.30	0.90	9.6	-93.6	20 %

Die Abbauraten in 2-Butanol und den Propanolen weichen nicht signifikant voneinander ab. In Methanol kann eine um ca. 50 % höhere Geschwindigkeit ermittelt werden als in 1-Propanol. In den protischen Lösemitteln verbleiben nach 20 min zwischen 39 % und 20 % der photolabilen Verbindung. Die Photolyserate in Alkoholen von **DM-DNB** entsprechen in etwa der Photolyserate in Aceton und Chloroform.

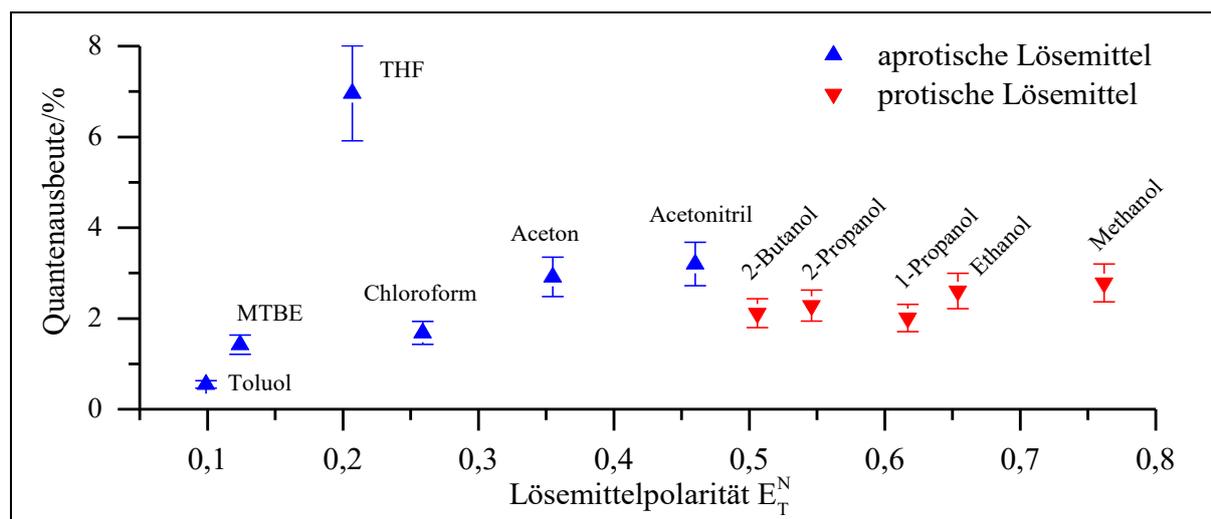


Abb. 64: Quantenausbeute von **DM-DNB** bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

In **Abb. 64** sticht das Maximum der Quantenausbeute von **DM-DNB** in THF besonders hervor. Die Unterschiede in den Quantenausbeuten bei den aprotischen Lösemitteln sind auch hier relativ groß. Die Differenzen zwischen den protischen Lösemitteln sind wie bei den vorher untersuchten Verbindungen eher gering.

Tab. 23: Quantenausbeute, relative Zerfallsraten und Absorption von **DM-DNB** zu Toluol in verschiedenen Lösemitteln

	E_T^N	relative Zerfallsrate	relative Absorption	Quantenausbeute
Toluol	0.099	1.00	1.00	0.5 %
MTBE	0.124	2.67	1.02	1.4 %
THF	0.207	16.0	1.25	7.0 %
Chloroform	0.259	3.70	1.20	1.7 %
Aceton	0.355	7.44	1.39	2.9 %
Acetonitril	0.46	8.51	1.45	3.2 %
2-Butanol	0.506	4.21	1.08	2.1 %
2-Propanol	0.546	4.44	1.06	2.3 %
1-Propanol	0.617	4.11	1.11	2.0 %
Ethanol	0.654	5.35	1.12	2.6 %
Methanol	0.762	6.16	1.20	2.8 %

Die Abbaurrate ist in THF 16mal und in Acetonitril 8.5mal größer als in Toluol (**Tab. 23**). Die großen Unterschiede in der Abbaurrate werden sowohl durch die positive Korrelation zwischen der Absorption und Lösemittelpolarität als auch der Quantenausbeute und Lösemittelpolarität erreicht. In Alkoholen ist der Zerfall im Vergleich zu Toluol um einen Faktor von 4.2 bis 6.2 schneller. Die Quantenausbeuten liegen im Bereich von 0.5 – 7 %. Bei den Alkoholen liegt die Quantenausbeute bei 2 – 3 %. Die durchschnittliche Quantenausbeute von **DM-DNB** ist leicht

höher als von **DM-NB**. Damit zeigt sich, dass durch Einführung der zweiten Nitro-Gruppe bei der Piperonyl- als auch Veratryl-Schutzgruppe die Quantenausbeute gesteigert wird. Die herausragende Stellung von THF wird auch bei **MB-NB** und **MB-DNB** deutlich. **DM-DNB** zeigt wie **NB** im Gegensatz zu **MB-NB**, **DM-NB** und **DM-DNB** eine mit steigender Lösemittelpolarität gesteigerte Quantenausbeute. Somit kann bei dieser Schutzgruppe kein *State Switching* beobachtet werden. Die Erhöhung der Quantenausbeute kann mit der Veränderung im H-Transfer wie in **Kap. 3.1.5.1** erklärt werden.

3.1.5.6. Untersuchung von Lösemittelleffekten in der Photolyse von 2-Acetoxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure

Im Folgenden werden die lösemittelabhängigen Untersuchungen zu den α -carboxylierten Schutzgruppen beginnend mit dem am Aromaten unsubstituierten 2-Acetoxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (**α C-NB**) dargestellt. Diese Verbindung war die erste α -carboxylierte 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe.



Abb. 65: Schematische Darstellung von **α C-NB**

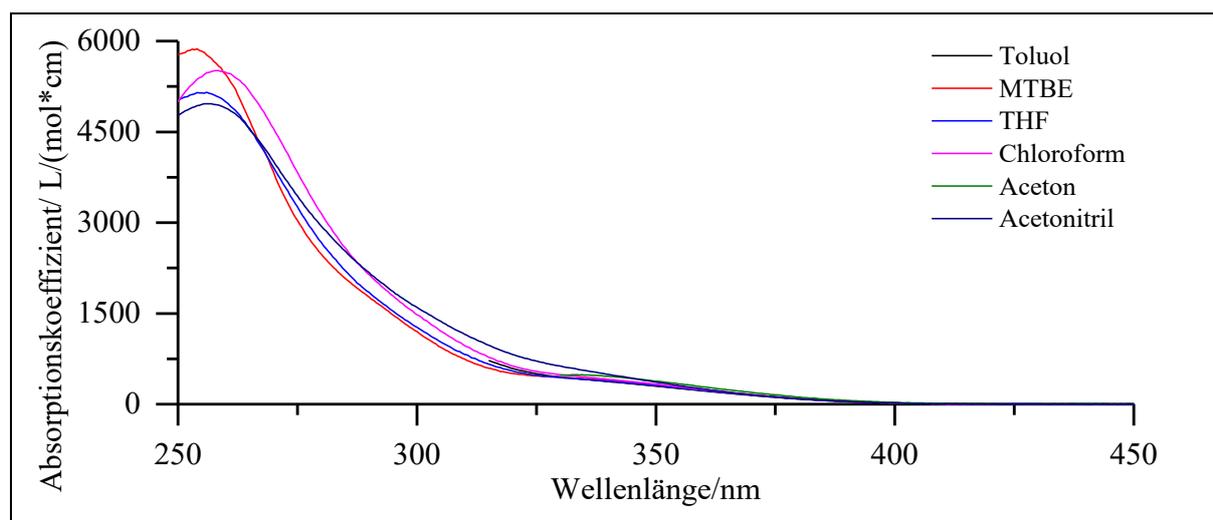


Abb. 66: Absorptionsspektren von **α C-NB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln

Die graphischen Ergebnisse der absorptionsspektroskopischen Untersuchungen werden in **Abb. 66** und **Abb. 67** dargestellt. Die Absorptionsspektren von α C-NB unterscheiden sich nur geringfügig vom uncarboxylierten NB (**Abb. 28**). Dies war zu erwarten, da der Carboxy-Substituent nicht mit dem Aromaten in Konjugation steht. Der induktive Effekt auf das Benzylkohlenstoffatom, welcher sich dann auf die Absorption des Aromaten auswirkt, ist nur gering. Die Lösemittel beeinflussen, wie bereits festgesetzt, in einem gewissen Umfang die Höhe des Absorptionsmaximums, dessen Lage und in geringerem Maße die Form des Absorptionspeaks. Der größte Absorptionskoeffizient im Maximum wird in MTBE mit 5860 L/(mol*cm) erreicht.

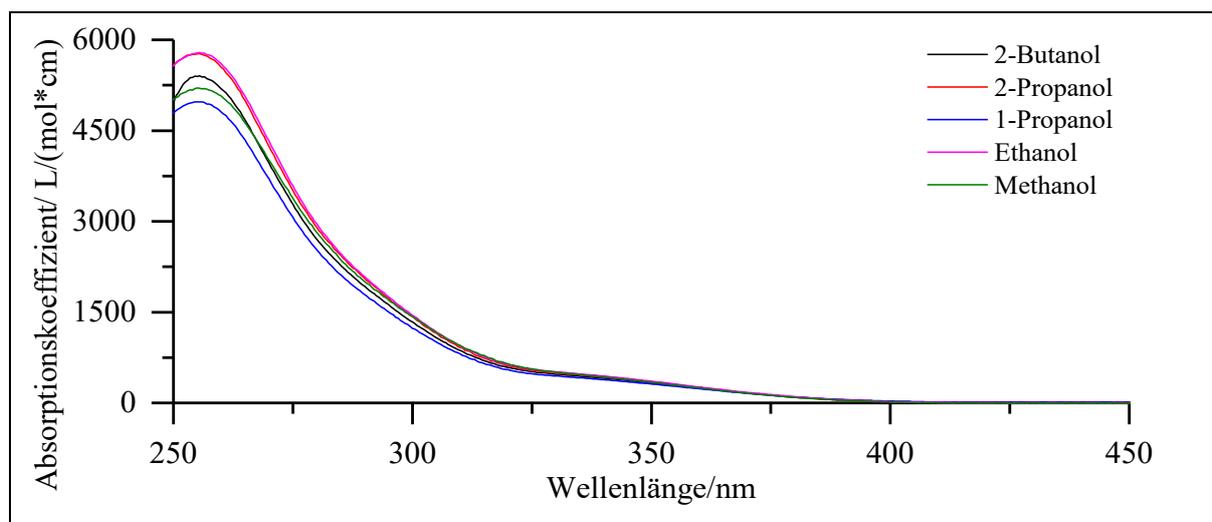


Abb. 67: Absorptionsspektren von α C-NB in verschiedenen protischen Lösemitteln

Im Vergleich zu den Absorptionsspektren in den aprotischen Lösemitteln sind die Unterschiede in der Lage und Höhe des Absorptionsmaximums für die protischen Lösemittel geringer ausgeprägt, aber deutlich stärker als bei den uncarboxylierten Verbindungen. Dies kann durch Unterschiede in der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und durch mögliche Deprotonierung der Carboxy-Gruppe erklärt werden. Die maximale Differenz im Maximum liegt bei ca. 800 L/(mol*cm). Da das Absorptionsmaximum im Vergleich zur Bestrahlungswellenlänge weit entfernt ist, gibt es keine signifikante Korrelation zwischen der Lage des Absorptionsmaximums und der Höhe des Absorptionskoeffizienten bei 385 nm. Es wird aus diesen Gründen auf eine graphische Auftragung der beiden Faktoren verzichtet.

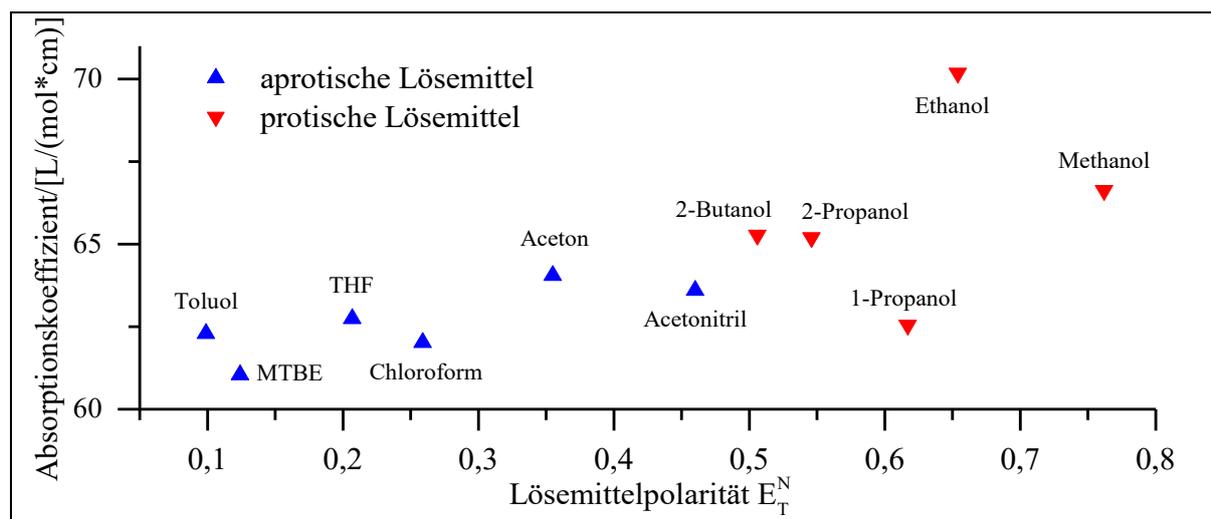


Abb. 68: Absorptionskoeffizient von $\alpha\text{C-NB}$ bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

Die graphische Darstellung der Absorptionskoeffizienten von $\alpha\text{C-NB}$ bei 385 nm sind in **Abb. 68** gegeben. Anzumerken ist, dass sich die Absorptionskoeffizienten sowohl im Vergleich zu **NB** als auch zu den anderen Schutzgruppen relativ geringfügig unterscheiden. Es gibt einen leicht steigenden Trend mit der Lösemittelpolarität. Dieser Trend war für **NB** in den aprotischen Lösemitteln deutlich stärker ausgeprägt. Andere Schutzgruppen weisen in den protischen Lösemitteln die geringsten Schwankungen auf, in 1-Propanol und Ethanol sind diese aber bei $\alpha\text{C-NB}$ besonders stark.

Tab. 24: Absorptionskoeffizient und Absorption von $\alpha\text{C-NB}$ bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

	E_T^N	ϵ_{385}^a [$\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$]	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel } a}$
Toluol	0.099	62.3	0.350
MTBE	0.124	61.0	0.344
THF	0.207	62.7	0.352
Chloroform	0.259	62.0	0.348
Aceton	0.355	64.0	0.358
Acetonitril	0.460	63.6	0.355
2-Butanol	0.506	65.3	0.363
2-Propanol	0.546	65.2	0.363
1-Propanol	0.617	62.5	0.351
Ethanol	0.654	70.2	0.384
Methanol	0.762	66.6	0.369

a) Daten werden aus der Absorbanz der 3 mM Lösungen berechnet.

Die Absorptionen in den verschiedenen Lösemitteln sind relativ gesehen gleich. Der größte Unterschied kann von MTBE zu Ethanol beobachtet werden. Der Unterschied beträgt dabei ca. 10 %. Generell ist der Absorptionskoeffizient von $\alpha\text{C-NB}$ im Vergleich zu **NB** um ca. 10

L/(mol*cm), also ca. 15 %, größer. Die Absorption der Lösung ist aufgrund der höheren Konzentration im Vergleich zu **NB** deutlich größer.

Die Bestrahlungsdauer für **α C-NB** ist im Vergleich zu den oben untersuchten Verbindungen relativ lang, insbesondere in Toluol und Chloroform. Um die Reproduzierbarkeit der GC-Messung und damit der Belichtungsexperimente zu erhöhen, wird wie auch schon für **MB-DNB** eine Probenkonzentration von 3 mM anstelle von 1 mM gewählt. Diese wird auch für die weiteren α -carboxylierten Verbindungen **α C-MB-NB** & **α C-DM-NB** beibehalten.

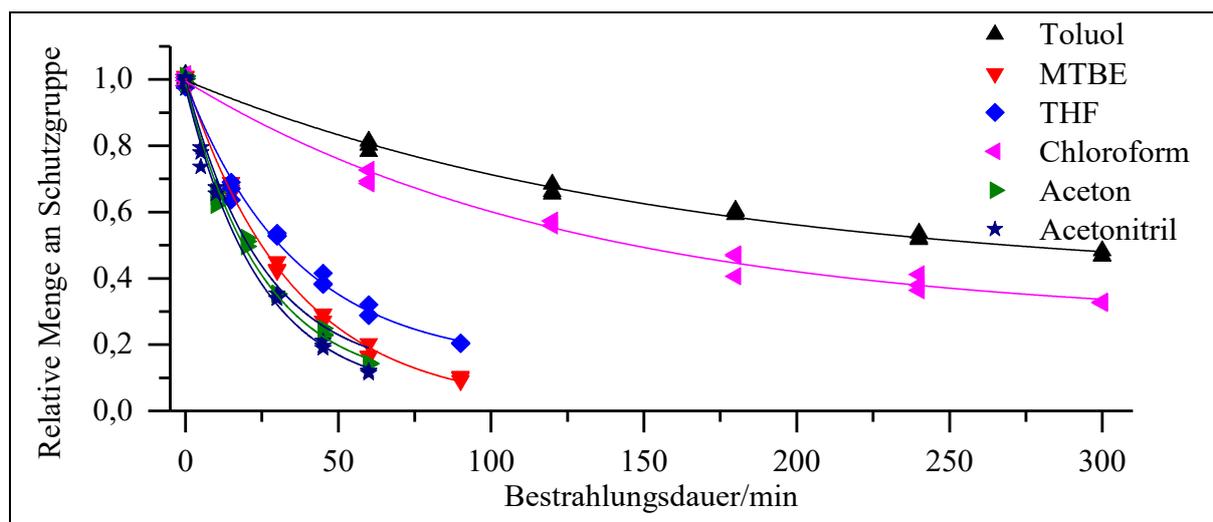


Abb. 69: Daten zum photolytischen Abbau von **α C-NB** bei 385 nm in verschiedenen aprotischen Lösemitteln

Der in **Abb. 69** graphisch dargestellte photolytische Abbau von **α C-NB** weist deutliche Unterschiede bezüglich der Lösemittel auf. Die Lösemittel MTBE, Aceton und Acetonitril weisen einen ähnlichen Zerfall auf. In THF ist der Abbau der Schutzgruppe etwas langsamer. Der Abbau ist in Toluol und Chloroform deutlich langsamer. Die Halbwertszeit in Acetonitril beträgt 17.5 min und in Chloroform 145 min.

Tab. 25: Daten zum photolytischen Abbau von **α C-NB** bei 385 nm in verschiedenen aprotischen Lösemitteln

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=60\text{min})$
Toluol	0.099	0.99	0.388	-8.7	0.64	159	-4.0	81 %
MTBE	0.124	1.00	0.012	0.57	0.98	35.1	-27.8	19 %
THF	0.207	0.99	0.142	0.55	0.84	35.7	-23.4	30 %
Chloroform	0.259	0.99	0.266	1.24	0.72	129	-5.6	72 %
Aceton	0.355	0.99	0.075	-0.25	0.92	24.9	-36.9	16 %
Acetonitril	0.46	0.99	0.050	-0.10	0.93	24.4	-38.1	12 %

3. Hauptteil

Die Zerfallsgeschwindigkeit in Toluol und Chloroform ist ca. 9mal bzw. 6mal geringer als in Aceton oder Acetonitril. Dies spiegelt sich auch in der verbliebenen Menge an Schutzgruppe nach 60 min Bestrahlungsdauer wieder. In Aceton und Acetonitril sind nur 12 % bzw. 16 % vorhanden, wohingegen in Toluol noch 81 % unphotolysiert vorliegen. Selbst nach 300 min liegen in Toluol noch 47 % unphotolysiert vor.

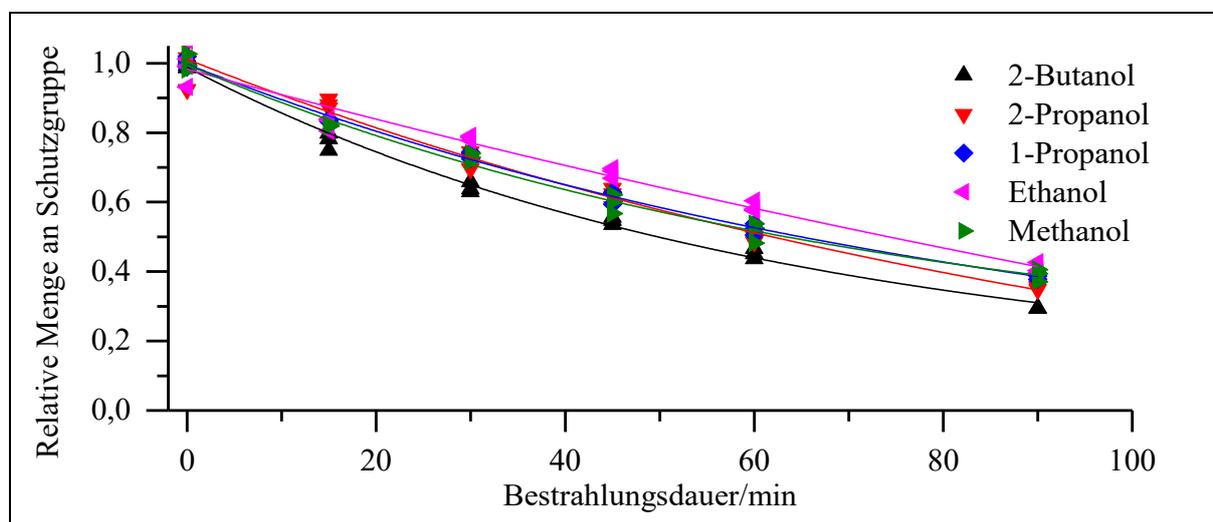


Abb. 70: Daten zum photolytischen Abbau von α C-NB bei 385 nm in verschiedenen protischen Lösemitteln

Auch in **Abb. 74** zeigt sich das bekannte Verhalten, dass die Unterschiede in der Photolyse in den protischen Lösemitteln relativ gering sind. Eine Abweichung von diesem Verhalten wäre aufgrund der Carboxy-Gruppe und ihrer unterschiedlich starken Wechselwirkung mit den protischen Lösemitteln, was sich in den Absorptionsspektren bemerkbar macht, möglich gewesen. In 2-Butanol erfolgt die Photolyse am schnellsten und in Ethanol am langsamsten. Der Kurvenverlauf für die anderen drei Alkohole ist fast identisch. Zu beachten ist jedoch, dass die Werte in Ethanol und 2-Propanol zum Zeitpunkt $t=0$ größere Messungenauigkeiten unterliegen als üblich und damit den Kurvenverlauf beeinflussen. Dies spiegelt sich auch in einem relativ schlechten Bestimmtheitsmaß in **Tab. 26** wieder.

Tab. 26: Daten zum photolytischen Abbau von α C-NB bei 385 nm in verschiedenen protischen Lösemitteln

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=60\text{min})$
2-Butanol	0.506	0.99	0.100	-3.2	0.93	62.4	-15.0	44 %
2-Propanol	0.546	0.97	-0.181	13	1.06	111	-9.6	52 %
1-Propanol	0.617	1.00	0.032	6.3	0.90	89.8	-10.0	53 %
Ethanol	0.654	0.97	-0.958	115	1.25	259	-4.8	58 %
Methanol	0.762	0.99	0.134	3.34	0.82	74.0	-11.1	52 %

Die Photolysegeschwindigkeiten von α C-NB in den protischen Lösemitteln liegen zwischen denen von Chloroform und THF, weisen also einen eher langsameren Zerfall auf. Vergleicht man jedoch die graphischen Darstellungen miteinander, so wird in den protischen Lösemitteln ein geringeres Abflachen des Kurvenverlaufs beobachtet. Außerdem werden in den protischen Lösemitteln größere Differenzen zwischen den Photolyseraten sichtbar. So ist die Photolyserate in 2-Butanol fast 3mal größer als in Ethanol. Wird die verbliebene Menge an α C-NB nach 60 min miteinander verglichen, so kann festgestellt werden, dass die Unterschiede den stark unterschiedlichen Photolyseraten nicht ganz folgen. So sind in 2-Butanol noch 44 % und in Ethanol 58 % vorhanden, obwohl die Photolyserate sich um einen Faktor von 3 unterscheiden. Dies kann damit erklärt werden, dass der Kurvenverlauf in Ethanol nicht so stark abflacht wie 2-Butanol. Ebenfalls muss beachtet werden, dass das Bestimmtheitsmaß in Ethanol und 2-Propanol ebenfalls ungewöhnlich gering ist.

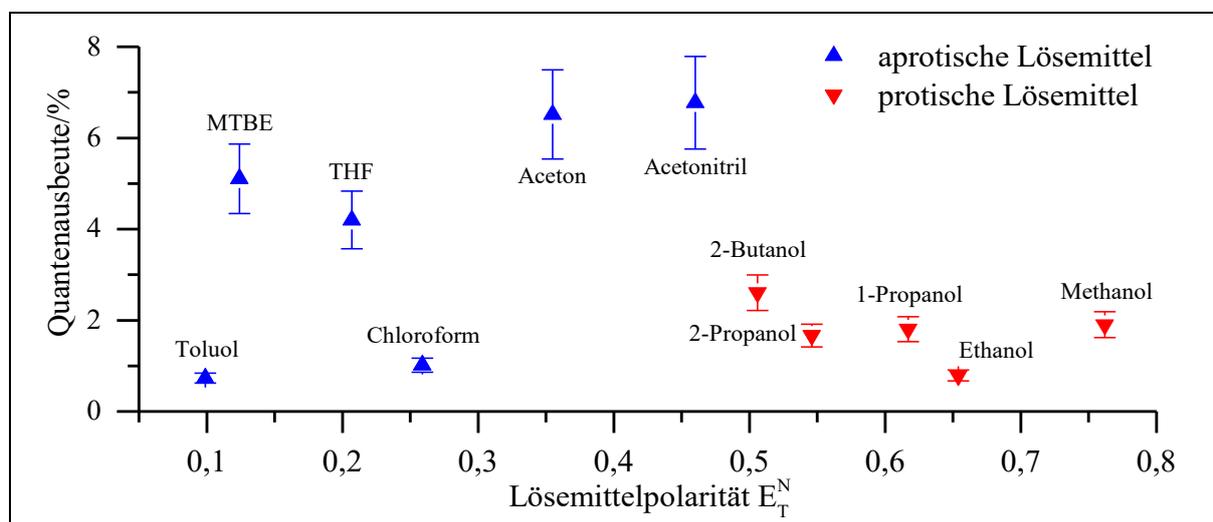


Abb. 71: Quantenausbeute von α C-NB bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

Die in **Abb. 71** dargestellten Zusammenhänge zwischen Quantenausbeute und Lösemittelpolarität zeigen keinen eindeutigen Trend. Es kann festgestellt werden, dass Toluol und Chloroform jeweils Minima darstellen. Die Paare MTBE & THF sowie Aceton & Acetonitril zeigen im Gegensatz deutlich höhere Quantenausbeuten. Die Alkohole setzen nicht an die Photolyserate von Aceton und Acetonitril an. α C-NB zerfällt in den Alkoholen deutlich langsamer als in den meisten aprotischen Lösemitteln, jedoch schneller als in Toluol und Chloroform. 2-Butanol stellt ein Maximum dar. Mit Ausnahme von Ethanol, über welches man aus oben genannten Gründen nur bedingt Aussagen treffen kann, zeigen sich in den anderen Alkoholen keinen signifikanten Unterschied.

Tab. 27: Quantenausbeute, relative Zerfallsraten und Absorption von α C-NB zu Toluol in verschiedenen Lösemitteln

	E_T^N	relative Zerfallsrate	relative Absorption	Quantenausbeute
Toluol	0.099	1.00	1.00	0.7 %
MTBE	0.124	6.87	0.98	5.1 %
THF	0.207	5.78	1.01	4.2 %
Chloroform	0.259	1.39	1.00	1.0 %
Aceton	0.355	9.12	1.02	6.5 %
Acetonitril	0.46	8.78	1.01	6.8 %
2-Butanol	0.506	3.70	1.04	2.6 %
2-Propanol	0.546	2.36 ^a	1.04	1.7 % ^a
1-Propanol	0.617	2.48	1.00	1.8 %
Ethanol	0.654	1.19	1.10	0.8 % ^a
Methanol	0.762	2.75	1.05	1.9 %

a) Bestimmtheitsmaß ist relativ gering.

Die in **Tab. 27** dargestellten Werte untermauern die oben genannten Aussagen. Die Quantenausbeute von α C-NB erreicht in Aceton und Acetonitril ihr Maximum von ca. 6.5 %. Für NB war die maximale Quantenausbeute ebenfalls in Acetonitril mit einem Wert von 7.4 %. In Acetonitril kann zwischen NB und α C-NB kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die Quantenausbeute sind in der Regel bei α C-NB niedriger als bei NB. In den Alkoholen liegt die Quantenausbeute bei ca. 2 %, wohingegen in Toluol nur ein Wert von 0.7 % erreicht wird. Wiederholt kann gesagt werden, dass kein eindeutiger Trend bei der Lösemittelabhängigkeit der Photolyse von α C-NB zu sehen ist. Bei NB wird hingegen eine steigende Quantenausbeute mit steigender Lösemittelpolarität beobachtet. Bei beiden Verbindungen wird ein Abfall der Quantenausbeute beim Wechsel von Acetonitril zu protischen Lösemitteln festgestellt. Die starken Abweichungen der Quantenausbeute von α C-NB sowohl in Toluol als auch Chloroform kann damit erklärt werden, dass beide Lösemittel keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Dies würde bei der α -carboxylierten Verbindung zu einer starken Änderung in der Stabilisierung der beteiligten Zustände führen. Dabei kann es potentiell zu einer verminderten *aci*-Nitro-Tautomerie verglichen mit NB kommen. Es wurde eine Korrelation mit der Lösemittel *Donor Number* und der Quantenausbeute geprüft. Die *Donor Number* ist dabei eine Parametrisierung für die Fähigkeit des Lösemittels Elektronenpaare zu donieren und korreliert mit der Fähigkeit Protonen aufzunehmen. Die Regression liefert jedoch keine besseren Korrelationen und wird deshalb nicht abgebildet. Die Abweichung von Toluol kann, wie oben schon erwähnt, auch von der starken Polarisierbarkeit des Aromaten herrühren.

3.1.5.7. Untersuchung von Lösemittleffekten in der Photolyse von 2-Acetoxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)essigsäure

Es folgt die Untersuchung der in α -Position carboxylierten Piperonyl-Schutzgruppe 2-Acetoxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)essigsäure (α C-MB-NB). Hierbei handelt es sich um eine bathochrom absorbierende Verbindung, welche schon intensiv in unserem Arbeitskreis untersucht wurde.

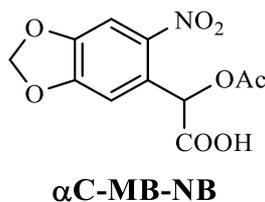


Abb. 72: Schematische Darstellung von α C-MB-NB

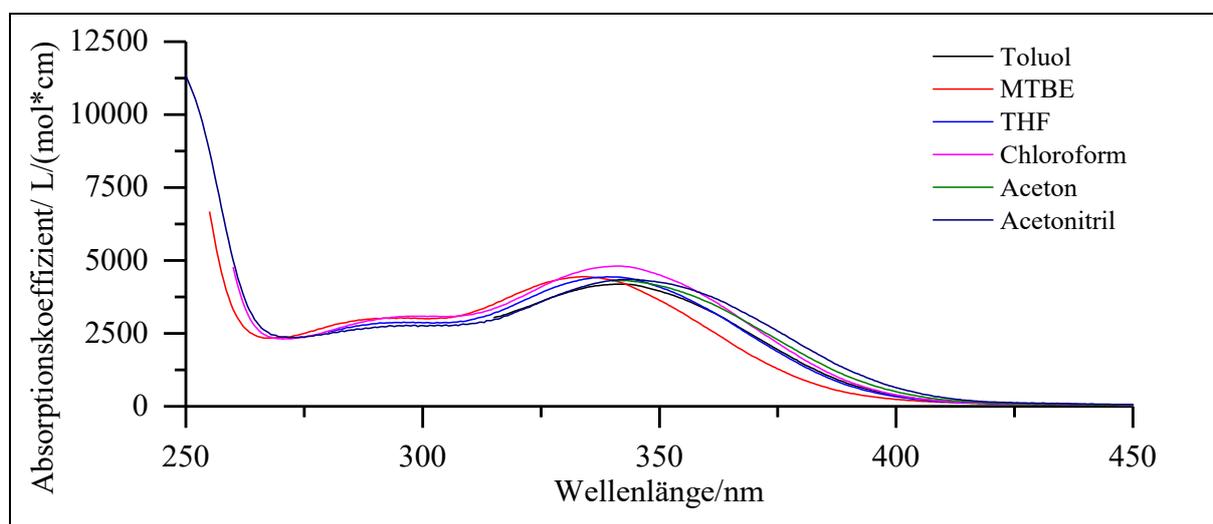


Abb. 73: Absorptionsspektren von α C-MB-NB in verschiedenen aprotischen Lösemitteln

In **Abb. 73** sind die Absorptionsspektren von α C-MB-NB in aprotischen Lösemitteln dargestellt. Die Absorptionsspektren von α C-MB-NB unterscheiden sich im Vergleich zu den Absorptionsspektren von MB-NB (**Abb. 37**) relativ wenig voneinander. Die größte hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums bei der α -carboxylierten Verbindung wird in MTBE und die größte bathochrome in Acetonitril beobachtet. Die Höhe des Hauptmaximums ist wie auch schon bei α C-NB für das uncarboxylierte Derivat größer. Dieses liegt für α C-MB-NB bei ca. 4400 bis 4800 L/(mol*cm) und für MB-NB bei ca. 5500 L/(mol*cm).

3. Hauptteil

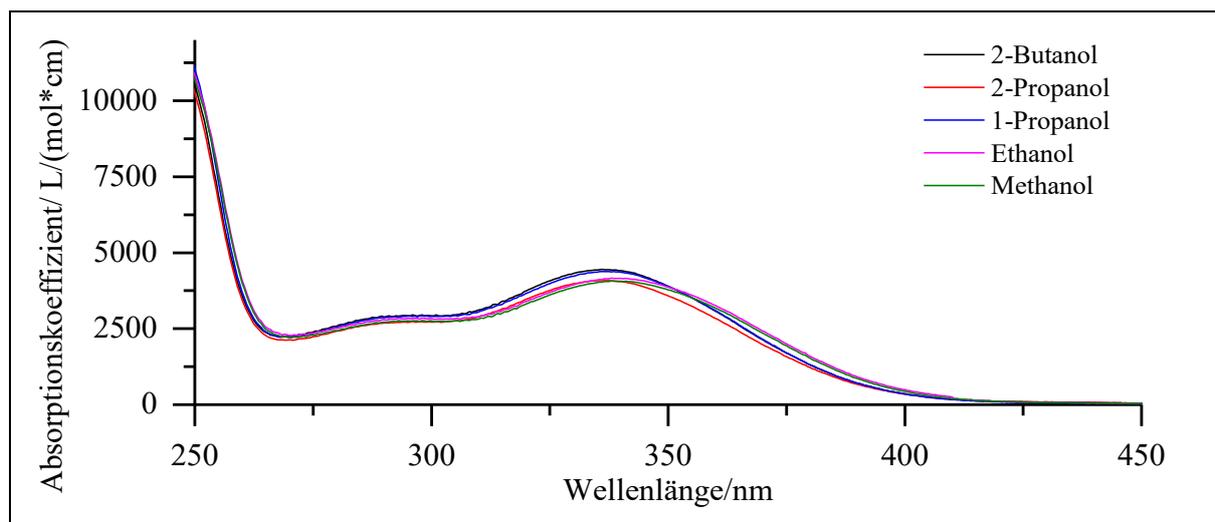


Abb. 74: Absorptionsspektren von $\alpha\text{C-MB-NB}$ in verschiedenen protischen Lösemitteln

Die Absorptionsspektren ändern sich in den protischen Lösemitteln geringfügiger als in den aprotischen Lösemitteln. Der Absorptionskoeffizient im Maximum liegt bei ca. 4300 L/(mol*cm). Folgend sind die Absorptionskoeffizienten und die Lage der Absorptionsmaxima von $\alpha\text{C-MB-NB}$ in den Lösemitteln verschiedener Polarität dargestellt (**Abb. 75**).

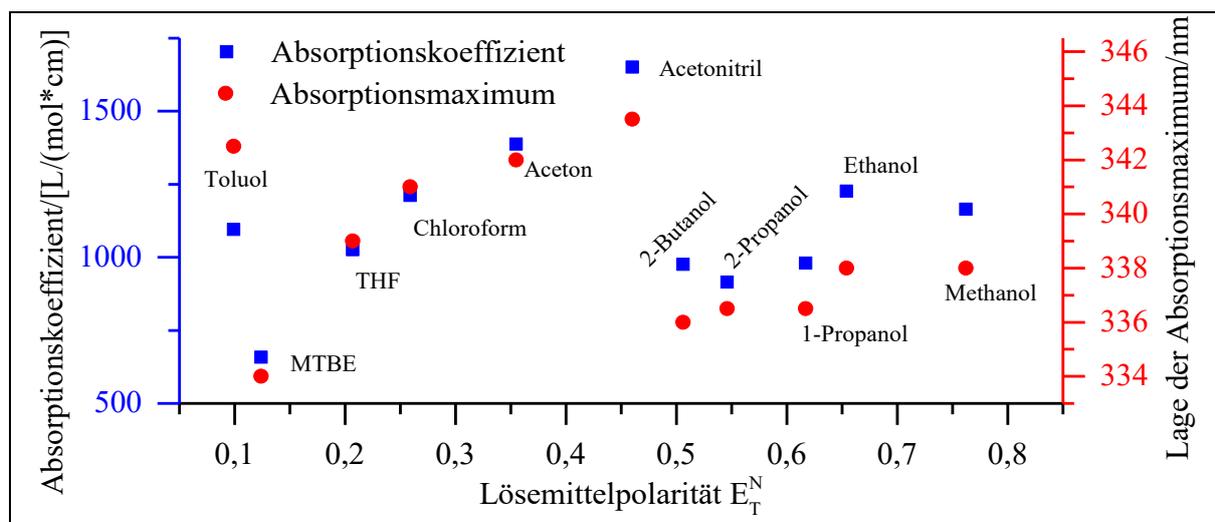


Abb. 75: Absorptionskoeffizient und Lage des Absorptionsmaximums von $\alpha\text{C-MB-NB}$ bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

Tab. 28: Absorptionskoeffizient und Lage des Absorptionsmaximums von $\alpha\text{C-MB-NB}$ in verschiedenen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	ϵ_{385} [L/(mol*cm)]	Absorptions- maximum/nm
Toluol	0.099	1095	342.5
MTBE	0.124	658	334.0
THF	0.207	1026	339.0
Chloroform	0.259	1211	341.0
Aceton	0.355	1387	342.0

	E_T^N	ϵ_{385} [L/(mol*cm)]	Absorptions- maximum/nm
Acetonitril	0.460	1651	343.5
2-Butanol	0.506	976	336.0
2-Propanol	0.546	915	336.5
1-Propanol	0.617	980	336.5
Ethanol	0.654	1226	338.0

Die Korrelation zwischen der Lage des Absorptionsmaximums und des Absorptionskoeffizienten bei 385 nm ist deutlich zu erkennen. Die Lage des Maximums variiert von 334 nm in MTBE bis 343.5 nm in Acetonitril. Ebenso wird eine positive Korrelation zwischen der Lösemittelpolarität und dem Absorptionskoeffizienten beobachtet. Dabei stellt das Lösemittel Toluol einen deutlichen Ausreißer dar. In den Alkoholen werden beide Korrelationen auf niedrigerem Niveau fortgeführt. Es werden Unterschiede im Absorptionskoeffizient um einen Faktor von ca. 2.5 für MTBE zu Acetonitril erreicht (**Tab. 28**).

Die Photolyse von α C-MB-NB wird mit einer Konzentration von 3 mM durchgeführt. Aufgrund der hohen Absorbanz bei diesen Konzentrationen ist die Absorption nahe 100 %. Deshalb sind die Unterschiede in der Absorption zwischen den verschiedenen Lösemitteln gering und werden vernachlässigt.

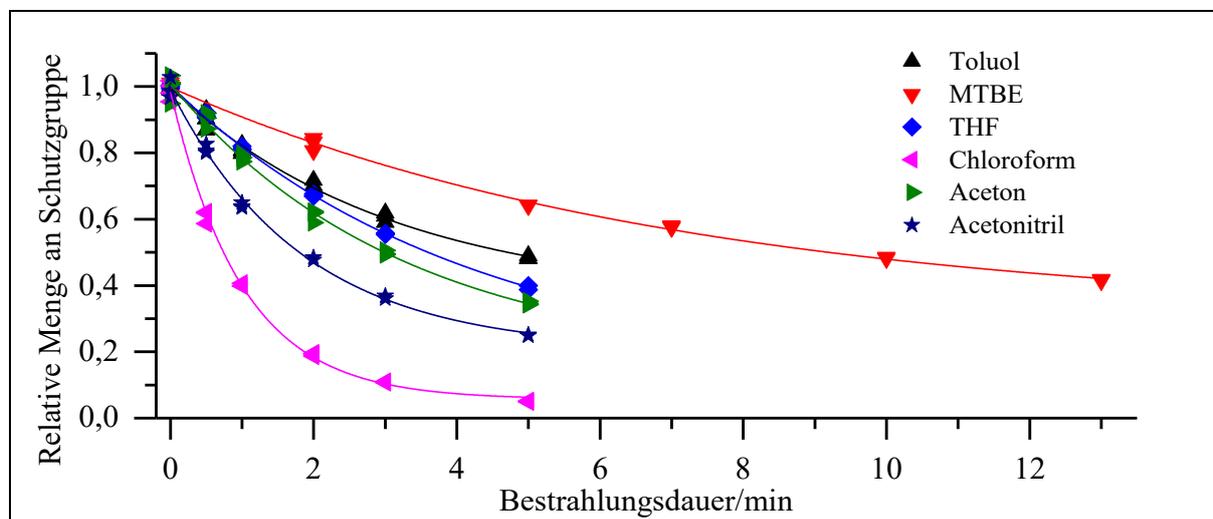


Abb. 76: Daten zum photolytischen Abbau von α C-MB-NB in verschiedenen aprotischen Lösemitteln bei 385 nm

In **Abb. 76** sind die Messdaten der Photolyse graphisch aufgetragen. Es können Lösemittelfekte beobachtet werden. Die schnellste Photolyse von α C-MB-NB kann in Chloroform, die langsamste in MTBE beobachtet werden. In THF, Aceton und Acetonitril verläuft die Photolyse relativ ähnlich. Die Halbwertzeiten unterscheiden sich wegen der vorherrschenden Effekte stark voneinander. In Chloroform ist diese bei 0.7 min, in Toluol schon bei 4.7 min und in MTBE

3. Hauptteil

bei 9.1 min erreicht. Es kann eine positive Korrelation zwischen Photolyserate und Polarität festgestellt werden, wobei die Lösemittel Chloroform und Toluol positive Ausreißer darstellen.

Tab. 29: Daten zum photolytischen Abbau von α C-MB-NB in verschiedenen aprotischen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=5\text{min})$
Toluol	0.099	0.99	0.362	0.04	0.63	3.09	-203	49 %
MTBE	0.124	1.00	0.309	-0.37	0.73	7.17	-101	65 %
THF	0.207	1.00	0.130	0.16	0.84	4.19	-201	40 %
Chloroform	0.259	1.00	0.056	-0.02	0.95	1.00	-943	6 %
Aceton	0.355	0.99	0.165	0.11	0.81	3.25	-251	35 %
Acetonitril	0.46	1.00	0.205	-0.05	0.81	1.84	-440	26 %

Die Photolyseraten unterscheiden sich stark voneinander. In MTBE wird eine Photolyserate von $f'(0) = -101 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ und in Chloroform eine von $f'(0) = -943 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ erreicht (**Tab. 29**). Die zweitschnellste Photolyse im Lösemittel Acetonitril ist immer noch nur halb so groß wie in Chloroform. In MTBE ist die Photolyse halb so schnell wie im darauffolgenden THF. Die Photolyserate in Toluol und THF sind gleich groß, aber die verbliebene Menge der photolabilen Verbindung nach 5 min unterscheidet sich von 49 % zu 40 %. Deshalb wird angenommen, dass die Photolyserate in Toluol aufgrund von Artefakten des Fits bzw. Messfehlern niedriger ist. Durch das starke Abflachen des Zerfalls in Toluol würde der Fit auch nicht dem vollständigen Zerfall entgegenstreben, sondern sich 37 % annähern. Nach 5 min sind in MTBE noch 65 % und in Chloroform nur 6 % α C-MB-NB vorhanden.

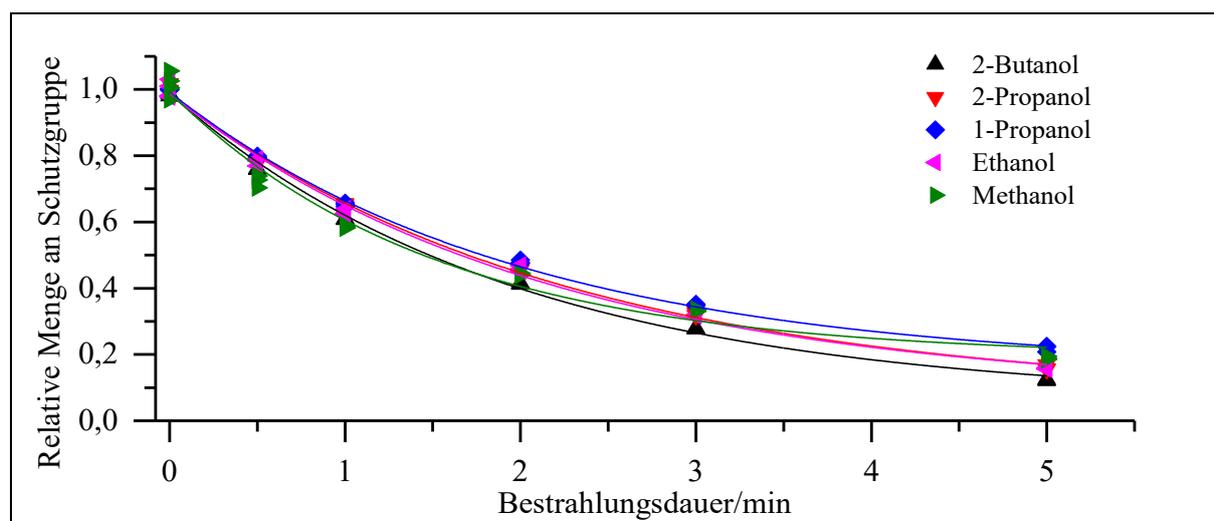


Abb. 77: Daten zum photolytischen Abbau von α C-MB-NB in verschiedenen protischen Lösemitteln bei 385 nm

Die graphische Auftragung in **Abb. 77** zeigt die Photolyse in protischen Lösemitteln. Beim carboxyliertem α C-NB werden relativ große Effekte in den protischen Lösemitteln festgestellt. Dies ist hier bei α C-MB-NB nicht der Fall. Die Photolyserate in Methanol ist zu Beginn am höchsten, nach 5 min jedoch am niedrigsten. Die Photolysegeschwindigkeiten in den Alkoholen sind mit denen in Acetonitril vergleichbar. Die Halbwertszeiten liegen bei ca. 1.6 min.

Tab. 30: Daten zum photolytischen Abbau von α C-MB-NB in verschiedenen protischen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=5\text{min})$
2-Butanol	0.506	1.00	0.062	-0.05	0.95	1.98	-481	14 %
2-Propanol	0.546	1.00	0.073	-0.03	0.93	2.24	-415	17 %
1-Propanol	0.617	1.00	0.157	-0.01	0.84	2.01	-420	23 %
Ethanol	0.654	0.99	0.081	-0.02	0.92	2.15	-426	17 %
Methanol	0.762	0.98	0.192	-0.07	0.84	1.51	-554	22 %

Für die Lösemittel 2-Propanol, 1-Propanol und Ethanol sind keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Abbauraten vorhanden. In 2-Butanol und Methanol sind die Abbauraten jeweils höher. Werden die verbliebenen Mengen der photolabilen Verbindung nach 5 min hinzugezogen, so wird kein Trend beobachtet. Es zeigt sich jedoch, dass die verbliebene Menge an α C-MB-NB in Methanol gleich hoch wie in 1-Propanol ist, obwohl es in Methanol die höchste Photolyserate besitzt. Das Bestimmtheitsmaß ist in Methanol mit 0.98 gering und der Fit würde nicht der vollständigen Freisetzung entgegenstreben. Deshalb sind die Ergebnisse in Methanol mit größerer Ungenauigkeit behaftet.

Obwohl die Photolysegeschwindigkeit in protischen Lösemittel und Acetonitril fast gleich sind, ist die verbliebene Menge an Schutzgruppe nach 5 min um 3 – 12 % niedriger.

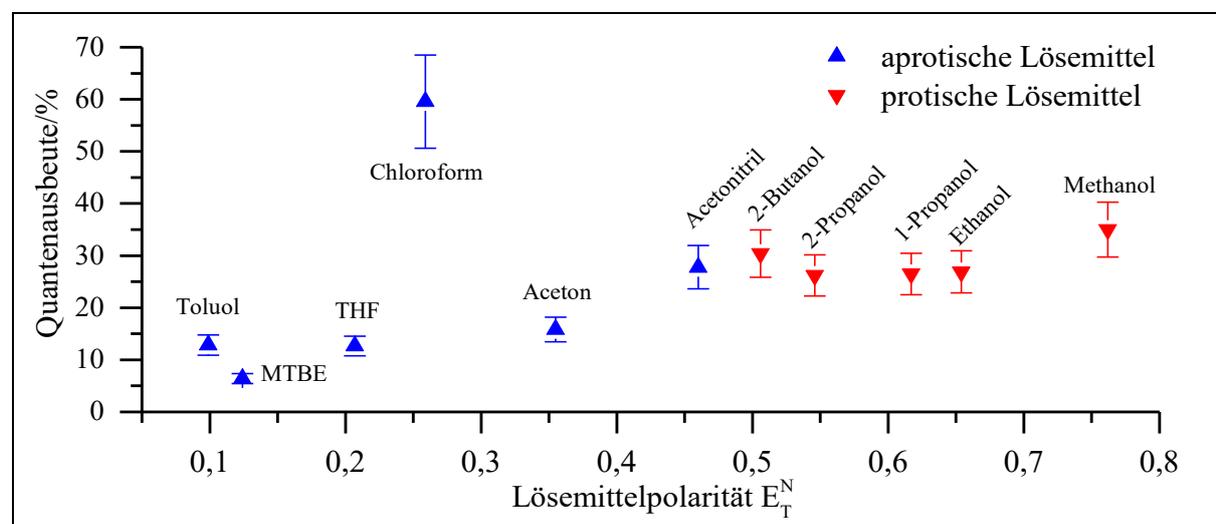


Abb. 78: Quantenausbeute von α C-MB-NB bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

In **Abb. 78** ist deutlich das Maximum der Quantenausbeute in Chloroform zu erkennen. In MTBE wird ein Minimum gefunden. Die protischen Lösemittel schließen sich dem Niveau der Quantenausbeute in Acetonitril an und zeigen bis auf Methanol keine signifikanten Unterschiede.

Tab. 31: Quantenausbeute, relative Zerfallsraten von α C-MB-NB zu Toluol in verschiedenen Lösemitteln

	E_T^N	relative Zerfallsrate	Quantenausbeute
Toluol	0.099	1.00	13 %
MTBE	0.124	0.50	6.4 %
THF	0.207	0.99	13 %
Chloroform	0.259	4.64	60 %
Aceton	0.355	1.23	16 %
Acetonitril	0.46	2.16	28 %
2-Butanol	0.506	2.37	30 %
2-Propanol	0.546	2.04	26 %
1-Propanol	0.617	2.06	27 %
Ethanol	0.654	2.09	27 %
Methanol	0.762	2.73 ^a	35 % ^a

a) Bestimmtheitsmaß ist relativ gering.

Aufgrund der Totalabsorption der Lösungen sind die Verhältnisse zwischen den Zerfallsraten und den Quantenausbeuten gleich (**Tab. 31**). In Chloroform kann ein Maximum der Quantenausbeute von 60 % erreicht werden. Die photochemische Reaktivität der Verbindung sinkt in MTBE drastisch und es wird lediglich eine Quantenausbeute von ca. 6 % erreicht. Die Quantenausbeute in THF und Toluol sind mit ca. 13 % gleich groß. In Acetonitril und den protischen Lösemitteln wird mit Ausnahme von Methanol eine Quantenausbeute zwischen 26 – 30 % erreicht. *H. Görner* et al. ermittelte eine Quantenausbeute von 23 % in einer luftgesättigten Lösung in Acetonitril bei 254 nm^[19]. Da die Lösung hier mit Stickstoff entgast wurde, kann dies die höhere Quantenausbeute erklären, da es nicht zum Quenchen durch Sauerstoff kommt.

Bei Betrachtung von **Abb. 78** wird festgestellt, dass die α -carboxylierte Verbindung α C-MB-NB einen inversen Trend im Vergleich zu MB-NB zeigt. Dabei wurde aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit angenommen, dass es wie bei MB-NB, DM-NB und MB-DNB zu einem Abfall der Quantenausbeute mit steigender Lösemittelpolarität kommt. Dies kann hier nicht beobachtet werden. Des Weiteren kann ein Maximum der Quantenausbeute in Chloroform festgestellt werden, welches hingegen bei MB-NB und MB-DNB in THF gefunden wird. Der Anstieg der Quantenausbeute mit der Lösemittelpolarität kann mit Hilfe der Änderung im H-Transfer wie bei NB erklärt werden. Die Abweichung der Quantenausbeute in Toluol und Chloroform kann

damit erklärt werden, dass es die einzigen Lösemittel sind, welche keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Die Abweichung von $\alpha\text{C-MB-NB}$ in Toluol und Chloroform kann auch bei $\alpha\text{C-NB}$ beobachtet werden, nur, dass die Richtung der Abweichung unterschiedlich ist. Dadurch kommt es bei $\alpha\text{C-MB-NB}$ im Gegensatz zu $\alpha\text{C-NB}$ zu einer Stabilisierung der zur Reaktion führenden Zustände. Auf die Sonderstellung von Toluol als einziges aromatisches Lösemittel wird verwiesen.

3.1.5.8. Untersuchung von Lösemittelleffekten in der Photolyse von 2-Acetoxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure

Im Folgenden wird die Untersuchung der in α -Position carboxylierten Veratryl-Schutzgruppe 2-Acetoxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure ($\alpha\text{C-DM-NB}$) behandelt.

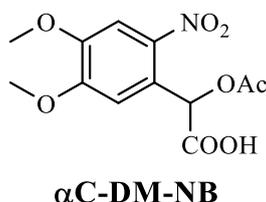


Abb. 79: Schematische Darstellung von $\alpha\text{C-DM-NB}$

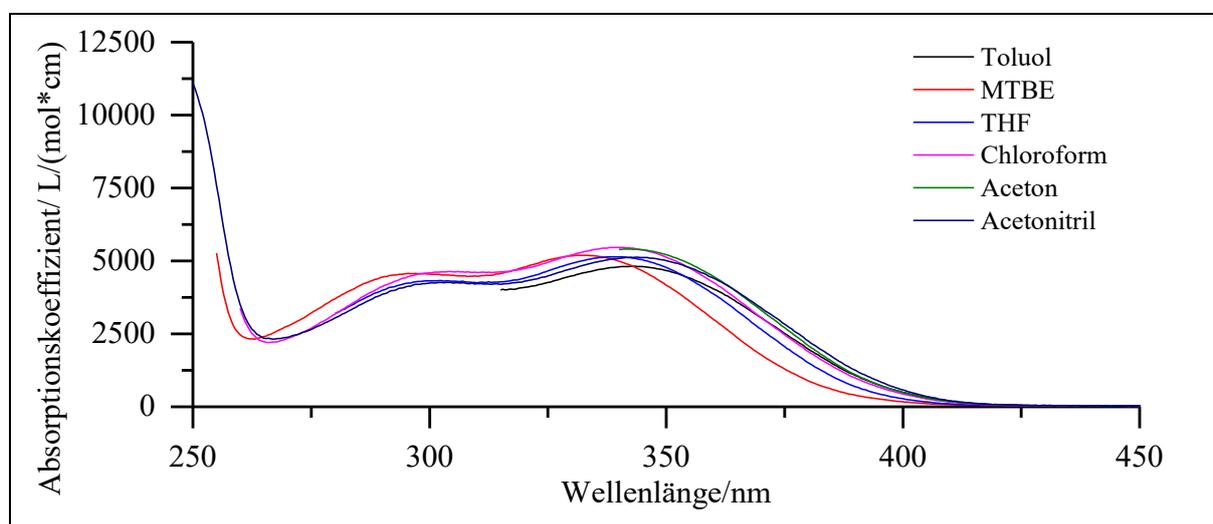


Abb. 80: Absorptionsspektren von $\alpha\text{C-DM-NB}$ in verschiedenen aprotischen Lösemitteln

Die Absorptionsspektren in den aprotischen Lösemitteln sind in **Abb. 80** und protischen in **Abb. 81** dargestellt. Es werden wie bei $\alpha\text{C-MB-NB}$ auch für $\alpha\text{C-DM-NB}$ geringere Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren als bei den nicht carboxylierten Derivaten beobachtet. Am deutlichsten unterscheidet sich das Spektrum in MTBE aufgrund einer starken hypsochromen Verschiebung, welche bisher bei allen Verbindungen beobachtet wurde. Ansonsten

3. Hauptteil

wird positive Solvatochromie beobachtet. Die Höhe des Maximums variiert dabei von 4800 bis 5500 L/(mol*cm). Die Absorptionskoeffizienten waren bei **DM-NB** mit Werten zwischen 6200 bis 7700 L/(mol*cm) deutlich größer.

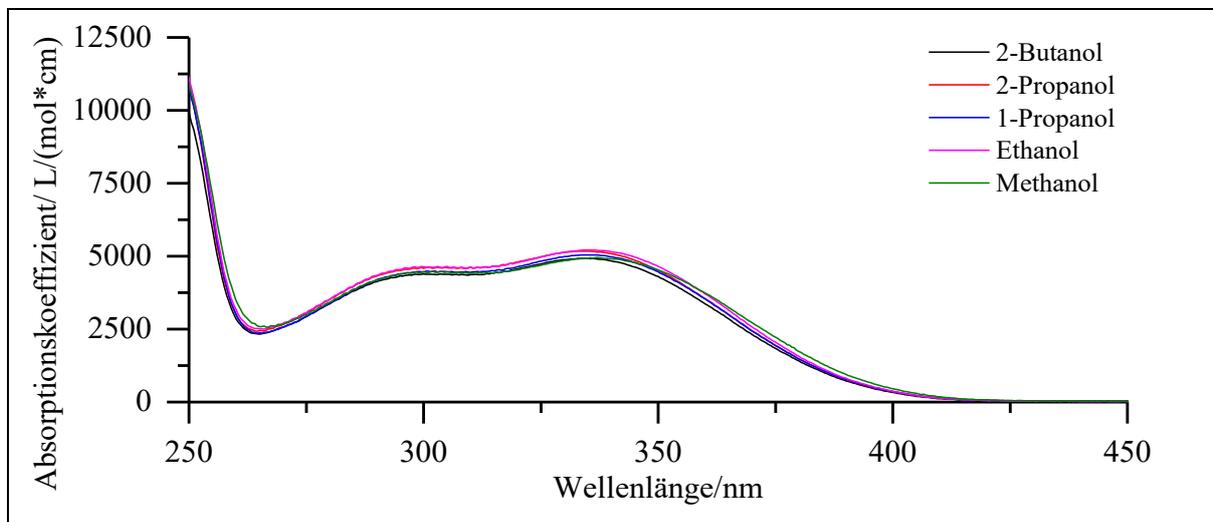


Abb. 81: Absorptionsspektren von α C-DM-NB in verschiedenen protischen Lösemitteln

Die Abweichungen der Absorptionskoeffizienten von α C-DM-NB in den protischen Lösemitteln sind relativ gering. Das Maximum liegt bei einem Wert von ca. 5000 L/(mol*cm). Im Folgenden ist der Verlauf des Absorptionskoeffizienten bei 385 nm und die Lage des Absorptionsmaximums gegen die Lösemittelpolarität aufgetragen (**Abb. 82**).

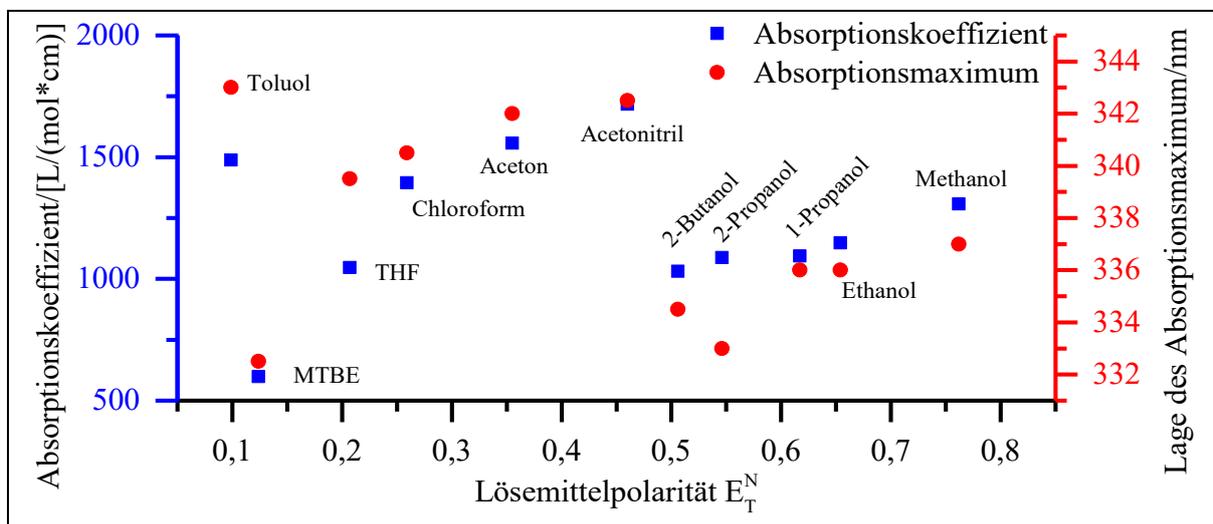


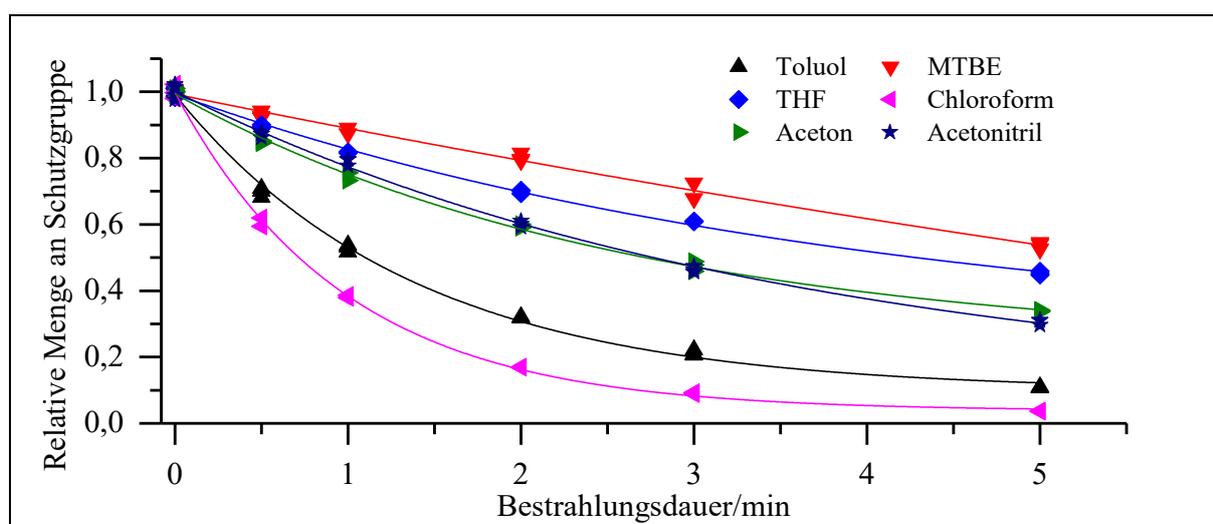
Abb. 82: Absorptionskoeffizient und Lage des Absorptionsmaximums von α C-DM-NB bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

Tab. 32: Absorptionskoeffizient und Lage des Absorptionsmaximum von α C-DM-NB in verschiedenen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	ϵ_{385} [L/(mol*cm)]	Absorptions- maximum/nm
Toluol	0.099	1488	343
MTBE	0.124	598	332.5
THF	0.207	1047	339.5
Chloroform	0.259	1395	340.5
Aceton	0.355	1557	342
Acetonitril	0.460	1717	342.5
2-Butanol	0.506	1032	334.5
2-Propanol	0.546	1087	333
1-Propanol	0.617	1094	336
Ethanol	0.654	1148	336
Methanol	0.762	1308	337

Eine positive Korrelation zwischen der Lösemittelpolarität, dem Absorptionskoeffizienten und dem Absorptionsmaximum ist vorhanden. Toluol weicht wie auch bei α C-MB-NB, MB-DNB und MB-NB von diesem Verhalten ab. Die Lage des bathochromen Maximums unterscheidet sich in MTBE bei 333 nm zu Acetonitril bei 343 nm um 10 nm. Die Absorptionskoeffizienten unterscheiden sich bei diesen Lösemitteln um einen Faktor von beinahe 3.

Die photolytische Untersuchung wird wie bei MB-DNB und den anderen carboxylierten Derivaten bei einer Konzentration von 3 mM anstelle von 1 mM durchgeführt. Bei diesen Konzentrationen ist I_{Abs}^{rel} bei 385 nm so hoch, dass die Änderung von I_{Abs}^{rel} in den verschiedenen Lösemitteln vernachlässigt werden kann.

**Abb. 83:** Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von α C-DM-NB in verschiedenen aprotischen Lösemitteln bei 385 nm

3. Hauptteil

In der graphischen Auftragung des photolytischen Abbaus von **α C-DM-NB** ist zu erkennen, dass die Photolyse in Chloroform am schnellsten und in MTBE am langsamsten verläuft. Dies deckt sich mit dem Photolyseverhalten von **α C-MB-NB**. Die Photolysen in Aceton und Acetonitril verlaufen fast gleich. Die Halbwertszeiten von **α C-DM-NB** und **α C-MB-NB** sind in Chloroform mit 0.7 min gleich. Diese steigt für **α C-DM-NB** in Toluol auf 1.1 min, in Aceton/Acetonitril auf 2.8 min und liegt in THF bei 4.2 min.

Tab. 33: Daten zum photolytischen Abbau von **α C-DM-NB** in verschiedenen aprotischen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3}$ min^{-1}	$f(t=5\text{min})$
Toluol	0.099	1.00	0.099	-0.02	0.91	1.38	-660	12 %
MTBE	0.124	0.99	-0.621	5.61	1.11	15.1	-74	54 %
THF	0.207	1.00	0.244	0.04	0.74	3.99	-186	46 %
Chloroform	0.259	1.00	0.038	0.00	0.96	0.98	-977	4 %
Aceton	0.355	1.00	0.229	0.00	0.77	2.62	-292	34 %
Acetonitril	0.46	1.00	0.077	0.21	0.87	3.54	-246	30 %

Der Faktor zwischen der geringsten und höchsten Photolyserate in MTBE und Chloroform beträgt 13 (**Tab. 33**). Die zweitschnellste Photolyserate in Toluol beträgt $f'(0) = -660 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Im Vergleich dazu beträgt diese in Chloroform $f'(0) = -977 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, was einer Steigerung von 50 % entspricht. Die verbliebene Menge der photolabilen Verbindung beträgt nach 5 min Photolyse bei 385 nm in MTBE 54 %, während in Chloroform zu diesem Zeitpunkt 96 % der Essigsäure freigesetzt worden sind. Die Photolyse in Aceton und Acetonitril von **α C-DM-NB** verläuft ähnlich, wobei eine Diskrepanz zwischen Abbaurrate und verbliebener Menge an Schutzgruppe nach 5 min beobachtet wird.

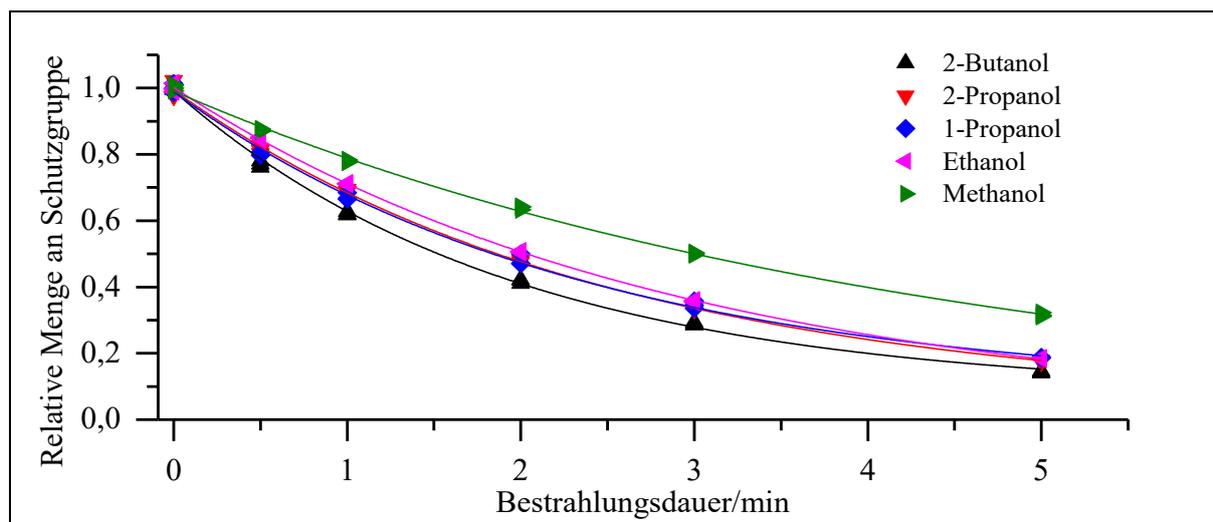


Abb. 84: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von α C-DM-NB in verschiedenen protischen Lösemitteln bei 385 nm

Die Photolyse in Gegenwart der aprotischen Lösemitteln verläuft in 2-Butanol am schnellsten und in Methanol am langsamsten (**Abb. 84**). Der Photolyseverlauf in 2-Propanol, 1-Propanol und Ethanol ist praktisch gleich. Die Photolyse in Methanol unterscheidet sich am deutlichsten von den Anderen. Somit unterscheidet sich die Photolyse in den Alkoholen wie bei α C-NB relativ stark voneinander. Die Halbwertszeiten liegen bei ca. 1.5 – 3 min und liegen damit ungefähr bei denen von Toluol und Acetonitril.

Tab. 34: Daten zum photolytischen Abbau von α C-DM-NB in verschiedenen protischen Lösemitteln bei 385 nm

	E_T^N	R^2	y_0	x_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$f(t=5\text{min})$
2-Butanol	0.506	1.00	0.081	-0.02	0.92	1.97	-469	15 %
2-Propanol	0.546	0.99	0.048	0.04	0.93	2.53	-369	18 %
1-Propanol	0.617	1.00	0.083	-0.01	0.91	2.37	-383	19 %
Ethanol	0.654	1.00	0.003	0.02	0.99	2.91	-341	18 %
Methanol	0.762	1.00	0.006	0.15	0.95	4.35	-219	32 %

Die Photolyseraten zeigen eine sinkende Tendenz mit der Lösemittelpolarität (**Tab. 34**). Die Zerfallsrate unterscheidet sich in 2-Butanol und Methanol um einen Faktor von 2, was für die protischen Lösemittel eine große Änderung darstellt. Vom Niveau der Raten schließen sich die protischen nicht an den aprotischen Lösemittel an; die Photolyseraten sind größer als in Acetonitril und Aceton. Die verbliebene Menge an α C-DM-NB nach 5 min beträgt in 2-Butanol 15 % und in Methanol 32 %.

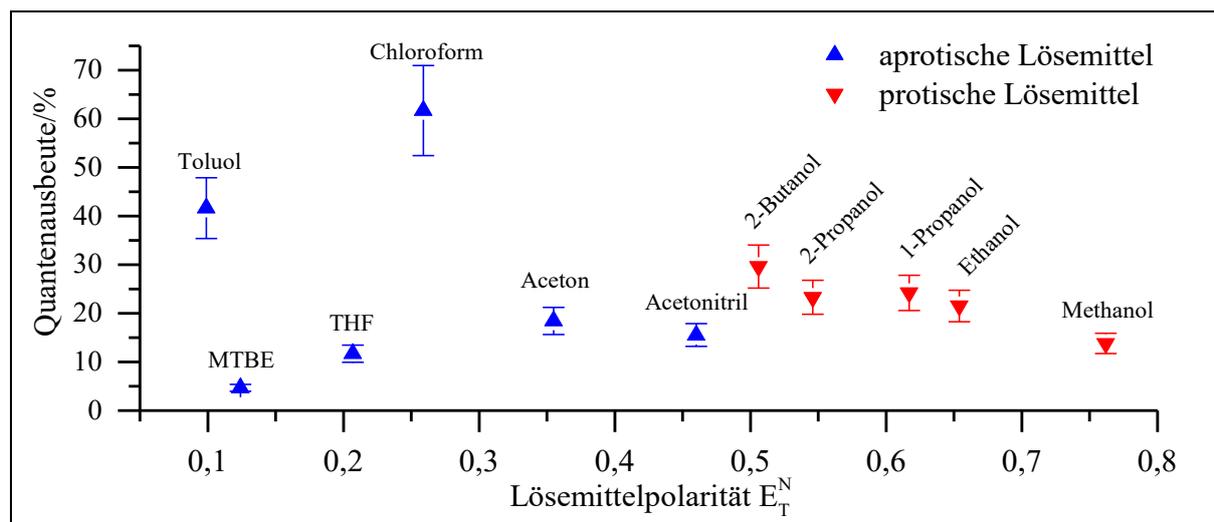


Abb. 85: Quantenausbeute von α C-DM-NB bei 385 nm in verschiedenen Lösemitteln

α C-DM-NB zeigt ein Maximum der Quantenausbeute in Chloroform. Die Quantenausbeute steigt in MTBE und Acetonitril zu Chloroform hin an. Es wird ein Minimum in MTBE festgestellt. Der Unterschied der Quantenausbeute in MTBE und Chloroform ist sehr groß. Es wird ein zweites Maximum in Toluol gefunden. Die Alkohole zeigen eine negative Korrelation zwischen der Lösemittelpolarität und der Quantenausbeute. Die Unterschiede zwischen den protischen Lösemitteln sind im Vergleich zu den vorher untersuchten Molekülen relativ groß. Ebenfalls ist die Quantenausbeute in 2-Butanol höher als in Acetonitril.

Tab. 35: Quantenausbeute, relative Zerfallsraten von α C-DM-NB zu Toluol in verschiedenen Lösemitteln

	E_T^N	relative Zerfallsrate	Quantenausbeute
Toluol	0.099	1.00	42 %
MTBE	0.124	0.11	4.7 %
THF	0.207	0.28	12 %
Chloroform	0.259	1.48	62 %
Aceton	0.355	0.44	18 %
Acetonitril	0.46	0.37	16 %
2-Butanol	0.506	0.71	30 %
2-Propanol	0.546	0.56	23 %
1-Propanol	0.617	0.58	24 %
Ethanol	0.654	0.52	22 %
Methanol	0.762	0.33	14 %

Bei diesen Messbedingungen beträgt I_{Abs}^{rel} in allen Lösemitteln 100 %. In **Tab. 31** werden deutliche Unterschiede in den Quantenausbeuten sichtbar. In MTBE wird eine Quantenausbeute von ca. 5 %, und in Chloroform von 62 % erreicht. Diese Werte unterscheiden sich kaum von

denen für **α C-MB-NB**. Die Quantenausbeute der dimethoxylierten Verbindung beträgt in Acetonitril 16 %. Nach *D.M. Bassani et al.* besitzt diese Verbindung in einer Wasser:Ethanol-Mischung (1:1) eine Quantenausbeute von $17 \pm 3 \%$ ^[66]. Dies konnte durch Bestimmung der Quantenausbeute in Ethanol auf 22 % bestätigt werden, wobei die Quantenausbeute zum polarerem Lösemittel Methanol hin abfällt. Die Effekte der Lösemittel auf die Quantenausbeute von **α C-DM-NB** ähneln denen von **α C-MB-NB**. Bei **α C-MB-NB** wird ebenfalls ein deutliches Maximum der Quantenausbeute in Chloroform festgestellt und eine kleinere positive Abweichung in Toluol. Deshalb greifen bei **α C-DM-NB** die gleichen Erklärungen wie bei **α C-MB-NB**. Es wird angenommen, dass sich Toluol und Chloroform, aufgrund ihrer mangelnden Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, von den anderen Lösemitteln unterscheiden. Wie bei **α C-MB-NB** kommt es im Gegensatz zu **α C-NB** zur Stabilisierung der reaktiven Zustände. Die Abweichung von Toluol kann auch aufgrund der Polarisierbarkeit des Lösemittels herrühren. Der Anstieg der Quantenausbeute von MTBE zu Acetonitril kann wie bei **α C-MB-NB** mit der Veränderung im H-Transfer erklärt werden. Der gegenläufige Effekt des *State Switchings* setzt sich erst in den protischen Lösemitteln durch.

3.1.6. Diskussion zu den Lösemittelleffekten

In **Kap. 3.1.4** wurden die Effekte von verschiedenen aprotischen und protischen Lösemitteln auf die Absorption und Quantenausbeute der Photolyse von 2-Nitrobenzyl-Derivaten untersucht. Die untersuchten Schutzgruppen sind in **Abb. 14** dargestellt. Die Wahl der Lösemittel erfolgte nach Kriterien, welche in **Kap. 3.1.4** dargelegt wurden, und insbesondere nach den E_T^N -Werten die nach *C. Reichardt* parametrisiert wurden. Die beobachteten Effekte werden hier z.T. wiederholt dargestellt und die Verbindungen miteinander verglichen.

Die untersuchten Lösemittel haben bei allen Verbindungen Effekte auf die Höhe der Absorptionskoeffizienten und die Lage ihrer Absorptionsmaxima aufgewiesen. Diese Effekte waren in den aprotischen Lösemitteln stärker als in den protischen ausgeprägt. Dabei wird eine positive Solvatochromie bei den bathochrom absorbierenden Schutzgruppen festgestellt. Die größte hypsochrome Verschiebung ist in der Regel in MTBE und die größte bathochrome Verschiebung in Acetonitril zu beobachten. Trotz der größeren Polarität ist die Lage des Maximums bei den meisten Derivaten in den protischen Lösemitteln hypsochromer als in Acetonitril. Der Lösemittelinfluss auf das Absorptionsspektrum ist exemplarisch für **MB-DNB** in MTBE, THF und Acetonitril in **Abb. 86** dargestellt.

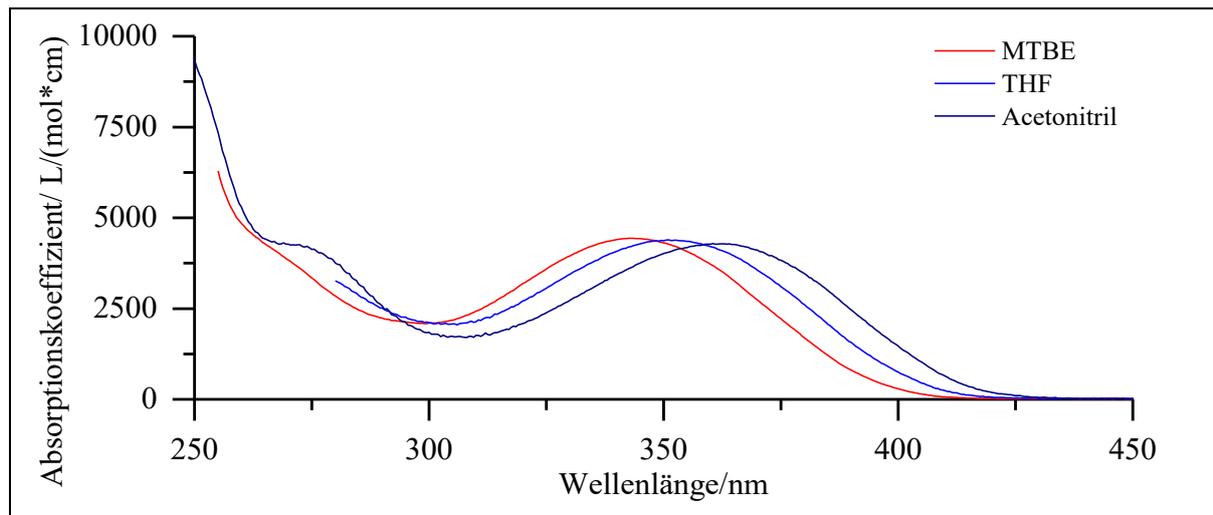


Abb. 86: Einfluss des Lösemittels auf die Lage des Absorptionsmaximums von **MB-DNB**

Für **MB-DNB** wird die stärkste Verschiebung des Absorptionsmaximums festgestellt. Die Lage des Maximums kann mit Hilfe des Lösemittels um bis zu 15 nm variiert werden. Dies stellt insbesondere bei der chromatischen Orthogonalität ein wichtiges Instrument dar, um die Verhältnisse der Absorption zweier Chromophore zu beeinflussen.

Bei der Photolyse der Schutzgruppen bei 385 nm werden große Lösemittelleffekte beobachtet. Dabei ist es möglich, die Zerfallsgeschwindigkeit und damit die Reaktivität von **DM-DNB** um einen Faktor von bis zu 16 zu variieren. Dies steht in Kontrast zur lösemittelunabhängigen Photolyse von **NB-Ald**.^[53] Die Effekte und Tendenzen der Lösemittel auf die Quantenausbeute der Verbindungen werden nun im Folgenden diskutiert.

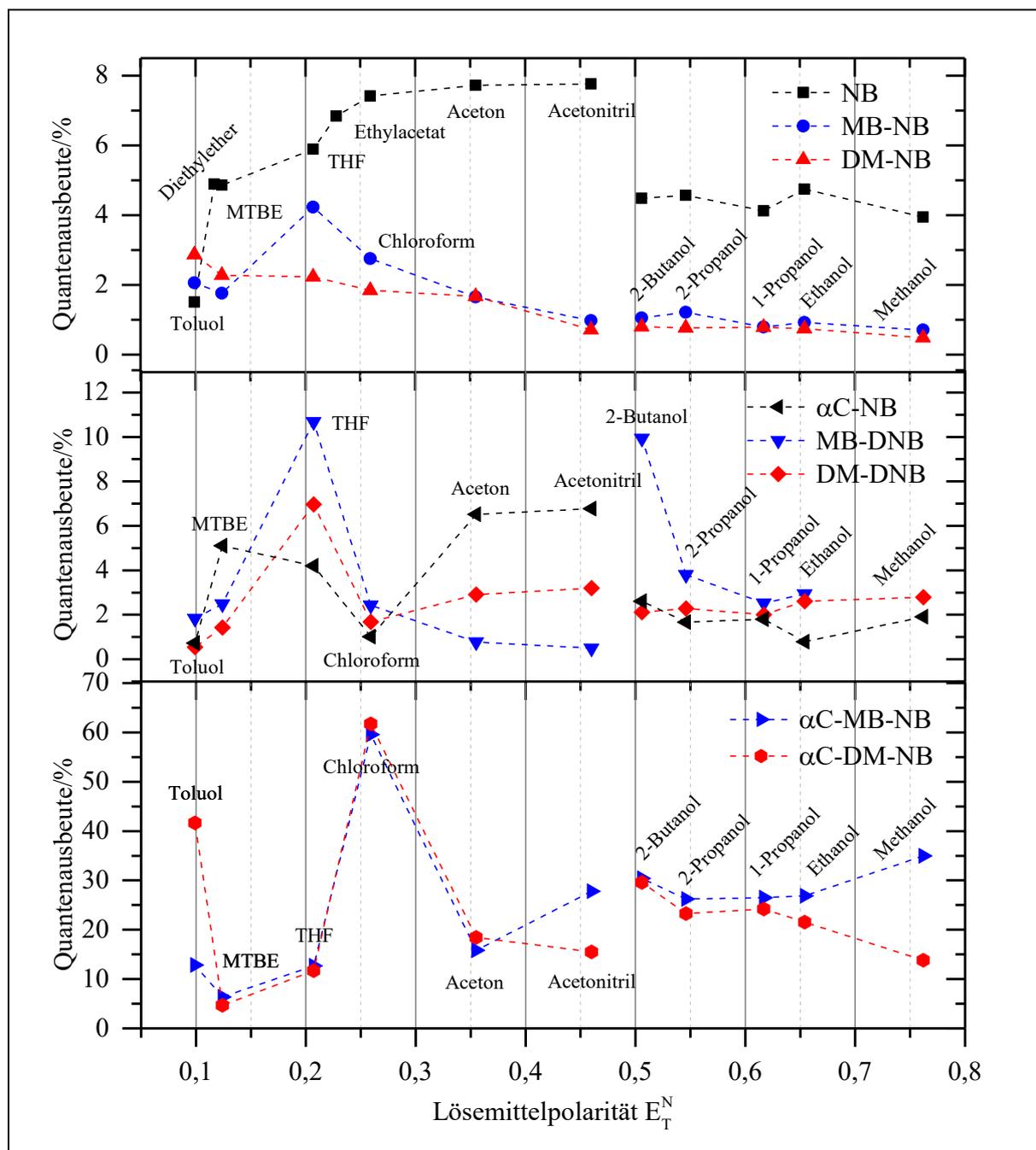


Abb. 87: Graphische Darstellung der Abhängigkeit von Lösemittel und Quantenausbeute

Die in den vorangegangenen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse haben gezeigt, dass es bei allen Verbindungen möglich ist, die Quantenausbeute durch das Lösemittel um ein Mehrfaches zu variieren. Ein einheitlicher Einfluss von Lösemitteln auf die Quantenausbeute von 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen wurde nicht gefunden. Es gibt keine Lösemittel-Skala oder Klassifizierung, welche für alle Verbindungen und Lösemittel eine einheitliche Korrelation feststellen kann. Dennoch gibt es für bestimmte Verbindungen übereinstimmende Beobachtungen. Dabei konnten die Beobachtungen hauptsächlich mit zwei gegenläufigen Effekten erklärt werden. Der erste erklärt den Anstieg der Quantenausbeute mit der Lösemittelpolarität. In Folge

dessen kommt es zu einer positiven Veränderung bei den Ratenkonstanten für den H-Transfer. Es besteht die Möglichkeit, dass sowohl die negative Rückreaktion verlangsamt (**B4** & **B6** nach **B1**), als auch die Reaktion beschleunigt werden kann (**B1** bis **B6**) (s. **Kap. 3.1.5.1, Abb. 88**).

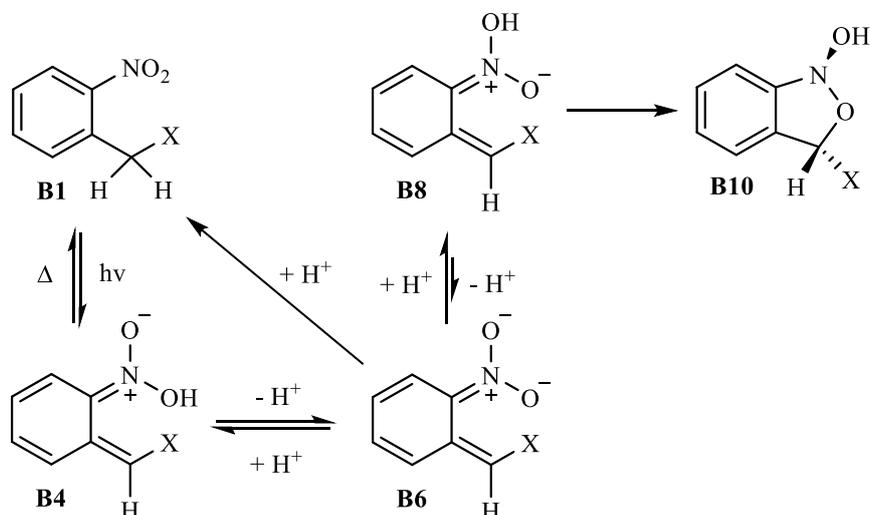


Abb. 88: Ausschnitt aus dem Photolysemechanismus

Der Abfall der Quantenausbeute mit der Lösemittelpolarität kann bei den bathochrom absorbierenden Schutzgruppen mit Hilfe von *State Switching* erklärt werden (**Abb. 43**). Die photochemische Tautomerisierung kann nur aus einem $n\pi^*$ -angeregten Zustand erfolgen. Dies gilt sowohl für die Reaktion aus dem Singulett- als auch aus dem Triplett-Zustand. Quantenmechanischen Rechnungen von *Schaper* et al. haben sowohl für **NB** als auch **MB-NB** festgestellt, dass der niedrigste angeregte Singulett-Zustand jeweils ein $n\pi^*$ -Zustand ist.^[29] Da beim **MB-NB** der höhere, unreaktive $\pi\pi^*$ -Zustand einen CT-Charakter besitzt, wird dieser besonders stark durch polare Lösemittel stabilisiert und energetische abgesenkt. Wenn dieser unterhalb des $n\pi^*$ -Zustandes abgesenkt wird, kommt es zum *State Switching*, was zu einem Abfall der Quantenausbeute führt und den hier beobachteten Sachverhalt erklärt.

Bei Betrachtung von **Abb. 87** wird festgestellt, dass die Schwankungen in den protischen Lösemitteln oftmals deutlich geringer als in den aprotischen sind. Zum Teil wird zwischen den protischen Lösemitteln kein signifikanter Unterschied festgestellt. Dies deckt sich auch mit den geringen Differenzen bei den Absorptionsspektren. Eine Erklärung ist, dass die Polarität ab einen gewissen Schellenwert zu keiner Änderung in der Photolyse führt. Es wird angenommen, dass der Einfluss der starken Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und ihr Einfluss auf die Protonentransferreaktionen deutlich größer als der Effekt der Polaritätsunterschiede ist. Diese These wird dadurch gestützt, dass die Quantenausbeuteunterschiede in den protischen Lösemitteln häufig nicht signifikant sind und sich die Quantenausbeute beim Wechsel vom

aprotischen Lösemittel Acetonitril zu den protischen Lösemitteln sprunghaft ändert. Die aprotischen Lösemittel besitzen außerdem eine größere Vielfalt an funktionellen Gruppen, welche ihre Lösemittleigenschaften beeinflussen. Toluol ist z.B. das einzige untersuchte aromatische Lösemittel und besitzt eine starke Polarisierbarkeit. Die starke Polarisierbarkeit kann einen Einfluss auf die Photolyse haben und erklärt die Sonderstellung von Toluol.

Bei **NB** kann der Anstieg der Quantenausbeute mit der Polarität mit Hilfe einer positiven Veränderung bei den Ratenkonstanten für den H-Transfer erklärt werden. Bei **DM-NB** wird das inverse Verhalten zu **NB** mit Hilfe des *State Switchings* erklärt. Bei den anderen Derivaten kommt es teilweise zur Ausbildung eines Maximums der Quantenausbeute in einem der Lösemittel. Dieses kann mit Hilfe der beiden gegenläufigen Effekte erklärt werden. Bei **MB-NB** und **MB-DNB** kann z.B. ein Maximum in THF erkannt werden. Von Toluol bis THF kommt es durch positive Veränderungen beim H-Transfer zu einem Anstieg der Quantenausbeute. Nach dem Maximum dominiert der negative Effekt des *State Switchings* und führt zum Abfall der Quantenausbeute. Ein Maximum der Quantenausbeute in THF kann auch bei **DM-DNB** beobachtet werden. Bei den α -carboxylierten können sowohl in Toluol als auch in Chloroform (starke) Abweichungen zu den anderen Lösemitteln festgestellt werden. Es wird angenommen, dass dies daran liegt, dass sowohl Toluol als auch Chloroform keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Dadurch werden die H-Transfer-Reaktionen der carboxylierten Derivate besonders stark beeinflusst. Dies äußert sich für **α C-NB** in der Ausbildung von Minima in diesen Lösemitteln und bei **α C-MB-NB** und **α C-DM-NB** in Maxima, welches insbesondere in Chloroform für beide deutlich ist. Dieser Effekt ist möglicherweise nur für die carboxylierten Verbindungen so stark, da die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen von der Carboxy-Gruppe mit dem Lösemittel und ihr Einfluss bei der Protonenwanderung groß ist. Der Einfluss auf die Protonenwanderung ist groß, da die Carboxy-Gruppe mit dem *aci*-Nitro-Tautomer wechselwirken kann.

Aufgrund der geringen Anzahl an Verbindungen kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob es sich um echte Eigenschaftsbeziehungen oder zufällige Korrelationen handeln. Es können plausible Hypothesen aufgestellt werden, welche den Anstieg und Abfall der Quantenausbeute erklären. Auch eine Hypothese zu den Abweichungen in den Lösemitteln Toluol und Chloroform für die α -carboxylierten Derivate kann durch Lösemittleigenschaften erklärt werden. Trotz der Hypothesen bleibt eine Prognose des Lösemittleinflusses auf die Photolyse einer unbekanntem Verbindung schwierig. Die Höhe, in der die Quantenausbeute einer Verbindung beeinflusst wird, kann nicht beziffert werden.

3. Hauptteil

Die erhaltenen Daten geben die Möglichkeit neben der Wellenlänge auch das Lösemittel bei den Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität als Parameter zu verwenden und dahingehend zu optimieren. Dadurch sollte ein selektiver Abbau möglich bzw. weiter gesteigert werden können. Untersuchungen zu diesem Thema werden im folgenden Kapitel diskutiert.

3.2. Chromatische Orthogonalität

Unter dem Begriff Orthogonalität versteht man bei Schutzgruppen die Möglichkeit verschiedene Schutzgruppen an einem Molekül gezielt durch Einsatz bestimmter Reagenzien unabhängig voneinander abzuspalten.

C. Bochet führte bei photolabilen Schutzgruppen den Begriff der chromatischen Orthogonalität ein. Damit wird die Möglichkeit beschrieben, eine photolabile Schutzgruppe durch Wahl einer spezifischen Wellenlänge in Gegenwart anderer photolabiler Schutzgruppen abzuspalten. Die Synthese solcher Bichromophore und die selektive Abspaltung bestimmter Schutzgruppen gelang ihm 2001 erstmals.^[67]

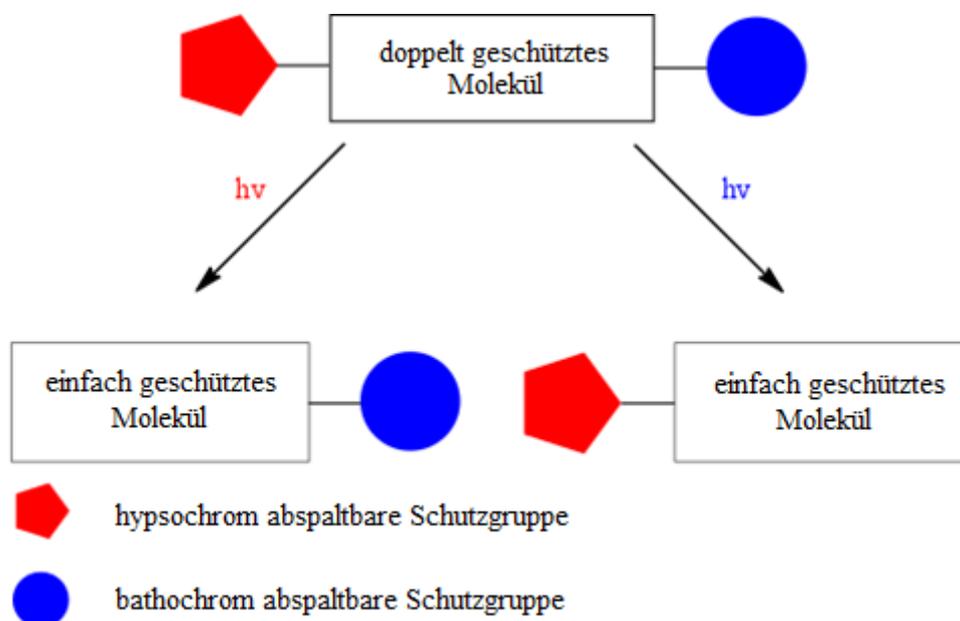


Abb. 89: Schematische Darstellung eines chromatisch orthogonalen Systems

Dabei formulierte *C. Bochet* Kriterien, welche erfüllt sein müssen, um photolabile Gruppen selektiv voneinander abspalten zu können:^[67]

- Die intrinsische Stabilität jeder Schutzgruppe sollte bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedlich sein.
- Es darf kein Energietransfer von einem angeregten Chromophor zu einem benachbarten Chromophor stattfinden.
- Die Abspaltung bei hoher Energie sollte sehr schnell sein, um den Photoabbau anderer empfindlicher Gruppen zu vermeiden.

Die intrinsische Stabilität bezieht sich dabei sowohl auf die Absorption als auch die Quantenausbeute der Photolyse. Diese muss große Unterschiede aufweisen, damit eine Gruppe selektiv abgespalten werden kann. Die Absorption von Verbindungen ist stark wellenlängenabhängig, wohingegen die Quantenausbeute in der Regel wellenlängenunabhängig ist. Der gezielte Einsatz von Lösemitteln wie in **Kap. 3.1.4** kann die Quantenausbeute der Verbindungen beeinflussen und den selektiven Abbau weiter verbessern. Der Energietransfer zwischen zwei Chromophoren des 2-Nitrobenzyl-Typs ist vernachlässigbar gering oder nicht vorhanden.^[36]

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität von photolabilen Schutzgruppen in Mischungen dargestellt. Ziel dieser Untersuchungen ist eine selektive Abspaltung einer von zwei photolabilen Schutzgruppen in äquimolaren Mischungen. Dabei wird sowohl die Bestrahlungswellenlänge als auch das Lösemittel variiert. Es wird jeweils die klassische 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe in Konkurrenz zu anderen photolabilen Verbindungen untersucht.

Um einen selektiven Zerfall einer Schutzgruppe zu erreichen, müssen die Zerfallsraten der beiden Verbindungen in der Mischung sehr unterschiedlich sein. Dies wird erreicht, indem man das Verhältnis der Absorption als auch das Verhältnis der Quantenausbeuten optimiert. Deshalb werden nun die grundlegenden Zusammenhänge, die zur optimalen Wahl des Lösemittels und der Wellenlänge führen, aufgeführt. Die Photolyserate v einer Verbindung setzt sich aus dem Produkt der Intensität des absorbierten Lichts und der Quantenausbeute Φ zusammen:

$$v_i = I_{Abs, i} * \Phi_i \quad (\text{Gl. 18})$$

Die Bestimmung von I_{Abs} erfolgt mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes nach Gl. 13. Bei einer Bestrahlung von zwei Chromophoren in Mischung absorbieren die Chromophore jeweils im relativen Verhältnis des Produkts aus Absorptionskoeffizient und der Konzentration zur gesamten absorbierten Lichtintensität.

$$I_{abs, i} = I_{Abs}^{Ges} * \frac{\epsilon_i c_i}{\sum_i \epsilon_i c_i} \quad (\text{Gl. 19})$$

Für die Abbaurate eines Chromophors gilt, wenn Gl. 18 und Gl. 19 zusammengefügt werden:

$$v_i = I_{Abs}^{Ges} * \frac{\epsilon_i c_i}{\sum_i \epsilon_i c_i} * \Phi_i \quad (\text{Gl. 20})$$

Wenn ein Chromophor schneller abgebaut wird, kommt es zu einer schnelleren Abnahme der Konzentration als beim anderen Chromophor. Dies erfolgt so lange, bis die beiden Chromophore die gleiche Abbaugeschwindigkeit besitzen. Der Term ist unabhängig von der Gesamtabsorption.

$$\varepsilon_i * c_i * \Phi_i = \varepsilon_j * c_j * \Phi_j, \text{ wenn } \nu_i = \nu_j \quad (\text{Gl. 21})$$

Daraus folgt, dass das Abbauverhältnis, welches die Selektivität des Abbaus angibt, ein Quotient aus den relativen Absorptionskoeffizienten und der Quantenausbeute ist:

$$\frac{c_i}{c_j} = \frac{\varepsilon_j * \Phi_j}{\varepsilon_i * \Phi_i} \quad (\text{Gl. 22})$$

Je nachdem, welche Verbindung selektiv abgebaut werden soll, muss das Verhältnis möglichst groß oder klein sein. Da angenommen wird, dass nach der Anregung in einen höheren angeregten Zustand (S_n) das Molekül gemäß der Kasha-Regel^[68, 69] in den ersten angeregten Zustand zurückfällt, ist die Quantenausbeute Φ unabhängig von der Bestrahlungswellenlänge. Dadurch können die Ergebnisse aus **Kap. 3.1** für die Quantenausbeuten in den verschiedenen Lösemitteln auf andere Wellenlängen übertragen werden. Es stehen monochromatische LEDs der Wellenlängen 300 nm, 320 nm, 340 nm, 365 nm, 385 nm und 405 nm zur Verfügung. Des Weiteren kann eine Niederdruck-Quecksilberdampflampe mit einer Hauptemission bei 254 nm verwendet werden. Aus den Ergebnissen der Photolyse in den verschiedenen Lösemitteln aus **Kap. 3.1** werden jeweils das Lösemittel und die Wellenlänge ausgewählt, in denen das Produkt des Verhältnisses des Absorptionskoeffizienten und der Quantenausbeute am größten ist.

3.2.1. Bestimmung des optimalen Lösemittels und Bestrahlungswellenlänge

Um die jeweils optimale Bestrahlungswellenlänge für eine selektive Abspaltung zu bestimmen, müssen die Absorptionskoeffizienten der beiden Verbindungen möglichst unterschiedlich sein. Dafür werden die Verhältnisse der Absorptionskoeffizienten der bathochrom absorbierenden Verbindungen relativ zu **NB** in den verschiedenen Lösemitteln gebildet (**Tab. 36**). Diese Werte werden für die Wellenlängen der vorhandenen Belichtungsquellen berechnet. Dabei werden jeweils die Minimal- und Maximalwerte hervorgehoben. Es konnten keine Werte zu Wellenlängen angegeben werden, deren lösemittelspezifische Grenzwellenlänge größer ist.

3. Hauptteil

Tab. 36: Verhältnisse der Absorptionskoeffizienten der Schutzgruppen relativ zu **NB** in verschiedenen Lösemitteln bei 385 nm

	MB-NB	DM-NB	MB-DNB
	a/b/c/d/e/f/g	a/b/c/d/e/f/g	a/b/c/d/e/f/g
Toluol	-/-/6.7/18/20/14/8.2	-/-/7.9/19/25/19/12	-/-/4.5/12/22/30/26
MTBE	0.62 /2.3/10/17/16/10/6.3	0.59 /3.9/13/21/20/13/6.3	0.91 /1.4/6.4/12/18/21/9.8
THF	-/1.5/6.0/15/19/14/4.7	-/2.8/8.5/19/24/17/6.0	-/1.0/3.8/10/19/24/16
Chloroform	1.0 /1.8/5.8/16/23/20/9.3	0.83 /3.0/7.8/18/26/24/13	1.2 /1.1/3.8/11/19/23/15
Aceton	-/-/14/21/22/15	-/-/18/26/26/15	-/-/11/24/41/46
Acetonitril	1.1 /1.9/5.5/15/24/25/10	1.0 /2.7/6.6/15/23/23/7.9	1.4/ 1.1 /2.9/8.6/21/40/29
2-Butanol	0.81 /2.2/8.5/18/22/21/56	0.77 /3.2/9.4/18/21/21/61	1.1 /1.2/4.9/12/22/31/120
2-Propanol	0.73 /2.0/7.5/15/18/15/6.5	0.87 /3.7/11/19/22/19/10	1.2 /1.5/5.8/13/20/25/15
1-Propanol	0.78 /1.9/7.2/15/19/15/10	0.84 /3.2/9.3/17/21/18/12	1.2 /1.4/5.3/12/21/25/20
Ethanol	0.83 /2.0/7.3/16/20/17/9.2	0.93 /3.5/9.8/18/22/20/12	1.2 /1.4/4.9/11/20/26/19
Methanol	0.93 /2.0/6.5/15/21/19/13	0.91 /3.2/8.5/17/22/19/15	1.4/ 1.2 /4.0/11/22/33/32
	DM-DNB	αC-MB-NB	αC-DM-NB
	a/b/c/d/e/f/g	a/b/c/d/e/f/g	a/b/c/d/e/f/g
Toluol	-/-/6.6/9.3/8.2/7.3/4.8	-/-/5.4/13/18/21/28	-/-/6.7/15/23/28/35
MTBE	0.83 /3.1/9.1/8.5/7.2/6.8/4.7	1.0 /2.0/7.8/12/12/11/12	0.77 /3.0/9.7/14/13/10/7
THF	-/2.1/6.5/9.1/8.6/6.8/3.3	-/1.4/5.0/11/14/12/8	-/2.1/6.3/13/16/12/6
Chloroform	0.83 /2.5/6.4/9.0/8.3/7.0/4.2	1.4 /1.6/4.8/12/16/16/14	1.3 /2.4/6.2/13/18/18/14
Aceton	-/-/11/12/11/7.2	-/-/11/17/21/21	-/-/14/21/24/18
Acetonitril	0.91 /2.7/6.9/11/12/11/3.1	1.6 /1.6/4.6/11/17/22/12	1.6 /2.5/6.1/13/20/23/10
2-Butanol	0.86 /2.9/7.8/9.4/8.8/8.2/21	1.2 /2.1/7.3/14/17/18/91	1.2 /3.2/8.9/15/18/19/73
2-Propanol	0.76 /2.6/6.9/8.0/7.2/6.2/2.9	1.1 /1.9/6.5/12/13/14/11	1.2 /3.2/9.0/15/17/16/10
1-Propanol	0.78 /2.6/6.9/8.4/7.9/6.6/4.1	1.2 /1.9/6.5/12/15/14/14	1.3 /2.9/8.2/14/17/16/13
Ethanol	0.77 /2.6/6.8/8.4/8.1/6.9/3.6	1.3 /1.9/6.0/12/16/18/19	1.3 /3.1/8.5/14/18/17/12
Methanol	0.79 /2.5/6.5/8.7/8.7/7.2/4.0	1.3 /1.8/5.3/11/15/16/17	1.4 /2.9/7.3/13/17/18/16

a) bei 254 nm. b) 300 nm. c) 320 nm. d) bei 340 nm. e) bei 365 nm. f) 385 nm. g) 405 nm.

Die Minimal- und Maximalwerte im jeweiligen Lösemittel stellen somit die optimale Bestrahlungswellenlänge für das Verbindungspaar dar. Zunächst betrachten wir die Maximalwerte der Absorptionsverhältnisse, welche für die Abspaltung der bathochrom absorbierenden Verbindung wichtig sind. Die Verhältnisse der Absorptionskoeffizienten sind mit Werten von ca. 10 – 47 sehr groß. Dies ist für eine selektive Abspaltung günstig, da dadurch die Verbindungen deutlich mehr Licht absorbieren als **NB**. Die Werte in 2-Butanol bei 405 nm werden nicht betrachtet. **NB** besitzt bei 405 nm einen geringen Absorptionskoeffizienten (ca. 20 L/(mol*cm)) und in der Messung in 2-Butanol kam es zu einer Abweichung nach unten. Diese Abweichung wird als Messungenauigkeit betrachtet und führt zu überhöhten Werten bei den Absorptionsverhältnissen. Betrachtet man die Werte in Hinblick auf die Lösemittel über alle Verbindungen, so erkennt man, dass das Absorptionsverhältnis in Toluol meist relativ hoch ist, zu MTBE

sprunghaft abfällt und anschließend zu Acetonitril ansteigt. Letzteres liegt insbesondere an der positiven Solvatochromie der bathochromen Schutzgruppen. Die Sonderstellung von Toluol wurde in **Kap. 3.1.6** erläutert. Für **MB-NB**, **DM-NB** und z.T. **α C-DM-NB** liegen die meisten Maximalwerte bei einer Bestrahlungswellenlänge von 365 nm, also ca. 20 – 25 nm bathochrom zum Absorptionsmaximum verschoben vor (**Tab. 8**, **Tab. 12**, **Tab. 32**). Beim bathochromer absorbierenden **MB-DNB** liegen die meisten Maximalwerte bei 385 nm, was ca. 25-35 nm bathochromer als das Absorptionsmaximum liegt. Beim hypsochromer absorbierenden **DM-DNB** liegen die meisten Maximalwerte bei 340 nm, was ca. 25 nm bathochromer als das Absorptionsmaximum ist. Für die α -carboxylierten Derivate liegen die meisten Werte ebenfalls bei 385 nm, welche sich von den Werten der Absorptionsverhältnisse bei 365 nm nur gering unterscheiden.

Das beste Absorptionsverhältnis zur selektiven Abspaltung von **NB** in Konkurrenz zu den bathochrom absorbierenden Verbindungen liegt bei 254 nm. Das Absorptionsmaximum von **NB** liegt bei ca. 260 nm. Die anderen Schutzgruppen besitzen bei 260 – 270 nm ein Minimum im Absorptionskoeffizienten (**Abb. 26**). Deshalb wäre eine Bestrahlung im Bereich von 260 – 270 nm ideal, jedoch ist keine LED in diesem Wellenlängenbereich vorhanden.

Aus **Tab. 36** ist ersichtlich, dass selbst bei der optimalen vorhandenen Bestrahlungswellenlänge, die Absorptionsverhältnisse für **NB** ungünstig sind. **NB** absorbiert z.T. weniger Photonen als die anderen Schutzgruppen (> 1.0). Das beste Verhältnis für **NB** ist in MTBE gegen **MB-NB** und **DM-NB** bei 0.6. Das Absorptionsverhältnis ist in MTBE immer am günstigsten, da die bathochrom absorbierenden Schutzgruppen in MTBE die größte hypsochrome Verschiebung aufweisen und damit das Absorptionsminimum in Richtung 254 nm verschoben wird.

Im nächsten Schritt werden die Quantenausbeuten der bathochrom absorbierenden Verbindungen relativ zu **NB** in den verschiedenen Lösemitteln berechnet. Die relativen Quantenausbeuten sind in **Tab. 37** dargestellt. Es werden die Minimal- und Maximalwerte der Verbindungen hervorgehoben.

Tab. 37: Verhältnisse der Quantenausbeuten der Schutzgruppen zu **NB** in verschiedenen Lösemitteln

	MB-NB	DM-NB	MB-DNB	DM-DNB	αC-MB-NB	αC-DM-NB
Toluol	1.4	1.9	1.2	0.36	8.5	28
MTBE	0.36	0.47	0.51	0.29	1.3	0.96
THF	0.72	0.38	1.8	1.2	2.2	2.0
Chloroform	0.37	0.25	0.33	0.23	8.0	8.3
Aceton	0.21	0.22	0.10	0.38	2.1	2.4
	0.13	0.09	0.06	0.41	3.6	2.0

3. Hauptteil

	MB-NB	DM-NB	MB-DNB	DM-DNB	αC-MB-NB	αC-DM-NB
Acetonitril						
2-Butanol	0.24	0.18	2.2	0.47	6.8	6.6
2-Propanol	0.27	0.17	0.83	0.50	5.7	5.1
1-Propanol	0.19	0.19	0.61	0.49	6.4	5.9
Ethanol	0.20	0.16	0.62	0.55	5.7	4.5
Methanol	0.18	0.12	-	0.71	8.9	3.5

Die Verhältnisse der Quantenausbeuten unterscheiden sich in den verschiedenen Lösemitteln sehr deutlich voneinander. Dabei kann ein Größenunterschied von einem Faktor von über 30 bei **α C-DM-NB** zu Toluol/MTBE beobachtet werden. Bei den anderen Verbindungen werden ebenfalls Faktoren von > 5 gefunden. Dadurch, dass die Effekte auf die Quantenausbeute der Verbindungen in den aprotischen Lösemitteln größer waren, finden sich in diesen auch die meisten Extremwerte.

Die Photolyse in Toluol wäre für viele bathochrom absorbierende Schutzgruppen vorteilhaft, was zu einem daran liegt, dass **NB** in Toluol eine geringe Quantenausbeute hat und zum anderen die Schutzgruppen wie **MB-NB**, **DM-NB** und **MB-DNB** hohe Quantenausbeuten haben (**Abb. 87**). Durch Wahl eines geeigneten Lösemittels ist es möglich, dass die Quantenausbeute der bathochrom absorbierenden Verbindungen größer als von **NB** ist. Dies ist mit Ausnahme der α -carboxylierten Verbindungen nur in wenigen Lösemitteln der Fall und erhöht die Bedeutung des Lösemittels.

Die selektive Abspaltung von **NB** sollte für **MB-NB**, **DM-NB** & **MB-DNB** in Acetonitril erfolgen. Dies kann damit erklärt werden, dass **NB** aufgrund der Veränderung im H-Transfer in diesem Lösemittel ein Maximum der Quantenausbeute aufweist und die bathochrom absorbierenden Verbindungen durch *State Switching* an Reaktivität verlieren. In MTBE wird eine geringe Quantenausbeute der α -carboxylierten Verbindungen beobachtet, was den Minimalwert von ca. 1 bei beiden α -carboxylierten Verbindungen erklärt.

Nach Gl. 22 errechnen sich die in **Tab. 38** angegebenen Zerfallsverhältnisse als Produkt aus den Verhältnissen der Absorptionen und der Quantenausbeuten. Es wird je Lösemittel und Verbindung nur der Minimal- und Maximalwert der Absorptionsverhältnisse aus **Tab. 36** zur Berechnung verwendet. Es werden jeweils die Minimal- und Maximalwerte der Verbindungen hervorgehoben.

Tab. 38: Verhältnis der Zerfallsgeschwindigkeiten der bathochromen Schutzgruppen zu **NB**

	MB-NB	DM-NB	MB-DNB	DM-DNB	αC-MB-NB	αC-DM-NB
	Min ^a /Max	Min ^a /Max				
Toluol	-/28 ^d	-/47 ^d	-/36 ^e	-/3.3 ^c	-/240 ^f	-/960 ^f
MTBE	0.22/6.2 ^c	0.28/9.8 ^c	0.46/11 ^e	0.24/2.7 ^b	1.3 /16 ^d	0.74 /13 ^c
THF	-/14 ^d	-/9.0 ^d	-/44 ^e	-/11 ^d	-/29 ^d	-/31 ^d
Chloroform	0.37/8.4 ^d	0.21/6.4 ^d	0.39/7.6 ^e	0.19 /2.0 ^c	11/130 ^e	11/150 ^e
Aceton	-/4.7 ^e	-/5.6 ^e	-/4.6 ^f	-/4.4 ^d	-/43 ^e	-/57 ^e
Acetonitril	0.14 /3.1 ^e	0.10 /2.1 ^e	0.09 /2.6 ^e	0.37/4.8 ^d	5.6/79 ^e	3.1/46 ^e
2-Butanol	0.19/5.1 ^d	0.14/3.8 ^d	2.5/ 69 ^e	0.40/4.4 ^c	8.1/120 ^e	8.0/130 ^e
2-Propanol	0.19/4.7 ^d	0.15/3.7 ^d	1.0/20 ^e	0.38/4.0 ^c	6.4/77 ^e	6.3/85 ^d
1-Propanol	0.15/3.6 ^d	0.16/3.9 ^d	0.75/15 ^e	0.38/4.1 ^c	7.8/90 ^e	7.4/99 ^d
Ethanol	0.16/3.9 ^d	0.15/3.5 ^d	0.75/16 ^e	0.43/4.6 ^c	7.5/100 ^e	6.1/81 ^d
Methanol	0.17/3.7 ^d	0.11/2.7 ^d	-/-	0.56/6.1 ^c	12/140 ^e	5.0/62 ^e

a) bei 254 nm. b) bei 320 nm. c) bei 340 nm. d) bei 365 nm. e) bei 385 nm. f) bei 405 nm.

Die hervorgehobenen Minimalwerte geben die optimale Lösemittel-Wellenlänge-Kombination zur selektiven Abspaltung von **NB** an. Die hervorgehobenen Maximalwerte geben die optimale Lösemittel-Wellenlänge-Kombination zur selektiven Abspaltung der bathochrom absorbierenden Verbindung an. Bei **MB-NB** & **DM-NB** kann in den aprotischen Lösemitteln ein negativer Trend mit der Lösemittelpolarität erkannt werden. Durch den starken Effekt des Lösemittels bezüglich der Verhältnisse der Absorptionskoeffizienten und der Verhältnisse der Quantenausbeuten werden deutliche Unterschiede sichtbar, insbesondere für die aprotischen Lösemittel.

Die Maximalwerte reichen von 28 bis 960 über alle Verbindungen. Dadurch sollte bei diesen Verbindungen ein selektiver Abbau im Vergleich zu **NB** möglich sein. Nur beim Dinitro-Derivat **DM-DNB** wird nur ein Maximalwert von 11 erreicht. Es werden Minimalwerte über alle Verbindungen von 0.09 bis 1.3 erhalten. Der Wert von 1.3 bei **α C-MB-NB** in MTBE bedeutet, dass ein selektiver Abbau von **NB** in Konkurrenz zu **α C-MB-NB** nicht möglich sein dürfte. Das α -carboxylierte Derivat wird eine höhere Abbaurate als **NB** besitzen. Auch bei **α C-DM-NB** ist der Wert mit 0.74 sehr groß. Dennoch sollte ein bevorzugter Abbau von **NB** möglich sein, auch wenn ein chromatisch orthogonaler Abbau unwahrscheinlich ist.

Durch Änderung der Wellenlänge und Lösemittel kann das Zerfallsverhältnis der Verbindungen stark verändert werden. Dies wird besonders deutlich, wenn man die relativen Unterschiede der Extremwerte bei den jeweiligen Verbindungen betrachtet. Die größte Differenz zwischen den Extremwerten wird mit einem Faktor von ca. 1300 für **α C-DM-NB** in Toluol zu MTBE erreicht. Für die anderen Verbindungen werden ebenfalls Unterschiede mit Faktoren von 200 – 500 erreicht. Bei **DM-DNB** beträgt der Faktor jedoch nur ca. 60.

3. Hauptteil

Auf Grundlage der Ergebnisse aus **Tab. 38** werden für die Verbindungen, um diese möglichst selektiv abzuspalten, folgende Lösemittel und Bestrahlungswellenlängen verwendet:

Tab. 39: Lösemittel-Wellenlänge-Kombination zur selektiven Abspaltung von bathochrom absorbierenden Schutzgruppen und **NB**

	MB-NB	DM-NB	MB-DNB	DM-DNB	αC-MB-NB	αC-DM-NB
Lösemittel	Toluol	Toluol	2-Butanol	THF	Toluol	Toluol
Wellenlänge	365 nm	365 nm	385 nm	340 nm	405 nm	405 nm
Spaltung NB	MB-NB	DM-NB	MB-DNB	DM-DNB	αC-MB-NB	αC-DM-NB
Lösemittel	Acetonitril	Acetonitril	Acetonitril	Chloroform	MTBE	MTBE
Wellenlänge	254 nm	254 nm	254 nm	254 nm	254 nm	254 nm

Dabei gibt der obere Teil der Tabelle die Wellenlänge und das Lösemittel an, um die bathochrom absorbierende Verbindung in Konkurrenz zu **NB** selektiv abzuspalten, und der untere, um **NB** selektiv von den bathochrom absorbierenden Verbindungen abzuspalten.

Wie in **Tab. 39** angegeben, liegen die optimalen Bestrahlungswellenlängen zur Abspaltung der Schutzgruppen, welche in Konkurrenz zu **NB** stehen, bei 340 nm bis 405 nm. Bei diesen Schutzgruppen wird die Bathochromie ausgenutzt, um eine hohe Selektivität durch eine gesteigerte Absorption zu erreichen. Die Absorptionsmaxima der Verbindungen liegen im Bereich von 310 nm bis 340 nm. Für das bathochromer absorbierende **DM-DNB** ist die optimale Bestrahlungswellenlänge 340 nm und für das bathochromer absorbierende **MB-DNB** 385 nm. Toluol sollte bei den Verbindungen **MB-NB**, **DM-NB**, **α C-MB-NB** & **α C-DM-NB** als Lösemittel die beste Selektivität erreichen. Dies liegt zu einem daran, dass **NB** in Toluol eine geringe Quantenausbeute aufweist (**Tab. 7**), zum anderen war in Toluol das Absorptionsverhältnis meist sehr hoch. Für die Verbindung **MB-DNB** sollte 2-Butanol und für **DM-DNB** THF das optimale untersuchte Lösemittel sein. Die Quantenausbeute von **DM-DNB** in THF bildet einen Maximalwert, welcher die höhere Quantenausbeute von **NB** im Gegensatz zu Toluol überkompensiert (**Abb. 87**).

Die optimale Wellenlänge für die selektive Abspaltung von **NB** in Konkurrenz zu den bathochrom absorbierenden Verbindungen liegt bei 254 nm. Die Bestrahlung bei dieser Wellenlänge erfolgt mit Hilfe der Emission einer Niederdruck-Quecksilberdampfampe. Die optimalen Lösemittel sind hierbei wiederum aprotischen Lösemittel. Für die geschützten Verbindungen **MB-NB**, **DM-NB** und **MB-DNB** wird Acetonitril als Lösemittel gewählt. Das häufige Auftreten von Acetonitril kann sowohl durch die positive Korrelation der Quantenausbeute mit der Polarität bei **NB** als auch durch die negative bei den anderen drei Schutzgruppen erklärt werden.

Die beste Selektivität wird die Bestrahlung von **DM-DNB** in Chloroform erzielen und für die α -carboxylierten Schutzgruppen **α C-MB-NB** und **α C-DM-NB** jeweils in MTBE. Da die Zerfallsgeschwindigkeit von **α C-MB-NB** im Optimum höher ist als von **NB**, wird angenommen, dass eine selektive Abspaltung bei diesem Paar nicht möglich sein wird. Dies sollte bei **α C-DM-NB** ebenfalls eine Herausforderung darstellen.

3.2.2. Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität

Nach der Vorhersage der optimalen Lösemittel-Wellenlänge-Kombination (**Tab. 39**) wird die selektive Abspaltung unter diesen Bedingungen untersucht. Angelehnt an den Arbeiten von C. Bochet wird im Folgenden von einem selektiven Abbau gesprochen, wenn die maximale Differenz zwischen der verbliebenen Schutzgruppe $> 50\%$ beträgt.^[36] Die Leistungen der Belichtungsquellen unterscheiden sich sehr stark voneinander. Außerdem ist die Gesamtkonzentration der Verbindungen in den Mischungen höher als in den Einzelbestrahlungen. Dadurch unterscheiden sich die Bestrahlungsdauern der Verbindungen in Mischung deutlich von denen in der Einzelmessung in **Kap. 3.1**.

3.2.2.1. Photolyse von MB-NB und NB in Konkurrenz

Zunächst wird bei der Bestrahlung von **MB-NB** und **NB** die selektive Abspaltung der bathochromen Schutzgruppe **MB-NB** angestrebt. Die Konzentration von **MB-NB** und **NB** betragen jeweils 1 mM. Die Bestrahlung erfolgt in Toluol bei 365 nm (**Tab. 39**). Es wird, bevor die Bestrahlung in Mischung durchgeführt wird, jeweils eine Einzelbestrahlung der Verbindungen vorgenommen. Dies dient zum einen als Vergleich zu der Bestrahlung in Mischung und zum anderen um eine günstige Bestrahlungsdauer in Mischung zu bestimmen. In **Tab. 40** werden die Absorptionen der Verbindungen einzeln wie auch in Mischung dargestellt.

Tab. 40: Absorptionskoeffizienten und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ der Verbindungen **MB-NB** und **NB** in Toluol bei 365 nm

	ϵ_{365} [L/(mol*cm)]	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ in der Mischung
NB	158	0.30	0.05
MB-NB	3200	1.00	0.95

3. Hauptteil

In der Einzelbestrahlung absorbiert **NB** 30 % und **MB-NB** 100 % des Lichts. Das hohe $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ von **MB-NB** bei 365 nm ist auf das bathochrome Absorptionsmaximum bei 340 nm zurückzuführen (**Tab. 8**). In Mischung sinkt die Absorption von **NB** auf 5 % und von **MB-NB** auf 95 %. Sollte kein Energietransfer von **MB-NB** und **NB** zu beobachten sein, so sollten die Photolyseraten von **NB** auf ca. 17 % und von **MB-NB** auf 95 % des Niveaus der Einzelmessung sinken. Folgend die graphische Auftragung der Einzelbestrahlung und der Bestrahlung in Konkurrenz (**Abb. 90**):

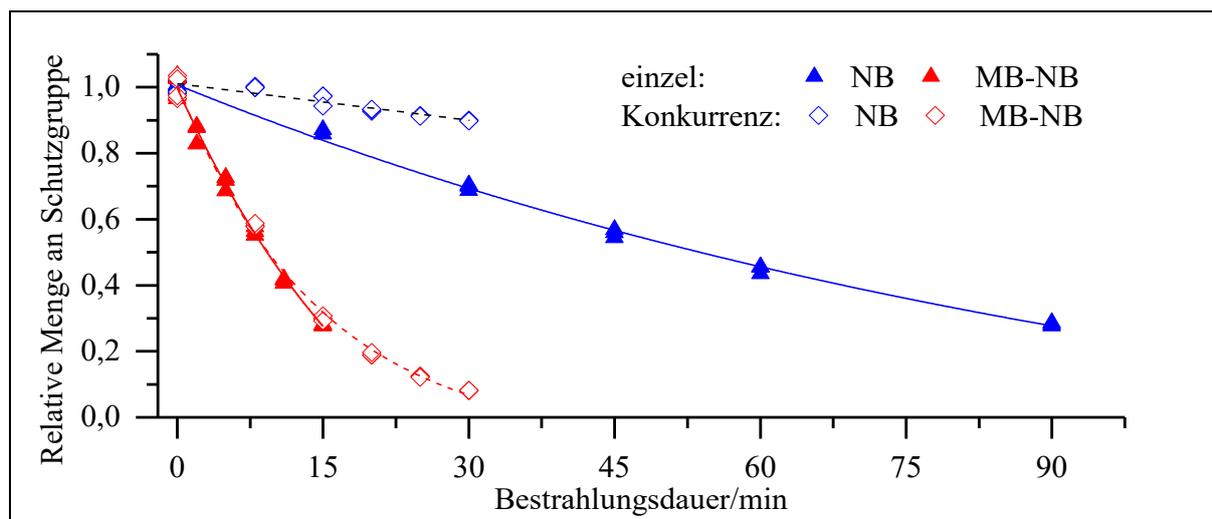


Abb. 90: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **MB-NB** und **NB** in Toluol bei 365 nm

Tab. 41: Daten zum photolytischen Abbau von **MB-NB** und **NB** in Toluol bei 365 nm

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	MB-NB	NB ^b	MB-NB
R^2	1.00	0.99	0.89	1.00
y_0	-0.276	-0.536	1.011	-0.076
x_0	12.5	2.6	-	0.23
A_1	1.142	1.37	-	1.06
t_1/min	106.94	23.6	-	14.9
$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	-10.7	-58.1	-3.70	-71.6
$y(t=30 \text{ min})$	69 %	^a	90 %	8 %

a) Es wurde nicht bis zu $t=30 \text{ min}$ bestrahlt. b) linearer Fit.

Zunächst kann beobachtet werden, dass **MB-NB** immer schneller als **NB** photolysiert. Sowohl für **NB** als auch für **MB-NB** ist der photolytische Abbau in der Mischung langsamer als in der Einzelbestrahlung. Dies liegt an der verringerten Anzahl an absorbierten Photonen beider Verbindungen, insbesondere von **NB**. In **Tab. 41** sind die Daten zum photolytischen Abbau gezeigt. Die Messdaten für die Bestrahlung von **NB** in Mischung wurden mit Hilfe einer linearen Re-

gression beschrieben. Die Zerfallsrate von **NB** in der Konkurrenzbestrahlung ist fast 3mal kleiner als in der Einzelbestrahlung. Eigentlich sollte eine Zerfallsrate von einem Sechstel vorliegen, da die Absorption von **NB** 6mal kleiner als in der Einzelbestrahlung ist (**Tab. 40**). Diese große Differenz ist auf die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Photolysegeschwindigkeit zum Beginn der Photolyse zurückzuführen. Nach dem ersten Bestrahlungsintervall $t = 8$ min sind nur noch ca. 60 % von **MB-NB** vorhanden. Bis dahin konnte keine Photolyse von **NB** beobachtet werden. Durch den Zerfall von **MB-NB** sinkt die Konzentration von **MB-NB** und **NB** kann mehr Photonen pro Zeit absorbieren. Deshalb steigt die Zerfallsgeschwindigkeit von **NB** mit dem Abbau von **MB-NB** an. Durch den linearen Fit wird dieses Verhalten ausgemittelt und die Photolysegeschwindigkeit zu Beginn überhöht dargestellt. Dieses Problem könnte nur durch eine Vielzahl an Messpunkten zu Beginn der Photolyse gelöst werden. Da aber nur eine bestimmte Anzahl an Proben entnommen werden kann und der Fokus auf die am Ende der Bestrahlung vorhandenen Mengen bzw. Verhältnisse der photolabilen Schutzgruppe liegt, muss darauf verzichtet werden. Die Zerfallsrate von **MB-NB** in Konkurrenz ist höher als in der Einzelbestrahlung. Dabei handelt es sich um Artefakte des Fits. Dies kann daran erkannt werden, dass die Menge an **MB-NB** nach $t = 8$ min in der Konkurrenzbestrahlung höher war als in der Einzelbestrahlung. Deshalb kann die Abbaurate von **MB-NB** in Konkurrenz nicht höher als in der Einzelmessung sein.

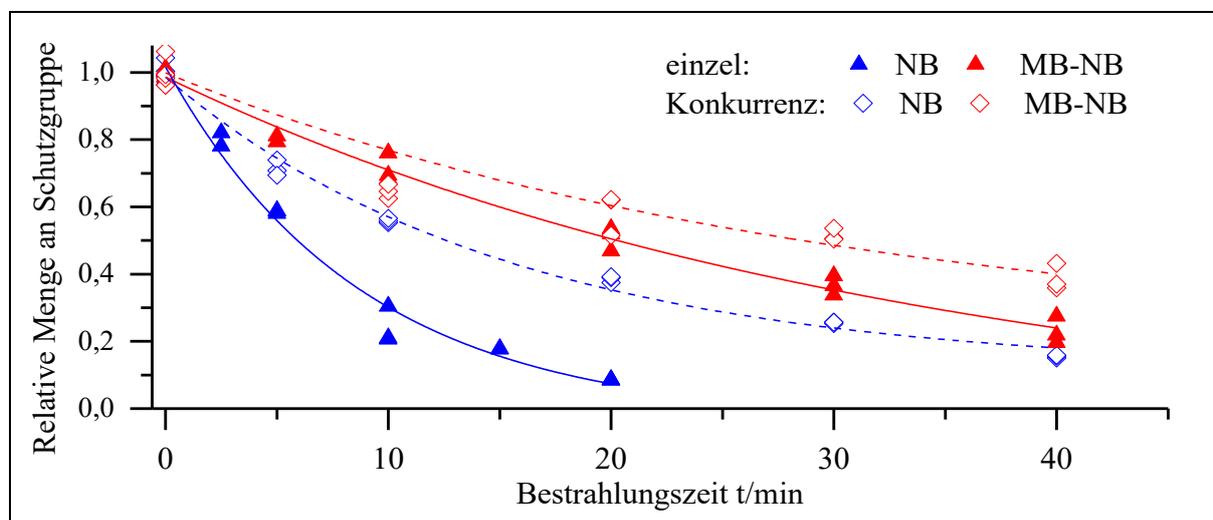
In der Einzelbestrahlung sind nach 30 min 69 % **NB** vorhanden. Die Einzelbestrahlung von **MB-NB** wurde über diese Bestrahlungsdauer nicht durchgeführt. Nach 30 min sind bei der Konkurrenzbestrahlung noch 90 % **NB**, aber nur noch 8 % **MB-NB** vorhanden. Zu diesem Zeitpunkt ist mehr **MB-NB** zerfallen als **NB** noch vorhanden ist. Das Ziel, **MB-NB** in Mischung mit **NB** chromatisch selektiv abzubauen, wurde erreicht. Die selektive Photolyse wird mit Hilfe eines geeigneten Lösemittels und Bestrahlungswellenlänge erreicht.

Im Folgenden wird der selektive Abbau von **NB** in Konkurrenz mit **MB-NB** angestrebt. Die Bestrahlung erfolgt unter Verwendung einer Niederdruck-Quecksilberdampfampe und Acetonitril als Lösemittel (**Tab. 39**). Hier und bei den folgenden Bestrahlungen wird bei der Verwendung der Quecksilberdampfampe aufgrund des Versuchsaufbaus auf das Entgasen der Probe mit Stickstoff verzichtet. Der Einfluss von Sauerstoff auf die Selektivität der Photolyse wird hingenommen. In **Tab. 40** werden die Absorptionen der Verbindungen einzeln als auch in Mischung dargestellt.

Tab. 42: Absorptionskoeffizienten und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ der Verbindungen **MB-NB** und **NB** in Acetonitril bei 254 nm

	ϵ_{254} [L/(mol*cm)]	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ in der Mischung
NB	5600	1.00	0.44
MB-NB	7200	1.00	0.56

Alle Bestrahlungen erfolgen unter Totalabsorption. Bedauerlicherweise absorbiert die abzuspaltende Verbindung **NB** weniger als **MB-NB**. Wenn ein selektiver Abbau von **NB** erreicht werden soll, dann muss der Unterschied in der Quantenausbeute diesen Nachteil deutlich ausgleichen.

**Abb. 91:** Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **MB-NB** und **NB** in Acetonitril bei 254 nm**Tab. 43:** Daten zum photolytischen Abbau von **MB-NB** und **NB** in Acetonitril bei 254 nm

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	MB-NB	NB	MB-NB
R^2	0.98	0.98	0.99	0.96
y_0	-0.033	-0.085	0.115	0.186
x_0	0.43	0.03	-0.28	2.2
A_1	1.00	1.07	0.89	0.76
t_1/min	8.75	33.5	15.4	30.1
$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	-114	-31.9	-57.5	-25.1
$y(t=30 \text{ min})$	-	37 %	26 %	52 %

Betrachtet man die graphische Auftragung der Einzelbestrahlung von **NB** und **MB-NB** in **Abb. 91** so kann zunächst festgestellt werden, dass **NB** schneller als **MB-NB** zerfällt. In der Konkurrenzbestrahlung ist dieser Trend ebenfalls zu beobachten. Bei **MB-NB** weichen die Werte bei $t = 10$ min stark vom Fit ab und werden deshalb als Ausreißer aus dem Fit eliminiert. Dadurch spiegelt der Fit den Verlauf der weiteren Messwerte besser wieder und zeigt einen etwas langsameren Verlauf im Vergleich zur Einzelbestrahlung auf. Die Zerfallsgeschwindigkeit von **NB** halbiert sich von der Einzel- zur Konkurrenzbestrahlung, was mit der verringerten Absorption in Rahmen der o.g. Genauigkeiten der Raten übereinstimmt. Werden die Messdaten zum Zeitpunkt $t = 20$ min betrachtet, so wären in der Einzelbestrahlung von **NB** $< 7\%$ vorhanden, während von **MB-NB** noch 50% verblieben sind. In der Konkurrenzbestrahlung sinkt die Differenz zwischen den beiden Verbindungen. Zum selben Zeitpunkt sind von **NB** noch 39% und von **MB-NB** 62% vorhanden. Die maximale Differenz beträgt nach 30 min 26% . Somit ist es möglich, obwohl die Absorption von **MB-NB** größer ist, **NB** bevorzugt photolysieren zu können. Diese Selektivität wird durch die unterschiedlichen Quantenausbeuten der beiden Verbindungen in Acetonitril ermöglicht.

Es folgt eine abschließende Diskussion zu den Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität von **NB** und **MB-NB**. Die vorangegangenen Konkurrenzbestrahlungen von **NB** und **MB-NB** in Toluol bei 365 nm und die Bestrahlung in Acetonitril mit einer Niederdruck-Quecksilberdampfampe bei 254 nm werden vergleichend in **Abb. 92** dargestellt.

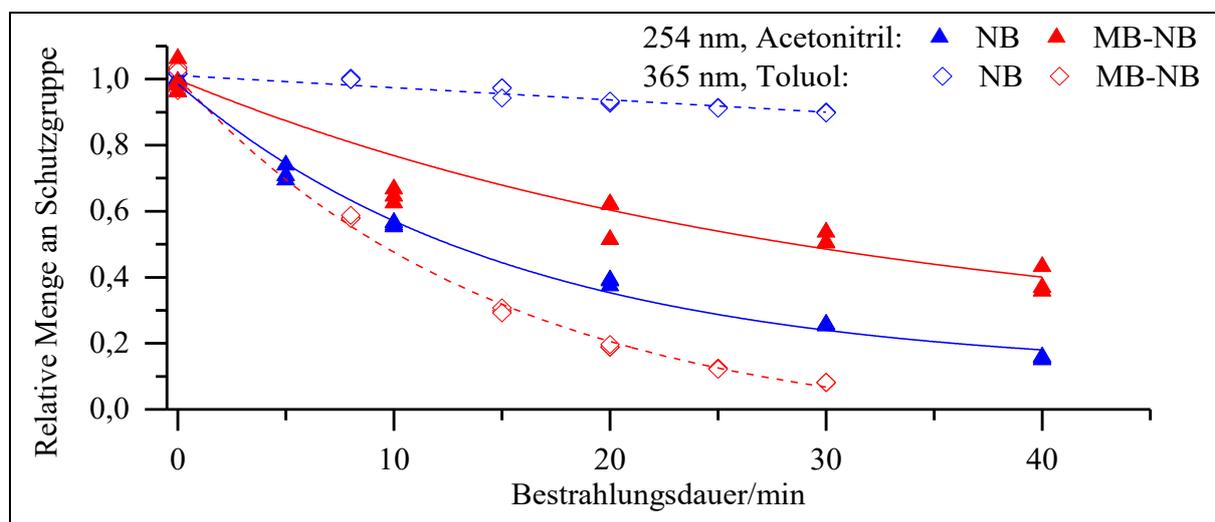


Abb. 92: Vergleich der Bestrahlungen in Konkurrenz von **NB** und **MB-NB** in Toluol bei 365 nm und in Acetonitril bei 254 nm

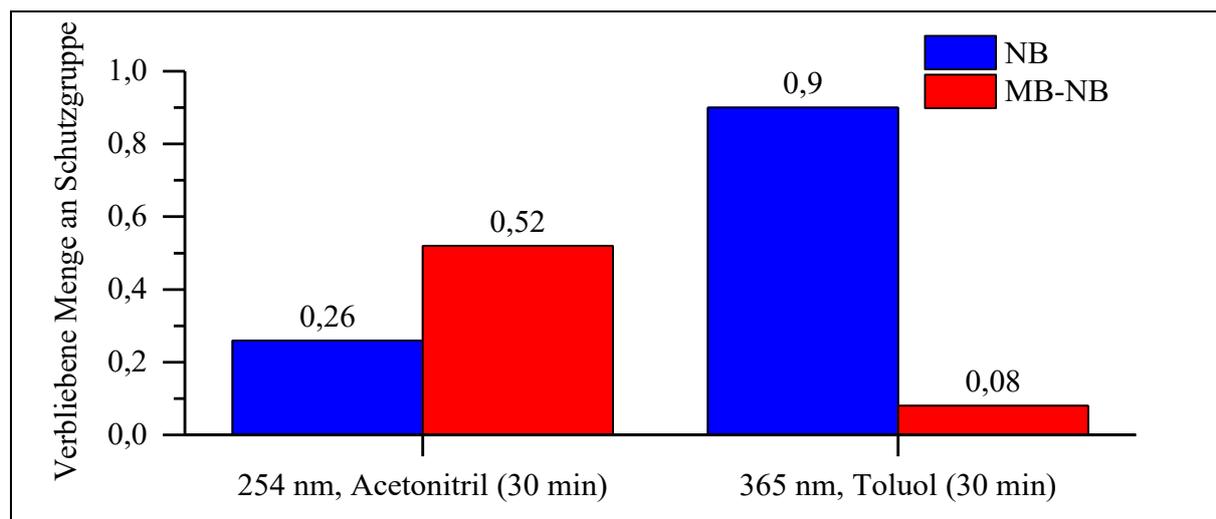


Abb. 93: Vergleich der verbliebenen Mengen an Schutzgruppe bei den Bestrahlungen von **MB-NB** und **NB** in Konkurrenz

Durch Wahl einer geeigneten Lösemittel-Wellenlänge-Kombination ist es gelungen **MB-NB** selektiv in Anwesenheit von **NB** zu spalten (**Abb. 93**). Nach 30 min wird eine Differenz der verbliebenen Mengen an Verbindung von 82 % in Toluol bei 365 nm erreicht. Diese Selektivität wird mit Hilfe eines günstigen Absorptions- wie auch Quantenausbeutenverhältnisses erreicht. Ebenso war es bei **NB** möglich eine höhere Photolyserate als **MB-NB** zu erzielen (**Abb. 91, Tab. 43**). Die maximale Differenz zwischen den beiden Verbindungen beträgt 26 % in Acetonitril bei 254 nm. Dabei werden die Unterschiede in der Abbaurate nur durch die unterschiedlichen Quantenausbeuten erzielt. Das $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ bei 254 nm war für **MB-NB** leider größer als für **NB**. Das Absorptionsverhältnis wäre für **NB** bei 265 nm günstiger gewesen, jedoch steht keine Belichtungsquelle mit dieser Wellenlänge zur Verfügung. Abschließend kann festgestellt werden, dass es mit Hilfe einer geeigneten Wahl aus Lösemittel und Wellenlänge möglich ist, **NB** oder **MB-NB** in Mischung gezielt abzubauen. Bei gezielter Abspaltung von **MB-NB** wird ein selektiver Abbau erreicht, bei der gezielten Abspaltung von **NB** wird ein bevorzugter Abbau dieser Komponente erreicht.

3.2.2.2. Photolyse von **DM-NB** und **NB** in Konkurrenz

Es wird zunächst die selektive Abspaltung der dimethoxylierten Verbindung **DM-NB** in Konkurrenz zu **NB** angestrebt. Die Konzentration der Probenlösungen ist wie bei der lösemittelabhängigen Bestrahlung je 1 mM von **DM-NB** und **NB**. Die optimale Lösungsmittel-Wellenlänge-Kombination ist Toluol bei 365 nm, was analog zur Konkurrenzbestrahlung von **MB-NB** ist (**Tab. 39**). Es wird ebenfalls eine Einzelbestrahlung der beiden Verbindungen durchgeführt.

Es folgt eine tabellarische Darstellung der Absorptionskoeffizienten und der jeweiligen Absorption beider Verbindungen (**Tab. 44**).

Tab. 44: Absorptionskoeffizienten und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ der Verbindungen **DM-NB** und **NB** in Toluol bei 365 nm

	ϵ_{365} [L/(mol*cm)]	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ in der Mischung
NB	158	0.30	0.04
DM-NB	3863	1.00	0.96

Wie bei **MB-NB** ist auch bei **DM-NB** bei der Bestrahlungswellenlänge von 365 nm die Lösung optisch dicht. Das bathochrome Absorptionsmaximum von **DM-NB** liegt bei 342 nm (**Tab. 12**). In der Mischung nimmt die Absorption von **NB** von 30 % auf 4 % ab. Die Absorption von **DM-NB** sinkt nur geringfügig. Somit sollten alleine die Absorptionseffekte in Mischung zu einer starken Hemmung der Photolyse von **NB** führen.

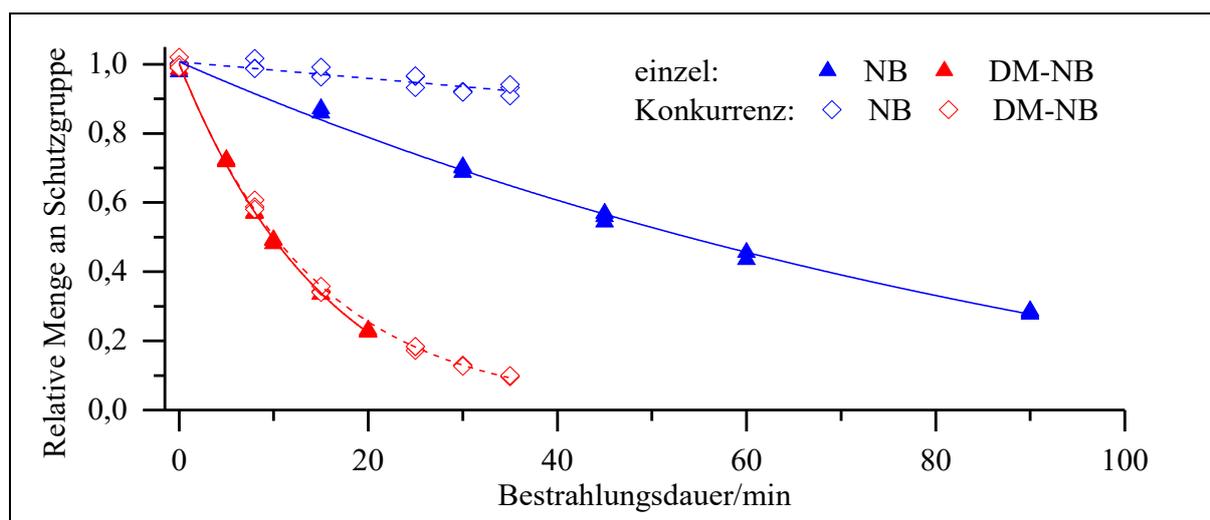


Abb. 94: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **DM-NB** und **NB** in Toluol bei 365 nm

Tab. 45: Daten zum photolytischen Abbau von **DM-NB** und **NB** in Toluol bei 365 nm

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	DM-NB	NB ^b	DM-NB
R²	1.00	1.00	0.82	1.00
y₀	-0.276	-0.086	1.007	0.003
x₀	12	0.27	-	-0.02
A₁	1.14	1.07	-	1.00
t₁/min	107	15.9	-	14.5
f'(0)/ 10⁻³ min⁻¹	-10.7	-67.2	-2.4	-68.9
y(t= 35 min)	65 %	a	93 %	10 %

a) Es wurde nicht bis zu t= 35 min bestrahlt. b) linearer Fit.

Die Regressionskurve von **NB** in der Konkurrenzbestrahlung ist erneut linear (**Abb. 94**). Die Photolyse von **DM-NB** ist sowohl in der Einzel- als auch Konkurrenzbestrahlung fast identisch, wohingegen sich bei **NB** deutlich unterscheidet. Der Abbau von **DM-NB** erfolgt in beiden Fällen schneller als der von **NB**. Die Zerfallsrate von **NB** ist von der Einzel- zur Konkurrenzmessung um ca. 80 % gefallen. Durch die verringerte Absorption wäre ein Abfall von 87 % anzunehmen. Durch den schnellen Zerfall von **DM-NB** steigt die Absorption von **NB** und damit auch die Photolyserate. Dies wurde auch für die Mischung mit **MB-NB** festgestellt (s. **Kap. 3.2.2.1**). Die Zerfallsgeschwindigkeit von **DM-NB** ist im Rahmen der Messgenauigkeit in der Einzel- und Konkurrenzmessung gleich. Nach 35 min sind bei der Einzelbestrahlung von **NB** nur noch 65 % des Startmaterials vorhanden. Bei der Bestrahlung in Mischung sind zu diesem Zeitpunkt 93 % von **NB** und nur noch 10 % von **DM-NB** erhalten. Dies bedeutet, dass nur 7 % von **NB** zerfallen sind, während nur noch 10 % **DM-NB** vorhanden sind. Damit ist es möglich **DM-NB** selektiv in Mischung mit **NB** in Toluol bei 365 nm abzubauen.

Nun folgt die Untersuchung zur chromatischen Orthogonalität von **NB** in Konkurrenz zu **DM-NB**. Dabei wurde als optimale Lösemittel-Wellenlänge-Kombination Acetonitril und 254 nm ausgewählt (**Tab. 39**).

Tab. 46: Absorptionskoeffizienten und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ der Verbindungen **DM-NB** und **NB** in Acetonitril bei 254 nm

	ϵ_{254} [L/(mol*cm)]	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ in der Mischung
NB	5600	1.00	0.50
DM-NB	5700	1.00	0.50

Die Lösungen absorbieren das Licht vollständig und in Konkurrenz absorbieren beide Verbindungen gleich viel Licht. Ein selektiver Zerfall von **NB** kann nur durch den Unterschied in den Quantenausbeuten erreicht werden.

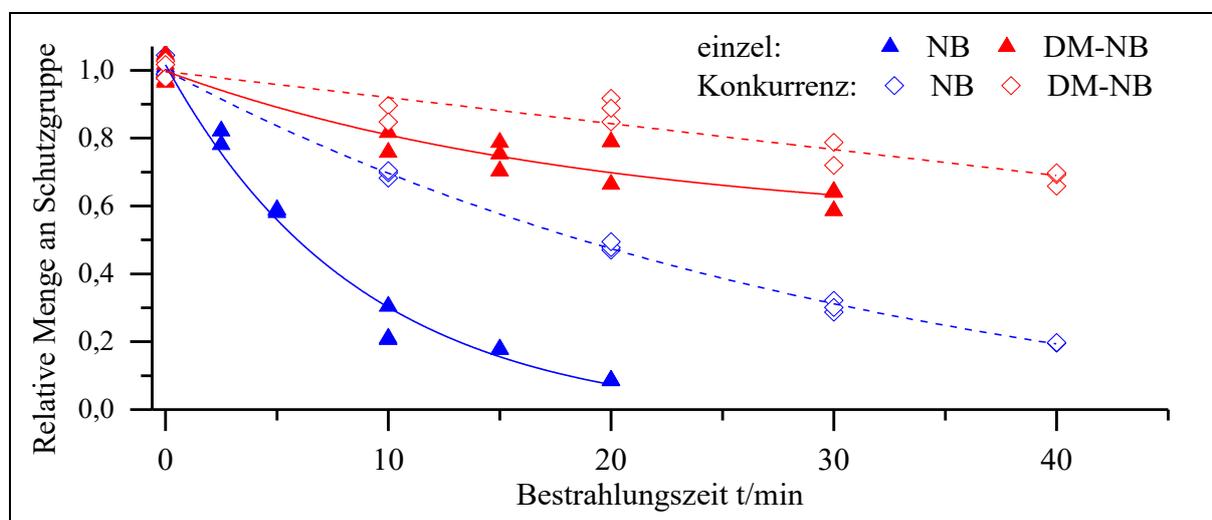


Abb. 95: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **DM-NB** und **NB** in Acetonitril bei 254 nm

Tab. 47: Daten zum photolytischen Abbau von **DM-NB** und **NB** in Acetonitril bei 254 nm

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	DM-NB	NB	DM-NB ^b
R²	0.98	0.90	1.00	0.83
y₀	-0.033	0.537	-0.129	1.00
x₀	0.43	-0.05	2.0	-
A₁	1.00	0.46	1.06	-
t₁/min	8.75	19.02	31.9	-
f'(0)/ 10⁻³ min⁻¹	-114	-24.3	-33.3	-7.23
y(t= 30 min)	^a	62 %	30 %	80 %

a) Es wurde nicht bis zu t= 30 min bestrahlt. b) linearer Fit.

In **Tab. 47** sind die Daten des exponentiellen Fits zu den Messdaten aus **Abb. 95** dargestellt. In der Einzelbestrahlung ist die Photolyserate von **NB** ca. 4.5mal so hoch wie die von **DM-NB**. Bei beiden Verbindungen fällt die Zerfallsrate in Mischung um den gleichen Faktor, was mit der gleich hohen Absorption in Einklang steht. Bei der Konkurrenzbestrahlung wird nach 30 min der größte Unterschied der verbliebenen Schutzgruppen erreicht. In der Einzelbestrahlung sind zu diesem Zeitpunkt noch 62 % **DM-NB** vorhanden. **NB** wurde nicht bis zu diesem Zeitpunkt photolysiert, jedoch sind bei t= 20 min nur von 7 % vorhanden. Von **DM-NB** sind in

3. Hauptteil

der Konkurrenzbestrahlung bei $t = 30$ min noch 80 % und von **NB** 30 % vorhanden. Dies entspricht einer Differenz von 50 %. Damit kann man bei der Photolyse von **NB** von einem chromatisch selektiven Abbau sprechen.

In den beiden vorangegangenen Bestrahlungsexperimenten wurde die chromatische Orthogonalität von **NB** und **DM-NB** untersucht. Die Bestrahlung zur Spaltung von **DM-NB** erfolgte in Toluol bei 365 nm und die von **NB** in Acetonitril bei 254 nm. Die Messdaten werden in **Abb. 96** vergleichend dargestellt.

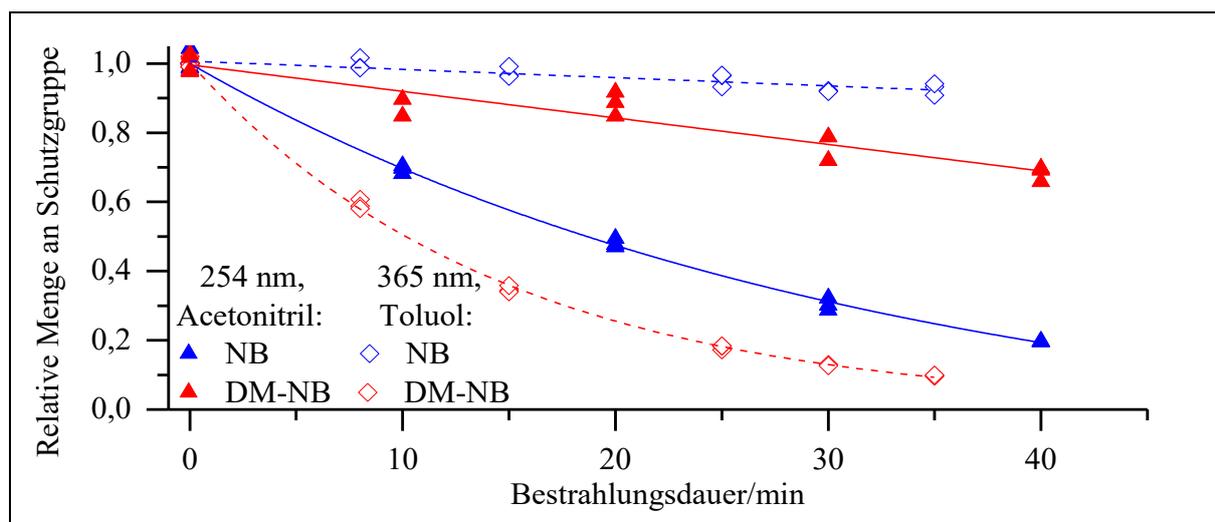


Abb. 96: Vergleich der Bestrahlungen in Konkurrenz von **NB** und **DM-NB** in Toluol bei 365 nm und in Acetonitril bei 254 nm

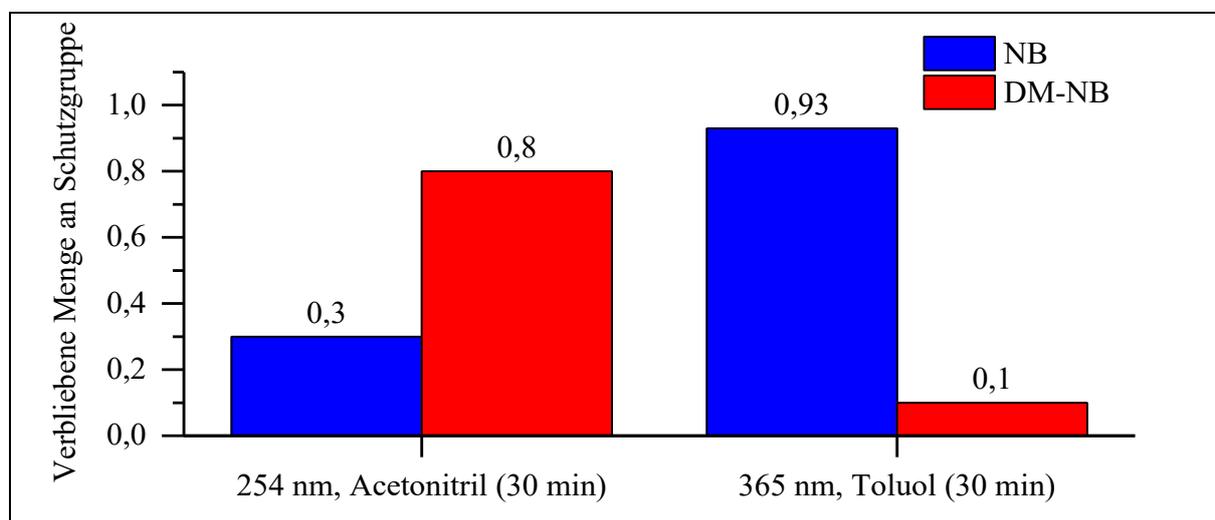


Abb. 97: Vergleich der verbliebenen Mengen an Schutzgruppe bei den Bestrahlungen von **DM-NB** und **NB** in Konkurrenz bei 365 nm und 254 nm

Bei der Untersuchung zur Abspaltung von **DM-NB** in Konkurrenz zu **NB** konnte erreicht werden, dass durch Wahl geeigneter Bedingungen, die eine oder die andere Schutzgruppe selektiv abgespalten werden kann. Es wurde erreicht, dass nach 30 min bei 365 nm noch 93 % **NB**, aber

nur noch 10 % **DM-NB** vorhanden war. Dadurch kann von einem guten, chromatisch selektiven Abbau von **DM-NB** gesprochen werden. Diese Selektivität wird sowohl durch Absorptions- als auch lösemittelabhängige Quantenausbeuteeffekte erreicht. Bei der gezielten Spaltung von **NB** wird eine maximale Differenz von 50 % erzielt. Diese chromatische Selektivität wird nur durch lösemittelabhängige Quantenausbeuteeffekte erzielt, da das $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ beider Verbindungen bei 254 nm gleich groß ist. Wie auch bei **MB-NB** wäre eine Steigerung der Selektivität durch eine Belichtungsquelle bei ca. 263 nm möglich. Schlussendlich ist es bei den Verbindungen **NB** und **DM-NB** möglich durch geeignete Wahl von Lösemittel und Wellenlänge eine chromatische Orthogonalität zu erreichen.

3.2.2.3. Photolyse von **MB-DNB** und **NB** in Konkurrenz

Die Bestrahlungsexperimente der doppelnitrierten Verbindung **MB-DNB** zur Bestimmung der Lösemittelabhängigkeit und damit des optimalen Lösemittels werden in **Kap. 3.1.5.4** bei einer Konzentration von 3 mM durchgeführt, um reproduzierbare Signale zu erhalten. Deshalb werden die Bestrahlungen in Konkurrenz bei einer Konzentration von je 3 mM von **MB-DNB** und **NB** durchgeführt. Um eine selektive Spaltung von **MB-DNB** zu erreichen, wird 2-Butanol als Lösemittel verwendet und bei einer Wellenlänge von 385 nm bestrahlt. Es folgt eine tabellarische Auftragung der Absorptionskoeffizienten und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ beider Verbindungen sowie die Diskussion dieser Werte.

Tab. 48: Absorptionskoeffizienten und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ der Verbindungen **MB-DNB** und **NB** in 2-Butanol bei 385 nm

	ϵ_{385} [L/(mol*cm)]	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ in der Mischung
NB	54	0.31	0.03
MB-DNB	1660	1.00	0.97

Wie in **Tab. 48** zu sehen, ist der Absorptionskoeffizient von **MB-DNB** bei 385 nm in 2-Butanol 30mal größer als von **NB**. Weiterhin ist die Lösung aus **MB-DNB** bei gegebenen Bedingungen optisch dicht, wohingegen **NB** nur 31 % des Lichts absorbieren. Der große Unterschied in den Absorptionskoeffizienten spiegelt sich in den unterschiedlichen Werten für $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ in Mischung wieder. Der Wert von $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ von **MB-DNB** verringert sich nur geringfügig um 3 %. Der Wert von **NB** fällt jedoch von 31 % auf 3 %, also auf ein Zehntel des ursprünglichen Wertes. Damit sollte die Photolyserate von **NB** in Konkurrenz ein Zehntel der Rate in der Einzelbestrahlung

3. Hauptteil

betragen. Die Raten von **MB-DNB** müsste hingegen im Rahmen der Messgenauigkeit gleichbleiben.

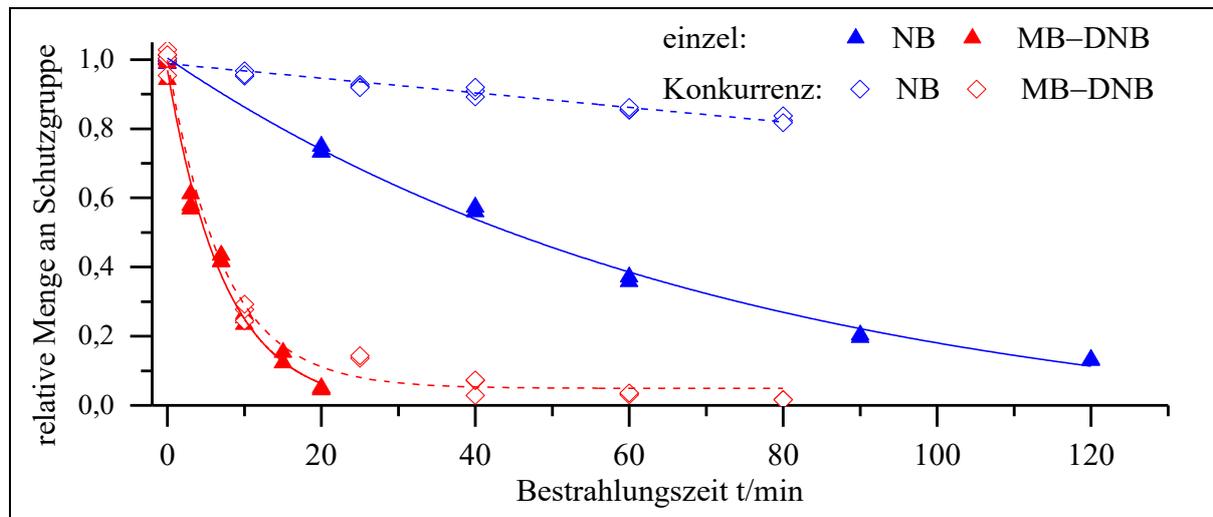


Abb. 98: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **MB-DNB** und **NB** in 2-Butanol bei 385 nm

Tab. 49: Daten zum photolytischen Abbau von **MB-DNB** und **NB** in 2-Butanol bei 385 nm

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	MB-DNB	NB ^b	MB-DNB
R²	1.00	0.99	0.96	0.99
y₀	-0.10	0.10	0.988	0.049
x₀	2.9	0.15	-	-0.02
A₁	1.06	0.95	-	0.95
t₁/min	73.10	6.03	-	7.32
f'(0)/ 10⁻³ min⁻¹	-14.5	-157	-2.11	-130
y(t= 40 min)	57 %	^a	91 %	6 %

a) Es wurde nicht bis zu t= 40 min bestrahlt. b) linearer Fit.

In **Abb. 98** ist die graphische Auftragung der Messdaten der Bestrahlungsexperimente dargestellt. **MB-DNB** photolysiert im Vergleich zu **NB** sowohl in der Einzel- als auch Konkurrenzmessung deutlich schneller. Die Zerfallskurve von **MB-DNB** in Mischung unterscheidet sich nicht sehr stark von der Einzelmessung. Der Unterschied bei **NB** ist deutlicher ausgeprägt. Auch hier weist **NB** in Konkurrenz eine lineare Zerfallskurve auf. Der starke Abfall in der Photolyse rate von **NB** kann mit der Verringerung von $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ erklärt werden (**Tab. 48**). Die Zerfallsrate von **MB-DNB** sinkt in der Konkurrenzbestrahlung auf 83 % und von **NB** auf 15 % des Niveaus der Einzelbestrahlung. Nach 40 min wird die beste Selektivität bei der Konkurrenzbestrahlung beobachtet. Zu diesem Zeitpunkt werden noch 91 % **NB** nachgewiesen, während in der Einzel-

bestrahlung nur noch 57 % vorhanden sind. Die doppelt nitrierte Verbindung ist zu 94 % zerfallen. Somit kann eine sehr gute Selektivität bei der Bestrahlung von **MB-DNB** und **NB** in 2-Butanol bei 385 nm festgestellt werden.

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zur selektiven Abspaltung von **NB** in Konkurrenz zu **MB-DNB** erläutert. Die Untersuchung wird in Acetonitril bei 254 nm durchgeführt und wie bei der vorangegangenen Messung bei einer Konzentration von 3 mM (**Tab. 39**).

Tab. 50: Absorptionskoeffizienten und Absorption der Verbindungen **MB-DNB** und **NB** in Acetonitril bei 254 nm und 1 mM

	ϵ_{254} [L/(mol*cm)]	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ in der Mischung
NB	5600	1.00	0.42
MB-DNB	7800	1.00	0.58

Wie bei den Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität von **MB-NB** und **NB** besitzt **NB** einen geringeren Absorptionskoeffizienten als die bathochrom absorbierende Verbindung **MB-DNB**. Dadurch sollte die Photolysegeschwindigkeit von **NB** auf ca. 40 % der Rate der Einzelbestrahlung fallen.

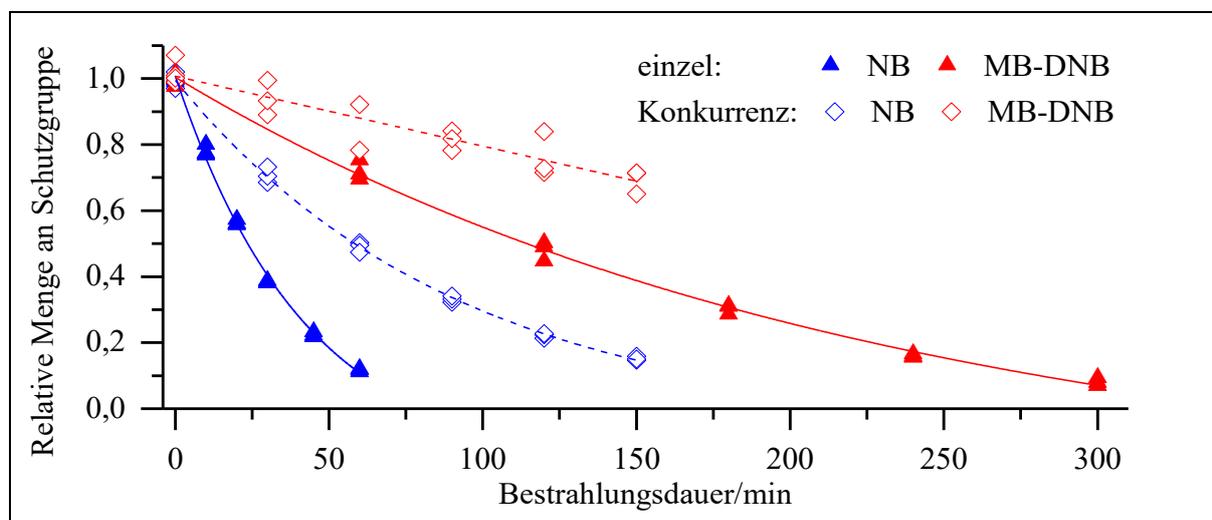


Abb. 99: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **MB-DNB** und **NB** in Acetonitril bei 254 nm

Tab. 51: Daten zum photolytischen Abbau von **MB-DNB** und **NB** in Acetonitril bei 254 nm

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	MB-DNB	NB	MB-DNB^b
R²	1.00	1.00	1.00	0.87
y₀	- 0.176	-0.267	-0.061	1.007
x₀	2.8	3.2	0.87	-

3. Hauptteil

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	MB-DNB	NB	MB-DNB ^b
A_1	1.11	1.25	1.05	-
t_1/min	42.0	226	92.3	-
$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	-26.4	-5.5	-11.3	-2.12
$y(t=150 \text{ min})$	^a	39 %	15 %	69 %

a) Es wurde nicht bis zu $t=150 \text{ min}$ bestrahlt. b) linearer Fit.

In **Abb. 99** kann beobachtet werden, dass der photolytische Zerfall von **NB** schneller vorstättgeht als der von **MB-DNB**. Die Photolyserate von **NB** sinkt in der Mischung je auf ca. 40 % des Niveaus der Einzelbestrahlung. Die Photolyserate von **NB** ist in Konkurrenz fast 5mal größer als die von **MB-DNB**. Die Messdaten von **MB-DNB** weisen eine relativ starke Streuung auf. Es kann jedoch eindeutig der lineare Kurvenverlauf durch den Fit abgebildet werden. Nach einer Bestrahlungsdauer von 60 min in der Einzelmessung sind von **NB** nur noch 12 %, während von **MB-DNB** noch 72 % vorhanden sind. Die beste Selektivität wird nach 150 min erreicht. Zu diesem Zeitpunkt sind von **NB** nur noch 15 %, von **MB-DNB** noch 69 % verblieben. Dies entspricht einer Differenz von 54 %. Damit wird ein chromatisch selektiver Zerfall bei dieser Lösemittel-Wellenlänge-Kombination für **NB** in Konkurrenz zu **MB-DNB** erreicht.

Es folgt eine zusammenfassende Betrachtung zu den Untersuchungen der Photolyse von **MB-DNB** & **NB** in Mischung. In **Abb. 100** werden die Messergebnisse von **MB-DNB** und **NB** in 2-Butanol bei 385 nm zur selektiven Spaltung von **MB-DNB** und in Acetonitril bei 254 nm zur selektiven Spaltung von **NB** dargestellt.

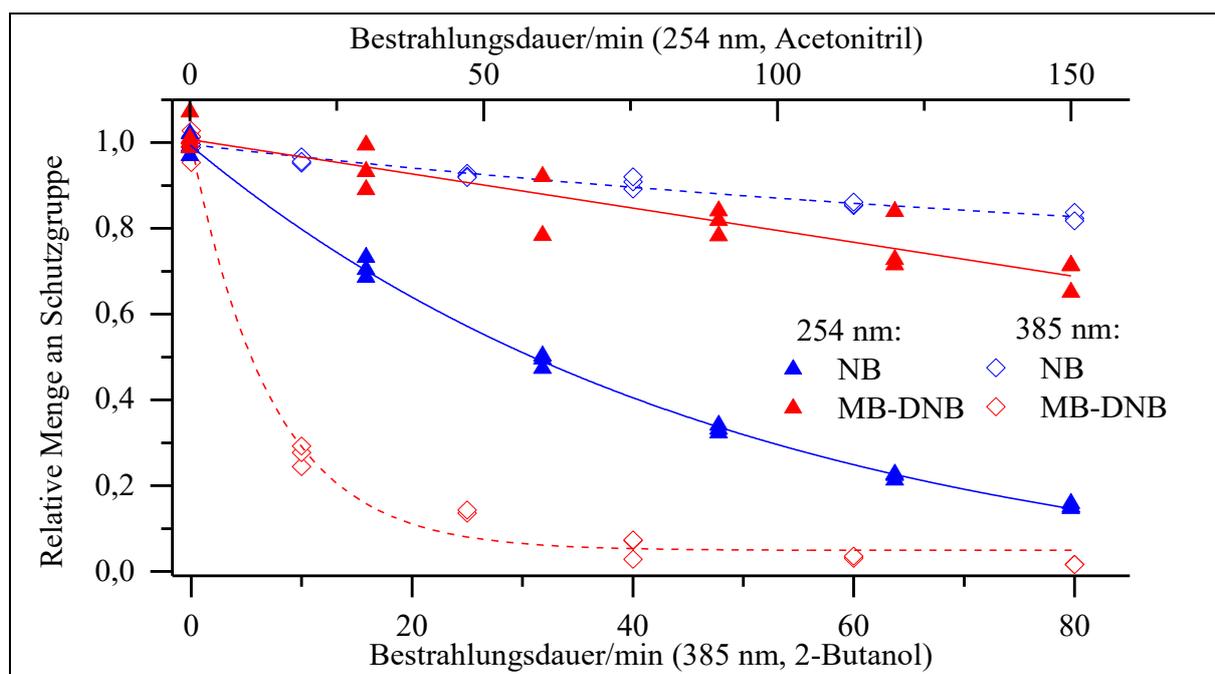


Abb. 100: Vergleich der Bestrahlungen in Konkurrenz von **NB** und **MB-DNB** in 2-Butanol bei 385 nm und in Acetonitril bei 254 nm

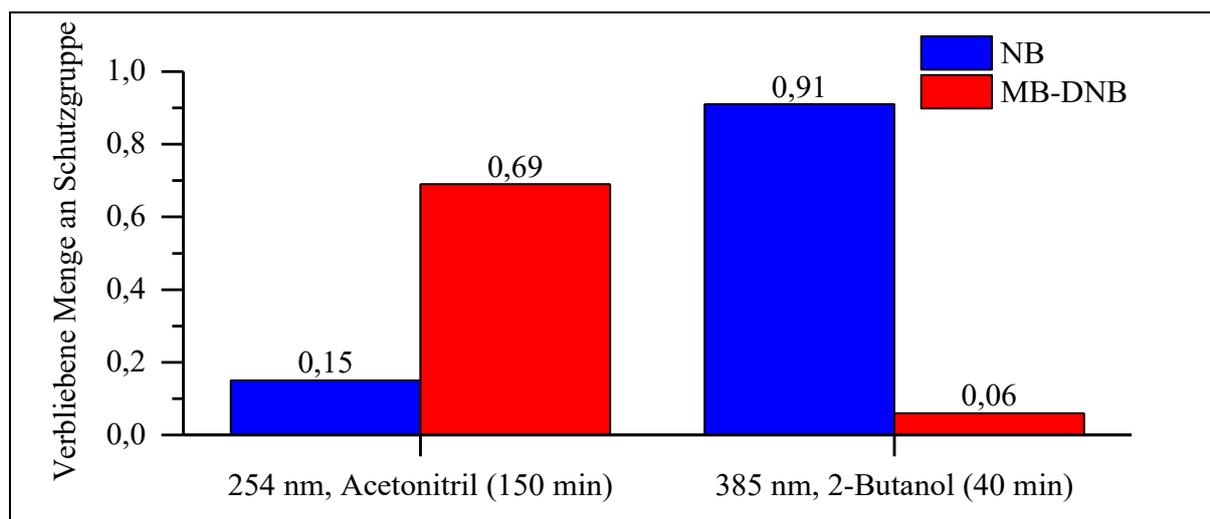


Abb. 101: Vergleich der verbliebenen Mengen an Schutzgruppe bei den Bestrahlungen von **MB-DNB** und **NB** in Konkurrenz bei 385 nm und 254 nm

Durch Optimierung der Parameter Bestrahlungswellenlänge und Lösemittel wird erreicht, dass jeweils die angestrebte Verbindung selektiv zerfällt. In 2-Butanol bei 385 nm waren nach 40 min noch 91 % **NB** vorhanden, wohingegen nur noch 6 % der Dinitro-Verbindung vorhanden waren. Mit einer Differenz von 85 % entspricht es einer sehr guten Selektivität. Dies war mit Hilfe der Absorptionsunterschiede als auch lösemittelbedingter Quantenausbeuteeffekte erreichbar. Bei der Photolyse bei 254 nm wird nach 150 min eine Differenz von 54 % erreicht. Somit konnte auch **NB** selektiv photolysiert werden, obwohl die Absorption von **MB-DNB** größer als von **NB** war. Selbst bei einer Bestrahlung bei 265 nm, wo das Absorptionsverhältnis für **NB** am günstigsten wäre, sind die Absorptionskoeffizienten fast gleich. Dennoch war es möglich für die beiden Verbindungen **MB-DNB** und **NB** durch Wahl geeigneter Lösemittel-Wellenlängen-Kombination eine chromatische Orthogonalität zu erreichen.

3.2.2.4. Photolyse von **DM-DNB** und **NB** in Konkurrenz

Die Bestrahlung von **DM-DNB** und **NB** in Konkurrenz erfolgt je in einer 1 mM Lösung. Es wird zunächst die selektive Abspaltung von **DM-DNB** in Konkurrenz zu **NB** angestrebt. Dafür wird als optimales Lösemittel THF bei einer Bestrahlungswellenlänge von 340 nm gewählt (**Tab. 39**). Das Entgasen der Probe mit Stickstoff führt dazu, dass Lösemittel verdunstet. Der Lösemittelverlust und die folgende Konzentrationsänderung sind in der Regel vernachlässigbar. Da die Lampenleistung der 340 nm LED sehr gering ist und damit eine lange Bestrahlungsdauer

3. Hauptteil

einhergeht, muss aber auf das Entgasen mit Stickstoff verzichtet werden. Es folgt die tabellarische Auftragung der Absorptionskoeffizienten und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ beider Verbindungen sowie eine Prognose über das Photolyseverhalten (**Tab. 52**).

Tab. 52: Absorptionskoeffizienten und Absorption der Verbindungen **DM-DNB** und **NB** in THF bei 340 nm und

	ϵ_{340} [L/(mol*cm)]	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ in der Mischung
NB	410	0.61	0.10
DM-DNB	3740	1.00	0.90

Der Absorptionskoeffizient von **DM-DNB** ist kaum 10mal größer als der von **NB**. Dies ist im Vergleich zu den bathochromen Schutzgruppen ein geringer Unterschied (**Tab. 36**). Bei gegebenen Bedingungen ist die Lösung aus **DM-DNB** bei 340 nm optisch dicht. Die Lösung aus **NB** absorbiert mit 61 % ebenfalls einen Großteil des Lichts. In Mischung absorbiert **DM-DNB** 90 % und 10 % des Lichts werden von **NB** absorbiert. Damit sollte die Photolyserate von **DM-DNB** um 10 % sinken und die von **NB** um ungefähr 80 % im Vergleich zur Einzelbestrahlung.

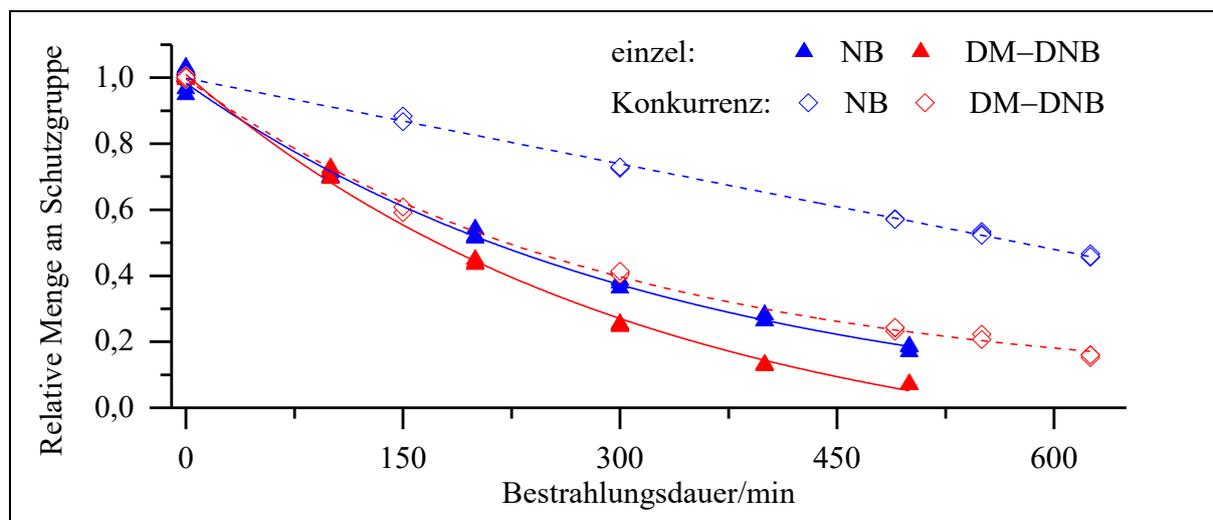


Abb. 102: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **DM-DNB** und **NB** in THF bei 340 nm

Tab. 53: Daten zum photolytischen Abbau von **DM-DNB** und **NB** in THF bei 340 nm

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	DM-DNB	NB ^a	DM-DNB
R^2	1.00	1.00	1.00	1.00
y_0	-0.039	-0.195	0.998	0.060
x_0	4.4	10.6	-	10.8
A_1	1.01	1.17	-	0.90
t_1/min	330	316	-	293

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	DM-DNB	NB ^a	DM-DNB
$f'(0)/ 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	-3.06	-3.69	-0.86	-3.08
$y(t= 390 \text{ min})$	19 %	6 %	66 %	31 %

a) linearer Fit.

In **Abb. 102** sind die graphische Auftragungen der Messdaten der Photolyse dargestellt. Die Photolysen in Konkurrenz sind jeweils langsamer als die in der Einzelbestrahlung. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Photolysen ist die Einzelbestrahlung von **NB** schneller als die Konkurrenzbestrahlung mit **DM-DNB**. Eigentlich müssten die Unterschiede zwischen **NB** und **DM-NB** deutlich größer sein, sowohl in der Einzel- als auch Konkurrenzbestrahlung. Der Unterschied in den Abbauraten bei der Einzelbestrahlung beträgt nur 20 %, was man mit dem Quantenausbeutenunterschied von 20 % erklären kann (**Tab. 37**). Dabei sollte absorptionsbedingt ein Unterschied von ca. 60 % hinzukommen, sodass die Zerfallsraten einen Unterschied von fast 2 haben müssten. Das dies hier nicht der Fall ist, wird auf das fehlende Entgasen und dem Quenching durch Sauerstoff zurückgeführt. Dabei müsste **DM-DNB** deutlich stärker gequenchet werden als **NB**. Des Weiteren wird von *C. Bochet* eine wellenlängenabhängige Quantenausbeute der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen vermutet.^[39] Die Quantenausbeute müsste dann hier bei kürzeren Wellenlängen für **NB** höher oder für **DM-DNB** niedriger sein.

Der Rückgang der Photolyserate von **NB** durch eine verringerte $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ ist nicht stark genug und liegt bei ca. 28 % des Wertes in der Mischung anstelle von 18 % der Einzelmessung. Bei den Einzelbestrahlungen konnten nach 390 min für **NB** noch 27 % und für **DM-DNB** 16 % Ausgangsmaterial detektiert werden. In der Konkurrenzbestrahlung liegen die Werte bei 66 % für **NB** und bei 31 % für **DM-DNB**. Der Unterschied beträgt damit 35 %. Es konnte erneut ein bevorzugter Abbau erreicht werden, nicht jedoch der chromatisch selektive Abbau.

Es folgt die Untersuchung zur selektiven Abspaltung von **NB** in Konkurrenz zu **DM-DNB**. Dabei wurde als optimale Lösemittel-Wellenlänge-Kombination Chloroform bei 254 nm ermittelt (**Tab. 39**).

Tab. 54: Absorptionskoeffizienten und Absorption der Verbindungen **DM-DNB** und **NB** in Chloroform bei 254 nm

	ϵ_{254} [L/(mol*cm)]	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ in der Mischung
NB	6700	1.00	0.56
DM-DNB	5200	1.00	0.44

3. Hauptteil

Die Absorption von **NB** in der Mischung ist bei 254 nm in Chloroform etwas größer als von **DM-DNB**. Dadurch sollte die Photolyserate etwas abnehmen als für **DM-DNB**. Die graphische Auswertung der Messdaten ist in **Abb. 103** zu sehen.

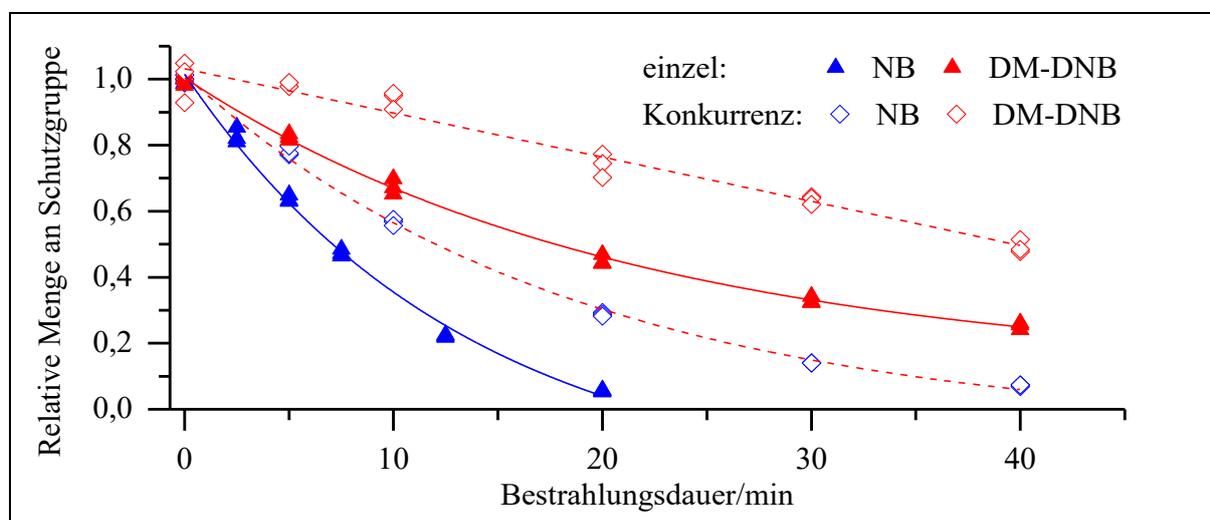


Abb. 103: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von **DM-DNB** und **NB** in Chloroform bei 254 nm

Tab. 55: Daten zum photolytischen Abbau von **DM-DNB** und **NB** in Chloroform bei 254 nm

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	DM-DNB	NB	DM-DNB
R^2	0.99	1.00	1.00	0.96
y_0	-	-	-	1.032
A_1	1.19	0.86	1.05	-
t_1/min	13.5	21.2	18.4	-
$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	-87.8	-40.6	-56.4	-13.4
$y(t=30 \text{ min})$	^a	26 %	14 %	63 %

a) Es wurde nicht bis zu $t=30$ min bestrahlt.

Die Photolyse von **NB** erfolgt in der Einzel- als auch in der Konkurrenzbestrahlung schneller als die von **DM-DNB**. Dabei muss bei beiden Verbindungen beachtet werden, dass der Fit nicht dem vollständigen Zerfall entgegenstrebt, sondern für A_1 einem Wert von 1.19 bei **NB** und 0.85 bei **DM-NB** besitzt. Die Photolyserate von **NB** ist in der Einzelbestrahlung mehr als doppelt so hoch wie von **DM-DNB** (**Tab. 55**). Bei der Konkurrenzbestrahlung sinkt die Zerfallsrate von **NB** auf ca. 60 % und **DM-DNB** auf ca. 35 % des Niveaus der Einzelbestrahlung, was wie o.g. zu erwarten war. Nach 20 min sind in der Einzelbestrahlung von **NB** nur noch 5 % vorhanden, während von **DM-DNB** noch 45 % vorhanden sind. In der Mischung sind nach 30 min noch 63 % **DM-DNB**, aber nur 14 % **NB** vorhanden. Die Differenz beträgt damit 49 % und somit kann ein selektiver Abbau festgestellt werden.

In **Abb. 104** werden die Messdaten sowie die graphischen Auswertungen von **NB** und **DM-DNB** in Konkurrenz dargestellt. Bei der Spaltung von **DM-DNB** wurde als optimales Lösemittel THF bei einer Bestrahlungswellenlänge von 340 nm gewählt. Die Spaltung von **NB** erfolgt in Chloroform als Lösemittel bei 254 nm.

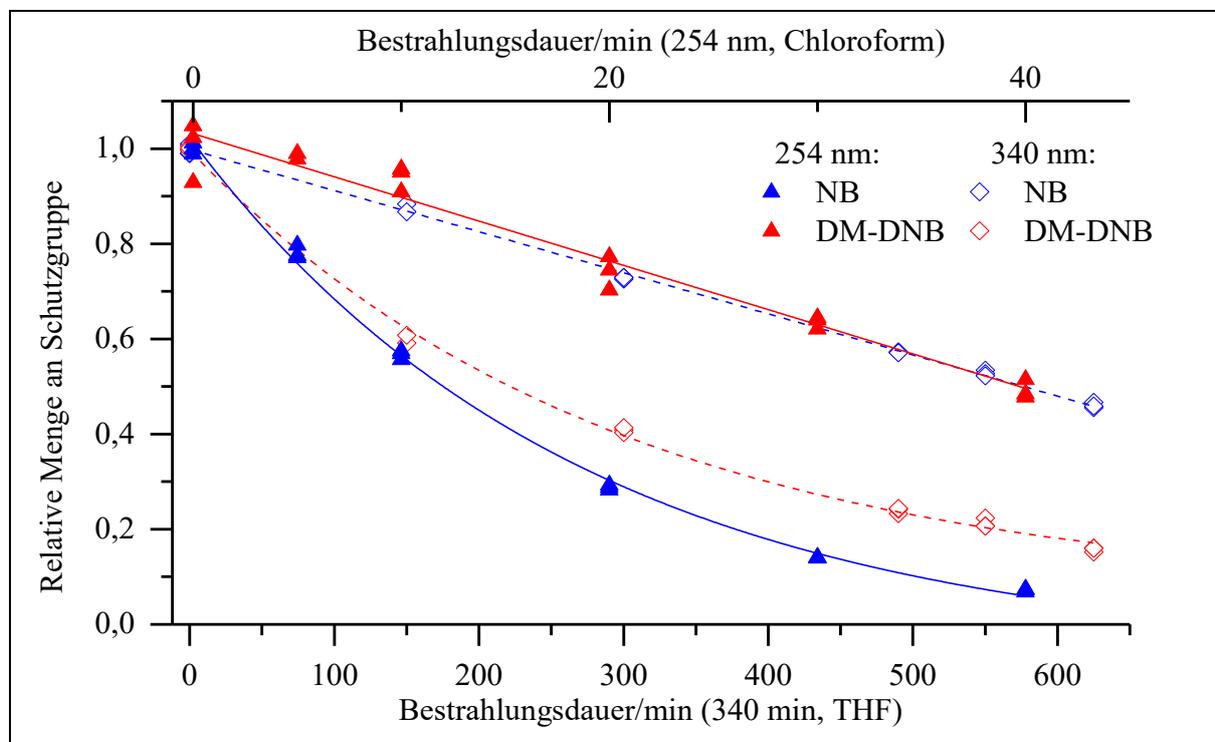


Abb. 104: Vergleich der Bestrahlungen in Konkurrenz von **NB** und **DM-DNB** in THF bei 340 nm und in Chloroform bei 254 nm

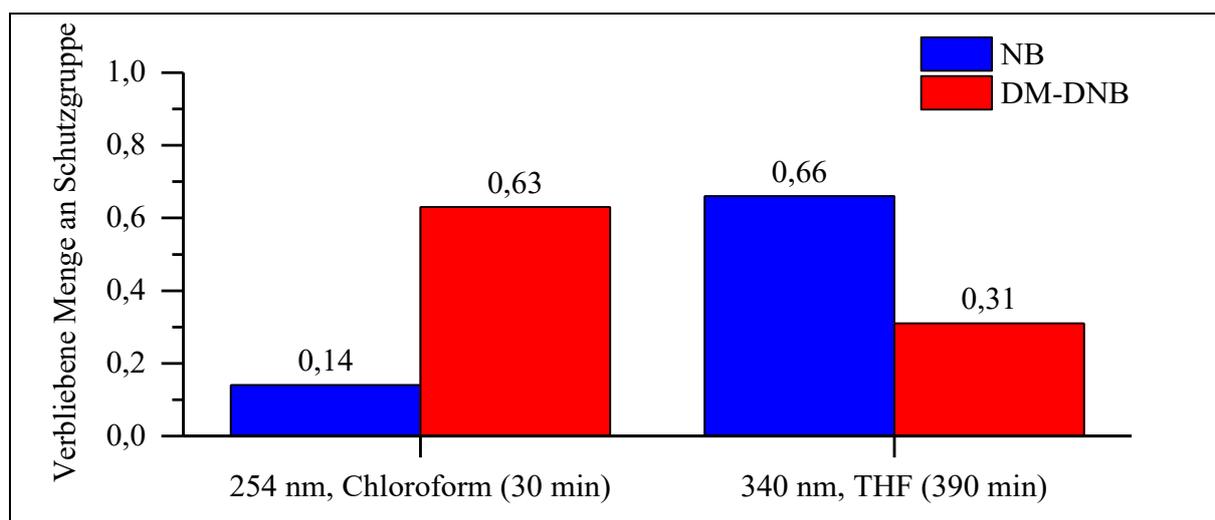


Abb. 105: Vergleich der verbliebenen Mengen an Schutzgruppe bei den Bestrahlungen von **DM-DNB** und **NB** in Konkurrenz bei 385 nm und 254 nm

Der Zerfall von **DM-DNB** in Konkurrenz zu **NB** läuft bevorzugt ab, jedoch kann nicht die gewünschte chromatische Selektivität von > 50 % erreicht werden. Die maximal erreichte Differenz beträgt 35 % nach 390 min Belichtung. Dabei ist aufgefallen, dass auch in der Einzelmessung die Photolyserate von **NB** im Vergleich zu **DM-DNB** ungewöhnlich hoch ist. Diese sollte aufgrund einer geringeren Quantenausbeute und Absorption deutlich niedriger ausfallen. Da auf Entgasen aufgrund der langen Belichtungsdauer verzichtet werden musste, wird vermutet, dass **DM-DNB** sensitiver auf Sauerstoff reagiert. Möglicherweise läuft die Photolyse bei **DM-DNB** zu einem höheren Anteil über den Triplett-Zustand, welcher durch Sauerstoff gequenchet wird. Aufgrund der o.g. Beobachtungen kann angenommen werden, dass die Quantenausbeute von **DM-DNB** unter diesen Bedingungen niedriger ist als von **NB**. Dadurch konnte die bevorzugte Photolyse von **DM-DNB** nur aufgrund von Absorptionseffekten erreicht werden.

Bei den Untersuchungen zur selektiven Spaltung von **NB** in Chloroform bei 254 nm konnte eine maximale Differenz von 49 % erreicht werden. Nach 30 min waren nur 14 % **NB**, aber noch 63 % **DM-DNB** vorhanden. Dadurch kann eine chromatisch selektive Photolyse von **NB** erzielt werden. Dies ist mit Hilfe der Lösemittelabhängigkeit der Quantenausbeute und leichten Absorptionsdifferenzen erreichbar. Wenn Quenching von **DM-DNB** durch Sauerstoff zu einer merklichen Reduktion der Quantenausbeute führt, dann ist dies hier von Vorteil. Denn dieser Effekt könnte dann durch Begasen der Lösung mit Sauerstoff verstärkt werden. Bei der gezielten Abspaltung von **DM-DNB** wird durch eine geeignete Wahl von Lösemittel und Bestrahlungswellenlänge ein bevorzugter Abbau dieser Verbindung erreicht.

3.2.2.5. Photolyse von α C-MB-NB und NB in Konkurrenz

Die Bestrahlung von der α -carboxylierten Verbindung **α C-MB-NB** und **NB** in Konkurrenz erfolgt jeweils bei einer Konzentration von 3 mM. Es wird zunächst die selektive Abspaltung von **α C-MB-NB** angestrebt. Als optimale Lösemittel-Wellenlängen-Kombination wurde Toluol bei 405 nm bestimmt (**Tab. 39**). Es folgt die tabellarische Auftragung der Absorptionskoeffizienten und Absorptionen beider Verbindungen unter den Bedingungen der Bestrahlungsexperimente sowie eine Prognose über das Photolyseverhalten (**Tab. 56**).

Tab. 56: Absorptionskoeffizienten und Absorption der Verbindungen α C-MB-NB und NB in Toluol bei 405 nm bei einer Konzentration von 3 mM

	ϵ_{405} [L/(mol*cm)]	Einzelabsorption	Absorption in Mischung
NB	9	0.06	0.03
α C-MB-NB	256	0.83	0.81

In **Tab. 56** sieht man, dass die Absorptionskoeffizienten von NB und α C-MB-NB mit 9 L/(mol*cm) und 256 L/(mol*cm) sehr unterschiedlich sind. Trotz der höheren Konzentration von 3 mM absorbiert NB in der Einzelbestrahlung bei 405 nm nur 6 % des Lichts. α C-MB-NB erreicht hierbei einen Wert von 83 %. Im Gegensatz zu den meisten vorangegangenen Bestrahlungsexperimenten wird dieses bei der Konkurrenzbestrahlung nicht unter der Bedingung der Totalabsorption durchgeführt. In der Mischung halbiert sich die Absorption von NB. Aus diesem Grund wäre auch eine Halbierung der Photolyserate bei der Konkurrenzbestrahlung zu erwarten. Bei α C-MB-NB sollte fast kein Unterschied bei der Photolyserate zu beobachten sein. Im nächsten Absatz werden die Messergebnisse der Bestrahlungsexperimente graphisch dargestellt sowie diskutiert.

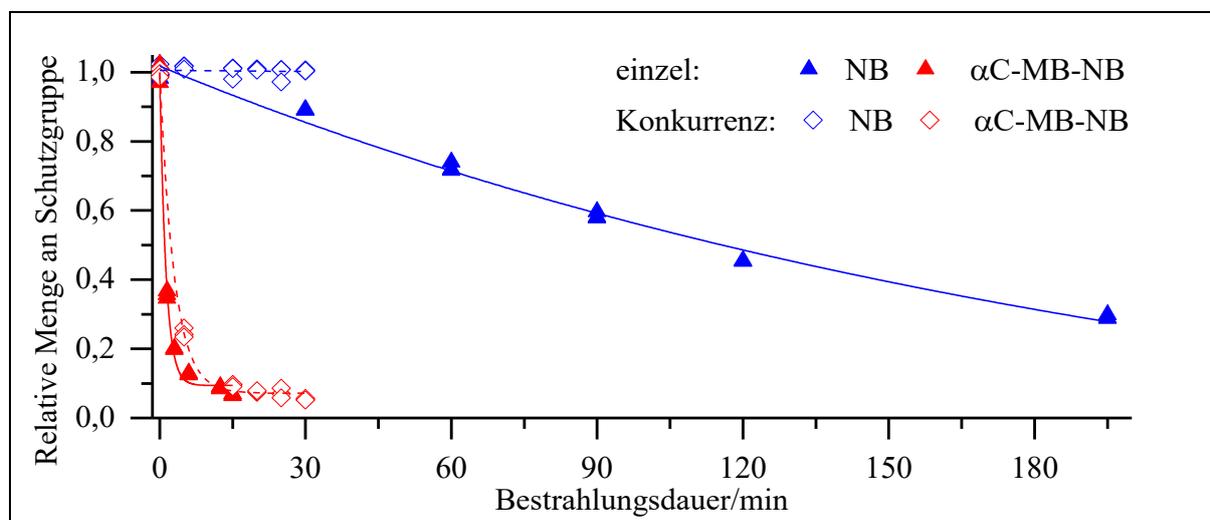


Abb. 106: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von α C-MB-NB und NB in Toluol bei 405 nm

Da der photolytische Zerfall bzw. die gewählten Bestrahlungszeiten von der Einzelbestrahlung von NB im Vergleich zu den anderen Messungen sehr unterschiedlich sind, wird **Abb. 106** zur detaillierteren Darstellung bis zu einer Bestrahlungsdauer von 30 min dargestellt (**Abb. 107**).

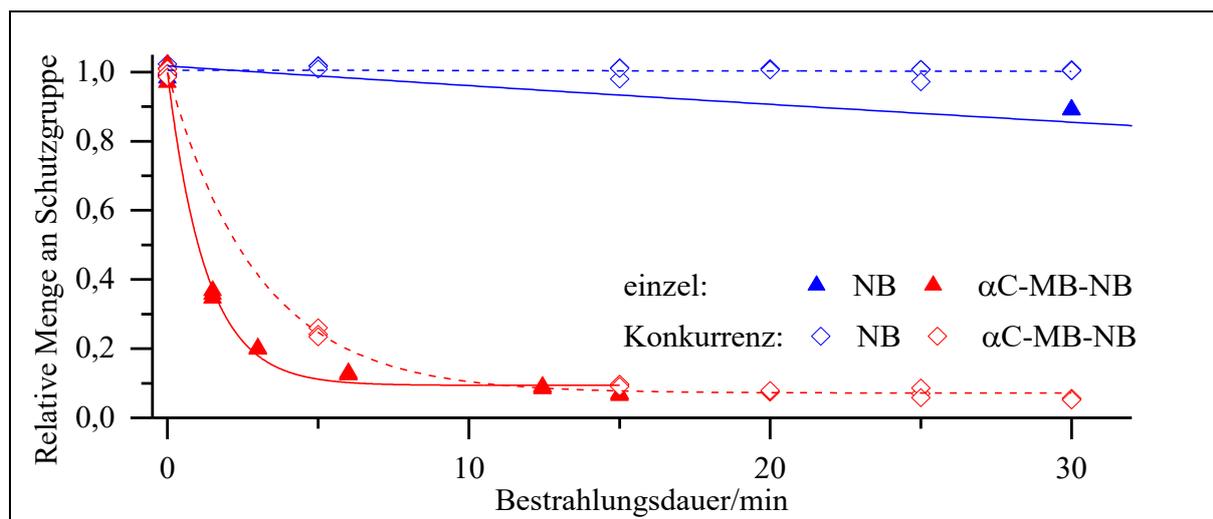


Abb. 107: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von α C-MB-NB und NB in Toluol bei 405 nm

Tab. 57: Daten zum photolytischen Abbau von α C-MB-NB und NB in Toluol bei 405 nm

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	α C-MB-NB	NB	α C-MB-NB
R^2	0.99	1.00	0.0105	1.00
y_0	-	-	1.005	-
A_1	1.06	0.95	-	0.96
t_1/min	211	1.27	-	3.00
$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	-5.05	-744	-0.12	-321
$y(t=30 \text{ min})$	85 %	a	100 %	5 %

a) Es wurde nicht bis zu $t=30 \text{ min}$ bestrahlt.

In **Abb. 106** wird der unterschiedliche Zerfall von NB im Vergleich zur Einzelbestrahlung und der Konkurrenzbestrahlung besonders deutlich. Die bathochrome absorbierende Verbindung α C-MB-NB photolysiert immer deutlich schneller als NB. Dabei wird bei der Einzel- als auch Konkurrenzbestrahlung jeweils ein starker Abfall der Photolyserate im Verlauf der Photolyse erkannt. Ab ca. 10 % erfolgt der Abbau der Verbindung nur linear. Diese drastische Reduktion der Zerfallsrate wird nach *F. Book* der Exciplex-Bildung von α C-MB-NB mit seinem Photolyseprodukt geschuldet (vgl. **Kap. 1.3.1**).^[25] Die Carboxy-Gruppe von α C-MB-NB und den resultierenden Photolyseprodukten können Dimere ausbilden. Das unpolare Lösemittel sollte die Dimerisierung verstärken. Durch die lokale Nähe der Verbindungen kann es im angeregten Zustand zur Exciplex-Bildung kommen, welcher dann nicht-strahlend desaktiviert. Dadurch wird die Photolyse von α C-MB-NB gequench.

Zu beachten ist, dass die Photolysegeschwindigkeiten von **α C-MB-NB** mit einer sehr großen Ungenauigkeit behaftet sein können, da alle Werte nach stark fortgeschrittener Photolyse aufgenommen wurden und der Zerfall der Verbindung ab ca. 10 % in einen linearen Zerfall übergeht, der schlecht durch den Fit wiedergespiegelt wird. Wird **Abb. 107** betrachtet so kann bei der Konkurrenzbestrahlung von **α C-MB-NB** und **NB** nach 30 min kein Zerfall von **NB** detektiert werden d.h. nach 30 min ist noch alles an **NB** vorhanden. Bei der Einzelbelichtung konnte zu diesem Zeitpunkt immerhin ein Abbau von 15 % festgestellt werden. Die verbliebene Menge von **α C-MB-NB** nach 30 min beträgt hingegen nur noch 5 %, was einer Differenz von 95 % entspricht. Somit wird bei dieser Lösemittel-Wellenlänge-Kombination bei **NB** die Photolyse sehr stark verringert bzw. verhindert. Bei **α C-MB-NB** wird ein fast vollständiger Zerfall erreicht. Die chromatisch selektive Photolyse von **α C-MB-NB** wird mit Hilfe der Steuerung von Lösemittel und Wellenlänge erreicht.

Nun wird die selektive Abspaltung von **NB** in Konkurrenz zu **α C-MB-NB** untersucht. Als optimale Lösemittel-Wellenlänge-Kombination wird MTBE verwendet und eine Bestrahlung bei 254 nm durchgeführt (**Tab. 39**). Da sich herausstellte, dass die Photolyseprodukte in MTBE nicht löslich sind und im Verlauf der Bestrahlung ausfallen, was eine Analyse mit Hilfe der GC unmöglich macht, wurde alternative THF verwendet. Dies wurde Anhand der relativen Quantenausbeuten aus **Tab. 37** gewählt, da in THF keine Absorptionskoeffizienten für diese Verbindungen bis 254 nm bestimmt worden sind. MTBE wäre als Lösemittel für unsere Untersuchungen deutlich besser geeignet, da das Verhältnis der Quantenausbeute in MTBE um über 50 % größer als in THF ist. Deshalb wird eine schlechtere Selektivität erwartet. Des Weiteren besitzt THF ebenfalls den Nachteil, dass es ab 280 nm 10 % des Licht und bei 250 nm 66 % des Lichts absorbiert d.h., dass THF einen Filtereffekt aufweist und damit die Bestrahlungsdauer erhöhen wird.

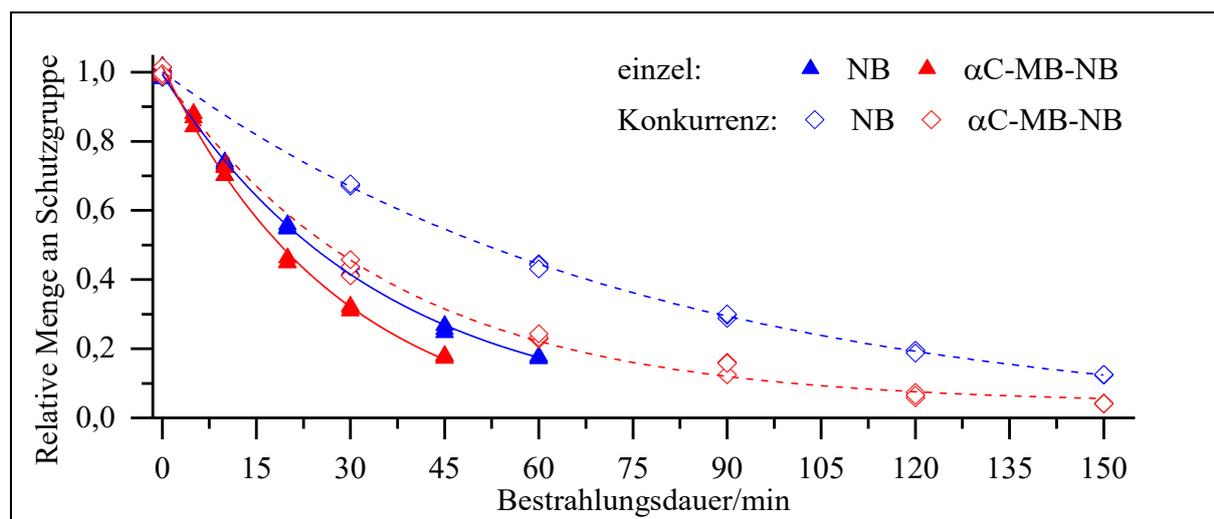


Abb. 108: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von α C-MB-NB und NB in THF bei 254 nm

Tab. 58: Daten zum photolytischen Abbau von α C-MB-NB und NB in THF bei 254 nm

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	α C-MB-NB	NB	α C-MB-NB
R^2	1.00	0.99	1.00	1.00
A_1	0.99	1.04	1.03	0.98
t_1/min	34.1	28.4	76.0	36.1
$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	-29.0	-36.5	-13.5	-27.1
$y(t=45 \text{ min})$	26 %	18 %	55 %	31 %

Die Umkehr der Photolyse selektivität von α C-MB-NB und NB ist mit THF als Lösemittel bei 254 nm nicht möglich (Abb. 108). Die Photolyse rate von α C-MB-NB ist in der Einzel- als auch Konkurrenzbestrahlung höher als die von NB. Außerdem kann festgestellt werden, dass die Zerfallsrate von α C-MB-NB in der Konkurrenzbestrahlung 75 % der Rate der Einzelbestrahlung erreicht. Diese Ratenänderung liegt bei NB knapp unter 50 %. Deshalb wird angenommen, dass α C-MB-NB eine günstigere Absorption bei 254 nm als NB besitzt. Aufgrund der gewählten Bestrahlungsdauern muss bei α C-MB-NB mit einer großen Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Ratenkonstante gerechnet werden. Nach 45 min sind von NB noch 55 %, und von der bathochromen Schutzgruppe 31 % vorhanden. Die bevorzugte Abspaltung von NB in THF bei 254 nm war nicht möglich.

Nun folgen die graphische Auftragungen der beiden Konkurrenzbestrahlungen und eine Bewertung der Ergebnisse (Abb. 109). Die chromatische Abspaltung von α C-MB-NB erfolgt in Toluol bei 405 nm, die von NB ersatzweise in THF bei 254 nm.

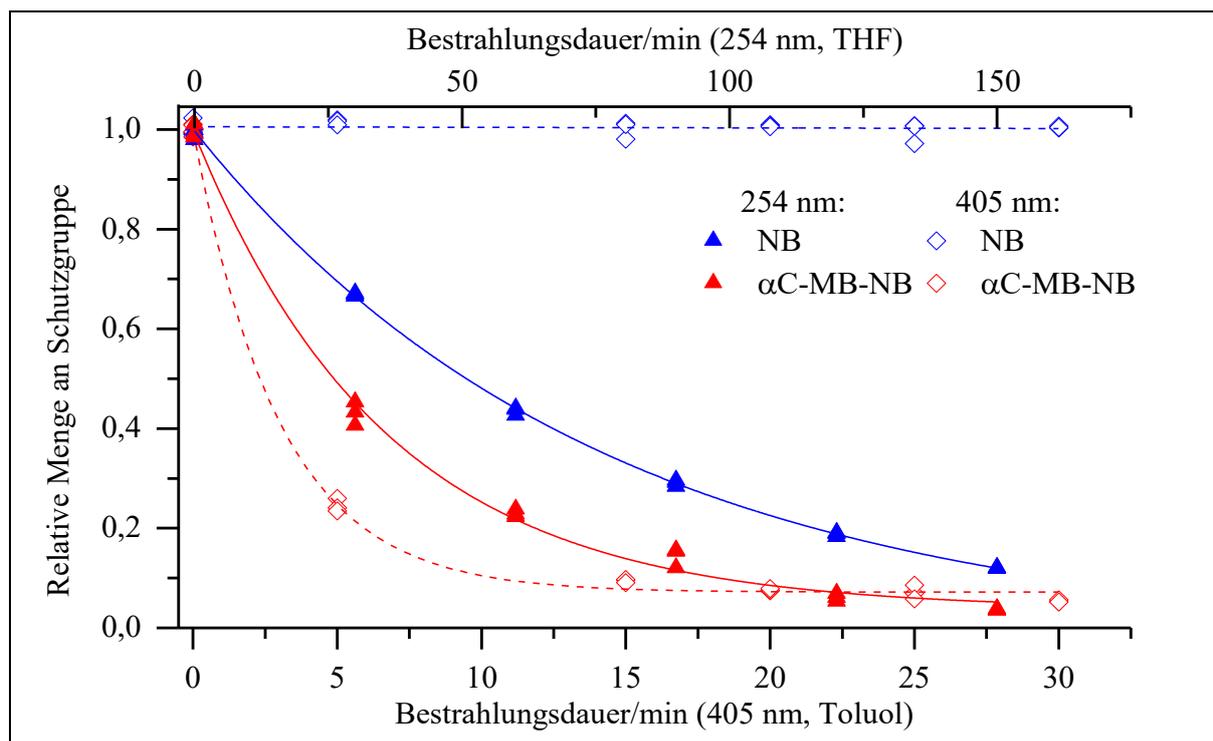


Abb. 109: Vergleich der Bestrahlungen in Konkurrenz von α C-MB-NB und NB in Toluol bei 405 nm und in THF bei 254 nm

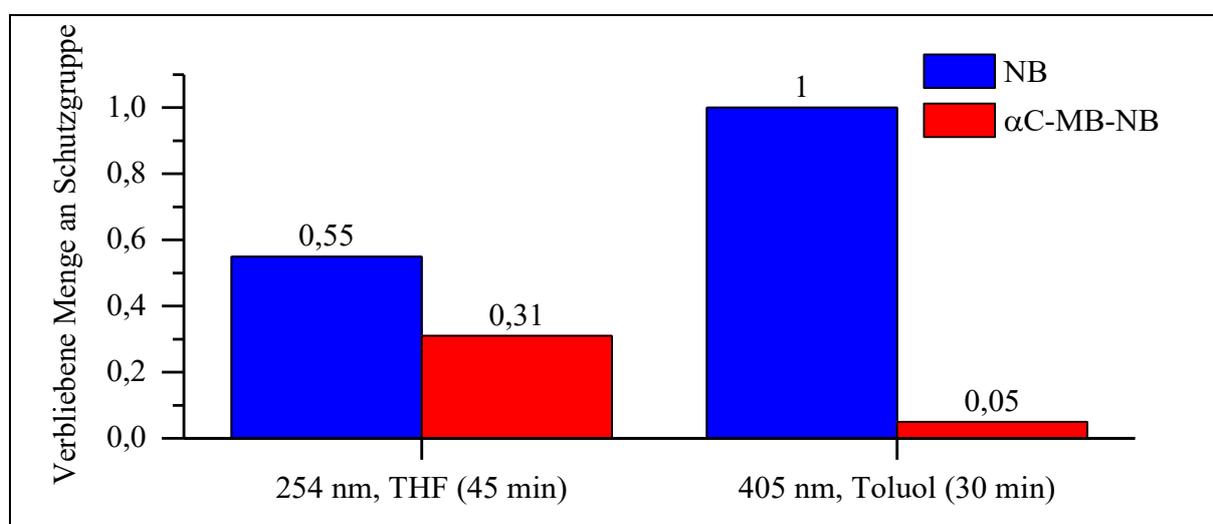


Abb. 110: Vergleich der verbliebenen Mengen an Schutzgruppe bei den Bestrahlungen von α C-MB-NB und NB in Konkurrenz bei 405 nm und 254 nm

Die Photolyse von α C-MB-NB in Konkurrenz zu NB kann mit einer sehr hohen chromatischen Selektivität durchgeführt werden. In **Abb. 110** ist zu erkennen, dass nach 30 min 95 % des α C-MB-NB zerfallen sind, wohingegen der Zerfall von NB noch nicht detektiert werden kann. Diese Selektivität wird durch eine sehr unterschiedliche Absorption und der sehr hohen Quantenausbeute von α C-MB-NB ermöglicht (**Tab. 31**). Durch Wahl eines geeigneten Lösemittels konnte dies verstärkt werden.

Die hohe Quantenausbeute der α -carboxylierten Verbindung und das schlechte Verhältnis der Absorption bedingen, dass der bevorzugte Abbau von **NB** bei 254 nm nicht möglich ist. Werden jedoch beide Konkurrenzbestrahlungen miteinander verglichen, so kann festgestellt werden, dass es zu einer starken Annäherung der Zerfallskurven von **NB** und **α C-MB-NB** gekommen ist. Der Abstand der verbliebenen Menge an Schutzgruppe kann auf maximal 24 % verringert werden. Auf das bevorzugte Lösemittel MTBE musste verzichtet werden. Abschließend kann für die Verbindungen **α C-MB-NB** und **NB** gesagt werden, dass eine sehr gute chromatisch abgestufte Labilität bei der Abspaltung von **α C-MB-NB** erreicht werden kann.

3.2.2.6. Photolyse von **α C-DM-NB** und **NB** in Konkurrenz

Die Bestrahlung von **α C-DM-NB** und **NB** in Konkurrenz erfolgt je in einer 3 mM Lösung. Im ersten Teil wird die selektive Abspaltung von **α C-DM-NB** angestrebt. Als optimales Lösemittel wurde Toluol ermittelt und die Bestrahlung erfolgt im sichtbaren Bereich bei 405 nm (**Tab. 39**). Im Folgenden wird auf Basis der Absorptionskoeffizienten und der Absorption der Verbindungen sowohl in der Einzelbestrahlung als auch Mischung eine Prognose über die Photolyse aufgestellt (**Tab. 59**).

Tab. 59: Absorptionskoeffizienten und Absorption der Verbindungen **α C-DM-NB** und **NB** in Toluol bei 405 nm bei einer Konzentration von 3 mM

	ϵ_{405} [L/(mol*cm)]	Einzelabsorption	Absorption in Mischung
NB	9	0.06	0.02
αC-DM-NB	317	0.89	0.87

Der Absorptionskoeffizient von **α C-DM-NB** in Toluol bei 405 nm ist 35mal größer als der von **NB**. Dadurch ergeben sich dementsprechend unterschiedliche Absorptionen. Der Anteil des von **NB** absorbierten Lichts in der Einzelbestrahlung liegt bei 6 %, die Absorption von **α C-DM-NB** bei 89 %. Wie auch bei der Konkurrenzbestrahlung von **α C-MB-NB** erfolgt diese nicht unter Totalabsorption. Die Absorption von **NB** fällt in der Mischung von 6 % auf 2 % d.h. es sollte eine Verringerung der Photolyserate um einen Faktor von 3 beobachtet werden. Bei **α C-DM-NB** ist der Absorptionseffekt im Anbetracht der Messungenauigkeiten vernachlässigbar gering. Die graphische Darstellung der Bestrahlungsexperimente wird in **Abb. 111** gezeigt.

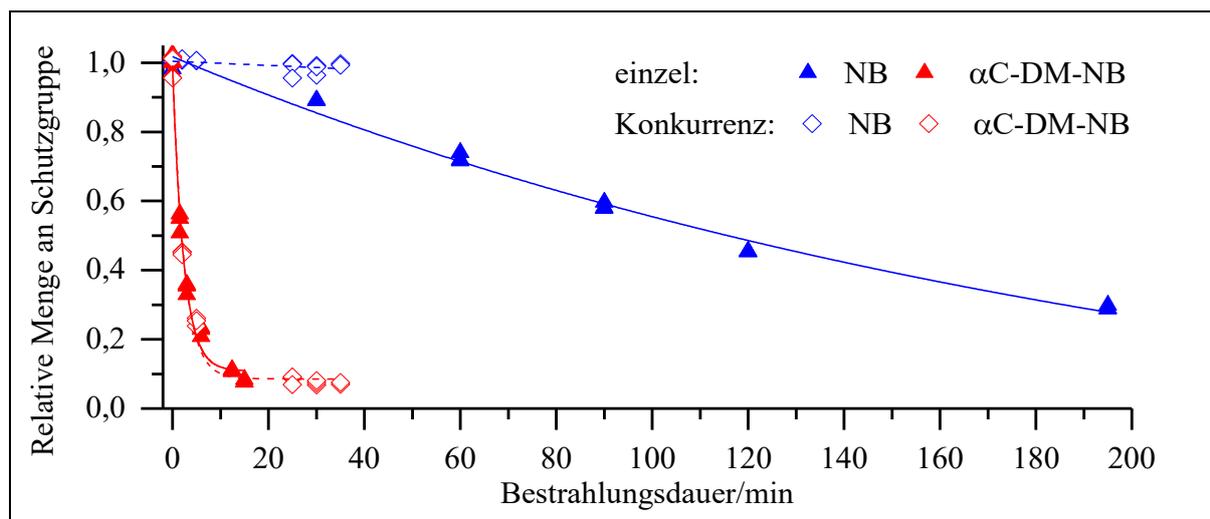


Abb. 111: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von α C-DM-NB und NB in Toluol bei 405 nm

Da der photolytische Zerfall bzw. die gewählten Bestrahlungszeiten der Einzelbestrahlung von NB im Vergleich zu den anderen Messungen sehr unterschiedlich sind, wird **Abb. 111** detaillierter bis zu einer Bestrahlungsdauer von 35 min dargestellt (**Abb. 107**).

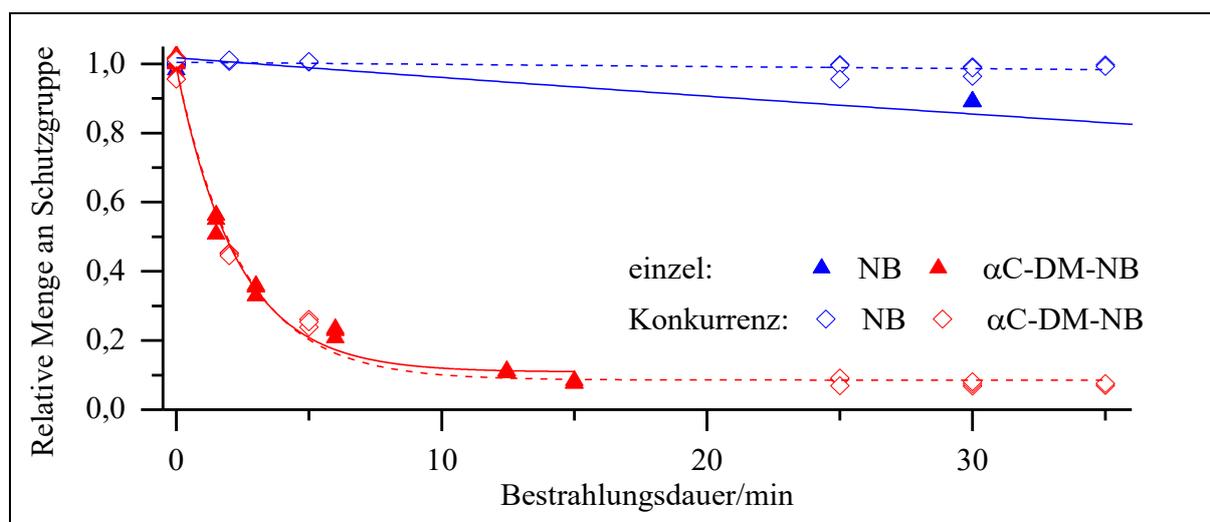


Abb. 112: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von α C-DM-NB und NB in Toluol bei 405 nm

Tab. 60: Daten zum photolytischen Abbau von α C-DM-NB und NB in Toluol bei 405 nm

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	α C-DM-NB	NB	α C-DM-NB
R^2	0.9896	0.9905	0.3568	0.9921
y_0	-	-	1.005	-
A_1	1.06	0.90	-	0.89
t_1/min	211	2.29	-	2.44

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	α C-DM-NB	NB	α C-DM-NB
$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	-5.05	-393	-0.61	-363
$y(t=35 \text{ min})$	85 %	^a	99 %	8 %

a) Es wurde nicht bis zu $t=35 \text{ min}$ bestrahlt.

Die Photolyse von α C-DM-NB sowohl in der Einzelmessung als auch in der Konkurrenzmessung ist deutlich schneller als der Zerfall von NB. Die Diskrepanz zwischen der Einzel- und Konkurrenzbestrahlung ist für NB deutlich stärker ausgeprägt als bei α C-DM-NB. Dies lässt sich sehr gut anhand der Absorption der Verbindungen erklären (s.o.). In **Abb. 112** erkennt man, dass sich die exponentiellen Fits für α C-DM-NB nach ca. 5 min schneiden und es sieht so aus, als ob die Verbindung in der Konkurrenzbestrahlung schneller zerfällt. Dies sind Artefakte des Fits. Die Reaktion der α -carboxylierte Verbindung kommt scheinbar zum Stillstand, bevor ein vollständiger Umsatz erreicht wird (s. **Kap. 3.2.2.5**). Bei der Konkurrenzbestrahlung sind zum Zeitpunkt $t = 35 \text{ min}$ noch 99 % von NB vorhanden. Zu diesem Zeitpunkt ist von α C-DM-NB nur noch 8 % vorhanden. So kann der Zerfall von NB unterdrückt werden, während α C-DM-NB fast ungehindert photolysiert. Es ist möglich, α C-DM-NB in Konkurrenz zu NB unter Verwendung von Toluol als Lösemittel und einer Bestrahlungswellenlänge von 405 nm chromatisch selektiv abzubauen.

Im zweiten Teil erfolgt die selektive Abspaltung von NB in Konkurrenz zu α C-DM-NB. Die Bestrahlung erfolgt bei 254 nm mit MTBE als Lösemittel (**Tab. 39**). Ein Ausfällen von Photolyseprodukten wird hier im Vergleich zu **Kap. 3.2.2.5** nicht beobachtet.

Tab. 61: Absorptionskoeffizienten und Absorption der Verbindungen α C-DM-NB und NB in MTBE bei 254 nm bei einer Konzentration von 3 mM

	ϵ_{254} [L/(mol*cm)]	Einzelabsorption	Absorption in Mischung
NB	6800	1.00	0.52
α C-DM-NB	6300	1.00	0.48

Die Absorption von NB ist bei 254 nm in MTBE leicht höher als die von α C-DM-NB. Da die Quantenausbeute von α C-DM-NB hoch ist und die Absorption der beiden Verbindungen fast gleich groß ist, wird es schwierig einen selektiven Zerfall zu erreichen.

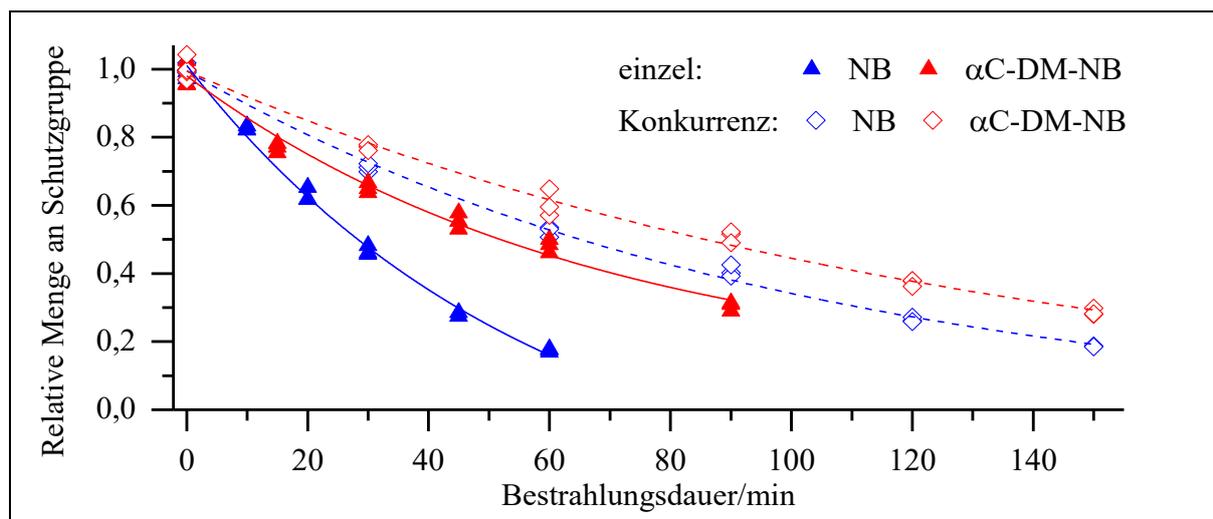


Abb. 113: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von α C-DM-NB und NB in MTBE bei 254 nm

Tab. 62: Daten zum photolytischen Abbau von α C-DM-NB und NB in MTBE bei 254 nm

	Einzel		Konkurrenz	
	NB	α C-DM-NB	NB	α C-DM-NB
R^2	0.99	0.99	1.00	0.99
A_1	1.21	0.86	1.06	0.89
t_1/min	57.4	66.9	99.5	1300
$f'(0)/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	-21.1	-12.8	-10.7	-6.9
$y(t=120 \text{ min})$	a	a	26 %	37 %

a) Es wurde nicht bis zu $t=120 \text{ min}$ bestrahlt.

In **Abb. 113** ist die Konkurrenzbestrahlung von α C-DM-NB und NB dargestellt. Es kann erreicht werden, dass NB in der Einzel- als auch in der Konkurrenzbestrahlung eine höhere Photolyserate aufweist. Die Photolyserate von NB ist in beiden Messungen nur ca. 60 % größer als die von α C-DM-NB. Die Photolyseraten von NB und α C-DM-NB nimmt bei der Konkurrenzbestrahlung jeweils um 50 % ab. Nach 120 min beträgt die verbliebene Menge an NB 26 %, wohingegen 37 % α C-DM-NB vorhanden sind. Die Differenz von 11 % ist zu gering, um von einer chromatisch selektiven Abspaltung zu sprechen, jedoch ist es möglich NB durch lösemittelgesteuerte Quantenausbeuteänderungen bevorzugt photolysieren zu können.

In **Abb. 114** werden beide Konkurrenzbestrahlungen von NB und α C-DM-NB abgebildet. Die Untersuchung zur selektiven Abspaltung von α C-DM-NB erfolgte in Toluol bei 405 nm und die zur selektiven Abspaltung von NB in MTBE bei 254 nm.

3. Hauptteil

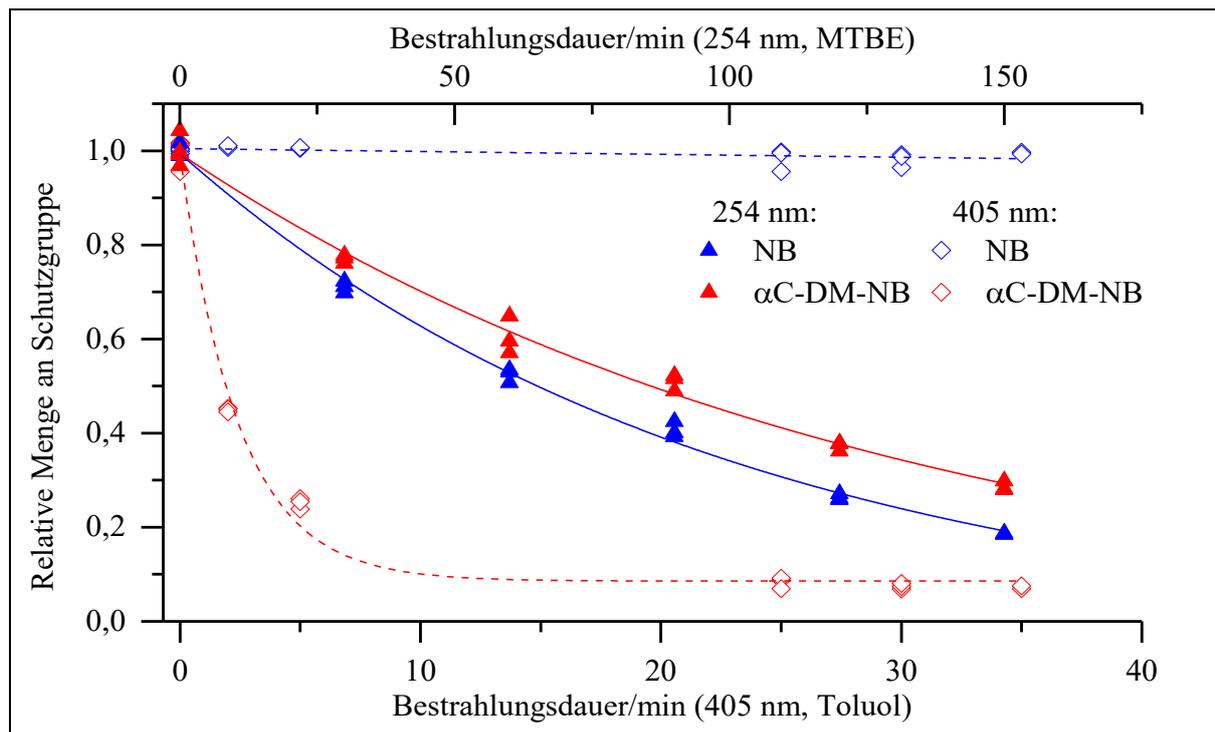


Abb. 114: Vergleich der Bestrahlungen in Konkurrenz von α C-DM-NB und NB in Toluol bei 405 nm und in MTBE bei 254 nm

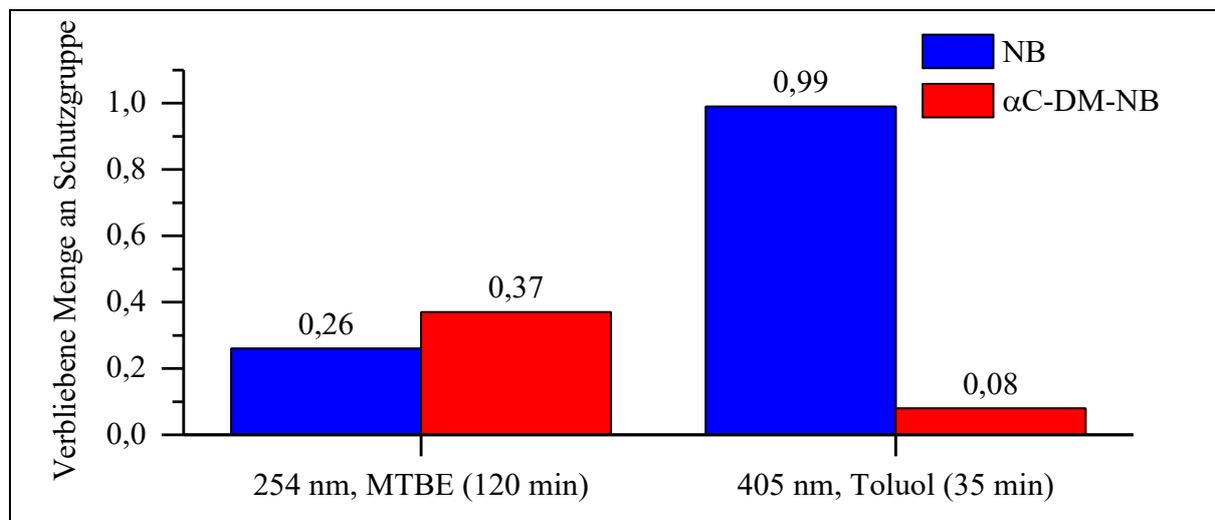


Abb. 115: Vergleich der verbliebenen Mengen an Schutzgruppe bei den Bestrahlungen von α C-DM-NB und NB in Konkurrenz bei 405 nm und 254 nm

Bei der angestrebten selektiven Abspaltung von α C-DM-NB wird erreicht, dass nach 35 min Bestrahlung 92 % des α C-DM-NB photolysiert sind, während NB nur zu 1 % zerfallen ist. Damit wurde eine hohe chromatische Selektivität erreicht. Dies ist aufgrund der hohen Quantenausbeute von α C-DM-NB und der großen Absorptionsunterschiede möglich.

Der selektive Abbau von NB ist aufgrund der Lösemittelabhängigkeit der Quantenausbeute der beiden Verbindung möglich. Der Absorptionsunterschied zwischen den beiden Verbindungen

bei 254 nm war gering. Bei der Bestrahlung in MTBE bei 254 nm sind nach 120 min 12 % **NB** und 29 % α C-DM-NB vorhanden. Somit konnte bei **NB** eine höhere Photolyserate erzielt werden als bei α C-DM-NB. Abschließend kann zusammengefasst werden, dass die Verbindung α C-DM-NB sehr gut selektiv abgebaut werden kann. Bei geeigneten Bedingungen ist es möglich **NB** bevorzugt abzubauen.

3.2.3. Diskussion zu den Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität

Es folgt eine Zusammenfassung zu den Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität. Hierbei wurden folgende Moleküle untersucht:

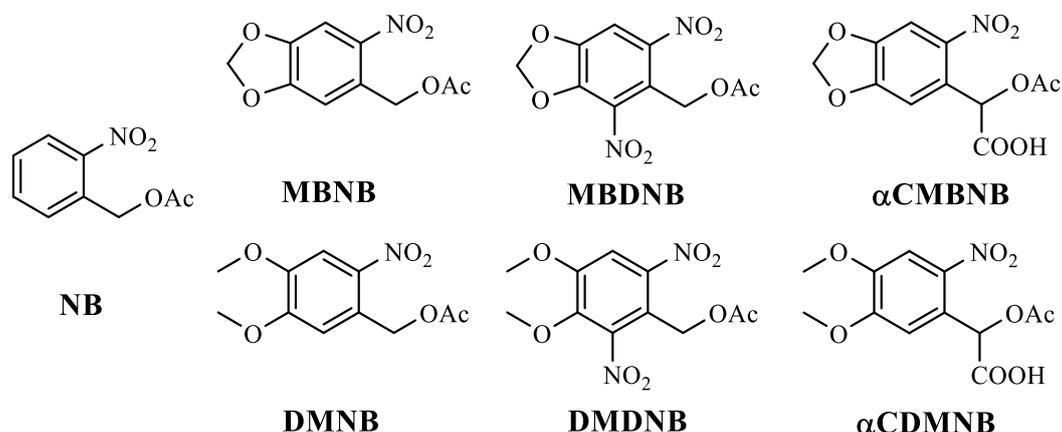


Abb. 116: Darstellung der untersuchten Schutzgruppen

Dabei wurden die bathochrom absorbierenden Dimethoxy- und Methylbenzyl-Derivate in Konkurrenz zu **NB** untersucht. In **Kap. 3.2.1** wurde die jeweils optimale Lösemittel-Wellenlänge-Kombination zur selektiven Spaltung der bathochromen Verbindung und **NB** bestimmt. Bei der Bestimmung wurden die relativen Zerfallsgeschwindigkeiten der Verbindungen betrachtet. Folglich wurden die Untersuchungen mit Hilfe der nachfolgenden Lösemittel und Wellenlängen durchgeführt:

Tab. 63: Lösemittel-Wellenlänge-Kombination zur Untersuchung der chromatischen Orthogonalität

Abspaltung der bathochrom absorbierenden Verbindung						
	MB-NB	DM-NB	MB-DNB	DM-DNB	α C-MB-NB	α C-DM-NB
Lösemittel	Toluol	Toluol	2-Butanol ^a	THF	Toluol	Toluol
Wellenlänge	365 nm	365 nm	385 nm	340 nm	405 nm	405 nm

3. Hauptteil

Abspaltung von NB						
	MB-NB	DM-NB	MB-DNB	DM-DNB	αC-MB-NB	αC-DM-NB
Lösemittel	Chloroform	Chloroform	Acetonitril	Chloroform	THF ^a	MTBE
Wellenlänge	254 nm	254 nm	254 nm	254 nm	254 nm	254 nm

a) Photolyseprodukte waren in MTBE unlöslich.

Tab. 64: Ergebnisse zur Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität

	LED^a	254 nm
	y(t)	y(t)
NB	90 %	26 %
MB-NB	8 %	52 %
NB	93 %	30 %
DM-NB	10 %	80 %
NB	82 %	15 %
MB-DNB	2 %	69 %
NB	57 %	14 %
DM-DNB	24 %	63 %
NB	100 %	67 %
αC-MB-NB	5 %	44 %
NB	99 %	26 %
αC-DM-NB	8 %	37 %

a) Bestrahlungswellenlängen sind in **Tab. 63** dargestellt.

Die kursiv gedruckten Zahlen in **Tab. 64** zeigen die Paare, bei denen ein chromatisch selektiver Abbau möglich war. Dabei weisen alle bathochromen Verbindungen bis auf **DM-DNB** einen guten bis sehr guten chromatisch selektiven Abbau auf. Bei den ersten beiden Verbindungen kann eine verbliebene Menge an bathochrome Schutzgruppe nach gegebener Zeit von $\leq 10\%$ erreicht werden, während **NB** noch zu $\geq 90\%$ vorliegt. Bei der Dinitro-Verbindung **MB-DNB** kann ebenfalls eine Differenz von 80 % mit einer verbliebenen Menge von nur 2 % **MB-DNB** erreicht werden. Bei **DM-DNB** ist lediglich ein bevorzugter Abbau möglich, was vermutlich an der verringerten Quantenausbeute von **DM-DNB** durch Sauerstoff-Quenching liegt. Die Probe konnte aufgrund der langen Belichtungsdauer nicht fortlaufend entgast werden. Die α -carboxylierten Derivate erreichen einen Zerfall von 92 % und 95 %, wohingegen die Photolyse von **NB** fast vollständig unterdrückt werden kann.

Die selektive Abspaltung von **NB** ist schwieriger, da es für diese Verbindung im Vergleich zu den bathochromen Schutzgruppen keinen Bereich im Absorptionsspektrum gibt, bei dem diese Verbindung deutlich stärker absorbiert. Der größte Unterschied liegt für die meisten Verbindungen bei 262 – 265 nm, jedoch ist keine Belichtungsquelle in diesen Wellenlängenbereich

vorhanden. Deshalb muss auf die Bestrahlung mit einer Niederdruck-Quecksilberdampfampe bei 254 nm zurückgegriffen werden. Dies macht ein Entgasen der Proben aufgrund des Aufbaus der Apparatur unmöglich.

Bei den Untersuchungen zur selektiven Abspaltung von **NB** kann nur bei den Dinitro-Derivaten **MB-DNB** & **DM-DNB** und **DM-NB** eine mäßige chromatische Selektivität erreicht werden. Dabei beträgt die Differenz der verbliebenen Verbindungen zu **NB** ca. 50 %. Bei den übrigen Konkurrenzbestrahlungen mit Ausnahme von **α C-MB-NB** wird nur eine bevorzugte Photolyse der klassischen Schutzgruppe **NB** erreicht. Es ist also möglich durch Variation von Belichtungswellenlänge und lösemittelabhängigen Quantenausbeuteneffekten den zuvor deutlich chromatisch selektiven Zerfall der bathochromen Verbindungen zu verringern, sodass **NB** bevorzugt photolysiert werden kann.

Bei den Verbindungspaaren **MB-NB**, **DM-DNB** und **α C-DM-NB** in Konkurrenz zu **NB** eine Komponente selektiv und die andere bevorzugt abzubauen. Bei dem Paar **DM-DNB/NB** kann **NB** selektiv abgespalten werden. Bei den Schutzgruppen **DM-NB** und **MB-DNB** kann mit **NB** eine chromatische Orthogonalität erzielt werden. **α C-MB-NB** photolysiert unter beiden Bedingungen schneller als **NB**, wobei die Photolysegeschwindigkeiten sehr unterschiedlich sind.

In der Arbeit von *C. Bochet*^[36] zur chromatischen Orthogonalität wurden verschiedene 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen zu Bichromophoren an Glutarsäure gekoppelt. Dabei hatten die Bichromophore nicht immer die unsubstituierte 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe enthalten, was bei den Mischungen hier immer der Fall war. Außerdem wurde z.T. in α -Position deuteriert und ausschließlich die Bestrahlungswellenlänge variiert. Vergleicht man die erhaltenen Selektivitäten so kann festgestellt werden, dass die Ergebnisse dieser Arbeit deutlich stärkere Effekte erzielen konnte. In der Arbeit von *C. Bochet* konnte für viele Bichromophore eine Schutzgruppe mäßig bis gut chromatisch selektiv abgebaut werden, jedoch war es selten möglich, durch Änderung der Bestrahlungswellenlänge die andere Schutzgruppe bevorzugt zu entfernen. Dies war in dieser Arbeit fast immer möglich, indem ein zusätzlicher Einflussparameter eingeführt wurde. Mit Hilfe der Lösemittelsensitivität der Photolyse der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen kann die Quantenausbeute gezielt beeinflusst und bei der chromatischen Orthogonalität instrumentalisiert werden. Dies erfolgte unter Beachtung von lösemittelabhängigen Quantenausbeuten und Absorptionskoeffizienten.

Um die chromatische Orthogonalität weiter zu verbessern, ist es möglich weiteren Einflussparameter einzuführen. Wichtig hierbei ist, dass diese Parameter selektive Unterschiede auf die Schutzgruppen haben. Dies kann z.B. auf die Verwendung von Photosensibilisatoren oder Quenchern zutreffen. Ergebnisse in **Kap. 3.2.2.4** lassen darauf schließen, dass Sauerstoff die

3. Hauptteil

Quantenausbeute von **DM-DNB** verringert bzw. stärker als von **NB** verringert. Ebenfalls kann es durch Einsatz von bestimmten Photosensibilisatoren möglich sein, dass Schutzgruppen selektiv aktiviert werden. Der Einsatz von Sensibilisatoren beeinflusst aber auch die Absorptionsunterschiede der Schutzgruppen. Dabei können Sensibilisatoren als auch Quencher durch das Lösemittel beeinflusst werden, sodass eine Optimierung über diese zusätzlichen Parameter sehr aufwendig wird.

3.3. Synthese und Charakterisierung von 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl-Schutzgruppen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Darstellung und der photochemischen Charakterisierung von 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl-Schutzgruppen. Hierbei wird neben dem in α -Position unsubstituierten Derivat **pDM-NB** auch die α -carboxylierte Verbindung **α C-pDM-NB** untersucht. Die 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl-Schutzgruppe zeigt im Vergleich zur klassischen 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe eine deutlich bathochromere Absorption. Damit lässt sich für die Photolyse Licht im nahen UV- bis sichtbaren Bereich verwenden. Um die Bathochromie weiter zu verstärken, könnte man stärker elektronenschiebende Substituenten verwenden. Dies wären z.B. Amino- oder Hydroxy-Gruppen. Leider weisen Schutzgruppen mit diesen Funktionalitäten keine oder eine stark verminderte Reaktivität auf. Dies liegt daran, dass Phenole als Photosäuren^[70] desaktivieren können und Aniline einen unreaktiven CT^[71] ausbilden bzw. eine hohe IC-Ratenkonstante^[72-74] aufweisen. Die Verschiebung des Absorptionsspektrums durch Hinzufügen einer weiteren Methoxy-Gruppe wäre auch möglich, jedoch ist die Darstellung einer trimethoxylierten Schutzgruppe bisher nicht gelungen. Dabei stellte sich die Nitrierung des elektronenreichen Aromaten als Problem raus. Deshalb wird auf die Einführung weiterer oder anderer Substituenten verzichtet und stattdessen die Position der Methoxy-Substituenten variiert. Die Lage der Donoren zum Akzeptor beeinflusst das Absorptionsspektrum des Chromophors. Mit diesem Thema beschäftigte sich *H. Kauffmann* in seinen Arbeiten und formulierte den „Verteilungssatz der Auxochrome“.^[75-77]

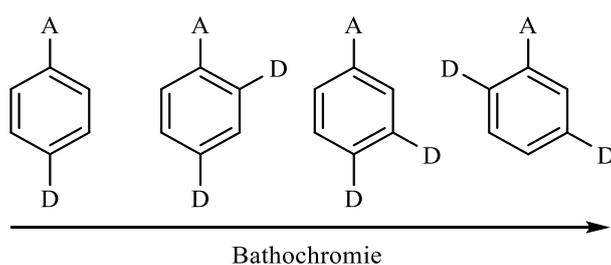


Abb. 117: „Verteilungssatz der Auxochrome“ nach *Kauffmann*; D = Donor, A = Akzeptor

Aus diesen Grund wird die Darstellung einer neuartigen Schutzgruppe mit dem Substitutionsmuster in **Abb. 117** ganz rechts in Angriff genommen. Dabei stellt die Nitro-Gruppe den Elektronenakzeptor und die Methoxy-Gruppen die Donoren dar. Die Synthese der 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl-Schutzgruppe wird ausgehend von 2,5-Dimethoxybenzaldehyd durchgeführt.

3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl-acetat wird aufgrund der para-Stellung der Methoxy-Gruppen zueinander mit *pDM-NB* abgekürzt.

3.3.1. Synthese der 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl-Schutzgruppen

3.3.1.1. Synthese von 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl-acetat

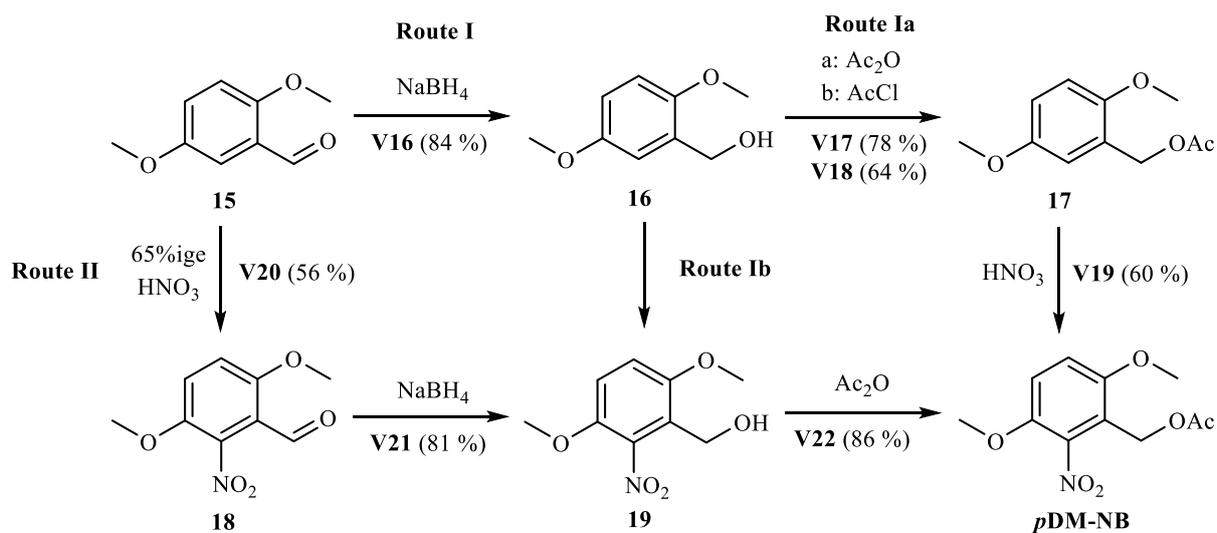


Abb. 118: Syntheschema zur Darstellung von *pDM-NB*

Die Synthese von *pDM-NB* wird über zwei verschiedene Routen durchgeführt. Bei Route I wird zunächst der Aldehyd mit Natriumborhydrid in Methanol als Lösemittel hydriert. Hierbei steigert Methanol die Reaktivität von Natriumborhydrid.^[78] 2,5-Dimethoxybenzylalkohol (**16**) wird mit einer Ausbeute von 84 % erhalten (V16). Die folgende Acetylierung über Route Ia kann mit Essigsäureanhydrid und Phosphorsäure oder mit Acetylchlorid und Pyridin erfolgen. Die Ausbeuten von 2,5-Dimethoxybenzylacetat (**17**) betragen 78 % und 64 % (V17 & V18). Die niedrigere Ausbeute in Pyridin liegt wahrscheinlich an der Bildung von Nebenprodukten, welche bei der Filtration über Kieselgel entfernt werden. Da das Acetat **17** in 65%iger Salpetersäure keine Mischbarkeit zeigt, wird zur Erhöhung der Mischbarkeit Ethanol hinzugefügt. Das Produkt *pDM-NB* wird mit einer Ausbeute von 60 % erhalten (V19). Auf die Nitrierung des 2,5-Dimethoxybenzylalkohols (**16**) über Route Ib wird verzichtet, da die Oxidationsfähigkeit der Salpetersäure zur Bildung des Aldehyds führen kann, was bei der Nitrierung von Piperonylalkohol häufig erfolgt.^[37]

Die Route II beginnt mit der Nitrierung von Verbindung **15** und erfolgt in unverdünnter 65%iger Salpetersäure, da diese Verbindung eine höhere Reaktivität aufweist als Veratrumaldehyd

(**5**) und Piperonal (**20**)^[37] (**Abb. 119**), welche mit 80%iger Salpetersäure nitriert werden müssen.

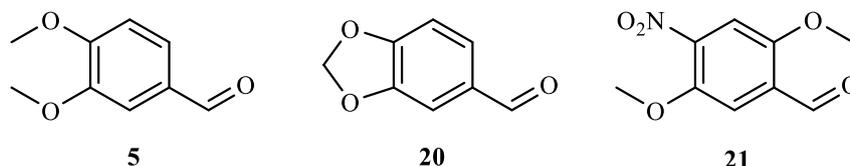


Abb. 119: Schematische Darstellung von Veratrumaldehyd, Piperonal und **21**

Es bildet sich außer dem Produkt (**18**) noch das Isomer 2,5-Dimethoxy-4-nitrobenzaldehyd (**21**, **Abb. 119**). Nach chromatographischer Reinigung kann Produkt **18** mit einer Ausbeute von 56 % und **21** mit 8 % erhalten werden (**V20**). Die folgende Hydrierung läuft analog zu **V16** ab und weicht in der Ausbeute von 81 % nicht signifikant ab (**V21**). Die abschließende Acetylierung zum Produkt *pDM-NB* erzielt bei Verwendung von Essigsäureanhydrid eine Ausbeute von 86 % (**V22**).

Beide Synthesen besitzen eine Ausbeute über alle Reaktionsschritte von 40 %. Der Nachteil bei der zweiten Reaktionsroute ist, dass nach der Nitrierung die beiden Isomere schlecht chromatographisch voneinander getrennt werden können. Dies führte z.T. zu einer schlechteren Reproduzierbarkeit. Bei der ersten Reaktionsroute wird nur am Ende einmal über Kieselgel filtriert. Die Synthese über Route II bietet jedoch den Vorteil, dass Verbindung **18** als Edukt bei der Synthese der α -carboxylierten Schutzgruppe α C-*pDM-NB* benötigt wird.

3.3.1.2. Synthese von α -Carboxy-3,6-dimethoxy-2-nitrobenzyl-acetat

Die Darstellung von α -Carboxy-3,6-dimethoxy-2-nitrobenzyl-acetat (α C-*pDM-NB*) erfolgt analog zur Synthese von α C-*NB*. Da die Nitrierung ausgehend von 2,5-Dimethoxybenzaldehyd (**15**) im vorigen Kapitel erläutert wird, wird die Darstellung ausgehend vom Nitroaldehyd **18** beschrieben (**Abb. 120**).

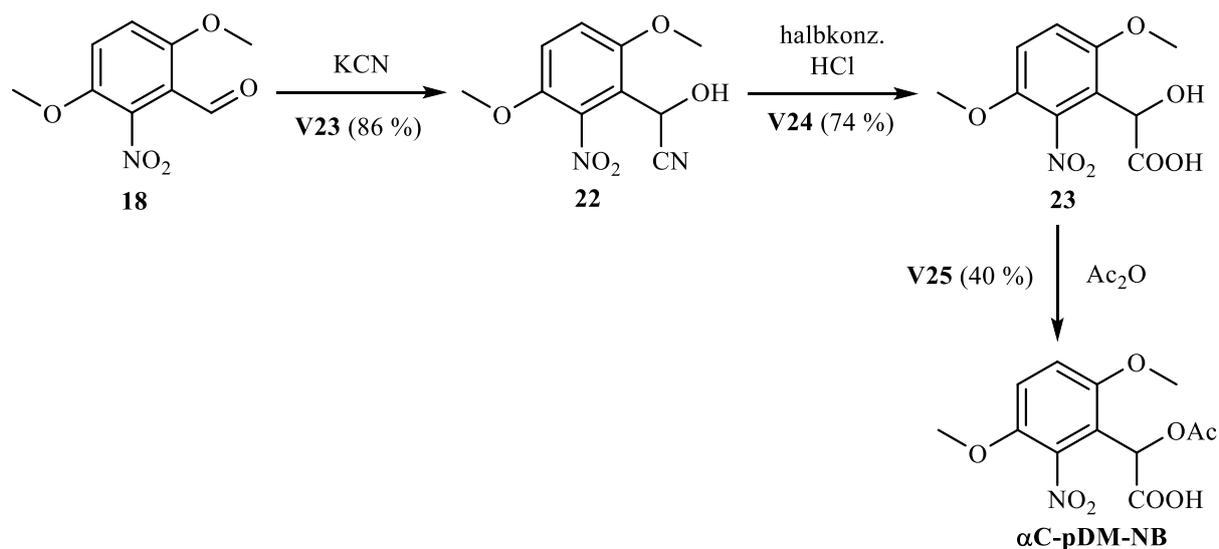


Abb. 120: Syntheschema zur Darstellung von α C-*p*DM-NB

Im ersten Schritt wird das Cyanhydrin **22** mit einer guten Ausbeute von 86 % gebildet (V23). Die Hydrolyse des Nitrils zur Carbonsäure **23** erzielt eine Ausbeute von 74 % (V24). Die Acetylierung erfolgt mit Essigsäureanhydrid (vgl. Kap. 3.1.1.4). Die Zielverbindung α C-*p*DM-NB wird mit einer Ausbeute von 40 % erhalten (V25).

3.3.2. Photochemische Charakterisierung der 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl-Schutzgruppen

Die Absorptionsspektren der erstmalig dargestellten *p*DM-NB und α C-*p*DM-NB Schutzgruppe werden mit der klassischen 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe NB und der Veratryl-Schutzgruppe DM-NB verglichen. Ziel der Darstellung von *p*DM-NB und α C-*p*DM-NB war, eine höhere Bathochromie als bei den Veratryl-Schutzgruppen (DM-NB, α C*p*-DM-NB) zu erzielen. Die Absorptionsspektren der Schutzgruppen in Acetonitril bzw. Chloroform sind in Abb. 121 vergleichend dargestellt.

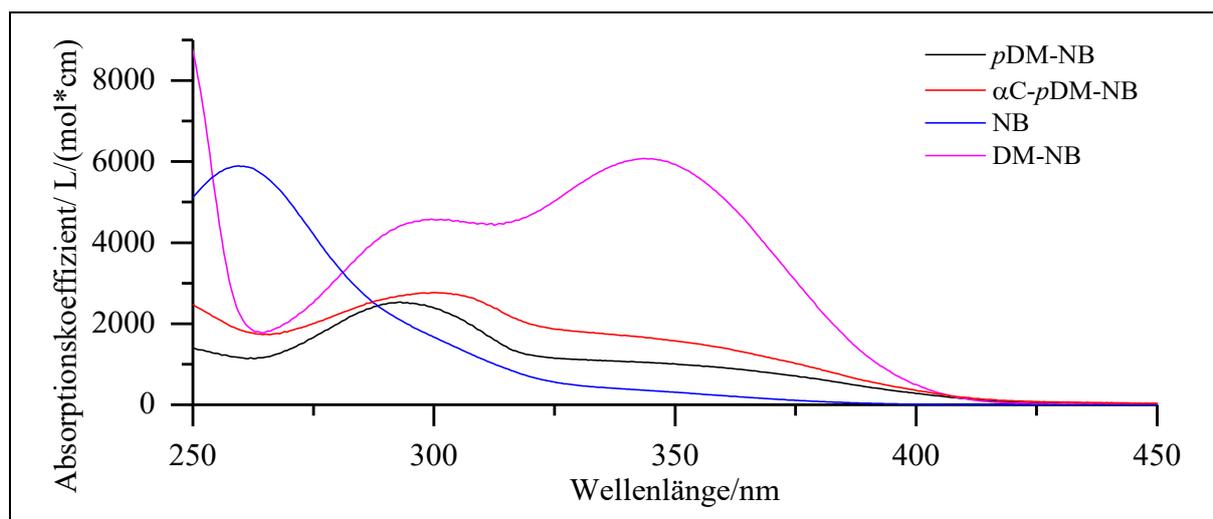


Abb. 121: Absorptionsspektren von *pDM-NB*, *NB* und *DM-NB* in Acetonitril und *α CpDM-NB* in Chloroform

Die 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl-Schutzgruppen zeigen ein deutlich bathochromeres Absorptionsspektrum als die klassische Schutzgruppe *NB*. Es wird von *pDM-NB* die Ausbildung eines Absorptionsmaximums bei 293 nm mit 2540 L/(mol*cm) beobachtet. Im Gegensatz zu *DM-NB* kommt es nicht zur Ausbildung eines weiteren bathochromen Maximums, sondern es bildet sich nur eine Schulter bei ca. 330 nm mit 1100 L/(mol*cm) aus. Das Absorptionsspektrum der α -carboxylierten Verbindung und ihrem unsubstituierten Derivat unterscheiden sich nicht stark in der Bandenlage oder Bandenform. *α C-pDM-NB* besitzt im Gegensatz zur uncarboxylierten Schutzgruppe höhere Absorptionskoeffizienten im Messbereich. Die Erhöhung kann ein Lösemitteleffekt oder ein sterischer Effekt sein. Die Carboxy-Gruppe kann die Nitro-Gruppe sterisch beeinflussen, sodass die Wechselwirkung der Nitro-Gruppe mit dem Aromaten verändert wird. Das Absorptionsmaximum von *α C-pDM-NB* ist bei 300 nm 7 nm bathochromer als von *pDM-NB*. Der Absorptionskoeffizient von *pDM-NB* ist im gesamten Messbereich kleiner als von *DM-NB*. Die Ausbildung der beiden Maxima ist deutlich schwächer und weist keine bathochromere Verschiebung auf. Ein hypsochromes Maximum deutet sich bei < 250 nm an. Dieses liegt wahrscheinlich hypsochromer als bei *DM-NB*.

3. Hauptteil

Tab. 65: Absorptionskoeffizient, Lage des Absorptionsmaximums und Absorption in Acetonitril bei 385 nm

	ϵ_{385} [L/(mol*cm)]	Absorptions- maximum/nm	Absorption ^a
<i>p</i> DM-NB	530	293	0.70 ^c
NB	56.4	257	0.13
DM-NB	1730	343.5	0.98
α C- <i>p</i> DM-NB ^b	720	299.5	0.51 ^c
NB ^b	56.6	261	0.056 ^c

a) 1 mM. b) Bestimmung der Absorption im NMR-Röhrchen in Chloroform. c) Daten werden aus der Absorbanz der Lösung berechnet.

Die Absorption bei 1 cm Schichtdicke (in der Küvette) bei 385 nm von *p*DM-NB liegt mit 70 % zwischen denen von NB und DM-NB. Die Absorptionen im NMR-Röhrchen in Chloroform unterscheidet sich aufgrund des höheren Absorptionskoeffizienten der α -carboxylierten Verbindung stärker voneinander. α C-*p*DM-NB absorbiert 51 % des Lichts, wohingegen NB nur 5.6 % absorbiert. Aufgrund der großen Absorptionsunterschiede sollte die Photolyse von α C-*p*DM-NB deutlich schneller verlaufen als von NB.

Die Bestrahlung von *p*DM-NB erfolgt in Fluoreszenzküvetten bei einer Konzentration von 1 mM in Acetonitril bei 385 nm. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der GC (Methode 2) (Abb. 122). Dies ist für α C-*p*DM-NB nicht möglich, da kein Signal im Chromatogramm detektiert wird. Deshalb erfolgt die photolytische Untersuchung der Verbindung in Chloroform mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrometers bei 1 mM (Abb. 123).

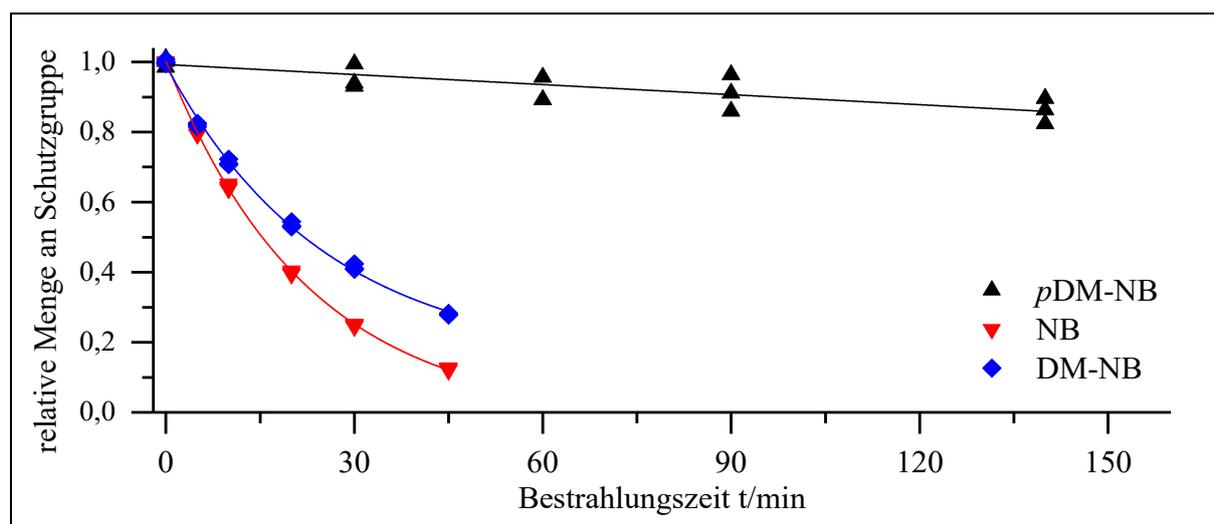


Abb. 122: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von *p*DM-NB bei 385 nm in Acetonitril

Der unterschiedliche Zerfall von *p*DM-NB im Vergleich zu DM-NB und NB wird in der graphischen Auftragung deutlich. Dabei ist die Photolyse von NB am schnellsten und von der

neuen para-dimethoxylierten Schutzgruppe am langsamsten. Von **pDM-NB** kann nach 140 min nur ein Abbau von 14 % erfasst werden. Dieser Abbau wird bei **DM-NB** schon nach ca. 4 min und bei **NB** nach 3.5 min erreicht.

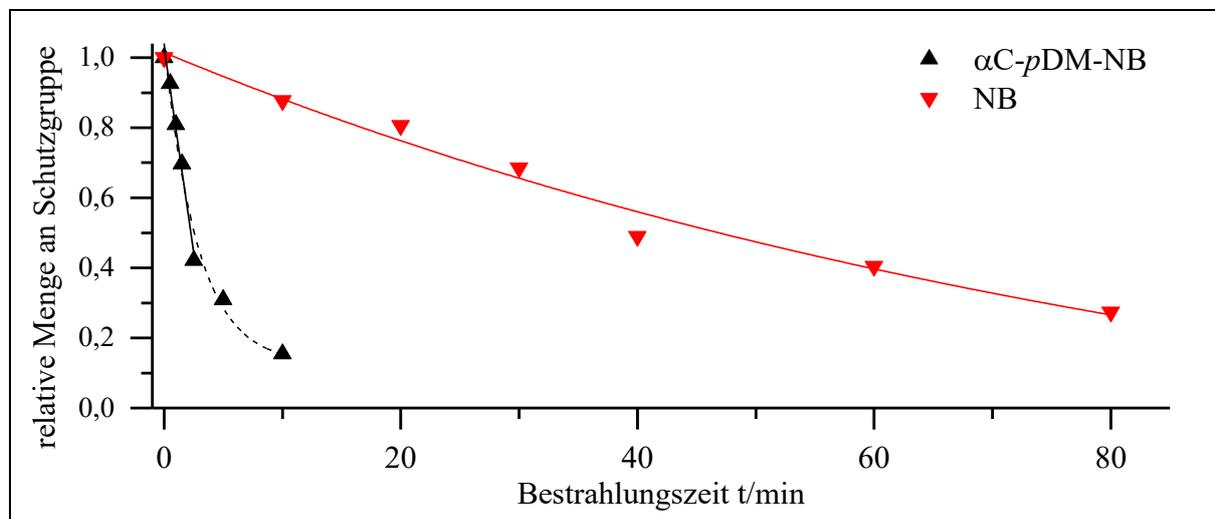


Abb. 123: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von α C-pDM-NB bei 385 nm im NMR-Röhrchen in Chloroform

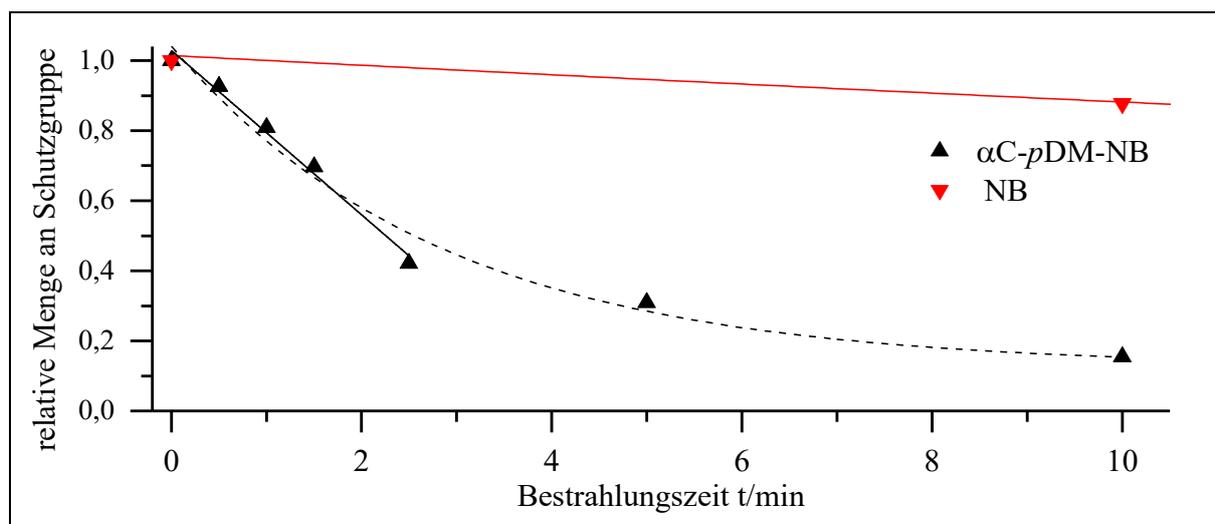


Abb. 124: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von α C-pDM-NB bei 385 nm im NMR-Röhrchen in Chloroform

Der Zerfall von α C-pDM-NB verläuft deutlich schneller als der von NB. Bis zum Bestrahlungsintervall $t = 2.5$ min wird ein linearer Abbau beobachtet. Deswegen wird die Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit mit einem linearen Zerfall bis $t = 2.5$ min durchgeführt. Der exponentielle Fit wird bis zum Zeitpunkt $t = 10$ min dargestellt, weicht jedoch im linearen Bereich stärker ab. Nach dem ersten Bestrahlungsintervall von NB nach 10 min werden noch 88 % der Schutzgruppe detektiert, wohingegen von α C-pDM-NB nur noch 15 % vorhanden sind. Auch

3. Hauptteil

bei dieser Schutzgruppe wird wie bei den anderen bathochromen α -carboxylierten Schutzgruppen eine starke Abnahme der Photolyserate nach vorangeschrittenem Zerfall beobachtet (vgl. **Kap. 3.2.2.5**).

Tab. 66: Daten zum photolytischen Abbau der Dimethoxy-Schutzgruppen bei 385 nm

	R^2	y_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3}$ min^{-1}	$y(t=30 \text{ min})$
<i>p</i>DM-NB^a	0.72	0.99	-	-	-0.96	96 %
NB	1.00	-	1.02	22.7	-44.9	25 %
DM-NB	1.00	-	0.85	25.4	-33.3	41 %
αC-<i>p</i>DM-NB^{ab}	0.99	1.03	-	-	-235	^c
NB^b	0.96	-	1.04	92.1	-11.3	68 %

a) Linearer Fit. b) Bestrahlung im NMR-Röhrchen in Chloroform. c) Die Probe wurde nicht bis zu diesem Zeitpunkt bestrahlt.

Die Photolyseraten der *p*-Dimethoxy-Schutzgruppen unterscheiden sich deutlich von denen der anderen Verbindungen. Dies wird deutlich, wenn man die verbliebene Menge an Schutzgruppe nach 30 min betrachtet. Diese beträgt bei ***p*DM-NB** 96 %, bei **NB** 25 % und bei **DM-NB** 41 %. Die Photolyserate von ***p*DM-NB** ist ca. 45mal geringer als von **NB** und ca. 35mal geringer als von **DM-NB**. Bei den Belichtungen im NMR-Röhrchen in Chloroform ist die Abbaurate von **α C-*p*DM-NB** wiederum um einen Faktor von 21 höher als von **NB**. Die hohe Abbaurate der α -carboxylierten Verbindung kann z.T. mit der 9mal höheren Absorption der Verbindung erklärt werden.

Aufgrund des geringeren Absorptionsquerschnitts kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, wie viele Photonen von der NMR-Probe absorbiert werden. Dafür müsste eine aktinometrische Messung im NMR-Röhrchen durchgeführt werden. Deshalb werden die Quantenausbeuten der Bestrahlungen im NMR-Röhrchen relativ zur Photolysegeschwindigkeit von **NB** im NMR-Röhrchen bestimmt. Es wird die Quantenausbeute von 7.4 % von **NB** in Chloroform aus **Kap. 3.1.5.1 (Tab. 35)** verwendet.

Tab. 67: Absorption, Abbaugeschwindigkeit und Quantenausbeute von Dimethoxy-Schutzgruppen bei 385 nm

	Absorption	Abbaugeschwindigkeit v [$\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$]	Quantenausbeute
<i>p</i>DM-NB	0.70 ^b	-0.96	0.03 %
NB	0.13	-44.9	6.6 %
DM-NB	0.98	-33.3	0.7 %
αC-<i>p</i>DM-NB^a	0.51 ^b	-235	18 % ^c
NB^a	0.056 ^b	-11.3	7.4 %

a) Bestimmung der Absorption im NMR-Röhrchen in Chloroform. b) Daten werden aus der Absorbanz der 1 mM Lösungen berechnet. c) Relativ zu **NB^a** (Tab. 35).

Die Quantenausbeute von ***p*DM-NB** ist mit 0.03 % sehr gering. Bei dieser geringen Quantenausbeute ist es kaum noch möglich, von einer photolabilen Schutzgruppe zu sprechen. Die Quantenausbeute ist über 20mal geringer als die der Veratryl-Schutzgruppe **DM-NB** und über 200mal geringer als von der klassischen 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe **NB**. Die Reaktivität dieser Verbindung wird deutlich durch die Einführung einer Carboxy-Gruppe gesteigert. Für **α C-*p*DM-NB** kann eine Quantenausbeute von 18 % festgestellt werden. Damit steigt die Quantenausbeute um einen Faktor von über 600. Die Quantenausbeute von **α C-DM-NB** konnte in Kap. 3.1.5.7 (Tab. 35) in Acetonitril mit 16 % und in Chloroform mit 62 % bestimmt werden. Somit kann im Gegensatz zu ***p*DM-NB** und **DM-NB** bei **α C-*p*DM-NB** und **α C-DM-NB** gesagt werden, dass die Quantenausbeuten im ähnlichen Bereich liegen. Dabei wird beachtet, dass es bei **α C-DM-NB** und **α C-MB-NB** zu einer Steigerung der Quantenausbeute um einen Faktor von ca. 4 bzw. 2 beim Wechsel von Acetonitril zu Chloroform kam. Jedoch kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass dies aufgrund der Strukturähnlichkeit bei **α C-*p*DM-NB** in Betracht gezogen werden muss, wird aber als wahrscheinlich angesehen. Dennoch wird der Anstieg der Quantenausbeute wahrscheinlich hauptsächlich mit der Einführung der Carboxy-Gruppe zu begründen sein, da diese Steigerung auch bei den anderen beiden bathochromen Schutzgruppen beobachtet wird.

Abschließend kann festgestellt werden, dass es nicht möglich ist, eine bathochromere Absorption von ***p*DM-NB** im Vergleich zu **DM-NB** zu erreichen. Die Hypothese über die Vorhersage des „Verteilungssatz der Auxochrome“^[75-77] von *Kauffmann*^[75-77] wurde wiederlegt. Bei den Untersuchungen von *Kauffmann* waren jeweils ausschließlich eine Akzeptor-Gruppe und zwei Donor-Gruppen vorhanden. In unserem Fall stellt die Nitro-Gruppe den Akzeptor und die Methoxy-Gruppen die Donoren dar. Zusätzlich gibt es die Benzyl-Position

3. Hauptteil

mit der Abgangsgruppe. Diese hat auch einen Einfluss auf die Absorption und könnte die Ursache sein, dass der „Verteilungssatz der Auxochrome“ von *Kauffmann*^[75, 76] nicht zutrifft. Der Absorptionskoeffizient der 3,6-Dimethoxy-Schutzgruppe ist im gesamten Spektralbereich kleiner als der von der Veratryl-Schutzgruppe. Des Weiteren ist die Quantenausbeute von *pDM-NB* so gering, dass der Einsatz dieser Verbindung als Schutzgruppe uninteressant ist. Die Quantenausbeute von α C-*pDM-NB* ist mit 18 % höher als die der klassischen Schutzgruppe *NB* und vergleichbar mit der α -carboxylierten Veratryl-Schutzgruppe. Für diese Verbindung wird auch eine starke Abnahme der Photolysegeschwindigkeit bei vorangeschrittener Photolyse beobachtet, wie es auch bei den bathochromen α -carboxylierten Schutzgruppen der Fall war. Auch hier wird eine Desaktivierung durch Dimerisierung der Carboxy-Gruppen der Schutzgruppe mit dem Photolyseprodukt **24** und einer anschließenden Desaktivierung durch Exciplex-Bildung vermutet (**Abb. 125**).

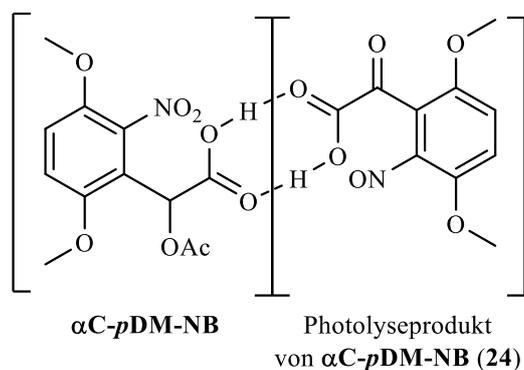


Abb. 125: Dimerisierung von α C-*pDM-NB* und des Photolyseproduktes

Die Ergebnisse zeigen, dass das Substitutionsmuster die Quantenausbeute von Schutzgruppe maßgeblich beeinflussen kann. Die Vermutung, dass die Einführung von Carboxy-Gruppen in α -Position zumindest bei den bathochromen Schutzgruppen zu einer Steigerung der Quantenausbeute führen, wird hier ebenfalls bestätigt. Abschließend kann gesagt werden, dass der Einsatz der 3,6-Dimethoxy-Schutzgruppe aufgrund der geringeren Quantenausbeute nicht sinnvoll ist und die α -Carboxyl-3,6-dimethoxy-Schutzgruppe keine Vorteile gegenüber dem Veratryl-Derivat bietet. Die Selektivität bei den Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität könnte durch diese Verbindungen nicht erhöht werden. Des Weiteren sind die Syntheseausbeuten bei den beiden Schutzgruppen geringer als bei der Veratryl-Schutzgruppe.

3.4. Synthese und Charakterisierung einer aminofunktionalisier- ten 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe

In diesem Kapitel erfolgt die Darstellung bzw. Darstellungsversuche einer am Aromaten aminofunktionalisierten photolabilen Schutzgruppe. Die Verbindungen werden im Folgenden photochemisch charakterisiert. In den Arbeiten von *F. Bley*^[38] wurde eine derartige Verbindung dargestellt (**Abb. 126**). Diese ist durch ein äußerst bathochromes Absorptionsspektrum charakterisiert. Die Quantenausbeute dieser Verbindung war jedoch sehr gering, was daran liegt, dass Aniline einen unreaktiven CT ausbilden.^[71]

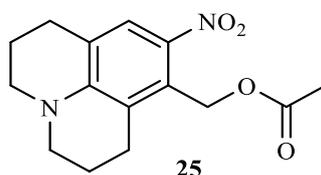


Abb. 126: Darstellung von 7-Acetoxymethyl-8-nitro-2,3,3a,4,5,6-hexahydro-3a-azaphenalen (**25**)

Durch Protonierung der Amino-Funktion mit einer sehr starken Säure sollte die Ausbildung des unreaktiven CTs unterbunden werden können und eine Aktivierung der Schutzgruppe sollte möglich sein. Dies konnte in einer Arbeit von *C. Bochet*^[42] erreicht werden. In der vorliegenden Arbeit sollen anderen Anilin-Schutzgruppen hergestellt und insbesondere im Hinblick auf die Anwendung in der chromatischen Orthogonalität untersucht werden, da die Protonierung/Deprotonierung eine Schaltbarkeit der Reaktivität der Verbindung ermöglicht. Zur Einführung der Amino-Gruppe im Molekül stehen die Positionen 3 bis 6 zur Verfügung (**Abb. 127**).

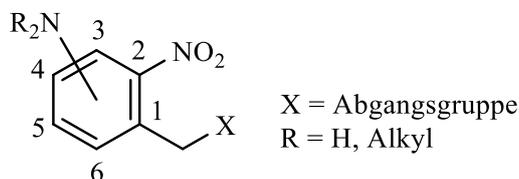


Abb. 127: Schematische Darstellung einer aminofunktionalisierten Nitrobenzyl-Schutzgruppe

Die Amino-Gruppe kann in ortho- meta- und para-Position zur Nitrogruppe stehen. Sollte die Amino-Gruppe in ortho- oder para-Position stehen, so wirkt sich der +M-Effekt der Amino-Gruppe und der –M-Effekt der Nitrogruppe besonders aus d.h. es wird ein CT begünstigt. Daraus resultiert ebenfalls eine zusätzlich verringerte Basizität der Aminogruppe im Vergleich zur meta-Substitution (**Abb. 128**).^[79]

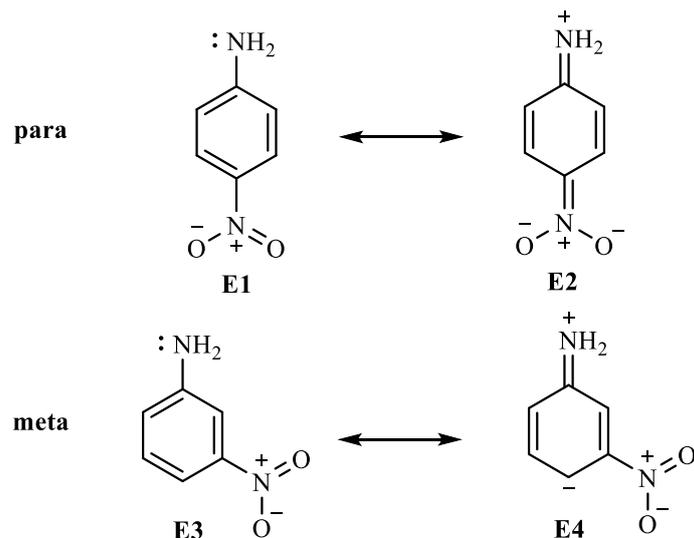


Abb. 128: Mesomere Effekte von para- und meta-substituierten Nitro-Anilinen

Die folgenden Synthesen gehen hierbei immer von einer dimethylierten Amino-Verbindung aus. Dies hat den Vorteil, dass es bei den Acetylierungen nicht zu einer Amid-Bildung der Amino-Gruppe kommt und des Weiteren die Basizität der Verbindung steigt.^[79] Es werden bei den Synthesen drei verschiedene Ausgangsverbindungen verwendet. Die Synthesestrategien werden im folgenden Kapiteln erläutert.

3.4.1. Synthese einer aminofunktionalisierten 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe

3.4.1.1. Syntheseversuche von [3-(Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetat

Die Darstellungsversuche von [3-(*NN*-Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetat (**29**) erfolgen ausgehend von 3-(*NN*-Dimethylamino)benzoesäure (**26**). Die Syntheseroute ist unten dargestellt.

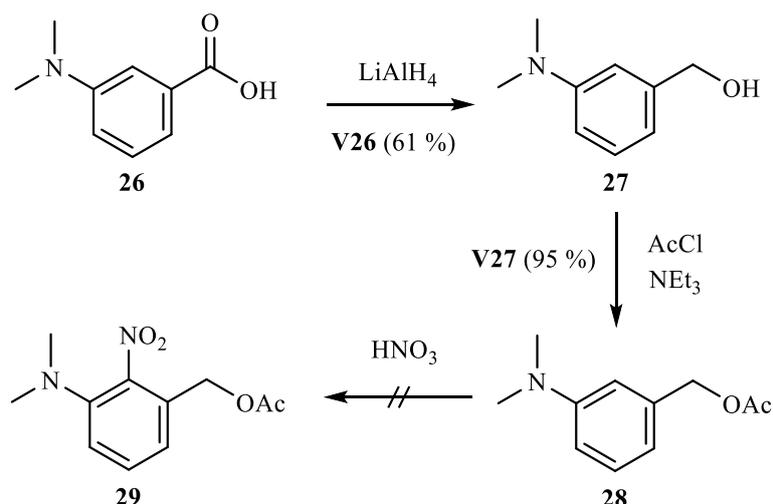


Abb. 129: Syntheseroute zur Darstellung von Verbindung 29

Der erste Reaktionsschritt zur Darstellung der Zielverbindung 29 beginnt mit einer Reduktion der Carboxy-Gruppe zum Alkohol. Eine Carboxy-Gruppe ist im Vergleich zum Aldehyd schwerer zu reduzieren. Insbesondere bei basischen Reduktionsbedingungen in denen die Carbonsäure als Carboxylat vorliegt, ist das Carboxylat gegen viele Metallhydride und katalytischen Hydrierungen inert.^[80] Es wird Lithiumaluminiumhydrid verwendet, da es sich um ein sehr potentes Hydrierungsreagenz handelt.^[81] Nach 6.5 h unter Rückfluss wird der Benzylalkohol 27 in einer Ausbeute von 61 % synthesesrein erhalten (V26). Es folgt die Acetylierung des Benzylalkohols. Auf eine Nitrierung des Benzylalkohols wird an diesem Punkt verzichtet, da es hierbei zu einer Oxidation des Benzylalkohols zum Aldehyd kommen kann.^[37] Daher wird zunächst mit Acetylchlorid und Triethylamin als Base acetyliert. Die Umsetzung erfolgt mit einer Ausbeute von bis zu 95 % (V27). Da es sich bei Verbindung 28 um einen elektronenreichen Aromaten handelt, wird versucht unter milden Bedingungen zu nitrieren. Hierfür wird 65%ige Salpetersäure bei 0 °C für 1 h verwendet. Es kann nur das Edukt isoliert werden. Wird rauchende Salpetersäure auf 80 % verdünnt und bei RT für 1.5 h gerührt, so wird die Bildung einer Vielzahl an Oxidations- und Hydrolyseprodukten beobachtet; die Darstellung der Zielverbindung hingegen nicht. Weitere Versuche zur Darstellung der Verbindung 29 wurden nicht unternommen.

3.4.1.2. Syntheseveruche von [4-(Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetat

In diesem Abschnitt werden die Darstellungsversuche von [4-(*NN*-Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetat (**ANB**) diskutiert. Die ersten Darstellungsversuche erfolgen ausgehend von 4-(*NN*-Dimethylamino)benzaldehyd (**30**).

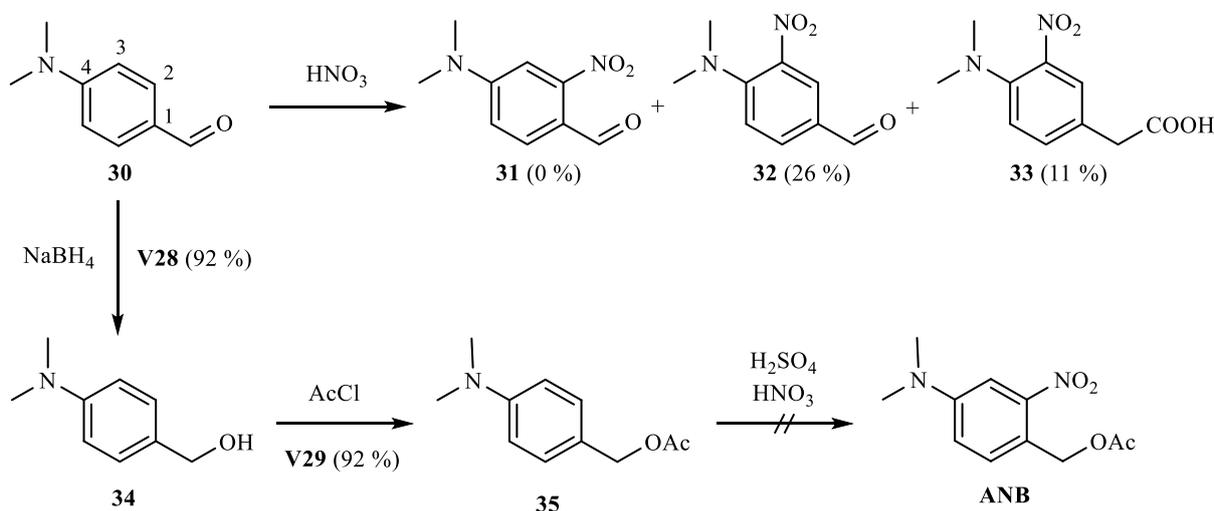


Abb. 130: Syntheseroute zur Darstellung von **ANB**

Im ersten Versuch wird eine Nitrierung der Ausgangsverbindung vorgenommen. Es wird bei niedrigen Temperaturen gearbeitet, da der Nachbargruppeneffekt der Carbonyl-Gruppe in 2-Position dirigiert.^[37] Der +M-Effekt der Amino-Gruppe und der -M-Effekt des Aldehyds dirigieren in die 3-Position. Bei Verwendung von 80%iger Salpetersäure kann hauptsächlich die Bildung von verschiedenen Oxidationsprodukten z.B. Carbonsäuren beobachtet werden. Wenn 65%ige Salpetersäure bei 0 °C für 30 min verwendet wird, können zwei Produkte isoliert werden. Dabei bildet sich zu 26 % 4-(Dimethylamino)-3-nitrobenzaldehyd **32** und zu 11 % 4-(Dimethylamino)-3-nitrobenzoesäure **33**. Die Bildung der Zielverbindung **31** wird nicht beobachtet. Im nächsten Versuch wird der Aldehyd **30** unter Verwendung von Natriumborhydrid in methanolischer Lösung bei RT hydriert. Die Ausbeute kann durch eine verlängerte Reaktionszeit von 1 h auf 1.5 h von 75 % auf 92 % gesteigert werden (**34**). Die Acetylierung erfolgt analog zu **V27** mit Acetylchlorid und Triethylamin als Base. Auch hier werden sehr gute Ausbeuten von 92 % erreicht (**V29**). Bei der anschließenden Nitrierung werden verschiedene Säurekonzentrationen getestet. Die Nitrierung erfolgt bei 0 °C und für 1 h. Bei Verwendung von 65%iger Salpetersäure kann nur das Edukt isoliert werden. Bei rauchender Salpetersäure in Dichlormethan können drei Produkte isoliert werden. Bei allen Produkten muss es sich um ein symmetrisches, doppelnitriertes Produkt handeln, da im aromatischen Bereich nur ein Singulett mit der Intensität 2 vorhanden ist. Im NOESY-NMR-Spektrum konnte eine Wechselwirkung zu den

Wasserstoffatomen des Benzylkohlenstoffs festgestellt werden d.h. es erfolgte die Doppelnitrierung bei allen drei Nebenprodukten in meta-Position zum Benzylkohlenstoffatom. Ein Spektrum ist exemplarisch in **Abb. 131** dargestellt.

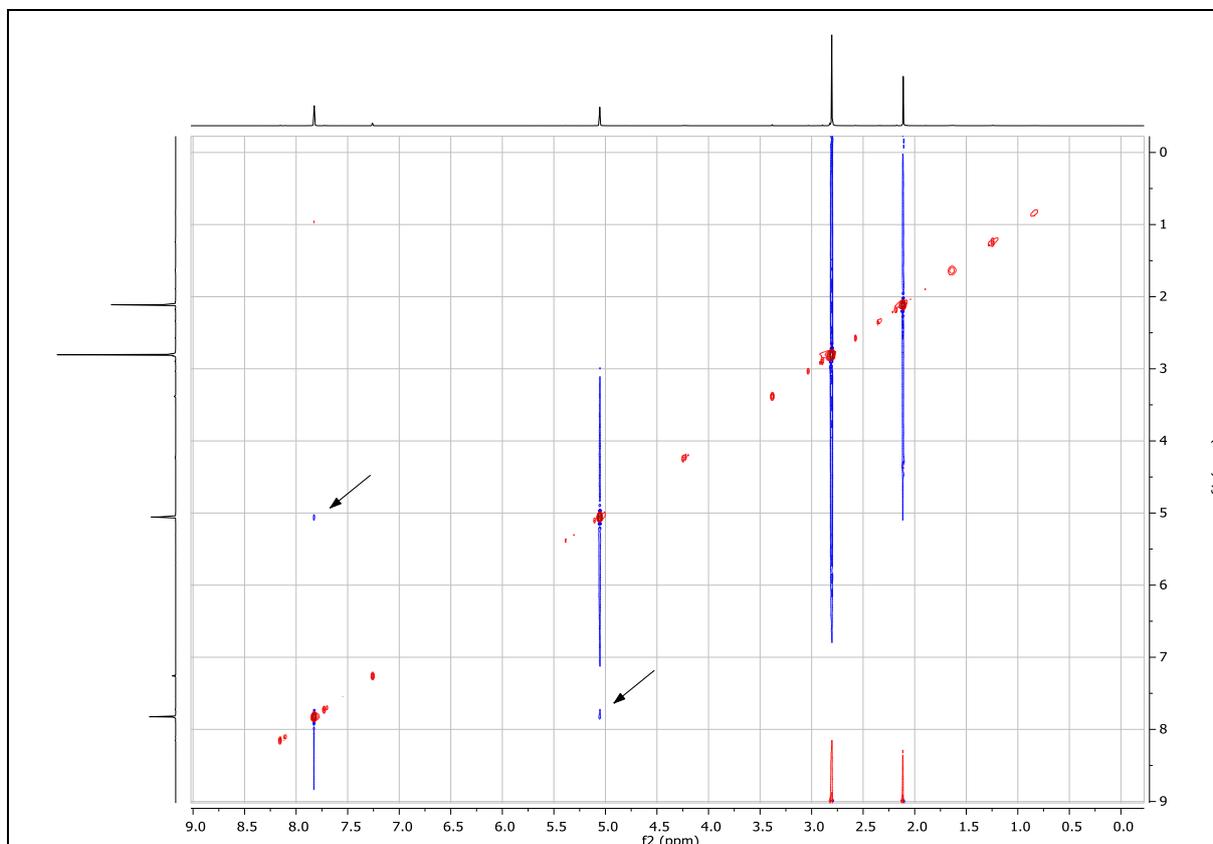


Abb. 131: NOESY-NMR-Spektrum in CDCl_3 von **36**

Mit Hilfe von EI- und ESI-MS Massen können für die Nebenprodukte Molmassen von 283 g/mol, 299 g/mol und 367 g/mol festgestellt werden. Bei dem einen Produkt, welches sich zu 6 % gebildet hat, handelt es sich um [4-(*NN*-Dimethylamino)-3,5-dinitrobenzyl-]acetat (**36**, **Abb. 132**). Die anderen beiden Produkte, welche sich deutlich mehr gebildet haben, konnten nicht identifiziert werden und es wurde auf weitere Analysen verzichtet, da es sich hierbei nicht um die Zielverbindung handeln kann.

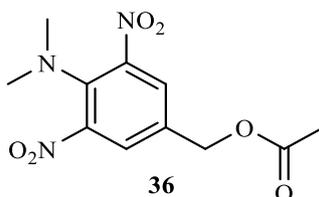


Abb. 132: Schematische Darstellung von Produkt **36**

Wenn Nitriersäure aus gleichen Teilen rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure zur Nitrierung verwendet wird, kann ebenfalls kein Produkt isoliert werden.

3. Hauptteil

Um Schwierigkeiten bei der Nitrierung zu umgehen, wird eine alternative Syntheseroute ausgehend von 4-(*NN*-Dimethylamino)-2-nitrobenzaldehyd (**31**) entwickelt.

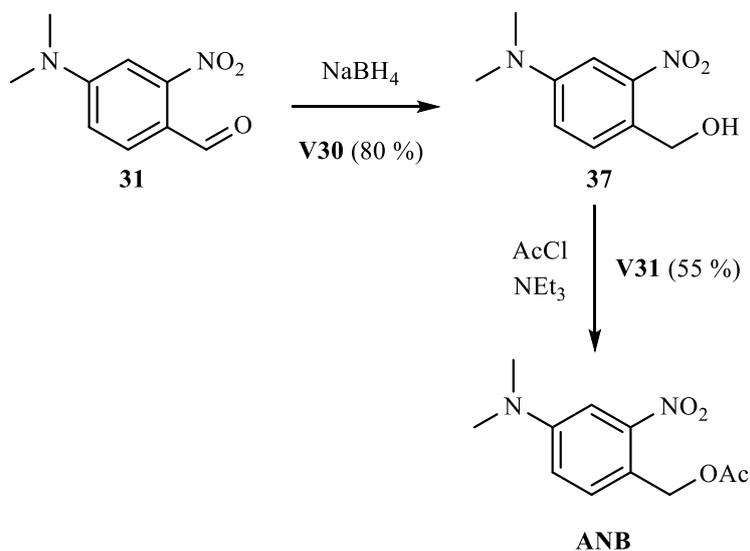


Abb. 133: Syntheseroute zur Darstellung von ANB

Es handelt sich hierbei nur um eine zweistufige Syntheseroute. Im ersten Syntheseschritt erfolgt die Reduktion des Aldehyds und im nächsten die Acetylierung. Die Hydrierung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie in **V28** mit Hilfe von Natriumborhydrid in methanolischer Lösung. Die Reaktionszeit beträgt hier 2 h. Da nach einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel weiterhin Edukt isoliert werden konnte, würde wahrscheinlich eine längere Reaktionsdauer die Ausbeute erhöhen. Dabei wäre eigentlich zu erwarten, dass die Reaktivität von der nitrierten Verbindung **31** im Vergleich zur unnitrierten **30** höher sein sollte, da die Nitro-Gruppe den Aromaten und somit auch den Aldehyd elektronenärmer macht und die Reaktivität gegenüber einer Hydrierung steigert. Es können Ausbeuten von bis zu 80 % erreicht werden (**V30**). Bei der folgenden Acetylierung werden nach säulenchromatographischer Reinigung Eduktreste nachgewiesen werden, sodass eine längere Reaktionsdauer sinnvoll erscheint. Das Produkt **ANB** wird erstmalig dargestellt und mit einer Ausbeute von 55 % analysenrein erhalten (**V31**).

3.4.1.3. Syntheseversuche von 4-Acetamido-2-nitrobenzyl-acetat

Da in den eigenen Beständen 4-Acetamidobenzaldehyd (**38**) vorhanden war, werden Darstellungsversuche zur Synthese einer Acetamido-Schutzgruppe (**41**) unternommen. Diese kann aufgrund des Acetamido-Substituenten einen anderen Absorptionsverlauf besitzen als die bisher untersuchten Verbindungen und damit eine sinnvolle Ergänzung in der Bibliothek der

Schutzgruppe darstellen. Die Syntheseroute verläuft analog zur Route von ANB (Abb. 133). Hierbei wird insbesondere die Annahme gemacht, dass die Nitrierung in ortho-Position zum Benzylkohlenstoffatom günstiger verlaufen sollte, da der elektronendonierende Effekt eines Amid-, geringer ist als bei einem Amino-Substituenten.^[82]

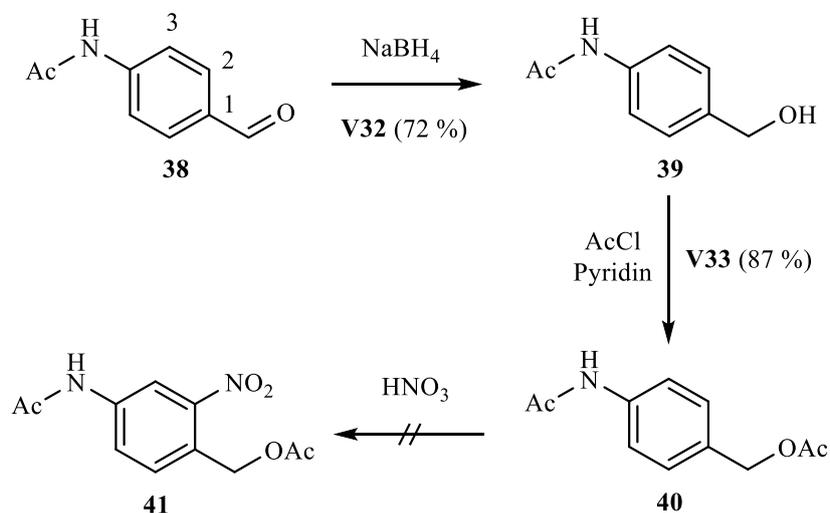


Abb. 134: Syntheseroute zur Darstellung von 4-Acetamido-2-nitrobenzyl-acetat **41**

Im ersten Schritt folgt analog zu **V28** die Hydrierung des Aldehyds mit Natriumborhydrid. Ausbeuten in Höhe von 72 % werden erreicht (**V32**). Es folgt die Acetylierung nach der Einhorn-Variante der Schottenbaumann-Reaktion mit Ausbeuten von 82 - 87 % (**V33**). Bei der Nitrierung unter Einsatz von 65%iger Salpetersäure bei 0 °C für 1 h wird kein Umsatz beobachtet. Wenn 80%iger Salpetersäure verwendet wird, dann wird ein geringer Umsatz zu 4-Acetamido-3-nitrobenzyl-acetat beobachtet. Es kann ebenfalls keine Produktbildung beobachtet werden, wenn rauchender Salpetersäure bei Raumtemperatur verwendet wird. Stattdessen bilden sich Oxidationsprodukte sowie von 4-Acetamido-3,5-dinitrobenzyl-acetat (**42**) und 4-Acetamido-3,5-dinitrobenzylalkohol (**43**, Abb. 135). Es wurden keine weiteren Versuche zur Aufarbeitung der Produkte und Darstellung der Zielverbindung **41** unternommen.

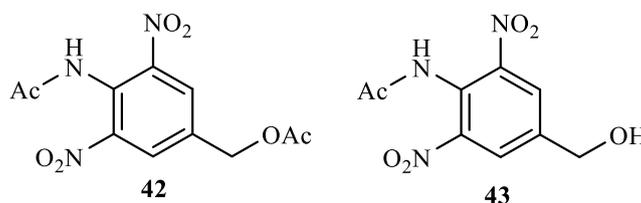


Abb. 135: Schematische Darstellung der Nebenprodukte **42** & **43**

3.4.2. Photochemische Charakterisierung von [4-(*NN*-Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetate

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der photochemischen Untersuchungen von [4-(*NN*-Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetate (**ANB**) dargestellt sowie diskutiert. Hierbei ist der Einfluss von Lösemitteln und Protonierung durch Säuren auf die photochemischen Eigenschaften von besonderem Interesse.

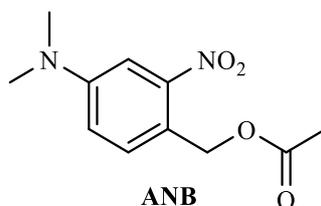


Abb. 136: Schematische Darstellung von **ANB**

3.4.2.1. Spektroskopische Untersuchungen von [4-(*NN*-Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetate

In diesem Abschnitt der Arbeit werden die UV-spektroskopischen Untersuchungen der Amino-Schutzgruppe **ANB** diskutiert. Hierbei sollen ebenfalls Untersuchungen zur Protonierung der Verbindung durchgeführt werden. In **Abb. 137** ist das Absorptionsspektrum von **ANB** vergleichend mit **NB** und der bathochrom absorbierenden Verbindung **DM-NB** in Acetonitril gezeigt.

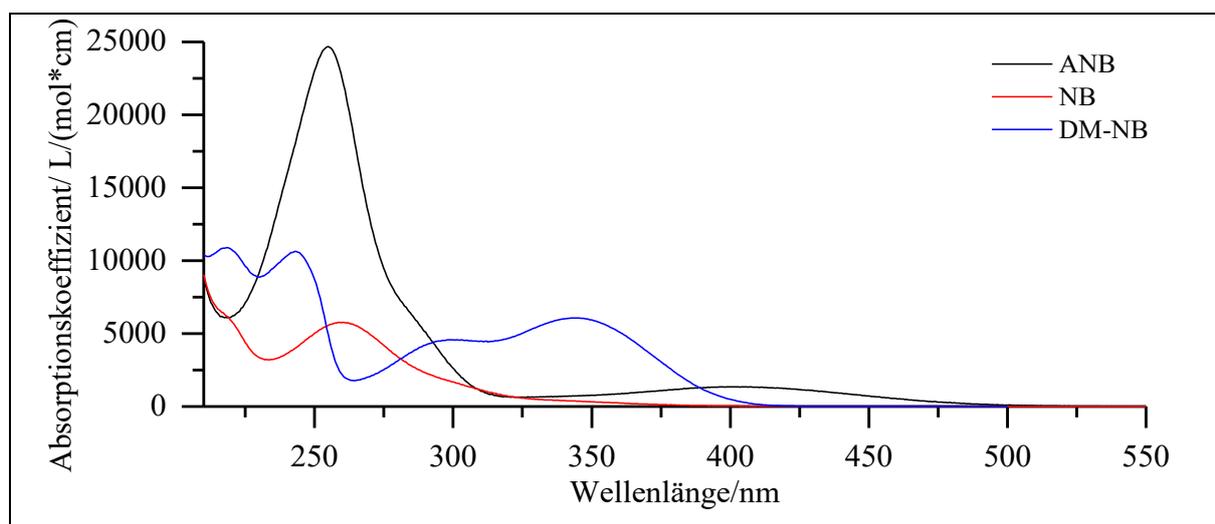


Abb. 137: Absorptionsspektren von **ANB** und **NB** in Acetonitril

Das Absorptionsmaximum von **NB** liegt bei 260 nm. Das entsprechende Maximum des Anilin-Derivats **ANB** liegt bei 255 nm, welches durch die Einführung der Amino-Gruppe im Vergleich zu **NB** eine starke Hyperchromie aufweist. Dabei steigt der Absorptionskoeffizient von ca.

6.000 L/(mol*cm) bei **NB** auf 25.000 L/(mol*cm) bei **ANB** an. Bei der Dimethoxy-Schutzgruppe **DM-NB** wird die Ausbildung von zwei bathochromen Banden beobachtet, welche bei ca. 300 nm und 340 nm liegen. Bei **ANB** kommt es zur Ausbildung einer CT-Bande, welche sich als breite, bathochrome Absorptionsbande bei 404 nm von ca. 1350 L/(mol*cm) äußert. Damit weist diese Verbindung einen nennenswerten Absorptionskoeffizienten im sichtbaren Bereich des Lichts auf. Der Farbeindruck einer Lösung in Acetonitril ist orange. Der CT kommt bei **ANB** zustande, da mit der Amino-Gruppe ein Elektronendonator und mit der Nitro-Gruppe ein Elektronenakzeptor im Molekül vorhanden ist. Die stärkere Bathochromie von **ANB** im Vergleich zu **DM-NB** kann mit Hilfe des stärkeren +M-Effekts der Amino-Gruppe erklärt werden.

Durch den intensiven CT sollte **ANB** sensitiv auf die Lösemittelpolarität reagieren, da die Lösemittel die damit verbundene Ladungstrennung unterschiedlich stark stabilisieren. Dies wird im Folgenden anhand der Lösemittel Chloroform, Acetonitril und Methanol untersucht (**Abb. 138**). Die Lösemittel wurden gewählt, da sie einen weiten Polaritätsbereich auf der E_T^N -Skala abdecken.

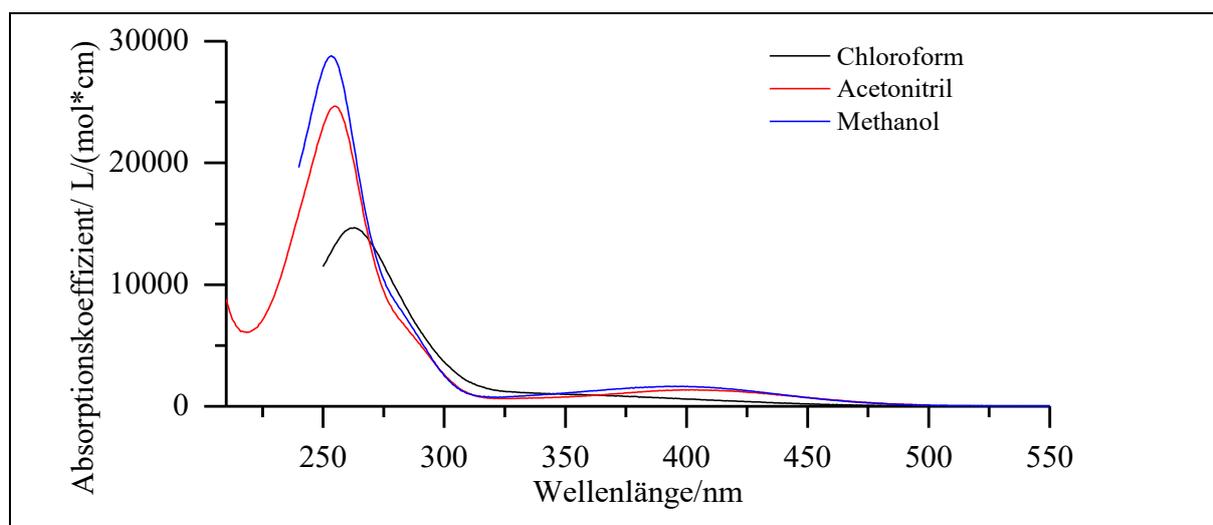


Abb. 138: Absorptionsspektren von **ANB** in Methanol, Acetonitril und Chloroform

Bei Betrachtung der drei Absorptionsspektren kann festgestellt werden, dass sich das Hauptmaximum beim Wechsel vom unpolaren Lösemittel Chloroform zu Methanol hin hypsochrom verschiebt. Ebenfalls kann Hyperchromie beobachtet werden. In Chloroform bildet sich die zweite Absorptionsbande bei 400 nm nicht. Diese ist in Acetonitril vorhanden und weist ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung sowie Hyperchromie in Methanol auf. Diese Unterschiede resultieren in der unterschiedlichen Stabilisierung des S_1 - und S_0 -Zustandes durch das Lösemittel. Ein unpolares Lösemittel wie Chloroform kann die Ladungstrennung des CT nicht stabilisieren. Aus diesem Grund liegt das Energieniveau des CTs energetisch höher. Es kommt

somit zu einem *State Switching* vom $\pi\pi^*$ -Zustand mit CT Charakter mit dem $n\pi^*$ -Zustand (s. **Kap. 3.1.5.2**). In **Tab. 68** sind die Lagen der Absorptionsmaxima sowie die Absorptionskoeffizienten von **ANB** in den verschiedenen Lösemitteln dargestellt.

Tab. 68: Lage der Absorptionsmaxima und Absorptionskoeffizient von **ANB** in verschiedenen Lösemitteln

	E_T^N	Maximum 1		Maximum 2	
		Lage [nm]	ϵ [L/(mol*cm)]	Lage [nm]	ϵ [L/(mol*cm)]
Chloroform	0.259	260.5	14560	-	-
Acetonitril	0.460	255	24670	400.5	1350
Methanol	0.762	253.5	28800	395	1650

Die Ladungstrennung und die daraus folgende photochemische Desaktivierung der Schutzgruppe soll durch Protonierung der Amino-Funktionalität verhindert werden. Diese ist schematisch in **Abb. 139** dargestellt.

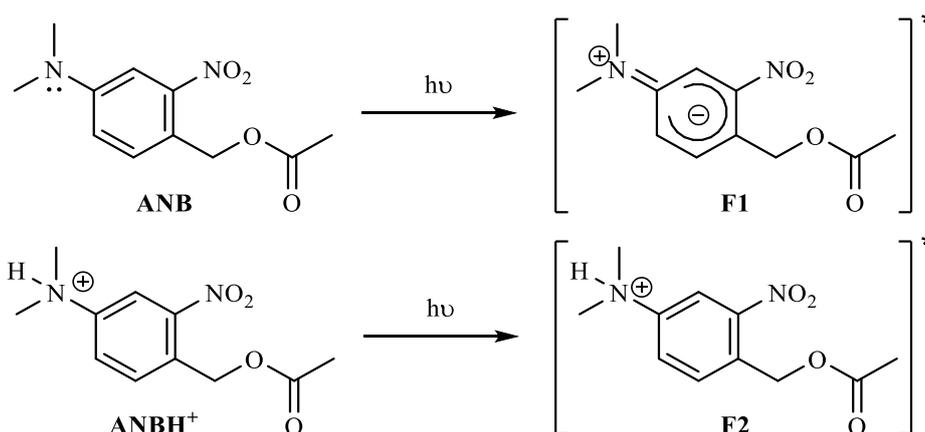
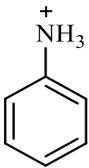
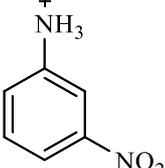
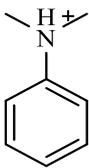


Abb. 139: Schematische Darstellung des CTs von **ANB** und der protonierten Form **ANBH⁺** nach Anregung

Der CT kommt bei **ANB** zustande, da wie oben erwähnt im Molekül ein Donor-Akzeptor-System vorhanden ist. Durch Protonierung der Amino-Gruppe wird aus der elektronendonierenden Amino-Gruppe ein elektronenziehendes Ammonium-Ion und es ist kein Donor-Akzeptor-System mehr vorhanden. Dadurch kommt es auch zu einer starken Änderung des Absorptionsspektrums. Um eine quantitative Protonierung von **ANB** zu erzielen, muss eine hinreichend starke Säure verwendet werden. Der pK_S -Wert von Ammonium-Salzen kann sehr unterschiedlich sein (**Tab. 69**).

Tab. 69: pK_S-Werte diverser Säuren in Wasser^[83-86]

	NH_4^+				TFA	H₂SO₄
pK_S-Wert	9.2	4.6	2.5	5.1	0.23	-3

Der pK_S-Wert des Ammonium-Ions beträgt in Wasser 9.2. Die Amino-Gruppe des Anilins steht in Konjugation mit dem Aromaten. Eine Protonierung würde diese Konjugation verhindern. Dies macht eine Protonierung energetisch ungünstiger und deswegen sinkt der pK_S-Wert des Anilinium-Ions auf 4.6. Es besitzt somit eine fast identische Säurestärke wie Essigsäure. Die Einführung von einer Nitrogruppe in meta-Position eines Anilinium-Ions senkt den pK_S-Wert auf 2.5. Da in unserer Verbindung der Benzylkohlenstoff mit der Abgangsgruppe in para-Position des Anilins vorhanden ist, wird der pK_S-Wert wahrscheinlich zwischen 2.5 und 5.1 liegen. Damit handelt es sich bei **ANB** um eine relativ schwach basische Verbindung und es sollte zur quantitativen Protonierung eine stärkere Säure verwendet werden.

In photochemischen Experimenten wird dabei gerne auf Trichloressigsäure oder Trifluoressigsäure (TFA) zurückgegriffen. Dabei handelt es sich um mittelstarke Säuren, welche einen geringen Absorptionskoeffizienten im Bereich von 250 – 500 nm besitzen. Die Absorptionsuntersuchungen von **ANB** mit TFA in Acetonitril haben gezeigt, dass TFA eine zu geringe Acidität besitzt, um **ANB** quantitativ zu protonieren. pK_S-Werte sind in Wasser definiert, können aber auch auf andere organische Lösemittel übertragen werden. In Acetonitril werden sowohl Anionen als auch Protonen schlechter stabilisiert. Dadurch steigt der pK_S-Wert von Säuren bzw. die Basizität in Acetonitril an. Je kleiner das sich bildende Anion oder Kation ist, desto schlechter wird dieses stabilisiert. Deshalb ist anzunehmen, dass die Acidität von TFA in Acetonitril deutlich geringer ist. Die pK_S-Werte liegen für die o.g. Anilinium-Ionen in Acetonitril bei 7.7 bis 11.4.^[79, 87] Deshalb wird die Protonierung mit Schwefelsäure durchgeführt, welche einen pK_S-Wert von 8 in Acetonitril besitzt (vgl. **Tab. 69**). Die pK_S-Werte unterscheiden sich damit nicht gravierend voneinander d.h. es muss ein starker Überschuss an Säure verwendet werden, um eine quantitative Protonierung zu erreichen. Schwefelsäure ist nicht stark genug, um Acetonitril quantitativ zu protonieren, da der pK_S-Wert der konjugierten Säure von Acetonitril -10 beträgt. Nachfolgend sind die Absorptionsspektren von **ANB** (0.05 mM) mit verschiedenen Äquivalenten Schwefelsäure in Acetonitril dargestellt (**Abb. 140**).

3. Hauptteil

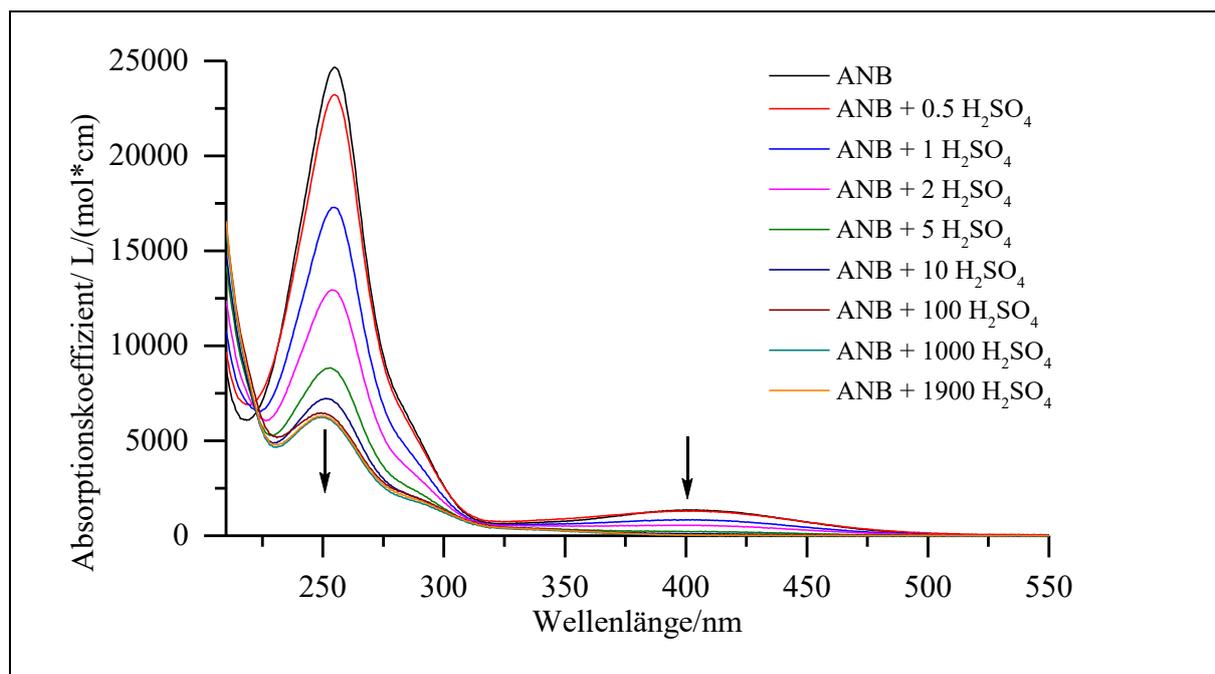


Abb. 140: Absorptionsspektren von **ANB** mit verschiedenen Äquivalenten Schwefelsäure in Acetonitril

Mit steigenden Äquivalenten an Schwefelsäure sinken die Absorptionskoeffizienten der beiden Absorptionsmaxima von **ANB**. Das bathochrome Absorptionsmaximum von **ANB** verschwindet dabei vollständig. Die Unterschiede in den Absorptionsspektren bei den Äquivalenten von 100, 1000 und 1900 Schwefelsäure sind gering. Deshalb wird angenommen, dass es zu einer vollständigen Protonierung von **ANB** bei 1900 Äquivalenten Schwefelsäure kommt und nur noch das protonierte Derivat **ANBH⁺** vorhanden ist. Das Absorptionsspektrum von **ANB** und **ANBH⁺** unterscheidet sich deutlich voneinander. Die Lage des Absorptionsmaximums des protonierten Derivats liegt bei 249 nm hypsochrom zu **ANB** verschoben. Der Absorptionskoeffizient von **ANBH⁺** beträgt im Absorptionsmaximum 6300 L/(mol*cm) und der von **ANB** bei 255 nm 25.000 L/(mol*cm). Die protonierte Form besitzt wie oben erwähnt kein bathochromes Absorptionsmaximum. Es wird ein isosbestischer Punkt bei 223 nm und 6500 L/(mol*cm) beobachtet.

Die Messungen erlauben es den Anteil des Anilinium-Ions zu bestimmen, da in den folgenden photolytischen Untersuchungen eine quantitative Protonierung der Verbindung wichtig ist. Dabei setzt sich der Absorptionskoeffizient der Lösung aus **ANB** und **ANBH⁺** linear aus den jeweiligen Anteilen X zusammen:

$$\varepsilon_{ges,\lambda} = \varepsilon_{ANB,\lambda} * X_{ANB} + \varepsilon_{ANBH^+,\lambda} * (1 - X_{ANB}) \quad (\text{Gl. 23})$$

Wird diese Gleichung nach den Anteil X_{ANB} umgestellt, so ergibt sich:

$$X_{ANB} = \frac{\varepsilon_{ges,\lambda} - \varepsilon_{ANBH^+,\lambda}}{\varepsilon_{ANB,\lambda} - \varepsilon_{ANBH^+,\lambda}} \quad (\text{Gl. 24})$$

Da der Anteil X_{ANB} prinzipiell bei allen Wellenlängen, bei denen beide Verbindungen absorbieren mit Ausnahme des isosbestischen Punktes, bestimmt werden kann, ist es dennoch ratsam Wellenlängen zu verwenden bei denen beide Verbindungen deutlich unterschiedliche Absorptionskoeffizienten besitzen. Die Genauigkeit der Anteilsbestimmung steigt, wenn die Änderung der Absorption groß ist. Wie oben schon erwähnt, wird angenommen, dass es bei 1900 Äquivalenten Schwefelsäure zu einer vollständigen Protonierung von **ANB** kommt und der Absorptionskoeffizient von **ANBH⁺** bestimmt werden kann. Dabei hat sich herausgestellt, dass zwei Varianten zu einer genauen Berechnung des Anteils X_{ANB} möglich sind. Zum einen wird der berechnete Anteil jeweils bei den beiden Absorptionsmaxima von **ANB** bei 255 nm und 404 nm bestimmt. Zum anderen wird der Anteil X_{ANB} als Mittelwert über ein Wellenlängenintervall bestimmt. Das Wellenlängenintervall wird hierbei so gewählt, dass die Unterschiede der berechneten Anteile möglichst gering sind. Dabei befindet sich dieses Intervall immer in der Nähe der jeweiligen Absorptionsmaxima. Die berechneten Anteile X_{ANB} sind in **Tab. 70** dargestellt.

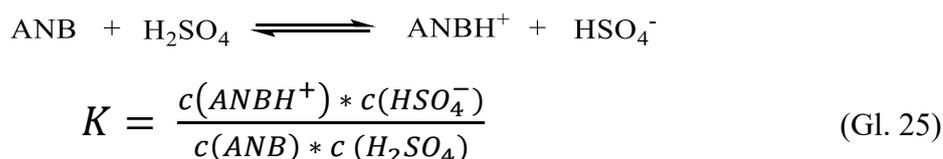
Tab. 70: Berechnete Anteile X_{ANB} in der Konzentrationsreihe mit Schwefelsäure in Acetonitril

	X_{ANB}						
	0.5 H ₂ SO ₄	1 H ₂ SO ₄	2 H ₂ SO ₄	5 H ₂ SO ₄	10 H ₂ SO ₄	100 H ₂ SO ₄	1000 H ₂ SO ₄
255 nm	92 %	60 %	37 %	15 %	5.5 %	0.7 %	-0.5 %
404 nm	95 %	61 %	39 %	14 %	5.5 %	0.2 %	-1.0 %
Ø_{250-260 nm}	92 %	61 %	37 %	15 %	5.5 %	0.8 %	-0.5 %
Ø_{400-430 nm}	96 %	61 %	39 %	14 %	5.2 %	-0.2 %	-1.2 %

Die berechneten Anteile X_{ANB} unterscheiden sich bei Betrachtung der verschiedenen Varianten kaum voneinander. Die Berechnung der durchschnittlichen Anteile unterscheidet sich nicht stark von der bei den jeweiligen Maxima bei 255 nm bzw. 404 nm. Deshalb werden die folgenden Berechnungen auf Grundlage der Absorptionsmaxima durchgeführt. Der größte Unterschied ausgehend von den Absorptionskoeffizienten bei den Maxima beträgt bei 0.5 Äquivalenten Schwefelsäure 3 %. Zu beachten ist, dass bei 1000 Äquivalenten Schwefelsäure der Anteil X_{ANB} negativ ist. Dies liegt daran, dass die Absorption von der Lösung bei 1000 Äquivalenten Schwefelsäure geringer war als bei 1900 Äquivalenten Schwefelsäure. Da bei 100 Äquivalenten Schwefelsäure nur noch < 1 % **ANB** vorhanden sind, kann angenommen werden, dass bei 1000 Äquivalenten Schwefelsäure im Rahmen der Messgenauigkeit nur **ANBH⁺** vorliegt.

3. Hauptteil

Da nun die Konzentration von **ANB** und **ANBH⁺** berechnet wurde, kann mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die Gleichgewichtskonstante K ermittelt werden (Gl. 25). Mit der Gleichgewichtskonstante kann dann der pK_S -Wert der Verbindung bestimmt werden. Dadurch wäre eine gezielte Auswahl einer Säure mit einem kleineren pK_S -Wert als die Schutzgruppe alternativ zu Schwefelsäure möglich. Zunächst wird die Gleichung, welche der Säure-Basen-Reaktion von **ANB** und Schwefelsäure zugrunde liegt, dargestellt.



Der pK_S -Wert des Hydrogensulfats ist in Wasser 5 Größenordnungen kleiner als von Schwefelsäure.^[83] In Anbetracht der geringen Differenz des pK_S -Werts von Schwefelsäure und **ANB** in Acetonitril wird eine Deprotonierung zum Sulfat-Dianion vernachlässigt. Außerdem sollte das Dianion in Acetonitril stärker destabilisiert sein. Für die Konzentrationen muss $c(\text{ANBH}^+) = c(\text{HSO}_4^-)$ gelten, da keine weitere Base vorhanden ist. Dadurch kann vereinfacht geschrieben werden:

$$K = \frac{c(\text{ANBH}^+)^2}{c(\text{ANB}) * c(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad (\text{Gl. 26})$$

Unter den gegebenen Messbedingungen ist $c(\text{ANB}) + c(\text{ANBH}^+) = 0.05 \text{ mM}$ und für die Konzentration an Schwefelsäure gilt $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) - c(\text{ANBH}^+)$.

Im Folgenden sind tabellarisch die Gleichgewichtskonstanten K ausgehend von den Anteilen X_{ANB} für die beiden Absorptionsmaxima bei 255 nm und 404 nm dargestellt.

Tab. 71: Gleichgewichtskonstante K von **ANB** mit Schwefelsäure in Acetonitril

	0.5	1	2	5	10	100
	H₂SO₄	H₂SO₄	H₂SO₄	H₂SO₄	H₂SO₄	H₂SO₄
K_{255 nm}	0.015	0.43	0.78	1.20	1.80	1.35
K_{404 nm}	0.005	0.43	0.70	1.28	1.81	6.28

Die Gleichgewichtskonstante K für 1000 Äquivalente Schwefelsäure wird nicht berechnet, da die Anteile X_{ANB} negativ waren (**Tab. 70**). Die Gleichgewichtskonstante K sollte für alle Äquivalente Schwefelsäure den selben Wert liefern. Dies ist nicht der Fall. Dabei zeigen die Gleichgewichtskonstanten für 1 bis 100 Äquivalente Schwefelsäure einen ähnlichen Wert. Die für 0.5 Äquivalente Schwefelsäure weichen stark ab. Wird **Abb. 137** in Betracht gezogen, so sollten

die Absorptionskoeffizienten für den o.g. Fall deutlich geringer sein. Bei den Werten für K ist interessant, dass diese ungefähr bei 1 liegen. Bei Werten von K für $K < 1$ würde dies bedeuten, dass das Gleichgewicht auf der nicht ionischen Eduktseite der Reaktion liegt. Dies würde bedeuten, dass der pK_S -Wert des Anilinium-Ions kleiner ist als der von Schwefelsäure, diese Verbindung also acider ist. Bei Werten von K für $K > 1$ liegt das Gleichgewicht auf der ionischen Produktseite, **ANB** wäre also basischer. Der pK_S -Wert von **ANB** kann mit Hilfe der Gl. 27 berechnet werden. Zur Berechnung werden aufgrund der geringen Differenzen nur die Werte für $K_{255\text{ nm}}$ verwendet. Es wird der o.g. pK_S -Wert von Schwefelsäure in Acetonitril von 8 angenommen.

$$pK_S(\mathbf{ANB}) = pK_S(\text{H}_2\text{SO}_4) - \log K \quad (\text{Gl. 27})$$

Tab. 72: Gleichgewichtskonstante K von **ANB** mit Schwefelsäure in Acetonitril

	0.5	1	2	5	10	100
	H₂SO₄	H₂SO₄	H₂SO₄	H₂SO₄	H₂SO₄	H₂SO₄
pK_s (ANB)	8.8	8.4	8.1	7.9	7.7	7.9

Aus den Ergebnissen aus **Tab. 72** wird entnommen, dass der pK_S -Wert von **ANBH⁺** ca. bei 8 liegt und ungefähr der von Schwefelsäure entspricht. Somit ist diese Verbindung auch etwas basischer als 3-Nitroanilin^[79], was angenommen wurde. Um eine quantitative Protonierung von **ANB** zu erreichen, muss Schwefelsäure in einem starken Überschuss verwendet werden (100 mM). Auf die Verwendung einer anderen Säure wird verzichtet, da die Säure stark, löslich und wasserfrei sein muss und keine Absorption bei 385 nm aufweisen darf. Viele anorganische Säuren sind nicht wasserfrei oder besitzen eine schlechte Löslichkeit in Acetonitril (Gase wie Bromwasserstoff) oder sind organische Verbindungen mit einer relevanten Absorption bei 385 nm.

3.4.2.2. Bestrahlungsexperimente von [4-(*NN*-Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetate

Nachdem die absorptionsspektroskopischen Eigenschaften von **ANB** und der Einfluss von Protonierung erläutert wurde, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente von **ANB** diskutiert. Um Lösemittleffekte bei der Photolyse von **ANB** zu untersuchen, werden Lösemittel ausgewählt, die einen weiten Polaritätsbereich abdecken. Es werden auch Untersuchungen zur protonierten Form in **ANBH⁺** durchgeführt. Die Auswertung der Photolyse wird mit Hilfe des NMRs durchgeführt (**Kap. 3.1.2.2**). Auf eine Auswertung der Bestrahlung

3. Hauptteil

mit Hilfe der GC wird verzichtet, da die Messungen der mit Schwefelsäure versetzte Probe kein Messsignal im Chromatogramm lieferten. Für die Untersuchungen werden 1 mM Lösungen in Chloroform-d, Acetonitril-d₃ und Methanol-d₄ hergestellt. Die Proben werden bei 385 nm beleuchtet. Es wird auch eine Messung unter Zusatz von Schwefelsäure (100 mM) in Acetonitril durchgeführt. Es wird diese Konzentration gewählt, da > 99 % als ANBH⁺ vorliegt (**Tab. 70**). Die Protonierung muss quantitativ sein, da die Ergebnisse eine Aussage zur Photolyse von ANBH⁺ zu lassen sollen. ANB besitzt im Vergleich zu ANBH⁺ einen deutlich höheren Absorptionskoeffizienten (**Tab. 73**). Dadurch kann die unprotonierte Form, wenn sie zu einem größeren Anteil vorhanden ist, die Lichtabsorption von ANBH⁺ drastische verringern. In **Tab. 73** sind die Absorptionskoeffizienten und die Absorption von ANB in verschiedenen Lösemitteln dargestellt. Die Absorptionsspektren sind in **Abb. 137** und **Abb. 138** zu sehen.

Tab. 73: Absorptionskoeffizient, Absorbanz und Absorption von ANB im NMR-Röhrchen

	$\epsilon_{385 \text{ nm}}$ [L/(mol*cm)]	Absorption ^a
Chloroform	739	0.37
Acetonitril	1240	0.64
Methanol	1590	0.72
100 H₂SO₄^b	75	0.062

a) Absorption wird aus der Absorbanzmessung im NMR-Röhrchen bestimmt. b) in Acetonitril.

Die Absorption der Probenlösungen von ANB in den verschiedenen Lösemitteln insbesondere bei Zugabe von 100 Äquivalenten Schwefelsäure unterscheidet sich z.T. sehr stark. Die Absorption in Chloroform bei 385 nm beträgt 37 % und steigt sowohl aufgrund hypsochromer als auch hyperchromen Effekte zu Methanol hin bis auf 72 % an. Die Probe in Acetonitril mit 100 Äquivalenten Schwefelsäure absorbiert am wenigsten Licht. Die Verbindung liegt hauptsächlich protoniert als ANBH⁺ vor und besitzt bei 385 nm einen Absorptionskoeffizienten von nur 75 L/(mol*cm). Die Messungen (**Tab. 70**) zeigen, dass unter diesen Bedingungen die Verbindung nur ca. 0.7 % unprotoniert vorliegt. Mit Hilfe von Gl. 28 lässt sich bestimmen, wie viel des Mischwerts von 75 L/(mol*cm) auf verbliebenes, unprotoniertes ANB zurückzuführen ist:

$$\epsilon_1 = \frac{\epsilon_{ges}(c_1+c_2) - \epsilon_2 c_2}{c_2} \quad (\text{Gl. 28})$$

Von den 75 L/(mol*cm) fallen ca. 9 L/(mol*cm) auf verbliebenes, unprotoniertes ANB an. Daraus folgt, dass 88 % des absorbierten Lichts von ANBH⁺ und 12 % von ANB absorbiert werden. Dies wird bei der Bestimmung der Quantenausbeute von ANBH⁺ beachtet.

Es folgt die graphische Auftragung der Messergebnisse der Bestrahlung (**Abb. 141**). Die Untersuchung in Chloroform war leider nicht möglich. In Chloroform bildet die reine Probe ANB ohne Bestrahlung mehrere Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Da die Signale in den anderen Lösemitteln nicht beobachtet werden, wird angenommen, dass es zur Aggregation von ANB in Chloroform im Konzentrationsbereich von 1 mM kommt. Aufgrund der Signalaufspaltung ist eine Auswertung mit Hilfe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in Chloroform nicht möglich.

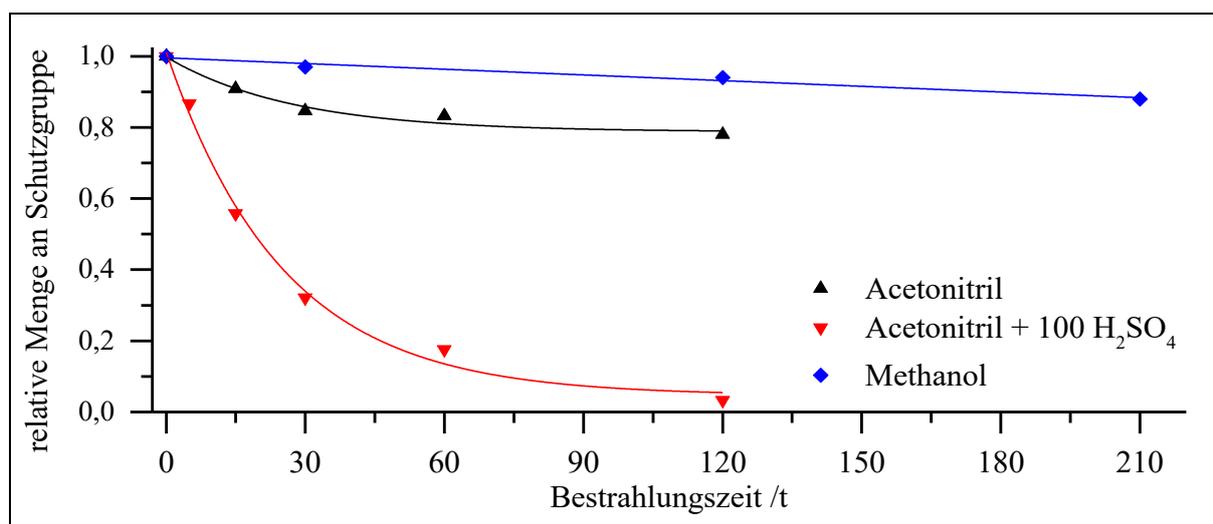


Abb. 141: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus von ANB in verschiedenen Lösemitteln bei 385 nm

Die Unterschiede in der Photolysegeschwindigkeit von ANB in den verschiedenen Lösemitteln sind sehr deutlich. Die Photolysegeschwindigkeit in Acetonitril ist nach Zugabe von 100 Äquivalenten Schwefelsäure am höchsten. Die Kurve des Zerfalls in Acetonitril flacht nach 30 min ab. In reinem Acetonitril oder in Methanol wird nur ein sehr geringer Abbau beobachtet. In Methanol sind nach 120 min noch 89 %, in Acetonitril 79 % und in Acetonitril mit Schwefelsäure nur 5 % unphotolysiertes Startmaterial vorhanden (**Tab. 74**).

Tab. 74: Daten zum photolytischen Abbau von ANB in verschiedenen Lösemitteln bei 385 nm

	Acetonitril	Methanol	100 H ₂ SO ₄ ^a
R²	0.90	0.98	0.99
y₀	-	1.00	-
A₁	0.21	-	0.98
t₁/min	27.4	-	25.2
f'(0)/ 10⁻³ min⁻¹	-7.66	-0.53	-38.9
y(t= 120 min)	79 %	89 %	5 %

a) in Acetonitril.

Die Zerfallsrate der Schutzgruppe steigt durch die Protonierung mit Schwefelsäure stark an. Die Photolysegeschwindigkeit ist ca. 5mal größer als ohne Schwefelsäure. Der Abbau in Methanol ist um einen Faktor von 15 geringer als in Acetonitril. Die Quantenausbeuten werden basierend auf den Ergebnissen der Bestrahlung im NMR-Röhrchen von **NB** als Referenz in Chloroform nach **Kap. 3.3.2** errechnet.

Tab. 75: Absorption, Abbaugeschwindigkeit und Quantenausbeute von **ANB** in verschiedenen Lösemitteln bei 385 nm

	Absorption ^a	$f'(0)/10^{-3}$ min^{-1}	Quanten- ausbeute
Acetonitril	0.639	-7.66	0.4 %
Methanol	0.721	-0.53	0.03 %
100 H₂SO₄^a	0.062	-38.9	26 ^b %

a) Absorption wird aus der Absorbanzmessung im NMR-Röhrchen bestimmt. b) $\Phi(\text{ANBH}^+)$, korrigiert um Absorption von **ANB**.

Die Quantenausbeute variiert sehr stark in Abhängigkeit vom Lösemittel. Die Quantenausbeute ist mit 0.4 % in Acetonitril im Vergleich zur klassischen Schutzgruppe sehr gering. Diese wird in Methanol nur auf 0.03 % bestimmt. Durch Protonierung von **ANB** steigt die Zerfallsrate stark an. Hierbei macht die Absorption von **ANBH⁺** 88 % der Absorption der Lösung aus, da das unprotonierte **ANB** ebenfalls absorbiert. Aufgrund der geringen Quantenausbeute von **ANB** kann der Zerfall dieser Verbindung bei der Berechnung der Quantenausbeute von **ANBH⁺** vernachlässigt werden. Die Quantenausbeute von **ANBH⁺** beträgt, korrigiert um die Absorption von **ANB**, 26 %.

3.4.2.3. Diskussion der Photolyseergebnisse von [4-(*NN*-Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetate

Von *F. Bley*^[38] wurde die These aufgestellt, dass die geringe Quantenausbeute von aminofunktionalisierten Schutzgruppe in der schnellen IC aus dem CT begründet sei. Möglich ist aber auch, dass der nicht reaktive $\pi\pi^*$ -Zustand einen CT-Charakter besitzt und in polaren Lösemitteln den S_1 -Zustand bildet. Dies wurde bei Berechnungen für **MB-NB** herausgefunden^[29] und deckt sich mit den Ergebnissen zu den Lösemittelleffekten aus **Kap. 3.1.4**. Bei der Photoreduktion von 4-Aminobenzophenon wird dieses Verhalten ebenfalls beobachtet.^[71] Durch Wahl von unpolaren Lösemitteln wird der CT-Zustand von **ANB** weniger stabilisiert (vgl. **Abb. 138**) und die Quantenausbeute wird gesteigert. Durch Protonierung kann die Verbindung ebenfalls aktiviert werden. Dies wurde auch in den Arbeiten von *C. Bochet*^[42] beobachtet.

Der angeregte Zustand der protonierten und unprotonierten Verbindung werden sich deutlich voneinander unterscheiden. Es ergeben sich zwei verschiedene Möglichkeiten wie ANBH^+ aus dem angeregten Zustand reagieren kann: Entweder erfolgt die photochemische Reaktion aus $(\text{ANBH}^+)^*$ (**G1**) oder es reagiert als Photosäure (**G2**) und es kommt anschließend zur Umlagerung (**Abb. 142**). Der durchlaufene Reaktionspfad kann dabei aus dem S_1 -, und T_1 -Zustand unterschiedlich sein.

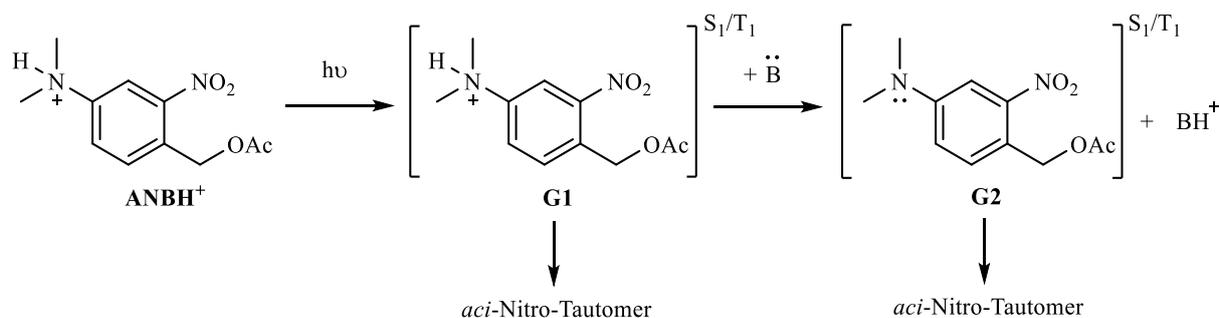


Abb. 142: Photochemische Anregung von ANBH^+

Die Reaktion von Nitro-Anilinium-Ionen als Photosäure ist bekannt und wurde von *C.K. Hancock* et al.^[88, 89] untersucht. Dabei konnte für 2-Nitro-Aniline eine Senkung des pK_S -Wertes von 1.5 bis 9 festgestellt werden. In Anbetracht der Parität der Azidität von Schwefelsäure und **ANB** im Grundzustand wäre es möglich, dass es zur Deprotonierung von ANBH^+ im angeregten Zustand kommt (**G2**). Dafür müsste **G1** innerhalb der Lebensdauer des angeregten S_1 -, oder T_1 -Zustandes eine Base finden, auf die das Proton übertragen werden kann. Als Base stehen nur das Hydrogensulfat-Anion und nicht protoniertes **ANB** zur Verfügung. Der pK_S -Wert von protonierten Acetonitril beträgt ungefähr -10 in Wasser und steht somit nicht als Base zur Verfügung. Die Protonierung von Schwefelsäure ist ebenfalls nicht möglich. Da Acetonitril ein polares Molekül ist, kommt es auch zur Ladungsseparation zwischen ANBH^+ und dem Hydrogensulfat-Anion. Für die Ratenkonstanten beider Prozesse gelten folgende Gleichungen:

$$v_R = k_{H\text{-Shift}} * [S_1] \quad (\text{Gl. 29})$$

$$v_{\text{Photosäure}} = k_{\text{deprot}} [S_1][B] \quad (\text{Gl. 30})$$

Die Lebensdauer des angeregten S_1 -Zustandes bei **NB** beträgt 0.8 ps und ist schneller als jede bimolekulare Reaktion, wenn das Lösemittel kein Reaktionspartner ist oder es zur Bildung von Ionenpaaren kommt. Deshalb ist es unwahrscheinlich, dass die Verbindung aus dem S_1 -Zustand als Photosäure reagiert. Es wird angenommen, dass die H-Wanderung aus dem S_1 -Zustand aus der Verbindung **G1** erfolgt. Da die Lebensdauer des T_1 -Zustandes deutlich größer ist, ist die

Reaktion als Photosäure in diesem Fall denkbar. Zum anderen ist es auch möglich, dass wenn es zur Deprotonierung kommt, **G2** in den CT-Zustand relaxiert und photochemisch unreaktiv wird.

Die Photolyseeigenschaften von **ANB** in Hinblick auf den Einsatz von Säuren ermöglicht interessante Anwendungen bei der chromatischen Orthogonalität. Bei den Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität in **Kap. 3.1.4** wurde die Photolyse von Schutzgruppen durch das Lösemittel und die Bestrahlungswellenlänge beeinflusst. Bei **ANB** gäbe es die Option durch Zugabe von Säure oder Base die Verbindung schaltbar zu machen. Damit hätte man eine dritte Stellschraube mit der man die chromatische Orthogonalität optimieren kann. Die Lösemittelfekte von **ANB** sind ebenfalls besonders stark ausgeprägt (**Abb. 138**).

3.4.3. Chromatische Orthogonalität von **ANB** und **NB**

Diese Kapitel befasst sich mit den Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität von **ANB** und **NB**. Die Untersuchungen bauen auf den Ergebnissen des vorangegangenen Kapitels und denen zur chromatischen Orthogonalität aus **Kap. 3.1.4** auf. Eine Herausforderung, um die chromatischen Orthogonalität zu erreichen, stellt dabei der über weite Bereiche sehr hohe Absorptionskoeffizient von **ANB** dar (**Abb. 137**). Die Wahl einer geeigneten Wellenlänge für den Zerfall der konkurrierenden Schutzgruppe wird dadurch erschwert, da **ANB** einen Großteil des Lichtes absorbiert. Dies gilt insbesondere für das Paar **NB** und **ANB/ANBH⁺**, da sich die Bandenlage der Absorptionsspektren ähneln. Wenn man **NB** selektiv photolysieren möchte, wird Methanol als Lösemittel gewählt. Die Quantenausbeute von **ANB** war in Methanol deutlich geringer als in Acetonitril. Die optimale Bestrahlungswellenlänge ist 313 nm. Bei 313 nm beträgt das Absorptionsverhältnis von **NB** zu **ANB** 1.14, was eine leicht höhere Absorption von **NB** bedeutet. Aufgrund des Defekts der 320 nm LED, stellt 300 nm die beste vorhandene Bestrahlungsquelle dar. Bei 300 nm ist die relative Absorption nur 0.67. Für beide Fälle ist der Unterschied in der Absorption nicht groß. Bei den Versuchen zur selektiven Abspaltung von **ANB** bzw. **ANBH⁺** wird Acetonitril unter Zugabe von Schwefelsäure verwendet. Die Quecksilberdampfampe mit 254 nm stellt die geeignetste Belichtungsquelle mit einem Absorptionsverhältnis von **ANBH⁺/NB** von 1.1 dar. Hierbei sind die Absorptionsunterschiede zwischen den beiden Verbindungen ebenfalls nicht groß. Da die Bestrahlung im NMR-Röhrchen und die Auswertung mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrometers erfolgen muss, kann dieses Experiment

nicht durchgeführt werden, da die NMR-Röhrchen unterhalb von 320 nm optisch dicht sind und keine NMR-Röhrchen aus Quarzglas zur Verfügung standen.

3.5. Synthese und Charakterisierung von *caged Acids*

Dieses Kapitel der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und der photochemischen Charakterisierung von *caged Acids*. Unter den Begriff *caged Acids* werden im Folgenden *caged Compounds* bezeichnet, deren Ziel die Freisetzung einer Brønsted-Säure ist. Hierbei wird insbesondere der Fokus auf die Freisetzung von anorganischen Säure gesetzt. Die in diesem Kapitel hergestellten Verbindungen sind in **Abb. 143** dargestellt. Diese werden dann im Anschluss in **Kap. 3.5.2** photochemisch untersucht und mit **NB** als Referenz verglichen. Hierbei soll der Einfluss der Abgangsgruppe auf die Photolyse von besonderem Interesse sein.

Die Namens Kürzel der Verbindungen setzen sich aus **NB** für die 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe und der Summenformel des jeweiligen geschützten anorganischen Anions zusammen. 2-Nitrobenzaldehyd wird mit **NB-Ald** abgekürzt. (2-Nitrobenzyl)-acetat wird wie in den vorangegangenen Kapiteln mit **NB** abgekürzt und das Trifluoracetat mit **NB_F**.

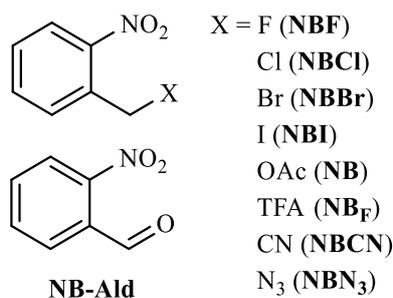


Abb. 143: Schematische Darstellung der *caged Acids*

Die in **Abb. 143** dargestellten *caged Acids* setzen nach der photochemischen Umlagerung eine Säure frei bzw. im Fall des 2-Nitrobenzaldehyds eine Carbonsäure bilden. Dabei werden für die geschützten Halogenide **NB_{Cl}**, **NB_{Br}** und **NB_I** starke Säure freigesetzt. Bei den weiteren untersuchten Verbindungen handelt es sich um schwache bis mittelstarke Säuren. Anwendung können diese Verbindungen in der Medizin finden. Zellen brauchen einen stabilen pH-Wert zum Leben. Die Freisetzung der Säure im Zellinneren senkt, nachdem die Pufferkapazität überschritten wurde, den pH-Wert von ca. 7.12 – 7.24. Dadurch werden die meisten intrazellulären Stoffwechselprozesse maßgeblich gestört. Die photochemische Entstehung von Säuren wurde schon in Studien zur Therapie von Krebs angewandt.^[90] Diese Methode stellt eine minimal-invasive Methode zur Krebsbekämpfung dar und der Wirkungsmechanismus beschränkt sich dabei nicht auf bestimmte Krebszellen. In dieser Studie wurde jedoch nur die Entstehung von 2-Nitrosobenzoessäure aus 2-Nitrobenzaldehyd untersucht.^[90] Die hier dargestellten 2-Nitrobenzylhalogenide würden Halogenwasserstoffe freisetzen, welche alle einen niedrigeren pK_S-

Wert^[91] besitzen als 2-Nitrosobenzoesäure. Bei 2-Nitrobenzylfluorid könnte ebenfalls die zelltoxische Wirkung von Fluorid^[92] in der Therapie von Krebszellen eine positive Rolle spielen. Auch außerhalb der Therapie von Krebs können die diversen *caged Halides* von wissenschaftlichen Interesse sein, da es in Zellen Ionenkanäle gibt, welche Anionen mit unterschiedlicher Selektivität transportieren.^[93] Das Trifluoracetat wird als Abgangsgruppe verwendet, da es ein Essigsäure-Derivat mit einem niedrigeren pK_S -Wert ist. TFA führt im Gegensatz zu Fluoressigsäure im Citratzyklus nicht zur Blockade und wird vom Umweltbundesamt als nicht relevanter Metabolit gelistet. „Nicht relevante Metaboliten (nrM) besitzen weder eine definierte pestizide Restaktivität, noch ein pflanzenschutzrechtlich relevantes humantoxisches oder ökotoxisches Potenzial.“^[94] Deshalb sollte bei dieser Verbindung ausschließlich die Säurefreisetzung eine zelltoxische Wirkung haben. Außerdem wäre die Untersuchung des Einflusses von TFA im Vergleich zum Acetat auf die Photolyse von Interesse. Die *caged* Blausäure als auch die *caged* Stickstoffwasserstoffsäure wären zelltoxisch, da das Cyanid- und das Azid-Ion das Cytochrom-*c*-Oxidase Enzym blockieren, welches für die Zellatmung verantwortlich ist. Die LD_{50} -Werte von Blausäure und Stickstoffwasserstoffsäure liegen beim Menschen bei 1-2 mg/kg und ca. 12 mg/kg, wobei beim Letzteren dieser auch „weit unterschritten werden“ kann^[95]. Der pK_S -Wert für Blausäure von 9.1^[96] ist zu hoch, um nennenswert bei pH 7 zu deprotonieren. Deshalb wäre der Name *caged Acid* für diese Verbindung nicht korrekt, wird hier aber im Folgenden dennoch darunter abgehandelt.

Die Darstellung von der *caged Acids* ist in wenigen Syntheseschritten möglich. Die Synthese von NB_F wird nicht an dieser Stelle diskutiert, da die Synthesen von *caged* TFA im späteren Verlauf der Arbeit genauer diskutiert werden (**Kap. 3.7.1.1**).

3.5.1. Synthese von *caged Acids*

3.5.1.1. Synthese von 2-Nitrobenzylhalogeniden

In diesem Abschnitt werden die Darstellungen und die Darstellungsversuche der 2-Nitrobenzylhalogenide als erste Vertreter der *caged Acids* beschrieben. Das Syntheschema ist in **Abb. 144** dargestellt. Dabei steht das **NB** bei der Nomenklatur für die 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe und das **F**, **Cl**, **Br** und **I** für das jeweils geschützte Anion.

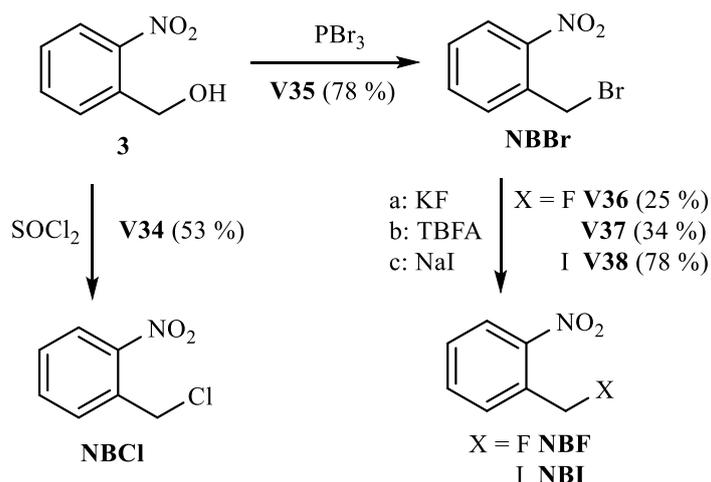


Abb. 144: Syntheseschema zur Darstellung von 2-Nitrobenzylhalogeniden

Die Synthese der Benzylhalogenide erfolgt ausgehend von 2-Nitrobenzylalkohol (**3**). Die Darstellungen von 2-Nitrobenzylbromid (**NBBr**) und 2-Nitrobenzylchlorid (**NBCl**) erfolgen hierbei direkt aus dem Benzylalkohol, wohingegen das Fluorid- und Iodid-Derivat aus dem Benzylbromid **NBBr** erhalten werden.

Die Synthese von **NBCl** erfolgt hierbei mit Thionylchlorid bei Raumtemperatur. Bei der Reaktion entsteht Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid. Nach 2 h, wenn keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird, wird die Reaktion abgebrochen und aufgearbeitet. Die Ausbeute ist mit 53 % moderat (**V34**). Es wurden keine weiteren Versuche unternommen durch eine Verlängerung der Reaktionsdauer oder dem Einsatz von Pyridin die Ausbeute zu erhöhen. Es wurde auch ein Darstellungsversuch ausgehend 2-Nitrobenzylalkohol und konz. Salzsäure mit Zink(II)chlorid unternommen. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h zum Rückfluss erhitzt, jedoch konnte kein Produkt isoliert werden.

Die Synthese des Benzylbromids **NBBr** erfolgt unter Einsatz von Phosphortribromid. Dabei kann ein Äquivalent Phosphortribromid drei Äquivalente Alkohol bromieren. Die Synthese erfolgte nach *P. Siegfeld*^[37]. Die Ausbeute der Reaktion beträgt 78 % (**V35**). Ausgehend von **NBBr** werden die weiteren Halogenderivate hergestellt.

Die Fluorierung erfolgt hierbei nach *W.A.T. Macey*^[97]. Hierbei wird wasserfreies Kaliumfluorid mit **NBBr** in trockenem Ethylenglykol für 5 h bei 170 °C erhitzt. Kaliumfluorid wird vor Verwendung für 48 h bei 200 °C und Ethylenglykol pa. mit Molsieb 3 Å getrocknet. Es wird **NBF** mit einer Ausbeute von 25 % nach säulenchromatographischer Reinigung erhalten (**V36**). Als Nebenprodukt bildet sich zum einen zu 5 % das Hydrolyseprodukt 2-Nitrobenzylalkohol (**3**) und zu 30 % 2-((2-Nitrobenzyl)oxy)ethanol (**44**), welches aus der Nebenreaktion mit dem Lösemittel hervorgeht.

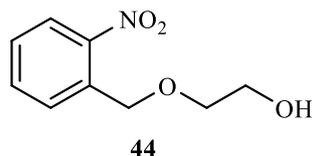


Abb. 145: Schematische Darstellung von 2-((2-Nitrobenzyl)oxy)ethanol (**44**)

Eine Reduktion der Reaktionszeit könnte die Bildung der Nebenprodukte verringern, da keine Eduktreste nachgewiesen werden konnten. Da Fluorid ein schlechtes Nukleophil ist, kann die Darstellung auch unter Einsatz von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) erfolgen. Das Tetrabutylammonium-Ion erhöht dabei die Nukleophilie des Fluorids.^[98, 99] Dies ist möglich, da durch das Tetrabutylammonium-Ion das Fluorid in unpolareneren Lösemitteln löslich ist und nicht durch Lösemittelmoleküle komplexiert wird. Der Einsatz von Kronenether in der Phasentransferkatalyse ist ebenfalls möglich.^[100] Bei Verwendung von TBAF als Fluorierungsreagenz wird eine Ausbeute von 34 % erreicht (**V37**). Es ist anzunehmen, dass das TBAF nicht die handelsübliche Menge an Wasser als TBAF*3.5 H₂O enthielt, sondern als hygroskopische Substanz mehr Wasser aufgenommen hat. Durch das zusätzlich aufgenommene Wasser sinkt die Nukleophilie des Fluorids. Außerdem kommt es dann zur falschen Einwaage der geplanten Stoffmenge. Dies könnte die schlechte Ausbeute erklären.

2-Nitrobenzyljodid wird durch die Finkelstein-Reaktion dargestellt.^[101] Dabei wird wasserfreies Natriumjodid in trockenem Aceton mit 2-Nitrobenzylbromid versetzt. Natriumjodid ist in Aceton löslich, wohingegen Natriumbromid unlöslich ist. In Folge der Reaktion fällt Natriumbromid aus und wird dem Reaktionsgleichgewicht entzogen. Die Reaktion ist ebenfalls ausgehend von Alkylchloriden möglich.^[102] Es werden Ausbeuten von 78 % erhalten (**V38**).

3.5.1.2. Synthese von 2-Nitrobenzylcyanid und 2-Nitrobenzylazid

Die freigesetzten Säuren von 2-Nitrobenzylcyanid (**NBCN**) und 2-Nitrobenzylazid (**NBN₃**) weisen, wie in **Kap. 3.5** erwähnt, eine zelltoxische Wirkung auf. Die Synthese beider Verbindungen erfolgt ausgehend von 2-Nitrobenzylbromid (**NBBr**). Es wird das jeweilige Alkalisalz der Anionen und mit über Molsieb 4 Å getrocknetes DMSO verwendet (**Abb. 146**). Die Kürzel der Verbindungen stehen für die 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe (**NB**) und die Summenformel für das jeweilige geschützte Anion.

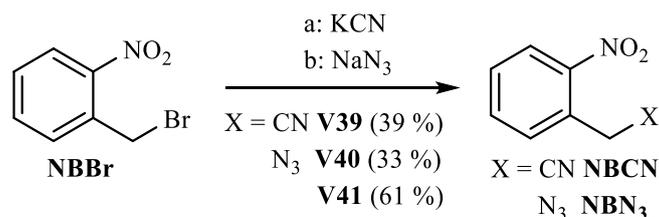


Abb. 146: Syntheschema zur Darstellung von **NBCN** und **NBN₃**

Die Synthese von **NBCN** erfolgt nach *B. Czeskis*^[103]. Bei dieser Methode wird **NBBR** und Natriumcyanid äquimolar in DMSO bei 0 °C für 1 h gerührt. Es wird nicht die in der Literatur beschriebene Ausbeute von 52 % erreicht. Der Umsatz des Edukts ist unvollständig und es kommt zur Bildung des Nebenprodukts 2,3-Bis(2-nitrophenyl)propannitril (**45**, **Abb. 147**). Dies ist ein Folgeprodukt aus der Reaktion von **NBCN** mit einem weiteren Äquivalent 2-Nitrobenzylbromid.

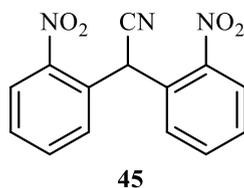


Abb. 147: Schematische Darstellung von 2,3-Bis(2-nitrophenyl)propannitril (**45**)

Zur Ausbeuteerhöhung wird die Synthese optimiert. Um die Nebenproduktbildung zu unterdrücken, wird ein 5-facher Überschuss an Kaliumcyanid verwendet und die Reaktionszeit auf 3 h erhöht, um den Eduktumsatz zu steigern. Nach säulenchromatischer Reinigung über Kieselgel 60 wird **NBCN** mit einer Ausbeute von 39 % und zu 33 % das Nebenprodukt **45** erhalten (**V39**). Alternative Syntheseveruche werden nach den Arbeitsvorschriften im *Organikum*^[45] durchgeführt. Dabei wird bei reaktionsfähigen Halogenide eine Synthese analog zur Finkelstein-Reaktion in trockenem Aceton durchgeführt. Nach 40 h unter RF kann ausschließlich das Nebenprodukt identifiziert werden. Die Durchführung der Versuchsvorschrift für reaktionsträge Halogenide erfolgt analog zu den reaktionsfähigen, nur das Ethanol als Lösemittel verwendet wird. Es wird wenig Produkt mit vielen weiteren Nebenprodukten gebildet, wobei Verbindung **45** kaum anfällt.

Bei der Darstellung von **NBN₃** werden zwei verschiedene Synthesebedingungen getestet. Beim ersten Versuch wird das **NBBR** in einer Natriumazid-Lösung suspendiert und anschließend für 30 min auf 120 °C in der Mikrowelle erhitzt.^[104] Nach der Aufarbeitung wird ca. 33 % Produkt und ca. 12 % 2-Nitrobenzaldehyd erhalten (**V40**). Der zweite Versuch erfolgt nach *B.G. Wang*^[105]. In seinen Arbeiten wurden verschiedene Alkylazide dargestellt, indem diverse Alkylbromide und Natriumazid in DMSO gelöst und bei Raumtemperatur zwischen 5 - 12 h

gerührt wurden. Beim Einsatz von **NBBr** zur Darstellung von **NBN₃** kann nach 2 h kein Edukt mit Hilfe einer DC-Kontrolle nachgewiesen werden und die Reaktion wird beendet. Nach säulenchromatischer Aufreinigung über Kieselgel 60 wird das Produkt mit einer Ausbeute von 61 % analysenrein erhalten (**V41**).

3.5.2. Photochemische Charakterisierung der *caged Acids*

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der photochemischen Untersuchungen der *caged Acids* dargestellt und diskutiert. Zunächst erfolgt die absorptionsspektroskopische Untersuchung und anschließend die Untersuchung der photochemischen Reaktivität. Die Verbindungen werden dabei wie üblich mit **NB** als Referenz verglichen. Anschließend werden die Ergebnisse und der Einfluss der Abgangsgruppe auf die Photolyse diskutiert.

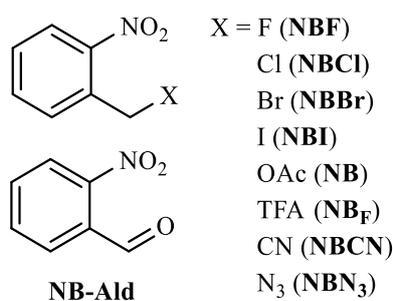


Abb. 148: Schematische Darstellung der *caged Acids*

3.5.2.1. Spektroskopische Untersuchungen der *caged Acids*

Die Ergebnisse der absorptionspektroskopischen Untersuchungen der *caged Acids* werden in **Abb. 137** für die 2-Nitrobenzylhalogenide und in **Abb. 150** für die anderen Derivate dargestellt.

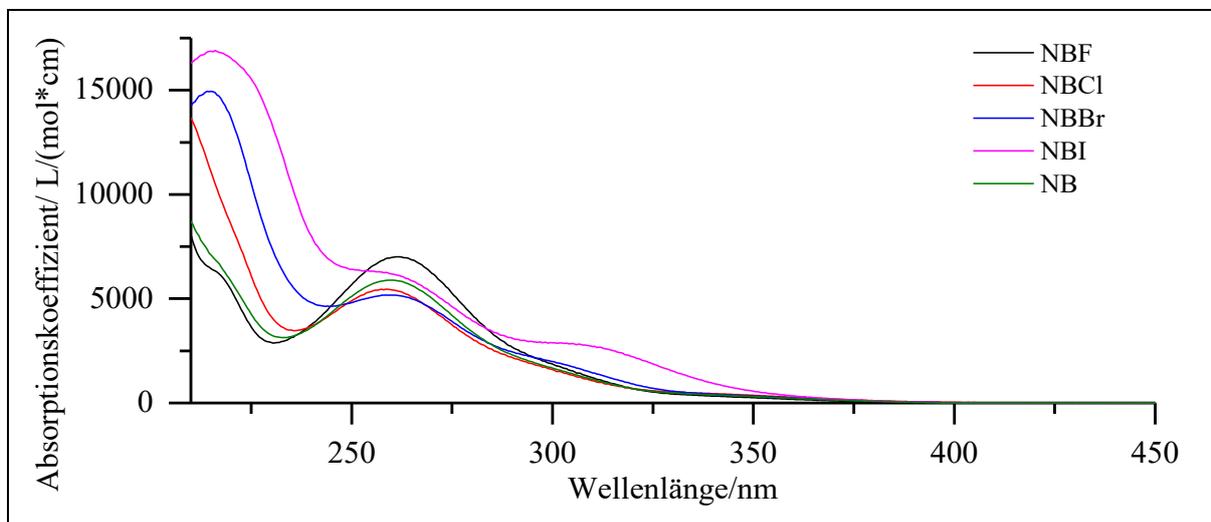


Abb. 149: Absorptionsspektren der *caged Acids* in Acetonitril

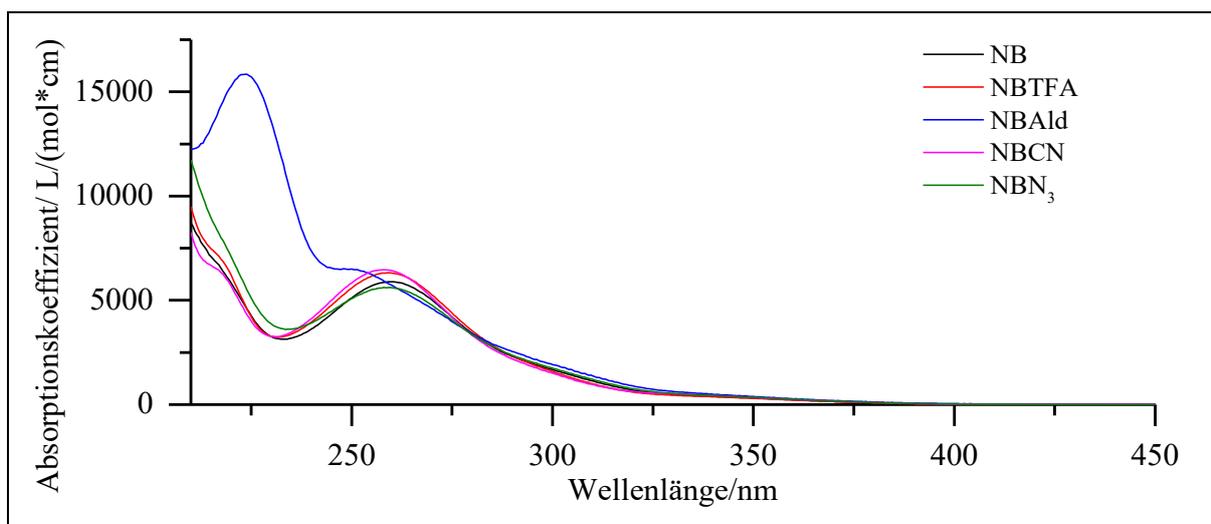


Abb. 150: Absorptionsspektren der *caged Acids* in Acetonitril

Alle *caged Acids* zeigen eine ähnliche Absorption und das typische Absorptionsmaximum bei 260 nm (**Abb. 137**; **Tab. 4**). Für das Iodid **NBI** und **NB-AlD** deutet sich dieses Maximum jedoch nur in einer Schulter an. Eine weitere Schulter für **NBI** ist bei ca. 310 nm zu erkennen, welche die anderen *caged Acids* nicht besitzen. Es handelt sich dabei um einen Übergang eines nichtbindenden Elektrons vom Iodatombindungsorbital zu einem antibindenden Orbital, welches auf der C-I-Bindung lokalisiert ist.^[106] Die höchste Extinktion bei 262 nm besitzt **NBF** von ca. 7000 $L/(mol \cdot cm)$. Die Absorptionskoeffizienten der anderen *caged Acids* bei 260 nm gehen von 5200 – 6400 $L/(mol \cdot cm)$. Der Absorptionskoeffizient von **NB** beträgt im Maximum ca.

5900 L(mol*cm). Es wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei nicht um Messfehler handelt, sondern um elektronische Effekte der Abgangsgruppe. Dies kann die starke Abweichung des 2-Nitrobenzylfluorids **NBF** im Absorptionsspektrum erklären, da es das elektronegativste Element ist und einen starken elektronischen Effekt auf das Benzylkohlenstoffatom besitzt. Alle Verbindungen besitzen keine nennenswerte Absorption über 400 nm. Die Verbindungen **NBBr** und **NBI** zeigen des Weiteren ein Maximum bei ca. 215 nm. Dieses Maximum scheint für das Fluorid- und Chlorid-Derivat ebenfalls zu existieren, jedoch hypsochromer und außerhalb des Messbereichs verschoben zu sein. Dieses Maximum ist für **NB-Ald** bei 224 nm zu finden. Die Absorptionskoeffizienten und die Absorption der 3 mM Lösungen der Verbindungen in Acetonitril bei 385 nm sind in **Tab. 4** dargestellt.

Tab. 76: Absorptionskoeffizient, Lage des Absorptionsmaximums und Absorption in Acetonitril bei 385 nm

	ϵ_{385}^a [L/(mol*cm)]	Absorptions- maximum/nm	Absorption ^a
NBF	46.8	262	0.276
NBCl	79.9	259	0.424
NBBr	71.1	259	0.388
NBI	100.7	-	0.501
NB	56.4	259.5	0.323
NBF	54.4	259	0.313
NB-Ald	75.0	-	0.404
NBCN	57.9	258	0.330
NBN₃	63.6	258.5	0.356

a) Daten werden aus der Absorbanz der 3 mM Lösungen berechnet.

Der Absorptionskoeffizient von **NBF** ist bei 385 nm mit 47 L(mol*cm) am niedrigsten und mit 101 L(mol*cm) bei **NBI** am höchsten. Die Werte des Chlorid- und Bromid-Derivats liegen dazwischen. Somit ist der Absorptionskoeffizient von **NBF** kleiner und von den höheren Homologen größer als der von **NB** mit 56 L/(mol*cm). Die Absorption der Lösung von **NBI** ist fast doppelt so hoch wie von **NBF**. Der Absorptionskoeffizient und die Absorption der Lösung ist für **NB**, **NBCN** und **NBN₃** relativ ähnlich. Bei diesen Verbindungen kann keine Korrelation zwischen der Lage und Höhe des Maximums bei 260 nm und dem Absorptionskoeffizienten bei 385 nm gezogen werden.

3.5.2.2. Bestrahlungsexperimente der *caged Acids*

Die Probenvorbereitung und die photochemische Untersuchung der Verbindungen erfolgt nach **Kap. 3.1.2.1** mit der GC (Methode 2). Es wird in Acetonitril bei einer Konzentration von 3 mM bei 385 nm in Fluoreszenzküvetten gemessen. Aufgrund der unterschiedlichen Belichtungsdauer werden die Verbindungen **NBF**, **NBCN** und **NBF** in **Abb. 151** und die übrigen in **Abb. 152** dargestellt.

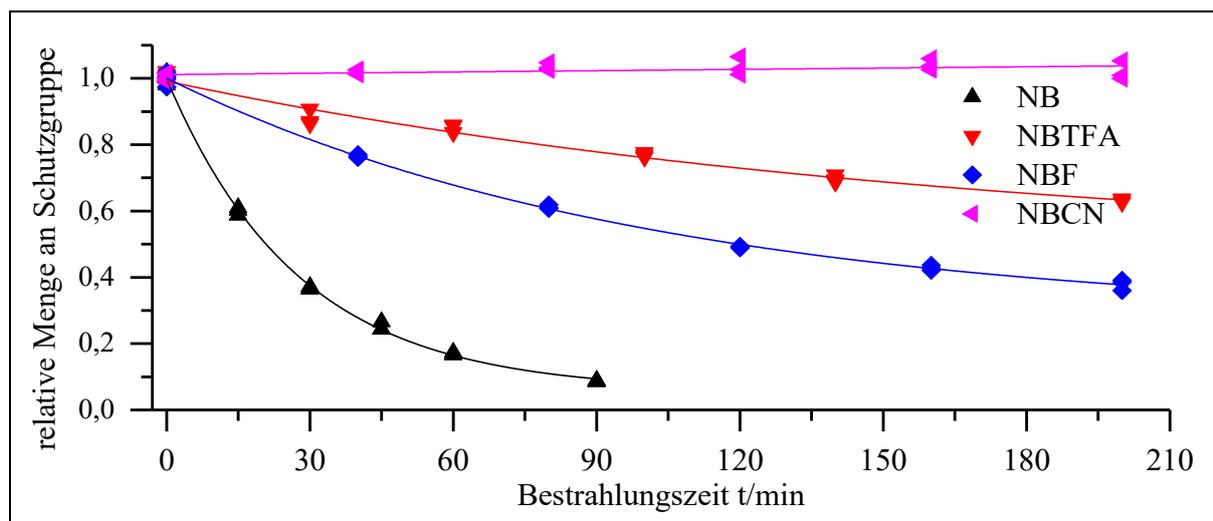


Abb. 151: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus der *caged Acids* bei 385 nm in Acetonitril

Der photochemische Abbau der Schutzgruppen in **Abb. 151** geht im Vergleich zu **NB** nur langsam von statten. Für die Verbindung **NBCN** kann sogar nach 200 min Belichtungsdauer kein Abbau beobachtet werden. Für das Trifluoracetat **NBF** ist die Photolysegeschwindigkeit geringer, obwohl das TFA nach klassischer chemischer Betrachtung eine bessere Abgangsgruppe als das normale Acetat ist. Da der erste Schritt des Photolysemechanismus die H-Wanderung ist (vgl. **Abb. 5**), spielt die Qualität als Abgangsgruppe zu fungieren keine Rolle. Werden die verbliebenen Mengen nach 90 min miteinander verglichen, so sind dann nur noch 9 % **NB** vorhanden, bei **NBF** sind es 58 % und bei **NBF** noch 78 %.

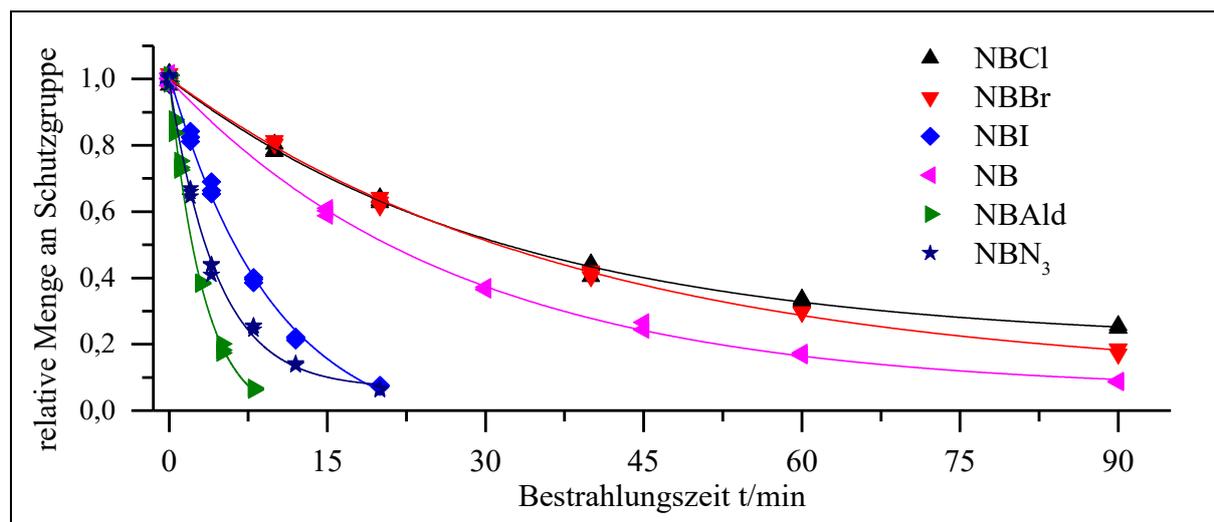


Abb. 152: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus der *caged Acids* bei 385 nm in Acetonitril

Die Photolysegeschwindigkeiten der verschiedenen 2-Nitrobenzylhalogenide unterscheiden sich stark voneinander. Die Photolysegeschwindigkeit von **NBF** ist mit Abstand am geringsten (**Abb. 151**), die von **NBCl** und **NBBr** fast identisch, welche leicht unter der von **NB** liegen, und die von **NBI** mit Abstand am höchsten. Dabei besitzt das Fluorid eine Halbwertszeit von 120 min, das Chlorid als auch Bromid von 31 min und das Iodid von nur 6.2 min. Die *caged Acids* **NB-Ald** und **NBN₃** besitzen eine noch höhere Photolyserate. Die Halbwertszeit von **NB-Ald** beträgt 2.2 min, die von **NBN₃** 3.4 min und die des Acetats **NB** 21 min. Die Parameter der monoexponentiellen Fits sind in **Tab. 66** dargestellt.

Tab. 77: Daten zum photolytischen Abbau der *caged Acids* bei 385 nm in Acetonitril

	R^2	y_0	A_1	t_1/min	$f'(0)/10^{-3}$ min^{-1}	$y(t=20 \text{ min})$
NBF	1.00	-	0.72	102	-7.08	87 %
NBCl	1.00	-	0.79	32.3	-24.4	63 %
NBBr	1.00	-	0.92	38.8	-23.6	63 %
NBI	1.00	-	1.10	9.88	-111	7 %
NB	1.00	-	0.94	27.6	-34.0	51 %
NBF	0.98	-	0.51	169	-3.00	93 %
NB-Ald	1.00	-	1.02	3.27	-313	^a
NBCN^b	0.19	1.01	-	-	0.13	101 %
NBN₃	1.00	-	0.95	4.45	-211	6 %

a) Die Probe wurde nicht bis zu diesem Zeitpunkt bestrahlt. b) Linearer Fit.

Das Bestimmtheitsmaß R^2 ist wie üblich hoch, was für eine genaue Abbildung des Zerfalls mit Hilfe des monoexponentiellen Fits spricht. Die Werte für die Photolyseraten zum Zeitpunkt $t = 0$ spiegeln die vorangegangenen Beobachtungen wieder. **NBF** zerfällt 3mal langsamer als die

3. Hauptteil

beiden höheren Homologen **NBCl** und **NBBr**, welche eine ähnliche Zerfallsrate aufweisen. Das Iodid wird 15mal schneller als das Fluorid und noch 4.5mal schneller als die anderen beiden Halogenide freigesetzt. Die freigesetzte Menge an Iodwasserstoff nach 20 min beträgt 93 %, wohingegen das Fluorid noch zu 87 % unphotolysiert vorliegt. Sowohl das Chlorid als auch das Bromid sind mit 63 % verbliebener Menge an Schutzgruppe auf dem gleichen Wert und damit etwas höher als **NB** mit 51 %. Die Photolyserate von **NBN₃** liegt zwischen der von **NB-Ald** und **NBI** und ist ungefähr 4mal größer als die von **NB**.

Tab. 78: Absorption, Abbaugeschwindigkeit und Quantenausbeute der *caged Acids* bei 385 nm

	Absorption ^a	Abbaugeschwindigkeit v [$\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$]	Quantenausbeute
NBF	0.276	-21.2	1.6 %
NBCl	0.424	-73.2	3.6 %
NBBr	0.388	-70.7	3.8 %
NBI	0.501	-333	14 %
NB	0.323	-102	6.6 %
NBF	0.313	-9.00	0.6 %
NB-Ald	0.404	-938	49 %
NBCN	0.330	0.39	0.0 %
NBN₃	0.356	-632	37 %

a) Daten werden aus der Absorbanz der 3 mM Lösungen berechnet

Die Quantenausbeute von **NB** wird hier mit Hilfe des Photonenflusses aus der 2-Nitrobenzaldehyd Aktinometrie auf 6.6 % ermittelt. Der Wert weicht von den Ergebnissen aus dem Kapitel zu den Untersuchungen der Lösemittelleffekte auf die Photolyse von **NB** (**Kap. 3.1.5.1**) mit 7.4 % ab, ist aber bei einer relativen Genauigkeit von $\pm 15 \%$, also $7.4 \pm 1.1 \%$, nicht signifikant. Das gleiche gilt auch für **NB-Ald**, welches um 1 % abweicht. Die Quantenausbeute von **NBF** ist, wie erwartet, die niedrigste der Halogenide und liegt nur bei einem Viertel von **NB**. Für die beiden höheren Homologen ist diese ebenfalls um ungefähr 4 % niedriger, wird aber bei der Photolyse z.T. durch die höhere Absorption kompensiert. Die Quantenausbeute von **NBI** ist mit 14 % mehr als doppelt so hoch wie von **NB**. Kombiniert mit der höheren Absorption im bathochromen Bereich kann das *caged* Iodid sehr effektiv Iodwasserstoff freisetzen. Die höchste Quantenausbeute der Benzyl-Derivate besitzt **NBN₃** mit 37 %. Damit besitzt diese Verbindung die höchste Quantenausbeute, die bisher in Acetonitril von unsubstituierten 2-Nitrobenzyl-Derivaten in unserem Arbeitskreis beobachtet wurde. Die Quantenausbeute des TFA-Derivats liegt bei nur 0.6 % und für **NBCN** konnte kein Abbau beobachtet werden. Die effizienteste Säureentstehung war bei **NB-Ald** zu beobachten.

3.5.2.3. Diskussion der Photolyseergebnisse der *caged Acids*

Bei den photochemischen Untersuchungen der *caged Acids* konnte erstmals festgestellt werden, dass ein photochemischer Abbau von 2-Nitrobenzylhalogeniden und 2-Nitrobenzylazid möglich ist. Die untersuchten *caged Acids* besitzen sehr unterschiedliche Photolyseraten und Quantenausbeuten (**Tab. 66**, **Tab. 67**). Das in der Studie von *M.J. Gdovin*^[107] verwendete **NB-Ald**, besitzt bei 385 nm die effizienteste Säurefreisetzung der *caged Acids*. Bei den 2-Nitrobenzylhalogeniden zeigt sich, dass die Quantenausbeute mit steigender Ordnungszahl zunimmt.



Die steigende Quantenausbeute kann mit Hilfe des Schweratomeffekts erklärt werden. Durch Anwesenheit von schweren Atomen kommt es zu starker Spinbahnkopplung, was den ISC-Prozess begünstigt. Deshalb wird angenommen, dass die Population des Triplett mit steigender Periode zunimmt. Von *Schaper et al.*^[17] wurde herausgefunden, dass die Quantenausbeute der *aci*-Nitro-Tautomerisierung von (2-Nitrobenzyl)-acetat **NB** aus dem Triplett höher ist als aus dem Singulett. Wenn dies hier der Fall ist, kann die höhere Bildungswahrscheinlichkeit des Tautomers die höhere Quantenausbeute erklären.

Für **NBCN** konnte kein photochemischer Abbau festgestellt werden. Dafür gibt es verschiedene mögliche Erklärungen, die im Folgenden diskutiert werden. Eine Möglichkeit wäre, dass es nach dem electrocyclischen Ringschluss nicht zur Abspaltung kommt. Für den Sachverhalt spricht die stabile C-C-Bindung. Nach der Umlagerung müsste es zur Bildung eines Cyanhydrins kommen, welches unter diesen Bedingungen stabil wäre, und nicht zur direkten Freisetzung der Blausäure (**Abb. 153**).

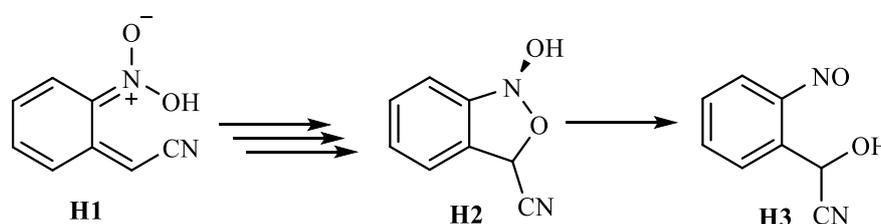


Abb. 153: Schematische Darstellung der möglichen Cyanhydrin-Bildung

Da die photolytischen Untersuchungen mit Hilfe der GC erfolgten, wäre eine Bildung des Cyanhydrins detektiert worden. Um die Bildung des Cyanhydrins gänzlich auszuschließen wird eine belichtete Probe von **NBCN** mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrometers untersucht. Die Bildung des Cyanhydrins kann nicht nachgewiesen werden. Deshalb kann ausgeschlossen werden, dass ein electrocyclischer Ringschluss stattfindet. Es eröffnen sich zwei weitere Möglichkeiten, warum

3. Hauptteil

dies hier nicht geschieht, da es zum einen nicht zur Tautomerisierung von **NBCN** kommt oder zum anderen die Rückreaktion sehr viel schneller als der Ringschluss ist. Durch den starken -M-Effekts des Nitrils kommt es zur Erniedrigung des pK_S -Wertes des *aci*-Nitro-Tautomers. Dadurch könnte die Energiebarriere für die Rückreaktion von **H1** und **H4** gesenkt werden und damit schneller erfolgen (**Abb. 154**).

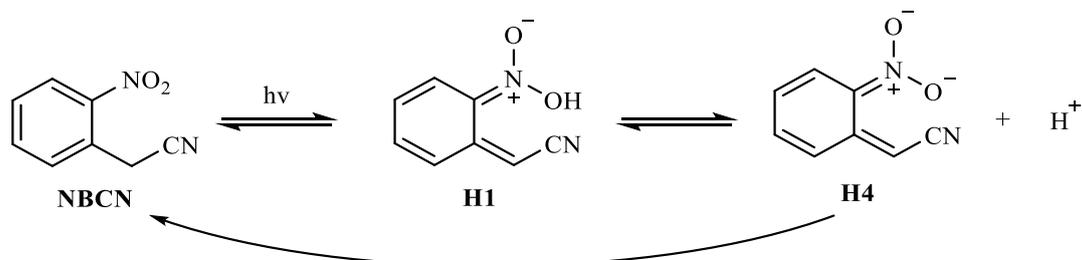


Abb. 154: Tautomeren-Gleichgewicht von **NBCN**

Mit Hilfe eines Isotopenaustauschexperiments in deuterierten Wasser sollen die Möglichkeiten geprüft werden. Wenn es zu einer Tautomerisierung kommt und die Rückreaktion zu **NBCN** stattfindet, dann müsste es aufgrund der Säure-Base-Reaktion zum Isotopenaustausch der benzylichen Protonen des **NBCN** mit dem deuterierten Lösemittel kommen. Eine Deuterierung der benzylichen Position führt zu einer Änderung im ^1H -NMR-Spektrum. Bei vollständiger Deuterierung wird kein Signal detektiert und bei einer Teildeuterierung kommt es zur Reduktion der Signalstärke und zu einer Multiplizitätserhöhung des Signals. Die Abnahme der Signalstärke erfolgt relativ zu den ^1H -Signalen der Aromaten. Wenn keine Deuterierung durch Bestrahlung beobachtet wird, dann kann eine Tautomerisierung ausgeschlossen werden. Eine Probe in einer Mischung aus deuteriertem Wasser und DMSO wird für 5 h bei 385 nm bestrahlt und mit einer Blindprobe verglichen. Es wird keine Deuterierung der Proben beobachtet und deshalb kann eine Tautomerisierung zum *aci*-Nitro-Tautomer ausgeschlossen. Jedoch kann nach einigen Tagen ohne Belichtung eine Deuterierung der Probe beobachtet werden, was am niedrigen pK_S -Wert der benzylichen Protonen von **NBCN** durch den Einfluss der Cyano-Gruppe liegt.

Die Quantenausbeute von **NBF** ist mit 0.6 % deutlich geringer als von **NB** mit 7.4 %. Dabei könnte dieser Sachverhalt mit den o.g. Möglichkeiten erklärt werden. Deshalb wird angenommen, dass es wie bei **NBCN** nicht zur H-Wanderung kommt.

Das Azid **NBN₃** besitzt mit 37 % eine hohe Quantenausbeute. Es ist jedoch zu beachten, dass Hydrogenazid und organische Azide sowohl thermisch als auch photolabil sind und unter Frei-

setzung von Stickstoff zerfallen. Bei Alkylderivaten kommt es zur Migration eines Substituenten und damit zur Imin-Bildung.^[108, 109] Die Bildung eines Nitren als Zwischenprodukt wurde von *E.P. Kyba*^[110] ausgeschlossen.

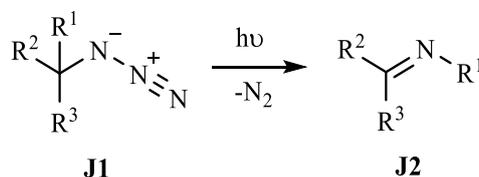


Abb. 155: Photolyse eines Alkylazids

Der bei der Photolyse beobachtete Zerfall des NBN_3 muss also nicht mit der photochemischen Freisetzung der Stickstoffwasserstoffsäure einhergehen, sondern mit der Freisetzung von Stickstoff und der Bildung von Iminen. Dies würde die Anwendung als *caged Acid* hinfällig machen. Im Folgenden wird deshalb zwischen der Photolyse der Schutzgruppe und des Azids unterschieden. Die Photolyse von Alkylaziden erfolgt in der Literatur^[108-110] mit Mitteldruck Quecksilberdampflampen, welche eine Hauptemission bei 366 nm besitzt, und ist in verschiedenen Lösemitteln beschrieben. Dies macht die Photolyse des Azids bei uns in Konkurrenz zur Schutzgruppe möglich. Dies wird im Folgenden näher untersucht.

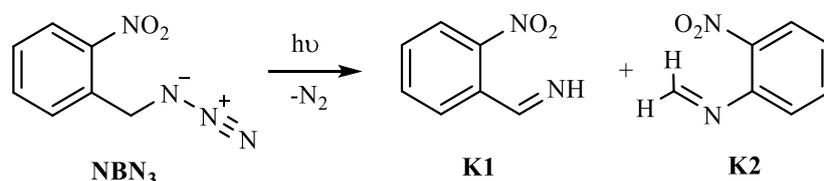


Abb. 156: Mögliche Photolyse des Azids bei 2-Nitrobenzylazid

Bei der Photolyse des Azids kommt es in unserem Fall zu einer möglichen Bildung von zwei Imin-Derivaten (**Abb. 156**). In unserem Fall wandert eines der beiden Protonen (**K1**) oder der Phenyl-Substituent (**K2**) auf das Stickstoffatom. Dabei ist nach den Untersuchungen von *R.C. Reardon*^[108] die Bildungswahrscheinlichkeit 2:1 für Benzylimin (**K1**) und *N*-(Phenyl)methanimin (**K2**) ausgehend von Benzylazid. Für 2-Nitrobenzylazid können ähnliche Ergebnisse erwartet werden. Beide Imine sollten für die am Imin gebundenen Protonen charakteristische Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefern. Diese sollten bei **K1** für die kohlenstoffgebundenen Protonen zwischen 7.5 und 8.5 ppm und für das stickstoffgebundene Proton von 9 bis 11 ppm liegen.^[111-113] Die Signale werden als Dublett mit einer großen Kopplung von 15 Hz für das *trans*-Isomer und 25 Hz für das *cis*-Isomer erwartet. Beim **K2** werden die Methylensignale um 4.8 ppm als zwei Dubletts erwartet.^[114, 115] Die Photolyse des 2-Nitrobenzylazids erfolgt im NMR-Röhrchen in 0.55 mL CDCl_3 und bei einer Einwaage von ca. 7 mg. Die Photolyse erfolgt bei 385 nm für 45 min. Nach dieser Belichtungsdauer konnte eine Braunfärbung der Lösung

3. Hauptteil

und ein Ausfällen von Photolyseprodukten beobachtet werden. Sowohl die Braunfärbung als auch das Ausfällen sprechen für die Bildung von schwerlöslichen Nitroso-Verbindungen.

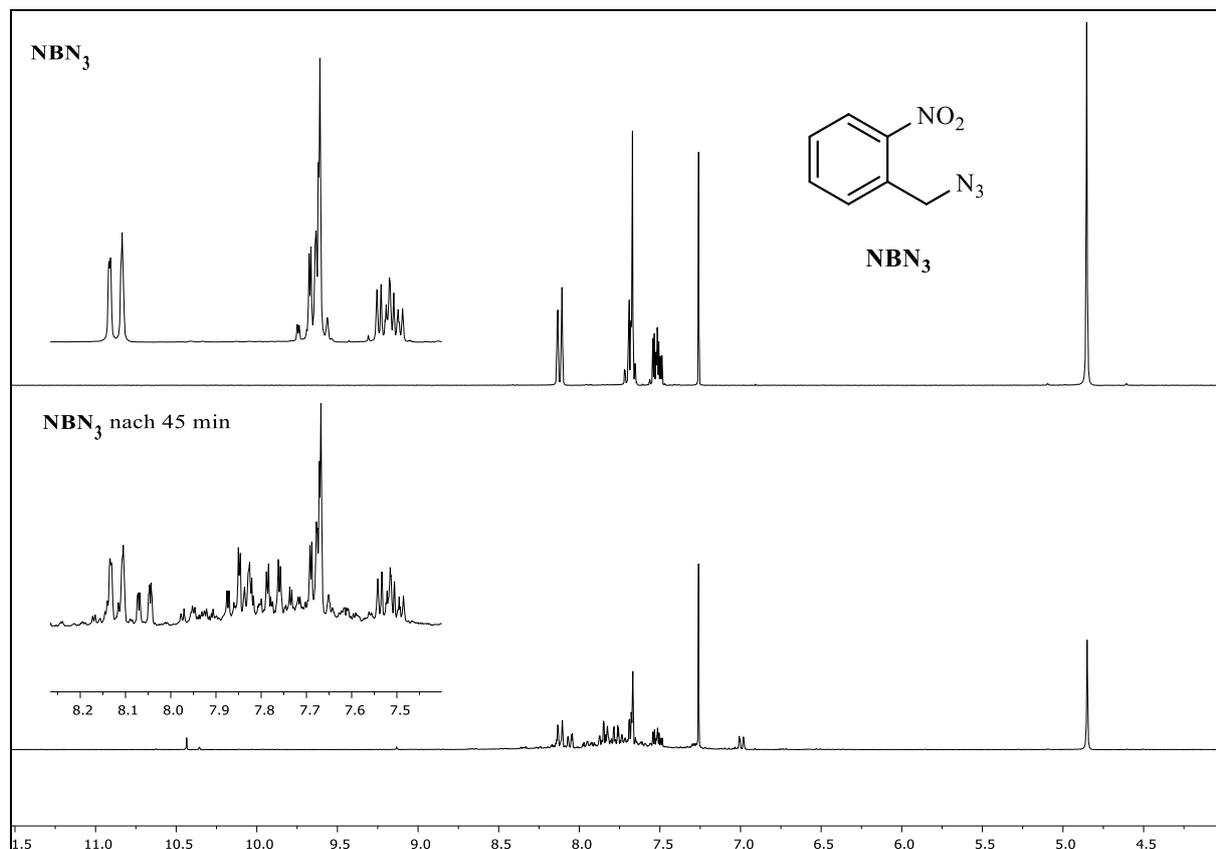


Abb. 157: Stack-Plot der ¹H-NMR-Spektren von NBN₃ vor und nach 45 min Bestrahlung bei 385 nm in CDCl₃

In **Abb. 157** sind die ¹H-NMR-Spektren der bestrahlten und unbestrahlten Probe dargestellt. Die Abnahme des Signals der benzyliischen Protonen bei 4.85 ppm von NBN₃ lassen auf einen Abbau von 70 % schließen. Damit einhergehend entstehen im Bereich von 7.5 bis 8.3 ppm eine Vielzahl weiterer Signale. Bei ca. 10.4 und 9 ppm bilden sich weitere kleine Signale aus. Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum lassen nicht auf die Bildung der Imine **K1** und **K2** schließen. Die Vielzahl an Signalen insbesondere im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums lassen auf die Bildung von 2-Nitrosobenzaldehyd schließen. Diese Verbindung steht mit seinen beiden cis-, und trans-Dimeren im Gleichgewicht und führt zur Ausbildung der zahlreichen Signale. Die Signale bei 10 ppm und 9 ppm sind dabei wahrscheinlich Signale der Aldehyd-Gruppe des 2-Nitrosobenzaldehyds und der beiden Dimere. Die Untersuchung der Probe mit Hilfe der GC-MS kann ebenfalls keine Bildung der Imine feststellen. Deswegen wird davon ausgegangen, dass es ausschließlich zur Photolyse der Schutzgruppe kommt. Dies liegt wahr-

scheinlich daran, dass das Energieniveau für die Anregung der Nitro-Gruppe energetisch niedriger liegt als das Niveau des Azids. Eine Photolyse des freigesetzten Hydrogenazids ist aufgrund des hypsochromen Absorptionsspektrums unwahrscheinlich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das in einer Studie von *M.J. Gdovin*^[107] zur möglichen Therapie von Krebszellen verwendete **NB-Ald** bei 385 nm die effizienteste Säurefreisetzung der *caged Acids* besitzt, da diese Verbindung die höchste Quantenausbeute der hier untersuchten Verbindungen hat. Erstmals kann die Freisetzung von Halogenwasserstoff und Stickstoffsäure bei der Photolyse einer 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe beobachtet werden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit starke Säuren photochemisch freizusetzen. Beim 2-Nitrobenzylazid **NBN₃** kann die Photolyse der Azid-Gruppe ausgeschlossen werden und die Quantenausbeute für die Freisetzung der Stickstoffsäure liegt bei 37 %. In Kombination mit den in der Einleitung dieses Kapitels (**Kap. 3.5**) dargestellten zelltoxischen Eigenschaften, wäre diese Verbindung ein interessanter Vertreter bei der Untersuchung zur Krebstherapie. Bei den 2-Nitrobenzylhalogeniden sind **NBF** und **NBI** von größtem Interesse. Bei **NBF** kann die zelltoxische Eigenschaft von Fluorid von Nutzen sein, wobei diese Verbindung die geringste Quantenausbeute der 2-Nitrobenzylhalogenide besitzt. Die Verwendung von **NBI** ist, wenn nur die Freisetzung von Säure im Fokus steht, von deutlich größerem Interesse. Sowohl die höhere Quantenausbeute als auch die höhere Absorption bei > 300 nm sind die bezüglich von Vorteil. Dabei können wie o.g. alle *caged Halides* bei der Untersuchung von Ionenkanälen von wissenschaftlichem Interesse sein.^[93] 2-Nitrobenzyltrifluoracetat **NBF** ist aufgrund der geringen Quantenausbeute von geringerem wissenschaftlichem Interesse. Die klassische Verbindung **NB** besitzt als *caged Acid* keine herausragenden Eigenschaften. Ebenso kann festgestellt werden, dass **NBCN** photostabil ist. Eine *aci*-Nitro-Tautomerisierung dieser Verbindung kann ausgeschlossen werden. Dies macht jedoch die Nutzung des Nitrils als α -Substituent im folgenden Kapitel möglich (**Kap. 3.6**).

3.6. Untersuchung des Effekts von α -Substituenten auf die Photolyse

In dieser Arbeit wurde bisher die Photolyse verschiedener geschützter Verbindungen untersucht. In **Kap. 3.1** wurde der Fokus auf die Effekte des Lösemittels bei der Photolyse gelegt. In **Kap. 3.2** wurden Lösemittelleffekte und die unterschiedliche Absorption von zwei Verbindungen in einer Mischung genutzt, um diese selektiv voneinander abzubauen. In **Kap. 3.3** und **3.4** wurde der Einfluss von zwei Methoxy-Gruppen und einer Amino-Gruppe auf die Photolyse von 2-Nitrobenzylacetat untersucht. Das vorangegangene Kapitel liefert Ergebnisse zur Quantenausbeute der Photolyse der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe in Abhängigkeit ihrer Abgangsgruppen. Dieses Kapitel der Arbeit beschäftigt sich nun mit dem Effekt des α -Substituenten auf die Photolyse von (2-Nitrobenzyl)-acetaten (vgl. **Kap. 1.4**). Dafür werden eine Vielzahl neuartiger α -substituierter Schutzgruppen hergestellt und dieses Kapitel baut auf den Ergebnissen der bisherigen Arbeit auf. Das Grundgerüst bildet dabei immer die klassische 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe und Essigsäure ist die Modellabgangsgruppe (**Abb. 158**).

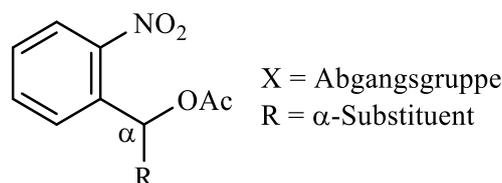


Abb. 158: Schematische Darstellung einer α -substituierten 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe

Es wird angenommen, dass die Ergebnisse zum Einfluss der α -Substituenten auf die klassische 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe auch auf ringssubstituierte 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen übertragen werden können. Der elektronische Einfluss der Substituenten auf die Reaktivität kann dabei von besonderem Interesse sein. Bei der Auswahl der Substituenten muss beachtet werden, dass die α -Substituenten nicht als Abgangsgruppe fungieren dürfen. Dies wäre z.B. bei Alkoxy-Gruppen der Fall. Zur Untersuchung des primären kinetischen Isotopen Effekts (KIE) wird eine deuterierte Schutzgruppe hergestellt. Als Alkyl-Substituent wird eine Methyl-Gruppe verwendet. Durch formale Halogenierung der Methyl-Gruppe werden Trihalogenmethyl-Gruppen erhalten. Ebenfalls wird ein Carbonsäure-, Ester-, Amid-, Nitril- und Sulfonsäure-Derivat hergestellt. Die Synthese der α -Cyano-Verbindung ist möglich, da für NBCN in **Kap. 3.5.2.3** keine Freisetzung von Blausäure festgestellt werden konnte. Die Darstellung von α -Carboxy-2-nitrobenzyl-acetat wird in **Kap. 3.1.1.3** beschrieben. Die Übersicht aller synthetisierten Verbindungen ist in **Kap. 3.6.2.1** in **Abb. 172** dargestellt. Die Kürzel der Verbindungen setzen sich z.B.

bei **α TF-NB** aus der Abkürzung des α -Substituenten für α -Trifluormethyl (**α TF**) und (2-Nitrobenzyl)-acetat (**NB**) zusammen.

3.6.1. Synthese von α -substituierten 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen

3.6.1.1. Synthese von (α,α -Dideutero-2-nitrobenzyl)-acetat

Die Synthese von (α,α -Dideutero-2-nitrobenzyl)-acetat (**α D-NB**) erfolgt ausgehend von α,α -Dideutero-2-nitrobenzylalkohol (**47**). Dieses kann den eigenen Chemikalienbeständen entnommen werden. **47** wurde nach *E. Hafizoglu*^[40] ausgehend von Methyl-2-nitrobenzoat **46** mit Natriumbordeuterid dargestellt.

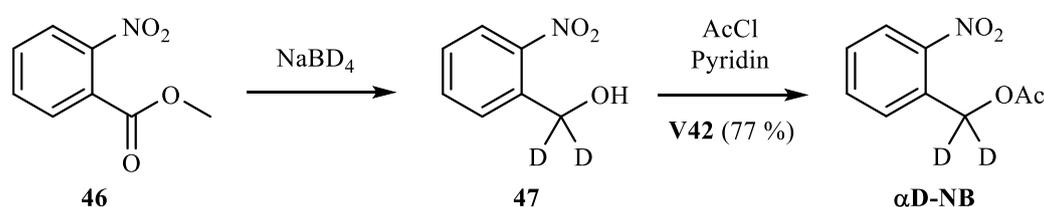


Abb. 159: Synthese zur Darstellung von **α D-NB**

Die Reaktion erfolgt analog zu **V1** mit Acetylchlorid und Pyridin. Sie liefert mit 77 % eine ähnliche Ausbeute wie bei **NB** mit 84 % (**V42**). Nach Filtration über Kieselgel, kann **α D-NB** für photolytische Untersuchungen verwendet werden.

3.6.1.2. Synthese von (α -Methyl-2-nitrobenzyl)-acetat

Die Darstellung und Darstellungsversuche von α -Methyl-2-nitrobenzyl-acetat (**α M-NB**) werden ausgehend von Acetophenon (**48**, Route 1) und 2-Nitroacetophenon (**51**, Route 2) durchgeführt. Die Synthese ausgehend von Acetophenon hat den Vorteil, dass es sich hierbei um ein kostengünstiges Edukt handelt, jedoch muss abschließend eine selektive Nitrierung in 2-Position durchgeführt werden.

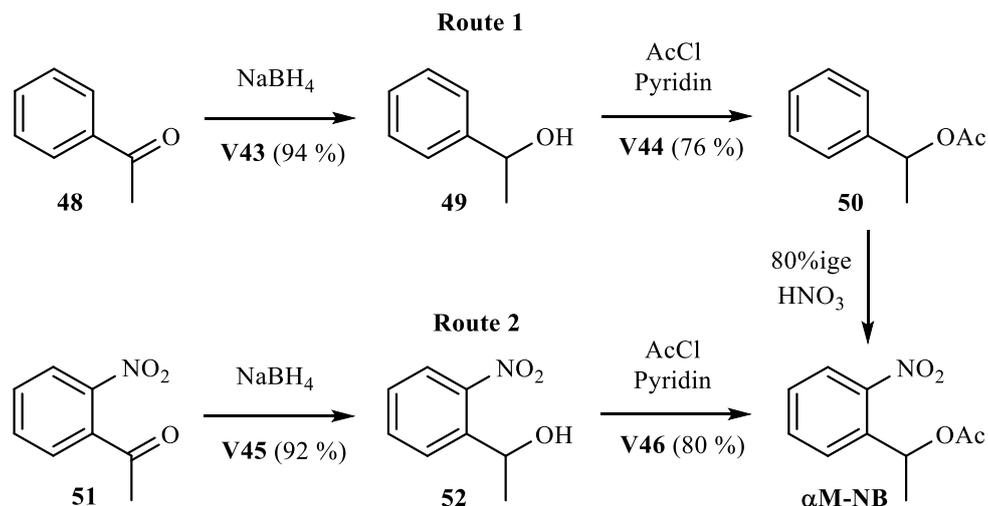


Abb. 160: Syntheschema zur Darstellung der Verbindung α M-NB

Bei Route 1 erfolgt im ersten Schritt die Reduktion der Carbonyl-Gruppe zum Alkohol. Die Reaktion verläuft analog zu **V43** mit Natriumborhydrid in Methanol. Die Reduktion von Acetophenon (**48**) liefert den Benzylalkohol **49** mit sehr gute Ausbeuten von 94 % (**V43**). Die folgende Acetylierung von **49** findet analog zu **V1** mit Acetylchlorid und Pyridin statt. Die Ausbeute von [1-(Phenyl)ethyl]-acetat **50** beträgt 76 %. Die Nitrierung von **50** wird in 80 %iger Salpetersäure bei 0 °C durchgeführt. Bei der Nitrierung wird die Bildung eines Produktgemischs beobachtet, bei der die Hydrolyse der Ester-Bindung und die anschließende Oxidation zum Aldehyd beobachtet wird. Es wird die Bildung von 4-Nitroacetophenon und weiterer Nitroacetophenone festgestellt. Die Synthese der Zielverbindung α M-NB ausgehend von Acetophenon **48** ist gescheitert.

Deshalb erfolgt die Darstellung über das nitrierte Derivate 2-Nitroacetophenon (**51**). Die Syntheseroute 2 verläuft analog zu Route 1. Die Hydrierung von **51** verläuft analog zu der von Acetophenon (**V43**) mit Natriumborhydrid in Methanol und man erhält 2-Nitrobenzylalkohol (**52**) mit einer Ausbeute 92 % (**V45**). Nach der Acetylierung von **52** mit Acetylchlorid und Pyridin erhält man die Zielverbindung (α -Methyl-2-nitrobenzyl)-acetat α M-NB mit einer Ausbeute von 80 % (**V46**).

3.6.1.3. Synthese von (α -Trihalogenmethyl-2-nitrobenzyl)-acetat

Es erfolgt die Beschreibung der Darstellung diverser α -trihalogenmethylierter Derivate (**Abb. 161**). Bei der photochemischen Charakterisierung werden insbesondere diese und (α -Methyl-

2-nitrobenzyl)-acetat miteinander verglichen. Dabei zeigen die α -Trihalogenmethyl-Substituenten jeweils sowohl einen anderen elektronischen Einfluss als auch sterischen Anspruch auf das Benzylkohlenstoffatom.

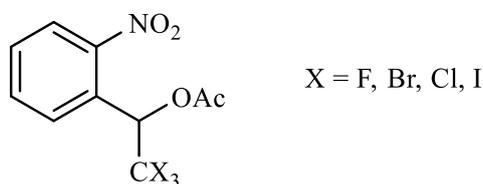


Abb. 161: Schematische Darstellung der (α -Trihalogenmethyl-2-nitrobenzyl)-acetate

Die Synthese der diversen halogensubstituierten Derivate erfolgt angelehnt an *K. Aggarwal* et al.^[116]. *K. Aggarwal* versetzte diverse Carbonyl-Verbindungen mit Chloroform und einer Base wie DBU. Die Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur und ohne Zusatz von Lösemitteln. DBU deprotoniert hierbei Chloroform unter Bildung des Trichlormethyl-Anions, welches dann an der Carbonyl-Gruppe von 2-Nitrobenzaldehyd (**NB-Ald**) addiert.

DBU besitzt in Wasser einen pK_s -Wert von ca. 13^[117] und Chloroform von 24^[118]. Dadurch müsste das Gleichgewicht zwischen DBU und Chloroform mit der jeweiligen konjugierten Säure bzw. Base sehr stark auf der unionischen Seite liegen und praktisch keine Reaktion möglich sein. Da pK_s -Werte, wie auch in **Kap. 3.4.2.1** bei den Untersuchungen zu der aminosubstituierten Verbindung **ANB** erwähnt, in Wasser definiert sind, ist die Reaktion möglich. Wird der pK_s -Wert von DBU in Acetonitril beachtet, so steigt dieser auf ca. 24^[119], was eine Steigerung der Basizität um einen Faktor von 10 bedeutet. Da hier lösemittelfrei gearbeitet wird und eine relativ schnelle Reaktion beobachtet wird, kann eine quantitative Deprotonierung angenommen werden. Die Darstellung soll auf die anderen Haloforme übertragen werden. Die pK_s -Werte von Bromo- und Iodoform liegen in Wasser im Bereich von 11 bis 18^[118], wobei es sehr unterschiedliche Literaturangaben gibt. Darstellungsversuche mit Fluoroform werden nicht unternommen, da eine Reaktion aufgrund des hohen pK_s -Wert von 26 bis 28 unwahrscheinlich wäre^[118, 120, 121] und auf den Einsatz eines Gases verzichtet wird.

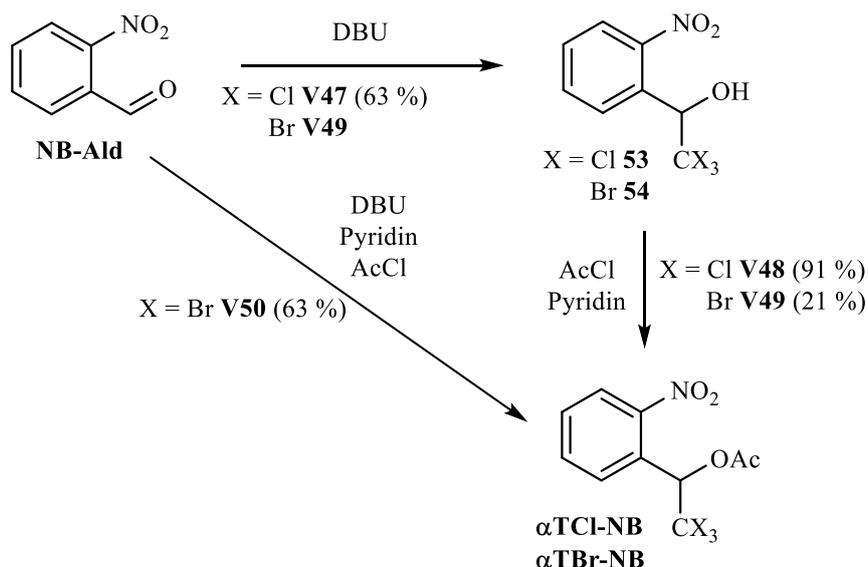


Abb. 162: Syntheschema zur Darstellung der Verbindungen α TCl-NB & α TBr-NB

Die Synthese von **53** erfolgt analog zu *K. Aggarwal*^[116], jedoch können auch nach verlängerter Reaktionsdauer nur Ausbeuten von 63 % erzielt werden (**V47**). Die analoge Synthese mit Bromoform zur Darstellung von 2,2,2-Tribrom-1-(2-nitrophenyl)ethanol (**54**) erreicht nur einen unvollständigen Umsatz. Zur Steigerung des Umsatzes des Bromderivats werden Syntheseveruche lösemittelfrei und unter Verwendung von abs. THF unternommen. Unter letzteren Bedingungen werden die besten Ausbeuten erzielt. Es werden Konversionen von Edukt:Produkt von 1:3.3 erreicht, welche durch verlängerte Reaktionszeiten nicht weiter gesteigert werden kann. Eine Auftrennung von Edukt und Produkt **54** kann nicht erreicht werden. Deshalb wird das Produkt-Edukt-Gemisch von **54** weiter umgesetzt. Die Acetylierung beider Benzylalkohole **53** und **54** erfolgt analog zu **V1** mit Acetylchlorid und Pyridin. Die chlorierte Verbindung α TCl-NB wird nach Filtration über Kieselgel mit einer Ausbeute von 91 % rein erhalten (**V48**). Die Ausbeute der bromierten Verbindung α TBr-NB beträgt gemessen an der eingesetzten Menge an Aldehyd 21 % (**V49**). Da die Konversion zur Zwischenstufe **54** nicht vollständig ablief, wird eine Eintopfreaktion für das bromierte Derivat durchgeführt. Diese wurde schon von *K. Aggarwal*^[116] bei der Synthese von α TCl-NB genutzt. Die Eintopfsynthese von α TBr-NB wird mit Hilfe von Pyridin statt DBU und Acetylchlorid durchgeführt. Dabei soll das im Gleichgewicht mit dem Aldehyd befindliche Alkoholat durch die Acetylierung aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Die Reaktionsbedingungen sind 45 °C für 1 d. Das Produkt wird nach Filtration mit einer Ausbeute von 63 % rein erhalten. Die Eintopfreaktion von α TBr-NB nach **V50** besitzt somit die Vorteile der geringeren Reaktionsdauer, des geringsten Arbeitsaufwands und Chemikalienverbrauchs und der höheren Ausbeute.

Die Darstellung von (α -Triiodmethyl-2-nitrobenyl)-acetat (**aTINB**) analog zu den o.g. Versuche wird mit Iodoform durchgeführt. Dabei kann keine Bildung von α -Triiodmethyl-2-nitrobenylalkohol beobachtet werden. Auch in einer Eintopfreaktion analog zur Darstellung der bromierten Verbindung **α TBr-NB (V50)** kann keine Bildung des Acetats oder des Alkohols nachgewiesen werden. Bei dem Triiodmethyl-Anion handelt es sich um ein Anion, welches durch die Iod-Atome sterisch abgeschirmt wird. Damit weist es eine geringe Nukleophilie auf. Dies erklärt auch die verminderte Reaktivität von Bromoform verglichen mit Chloroform. Auf Weitere Darstellungsversuche des α -Triiodmethyl-Derivats wird verzichtet.

Um das fluorierte Derivate zu erhalten, sind in der Literatur eine reiche Anzahl von Trifluormethylierungsreagenzien wie z.B. Trifluormethyltrimethylsilan, Fluoroform, Trifluoriodmethan, Natriumtrifluoracetat usw. beschrieben. Dabei wird hier das Augenmerk auf Reagenzien gerichtet, welche nukleophil reagieren können, um eine Addition an einer Carbonyl-Gruppe zu erreichen. Es wird eine Trifluormethylierung analog zu *C. Cai*^[122, 123] mit Hilfe von Natriumtrifluoracetat in DMF durchgeführt. In diesen Studien wurden diverse aliphatische und aromatische Aldehyde und Ketone mit Natriumtrifluoracetat umgesetzt.^[122, 123]

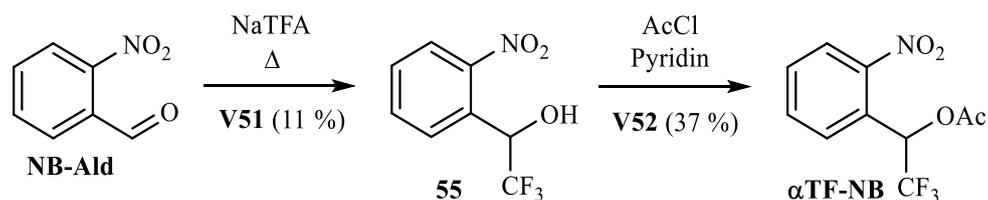


Abb. 163: Syntheschema zur Darstellung der Verbindungen **α TF-NB**

Bei der Trifluormethylierung nach *C. Cai*^[122, 123] kommt es durch Erwärmung zur Decarboxylierung von Natriumtrifluoracetat und es entsteht ein Trifluormethyl-Anion. Dieses greift sowohl Kupfer katalysiert direkt an der Carbonyl-Gruppe des Benzaldehyds als auch am Lösungsmittel DMF an, wobei ein Dimethyltrifluoracetamid als Intermediat entsteht. Dieses setzt anschließend das Anion wieder frei. Diese Reaktion ist auch katalysatorfrei möglich.

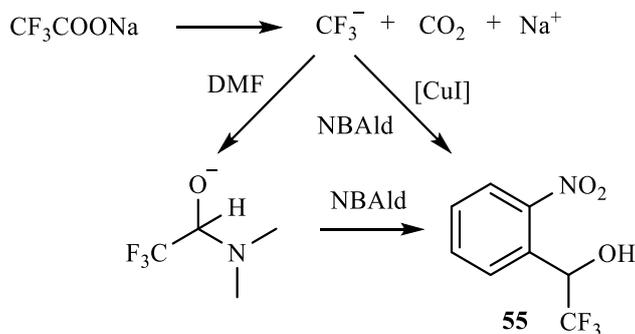


Abb. 164: Mechanismus zur Trifluormethylierung von **55**^[122, 123]

Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man das fluorierte Produkt **55** mit einer Ausbeute von 11 % (**V52**). Eine Variation der Reaktionsdauer und Menge an Natriumtrifluoracetat kann keine Verbesserung der Ausbeute bewirken. Es kommt zur Bildung einer Vielzahl an Nebenprodukten, obwohl unter Schutzatmosphäre gearbeitet wird. Die Acetylierung des α -Trifluormethyl-benzylalkohols **55** erfolgt unter Einsatz von Pyridin und Acetylchlorid zum Ester α TF-NB (**Abb. 163**). Es wird eine Ausbeute von 37 % erreicht. Eine alternative Acetylierung mit Hilfe von Essigsäureanhydrid konnte keine Ausbeuteverbesserung bewirken.

3.6.1.4. Synthese von (α -Sulfo-2-nitrobenzyl)-acetat

Die erstmals beschriebene Darstellung von (α -Sulfo-2-nitrobenzyl)-acetat (α S-NB) erfolgt ausgehend von NB-Ald analog zu *H. Bunte*^[124] und *R.A. Jones*^[125]. Es stellt neben α C-NB somit eine zweite Verbindung mit einer Säuregruppe als α -Substituent dar (**Abb. 165**).

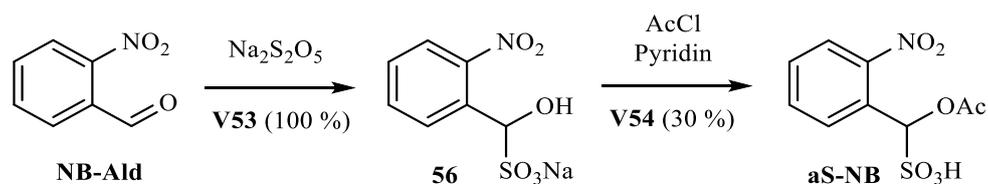


Abb. 165: Syntheschema zur Darstellung der Verbindung α S-NB

Im ersten Schritt erfolgt die Addition von Hydrogensulfit an der Carbonyl-Gruppe. Hydrogensulfit bildet sich aus Natriumdisulfit in Wasser. Das sich bildende α -Hydroxy-sulfonat ist basisch-, säure- und temperaturlabil.^[124] Bei der Protonierung dieser Verbindung würde es zur Abspaltung von schwefliger Säure kommen, welche dann zu Schwefeldioxid und Wasser zerfallen würde, und bei der Deprotonierung zur Bildung eines Sulfit-Ions. So gebildete Sulfonate fallen typischerweise aus, was hier nicht der Fall ist. Da die Nitrogruppe stark elektronenziehend ist, liegt das Gleichgewicht stärker auf der Eduktseite. Da eine Extraktion nicht möglich ist, wird das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Durch das Entfernen von Wasser verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Produktseite (**V53**). Im Anschluss erfolgt ohne weitere Aufarbeitung die Acetylierung. Der Benzylalkohol **56** wird analog zu **V10** ohne Pyridin als Base und Lösemittel aus den oben genannten Gründen acetyliert. Die Ausbeute ist nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit 30 % mäßig (**V54**). Bei der Reaktion wird aufgrund der Bildung von Chlorwasserstoff eine Zersetzung des α -Hydroxy-sulfonat zum Aldehyd beobachtet. Des Weiteren ist die Verbindung α S-NB nicht stabil und zersetzt sich mit der Zeit. Die Zersetzung

beträgt ca. 30 mol% in 3 Monaten bei RT, welche mit Hilfe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums abgeschätzt wurde. Bei Lagerung im Kühlschrank wird die Zersetzung verlangsamt, aber nicht aufgehoben. Die Zersetzung beträgt dann ca. 15 mol% in 8 Monaten.

3.6.1.5. Synthese von (α -Cyano-2-nitrobenzyl)-acetat

Die Synthese von (α -Cyano-2-nitrobenzyl)-acetat ($\alpha\text{CN-NB}$) erfolgt ausgehend von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril (**7**; s. **Kap. 3.1.1.3**). Diese Verbindung besitzt somit als α -Substituenten eine Cyano-Gruppe. Die Photostabilität der Cyano-Gruppe in α -Position wurde im vorangegangenen Kapitel bestätigt (**Kap. 3.5.2.3**).

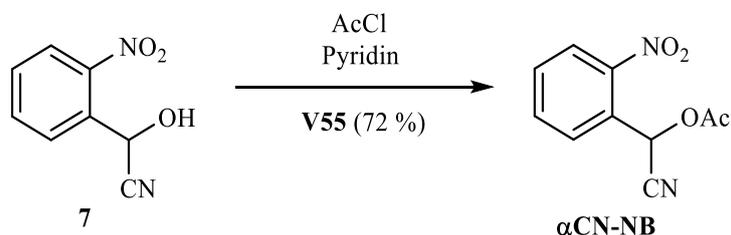


Abb. 166: Syntheschema zur Darstellung der Verbindung $\alpha\text{CN-NB}$

Die Darstellung erfolgt mit Acetylchlorid und Pyridin. Es wird nach Aufarbeitung und Filtration das Produkt $\alpha\text{CN-NB}$ als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 72 % rein erhalten. Da das Cyanhydrin basenlabil ist und es als Konkurrenzreaktion zurück zu **NB-Ald** unter Freisetzung von Blausäure reagieren kann, wären neutrale oder saure Reaktionsbedingungen zu bevorzugen. Untersuchungen zur Acetylierung mit Essigsäureanhydrid unter Phosphorsäurekatalyse wurde verzichtet.

3.6.1.6. Synthese von (α -Methoxycarbonyl-2-nitrobenzyl)-acetat

Hier erfolgt die Darstellung einer Verbindung mit einer Ester-Gruppe als α -Substituenten und stellt wie $\alpha\text{CN-NB}$ ein Carbonsäure-Derivat dar. Da der α -Substituenten eine Ester-Gruppe ist, wird die Zielverbindung als $\alpha\text{E-NB}$ bezeichnet. Die Synthese von (α -Methoxycarbonyl-2-nitrobenzyl)-acetat ($\alpha\text{E-NB}$) erfolgt ausgehend von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (**9**; s. **Kap. 3.1.1.3**).

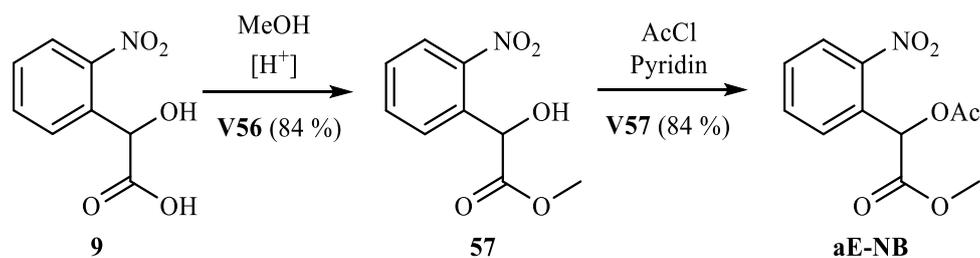


Abb. 167: Syntheseschema zur Darstellung der Verbindung $\alpha\text{E-NB}$

Bei der sauren Veresterung im ersten Schritt mit Methanol und Schwefelsäure handelt es sich um eine Fischer-Veresterung^[126], welche analog zu *P. Siegfeld*^[37] erfolgt. Dabei dient die konz. Schwefelsäure als Protonendonator und als wasserziehendes Mittel. Das Produkt wird mit einer Ausbeute von 84 % erhalten (V56). Die folgende Acetylierung erfolgt analog zu V1 mit Acetylchlorid und Pyridin und es wird das Produkt $\alpha\text{E-NB}$ mit einer Ausbeute von 84 % gewonnen (V57).

3.6.1.7. Synthese von (α -Dialkylcarbamoyl-2-nitrobenzyl)-acetat

In diesem Kapitel werden die Syntheseveruche zur Darstellung von (α -Dialkylcarbamoyl-2-nitrobenzyl)-acetat ($\alpha\text{A-NB}$) einer Verbindung mit einem Amid in α -Position erläutert. Zunächst werden die Darstellungsversuche ausgehend von 2-Nitrophenyllessigsäure (58) erläutert. Dabei soll eine Carbonsäure in ein tertiäres Amid überführt werden.

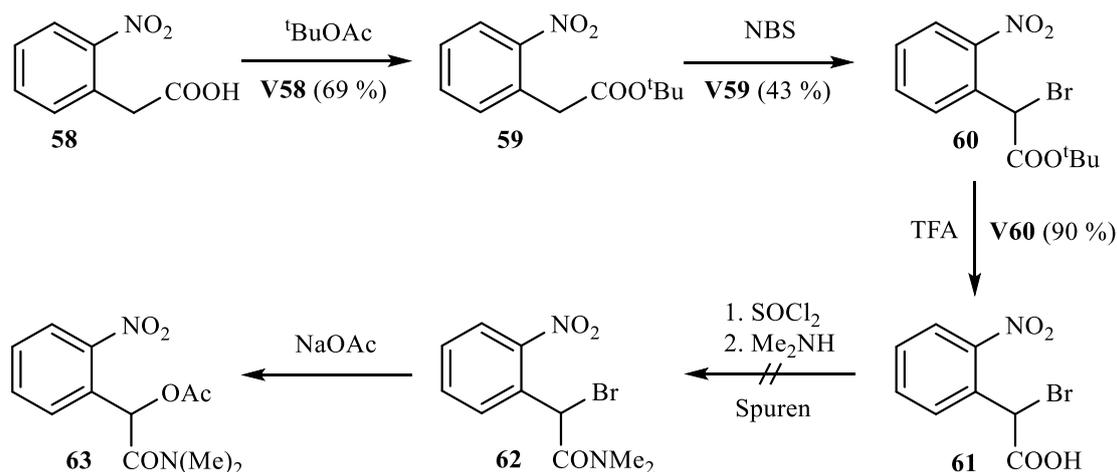


Abb. 168: Syntheseschema zur Darstellungsversuch der Verbindung 63

Im ersten Schritt erfolgt eine Schützung der Carbonsäure mit *tert*-Butyl-acetat. Dies stellt eine Umesterung dar. *tert*-Butyl-acetat wird im starken Überschuss und Perchlorsäure als saurer Katalysator verwendet. Der Reaktionskolben wird anschließend verschlossen, um ein Ausgasen

von Isobuten zu verhindern. Nach 3 d bei RT wird die Lösung aufgearbeitet und das Produkt mit einer Ausbeute von 69 % rein erhalten (**V58**). Die Bromierung von **59** wird mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Azobis(isobutyronitril) (AIBN) als Radikalstarter durchgeführt. Die Bromierung erfolgt nur schleppend. Nach mehreren Tagen unter Rückfluss und dem regelmäßigen Hinzufügen von Radikalstarter kann nur ein unvollständiger Umsatz festgestellt werden (DC-Kontrolle). Der Umsatz scheint auch nach deutlich längeren Reaktionszeiten nicht zu steigen. Auch beim Einsatz eines Überschusses NBS und der nachträglichen Zugabe kann die Ausbeute nicht deutlich erhöht werden. Die höchste erzielte Ausbeute von Verbindung **60** beträgt 43 %, wobei die Ausbeuten stark schwanken (**V59**). Die folgende Entschützung von Verbindung **60** erfolgt mit TFA bei RT. Als Produkt **61** wird mit einer Ausbeute von 90 % ein gelber Feststoff erhalten (**V60**). Die Carbonsäure **61** wird nun mit Thionylchlorid aktiviert. Dafür wird es in einem Überschuss Thionylchlorid für 2 h erhitzt. Es entsteht das Carbonsäurehalogenid aus **61** und Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff. Letztere gasen aus. Nachdem überschüssiges Thionylchlorid entfernt wurde, wird Pyridin und Dimethylamin zugegeben. Die Reaktion läuft bei RT für 1 d. Es wird ein Produktgemisch erhalten, welches Spuren des Produkts **62** enthält. Aufgrund der Probleme bei der Bromierung (**VPS13-2**) wurden die Darstellungsversuche nach dem Syntheschema aus **Abb. 168** eingestellt.

Als alternativer Reaktionsweg wird die Bromierung der Verbindung **PS13-0** getestet (**Abb. 169**), da dadurch die Schützung und Entschützung der Carbonsäure im Syntheschema von **Abb. 168** wegfallen würde.

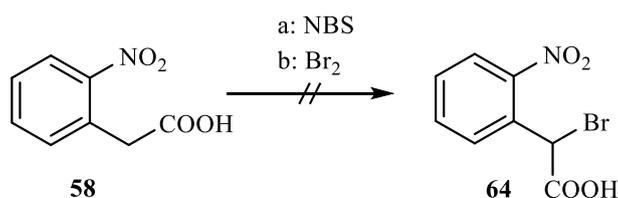


Abb. 169: Alternative Syntheschema zum Darstellungsversuch der Verbindung **64**

Die Bromierung mit NBS ist unter den Bedingungen von **V59** nicht erfolgreich. Nach mehreren Tagen kann kein Umsatz festgestellt werden. Es ist anzunehmen, dass die Nitrogruppe die Bromierung erschwert, da die analoge Bromierung von Phenylelessigsäure in der Literatur nach 5 h beendet war.^[127] Alternativ wird eine Hell-Volhard-Zelinsky-Bromierung^[128, 129] an Verbindung **58** getestet. Dabei wird der Carbonsäure Brom und katalytischen Mengen Phosphortribromid zugesetzt. Das Phosphortribromid reagiert mit der Carbonsäure und es entsteht das Carbonsäurebromid. Dieses reagiert mit Brom unter Substitution eines Wasserstoffatoms in

3. Hauptteil

Benzylposition. Nach Hydrolyse erhält man die α -Bromcarbonsäure. Auch auf diese Weise kann kein Produkt erhalten werden.

Um die Bromierung in einer Zwischenstufe zu umgehen, wird ausgehend von α C-NB versucht, das Produkt α A-NB zu erhalten.

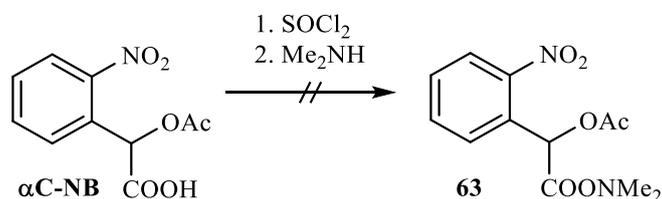


Abb. 170: Syntheschema zur Darstellung der Verbindung **63**

Dabei soll die fertige Schutzgruppe α C-NB mit Thionylchlorid umgesetzt und anschließend amidiert werden. Da Thionylchlorid eine reaktive Verbindung ist, wird in Betracht gezogen, dass die Acetat-Gruppe zersetzt wird. Deshalb wird nach der Aktivierung ein ¹H-NMR-Spektrum des Carbonsäurehalogenids gemacht. Dabei stellte sich raus, dass es zum Verlust der Acetat-Gruppe kam. Die sich bildenden Nebenprodukte werden nicht näher untersucht.

Aufgrund der mangelnden Stabilität des Esters in siedendem Thionylchlorid wird der Synthesversuch mit Verbindung **9** durchgeführt (**Abb. 171**). Zu beachten ist, dass Alkohole aufgrund der höheren Nukleophilie eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als Carbonsäuren haben. Da jedoch Reaktionen von Phosphortribromid mit Verbindung **9** nicht zur Substitution der Hydroxy-Gruppe führen, wird davon ausgegangen, dass dies bei dem weniger reaktiven Thionylchlorid auch nicht der Fall sein wird.

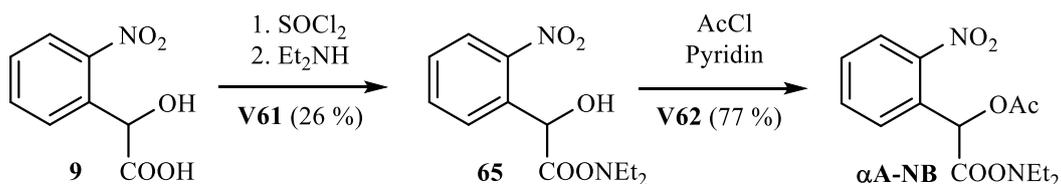


Abb. 171: Syntheschema zur Darstellung der Verbindung α A-NB

Nach der Aktivierung der Carbonsäure wird ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Bei 3.9 ppm wird ein breites Signal gefunden, welches der Hydroxy-Gruppe zugeordnet wird d.h. es erfolgt keine Substitution der Hydroxy-Gruppe durch ein Chloratom. Es kommt zur Bildung eines Nebenproduktes. Aufgrund der Reaktivität der Verbindung kann keine Aufarbeitung erfolgen. Dem Reaktionsgemisch wird ein Überschuss an Diethylamin zugegeben. Dieses dient als Nukleophil und Base. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte das Produkt **65** mit einer Ausbeute von 26 % erhalten werden (**V61**). Bei der Reaktion kann die Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten beobachtet werden, welche nicht näher untersucht werden.

Die abschließende Acetylierung erfolgt analog zu **V1** mit Acetylchlorid und Pyridin und es wird **α A-NB** mit einer Ausbeute von 77 % erhalten (**V62**).

3.6.2. Untersuchung des photochemischen Einflusses von α -Substituenten

In diesem Kapitel wird die photochemische Charakterisierung von α -substituierten (2-Nitrobenzyl)-acetaten beschrieben und der Einfluss des α -Substituenten auf die Quantenausbeute der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe untersucht. Hierbei wurden folgende Verbindungen erfolgreich synthetisiert (s. **Kap. 3.6.1**).

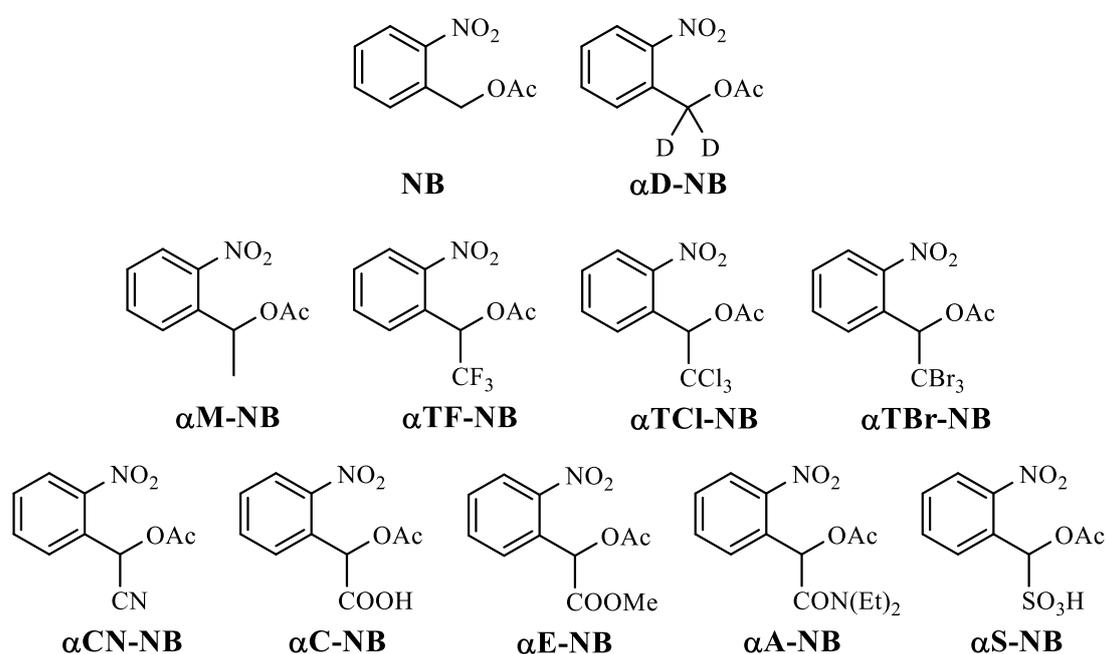


Abb. 172: Schematische Darstellung der α -substituierten Schutzgruppen

In der ersten Zeile sieht man die klassische Schutzgruppe **NB** und das deuterierte Derivat **α D-NB**. In der zweiten Zeile sind α -Methyl-Derivate dargestellt. Außerdem wurden jeweils die Trihalogenmethyl-Derivate hergestellt. Die Synthese des α -Triiodmethyl-Derivats war, wie in **Kap. 3.6.1.3** beschrieben, nicht möglich. In der dritten Zeile sind die Derivate, deren α -Substituenten sich von Carbonsäure ableiten lassen, und eine α -Sulfonsäure dargestellt.

3.6.2.1. Spektroskopische Untersuchungen der α -substituierten Schutzgruppen

Die graphischen Auftragung der absorptionsspektroskopischen Untersuchungen sind in **Abb. 173** und **Abb. 174** dargestellt.

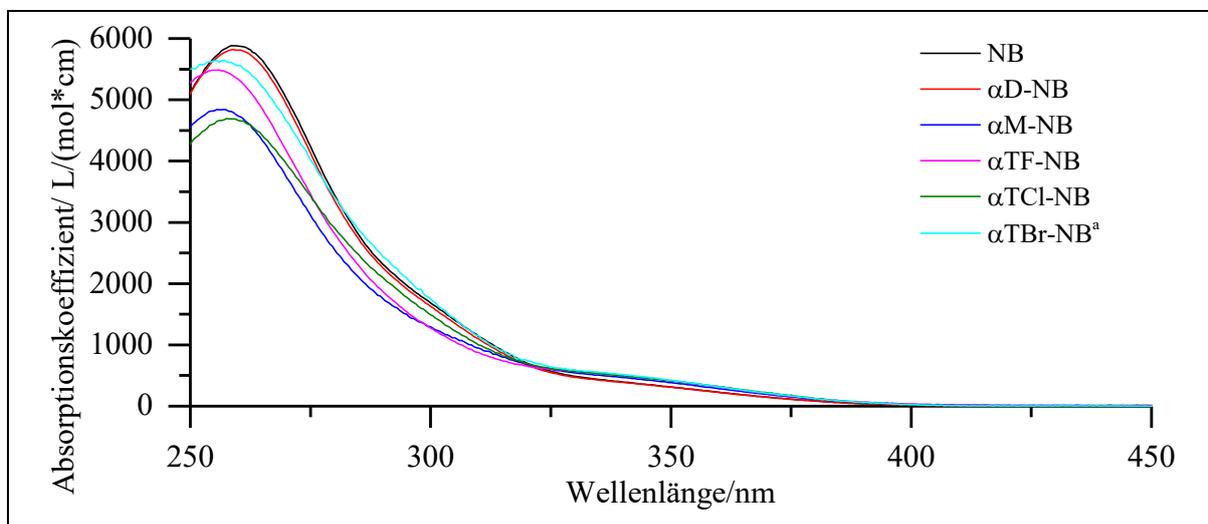


Abb. 173: Absorptionsspektren der α -substituierten Schutzgruppen in Acetonitril. a) in Chloroform.

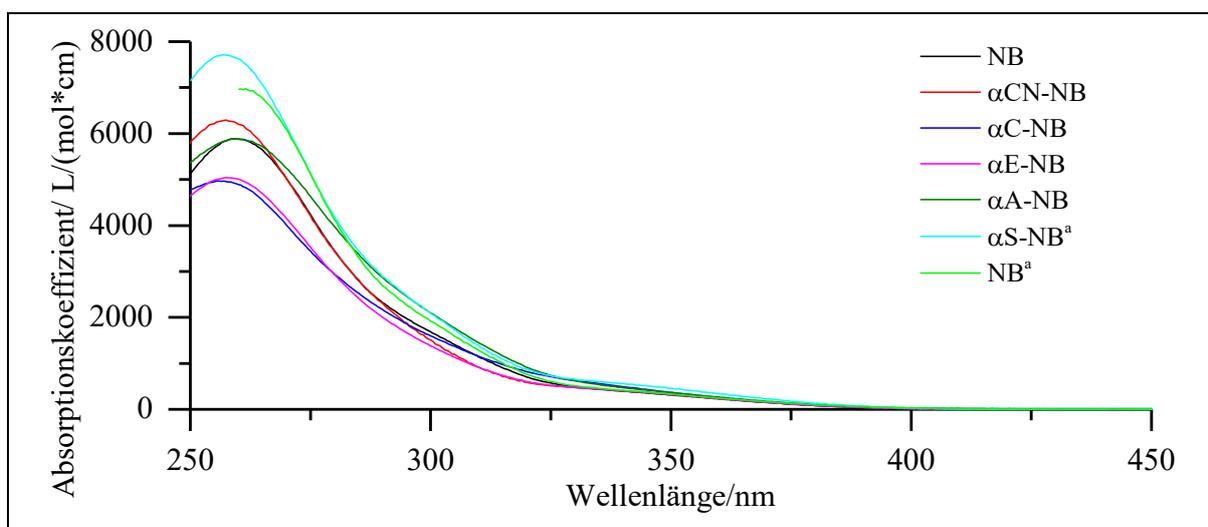


Abb. 174: Absorptionsspektren der α -substituierten Schutzgruppen in Acetonitril. a) in Chloroform.

Die aufgenommenen Absorptionsspektren unterscheiden sich nicht stark voneinander. Die größte Abweichung gibt es bei **αSNB** , da der Absorptionskoeffizient im Maximum mit 7.700 $L/(mol \cdot cm)$ deutlich größer ist als bei den anderen Verbindungen. Zu beachten ist hierbei, dass das Lösemittel Chloroform ist und nicht wie bei den anderen Verbindungen Acetonitril. Dies kann zur Erhöhung der Absorptionskoeffizienten führen, da diese Erhöhung auch bei **NB** beim Wechsel des Lösemittels zu beobachten ist (s. **Kap. 3.1.5.1**). Für die meisten

anderen Derivate liegt das Maximum zwischen 5000 und 6000 L/(mol*cm). Da die α -Substituenten nicht am aromatischen Ring sind, ist ihr Einfluss auf die Absorption eher gering. Ihr elektronischer Einfluss wirkt sich zu einem über das Benzylkohlenstoffatom auf den Aromaten aus, zum anderen können die α -Substituenten die Nitro-Gruppe sterisch beeinflussen, sodass die Wechselwirkung der Nitro-Gruppe mit dem Aromaten verändert wird.

Tab. 79: Absorptionskoeffizient, Lage des Absorptionsmaximums und Absorption in Acetonitril bei 385 nm

	ϵ_{385} [L/(mol*cm)]	Absorption ^a
NB	56.4	0.323
αD-NB	59.0	0.335
αM-NB	80.4	0.426
αTF-NB	93.2	0.475
αTCI-NB	85.9	0.447
αTBr-NB^b	88.3	0.082 ^c
αCN-NB	57.4	0.327
αC-NB	63.6	0.356
αE-NB	58.2	0.342 ^d
αA-NB	77.1	0.450 ^d
αS-NB^b	96.8	0.111 ^c
NB^b	56.6	0.056 ^c

a) 3 mM b) in Chloroform c) Bestimmung der Absorption im NMR-Röhrchen in Chloroform, 1 mM. d) Daten werden aus der Absorbanz der 3 mM Lösungen berechnet

Der Absorptionskoeffizient der Verbindungen ist bei der Bestrahlungswellenlänge 385 nm sehr klein. Die Werte liegen dabei in einem Bereich von 55 bis 100 L/(mol*cm). Dabei kann keine Korrelation zwischen Substituent, Lage des Maximums und Absorptionskoeffizient bei 385 nm gefunden werden. Die Proben absorbieren bei 3 mM in der Küvette zwischen 33 und 48 % des Lichts. Im NMR-Röhrchen sind die Absorptionen aufgrund der geringeren Schichtdicken und Konzentration deutlich geringer und liegen zwischen 6 und 11 %. Die Absorption von **α S-NB** ist damit doppelt so hoch wie von **NB**.

3.6.2.2. Bestrahlungsexperimente der α -substituierten Schutzgruppen

Die Probenvorbereitung und die photochemische Untersuchung der Verbindungen erfolgt mit Hilfe der GC (Methode 2, **Kap. 3.1.2.1**). Es werden 3 mM Lösungen in Acetonitril bei 385 nm in Fluoreszenzküvetten bestrahlt. Die Verbindungen **α S-NB** und **α TBr-NB** können nicht mit Hilfe der GC untersucht werden, da die Probe nicht vom FID detektiert wird. Deswegen werden

3. Hauptteil

diese Verbindungen mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht (**Kap. 3.1.2.2**). Als Lösemittel wird Chloroform- d_1 verwendet, da es in Acetonitril- d_3 zu starken Überlagerungen des Wassersignals mit dem Acetat-Signal von $\alpha\text{TBr-NB}$ kommt. Um die beiden Proben mit den anderen vergleichen zu können, wird auch **NB** zusätzlich im NMR-Röhrchen in Chloroform bestrahlt. Die Konzentration ist 1 mM, um eine Vergleichbarkeit mit anderen Arbeiten aus dem Arbeitskreis herstellen zu können. Für **NB** werden die gleichen Daten verwendet wie bei den *caged Acids* in **Kap. 3.5.2**.

Die Ergebnisse der Photolyse werden für die Bestrahlung in der Fluoreszenz Küvette in Acetonitril bei 3 mM getrennt von der Belichtung im NMR-Röhrchen in Chloroform bei 1 mM dargestellt. Verbindungen mit ähnlicher Bestrahlungsdauer werden in einem Diagramm unabhängig von der Strukturähnlichkeit dargestellt (**Abb. 175, Abb. 176**).

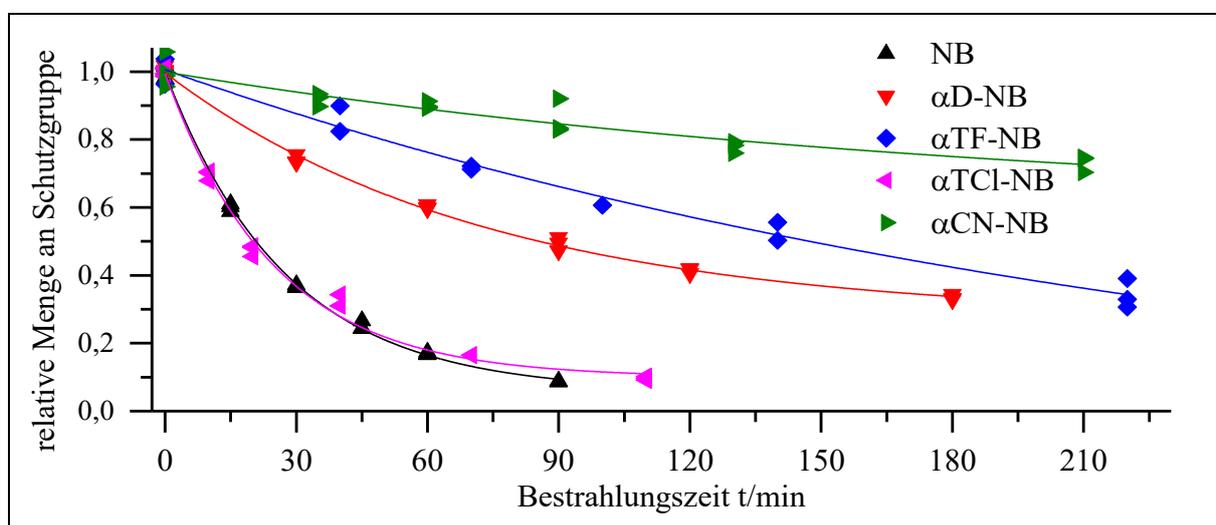


Abb. 175: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus der α -substituierten Schutzgruppen bei 385 nm in Acetonitril

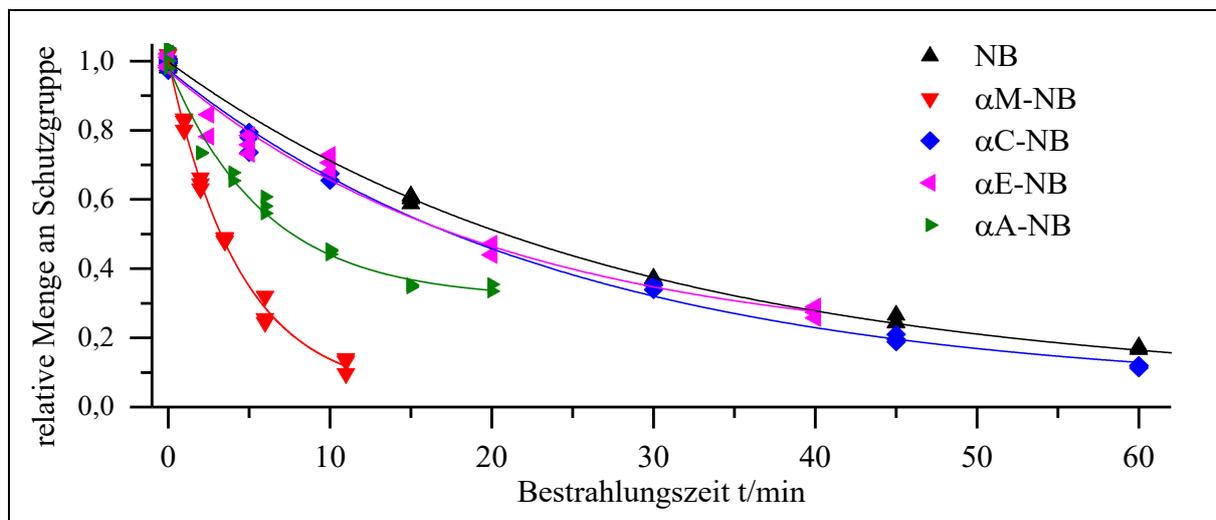


Abb. 176: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus der α -substituierten Schutzgruppen bei 385 nm in Acetonitril

Die α -substituierten Schutzgruppen besitzen sehr unterschiedliche Photolysegeschwindigkeiten. Somit kann ein deutlicher Einfluss des α -Substituenten auf die Photolyse festgestellt werden. Die mit Abstand größte Zerfallsrate kann für α M-NB festgestellt werden. Nach 11 min sind von der Verbindung nur noch 12 % Schutzgruppe vorhanden. Bei NB sind zu diesem Zeitpunkt noch 64 % vorhanden. Die Verbindungen α C-NB, α E-NB und α TCl-NB besitzen eine ähnliche Abbaugeschwindigkeit wie die klassische Schutzgruppe NB (Abb. 176). Die ähnlichen Photolyseraten der Carbonsäure α C-NB und des Esters α E-NB sind hervorzuheben. Die Streuung der Messwerte bei α E-NB sind größer als bei den anderen Verbindungen und nach 20 min kann ein stärkerer Rückgang der Geschwindigkeit festgestellt werden als bei α C-NB. Das Amid α A-NB besitzt die zweit höchste Photolysegeschwindigkeit, zeigt jedoch nach ca. 65 % Zerfall einen starken Rückgang in der Photolysegeschwindigkeit. Einen deutlich langsameren Abbau kann man für die anderen Verbindungen erkennen. α CN-NB besitzt die geringste Abbaurrate. Selbst nach 210 min werden lediglich 28 % der Essigsäure freigesetzt. α TF-NB photolysiert deutlich langsamer als das Derivat α TCl-NB. Ebenfalls kann für das deuterierte Derivat α D-NB eine geringere Abbaugeschwindigkeit als für NB festgestellt werden. Damit kann der Isotopeneffekt für die 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe bestätigt werden.^[36] Die Halbwertszeit von NB beträgt 21 min, wohingegen diese bei α D-NB bei 85 min liegt.

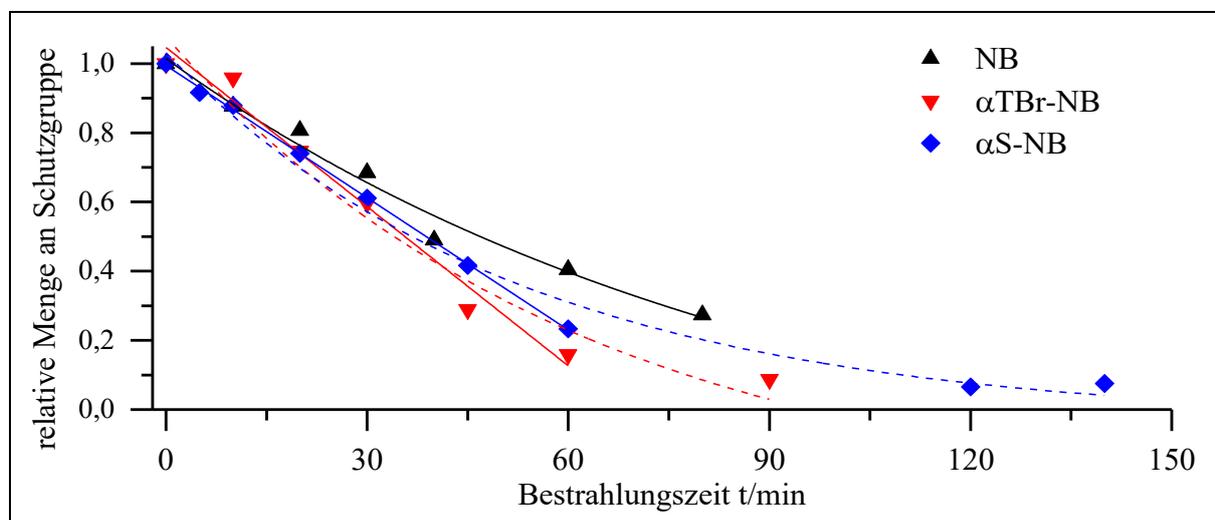


Abb. 177: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus der α -substituierten Schutzgruppen bei 385 nm im NMR-Röhrchen in CDCl_3

In Abb. 177 ist der Abbau der Verbindungen NB, α TBr-NB und α S-NB dargestellt, welche im NMR-Röhrchen in CDCl_3 bestrahlt werden. Die Verbindungen weisen eine ähnliche Abbaugeschwindigkeit auf. Dabei zerfallen die neuen NB-Derivate etwas schneller als die klassische Schutzgruppe. Es wird ein linearer Fit bis zum Zeitpunkt 60 min zur Bestimmung der Photolysegeschwindigkeit für die Verbindungen α TBr-NB und α S-NB verwendet, da zu Beginn der

3. Hauptteil

Photolyse ein linearer Verlauf zu beobachten ist, welcher dann stark abflacht. Ein exponentieller Fit über das gesamte Bestrahlungsintervall würde dieses Abbauverhalten nicht ausreichend. Dieser ist oben als gestrichelte Kurve dargestellt. Nach 60 min sind von Verbindung **NB** 40 %, von **α S-NB** 23 % und von **α TBr-NB** 16 % vorhanden (**Tab. 80**). Da der Abbau so stark abflacht, können von **α TBr-NB** nach 90 min noch 9 % und von **α S-NB** nach 140 min ca. 7 % nachgewiesen werden.

Überträgt man diese Ergebnisse von **α TBr-NB** und **α S-NB** auf die Bestrahlungen in der Küvette, so sollten die Abbauraten mit denen von **α C-NB** und **α TCI-NB** vergleichbar sein. Der Zerfall des Brom-Derivats wäre etwas schneller als der des Chlor-Derivats. Auch die Säure-Derivate weisen ein ähnliches Abbauverhalten auf.

Tab. 80: Daten zum photolytischen Abbau der α -substituierten Schutzgruppen bei 385 nm in Acetonitril

	R ²	y ₀	A ₁	t ₁ /min	f'(0)/ 10 ⁻³ min ⁻¹	y(t=60 min)
NB	0.9988	-	0.94	27.6	-34.0	17 %
αD-NB	0.9965	-	0.72	73.3	-9.8	59 %
αM-NB	0.9950	-	0.94	4.43	-213	b
αTF-NB	0.9746	-	0.93	245	-3.8	76 %
αTCI-NB	0.9934	-	0.91	24.9	-36.4	18 %
αTBr-NB^a	0.9798	1.05	-	-	-15.3	16 %
αCN-NB	0.8882	-	0.35	195	-1.81	89 %
αC-NB	0.9941	-	0.93	24.4	-38.1	13 %
αE-NB	0.9662	-	0.81	20.2	-40.1	b
αA-NB	0.9845	-	0.67	6.0	-112	b
αS-NB^a	0.9991	0.99	-	-	-12.7	23 %
NB^a	0.9625	-	1.04	92.1	-11.3	40 %

a) Bestrahlung im NMR-Röhrchen in Chloroform, 1 mM. b) Proben wurden nicht so lange bestrahlt.

Die großen Unterschiede in der Photolysegeschwindigkeit werden in **Tab. 80** deutlich. Das α -methylierte Derivat weist eine 6mal höhere Abbaugeschwindigkeit als die Referenz und das Trichlormethyl-Derivat auf. Der Abbau des Fluor-Derivats ist dagegen mehr als 50mal langsamer. Deuterium reduziert die Photolyserate auf ein Drittel. Auch bei den α -Carbonsäure-Derivaten werden große Unterschiede bei der initialen Photolysegeschwindigkeit beobachtet. **α C-NB** und **α E-NB** zerfallen ca. 10 bis 20 % schneller als die klassische Schutzgruppe. Das Nitril-Derivat zerfällt 19mal langsamer als die Referenz. **α A-NB** besitzt eine 3mal höhere Abbaugeschwindigkeit, welche aber wie o.g. während der Photolyse stark abnimmt. Die verbliebenen Mengen an Schutzgruppe unterscheidet sich nach 60 min gravierend. Die Spanne geht von

13 % für α C-NB bis zu 89 % für das Nitril α NNB. α MNB, α E-NB und α A-NB werden nicht bis zu diesem Zeitpunkt bestrahlt.

Tab. 81: Absorption, Abbaugeschwindigkeit und Quantenausbeute der α -substituierten Schutzgruppen bei 385 nm

	Absorption ^a	Abbaugeschwindigkeit v [$\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$]	Quantenausbeute
NB	0.323	102	6.6 %
αD-NB	0.335	29.4	1.8 %
αM-NB	0.426	640	32 %
αTF-NB	0.475	11.4	0.5 %
αTCI-NB	0.447	109	5.1 %
αTBr-NB^b	0.082 ^c	15.3	6.1 % ^c
αCN-NB	0.327	5.4	0.3 %
αC-NB	0.356	114	6.8 %
αE-NB	0.331 ^d	120	7.4 %
αA-NB	0.450 ^d	335	16 %
αS-NB^b	0.111	12.7	4.2 % ^c
NB^b	0.056	11.3	7.4 %

a) 3 mM. b) Bestimmung der Absorption und Bestrahlung im NMR-Röhrchen in Chloroform, 1 mM. c) Relativ zu **NB^b**. d) Daten werden aus der Absorbanz der 3 mM Lösungen berechnet.

Die Bestimmung der Quantenausbeute im NMR-Röhrchen erfolgt wie in **Kap. 3.3.2** mit **NB** als relative Referenz. Die Quantenausbeute von **α C-NB**, **α E-NB** und **α TBr-NB** sind vergleichbar mit denen von **NB** mit 6 – 7 %. Die mit 0.3 % und 0.5 % niedrigsten Quantenausbeuten besitzen das Nitril- und das Fluor-Derivat. Die geringe Abbaurrate kann beim Fluor-Derivat nur marginal durch die höhere Absorption kompensiert werden. Die deuterierte Verbindung besitzt mit 1.8 % eine deutlich geringere Quantenausbeute als **NB**, was auf einen Isotopeneffekt schließen lässt. Mit 32 % und 16 % können für die α -Methyl- und α -Amid-Verbindung deutlich höhere Quantenausbeuten festgestellt werden.

3.6.2.3. Diskussion der Photolyseergebnisse der α -substituierten Verbindungen

Bei dem deuterierten Derivat **α D-NB** wird ein Isotopeneffekt (IE) festgestellt. Der IE macht sich in einer Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar und berechnet sich als Verhältnis der normalen und deuterierten Ratenkonstante:

$$IE = \frac{k_H}{k_D} \quad (\text{Gl. 31})$$

Dabei muss man hier zwei verschiedene Isotopeneffekte beachten. Der erste ist der primäre kinetischen Isotopeneffekt (KIE). Da Deuterium eine höhere Masse besitzt, ist die Nullpunktschwingungsenergie niedriger (**Abb. 178**). Dadurch ist die Aktivierungsenergie bei Reaktionen, in denen die C-D-Bindung gebrochen werden muss, höher. Deshalb nimmt die Ratenkonstante für solche Reaktionen ab. Der KIE kann zwischen 1 und 7 liegen.^[130, 131] Der KIE wurde schon für viele sigmatrope Umlagerungen^[31] untersucht. Dabei wurden bei der [1,5]-H-Wanderung KIE von ca. 5 bis 7 bei RT für 5-Methylcyclopentadien^[32, 33] und von ca. 5 bei 200 °C bei Pentadien^[34] gefunden. Die Experimente untersuchten die thermisch und nicht die photochemisch induzierte Umlagerung.

Zusätzlich hat die Deuterierung Einfluss auf die infrarot-spektroskopischen Eigenschaften. Dieser Effekt wird im Folgenden als spektroskopischer Isotopeneffekt (SIE) bezeichnet. Dieser Effekt wird schematisch anhand des harmonischen Oszillators in **Abb. 178** dargestellt. Die höhere Masse des Deuteriums reduziert die Energie der Molekülschwingung. Dadurch werden im Molekül die IC- und ISC-Prozesse betroffen. Damit ein Übergang von einem elektronisch höheren Zustand in einen elektronisch niedrigeren, thermisch angeregten Zustand möglich ist, müssen die Zustände isoenergetisch sein. Das bedeutet, dass beim IC-Prozess der Schwingungsgrundzustand v_0 des angeregten Zustandes S_i isoenergetisch mit dem schwingungsangeregten Zustand v_n eines Singulett-Zustandes S_{i-1} sein muss. Beim ISC, der in der Regel aus dem Schwingungsgrundzustand v_0 des S_1 erfolgt, ist ein schwingungsangeregter Zustand v_n des Triplett-Zustandes T_1 betroffen. Bei der Deuterierung wird eine höhere Schwingungsquantenzahl benötigt, um isoenergetisch mit dem höher angeregten Zustand zu sein. Nun gibt es zwei gegenläufige Effekte. Beim ersten kommt es durch höheren Schwingungsquantenzahlen zu einer schlechteren Überlappung der Integrale für einen Übergang. Dadurch folgt eine Reduktion der Ratenkonstante für IC und ISC. Beim zweiten Effekt wird durch Deuterierung die Zustandsdichte erhöht, was die Ratenkonstante für IC und ISC erhöht. Der zweite Effekt ist in der Regel schwächer und es kommt insgesamt zu einer Reduktion der Ratenkonstante für IC und ISC.^[24, 132]

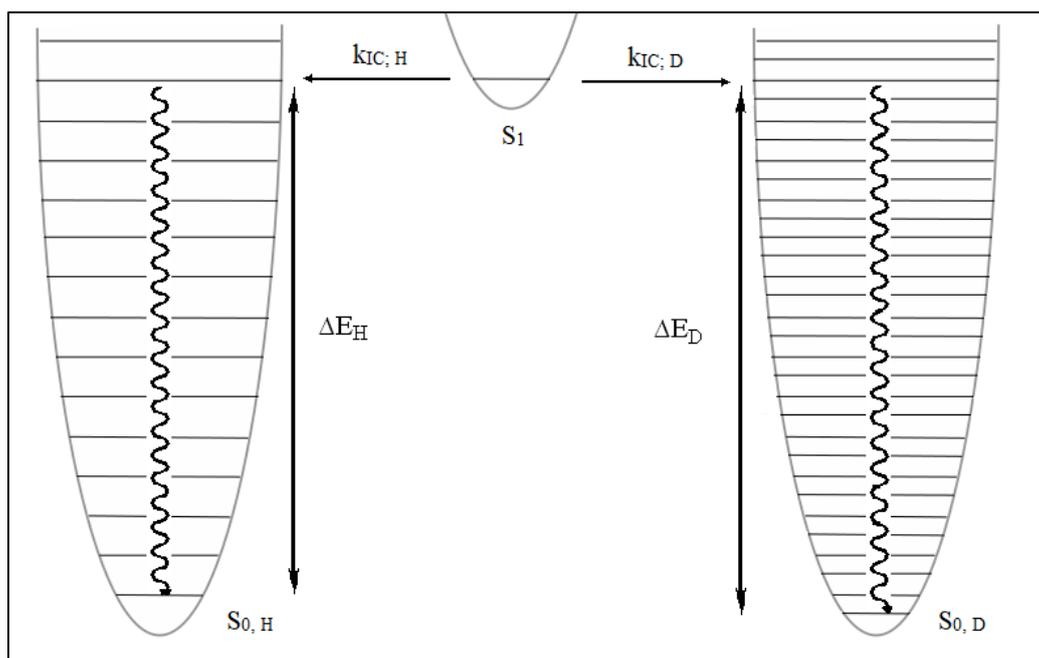


Abb. 178: Innere Konversion in den Grundzustand bei normalen und deuterierten Verbindungen

Diese Prozesse zeigen sich insbesondere bei der Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Molekülen und resultierten in einer Steigerung der Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzquantenausbeute^[133, 134] durch eine längere Lebensdauer. Durch Deuterierung kann bei *trans*-Stilben^[135] die relative Quantenausbeute um 60 % und bei Azulenen^[136] um 20 % gesteigert werden. Bei Formaldehyd wird eine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute von 0,3 % auf 100 % beobachtet.^[137] Damit würde der SIE im Gegensatz zum KIE die Quantenausbeute der Schutzgruppe durch die längere Lebensdauer der angeregten Zustände erhöhen. Die Richtung und mögliche Stärke der Änderung der Ratenkonstanten werden abgeschätzt und sind in **Abb. 179** dargestellt. Diese werden im Folgenden diskutiert.

3. Hauptteil

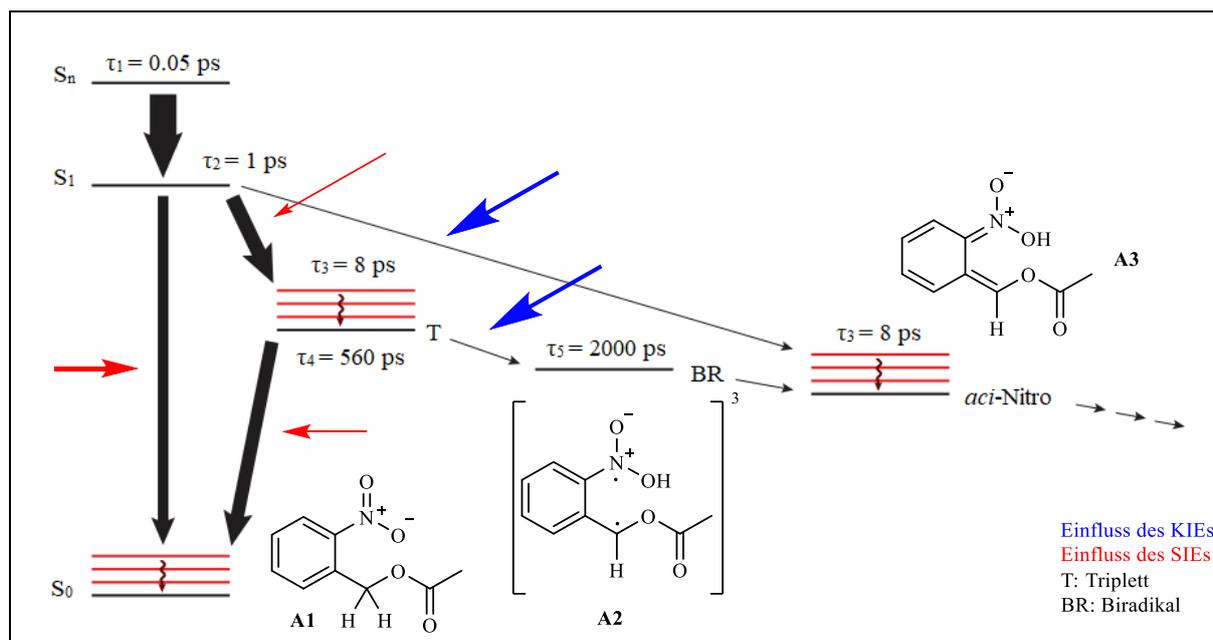


Abb. 179: Einfluss des KIEs und SIEs auf die Ratenkonstanten verschiedener Prozesse

Aufgrund der Reduktion der Quantenausbeute nach Deuterierung kann angenommen werden, dass der auf die Quantenausbeute negativ wirkende KIE den positiven SIE überkompensiert. Da bei α **D-NB** nur die α -Position deuteriert ist, wird die Abstandsänderung der Schwingungsniveaus gering sein. Dies führt dazu, dass der SIE nur schwach ausfällt. Da die Reduktion der Ratenkonstante mit der Energielücke steigt^[133], wird angenommen, dass die Reduktion für den IC aus dem S_1 am größten ist. Berechnungen von Schaper et al. bei **NB** und dem methylenbis-oxy-substituierten Derivat **MB-NB** zeigten, dass der ISC in einen nahezu isoenergetischen T_2 bzw. T_3 übergeht. Dadurch wird die Ratenkonstante des ISCs aus dem S_1 von der Deuterierung kaum betroffen sein. Der ISC-Prozess aus dem T_1 in den S_0 wird etwas geringer als der IC betroffen sein, da die Energielücke kleiner ist. Bei Untersuchungen zur Fluoreszenzlebensdauer von deuterierten Benzyl-Radikalen konnte herausgefunden werden, dass die Deuterierung am Aromaten oder eines vollständigen Moleküls zu einer Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer führt.^[138] Bei ausschließlicher Deuterierung in Benzyl-Position wird ein inverses Verhalten beobachtet, welches durch eine Erhöhung der Ratenkonstante für IC und ISC erklärt wird. Der Effekt durch die Erhöhung der Zustandsdichte scheint die schlechtere Überlappung der Integrale für den Übergang zu überkompensieren. Es wird jedoch hier angenommen, dass es sich dabei um eine Ausnahme beim Benzyl-Radikal handelt und nicht für die Verbindung **NB** gilt.

Die Stärke des KIE hängt von der Höhe der Aktivierungsenergie und dem Energieunterschied der Schwingungsniveaus zwischen deuterierter und undeuterierter Verbindung ab. Bei der H-Abstraktion aus dem T_1 kann es einen starken KIE geben, da eine Energiebarriere vorhanden

ist. Bei der Reaktion aus dem S_1 kommt es darauf an, ob es eine Energiebarriere zum *aci*-Nitro-Tautomer gibt oder nicht. Sollte es, wie von *P. Gilch*^[17] angenommen, eine diabatische Reaktion ohne Energiebarriere sein, so sollte es keinen KIE aus dem S_1 geben. Bei einer Energiebarriere, wie bei Berechnungen von *C. Bochet et al.*^[35] ermittelt, sollte ein KIE zu beobachten sein. Die Quantenausbeute berechnet sich über die Ratenkonstanten wie folgt:

$$\Phi_{Obs}^R = \frac{k_{S_1}^R}{k_{S_1}^R + k_{S_1 \rightarrow T_1}^{S_1 \rightarrow T_1} + k_{S_1}^D} + \frac{k_{S_1 \rightarrow T_1}^{S_1 \rightarrow T_1}}{k_{S_1}^R + k_{S_1 \rightarrow T_1}^{S_1 \rightarrow T_1} + k_{S_1}^D} * \frac{k_{T_1}^R}{k_{T_1}^R + k_{T_1 \rightarrow S_0}^{T_1 \rightarrow S_0}} \quad (\text{Gl. 32})$$

Da nach *P. Gilch* angenommen wird, dass es keine Energiebarriere für die Reaktion aus dem S_1 gibt, dann bleibt $k_{S_1}^R$ nach Deuterierung konstant. Wenn angenommen wird, dass der SIE eine untergeordnete Rolle spielt, dann bleiben die Ratenkonstante für IC- ($k_{S_1}^D$) und ISC-Prozesse ($k_{S_1 \rightarrow T_1}^{S_1 \rightarrow T_1}$, $k_{S_1}^{T_1 \rightarrow S_0}$) konstant. Daraus ergibt sich folgende vereinfachte Gleichung:

$$\Phi_{Obs}^R = \Phi_{S_1}^R + W_{T_1} * \frac{k_{T_1}^R}{k_{T_1}^R + k_{T_1}^D} \quad (\text{Gl. 33})$$

$\Phi_{S_1}^R$: Quantenausbeute aus dem S_1

W_{T_1} : Übergangswahrscheinlichkeit aus dem S_1 in den T_1

Aus den Arbeiten von *Schaper et al.*^[17] ist bekannt, dass die Quantenausbeute von **NB** je zur Hälfte über die Reaktion aus dem S_1 und T_1 bestimmt wird. Dies würde bedeuten, dass die Quantenausbeute von **NB** von $6.6 \pm 1 \%$ zu jeweils $3.3 \pm 0.5 \%$ aus der Reaktion aus dem S_1 und T_1 erhalten wird. Da uns im Folgenden die Änderungen der Quantenausbeute aus dem T_1 interessieren, wird Gl. 33 weiter vereinfacht.

$$\Phi_{T_1} = W_{T_1} * \frac{k_{T_1}^R}{k_{T_1}^R + k_{T_1}^D} \quad (\text{Gl. 34})$$

Aus der Arbeit von *Schaper et al.*^[17] ist auch bekannt, dass die Reaktion aus dem T_1 eine Quantenausbeute von 20 % aufweist. Dies entspricht dem 2. Faktor aus Gl. 34. Daraus und aus der Quantenausbeute über den T_1 von $3.3 \pm 0.5 \%$ lässt sich berechnen, dass die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem S_1 in den T_1 W_{T_1} $16.5 \pm 2.5 \%$ beträgt. Außerdem lässt sich bestimmen, dass $k_{T_1}^D$ 4mal größer als $k_{T_1}^R$ sein muss. Durch Deuterierung der Verbindung kommt es zu einem KIE, welcher bei CH/CD-Bindungen die Ratenkonstante $k_{T_1}^R$ auf maximal 1/7 verringern kann. Dies führt nach Gl. 34 zu folgenden Veränderungen:

$$\Phi_{T_1}^D = W_{T_1} * \frac{\frac{1}{7} k_{T_1}^{R,H}}{\frac{1}{7} k_{T_1}^{R,H} + k_{T_1}^D} \quad (\text{Gl. 35})$$

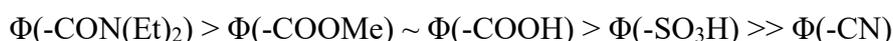
3. Hauptteil

Da $k_{T_1}^D$ 4mal größer als $k_{T_1}^R$ sein muss, ergibt sich:

$$\Phi_{T_1}^D = W_{T_1} * \frac{1}{29} = 0.6 \pm 0.1 \% \quad (\text{Gl. 36})$$

Die Quantenausbeute der deuterierten Verbindung **α D-NB** über den Triplettzustand sollte bei maximalem KIE $0.6 \pm 0.1 \%$ betragen. Dadurch sollte die Quantenausbeute bei der deuterierten Verbindung über den T_1 von $3.3 \pm 0.5 \%$ auf minimal $0.6 \pm 0.1 \%$ fallen. Bei einer diabatischen Reaktion aus dem S_1 ($\Phi_{S_1}^R$ konstant) sollte es durch Deuterierung zu einer Reduktion der Gesamtquantenausbeute auf minimal $3.9 \pm 0.6 \%$ kommen. Die beobachtete Änderung der Quantenausbeute ist größer, da die Quantenausbeute von **α D-NB** $1.8 \pm 0.3 \%$ beträgt. Dadurch kann die Reduktion der Quantenausbeute nicht nur durch einen KIE im Triplett erklärt werden, sondern muss auch im Singulett vorhanden sein. Dies würde bedeuten, dass die [1,5]-H-Wanderung aus dem S_1 eine Energiebarriere besitzen muss. Die Quantenausbeute ändert sich mit einem Faktor von 3.7; laut Literatur liegt sie im Bereich von 3 – 4.^[39]

Nun werden im Folgenden die Ergebnisse der Photolyse bei den Carbonsäure-Derivaten bzw. den Säure-Derivaten diskutiert. Die Quantenausbeuten betragen von 0.3% für **α CN-NB** bis 16% für **α A-NB**. Die Reihung sieht wie folgt aus:



Dabei ist zu beachten, dass im Rahmen der relativen Messgenauigkeit von 15% sich die Quantenausbeuten von **α E-NB** ($7.6 \pm 1.1 \%$) und **α C-NB** ($6.8 \pm 1.0 \%$) nicht signifikant voneinander unterscheiden und ungefähr so hoch wie **NB** sind. Der Einfluss der Carboxy-Gruppe auf die Photolyse von **α C-NB** scheint im Gegensatz zu **α C-MB-NB**, **α C-DM-NB** (Kap. 3.1.4) und **α C-*p*DM-NB** (Kap. 3.3.2) dementsprechend nicht so groß zu sein.

Da **NBCN** keinen photochemischen Abbau aufweist, wird die Anwendung des Nitrils als α -Substituent möglich. Da das α -Nitril ebenfalls eine geringe photochemische Reaktivität aufweist, ist es wahrscheinlich, dass ähnliche Gründe die Reaktion von **NBCN** und **α CN-NB** verringern. Dabei wird bei **NBCN** bewiesen, dass es nicht zur *aci*-Nitro-Tautomerisierung kommt. Es steht dabei aus, ob die geringe Quantenausbeute von **α CN-NB**, **α S-NB** und **α TF-NB** ebenfalls dadurch erklärt werden kann. Experimente zur Isotopenaustausch in deuterierten Wasser wie in Kap. 3.5.2.3 werden an dieser Stelle nicht durchgeführt.

Die α -amidierte Schutzgruppe **α A-NB** besitzt mit 16% die zweithöchste Quantenausbeute nach **α M-NB**. Zudem wird zu Beginn der Photolyse eine starke Lumineszenz beobachtet, welche schon nach ca. 15 s Bestrahlungsdauer deutlich abnimmt. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um Fluoreszenz handelt, da Phosphoreszenz bei organischen Verbindungen selten ist.

Die deutliche Abnahme der Fluoreszenz kann nur mit Fluoreszenzlöschung erklärt werden, da zu diesem Zeitpunkt noch viel Edukt vorhanden ist. Das Quenchen des S_1 -Zustandes muss dabei durch die Photolyseprodukte erfolgen. Aufgrund der geringen Lebensdauer des S_1 -Zustandes sind der Dexter-Mechanismus und die Exiplex-Bildung eher unwahrscheinlich. Am wahrscheinlichsten ist es, dass die umgelagerte Schutzgruppe $\alpha\text{A-NB}$ durch FRET desaktiviert. Dies würde auch den o.g. Rückgang in der Photolysegeschwindigkeit erklären (**Abb. 176**).

Die Verbindung $\alpha\text{M-NB}$ hat mit 32 % die höchste Quantenausbeute aller α -substituierten (2-Nitrobenzyl)-acetate. Die Quantenausbeute ist 5mal höher als beim unsubstituierten Derivat, was sich mit den Ergebnissen von *R. Gooden*^[139] deckt. Die Steigerung der Quantenausbeute deckt sich auch mit den experimentellen Befunden der thermischen [1,5]-H-Wanderung. Eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit wird festgestellt, wenn in 1-Position zum wandernden Wasserstoffatom eine Methylgruppe eingeführt wird.^[32, 140, 141]

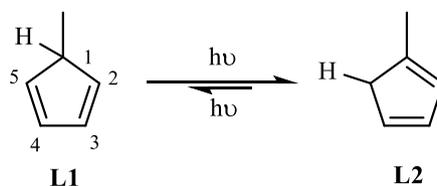
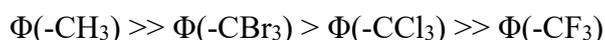


Abb. 180: [1,5]-sigmatrope Umlagerung bei Methylcyclopentadien

Dies wurde in Arbeiten zur photochemischen [1,3]-sigmatrope Umlagerung ebenfalls beobachtet.^[142] Dabei bildete sich bei mehrfachalkylierten Alkenen bevorzugt das höher substituierte Alken, welches thermodynamisch stabiler ist. Dies ist analog zur Saytzeff-Regel, welche besagt, dass sich das thermodynamisch stabilere Alken bei einer Eliminierung bevorzugt bildet.^[143] Die bevorzugte *aci*-Nitro-Tautomerie konnte auch bei 2-Ethylnitrobenzol festgestellt werden. Diese ist mit 30 % deutlich höher als bei 2-Nitrotoluol mit 8 %.^[27] Es kann angenommen werden, dass das Tautomer durch Hyperkonjugation stabilisiert wird und die Bildung thermodynamisch begünstigt.^[143] Die Erhöhung der Quantenausbeute kann nur bei Carbonsäuren als Abgangsgruppe beobachtet werden. Bei Carbamaten wird eine leichte Verringerung festgestellt.^[44, 144] Die Quantenausbeuten der Trihalogenmethyl-Verbindungen sind deutlich geringer als von $\alpha\text{M-NB}$. Die Quantenausbeuten reichen von 0.5 bis 6.5 %. Darüber hinaus kann bei den Trihalogenmethyl-Derivaten beobachtet werden, dass mit steigender Periode die Quantenausbeute steigt.



Dies legt den Verdacht nahe, dass der positive Einfluss der Methylgruppe auf die Quantenausbeute durch Halogensubstitution negiert wird. Sterische Effekte können diesen Sachverhalt

3. Hauptteil

nicht erklären, da es sich beim Methyl-, um den kleinsten und beim Tribrommethyl-Substituenten um den größten Substituenten handelt.^[145] Bei α TBr-NB kann zusätzlich sowohl ein Lösemittel-, als auch Schweratom-Effekt (vgl. Kap. 3.5.2.3) eine positive Rolle spielen. In der oben abgebildeten Reihung kann festgestellt werden, dass die Quantenausbeute mit steigendem Elektronenzug der Halogene abnimmt. Die Stabilisierung durch Hyperkonjugation sollte mit steigendem Elektronenzug der Trihalogenmethyl-Gruppe sinken d.h. die thermodynamische Triebkraft verringert und nach dem Bell-Evans-Polanyi-Prinzip die Aktivierungsenergie erhöht werden.^[58, 59] Durch Hyperkonjugation kann auch die Radikalstabilisierung in Molekülen erklärt werden, was der Ansatz von C. Bochet (s. Kap. 1.3.2) ist. In seiner Arbeit ging es um den Einfluss von Abgangsgruppen bei der Radikalstabilisierung und den möglichen Einfluss auf die Kinetik der Tautomerisierung. Dies lässt sich hier auf unsere α -Substituenten übertragen. Die Hyperkonjugation wird durch elektronenschiebende Substituenten verstärkt. Dabei kann der elektronenschiebende oder -ziehende Effekt mit den Substitutionsparameter σ der Hammett-Gleichung^[82] parametrisiert werden. Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen werden die Substitutionsparameter σ der Hammett-Gleichung^[82] gegen die Quantenausbeute der Verbindungen aufgetragen. Die Substitutionsparameter gelten für Substituenten am Aromaten und sind für diese an der *meta*- und *para*-Position gegeben. Dabei sollte jedoch beachtet werden, dass die Substitutionsparameter nur ein ungefähres Maß für die Parametrisierung der Substituenten in α -Position darstellen und nicht pericyclische Reaktion bestimmt wurden. Bei der graphischen Darstellung werden die Substitutionsparameter σ_{para} für die *para*-Position verwendet (Tab. 82).^[82]

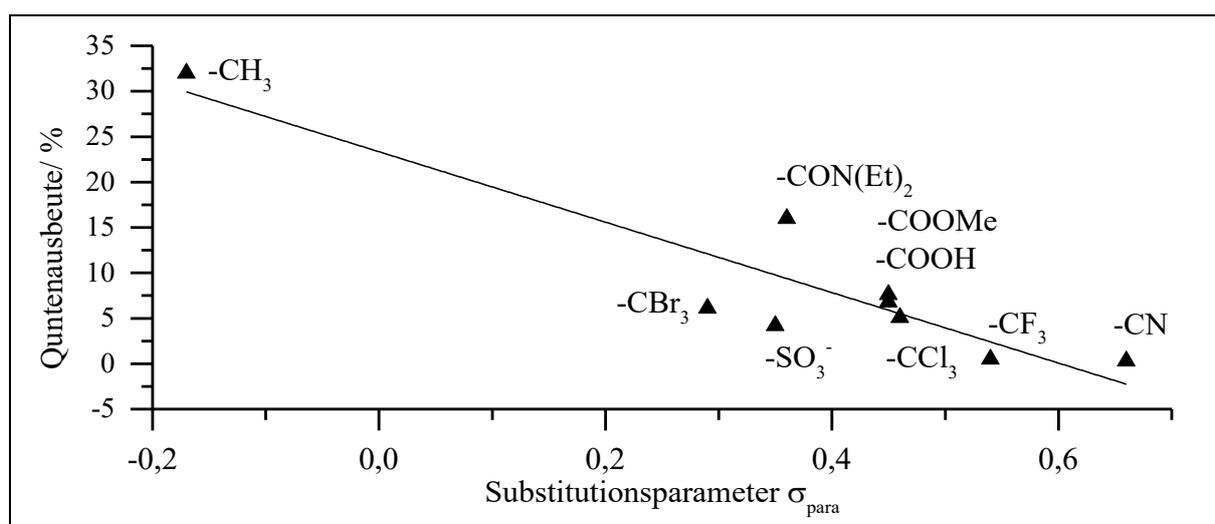


Abb. 181: Abhängigkeit des Substitutionsparameters σ_{para} und der Quantenausbeute

Tab. 82: Tabellarische Darstellung der Substitutionsparameter und der Quantenausbeute

	Gruppe	σ_{para}	Quanten- ausbeute
NB	H	0	6.6 %
αM-NB	CH ₃	-0.17	32 %
αTF-NB	CF ₃	0.54	0.5 %
αTCl-NB	CCl ₃	0.46	5.1 %
αTBr-NB^a	CBr ₃	0.29	6.1 %
αCN-NB	CN	0.66	0.3 %
αC-NB	COOH	0.45	6.8 %
αE-NB	COOMe	0.45	7.4 %
αA-NB	CONH ₂	0.36	16 %
αS-NB^a	SO ₃ ⁻	0.35	4.2 %

a: Bestrahlung im NMR-Röhrchen in Chloroform

Die Messdaten können dabei mit einem linearen Fit mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.834$ geplottet werden. Im Plot werden **NB** und **α D-NB** nicht einbezogen. **α D-NB** kann nicht einbezogen werden, da es sich wie o.g. um einen IE handelt. Die Quantenausbeute des α -Amids weicht am stärksten vom Fit ab. Auffällig ist, dass die beiden Verbindungen **α TF-NB** und **α CN-NB** mit den am stärksten elektronenziehenden Gruppen die niedrigsten Quantenausbeuten besitzen. Die Substituenten sollten Radikale schlecht stabilisieren bzw. eine geringe Hyperkonjugation aufweisen. Wiederum zeigt **α M-NB** die höchste Quantenausbeute bei der stärksten Radikalstabilisierung. Sowohl der Ester-, die Carbonsäure- als auch das Trichlormethyl-Derivat besitzen eine ähnliche Quantenausbeute bei ähnlichem Substitutionsparameter.

Es kann ein negativer Zusammenhang zwischen Quantenausbeute und dem Substitutionsparameter σ_{para} angenommen werden. Die Möglichkeit, dass andere Effekten dominieren besteht weiterhin. Eine Abschätzung von Photolyseeigenschaften einer α -substituierten Schutzgruppe anhand des Substitutionsparameters muss mit großer Vorsicht behandelt werden. Es wird angenommen, dass die Ergebnisse zum Einfluss der Substituenten auf die klassische 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe auch auf ringssubstituierte 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen übertragen werden können, auch wenn der Einfluss des α -Substituenten unterschiedlich stark sein kann (**NB/** α **C-NB** vs. **MB-NB/** α **C-MB-NB**).

3.7. Darstellung und Charakterisierung von *caged* TFA

In diesem Kapitel wird die Darstellung sowie photochemische Charakterisierung von 2-Nitrobenzyl-Derivate, die als Modellabgangsgruppe Trifluoressigsäure enthalten, beschrieben. Diese werden im Folgenden auch als *caged* TFA bezeichnet. Der Grund für die Darstellung dieser Verbindungen ist, dass die Observation der Photolyse der Schutzgruppen in vielen Arbeiten und in den des *AG Schapers* mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie erfolgt (vgl. **Kap. 3.1.2.2**). Dies soll hier mit dem ^{19}F -NMR-Spektrum erfolgen. Der Vorteil im ^{19}F -NMR-Spektrum ist, dass keine Störsignale wie das Lösemittel oder Wasser mit den Acetat-Signalen überlagern können. Da das ^{19}F -Atom das einzige natürliche Isotop des Fluorelements ist und auch eine zum ^1H -Isotop hohe relative Empfindlichkeit besitzt, wäre die Verfolgung der Photolyse in Kombination mit vertretbaren Messdauern im Spektrometer möglich. Dabei liefern das *caged* TFA und Trifluoressigsäure verschiedene Signale. Des Weiteren wird untersucht, ob auf die Verwendung von deuterierten Lösemittel verzichtet werden kann. Dies hätte einen großen Kostenvorteil, da 1 L Acetonitril mit spektroskopischer Reinheit ca. 8 € kosten, wohingegen 1 L Acetonitril- d_3 1300 € kosten (Einkaufspreise des Zentralen Chemikalienlagers des HHU am 18.10.2017). Dadurch ist es auch möglich auf Lösemittel zuzugreifen, welche nicht kommerziell deuteriert erhältlich sind oder erheblich kostenintensiver wären wie z.B. n-Hexan- d_{14} für ca. 240 €/g bei Sigma Aldrich. Die im Folgenden für die photochemischen Untersuchungen angestrebten Verbindungen sind in **Abb. 127** dargestellt.

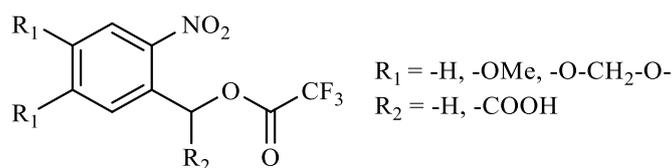


Abb. 182: Schematische Darstellung der 2-Nitrobenzyl-trifluoroacetate

Dabei handelt es sich um *caged* TFA von der klassischen (**NB_F**), der Veratryl- (**DM-NB_F**) und Piperonyl-Schutzgruppe (**MB-NB_F**), sowie ihrer α -carboxylierten Derivate (**αC**).

3.7.1. Darstellung der *caged* TFA

3.7.1.1. Synthese und Syntheseversuche von (2-Nitrobenzyl)-trifluoracetate

Um die in **Abb. 127** dargestellten Verbindungen zu erhalten, werden anhand von **3** verschiedene Synthesestrategien getestet. Dabei wird (2-Nitrobenzyl)-trifluoracetat (**NB_F**) erhalten. Es wird auf den Einsatz von Trifluoressigsäurechlorid analog zu der Acetylierung von **NB** mit Acetylchlorid verzichtet, da dieses Edukt gasförmig ist und damit unnötige präparative Schwierigkeiten und Kosten verbunden wären. Die Synthesestrategien erfolgen ausgehend von Trifluoressigsäure (TFA) mit Hilfe von Kobalt(II) oder Silica Gel und Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) mit und ohne Pyridin.

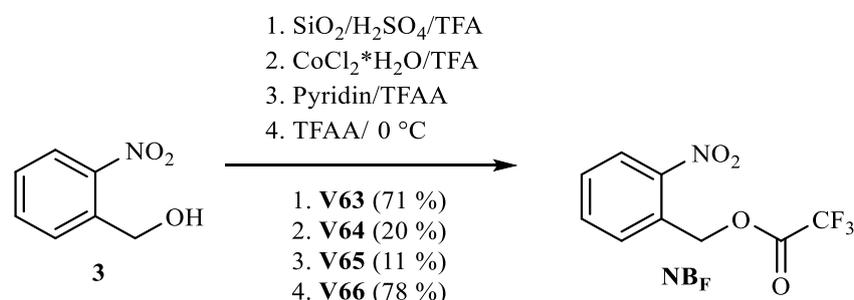


Abb. 183: Synthesestrategien zur Darstellung von (2-Nitrobenzyl)-trifluoracetat

Der erste Darstellungsversuch erfolgt nach *G. Nascimento*^[146]. Bei der Synthese lässt man einen Überschuss an Carbonsäure mit katalytischen Mengen Schwefelsäure an Kieselgel einwirken. Dabei kommt es an den Hydroxy-Gruppen des Kieselgels zur Anhydrid-Bildung mit der Carbonsäure. Anschließend wird dieses zur Lösung des 2-Nitrobenzylalkohols **3** zugegeben. Abweichend von der Vorschrift wird Kieselgel 60 (Macherey-Nagel) mit einer Größe von 40 – 63 mm anstelle von 70 – 200 mm verwendet. Die Synthese erfolgt bei RT über Nacht und es werden Ausbeuten von 71 % erhalten (**V63**). Der Kobalt(II)-katalysierte Ansatz erfolgt bei 60 °C für 4 h. Es kann nur ein Teilumsatz im ¹H-NMR-Spektrum von 50 % festgestellt werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung kann das Produkt mit einer Ausbeute von 20 % erhalten werden (**V64**). Die Darstellung mit Hilfe von Pyridin und TFAA erfolgt zunächst mit einem Überschuss von 1.3 eq an TFAA bei 40 °C für 4.5 h. Es kann nur ein geringer Umsatz detektiert werden. Deswegen wird ein zweifacher Überschuss an TFAA verwendet und für 5 d gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung kann das Produkt mit einer Ausbeute von 11 % erhalten werden (**V65**). Obwohl TFAA ein Anhydrid hoher Reaktivität ist, wird angenommen, dass die geringen Ausbeuten kinetisch bedingt sind, da bei längerer Reaktionszeit ein größerer Umsatz beobachtet wird. Deshalb werden die Ansätze jeweils für 4 h einmal bei 80 °C

3. Hauptteil

und bei 115 °C in der Mikrowelle erwärmt. Dabei kann kein Produkt erhalten werden. Bei der Erwärmung auf 115 °C kann die Freisetzung von Gasen beobachtet werden, welche vermutlich Kohlenstoffdioxid und Fluoroform sind, da diese auch bei der Erwärmung von Natriumtrifluoracetat auf 140 °C in DMF als Zerfallsprodukte entstehen.^[122, 123] Da das Erwärmen und auch unterschiedliche Reaktionsdauern zu keiner deutlichen Umsatzsteigerung führten, wird angenommen, dass es kein kinetisches Problem ist, sondern dass es zur Hydrolyse von **NB_F** bei der wässrigen Aufarbeitung durch Pyridin kommt. Deshalb wird der Alkohol unter inerten Bedingungen mit abs. Diethylether als Lösemittel ohne Pyridin bei 0 °C umgesetzt. Dabei wird nach 3 h das Produkt rein mit einer Ausbeute von 78 % erhalten (**V66**).

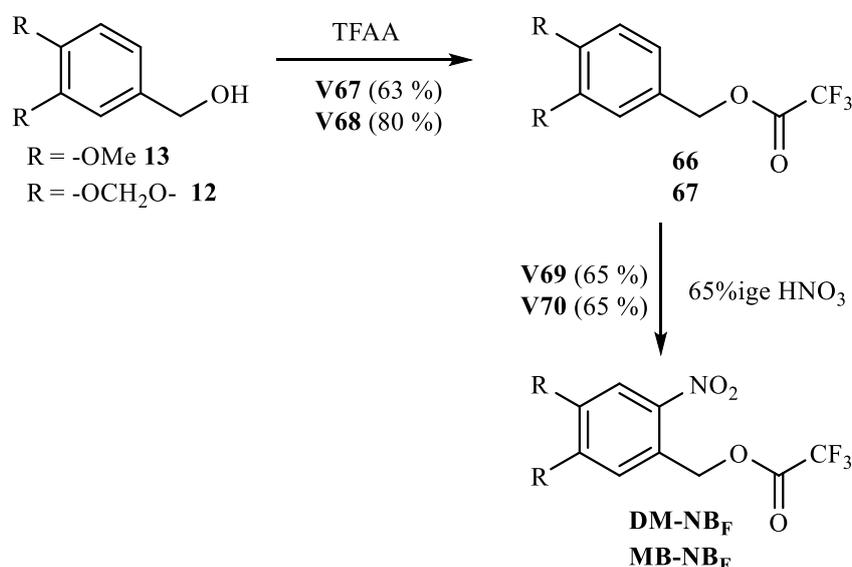


Abb. 184: Syntheschema zur Darstellung von **DM-NB_F** & **MB-NB_F**

Da nur die erste Darstellung mit Kieselgel und TFA und die vierte Synthese mit TFAA gute Ausbeuten erzielen, werden analog dazu die nicht nitrierten ringsubstituierten Verbindungen umgesetzt.

Zunächst wird die Darstellungsvariante mit Kieselgel und TFA getestet. Diese erreicht bei **NB_F** eine Ausbeute von 71 %. Bei den Edukten 3,4-Dimethoxybenzylalkohol **13** und 3,4-Methylenbisoxymethylbenzylalkohol **12** kann kein Produkt isoliert werden. Da es sein kann, dass sowohl Produkt als auch Edukt am polaren, oberflächenaktiven Kieselgel stark adsorbiert werden, wird ein Ansatz nach der Reaktion abfiltriert und das Kieselgel in Ethanol suspendiert. Dadurch soll die Wechselwirkung zwischen Produkt und Kieselgel aufgebrochen und das Produkt gelöst werden. Auch hierbei kann kein Produkt isoliert werden.

Daher wird die alternative Darstellung der Verbindungen mit TFAA in Diethylether getestet. Für die Verbindung **66** kann eine Ausbeute von 63 % und für **67** eine Ausbeute von 80 % erzielt

werden (**V67** & **V68**). Die Nitrierung der Verbindungen erfolgt unter Einsatz von 65%iger Salpetersäure bei 0 °C. Die Ausbeuten liegen für beide Verbindungen **DM-NB_F** und **MB-NB_F** bei 65 % (**V69** & **V70**). Des Weiteren konnte im zeitlichen Verlauf von mehreren Wochen eine Hydrolyse und Zersetzung der dargestellten *caged* TFA beobachtet werden. Deshalb werden alle Benzyl-trifluoracetate kühl, trocken und luftgeschützt gelagert. Die leichtere Hydrolyse der Ester kann mit dem geringeren pK_S-Wert des TFA im Vergleich zu Essigsäure erklärt werden.

3.7.1.2. Syntheserversuche der (α -Carboxy-2-nitrobenzyl)-trifluoracetate

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Verbindungen **NB_F**, **MB-NB_F** und **DM-NB_F** dargestellt. Wie auch bei den Untersuchungen zu den Lösemittelleffekten in **Kap. 3.1** sollen hier die jeweiligen α -carboxylierten Derivate der Verbindungen dargestellt werden. Da es sich bei den α -Carboxy-2-nitrobenzylalkoholen um Verbindungen handeln, welche eine andere Reaktivität als die α -unsubstituierten Verbindungen haben, wird zunächst eine Umsetzung mit TFAA nur mit 2-Hydroxy-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)essigsäure **11** durchgeführt. Dabei soll 2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)-2-trifluoracetoxyessigsäure **α C-MB-NB_F** hergestellt werden.

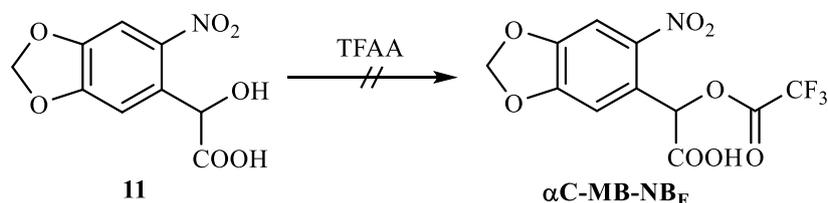


Abb. 185: Syntheschema zur Darstellung von **α C-MB-NB_F**

Das Edukt löst sich nicht in Diethylether. Nach 2 h Reaktionszeit und nach der wässrigen Aufarbeitung wird ein Gemisch aus Produkt und Edukt von ca. 1:0.4 erhalten. Daraufhin werden die Reaktionsparameter variiert. Es wird aufgrund der mangelnden Löslichkeit des Edukts sowohl abs. THF als auch Dichlormethan als Lösemittel getestet, die Menge an TFAA variiert, die Reaktionszeit deutlich verlängert und 4-(*NN*-Dimethylamino)pyridin (DMAP) als Katalysator zugegeben. Nach der Aufarbeitung werden nur Gemische oder nur das Edukt erhalten. Wenn die Reaktion mit einem 20fachen Überschuss an TFAA und Diethylether als Lösemittel für 2 h bei 0 °C durchgeführt wird und im Anschluss das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wird, so kann im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes ein vollständiger Umsatz zum Produkt nachgewiesen werden. Bei der folgenden wässrigen Aufarbeitung kann die Hydrolyse

3. Hauptteil

der Verbindung nachgewiesen werden und es kommt zur Bildung der Ausgangsverbindung **11** (Abb. 186).

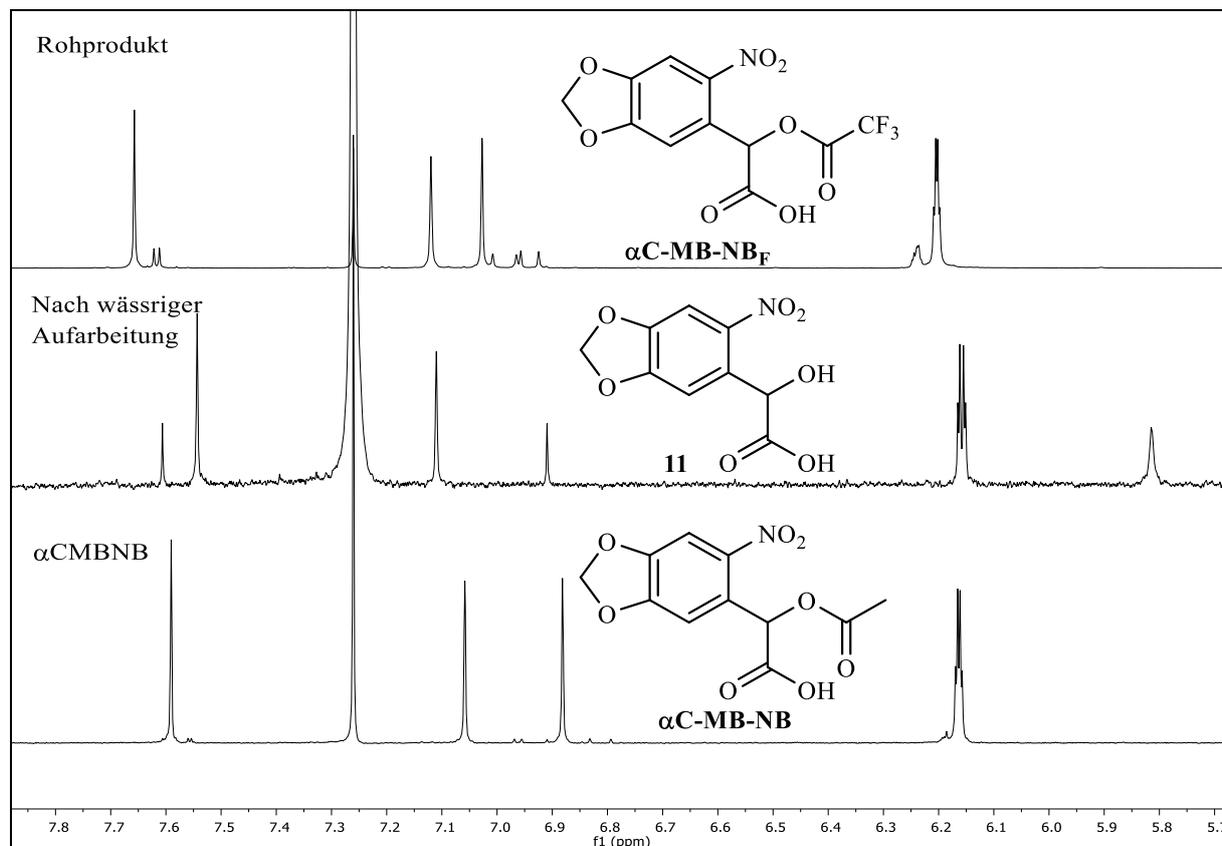


Abb. 186: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukt $\alpha\text{C-MB-NB}_F$, des Edukts und $\alpha\text{C-MB-NB}$ in CDCl₃

Die Darstellung des Produkts $\alpha\text{C-MB-NB}_F$ erkennt man an der starken Verschiebung des Benzylprotons von 5.8 ppm nach 7.0 ppm. Die spektroskopischen Daten der Verbindung nach der wässrigen Aufarbeitung sind identisch mit denen des Edukts **11**. Dabei ist anzumerken, dass es sich bei den Signalen bei 7.6 & 6.9 ppm um Rotationsseitenbanden des Chloroforms (105 Hz) handelt. Diese sind so stark, da die Löslichkeit des Edukts in Chloroform sehr schlecht ist, es aber hier aus Gründen der Vergleichbarkeit trotzdem als Lösemittel gewählt wird. Um zu beweisen, dass es sich bei dem Rohprodukt um die Zielverbindung handelt, wird dieses mit dem Spektrum von $\alpha\text{C-MB-NB}$ verglichen. Es ist zu erkennen, dass sich die Lage der Signale der Protonen am Aromaten und insbesondere des Benzylprotons gleichen. Die Tieffeldverschiebung des Benzylprotonsignals ist mit der Entschirmung durch TFA zu erklären.

Eine säulenchromatographische Reinigung mit Kieselgel des Rohproduktes $\alpha\text{C-MB-NB}_F$ ist aufgrund der hohen Polarität der Verbindung nicht möglich. Um die Wechselwirkung der Verbindung mit dem Kieselgel aufzubrechen, müssen Alkohole als Laufmittel verwendet werden, welche zur Hydrolyse des Esters führen. Die Hydrolyseempfindlichkeit wird wahrscheinlich

durch die Carboxy-Gruppe in α -Position gesteigert. Dies wird ebenfalls für das nicht ringsubstituierte als auch das dimethoxy-substituierte Derivat gelten. Aufgrund der mangelnden Hydrolysestabilität, Reinigungsmöglichkeit und Reinheit sowie einer schwierigen Abgrenzung bei der folgenden Bestrahlung mit dem photolytischen Abbau und der Hydrolyse wird auf weitere Darstellungsversuche der (α -Carboxy-2-nitrobenzyl)-trifluoracetate verzichtet.

3.7.2. Photochemische Charakterisierung der *caged* TFA

3.7.2.1. Spektroskopische Untersuchungen der *caged* TFA

In **Abb. 187** sind die absorptionsspektroskopischen Daten der *caged* TFA graphisch dargestellt. Diese werden mit den *caged* Acetaten aus **Kap. 3.1.5** verglichen.

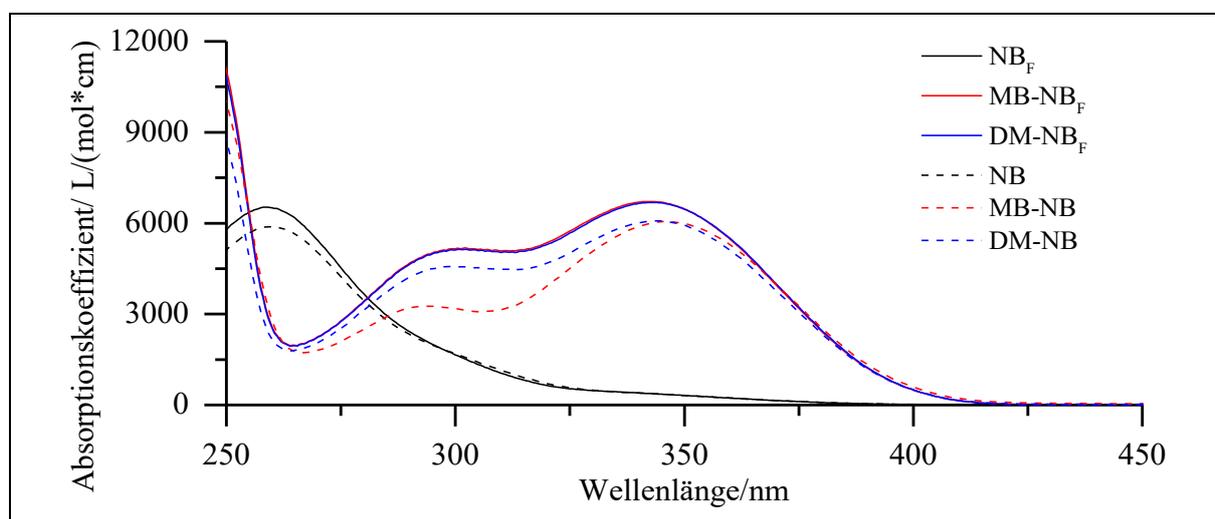


Abb. 187: Absorptionsspektren von *caged* TFA und *caged* Acetate in Acetonitril

Die Absorptionsspektren der *caged* TFA ähneln stark denen der *caged* Acetate. Dies wird auch erwartet, da der Ester nicht am Aromaten hängt und die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der beiden Ester sich nur schwach auf den Aromaten auswirken können. Die Absorptionskoeffizienten von **MB-NB_F** und **DM-NB_F** betragen im bathochromen Maximum 6700 L/(mol*cm). Dies sind ca. 600 L/(mol*cm) mehr als bei den unfluorierten Derivaten. Hervorzuheben ist, dass das Veratryl- und das Piperonyl-Derivat des TFA einen identischen Absorptionsverlauf besitzen.

Tab. 83: Absorptionskoeffizient, Lage des Absorptionsmaximums und Absorption in Acetonitril bei 385 nm im NMR-Röhrchen

	ϵ_{385} [L/(mol*cm)]	Absorptions- maximum/nm	Absorption ^a
NB_F	58.5	259	0.041
MB-NB_F	1761	342.5	0.797
DM-NB_F	1789	342.5	0.807

a) Absorption wird aus der Absorbanzmessung im NMR-Röhrchen bestimmt.

Der Absorptionskoeffizient bei 385 nm ist wie immer beim unsubstituierten 2-Nitrobenzyl-Derivat **NB_F** deutlich niedriger als bei den ringsubstituierten Verbindungen. Da die Bestrahlung der Verbindungen im NMR-Röhrchen erfolgt, wird die Absorption der Lösungen aus der Absorbanz im NMR-Röhrchen bei den Absorptionmessungen bestimmt. Die Absorption des unsubstituierten Derivats ist mit nur 4 % sehr gering. Dies liegt am niedrigen Absorptionskoeffizienten, der geringen Konzentration und dem Innendurchmesser des NMR-Röhrchens von nur 4.2 mm. Die beiden substituierten Verbindungen absorbieren ca. 80 % des eingestrahnten Lichts.

3.7.2.2. Bestrahlungsexperimente der *caged* TFA

Für die Bestrahlungsexperimente werden 1 mM Lösungen des jeweiligen *caged* TFA in undeutertem Acetonitril hergestellt. Dem Lösemittel Acetonitril werden 0.75 mL Trichlorfluormethan auf 25 mL Lösemittel zugegeben, um das Referenzieren des Spektrums auf das Signal im ¹⁹F-NMR zu ermöglichen. Da das NMR-Spektrometer auf die Deuterium-Signale lockt, kann auf deuterierte Lösemittel als interner Standard nicht vollständig verzichtet werden. Der Lock wird benötigt, damit das Magnetfeld, während des Experiments justiert werden kann. Deswegen werden Kapillarröhrchen zur Schmelzpunktbestimmung mit Deuteriumoxid gefüllt, verschmolzen und vor der Messung in die Probe gegeben (**Abb. 188**). Die Kapillarröhrchen sind so wiederverwendbar.

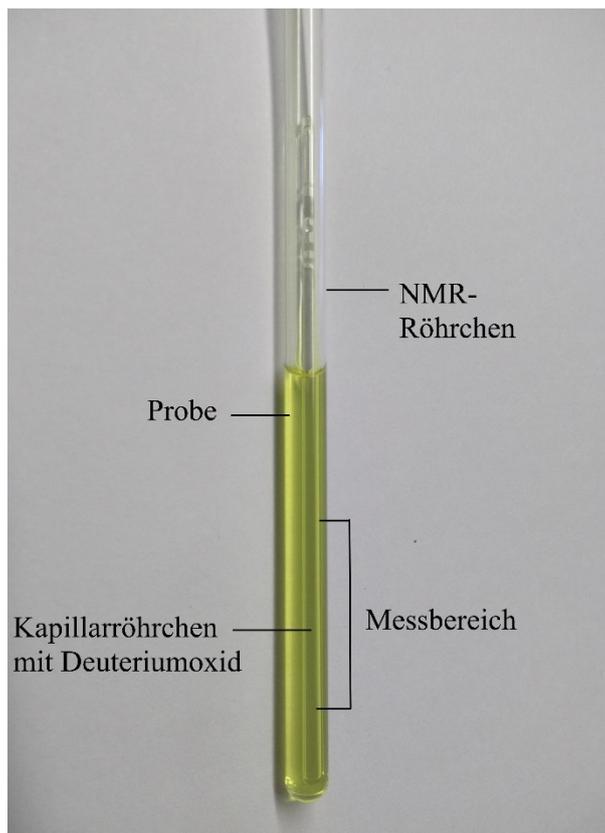


Abb. 188: Befülltes NMR-Röhrchen mit internem Deuterium-Standard

Da die Kapillarröhrchen einen geringen Innendurchmesser besitzen und damit nur eine geringe Menge Lösemittel aufnehmen können, wird ein Lösemittel mit einer hohen Deuteriumdichte verwendet. Die Deuteriumdichte ist bei Deuteriumoxid aufgrund der geringen Molmasse und des hohen Deuteriumanteils an der Molekülmasse am höchsten. Ein alternativer Ansatz zum Kapillarröhrchen wäre der Zusatz von geringen Mengen an deuterierten Lösemittel zum normalen Lösemittel. Dadurch könnte auch der Verbrauch an deuterierten Lösemittel stark gesenkt werden. Dies wird hier nicht untersucht.

Die Probenvorbereitung und Auswertung erfolgt analog zu **Kap. Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** Am Ende der Bestrahlung wird vor Messung im ^{19}F -NMR-Spektrometer die mit Deuteriumoxid gefüllte Kapillare dem NMR-Röhrchen hinzugefügt. Das Signal des Trichlorfluormethan wird auf 0 ppm referenziert.

3. Hauptteil

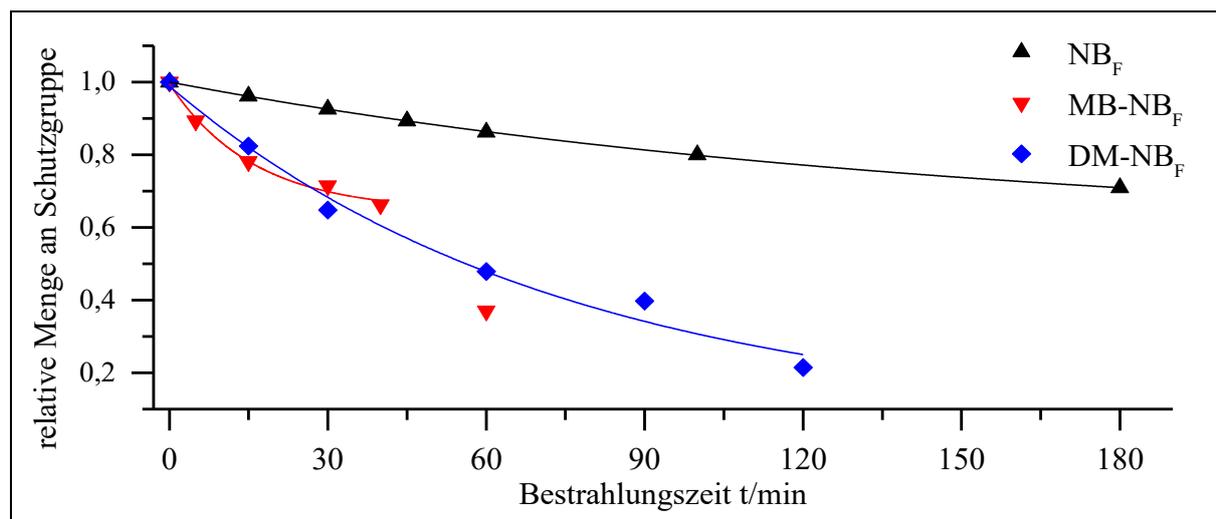


Abb. 189: Graphische Auftragung des photolytischen Abbaus der *caged* TFA bei 385 nm in Acetonitril

In **Abb. 189** ist zu erkennen, dass der photolytische Abbau der *caged* TFA für das unsubstituierte Derivat **NB_F** im NMR-Röhrchen am langsamsten ist. Selbst nach einer Bestrahlungsdauer von 180 min wird nur eine Photolyse von 29 % beobachtet. Für **DM-NB_F** & **MB-NB_F** wird dieser Wert schon nach 27 min erreicht. Bei **MB-NB_F** wird jedoch nach kurzer Zeit eine deutliche Abnahme der Photolyserate beobachtet. Beim Wert bei 60 min handelt es sich um einen Ausreißer, welcher nicht in den Fit einbezogen wird. Auch durch Wiederholungen der Bestrahlung kann bei 60 min oder längeren Zeiten kein besseres Ergebnis erzielt werden. Dies liegt daran, dass das Signal im ¹⁹F-NMR-Spektrum für das Acetat bei fortgeschrittener Belichtungsdauer stark verbreitert ist. Dies führt zu einem sehr großen Fehler bei der Bestimmung der Signalverhältnisse und dies resultiert in einer starken Abnahme der Signalintensität.

Tab. 84: Daten zum photolytischen Abbau der *caged* TFA bei 385 nm in Acetonitril

	R ²	A ₁	t ₁ /min	f'(0)/ 10 ⁻³ min ⁻¹	y(t= 40 min)
NB_F	0.9998	0.42	153	-2.73	90 %
MB-NB_F	0.9749	0.35	15.9	-22.0	67 %
DM-NB_F	0.9656	0.87	74.4	-11.7	60 %

Die Messergebnisse in **Tab. 84** verdeutlichen die starken Unterschiede in der Abbaurate. Der Abbau von **NB_F** ist ca. 4mal kleiner als von **DM-NB_F** und 8mal kleiner als von **MB-NB_F**. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der Signalverbreiterung nach längerer Belichtungszeit die Zerfallsrate von **MB-NB_F** mit einem größeren Fehler behaftet ist. Dies könnte den relativ großen Unterschied in der Photolyserate der beiden bathochromen Schutzgruppen erklären. Mit Hilfe

der gewonnen Messergebnisse (**Tab. 83**, **Tab. 66**) kann die Quantenausbeute bestimmt werden. Dabei wird die Quantenausbeute von **NB_F** aus **Kap. 3.5.2.2** als relative Referenz verwendet.

Tab. 85: Absorption, Abbaugeschwindigkeit und Quantenausbeute der *caged* TFA bei 385 nm in Acetonitril

	Absorption ^a	f'(0)/ 10 ⁻³ min ⁻¹	Quanten- ausbeute
NB_F	0.041	-2.73	0.6 %
MB-NB_F	0.797	-22.0	0.2 %
DM-NB_F	0.807	-11.7	0.1 %

a: Absorption wird aus der Absorbanzmessung im NMR-Röhrchen bestimmt

Bei den unfluorierten Acetaten liegen die Quantenausbeuten für die Verbindungen **NB** bei 7.4 %, für **MB-NB** bei 1.0 % und für **DM-NB** bei 0.7 % (vgl. **Kap.3.1.4**). Die Quantenausbeute aller *caged* TFA ist deutlich geringer als die der unfluorierten Acetate. Die Quantenausbeuten betragen für **NB_F** 0.6 %, für **MB-NB_F** 0.2 % und für **DM-NB_F** 0.1 %. Die Quantenausbeute von **NB_F** ist um einen Faktor von 12 geringer als von **NB**. **NB** und **NB_F** besitzen jeweils die höchste Quantenausbeute und die 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl-Derivate **DM-NB** und **DM-NB_F** die niedrigste. Dies würde die Reihung der Schutzgruppen nach ihrer Quantenausbeute nicht verändern.

$$\Phi(\mathbf{NB}) > \Phi(\mathbf{MB-NB}) > \Phi(\mathbf{DM-NB})$$

$$\Phi(\mathbf{NB}_F) > \Phi(\mathbf{MB-NB}_F) > \Phi(\mathbf{DM-NB}_F)$$

Damit kann beobachtet werden, dass die Abgangsgruppe TFA die Quantenausbeute aller Schutzgruppe erniedrigt. Ob Abgangsgruppen generell die Quantenausbeuten von verschiedenen Schutzgruppen in die gleiche Richtung beeinflussen, kann dadurch nicht allgemein gezeigt werden.

Abschießend kann gesagt werden, dass die Bestimmung im ¹⁹F-NMR-Spektrum im Gegensatz zum ¹H-NMR-Spektrum eine Vielzahl von Vorteilen besitzt wie der ökonomische Zugriff auf alle Lösemittel, ein günstiges Signal-Rausch-Verhältnis und keine Überlagerung mit Signalen des Lösemittels oder Wasserresten. Dem gegenüber stehen einige Nachteile. Die Synthese der *caged* TFA ist aufgrund der höheren Hydrolyseempfindlichkeit aufwendiger und die Stabilität der Proben ist bei RT gering. Bei 4 °C besitzen die ungelösten Schutzgruppen jedoch eine Haltbarkeit von > 4 Monaten. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit ist die Synthese der α-Carboxy-Derivate nicht möglich. Die geringere Quantenausbeute bedeutet auch, dass die Schutzgruppen länger belichtet werden müssen. Trifluoressigsäure und die jeweiligen Ester sind für Mensch und Umwelt im Gegensatz zu den Acetaten toxisch. Wenn der Zerfall von Schutzgruppen mit Hilfe des NMRs nachverfolgt werden soll, dann überwiegen die Vorteile der *caged*

3. Hauptteil

TFA, sofern ihre Synthese möglich ist. Bei Verwendung anderer Analysemethoden gehen alle Vorteile verloren und es stehen nur die Nachteile dem gegenüber.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung von 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen. Die dargestellten Verbindungen wurden systematisch auf verschiedene Einflussgrößen auf ihren photochemischen Zerfall untersucht.

1. Untersuchungen von Lösemittelleffekten in der Photolyse von Schutzgruppen

Die Photolyse wird vom Absorptionskoeffizienten und der Quantenausbeute bestimmt. Da Lösemittel diese Eigenschaften beeinflusst, wurde ein Fokus auf die Untersuchung der Lösemittelleffekte auf die Photolyse gelegt. Daher befasste sich der erste Teil der Arbeit mit dem Einfluss von Lösemitteln verschiedener Polarität auf die Photolyse diverser 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen. Die elf untersuchten Lösemittel wurden anhand der E_T^N -Skala nach *C. Reichardt*^[41] so ausgewählt, dass ein weiter Lösemittelpolaritätsbereich abgedeckt wird. Es wurden sowohl protische als auch aprotische Lösemittel verwendet.

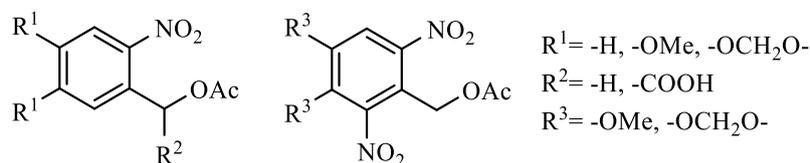


Abb. 190: Schematische Darstellung der untersuchten Schutzgruppen

Die in **Abb. 190** dargestellten Schutzgruppen wurden mit Hilfe bekannter Synthesen in guten Ausbeuten hergestellt. Eine zur Acetylchlorid und Pyridin alternativen Acetylierung der Benzylalkohole zur Darstellung der Zielverbindungen mit Essigsäureanhydrid und Phosphorsäure stellt eine schnelle, effiziente Methode dar, welche gute bis sehr gute Ausbeuten liefert. Insbesondere bei der Darstellung der α -carboxylierten Schutzgruppen ist diese Methode der klassischen Synthese mit Acetylchlorid vorzuziehen.

Die Absorption und die Quantenausbeute der Photolyse der Schutzgruppen zeigen Lösemittelleffekte (**Abb. 191**). Alle Verbindungen zeigen eine kleine positive Solvatochromie. Für **MB-DNB** kann dadurch die Lage des bathochromen Absorptionsmaximum von 345 bis 361 nm

verschoben werden. Die Quantenausbeuten der Photolyse für die untersuchten Schutzgruppen ändern sich dabei um einen Faktor von 5 bis 20 für verschiedene Lösemittel.

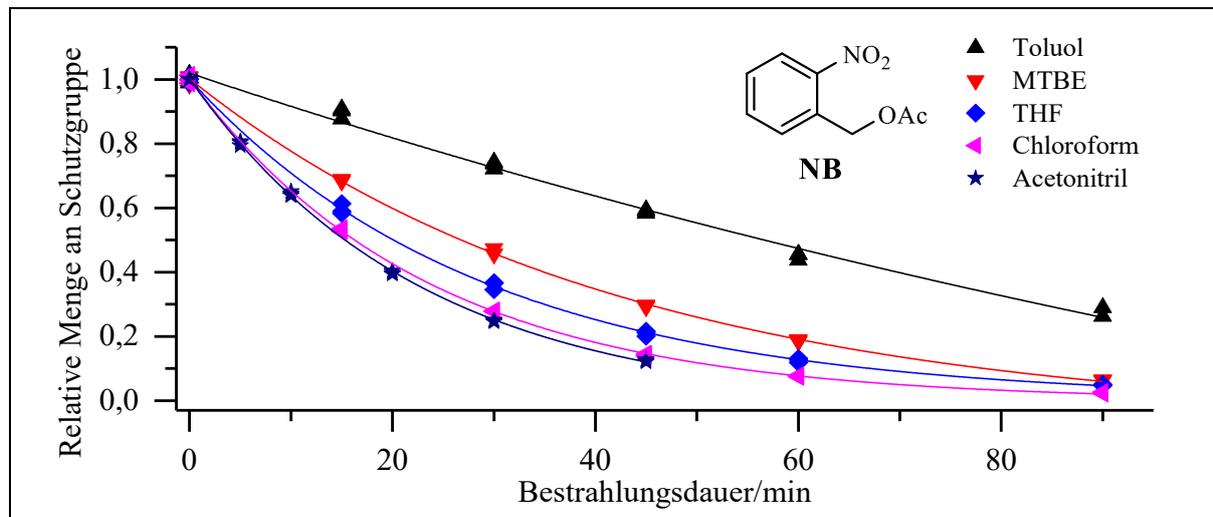


Abb. 191: Darstellung der Photolyse von NB in ausgewählten Lösemitteln

Bei der klassischen Schutzgruppe NB wird eine mit der Lösemittelpolarität steigende Quantenausbeute beobachtet. Bei den bathochrom absorbierenden Schutzgruppen MB-NB, DM-NB und MB-DNB wird dagegen aufgrund von *State Switching* eine Reduktion der Quantenausbeute beobachtet. Bei den Dinitro-Derivaten wird die höchste Quantenausbeute in THF und bei α C-MB-NB und α C-DM-NB in Chloroform nachgewiesen.

2. Chromatische Orthogonalität

Aufbauend auf dem ersten Teil der Arbeit wurde im zweiten Teil die chromatische Orthogonalität der Schutzgruppen untersucht. Dabei wurden bimolekulare Mischungen von NB mit jeweils einer anderen Schutzgruppen betrachtet. Anhand der im ersten Teil der Arbeit gesammelten Daten wurden optimale Lösemittel-Wellenlängen-Kombinationen ermittelt, bei denen eine maximale Selektivität zugunsten des einen oder anderen Bestandteils der Mischung erwartet wurde. Durch Variation von Lösemittel und Bestrahlungswellenlänge ist es möglich die Photolyse der Verbindungen zu steuern. So ist es möglich sowohl die eine als auch die andere Schutzgruppen gezielt abzuspalten. Bei den Mischungen von NB mit DM-NB und den Dinitro-Derivaten wird eine chromatische Orthogonalität erreicht (Abb. 192). Bei den anderen Verbindungspaaren wird eine Komponente selektiv und die andere bevorzugt abgebaut.

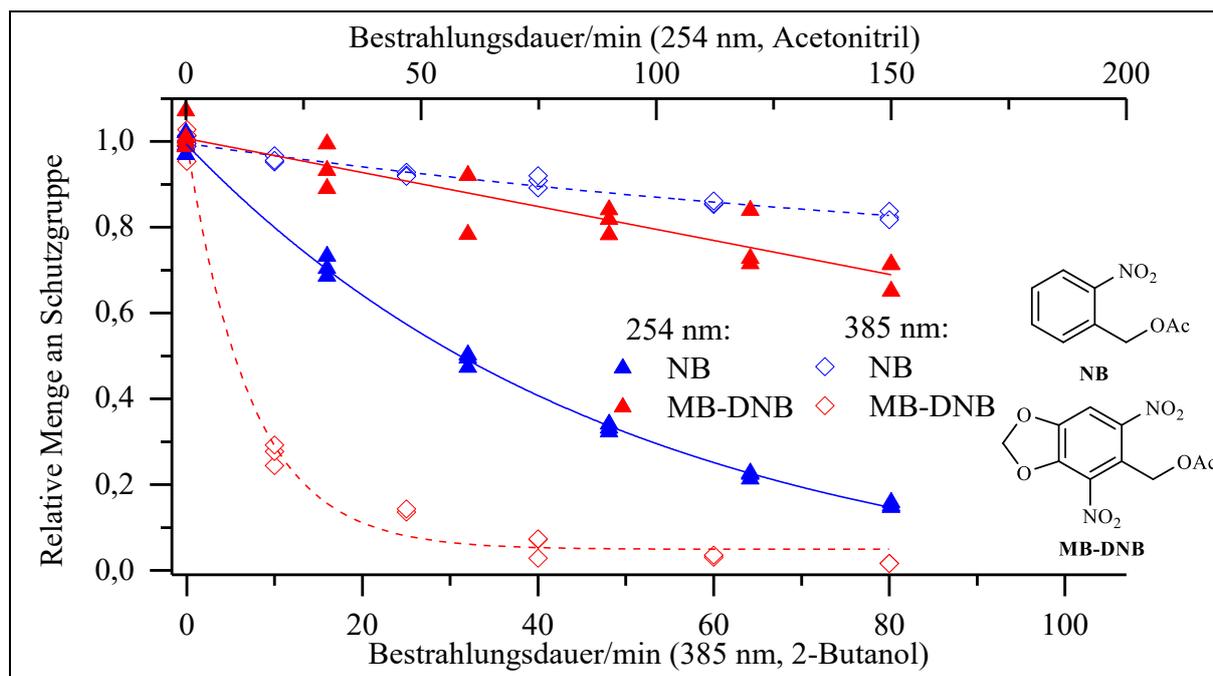


Abb. 192: Bestrahlungsexperimente von NB und MB-DNB in Konkurrenz

3. Darstellung und Charakterisierung von 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzy-Schutzgruppen

Um die Selektivität weiter zu steigern, wird versucht die Bathochromie im Vergleich zu **DM-NB** weiter zu erhöhen (**Abb. 193**). Dafür wurde im dritten Teil der vorliegenden Arbeit eine neuartige 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzy-Schutzgruppe **pDM-NB** sowie das α -carboxylierte Derivat **α C-pDM-NB**, welche eine höhere Quantenausbeute besitzt, hergestellt.

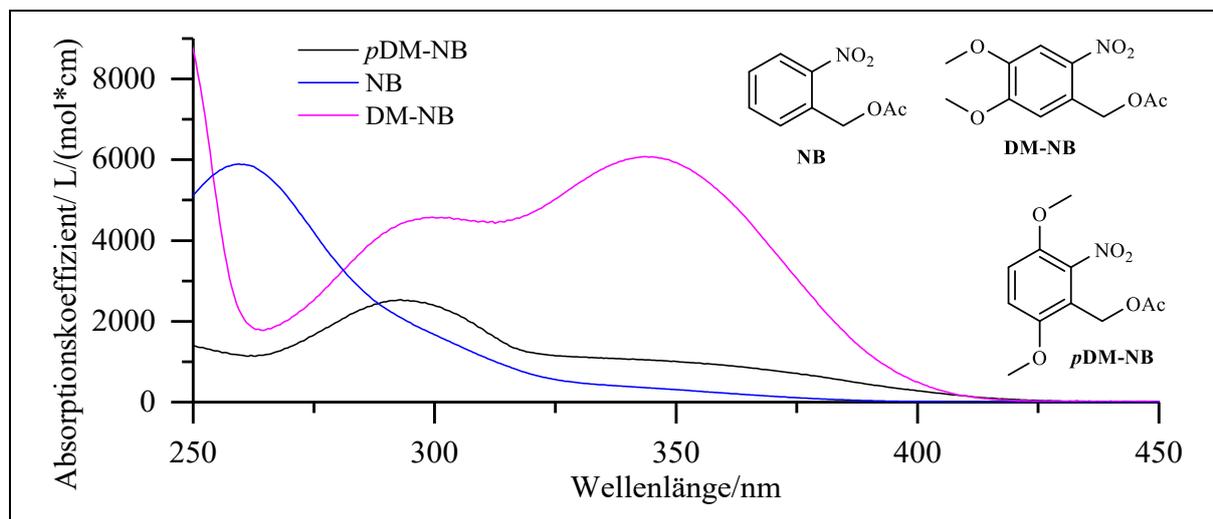


Abb. 193: Absorptionsspektren von **pDM-NB**, **α CpDM-NB**, **NB** und **DM-NB** in Acetonitril

Das Ziel, eine bathochromere Absorption durch ein anderes Substitutionsmuster im Vergleich zu **DM-NB** zu generieren, konnte entgegen anderer Erwartungen basierend auf publizierten

4. Zusammenfassung

Ergebnissen nicht erreicht werden.^[75, 76] Die Quantenausbeute der Photolyse von **α C-*p*DM-NB** ist mit der von **α C-DM-NB** vergleichbar. Die Quantenausbeute von ***p*DM-NB** ist sehr gering. Es hat sich gezeigt, dass der Einsatz von ***p*DM-NB** als Schutzgruppe keine Vorteile im Vergleich zu **DM-NB** bietet.

4. Synthese und Charakterisierung von amino-substituierten 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen

Um die Selektivität des Abbaus möglicherweise mit Hilfe des pH-Werts zu steuern, wurde im vierten Teil der Arbeit eine neuartige Anilin-basierte Schutzgruppe **ANB** untersucht. Es wurden verschiedene Versuche zur Darstellung von **ANB** diskutiert.

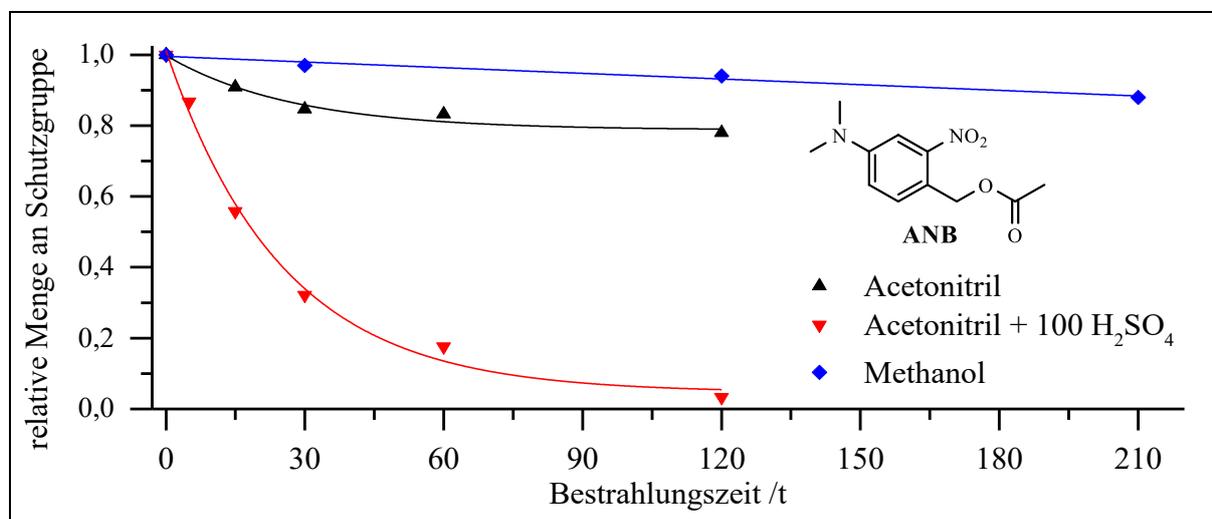


Abb. 194: Photolyse von ANB

ANB zeigt aufgrund eines CT die erwartete geringe photochemische Reaktivität in Acetonitril und Methanol. Die Aktivierung der Schutzgruppe ist durch Protonierung mit Schwefelsäure möglich. Dadurch wird die Ausbildung des CTs unterdrückt. Durch Protonierung kann die Quantenausbeute in Acetonitril von 0.4 % auf 23 % gesteigert werden und stellt eine Schaltbarkeit der Reaktivität dar. Der pK_S -Wert von **ANB** konnte mit Hilfe von absorptionspektroskopischen Untersuchungen in Acetonitril ermittelt werden.

5. Synthese und Charakterisierung von *caged Acids*

Ein Nebenaspekt der Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von neuartigen *caged Acids*. Diese wurden z.T. mit guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt. Dabei wurde auch erstmalig die Fähigkeit der Schutzgruppe untersucht, Halogenwasserstoffe, Blausäure und Stickstoffwasserstoffsäure abspalten zu können. Die Verbindungen könnten Anwendung in der Krebstherapie und Biophysik finden.

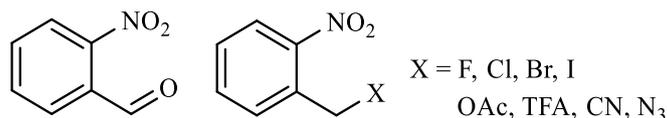


Abb. 195: Schematische Darstellung der *caged Acids*

Alle *caged Acids* bis auf **NBCN** konnten erfolgreich gespalten werden. Die Quantenausbeuten reichen dabei von 0.6 % für **NB_F** bis 37 % für **NBN₃**. Die Photolyse der photolabilen Azid-Gruppe konnte mit Hilfe von GC-MS und ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen ausgeschlossen werden. Es wurden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen durch Untersuchung der *caged Acids* abgeleitet.

6. Synthese und Charakterisierung von α -substituierten Schutzgruppen

Der sechsten Teil der Arbeit beschäftigte sich mit den Untersuchungen zum Einfluss von α -Substituenten auf die Photolyse von (2-Nitrobenzyl)-acetat. Die Synthesen der α -substituierten Verbindungen erfolgten dabei hauptsächlich ausgehend von 2-Nitrobenzaldehyd. Dabei wurde eine Vielzahl neuer α -substituierter Schutzgruppen erstmalig mit guten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt. Da das Cyanid-Ion aufbauend auf den vorangegangenen Ergebnissen keine Abgangsgruppe darstellt, konnte die Cyano-Gruppe als α -Substituent eingeführt werden.

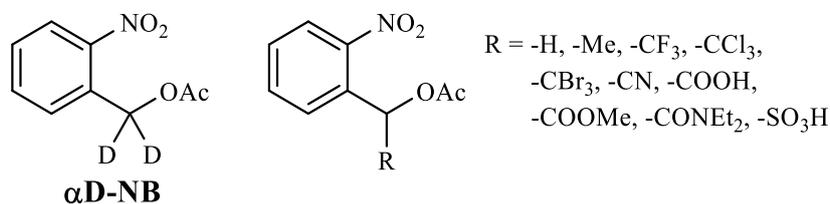


Abb. 196: Schematische Darstellung der α -substituierten Schutzgruppen

Der Einfluss des α -Substituenten auf die Absorption der Verbindung ist erwartungsgemäß sehr gering, jedoch wird die Quantenausbeute stark beeinflusst. Die Quantenausbeuten reichen von 0.3 % bei **α CN-NB** bis 32 % bei **α M-NB**.

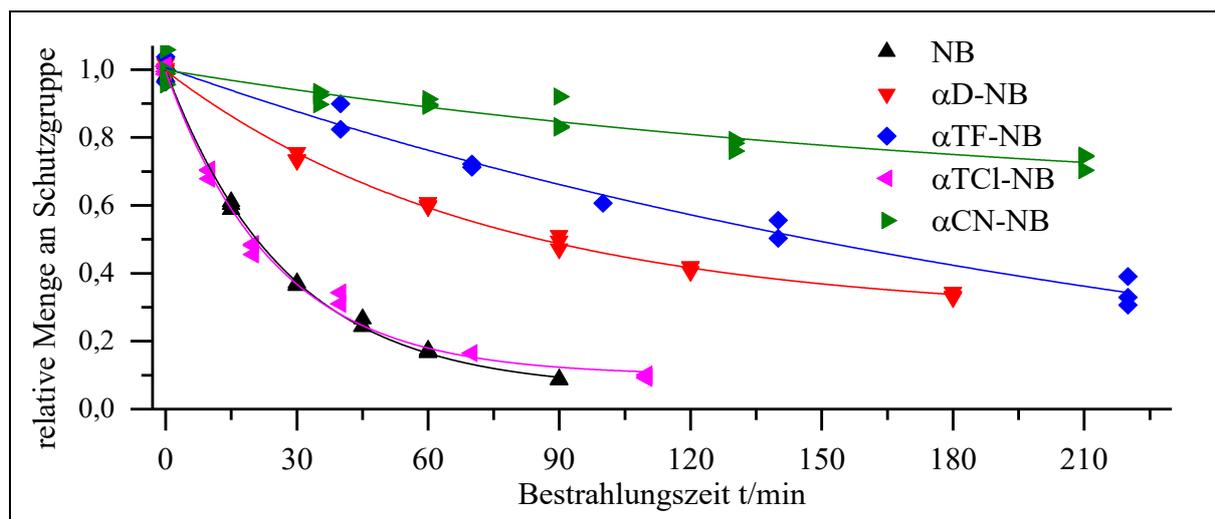


Abb. 197: Photolyse der α -substituierten Schutzgruppen

Die Quantenausbeute eines in α -Position deuterierten Derivats **α D-NB** liegt bei 1.8 %, anstelle von 7.4 % bei **NB**. Dies konnte nur mit Hilfe des primären kinetischen Isotopeneffekts erklärt werden, welcher einen Einfluss sowohl auf den H-Transfer aus dem S_1 als auch T_1 haben muss (s. **Abb. 5**). Deshalb wurde angenommen, dass die Reaktion aus dem S_1 über eine Energiebarriere verfügt. Bei den anderen Verbindungen wurde eine negative Korrelation zwischen der Quantenausbeute und dem Substituentenparameter σ_{para} nach Hammett gefunden, was mit der Stabilisierung des *aci*-Nitro-Tautomers durch Hyperkonjugation erklärt wurde. Dies stellt derzeit die beste Methode zur Prognose von Substituenteneinflüssen in α -Position dar.

7. Methodenentwicklung zur Abbaubestimmung mit dem ^{19}F -NMR-Spektrometer

Im siebten und abschließenden Teil der Arbeit wurde eine neue Methode getestet, um die Photolyse von Verbindungen mit Hilfe von ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu verfolgen. Diese hat im Gegensatz zur ^1H -NMR-Spektroskopie eine höhere Empfindlichkeit und es besteht kein Risiko von Signalüberlagerungen mit dem Lösemittel oder Wasserresten im Spektrum. Dafür wurden neuartige *caged* TFA hergestellt. Es wurden verschiedene Methoden zur Trifluoracetylierung getestet. Die Ausbeuten waren gut bis sehr gut. Die Darstellung von α -carboxylierten Derivaten war aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit des Trifluoracetats nicht möglich. Auf den Einsatz von deuteriertem Lösemittel bei den ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte verzichtet werden. Dabei wurde ein mit Deuteriumoxid gefülltes Kapillarröhrchen als interner Standard für die Kalibrierung des Geräts verwendet. Die Verfolgung der Photolyse mit Hilfe von ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchungen stellte sich als gute Alternative zur ^1H -NMR-Spektroskopie heraus.

In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl neuer Erkenntnisse gesammelt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen ergeben sich Fragestellungen, welche in Zukunft in weiteren Untersuchungen geklärt werden sollten.

Im ersten und zweiten Teil der Arbeit wurde die Photolyse in Abhängigkeit vom Lösemittel untersucht und die entdeckten Lösemittelleffekte genutzt, um eine chromatische Orthogonalität in bimolekularen Mischungen zu erreichen. Um die chromatische Orthogonalität zu erreichen, sollte insbesondere die Quantenausbeute der Photolyse der Verbindungen beeinflussbar sein. Bei den Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität (**Kap. 3.2.2.4**) wurde vermutet, dass **DM-DNB** stärker durch Sauerstoff gequenchet wird als **NB**. Systematische Untersuchungen zur Photolyse von 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen mit Begasung durch Sauerstoff und Stickstoff sollten durchgeführt werden. Durch Änderungen der Quantenausbeute könnten Schlüsse gezogen werden, wie hoch die Quantenausbeute über den Singulett- und Triplett-Zustand ist. Des Weiteren könnte die Sauerstoffsensitivität der Photolyse genutzt werden, um die chromatische Orthogonalität weiter zu steigern. Die Variation der Quantenausbeute könnte auch durch selektive Photosensibilisierung möglich sein. Hierfür könnten die von *T. Lechner* bei der Photolyse der Schutzgruppen untersuchten Thioxanthone untersucht werden. Ebenfalls wurde bei der chromatischen Orthogonalität immer **NB** in Konkurrenz zu einer bathochrom absorbierenden Verbindungen untersucht. Deshalb wäre es interessant die chromatische Orthogonalität zwischen den anderen Verbindungen zu untersuchen.

Die amino-substituierte Verbindung **ANB** besitzt, wenn die Verbindung durch Schwefelsäure protoniert wurde, eine hohe photochemische Quantenausbeute, wohingegen die nicht protonierte Verbindung unreaktiv ist. Die Schaltbarkeit der Verbindung könnte zum Gegenstand von Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität gemacht werden.

Die Untersuchungen zu den *caged Acids* ermöglichen nun die Freisetzung schwacher und starker anorganischer Säuren. Ihre Anwendung in der Medizin, ergänzend zu den Arbeiten von *M.J. Gdovin* ^[90], oder der *caged Halides* zur Untersuchung von zellulären Prozessen könnte

von Interesse sein. Deshalb wäre eine Erweiterung der Bibliothek der Verbindungen erstrebenswert. Für die Untersuchungen in der Krebstherapie wäre die Synthese von *caged* Fluoressigsäure interessant. Dieses besitzt im Gegensatz zu TFA eine hohe Zelltoxizität, da es im Citratzyklus eingebaut wird und auf der Stufe Citrat/cis-Aconit zur Enzymblockade führt^[147]. Die orale Toxizität liegt beim Menschen bei ca. $LD_{50} = 5 \text{ mg/kg}$ ^[148]. Die anderen Monohalogenessigsäuren sind alkylierend und haben ebenfalls eine enzymhemmende Wirkung. *E. Michelakis et.al* untersuchten Dichloressigsäure bei der Therapie von Krebszellen aus der Lunge, Brust und Gehirn.^[149] Die Untersuchung der *caged Acids* lieferte auch neue Erkenntnisse zum Einfluss der Abgangsgruppe auf die Photolyse. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Quantenausbeute des geschützten Acetats **NB** deutlich höher als die des Trifluoracetats **NB_F** ist. Es stellt sich die Frage, ob der Abfall der Quantenausbeute mit steigender Anzahl an Fluoratomen korreliert und dann auch für Chloressigsäure-Derivate zu beobachten ist.

Die Bibliothek der Verbindungen bei den α -substituierten 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen könnte durch weitere α -Substituenten erweitert werden, um weitere Informationen zum Einfluss des Substituenten auf die Photolyse zu erhalten. In dieser Arbeit wurde der Fokus auf den elektronischen Einfluss gelegt, jedoch könnten auch sterische Effekte eine Rolle spielen. Bei den elektronischen Effekten wurde der Hammett-Parameter verwendet. Insbesondere die Darstellung von α -Substituenten im Bereich des Hammett-Parameters von 0 bis 0.3 sollten durchgeführt werden. Hierfür würden sich substituierte Methyl-Gruppen anbieten wie Fluormethyl.

Die neuartig entwickelte Methode zur Verfolgung des photochemischen Abbaus mit Hilfe der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie sollte etabliert werden, da dies eine sinnvolle Ergänzung zu den anderen Methoden darstellt.

Experimententeil

6.1. Allgemeines

6.1.1. Geräte und Hilfsmittel

Folgende Analysegeräte und Materialien wurden zur Charakterisierung und Isolierung der dargestellten Verbindungen eingesetzt.

Kernresonanzspektroskopie:

¹H-NMR: 300 MHz, Bruker AV III-300

600 MHz, Bruker AV III-600

¹³C-¹H-NMR: 75 MHz, Bruker AV III-300

150 MHz, Bruker AV III-600

Dünnschichtchromatographie: Fa. Merck DC-Folien, Kieselgel 60 auf Aluminium, Fluoreszenz-Indikator F254

Säulenchromatographie: Kieselgel 60, 0.04-0.063 mm, Macherey-Nagel

Gaschromatographie: Shimadzu GC-2010

Schmelzpunktbestimmung: Büchi Melting Point B-540

Absorptionsspektroskopie: Perkin Elmer Lambda 19

Massenspektrometrie: GC/MS-System Thermo Finnigan Trace DSQ

IR-Spektroskopie: Bruker Vector 22

Bestrahlungsapparatur: Atlas Photonics Lumos 43 ($\lambda = 300, 320, 340, 360, 385, 405$ nm)

Sahlmann Photochemical Solutions LED (365 nm)

Grantzel Niederdruck-Quecksilberdampfampe
($\lambda = 254$ nm)

6.1.2. Gaschromatographie

Hardware

Es wurde ein Gaschromatograph der Firma Shimadzu, Modell GC-2010 verwendet. Es wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet.

Software

Für die Auswertung der erhaltenen Daten wurde eine Software der Firma Shimadzu benutzt.

Lab Solutions

GCsolution Postrun, Version 2.21.00SU1

Säule

Agilent DB-5ms

Säule: Filmdicke: 0.25 μm
Länge x Innendurchmesser: 30 m x 0.25 mm
Maximaltemperatur: 325 $^{\circ}\text{C}$
Seriennummer: US6816746H

Messbedingungen und Methode

Für die Analyse der Bestrahlungen in Acetonitril wurden folgende Methode verwendet.

Trägergas: Helium 5.0 der Firma ALPHAGAZTM

Druck: 0.56 bar

Methode 1:

Gradient: t = 0 bis 4 min: 110 $^{\circ}\text{C}$ – 190 $^{\circ}\text{C}$ (20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
t = 4 bis 6.3 min: 190 $^{\circ}\text{C}$ – 260 $^{\circ}\text{C}$ (30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
t = 6.3 min bis Ende: 260 $^{\circ}\text{C}$

Methode 2:

Gradient: t = 0 bis 4 min: 110 $^{\circ}\text{C}$ – 260 $^{\circ}\text{C}$ (20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
t = 7.5 min bis Ende: 260 $^{\circ}\text{C}$

Flussrate: 1.01 mL/min

Injektionsvolumen: 0.50 μL

Laufdauer: 8.2 – 10.8 min

6.2. Durchführung der Photolyseexperimente

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Methoden bei der Durchführung der Photolyseexperimente unterschieden. Diese werden im Folgenden als Methode A und Methode B bezeichnet. Die Methoden unterscheiden sich hinsichtlich des Gefäßes in dem die Bestrahlung durchgeführt wird und der Analysemethode zur Bestimmung des photochemischen Abbaus. Die Belichtungsquelle ist unabhängig von der Methode, die bei der photolytischen Untersuchung gewählt wird.

6.2.1. Methode A: Bestrahlung von Proben in der Quarzglasküvette

Bei Methode A erfolgt die Bestrahlung in einer Fluoreszenzküvette und die Analyse der Probe am Gaschromatographen (GC) mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Die Lösungen der Proben werden mit Lösemitteln von HPLC- oder spektroskopischer Reinheit hergestellt. Den Proben werden 5 μL Dodecan als interner Standard hinzugefügt. Dodecan wird verwendet, da es chemisch unreaktiv ist, kein Licht absorbiert und eine günstige Retentionszeit an der GC aufweist. Die 10 mm Fluoreszenzküvetten aus Quarzglas von Hellma werden mit 3 mL Probe-lösung befüllt und man gibt ein Magnetührstäbchen hinzu. Die Probe wird gerührt und vor der Belichtung 15 min mit Stickstoff entgast, um ein Quenchen durch Sauerstoff zu vermeiden. Das Spülen mit Stickstoff wird während der Photolyse fortgesetzt. Es werden nach den jeweiligen Belichtungsintervallen jeweils 50 μL Probe entnommen und in 2 mL Braunglasfläschen mit 100 μL Mikroinserts gefüllt (Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.). Die Probenentnahme vor der Bestrahlung erfolgt aus der Stammlösung. Die Analyse der Probe erfolgt am Gaschromatographen (GC) Shimadzu GC-2010 mit einem Flammenionisationsdetektor (FID).

6.2.2. Methode B: Bestrahlung von Proben im NMR-Röhrchen

Es werden NMR-Röhrchen von Wilmad-LabGlass WG-1000-7 verwendet. Die Röhrchen besitzen einen Außendurchmesser von 4.94665 ± 0.01905 mm mit einer Wanddicke von 0.43 mm. Die aus Borosilikatglas bestehenden NMR-Röhrchen besitzen eine Grenzwellenlänge von 320 nm. Die Absorbanz der Lösung wird im Absorptionsspektrometer in gekürzten NMR-Röhrchen mit speziell angefertigten Haltern ermittelt (**Abb. 21**).

Für das Belichtungsexperiment werden in das Röhrchen je 0.7 mL einer in deuteriertem Lösemittel gelösten Probe eingefüllt. Die Probe wird vorher für 15 min mit Stickstoff entgast. Die Begasung wird während der Bestrahlung fortgesetzt, sodass es auch zu einer leichten Durchmischung im NMR-Röhrchen kommen kann. Die Probe wird nach der Bestrahlung lichtgeschützt am 600 MHz, Bruker AV III-600 vermessen. Es wird bei jedem Belichtungsintervall eine neue Probe verwendet.

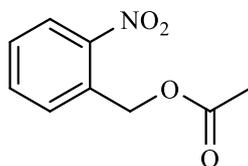
6.3. Synthesen

6.3.1. Lösungsmittel, Reagenzien und Arbeitsweise

Bei den eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich, soweit nicht anders beschrieben, um destillativ aufgereinigte Lösemittel technischer Reinheit. Die verwendeten Edukte wurden bei Merck, Sigma Aldrich, Acros, Fluka, TCI oder Alfa Aesar käuflich erworben. Für absorptionspektroskopische Untersuchungen wurden Lösungsmittel spektroskopischer Reinheit eingesetzt. Alle Reaktionen und Aufarbeitungen von photolabilen Verbindungen, die eine Nitrogruppe besitzen, wurden unter Lichtausschluss durchgeführt. Bei den zum Waschen oder Extraktion verwendeten Salzlösungen handelt es sich immer um gesättigte Lösungen. Die verdünnte (verd.) Salzsäure besitzt eine Konzentration von ca. 5 %.

Versuch 1:

Darstellung von (2-Nitrobenzyl)-acetat (NB)



In 7 mL Pyridin werden 1.5 g (10.0 mmol) 2-Nitrobenzylalkohol (**3**) vorgelegt und bei Raumtemperatur 0.9 mL (1.0 g, 12.0 mol, 1.2 eq) Acetylchlorid hinzugegeben und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Acetylchlorid und Pyridin wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wird mit 10 mL Eiswasser hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden jeweils einmal mit 15 mL verd. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel

wird unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographische Reinigung (60 M, Macherey-Nagel) mit Dichlormethan wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.6 g (8.4 mmol), 85 % Lit.^[37]: 84 %

M (C₉H₉NO₄) = 195.17 g/mol

Schmelzpunkt: 37 °C Lit.^[37]: 38 - 39 °C

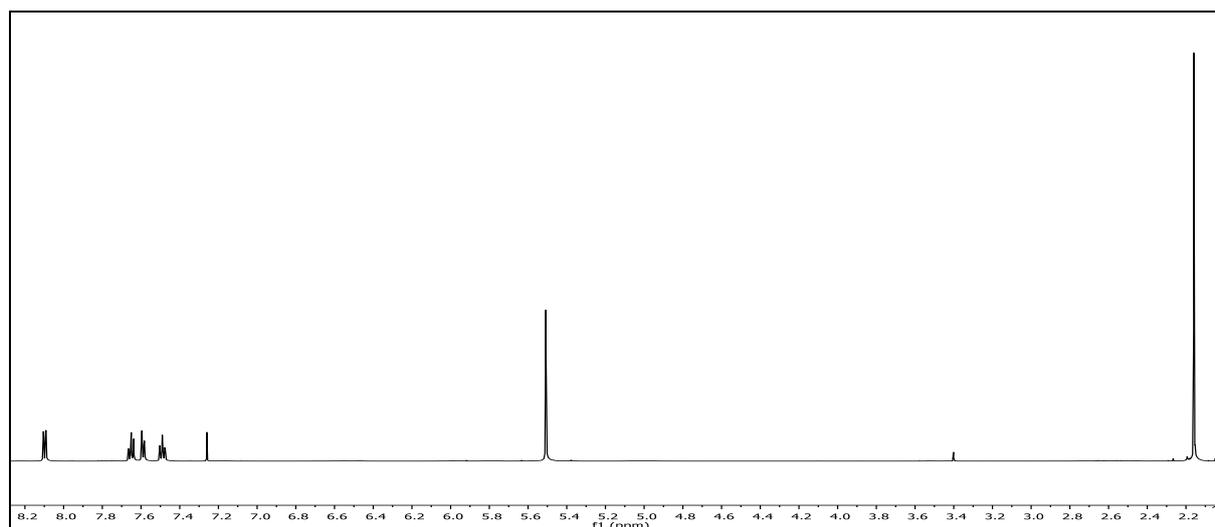
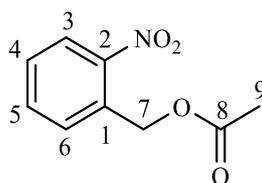


Abb. 198: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von **NB**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.10 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 3-H), 7.65 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 5-H), 7.59 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 4-H), 7.49 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 6-H), 5.51 (s, 2H, 7-H), 2.16 (s, 3H, 9-H) ppm.



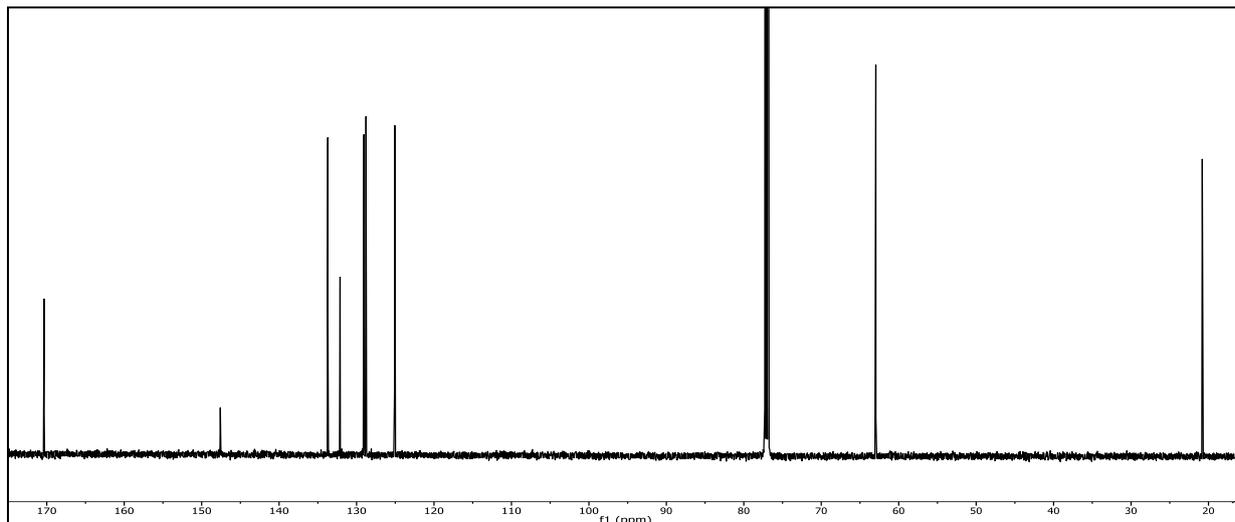


Abb. 199: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von **NB**

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.35$ (8-C), 147.59 (2-C), 133.71 (6-C), 132.13 (1-C), 129.05 (5-C), 128.78 (4-C), 125.06 (3-C), 62.95 (7-C), 20.80 (9-C) ppm.

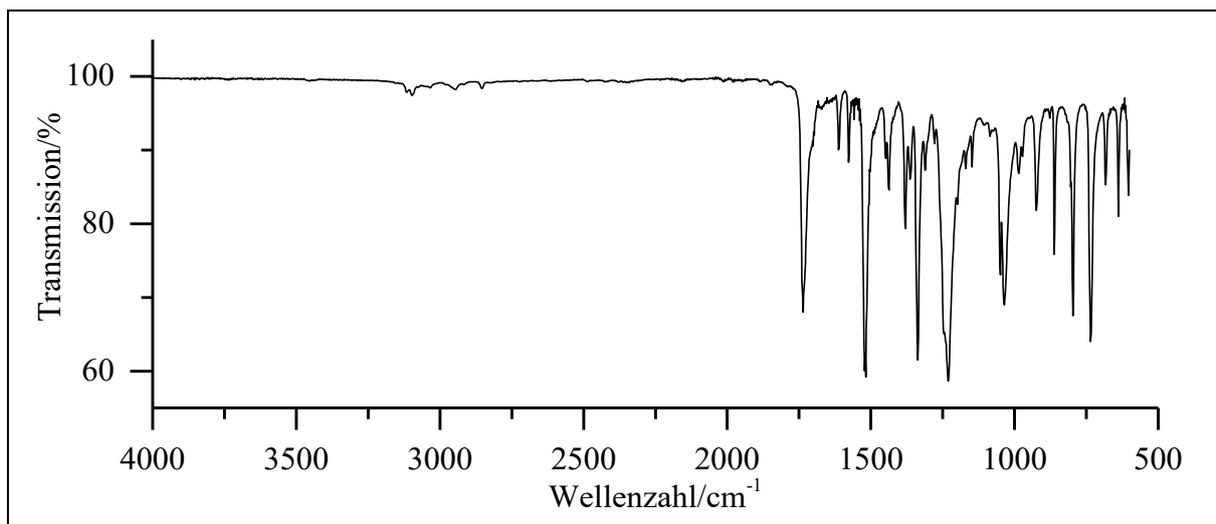


Abb. 200: ATR-IR-Spektrum von **NB**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3115$ und 3098 ($=\text{C-H-Valenz}$), 2947 und 2853 ($-\text{C-H-Valenz}$), 1736 ($-\text{C=O-Valenz}$), 1612 und 1578 (Ringschwingung), 1518 ($-\text{NO}_2\text{-Valenz}$), 1449 und 1437 ($-\text{CH}_2\text{-Deformation}$), 1379 ($-\text{CH}_3\text{-Deformation}$), 1337 ($-\text{NO}_2\text{-Valenz}$), 1231 , 1148 , 1049 und 1035 ($-\text{C-O-C-Valenz}$), 924 , 862 und 797 ($=\text{C-H-Deformation}$) cm^{-1} .

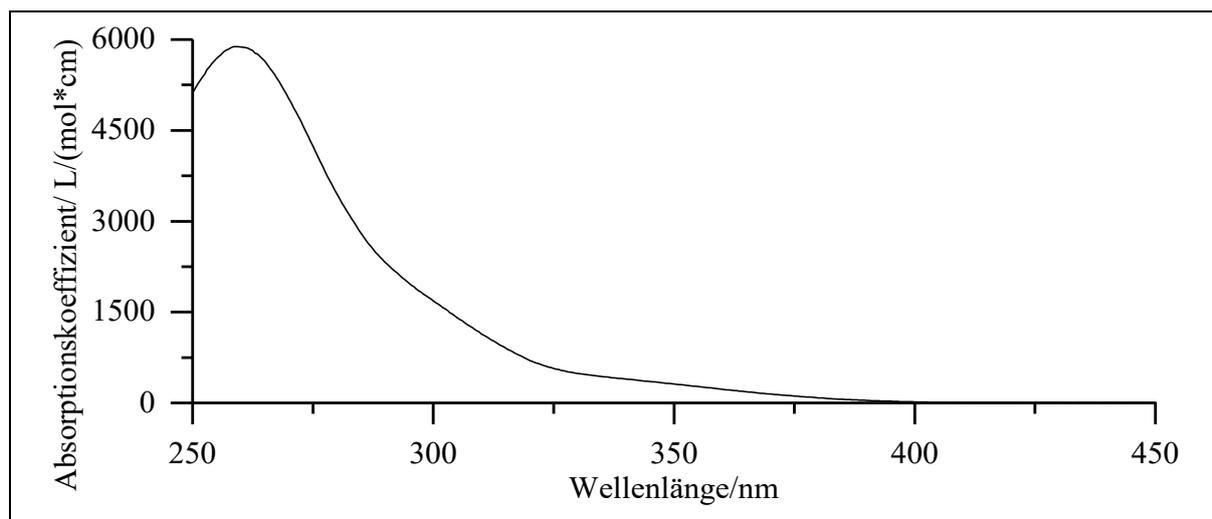


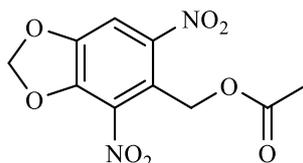
Abb. 201: Absorptionsspektrum von **NB** in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[L/(\text{mol}\cdot\text{cm})]$) = 272.5 (4260), 360.5 (4390) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 110 °C): m/z (%): 196 (1) $[M+1]^+$, 152 (60), 151 (19), 150 (9), 149 (9), 136 (12), 135 (100), 134 (19), 123 (8), 122 (16), 77 (16), 76 (12), 69 (9), 65 (13), 64 (9), 63 (15), 62 (10), 55 (11), 53 (16), 52 (14), 50 (10), 43 (69).

Versuch 2:

Darstellung von (2,6-Dinitro-3,4-methylenbisoxymethyl)-acetat (**MB-DNB**)



Es werden 25 mL einer 80%igen Salpetersäure auf 0 °C gekühlt und 4.50 g (23.2 mmol) (3,4-Methylenbisoxymethyl)-acetat (**4**) portionsweise zugegeben, sodass die Innentemperatur 0 °C nicht übersteigt. Es wird für 1.75 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend Eiswasser zugegeben. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Als Produkt erhält man einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 2.54 g (0.67 mmol), 46 % Lit.^[150]: 19 %

M ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8$) = 284.18 g/mol

Schmelzpunkt: 126 °C Lit.^[22]: 126 °C

6. Experimentalteil

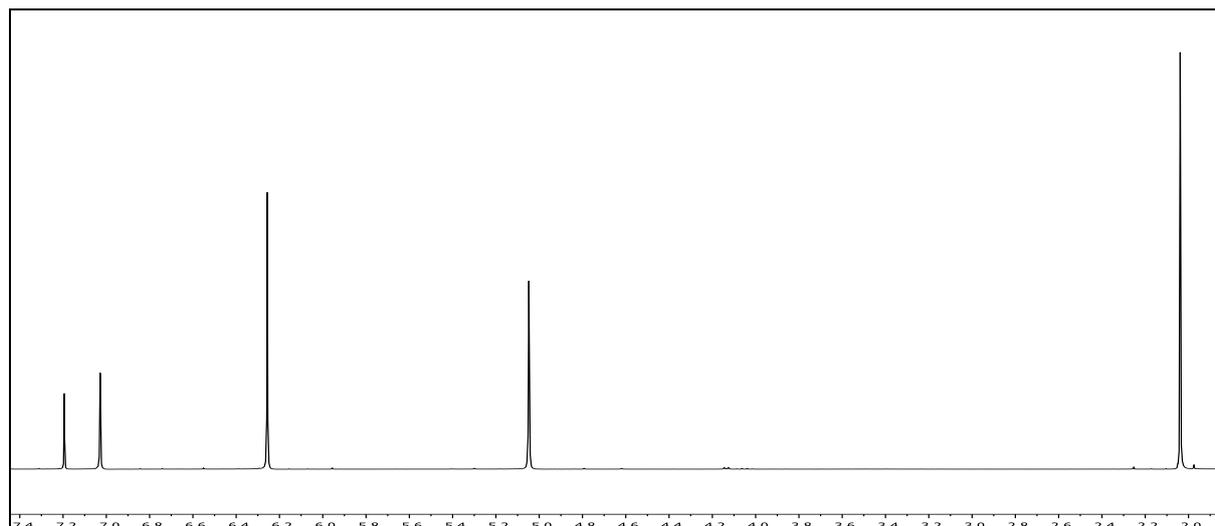


Abb. 202: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von MB-DNB

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.09 (s, 1H, 5-H), 6.32 (s, 2H, 8-H), 5.11 (s, 2H, 7-H), 2.10 (s, 3H, 10-H) ppm.

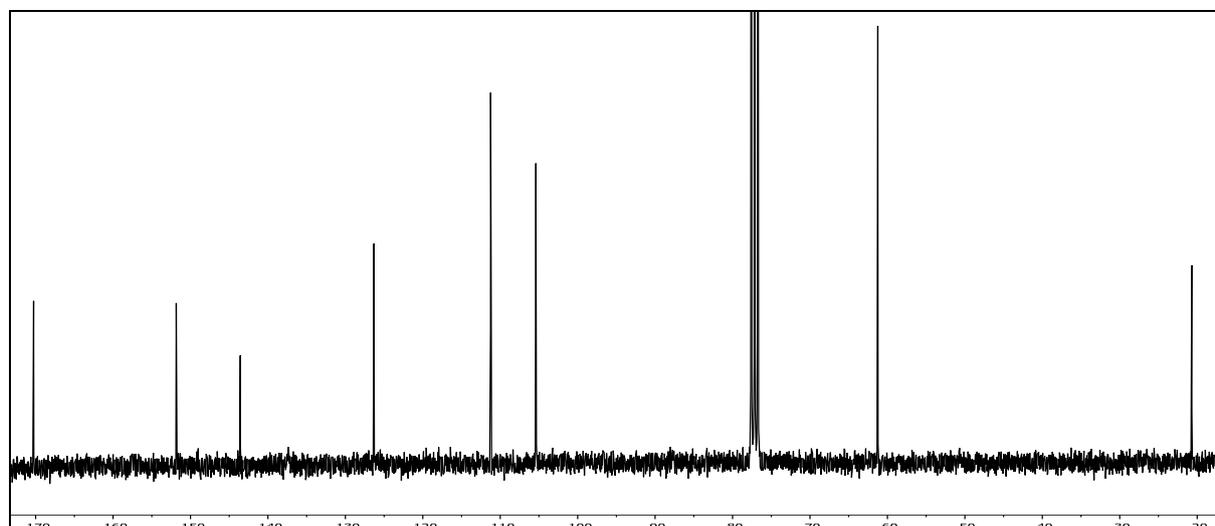
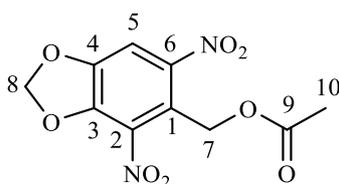


Abb. 203: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von MB-DNB

¹³C-¹H-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 170.63 (9-C), 151.84 (3-C), 143.57 (4-C), 137.21 (1-C), 126.99 (6-C), 126.31 (2-C), 111.25 (5-C), 105.39 (8-C), 61.25 (7-C), 20.71 (10-C) ppm.

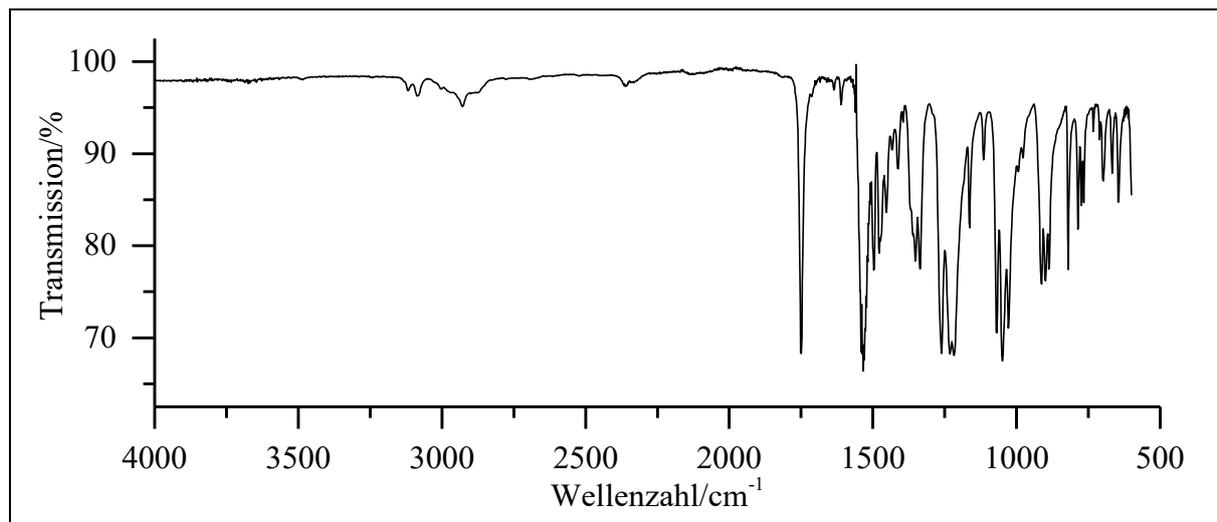


Abb. 204: ATR-IR-Spektrum von **MB-DNB**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3086 (=C-H-Valenz), 2927 (-C-H-Valenz), 1732 und 1749 (-C=O-Valenz), 1533 (-NO₂-Valenz), 1496 (Ringschwingung), 1452 (-CH₃-Deformation), 1334 (-NO₂-Valenz), 1261, 1232, 1049 (-C-O-C-Valenz), 819 (=C-H-Deformation) cm⁻¹.

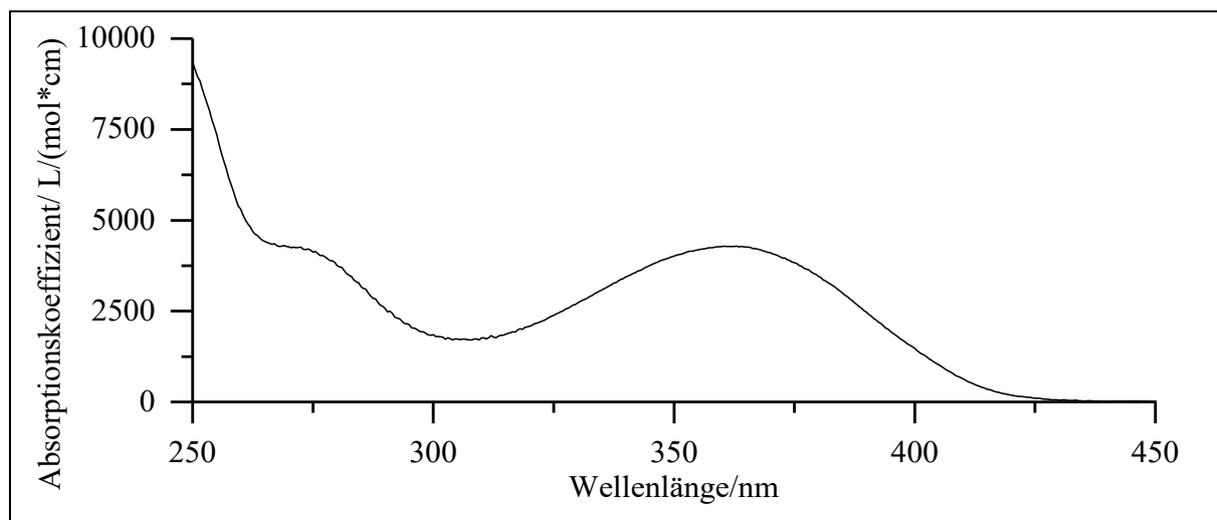
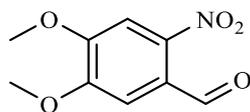


Abb. 205: Absorptionsspektrum von **MB-DNB** in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} (ϵ_{max} /[L/(mol*cm)]) = 259.5 (5880) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 90 °C)

m/z (%): 197 (9), 196 (100), 179 (10), 164 (14), 148 (8), 147 (9), 134 (8).

Versuch 3:**Darstellung von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (6)**

Die Synthese erfolgt analog zu *E. Hafizoglu*^[40]. 56 ml einer 80%igen Salpetersäure werden auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 10.0 g (60.0 mmol) 4,5-Dimethoxybenzaldehyd (**5**) unter Rühren zugegeben und die Suspension wird für 1.5 h gerührt. Die Innentemperatur der Mischung darf eine Temperatur von 0 °C während des gesamten Experiments nicht überschreiten. Daraufhin wird die Lösung auf Eiswasser gegeben. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen. Nach Trocknung im Exsikkator über Kaliumhydroxid wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 11.3 g (54.5 mmol), 88 %
M (C₉H₉NO₅) = 211.17 g/mol

Lit.^[40]: 50 %

Schmelzpunkt: 128 °C

Lit.^[151]: 128-130 °C

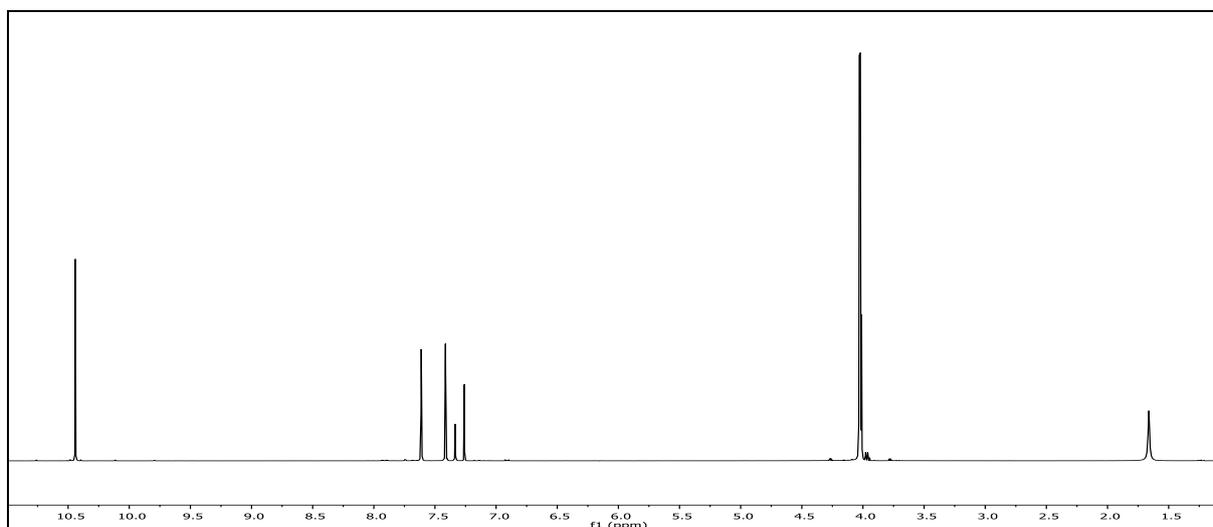
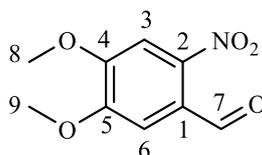


Abb. 206: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Verbindung **6**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.44 (s, 1H, 7-H), 7.61 (s, 1H, 3-H), 7.41 (s, 1H, 6-H), 4.03 & 4.02 (2s, 6H, 8 & 9-H) ppm.



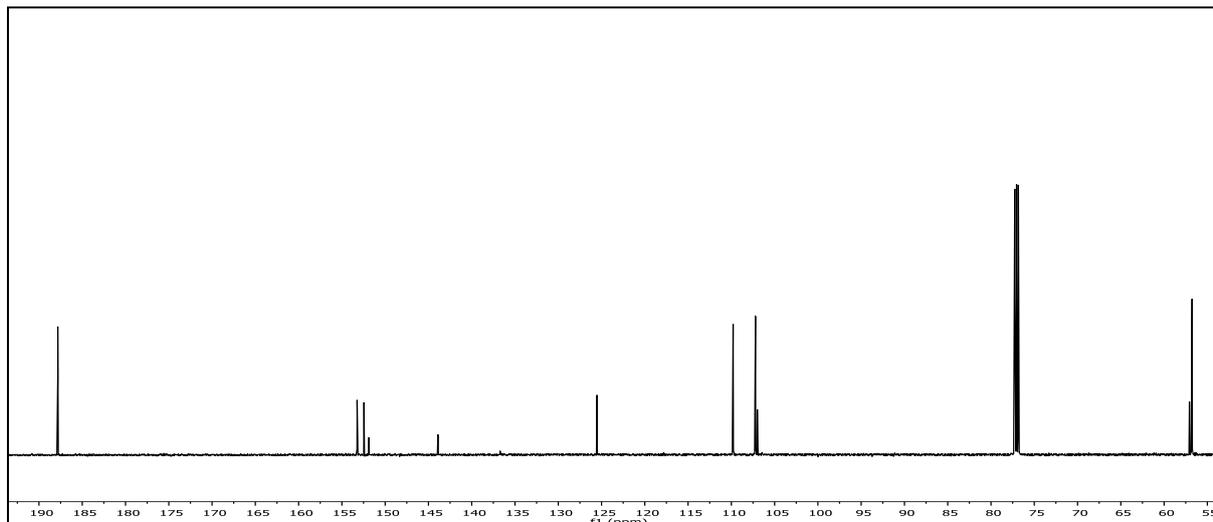


Abb. 207: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von Verbindung 6

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 187.83$ (7-C), 153.24 (5-C), 152.44 (4-C), 143.00 (2-C), 125.53 (1-C), 109.79 (6-C), 107.21 (3-C), 56.83 & 56.77 (8 & 9-C) ppm.

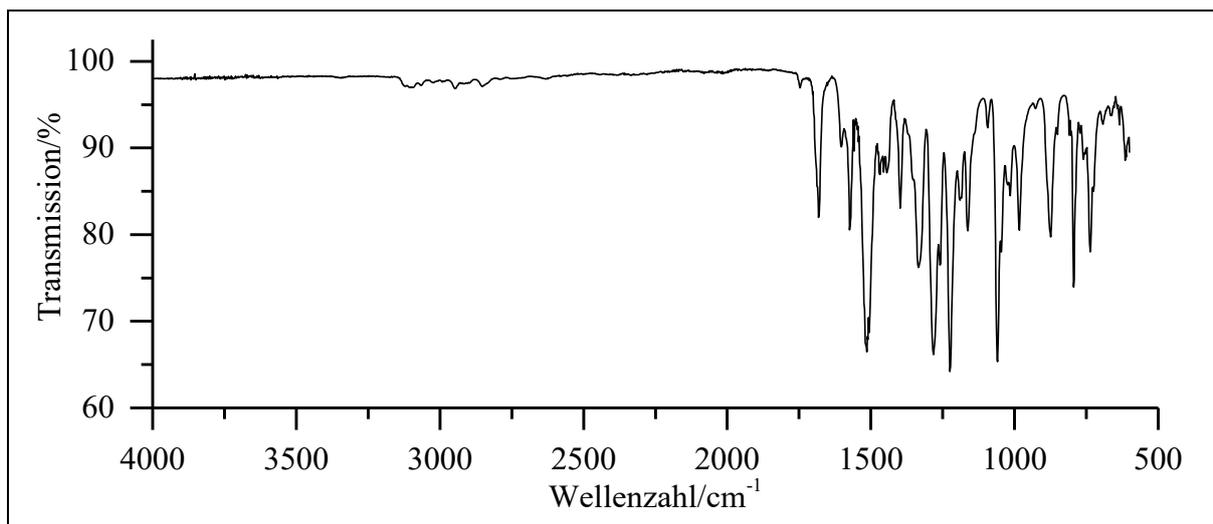
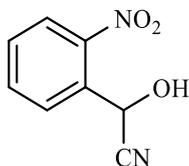


Abb. 208: ATR-IR-Spektrum von Verbindung 7

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 1682$ (-C-H-Valenz), 1603 (Ringschwingung), 1514 & 1335 (- NO_2 -Valenz), 1468 & 1445 (- CH_3 -Deformation), 1283 , 1260 , 1225 und 1059 (-C-O-C-Valenz), 984 , 795 & 725 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $70\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%): 212 (6) $[\text{M}+1]^+$, 211 (42) $[\text{M}]^+$, 197 (9), 196 (9), 183 (78), 182 (10), 181 (100), 164 (20), 153 (9), 150 (9), 138 (35), 137 (30), 136 (59), 135 (11), 125 (56), 123 (9), 121 (15), 110 (35), 108 (9), 107 (17), 95 (21), 93 (19), 82 (9), 79 (24), 77 (14), 69 (13), 63 (9), 53 (12), 51 (25), 50 (18), 39 (9).

Versuch 4:**Darstellung von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril (8)**

Die Synthese erfolgt analog zu *E. Hafizoglu*^[40]. Hier werden 2.0 g (13.2 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd (**NB-Ald**) in 10 ml Essigsäure vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden innerhalb von 30 min 1.60 g (33 mmol, 2.5eq) Natriumcyanid in 20 ml Wasser unter Rühren zugetropft und die Suspension wird über Nacht gerührt. Nachfolgend wird die Lösung gekühlt und Eiswasser zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Die wässrige Phase wird je dreimal mit 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Das hellgelbe Produkt wird mit dem Feststoff, der zuvor abfiltriert wurde, vereint.

Ausbeute: 2.35 g (13.2 mmol), 100 % Lit.^[40]: 97 %
M (C₈H₆N₂O₃) = 178.15 g/mol

Schmelzpunkt: 93 °C Lit.^[40]: 93 °C

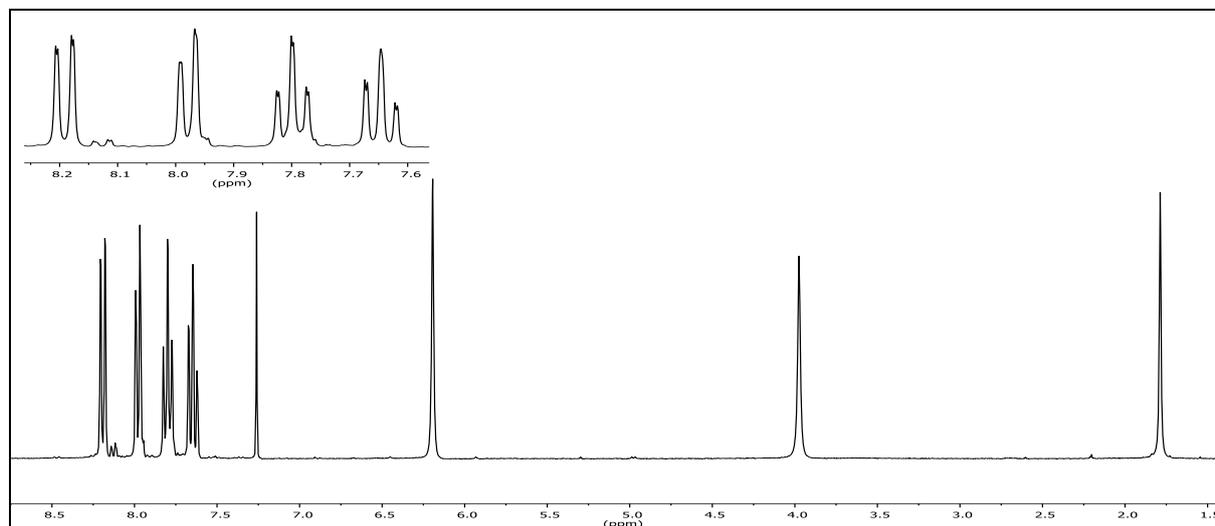


Abb. 209: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Verbindung **8**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.19 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 3-H), 7.98 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 6-H), 7.80 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 5-H), 7.69 – 7.61 (m, 1H, 4-H), 6.19 (s, 1H, 7-H), 3.97 (s, 1H, -OH) ppm.

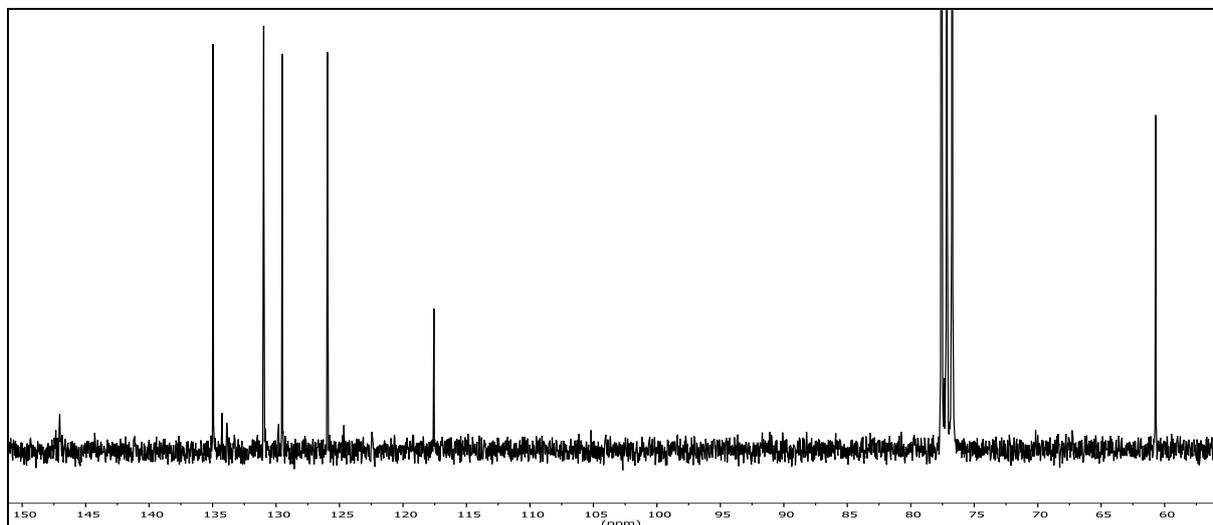
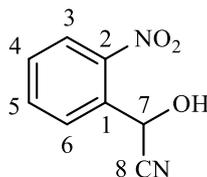


Abb. 210: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von Verbindung **8**

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 147.04 (2-C), 134.97 (5-C), 134.25 (1-C), 130.97 (6-C), 129.52 (4-C), 125.95 (3-C), 117.56 (8-C), 60.71 (7-C) ppm.

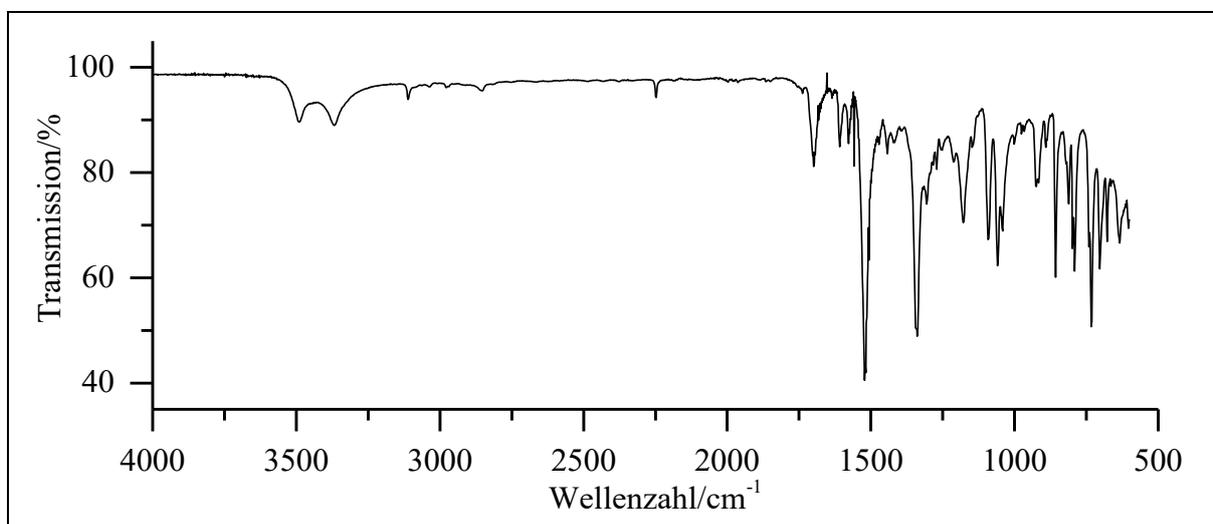
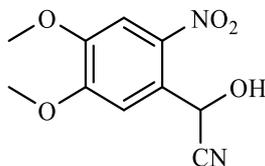


Abb. 211: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **8**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3489 und 3368 (-O-H-Valenz), 3111 (=C-H-Valenz), 2247 (-C \equiv N-Valenz), 1608 (Ringschwingung), 1518 (-NO $_2$ -Valenz), 1339 (-NO $_2$ -Valenz), 1179, 1092 und 1059 (-C-O-Valenz), 856, 790, 733 und 704 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 70 °C): m/z (%): 159 (9), 133 (15), 120 (65), 116 (8), 115 (99), 104 (15), 103 (39), 102 (17), 101 (100), 93 (8), 92 (40), 88 (17), 78 (10), 77 (65), 76 (37), 75 (16).

Versuch 5:**Darstellung von 2-Hydroxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)acetonitril (8)**

Die Synthese erfolgt analog zu Versuch 4. Hier werden 10.1 g (48 mmol) 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (6) in 60 ml Essigsäure vorgelegt und 9.3 g (143 mmol) Kaliumcyanid in 20 ml Wasser gelöst unter Rühren zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt analog, nur das Diethylether zur Extraktion verwendet wird. Als Produkt wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 9.65 g (44.9 mmol), 85 %
 M (C₁₀H₁₀N₂O₅) = 238.20 g/mol

Lit.^[40]: 77 %

Schmelzpunkt: 148 °C

Lit.^[26]: 148-150 °C

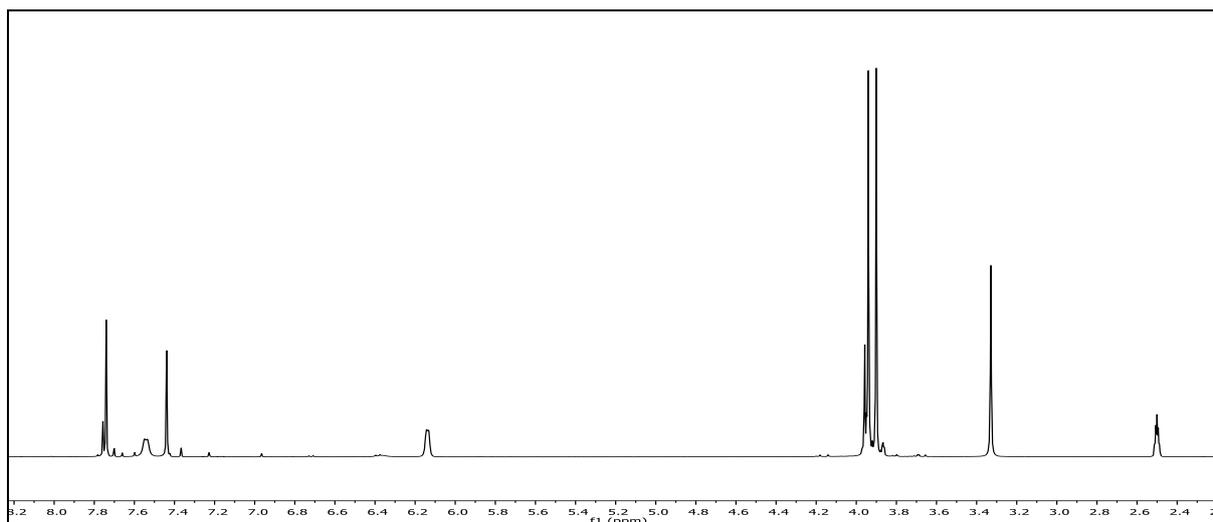
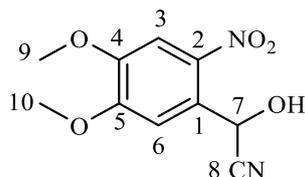


Abb. 212: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-d₆) von Verbindung **8**

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.74 (s, 1H, 3-H), 7.54 (d, 1H, ³J_{HH} = 4.1 Hz, 7-H), 7.44 (s, 1H, 6-H), 6.41 (d, 1H, ³J_{HH} = 3.0 Hz, -OH), 3.94 & 3.90 (2s, 6H, 9 & 10-H) ppm.



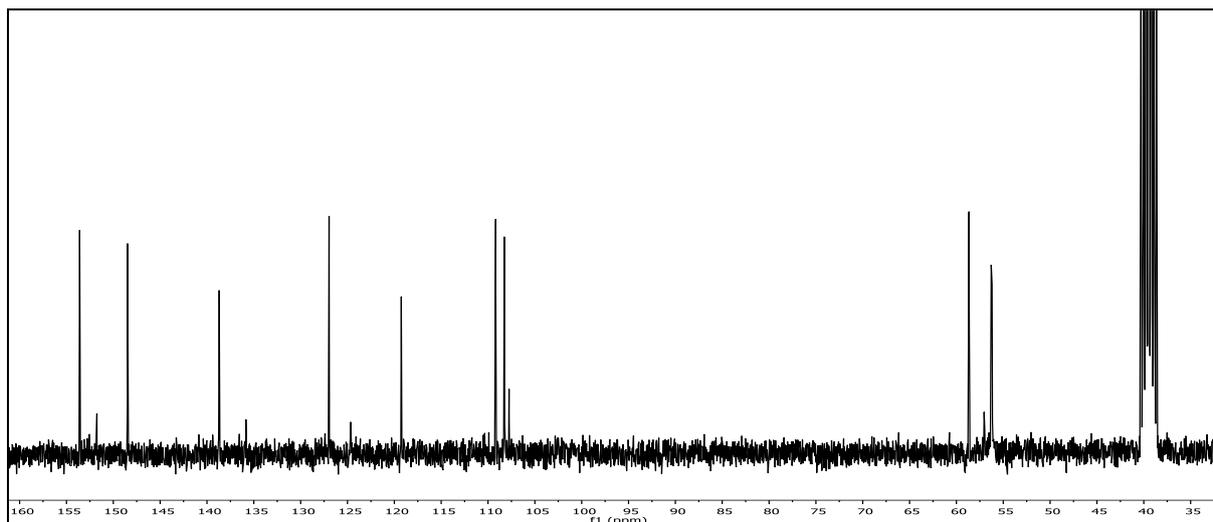


Abb. 213: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d_6) von Verbindung **8**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 153.64$ (5-C), 148.54 (2-C), 138.74 (4-C), 127.01 , (3-C), 119.31 (8-C), 109.23 (1-C), 108.31 (6-C), 58.71 (7-C), 56.33 & 56.24 (9 & 10-C) ppm.

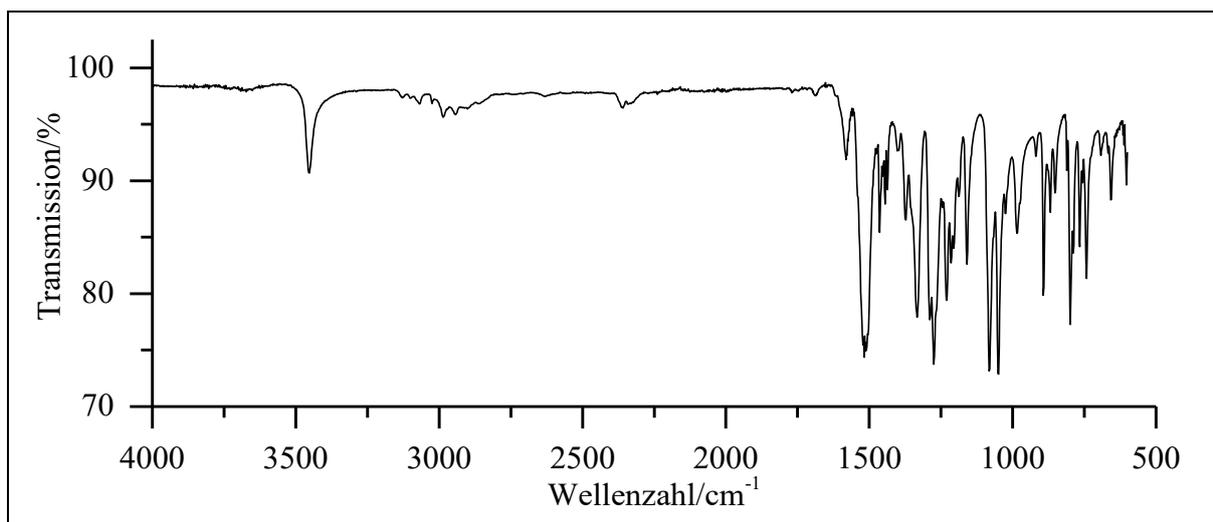
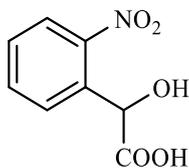


Abb. 214: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **8**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3454$ (-O-H-Valenz), 3058 (=C-H-Valenz), 2986 (-C-H-Valenz), 2459 (-C \equiv N-Valenz), 1578 (-NO₂-Valenz), 1504 (Ringschwingung), 1464 (-CH₃-Deformation), 1333 (-NO₂-Valenz), 1275 , 1231 & 1215 (-C-O-C-Valenz), 1206 & 1159 (-C-O-Valenz), 1082 und 1049 (-C-O-C-Valenz), 893 , 799 und 743 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (El, Pt.: $70\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%): 238 (2) $[\text{M}]^+$, 228 (18), 211 (44), 181 (100), 165 (20), 150 (9), 138 (27), 137 (57), 135 (11), 125 (51), 123 (9), 121 (14), 110 (32), 108 (8), 107 (15), 95 (19), 93 (19), 82 (8), 79 (19), 77 (12), 69 (11), 53 (11), 51 (22), 50 (16), 39 (8).

Versuch 6:**Darstellung von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (9)**

Die Synthese erfolgt analog zu *E. Hafizoglu*^[40]. Hier werden 6.31 g (35.4 mmol) 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril (7) in 35 ml halbkonz. Salzsäure suspendiert und für 4 h zum Rückfluss erhitzt. Nachfolgend wird die Lösung gekühlt und Eiswasser zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Die wässrige Phase wird je dreimal mit 25 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 25 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Die wässrige Phase wird angesäuert und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Anschließend wird die wässrige Phase zweimal mit 20 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinte organische Phase wird mit 15 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der hellgelbe Feststoff mit den Niederschlägen vereint.

Ausbeute: 2.35 g (13.2 mmol), 88 %
M (C₈H₇NO₅) = 197.15 g/mol

Lit.^[40]: 90 %

Schmelzpunkt: 139 °C

Lit.^[40]: 139-140 °C

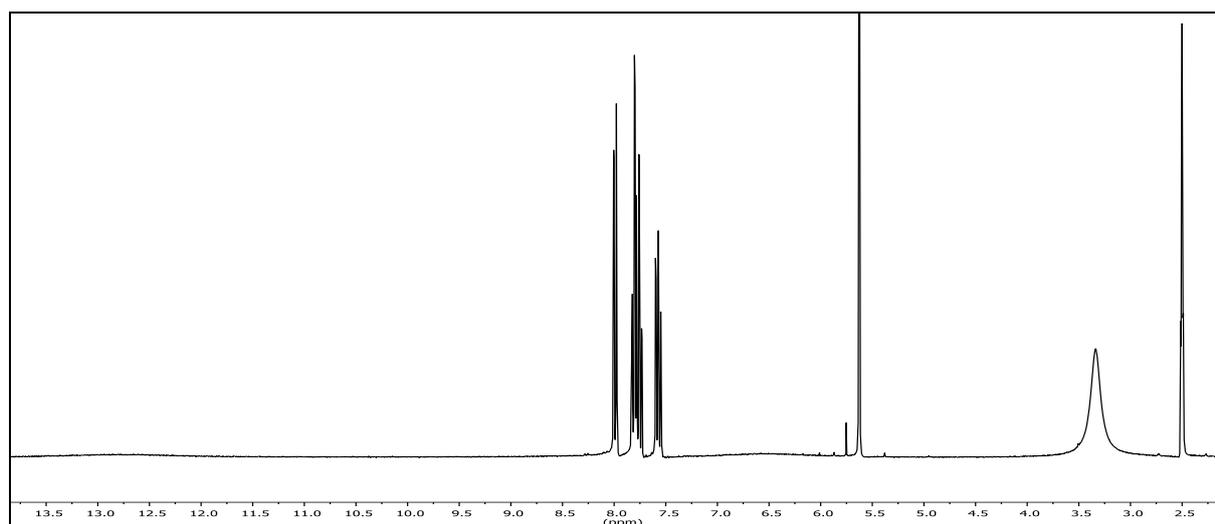


Abb. 215: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-d₆) von Verbindung **9**

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 12.78 (s, 1H, -COOH), 7.99 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 3-H), 7.81 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 6-H), 7.76 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 7.9,

$^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$, 5-H), 7.57 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 4-H), 6.58 (s, 1H, -OH), 5.63 (s, 1H, 7-H) ppm.

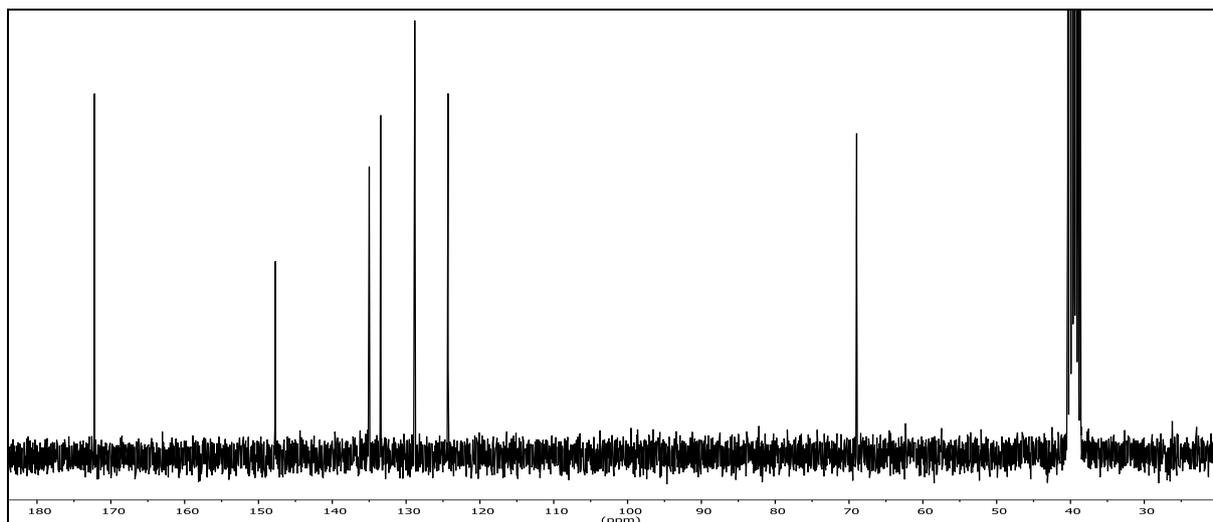
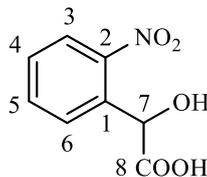


Abb. 216: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO- d_6) von Verbindung **9**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 172.23$ (8-C), 147.71 (2-C), 135.00 (1-C), 133.45 (5-C), 128.84 (6-C), 128.82 (4-C), 124.32 (3-C), 68.97 (7-C) ppm.

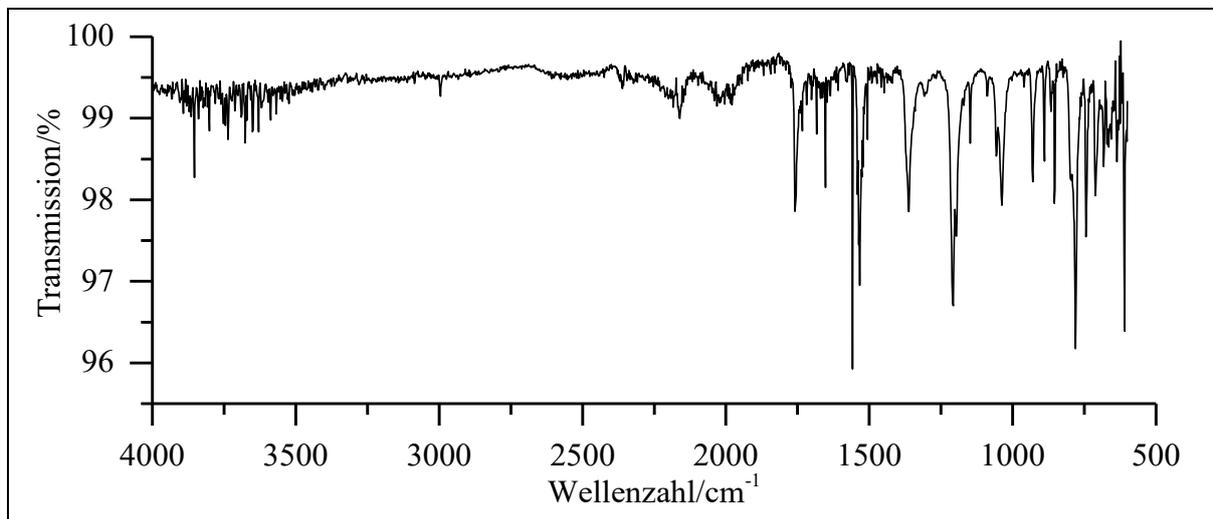


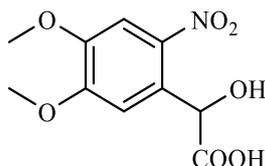
Abb. 217: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **9**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 1759$ und 1734 (-C=O-Valenz), 1533 (-NO₂-Valenz), 1362 (-C-N-Valenz), 1339 (-NO₂-Valenz), 1207 , 1196 , 1148 , 1088 und 1038 (-C-O-Valenz), 930 , 854 , 781 , 745 und 610 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 60 °C): m/z (%): 153 (9), 152 [M-COOH]⁺ (100), 135 (11), 134 (58), 120.9 (21), 105 (38), 104 (92), 93 (11), 92 (9), 91 (18), 79 (25), 78 (13), 77 (84), 76 (20), 65 (19), 64 (9), 63 (8), 52 (14), 51 (38), 50 (14), 39 (9).

Versuch 7:

Darstellung von 2-Hydroxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (10)



Die Synthese erfolgt analog zu Versuch 6. Hier werden 9.3 g (39 mmol) 4,5-Dimethoxy-(2-nitrophenyl)acetonitril (**8**) in 74 ml halbkonzentrierter Salzsäure 3 h zum Rückfluss erhitzt. Als Produkt wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.39 g (24.8 mmol), 76 %

Lit.^[40]: 86 %

M (C₁₀H₁₁NO₇) = 257.20 g/mol

Schmelzpunkt: 170 °C

Lit.^[152]: 169-172 °C

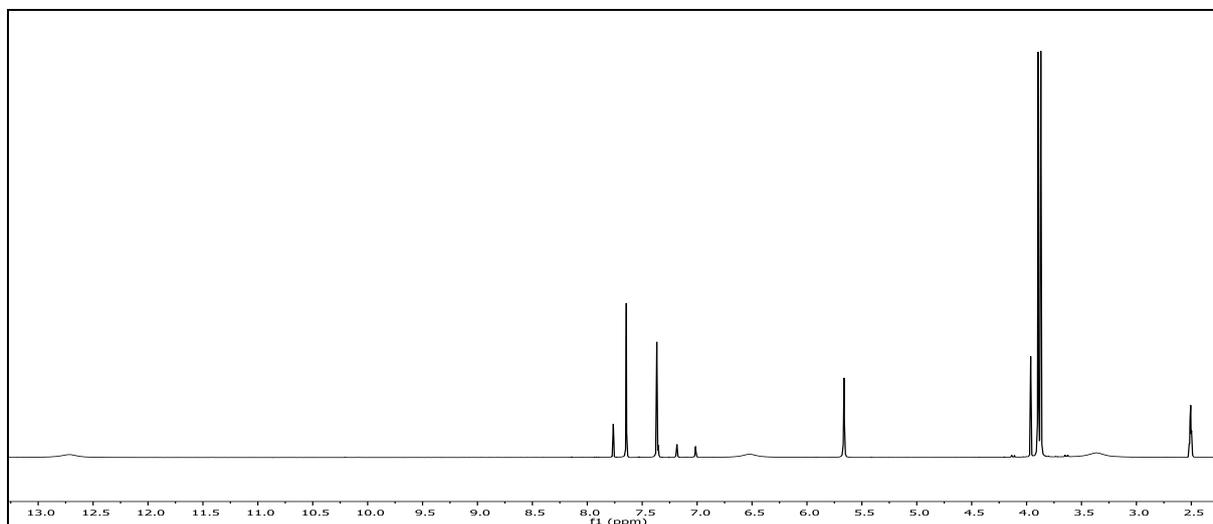
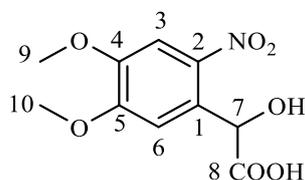


Abb. 218: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-d₆) von Verbindung **10**

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 12.72 (s, 1H, -COOH), 7.64 (s, 1H, 3-H), 7.36 (s, 1H, 6-H), 6.52 (-OH), 5.66 (s, 1H, 7-H), 3.89 (s, 3H, 10-H), 3.86 (s, 3H, 9-H) ppm.



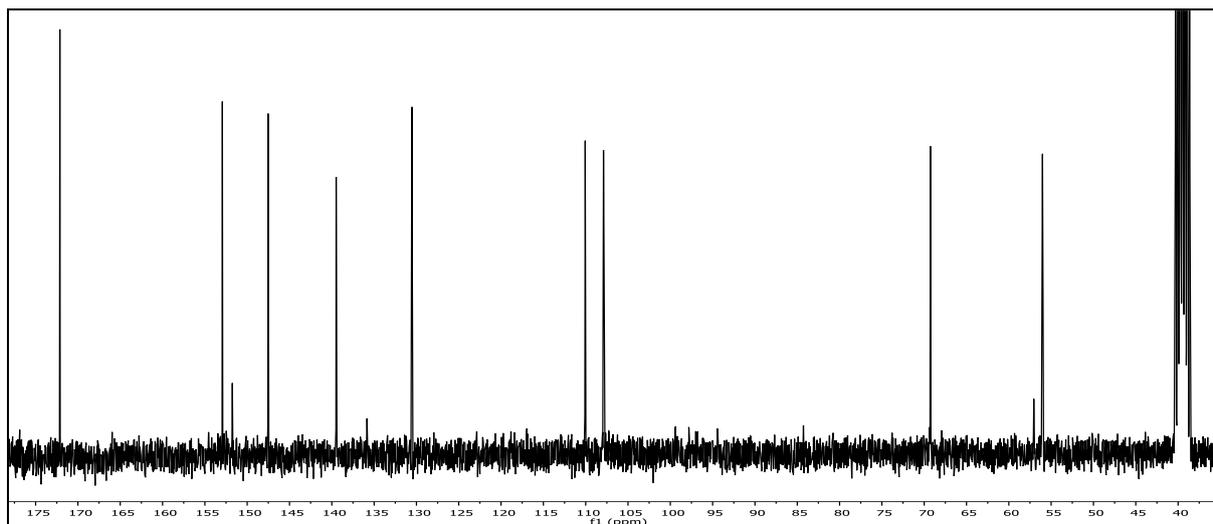


Abb. 219: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d_6) von Verbindung **10**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 172.19$ (8-C), 152.98 (5-C), 147.57 (2-C), 139.54, (4-C), 130.60 (1-C), 110.11 (3-C), 107.95 (6-C), 69.32 (7-C), 56.12 & 56.07 (9 & 10-C) ppm.

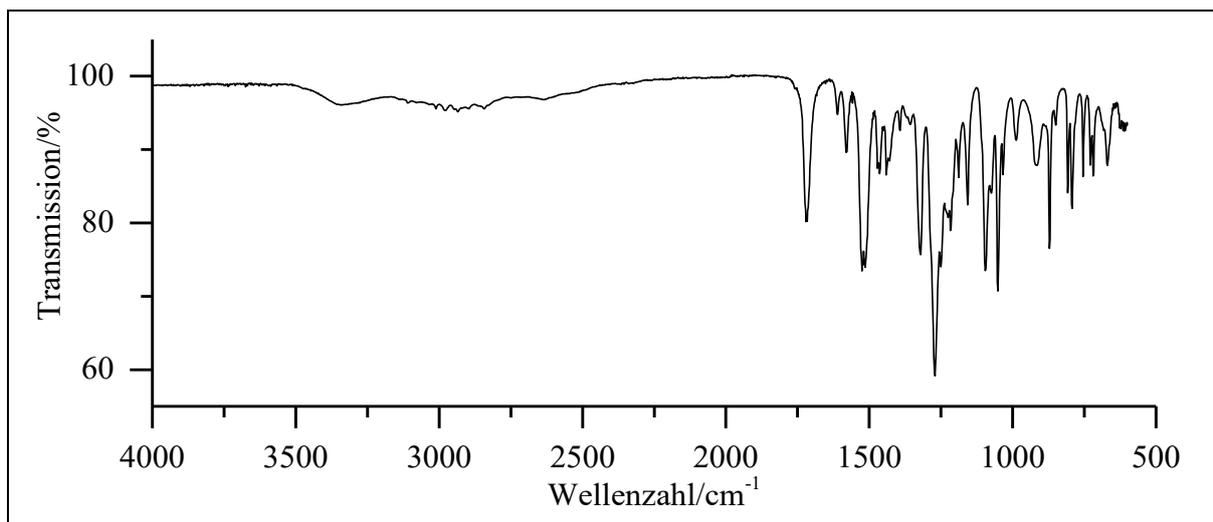
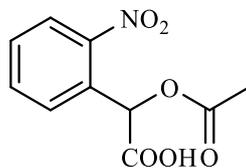


Abb. 220: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **10**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3346$ (-O-H-Valenz), 2978 und 2934 (-C-H-Valenz), 1717 (-C=O-Valenz), 1582 (Ringschwingung), 1514 (-NO₂-Valenz), 1463 (-CH₃-Deformation), 1321 (-NO₂-Valenz), 1271 (-C-O-C-Valenz), 1195 und 1051 (-C-O-Valenz), 871, 808 und 793 (=CH-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (El, Pt.: 120 °C): m/z (%): 257 (8) $[\text{M}]^+$, 239 (8), 228 (23), 194 (38), 165 (22), 164 (100), 151 (16), 137 (15), 136 (90), 135 (8), 125 (10), 109 (9), 108 (12), 95 (9), 93 (13), 79 (11), 69 (9), 53 (10), 51 (11).

Versuch 8:**Darstellung von 2-Acetoxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (α C-NB)**

Die Synthese erfolgt analog zu *P. Siegfeld*^[37]. Zu 0.30 g (1.52 mmol) 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (**9**) werden bei Raumtemperatur 5.6 ml (6.2 g; 50 eq.; 79.0 mmol) Acetylchlorid hinzugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung zum Rückfluss erhitzt und bei dieser Temperatur gerührt, bis eine klare Lösung entsteht (3 h). Daraufhin wird überschüssiges Acetylchlorid abdestilliert, der Rückstand mit Eiswasser hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL Dichlormethan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 20 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird verworfen und die wässrige Phase mit 20%iger Salzsäure angesäuert. Im Anschluss wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen dreimal mit 30 mL Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält einen gelben Feststoff

Ausbeute: 0.182 g (0.76 mmol), 49 % Lit.: 42 %
M (C₁₀H₉NO₆) = 239.18 g/mol

Schmelzpunkt: 97 °C Lit.: 97 °C

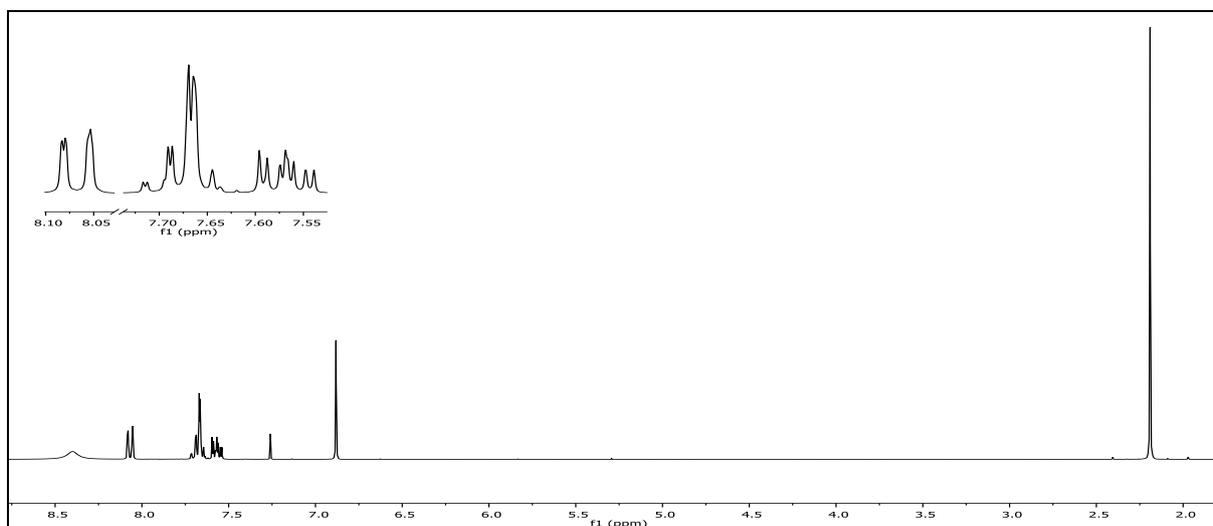


Abb. 221: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von α C-NB

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.40$ (s, 1H, -COOH), 8.10 – 8.03 (m, 1H, 3-H), 7.73 – 7.61 (m, 2H, 4-H & 5-H), 7.61 – 7.52 (m, 1H, 6-H), 6.88 (s, 2H, 7-H), 2.19 (s, 3H, 10-H) ppm.

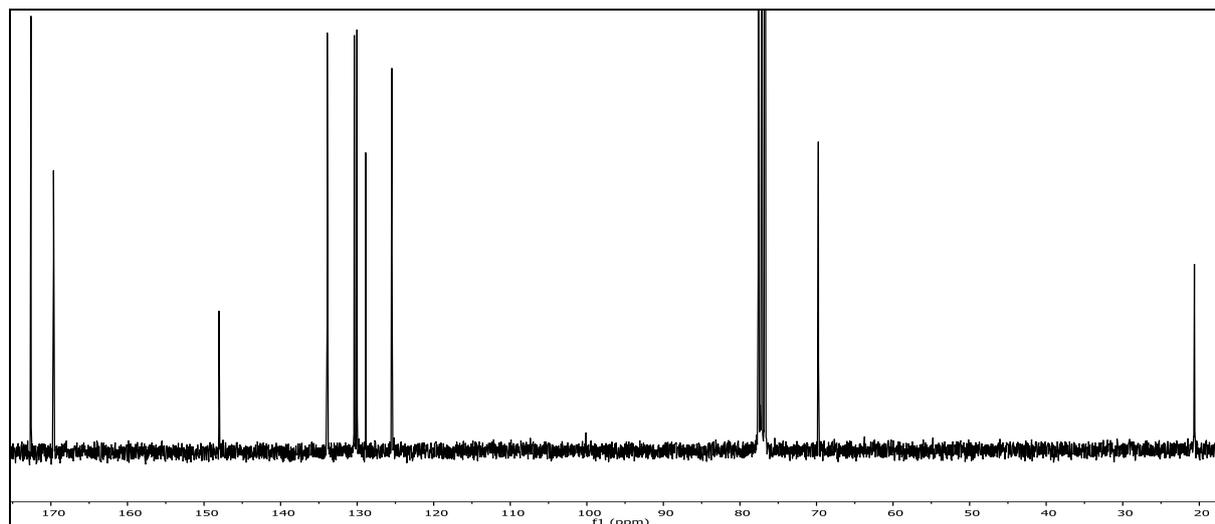
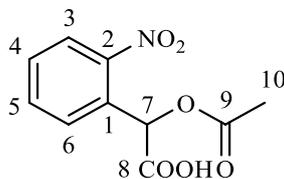


Abb. 222: $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von $\alpha\text{C-NB}$

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.61$ (8-C), 169.66 (9-C), 148.04 (2-C), 133.91 (5-C), 130.38 (1-C), 130.02 (6-C), 128.89 (4-C), 125.47 (3-C), 69.76 (7-C), 20.64 (10-C) ppm.

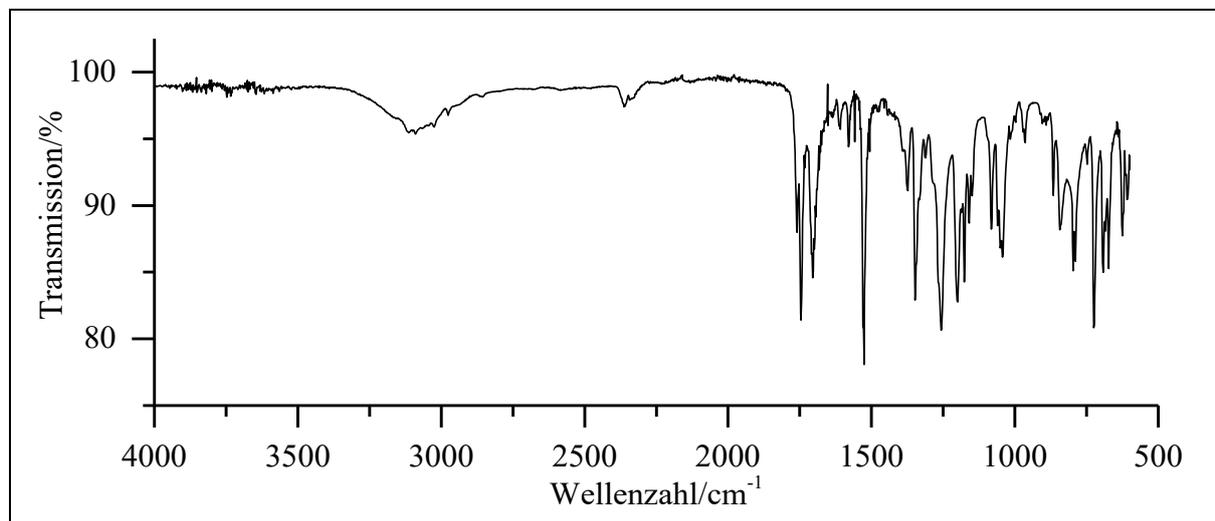


Abb. 223: ATR-IR-Spektrum von $\alpha\text{C-NB}$

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3090$ (-O-H-Valenz), 2976 (-C-H-Valenz), 1759, 1746 und 1705 (-C=O-Valenz), und 1580 (Ringschwingung), 1526 und 1348 (-NO₂-Valenz), 1258, 1200 und 1177 (-C-O-Valenz), 1043 (-C-O-C-Valenz), 843, 796, 725 und 692 (=C-H-Deformation) cm⁻¹.

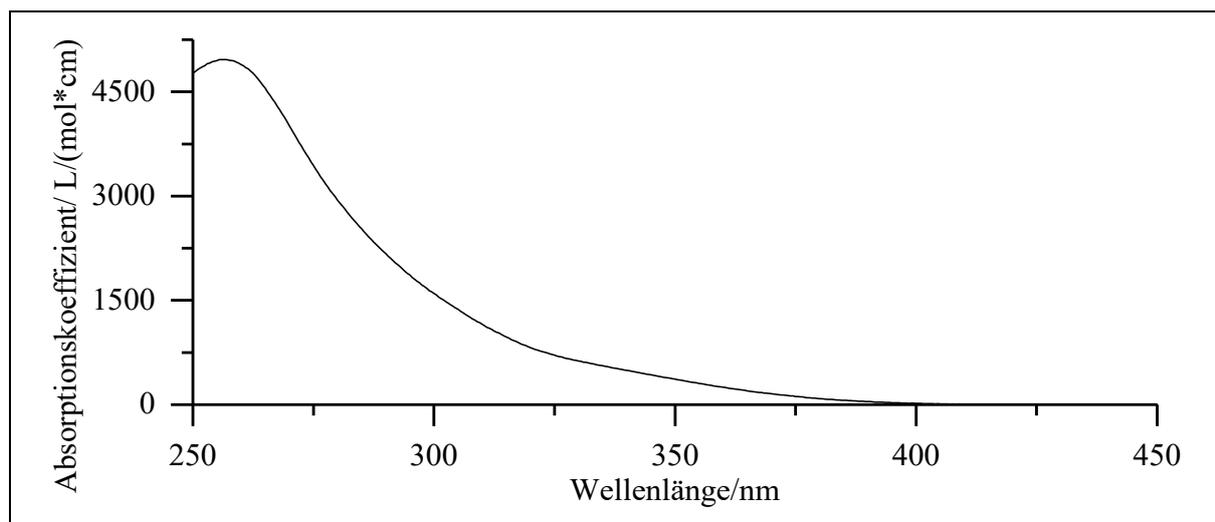


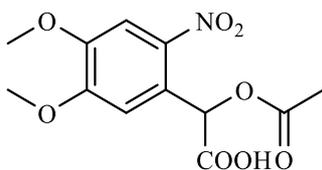
Abb. 224: Absorptionsspektrum von α C-NB in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[L/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 255.5 (4960) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 90°C): m/z (%): 194 (25), 193 (12), 170 (15), 153 (25), 152 (100), 149 (11), 135 (26), 134 (64), 133 (25), 121 (12), 105 (23), 104 (51), 93 (8), 92 (10), 91 (33), 79 (43), 78 (11), 77 (52), 76 (17), 65 (16), 64 (12), 63 (11), 52 (15), 51 (34).

Versuch 9:

Darstellung von 2-Acetoxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (α C-DM-NB)



Die Synthese erfolgt analog zu Versuch 8. Hier werden 5.5 g (21 mmol) 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenedioxy-2-nitrophenyl)essigsäure (**10**) vorgelegt und bei Raumtemperatur 24.0 ml (343 mmol) Acetylchlorid zugetropft. Im Anschluss wird die Lösung auf eine Temperatur von 40 °C erwärmt und so lange gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist (6 h). Die Aufarbeitung erfolgt analog zu **V8**. Als Produkt wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.69 g (9.0 mmol), 43 %
M (C₁₂H₁₃NO₈) = 299.24 g/mol

Lit.^[40]: 71 %

Schmelzpunkt: 170 °C

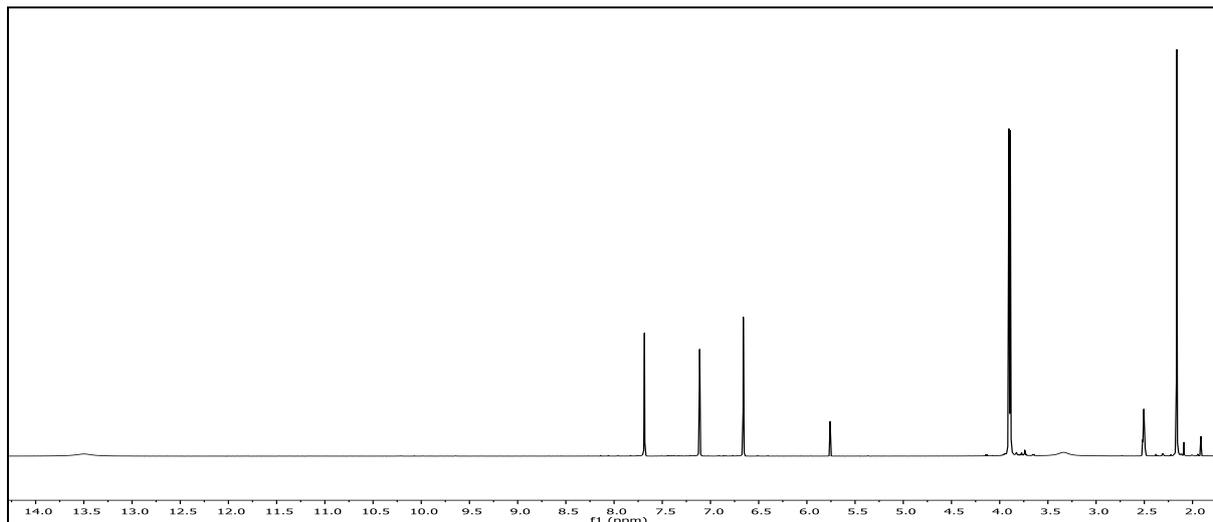


Abb. 225: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von Verbindung $\alpha\text{C-DM-NB}$

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.49$ (s, 1H, -COOH), 7.68 (d, 1H, 3-H), 7.11 (s, 1H, 6-H), 6.65 (s, 1H, 7-H), 3.90 & 3.88 (2s, 6H, 9 & 10-H), 2.16 (s, 3H, 12-H) ppm.

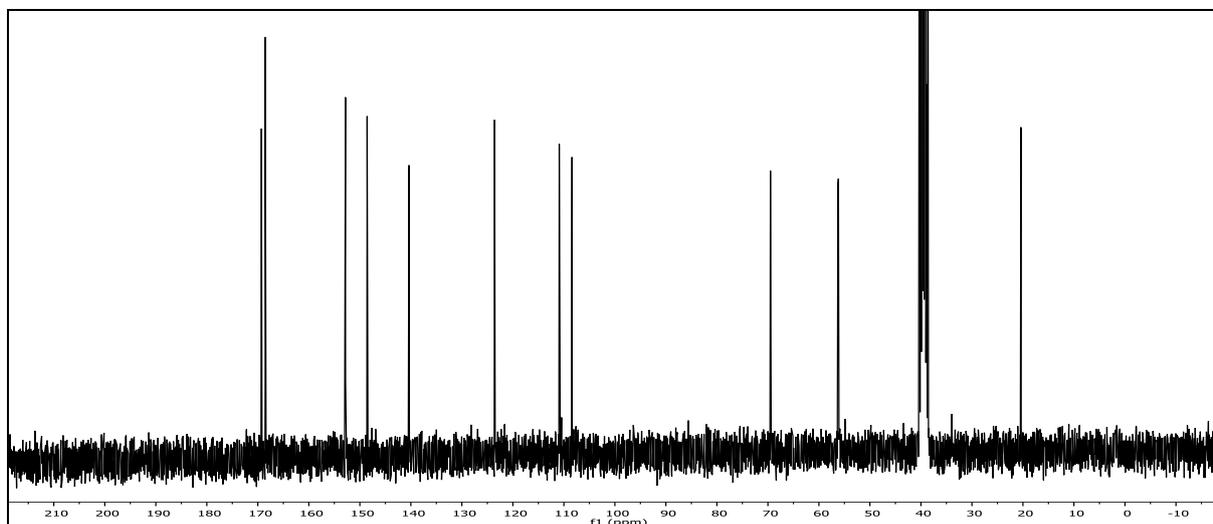
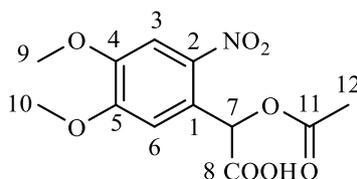


Abb. 226: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von Verbindung $\alpha\text{C-DM-NB}$

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.34$ (-COOH), 168.60 (8-C), 152.87 (5-C), 148.62 (4-C), 140.43 (2-C), 123.63 (1-C), 110.96 (6-C), 108.45 (3-C), 69.56 (7-C), 56.32 & 56.22 (9 & 10-C), 20.45 (12-C) ppm

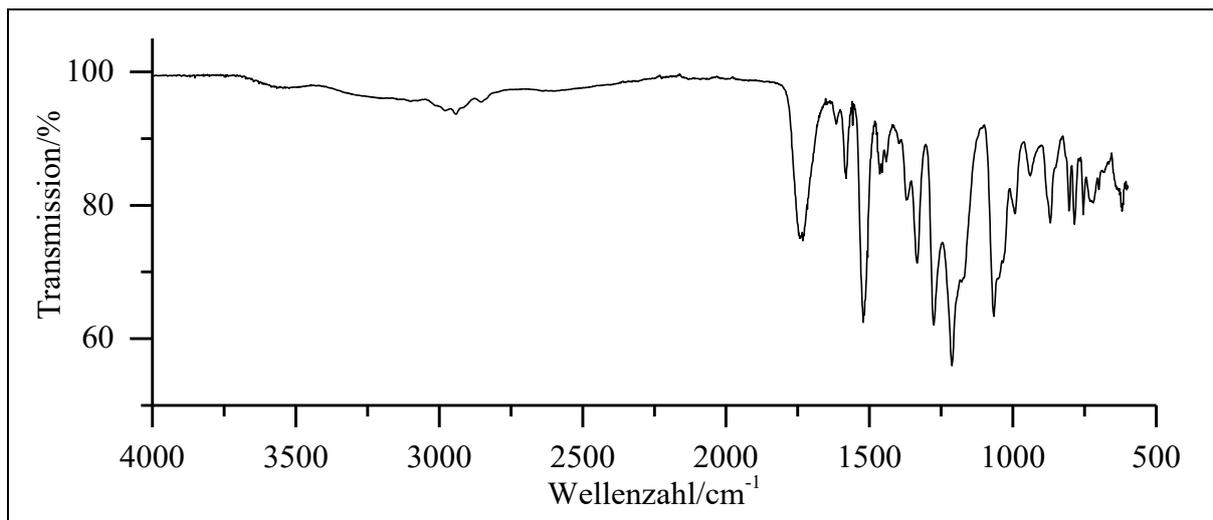


Abb. 227: ATR-IR-Spektrum von Verbindung α C-DM-NB

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3545 (-O-H-Valenz), 2980, 2943 und 2853 (-C-H-Valenz), 1737 (-C=O-Valenz), 1582 (Ringschwingung), 1522 (-NO₂-Valenz), 1463 (-CH₃-Deformation), 1333 (-NO₂-Valenz), 1275, 1213 und 1067 (-C-O-C-Valenz), 870, 785 & 754 (=C-H-Deformation) cm⁻¹.

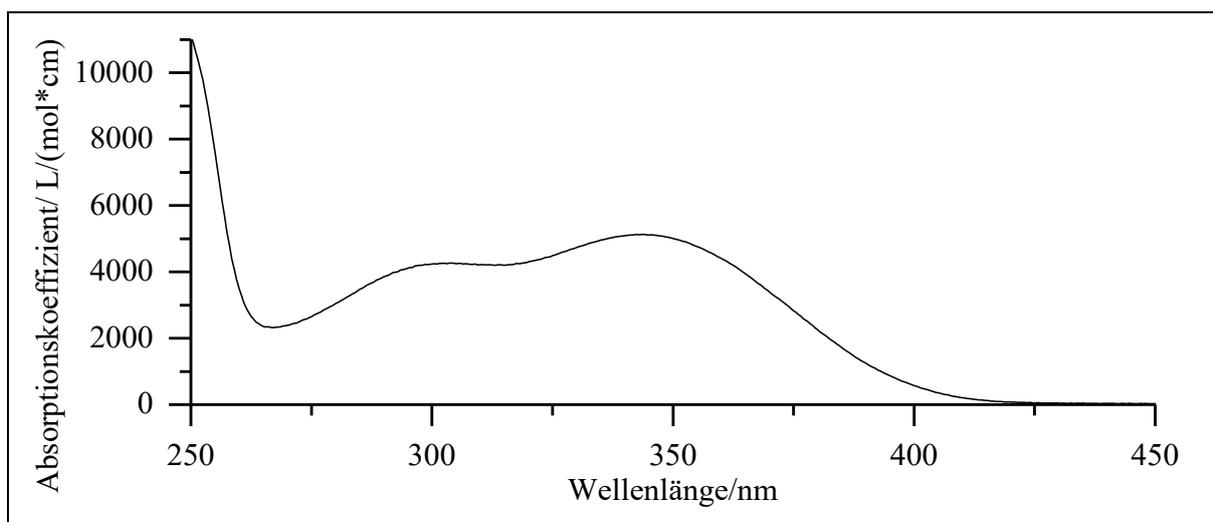
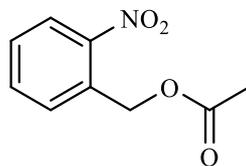


Abb. 228: Absorptionsspektrum von aCDM-NB in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 303.5 (4266), 343.5 (5129) nm.

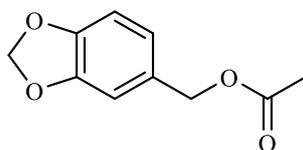
Massenspektrum (EI, Pt.: 120 °C): m/z (%): 300 (4) [M+1]⁺, 299 (7) [M]⁺, 255 (11), 240 (14), 212 (51), 198 (9), 194 (137), 193 (10), 165 (10), 164 (44), 151 (18), 137 (8), 136 (69), 108 (10), 86 (16), 84 (25), 51 (15), 49 (30), 45 (10), 43 (100).

Versuch 10:**Alternative Darstellung von (2-Nitrobenzyl)-acetat (NB)**

Es werden 1 g (6.53 mmol) 2-Nitrobenzylalkohol (**3**) in 1.25 ml (13.06 mmol) Essigsäureanhydrid vorgelegt und unter Rühren mit einem Tropfen 85%iger Phosphorsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 5 min gerührt. Der Reaktionsansatz wird mit 10 ml Wasser versetzt. Gelegentlich fällt hierbei ein weißer Feststoff aus, der dann abfiltriert wird. Anschließend wird die wässrige Phase mit je dreimal 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden daraufhin je einmal mit 10 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 10 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Anschließend wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Produkt wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.20 g (6.12 mol), 94 %
M (C₉H₉NO₄) = 195.17 g/mol

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen aus Versuch 1.

Versuch 11:**Darstellung von (3,4-Methylenbisoxymethyl)-acetat (**4**)**

Die Synthese erfolgt analog zu Versuch 10. Hier werden 200 mg (1.3 mmol) 3,4-Methylenbisoxymethylalkohol (**12**) und 250 µl (2.6 mmol; 2eq) Essigsäureanhydrid verwendet. Die Reaktionsdauer beträgt 5 min. Als Produkt erhält man ein farbloses Öl.

Ausbeute: 130 mg (0.67 mmol), 52 %
M (C₁₀H₁₀O₄) = 194.18 g/mol

Brechungsindex: 1.526

Lit.^[153]: 1.527

6. Experimentalteil

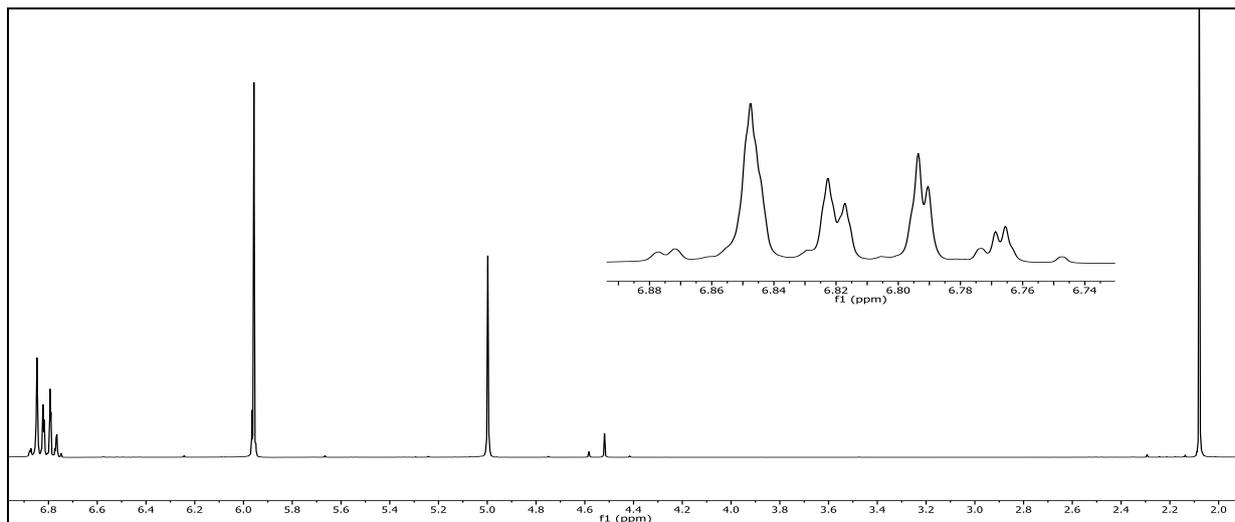


Abb. 229: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von Verbindung 4

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.88 - 6.76$ (m, 3H, 2-H, 3-H, 6-H), 5.96 (s, 2H, 8-H), 5.00 (s, 2H, 7-H), 2.08 (s, 3H, 9-H) ppm.

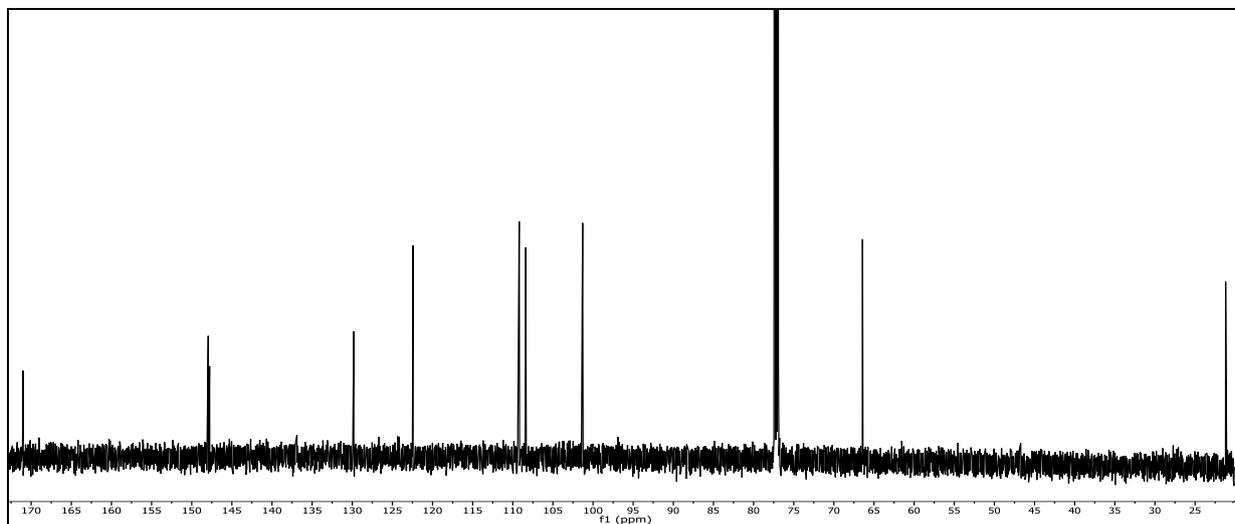
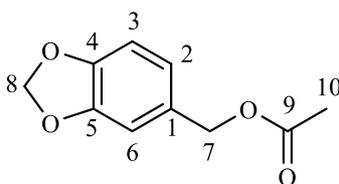


Abb. 230: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von Verbindung 4

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.02$ (9-C), 147.94 (5-C), 147.78 (4-C), 129.82 (1-C), 122.44 (2-C), 109.20 (6-C), 108.39 (3-C), 101.30 (8-C), 66.43 (7-C), 21.19 (10-C) ppm.

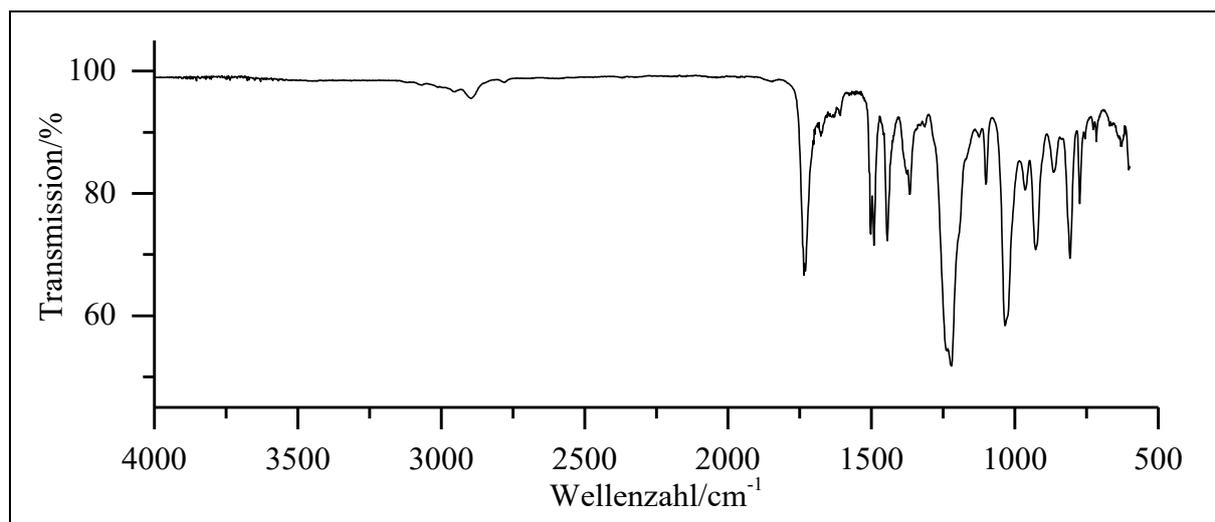


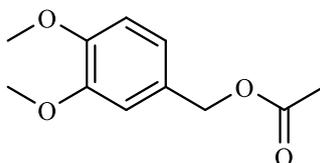
Abb. 231: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **4**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2953 und 2895 (-C-H-Valenz), 1734 und 1732 (-C=O-Valenz), 1608, 1503, 1491 (Ringschwingung), 1445 (-CH₂-Deformation), 1368 (-CH₃-Deformation), 1221, 1101, 1034 (-C-O-C-Valenz), 928, 862, 808 und 773 (=C-H-Deformation) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 195 (6) [M+1]⁺, 194 (56) [M]⁺, 152 (69), 136 (9), 135 (100), 134 (33), 123 (8), 122 (17), 105 (9), 104 (16), 93 (10), 77 (20), 76 (9), 65 (9), 51 (9), 43 (10).

Versuch 12:

Darstellung von (3,4-Dimethoxybenzyl)-acetat (14**)**



Die Synthese erfolgt analog zu Versuch 10. Hier werden 210 mg (1.2 mmol) 3,4-Dimethoxybenzylalkohol (**13**) und 240 μ l (2.4 mmol) Essigsäureanhydrid verwendet. Die Reaktionsdauer beträgt 5 min. Als Produkt erhält man ein farbloses Öl.

Ausbeute: 140 mg (0.65 mmol), 54 %
M (C₁₁H₁₄O₄) = 210.23 g/mol

Brechungsindex: 1.525

6. Experimentalteil

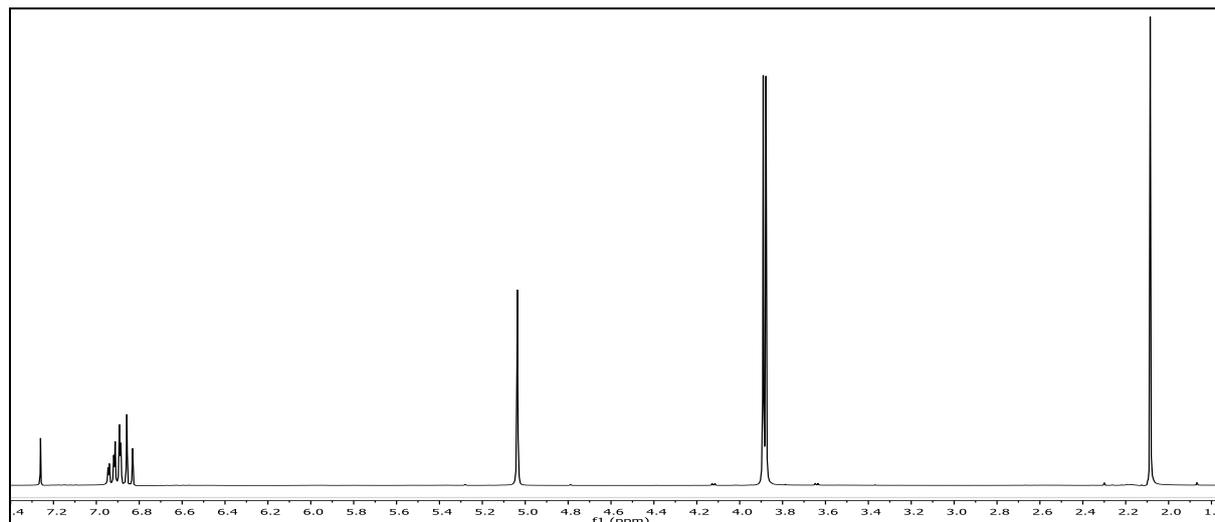


Abb. 232: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von Verbindung 14

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.93$ (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2-H), 6.89 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 6-H), 6.84 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 3-H), 5.04 (s, 2H, 7-H), 3.89 & 3.88 (s, 6H, 8-H & 9-H), 2.09 (s, 3H, 11-H) ppm.

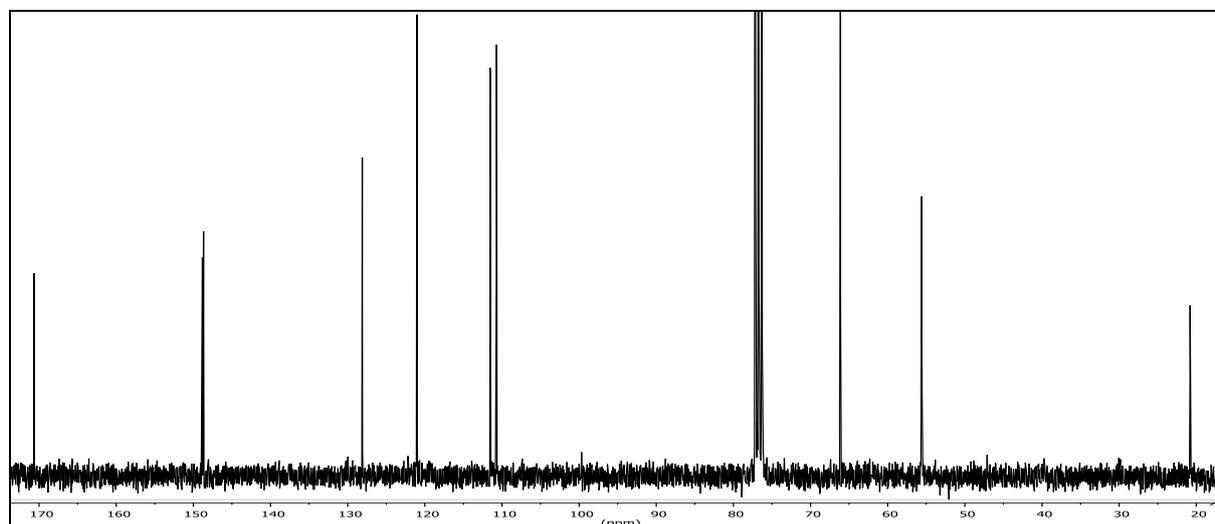
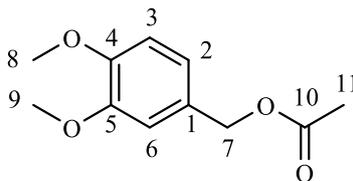


Abb. 233: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von Verbindung 14

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.65$ (10-C), 148.82 (3-C), 148.69 (4-C), 128.11 (1-C), 121.03 (6-C), 111.53 (2-C), 110.70 (5-C), 66.14 (7-C), 55.62 & 55.60 (9 & 8-C), 20.80 (11-C) ppm.

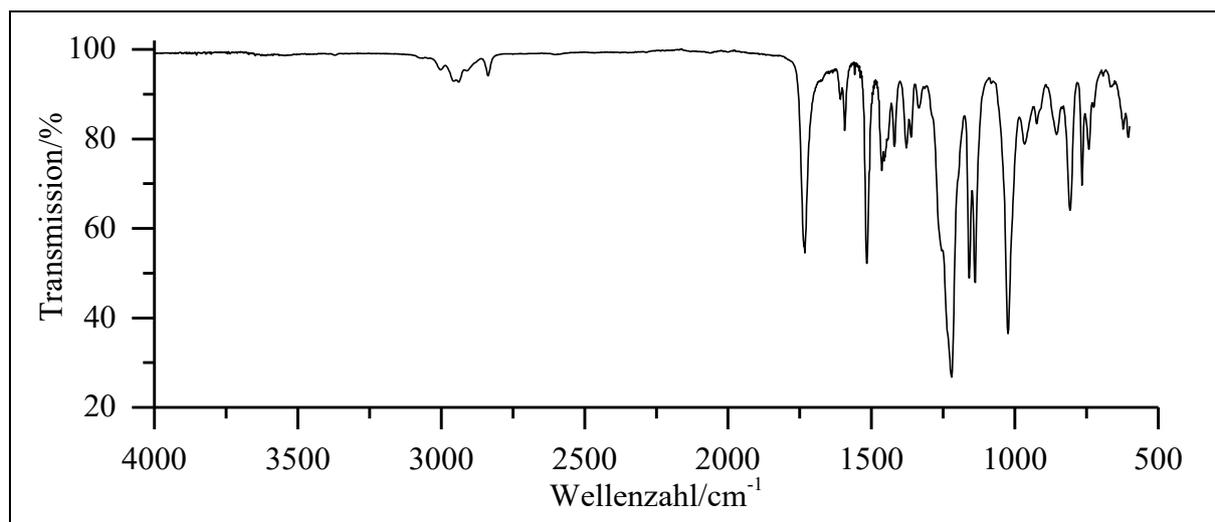


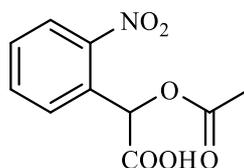
Abb. 234: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **14**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3006 und 2958 (=C-H-Valenz), 2837 (-C-H-Valenz), 1731 (-C=O-Valenz), 1608 und 1593 (Ringschwingung), 1515 (Ringschwingung), 1463 (-CH₂-Deform.), 1419, 1379, 1361 und 1334 (-CH₃-Deform.), 1220, 1159, 1137 und 1024 (-C-O-Valenz), 966, 923, 854 (=C-H-Deform.), 765 und 742 (-C-H-Valenz) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 211 (6) [M+1]⁺, 210 (52) [M]⁺, 168 (58), 153 (13), 152 (11), 151 (100), 139 (17), 137 (29), 135 (16), 109 (8), 108 (10), 107 (25), 79 (12), 77 (13), 65 (10).

Versuch 13:

Alternative Darstellung von 2-Acetoxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (α C-NB)



Die Synthese erfolgt analog zu Versuch 10. Es werden 500 mg (2.54 mmol) 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (**9**) und 960 μ l (10.16 mmol) Essigsäureanhydrid verwendet. Die Reaktionsdauer beträgt 5 min und es wird auf ein Waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung verzichtet. Optional kann Essigsäure mit einer azeotropen Destillation mit Toluol entfernt werden. Als Produkt erhält man einen farblosen Feststoff.

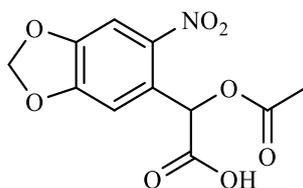
6. Experimentalteil

Ausbeute: 400 mg (1.67 mmol), 66 %
M (C₁₀H₉NO₆) = 239.18 g/mol

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen aus Versuch 8.

Versuch 14:

Darstellung von **2-Acetyloxy-2-(4,5-methylenbisoxy-2-nitrophenyl)essigsäure**
(**α C-MB-NB**)



Die Synthese erfolgt analog zu Versuch 13. Hier werden 200 mg (0.83 mmol) 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenbisoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (**11**) und 320 μ l (3.34 mmol; 4 eq) Essigsäureanhydrid verwendet. Die Reaktionsdauer beträgt 5 min. Als Produkt erhält man einen gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 120 mg (0.42 mmol), 52 %
M (C₁₁H₉NO₈) = 283.19 g/mol

Schmelzpunkt: 147 °C Lit.^[154]: 147 °C

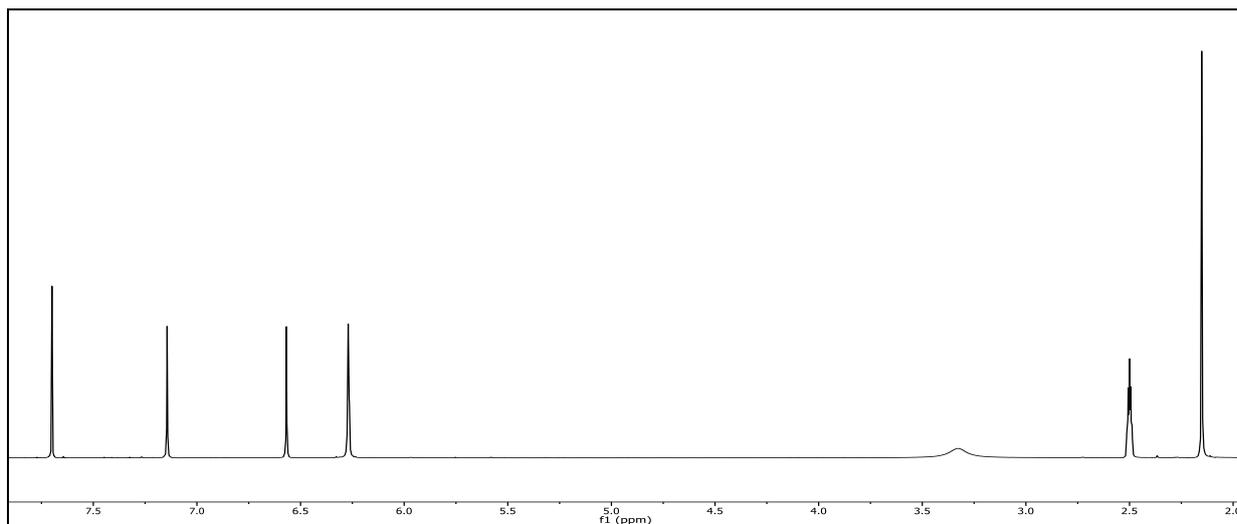


Abb. 235: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-d₆) von Verbindung **α C-MB-NB**

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.70 (s, 1H, 3-H), 7.14 (s, 1H, 6-H), 6.57 (s, 1H, 7-H), 6.27 (s, 2H, 9-H), 2.15 (s, 3H, 11-H) ppm.

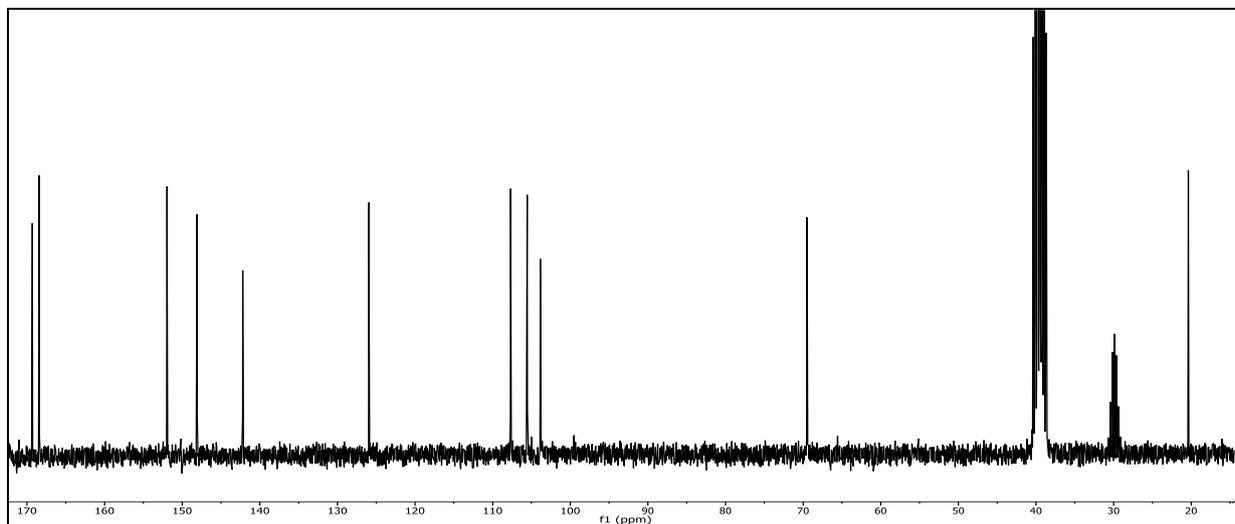
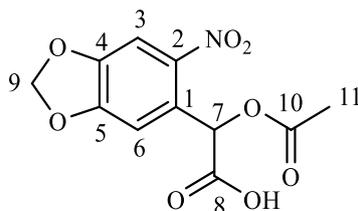


Abb. 236: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO- d_6) von Verbindung $\alpha\text{C-MB-NB}$

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 169.31 (8-C), 168.43 (10-C), 151.96 (5-C), 148.09 (4-C), 142.00 (2-C), 125.95 (1-C), 107.69 (3-C), 105.55 (6-C), 103.86 (9-C), 69.49 (7-C), 20.37 (11-C) ppm.

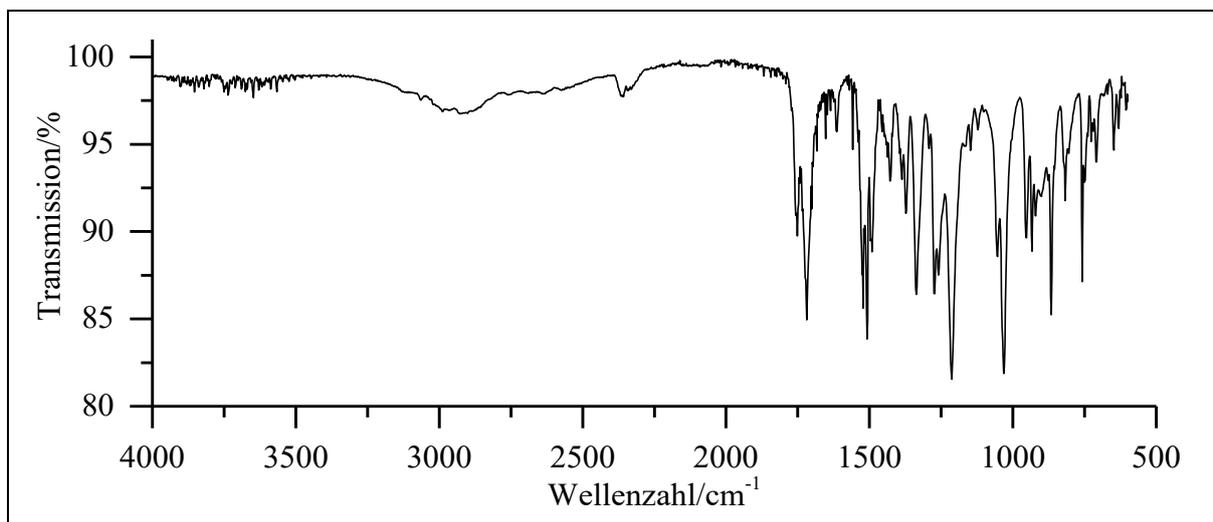


Abb. 237: ATR-IR-Spektrum von Verbindung $\alpha\text{C-MB-NB}$

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3065 (=C-H-Valenz), 2924 (-C-H-Valenz), 1751 und 1719 (-C=O-Valenz), 1614 (Ringschwingung), 1523 (-NO₂-Valenz), 1508 und 1491 (Ringschwingung), 1429 und 1387 (-CH₂-Deformation), 1373 (-CH₃-Deformation), 1337 (-NO₂-Valenz), 1273, 1260, 1213, 1123, 1053 und 1032 (-C-O-C-Valenz), 920, 866, 817 und 758 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

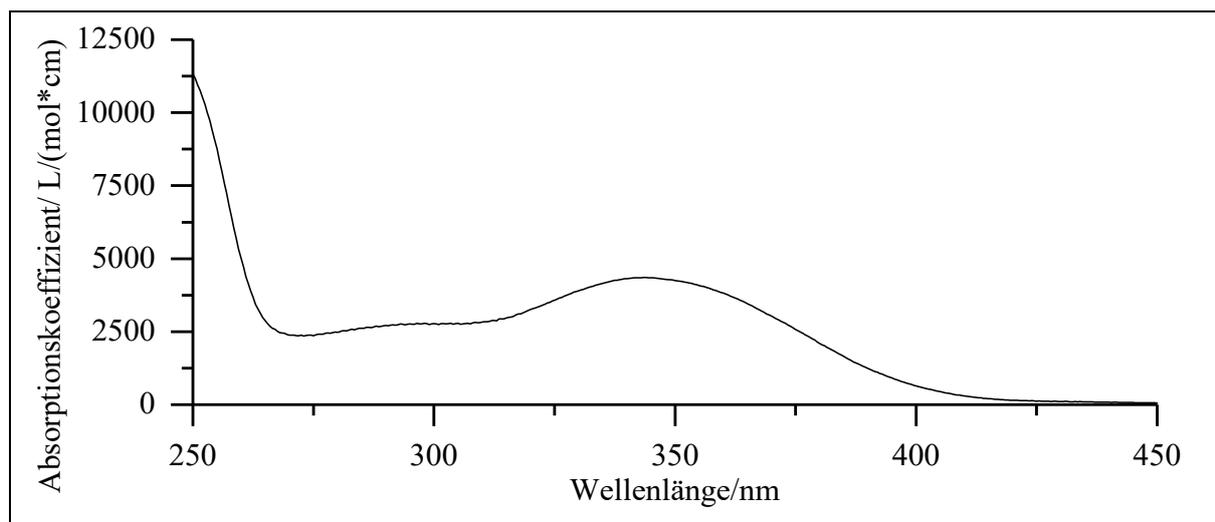


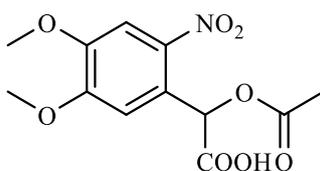
Abb. 238: Absorptionsspektrum von Verbindung α C-MB-NB in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[L/(mol*cm)]$) = 296.5 (2780), 343.5 (4350) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 110 °C): m/z (%): 283 (4) $[M]^+$, 196 (49), 195 (10), 179 (10), 178 (42), 177 (20), 165 (10), 151 (16), 149 (28), 148 (55), 136 (10), 135 (55), 123 (34), 122 (26), 121 (13), 120 (19), 119 (11), 107 (9), 105 (17), 79 (16), 77 (10), 69 (9), 65 (8), 63 (16), 62 (11), 55 (9), 53 (11), 52 (10), 44 (9), 43 (100).

Versuch 15:

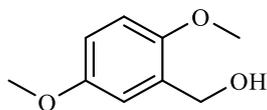
Alternative Darstellung von 2-Acetoxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (α C-DM-NB)



Die Synthese erfolgt analog Versuch 13. Hier werden 500 mg (1.94 mmol) 2-Hydroxy-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (**10**) und 1.5 ml (15.66 mmol) Essigsäureanhydrid verwendet. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu **VAnhydridaCNB**. Als Produkt wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 560 mg (1.86 mmol), 96 %
 $M(C_{12}H_{13}NO_8) = 299.24$ g/mol

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen aus Versuch 9.

Versuch 16:**Darstellung von 2,5-Dimethoxybenzylalkohol (16)**

Es werden 2.00 g (11.9 mmol) 2,5-Dimethoxybenzaldehyd (**15**), 450 mg (11.9 mmol; 2 eq) Natriumborhydrid in 10 mL Methanol gelöst und für 1 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und anschließend werden 10 mL Wasser hinzugefügt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Anschließend werden die vereinten organischen Phasen einmal mit 15 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 1.84 g (10.9 mmol), 84 %

$M(C_9H_{12}O_3) = 168.19 \text{ g/mol}$

Brechungsindex: 1.542

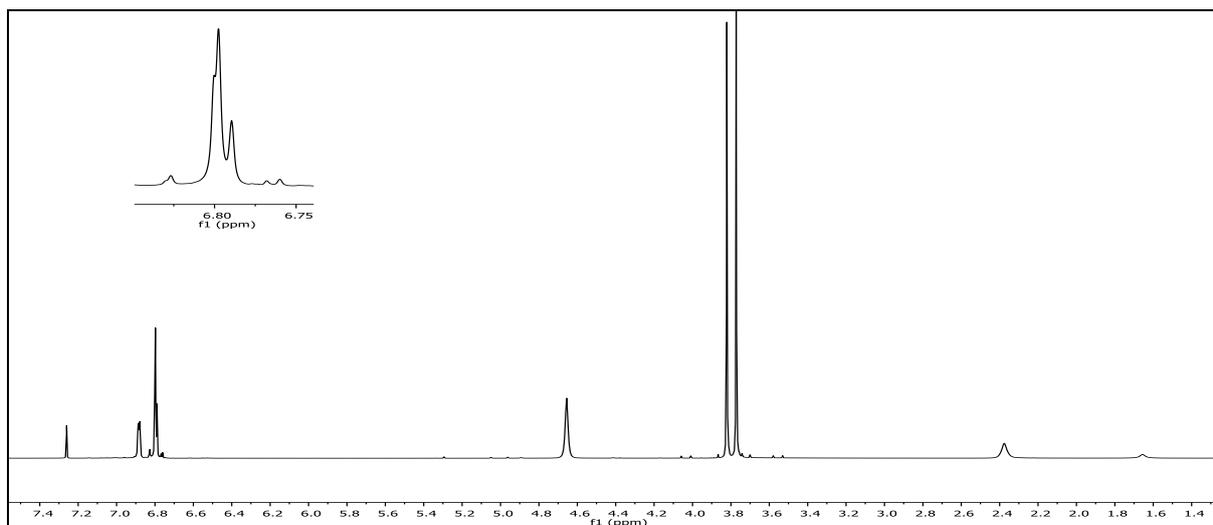
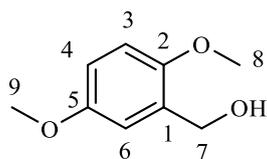


Abb. 239: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von Verbindung **16**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.88$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$, 3-H), 6.84 – 6.75 (m, 2H, 4-H & 6-H), 4.66 (s, 2H, 7-H), 3.82 & 3.77 (2s, 6H, 8 & 9-H), 2.38 (s, 1H, -OH) ppm.



6. Experimentalteil

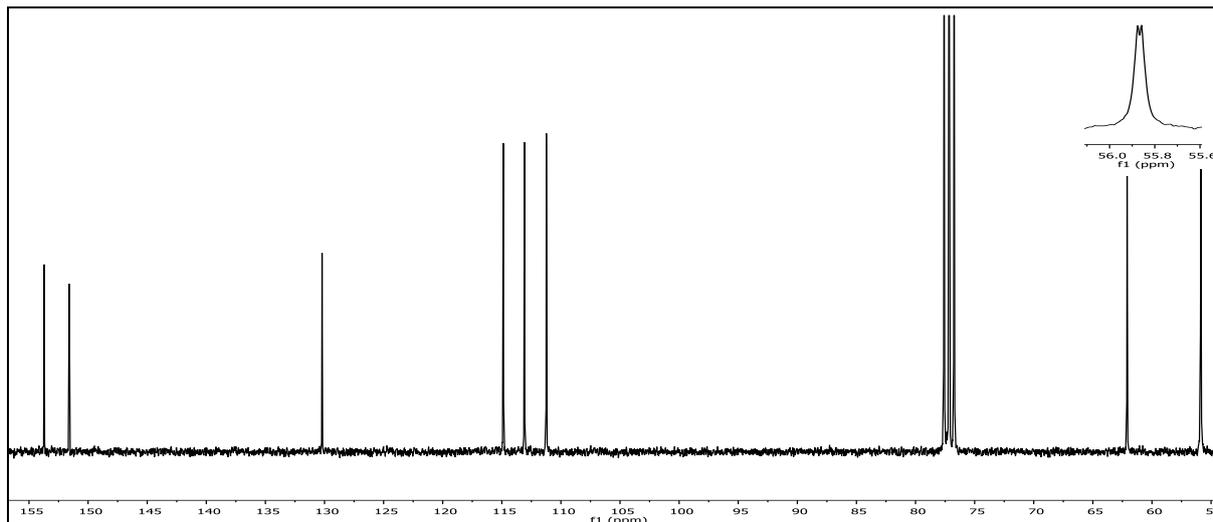


Abb. 240: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von Verbindung **16**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.71$ (5-C), 151.60 (2-C), 130.21 (1-C), 114.87 (3-C), 113.09 (4-C), 111.23 (6-C), 62.10 (7-C), 55.88 & 55.86 (8 & 9-C) ppm.

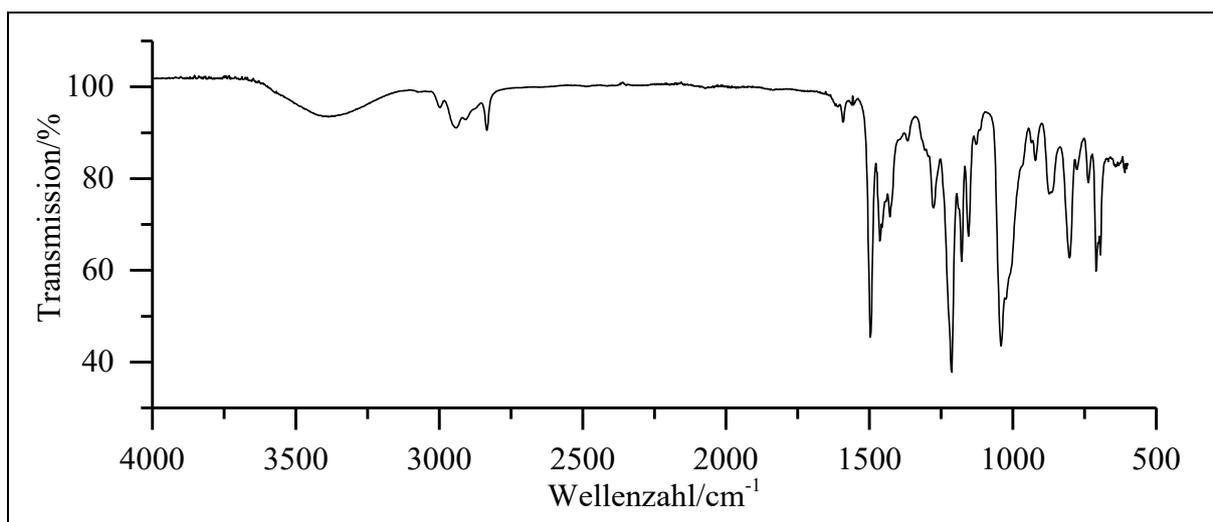
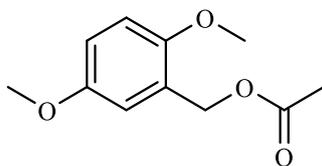


Abb. 241: ATR-ATR-IR-Spektrum von Verbindung **16**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3387$ (-O-H-Valenz), 2941 (-C-H-Valenz), 2833 (-CH₂-Valenz), 1591 und 1497 (Ringschwingung), 1464 (-CH₃-Deform.), 1213 und 1042 (-C-O-C-Valenz), 866 , 802 und 710 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $30\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%): 169 (10) $[\text{M}+1]^+$, 168 (100) $[\text{M}]^+$, 153 (20), 139 (35), 137 (15), 136 (17), 135 (29), 125 (42), 110 (18), 109 (10), 107 (11), 93 (17), 77 (13), 65 (14).

Versuch 17:**Darstellung von (2,5-Dimethoxybenzyl)-acetat (17)**

Der Versuch wird analog zu Versuch 10 durchgeführt. Es werden 460 mg (2.7 mmol) 2,5-Dimethoxybenzylalkohol (**16**) und 0.52 mL (5.5 mmol; 560 mg; 2 eq) Essigsäureanhydrid für 40 min bei RT gerührt. Als Produkt wird ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 450 mg (2.1 mmol), 78 %

$M(C_{11}H_{14}O_4) = 210.23 \text{ g/mol}$

Brechungsindex: 1.516

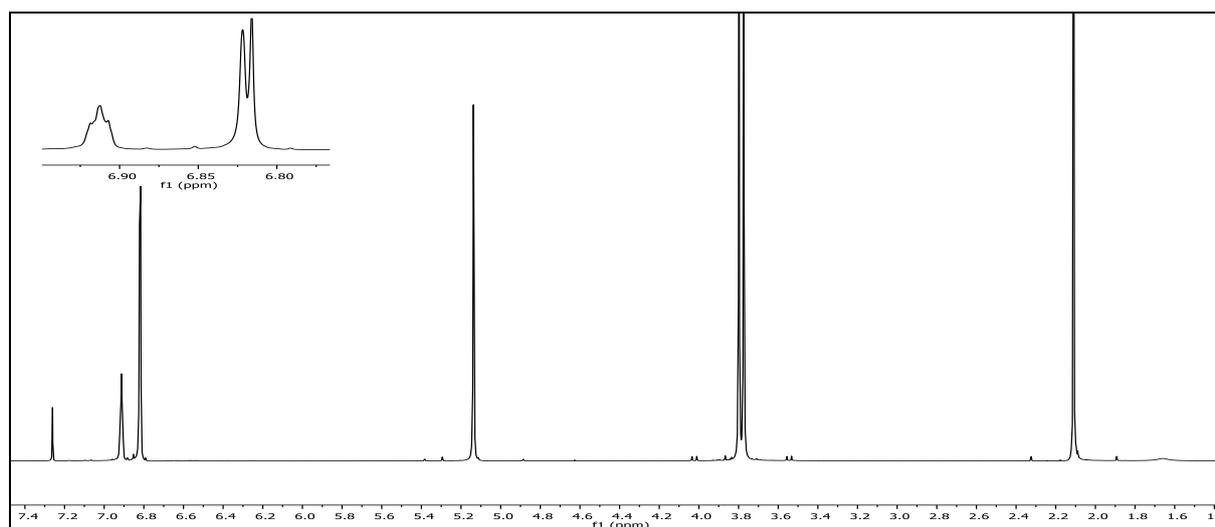
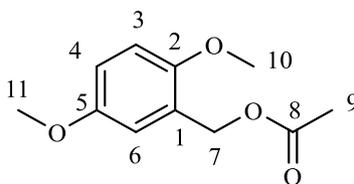


Abb. 242: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von Verbindung **17**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.97 - 6.88$ (m, 1H, 6-H), $6.87 - 6.78$ (m, 2H, 3-H & 4-H), 5.14 (s, 2H, 7-H), 3.80 & 3.77 (2s, 6H, 10 & 11-H), 2.11 (s, 1H, 9-H) ppm.



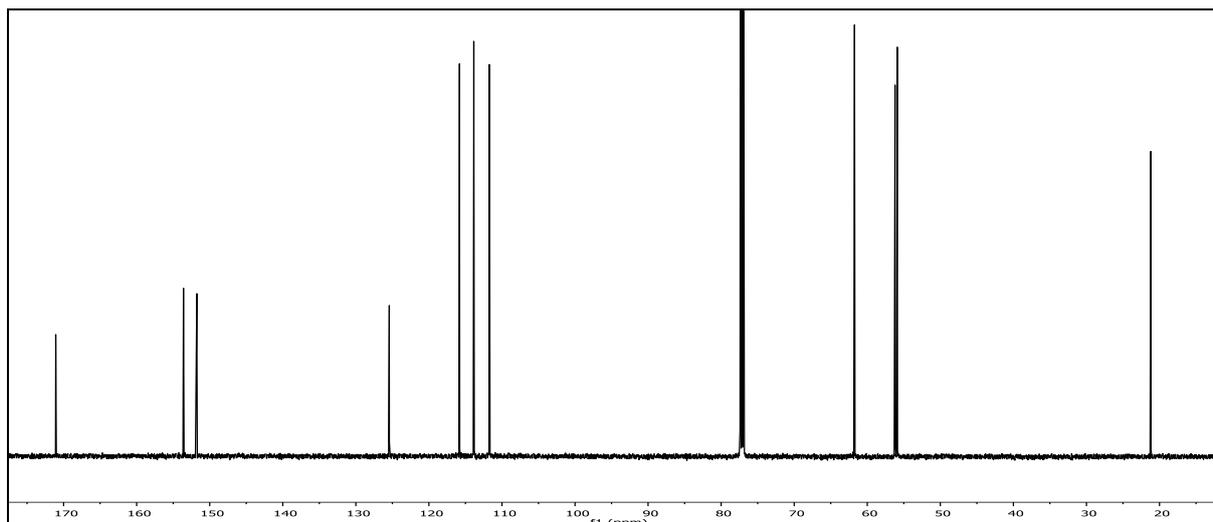


Abb. 243: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von Verbindung **17**

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 171.08 (8-C), 153.59 (5-C), 151.77 (2-C), 125.43 (1-C), 115.81 (3-C), 113.86 (4-C), 111.71 (6-C), 61.74 (7-C), 56.20 (10-C), 55.89 (11-C), 21.19 (9-C) ppm.

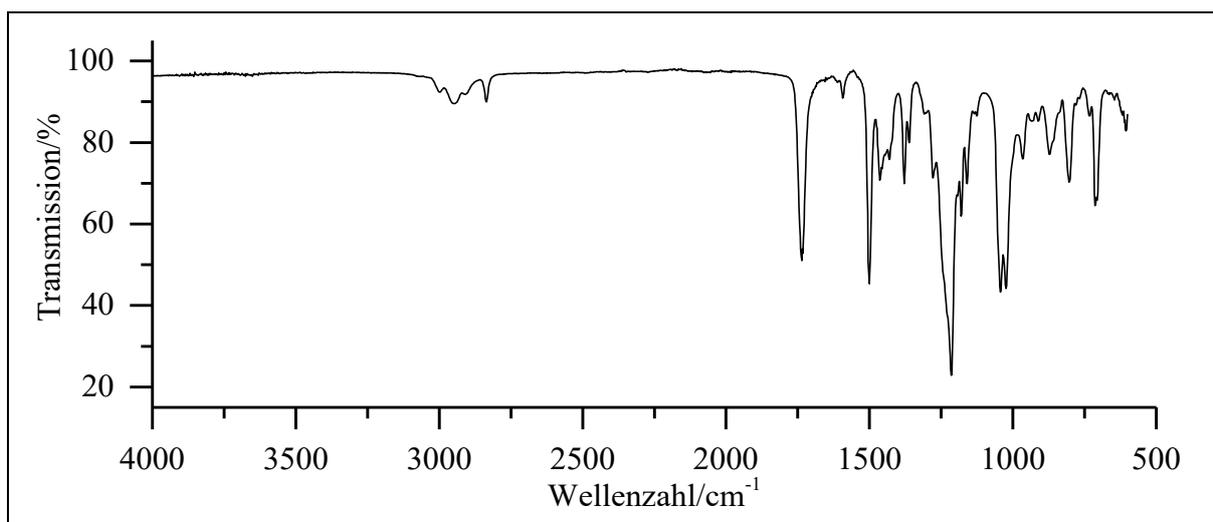
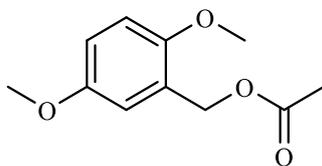


Abb. 244: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **17**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2947 (-C-H-Valenz), 2835 (-CH₂-Valenz), 1736 (-C=O-Valenz), 1593 und 1501 (Ringschwingung), 1464 (-CH₃-Deform.), 1215, 1043 und 1024 (-C-O-C-Valenz), 872, 804 und 706 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

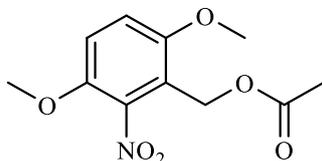
Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 211 (12) $[\text{M}+1]^+$, 210 (100) $[\text{M}]^+$, 169 (9), 168 (87), 167 (57), 153 (25), 152 (9), 151 (31), 139 (32), 137 (30), 136 (18), 135 (24), 125 (21), 124 (11), 123 (12), 121 (33), 108 (8), 107 (12), 91 (17), 77 (13), 65 (8).

Versuch 18:**Alternative Darstellung von (2,5-Dimethoxybenzyl)-acetat (17)**

Der Versuch wird analog zu Versuch 1 durchgeführt. Es werden 700 mg (4.16 mmol) 2,5-Dimethoxybenzylalkohol (**16**), 590 μ L (8.3 mmol; 650 mg; 2 eq) Acetylchlorid und 3 mL Pyridin verwendet. Nach Filtration über Kieselgel erhält man ein farbloses Öl.

Ausbeute: 560 mg (2.1 mmol), 64 %
M (C₁₁H₁₄O₄) = 210.23 g/mol

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen aus Versuch 17.

Versuch 19:**Darstellung von (3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-acetat (*p*DM-NB)**

Es werden 3.5 mL einer 65%igen Salpetersäure mit 0.5 mL Wasser und 2 mL Ethanol versetzt und auf 0 °C gekühlt. Dazu werden 200 mg (0.95 mmol) (2,5-Dimethoxybenzyl)-acetat (**17**) unter Rühren zugegeben. Die Innentemperatur darf 0 °C nicht übersteigen. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei dieser Temperatur weiter gerührt und anschließend auf Eiswasser gegeben und der Feststoff abfiltriert und im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Es wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 145 mg (0.57 mmol), 60 %
M (C₁₁H₁₃NO₆) = 255.23 g/mol

Schmelzpunkt: 109 °C

6. Experimentalteil

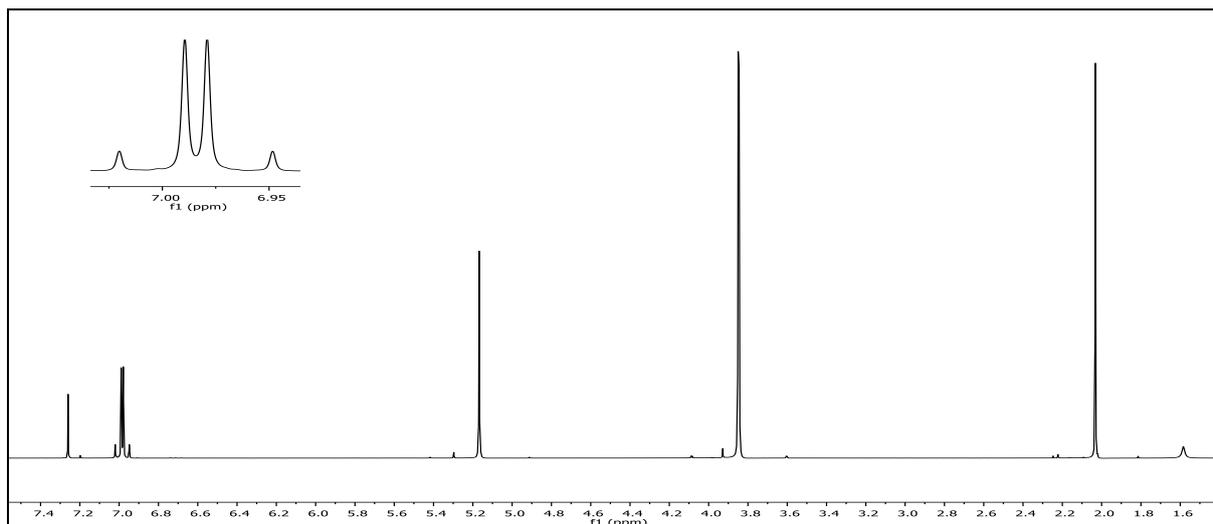


Abb. 245: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Verbindung *pDM-NB*

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7. & 6.96$ (2d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, 3 & 4-H), 5.17 (s, 2H, 7-H), 3.85 & 3.84 (2s, 6H, 10-H & 11-H), 2.03 (s, 1H, 9-H) ppm.

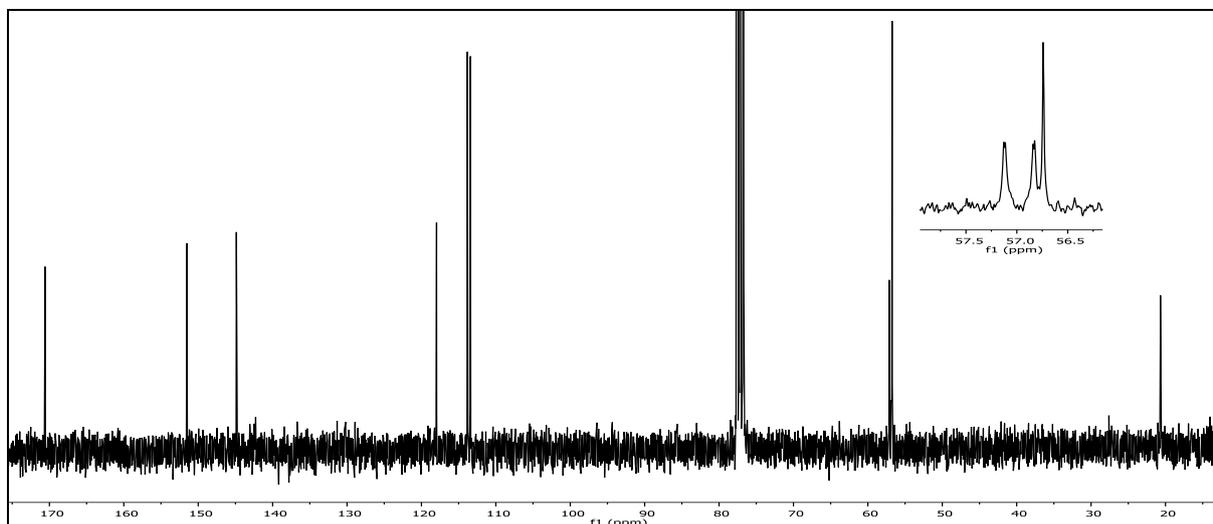
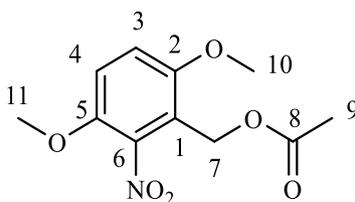


Abb. 246: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von Verbindung *pDM-NB*

¹³C-¹H-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.59$ (8-C), 151.54 (6-C), 144.87 (3-C), 142.29 (2-C), 117.97 (1-C), 113.82 (5-C), 113.42 (4-C), 57.13 & 56.84 (10-C & 11-C), 56.74 (7-C), 20.68 (9-C) ppm.

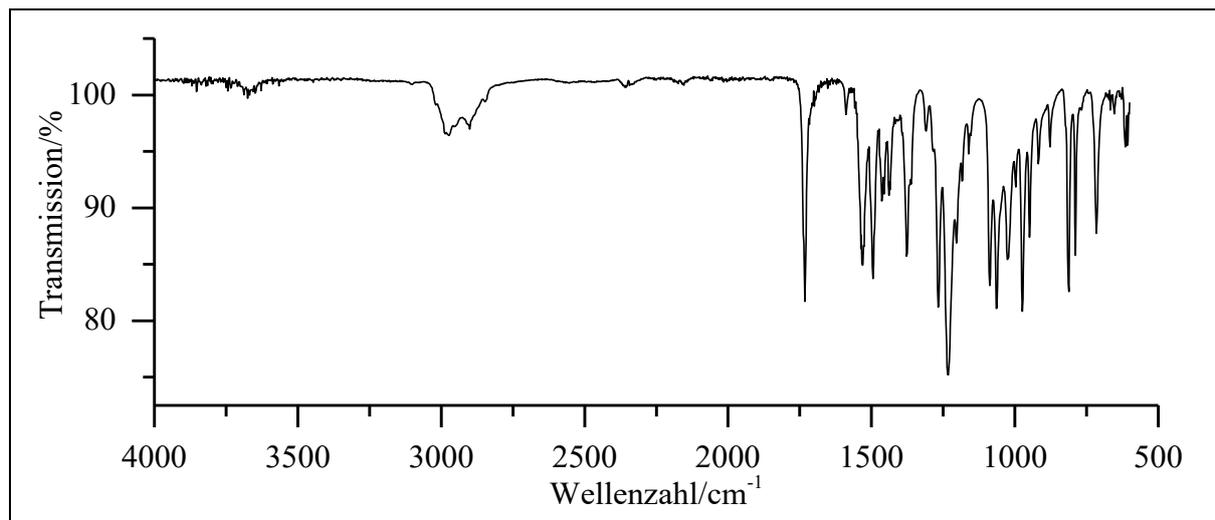


Abb. 247: ATR-IR-Spektrum von Verbindung *pDM-NB*

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2972 (-C-H-Valenz), 2900 (-CH₂-Valenz), 1732 (-C=O-Valenz), 1531 (-NO₂-Valenz), 1495 (Ringschwingung), 1456 (-CH₃-Deform.), 1377 (-NO₂-Valenz), 1233, 1064 und 1026 (-C-O-C-Valenz), 812, 789 und 716 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

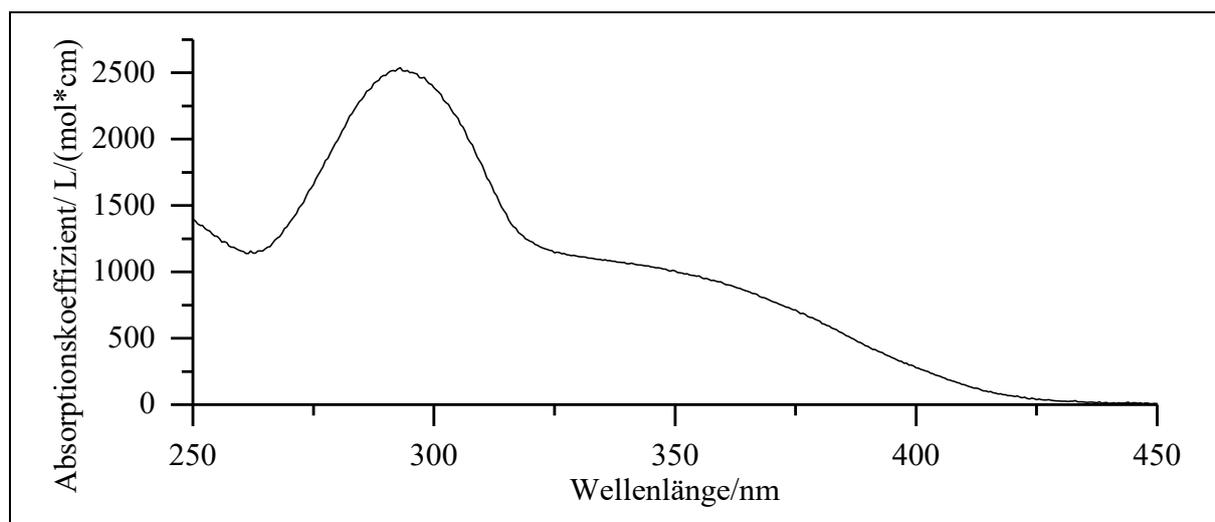
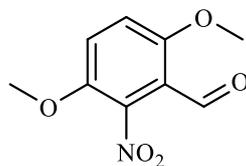


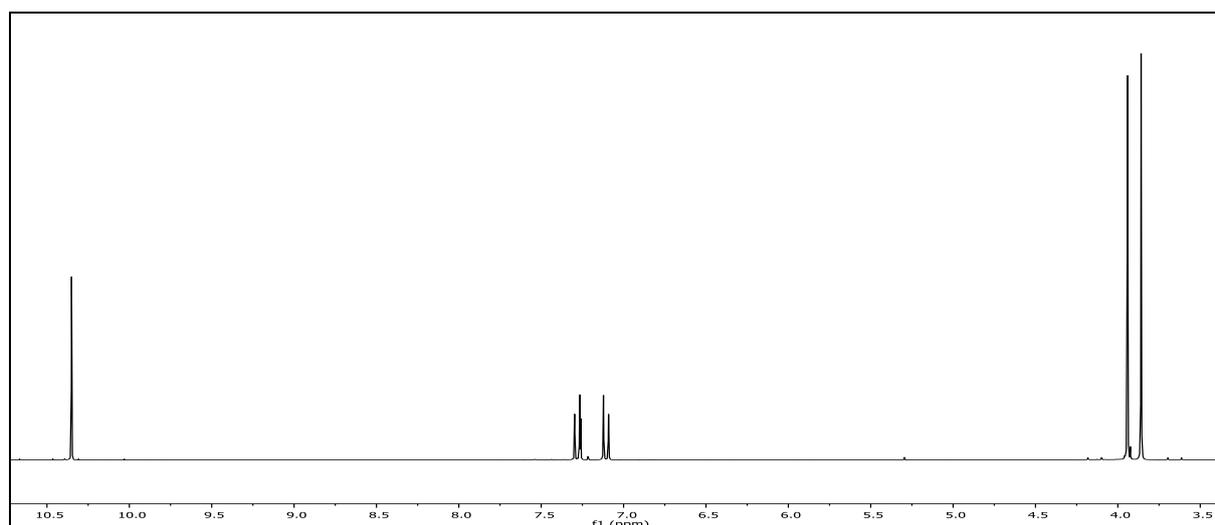
Abb. 248: Absorptionsspektrum von *pDM-NB* in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 293 (2540) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 160 °C): m/z (%): 256 (3) [M+1]⁺, 255 (23) [M]⁺, 255 (23), 209 (18), 180 (21), 176 (11), 168 (11), 167 (100), 150 (17), 149 (16), 148 (14), 137 (17), 136 (16), 135 (10), 123 (14), 122 (22), 121 (11), 120 (21), 109 (12), 108 (19), 107 (14), 106 (8), 95 (9), 94 (8), 93 (9), 92 (12), 80 (9), 79 (11), 77 (11).

Versuch 20:**Darstellung von 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (18)**

Es werden 20 mL einer 65%igen Salpetersäure auf 0 °C gekühlt und portionsweise 1.00 g (6.0 mmol) 2,5-Dimethoxybenzaldehyd (**15**) unter Rühren zugegeben. Die Innentemperatur darf 0 °C nicht übersteigen. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei dieser Temperatur weiter gerührt und anschließend auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallene Feststoff wird über einen Büchnertrichter abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel 60 mit Ethylacetat:n-Hexan (1:1) erhält man 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (**18**) und das Isomer 2,5-Dimethoxy-4-nitrobenzaldehyd (**21**) als gelbe Feststoffe.

3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (18)**Ausbeute:** 710 mg (3.4 mmol), 56 %Lit.^[155, 156]: 66 %M (C₉H₉NO₅) = 211.17 g/mol**Schmelzpunkt:** 166 °CLit.^[155, 156]: 159-160 °C**Abb. 249:** ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Verbindung **18**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.35 (s, 1H, 7-H), 7.28 (d, 1H, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 4-H), 7.11 (d, 1H, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 5-H), 3.94 & 3.86 (2s, 3H, 8 & 9-H) ppm.

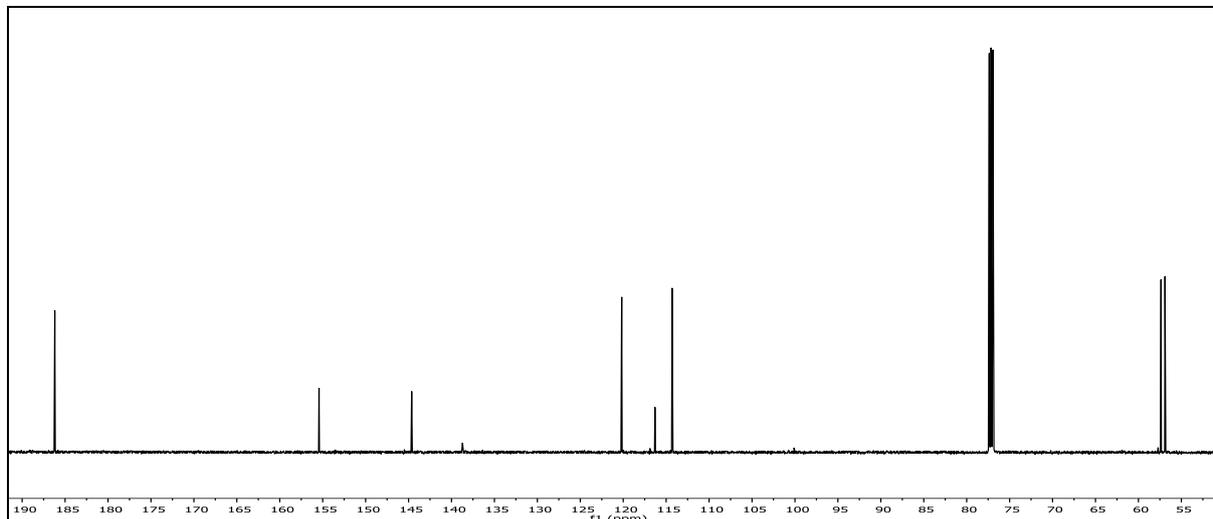
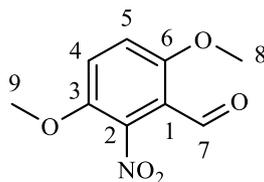


Abb. 250: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von Verbindung **18**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 186.21$ (7-C), 155.43 (6-C), 144.64 (3-C), 138.71 (2-C), 127.731 (4-C), 116.31 (1-C), 114.31 (5-C), 57.37 & 56.90 (8 & 9-C) ppm.

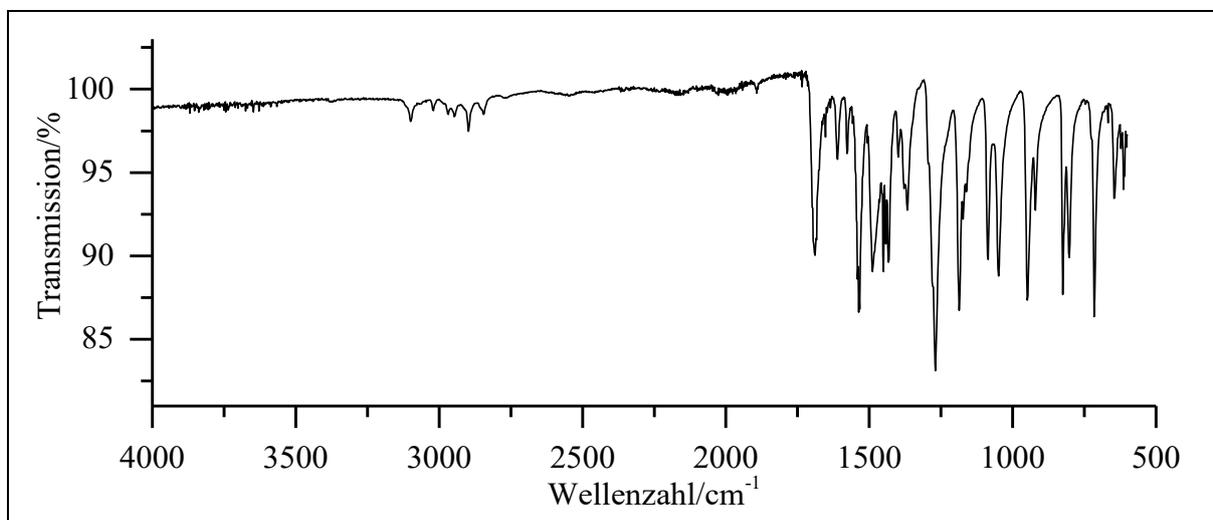


Abb. 251: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **18**

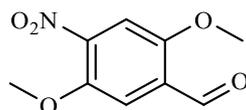
ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3100$ ($=\text{C-H}$ -Valenz), 2898 ($-\text{CH}_3$ -Valenz), 1690 ($-\text{C}=\text{O}$ -Valenz), 1610 und 1578 (Ringschwingung), 1533 ($-\text{NO}_2$ -Valenz), 1489 ($-\text{CH}_3$ -Deform.), 1368 ($-\text{NO}_2$ -Valenz), 1269, 1186 1086 und 1049 ($-\text{C-O-C}$ -Valenz), 949, 826 und 716 ($=\text{C-H}$ -Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 130 °C)

6. Experimentalteil

m/z (%): 212 (18) [M+1]⁺, 211 (68) [M]⁺, 194 (8), 166 (47), 164 (9), 163 (37), 153 (13), 152 (9), 151 (100), 150 (8), 149 (58), 148 (15), 137 (22), 136 (73), 135 (90), 134 (29), 125 (58), 123 (46), 122 (21), 121 (25), 120 (29), 119 (14), 109 (10), 108 (30), 107 (40), 106 (12), 105 (18), 97 (8), 95 (33), 94 (12), 93 (20), 92 (26), 80 (13), 79 (35), 78 (17), 77 (30), 76 (19), 75 (13), 65 (19).

2,5-Dimethoxy-4-nitrobenzaldehyd (21)



Ausbeute: 110 mg (0.5 mmol), 8 %
M (C₉H₉NO₅) = 211.17 g/mol

Schmelzpunkt: 167 °C

Lit.^[155, 156]: 113 °C

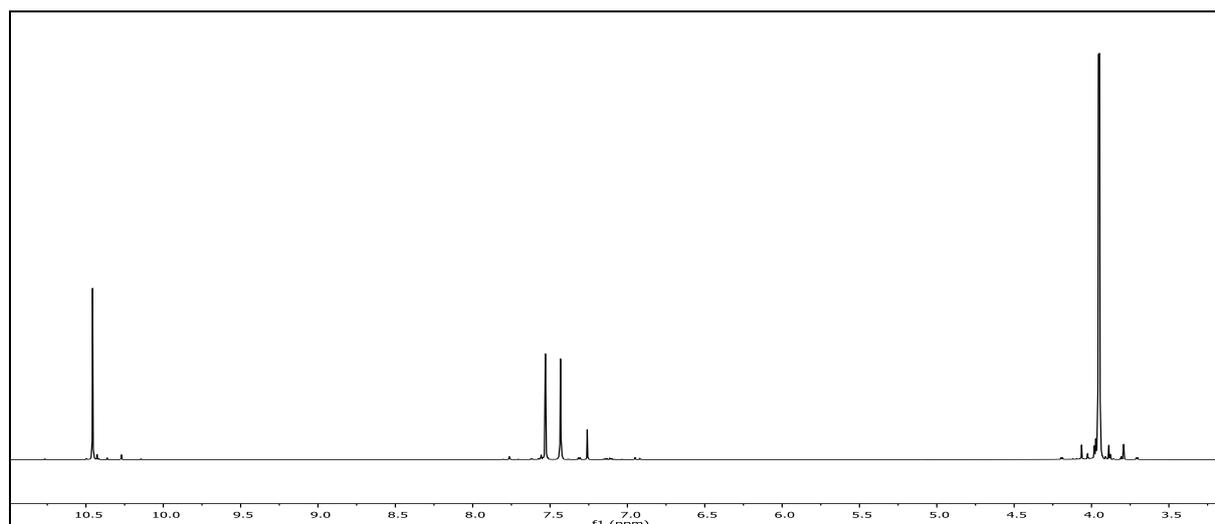
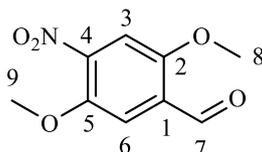


Abb. 252: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Verbindung **21**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.46 (s, 1H, 7-H), 7.53 (s, 1H, 3-H), 7.43 (s, 1H, 6-H), 3.96 & 3.95 (s, 6H, 8-H & 9-H), ppm.



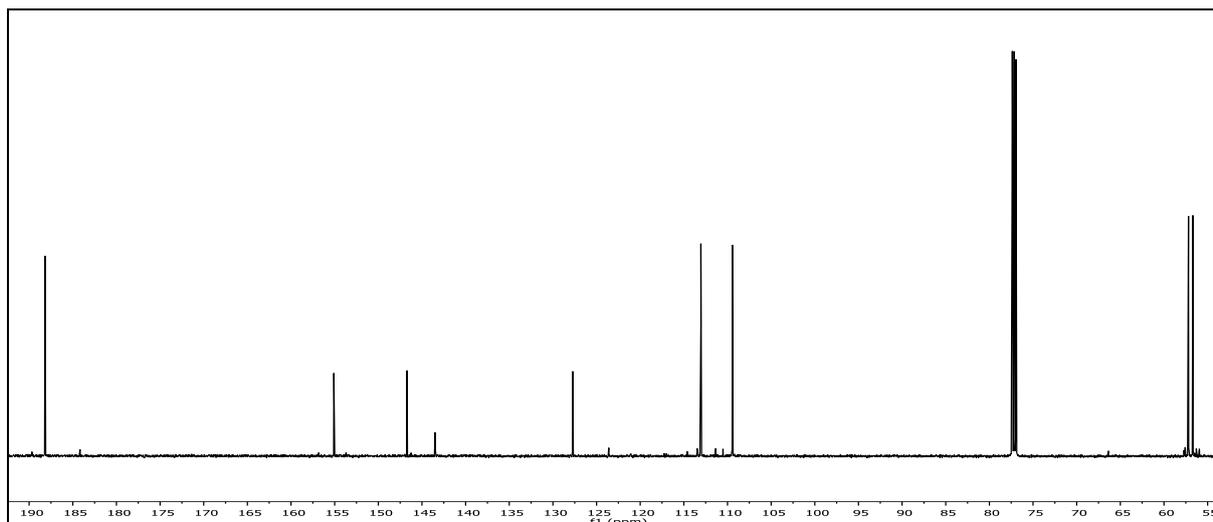


Abb. 253: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von Verbindung **21**

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 188.17 (7-C), 155.09 (2-C), 146.71 (5-C), 143.50 (4-C), 127.731 (1-C), 113.05 (6-C), 109.44 (3-C), 57.19 & 56.69 (8 & 9-C) ppm.

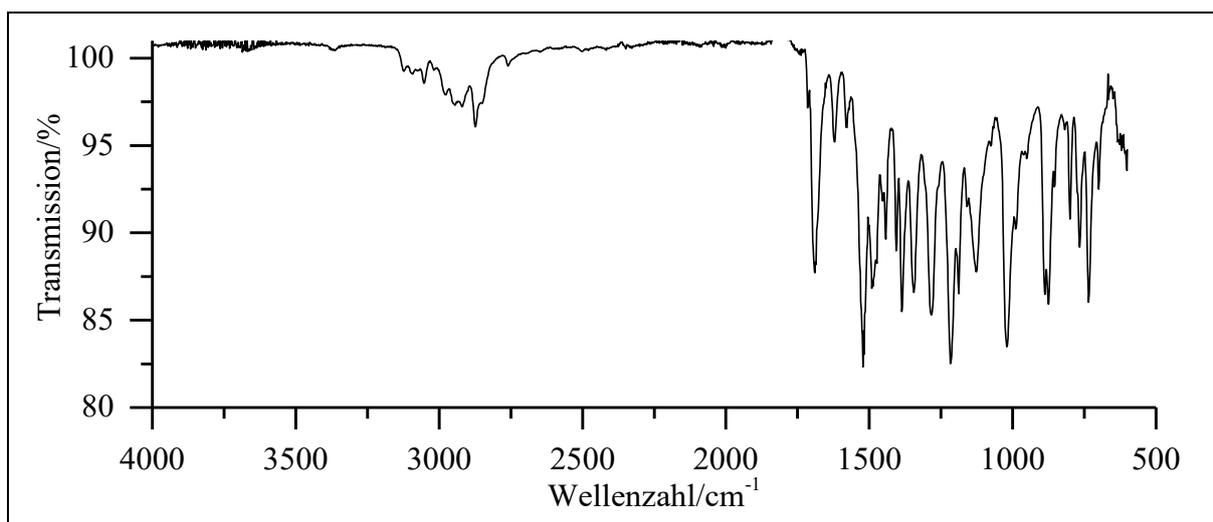
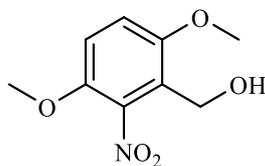


Abb. 254: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **21**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3053 (=C-H-Valenz), 2874 (-CH₃-Valenz), 1690 (-C=O-Valenz), 1621 und 1578 (Ringschwingung), 1522 (-NO₂-Valenz), 1487 (-CH₃-Deform.), 1387 (-NO₂-Valenz), 1217, 1126 und 1020 (-C-O-C-Valenz), 876, 800 und 735 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 80 °C): m/z (%): 212 (11) $[\text{M}+1]^+$, 211 (100) $[\text{M}]^+$, 193 (18), 165 (24), 164 (15), 151 (13), 150 (9), 149 (9), 136 (10), 135 (18), 122 (16), 120 (15), 109 (9), 107 (14), 92 (11), 79 (12), 77 (19).

Versuch 21:**Darstellung von 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzylalkohol (19)**

Es werden 630 mg (2.96 mmol) 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (**18**), 130 mg (3.44 mmol; 2.3 eq) Natriumborhydrid in 10 mL Methanol suspendiert und die Mischung für 1 h bei RT gerührt (DC-Kontrolle). Zur Lösung werden 10 mL Eiswasser zugegeben und der Niederschlag wird abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen. Der Feststoff wird im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet.

Ausbeute: 540 mg (2.53 mmol), 81 %
M (C₉H₁₁NO₅) = 213.19 g/mol

Schmelzpunkt: 148 – 149 °C

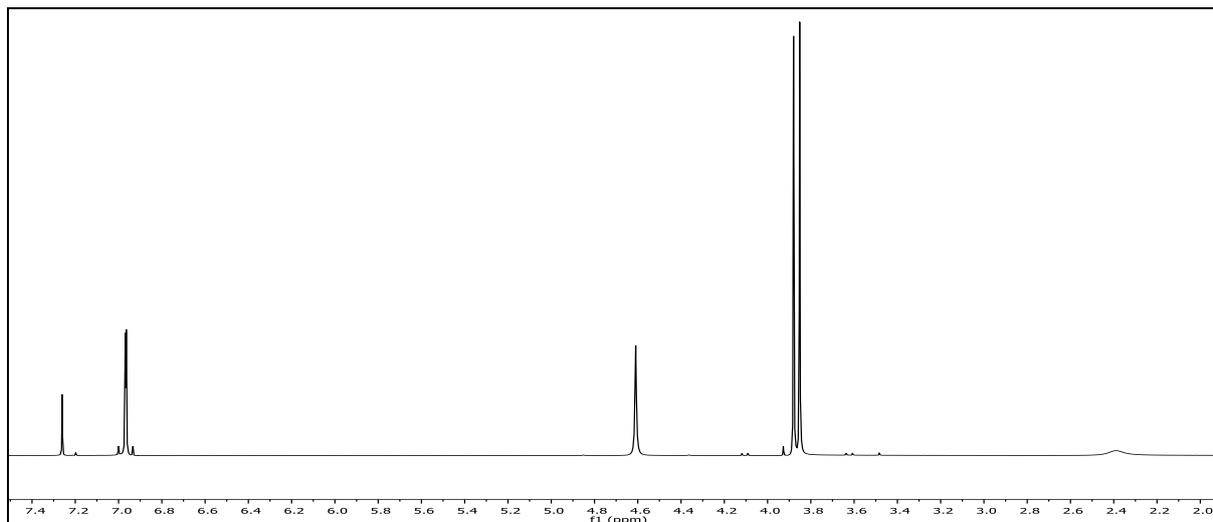
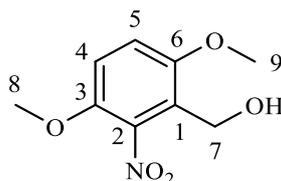


Abb. 255: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Verbindung **19**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.97 & 6.96 (2d, 2H, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 4 & 5-H), 4.61 (s, 2H, 7-H), 3.88 & 3.85 (2s, 6H, 8-H & 9-H), 2.38 (s, 1H, -OH) ppm.



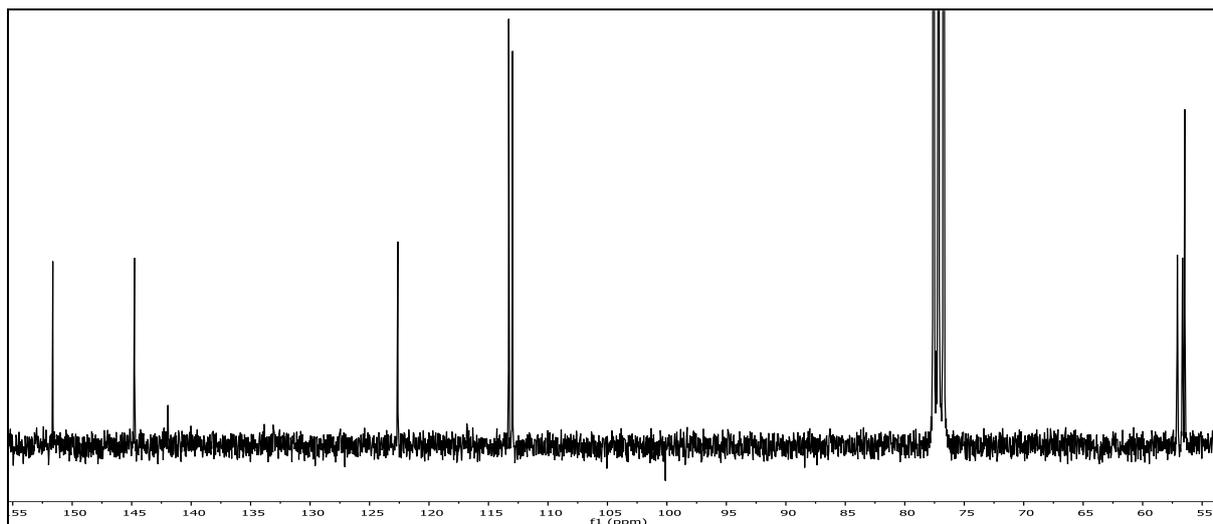


Abb. 256: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von Verbindung **19**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.63$ (6-C), 144.77 (3-C), 141.95 (2-C), 122.62 (1-C), 113.30 (5-C), 112.97 (4-C), 57.09 & 56.66 (10-C & 11-C), 56.46 (7-C).

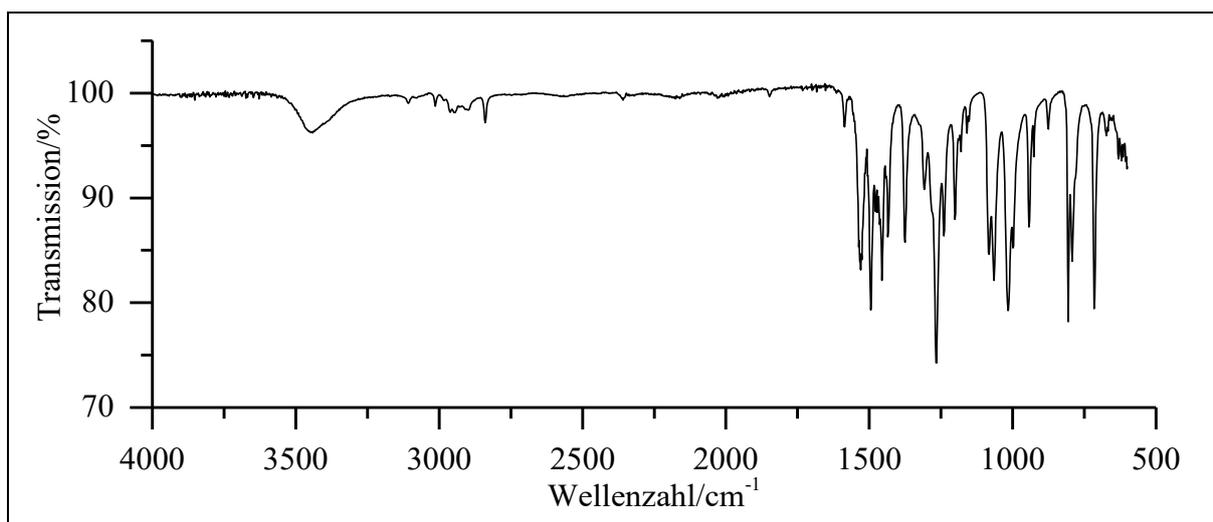


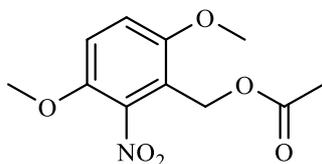
Abb. 257: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **19**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3437$ (-O-H-Valenz), 2947 (-C-H-Valenz), 2839 (-CH₂-Valenz), 1585 (Ring-schwingung), 1530 (-NO₂-Valenz), 1495 (Ringschwingung), 1456 (-CH₃-Deform.), 1375 (-NO₂-Valenz), 1265 , 1065 und 1016 (-C-O-C-Valenz), 806 , 792 und 716 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $100\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%): 214 (10) $[\text{M}+1]^+$, 213 (100) $[\text{M}]^+$, 180 (40), 176 (18), 163 (8), 151 (9), 150 (34), 149 (28), 148 (24), 138 (9), 137 (33), 136 (31), 135 (26), 134 (8), 124 (9), 123 (21), 122 (42), 121 (19), 120 (39), 119 (17), 118 (10), 109 (30), 108 (35), 107 (22), 106 (18), 95 (18), 94 (20), 93 (15), 92 (23), 81 (17), 80 (16), 79 (23), 78 (13), 77 (30), 76 (10), 66 (12), 65 (17), 63 (10), 53 (17), 51 (9).

Versuch 22:

Alternative Darstellung von (3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-acetat (pDM-NB)



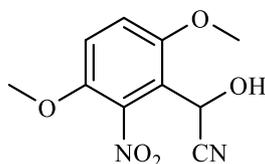
Die Synthese erfolgt analog zu Versuch 10. Hier werden 520 mg (2.40 mmol) 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzylalkohol (**20**) mit 450 μ l (4.80 mmol; 490 mg; 2 eq) Essigsäureanhydrid verwendet. Die Reaktionszeit beträgt 40 min. Als Produkt wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 525 mg (2.06 mmol), 86 %
M (C₁₁H₁₃NO₆) = 255.23 g/mol

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen aus Versuch 19.

Versuch 23:

Darstellung von 2-(3,6-Dimethoxy-2-nitrophenyl)-2-hydroxy-acetonitril (22**)**



Es werden 2.82 g (13.4 mmol) 3,6-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (**18**) in 30 ml Essigsäure und 20 mL Ethylacetat vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden anschließend unter Rühren langsam 3.6 g (55.3 mmol; 4.1 eq) Kaliumcyanid in 5 ml Wasser zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 4.5 d bei RT gerührt. Die Lösung wird anschließend für 1 h auf 50 °C erwärmt und entstehende Blausäure währenddessen in Natronlauge eingeleitet. Anschließend wird die Lösung abgekühlt und auf 25 ml Eiswasser gegeben. Im Anschluss wird die wässrige Phase einmal mit 30 mL Dichlormethan und dreimal mit je 25 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrfach mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit 40 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.74 g (11.5 mmol), 86 %
M (C₁₀H₁₀N₂O₅) = 238.20 g/mol

Schmelzpunkt: 123 °C

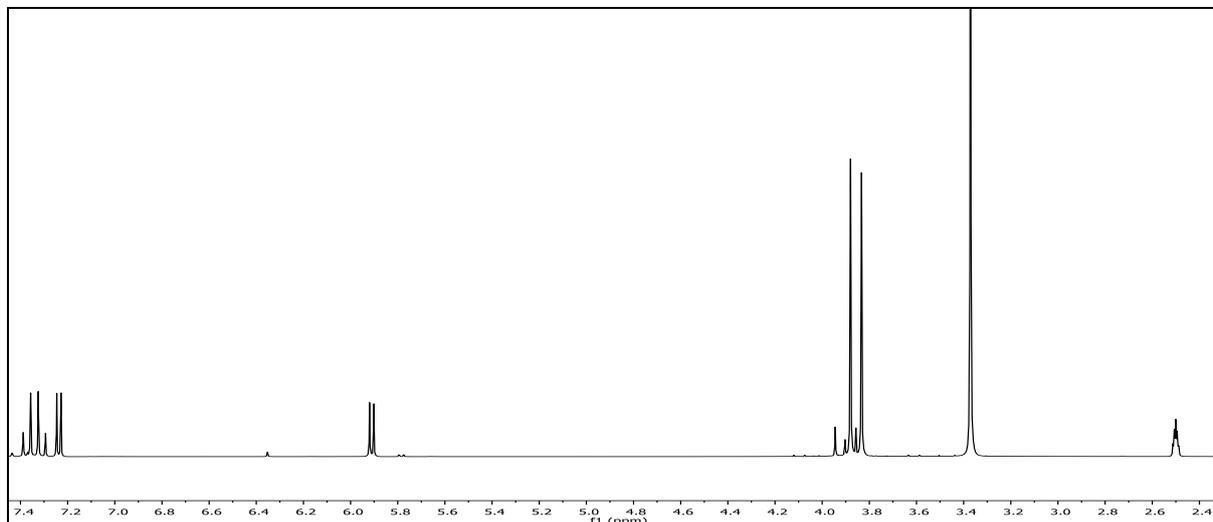


Abb. 258: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-d₆) von Verbindung **22**

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.37 (d, 1H, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 4-H), 7.28 (d, 1H, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 5-H), 7.24 (d, 1H, ³J_{HH} = 5.4 Hz, -OH), 5.91 (d, 1H, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 7-H), 3.88 & 3.83 (2s, 6H, 9-H & 10-H) ppm.

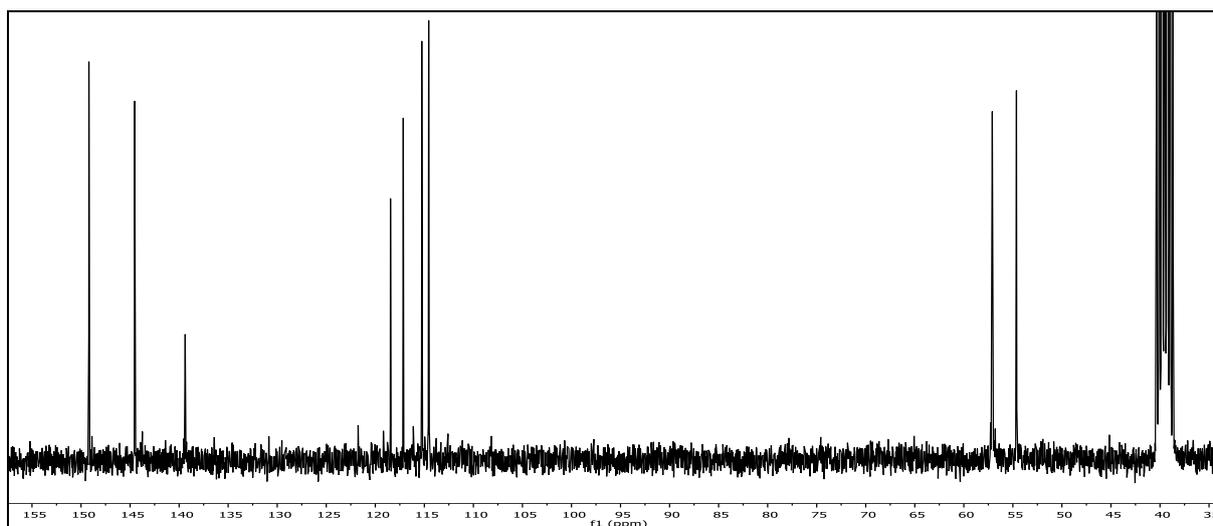
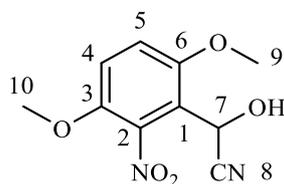


Abb. 259: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d₆) von Verbindung **22**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 149.20 (6-C), 144.54 (3-C), 139.38 (2-C), 118.45 (1-C), 117.15 (8-C), 115.26 (5-C), 114.56 (4-C), 57.10 & 57.08 (9-C & 10-C), 54.63 (7-C) ppm.

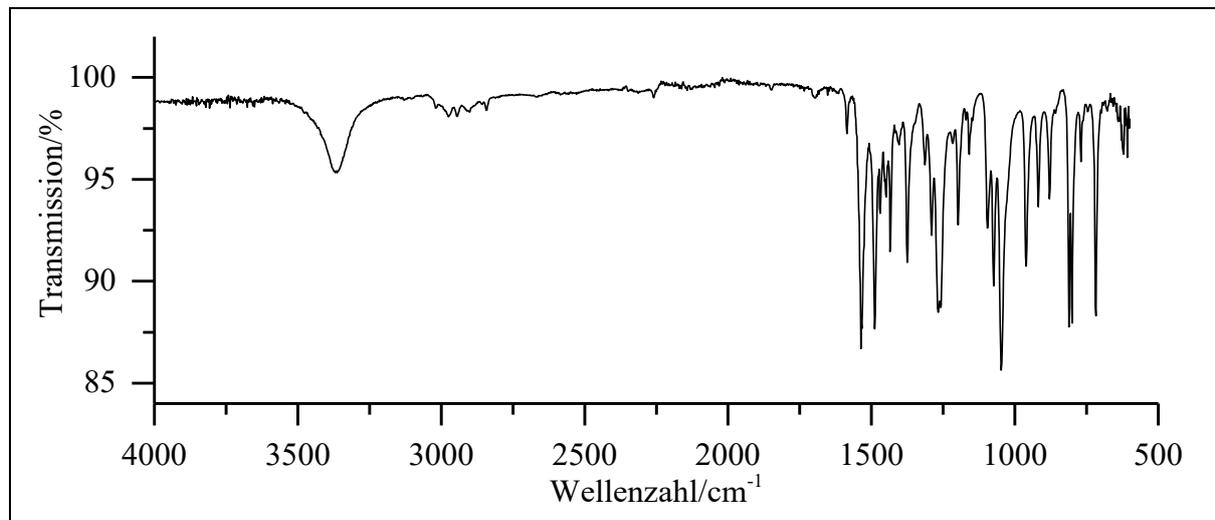


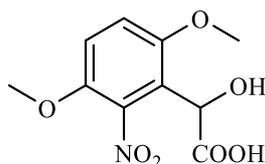
Abb. 260: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **22**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3362 (-O-H-Valenz), 2974 und 2945 (-C-H-Valenz), 2259 (-C \equiv N-Valenz), 1585 (Ringschwingung), 1537 (-NO $_2$ -Valenz), 1489 (-CH $_3$ -Deform.), 1375 (-NO $_2$ -Valenz), 1267, 1260 und 1047 (-C-O-C-Valenz), 880, 800 und 718 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 100 °C): m/z (%): 239 (12) $[\text{M}+1]^+$, 238 (100) $[\text{M}]^+$, 211 (21), 205 (38), 177 (18), 176 (28), 175 (33), 166 (18), 164 (20), 163 (18), 162 (15), 161 (30), 160 (17), 151 (40), 150 (15), 149 (31), 148 (34), 147 (36), 137 (18), 136 (41), 135 (44), 134 (36), 133 (22), 132 (20), 131 (15), 130 (9), 125 (17), 123 (25), 122 (19), 121 (21), 120 (32), 119 (26), 118 (9), 117 (18), 109 (10), 108 (24), 107 (36), 106 (22), 105 (18), 104 (21), 95 (19), 94 (11), 93 (16), 92 (21), 91 (11), 80 (12), 79 (32), 78 (21), 77 (36), 76 (20), 75 (13).

Versuch 24:

Darstellung von 2-(3,6-Dimethoxy-2-nitrophenyl)-2-hydroxy-essigsäure (23**)**



Es werden 2.70 g (11.3 mmol) 2-(3,6-Dimethoxy-2-nitrophenyl)-2-hydroxy-acetonitril (**22**) in 30 ml 20%iger Salzsäure für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Daraufhin wird der Reaktionsansatz abgekühlt und auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Exsikkator über

Kaliumhydroxid getrocknet. Anschließend wird die wässrige Phase einmal mit 20 mL Dichlormethan gewaschen und dreimal mit jeweils 20 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit 50 mL Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Die organische Phase wird verworfen und die wässrige Phase mit 20%iger Salzsäure angesäuert. Im Anschluss wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL Ethylacetat und die vereinigten organischen Phasen einmal mit 30 mL Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält einen bräunlichen Feststoff, welcher mit dem Niederschlag vereint werden kann.

Ausbeute: 2.16 g (8.4 mmol), 74 %
 M (C₁₀H₁₁NO₇) = 257.20 g/mol
Schmelzpunkt: 159 °C

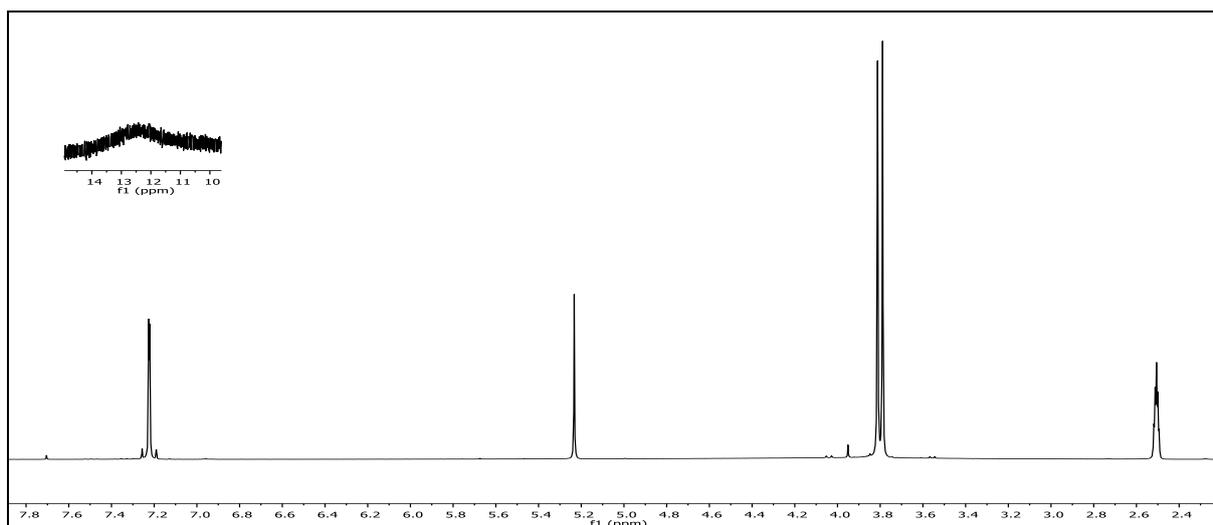
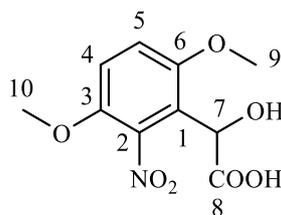


Abb. 261: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-d₆) von Verbindung **23**

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 12.45 (s, 1H, -COOH), 7.23 (2d, 2H, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 4 & 5-H), 5.23 (s, 1H, 7-H), 3.81 & 3.79 (s, 6H, 9-H & 10-H) ppm.



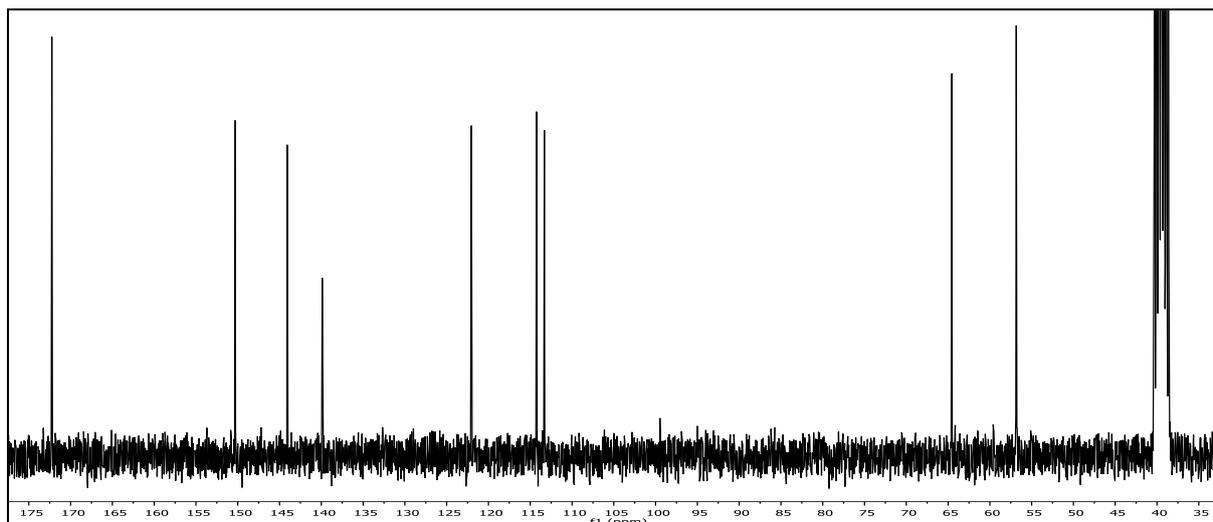


Abb. 262: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d_6) von Verbindung **23**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 172.25$ (8-C), 150.30 (6-C), 144.07 (3-C), 139.89 (2-C), 122.04 (1-C), 114.25 (5-C), 113.31 (4-C), 64.56 (7-C), 56.83 (9-C & 10-C) ppm.

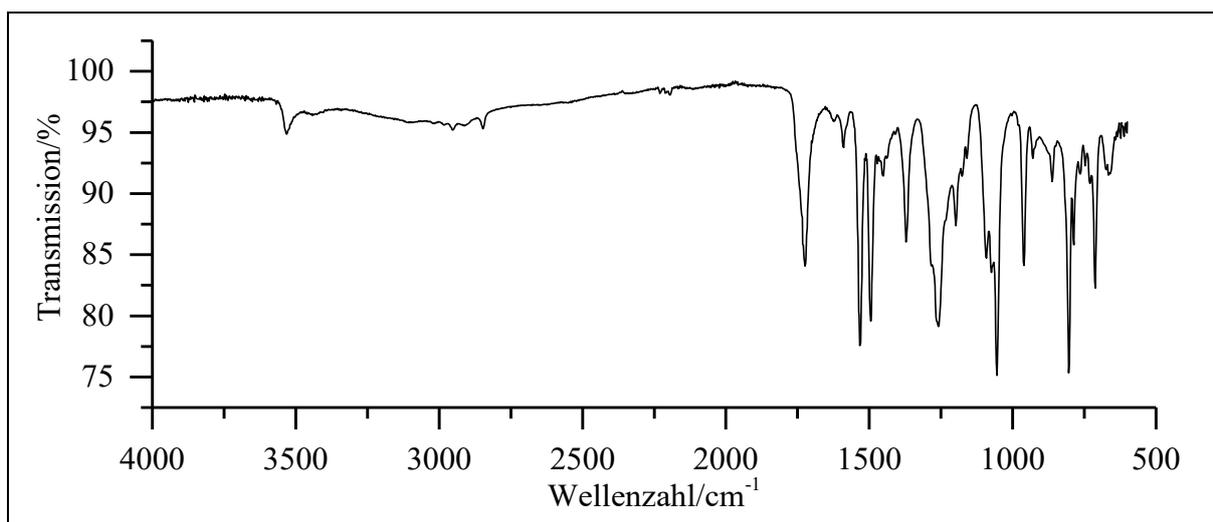
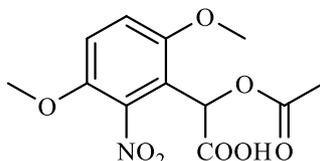


Abb. 263: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **23**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3532$ (-O-H-Valenz), 2947 (-C-H-Valenz), 1724 (-C=O-Valenz), 1589 (Ring-schwingung), 1533 (-NO₂-Valenz), 1495 (-CH₃-Deform.), 1371 (-NO₂-Valenz), 1260 und 1055 (-C-O-C-Valenz), 804 und 712 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $280\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%): 258 (4) $[\text{M}+1]^+$, 257 (26) $[\text{M}]^+$, 213 (10), 212 (100), 180 (28), 176 (19), 163 (31), 161 (9), 151 (10), 150 (25), 149 (28), 148 (25), 138 (13), 137 (19), 136 (28), 135 (31), 134 (20), 123 (20), 122 (31), 121 (23), 120 (35), 119 (9), 118 (8), 109 (18), 108 (26), 107 (26), 106 (18), 105 (8), 95 (15), 94 (12), 93 (14), 92 (21), 80 (14), 79 (20), 78 (14), 77 (17), 76 (12).

Versuch 25:**Darstellung von 2-Acetyloxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (α C-*p*DM-NB)**

Es werden 515 mg (2.00 mmol) 2-(3,6-Dimethoxy-2-nitrophenyl)-2-hydroxy-essigsäure (**23**) mit 760 μ l (8.00 mmol; 820 mg; 4eq) Essigsäureanhydrid in 10 mL Ethylacetat gelöst und mit einem Tropfen 85%iger Phosphorsäure versetzt. Der Reaktionsansatz wird für 2 h gerührt und dann mit 15 ml Wasser hydrolysiert. Anschließend wird dreimal mit je 20 ml Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird anschließend fünfmal mit je 20 ml Wasser und einmal mit 20 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Danach wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Es wird gelber Feststoff erhalten

Ausbeute: 240 mg (0.80 mmol), 40 %
 M ($C_{12}H_{13}NO_8$) = 299.24 g/mol
Schmelzpunkt: 185 °C

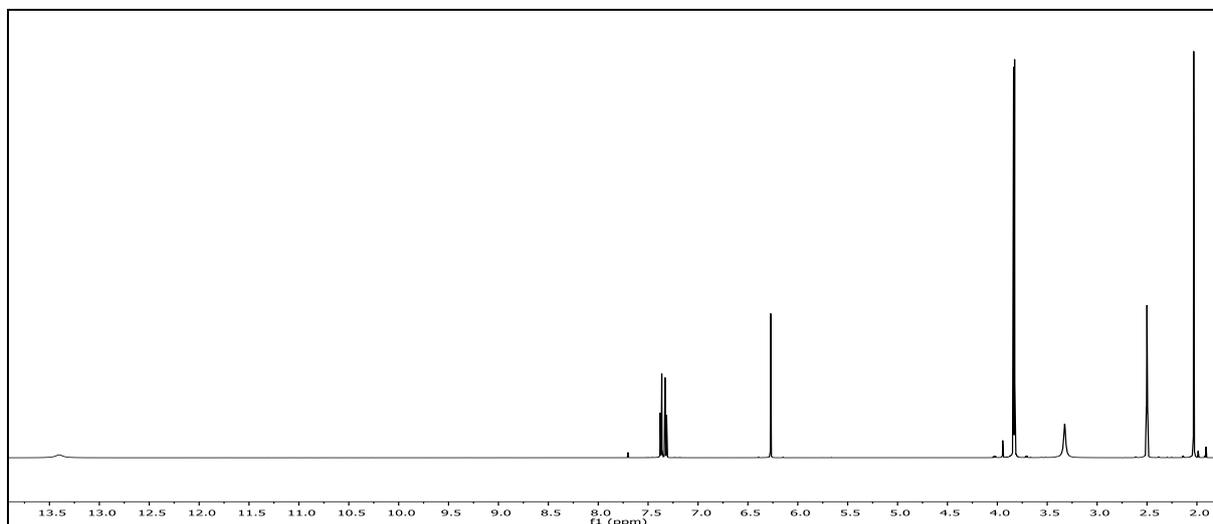


Abb. 264: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz, DMSO-d_6) von Verbindung $\alpha\text{C-pDM-NB}$

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 13.39$ (s, 1H, -COOH), 7.37 & 7.32 (2d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 4 & 5-H), 6.27 (s, 1H, 7-H), 3.84 & 3.83 (2s, 6H, 9-H & 10-H), 2.03 (s, 3H, 10-H) ppm.

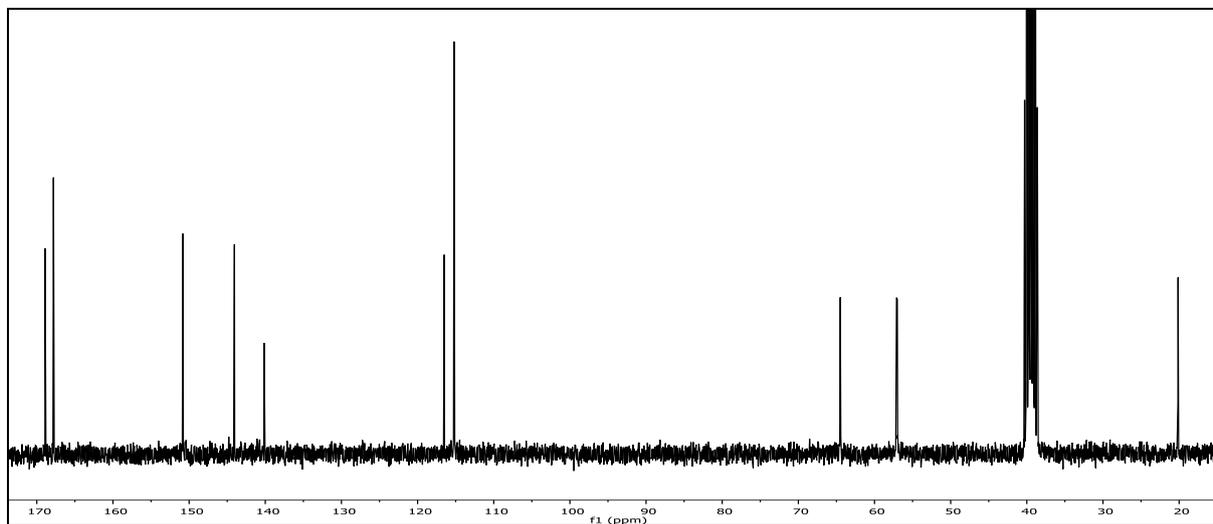
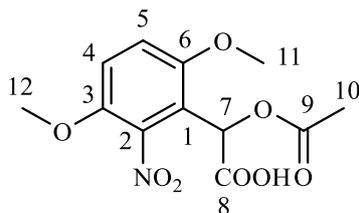


Abb. 265: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO- d_6) von Verbindung $\alpha\text{C-pDM-NB}$

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 168.91 (8-C), 167.81 (9-C), 150.83 (6-C), 144.05 (3-C), 140.14 (2-C), 116.50 (1-C), 115.21 (5-C & 4-C), 64.49 (7-C), 57.11 & 57.01 (11-C & 12-C), 20.13 (10-C) ppm.

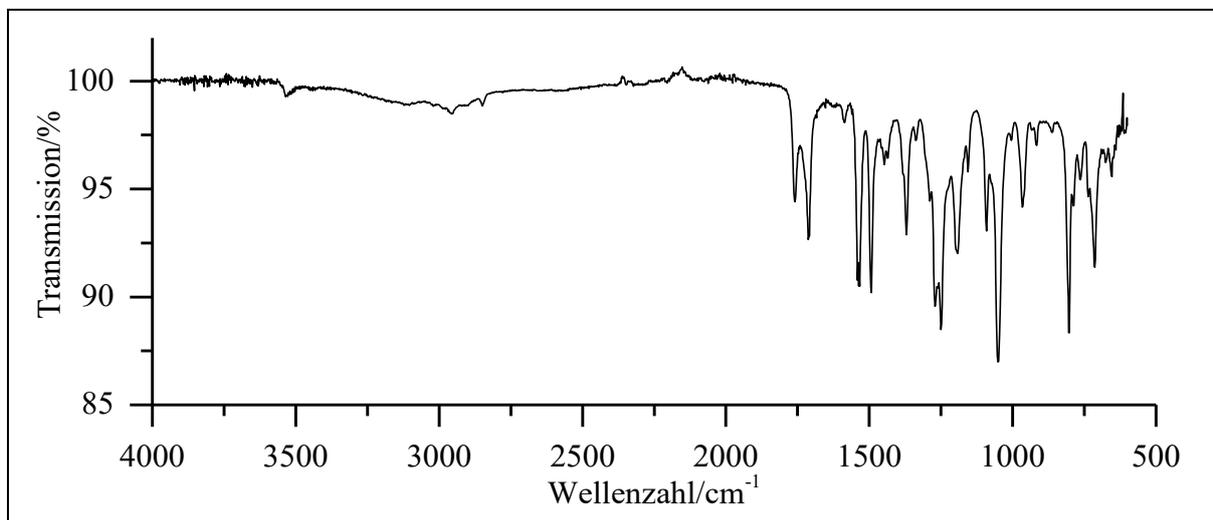


Abb. 266: ATR-IR-Spektrum von Verbindung $\alpha\text{C-pDM-NB}$

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2953 (-C-H-Valenz), 1759 und 1713 (-C=O-Valenz), 1585 (Ringschwingung), 1533 (-NO₂-Valenz), 1493 (-CH₃-Deform.), 1371 (-NO₂-Valenz), 1271, 1250 und 1051 (-C-O-C-Valenz), 802 und 714 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

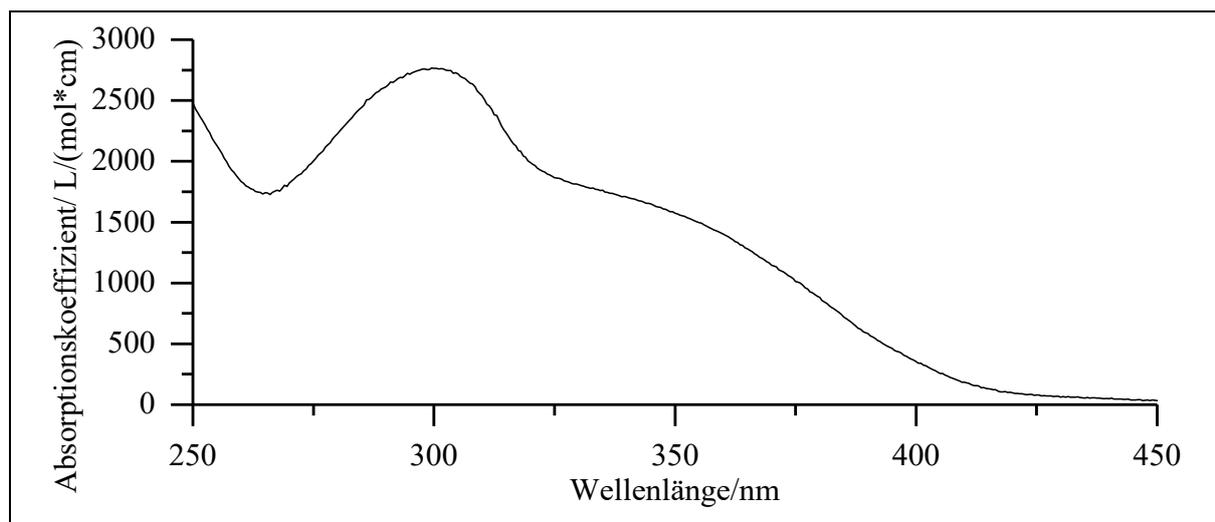


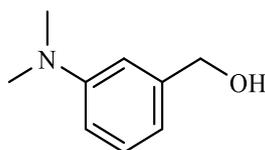
Abb. 267: Absorptionsspektrum von α C-*p*DM-NB in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[L/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 299.5 (2770) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 240 °C): m/z (%): 300 (6) $[M+1]^+$, 299 (46) $[M]^+$, 213 (10), 212 (100), 211 (12), 194 (25), 193 (43), 183 (12), 181 (8), 180 (51), 178 (13), 176 (36), 167 (15), 166 (9), 165 (8), 163 (24), 162 (11), 161 (10), 151 (13), 150 (39), 149 (49), 148 (42), 138 (13), 137 (23), 136 (39), 135 (28), 134 (17), 123 (18), 122 (45), 121 (29), 120 (53), 119 (14), 118 (12), 109 (21), 108 (31), 107 (26), 106 (18), 105 (8), 95 (14), 94 (13), 93 (18), 92 (24), 80 (14), 79 (19), 78 (11), 77 (16), 76 (12).

Versuch 26:

Darstellung von 3-(Dimethylamino)benzylalkohol (27)



Es werden 4.0 g (24.2 mmol) 3-(Dimethylamino)benzoesäure (**26**) in 10 mL THF gelöst und 1.4 g (36.3 mmol; 1.5 eq) Lithiumaluminiumhydrid hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird für 6.5 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit 10 mL verd. Natronlauge versetzt. Ausfallendes Aluminiumhydroxid wird abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Produkt erhält man ein dunkelgelbes Öl.

6. Experimentalteil

Ausbeute: 2.23 mg (14.7 μ mol), 61 %
M (C₉H₁₃NO) = 151.21 g/mol

Brechungsindex: 1.544

Lit.^[157]: 1.574

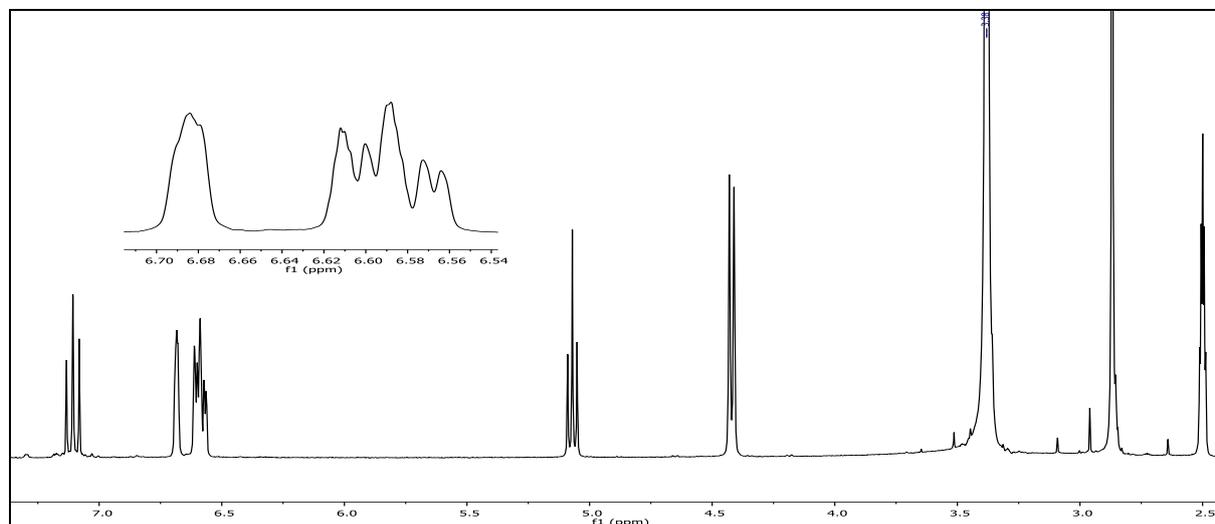


Abb. 268: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-d₆) von Verbindung **27**

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.11 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 5-H), 6.70 – 6.67 (m, 1H, 4-H), 6.61 – 6.55 (m, 2H, 2-H & 6-H), 5.07 (t, 1H, ³J_{HH} = 5.8 Hz, -OH), 4.42 (d, 1H, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 7-H), 2.87 (s, 6H, 8-H) ppm.

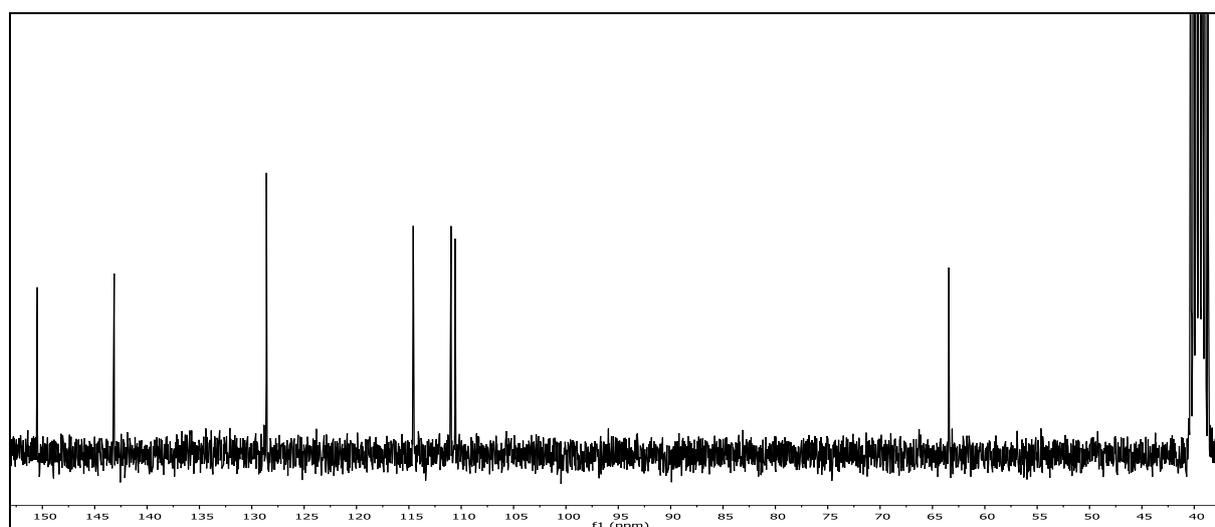
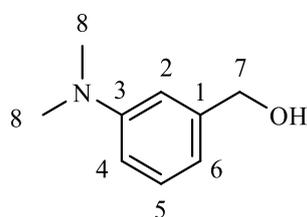


Abb. 269: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d₆) von Verbindung **27**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz), DMSO- d_6): δ = 150.48 (3-C), 143.14 (1-C), 128.60 (5-C), 114.58 (6-C), 110.97 (4-C), 110.58 (2-C), 63.43 (7-C), 40.27 (8-C) ppm.

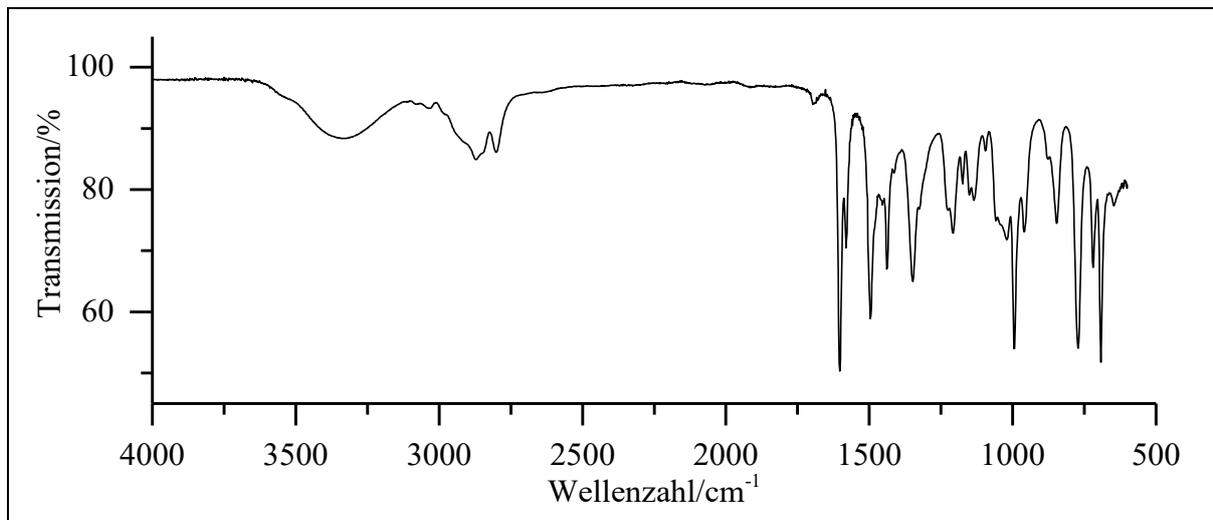


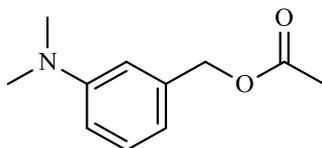
Abb. 270: ATR-IR-Spektrum von Verbindung 27

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3333 (-O-H-Valenz), 2872 (-C-H-Valenz), 2801 (-N-CH₃-Valenz), 1603, 1582 und 1497 (Ringschwingung), 1439 (-CH₂-Deformation), 1348 (-C-N-Valenz), 1020 (-C-O-Valenz), 995, 847 und 772 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 152 (9) $[\text{M}+1]^+$, 151 (88) $[\text{M}]^+$, 150 (100) $[\text{M}-1]^+$, 120 (9).

Versuch 27:

Darstellung von [3-(Dimethylamino)benzyl]-acetat (28)



Es werden 240 mg (1.59 mmol) 3-(Dimethylamino)benzylalkohol (**27**) in 2 mL THF und 1 mL Triethylamin gelöst und tropfenweise 230 μL (3.78 mmol; 250 mg; 2 eq) Acetylchlorid hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit 10 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und zweimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 5 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Als Produkt erhält man ein dunkelgelbes Öl.

6. Experimentalteil

Ausbeute: 290 mg (14.5 mmol), 95 %
M (C₁₁H₁₅NO₂) = 193.24 g/mol
Brechungsindex: 1.529

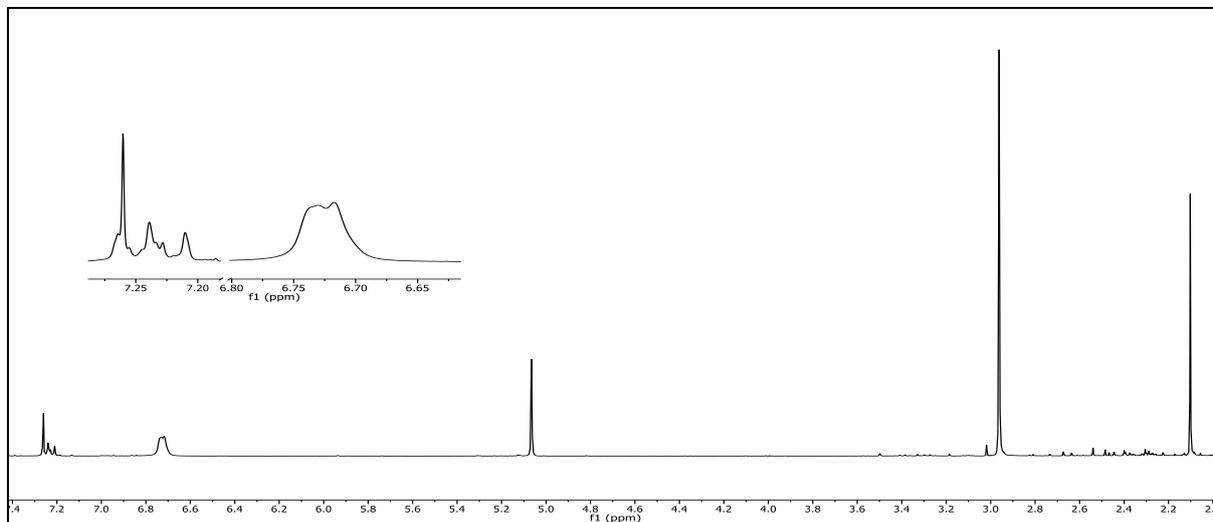


Abb. 271: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Verbindung **28**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.27 – 7.20 (m, 1H, 5-H), 6.75 – 6.68 (m, 3H, 2-H, 4-H, 6-H), 5.07 (s, 2H, 7-H), 2.96 (s, 6H, 10-H), 2.10 (s, 3H, 9-H) ppm.

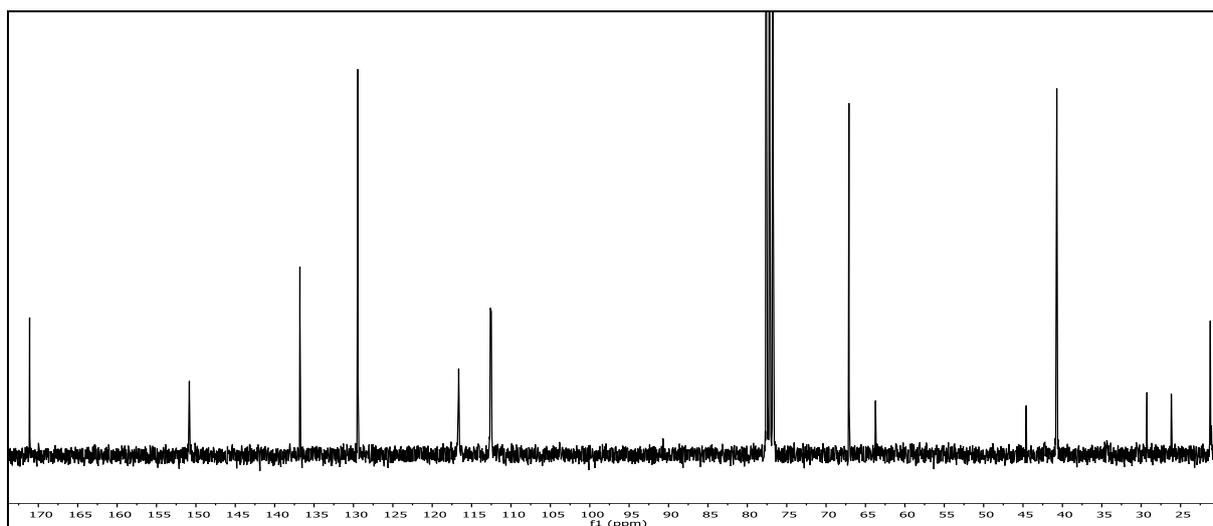
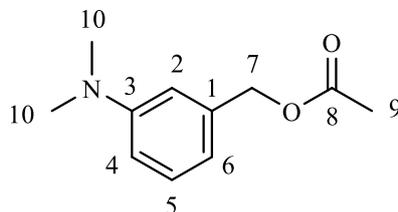


Abb. 272: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von Verbindung **28**

¹³C-¹H-NMR (75 MHz), CDCl₃): δ = 171.11 (8-C), 150.83 (3-C), 136.79 (1-C), 129.44 (5-C), 116.64 (6-C), 112.62 (4-C), 112.50 (2-C), 67.10 (7-C), 40.72 (10-C), 21.22 (9-C) ppm.

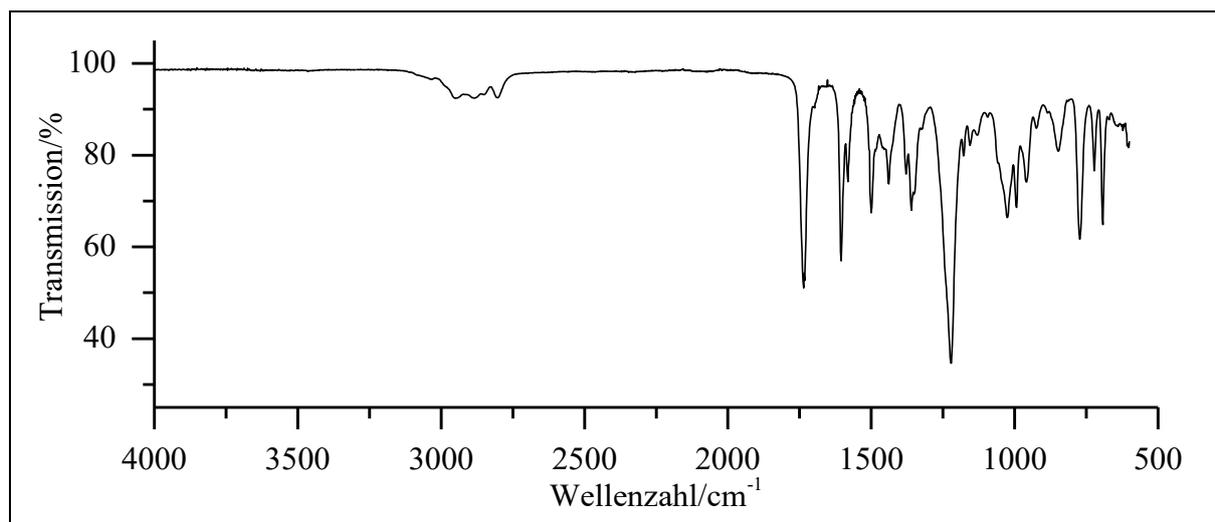


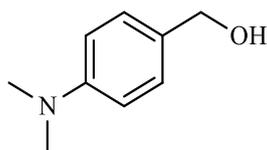
Abb. 273: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **28**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2949 und 2884 (-C-H-Valenz), 2803 (-N-CH₃-Valenz), 1736 (-C=O-Valenz), 1605, 1582 und 1501 (Ringschwingung), 1439 (-CH₂-Deformation), 1360 (-C-N-Valenz), 1221 (-C-O-C-Valenz), 1026 (-C-O-Valenz), 993, 847 und 773 (=C-H-Deformation) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 194 (13) [M+1]⁺, 193 (100) [M]⁺, 192 (34) [M-1]⁺, 151 (35), 150 (41), 148 (10), 134 (21), 133 (15), 122 (36), 118 (12), 91 (16).

Versuch 28:

Darstellung von 4-(*NN*-Dimethylamino)benzylalkohol (34**)**



Es werden 500 mg (3.35 mmol) 4-(*NN*-Dimethylamino)benzylaldehyd (**30**), 130 mg (3.35 mmol; 2 eq) Natriumborhydrid in 10 mL Methanol gelöst und für 1 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL Wasser gelöst. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert. Anschließend werden die vereinten organischen Phasen einmal mit 10 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Als Produkt erhält man eine gelbe Flüssigkeit.

6. Experimentalteil

Ausbeute: 390 mg (2.58 mmol), 77 %
M (C₉H₁₃NO) = 151.21 g/mol

Brechungsindex: 1.580

Lit.^[157]: 1.580

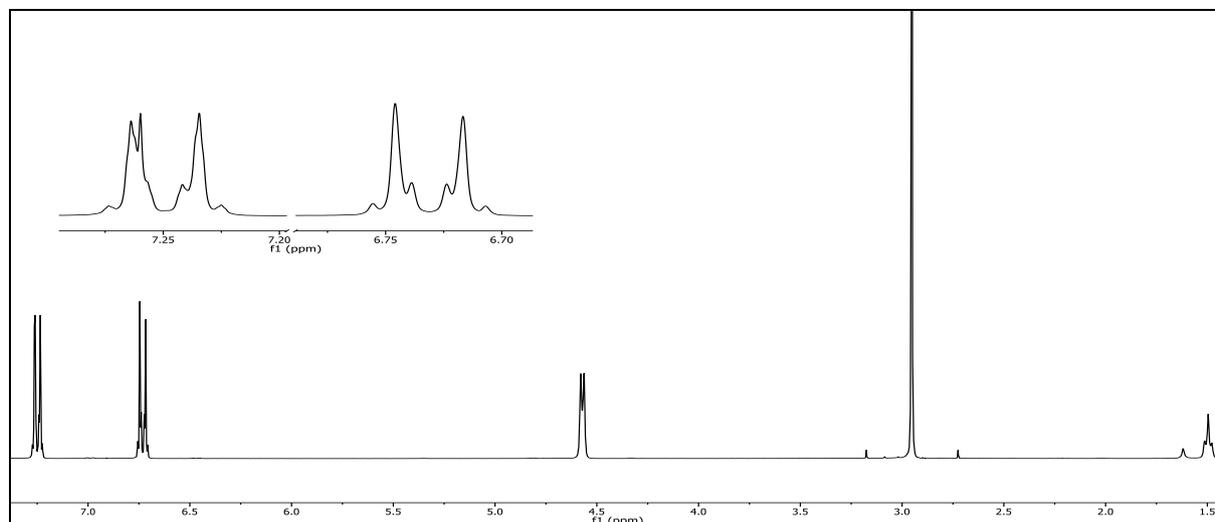


Abb. 274: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Verbindung **34**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.29 - 7.21$ (m, 2H, A-Teil eines [AB]₂-Systems, ³J_{HH} + ⁵J_{HH} = 8.7 Hz, 2-H), $6.77 - 6.70$ (m, 2H, B-Teil eines [AB]₂-Systems, 2H, ³J_{HH} + ⁵J_{HH} = 8.7 Hz, 3-H), 4.57 (d, 2H, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 6-H), 2.95 (s, 6H, 5-H), 1.61 (t, 1H, ³J_{HH} = 5.3 Hz, -OH) ppm.

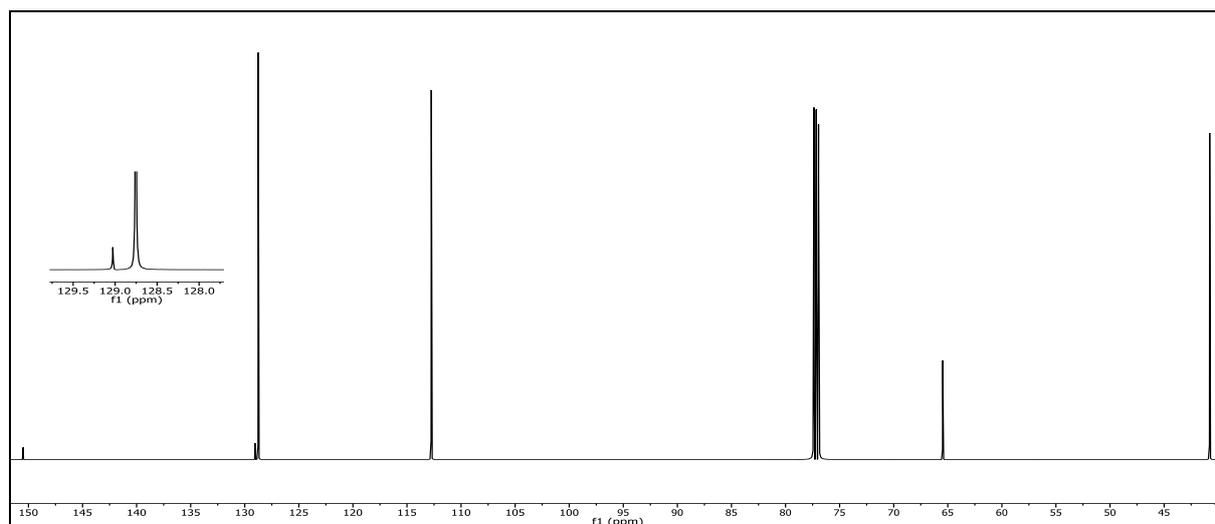
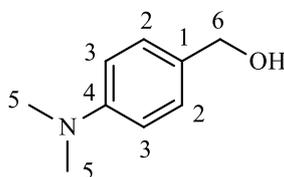


Abb. 275: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl₃) von Verbindung **34**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz), CDCl_3): $\delta = 150.49$ (4-C), 129.03 (1-C), 128.75 (2-C), 112.75 (3-C), 65.47 (7-C), 40.79 (5-C) ppm.

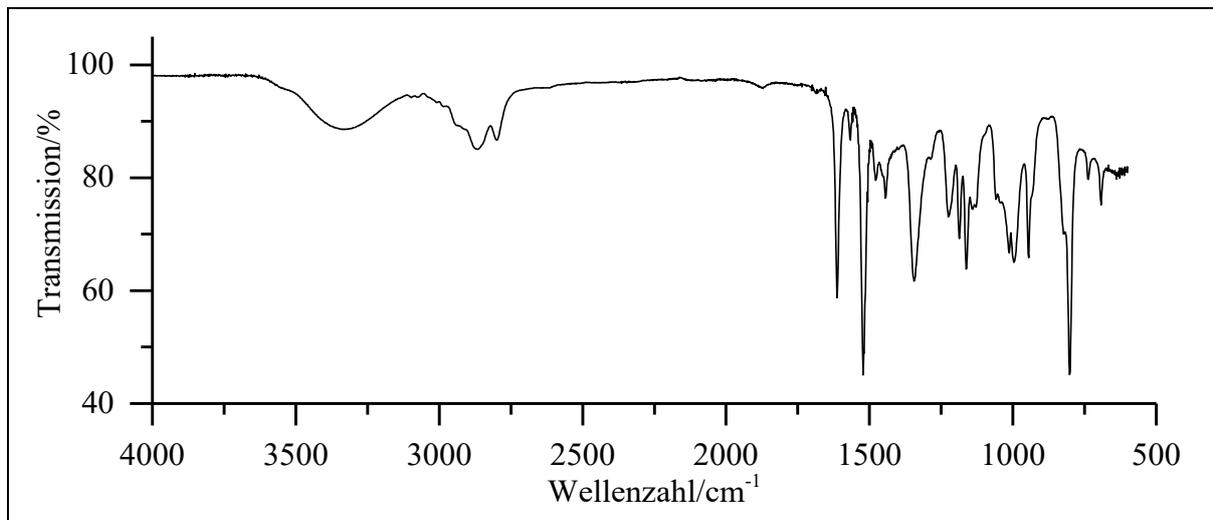


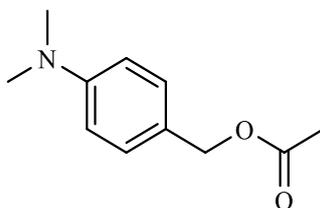
Abb. 276: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **34**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3333$ (-O-H-Valenz), 2866 (-C-H-Valenz), 2799 (-N-CH₃-Valenz), 1612 und 1518 (Ringschwingung), 1445 (-CH₂-Deformation), 1344 (-C-N-Valenz), 1013 (-C-O-Valenz), 945 , 824 und 802 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $30\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%): 152 (10) $[\text{M}+1]^+$, 151 (99) $[\text{M}]^+$, 150 (55), 135 (12), 134 (100), 122 (12), 120 (13), 118 (11), 107 (14), 77 (9).

Versuch 29:

Darstellung von [4-(*NN*-Dimethylamino)benzyl]-acetat (**35**)



Es werden 2.1 g (13.6 mmol) [4-(*NN*-Dimethylamino)benzyl]alkohol (**34**) in 15 mL THF und 8 mL Triethylamin gelöst und tropfenweise mit 1.9 mL (2.1 g ; 27.1 mmol ; 2 eq) Acetylchlorid versetzt. Die Reaktionslösung wird für 1 d bei RT gerührt. Anschließend für 1 h bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Zur Reaktionslösung werden 20 mL Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert. Anschließend werden die vereinten organischen Phasen einmal mit 15 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Als Produkt erhält man ein rotbraunes Öl.

6. Experimentalteil

Ausbeute: 290 mg (14.5 mmol), 95 %
M (C₁₁H₁₅NO₂) = 193.24 g/mol

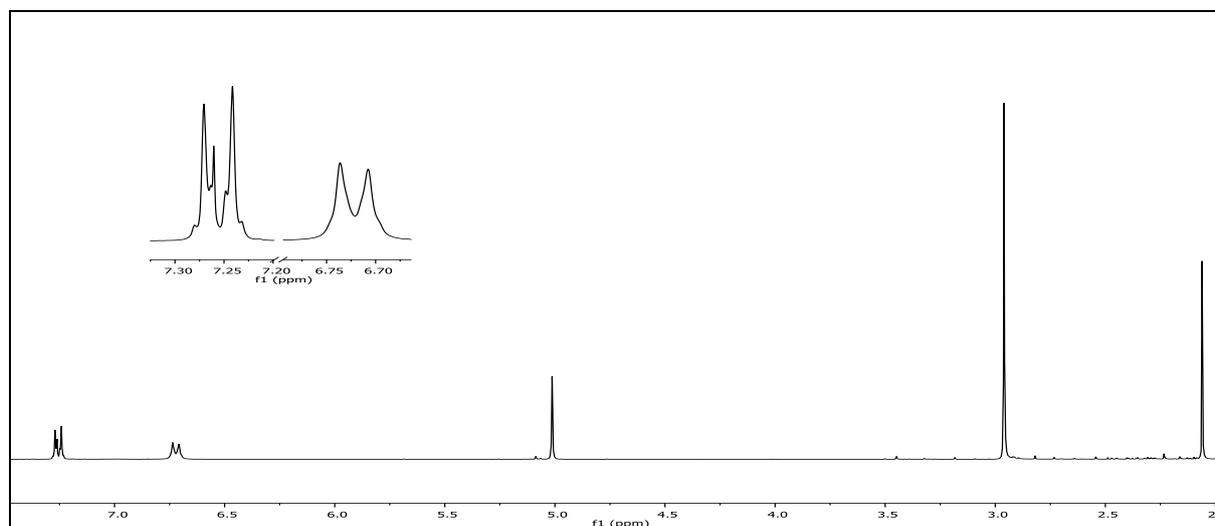


Abb. 277: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Verbindung **35**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.29 - 7.22$ (m, 2H, A-Teil eines [AB]₂-Systems, $^3J_{\text{HH}} + ^5J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2-H), 6.72 (d, 2H, A-Teil eines [AB]₂-Systems, $^3J_{\text{HH}} + ^5J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 3-H), 5.01 (s, 2H, 6-H), 2.96 (s, 6H, 5-H), 2.06 (s, 3H, 8-H) ppm.

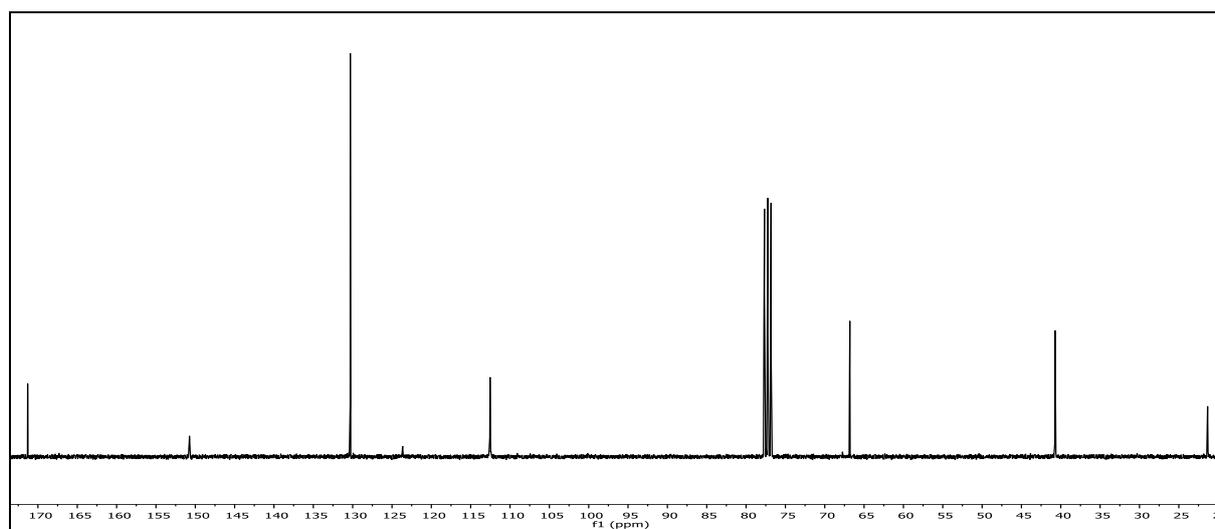
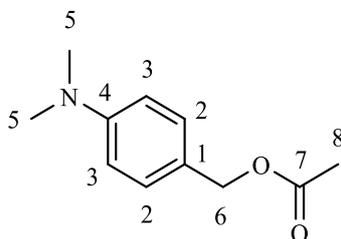


Abb. 278: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von Verbindung **35**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz), CDCl_3): $\delta = 171.23$ (7-C), 150.66 (4-C), 130.22 (2-C), 123.57 (1-C), 112.45 (3-C), 66.73 (7-C), 40.65 (5-C), 21.26 (8-C) ppm.

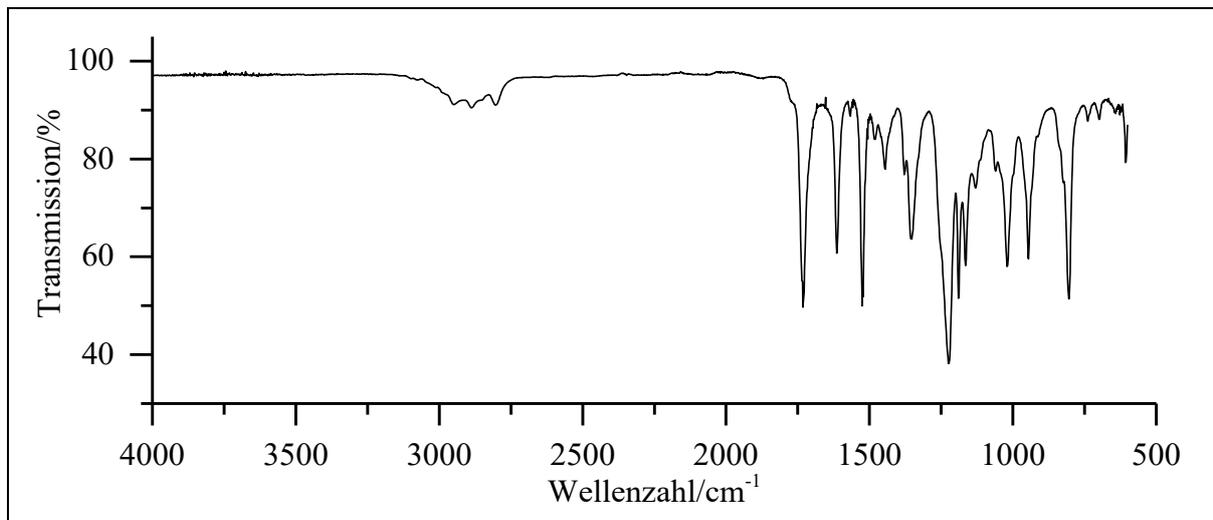


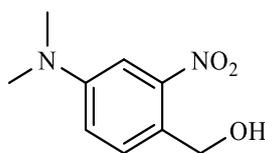
Abb. 279: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **35**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 2947$ und 2887 (-C-H-Valenz), 2803 (-N-CH₃-Valenz), 1732 (-C=O-Valenz), 1614 und 1522 (Ringschwingung), 1445 (-CH₂-Deformation), 1352 (-C-N-Valenz), 1223 (-C-O-C-Valenz), 804 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $50\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%): 194 (5) $[\text{M}+1]^+$, 193 (37) $[\text{M}]^+$, 135 (10), 134 (100), 118 (10), 79 (19), 60 (18), 52 (14), 45 (23), 43 (29).

Versuch 30:

Darstellung von 4-(*NN*-Dimethylamino)-2-nitrobenzylalkohol (37**)**



Es werden 1.00 g (5.15 mmol) 4-(*NN*-Dimethylamino)benzaldehyd (**31**), 200 mg (5.15 mmol ; 2 eq) Natriumborhydrid in 10 mL Methanol gelöst und für 2 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und anschließend in 8 mL Wasser gelöst. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Anschließend werden die vereinten organischen Phasen einmal mit 8 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan ($R_f = 0.29$). Nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird ein orangeroter Feststoff erhalten.

6. Experimentalteil

Ausbeute: 810 mg (4.11 mmol), 80 %
M (C₉H₁₂N₂O₃) = 196.20 g/mol

Schmelzpunkt: 79 - 80 °C

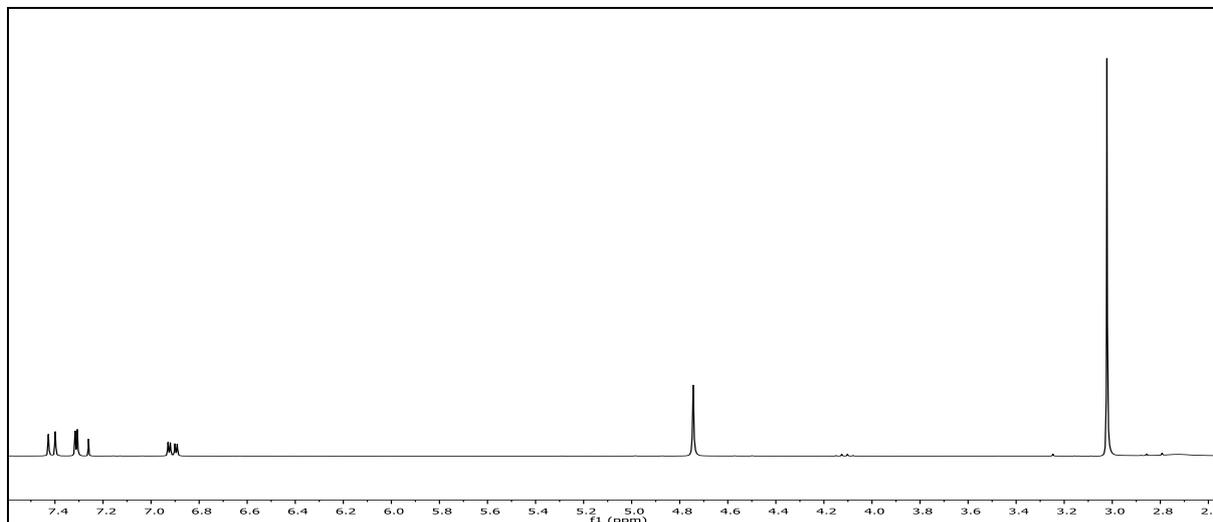


Abb. 280: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Verbindung **37**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 6-H), 7.31 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 2.8 Hz, 3-H), 6.91 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 2.8 Hz, 5-H), 4.74 (s, 2H, 7-H), 3.03 (s, 6H, 8-H), 2.72 (s, 1H, -OH) ppm.

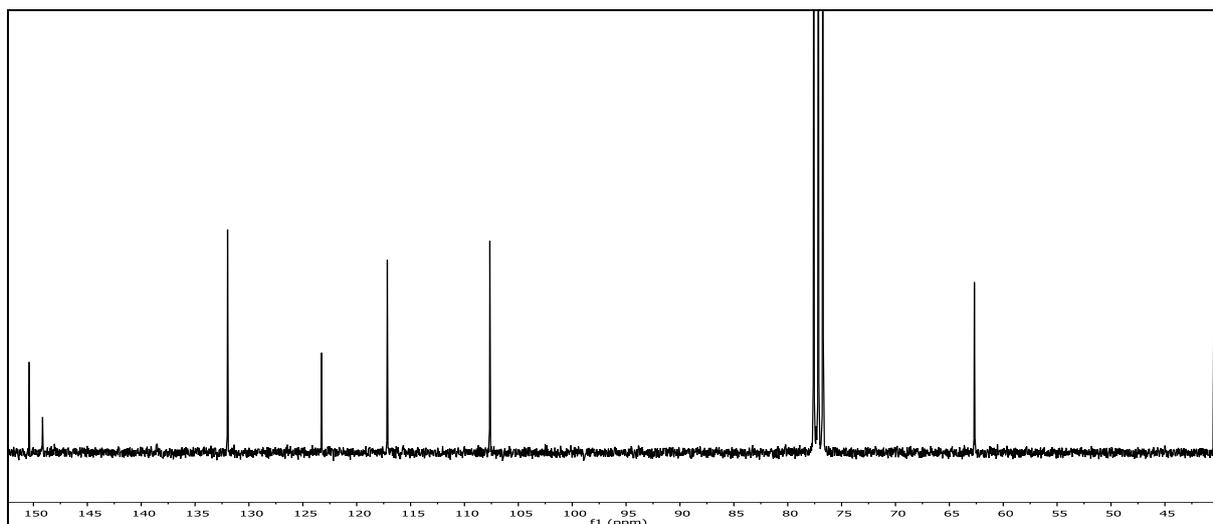
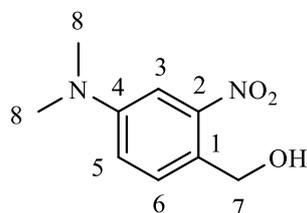


Abb. 281: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von Verbindung **37**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz), CDCl_3): $\delta = 150.39$ (4-C), 149.15 (2-C), 131.98 (6-C), 123.26 (1-C), 117.16 (5-C), 107.65 (3-C), 62.68 (7-C), 40.44 (8-C) ppm.

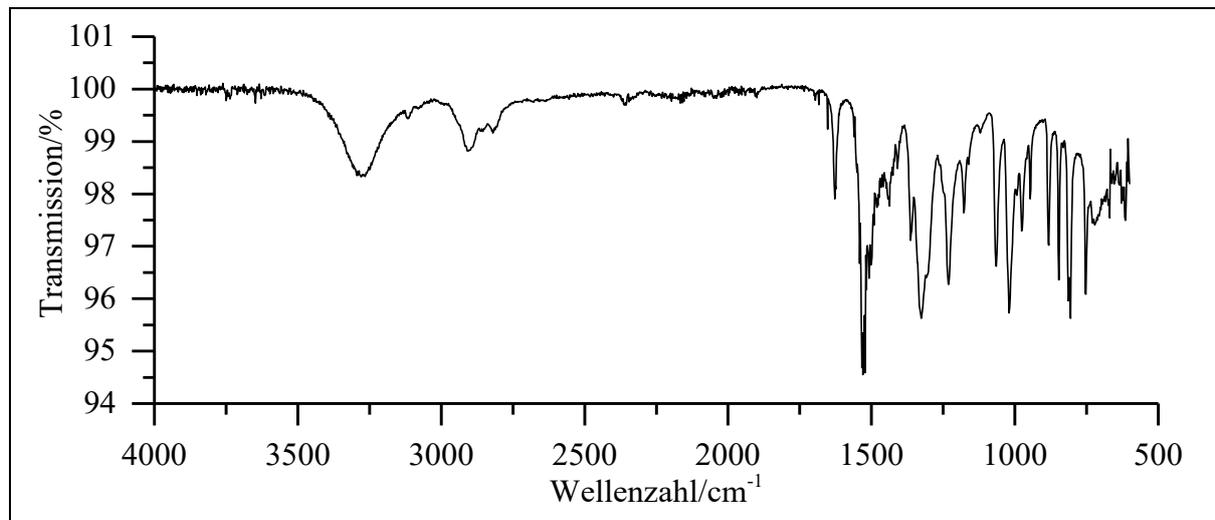


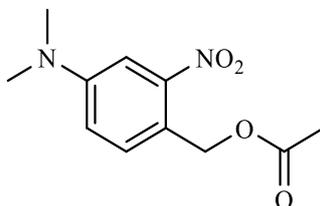
Abb. 282: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **37**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3266$ (-O-H-Valenz), 2910 (-C-H-Valenz), 2820 (-N-CH₃-Valenz), 1628 (Ring-schwingung), 1526 und 1327 (-NO₂-Valenz), 1231 (-C-N-Valenz), 1020 (-C-O-Valenz), 881 , 847 und 806 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $80\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%): 197 (9) $[\text{M}+1]^+$, 196 (86) $[\text{M}]^+$, 195 (2) $[\text{M}-1]^+$, 179 (19), 177 (15), 163 (9), 152 (13), 151 (9), 150 (8), 149 (41), 148 (100), 135 (12), 134 (12), 133 (23), 123 (10), 122 (14), 121 (11), 120 (26), 119 (16), 118 (9), 107 (14), 106 (13), 105 (9), 92 (8), 91 (9).

Versuch 31:

Darstellung von [4-(*NN*-Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetat (ANB)



Es werden 800 mg (4.11 mmol) 4-(*NN*-Dimethylamino)benzylalkohol (**37**) in 10 mL Acetonitril und 5 mL Triethylamin gelöst und anschließend tropfenweise $590\text{ }\mu\text{L}$ (650 mg ; 8.22 mmol ; 2 eq) Acetylchlorid zugegeben und für 19 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 15 mL gesättigter Natriumhydrogen-

6. Experimentalteil

carbonat-Lösung gelöst. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 12 mL Dichlormethan extrahiert. Anschließend werden die vereinten organischen Phasen einmal mit 10 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan:n-Hexan (2:3; $R_f = 0.18$). Nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 540 mg (2.27 mmol), 55 %
 $M(C_{11}H_{14}N_2O_2) = 238.24 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 43 °C

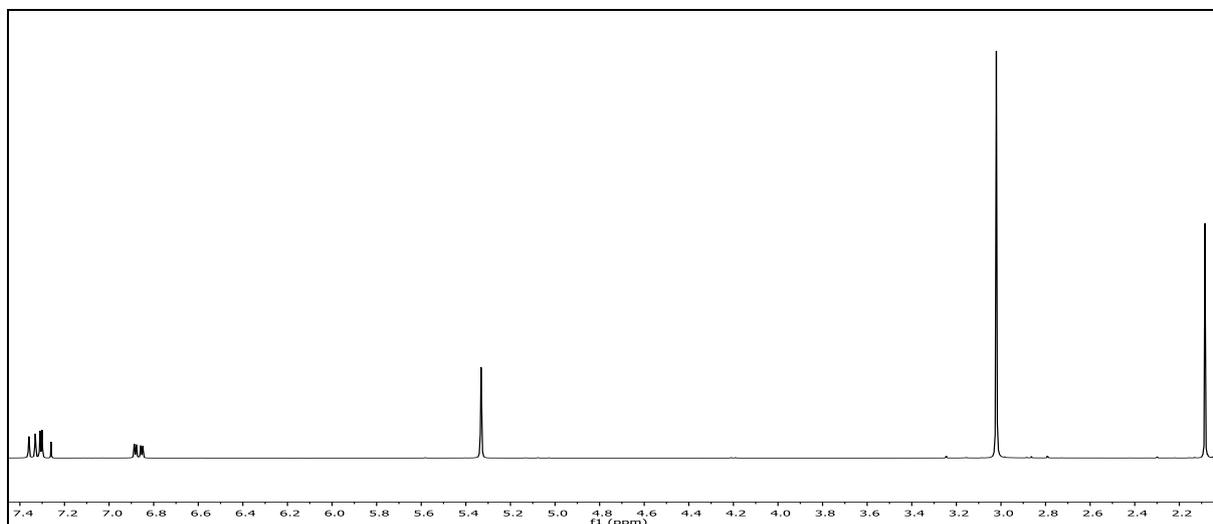
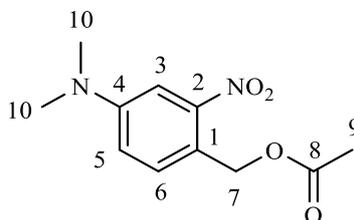


Abb. 283: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von ANB

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$, 6-H), 7.31 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.8 \text{ Hz}$, 3-H), 6.87 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.8 \text{ Hz}$, 5-H), 5.33 (s, 2H, 7-H), 3.02 (s, 6H, 10-H), 2.09 (s, 3H, 9-H) ppm.



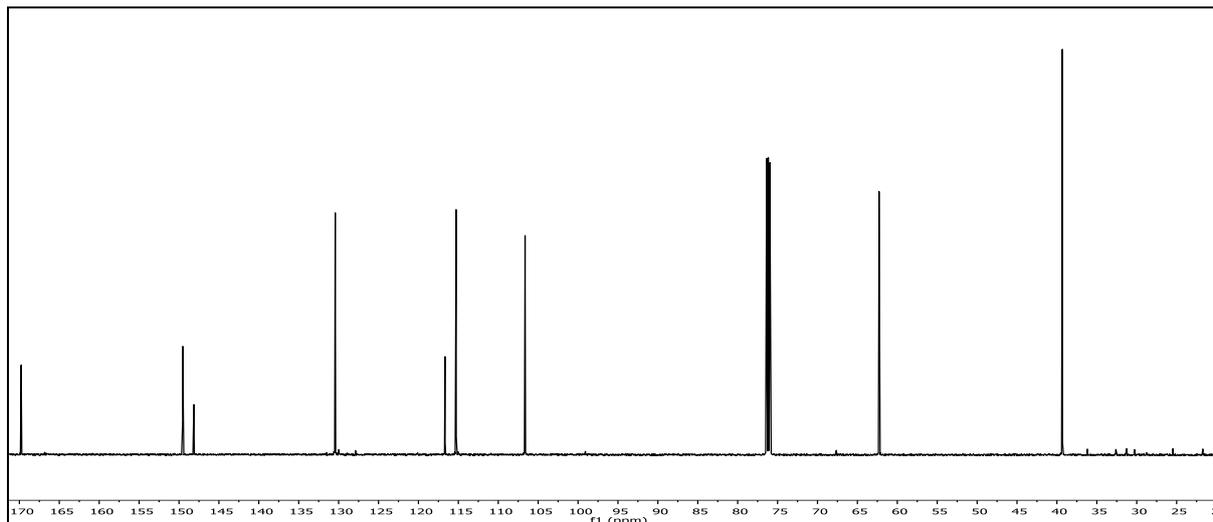


Abb. 284: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von ANB

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz), CDCl_3): $\delta = 169.78$ (8-C), 149.53 (4-C), 148.14 (2-C), 130.43 (6-C), 116.67 (1-C), 115.28 (5-C), 106.64 (3-C), 62.29 (7-C), 39.32 (10-C) 19.97 (9-C) ppm.

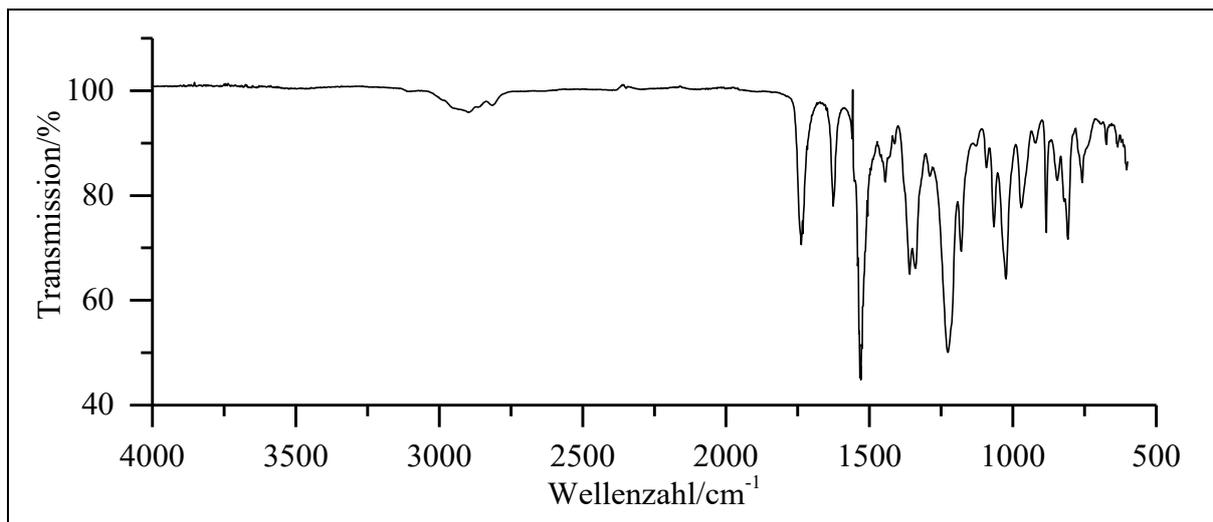


Abb. 285: ATR-IR-Spektrum von ANB

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 2897$ (-C-H-Valenz), 2816 (-N-CH₃-Valenz), 1736 (-C=O-Valenz), 1626 (Ring-schwingung), 1530 und 1340 (-NO₂-Valenz), 1227 (-C-O-C-Valenz), 883 und 808 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

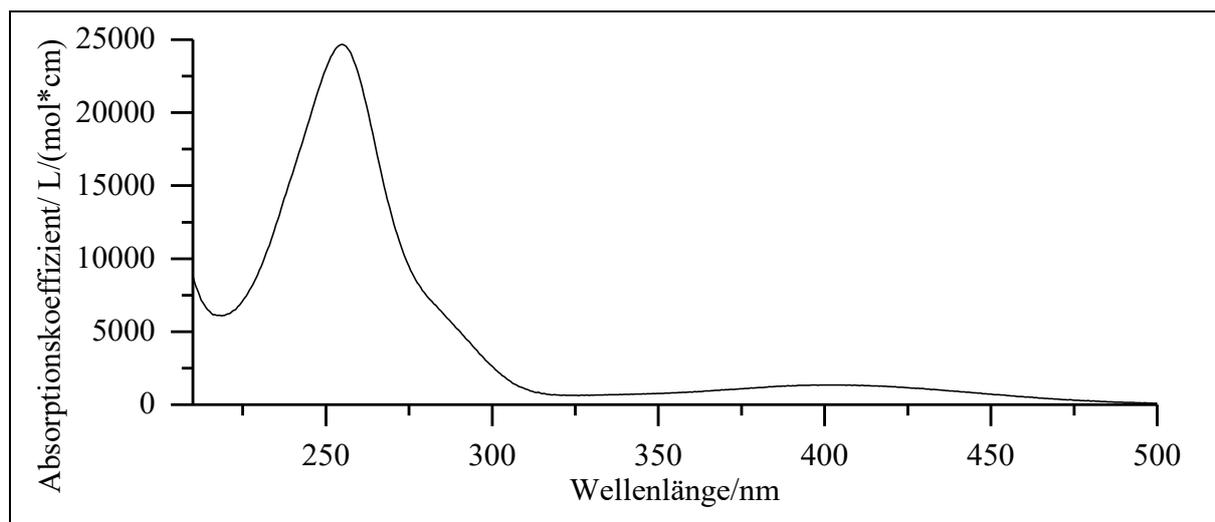


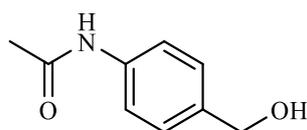
Abb. 286: Absorptionsspektrum von ANB in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[L/(mol*cm)]$) = 255 (24700), 401.5 (1350) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 70 °C): m/z (%): 239 (13) $[M+1]^+$, 238 (100) $[M]^+$, 237 (3) $[M-1]^+$, 180 (13), 179 (94), 178 (25), 177 (48), 163 (22), 159 (9), 152 (11), 151 (9), 150 (37), 149 (35), 148 (57), 135 (12), 134 (22), 133 (70), 132 (18), 123 (30), 122 (26), 121 (24), 120 (41), 119 (30), 118 (16), 117 (9), 107 (17), 106 (16), 105 (12), 104 (9), 92 (16), 91 (16), 79 (12), 78 (8), 77 (19), 65 (9), 44 (8), 43 (25), 42 (22).

Versuch 32:

Darstellung von 4-(Acetamido)benzylalkohol (**39**)



Es werden 2.00 g (12.25 mmol) 4-(Acetamido)benzaldehyd (**38**), 460 mg (12.3 mmol; 2 eq) Natriumborhydrid in 40 mL Methanol gelöst und die Suspension für 1 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 15 mL Wasser gelöst. Die wässrige Phase wird fünfmal mit je 15 mL Ethylacetat extrahiert. Anschließend werden die vereinten organischen Phasen je einmal mit 10 mL Wasser und 10 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Als Produkt erhält man einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 1.46 g (8.84 mmol), 72 %
 M (C₉H₁₁NO₂) = 165.19 g/mol

Schmelzpunkt: 118 °C Lit.^[158]: 120-121 °C

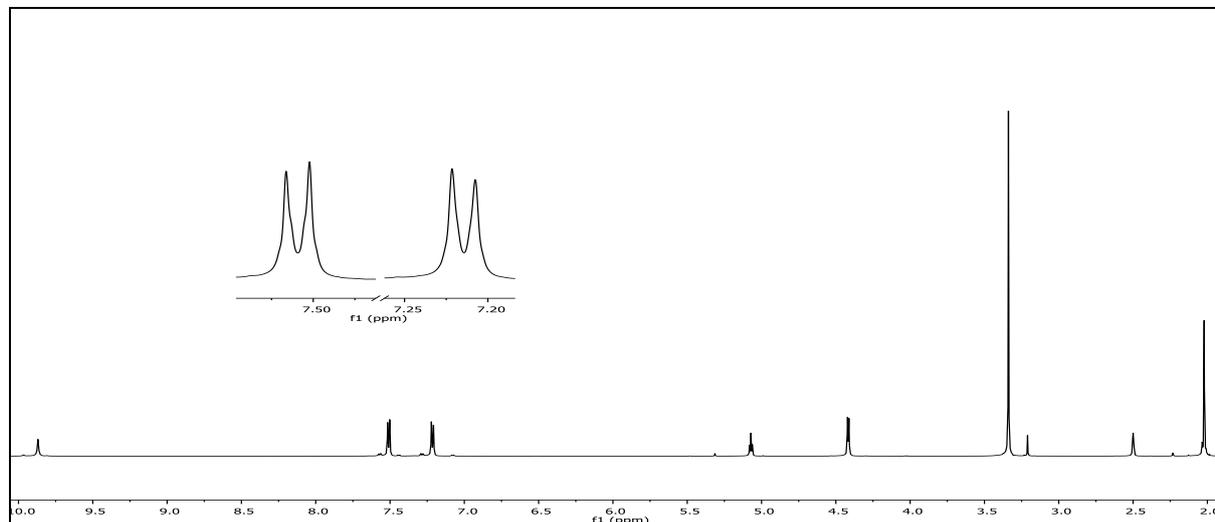


Abb. 287: ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz, DMSO-d₆) von Verbindung **39**

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.87 (s, 1H, -NH), 7.53 – 7.48 (m, 2H, A-Teil eines [AB]₂-Systems, ³J_{HH} + ⁵J_{HH} = 8.4 Hz, 2-H), 7.24 – 7.19 (m, 2H, B-Teil eines [AB]₂-Systems, ³J_{HH} + ⁵J_{HH} = 8.4 Hz, 3-H), 5.07 (t, 2H, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 7-H), 4.42 (s, 1H, ³J_{HH} = 5.6 Hz, -OH), 2.02 (s, 3H, 6-H) ppm.

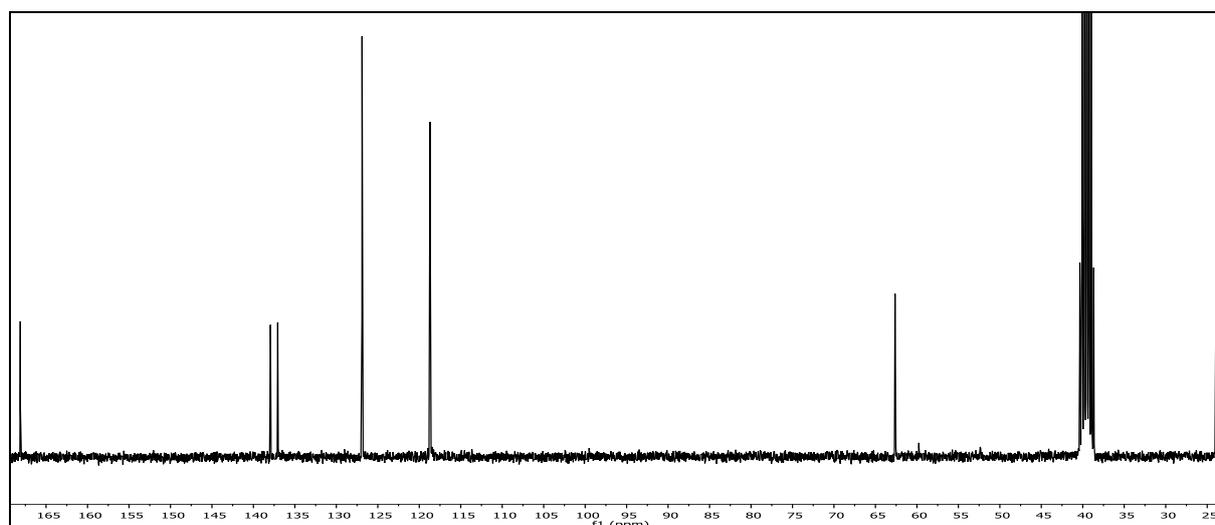
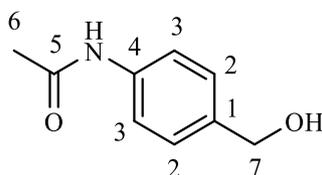


Abb. 288: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d₆) von Verbindung **39**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz), DMSO- d_6): δ = 168.11 (5-C), 137.94 (4-C), 137.07 (1-C), 126.90 (2-C), 118,71 (3-C), 62.64 (7-C), 23.97 (6-C) ppm.

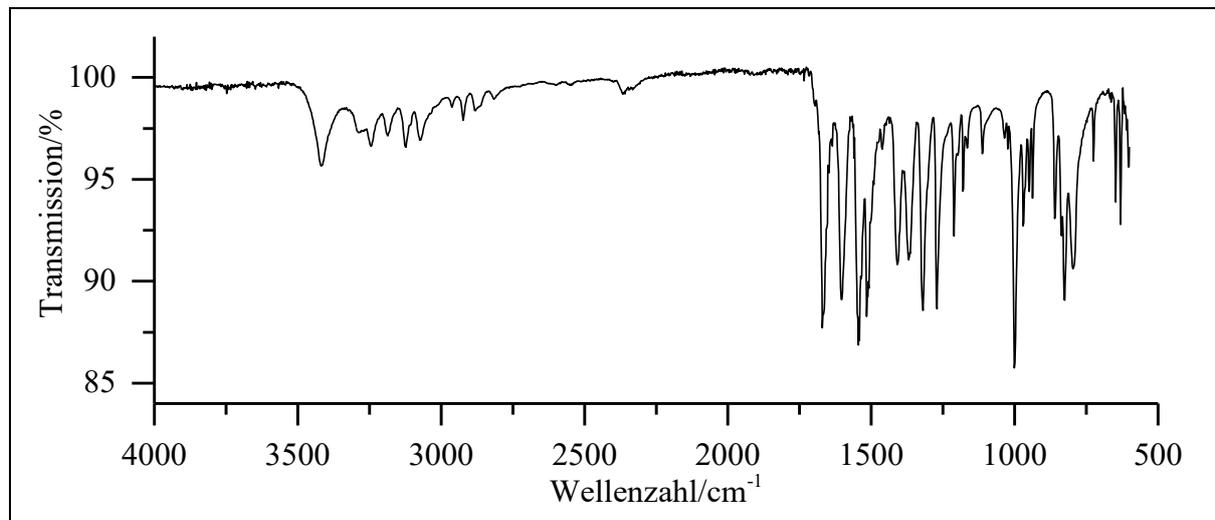


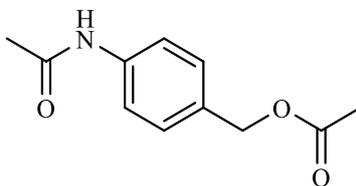
Abb. 289: ATR-IR-Spektrum von Verbindung 39

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3418 (-O-H-Valenz), 3285, 3246 und 3075 (-N-H-Valenz), 2924 (-CH₂-Valenz), 1667 (-C=O-Valenz), 1605 (Ringschwingung), 1545 (-N-H-Deformation), 1408 (-CH₂-Deformation), 1371 (-CH₃-Deformation), 1319 und 1273 (-C-N-Valenz), 825 und 793 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 90 °C): m/z (%): 166 (11) $[\text{M}+1]^+$, 165 (83) $[\text{M}]^+$, 149 (13), 136 (14), 124 (8), 123 (100), 122 (78), 120 (10), 107 (27), 106 (83), 94 (45), 77 (17), 65 (8), 43 (42), 39 (7).

Versuch 33:

Darstellung von [4-(Acetamido)benzyl]-acetat (40)



Es werden 1.00 g (6.05 mmol) 4-(Acetamido)benzylalkohol (**39**) in 6 mL Pyridin gelöst und tropfenweise mit 870 μL (0.95 g; 12.1 mmol; 2 eq) Acetylchlorid versetzt. Die Reaktionslösung wird für 1 d bei RT gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL Wasser gelöst. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Anschließend werden die vereinten organischen Phasen zweimal mit 10 mL verd. Salzsäure, einmal mit 10 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit 10 mL

Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Als Produkt erhält man einen rotbraunen Feststoff.

Ausbeute: 1.09 g (8.84 mmol), 87 %
M (C₁₁H₁₃NO₃) = 207.23 g/mol

Schmelzpunkt: 96 °C Lit.^[159]: 95-98 °C

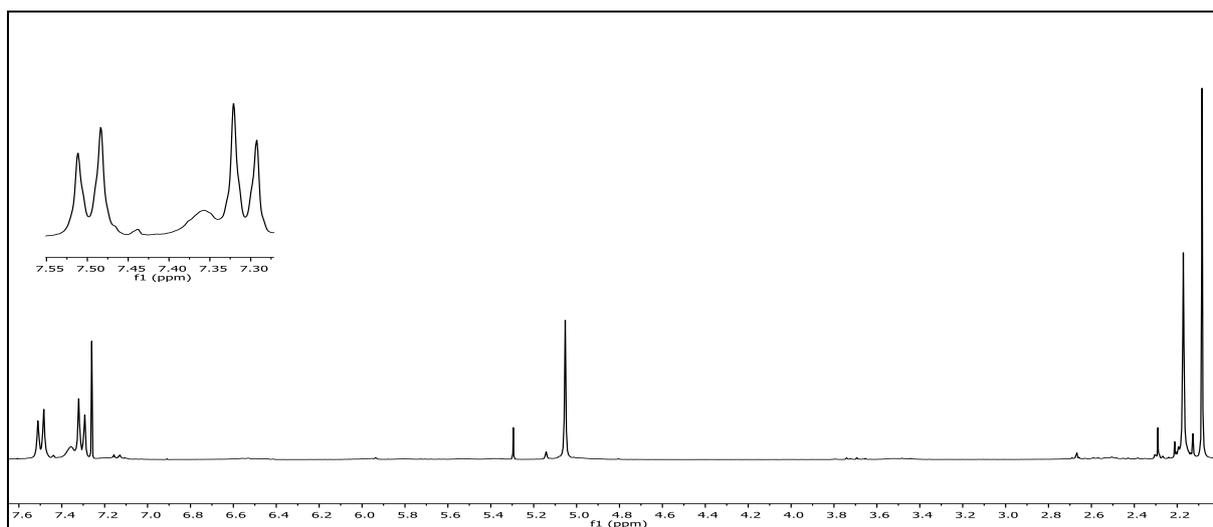
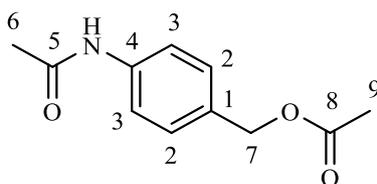


Abb. 290: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Verbindung **40**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.53 – 7.46 (m, 2H, A-Teil eines [AB]₂-Systems, ³J_{HH} + ⁵J_{HH} = 8.4 Hz, 2-H), 7.36 (s, 1H, -NH), 7.34 – 7.28 (m, 2H, B-Teil eines [AB]₂-Systems, ³J_{HH} + ⁵J_{HH} = 8.4 Hz, 3-H), 5.05 (s, 2H, 7-H), 2.17 (s, 3H, 9-H), 2.08 (s, 3H, 6-H) ppm.



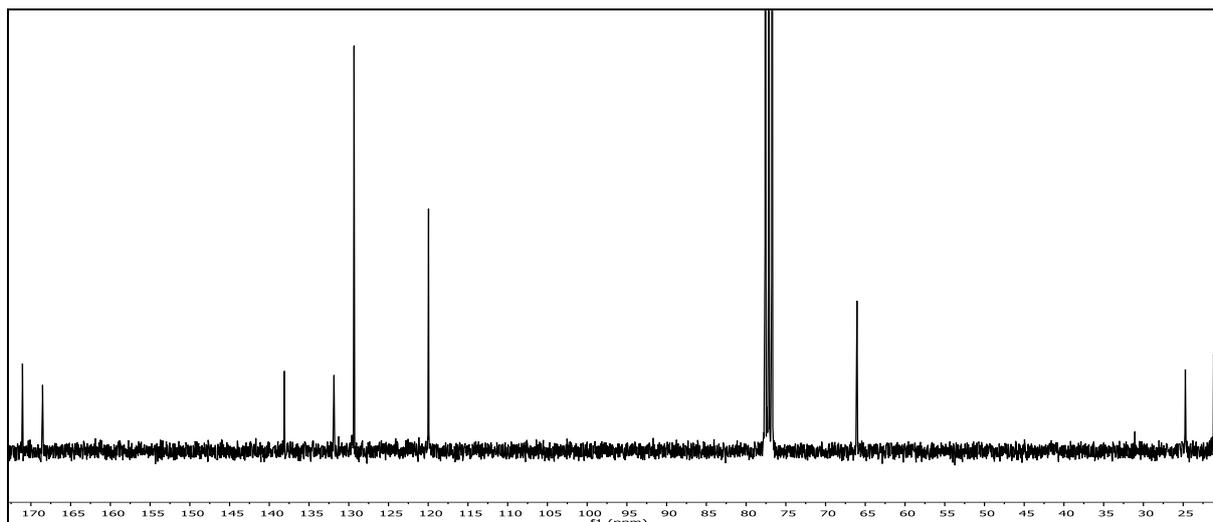


Abb. 291: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von Verbindung **40**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz), CDCl_3): $\delta = 171.06$ (8-C), 168.53 (5-C), 138.09 (4-C), 131.86 (1-C), 129.33 (2-C), 119.96 (3-C), 66.04 (7-C), 24.72 (6-C), 21.17 (9-C) ppm.

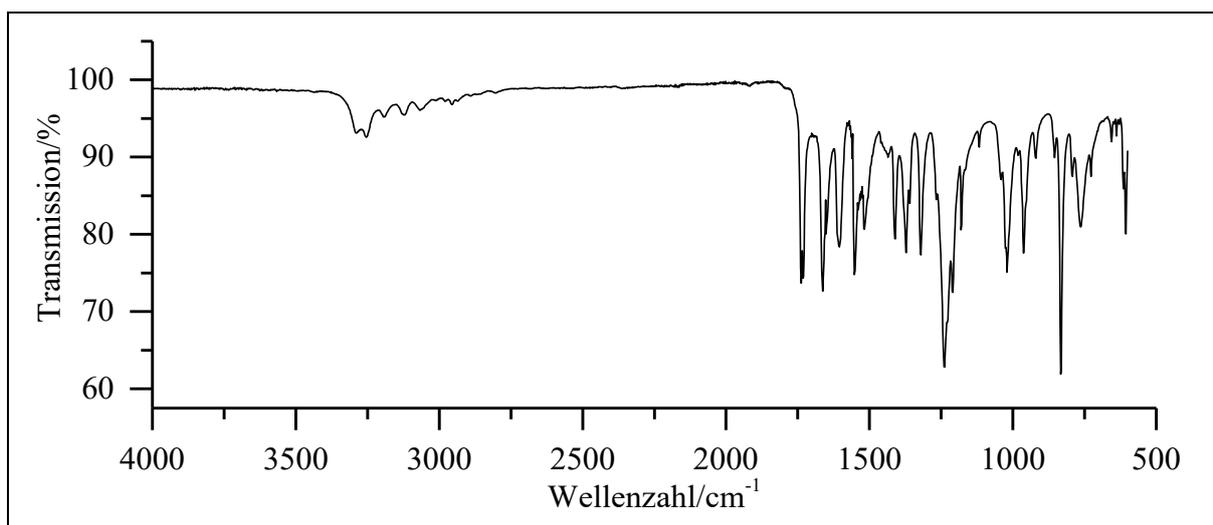
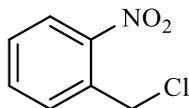


Abb. 292: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **40**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3289, 3254$ und 3067 (-N-H-Valenz), 2955 (- CH_2 -Valenz), 1732 und 1663 (-C=O-Valenz), 1605 (Ringschwingung), 1553 (-N-H-Deformation), 1411 (- CH_2 -Deformation), 1371 (- CH_3 -Deformation), 1321 (-C-N-Valenz), 1238 und 1209 (-C-O-C-Valenz), 833 und 764 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $70\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%): 208 (7) $[\text{M}+1]^+$, 207 (55) $[\text{M}]^+$, 165 (39), 149 (16), 148 (11), 120 (11), 107 (29), 106 (100), 105 (22), 104 (12), 77 (8).

Versuch 34:**Darstellung von 2-Nitrobenzylchlorid (NBCl)**

Es werden 1.00 g (6.53 mmol) 2-Nitrobenzylalkohol (**3**) und 0.97 mL (13.1 mmol; 4 eq) Thionylchlorid werden bei Raumtemperatur für 2.5 h gerührt. Nachdem die Gasentwicklung geendet hat, werden zur Reaktionslösung 20 mL Dichlormethan zugefügt und es wird anschließend mit jeweils einmal 10 mL Eiswasser, 10 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 10 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Ethylacetat:n-Hexan (1:4) und man erhält als Produkt einen gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 0.59 g (3.44 mmol), 53 %

$M(C_7H_6ClNO_2) = 171.59.04 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 50 °C

Lit.^[160]: 50 °C

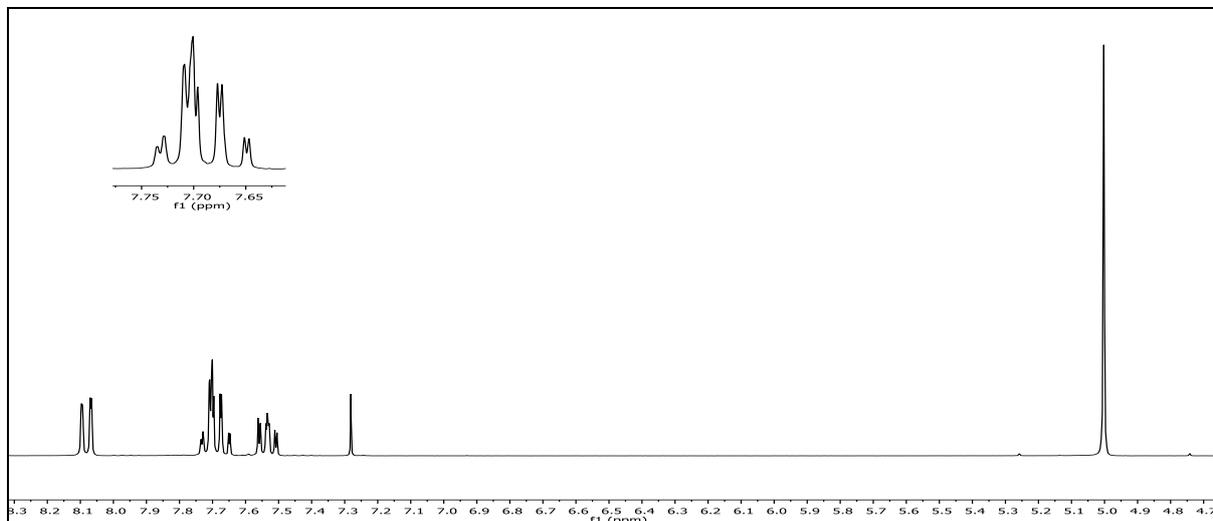


Abb. 293: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von **NBCl**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.06$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1 \text{ Hz}$, 3-H), 7.73 – 7.62 (m, 2H, 5-H & 6-H), 7.51 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$, 4-H), 4.98 (s, 2H, 7-H) ppm.

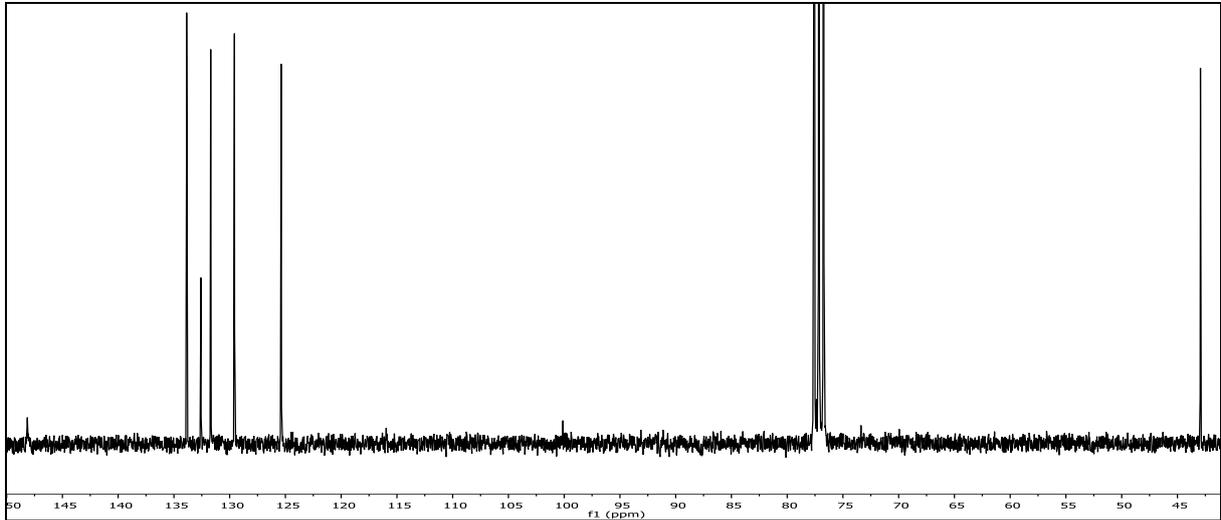
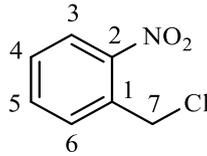


Abb. 294: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz), CDCl_3 von NBCl

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.14$ (2-C), 133.86 (5-C), 132.58 (1-C), 131.70 (6-C), 129.57 (4-C), 125.38 (3-C), 42.94 (7-C) ppm.

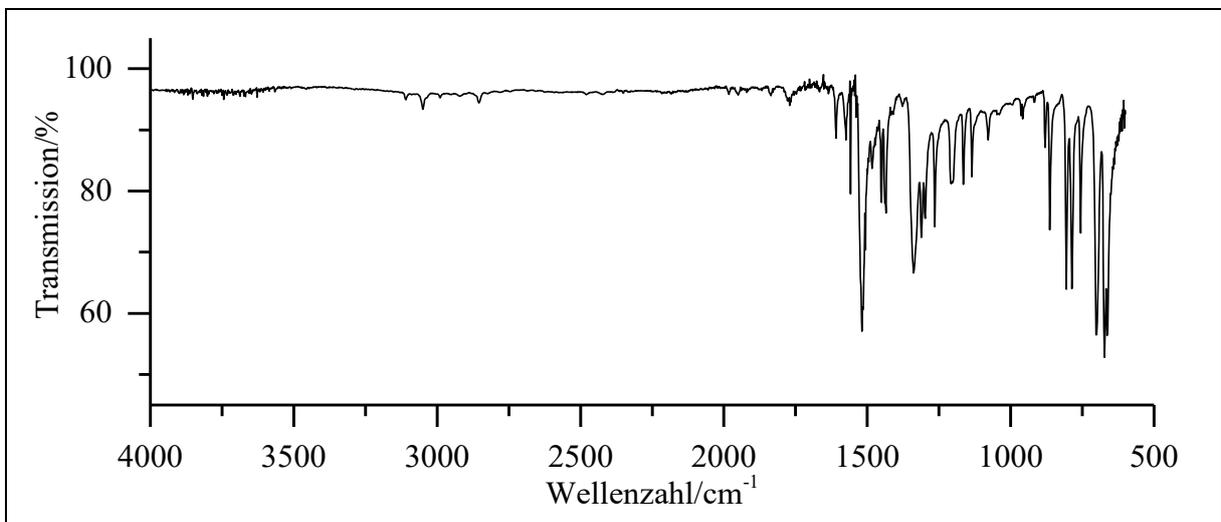


Abb. 295: ATR-IR-Spektrum von NBCl

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3109$ und 3049 ($=\text{C-H}$ -Valenz), 2855 ($-\text{CH}_2$ -Valenz), 1608 und 1574 (Ring-schwingung), 1518 (NO_2 -Valenz), 1435 ($-\text{CH}_2$ -Deform.), 1339 (NO_2 -Valenz), 806 , 787 und 756 ($=\text{C-H}$ -Deform.) cm^{-1} .

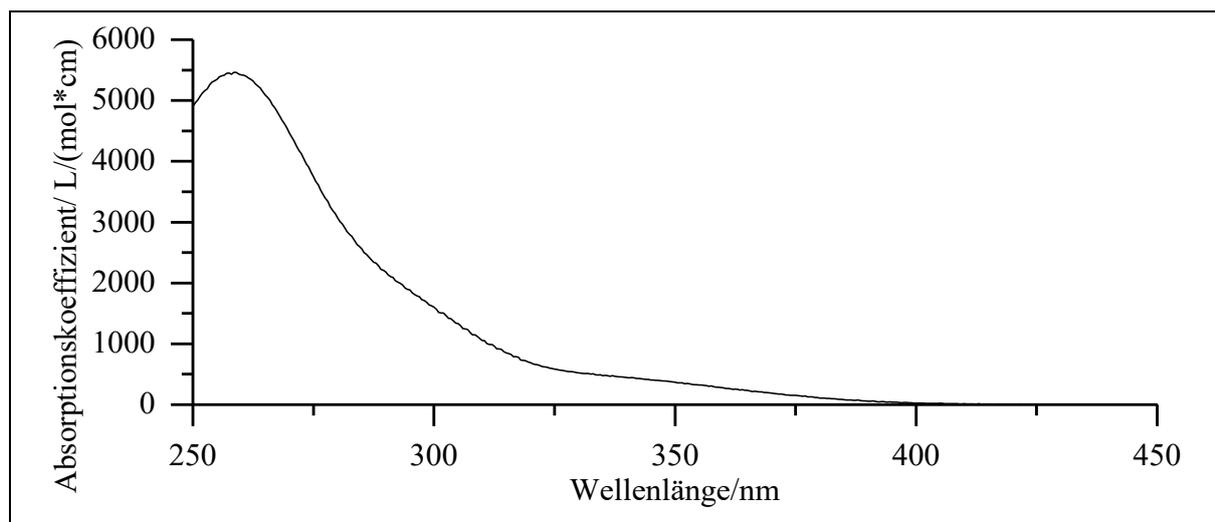


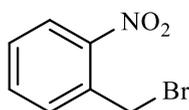
Abb. 296: Absorptionsspektrum von **NBCl** in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[L/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 259 (5460) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 136 (88) $[M-\text{Cl}]^+$, 127 (8), 126 (13), 125 (21), 119 (8), 108 (26), 105 (18), 101 (10), 99 (31), 92 (76), 91 (12), 90 (46), 89 (100), 80 (14).

Versuch 35:

Darstellung von 2-Nitrobenzylbromid (NBBr)



In 20 mL Dichlormethan werden 5.0 g (32.6 mmol) 2-Nitrobenzylalkohol (**3**) vorgelegt und anschließend 2.07 mL (5.9 g; 21.8 mmol; 0.66eq) Phosphortribromid tropfenweise zugegeben. Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss werden zur Reaktionslösung 20 mL Wasser hinzugefügt und zweimal mit je 20 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden je einmal mit 20 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 15 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Als Produkt erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 5.47 g (25.3 mmol), 78 %
 $M(\text{C}_7\text{H}_6\text{BrNO}_2) = 216.03 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 47 °C

Lit.^[161]: 46-47 °C

6. Experimentalteil

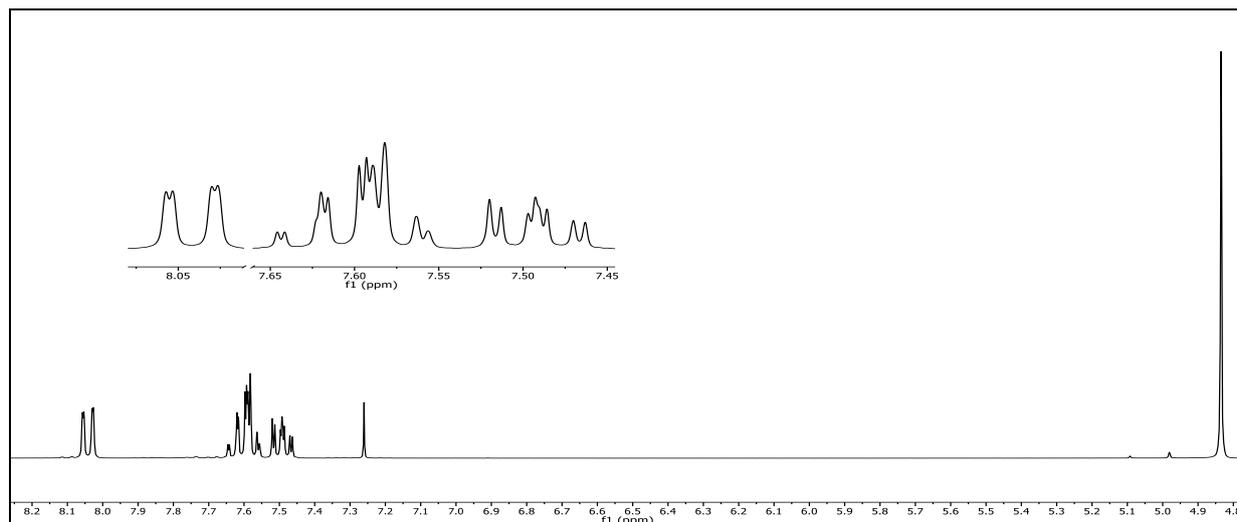


Abb. 297: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von **NBBr**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 3-H), 7.65 - 7.55 (m, 2H, 4-H & 5-H), 7.49 (ddd, ³J_{HH} = 8.9 Hz, ⁴J_{HH} = 6.9 Hz, ⁵J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, 6-H), 4.83 (s, 2H, 7-H) ppm.

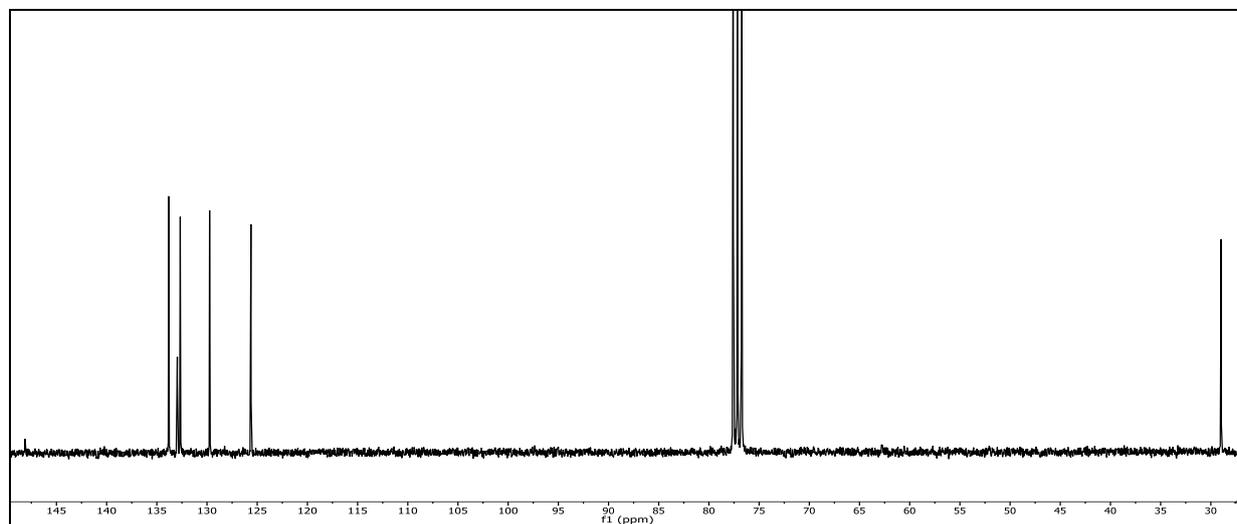
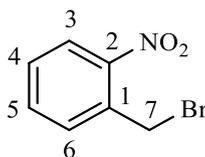


Abb. 298: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl₃) von Verbindung **NBBr**

¹³C-¹H-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 148.13 (2-C), 133.83 (5-C), 132.96 (1-C), 32.67 (6-C), 129.74 (3-C), 125.62 (4-C), 29.98 (7-C) ppm.

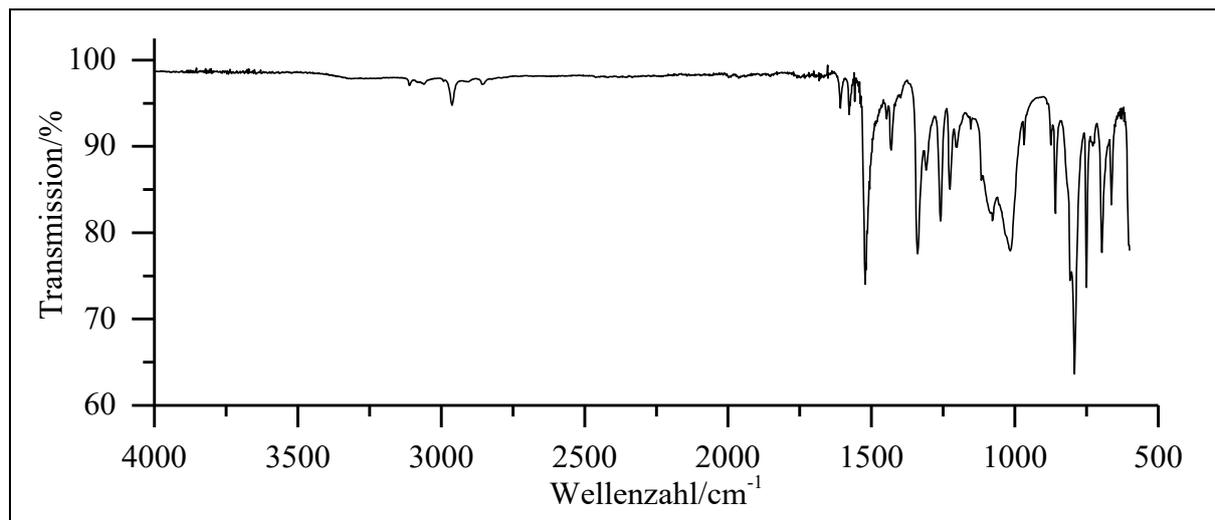


Abb. 299: ATR-IR-Spektrum von **NBBr**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3111$ (=C-H-Valenz), 2963 (-C-H-Valenz), 2857 (-CH₂-Valenz), 1608 und 1578 (Ringschwingung), 1522 (-NO₂-Valenz), 1432 (-CH₂-Deformation), 1339 (-NO₂-Valenz), 874, 858 und 793 (=C-H-Deformation) cm⁻¹.

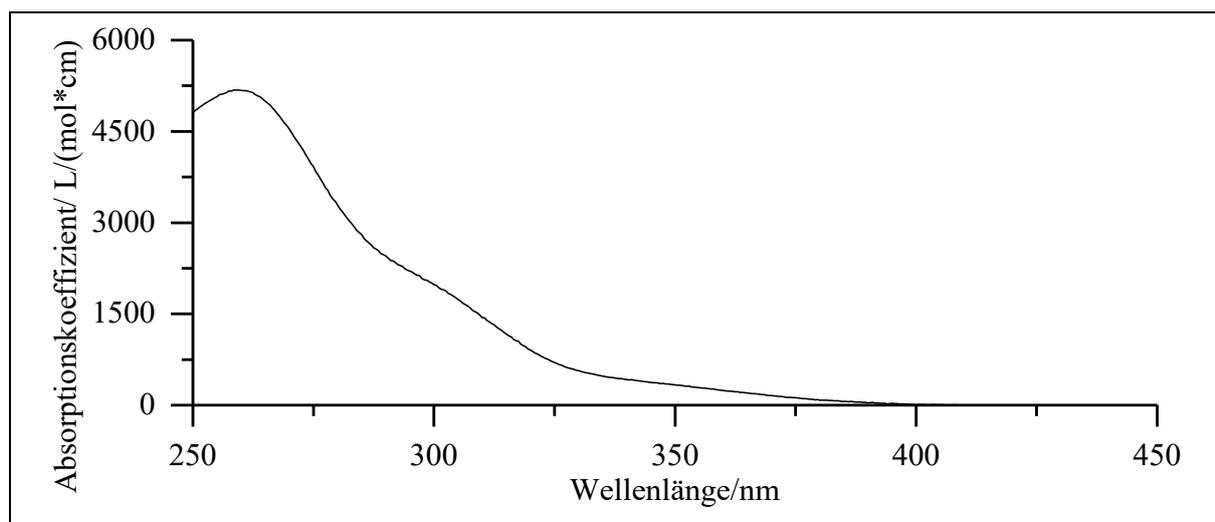
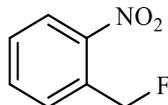


Abb. 300: Absorptionsspektrum von **NBBr** in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 258 (5610) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 217 (1) [M+1]⁺, 215 (1) [M-1]⁺, 136 (90), 108 (29), 106 (15), 105 (23), 92 (77), 91 (9), 90 (48), 89 (76), 80 (11), 79 (8), 77 (24), 65 (48), 64 (12), 63 (32), 62 (11), 51 (17), 50 (9), 39 (13).

Versuch 36:**Darstellung von 2-Nitrobenzylfluorid (NBF)**

Die Synthese erfolgt angelehnt an *A. Vogel*^[97]. Es werden 1.5 g (6.9 mmol) 2-Nitrobenzylbromid (**NBBr**) und 1.2 g (20.8 mmol; 3eq) Kaliumfluorid in 5 mL trockenem Ethylenglykol gelöst und für 5 h auf 170 °C erhitzt. Anschließend wird zur Reaktionslösung 30 mL Wasser hinzugefügt und dreimal mit jeweils 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit jeweils 30 mL verd. Salzsäure und 30 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan ($R_f = 0.89$) und man erhält als Produkt einen gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 270 mg (1.7 mmol), 25 %
 $M(C_7H_6FNO_2) = 155.13$ g/mol

Schmelzpunkt: 36 °C

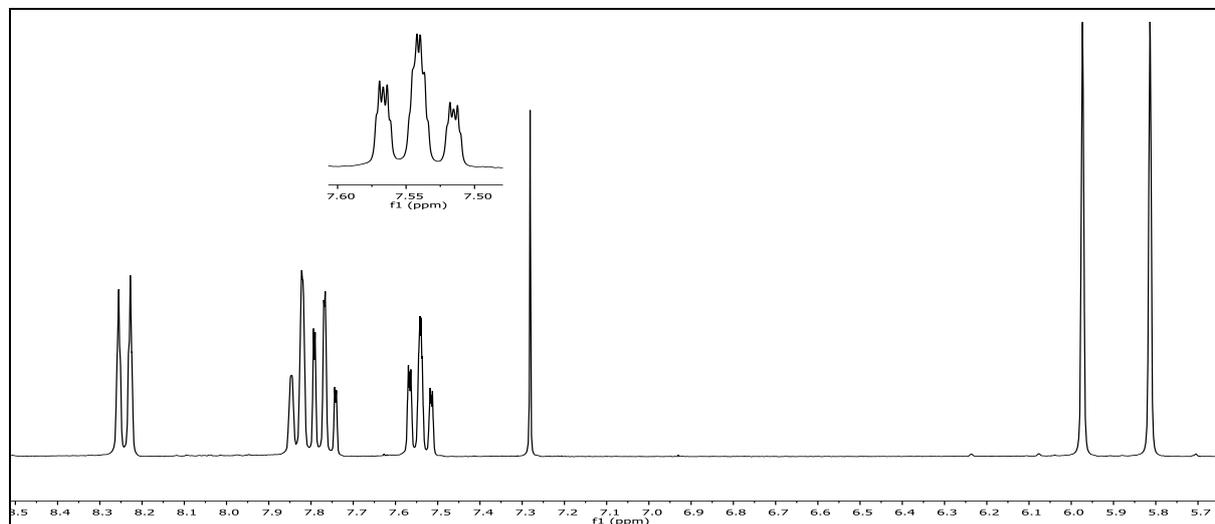


Abb. 301: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von **NBF**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.22$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 3-H), 7.81 (dd, 1H, 6-H), 7.75 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 5-H), 7.56 – 7.47 (m, 1H, 4-H), 5.87 (d, 2H, $^2J_{\text{HF}} = 47.9$ Hz, 7-H) ppm.

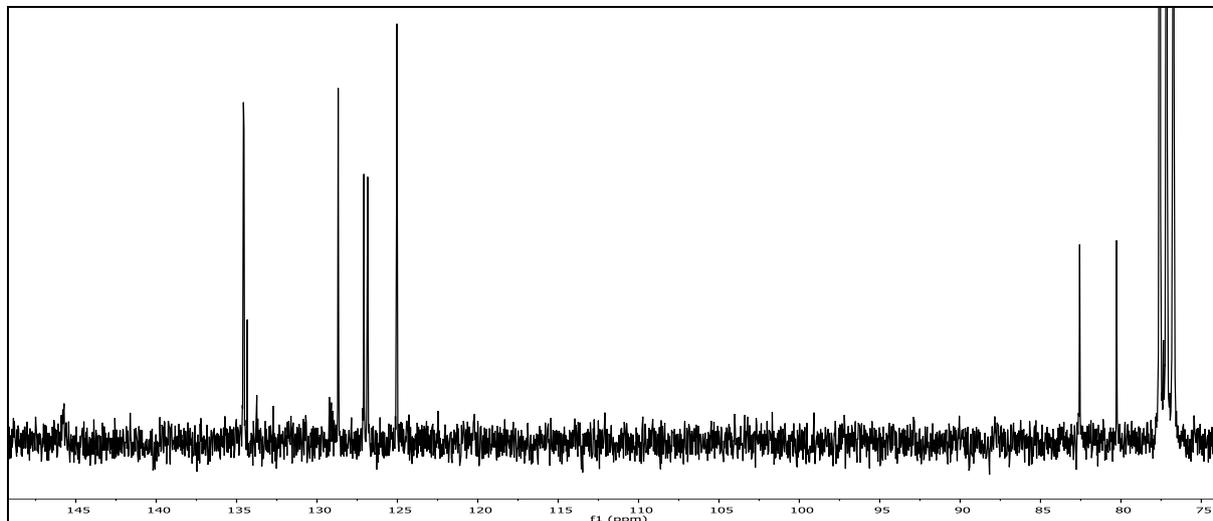
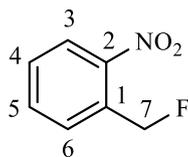


Abb. 302: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz), CDCl_3) von NBF

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.73$ (2-C), 134.66 ($^3J_{\text{CF}} = 2.6$ Hz, 5-C), 133.34 (1-C), 128.67 ($^3J_{\text{CF}} = 1.2$ Hz, 6-C), 126.96 ($^2J_{\text{CF}} = 17.7$ Hz, 4-C), 125.03 (3-C), 81.42 ($^1J_{\text{CF}} = 172.7$ Hz, 7-C) ppm.

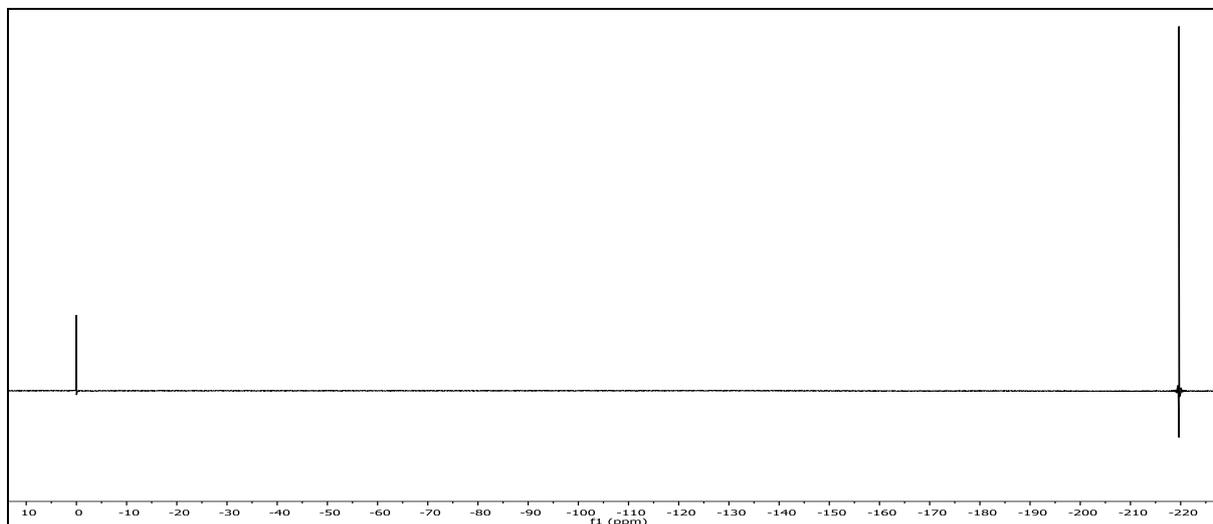


Abb. 303: ^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3) von NBF

^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -219.66$ ppm.

6. Experimentalteil

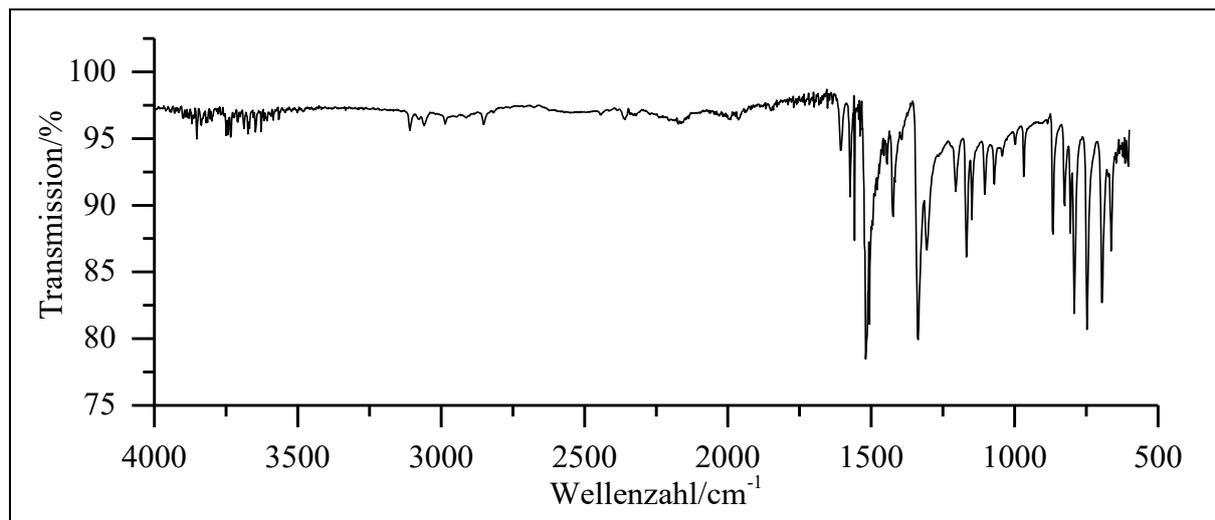


Abb. 304: ATR-IR-Spektrum von NBF

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3109 und 3059 (=C-H-Valenz), 2986 (-C-H-Valenz), 2851 (-CH₂-Valenz), 1607 und 1574 (Ringschwingung), 1520 (NO₂-Valenz), 1423 (-CH₂-Deform.), 1337 (NO₂-Valenz), 866, 793 und 748 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

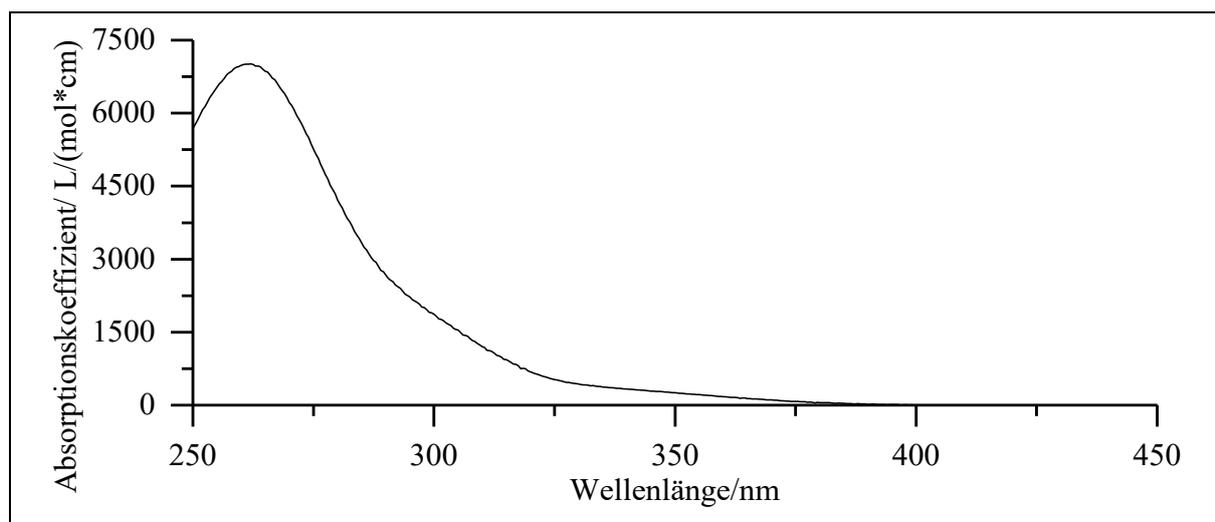
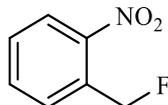


Abb. 305: Absorptionsspektrum von NBF in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[L/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 262 (7010) nm.

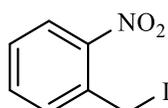
Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 155 (2) [M]⁺, 149 (11), 139 (9), 138 (100), 110 (32), 109 (51), 108 (21), 107 (30), 97 (13), 95 (11), 91 (8), 90 (13), 89 (12), 83 (88), 81 (8), 79 (21), 77 (45).

Versuch 37:**Alternative Darstellung von 2-Nitrobenzylfluorid (NBF)**

Die Synthese erfolgt angelehnt an *M. Penso*^[99]. Es werden 1.0 g (4.6 mmol) 2-Nitrobenzylbromid (**NBBr**) und 2.9 g (9.3 mmol; 2eq) TBAF in 10 mL Acetonitril gelöst und bei RT für ca. 3 h gerührt. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Dem Rohprodukt werden 10 mL Wasser hinzugefügt und die Mischung wird dreimal mit jeweils 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit 15 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan ($R_f = 0.89$) und man erhält als Produkt einen gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 240 mg (1.5 mmol), 34 %
 $M(C_7H_6FNO_2) = 155.13 \text{ g/mol}$

Die spektroskopischen Ergebnisse sind identisch mit denen aus Versuch 36.

Versuch 38:**Darstellung von 2-Nitrobenzyljodid (NBI)**

Es werden 1.00 g (4.63 mmol) 2-Nitrobenzylbromid (**NBBr**) und 1.39 g (9.26 mmol; 2eq) Natriumiodid in 15 mL trockenem Aceton gelöst und für 24 h bei RT gerührt. Dem Reaktionsgemisch wird 10 mL Wasser hinzugefügt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert. Anschließend werden die vereinten organischen Phasen einmal mit 10 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan und man erhält als Produkt einen gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 0.95 g (3.61 mmol), 78 % Lit.^[101]: 100 %
 $M(C_7H_6INO_2) = 263.04 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 74 °C Lit.^[162]: 73-75 °C

6. Experimentalteil

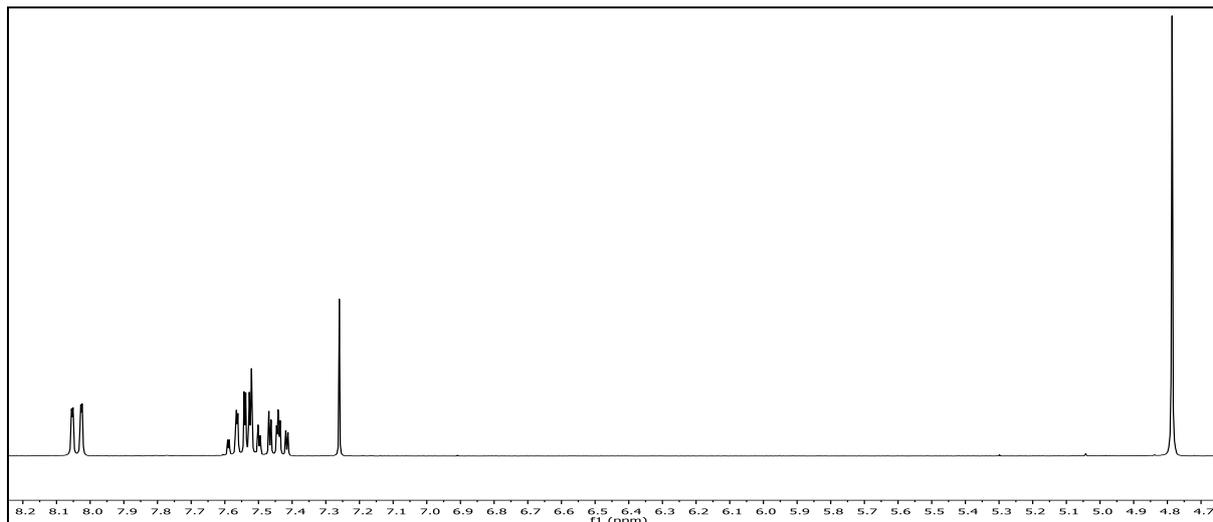


Abb. 306: ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃) von **NBI**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 3-H), 7.56 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 5-H), 7.51 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 6-H), 7.44 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 5-H), 4.79 (s, 2H, 7-H) ppm.

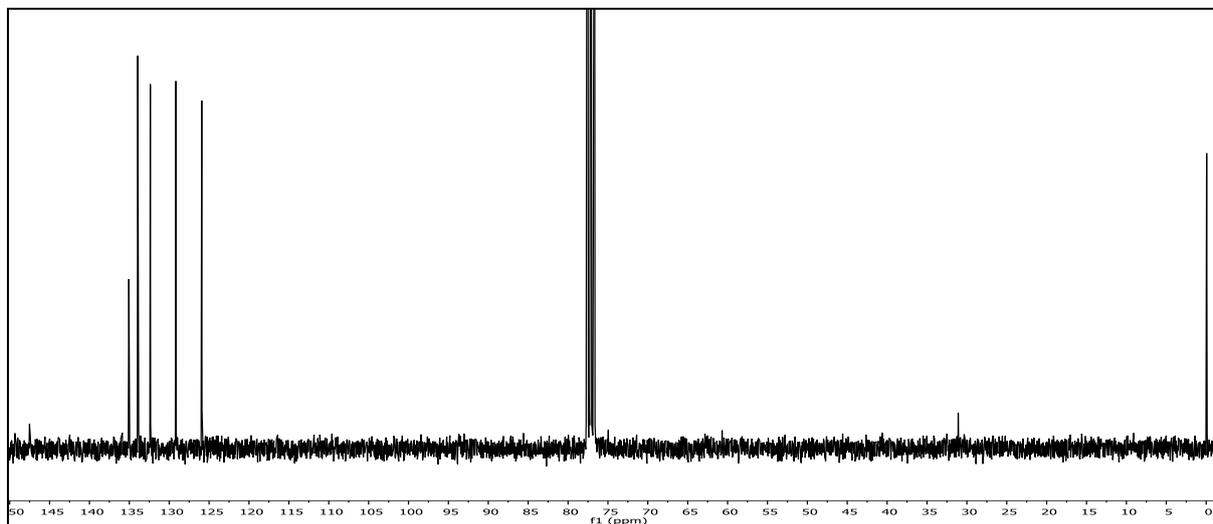
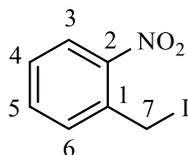


Abb. 307: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl₃) von **NBI**

¹³C-¹H-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 147.52 (2-C), 135.06 (1-C), 133.94 (5-C), 132.37 (6-C), 129.17 (4-C), 125.93 (3-C), -0.06 (7-C) ppm.

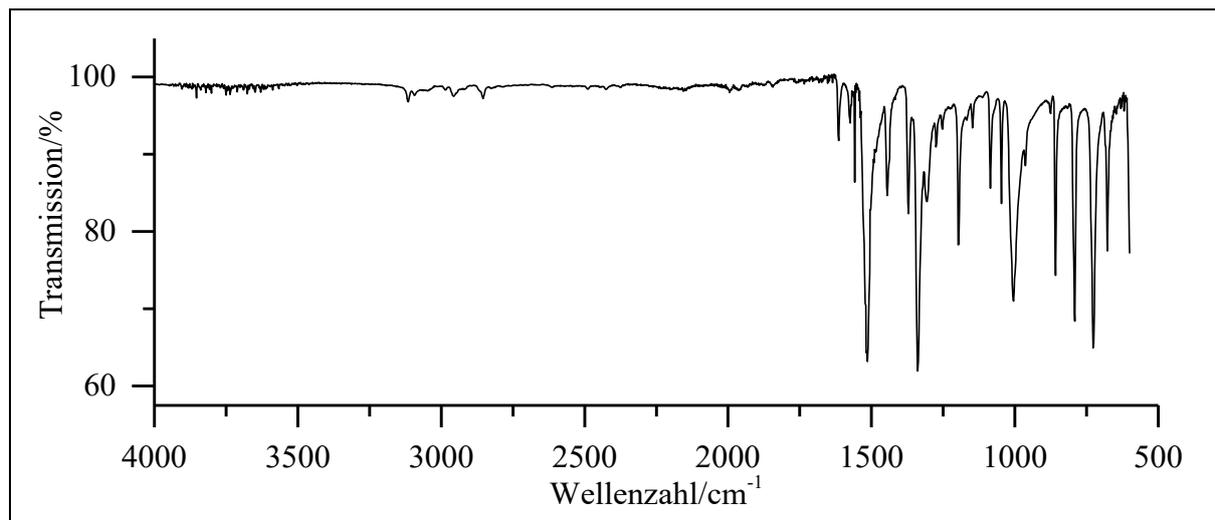


Abb. 308: ATR-IR-Spektrum von **NBI**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3115 (=C-H-Valenz), 2957 (-C-H-Valenz), 2854 (-CH₂-Valenz), 1614 und 1574 (Ringschwingung), 1514 (NO₂-Valenz), 1445 (-CH₂-Deform.), 1339 (NO₂-Valenz), 858, 791 und 728 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

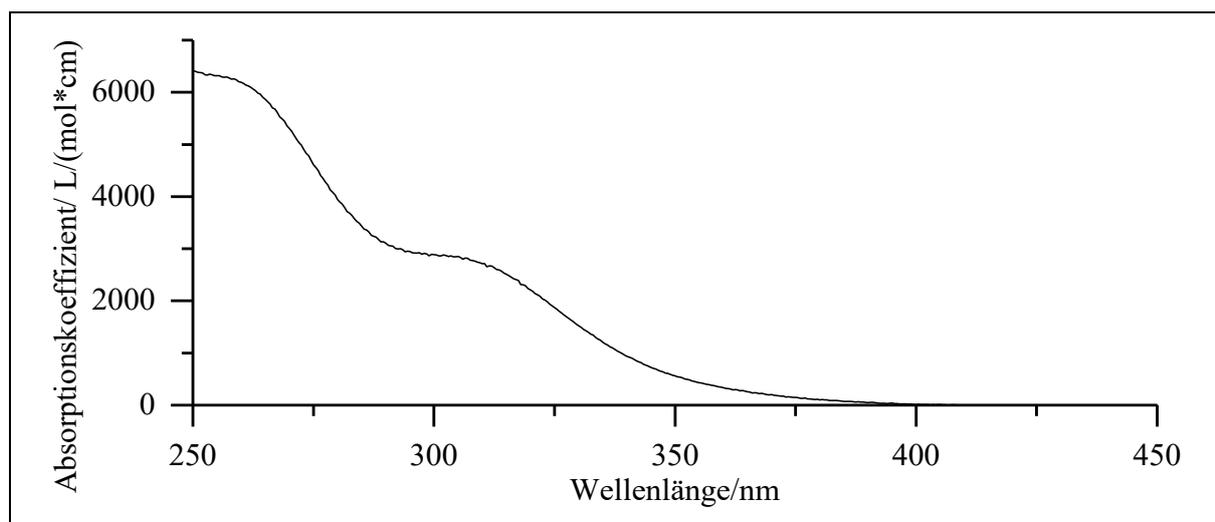
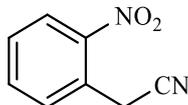


Abb. 309: Absorptionsspektrum von **NBI** in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} (ϵ_{max} /[L/(mol*cm)]) = 255 (6320), 302 (2880) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 264 (1) [M+1]⁺, 263 (9) [M]⁺, 137 (8), 136 (100), 89 (14), 78 (37), 77 (8).

Versuch 39:**Darstellung von 2-Nitrobenzylcyanid (NBCN)**

Es werden 1.00 g (4.63 mmol) 2-Nitrobenzylbromid (**NBBr**) in 14 mL DMSO gelöst und eine Lösung aus 1.5 g (23 mmol; 5eq) Kaliumcyanid in 3.5 mL Wasser wird zugefügt und die Suspension wird für 3 h bei 0 °C gerührt. Zur Lösung werden 20 mL Wasser hinzugefügt und der ausfallende Feststoff abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Das Filtrat wird einmal mit 15 mL Ethylacetat extrahiert und mit 10 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Ethylacetat:n-Hexan (1:6) ($R_f = 0.19$) und man erhält als Produkt einen gelblichen Feststoff. Als Nebenprodukt wird als gelber Feststoff 2,3-Bis(2-nitrophenyl)propanitril (260 mg; 0.87 mmol; 33 %) erhalten.

Ausbeute: 290 mg (1.78 mmol), 39 %
 $M(C_8H_6N_2O_2) = 162.15 \text{ g/mol}$

Lit.^[103]: 52 %

Schmelzpunkt: 83 - 84 °C

Lit.^[163, 164]: 81-84 °C

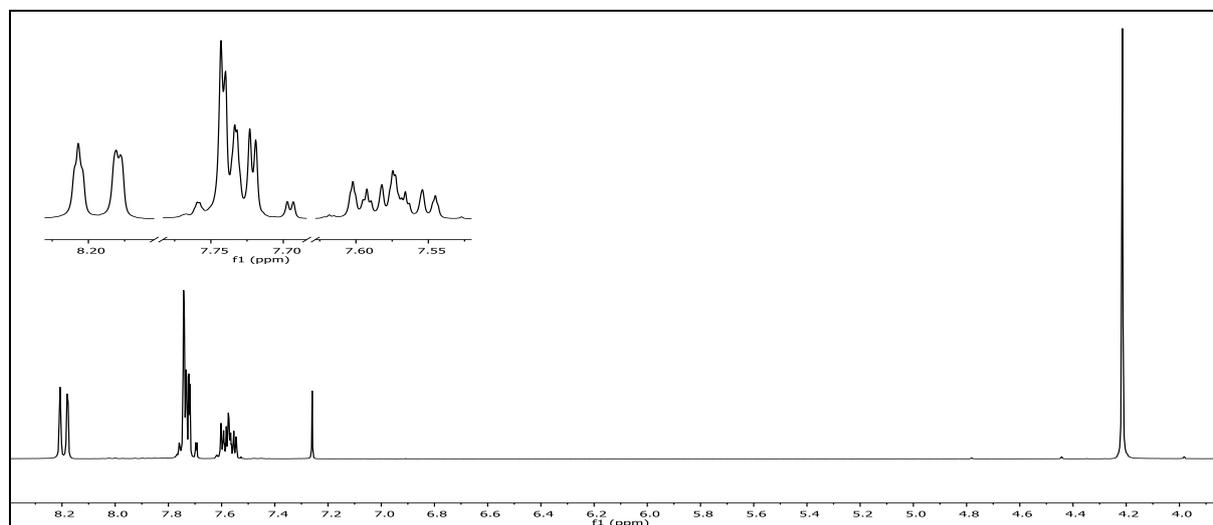


Abb. 310: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von **NBCN**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.23 - 8.16$ (m, 1H, 3-H), $7.78 - 7.68$ (m, 2H, 5-H & 6-H), $7.63 - 7.52$ (m, 1H, 4-H), 4.21 (s, 2H, 7-H) ppm.

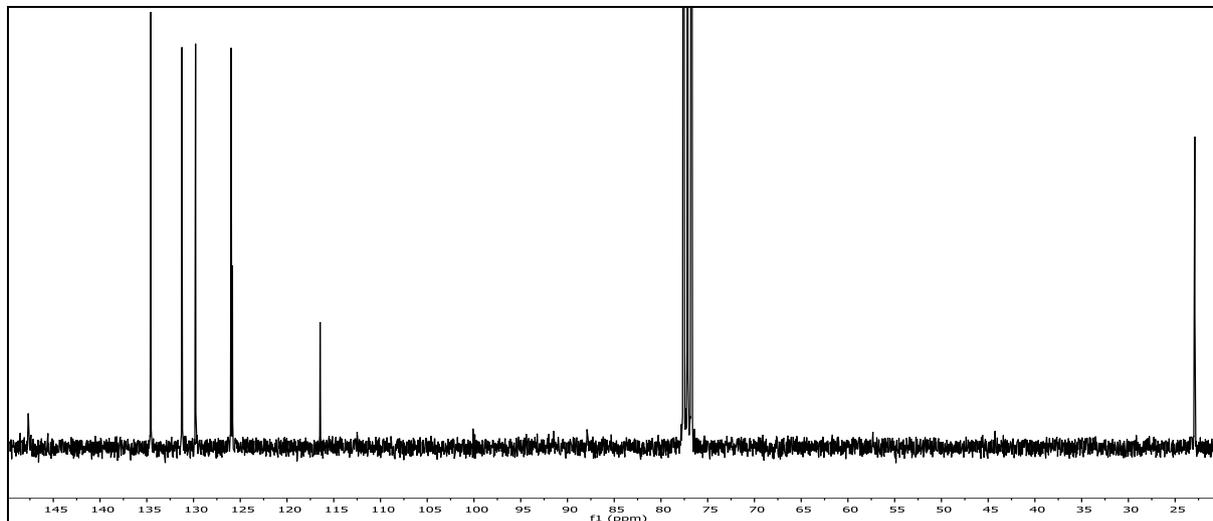
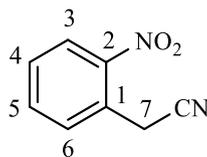


Abb. 311: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz), CDCl_3) von NBCN

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.67$ (2-C), 134.59 (5-C), 131.24 (6-C), 129.79 (4-C), 125.98 (3-C), 125.83 (1-C), 116.46 (1-C), 22.90 (7-C) ppm.

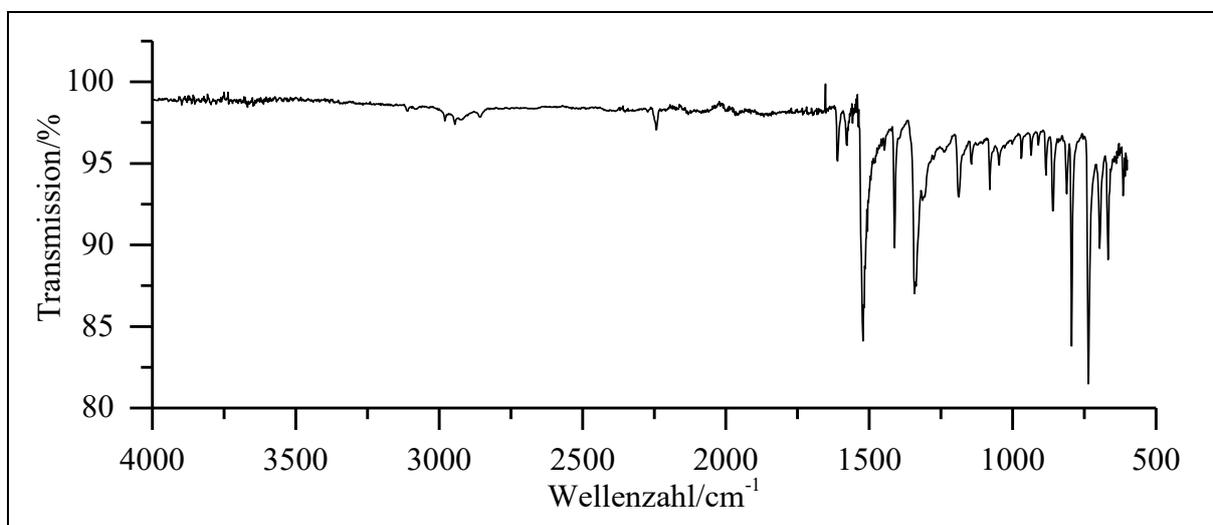


Abb. 312: ATR-IR-Spektrum von NBCN

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 2980$ und 2945 (-C-H-Valenz), 2857 (-CH₂-Valenz), 2243 (-CN-Valenz), 1611 und 1578 (Ringschwingung), 1522 (NO₂-Valenz), 1412 (-CH₂-Deform.), 1342 (NO₂-Valenz), 860 , 795 und 737 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

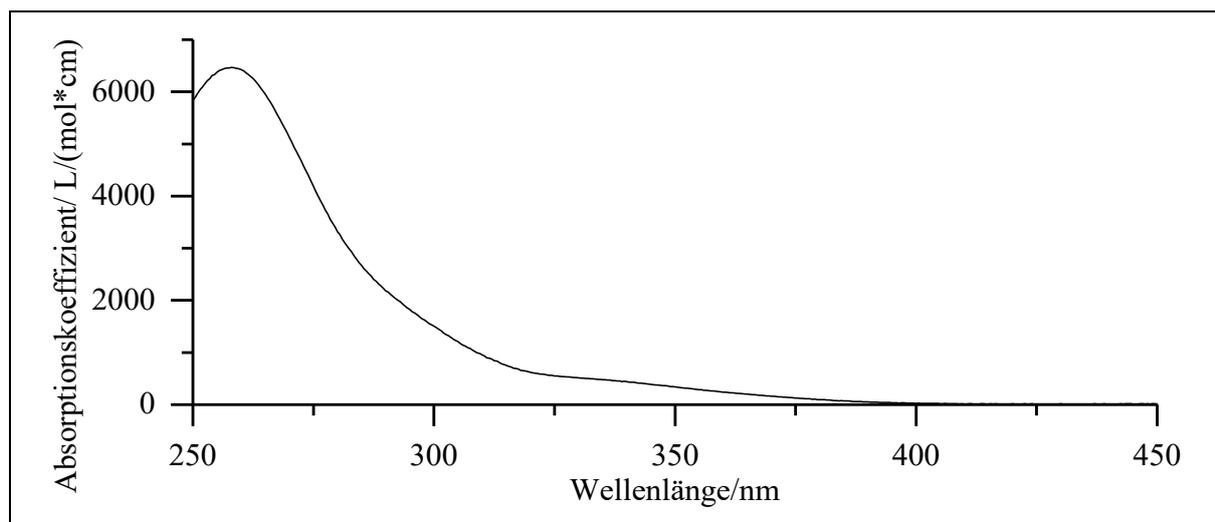


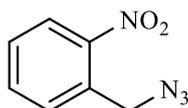
Abb. 313: Absorptionsspektrum von NBCN in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[L/(mol*cm)]$) = 258 (6470) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 163 (2) $[M+1]^+$, 162 (4) $[M]^+$, 145 (10), 136 (8), 135 (100), 118 (12), 117 (22), 116 (42), 115 (21), 114 (15), 92 (20), 91 (32), 90 (34), 89 (84), 88 (13), 79 (22), 77 (22).

Versuch 40:

Darstellung von 2-Nitrobenzylazid (NBN₃)



Die Synthese wird angelehnt an *B.A. Wang*^[105]. Es werden 200 mg (0.92 mmol) 2-Nitrobenzylbromid (**NBB**) und 150 mg (2.4 mmol; 2.5 eq) Natriumazid in 3 mL DMSO gelöst und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Lösung werden 10 mL Wasser hinzugefügt und anschließend wird zweimal mit je 12 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 15 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Ethylacetat:n-Hexan (1:6) ($R_f = 0.34$) und man erhält als Produkt ein gelbliches Öl.

Ausbeute: 100 mg (1.78 mmol), 61 %
M ($C_7H_6N_4O_2$) = 178.15 g/mol

Schmelzpunkt: 83 – 84 °C

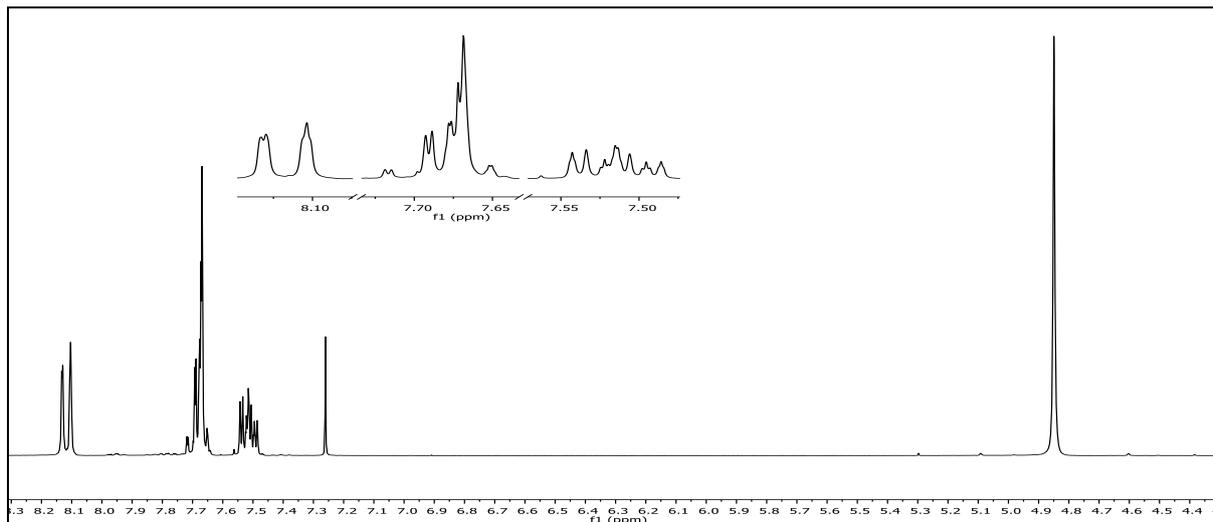


Abb. 314: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von NBN_3

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.16 - 8.08$ (m, 1H, 3-H), $7.73 - 7.62$ (m, 2H, 5-H & 6-H), $7.58 - 7.46$ (m, 1H, 4-H), 4.85 (s, 2H, 7-H) ppm.

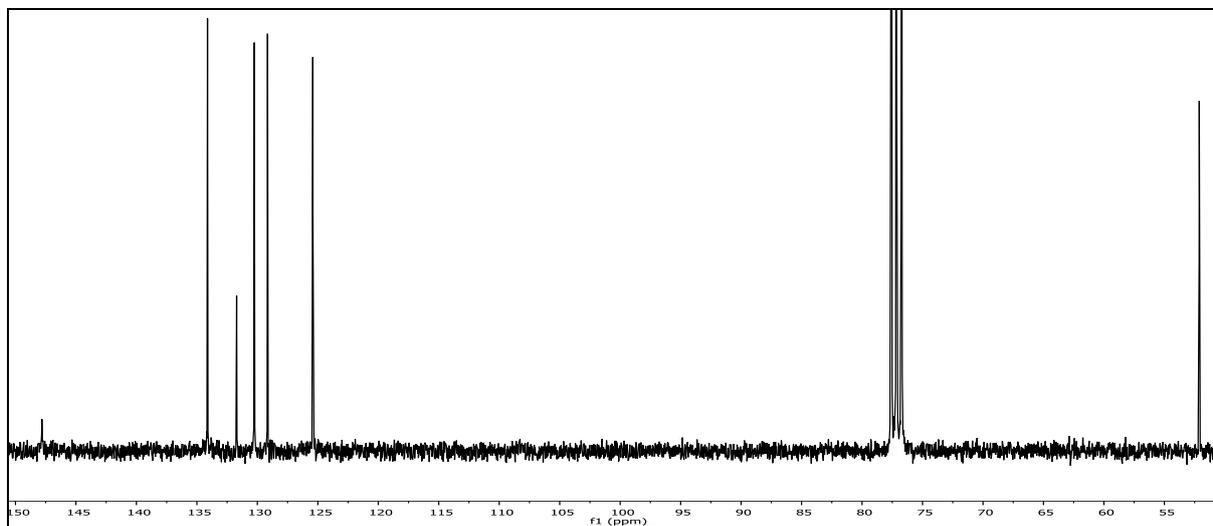
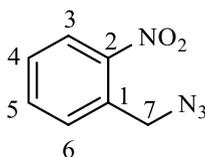


Abb. 315: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von NBN_3

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.80$ (2-C), 134.12 (5-C), 131.71 (1-C), 130.25 (6-C), 129.16 (4-C), 125.41 (3-C), 52.12 (7-C) ppm.

6. Experimentalteil

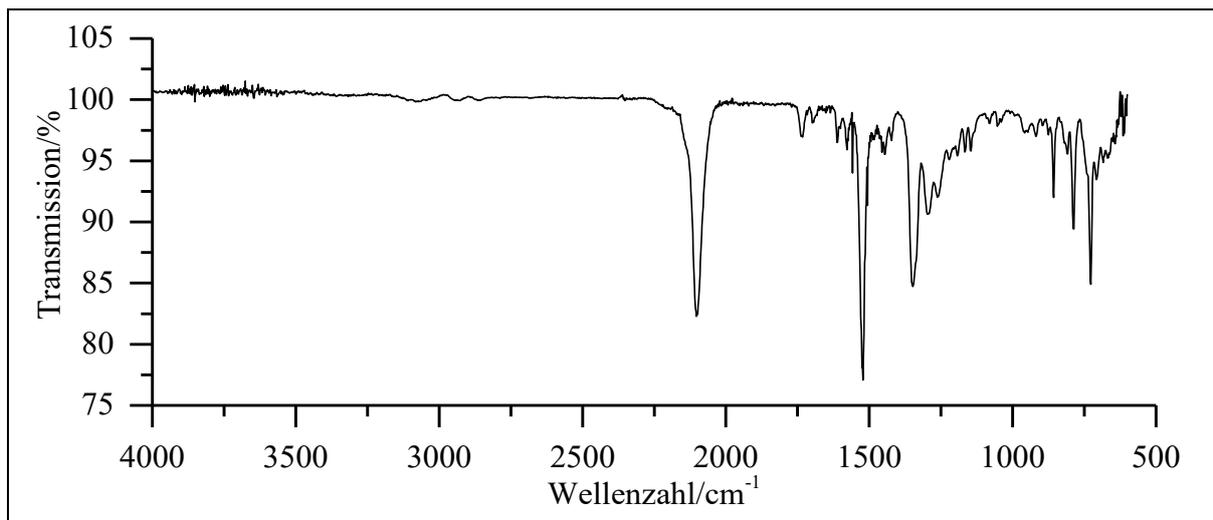


Abb. 316: ATR-IR-Spektrum von NBN_3

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 2102$ ($-\text{N}=\text{N}$ -Valenz), 1612 und 1578 (Ringschwingung), 1522 (NO_2 -Valenz), 1348 (NO_2 -Valenz), 856, 787 und 727 ($=\text{C}-\text{H}$ -Deform.) cm^{-1} .

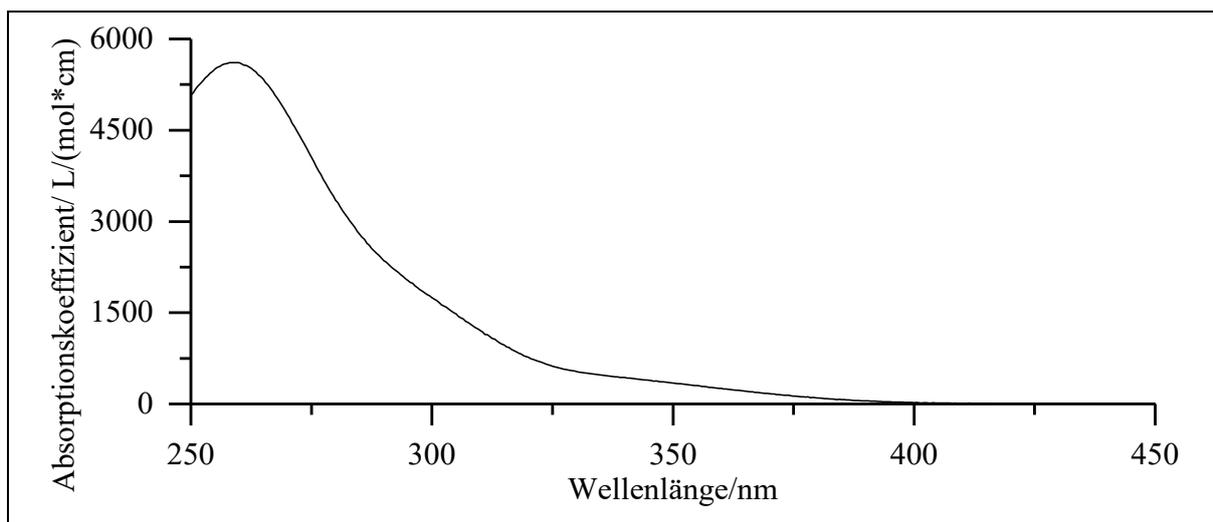
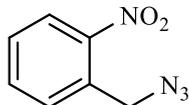


Abb. 317: Absorptionsspektrum von NBN_3 in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 258 (5610) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

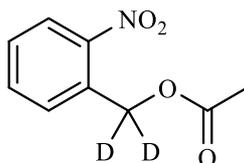
m/z (%): 136 (5) $[\text{M}-\text{N}_3]^+$, 133 (18), 132 (5) $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$, 119 (9), 105 (13), 104 (10), 103 (100), 102 (73), 92 (45), 89 (15), 78 (40), 77 (67), 76 (65), 75 (16), 74 (10), 65 (45), 63 (13), 51 (8), 50 (19).

Versuch 41:**Alternative Darstellung von 2-Nitrobenzylazid (NBN₃)**

Die Synthese wird angelehnt an *H. Stark et al.*^[104]. Es werden 100 mg (0.46 mmol) 2-Nitrobenzylbromid (**NBBr**) und 75 mg (1.2 mmol; 2.5eq) Natriumazid in 1 mL Wasser suspendiert und für 30 min in der Mikrowelle auf 120 °C erhitzt. Zur Lösung werden 5 mL Wasser hinzugefügt und anschließend wird dreimal mit je 7 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 7 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Ethylacetat:n-Hexan (1:6) ($R_f = 0.34$) und erhält als Produkt ein gelbliches Öl.

Ausbeute: 27 mg (0.15 mmol), 33 %
 $M(C_7H_6N_4O_2) = 178.15 \text{ g/mol}$

Die spektroskopischen Ergebnisse sind identisch mit denen aus Versuch 40.

Versuch 42:**Darstellung von α,α -Dideutero-2-nitrobenzyl-acetat (α D-NB)**

Die Synthese erfolgt analog zu Versuch 1, nur das 5 mL Pyridin, 1.03 g (6.64 mmol) α,α -Dideutero-2-nitrobenzylalkohol (**47**) und 0.7 ml (0.8 g; 10 mmol; 1.5 eq) Acetylchlorid verwendet werden. Als Produkt wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.00 g (5.05 mmol), 77 %
 $M(C_9H_7D_2NO_4) = 197.19 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 37 °C Lit.^[165]: 38 - 39 °C

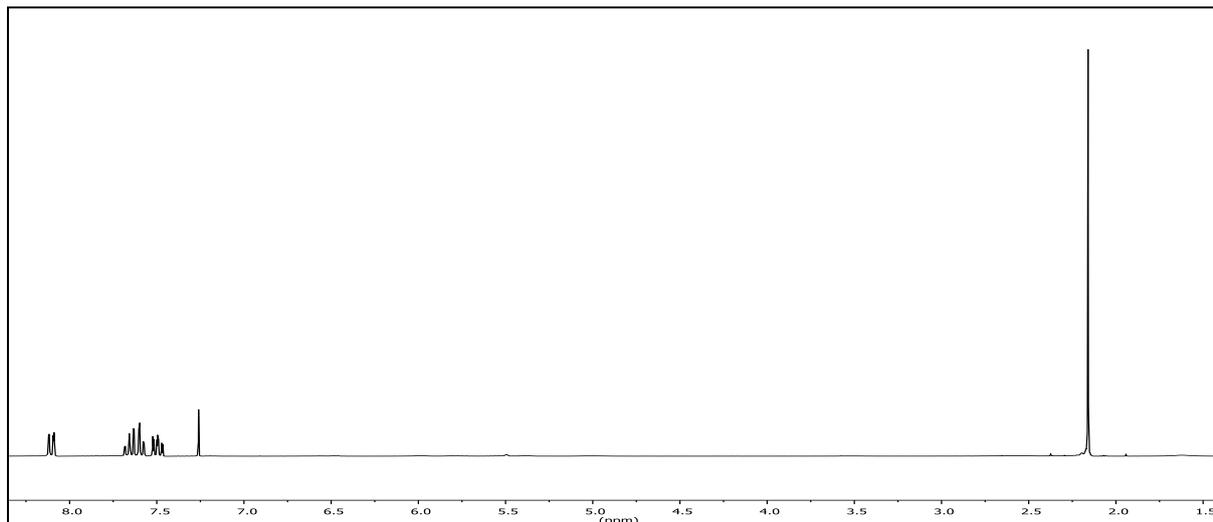


Abb. 318: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $\alpha\text{D-NB}$

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.10$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 3-H), 7.66 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 5-H), 7.59 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 6-H), 7.49 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 4-H), 2.16 (s, 3H, 9-H) ppm.

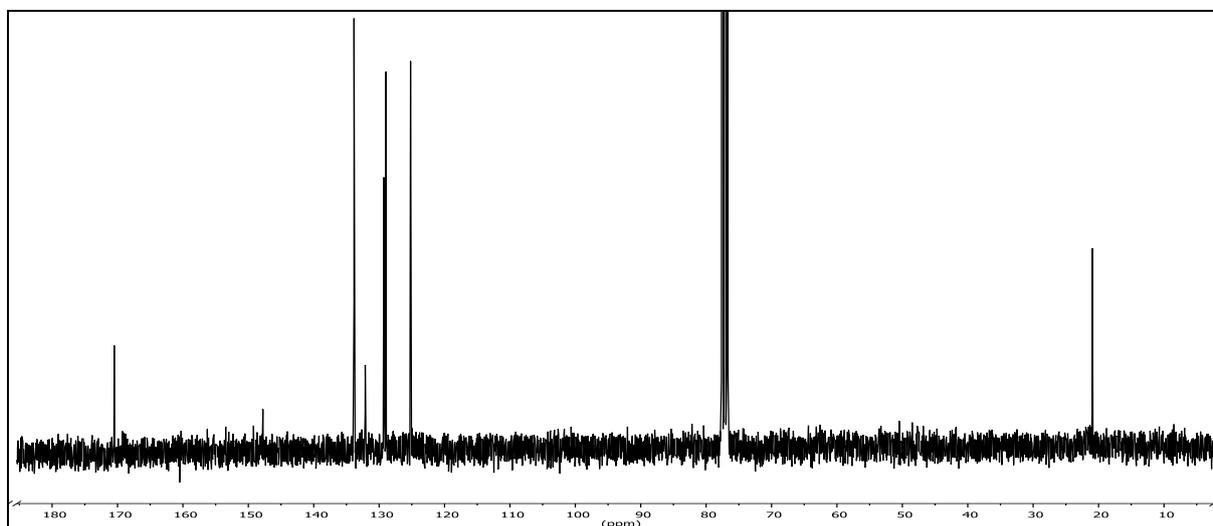
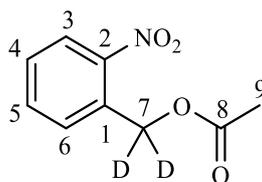


Abb. 319: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von $\alpha\text{D-NB}$

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.50$ (8-C), 147.79 (2-C), 133.84 (5-C), 132.13 (1-C), 129.27 (6-C), 128.96 (4-C), 125.19 (3-C), 20.94 (9-C) ppm. Das Signal des 7-C hätte bei einer Verschiebung von circa 63.09 ppm als Quintett zu sehen sein sollen. Aufgrund seiner schwachen Intensität und verstärkten Linienbreite wird es jedoch vom Rauschen überlagert.

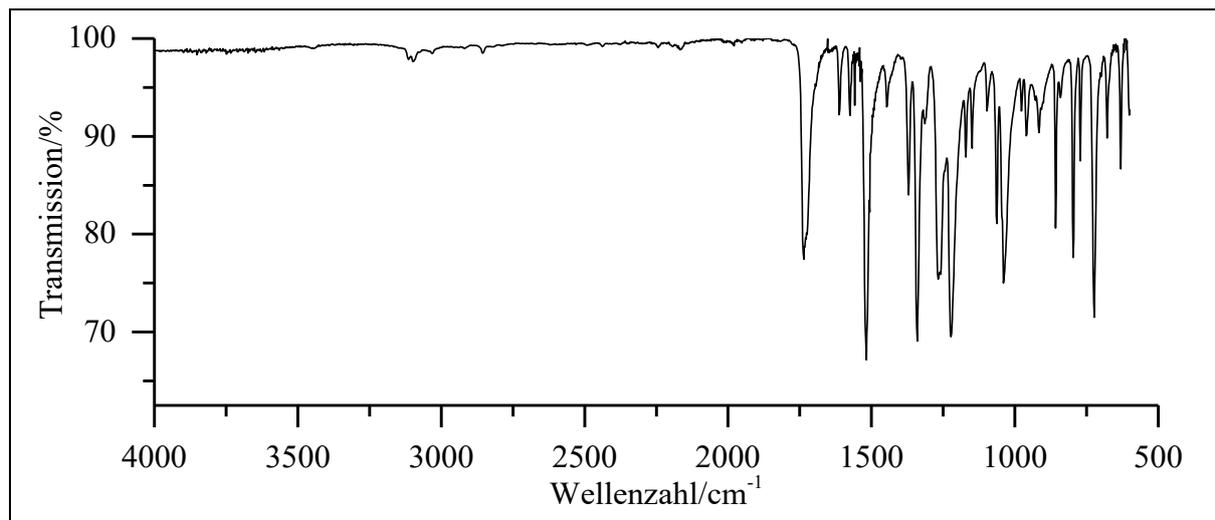


Abb. 320: ATR-IR-Spektrum von α D-NB

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3115, 3098$ und 3030 (=C-H-Valenz), 1736 (-C=O-Valenz), 1612 (Ringschwingung), 1518 (-NO₂-Valenz), 1447 (-CH₂- Deformation), 1371 (-CH₃-Deformation), 1341 (-NO₂-Valenz), $1267, 1223$ und 1040 (-C-O-C-Valenz), $858, 797$ und 772 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

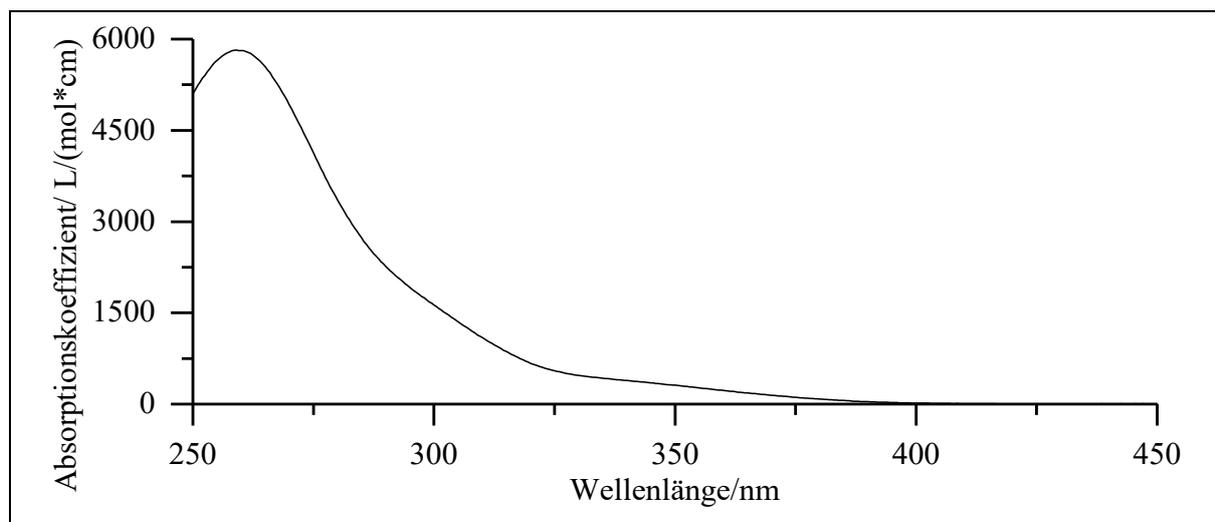
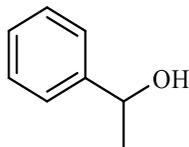


Abb. 321: Absorptionsspektrum von α D-NB in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 259 (5820) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 151 [M-NO₂] (62), 138 (8), 136 (17), 110 (8), 109 (84), 106 (10), 92 (62), 91 (14), 81 (11), 80 (64), 79 (17), 78 (38), 76 (8), 65 (15), 64 (11), 53 (11), 52 (16), 51 (10), 43 (100).

Versuch 43:**Darstellung von 1-Phenylethanol (49)**

Die Darstellung erfolgt analog zu **V23-1**. Es werden 5.05 g (41.6 mmol) Acetophenon (**FM-0**) in 150 mL Methanol gerührt und 1.44 g (38.1 mmol; 2.3 eq) Natriumborhydrid hinzugefügt. Nach 1.5 h bei RT aufgearbeitet. Als Produkt erhält man ein farbloses Öl.

Ausbeute: 4.80 g (39.2 mmol), 94 %

$M(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}) = 122.17 \text{ g/mol}$

Brechungsindex: 1.523

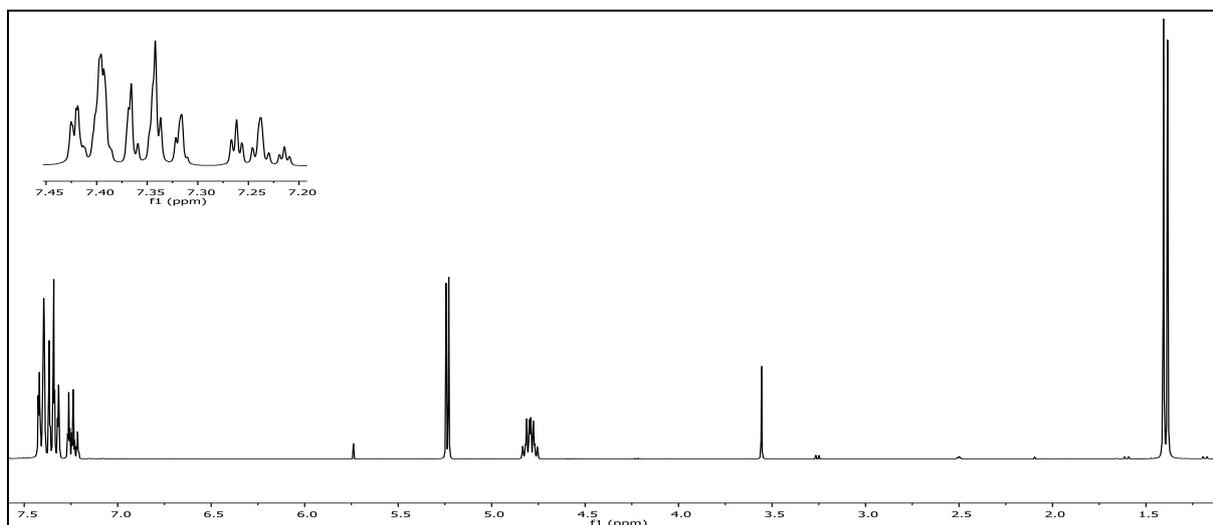
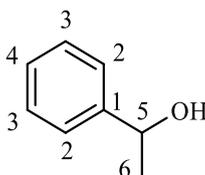


Abb. 322: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, DMSO-d_6) von Verbindung **49**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 7.44 - 7.38$ (m, 2H, 2-H), $7.38 - 7.30$ (m, 2H, 3-H), $7.28 - 7.20$ (m, 1H, 4-H), 5.24 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.2 \text{ Hz}$, -OH), 4.79 (qd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 4.2 \text{ Hz}$, 5-H), 1.40 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$, 6-H) ppm.



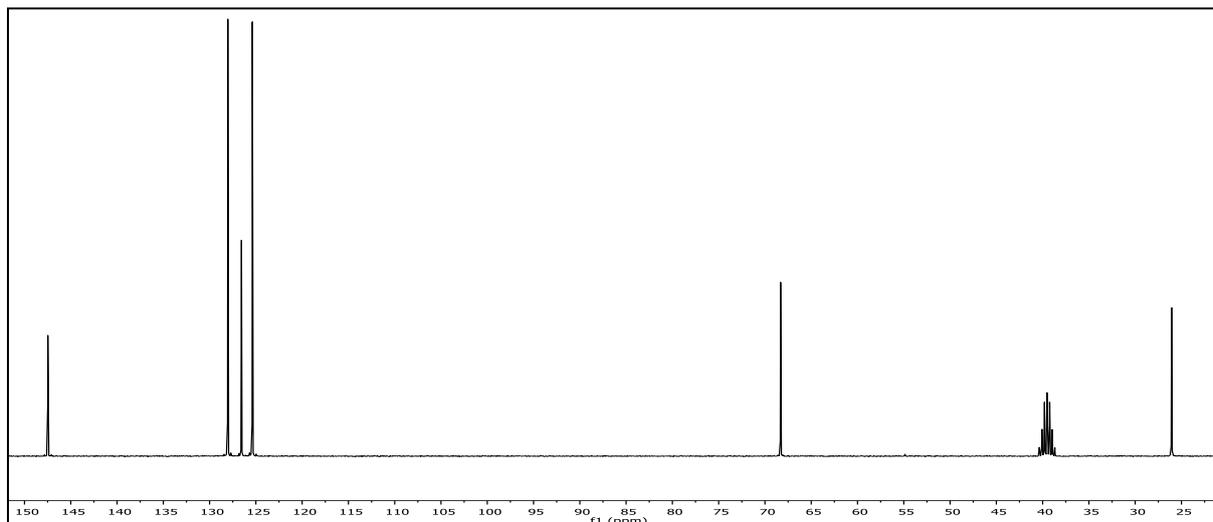


Abb. 323: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO- d_6) von Verbindung **49**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 147.48$ (1-C), 128.03 (3-C), 126.56 (4-C), 125.38 (2-C), 68.31 (5-C), 26.06 (6-C) ppm.

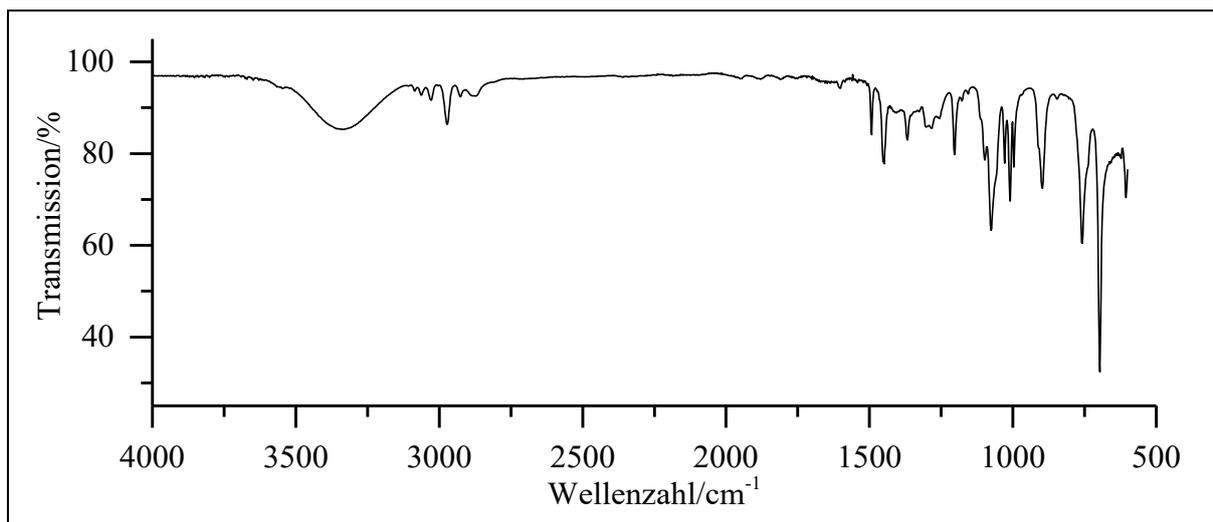
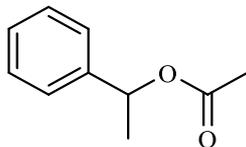


Abb. 324: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **49**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3333$ (-O-H-Valenz), 2972 (-CH₃-Valenz), 2874 (-CH₂-Valenz), 1492 und 1459 (Ringschwingung), 1076 (-C-O-Valenz), 897, 758 und 696 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 123 (6) $[\text{M}+1]^+$, 122 (52) $[\text{M}]^+$, 121 (5) $[\text{M}-1]^+$, 107 (100), 105 (15), 79 (79), 78 (16), 77 (45).

Versuch 44:**Darstellung von [1-(Phenyl)ethyl]-acetat (50)**

Die Darstellung erfolgt analog zu Versuch 1. Es werden 2.00 g (16.4 mmol) 1-Phenylethanol (49) in 5 mL Pyridin gerührt und 1.75 mL (24.5 mmol; 1.5eq) Acetylchlorid hinzugefügt. Nach Aufarbeitung erhält man als Produkt ein farbloses Öl.

Ausbeute: 2.07 g (13.6 mmol), 76 %

$M(C_{10}H_{12}O_2) = 164.20 \text{ g/mol}$

Brechungsindex: 1.493

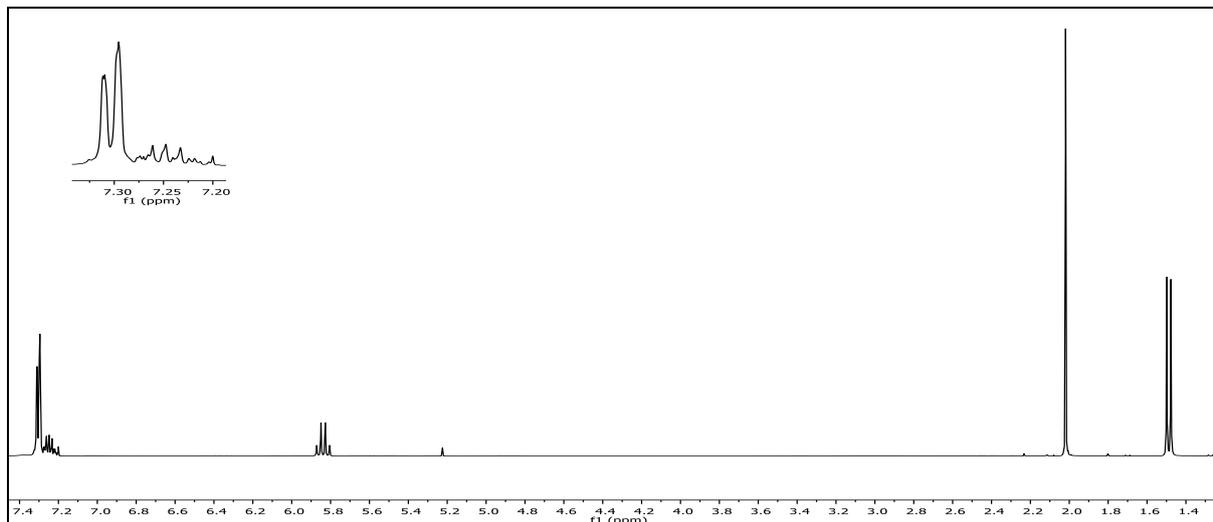
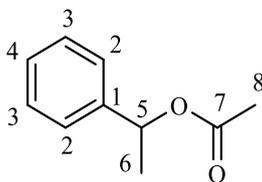


Abb. 325: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, DMSO-d_6) von Verbindung 50

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34 - 7.18$ (m, 5H, 2-H & 3-H & 4-H), 4.79 (q, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, 5-H), 2.02 (s, 3H, 8-H), 1.49 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, 6-H) ppm.



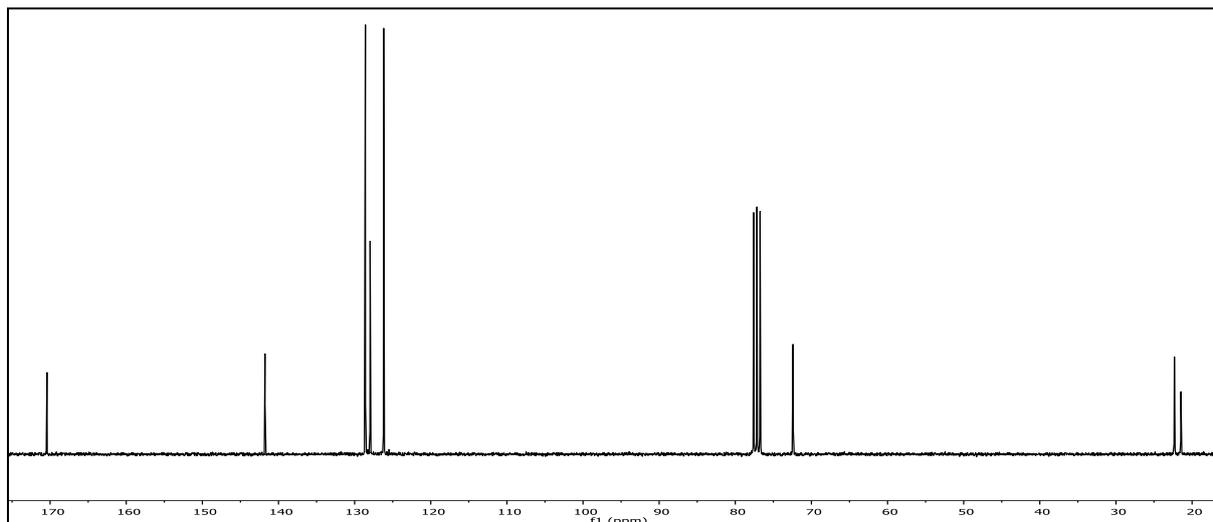


Abb. 326: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO- d_6) von Verbindung **50**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 170.42$ (8-C), 141.78 (1-C), 128.59 (3-C), 127.96 (4-C), 126.19 (2-C), 72.41 (5-C), 22.32 (6-C), 21.45 (8-C) ppm.

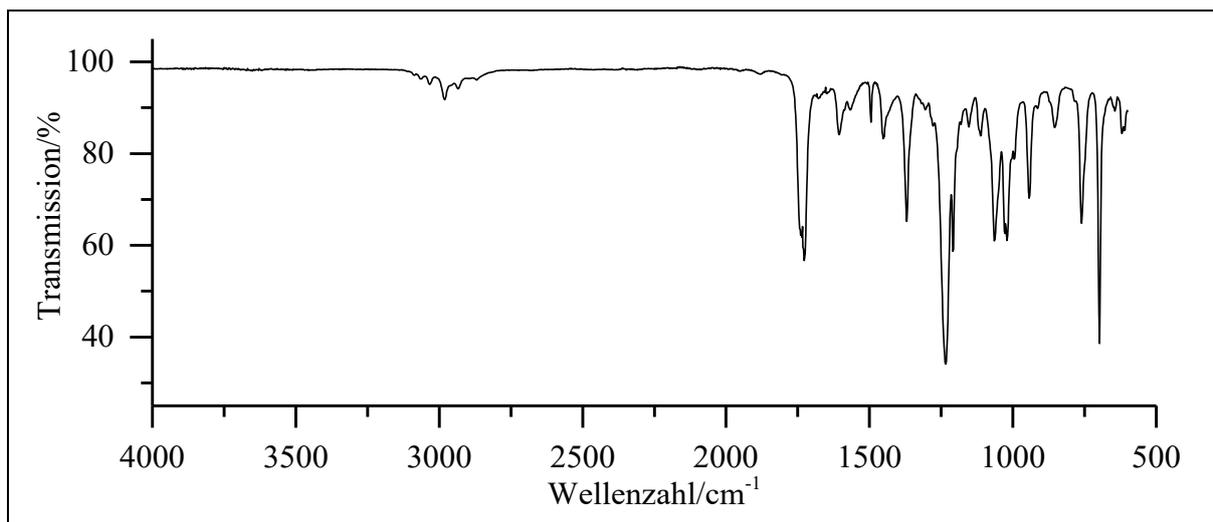
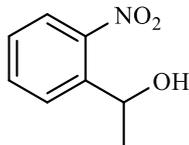


Abb. 327: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **50**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 2982$ (- CH_3 -Valenz), 2870 (- CH_2 -Valenz), 1728 (- $\text{C}=\text{O}$ -Valenz), 1605, 1492 und 1459 (Ringschwingung), 1371 (- CH_3 -Valenz), 1234, 1065 und 1020 (- $\text{C}-\text{O}$ -Valenz), 854, 760 und 698 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 165 (2) $[\text{M}+1]^+$, 164 (169) $[\text{M}]^+$, 123 (9), 122 (100), 107 (36), 105 (55), 104 (75), 103 (22), 79 (23), 78 (24), 77 (23).

Versuch 45:**Darstellung von 1-(2-Nitrophenyl)ethan-1-ol (52)**

Es werden 1.50 g (9.08 mmol) 1-(2-Nitrophenyl)ethan-1-on (**51**) in 10 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.34 g (8.99 mmol; 2 eq) Natriumborhydrid hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 15 ml Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Abschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt ist ein viskoses, leicht ockerfarbenes Öl.

Ausbeute: 1.30 g (7.75 mmol), 85 %
M (C₈H₉NO₃) = 167.16 g/mol

Lit.^[166]: 99 %

Brechungsindex: 1.552

Lit.^[167]: 1.552

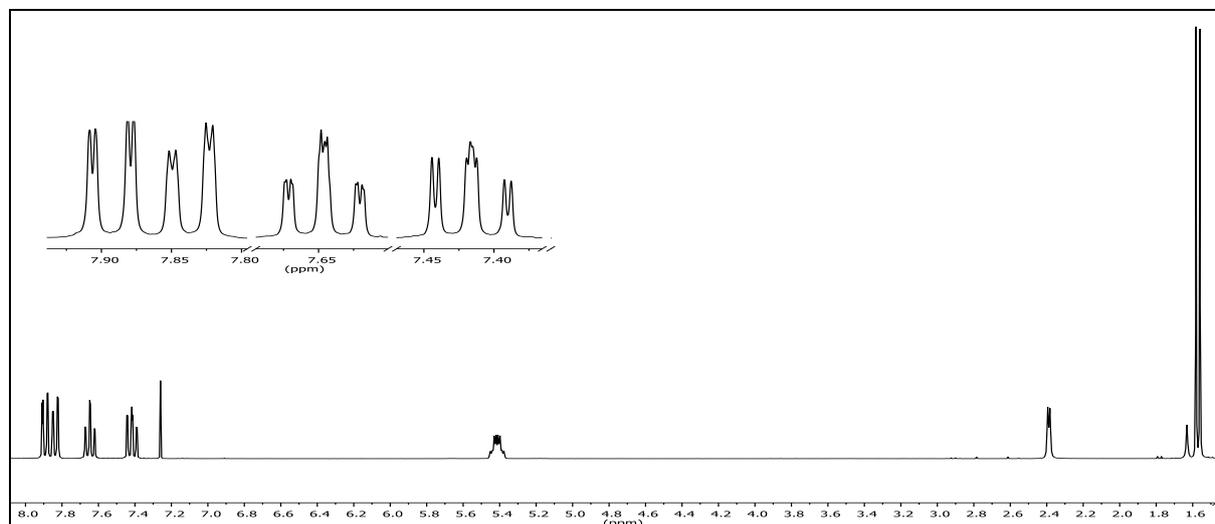


Abb. 328: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von **52**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.89 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 5-H), 7.84 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2-H), 7.65 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 3-H), 7.42 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 4-H), 5.41 (qd, 1H, ³J_{HH} = 6.3 Hz, ⁴J_{HH} = 3.5 Hz, 7-H), 2.39 (d, 1H, ³J_{HH} = 3.6 Hz, -OH), 1.57 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 8-H) ppm.

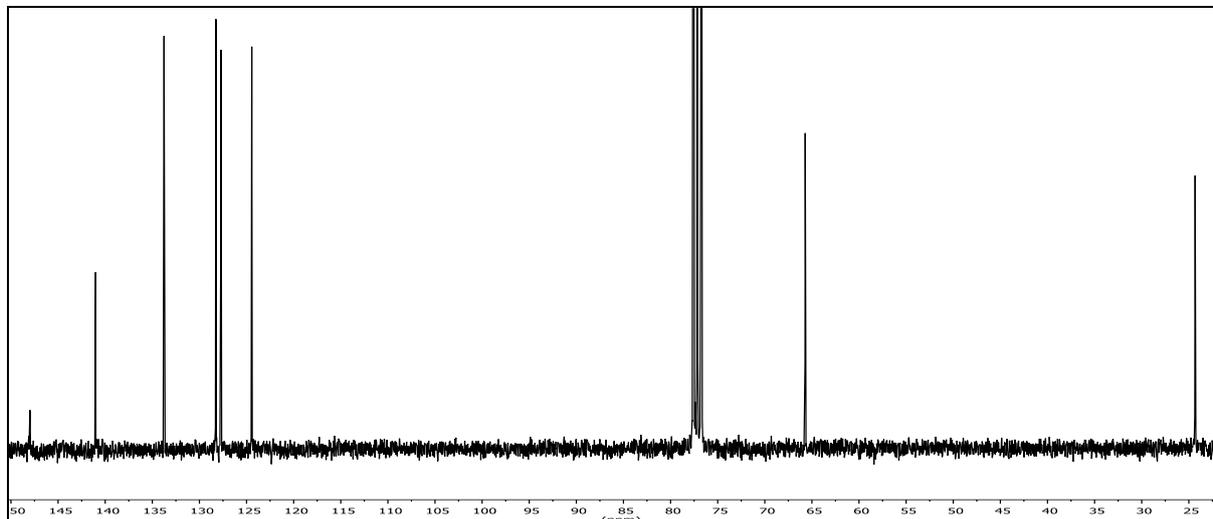
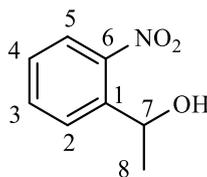


Abb. 329: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von **52**

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 147.96 (6-C), 141.02 (1-C), 133.75 (3-C), 128.25 (2-C), 127.71 (4-C), 124.45 (5-C), 65.71 (7-C), 24.33 (8-C) ppm.

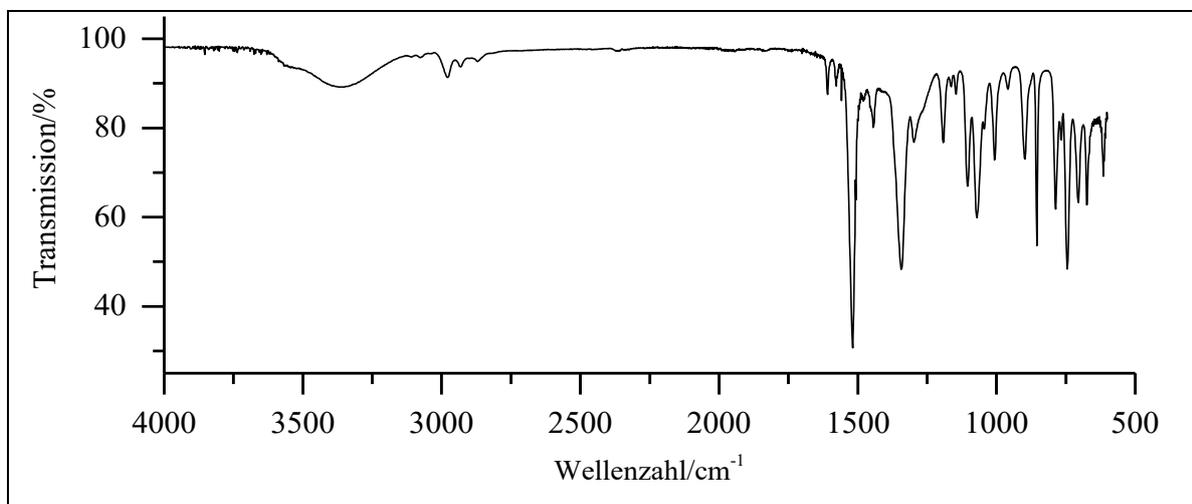
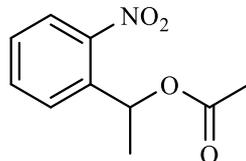


Abb. 330: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **52**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3352 (-O-H-Valenz), 2978, 2932 und 2870 (-C-H-Valenz), 1609 (Ringschwingung), 1518 (-NO₂-Valenz), 1445 (-CH₃-Deformation), 1342 (-NO₂-Valenz), 1105 (-C-O-Valenz), 854, 787 und 745 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 152 [M-CH₃-Gruppe] (38), 149 (8), 134 (36), 132 (12), 121 (20), 120 (13), 105 (51), 104 (99), 93 (42), 92 (13), 91 (100), 78 (20), 77 (89), 76 (13), 65 (18), 51 (26), 50 (11), 43 (36), 39 (9).

Versuch 46:**Darstellung von [1-(2-Nitrophenyl)ethyl]-acetat (α M-NB)**

Es werden 1.2 g (7.4 mmol) 1-(2-Nitrophenyl)ethan-1-ol (**52**) in 5 ml Pyridin gelöst und langsam 0.79 ml (0.87 g; 11.0 mmol; 1.5 eq) Acetylchlorid hinzugegeben und die Mischung für 3 d bei RT gerührt. Anschließend wird Pyridin unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit 10 ml Wasser versetzt. Es wird dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden daraufhin zweimal mit je 10 ml 5%iger Salzsäure, zweimal mit jeweils 10 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit 10 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Abschließend wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch aufgereinigt mittels Kieselgel 60 (0.04 – 0.063 mm) der Firma Merck Millipore und Dichlormethan. Es wird eine leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 1.2 g (5.9 mmol), 80 %
 M (C₁₀H₁₁NO₄) = 209.20 g/mol

Brechungsindex: 1.518

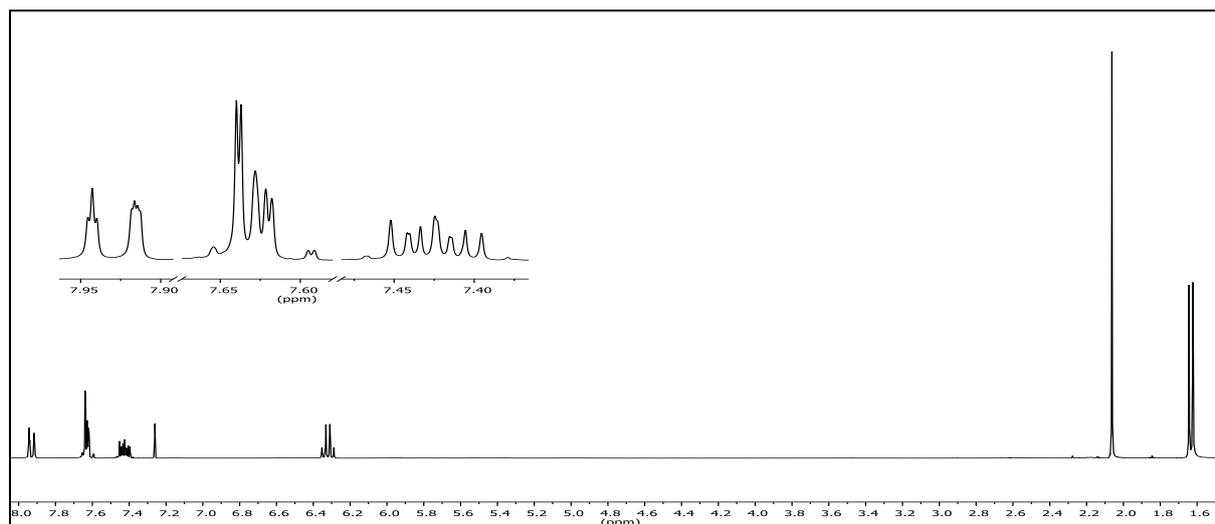


Abb. 331: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von α M-NB

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 – 7.91 (m, 1H, 5-H), 7.66 – 7.59 (m, 2H, 2-H & 3-H), 7.42 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ³J_{HH} = 5.6 Hz, ⁴J_{HH} = 3.1 Hz, 4-H), 6.32 (q, 1H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 7-H), 2.06 (s, 3H, 10-H), 1.63 (d, 3H, 8-H) ppm.

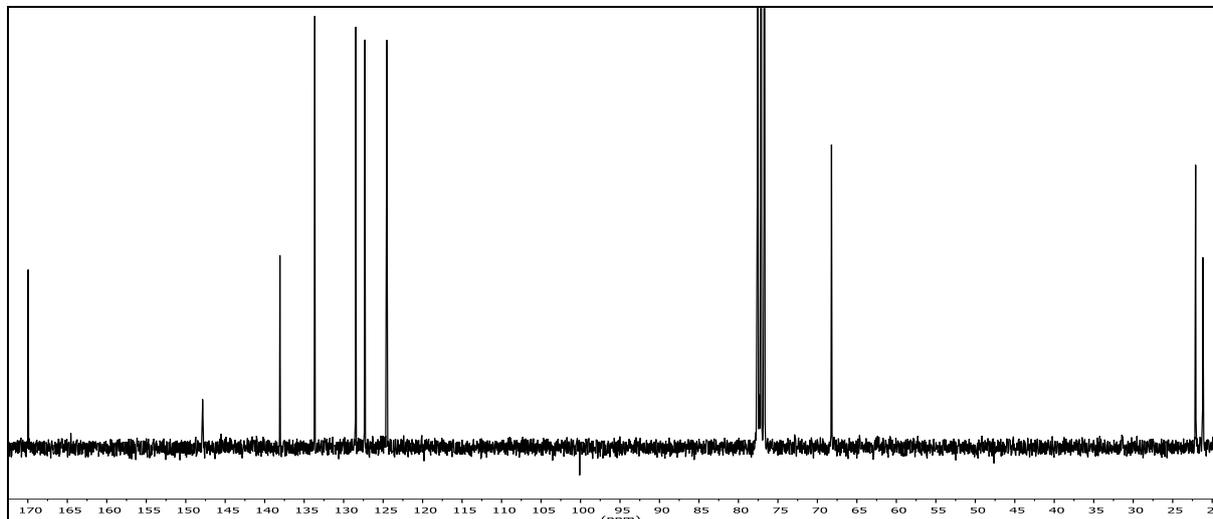
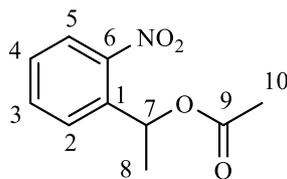


Abb. 332: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von $\alpha\text{M-NB}$

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.96$ (9-C), 147.87 (6-C), 138.07 (1-C), 133.65 (3-C), 128.47 (2-C), 127.30 (4-C), 124.55 (5-C), 68.21 (7-C), 22.10 (8-C), 21.18 (10-C) ppm.

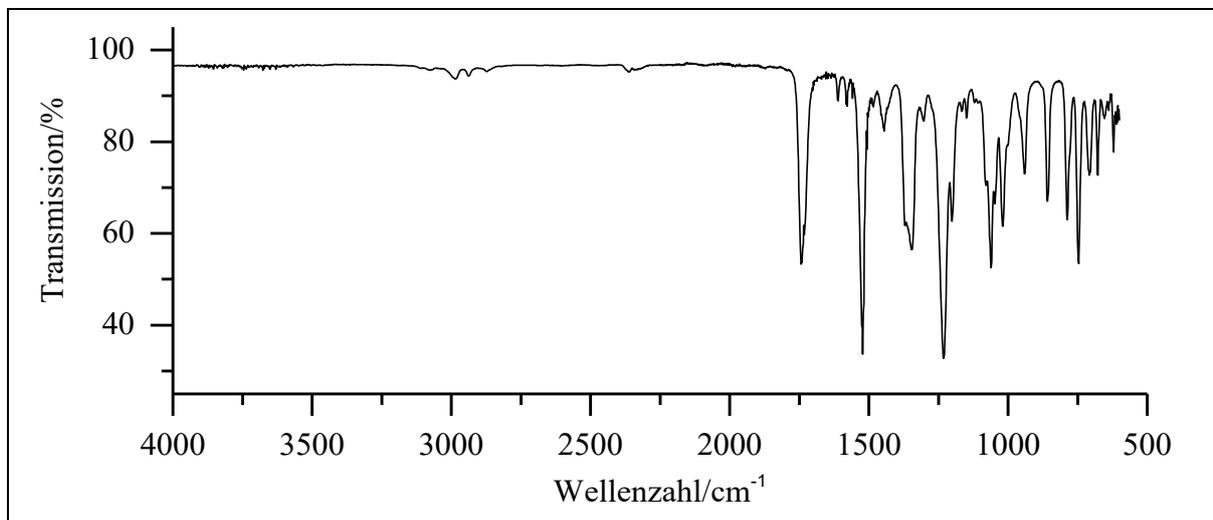


Abb. 333: ATR-IR-Spektrum von Verbindung $\alpha\text{M-NB}$

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 2984$ und 2938 (-C-H-Valenz), 1740 und 1732 (-C=O-Valenz), 1611 (Ring-schwingung), 1521 (-NO₂-Valenz), 1445 (-CH₃-Deformation), 1348 (-NO₂-Valenz), 1231 und 1061 (-C-O-C-Valenz), 858 , 787 und 746 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

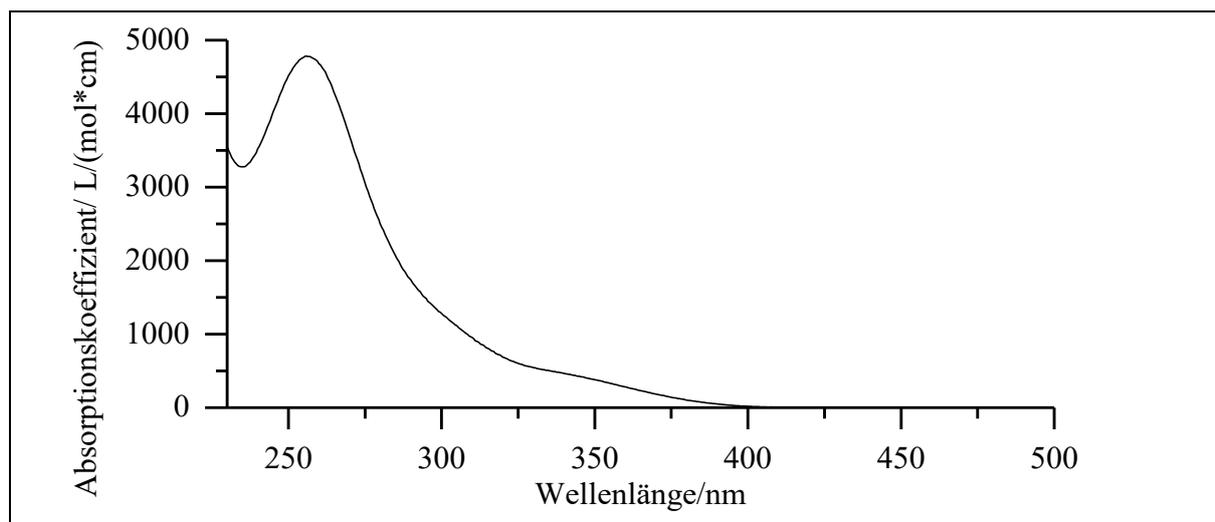


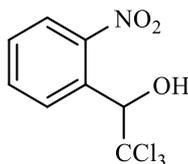
Abb. 334: Absorptionsspektrum von α M-NB in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[L/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 256 (4780) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 163 (42) $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$, 149 (15), 134 (18), 132 (9), 122 (8), 121 (83), 120 (10), 105 (14), 104 (16), 103 (15), 93 (32), 92 (11), 91 (69), 78 (10), 77 (36), 65 (9), 51 (11), 43 (100).

Versuch 47:

Darstellung von 2,2,2-Trichlor-1-(2-nitrophenyl)ethanol (53)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an *V. K. Aggarwal* und *A. Mereu*^[116]. Unter Lichtausschluss werden 1.5 g (9.9 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd (**NB-Ald**) in 1.6 ml (2.36 g; 19.8 mmol; 2 eq) Chloroform und 1.70 ml (1.66 g; 10.9 mmol; 1.1 eq) DBU gelöst und für 2 h gerührt. Anschließend wird das Gemisch in Wasser suspendiert und mit 30 ml Dichlormethan extrahiert. Danach wird zweimal mit je 10 ml 5%iger Salzsäure gewaschen. Zum Abschluss wurde noch einmal mit 10 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein bräunliches zähflüssiges Öl erhalten, weshalb die Aufarbeitungsschritte wiederholt werden. Daraufhin wurde ein beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.6 g (6.2 mmol), 63 %
M (C₈H₆Cl₃NO₃) = 270.49 g/mol
Schmelzpunkt: 65 °C

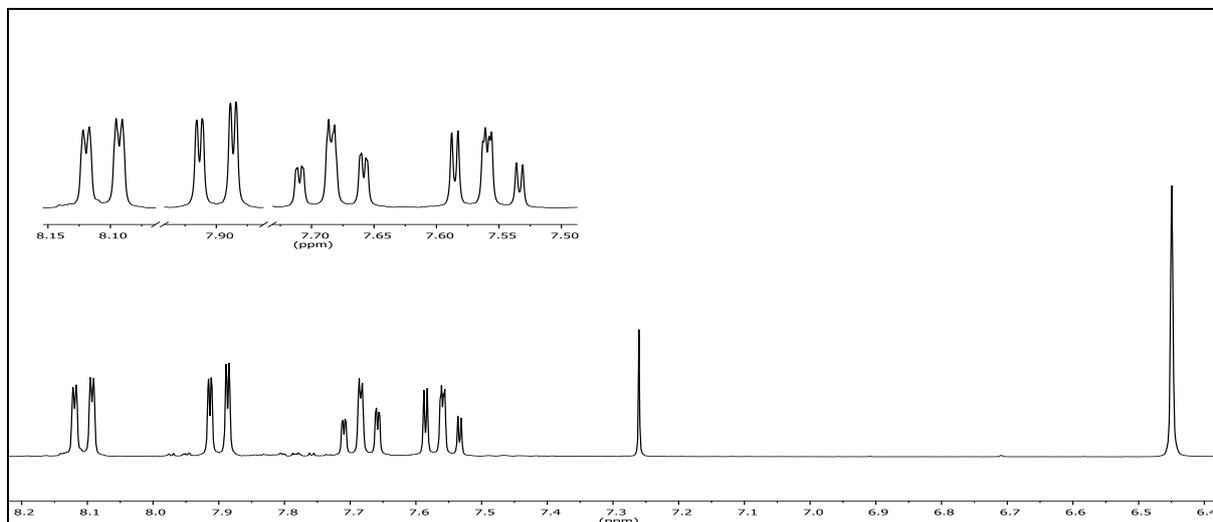
Lit.^[116]: 98 %

Abb. 335: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von **53**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.11 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 5-H), 7.90 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2-H), 7.75 – 7.62 (m, 1H, 3-H), 7.56 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 4-H), 6.45 (s, 1H, 7-H) ppm.

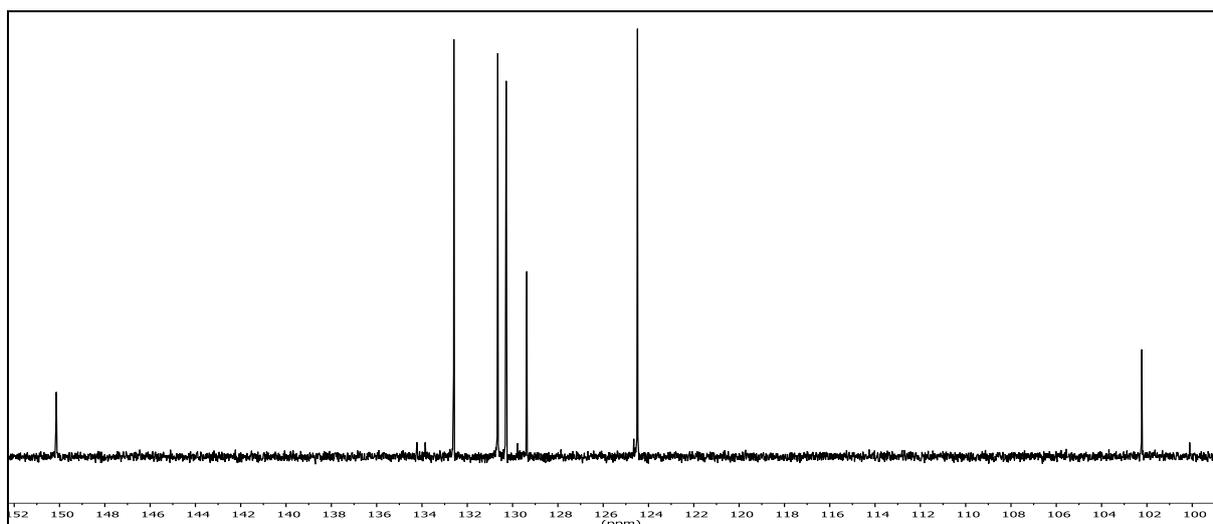
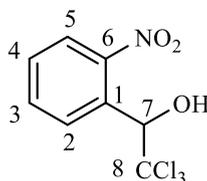


Abb. 336: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von **53**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 150.14 (6-C), 132.59 (C-3), 130.65 (C-2), 130.28 (C-4), 129.38 (C-1), 124.49 (C-5), 102.23 (C-8), 77.08 (C-7) ppm.

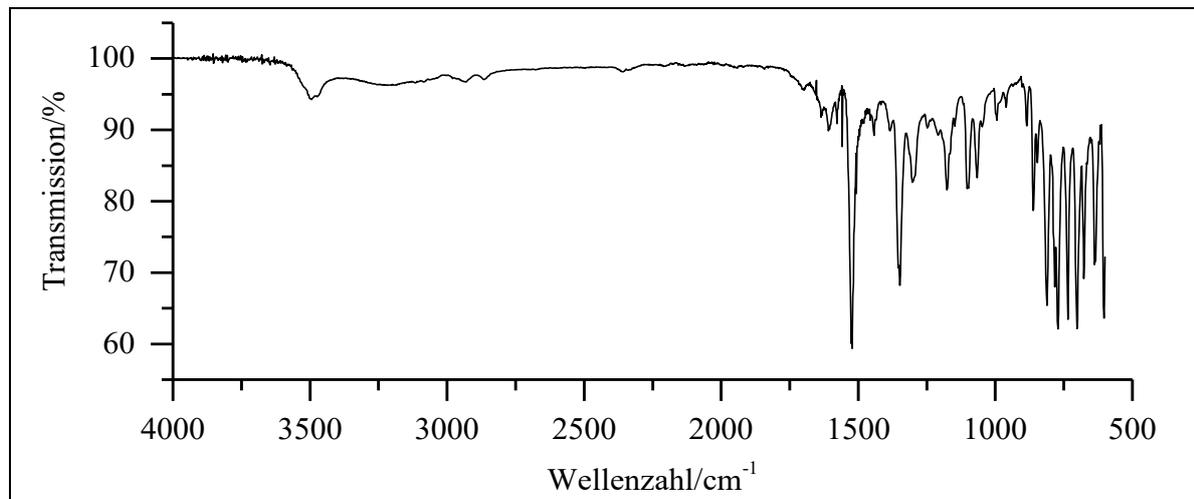


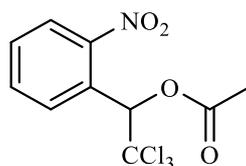
Abb. 337: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **53**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3495 und 3474 (-O-H-Valenz), 2930 und 2866 (-C-H-Valenz), 1605 (Ring-schwingung), 1522 (-NO₂-Valenz), 1348 (-NO₂-Valenz), 1103 (-C-O-Valenz), 812, 772 und 735 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 153 (8), 152 [M-CCl₃-Gruppe] (100), 134 (45), 121 (9), 105 (18), 104 (76), 77 (21), 76 (8), 51 (8).

Versuch 48:

Darstellung von [2,2,2-Trichlor-1-(2-nitrophenyl)ethyl]-acetat ($\alpha\text{TCl-NB}$)



In 5 ml Pyridin werden 1.65 g (6.01 mmol) 2,2,2-Trichlor-1-(2-nitrophenyl)ethanol (**53**) gelöst. Bei Raumtemperatur werden 0.7 ml (0.72 g; 1.5 eq.; 9.2 mmol) Acetylchlorid langsam hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird der Reaktionsansatz für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das restliche Acetylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wird in 10 ml destilliertem Wasser hydrolysiert und für weitere 5 min gerührt. Es wird dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden daraufhin zweimal mit je 10 ml 5%iger Salzsäure, zweimal mit je 10 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit 5 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet.

Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als bräunliches Öl erhalten, welches nach einigen Stunden zu einem ockerfarbenen Feststoff auskristallisierte.

Ausbeute: 1.76 g (5.64 mmol), 91 %

$M(C_8H_6Cl_3NO_3) = 312.53 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 77 °C

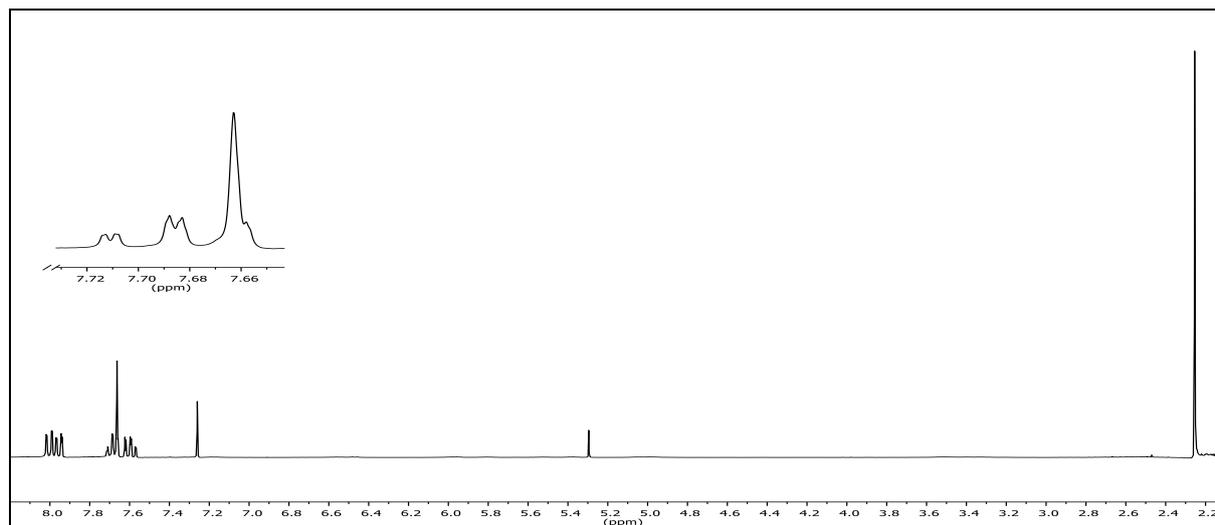
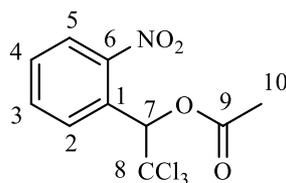


Abb. 338: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $\alpha\text{TCl-NB}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.00$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$, 5-H), 7.95 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$, 2-H), 7.72 – 7.65 (m, 2H, 3-H), 7.66 (s, 1H, 7-H), 7.59 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$, 4-H), 2.25 (s, 3H, 10-H) ppm.



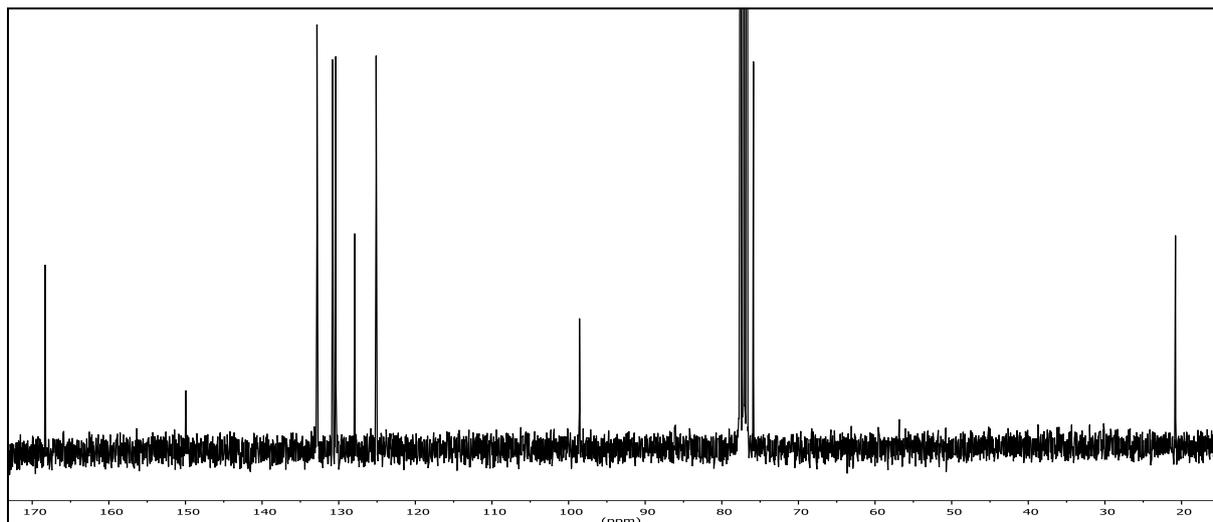


Abb. 339: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von $\alpha\text{TCl-NB}$

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 168.30$ (9-C), 149.97 (6-C), 132.84 (3-C), 130.80 (2-C), 130.38 (4-C), 127.92 (1-C), 125.11 (5-C), 98.58 (8-C), 75.87 (7-C), 20.79 (10-C) ppm.

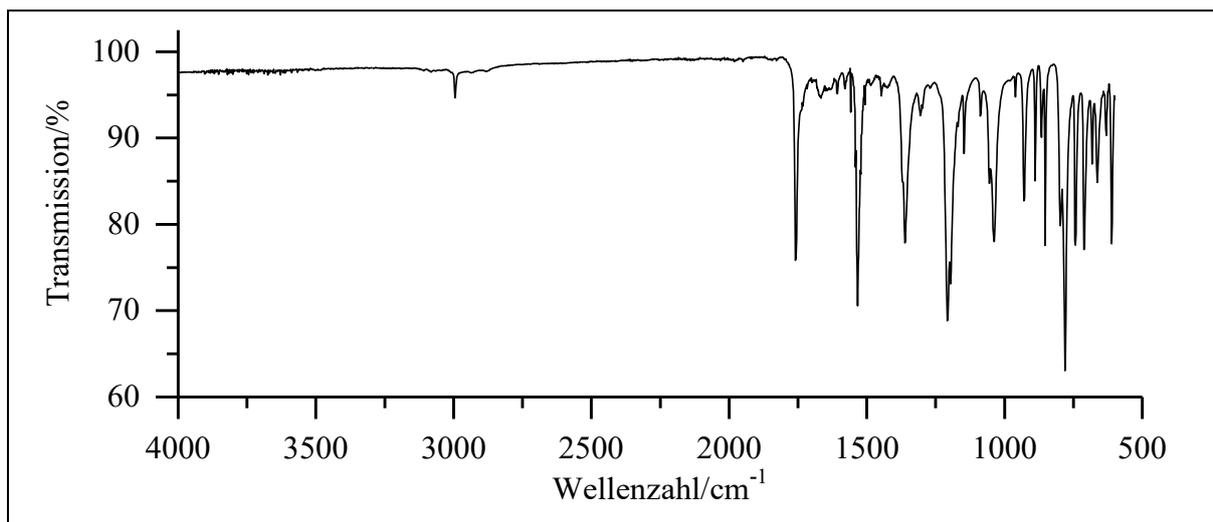


Abb. 340: ATR-IR-Spektrum von Verbindung $\alpha\text{TCl-NB}$

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 2995$, 2936 und 2880 (C-H-Valenz), 1759 (-C=O-Valenz), 1667 und 1632 (-C=C-Valenz), 1607 (Ringschwingung), 1533 (-NO₂-Valenz), 1485 (Ringschwingung), 1423 (-CH₂-Deformation), 1362 (-NO₂-Valenz), 1207 , 1196 und 1168 (-C-O-Valenz), 1148 , 1088 und 1038 (-C-O-C-Valenz), 781 (-C-Cl-Valenz), 853 , 781 , 743 , 712 und 611 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

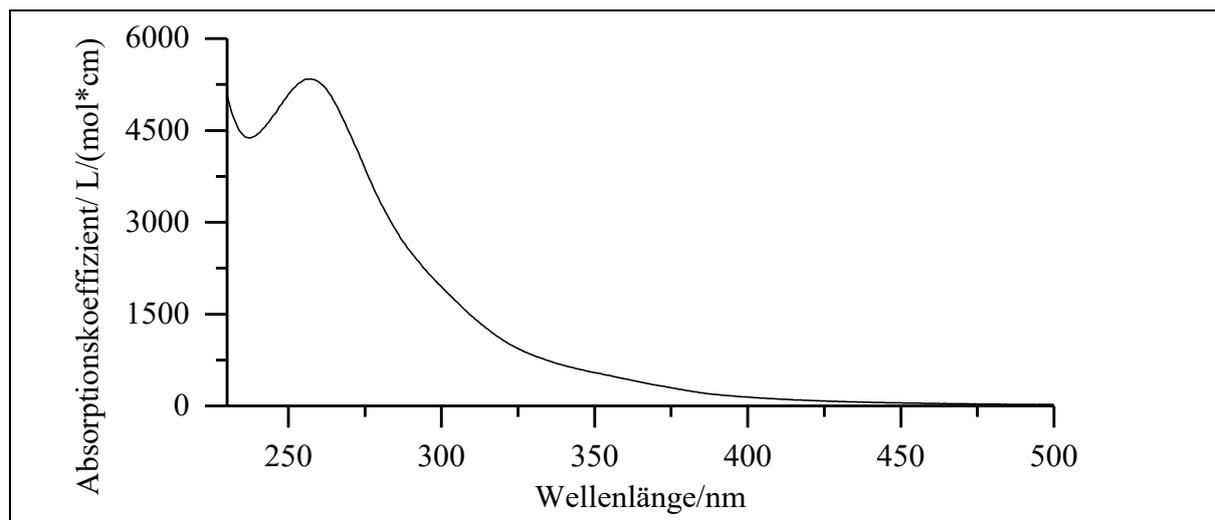


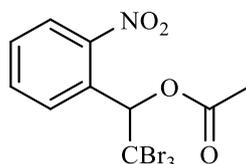
Abb. 341: Absorptionsspektrum von α TCI-NB in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 258 (5340) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 50 °C): m/z (%): 312 (1) $[\text{M}]^+$, 194 (8), 186.9 (12), 152 (56), 134 (52), 103.9 (15), 43 (100).

Versuch 49:

Darstellung von [2,2,2-Tribrom-1-(2-nitrophenyl)ethyl]-acetat



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an *V. K. Aggarwal* und *A. Mereu* und *S. Holtmann*. Es werden 1.00 g (6.62 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd (**NB-Ald**), 1.18 ml (3.40 g; 2 eq.; 13.4 mmol) Bromoform und 1.08 ml (1.1 g; 1.1 eq.; 7.3 mmol) DBU in 15 mL absolutierten THF gelöst und für 7 d bei RT gerührt. Anschließend wird 15 mL Wasser hinzugefügt und dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden einmal mit 10 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Es wird über Kieselgel das verbliebene DBU mit Aceton abfiltriert. Es wird ein schwarzes Öl als Rohprodukt erhalten, welches in Pyridin gelöst und anschließend langsam mit 0.95 mL (1.1 g; 13,3 mmol) Acetylchlorid versetzt wird. Die Lösung wird für 3 d bei RT gerührt. Anschließend wird Pyridin unter vermindertem Druck entfernt. Es wird 15 mL Wasser hinzugefügt und für 10 min gerührt. Die Lösung wird dreimal mit je 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden anschließend zweimal mit je 15 mL verd. Salzsäure,

6. Experimentalteil

15 mL Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und 10 mL Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan ($R_f = 0.77$). Nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.62 g (21 %)
M ($C_8H_6NO_3$) = 403.85 g/mol

Schmelzpunkt: 129 °C

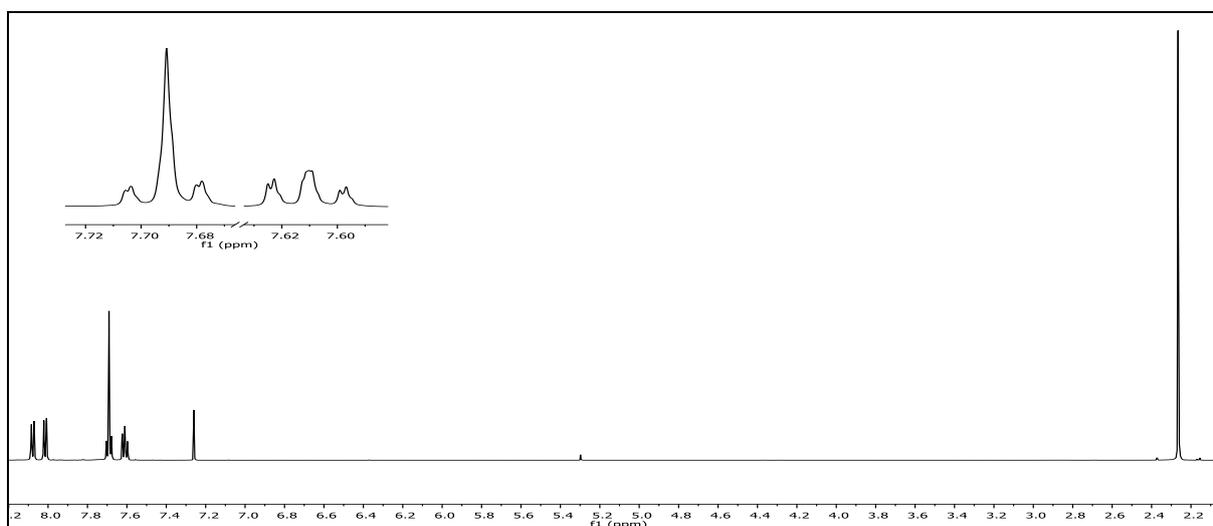
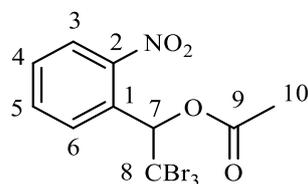


Abb. 342: 1H -NMR-Spektrum (600 MHz, $CDCl_3$) von α TBr-NB

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.08$ (dd, 1H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 3-H), 8.02 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 6-H), $7.72 - 7.66$ (m, 1H, 5-H), 7.69 (s, 1H, 7-H), $7.64 - 7.58$ (m, 1H, 4-H), 2.27 (s, 3H, 10-H) ppm.



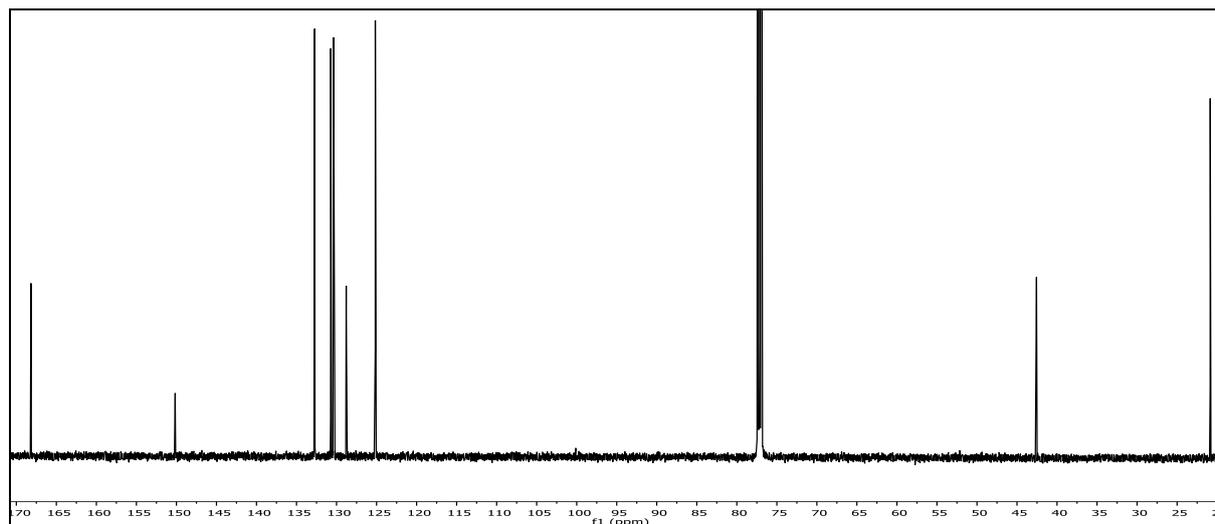


Abb. 343: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von $\alpha\text{TBr-NB}$

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz), CDCl_3): $\delta = 168.17$ (9-C), 150.16 (2-C), 132.74 (5-C), 130.73 (6-C), 130.37 (4-C), 128.79 (1-C), 125.16 (3-C), 76.84 (7-C), 42.56 (8-C), 20.86 (10-C) ppm.

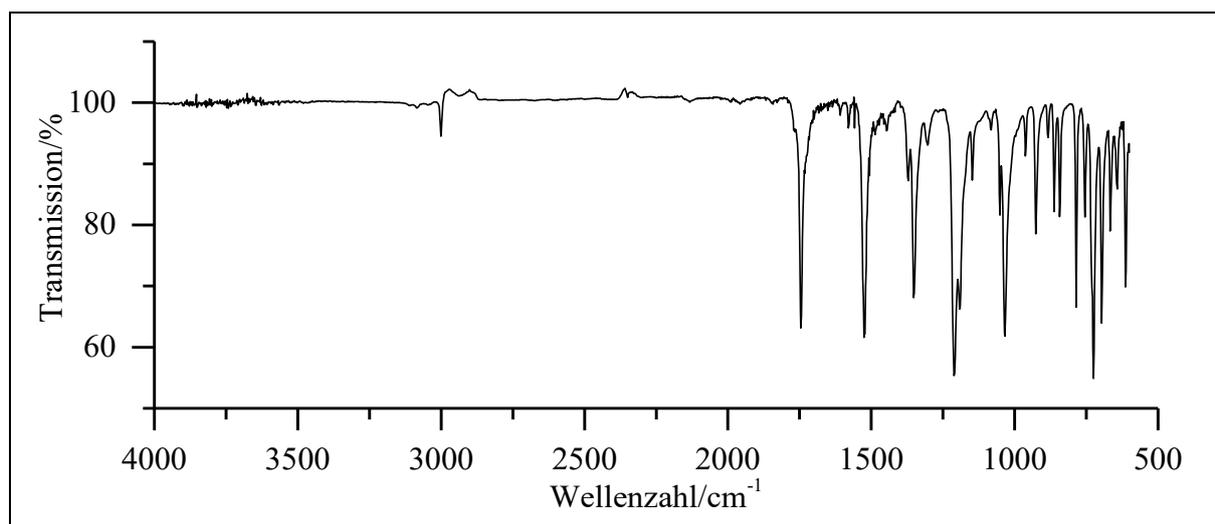


Abb. 344: ATR-IR-Spektrum von $\alpha\text{TBr-NB}$

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3001$ (=C-H-Valenz), 1746 (-C=O-Valenz), 1526 (-NO₂-Valenz), 1352 (NO₂-Valenz), 1211 , 1192 und 1034 (-C-O-C-Valenz), 843 , 785 , 725 und 696 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

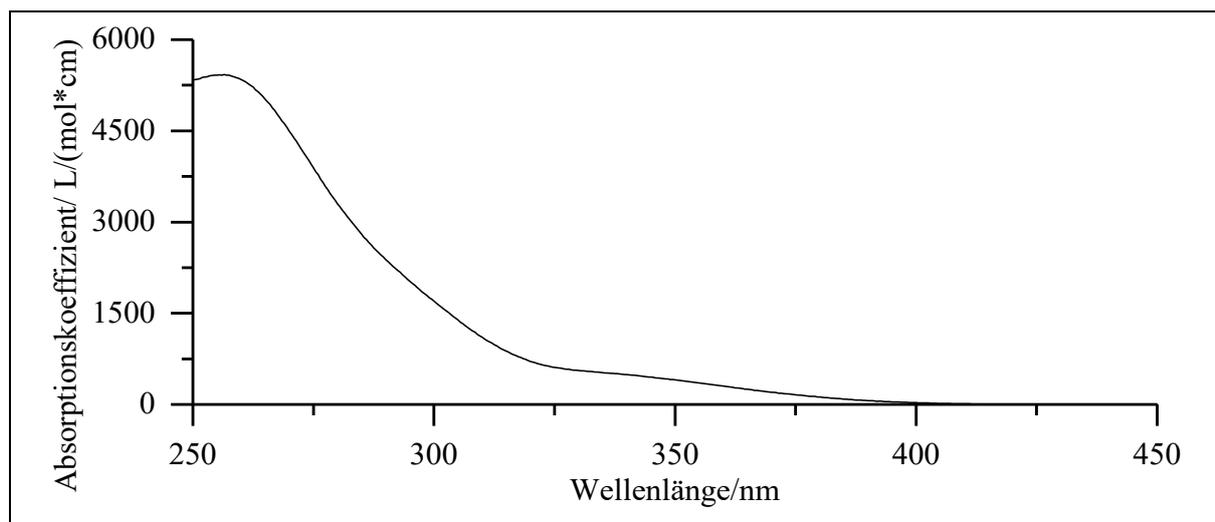


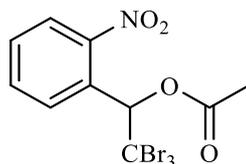
Abb. 345: Absorptionsspektrum von α TBr-NB in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[L/(mol*cm)]$) = 256.5 (5420) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 70 °C): m/z (%): 448 (1) $[M+3]^+$, 446 (1) $[M+1]^+$, 276 (11), 244 (10), 242 (10), 194 (42), 153 (9), 152 (100), 150 (62), 135 (10), 134 (46), 119 (9), 104 (22), 101 (8), 92 (10), 90 (11), 89 (16), 77 (9), 76 (15), 74 (9).

Versuch 50:

Alternative Darstellung von [2,2,2-Tribrom-1-(2-nitrophenyl)ethyl]-acetat (α TBr-NB)



Es werden 1.00 g (6.62 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd (**NB-Ald**), 1.7 mL (5.0 g; 20 mmol; 3 eq) Bromoform, 1.1 mL (1.1 g; 7.3 mmol; 1.1 eq) DBU und 80 mg (0.7 mol; 0.1 eq) DMAP in 6 mL Pyridin gelöst und anschließend langsam mit 0.94 mL (1.0 g; 13.2 mmol; 2 eq) Acetylchlorid versetzt. Die Lösung wird für 1 d bei 45 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung mit 25 mL Toluol versetzt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Dieser Vorgang wird einmal wiederholt. Anschließend wird 15 mL Wasser hinzugefügt und dreimal mit je 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden anschließend zweimal mit je 15 mL verd. Salzsäure, einmal mit 20 mL Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit 10 mL Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die Lösung wird über Natriumsulfat ge-

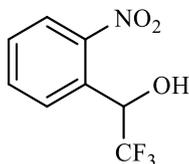
trocknet, abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan. Nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird ein leicht gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.83 g (4.10 mmol), 63 %
 $M(C_{10}H_8Br_3NO_4) = 445.89 \text{ g/mol}$

Die spektroskopischen Ergebnisse sind identisch mit denen aus Versuch 49.

Versuch 51:

Darstellung von 2,2,2-Trifluor-1-(2-nitrophenyl)ethanol (55)



Es werden 1.00 g (6.59 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd (**NB-Ald**), 1.33 g (6.98 mmol; 1 eq) Kupfer(I)iodid und 3.63 g (26.5 mmol; 4 eq.) Natriumtrifluoracetat vorgelegt. Im Stickstoffgegenstrom werden 16 mL trockenes Dimethylformamid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h auf 170 °C erhitzt. Sobald das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, erfolgt die Zugabe von 1 mL konz. Salzsäure. Es wird für weitere 4 h auf 170 °C erwärmt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit 20 mL Wasser versetzt und einmal mit 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit je 20 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit 20 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Ethylacetat:n-Hexan ($R_f = 0.20$). Nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird ein oranges Öl erhalten.

Ausbeute: 0.16 g (0.73 mmol), 11 %
 $M(C_8H_8F_3NO_3) = 221.14 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 129 °C

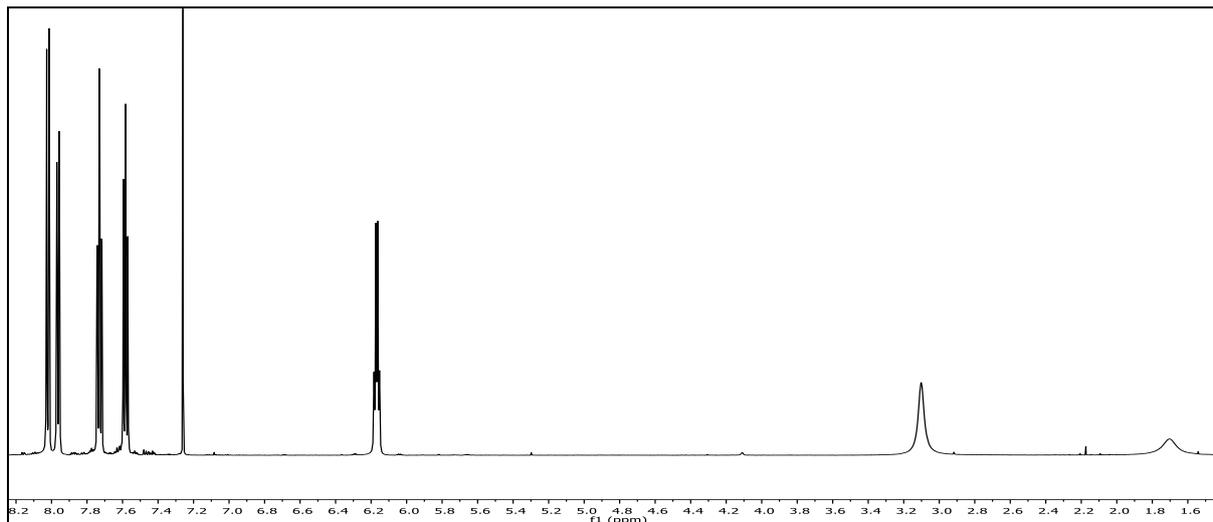


Abb. 346: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3) von Verbindung **55**

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.02$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 3-H), 7.96 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 6-H), 7.73 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 5-H), 7.58 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 4-H), 6.17 (q, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 7-H), 3.00 (s, -OH) ppm.

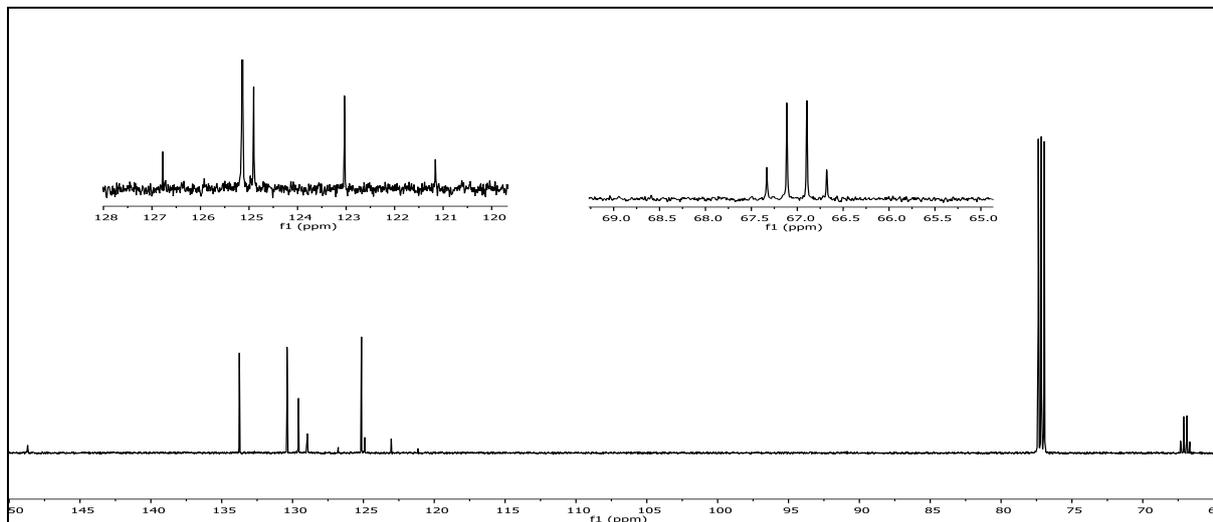
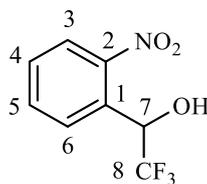


Abb. 347: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von Verbindung **55**

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.69$ (2-C), 133.75 (5-C), 130.39 (6-C), 129.57 (4-C), 128.94 (1-C), 125.14 (3-C), 125.02 (q, $^1J_{\text{CF}} = 281.9$ Hz, 8-C), 67.01 (q, $^2J_{\text{CF}} = 32.8$ Hz, 7-C) ppm.

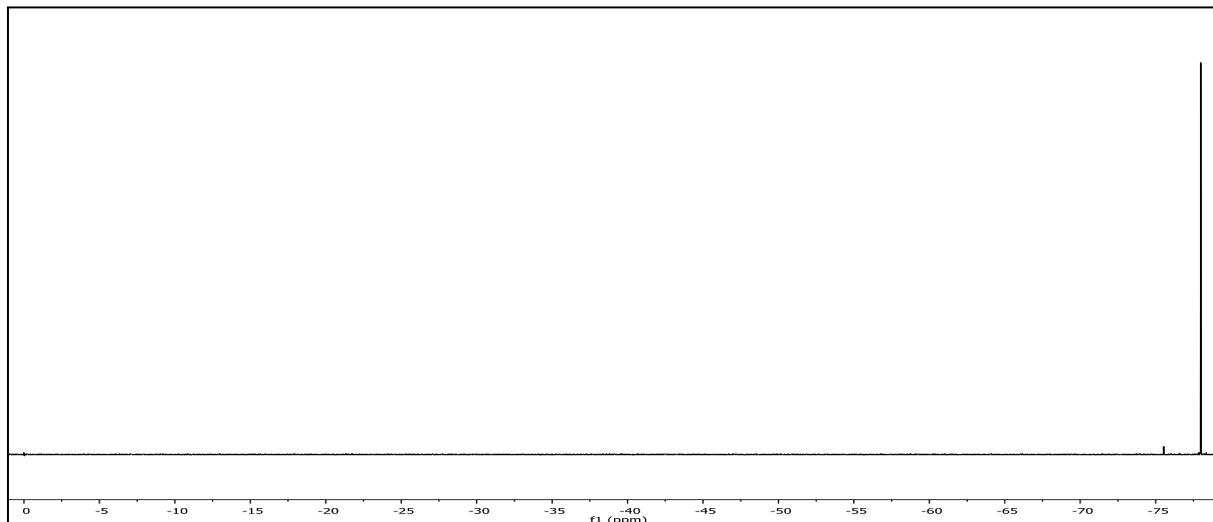


Abb. 348: $^{19}\text{F}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (564 MHz, CDCl_3) von Verbindung **55**

$^{19}\text{F}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (564 MHz, CDCl_3): $\delta = -77.99$ (s, 3F, 8-F) ppm.

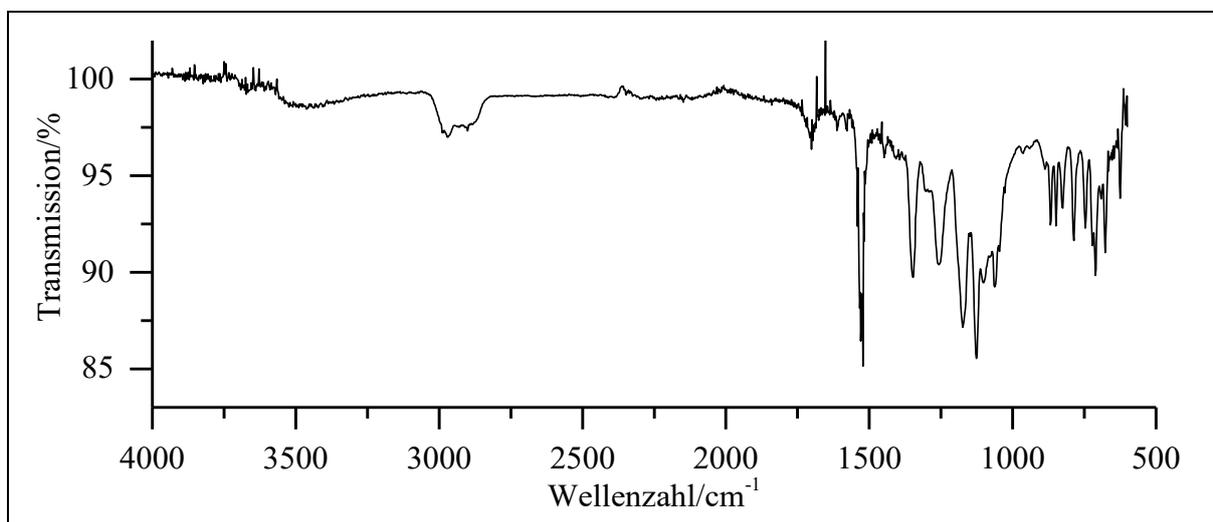
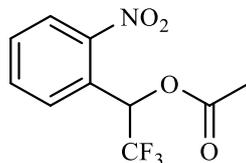


Abb. 349: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **55**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3422$ und 3318 (O-H-Valenz), 2986 , 2968 und 2885 (=C-H-Valenz), 1522 und 1348 (NO_2 -Valenz), 1258 (O-H-Deformation), 1175 und 1126 (C-O-Valenz), 868 , 787 und 712 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $30\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%): 221 (9), 203 (11), 152 [M-CF_3] (13), 141 (13), 135 (11), 134 (92), 127 (48), 123 (100), 121 (73), 105 (36), 104 (81), 97 (11), 95 (20), 93 (9), 78 (11), 77 (58), 76 (14), 75 (8), 65 (12), 50 (15).

Versuch 52:**Darstellung von [2,2,2-Trifluor-1-(2-nitrophenyl)ethyl]-acetat (α TF-NB)**

Die Synthese erfolgt analog zu **VNB**. Hier werden 1.5 mL Pyridin, 170 mg (0.79 mmol) 2,2,2-Trifluor-1-(2-nitrophenyl)ethanol (**55**) und 1.0 mL (1.1 g; 14 mmol; 17 eq.) Acetylchlorid eingesetzt. Als Produkt wird ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 80 mg (0.29 mmol), 37 %
 $M(C_{10}H_8F_3NO_4) = 263.17 \text{ g/mol}$

Brechungsindex: 1.480

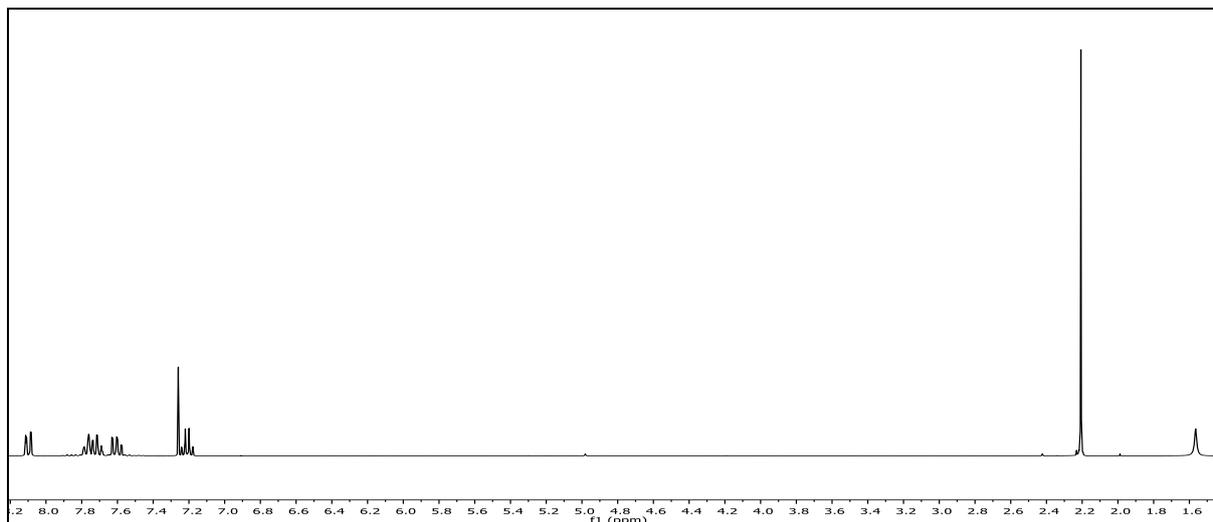
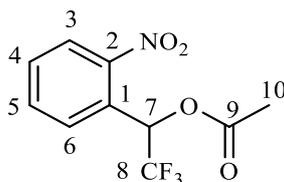


Abb. 350: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von Verbindung $\alpha\text{TF-NB}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.10$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 3-H), 7.80-7.75 (m, 1H, 6-H), 7.71 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 5-H), 7.60 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 4-H), 7.21 (q, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 6.3$, 7-H), 2.21 (s, 3H, 10-H) ppm.



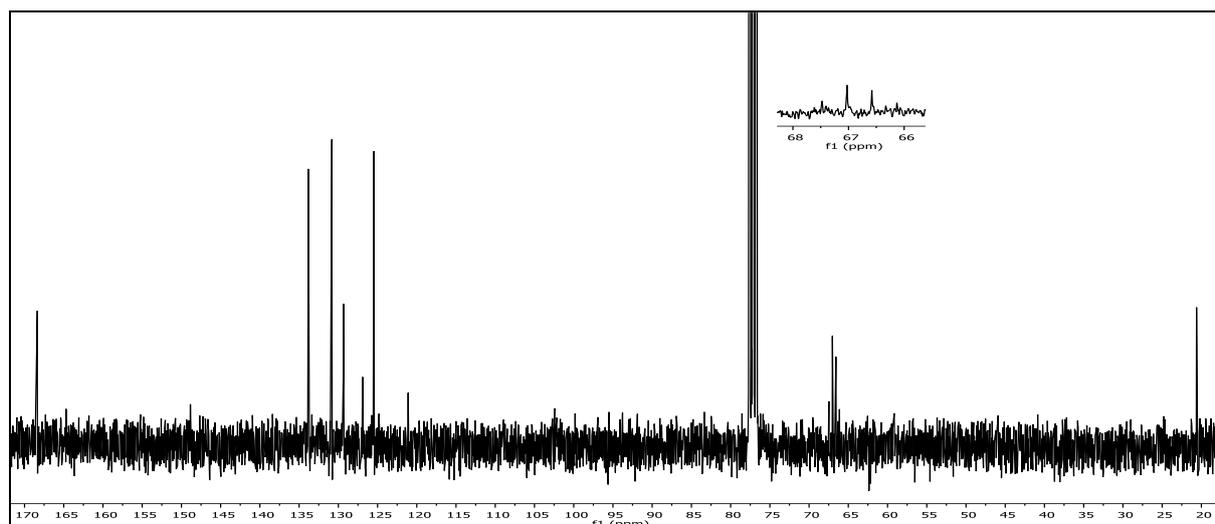


Abb. 351: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von Verbindung $\alpha\text{TF-NB}$

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 168.37$ (9-C), 133.81 (5-C), 130.38 (6-C), 129.33 (4-C), 126.69 (2-C), 125.47 (1-C), 121.10 (3-C), 77.36 (7-C), 66.80 (q, $J_{\text{CF}}=33.9$ Hz), 20.61 (10-C) ppm.

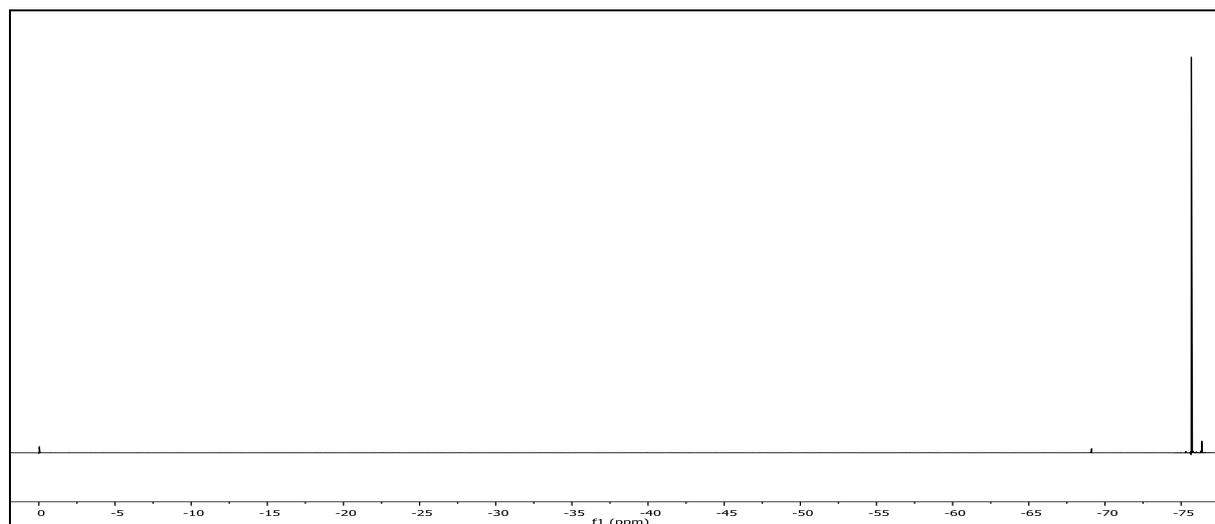


Abb. 352: ^{19}F - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl_3) von Verbindung $\alpha\text{TF-NB}$

^{19}F - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -75.65$ (s, 3F, 8-F) ppm.

6. Experimentalteil

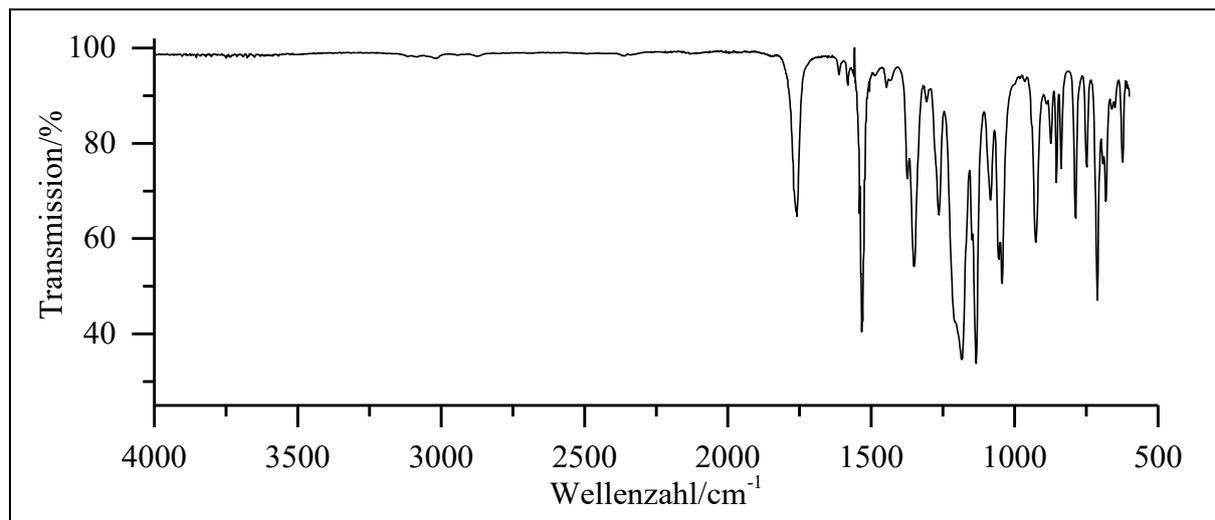


Abb. 353: ATR-IR-Spektrum von Verbindung α TF-NB

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3015$ (=C-H-Valenz), 1759 (C=O-Valenz), 1530 (-NO₂-Valenz), 1350 (-CH₃-Deformation), 1184 (-C-O-C-Valenz), 1043 (C-F-Valenz), 712 (=C-H-Deformation) cm⁻¹.

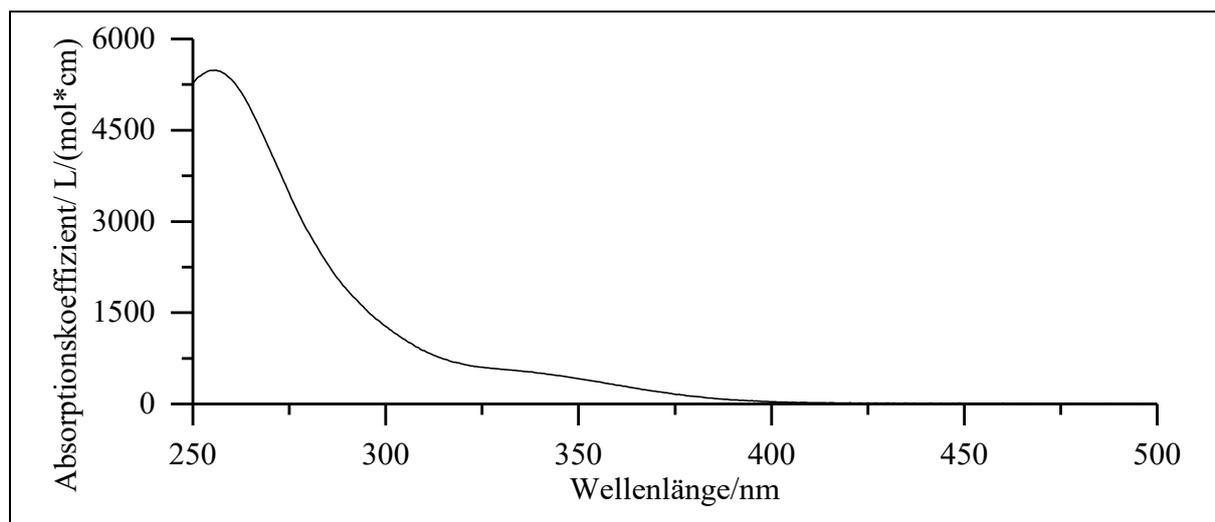
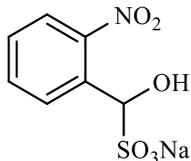


Abb. 354: Absorptionsspektrum von Verbindung α TF-NB in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[L/(mol*cm)]) = 256 (5490) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 218 [M-NO₂]⁺ (9), 217 (86), 204 (9), 203 (25), 176 (9), 175 (100), 155 (10), 135 (10), 134 (84), 127 (19), 104 (14), 95 (9), 77 (17), 76 (12), 63 (9), 51 (13), 50 (8), 43 (96).

Versuch 53:**Darstellung von Natrium-[1-hydroxy-1-(2-nitrophenyl)methan]sulfonat (56)**

Es werden 1.00 g (6.62 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd (**NB-Ald**) und 940 mg (5.00 mmol; 0.75 eq) Natriumdisulfit in 3.5 mL Wasser gelöst. Es wird für 1 d bei RT gerührt und anschließend das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Als Produkt wird ein gelber Feststoff erhalten.

Rohausbeute: 1.99 g

$M(C_7H_6NNaO_6S) = 255.18 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: Zersetzung

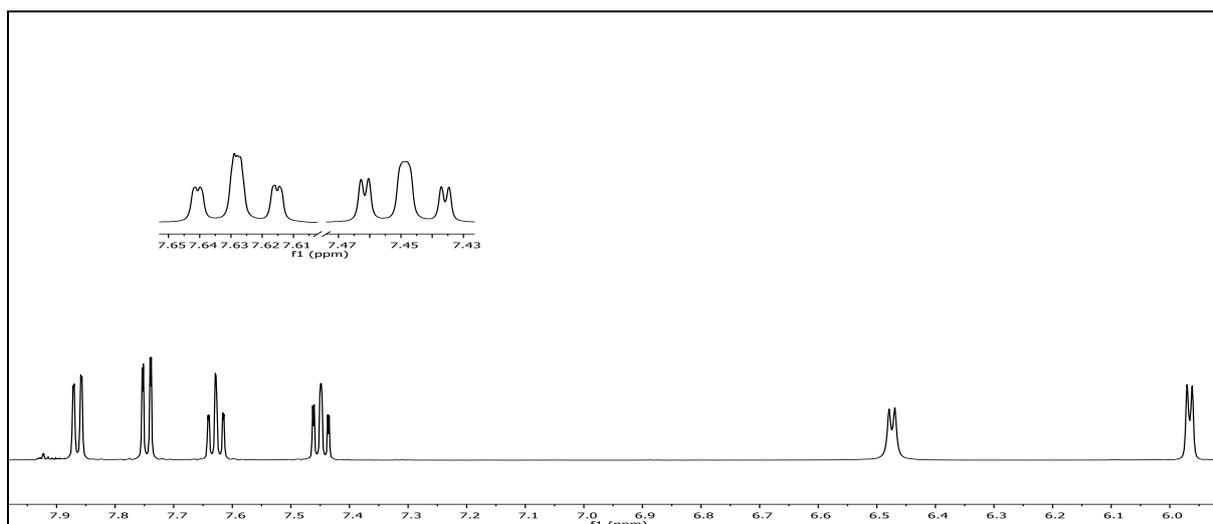
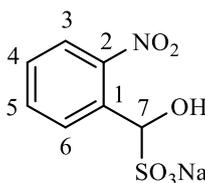


Abb. 355: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz, DMSO-d_6) von Verbindung **56**

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 7.86$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$, 3-H), 7.75 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$, 6-H), 7.65 – 7.61 (m, 1H, 5-H), 7.47 – 7.43 (m, 1H, 4-H), 6.47 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.9 \text{ Hz}$, 7-H), 5.97 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$, -OH) ppm.



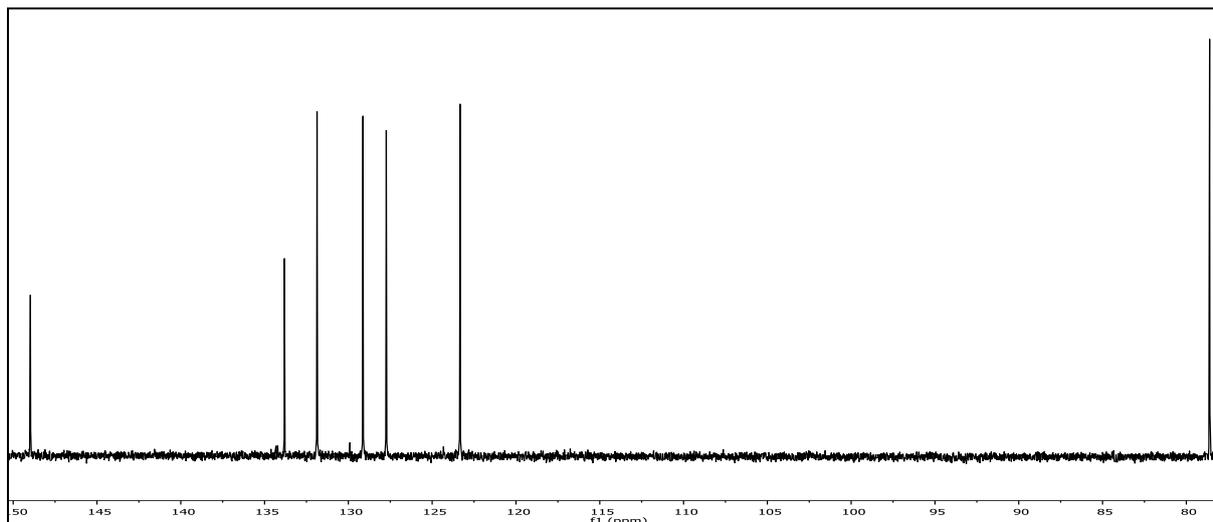


Abb. 356: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, DMSO- d_6) von Verbindung **56**

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, DMSO- d_6): δ = 148.97 (2-C), 133.81 (1-C), 131.87 (5-C), 129.13 (6-C), 127.74 (4-C), 123.33 (3-C), 78.61 (7-C) ppm.

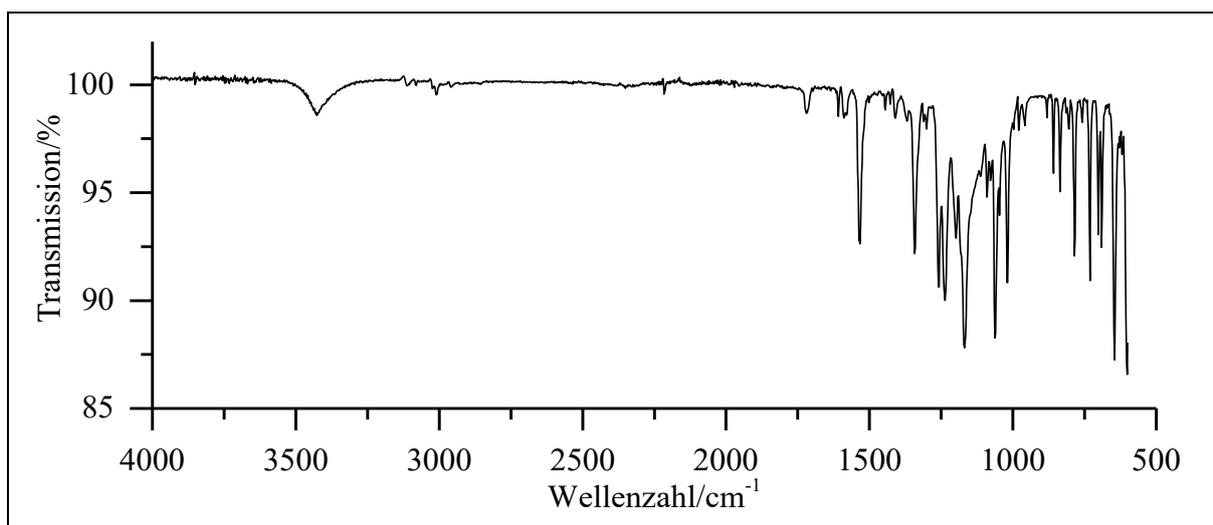
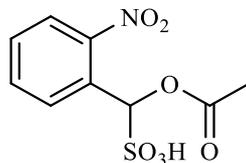


Abb. 357: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **56**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3426 (-O-H-Valenz), 1589 und 1579 (Ringschwingung), 1533 (-NO₂-Valenz), 1342 (NO₂-Valenz), 1169 (-SO₂-O-Valenz), 1063 (-C-O-Valenz), 858, 785, 731 und 702 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 152 (1) $[\text{M}-\text{SO}_3\text{Na}]^+$, 134 (2), 122 (8), 121 (100), 104 (22), 93 (54), 77 (14), 76 (26), 65 (41), 64 (24), 51 (27), 50 (17).

Versuch 54:**Darstellung von Acetoxy-1-(2-nitrophenyl)methansulfonsäure (α S-NB)**

Es werden 1.99 g (6.62 mmol) Rohprodukt Natrium-[1-hydroxy-1-(2-nitrophenyl)methan]sulfonat (**56**) in 20 mL Acetylchlorid suspendiert und für 3 d bei RT gerührt. Überschüssiges Acetylchlorid wird abdestilliert und der Rückstand mit 10 mL Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit 15 mL Diethylether extrahiert. Anschließend werden die vereinten organischen Phasen mit 15 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Ethylacetat:n-Hexan (1:2; $R_f = 0.51$) und anschließend eine weitere mit Ethylacetat:n-Hexan (1:9; $R_f = 0.16$). Nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.54 g (2.0 mmol), 30 %
 $M(C_9H_9NO_7S) = 275.23$ g/mol

Schmelzpunkt: Zersetzung

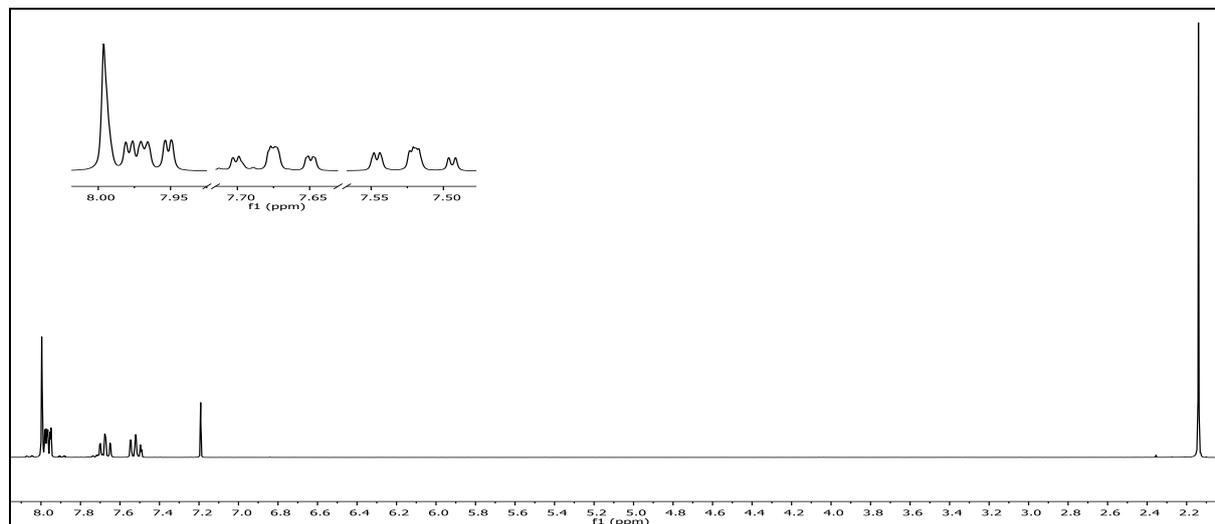


Abb. 358: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von α S-NB

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.01 - 7.96$ (m, 1H, 3-H), 8.00 (s, 1H, 7-H), 7.97 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 6-H), 7.71 – 7.64 (m, 1H, 5-H), 7.52 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 4-H), 2.14 (s, 3H, 8-H) ppm.

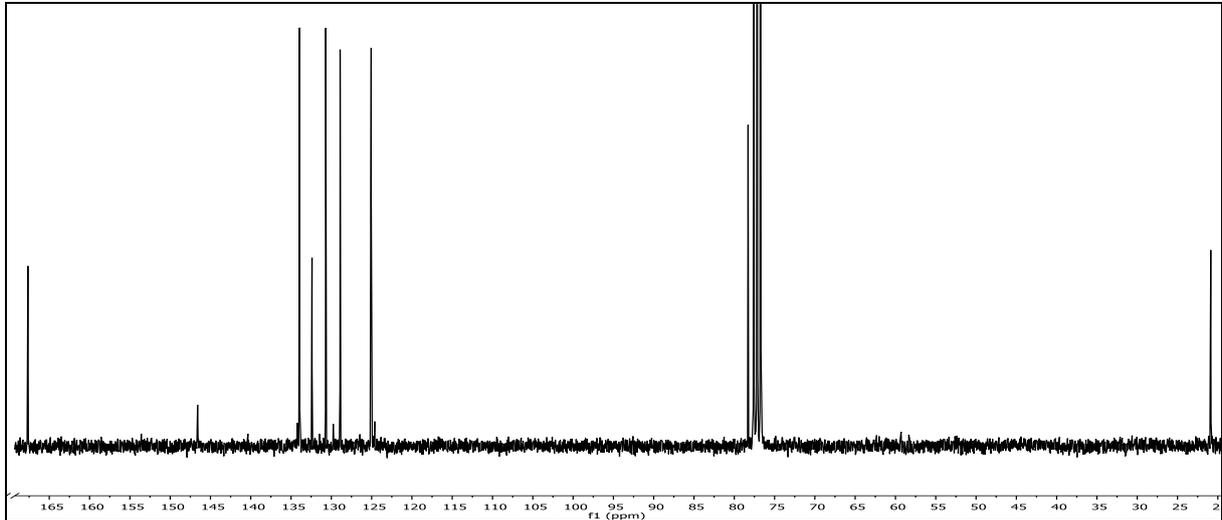
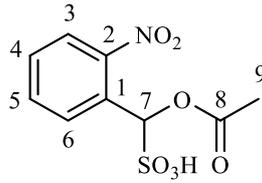


Abb. 359: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von $\alpha\text{S-NB}$

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.65$ (8-C), 146.60 (2-C), 133.94 (5-C), 132.40 (1-C), 130.70 (6-C), 128.91 (4-C), 125.05 (3-C), 78.29 (7-C), 20.88 (9-C) ppm.

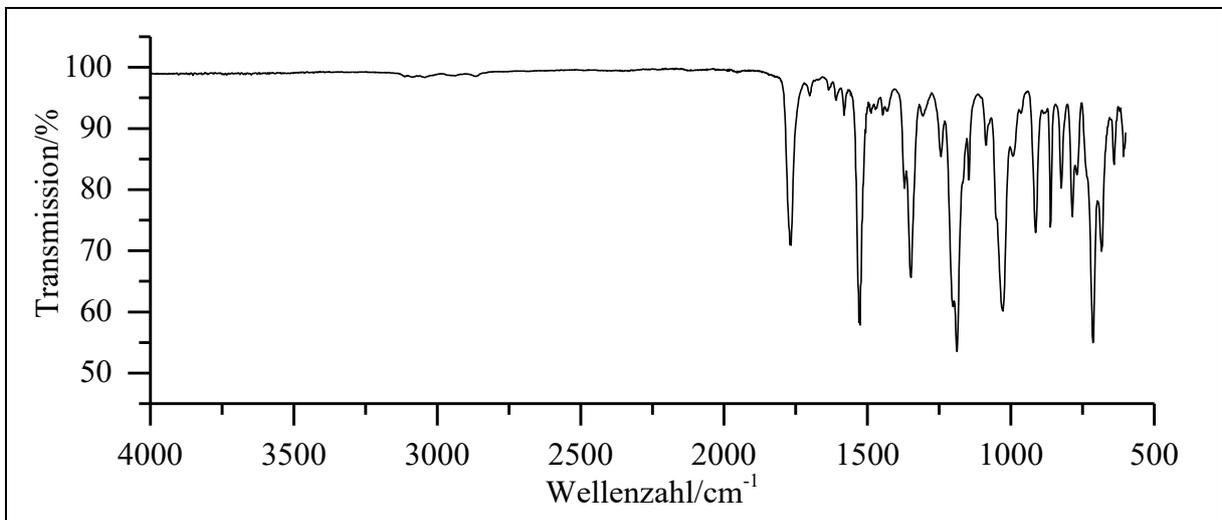


Abb. 360: ATR-IR-Spektrum von $\alpha\text{S-NB}$

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 1767$ (-C=O-Valenz), 1582 (Ringschwingung), 1526 (-NO₂-Valenz), 1348 (NO₂-Valenz), 1202 und 1188 (-SO₂-O-Valenz), 1028 (-C-O-C-Valenz), 862 , 785 und 713 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

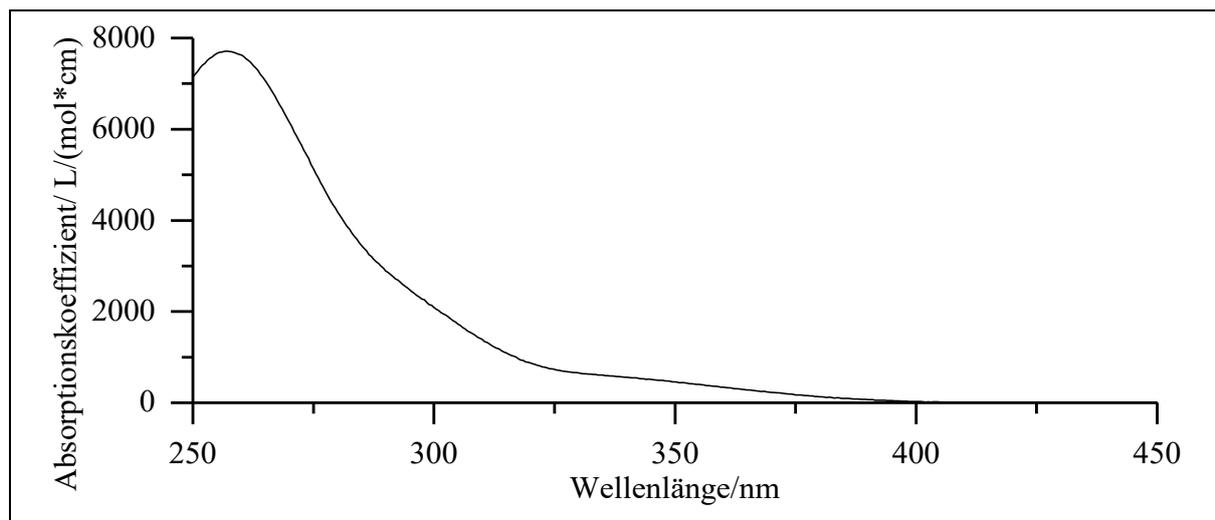


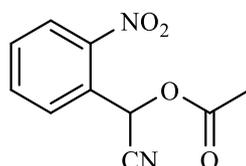
Abb. 361: Absorptionsspektrum von α S-NB in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[L/(mol*cm)]$) = 257 (7720) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 50 °C): m/z (%): 195 (1) $[M+1-SO_3H]^+$, 194 (35) $[M-SO_3H]^+$, 152 (59), 121 (36), 104 (17), 93 (22), 77 (9), 76 (11), 65 (14), 51 (11), 43 (100).

Versuch 55:

Darstellung von 2-Acetoxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril (α CN-NB)



In 4 mL Pyridin werden 1.33 g (7.47 mmol) 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril (**7**) vorgelegt und bei Raumtemperatur 590 μ L (0.88 g, 11.2 mmol, 1.5 eq) Acetylchlorid zugetropft und die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das restliche Acetylchlorid wird abdestilliert, der Rückstand mit 10 mL Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 20 mL verd. Salzsäure, dann mit 20 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 20 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend mit Dichlormethan über Kieselgel filtriert. Man erhält ein gelbes Öl.

6. Experimentalteil

Ausbeute: 240 mg (0.80 mmol), 72 %

$M(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2) = 220.18 \text{ g/mol}$

Brechungsindex: 1.5332

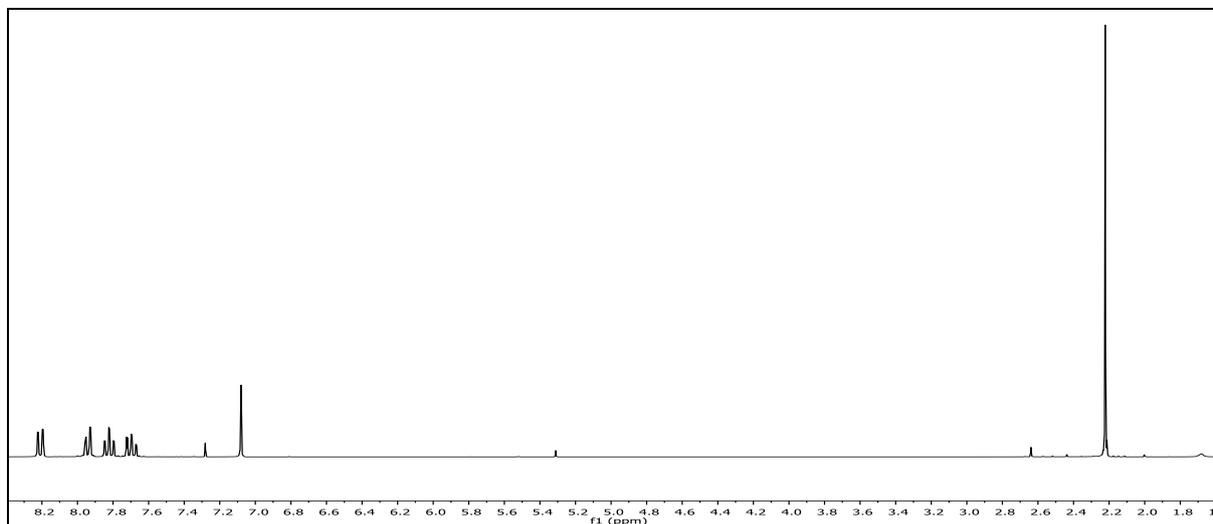


Abb. 362: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $\alpha\text{CN-NB}$

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.19$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 3-H), 7.92 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 6-H), 7.80 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.63 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.70 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$, 5-H), 7.68 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 4-H), 7.06 (s, 1H, 7-H), 2.20 (s, 3H, 10-H) ppm.

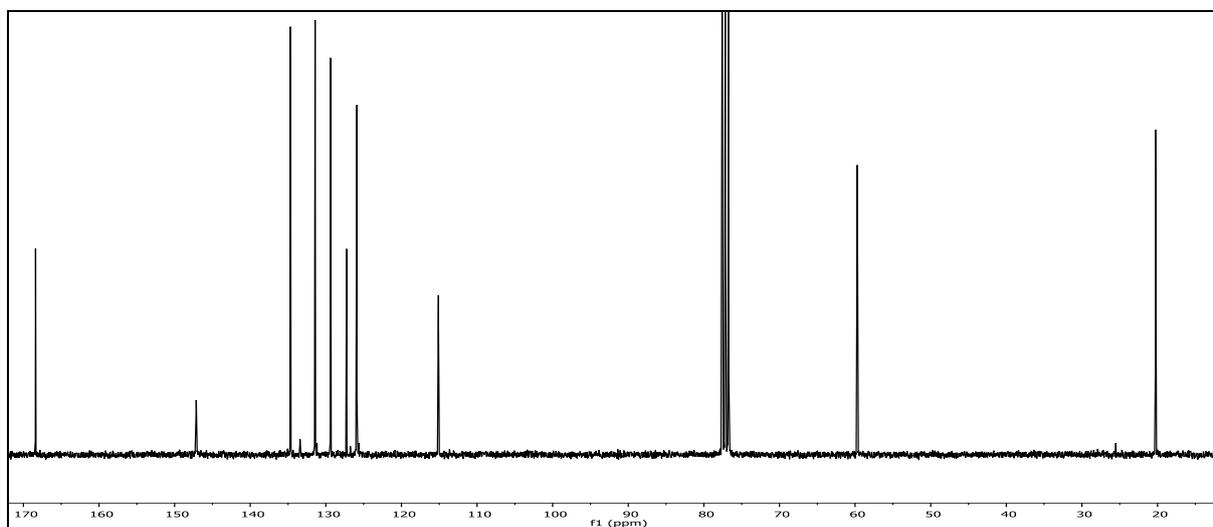
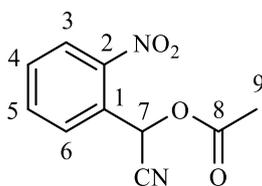


Abb. 363: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von Verbindung $\alpha\text{CN-NB}$

$^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 168.39$ (9-C), 147.14 (2-C), 134.42 (5-C), 131.42 (6-C), 129.36 (4-C), 127.25 (1-C), 125.91 (3-C), 115.11 (8-C), 59.71 (7-C), 20.27 (10-C) ppm.

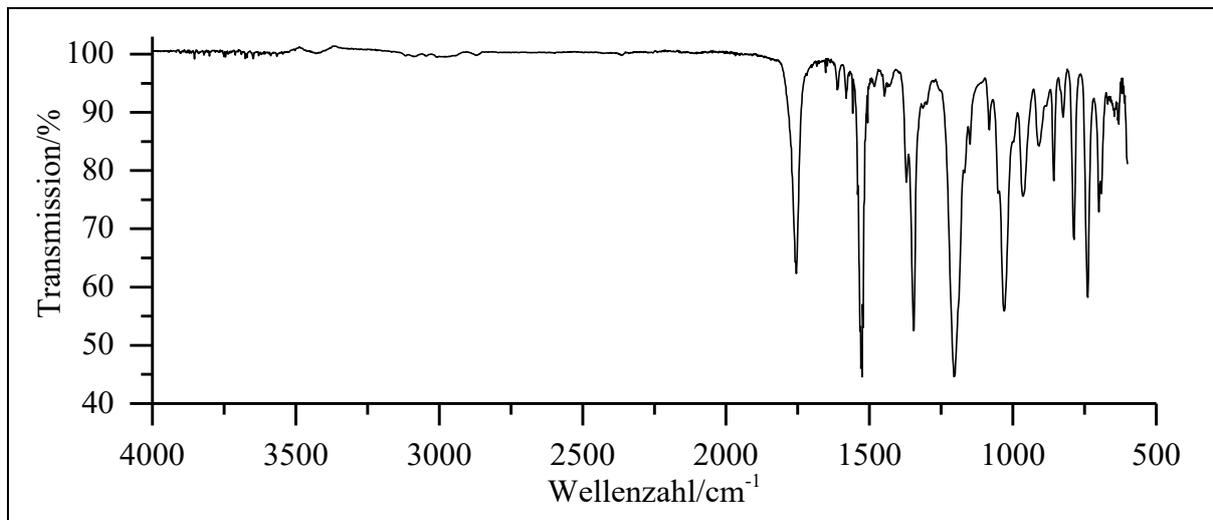


Abb. 364: ATR-IR-Spektrum von $\alpha\text{CN-NB}$

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 1755$ (C=O-Valenz), 1526 (NO_2 -Valenz), 1371 ($-\text{CH}_3$ -Deformation), 1346 (NO_2 -Valenz), 1204 und 1030 (C-O-C-Valenz), 787, 739 und 700 ($=\text{C-H}$ -Deformation) cm^{-1} .

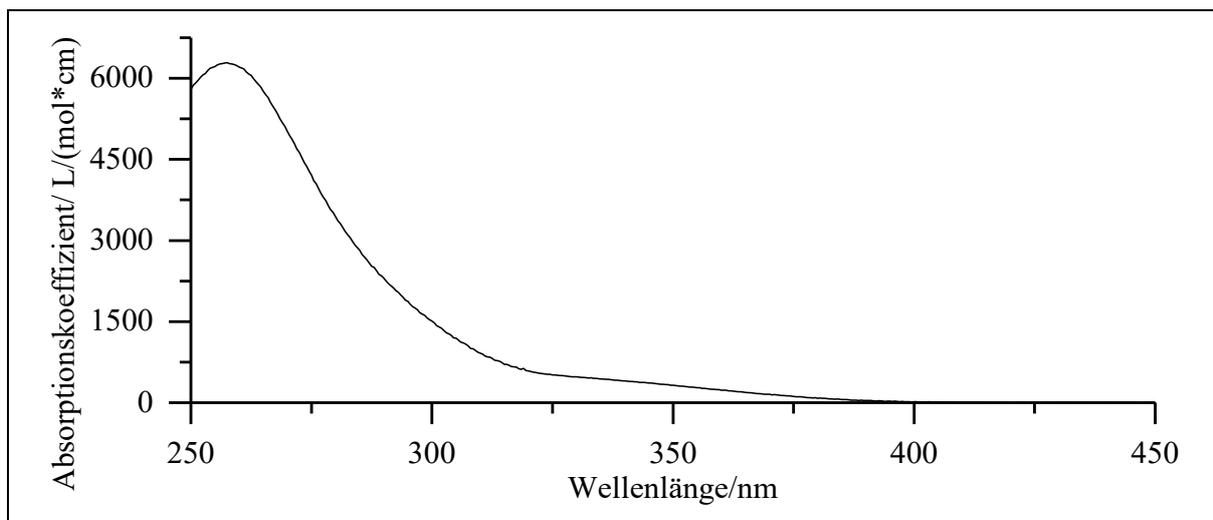
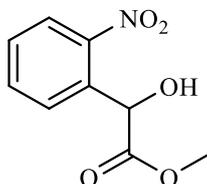


Abb. 365: Absorptionsspektrum von $\alpha\text{CN-NB}$ in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[\text{L}/(\text{mol}*\text{cm})]$) = 257 (7720) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 174 [M-NO_2] (29), 161 (12), 160 (11), 133 (10), 132 (100), 121 (16), 116 (62), 114 (9), 104 (16), 103 (9), 102 (35), 93 (8), 89 (11), 88 (11), 76 (16), 75 (21), 65 (8), 51 (10), 43 (76).

Versuch 56:**Darstellung von Methyl-[2-hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetat] (57)**

Es werden 1.51 g (7.66 mmol) 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (**9**) in 10 ml Methanol vorgelegt. Zur Lösung werden 80 μ l konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Anschließend wird der Reaktionsansatz für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 20 ml Wasser hinzugefügt und die Mischung wird viermal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 30 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit 15 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird abschließend unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als schwach gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 1.36 g (6.44 mmol), 84 %
 $M(C_9H_9NO_5) = 211.14 \text{ g/mol}$

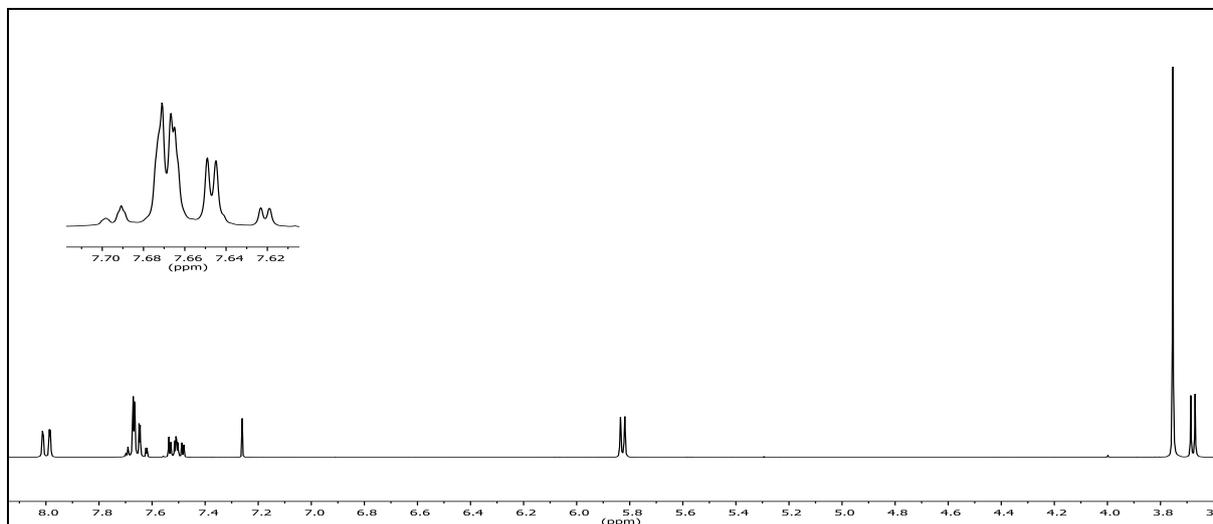


Abb. 366: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von **57**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.00$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$, 5-H), 7.71 – 7.61 (m, 2H, 3-H & 2-H), 7.51 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$, 4-H), 5.83 (d, 1H, 7-H), 3.75 (s, 3H, 9-H), 3.68 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9 \text{ Hz}$, -OH) ppm.

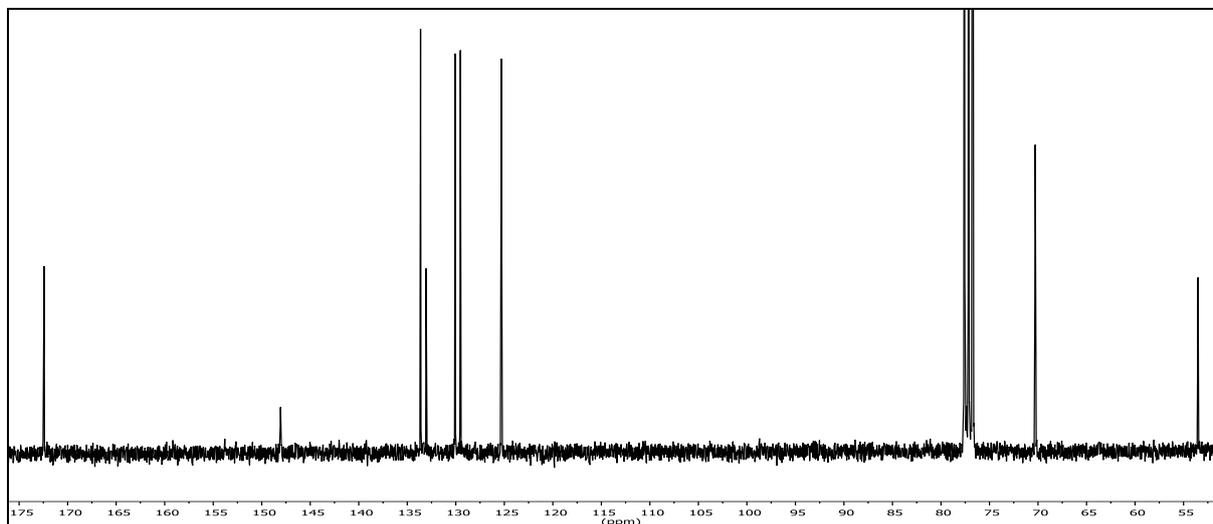
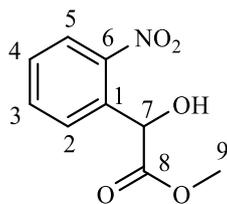


Abb. 367: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von **57**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.43$ (8-C), 148.06 (6-C), 133.63 (3-C), 133.06 (1-C), 130.07 (2-C), 129.52 (4-C), 125.30 (5-C), 70.29 (7-C), 53.50 (9-C) ppm.

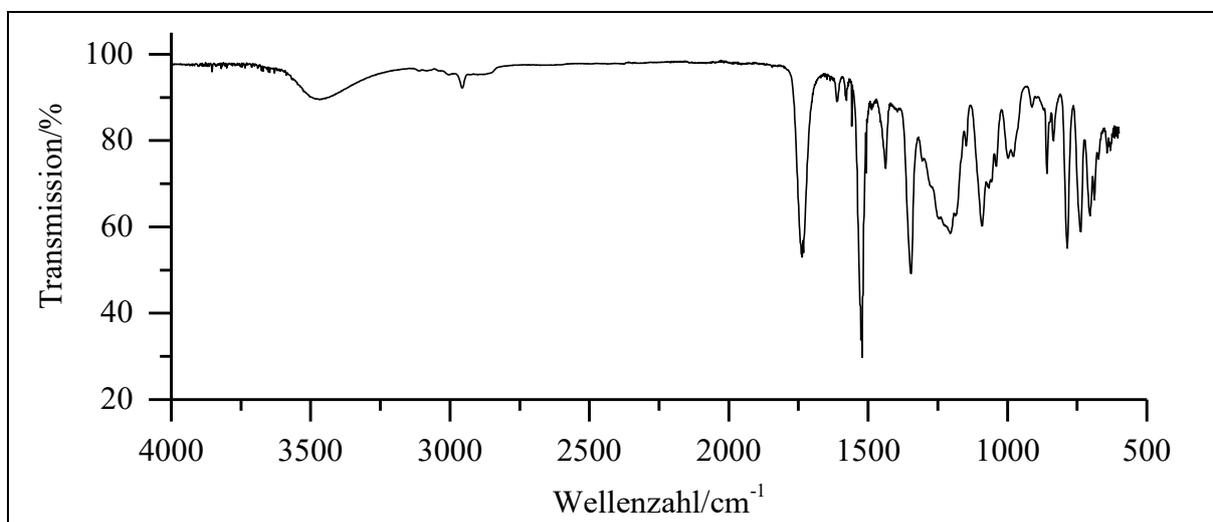


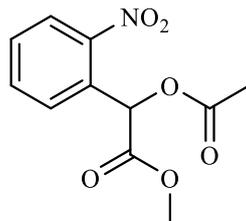
Abb. 368: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **57**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3476$ (-O-H-Valenz), 2955 (-C-H-Valenz), 1736 (-C=O-Valenz), 1522 (-NO₂-Valenz), 1437 (-CH₃-Deformation), 1346 (NO₂-Valenz), 1206 und 1092 (-C-O-C-Valenz), 858 , 785 und 737 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 153 (8), 152 [M-COOMe-Gruppe] (100), 135 (9), 134 (45), 121 (13), 105 (27), 103.9 (77), 91 (16), 79 (10), 78 (10), 77 (40), 76 (11), 65 (9), 59 (11), 51 (16).

Versuch 57:

Darstellung von [α -Methoxycarbonyl-2-nitrobenzyl]-acetat (α E-NB)



In 5 ml Pyridin werden 1.35 g (6.39 mmol) Methyl-[2-hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetat] (**57**) gelöst. Bei Raumtemperatur werden anschließend langsam 0.7 ml (0.75 g; 1.5 eq.; 9.59 mmol) Acetylchlorid hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wird über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird das restliche Acetylchlorid abdestilliert. Anschließend wird der Rückstand in 10 ml Wasser hydrolysiert und nochmals für 10 min gerührt. Daraufhin wird dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend zweimal mit je 10 ml 5%iger Salzsäure, zweimal mit je 10 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit 5 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Abschließend wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Produkt erhält man ein gelbliches Öl.

Ausbeute: 1.37 g (5.41 mmol), 84 %
M (C₁₁H₁₁NO₆) = 253.21 g/mol

Brechungsindex: 1.5201

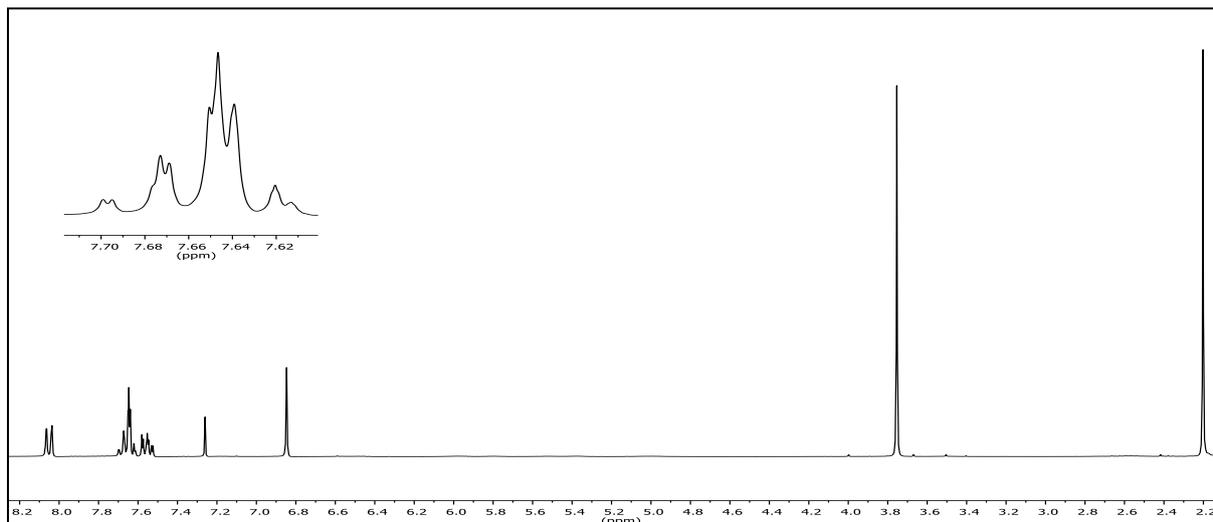


Abb. 369: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $\alpha\text{E-NB}$

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.05$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 5-H), 7.70 – 7.61 (m, 2H, 3-H & 2-H), 7.55 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 4-H), 6.85 (s, 1H, 7-H), 3.75 (s, 3H, 9-H), 2.20 (s, 3H, 11-H) ppm.

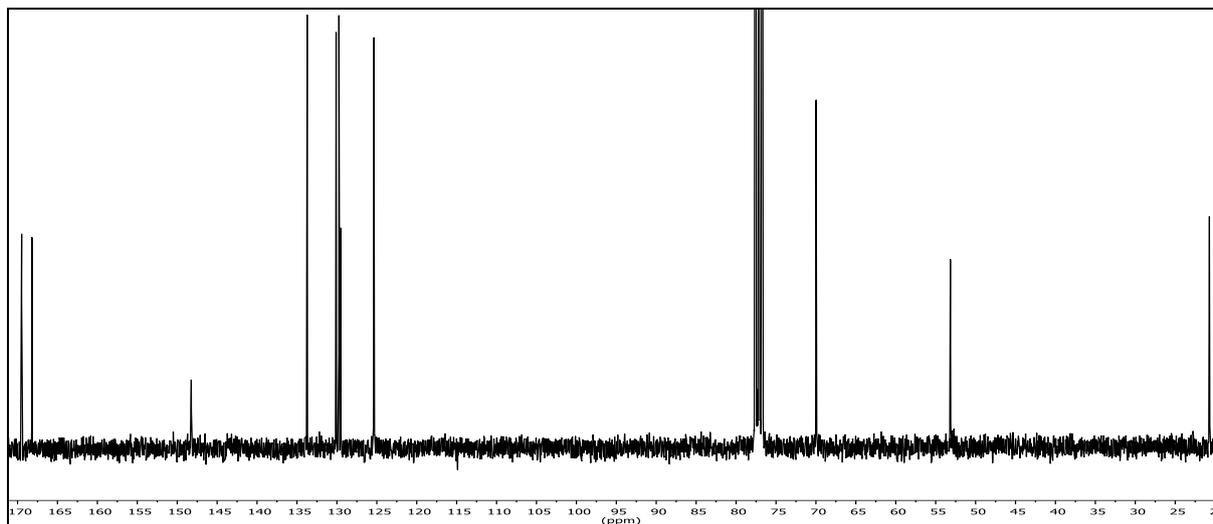
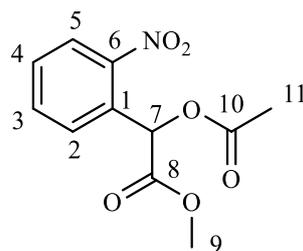


Abb. 370: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von $\alpha\text{E-NB}$

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.49$ (8-C), 168.20 (10-C), 148.24 (6-C), 133.72 (3-C), 130.10 (2-C), 129.74 (4-C), 129.52 (1-C), 125.35 (5-C), 69.98 (7-C), 53.16 (9-C), 20.72 (11-C) ppm.

6. Experimentalteil

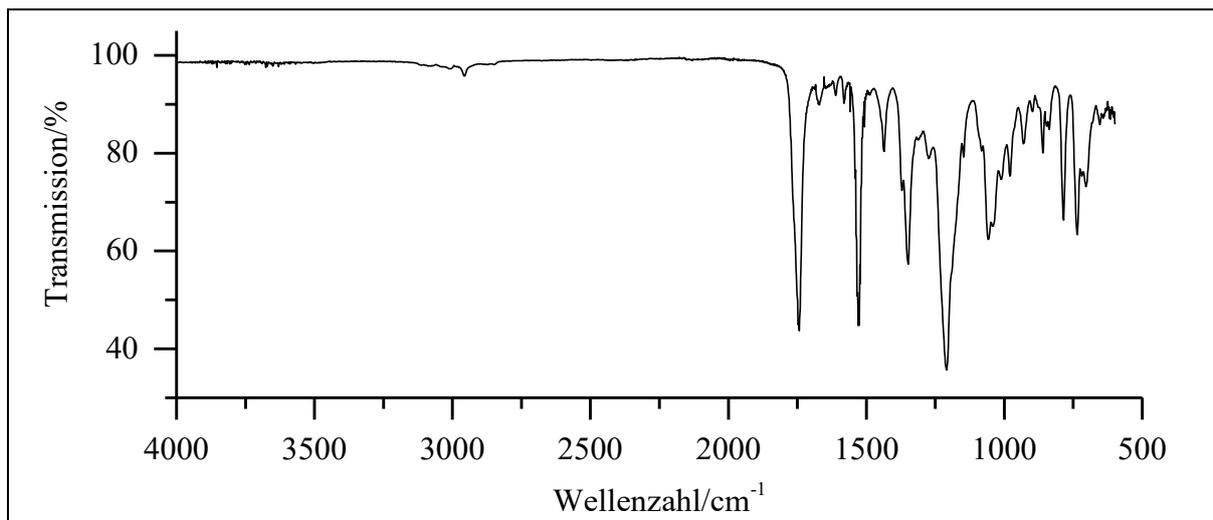


Abb. 371: ATR-IR-Spektrum von α E-NB

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 2957$ (-C-H-Valenz), 1744 (-C=O-Valenz), 1530 (-NO₂-Valenz), 1435 (-CH₃-Deformation), 1348 (-NO₂-Valenz), 1209, 1059 und 1042 (-C-O-C-Valenz), 860, 785, 735 und 704 (=C-H-Deformation) cm⁻¹.

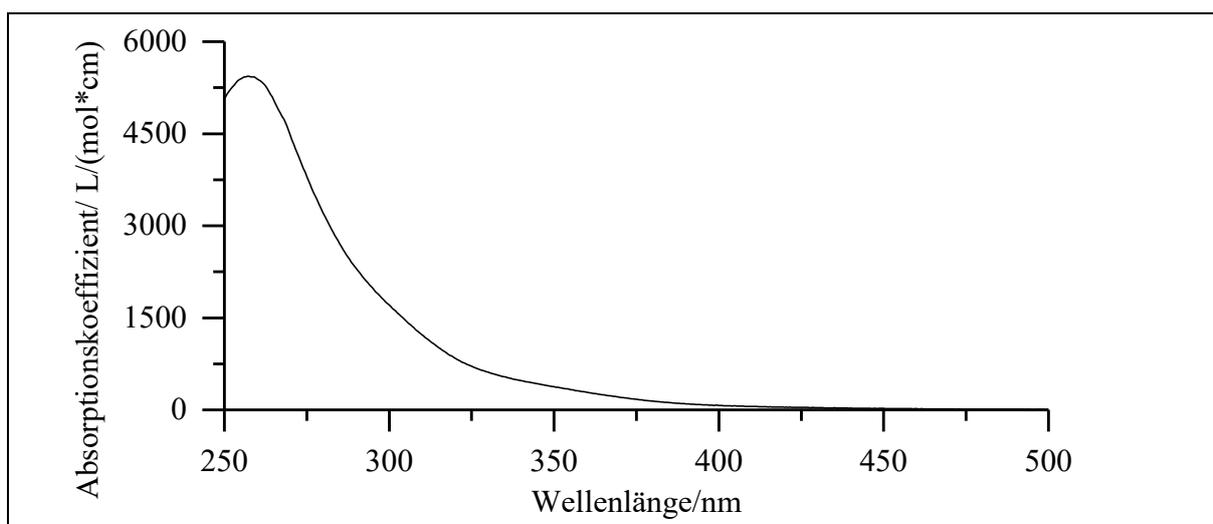
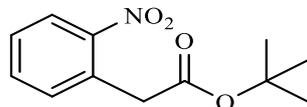


Abb. 372: Absorptionsspektrum von α E-NB in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[L/(mol*cm)]$) = 258 (5440) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 207 [M-NO₂] (7), 194 (27), 152 (45), 135 (12), 134 (12), 104 (12), 91 (17), 77 (89), 43 (100).

Versuch 58:**Darstellung von *tert*-Butyl-2-(2-nitrophenyl)-acetat (59)**

Es werden 3.00 g (16.6 mmol) 2-Nitrophenyllessigsäure (**58**) in 50 mL *tert*-Butylacetat suspendiert. Unter Rühren fügt man 2 Spatelspitzen Magnesiumsulfat und 500 μ L 70 %ige Perchlorsäure hinzu und verschließt den Kolben sofort. Die Suspension wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Neutralisation der Reaktionslösung erfolgt durch Hinzufügen in 100 mL gesättigter Natriumcarbonat-Lösung unter starkem Rühren. Im Anschluss wird etwas Wasser hinzugefügt und die wässrige Phase dreimal mit 30 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit 20 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird ein leicht gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 2.71 g (mmol), 69 %

Lit.^[168]: 88 %

$M(C_{12}H_{15}NO_4) = 237.25$ g/mol

Brechungsindex: 1.5107

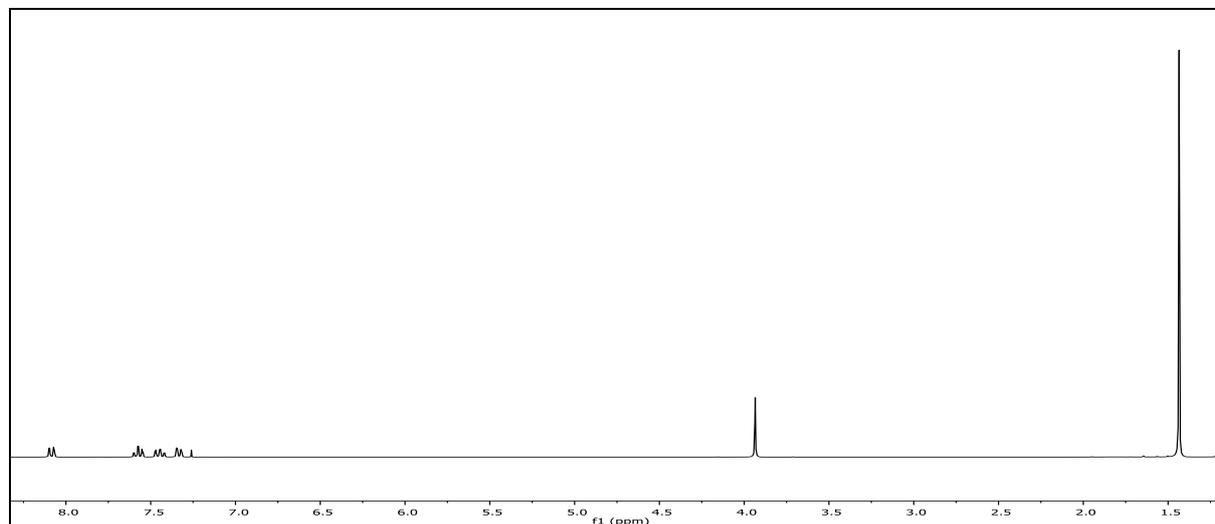


Abb. 373: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von Verbindung **59**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.08$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 3-H), 7.57 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 5-H), 7.44 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 4-H), 7.33 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 6-H), 3.93 (s, 1H, 7-H), 1.43 (s, 9H, 10-H) ppm.

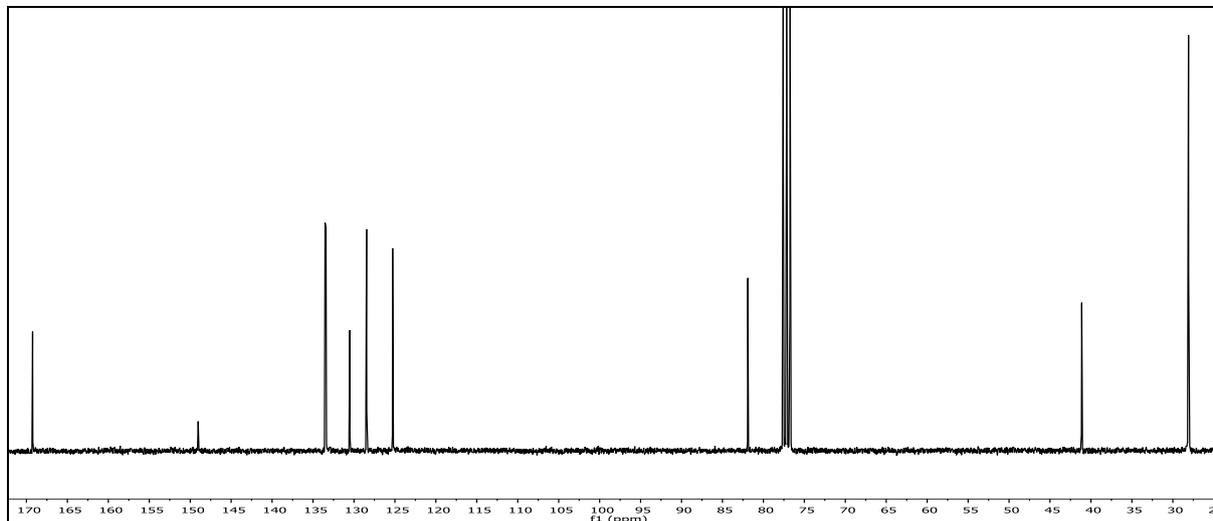
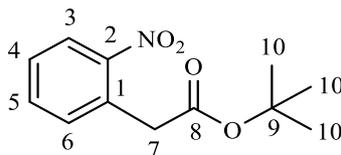


Abb. 374: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von Verbindung **59**

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz), CDCl_3): $\delta = 169.28$ (8-C), 149.03 (2-C), 133.53 (5-C), 133.41 (6-C), 130.51 (1-C), 128.46 (4-C), 125.28 (3-C), 81.90 (9-C), 41.12 (7-C), 28.09 (10-C) ppm.

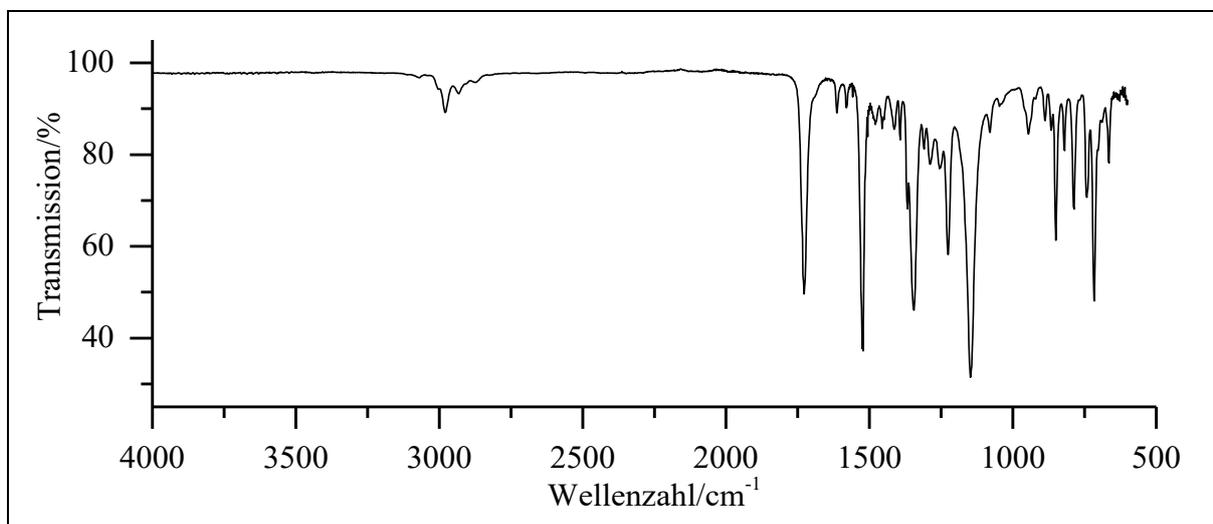
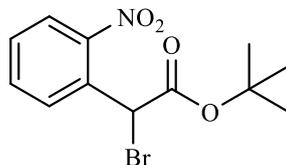


Abb. 375: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **59**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3069$ (=C-H-Valenz), 2980 und 2931 (-C-H-Valenz), 2874 (-CH₃-Valenz), 1728 (-C=O-Valenz), 1612 und 1580 (Ringschwingung), 1521 (-NO₂-Valenz), 1344 (NO₂-Valenz), 1227 und 1148 (-C-O-C-Valenz), 851 , 787 , 743 und 716 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $30\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%): 191 (1) $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$, 164 (36), 137 (19), 136 (22), 120 (32), 92 (10), 78 (12), 57 (100), 41 (17).

Versuch 59:**Darstellung von *tert*-Butyl-[2-brom-2-(2-nitrophenyl)]acetat (**60**)**

Es werden 1.67 g (7.04 mmol) *tert*-Butyl-[2-(2-nitrophenyl)]acetat (**59**), 1.38 g (7.74 mmol, 1.1eq) NBS und eine Spatelspitze AIBN in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Es wird zum Rückfluss erhitzt und alle paar Stunden neues AIBN zugegeben. Nach 4 d wird der aufschwimmende Feststoff abfiltriert und mit *n*-Pentan gewaschen. Der Feststoff wird verworfen. Zur organischen Phase werden 15 mL Wasser und 10 mL Dichlormethan gegeben. Die organische Phase wird anschließend mit 10 mL Natriumthiosulfat-Lösung und 10 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein leicht gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 960 mg (3.05 mmol), 43 %
 $M(C_{12}H_{14}BrNO_4) = 316.15 \text{ g/mol}$

Brechungsindex: 1.5372

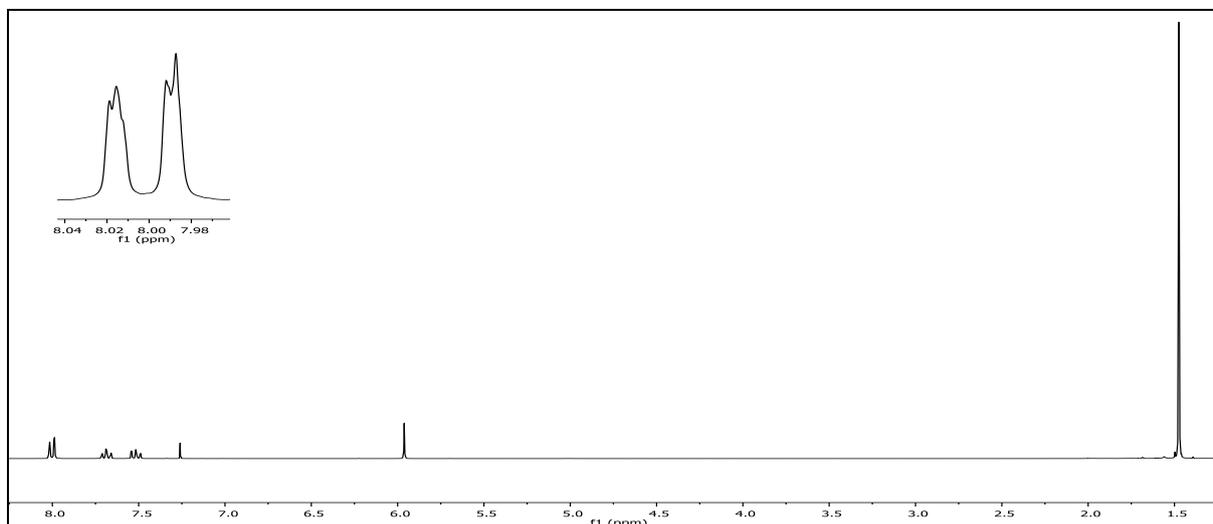


Abb. 376: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von Verbindung **60**

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.03 - 7.97$ (m, 2H, 3-H & 6-H), 7.69 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$, 5-H), 7.52 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$, 4-H), 5.96 (s, 1H, 7-H), 1.47 (s, 9H, 10-H) ppm.

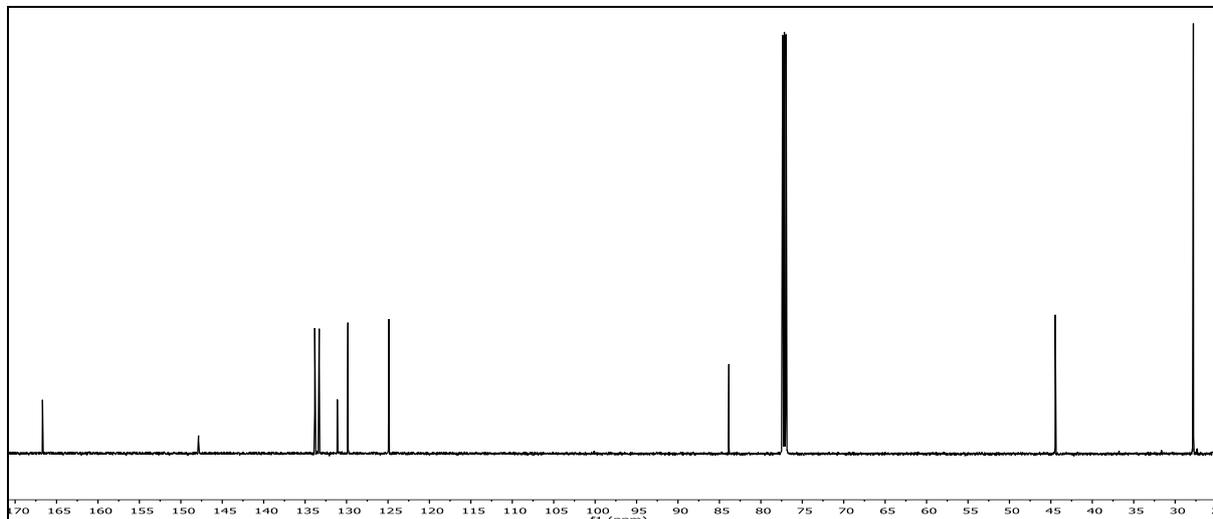
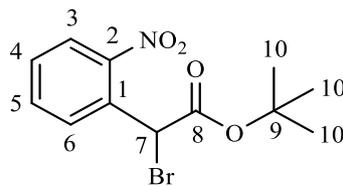


Abb. 377: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von Verbindung **60**

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz), CDCl_3 : δ = 169.69 (8-C), 147.87 (2-C), 133.84 (5-C), 133.30 (6-C), 131.12 (1-C), 129.83 (4-C), 124.90 (3-C), 83.86 (9-C), 44.47 (7-C), 27.80 (10-C) ppm.

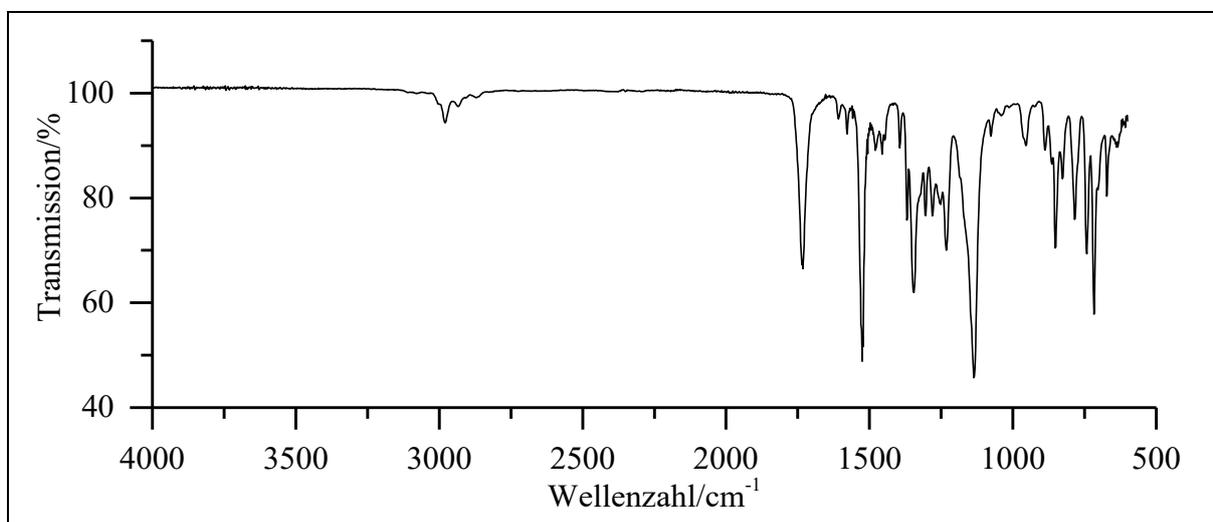
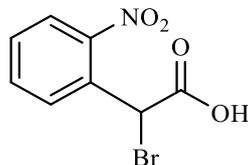


Abb. 378: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **60**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2980 und 2934 (-C-H-Valenz), 2872 (-CH₃-Valenz), 1732 (-C=O-Valenz), 1609 und 1578 (Ringschwingung), 1522 (-NO₂-Valenz), 1346 (NO₂-Valenz), 1233 und 1136 (-C-O-C-Valenz), 853, 785, 743 und 718 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C): m/z (%): 244 (8) $[\text{M}-^t\text{Bu}-\text{O}]^+$, 242 (8) $[\text{M}-^t\text{Bu}-\text{O}]^+$, 136 (12), 57 (100), 41 (15).

Versuch 60:**Darstellung von 2-Brom-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (61)**

Es werden 500 mg (1.6 mmol) *tert*-Butyl-[2-brom-2-(2-nitrophenyl)]acetat (**60**) in 10 mL Dichlormethan gelöst und 0.7 mL TFA zugegeben. Die Lösung wird für über Nacht bei RT gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand anschließend mit 15 mL Toluol versetzt. Dieses wird unter vermindertem Druck entfernt. Dieser Vorgang wird nochmals wiederholt. Als Produkt erhält man einen leicht gelben Feststoff.

Ausbeute: 960 mg (1.5 mmol), 95 %
 M (C₈H₆BrNO₄) = 260.04 g/mol

Schmelzpunkt: 122 °C

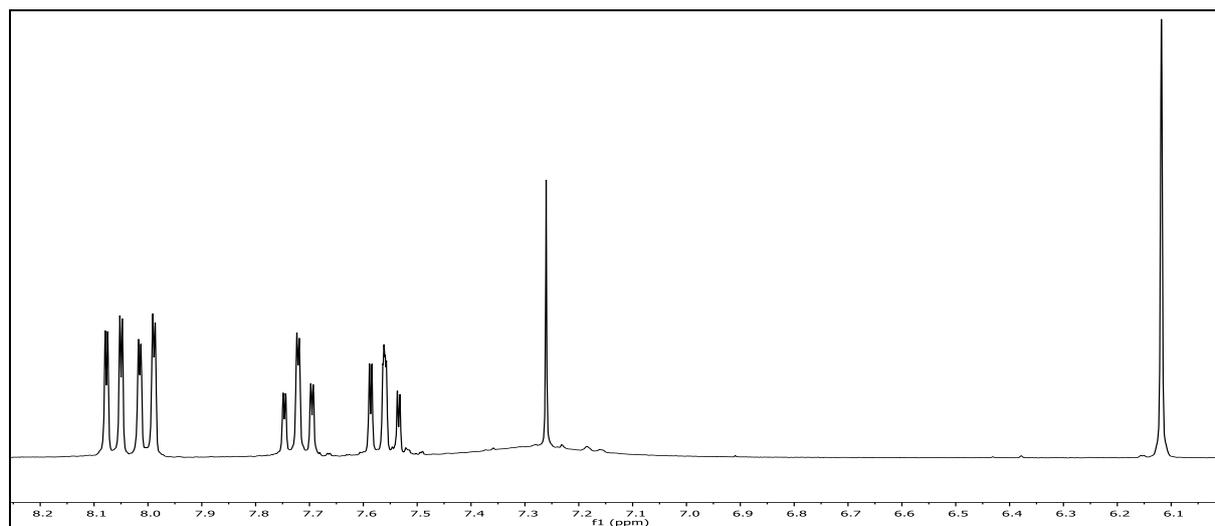
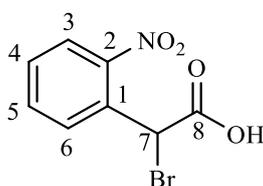


Abb. 379: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Verbindung **61**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.06 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 3-H), 8.00 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6-H), 7.72 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 5-H), 7.56 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 4-H), 6.12 (s, 1H, 7-H) ppm.



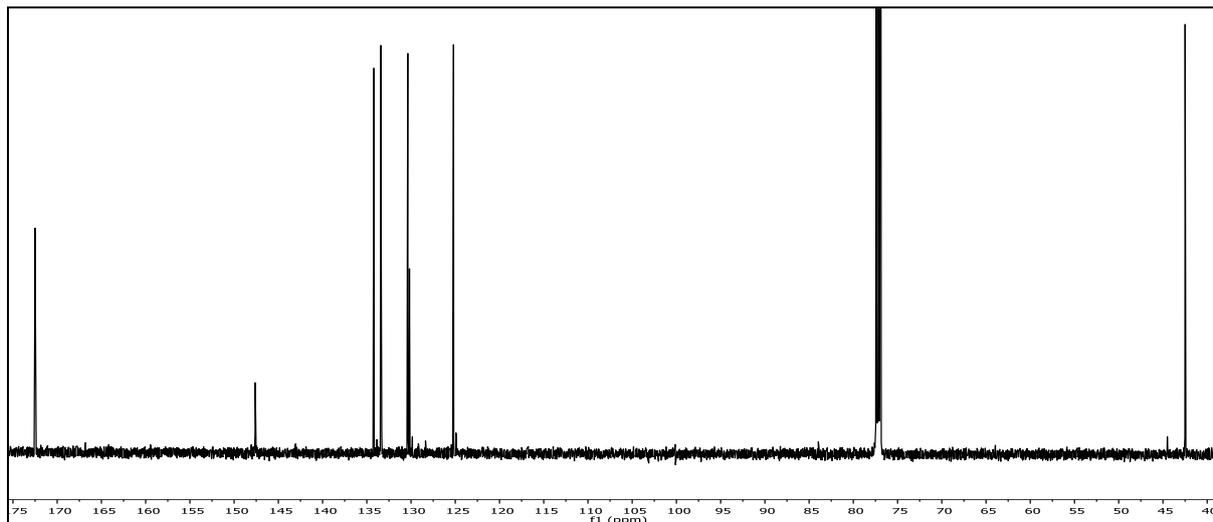


Abb. 380: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von Verbindung **61**

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz), CDCl_3): $\delta = 172.49$ (8-C), 147.61 (2-C), 134.20 (5-C), 133.42 (6-C), 130.37 (1-C), 130.18 (4-C), 125.19 (3-C), 42.49 (7-C) ppm.

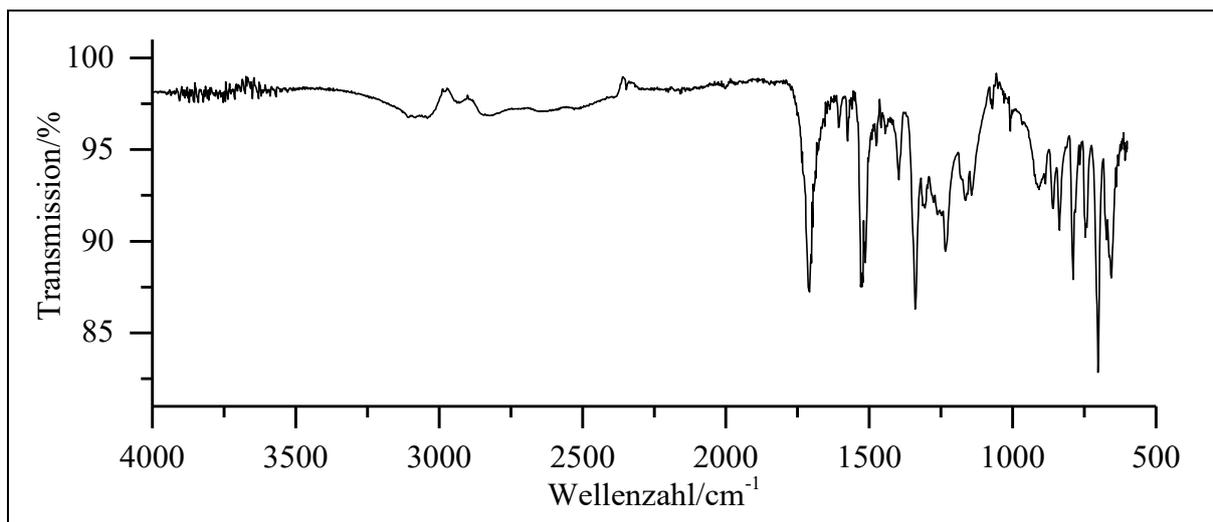
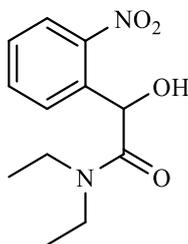


Abb. 381: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **61**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3042$ (-O-H-Valenz), 1709 (-C=O-Valenz), 1607 und 1576 (Ringschwingung), 1530 (-NO₂-Valenz), 1341 (NO₂-Valenz), 1234 und 1165 (-C-O-C-Valenz), 837 , 789 und 702 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $170\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%): 244 (6) $[\text{M}+2\text{-OH}]^+$, 244 (6) $[\text{M-OH}]^+$, 136 (16), 135 (11), 134 (9), 92 (19), 91 (10), 90 (11), 89 (13), 79 (10), 77 (17), 65 (12), 63 (13), 57 (100), 51 (10).

Versuch 61:**Darstellung von *NN*-Diethyl-2-hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetamid (65)**

Es werden zu 1.50 g (7.61 mmol) 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (**9**) in 7 mL Thionylchlorid unter Rückfluss erhitzt bis sich kein Gas mehr bildet (ca. 30 min). Dann wird überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert und 6 mL Diethylamin und 8 mL abs. Dichlormethan hinzugefügt. Es wird für 1 h bei 40 °C und 1 h bei RT gerührt. Es werden 20 mL verd. Salzsäure zugegeben und es wird dreimal mit 12 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit 15 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 15 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Ethylacetat:n-Hexan (1:2; $R_f = 0.17$). Nach dem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird ein oranges hochviskoses Öl erhalten.

Ausbeute: 960 mg (1.98 mmol), 26 %
 $M(C_{12}H_{16}N_2O_4) = 252.27 \text{ g/mol}$

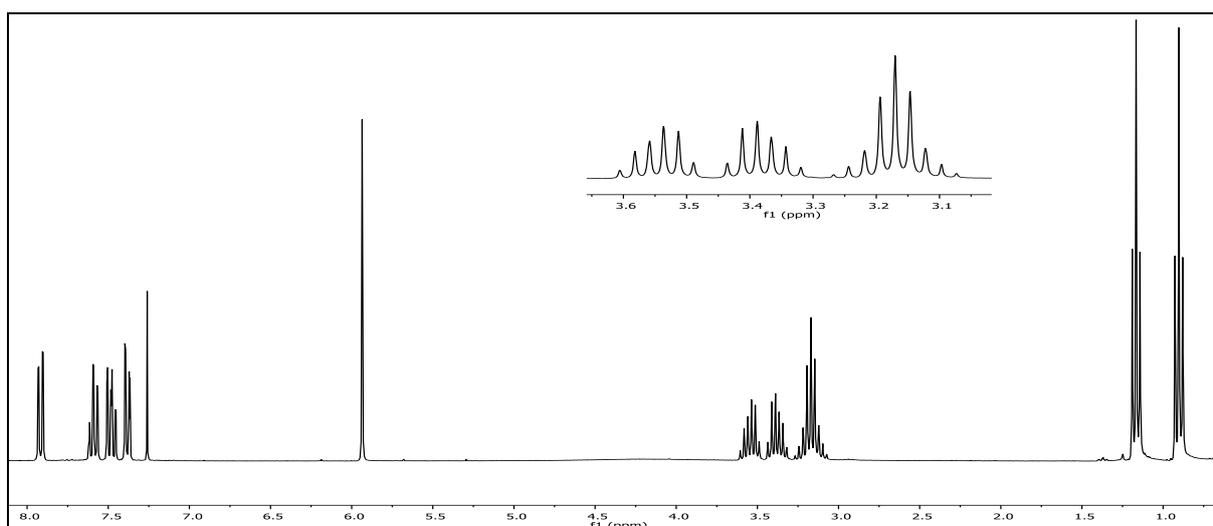


Abb. 382: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von Verbindung **65**

6. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.92$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 3-H), 7.59 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 5-H), 7.38 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 4-H), 7.48 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 6-H), 5.94 (s, 1H, 7-H), 4.20 (s, 1H, -OH), 3.55 (dq, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 8-H_a), 3.38 (dq, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 8-H_b), $3.28 - 3.04$ (m, 2H, 10-H), 1.17 & 0.90 (2t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 9 & 11-H) ppm.

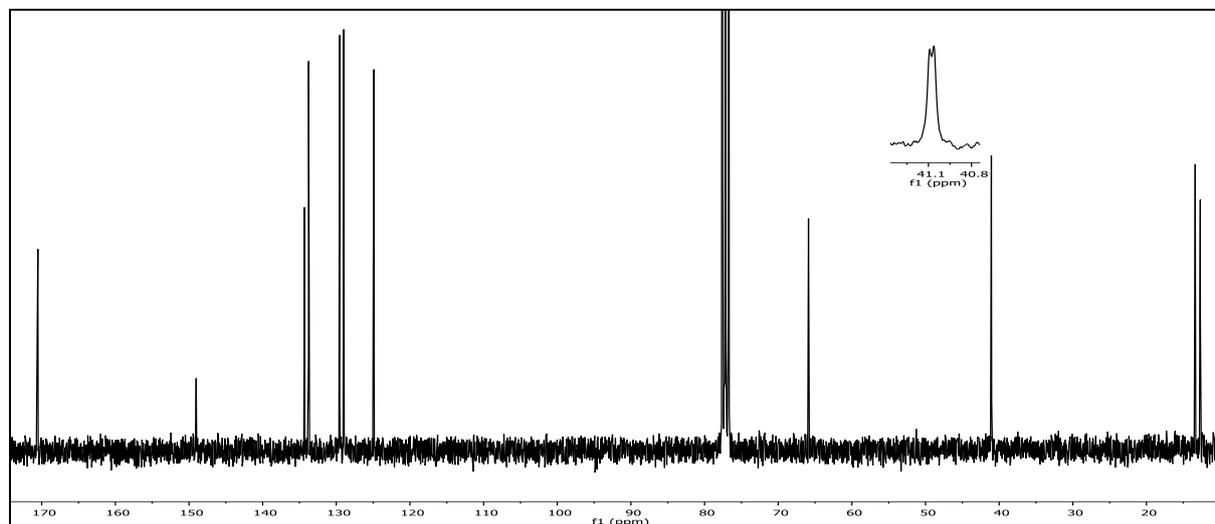
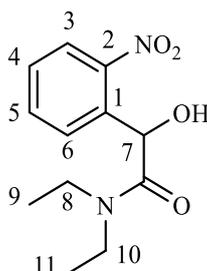


Abb. 383: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von Verbindung **65**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz), CDCl_3): $\delta = 170.52$ (8-C), 149.02 (2-C), 134.32 (1-C), 133.76 (5-C), 129.56 (6-C), 128.99 (4-C), 124.90 (3-C), 65.89 (7-C), 41.09 & 41.06 (8-C & 10-C), 13.39 & 12.70 (9 & 11-C) ppm.

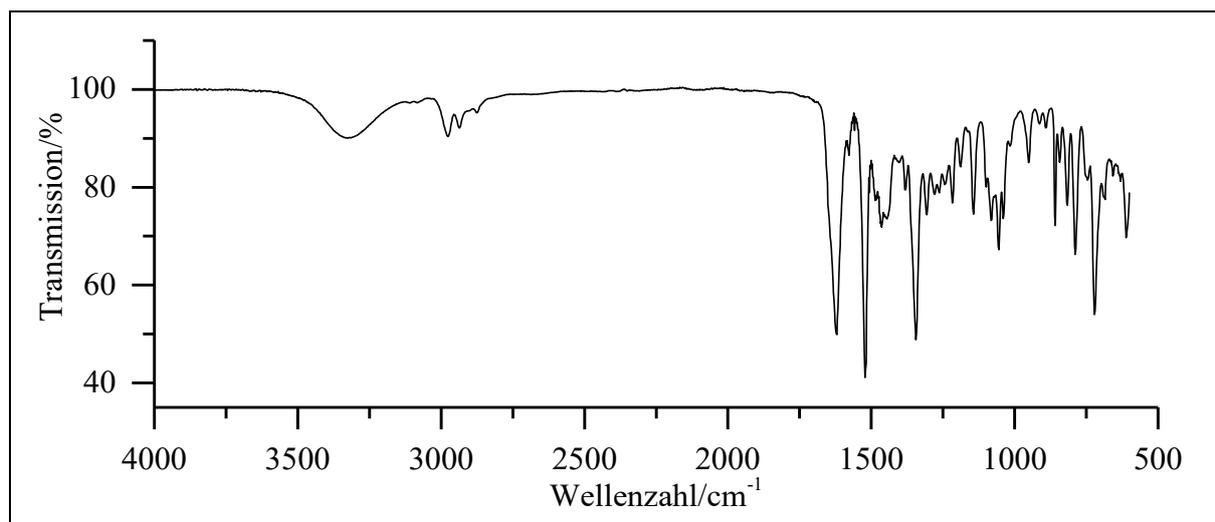


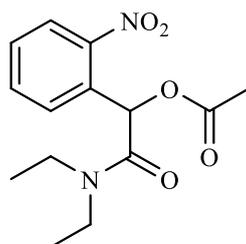
Abb. 384: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **65**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3314 (-O-H-Valenz), 2976 und 2936 (-C-H-Valenz), 2874 (-CH₃-Valenz), 1620 (-C=O-Valenz), 1578 (Ringschwingung), 1522 (-NO₂-Valenz), 1464 und 1445 (-CH₃-, & CH₂-Deform.), 1344 (NO₂-Valenz), 858, 789 und 721 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 70 °C): m/z (%): 253 (3) [M+1]⁺, 104 (8), 100 (100), 77 (10), 72 (49).

Versuch 62:

Darstellung von [2-(*NN*-Diethylamino)-1-(2-nitrophenyl)-2-oxoethyl]-acetate (α A-NB)



Es werden zu 290 mg (1.15 mmol) *NN*-Diethyl-2-hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetamid (**65**) in 2.5 mL Acetonitril und 1 mL Pyridin langsam 160 μ L (2.30 mmol, 180 mg, 2eq) Acetylchlorid zugegeben und die Mischung wird über Nacht bei RT gerührt. Das restliche Acetylchlorid wird abdestilliert, der Rückstand mit 10 mL verd. Salzsäure hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 mL verd. Salzsäure, 10 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 15 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält ein oranges hochviskoses Öl.

6. Experimentalteil

Ausbeute: 260 mg (0.88 mmol), 77 %
M (C₁₄H₁₈N₂O₅) = 294.31 g/mol

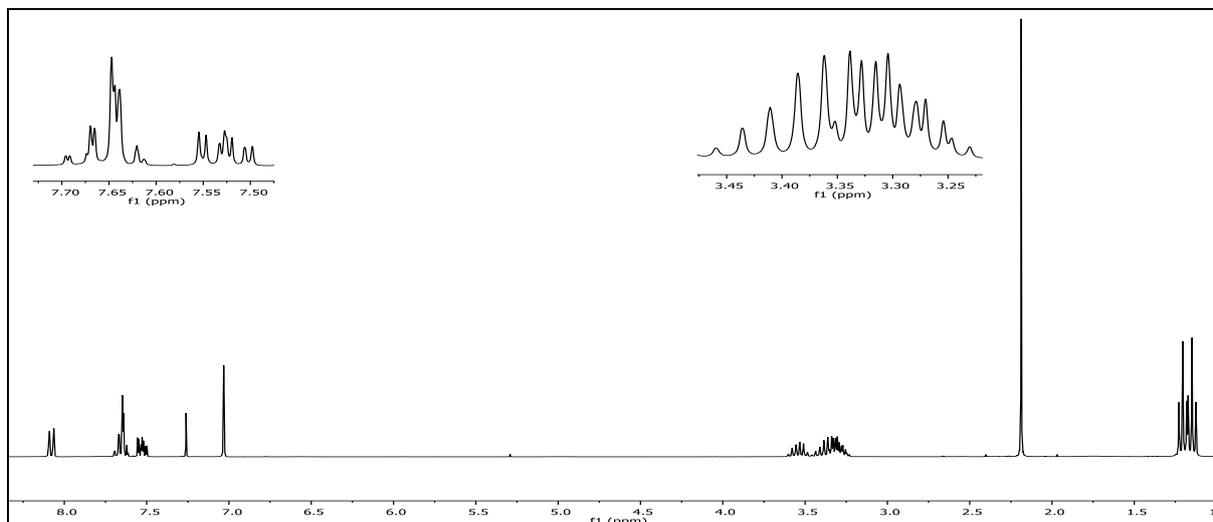


Abb. 385: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Verbindung **αA-NB**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.08 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, ⁵J_{HH} = 0.5 Hz, 3-H), 7.71-7.60 (m, 2H, 5-H & 6-H), 7.57-7.48 (m, 1H, 4-H), 7.03 (s, 1H, 7-H), 3.54 (dq, 1H, ²J_{HH} = 14.1 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 11-H_a), 3.47 – 3.20 (m, 3H, 11-H_b & 13-H), 2.19 (s, 3H, 9-H), 1.21 & 1.15 (2t, 6H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 12 & 14-H) ppm.

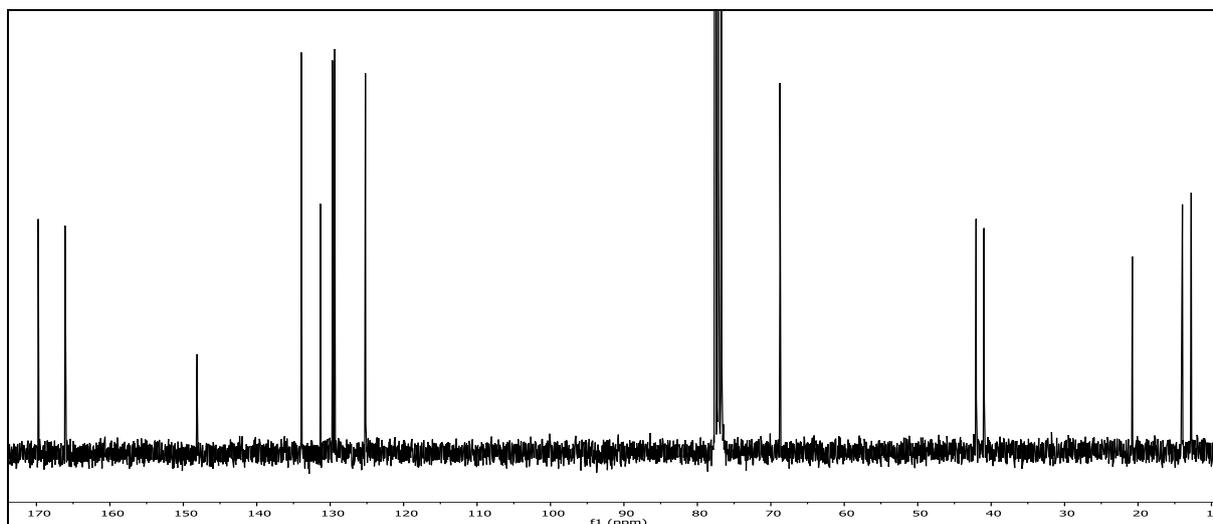
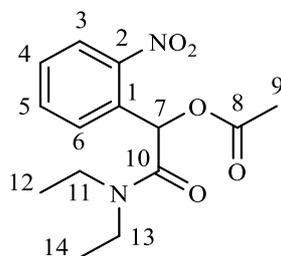


Abb. 386: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von Verbindung **αA-NB**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz), CDCl_3): $\delta = 169.76$ (10-C), 166.10 (8-C), 148.12 (2-C), 133.93 (5-C), 131.33 (1-C), 129.70 (6-C), 129.41 (4-C), 125.20 (3-C), 68.75 (7-C), 42.04 (11-C), 40.97 (13-C), 20.77 (9-C), 13.95 & 12.75 (12 & 14-C) ppm.

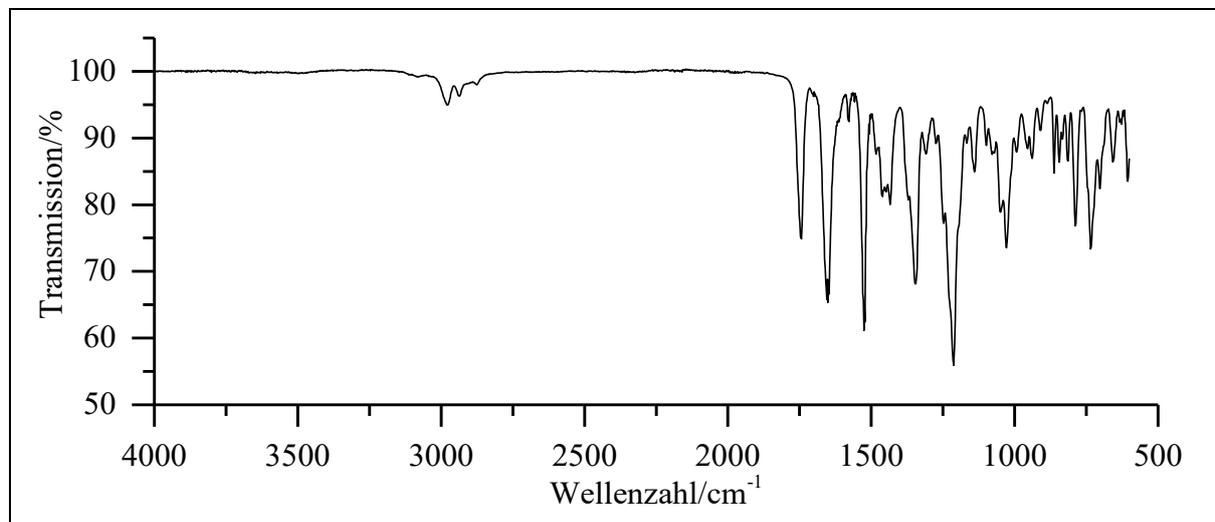


Abb. 387: ATR-IR-Spektrum von Verbindung $\alpha\text{A-NB}$

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 2978$ und 2938 (-C-H-Valenz), 2876 (-CH₃-Valenz), 1744 und 1647 (-C=O-Valenz), 1578 (Ringschwingung), 1522 (-NO₂-Valenz), 1460 und 1435 (-CH₃-, & CH₂-Deform.), 1346 (NO₂-Valenz), 1213 und 1028 (-C-O-C-Valenz), 862 , 789 und 735 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

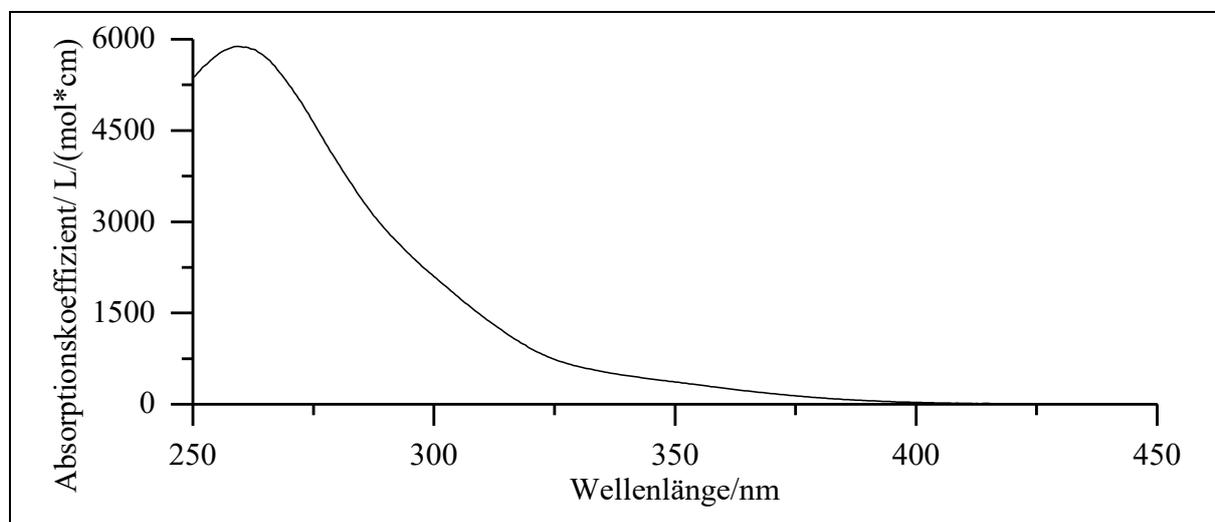
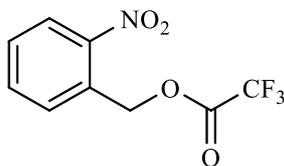


Abb. 388: Absorptionsspektrum von $\alpha\text{A-NB}$ in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 259.5 (5880) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: $50\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%): 248 (1) $[\text{M-NO}_2]^+$, 136 (11), 135 (14), 100 (100), 72 (46).

Versuch 63:**Darstellung von (2-Nitrobenzyl)-2,2,2-trifluoracetat (NB_F)**

2.50 ml Trifluoressigsäure (32.70 mmol; 5eq) werden mit 7 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und mit 3.00 g Silicagel (40-63) vermischt. Das erhaltene Pulver wird zu einer Lösung von 1.00 g (6.53 mmol) 2-Nitrobenzalkohol (**3**) in 50 ml Dichlormethan gegeben. Anschließend wird die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und im Anschluss wird die org. Phase dreimal mit jeweils 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit 20 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nachdem über Natriumsulfat getrocknet wurde, wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographische Reinigung (60 M, Macherey-Nagel) mit Dichlormethan ($R_f = 0.81$) wird das Produkt als farbloses Öl erhalten. Das Produkt muss aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit unter Feuchtigkeitsausschluss bei 4 °C gelagert werden.

Ausbeute: 1.15 g (4.63 mmol), 71 %
 $M(C_9H_6F_3NO_4) = 249.15 \text{ g/mol}$

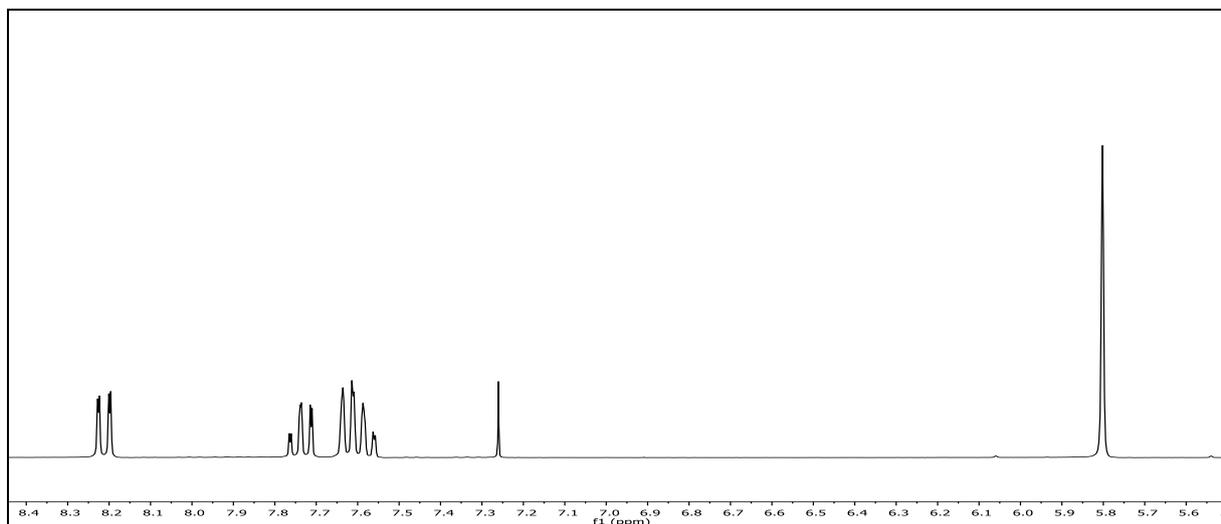


Abb. 389: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von NB_F

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.21$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 3-H), 7.74 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 5-H), 7.66 - 7.53 (m, 2H, 6-H & 4-H), 5.80 (s, 2H, 7-H) ppm.

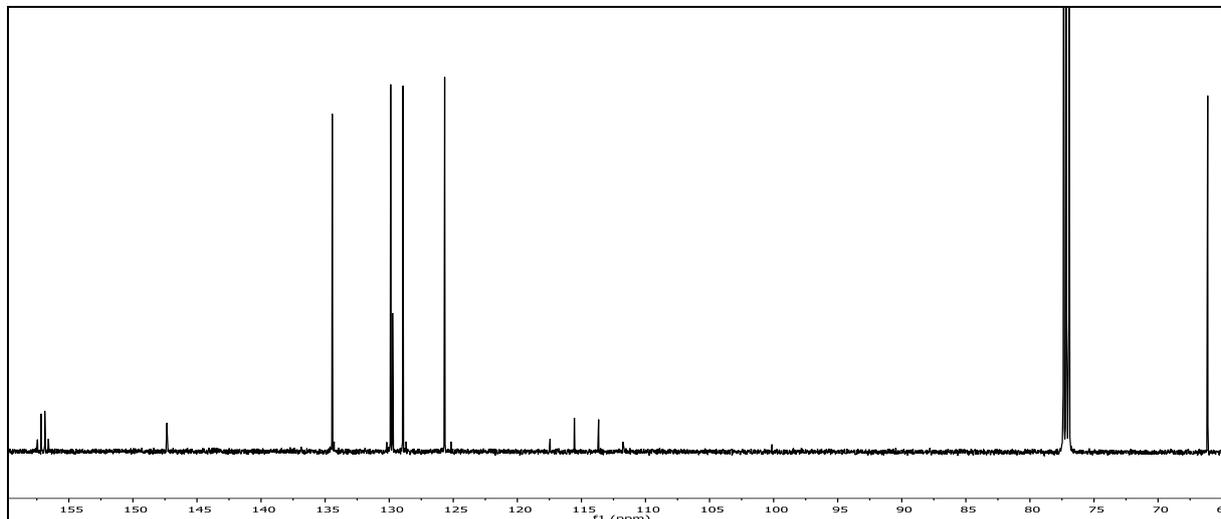
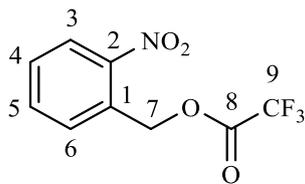


Abb. 390: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3) von NB_F

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.02$ (q, 8-C, $^2J_{\text{CF}} = 43.0$ Hz), 147.76 (2-C), 134.35 (5-C), 129.89 (6-C), 129.74 (1-C), 128.93 (4-C), 125.67 (3-C), 114.61 (q, 9-C, $^1J_{\text{CF}} = 285.5$ Hz), 66.13 (7-C) ppm.

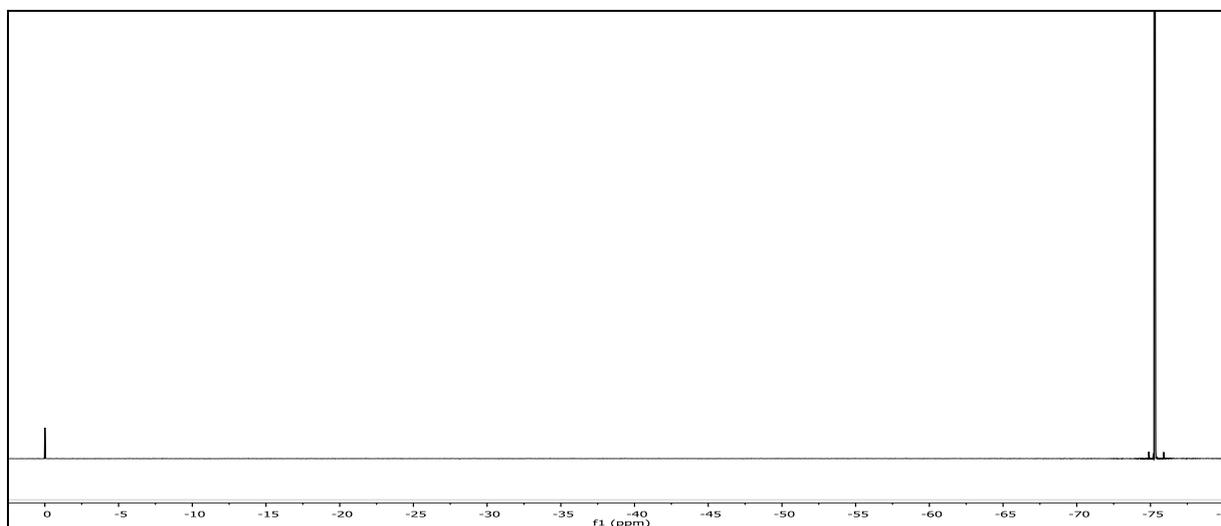


Abb. 391: ^{19}F - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3) von NB_F

^{19}F - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -75.26$ (s, 3F) ppm.

6. Experimentalteil

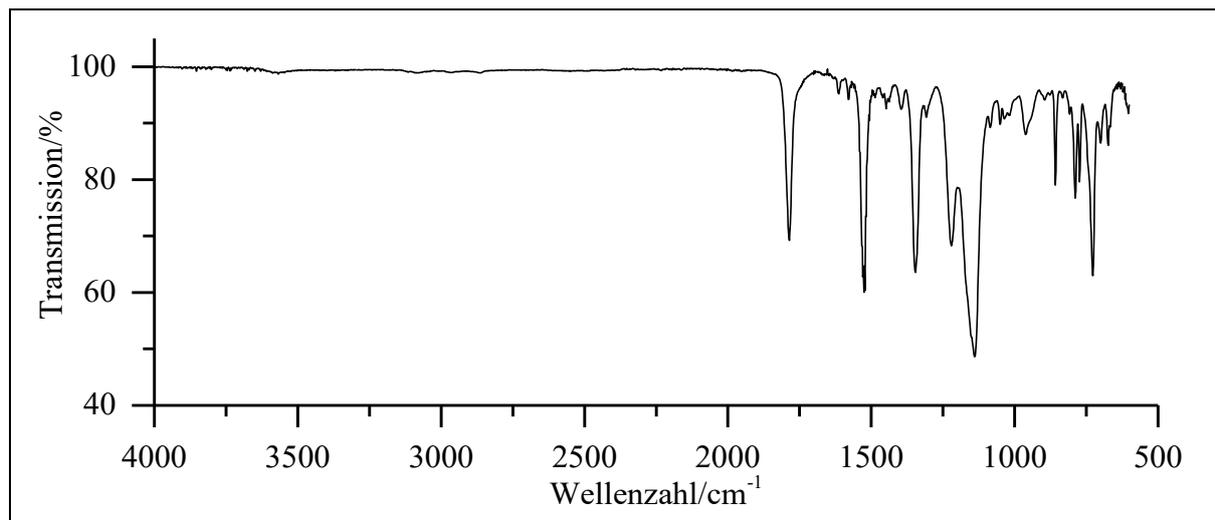


Abb. 392: ATR-IR-Spektrum von NB_F

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 1786 (-C=O-Valenz), 1526 und 1346 (-NO₂-Valenz), 1221 (-C-O-C-Valenz), 1340 (-C-F-Valenz), 858, 789, 773 und 727 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

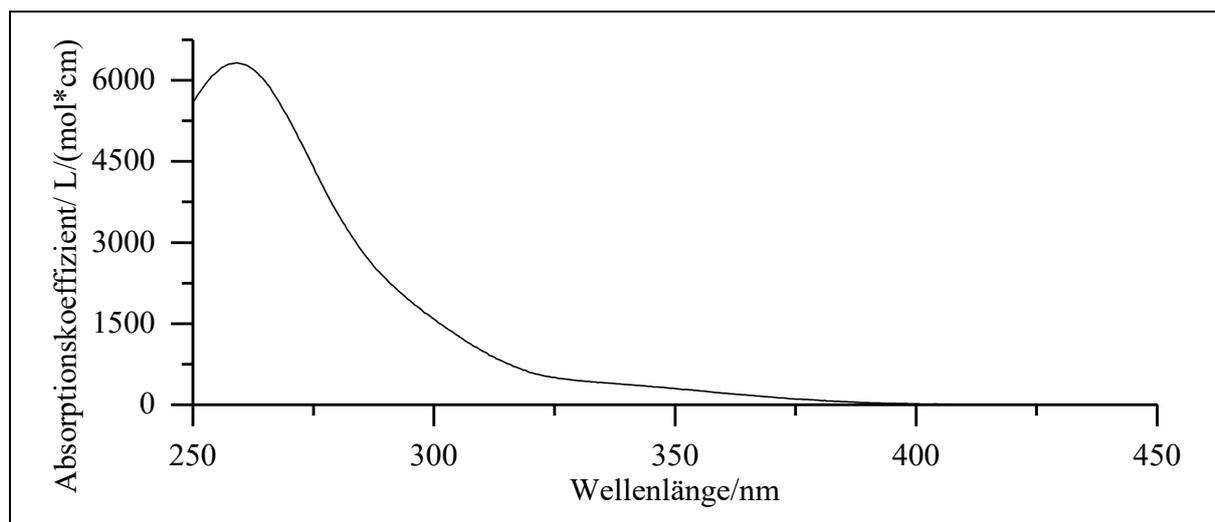
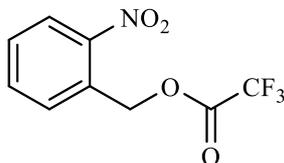


Abb. 393: Absorptionsspektrum von NB_F in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[L/(mol*cm)]) = 259 (6330) nm.

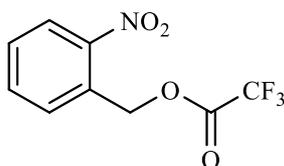
Massenspektrum (EI, Pt. 50 °C): m/z (%): 203 (69) [M-NO₂]⁺, 137 (8), 136 (100) [M-Trifluoracetat]⁺, 135 (75), 121 (19), 120 (9), 119 (15), 109 (55), 108 (12), 107 (8), 106 (9), 105 (42), 104 (25), 92 (25), 91 (76), 90 (17), 89 (28), 83 (32), 80 (8), 79 (80), 78 (93), 77 (83), 76 (15), 69 (50), 52 (23), 51 (34), 50 (16), 39 (14).

Versuch 64:**Alternative Darstellung von (2-Nitrobenzyl)-2,2,2-trifluoracetat (NB_F)**

Es werden 1.00 g (6.53 mmol) 2-Nitrobenzalkohol (**3**) sowie 80 mg (5 mol%) Kupfer(II)chlorid-Monohydrat und 2.5 mL (3.7 g; 33 mmol; 5 eq) TFA in 6 mL Acetonitril gelöst und die Lösung wird für 4 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird das Lösemittel unter verminderten Druck entfernt und zum Rückstand werden 3 mL Wasser gegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden zweimal mit jeweils 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit 15 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nachdem über Natriumsulfat getrocknet wurde, wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographische Reinigung (60 M, Macherey-Nagel) mit Dichlormethan ($R_f = 0.81$) wird das Produkt als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 320 mg (1.31 mmol), 20 %
 $M(C_9H_6F_3NO_4) = 249.15 \text{ g/mol}$

Die spektroskopischen Daten sind mit denen aus Versuch 63 identisch.

Versuch 65:**Alternative Darstellung von (2-Nitrobenzyl)-2,2,2-trifluoracetat (NB_F)**

Es werden 1.00 g (6.53 mmol) 2-Nitrobenzalkohol (**3**) und 1.8 mL (2.7 g; 13 mmol; 2 eq) TFAA in 6 mL Pyridin gelöst und die Mischung wird für 5 d bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösemittel unter verminderten Druck azeotrop mit Toluol entfernt. Der Vorgang wird wiederholt. Zum Rückstand werden 15 mL Wasser gegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden jeweils einmal mit 15 ml verd. Salzsäure, 15 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 10 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nachdem über Natriumsulfat getrocknet wurde, wird das Lösemittel unter

6. Experimentalteil

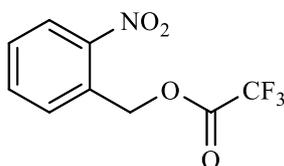
vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographische Reinigung (60 M, Macherey-Nagel) mit Dichlormethan ($R_f = 0.81$) wird das Produkt als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 190 mg (1.31 mmol), 11 %
 $M(C_9H_6F_3NO_4) = 249.15 \text{ g/mol}$

Die spektroskopischen Daten sind mit denen aus Versuch VNB_F1 identisch.

Versuch 66:

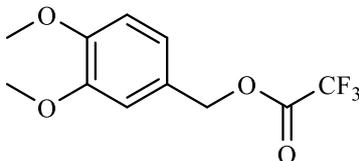
Alternative Darstellung von (2-Nitrobenzyl)-2,2,2-trifluoracetat (NB_F)



Die Reaktion wird unter inerten Bedingungen durchgeführt. Es werden 1.00 g (6.52 mmol) 2-Nitrobenzylalkohol (**3**) in 12 mL abs. Diethylether gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 1.82 ml (2.74 g; 13.1 mmol; 2 eq) Trifluoressigsäureanhydrid hinzugegeben und bei gleicher Temperatur für 2 h gerührt. Im Anschluss werden 10 mL Diethylether hinzugefügt und dreimal mit jeweils 10 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit 20 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographische Reinigung (60 M, Macherey-Nagel) mit Dichlormethan ($R_f = 0.81$) wird das Produkt als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.28 g (5.14 mmol), 78 %
 $M(C_9H_6F_3NO_4) = 249.15 \text{ g/mol}$

Die spektroskopischen Daten sind mit denen aus Versuch 63 identisch.

Versuch 67:**Darstellung von (3,4-Dimethoxybenzyl)-2,2,2-trifluoracetat (66)**

Die Synthese erfolgt analog zu Versuch 66. Hier werden 1.00 g (5.95 mmol) 3,4-Dimethoxybenzylalkohol (**13**) und 1.70 mL (2.50 g; 11.8 mmol; 2 eq) TFAA eingesetzt. Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten. Das Produkt sollte aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit unter Feuchtigkeitsausschluss bei 4 °C gelagert werden.

Ausbeute: 1.32 g (5.00 mmol), 84 %
 M (C₁₁H₁₁F₃O₄) = 264.20 g/mol

Lit.^[169]: 92 °C

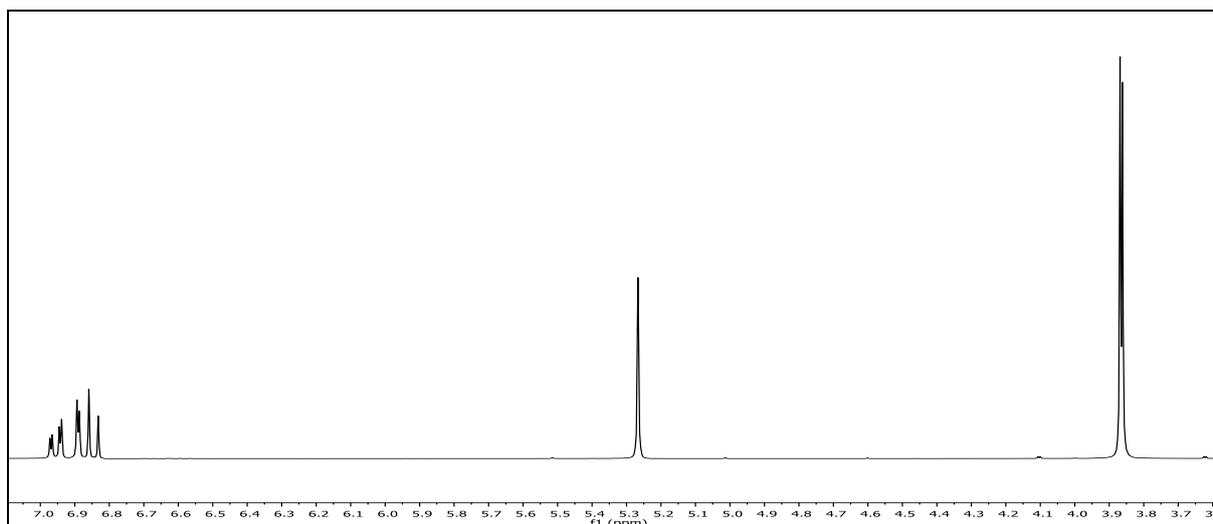
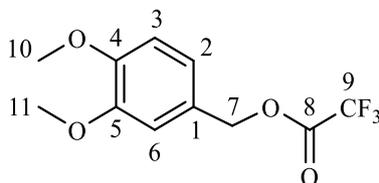


Abb. 394: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von Verbindung **66**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.96 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2-H), 6.89 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 6-H), 5.27 (s, 2H, 7-H), 3.87 (s, 3H, 10-H), 3.86 (s, 3H, 11-H) ppm.



6. Experimentalteil

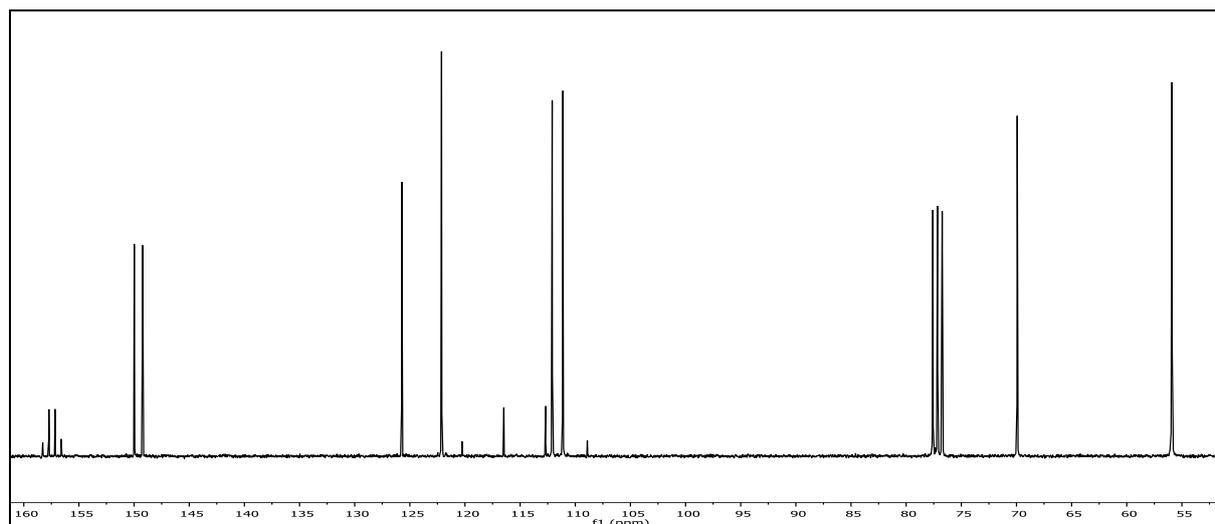


Abb. 395: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von Verbindung **66**

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.44$ (q, 8-C, $^2J_{\text{CF}} = 42.3$ Hz), 149.98 (5-C), 149.23 (4-C), 125.73 (1-C), 122.12 (2-C), 114.58 (q, 9-C, $^1J_{\text{CF}} = 285.74$) 112.09 (6-C), 111.13 (3-C), 69.93 (7-C), 55.91 (10-C & 11-C) ppm.

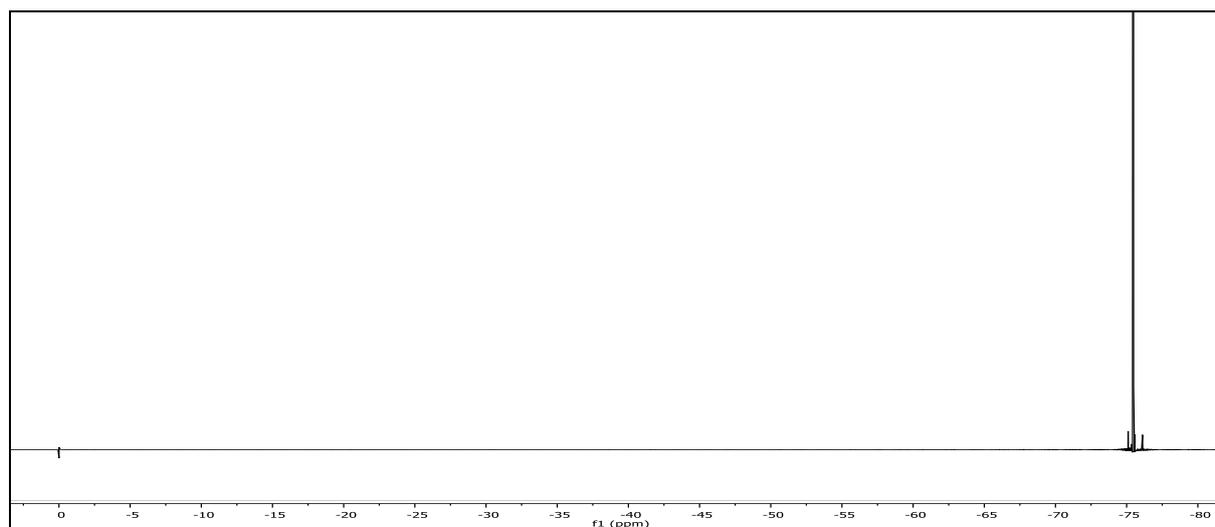


Abb. 396: ^{19}F - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3) von Verbindung **66**

^{19}F - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -75.48$ (s, 3F) ppm.

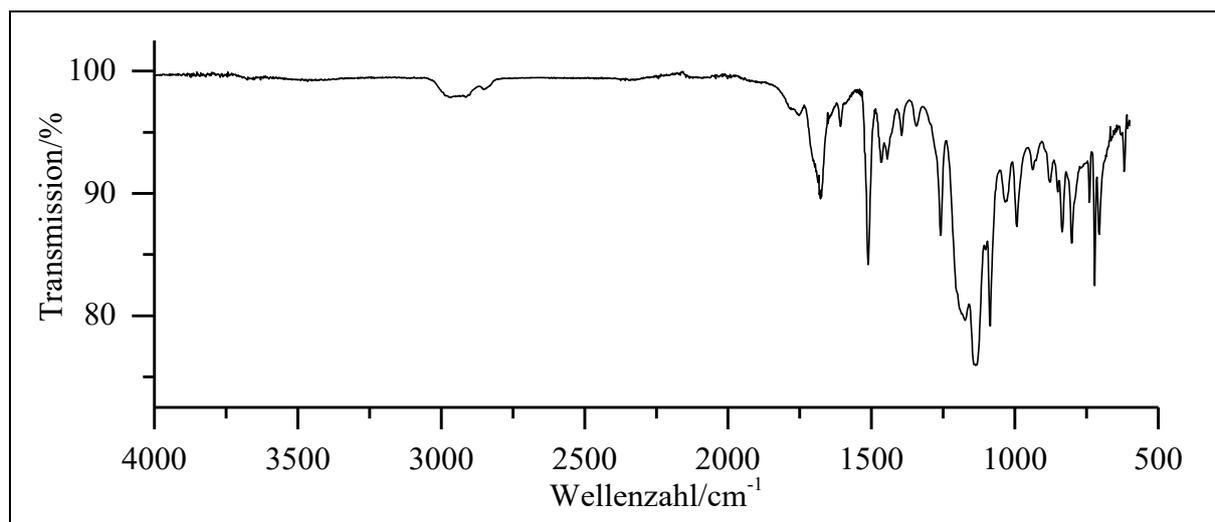
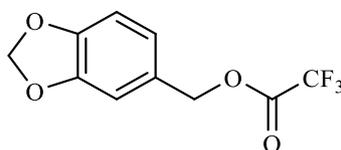


Abb. 397: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **66**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2913 und 2901 (-C-H-Valenz), 1678 (-C=O-Valenz), 1512 (Ringschwingung), 1468 und 1445 (-CH₂- u. -CH₃-Deform.), 1260, 1175, 1136 und 1086 (-C-O-C- o. -C-F-Valenz), 835, 802, 721 und 706 (=C-H-Valenz) cm⁻¹.

Versuch 68:

Darstellung von (3,4-Methylenbisoxymethyl)-2,2,2-trifluoracetat (67)



Die Synthese erfolgt analog zu Versuch 66. Hier werden 1.00 g (6.60 mmol) 3,4-Methylenbisoxymethylalkohol (**12**) und 1.70 mL (2.50 g; 11.8 mmol; 2 eq) TFAA eingesetzt. Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten. Das Produkt sollte aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit unter Feuchtigkeitsausschluss bei 4 °C gelagert werden.

Ausbeute: 1.32 g (5.00 mmol), 80 %
 $M(C_{11}H_7F_3O_4) = 248.16 \text{ g/mol}$

6. Experimentalteil

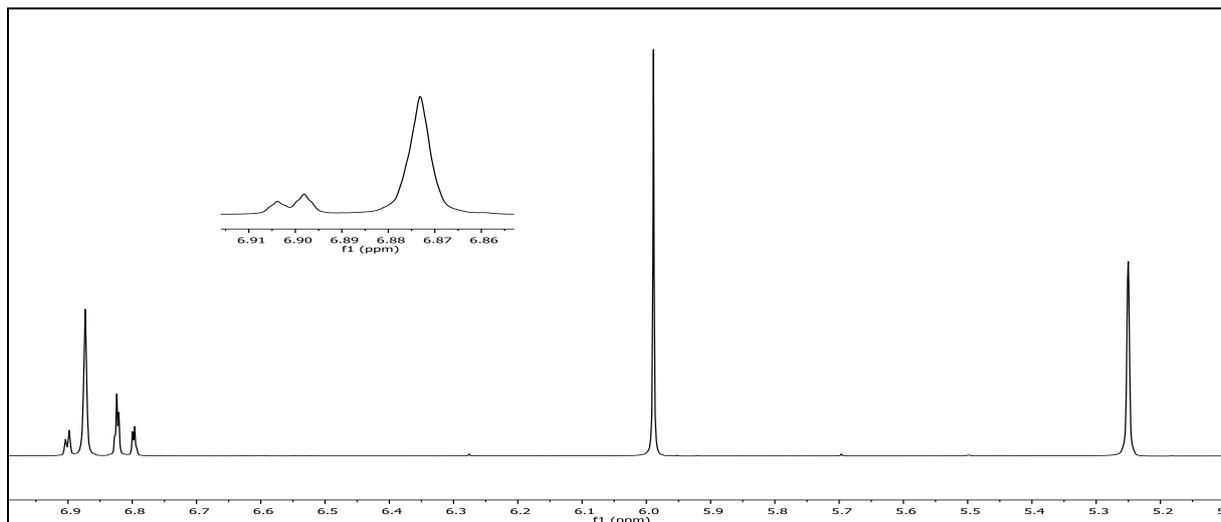


Abb. 398: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von Verbindung **67**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.89$ (m, 2H, 3-H & 6-H), 6.81 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.00$ Hz, 2-H), 5.99 (s, 2H, 10-H), 5.25 (s, 2H, 7-H) ppm.

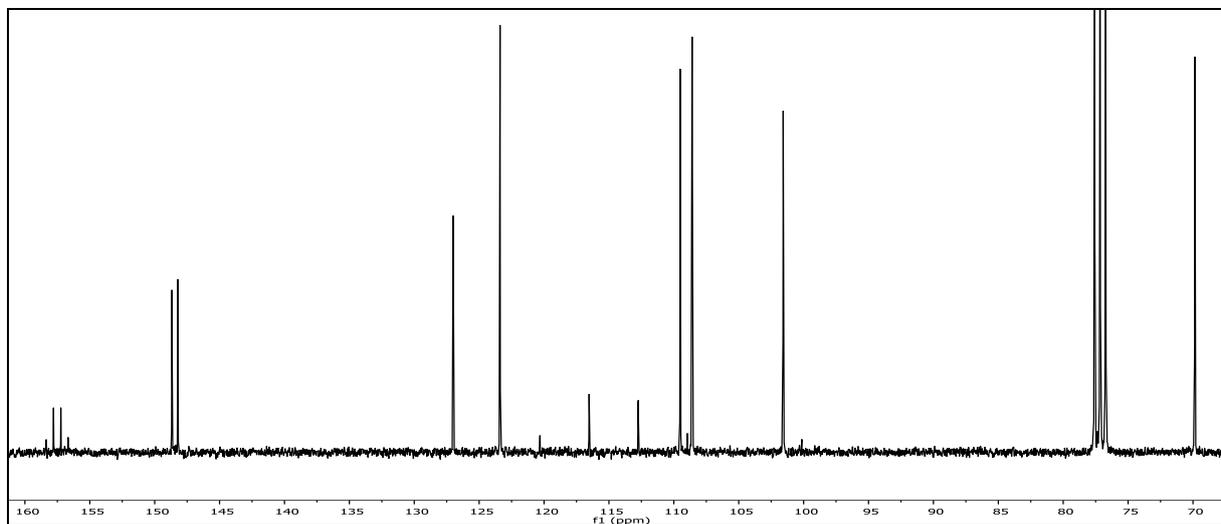
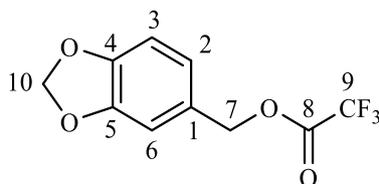


Abb. 399: $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von Verbindung **67**

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.51$ (q, $^2J_{\text{CF}} = 42.4$ Hz, 8-C), 148.68 (5-C), 148.21 (4-C), 127.00 (1-C), 123.39 (2-C), 114.5 (q, $^1J_{\text{CF}} = 285.5$ Hz, 9-C), 109.51 (3-C), 108.59 (6-C), 101.57 (10-C), 69.86 (7-C) ppm.

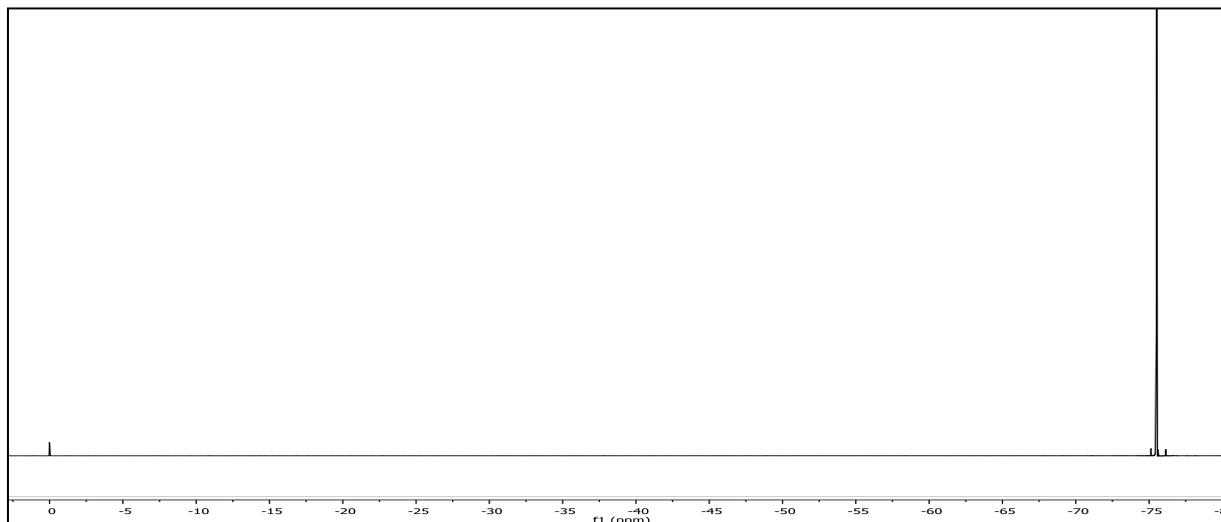


Abb. 400: $^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3) von Verbindung **67**

$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -75.51$ (s, 3F) ppm.

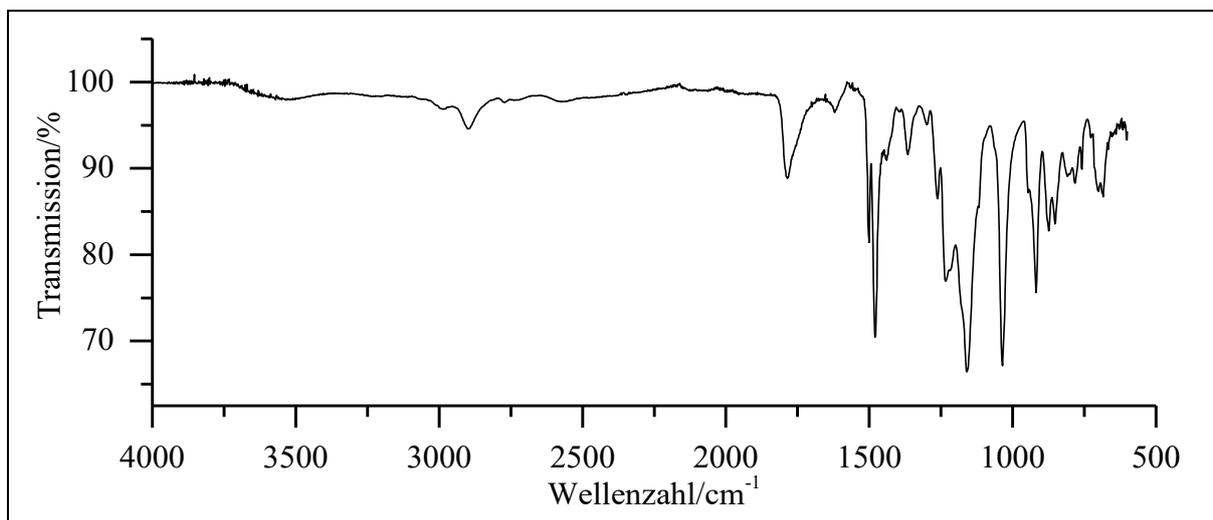
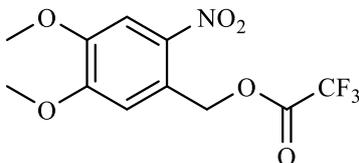


Abb. 401: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **67**

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 2987$ (=C-H-Valenz), 1786 (-C=O-Valenz), 1501 und 1479 (Ringschwingung), 1234, 1159 und 1035 (-C-O-C-Valenz und -C-F-Valenz), 918, 874 und 852 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Versuch 69:**Darstellung von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-2,2,2-trifluoracetat (DM-NBF)**

Es werden 15 ml einer 65%igen Salpetersäure vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 0.50 g (1.89 mmol) (3,4-Dimethoxybenzyl)-2,2,2-trifluoracetat (**66**) portionsweise zugegeben. Der Ansatz wird für 1 h weiter bei 0 °C gerührt und daraufhin auf Eiswasser gegeben. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen und im Anschluss über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan. Es wird als Produkt ein gelber Feststoff erhalten. Das Produkt sollte aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit unter Feuchtigkeitsausschluss bei 4 °C gelagert werden.

Ausbeute: 0.39 g (1.26 mmol), 67 %

M (C₁₁H₁₀F₃NO₆) = 309.20 g/mol

Schmelzpunkt: 94 °C

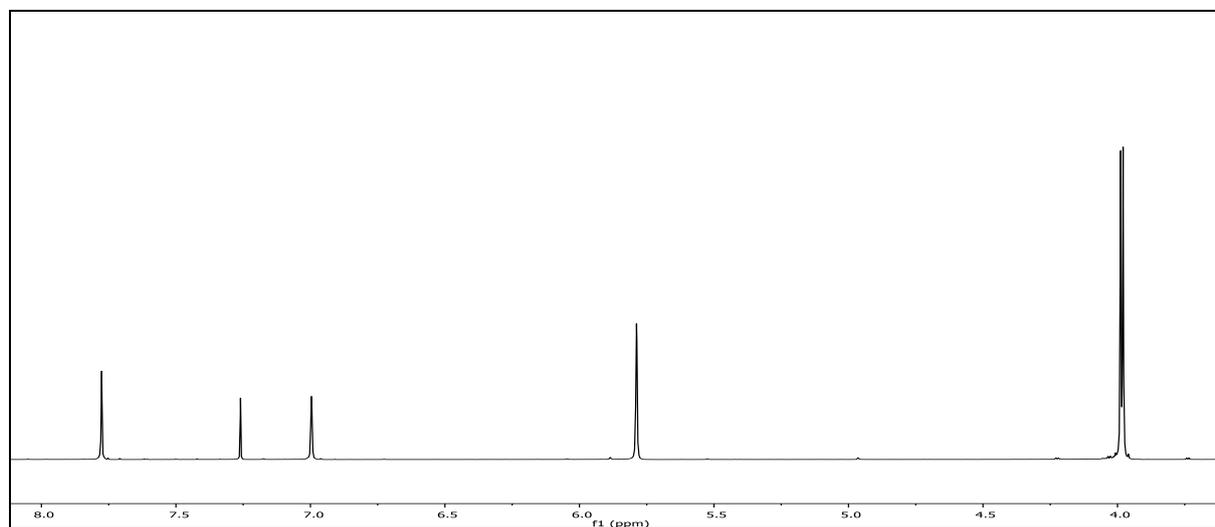


Abb. 402: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von **DM-NBF**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.78 (s, 1H, 3-H), 7.00 (s, 1H, 6-H), 5.79 (s, 2H, 7-H), 3.99 (s, 3H, 10-H), 3.98 (s, 3H, 11-H) ppm.

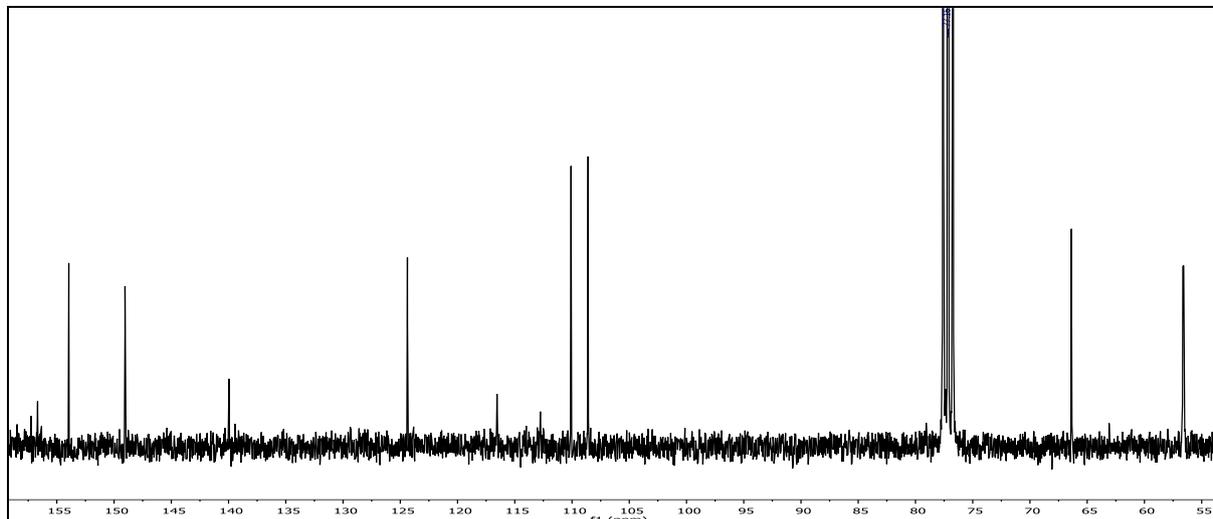
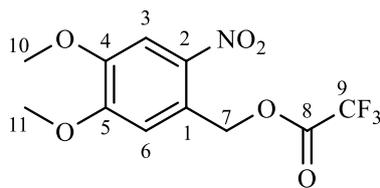


Abb. 403: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **DM-NB_F**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.96$ (d, $^2J_{\text{CF}} = 42.9$ Hz, 8-C), 153.95 (5-C), 149.04 (4-C), 139.97 (2-C), 124.37 (1-C), 114.66 (d, $^1J_{\text{CF}} = 285.7$ Hz, 9-C), 110.09 (6-C), 108.60 (3-C), 66.38 (7-C), 56.65 (10-C), 56.57 (11-C) ppm.

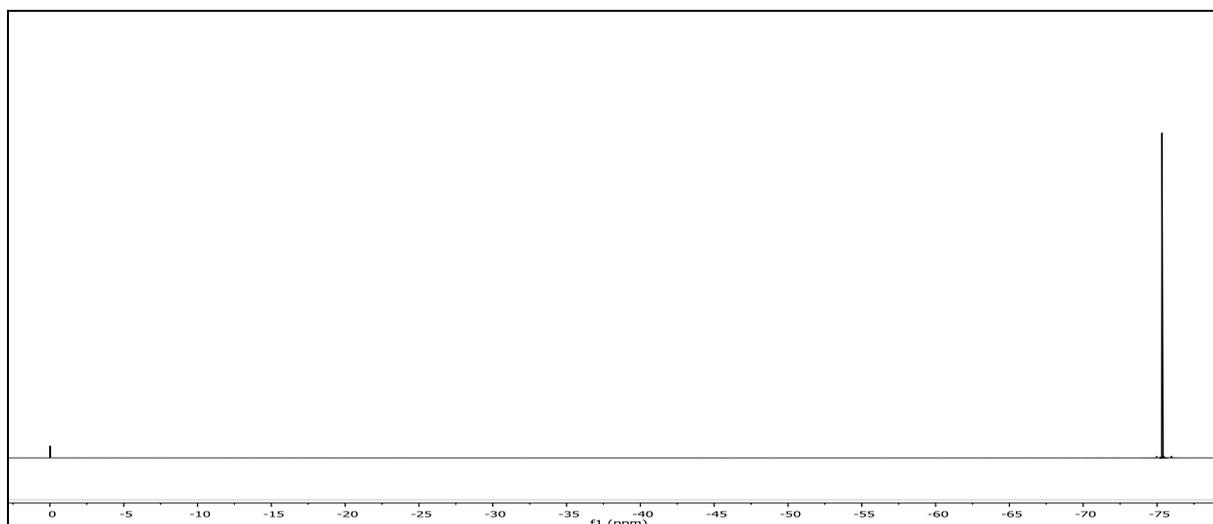


Abb. 404: $^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3) von **DM-NB_F**

$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -75.33$ (s, 3F) ppm.

6. Experimentalteil

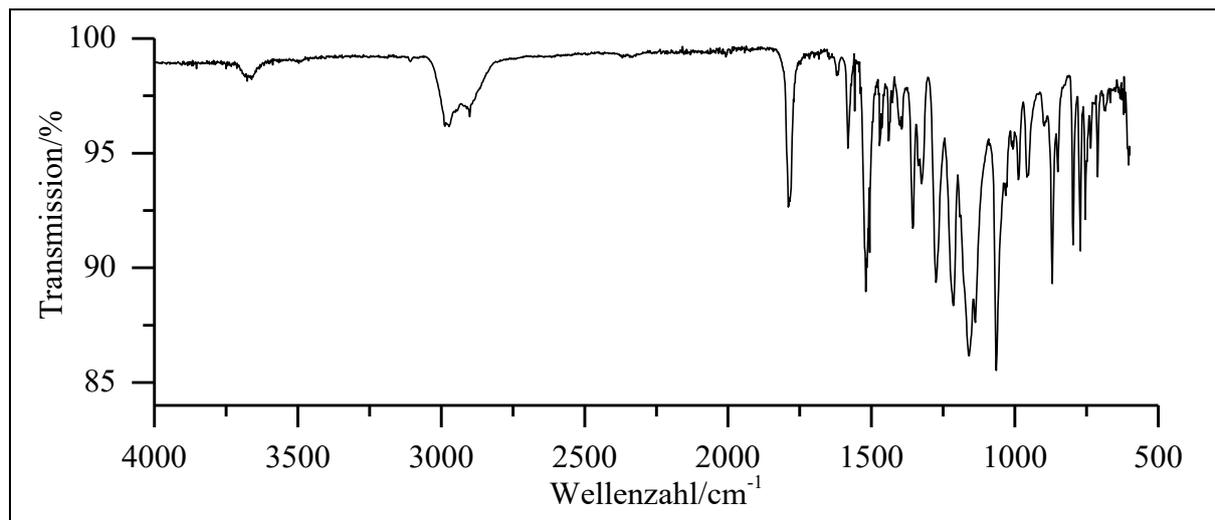


Abb. 405: ATR-IR-Spektrum von **DM-NB_F**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2972 und 2901 (-C-H-Valenz), 1790 (-C=O-Valenz), 1520 und 1356 (-NO₂-Valenz), 1506 (Ringschwingung), 1275, 1215, 1159, 1138 und 1065 (-C-O-C- und -C-F-Valenz), 870, 797, 772 und 754 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

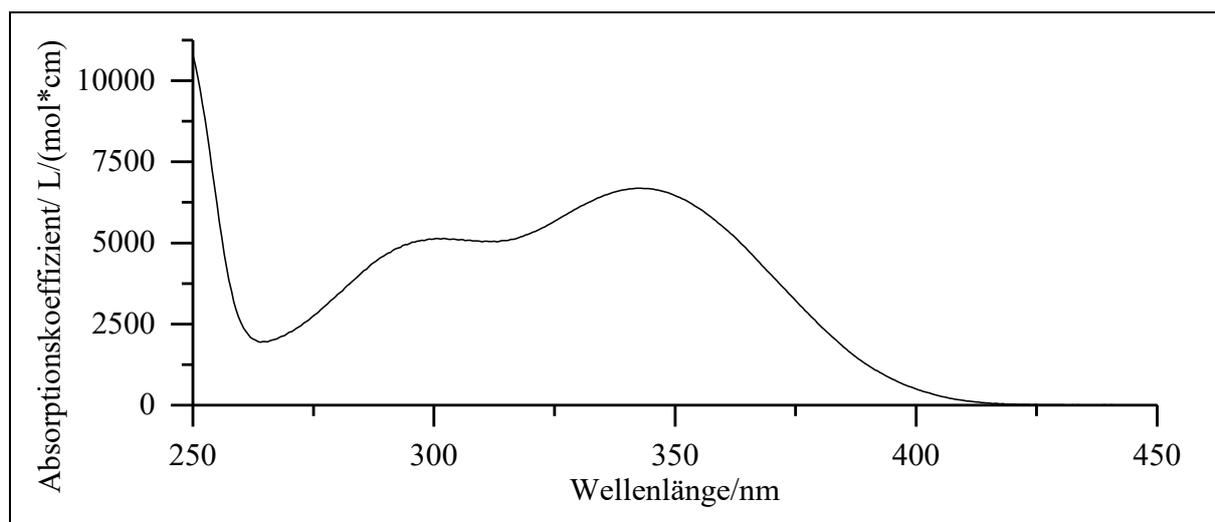
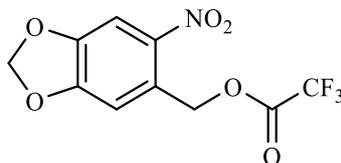


Abb. 406: Absorptionsspektrum von **DM-NB_F** in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[L/(mol*cm)]) = 302 (5140), 342.5 (6690) nm.

Massenspektrum: (EI, Pt: 100 °C): m/z (%): 310 (13) [M+1]⁺, 309 (100) [M]⁺, 292 (17), 264 (24), 196 (42) [M-Trifluoracetat]⁺, 195 (27), 180 (12), 179 (11), 167 (9), 166 (21), 165 (23), 164 (24), 152 (13), 151 (18), 150 (26), 139 (11), 138 (30), 137 (11), 136 (55), 135 (9), 125 (11), 123 (14), 109 (15), 108 (17), 107 (11), 95 (16), 93 (9), 92 (12), 79 (8), 77 (13), 69 (23).

Versuch 70:**Darstellung von (4,5-Methylenbisoxo-2-nitrobenzyl)-2,2,2-trifluoracetat (MB-NB_F)**

Die Synthese erfolgt analog zu **VDM-NB_F**. Hier werden 0.50 g (2.01 mmol) (4,5-Methylenbisoxo-benzyl)-2,2,2-trifluoracetat (**67**) verwendet. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 20 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigte organische Phase wird dreimal mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit 15 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Danach wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten. Das Produkt sollte aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit unter Feuchtigkeitsausschluss bei 4 °C gelagert werden.

Ausbeute: 0.38 g (1.30 mmol), 64 %
M (C₁₀H₆F₃NO₆) = 293.15 g/mol

Schmelzpunkt: 79 °C

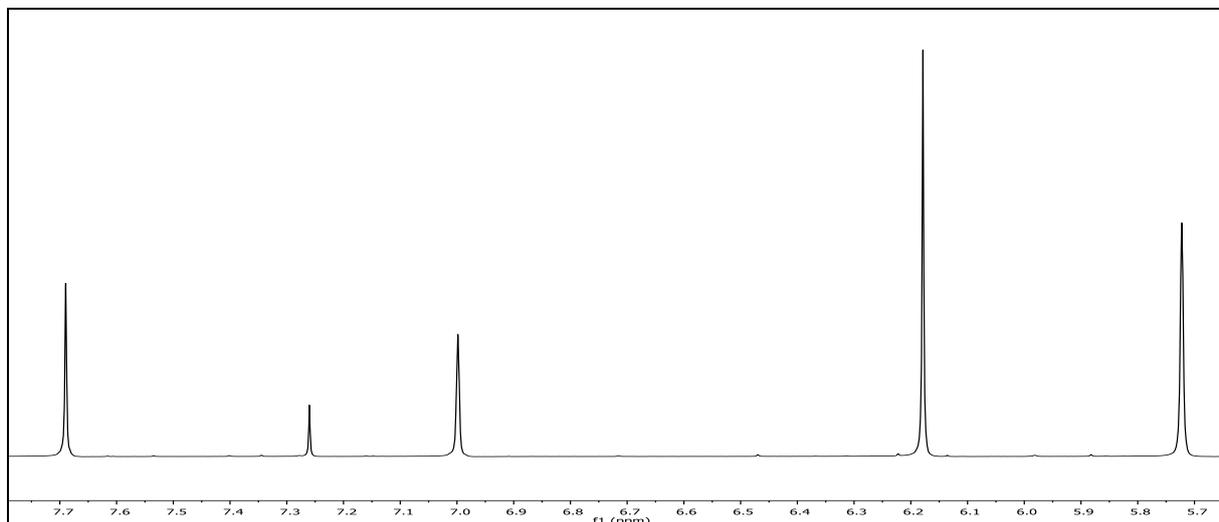


Abb. 407: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von **MB-NB_F**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.69 (s, 1H, 3-H), 7.00 (s, 1H, 6-H), 6.18 (s, 2H, 10H), 5.72 (s, 2H, 7H) ppm.

6. Experimentalteil

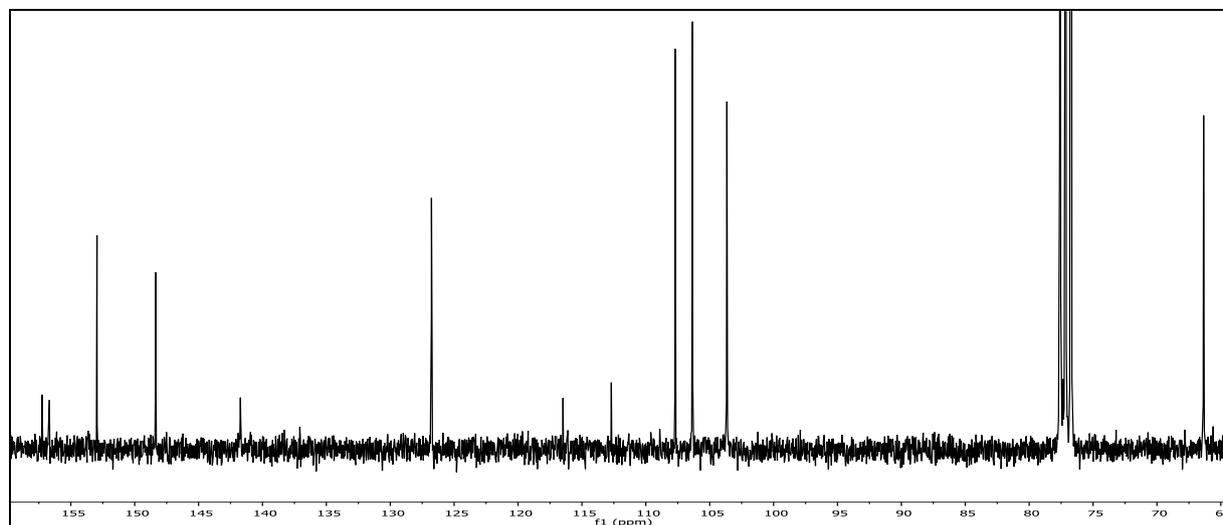
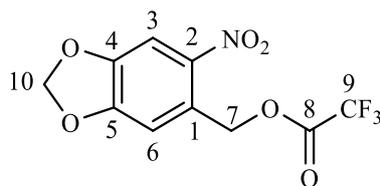


Abb. 408: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von MB-NBF

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.96$ (d, $^2J_{\text{CF}} = 42.9$ Hz, 8-C), 152.95 (4-C), 148.36 (5-C), 141.73 (2-C), 126.77 (1-C), 114.59 (d, $^1J_{\text{CF}} = 285.6$ Hz, 9-C), 107.70 (6-C), 106.35 (3-C), 103.65 (10-C), 66.35 (7-C) ppm.

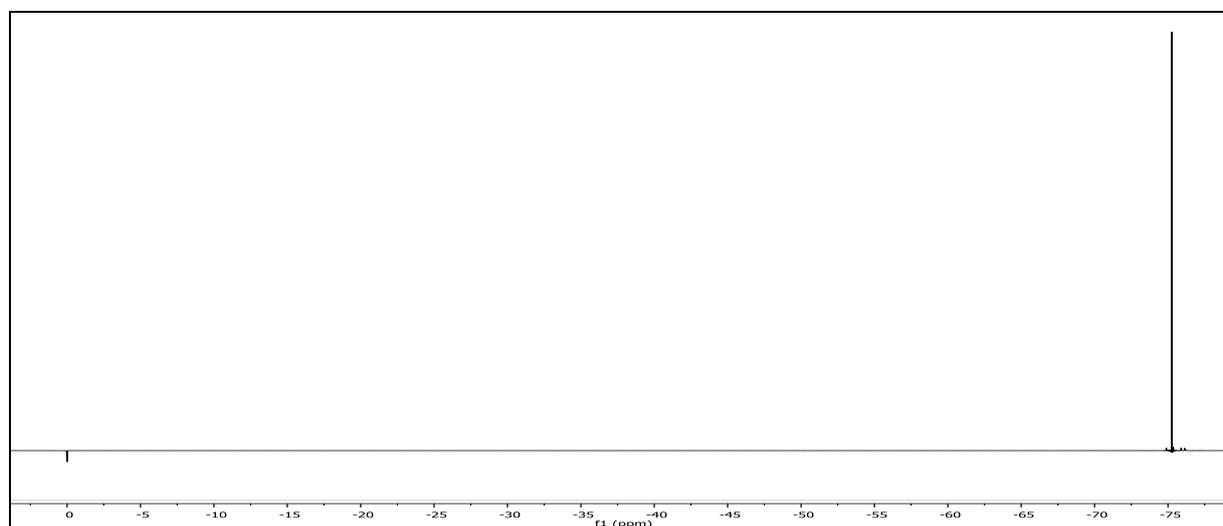


Abb. 409: $^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3) von MB-NBF

$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -75.26$ (s, 3F) ppm.

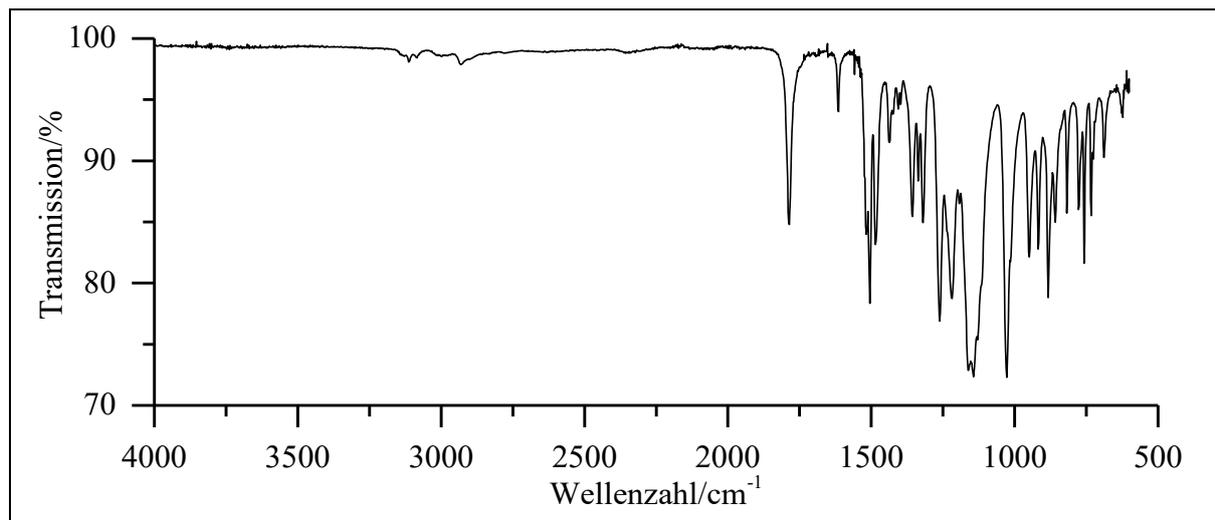


Abb. 410: ATR-IR-Spektrum von **MB-NB_F**

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3084 (=C-H-Valenz), 2930 (-C-H-Valenz), 1786 (-C=O-Valenz), 1614 und 1504 (Ringschwingung), 1485 (-CH₃-Deform.), 1518 und 1336 (-NO₂-Valenz), 1437 (-CH₂-Deform.), 1261, 1219, 1144 (-C-O-C-Valenz und -C-F-Valenz) und 1028 (-C-O-C-Valenz), 949, 883 und 758 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

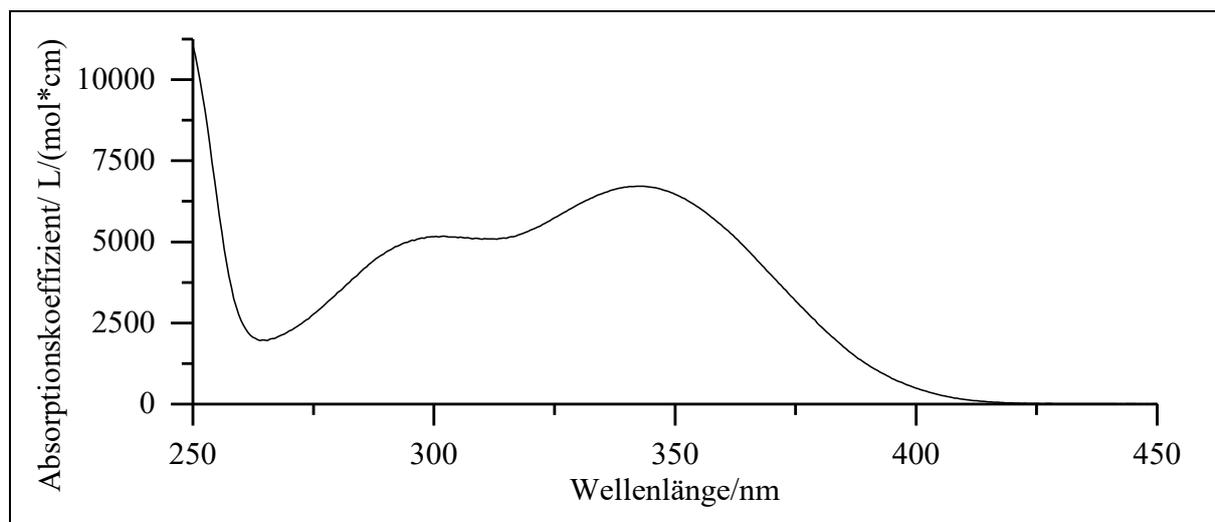


Abb. 411: Absorptionsspektrum von **MB-NB_F** in Acetonitril

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 302 (5180), 342.5 (6720) nm.

Massenspektrum: (EI, Pt.: 140 °C): m/z (%): 294 (13) [M+1]⁺, 293 (100) [M]⁺, 276 (11), 248 (22) [M-NO₂]⁺, 181 (11), 180 (60) [M-Trifluoracetat]⁺, 179 (38), 177 (11), 165 (16), 164 (20), 163 (17), 152 (14), 151 (14), 150 (38), 149 (66), 148 (11), 136 (18), 135 (40), 134 (27), 123 (25), 122 (35), 121 (43), 120 (12), 119 (10), 106 (12), 105 (9), 92 (9), 79 (13), 78 (11), 77 (14), 76 (21), 75 (11), 69 (41), 65 (8), 63 (12), 53 (12), 52 (11), 51 (9), 50 (16).

Literatur

- [1] J. H. Kaplan, B. Forbush, J. F. Hoffman, Rapid Photolytic Release of Adenosine 5'-Triphosphate from a Protected Analog - Utilization by Na-K Pump of Human Red Blood-Cell Ghosts, *Biochemistry* **1978**, *17*, 1929.
- [2] J. H. Kaplan, A. P. Somlyo, Flash-Photolysis of Caged Compounds - New Tools for Cellular Physiology, *Trends Neurosci.* **1989**, *12*, 54.
- [3] J. E. T. Corrie, Y. Katayama, G. P. Reid, M. Anson, D. R. Trentham, The Development and Application of Photosensitive Caged Compounds to Aid Time-Resolved Structure Determination of Macromolecules, *Philos T R Soc A* **1992**, *340*, 233.
- [4] A. M. Gurney, Photolabile Calcium Buffers to Selectively Activate Calcium-dependent Processes, *Cellular Neurobiology. A Practical Approach* **1991**, 153.
- [5] A. M. Gurney, H. A. Lester, Light-flash Physiology with Synthetic Photosensitive Compounds, *Physiol. Rev* **1987**, *67*, 583.
- [6] L. Niu, G. P. Hess, An Acetylcholine-Receptor Regulatory Site in Bc3h1 Cells - Characterized by Laser-Pulse Photolysis in the Microsecond-to-Millisecond Time Region, *Biochemistry* **1993**, *32*, 3833.
- [7] G. Dorman, G. D. Prestwich, Using Photolabile Ligands in Drug Discovery and Development, *Trends Biotechnol.* **2000**, *18*, 64.
- [8] G. Ciamician, P. Silber, Chemische Lichtwirkungen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1901**, *34*, 1530.
- [9] J. Engels, R. Reidys, Synthesis and Application of Photolabile Guanosine "3',5'-Phosphoric-O-Nitrobenzylester, *Experientia* **1978**, *34*, 14.
- [10] J. Engels, E. J. Schlaeger, Synthesis, Structure and Reactivity of Adenosine Cyclic 3',5'-Phosphate Benzyl Triesters, *J. Med. Chem.* **1977**, *20*, 907.
- [11] J. A. Barltrop, P. Schofield, Photosensitive Protecting Groups, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 697.
-

- [12] A. Ajayaghosh, V. R. Pillai, 2'-Nitrobenzhydryl polystyrene Resin: A New Photosensitive Polymeric Support for Peptide Synthesis, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5714.
- [13] V. R. Pillai, Photoremovable Protecting Groups in Organic Synthesis, *Synthesis* **1980**, *1980*, 1.
- [14] R. Merrifield, G. Barany, W. Cosand, M. Engelhard, S. Mojssov, in *Proc. Am. Pept. Symp.*, *5th*, **1977**, pp. 488.
- [15] M. Kasha, Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
- [16] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie, Vol. 4*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [17] T. Schmierer, F. Bley, K. Schaper, P. Gilch, The Early Processes in the Photochemistry of *o*-Nitrobenzyl acetate, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2011**, *217*, 363.
- [18] D. Gravel, R. Giasson, D. Blanchet, R. W. Yip, D. K. Sharma, Photochemistry of the *o*-Nitrobenzyl System in Solution - Effects of O-H Distance and Geometrical Constraint on the Hydrogen Transfer Mechanism in the Excited-State, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1193.
- [19] F. Bley, K. Schaper, H. Görner, Photoprocesses of Molecules with 2-Nitrobenzyl Protecting Groups and Caged Organic Acids, *Photochem. Photobiol.* **2008**, *84*, 162.
- [20] M. Schwörer, J. Wirz, Photochemical Reaction Mechanisms of 2-Nitrobenzyl Compounds in Solution, I. 2-Nitrotoluene: Thermodynamic and Kinetic Parameters of the *aci*-Nitro Tautomer, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1441.
- [21] S. Jung, Strategien zum Design von bathochrom absorbierenden Caged Compounds, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2015**.
- [22] T. Lechner, Diverse Strategien zu effizienten bathochrom absorbierenden photolabilen Schutzgruppen-Synthese und photophysikalische Charakterisierung, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2012**.
- [23] D. Maydt, Photochemie und Photophysik ausgewählter Modellverbindungen: Synthese und Charakterisierung, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2009**.
- [24] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [25] F. Book, Synthese und Photochemie von wasserlöslichen caged Compounds, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2017**.
-

-
- [26] I. Aujard, C. Benbrahim, M. Gouget, O. Ruel, J. B. Baudin, P. Neveu, L. Jullien, *o*-Nitrobenzyl Photolabile Protecting Groups with Red-Shifted Absorption: Syntheses and Uncaging Cross-Sections for One- and Two-Photon Excitation, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6865.
- [27] T. Schmierer, S. Laimgruber, K. Haiser, K. Kiewisch, J. Neugebauer, P. Gilch, Femtosecond Spectroscopy on the Photochemistry of *o*-Nitrotoluene, *PCCP* **2010**, *12*, 15653.
- [28] B. Bier, Optische Schalter und Fluoreszenzsonden-Design, Synthese und Untersuchung von neuen Werkzeugen für biophysikalische und medizinische Studien, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2012**.
- [29] K. Schaper, M. Etinski, T. Fleig, Theoretical Investigation of the Excited States of 2-Nitrobenzyl and 4, 5-Methylenedioxy-2-nitrobenzyl Caging Groups, *Photochem. Photobiol.* **2009**, *85*, 1075.
- [30] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Universitysciencebooks, **1991**.
- [31] C. W. Spangler, Thermal [1, j] Sigmatropic Rearrangements, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 187.
- [32] S. McLean, C. Webster, R. Rutherford, Kinetic Isotope Effect for the Thermally-induced Migration of Hydrogen in Cyclopentadienes, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 1555.
- [33] G. R. Shelton, D. A. Hrovat, W. T. Borden, Tunneling in the 1,5-Hydrogen Shift Reactions of 1,3-Cyclopentadiene and 5-Methyl-1,3-Cyclopentadiene, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 164.
- [34] W. R. Roth, J. König, Wasserstoffverschiebungen, IV. Kinetischer Isotopeneffekt der 1.5-Wasserstoffverschiebung im *cis*-Pentadien-(1.3), *Eur. J. Org. Chem.* **1966**, 699, 24.
- [35] T. Šolomek, C. G. Bochet, T. Bally, The Primary Steps in Excited-State Hydrogen Transfer: The Phototautomerization of *o*-Nitrobenzyl Derivatives, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8062.
- [36] A. Blanc, C. G. Bochet, Isotope Effects in Photochemistry: Application to Chromatic Orthogonality, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2649.
- [37] P. Siegfeld, Synthese und Charakterisierung von alpha-carboxylierten *o*-Nitrobenzyl-Derivaten, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2015**.
- [38] F. Bley, Design, Synthese und Untersuchung von *o*-Nitrobenzylsystemen mit gesteigerter Bathochromie und Hydrophilie, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2005**.
-

- [39] A. Blanc, C. G. Bochet, Isotope Effects in Photochemistry. 1. *o*-Nitrobenzyl Alcohol Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7174.
- [40] E. Hafizoglu, Synthese und Charakterisierung von photochemisch aktiven Bichromophoren, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2014**.
- [41] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, **2011**.
- [42] E. Riguet, C. G. Bochet, New Safety-catch Photolabile Protecting Group, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5453.
- [43] A. Blanc, C. G. Bochet, Isotope Effects in Photochemistry: Application to Chromatic Orthogonality, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2649.
- [44] C. G. Bochet, Photolabile Protecting Groups and Linkers, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2002**, 125.
- [45] H. G. O. Becker, *Organikum, Vol. 20*, Johann Ambrosius Barth, Paderborn, **1996**.
- [46] J. C. Miegel, Untersuchungen zum Einfluss der Ringsubstituenten auf die Photolyse von *o*-Nitrobenzylacetaten und *o*-Nitrobenzyltrifluoracetaten, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2017**.
- [47] E. Hafizoglu, Auf dem Weg zu wasserlöslichen bathochrom absorbierenden Caged Compounds, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2012**.
- [48] R. Franz, Beiträge zur Synthese von α -carboxylierten bathochrom absorbierenden photolabilen Schutzgruppen, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2015**.
- [49] M. Gorzka, Synthese und Untersuchung orthogonaler Schutzgruppen, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2014**.
- [50] P. Ullrich, Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Photolyse von *o*-Nitrobenzylverbindungen, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2015**.
- [51] A.-K. Wirtz, Synthesen und Untersuchung zur Photochemie von hydrophilen *o*-Nitrobenzyl-Derivaten, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2016**.
- [52] H. Kuhn, S. Braslavsky, R. Schmidt, Chemical Actinometry (IUPAC technical report), *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 2105.
-

-
- [53] E. S. Galbavy, K. Ram, C. Anastasio, 2-Nitrobenzaldehyde as a Chemical Actinometer for Solution and Ice Photochemistry, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2010**, *209*, 186.
- [54] M. George, J. Scaiano, Photochemistry of *o*-Nitrobenzaldehyde and Related Studies, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 492.
- [55] K. L. Willett, R. A. Hites, Chemical Actinometry: Using *o*-Nitrobenzaldehyde to Measure Lamp Intensity in Photochemical Experiments, *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 900.
- [56] Y. V. Il'ichev, M. A. Schwörer, J. Wirz, Photochemical Reaction Mechanisms of 2-Nitrobenzyl Compounds: Methyl ethers and Caged ATP, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4581.
- [57] Y. V. Il'ichev, J. Wirz, Rearrangements of 2-Nitrobenzyl Compounds. 1. Potential Energy Surface of 2-Nitrotoluene and Its Isomers Explored With Ab Initio and Density Functional Theory Methods, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7856.
- [58] R. P. Bell, The Theory of Reactions Involving Proton Transfers, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1936**, *154*, 414.
- [59] M. Evans, M. Polanyi, Inertia and Driving Force of Chemical Reactions, *Transactions of the Faraday Society* **1938**, *34*, 11.
- [60] H. Kotaka, G.-i. Konishi, K. Mizuno, Synthesis and Photoluminescence Properties of π -Extended Fluorene Derivatives: The First Example of a Fluorescent Solvatochromic Nitro-group-containing Dye with a High Fluorescence Quantum Yield, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 181.
- [61] S. Hachiya, K. Asai, G.-i. Konishi, Unique Solvent-dependent Fluorescence of Nitro-group-containing Naphthalene Derivatives with Weak Donor–strong Acceptor System, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1839.
- [62] T. Furuta, S. S.-H. Wang, J. L. Dantzker, T. M. Dore, W. J. Bybee, E. M. Callaway, W. Denk, R. Y. Tsien, Brominated 7-hydroxycoumarin-4-ylmethyls: photolabile protecting groups with biologically useful cross-sections for two photon photolysis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 1193.
- [63] S. Adams, J. Kao, R. Tsien, Biologically Useful Chelators That Take up Ca^{2+} Upon Illumination, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7957.
- [64] E. J. Cueto Díaz, S. b. Picard, V. Chevasson, J. Daniel, V. Hugues, O. Mongin, E. Genin, M. Blanchard-Desce, Cooperative Dyads for Two-Photon Uncaging, *Org. Lett.* **2014**, *17*, 102.
- [65] P. C. Sadek, *The HPLC, Solvent Guide, Vol. 2*, John Wiley and Sons, New York, **2002**.
-

- [66] A. G. Russell, M.-E. Ragoussi, R. Ramalho, C. W. Wharton, D. Carteau, D. M. Bassani, J. S. Snaith, α -Carboxy-6-nitroveratryl: A Photolabile Protecting Group for Carboxylic acids, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4648.
- [67] C. G. Bochet, Orthogonal Photolysis of Protecting Groups, *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 2071.
- [68] M. Kasha, Characterization of electronic transitions in complex molecules, *Faraday Discuss.* **1950**, *9*, 14.
- [69] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie, Vol. 4*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [70] J.-F. Ireland, P. Wyatt, in *Adv. Phys. Org. Chem.*, Vol. 12, Elsevier, **1976**, pp. 131.
- [71] N. Ghoneim, A. Monbelli, D. Pilloud, P. Suppan, Photochemical Reactivity of para-Aminobenzophenone in Polar and Non-polar Solvents, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *94*, 145.
- [72] K. G. Casey, Y. Onganer, E. L. Quitevis, Effect of Solvent Polarity on Non-radiative Processes in Xanthene Dyes: The Acid Form of Rhodamine B in Nitrile Solvents, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1992**, *64*, 307.
- [73] K. G. Casey, E. L. Quitevis, Effect of solvent polarity on nonradiative processes in xanthene dyes: Rhodamine B in normal alcohols, *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 6590.
- [74] Y. Onganer, E. L. Quitevis, Effect of Solvent on Nonradiative Processes in Xanthene Dyes: Pyronin B in Alcohols and Alcohol-Water Mixtures, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7996.
- [75] H. Kauffmann, Kombinierte Auxochrome, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1921**, *54*, 795.
- [76] H. Kauffmann, W. Kugel, Verteilungssatz der Auxochrome bei Azoverbindungen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1911**, *44*, 2386.
- [77] K. Kokkinos, R. Wizinger, Über den Verteilungssatz der Auxochrome bei Azokörpern, I. Di- und Tetramethoxy-xobenzole, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 330.
- [78] P. G. Wuts, T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [79] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, Extension of the Self-consistent Spectrophotometric Basicity Scale in Acetonitrile to a

-
- Full Span of 28 pK_a Units: Unification of Different Basicity Scales, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019.
- [80] J. March, M. B. Smith, *March's Advanced Organic Chemistry; Reactions, Mechanism and Structure*, 6th ed., Wiley-Interscience, New Jersey, **2007**.
- [81] N. G. Gaylord, D. J. Kay, Complex Metal Hydride Reactions. I. Lithium Aluminum Hydride Reduction of Heterocyclic Nuclei, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2167.
- [82] C. Hansch, A. Leo, R. Taft, A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
- [83] M. Kolthoff, P. J. Elving, E. Sandell, *Treatise on Analytical Chemistry, The Interscience Encyclopedia* **1959**, *1*.
- [84] E. A. Braude, F. C. Nachod, W. D. Phillips, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, New York, **1955**.
- [85] J. Dippy, FJ; Hughes, SRC; Rozanski, A, *J. Chem. Soc* **1959**, 2492.
- [86] H. Hall Jr, Correlation of the Base Strengths of Amines, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5441.
- [87] D. J. Heldebrant, P. K. Koech, J. E. Rainbolt, F. Zheng, T. Smurthwaite, C. J. Freeman, M. Oss, I. Leito, Performance of Single-Component CO₂-binding Organic Liquids (CO₂BOLs) for Post Combustion CO₂ Capture, *Chem. Eng. J.* **2011**, *171*, 794.
- [88] C. K. Hancock, R. A. Brown, J. P. Idoux, Correlation of the Electronic Spectra and Acidity of 5-Substituted 2-Nitroanilines with Structure, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1947.
- [89] J. P. Idoux, C. K. Hancock, Structure-acidity and Structure-electronic Spectra Studies of Some Substituted Nitroanilines, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3498.
- [90] M. J. Gdovin, N. Kadri, L. Rios, S. Holliday, Z. Jordan, in *Semin. Cancer Biol.*, Elsevier, **2017**.
- [91] E. Raamat, K. Kaupmees, G. Ovsjannikov, A. Trummal, A. Kütt, J. Saame, I. Koppel, I. Kaljurand, L. Lipping, T. Rodima, Acidities of Strong Neutral Brønsted acids in Different Media, *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 162.
- [92] W. Ewig, Über die Wirkung des Fluors auf den Zellstoffwechsel, *J. Mol. Med.* **1929**, *8*, 839.
- [93] C. Miller, M. M. White, A Voltage-dependent Chloride Conductance Channel From Torpedo Electropax Membrane, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1980**, *341*, 534.
-

- [94] T. Grummt, R. Pfeil, Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM), *Umweltbundesamt*, **2017**.
- [95] IFA, Institut für Arbeitsschutz der deutschen gesetzlichen Unfallversicherung, **2017**.
- [96] F. G. Bordwell, Equilibrium Acidities in Dimethyl Sulfoxide Solution, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456.
- [97] A. I. Vogel, J. Leicester, W. A. Macey, n-Hexyl Fluoride, *Organic Syntheses* **1956**, 40.
- [98] D. P. Cox, J. Terpinski, W. Lawrynowicz, " Anhydrous" Tetrabutylammonium fluoride: A Mild but Highly Efficient Source of Nucleophilic Fluoride ion, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3216.
- [99] D. Albanese, D. Landini, M. Penso, Hydrated Tetrabutylammonium fluoride as a Powerful Nucleophilic Fluorinating Agent, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9587.
- [100] S. Dermiek, Y. Sasson, Darstellung von primären Alkylfluoriden unter Einsatz der Phasen Transfer Katalyse, *J. Fluorine Chem.* **1983**, *22*, 431.
- [101] C. T. Hoang, F. Bouillere, S. Johannesen, A. Zulauf, C. Panel, A. Pouilhes, D. Gori, V. Alezra, C. Kouklovsky, Amino Acid Homologation by the Blaise Reaction: A New Entry into Nitrogen Heterocycles, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4177.
- [102] L. Birkofer, R. Brune, Über den Oxydativen Abbau von β -Aminosäuren, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1957**, *90*, 2536.
- [103] B. A. Czeskis, Syntheses of Two Isotopically Labeled CB1 Receptor Antagonists, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **2012**, *55*, 171.
- [104] K. Sander, T. Kottke, Y. Tanrikulu, E. Proschak, L. Weizel, E. H. Schneider, R. Seifert, G. Schneider, H. Stark, 2,4-Diaminopyrimidines as Histamine H₄ Receptor Ligands - Scaffold Optimization and Pharmacological Characterization, *Biorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 7186.
- [105] B. G. Wang, S. C. Yu, X. Y. Chai, Y. Z. Yan, H. G. Hu, Q. Y. Wu, Design Synthesis and Biological Evaluation of 3-Substituted Triazole Derivatives, *Chin. Chem. Lett.* **2011**, *22*, 519.
- [106] D. Senapati, P. K. Das, Photodissociation of o-C₆H₄I (CH₂Cl) in the Near Ultraviolet: A Case of Photoselective C–I Bond Dissociation, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 450.
- [107] M. J. Gdovin, N. Kadri, L. Rios, S. Holliday, Z. Jordan, in *Seminars in cancer biology*, Vol. 43, Elsevier, **2017**, pp. 147.
-

-
- [108] R. Moriarty, R. Reardon, The Direct and Photosensitized Decomposition of Alkyl azides, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1379.
- [109] N. Gritsan, M. Platz, *Photochemistry of Azides: the Azide/Nitrene Interface*, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, **2010**.
- [110] E. P. Kyba, R. A. Abramovitch, Photolysis of Alkyl azides. Evidence for a Nonnitrene Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 735.
- [111] A. Primo, M. Puche, O. D. Pavel, B. Cojocaru, A. Tirsoaga, V. Parvulescu, H. García, Graphene oxide as a Metal-free Catalyst for Oxidation of Primary Amines to Nitriles by Hypochlorite, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1839.
- [112] B. Kang, Z. Fu, S. H. Hong, Ruthenium-catalyzed Redox-neutral and Single-Step Amide Synthesis from Alcohol and Nitrile With Complete Atom Economy, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11704.
- [113] J. H. Lee, S. Gupta, W. Jeong, Y. H. Rhee, J. Park, Characterization and Utility of *N*-Unsubstituted Imines Synthesized from Alkyl Azides by Ruthenium Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10851.
- [114] W. Boszczyk, T. Latowski, Photochemical Reactions of Primary Aromatic Amines with Chloromethanes in Solution. II. The Products and Mechanisms of Partial Reactions of Aniline in Tetrachloromethane, Chloroform and Dichloromethane, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1989**, *44*, 1589.
- [115] S.-i. Nishimoto, H. Tada, T. Kagiya, The Zinc tetraphenylporphin-sensitized Photoredox Reaction Between *N*-Phenylglycine and *p*-Benzoquinone in Polar Solvents, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1983**, 873.
- [116] V. K. Aggarwal, A. Mereu, Amidine-promoted Addition of Chloroform to Carbonyl Compounds, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7211.
- [117] P. A. Koutentis, M. Koyioni, S. S. Michaelidou, Synthesis of [(4-Chloro-5H-1, 2, 3-dithiazol-5-ylidene) amino] azines, *Molecules* **2011**, *16*, 8992.
- [118] E. A. Symons, M. J. Clermont, Hydrogen Isotope Exchange Between Fluoroform (CF₃H) and water. 1. Catalysis by Hydroxide ion, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3127.
- [119] K. Kaupmees, A. Trummal, I. Leito, Basicities of Strong Bases in Water: A Computational Study, *Croat. Chem. Acta* **2014**, *87*, 385.
- [120] K. Butin, A. Kashin, I. Beletskaya, L. German, V. R. Polishchuk, Acidities of Some Fluorine Substituted C-H acids, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, 11.
-

- [121] B. Folléas, I. Marek, J.-F. Normant, L. Saint-Jalmes, Fluoroform: An Efficient Precursor for the Trifluoromethylation of Aldehydes, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 275.
- [122] Y. Chang, C. Cai, Sodium trifluoroacetate: An Efficient Precursor for the Trifluoromethylation of Aldehydes, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3161.
- [123] Y. Chang, C. Cai, Trifluoromethylation of Carbonyl Compounds with Sodium trifluoroacetate, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 937.
- [124] H. Bunte, Über äthylaldehydschwefligsaure Salze und die Einwirkung des schwefligsauren Natrons auf Äthylidenchlorür, *Eur. J. Org. Chem.* **1873**, *170*, 305.
- [125] T. J. Johnson, R. A. Jones, The Chemistry of Terpenes—VII: Characterisation of the Bisulphite Adducts of α , β -Unsaturated Aldehydes by NMR Spectroscopy, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 547.
- [126] E. Fischer, A. Speier, Darstellung der Ester, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1895**, *28*, 3252.
- [127] C. Hamdouchi, C. Sanchez-Martinez, J. Gruber, M. del Prado, J. Lopez, A. Rubio, B. A. Heinz, Imidazo [1, 2-b] Pyridazines, Novel Nucleus with Potent and Broad Spectrum Activity against Human Picornaviruses: Design, Synthesis, and Biological Evaluation, *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 4333.
- [128] A. R. Battersby, C. J. Fookes, M. J. Meegan, E. McDonald, H. K. Wurziger, Biosynthesis of Porphyrins and Related Macrocycles. Part 16. Proof That the Single Intramolecular Rearrangement Leading to Natural Porphyrins (type-III) Occurs at the Tetrapyrrole Level, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2786.
- [129] M. Ochiai, M. Kunishima, S. Tani, Y. Nagao, Generation of beta-(Phenylsulfonyl) alkylidene] carbenes From Hypervalent Alkenyl- and Alkynyliodonium tetrafluoroborates and Synthesis of 1-(Phenylsulfonyl) cyclopentenes, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3135.
- [130] W. H. Saunders Jr, T. A. Ashe, Mechanisms of Elimination Reactions. XII. Hydrogen Isotope Effects and the Nature of the Transition State in Eliminations From Alicyclic Quaternary Ammonium Salts, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4473.
- [131] K. B. Wiberg, L. H. Slauch, The Deuterium Isotope Effect in the Side Chain Halogenation of Toluene, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3033.
- [132] J. D. Laposa, E. Lim, R. Kellogg, Radiationless Transitions and Deuterium Effect on Fluorescence Lifetimes of Some Aromatic Hydrocarbons, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3025.
- [133] G. W. Robinson, R. P. Frosch, Theory of Electronic Energy Relaxation in the Solid Phase, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1962.
-

-
- [134] M. Wright, R. Frosch, G. Robinson, Phosphorescence Lifetime of Benzene. An Intermolecular Heavy-Atom Effect, a Deuterium Effect, and a Temperature Effect, *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 934.
- [135] J. Saltiel, A. S. Waller, D. F. Sears Jr, C. Z. Garrett, Fluorescence Quantum Yields of Trans-Stilbene-d₀ and -d₂ in n-Hexane and n-Tetradecane: Medium and Deuterium Isotope Effects on Decay Processes, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2516.
- [136] A. Knight, B. Selinger, Deuterium Isotope Effect on the Fluorescence Lifetime of Azulene, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 12, 419.
- [137] R. G. Miller, E. K. Lee, Deuterium Isotope Effect on Single Vibronic Level Photochemistry of Formaldehyde A, (¹A₂): Fluorescence Quantum Yields, Radiative and Non-radiative Transitions, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 41, 52.
- [138] J. Laposa, V. Morrison, Fluorescence Lifetimes of Benzyl and Deuterium-substituted Benzyl radicals, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 28, 270.
- [139] E. Reichmanis, B. Smith, R. Gooden, *O*-Nitrobenzyl Photochemistry: Solution vs. Solid-state Behavior, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1985**, 23, 1.
- [140] C. F. Melius, M. E. Colvin, N. M. Marinov, W. J. Pit, S. M. Senkan, in *Symposium (International) on Combustion, Vol. 26*, Elsevier, **1996**, pp. 685.
- [141] S. McLean, P. Haynes, Substitution in the Cyclopentadienide anion Series: Methylation of the Cyclopentadienide and Methylcyclopentadienide anions, *Tetrahedron* **1965**, 21, 2313.
- [142] P. J. Kropp, H. G. Fravel Jr, T. R. Fields, Photochemistry of Alkenes. V.[1, 3]-Sigmatropic hydrogen Shifts, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 840.
- [143] B. Braida, V. Prana, P. C. Hiberty, The Physical Origin of Saytzeff's Rule, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5724.
- [144] J. F. Cameron, J. M. Frechet, Photogeneration of Organic Bases from *o*-Nitrobenzyl-Derived Carbamates, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4303.
- [145] F. Allen, D. Watson, L. Brammer, A. Orpen, R. Taylor, in *International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables*, Springer, **2006**, pp. 790.
- [146] M. d. G. Nascimento, S. P. Zanotto, M. Scremin, M. C. Rezende, Carboxylic Acids Supported on Silica: A Smooth Acylating Agent for Alcohols, *Synth. Commun.* **1996**, 26, 2715.
-

- [147] A. T. Proudfoot, S. M. Bradberry, J. A. Vale, Sodium fluoroacetate Poisoning, *Toxicol. Rev.* **2006**, *25*, 213.
- [148] J. C. Ward, Rodent control with 1080, ANTU, and Other War-developed Toxic Agents, *Am. J. Public Health Nations Health* **1946**, *36*, 1427.
- [149] E. Michelakis, S. Archer, Google Patents, **2013**.
- [150] B. Bier, Design, Synthese und Untersuchung von neuen Werkzeugen für biophysikalische und medizinische Studien, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2011**.
- [151] L. Gavara, T. Boisse, J. P. Henichart, A. Daich, B. Rigo, P. Gautret, Toward New Camptothecins. Part 6: Synthesis of Crucial Ketones and Their Use in Friedlander Reaction, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7544.
- [152] G. M. Robinson, XXX.—A Reaction of Homopiperonyl and of Homoveratryl alcohols, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1915**, *107*, 267.
- [153] S. Kirsten, Beiträge zur Synthese von Linker-modifizierten Sensibilisatoren, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2011**.
- [154] E. Hafizoglu, Auf dem Weg zu wasserlöslichen bathochrom absorbierenden *Caged Compounds*, *Diplomarbeit*, Heinrich Heine Universität (Düsseldorf), **2012**.
- [155] I. A. Shaikh, F. Johnson, A. P. Grollman, Streptonigrin. 1. Structure-activity Relationships Among Simple Bicyclic Analogs. Rate Dependence of DNA Degradation on Quinone Reduction Potential, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 1329.
- [156] L. Rubenstein, Substitution in Derivatives of Quinol ethers, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1925**, *127*, 1998.
- [157] F. Hrabák, V. Hynková, H. Pivcová, 3- and 4-Dimethylaminobenzyl acrylate and Methacrylate and Their Polymers, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* **1978**, *179*, 2593.
- [158] R. Grice, L. Owen, Cytotoxic Compounds. Part IV. Substituted benzyl halides, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1963**, 1947.
- [159] D. McLeod, J. McNulty, Mild Chemical and Biological Synthesis of Donor–Acceptor Flanked Reporter Stilbenes: Demonstration of a Physiological Wittig Olefination Reaction, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 6127.
- [160] G. Bennett, B. Jones, Velocities of Reaction of Substituted Benzyl chlorides in Two Reactions of Opposed Polar Types, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1935**, 1815.
-

-
- [161] H. Cassebaum, K. Sieber, K. Dierbach, Über die Seitenkettenhalogenierung des *o*-Nitrotoluols, *Zeitschrift für Chemie* **1969**, 9, 340.
- [162] G. H. Daub, R. N. Castle, The Synthesis of Some Substituted Benzyl Iodides, *J. Org. Chem.* **1954**, 19, 1571.
- [163] S. Boitsov, J. Songstad, K. W. Törnroos, (n-Nitrophenyl) acetonitrile, with n= 2, 3 and 4, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, 58, o528.
- [164] C. Grob, O. Weissbach, Zur Herstellung von Oxindol-Derivaten aus *o*-Chlornitrobenzolen und Cyanessigsäure-bzw. Malonsäure-estern, *Helv. Chim. Acta* **1961**, 44, 1748.
- [165] P. Appel, Beiträge zur Synthese eines Systems chromatisch orthogonaler Schutzgruppen, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2012**.
- [166] M. Su, J. Wang, X. Tang, Photocaging Strategy for Functionalisation of Oligonucleotides and Its applications for Oligonucleotide Labelling and Cyclisation, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9628.
- [167] A. Ford-Moore, H. Rydon, The Preparation of *o*- and *p*-Nitroacetophenone, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1946**, 679.
- [168] W. Flitsch, P. Rußkamp, Studien zur Synthese der Mitomycine, 1. Synthese des Mitosan-Gerüsts durch intramolekulare Kondensation und Reformatskij-Reaktion, *Eur. J. Org. Chem.* **1985**, 1985, 1398.
- [169] Zhigang Yang, J. Zhou, Palladium-Catalyzed, Asymmetric Intermolecular Mizoroki-Heck Reaction of Benzylic Electrophiles using Phosphoramidites as Chiral Ligands, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (29), 11833.
-

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei den Personen bedanken, die mir zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Beim Herrn PD Dr. Klaus Schaper bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme in der Arbeitsgruppe, für die Vergabe des interessanten Themas und den interessanten Diskussionen zu den jeweiligen Versuchen und Untersuchungen. Dadurch war es mir möglich neues Wissen und Erkenntnisse zur Reaktivität und zur Handhabung von photolabilen Verbindungen anzueignen. Ebenfalls möchte ich mich für die unterhaltsamen Gespräche zu den vielzähligen Themengebieten bedanken.

Desweiteren geht mein Dank natürlich auch an Herrn Prof. Dr. T. J. J. Müller, den Zweitkorrektor der vorliegenden Arbeit. Außerdem möchte ich ihm an dieser Stelle für seine lehrreichen und ansprechenden Vorlesung während des Studiums danken.

Bei den aktuellen und ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppe Schaper möchte ich mich für die amüsanten Gespräche und der fachlichen Diskussionsbereitschaft bedanken. Hierbei werden mir unsere Kinoabende, Weihnachtsfeiern und insbesondere unsere Studienfahrt ins Stubaital mit den AK Ganter in Erinnerung bleiben. Dies gilt besonders für Swantje Holtmann, Frederike Book und Sebastian Spinnen. Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Bachelorstudentinnen Swantje Holtmann, Julia Miegel und Sarah Haller bedanken. Es war mir eine Freude euch zu betreuen und euch die Forschung im Labor näher zu bringen.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren bedanke ich mich bei Frau M. Beuer, der IR-Spektren bei Frau D. Koschel und der Massenspektren bei Herrn R. Bürgel.

Besonderen Dank gilt meiner Familie. Sie haben mich bei meinem Studium finanziell unterstützt und damit meine Promotion ermöglicht. In stressigeren Zeiten haben sie mir immer zur Seite gestanden und mir geistigen Beistand geleistet.

8. Danksagung

Besonderen Dank gilt meiner Partnerin Julia Miegel. Wir haben uns im AK Schaper kennengelernt und dies war eins der besten Dinge im meinem Leben. Ich bin froh, dass du mich unterstützt hast und danke für die aufmunternden Worte und Gesten zu den richtigen Zeiten. Ich freue mich, dass du dem Arbeitskreis erhalten bleibst und meine Forschung weiter fortführst.