

Photolabile 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen: Synthese, Charakterisierung und Photolyse



Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

M. Sc. Julia Claudia Siegfeld-Miegel

aus Wuppertal

Düsseldorf, November 2022

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: 18.01.2023

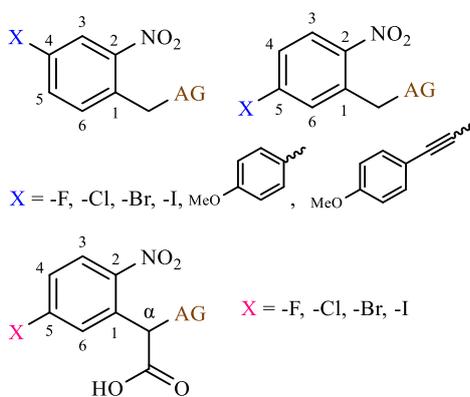
Hiermit versichere ich, dass ich die vorgelegte Arbeit selbständig durchgeführt und verfasst habe. Als Hilfsmittel wurden nur die angegebenen Quellen verwendet.

Düsseldorf, den _____

(Julia Siegfeld-Miegel)

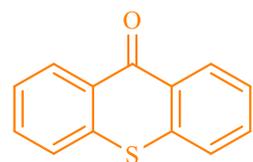
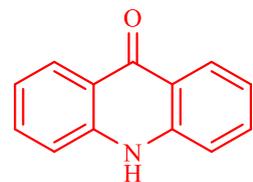
Kurzzusammenfassung

Photolabile Schutzgruppen stellen ein vielversprechendes und umfangreiches Instrument in Bezug auf biochemische und biophysikalische Untersuchungen dar. Charakteristisches Merkmal ist hierbei die sowohl örtlich als auch zeitlich gezielte Freisetzung einer geschützten Verbindung z.B. eines biologischen Wirkstoffes durch Wechselwirkung mit Licht. Diese Dissertation hat zum Inhalt sowohl den bestehenden Pool solcher Schutzgruppen auszubauen, als auch Untersuchungen zur gezielten Beeinflussung des Charakters sowie des photochemischen Abbaus anzustellen.



Dabei befasst sich die vorliegende Arbeit zunächst erfolgreich mit der Synthese und photochemischen Untersuchung von in Position 4 oder 5 halogenierter (2-Nitrobenzyl)-acetaten. Aufbauend darauf konnte eine Brücke hin zu metallorganischen Kopplungsreaktionen wie der Suzuki- oder der Sonogashira-Kupplung geschlagen werden. Dies ermöglicht den Zugang zu ausgedehnteren π -Systeme, was mit einer bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums in Verbindung gebracht werden konnte. Darüber hinaus wurde eine gezielte Steigerung der photolytischen Quantenausbeute durch zusätzliche α -Carboxylierung der 5-Halogen-2-nitrobenzyl-Derivate unternommen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird das photochemische Abbauverhalten der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe hinsichtlich einer möglichen Triplett-Sensibilisierung ihres photochemischen Abbaus in Gegenwart von **Acridonen** untersucht und mit entsprechenden Messungen in Gegenwart von **Thioxanthonen** verglichen. Aus bestehenden Arbeiten ist bekannt, dass eine Sensibilisierung durch Thioxanthere möglich ist. So hat sich gezeigt, dass auch Acridone als Sensibilisatoren genutzt werden können, wenn auch bei ihnen die Energieübertragung deutlich ineffizienter ausfällt, als bei den entsprechenden Thioxanthonen.



Eine theoretische Einordnung vor dem Hintergrund der chromatischen Orthogonalität hat ergeben, dass sich [(4'-Methoxy-4-nitro-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl]-acetat oder besonders {5-[(4-Methoxyphenyl)ethinyl]-2-nitrobenzyl}-acetat in Kombination mit (2-Nitrobenzyl)-acetat, als geeignete Verbindungen hervortun.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XV
Zielmolekülverzeichnis	XVII
Abkürzungsverzeichnis der Moleküle	XXII
1. Einleitung	1
1.1. Photolabile Schutzgruppen	3
1.2. Von der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe hin zu „ <i>caged Compounds</i> “	4
1.3. Mechanismus der Photolyse	6
1.4. Theoretische Grundlagen	9
1.4.1. Photophysikalische Prozesse	9
1.4.1.1. Monomolekulare Prozesse: Anregung & Desaktivierung	9
1.4.1.1.1. Kinetik der Photoreaktion von (2-Nitrobenzyl)-acetat (NB)	13
1.4.1.2. Energietransferprozesse	15
1.4.2. Quantenausbeuten	19
1.4.3. Einfluss von Substituenten auf die photolytischen Eigenschaften der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe	22
1.4.4. Chromatische Orthogonalität	23
2. Problemstellung	27
3. Hauptteil	29
3.1. Synthesestrategien zur Darstellung der 2-Nitrobenzyl-Derivate	29
3.1.1. Darstellung von 2-Nitrobenzylacetat (NB)	29
3.1.2. Darstellung von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-acetat (DMNB) und (2-Nitro-3,4-methylenbisoxymethyl)-acetat (MBNB)	30
3.1.3. Syntheseroute zur Darstellung halogener 2-Nitrobenzyl-Derivate	32

3.1.3.1.	Darstellung der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate	32
3.1.3.2.	Darstellung der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate	37
3.1.4.	Syntheseroute zur Darstellung α -carboxylierter 2-Nitrobenzyl-Derivate	42
3.1.4.1.	Darstellung von α -carboxylierten (5-Halogen- 2-nitrobenzyl)-acetaten	43
3.1.4.2.	Darstellung von αNB , αDMNB und αMBNB	47
3.1.5.	Darstellung von 2-Nitrobenzyl-Derivaten via Kupplungsreaktionen	49
3.1.5.1.	Suzuki-Kupplung	49
3.1.5.2.	Sonogashira-Kupplung.....	55
3.1.6.	Darstellung weiterer Derivate	59
3.1.6.1.	Darstellung von [4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]acetat (4DMANB).....	59
3.1.6.2.	Darstellungsversuche von [6-Nitro-2,3-dihydrobenzo[d]oxazol-5- yl)methyl]-acetat und [(7-Nitro-3,4-dihydro-2H-benzo[b][1,4]oxazin- 6-yl)methyl]-acetat.....	60
3.1.6.3.	Darstellungsversuch von [(3-Nitro-2-thienyl)methyl]-acetat.....	62
3.2.	Synthesestrategien für Sensibilisatoren	63
3.2.1.	Synthesewege zur Darstellung der Thioxanthone.....	64
3.2.2.	Synthesewege zur Darstellung der Acridone	68
3.3.	Photolytische Untersuchungen.....	71
3.3.1.	Ablauf der Photolyseexperimente	72
3.3.2.	Aktinometrie zur Bestimmung des Photonenflusses.....	73
3.3.3.	Auswertung der Aktinometrie mit 2-Nitrobenzaldehyd.....	74
3.3.4.	Absorptionsspektroskopische Messungen	80

3.3.4.1.	Ablauf der Absorptionsspektroskopische Messungen	81
3.3.4.2.	Absorptionsspektroskopische Messergebnisse:	82
	NB, DMNB, MBNB	82
3.3.4.3.	Absorptionsspektroskopische Messergebnisse:	84
	(5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate	84
3.3.4.4.	Absorptionsspektroskopische Messergebnisse:	86
	(4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate	86
3.3.4.5.	Absorptionsspektroskopische Messergebnisse:	88
	αNB, αMBNB, αDMNB	88
3.3.4.6.	Absorptionsspektroskopische Messergebnisse:	91
	α -carboxylierte (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate	91
3.3.4.7.	Absorptionsspektroskopische Messergebnisse: gekuppelte 2-Nitrobenzyl-Derivate	93
3.3.4.8.	Absorptionsspektroskopische Messergebnisse: Thioxanthere und Acridone.....	98
3.3.5.	Einzelbestrahlungen.....	102
3.3.5.1.	Photolyseergebnisse von NB	103
3.3.5.2.	Photolyseergebnisse von DMNB und MBNB	104
3.3.5.3.	Photolyseergebnisse der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate	106
3.3.5.4.	Photolyseergebnisse der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate	112
3.3.5.5.	Photolyseergebnisse der α -carboxylierten-Derivate	119
3.3.5.5.1.	Photolyseergebnisse von αNB, αDMNB und αMBNB	119
3.3.5.5.2.	Photolyseergebnisse der α -carboxylierten	123
	(5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate	123
3.3.5.6.	Photolyseergebnisse der Kupplungsprodukte	131
3.3.6.	Bestrahlung in Gegenwart von Sensibilisatoren	138
3.3.7.	Eignung zur chromatischen Orthogonalität	147
4.	Zusammenfassung.....	151
5.	Ausblick.....	167
6.	Experimentalteil	169
6.1.	Allgemeines.....	169
6.1.1.	Geräte und Hilfsmittel.....	169
6.1.2.	Reagenzien, Lösungsmittel und allg. Arbeitsweise	170

6.1.3.	Gaschromatographie	170
6.2.	Synthesen	173
7.	Danksagung	375
8.	Molekülverzeichnis	377
9.	Literatur	385

Abkürzungsverzeichnis

A	Absorbanz
Abb.	Abbildung
abs.	absorbiert
abw.	abweichend
AG	Abgangsgruppe
ATR-IR	ATR-Infrarot (attenuated total reflection, Spektroskopie)
Bed.	Bedingung
d	Dublett (NMR)
dd	Dublett vom Dublett (NMR)
ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett (NMR)
dest.	destilliert
et al.	und andere (et alii)
eq.	Äquivalente (equivalents)
ε	Absorptionskoeffizient
GC	Gaschromatographie
I	Intensität des transmittierten Lichts
I_0	Intensität des eingestrahnten Lichts
$I_{\text{abs.}}$	Intensität des absorbierten Lichts
$I_{\text{abs.}}^{\text{rel.}}$	relative Intensität des absorbierten Lichts
IC	innere Konversion (Internal Conversion)
ISC	Interkombination (Intersystem-Crossing)
J	Kopplungskonstante (NMR)
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
m	Multiplett (NMR)
M	Molmasse
monoexp.	monoexponentiell

MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
<i>o</i>	ortho
org.	organisch
<i>p</i>	para
p.a.	pro analysi
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR)
Rkt.	Reaktion
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
Sens	Sensibilisator
S ₀	Singulett-Grundzustand
S _n	der n'te elektronisch angeregte Singulettzustand ($n \geq 1$)
t	Triplett (NMR)
T _n	der n'te elektronisch angeregte Triplettzustand ($n \geq 1$)
Tab.	Tabelle
UV	ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
<i>v</i>	Zerfallsgeschwindigkeit
verd.	verdünnt
Vis	sichtbarer (visible) Bereich des elektromagnetischen Spektrums
Φ	Quantenausbeute

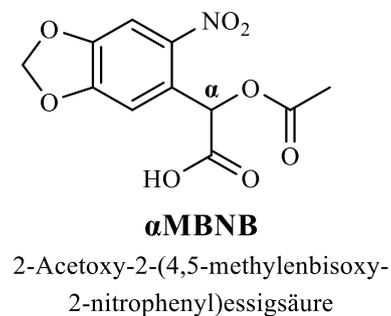
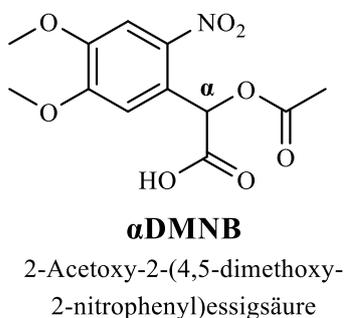
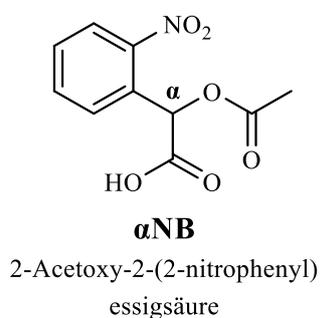
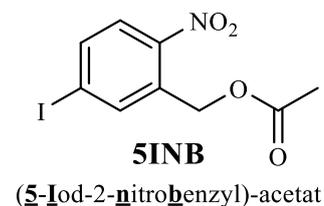
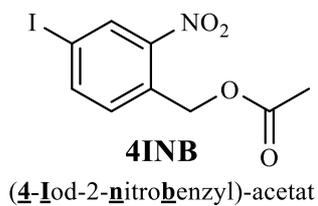
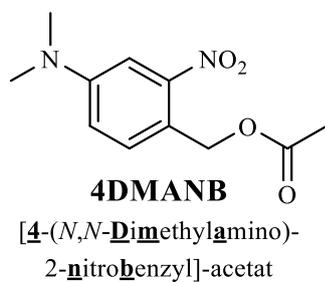
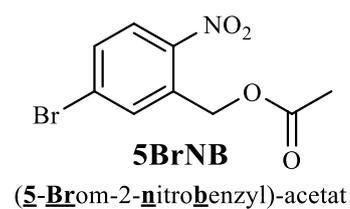
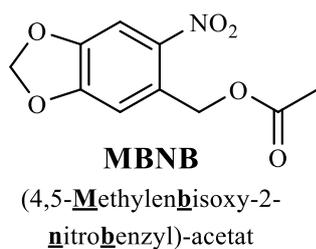
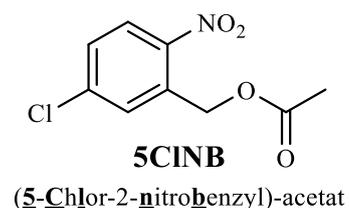
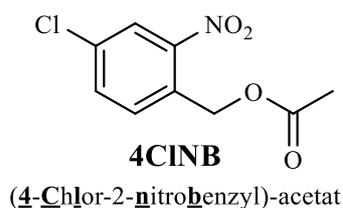
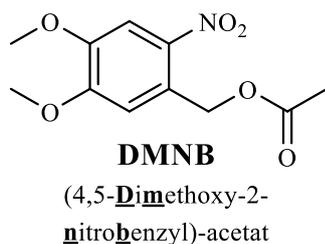
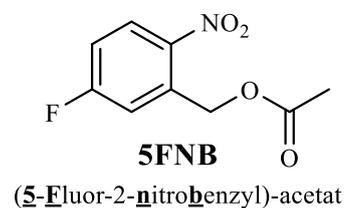
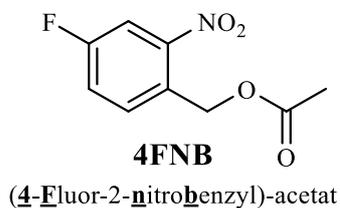
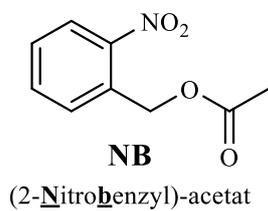
Zielmolekülverzeichnis

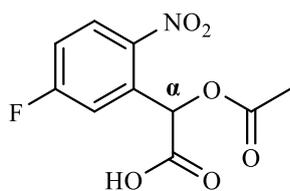
An dieser Stelle soll eine Übersicht aller untersuchten Zielverbindungen mit den zugewiesenen systematischen Abkürzungen sowie Zuordnung in eine zusammenfassende Verbindungsklasse gegeben werden, um eine gemeinsame Grundlage zum besseren Verständnis und einer vereinfachten Nachvollziehbarkeit der vorliegenden Arbeit zu schaffen. Ein umfassendes Molekülverzeichnis inklusive aller isolierten Zwischenprodukte ist im **Kapitel 8** gegeben.

Zur Vereinheitlichung der Molekülkennung für transparentere Vergleichbarkeit des Substitutionsmusters der synthetisierten Moleküle wurde stets der 2-**Nitro**benzyl-Grundtyp (**NB**) verwendet und Substitutionsmuster darauf aufbauend charakterisiert. Dies kann dazu führen, dass Molekülabbkürzungen nicht zwangsläufig aus der IUPAC konformen Molekülbenennung ableitbar sind.

- Beispiel 1: **α 5FNB** → **NB**-Grundgerüst + **F**luor-Substituent in Position **5** + Carboxy-Gruppe in **α** -Position (quasi: **α** -Carboxy-**5**-**F**luor-2-**n**itro**b**enzyl-acetat)
- Beispiel 2: **4pMPNB** → **NB**-Grundgerüst + **P**henyl-Substituent in Position **4**, wobei der Substituent selbst über eine **M**ethoxy-Gruppe in **p**ara-Position verfügt (quasi: **4**-(**p**-**M**ethoxy-**p**henyl)-2-**n**itro**b**enzyl-aceat)
- Beispiel 3: **5pMPENB** → **NB**-Grundgerüst + **E**thynyl-verbrückter **P**henyl-Substituent in Position **5**, wobei der Substituent selbst über eine **M**ethoxy-Gruppe in **p**ara-Position verfügt (quasi: **5**-(**p**-**M**ethoxy-**p**henyl-**e**thynyl)-2-**n**itro**b**enzyl-acetat)
- Beispiel 4: **Tx4COOH** → **T**hio**x**anthon-Grundgerüst + Carbonyl-Substituent (**-COOH**) in Position **4**

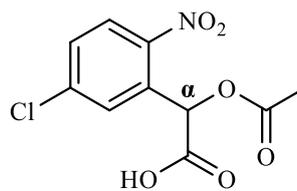
I. 2-Nitrobenzyl-Derivate





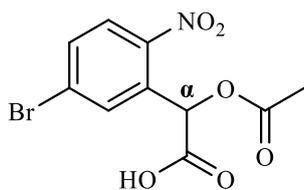
α 5FNB

2-Acetoxy-2-(5-fluor-2-nitrophenyl)essigsäure



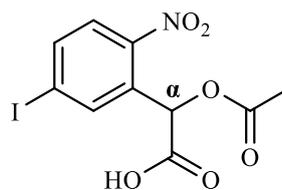
α 5ClNB

2-Acetoxy-2-(5-chlor-2-nitrophenyl)essigsäure



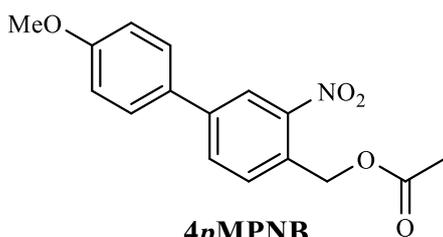
α 5BrNB

2-Acetoxy-2-(5-brom-2-nitrophenyl)essigsäure



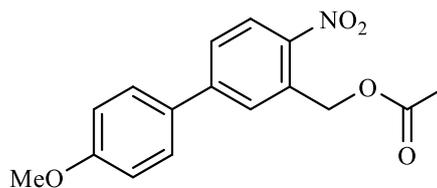
α 5INB

2-Acetoxy-2-(5-iod-2-nitrophenyl)essigsäure



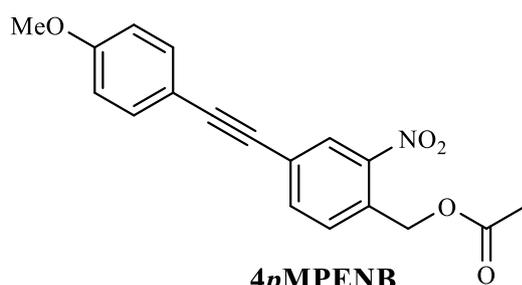
4pMPNB

[(4'-Methoxy-3-nitro-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl]-acetat



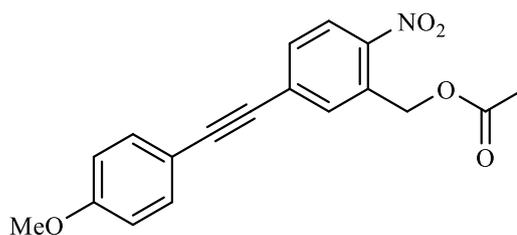
5pMPNB

[(4'-Methoxy-4-nitro-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl]-acetat



4pMPENB

{4-[(4-Methoxyphenyl)ethynyl]-2-nitrobenzyl}-acetat

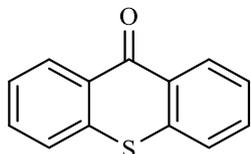


5pMPENB

{5-[(4-Methoxyphenyl)ethynyl]-2-nitrobenzyl}-acetat

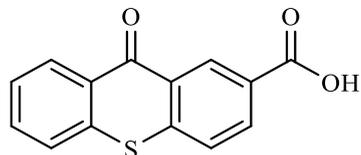
II. Sensibilisatoren

a. Thioxanthone



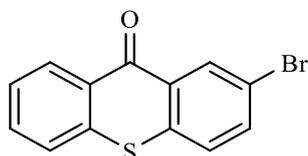
Tx

Thioxanthon



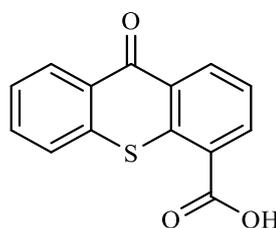
Tx2COOH

Thioxanthon-2-ylcarbonsäure



Tx2Br

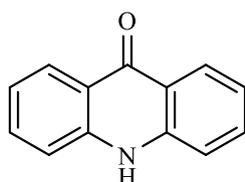
2-Bromthioxanthon



Tx4COOH

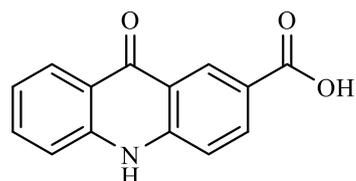
Thioxanthon-4-ylcarbonsäure

b. Acridone



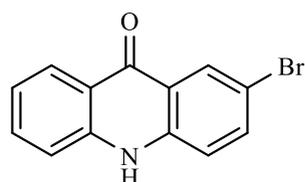
Ac

Acridon



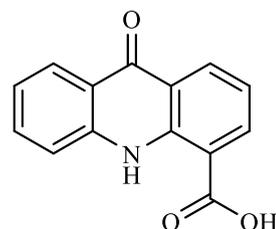
Ac2COOH

Acridon-2-ylcarbonsäure



Ac2Br

2-Bromacridon



Ac4COOH

Acridon-4-ylcarbonsäure

Abkürzungsverzeichnis für Moleküle

α 5BrNB	2-Acetoxy-2-(5-brom-2-nitrophenyl)essigsäure
α 5ClNB	2-Acetoxy-2-(5-chlor-2-nitrophenyl)essigsäure
α 5FNB	2-Acetoxy-2-(5-fluor-2-nitrophenyl)essigsäure
α 5INB	2-Acetoxy-2-(5-iod-2-nitrophenyl)essigsäure
α DMNB	2-Acetoxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure
α MBNB	2-Acetoxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)essigsäure
α NB	2-Acetoxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure
Ac	Acridon
Ac2Br	2-Bromacridon
Ac2COOH	Acridon-2-ylcarbonsäure
Ac4COOH	Acridon-4-ylcarbonsäure
ACN	Acetonitril
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
4BrNB	(4-Brom-2-nitrobenzyl)-acetat
5BrNB	(5-Brom-2-nitrobenzyl)-acetat
CDCl ₃	Deuteriochloroform
4ClNB	(4-Chlor-2-nitrobenzyl)-acetat
5ClNB	(5-Chlor-2-nitrobenzyl)-acetat
4DMANB	[4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetat
DMF	Dimethylformamid
DMNB	(4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-acetat
DMSO	Dimethylsulfoxid
4FNB	(4-Fluor-2-nitrobenzyl)-acetat
5FNB	(5-Fluor-2-nitrobenzyl)-acetat
4INB	(4-Iod-2-nitrobenzyl)-acetat
5INB	(5-Iod-2-nitrobenzyl)-acetat
MBNB	(4,5-Methylenbisoxo-2-nitrobenzyl)-acetat
NMM	4-Methylmorpholin

4 <i>p</i> MPENB	{4-[(4-Methoxyphenyl)ethinyl]-2-nitrobenzyl}-acetat
5 <i>p</i> MPENB	{5-[(4-Methoxyphenyl)ethinyl]-2-nitrobenzyl}-acetat
4 <i>p</i> MPNB	[(4'-Methoxy-3-nitro-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl]-acetat
5 <i>p</i> MPNB	[(4'-Methoxy-4-nitro-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl]-acetat
NB	(2-Nitrobenzyl)-acetat
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
Tx	Thioxanthon
Tx2Br	2-Bromthioxanthon
Tx2COOH	Thioxanthon-2-ylcarbonsäure
Tx4COOH	Thioxanthon-4-ylcarbonsäure

Einleitung

Der Einfluss von elektromagnetischer Strahlung, besonders Licht, auf Materie ist beinahe allgegenwärtig. Für viele Prozesse und Mechanismen in der Natur ist Licht als Energielieferant unerlässlich. So sind Pflanzen ohne Licht nicht in der Lage Photosynthese zu betreiben, ein Prozess in dessen Verlauf es zur Umwandlung von Kohlenstoffdioxid in Gegenwart von Wasser zu Sauerstoff kommt. Gerade in der heutigen Zeit, in der das Klimabewusstsein und das Prinzip der Nachhaltigkeit ein zentraler Grundgedanke in den Köpfen der Menschheit darstellt, kommt der Nutzung natürlicher und nachhaltiger Quellen eine noch stärkere Bedeutung zu als bisher. Auch der menschliche Organismus benötigt Licht. Durch Licht kommt es zur Bildung von Vitamin D₃ aus 7-Dehydrocholesterin (Provitamin D₃) in der Haut, welches unter anderem als Regulator im Stoffwechselprozess in Erscheinung tritt. Dies sind nur zwei zentrale Beispiele für die Wichtigkeit von Licht in der Natur und dessen Bedeutung für das Ökosystem wie wir es heute kennen.

Doch lange bevor diese Mechanismen oder vielmehr die Wirkung von Licht auf bestimmte Objekte bzw. Systeme genauer beschrieben werden konnte, tappte man lange im Dunkeln, wie Licht denn eigentlich physikalisch zu charakterisieren ist bzw. wie genau man Licht und dessen Wechselwirkung theoretisch erklären kann. Viele namenhafte Forscher der Vergangenheit, unter Ihnen beispielsweise *Pythagoras* oder *Galileo Galilei*, versuchten sich auf diesem Gebiet. *Sir Isaac Newton*^[1] unternahm im 17. Jahrhundert die Versuch Licht in Form von Teilchen zu beschreiben. Sein Ansatz deckte viele Eigenschaften des Licht, wie die Reflexion ab, andere Phänomene wie die Lichtbeugung konnten jedoch nicht durch den Modellansatz von Licht als Teilchen erklärt werden. Etwa zur gleichen Zeit wurde unter anderem von dem niederländische Astronom *Christiaan Huygens*^[2] der Charakter des Lichts als elektromagnetische Welle propagiert. Auch diesem Ansatz gelang es einige Eigenschaften des Licht, in diesem Fall z.B. die Lichtbeugung, treffend zu beschreiben, andere Eigenschaften, hier die Lichtreflexion, konnten über diesen Ansatz wiederum nicht erklärt werden. Die Forschung befand sich also in einer Pattsituation. Ist Licht nun als Teilchen oder Welle zu verstehen. Erst 1802 durch *Thomas*

Young^[3], dem es durch ein Doppelspaltexperiment gelang, die Interferenz von Licht zu verdeutlichen und damit den Wellencharakter des Lichts voraussetzte, und *James Maxwell*^[4] 1864, der durch seine Arbeiten im Bereich der Elektrodynamik die Existenz von freien elektromagnetischen Welle vorhersagte, gewann die Vorstellung von Licht als elektromagnetische Welle an Zuspruch. Anfang des 20. Jahrhunderts gelang es *Max Plank*^[5] (1900) und *Albert Einstein*^[6] (1905) in ihren Arbeiten zur Quantenphysik die Eigenschaften des Licht durch den Welle-Teilchen-Dualismus zu beschreiben. Licht stellt somit nicht entweder Teilchen oder Welle dar, sondern eint beide Merkmale in seinem Charakter als Quantenobjekt und tritt immer nur in definierten Energieportionen auf (Quantisierung). Für den forschenden Geist mag diese Erkenntnis mitunter unzufrieden stellend sein, wenn Licht je nach Zusammenhang mal als Teilchen und mal als elektromagnetische Welle aufzufassen ist. So schrieb *Albert Einstein* diesbezüglich einst:

„Die ganzen 50 Jahre bewusster Grübeleien haben mich der Antwort der Frage ‚Was sind Lichtquanten‘ nicht nähergebracht. Heute glaubt zwar jeder Lump, er wisse es, aber er täuscht sich...“

(Albert Einstein, in einem Brief an M. Besso aus dem Jahre 1951)

Es zeigt sich also das das Verständnis von Licht nicht so einfach ist, wie es auf den ersten Blick scheint. Aus diesem Grund stellt das Gebiet der Photochemie für viele Forscher seit jeher ein anspruchsvolles Forschungsgebiet dar. Unter dem Begriff der Photochemie werden chemische Reaktionen zusammengefasst bei denen es durch Wechselwirkung mit Licht zur Initiierung einer chemischen Reaktion kommt (Photoreaktion). Voraussetzung hierfür ist, dass es zur Energieübertragung auf ein Molekül bzw. zur Anregung eines Moleküls kommt, nachdem es mit elektromagnetischer Strahlung in Kontakt gekommen ist. Dabei muss die Wellenlänge des Licht zum absorptionsspezifischen gequantelten Anregungsmuster des entsprechenden Moleküls passen. Durch diesen Vorgang wird das Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand gebracht, aus diesem Zustand besteht die Möglichkeit zu Reaktionen, die im Grundzustand nicht ablaufen können.

Heute sind in der Chemie viele Reaktionen bekannt und verstanden, die sich mit diesem Thema befassen bzw. durch Wechselwirkung mit Licht erfolgen. Auch diese Arbeit hat zum Ziel sich diesem Kanon anzuschließen und einen Beitrag zur Erschließung von neuem Wissen, sowie dessen Ausbau, auf diesem Gebiet zu leisten.

1.1. Photolabile Schutzgruppen

In den meisten Fällen verfügen komplexe Moleküle bzw. chemische Systeme über mehrere funktionelle Gruppen. Dies stellt beispielsweise im Hinblick auf eine gezielte Syntheseplanung mitunter eine nicht zu unterschätzende Hürde dar. Als prominentes Beispiel lässt sich hier die Peptidsynthese in der Biochemie anführen. Auch kann es wünschenswert sein, freie funktionelle Gruppen, die für bestimmte biologische Prozesse oder gezielten medizinischen Anwendungen essentiell sind, vor unerwünschten Reaktionen bzw. Wechselwirkungen zu schützen, bevor sie ihren Bestimmungsort erreichen.

Um nun einen gezielten Einsatz von funktionelle Gruppen zu ermöglichen, bedient man sich sogenannter Schutzgruppen. Durch Schutzgruppen ist es möglich, funktionelle Gruppen vor unerwünschten Reaktionen und äußeren Einflüssen zu schützen. Um dies zu erreichen wird zunächst eine Reaktion zwischen betreffender Funktionalität und der freien Schutzgruppe herbeigeführt, in Folge dessen eine kovalente Bindung zwischen beiden Komponenten ausgebildet wird. Es gibt gewisse Anforderungen, die an Schutzgruppen gestellt werden, damit sie auch als solche Verwendung finden. So müssen sie selektiv unter relativ milden Reaktionsbedingungen in adäquaten Ausbeuten eingeführt werden können. Von zentraler Bedeutung ist zudem, dass die Anbindung der Schutzgruppe an die zu schützende Funktionalität reversibel ist, also, dass es möglich ist, unter definierten Bedingungen die Schutzgruppe wieder zu entfernen und dabei die ursprüngliche Funktionalität wieder zurückgewonnen werden kann, ohne dabei das Molekül in anderer Weise chemisch zu verändern. Dieses Prinzip ist in der nachfolgenden Abbildung gezeigt.



Abb. 1: Allgemeiner Ablauf der Schützungs und Entschützungs in der Schutzgruppenchemie.

Das Portfolio der Schutzgruppen ist bereits recht groß und umfasst verschiedenste Ansätze zur reversiblen Einbringung von Schutzgruppen. Die wohl bekanntesten Vertreter der Schutzgruppen können durch pH-Änderungen reversibel angewendet werden. In diesem Fall spricht man

auch von basen- oder säurelabilen Schutzgruppen. Darüber hinaus sind einige weitere Prinzipien bekannt über die eine reversible Schützung erfolgen kann, so gibt es Schutzgruppen die sich aufgrund ihrer Reduktions-, Oxidations- oder Enzym labilität hervortun.

Außerdem ist es möglich bestimmte Schutzgruppen nach Bestrahlung mit Licht einer definierten Wellenlänge wieder zu entfernen. Bei solchen Schutzgruppen spricht man auch von photolabilen Schutzgruppen. Wie bereits erwähnt gelingt es im Falle der photolabilen Schutzgruppen durch Bestrahlung mit Licht dessen Wellenlänge zum Absorptionsverhalten der Schutzgruppe passt, diese wieder abzuspalten. Dieser Schutzgruppentyp wird besonders im Bereich der Aufklärung sowie Untersuchung von biophysikalischen und biochemischen Prozessen verwendet. Er hilft dabei eine lokale Freisetzung von Wirkstoffen zu ermöglichen und deren Wirkungsweise in Organismen gezielt zu verfolgen. Photolabile Schutzgruppen sind, wie der Name bereits vermuten lässt, im Bereich der Photochemie angesiedelt.

Die 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe ist ein Vertreter aus der Klasse der photolabilen Schutzgruppen. Sie und ihre Derivate sind Gegenstand der im Folgenden beschriebenen Forschung.

1.2. Von der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe hin zu „caged Compounds“

Im Jahre 1901 wurde der Einfluss von elektromagnetischer Strahlung auf das Verhalten von 2-Nitrobenzaldehyd (**1**) erstmals beschrieben.^[7] G. Ciamician und P. Silber untersuchten die Auswirkungen von Sonnenlicht auf diese Verbindung, nachdem Sie sie auf ihrem Freiluftlabor an der Universität Bologna in Italien der Sonne aussetzten (**Abb. 3**). Es gelang ihnen die Reaktion als photochemische Umlagerung von 2-Nitrobenzaldehyd (**1**) zu 2-Nitrosobenzoessäure (**2**) zu identifizieren und in ihren Arbeiten „Chemische Lichteinwirkung“ zu beschreiben.

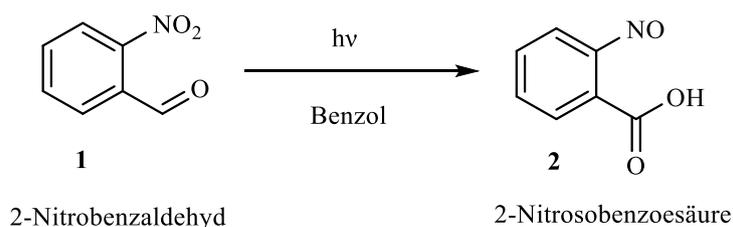


Abb. 2: Photochemische Umlagerung von 2-Nitrobenzaldehyd (**1**) zu 2-Nitrosobenzoessäure (**2**).

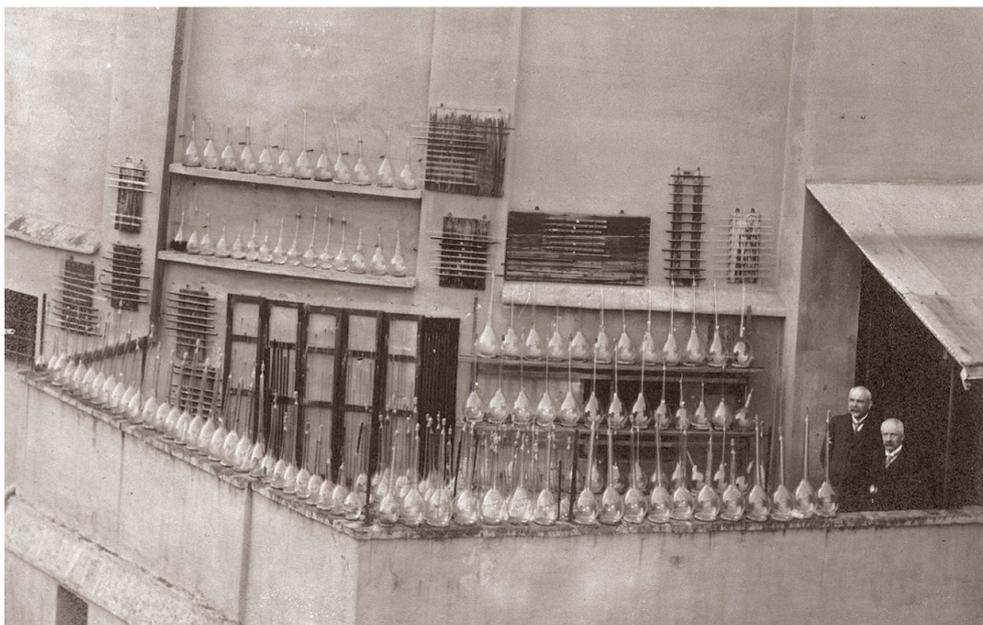


Abb. 3: G. Ciamician und P. Silber in ihrem Freiluftlabor an der Universität Bologna.^[8]

Spätestens seit dieser Entdeckung ist bekannt, dass 2-Nitrobenzyl-Verbindungen in der Lage sind photochemische Reaktionen einzugehen, sofern sie in Benzyl-Position über ein Wasserstoff-Atom bzw. eine –C-H-Bindung verfügen. Dies legte den Grundstein zu weiterführenden Forschungen, deren Fokus auf der Reaktion Analoga dieser Verbindung mit Licht lag bzw. noch immer liegt. So gelang es *Bamberger* wenig später im Jahre 1903 auch die photochemische Umlagerung von 2-Nitrobenzylalkohol (**3**) zu 2-Nitrobenzaldehyd (**1**) zu beschreiben.^[9] Es dauerte jedoch knapp 60 Jahre bis sich dieses Verhalten im Rahmen biophysikalischer Untersuchungen zu Nutze gemacht wurde.

Im Zuge seiner Arbeit beschrieb *J. Engels* die Kopplung von 2-Nitrobenzyl-Komponenten an cyclisches Adenosinmonophosphat (cAMP).^[10] Dies resultiert in der Eigenschaft, dass das geschützte cAMP nun durch gesteigerte Lipophilie in der Lage ist, in Zellen hinein zu diffundieren. Im Anschluss kann das cAMP im Zellinneren nach Bestrahlung mit UV-Licht gezielt wieder freigesetzt werden, indem es zur photochemischen Abspaltung der 2-Nitrobenzyl-Gruppe kommt.

J.A. Barltrop beschäftigte sich in seinen Arbeiten aus dem Jahr 1962 und 1968 mit der Schützung von Aminosäuren durch 2-Nitrobenzyl-Gruppen. Es gelang ihm die 2-Nitrobenzyl-Funktionalität als photolabile Schutzgruppe zu etablieren.^[11, 12]

Durch *J.H. Kaplan* wurde schließlich der Begriff der *caged Compounds* eingeführt.^[13] Er prägte ihn im Zusammenhang mit seiner Forschung zu geschützten (*caged*) Adenosintriphosphaten

(ATP). Sein grundlegendes Vorgehen bestand darin Adenosintriphosphat an eine 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe zu koppeln. Ebenso wie *J. Engels* gelang es ihm so das geschützte Molekül (*caged Compound*) in eine Zelle einzubringen und es dort gezielt durch Bestrahlung mit Licht, in Folge dessen 2-Nitrosobenzaldehyd (**1**) abgespalten wurde, wieder freizusetzen.

1.3. Mechanismus der Photolyse

Obwohl die photochemische Umlagerung von 2-Nitrobenzaldehyd (**1**) zu 2-Nitrosobenzoesäure (**2**) wie eingangs erwähnt bereits im Jahr 1901 entdeckt wurde (**Abb. 2**), bleibt die konkrete Antwort auf die Frage nach dem genauen Photolysemechanismus lange im Dunkeln. Kein postulierter Mechanismus schien das Reaktionsverhalten in ausreichendem Umfang abzudecken. Lange Bestand hatte der im Jahre 1991 von *D. Gravel et al.*^[14] publizierte Mechanismus, wurde aber neun Jahre später nach umfangreiche Untersuchungen von *Schaper et al.*^[15] abgelöst. Der postulierte Mechanismus von *Schaper et al.* hat aktuell allgemeine Gültigkeit und wird im Rahmen dieser Arbeit vorausgesetzt. Er hielt auch weiteren Untersuchungen von *A. Pellicilo* und *J. Wirtz* aus dem Jahre 2002 stand bzw. wurde im Zuge dessen experimentell bestätigt.^[16]

An dieser Stelle soll eine detaillierte Beschreibung dieses Photolysemechanismus folgen, der in der nachfolgenden Abbildung (**Abb. 4**) gezeigt ist. Nach Anregung mit Licht geeigneter Wellenlänge geht das 2-Nitrobenzyl-Derivat (**P1**) zunächst in einen elektronisch angeregten Singulett-Zustand (**P2**) über. Nun kann das Molekül durch Inter-System-Crossing (ISC) in einen Triplett-Zustand gelangen (**P3**). Aus dem Triplett-Zustand (**P3**) ist eine Weiterreaktion zu den beiden diastereomeren aci-Nitro-Intermediaten (**P4** & **P5**) über eine mehrstufige Radikalreaktion möglich. Dieser beiden Intermediate können auch über den angeregten Singulett-Zustand (**P2**) gebildet werden. In diesem Fall durch eine pericyclische Reaktion, genauer einer antarafacialen sigmatropen [1,5]-Wasserstoffwanderung. Zu diesen Schritten liegt dank *P. Gilch*^[17] eine detaillierte Untersuchung vor. Es gelang ihm die Halbwertszeit/Lebensdauern der beteiligten elektronischen Zustände zu identifizieren und zu quantifizieren. Die von ihm ermittelten Ergebnisse sollen zu einem späteren Zeitpunkt (**Kap. 1.4.1.1.1**) vor einem breiteren photophysikalischeren Hintergrund beleuchtet und eingeordnet werden.

Es folgen zwei pH-abhängige Zwischenschritte, zunächst eine Deprotonierung, welche zum Erhalt von **P6** und **P7** führt, und eine anschließende Bildung von **P8** und **P9** durch Protonierung. Ausschlaggebend für die Geschwindigkeit der gesamten Reaktion, also der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, ist die Bildung der Isoxazole **P10** und **P11** über einen electrocyclischen Ringschluss ausgehend von **P8** bzw. **P9**. An diesen Schritt schließt sich eine irreversible Deprotonierung hin zu den beiden Übergangszuständen („Isoxazolate“) **P12** und **P13**. Es kommt zur Ringöffnung des Isoxazol-Rings und zur Bildung eines Nitrosoalkoholats (**P14**). Wobei sich an dieser Stelle die beiden diastereomeren Reaktionspfade wiedervereinigen, da durch die Ringöffnung die stereospezifische Information verloren geht. Ursächlich ist, dass obwohl zwei Diastereomere Alkoholate entstehen, diese jedoch durch Rotation um die Einfachbindung ineinander überführt werden können. Es erfolgt der Austritt der Abgangsgruppe (X^-) und zurück bleibt das Endprodukt in Form eines 2-Nitrosobenzaldehyd-Derivats (**P15**). Es besteht ein Gleichgewicht zwischen dem Endprodukt **P15** und seinem Dimer **P16**.

1. Einleitung

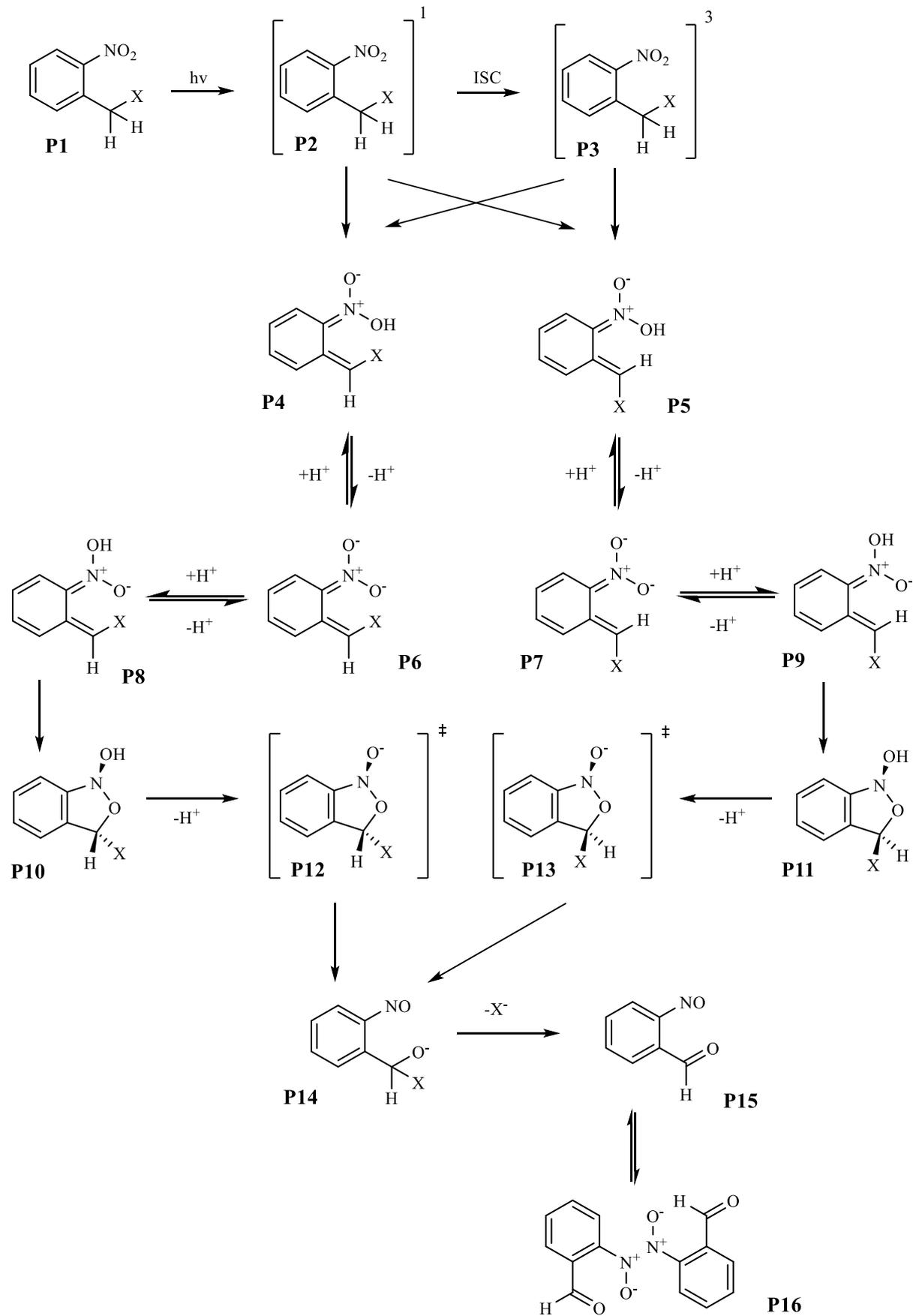


Abb. 4: : Photolysemechanismus einer Schutzgruppe des 2-Nitrobenzyl-Typs.

1.4. Theoretische Grundlagen

Da die vorliegende Arbeit nicht nur die Synthese bestimmter Moleküle zum Ziel hat, sondern auch deren photolytische Untersuchung, ist es notwendig sich die zugrundeliegenden photophysikalischen Prozesse ins Gedächtnis zu rufen und auf den zu untersuchenden Sachverhalt anwenden bzw. übertragen zu können. Der Kern der Arbeit ist also nicht nur synthetischer Natur, sondern auch analytischer. Aus diesem Grund soll eine detaillierte Beschreibung eben dieser Grundlagen Teil dieser Arbeit sein, um einen allgemeinen Konsens zu schaffen, auf Basis dessen die Interpretationen von Untersuchungsergebnissen, die an späterer Stelle vorgenommen werden, nachvollzogen und kritisch hinterfragt werden können.

1.4.1. Photophysikalische Prozesse

In den nachfolgenden Unterkapiteln erfolgt nun die Darlegung der essentiellen photophysikalischen Prozesse. Es gibt grundsätzlich unterschiedliche Einteilungsmöglichkeiten, die für solche Prozesse herangezogen werden. So kann zum einen eine Unterteilung in monomolekulare und bimolekulare Prozesse erfolgen. Beide Prozessstypen werden in Rahmen dieser Arbeit in Erscheinung treten. Es kann darüber hinaus auch eine Unterteilung in strahlende und nichtstrahlende Prozesse erfolgen.

Photophysikalische sind nicht mit photochemischen Prozessen gleichzusetzen bzw. zu wechseln. Photophysikalische Prozesse haben eine Änderung des elektronischen Zustands zur Folge, photochemische Prozesse beruhen auf chemischen Strukturänderungen durch Lichtabsorption.

1.4.1.1. Monomolekulare Prozesse: Anregung & Desaktivierung

Zunächst soll an dieser Stelle die Betrachtung von monomolekularen Prozessen erfolgen. Hierbei sollen vor allem die Anregung und die Desaktivierung im Fokus stehen. Allgemein bekannt ist, dass ein Molekül im Normalfall im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands vorliegt (Boltzmann-Verteilung). Dieser Grundzustand stellt energetisch grundsätzlich das globale Minimum des betreffenden Moleküls dar. Alle Zustände in dem ein Molekül

vorliegen kann, welche nicht dem Grundzustand entsprechen, sind als angeregter Zustand zu bezeichnen. Jeder elektronische Zustand verfügt über unendlich viele Schwingungszustände, quasi Subzustände, die mit dem nächst höheren elektronischen Zustand mischen können. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts dient das Jablonski-Diagramm in **Abb. 5**. Wie groß die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Übergangs unter dem Einfluss einer sogenannten „Störung“ ist, wird allgemein durch Fermis Goldenen Regel beschrieben.^[18, 19]

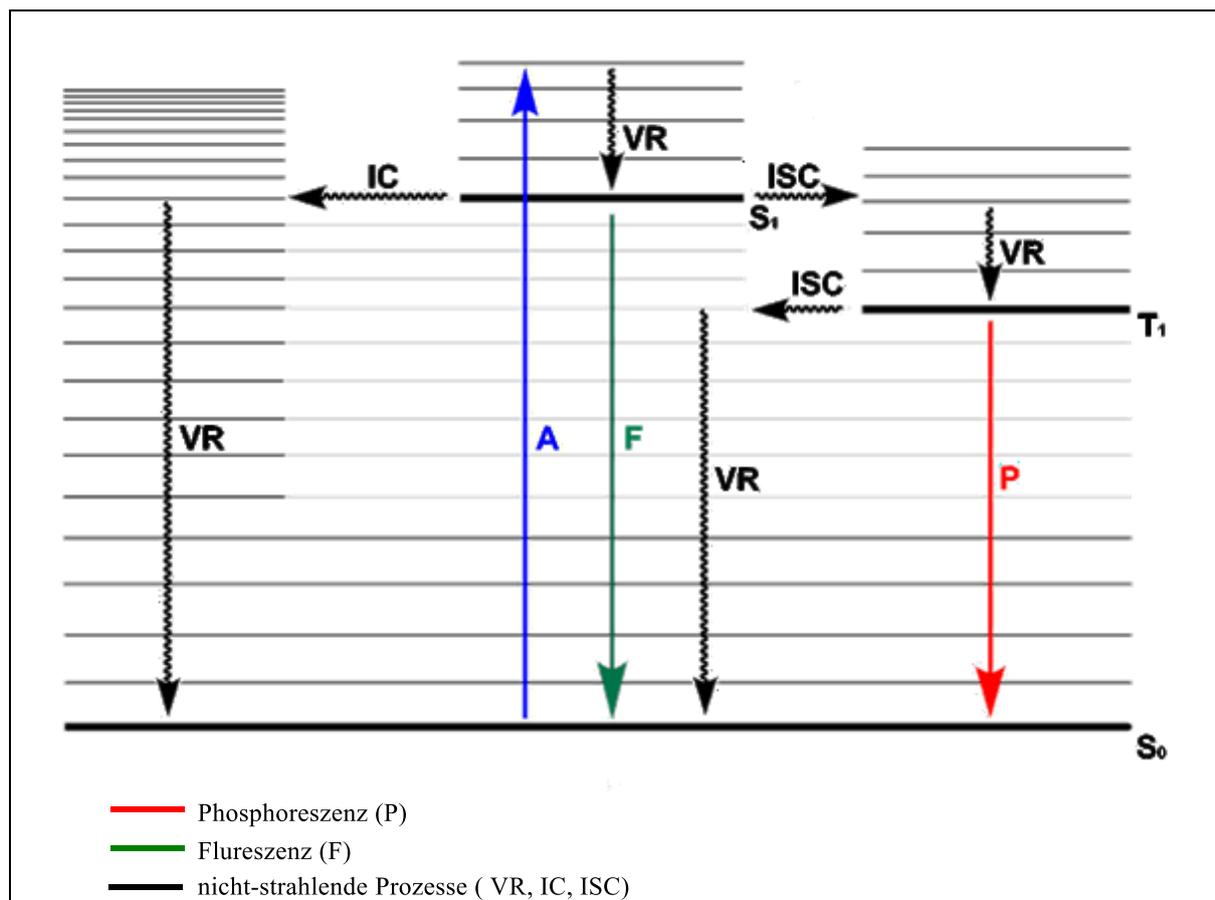


Abb. 5: Jablonski-Diagramm für elektronische Übergänge.

In den meisten Fällen ist der Grundzustand ein Singulett-Zustand (S_0), das heißt, dass der vorliegende Zustand nicht entartet ist und kein zweiter orthogonaler Zustand mit dem gleichen Eigenwert existiert. In einem solchen Atom oder Molekül liegen alle Elektronen gepaart vor, was bedeutet, dass sich die Spins ausgleichen und somit kompensieren. Darüber hinaus können in einem Atom oder Molekül ein oder mehrere Elektronen ungepaart vorliegen. Dies hat zur Folge, dass mehrere orthogonale Zustände existieren, die über den gleichen Eigenwert verfügen. Der Entartungsgrad wird in Form der Multiplicität bestimmt und gibt die Anzahl orthogonaler Zustände mit gleichem Eigenwert an. Liegt ein ungepaartes Elektron vor, wie beispiels-

weise in einem Radikal, so resultiert dies in zwei orthogonale Zustände mit gleichem Eigenwert. Die Multiplicität beträgt in diesem Fall 2 und man spricht von einem Dublett. Eine weitere Möglichkeit ist, dass zwei Elektronen ungepaart vorliegen. In diesem Fall existieren 3 Zustände, die sich hinsichtlich ihrer magnetischen Spinquantenzahl unterscheiden, aber einen gleichen Eigenwert besitzen. Man spricht hier bei einer Multiplizität von 3 auch von einem Triplett-Zustand.

Grundsätzlich ist es möglich in angeregte Zustände durch Energieaufnahme bzw. die Überwindung einer positiven Energiedifferenz zu gelangen. Diese Energie wird auch als Anregungsenergie bezeichnet. Diese Anregungsenergie kann beispielsweise durch die Absorption (A) eines Photons, also einer gequantelten „Energieportion“, aufgebracht werden. In Folge dieses Prozesses kommt es zur Anregung eines Elektrons in ein höherliegendes Orbital. Physikalischer gesprochen wird das Molekül durch Anregung nach Absorption eines Photons in einen angeregten Schwingungssubzustand eines elektronisch angeregten Singulett-Zustands gebracht ($S_0 \rightarrow S_n$ mit $n > 0$). Eine alternative Möglichkeit zur Erreichung eines angeregten Zustands durch einen nicht-strahlenden Prozess ist z. B. aufgrund einer chemischen Reaktion in Folge dessen es zur Energiefreisetzung kommt. Auch durch bimolekulare nicht-strahlende Prozesse ist eine Anregung möglich. So können inelastische Stöße auch als ursächlich für die Anregung eines Moleküls in Erscheinung treten. Gerade durch Anregung in Folge von inelastischen Stöße gelang es *James Franck* und *Gustav Hertz* die Existenz von diskreten Energieniveaus nachzuweisen, die fundamental für alle hier angestellten Betrachtungen sind.^[20, 21] Die Anregung eines Moleküls kann im Allgemeinen mit Hilfe von Absorptionsspektroskopie verfolgt bzw. untersucht werden.

Befindet sich ein Molekül in einem angeregten Schwingungssubzustand, so bestehen mehrere alternative bzw. konkurrierender Desaktivierungsprozesse über die dieser wieder verlassen werden kann, um in den Grundzustand (S_0) zurück zu kehren. Gemäß der Kasha-Regel^[22] erfolgt diese Rückkehr nahezu ausschließlich aus dem niedrigsten angeregten Zustand (S_1 bzw. T_1) und zwar egal in welchen Zustand zuvor angeregt wurde (Varvilov-Regel). Ursächlich für dieses Verhalten ist zunächst der nicht-strahlenden Prozess der vibronischen Relaxation (VR), dessen zeitliche Dimension sich im Nano- bis Pikosekundenbereich abspielt. Im Rahmen dieses Prozesses kommt es zur Energieumverteilung in Schwingung und Vibration innerhalb eines Moleküls und/oder zu einer stoßbedingten Energieübertragung an die Umgebung, sodass das Molekül in den Schwingungsgrundzustand des betreffenden angeregten elektronischen Zustands zurückfällt. Dieser elektronisch angeregte Zustand des betreffenden Energieniveaus

überlappt mit angeregten Schwingungssubniveaus des nächst niedrig liegenden elektronischen Zustands. Ein isoenergetischer Übergang in diese Niveaus ist ebenfalls über einen nicht-strahlenden Prozess, nämlich der Inneren Konversion (IC), möglich. Eine Kaskade aus VR und IC wird solange durchlaufen bis der Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten elektronischen Zustands (S_1) erreicht wird. Dabei spielt hier das Energielückengesetz eine große Rolle, welches besagt, dass je größer der energetische Abstand (ΔE) zwischen zwei elektronischen Zuständen (z.B. $S_{n+1} \rightarrow S_n$) und/oder der Abstand der Schwingungssubniveaus ($1/\hbar\omega$) ist, desto geringer ist die Rate des nicht-strahlenden Desaktivierungsprozesses (k_{nr}). Physikalischer gesprochen heißt dies nichts anderes als, dass je größer das Überlappungsintegral der Wellenfunktion von zwei Zuständen ist, desto eher findet der betreffende Prozess statt. Im Laufe eines IC-Prozesses ändert sich die Multiplizität des betreffenden Systems nicht. Es existiert jedoch ein nicht-strahlenden isoenergetischer Konkurrenz-Prozess, das Intersystem Crossing (ISC), wo genau dies stattfindet, nämlich eine Multiplizitätsänderung des vorliegenden Systems in Folge eines Übergangs aus dem Schwingungsgrundzustand eines angeregten elektronischen Zustands (S_n mit $n > 0$, i.d.R. S_1) in einen überlappenden schwingungsangeregten Subzustand des nächst niedrig liegenden elektronisch angeregten Triplett-Zustands. Wie bereits erwähnt, handelt es sich sowohl bei IC, als auch bei ISC um nicht-strahlende Prozesse. Zu jedem dieser beiden Prozesse existiert außerdem ein strahlender Konkurrenz-Prozess, der zumeist aus dem S_1 - bzw. T_1 -Schwingungsgrundzustand erfolgen. So konkurrieren IC und Fluoreszenz (F), sowie ISC mit Phosphoreszenz (P) miteinander. Die Desaktivierung bei strahlenden Prozessen erfolgt über die Abgaben von Energie in Form von Photonen. Im Fall von IC und Fluoreszenz (F) kommt es zu einem elektronischen Übergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität, bei ISC und Phosphoreszenz (P) ist genau das Gegenteil der Fall. Elektronische Übergänge, die mit einer Multiplizitätsänderung verbunden sind, laufen in der Regel vergleichsweise langsam ab, da sie formal verboten sind. Ursächlich für dieses formale Übergangsverbot ist theoretischer bzw. physikalischer Natur und zwar stehen die Spin-Funktionen von Singulett- und Triplett-Zuständen orthogonal zu einander, was zur Folge hat, dass sie sich im Rahmen der Bestimmung des Überlappungsintegrals formal auslöschen. Dennoch können Übergänge, die mit einer Multiplizitätsänderung verbunden sind durch den Effekt bzw. Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung (Schweratomeffekt) auftreten, wenn auch nur in relativ geringem Maße, da diese Kopplung laut Definition proportional stark von der Ordnungszahl bzw. Protonenzahl eines Atoms abhängt. So beträgt eine typische Phosphoreszenzlebensdauer in etwa 10^{-4} bis 10^{-2} s. Zum Vergleich liegen Fluoreszenzlebensdauern im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-8} s, was im Maximalfall eine 10^6 mal

längere Lebensdauer der Triplett-Spezies suggeriert. In der Regel sind VR und IC die vorherrschenden Desaktivierungsprozesse. Sind Abstände zwischen elektronischen Zuständen ($S_{n+1} \rightarrow S_n$) relativ groß und somit gemäß des Energielückengesetzes die Rate des nicht-strahlenden Desaktivierungsprozesses niedrig, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der konkurrierenden Desaktivierungsprozesse. Durch gezielte Beeinflussung der externen Bedingungen ist es möglich die Phosphoreszenz gegenüber anderen Prozessen zu begünstigen, so zum Beispiel durch die Unterbindung von bimolekularen Desaktivierungsprozessen und vibronischen Übergängen durch sehr niedrige Temperaturen.

1.4.1.1.1. Kinetik der Photoreaktion von (2-Nitrobenzyl)-acetat (**NB**)

An dieser Stelle erfolgt nun ein kleiner Einschub und zwar soll vor dem soeben erläuterten theoretischen Hintergrund eine Zusammenfassung der kinetischen Untersuchungsergebnisse von **NB** nach Anregung durch Absorption eines Photons geliefert werden. Die hier zusammengefassten Erkenntnisse fußen auf der Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen *P. Gilch* und *K. Schaper* aus dem Jahre 2011.^[17] Im Rahmen ihrer Untersuchungen gelang es ihnen die Lebensdauern einiger beteiligten photophysikalischer Zustände und den damit verbundenen Prozessen bei der photochemischen Reaktion von **NB** nach Anregung mit Licht herauszuarbeiten und zu quantifizieren. In der nachfolgenden Abbildung sind ihre Ergebnisse graphisch veranschaulicht (**Abb. 6**). Diesem Schema liegt der Photolysemechanismus der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe zugrunde (**Abb. 4**), der in **Kapitel 1.3** vorgestellt wurde.

1. Einleitung

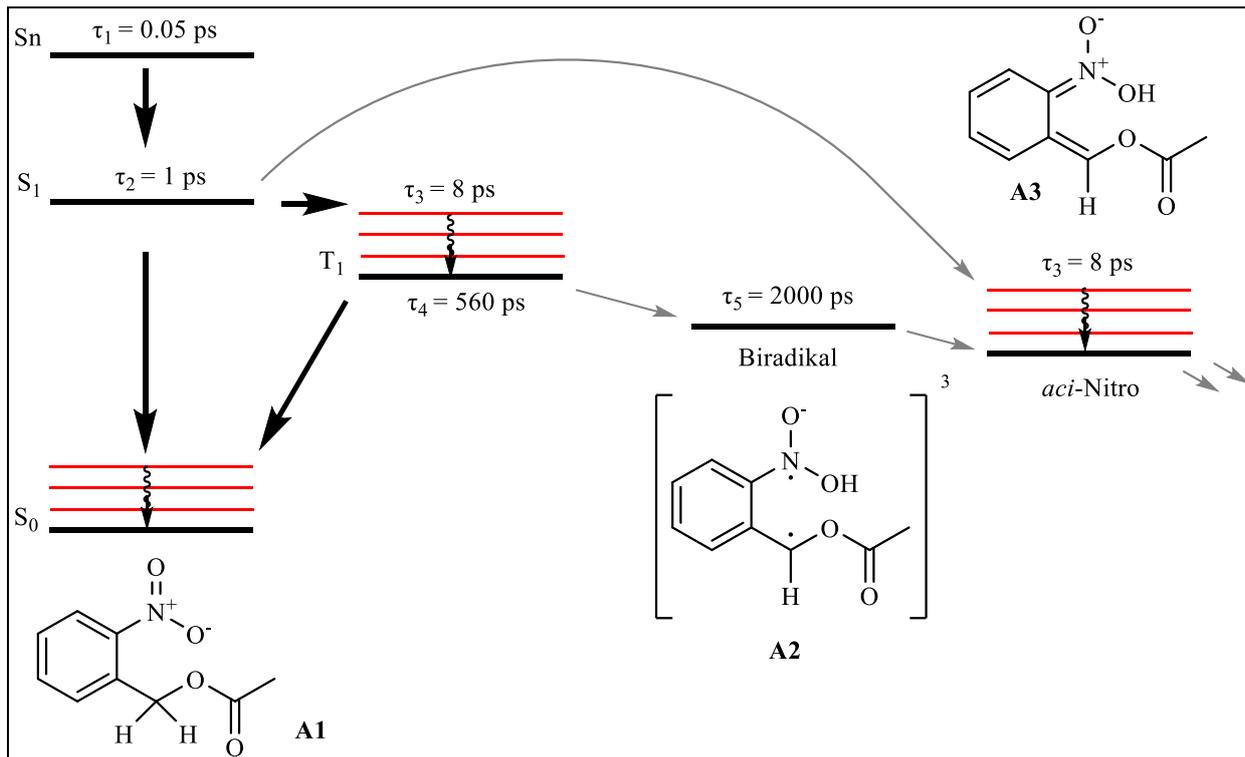


Abb. 6: Schematisch ausschnittshaft Darstellung der Kinetik der Photoreaktion von NB.^[17]

Nach Anregung durch Absorption eines Photons geht NB (A1) in einen elektronisch angeregten Singulett-Zustand (S_n) über. Die Lebensdauer dieses Zustands konnte auf 0.05 ps bestimmt werden. Danach liegt A1 in Folge von VR und IC Prozessen wie es die Kasha-Regel vorgibt überwiegend im Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustands vor. An dieser Stelle konnten mehrere konkurrierende Desaktivierungsprozesse für A1 nachgewiesen werden. So ist zum einen ein Übergang hin zu einem schwingungsangeregten T_1 -Zustand durch ISC möglich. Die Lebensdauer dieses schwingungsangeregten Triplett-Zustands beträgt laut Messung 8 ps. Zum anderen kann ausgehend vom S_1 -Zustand direkt eine photochemische Weiterreaktion über eine sigmatrope [1,5]-H-Wanderung zur *aci*-Nitro-Zwischenstufe A3 erfolgen, die Lebensdauer dieser Zwischenstufe konnte auch mit 8 ps beziffert werden. Generell charakteristisch für schwingungsangeregter Zustand sind hohe Temperatur, man spricht von „heißen“ Zuständen. Aus dem S_1 -Grundzustand besteht für A1 darüber hinaus natürlich immer die Möglichkeit über nicht-strahlenden elektronische Übergänge, also IC und VR, in den Grundzustand zurückzukehren. Der Fokus gilt nun wieder A1 im T_1 -Schwingungsgrundzustand, welcher eine vergleichsweise lange Lebensdauer von 560 ps aufweist. Aus diesem Zustand kann NB gemäß des postulierten Photolysemechanismus über zwei Pfade weiterreagieren, so ist es zum einen möglich, dass NB bzw. A1 durch ein erneutes ISC und eine anschließenden VR strahlungslos in den Grundzustand

zurückkehrt oder aber es besteht zum anderen die Möglichkeit der photochemischen Weiterreaktion bei der sich ein biradikalisches Zwischenprodukt (**A2**) in Folge einer radikalischen H-Abstraktion ausbildet. Die Lebensdauer dieses Biradikals konnte auf 2000 ps bestimmt werden und mündet im Anschluss in der Bildung des *aci*-Nitro-Zwischenstufe **A3**, welche ebenfalls ausgehend vom „heißen“ S_1 -Zustand oder dem S_1 -Schwingungsgrundzustand erreicht werden konnte. Ausgehend von der *aci*-Nitro-Zwischenstufe **A3** wird die Photoreaktion von **NB** bzw. allgemein des 2-Nitrobenzyl-Typs im Rahmen einer Kaskade von Dunkelreaktionen weiter durchlaufen (**Abb. 4**). Strahlende elektronische Übergänge wie Fluoreszenz und Phosphoreszenz stellen im betrachteten Fall keine relevanten Konkurrenzprozesse dar.

Dies sollte einen Überblick über die Größenordnungen und Dimensionen der photophysikalischen Prozesse geliefert haben, mit denen im Rahmen der späteren photolytischen Analyse zu rechnen ist und die es durch gezielte Modifikation der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe oder durch äußere Einflussfaktoren wie Triplett-Sensibilisatoren in gewünschtem Maße zu beeinflussen gilt oder generell dazu dienen soll Ursache-Wirkungs-Beziehungen herzuleiten.

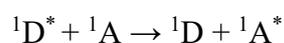
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind keine zeitaufgelösten Messungen durchgeführt worden, die dazu in der Lage sind einzelne ablaufende elektronische Übergänge genauer herausarbeiten und quantitativ beziffern zu können. Es war jedoch auf Basis des beobachteten sowie analysierten photolytischen Gesamtprozesses möglich unter Abgleich mit den vorliegenden Daten zu **NB** von *T. Schmierer et al.* Unterschiede aufzuzeigen. Diese konnten sogar bestimmten Einflussfaktoren, wie der entsprechenden Modifikation der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe oder externen Einflussfaktoren, wie der Anwesenheit eines Triplett-Sensibilisators, zugewiesen werden. Unter Umständen gelang es sogar eine gezielte Zuweisung zu einzelnen elektronischen Übergängen bzw. Prozessen anzustellen.

1.4.1.2. Energietransferprozesse

Nachdem wir uns in dem Bereich der monomolekularen Prozesse einen umfangreichen Überblick verschafft haben, gilt es nun Energietransferprozesse, die vornehmlich in den Bereich der bimolekulare Prozesse fallen, zu betrachten. Auch hier kann eine Unterscheidung zwischen einem strahlenden und einem strahlungslosen Ablauf vorgenommen werden.

Dabei ist ein strahlender Energieübertragungsprozess denkbar simpel und zwar wird eine in Folge von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz emittiertes Photon eines Moleküls von einem anderen Molekül absorbiert und dieses so angeregt. Ausschlaggebend für diesen Prozess ist, dass auf physikalischer Ebene ein Überlapp zwischen Emissionsspektrum des emittierenden Moleküls mit dem Absorptionsspektrum des absorbierenden Moleküls besteht. Je größer das Überlappungsintegral dieser beiden Spektren, desto effizienter findet dieser Vorgang statt. Im Prinzip ist dies quasi eine Zusammenfassung von zwei monomolekularen elektronischen Übergangsprozessen unter der Prämisse, dass strahlenden Desaktivierung eines Moleküls zur elektronischen Anregung eines zweiten führt.

Das Augenmerk im Rahmen dieser Arbeit liegt jedoch auf dem Prozess der strahlungslosen Energieübertragung. Grundlegend hierbei ist das allgemeine Muster bei dem es zur Energieübertragung von einem Donor (D) auf einen Akzeptor (A) kommt. Vom Ablauf her erfolgt zunächst die Anregung des Donors (D), dieser ist dann in der Lage durch Stoß-Wechselwirkung (Austausch-/Dexter-Energietransfer)^[23] oder durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Coulomb-/Förster-Reonanzenergietransfer; FRET)^[24] seine Energie auf den Akzeptor (A) zu übertragen. Im Falle des FRET bedeutet dies, dass im Akzeptor (A) durch den angeregten Donor (D^{*}) eine Oszillation in Folge einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung induziert wird. Wohingegen es beim Dexter-Energietransfer zu einer Elektronenaustauschwechselwirkung zwischen dem angeregten Donor (D^{*}) und dem Akzeptor (A) kommt. Wie sich schon erahnen lässt, sind beide Prozesse stark abstandsabhängig, so ist der Dexter-Energietransfer nur bei relativ geringen Abständen von bis zu 10 Å (1 nm)^[23] dominant, darüber hinaus herrscht bis ca. 100 Å (10 nm)^[24, 25] der Förster-Energietransfer vor. Energetische Voraussetzung für beide Prozesse ist der Umstand, dass die energetische Lage bzw. die Energiedifferenz der beteiligten elektronischen Zustände auf Seiten des Donors und des Akzeptors nahezu identische sein müssen. Für FRET gilt ferner, dass der Spin der einzelnen Partner erhalten bleiben muss. Bei Dexter gilt lediglich die Prämisse, dass der Gesamtspin des vorliegenden Gesamtsystems, also die Summe über Donor und Akzeptor, während des Prozesses gleichbleibt. Im Rahmen von FRET und Dexter ist eine Singulett-Singulett-Energieübertragung, die nach folgendem Muster abläuft, erlaubt:



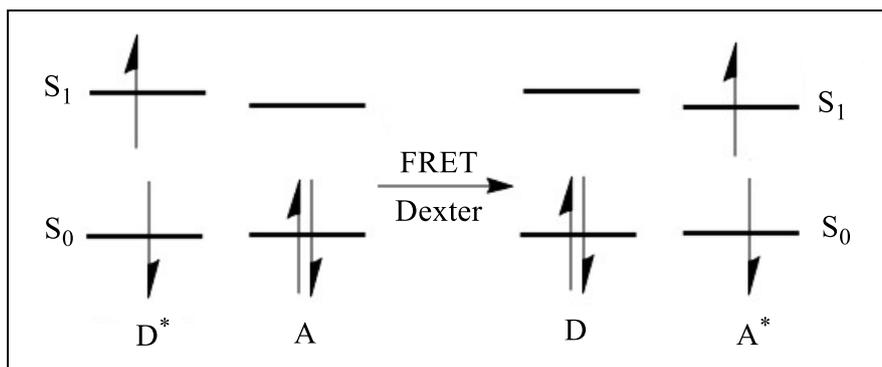


Abb. 7: Schematische Darstellung eines Singulett-Singulett-Energietransfers (FRET & Dexter).

Beim Dexter-Energietransfer sind darüber hinaus auch Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität möglich. Wie erwähnt unter der Voraussetzung, dass der Gesamtspin des Systems unverändert bleibt, sodass hier auch folgender Prozess stattfinden kann:

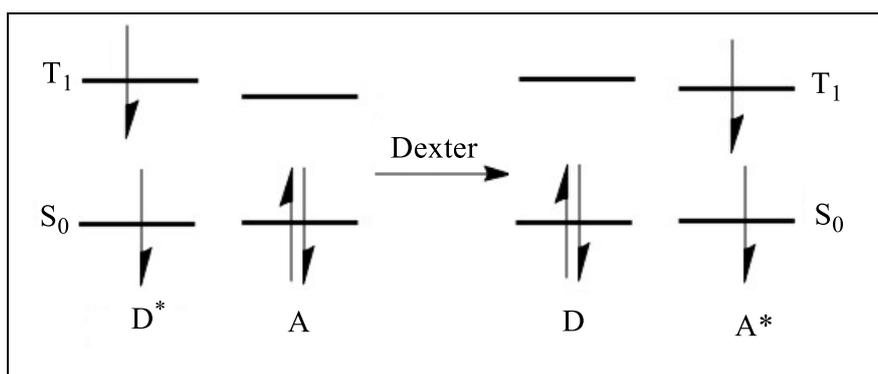
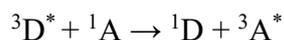


Abb. 8: Schematische Darstellung eines Triplet-Triplet-Energietransfers (NUR Dexter).

Typischerweise ist ein Triplet-Triplet-Energietransfer hauptsächlich über den Dexter-Mechanismus zu beobachten. Da diese Arbeit zum Ziel hat durch Triplet-Sensibilisatoren gezielt Einfluss auf die Photolyse von 2-Nitrobenzyl-Derivaten zu nehmen, indem selektiv Energie in den Triplet-Pfad des Photolysemechanismus eingebracht werden soll, gilt es den Prozess des Triplet-Triplet-Energietransfers möglichst genau zu erfassen und zu erläutern. Außerdem soll gezeigt werden an welcher Stelle die gewünschte Wirkungsweise des Triplet-Sensibilisators auf den vorherrschenden Photolysemechanismus zum Tragen kommt. Hierzu wurde der gezielte energetische Eintrag eines geeigneten Triplet-Sensibilisators auf die photochemische Reaktion der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe in **Abb. 9** herausgearbeitet.

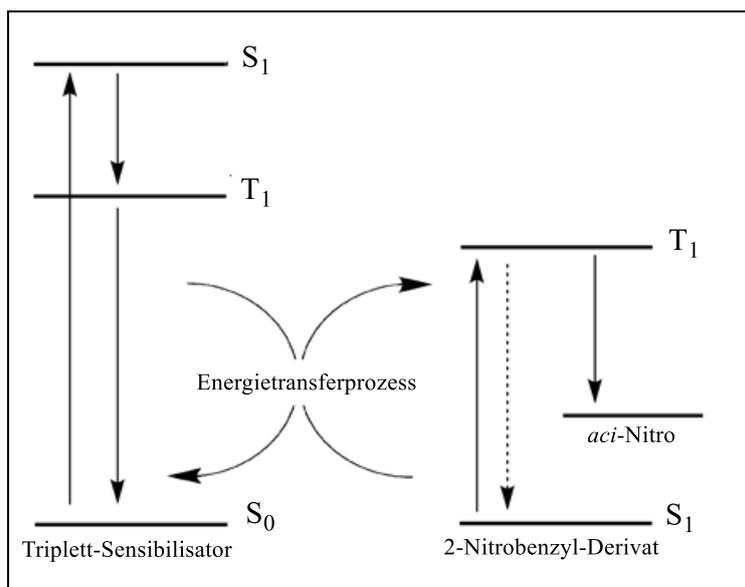


Abb. 9: Energieschema bei erfolgreicher Triplet-Sensibilisierung einer 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe.

So stellt der Triplet-Sensibilisator den Donor dar, der nach erfolgreicher Anregung eine relativ hohe Triplet-Lebensdauer aufweist muss, sowie eine hohe ISC-Rate im Vergleich zu anderen Konkurrenzprozessen. Der Akzeptor ist durch die 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe vertreten. Ist nun die Energiedifferenz zwischen dem T_1 -Zustand des angeregten Sensibilisators und einem Triplet-Zustand des 2-Nitrobenzyl-Derivats gering genug, sowie eine ausreichende räumliche Nähe der beiden Moleküle vorliegend, so kann es in Folge eines Zusammentreffens von Donor und Akzeptor zur gewünschten Energieübertragung kommen, wobei der Donor in Folge einer Elektronenaustauschwechselwirkung mit dem Akzeptor in den Grundzustand zurückfällt und der Akzeptor in einem Triplet-Zustand angeregt wird. Wie im vorangegangenen Unterkapitel aufgezeigt wurde (**Abb. 6**), kann im Fall einer 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe aus diesem Zustand die photochemische Weiterreaktion entlang des Photolysemechanismus erfolgen. Den einzigen konkurrierenden Desaktivierungsprozess stellt nach vorliegendem Schema ISC mit angegliederter VR dar. Die selektive Einbringung von Energie zur Erreichung dieses Zustands verbessert demnach die Effizienz bzw. Ausbeute der ablaufenden Photoreaktion der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe, da die mögliche desaktivierende Konkurrenzreaktion bestehend aus ISC gefolgt von VR bis hin zum Grundzustand wegen des formell geltenden Interkombinationsverbots benachteiligt ist und vergleichsweise langsam abläuft.

1.4.2. Quantenausbeuten

Um besonders photochemische Reaktionen in ihrer Effizienz beschreiben zu können, dient die Quantenausbeute Φ . Allgemein stellt die Quantenausbeute die Anzahl resultierender Ereignisse, die zum Beispiel aus strahlenden Prozessen wie Fluoreszenz oder Phosphoreszenz oder aber einer photochemischen Reaktion bestehen können, ins Verhältnis zum quantitativ geleisteten Eintrag für dieses Ereignis, wie etwa die Absorption von Photonen oder eine chemische Reaktion. Einfach gesprochen bedeutet dies, dass Output und Input eines betrachteten Vorgangs bzw. Prozesses miteinander verglichen werden. Dieses Konzept ist besonders im Rahmen der Quantifizierung von photochemischen Prozessen hilfreich. Im vorliegenden Fall setzt sich eine photochemische Quantenausbeute schematisch wie folgt zusammen:

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl induzierter Ereignisse}}{\text{Anzahl absorbierter Photonen}} \quad (\text{I})$$

Die an späterer Stelle dieser Arbeit im Rahmen der analytischen Untersuchungen bestimmten Quantenausbeuten beziehen sich zunächst, wenn nicht ausdrücklich darauf hingewiesen wird, stets auf die Gesamtquantenausbeute der photochemischen Umlagerungsreaktion des untersuchten 2-Nitrobenzyl-Derivats $\Phi_{\text{GES}}^{\text{R}}$. Im Laufe der Arbeit wird in diesem Zusammenhang dann lediglich von der Quantenausbeute Φ gesprochen, gemeint ist aber die Gesamtquantenausbeute der Photoreaktion $\Phi_{\text{GES}}^{\text{R}}$, die sich für die Umlagerungsreaktion ergibt. Nun gilt es die in der Gesamtquantenausbeute beteiligten Teilprozesse abzubilden, sodass sich für die Gesamtquantenausbeute folgendes ergibt:

$$\Phi_{\text{GES}}^{\text{R}} = \Phi_{\text{S}_1}^{\text{R}} + \Phi_{\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1}^{\text{ISC}} * \Phi_{\text{T}_1}^{\text{R}} \quad (\text{II})$$

mit $\Phi_{\text{Z}}^{\text{X}}$: X als ablaufender bzw. beobachteter Prozess; Z als beteiligte el. Ausgangszustände

Um sich die resultierende Zusammensetzung noch einmal ins Gedächtnis zu rufen, empfiehlt sich ein Blick auf das in **Abb. 5** gezeigte Jablonski-Diagramm sowie damit zusammenhängend die Untersuchung der an der photochemischen Reaktion beteiligten Prozesse, die in **Abb. 6** veranschaulicht sind. So setzt sich die Gesamtquantenausbeute der photochemischen Umlagerung aus den Teilprozessen bestehend aus der Reaktionsquantenausbeute aus dem S_1 -Zustand $\Phi_{\text{S}_1}^{\text{R}}$, sowie aus der Reaktionsquantenausbeute aus dem T_1 -Zustand $\Phi_{\text{T}_1}^{\text{R}}$, welche durch die ISC-Quantenausbeute vom S_1 -Zustand in den T_1 -Zustand $\Phi_{\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1}^{\text{ISC}}$ bedingt ist bzw. abhängt, zusammen. Fällt nun das Augenmerk auf die Quantenausbeute eines einzelnen Prozesses, so setzt sich

1. Einleitung

dieser aus dem Verhältnis der entsprechenden Ratenkonstante k^j und der Summe über alle Ratenkonstanten zusammen. Folgende Formel veranschaulicht diesen Zusammenhang:

$$\Phi_{\text{GES}}^{\text{R}} = \frac{k_{\text{S}_1}^{\text{R}}}{\sum_{j=1}^j k_{\text{S}_1}^j} + \frac{k_{\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1}^{\text{ISC}}}{\sum_{j=1}^j k_{\text{S}_1}^j} * \frac{k_{\text{T}_1}^{\text{R}}}{\sum_{j=1}^j k_{\text{T}_1}^j} \quad (\text{III})$$

Die Summe über alle Ratenkonstanten setzt sich aus dem betrachteten Prozess plus aller konkurrierenden Prozessen aus dem betrachteten Zustand zusammen:

$$\sum_{j=1}^j k_{\text{S}_1}^j = k_{\text{S}_1}^{\text{R}} + k_{\text{S}_1}^{\text{F}} + k_{\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0}^{\text{IC}} + k_{\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1}^{\text{ISC}} + k_{\text{S}_1}^{\text{Q}_i}[\text{Q}_i] \quad (\text{IV})$$

$$\sum_{j=1}^j k_{\text{T}_1}^j = k_{\text{T}_1}^{\text{R}} + k_{\text{T}_1}^{\text{P}} + k_{\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0}^{\text{ISC}} + k_{\text{T}_1}^{\text{Q}_i}[\text{Q}_i] \quad (\text{V})$$

mit Q_i als Quencher i ; $[\text{Q}_i]$ als Konzentration des Quenchers i / (mol/l)

Wobei der Effekt eines Quencher gegenteilig zu dem eines Sensibilisators ist. Dies bedeutet, dass dem System effektiv Energie entzogen wird indem es zur Energieübertragung vom angeregten Molekül, beispielsweise ein *caged Compound*, auf den Quencher kommt. Für den Photolyseprozess einer Schutzgruppe würde dies bedeuten, dass die Gesamtquantenausbeute sinkt.

Die Gesamtquantenausbeute für die betrachtete photochemische Reaktion bei Anwesenheit eines Sensibilisators, dessen eigene ISC-Quantenausbeute 100 % beträgt, ändert sich dabei folgendermaßen:

$$\Phi_{\text{GES}_{\text{sens}}}^{\text{R}} = \Phi_{\text{S}_1}^{\text{R}} + \left(\Phi_{\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1}^{\text{ISC(A)}} + \Phi^{\text{ET}} \right) * \Phi_{\text{T}_1}^{\text{R}} \quad (\text{VI})$$

Die Gesamtquantenausbeute begründet sich nun auf der Reaktionsquantenausbeute aus dem S_1 -Zustand $\Phi_{\text{S}_1}^{\text{R}}$, ebenso wie der Reaktionsquantenausbeute aus dem T_1 -Zustand $\Phi_{\text{T}_1}^{\text{R}}$, wobei diese nun durch die ISC-Quantenausbeute vom S_1 -Zustand in den T_1 -Zustand $\Phi_{\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1}^{\text{ISC}}$ des Akzeptors, beispielsweise eines *caged Compounds*, und der Triplett-Energietransfer-Quantenausbeute Φ^{ET} von Sensibilisator auf den Akzeptor bedingt wird.

Die nachfolgende Abbildung veranschaulicht diesen Zusammenhang, wobei strahlende desaktivierende Prozesse bzw. Übergänge vernachlässigt werden.

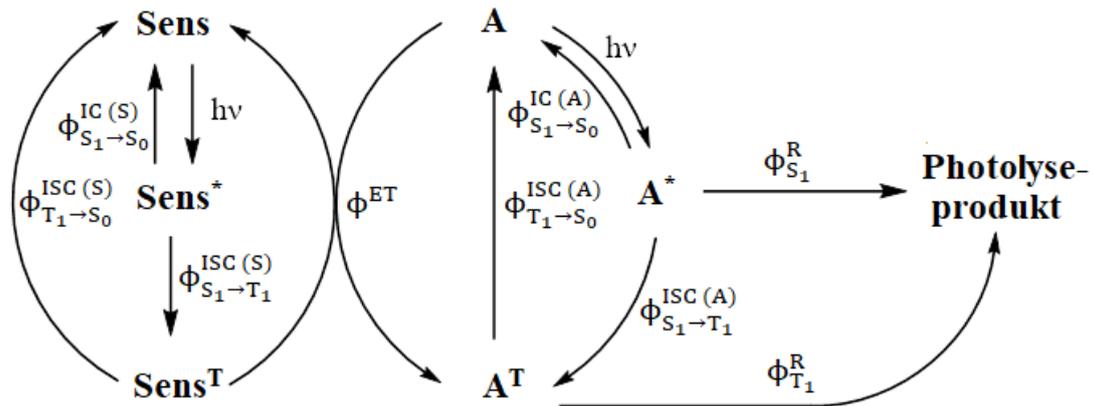


Abb. 10: Einfluss eines Triplett-Sensibilisators auf die Quantenausbeute eines 2-Nitrobenzyl-Systems.

In Anlehnung an von **Gl. III** ergibt sich als Quantenausbeute für den Energietransfer Φ^{ET} eines Triplett-Sensibilisators (Sens) auf ein geeignetes Akzeptor-Molekül (A) allgemein:

$$\Phi^{ET} = \frac{k^{ET}}{k^{ET} + k_{T_1 \rightarrow S_0}^P + k_{T_1 \rightarrow S_0}^{ISC(S)}} \quad (\text{VII})$$

Damit der Energieübertragungsprozess gemäß einem Dexter-Mechanismus erfolgt, wobei es zur Elektronenaustauschwechselwirkung zwischen Sensibilisator und Akzeptor kommt, muss eine ausreichende räumliche Nähe bzw. Überlappung der entsprechenden Spektren vorliegen, sodass sich die für die Ratenkonstante des Energietransfers k^{ET} folgendes ergibt:

$$k^{ET} = k^{\text{Dexter}} = KJ e^{\frac{-2r_{DA}}{L}} \quad (\text{VIII})$$

K: spezifische Orbitalwechselwirkung

J: Integral aus der normierten Überlappung des Phosphoreszenz-Spektrum des Donors und des $S_0 \rightarrow T_1$ Absorptionsdes Akzeptors

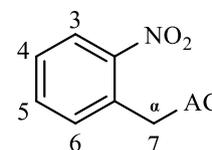
r_{DA} : Abstand von Donor und Akzeptor

L: gemittelter Van-der-Waals-Radius

Dies soll als Grundlage zur Interpretation der im Rahmen der Photolyse generierten Messergebnissen in Gegenwart eines Triplett-Sensibilisators und ohne genügen. Aufgegriffen werden die soeben beschriebenen Zusammenhänge im **Kapitel 3.3.6**.

1.4.3. Einfluss von Substituenten auf die photolytischen Eigenschaften der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe

Zur Charakterisierung der gezielten Photolyse eines geeigneten Moleküls gilt es sich die Eigenschaften des betreffenden Moleküls genau vor Augen zu führen. Ausschlaggebende Eigenschaften hierbei sind das Absorptionsverhalten der Verbindung, die Quantenausbeute und die Kinetik der ablaufenden Reaktionswege (z.B. aus S_1 und T_1). Um Aussagen über die Kinetik der ablaufenden Prozesse zu liefern, sind spektroskopische Untersuchungen im Femto- und Pikosekunden-Bereich notwendig, die gegenwärtig nicht Teil der vorliegenden Forschung sind. Es gilt also das Augenmerk auf die verbleibenden Eigenschaften zu richten. Im Falle der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe ist bereits bekannt, dass durch Ringsubstituenten, α -Substituenten und die Abgangsgruppe die Absorption und/oder die Quantenausbeute der Photolyse beeinflusst werden können.^[26] An dieser Stelle soll ein Überblick über alle bis dato aufgedeckten Korrelationen erfolgen. So führen Substitutionen am Ringgerüst der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe zu einer starken Beeinflussung des Absorptionsmusters der betrachteten Verbindung. So ist es möglich durch Einführung von elektronenschiebenden Substituenten (+M-Effekt & +I-Effekt) insgesamt die Elektronendichte des π -Systems zu erhöhen und in Folge dessen eine bathochrome Verschiebung (Rotverschiebung) des Absorptionsmusters herbeizuführen. Sodass dadurch die Möglichkeit besteht die gezielte Photolyse der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe in einen langwelligeren und energieärmeren Bereich zu treiben, was gerade für eventuelle biologische Anwendungsmöglichkeiten besonders vorteilhaft sein kann. Ein Beispiel hierzu ist, dass anhand von absorptionspektroskopischen Messungen belegt werden konnte, dass die Einführung einer Methylenbisoxo-Verbrückung der Positionen 4 und 5 eine bathochrome Verschiebung der Absorption von ca. 260 nm (NB) auf über 400 nm zur Folge hat.^[27, 28] Eine Einflussnahme auf das Absorptionsverhalten durch die gezielte Wahl des α -Substituenten oder der Abgangsgruppe ist als nachrangig zu interpretieren, da hier keine direkte Wechselwirkung mit dem π -Systems vorliegt. Dagegen besteht jedoch die Möglichkeit durch die gezielte Wahl des α -Substituenten die Quantenausbeute der photolytischen Reaktion zu modifizieren. Führt man sich noch einmal vor Augen, dass es im Laufe des Photolysemechanismus ausgehend von der α -Position zu einer Wasserstoff-Wanderung bzw. Abstraktion kommt, erscheint an dieser Stelle eine Beeinflussung der photolytischen Reaktion als einleuchtend. So konnte anhand analytischen Untersuchungen herausgearbeitet werden, dass z. B. die Einführung einer Carboxy-Funktionalität in dieser Position zu einer gesteigerten



Quantenausbeute führt.^[29] Der gegenteilige Effekt konnte durch Deuterierung, hervorgerufen durch einen primären kinetischen Isotopeneffekt, beobachtet werden.^{[30, 31] [32]} Aus Arbeiten von *C. Bochet* und *T. Bally* geht hervor, dass die Möglichkeit der Beeinflussung der Quantenausbeute der Photolyse aus dem S₁- und T₁-Zustand durch die Stabilisierung der radikalischen Zwischenstufe am α - bzw. Benzyl-Kohlenstoff besteht. Es gelang ihnen jedoch nicht eine allgemeine Prognose auf Basis der generierten Daten sowie theoretischen Berechnungen im Hinblick auf eine gezielte Vorhersage über den Einfluss auf die Quantenausbeute anzustellen.

1.4.4. Chromatische Orthogonalität

Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit mehrere Schutzgruppen in Kombination einzusetzen. So kann der gezielte spezifische Einsatz von verschiedenen Schutzgruppen dazu führen, dass unterschiedliche Positionen eines Moleküls unabhängig voneinander reversibel ge- und entschützt werden können. Dieses Prinzip wird unter dem Begriff der Orthogonalität von Schutzgruppen zusammengefasst.

Kommen dabei unterschiedliche photolabile Schutzgruppen zum Einsatz spricht man laut *Bochet* auch von chromatischer Orthogonalität.^[26] In diesem Fall werden mehrere unterschiedliche photolabile Schutzgruppen an das selbe Molekül geknüpft. Anschließend ist es möglich durch Bestrahlung mit Licht definierter Wellenlänge diese Schutzgruppen selektiv voneinander wieder abzuspalten. Veranschaulicht ist dies in **Abb. 11** gezeigt.

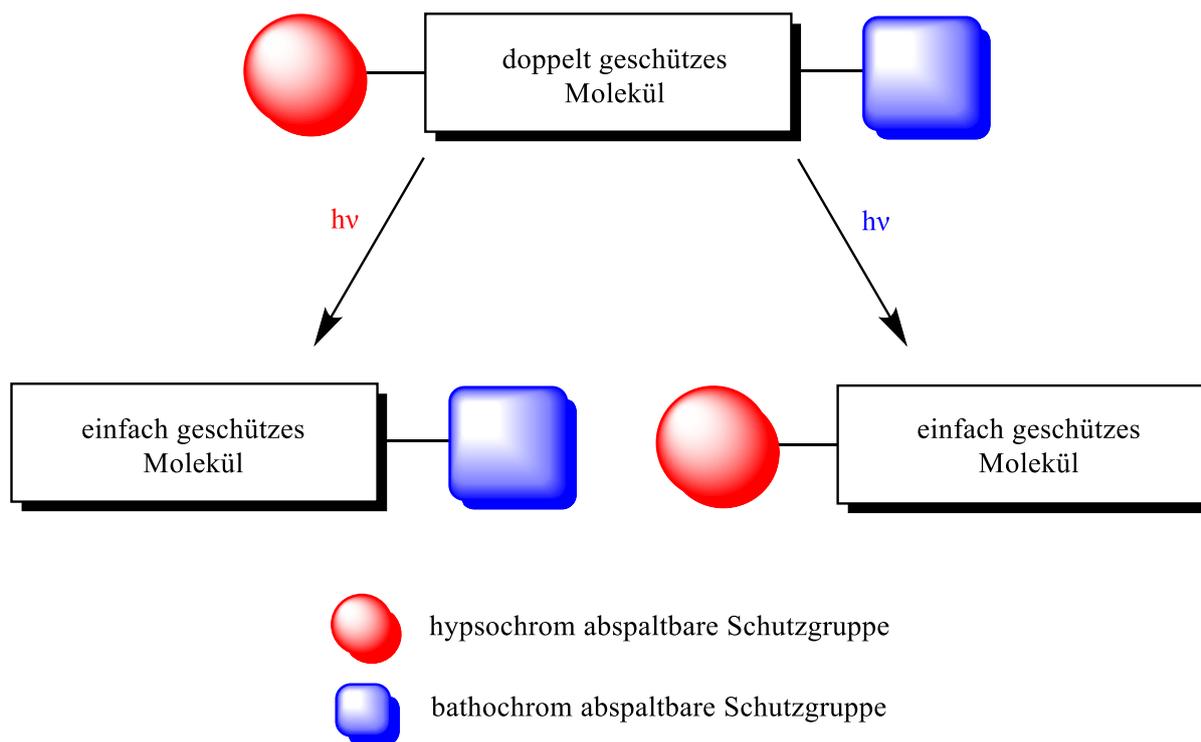


Abb. 11: Funktionsprinzip eines chromatisch orthogonalen Schutzgruppen-Systems.^[32]

Das bis dato beste Ergebnis in diesem Zusammenhang wurde von *P. Siegfeld* beschrieben.^[32] So fand er heraus, dass bei dem Paar bestehend aus **NB** und **MBNB** bei 365 nm in Toluol und einem äquimolaren Verhältnis der beiden Komponenten ($c = 1 \text{ mM}$) von einer chromatischen Orthogonalität gesprochen werden kann, denn nach 30 min Bestrahlungszeit betrug das von ihm nachgewiesene Verhältnis von **NB** zu **MBNB** 90 % zu 8 %.^[32] Bei seiner Untersuchung kamen demnach zwei unterschiedliche Derivate der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe zum Einsatz.

Nach *C. Bochet* müssen photolabile Schutzgruppen bestimmte Kriterien erfüllen, damit eine selektive Abspaltung voneinander erfolgen kann.^[33]

- Zwischen den Schutzgruppen sollte kein Energietransfer stattfinden. Sprich nach Anregung einer Schutzgruppe sollte die Energieübertragung auf eine andere Schutzgruppe keinen möglichen Desaktivierungspfad darstellen.
- Der Abbau sollte gezielt und schnell im hypsochromen Bereich erfolgen, um keinen unerwünschten photolytischen Abbau an anderer Stelle zu begünstigen.
- Bei gegebener Wellenlänge sollten die Schutzgruppen eine unterschiedliche intrinsische Stabilität aufweisen.

Hierbei wird sowohl auf die Absorption als auch auf die Quantenausbeute Bezug genommen, wobei die Absorption durch ihre Wellenlängenabhängigkeit eine Möglichkeit zur gezielten Regulation darstellt. Die Quantenausbeute gilt allgemein als wellenlängenunabhängig.

Ebenfalls auf *C. Bochet*^[26] geht zurück, dass im Zusammenhang mit der chromatischen Orthogonalität von einem selektiven Abbau einer beteiligten Komponente die Rede sein kann, wenn die Differenz der relativen Menge dieser Komponenten mindestens 50 % über der der anderen liegt.

Problemstellung

Wie bereits bei viele Forschungen auf diesem Gebiet soll es auch Ziel dieser Arbeit sein, die Absorption und Quantenausbeute des 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppentyps durch gezielte Modifikationen zu beeinflussen. Eine höhere Effizienz der Photolyse in bathochromeren Bereichen ist im Hinblick auf zukünftige Anwendungsmöglichkeiten im biochemischen und biophysikalischen Bereich wünschenswert und wird angestrebt. Zu diesem Zweck sollen neue Impulse bei der Generierung von vielversprechenden Derivaten gesetzt werden und Lücken in der bestehenden Substanzbibliothek der 2-Nitrobenzyl-Derivate geschlossen werden.

Bei der Synthese gilt es Wege aufzudecken, um metallorganische Kupplungsreaktionen allgemein zugänglich zu machen und in das Portfolio zur Derivatisierung der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe aufzunehmen. Dafür müssen zunächst die entsprechenden Vorläufer, die in der gewünschten Position über eine für den weiteren Syntheseverlauf geeignete Funktionalität verfügen, die von den meisten metallorganischen Kupplungsreaktionen vorausgesetzt werden, gezielt synthetisiert werden. Es soll sich im Rahmen dieser Arbeit vor allem auf eine aufbauende Derivatisierung des 2-Nitrobenzyl-Systems an Position 4 und 5 konzentriert werden.

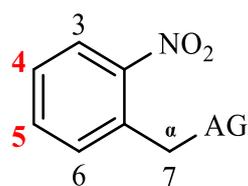


Abb. 12: Angestrebte Derivatisierungspositionen (4 und 5) des 2-Nitrobenzyl-Systems.

Im Anschluss sollen die neuen Derivate im Hinblick auf ihre Eignung im Bereich der photolabilen Schutzgruppen untersucht werden. Es gilt darüber hinaus neue, möglichst vielversprechende chromatisch orthogonale Paare zu identifizieren und in den bestehenden Kontext photochemische Untersuchungen einzugliedern.

Außerdem soll im Rahmen dieser Arbeit eine weitere Möglichkeit der Modifikation hin zu einer bathochromeren Absorption untersucht werden. Es besteht die Möglichkeit durch den gezielten

2. Problemstellung

Einsatz von Triplett-Sensibilisatoren die Absorption des Systems in gewünschtem Maße zu beeinflussen. Hierzu sind bereits viele Untersuchungen zu Thioxanthon und seinen Derivaten vorgenommen worden. Es soll im Rahmen dieser Arbeit systematisch untersucht werden, ob bei der Photolyse von 2-Nitrobenzyl-Derivaten auch die Stickstoff-Analoga der Thioxanthane, nämlich die Acridone, zu vergleichbaren Ergebnissen führen bzw. ob sich Acridone in diesem Zusammenhang generell als Triplett-Sensibilisatoren eignen.

3.1. Synthesestrategien zur Darstellung der 2-Nitrobenzyl-Derivate

Im Folgenden sollen die Synthesen zum Erhalt der gewünschten Zielverbindungen, die im Zielmolekülverzeichnis (**S. XVII**) abgebildet sind, beschrieben werden. Dabei sollen chemische Zusammenhänge und Mechanismen verdeutlicht werden, aber auch auf aufgetretene Probleme verwiesen bzw. eingegangen werden. Zum Erreichen dieses Ziels wurden bestehenden Synthesewege eingeschlagen, diese mitunter optimiert und weiter ausgearbeitet oder aber eine gänzlich neue Herangehensweise gewählt.

3.1.1. Darstellung von 2-Nitrobenzylacetat (**NB**)

Begonnen werden soll an dieser Stelle zunächst mit der Synthese von 2-Nitrobenzylacetat (**NB**), dem allgemeinen Referenz-Molekül für später durchgeführte photochemische Untersuchungen. **NB** hat sich im Laufe vorangehender Forschungen als guter Standard erwiesen, um vorgenommene Derivatisierungen am 2-Nitrobenzyl-Grundtyp photochemisch einordnen bzw. allgemein bewerten zu können. Dies gilt an gegebener Stelle auch für 2-Acetoxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (**α NB**), dem α -carboxylierten Pendant zu **NB**.

Zur Darstellung von **NB** ergab sich, sowohl aus quantitativer Sicht, wie aus arbeitstechnischem Aufwand, folgendes gängiges Vorgehen als bevorzugte Methode. Dabei wird der bereits entsprechend in *ortho* Position nitrierter Benzylalkohol, *o*-Nitrobenzylalkohol (**3**), unter Verwendung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von katalytischen Mengen 85 %iger Phosphorsäure acetyliert (**Abb. 13**). Die genaue Synthesevorschrift ist **V1 (Kap. 6)** zu entnehmen.

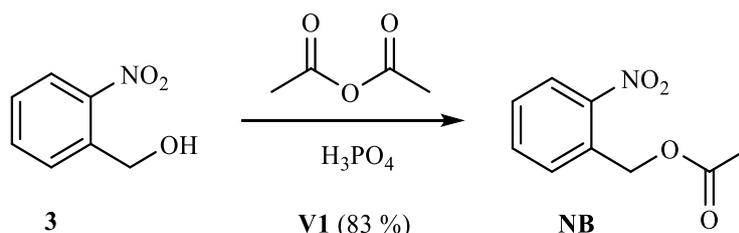


Abb. 13: Darstellung der Syntheseroute zum Erhalt von 2-Nitrobenzylacetat (**NB**).

Mit einer erzielten Ausbeute von 83 % konnte **NB** in ausreichender Menge erhalten werden. Im Literaturvergleich konnte die Ausbeute dieser Synthese unter gleichen Bedingungen um 9 % gesteigert werden.^[34]

3.1.2. Darstellung von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-acetat (**DMNB**) und (2-Nitro-3,4-methylenbisoxymethyl)-acetat (**MBNB**)

Sowohl bei **DMNB** als auch bei **MBNB** handelt es sich um zwei bekannte Vertreter aus dem Pool der 2-Nitrobenzyl-Derivate (**Abb. 14**), deren elektronische und photochemischen Eigenschaften durch gezielte Einführung von Substituenten modelliert werden konnte. Aus bestehenden Arbeiten sind die genauen Auswirkungen dieser Modifikationen auf die Quantenausbeute, das Absorptionsverhalten und den photolytischen Abbau bekannt und vergleichend mit **NB** bestens beschrieben.^[34] Neben **NB** sollen diese beiden Derivate im Rahmen dieser Arbeit als zusätzliche Referenz dienen, um die Einordnung der neuen 2-Nitrobenzyl-Derivate in einen photolytischen angemessenen Kontext zu stellen.



Abb. 14: Übersicht von **DMNB** und **MBNB**.

Anders als bei der Darstellung von **NB** musste bei der Synthese von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-acetat (**DMNB**) und (2-Nitro-3,4-methylenbisoxymethyl)-acetat (**MBNB**) ein anderer

Weg beschritten, da eine Acetylierung unter Verwendung von Essigsäureanhydrid nicht zur angestrebten Produktbildung geführt hat. Eine Variation der Syntheseroute war aus dem genannten Grund unumgänglich.

Ausgangspunkt der Synthese von **MBNB** und **DMNB** sind die entsprechend unnitrierten Benzylalkohole (**4** & **6**). Im ersten Schritt wird zunächst mittels Acetylchlorid in Anwesenheit der Hilfsbase Pyridin verestert, welches gleichzeitig auch als Reaktionsmedium dient. Dabei läuft die Reaktion wie folgt ab. Zunächst wird die Carbonyl-Gruppe des Acetylchlorids nucleophil vom Stickstoff des Pyridins angegriffen. Es kommt zur Entstehung eines hochreaktiven Pyridinium-Intermediats, welches wiederum nahezu instantan vom Sauerstoff der Hydroxy-Gruppe des entsprechenden Alkohols nukleophil angegriffen wird. Schlussendlich erfolgt die Ausbildung des gewünschten Acetats. Dieses Reaktionsmuster entspricht maßgeblich dem Veresterungstyp der Schotten-Baumann-Reaktion in der Variante nach Einhorn.^[35]

Im darauffolgenden Schritt wurden die generierten Acetate (**5** & **7**) unter Verwendung von 65 %iger Salpetersäure in 2-Position nitriert. Die beiden erläuterten Reaktionssequenzen werden in nachfolgenden Abbildung (**Abb. 15**) noch einmal graphisch verdeutlicht.

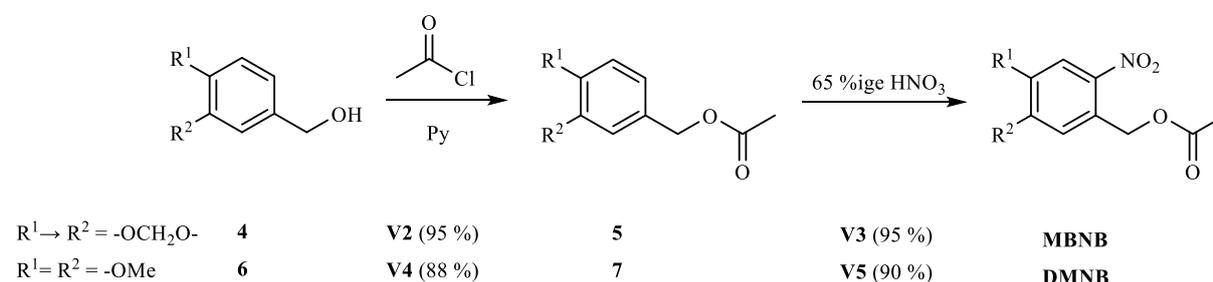


Abb. 15: Darstellung der Syntheseroute zum Erhalt von **DMNB** und **MBNB**.

Die erzielte Ausbeute der Acetylierung von Piperonylalkohol (**4**) mit 95 % (**V2**) konnte im Literaturvergleich um 14 % gesteigert werden. Die Steigerung der Ausbeutung bei der Acetylierung von Veratrylalkohol (**6**) mit 88 % (**V4**) sogar noch deutlich höher aus, hier konnte beinahe eine Verdopplung der Ausbeute im Vergleich zum Literaturwert mit 45 % erzielt werden. Die Ausbeuten für die Nitrierungen von (3,4-Methylenbisoxymethyl)-acetat (**5**) und (3,4-Dimethoxybenzyl)-acetat (**7**) fallen ähnlich hoch aus wie die Literaturwerte (**V3** & **V5**).^[29, 36]

3.1.3. Syntheseroute zur Darstellung halogenierter 2-Nitrobenzyl-Derivate

Die Fülle der bereits bekannten und untersuchten ringsubstituierten *o*-Nitrobenzyl-Verbindungen stellt eine nicht unerhebliche Herausforderung bei der Suche nach neuartigen Verbindungen bzw. der gezielten Suche nach gewünschten Eigenschaften in diesem Bereich dar. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit das Ziel gesetzt in 4- oder 5-Position halogenierte Derivate genauer zu betrachten, da man sich von dieser Verbindungsklasse mitunter hilfreiche Erkenntnisse im Bereich der gezielten Steuerung der elektronischen Eigenschaften, wie Absorptionsverhalten und Quantenausbeute, erhofft. Außerdem kann dieser Verbindungsklasse eine Schlüsselrolle in der gezielten Erschließung weiterer neuartiger 2-Nitrobenzyl-Derivate zukommen, die beispielsweise über Kupplungsreaktionen aufgebaut werden können.

3.1.3.1. Darstellung der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate

Die Synthese ausgehend von 3-Halogenbenzaldehyden (**8**, **11**, **14** & **17**) führte über den in **Abb. 20** dargestellten Syntheseweg zum Erhalt der gewünschten Produkte (**Abb. 16**).

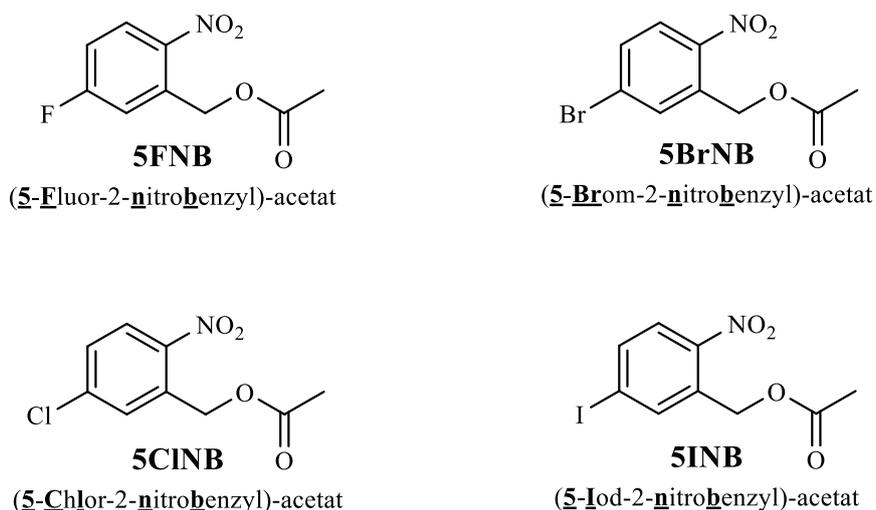


Abb. 16: Übersicht aller in Position 5 halogenierten (2-Nitrobenzyl)-acetate.

Im ersten Schritt soll die Nitrierung der entsprechenden 3-Halogenbenzaldehyde (**8**, **11**, **14** & **17**) erfolgen. Bei der angestrebten Nitrierung handelt es sich um eine elektrophile aromatische

Substitution. Als Elektrophil tritt das Nitronium-Ion in Erscheinung, welches sich nach Protonierung des Nitrierungsreagenzes, im vorliegenden Fall Salpetersäure, durch Dehydratisierung bildet. In saurem Medium ist diese Spezies verhältnismäßig stabil. Die Nitrierung findet bei niedriger Temperatur um 0 °C statt.

Folgenden soll ein Überblick darüber verschafft werden, welche Positionen allgemein im Rahmen dieser Nitrierung als möglicher Ort der Substitution auftreten könnten und wie sich die beobachtete Substitutionsposition erklären lässt. Aufgrund des schon vorhandenen Substitutionsmusters der 3-Halogenbenzaldehyde kommen im Hinblick auf weitere Reaktionen Substituenteneffekte zum Tragen. Wobei vorweg ausdrücklich darauf zu verweisen ist, dass bei mehreren bereits vorhandenen Substituenten eine Prognose über die Position weiterer Substitutionen mit Vorbehalt zu betrachten ist, da der Einfluss verschiedener Effekte untereinander nicht mit Bestimmtheit abgeleitet werden kann. Zunächst einmal verfügt ein Halogen-Substituent durch freie Elektronenpaare über einen positiven mesomeren Effekt (+M-Effekt), welcher jedoch bei ihnen nur schwach ausgeprägt ist. Ein solcher Effekt sorgt im Allgemeinen dafür, dass ausgehend vom betreffenden Substituenten Elektronendichte in das konjugierte System eingebracht werden kann, was grundsätzlich zu einer Aktivierung des Aromaten und eines gesteigerten basischen Charakters des Systems führt. Die Verteilung bzw. Verschiebung von Elektronendichte kann mittels mesomeren Grenzstrukturen verdeutlicht werden (**Abb. 17**). Das Elektronendichteverteilungsmuster in Folge des +M-Effekts zeigt, dass mit einem elektrophilen Angriff bevorzugt in *ortho* und *para* Position zu diesem Substituenten zu rechnen ist, da dort die negative Ladung durch den σ -Komplex stabilisiert werden kann. Wobei dieser Effekt bei Chlor, Brom und Iod nur schwach ausgeprägt ist. Man spricht auch von einem dirigierenden Effekt in die jeweilige Position.

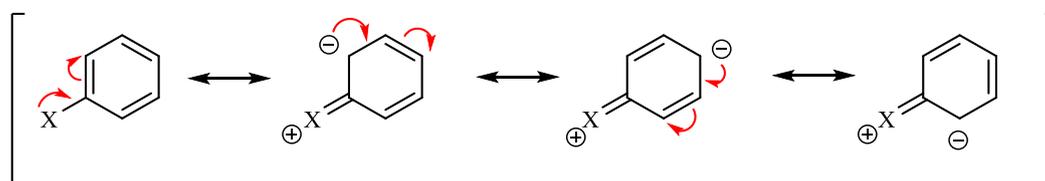


Abb. 17: Mesomere Grenzstrukturen bei +M-Effekt des Substituenten X.

Darüber hinaus verfügt einige Halogen-Substituenten außerdem über einen ausgesprochen ausgeprägten negativen induktiven Effekt (-I-Effekt) je nach Stärke ihres elektronegativen Charakters im Vergleich zu Kohlenstoff. Dies führt dazu, dass das System grundsätzlich eine Des-

3. Hauptteil

aktivierung erfährt, da dem System durch diesen elektrostatischen Effekt Elektronendichte entzogen wird. Besonders ungünstig im Falle eines vorherrschenden $-I$ -Effektes sind mesomere Grenzstrukturen infolge einer Reaktion bei der eine positive Ladung am ipso Kohlenstoff stabilisiert werden müsste. Dies ist in **Abb. 18** anschaulich verdeutlicht, wobei nur mesomere Grenzstrukturen gezeigt sind, die sich auf das aromatische Grundgerüst beschränken. Für den $-I$ -Effekt-Charakter eines Halogen-Substituenten gilt also, dass er erstens den Aromaten grundsätzlich desaktiviert und zweitens bei einer elektrophilen aromatischen Substitution die Substitution in *ortho* und *para* Position aus elektrostatischer Sicht benachteiligt, also am ehesten mit einer Substitution in *meta* Position zu rechnen sein sollte.

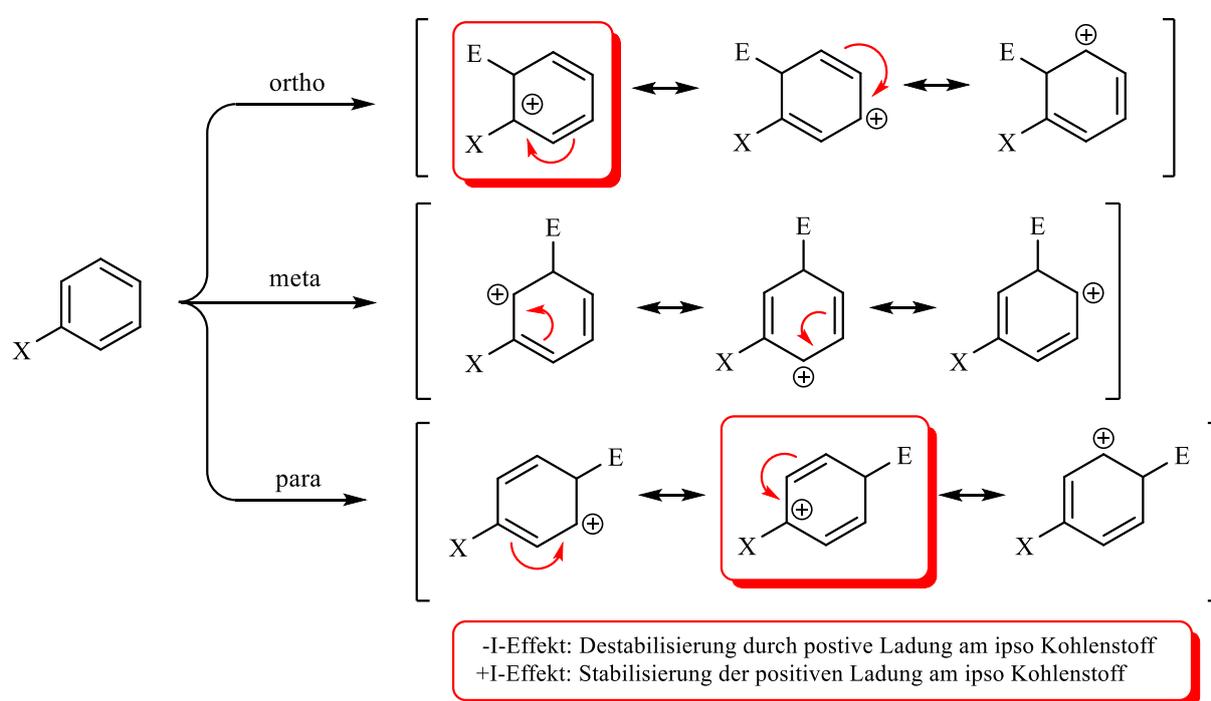


Abb. 18: Auswirkungen von induktiven Effekten nach elektrophilem Angriff in verschiedenen Positionen veranschaulicht durch mesomere Grenzstrukturen.

Auch der zweite am System vorhandene Substituent, die Aldehyd-Gruppe, steuert seinen Teil zur Dirigierung eines weiteren Substituenten und der Reaktivität des vorliegenden Systems bei. Die Aldehyd-Gruppe verfügt, anders als ein Halogen-Substituent, über einen negativen mesomeren Effekt ($-M$ -Effekt). Dies bedeutet, dass dem konjugierten System Elektronendichte entzogen wird und er damit formal desaktiviert wird. Veranschaulicht rührt dies daher, dass eine mesomere Elektronendichteverteilung zu Gunsten des Sauerstoffatoms der Aldehyd-Gruppe (hier: X) möglich ist, was sich anhand von mesomeren Grenzstrukturen, wie in **Abb. 19** gezeigt, verdeutlichen lässt.

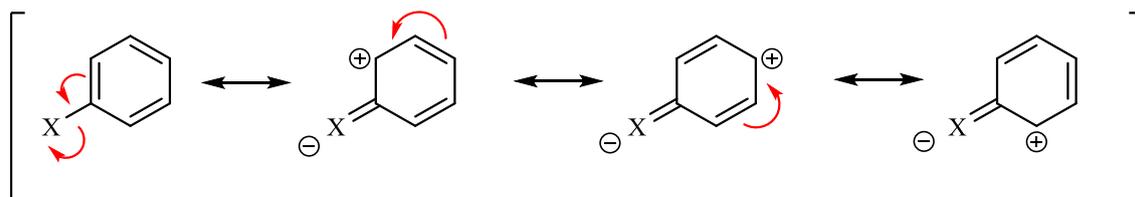
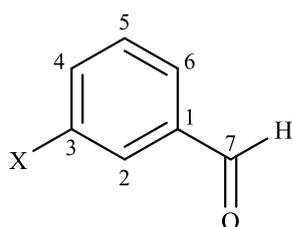


Abb. 19: Mesomere Grenzstrukturen bei -M-Effekt des Substituenten X.

Durch die beschriebenen Substituenten-Effekte lässt sich eine Summe an Einflüssen auf die Reaktivität einer elektrophilen aromatischen Substitution an diesem System feststellen. Grundsätzlich steht dem desaktivierenden -M-Effekt der Aldehyd-Gruppe und dem mitunter starken -I-Effekt des Halogen-Substituenten der aktivierende +M-Effekt des Halogen-Substituenten gegenüber. Im Fall der Halogene ist davon auszugehen, dass der desaktivierende -I- den aktivierenden +M-Effekt in seiner Wirkung dominiert und das vorliegende System deshalb desaktiviert. Das System ist somit im Hinblick auf eine elektrophile aromatische Substitution als reaktionsträge zu betrachten ist. Wie eingangs bereits erwähnt ist eine Prognose über einer möglichen



Position der Substitution in Folge der angestrebten Nitrierung bei Anwesenheit mehrerer bestehenden Substituenten nicht mit Sicherheit möglich und entbehrt klar einer wünschenswerten qualitativen Genauigkeit. Trotzdem soll kurz eine kumulierte Zusammenfassung aller Effekte geliefert werden. Dem dirigierenden Einfluss des

+M-Effekts der Halogene in Position 2,4 und 6 steht zugleich der -M-Effekt der Aldehyd-Gruppe gegenüber der eine dirigierende Wirkung in Position 3 und 5 besitzt. Position 3 ist jedoch blockiert. Durch den -I-Effekt des Halogen-Substituenten findet ferner eine starke Desaktivierung der Positionen 2, 4 und 6. Generell nimmt die Stärke dieses Effekts mit zunehmendem Abstand ab. Außerdem ist mit einer nicht zu vernachlässigenden sterischen Hinderung in Position 2 zu rechnen, besonders mit Zunehmender Größe des Halogen-Substituenten von Fluor nach Iod. Kurzum würde man nur auf Basis des Zusammenwirkens dieser Effekte damit rechnen, dass eine Nitrierung bevorzugt in 5-Position erfolgt. Es gibt jedoch einen weiteren Effekt, den es zu berücksichtigen gilt und im vorliegenden Fall dafür sorgt, dass die Nitrierung in allen untersuchten Fällen bevorzugt in Position 6 erfolgt. Dieser Effekt ist vornehmlich den Reaktionsbedingungen, unter denen die Nitrierung erfolgt, geschuldet, denn sie erfolgt bei niedriger Temperatur (ca. 0 °C). In diesem Bereich kommt ein Nachbargruppen-Effekt der Aldehyd-Gruppe zum Tragen, der die Nitrierung in Position 6 begünstigt und beschleunigt. So ist die zeitliche Exposition des angreifenden Elektrophil NO_2^+ an Position 6 durch unterstützende Koordination an der benachbarten Aldehyd-Gruppe konzentrierter bzw. wahrscheinlicher und eine Reaktion über diesen Pfad energetisch herabgesenkt.

3. Hauptteil

Alle gewünschten Derivate konnten unter Verwendung von konz. Salpetersäure in relativ guten Ausbeuten in einem mittleren quantitativen Bereich von 47 % für 5-Iod-2-nitrobenzaldehyd (**18**; **V17**) über 5-Fluor-2-nitrobenzaldehyd (**9**) mit 62 % (**V8**) bis hin zu 64 % für 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd (**12**; **V11**) und 5-Brom-2-nitrobenzaldehyd (**14**; **V14**) synthetisiert werden (**Abb. 20**). Nur in einem von vier Fällen, nämlich beim Fluor-Derivat, konnte eine selektive Nitrierung in der gewünschten Position beobachtet werden. Bei alle übrigen Derivaten war eine säulenchromatographische Aufreinigung zur Isolierung des gewünschten Produkts erforderlich. Anfallende Nebenprodukte sind nicht quantifiziert und charakterisiert worden.

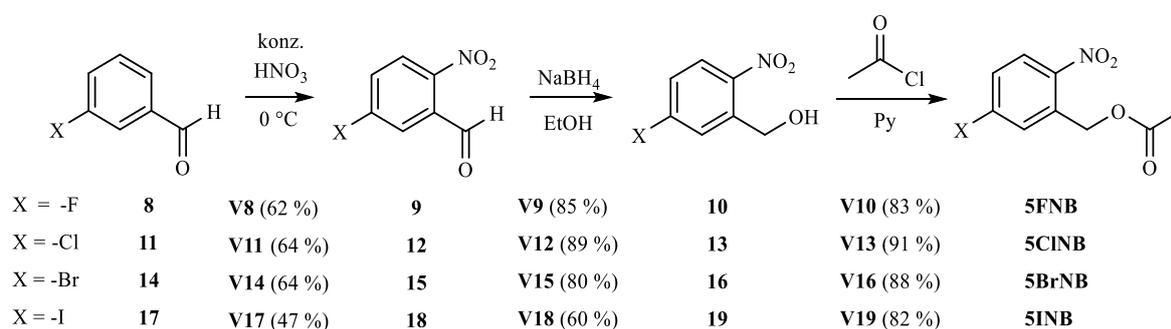


Abb. 20: Darstellung der Syntheseroute zum Erhalt der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate.

Im Anschluss erfolgt die Reduktion des Aldehyds zum Alkohol unter Verwendung von Natriumborhydrid in Gegenwart von Ethanol. Es ist bekannt, dass es durch die Wahl von Natriumborhydrid als moderatem Reduktionsmittel möglich sein sollte, selektiv die Aldehyd-Gruppe zu reduzieren, ohne dabei Gefahr zu laufen ebenfalls die Nitro-Gruppe zur Amino-Gruppe zu reduzieren. Auch in dieser Synthesesequenz war die Ausbeute zum Erhalt des Iod-Derivats, nämlich 5-Iod-2-nitrobenzylalkohol (**19**), mit 60 % (**V18**) klar die niedrigste. Wie schon im Fall der Darstellung der 5-Halogen-2-nitrobenzaldehyde lagen die Ausbeuten der übrigen 5-Halogen-2-nitrobenzylalkohole deutlich höher und erreichten wie im Fall des Chlor-Derivats 5-Chlor-2-nitrobenzylalkohol (**13**) Werte von bis zu 89 % (**V12**).

Abschließend erfolgt die Acetylierung des Alkohols zum Acetat unter Verwendung von Acetylchlorid und Pyridin. Dies entspricht dem Reaktionsprinzip einer Veresterung angelehnt an die Schotten-Baumann-Reaktion in der Variante nach Einhorn, welche schon bei der Synthese von **MBNB** und **DMNB** genutzt wurde. Unterschied ist lediglich, dass im vorliegenden Fall das Edukt bereits nitriert vorliegt. Mit Ausbeuten zwischen 82 % für (5-Iod-2-nitrobenzyl)-acetat (**5INB**) und 91 % für (5-Chlor-2-nitrobenzyl)-acetat (**5ClNB**) konnten alle Zielverbindungen, die in **Abb. 16** veranschaulicht sind, in ausreichend Mengen für anschließende photolytische Untersuchungen dargestellt werden.

3.1.3.2. Darstellung der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate

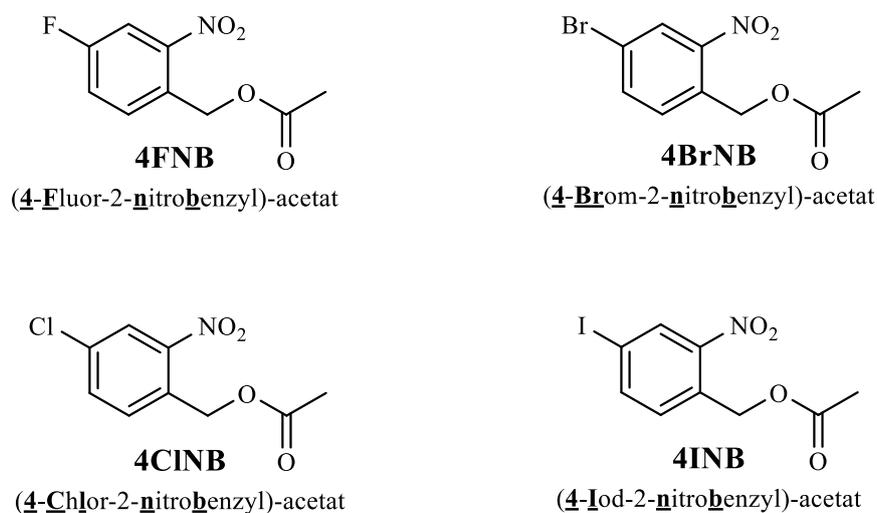
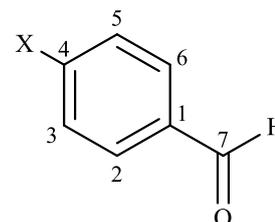


Abb. 21: Übersicht aller in 4-Position halogenierten (2-Nitrobenzyl)-acetate.

Die Darstellung der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate wurde zunächst analog zur Synthese der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate ausgehend von 4-Halogenbenzaldehyden bzw. -benzylalkoholen, wie im vorangehenden **Kapitel 3.1.3.1** beschrieben, angestrebt, jedoch führte diese Wahl der Syntheseführung nicht zur gewünschten bzw. erforderlichen Nitrierung in *ortho*-Position zur Aldehyd-Gruppe. Auf diesem Weg konnten lediglich die Nitrierungen in 3-, bzw. 5-Position beobachtet werden (**V75**). Anders als im Falle der 5-Halogenbenzaldehyde reicht in diesem Fall der Nachbargruppen-Effekt der Aldehyd-Gruppen zur Unterstützung der Nitrierung in Position 2 bzw. 6 offenbar nicht aus. Durch die *para*-Stellung der beiden vorhandenen Substituenten besteht ein begünstigtes Zusammenspiel des -M-Effekt der Aldehyd-Gruppe und des +M-Effekts des Halogen-Substituenten, sodass bei einer Nitrierung bzw. elektrophilen aromatischen Substitution mit einer starken Begünstigung der Position 3 bzw. 5 zu rechnen ist. Einzig der -I-Effekt des Halogen-Substituenten beeinträchtigt dieses Zusammenspiel negativ, da die Ausbildung einer mesomeren Grenzstruktur, in Folge dessen eine positive Ladung am für das Halogen gesehenen ipso-Kohlenstoff-Atom stabilisiert werden muss, energetisch ungünstig ist. Auf eine weiterführende Untersuchung der aus **V75** erhaltenen Verbindung wurde aus mangelnder Eignung im Bereich der gewünschten Schutzgruppe verzichtet.



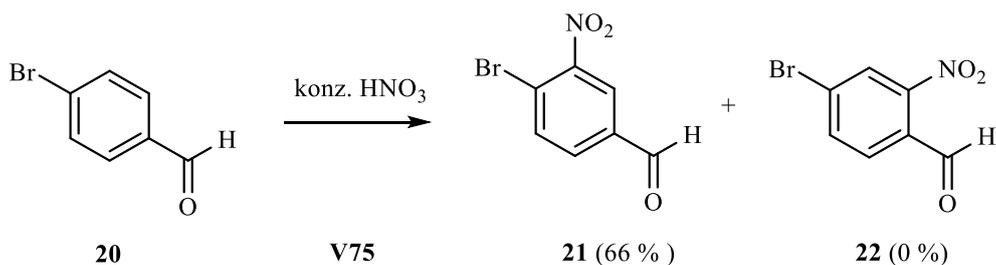


Abb. 22: Nitrierung von 4-Brombenzaldehyd mit konz. Salpetersäure.

Alternativ wurde ausgehend von 4-Brombenzylalkohol (**23**) zunächst der Versuch unternommen, erst eine Veresterung und im Anschluss eine Nitrierung durchzuführen. Der Syntheseschritt der Veresterung führte wie gewünscht mit einer Ausbeute von 79 % (**V74**) zur Isolierung vom (4-Brombenzyl)-acetat (**24**). Eine aufbauende Nitrierung in Anlehnung an die Synthese zur Darstellung von **MBNB** und **DMNB** resultierte jedoch lediglich in der Hydrolyse des Acetats zum Aldehyd, sodass auch diese Syntheseroute nicht wie erhofft zum Erhalt der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate (**4BrNB**) verwendet werden konnte.

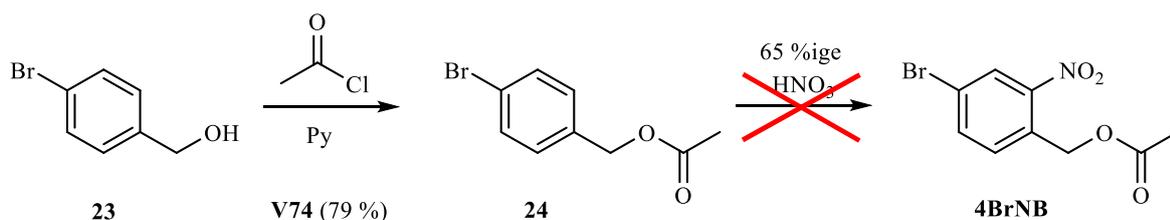


Abb. 23: Darstellung von (4-Brombenzyl)-acetat (**24**) und versuchte anschließende Nitrierung.

Zunächst einmal kommt im vorliegenden Fall (**Abb. 23**) kaum ein mesomerer Effekt ausgehen von der Acetat-Gruppe zum Tragen, der in diesem Zusammenhang in seiner Wirkung mit einer Alkyl-Gruppe zu vergleichen wäre. Also ist in diesem Fall zunächst einmal nur dem Halogen-Substituent durch seinen +M- und -I-Effekt eine Wirkung auf die Aktivität des Systems und einen Einfluss auf die Position einer elektrophilen aromatischen Substitution zuzuschreiben. Aber auch der sterische Anspruch der benzylichen Acetat-Gruppe sollte erwähnt sein, auch wenn er relativ gering ist. Betrachtet man dies gebündelt, so ist im betrachteten Fall mit einer Desaktivierung des Systems zu rechnen, was jedoch eigentlich vorzugsweise in Position 2 bzw. 6 nitriert werden sollte. Eine abschließende Erklärung weshalb eine Nitrierung dennoch nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, lässt sich nicht festmachen.

In Anlehnung an Synthesen von *T. Lechner*^[37], der in seiner Arbeit eine alternative Synthesestrategie zum Erhalt von **4BrNB** beschreibt, wurde ein Syntheseweg ausgehend von 4-Halogenoluolen (**25**, **28**, **31**, **34**) angestrebt. Im ersten Schritt werden die Toluole zunächst nitriert, wobei die Isolierung eine mehrfache säulenchromatographische Aufreinigung erforderte, um

die gewünschten Produkte zu isolieren (**Abb. 24**). Alternativ ist es auch möglich diesen Schritt zu überspringen, indem die gewünschten 4-Halogen-2-nitrotoluole (**26, 29, 33 & 35**) kommerziell in vertretbarem finanziellen Rahmen bezogen werden. Da die entsprechenden 4-Halogen-toluole (**25, 28, 31, 34**) dem Chemikalienbestand des Instituts entnommen werden konnten, wurde von dieser Alternative vorerst abgesehen, ist jedoch für die Zukunft zu empfehlen, da die Ausbeuten zum Erhalt der 4-Halogen-2-nitrotoluole (**26, 29, 32 & 34**) mitunter relativ gering ausgefallen sind. So konnte keine der Verbindungen mit einer Ausbeute von über 30 %, wie im Falle des Iod-Derivat 4-Iod-2-nitrotoluol (**35; V52**), isoliert werden. So betrug die Ausbeute zum Erhalt von 4-Fluor-2-nitrotoluol (**26**) 25 % (**V43**), von 4-Chlor-2-nitrotoluol (**29**) 20 % (**V46**) und von 4-Brom-2-nitrotoluol (**32**) gerade einmal 16 % (**V49**). Im Literaturvergleich, der nur für das Brom-Derivat möglich war, zeigt sie, dass der dort verzeichnete Werte von 15 % ungefähr erreicht werden konnte.^[37]

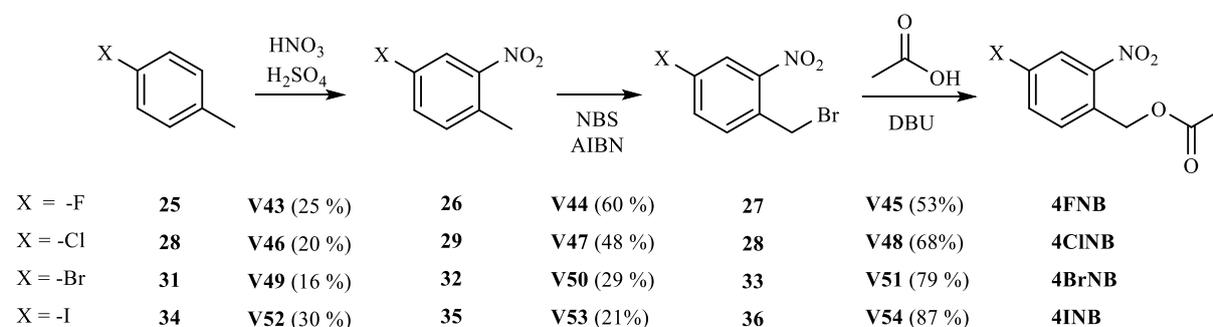


Abb. 24: Darstellung der Syntheseroute zum Erhalt der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate.

Im nächsten Schritt soll eine Bromierung der Methyl-Gruppe erfolgen. Dies soll durch eine radikalische Bromierung gelingen. Unter bestimmten Umständen wird die benzyliche Position im Rahmen einer radikalischen Substitution bevorzugt, da das aromatische System gut in der Lage ist ein Radikal in benzylicher Position mesomer zu stabilisieren. Es existieren zwei Faust-Formeln, die sich im Falle von radikalischen Substitutionen an aromatischen Systemen als reaktionsbestimmend erweisen. Zum einen die sogenannten SSS-Regel, was für Sonne (UV-Strahlung), Siedehitze und Seitenkette steht. Alternativ existiert die komplementäre KKK-Regel, die für Katalysator, Kälte und Kern steht. Im vorliegenden Fall wurde die Reaktion unter Rückfluss (S=Siedehitze) durchgeführt, aber auf eine unterstützende Bestrahlung im Sinne der SSS-Regel (S=Sonne) verzichtet, da das vorliegende Edukt nach Einführung der Nitro-Gruppe im Rahmen des vorangehenden Syntheseabschnitts bereits über eine ausreichende Photolabilität verfügt, um bei gezielter Bestrahlung mit Licht photochemisch zu reagieren, was in diesem Fall mit unerwünschten Nebenreaktionen gleichzusetzen ist. Als Initiator für die radikalische Reaktion wird Azobis(isobutyronitril) (AIBN) verwendet, welcher sich bei entsprechender

3. Hauptteil

Temperatur ($> 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) unter Freisetzung von N_2 in zwei Isobutyronitril-Radikale spaltet und so die radikalische Reaktion initiiert. Als Brom-Quelle dient in Anlehnung an die Wohl-Ziegler-Reaktion *N*-Bromsuccinimid (NBS), welches in geringen Mengen mit Brom verunreinigt ist. Vorteilhaft bei NBS ist, dass durch den Polarisationscharakter der N-Br Bindung aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität von Stickstoff und Brom, Brom relativ leicht abzuspalten werden kann. An dieser Stelle sei zu erwähnen, dass das gewählte Lösemittel Tetrachlorkohlenstoff, nur noch zu Forschungszwecken verwendet werden darf, da es hoch toxisch für Wasserorganismen ist. Beim Menschen schädigt es besonders Leber und Niere, außerdem besitzt es eine stark Ozon-schädigende Wirkung. Es kann jedoch leider nicht ohne weiteres substituiert werden, da viele anderen Lösemitteln wie DMF, DMSO, THF oder Ethylacetat gegenüber NBS nicht inert sind.^[38] Nun konkret zum schematischen Ablauf der Reaktion (**Abb. 25**).

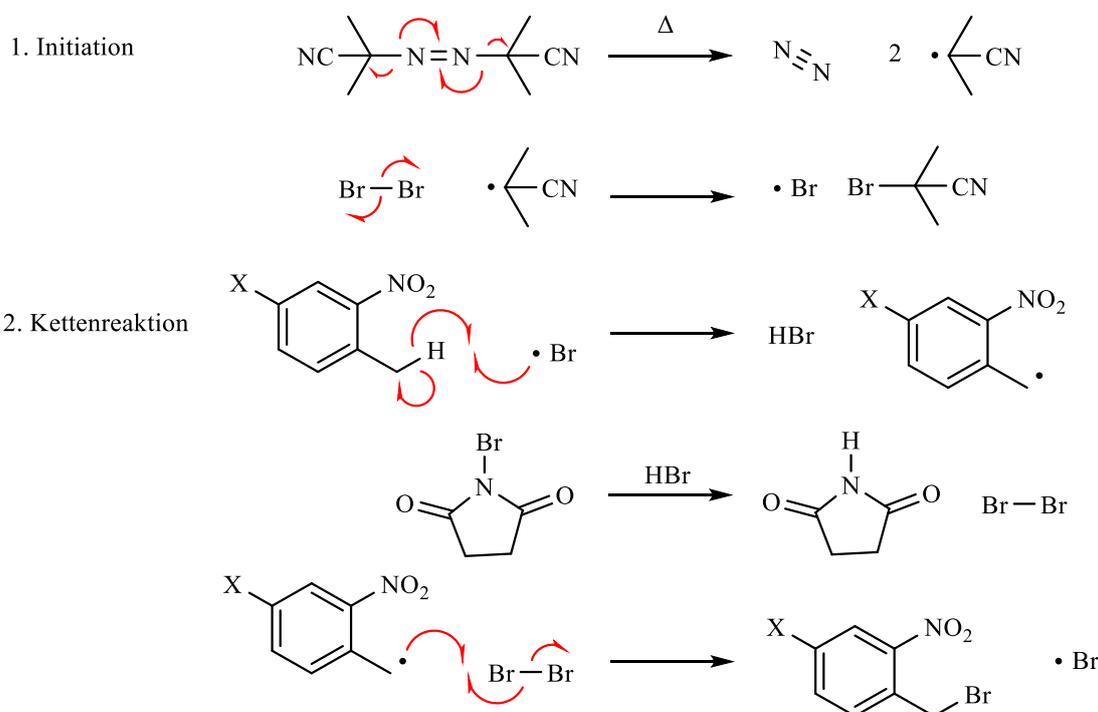


Abb. 25: Schema der radikalische Bromierung von 4-Halogen-2-nitrotoluol.

Es erfolgt zunächst wie bereits erwähnt die Initiation der Radikalreaktion indem AIBN in Folge ausreichender Erwärmung in N_2 und zwei Isobutyronitril-Radikale gespalten wird. Nun ist es möglich, dass das Isobutyronitril-Radikal, das in geringen Mengen in NBS als Verunreinigung vorhanden ist, Brom homolytisch spaltet. Die homolytische Abstraktion eines benzylichen Wasserstoff-Atoms des zu bromierenden Moleküls kann sowohl über ein Brom-, als auch über ein Isobutyronitril-Radikal erfolgen (**Abb. 25**). In beiden Fällen kommt es zur Bildung eines mesomer stabilisierten Benzyl-Radikals. Sollte diese Reaktion ausgehend vom Brom-Radikal

erfolgt sein, so bildet sich außerdem Bromwasserstoff, im Falle des Isobutyronitril-Radikals bildet sich Isobutyronitril, was sich bei Erhitzung unter anderem zu Cyanwasserstoff zersetzt. An dieser Stelle ist nun die Eigenschaft von NBS als Bromierungs-Quelle entscheidend. Durch Reaktion des gebildeten Bromwasserstoffs mit NBS wird weiteres Brom generiert, um die Bromierung voranzutreiben. Die eigentliche Bromierung findet dann durch Reaktion zwischen dem Benzyl-Radikal und Brom statt, wobei das Radikal die Molekülbindung von Brom homolytisch spaltet. Zurück bleibt das gewünschte bromierte Zielmolekül und ein Brom-Radikal für die weitere radikalische Kettenreaktion. Möglichkeiten eines Radikal-Ketten-Abbruchs ist die Rekombination zweier Radikale, was im Falle eines aufeinander Treffens von Benzyl- und Brom-Radikal ebenfalls in der Bildung des gewünschten Zielmoleküls endet. Auch die Rekombination durch andere Radikalpaar-Konstellationen sind denkbar. Der soeben beschriebene Ablauf ist in obigen Abbildung noch einmal bildlich veranschaulicht (**Abb. 25**), wobei auf die Darstellung des Kettenabbruchs verzichtet wurde.

Insgesamt unterscheiden sich die erzielten Ausbeuten dieses Syntheseabschnitts stark voneinander. Dabei nimmt von 4-Fluor-2-nitrobenzylbromid (**27**) mit 60 % (**V44**) zu 4-Iod-2-nitrobenzylbromid (**36**) mit nur noch 21 % (**V53**) die Ausbeute stetig ab (**Abb. 24**). Ein Vergleich mit Literaturwerten konnte lediglich für das 4-Brom-2-nitrobenzylbromid (**33**) vorgenommen werden und liegt mit 29 % 11 Prozentpunkte hinter dem Vergleichswert zurück. Alle Verbindungen konnten erst nach säulenchromatographischer Aufreinigung isoliert und weiter umgesetzt werden.

Wie bereits bei den meisten vorangehenden Synthesestrategien stellt auch im Rahmen der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate die Acetylierung den letzten Syntheseabschnitt dar (**Abb. 24**). Jedoch ist in diesem Fall nicht etwa erneut eine Alkohol-Funktionalität zu acetylieren, sondern es gilt ein Bromid durch eine Acetat-Gruppe zu ersetzen. Der Austausch von Bromid zu Acetat erfolgt über eine nukleophile Substitution. Als Nukleophil tritt hier deprotonierte Essigsäure auf. Außerdem dient Essigsäure zugleich auch als polar protisches Lösemittel. Unterschützt wird die Reaktion durch Anwesenheit von Diazabicycloundecen (DBU). DBU besitzt den Charakter einer starken Base ohne ausgeprägten nuklephilen Charakter, sodass es für die Deprotonierung der Essigsäure verwendet werden kann ohne dabei im Rahmen der nukleophilen Substitution selbst als Nukleophil in Erscheinung zu treten. Aufgrund der Substitution in benzylicher Position ist rein formal mit einem S_N1 Mechanismus zu rechnen, sodass das Nukleophil nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Zunächst findet die ver-

hältnismäßig langsame Dissoziation des Bromids hin zum Benzyl-Carbokation (sp^2 -Hybridcharakter), welches mesomeriestabilisiert ist, und Bromid-Anion statt. Dies stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Dem schließt sich der zum vorangehenden Schritt vergleichsweise sehr schnell ablaufende nukleophile Angriff an. Zur Begünstigung des Reaktionsablaufes wurde ein polar protisches Lösemittel (Essigsäure) verwendet, da so die Carbo-Kation-Zwischenstufe besser stabilisiert werden kann. Die erzielten Ausbeuten für diesen Syntheseschritt belaufen sich auf 53 % für **4FNB (V45)**, 68 % für **4ClNB (V48)**, 79 % für **4BrNB (V51)** und 87 % für **4INB (V54)** ($F > Cl > Br > I$). Es ist also ein gegenläufiger Trend im Vergleich zur vorherigen Bromierung zu erkennen (Ausbeute der Bromierung: $F < Cl < Br < I$).

Alle unter **Abb. 21** gezeigten Moleküle konnten über diese Syntheseroute (**Abb. 24**) in ausreichendem Umfang für anschließende photolytische Untersuchungen dargestellt werden.

3.1.4. Syntheseroute zur Darstellung α -carboxylierter 2-Nitrobenzyl-Derivate

Ergänzend zu dem bereits beschriebenen Molekülportfolio sollen außerdem strukturell verwandte α -carboxylierter 2-Nitrobenzyl-Derivate untersucht werden. Allgemein ist bekannt, dass es in Folge der Einführung eines α -Substituenten grundsätzlich möglich ist, die Quantenausbeute des vorliegenden Systems zu steigern.^[28, 32] So wurde bewiesen, dass die Einführung eines α -Carboxy-Substituenten im Falle von **NB**, **MNNB** und **DMNB** hin zu **α NB**, **α MBNB** und **α DMNB** zu einer gesteigerten Quantenausbeute führt und so die Effizienz der Photoreaktion erhöht werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit soll deshalb der Einfluss eines α -Carboxy-Substituenten auf die photochemischen Eigenschaften der bereits dargestellten (2-Nitrobenzyl)-acetate, zunächst nur für (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate, untersucht werden. Die generierten Analyseergebnisse des photolytischen Abbaus dieser Verbindungen soll dann mit den der α -un-carboxylierten Derivat verglichen werden.

3.1.4.1. Darstellung von α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten

Wie bereits erwähnt sollen also zusätzlich zu den (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten (**Abb. 16**) auch α -carboxylierte (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate, deren Übersicht in **Abb. 26** zu finden ist, untersucht werden. Wie die Abkürzung dieser Moleküle zustande kommen, wurde bereits im Zielmolekülverzeichnis erklärt (**S. XVII**). Die Syntheseroute startet ausgehend von den 5-Halogen-2-nitrobenzaldehyden (**9, 12, 15 & 18**), die im Laufe der Darstellung der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate (**Abb. 27**) als Zwischenstufe isoliert wurden (**V8, V11, V14, V17**).

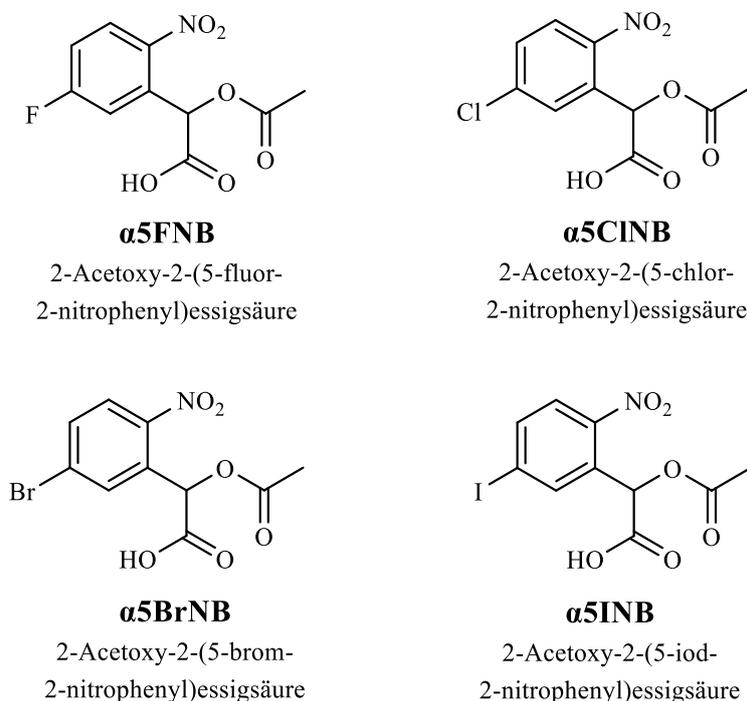


Abb. 26: Übersicht aller in Position 5 halogenierten α -carboxylierten (2-Nitrobenzyl)-acetate.

Der erste Schritt zur Darstellung der α -carboxylierten Derivate besteht in einer Cyanhydrin-Synthese. Dabei wird der jeweilige Aldehyd (**9, 12, 15 & 18**) mit Kaliumcyanid in Gegenwart von Essigsäure umgesetzt. Die erzielten Ausbeuten liegen in einem Bereich von 58 % für 2-(5-Chlor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (**39; V34**) bis 77 % im Falle des Iod-Derivats 2-(5-Iod-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (**43; V40**). Geringe Ausbeuteverluste im Falle des Fluor- (**37; V31**) und des Chlor-Derivat (**39; V34**), lassen sich durch säulenchromatographische Aufreinigungsschritte begründen, die zur Isolierung des entsprechenden Produkts notwendig gewesen sind, aber deren Trennung nicht exakter durchgeführt werden konnte. Im Fall des Brom- (**41; V37**) und des Iod-Derivats (**43; V40**) stellte sich eine säulenchromatische Aufreinigung nicht als notwendig heraus. Eine Übersicht ist in der nachfolgenden Abbildung gegeben.

3. Hauptteil

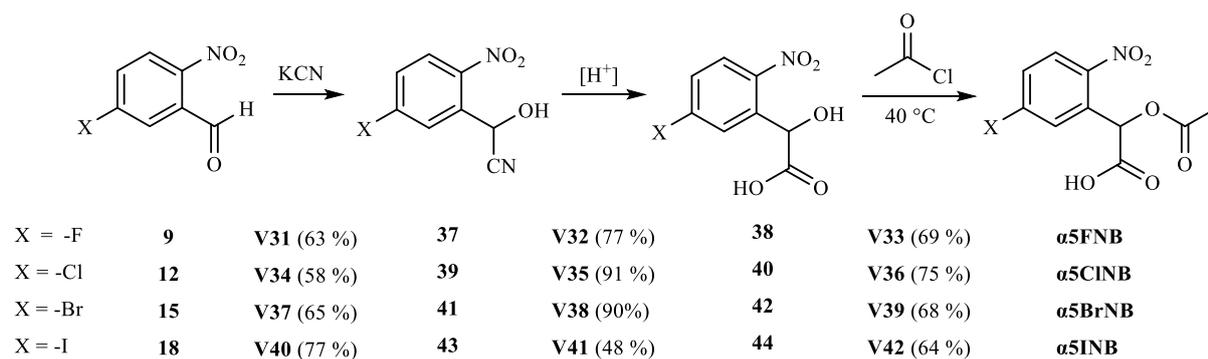


Abb. 27: Darstellung der Syntheseroute zum Erhalt der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate.

Im zweiten Schritt soll die Hydrolyse des Nitrils erfolgen. Im Allgemeinen ist dies sowohl säure-, als auch basenkatalysiert möglich. An dieser Stelle ist jedoch eine Hydrolyse des Nitrils im basischen durch die Gegenwart der Hydroxy-Gruppe ausgeschlossen, da es bei dieser Art der Reaktionsführung zur Deprotonierung der Hydroxy-Gruppen käme, was in der Abspaltung des Cyanids münden würde. Aus dem dargelegten Grund erfolgt die Darstellung der gewünschten Hydroxy-Carbonsäuren auf Basis der Cyanhydrine im sauren Milieu durch 20%ige Salzsäure. Die erzielten Ausbeuten liegen zwischen 48 % für 2-(5-Iod-2-nitrophenyl)hydroxyessigsäure (**44**; **V41**) bis hin zu 91 % für das entsprechende Chlor-Derivat 2-(5-Chlor-2-nitrophenyl)hydroxyessigsäure (**40**; **V35**). Alle vier dargestellten Hydroxyessigsäure-Derivate (**38**, **40**, **42** & **44**) konnten ohne weitere säulenchromatographische Aufarbeitung sauber erhalten werden und im Zuge dessen weiter umgesetzt werden.

Abschließend erfolgt die Acetylierung unter Verwendung von Acetylchlorid. Auf den Einsatz von Pyridin als Hilfsbase im Rahmen der Acetylierung muss verzichtet werden, da bekannt ist, dass dadurch bei α -carboxylierten Derivaten eine Decarboxylierung begünstigt wird.^[32] Unterstützend wurde die Reaktionslösung leicht erwärmt (ca. 40 °C), um Chlorwasserstoff aus dem Reaktionsgleichgewicht durch Ausgasen zu entfernen, da wie eben erwähnt eine Base nicht zugegen ist, um Protonen abzufangen. Es war auf diesem Weg möglich Ausbeuten von 64 % (**α5INB**) bis 75 % (**α5ClNB**) zu erzielen und die Verbindungen anschließend photolytisch zu untersuchen.

Bei der Identifizierung der angestrebten Zielverbindungen, den α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten, hat sich im Rahmen einer NMR-gestützter Analyse gezeigt, dass keine der betreffenden Verbindungen in DMSO zeitlich stabil ist und es zur Hydrolyse unter Abspaltung von Essigsäure kommt ($c \approx 0.1$ mol/l). Ursächlich ist der stark hydroskopischen Charakter

des DMSO. Trotz Verwendung von DMSO, welches über Molsieb und unter inerten Bedingungen gelagert wurde, war der Restwassergehalt für eine Hydrolyse ausreichend. Zeitaufgelöste analytische Untersuchungen, die dies anhand von **α 5FNB** und **α 5INB** exemplarisch nachvollziehen, sind nachfolgend in **Abb. 28**, **Abb. 29** und **Tab. 1** dargestellt und zusammengefasst. Dazu wird mittels NMR die Abnahme der Intensität des Methyl-Gruppen-Signals des Acetats sowie die Zunahme der Intensität des Methyl-Gruppen-Signals der sich bildenden Essigsäure zeitlich verfolgt. Wobei die Anfertigung des ersten NMRs einen Tag nach Synthese der entsprechenden Verbindungen erfolgt ist. Aufbauend auf den so generierten Werten kann über nachfolgende Gleichung (**Gl. IX**) die relative Menge an Acetat bzw. unhydrolysiertes Probe zu einem beliebigen Zeitpunkt bestimmt werden:

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

In der folgenden Abbildung (**Abb. 28 & Abb. 29**) ist der sich ergebende zeitliche Verlauf der relativen Menge an Acetat bzw. *caged Compound* und Essigsäure für **α 5FNB** und **α 5INB** graphisch veranschaulicht. Die Anfangskonzentration der beiden untersuchten Probe betrug ca. 0.1 mol/l.

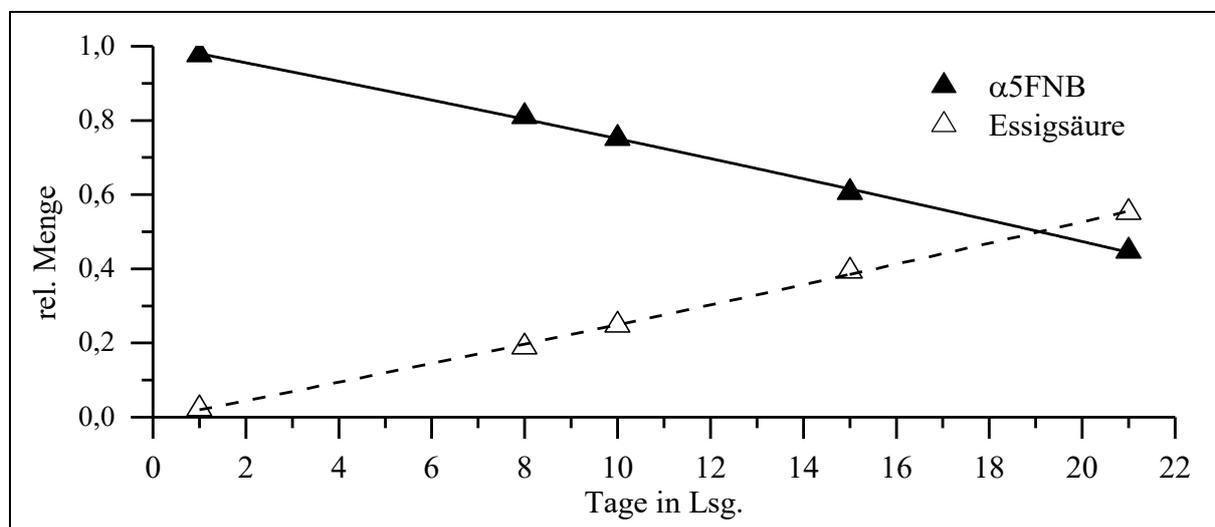


Abb. 28: Hydrolyse von **α 5FNB** in DMSO (Start: $c(\alpha$ 5FNB) \approx 0.1 mol/l).

3. Hauptteil

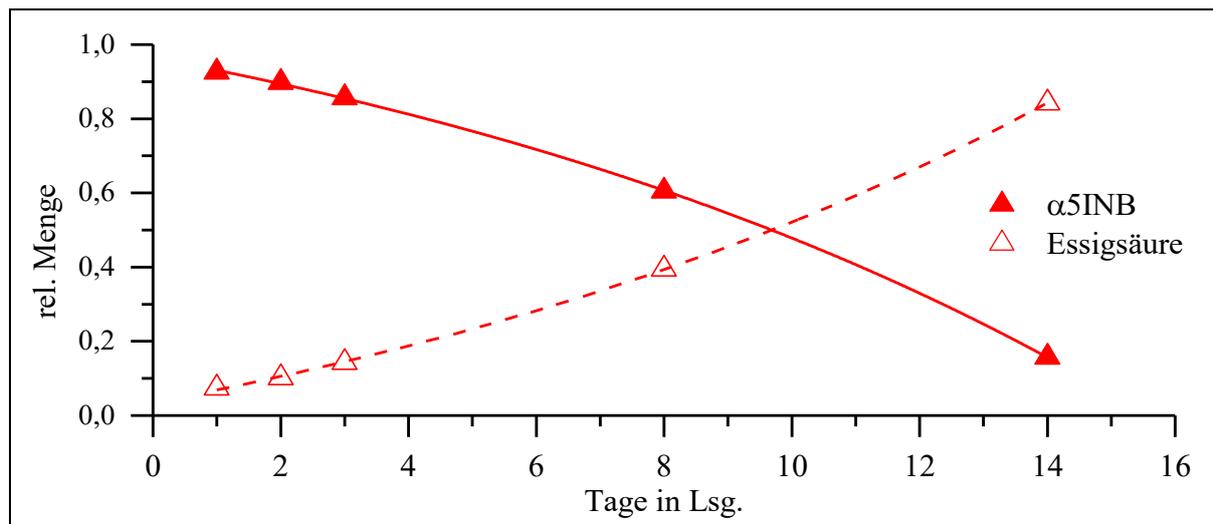


Abb. 29: Hydrolyse von α 5INB in DMSO (Start: $c(\alpha$ 5INB) \approx 0.1 mol/l).

Das beobachtete Verhalten der Hydrolyse kann in beiden Fällen allgemein durch eine mathematische Funktion angenähert werden. Sowohl bei α 5INB, als auch bei α 5FNB kann die zeitliche Abnahme durch eine exponentielle Zerfallsfunktion genähert werden. Auch die zeitliche Zunahme an Essigsäure in Folge der Hydrolyse kann modelliert werden und zwar durch eine entsprechende exponentielle Wachstumsfunktion. Alle durch dieses Vorgehen generierten Daten sind in **Tab. 1** zusammengefasst.

Tab. 1: Generische Daten zur Hydrolyse von α 5FNB und α 5INB in DMSO.

	α 5FNB	α 5INB
Fit-Funktion	$y = y_0 + A_1 * e^{\frac{-x}{t_1}}$	
Parameter	$y_0 = 3.74$ $A_1 = -2.74$ $t_1 = -113$	$y_0 = 1.40$ $A_1 = -0.44$ $t_1 = -13.4$
R²	0.998	1.00
Abbaugeschwindigkeit pro d	$\dot{y} = \frac{A_1}{t_1} * e^{\frac{-x}{t_1}}$	
Abbaugeschwindigkeit an Tag 0 / (%/d)	2.43	3.27
N (Acetat) = N (Essigsäure)	18.9 d	9.60 d
N (Acetat) = 0	35.1 d	15.5 d

Durch Ableitung der Fit-Funktion kann darüber hinaus ermittelt werden wie groß die Abbauraten in Folge der Hydrolyse zu einem beliebigen Zeitpunkt ist. So wurde für beide untersuchten Verbindungen exemplarisch ermittelt, welche Abbauraten zu Beginn der Untersuchung, also nach 0 Tagen, vorgelegen hat. So weist **α 5FNB** zu Beginn eine Abbauraten von 2.43 %/d auf und **α 5INB** 3.27 %/d. Außerdem wurde bestimmt zu welchem Zeitpunkt die relative Menge an Acetat der relativen Menge an Essigsäure entspricht. So ist dieser Punkt im Falle von **α 5INB** bereits nach rund 10 Tagen erreicht, für **α 5FNB** erst nach knapp der doppelten Zeitspanne nämlich nach rund 19 Tagen. Ferner wurde berechnet zu welchem Zeitpunkt laut prognostiziertem Abbauverhalten eine vollständige Hydrolyse der Probe eingetreten ist. So sollte dies bei **α 5FNB** nach ca. 35 Tagen zutreffen und bei **α 5INB** nach ca. 16 Tagen.

Untersuchungen bezüglich der allgemeinen zeitlichen Stabilität dieser Verbindungen in Acetonitril zeigten, dass ein solches Verhalten hier nicht zu beobachten ist, was photolytische Untersuchungen in diesem Medium möglich macht.

3.1.4.2. Darstellung von **α NB**, **α DMNB** und **α MBNB**

Die Darstellung der Referenzmoleküle **α NB**, **α DMNB** und **α MBNB** erfolgt synthetisch analog zum Vorgehen für die α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate (**Abb. 30**). Eine Darstellung dieser Syntheseroute ist in **Abb. 31** zu finden. Für alle drei Moleküle sind die zu Grunde liegenden Synthesevorschriften bestens erprobt und dokumentiert.^[27, 39] Im Zielmolekülverzeichnis (**S. XVII**) wird die den Molekülenabkürzungen zugrunde liegenden Systematik erklärt.

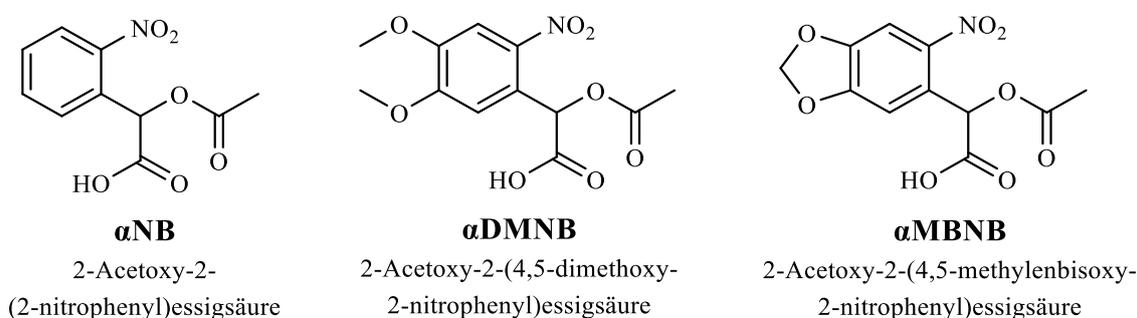


Abb. 30: Übersicht der α -carboxylierten Referenzmoleküle **α NB**, **α DMNB** und **α MBNB**.

Zum Erhalt von **α NB** wird eine Syntheseroute ausgehend von 2-Nitrobenzaldehyd (**1**) angestrebt. Im Falle von **α DMNB** und **α MBNB** stellen 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (**47**) und

3. Hauptteil

3,4-Methylenbisoxylbenzaldehyd (**51**) den Startpunkt der Synthese dar. In Folge einer Nitrierung mit 80%iger Salpetersäure konnten Ausbeuten von 56 % für 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (**48**; **V23**) und 79 % Ausbeute für 4,5-Methylenbisoxyl-2-nitrobenzaldehyd (**52**; **V27**) erzielt werden. Alle auftretenden Einflussfaktoren und der allgemeine Ablauf der zugrundeliegenden Reaktion kann den **Kapiteln 3.1.3.1 & 3.1.3.2** entnommen werden.

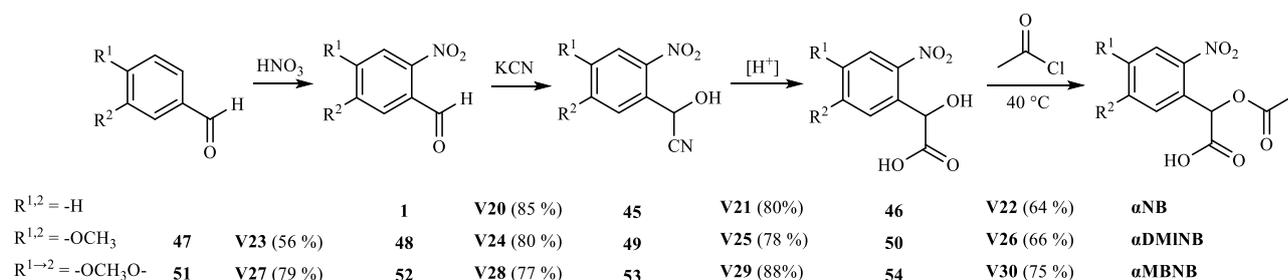


Abb. 31: Darstellung der Syntheseroute zum Erhalt von **αNB**, **αDMNB** und **α5MBNB**.

Aufbauend erfolgt wie schon bei der Darstellung der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate eine Cyanhydrin-Synthese unter Verwendung von Kaliumcyanid. Die Ausbeuten mit denen die auf diesem Weg gebildeten Nitril-Derivate isoliert werden konnten, belaufen sich in einem Rahmen von 77 % für 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenbisoxyl-2-nitrophenyl)acetonitril (**53**; **V28**) bis 85 % für das am Ring unsubstituierte Derivat 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril (**45**; **V20**) und entsprechen in diesem Maße den literarischen Vergleichswerten, die für diese Synthese zu finden sind. Spezifische Informationen zu diesem Reaktionsschritt wurden bereits im vorherigen **Kapitel 3.1.4.1** umfangreich erörtert.

Die anschließende Hydrolyse der Nitril-Funktionalität zur Carboxy-Funktionalität verläuft unter einer beinahe identischen Ausbeutespanne wie der vorangehende Syntheseschritt. So konnte Ausbeuten von 78 % für 2-Hydroxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (**50**; **V25**) bis 88 % für 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenbisoxyl-2-nitrophenyl)essigsäure (**54**; **V29**) erzielt werden. Ein Abgleich mit entsprechenden Literaturwerten zeigen keine nennenswerten Abweichungen.

Im letzten Schritt zur Darstellung der Zielmoleküle **αNB**, **αDMNB** und **αMBNB** konnte unter Verwendung von Acetylchlorid eine Veresterung der Hydroxyessigsäure-Derivate durchgeführt werden. In diesem Schritt fielen die Ausbeuten mit 64 % für **αNB** (**V22**) bis 66 % für **αDMNB** (**V26**) insgesamt marginal geringer aus, als in den vorangehenden Schritten der Syntheseroute. Dies gilt auch im Literaturvergleich.

Anders als im Falle der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate konnte weder bei α NB, noch bei α DMNB oder α MBNB Hydrolyse in DMSO beobachtet werden. Alle drei Moleküle konnten für aufbauende photolytische Untersuchungen verwendet werden.

3.1.5. Darstellung von 2-Nitrobenzyl-Derivaten via Kupplungsreaktionen

Als Ausgangspunkt zum Aufbau größere und ausgedehnterer konjugierter 2-Nitrobenzyl-Systeme stellen Kupplungsreaktionen zur Knüpfung verbrückender C-C-Bindungen ein Instrument dar, um dieses Ziel zu erreichen. Auf Basis halogenierter 2-Nitrobenzyl-Derivate sind beispielsweise Suzuki- oder Sonogashira-Kupplungen möglich. Mit den im Rahmen dieser Arbeit bereits erfolgreich dargestellten (4- und (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten bzw. -alkoholen ist eine ideale Grundlage geschaffen, um im Zuge solcher Kupplungsreaktionen Verwendung zu finden und so zur Erschließung neuartiger 2-Nitrobenzyl-Derivate beizutragen.

3.1.5.1. Suzuki-Kupplung

Allgemeines Ziel der vorliegenden Arbeit ist die erfolgreiche Darstellung von [(4'-Methoxy-4-nitro[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl]-acetat (**5pMPNB**) und [(4'-Methoxy-3-nitro[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl]-acetat (**4pMPNB**) sowie deren anschließende Untersuchung in photochemischen Zusammenhängen. Die beiden Zielmoleküle sind in **Abb. 32** zur Übersicht dargestellt

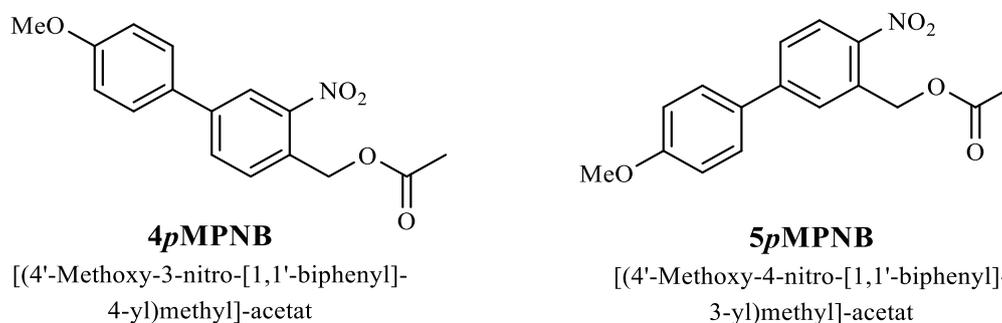


Abb. 32: Übersicht aller via Suzuki-Kupplung synthetisierten 2-Nitrobenzyl-Derivate.

Die Synthesen erfolgen dabei zum eine in Anlehnung an Vorschriften von *I. Aujard* ^[40]. Er beschreibt die Synthese von {5-[(4-Methoxy)phenyl]-2-nitrophenyl}methanol (**55**) über eine

Suzuki-Kupplung ausgehend von 5-Iod-2-nitrobenzylalkohol (**19**) und 4-Methoxyphenylboronsäure. Und zum anderen in Anlehnung an eine Vorschrift von *T. Yang* ^[41] in der die Synthese von {4-[(4-Methoxy)phenyl]-2-nitrophenyl}methanol über Suzuki-Kupplung ausgehend von 4-Brom-2-nitrobenzylalkohol und ebenfalls 4-Methoxyphenylboronsäure dargestellt ist. Eine Herleitung der Molekülabbkürzungen **4pMPNB** und **5pMPNB** sind im Zielmolekülverzeichnis (**S. XVII**) zu finden.

Aus den Untersuchungen von *T. Yang* ^[41] geht hervor, dass sich besonders 4-Methoxyphenylboronsäure als vielversprechender Kupplungspartner für das vorliegende System erwiesen hat, da ihr Einsatz im Vergleich zu allen anderen von ihm in diesem Zusammenhang untersuchten Boronsäuren wie 3-Methylphenylboronsäure, 1-Naphtylboronsäure, 3-Furanboronsäure oder 3-Thiopenboronsäure mit den höchsten erzielten Ausbeuten verknüpft ist. Dies ist entscheidender Grund weshalb auch bei den eigenen Synthesen zunächst speziell diese Boronsäure im Rahmen der angestrebten Suzuki-Kupplungen verwendet werden soll. An dieser Stelle soll außerdem auf die unterschiedliche Wahl des Edukts von *T. Yang* ^[41] und *I. Aujard* ^[40] hingewiesen werden. Zwar verwendeten beide ein halogeniertes 2-Nitrobenzylalkohol-Derivat als Edukt für die Suzuki-Kupplung, jedoch handelt es sich bei *T. Yang* ^[41] dabei um ein Brom-Derivat und bei *I. Aujard* ^[40] um ein Iod-Derivat. Ihre Synthesen gingen dabei stets von der Stufe des Alkohols aus, eine anschließende Weiterreaktion des gekoppelten Produkts zum Acetat wird bei keinem von ihnen beschrieben.

Da zur Darstellung von **4pMPNB** ein passendes Edukt lediglich in Form eines Acetat, nämlich als **4BrNB** zur Verfügung steht (s. **Kap. 3.1.3.2**), wird die Synthese zum Erhalt von **4pMPNB** von dieser Stufe aus verfolgt (**Abb. 33**). Im Falle von **5pMPNB** wurde zunächst eine Synthese analog zu *I. Aujard* ^[40] von der Stufe des Alkohols aus durchgeführt und das Produkt anschließend acetyliert und so zum gewünschten Acetat **5pMPNB** umgesetzt (**Abb. 34**). Eine simultane Darstellung von **5pMPNB** ausgehend von **5BrNB** wurde ebenfalls unternommen, um beide Darstellungsvarianten im Anschluss miteinander vergleichen zu können. So soll auf Basis dieses Vergleichs anschließend eine Aussage darüber getroffen werden, welche Syntheseroute für eine wiederholte Darstellung von **5pMPNB** zu wählen ist.

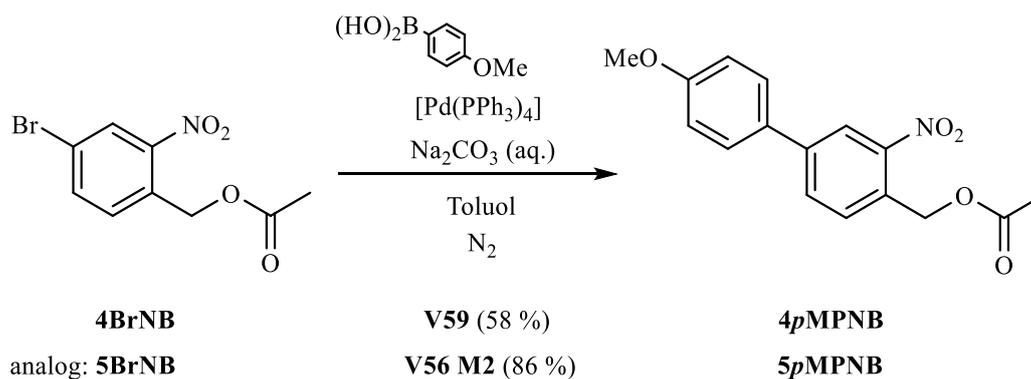


Abb. 33: Darstellung der Syntheseroute zum Erhalt von **4pMPNB** und für **5pMPNB**.

Ausgehend von **4BrNB** konnte das gewünschte Produkt in Form von **4pMPNB** via Suzuki-Kupplung in Gegenwart von 4-Methoxyphenylboronsäure, Natriumcarbonat und Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0) unter inerten Bedingungen in Toluol mit einer Ausbeute von 58 % erfolgreich synthetisiert werden (**V59**). Über diesen Weg gelang zudem die erfolgreiche Darstellung von **5pMPNB** ausgehend von **5BrNB** in einer Ausbeute von 86 % (**V56 M2**). Veranschaulicht ist dies in der oben stehenden Abbildung verdeutlicht.

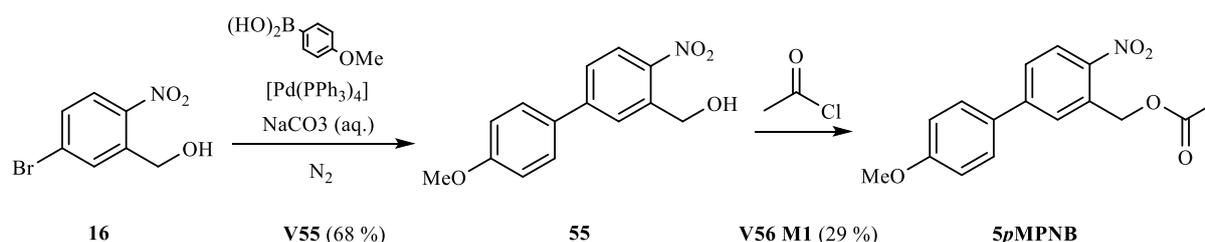
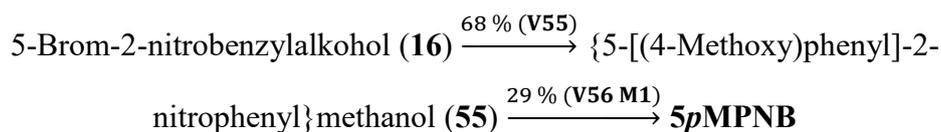


Abb. 34: Darstellung der alternativen Syntheseroute zum Erhalt von **5pMPNB**.

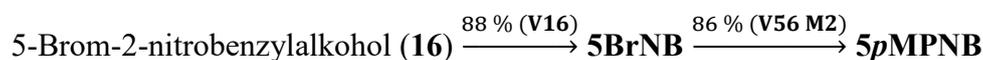
Die alternative Darstellung von **5pMPNB**, in diesem Fall ausgehend von 5-Brom-2-nitrobenzylalkohol (**16**), führt in einer Ausbeute von 68 % zum Erhalt des gekoppelten Alkohols {5-[(4-Methoxy)phenyl]-2-nitrophenyl}methanol (**55**; **V55**). Im Vergleich liegt die erzielte Ausbeute von *I. Aujard*^[40] für die Darstellung des gekoppelten Alkohols ausgehend von 5-Iod-2-nitrobenzylalkohol (**19**) mit 78 % leicht über den hier erzielten 68 % (**V55**). Anders als bei *I. Aujard*^[40] wurde jedoch nicht 5-Iod-2-nitrobenzylalkohol (**19**) sondern 5-Brom-2-nitrobenzylalkohol (**55**) im Rahmen der Kupplung als Edukt verwendet. Die anschließende Acetylierung des Alkohols (**54**) mittels Acetylchlorid hin zu **5pMPNB** ist mit einer relativ geringen Ausbeute von 29 % (**V56 M1**) verbunden. Dies stellt eine relativ niedrige Ausbeute für eine Acetylierung dar. So konnte zum Vergleich bei der Acetylierung des ungekoppelten Alkohols 5-Brom-2-nitrobenzylalkohol (**16**) hin zu **5BrNB** eine Ausbeute von 88 % (**V16**) erzielt werden. Die Gesamtquantenausbeute dieser Methode zur Darstellung von **5pMPNB** beläuft sich

3. Hauptteil

so auf 20 %. Es zeigt sich in diesem Fall also, dass eine Acetylierung des Alkohols nach Suzuki-Kupplung nicht zu empfehlen ist, da diese Darstellungsmethode insgesamt mit deutlich niedrigeren Gesamtausbeute (20 %) einhergeht, als es bei einer Acetylierung vor der Suzuki-Kupplung der Fall ist, wobei in diesem Fall eine Gesamtausbeute von 76 % erzielt werden konnte. Die beiden alternativen Syntheseabläufe mit ihren erzielten Ausbeuten inklusive der Gesamtquantenausbeuten sehen dabei wie folgt aus:



Gesamtausbeute: 20 %



Gesamtausbeute: 76 %

Weiterführend soll an dieser Stelle nun eine genauere Betrachtung der ablaufenden Reaktion erfolgen (**Abb. 35** & **Abb. 36**). Die Suzuki-Kupplung stellt ein recht gängige Methode beim Aufbau von Biphenyl-Derivat dar. Sie ist im Bereich der Kreuzkupplungsreaktionen angesiedelt. Charakteristisch für Kreuzkupplungsreaktionen ist, dass es über den Einsatz eines metallorganischen Katalysator möglich ist eine neue C-C-Bindung zwischen zwei unterschiedlichen Molekülen, genauer Kohlenwasserstoffen, zu knüpfen. Bei Homokopplungsreaktionen geschieht dies zwischen zwei identischen Molekülen. Der Baukasten der Suzuki-Kupplung besteht hierbei aus einer Organoboran-Verbindung, einem Organohalogenid (Halogen-substituierter Aromat o. Vinylverbindung), einem Katalysator in Form eines Palladium(0)-Komplexes und einer Base.

Es soll nun der ablaufende Katalyse-Zyklus am Beispiel von **4pMPNB** beschrieben werden (**Abb. 35** & **Abb. 36**).

So findet zunächst am Pd(0)-Katalysator (hier: Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (Pd(PPh₃)₄)) eine oxidative Addition statt, wobei der Halogen-substituierten Aromaten (hier: **4BrNB**) unter Bruch der Br-C-Bindung sich an das Pd-Zentrum des Katalysators anlagert. Die Oxidationsstufe des Pd-Katalysators wird dabei von 0 auf +II angehoben, es findet also eine Oxidation des Metall-Atoms statt.

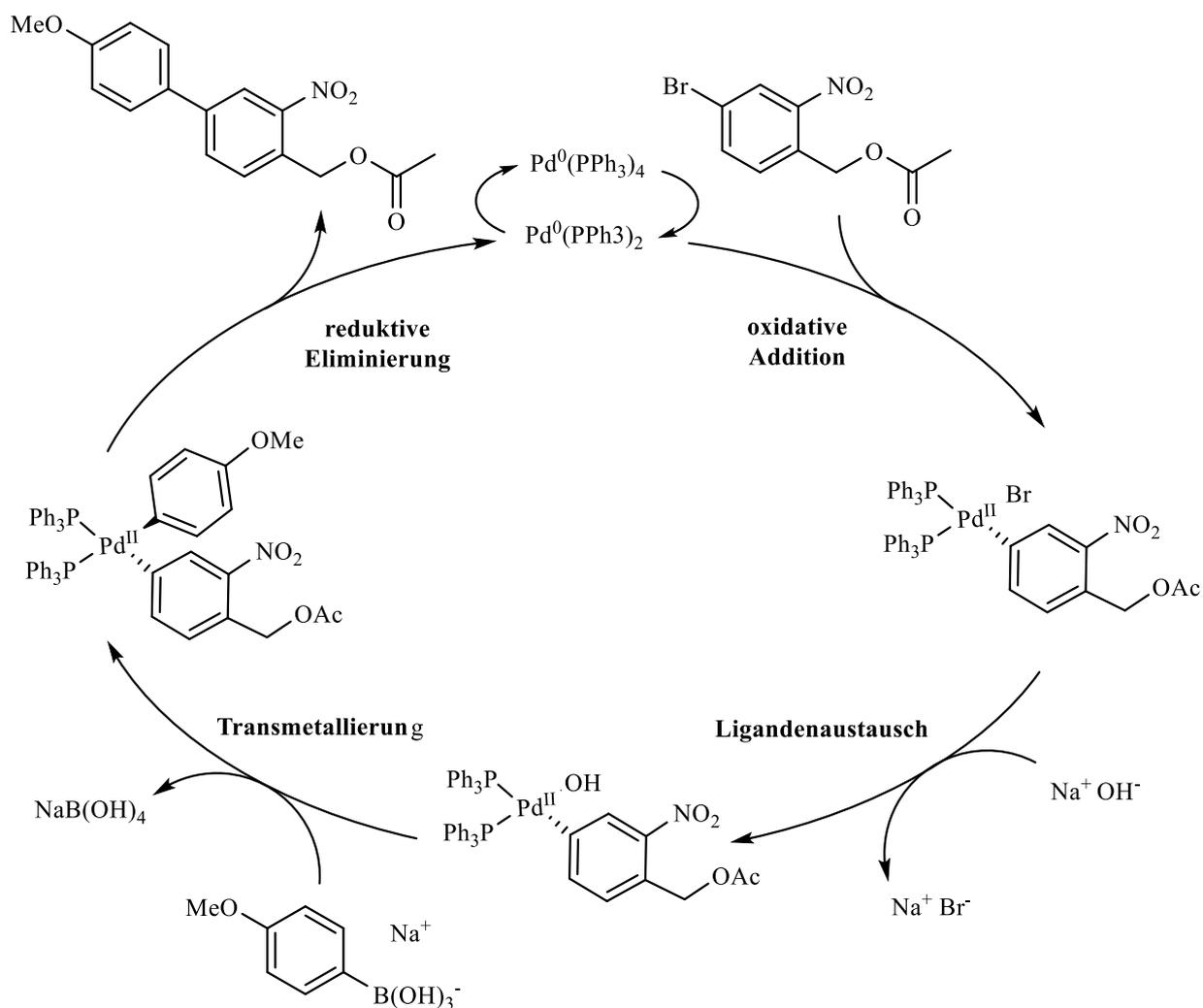


Abb. 35: Katalysezyklus der Suzuki-Kupplung am Beispiel von **4pMPNB**.

Voraussetzung für diese Reaktion ist, dass das Katalysator-Zentrum koordinativ ungesättigt ist und so in der Lage ist zwei Liganden in seine Koordinationssphäre aufzunehmen. Im Fall von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ liegt im Allgemeinen eine d^{10} -Komplex vor, welcher über 18 Valenzelektronen verfügt und dessen Geometrie als tetraedrisch beschrieben wird. Der Komplex ist also koordinativ gesättigt. In Lösung dissoziiert der Komplex jedoch reversibel unter Abspaltung von Phosphin-Liganden, sodass in Lösung auch folgende Spezies vorliegen: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$ (d^{10} -Komplex, 16 Valenzelektronen, trigonal-planar) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ (d^{10} -Komplex, 14 Valenzelektronen, linear). Die für die Kupplung relevante aktive Spezies stellt $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ dar. Es ist allgemein bekannt, dass die Anwesenheit von Halogenid-Ionen die Bildung der aktiven Spezies beschleunigt. Da es sich bei der Br-C-Bindung, die im Rahmen der oxidativen Addition gebrochen wird, um eine recht polare Bindung handelt, ist die Wahrscheinlichkeit eines konzertierten Ablaufs der oxidativen Addition herabgesetzt. Nach erfolgter oxidativer Addition liegt erneut ein tetraedrisch koordi-

3. Hauptteil

nierter 18 Valenzelektronen-Komplex vor. Es findet ein Ligandenaustausch vom Bromid-Liganden zum Hydroxid-Liganden statt. Dies ist möglich, da wie eingangs bereits erwähnt bei der Reaktion auch eine Base zugegen sein muss. In vorliegendem Fall wird die Bereitstellung einer Base durch Natriumcarbonat gewährleistet.

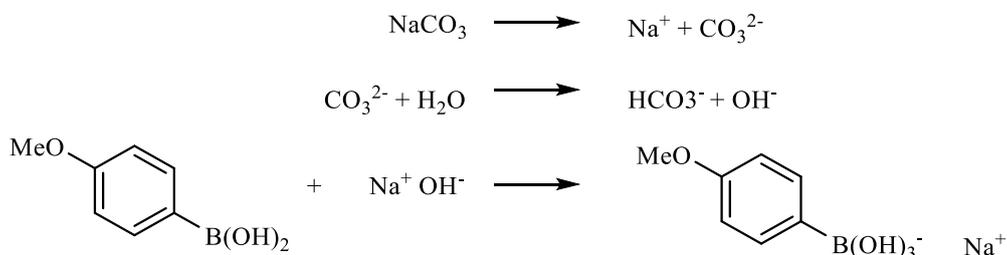


Abb. 36: Generierung der Base OH^- aus Natriumcarbonat im Rahmen der Suzuki-Kupplung und dessen Reaktion mit der vorliegenden Boronsäure.

Das sich bildende Hydroxid-Anion (**Abb. 36**) tritt nun wie bereits erwähnt im Rahmen des Ligandenaustauschs in Erscheinung und führt zur Ausbildung eines elektrophilen Organopalladium-Hydroxid-Komplexes. Durch die gesteigerte Polarität der Pd-O-Bindung im Vergleich zur Pd-Br-Bindung wird die nachfolgende Transmetallierung begünstigt. Bei der Transmetallierung handelt es sich um eine Reaktion bei der der organische Rest an einer metallorganischen Verbindung von einem Metall auf ein anderes übertragen wird. Im vorliegenden Fall wird die organische Komponente einer Organo-Boronsäure, an die sich zuvor ein Hydroxid-Anion angelagert hat, auf das Pd-Zentrum übertragen, welches seinen Hydroxid-Liganden in Folge dessen an die Boronsäure übergibt. So kommt es zur Ausbildung eines Diorgano-Palladium-Komplexes und eines Tetrahydroxyboranats. Für die ablaufende Transmetallierung ist der nukleophile Charakter der Organo-Boronsäure wichtig und wird durch die Spezies $\text{R-B}^-(\text{OH})_3$ gewährleistet. Dieser Schritt setzt also typischerweise die Anwesenheit einer Base voraus, was charakteristisch für die Suzuki-Kupplung ist. Ohne Base würde der Schritt der Transmetallierung nicht stattfinden. Abschließend erfolgt eine reduktive Eliminierung wobei es zur Regeneration der aktiven Katalysator-Spezies in Form von $\text{Pd}^0(\text{PPH}_3)_2$ und zur Generierung des Biphenyl-Derivats (hier: **4pMPNB**) durch Ausbildung einer neuen C-C-Bindung kommt. Die reduktive Eliminierung stellt dabei allgemein das Pendant zur oxidativen Addition dar. Wichtig ist im Allgemeinen, dass bei der Suzuki-Kupplung verwendete Organohalogenid am organischen Rest nicht über ein β -Wasserstoffatom an einem sp^3 -Kohlenstoffatom verfügt, da sonst die β -Hydrid-Eliminierung eine starke Konkurrenzreaktion zur relativ langsam ablaufenden Transmetallierung darstellt. Außerdem ist es ratsam die Reaktion unter inerten Bedingungen durchzuführen, da

bei Exposition von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ gegenüber Luft eine Zersetzung bzw. Oxidation des Katalysators stattfinden kann.

Einige Arbeiten auf dem Gebiet der Kreuzkupplungsreaktionen wurden im Jahre 2010 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt. So wurden unter anderem auch der Entdecker der Suzuki-Kupplung Akira Suzuki ausgezeichnet. Die Kupplung wurde von ihm erstmals 1979 beschrieben.^[42]

3.1.5.2. Sonogashira-Kupplung

I. Aujard^[40] beschreibt in seiner Arbeit ferner die Darstellung von {5-[(4-Methoxy)phenylethynyl]-2-nitrophenyl}methanol (**57**). In Anlehnung an das dort beschriebene Vorgehen hat sich die vorliegende Arbeit die Darstellung von {4-[(4-Methoxyphenyl)ethynyl]-2-nitrobenzyl}-acetat (**4pMPENB**) und {5-[(4-Methoxyphenyl)ethynyl]-2-nitrobenzyl}-acetat (**5pMPENB**) zum Ziel gesetzt, sowie photolytische Untersuchungen an diesen Molekülen durchzuführen. Beide Zielmoleküle sind in der nachfolgenden Abbildung gezeigt (**Abb. 37**). Eine Erklärung zu den entsprechenden Molekülkürzungen ist im Zielmolekülverzeichnis (**S. XVII**) zu finden.

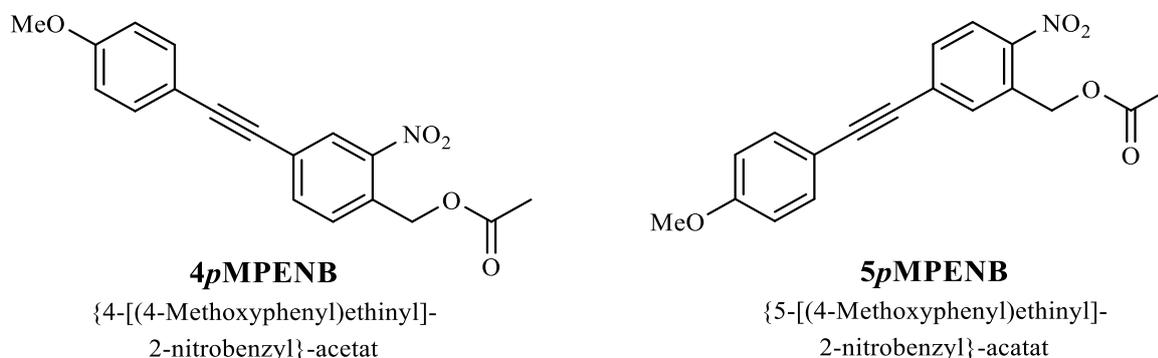


Abb. 37: Übersicht via Sonogashira-Kupplung synthetisierter 2-Nitrobenzyl-Derivate.

Wie bei der Suzuki-Kupplung handelt es sich bei der Sonogashira-Kupplung auch um eine Palladium(0)-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion, es wird jedoch anders als bei der Suzuki-Kupplung noch ein zweiter Katalysator, ein Cokatalysator, in Form eines Kupferhalogenids, meist Kupferiodid, benötigt. Auch im Falle der Sonogashira-Kupplung ist es möglich eine neue C-C Bindung zu knüpfen. Hier jedoch ist Ausgangspunkt ein Aryl- oder Vinylhalogenid und ein endständiges Alkin. Im Allgemeinen wird die Sonogashira-Kupplung als nah verwandt mit der Castro-Stephens-Kupplung bzw. als dessen Weiterentwicklung angesehen. Streng genommen kann man die Sonogashira-Kupplung in zwei Katalyse-Zyklen unterteilen, nämlich einen

3. Hauptteil

Palladium- und einen Kupfer-Zyklus (**Abb. 40**). Auch bei dieser Reaktion ist auf die Abwesenheit von Luft bzw. Sauerstoff zu achten. Zum einen wegen der Labilität des Pd(O)-Katalysators gegenüber Zersetzung bzw. Oxidation, zum anderen wegen der potentiellen Dimerisierung des Alkins.

Ausgehend von **4INB** konnte via Sonogashira-Kupplung in Gegenwart von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Cu(I)iodid und 4-Ethynylanisol in Piperidin unter inerten Bedingungen das gewünschte Zielmoleküle **4pMPENB** synthetisiert werden (**Abb. 38**).

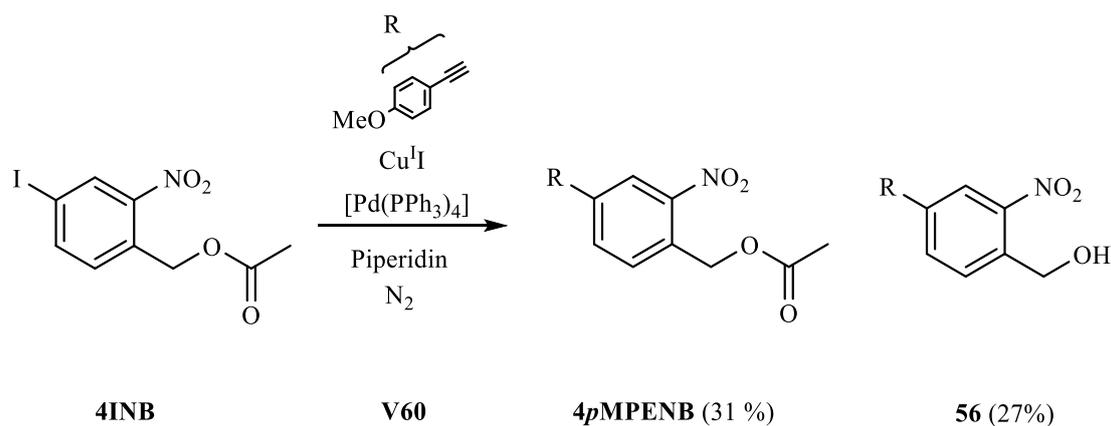


Abb. 38: Darstellung der Syntheseroute zum Erhalt von **4pMPENB**.

Die erzielte Ausbeute beläuft sich auf 31 % für **4pMPENB (V60)**. Außerdem konnte der gekoppelte Alkohol {4-[(4-Methoxy)phenylethynyl]-2-nitrophenyl}methanol (**56**) als Nebenprodukt in einer Ausbeute von 27 % isoliert werden. Es wurde außerdem der Versuch der Darstellung von **4pMPENB** ausgehend von **4BrNB** anstelle von **4INB** unternommen, jedoch konnte in diesem Fall keine Produktbildung nachgewiesen werden.

Zur Darstellung von **5pMPENB** wurde im Gegensatz zur Synthese von **4pMPENB** 5-Iod-2-nitrobenzalkohol (**19**) als Edukt verwendet und nicht das entsprechende Acetat **5INB (Abb. 39)**. So erfolgt hier zunächst die Darstellung des gekoppelten Alkohols und erst im Anschluss eine Acetylierung des Alkohols zum gewünschten Acetat. Der erste Teilschritt zum Erhalt von {5-[(4-Methoxy)phenylethynyl]-2-nitrophenyl}methanol (**57**) entspricht der Synthese, die auch von *I. Aujard*^[40] in seiner Arbeit beschrieben wird.

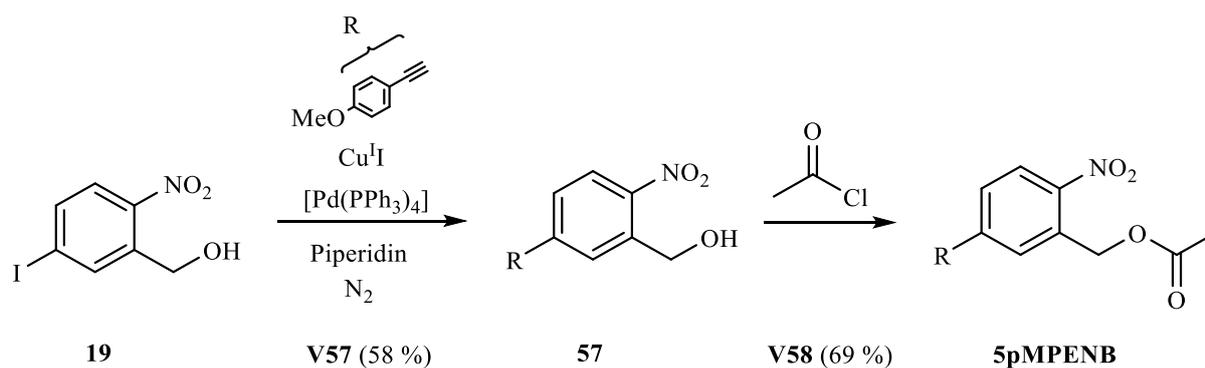


Abb. 39: Darstellung der Syntheseroute zum Erhalt von **5pMPENB**.

Dabei konnte ausgehend von 5-Iod-2-nitrobenzylalkohol (**19**) eine Ausbeute von 58 % für {5-[(4-Methoxy)phenylethynyl]-2-nitrophenyl}methanol (**57**) erzielt werden (**V57**). Bei der anschließenden Acetylierung des gekoppelten Alkohols hin zum Acetat **5pMPENB** konnte eine Ausbeute von 69 % (**V58**) verzeichnet werden. Dies entspricht insgesamt einer Gesamtausbeute von 40 %. Zum Vergleich gelang es *I. Aujard*^[40] bei der Darstellung von {5-[(4-Methoxy)phenylethynyl]-2-nitrophenyl}methanol (**57**) eine Ausbeute von 89 % zu erzielen. Eine solch große Abweichung gegenüber des Literaturwertes kann gerade bei einem katalytischen Prozess viele Ursachen haben. Wie bei der Darstellung von **4pMPENB** wurde auch hier der Versuch unternommen **5pMPENB** ausgehend vom entsprechenden Brom-Derivat 5-Brom-2-nitrobenzylalkohol (**16**) anstelle vom Iod-Derivat 5-Iod-2-nitrobenzylalkohol (**19**) darzustellen, jedoch konnte auch wie schon bei **4pMPENB** keine Produktbildung beobachtet werden. Zwar wurden die beiden unterschiedlichen Methoden zum Erhalt von **4pMPENB** und **5pMPENB** via Sonogashira-Kupplung nicht simultan im Hinblick auf ihre Eignung in der Darstellung des gleichen Derivats untersucht, dennoch ist davon auszugehen, dass eine Syntheseroute ratsam ist, wobei von der Stufe des Alkohols und nicht von der des Acetats aus gearbeitet wird. So ist damit zu rechnen, dass es bei einer Synthese ausgehend von der Stufe des Acetats zusätzlich zur Bildung des gekoppelten Alkohols als Nebenprodukt in Folge einer Hydrolyse kommen kann. Eine Trennung des gekoppelten Acetats vom entsprechenden Alkohol und deren Isolierung stellt einen nicht zu vernachlässigen arbeitstechnischen Mehraufwand dar. Andererseits ist es möglich den gekoppelten Alkohol, sofern er als Nebenprodukt anfallen sollte, durch anschließende Acetylierung ebenfalls in das gewünschte Produkt zu überführen.

Es zeigt sich zudem, dass bei einer Reaktionsführung ausgehend von der Stufe des Acetats mit Ausbeuten im Bereich von 31 % zu rechnen ist, im Falle des Alkohols jedoch mit einer Ausbeute laut Literatur von bis zu 89 % zu rechnen sein kann.

3. Hauptteil

Wie zuvor bereits die Suzuki-Kupplung soll auch der Ablauf des Katalysezykluses der Sonogashira-Kupplung genauer betrachtet werden. Eine allgemeine Übersicht ist in **Abb. 40** am Beispiel zur Darstellung von **4pMPENB** gegeben.

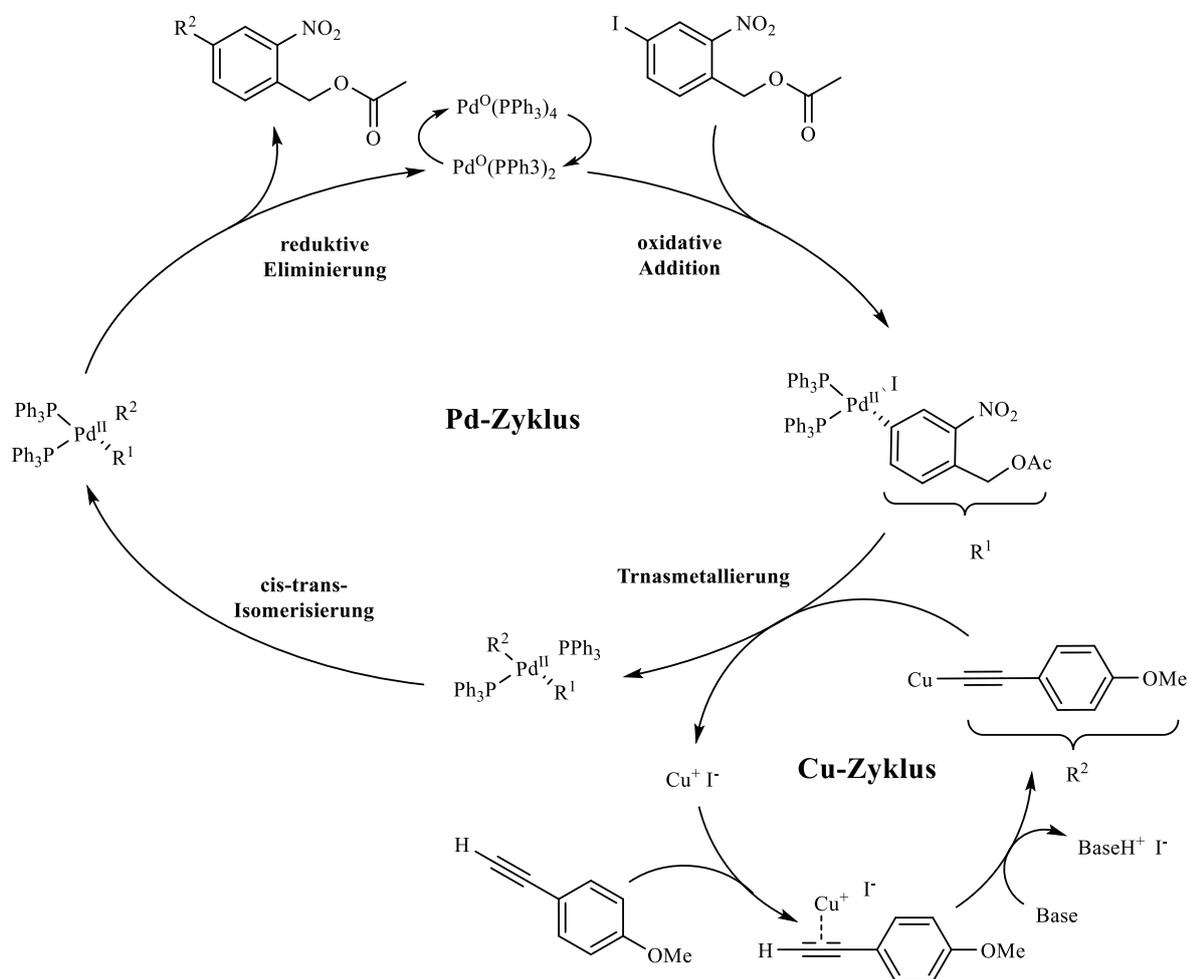


Abb. 40: Katalysezyklus der Sonogashira-Kupplung am Beispiel von **4pMPENB**.

Den Startpunkt stellt hier analog zur Suzuki-Kupplung zunächst ein koordinativ und elektronisch gesättigter 18-Valenzelektronen Pd(0)-Komplex dar. Dieser bildet wie bereits erwähnt in Lösung durch Dissoziation die aktive Spezies, einen 14-Valenzelektronen Pd(0)-Komplex, aus. An dieser Spezies erfolgt nun die oxidative Addition des Aryl-Halogenids, sodass sich ein 18-Valenzelektronen Pd(II)-Aryl-Komplex bildet. Es kommt zur Insertion des Pd-Atoms in die I-C-Einfachbindung. In Folge dessen wird die Aryl-Halogenid-Bindung gebrochen. Parallel erfolgt im Cu-Cokatalyse-Zyklus eine Deprotonierung des terminalen Alkyls durch eine anwesende Base, die im vorliegenden Fall durch Piperidin gegeben ist und der Bildung eines Kupfer(I)-acetylids aus dem koordinativ unterstützenden Cu(I)-Cokatalysator (π -Komplexierung). Der sich anschließende Schritt der Transmetallierung ist geschwindigkeitsbestimmend. Die

Transmetallierung findet zwischen dem Pd(II)-Aryl-Komplex und dem Kupfer(I)-acetylid statt, wobei es zum Austausch des Acetyl-Rests des Cu(I)-Atoms und dem Halogenid-Substituenten des Pd(II)-Komplexes kommt, was eine Rückgewinnung des Cu(I)-Cokatalysators in Form eines solvatisierten Cu(I)-Halogenid-Salzes bedeutet. Der Cokatalysator-Zyklus ist damit abgeschlossen bzw. der Katalysator hat sich erfolgreich regeneriert. Außerdem bildet sich ein Pd(II)-Komplex, der zwei organische Reste in Form eines Aryl- und des Acetyl-Liganden trägt. Diese beiden Liganden sind zunächst nach erfolgter Transmetallierung trans-ständig zueinander. Erst nach einer cis-trans-Isomerisierung ist eine reduktive Eliminierung hin zum Erhalt eines Ethinyl-verbrückten Kupplungsprodukts und zur Regeneration der aktiven Pd(O)-Katalysator-Spezies möglich. Es ist unumgänglich, dass die beiden zu verbrückenden Reste in diesem Schritt cis-ständig sind, da die reduktive Eliminierung in einem konzertierten Mechanismus erfolgt.

3.1.6. Darstellung weiterer Derivate

Im Rahmen dieser Arbeit wurden darüberhinaus noch andere 2-Nitrobenzyl-Derivate synthetisiert oder der Versuch einer gezielten Darstellung wünschenswerter Derivate unternommen. Die genauere Beschreibung der Synthesen sind in den nachfolgenden Unterkapiteln zu finden.

3.1.6.1. Darstellung von [4-(*N,N*-Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetat (**4DMANB**)

P. Siegfeld^[32] beschreibt in seiner Arbeit die Synthese sowie die photolytische Untersuchung von [4-(*N,N*-Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetat (**4DMANB**), einer aminofunktionalisierten 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe. Aufbauend auf seinen Daten soll eine weiterführende Untersuchung in photolytischen Zusammenhängen erfolgen und die Ergebnisse in den Kontext der vorliegenden Arbeit eingebettet werde.

Dabei erfolgt die Darstellung von **4DMANB** analog zum dort beschriebenen Vorgehen ausgehend von 4-(*N,N*-Dimethylamino)-2-nitrobenzaldehyd (**58**). Zunächst wird im ersten Reaktionsschritt die Aldehyd-Funktionalität zur Hydroxy-Funktionalität reduziert. Das verwendete Reduktionsmittel ist Natriumborhydrid und wird in methanolischer Lösung eingesetzt. Die er-

zielte Ausbeute dieses Schrittes beläuft sich auf 74 % und liegt damit 6 % unter dem Literaturvergleichswert mit 80 %. Im Anschluss erfolgt eine typische Acetylierung von 4-(*N,N*-Dimethylamino)-2-nitrobenzylalkohol (**59**) zu **4DMANB** unter Zuhilfenahme von Acetylchlorid in einem Gemisch aus Acetonitril (ACN) und Triethylamin (TEA). Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit von 19 h, die in der zugrundeliegenden Vorschrift von *P. Siegfeld* angegeben ist, auf 24 h war es möglich die Ausbeute von 55 % auf 90 % zu steigern.

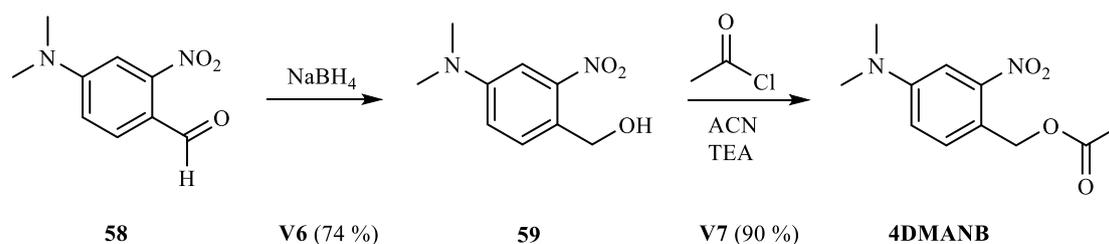


Abb. 41: Darstellung der Syntheseroute zum Erhalt von **4DMANB**.

3.1.6.2. Darstellungsversuche zu [6-Nitro-2,3-dihydrobenzo[d]oxazol-5-yl)methyl]-acetat und [(7-Nitro-3,4-dihydro-2H-benzo[b][1,4]oxazin-6-yl)methyl]-acetat

Ergänzend zur Darstellung größerer π -Systeme im Zusammenhang mit der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe über Kupplungsreaktionen wurde außerdem der Versuch unternommen einen heterocyclischen Ring in die Grundstruktur des Systems einzubringen. Die beiden Derivate zu denen Darstellungsversuche unternommen wurde, sind in der nachfolgenden Abbildung veranschaulicht (**Abb. 42**).

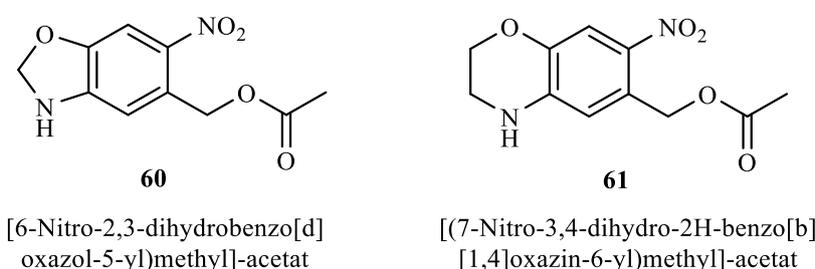


Abb. 42: Struktur von [6-Nitro-2,3-dihydrobenzo[d]oxazol-5-yl)methyl]-acetat und [(7-Nitro-3,4-dihydro-2H-benzo[b][1,4]oxazin-6-yl)methyl]-acetat.

Als Ausgangspunkt für die Synthese wurde 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure (**62**) gewählt. Da alternative Edukte nicht in ausreichender Menge mit vertretbarem finanziellen Umfang bezogen werden konnten. Ausgehend von 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure (**62**) sind mehrere unterschiedliche Wege möglich, um zu den gewünschten Produkten zu gelangen. Leider ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, die gewünschten Produkte (**Abb. 42**) erfolgreich zu isolieren.

In der nachfolgenden Abbildung (**Abb. 43**) ist veranschaulicht, welche Versuche unternommen wurden, um die gewünschten Produkte darzustellen.

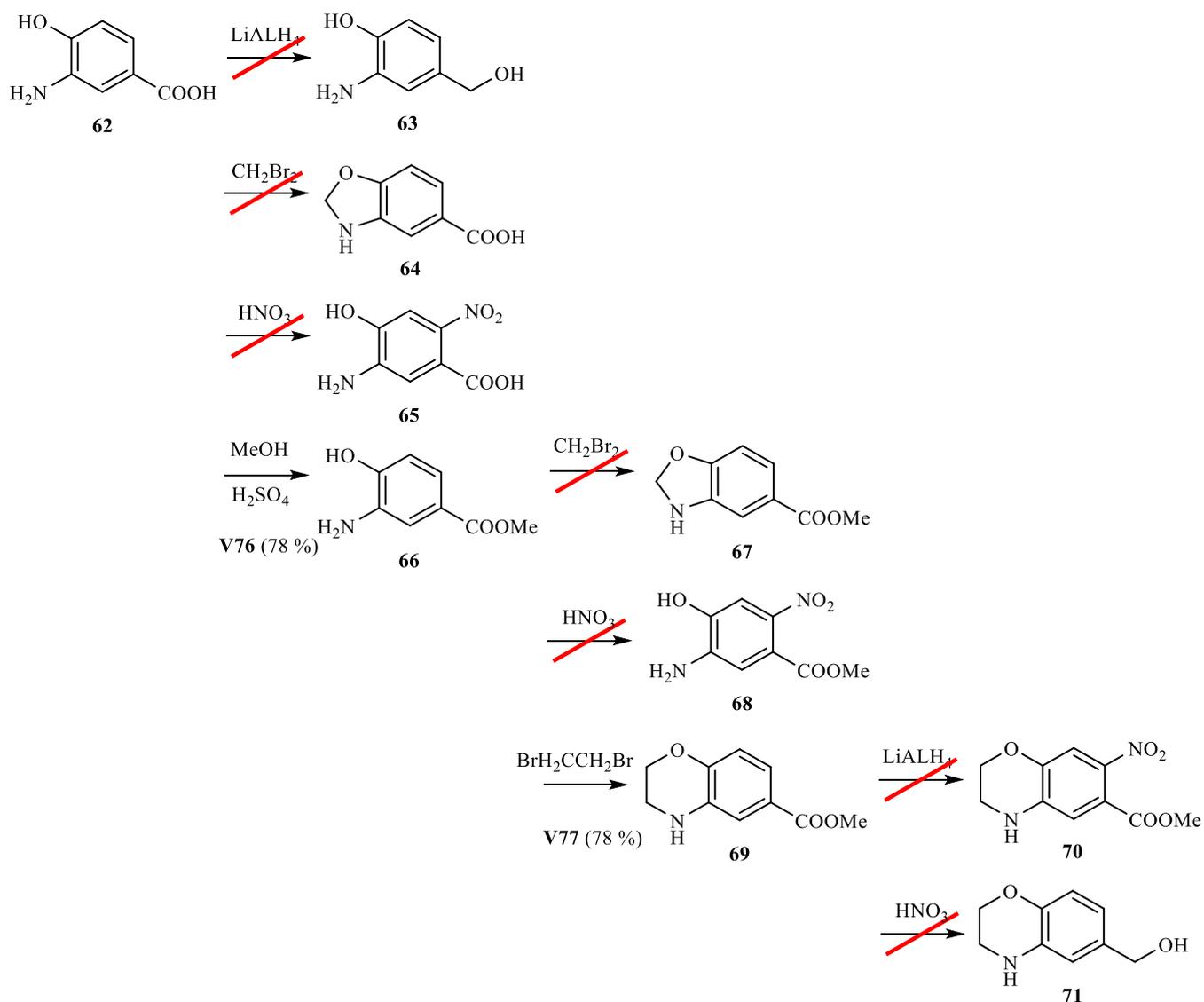


Abb. 43: Syntheseveruche zum Erhalt von [6-Nitro-2,3-dihydrobenzo[d]oxazol-5-yl)methyl]- und [(7-Nitro-3,4-dihydro-2H-benzo[b][1,4]oxazin-6-yl)methyl]-acetat.

So blieb der Versuch der Reduktion der Carboxyl-Funktionalität des Edukts (**62**) hin zu Hydroxy-Funktionalität (**63**) erfolglos. Auch eine Nitrierung am Aromaten (**65**) von 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure (**63**) konnte nicht erreicht werden, ebenso wenig wie ein heterocyclischer Ringschluss über die Hydroxy- und die Amino-Gruppe durch Umsetzung mit Dibrommethan (**64**). Es wurde die Carbonsäure (**62**) zum Ester (**66**) unter Zuhilfenahme von Methanol und konz. Schwefelsäure überführt (**V76**). Die Ausbeute dieses Schrittes betrug 78 %. Auf diese Weise wurde versucht die Reaktivität der Funktionalität gegenüber Nucleophilen zu steigern. Eine Reduktion zum Alkohol (**63**) war jedoch auch dann nicht möglich. Ebensowenig konnte ein heterocyclischer Ringschluss mittels Dibrommethan (**67**) oder eine Nitrierung (**68**) ausgehend von Methyl-(3-amino-4-hydroxybenzoat) (**66**) erzielt werden. Nach der Veresterung von 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure (**62**) zu Methyl-(3-amino-4-hydroxybenzoat) (**66**) gelang lediglich ein heterocyclischer Ringschluss mittels 1,2-Dibromethan zu Methyl-3,4-dihydro-2H-benzo[b][1,4]oxazine-6-carboxylat (**70**) in einer Ausbeute von 68 % (**V77**). Alle weiteren Aufbaureaktionen darüber hinaus schlugen fehl und es wurde auf weitere Untersuchungen sowie Synthesebestrebungen zu Gunsten vertiefender Analyse der übrigen bereits erfolgreich dargestellten 2-Nitrobenzyl-Derivate verzichtet. Weitere Überlegungen und Ansätze zum Erhalt der in **Abb. 42** dargestellten Derivat wurden zudem aus aufwands- und zeittechnischen Gründen verworfen.

3.1.6.3. Darstellungsversuch von [(3-Nitro-2-thienyl)methyl]-acetat

Nach Literaturrecherche wurde das Ziel definiert [(3-Nitro-2-thienyl)methyl]-acetat (**72**) (**Abb. 44**) in das Portfolio der Verbindungen aufzunehmen, die es im Rahmen dieser Arbeit photolytisch zu untersuchen gilt. Grund dieser Bestrebung ist es, die Auswirkung des beteiligten aromatischen Grundgerüsts im Rahmen der photolytischen Untersuchungen genauer zu betrachten und zu beziffern. Sprich welchen Einfluss hat das aromatische Kerngerüst auf die Photolyseigenschaften der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe.

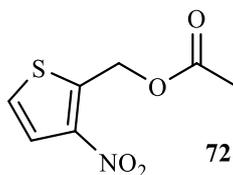


Abb. 44: Struktur von [(3-Nitro-2-thienyl)methyl]-acetat (**72**).

Die Synthese zur Darstellung von [(3-Nitro-2-thienyl)methyl]-acetat (**72**) wird ausgehend von 2-(Hydroxymethyl)thiophen (**73**) verfolgt.

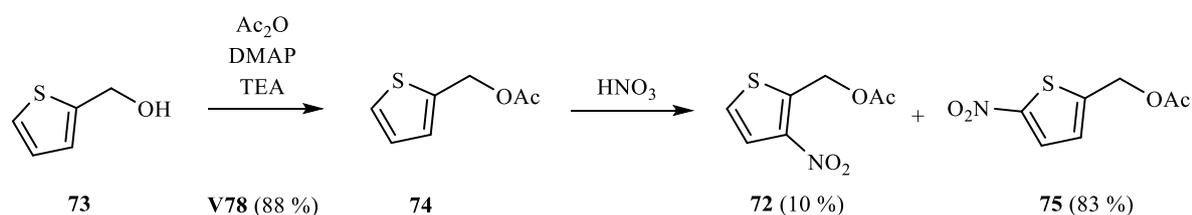


Abb. 45: Syntheseroute zur Darstellung von [(3-Nitro-2-thienyl)methyl]-acetat (**72**).

Im ersten Schritt soll eine Veresterung mittels Essigsäureanhydrid in Dichlormethan unter Anwesenheit von Triethylamin und *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin (DMAP) erfolgen. Die Ausbeute bei der Darstellung von (Thiophen-2-yl-methyl)-acetat (**74**) betrug 88 % (Lit.^[43]: 82 %). Im abschließenden Reaktionsschritt soll eine Nitrierung mit rauchender Salpetersäure am Heteroaromaten durchgeführt werden. Leider gelang es trotz erfolgreicher Synthese auch nach mehrmaliger säulenchromatographischer Aufreinigung nicht das gewünschte Produkt zu isolieren. Es konnten lediglich ein Gemisch aus den beiden Derivaten [(3-Nitro-2-thienyl)methyl]-acetat (**72**) (~ 10 %) und [(5-Nitro-2-thienyl)methyl]-acetat (**75**) (~ 83 %) isoliert werden, so dass eine photolytische Untersuchung von [(3-Nitro-2-thienyl)-methyl]-acetat im Rahmen dieser Arbeit zunächst nicht weiterverfolgt werden konnte, aber für zukünftige Forschung relevant bleibt.

3.2. Synthesestrategien für Sensibilisatoren

Da das Ziel dieser Arbeit nicht nur in der Synthese neuer 2-Nitrobenzyl-Derivate, sondern auch aus der Untersuchung von Acridonen hinsichtlich ihrer Eignung als Sensibilisator im Rahmen der gezielten Photolyse von Schutzgruppen des 2-Nitrobenzyl-Typs besteht, soll ferner die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sein exemplarische Acridon-Derivate hierfür erfolgreich zu synthetisieren. Diese Acridone sollen im Anschluss hinsichtlich ihres Einflusses auf das photolytische Abbauverhalten von **NB** untersucht und mit entsprechenden Untersuchungen von Thioxanthon-Analoga verglichen werden. Thioxanthone sind bereits durch vorangehende Arbeiten von *S. Jung*^[36], *T. Lechner*^[37], *D. Maydt*^[44] und *K. Schaper*^[45] als geeignete Sensibilisatoren

für Schutzgruppen des 2-Nitrobenzyl-Typs identifiziert worden. Zu diesem Zweck ist also neben der Synthese der Acridone auch eine Synthese der entsprechenden Thioxanthon-Analoga nötig.

3.2.1. Synthesewege zur Darstellung der Thioxanthone

In diesem Abschnitt soll die Synthese der untersuchten Thioxanthone beschrieben werden. Eine Übersicht aller in diesem Zusammenhang dargestellten Derivate ist in der nachfolgenden Abbildung (**Abb. 46**) zu finden. Wobei das unsubstituierte Thioxanthon (**Tx**) im Rahmen dieser Arbeit selbst nicht eigens synthetisiert wurde, sondern aus externer Quelle kommerziell bezogen wurde.

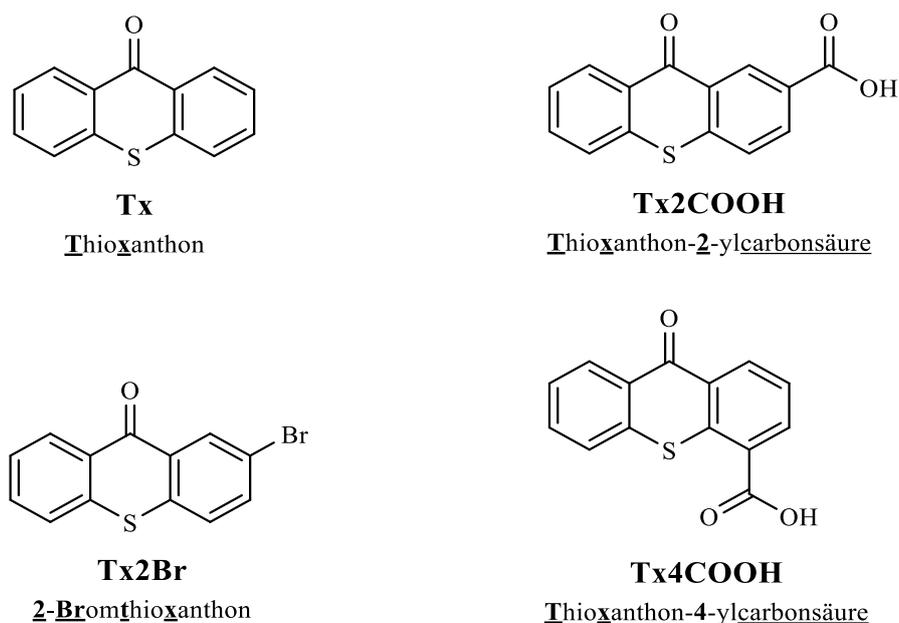
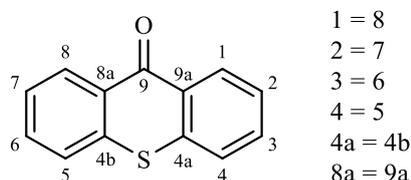


Abb. 46: Übersicht aller dargestellten Thioxanthone.

Allgemein ist bekannt, dass Thioxanthon selbst eine relativ schlechte Löslichkeit in nahezu allen gängigen Lösemitteln besitzt. Durch gezielte Derivatisierung ist es möglich einer Verbesserung der Löslichkeit herbeizuführen. Besonders langkettige aliphatische Reste wahlweise mit funktionalem Rest am Ende sind hilfreich. So wird beispielsweise die Löslichkeit in wässrigen Puffern bei pH = 7 durch Carboxylierung erhöht.^{[36] [37]} Bei den angestrebten Zielmolekülen liegen Derivatisierungen in Position 2 bzw. 4 des Thioxanthon-Grundtyps vor. Um



1 = 8
2 = 7
3 = 6
4 = 5
4a = 4b
8a = 9a

ein solches Substitutionsmuster zu erzielen, sind allgemein verschiedene Methoden bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit gilt es die Verbindungen **Tx2COOH** und **Tx4COOH** durch eine zweistufige Synthese, eine kupferkatalysierte Jourdan-Ullmann analoge Reaktion^[46] mit anschließender intramolekularen Friedel-Crafts-Acylierung, darzustellen. So soll es durch die Jourdan-Ullmann analoge Reaktion allgemein gelingen, Diarylsulfide zu erhalten. Die Jourdan-Ullmann-Reaktion beschreibt allgemein die Synthese von Diarylaminen. Dies ist beispielsweise für den Aufbau von Acridonen hilfreich und kann auf Thioxanthone übertragen werden. Ausgangspunkt für die angestrebte Synthese bilden ein Thiophenol-Derivat, ein Aryliodid, elementares Kupfer, Kaliumiodid und eine Base, sowie Dimethylformamid (DMF) als polar aprotisches Lösemittel. Der ablaufende Mechanismus ist als Kupfer vermittelte nukleophile aromatische Substitution (S_NAr) aufzufassen. Der genaue Gesamtmechanismus der Reaktion ist jedoch noch nicht allumfassend aufgeklärt, man geht jedoch von folgendem Ablauf aus (**Abb. 47**). Zunächst erfolgt eine Oxidation des elementaren Kupfers zur aktiven Cu(I)-Katalysator-Spezies. Der zweite Schritt besteht im vorliegenden Fall aus einem nukleophilen Angriff auf das Kupfer(I)-Zentrum der aktiven Katalysator-Spezies durch ein Thiophenolat, welches zuvor im basischen Reaktionsmilieu deprotoniert wurde. In Folge dessen wird Iodid frei. Im Anschluss erfolgt eine oxidative Addition des Arylhalogenids (Ar-I) an das Kupfer-Zentrum, wobei die Oxidationsstufe des Kupfers von I auf III erhöht wird. Das gewünschte Diarylsulfid wird durch eine anschließende reduktive Eliminierung erhalten und die aktive Katalysator-Spezies (Cu^I) regeneriert. Zur Übersicht ist der Ablauf in der nachfolgenden Abbildung verdeutlicht (**Abb. 47**).

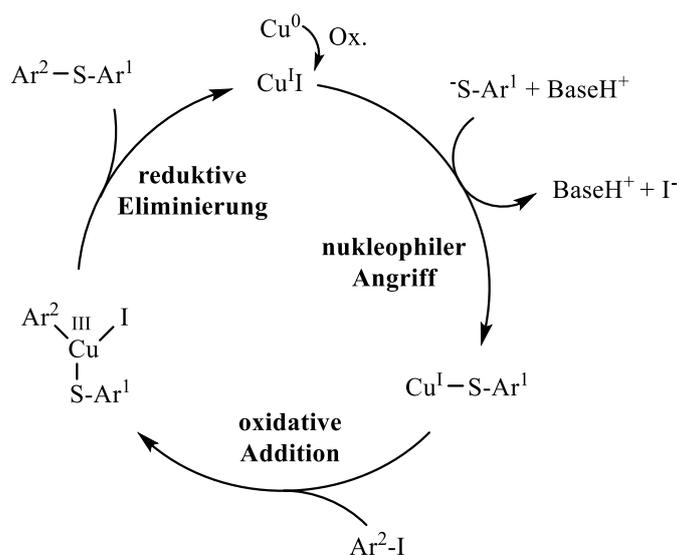


Abb. 47: Kupfer-katalysierte Jourdan-Ullmann analoge Reaktion zur Darstellung von Diarylsulfiden.

3. Hauptteil

Um nun ausgehend von den Diarylsulfiden die gewünschten Thioxanthere zu erhalten, muss ein heterocyclischer Ringschluss erfolgen. Dieser Ringschluss erfolgt durch eine Friedel-Crafts-Acylierung unter der Zuhilfenahme von Polyphosphorsäure als Lewis-Säure und wasserziehendes Medium, um diese Reaktion zu katalysieren. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass einer der beiden Aryl-Reste über einen Acyl- bzw. Carboxyl-Substituenten verfügt. Bei der Friedel-Crafts-Acylierung handelt es sich um eine elektrophile aromatische Substitution. Im Laufe der Reaktion kommt es unter Einwirkung des Katalysators zur Ausbildung eines Acylium-Ions in relativ geringen Mengen. Eine mesomere Stabilisierung der positiven Ladung ist über das gesamte π -System möglich. Das Acylium-Ion greift nun intramolekular elektrophil den zweiten Aryl-Substituenten in *ortho*-Position zum Schwefel an und es kommt zum heterocyclischen Ringschluss. Die positive Ladung ist nun über ein noch ausgedehnteres π -System mesomer stabilisiert. Durch anschließende Deprotonierung wird das gewünschte Thioxanthon erhalten. Grob schematisch ist der soeben skizzierte Ablauf in der nachfolgenden Abbildung veranschaulicht (**Abb. 48**).

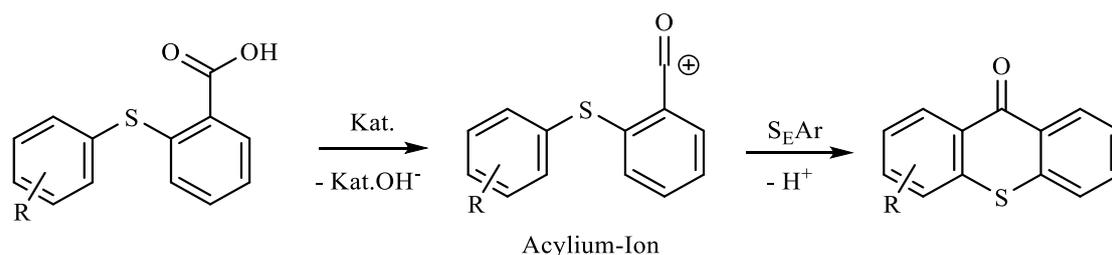


Abb. 48: Schema der intramolekularen Friedel-Crafts-Acylierung (inkl. Deprotonierung) als zweiter Syntheseschritt zur Darstellung der Thioxanthere.

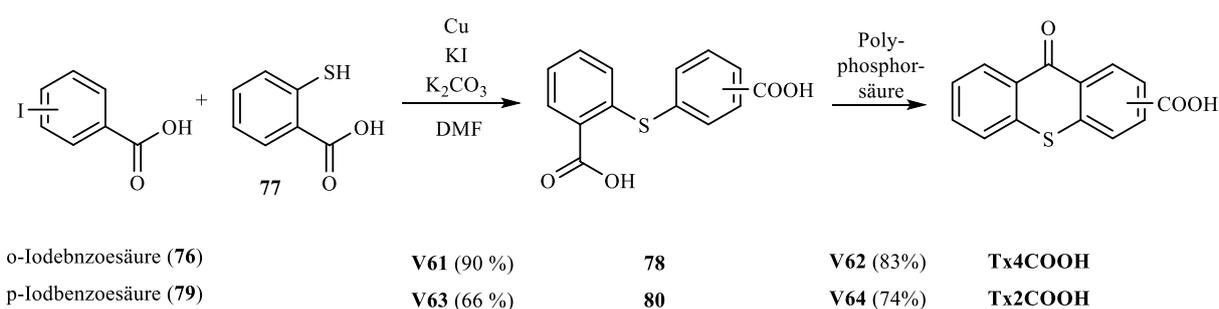


Abb. 49: Darstellung der Syntheseroute zum Erhalt von **Tx2COOH** und **Tx4COOH**.

Sowohl **Tx2COOH** als **Tx4COOH** konnten über den gerade beschriebenen Syntheseweg erfolgreich dargestellt werden. Ausgehend von *p*-Iodbenzoessäure (79) und *o*-Mercaptobenzoessäure (77) konnte das Diarylsulfid 2-[(4-Carboxyphenyl)thio]benzoessäure (80) mit einer Ausbeute von 66 % (**V63**) dargestellt werden. Der anschließende heterocyclische Ringschluss hin zur Isolierung von **Tx2COOH** konnte mit einer Ausbeute von 74 % erreicht werden (**V64**). In

beiden Schritten konnte die Ausbeute im Literaturvergleich mintunter deutlich gesteigert werden, so etwa von 53 % auf 66 % (**V63**) und sogar von 33 % auf 74 % (**V64**). Bei **Tx4COOH** erfolgt die Darstellung ausgehend von *o*-Iodbenzoesäure (**76**) und *o*-Mercaptobenzoessäure (**77**). Für die Darstellung von 2,2'-Thiodibenzoessäure (**78**) betrug die Ausbeute 90 % (**V61**) und für den zweiten abschließenden Schritt zur Darstellung von **Tx4COOH** 83 % (**V62**).

Ferner gilt es auch **Tx2Br** zu synthetisieren. Hierfür ist jedoch ein anderes Vorgehen als bei der Darstellung von **Tx2COOH** und **Tx4COOH** notwendig. Bei der für **Tx2Br** gewählte Darstellungsmethode handelt es sich um eine Eintopf-Synthese, die eine elektrophile aromatische Substitution und einen anschließenden intramolekularen Ringschluss beinhaltet. Im Rahmen dieser Methode wird im vorliegenden Fall *o*-Mercaptobenzoessäure (**77**) und Brombenzol (**81**) mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Sauerstoff bei Erhitzung zum Rückfluss umgesetzt (**Abb. 50**). Auf diesem Weg gelang es **Tx2Br** in einer Ausbeute von 88 % (**V65**) darzustellen.

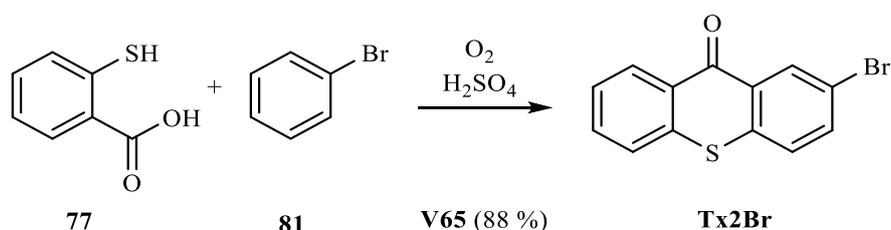


Abb. 50: Darstellung der Syntheseroute zum Erhalt von **Tx2Br**.

Während der Eintopf-Synthese laufen dabei folgende Schritte ab. Durch Oxidation der Mercapto-Gruppen in Gegenwarts von Sauerstoff im Sauren kommt es zur Ausbildung des Disulfids (**Abb. 51**).

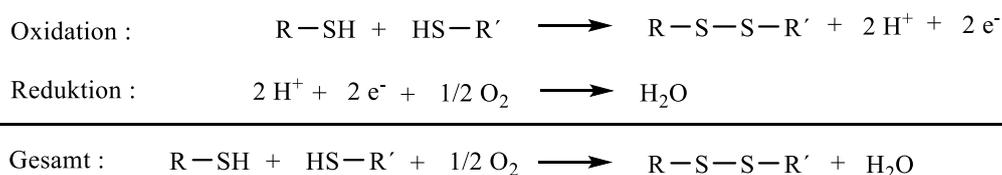


Abb. 51: Oxidation der Mercapto-Gruppen in Gegenwarts von Sauerstoff im Sauren.

Das Disulfid kann anschließend mit Brombenzol zur Reaktion gebracht werden bzw. weiterreagieren (Eintopf-Synthese). Über eine aromatische Substitution ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$) und eine anschließende intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung wird **Tx2Br** gebildet (**Abb. 52**).

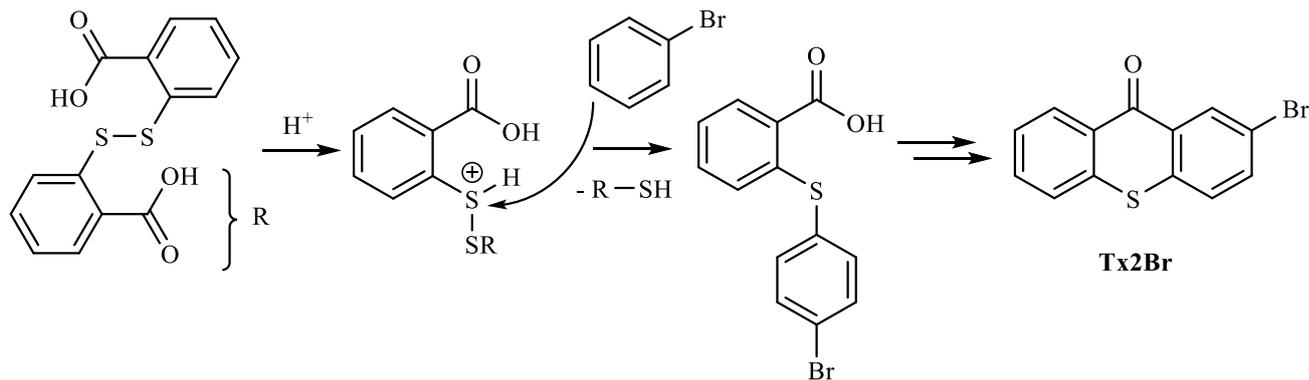


Abb. 52: Reaktionsmechanismus zum Erhalt von **Tx2Br** über elektrophile aromatische Substitution und anschließende intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung.

Allgemeines Problem dieser Darstellungsweise für Thioxanthone stellen die harschen Bedingungen, wie etwa die konstant sehr hohe Temperatur dar. So stellt dieser Sachverhalt eine Limitierung der möglichen Derivate dar, die im Zuge dieser Methode darstellbar sind.^[47]

3.2.2. Synthesewege zur Darstellung der Acridone

Aufbauende auf den Synthesen der Thioxanthone soll der vorliegende Abschnitt sich nun mit der Synthese der Acridon-Analoga beschäftigen. Eine Übersicht aller in diesem Zusammenhang dargestellten Acridon-Derivate ist in der nachfolgenden Abbildung zu finden (**Abb. 53**).

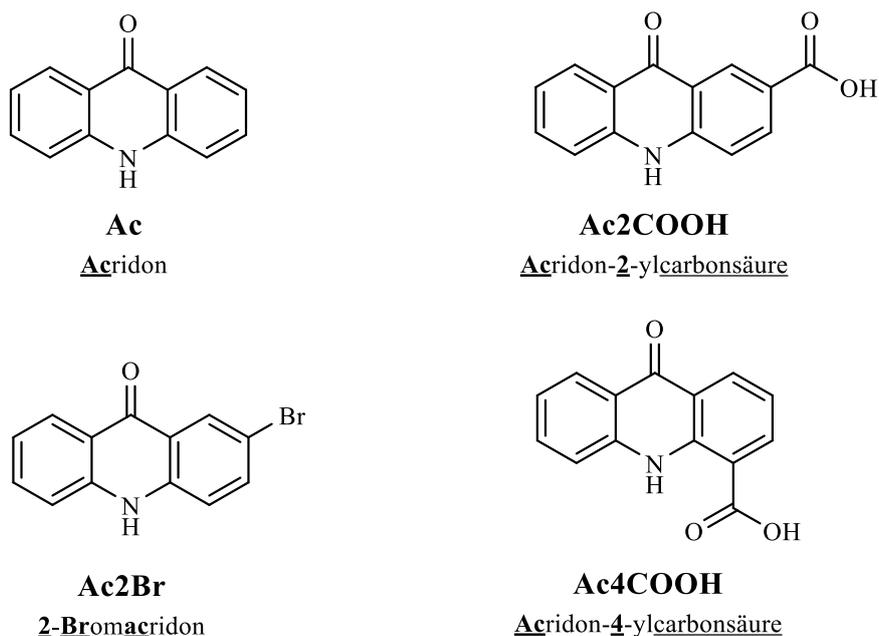


Abb. 53: Übersicht aller dargestellten und untersuchten Acridone.

Die Darstellung der Acridon-Derivate (**Abb. 55**) erfolgt dabei weitestgehend analog dem Vorgehen zum Erhalt von **Tx2COOH** und **Tx4COOH**. Dies bedeutet, dass alle Acridone über eine Kupfer-katalysierte Jordan-Ullmann-Reaktion und eine anschließende intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung darzustellen sind. Ausgangspunkt zur Synthese von **Ac**, **Ac2COOH** und **Ac4COOH** stellen hierbei verschiedene Anilin-Derivate, *o*-Iodbenzoesäure (**76**), elementares Kupfer und Kaliumcarbonat, sowie Dimethylformamid (DMF) als polar aprotisches Lösemittel dar. Anders als noch bei der Darstellung von **Tx2COOH** und **Tx4COOH** ist bei dieser Reaktion, also der Kupfer-katalysierten Jordan-Ullmann-Reaktion, kein Kaliumiodid in katalytischen Mengen zugegen. Die genaue Beschreibung des ablaufenden Mechanismus ist in vorangehenden **Kapitel 3.2.1** bei der Darstellung von **Tx2COOH** und **Tx4COOH** gegeben und soll an dieser Stelle in seiner Gänze nicht erneut exerziert werden. Der Vergleichbarkeit bzw. zur Verdeutlichung soll an dieser Stelle nur der leicht divergierende Katalysezyklus gezeigt werden (**Abb. 54**).

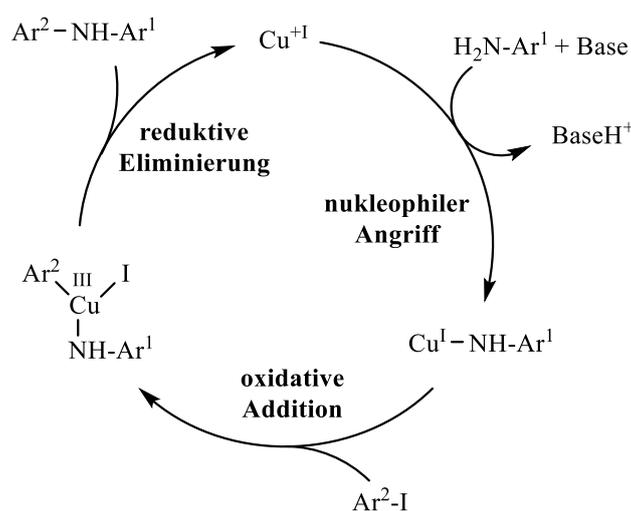


Abb. 54: Kupfer-katalysierte Jourdan-Ullmann Reaktion zur Darstellung von Diarylaminen.

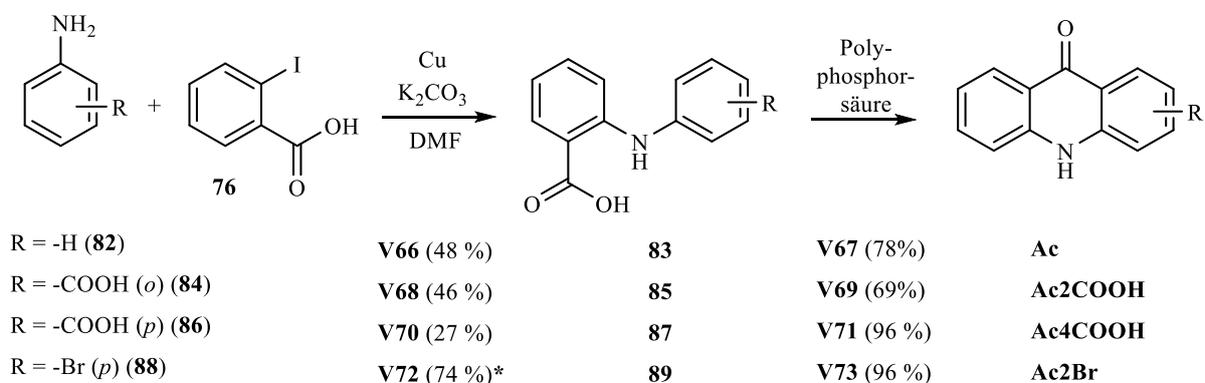
An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass eine alternative Synthesemöglichkeit zur Darstellung von Diarylen existiert. So kann beispielsweise eine Buchwald-Hartwig-Kupplung eingesetzt werden. In diesem Fall wird eine Synthese ausgehend von einem Arylamin oder -triflat und einem primären oder sekundären Amin betrieben. Im Gegensatz zur Jourdan-Ullmann-Reaktion wird hier jedoch Palladium als Katalysator verwendet und nicht Kupfer. Grundsätzlich ist die Buchwald-Hartwig-Kupplung eine vielseitig einsetzbare und flexible Methode zur gezielten Knüpfung von C-N-Bindungen. Im vorliegenden Fall ist jedoch bei der Jourdan-Ullmann-Reaktion von Vorteil, dass das verwendete Kupfer-Katalysator-System im Vergleich zum Palladium-Katalysator-System der Buchwald-Hartwig-Kupplung wesentlich einfacher in der Handhabung ist, da es deutlich unempfindlicher gegenüber Luft und Wasser ist. Zudem kosten aus

3. Hauptteil

wirtschaftlicher Sicht Kupfer-Katalysatoren nur einen Bruchteil von einem Palladium-Katalysators.

Über das Verfahren zur Synthese von **Ac**, **Ac2COOH** und **Ac4COOH** gelang eine Darstellung von **Ac2Br** jedoch nicht, sodass die Reaktionsbedingungen angepasst werden mussten. Außerdem erfolgt die Darstellung nicht wie die des Thioxanthon-Analogons **Tx2Br** in Form einer Eintopf-Reaktion. Im Falle von **Ac2Br** erfolgt der erste Reaktionsschritt so ausgehend von 4-Bromanilin (**88**), *o*-Iodbenzoesäure (**76**), 4-Methylmorpholin und Kupfer(I)-oxid. Bei dem verwendeten Lösemittel handelt es sich um unpolar aprotisches abs. Dioxan. Im vorliegenden Fall wurde die aktive Katalysator-Spezies Cu^+ in Form von Kupfer(I)-oxid direkt zugegeben und muss nicht erst in situ durch Oxidation gebildet werden. Die unterstützende Base ist durch 4-Methylmorpholin vertreten.

Nachdem es so gelang im Rahmen des ersten Syntheseschrittes die notwendigen Diarylamine als Zwischenstufe zu isolieren (**Abb. 55**), erfolgt im zweiten Schritt, wie bei Darstellung der Thioxanthone, ein intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung, welche zu einem heterocyclischen Ringschluss führt.



* **abw. Rkt.bed.:** NMM, Cu_2O , abs. Dioxan

Abb. 55: Darstellung der Syntheseroute zum Erhalt der gesuchten Acridone.

Die erzielten Ausbeuten dieser Synthese können **Abb. 55** entnommen werden. Im Vergleich zu den erzielten Ausbeuten die bei der Darstellung der Thioxanthone im Rahmen der Jordan-Ullmann-Reaktion erzielt werden konnten, fällt auf, dass diese mitunter deutlich höher ausfallen, als es bei den Acridone der Fall ist. Die Ursache hierfür kann unterschiedlichster Natur sein, so wurden die Syntheseroute der dargestellten Thioxanthone in der Arbeitsgruppe bereits mehrfach optimiert, was für die Acridone nicht zutrifft, da sie bis dato noch nicht Gegenstand der bestehenden Untersuchungen gewesen sind. Derivatisierungen im Rahmen der Thioxanthon-

Synthese werden durch die Arylhalogenid-Komponente erzielt und im Fall der Acridon-Synthese über die Anilin-Derivat-Komponente. Je nach Methode kann dies mit einem Einfluss auf die Effektivität der ablaufenden Reaktion einhergehen.

3.3. Photolytische Untersuchungen

An die umfassende Beschreibung der Synthesen der gewünschten Verbindungen soll sich nun die photolytische Untersuchung ebendieser anschließen. Ein Überblick über alle untersuchten Verbindungen kann dem Zielmolekülverzeichnis (s. **XVII**) entnommen werden.

Es soll nun das allgemeine Vorgehen bei der Durchführung der angestrebten Untersuchungen kurz erläutert werden. So werden zunächst von allen Zielverbindungen Absorptionsspektren aufgenommen, um zur Auswertung der anschließenden photolytischen Messungen, die benötigten Informationen über Absorbanz und Extinktionskoeffizient ϵ zu liefern. Beides ist nötig, um an gegebener Stelle die prozentuale Absorption und die Quantenausbeute zu ermitteln. Es gilt hierzu zwei Absorptionsspektren aufzunehmen, eines bei der Konzentration bei der auch die Bestrahlungen durchgeführt werden, um die wellenlängenabhängige Absorption der Lösung bei dieser Konzentration zu bestimmen. Darüber hinaus wird ein zweites Absorptionsspektrum bei einer deutlich niedrigeren Konzentration aufgenommen, um den wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten ϵ zu ermitteln. Die Wahl einer geeigneten Bestrahlungswellenlänge geht aus den absorptionsspektroskopischen Messungen hervor.

Den nächsten Schritt stellt die Bestrahlung der einzelnen 2-Nitrobenzyl-Derivate dar. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Bestrahlung der Proben in einer Quarzglasküvette. Die anschließende Analyse wird mit Hilfe von Gaschromatographie durchgeführt. Abschließend erfolgt im letzten Schritt die Interpretation der Messergebnisse.

Es schließen sich an die Einzelbestrahlungen die Bestrahlungen von **NB** in Gegenwart der unterschiedlichen Thioxanthere und Acridone an. Wobei das Vorgehen analog zu den Einzelbestrahlungen erfolgt. In diesem Fall stellt die vergleichende Analyse der gewonnenen Daten den finalen Schritt dar und soll Aufschluss darüber geben, wie es um die Eignung von Acridonen als Triplett-Sensibilisatoren für die 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe bestellt ist.

3.3.1. Ablauf der Photolyseexperimente

Es erfolgt eine kurze Skizzierung des Ablaufs der Photolyseexperimente. Die Bestrahlung erfolgt in einer Fluoreszenzküvette der Firma Helma mit einer Kantenlänge von 10 mm. Analytisch wird der photolytische Abbau mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC) mit Flammenionisationsdetektor (FID) verfolgt. Zum Ansetzen von Bestrahlungs- bzw. Stammlösungen werden stets Lösemittel in HPLC oder spektroskopischer Reinheit verwendet. Als interner Standard wird jede Bestrahlungslösung mit Dodecan versetzt (hier: 5 μ l). Der interne Standard ist wichtig für die exakte Auswertung der Chromatogramme bzw. Untersuchung des photolytischen Abbaus. Dies geschieht indem die über die Messungen konstante Intensität des Standard-Signals mit der abbaubedingten abnehmenden Intensität des *caged Compound*-Signals ins Verhältnis gesetzt wird und so Auskunft über die zum Zeitpunkt t vorhandenen relative Menge an unphotolysierter Probe liefert. Im Hinblick auf den internen Standard ist wichtig, dass er unter den gegebenen Umständen chemisch inert ist, im verwendeten Lösemittel eine ausreichende Löslichkeit besitzt und über eine für die Auswertung passende Retentionszeit im Chromatogramm verfügt. Wünschenswert ist darüber hinaus eine optische Inaktivität des Standards im relevanten Spektralbereich. Zur Fehlerminimierung, beispielsweise durch Einwiegeungenauigkeiten, ist es ratsam die Bestrahlungslösung, deren Konzentration auf 3 mM festgelegt wird, aus einer Stammlösung mit einer entsprechend höheren Konzentration (z.B. > 7 mM) herzustellen. Jedes Bestrahlungsexperiment wird an einem Volumen von 3 ml der betreffenden Bestrahlungslösung durchgeführt. Um eine ausreichende Durchmischung der Probe während der Bestrahlung zu gewährleisten, wird die Lösung mit Hilfe eines Magnetrührers und -rührstäbchens kontinuierlich gerührt. Vor Beginn jeder Bestrahlung wird die Probe außerdem rund 15 min mit Stickstoff entgast, um Sauerstoff aus dem System zu entfernen, welcher potenziell als Quencher im Rahmen der Photolyse auftreten könnte. Wobei jüngste Untersuchungen zeigen, dass trotz Gegenwart von Sauerstoff der photolytischen Abbaus von **NB** und **DMNB** kein Quenching erfährt.^[34] Der Stickstoffstrom wird während des gesamten Bestrahlungsexperiments aufrechterhalten. Für Photolyseexperimente, die die Bestrahlung in Gegenwart eines Sensibilisators zum Ziel haben, wird im Rahmen dieser Arbeit ein äquimolares Verhältnis von Schutzgruppe zu Sensibilisator eingestellt (hier: 3 mM). Jede Bestrahlungsreihe besteht im vorliegenden Fall aus 6 Messpunkten bzw. -intervallen, wobei die erste Messung stets vor Beginn der Bestrahlung, also nach 0 min zu erfolgen hat, sie dient zur Referenzierung der späteren Messpunkte. Die Entnahmemenge zu jedem der 6 Intervalle bzw. Messpunkte beträgt jeweils 50 μ l. Nach Entnahme wird die Probe in ein 2 ml Braunglasfläschen mit 100 μ l Mikroinsert

überführt. Die Probe wird im Anschluss gaschromatographisch vermessen, wobei an jede Probe mindestens eine Dreifachbestimmung durchgeführt wird.

3.3.2. Aktinometrie zur Bestimmung des Photonenflusses

Vorbereitend zur Bestimmung der Quantenausbeute aus den photolytischen Untersuchungen ist es notwendig Auskunft über den Photonfluss der verwendeten Belichtungsquelle bei der angestrebten Bestrahlungswellenlänge zu erhalten. Zu diesem Zweck ist es notwendig eine Aktinometrie durchzuführen. Der Begriff Quantenausbeute wurden in **Kapitel 1.4.2** bereits vorgestellt und dort erläutert. Als Aktinometer versteht man ein Gerät bzw. System mit Hilfe dessen es möglich ist, die Quantität eines Photonenflusses, also die Photonenzahl pro Zeiteinheit einer Bestrahlungsquelle zu ermitteln. Es handelt sich bei dieser Art von Messmethode um eine Relativmethode. Bei der durchgeführten Aktinometrie wurde sich eines chemischen Aktinometers bedient. Das heißt die Bestimmung des Photonenflusses erfolgt über eine chemische Verbindung, welche eine chemische Reaktion durch Absorption von Licht durchläuft. Für das verwendete Aktinometer muss die ablaufende photochemische Reaktion bestens dokumentiert sein, um als solcher Anwendung zu finden. Es gibt unterschiedliche Analysemethoden mit Hilfe derer die ablaufende Reaktion verfolgt werden kann, so kann dies beispielsweise anhand von gaschromatographischen oder absorptionsspektroskopischen Messungen erfolgen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde 2-Nitrobenzaldehyd (**1**; **NBAld**) als Aktinometer herangezogen. Diese Wahl geht auf einen Bericht der IUPAC über chemische Aktinometer aus dem Jahre 2004 zurück, die ihn dort listet.^[48] Wichtige Kriterien zur Auswahl eines Aktinometers sind zahlreich. Zum einen sollte die Aktinometrie idealerweise in dem Lösemittel erfolgen, in dem auch die späteren Bestrahlungen durchgeführt werden sollen. Außerdem schränkt das verwendete Aktinometer unter Umständen die möglichen Analysemethoden ein oder gibt diese sogar vor. Darüber hinaus wird die Auswahl geeigneter Aktinometer durch den spektralen Messbereich eingeschränkt, in dem die betreffende zu untersuchende Bestrahlungsquelle emittiert. Auf Basis dieser und weiterer Auswahlkriterien fiel die Wahl des Aktinometers schlussendlich auf **NBAld**, da hierbei eine Auswertung über gaschromatographische Messungen möglich ist und eine gute Löslichkeit in dem gewünschten Bestrahlungslösemittel Acetonitril (ACN) gegeben ist. Aber besonders aufgrund seines Absorptionsverhaltens in Bereichen von 300 bis 400 nm, sowie der strukturellen Ähnlichkeit zur 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe. Es sei darauf hinzuwei-

sen, dass für die photochemische Reaktion von **NBAld** unter anderem eine Lösemittelabhängigkeit nachgewiesen wurde. Da jedoch im vorliegenden Fall das im Rahmen der Aktinometrie zum Einsatz kommende Lösemittel auch das Lösemittel der übrigen Bestrahlungsexperimente sein wird, fällt dieser Umstand nicht weiter ins Gewicht. Im gleichen Atemzug wird in diesem Zusammenhang in der Literatur auch auf eine Temperaturabhängigkeit verwiesen.^[49]

3.3.3. Auswertung der Aktinometrie mit 2-Nirobenzaldehyd

Es gilt den Photonenfluss zweier unterschiedlicher Bestrahlungslampen zu bestimmen. So soll zum einen eine Bestimmung der 385 nm LED-Lampe (Lumos 43) der Firma Atlas Photonics und zum anderen eine Bestimmung der 365 nm LED-Lampe der Firma Sahlmann Photochemical Solutions vorgenommen werden. Im Falle der 365 nm LED-Lampe ist es außerdem möglich die „Leistung“ des Geräts bzw. der Lampe über einen verbauten Regler gezielt zu steuern, so dass hier der Photonenfluss bei unterschiedlichen Leistungseinstellungen überprüft werden sollte. Alle aktinometrischen Messungen werden zudem bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt, nämlich bei 3 mM und bei 10 mM. Der verwendete Aktinometer **NBAld** wurde von der Firma Roth in einer Reinheit von $\geq 98\%$ bezogen und vor der aktinometrischen Messung säulenchromatographisch aufgereinigt, um mögliche Autoxidationsprodukte etc. zu entfernen, die zu einer Verfälschung der Messung führen könnten. Wie bereits erwähnt handelt es sich bei dem verwendeten Lösemittel um ACN, dieses wurde von der Firma VWR Chemicals in einer Reinheit von $\geq 99.9\%$ erhalten.

Für **NBAld** werden zunächst Absorptionsspektren, die einen Bereich über beide Bestrahlungswellenlängen abdecken, aufgenommen. Die generierten absorptionsspektroskopischen Messergebnisse sind in **Tab. 2** und **Tab. 4** zu finden und werden für die Auswertung der Aktinometrie und damit zur Bestimmung des jeweiligen Photonenflusses benötigt. Bei der Bestrahlung von **NBAld** an der 365 nm LED ergab sich dabei je nach eingestellter Lampenleistung folgendes Bild (**Abb. 57**).

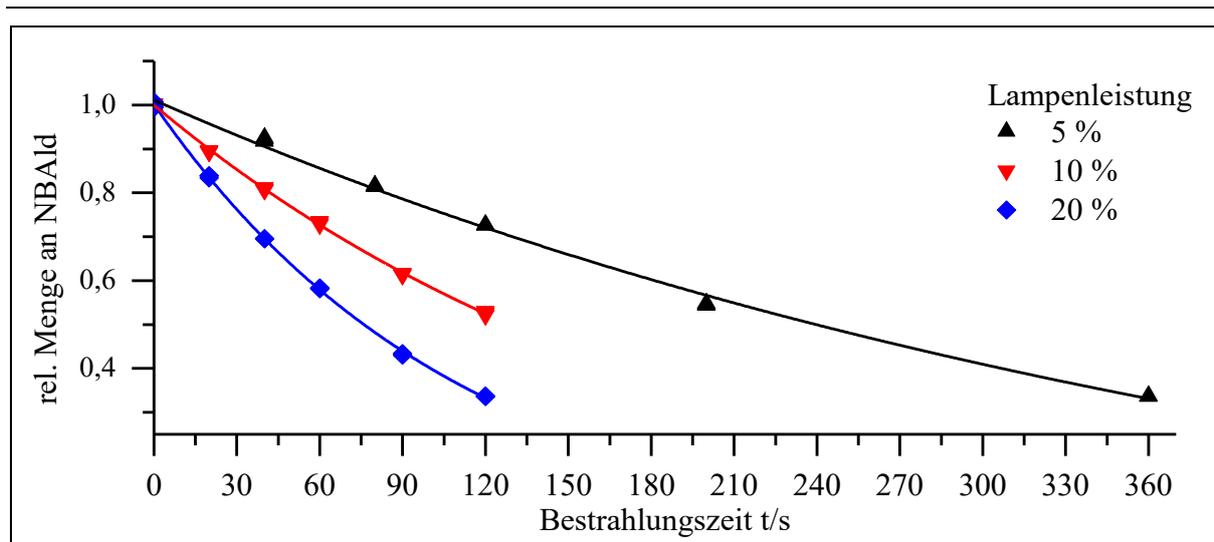


Abb. 56: Graphische Darstellung des photolytischen Abbaus von **NBAld** in ACN bei 365 nm und unterschiedlicher Lampenleistung bei 10 mM.

Es ist möglich die gewonnenen Messwerte anhand einer Fit-Funktion für einen exponentiellen Abfall anzunähern, wie in der obigen Graphik zu sehen ist. Durch die Ableitung dieser Näherungsfunktion nach der Zeit t ist es möglich Auskunft über die Abbaurrate zu einem gewünschten Zeitpunkt zu erhalten. Von besonderem Interesse ist dabei die Abbaurrate zu Beginn der Messung, also zum Zeitpunkt $t = 0$. Zur Ermittlung des Photonenflusses wird zudem Kenntnis über die Quantenausbeute der photochemischen Reaktion des Aktinometers benötigt. In der Literatur ist die Quantenausbeute von **NBAld** mit 50 % und einer Abweichung von ± 6 % angegeben.^[50, 51] Auf Basis dieser Daten ist es dann über folgende Formel möglich den Photonenfluss (N_P) der Bestrahlungsquelle zu ermitteln:

$$N_P = - \frac{m \cdot V \cdot c}{I_{\text{Abs}}^{\text{rel}} \cdot \Phi} \quad (\text{X})$$

m : Abbaurrate zum Zeitpunkt $t = 0$ min

V : Volumen / l

c : Konzentration der Bestrahlungslösung / (mol/l)

$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$: rel. Intensität des absorbierten Lichts

Φ : Quantenausbeute

Die relative Intensität des von **NBAld** absorbierten Lichts wird durch die zuvor durchgeführten absorptionspektroskopischen Messungen erhalten. Die genaue Berechnung von $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ aus der Absorbanz ist im nachfolgenden **Kapitel 3.3.4** beschrieben und kann anhand von **Gl. XI & XII**, die dort eräutert sind, nachvollzogen werden. Im vorliegenden Fall, bei einer Konzentration von 10 mM, beträgt die relative Intensität des durch **NBAld** absorbierten Lichts bei 365 nm 98.7 %, sodass nahezu bei Totalabsorption gearbeitet wird.

3. Hauptteil

Tab. 2: Ergebnisse zur Aktinometrie von **NBAld** in ACN bei 365 nm und unterschiedlicher Lampenleistung bei 10 mM.

Lampenleistung	365 nm LED		
	5 %	10 %	20 %
Fit-Funktion	$y = y_0 + A_1 * e^{\frac{-x}{t_1}}$		
Parameter	$y_0 = -0.20$ $A_1 = 2.14$ $t_1 = 438$	$y_0 = -0.051$ $A_1 = 1.05$ $t_1 = 199$	$y_0 = -0.013$ $A_1 = 1.01$ $t_1 = 112$
R ²	0.997	0.999	1
c / (mol/l)	0.01		
V / l	0.003		
ϕ / %	50 ± 6		
rel. Absorption / %	98.7		
v für t = 0 s / (%/s)	-0.28	-0.53	-0.91
v für t = 0 s / (%/min)	-16.6	-31.6	-54.6
N _p / (μmol/min)	10.26 ± 1.23 (12%)	19.50 ± 2.34 (12 %)	33.68 ± 4.04 (12 %)

Alle drei Photonenflüsse bei unterschiedlicher voreingestellter Leistung des Geräts bzw. der Lampe konnten mit einer Abweichung von rund 12 % bestimmt werden. Es zeigt sich, dass die Zunahme des Photonenflusses nicht linear zur manuellen Regulierung der Lampen- bzw. Geräteleistung ist. So erfährt der Photonenfluss der 365 nm LED bei einer Steigerung von 5 auf 10 % Lampenleistung, was einer Leistungssteigerung von 100 % entspricht, eine Zunahme des Photonenflusses um ca. 90 %. Die Zunahme des Photonenflusses fällt bei einer Steigerung von 10 auf 20 %, wieder eine Leistungssteigerung um 100 %, mit ca. 72 % schon deutlich geringer aus. Ist davon auszugehen, dass der in dieser Arbeit als Lampenleistung betitelte Prozentwert vermutlich eher auf einer Regulierung der elektrischen Leistung oder des Stroms der verwendeten Lampe basiert, als auf einer tatsächlichen Regulierung des Photonenflusses der verbauten Lampe. Diese Annahme würde sich in der Tatsache widerspiegeln, dass keine direkte Proportionalität zwischen eingestellter Leistung der Lampe und ermitteltem Photonenfluss besteht.

Um eine abschließende Entscheidung über die Wahl der zu wählenden Leistung der 365 nm LED und damit des gelieferten Photonenflusses für die Photolyseexperimente der synthetisierten 2-Nitrobenzyl-Derivate zu treffen, soll ein Vergleich mit Daten aus der ebenfalls unternommenen Aktinometrie der 385 nm LED erfolgen. Bei dieser Lampe ist es, anders als bei der 365 nm LED, nicht möglich die Leistung zu regulieren. Die Bestimmung des Photonenflusses erfolgt bei 3 und bei 10 mM. Dies soll zeigen, dass der Photonenfluss als von der Konzentration

des verwendeten Aktinometers unabhängig bestimmt werden kann und als Gütemaß der durchgeführten Messungen dienen. Das Verhalten von **NBAld** bei Bestrahlung mit der 385 nm LED ist in **Abb. 57** gezeigt.

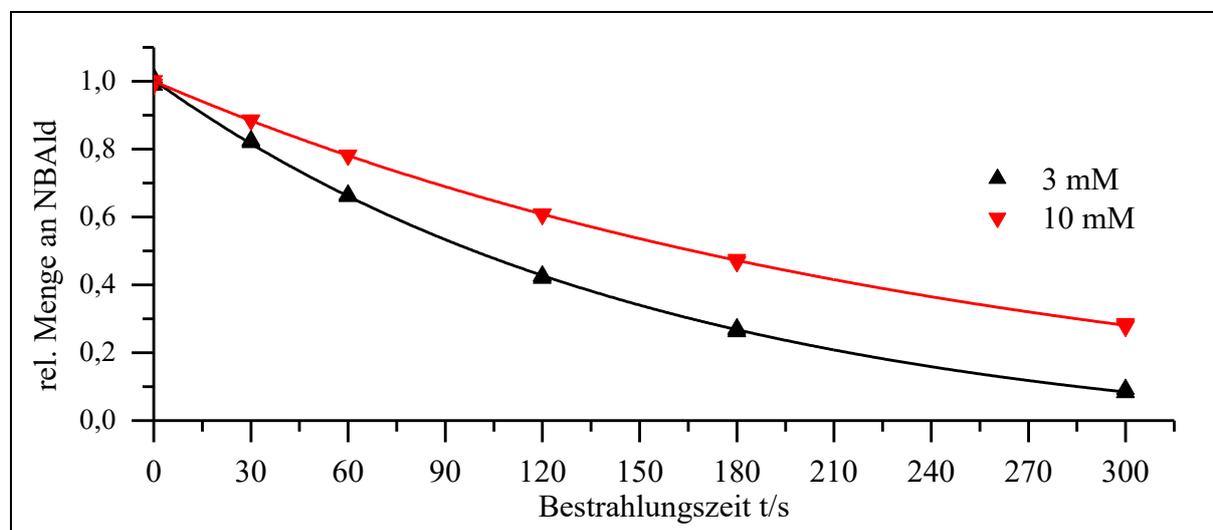


Abb. 57: Graphische Darstellung der rel. Menge an **NBAld** bei der photolytischen Umlagerung in ACN bei 385 nm.

Insgesamt kann in allen Fällen das Abbauverhalten mathematisch sehr gut angenähert werden. Darüber hinaus weisen die einzelnen Messwerte zu einem bestimmten Zeitpunkt kaum eine Abweichung untereinander auf. Hierzu sei zu erwähnen, dass zu jedem Messintervall bzw. Messzeitpunkt mindestens eine Dreifachbestimmung durchgeführt wurde, also für jede Probe mindestens drei Chromatogramme aufgenommen werden. Der berechnete Photonenfluss der 385 nm LED bei einer Aktinometerkonzentration von 3 mM konnte auf $19.55 \pm 2.35 \mu\text{mol}/\text{min}$ bestimmt werden und bei 10 mM auf $19.27 \pm 2.31 \mu\text{mol}/\text{min}$. Die angegebene Abweichung beruht unter anderem auf dem ebenfalls mit Abweichung gekennzeichneten Literaturwert der Quantenausbeute der photochemischen Reaktion von **NBAld** ($\Phi = 50 \pm 6 \%$), die bei der Berechnung des Photonenflusses berücksichtigt wurde. Es konnte bei der Aktinometrie an der 385 nm LED gezeigt werden, dass der Photonenfluss konzentrationsunabhängig ist. Die Abweichung des durch die beiden Messreihen suggerierten Photonenflusses beläuft sich im Mittel auf unter 2 %. Alle Parameter und Kenngrößen dieser aktinometrischen Messungen im Zusammenhang mit der 385 nm LED sind in **Tab. 3** zusammengefasst.

3. Hauptteil

Tab. 3: Ergebnisse der Aktinometrie von **NBAld** in ACN an der 385 nm LED.

c / (mol/l)	385 nm LED	
	0.003	0.01
Fit-Funktion	$y = y_0 + A_1 * e^{\frac{-x}{t_1}}$	
Parameter	$y_0 = -0.077$ $A_1 = 1.08$ $t_1 = 158$	$y_0 = -0.32$ $A_1 = 1.03$ $t_1 = 252$
R ²	1.00	1.00
V / l	0.003	
ϕ / %	50 ± 6	
rel. Absorption / %	38.42	77.88
v für t = 0 s / (%/s)	-0.69	-0.41
v für t = 0 s / (%/min)	-41.13	-24.65
N _p / (μmol/min)	19.55 ± 2.35	19.27 ± 2.31

Es sei darauf verwiesen, dass bereits Daten aus einer früheren Aktinometrie zur Bestimmung des Photonenflusses besagter 385 nm LED existieren. Der dabei von *P. Siegfeld* ermittelte Werte beläuft sich auf $14.3 \pm 1.7 \mu\text{mol}/\text{min}$.^[32] Auch er führte seine Messungen an **NBAld** in ACN durch und wählte eine Konzentration von 10 mM für die Bestimmung. Er beschrieb ein lineares Abbauverhalten und verwendete demnach auch eine lineare Näherungsfunktion zur Abbildung seiner Messwerte. Ein solches Verhalten konnte im Rahmen der vorliegenden Messungen nicht bestätigt werden, sodass der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Photonenfluss von $19.27 \pm 2.31 \mu\text{mol}/\text{min}$ für die 385 nm LED angenommen wird. Dies entspricht einer Abweichung von rund 35 % gegenüber *P. Siegfeld*. Generell ist es möglich, dass LEDs „altern“, was eine Verminderung des Photonenflusses bzw. der Lampenleistung mit der Zeit bedeutet. Dieser Effekt konnte nicht beobachtet werden.

Auf Basis dieser Datenlage wird für zukünftige Bestrahlungen mit der 365 nm LED die VorabEinstellung auf 10 % Lampenleistung empfohlen, da hierbei der generierte Photonenfluss von $19.50 \pm 2.34 \mu\text{mol}/\text{min}$ nahezu identisch mit der der 385 nm LED von $19.27 \pm 2.31 \mu\text{mol}/\text{min}$ ist. So hängt dann unter den gegebenen Umständen eine unterschiedliche große Bestrahlungsdauer bzw. Abbaurate bei 365 nm im Vergleich zu 385 nm lediglich vom unterschiedlichen Absorptionsverhalten bei diesen Wellenlängen ab, denn im Allgemeinen gilt die Annahme, dass die Quantenausbeute wellenlängenunabhängig ist. Diese allgemeine Hypothese gilt es natürlich

im Rahmen der Bestrahlungsexperimente zu hinterfragen. Eine Abweichung von dieser Hypothese könnte demnach bedeuten, dass die Quantenausbeute des Aktinometers **NBAld** zur Bestimmung des Photonенflusses der 365 und 385 nm LED nicht bei beiden Wellenlängen gleich sein muss.

Abschließend soll nun noch eine Bestimmung des Photonенflusses der 365 nm LED bei 10 % Lampenleistung vergleichend zur bestehenden Messung bei 10 mM auch bei einer Konzentration von 3 mM unternommen werden, um auch hier wie schon bei der 385 nm LED zu zeigen, dass die Bestimmung des Photonенflusses unabhängig von der Konzentration des verwendeten Aktinometers ist. Eine graphische Darstellung dieser beiden Messreihen ist in der nachfolgenden Abbildung gegeben (**Abb. 58**).

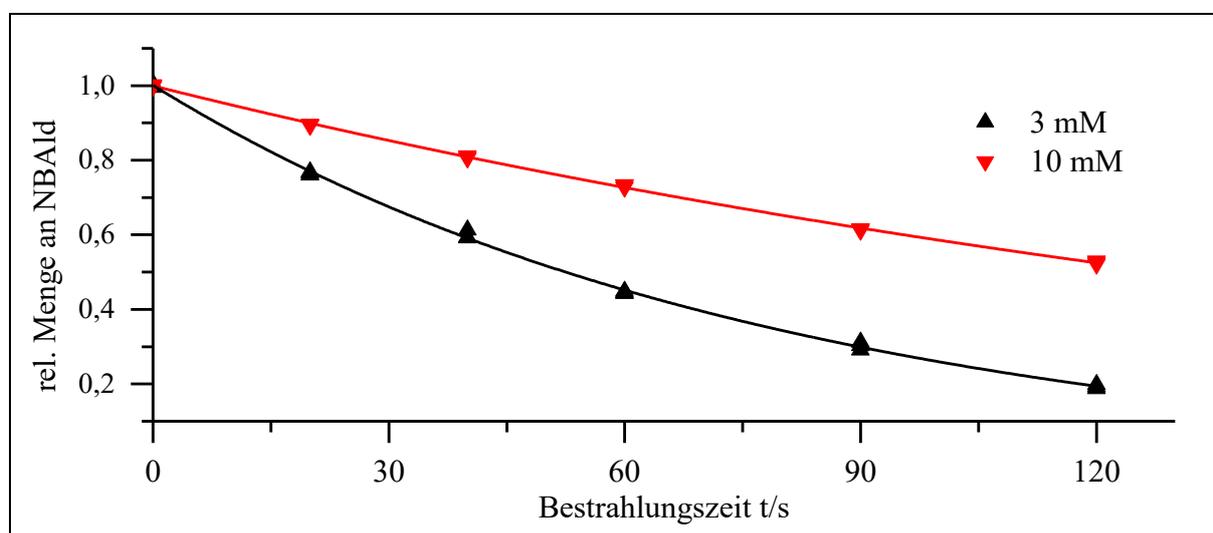


Abb. 58: Graphische Darstellung der photolytischen Umlagerung von **NBAld** in ACN bei 365 nm.

Das Ergebnisse dieser zusätzlichen Messungreihe bei 3 mM im Vergleich mit der bestehenden Messung an der 365 nm LED bei einer Konzentration von 10 mM zeigt, dass auch im Falle der 365 nm LED keine Abhängigkeit von der Konzentration des Aktinometers im gegebenen Rahmen bei der Bestimmung des Photonенflusses der Lampe vorliegt. Alle Daten hierzu sind nocheinmal in **Tab. 4** gegenübergestellt. Auch hier liegt die Abweichung des Photonенflusses je nach Konzentration von **NBAld** im Mittel bei unter 2 %.

3. Hauptteil

Tab. 4: Ergebnisse der Aktinometrie von **NBAld** in ACN an der 365 nm LED bei 10 % voreingestellter Lampenleistung.

	365 nm LED bei 10 % Lampenleistung	
c / mmol/l	3	10
Fit-Funktion	$y = y_0 + A_1 * e^{\frac{-x}{t_1}}$	
Parameter	$y_0 = -0.34$ $A_1 = 1.04$ $t_1 = 79.3$	$y_0 = -0.051$ $A_1 = 1.05$ $t_1 = 199$
R ²	1.00	1.00
V / l	0.003	
ϕ / %	50 ± 6	
rel. Absorption / %	74.7	98.7
v für t = 0 s / (%/s)	-1.30	-0.53
v für t = 0 s / (%/min)	-78.3	-31.6
N _p / (μmol/min)	19.13 ± 2.30 (12 %)	19.50 ± 2.34 (12 %)

Noch einmal zusammengefasst bedeutet dies für die Auswertung der Photolyseexperimente in **Kap. 3.3.5 & 3.3.6**, dass bei Verwendung der 365 nm LED (10 %) mit einem Photonenfluss von 19.50 ± 2.34 μmol/min und bei der 385 nm LED von 19.27 ± 2.31 μmol/min gerechnet wird und dortige Berechnungen der Quantenausbeute diese Werte voraussetzen.

3.3.4. Absorptionsspektroskopische Messungen

Nachdem nun der Photonenfluss bekannt ist, sind absorptionsspektroskopische Messungen unumgänglich, um aufbauend die Quantenausbeute des photolytischen Abbaus der einzelnen 2-Nitrobenzyl-Derivate zu bestimmen. Genauer ist Kenntnis über den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten ϵ und die relative Intensität des absorbierten Lichts der jeweiligen Verbindung von Nöten. Alle absorptionsspektroskopischen Messungen werden im gleichen Lösemittel durchgeführt in dem auch die Bestrahlungen erfolgen sollen, sodass Effekte ausgehend von unterschiedlichen Lösemitteln auf die zu beobachtende Absorption ausgeschlossen werden können. Das eine solche Beeinflussung durch das verwendete Lösemittel möglich ist, wurde in der Arbeitsgruppe zuletzt von *P. Siegfeld* ^[32] nachgewiesen und lässt sich in gewissem Maße auf die Polarität des betreffenden Lösemittels zurückführen. In diesem Zusammenhang wird im Rahmen dieser Arbeit stets Acetonitril der Firma VWR Chemicals in einer Reinheit von ≥ 99.9 % verwendet. Die Grenzwellenlänge wird vom Hersteller mit 200 nm angegeben.

3.3.4.1. Ablauf der Absorptionsspektroskopische Messungen

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgt in einer Fluoreszenz-Quartzglas-Küvette der Firma Helma mit einer Kantenlänge (d) von 1 cm. Für jede Verbindung werden zwei Spektren aufgenommen. Zum einen ein Spektrum bei der Bestrahlungskonzentration 3 mM, um die relative Intensität des absorbierten Lichts direkt zu messen, und zum anderen ein Spektrum in Verdünnung, um den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten ε zu erhalten. Jede Messung wird zwecks Fehlerminimierung dreimal wiederholt. Zur Bestimmung der Basislinie wird zunächst das reine Lösemittel vermessen. Durch die anschließende absorptionsspektroskopische Vermessung der Zielverbindungen wird messungsbedingt die wellenlängenabhängige Absorbanz der Lösung erhalten. Aufbauende Berechnung der gesuchten Parameter fußen auf dem Lambert-Beer'schen-Gesetz.^[52-54]

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_0 - I_{\text{Abs}}}\right) = \varepsilon * c * d \quad (\text{XI})$$

$$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}} = \frac{I_{\text{Abs}}}{I_0} = (1 - 10^{-A}) \quad (\text{XII})$$

A: dekadische Absorbanz

I_0 : Intensität des eingestrahnten Lichts

I_T : Intensität des transmittierten Lichts

I_{Abs} : Intensität des absorbierten Lichts

ε : Absorptionskoeffizient / (l/(mol*cm))

c: Konzentration / (mol/l)

d: Schichtdicke / cm

$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$: relative Intensität des absorbierten Lichts ($1 \geq I_{\text{Abs}}^{\text{rel}} \geq 0$)

Allgemein beschreibt das Lambert-Beer'sche Gesetz (**Gl. XI**) das Absorptionsvermögen, die Absorbanz A, einer Lösung mit definierter Konzentration c in einer Küvette mit der Schichtdicke d. Die relative Intensität des absorbierten Lichts $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ beschreibt in diesem Zusammenhang den Anteil des eingestrahnten Lichts, der von der Probe absorbiert wird und nicht transmittiert wird. Je größer dieser Wert ist, desto mehr Licht wird absorbiert. Aus **Gl. X** ist abzuleiten, dass $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ die Photolysegeschwindigkeit und die Quantenausbeute beeinflusst.

3.3.4.2. Absorptionsspektroskopische Messergebnisse:

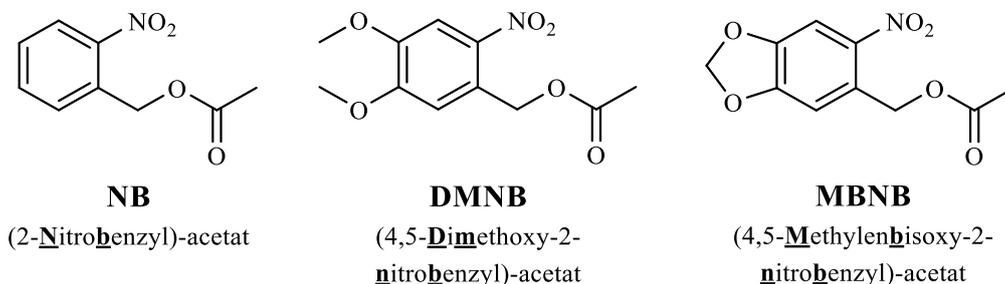
NB, DMNB, MBNB

Abb. 59: Abbildung von NB, DMNB und MBNB.

Zunächst wurde das Absorptionsverhalten des allgemeinen Referenzmoleküls **NB** absorptionspektroskopisch untersucht, damit alle folgenden Spektren mit diesem verglichen werden können, um bestimmt strukturelle, mesomere und elektronische Einflussfaktoren auf das Absorptionsverhalten herauszuarbeiten. Alle graphischen Abbildungen zur Veranschaulichung des molekülspezifischen Absorptionsverhaltens in dieser Arbeit zeigen den Verlauf des Absorptionskoeffizienten ϵ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ in einem Spektralbereich von 250 bis 500 nm. Der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient ϵ wird über das Lambert Beer'sche Gesetz bestimmt (Gl. XI).

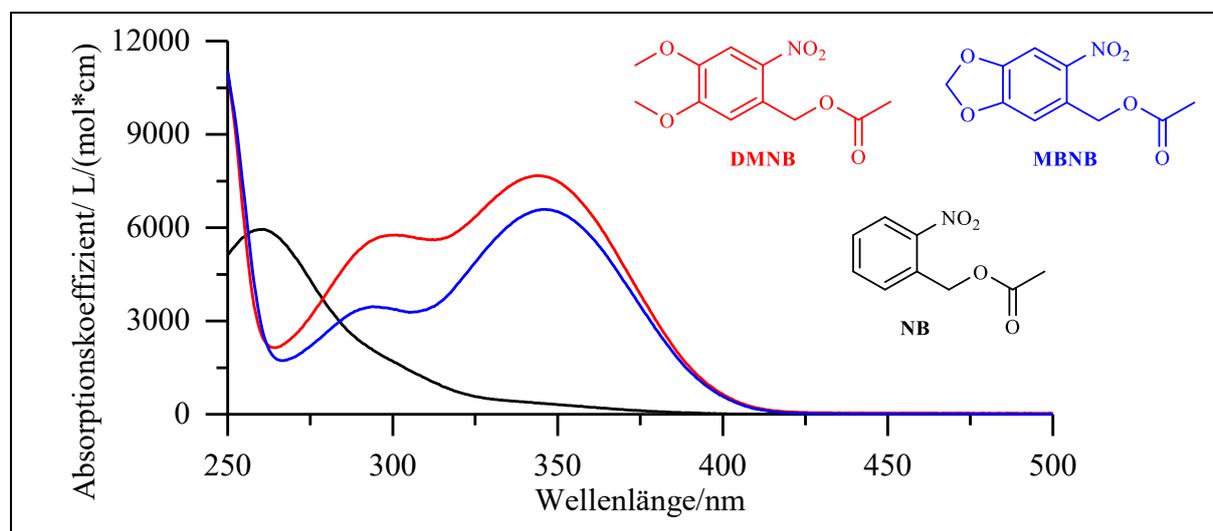
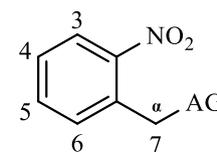


Abb. 60: Absorptionsspektren von NB, DMNB und MBNB in ACN.

Die obige Abbildung zeigt eine Zusammenfassung der Absorptionsspektren von **NB**, **DMNB** und **MBNB**. Im Fall von **NB** wurde das Spektrum durch Vermessung bei einer Konzentration

von 0.1 mM erhalten. Für **DMNB** und **MBNB** erfolgt die Messung bei 0.15 mM. Das Referenzmolekül **NB**, welches sowohl am Ring (Position 3 bis 6) als auch in α -Position unsubstituiert ist (**Abb. 59**), weist im vermessenen Spektralbereich ein lokales Absorptionsmaximum bei 261 nm auf. Das Absorptionsverhalten der beiden Derivate **DMNB** und **MBNB** zeigt eine deutlich abweichende Topologie. Das Absorptionsmaximum, welches bei **NB** noch bei 261 nm zu finden war, ist bei den beiden anderen Derivaten außerhalb des Messbereichs auf < 250 nm gerückt und erfährt somit eine hypsochrome Verschiebung. Außerdem ist für dieses Maximum ebenso eine deutliche Farbvertiefung, also ein hyperchromer Effekt zu erkennen. Beide Verbindungen verfügen im betrachteten Spektralbereich über zwei zusätzlich lokale bathochrome Absorptionsmaxima gegenüber **NB**. Im Falle von **DMNB** liegen diese bei 299 und 345 nm und für **MBNB** bei 294 und ebenfalls bei 345 nm. Ursache sind Berechnungen zufolge zwei neu angeregte CT-Zustände, die von den beiden Dimethoxy-Gruppen bzw. der Methylenbisoxo-Gruppe hervorgerufen werden.^[32] Allgemein kommen diese beiden neuen bathochromen Banden durch Charge-Transfer zwischen den freien Elektronenpaaren der Alkoxy- und der Nitro-Gruppe zustande. Vergleicht man deren Lage ist bei **DMNB** gegenüber **MBNB** ein hyperchromer Effekt sichtbar. Durch die Einführung der elektronenschiebenden Ether-Substituenten (Donor) bildet sich in Zusammenarbeit mit der elektronenziehenden Nitro-Gruppe (Akzeptor) ein sogenanntes Push-Pull-System aus, welches zu einer Begünstigung der Elektronendelokalisierung innerhalb des konjugierten π -Systems führt. Dies dorgt im Fall von **DMNB** und **MBNB** dafür, daa das betrachtet System gegenüber **NB** insgesamt eine bathochrome Verschiebung seines Absorptionsverhaltens hin in den langwelligeren, energieärmeren Spektralbereich erfährt.



Tab. 5: Absorptionskoeffizient ϵ und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ von **NB**, **DMNB** und **MBNB** in ACN.

	NB		DMNB		MBNB	
λ / nm	365	385	365	385	365	385
$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}} / \% \text{ }^a$	73	37	100	100	100	100
$\epsilon / (\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})) \text{ }^b$	191	64	5665	2177	5066	1977

^a $c = 3 \text{ mM}$; ^b $c = 0.15 \text{ mM}$ ($c(\text{NB}) = 0.1 \text{ mM}$)

An diesen allgemein beschreibenden Teil bezüglich der Absorptionsspektren soll nun ein kurzer Blick auf die ermittelten Parameter, nämlich den Absorptionskoeffizienten ϵ und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$, bei den Bestrahlungswellenlängen von 365 und 385 nm erfolgen. Im Fall von **NB** ist die relative Intensität des absorbierten Lichts bei 365 nm mit 73 % fast genau doppelt so hoch wie noch bei

385 nm mit 37 %. Alle Werte die im Zuge der Ermittlung von $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ erhalten werden, beziehen sich auf die Konzentration der zu bestrahlenden Lösung von 3 mM. Bei **DMNB** und **MBNB** besteht kein signifikanter Unterschied bezüglich der Lichtabsorption bei 365 oder 385 nm, in beiden Fällen liegt $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ genähert bei rund 100 % und demnach bei Totalabsorption. Das eingestrahle Licht wird also näherungsweise vollständig von der Probe absorbiert.

3.3.4.3. Absorptionsspektroskopische Messergebnisse: (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate

Es schließen sich die Ergebnisse der absorptionsspektroskopischen Vermessung der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate an (**Abb. 61**).

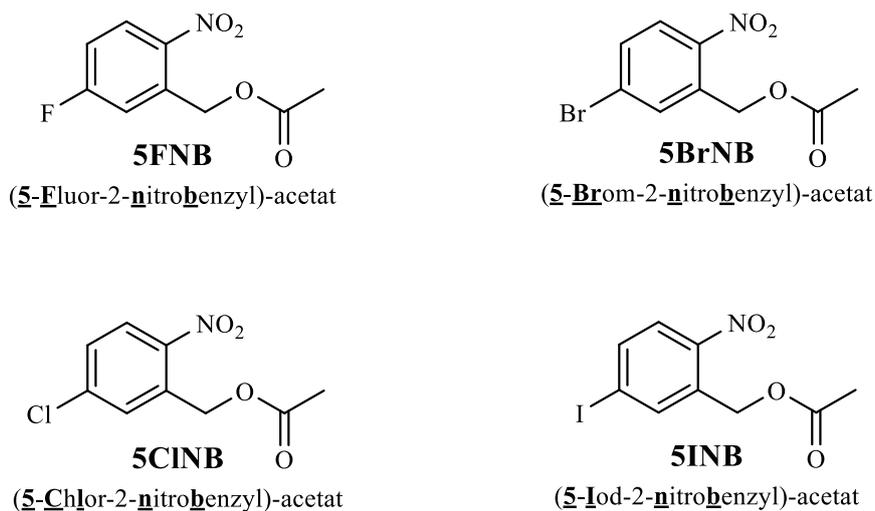


Abb. 61: Abbildung der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate.

Die nachfolgenden Absorptionsspektren (**Abb. 62**) wurden bei einer Konzentration von 0.15 mM aufgenommen. Das Spektrum von **NB** wird zur Referenzierung ebenfalls mit abgebildet (gestrichelt).

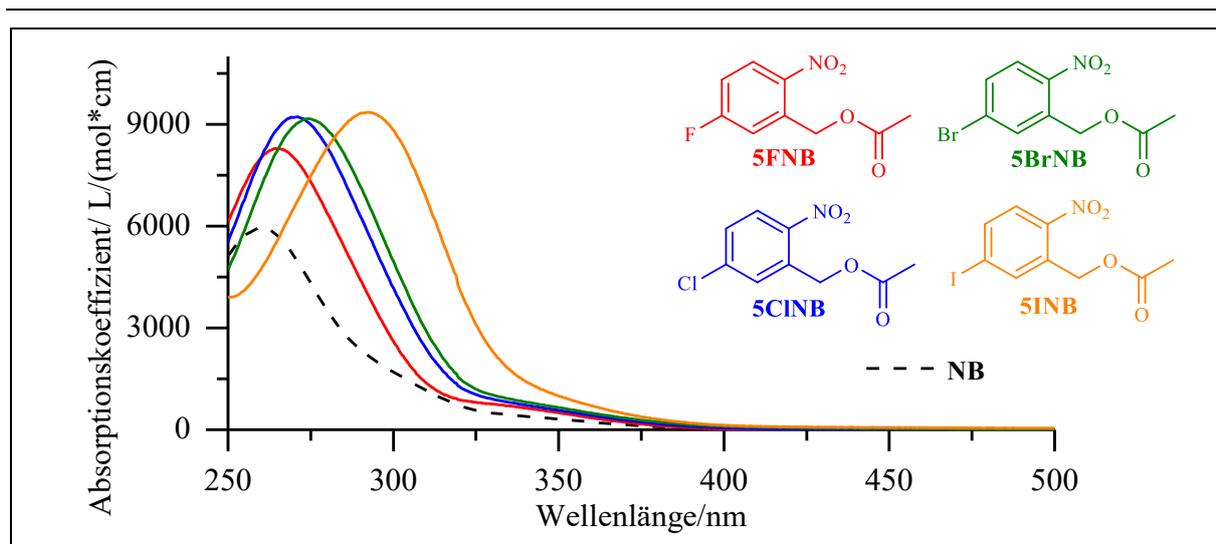


Abb. 62: Absorptionsspektren der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate in ACN.

Es ist ersichtlich, dass die Einführung eines Halogen-Substituenten in 5-Position zu einer bathochromen sowie hyperchromen Verschiebung des lokalen Absorptionsmaximums im Vergleich zu **NB** kommt. Bei der Einführung von Fluor in Position 5 am aromatischen Grundgerüst des 2-Nitrobenzyl-Tps findet eine Verschiebung des Maximums von 261 nm (**NB**) auf 264 nm (**5FNb**), bei Chlor auf 271 nm (**5ClNB**), bei Brom auf 274 nm (**5BrNB**) und im Fall von Iod ist die größte Verschiebung hin auf 293 nm (**5INb**) zu beobachten. Diese Verschiebung beruht hauptsächlich auf der Zunahme der Polarisierbarkeit der Halogene entlang der Gruppe bis zum Iod (Abnahme der Elektronegativität), was zu der Ausbildung eines Push-Pull-Systems beiträgt, welches dafür sorgt, dass die Elektronendelokalisierung entlang des π -Systems begünstigt wird und es zu einer bathochromen Verschiebung hin zu höheren Wellenlängen und damit einer niedrigeren Anregungsenergie kommt.

Tab. 6: Absorptionskoeffizient und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate in ACN.

λ / nm	5FNb		5ClNB		5BrNB		5INb	
	365	385	365	385	365	385	365	385
$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}} / \% \text{ }^a$	81	42	89	57	94	72	97	73
$\epsilon / \text{l}(\text{mol} \cdot \text{cm}) \text{ }^b$	281	81	352	129	420	191	587	250

^a $c = 3 \text{ mM}$; ^b $c = 0.15 \text{ mM}$

Ähnlich wie bei **NB**, so ist auch bei **5FNb** $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ bei 385 nm (42 %) lediglich nur halb so hoch wie bei 365 nm (81 %). Dieser Trend setzt sich jedoch entlang der Gruppe der untersuchten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate nicht fort. Bei allen anderen drei Vertretern dieser Gruppe liegt die Absorption bei 365 nm nicht mehr bei einer relativen Zunahme von 100 % gegenüber der

bei 385 nm. Entlang der Gruppe von Fluor nach Iod ist sowohl bei 365, als auch bei 385 nm eine Zunahme der relativen Intensität des absorbierten Lichts auszumachen. Nicht zuletzt hervorgerufen durch eine Steigerung des Absorptionsquerschnittes und dem schon angeführten Grund bei der Diskussion über die Lage der Absorptionsmaxima.

3.3.4.4. Absorptionsspektroskopische Messergebnisse: (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate

Auch das Absorptionsverhalten der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate (**Abb. 63**) soll betrachtet werden. Eine Zusammenfassung der ermittelten Absorptionsspektren der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate ist in **Abb. 64** zu finden. Zwecks Referenzabgleich ist auch das Spektrum von **NB** in dieser Grafik erneut mit dargestellt (gestrichelt).

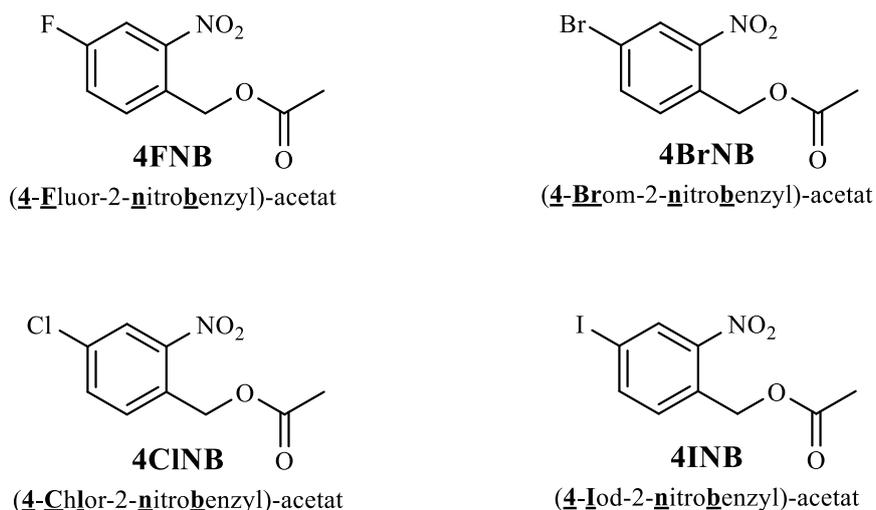


Abb. 63: Abbildung der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate.

Schon auf den ersten Blick zeigt sich für die (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate ein deutlich anderes Absorptionsverhalten als es noch bei den (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate der Fall war. Dies bestätigt, dass auch die Position des Substituenten einflussgebend auf seinen Effekt auf das Absorptionsverhalten der betrachteten Verbindung ist.

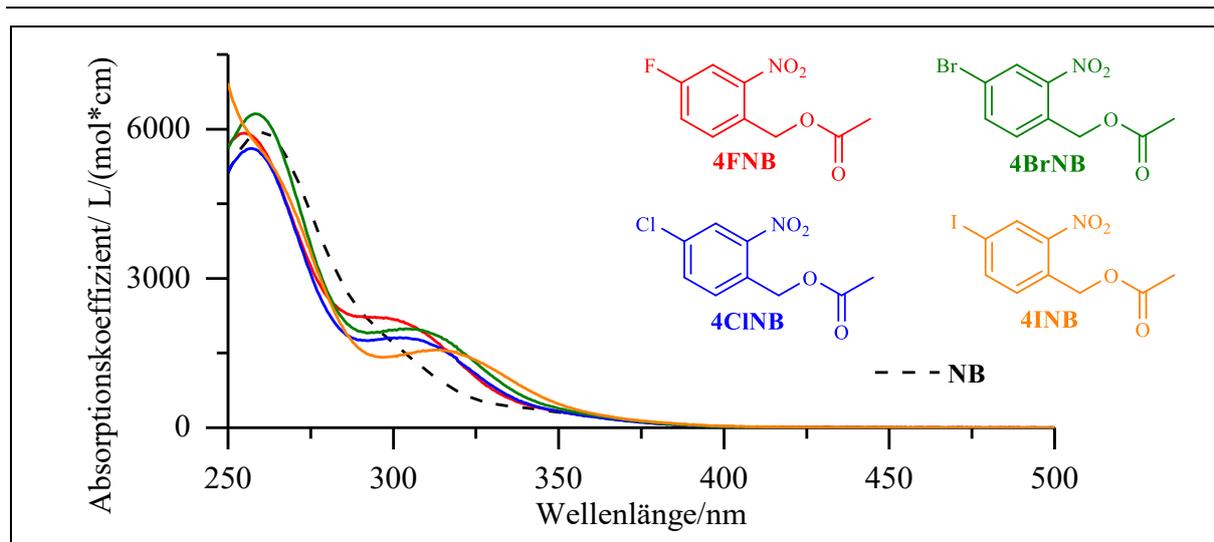


Abb. 64: Absorptionsspektren der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate in ACN.

Für das lokale Absorptionsmaximum des Grundgerüsts, welches bei **NB** bei 261 nm liegt, konnte bei Einführung eines Halogen-Substituenten in Position 4 keine merkliche Verschiebung dieses Maximums verzeichnet werden. So lag das entsprechende Maximum im Falle von **4FNB** bei 255 nm, für **4ClNB** bei 257 nm und für **4BrNB** bei 258 nm. Einzig das Maximum von **4INB** ist stärker verschoben und liegt bei < 250 nm und damit außerhalb des Messbereichs. Darüber hinaus ist für die anderen Verbindungen kein signifikanter hyper- oder hypochromer Effekt zu beobachten. Alle vier Verbindungen verfügen zusätzlich über ein zweites Maximum bzw. eine Schulter innerhalb des betrachteten Spektralbereichs, dessen bathochrome Verschiebung leicht mit sinkender Elektronegativität des Halogen-Substituenten zunimmt. So verfügt **4FNB** bei 290 nm über eine Schulter, **4ClNB** bei 300 nm, **4BrNB** bei 304 nm und **4INB** bei 314 nm über ein lokales Absorptionsmaximum, dies ist ein Indiz für die zunehmende Stärke des Push-Pull-Charakters infolge der leichteren Polarisierbarkeit entlang der Gruppen von Fluor zu Iod.

Ruft man sich noch einmal die Absorptionsspektren der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate aus **Abb. 62** ins Gedächtnis, so scheint plausibel, dass das unterschiedliche Substitutionsmuster (gleicher Substituent entweder in Position 4 oder 5) einen starken Einfluss auf die Lage der relevanten energetischen Zustände besitzt. Ursächlich hierfür kann ein unterschiedliches Stabilisationsvermögen beteiligter mesomerer Grenzstrukturen bzw. elektronischer Zustände sein.

Tab. 7: Absorptionskoeffizient und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate in ACN.

	4FNB		4ClNB		4BrNB		4INB	
λ / nm	365	385	365	385	365	385	365	385
$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}} / \% ^a$	70	33	71	34	74	36	79	45
$\epsilon / \text{l}(\text{mol} \cdot \text{cm}) ^b$	188	64	182	64	212	69	231	86

^a $c = 3 \text{ mM}$; ^b $c = 0.15 \text{ mM}$

Weder bei 365 noch bei 385 nm konnte bei einem der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate Totalabsorption beobachtet werden. Ähnlich wie bei **5FNB** und **NB**, so entspricht auch bei **4FNB** $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ bei 385 nm ungefähr der Hälfte (33 %) von $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ bei 365 nm (70 %). Wie schon bei den 5-Analoga zeigt sich bei den (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten, dass $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ entlang der Gruppe von Fluor nach Iod zunimmt. Dies gilt sowohl für die Betrachting bei 365, als auch bei 385 nm, wobei die relative Intensität bei 365 nm stets über der bei 385 nm liegt. Demnach bedeutet dies, wie schon bei den 5-Analoga, dass das Fluor-Derivat innerhalb der Gruppe die Verbindung mit dem geringsten Absorptionsvermögen darstellt. Als Ursache hierfür lassen sich die gleichen Ursachen anbringen wie bei ihren Strukturverwandten anbringen. Generell lässt sich im Vergleich zu den (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten festhalten, dass $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ bei den (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten bei den relevanten Wellenlängen 365 und 385 nm in jedem Fall niedriger ausfällt.

3.3.4.5. Absorptionsspektroskopische Messergebnisse:

α NB, α MBNB, α DMNB

Nachdem nun das Absorptionsverhalten der α -unsubstituierten 2-Nitrobenzyl-Derivate untersucht wurde, sollen sich an dieser Stelle nun einige α -carboxylierte Analoga anschließen. Zunächst sollen **NB**, **DMNB** und **MBNB** hinsichtlich der Einflussnahme nach α -Carboxylierung untersucht werden. Für alle α -carboxylierten Derivate dient im Weiteren α NB als Referenz. Die Struktur der hier eingeführten α -carboxylierten Derivate ist der nachfolgenden Seite (**Abb. 65**) oder dem Zielmolekülverzeichnis am Beginn dieser Arbeit zu entnehmen.

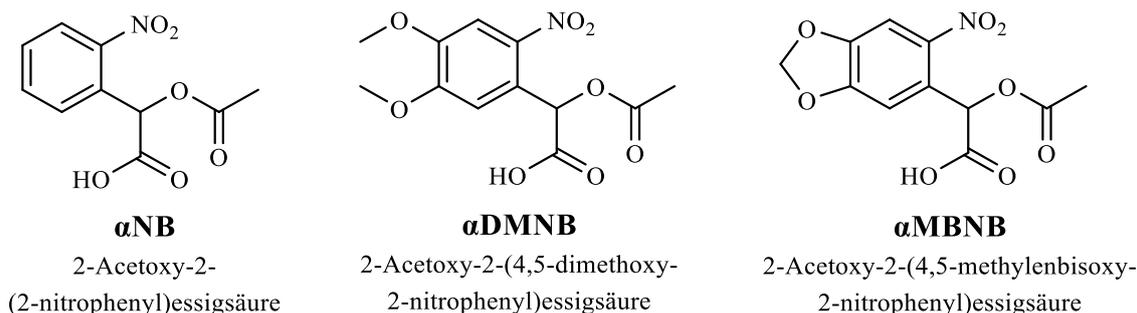


Abb. 65: Abbildung von **α NB**, **α DMNB** und **α MBNB**.

In der nachfolgenden Abbildung sind diesbezüglich die Absorptionsspektren der drei α -carboxylierten Derivate **α NB**, **α DMNB** und **α MBNB** zusammengefasst. Vergleichend dargestellt sind zudem ebenfalls die entsprechenden Spektren ihrer α -uncarboxylierten Analoga (gestrichelt).

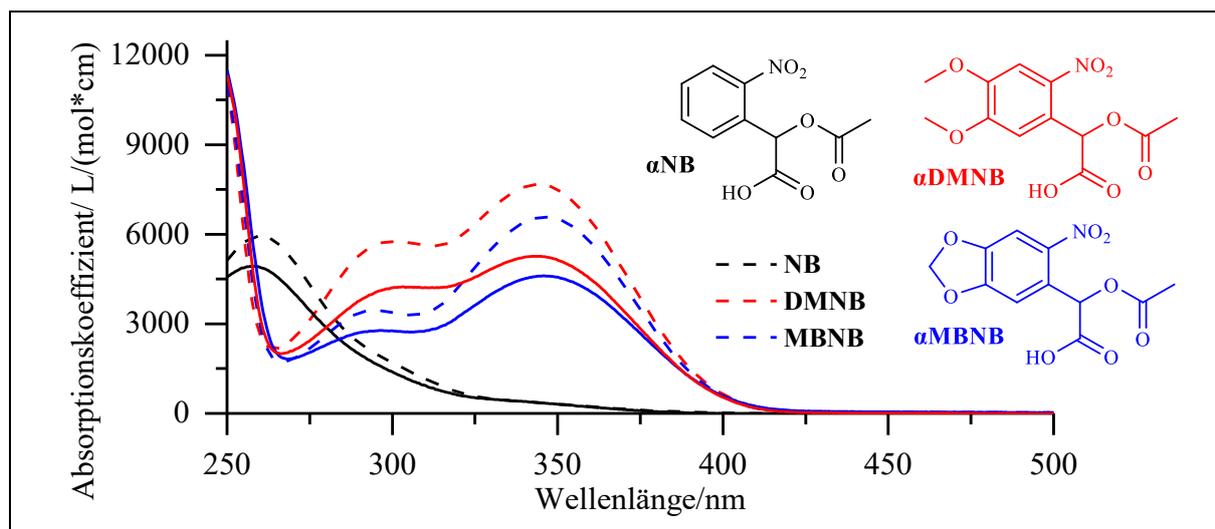


Abb. 66: Absorptionsspektren von **α NB**, **α MBNB** und **α DMNB** in ACN.

Absorptionsspektroskopisch betrachtet, unterscheiden sich **α NB** und **NB** in ihrem Verhalten marginal in der Lage ihres lokalen Absorptionsmaximums, so liegt dieses für **α NB** bei 258 nm (**NB**: 261 nm). Lediglich die Höhe des betreffenden Maximums fällt für das α -carboxylierte Analoga von **NB** etwas niedriger aus. Insgesamt war mit einem solchen Umfang an Beeinflussung des Absorptionsverhaltens zu rechnen, da der α -Substituent nicht am π -System bzw. der Konjugation entlang des Aromaten beteiligt ist. Führt man sich diesen Befund genauer vor Augen, so zeigt sich, dass der negative induktive Effekt der α -Carboxy-Gruppe auf das benzyliche

3. Hauptteil

Kohlenstoffatom, von welchem wiederum die Absorption der vorliegenden Verbindung beeinflussen werden könnte, nicht ausreicht, um eine Veränderung des Absorptionsverhaltens herbeizuführen.

Was schon für das Paar **NB** & **α NB** zu beobachten war, lässt sich auch auf die beiden Paare **DMNB** & **α DMNB** sowie **MBNB** & **α MBNB** übertragen. Auch hier konnte bis auf eine Hypochromie kein weiterer signifikanter Effekt auf das Absorptionsverhalten gezeigt werden. Hierbei gilt die gleiche Erklärung, die auch schon für **α NB** ins Feld geführt wurde. **α DMNB** und **α MBNB** verfügen ebenfalls über die schon von **DMNB** und **MBNB** bekannten typischen zwei zusätzlichen Banden gegenüber **α NB** bzw. **NB**. Bei **α DMNB** liegen diese bei 303 und 343 nm (**DMNB**: 299 & 345 nm), bei **α MBNB** bei 296 und 346 nm (**MBNB**: 294 & 345 nm; **Tab. 8**). Diese beiden zusätzlichen Banden haben den gleichen Ursprung wie bei **DMNB** bzw. **MBNB**.

Insgesamt lässt sich also für die Einführung eines α -Carboxy-Substituenten festhalten, dass keine signifikanten Änderungen im Absorptionsverhalten beobachtet werden, wenn man von einer hypochromen Verschiebung gegenüber der α -unsubstituierten Analoga absieht. Dies gilt im nachfolgenden **Kapitel 3.3.4.6** am Absorptionsverhalten der α -carboxylierte (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate zu überprüfen und zu bestätigen.

Tab. 8: Absorptionskoeffizient und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ von **α NB**, **α MBNB** und **α DMNB** in ACN.

	αNB		αDMNB		αMBNB	
λ / nm	365	385	365	385	365	385
$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ / % ^a	76	36	100	100	100	100
ϵ / l/(mol*cm) ^b	169	40	4002	1702	3674	1664

^a c = 3 mM ; ^b c = 0.15 mM

Auch hier findet sich bei **α NB** bei 365 nm mit 76 % eine in etwa doppelt so große $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ wie bei 385 nm mit 36 %. Ähnliches Verhalten war bereits bei **NB**, **5FNB** und **4FNB** beschrieben worden. Sowohl bei **α DMNB**, als auch bei **α MBNB** liegt bei beiden untersuchten Wellenlängen Totalabsorption vor.

3.3.4.6. Absorptionsspektroskopische Messergebnisse: α -carboxylierte (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate

An dieser Stelle soll nun die Betrachtung des Absorptionsverhaltens der α -carboxylierte (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate auf Basis der Ergebnisse über das entsprechende Verhalten der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate und des α -carboxylierte Grundtyps α NB erfolgen. Zur Übersicht sind die α -carboxylierte (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate in der nachfolgenden Abbildung noch einmal zusammengefasst (**Abb. 67**).

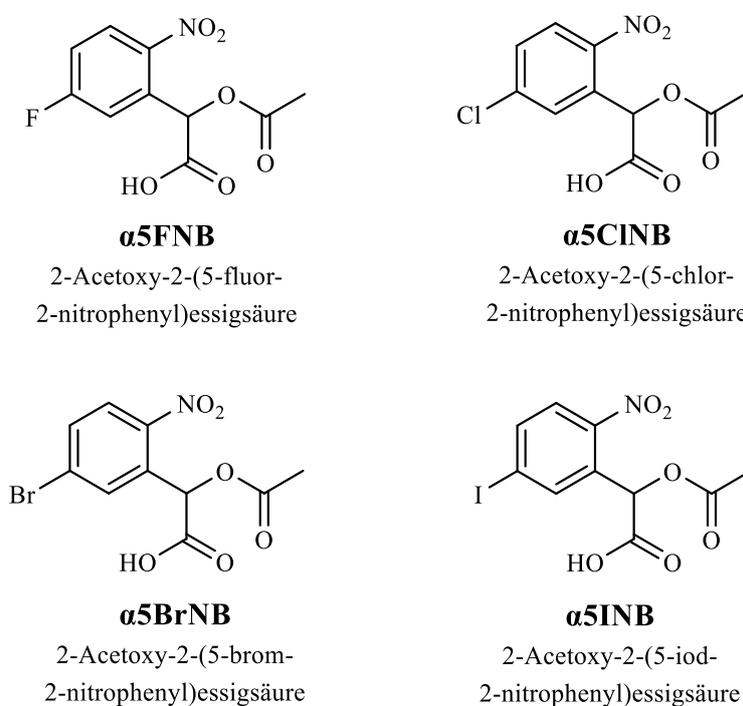


Abb. 67: Abbildung der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate.

Eine vergleichende Darstellung aller in diesem Zusammenhang generierten Absorptionsspektren ist in **Abb. 68** inklusive des Referenzspektrums von α NB (gestrichelt) gezeigt.

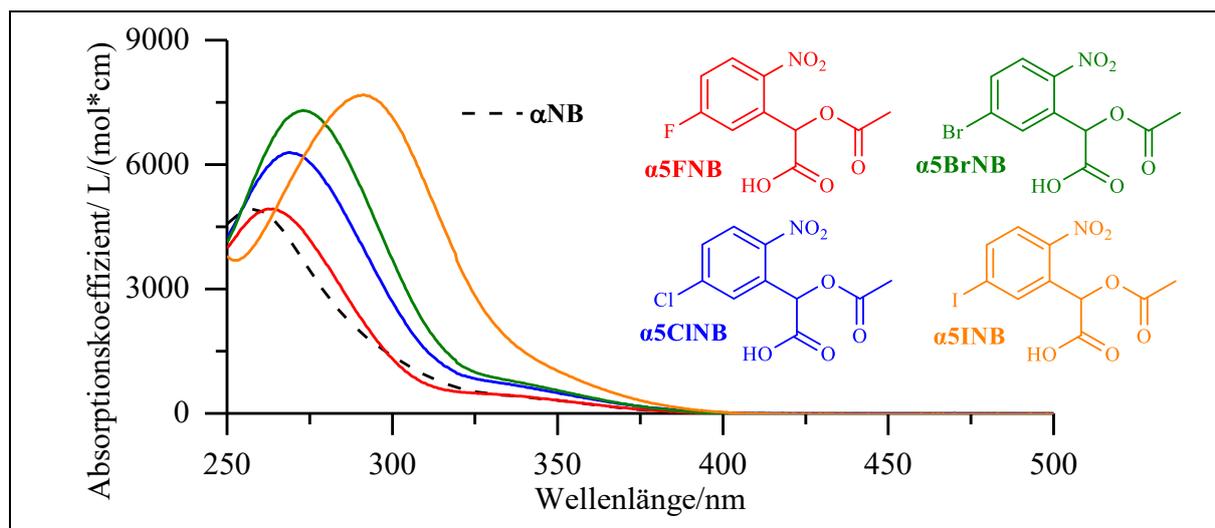


Abb. 68: Absorptionsspektren der α -carboxylierte (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate in ACN.

Wie schon im Fall der α -uncarboxylierten 5-Halogen-2-nitrobenzyl-Derivate kann unter Referenzierung auf den Grundtyp, hier αNB , eine bathochrome Verschiebung des lokalen Absorptionsmaximums verzeichnet werden, ebenso wie eine hypochrome Tendenz entlang der betrachteten Reihe. Die allgemeine Lage der betreffenden Maxima konnte dabei wie folgt bestimmt werden: $\alpha 5FNB$ 263 nm ($5FNB$ 264 nm), $\alpha 5ClNB$ 269 nm ($5ClNB$ 271 nm), $\alpha 5BrNB$ 273 nm ($5BrNB$ 274 nm) und $\alpha 5INB$ 291 nm ($5INB$ 293 nm). Der Unterschied der jeweiligen Lage im Vergleich zu jener der α -uncarboxylierten Analoga ist so marginal, sodass er als quasi nicht existent angesehen werden kann. Eine Gegenüberstellung der α -uncarboxylierten Derivate (gestrichelt) und ihrer α -carboxylierten Analoga ist in der folgenden Abbildung gegeben.

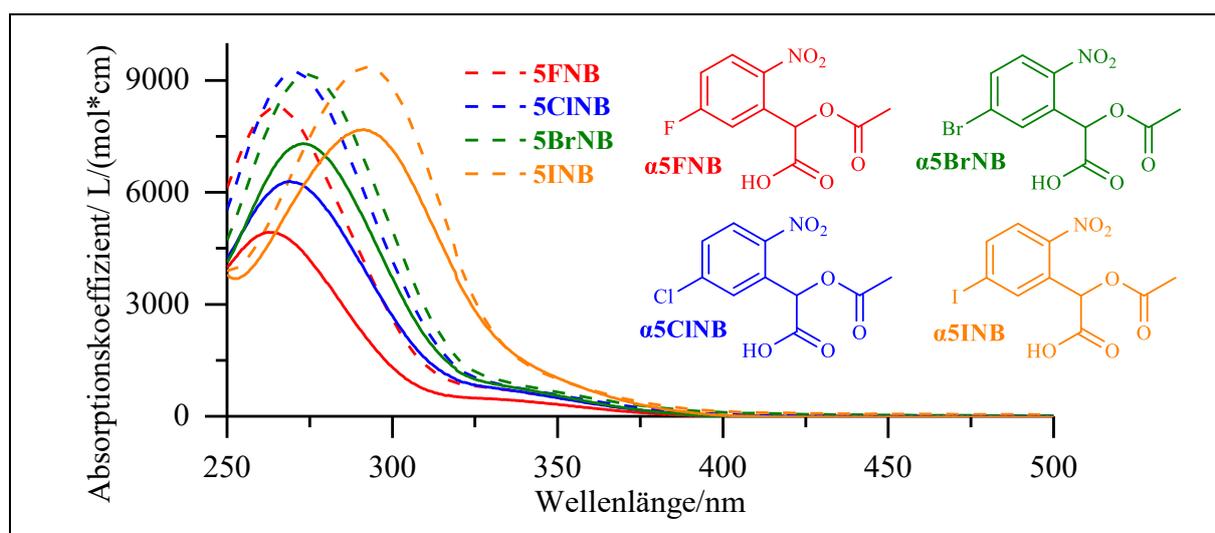


Abb. 69: Gegenüberstellung der α -uncarboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate und deren α -carboxylierten Analoga.

So konnte die im vorangehenden **Kapitel 3.3.4.5** getroffene Aussage bestätigt werden, dass die Einführung eines α -Carboxy-Substituenten außer einer hypochromen Verschiebung gegenüber des α -uncarboxylierten Analogons keinen weiteren Einfluss auf das Absorptionsverhalten ausübt. Dies ist der Fall da der Substituenten nicht mit dem π -System in Konjugation steht oder dieses anderweitig genug beeinflusst, um eine Änderung im Absorptionsverhalten zu bedingen.

Tab. 9: Absorptionskoeffizient und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ der α -carboxylierte 5-Halogen-2-nitrobenzylacetate in ACN.

	α 5FNB		α 5ClNB		α 5BrNB		α 5INB	
λ / nm	365	385	365	385	365	385	365	385
$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}} / \% ^a$	78	40	85	45	90	52	98	72
$\epsilon / \text{l}(\text{mol} \cdot \text{cm}) ^b$	174	43	279	92	299	80	545	159

^a $c = 3 \text{ mM}$; ^b $c = 0.15 \text{ mM}$

Abenso wie bei den bereits untersuchten α -uncarboxylierten halogenierten (2-Nitrobenzyl)-acetaten zeigt sich vom Fluor- zum Iod-Derivat eine Steigerung der relativen Intensität des absorbierten Lichts sowohl bei 365, als auch bei 385 nm. Sowohl im Falle des Fluor- als auch des Chlor-Derivats findet nahezu eine Verdopplung der relativen Intensität des absorbierten Lichts bei 365 nm gegenüber 385 nm statt (**α 5FNB**: 78 % 365 nm, 40 % 385 nm; **α 5ClNB**: 85 % 365 nm, 45 % 385 nm). Auch beim Brom- und Iod-Derivat besteht ein großer Unterschied bezüglich der relativen Intensität des absorbierten Lichts bei 365 nm gegenüber 385 nm, wenn er auch nicht ganz so stark wie bei den beiden anderen Derivaten. Der Totalabsorption kommt innerhalb der Gruppe der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten nur **α 5INB** bei 365 nm nahe.

3.3.4.7. Absorptionsspektroskopische Messergebnisse: gekuppelte 2-Nitrobenzyl-Derivate

Von besonderem Interesse ist die Charakterisierung der synthetisierten Kupplungsprodukte **4pMPNB**, **5pMPNB**, **4pMPENB** und **5pMPENB**, dargestellt in der nachfolgenden Abbildung. Dies schließt natürlich auch ihre absorptionsspektroskopische Charakterisierung mit ein.

3. Hauptteil

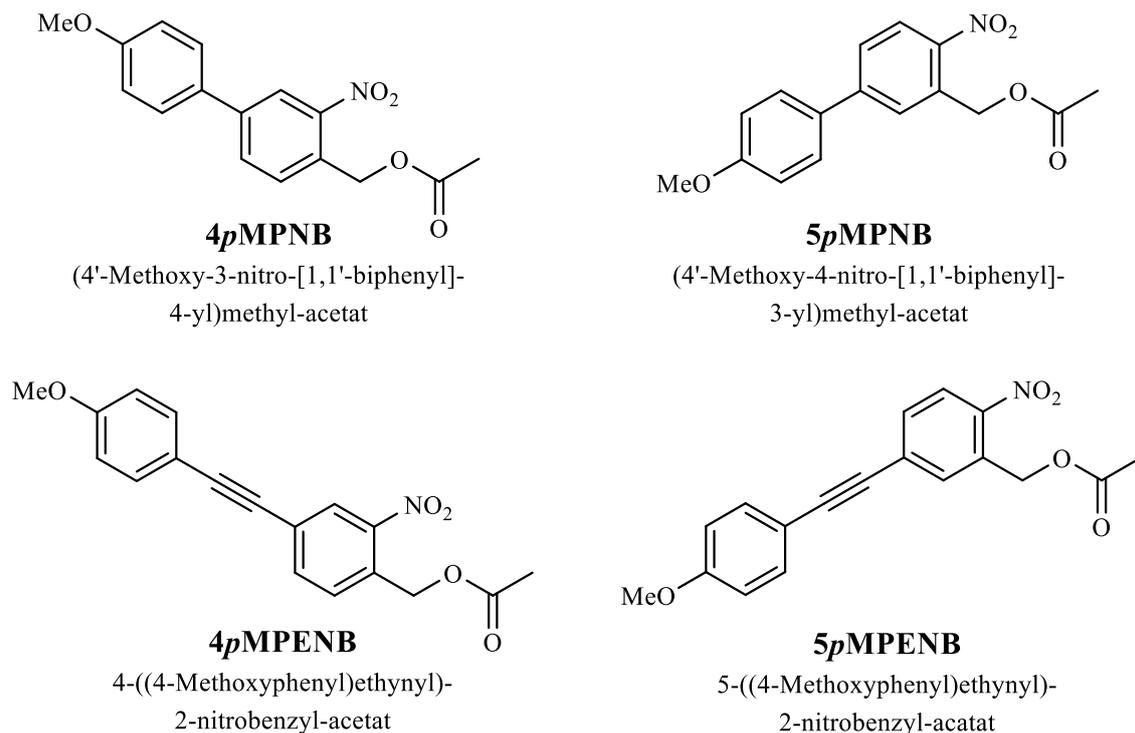


Abb. 70: Abbildung der gekoppelten 2-Nitrobenzyl-Derivate.

Zur adäquaten Darstellung des Absorptionskoeffizienten wurden alle Verbindungen bei einer Konzentration von 0.05 mM vermessen, nur für **5pMPNB** erfolgt die Messung bei 0.1 mM. Als erstes werden nun die Absorptionsspektren der beiden Suzuki-Kopplungsprodukte **4pMPNB** und **5pMPNB** miteinander verglichen (**Abb. 71**). Auch an dieser Stelle ist zwecks Vergleichbarkeit das Spektrum von **NB** ebenfalls mit dargestellt (gestrichelt).

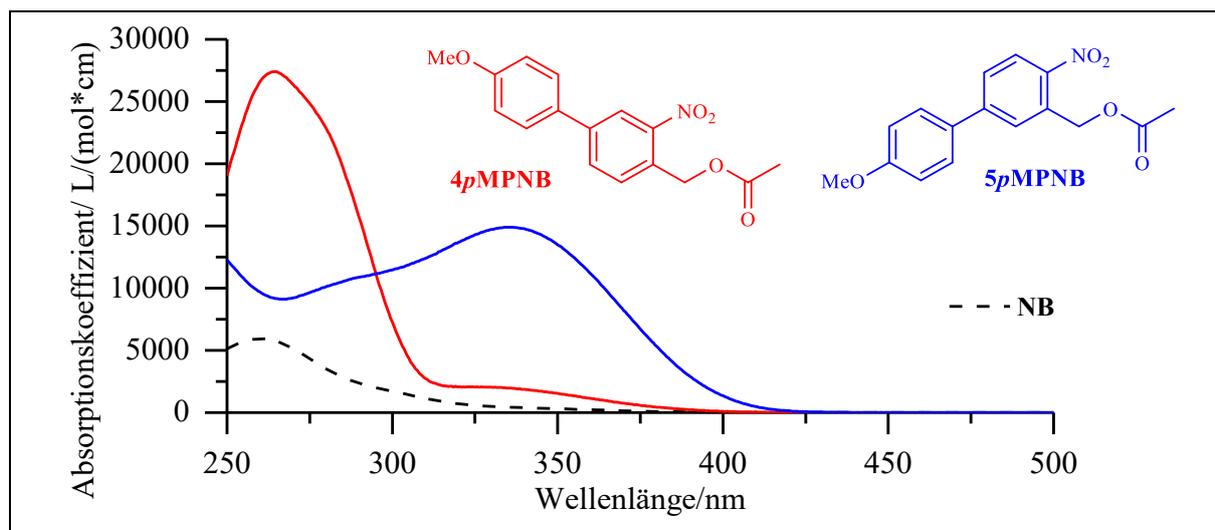


Abb. 71: Absorptionsspektren von **4pMPNB** und **5pMPNB** in ACN.

Das Absorptionsverhalten von **4pMPNB** und **5pMPNB** innerhalb des beobachteten Spektralbereichs unterscheidet sich deutlich von **NB**. Es sticht deutlich ins Auge, dass für die Kupplungsprodukte über den gesamten betrachteten Spektralbereich ein stark gesteigertes Absorptionsverhalten gegenüber **NB** zu beobachten ist. Dies macht sich in einem deutlich gesteigerten Absorptionskoeffizienten bemerkbar, so beträgt ϵ im Fall von **NB** bei 365 nm 191 l/(mol*cm) und für **4pMPNB** 958 l/(mol*cm) bzw. für **5pMPNB** 9724 l/(mol*cm). Dies entspricht für **4pMPNB** einer Steigerung um einen Faktor von 5 und für **5pMPNB** sogar um einen Faktor von ca. 51 im Vergleich zu **NB**. Zu der Lage lokaler Maxima dieser Verbindungen lässt sich sagen, dass **4pMPNB** bei 264 nm über ein lokales Maximum und bei 325 nm über eine Schulter verfügt. Demgegenüber konnte für **5pMPNB** ein Maximum bei 335 nm nachgewiesen werden. Insgesamt basiert die starke Änderung des Absorptionsverhaltens auf der Erweiterung des π -System durch Einführung eines zweiten mit dem ursprünglichen π -System in Konjugation stehenden Phenyl-Substituenten. Auf diese Weise wurde das bestehende π -System im Vergleich zum **NB**-Grundtyp in seinen Ausmaßen formal verdoppelt. Darüber hinaus verfügt der Phenyl-Substituent selbst über einen Elektronendichte-Donor in Form eines Methoxy-Rests in *para* Position zur Kupplungsposition wo der Substituent im Rahmen einer Suzuki-Kupplung an das 2-Nitrobenzyl-System angebunden wurde. In diesem ganzen Bündel an positiven Einflussfaktoren hin zu einer bathochromen Beeinflussung des Absorptionsverhaltens liegt das beobachtete Verhalten begründet. Befindet sich der Rest in Position 5 anstatt 4 besteht zudem eine ideale Konjugation zur elektronenziehenden Nitro-Gruppe (Akzeptor) für das Push-Pull-System.

Es folgt nun die genauere Betrachtung und Vergleich der Absorptionsspektren der beiden übrigen Kopplungsprodukte **4pMPENB** und **5pMPENB** (Abb. 72).

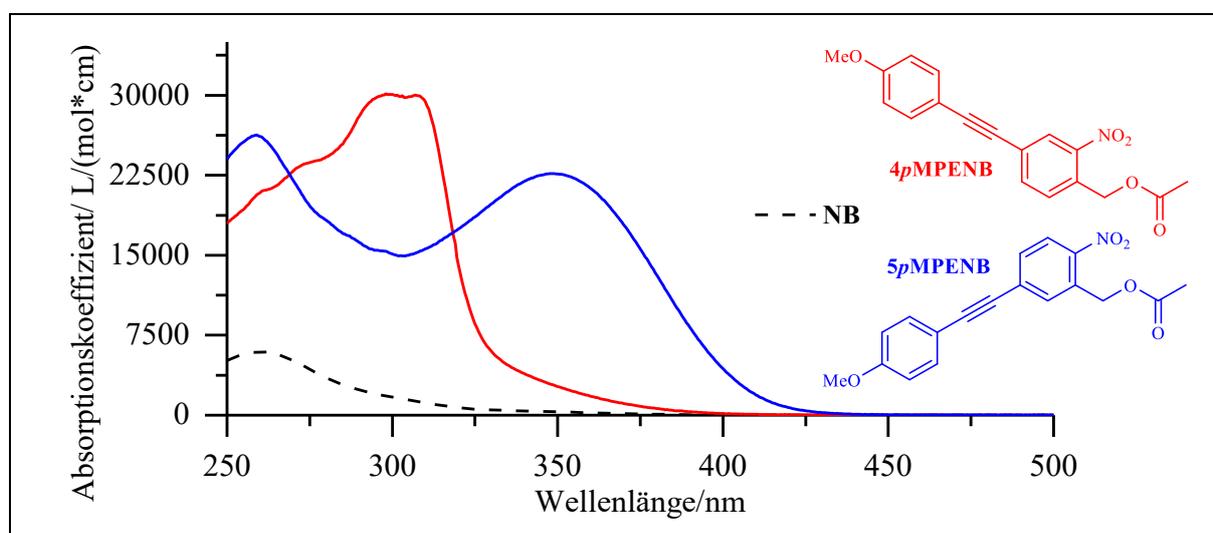


Abb. 72: Absorptionsspektren von **4pMPENB** und **5pMPENB** in ACN.

Wie schon bei **4pMPNB** und **5pMPNB**, den Suzuki-Kopplungsprodukten, divergiert das Absorptionsverhalten der Sonogashira-Kupplungsprodukte stark von **NB**. Struktureller Unterschied von **4pMPENB** und **5pMPENB** gegenüber **4pMPNB** und **5pMPNB** ist eine Ethinyl-Verbrückung zwischen den beiden Phenyl-Ringen. **4pMPENB** verfügt bei 299 und 307 nm über zwei lokale Absorptionsmaxima. Auch für **5pMPENB** beläuft sich die Anzahl der gefundenen lokalen Absorptionsmaxima auf zwei, nämlich bei 259 und 349 nm. Auch für diese beiden Moleküle, wie schon für **4pMPNB** und **5pMPNB**, zeigt sich ein über den gesamten beobachteten Spektralbereich deutlich gesteigerte Absorption. Veranschaulicht spiegelt sich dies anhand der Höhe des Absorptionskoeffizienten ϵ wieder, so beträgt dieser im Fall von **4pMPENB** bei 365 nm 1410 l/(mol*cm) und für **5pMPENB** 19789 l/(mol*cm). Zur Erinnerung beträgt der Wert für ϵ von **NB** bei 365 nm 191 l/(mol*cm). **4pMPENB** erfährt demnach bei dieser Wellenlänge eine Steigerung um einen Faktor von 7 gegenüber **NB**. Für **5pMPENB** ist der Unterschied mit einer Steigerung um einen Faktor von über 100 noch einmal deutlich stärker. Vergleicht man diese Werte der Sonogashira-Kupplungsprodukte außerdem mit denen von **4pMPNB** ($\epsilon = 958$ l/(mol*cm)) und **5pMPNB** ($\epsilon = 9724$ l/(mol*cm)) bei 365 nm so hat auch hier eine Steigerung stattgefunden. Einziger struktureller Unterschied, der für diesen Sachverhalt verantwortlich gemacht werden kann, ist der Einschub der Ethinyl-Brücke zwischen den beiden Aromaten. Diese Verbrückung führt zu einer Verbesserung der Konjugation, wodurch eine vorteilhafteren räumlichen Anordnung der beiden Phenyl-Ringe zueinander eingenommen werden kann.

In der nachfolgenden Abbildung (**Abb. 73**) sind alle Absorptionsspektren der vier Kupplungsprodukte zusammengefasst, um Gemeinsamkeiten und Unterschied in ihrem Absorptionsverhalten nocheinmal graphisch miteinander vergleichen zu können. Dabei ist zu beachten, dass die Spektren von **4pMPENB** und **5pMPENB** in der betreffenden Abbildung gestrichelt dargestellt sind.

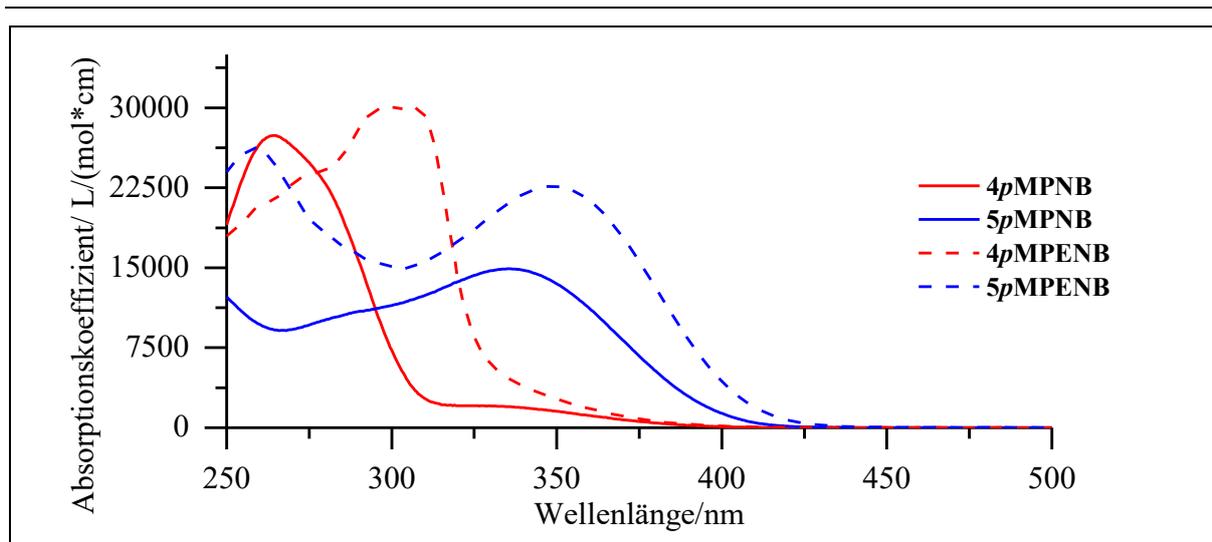


Abb. 73: Absorptionsspektren von **4pMPNB**, **5pMPNB**, **4pMPENB** und **5pMPENB** in ACN im Vergleich.

Auffällig ist, dass sich je nach Kupplungsposition am 2-Nitrobenzyl-Grundgerüst, eine ähnliche Gestalt, wenn auch mit unterschiedlicher Lage im Spektrum abzeichnet. Klar erkennbar ist zudem, dass wie schon bei den (Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten ein Elektronendichte liefernder Substituent in Position 5 im Vergleich zum 4-Analogen mit einer deutlichen bathochromen Verschiebung einhergeht. Vergleicht man die beiden Substituenten bei gleichbleibender Position miteinander ergibt sich folgendes und zwar ist eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsverhalten bei Einführung der Ethinyl-Verbrückung ersichtliche. So besteht im Fall der beiden Biphenyle **4pMPNB** und **5pMPNB** eine Verdrillung der beiden Phenyl-Ringe zueinander. Dies stört die Konjugation der π -Systeme zueinander. Diese Verdrillung kann bei Einschub einer Ethinyl-Verbrückung umgangen werden bzw. der Effekt der Verdrillung auf die Konjugation des π -Systems ist bei dem größeren Abstand der beiden Phenyl-Ringe schwächer. Gemäß der Hybridorbital-Theorie wäre nur eine der beiden π -Bindungen der C-C-Dreieckbindung direkt am π -System beteiligt. Die zweite π -Bindung der C-C-Dreifachbindung steht rein formal geometrie- bzw. orbitalbedingt orthogonal zum konjugierten π -System. Die Elektronendichteverteilung der π -Elektronen entlang einer C-C-Dreifachbindung wird Berechnungen zufolge jedoch eher als zylindrisch um die σ -Bindung angenommen, sodass davon auszugehen ist, dass auch die Elektronen der zweiten π -Bindung Einfluss auf das π -System nehmen. Im Vergleich zu den Suzuki-Kupplungsprodukten **4pMPNB** und **5pMPNB** besteht also bei **4pMPENB** und **5pMPENB** ein noch ausgedehnteres konjugiertes π -System mit gesteigerter Elektronendichte.

Tab. 10: Absorptionskoeffizient und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ von **4pMPNB**, **5pMPNB**, **4pMPENB** und **5pMPENB** in ACN.

	4pMPNB		5pMPNB		4pMPENB		5pMPENB	
λ / nm	365	385	365	385	365	385	365	385
$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}} / \% ^a$	100	89	100	100	100	94	100	100
$\epsilon / \text{l}(\text{mol} \cdot \text{cm}) ^b$	958	329	9724	4012	1410	450	19789	10605

^a c = 3 mM; ^b c = 0.05 mM; c(5pMPNB) = 0.1 mM

Aus der Berechnung der relativen Intensität des absorbierten Lichts für alle Kupplungsprodukte geht hervor, dass bei den relevanten Wellenlängen in fast allen Fällen Totalabsorption vorliegt. Einzige Ausnahmen hierbei stellen **4pMPNB** und **4pMPENB** bei 385 nm dar.

3.3.4.8. Absorptionsspektroskopische Messergebnisse: Thioxanthere und Acridone

Abschließend darf natürlich auch die absorptionsspektroskopische Untersuchung der Thioxanthere (**Abb. 74**) und Acridone (**Abb. 76**) nicht fehlen. Alle potentiellen Triplett-Sensibilisatoren wurden zur Abbildung des wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten bei einer Konzentration von 0.05 mM vermessen. Zunächst soll die Analyse der gewonnenen Messdaten für die in der nachfolgenden Abbildung gezeigten Thioxanthere erfolgen.

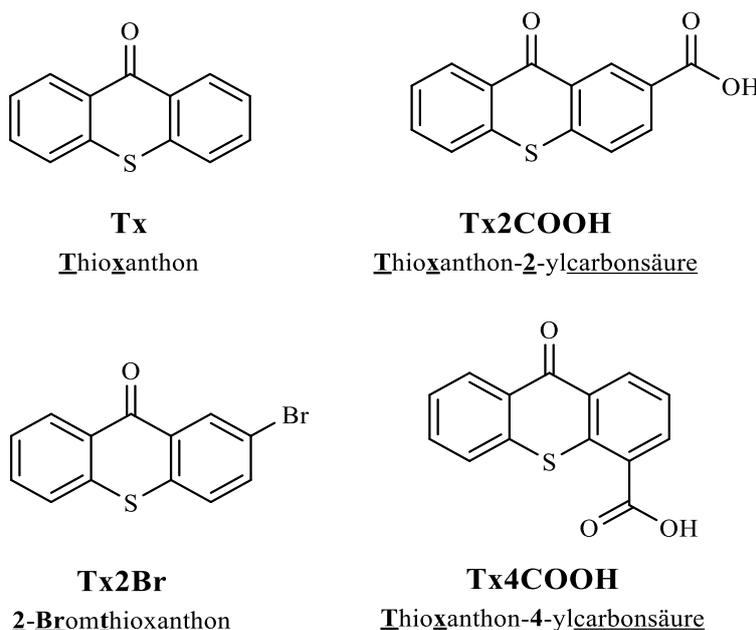


Abb. 74: Abbildung der Thioxanthere.

Eine Übersicht aller Absorptionsspektren der untersuchten Thioxanthere ist in **Abb. 75** zusammengestellt.

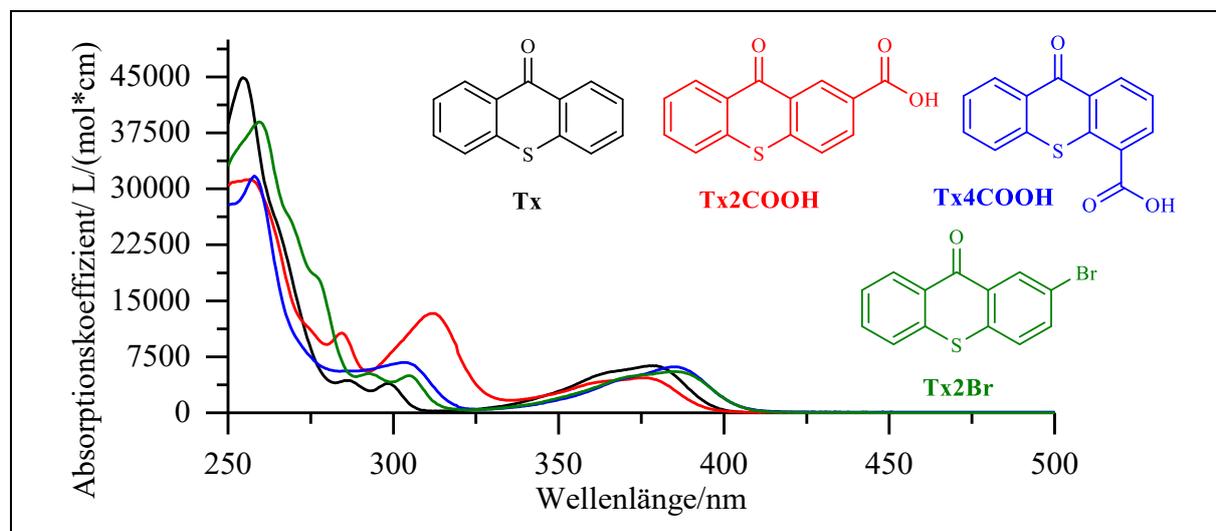


Abb. 75: Absorptionsspektren der Thioxanthere in ACN.

Grob betrachtet weisen alle vier Verbindungen eine ähnliche Topologie ihres Absorptionsverhaltens auf. Die Grundstruktur wird dabei von **Tx**, also dem unsubstituierten Thioxanthon, vorgegeben. Jedes der vier Thioxanthere verfügt im abgebildeten Spektralbereich über vier bzw. drei lokale Absorptionsmaxima. (**Tx**: 255nm, 286nm, 298nm, 380nm; **Tx2COOH**: 257 nm, 285 nm, 312 nm, 376 nm; **Tx4COOH**: 258 nm, 304 nm, 385 nm; **Tx2Br**: 260 nm, 293 nm, 305 nm, 385 nm). Die Lage dieser Maxima zwischen **Tx** und **Tx2COOH** unterscheidet sich dabei nur sehr gering. Es fällt auf, dass das Maximum im Bereich von 300 nm bei **Tx2COOH** besonders stark ausgeprägt ist (Hyperchromie). **Tx4COOH** ist das einzige Derivat, welches im untersuchten Spektralbereich nur 3 Maxima aufweist. In diesem Fall konnte im Bereich um ca. 285 nm kein Maximum gefunden werden. Die übrigen drei Maxima liegen wie schon bei **Tx2COOH** im Rahmen des Bereichs, der auch schon bei **Tx** gefunden wurde. Auch die Lage der Absorptionsmaxima von **Tx2Br** sind in diesem Bereich angesiedelt.

Tab. 11: Absorptionskoeffizient und I_{Abs}^{rel} der Thioxanthere in ACN.

0	Tx		Tx2COOH		Tx4COOH		Tx2Br	
λ / nm	365	385	365	385	365	385	365	385
$I_{Abs}^{rel} / \% ^a$	100	100	100	100	100	100	100	100
$\epsilon / \text{l}(\text{mol} \cdot \text{cm}) ^b$	5410	5050	4260	3050	3910	6160	4060	5530

^a c = 3 mM; ^b c = 0.05 mM

3. Hauptteil

Alle analysierten Thioxanthane zeigen bei den relevanten Wellenlängen Totalabsorption. Vergleicht man die Höhe des Absorptionskoeffizienten ϵ der Verbindungen bei 365 nm, so verfügt dort **Tx** mit 5410 l/(mol*cm) über den höchsten Wert und **Tx4COOH** mit 3910 l/(mol*cm) knapp vor **Tx2Br** mit 4608 l/(mol*cm) über den niedrigsten. Wird dieser Vergleich auch für 385 nm durchgeführt, ergibt sich ein anderes Bild, denn hier verfügt **Tx4COOH** mit 6160 l/(mol*cm) über den größten Absorptionskoeffizienten, wohin gegen das Konstitutionsisomer **Tx2COOH** nur einen Absorptionskoeffizienten in der Höhe von 3050 l/(mol*cm) aufweist. Diese Befunde decken sich mit dem in **Abb. 75** veranschaulichten Absorptionsspektren.

Es folgt nun eine Analyse der absorptionspektroskopischen Daten der Acridone. Insgesamt ist innerhalb der Gruppe der Acridon-Analoga eine größere Abweichung des Absorptionsverhaltens untereinander festzustellen, als es bei den Thioxanthonen der Fall ist. Zur Übersicht sind die untersuchten Acridone in **Abb. 76** gezeigt.

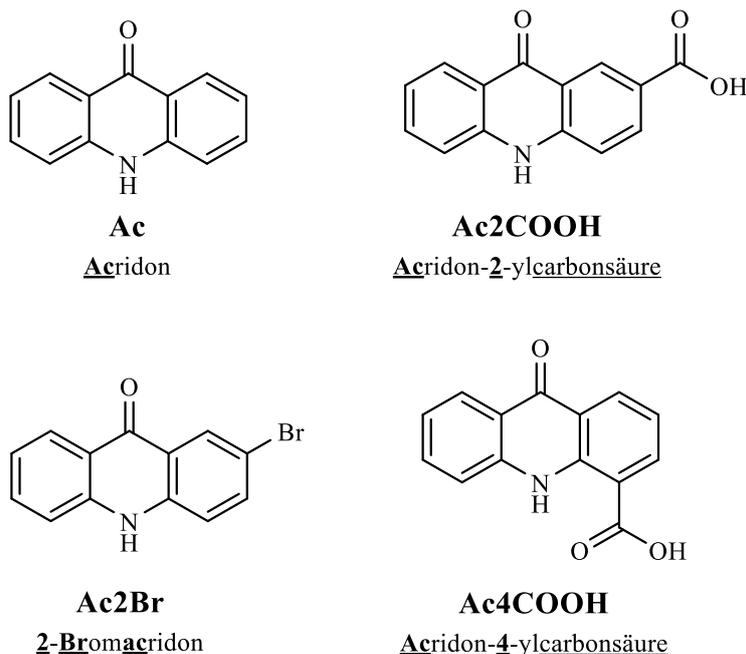


Abb. 76: Abbildung der Acridone.

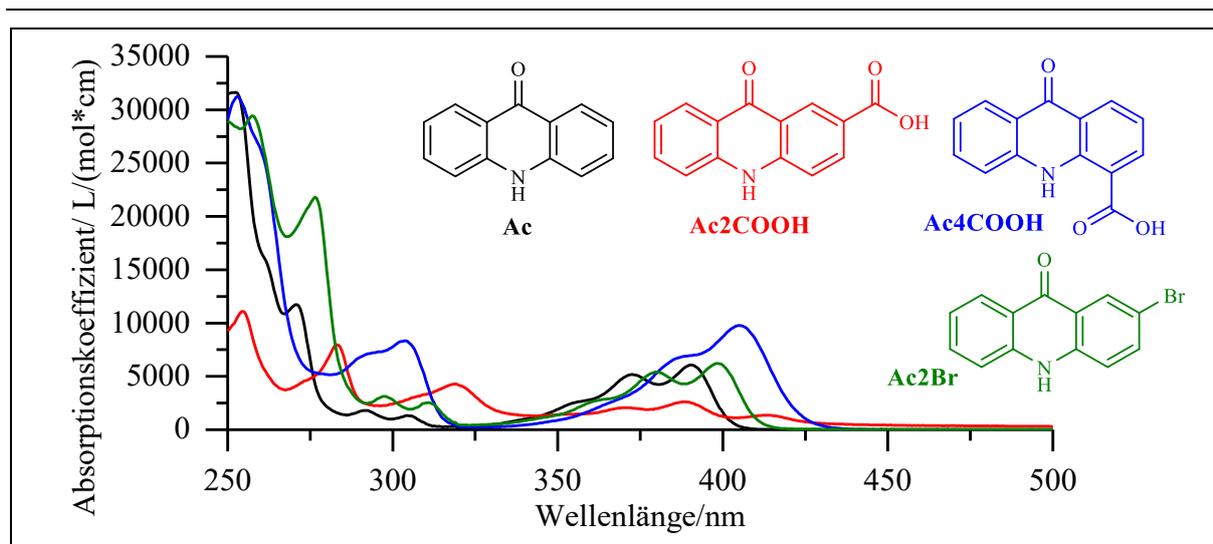


Abb. 77: Absorptionsspektren der Acridone in ACN.

So unterscheidet sich die Anzahl der lokalen Absorptionsmaxima innerhalb des betrachteten Spektralbereichs innerhalb dieser Gruppe wesentlich stärker, so verfügt **Ac4COOH** nur über drei (253 nm, 304 nm, 405 nm), die übrigen vier Vertreter über deren sechs (**Ac**: 253 nm, 271 nm, 291 nm, 305 nm, 373 nm, 391 nm; **Ac2COOH**: 255 nm, 284 nm, 319 nm, 371 nm, 388 nm, 414 nm; **Ac2Br**: 258 nm, 277 nm, 298 nm, 311 nm, 380 nm, 399 nm).

Tab. 12: Absorptionskoeffizient und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ der Acridone in ACN.

	Ac		Ac2COOH		Ac4COOH		Ac2Br	
λ / nm	365	385	365	385	365	385	365	385
$I_{\text{Abs}}^{\text{rel}} / \% ^a$	100	100	100	100	100	100	100	100
$\epsilon / \text{l} / (\text{mol} \cdot \text{cm}) ^b$	3590	4860	1810	2410	2450	6560	2880	4640

^a c = 3 mM; ^b c = 0.05 mM

Wie schon die Thioxanthere, so zeigen auch die Acridon-Analoga bei 365 und 385 nm Totalabsorption. Wird nun ebenfalls ein Vergleich der Höhe der entsprechenden Absorptionskoeffizienten ϵ bei 365 nm angestrebt, so zeigt sich, dass der höchste Wert von **Ac** mit 3590 l/(mol*cm) geliefert wird. Es schließen sich **Ac2Br** mit 2880 l/(mol*cm) und **Ac4COOH** mit 2450 l/(mol*cm) an. Zur Erinnerung betrug der höchste ermittelte Wert für ϵ bei den Thioxanthonen 5410 l/(mol*cm) und wurde bei **Tx** gefunden. Der niedrigsten Absorptionskoeffizienten bei 365 nm mit 1810 l/(mol*cm) konnte innerhalb der Reihe der untersuchten Acridone bei **Ac2COOH** nachgewiesen werden. Überträgt man diese Betrachtungsweise auf den Absorptionskoeffizienten ϵ bei 385 nm, dann ist der höchste Wert nicht mehr bei **Ac**

(4860 l/(mol*cm)) zu finden, sondern bei **Ac4COOH** (6560 l/(mol*cm)). Zur Veranschaulichung empfiehlt sich ein Blick auf **Abb. 77**. Dort können die genannten Merkmale und Werte nachvollzogen werden.

3.3.5. Einzelbestrahlungen

Nun soll das Kernstück der photolytischen Untersuchungen folgen. Das allgemeine Vorgehen hierzu wurde in **Kapitel 3.3.1** ausführlich dargestellt. Noch einmal zur Erinnerung wird zu jeder Verbindung eine Messreihe bei 365 nm und bei 385 nm erstellt. Durch Verfolgung des photolytischen Abbaus durch gaschromatographische Messungen kann darauf aufbauend das zeitabhängige Verhalten korrekt abgebildet und mathematisch modelliert werden. Anhand dieses Vorgehensweise ist es unter Zuhilfenahme der für die Verbindung spezifischen relativen Intensität des absorbierten Lichts und dem Photonenfluss der Lampe möglich, die Quantenausbeute der zugrundeliegenden photochemischen Reaktion zu bestimmen. Alle Bestrahlungen werden bei einer Konzentration von 3 mM und einem Volumen von 3 ml durchgeführt. Unter der grundsätzlichen Prämisse, dass die Quantenausbeute wellenlängenunabhängig ist, bedeutet dies im Umkehrschluss, dass bei nahezu gleichem Photonenfluss, der hier für die 385 nm LED und die 365 nm LED vorliegt, gleichem Bestrahlungsvolumen und gleicher Probenkonzentration, die Kompensation einer unterschiedlicher relativen Intensität des absorbierten Lichts durch die Abbaurate gegeben sein sollte. Wichtig zur korrekten sowie fehlerfreier Abbildung eines photolytischen Zerfalls ist, dass die Messintervalle intelligent gesetzt werden. So sollte der erste Messpunkt so gewählt werden, dass im Idealfall nicht mehr als 30 % der photoaktiven Substanz abgebaut wurde, um die initiale Abbaurate möglichst genau bestimmen zu können. Darüber hinaus sollte am letzte Messpunkt der Bestrahlungsreihe im Bestfall nicht mehr als 30 % unphotolysierte Probe vorliegen, damit auch der gesamte Zerfall adäquat abgebildet werden kann. Dies kann dazu führen, dass zunächst Testmessungen oder -messreihen ratsam sind, um die Bestrahlungszeiten eingrenzen zu können.

3.3.5.1. Photolyseergebnisse von NB

Es soll an dieser Stelle mit der Bestrahlung des Referenzmoleküls **NB** begonnen werden. Dabei ist das beobachtete Abbauverhalten bei 365 und 385 nm in der nachfolgenden Grafik veranschaulicht.

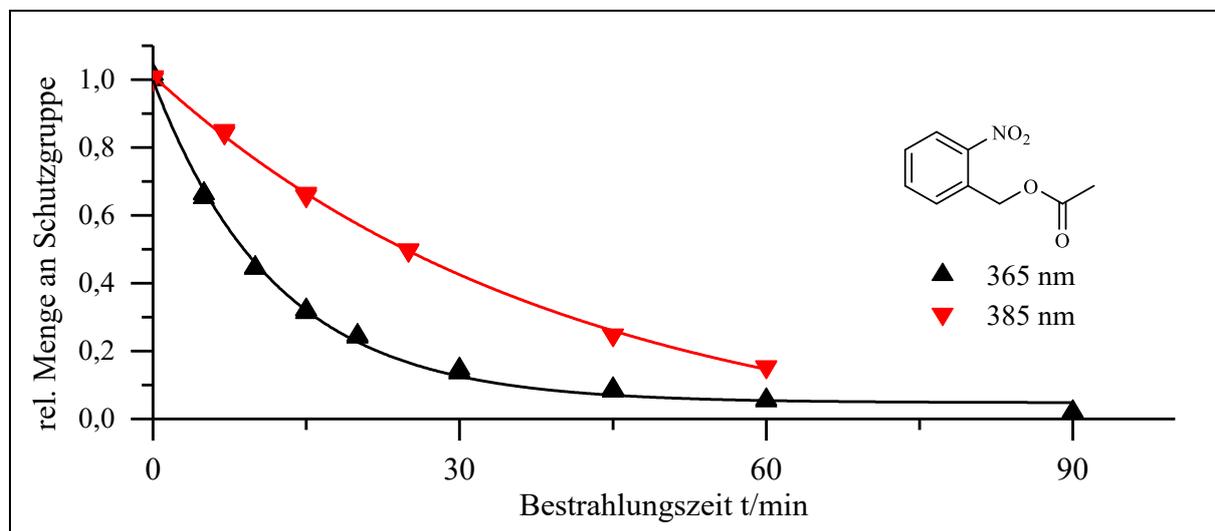


Abb. 78: Darstellung des photolytischen Abbaus von **NB** bei verschiedenen Wellenlängen.

Sowohl das Abbauverhalten bei 365 nm, also auch bei 385 nm konnte durch eine exponentielle Zerfallsfunktion mathematisch angenähert werden. Sofern nicht ausdrücklich auf eine andere Funktion zur Näherung der übrigen Messreihen verwiesen wird, konnten auch diese über eine solche Näherungsfunktion beschrieben werden. Besagte Näherungsfunktion ist bereits im Kapitel über die Aktinometrie zur Anwendung gekommen und soll nachfolgende noch einmal genauer gezeigt werden.

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

Durch Ableitung dieser Funktion nach der Zeit t wird die Abbaurrate zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Photolyse berechnet.

$$f'(t) = -\frac{A_1}{t_1} * e^{\frac{-t}{t_1}} \quad (\text{XIV})$$

Durch einsetzen von $t = 0$ ist es auf Basis dieser Formel darüber hinaus möglich die Abbaurrate zu Beginn der Bestrahlung zu ermitteln.

$$f'(0) = -\frac{A_1}{t_1} \quad (\text{XV})$$

3. Hauptteil

Diese wird wiederum benötigt, um anschließend die Gesamtquantenausbeute gemäß folgender Formel zu bestimmen.

$$\Phi = \frac{f'(0) \cdot C \cdot V}{I_{\text{Abs}}^{\text{rel}} \cdot N_{\text{P}}} \quad (\text{XVI})$$

Diese Formel mag bekannt vorkommen, denn sie ist im Rahmen der Aktinometrie schon einmal in Erscheinung getreten, dort allerdings war nicht die Ermittlung der Quantenausbeute Φ , sondern die Bestimmung des Photonenflusses N_{P} von Bedeutung (**Gl. X**).

Tab. 13: Daten zum photolytischen Abbau von **NB** in ACN bei unterschiedlicher Wellenlänge.

	λ / nm	y_0	A1	t_1 / min	R^2	v / (%/min) ($t = 0$ min)	f(20 min) / %	Φ / %
NB	365	0.048	0.95	12.0	0.998	-7.9	23	5
	385	-0.11	1.12	40.4	1	-2.8	57	3.5

Wie schon aufgrund der unterschiedliche starken Absorption von **NB** bei den beiden Wellenlängen vermuten ließ, findet der photolytische Abbau bei 365 nm schneller statt als bei 385 nm. So beträgt die Abbaurate zu Beginn der Bestrahlung bei 385 nm 2.8 % pro Minute und bei 365 nm 7.9 % pro Minute, was immerhin einer Zunahme um einen Faktor von fast 3 entspricht. Veranschaulicht man sich diesen Unterschied der Abbaugeschwindigkeit etwas stärker so bedeutet dies, dass nach 20 min Bestrahlungszeit bei einer Bestrahlung an der 365 nm LED nur noch knapp 23 % unphotoylierte Probe vorliegen. An der 385 nm LED hingegen noch ca. 57 % vorzufinden sind, was mehr als der doppelten Menge entspricht. Bei der anschließenden Berechnung der Quantenausbeute zeigt sich, dass diese je nach Wellenlänge unterschiedlich ausfällt. So beträgt die ermittelte Quantenausbeute bei 385 nm 3.5 % und bei 365 nm 5 %. Diesen Zusammenhang, also eine Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge ($\Phi = f(\lambda)$), konnte auch *Bouchet* beobachten.^[55] In beiden Fällen liegt die rel. Quantenausbeute von **NB** unter dem Literaturwert für diese Verbindung, der mit 8-12 % angegeben ist.^[17, 32, 56]

3.3.5.2. Photolyseergebnisse von **DMNB** und **MBNB**

Wie schon bei **NB**, so ist auch für **DMNB** (rot & orange) und **MBNB** (schwarz & grau) zu beobachten, dass für beide Verbindungen bei einer Bestrahlung an der 365 nm LED ein deutlich schnellerer photolytischer Abbau als an der 385 nm LED vorliegt (**Abb. 79**).

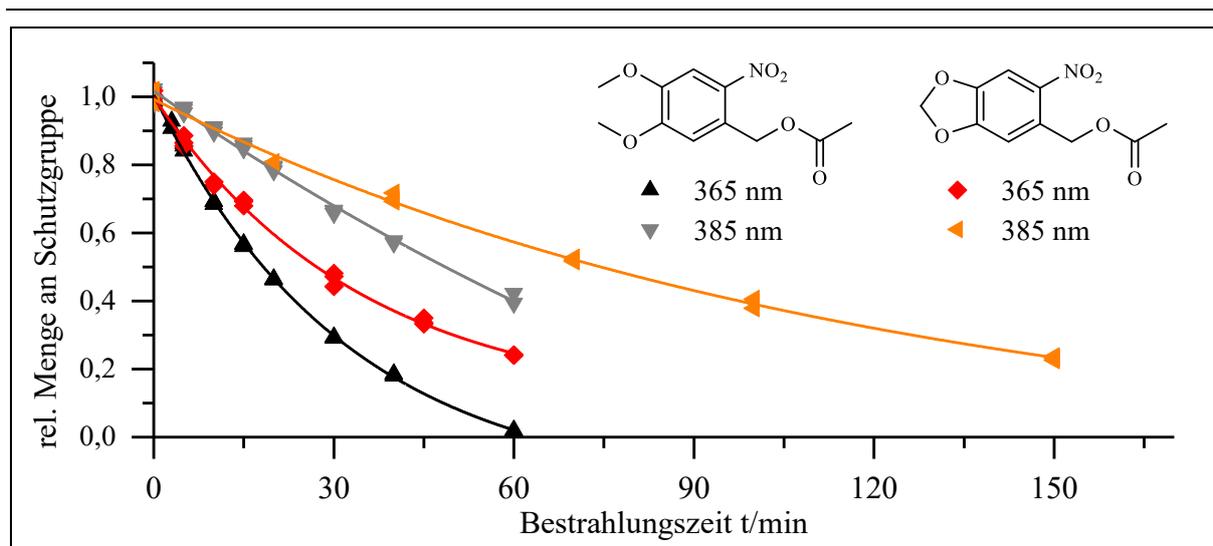


Abb. 79: Darstellung des photolytischen Abbaus von **DMNB** und **MBNB** bei verschiedenen Wellenlängen.

Durch Annäherung der Messwerte konnte die Abbaurrate zu Beginn der Bestrahlung im Fall von **DMNB** auf 2.7 %/min bei 365 nm und auf 0.9 % für 385 nm bestimmt werden. Dies entspricht bei 365 nm einer dreimal größeren Abbaugeschwindigkeit als es bei Bestrahlung bei 385 nm der Fall ist. Analog ergab sich für **MBNB** zu Beginn der Bestrahlung bei 365 nm eine Abbaurrate von 3.6 %/min und im Vergleich dazu eine Abbaurrate von 1.2 %/min bei 385 nm. Wie schon bei **DMNB** entspricht der Wert bei 385 nm in etwa 1/3 des 365 nm Werts. Veranschaulicht liegen nach 20 min Bestrahlung an der 365 nm LED noch 60 % **DMNB** bzw. 47 % **MBNB** unphotolysiert vor. An der 385 nm LED sind es nach 20 min 83 % **DMNB** oder 78 % **MBNB**. In beiden Fällen wird also deutlich, dass **MBNB** bei beiden Wellenlängen schneller abgebaut wird als **DMNB**. Führt man sich noch einmal die entsprechenden Werte für **NB** mit 23 % nach 20 min Bestrahlung bei 365 nm und 57 % nach 20 min Bestrahlung bei 385 nm vor Augen, dann lässt sich das Abbauverhalten der beiden Derivate als mitunter deutlich langsamer einstufen.

Tab. 14: Daten zum photolytischen Abbau von **DMNB** und **MBNB** in ACN bei unterschiedlicher Wellenlänge.

	λ / nm	y_0	A1	t_1 / min	R^2	$v / \%/ \text{min}$ ($t = 0 \text{ min}$)	f(20 min) / %	$\Phi / \%$
DMNB	365	0.089	0.91	34.2	0.997	-2.7	60	1.2
	385	-0.066	1.06	119	0.996	-0.9	83	0.4
MBNB	365	-0.16	1.16	32.1	0.999	-3.6	47	1.7
	385	-0.99	2.01	163	0.994	-1.2	78	0.6

Für die errechneten Quantenausbeuten zeigt sich auch im Falle dieser beiden Verbindungen, dass diese augenscheinlich nicht wellenlängenunabhängig sind. So wird für **DMNB** bei 365 nm eine Quantenausbeute von 1.2 % und bei 385 nm von 0.4 % erhalten. **MBNB** besitzt bei 365 nm eine Quantenausbeute von 1.7 % und bei 385 nm von 0.6 %. Auch hier ist der Wert bei 365 nm um einen Faktor von 3 größer im Vergleich zum Wert, der sich bei 385 nm ergibt. Dies kann nachvollzogen werden, indem man sich die absorptionsspektroskopischen Daten von **DMNB** und **MBNB** noch einmal ins Gedächtnis ruft (**Tab. 5**). Beide Verbindungen weisen bei den Bestrahlungswellenlängen Totalabsorption auf, sodass sich gemäß der Formel zur Bestimmung der Quantenausbeute (**Gl. XVI**) für **DMNB** und **MBNB** bei den unterschiedlichen Wellenlängen alle Parameter bis auf die Abbaurate zu Beginn der Bestrahlung als gleich herausstellen. Dadurch, dass diese Abbaurate wellenlängenabhängig ist, schlägt sich dieser Einfluss auch auf die Quantenausbeute nieder. In der Literatur wird die Quantenausbeute für **MBNB** mit 10 %^[56] angegeben, aus früheren Messungen an dieser Verbindung in der Arbeitsgruppe wurden aber auch schon Werte von ca. 1 % dokumentiert.^[32] Für **DMNB** zeigt sich bei der Literaturrecherche, dass kein Konsens über die dazugehörige Quantenausbeute existiert, so finden sich Angaben von 8 %^[56] bis hin zu 0.5 %^[32, 57-59]. Wobei in den entsprechenden Literaturquellen mitunter keine Angaben zu den Messbedingungen wie Lösemittel, Temperatur, Konzentration oder auch Wellenlänge gemacht wurden und eine Vergleichbarkeit mit eigenen Werten für die Quantenausbeute so schwer möglich ist.

3.3.5.3. Photolyseergebnisse der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate

Durch die Bestrahlung der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate wird neues Terrain betreten, da in der Literatur keine Vergleichswerte zu photolytischen Untersuchungen an diesen Verbindungen wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, dokumentiert sind. Es sollen zunächst die Messergebnisse jede Verbindung dieser Gruppe separat betrachtet werden. Ein erster Vergleich erfolgt lediglich zwischen den Bestrahlungen der betreffenden Verbindung bei den unterschiedlichen Wellenlängen.

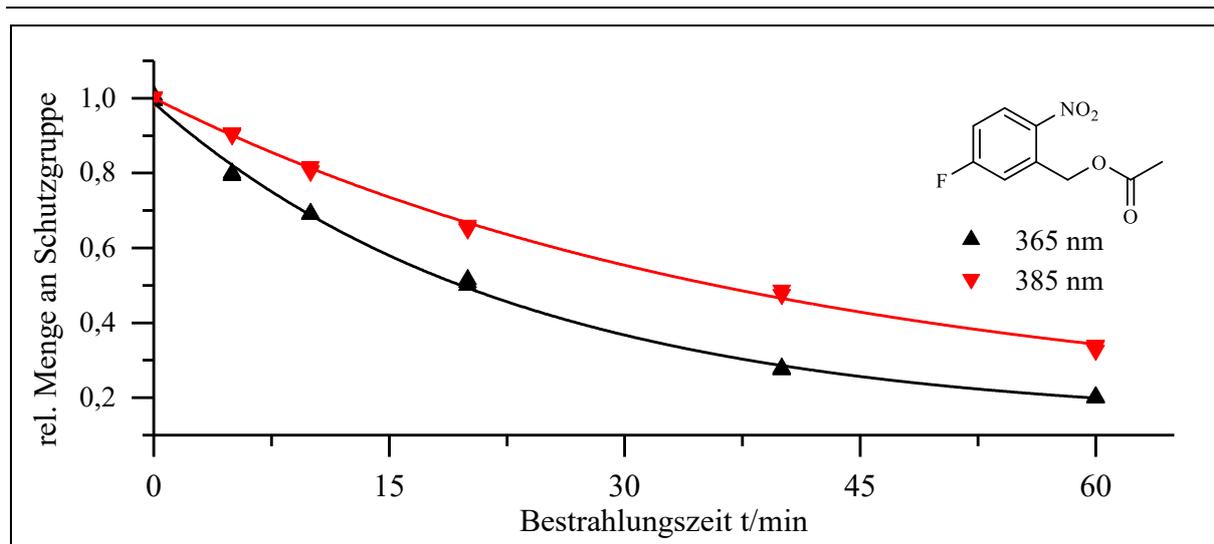


Abb. 80: Darstellung des photolytischen Abbaus von **5FNB** bei verschiedenen Wellenlängen.

Den Anfang macht **5FNB** (**Abb. 80**). Je nach Bestrahlungswellenlänge konnte bei **5FNB** eine Starterfallsgeschwindigkeit von 3.7 %/min (365 nm) bzw. 2.1 %/min (385 nm) bestimmt werden. Durch Modellierung der Messwert, konnte gezeigt werden, dass nach 20 min Bestrahlungsdauer noch 49 % (365 nm) bzw. 67 % (385 nm) unphotolysierte Verbindung vorliegt. Auf Basis der Bestrahlungsmesswerte und den Daten aus der absorptionspektroskopischen Messung zu **5FNB** ergibt eine Quantenausbeute von 2.1 % (365 nm) bzw. 2.3 % (385 nm).

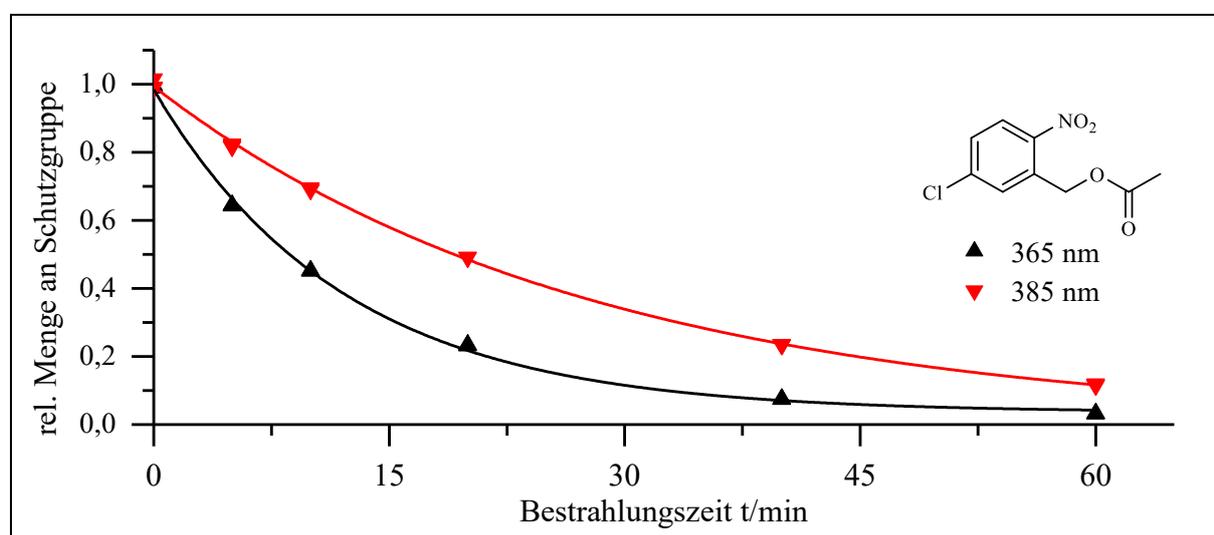


Abb. 81: Darstellung des photolytischen Abbaus von **5ClNB** bei verschiedenen Wellenlängen.

Als zweite Verbindung in der Reihe der untersuchten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate schließt sich die Betrachtung der Photolyseergebnisse von **5ClNB** an (**Abb. 81**). Auch hier gelang es, die Photolysegeschwindigkeit zu Beginn der Bestrahlung zu ermitteln und auf

3. Hauptteil

7.8 %/min (365 nm) und 3.6 %/min (385 nm) zu bestimmen. Anhand des photolytischen Abbauverhaltens dieser Verbindung bei unterschiedlichen Wellenlängen ergibt nach 20 min Bestrahlungsdauer eine verbleibende Menge unphotolysierter Probe von 22 % (365 nm) und 48 % (385 nm). Bei 365 nm beträgt die Quantenausbeute 4.1 % und bei 385 nm 2.9 %.

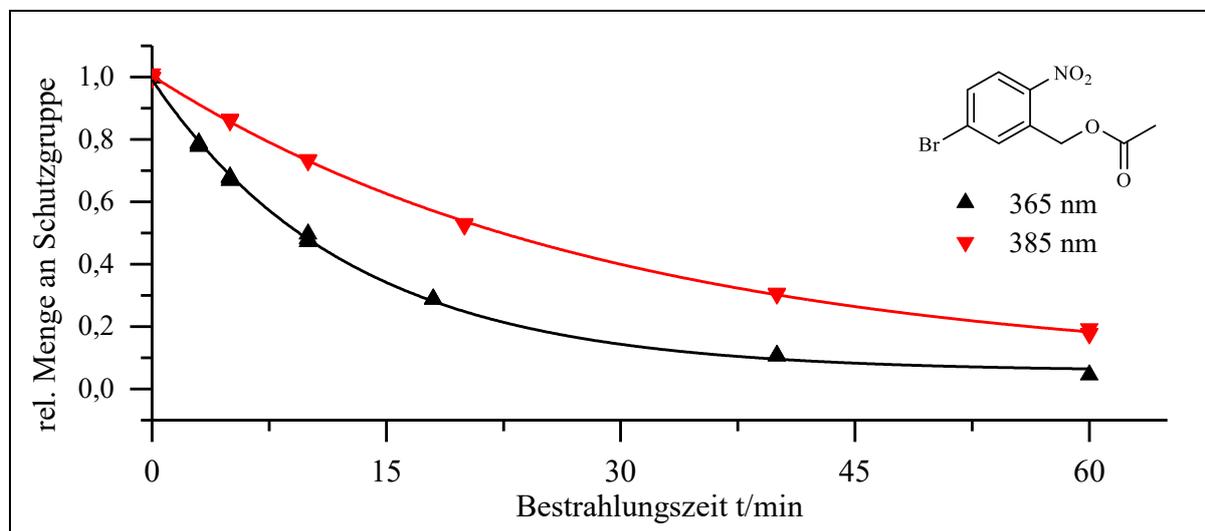


Abb. 82: Darstellung des photolytischen Abbaus von **5BrNB** bei verschiedenen Wellenlängen.

Als dritte der vier Verbindungen in diesem Bunde folgt nun **5BrNB** (**Abb. 82**). Insgesamt sind sich die resultierenden Messwerte zur photolytischen Untersuchung von **5BrNB** und **5CINB** relativ ähnlich. So beträgt die Abbaurate zu Bestrahlungsbeginn 7.4 %/min (365 nm) bzw. 3.2 %/min (385 nm). Die verbliebene Menge an unphotolysierter Probe nach 20 min fällt bei **5BrNB** marginal höher aus, als es noch bei **5CINB** der Fall gewesen ist. So sind bei **5BrNB** nach 20 min Bestrahlungsdauer noch 25 % (365 nm) bzw. 54 % (385 nm) unphotolysierte Probe verblieben. Demnach findet der photolytische Abbau von **5BrNB** langsamer als der von **5CINB** bei gleicher Wellenlänge statt. **5BrNB** verfügt bei 365 nm über eine Quantenausbeute von 3.6 % und bei 385 nm über 2.1 %.

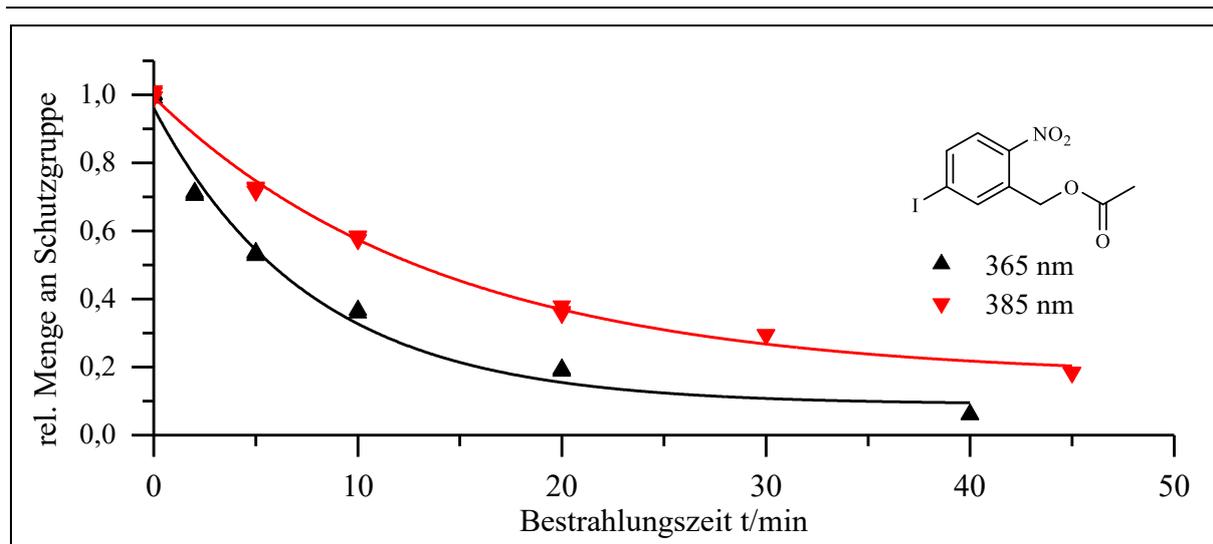


Abb. 83: Darstellung des photolytischen Abbaus von **5INB** bei verschiedenen Wellenlängen.

Als letzte Verbindung aus der Reihe der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate soll **5INB** photolytisch untersucht werden (**Abb. 83**). **5INB** stellt innerhalb dieser Reihe das erreichte Maximum bei der jeweiligen Wellenlänge dar, was Starterfallgeschwindigkeit und Quantenausbeute angeht. So beträgt die Abbaurate zu Bestrahlungsbeginn 11.3 %/min (365 nm) und 5.8 %/min (385 nm). Nach 20 min liegen noch 15 % (365 nm) von **5INB** vor bzw. 37 % (385 nm). Die Quantenausbeute beläuft sich auf 5.4 % (365 nm) und 3.7 % (385 nm).

In der nachfolgenden Tabelle sind all diese Werte, die im Zusammenhang mit den entsprechenden Verbindungen bezüglich der Bewertung des photolytischen Abbaus zur Sprache gekommen sind, gegeben.

Tab. 15: Daten zum photolytischen Abbau der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate in ACN bei unterschiedlicher Wellenlänge.

	λ / nm	y_0	A1	t_1 / min	R^2	v / %/min ($t = 0$ min)	f(20 min) / %	ϕ / %
5FNB	365	0.14	0.85	23.0	0.997	-3.7	49	2.1
	385	0.15	0.85	40.0	0.998	-2.1	67	2.3
5ClNB	365	0.036	0.95	12.1	0.999	-7.8	22	4.1
	385	0.002	0.99	27.8	0.999	-3.6	48	2.9
5BrNB	365	0.056	0.93	12.6	0.999	-7.4	25	3.6
	385	0.062	0.94	29.2	0.999	-3.2	54	2.1
5INB	365	0.090	0.87	7.69	0.985	-11.3	15	5.4
	385	0.17	0.82	14.1	0.996	-5.8	37	3.7

3. Hauptteil

Von der überwiegend deskriptiven Sicht auf die erhaltenen Messwerte soll nun auf eine explikative hinübergewechselt werden. Zwecks Einordnung und Vergleichbarkeit des Photolyseverhaltens untereinander zeigen die nachfolgenden Abbildungen das Abbauverhalten der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate bei 365 nm (**Abb. 84**) bzw. 385 nm (**Abb. 85**). Zur Referenz ist außerdem das Verhalten von **NB** ergänzend aufgeführt.

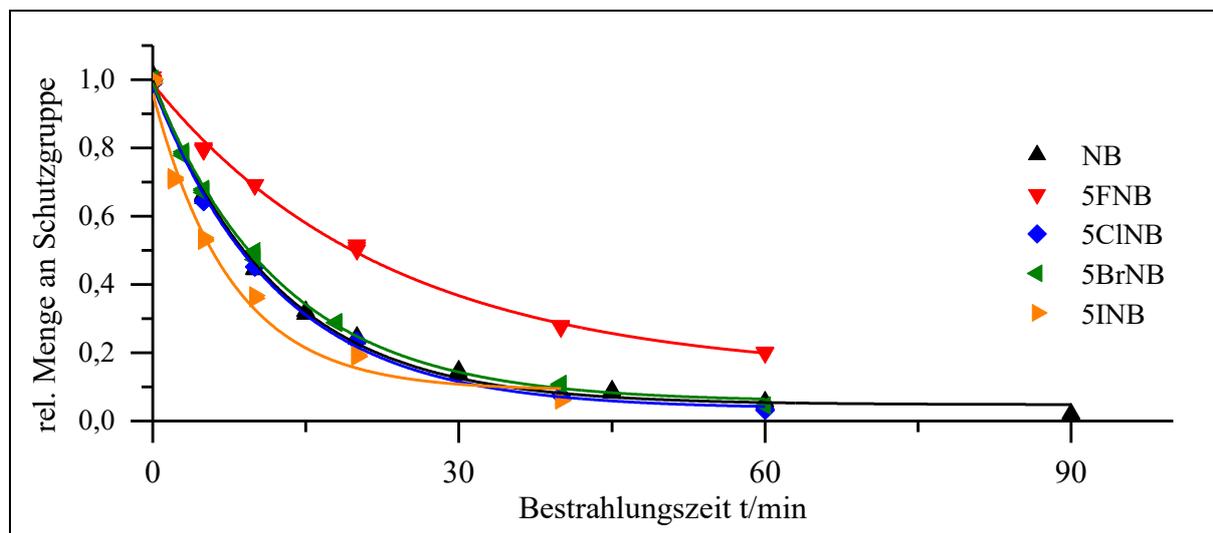


Abb. 84: Vergleichende Darstellung des photolytischen Abbaus der 5-Halogen-2-nitrobenzylacetat mit **NB** bei 365 nm.

Die stärkste Abweichung vom Abbauverhalten von **NB** bei 365 nm zeigen **5FNB** und **5INB**. So ist das Abbauverhalten der übrigen beiden Derivate dem von **NB** sehr ähnlich, sodass ausgehend von den beiden Substituenten auf den ersten Blick zunächst keine Beeinflussung des Abbauverhaltens auf Basis der bloßen graphischen Messdatenauswertung ersichtlich ist. Die Einführung eines Fluor-Substituenten in Position 5 geht mit einer deutlichen Senkung der Abbaugeschwindigkeit einher, wohingegen beim Iod-Substituenten ein starker Anstieg eben dieser zu beobachten ist. Dieser Trend konnte auch im Blick auf die Quantenausbeute der Reaktion herausgearbeitet werden. Es ergibt sich bei 365 nm folgendes Bild:

	5FNB	5BrNB	5ClNB	NB	5INB
$v(0)_{365}$ (%/min)	-3.7	-7.4	-7.8	-7.9	-11.3
Φ_{365} (%)	2.1	3.6	4.1	5	5.4

Im Falle von **5INB** ($\phi_{365} = 5.4\%$) konnte bei 365 nm sogar eine Steigerung der Gesamtquantenausbeute gegenüber **NB** ($\phi_{365} = 5\%$) verzeichnet werden.

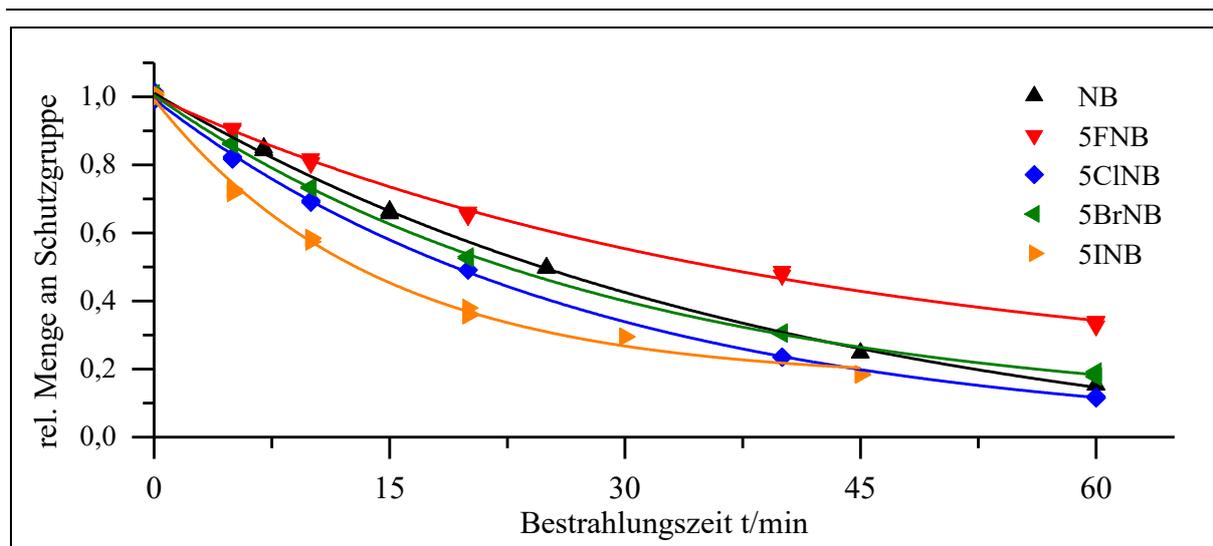


Abb. 85: Vergleichende Darstellung des photolytischen Abbaus der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetat bei 385 nm.

Auch für das Verhalten bei 385 nm soll eine solche Einordnung vorgenommen werden (**Abb. 85**). Bereits auf den ersten Blick zeigt sich, dass sich hier ein breiteres Bild als noch bei 365 nm ergibt. Gleichbleibend ist zunächst, dass **5FNB** das Minimum und das **5INB** das Maximum bezüglich der initialen Abbaurate innerhalb der Reihe der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate darstellen. Anders als noch bei 365 nm weisen bei 385 nm alle Derivate außer **5FNB** einen schnelleren Abbau als **NB** auf.

	5FNB	NB	5BrNB	5CINB	5INB
$v(0)_{385}$ (%/min)	-2.1	-2.8	-3.2	-3.6	-5.8

Im Hinblick auf die Quantenausbeute ist bei 385 nm ein Platzwechsel von **5FNB** mit **5BrNB** innerhalb der Reihe zu finden. Auch bei 365 nm ist die Quantenausbeute des Iod-Derivats höher als die der Referenz **NB**. Die Quantenausbeute alle übrigen Derivate fällt auch wie schon bei 365 nm niedriger aus.

	5BrNB	5FNB	5CINB	NB	5INB
Φ_{385} (%)	2.1	2.3	2.9	3.5	3.7

Darüber hinaus scheint innerhalb der Gruppe kein klarer Trend aufgrund bestimmter Merkmale erkennbar, welcher einen kausalen Zusammenhang der entsprechenden Verbindung und den ermittelten photolytischen Eigenschaften liefert.

3.3.5.4. Photolyseergebnisse der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate

Die Erörterung sowie Einordnung der Photolyseergebnisse der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate - deren Abbauverhalten in den nachfolgenden Abbildungen mit einer durchgehenden Linie gezeichnet ist - soll vergleichend mit den entsprechenden Ergebnissen der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate - deren Abbauverhalten in nachfolgenden Abbildungen mit einer gestrichelten Linie gezeichnet ist - geschehen. Es ist außerdem stets das Abbauverhalten der entsprechenden Verbindung bei 365 nm (blau) sowie bei 385 nm (rot) abgebildet (**Abb. 86**).

Ebenso wie schon für die (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate sind auch für die nun zu betrachtende Gruppe der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate keine vergleichbaren photolytischen Messungen Literatur bekannt.

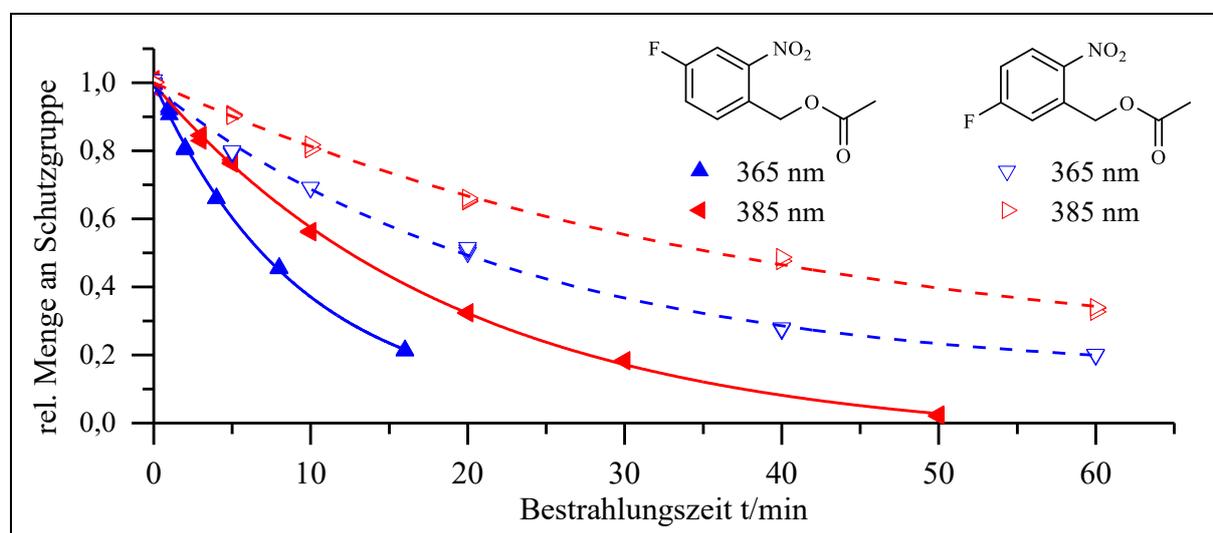


Abb. 86: Darstellung des photolytischen Abbaus von **4FNB** und **5FNB** bei verschiedenen Wellenlängen.

Im Gegensatz zu **5FNB** konnte bei **4FNB** ein deutlich schnellerer photolytischer Abbau beobachtet werden (**Abb. 86**) und zwar sowohl bei 365, als auch bei 385 nm. So beträgt die anfängliche Abbaurate von **4FNB** bei einer Bestrahlung an der 365 nm LED 10.3 %/min, bei 385 nm knapp die Hälfte mit 5.4 %/min. Initial zerfällt **4FNB** bei 365 nm also ca. 2.8mal schneller als sein Konstitutionsisomer **5FNB**. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch bei 385 nm, hier wird **4FNB** um einen Faktor von knapp 2.5mal schneller abgebaut, als es bei **5FNB** der Fall ist. Weiterführend bedeutet das gezeigte Abbauverhalten, dass nach 20 min Bestrahlung bei 365 nm noch 16 % **4FNB** bzw. 49 % **5FNB** unphotolysiert vorliegen. Bei 385 nm ergibt sich dieses Bild zu 32 % **4FNB** und 67 % **5FNB**. Dieses unterschiedlich schnelle Abbauverhalten spiegelt sich in der Quantenausbeute wieder. **4FNB** verfügt mit 6.8 % (365 nm) bzw. 7.6 %

(385 nm) über eine deutlich höhere Quantenausbeute als **5FNB** mit 2.1 % (365 nm) bzw. 2.3 % (385 nm). Demnach kann ein deutlicher Einfluss durch die Position des Fluors-Substituenten am 2-Nitrobenzyl-Grundgerüst auf die Quantenausbeute festgestellt werden.

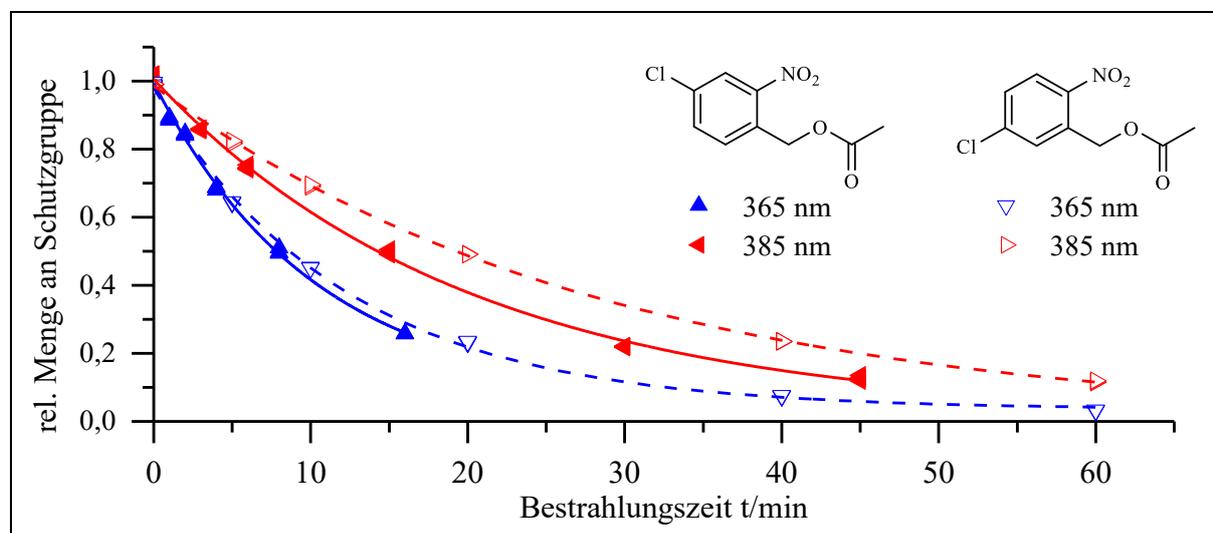


Abb. 87: Darstellung des photolytischen Abbaus von **4CINB** und **5CINB** bei verschiedenen Wellenlängen.

Anders als noch bei dem Paar **4FNB** und **5FNB** fällt der Unterschied den photolytischen Abbau betreffende zwischen **4CINB** und **5CINB** geringer aus (**Abb. 87**). Die initiale Zerfallsgeschwindigkeit von **4CINB** beträgt bei 365 nm 9.1 %/min und bei 385 nm 5.0 %/min. Wohingegen im Fall von **5CINB** ein Wert von 7.8 %/min (365 nm) und 3.6 %/min (385 nm) aufgedeckt werden konnten. Damit ist der Abbau von **4CINB** gegenüber **5CINB** zwischen 20 % und 35 % größer. So unterscheidet sich auch die Menge an unphotolysierter Schutzgruppe nach 20 min Bestrahlungsdauer weniger stark als es noch bei den Fluor-Derivaten zu beobachten war. Nach 20 min Bestrahlung bei 365 nm sind noch 20 % **4CINB** und 22 % **5CINB** unphotolysiert vorhanden. Wird bei 385 nm bestrahlt, belaufen sich diese Werte auf 38 % für **4CINB** und 48 % für **5CINB**. **4CINB** wird demnach schneller abgebaut als **5CINB**. Auch die Quantenausbeute der beobachteten Reaktion fällt je nach Position des Halogens sowie Bestrahlungswellenlänge unterschiedlich aus. So beträgt die Quantenausbeute für **4CINB** bei 365 nm 5.9 % und von **5CINB** 4.1 %. Bei 385 nm verfügt **4CINB** über eine Quantenausbeute von 6.8 % und **5CINB** von 2.9 %. So kann auch bei diesem Paar wie schon wie für ihre Fluor-Analoga festgehalten werden, dass die Position des Halogen-Substituenten sowohl die Quantenausbeute, als auch die Photolysegeschwindigkeit beeinflusst.

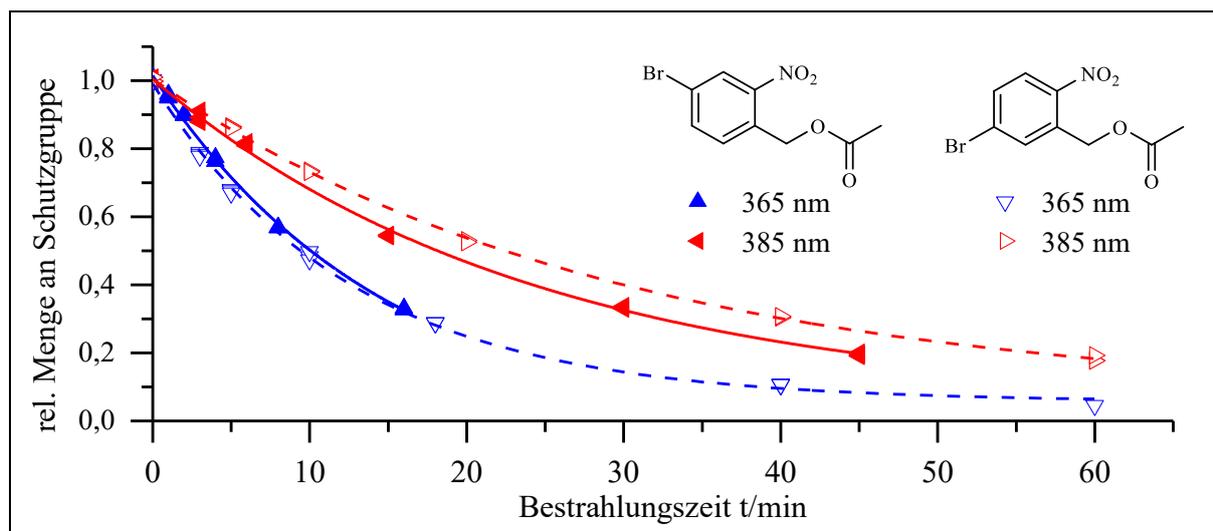


Abb. 88: Darstellung des photolytischen Abbaus von **4BrNB** und **5BrNB** bei verschiedenen Wellenlängen.

Wie schon bei **4CINB** und **4FNB** besteht auch für **4BrNB** ein Unterschied im beobachteten Abbauverhalten zum entsprechenden (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetat (**Abb. 88**). Dieser Unterschied fällt jedoch auch wie schon im Fall von **4CINB** geringer aus als bei **4FNB**. So kann zu Beginn der Bestrahlung eine Abbaurate von 7.1 % (365 nm) und 4.0 % (385 nm) für **4BrNB** bestimmt werden. Der Unterschied der Abbaurate von **4BrNB** zu der von **5BrNB** bei 365 nm ist mit unter 5 % nicht signifikant. Bei 385 nm zeigt sich ein relativer Anstieg der Zerfallsgeschwindigkeit um ca. 20 % bei **4BrNB** (4 %/min) in Bezug auf **5BrNB** (3.2 %/min). Für den weiteren Verlauf des photolytischen Abbaus bedeutet dies veranschaulicht, dass nach 20 min Bestrahlungszeit 24 % (365 nm) oder 47 % (385 nm) **4BrNB** unphotolysiert vorliegen. Dies entspricht in etwa der Menge die auch bei **5BrNB** zu finden ist. Nun gilt es die die Quantenausbeute zu vergleichen. **5BrNB** liefert eine Quantenausbeute von 3.6 % bei 365 nm und 2.1 % bei 385 nm. Die Quantenausbeute von **4BrNB** konnte auf 4.4 % (365 nm) und 5.1 % (385 nm) bestimmt werden. Dies entspricht bei 385 nm für **4BrNB** mehr als einer Verdopplung der Quantenausbeute gegenüber **5BrNB**.

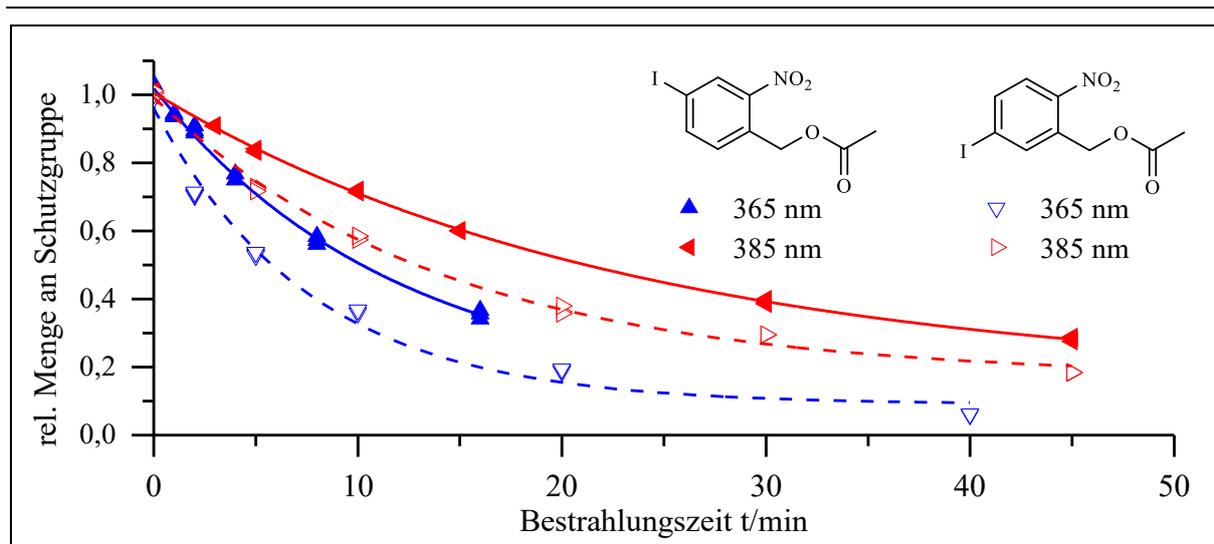


Abb. 89: Darstellung des photolytischen Abbaus von **4INB** bei verschiedenen Wellenlängen.

Bei der folgenden Betrachtung des photolytischen Abbaus von **4INB** fällt auf, dass dies das einzige betrachtete Derivat ist, welches langsamer als sein Konstitutionsisomer aus der Reihe der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate zerfällt (Abb. 89). Wo **5INB** noch mit einer initialen Zerfallsgeschwindigkeit von 11.3 %/min (365 nm) und 5.8 %/min (385 nm) aufwarten konnte, dort zeigt sich für **4INB** eine deutliche Abnahme hin zu 7.6 %/min (365 nm) und 3.6 %/min (385 nm). Dies entspricht veranschaulicht gesprochen einem relativen Rückgang dieses Wertes je nach Wellenlänge zwischen 35 % und 45 %. Dies kann auch durch einen Blick auf die Menge an unphotolysierter Schutzgruppe nach 20 min Bestrahlungsdauer untermauert werden. So sind 29 % (365 nm) und 52 % (385 nm) von **4INB** vorzufinden, wohingegen die Werte von **5INB** jeweils absolut gesehen um ca. 15 % niedriger liegen. Dieser Unterschied in der Zerfallsgeschwindigkeit zusammen mit einer größeren relativen Intensität des absorbierten Lichts bei der betreffenden Wellenlänge sorgt im vorliegenden Fall dafür, dass die Quantenausbeute von **4INB** mit 4.4 % (365 nm) und 3.8 % (385 nm) hinter denen von **5INB** mit 5.4 % (365 nm) und 3.7 % (385 nm) zurückstehen. Der unterschiedlichen starke Beitrag von initialer Abbaurrate v und $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ zur Quantenausbeute sorgt dafür, dass je nach betrachtetem Verbindungspaar oder Bestrahlungswellenlängen ein größerer oder kleinerer Unterschied auftritt. Je größer v bei relativ ähnlicher $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$, desto größer wird auch die Quantenausbeute unter der Annahme, dass sonst alle einflussnehmenden Parameter konstant sind. Dreht man dies um und die Abbaurrate ist ansatzweise gleichbleibend, so führt ein signifikanter Unterschied in der relativen Intensität des absorbierten Lichts zu einer Abnahme der Quantenausbeute. Kommt es nun bei Vergleichsbetrachtungen zu einer Änderung beider aufgeführten Parameter sind mehrere Konstellationen

3. Hauptteil

möglich und ohne genauere Betrachtungen ein Unterschied in der Quantenausbeute nicht einfach in ihrer Ursache ersichtlich.

In der nachfolgenden Tabelle (**Tab. 16**) sind alle Werte, die bei den obigen Beschreibungen und Vergleichen ins Feld geführt worden sind, übersichtlich dargestellt. Darüber hinaus sind auch alle nötigen Daten auf Basis derer die Modellierung des Abbauverhaltens erfolgt ist, gelistet.

Tab. 16: Daten zum photolytischen Abbau der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate in ACN bei unterschiedlicher Wellenlänge.

	λ / nm	y_0	A1	t_1 / min	R^2	$v / (\%/\text{min})$ ($t = 0 \text{ min}$)	f(20 min) / %	$\Phi / \%$
4FNB	365	0.045	0.96	9.3	0.999	-10.3	16	6.8
	385	-0.052	1.05	19.4	0.999	-5.4	32	7.6
4ClNB	365	0.067	0.93	10.2	0.997	-9.1	20	5.9
	385	0.017	0.99	20.0	0.999	-5.0	38	6.8
4BrNB	365	-0.028	1.04	14.8	0.998	-7.1	24	4.4
	385	0.05	0.95	24.1	0.998	-4.0	47	5.1
4INB	365	0.12	0.90	11.8	0.997	-7.6	29	4.4
	385	0.16	0.85	23.3	0.999	-3.6	52	3.8

Wie schon bei den (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate, zeigt sich auch bei den (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten, dass beim Fluor-Derivat **4FNB** eine höhere Quantenausbeute bei 385 nm als bei 365 nm festgestellt werden konnte. Dieses Verhalten tritt bei alle anderen Derivate der aktuell betrachteten Gruppen außer **4INB** ebenfalls in Erscheinung. Außerdem zeigt sich auf Basis der vorliegenden Ergebnisse ebenfalls, wie schon bei allen vorangehenden Messungen, dass die Quantenausbeute nicht als wellenlängenunabhängig pauschalisiert werden kann.

Natürlich darf auch der grundlegende Vergleich aller (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate untereinander sowie der Vergleich mit **NB** nicht fehlen. So soll sich nun zu diesem Zweck ein Vergleich der verschiedenen (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate miteinander anschließen. Hierzu sind in **Abb. 90** für 365 nm und in **Abb. 91** für 385 nm noch einmal alle Zerfallskurven dieser Verbindungsklasse dargestellt. In beiden Fällen wurde die entsprechende Zerfallskurve von **NB** zu Referenzzwecken ebenfalls gezeigt.

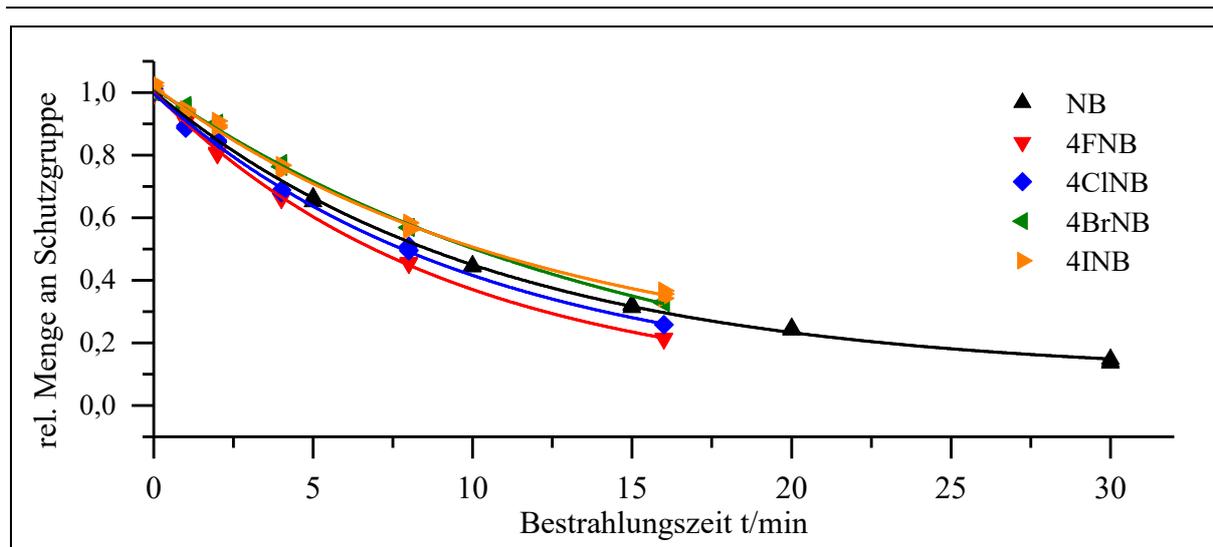


Abb. 90: Vergleichende Darstellung des photolytischen Abbaus der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetat mit **NB** bei 365 nm.

Bei 365 nm zerfallen **4FNB** und **4CINB** etwas schneller als **NB**. Demgegenüber stehen **4BrNB** und **4INB**, die wiederum langsamer als **NB** zerfallen. Alles in allem konnte bei den (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten bei 365 nm der schnellste Abbau bei **4FNB** und der langsamste bei **4BrNB** gefunden werden. Für die (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate zeift sich ein anderes Bild. So konnte dort der schnellste Abbau beim Iod-Derivat und der langsamste beim Fluor-Derivat beobachtet werden. Eine übergreifende Einordnung der Abbaugeschwindigkeit der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate vor dem Hintergrund der entsprechenden (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate liefert folgendes Bild:

	5FNB	4BrNB	5BrNB	4INB	5CINB	NB	4CINB	4FNB	5INB
$\nu(0)_{365}$ (%/min)	-3.7	-7.1	-7.4	-7.6	-7.8	-7.9	-9.1	-10.3	-11.3

Die Reihenfolge der Zerfallsgeschwindigkeiten innerhalb der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate konnte in ähnlicher Weise auf die Quantenausbeute übertragen werden, lediglich **NB** zieht an **4CINB** vorbei. Bei 365 nm verfügt nur **4FNB** innerhalb der untersuchten Reihe der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten über eine größere Quantenausbeute als **NB**. Vor dem Hintergrund der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate ergibt sich so folgendes Bild:

	5FNB	5BrNB	5CINB	4BrNB	4INB	NB	5INB	4CINB	4FNB
Φ_{365} (%)	2.1	3.6	4.1	4.4	4.4	5	5.4	5.9	6.8

3. Hauptteil

Nur **5INB**, **4CINB** und **4FNB** erzielen Quantenausbeute bei 365 nm, die über den 5 % von NB liegen. Die höchste Quantenausbeute bei 365 nm konnte bei **4FNB** mit 6.9 % gefunden werden. Insgesamt fallen die Quantenausbeute der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate, mit Ausnahme von **5INB**, etwas niedriger aus als die ihrer Position 4 Analoga.

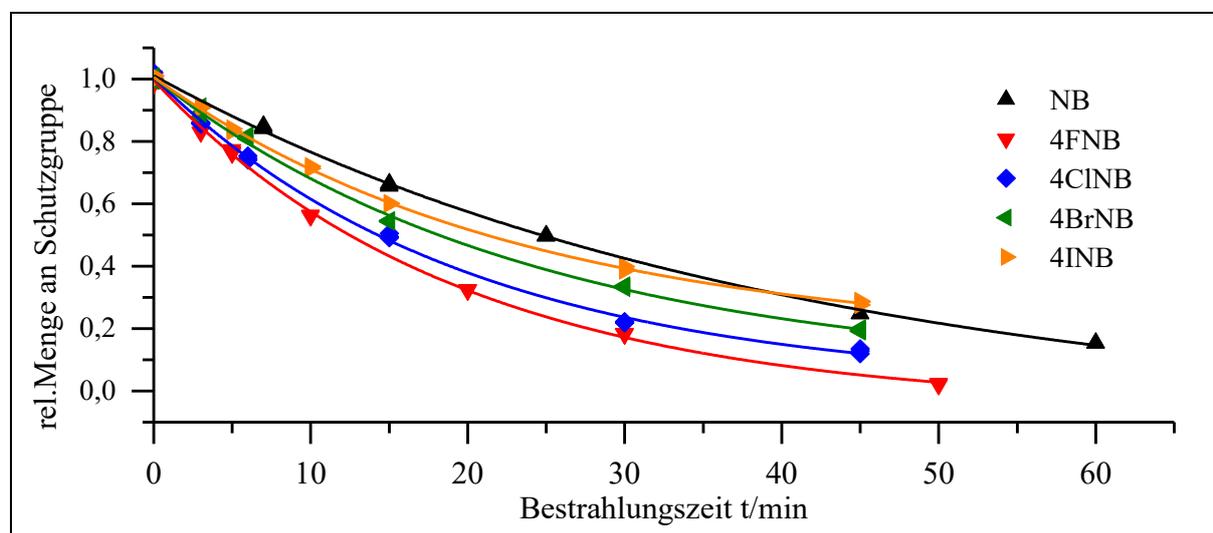


Abb. 91: Vergleichende Darstellung des photolytischen Abbaus der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetat mit **NB** bei 385 nm.

Das Photolyseverhalten bei 385 nm der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate weicht von dem bei 365 nm in seinem Trend kaum ab, lediglich **4BrNB** und **NB** tauschen ihre Position. So kann beobachtet werden, dass **NB** einen langsameren Abbau aufweist, als alle (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate. Ein Vergleich mit den entsprechenden Werten der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate zeigt folgendes:

	5FNB	NB	5BrNB	4INB	5CINB	4BrNB	4CINB	4FNB	5INB
$\nu(0)_{385}$ (%/min)	-2.1	-2.8	-3.2	-3.6	-3.6	-4.0	-5.0	-5.4	-5.8

Bezüglich der Quantenausbeute bei 385 nm zeigt sich, dass diese bei allen untersuchten (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten über denen der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate liegt. Keines der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate weist eine kleinerer Quantenausbeute als die Referenz **NB** mit 3.5 % auf. Bei den (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate verfügt nur **5INB** mit 3.7 % über eine geringfügig größere Quantenausbeute als das Referenzmolekül.

	5BrNB	5FNB	5CINB	NB	5INB	4INB	4BrNB	4CINB	4FNB
Φ_{385} (%)	2.1	2.3	2.9	3.5	3.7	3.8	5.1	6.8	7.6

3.3.5.5. Photolyseergebnisse der α -carboxylierten-Derivate

Nun gilt es den Einfluss eines α -Carboxy-Substituenten auf den photolytischen Abbau zu beleuchten. Hierzu soll zunächst allgemein ein solcher Einfluss auf das Referenzmolekül **NB** sowie die beiden Standardmoleküle **DMNB** und **MBNB** herausgearbeitet werden. Anschließend soll der Einfluss einer α -Carboxylierung auf den photochemischen Zerfall der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate untersucht werden und mit bestehenden Befunden und Erklärungen verglichen werden.

3.3.5.5.1. Photolyseergebnisse von α NB, α DMNB und α MBNB

Direkt auf den ersten Blick bei der Auswertung der Messdaten von α NB (Abb. 92) - durchgezogenen Kurven (365 nm; 385 nm) - ist ersichtlich, dass es durch Einführung eines α -Carboxy-Substituenten zu einer Beschleunigung des Zerfalls gegenüber dem allgemeinen Referenzmolekül **NB** - gestrichelte Kurven (365 nm; 385 nm) - gekommen ist. Graphisch ist dies in der nächsten Abbildung sowohl für 365 nm, als auch für 385 nm verdeutlicht.

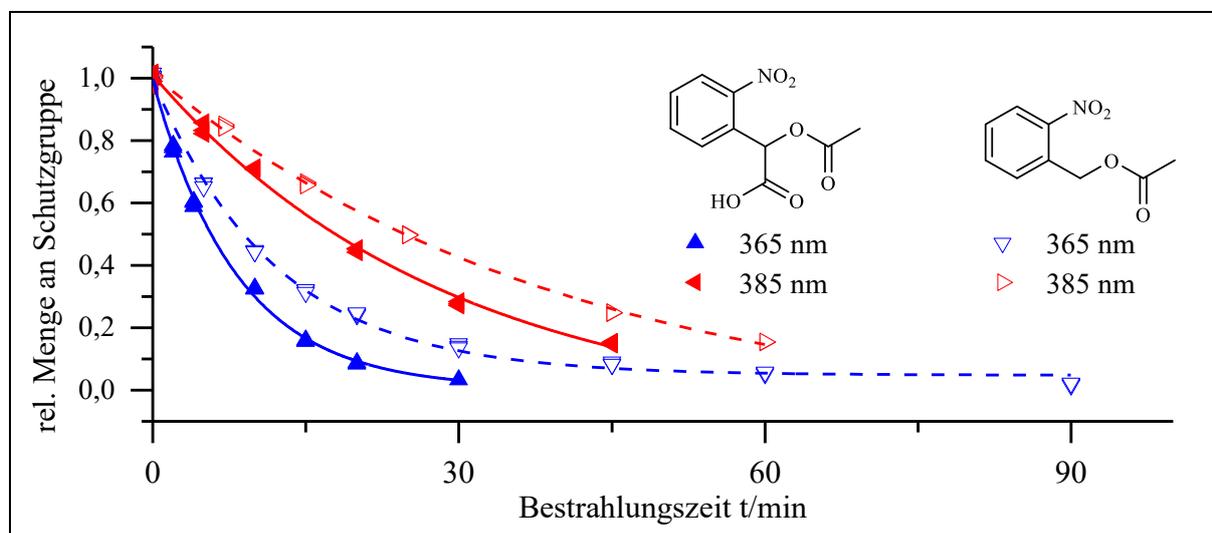


Abb. 92: Darstellung des photolytischen Abbaus von α NB und NB bei verschiedenen Wellenlängen.

So zeigt sich, dass bei 365 nm eine α -Carboxylierung von **NB** zu einer Beschleunigung von 7.9 %/min auf 12.0 %/min, was einer relativen Steigerung von 50 % entspricht. Auch bei 385 nm ist ein ähnlicher Trend auszumachen, denn hier erhöht sich die Zerfallsgeschwindigkeit relativ gesehen um ca. 40 %. Wie üblich soll dies darüberhinaus dadurch veranschaulicht wer-

3. Hauptteil

den indem die unphotolysierten Mengen nach 20 min Bestrahlungsdauer miteinander verglichen werden. Bei 365 nm sind nach 20 min von α NB nur noch 9 % vorhanden, wohingegen im Fall von NB noch 23 % vorhanden sind. Die Unterschiede sind bei 385 nm nicht so groß und betreffende Werte liegen bei 46 % für α NB und bei 57 % für NB. Durch α -Carboxylierung von NB lässt sich auf Basis dieser Erkenntnisse sowie der absorptionsspektroskopischen Daten bereits ohne konkrete Berechnung vermuten, dass resultierend auch eine Beeinflussung der Quantenausbeute der zugrundeliegenden photochemischen Reaktion stattgefunden hat. So kann durch die Carboxylierung in α -Position die Quantenausbeute von NB zu α NB von 5.0 % auf 7.3 % bei 365 nm gesteigert werden. Bei 385 nm liegt die Quantenausbeute bei 4.9 % für das carboxylierte Derivat und bei 3.5 % für NB. Dieser Befund zeigt, dass mit Blick auf die relative Intensität des absorbierten Lichts, wo zwischen NB und α NB kein signifikanter Unterschied besteht, die Erhöhung der Quantenausbeute die durch eine α -Carboxylierung von NB verzeichnet werden kann, mathematisch allein auf die gestiegene Zerfallsgeschwindigkeit zurückgeführt werden kann (Gl. XVI).

Der beschleunigende Effekt auf die Photolyse, der schon zuvor für die α -Carboxylierung von NB, herausgearbeitet werden konnte, tritt bei DMNB und MBNB noch ausgeprägter in Erscheinung. Wie schon in der vorherigen Abbildung (Abb. 92) wird auch bei der Gegenüberstellung des Abbauverhaltens von DMNB und α DMNB sowie MBNB und α MBNB beibehalten, dass die carboxylierten Moleküle durch durchgehende Kurven beschrieben und ihre carboxylierten Referenzmoleküle durch gestrichelte Kurven verdeutlicht sind (Abb. 93 & Abb. 94). Auch die Farbcodierung mit blau für 365 nm und rot für 385 nm wird beibehalten.

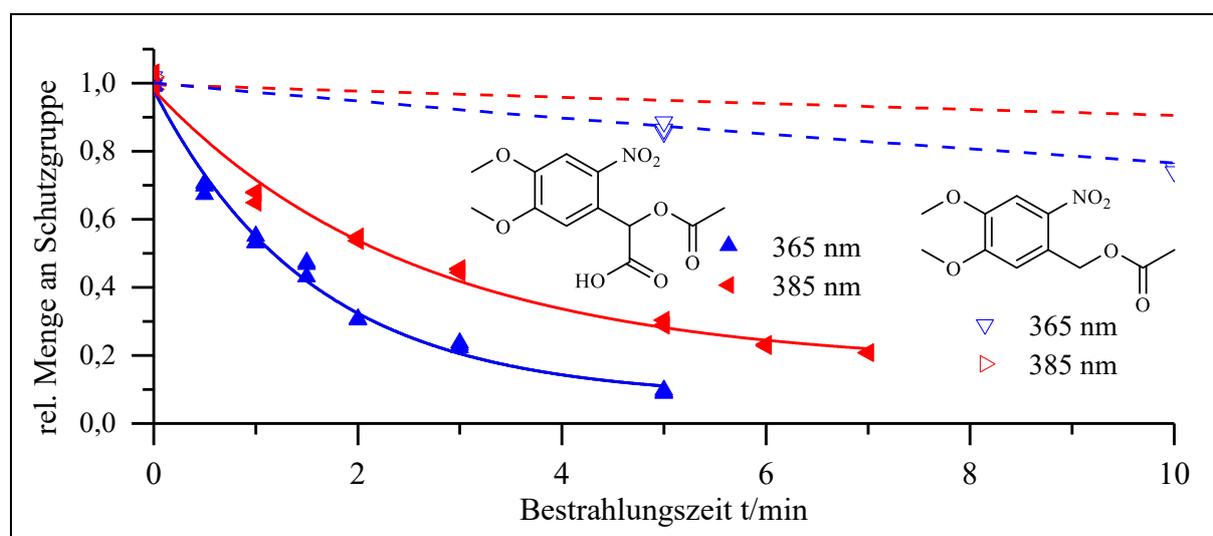


Abb. 93: Darstellung des photolytischen Abbaus von α DMNB und DMNB bei verschiedenen Wellenlängen.

Wo bei **DMNB** noch ein vergleichsweise langsamer Abbau mit 2.7 %/min bei 365 nm zu beobachten war, kann nach α -Carboxylierung ein deutlicher Anstieg auf 58.3 %/min festgestellt werden. Dies entspricht einer Steigerung um einen Faktor von 21. Die Steigerung war bei 385 nm mit einem Faktor von 35 noch ausgeprägter (**DMNB** 0.89 %/min; **α DMNB** 31.9 %/min). Aus der graphischen Auftragung der Messergebnisse zum photolytischen Abbau von **α DMNB**, die in **Abb. 93** zu sehen ist, ist erkennbar, dass mit einem unvollständigen Abbau zu rechnen ist. Der Abbau nimmt mit im Verlauf der Bestrahlung stark ab und scheint sich einem Grenzwert anzunähern. Bei 385 nm scheint dieser Grenzwert deutlich höher zu liegen als bei 365 nm. Eine Erklärung über die möglichen Gründe hinter diesem Befund folgt in der abschließenden Betrachtung der α -carboxylierten Halogenderivate. Auf Basis des genäherten Abbauverhaltens ist nach 20 min noch mit einer verbleibenden Menge an **α DMNB** in Höhe von 7 % (365 nm) oder 17 % (385 nm) zu rechnen. In diesem Bereich sollte auch der soeben erwähnte Grenzwert liegen und kann darüber hinaus den Fit-Daten in Form von y_0 entnommen werden. Zum Vergleich darf natürlich auch der Blick auf entsprechende Werte von **DMNB** nicht fehlen, so liegen hier nach 20 min noch 60 % bei 365 nm und 83 % bei 385 nm vor. Dies untermauert erneut den erheblich schnelleren Zerfall der α -carboxylierten Verbindung. Wird nun der Blick auf die Quantenausbeute der Reaktion gerichtet, lässt sich auch hier der Effekt hervorgerufen durch α -Carboxylierung wie schon bei **NB** bestätigen. Hierbei wird die Quantenausbeute bei 365 nm von 1.2 % auf 26.9 % und bei 385 nm von 0.4 % auf 14.9 % gesteigert.

Die vergleichende Analyse der Photolysedaten von **DMNB** und **α DMNB** sowie deren Ergebnisse lassen sich auch auf **MBNB** und sein α -carboxyliertes Analogon übertragen (**Abb. 94**).

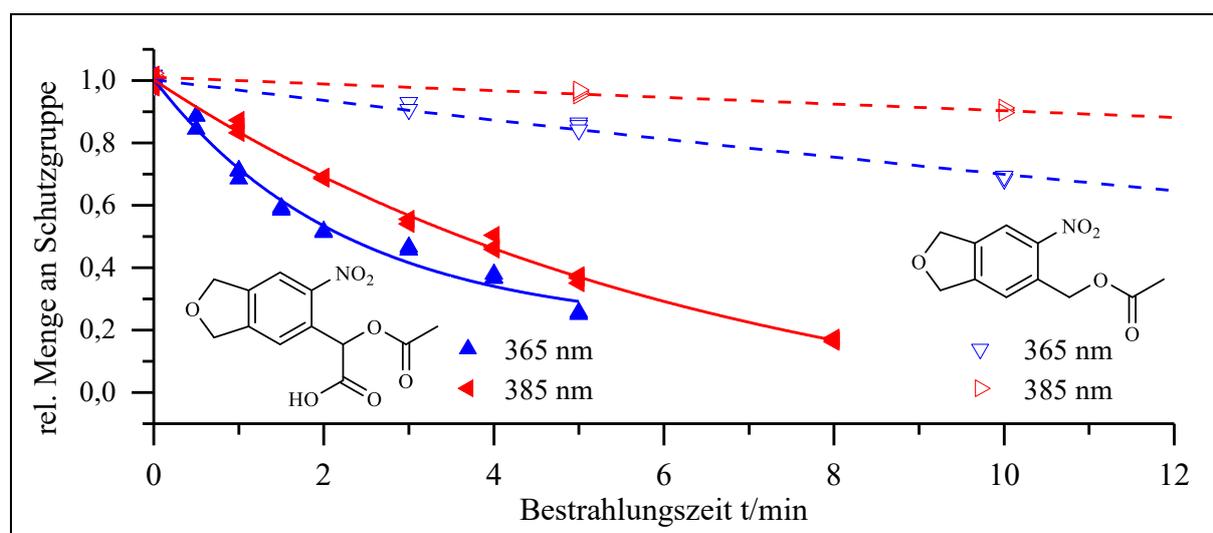


Abb. 94: Darstellung des photolytischen Abbaus von **α MBMB** und **MBMB** bei verschiedenen Wellenlängen.

3. Hauptteil

Auch bei **MBNB** fällt nach α -Carboxylierung sofort auf, dass der Zerfall viel schneller vonstatten geht, als zuvor. Bei 365 nm kann eine relative Beschleunigung des initialen Zerfalls um einen Faktor von 9 identifiziert werden, bei 385 nm liegt dieser bei 14 (**Tab. 17**). Die Beschleunigung in Folge der Einführung eines α -Carboxy-Substituenten fällt also nicht ganz so groß wie noch bei **DMNB** aus, ist aber dennoch beachtlich. Anhand der generierten Messdaten und deren Extrapolation wird suggeriert, dass es lediglich bei der Bestrahlung von **α MBNB** bei 365 nm zu einem unvollständigen Abbau kommen sollte und dieser bei ca. 21 % stagniert ($y_0 = 0.205$). Bei 385 nm hingegen ist mit einem vollständigen Umsatz zu rechnen. Es tritt schon vor dem üblichen Vergleichswert nach 20 min Bestrahlungsdauer bei 365 nm eine Stagnation der Photolyse von **α MBNB** ein. Bei 385 nm hingegen sollte zum Zeitpunkt $t = 20$ min kein unphotolysiertes Produkt mehr vorliegen. Ohne α -Carboxylierung beträgt die verbliebene Menge nach 20 min 47 % (365 nm) oder 79 % (385 nm). Sowohl vor als auch nach α -Carboxylierung liegt Totalabsorption der Lösung vor, sodass auch in diesem Fall aus der relative Änderung der Zerfallsgeschwindigkeit direkt die Höhe des Einflusses auf die Quantenausbeute abgeleitet werden kann. Diese Aussage wird durch die Berechnung von Φ bei den verschiedenen Wellenlängen für **α MBNB** bestätigt (**Gl. XVI**). Auch hier hat eine Erhöhung ähnlichen Ausmaßes stattgefunden, nämlich von 1.7 % auf 16.3 % bei 365 nm und von 0.6 % auf 8.4 % bei 385 nm.

Tab. 17: Daten zum photolytischen Abbau von **α NB**, **α DMNB** und **α MBNB** in ACN bei unterschiedlicher Wellenlänge.

	λ / nm	y_0	A1	t_1 / min	R^2	v / %/min ($t = 0$ min)	f(20 min) / %	Φ / %
αNB	365	0.006	0.99	8.25	0.999	-12.0	9	7.3
	385	-0.093	1.10	28.9	0.996	-3.8	46	4.9
αDMNB	365	0.074	0.90	1.55	0.989	-58.3	7	26.9
	385	0.168	0.81	2.54	0.988	-31.9	17	14.9
αMBNB	365	0.205	0.80	2.25	0.984	-35.5	20	16.3
	385	-0.183	1.19	6.57	0.996	-18.1	0	8.4

Wie schon bei allen bereits analysierten Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit, hat sich auch bei den soeben dargestellten Analysen gezeigt, dass Φ wellenlängenabhängig ist. In der Literatur bzw. aus früheren Arbeiten die der Arbeitskreis hervorgebracht hat, sind für **α NB** Φ -Werte im Bereich von 6.8 %^[32] beobachtet worden, wobei hier ein anderer Wert für den Photonenfluss der 385 nm LED zugrunde liegt. Für **α MBNB** wird die Quantenausbeute in der gleichen Quelle mit 28 %^[32] angegeben. Für **α MBNB** konnte darüber hinaus ein Wert von

23 %^[56] bei einer Bestrahlung von 254 nm gefunden werden. Auch für α DMNB konnten ein Vergleichswert herangezogen werden, er beträgt 16 %^[32] und wurde an der 385 nm LED bestimmt.

Mit einer übersichtlichen Gegenüberstellung und Einordnung von α NB, α DMNB und α MBNB sowie ihrer α -uncarboxylierten Referenzmoleküle hinsichtlich ihrer Zerfallsgeschwindigkeiten und Quantenausbeuten soll dieser Abschnitt schließen.

	DMNB	MBNB	NB	α NB	α MBNB	α DMNB
$v(0)_{365}$ (%/min)	-2.7	-3.6	-7.9	-12.0	-35.5	-58.3
Φ_{365} (%)	1.2	1.7	5	7.3	16.4	26.9
$v(0)_{385}$ (%/min)	-0.9	-1.2	-2.8	-3.8	-18.1	-31.9
Φ_{385} (%)	0.4	0.6	3.5	4.9	8.4	14.9

3.3.5.5.2. Photolyseergebnisse der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate

Es gilt nun zu überprüfen ob ein ähnlicher Einfluss durch α -Carboxylierung auf die Photolyse der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate vorliegt, nämlich dass es zu einer Steigerung der Zerfallsgeschwindigkeit und Quantenausbeute im Zuge dessen kommt.

Bei der graphischen Auswertung des Absorptionsverhalten der α -carboxylierten Moleküle wird weiterhin so verfahren, wie es auch bei den (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten der Fall war. Die carboxylierten Moleküle werden durch durchgehende Kurven beschrieben und ihre α -uncarboxylierten Referenzmoleküle durch gestrichelte Kurven verdeutlicht. Auch die Farbcodierung mit blau für 365 nm und rot für 385 nm wird beibehalten (**Abb. 95**).

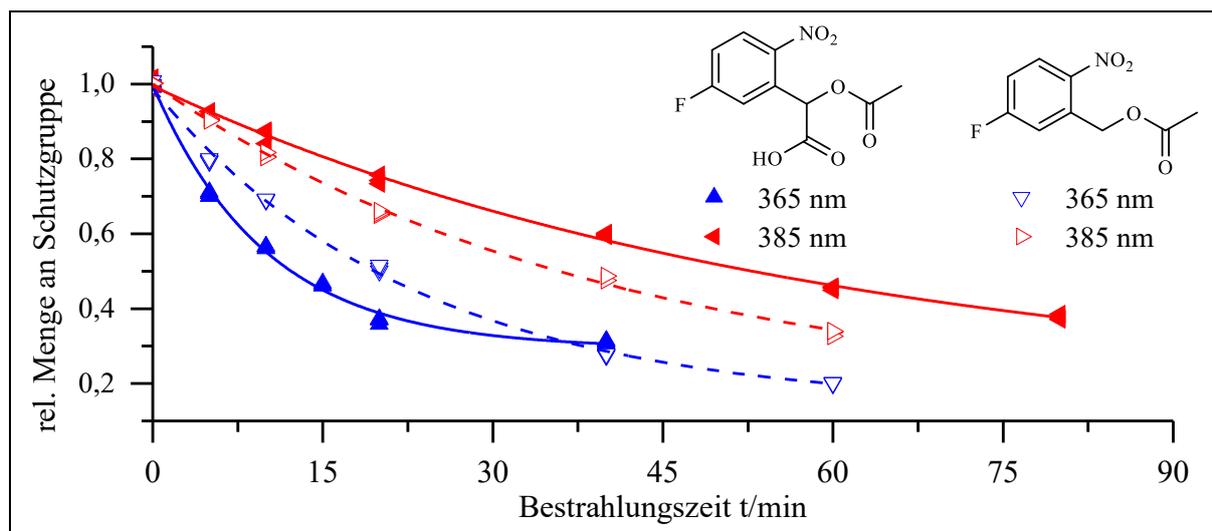


Abb. 95: Darstellung des photolytischen Abbaus von α 5FNB und 5FNB bei verschiedenen Wellenlängen.

Für α 5FNB zeigt sich folgendes Bild (Abb. 95). Bei 365 nm kann zunächst ein schnellerer Abbau von α 5FNB, als es bei 5FNB der Fall ist, beobachtet werden. Dies gilt jedoch nicht für 385 nm, denn bei dieser Wellenlänge wird 5FNB schneller abgebaut als α 5FNB. So findet bei 365 nm fast einer Verdopplung der initialen Abbaurate von 3.7 %/min (5FNB) auf 7.1 %/min (α 5FNB) statt. Bei 385 nm verringert sich diese relativ um ca. 30 % von 2.1 %/min (5FNB) auf 1.4 %/min (α 5FNB). Auffällig ist, dass der Verlauf anhand dessen das Abbauverhalten von α 5FNB bei 365 nm beschrieben werden kann gegen einen relativ hohen Grenzwert in Höhe von ca. 29 % zu tendieren scheint ($y_0 = 0.293$). Dieser Grenzwert wird in einer Bestrahlung bei 385 nm unterschritten und erreicht einen Wert von ca. 17 %. Beim uncarboxylierten Derivat wird ein solches Verhalten bezüglich des Grenzwertes nicht beobachtet ($y_0 = 0.14$ 365 nm; $y_0 = 0.15$ 385 nm). Nach 20 min Bestrahlungsdauer sind bei 365 nm noch 39 % α 5FNB bzw. 49 % 5FNB vorzufinden. Schaut man sich den weiteren Photolyseverlauf bei 365 nm an, so ist nach ca. 40 min die unabgebaute Menge an *caged Compound* in beiden Fällen ungefähr gleich und zwar bei 30 %. Veranschaulicht wird dies graphisch dadurch, dass sich die beiden Abbaukurven kreuzen (Abb. 95). Durch α -Carboxylierung konnte die Quantenausbeute bei 365 nm von 2.1 % auf 4.2 % gesteigert werden. Bei 385 nm hat hingegen eine Abnahme von 2.3 % auf 1.7 % nach α -Carboxylierung stattgefunden, was einem relativen Minus von ca. 30 % entspricht. Eine Abnahme der Quantenausbeute nach Carboxylierung in α -Position wurde demnach erstmals festgestellt.

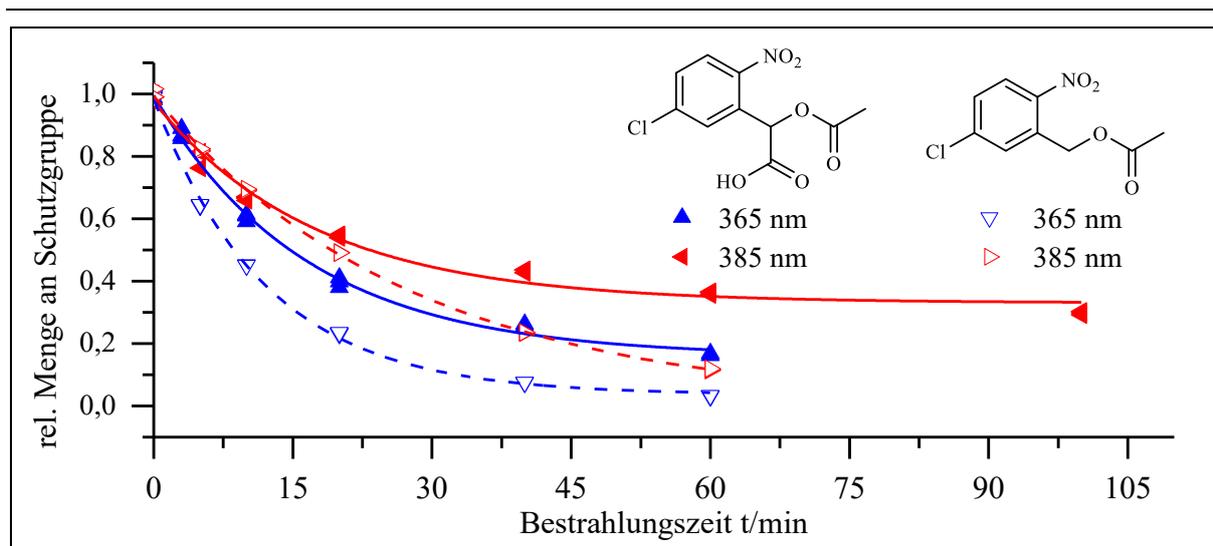


Abb. 96: Darstellung des photolytischen Abbaus von α 5CINB und 5CINB bei verschiedenen Wellenlängen.

Bei α 5CINB ist sowohl bei 365 nm, als auch bei 385 nm, insgesamt ein langsamerer photolytischer Abbau im Vergleich zu seinem α -uncarboxylierten Pendant gegeben. So fällt die initiale Zerfallsgeschwindigkeit bei 365 nm um ca. 35 % von 7.8 %/min auf 5.1 %/min ab, wohingegen sie bei 385 nm zum Startzeitpunkt der Bestrahlung einen kaum merklichen Unterschied erfährt. Erst im weiteren Verlauf der Bestrahlung wird ersichtlich, dass die Bestrahlung hin zum Abbau von α 5CINB auch bei 385 nm langsamer verläuft als bei 5CINB. Dies zeigt sich schon, wenn man den üblichen Vergleichswert an unphotolysiertem *caged Compound* nach 20 min Bestrahlungsdauer heranzieht. Bei 365 nm waren nur noch 22 % 5CINB vorhanden, bei α 5CINB hingegen sind es noch 41 %. Dieser Unterschied fällt bei 385 nm mit 48 % für 5CINB und 54 % weniger stark aus, ist aber dennoch existent. Bei der Bestimmung der Quantenausbeute fällt nun stark ins Gewicht, dass $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ von 5CINB bei 385 nm absolut um knapp 12 % größer ist als von α 5CINB. Bei 365 nm ist $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ der beiden Derivate nahezu gleich. Für 5CINB wird bei 365 nm ein Rückgang der Quantenausbeute von 4.1 % auf 2.8 % durch α -Carboxylierung festgestellt. Ein relatives Minus von ungefähr 32 %. Bei 385 nm kommt zum Tragen, dass die initiale Zerfallsgeschwindigkeit nach Einführung des α -Carboxy-Substituenten nahezu konstant geblieben ist, aber $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ abgenommen hat, was eine Zunahme der Quantenausbeute von relativ gesehen um 90 % von 2.9 % auf 3.8 % zur Folge hat.

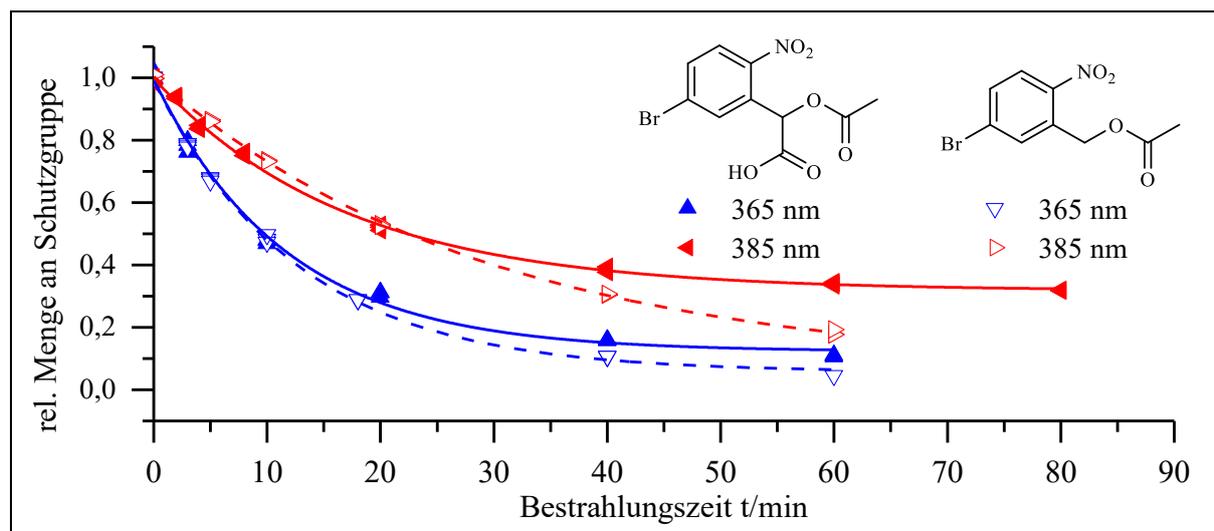


Abb. 97: Darstellung des photolytischen Abbaus von α 5BrNB und 5BrNB bei verschiedenen Wellenlängen.

Wie aus der voranstehende graphische Darstellung zum photolytischen Abbau von α 5BrNB vergleichend mit dem von 5BrNB ersichtlich ist, so ist zwischen den beiden Verbindungen in der Anfangsphase der beobachteten Photolyse kaum ein Unterschied in ihrem Verhalten auszumachen (**Abb. 97**). Dies gilt für beide Wellenlängen. So liegt die initiale Zerfallsgeschwindigkeit nach α -Carboxylierung bei 365 nm bei 7.5 %/min und weist keinen signifikanten Unterschied zum unsubstituierten Derivat mit 7.4 %/min auf. Ein ähnliches Bild wird auch bei 385 nm erhalten. Hier werdend 4.0 %/min nach α -Carboxylierung verzeichnet, ein relatives Plus von 12 % gegenüber den 3.6 %/min für 5BrNB. Es findet im Fall von α -Carboxylierung also eine leichte Beschleunigung des Zerfalls bei 385 nm statt. Wirft man einen Blick auf den weiteren Verlauf des Abbaus der beiden Verbindungen, so sind nach 20 min Bestrahlung an der 365 nm LED noch 25 % 5BrNB bzw. 28 % α 5BrNB anzutreffen. Bei 385 nm liegt die verbliebene Menge an Schutzgruppe bei ca. 54 % für beide Verbindungen. Lediglich bei 365 nm kann der relative Unterschied von 12 % als signifikant angesehen werden. So kann auch hier bei der carboxylierten Verbindung beobachtet werden, dass der Abbau nach längeren Bestrahlung bei beiden Wellenlängen ab einem gewissen Zeitpunkt stagniert und sich ein Grenzwert abzeichnet. Dieser Grenzwert liegt bei 385 nm um die 32 % und bei 365 nm bei ca. 12 %. Bei 5BrNB lag er noch bei beiden Wellenlängen bei rund 6 %. Erst in bzw. kurz vor dieser Phase tritt ein Unterschied im Verlauf des photolytischen Abbaus betreffend zwischen α 5BrNB und 5BrNB zutage. Für die Quantenausbeute ergibt sich unter Berücksichtigung von $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ folgendes Bild und zwar führt hier in beiden Fällen, also sowohl bei 365 nm, als auch bei 385 nm, die Einführung eines α -Carboxy-Substituenten zu einer Zunahme der Quantenausbeute. Wobei

die Zunahme bei 365 nm relativ gering ausfällt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Absorption der Verbindungen bei der entsprechenden Wellenlänge leicht sinkt (365 nm) bis sinkt (385 nm), aber die initiale Zerfallsgeschwindigkeit sich kaum verändert. **α 5BrNB** hat bei 365 nm eine Quantenausbeute von 3.8 %, **5BrNB** 3.6 %. Die Zunahme von Φ ist bei 385 nm deutlicher, wegen des größeren Unterschieds von $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ zwischen **α 5BrNB** mit 52 % und **5BrNB** mit 72 %. So kann Φ für **α 5BrNB** bei 385 nm auf 3.6 % bestimmt werden. Bei **5BrNB** sind es lediglich 2.1 %. Somit kann bei 385 nm durch Einführung der Carboxy-Gruppe die Quantenausbeute im Fall von **5BrNB** nahezu verdoppelt werden.

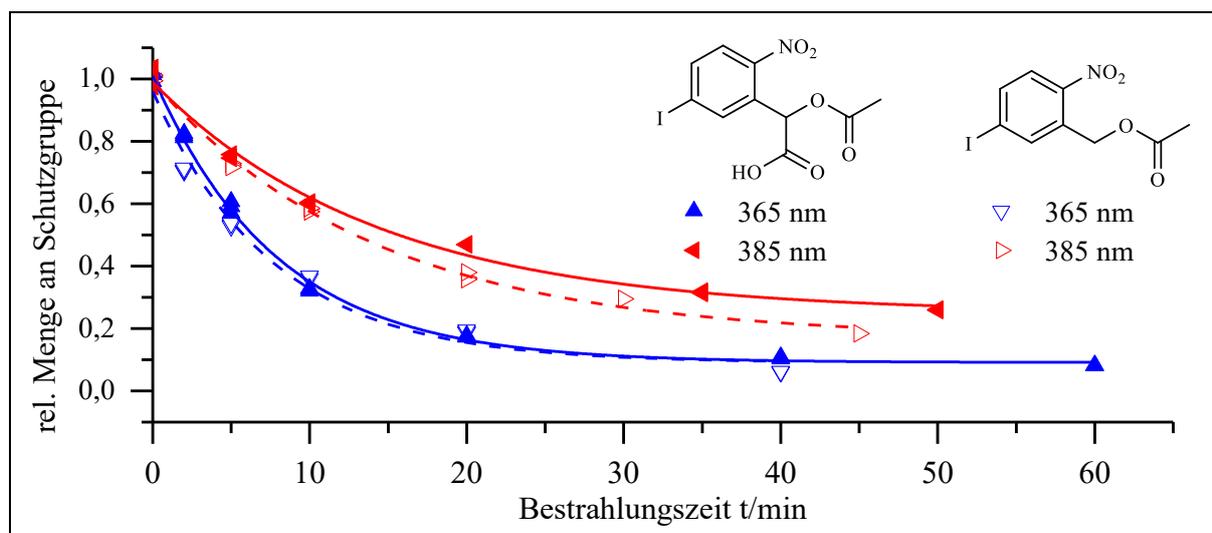


Abb. 98: Darstellung des photolytischen Abbaus von **α 5INB** und **5INB** bei verschiedenen Wellenlängen.

α 5INB divergiert in seinem photolytischen Abbauverhalten bei 365 nm während des gesamten Beobachtungszeitraums nicht von dem für **5INB** (Abb. 98). Der Unterschied in der initialen Zerfallsgeschwindigkeit beträgt genähert 3 % und wird im Rahmen allgemeiner Messungenauigkeiten als nicht signifikant angesehen. Bei 385 nm besteht augenscheinlich ein feiner Unterschied und zwar findet durch α -Carboxylierung des Iod-Derivats eine geringfügige Verlangsamung des Zerfalls von 5.8 %/min auf 5.1 %/min statt. Veranschaulicht zeigen sich diese Befunde z.B. in der relativen Menge unphotolysierter Schutzgruppe nach 20 min Bestrahlungsdauer. So sind zu diesem Zeitpunkt bei 365 nm 15 % **5INB** vorzufinden, von **α 5INB** 16 %. Für die Bestrahlung an der 385 nm LED ließen sich Werte von 37 % **5INB** sowie 43 % **α 5INB** finden. Sowohl bei 365 nm, als auch bei 385 nm existiert kein signifikanter Unterschied bezüglich der relativen Intensität des absorbierten Lichts zwischen dem α -carboxylierten und dem uncarboxylierten Derivat. Bei 365 nm ergibt sich eine Quantenausbeute von 5.5 % für **α 5INB**

3. Hauptteil

und weicht somit nicht von seinem Analogon **5INB** mit 5.4 % ab. Für 365 nm wird ein Unterschied in der Quantenausbeute von 3.7 % (**5INB**) zu 3.3 % (**α 5INB**) aufgedeckt. Führt man sich hier nochmals die relative Intensität des absorbierten Lichts dieser beiden Verbindungen vor Augen, dann zeigt sich, dass die unterschiedlichen Befunde der Quantenausbeute nicht dort begründet liegen, da diese sowohl bei 365 nm, als auch bei 385 nm nahezu identisch sind. Dies bedeutet, dass eine unterschiedliche Quantenausbeute bei ähnlichem Photonenfluss der Bestrahlungslampen in der unterschiedlichen initialen Abbaurate begründet liegt.

Tab. 18: Daten zum photolytischen Abbau der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate in ACN bei unterschiedlicher Wellenlänge.

	λ /nm	y_0	A1	t_1 / min	R^2	v / %/min ($t = 0$ min)	f(20 min) / %	ϕ / %
α5FNB	365	0.293	0.70	10.0	0.996	-7.1	39	4.2
	385	0.170	0.82	57.8	0.997	-1.4	75	1.7
α5ClNB	365	0.159	0.84	16.4	0.996	-5.1	41	2.8
	385	0.330	0.64	17.4	0.986	-3.7	54	3.8
α5BrNB	365	0.123	0.87	11.6	0.996	-7.5	28	3.8
	385	0.318	0.68	17.0	0.998	-4.0	53	3.6
α5INB	365	0.091	0.92	7.9	0.998	-11.7	16	5.5
	385	0.250	0.74	14.5	0.993	-5.1	43	3.3

In **Tab. 18** sind alle Daten aufgeführt, die im Rahmen der Photolyse der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate gewonnen werden konnten. Auch hier zeigt sich, wie bereits bei allen übrigen Untersuchungen zur Quantenausbeute in Folge der gezielten Photolyse einer Verbindung bei zwei verschiedenen Wellenlängen, dass je nach Wellenlänge ein unterschiedlicher Wert für die Quantenausbeute anfällt und nicht etwa eine Wellenlängenunabhängigkeit dieser besteht.

Nachdem nun der Vergleich zwischen α -carboxylierter und uncarboxylierter Verbindung erfolgt ist, soll sich ein Vergleich der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate miteinander anschließen. Natürlich darf auch der Abgleich mit der Referenz **α NB** nicht fehlen.

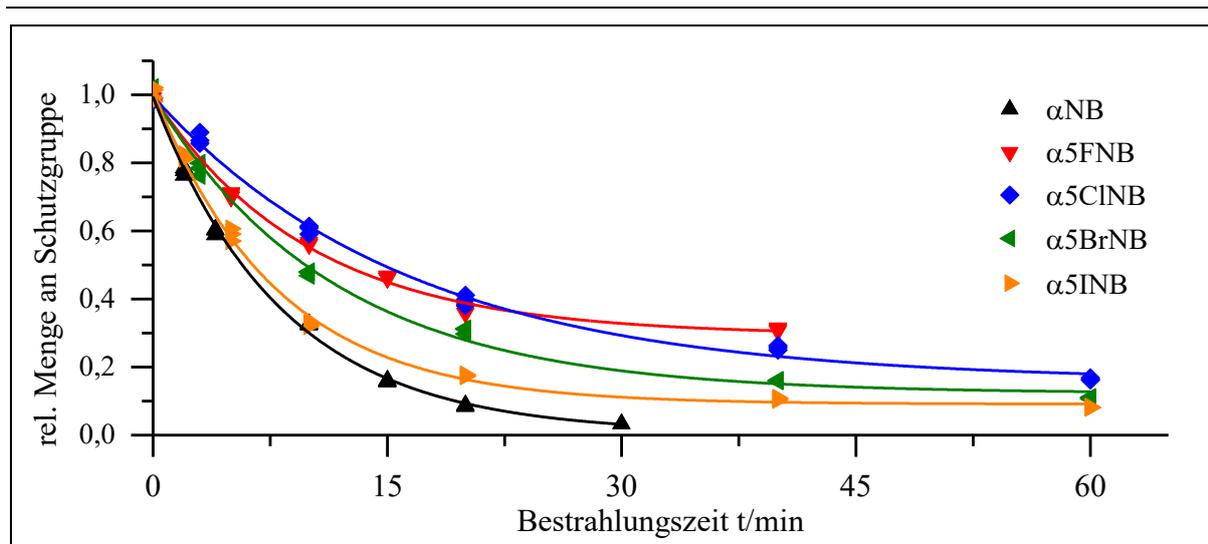


Abb. 99: Vergleichende Darstellung des photolytischen Abbaus der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten mit α NB bei 365 nm.

Alle α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate zerfallen bei Bestrahlung an der 365 nm LED langsamer als das Referenzmolekül α NB. Es zeigt sich, dass innerhalb dieser Gruppe das Chlor-Derivat den langsamsten Zerfall beschreibt und das Iod-Derivat den schnellsten.

	α 5ClNB	α 5FNB	α 5BrNB	α 5INB	α NB
$v(0)_{365}$ (%/min)	-5.1	-7.1	-7.5	-11.7	-12.0

Auch ohne α -Carboxy-Substituenten verfügt das Iod-Derivat über die größte Abbaugeschwindigkeit innerhalb der Gruppe der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate. Wohingegen in jener Gruppe dem α -unsubstituierte Fluor-Derivat jedoch die mit Abstand niedrigsten Abbaugeschwindigkeit innewohnt. Bei Betrachtung der graphischen Auswertung des photolytischen Abbaus der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate fällt auf, dass näherungsweise bei keiner der Verbindungen mit einem vollständigen Abbau zu rechnen ist und die auftretenden Grenzwerte je nach Wellenlänge nicht gleich ausfallen. Die Stagnation des Abbaus der jeweiligen Verbindung scheint mitunter bei relativ großen Menge an unphotolysierter Probe zu liegen. Bei der Quantenausbeute ergibt sich fast das gleiche Bild wie für die Abbaugeschwindigkeit. Auch hier konnte keines der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate an die Referenz α NB heranreichen. Erneut stellt das α NB innerhalb der Gruppe das Maximum und das Chlor-Derivat das Minimum dar. Die Reihenfolge der anderen Derivate hat sich umgekehrt.

	α 5ClNB	α 5BrNB	α 5FNB	α 5INB	α NB
Φ_{365} (%)	2.8	3.8	4.2	5.5	7.3

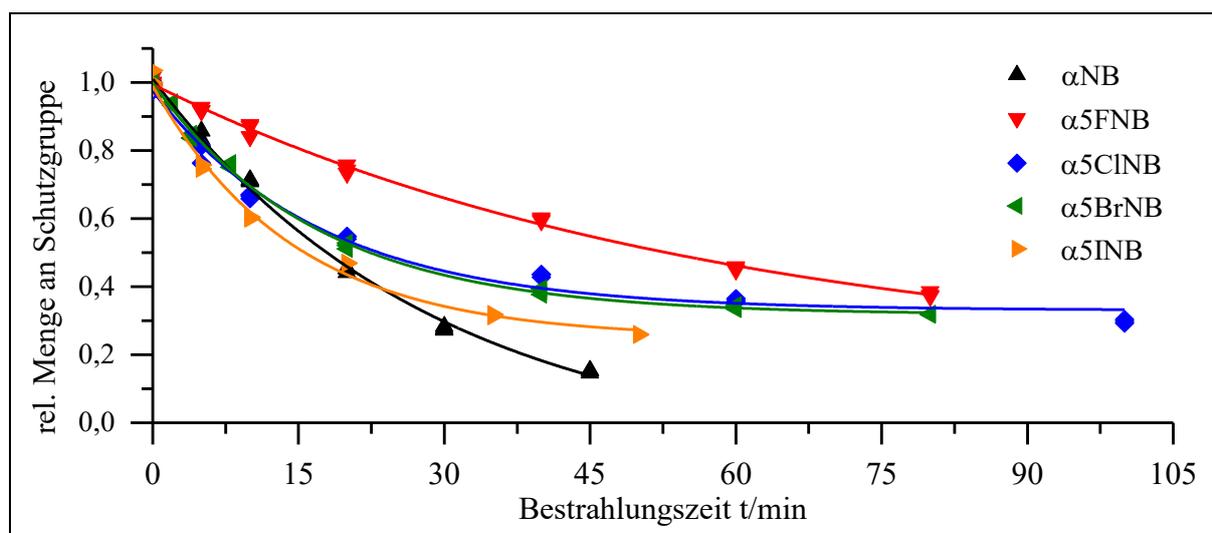


Abb. 100: Vergleichende Darstellung des photolytischen Abbaus der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten mit α NB bei 385 nm.

Anders als noch bei 365 nm unterscheidet sich das Abbauverhalten der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate untereinander stärker (**Abb. 100**). Bei genauerer Betrachtung unterscheidet sich besonders das Fluor-Derivat von den übrigen drei, so zerfällt es deutlich langsamer als die anderen. Die initiale Zerfallsgeschwindigkeit des Chlor- und Brom-Derivats ist nahezu identisch mit der der Referenz α NB. Auch über den weiteren zeitlichen Verlauf ist der Zerfall, den das Chlor- und das Brom-Derivat beschreiben, nahezu identisch. Mit 5.1 %/min zerfällt das Iod-Derivat innerhalb der Gruppe am schnellsten.

	α 5FNB	α 5ClNB	α NB	α 5BrNB	α 5INB
$v(0)_{385}$ (%/min)	-1.4	-3.7	-3.8	-4.0	-5.1

Im Fall des Chlor- und des Brom-Derivat wurde der Grenzwert ihrer Photolyse im Rahmen der Bestrahlungsdauer erreicht, was auch graphisch ersichtlich ist (**Abb. 100**). Er beträgt in beiden Fällen ca. 32 %. Im Falle des Iod-Derivats wird ebenfalls der photolytische Grenzwert erreicht und liegt bei ca. 25 %. Bei α NB ist ein Grenzwert im Rahmen des photolytischen Abbaus weder bei 365, noch bei 385 nm anzunehmen. Wichtig ist zudem erneut, dass der beobachtete Grenzwert für die α -carboxylierten Verbindungen bei 385 nm höher ist als bei 365 nm. Allgemein sind hierfür folgende Erklärungen denkbar. So kann das Absorptionsverhältnis zwischen Schutzgruppe und Abbauprodukt zugunsten der Abbauprodukte verschoben worden sein. Hierfür müssen die Photolyseprodukte einen hohen Absorptionskoeffizienten aufweisen. Begründet durch eine steigende Konzentration dieser und einer gleichzeitigen Abnahme der Konzentration

an Schutzgruppe, wird die Photolyse be- oder sogar verhindert. Einen solchen Effekt nennt man auch inneren Filter-Effekt. Eine weitere Erklärung kann sein, dass es zum Quenching der Photolyse durch die Abbauprodukte kommt. Durch die Carboxy-Funktionalität kann sich zwischen dem Photolyseprodukt und dem Abbauprodukt über Wasserstoffbrückenbindungen ein Komplex ausbilden. Diese lokale Nähe würde Quenching begünstigen, möglicherweise über die Ausbildung eines Exiplexes. Lässt man **α 5FNB** außen vor, so liegen die Quantenausbeute der übrigen α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate sehr nah beieinander, jedoch kann der Wert von **α NB** nicht erreicht werden. Anders als bei Untersuchung der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate liegt das Maximum der Quantenausbeute hier nicht mehr beim Iod-Derivat sondern bei **5CINB**.

	α5FNB	α5INB	α5BrNB	α5CINB	αNB
Φ_{385} (%)	1.7	3.3	3.6	3.8	4.9

3.3.5.6. Photolyseergebnisse der Kupplungsprodukte

Es schließt sich die photolytischen Untersuchungen der wohl interessantesten Verbindungen aus dem Portfolio dieser Arbeit an, nämlich jene welche via Suzuki- oder Sonogashira-Kupplung erhalten werden konnten. Zunächst soll das Abbauverhalten nach Bestrahlung mit Licht bei 365 nm (schwarze Kurve) und 385 nm (**rot Kurve**) miteinander verglichen werden. Abschließend erfolgt eine Gegenüberstellung der vier Verbindungen bei gleicher Wellenlänge inklusive Abgleich mit dem Standard-Referenzmolekül **NB**.

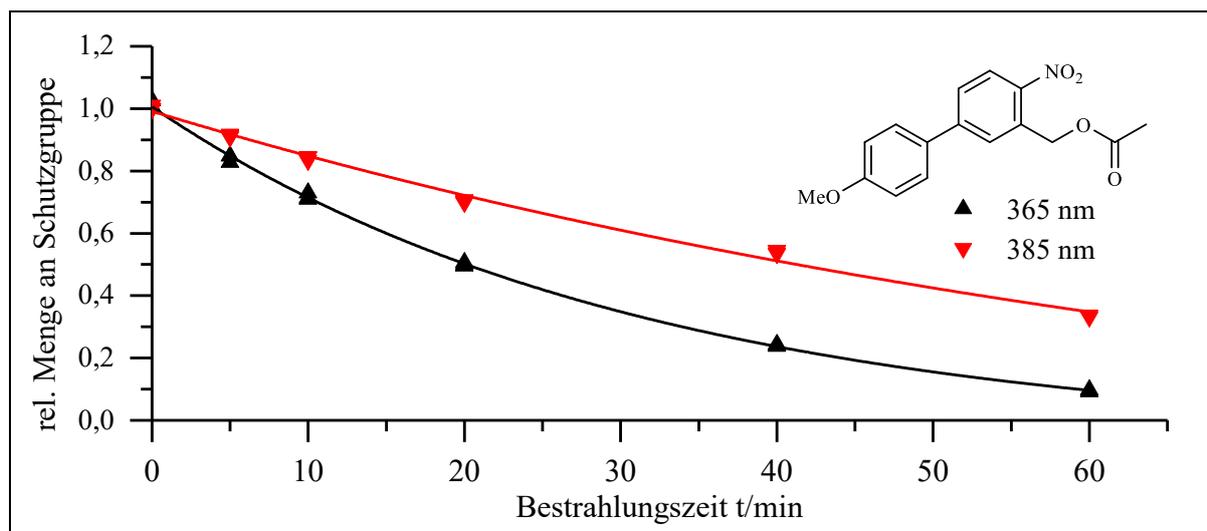


Abb. 101: Darstellung des photolytischen Abbaus von **5pMPNB** bei verschiedenen Wellenlängen.

Den Anfang macht die Analyse von **5pMPNB** (Abb. 101). Mit einer initialen Zerfallsgeschwindigkeit von 3.4 %/min bei 365 nm und 1.5 %/min bei 385 nm ist eine Verlangsamung des Abbaus gegenüber **NB** (365 nm: 7.9 %/min; 385 nm: 2.8 %/min) zu verzeichnen. So bricht die initiale Zerfallsgeschwindigkeit bei Anwesenheit eines *p*-Methoxyphenyl-Substituenten in Position 5 um ca. 57 % gegenüber der unsubstituierten Referenz **NB** bei 365 nm ein. Bei 385 nm beträgt der Rückgang ca. 45 %. Veranschaulicht verbleiben gemäß dem ermittelten Abbauverhalten nach 20 min Bestrahlungsdauer näherungsweise um die 50 % (365 nm) und 72 % (385 nm) Probe unphotolysiert. Da in beiden Fällen also bei 365 nm und 385 nm bei Totalabsorption gearbeitet wird und auch alle übrigen Parameter, die in die Berechnung der Quantenausbeute (Gl. XVI) einfließen bei beiden Wellenlängen identisch sind, führt der Sachverhalt der unterschiedlichen initialen Zerfallsgeschwindigkeit zu dem Umstand, dass die Quantenausbeute rein mathematisch bei den beiden betrachteten Wellenlängen für **5pMPNB** unterschiedlich sein sollten. So ergibt sich für die Quantenausbeute, die bei 365 nm bestimmt werden kann ein Wert von 1.6 % und bei 385 nm ein Wert von 0.7 %. Die Quantenausbeuten sind im Vergleich zu **NB** (365 nm: 5 %; 385 nm: 3.5 %) somit deutlich geringer.

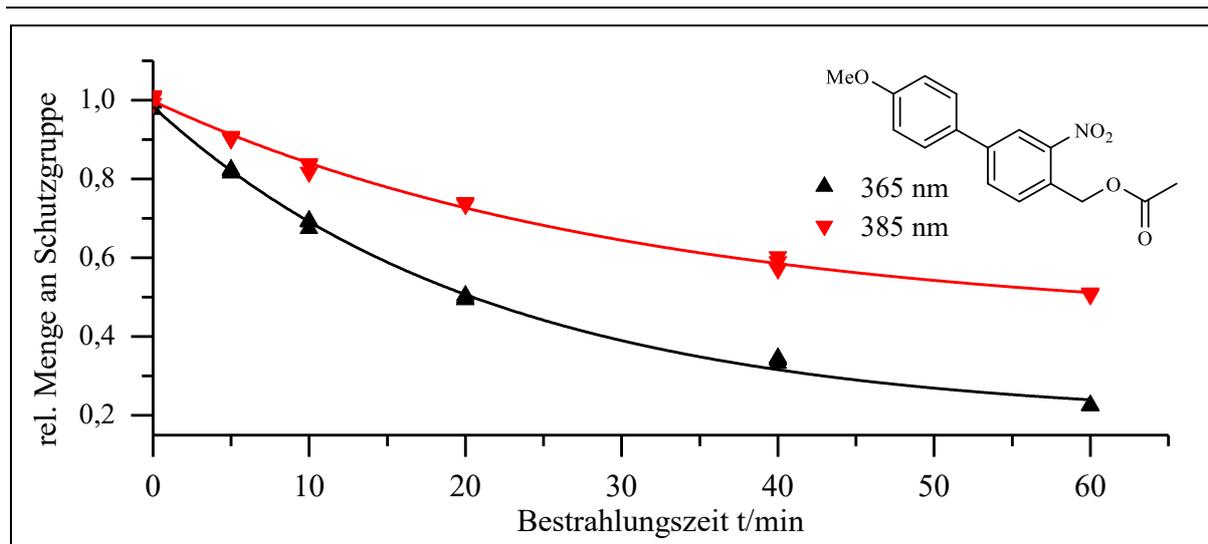


Abb. 102: Darstellung des photolytischen Abbaus von **4pMPNB** bei verschiedenen Wellenlängen.

Wird nun das Konstitutionsisomer **4pMPNB** zu **5pMPNB** betrachtet (**Abb. 102**), so fällt auf, dass ein geringfügig schnellerer Abbau bei beiden Wellenlängen als bei **5pMPNB** vorliegt. Die Abbaurate zu Beginn der Bestrahlung beträgt 3.6 %/min bei 365 nm und bei 385 nm 2.0 %/min. Dies entspricht bei 365 nm einem relativen Plus an 7 % und bei 385 nm an 28 % gegenüber **5pMPNB**. Nach 20 min Bestrahlung bei 365 nm liegen noch 51 % Probe unphotolysiert vor und bei 385 nm 72 %. Der Unterschied zu **5pMPNB** ist zu diesem Zeitpunkt nicht signifikant. Die Quantenausbeute der Photolyse konnte für **4pMPNB** auf 1.7 % (365 nm) und 0.9 % (385 nm) bestimmt werden. Die Unterschiede zwischen den beiden Suzuki-Derivaten ist teilweise nicht groß bzw. signifikant. Dies entspricht gegenüber **5pMPNB** einer positiven Änderung um 7 % (365 nm) bzw. 30 % (385 nm). Die 7 % Abweichung bezüglich der Quantenausbeute zwischen **4pMPNB** und **5pMPNB** liegt innerhalb der allgemeinen Abweichung mit der die Quantenausbeute behaftet ist mit ± 12 %. Dem Unterschied von 30 % kann darauf aufbauend also eine Signifikanz zugesprochen werden. Hiefür lässt sich als Ursache allgemein ins Feld führen, dass **5pMPNB** bei 385 nm Totalabsorption zeigt, wohingegen **4pMPNB** jedoch nur 89 % des einfallenden Lichts bei dieser Wellenlänge absorbiert.

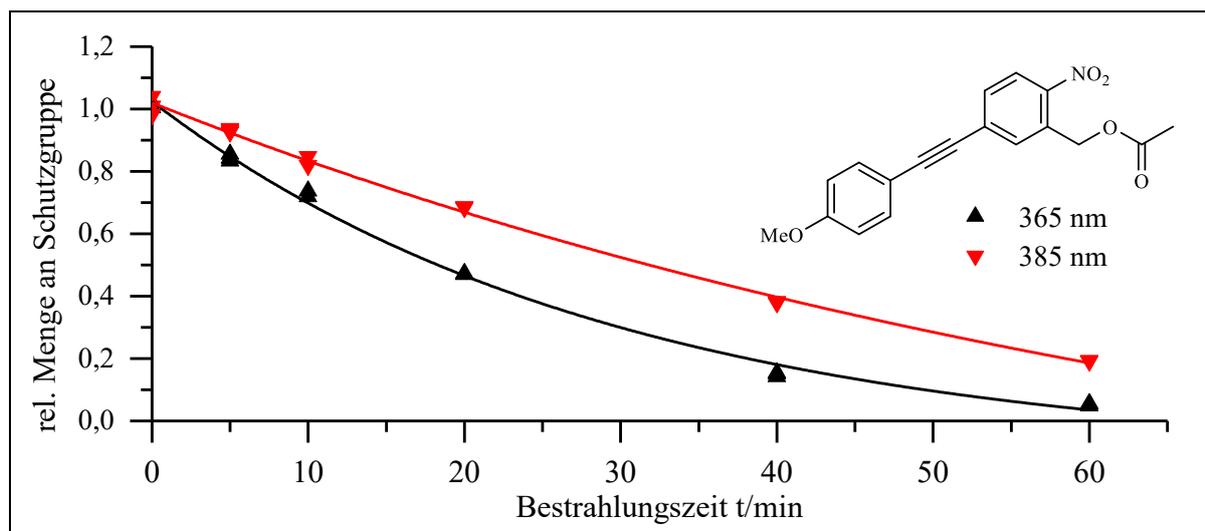


Abb. 103: Darstellung des photolytischen Abbaus von **5pMPENB** bei verschiedenen Wellenlängen.

Mit **5pMPENB** soll nun die erste der beiden Verbindungen untersucht werden, welche über eine Sonogashira-Kupplung erfolgreich dargestellt werden konnten (Abb. 103). Mit einem initialen Abbaurate von 3.8 %/min (365 nm) und 2.0 %/min (385 nm) liegen wir auch bei dieser Verbindung in einem Bereich, der schon bei den Suzuki-Kupplungsprodukten **5pMPNB** und **4pMPNB** gefunden werden konnte. Die ermittelte Abweichung zur Referenz **NB** liegen mit ca. 5 % (365 nm) und 30 % (385 nm) auch in diesem Bereich. Erst im weiteren Verlauf, den die Verbindung in ihrem Abbauverhalten beschreibt, zeigen sich Unterschiede zu **5pMPNB** und **4pMPNB**. So sind nach 20 min bei einer Bestrahlung bei 365 nm noch 47 % und bei 385 nm noch 67 % unphotolysiertes **5pMPENB** anzutreffen, was jeweils ca. 5 % weniger sind als bei den Suzuki-Kupplungsprodukten. Da in die Bestimmung der Quantenausbeute jedoch lediglich die initiale Abbaurate zur Geltung kommt, findet der weitere Verlauf des Abbauverhaltens der Verbindung keine Berücksichtigung. Das bedeutet, dass der Wert der Quantenausbeute von **5pMPENB** in Regionen von **5pMPNB** und **4pMPNB** liegt, da zudem **5pMPENB** sowohl bei 365 nm als auch bei 385 nm ebenfalls über Totalabsorption verfügt. Quantitativ gesprochen wurde Φ für **5pMPENB** auf 1.8 % (365 nm) bzw. 0.9 % (385 nm) bestimmt und entspricht in etwa den Werten der zwei zuvor in diesem Kapitel untersuchten Verbindungen. Gegenüber **NB** wurde so ein Rückgang der Quantenausbeute von 65 % bei 365 nm festgestellt. Bei 385 nm liegt diese negative Abweichung bei ca. 73 %.

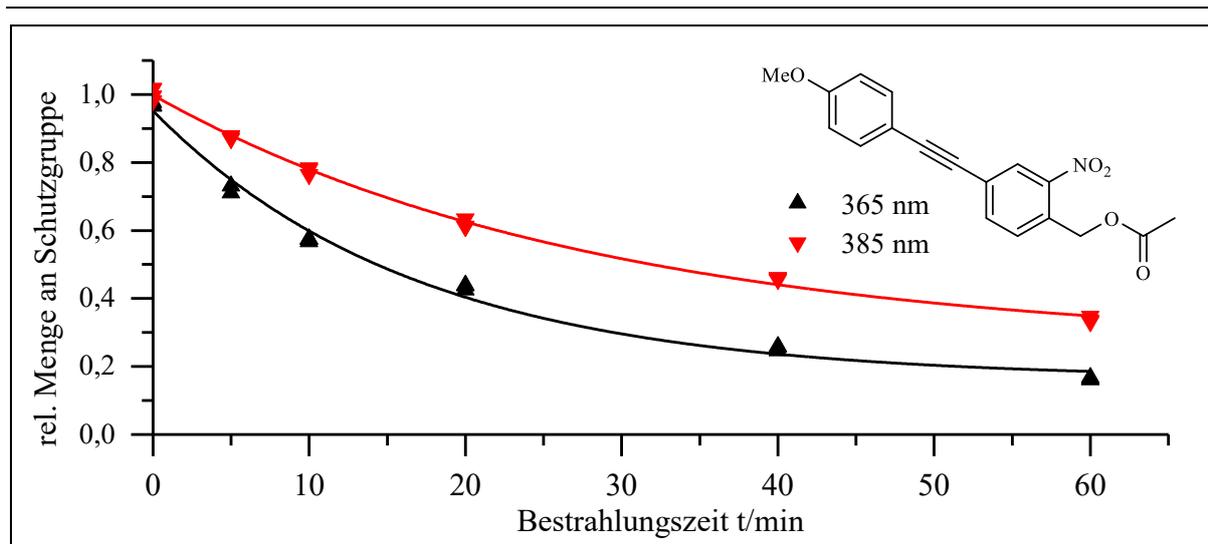


Abb. 104: Darstellung des photolytischen Abbaus von **4pMPENB** bei verschiedenen Wellenlängen.

Als letzte Verbindung in diesem Zusammenhang gilt es das photolytische Abbauverhalten von **4pMPENB** zu beleuchten (**Abb. 104**). So ist bei dieser Verbindung eine Steigerung des Zerfalls gegenüber ihrem Konstitutionsisomer **5pMPENB** zu beobachten. Dies zeigt sich in einer relativen Beschleunigung der initialen Zerfallsgeschwindigkeit um 22 % bei 365 nm und um 30 % bei 385 nm. Gegenüber der allgemeinen Referenz **NB** bedeutet es dennoch eine Verlangsamung des Abbaus um ca. 40 % bei 365 nm. Bei 385 nm liegt diese jedoch nur bei 6 %. Die Näherung des zeitlichen Verlaufs des Abbauverhaltens zeigt, dass nach 20 min ca. 40 % **4pMPENB** nach Bestrahlung bei 365 nm unphotolysiert vorliegen. Bei 385 nm sind es 63 %. **4pMPENB** zeigt wie die übrigen drei Kupplungsprodukte Totalabsorption bei 365 nm, jedoch nur eine relative Intensität des absorbierten Lichts von rund 94 % bei 385 nm. Bei **4pMPENB** sind es 89 %. So ergibt sich für **4pMPENB** bei 365 nm eine Quantenausbeute von 2.2 %. Dies entspricht einem Rückgang um rund 57 % im Vergleich zu **NB**. Für die Photolyse bei 385 nm ergibt sich für die Quantenausbeute von **4pMPENB** ein Wert von 1.3 %. Auch dies bedeutet einen Rückgang gegenüber der Referenz **NB**, hier um ca. 60 %. Es zeigt sich, dass obwohl die initiale Zerfallsgeschwindigkeit von **4pMPENB** und **NB** nahe beieinanderliegen, der deutlich größere Unterschied bezüglich der Quantenausbeute durch eine unterschiedlich starke Absorption zustande kommt. Gegenüber dem Konstitutionsisomer **5pMPENB** verfügt das hier betrachtete Molekül über eine relative Zunahme der Quantenausbeute um knapp 20 % bei 365 nm und 40 % bei 385 nm. So zeigt sich demnach, dass der Substituent, der via Sonogashira-Kupplung in Position 5 eingeführt worden ist im angeregten Zustand zu einer größeren Stabilität der ablaufenden photochemischen Reaktion beiträgt, als wenn die Kopplung in Position 4 geschieht.

3. Hauptteil

Tab. 19: Daten zum photolytischen Abbau der Kupplungsprodukte in ACN bei unterschiedlicher Wellenlänge.

	λ / nm	y_0	A1	t_1 / min	R^2	$v / \%/ \text{min}$ ($t = 0 \text{ min}$)	$f(20 \text{ min}) / \%$	$\phi / \%$
5pMPNB	365	-0.061	1.07	31.3	0.999	-3.4	50	1.6
	385	-0.23	1.22	80.1	0.994	-1.5	72	0.7
4pMPNB	365	0.19	0.79	21.8	0.997	-3.6	51	1.7
	385	0.43	0.57	30.7	0.996	-1.8	73	0.9
5pMPENB	365	-0.12	1.14	29.7	0.996	-3.8	47	1.8
	385	-0.55	1.56	78.8	0.997	-2.0	67	0.9
4pMPENB	365	0.16	0.79	16.8	0.991	-4.7	40	2.2
	385	0.26	0.74	28.5	0.996	-2.6	63	1.3

Die in der obigen Tabelle (**Tab. 19**) gelieferte Zusammenfassung aller Daten zum photolytischen Abbau der dargestellten Kupplungsprodukte zeigt noch einmal die Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen auf. Ruft man sich darüber hinaus die verwendeten Edukte zum Erhalt der betrachteten Kupplungsprodukte ins Gedächtnis, nämlich **4INB/4BrNB** und **5INB/5BrNB**, und wirft dann einen Blick auf die Daten dieser Verbindungen, die ihm Rahmen der gezielten Bestrahlung und der absorptionsspektroskopischen Messungen gewonnen werden konnten, dann zeigt sich, dass vergleichend in allen Fällen nach Kupplung eine Abnahme der relevanten Kenngrößen, wie $v(0)$ und Φ stattgefunden hat. Lediglich $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ ist gestiegen. In den nachfolgenden beiden Abbildungen ist zudem noch einmal graphisch veranschaulicht wie es um den Unterschied der einzelnen Kupplungsprodukte untereinander und in Relation zu **NB** bei den beiden untersuchten Wellenlängen bestellt ist.

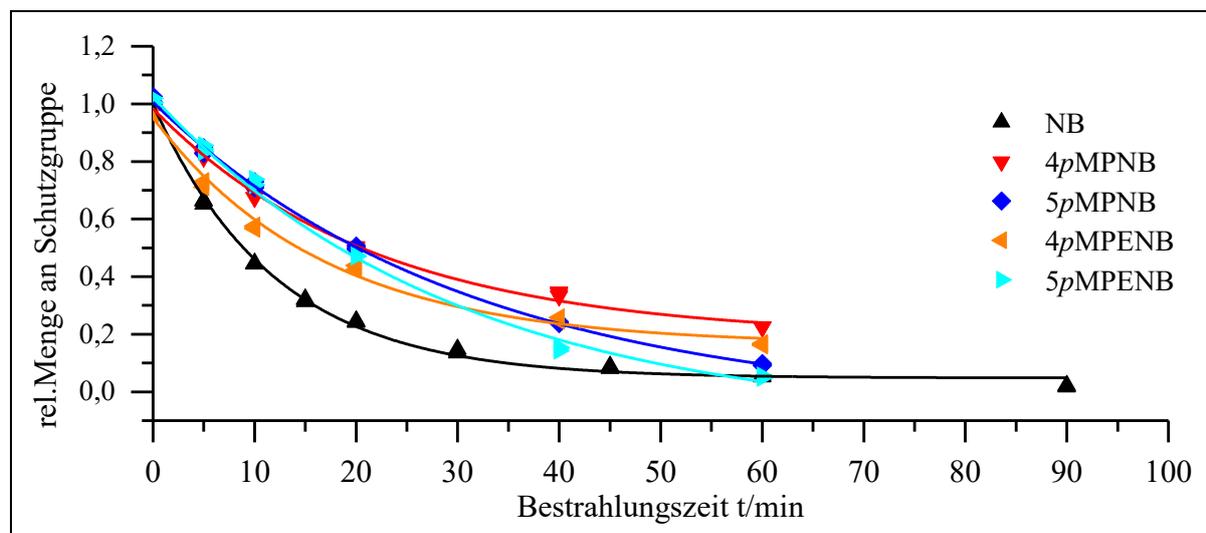


Abb. 105: Vergleichende Darstellung des photolytischen Abbaus der Kupplungsprodukte mit **NB** bei 365 nm.

Die größte Quantenausbeute bei 365 nm innerhalb dieser Gruppe liefert **4pMPENB** und die niedrigste **5pMPNB**. Dieses Bild lässt sich auf die initiale Zerfallsgeschwindigkeit übertragen. Jedoch konnte keine in diesem Kapitel untersuchte Verbindung an die entsprechenden Werte der Referenz **NB** heranreichen.

	5pMPNB	4pMPNB	5pMPENB	4pMPENB	NB
$v(0)_{365}$ (%/min)	-3.4	-3.6	-3.8	-4.7	-7.9
Φ_{365} (%)	1.6	1.7	1.8	2.2	5.0

In der Topologie ihres Abbauverhaltens ähneln sich **4pMPNB** und **4pMPENB** sowie **5pMPNB** und **5pMPENB** untereinander stark (**Abb. 105**). Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass beim photolytischen Abbau von **4pMPNB** und **4pMPENB** im Laufe der Photolyse mit einer Stagnation zu rechnen ist. Dieser Grenzwert beträgt ca. 19 % bei **4pMPNB** und rund 16 % bei **4pMPENB**. Ein solches Verhalten kann bei ihren Analoga, bei denen die Kopplung in Position 5 erfolgt ist, nicht ermittelt werden. Sowohl bei **5pMPNB** als auch bei **5pMPENB** kann mit der Zeit mit einem vollständigen photolytischen Abbau gerechnet werden.

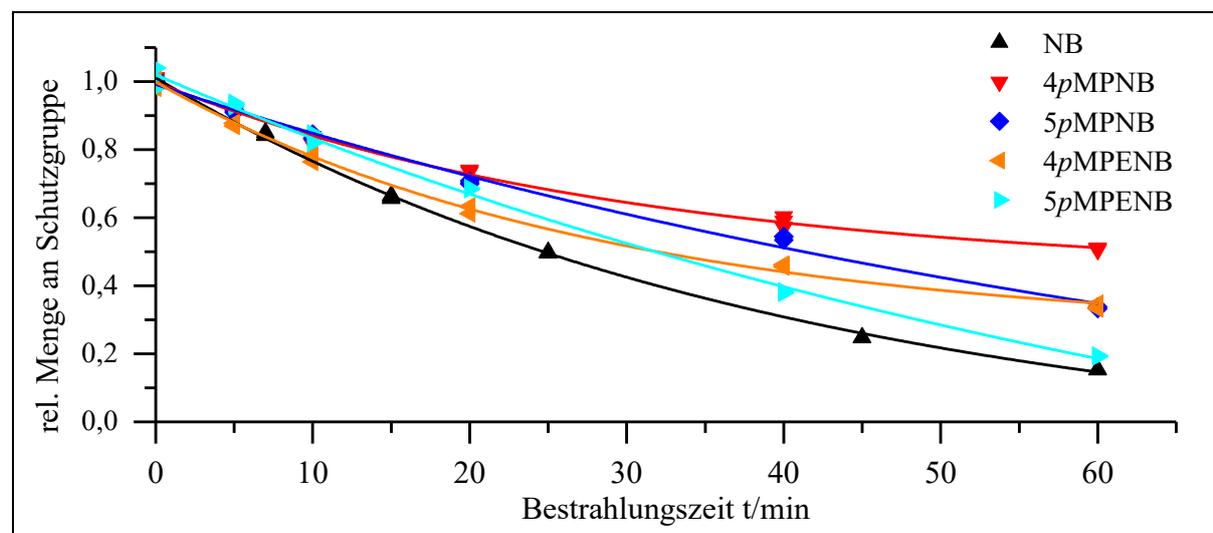


Abb. 106: Vergleichende Darstellung des photolytischen Abbaus der Kupplungsprodukte mit **NB** bei 385 nm.

Insgesamt zeigt sich bei 385 nm ein ähnliches Bild, was die Unterschiede innerhalb der betrachteten Gruppe angeht, wie schon bei 365 nm (**Abb. 106**). Minimum was initiale Zerfallsgeschwindigkeit und Quantenausbeute angeht stellt **5pMPNB** dar, das Maximum entfällt auf **4pMPENB**. Erneut konnte keines der Kopplungsprodukte in diesem Zusammenhang **NB** übertreffen.

3. Hauptteil

	5<i>p</i>MPNB	4<i>p</i>MPNB	5<i>p</i>MPENB	4<i>p</i>MPENB	NB
$v(0)_{385}$ (%/min)	-1.5	-2.0	-2.0	-2.6	-2.8
Φ_{385} (%)	0.7	0.9	0.9	1.3	3.5

Wie schon bei 365 nm zeigt sich auch hier trotz geringfügigen Unterschied im Substituenten eine Verwandtschaft des beobachteten Abbauverhaltens der Position 4 Kupplungsprodukte. Gleiches gilt für die Beziehung der Derivate mit Substituent in Position 5 zueinander. Eine Stagnation des Abbauverhaltens wie bei 365 nm kann anhand der mathematischen Datengrundlage auch bei 385 nm für **4*p*MPNB** und **4*p*MPENB** erneut aufgedeckt werden. Bei 385 nm fallen ihre photolytischen Grenzwerte jedoch deutlich größer aus. So wird für **4*p*MPNB** eine Stagnation bei ca. 43 % erwartet und für **4*p*MPENB** bei 26 %. Demgegenüber kann bei 385 nm, wie schon bei 365 nm, ein solches Verhalten bei **5*p*MPNB** und **5*p*MPENB** nicht gefunden werden

Als Fazit zu dieser nach wie vor sehr interessanten Gruppe innerhalb des 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppentyps lässt sich festhalten, dass durch Erweiterung des π -Systems in Position 4 und 5 eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums erreicht werden konnte, jedoch einhergehend mit einer gleichzeitigen Verminderung der Zerfallsgeschwindigkeit und Quantenausbeute bei 365 und 385 nm. Außerdem ist bei **4*p*MPNB** und **4*p*MPENB** anders als bei **5*p*MPNB** und **5*p*MPENB** weder bei 365 nm, noch bei 385 nm mit einem vollständigen Abbau zu rechnen. Eine unvollständige Photolyse kann mehrere Ursachen haben und wurde bereits im vorangehenden **Kapitel 3.3.5.5.2** erwähnt.

3.3.6. Bestrahlung in Gegenwart von Sensibilisatoren

Wie bereits beschrieben, sind auch Untersuchungen zur Eignung von Acridonen als mögliche Triplettsensibilisatoren im Rahmen der Photolyse der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe angestellt worden. Um die Beobachtungen und Ergebnisse über die Acridone besser einordnen und bewerten zu können, erfolgt auch eine vergleichende Analyse der entsprechenden Schwefel-Analoga, den Thioxanthonen. Über Thioxanthonen ist bereits bekannt, dass es durch ihren Einsatz möglich ist, eine gezielte Triplettsensibilisierung im Rahmen der Photolyse der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe herbeiführen zu können.^[37] Wichtiges Merkmal im Hinblick auf photochemische Aktivität ist sowohl bei Thioxanthonen, als auch bei Acridonen die Carbonyl-Gruppe. Für die

Carbonyl-Gruppe ist charakteristisch, dass ihre Bestrebung zu Photoreaktionen groß ist. Im betrachteten Fall von Thioxanthonen und Acridonen werden gesättigte, konjugierte Ketone betrachtet. Deren Anregungsenergie liegt typischerweise bei ca. 45-75 kcal/mol, was Energie im Wellenlängenbereich von ca. 310-330 nm entspricht.

Die Gesamtheit der Beobachtungen dieser Untersuchungen sowie deren Interpretation sind in diesem Kapitel zusammengefasst. Dabei wurde zunächst exemplarisch lediglich das allgemeine Referenzmolekül **NB** in Gegenwart der verschiedenen Sensibilisatoren bestrahlt. Ein Überblick über alle verwendeten Sensibilisatoren ist im Zielmolekülverzeichnis (**S. XVII**) oder in den entsprechenden absorptionspektroskopischen Untersuchungen in **Kapitel 3.3.4.8** zu finden.

Allgemein ist folgender Sachverhalt von großer Bedeutung und zwar, dass in Gegenwart der verschiedenen Sensibilisatoren, also sowohl der untersuchten Thioxanthane sowie Acridone, die relative Intensität des absorbierten Lichts der Bestrahlungslösung von rund 37 % auf nahezu 100 %, also Totalabsorption, ansteigt. Ferner sei zu erwähnen, dass die durchgeführten Untersuchungen bei 385 nm in ACN erfolgt sind und stets ein äquimolares Verhältnis von **NB** zu Sensibilisator eingestellt wurde ($c = 0.1 \text{ mol/l}$).

Da im vorliegenden Fall nicht wie bisher die Gesamtquantenausbeute nur von einer Komponente, der Schutzgruppe bzw. des *caged compounds*, bestimmt wird, sondern nun eine weitere Komponente, nämlich ein Triplett-Sensibilisator, ins Spiel kommt, ist es notwendig dies bei der Bestimmung der Gesamtquantenausbeute Φ_{Ges} zu berücksichtigen (s. **Gl. VI**). Die Gesamtquantenausbeute wird nun durch eine gewichtete Summe bestehende aus den einzelnen Quantenausbeuten, die auf das *caged Compound* Φ_{cC} und den Sensibilisator Φ_{Sens} entfallen, ermittelt (**Gl. XX**). Hilfreich zum besseren Verständnis ist, wenn hierzu noch einmal ein Blick auf **Abb. 10** und **Gl. II** bis **Gl. VI** geworfen wird. Im betrachteten Fall kommt die Quantenausbeute durch Sensibilisierung Φ_{Sens} folgendermaßen zustande:

$$\Phi_{\text{Sens}} = \Phi_{\text{Sens}}^{\text{ISC}} * \Phi^{\text{ET}} * \Phi_{\text{R}}^{\text{T}} \quad (\text{XVII})$$

$\Phi_{\text{Sens}}^{\text{ISC}}$: ISC-Quantenausbeute des Sensibilisators

Φ^{ET} : Quantenausbeute des Energietransfers vom Sensibilisator auf das *caged compound*

$\Phi_{\text{R}}^{\text{T}}$: Quantenausbeute des *caged compounds* für die Weiterreaktion aus dem Triplett-Zustand

Es ist möglich auf Basis ausreichender Informationen über die Gesamtquantenausbeute, die nach wie vor über **Gl. XVI** bestimmt werden kann und der Quantenausbeute aus der Einzelbe-

3. Hauptteil

strahlung von **NB**, den Anteil der Gesamtquantenausbeute zu ermitteln, der auf die Sensibilisierung entfällt. Außerdem ist es, zur Beurteilung des Vorhandenseins einer sensibilisierenden Wirkung durch entsprechende Verbindungen hilfreich, Kenntnis über die relative Intensität des absorbierten Lichts, welches in Mischung auf das *caged compound* (cC) entfällt, zu haben. Der nachfolgenden Formeln liegt zugrunde, dass in Mischung Totalabsorption herrscht.

$$I_{\text{Abs}}^{\text{rel;cC}} = \frac{\chi_{\text{cC}} \cdot \epsilon_{\text{cC}}}{\chi_{\text{cC}} \cdot \epsilon_{\text{Sens}} + \chi_{\text{Sens}} \cdot \epsilon_{\text{cC}}} \quad (\text{XVIII})$$

Da im vorliegenden Fall stets bei Bestrahlungsbeginn mit einem äquimolaren Verhältnis von *caged compound* zu Sensibilisator gearbeitet wird ($\chi_{\text{Sens}} = \chi_{\text{cC}} = 0.5$), vereinfacht sich die obige Formel.

$$I_{\text{Abs}}^{\text{rel;cC}} = \frac{\epsilon_{\text{cC}}}{\epsilon_{\text{Sens}} + \epsilon_{\text{cC}}} \quad (\text{XIX})$$

Diese Annahmen sorgen dafür, dass sich für die Gesamtquantenausbeute Φ_{Ges} folgendes ergibt:

$$\Phi_{\text{Ges}} = \frac{\epsilon_{\text{Sens}}}{\epsilon_{\text{Sens}} + \epsilon_{\text{cC}}} \Phi_{\text{Sens}} + \frac{\epsilon_{\text{cC}}}{\epsilon_{\text{Sens}} + \epsilon_{\text{cC}}} \Phi_{\text{cC}} \quad (\text{XX})$$

Durch umstellen dieser Gleichung ist es möglich den Anteil der Gesamtquantenausbeute zu ermitteln, der durch erfolgreiche Sensibilisierung bzw. Energietransfer entsteht.

$$\Phi_{\text{Sens}} = \Phi_{\text{Ges}} + \frac{\epsilon_{\text{cC}}}{\epsilon_{\text{Sens}}} (\Phi_{\text{Ges}} - \Phi_{\text{cC}}) \quad (\text{XXI})$$

Die sich daraus ergebende Anteile für die relative Intensität des abs. Licht, welche auf das *caged Compound* (cC), in diesem Fall **NB**, entfallen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 20: Übersicht über den rel. Anteil des absorbierten Lichts bei sensibilisierter Bestrahlung von **NB** in Gegenwart eines Sensibilisators.

NB +	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel;cC}} / \%$	NB +	$I_{\text{Abs}}^{\text{rel;cC}} / \%$
Tx	1.3	Ac	1.3
Tx2COOH	2.1	Ac2COOH	2.6
Tx4COOH	1.0	Ac4COOH	1.0
Tx2Br	1.1	Ac2Br	1.5

Es zeigt sich, dass bei den untersuchten Mischungen das meiste eingestrahlt Licht durch den Sensibilisator absorbiert wird. So absorbiert **NB** in Gegenwart von **Ac4COOH** noch einen Anteil von 2,6 % des eingestrahlt Lichts und stellt so das Maximum innerhalb dieser Betrachtungsweise dar. In **Ac4COOH** (bzw. **Tx4COOH**) fällt der relative Anteil des Lichts, der von **NB** absorbiert wird auf 1 %, was dem geringsten gefunden Wert entspricht. Allgemein sind diese Werte an späterer Stelle wichtig, um aufbauende eine gezielte Aussage darüber treffen zu können, ob von einem Energietransfer von Sensibilisator auf **NB** auszugehen ist.

Nun erfolgt die Darstellung und Diskussion der sensibilisierten Bestrahlung von **NB** mit Thioxanthonen veranschaulicht in der nachfolgenden Abbildung (**Abb. 107**).

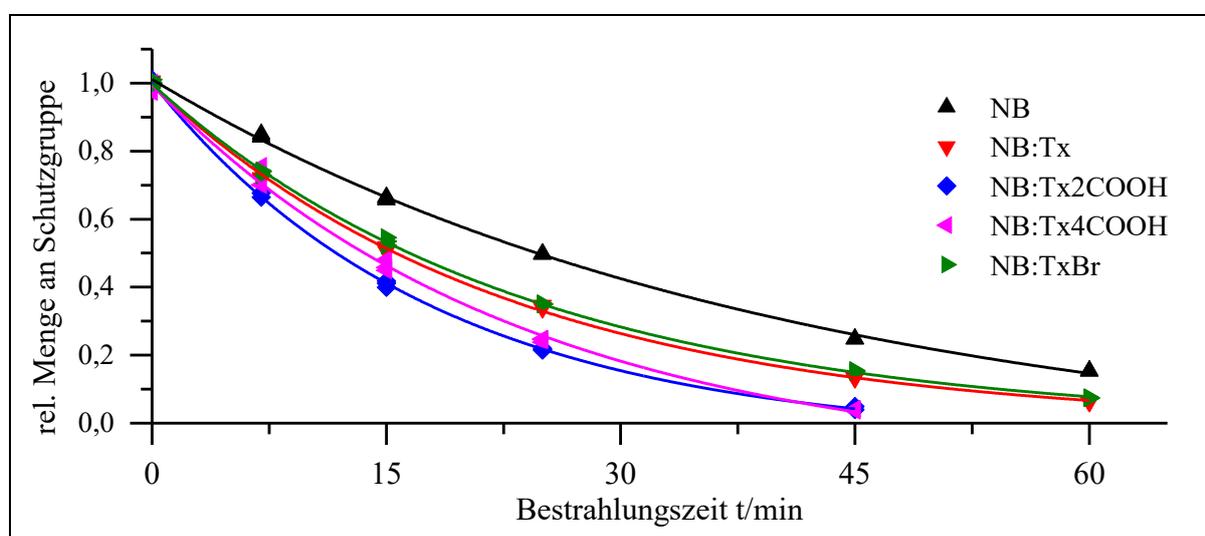


Abb. 107: Zusammengefasste Darstellung des photolytischen Abbaus von **NB** in Gegenwart verschiedener Thioxanthonen bei 385 nm.

Aus **Abb. 107** geht hervor, dass bei allen Untersuchungen zu **NB** in Gegenwart verschiedener Thioxanthon-Derivate eine Beschleunigung des photolytischen Abbaus beobachtet werden kann, welcher sich nur durch einen erfolgreichen Energietransfer erklärt lässt. Die entsprechenden Werte, die diese Beobachtung stützen, sind in **Tab. 21** aufgeführt. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Werte für die Einzelbestrahlung von **NB** erneut angegeben.

3. Hauptteil

Tab. 21: Daten zum photolytischen Abbau von **NB** in Gegenwart verschiedener Thioxanthere in ACN bei 385 nm.

NB +	y₀	A1	t₁ / min	R²	v / %/min (t = 0 min)	f(20 min) / %	Φ_{Ges} (Φ_{Sens}) / %
/	-0.11	1.12	40.4	1	-2.8	57	3.5
Tx	-0.006	1.00	22.8	0.999	-4.4	41	2.1 (2.03)
Tx2COOH	-0.045	1.05	18.1	1	-5.8	30	2.70 (2.68)
Tx4COOH	-0.14	1.13	23.6	0.997	-4.8	35	2.23 (2.22)
Tx2Br	-0.005	1.00	24.0	1	-4.2	43	1.95 (1.93)

So beträgt die initiale Zerfallsgeschwindigkeit in Gegenwart von **Tx2COOH** 5.8 %/min, bei **Tx4COOH** 4.8 %/min, bei **Tx** 4.4 %/min und in Gegenwart von **Tx2Br** 4.2 %/min. Relativ gesprochen bedeuten diese Werte eine Steigerung im Vergleich zur Einzelbestrahlung von **NB** bei 385 nm in ACN von ca. 50 % mit **Tx2Br** bis zu 110 % mit **Tx2COOH**.

Vergleicht man nun die Gesamtquantenausbeute der verschiedene Bestrahlungsreihen miteinander fällt sofort auf, dass diese im Vergleich zur Einzelbestrahlung von **NB** (3.5 %), welche ohne Sensibilisator erfolgte, gesunken ist. Die größte Gesamtquantenausbeute der sensibilisierten Bestrahlungen in Gegenwart von Thioxanthonen wird für **Tx2COOH** mit 2.7 % erreicht und die niedrigste für **Tx2Br** mit 2 %. Wird ein referenzierender Vergleich dieser Werte auf $\Phi(\text{NB})$ vorgenommen, so ergibt sich folgendes Bild und zwar hat in Gegenwart äquimolarer Mengen ($c = 3\text{mM}$) **Tx2COOH** ein relativer Rückgang der Gesamtquantenausbeute um ca. 25 % stattgefunden, bei **Tx4COOH** um ca. 35 %, um ca. 40 % in Gegenwart von **Tx** und um rund 45 % bei **Tx2Br**.

Aus der Gesamtquantenausbeute kann anhand von **Gl. XXI** nun der Anteil an der Gesamtquantenausbeute bestimmt werden, welcher nur durch Sensibilisierung zustande kommt, nämlich Φ_{Sens} . Diese Werte sind zusammen mit der Gesamtquantenausbeute in **Tab. 21** zu finden. Hierbei ist zu erkennen, dass sich die Gesamtquantenausbeute im betrachteten Zusammenhang in ihrer Höhe nahezu vollständig aus der Quantenausbeute durch Sensibilisierung besteht - min. 99 % bei allen untersuchten Thioxanthonen -, lediglich ein kleiner, kaum existenter Bruchteil entfällt auf den ursprünglichen unsensibilisierten Photolyseweg. Also kann bereits auf Basis dieser Datenlage die Aussage getroffen werden, dass zwar ein Energietransfer vom Thioxanthon-Derivat auf **NB** stattfindet, dieser bei den gewählten äußeren Parametern wie Lösemittel und Mischungsverhältnis nicht als übermäßig effizient angesehen werden kann. An späterer

Stelle folgt zudem noch eine Beurteilung der Sensibilisierungseffizienz auf Basis der Aufschlüsselung der Abbaugeschwindigkeit. Dies erfolgt dann direkt vergleichend für die Acridone und Thioxanthone.

Es schließt sich die Darstellung und Diskussion der sensibilisierten Bestrahlung von **NB** in Gegenwart der entsprechenden Acridone an (**Abb. 108**).

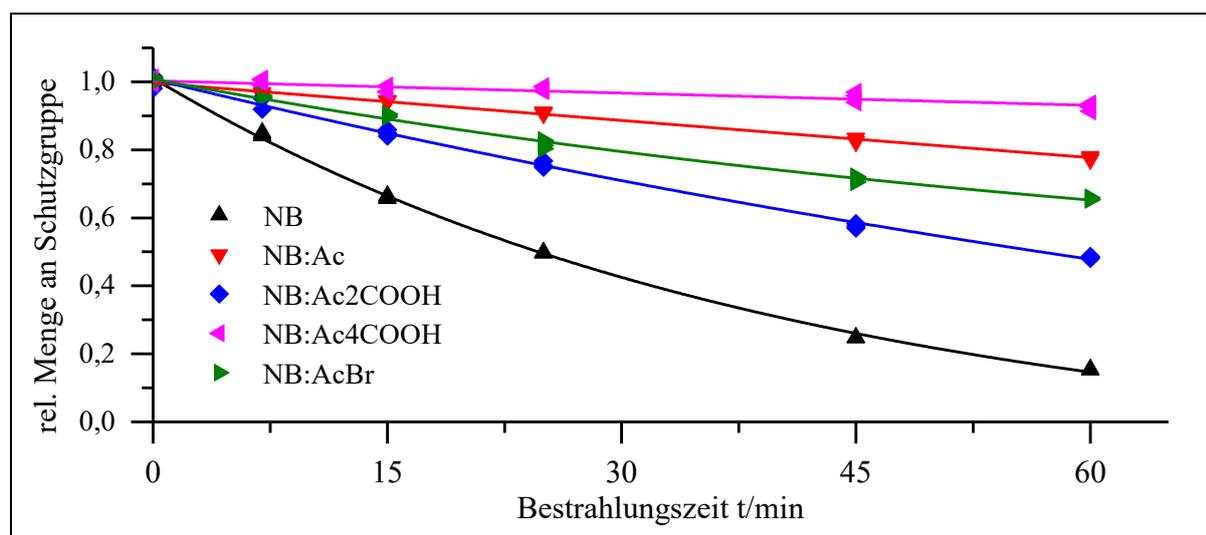


Abb. 108: Zusammengefasste Darstellung des photolytischen Abbaus von **NB** in Gegenwart verschiedener Acridone bei 385 nm.

Bei der Analyse des Abbauverhaltens von **NB** in Gegenwart der verschiedenen Acridon-Derivaten zeigt sich ein gänzlich anderes Bild als für die Thioxanthone. In allen Fällen konnte ein erheblicher Einbruch in der Abbaugeschwindigkeit (**Abb. 108**) beobachtet werden. Dies widerspricht zunächst der allgemeinen Erwartung, dass es zu einer Steigerung der Effizienz der ablaufenden Photolyse und damit der Photolysegeschwindigkeit durch Anwesenheit eines Triplett-Sensibilisators kommt. Um jedoch eine fundierte Aussage über die tatsächliche Existenz einer sensibilisierenden Eigenschaft der untersuchten Acridone auf die Photolyse von **NB** treffen zu können, ist es unter anderem notwendig die gemessene Photolysegeschwindigkeit genauer aufzuschlüsseln. Dies geschieht an späterer Stelle in diesem Kapitel vergleichend mit den Thioxanthon-Analoga. Graphisch veranschaulicht ist der Befund des erheblichen Einbruchs der Abbaugeschwindigkeit in Anwesenheit der verschiedenen Acridone in **Abb. 108**. Alle entsprechenden Daten hierzu sind in der nachfolgenden Tabelle gelistet (**Tab. 22**).

3. Hauptteil

Tab. 22: Daten zum photolytischen Abbau von **NB** in Gegenwart verschiedener Acridone in ACN bei 385 nm.

NB +	y_0	A1	t_1 / min	R^2	$v / \%/ \text{min}$ ($t = 0 \text{ min}$)	f(20 min) / %	$\Phi_{\text{Ges}}(\Phi_{\text{Sens}}) / \%$
/	-0.11	-1.12	40.376	0.999	-2.8	57	3.5
Ac	-8.42	9.41	2537.77	0.996	-0.37	92	1.73 (1.30)
Ac2COOH	-0.32	1.32	117.51	0.995	-1.1	80	0.53 (0.45)
Ac4COOH	-11.72	12.72	10534.16	0.84	-0.12	98	0.05 (0.02)
Ac2Br	0.36	0.64	74.61	0.993	-0.86	86	0.40 (0.36)

Der langsamste Abbau wurde in Anwesenheit von **Ac4COOH** beobachtet. Hier sank die initiale Zerfallsgeschwindigkeit auf gerade einmal 0.12 %/min ab. In Gegenwart von **Ac** konnte mit einer initialen Zerfallsgeschwindigkeit von 1.1 %/min der höchste Wert innerhalb dieser Gruppe beobachtet werden. Insgesamt sank die initiale Zerfallsgeschwindigkeit gegenüber der Bestrahlung von **NB** ohne Anwesenheit eines der Acridone relativ gesehen um rund 60 - 70 % für **Ac2COOH** und **Ac2Br** und 87 % bzw. sogar 96 % für **Ac** und **Ac4COOH**.

Für das weitere Abbauverhalten von **NB** in Gegenwart der verschiedenen Acridone zeigt sich, dass nach 20 min Bestrahlung in jedem Fall noch mindestens 80 % unphotolysierte Schutzgruppe vorliegen. Ohne vermeintlichen Triplett-Sensibilisator lag dieser Wert bei knapp 57 %. Es kann demnach vermutet werden, dass wenn die Acridone in der vorliegenden Konstellation über die Eigenschaft der Triplett-Sensibilisierung der Photolyse von **NB** bzw. mutmaßlich der 2-Nitrobenyl-Schutzgruppe verfügen, dies im Allgemeinen nicht effizient verläuft. Ein dementsprechender Energietransfer vom Acridon-Derivat auf **NB** liefere also nur sehr sporadisch ab, wodurch die Acridone eher als Innerer Filter, denn als Triplett-Sensibilisator in Erscheinung treten würden.

Dies soll anhand einer Betrachtung der Gesamtquantenausbeuten validiert werden. Auch hier ist bei jeder Untersuchung in der eine Bestrahlung von **NB** in Anwesenheit von Acridonen stattgefunden hat, ein starker Rückgang zu verzeichnen. So konnte ein relativer Einbruch auf ca. 50 % (**Ac**), 15 % (**Ac2COOH**), 11 % (**Ac2Br**) und 1.4 % (**Ac4COOH**) des Wertes, der bei der Einzelbestrahlung verzeichnet werden konnte, aufgedeckt werden.

Wie schon für die Thioxanone ist es auch für die Acridone hilfreich sich den Anteil der Gesamtquantenausbeute anzuschauen, der nur auf Sensibilisierung beruht. Es fällt auf, dass in diesem Fall der Unterschied zwischen Φ_{Ges} und Φ_{cC} etwas größer ausfällt, als es bei den Thioxanonen der Fall ist. Alle relevanten Werte sind in **Tab. 22** zu finden. Dennoch entfällt in fast allen Fällen der Großteil der Gesamtquantenausbeute auf den Anteil durch Sensibilisierung. Bei **Ac** sind es 75 %, bei **Ac2COOH** 85 %, bei **Ac4COOH** 33 % und bei **Ac2Br** 90 % den der Anteil durch Sensibilisierung an der Gesamtquantenausbeute ausmacht. Es zeigt sich auf Basis dieser Werte, dass obwohl die starke gefallene Abbaugeschwindigkeit zunächst eine Sensibilisierung durch Acridone in Frage stellt, durchaus eine Energieübertragung vom Acridon-Derivat auf **NB** die Rede sein kann, jedoch ist der Energietransfer bei den gewählten äußeren Parametern wie Lösemittel und Mischungsverhältnis ($c(\text{Sens}) = c(\text{cC}) = 3 \text{ mM}$) als recht bis hauptsächlich ineffizient anzusehen.

Auf Basis der relativen anteiligen Intensität des absorbierten Licht ist es möglich zu bestimmen, welcher Teil der initialen Abbaugeschwindigkeit allein in der Absorption von **NB** begründet liegt. Dazu ist es notwendig die bereits ermittelte initiale Abbaurate mit der relativen anteiligen Intensität des absorbierten Lichts, welches in Mischung auf **NB** entfällt, zu multiplizieren. Es besteht nun die Annahme, dass jedweder zusätzliche Abbau der nun nicht durch die Absorption von **NB** allein begründet werden kann, in einem Energietransferprozess begründet liegt. Rechnerisch ist es möglich, die relative Änderung der Abbaugeschwindigkeit durch Sensibilisierung als Maß für die Effizienz der Sensibilisierung zu generieren. **NB** wird dabei anteilig herausgerechnet. Alle entsprechenden Werte sind in der nachfolgenden Tabelle zu finden.

Tab. 23: Relative Änderung der Abbaugeschwindigkeit durch Sensibilisierung als Maß für die Sensibilisierungseffizienz.

NB +	v_{Ges} / (%/min) (t = 0 min)	v_{NB} / (%/min) (t = 0 min)	rel. Änderung d. Abbaugeschwindigkeit durch Sensibilisierung / % (°)
Tx	-4.4	$5.49 \cdot 10^{-4}$	55 (58)
Ac	-0.37	$4.82 \cdot 10^{-5}$	-87 (87)
Tx2COOH	-5.8	$1.19 \cdot 10^{-3}$	100 (109)
Ac2COOH	-1.1	$2.91 \cdot 10^{-4}$	-61 (60)
Tx4COOH	-4.8	$4.92 \cdot 10^{-4}$	69 (73)
Ac4COOH	-0.12	$1.16 \cdot 10^{-5}$	-96 (96)
TxBr	-4.2	$4.75 \cdot 10^{-4}$	47 (51)
AcBr	-0.86	$1.25 \cdot 10^{-4}$	-70 (69)

3. Hauptteil

*rel. Änderung der Abbaugeschwindigkeit bestimmt durch $v(\text{NB+Sens})/v(\text{NB}_{\text{Einzel}})$

Wichtig bei der nachfolgenden Interpretation ist es, sich vor Augen zu führen, was diese Menge an Informationen über die Bestrahlungen von **NB** in Gegenwart der verschiedenen Sensibilisatoren für das Gesamtbild zu bedeuten hat. So bedeutet eine relative Änderung der Abbaugeschwindigkeit durch Sensibilisierung von unter 0 % keinesfalls, dass keine Energieübertragung stattgefunden hat. Es kann davon gesprochen werden, dass kein Energietransfer stattgefunden hat, wenn die Gesamtheit der Abbaugeschwindigkeit gleich der anteiligen initialen Abbaugeschwindigkeit ist, welche allein in der Absorption von **NB** begründet liegt. Dies würde gemäß der vorliegenden Klassifizierung für die relative Änderung der Abbaugeschwindigkeit durch Sensibilisierung einen Wert von -100 % bedeuten. So würde man wohl wie eingangs bereits erwähnt zunächst vermuten, da es in Gegenwart der verschiedenen Acridone zu einem mitunter recht massiven Einbruch der Abbaugeschwindigkeit gekommen ist, dass kein Energietransfer und somit auch keine Sensibilisierung stattgefunden haben kann. Dem konnte bereits bei Betrachtung der Quantenausbeute widersprochen werden und dem muss auch bei genauerer Betrachtung der Aufschlüsselung der Abbaugeschwindigkeit widersprochen werden. Sowohl den Thioxanthonen, also auch den Acridonen kann eine sensibilisierende Wirkung auf **NB** zugesprochen werden. Aber ist klar festzustellen, dass die Sensibilisierung durch die Acridone deutlich ineffizienter abläuft, als es bei den Thioxanthon-Analoga der Fall ist. Einzig zu **Ac4COOH** ist eine genäherte Aussage über ein Ausbleiben eines Energietransfers von Sensibilisator auf **NB** möglich. Ursächlich für diesen Unterschied in der Sensibilisierungseffizienz liegt höchstwahrscheinlich in einer unterschiedlichen Nähe zwischen den am Energietransfer beteiligten elektronischen Zuständen. Die energetische Nähe scheint bei **NB** und den untersuchten Thioxanthonen bedeutend günstiger zu sein, als bei **NB** und den entsprechenden Acridonen. An dieser Stelle würden quantenchemische Berechnung zur Aufklärung der energetischen Lage der in diesem Rahmen wichtigen beteiligten elektronischen Zustände hilfreich sein und könnten die aufgestellte Hypothese über die Ursache für die unterschiedliche Sensibilisierungseffektivität stützen. Aus zeitlichen und aufwandstechnischen Gründen war dies jedoch nicht mehr Bestandteil der angestellten Untersuchungen. Als Fazit bezüglich der Eignung von Acridonen als Sensibilisatoren im Zusammenhang mit der Photolyse der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe sollte festgehalten werden, dass zwar eine sensibilisierende Wirkung vorliegt, diese aber vergleichsweise gering ausfällt besonders, wenn man dies mit dem potenten Sensibilisierungsvermögen entsprechender Thioxanthonen vergleicht.

3.3.7. Eignung zur chromatischen Orthogonalität

Zur chromatischen Orthogonalität wurde im Zuge der vorliegenden Arbeit keine eigenen Messungen unternommen. Es soll lediglich eine Einschätzung erfolgen, ob es als lohnenswert zu beurteilen ist, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und photolytisch untersuchten 2-Nitrobenzyl-Derivate im Bereich der chromatischen Orthogonalität zu untersuchen. Dabei wird gemäß *C. Bochet*^[55] von einem selektiven Abbau gesprochen, wenn die maximale Differenz an relativer Menge der verschiedenen Schutzgruppen, die es gilt selektiv zueinander abzuspalten, zu einem beliebigen Zeitpunkt nach Beginn der Bestrahlung mindestens 50 % beträgt. Zumeist wurde bei Untersuchungen bezüglich chromatischer Orthogonalität im Bereich der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe in dieser Arbeitsgruppe stets der selektive Abbau eines bathochrom absorbierenderen Derivats gegenüber **NB** verfolgt. Von sehr vielversprechenden Ergebnissen berichtet *P. Siegfeld*^[32] in seiner Arbeit. Generell gilt es bei Arbeiten auf diesem Gebiet zu beachten, dass bei der vorherrschenden Photolyseprozess im allgemeinen Konzentrations-, Lösemittel- sowie Wellenlängenabhängigkeit herrscht.^[15, 32, 37] Die Eignung bzw. das Ergebnis bezüglich der chromatischen Orthogonalität hängt demnach von vielen Faktoren ab und kann so auch in gewissem Maße gesteuert werden. So bestehen mehrere Möglichkeiten Untersuchungen auf diesem Gebiet aufzubauen. Untersuchungen wurden bisher meist auf die Weise durchgeführt, dass bei einem äquimolaren Verhältnis der beiden Schutzgruppen in Lösung zueinander gearbeitet wird. Die beiden Komponenten liegen unabhängig voneinander vor, sie sind nicht an das gleiche Molekül gebunden. Denkbar mit Blick auf späteren Anwendungsbezug ist jedoch auch, dass die beiden Schutzgruppen kovalent an das selbe Molekül gebunden sind und damit rein formal nicht unabhängig voneinander vorliegen würden. Es soll sich zunächst jedoch nur auf einen gezielten selektiven Abbau, ohne möglichen Einfluss anderer Effekte, die bei Bindung an das gleiche Molekül auftreten könnten, konzentriert werden. Doch wie soll nun geurteilt werden, ob eines der Moleküle aus dem Portfolio dieser Arbeit sich für solche Untersuchungen eignet. Dazu sollte man sich nochmal vor Augen führen, wie ein selektiver Abbau zustande kommt (**Abb. 4 & Abb. 6**). So ist ein wichtiges Merkmal zur Prognose über den selektiven Abbau einer photolabilen Verbindung gegenüber einer anderen sein Absorptionsverhalten und die Quantenausbeute. Verfügt eine photolabile Schutzgruppe über eine gute Absorption in einem Spektralbereich, wo dies für die eine andere Schutzgruppe nicht der Fall ist, ist es sinnvoll für einen selektiven Abbau genau in diesem Bereich zu arbeiten. So sollte sich dies bei einem gezielten selektiven Abbau gegenüber **NB** darin widerspiegeln, dass die Verbindung über eine Absorptionsverhalten verfügt, welches im bathochromen Bereich im Vergleich zu **NB** größer

3. Hauptteil

ist. Voraussetzungen bzw. Grundlage für alle angestrebten Vergleiche und Prognose ist, dass es zu keinem Energietransfer der beiden Komponenten untereinander kommt. Als erster Bewertungsparameter bietet sich an dieser Stelle der Absorptionskoeffizient ϵ an. Besagter Parameter soll zunächst für die beiden Bestrahlungswellenlängen 365 nm und 385 nm betrachtet werden. Eine Liste aller im Laufe der absorptionspektroskopischen Messungen generierten Absorptionskoeffizienten in ACN sind in **Tab. 24** noch einmal übersichtlich zusammengefasst. Je größer der Unterschied der Absorptionskoeffizienten eines gewünschten Paares zueinander ist, desto wahrscheinlicher ist in erster Näherung ein selektiver Abbau der Komponente mit dem größeren Absorptionskoeffizienten.

Aufbauend gilt es auch die Quantenausbeute in die Bewertung hinsichtlich der Eignung verschiedener Schutzgruppenpaar im Bezug auf chromatische Orthogonalität zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck wird das Produkt aus Quantenausbeute Φ und Absorptionskoeffizienten ϵ der beteiligten Schutzgruppen betrachtet. Hier sei noch einmal erwähnt, dass im Rahmen dieser Arbeit eine Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute beobachtet werden konnte. Eine Liste aller im Laufe der photolytischen Messungen generierten Quantenausbeuten in ACN sind in **Tab. 24** noch einmal übersichtlich zusammengefasst. So gilt je größer das Produkt aus Absorptionskoeffizient und der Quantenausbeute einer Schutzgruppe gegenüber einer anderen ist, desto bevorzugter wird sie abgebaut.

Tab. 24: Übersicht über ϵ und Φ bei 365 nm & 385 nm in ACN und deren Verhältnis zu NB.

	ϵ_{365} / (l/(mol*cm))	ϵ_{365} / ϵ_{365} (NB)	Φ_{365} / %	$\epsilon_{365} \Phi_{365}$ / $\epsilon_{365} \Phi_{365}$ (NB)	ϵ_{385} / (l/(mol*cm))	ϵ_{385} / ϵ_{385} (NB)	Φ_{385} / %	$\epsilon_{365} \Phi_{365}$ / $\epsilon_{365} \Phi_{365}$ (NB)
NB	191	1	5	1	64	1	3.5	1
αNB	169	0.88	7.3	1.3	40	0.63	4.9	0.9
DMNB	5665	29.7	1.2	7.3	2177	34.0	0.4	4.1
αDMNB	4002	21.0	26.9	112.7	1702	26.6	14.9	113.2
MBNB	5066	26.5	1.7	8.9	1977	30.9	0.6	5.0
αMBNB	3674	19.2	16.4	63.1	1664	26.0	8.4	62.4
4FNB	188	0.98	6.8	1.3	64	1.00	7.6	2.2
5FNB	281	1.47	2.1	0.6	81	1.27	2.3	0.8
α5FNB	174	0.91	4.2	0.8	43	0.67	1.7	0.3
4CINB	182	0.95	5.9	1.1	64	1.00	6.8	1.9
5CINB	352	1.84	4.1	1.5	129	2.02	2.9	1.7

α5CINB	279	1.46	2.8	0.8	91	1.42	3.8	1.5
4BrNB	212	1.11	4.4	1.0	69	1.08	5.1	1.6
5BrNB	420	2.20	3.6	1.6	191	2.98	2.1	1.8
α5BrNB	299	1.57	3.8	1.2	80	1.25	3.6	1.3
4INB	231	1.21	4.4	1.1	86	1.34	3.8	1.5
5INB	587	3.07	5.4	3.3	250	3.91	3.7	4.1
α5INB	545	2.85	5.5	3.1	159	2.48	3.3	2.3
4pMPNB	958	5.02	1.7	1.7	329	5.14	1.0	1.5
5pMPNB	9724	51.0	1.6	16.3	4012	62.7	0.7	12.5
4pMPENB	1410	7.38	2.2	3.2	450	7.03	1.3	2.6
5pMPENB	19789	104	1.8	37.3	10605	166	0.9	42.6

So gelang es *P. Siegfeld*^[32] beispielsweise im Rahmen seiner Arbeit für die Bestrahlung bei 365 nm in Toluol **MBNB** in Gegenwart von **NB** gezielt abzuspalten. Nach 30 min Bestrahlungszeit lagen bei ihm lediglich noch 8 % **MBNB**, aber noch 90 % **NB** vor.^[32] Verknüpft man dies zunächst nur mit der Betrachtung der Absorptionskoeffizienten ergab sich bei ihm folgendes Bild, für **NB** wurde der Absorptionskoeffizient von ihm auf 158 l/(mol*cm) bestimmt und für **MBNB** auf 3200 l/(mol*cm). Dies entspricht einem Faktor von ungefähr 20. Die Quantenausbeuten in Toluol wurden von ihm auf 1.5 % (**NB**) und 2.1 % (**MBNB**) bestimmt. Lässt man dies nun in die vorliegende Betrachtung in Zusammenhang mit dem entsprechenden Absorptionskoeffizienten einfließen, dann ergibt sich ein Faktor von rund 28 für das Paar **MBNB/NB**.

Außerdem wurde das Paar **DMNB/NB** ebenfalls von ihm untersucht und hier gelang es einen ähnlichen selektiveren Abbau aufzudecken.^[32] Der Absorptionskoeffizient von **DMNB** in Toluol beläuft sich auf 3863 l/(mol*cm) und die Quantenausbeute auf 2.9 %. So beträgt das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten im Falle des Paares **DMNB/NB** knapp über 24. Fließt bei der Betrachtung die Quantenausbeute mit ein steigert sich dieser Faktor auf rund 47.

Nun soll natürlich abschließend auf Grundlage der zusammengetragenen Erkenntnisse und der hergestellten Zusammenhänge die Beurteilung der Verbindungen, die in **Tab. 24** zu finden sind, erfolgen. Als groben Wert auf Basis der zugrundeliegenden Untersuchungen von *P. Siegfeld*^[32] wird ein Faktor von mindestens 20 angestrebt, den der Absorptionskoeffizient der Komponente die es selektiv abzuspalten gilt über der der anderen liegen sollte. Wird von den Verbindungen **DMNB**, **α DMNB**, **MBNB** und **α MBNB** einmal abgesehen, welche von *P. Siegfeld*

schon als geeignet für Bestrebungen im Bereich der chromatischen Orthogonalität in Verpaarung mit **NB** eingestuft worden sind, so sollten die beiden Verbindungen **5pMPNB** und **5pMPENB** als hochgradig interessant hervorgehoben werden, sofern in ACN bei 365 nm oder 385 nm gearbeitet werden soll und eine selektiver Abbau gegenüber **NB** das Ziel ist. Hier wird für das Paar **5pMPNB/NB** ein Faktor von 51 (365 nm) bzw. 63 (385 nm) und für das Paar **5pMPENB/NB** ein Faktor von 104 (365 nm) bzw. 166 (385 nm) erhalten. Dieses Bild relativiert sich besonders für das Paar **5pMPNB/NB** etwas, wenn nicht nur das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten zur Bewertung verwendet wird, sondern in die Betrachtung auch noch die entsprechenden Quantenausbeuten einfließen. Die sich daraus ergebenden Werte belaufen sich auf 16.3 (365 nm) und 12.5 (385 nm) für das Paar **5pMPNB/NB** und auf 37.3 (365 nm) und 42.6 (385 nm) für das Paar **5pMPENB/NB**. Leider ist eine Aussage über eine Eignung vor dem Hintergrund eines anderen Lösemittels an dieser Stelle nicht möglich und bedarf diesbezüglich zusätzlicher absorptionsspektroskopischer und photolytischer Untersuchungen. Darüber hinaus scheinen auch Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität lohnenswert zu sein, wobei nicht der selektive Abbau in Gegenwart von **NB** forciert wird, sondern ein selektiver Abbau gegenüber eines anderen 2-Nitrobenzyl-Derivats angestrebt wird, welches bei 365 nm oder 385 nm über einen ähnlich großen oder niedrigeren Absorptionskoeffizienten und Quantenausbeute verfügt wie **NB**. So könnte **NB** beispielsweise durch **α NB** oder eines der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate ersetzt werden. Ein Einsatz der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate oder der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate ist durchaus auch möglich, wobei die Eignung innerhalb der Gruppe zum Iod-Derivat etwas abnimmt (**Tab. 24**).

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war zum einen die Synthese und Charakterisierung noch unerforschter oder weitgehend unerforschter 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen-Derivate. Besonderer Fokus lag dafür im ersten Schritt zunächst auf den in Position 4 bzw. 5 halogenierten (2-Nitrobenzyl)-acetaten. Durch die Darstellung der Iod- bzw. Brom-Derivate sollten im Anschluss eine Brücke hin zu metallorganischen Kupplungsreaktionen geschlagen werden. Hier standen die Suzuki- und die Sonogashira-Kupplung im Vordergrund. Es war vor allem das Ziel durch eine gezielte Erweiterung des π -Systems eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsverhaltens gegenüber dem Grundtyp **NB** herbeiführen zu können. Außerdem sollte exemplarisch für die (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate der Einfluss durch α -Carboxylierung betrachtet, untersucht und mit bestehenden Erkenntnissen auf diesem Gebiet verglichen werden. Zur gezielten Charakterisierung in Form von Quantenausbeuten im Rahmen der photolytischen Untersuchungen war es notwendig umfangreiche aktinometrische Messungen zu den beiden Bestrahlungslampen, die zum Einsatz gekommen sind, durchzuführen. Der zweite große Teil dieser Arbeit umfasst die Darstellung exemplarischer Acridonen und entsprechender Thioxanthon-Analoga, um Untersuchungen über die Eignung von Acridonen als Triplett-Sensibilisator in Bezug auf die Photolyse der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe durchzuführen. Durch einen Vergleich der Untersuchungsergebnisse der Acridonen mit denen der Thioxanthon-Analoga soll eine entsprechende Beurteilung erfolgen. Im Folgenden soll nun etwas genauer zusammengefasst werden, welche Ergebnisse in den einzelnen beschriebenen Bereichen erzielt und herausgearbeitet werden konnten.

1. Ergebnisse und Besonderheiten im Syntheseverlauf

Es gelang die erfolgreiche Darstellung aller eingangs beschriebenen Zielverbindungen (**S. XVII**). Die modellhafte Abgangsgruppe ist in allen dargestellten 2-Nitrobenzyl-Derivate

durch Essigsäure vertreten. Die gewählten allgemeinen Darstellungsmethoden fußen auf gut dokumentierten und Literatur bekannten Verfahren.

Im Rahmen der Charakterisierung der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate hat sich in Folge der Darstellungsbestrebungen, gestützt durch NMR-analytische Messungen, ergeben, dass die betreffenden Verbindungen in DMSO zeitlich nicht stabil sind. Exemplarisch wurde diese Hydrolyselabilität bei α 5FNB (Abb. 109) und α 5INB zeitlich verfolgt und ausgewertet. Das sich ergebende Hydrolyseverlauf ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Die Konzentration der untersuchten Probe betrug ca. 0.1 mol/l. Unter den gegebenen Umständen hat sich gezeigt, dass nach ca. 19 d im Falle des Fluor-Derivat bzw. ca. 10 d im Falle des Iod-Derivats nur noch 50 % Probe unhydrolysiert vorliegen. Eine vollständige Hydrolyse gemäß prognostiziertem Verlauf wird nach rund 38 d für α 5FNB und 16 d α 5INB erwartet. Eine Hydrolyse der dargestellten α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate in Acetonitril konnte nicht nachgewiesen bzw. beobachtet werden, was Bestrahlungen in diesem Medium ermöglicht.

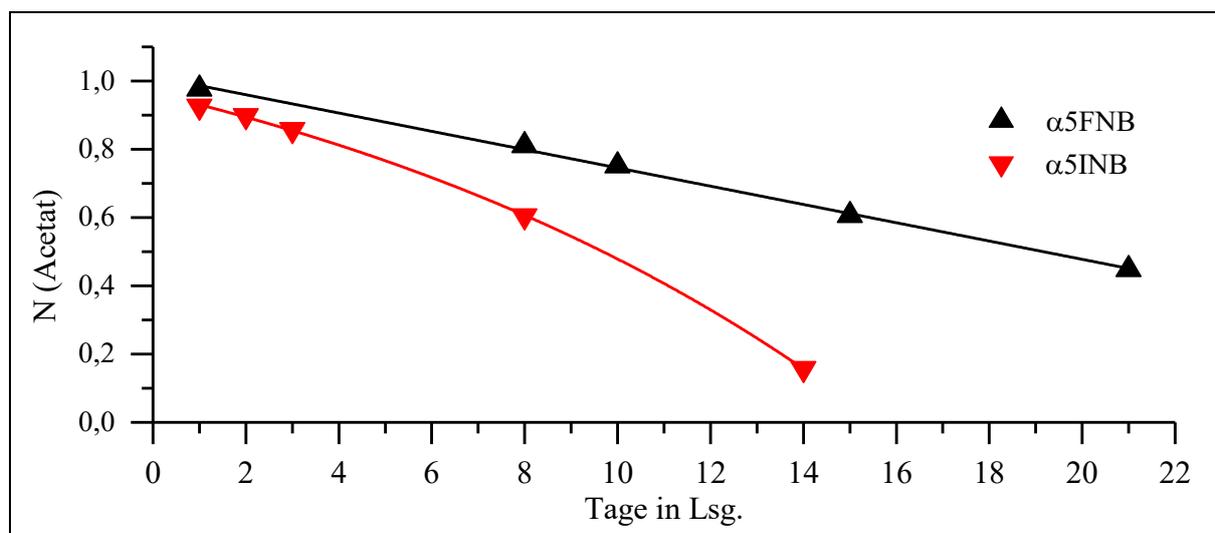


Abb. 109: Zeitlicher Verlauf der Hydrolyse von α 5FNB und α 5INB in DMSO ($c \approx 0.1$ mol/l).

Die durchgeführten Synthesen auf dem Gebiet der Suzuki- sowie Sonogashira-Kupplung erfolgten in Anlehnung an Arbeiten von *I.Aujard*^[40] und *T.Yang*^[41]. So fußt auch die Wahl der beiden Kupplungsreagenzien 4-Methoxyphenylboronsäure für die Suzuki-Kupplung und 4-Ethenylanisol für die Sonogashira-Kupplung auf Ergebnissen ihrer Arbeit. Eine Übersicht der erfolgreich synthetisierten *caged Compound* in diesem Zusammenhang ist nocheinmal in (Abb. 110) gezeigt. Im Zuge der Synthese von **4pMPNB** und **5pMPNB** via Suzuki-Kupplung

stellte sich heraus, dass sowohl bromierte, als auch das iodierte Edukt verwendet werden konnte. Dem hingegen war eine erfolgreiche Darstellung von **4pMPENB** und **5pMPENB** lediglich ausgehend vom iodierten Edukt möglich. Bei Bestrebungen ausgehend vom entsprechenden Brom-Derivat konnte in diesem Fall keine Produktbildung nachgewiesen werden. Im Rahmen der Suzuki-Kupplung wurden dabei folgende, ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und photolytisch untersuchten, Edukte verwendet und zwar **4BrNB** bzw. **4INB** zum Erhalt von **4pMPNB** oder **5BrNB** bzw. **5INB** als Edukt für **5pMPNB**. Alternativ wurde die Syntheseroute auch ausgehend von den entsprechenden Alkoholen anstelle der Acetate durchgeführt, wobei sich vergleichend gezeigt hat, dass über den gesamten Syntheseverlauf hinsichtlich Ausbeute bzw. Effizienz eine Acetylierung vor der Kupplung angestrebt werden sollte. Für die Sonogashira-Kupplung wurde ausgehend von der Stufe des Alkohols (5-Iod-2-nitrobenzylalkohol **19**) beim 5er Derivat und von der Stufe des Bromids (4-Iod-2-nitrobenzylbromid **36**) beim 4er Derivat gearbeitet. Denn es stellte sich heraus, dass es bei Umsetzung des entsprechenden Acetats zum gewünschten Produkt auch zur Bildung des gekoppelten Alkohols als Nebenprodukt kommt, was durch die Wahl einer anderen Eduktstufe umgangen werden konnte.

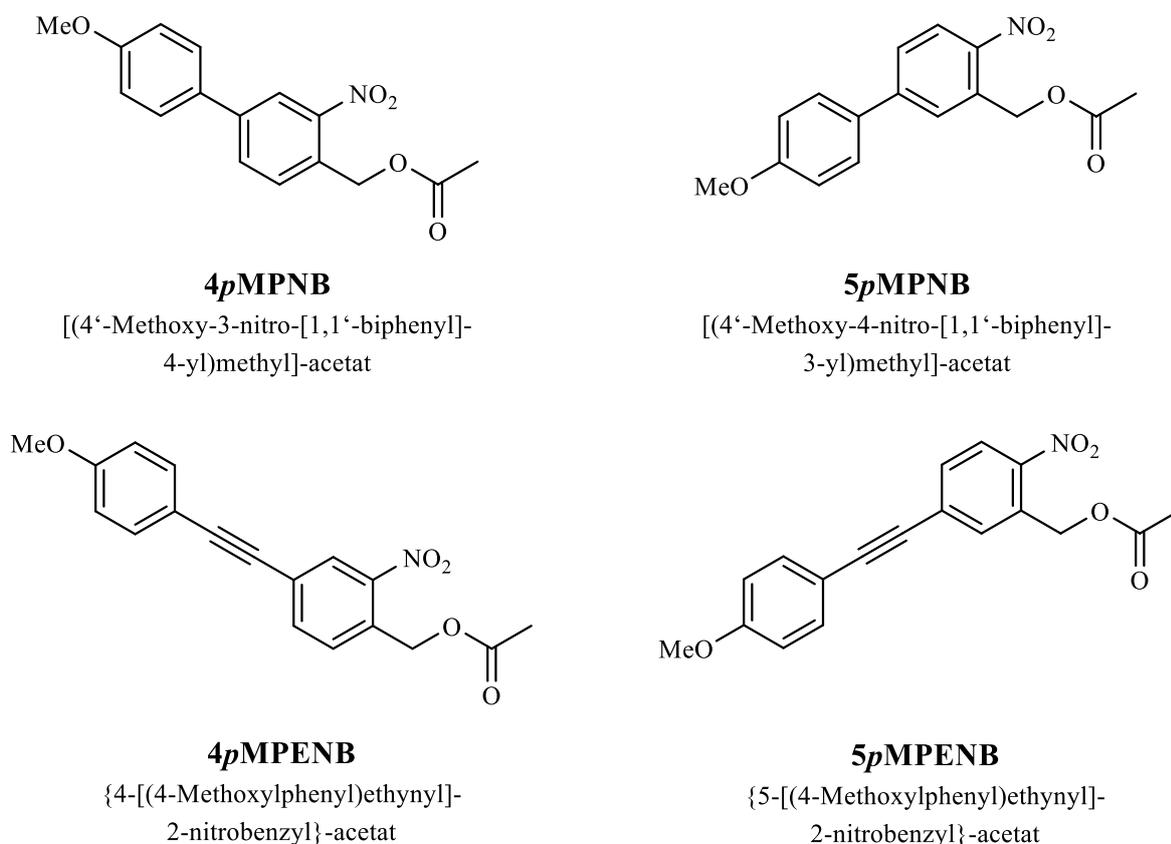


Abb. 110: Übersicht aller via Kupplungsreaktion dargestellten (2-Nitrobenzyl)-acetate.

2. Ergebnisse der Aktinometrie

Zur Auswertung der Bestrahlungsergebnisse war es notwendig zunächst den Photonenfluss der verwendeten Bestrahlungslampen - 365 und 385 nm - zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde eine Aktinometrie durchgeführt. Zum Einsatz kam der von der IUPAC als geeigneter klassifizierte Aktinometer 2-Nitrobenzaldehyd, dessen Quantenausbeute laut IUPAC $50 \pm 6 \%$ beträgt.^[50, 51] Die Messungen wurden bei zwei unterschiedlichen Konzentration - 3 und 10 mmol - durchgeführt und mehrmals wiederholt. Bei dem verwendeten Lösemittel handelt es sich um ACN. Das Verfahren zur Bestimmung des Photonenflusses setzt außerdem die Aufnahme konzentrationsspezifische Absorptionsspektren voraus. Die 365 nm LED kommt mit einer Besonderheit im Vergleich zur 385 nm LED daher und zwar ist es bei ihr möglich die Lampenleistung über einen verbauten Regler manuell zu steuern, sodass es hier galt der Photonenfluss für unterschiedliche Leistungsniveaus zu bestimmen, um einen für die angestrebten Bestrahlungen geeignete Leistungseinstellung zu ermitteln. Messungen bei 5 %, 10 % und 20 % Leistung wurden unternommen und vergleichend mit den Messungen an der 385 nm LED hat sich ergeben, dass für die durchzuführenden photolytischen Untersuchungen eine Leistung von 10 % geeigneter scheint, da hier der ermittelte Photonenfluss nahe dem der 385 nm LED liegt und so eine größere direkte Vergleichbarkeit der relevanten Parameter wie Abbaugeschwindigkeit und Quantenausbeute möglich ist. Insgesamt konnte so der Photonenfluss auf $19.27 \pm 2.31 \mu\text{mol}/\text{min}$ für die 385 nm LED und $19.50 \pm 2.34 \mu\text{mol}/\text{min}$ bei der 365 nm LED bei 10 % Leistung bestimmt werden. Die graphische Auswertung der Messungen an der 365 nm LED bei 10 % Leistung und an der 385 nm LED sind in **Abb. 111** gezeigt.

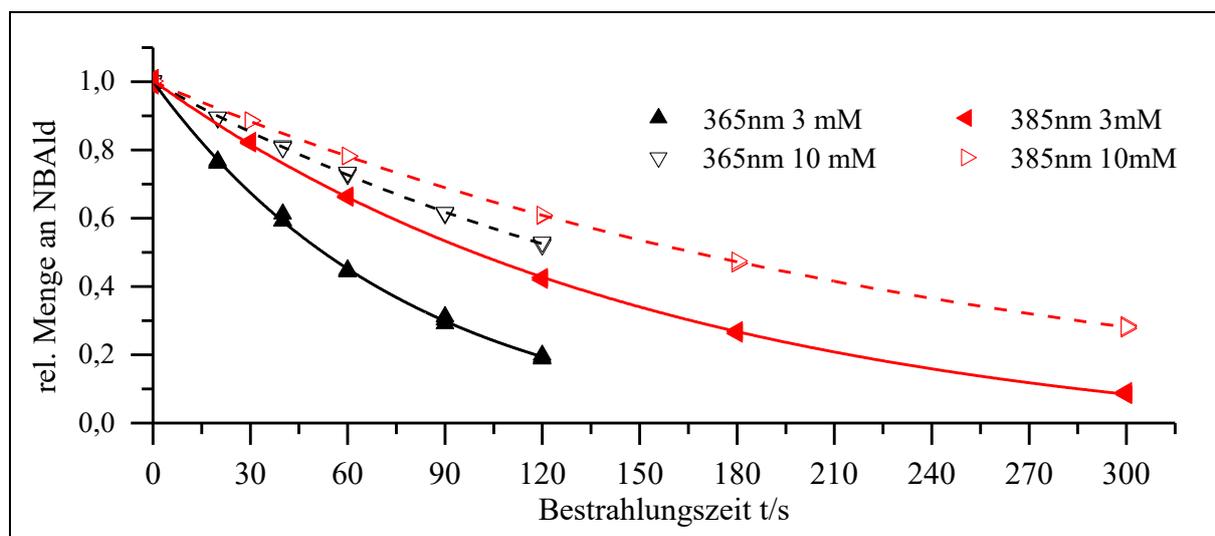


Abb. 111: Aktinometrische Messungen mit NBAld an der 365 nm (Leistung 10 %) und 385 nm LED in ACN bei 3 und 10 mM zur Bestimmung des Photonenflusses N_p .

3. Ergebnisse der absorptionsspektroskopischen Messungen

Neben der Kenntnis über den Photonenfluss der Bestrahlungslampe ist darüber hinaus zur Bestimmung der Quantenausbeute der zu untersuchenden Verbindungen Auskunft über die relative Intensität des absorbierten Lichts und den Absorptionskoeffizienten unumgänglich. Diese Größe kann aus absorptionsspektroskopischen Messungen hergeleitet werden. Zu allen Zielverbindungen wurden entsprechende Messungen angefertigt. Außerdem kann über Absorptionsspektren aufgedeckt werden in wie weit sich die durchgeführten Molekülmodifikationen am **NB**-Grundtyp auf das Absorptionsverhalten auswirken und dieses gezielt beeinflussen.

So zeigt sich, dass eine Einführung eines Halogen-Substituenten in Position 5 zu einer bathochromen sowie hyperchromen Verschiebung des lokalen Absorptionsmaximums im Vergleich zu **NB** kommt (**Abb. 112**). Insgesamt gesehen nimmt entlang dieser Gruppe von Fluor nach Iod die Intensität des absorbierten Lichts bei den relevanten Wellenlängen im Vergleich zu **NB** stetig zu. Eine α -Carboxylierung führt allgemein zu einer hypochromen Verschiebung. Außerdem ist $I_{\text{Abs}}^{\text{rel}}$ der entsprechenden Verbindung mit und ohne α -Carboxy-Substituenten bei den entsprechenden Wellenlängen sehr ähnlich.

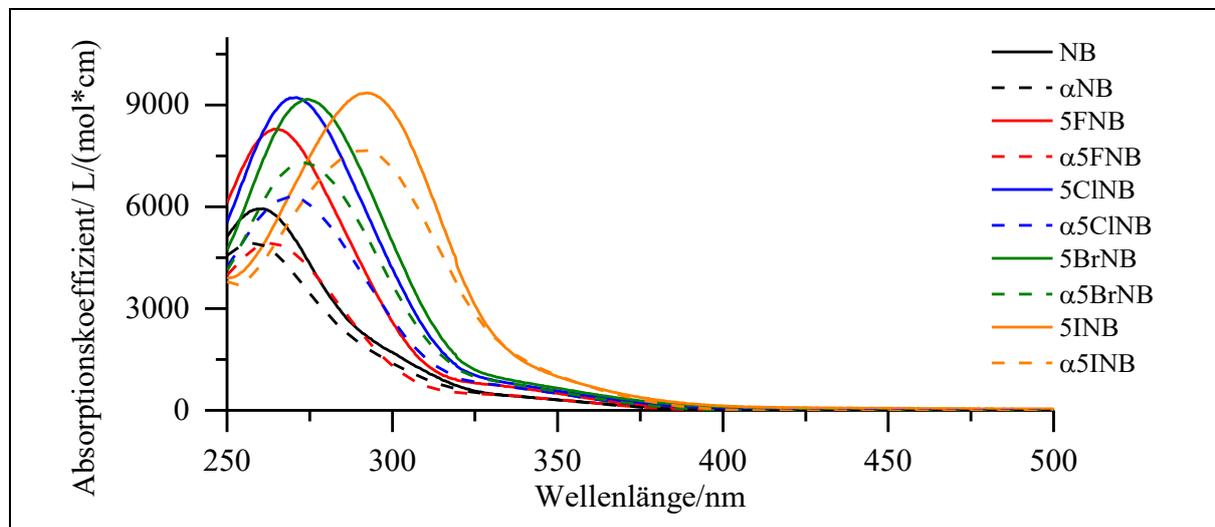


Abb. 112: Absorptionsspektren der α -uncarboxylierten 5-Halogen-2-nitrobenzyl-Derivate und deren α -carboxylierten Analoga in ACN.

Das Verhalten einer bathochromen sowie hyperchromen Verschiebung kann bei Einführung eines Halogen-Substituenten in Position 4 im Vergleich zu **NB** nicht beobachtet werden (**Abb. 113**). Generell ist diese Verbindungsklasse in ihrem Absorptionsverhalten dem von **NB** recht ähnlicher, bis auf die Tatsache, dass es zur Ausbildung einer zusätzlichen Schulter bzw. eines

Maximums um 300 nm kommt. **4FNB** zeigt hier sogar eine geringfügig kleinere relative Intensität des abs. Licht bei 365 und 385 nm als **NB**.

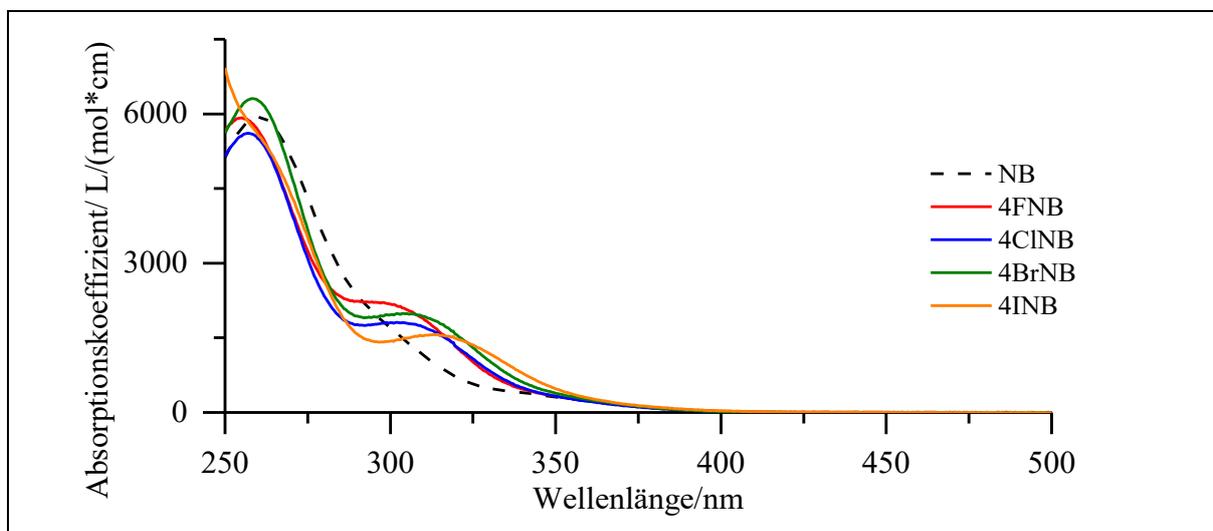


Abb. 113: Absorptionsspektren der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate und **NB** in ACN.

Bei der Betrachtung der Kupplungsprodukte im Vergleich zu **NB** zeigt sich ein starker Anstieg des beobachteten Absorptionsverhaltens (**Abb. 114**). Besonders die in Position 5 gekoppelten Verbindungen zeigen auch in bathochromeren Bereichen im Vergleich zu **NB** ($\lambda > 375$ nm) eine ausgeprägte Absorption. Bei den relevanten Wellenlängen konnte eine Steigerung von ϵ um einen Faktor von bis zu 10 (**5pMPENB**) verzeichnet werden. Der *p*-Methoxyphenylethynyl-Substituent führt insgesamt zu einer bathochromeren Verschiebung als der *p*-Methoxyphenyl-Substituent. Dieser Effekt tritt bei Kupplung in Position 4 stärker in Erscheinung. Positionsbezogen lassen sich die Erkenntnisse aus den absorptionsspektroskopischen Messungen der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate und ihrer 5-Halogen-Analoga demnach auch grob bei den Kupplungsprodukten wiederfinden.

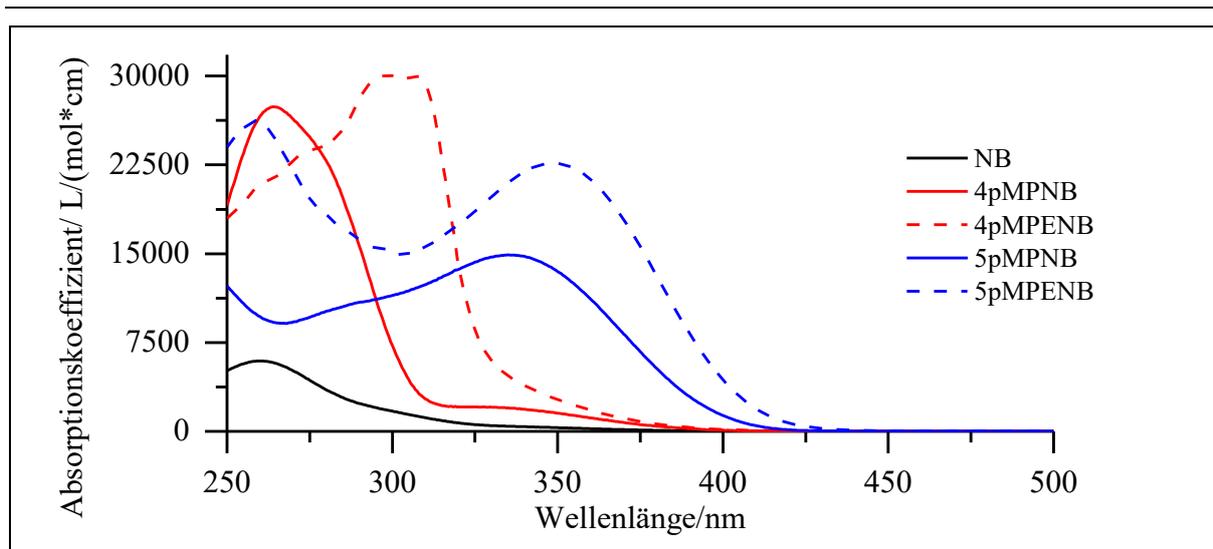


Abb. 114: Absorptionsspektren von NB, 4pMPNB, 5pMPNB, 4pMPENB und 5pMPENB in ACN.

4. Ergebnisse der photolytischen Untersuchungen

Im Rahmen der photolytischen Untersuchungen hat sich übergeordnet gezeigt, dass die Quantenausbeute der untersuchten (2-Nitrobenzyl)-acetate nicht wellenlängenunabhängig ist. In sehr vielen Fällen ist die Quantenausbeute bei 365 nm größer als bei 385 nm. Das Verhältnis der Quantenausbeute bei 365 und 385 nm ist nicht konstant, sodass ein Fehler bei der Aktinometrie oder des Aktinometers nicht als hauptursächlich angesehen werden kann. Wahrscheinlich erfolgt die Photolyse anders als ISC nicht nur aus dem S_1 -Zustand, sondern auch aus einem oder mehreren höheren S_n -Zuständen, in welche bei 365 nm angeregt wird und bei 385 nm nicht mehr.

Im Detail ist das Abbauverhalten der untersuchten Verbindungen in den nachfolgenden Abbildungen noch einmal graphisch zusammengefasst (**Abb. 115** bis **Abb. 118**).

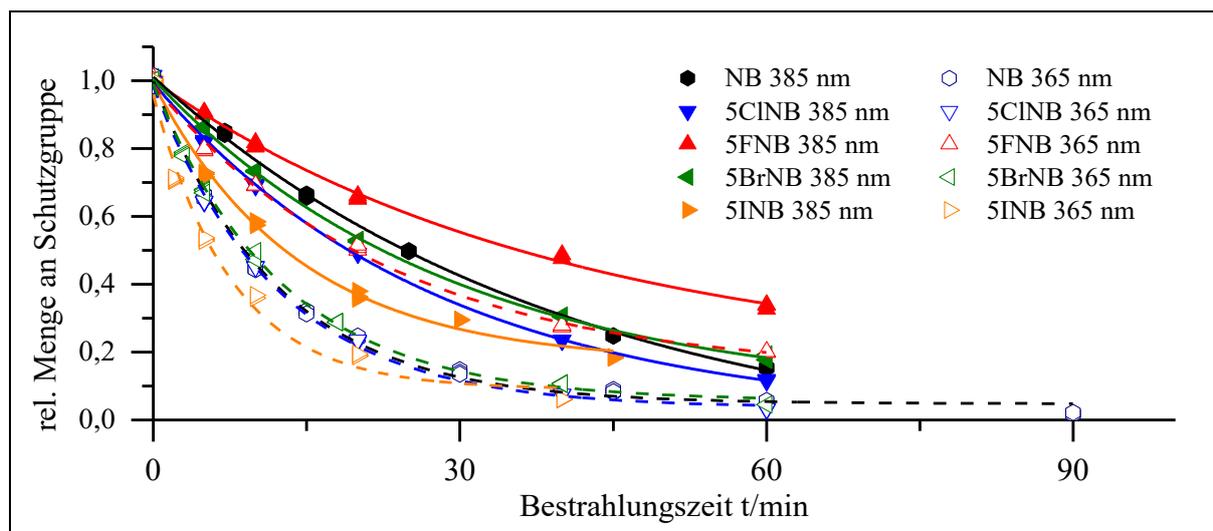


Abb. 115: Photolytischer Abbau der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate bei 365 nm und 385 nm in ACN.

Als Ergebnis der Analyse des photolytischen Abbaus der (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate lässt sich festhalten, dass der Abbau bei 365 nm generell schneller verläuft, als bei 385 nm (Abb. 115). Ausnahme stellt **5FNB** bei 365 nm dar, denn hier fällt der Verlauf des photolytischen Abbaus eher in Bereiche, den die übrigen Derivate dieser Gruppe bei 385 nm erreichen. Generell kann bei **5FNB** der langsamste Abbau innerhalb dieser Gruppe gefunden werden, bei **5INB** der schnellste, was für beide untersuchte Wellenlängen gilt. Das Verhalten der übrigen Derivate weicht sowohl bei 365 nm, als auch bei 385 nm weniger stark von **NB** ab. Einzig die Quantenausbeute von **5INB** bei 365 nm mit 5.2 % liegt etwas über dem der Referenz **NB** mit 5.0 %.

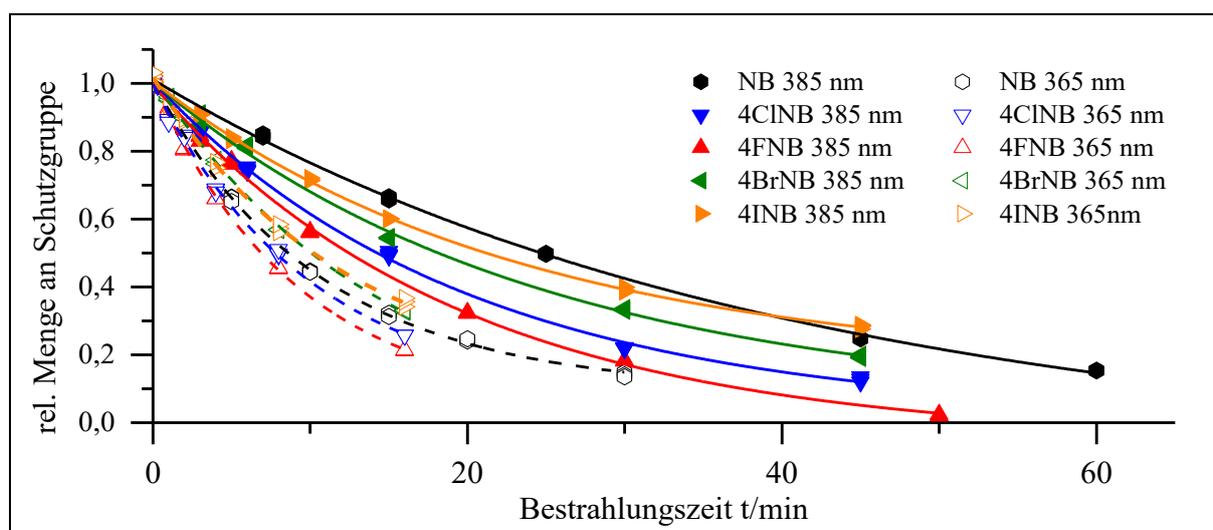


Abb. 116: Photolytischer Abbau der (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate bei 365 nm und 385 nm in ACN.

Auch bei den (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten kann bei 365 nm ein schnellerer Abbau nachgewiesen werden, als bei 385 nm (**Abb. 116**). Anders als noch bei den 5er-Analoga beschreibt innerhalb dieser Gruppe das Fluor-Derivat den schnellsten Abbau und das Iod-Derivat den langsamsten. Insgesamt gesehen weicht das Abbauverhalten der Gruppe bei 365 nm weniger stark von **NB** ab, als bei 385 nm. Die Quantenausbeute von 5.0 % der Referenz **NB** kann bei 365 nm von **4FNB** mit 6.8 % und von **4CINB** mit 5.9 % überboten werden mit 6.8 %. Bei 385 nm verfügen alle Derivate über eine höhere Quantenausbeute als das Referenzmolekül **NB** mit 3.5 % (**4FNB** 7.6 %, **4CINB** 6.8 %, **4BrNB** 5.1 %, **4INB** 3.8 %).

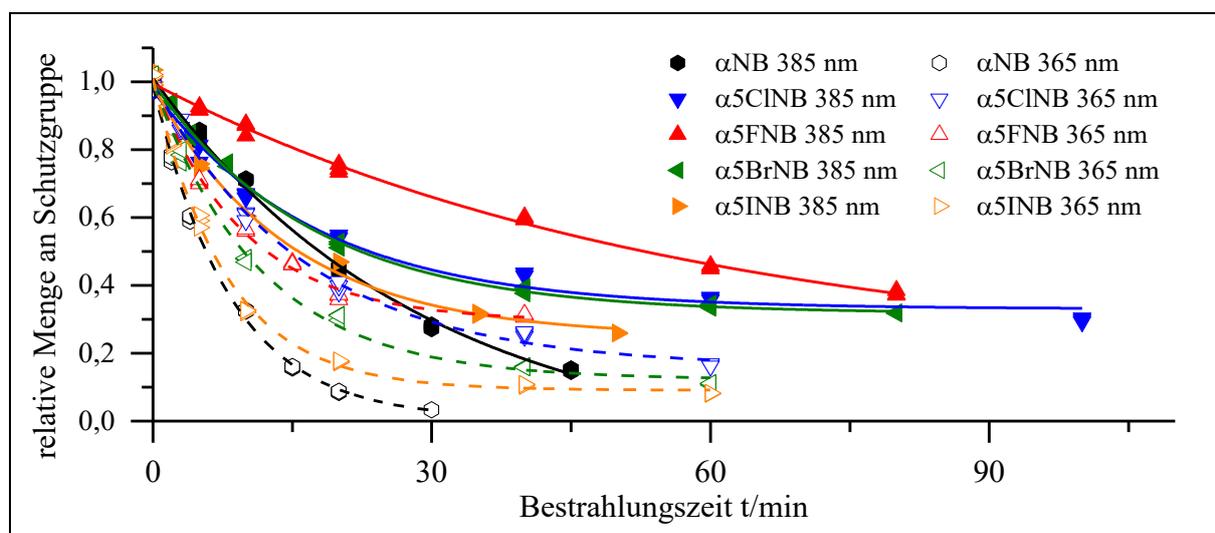


Abb. 117: Photolytischer Abbau der α -carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate bei 365 nm und 385 nm in ACN.

Das Bild des langsameren Abbaus bei 385 nm, als es bei 365 nm der Fall ist, setzt sich auch bei den α -Carboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten fort (**Abb. 117**). Ausreißer dieser Gruppe ist das Verhalten von **α 5FNB** bei 385 nm, dessen Abbau deutlich langsamer erfolgt, als es bei anderen Derivaten dieser Gruppe der Fall ist. Bei 365 nm tritt dieses divergierende Verhalten der übrigen Derivate nicht auf. Keines der Derivate konnte bei der entsprechenden Wellenlänge insgesamt gesehen schneller abgebaut werden als die α -carboxylierte Referenz **α NB**. Durch einen Vergleich mit den uncarboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten konnte aufgedeckt werden, dass anders als bei den Paaren **NB/ α NB**, **DMNB/ α DMNB** und **MBNB/ α MBNB**, durch Einführung eines α -Carboxy-Substituenten keine Beschleunigung der Photolyse nachgewiesen werden konnte. Ausnahme hierbei ist **α 5FNB** bei 385 nm.

Innerhalb der betrachteten Gruppe baut weiterhin das Fluor-Derivat am langsamsten ab, wobei der Abbau bei 365 nm zu Beginn vom Chlor-Derivats unterboten wird. Das Iod-Derivat baut global gesehen am schnellsten ab. Keines der Derivate verfügt bei 365 nm oder 385 nm über

eine größere Quantenausbeute als α NB. Für die Entwicklung der Quantenausbeute bei 365 und 385 nm nach α -Carboxylierung im Vergleich mit den uncarboxylierten (5-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetaten lässt sich allgemein festhalten, dass Φ bei allen Derivaten ansteigt, nur für α 5FNB und α 5INB bei 385 nm sowie α 5CINB bei 365 nm wird in diesem Zusammenhang ein Rückgang von Φ beobachtet. Wobei die relative Quantität des Anstiegs von Φ nicht in die üblichen Dimensionen fällt, die etwa von α DMNB und α MBNB bekannt sind.

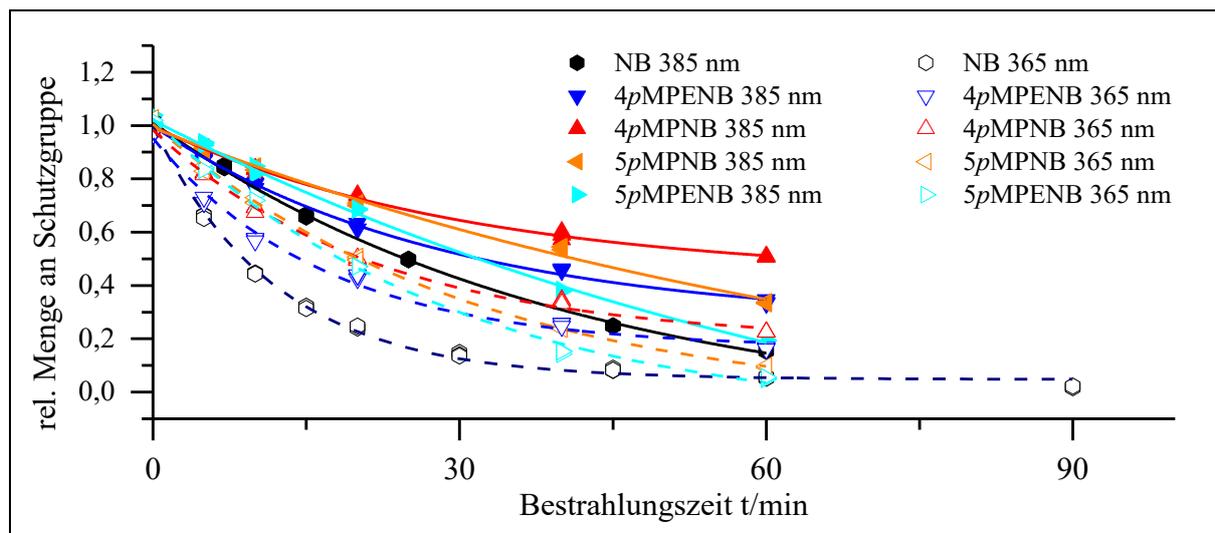


Abb. 118: Photolytischer Abbau der Kupplungsprodukte bei 365 nm und 385 nm in ACN.

Und auch für die letzte Gruppe der Kupplungsprodukte gilt der Befund des Abbaus bei 365 nm vergleichend mit dem bei 385 nm (Abb. 118). Insgesamt gesehen konnte herausgearbeitet werden, dass der Abbau langsamer verläuft, wenn in Position 4 gekuppelt wurde, als es bei Kuppelung in Position 5 der Fall ist. Dieser Befund konnte wellenlängenübergreifend nachgewiesen werden. Außerdem hat sich nach Abgleich mit NB gezeigt, dass über den Bestrahlungszeitraum betrachtet gesehen der Abbau aller Kupplungsprodukte langsamer erfolgt. Auch die Quantenausbeute fällt innerhalb dieser Gruppe deutlich geringer aus, als bei NB. Über die größte Quantenausbeute der Gruppe verfügt 4pMPENB bei 365 nm mit 2.2 %, die niedrigste kann bei 5pMPNB bei 385 nm mit 0.7 % verzeichnet werden. So ergibt sich für die Quantenausbeute das gleiche Bild, wie schon für den Abbau der Verbindungen. Die Derivate mit Kupplungsposition 4 verfügen über eine größere Quantenausbeute als die 5er Derivate, wenn auch teilweise nur marginal größer.

Eine übergeordnete Zusammenfassung alle Untersuchungsergebnisse zeigt insgesamt folgendes Bild. Die schnellste initiale Abbaurate bei 365 nm und 385 nm wurde bei α DMNB gefunden und beträgt ca. 58 %/min (365 nm) bzw. ca. 32 %/min (385 nm). Bei 365 nm verfügt unter

den bisher nicht untersuchten Schutzgruppen-Derivaten **α 5INB** mit 11.7 %/min über den größten Wert. Bei 385 nm ist das uncarboxylierte Derivat **5INB** mit 5.84%/min die Verbindung mit dem schnellsten initialen Zerfall. Zur Erinnerung liegt der **NB**-Referenzwert bei 7.9 %/min (365 nm) und 2.8 %/min (385 nm). Ein Minimum für die Abbaugeschwindigkeit bei $t = 0$ min konnte sowohl bei 365 nm als auch bei 385 nm bei **DMNB** mit 2.7 %/min (365 nm) bzw. 0.89 %/min (385 nm) ausgemacht werden. Innerhalb der neuen Schutzgruppen-Derivate lag dieses Minimum bei **5pMPNB** mit 3.4 %/min. (365 nm) und bei **α 5FNB** mit 1.4 %/min (385 nm). Lässt man **α NB**, **α DMNB** und **α DMNB** bei der Betrachtung der Quantenausbeute einmal außen vor, so wurde die größte Quantenausbeute bei **4FNB** mit 6.8 % (365 nm) und 7.6 % (385 nm) gefunden. Mit einer Quantenausbeute von 1.6 % (365 nm) und 0.7 % (385 nm) stellt **5pMPNB** das Schlusslicht dar. Vergleichend dazu konnte Φ von **NB** auf 5. % (365 nm) und 3.5 %/min (385 nm) bestimmt werden.

5. Ergebnisse der sensibilisierten Bestrahlungen

Aus den exemplarischen Untersuchungen bezüglich der Sensibilisierung der Photolyse der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe vertreten durch **NB** hat sich ergeben, dass sowohl Thioxanthere, als auch Acridone, dazu in der Lage sind, einen Energietransfer im Rahmen der ablaufenden Photolyse auf die Schutzgruppe **NB** durchzuführen. Von Thioxanthenen war diese Eigenschaft bereits aus bestehenden Untersuchungen bekannt.^[37] Alle Untersuchungen wurden bei einem äquimolaren Verhältnis von Schutzgruppe bzw. *caged Compound* zu Triplett-Sensibilisator durchgeführt ($c(\text{Sens}) = c(\text{cC}) = 3 \text{ mM}$). Wobei aufgrund der Abstandabhängigkeit des Energietransfers ein Verhältnis zugunsten des Sensibilisators effizienter sein sollte, was auch Arbeiten, die dies zum Thema gehabt haben, für Thioxanthere nachweisen werden konnte, hier aber aufgrund der begrenzten bzw. schlechten Löslichkeit der betreffenden Thioxanthere und Acridone in ACN nicht praktikabel war. Die Untersuchungen wurden nur bei 385 nm durchgeführt.

Durch Anwesenheit des Sensibilisators in der Bestrahlungslösung steigt die Absorption in allen Fällen auf Totalabsorption an. Durch entsprechende Berechnungen hat sich ergeben, dass der Anteil der in dieser Konstellation allein auf die Absorption von **NB** entfällt, je nach anwesendem Sensibilisator, zwischen 0.97 bis 2.58 % liegt. Ohne Sensibilisator wurden ca. 37 % des eintreffenden Lichts von **NB** absorbiert.

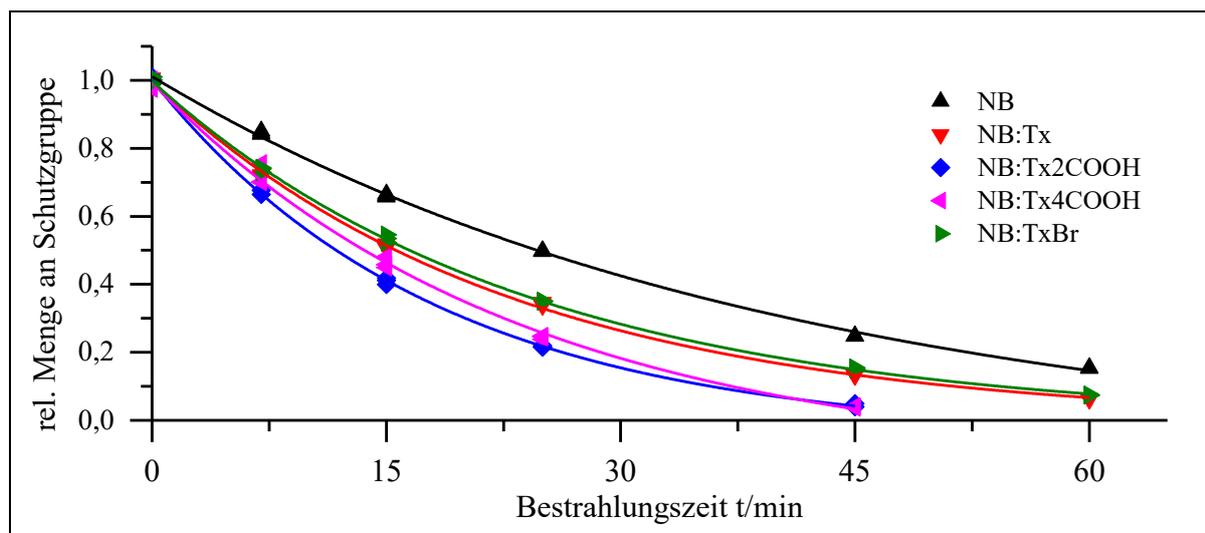


Abb. 119: Darstellung des photolytischen Abbaus von **NB** in Gegenwart verschiedener Thioxanthone bei 385 nm.

Aus den Ergebnissen zu den Thioxanthonen kann ganz klar abgeleitet werden, dass es zu einem Energietransfer von Thioxanthon-Derivat auf **NB** während der Bestrahlung gekommen sein muss, denn in allen Fällen ist es trotz Rückgang der Absorption und damit gleichbedeutend der Photonen, die von **NB** absorbiert werden können, zu einem Anstieg im Abbau des *caged Compounds* gekommen (**Abb. 119**). Jedoch ist die Gesamtquantenausbeute der sensibilisierten Bestrahlungen im Vergleich zur Einzelbestrahlung von **NB** gesunken. Durch entsprechende Berechnungen auf Basis der Gesamtquantenausbeute und der anteiligen Absorption gelang es den Anteil der Gesamtquantenausbeute zu bestimmen, der allein durch Sensibilisierung zustande kommt und damit auch aufzudecken, welcher Anteil noch auf den ursprünglichen unsensibilisierten Photolyseweg entfällt (**Gl. XVII bis XXI**). Die Gesamtquantenausbeute besteht nahezu vollständig - min. zu 99 % - aus der Quantenausbeute die in Folge von Sensibilisierung zustande gekommen ist. Kurzum eine Sensibilisierung der Photolyse von **NB** durch die untersuchten Thioxanthone findet unter den gegebenen Umständen statt. Über die Effizienz des Energietransfers lässt sich sagen, dass vor dem Hintergrund der gegebenen äußeren Parameter wie Lösemittel und Mischungsverhältnis, diese nicht als besonders groß angesehen werden kann, da die Gesamtquantenausbeute der sensibilisierten Bestrahlungen hinter der der Einzelbestrahlung von **NB** zurückbleibt. Der Anstieg in der Zerfallsgeschwindigkeit fußt auf der Erhöhung der Absorption der Lösung.

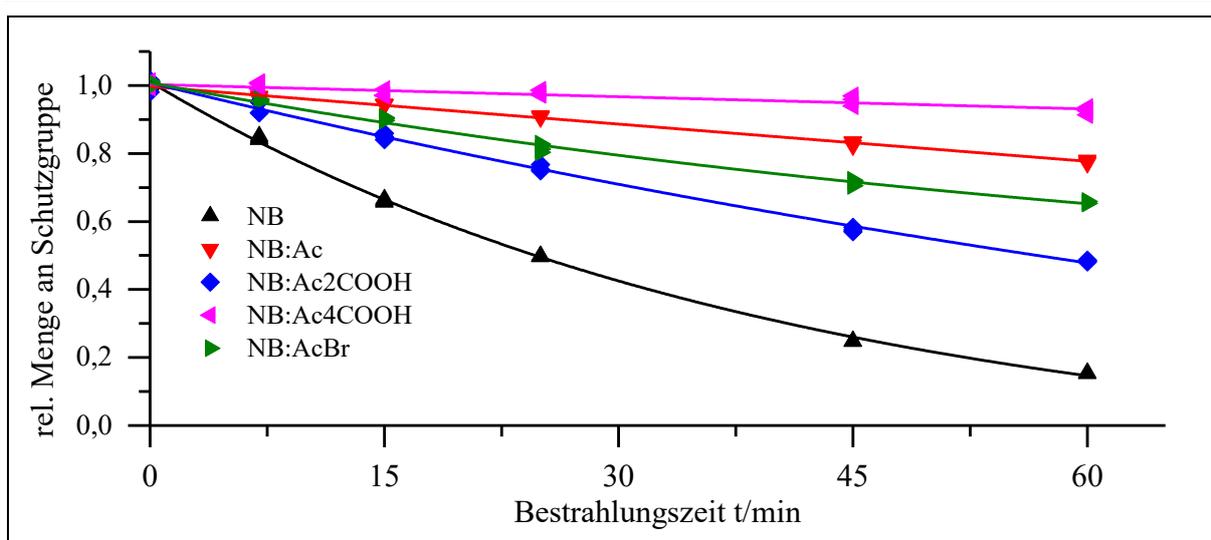


Abb. 120: Darstellung des photolytischen Abbaus von **NB** in Gegenwart verschiedener Acridone bei 385 nm.

Auf den ersten Blick bei alleiniger Betrachtung der graphischen Auswertung des Abbauverhaltens von **NB** in Gegenwart der Acridone lässt sich nicht klar feststellen, ob eine Energietransfer und damit eine Sensibilisierung stattgefunden hat (**Abb. 120**). Zunächst fällt nämlich auf, dass der Abbau in Gegenwart der Acridone deutlich langsamer abläuft, als es ohne oder es gar in Gegenwart der Thioxanthone der Fall ist. Ruft man sich noch einmal ins Gedächtnis, dass in Gegenwart der Acridone die Anzahl der Photonen, die durch **NB** absorbiert werden können drastisch gesunken ist, erscheint es zunächst so, dass ein Ausbleiben eines Energietransfers bzw. einer Sensibilisierung bei Betrachtung des verzögerten Abbaus einleuchtend erscheint. Durch Berechnungen konnte aufgedeckt werden, dass es dennoch auch bei den Bestrahlungen von **NB** in Gegenwart der Acridone zu einer Energieübertragung bzw. Sensibilisierung der Photolyse gekommen ist. Denn es kann nachgewiesen werden, dass ein Teil der Gesamtquantenausbeute, die ohnehin sehr gering ausfällt, nur durch Sensibilisierung zustande kommen kann. Dabei liegen die Werte für den Sensibilierungsanteil an der Gesamtquantenausbeute zum Teil recht weit auseinander. So macht dieser Anteil bei **Ac4COOH** nur 33 % aus, bei **Ac2Br** hingegen 90 %. Zu **Ac4COOH** sollte allerdings auch gesagt werden, dass hier die Verlangsamung der Photolyse von **NB** durch Anwesenheit des Acridones so groß ist und außerdem die Gesamtquantenausbeute mit gerade einmal 0.06 % so niedrig ausfällt, dass hier allgemein davon die Rede sein kann, dass der Energietransfer bzw. die Sensibilisierung so ineffizient ist, dass sie als quasi kaum existent angesehen werden kann und das Acridon eigentlich nur als innerer Filter auftritt. Darüber hinaus sei zu erwähnen, dass im Rahmen von Messungenauigkeiten durchaus auch angenommen werden kann, dass kein Energietransfer stattfindet. Insgesamt betrachtet ist

die Sensibilisierung der Photolyse von **NB** durch die untersuchten Acridone als ineffizient einzustufen. Als ursächlich für dieses Unvermögen zur effizienten Energieübertragung wird die mangelnde energetische Nähe der nötigen beteiligten energetischen Zustände, dem T₁-Zustand von **NB** und dem T₁-Zustand des Acridon-Derivats, angesehen.

6. Einordnung in den Kontext der chromatischen Orthogonalität

Zur Eignung der untersuchten Verbindungen vor dem Hintergrund der chromatischen Orthogonalität lässt sich zusammenfassen, dass die Eignung allgemein von vielen verschiedenen Faktoren abhängt, wie Lösemittel, Wellenlänge, Mischungsverhältnis, Konzentration usw. Kern des Ganzen ist jedoch, dass das Absorptionsverhalten der Schutzgruppen die es orthogonal zueinander abzuspalten bzw. abzubauen gilt, ein ausreichend unterschiedliches Absorptionsverhalten aufweisen. So gilt es für einen selektiven Abbau gegenüber **NB** ein Derivat auszuwählen, welches beispielsweise deutlich stärker im bathochromen Bereich absorbiert als **NB**. Grundlegende Annahme ist natürlich, dass es zu keinem Energietransfer der unterschiedlichen Schutzgruppen untereinander kommt. Als Ansatz für eine erste Bewertungsgrundlage wurde im Rahmen dieser Arbeit das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten zwischen **NB** und einem weiteren Derivat herangezogen. Je größer dann dieses Verhältnis bei der gleichen Wellenlänge ausfällt, desto wahrscheinlicher ist ein selektiver Abbau der Komponente mit dem größeren Absorptionskoeffizienten. Es sollte jedoch nicht vernachlässigt werden, dass hierbei auch die Quantenausbeute der Photolyse eine zentrale Rolle bei der chromatischen Orthogonalität spielt, denn ohne ansatzweise effiziente Photolyse hilft auch eine hohe Absorption nicht weiter. Aus diesem Grund wird zur Einstufung der Güte von Molekülpaaren hinsichtlich ihrer chromatischen Orthogonalität auch das Verhältnis aus dem Produkt von Quantenausbeute und Absorptionskoeffizient der beiden Komponenten zueinander bewertet.

Bringt man diese in Einklang mit den Erkenntnissen von *P.Siegfeld*^[32] die von ihm im Bereich der chromatischen Orthogonalität von 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppen beschrieben werden, dann kann mit einem selektiven Abbau ab einem Verhältnis der Absorptionskoeffizienten von ca. 20 gerechnet werden, wenn auch Verhältnis aus dem Produkt von Quantenausbeute und Absorptionskoeffizient der beiden Komponenten im Bereich von 28 oder größer liegt. So deckten sich die vorliegenden Ergebnisse über die Eignung von **DMNB**, **α DMNB**, **MBNB** sowie **α MBNB**

für Bestrebungen die chromatische Orthogonalität gegenüber **NB** betreffend mit den Resultaten, die auch *P.Siegfeld*^[32] beschreibt. Darüber hinaus lassen sich nur **5pMPENB** und bedingt auch **5pMPNB** als orthogonale Partner für **NB** sowohl bei 365 nm, als auch bei 385 nm klassifizieren. Diese Einschätzung wird vor dem Hintergrund getroffen, dass entsprechend weiterführende Untersuchungen ebenfalls in ACN durchgeführt werden.

Ausblick

Mit einem kurzen Ausblick soll diese Arbeit nun schließen. Es gilt die Fülle an Ergebnissen und Erkenntnissen die im Zuge dieser Arbeit gesammelt werden konnten im Hinblick auf weiterführende bzw. vertiefende Untersuchungen zu bewerten und erste Anstöße für zukünftige Forschung auf dem Gebiet der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe und deren Photolyse zu liefern.

Zentraler Punkt sind weitere Untersuchungen, die die Beleuchtung der offenkundigen Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute der untersuchten, aber auch anderer Derivate des 2-Nitrobenzyl-Typs, beinhalten. Hierzu müsste lediglich das Portfolio der Bestrahlungswellenlängen für die gewünschten Verbindungen erweitert werden, dem eine aktinometrische Bestimmung des Photonenflusses der verwendeten Lampe vorangeht, sofern dieser nicht bekannt sein sollte. Interessant wäre zu diesem Punkt darüber hinaus die Frage, ob die aufgedeckte Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute auch in anderen Lösemitteln als ACN besteht.

Um die systematische Untersuchungsreihe zum Einfluss hervorgerufen durch eine α -Carboxylierung auf die Photolyse der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe und besonders der damit verbundenen Quantenausbeute weiter fortzuführen, empfiehlt es sich auch die α -carboxylierten (4-Halogen-2-nitrobenzyl)-acetate zum Gegenstand der Forschung zu machen. So besteht das Interesse darin, ob auch hier eine Verlangsamung des photolytischen Abbaus gegenüber den α -uncarboxylierten Derivaten auftritt und ob auch hier in Folge der α -Carboxylierung mit einer Steigerung der Quantenausbeute zu rechnen ist. Außerdem scheint eine tiefgreifendere Untersuchung bezüglich des Grenzwertes zu dem die rel. Menge an unphotolysierte Probe im Rahmen der Bestrahlung im Fall einiger Derivate tendiert, besonders der α -carboxylierten, angebracht, um mehr über die Ursache für dieses Phänomen, dass auch noch wellenlängenabhängig zu sein scheint, offen zu legen

Da die Kupplungsprodukte **4pMPNB**, **5pMPNB**, **4pMPENB** und **5pMPENB** sich im Vergleich zu Grundtyp **NB** als vielversprechende bathochrom absorbierende Vertreter der 2-Nitrobenzyl-Schutzgruppe erweisen haben, erscheint es wünschenswert in diesen Bereich detaillier-

ter und breit gefächerter einzutauchen. Beispielsweise könnte das Ziel die weiterführende Darstellung von Derivaten dieses Typs mit größerem π -System über Suzuki- oder Sonogashira-Kupplung sein. Dazu wäre der Einsatz andere Kupplungspartner als 4-Methoxyboronsäure bzw. 4-Ethynylanisol nötig. Außerdem wäre auch der Aufbau über andere Kupplungsreaktionen wie die Heck-Kupplung denkbar. Oder aber sich bei der Erweiterung des π -Systems nicht nur auf verbrückte oder unverbrückte Phenyl-artigen Substituenten zu beschränken, sondern auch größere oder stärker heterogenisierte Ringsysteme in Betracht zu ziehen oder ähnliche Modifikationen direkt am Benzyl-Grundgerüst zu erwägen. Außerdem scheinen Bestrebungen angebracht, um die Quantenausbeute solcher Verbindungen zu steigern, da die Untersuchungen zu den Kupplungsprodukten dieser Arbeit vergleichsweise niedrige Quantenausbeuten ans Licht gebracht haben. Hierzu besteht die Möglichkeit beispielsweise über Modifikation des α -Substituenten.

Eine weitere Untersuchung zu Acridonen als Triplett-Sensibilisator erscheint wenig zielführend aufgrund der Ergebnisse über einen ineffizienten Energietransfer ausgewählter Acridone auf **NB** im Rahmen der ablaufenden Photolyse. Zumal analoge Untersuchungen der entsprechenden Thioxanthon-Analoga klar gezeigt haben, dass dieser Klasse bei gleichen Bedingungen deutlich mehr Potential innewohnt bzw. ausgehend von ihr ein deutlich effizienterer Energietransfer möglich ist.

Um es nicht nur bei der theoretischen Betrachtung bezüglich der Eignung der vorliegenden 2-Nitrobenzyl-Derivat im Hinblick auf chromatische Orthogonalität zu belassen, wäre es ratsam die aufgestellten Hypothesen auch praktisch zu überprüfen, damit beurteilt werden kann, ob es sich für die Zukunft lohnt den durch Kupplungsreaktionen zugänglich gemachten Verbindungstyp zum Gegenstand der Forschung zur chromatischen Orthogonalität zu machen.

Experimententeil

6.1. Allgemeines

6.1.1. Geräte und Hilfsmittel

Nachfolgend eine Übersicht, der Analysegeräte und Materialien, die zur Charakterisierung und Isolierung der dargestellten Verbindung verwendet wurden.

Kernresonanzspektroskopie:

¹H-NMR: 300 MHz, Bruker AV III-300

500 MHz, Bruker AV III-500

600 MHz, Bruker AV III-600

¹³C-¹H-NMR: 75 MHz, Bruker AV III-300

125 MHz, Bruker AV III-500

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: 1.) Atlas Photonics Lumos 43 ($\lambda = 385 \text{ nm}$)

2.) Sahlmann Photochemical Solutions LED ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

6.1.2. Reagenzien, Lösungsmittel und allg. Arbeitsweise

Sofern nicht explizit erwähnt, werden für die in **Kapitel 3.1 & 3.2** dargestellten Synthesen Lösemitteln in destillativer aufgereinigter Reinheit verwendet. Edukte wurden von den folgenden Firmen bezogen: Acros, Alfa Aesar, Fluka, Merck, Sigma Aldrich oder TCI. Bei allen absorptionspektroskopischen und photolytischen Messungen kamen Lösemittel mit einem spektroskopischen Reinheitsgrad zum Einsatz. Sämtliche Reaktionen, Aufarbeitungen, sowie anschließende Lagerung von photolabilen Verbindungen (nach Einführung der Nitro-Funktionalität) erfolgt unter Lichtausschluss in Braunglasgefäßen. Zum Waschen und zur Extraktion verwendete Salzlösungen werden als gesättigte Lösungen eingesetzt.

6.1.3. Gaschromatographie

Hardware

Zur Durchführung der Gaschromatographie wurde sich eines Gaschromatographen der Firma Shimadzu, Modell GC-2010, bedient. Als Detektor kam ein Flammionisationsdetektor (FID) zum Einsatz.

Software

Die Auswertung der generierten Messdaten erfolgte unter Zuhilfenahme entsprechender Analyse-Software der Firma Shimadzu.

Lab Solutions

GCsolution Postrun, Version 2.21.00SU1

Säule

CBP1-S25-050

Säule:	Filmdicke:	0.5 µm
	Länge x Innendurchmesser:	25 m x 0.32 mm
	Maximaltemperatur:	320 °C

Messbedingungen und Methode

Zur Durchführung der Gaschromatographie an der GC-2010 im Rahmen der Analyse der Bestrahlungsproben/-reihen wurden folgende Methoden erstellt und verwendet:

Trägergas:	Helium 5.0 der Firma ALPHAGAZ™
Max. Spritzenvolumen:	10 µl
Spüllösemittel:	Aceton, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, 2-Propanol

Methode 1:

Gradient:	t = 0 bis 12 min	100 °C – 280 °C	15 °C/min
	t = 12 min bis Ende	280 °C	
Flussraten:	19.4 ml/min (Total)		
	1.49 ml/min (Column)		
	3 ml/min (Purge)		
Druck:	0.55 kPa		
Injektionsvolumen:	1 µL		
Injektionsmethode:	nur Probe		
Split:	10		
Messdauer:	12 – 30 min		

Methode 2:

Gradient:	t = 0 bis 11 min:	100 °C – 320 °C	20 °C/min
	t = 11 min bis Ende	320 °C	
Flussraten:	19.4 ml/min (Total)		
	1.49 ml/min (Column)		
	3 ml/min (Purge)		
Druck:	0.55 kPa		
Injektionsvolumen:	3 µL		

6. Experimentalteil

Injektionsmethode: nur Probe
Split: 5
Messdauer: 12 – 30 min

Methode 3:

Gradient: t = 0 bis 11 min: 100 °C – 320 °C 20 °C/min
t = 11 bis Ende 320 °C

Flussraten: 19.4 ml/min (Total)
1.49 ml/min (Column)
3 ml/min (Purge)

Druck: 0.55 kPa

Injektionsvolumen: 1 µL

Injektionsmethode: Lösungsmittel + Probe (1:1)

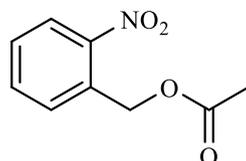
Split: 10

Messdauer: 12 – 30 min

6.2. Synthesen

Versuch 1:

Darstellung von (2-Nitrobenzyl)-acetat (NB)



In 2 eq. (26.1 mmol, 2.46 ml) Essigsäureanhydrid werden 2.00 g (13.1 mmol) 2-Nitrobenzylalcohol (**3**) vorgelegt. Anschließend werden dem Ansatz unter stetigem Rühren ein Tropfen 85 %ige Phosphorsäure zugetropft. Der Ansatz wird für 10 min bei RT weiterhin gerührt. Mittels DC wird das Ende der Reaktion überprüft. Nach Beendigung der Reaktion werden 30 ml destilliertes (dest.) Wasser zugegeben und der Ansatz für ca. 1 h weitergerührt. Im Anschluss wird der ausfallende Feststoff durch Zugabe von 30 ml DCM wieder gelöst und das 2-phasige System in einen Scheidetrichter überführt. Es schließt sich insgesamt noch eine zweimalige Extraktion der wässrigen Phase mit 20 ml DCM an. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend nacheinander zweimal mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit 20 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Zur Trocknung der Lösung wird Natriumsulfat verwendet. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute:	2.12 g (10.9 mmol), 83 %	Lit. ^[34] : 74 %
	M (C ₉ H ₉ NO ₄) = 195.17 g/mol	
Schmelzpunkt:	38 °C	Lit. ^[32] : 38 °C

6. Experimentalteil

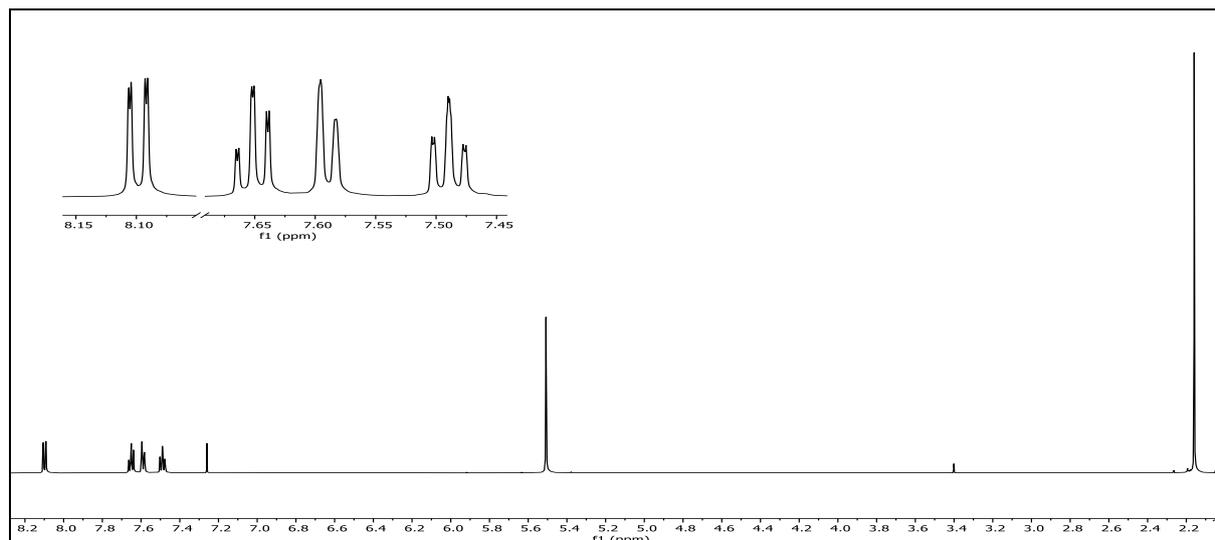


Abb. 121: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von NB.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.10$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 3-H), 7.65 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 5-H), 7.59 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 6-H), 7.49 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 4-H), 5.51 (s, 2H, 7-H), 2.16 (s, 3H, 9-H) ppm.

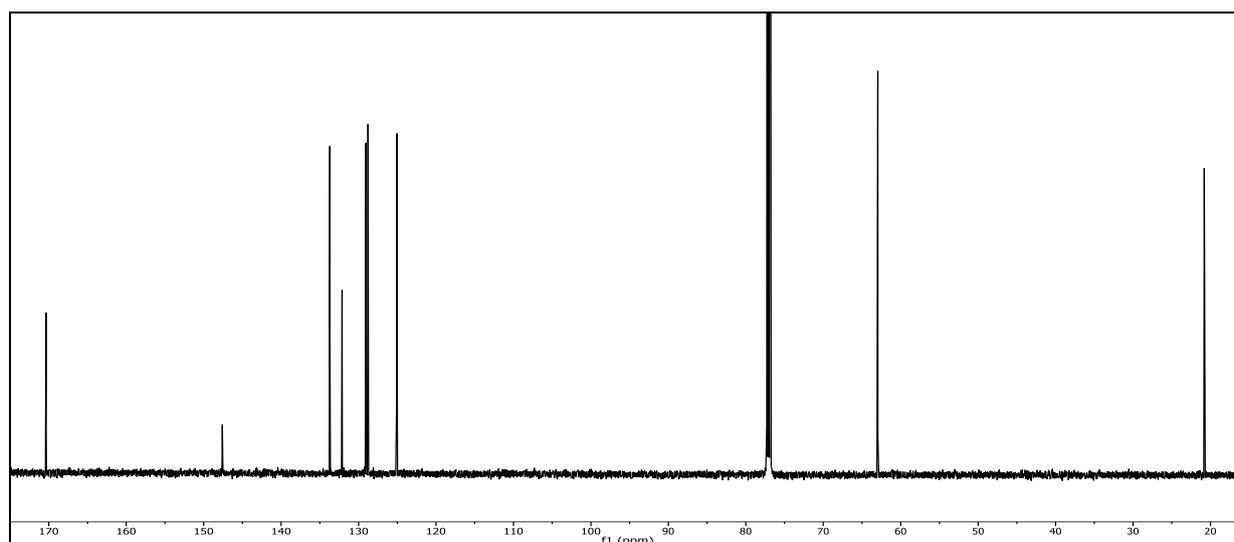
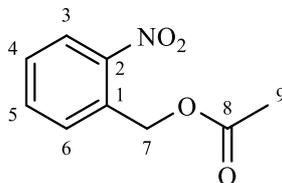


Abb. 122: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von NB.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -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.

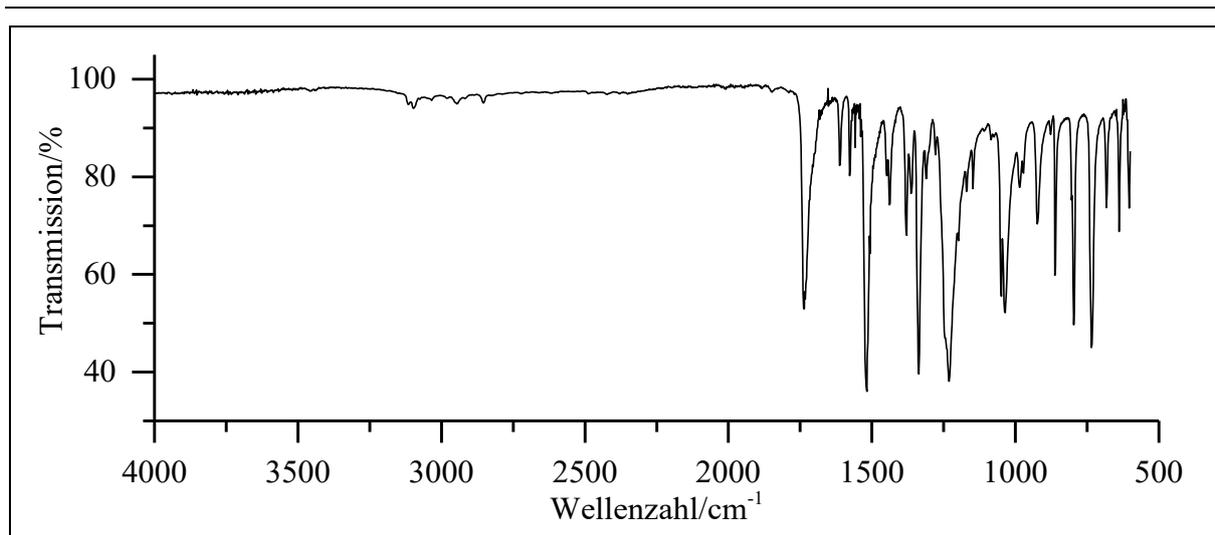


Abb. 123: ATP-IR-Spektrum von **NB**.

ATP-IR: $\tilde{\nu}$ = 3098 (=C-H Valenz), 2945 (-C-H- Valenz), 1735 (-C=O- Valenz), 1612 (Ring-schwingung), 1518 und 1337 (NO₂- Valenz), 1231, 1049 und 1036 (-C-O-C- Valenz), 862, 797 und 735 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 150 (8) [M-NO₂+1], 149 (79) [M-NO₂]⁺, 136 (10), 135 (30), 121 (9), 108 (10), 107 (92), 105 (17), 104 (9), 92 (15), 91 (100), 89 (26), 80 (8), 79 (93), 78 (52), 77 (80), 76 (18), 65 (15), 64 (31), 63 (21), 52 (35), 51 (42), 50 (19).

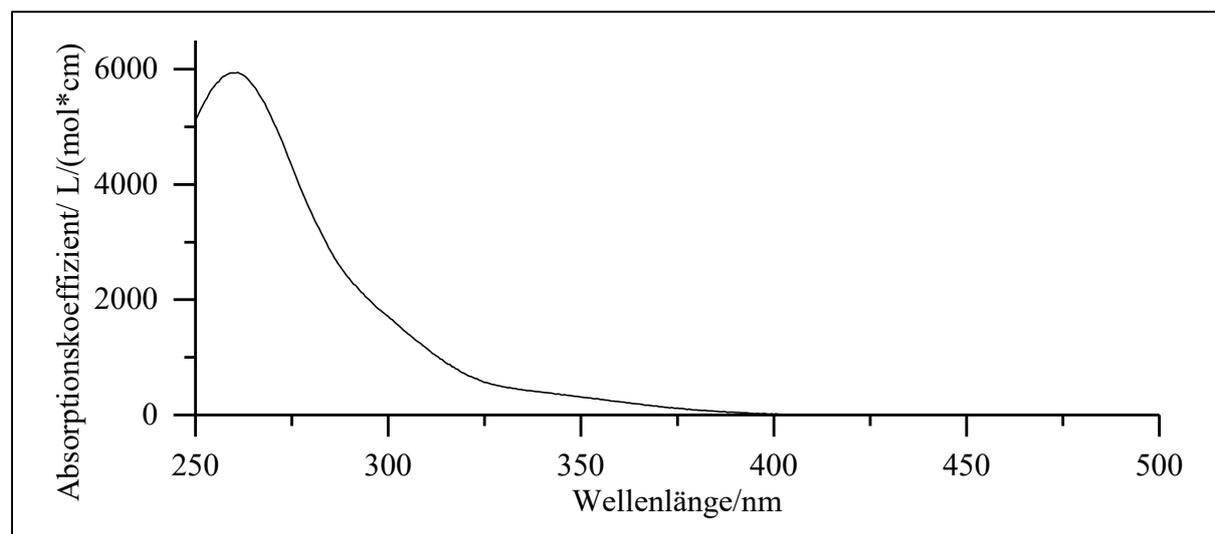
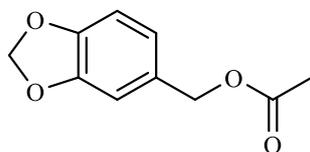


Abb. 124: UV/Vis-Spektrum von **NB** in Acetonitril ($c = 0.1$ mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} (ϵ_{max} /[L/(mol*cm)]) = 261 (5950) nm.

Versuch 2:**Darstellung von (3,4-Methylenbisoxymethyl)-acetat (5)**

2.00 g (13.2 mmol) Piperonylalkohol (4) werden in 15 ml Pyridin vorgelegt. Unter Rühren werden 1.2 eq. (15.8 mmol, 1.15 ml) Acetylchlorid langsam zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei RT weiter gerührt. Mittels Wasserstrahlvakuum werden im Anschluss Pyridin und überschüssiges Acetylchlorid entfernt. Dem Rückstand wird dest. Wasser zugegeben und anschließend wird dreimal mit je 20 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wird nacheinander mit 20 ml verd. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die Lösung wird mittels Natriumsulfat von Wasserresten befreit. Daraufhin wird das Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird in Form eines farblosen Öls erhalten.

Ausbeute:	2.43 g (12.5 mmol), 95 %	Lit. ^[39] : 81 %
	M (C ₁₀ H ₁₀ O ₄) = 194.19 g/mol	
Brechungsindex:	1.530	Lit. ^[60] : 1.527

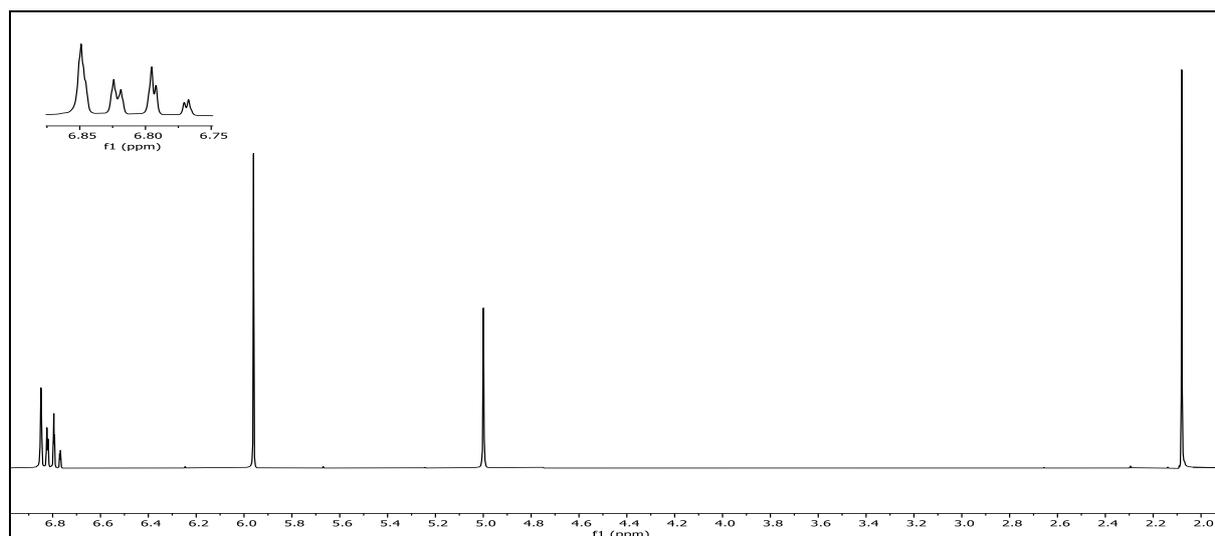


Abb. 125: ¹H-NMR-Spektrum (300MHz, CDCl₃) von (3,4-Methylenbisoxymethyl)-acetat (5).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.87\text{-}6.75$ (m, 3H, 2-H & 3-H & 6-H), 5.96 (s, 2H, 10a- & 10b-H), 5.00 (s, 2H, 7-H), 2.08 (s, 3H, 9-H) ppm.

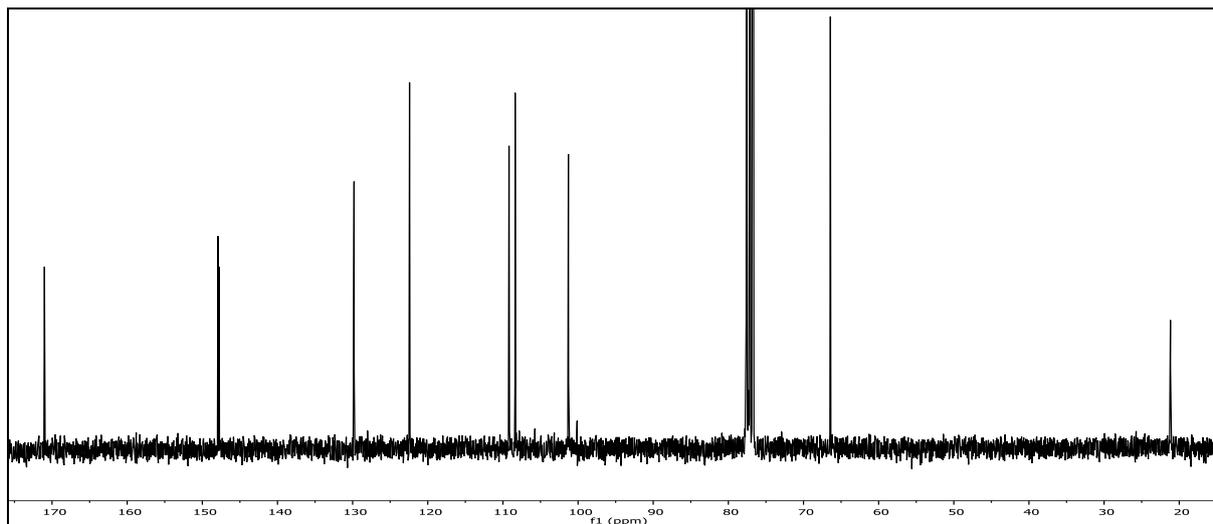
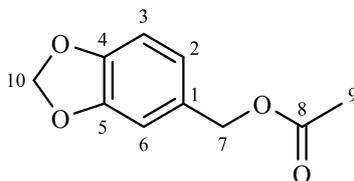


Abb. 126: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR -Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von (3,4-Methylenbisoxymethyl)-acetat (**5**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.01$ (8-C), 147.93 (5-C), 147.76 (4-C), 129.81 (1-C), 122.43 (2-C), 109.19 (6-C), 108.37 (3-C), 101.29 (10-C), 66.42 (7-C), 21.19 (9-C) ppm.

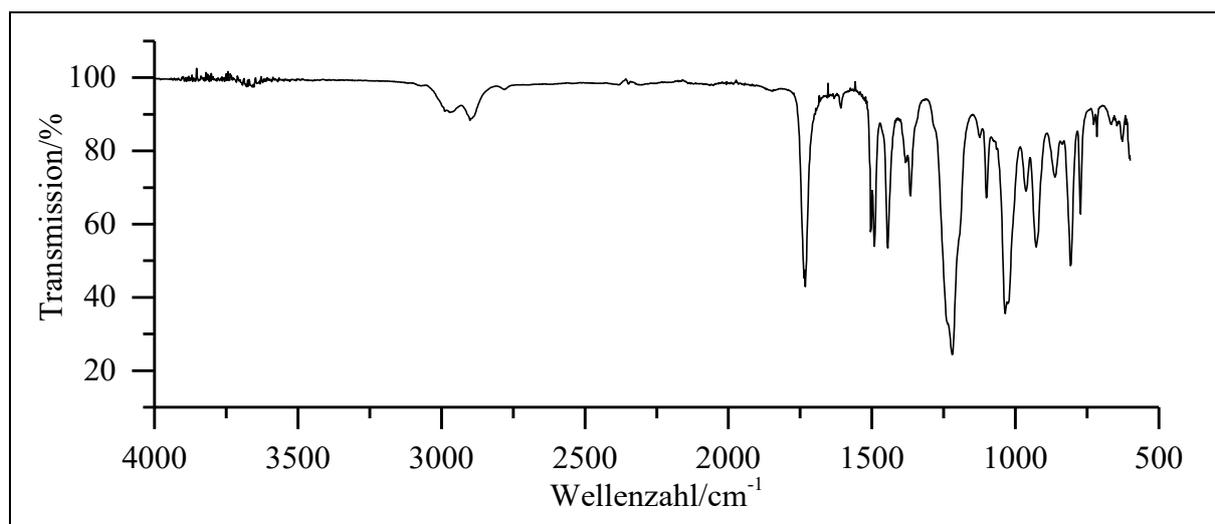


Abb. 127: ATP-IR-Spektrum von (3,4-Methylenbisoxymethyl)-acetat (**5**).

6. Experimentalteil

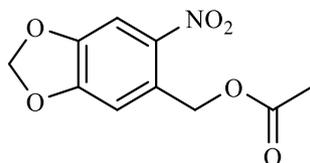
ATP-IR^[34]: $\tilde{\nu}$ = 2988 und 2901 (-C-H-Valenz), 1732 (-C=O-Valenz), 1504 und 1491 (Ring-schwingung), 1445 (-CH₂-Deformation), 1221, 1036 und 1026 (-C-O-C-Valenz), 928, 808 und 773 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum^[34] (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 194 (49) [M]⁺, 152 (59), 136 (9) [M-OAc+1]⁺, 135 (100) [M-OAc]⁺, 134 (31), 123 (9), 122 (18), 105 (10), 104 (18), 93 (12), 79 (9), 77 (29), 76 (13), 65 (14), 51 (18).

Versuch 3:

Darstellung von (2-Nitro-3,4-methylenbisoxymethyl)-acetat (MBNB)



Eine Lösung aus 20 ml 65%ige Salpetersäure zur Nitrierung wird vorbereitet und zu diesem Zweck mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden vorsichtig 1.00 g (5.15 mmol) (3,4-Methylenbisoxymethyl)-acetat (**5**; V2) portionsweise zugegeben. Auf Temperaturkonstanz bzw. Vermeidung übermäßiger Hitzeentwicklung ist zu achten. Im Anschluss wird die Lösung bei 0 °C für 30 min weitergerührt. Anschließend wird die Lösung auf Eiswasser gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen und anschließend über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt wird als gelblicher Feststoff erhalten

Ausbeute:	1.17 g (4.89 mmol), 95 %	Lit. ^[29] : 100 %
	M (C ₁₀ H ₉ NO ₆) = 239.18 g/mol	
Schmelzpunkt:	148 °C	Lit. ^[29] : 149 °C

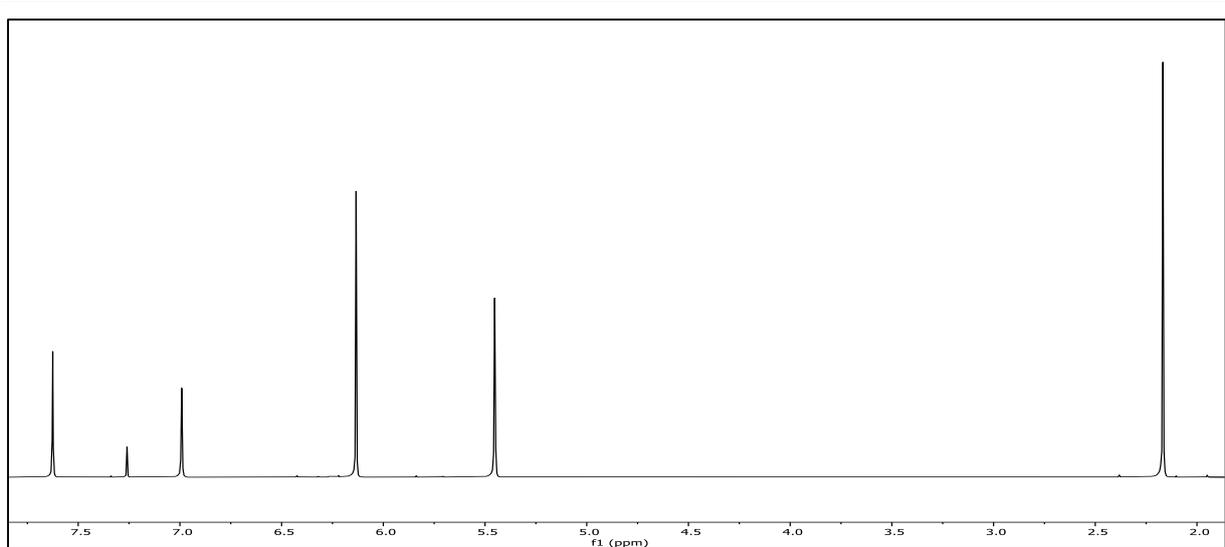


Abb. 128: ^1H -NMR-Spektrum (300MHz, CDCl_3) von MBNB.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.63$ (s, 1H, 3-H), 6.99 (s, 1H, 6-H), 6.13 (s, 2H, 10-H), 5.45 (s, 2H, 7-H), 2.17 (s, 3H, 9-H) ppm.

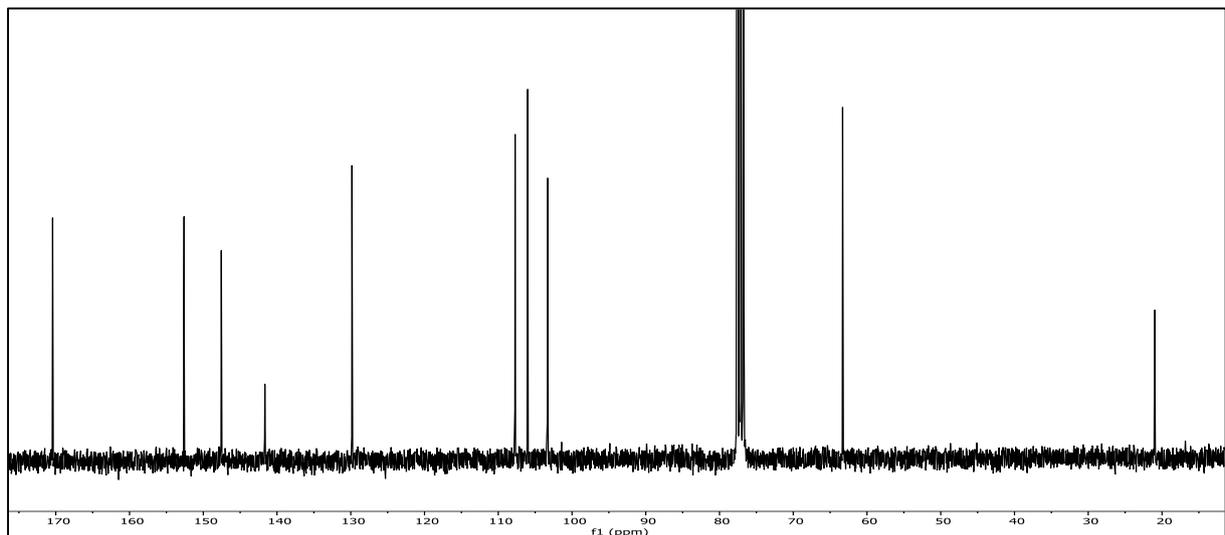
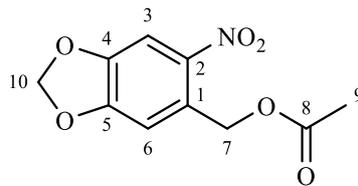


Abb. 129: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR -Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von MBNB.

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.43$ (8-C), 152.60 (5-C), 147.55 (4-C), 141.65 (2-C), 129.84 (1-C), 107.72 (6-C), 106.02 (3-C), 103.31 (10-C), 63.31 (7-C), 20.99 (9-C) ppm.

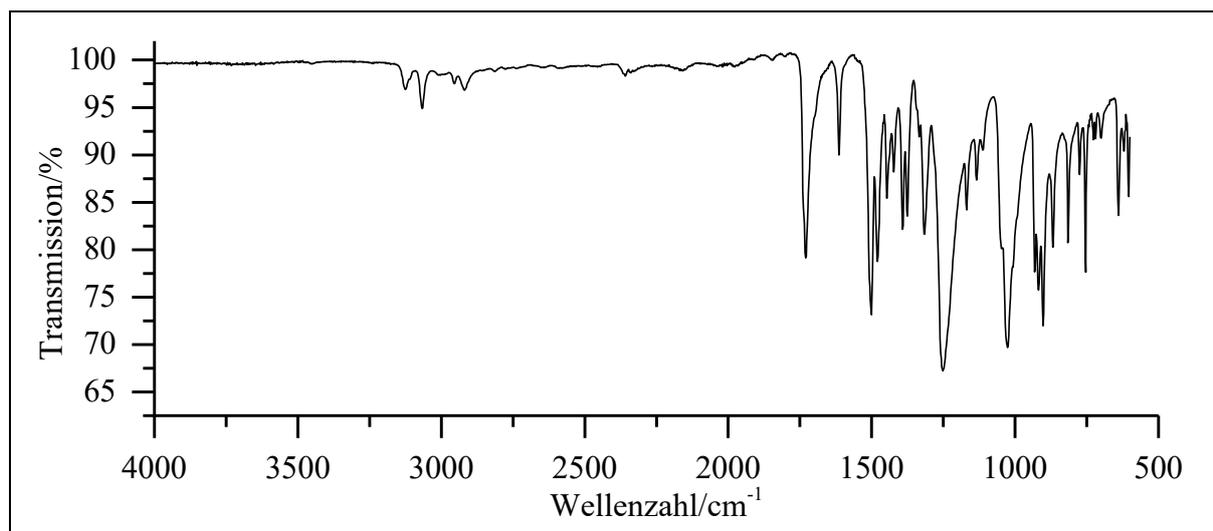


Abb. 130: ATP-IR-Spektrum von **MBNB**.

ATP-IR: $\tilde{\nu}$ = 3125 und 3067 (=C-H-Valenz), 2955 und 2918 (-C-H-Valenz), 1730 (-C=O-Valenz), 1614 und 1479 (Ringschwingung), 1501 und 1315 (-NO₂-Valenz), 1393 (-CH₂-Valenz), 1251 und 1026 (-C-O-C-Valenz), 903 und 754 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 80 °C)

m/z (%): 239 (21) [M]⁺, 195 (9), 193 (31) [M-NO₂]⁺, 180 (9) [M-OAc]⁺, 164 (21), 152 (20), 151 (100), 150 (9), 149 (39), 148 (15), 137 (9), 136 (10), 135 (82), 123 (35), 122 (47), 121 (47), 120 (30), 119 (23), 109 (11), 107 (24), 106 (9), 105 (32), 93 (13), 80 (13), 79 (53), 78 (9), 77 (17), 76 (16), 69 (17), 66 (9), 65 (24), 64 (14), 63 (33), 62 (28), 61 (9), 55 (18), 53 (25), 52 (22), 51 (11), 50 (18).

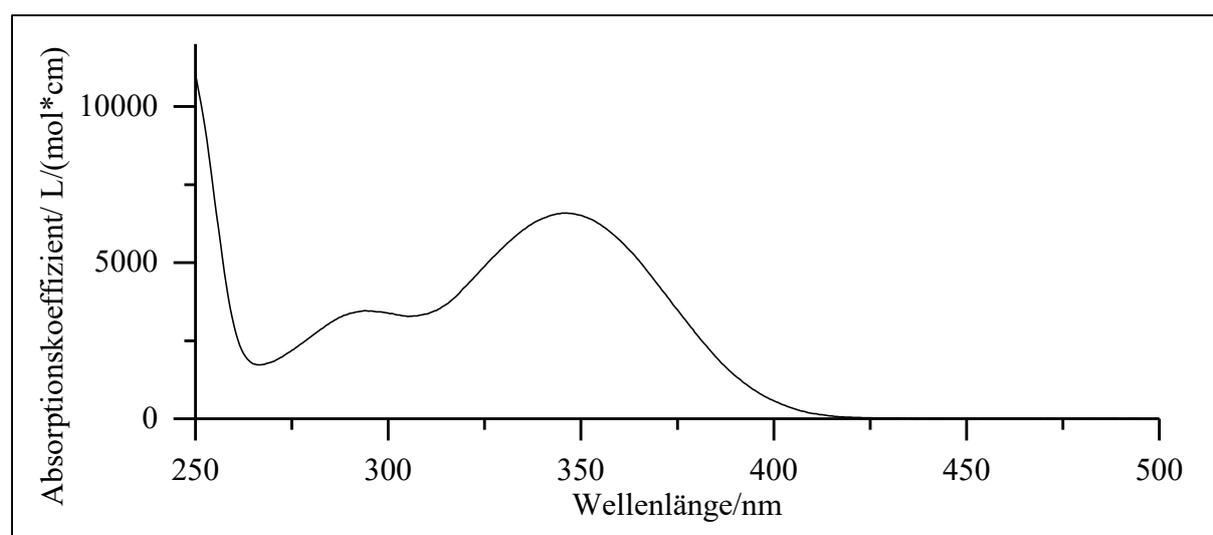
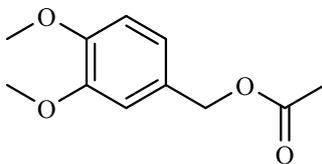


Abb. 131: UV/Vis-Spektrum von **MBNB** in Acetonitril (c = 0.15 mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} (ϵ_{max} /[L/(mol*cm)]) = 294 (3460), 345 (6590) nm.

Versuch 4:**Darstellung von (3,4-Dimethoxybenzyl)-acetat (7)**

2.00 g (11.9 mmol) Veratrylalkohol (6) werden in 15 ml Pyridin vorgelegt. Unter Rühren werden 1.2 eq. (14.3 mmol, 1.03 ml) Acetylchlorid langsam zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei RT weiter gerührt. Mittels Wasserstrahlvakuum werden im Anschluss überschüssiges Acetylchlorid und Pyridin entfernt. Dem Rückstand wird dest. Wasser zugegeben und anschließend wird dreimal mit je 20 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wird nacheinander mit 20 ml verd. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die Lösung wird mittels Natriumsulfat von Wasserreste befreit. Daraufhin wird das Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird in Form eines farblosen Öls erhalten.

Ausbeute:	2.2 g (10.5 mmol); 88 %	Lit. ^[37] : 45 %
	M (C ₁₁ H ₁₄ O ₄) = 210.23 g/mol	
Brechungsindex:	1.525	Lit. ^[61] : 1.525

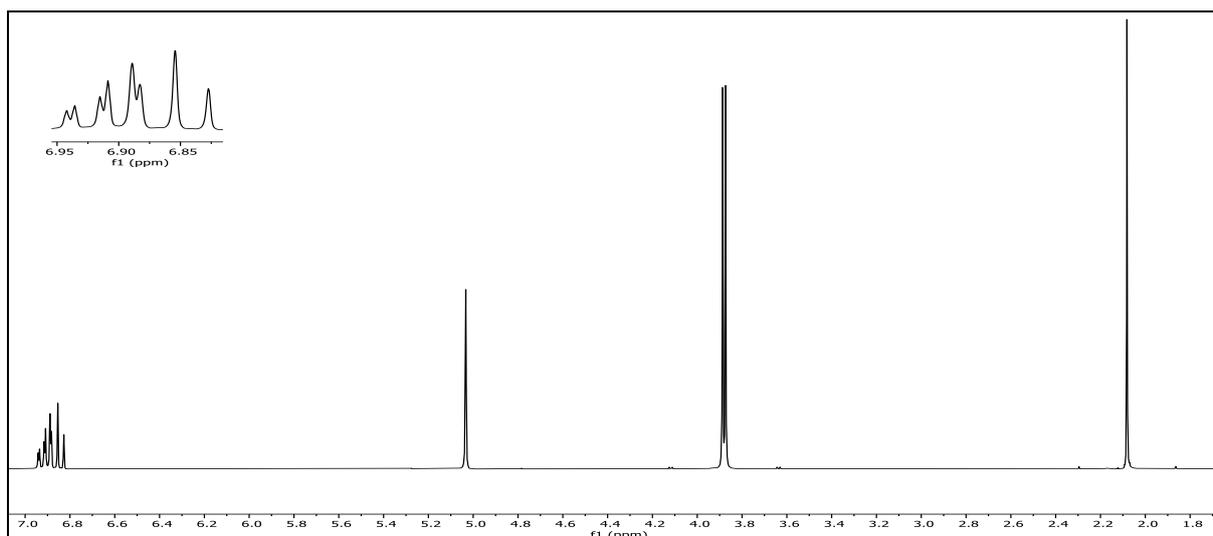


Abb. 132: ¹H-NMR-Spektrum (300MHz, CDCl₃) von (3,4-Dimethoxybenzyl)-acetat (7).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.95-6.87 (m, 2H, 2-H, 6-H), 6.84 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 3-H), 5.03 (s, 2H, 7-H), 3.89 & 3.87 (2s, 6H, 10-H & 11-H), 2.08 (s, 3H, 9-H) ppm.

6. Experimentalteil

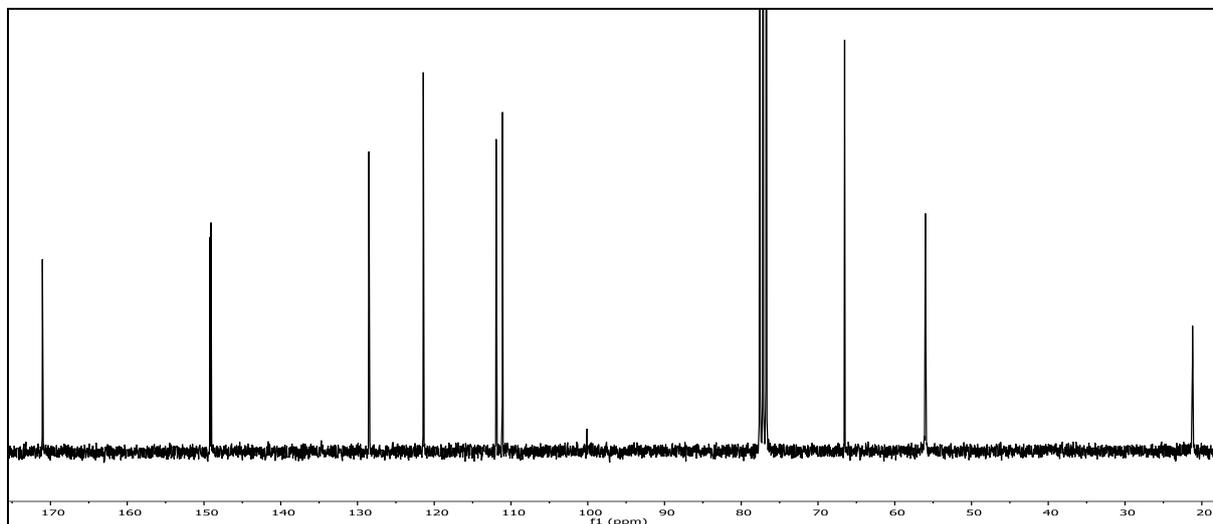
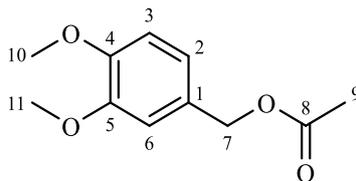


Abb. 133: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR -Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von (3,4-Dimethoxybenzyl)-acetat (7).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 171.05 (8-C), 149.22 (3-C), 149.08 (4-C), 128.51 (1-C), 121.42 (6-C), 111.93 (2-C), 111.11 (5-C), 66.53 (7-C), 56.03 & 55.97 (10- & 11-C), 21.19 (9-C) ppm.

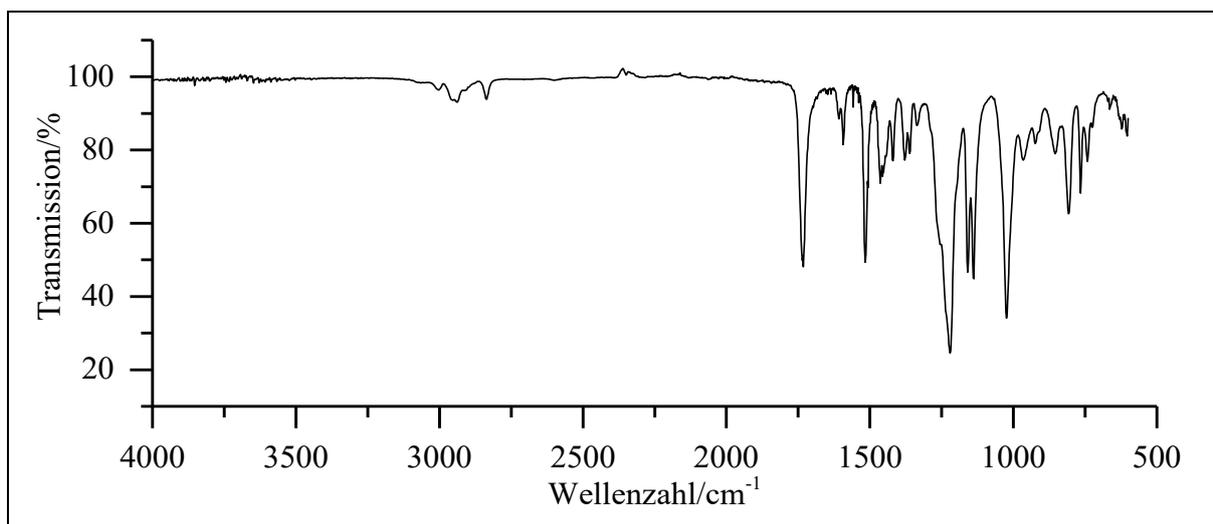
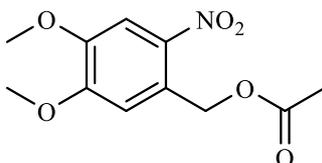


Abb. 134: ATP-IR-Spektrum von (3,4-Dimethoxybenzyl)-acetat (7).

ATP-IR^[34]: $\tilde{\nu}$ = 2938 und 2835 (-C-H-Valenz), 1732 (-C=O-Valenz), 1593 und 1516 (Ring-schwingung), 1463 (-CH₂-Deformation), 1221, 1159, 1138 und 1024 (-C-O-C-Valenz), 854, 808, 766 und 743 (=C-H-Deformation) cm^{-1} .

Massenspektrum^[34] (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 211 (7) [M+1]⁺, 210 (55) [M]⁺, 168 (44), 153 (12), 152 (10) [M-OAc+1]⁺, 151 (100) [M-OAc]⁺, 139 (11), 137 (23), 135 (15), 108 (9), 107 (23), 79 (10).

Versuch 5:**Darstellung von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-acetat (DMNB)**

Eine Lösung aus 20 ml 65 %ige Salpetersäure zur Nitrierung wird vorbereitet und zu diesem Zweck mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden vorsichtig 1.00 g (4.8 mmol) (3,4-Dimethoxybenzyl)-acetat (7; V4) portionsweise zugegeben. Auf Temperaturkonstanz bzw. Vermeidung übermäßiger Hitzeentwicklung ist zu achten. Im Anschluss wird die Lösung bei 0 °C für 30 min weitergerührt. Anschließend wird die Lösung auf Eiswasser gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen und anschließend über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt wird als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute:	1.10 g (4.3 mmol); 90 %	Lit. ^[36] : 91 %
	M (C ₁₁ H ₁₃ NO ₆) = 255.23 g/mol	
Brechungsindex:	163 °C	Lit. ^[62] : 160-166 °C

6. Experimentalteil

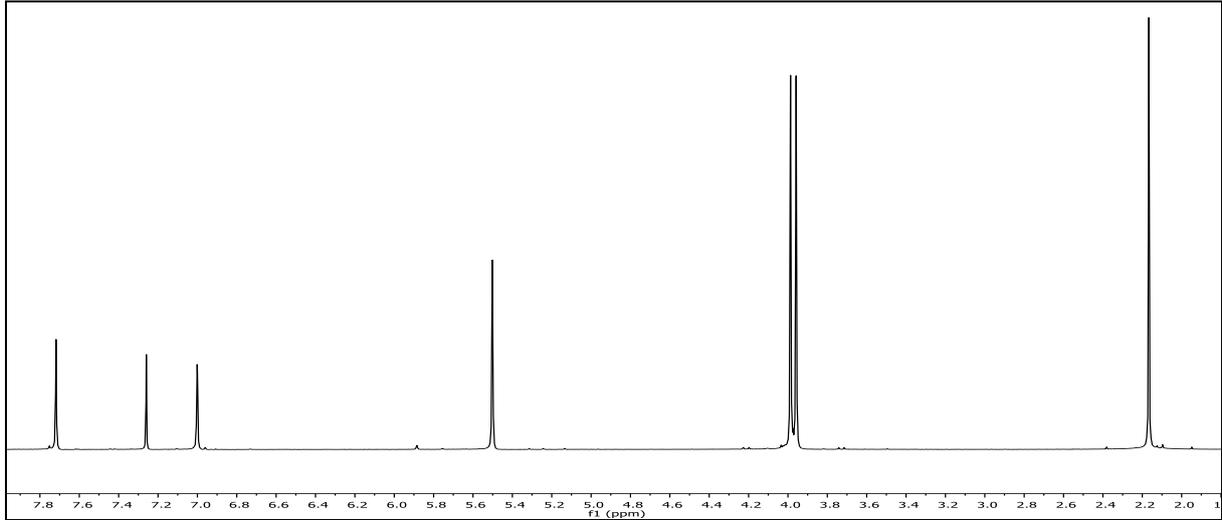


Abb. 135: ¹H-NMR-Spektrum (300MHz, CDCl₃) von DMNB.

¹H-NMR (300 MH, CDCl₃): δ = 7.72 (s, 1H, 3-H), 7.00 (s, 1H, 6-H), 5.50 (s, 2H, 7-H), 3.99 & 3.96 (2s, 6H, 10-H & 11-H), 2.17(s, 3H, 9-H) ppm.

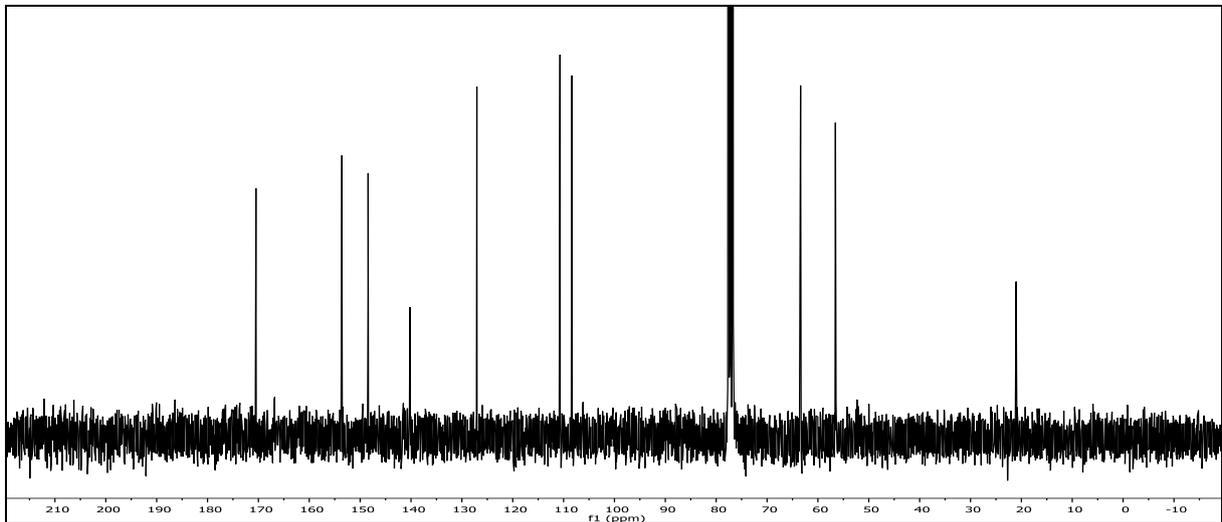
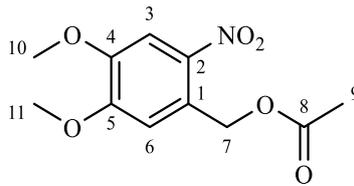


Abb. 136: ¹³C-¹H-NMR -Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von DMNB.

¹³C-¹H-NMR (75 MH, CDCl₃): δ = 170.49 (8-C), 153.58 (5-C), 148.42 (4-C), 140.23 (2-C), 127.05 (1-C), 110.70 (6-C), 108.41 (3-C), 63.41 (7-C), 56.56 (10-C & 11-C), 21.04 (9-C) ppm.

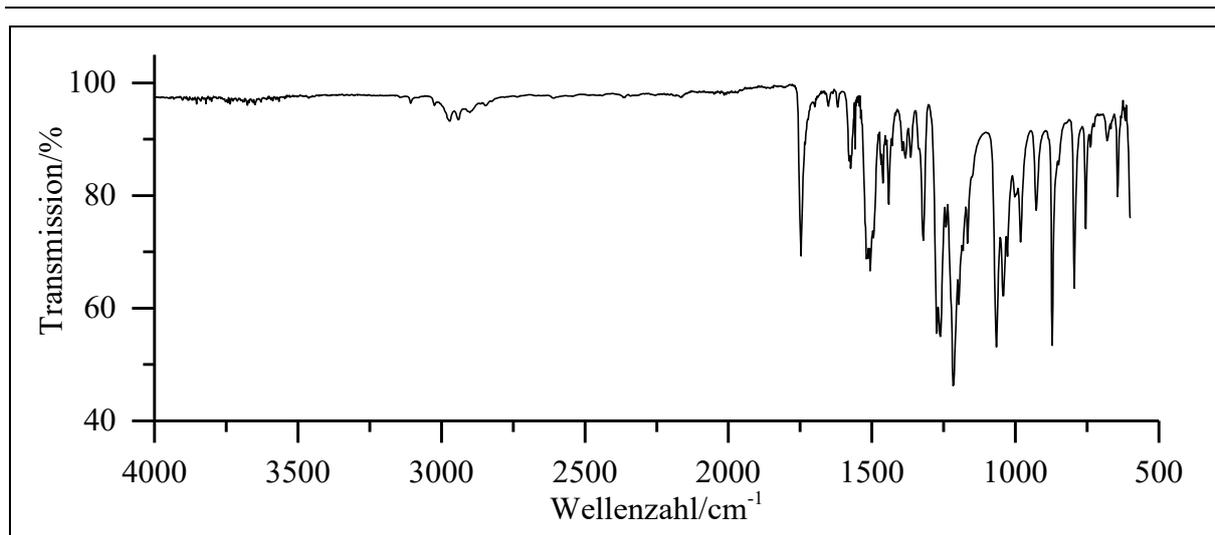


Abb. 137: ATP-IR-Spektrum von **DMNB**.

ATP-IR^[34]: $\tilde{\nu}$ = 2972 und 2941 (-C-H-Valenz), 1748 (-C=O-Valenz), 1574 (Ringschwingung), 1520 und 1321 (NO₂-Valenz), 1261, 1217, 1066 und 1043 (-C-O-C-Valenz), 872, 795 und 754 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum^[34] (EI, Pt.: 110 °C)

m/z (%): 255 (10) [M]⁺, 168 (8), 167 (27), 164 (8), 151 (12), 137 (12), 136 (100), 108 (9), 124 (8), 109 (14), 108 (21), 95 (8), 79 (8), 77 (10).

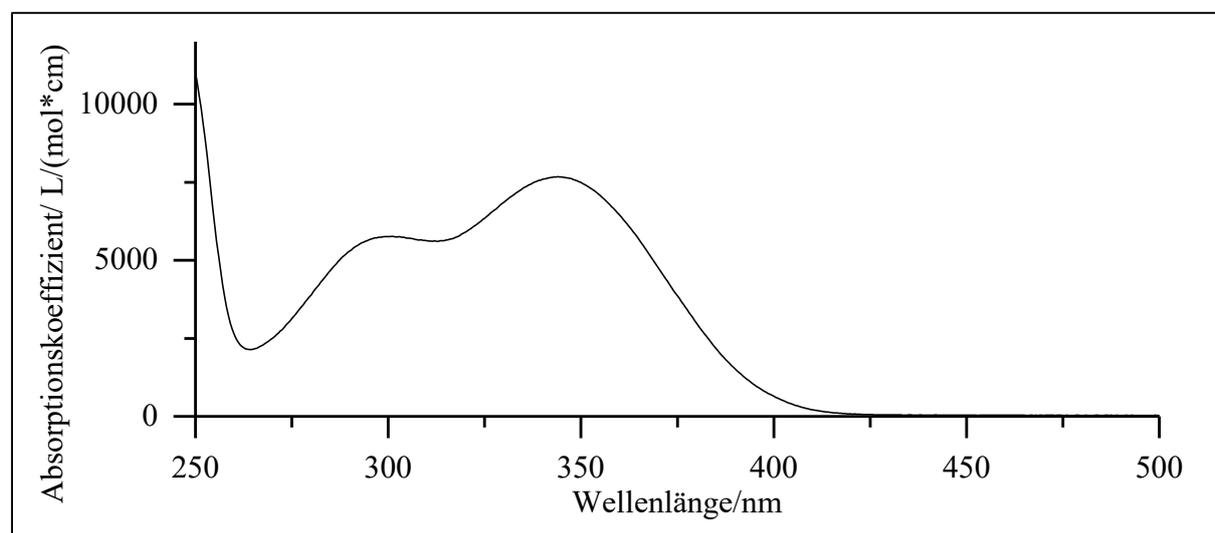
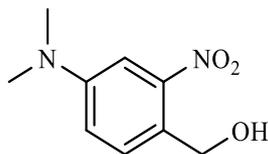


Abb. 138: UV/VIS-Spektrum von **DMNB** in Acetonitril (c = 0.15 mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 301 (5770), 344 (7670) nm.

Versuch 6:**Darstellung von 4-(*N,N*-Dimethylamino)-2-nitrobenzylalkohol (59)**

1.00 g (5.15 mmol) 4-(*N,N*-Dimethylamino)-2-nitrobenzaldehyd (**58**) werden in 10 ml Methanol vorgelegt und mittels Eisbad auf ca. 0 °C gekühlt. Anschließend wird 1 eq. Natriumborhydrid (5.15 mmol) langsam unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wird für 2 h bei Raumtemperatur (RT) weitergerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml dest. Wasser aufgenommen und im Anschluss dreimal mit je 15 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Wasserreste werden mittels Natriumsulfat entfernt. Nachdem das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Aufreinigung unternommen wurde (DCM; $R_f = 0.29$), wird das Produkt als orange-roter Feststoff erhalten.

Ausbeute:	0.75 g (3.80 mmol); 74 %	Lit. ^[32] : 80 %
	$M(C_9H_{12}N_2O_3) = 196.21$ g/mol	
Schmelzpunkt:	81 °C	Lit. ^[32] : 79 - 80 °C

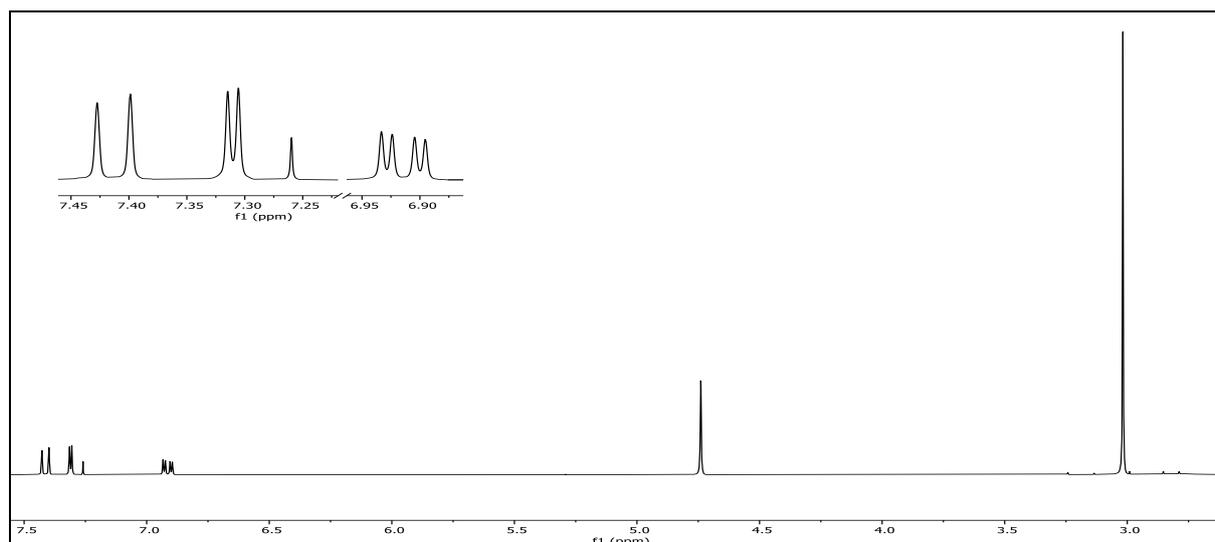


Abb. 139: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 4-(*N,N*-Dimethylamino)-2-nitrobenzylalkohol (**59**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.41$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 6-H), 7.31 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 3-H), 6.91 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 5-H, 5-H), 4.74 (s, 2H, 7-H), 3.02 (s, 6H, 8-H & 9-H), 2.82 (s, 1H, -OH) ppm.

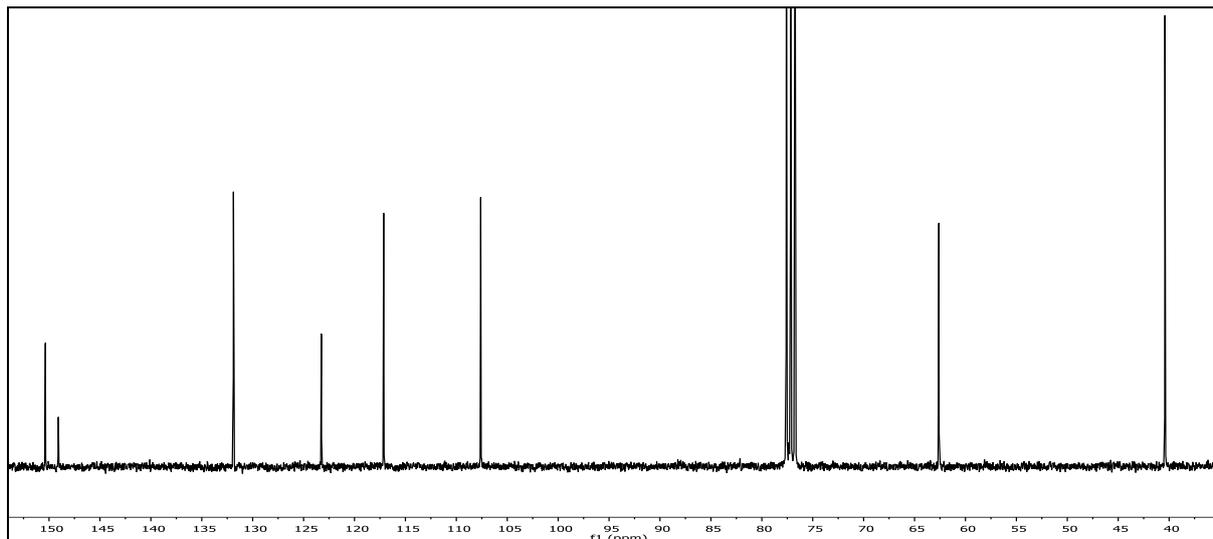
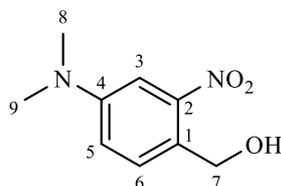


Abb. 140: $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 4-(*N,N*-Dimethylamino)-2-nitrobenzylalkohol (**59**).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.36$ (4-C), 149.19 (2-C), 131.89 (6-C), 123.25 (1-C), 117.14 (5-C), 107.60 (3-C), 62.61 (7-C), 40.41 (8- & 9-C) ppm.

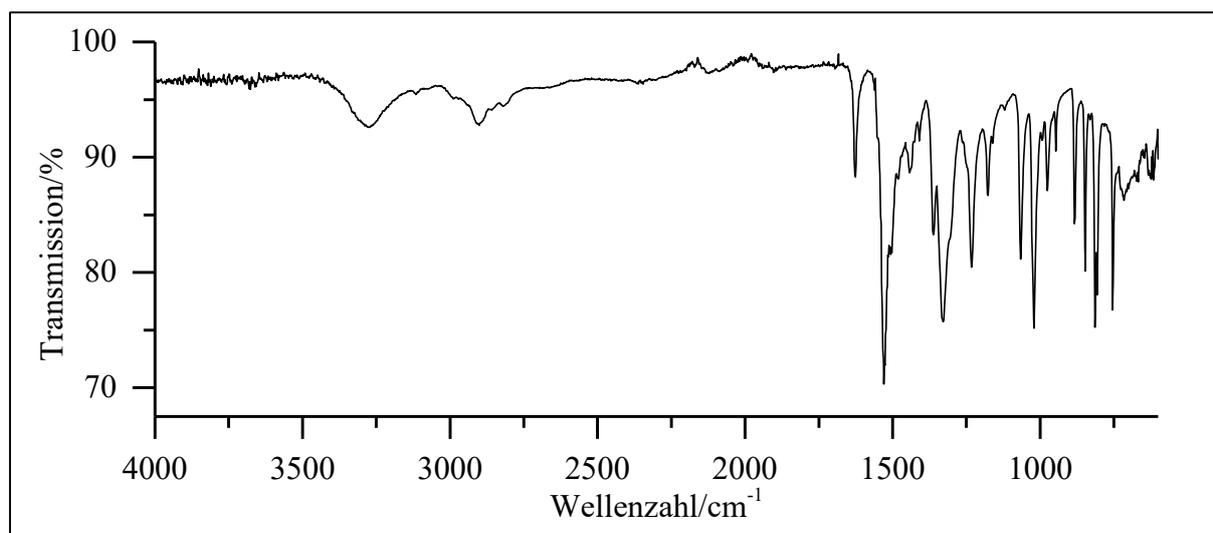


Abb. 141: ATR-IR-Spektrum von 4-(*N,N*-Dimethylamino)-2-nitrobenzylalkohol (**59**).

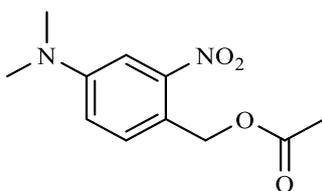
ATP-IR: $\tilde{\nu}$ = 3271 (-O-H Valenz), 2900 (-C-H Valenz), 2820 (-N-CH₃ Valenz), 1626 (Ring-schwingung), 1526 und 1328 (-NO₂ Valenz), 1233 (-C-N- Valenz), 1066 und 1020 (-C-O-Valenz), 883, 847, 806 und 754 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 60 °C)

m/z (%): 196 (10) [M]⁺, 179 (13) [M-OH]⁺, 177 (18), 152 (13) [M-N(CH₃)₂]⁺, 149 (32), 148 (100), 135 (15) [M-N(CH₃)₂-OH]⁺, 134 (13), 133 (25) [M-NO₂-OH]⁺, 132 (8), 123 (15), 122 (19), 121 (15), 120 (35), 119 (22), 118 (12), 107 (18), 106 (18) [M-N(CH₃)₂-NO₂]⁺, 105 (12), 104 (12), 92 (12), 91 (13), 79 (16), 78 (9), 77 (25), 65 (8), 51 (8).

Versuch 7:

Darstellung von [4-(N,N-Dimethylamino)-2-nitrobenzyl]-acetat (4DMANB)



0.50 g (2.55 mmol) 4-(*N,N*-Dimethylamino)-2-nitrobenzylalkohol (**59**; V6) werden in einem Gemisch aus 10 ml ACN und 5 ml Triethylamin gelöst. Anschließend werden 2 eq. Acetylchlorid (5.10 mmol, 370 μ l) langsam unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wird über Nacht bei RT weitergerührt. Das Lösemittel wird daraufhin unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit 15 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. aufgenommen und dreimal mit 12 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 15 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Nachdem Wasserreste mittels Natriumsulfat entfernt wurden, kann das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt werden. Das Produkt wird als oranges Öl erhalten, welches bei RT auskristallisiert.

Ausbeute:	0.55 g (2.30 mmol); 90 %	Lit. ^[32] : 55 %
	M (C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₄) = 238.24 g/mol	
Schmelzpunkt:	42 °C	Lit. ^[32] : 43 °C

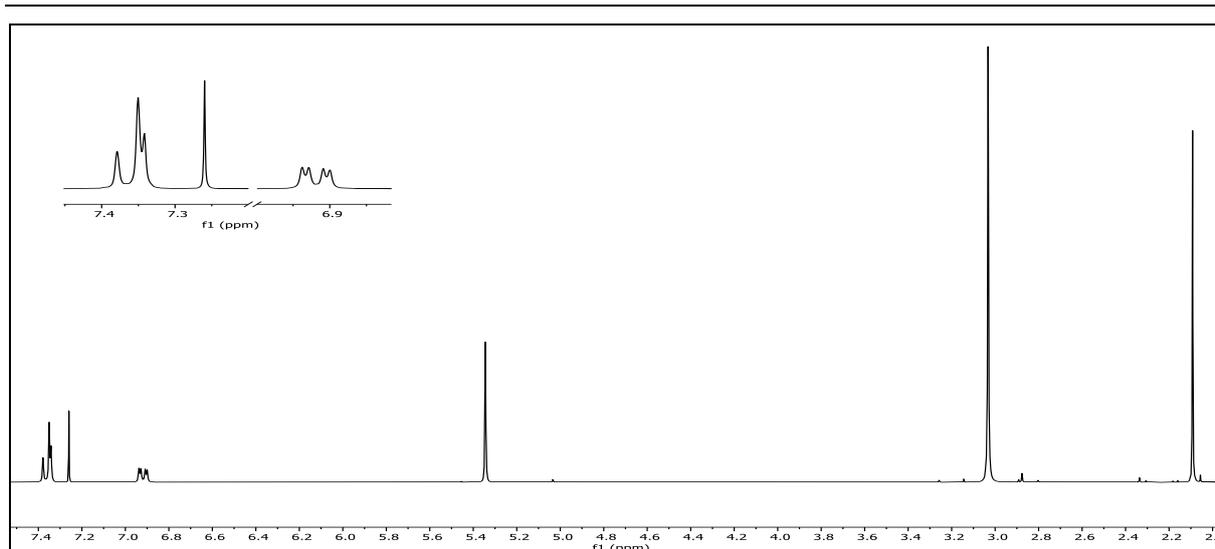


Abb. 142: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von **4DMANB**.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.40\text{-}7.32$ (m, 2H, 6-H & 3-H), 6.92 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 5-H), 5.34 (s, 2H, 7-H), 3.03 (s, 6H, 10-H & 11-H), 2.09 (s, 3H, 9-H) ppm.

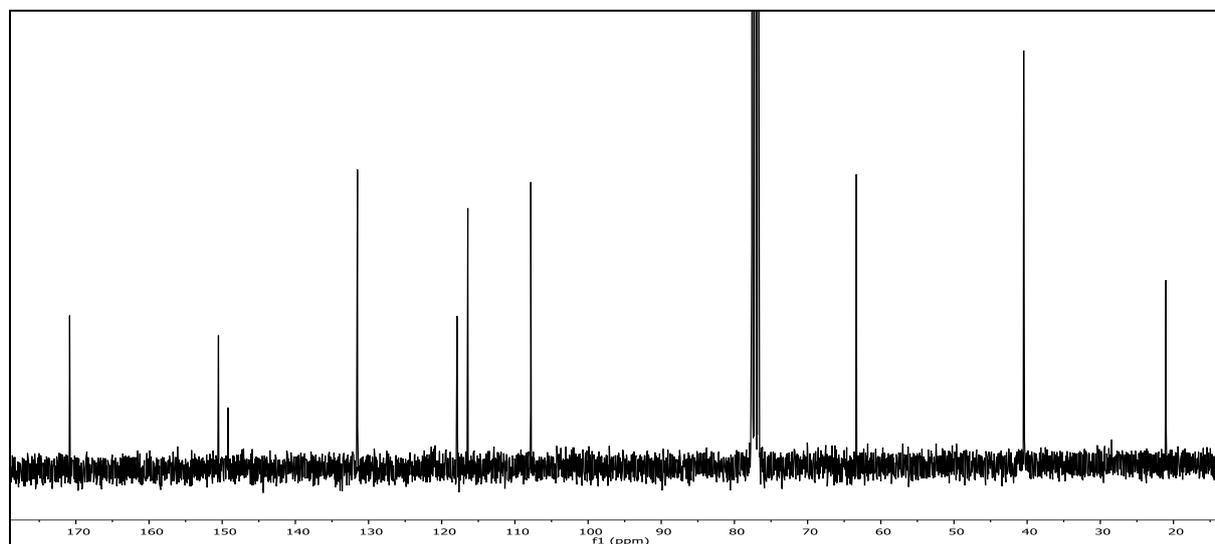
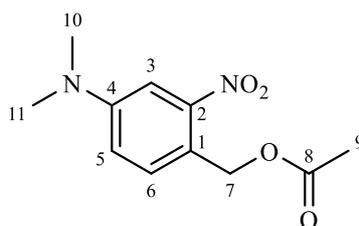


Abb. 143: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von **4DMANB**.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.84$ (8-C), 150.51 (4-C), 149.21 (2-C), 131.52 (6-C), 117.92 (1-C), 116.43 (5-C), 107.83 (3-C), 63.34 (7-C), 40.47 (10- & 11-C), 21.03 (9-C) ppm.

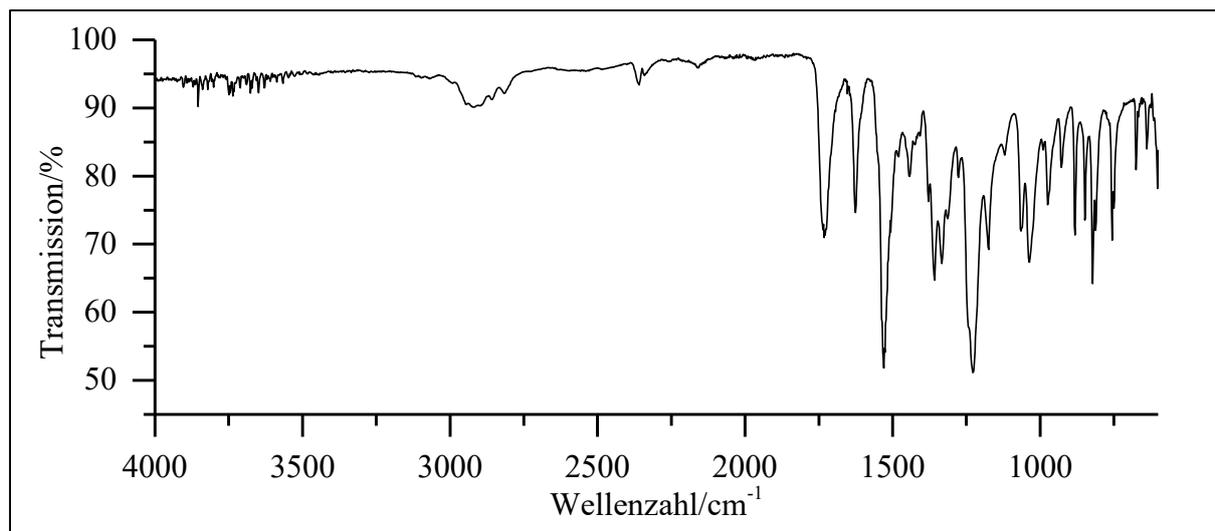


Abb. 144: ATR-IR-Spektrum von 4DMANB.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2920 und 2897 (-C-H Valenz), 2816 (-N-CH₃ Valenz), 1728 (-C=O Valenz), 1625 (Ringschwingung), 1530 und 1358 (-NO₂ Valenz.), 1358 (-C-N- Valenz), 1228 (-C-O-C- Valenz), 1065 und 1038 (-C-O- Valenz), 881, 821 und 750 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 60 °C)

m/z (%): 239 (12) [M+1]⁺, 238 (93) [M]⁺, 180 (12) [M-OAc+1]⁺, 179 (89) [M-OAc]⁺, 178 (31), 177 (72), 163 (28), 159 (13), 152 (13), 151 (11), 150 (41), 149 (36), 148 (82) [M-N(CH₃)₂-NO₂]⁺, 147 (8), 135 (21) [M-N(CH₃)₂-OAc]⁺, 134 (32) [M-NO₂-OAc+1]⁺, 133 (100) [M-NO₂-OAc]⁺, 132 (27), 124 (9), 123 (69), 122 (59), 121 (53), 120 (78), 119 (60), 118 (33), 117 (21), 108 (10), 107 (33), 106 (34), 105 (22), 104 (20), 95 (14), 93 (12), 92 (37), 91 (36), 90 (8), 89 (12), 81 (8), 80 (8), 79 (27), 78 (17), 77 (40), 69 (10), 65 (19), 63 (12), 51 (14).

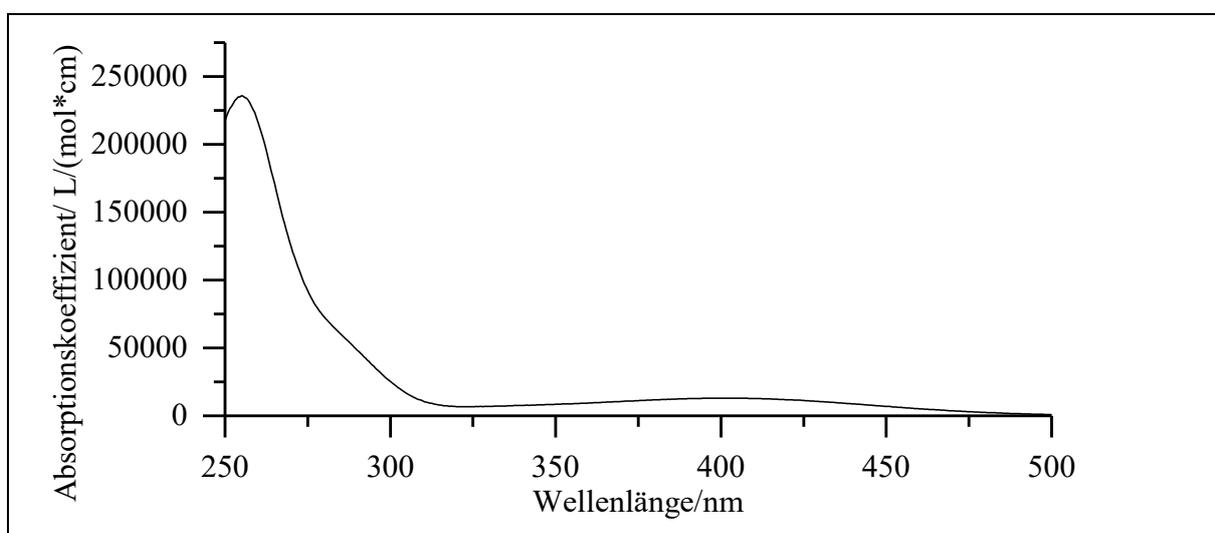
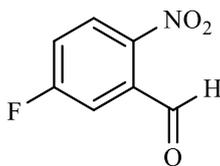


Abb. 145: UV/VIS-Spektrum von 4DMANB in Acetonitril ($c = 0.01$ mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 255 (236000), 403 (13050) nm.

Versuch 8:

Darstellung von 5-Fluor-2-nitrobenzaldehyd (9)



50 ml konz. Salpetersäure werden vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 3.00 g 3-Fluorbenzaldehyd (8) (24.2 mmol) langsam unter Rühren zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung bei RT über Nacht weitergerührt. Im Anschluss wird der Ansatz auf ca. 250 ml Eiswasser gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Kaliumhydroxid im Exsikkator getrocknet. Das Produkt wird in Form feiner gelb-weißer Nadeln erhalten.

Ausbeute: 2.53 g (15.0 mmol); 62 %

M (C₇H₄FNO₃) = 169.11 g/mol

Schmelzpunkt: 95 °C

Lit.^[63]: 94-95 °C

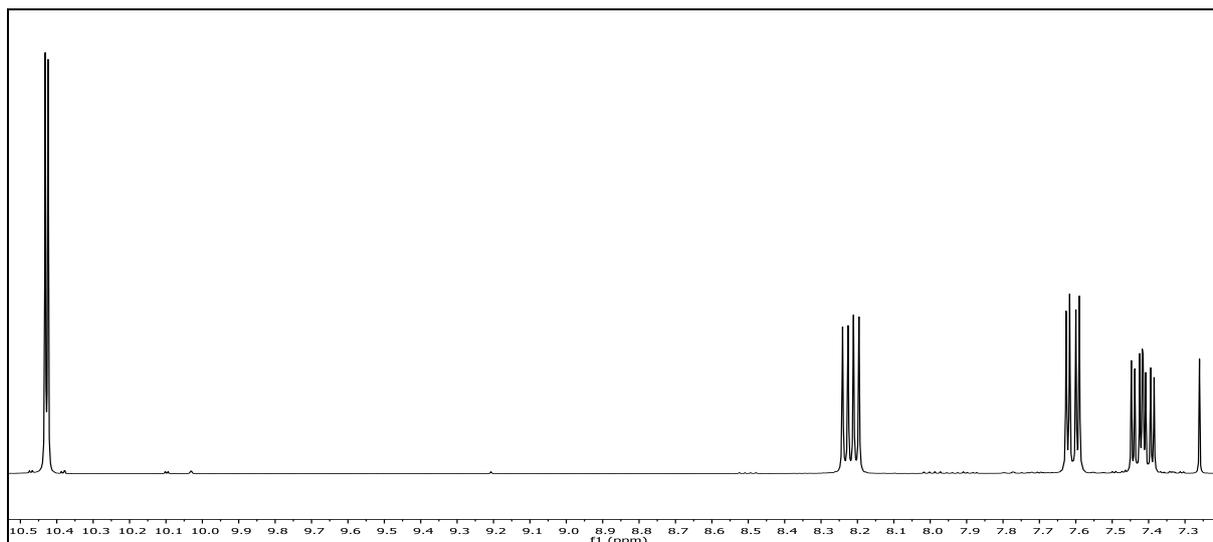


Abb. 146: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 5-Fluor-2-nitrobenzaldehyd (9).

6. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.43$ (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 7-H), 8.22 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 4.5$ Hz, 3-H), 7.61 (dd, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, 6-H), 7.42 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, 4-H) ppm.

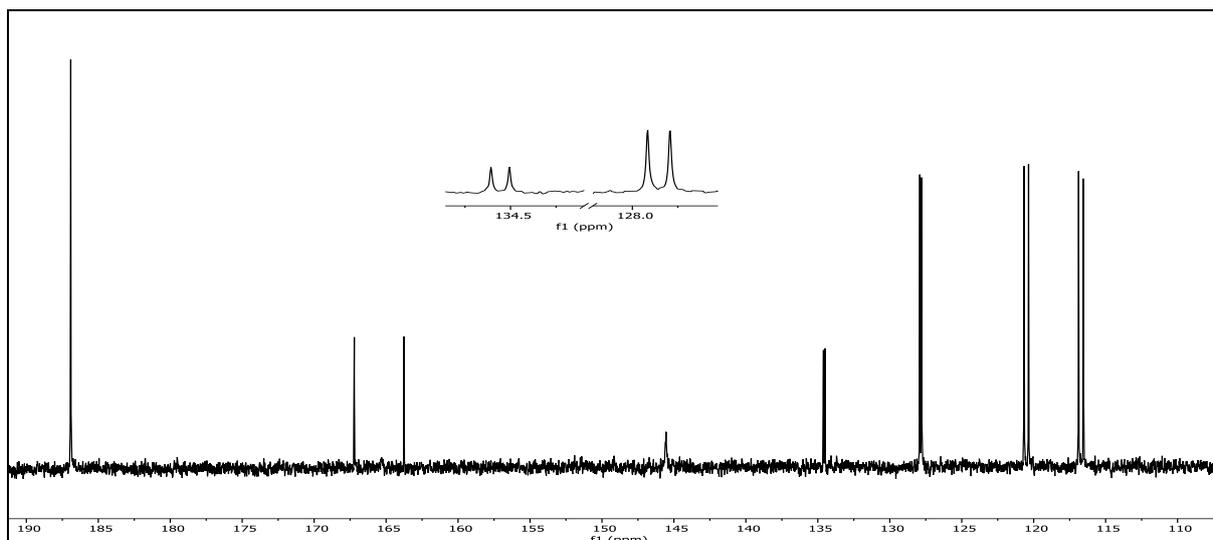
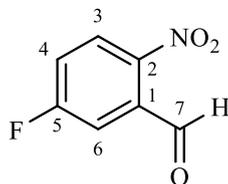


Abb. 147: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 5-Fluor-2-nitrobenzaldehyd (9).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 186.92$ (7-C), 165.48 (d, $^1J_{\text{CF}} = 260.4$ Hz, 5-C), 145.56 (2-C), 134.56 (d, $^3J_{\text{CF}} = 7.7$ Hz, 1-C), 127.85 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.3$ Hz, 3-C), 120.51 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.7$ Hz, 4-C), 115.72 (d, $^2J_{\text{CF}} = 24.9$ Hz, 6-C) ppm.

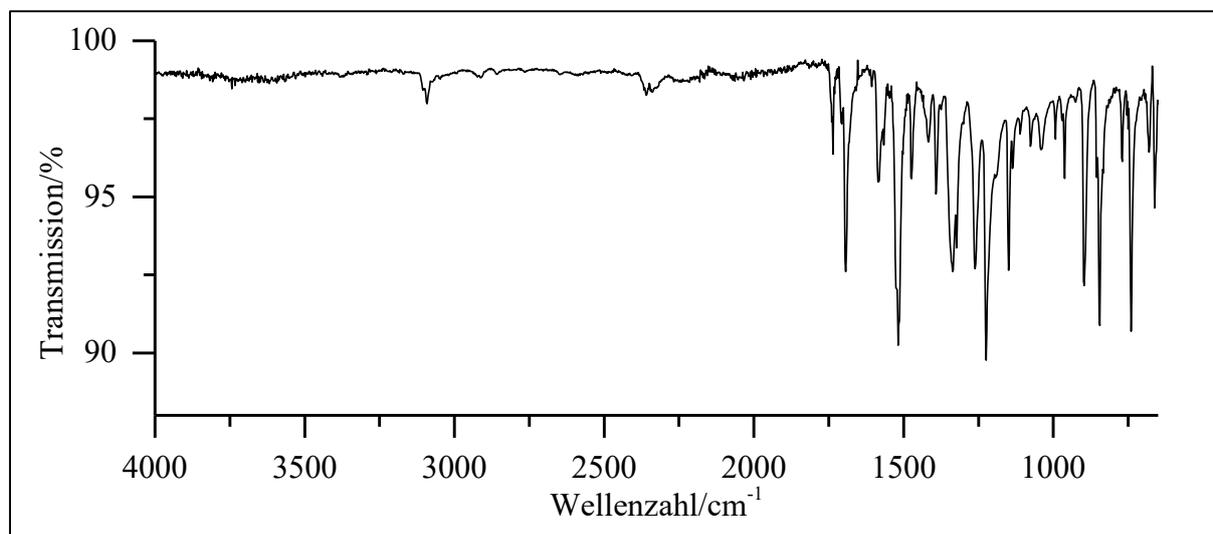


Abb. 148: ATR-IR-Spektrum von 5-Fluor-2-nitrobenzaldehyd (9).

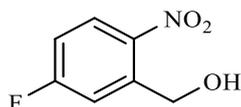
ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3092$ (=C-H Valenz), 2914 und 2858 (-C-H Valenz), 1664 (-C=O Valenz), 1584 und 1474 (Ringschwingung), 1517 und 1337 (-NO₂ Valenz), 1261 (-C-F Valenz), 1225 und 1150 (-C-O- Valenz), 896, 845 und 741 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 139 (98) [M-CHO]⁺, 122 (39) [M-NO₂+1]⁺, 111 (100), 97 (14), 95 (23) [M-NO₂-CHO+1]⁺, 94 (91) [M-NO₂-CHO]⁺, 93 (10), 83 (89), 82 (9), 76 (12), 75 (67), 74 (28), 69 (12), 68 (16), 63 (9), 57 (40), 51 (10), 50 (26).

Versuch 9:

Darstellung von 5-Fluor-2-nitrobenzylalkohol (10)



0.50 g 5-Fluor-2-nitrobenzaldehyd (2.96 mmol) (**9**; V8) werden in 20 ml Ethanol vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden unter Rühren langsam 5 eq. Natriumborhydrid (14.7 mmol, 0.53 g) portionsweise zugegeben. Der Ansatz wird bei dieser Temperatur für 18 h weitergerührt. Im Anschluss werden 30 ml dest. Wasser zugegeben, um Natriumborhydrid-Reste abzureagieren zu lassen. Die wässrige Reaktionslösung wird dreimal mit 30 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden nacheinander mit jeweils 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird in Form eines weißgelben Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.43 g (2.51 mmol); 85%

M (C₇H₆FNO₃) = 171.13 g/mol

Schmelzpunkt: 98 °C

Lit.^[64]: 82-86 °C

6. Experimentalteil

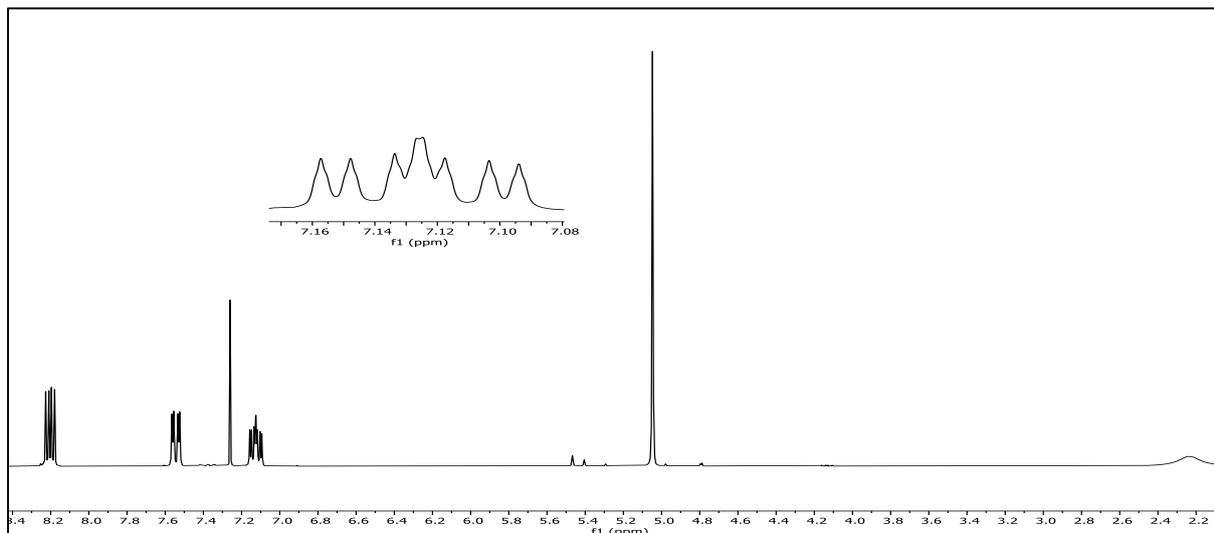


Abb. 149: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 5-Fluor-2-nitrobenzylalcohol (**10**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.20$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 5.0$ Hz, 3-H), 7.54 (dd, 1H, $^3J_{\text{FH}} = 9.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 6-H), 7.15 - 7.08 (m, 1H, 4-H), 5.05 (s, 2H, 7-H), 2.24 (s, 1H, -OH) ppm.

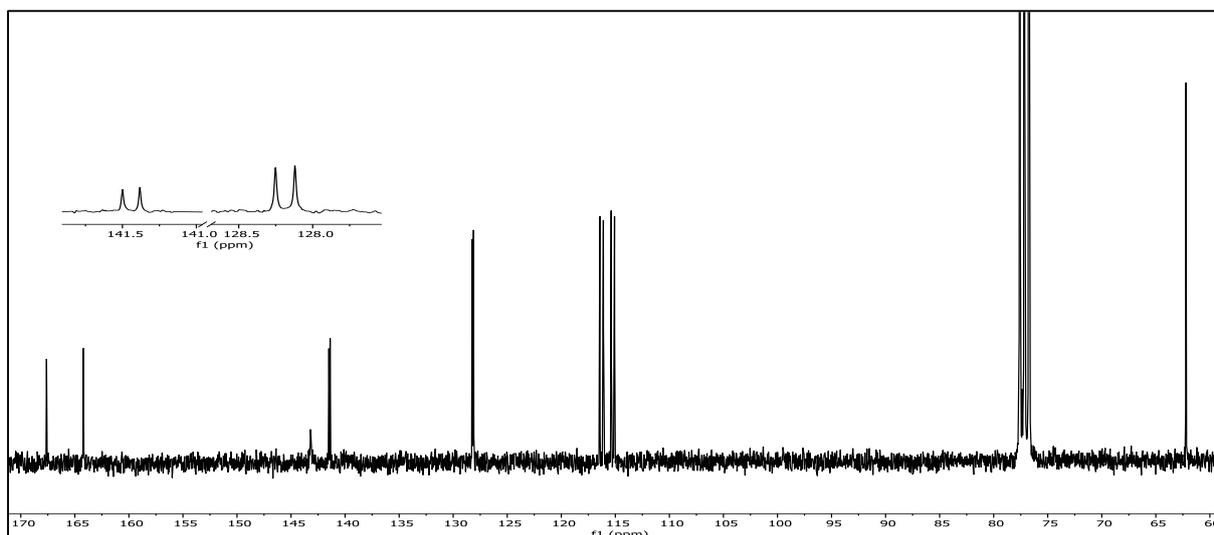
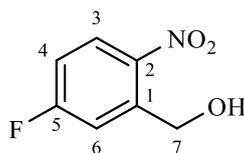


Abb. 150: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 5-Fluor-2-nitrobenzylalcohol (**10**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.91$ (d, $^1J_{\text{CF}} = 260.4$ Hz, 5-C), 143.19 (2-C), 141.44 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.9$ Hz, 1-C), 123.19 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.9$ Hz, 3-C), 116.27 (d, $^2J_{\text{CF}} = 25.0$ Hz, 4-C), 115.23 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.4$ Hz, 6-C), 62.21 (7-C) ppm.

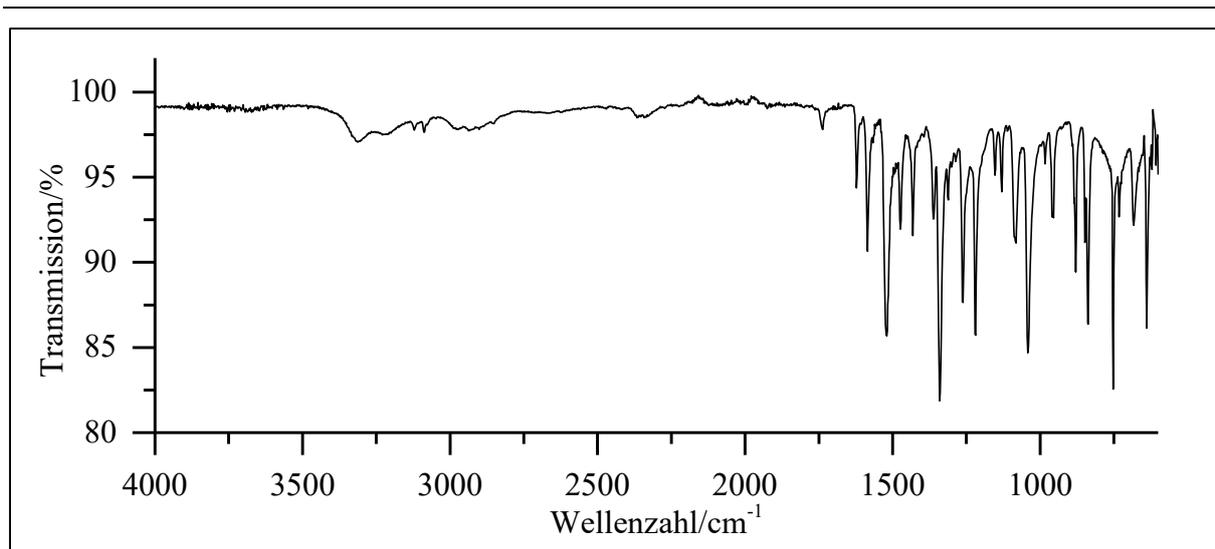


Abb. 151: ATR-IR-Spektrum von 5-Fluor-2-nitrobenzylalkohol (**10**).

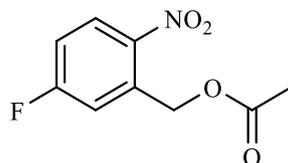
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3292 und 3215 (-O-H Valenz), 3120 und 3088 (=C-H Valenz), 2984 (-C-H Valenz), 1585 und 1473 (Ringschwingung), 1520 und 1340 (-NO₂ Valenz), 1261 (-C-F Valenz), 1219 und 1041 (-C-O- Valenz), 873, 752 und 638 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 40 °C)

m/z (%): 123 (30), 110 (16), 109 (83) [M-NO₂-OH+1]⁺, 108 (10) [M-NO₂-OH]⁺, 107 (8), 98 (11), 97 (100), 96 (33), 95 (87), 94 (17), 89 (9), 83 (20), 82 (33), 77 (26), 75 (50), 74 (11), 70 (33), 63 (9), 57 (14), 51 (22), 50 (14).

Versuch 10:

Darstellung von 5-Fluor-2-nitrobenzylacetat (5FNB)



0.37 g 5-Fluor-2-nitrobenzylalkohol (2.16 mmol) (**10**; V9) werden in 15 ml Pyridin vorgelegt. Unter Rühren werden langsam 1.2 eq. Acetylchlorid (2.62 mmol, 0.25 ml) zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei RT weitergerührt. Im Anschluss werden Pyridin und überschüssiges Acetylchlorid mittels Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 50 ml DCM aufgenommen. Die org. Lösung wird nacheinander mit jeweils 20 ml Natriumhydrogencarbonat-

6. Experimentalteil

Lsg. und 20 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als weißgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.39 g (1.81 mmol); 83 %
M (C₉H₈FNO₄) = 213.16 g/mol
Schmelzpunkt: 46 °C

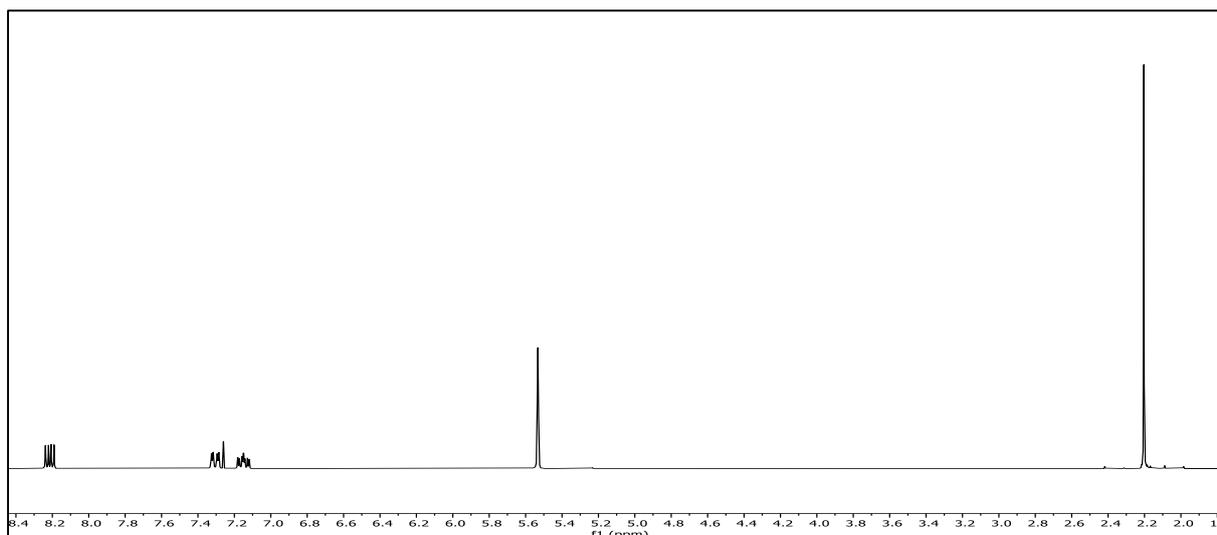
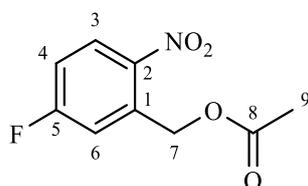


Abb. 152: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von **5FNB**.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.21 (dd, 1H, ³J_{HH} = 9.1 Hz, ⁴J_{HF} = 5.1 Hz, 3-H), 7.31 (dd, 1H, ³J_{HF} = 9.3 Hz, ⁴J_{HH} = 2.8 Hz, 6-H), 7.15 (ddd, 1H, ³J_{HF} = 9.3 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.8 Hz, 4-H), 5.53 (s, 2H, 7-H), 2.20 (s, 3H, 9-H) ppm.



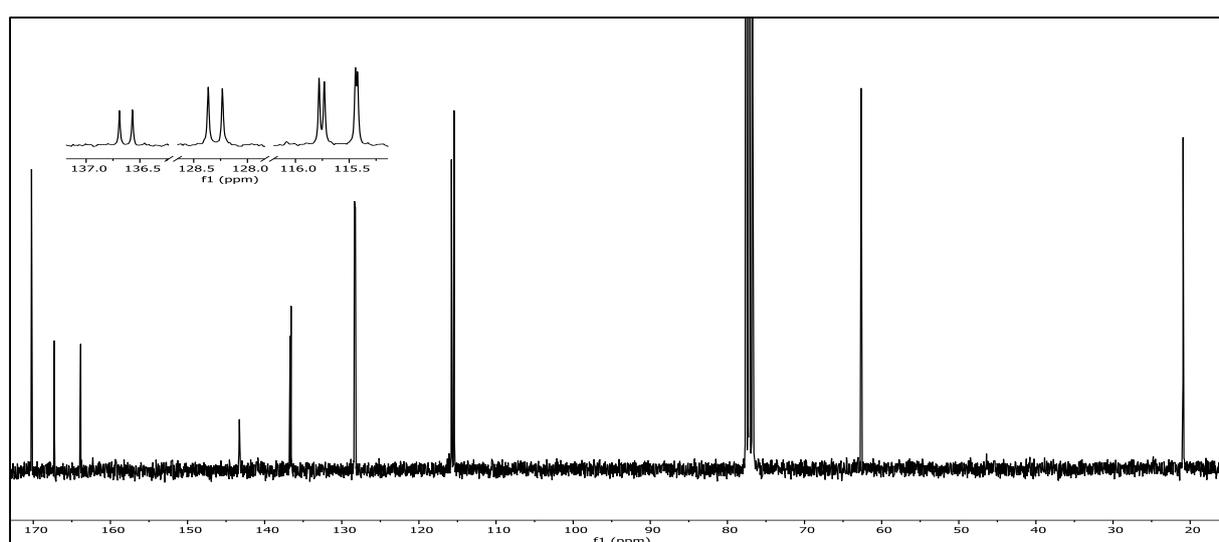


Abb. 153: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 5FNB.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.23$ (8-C), 165.56 (d, $^1J_{\text{CF}} = 257.6$ Hz, 5-C), 143.26 (2-C), 136.63 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.1$ Hz, 1-C), 128.30 (d, $^3J_{\text{CF}} = 10.0$ Hz, 3-C), 115.76 (d, $^2J_{\text{CF}} = 3.7$ Hz 4-C), 115.43 (d, $^2J_{\text{CF}} = 1.6$ Hz, 6-C), 62.65 (7-C), 20.91 (9-C) ppm.

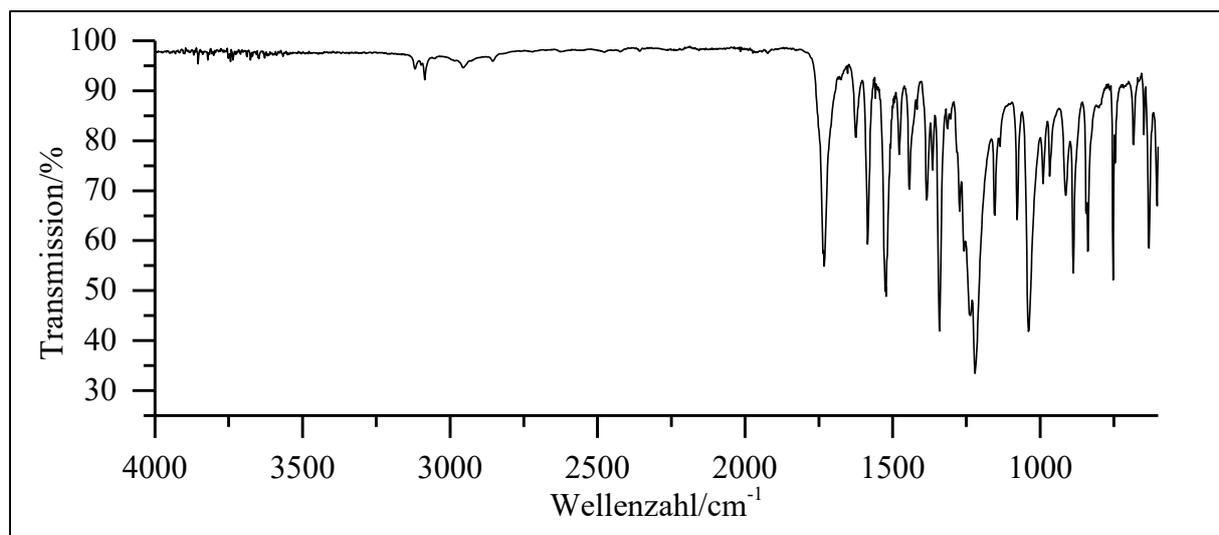


Abb. 154: ATR-IR-Spektrum von 5FNB.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3086$ (=C-H Valenz), 2955 (-C-H Valenz), 1732 (-C=O Valenz), 1585 und 1443 (Ringschwingung), 1522 und 1341 (-NO₂ Valenz), 1236 (-C-F Valenz), 1221 (-C-O-C- Valenz), 1040 (-C-O-Valenz), 887, 839, 746 und 630 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 110 °C)

m/z (%): 168 (9) $[\text{M}-\text{NO}_2+1]^+$, 167 (100) $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$, 154 (10) $[\text{M}-\text{OAc}]^+$, 139 (18), 126 (9), 125 (100), 123 (10), 110 (8), 109 (67), 107 (20), 97 (43), 96 (28), 95 (28), 94 (14), 83 (8), 82 (21), 75 (22), 70 (15), 57 (8).

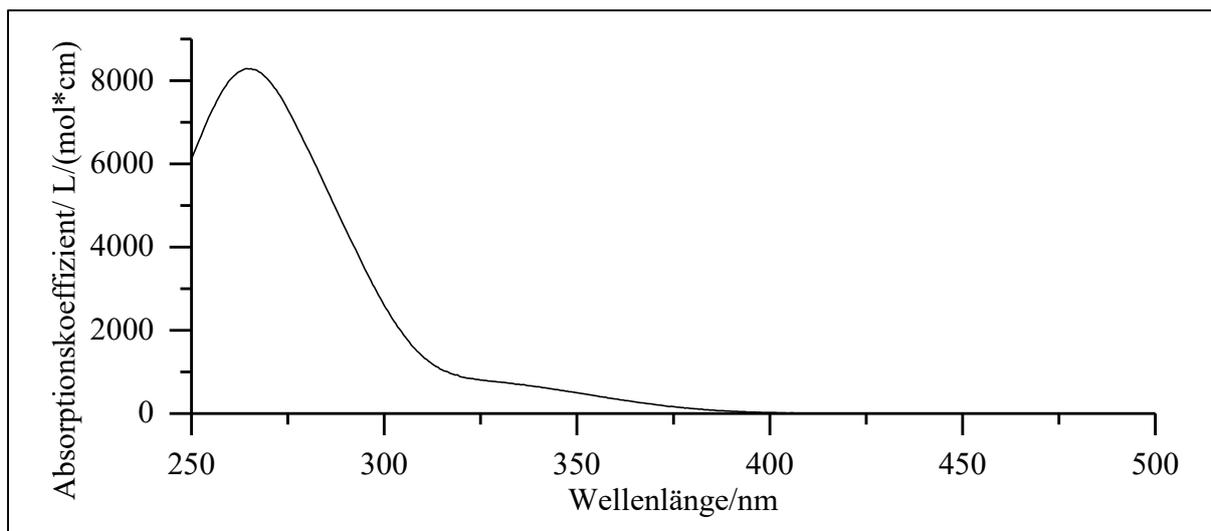
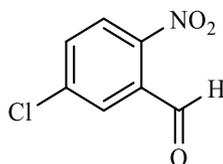


Abb. 155: UV/Vis-Spektrum von **5FNB** in Acetonitril ($c = 0.15 \text{ mmol/l}$).

UV/Vis (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}/[l/(\text{mol} \cdot \text{cm})]) = 264 (8290) \text{ nm}$.

Versuch 11:

Darstellung von 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd (**12**)



30 ml konz. Salpetersäure werden mittels Eisbad auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend werden 2.00 g 3-Chlorbenzaldehyd (**11**) (14.2 mmol) langsam unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wird für 18 h bei RT weitergerührt. Im Anschluss wird der Ansatz auf ca. 150 ml Eiswasser gegossen. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Nacht im Exsikkator getrocknet. Zur Isolierung des gewünschten Produkts erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (nHex; EE 2:1; $R_F = 0.92$). Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.70 g (9.16 mmol), 64 %

$M(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClNO}_2) = 185.56 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: $77 \text{ }^\circ\text{C}$

Lit.^[65]: $76 - 77 \text{ }^\circ\text{C}$

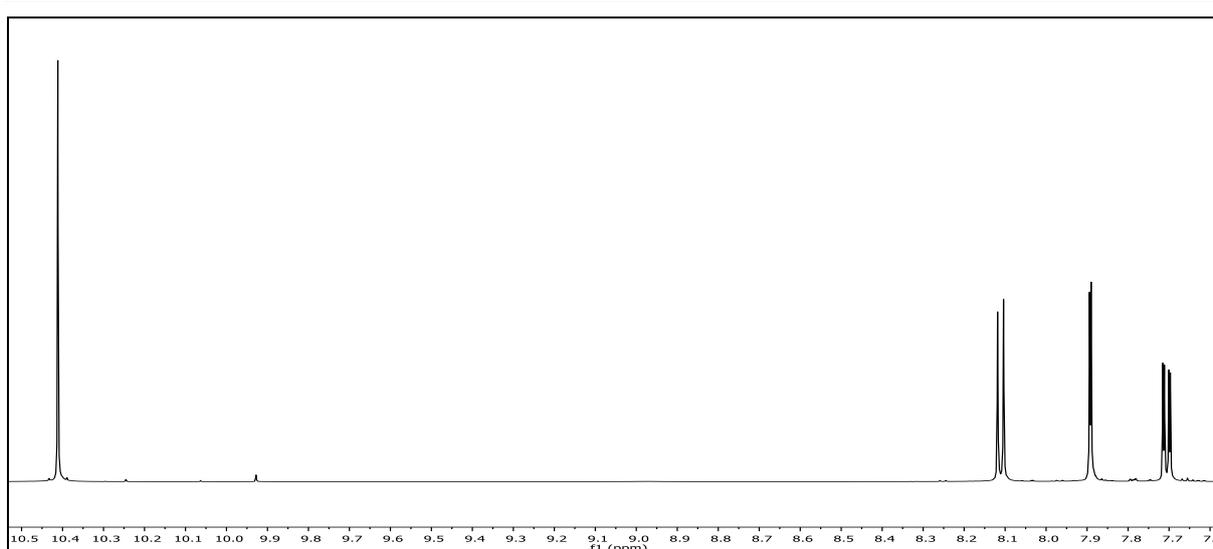


Abb. 156: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd (**12**).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.14$ (s, 1H, 7-H), 8.11 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 3-H), 7.89 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 6-H), 7.71 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 4-H) ppm.

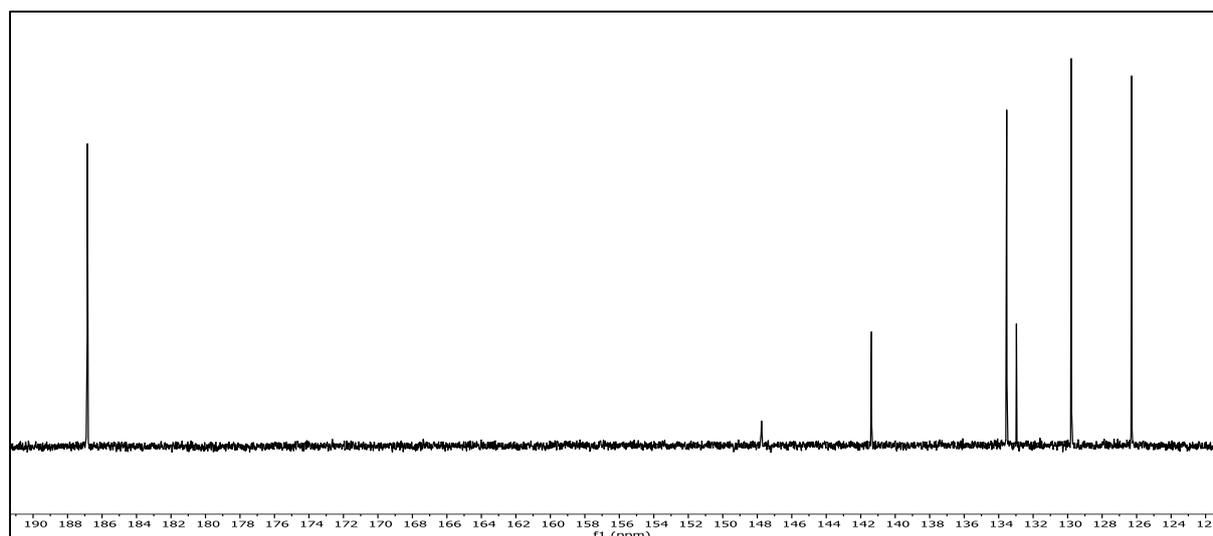
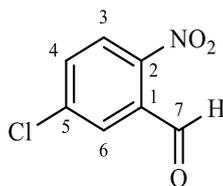


Abb. 157: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl_3) von 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd (**12**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 187.66$ (7-C), 147.76 (2-C), 142.96 (5-C), 134.29 (4-C), 132.80 (1-C), 129.30 (6-C), 127.00 (3-C) ppm.

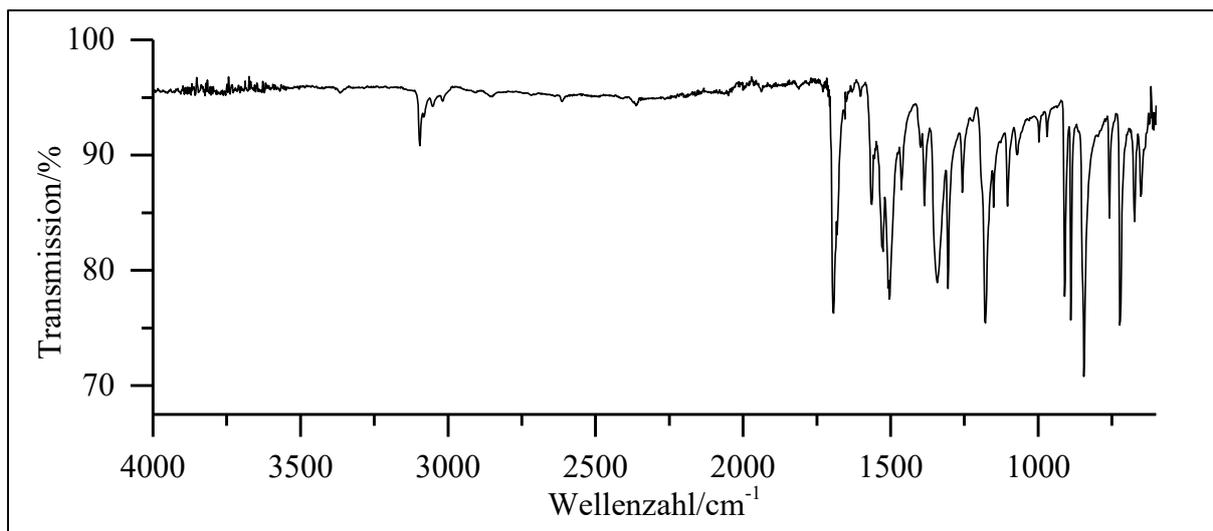


Abb. 158: ATR-IR-Spektrum von 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd (**12**).

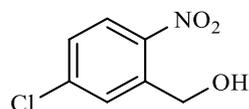
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3096 (=C-H Valenz), 2849 (-C-H Valenz), 1694 (-C=O Valenz), 1526 und 1464 (Ringschwingung), 1504 und 1342 (-NO₂ Valenz), 1303 und 1179 (-C-O- Valenz), 910, 889, 844 und 723 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 157 (24) [M-CHO+2]⁺, 155 (74) [M-CHO]⁺, 141 (8) [M-NO₂+2]⁺, 140 (9) [M-NO₂+1]⁺, 138 (27), 129 (26), 127 (79), 113 (8), 112 (14), 111 (16), 110 (42), 101 (30), 99 (95), 85 (9), 78(12), 76 (15), 75 (100), 74 (46), 73 (31), 63 (17), 51 (10), 50 (27).

Versuch 12:

Darstellung von 5-Chlor-2-nitrobenzylalkohol (13**)**



0.50 g 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd (2.7 mmol) (**12**; V11) werden unter Rühren in 30 ml Ethanol vorgelegt. Der Ansatz wird mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden langsam 5 eq. Natriumborhydrid (13.5 mmol, 0.47 g) zugegeben. Der Ansatz wird über 36 h bei dieser Temperatur weitergerührt. Im Anschluss werden 30 ml dest. Wasser zugegeben, um Natriumborhydrid-Reste abreagieren zu lassen. Die Lösung wird dreimal mit 30 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden nacheinander mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-

Lsg. und 20 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die Lösung wird durch Zugabe von Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als weißer bis leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.45 g (2.40 mmol); 89%

M (C₇H₆ClNO₃) = 187.58 g/mol

Schmelzpunkt: 78 °C

Lit.^[66]: 79 - 81 °C

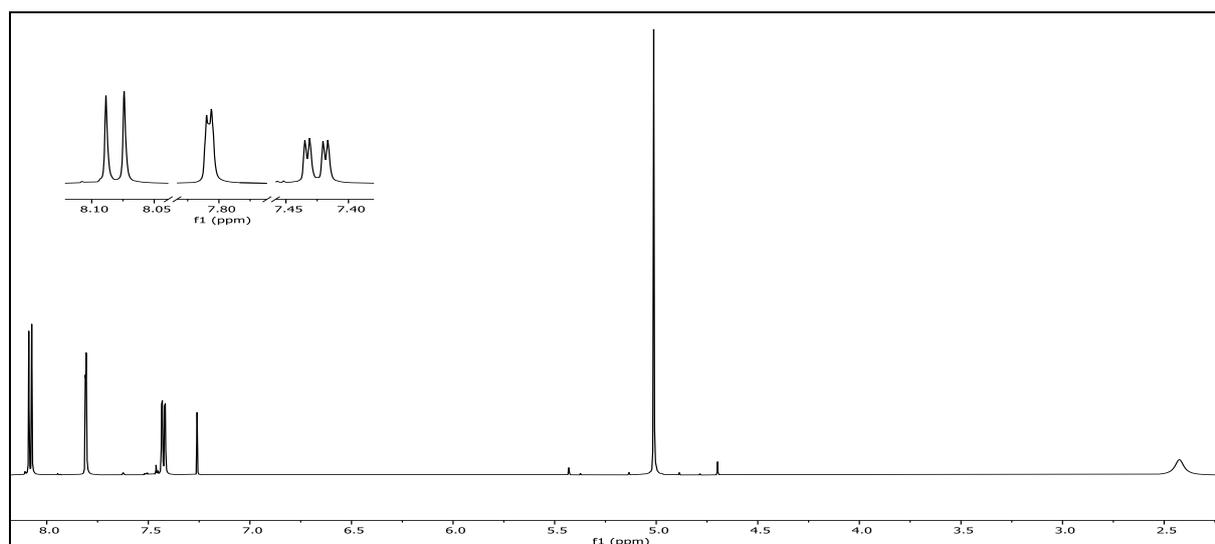
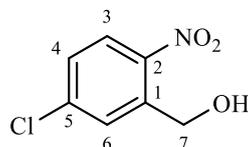


Abb. 159: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von 5-Chlor-2-nitrobenzylalkohol (**13**).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.08 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 3-H), 7.81 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 6-H), 7.43 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 4-H), 5.01 (s, 2H, 7-H), 2.43 (s, 1H, -OH) ppm.



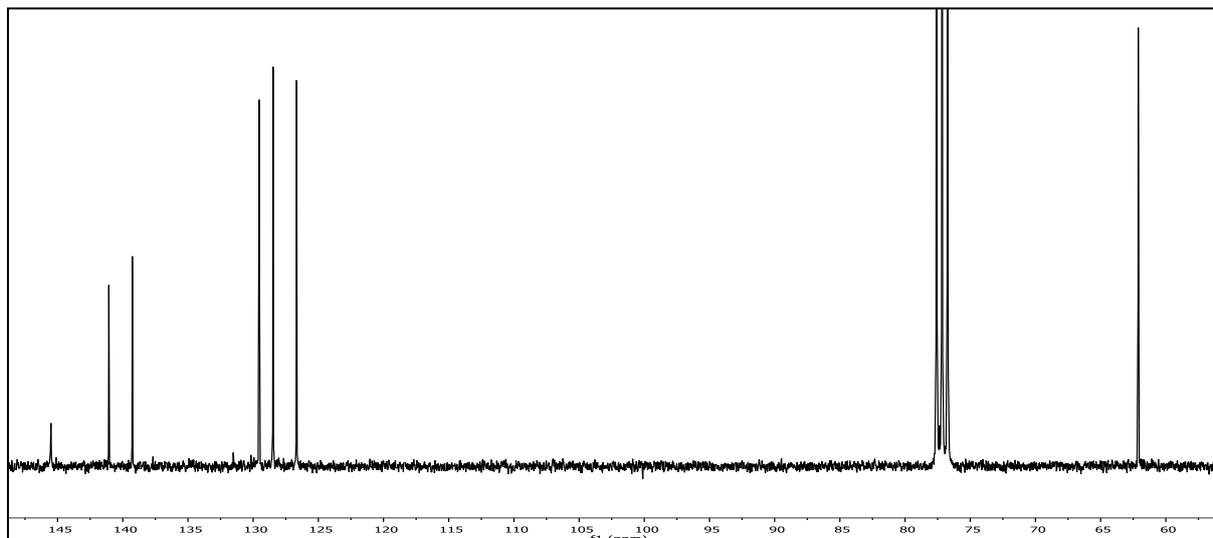


Abb. 160: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 5-Chlor-2-nitrobenzylalkohol (**13**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.51$ (2-C), 141.07 (1-C), 139.27 (5-C), 129.53 (4-C), 128.47 (6-C), 126.67 (3-C), 62.12 (7-C) ppm.

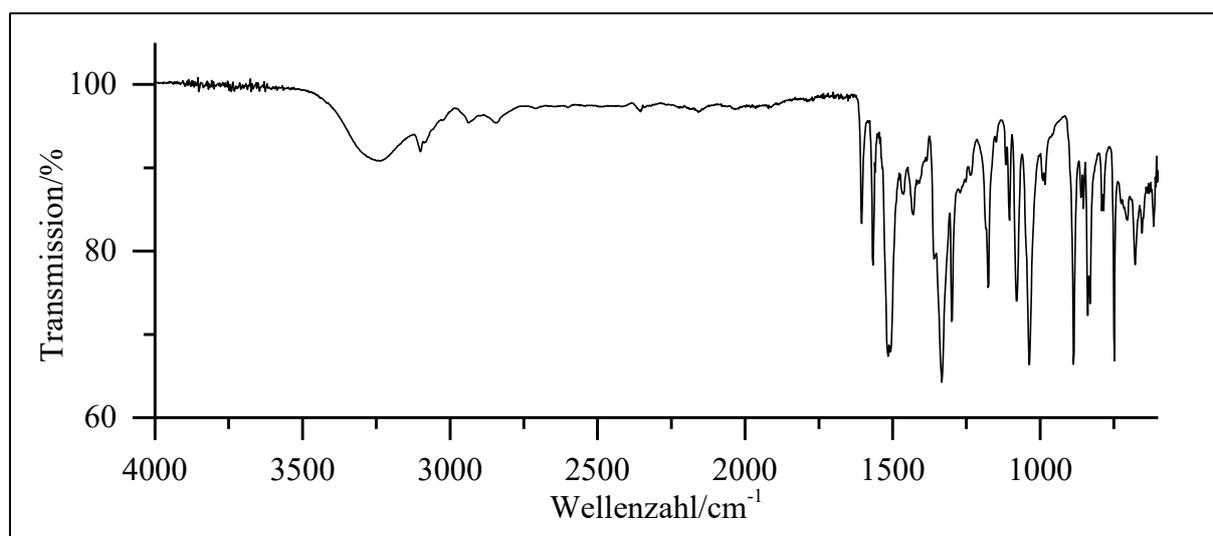


Abb. 161: ATR-IR-Spektrum von 5-Chlor-2-nitrobenzylalkohol (**13**).

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3235$ (-O-H Valenz), 3102 (=C-H Valenz), 2936 (-C-H Valenz), 1556 und 1429 (Ringschwingung), 1506 und 1333 (-NO₂ Valenz), 1300 , 1178 , 1080 und 1035 (-C-O- Valenz), 887 , 831 , 748 und 679 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

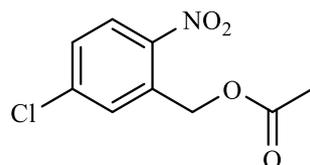
Massenspektrum (EI, Pt.: $40\text{ }^\circ\text{C}$)

m/z (%): 187 (2) $[\text{M}]^+$, 141 (19) $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$, 140 (8), 139 (34), 138 (8), 127 (33), 126 (21), 125 (96), 124 (11), 115 (27), 114 (14), 113 (100), 112 (23), 111 (74), 110 (11), 100 (10), 99 (18), 98

(25), 94 (9), 91 (9), 90 (69), 89 (16), 87 (9), 86 (8), 79 (8), 78 (95), 77 (74), 76 (15), 75 (75), 74 (26), 73 (13), 65 (14), 63 (25), 62 (11), 52 (8), 51 (46), 50 (24).

Versuch 13:

Darstellung von (5-Chlor-2-nitrobenzyl)-acetat (5CINB)



0.45 g 5-Chlor-2-nitrophenylalkohol (2.35 mmol) (**13**; V12) werden in 15 ml Pyridin unter Rühren vorgelegt. Es werden anschließend 1.2 eq. Acetylchlorid (3.2 mmol, 0.30 ml) langsam zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei RT weitergerührt. Die Aufarbeitung erfolgt mittels Wasserstrahlvakuum, um Pyridin und überschüssiges Acetylchlorid zu entfernen. Der Rückstand wird mit 30 ml DCM aufgenommen. Die organische Lösung wird nacheinander mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und 15 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Nach Trocknung mit Natriumsulfat wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als gelb-oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.49 g (2.15 mmol); 91 %
M (C₉H₈ClNO₄) = 229.62 g/mol

Schmelzpunkt: 77 °C

6. Experimentalteil

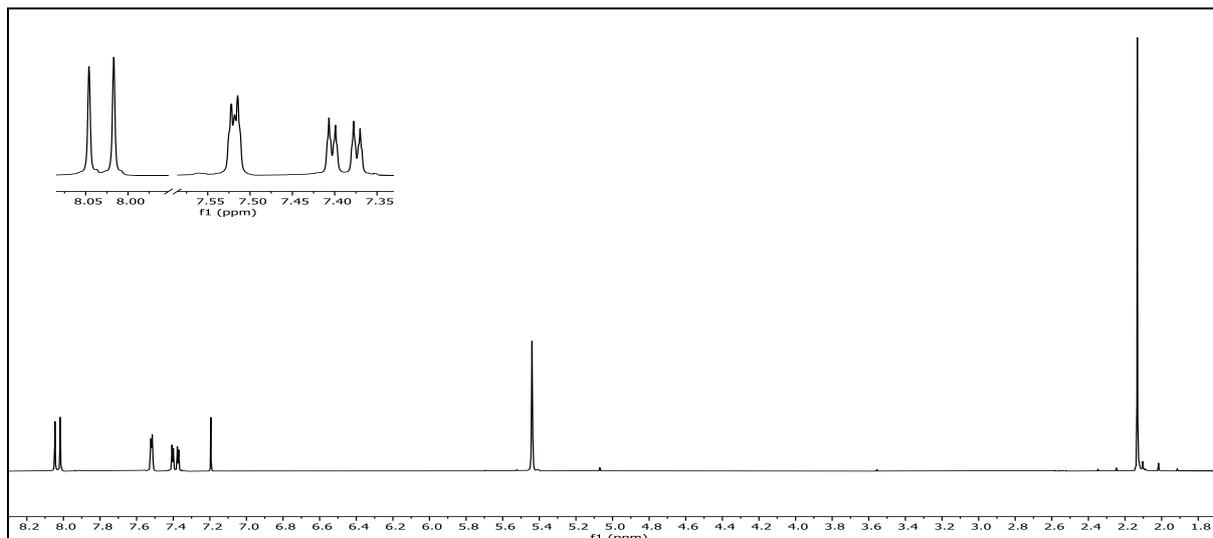


Abb. 162: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 5CINB.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.03 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 3-H), 7.52 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 6-H), 7.39 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.8 Hz, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 4-H), 5.44 (s, 2H, 7-H), 2.13 (s, 3H, 9-H) ppm.

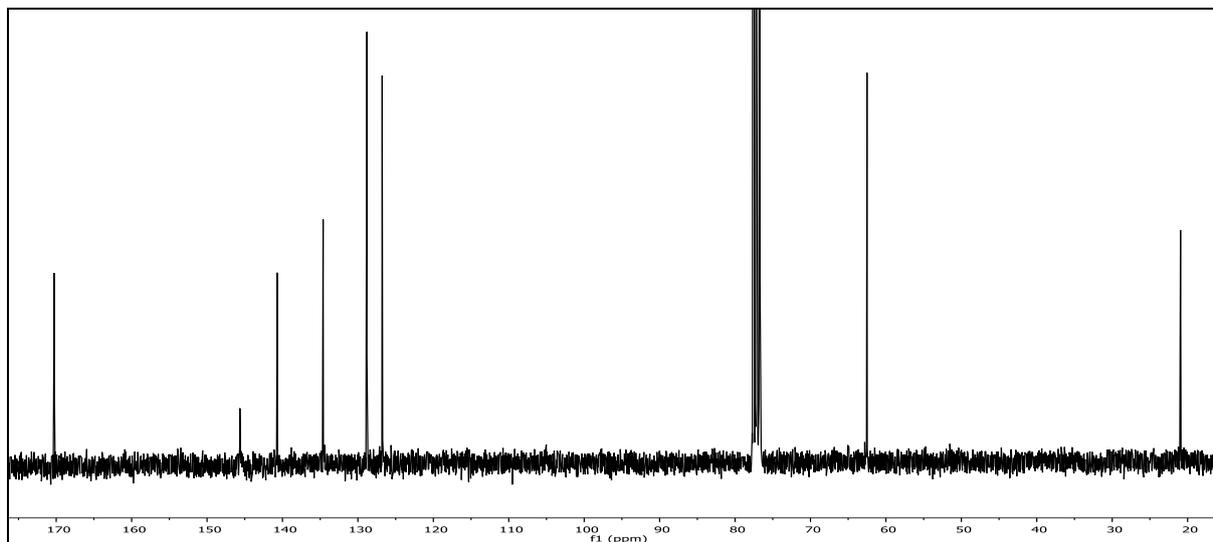
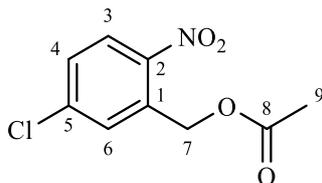


Abb. 163: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von 5CINB.

¹³C-¹H-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 170.26 (8-C), 145.65 (2-C), 140.70 (1-C), 134.61 (5-C), 128.87 (4-C), 128.82 (6-C), 126.76 (3-C), 62.51 (7-C), 20.94 (9-C) ppm.

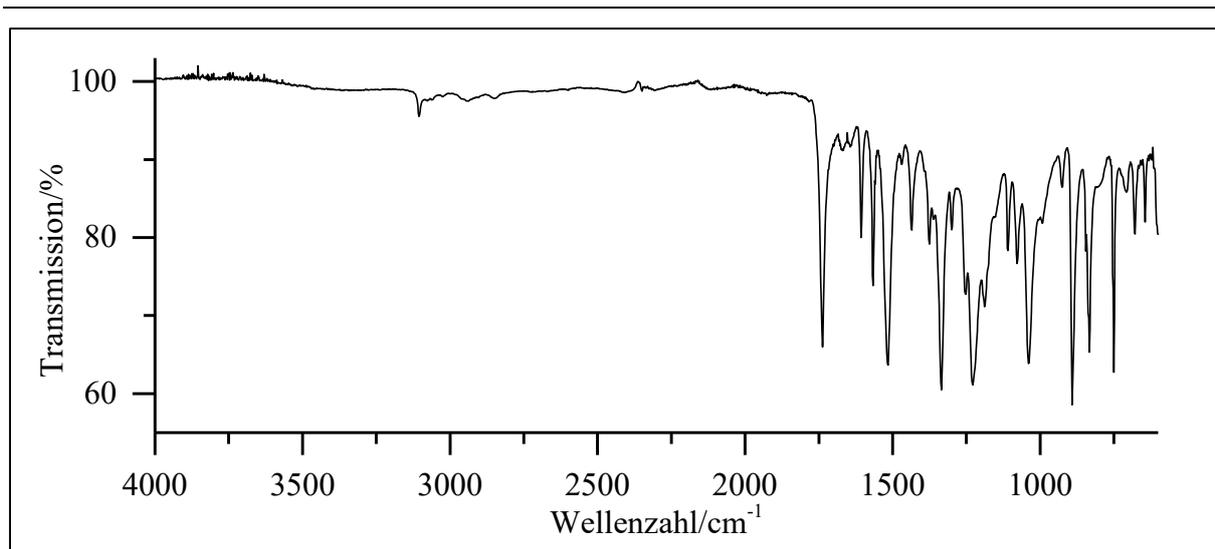


Abb. 164: ATR-IR-Spektrum von **5CINB**.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3105$ (=C-H Valenz), 2937 und 2849 (-C-H Valenz), 1738 (-C=O Valenz), 1566 und 1435 (Ringschwingung), 1516 und 1335 (-NO₂ Valenz), 1229 und 1039 (-C-O-C- Valenz), 891, 833, 750 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 110 °C)

m/z (%): 185 (22) [M-NO₂+2]⁺, 183 (66) [M-NO₂]⁺, 155 (13), 143 (31), 142 (9), 141 (100), 127 (14), 125 (43), 115 (8), 113 (28), 112 (17), 111 (18), 98 (9), 90 (22), 89 (16), 78 (22), 77 (18), 75 (28), 74 (8), 63 (15), 51 (11), 50 (8).

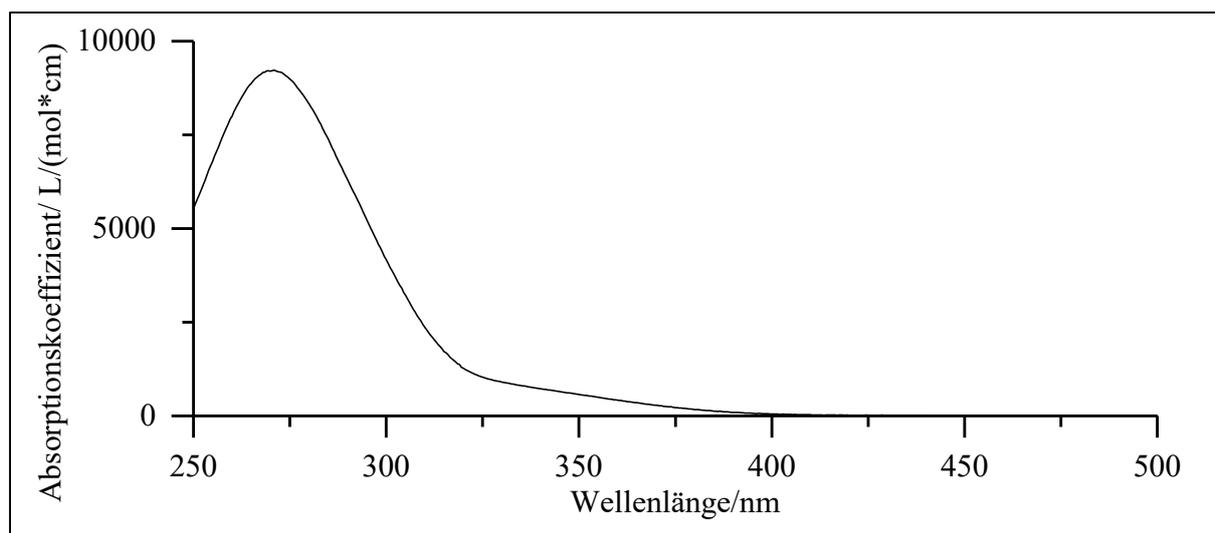
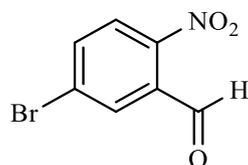


Abb. 165: UV/Vis-Spektrum von **5CINB** in Acetonitril ($c = 0.15$ mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon_{\max}/[l/(\text{mol} \cdot \text{cm})]) = 271 (9220)$ nm

Versuch 14:**Darstellung vom 5-Brom-2-nitrobenzaldehyd (15)**

100 ml konz. Salpetersäure werden vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Im Anschluss wird 10.0 g 3-Brombenzaldehyd (**14**) (54 mmol) langsam unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wird über Nacht bei RT weitergerührt. Im Anschluss wird der Ansatz auf ca. 150 ml Eiswasser gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Kaliumhydroxid im Exsikkator getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (n-Hexan/EE 4:1, $R_f = 0.5$). Das Produkt wird in Form gelber Nadeln erhalten.

Ausbeute: 8.00 g (34.8 mmol); 64 %

$M(C_7H_4BrNO_3) = 230.02 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 73 °C

Lit.^[67]: 72 - 73 °C

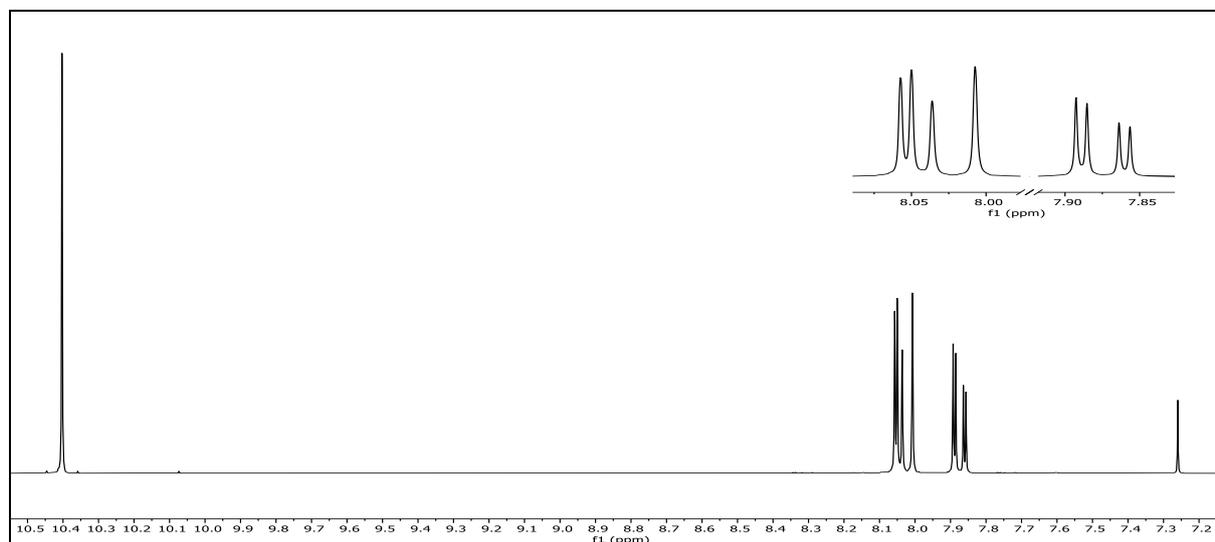


Abb. 166: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 5-Brom-2-nitrobenzaldehyd (**15**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.40$ (s, 1H, 7-H), 8.05 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 6-H), 8.02 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6 \text{ Hz}$, 3-H), 7.87 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 4-H) ppm.

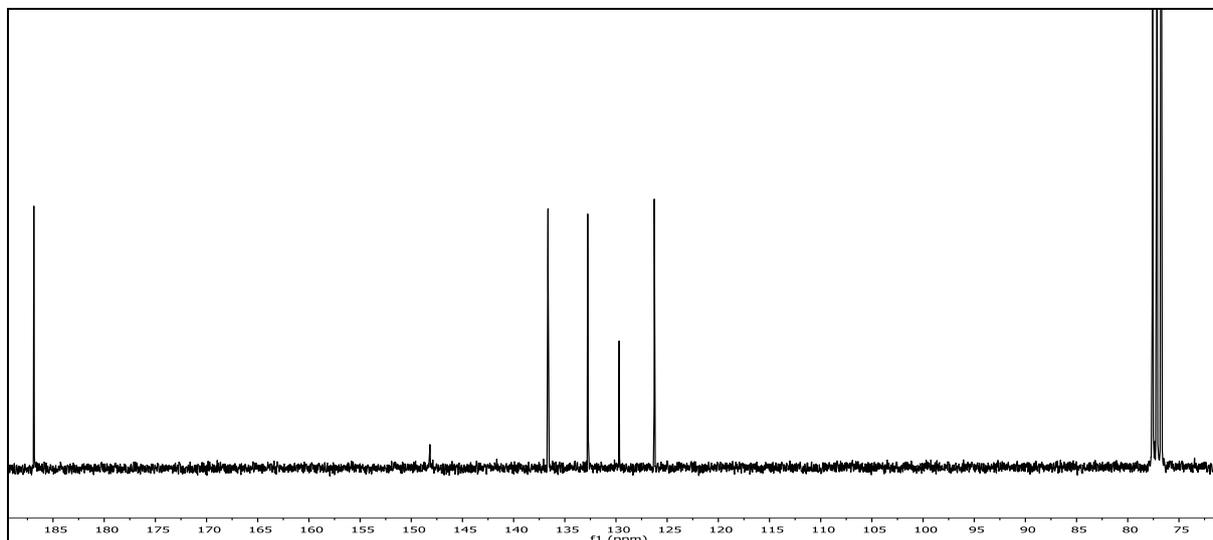
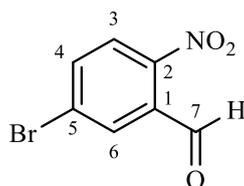


Abb. 167: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 5-Brom-2-nitrobenzaldehyd (**15**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 186.88$ (7-C), 148.18 (2-C), 136.64 (4-C), 132.76 (6-C), 132.73 (1-C), 129.69 (5-C), 126.26 (3-C) ppm.

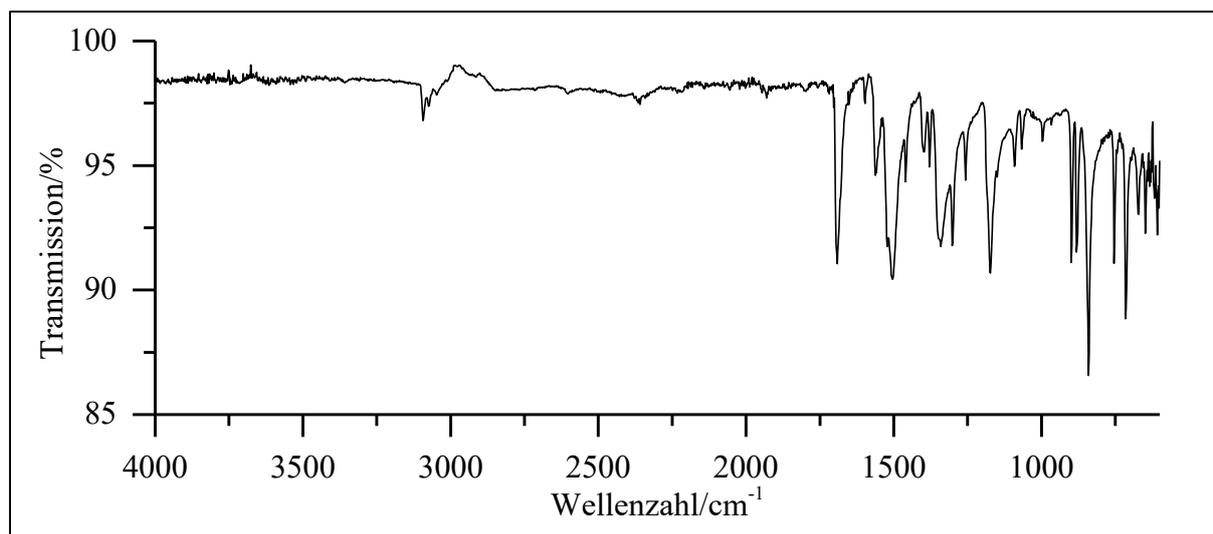


Abb. 168: ATR-IR-Spektrum von 5-Brom-2-nitrobenzaldehyd (**15**).

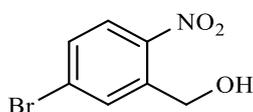
ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3094$ und 3075 ($=\text{C-H}$ Valenz), 2845 ($-\text{C-H}$ Valenz), 1692 ($-\text{C=O}$ Valenz), 1562 und 1460 (Ringschwingung), 1504 und 1341 ($-\text{NO}_2$ Valenz), 1302 und 1173 ($-\text{C-O-}$ Valenz), 899 , 881 , 841 , 754 , 716 und 674 ($=\text{C-H}$ Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 201 (43) [M-CHO+2]⁺, 199 (45) [M-CHO]⁺, 184 (14) [M-NO₂+2]⁺, 182 (14) [M-NO₂]⁺, 173 (75), 171 (79), 157 (8), 156 (24), 155 (10), 154 (25), 145 (57), 143 (60), 119 (8), 117 (8), 92 (9), 78 (15), 76 (43), 75 (100), 74 (60), 73 (11), 64 (12), 63 (24), 50 (35).

Versuch 15:

Darstellung von 5-Brom-2-nitrobenzylalkohol (16)



3.00 g 5-Brom-2-nitrobenzaldehyd (13.0 mmol) (**15**; V14) werden in 25 ml Ethanol vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden unter Rühren langsam 1 eq. Natriumborhydrid (13.0 mmol, 0.48 g) portionsweise zugegeben. Der Ansatz wird über Nacht bei dieser Temperatur weitergerührt. Im Anschluss werden 30 ml dest. Wasser zugegeben, um Natriumborhydrid-Reste abreagieren zu lassen. Die wässrige Reaktionslösung wird dreimal mit 30 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden nacheinander mit jeweils 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als weißer bis leicht bräunlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.40 g (10.3 mmol); 80 %

M (C₇H₆BrNO₃) = 232.03 g/mol

Schmelzpunkt: 98 °C

Lit.^[68]: 91 - 92 °C

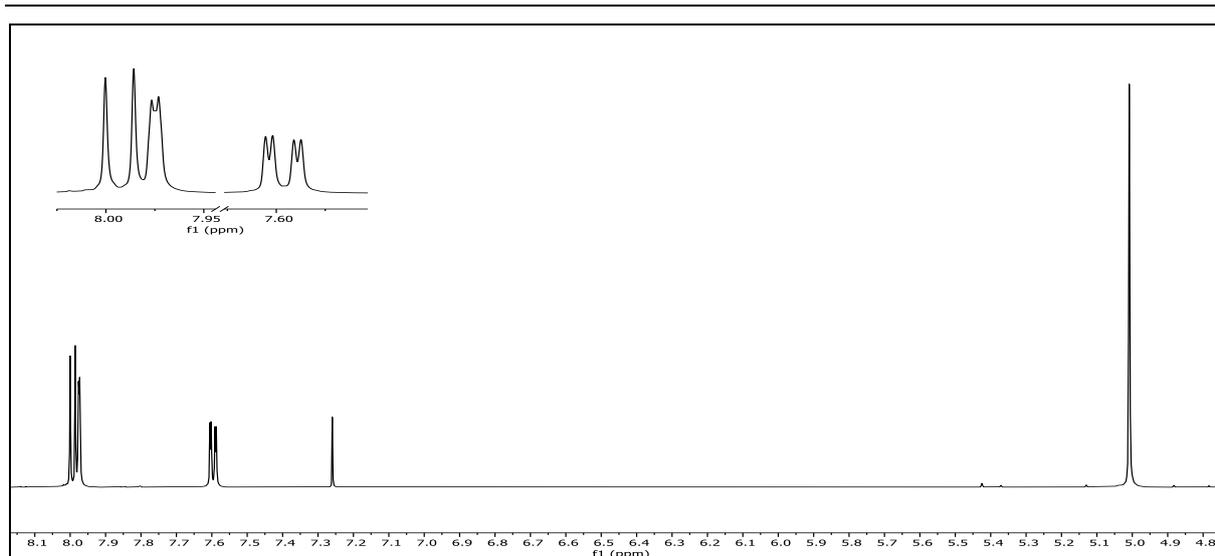


Abb. 169: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 5-Brom-2-nitrobenzylalkohol (**16**).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.99$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 3-H), 7.97 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 6-H), 7.60 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 4-H), 5.01 (s, 2H, 7-H) ppm.

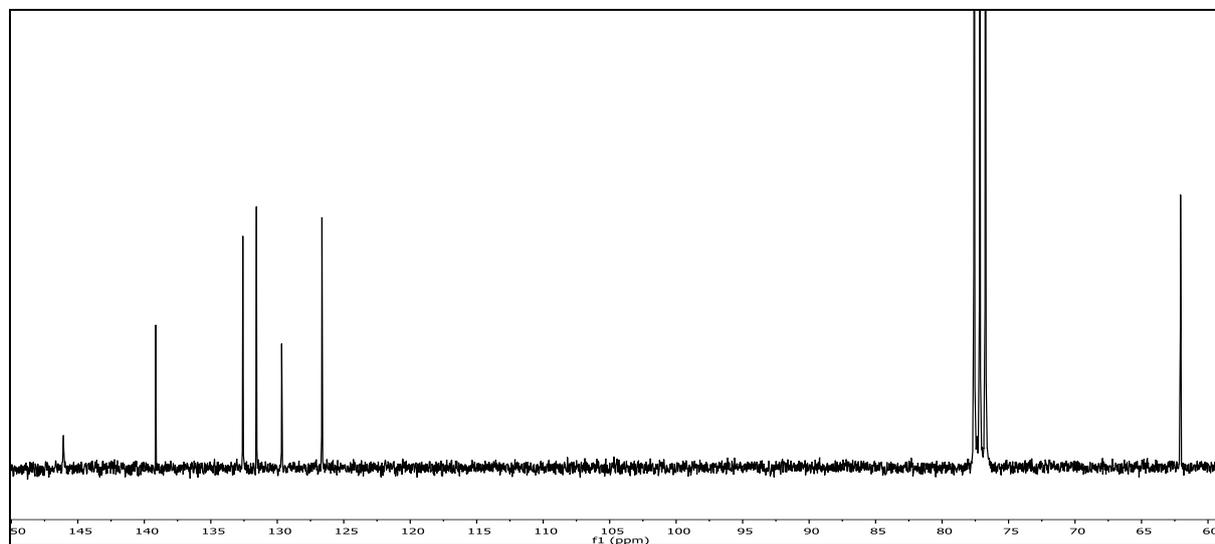
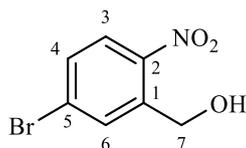


Abb. 170: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 5-Brom-2-nitrobenzylalkohol (**16**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.08$ (2-C), 139.15 (1-C), 132.59 (4-C), 131.57 (6-C), 129.67 (5-C), 126.64 (3-C), 62.07 (7-C) ppm.

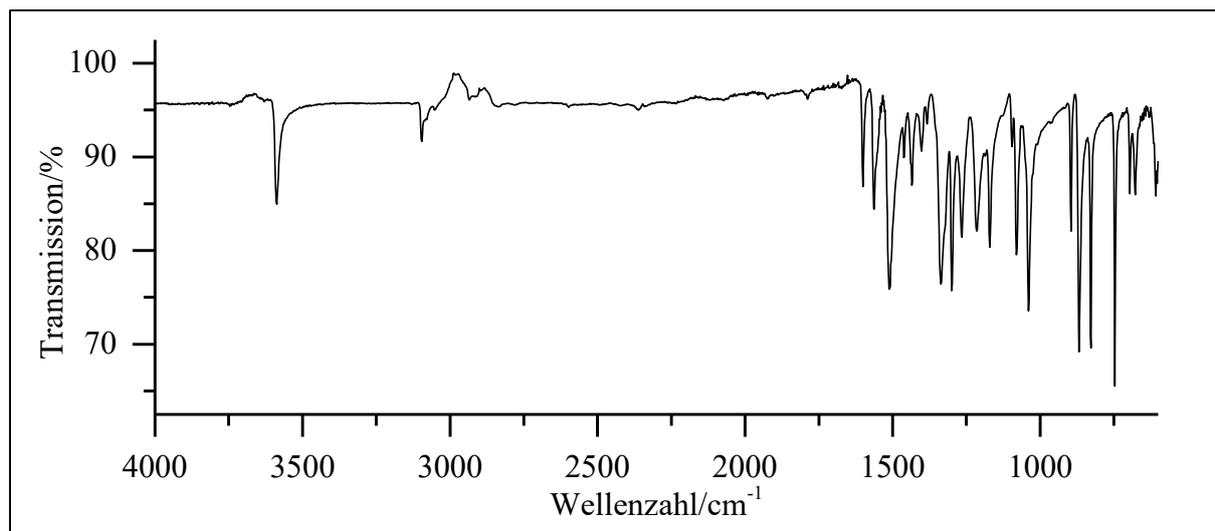


Abb. 171: ATR-IR-Spektrum von 5-Brom-2-nitrobenzylalkohol (**16**).

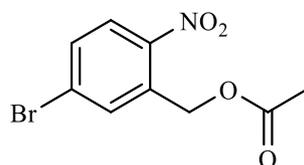
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3588 (-O-H Valenz), 3095 (=C-H Valenz), 2935 (-C-H Valenz), 1564 und 1435 (Ringschwingung), 1512 und 1337 (-NO₂ Valenz), 1300, 1171, 1080 und 1040 (-C-O- Valenz), 868, 827, 746, 697 und 677 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 60 °C)

m/z (%): 185 (12) [M-NO₂]⁺, 183 (10), 171 (38), 170 (10), 169 (38), 159 (32), 158 (8), 156 (57), 156 (8), 155 (25), 144 (8), 142 (8), 106 (9), 94 (12), 91 (12), 90 (64), 79 (12), 78 (100), 77 (35), 76 (28), 75 (44), 74 (22), 63 (25), 62 (9), 52 (10), 51 (35), 50 (21).

Versuch 16:

Darstellung von (5-Brom-2-nitrobenzyl)-acetat (5BrNB)



0.90 g 5-Brom-2-nitrobenzylalkohol (3.88 mmol) (**16**; V15) werden in 15 ml Pyridin vorgelegt. Unter Rühren werden langsam 1.2 eq. Acetylchlorid (4.65 mmol, 0.30 ml) zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei RT weitergerührt. Im Anschluss werden Pyridin und überschüssiges Acetylchlorid mittels Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 50 ml DCM aufgenommen. Die org. Lösung wird nacheinander mit jeweils 20 ml Natriumhydrogencarbonat-

Lsg. und 20 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als gelbbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.94 g (3.43 mmol); 88 %

$M(C_9H_8BrNO_4) = 247.07 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 98 °C

Lit.^[69]: 98 °C

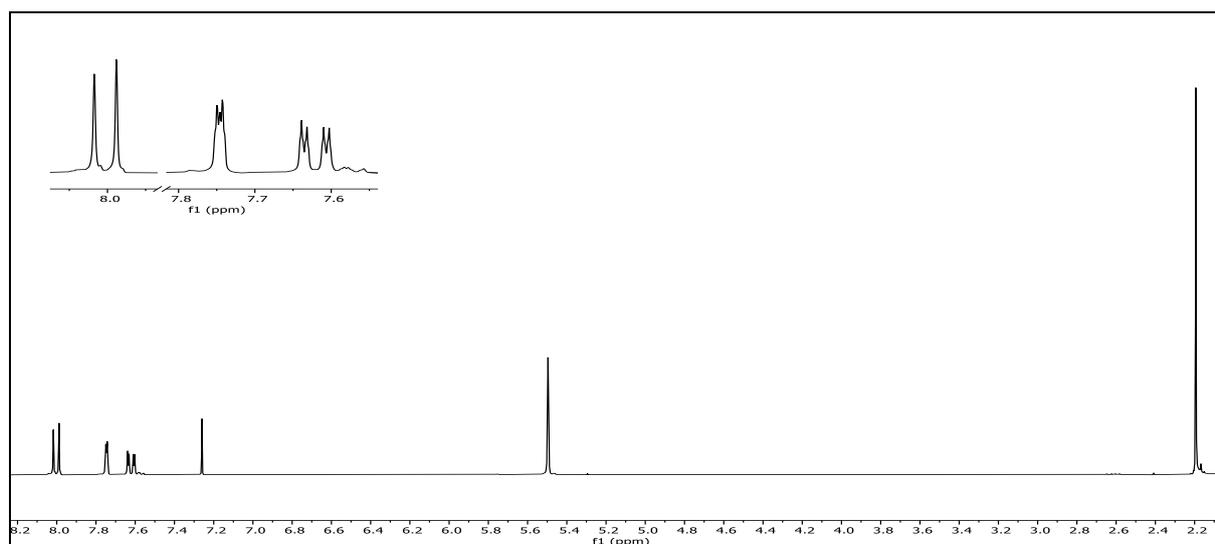
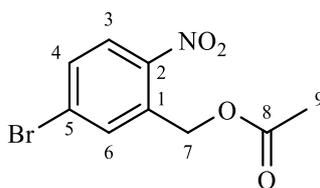


Abb. 172: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **5BrNB**.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.00$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$, 3-H), 7.75 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 6-H), 7.62 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 4-H), 5.50 (s, 2H, 7-H), 2.19 (s, 3H, 9-H) ppm.



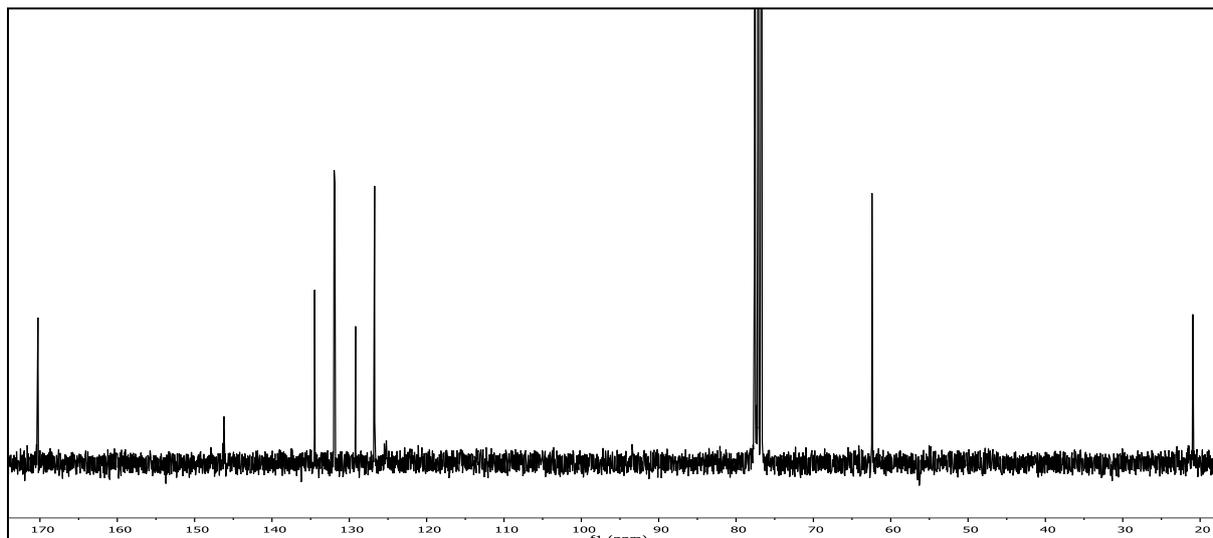


Abb. 173: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von **5BrNB**.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.27$ (8-C), 146.22 (2-C), 134.49 (1-C), 131.96 (4-C), 131.86 (6-C), 129.19 (5-C), 126.73 (3-C), 62.42 (7-C), 20.94 (9-C) ppm.

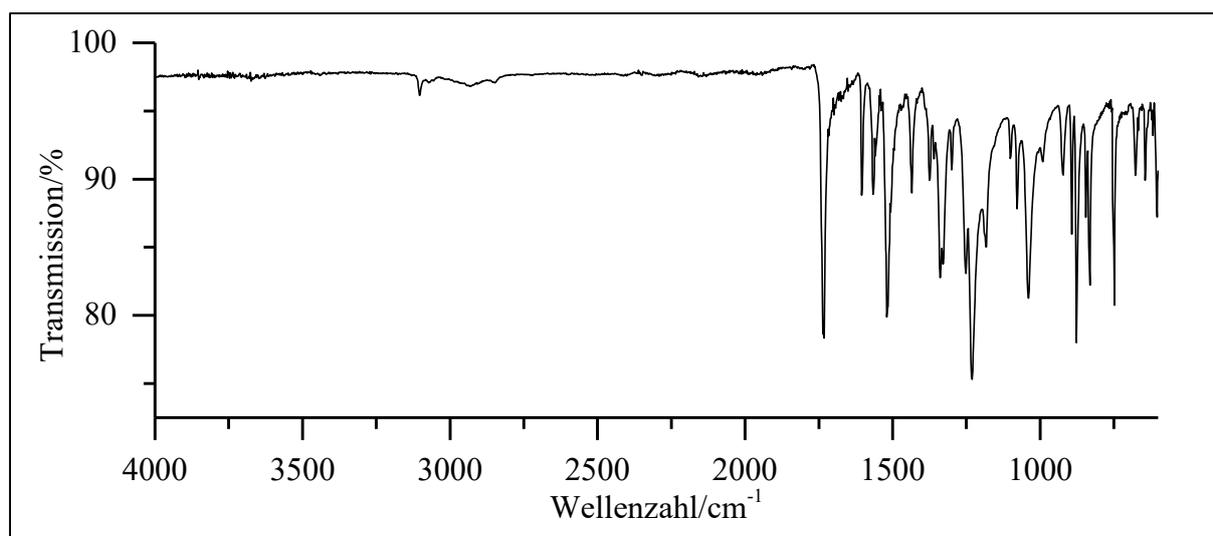


Abb. 174: ATR-IR-Spektrum von **5BrNB**.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3103$ (=C-H Valenz), 2930 (-C-H Valenz), 1732 (-C=O Valenz), 1520 und 1336 (-NO₂ Valenz), 1230 und 1040 (-C-O-C- Valenz), 878 , 831 und 748 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $50\text{ }^\circ\text{C}$)

m/z (%): 229 (59) $[\text{M}-\text{NO}_2+2]^+$, 227 (61) $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$, 201 (10), 199 (11), 187 (93), 186 (8), 185 (100), 171 (35), 169 (35), 159 (17), 158 (9), 157 (33), 156 (15), 155 (15), 106 (8), 90 (50), 89 (16), 78 (48), 77 (30), 76 (27), 75 (40), 74 (18), 63 (39), 62 (12), 51 (20), 50 (18).

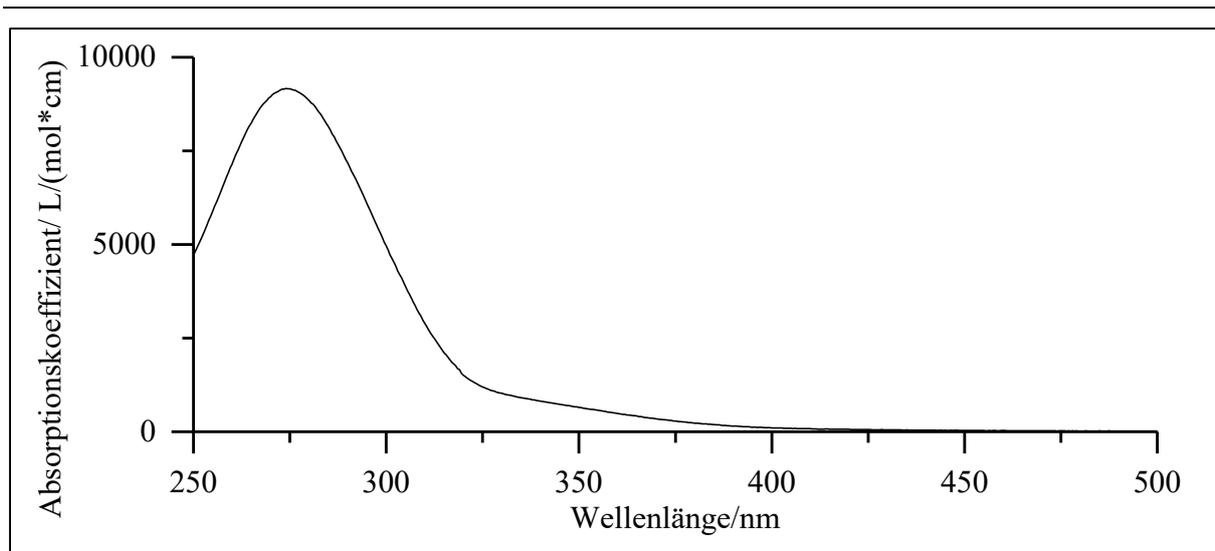
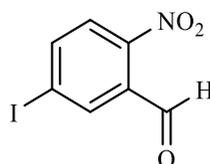


Abb. 175: UV/Vis-Spektrum von **5BrNB** in Acetonitril ($c = 0.15 \text{ mmol/l}$).

UV/Vis (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}/[l/(\text{mol} \cdot \text{cm})]) = 274 (9170) \text{ nm}$.

Versuch 17:

Darstellung vom 5-Iod-2-nitrobenzaldehyd (18)



20 ml konz. Salpetersäure werden vorgelegt und mittels Eisbad auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Im Anschluss wird 2.00 g 3-Iodbenzaldehyd (**17**) (8.60 mmol) langsam unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wird über Nacht bei RT weitergerührt. Im Anschluss wird der Ansatz auf ca. 150 ml Eiswasser gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Kaliumhydroxid im Exsikkator getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (n-Hexan/EE 4:1, $R_f = 0.5$) und in Form eines weißen bis leicht gelblichen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 1.13 g (4.08 mmol); 47 %
 $M(\text{C}_7\text{H}_4\text{INO}_3) = 277.02 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: $67 \text{ }^\circ\text{C}$ Lit.^[70]: $77 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$

6. Experimentalteil

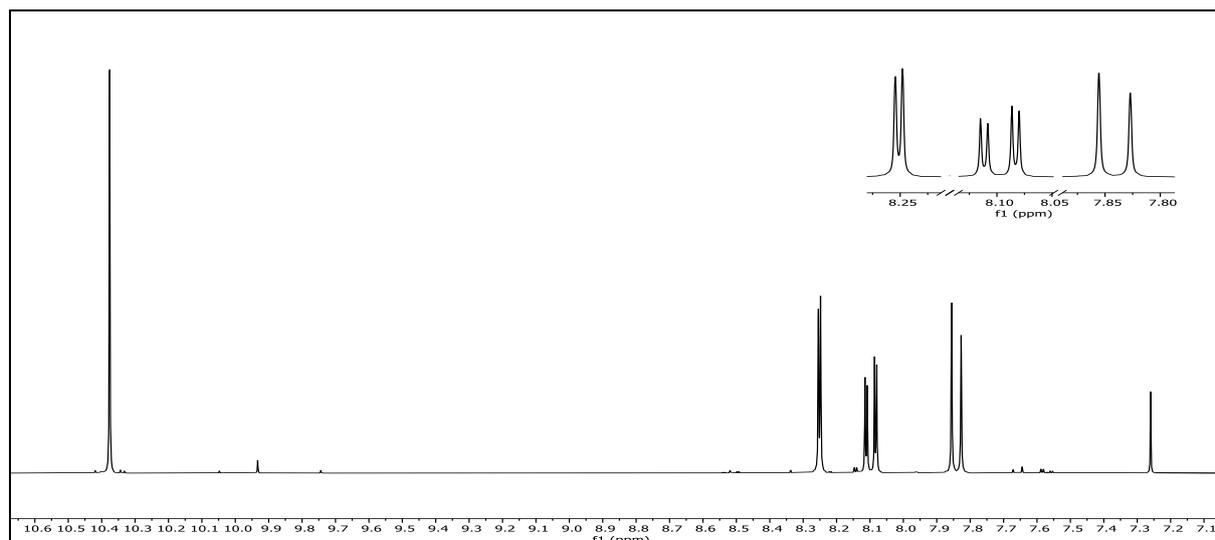


Abb. 176: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von 5-Iod-2-nitrobenzaldehyd (**18**).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.38$ (s, 1H, 7-H), 8.25 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 6-H), 8.10 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 4-H), 7.84 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 3-H) ppm.

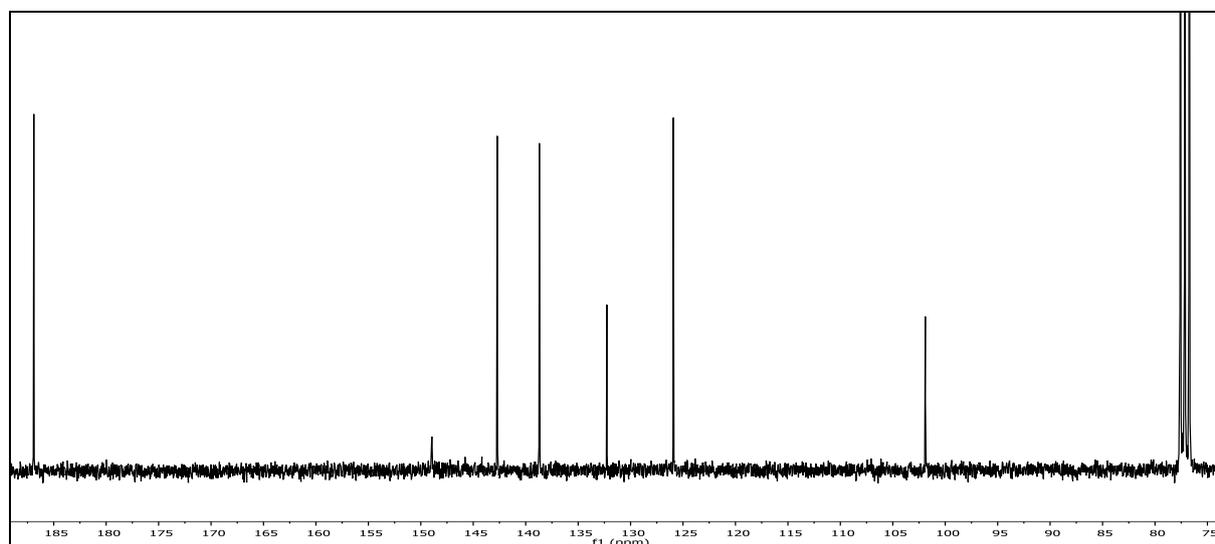
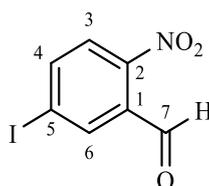


Abb. 177: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 5-Iod-2-nitrobenzaldehyd (**18**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 186.90$ (7-C), 148.95 (2-C), 142.71 (4-C), 138.70 (6-C), 132.27 (1-C), 125.92 (3-C), 101.90 (5-C) ppm.

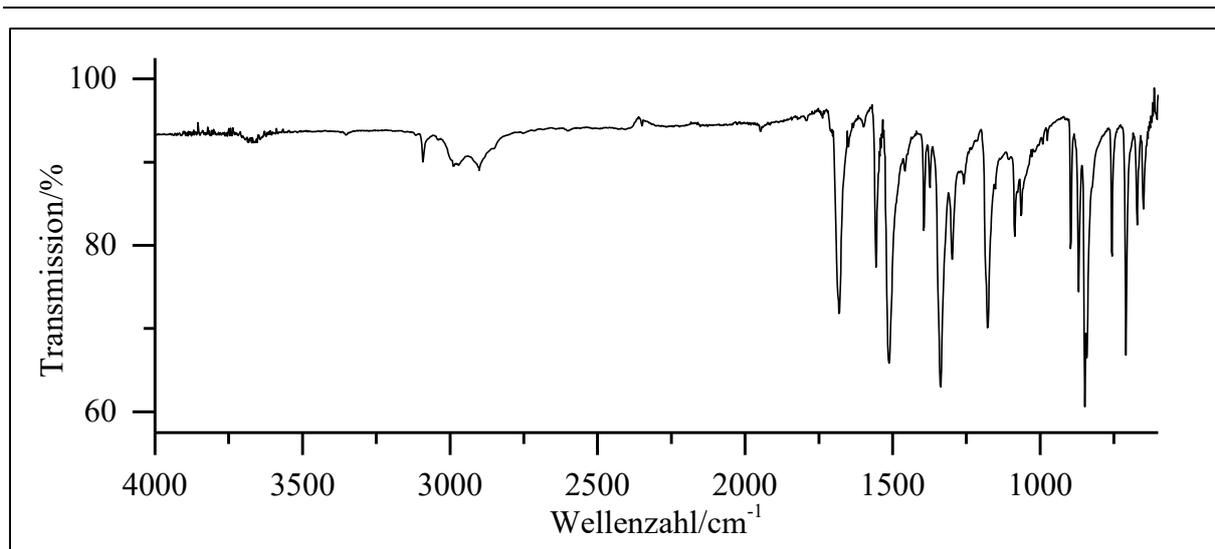


Abb. 178: ATR-IR-Spektrum von 5-Iod-2-nitrobenzaldehyd (**18**).

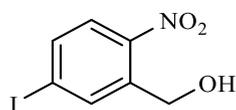
IR: $\tilde{\nu}$ = 3092 (=C-H Valenz), 2972 und 2901 (-C-H Valenz), 1681 (-C=O Valenz), 1557 (Ring-schwingung), 1512 und 1337 (-NO₂ Valenz), 1179 und 1086 (-C-O- Valenz), 845, 710, 671 und 650 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 60 °C)

m/z (%): 277 (10) [M]⁺, 267 (93), 233 (35), 230 (19) [M-NO₂]⁺, 219 (100), 202 (14), 191 (41), 127 (12) [I]⁺, 120 (67), 103 (32), 92 (66), 78 (15), 77 (10), 76 (74), 75 (89), 74 (66), 73 (11), 64 (31), 63 (18), 53 (10), 50 (49).

Versuch 18:

Darstellung von 5-Iod-2-nitrobenzylalkohol (19**)**



1.00 g 5-Iod-2-nitrobenzaldehyd (3.61 mmol) (**18**; V17) werden in 30 ml Ethanol vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden unter Rühren langsam 5 eq. Natriumborhydrid (18.0 mmol, 0.67 g) portionsweise zugegeben. Im Anschluss werden 30 ml dest. Wasser zugegeben, um Natriumborhydrid-Reste abreagieren zu lassen. Gelegentlich fällt ein Teil des Produkts aus. Die wässrige Reaktionslösung wird dreimal mit 30 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden nacheinander mit jeweils 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat

6. Experimentalteil

entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.60 g (2.15 mmol); 60 %

$M(C_7H_6INO_3) = 279.03 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 121 °C

Lit.^[40]: 121 - 122 °C

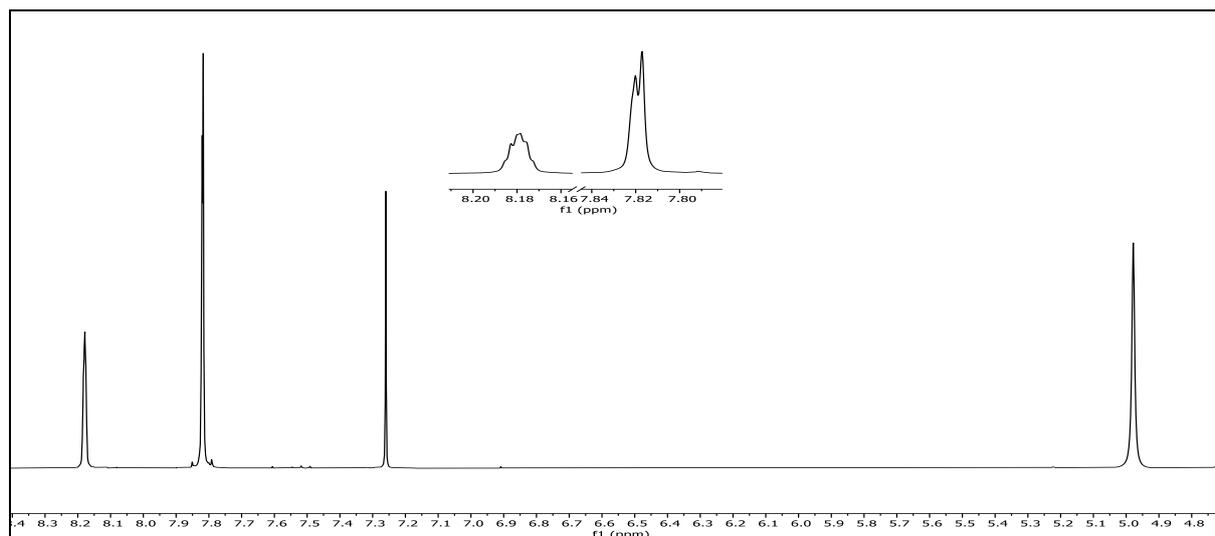
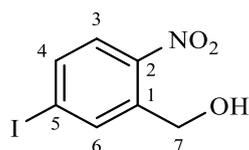


Abb. 179: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 5-Iodo-2-nitrobenzylalkohol (**19**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.20\text{-}8.15$ (m, 1H, 3-H), $7.87\text{-}7.77$ (m, 2H, 4-H & 6-H), 4.98 (s, 2H, 7-H) ppm.



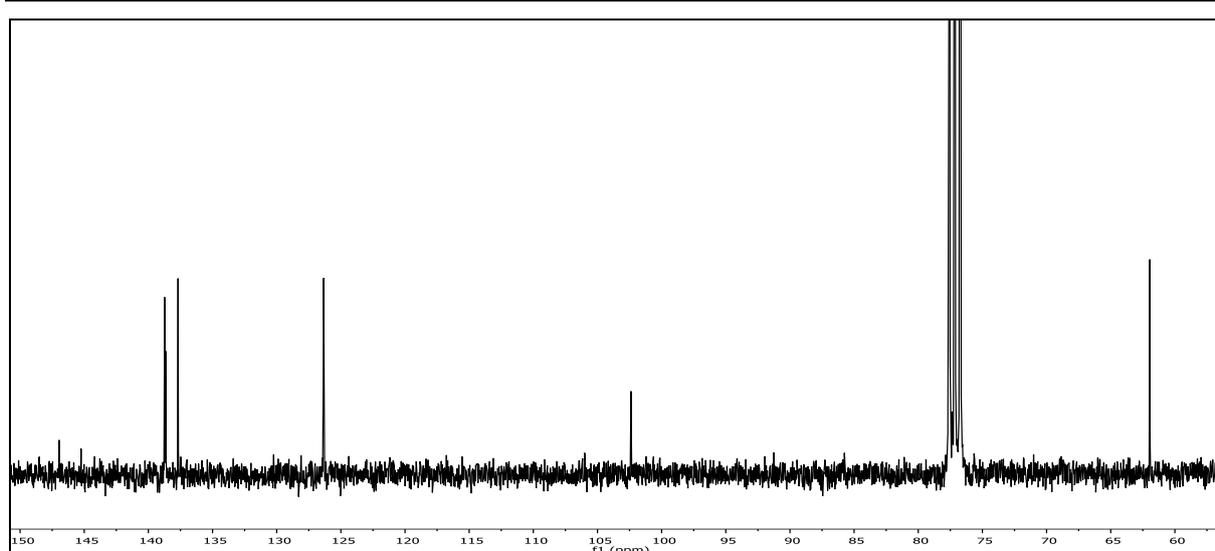


Abb. 180: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 5-Iod-2-nitrobenzylalkohol (**19**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.95$ (2-C), 138.73 (6-C), 138.66 (1-C), 137.69 (4-C), 126.34 (3-C), 102.39 (5-C), 61.96 (7-C) ppm.

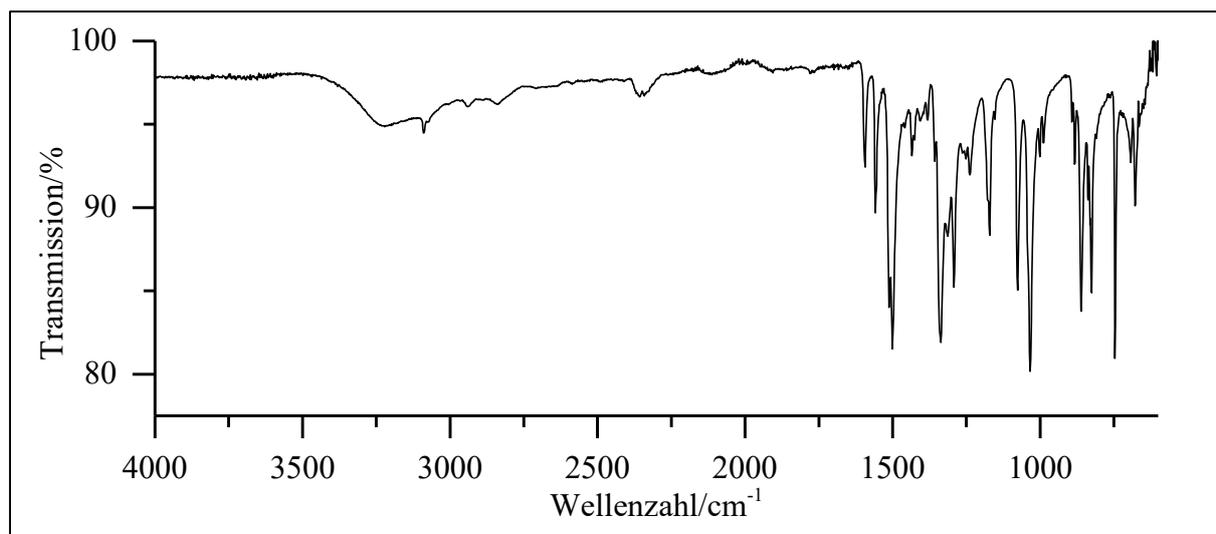
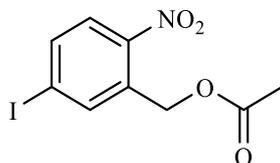


Abb. 181: ATR-IR-Spektrum von 5-Iod-2-nitrobenzylalkohol (**19**).

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3216$ (-O-H Valenz), 3090 (=C-H Valenz), 2940 und 2837 (-C-H Valenz), 1558 (Ringschwingung), 1500 und 1337 (-NO₂ Valenz), 1229 , 1076 und 1034 (-C-O- Valenz), 860 , 826 und 746 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $60\text{ }^\circ\text{C}$)

m/z (%): 279 (18) $[\text{M}]^+$, 231 (10), 218 (9), 217 (57), 205 (12), 203 (20), 127 (9) $[\text{I}]^+$, 121 (10), 107 (8), 106 (54), 105 (10), 91 (20), 90 (72), 79 (13), 78 (100), 77 (37), 76 (50), 75 (25), 74 (21), 63 (27), 57 (9), 52 (16), 51 (36), 50 (24).

Versuch 19:**Darstellung von (5-Iod-2-nitrobenzyl)-acetat (5INB)**

0.50 g 5-Iod-2-nitrobenzylalkohol (1.79 mmol) (**19**; V18) werden in 15 ml Pyridin vorgelegt. Unter Rühren werden langsam 1.2 eq. Acetylchlorid (2.15 mmol, 0.15 ml) zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei RT weitergerührt. Im Anschluss werden Pyridin und überschüssiges Acetylchlorid mittels Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 50 ml DCM aufgenommen. Die org. Lösung wird nacheinander mit jeweils 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und 20 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird in Form eines leicht gelben Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.47 g (1.47 mmol); 82 %
M (C₉H₈INO₄) = 321.07 g/mol
Schmelzpunkt: 124 °C

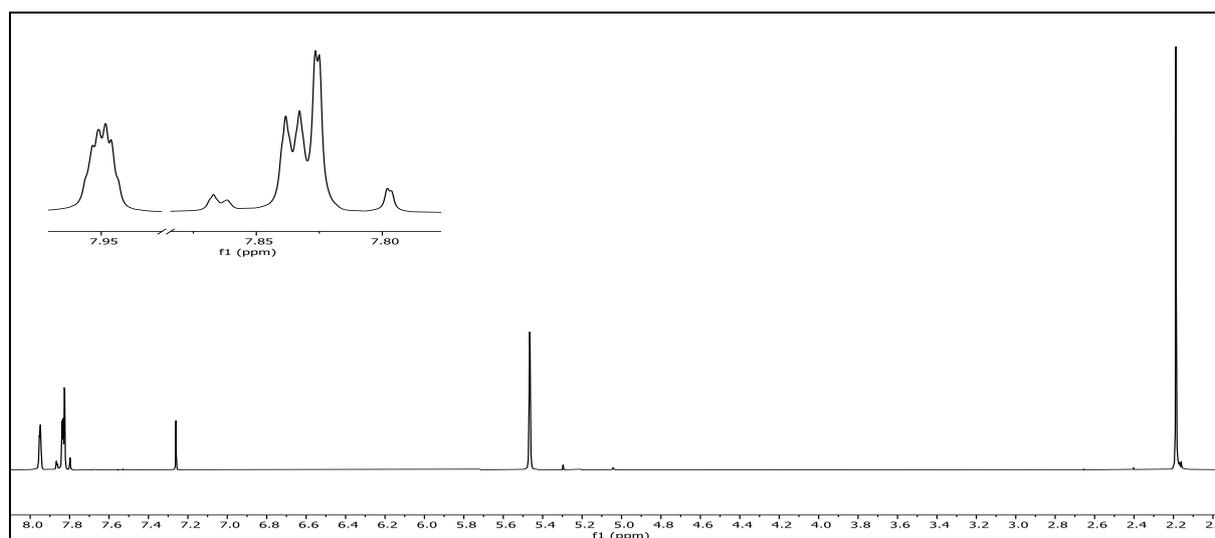


Abb. 182: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von **5INB**.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.98-7.95 (m, 1H, 3-H), 7.85 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 4-H), 7.85-7.78 (m, 1H, 6-H), 5.47 (s, 2-H, 7-H), 2.19 (2, 3H, 9-H) ppm.

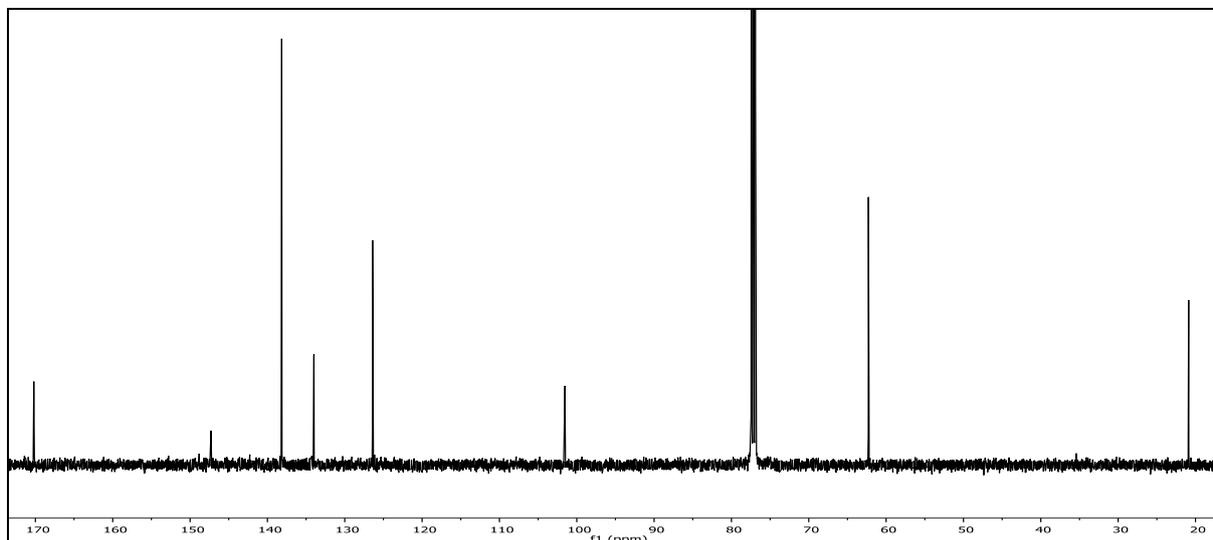
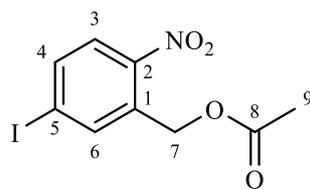


Abb. 183: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl_3) von **5INB**.

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.21$ (8-C), 147.29 (2-C), 138.15 (4-C & 6-C), 133.99 (1-C), 126.40 (3-C), 101.53 (5-C), 62.29 (7-C), 20.89 (9-C) ppm.

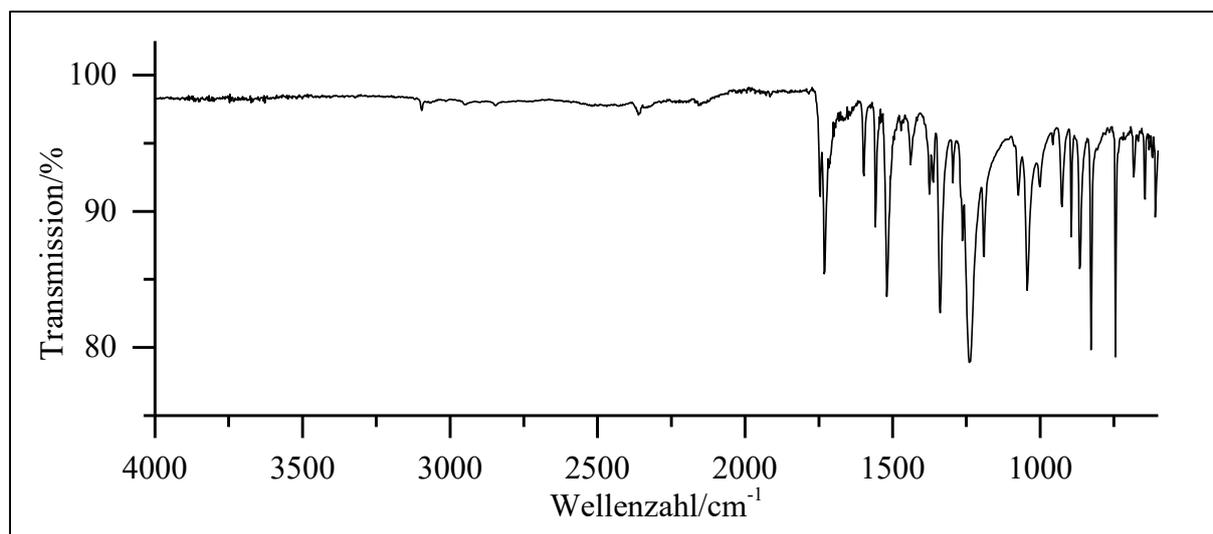


Abb. 184: ATR-IR-Spektrum von **5INB**.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3096$ (=C-H Valenz), 1732 (-C=O Valenz), 1558 (Ringschwingung), 1520 und 1339 (-NO₂ Valenz), 1236 und 1043 (-C-O-C- Valenz), 827 und 745 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 70 °C)

m/z (%): 276 (9) [M-NO₂+1]⁺, 275 (100) [M-NO₂]⁺, 233 (89), 217 (23), 106 (17), 90 (34), 90 (34), 78 (27), 77 (20), 76 (23), 75 (17), 74 (11), 63 (23), 51 (13), 50 (13).

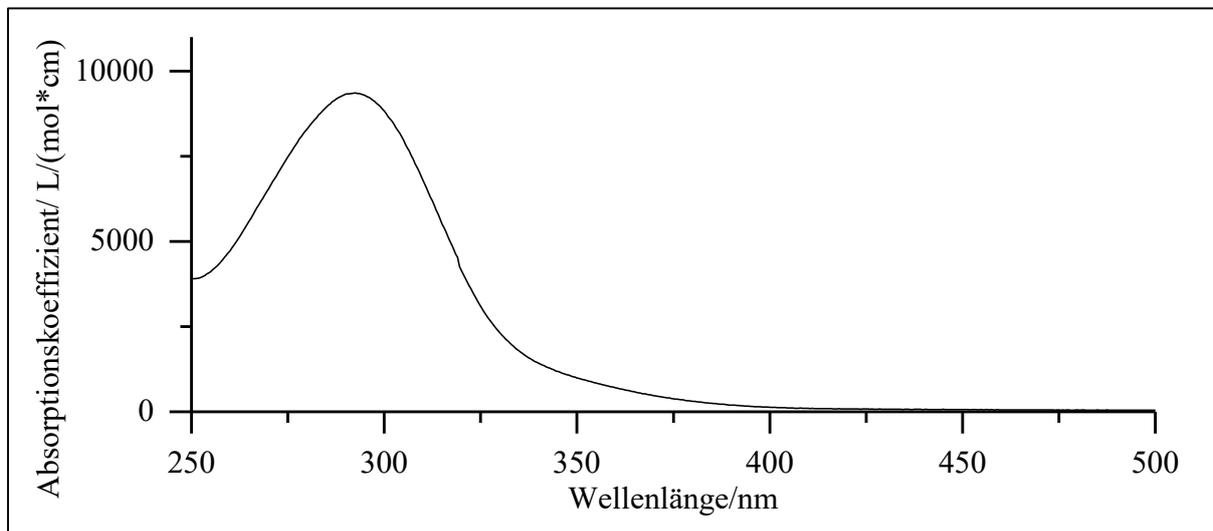
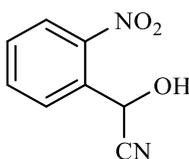


Abb. 185: UV/Vis-Spektrum von **5INB** in Acetonitril (c = 0.15 mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 292.5 (9360) nm.

Versuch 20:

Darstellung von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril (45)



15 ml Essigsäure werden vorgelegt und anschließend 2.00 g (13.2 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd (**1**) unter Rühren zugegeben. Mittels Tropftrichter werden im Anschluss 6 ml einer wässrigen 2 eq. (26.5 mmol, 1.72 g) Kaliumcyanid-Lösung unter stetigem Rühren zugetropft. Nachdem die Lösung für ca. 24 h zur Reaktion gebracht wurde, wird die Reaktionslösung leicht erwärmt und die entstehenden Gase in eine Natriumhydroxid-Lösung geleitet. Die wässrige Lösung wird dann dreimal mit je 15 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird im Anschluss basisch aufgearbeitet und dazu nacheinander einmal mit 15 ml Natriumcarbonat-Lsg., dreimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und abschließend einmal mit 10 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die Lösung wird unter Verwendung von Natriumsulfat getrocknet und das

Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird in Form eines leicht gelblichen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 2.01 g (11.3 mmol, 85 %) Lit.^[27]: 82 %
 M (C₈H₆N₂O₃) = 178.15 g/mol
 Schmelzpunkt: 95 °C Lit.^[71]: 95 - 97 °C

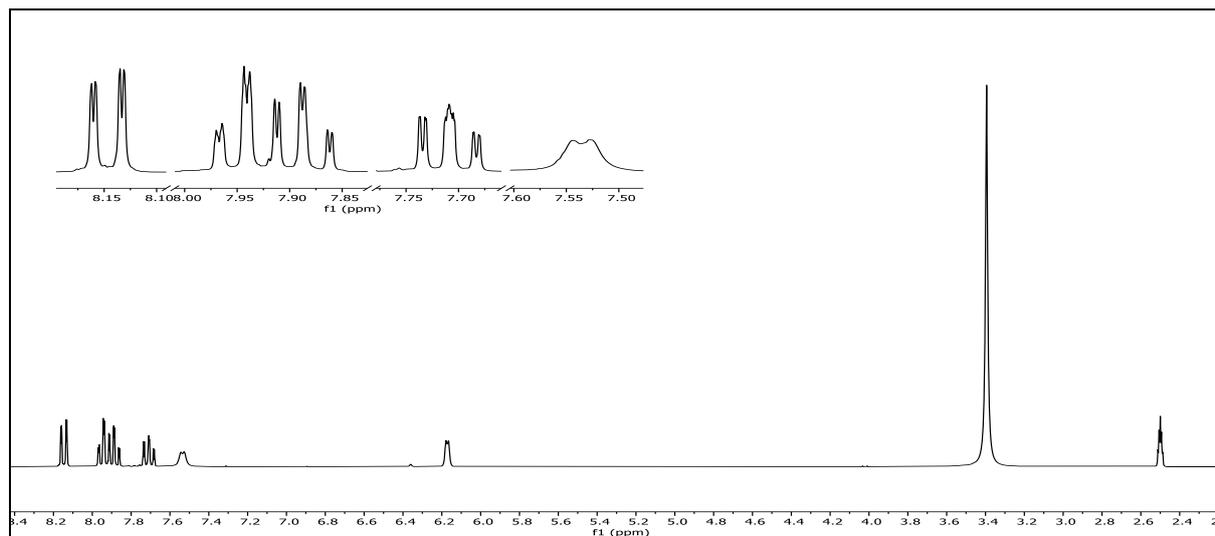
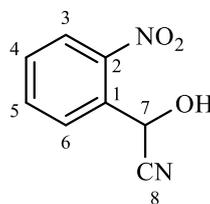


Abb. 186: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril (45).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.15 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 3-H), 7.95 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 6-H), 7.89 (td, ³J_{HH} = 7.6, ³J_{HH} = 1.3 Hz, 5-H), 7.71 (ddd, ³J_{HH} = 8.6, ³J_{HH} = 7.2, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 4-H), 7.54 (d, ³J_{HH} = 4.9 Hz, -OH), 6.17 (d, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 7-H) ppm.



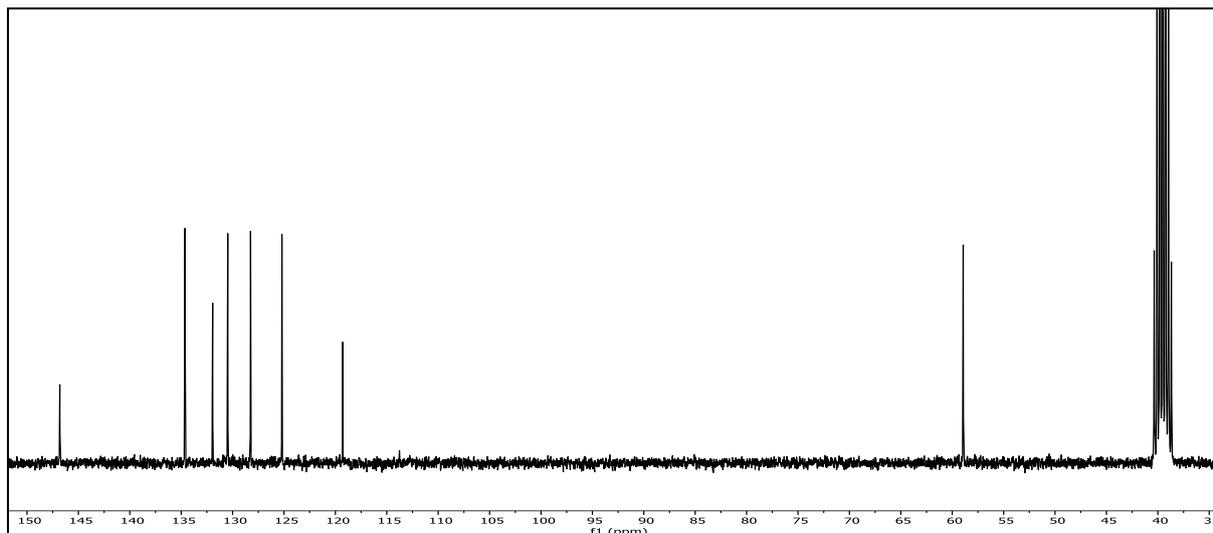


Abb. 187: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75MHz, DMSO- d_6) von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril (**45**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 146.81 (2-C), 134.63 (5-C), 131.94 (1-C), 130.47 (6-C), 128.25 (4-C), 125.20 (3-C), 119.29 (8-C), 58.93 (7-C) ppm.

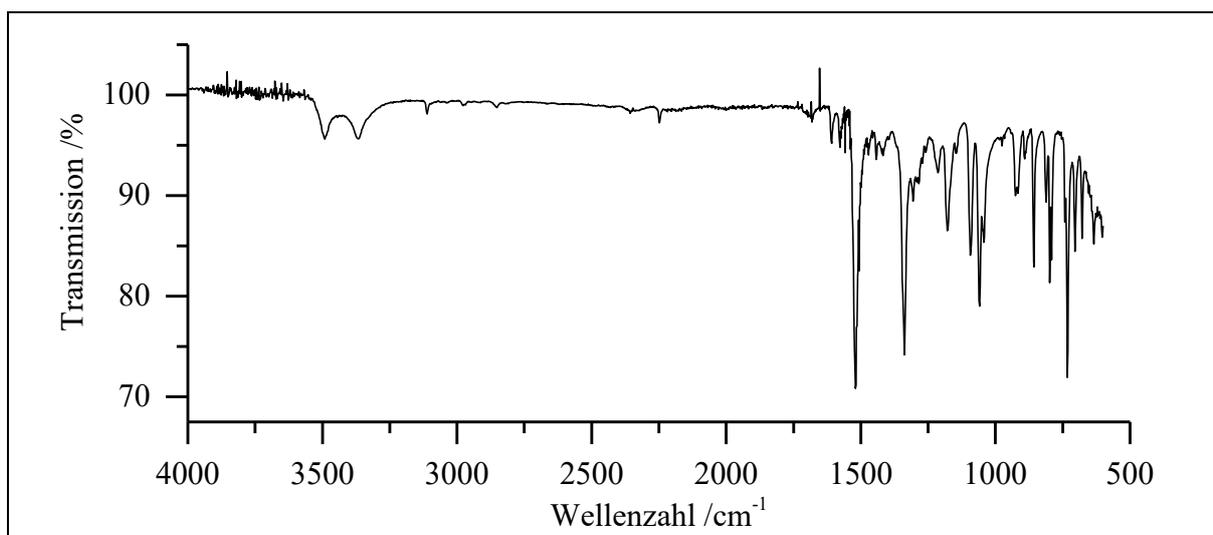
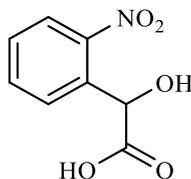


Abb. 188: ATR-IR-Spektrum von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril (**45**).

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3491 und 3366 (-O-H-Valenz), 3111 (=C-H-Valenz), 2853 (-C-H-Valenz), 2247 (-C \equiv N Valenz), 1520 und 1339 (-NO $_2$ -Valenz), 1059 (-C-O-Valenz), 733 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 60 °C)

m/z (%): 159 (12), 133 (36) $[\text{M}-\text{NO}_2+1]^+$, 120 (56), 116 (12) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OH}+1]^+$, 115 (89) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OH}]^+$, 104 (8), 103 (39), 102 (9), 101 (100), 93 (14), 92 (44), 88 (17), 78 (16), 77 (43), 76 (15), 75 (21).

Versuch 21:**Darstellung von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (46)**

In 15 ml halbkonz. Salzsäure werden 1.50 g (8.42 mmol) 2-Hydroxy-(2-nitrophenyl)acetonitril (**45**; V20) vorgelegt. Nachdem für 4 h zum RF erhitzt wurde, wird die Lösung abgekühlt und dann auf 100 ml Eiswasser gegossen. Die wässrige Lösung wird dreimal mit 20 ml Ethylacetat extrahiert. Im Anschluss erfolgt eine erneute Extraktion, die vereinigte org. Phase wird dreimal mit jeweils 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Danach wird die erhaltene wässrige Lösung unter Verwendung von konz. Salzsäure angesäuert. Die saure Lösung wird abermals dreimal mit 20 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wird abschließend mit Wasser und wenig Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die Trocknung der org. Phase erfolgt durch Natriumsulfat. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird in Form eines leicht beigen Feststoffs erhalten.

Ausbeute:	1.32 g (6.70 mmol, 80 %)	Lit. ^[72] : 78 %
	M (C ₈ H ₇ NO ₅) = 197.15 g/mol	
Schmelzpunkt:	141 °C	Lit. ^[73] : 137 – 141 °C

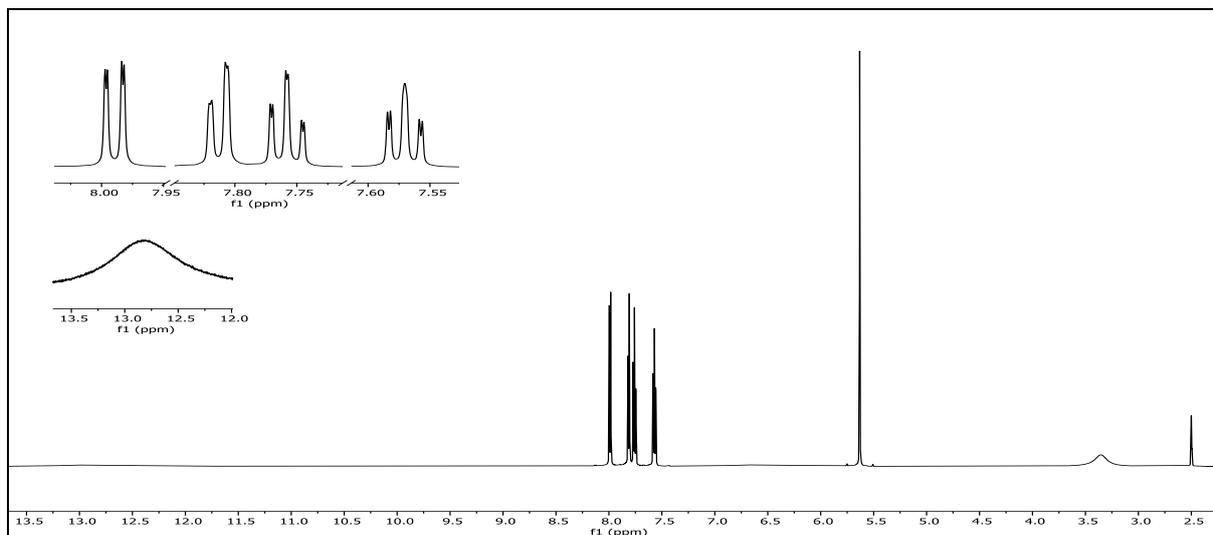


Abb. 189: ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆) von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (**46**).

6. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 12.83$ (s, 1H, -COOH), 7.99 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 3-H), 7.81 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 6-H), 7.76 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 5-H), 7.60-7.54 (m, 1H, 4-H), 6.47 (s, 1H, -OH), 5.63 (s, 1H, 7-H) ppm.

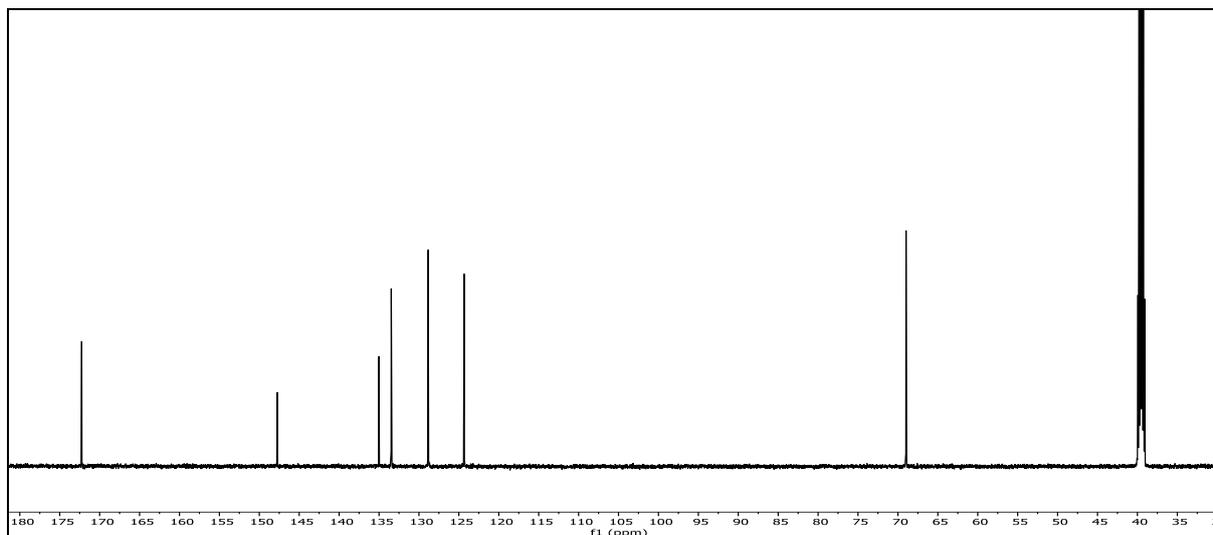
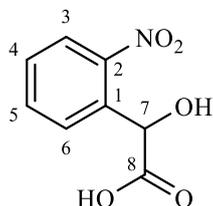


Abb. 190: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz, DMSO-d_6) von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (**46**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 172.25$ (8-C), 147.73 (2-C), 135.01 (1-C), 133.47 (5-C), 128.85 & 128.84 (4- & 6-C), 124.34 (3-C), 68.98 (7-C) ppm.

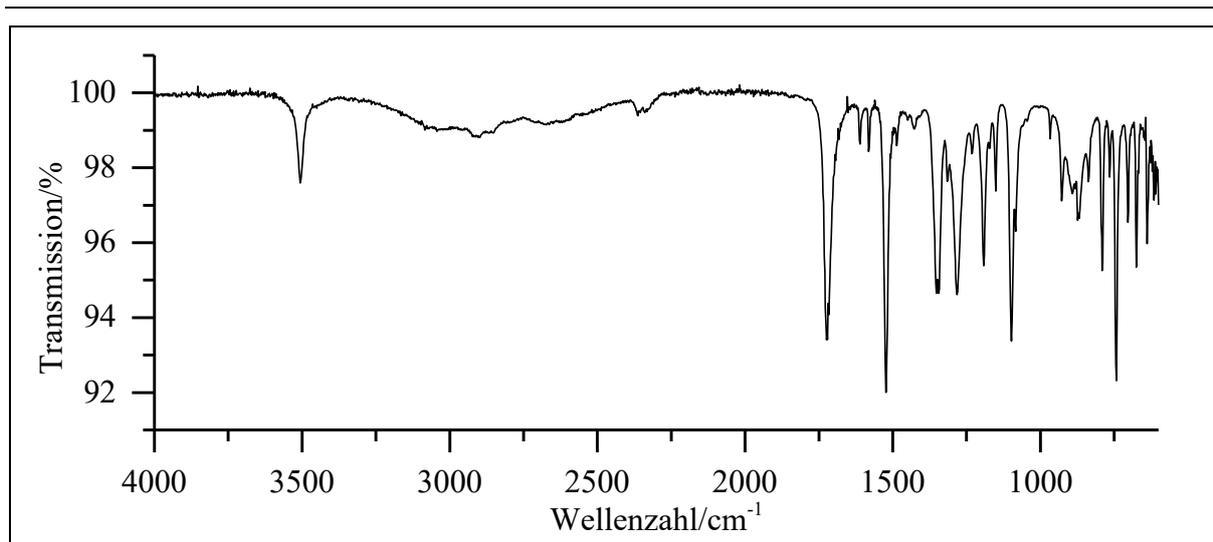


Abb. 191: ATR-IR-Spektrum von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (**46**).

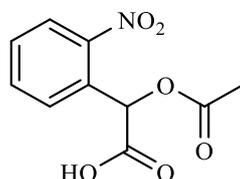
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3506 (-OH Valenz), 3084 (=C-H Valenz), 2895 (-C-H Valenz), 2363 (-OH Valenz), 1724 (-C=O Valenz), 1524 und 1350 (-NO₂ Valenz), 1283, 1192 und 1098 (-C-O- Valenz), 790 und 743 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 100 °C)

m/z (%): 153 (8) [M-COOH+1]⁺, 152 (100) [M-NO₂+1]⁺ & [M-COOH]⁺, 135 (11) [M-NO₂-OH+1]⁺, 134 (62) [M-NO₂-OH]⁺, 121 (16), 105 (40), 104 (95), 93 (8), 91 (18), 79 (30), 78 (15), 77 (85), 76 (20), 65 (17), 64 (9), 52 (16), 51 (37), 50 (14).

Versuch 22:

Darstellung von 2-Acetoxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (α NB)



Es werden 1.00 g (5.07 mmol) 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (**46**; V21) vorgelegt und im Anschluss werden unter kräftigem Rühren über mehrere Minuten 19 eq. (55.5 mmol, 4.78 ml) Acetylchlorid langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird solange auf 40 °C erhitzt bis sich die Lösung aufklart. Im Anschluss wird das überschüssige Acetylchlorid mittels Wasserstrahlvakuum aus der Reaktionslösung entfernt. Der Rückstand wird mit Wasser und DCM aufgenommen. Die wässrige Phase wird danach zweimal mit je 20 ml DCM extrahiert.

6. Experimentalteil

Alle org. Phasen werden vereinigt und im Anschluss erfolgt eine dreimalige Extraktion mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die erhaltene vereinigte wässrige Phase wird mit konz. Salzsäure angesäuert bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Es erfolgt eine abschließende Extraktion mit dreimal 20 ml DCM. Die organische Lösung wird mittels Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das gewünschte Produkt wird in Form eines leicht gelben Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.77 g (3.23 mmol, 64 %) Lit.^[27]: 80%
M (C₁₀H₉NO₆) = 239.18 g/mol
Schmelzpunkt: 102 °C Lit.^[74]: 102 – 103 °C

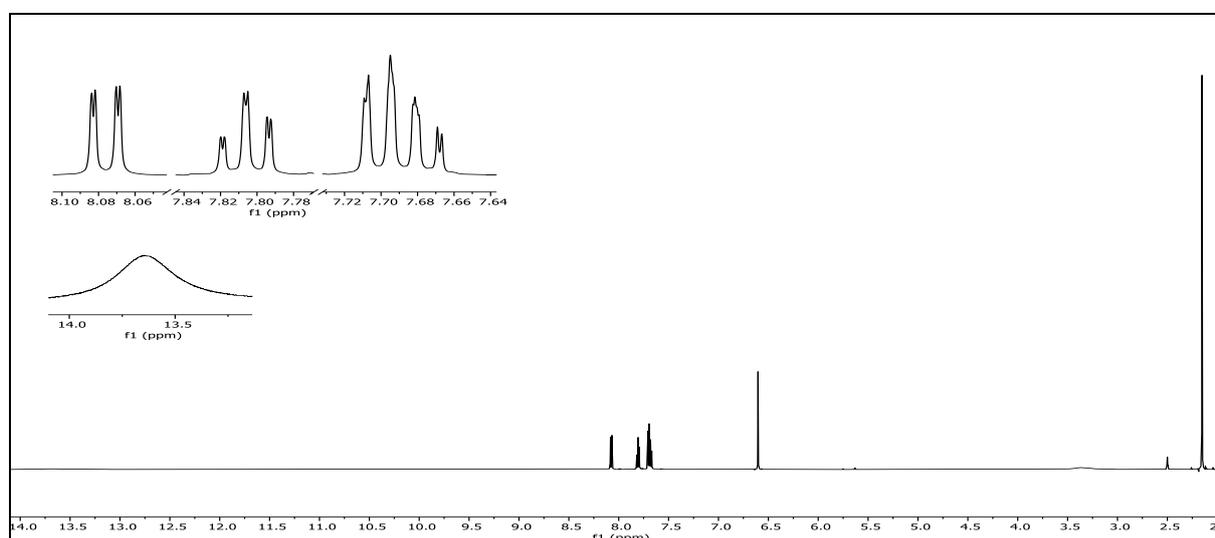
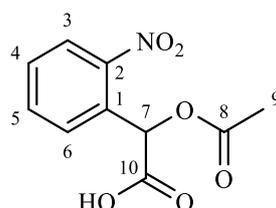


Abb. 192: ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆) von α NB.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 13.65 (s, -COOH), 8.08 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 3-H), 7.81 (td, 1H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 5-H), 7.72-7.66 (m, 2H, 6- & 4-H), 6.60 (s, 1H, 7-H), 2.15 (s, 3H, 9a-, 9b- & 9c -C) ppm.



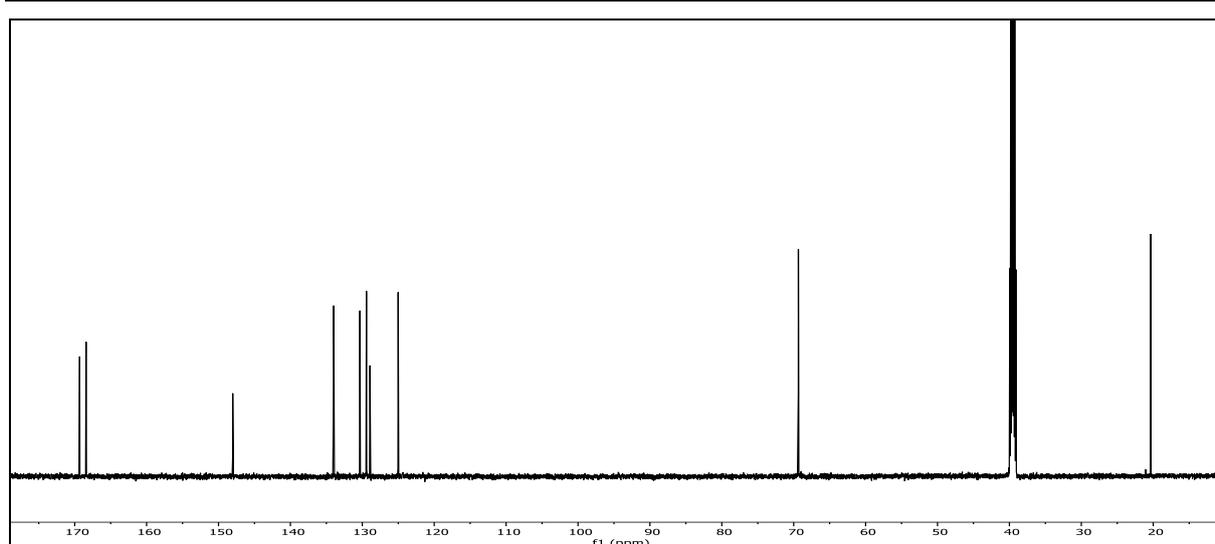


Abb. 193: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, DMSO- d_6) von αNB .

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 169.32$ (10-C), 168.42 (8-C), 148.02 (2-C), 133.99 (5-C), 130.33 (6-C), 129.43 (4-C), 128.93 (1-C), 125.01 (3-C), 39.35 (7-C), 20.35 (9-C) ppm.

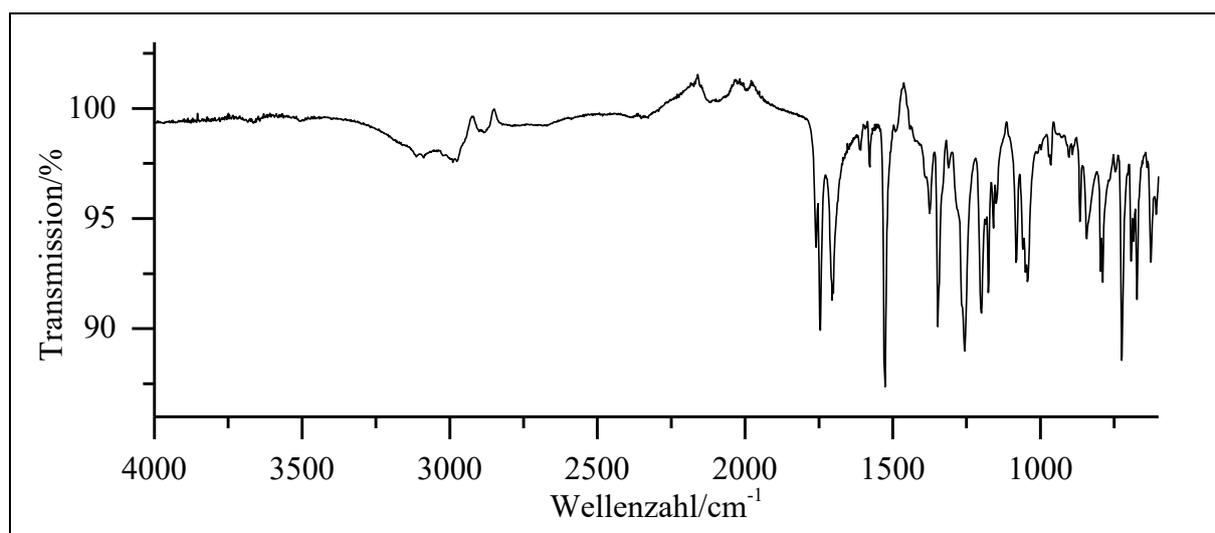


Abb. 194: ATR-IR-Spektrum von αNB .

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3113, 3088$ und 3022 ($=\text{C-H}$ Valenz), 2884 ($-\text{C-H}$ Valenz), 1746 und 1705 ($-\text{C=O}$ Valenz), 1526 und 1348 ($-\text{NO}_2$ Valenz), $1256, 1200, 1177$ und 1082 ($-\text{C-O-C}$ Valenz), 1043 ($-\text{C-O-}$ Valenz), $789, 752, 673$ ($=\text{C-H}$ Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $100\text{ }^\circ\text{C}$)

m/z (%): 194 (37) $[\text{M-COOH}]^+$ & $[\text{M-NO}_2+1]^+$, 193 (26) $[\text{M-NO}_2]^+$, 153 (9), 152 (100), 151 (10), 135 (29) $[\text{M-OAc-COOH}]^+$, 134 (76) $[\text{M-NO}_2\text{-OAc}]^+$, 133 (41), 121 (12), 107 (11), 105 (25), 104 (44), 93 (9), 92 (10), 91 (44), 79 (60), 78 (13), 77 (54), 76 (23), 65 (20), 64 (13), 63 (14), 52 (15), 51 (34), 50 (17).

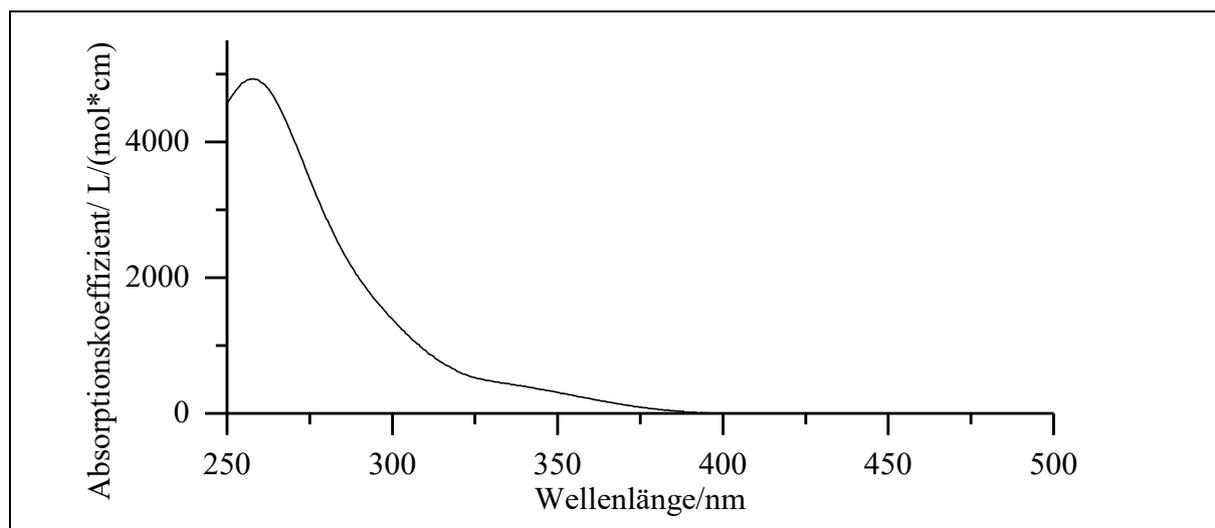
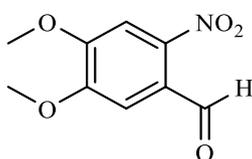


Abb. 195: UV/Vis-Spektrum von α NB in Acetonitril ($c = 0.15 \text{ mmol/l}$).

UV/Vis (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}/[l/(\text{mol} \cdot \text{cm})]) = 258 (4930) \text{ nm}$.

Versuch 23:

Darstellung von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (48)



100 ml 80 %ige Salpetersäure werden mittels Eisbad auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Im Anschluss werden 2.00 g (12.0 mmol) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (47) unter stetigem Rühren langsam zugegeben. Der Ansatz wird für 2 h bei RT weitergerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf ca. 50 ml Eiswasser gegossen. Der ausfallende Niederschlag wird mittels Büchner-Trichter abgesaugt und der Feststoff mit Eiswasser gewaschen. Der Feststoff wird über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute:	1.43 g, (6.77 mmol; 56 %)	Lit. ^[27] : 44 %
	$M(\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_5) = 211.17 \text{ g/mol}$	
Schmelzpunkt:	$129 \text{ }^\circ\text{C}$	Lit. ^[75] : $133 - 134 \text{ }^\circ\text{C}$

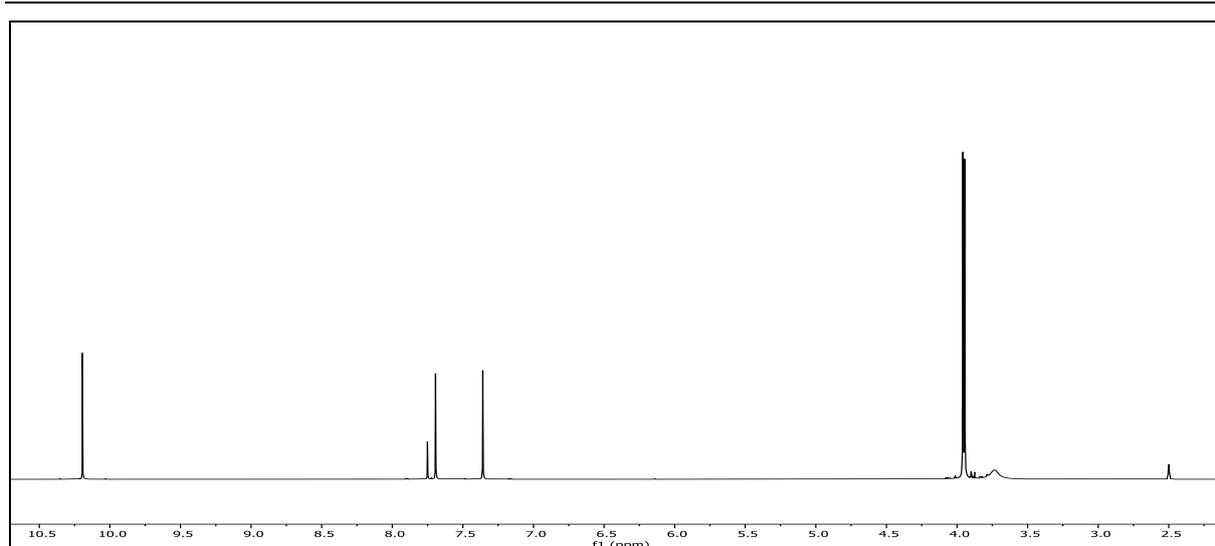


Abb. 196: ^1H -NMR (600 MHz, DMSO-d_6) von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (**48**).

^1H -NMR (600 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 10.19$ (s, 1H, 7-H), 7.69 (s, 1H, 3-H), 7.36 (s, 1H, 6-H), 3.96 & 3.95 (2s, 6H, 8- & 9-H) ppm.

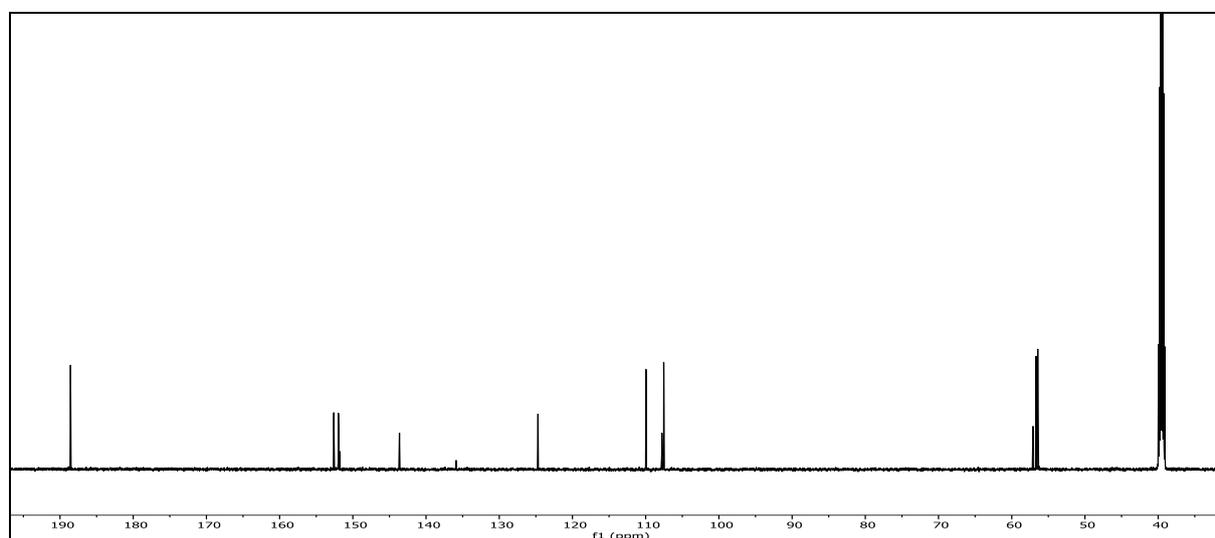
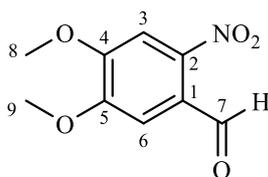


Abb. 197: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz, DMSO-d_6) von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (**48**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 188.56$ (7-C), 152.60 (5-C), 151.98 (4-C), 143.63 (2-C), 124.71 (1-C), 109.96 (6-C), 107.53 (3-C), 56.67 & 56.45 (8- & 9-C) ppm.

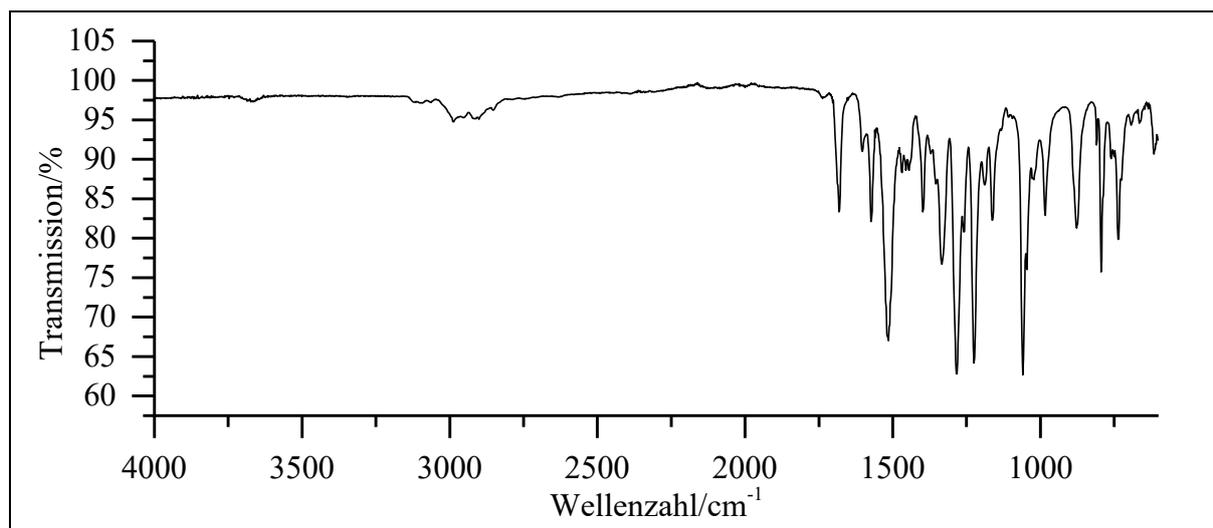


Abb. 198: ATR-IR-Spektrum von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (**48**).

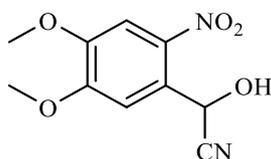
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3063 (=C-H Valenz), 2988 und 2901 (-C-H Valenz), 1682 (-C=O Valenz), 1574 (Ringschwingung), 1514 und 1333 (-NO₂ Valenz), 1398 (-CH₂ Deform.), 1283, 1225 und 1059 (-C-O-C Valenz), 878, 795 und 737 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 90 °C)

m/z (%): 228 (18), 211 (28) [M]⁺, 181 (61), 167 (18), 164 (15), 150 (14), 140 (10), 139 (35), 137 (37), 136 (82), 135 (18), 125 (100), 123 (14), 121 (31), 110 (61), 109 (15), 108 (16), 107 (26), 95 (41), 94 (10), 93 (57), 92 (11), 82 (19), 79 (47), 78 (19), 77 (26), 75 (17), 74 (13), 69 (20), 66 (14), 64 (10), 63 (19), 62 (20), 53 (14), 51 (43), 50 (39).

Versuch 24:

Darstellung von 2-Hydroxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)-acetonitril (49**)**



In 20 ml Essigsäure werden 1.00 g (5.54 mmol) 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (**48**; V23) unter Rühren vorgelegt. Parallel wird eine wässrige Lösung von 6 ml mit 2.5 eq. (13.9 mmol, 0.90 g) Kaliumcyanid angesetzt. Im Anschluss wird diese Lösung in einen Tropftrichter überführt und der vorgelegten Edukt-Lösung langsam unter stetigem Rühren zugetropft. Nachdem die Zugabe beendet ist, wird die Lösung für 24 h weitergerührt. Zur Aufarbeitung der Reaktion

wird die Lösung anschließend leicht erwärmt und die entstehenden Gase in eine Natriumhydroxid-Lösung geleitet. Die wässrige Lösung wird mit 50 ml Eiswasser aufgefüllt. Anfallender Niederschlag wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Die wässrige Phase wird dann dreimal mit je 15 ml Ethylacetat extrahiert. Es folgt eine basische Aufarbeitung der gesammelten organischen Phase indem nacheinander einmal mit 15 ml Natriumcarbonat-, dreimal mit Natriumhydrogencarbonat- und abschließend einmal mit 10 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen wird. Die Trocknung der organischen Phase erfolgt durch den Einsatz von Natriumsulfat. Unter vermindertem Druck wird anschließend das Lösemittel entfernt. Das gewünschte Produkt wird als leicht gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute:	1.06 g (4.45 mmol; 80 %)	Lit. ^[27, 39] : 71 - 81 %
	M (C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₅) = 238.20 g/mol	
Schmelzpunkt:	146 °C	Lit. ^[40] : 148 - 150 °C

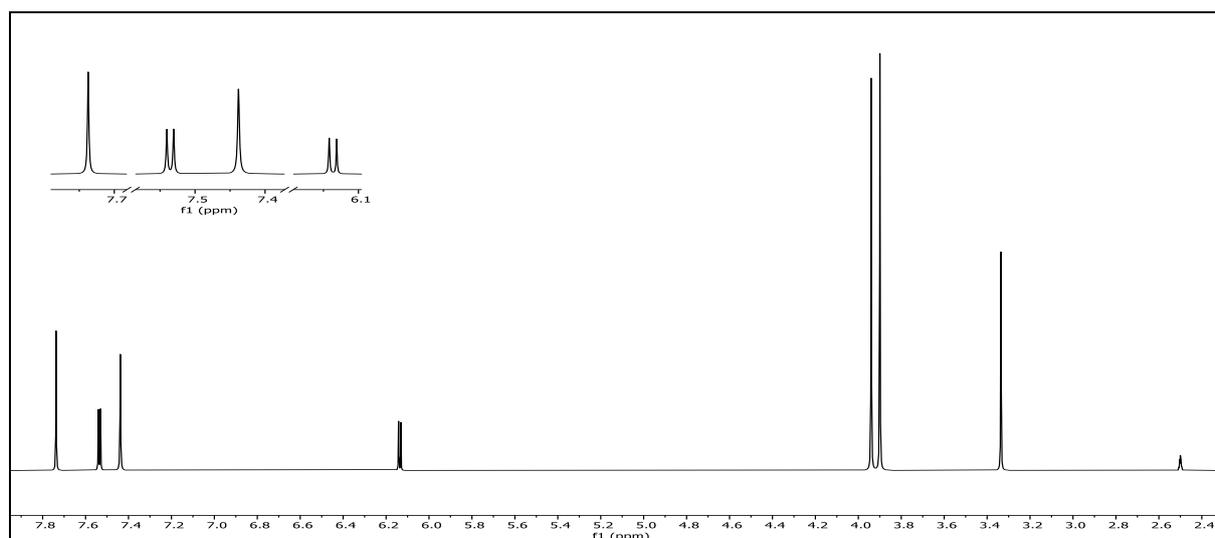
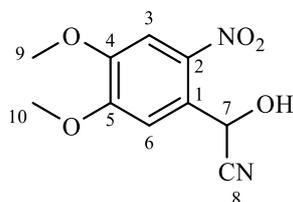


Abb. 199: ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆) von 2-Hydroxy-2-(4,5-Dimethoxy-2-nitrophenyl)-acetonitril (**49**).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.74 (s, 1H, 3-H), 7.54 (d, 1H, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 7-H), 7.44 (s, 1H, 6-H), 6.14 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, -OH), 3.94 (s, 3H, 9-H), 3.90 (s, 3H, 10-H) ppm.



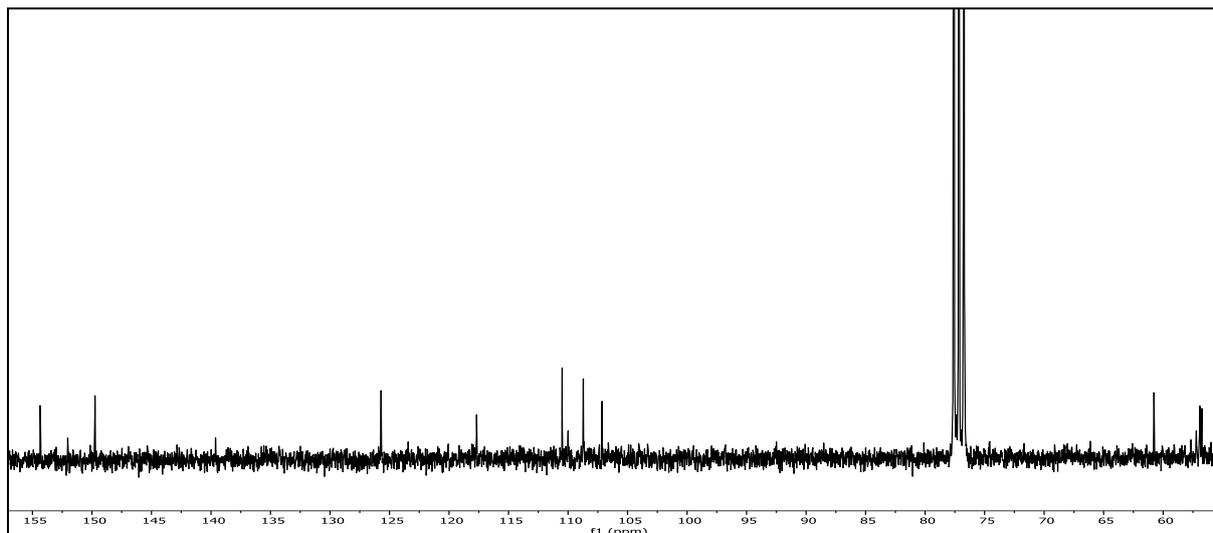


Abb. 200: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 2-Hydroxy-2-(4,5-Dimethoxy-2-nitrophenyl)-acetonitril (**49**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.35$ (5-C), 149.75 (4-C), 139.61 (2-C), 125.71 (3-C), 117.68 (1-C), 110.49 (8-C), 108.72 (6-C), 60.77 (7-C), 56.91 & 56.75 (9- & 10-C) ppm.

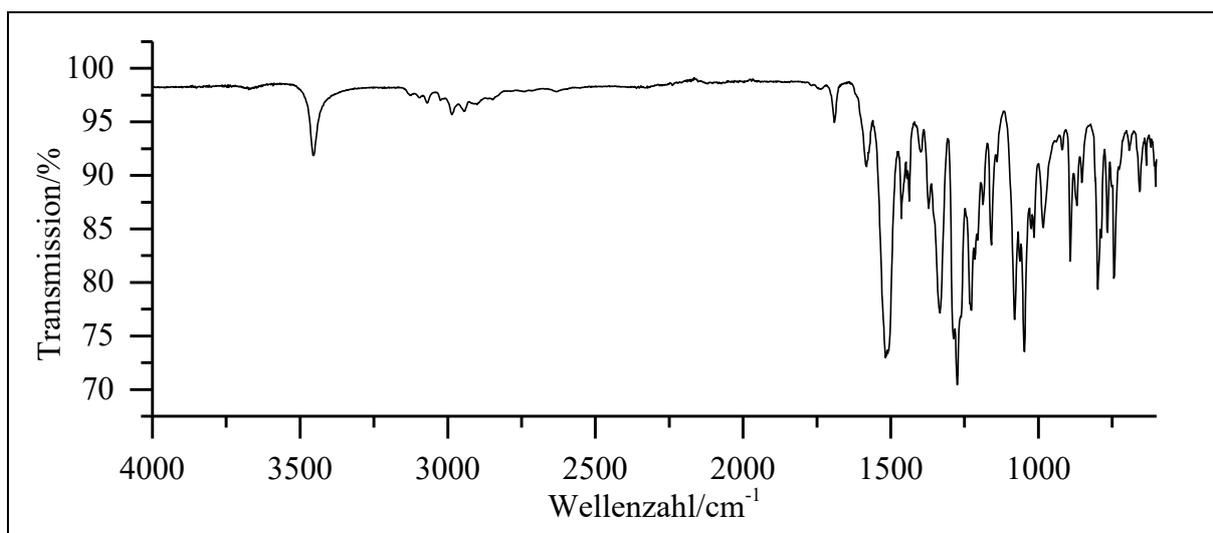


Abb. 201: ATR-IR-Spektrum von 2-Hydroxy-2-(4,5-Dimethoxy-2-nitrophenyl)-acetonitril (**49**).

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3455$ (-OH Valenz), 3069 (=C-H Valenz), 2986 und 2945 (-C-H Valenz), 1581 (Ringschwingung), 1518 und 1333 (-NO₂ Valenz), 1275 , 1227 und 1080 (-C-O-C- Valenz), 1047 (-C-O- Valenz), 893 , 799 , 766 und 745 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

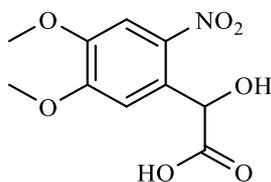
Massenspektrum (EI, Pt.: $140\text{ }^\circ\text{C}$)

m/z (%): 238 (38) $[\text{M}]^+$, 221 (11) $[\text{M-OH}]^+$, 220 (10), 212 (16) $[\text{M-CN}]^+$, 211 (23), 194 (23), 181 (46), 176 (14), 167 (13), 165 (10), 164 (29), 163 (11), 162 (15), 161 (100), 150 (29), 147

(12), 138 (22), 137 (26), 136 (67), 135 (17), 134 (17), 133 (71), 125 (52), 123 (10), 122 (14), 121 (27), 120 (16), 119 (21), 117 (10), 110 (35), 109 (10), 108 (13), 107 (22), 106 (15), 105 (12), 104 (11), 95 (28), 94 (11), 93 (44), 92 (17), 91 (12), 82 (12), 79 (42), 78 (23), 77 (31), 76 (14), 75 (14), 74 (10), 69 (14), 66 (12), 65 (11), 64 (10), 63 (21), 62 (20), 61 (10).

Versuch 25:

Darstellung von 2-Hydroxy-2-(4,5-Dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (50)



In 15 ml halbkonz. Salzsäure werden 1.00 g (4.20 mmol) 2-Hydroxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)-acetonitril (**49**; V24) unter Rühren vorgelegt. Im Anschluss wird der Ansatz weitergerührt und über Nacht zum RF erhitzt. Nachdem der Ansatz etwas abgekühlt ist, wird er auf ca. 100 ml Eiswasser gegossen. Ausfallender Feststoff wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Als erstes wird zunächst die wässrige Phase dreimal mit 20 ml Ethylacetat extrahiert. Anschließend erfolgt eine Extraktion der gesammelten organischen Phase mit 20 ml Natriumchlorid-Lösung, dieser Schritt wird zweimal wiederholt. Die vereinigte wässrige Phase wird nun mit konz. Salzsäure angesäuert. Die nun saure Lösung wird abermals dreimal mit 20 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wird abschließend mit Wasser und wenig Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die Trocknung der org. Phase erfolgt durch Natriumsulfat. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird in Form eines dunkel gelben bis braunen Feststoffs erhalten.

Ausbeute:	0.84 g (3.27 mmol; 78 %)	Lit. ^[27, 39] : 73 - 86 %
	M (C ₁₀ H ₁₁ NO ₇) = 257.20 g/mol	
Schmelzpunkt:	165 °C	Lit. ^[76] : 169 - 172 °C

6. Experimentalteil

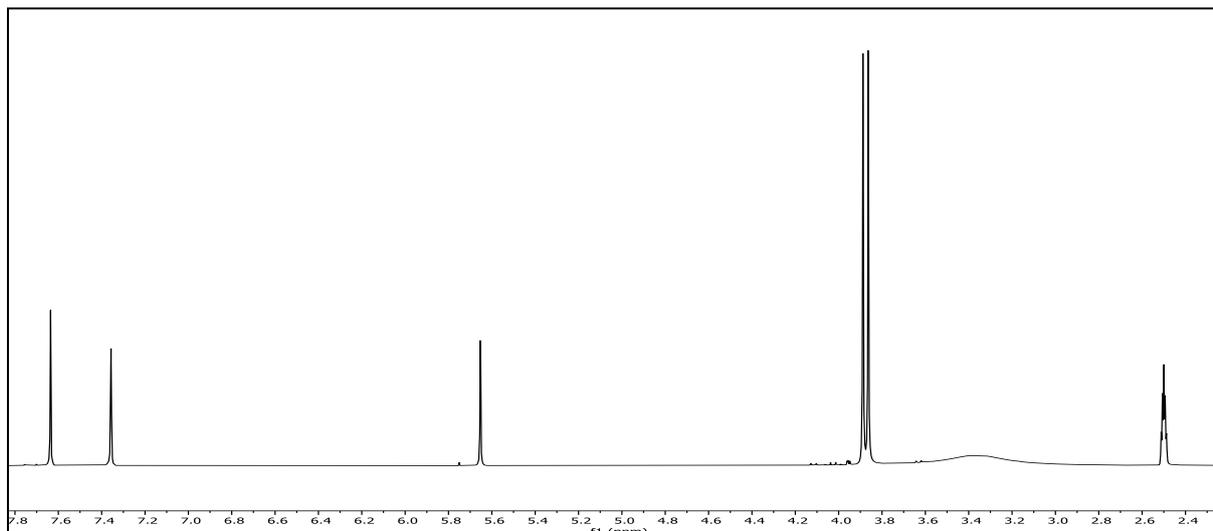


Abb. 202: ^1H -NMR (300 MHz, DMSO-d_6) von 2-Hydroxy-2-(4,5-Dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (**50**).

^1H -NMR (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 7.64$ (s, 1H, 3-H), 7.36 (s, 1H, 6-H), 5.65 (s, 1H, 7-H), 3.89 (s, 3H, 9-H), 3.86 (s, 3H, 10-H) ppm.

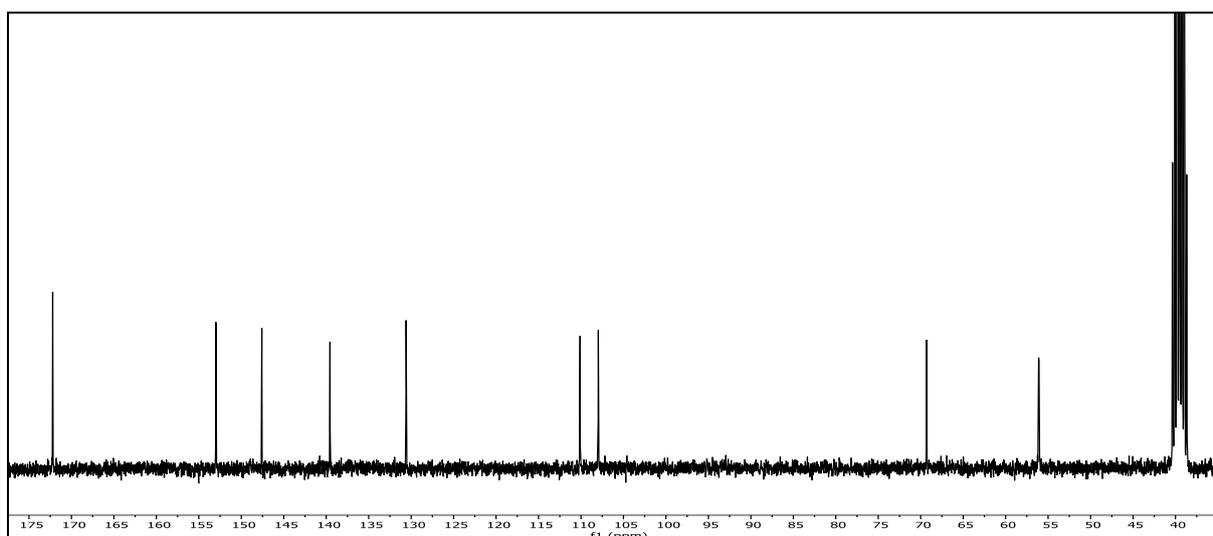
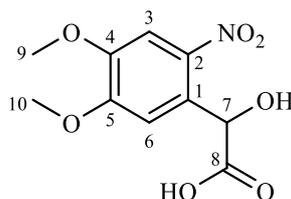


Abb. 203: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d_6) von 2-Hydroxy-2-(4,5-Dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (**50**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 172.21$ (8-C), 152.99 (5-C), 147.59 (4-C), 139.55 (2-C), 130.59 (1-C), 110.11 (3-C), 107.96 (6-C), 69.92 (7-C), 56.12 & 56.08 (9- & 10-C) ppm.

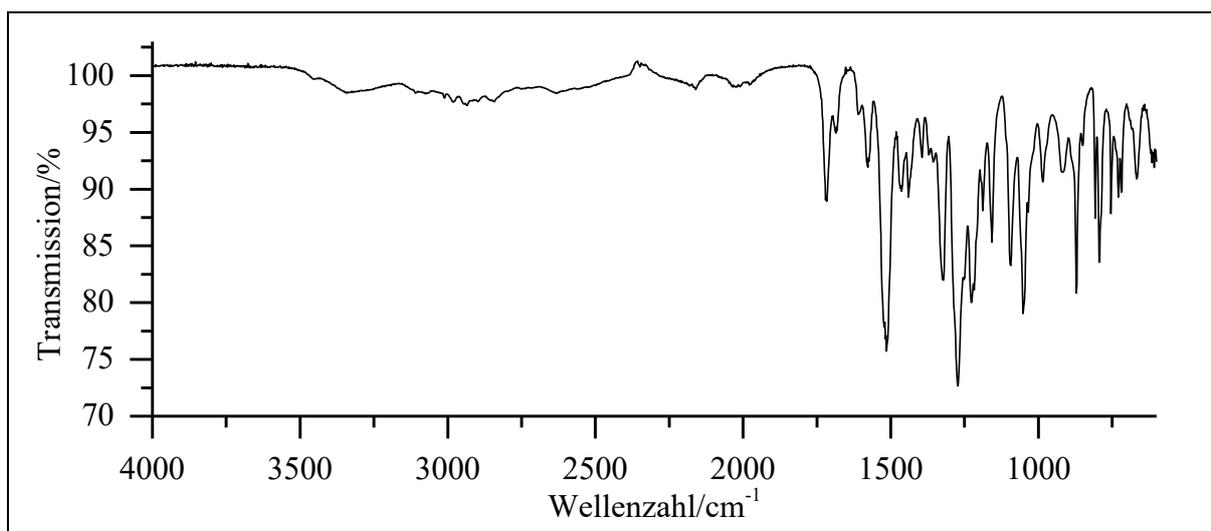


Abb. 204: ATR-IR-Spektrum von 2-Hydroxy-2-(4,5-Dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (**50**).

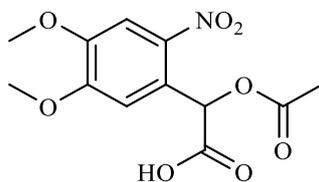
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3453 und 3343 (-OH Valenz), 3109 und 3012 (=C-H Valenz), 2982, 2934 und 2843 (-C-H Valenz), 1717 (-C=O Valenz), 1514 und 1321 (-NO₂ Valenz), 1273, 1227, 1157, 1094 und 1051 (-C-O-C- Valenz), 872 und 795 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 140 °C)

m/z (%): 257 (8) [M]⁺, 213 (11) [M-COOH+1]⁺, 212 (43) [M-COOH]⁺ & [M-NO₂+1]⁺, 194 (37) [M-NO₂-OAc]⁺, 165 (17), 164 (83), 151 (18), 137 (14), 136 (100), 125 (10), 121 (9), 108 (14), 94 (11), 93 (9), 78 (12), 77 (13), 51 (10).

Versuch 26:

Darstellung von 2-Acetoxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (α DMNB)



Es werden 0.75 g (2.92 mmol) 2-Hydroxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)-essigsäure (**50**; V25) vorgelegt. Unter kräftigem Rühren werden über mehrere Minuten 19 eq. (55.5 mmol; 4.79 ml) Acetylchlorid langsam zugetropft. Im Anschluss wird der Ansatz solange auf 40 °C

6. Experimentalteil

erhitzt bis die Lösung merklich aufklart. Überschüssiges Acetylchlorid wird anschließend mittels Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Wasser und DCM aufgenommen. Das Gemisch wird in einen Scheidetrichter überführt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml DCM extrahiert. Alle org. Phasen werden vereinigt und im Anschluss erfolgt eine dreimalige Extraktion mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die erhaltene vereinigte wässrige Phase wird mit konz. Salzsäure angesäuert bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Es erfolgt eine abschließende Extraktion mit 20 ml DCM, die zweimal wiederholt wird. Die organische Lösung wird mittels Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das gewünschte Produkt wird in Form eines beige bis brauner Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.58 g (1.94 mmol; 66 %) Lit.^[27]: 68 %
M (C₁₂H₁₃NO₈) = 299.24 g/mol
Schmelzpunkt: 149 °C Lit.^[77]: 148 - 151 °C

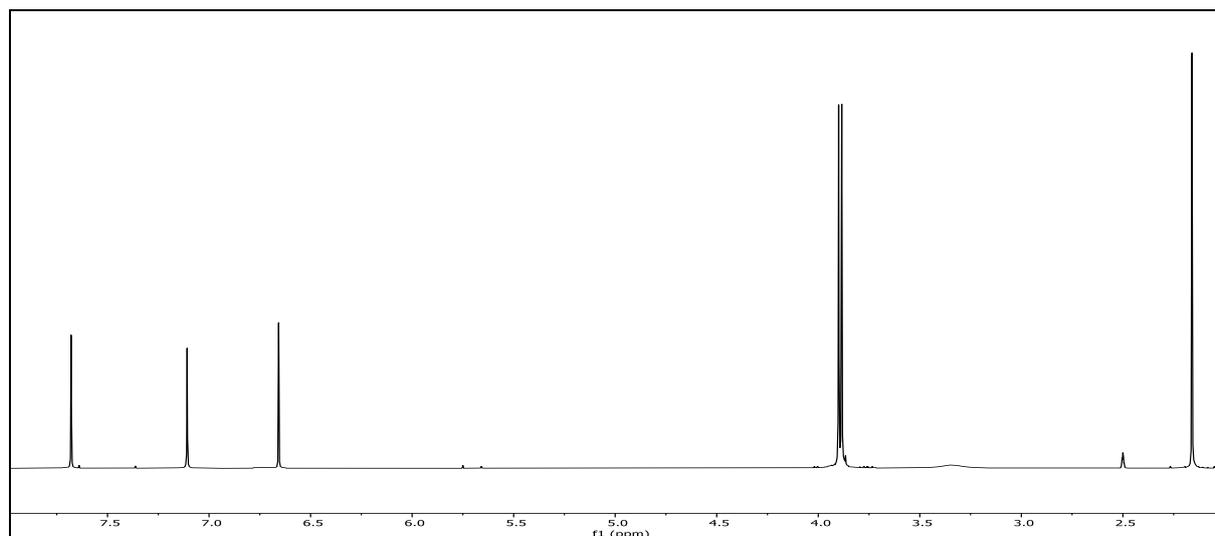
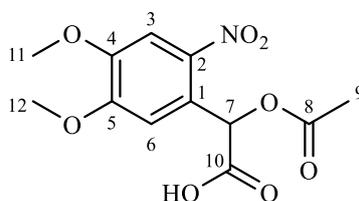


Abb. 205: ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆) von α DMNB.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 13.48 (s, -COOH), 7.68 (s, 1H, 3-H), 7.11 (s, 1H, 6-H), 6.66 (s, 1H, 7-H), 3.90 (s, 3H, 11-H), 3.88 (s, 3H, 12-H), 2.16 (s, 3H, 9-H) ppm.



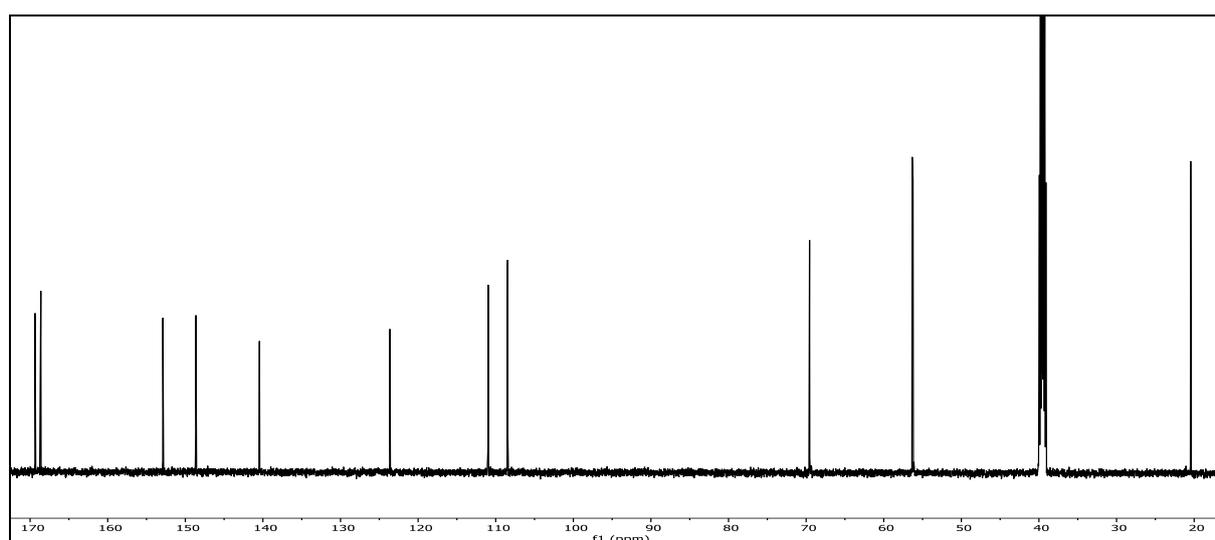


Abb. 206: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz, DMSO- d_6) von αDMNB .

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 169.36$ (10-C), 168.62 (8-C), 152.89 (5-C), 148.64 (4-C), 140.44 (2-C), 123.64 (1-C), 110.97 (3-C), 108.47 (6-C), 69.56 (7-C), 56.33 (11-C), 56.55 (12-C), 20.45 (9-C) ppm.

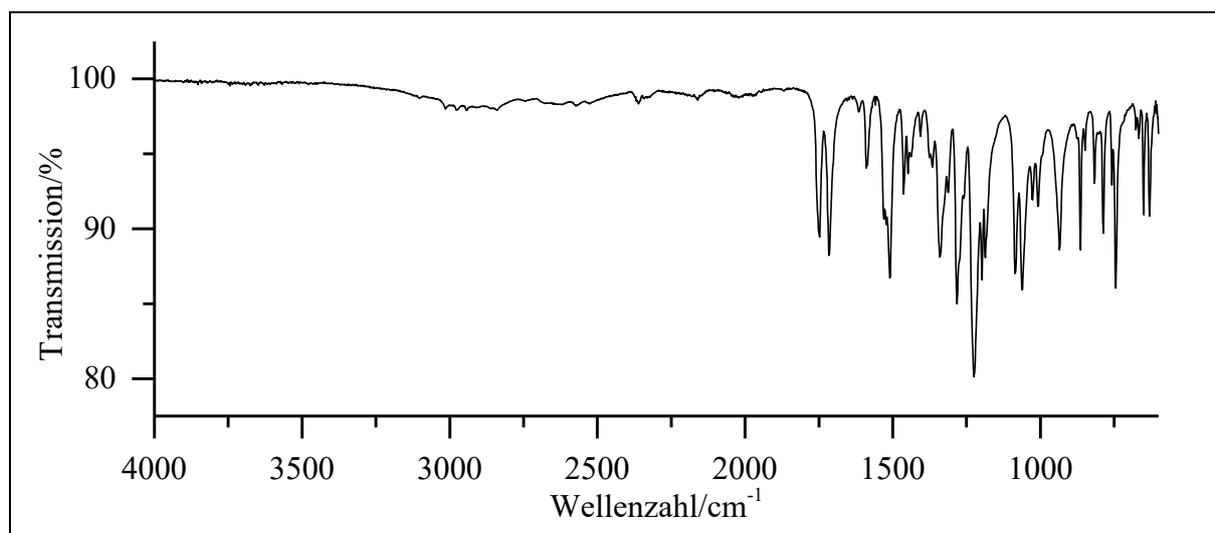


Abb. 207: ATR-IR-Spektrum von αDMNB .

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3015$ (=C-H Valenz), 2974 und 2839 (-C-H Valenz), 2573 (-OH Valenz), 1748 und 1717 (-C=O Valenz), 1585 (Ringschwingung), 1510 und 1341 (-NO₂ Valenz), 1283 , 1225 , 1086 und 1063 (-C-O-C- Valenz), 953 , 864 , 787 , 744 , 650 und 631 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $110\text{ }^\circ\text{C}$)

m/z (%): 299 (5) $[\text{M}]^+$, 212 (23), 194 (29) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OAc}]^+$, 165 (8), 164 (36), 151 (19), 137 (11), 136 (100), 109 (9), 108 (15).

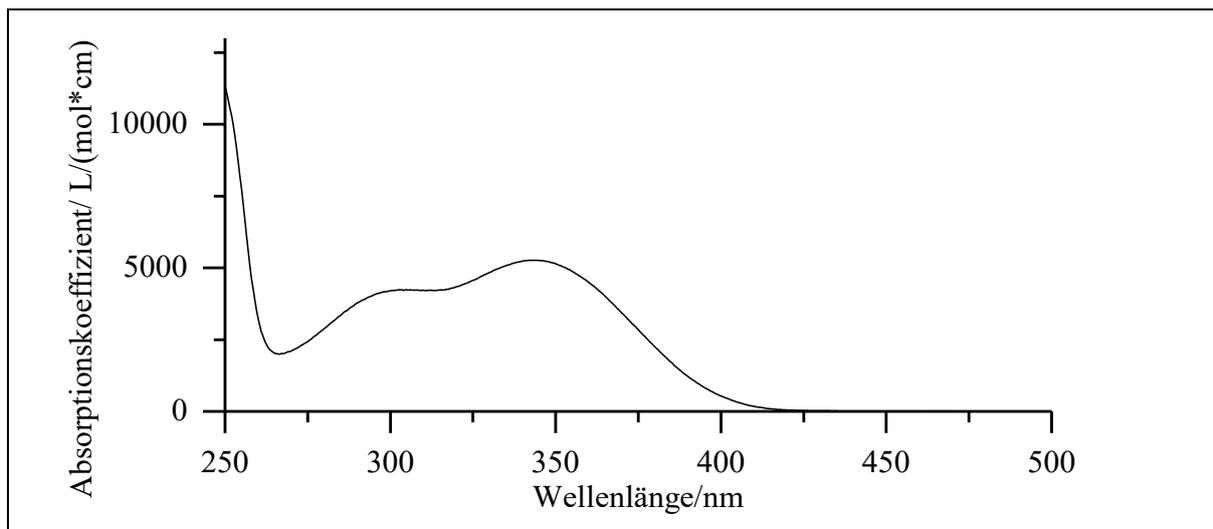


Abb. 208: UV/Vis-Spektrum von α DMNB in Acetonitril ($c = 0.15 \text{ mmol/l}$).

UV/Vis (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}/[l/(\text{mol} \cdot \text{cm})]) = 303 (4240), 342.5 (5270) \text{ nm}$.

Versuch 27:

Darstellung von 4,5-Methylenbisoxo-2-nitrobenzaldehyd (**52**)



100 ml 80%ige Salpetersäure werden mittels Eisbad auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Im Anschluss werden 2.00 g (10.3 mmol) 3,4-Methylenbisoxo-benzaldehyd (**51**) unter stetigem Rühren langsam zugegeben. Der Ansatz wird für 2 h bei RT weitergerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf ca. 50 ml Eiswasser gegossen. Der ausfallende Niederschlag wird mittels Büchner-Trichter abgesaugt und der Feststoff mit Eiswasser gewaschen. Der Feststoff wird über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt wird in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Ausbeute:	1.58 g (8.10 mmol; 79 %)	Lit. ^[27] : 84 %
	$M (\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_5) = 195.13 \text{ g/mol}$	
Schmelzpunkt:	$92 \text{ }^\circ\text{C}$	Lit. ^[75] : $87 - 89 \text{ }^\circ\text{C}$

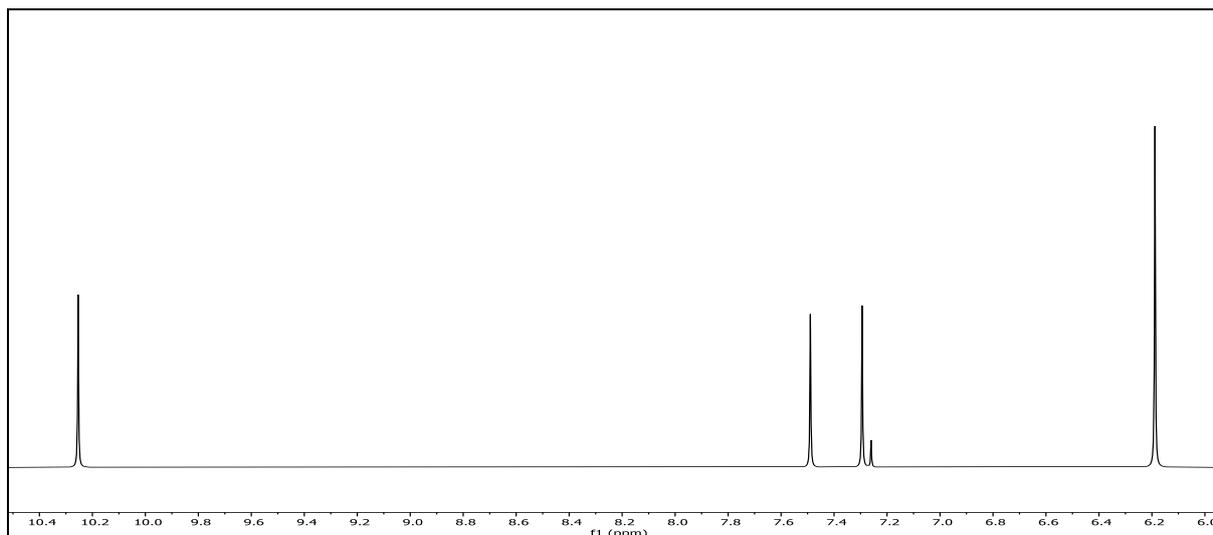


Abb. 209: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von 4,5-Methylenbisoxo-2-nitrobenzaldehyd (**52**).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.25$ (s, 1H, 7-H), 7.49 (s, 1H, 3-H), 7.29 (s, 1H, 6-H), 6.19 (s, 2H, 8-H) ppm.

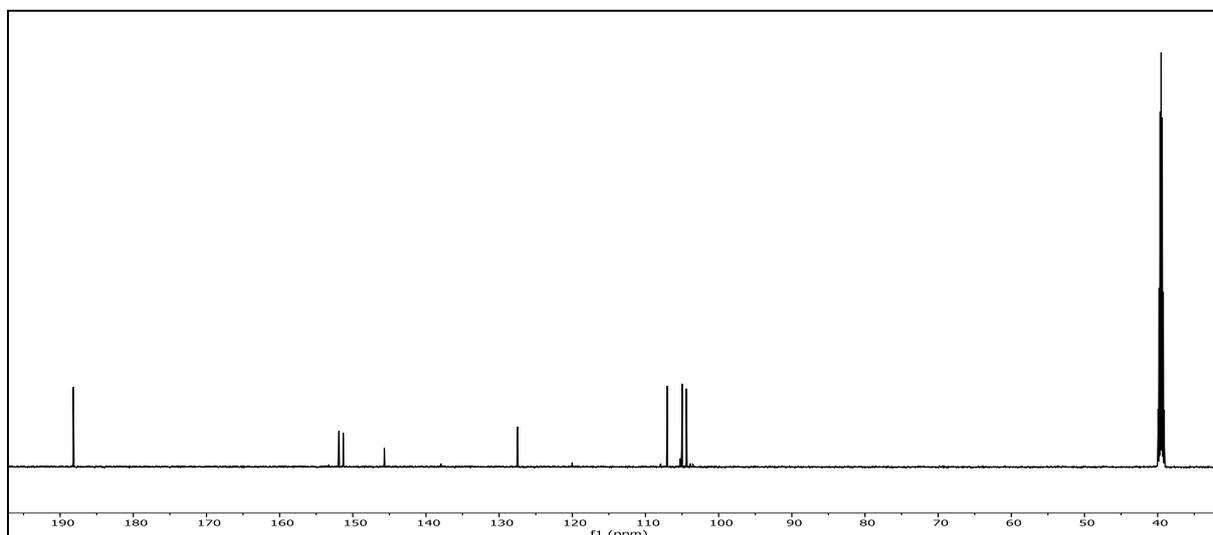
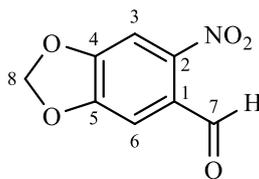


Abb. 210: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, DMSO-d_6) von 4,5-Methylenbisoxo-2-nitrobenzaldehyd (**52**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 188.19$ (7-C), 151.89 (4-C), 151.31 (5-C), 145.69 (2-C), 127.47 (1-C), 107.03 (3-C), 105.00 (6-C), 104.41 (8-C) ppm.

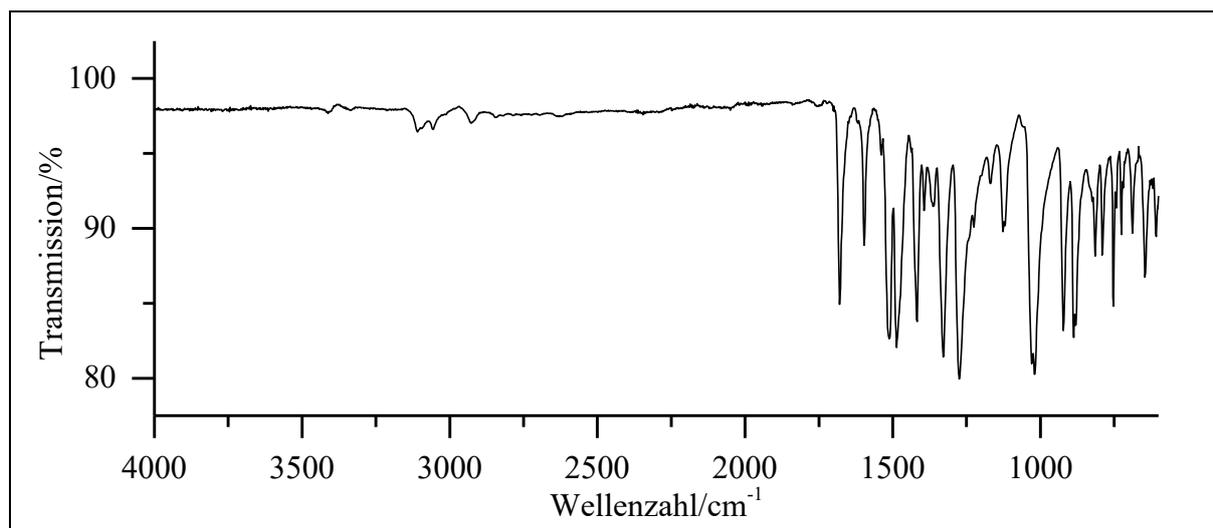


Abb. 211: ATR-IR-Spektrum von 4,5-Methylenbisoxo-2-nitrobenzaldehyd (**52**).

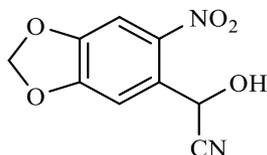
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3111 und 3055 (=C-H Valenz), 2928 (-C-H Valenz), 1680 (-C=O Valenz), 1597 und 1487 (Ringschwingung), 1512 und 1329 (-NO₂ Valenz), 1418 (-CH₂- Deform.), 1020 (-C-O-C- Valenz), 922, 881, 752 und 646 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 70 °C)

m/z (%): 195 [M]⁺, 167 (14) [M-CHO+1]⁺, 165 (74), 151 (28), 148 (35), 137 (37), 134 (12), 124 (9), 121 (35), 120 (100), 119 (68), 109 (29), 107 (84), 91 (12), 80 (9), 79 (88), 69 (30), 65 (43), 64 (11), 63 (78), 62 (93), 61 (36), 55 (23), 53 (48), 52 (11), 51 (28), 50 (24).

Versuch 28:

Darstellung von 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)acetonitril (53**)**



In 20 ml Essigsäure werden 1.25 g (6.41 mmol) 4,5-Methylenbisoxo-2-nitrobenzaldehyd (**52**; V27) unter Rühren vorgelegt. Es wird eine wässrige Lösung von 6 ml mit 2.5 eq. (16,03 mmol, 1.04 g) Kaliumcyanid angesetzt. Im Anschluss wird die Kaliumcyanid-Lösung in einen Tropftrichter überführt und der vorgelegten Edukt-Lösung langsam unter stetigem Rühren zugetropft. Nachdem die Zugabe beendet ist, wird die Lösung für 24 h weitergerührt. Zur Aufarbeitung der

Reaktion wird die Lösung anschließend leicht erwärmt und die entstehenden Gase in eine Natriumhydroxid-Lösung geleitet. Die wässrige Lösung wird mit 50 ml Eiswasser aufgefüllt. Anfallender Niederschlag wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Die wässrige Phase wird dann dreimal mit je 15 ml Ethylacetat extrahiert. Es folgt eine basische Aufarbeitung der gesammelten organischen Phase indem nacheinander einmal mit 15 ml Natriumcarbonat-, dreimal mit Natriumhydrogencarbonat- und abschließend einmal mit 10 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen wird. Die Trocknung der organischen Phase erfolgt durch den Einsatz von Natriumsulfat. Unter vermindertem Druck wird anschließend das Lösemittel entfernt. Das gewünschte Produkt wird als leicht brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute:	1.10 g (4.95 mmol ; 77 %)	Lit. ^[39] : 77 %
	M (C ₉ H ₆ N ₂ O ₅) = 222.16 g/mol	
Schmelzpunkt:	118 °C	Lit. ^[78] : 119 °C

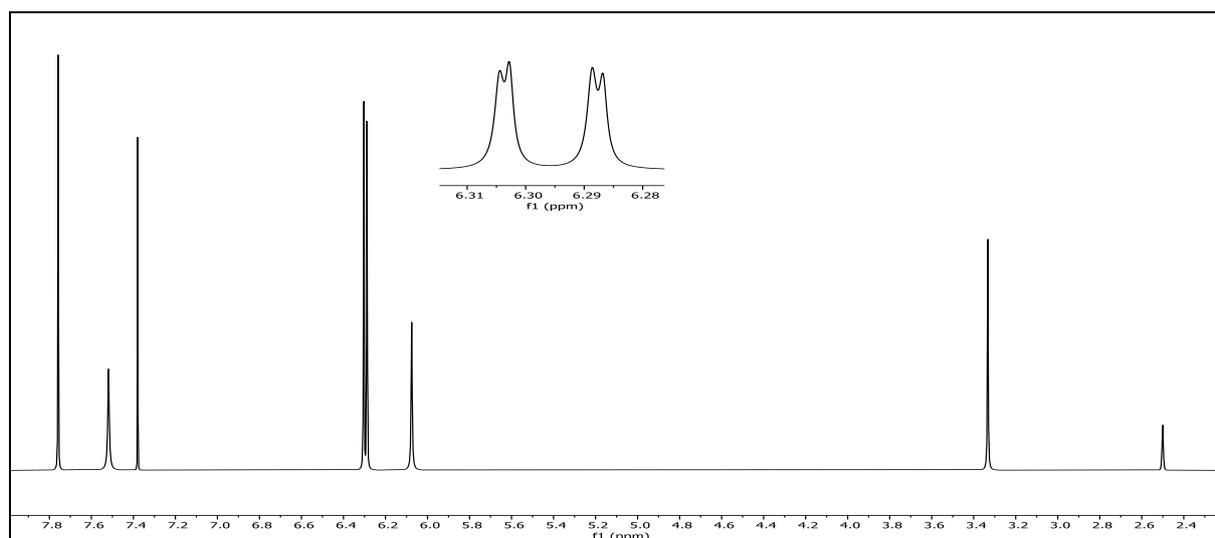
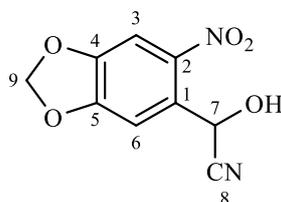


Abb. 212: ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆) von 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)acetonitril (**53**).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.76 (s, 1H, 3-H), 7.52 (s, 1H, -OH), 7.38 (s, 1H, 6-H), 6.30 (d, 1H, ²J_{HH} = 1.0 Hz, 9a-H), 6.29 (d, 1H, ²J_{HH} = 1.1 Hz, 9b-H), 6.08 (s, 1H, 7-H) ppm.



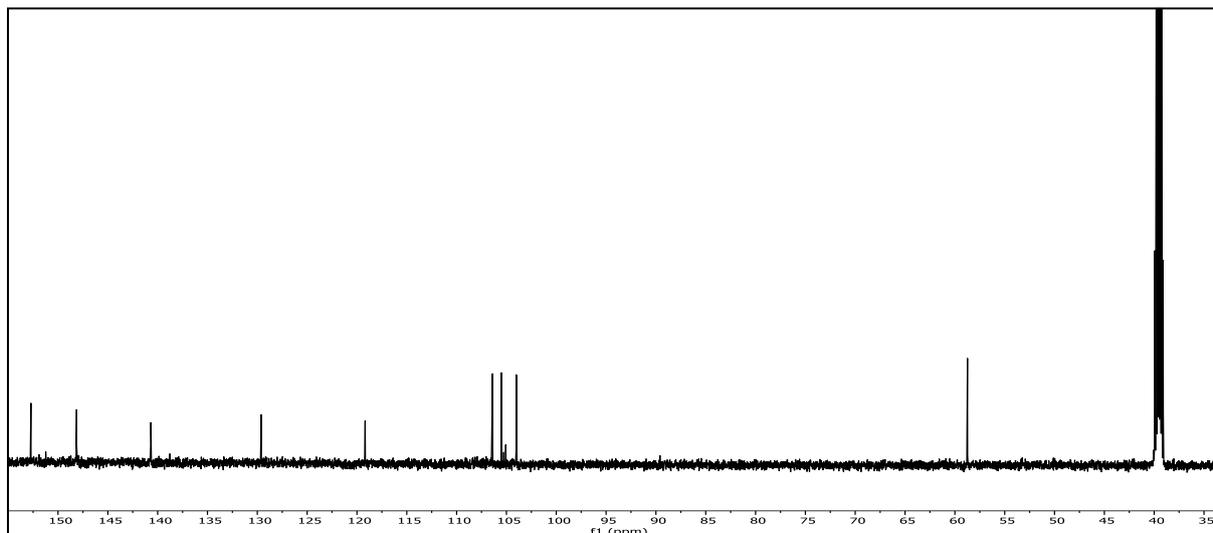


Abb. 213: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d_6) von 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)acetonitril (**53**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 152.72$ (5-C), 148.14 (4-C), 140.68 (2-C), 129.61 (1-C), 119.18 (8-C), 106.40 (3-C), 105.50 (6-C), 104.10 (9-C), 58.74 (7-C) ppm.

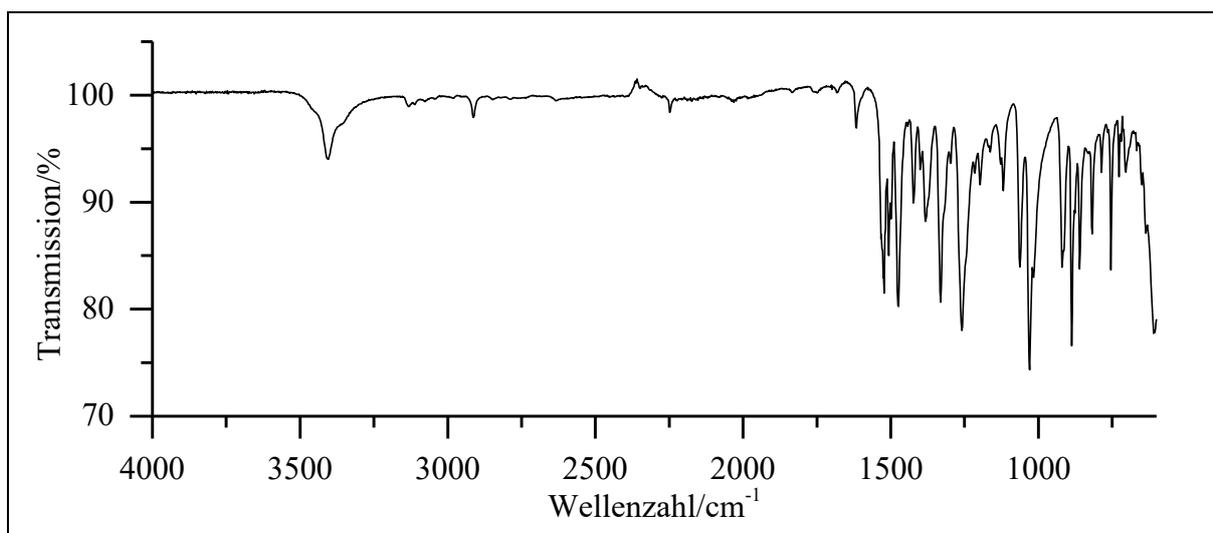
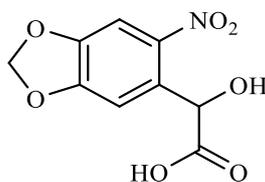


Abb. 214: ATR-IR-Spektrum von 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)acetonitril (**53**).

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3406$ (-OH Valenz), 3123 (=C-H Valenz), 2912 (-C-H Valenz), 2249 (-C \equiv N Valenz), 1522 und 1331 (-NO $_2$ Valenz), 1474 (-CH $_2$ - Deform.), 1260 , 1063 und 1030 (-C-O-C- Valenz), 914 , 887 , 860 , 754 und 606 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 110 °C)

m/z (%): 222 (14) [M]⁺, 195 (33), 178 (9), 165 (100), 151 (18), 148 (40), 137 (16), 121 (17), 120 (59), 119 (25), 109 (10), 107 (78), 91 (8), 79 (38), 69 (14), 65 (39), 64 (21), 63 (29), 62 (28), 61 (9), 55 (14), 53 (21), 51 (11), 50 (9).

Versuch 29:**Darstellung von 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)essigsäure (54)**

In 15 ml halbkonz. Salzsäure werden 1.00 g (4.50 mmol) 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)acetonitril (**53**; V28) unter Rühren vorgelegt. Im Anschluss wird der Ansatz weitergerührt und für 4 h zum RF erhitzt. Nachdem der Ansatz etwas abgekühlt ist, wird er auf ca. 100 ml Eiswasser gegossen. Ausfallender Feststoff wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Zunächst wird die wässrige Phase dreimal mit 20 ml Ethylacetat extrahiert. Anschließend erfolgt eine Extraktion der gesammelten organischen Phase mit 20 ml Natriumchlorid-Lösung, dieser Schritt wird zweimal wiederholt. Die vereinigte wässrige Phase wird nun mit konz. Salzsäure angesäuert. Eventuell ausfallender Feststoff wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Die nun saure Lösung wird abermals dreimal mit 20 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wird abschließend mit Wasser und wenig Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die Trocknung der org. Phase erfolgt durch Natriumsulfat. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird in Form eines leicht braunen Feststoffs erhalten.

Ausbeute:	0.95 g (3.94 mmol ;88 %)	Lit. ^[27] : 94 %
	M (C ₉ H ₇ NO ₇) = 241.16 g/mol	
Schmelzpunkt:	183 °C	Lit. ^[79] : 181 - 183 °C

6. Experimentalteil

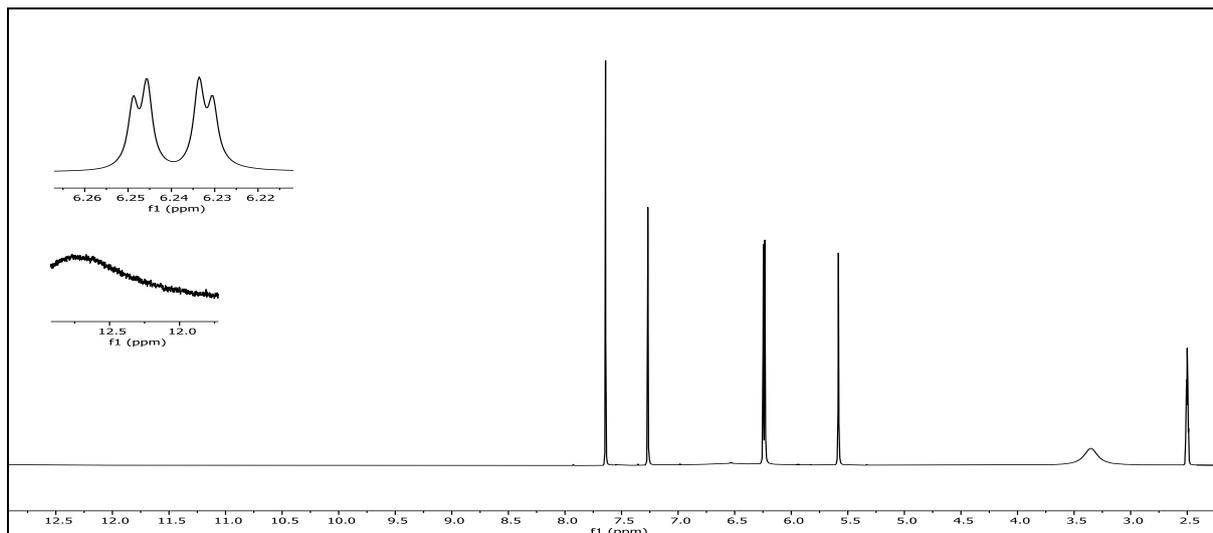


Abb. 215: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)essigsäure (**54**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 12.76$ (-OH), 7.64 (s, 1H, 3-H), 7.27 (s, 1H, 6-H), 6.25 (d, 1H, $^1J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 9a-H), 6.23 (d, $^1J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 9b-H), 5.58 (s, 1H, 7-H) ppm.

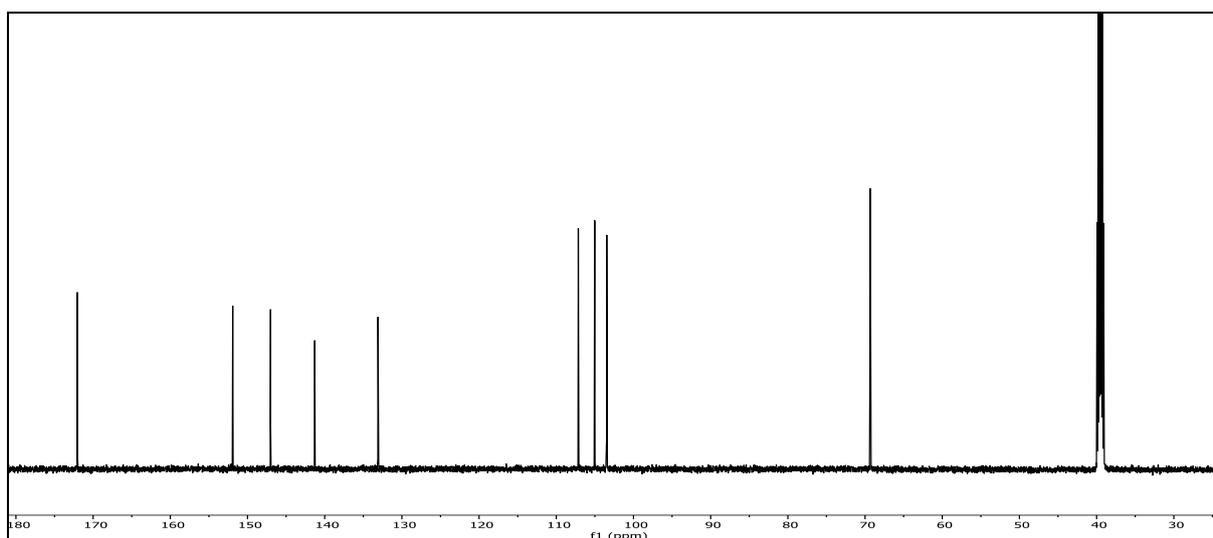
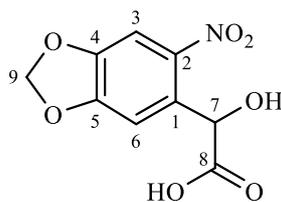


Abb. 216: $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz, DMSO-d_6) von 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)essigsäure (**54**).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 172.03$ (8-C), 151.92 (5-C), 147.01 (4-C), 141.29 (2-C), 133.10 (1-C), 107.15 (3-C), 105.02 (6-C), 103.46 (9-C), 69.32 (7-C) ppm.

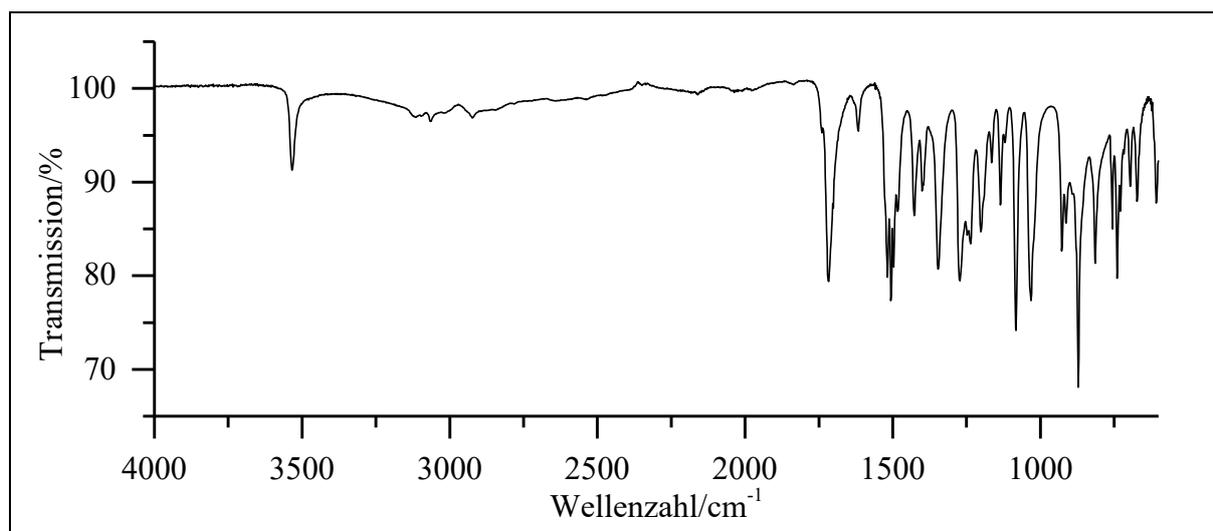


Abb. 217: ATR-IR-Spektrum von 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)essigsäure (**54**).

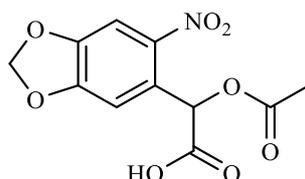
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3534 (-OH Valenz), 3113 und 3063 (=C-H Valenz), 2924 (-C-H Valenz), 1717 (-C=O Valenz), 1506 und 1346 (-NO₂ Valenz), 1427 (-CH₂-Valenz), 1272, 1082 und 1032 (-C-O-C- Valenz), 872, 814 und 741 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 130 °C)

m/z (%): 196 (39) [M-COOH]⁺ & [M-NO₂+1]⁺, 178 (36) [M-NO₂-OH]⁺, 165 (17), 151 (13), 149 (43), 148 (100), 136 (9), 135 (44), 123 (30), 122 (33), 121 (38), 120 (47), 119 (24), 105 (15), 91 (10), 80 (11), 79 (28), 78 (10), 77 (12), 69 (16), 65 (29), 64 (15), 63 (54), 62 (33), 61 (10), 55 (20), 53 (26), 52 (17), 51 (11), 50 (12), 45 (16).

Versuch 30:

Darstellung von 2-Acetoxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)essigsäure (α MBNB)



Es werden 0.75 g (3.11 mmol) 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenbisoxo-2-nitrophenyl)essigsäure (**54**; V29) vorgelegt. Unter kräftigem Rühren werden über mehrere Minuten 19 eq. (59.1 mmol; 5.10 ml) Acetylchlorid langsam zugetropft. Im Anschluss wird der Ansatz solange auf 40 °C

6. Experimentalteil

erhitzt bis die Lösung merklich aufklart. Überschüssiges Acetylchlorid wird anschließend mittels Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Wasser und DCM aufgenommen. Das Gemisch wird in einen Scheidetrichter überführt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml DCM extrahiert. Alle org. Phasen werden vereinigt und im Anschluss erfolgt eine dreimalige Extraktion mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die erhaltene vereinigte wässrige Phase wird mit konz. Salzsäure angesäuert bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Es erfolgt eine abschließende Extraktion mit 20 ml DCM, die zweimal wiederholt wird. Die organische Lösung wird mittels Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das gewünschte Produkt wird in Form eines beige bis brauner Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.66 g (2.33 mmol; 75 %) Lit.^[39]: 71 %
M (C₁₁H₉NO₈) = 283.19 g/mol
Schmelzpunkt: 152 °C Lit.^[27]: 152-154 °C

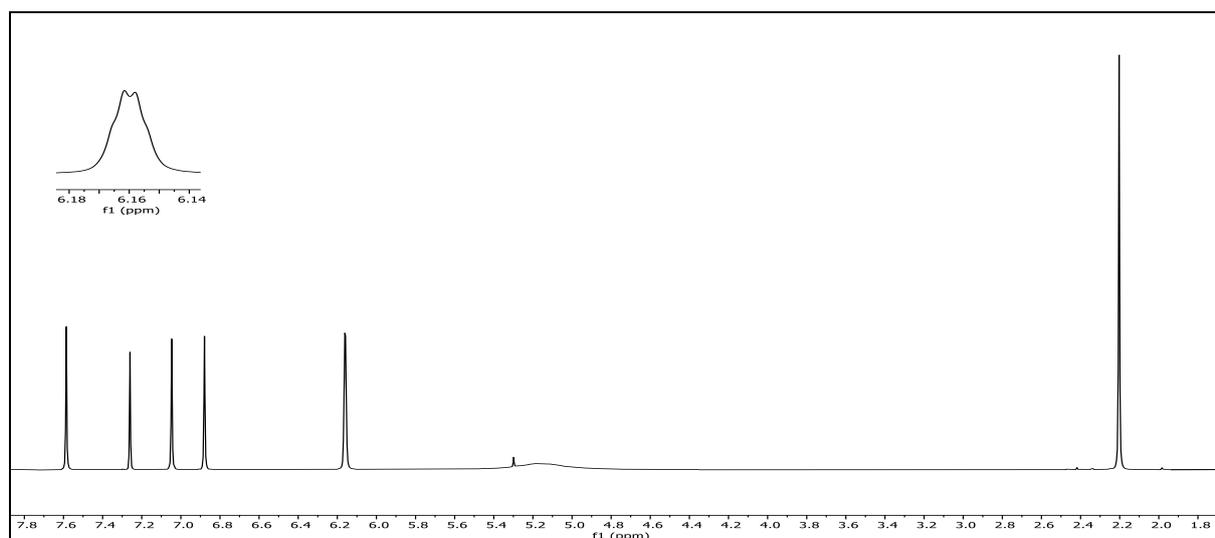
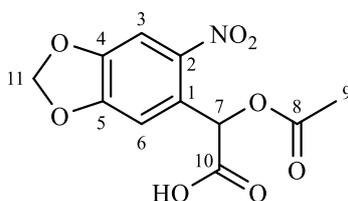


Abb. 218: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von α MBNB.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.59 (s, 1H, 3-H), 7.05 (s, 1H, 6-H), 6.88 (s, 1H, 7-H), 6.19-6.14 (m, 2H, 11a- & 11b-H), 5.16 (s, -OH), 2.20 (s, 3H, 9a-, 9b-, 9c-H) ppm.



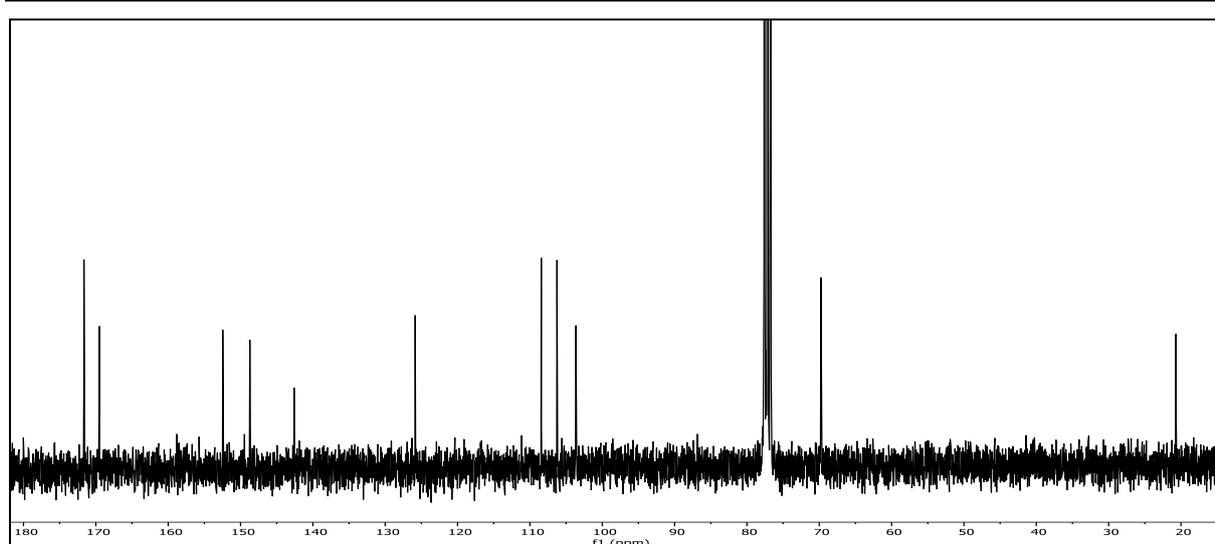


Abb. 219: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von αMBNB .

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.65$ (10-C), 169.51 (8-C), 152.46 (5-C), 148.71 (4-C), 142.59 (2-C), 125.85 (1-C), 108.43 (6-C), 106.25 (3-C), 103.63 (11-C), 69.75 (7-C), 20.71 (9-C) ppm.

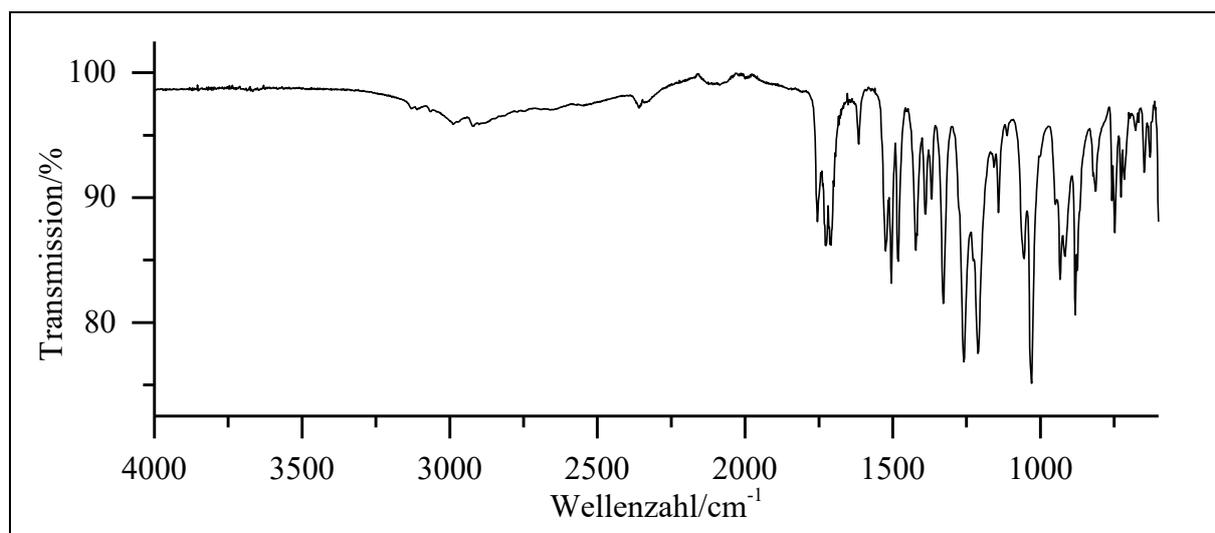


Abb. 220: ATR-IR-Spektrum von αMBNB .

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3130$ und 3111 ($=\text{C-H}$ Valenz), 2990 und 2920 ($-\text{C-H}$ Valenz), 1755 , 1726 und 1709 ($-\text{C=O}$ Valenz), 1504 und 1329 ($-\text{NO}_2$ Valenz), 1481 (Ringschwingung), 1421 ($-\text{CH}_2-$ Valenz), 1260 , 1211 und 1030 ($-\text{C-O-C-}$ Valenz), 934 , 881 und 748 ($=\text{C-H}$ Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $125\text{ }^\circ\text{C}$)

m/z (%): 283 (12) $[\text{M}]^+$, 223 (12), 196 (81), 195 (17), 179 (12) $[\text{M-OAc-COOH}]^+$ & $[\text{M-NO}_2\text{-OAc}+1]^+$, 178 (72) $[\text{M-NO}_2\text{-OAc}]^+$, 177 (37), 165 (16), 152 (11), 151 (32), 149 (34), 148 (97), 136 (18), 135 (100), 123 (66), 122 (39), 121 (25), 120 (34), 119 (20), 107 (15), 105 (24), 80

6. Experimentalteil

(10), 79 (37), 77 (12), 69 (14), 65 (17), 64 (11), 63 (30), 62 (20), 55 (14), 53 (18), 52 (15), 51 (9).

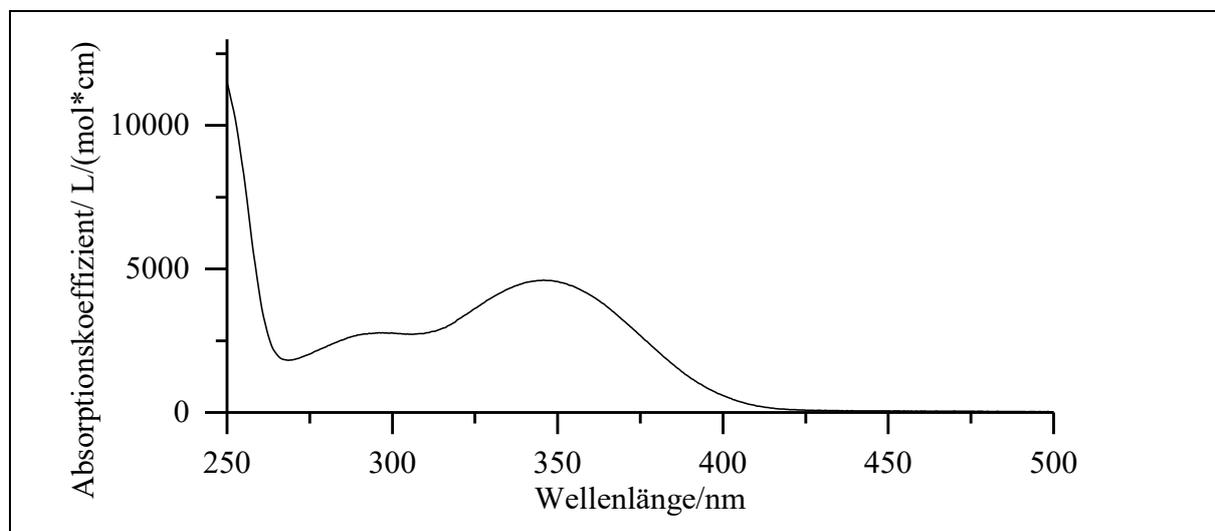
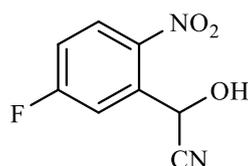


Abb. 221: UV/Vis-Spektrum von α MBNB in Acetonitril ($c = 0.15 \text{ mmol/l}$).

UV/Vis (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}/[l/(\text{mol} \cdot \text{cm})]) = 296 (2780), 346 (4610) \text{ nm}$.

Versuch 31:

Darstellung von 2-(5-Fluor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (37)



1.00 g 5-Fluor-2-nitrobenzaldehyd (5.92 mmol) (**9**; V8) werden unter Rühren in 15 ml Essigsäure vorgelegt. Anschließend wird über mehrere Minuten eine Lösung von 2.5 eq. Kaliumcyanid (14.8 mmol, 0.96 g) in 10 ml dest. Wasser langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei RT weitergerührt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung leicht erwärmt und entstehende Gase in eine Natriumhydroxid-Lsg. geleitet. Die Lösung wird auf ca. 100 ml Eiswasser gegossen. Die wässrige Lösung wird dreimal mit 20 ml DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit 20 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem

Druck entfernt. Das Rohprodukt wird in Form einer zähen gelborangen Flüssigkeit erhalten und säulenchromatographisch aufgereinigt (n-Hexan/EE 4:1, $R_f = 0.25$). Das Produkt wird in Form eines weißen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.74 g (3.77 mmol); 63 %
M ($C_8H_5FN_2O_3$) = 196.14 g/mol
Schmelzpunkt: 75 °C

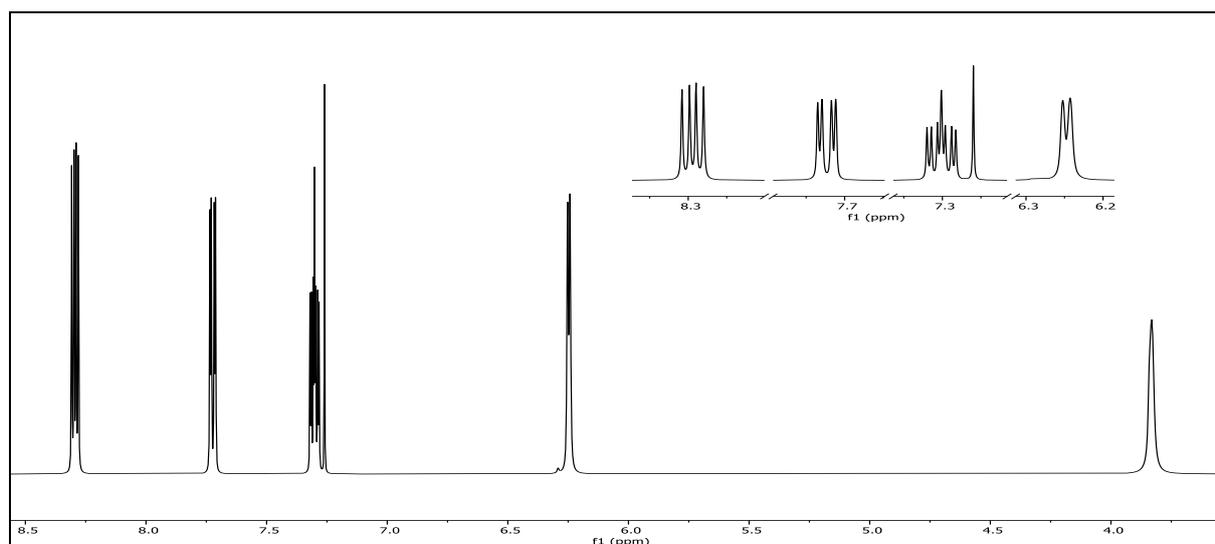
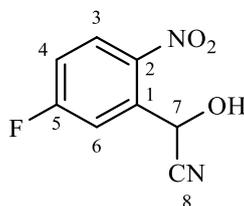


Abb. 222: 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) von 2-(5-Fluor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (**37**).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.29$ (dd, 1H, $^3J_{HH} = 9.1$ Hz, $^4J_{FH} = 4.9$ Hz, 3-H), 7.72 (dd, 1H, $^3J_{FH} = 8.9$, $^4J_{HH} = 2.8$ Hz, 6-H), 7.30 (ddd, 1H, $^3J_{HH} = 9.4$ Hz, $^3J_{FH} = 6.8$ Hz, $^4J_{HH} = 2.8$ Hz, 4-H), 6.25 (d, 1H, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz 7-H), 3.84 (s, 1H, -OH) ppm.



6. Experimentalteil

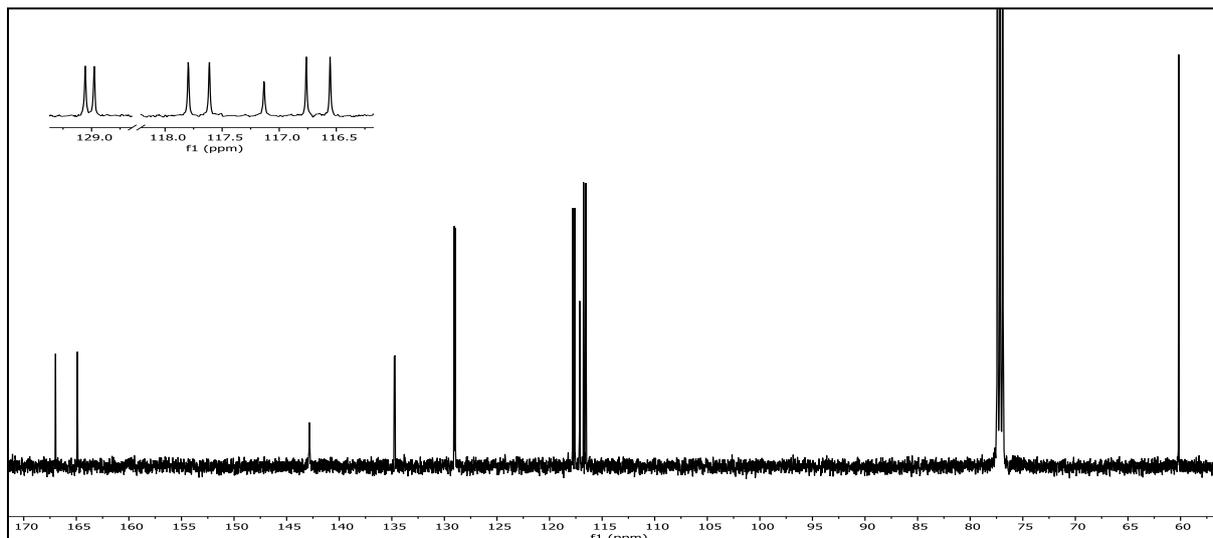


Abb. 223: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, DMSO-d_6) von 2-(5-Fluor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (**37**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 165.94$ (d, $^1J_{\text{CF}} = 260.6$ Hz, 5-C), 142.84 (2-C), 134.73 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.8$ Hz, 1-C), 129.02 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.9$ Hz, 3-C), 117.70 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.2$ Hz, 4-C), 117.13 (8-C), 116.66 (d, $^2J_{\text{CF}} = 26.2$ Hz, 6-C), 60.17 (7-C)ppm.

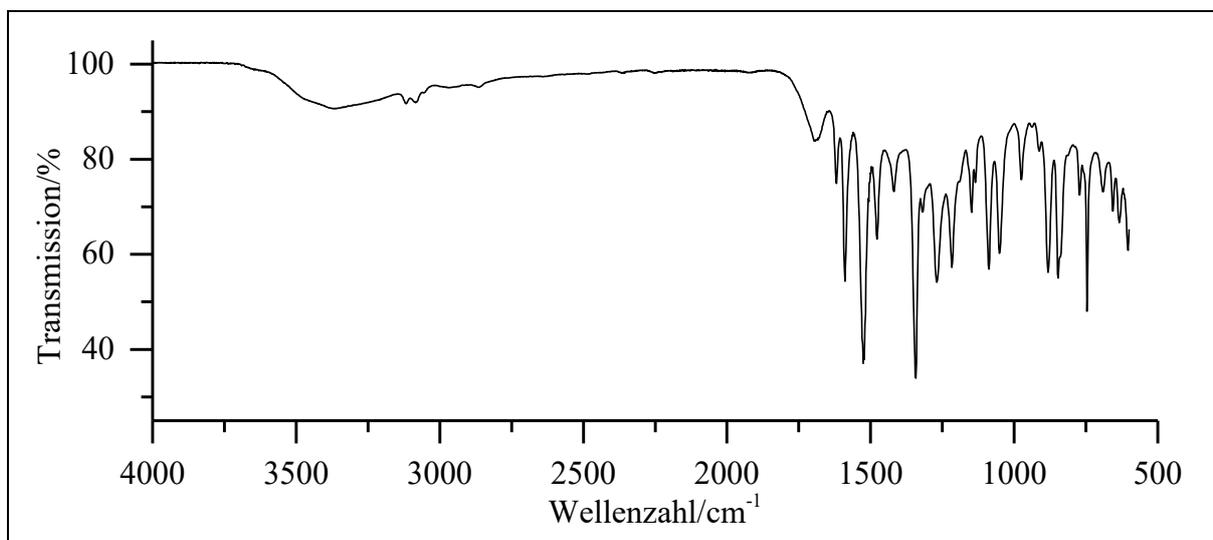
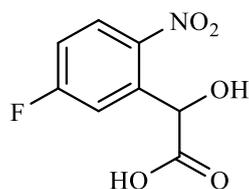


Abb. 224: ATR-IR von 2-(5-Fluor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (**37**).

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3381$ (-OH Valenz), 2253 ($\text{-C}\equiv\text{N}$ Valenz), 3117 und 3084 ($=\text{C-H}$ Valenz), 2858 ($-\text{C-H}$ Valenz), 1589 (Ringschwingung), 1522 und 1342 ($-\text{NO}_2$ Valenz), 1269 , 1088 und 1051 ($-\text{C-O-}$ Valenz), 1217 ($-\text{C-F}$ Valenz), 881 , 847 , 746 ($=\text{C-H}$ Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 120 °C)

m/z (%): 152 (10), 139 (17), 135 (8), 134 (100) [M-NO₂-OH+1]⁺, 123 (11), 122 (25), 121 (10), 120 (36), 114 (12), 111 (22), 108 (8) [M-NO₂-CN-OH]⁺, 107 (23), 100 (11), 97 (9), 95 (38), 94 (33), 83 (22), 82 (9), 76 (9), 75 (37), 74 (10), 57 (11), 50 (9).

Versuch 32:**Darstellung von 2-(5-Fluor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (38)**

0.74 g 2-(5-Fluor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (3.77 mmol) (**37**; V31) werden in 20 ml 20%iger Salzsäure unter Rühren vorgelegt. Die Reaktionslösung wird über Nacht zum RF erhitzt. Die Lösung wird auf RT abgekühlt und dann auf ca. 100 ml Eiswasser gegeben. Sollte an dieser Stelle kein Niederschlag ausfallen, wird die wässrige Lösung 3-mal mit 20 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird in Form eines beigen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.63 g (2.91 mmol); 77 %
M (C₈H₆FNO₅) = 215.14 g/mol

Schmelzpunkt: 126 °C

6. Experimentalteil

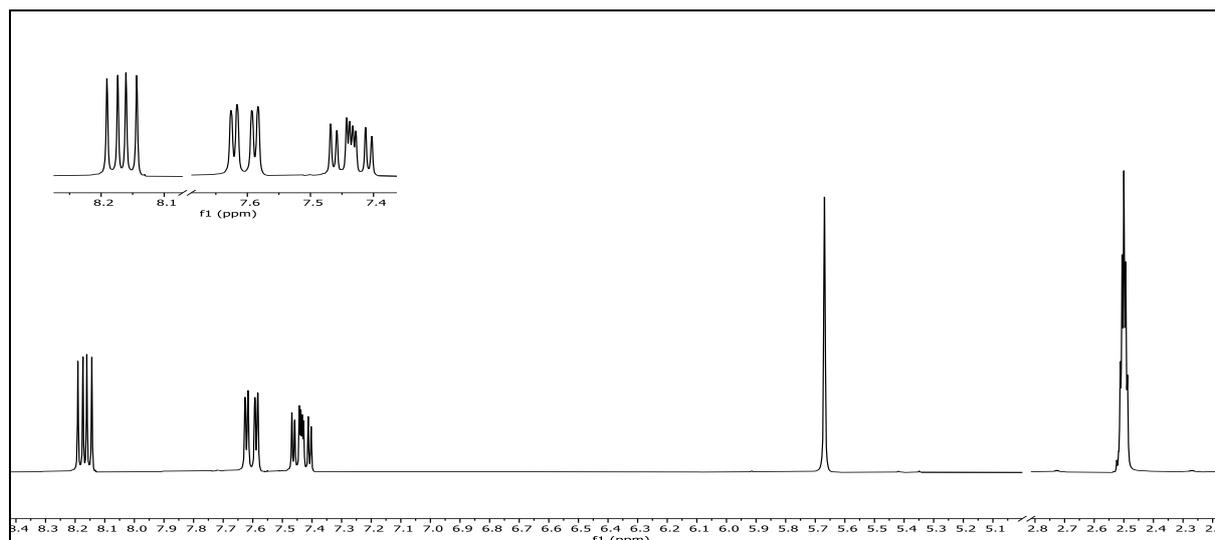


Abb. 225: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von 2-(5-Fluor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (**38**).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 12.82$ (s, 1H, -COOH), 8.17 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 5.1$ Hz, 3-H), 7.60 (dd, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, 6-H), 7.44 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^4J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 4-H), 5.67 (s, 1H, 7-H) ppm.

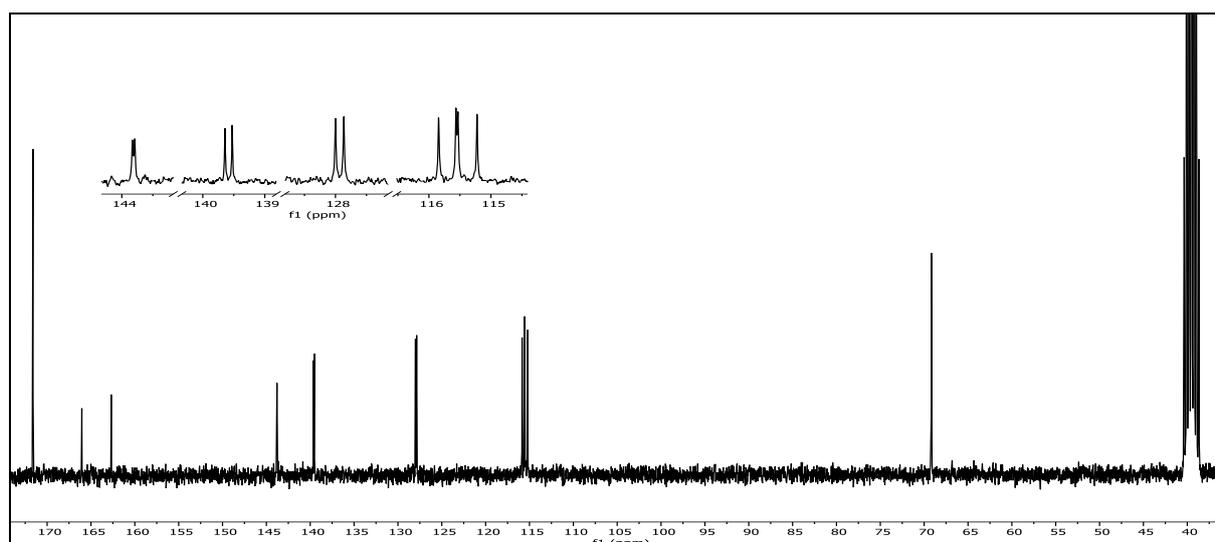
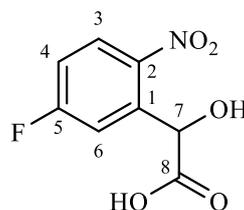


Abb. 226: ¹³C-{¹H}-NMR-Spektrum (125 MHz, DMSO-d₆) von 2-(5-Fluor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (**38**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ = 171.62 (8-C), 164.37 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 253.5 Hz, 5-C), 143.81 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 2.9 Hz, 2-C), 139.58 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 8.8 Hz, 1-C), 127.93 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 10.1 Hz, 3-C), 115.70 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 21.1 Hz, 4-C), 115.38 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 23.2 Hz, 6-C), 69.18 (7-C) ppm.

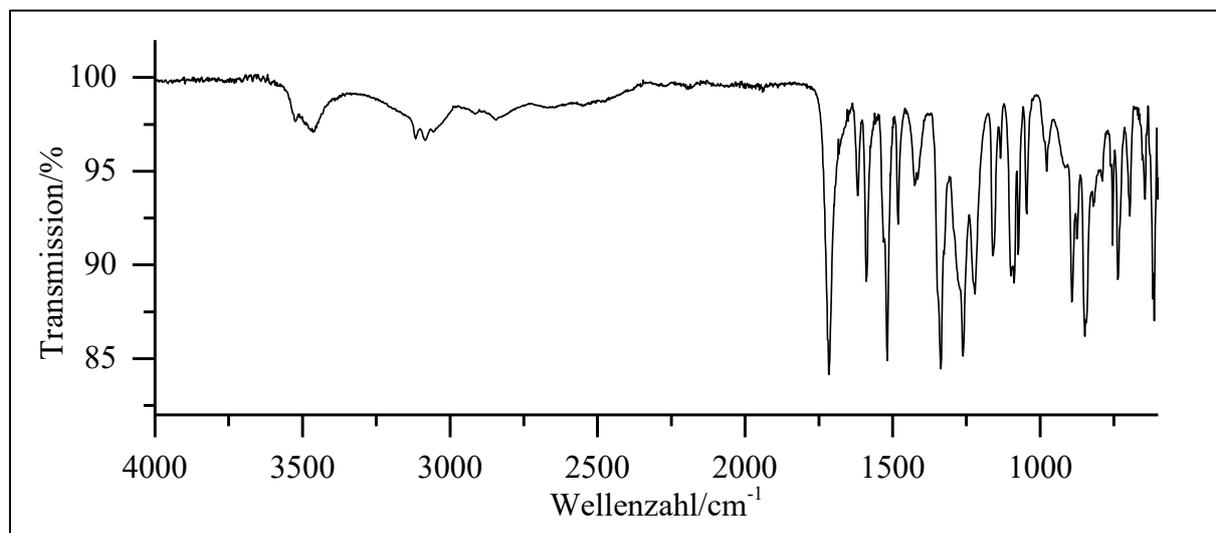


Abb. 227: ATR-IR-Spektrum von 2-(5-Fluor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (**38**).

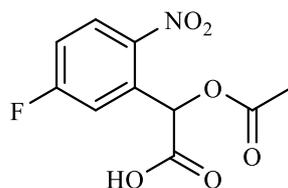
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3524 und 3451 (-O-H Valenz), 3117 und 3084 (=C-H Valenz), 2853 (-C-H Valenz), 1717 (-C=O Valenz), 1589 und 1481 (Ringschwingung), 1518 und 1367 (-NO₂ Valenz), 1261 (-C-O-C- Valenz), 1221 (-C-F Valenz), 1099 und 1088 (-C-O- Valenz), 893, 843, 737 und 613 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 100 °C)

m/z (%): 171 (8), 170 (83) $[\text{M}-\text{COOH}]^+$ & $[\text{M}-\text{NO}_2+1]^+$, 152 (67) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OH}]^+$, 139 (9), 123 (39), 121 (100), 109 (33), 97 (38), 96 (17), 95 (58), 94 (27), 83 (16), 82 (11), 76 (8), 75 (39), 74 (9), 70 (14), 57 (9), 50 (9), 45 (9).

Versuch 33:

Darstellung von 2-Acetoxy-2-(5-fluor-2-nitrophenyl)essigsäure (α 5FNB)



6. Experimentalteil

0.50 g 2-(5-Fluor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (2.32 mmol) (**38**; V32) werden vorgelegt und unter Rühren langsam 19 eq. Acetylchlorid (44.2 mmol, 3.2 ml) zugetropft. Der Ansatz wird auf 40 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 4 h weitergerührt bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend werden Acetylchlorid-Reste mittels Wasserstrahlvakuum entfernt (1 - 2h). Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und dreimal mit 30 ml DCM extrahiert. Die gesammelte organische Phase wird zweimal mit 10 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit 10 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 410 mg (1.60 mmol, 69 %)
M (C₁₀H₈FNO₆) = 257.17 g/mol
Schmelzpunkt: 135 °C

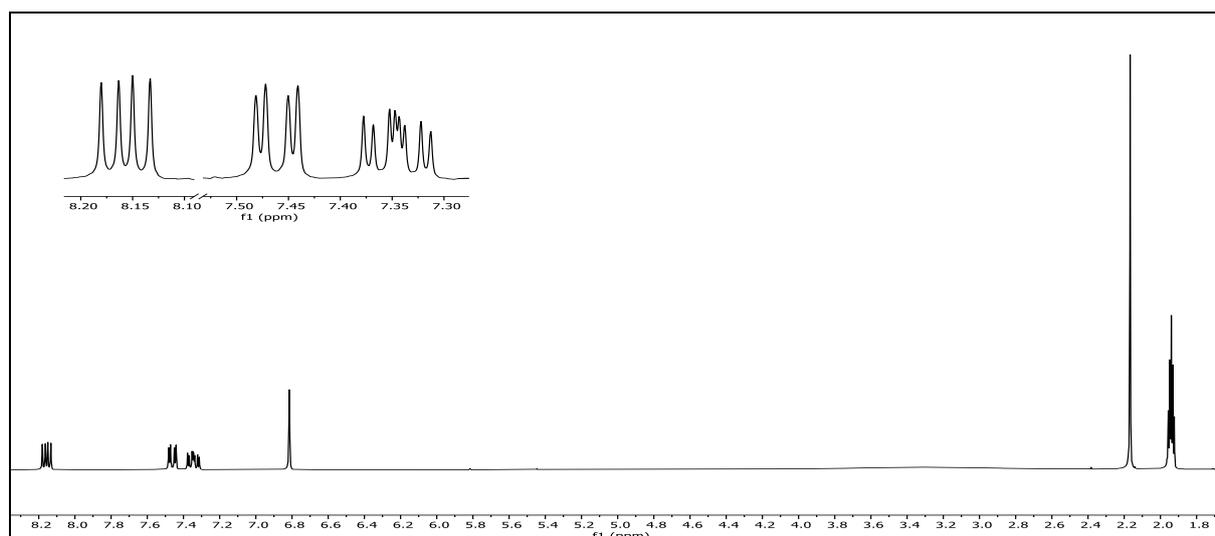
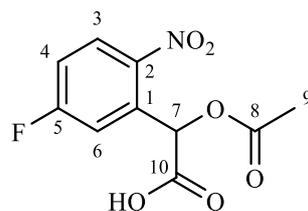


Abb. 228: ¹H-NMR (300 MHz, ACN-d₃) von **α5FNB**.

¹H-NMR (300 MHz, ACN-d₃): δ = 8.16 (dd, 1H, ³J_{HH} = 9.1 Hz, ⁴J_{HF} = 5.0 Hz, 3-H), 7.46 (dd, 1H, ³J_{HF} = 9.3 Hz, ⁴J_{HH} = 2.8 Hz, 6-H), 7.35 (ddd, 1H, ³J_{HF} = 9.1 Hz, ³J_{HH} = 7.5, ⁴J_{HH} = 2.8 Hz, 4-H), 6.81 (s, 1H, 7-H), 2.18 (s, 3H, 9-H) ppm.



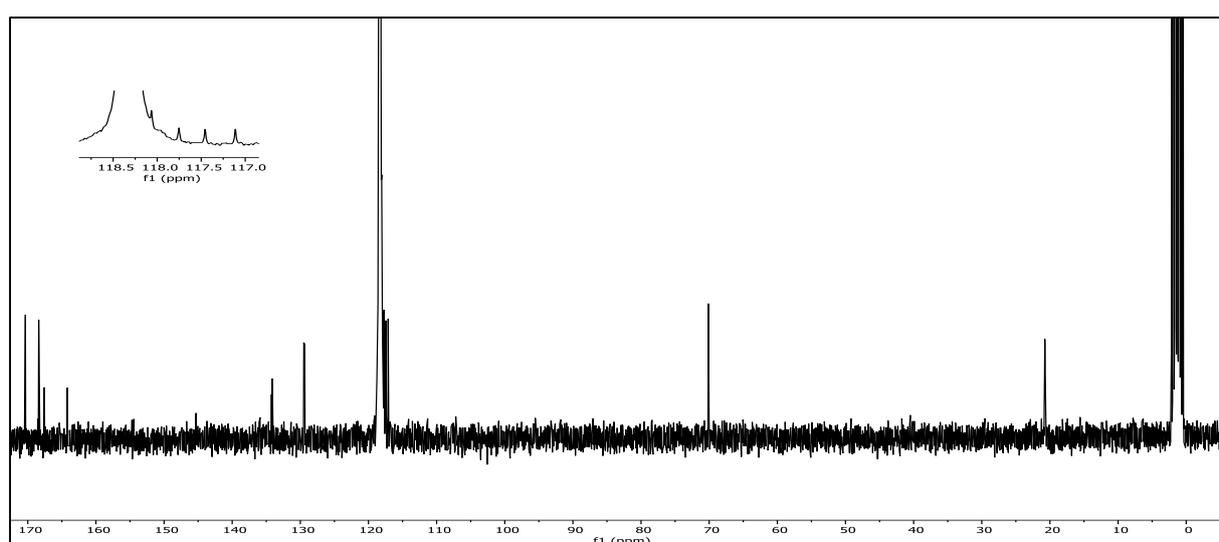


Abb. 229: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75MHz, ACN-d_3) von $\alpha 5\text{FNB}$.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, ACN-d_3): $\delta = 170.35$ (10-C), 168.40 (8-C), 165.89 (d, $^1J_{\text{CF}} = 253.5$ Hz, 5-C), 145.42 (2-C), 134.17 (d, $^3J_{\text{CF}} = 10.1$ Hz, 1-C), 129.43 (d, $^3J_{\text{CF}} = 10.2$ Hz, 3-C), 117.89 (d, $^2J_{\text{CF}} = 24.2$, 4-C), 117.28 (d, $^2J_{\text{CF}} = 25.8$, 6-C), 70.12 (7-C), 20.75 (9-C) ppm.

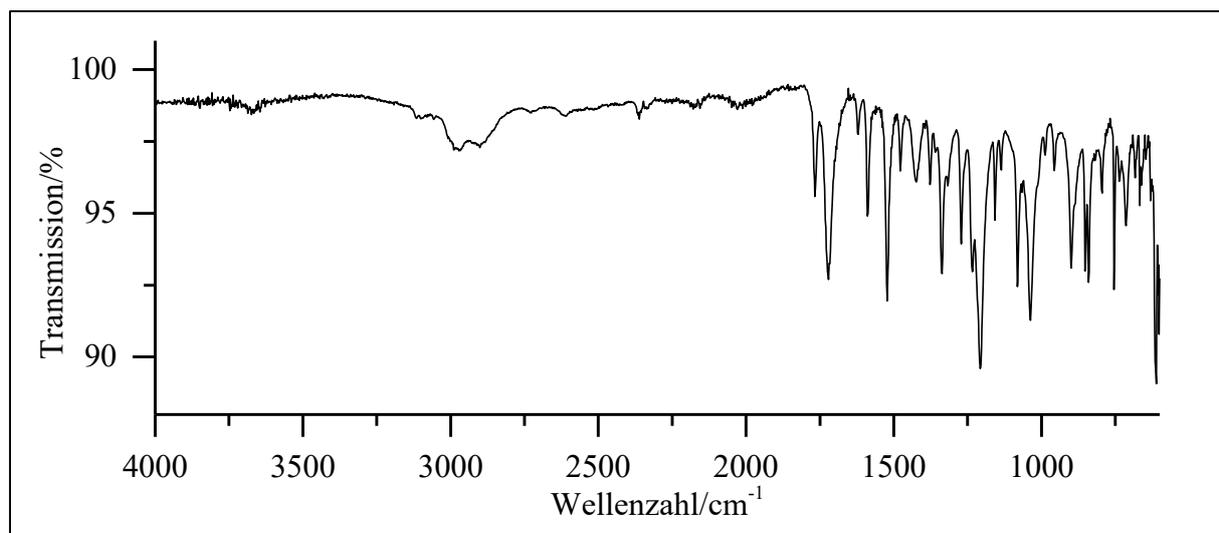


Abb. 230: ATR-IR von $\alpha 5\text{FNB}$.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3115$ (=C-H Valenz), 2972 und 2886 (-C-H Valenz), 2610 und 2359 (-O-H Valenz), 1721 (-C=O Valenz), 1589 (Ringschwingung), 1522 und 1337 (-NO₂ Valenz), 1234 und 1207 (-C-O-C- Valenz), 1082 und 1037 (-C-O- Valenz), 899 , 853 , 841 , 754 und 602 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 100 °C)

m/z (%): 212 (19) [M-COOH]⁺ & [M-NO₂+1]⁺, 211 (56) [M-NO₂]⁺, 170 (31), 169 (10), 167 (9), 152 (43) [M-NO₂-OAc]⁺, 151 (100), 125 (21), 123 (20), 122 (40), 111 (10), 110 (13), 109 (81), 107 (10), 97 (73), 96 (18), 95 (43), 94 (40), 83 (28), 82 (25), 81 (12), 76 (10), 75 (51), 74 (12), 70 (21), 69 (11), 63 (11), 57 (28), 51 (11), 50 (16), 45 (19).

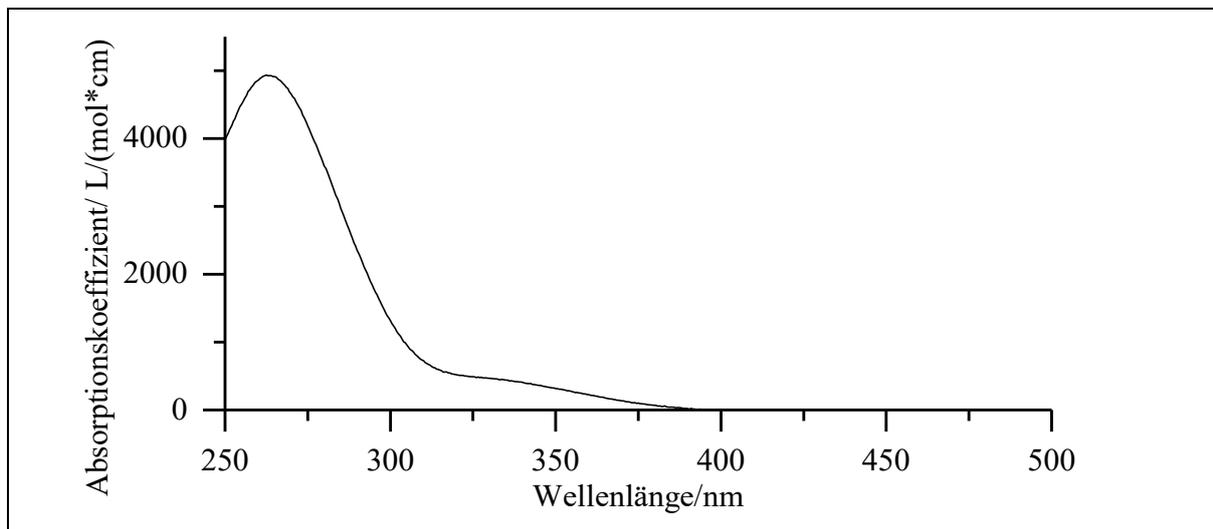
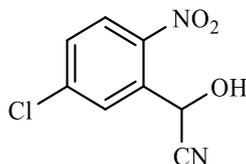


Abb. 231: UV/Vis-Spektrum von $\alpha 5\text{FNB}$ in Acetonitril ($c = 0.15 \text{ mmol/l}$).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 262.5 (4930) nm.

Versuch 34:

Darstellung von 2-(5-Chlor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (39)



1.50 g 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd (8.13 mmol) (**12**; V11) werden unter Rühren in 25 ml Essigsäure vorgelegt. Anschließend wird über mehrere Minuten eine Lösung von 2.5 eq. Kaliumcyanid (20.33 mmol, 1.32g) in 10 ml dest. Wasser langsam zutropft. Die Reaktionslösung wird für 36 h bei RT weitergerührt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung leicht erwärmt und entstehende Gase in Natronlauge

geleitet. Die Lösung wird auf ca. 100 ml Eiswasser gegossen. Die wässrige Lösung wird dreimal mit 20 ml DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit 20 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird in Form eines gelblichen öligen Feststoffs erhalten und säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM, $R_f = 0.63$).

Ausbeute: 1.00 g (4.70 mmol); 58 %

$M(C_8H_5ClN_2O_3) = 212.59 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 82 °C

Lit.^[80]: 85 °C

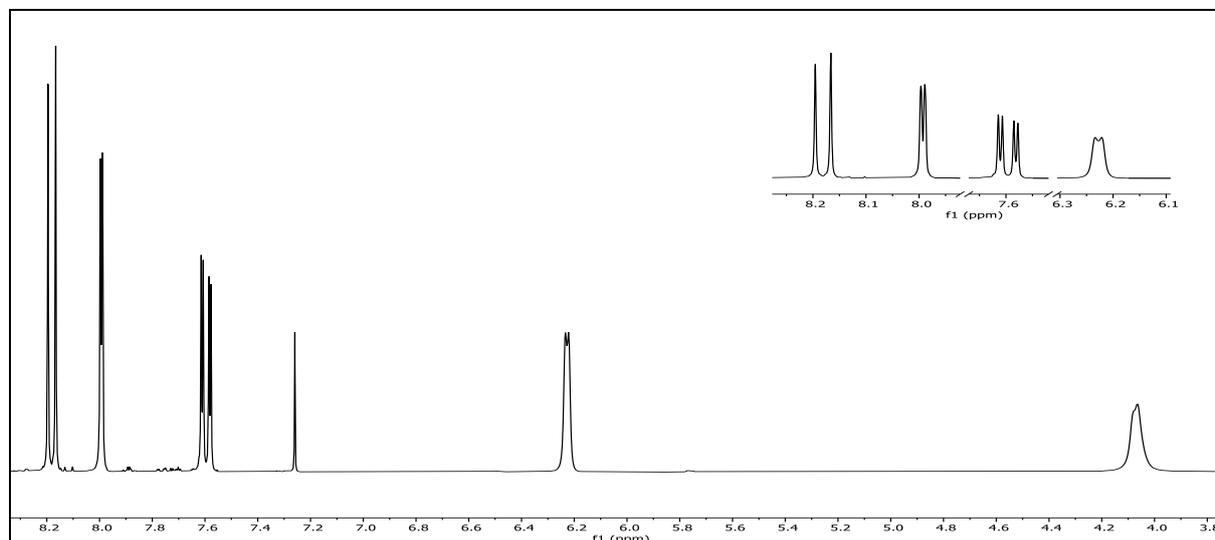
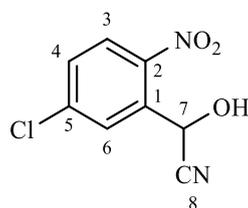


Abb. 232: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 2-(5-Chlor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (39).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.18$ (d, 1-H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, 3-H), 7.99 (d, 1-H, $^4J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 6-H), 7.60 (dd, 1-H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$, 4-H), 6.23 (d, 1-H, $^3J_{\text{HH}} = 3.7 \text{ Hz}$, 7-H), 4.06 (s, 1-H, -OH) ppm.



6. Experimentalteil

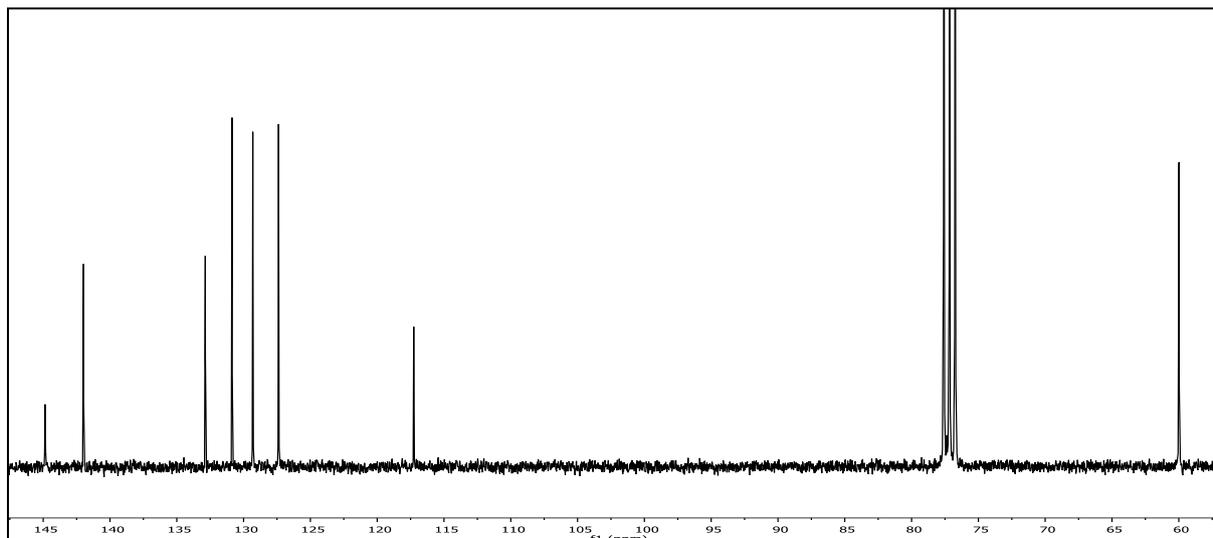


Abb. 233: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 2-(5-Chlor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (**39**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.85$ (2-C), 141.98 (5-C), 132.87 (1-C), 130.87 (6-C), 129.31 (4-C), 127.39 (3-C), 117.27 (8-C), 59.98 (7-C) ppm.

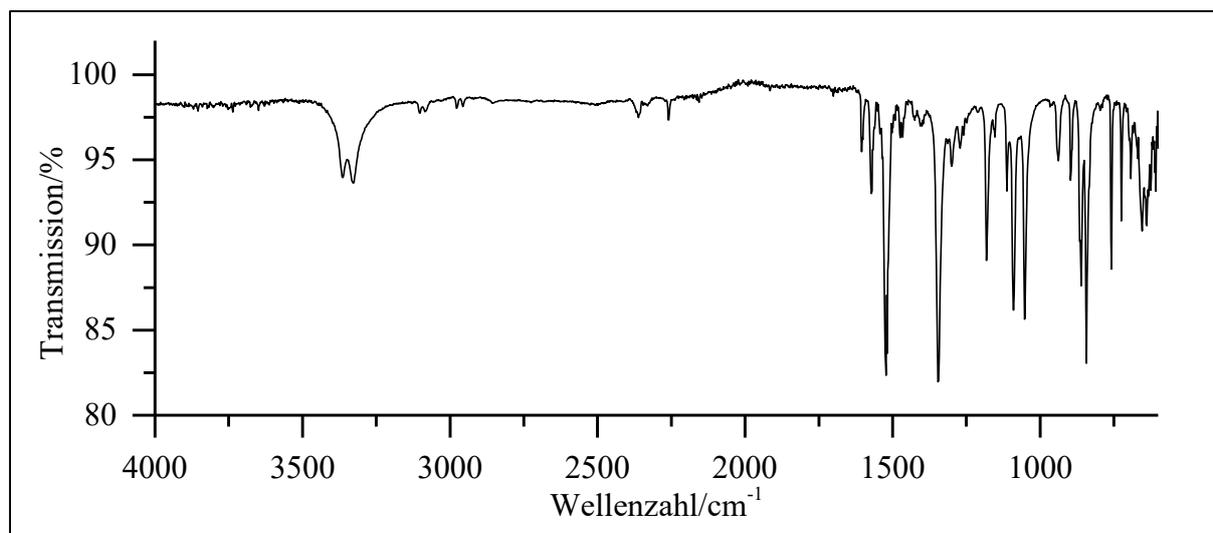


Abb. 234: ATR-IR-Spektrum von 2-(5-Chlor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (**39**).

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3367$ und 3327 (-O-H Valenz), 3091 (=C-H Valenz), 2978 (-C-H Valenz), 2361 und 2259 (-C \equiv N Valenz), 1522 und 1346 (-NO $_2$ Valenz), 1182 , 1090 und 1053 (-C-O- Valenz), 860 , 843 , 758 , 654 und 638 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

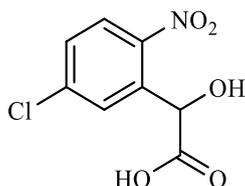
Massenspektrum (EI, Pt.: $120\text{ }^\circ\text{C}$)

m/z (%): 167 (15) $[\text{M}-\text{NO}_2+1]^+$, 155 (21), 152 (33) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OH}+2]^+$, 151 (9) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OH}+1]^+$, 150 (100) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OH}]^+$, 140 (11) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{CN}]^+$, 139 (17), 138 (47), 137 (10), 136 (56), 129 (10), 128 (11), 127 (29), 125 (9), 124 (10), 123 (14), 116 (9), 115 (94), 114 (19),

113 (17), 112 (13), 111 (38), 110 (19), 103 (9), 102 (37), 101 (13), 100 (31) 99 (29), 98 (8), 90 (8), 88 (10), 88 (10), 87 (11), 85 (9), 78 (10), 76 (23), 75 (86), 74 (31), 73 (15), 63 (17), 62 (9), 51 (15), 50 (20).

Versuch 35:

Darstellung von 2-(5-Chlor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (40)



0.97 g 2-(5-Chlor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (4.52 mmol) (**39**; V34) werden in 20 ml 20%iger Salzsäure unter Rühren vorgelegt. Die Reaktionslösung wird über Nacht zum RF erhitzt. Die Lösung wird auf RT abgekühlt und dann auf ca. 100 ml Eiswasser gegeben. Sollte an dieser Stelle kein NS ausfallen, wird die wässrige Lösung dreimal mit 20 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wird mit Wasser gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird in Form eines rot-braunen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.94 g (4.10 mmol); 91 %

M (C₈H₆ClNO₅) = 231.59 g/mol

Schmelzpunkt: 130 °C

Lit.^[80]: 134 °C

6. Experimentalteil

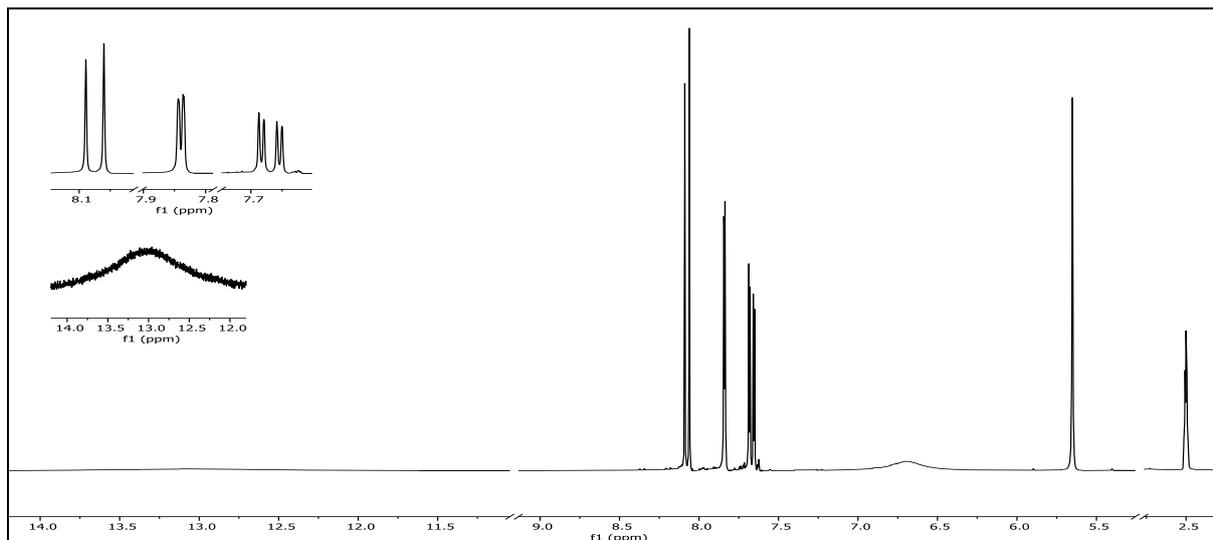


Abb. 235: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von 2-(5-Chlor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (**40**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 13.01$ (s, 1-H, -COOH), 8.07 (d, 1-H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 3-H), 7.84 (d, 1-H, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 6-H), 7.67 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 4-H), 6.70 (s, 1H, -OH), 5.65 (s, 1H, 7-H) ppm.

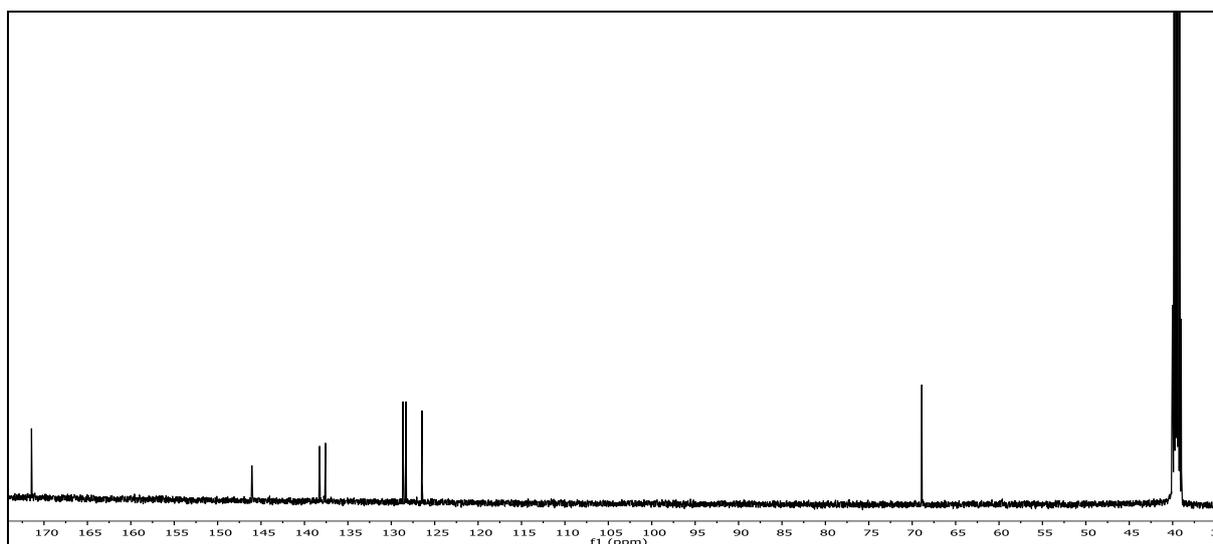
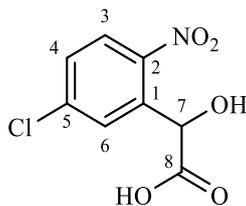


Abb. 236: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d_6) von 2-(5-Chlor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (**40**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 171.44$ (8-C), 146.06 (2-C), 138.26 (5-C), 137.58 (1-C), 128.64 (4-C), 128.31 (6-C), 126.47 (3-C), 68.90 (7-C) ppm.

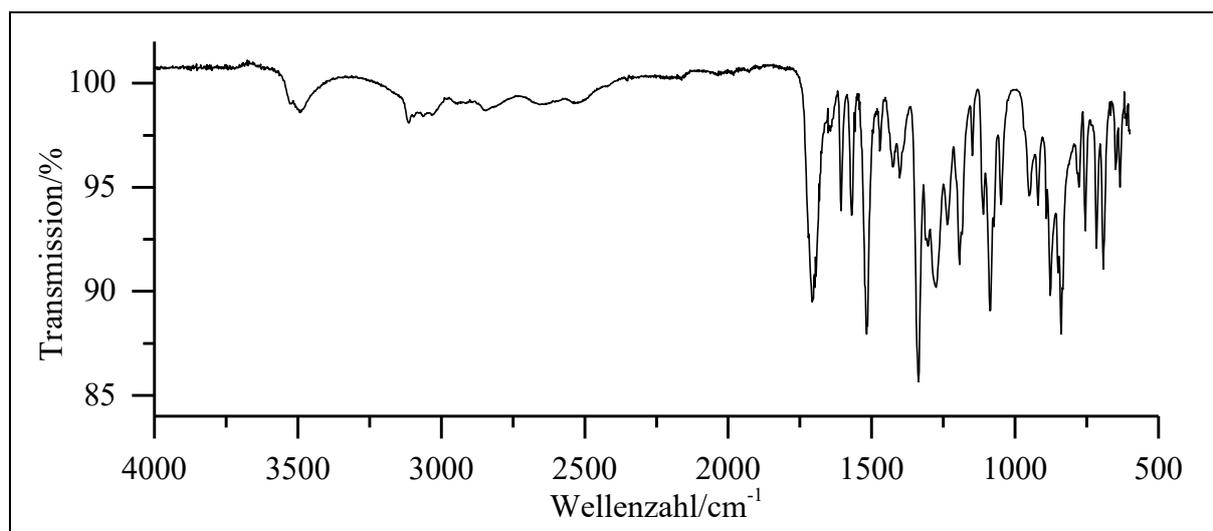


Abb. 237: ATP-IR von 2-(5-Chlor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (**40**).

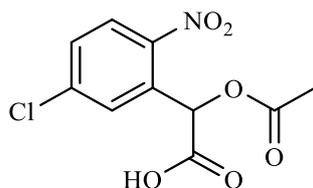
ATP-IR: $\tilde{\nu}$ = 3493 (-OH Valenz), 3113 und 3034 (=C-H Valenz), 2835 (-C-H Valenz), 2523 (-OH Valenz), 1707 (-C=O Valenz), 1607 und 1570 (Ringschwingung), 1518 und 1337 (-NO₂ Valenz), 1275, 1194 und 1088 (-C-O- Valenz), 877, 831, 716 und 692 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 90 °C)

m/z (%): 188 (29) [M-COOH+2]⁺, 186 (94) [M-COOH]⁺ & [M-NO₂+1]⁺, 170 (21) [M-COOH-OH+2]⁺, 168 (65) [M-COOH-OH]⁺, 155 (10), 141 (15) [M-COOH-NO₂+1]⁺, 140 (34) [M-COOH-NO₂]⁺, 139 (35), 138 (100), 127 (17), 125 (31), 115 (11), 113 (50), 112 (16), 111 (57), 110 (20), 99 (16), 90 (20), 78 (30), 77 (18), 76 (16), 75 (68), 74 (19), 73 (11), 63 (14), 51 (18), 50 (14), 45 (11).

Versuch 36:

Darstellung von 2-Acetoxy-2-(5-chlor-2-nitrophenyl)essigsäure (α 5CINB)



0.50 g 2-(5-Chlor-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (2.20 mmol) (**40**; V35) werden vorgelegt und unter Rühren langsam 19 eq. Acetylchlorid (42 mmol, 5 ml) zugetropft. Der Ansatz

6. Experimentalteil

wird auf 40 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 4 h weitergerührt bis die Lösung aufklart. Anschließend werden Acetylchlorid-Reste mittels Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und dreimal mit 30 ml DCM extrahiert. Die gesammelte organische Phase wird mit zweimal mit 10 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit 10 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 451 mg (1.65 mmol, 75 %)
M (C₁₀H₈ClNO₆) = 273.63 g/mol
Schmelzpunkt: 127 °C

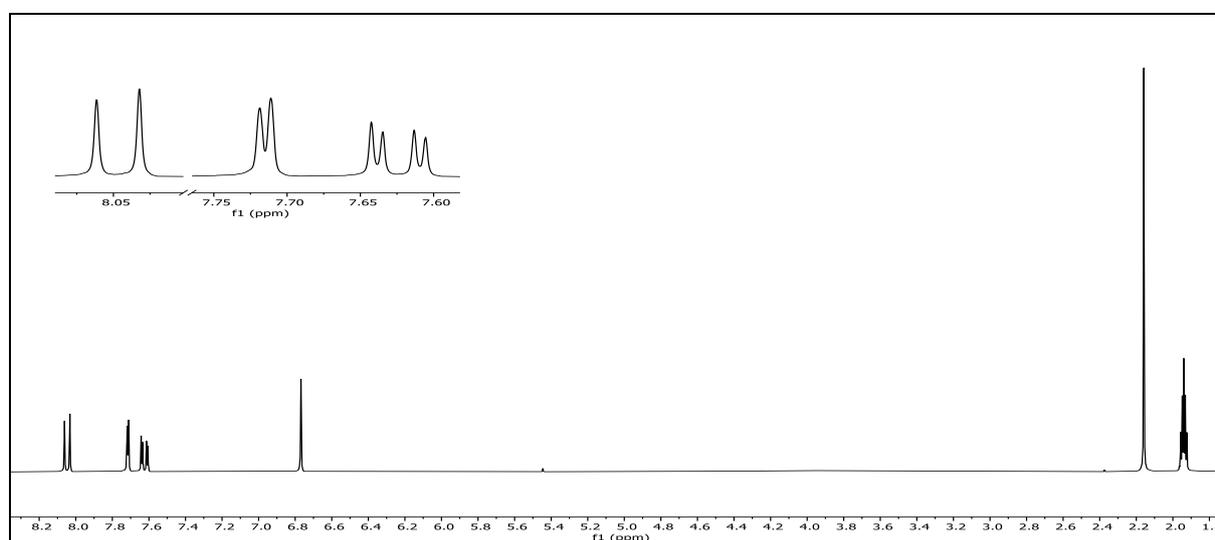
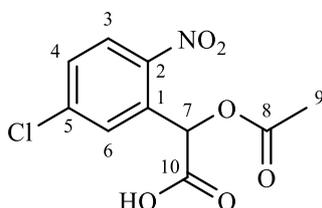


Abb. 238: ¹H-NMR (300 MHz, ACN-d₃) von ***α*5CINB**.

¹H-NMR (300 MHz, ACN-d₃): δ = 8.05 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 3-H), 7.71 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 6-H), 7.62 (dd, 1H, ³J^{HH} = 8.8 Hz, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 4-H), 6.77 (s, 1H, 7-H), 2.16 (s, 3H, 9-H) ppm.



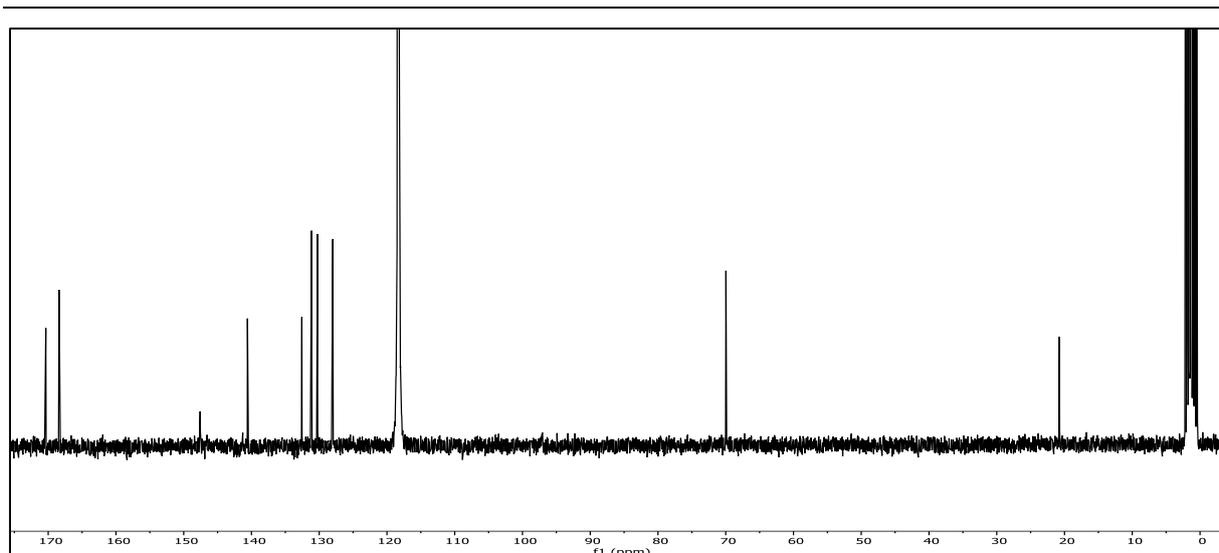


Abb. 239: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, ACN-d_3) von $\alpha 5\text{CINB}$.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, ACN-d_3): $\delta = 170.36$ (10-C), 168.40 (8-C), 147.57 (2-C), 140.59 (5-C), 132.56 (1-C), 131.13 (6-C), 130.25 (4-C), 128.00 (3-C), 69.97 (7-C), 20.75 (9-C) ppm.

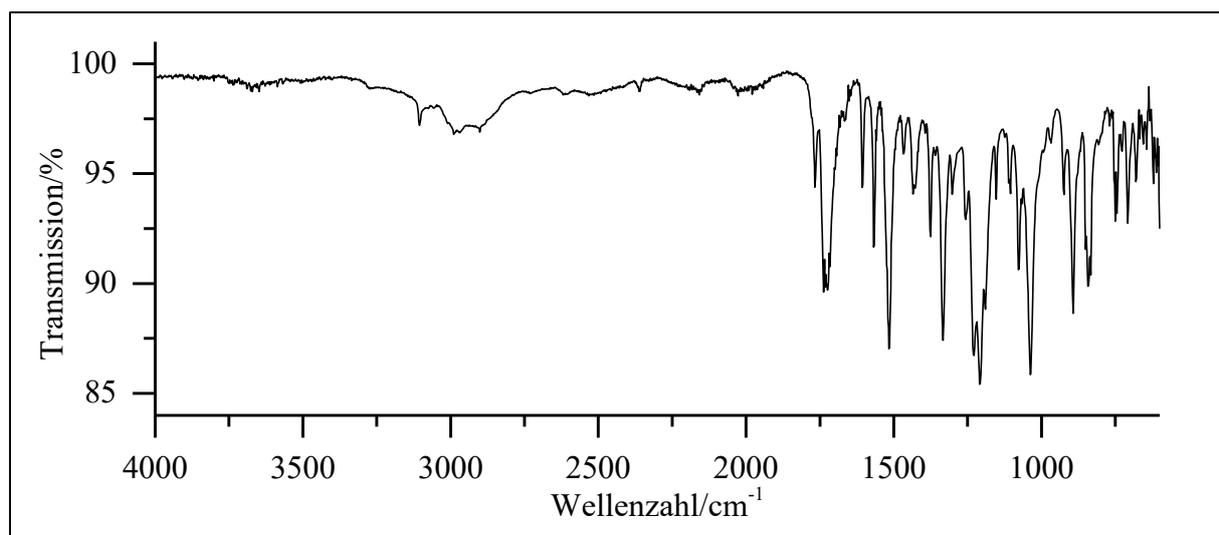


Abb. 240: ATR-IR-Spektrum von $\alpha 5\text{CINB}$.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3105$ (=C-H Valenz), 2990 und 2901 (-C-H Valenz), 2360 (-O-H Valenz), 1724 (-C=O Valenz), 1568 (Ringschwingung), 1516 und 1333 (-NO₂ Valenz), 1229 und 1209 (-C-O-C- Valenz), 1038 (-C-O- Valenz), 893 und 843 (-C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 160 °C)

m/z (%): 230 (20) $[\text{M-NO}_2+3]^+$, 229 (23) $[\text{M-NO}_2+2]^+$, 228 (14) $[\text{M-NO}_2+1]^+$, 227 (53) $[\text{M-NO}_2]^+$, 188 (10), 187 (17), 186 (28), 185 (19), 183 (12), 170 (14) $[\text{M-OAc-COOH}+1]^+$ & $[\text{M-NO}_2\text{-OAc}+2]^+$, 169 (40) $[\text{M-OAc-COOH}]^+$ & $[\text{M-NO}_2\text{-OAc}+1]^+$, 168 (36) $[\text{M-NO}_2\text{-OAc}]^+$, 167 (100), 155 (9), 141 (27), 140 (13), 139 (16), 138 (26), 127 (30), 126 (13), 125 (73), 115 (15),

113 (60), 112 (15), 111 (30), 110 (19), 99 (20), 98 (14), 90 (28), 86 (8), 78 (34), 77 (17), 76 (15), 75 (71), 74 (21), 73 (14), 63 (25), 62 (13), 51 (20), 50 (22).

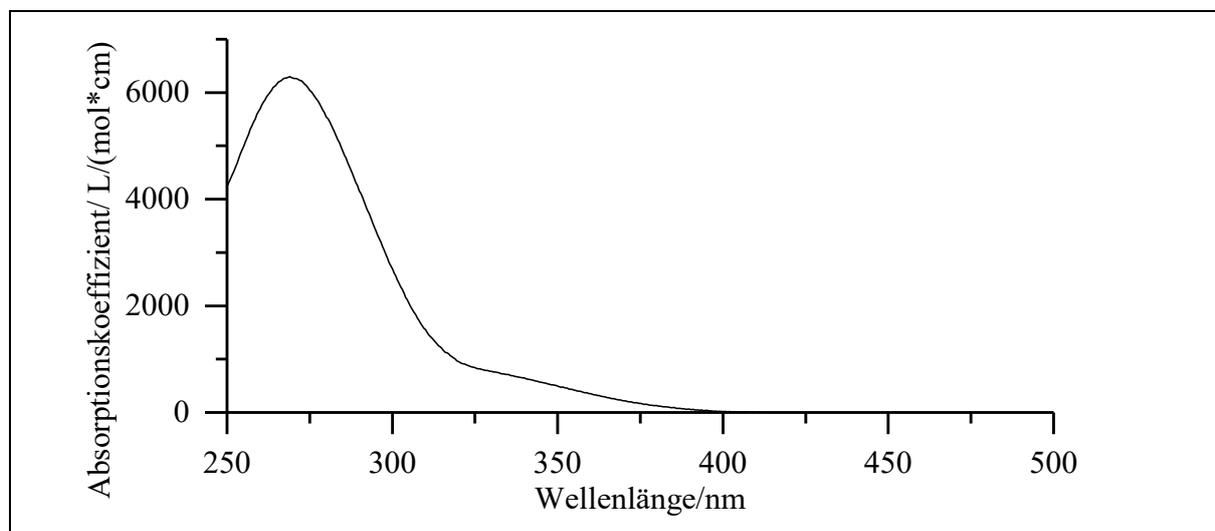
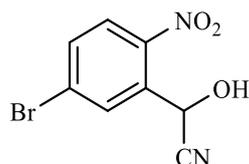


Abb. 241: UV/Vis-Spektrum von $\alpha 5$ CINB in Acetonitril.

UV/Vis (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon_{\max}/[l/(mol*cm)]) = 269 (6300) \text{ nm}$.

Versuch 37:

Darstellung von 2-(5-Brom-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (41)



1.00g 5-Brom-2-nitrobenzaldehyd (4.35 mmol) (**15**; V14) werden unter Rühren in 20 ml Essigsäure vorgelegt. Anschließend wird über mehrere Minuten eine Lösung von 2.5 eq. Kaliumcyanid (10.87 mmol, 0.71 g) in 10 ml dest. Wasser langsam zutropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei RT weitergerührt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung leicht erwärmt und entstehende Gase in Natronlauge geleitet. Die Lösung wird auf ca. 100 ml Eiswasser gegossen. Die wässrige Lösung wird dreimal mit 20 ml DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und 1-mal mit 20 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Wasserreste

werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird in Form eines gelblichen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.72 g (2.81 mmol); 65 %

$M(C_8H_5BrN_2O_3) = 257.04 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 79 °C

Lit.^[80]: 81 °C

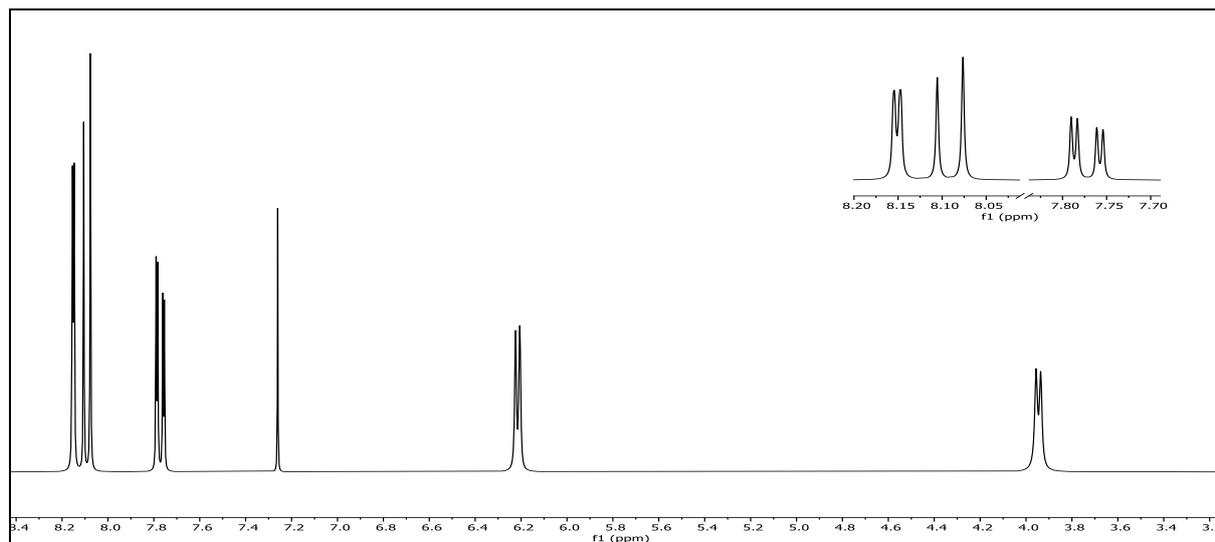
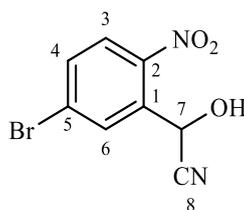


Abb. 242: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 2-(5-Brom-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (41).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.15$ (d, $^4J_{HH} = 2.1$ Hz, 6-H), 8.09 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 3-H), 7.77 (dd, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^4J_{HH} = 2.1$ Hz, 4-H), 6.21 (d, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, 7-H), 3.95 (d, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, -OH) ppm.



6. Experimentalteil

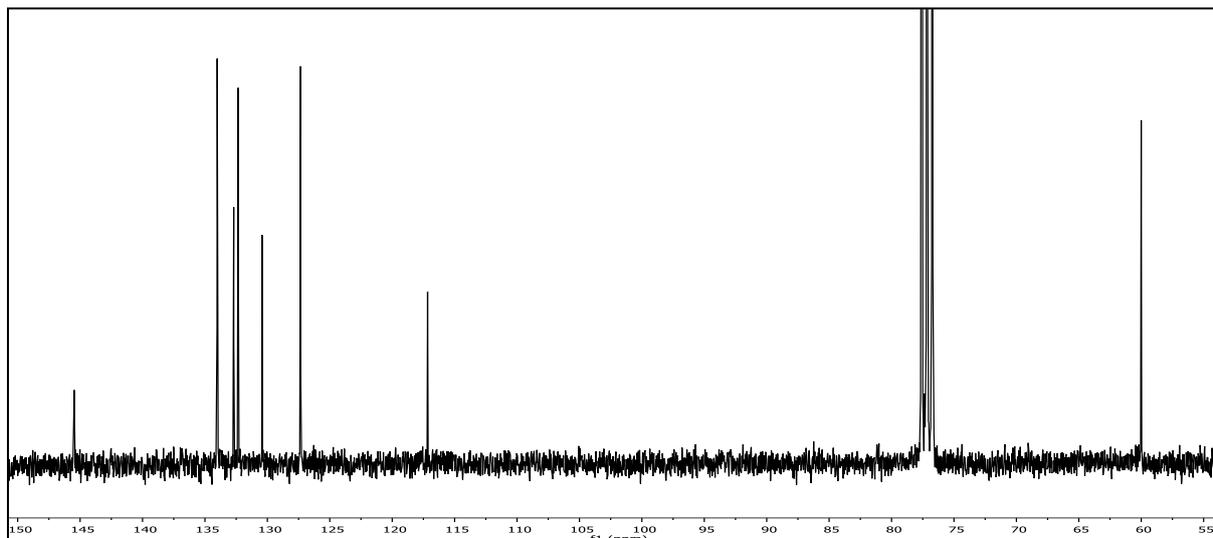


Abb. 243: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 2-(5-Brom-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (**41**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.48$ (2-C), 134.02 (6-C), 132.70 (1-C), 132.34 (4-C), 130.43 (5-C), 127.34 (3-C), 117.16 (8-C), 60.00 (7-C) ppm.

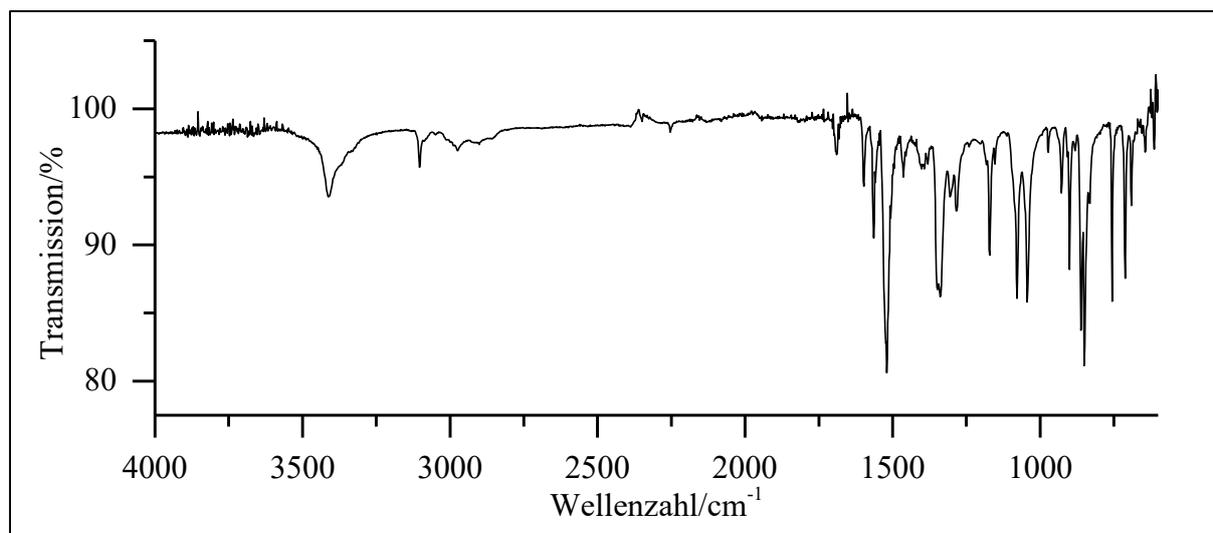
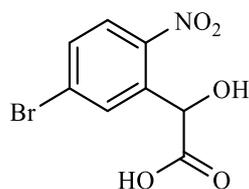


Abb. 244: ATR-IR-Spektrum von 2-(5-Brom-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (**41**).

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3412$ (-O-H Valenz), 3088 (=C-H Valenz), 2974 (-C-H Valenz), 2254 (-C \equiv N Valenz), 1588 (Ringschwingung), 1520 und 1339 (-NO $_2$ Valenz), 1171, 1078 und 1043 (-C-O- Valenz), 901, 862, 851, 756 und 711 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 90 °C)

m/z (%): 201 (8), 199 (8), 196 (16), 194 (17), 184 (9) [M-NO₂-CN]⁺, 182 (25), 180 (16), 173 (12), 171 (14), 157 (11), 155 (11), 145 (10), 143 (10), 116 (11), 115 (100), 103 (17), 102 (10), 100 (11), 76 (27), 75 (43), 74 (22), 63 (11), 50 (14).

Versuch 38:**Darstellung von 2-(5-Brom-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (42)**

0.6 g 2-(5-Brom-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (2.33 mmol) (**41**; V37) werden in 20 ml 20%iger Salzsäure unter Rühren vorgelegt. Die Reaktionslösung wird über Nacht zum RF erhitzt. Die Lösung wird auf RT abgekühlt und dann auf ca. 100 ml Eiswasser gegeben. Sollte an dieser Stelle kein Niederschlag ausfallen, wird die wässrige Lösung dreimal mit 20 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird in Form eines leicht gelb-orangen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.581 g (2.1 mmol); 90 %
M (C₈H₆BrNO₅) = 276.04 g/mol

Schmelzpunkt: 137 °C

6. Experimentalteil

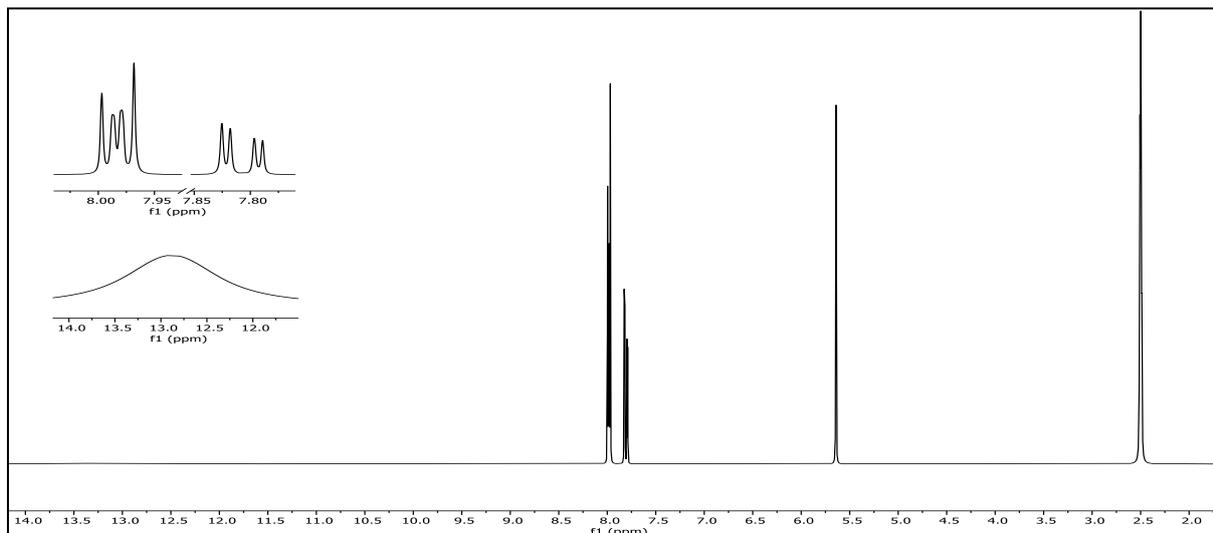


Abb. 245: ^1H -NMR (300 MHz, DMSO-d_6) von 2-(5-Brom-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (**42**).

^1H -NMR (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 12.88$ (s, 1H, -COOH), 8.02-7.95 (m, 2H, 3-H & 6-H), 7.81 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 4-H), 5.64 (s, 1H, 7-H) ppm.

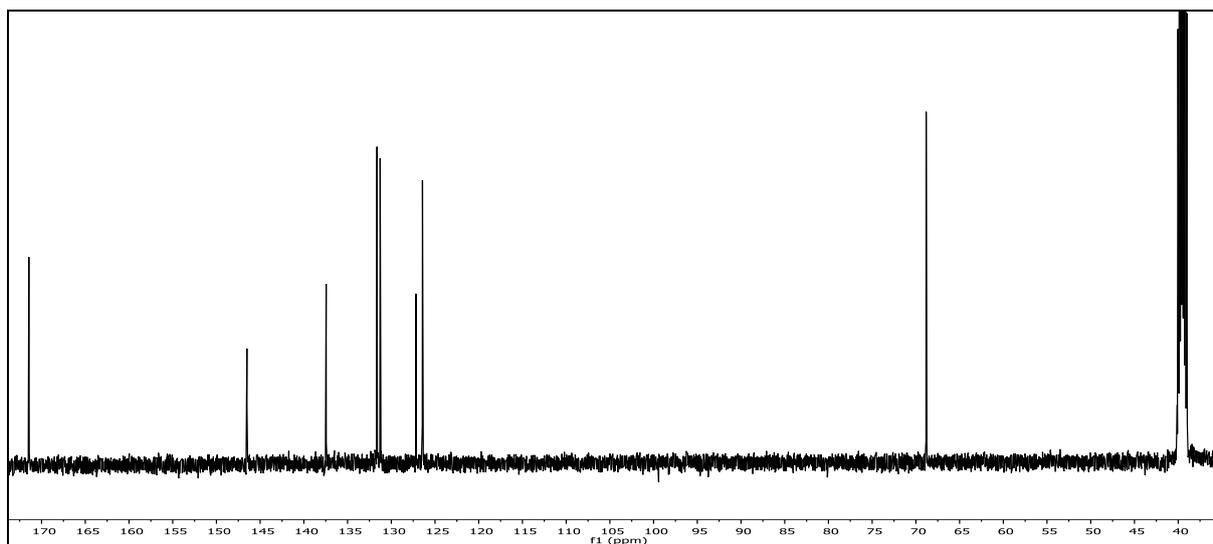
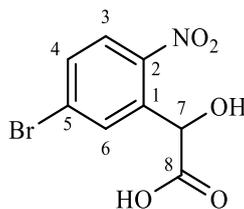


Abb. 246: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz, DMSO-d_6) von 2-(5-Brom-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (**42**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 171.46$ (8-C), 146.51 (2-C), 137.45 (1-C), 131.64 (6-C), 131.27 (4-C), 127.19 (5-C), 126.43 (3-C), 68.82 (7-C) ppm.

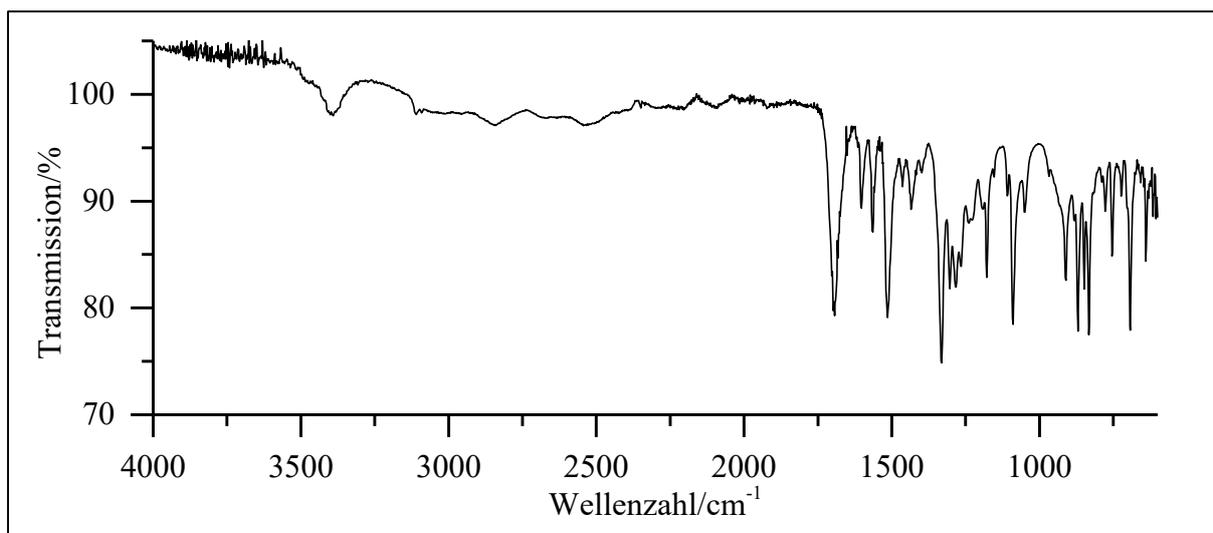


Abb. 247: ATR-IR-Spektrum von 2-(5-Brom-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (**42**).

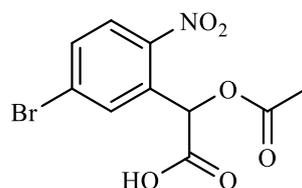
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3381 (-O-H Valenz), 3109 (=C-H Valenz), 2837 (-C-H Valenz), 2544 (-O-H Valenz), 1694 (-C=O Valenz), 1514 (Ringschwingung), 1331 und 1090 (-C-O- Valenz), 870, 833, 754 und 692 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 210 °C)

m/z (%): 233 (9) $[\text{M-COOH}+3]^+$, 232 (96) $[\text{M-COOH}+2]^+$ & $[\text{M-NO}_2+3]^+$, 231 (10) $[\text{M-COOH}+1]^+$ & $[\text{M-NO}_2+2]^+$, 230 (100) $[\text{M-COOH}]^+$ & $[\text{M-NO}_2+1]^+$, 215 (8) $[\text{M-NO}_2\text{-OH}+3]^+$, 214 (51) $[\text{M-NO}_2\text{-OH}+2]^+$, 213 (9) $[\text{M-NO}_2\text{-OH}+1]^+$, 212 (52) $[\text{M-NO}_2\text{-OH}]^+$, 199 (10), 185 (28), 184 (65), 183 (23), 182 (67), 172 (9) $[\text{M-NO}_2\text{-COOH-OH}+3]^+$, 171 (30) $[\text{M-NO}_2\text{-COOH-OH}+2]^+$, 170 (11) $[\text{M-NO}_2\text{-COOH-OH}+1]^+$, 169 (25) $[\text{M-NO}_2\text{-COOH-OH}]^+$, 159 (24), 158 (10), 157 (57), 156 (17), 155 (33), 154 (12), 145 (9), 143 (10), 91 (8), 90 (27), 78 (33), 77 (20), 76 (36), 75 (50), 74 (18), 63 (18), 51 (28), 50 (22).

Versuch 39:

Darstellung von 2-Acetoxy-2-(5-brom-2-nitrophenyl)essigsäure (α 5BrNB)



6. Experimentalteil

0.47 g 2-(5-Brom-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (1.70 mmol) (**42**; V38) werden vorgelegt und unter Rühren langsam 19 eq. Acetylchlorid (32 mmol, 3.8 ml) zugetropft. Der Ansatz wird auf 40 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 4 h weitergerührt bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend werden Acetylchlorid-Reste mittels Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und dreimal mit 30 ml DCM extrahiert. Die gesammelte organische Phase wird mit zweimal mit 10 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit 10 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 360 mg (1.16 mmol, 68 %)

$M(C_{10}H_8BrNO_6) = 313.08 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 111 °C

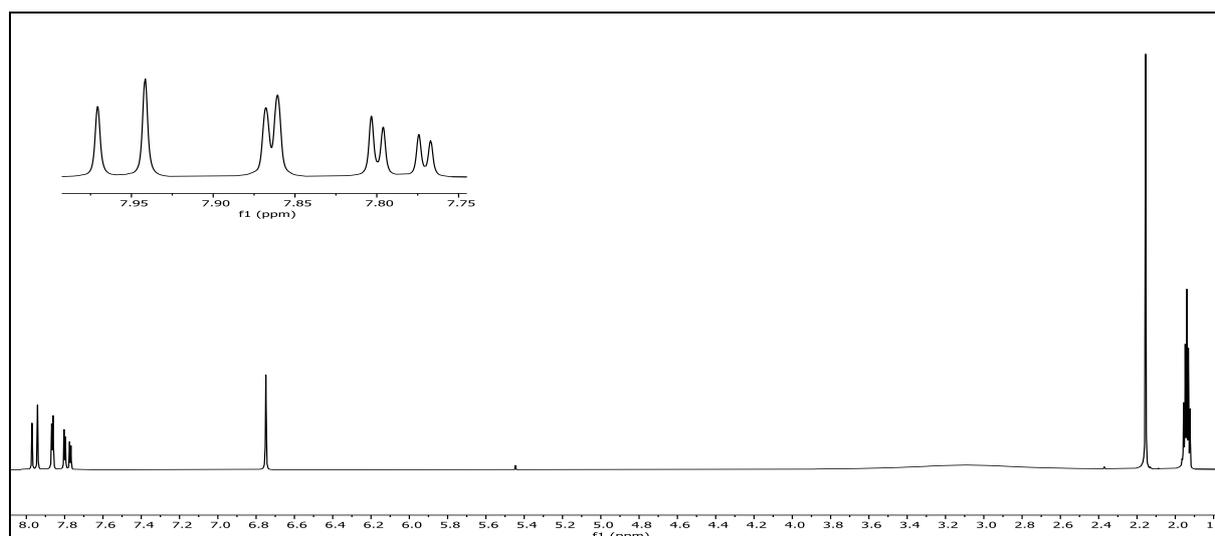
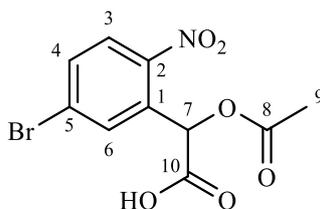


Abb. 248: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, ACN-d_3) von $\alpha 5\text{BrNB}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, ACN-d_3): $\delta = 7.96$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$, 3-H), 7.86 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 6-H), 7.79 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 4-H), 6.75 (s, 1H, 7-H), 2.16 (s, 3H, 9-H) ppm.



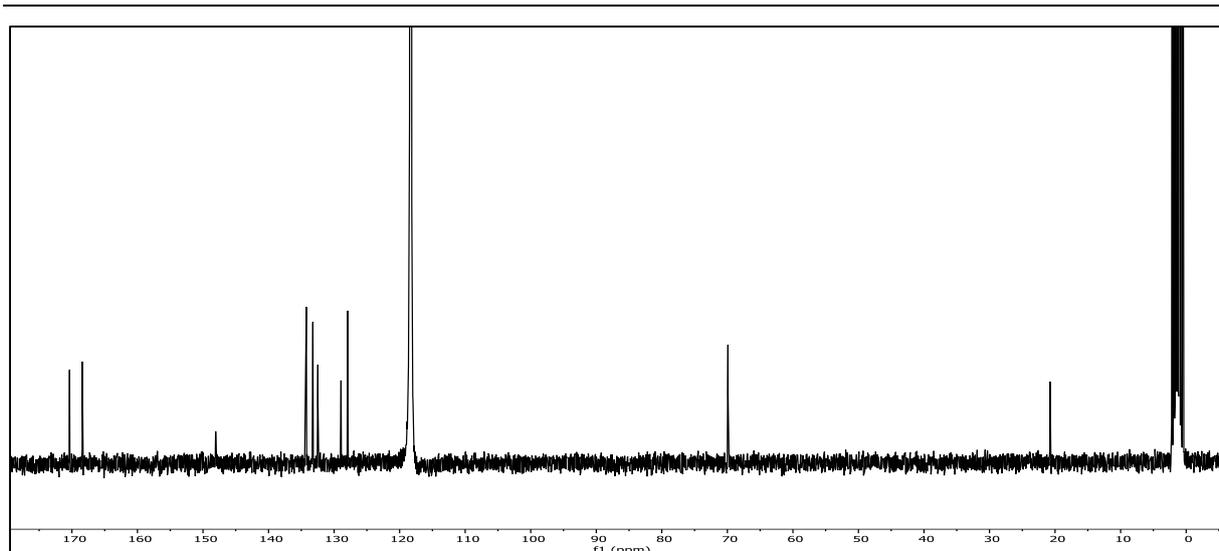


Abb. 249: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, ACN-d_3) von $\alpha 5\text{BrNB}$.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, ACN-d_3): $\delta = 170.36$ (10-C), 168.42 (8-C), 148.07 (2-C), 134.23 (6-C), 133.24 (4-C), 132.47 (1-C), 128.94 (5-C), 127.95 (3-C), 69.91 (7-C), 20.76 (9-C) ppm.

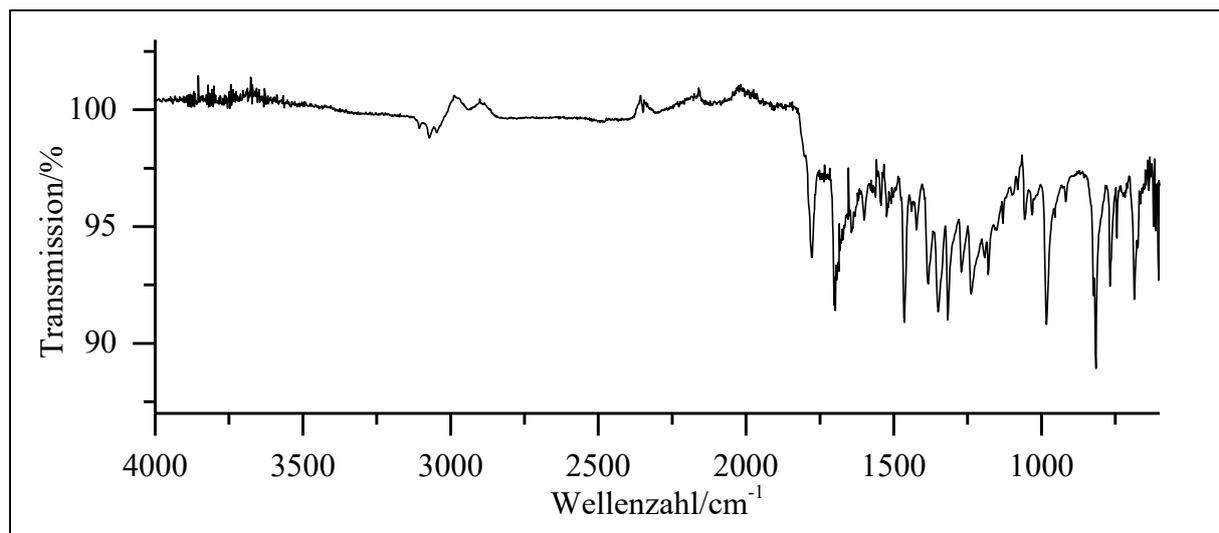


Abb. 250: ATR-IR von $\alpha 5\text{BrNB}$.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3073$ (=C-H Valenz), 2885 (-C-H Valenz), 2373 (-O-H Valenz), 1697 (-C=O Valenz), 1523 und 1317 (-NO₂ Valenz), 1463 (Ringschwingung), 1238 (-C-O-C- Valenz), 1057 (-C-O- Valenz), 984 , 816 , 768 und 689 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $100\text{ }^\circ\text{C}$)

m/z (%): 274 (11) $[\text{M-COOH}+2]^+$, 273 (42) $[\text{M-COOH}+1]^+$ & $[\text{M-NO}_2+2]^+$, 272 (45) $[\text{M-COOH}]^+$ & $[\text{M-NO}_2+1]^+$, 232 (25), 231 (17), 230 (26), 229 (18), 214 (30), 213 (91), 212 (32), 211 (91), 187 (14), 185 (26), 184 (24), 183 (13), 182 (21), 173 (9), 172 (10), 171 (76), 170 (15), 169 (75), 159 (45), 157 (69), 156 (21), 155 (27), 154 (16), 145 (16), 143 (19), 91 (11), 90 (58),

6. Experimentalteil

88 (15), 87 (12), 86 (13), 78 (52), 77 (26), 76 (53), 75 (100), 74 (38), 64 (9), 63 (42), 62 (19), 51 (26), 50 (32), 45 (14).

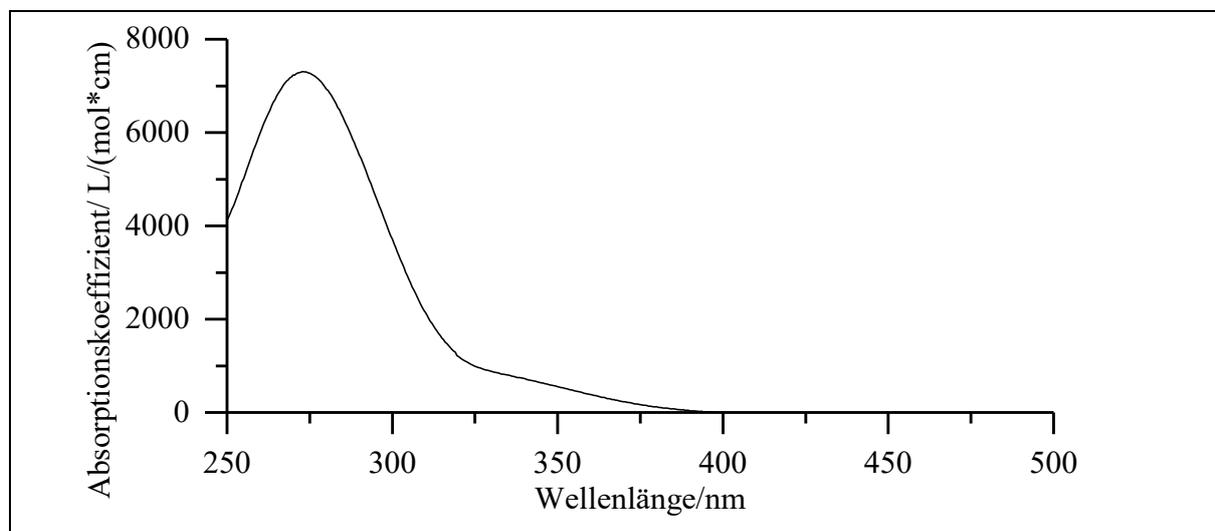
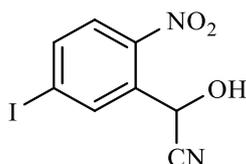


Abb. 251: UV/Vis-Spektrum von α 5BrNB in Acetonitril ($c = 0,15$ mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[l/(mol*cm)]$) = 273 (7310) nm.

Versuch 40:

Darstellung von 2-(5-Iod-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (43)



0.60 g 5-Iod-2-nitrobenzaldehyd (2.17 mmol) (**18**; V17) werden unter Rühren in 15 ml Essigsäure vorgelegt. Anschließend wird über mehrere Minuten eine Lösung von 2.5 eq. Kaliumcyanid (5.42 mmol, 0.36 g) in 10 ml dest. Wasser langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei RT weitergerührt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung leicht erwärmt und entstehende Gase in Natronlauge geleitet. Die Lösung wird auf ca. 100 ml Eiswasser gegossen. Die wässrige Lösung wird dreimal mit 20 ml DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit 20 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Wasserreste

werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird in Form eines weißen bis gelblichen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.510 g (1.68 mmol); 77 %
M (C₈H₅IN₂O₃) = 304.04 g/mol
Schmelzpunkt: 141 °C

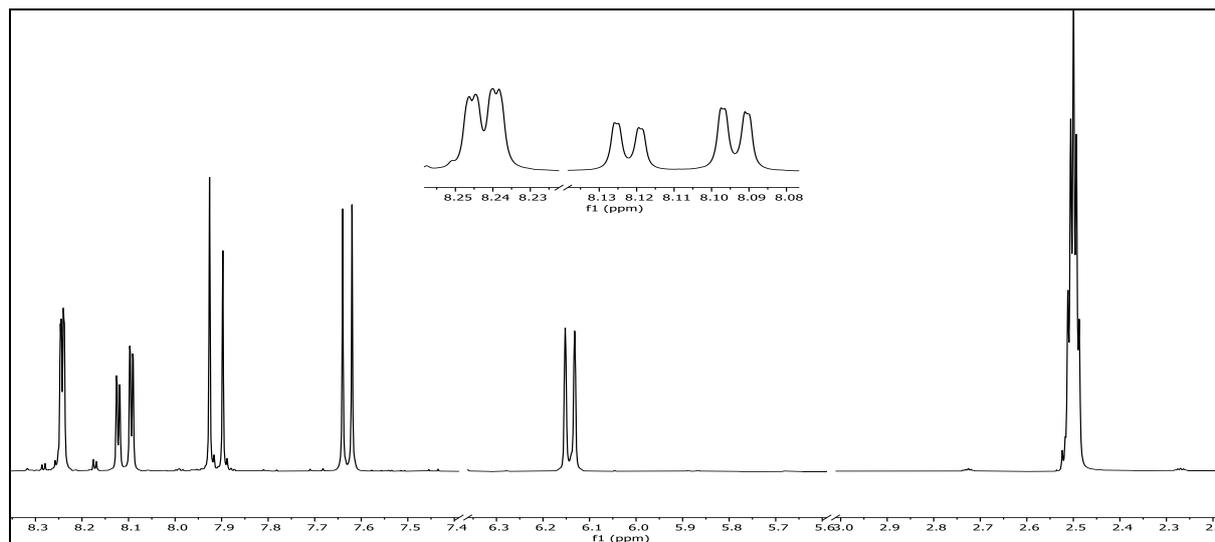
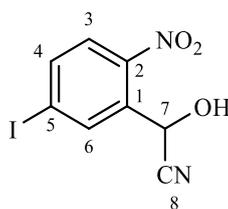


Abb. 252: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von 2-(5-Iod-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (43).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.24 (dd, 1H, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, 6-H), 8.11 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 4-H), 7.91 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 3-H), 7.63 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 7-H), 6.14 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, -OH) ppm.



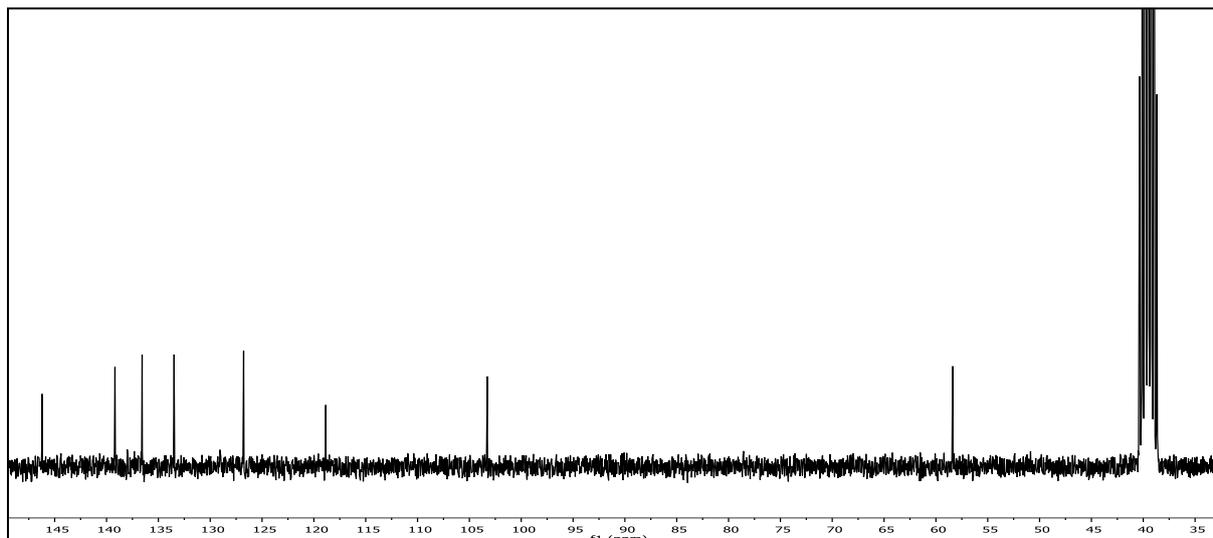


Abb. 253: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d_6) von 2-(5-Iod-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (**43**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 146.21$ (2-C), 139.19 (4-C), 136.57 (6-C), 133.48 (1-C), 126.78 (3-C), 118.85 (8-C), 103.27 (5-C), 58.39 (7-C) ppm.

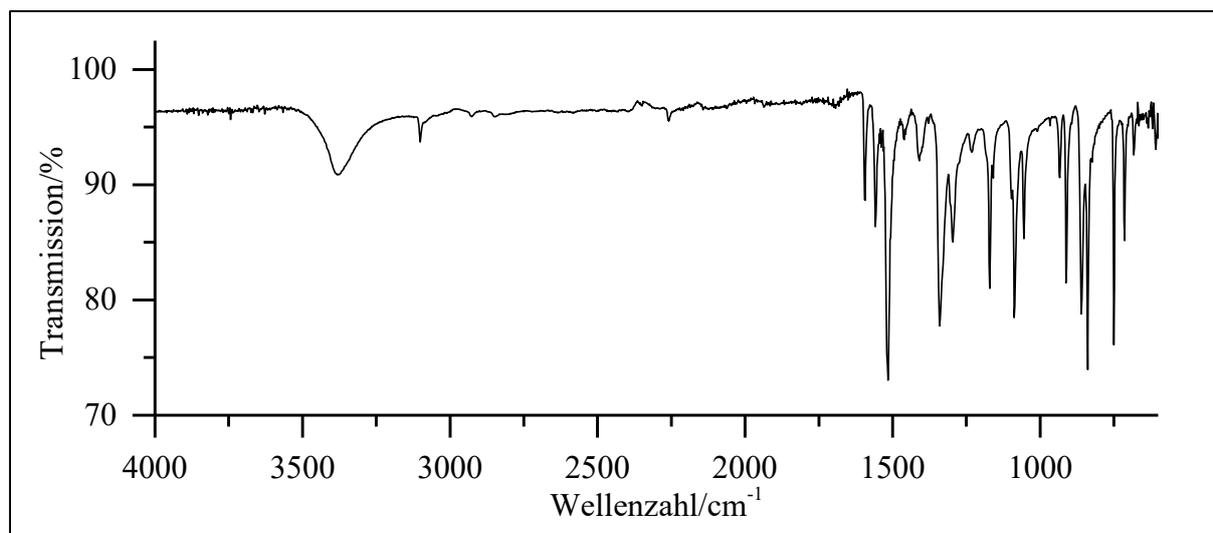
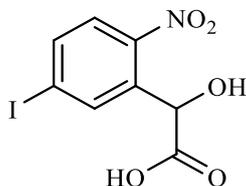


Abb. 254: ATR-IR-Spektrum von 2-(5-Iod-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (**43**).

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3377$ (-O-H Valenz), 3102 (=C-H Valenz), 2928 (-C-H Valenz), 2259 (-C \equiv N Valenz), 1558 (Ringschwingung), 1516 und 1341 (-NO $_2$ Valenz), 1171, 1088 und 1055 (-C-O-Valenz), 912, 860, 839 und 750 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 150 °C)

m/z (%): 304 (21) $[\text{M}]^+$, 260 (8), 247 (12), 242 (29) $[\text{M-NO}_2\text{-OH}+1]^+$, 230 (11), 228 (20), 219 (16), 120 (14), 116 (11), 115 (100), 103 (22), 102 (11), 101 (17), 92 (12), 88 (9), 77 (9), 76 (47), 75 (37), 74 (24), 63 (11), 51 (9), 50 (18).

Versuch 41:**Darstellung von 2-(5-Iod-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (44)**

0.45 g 2-(5-Iod-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacetonitril (1.48 mmol) (**43**; V40) werden in 20 ml 20%iger Salzsäure unter Rühren vorgelegt. Die Reaktionslösung wird über Nacht zum RF erhitzt. Die Lösung wird auf RT abgekühlt und dann auf ca. 100 ml Eiswasser gegeben. Sollte an dieser Stelle kein NS entstehen, wird die wässrige Lösung dreimal mit 20 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird in Form eines gelb-braunen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.23 g (0.71 mmol); 48 %
 M (C₈H₆INO₅) = 323.04 g/mol
 Schmelzpunkt: 155 °C

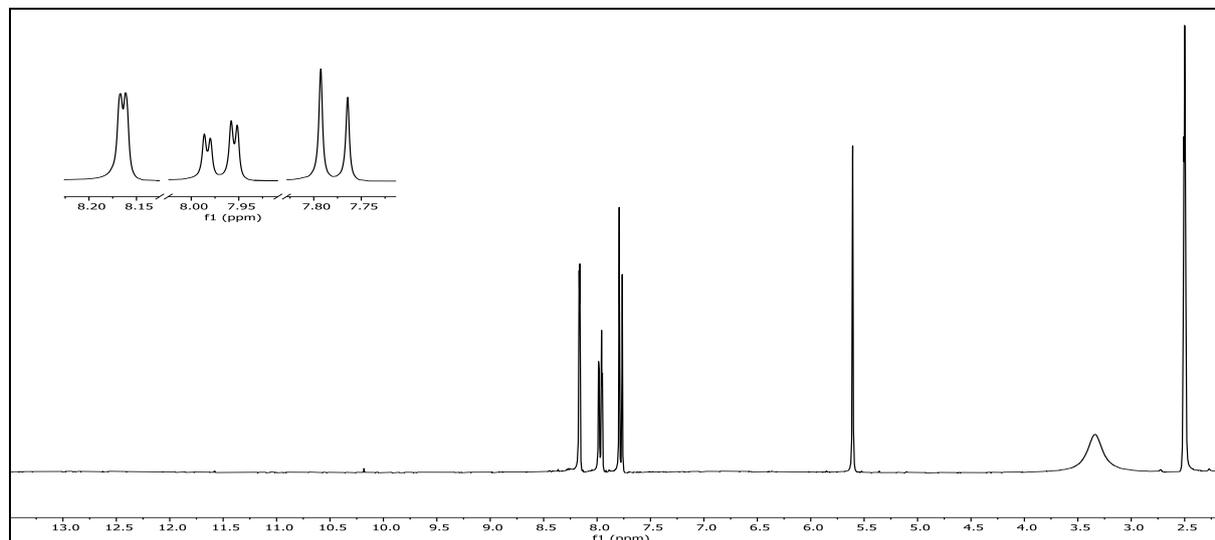


Abb. 255: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von 2-(5-Iod-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (**44**).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 12.82 (s, 1H, -COOH), 8.16 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 6-H), 7.97 (dd, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 4-H), 7.78 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 3-H), 5.61 (s, 1H, 7-H) ppm.

6. Experimentalteil

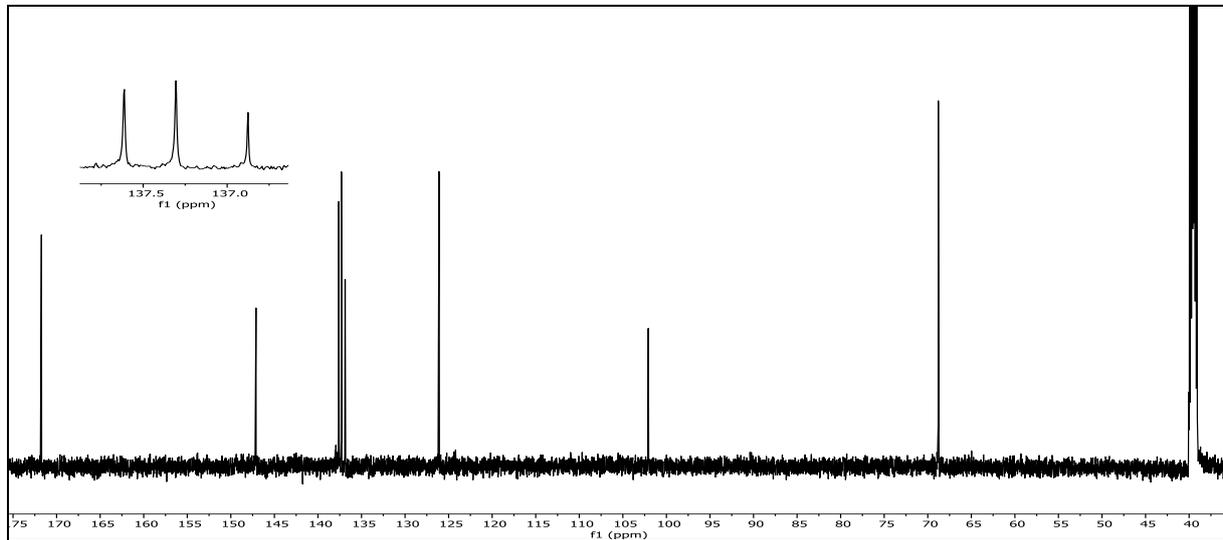
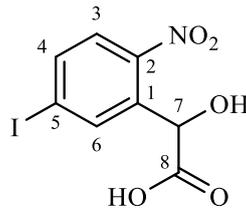


Abb. 256: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d_6) von 2-(5-Iod-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (**44**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 171.74$ (8-C), 147.11 (2-C), 137.61 (4-C), 137.31 (6-C), 136.88 (1-C), 126.10 (3-C), 102.08 (5-C), 68.79 (7-C) ppm.

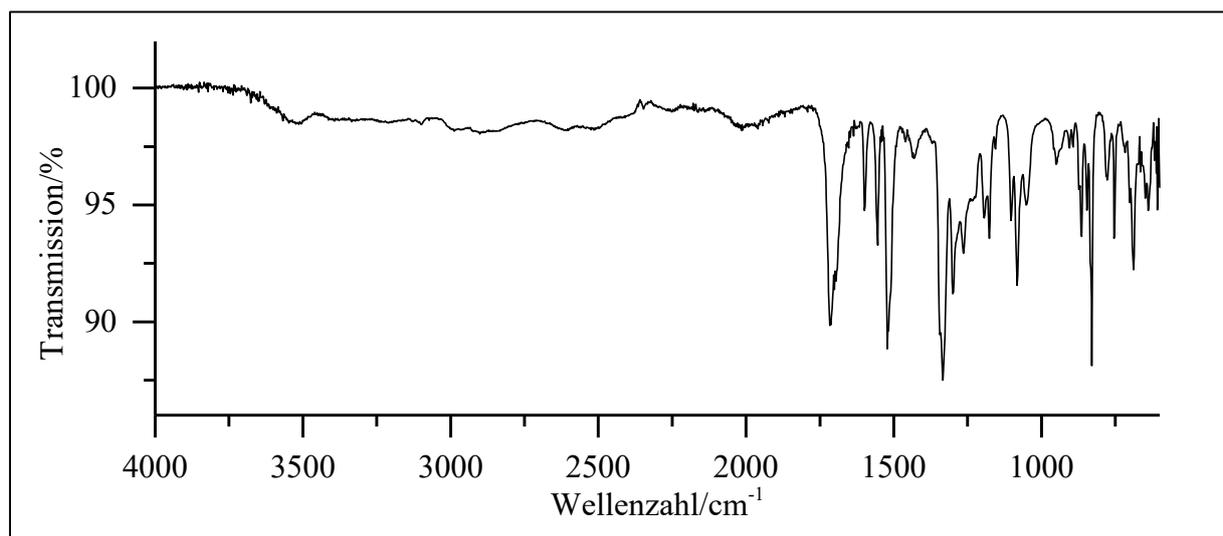
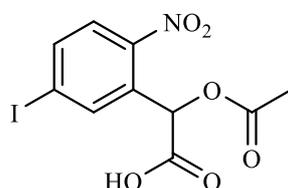


Abb. 257: ATR-IR-Spektrum von 2-(5-Iod-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (**44**).

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3580$ (-O-H Valenz), 3099 (=C-H Valenz), 2833 (-C-H Valenz), 2525 (-O-H Valenz), 1713 (-C=O Valenz), 1555 (Ringschwingung), 1518 und 1335 (-NO₂ Valenz), 1082 (-C-O- Valenz), 829 und 689 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 120 °C)

m/z (%): 278 (100) [M-COOH]⁺ & [M-NO₂+1]⁺, 261 (8) [M-NO₂-OH+1]⁺ & [M-COOH-OH+1]⁺, 260 (55) [M-COOH-OH]⁺ & [M-NO₂-OH]⁺, 231 (16) 230 (62), 218 (8), 217 (42), 205 (11), 203 (26), 127 (8) [I]⁺, 121 (9), 106 (31), 103 (25), 92 (8), 91 (13) 90 (33), 78 (37), 77 (28), 76 (65), 75 (38), 74 (35). 65 (10), 64 (9), 63 (18), 62 (8), 51 (40), 50 (32).

Versuch 42:**Darstellung von 2-Acetoxy-2-(5-iod-2-nitrophenyl)essigsäure (α 5INB)**

0.25 g 2-(5-Iod-2-nitrophenyl)-2-hydroxyessigsäure (0.77 mmol) (**44**; V41) werden vorgelegt und unter Rühren langsam 19 eq. Acetylchlorid (14.6 mmol, 1.4 ml) zugetropft. Der Ansatz wird auf 40 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 4 h weitergerührt bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend werden Acetylchlorid-Reste mittels Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und dreimal mit 30 ml DCM extrahiert. Die gesammelte organische Phase wird mit zweimal mit 10 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit 10 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 180 mg (0.49 mmol, 64 %)
M (C₁₀H₈INO₆) = 365.08 g/mol

Schmelzpunkt: 158 °C

6. Experimentalteil

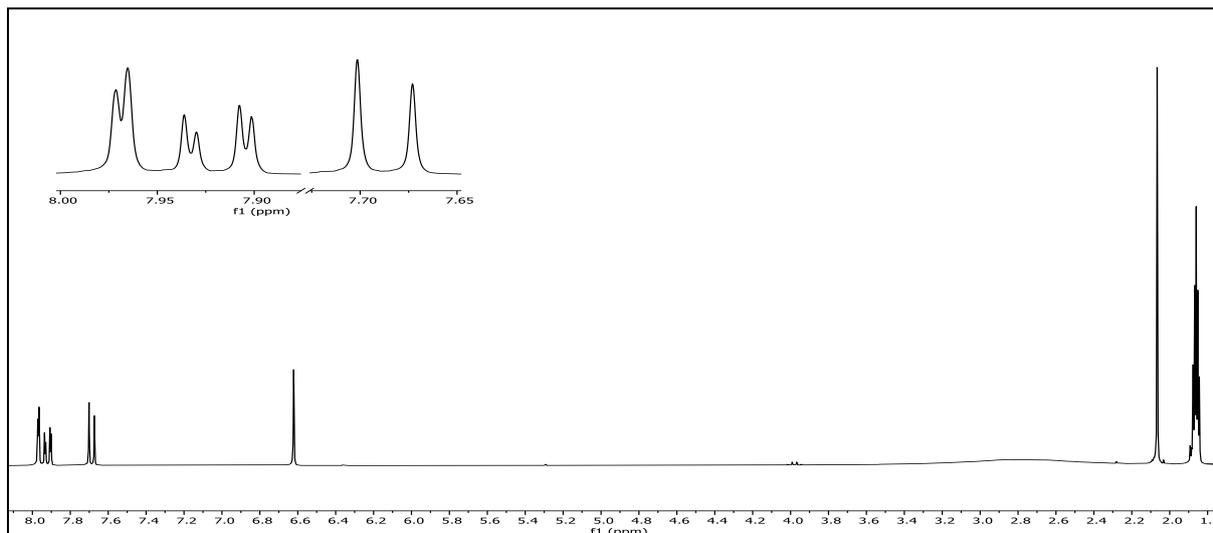


Abb. 258: ^1H -NMR (300 MHz, ACN-d_3) von $\alpha 5\text{INB}$.

^1H -NMR (300 MHz, ACN-d_3): $\delta = 7.97$ (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 6-H), 7.92 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 4-H), 7.69 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 3-H), 6.62 (s, 1H, 7-H), 2.03 (s, 3H, 9-H) ppm.

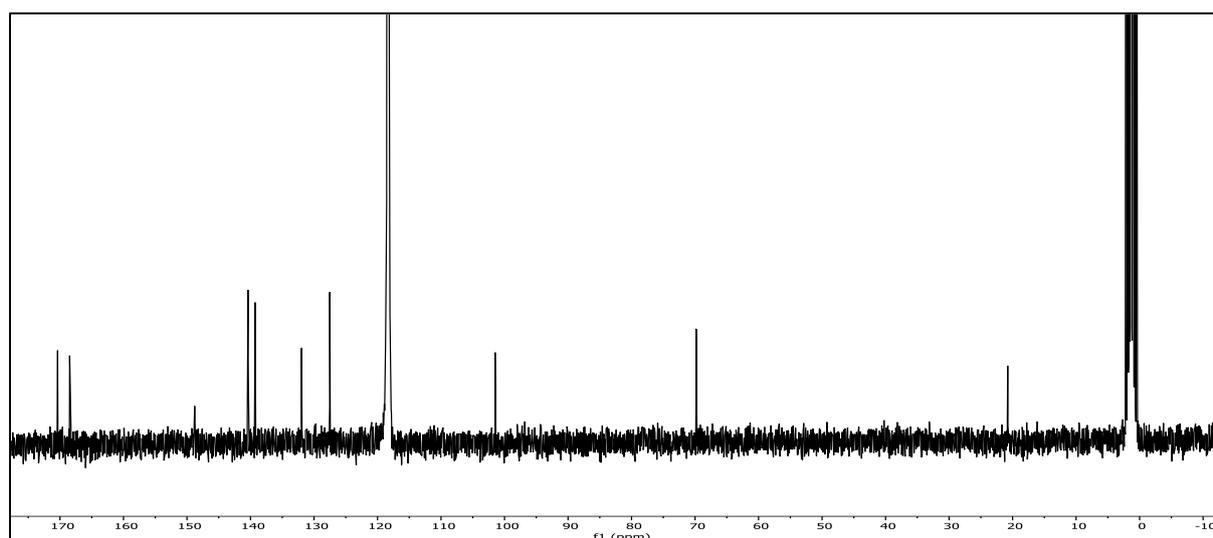
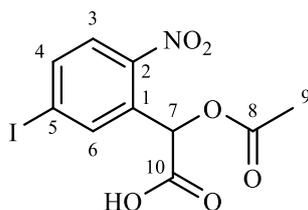


Abb. 259: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, ACN-d_3) von $\alpha 5\text{INB}$.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, ACN-d_3): $\delta = 170.37$ (10-C), 168.48 (8-C), 148.79 (2-C), 140.39 (6-C), 139.27 (4-C), 131.96 (1-C), 127.52 (3-C), 101.48 (5-C), 69.81 (7-C), 20.76 (9-C) ppm.

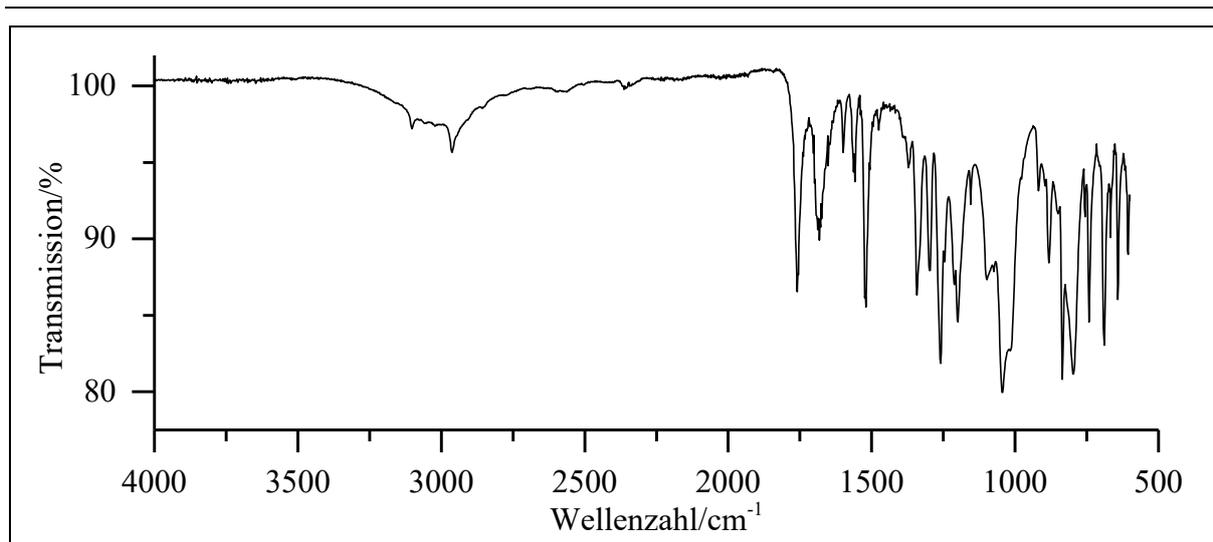


Abb. 260: ATR-IR von $\alpha 5\text{INB}$.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3102$ (=C-H Valenz), 2963 (-C-H Valenz), 2565 (-O-H Valenz), 1759 (-C=O Valenz), 1674 (Ringschwingung), 1520 und 1324 (-NO₂ Valenz), 1342, 1260 und 1200 (-C-O- Valenz), 1045 (-C-O- Valenz), 835, 797, 742, 688 und 642 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 120 °C)

m/z (%): 319 (42) [M-NO₂]⁺, 278 (18), 277 (10), 275 (27) [M-COOH-NO₂+1]⁺, 261 (14) [M-OAc-COOH]⁺ & [M-NO₂-OAc+1]⁺, 260 (25) [M-NO₂-OAc]⁺, 259 (78), 233 (34), 231 (10), 230 (18), 218 (12), 217 (100), 205 (19), 203 (14), 106 (36), 103 (12), 92 (11), 91 (9), 90 (46), 78 (38), 77 (18), 76 (49), 75 (37), 74 (23), 63 (21), 62 (14), 51 (12), 50 (18).

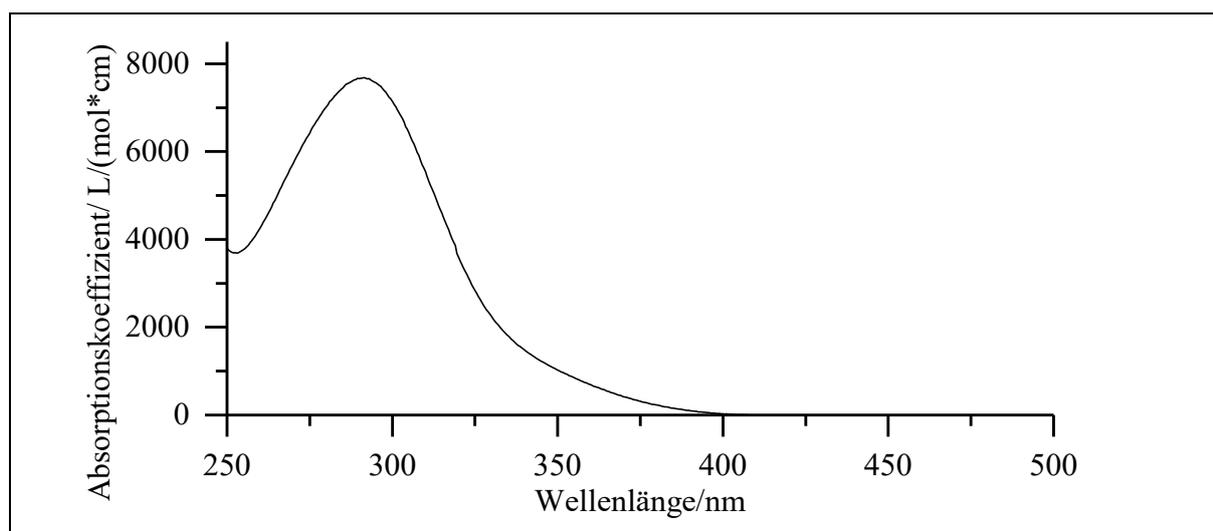
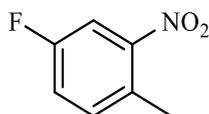


Abb. 261: UV/Vis-Spektrum von $\alpha 5\text{INB}$ in Acetonitril ($c = 0.15$ mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[l/(\text{mol}^*\text{cm})]$) = 291 (7680) nm.

Versuch 43:**Darstellung von 4-Fluor-2-nitrotoluol (26)**

3.00 g 4-Fluortoluol (**25**) (27.24 mmol) werden langsam unter Rühren einer Lösung aus 18 ml konz. Salpetersäure und 30 ml konz. Schwefelsäure zugetropft. Die Lösung wird über Nacht bei RT weitergerührt. Im Anschluss wird die Lösung auf ca. 200 ml Eiswasser gegossen. Die wässrige Lösung wird mit dreimal 20 ml DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit 20 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das gewünschte Produkt konnte säulenchromatographisch unter Verwendung des Lösemittelgemisches n-Hexan/DCM (9:1; $R_f = 0.22$) in Form einer leicht gelben Flüssigkeit isoliert werden.

Ausbeute: 1.06 g (6.83 mmol); 25 %

$M(C_7H_6FNO_2) = 155.13$ g/mol

Brechungsindex (25 °C): 1.524

Lit.^[81]: -9 °C (Smp.)

Lit.^[82]: 1.5216

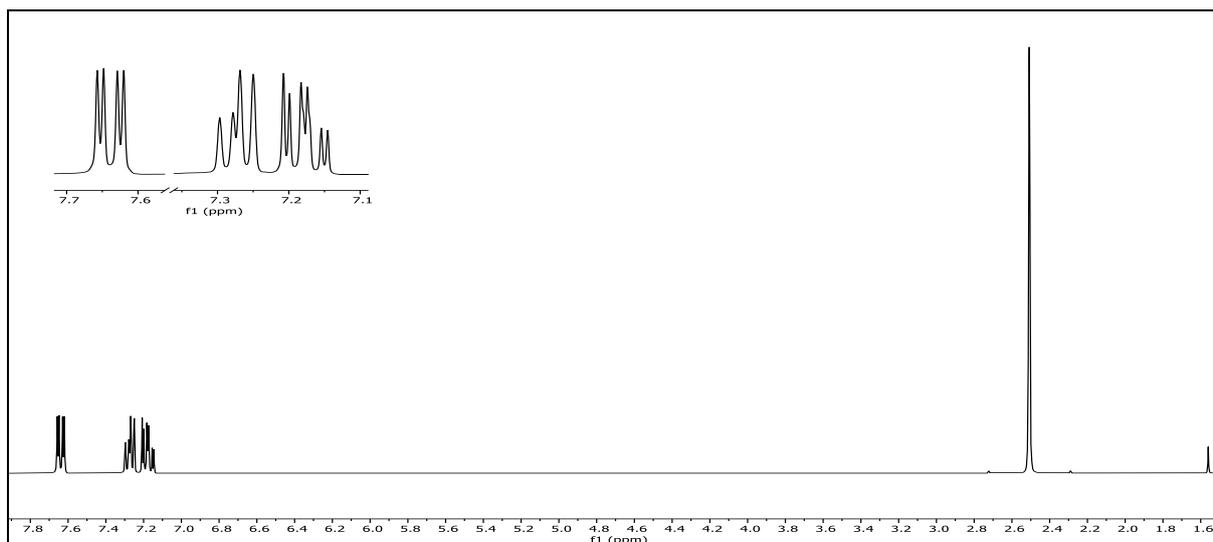


Abb. 262: 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) von 4-Fluor-2-nitrotoluol (**26**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.64$ (dd, 1H, $^3J_{\text{FH}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 3-H), 7.28 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{FH}} = 5.6$ Hz, 6-H), 7.18 (ddd, 1H, $^3J_{\text{FH}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 5-H), 2.51 (s, 3H, 7-H) ppm.

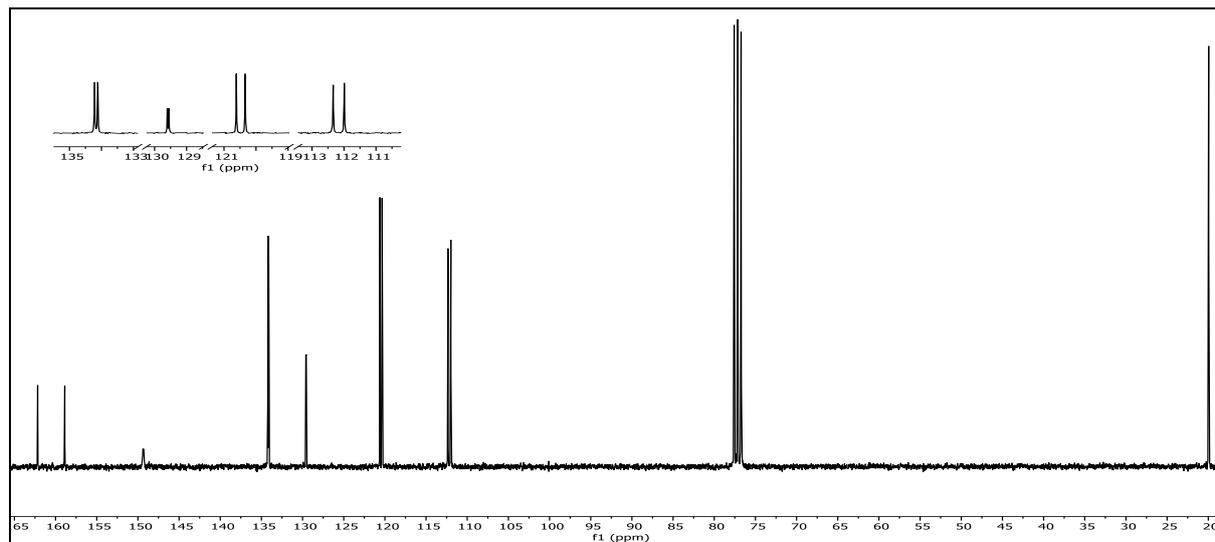
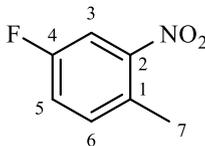


Abb. 263: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 4-Fluor-2-nitrotoluol (**26**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.53$ (d, $^1J_{\text{CF}} = 248.7$ Hz, 4-C), 149.34 (d, $^4J_{\text{CF}} = 8.4$ Hz, 2-C), 134.17 (d, $^4J_{\text{CF}} = 7.5$ Hz, 6-C), 129.58 (d, $^5J_{\text{CF}} = 3.8$ Hz, 1-C), 120.48 (d, $^2J_{\text{CF}} = 20.9$ Hz, 5-C), 112.17 (d, $^2J_{\text{CF}} = 26.3$ Hz, 3-C), 19.95 (7-C) ppm.

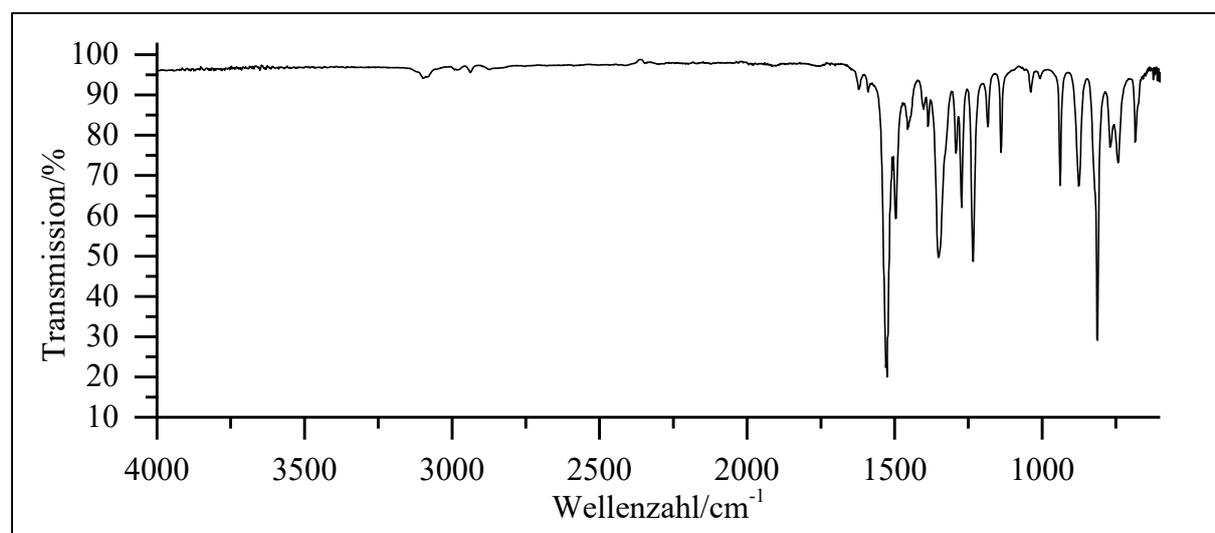


Abb. 264: ATR-IR-Spektrum von 4-Fluor-2-nitrotoluol (**26**).

6. Experimentalteil

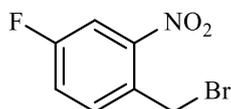
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3098 (=C-H Valenz), 2938 (-C-H Valenz), 2874 (-CH₃ Valenz), 1526 und 1352 (-NO₂ Valenz), 1497 (Ringschwingung), 1273 und 1234 (-C-F Valenz), 939, 875 und 812 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 155 (17) [M]⁺, 139 (8), 138 (100), 110 (35) [M-NO₂+1]⁺, 109 (23) [M-NO₂]⁺, 108 (14), 107 (31), 90 (11) [M-F-NO₂]⁺, 89 (8), 83 (66), 81 (8), 77 (8), 63 (12), 57 (14).

Versuch 44:

Darstellung von 4-Fluor-2-nitrobenzylbromid (27)



4.00 g 4-Fluor-2-nitrotoluol (25.78 mmol) (**26**; V43) werden in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Es werden 1.2 eq. NBS (30.6 ml, 5.5g) und 0.12 eq AIBN (3.09 mmol, 509 mg) zugegeben. Im Anschluss wird die Reaktionslösung für 48 h zum RF erhitzt. Anschließend wird die Lösung filtriert und mit dem Filtrat weitergearbeitet. Im Anschluss wird das Filtrat mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert und mit der bestehenden organischen Phase vereinigt. Nach Trocknung der organischen Phase mittels Natriumsulfat wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (n-Hexan/EE 15:1, R_f = 0.27) des Rohprodukts konnte das gewünschte Produkt als weißgelber Feststoff erhalten werden, welcher nach kurzer Zeit wieder flüssig wird.

Ausbeute: 3.63 g (15.52 mmol); 60 %

M (C₇H₅BrFNO₂) = 234.02 g/mol

Brechungsindex:

1.573

Lit.^[83]: 81 - 82 °C

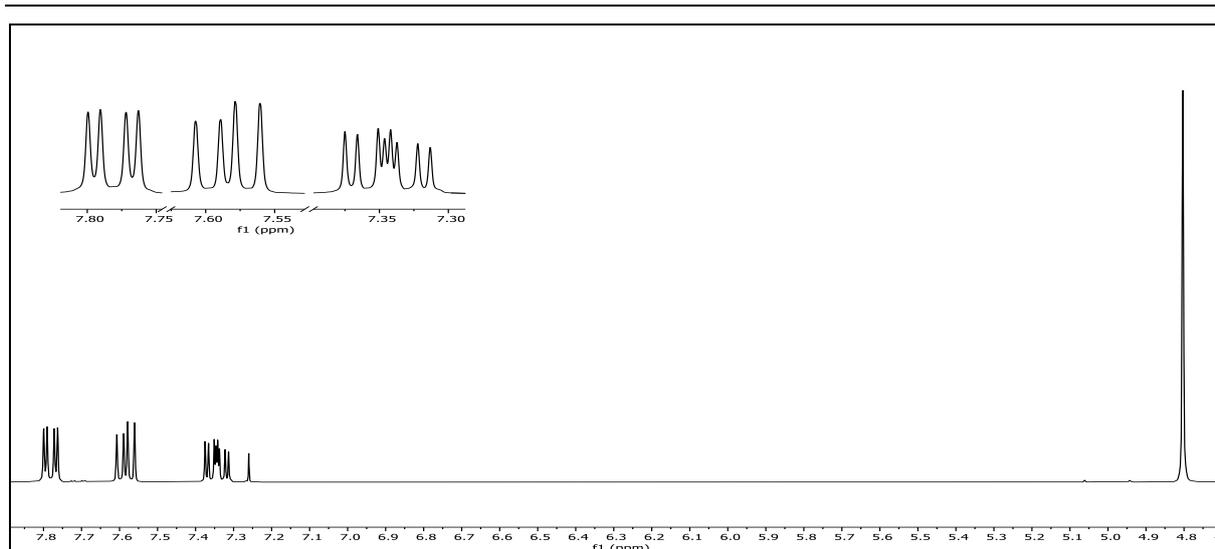


Abb. 265: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 4-Fluor-2-nitrobenzylbromid (27).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.78 (dd, 1H, $^3J_{\text{FH}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 3-H), 7.58 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 5.4$ Hz, 6-H), 7.34 (ddd, 1H, $^3J_{\text{FH}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 5-H), 4.80 (s, 2H, 7-H) ppm.

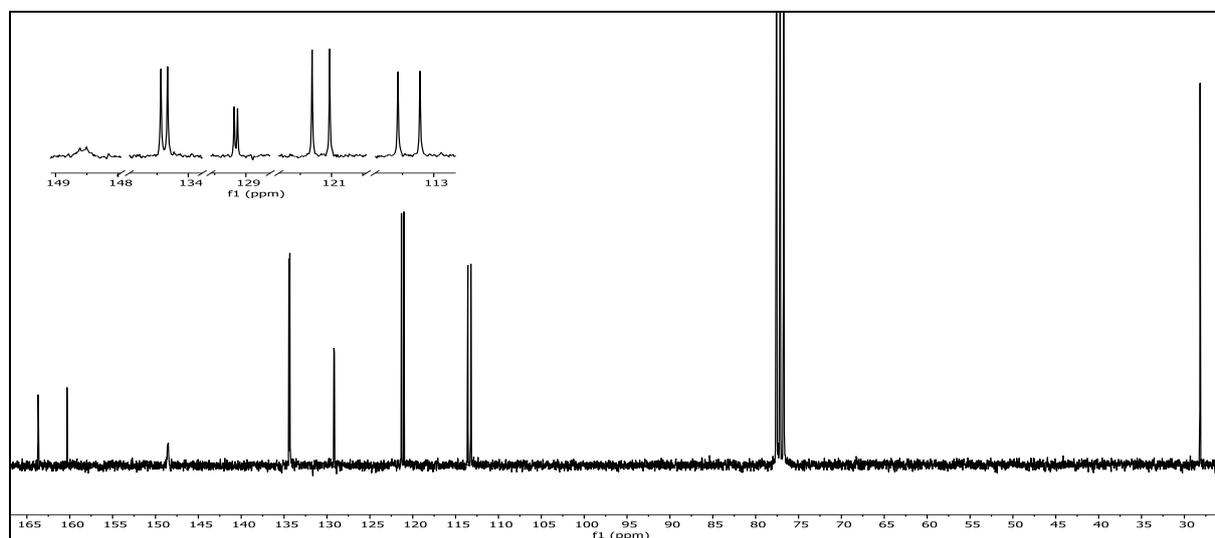
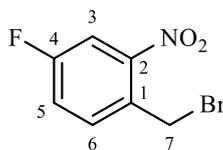


Abb. 266: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 4-Fluor-2-nitrobenzylbromid (27).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.00$ (d, $^1J_{\text{CF}} = 253.6$ Hz, 4-C), 148.55 (d, $^4J_{\text{CF}} = 7.7$ Hz, 2-C), 134.39 (d, $^4J_{\text{CF}} = 8.1$ Hz, 6-C), 129.16 (d, $^5J_{\text{CF}} = 4.1$ Hz, 1-C), 121.17 (d, $^2J_{\text{CF}} = 21.2$ Hz, 5-C), 113.40 (d, $^2J_{\text{CF}} = 26.8$ Hz, 3-C), 28.17 (7-C) ppm.

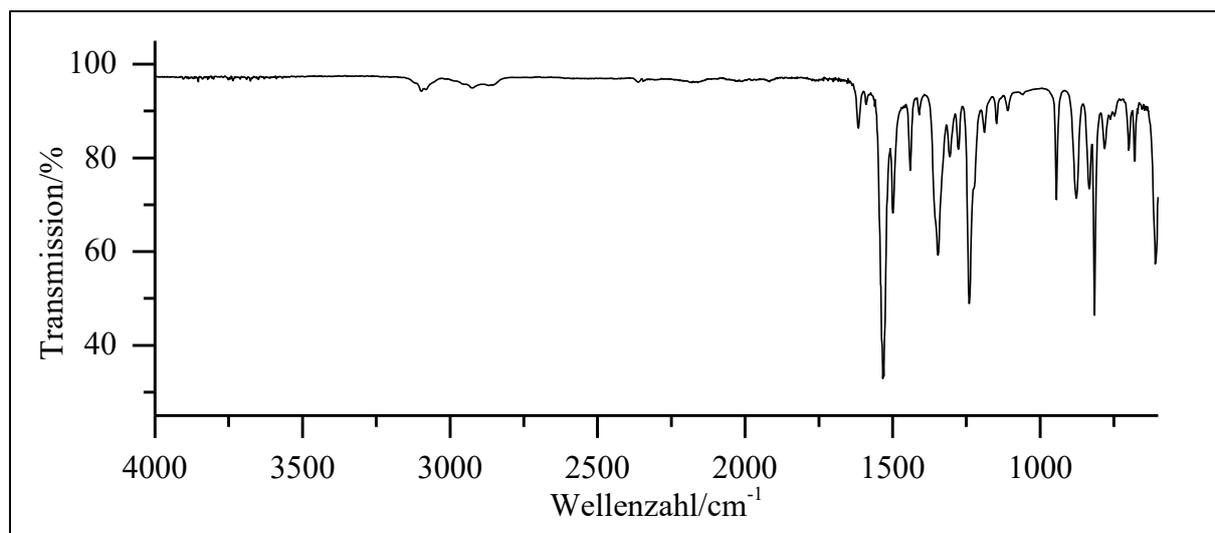


Abb. 267: ATR-IR-Spektrum von 4-Fluor-2-nitrobenzylbromid (**27**).

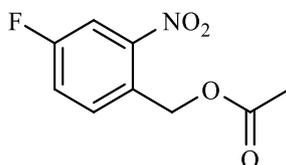
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3098 (=C-H Valenz), 2924 (-C-H Valenz), 1530 und 1346 (-NO₂ Valenz), 1499 (Ringschwingung), 1240 (-C-F Valenz), 945, 877, 833, 815, 610 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 155 (9) [M-Br+1]⁺, 154 (100) [M-Br]⁺, 123 (17), 110 (37) [M-Br-NO₂+2]⁺, 108 (29) [M-Br-NO₂]⁺, 107 (70), 97 (8), 96 (80), 95 (17), 83 (23), 82 (8), 81 (16), 75 (8), 63 (11), 62 (8), 57 (14), 51 (8), 50 (8)

Versuch 45:

Darstellung von (4-Fluor-2-nitrobenzyl)-acetat (4FNB)



2.50 g 4-Fluor-2-nitrobenzylbromid (10.68 mmol) (**27**; V44) werden in 70 ml Benzol vorgelegt. Es erfolgt die Zugabe von 7.8 eq. Eisessig (83.3 mmol, 4.99 g) und 2.3 eq. Diazabicycloundecen (DBU) (24.6 mmol, 3.74 g). Anschließend wird die Reaktionslösung für 8 h zum RF erhitzt. Nachdem die Lösung auf RT abgekühlt wurde, wird zunächst das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit Chloroform aufgenommen und im Anschluss

dreimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Das Produkt wird in Form einer eines gelbbraunen Öls erhalten.

Ausbeute: 1.20 g (5.63 mmol); 53 %
M (C₉H₈FNO₄) = 213.16 g/mol
Brechungsindex: 1.522

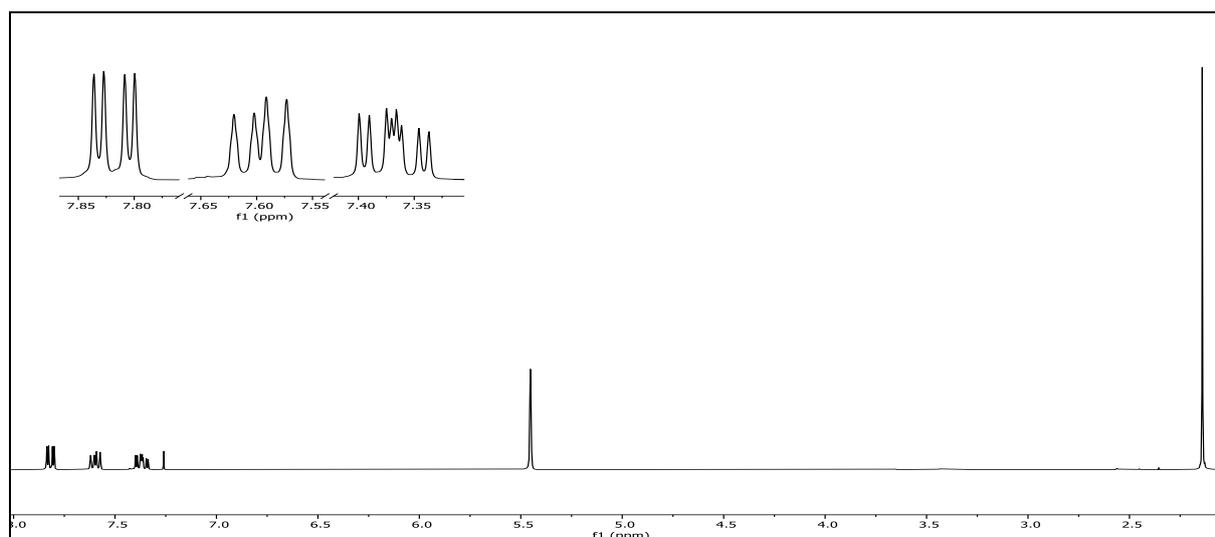
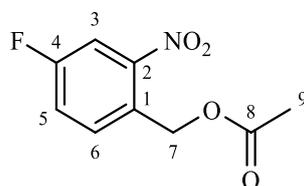


Abb. 268: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 4FNB.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.82 (dd, 1H, ³J_{FH} = 8.3 Hz, ⁴J_{HH} = 2.6 Hz, 3-H), 7.60 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{FH} = 5.4 Hz, 6-H), 7.37 (ddd, 1H, ³J_{FH} = 8.8 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, 5-H), 5.46 (s, 2H, 7-H), 2.14 (s, 3H, 9-H) ppm.



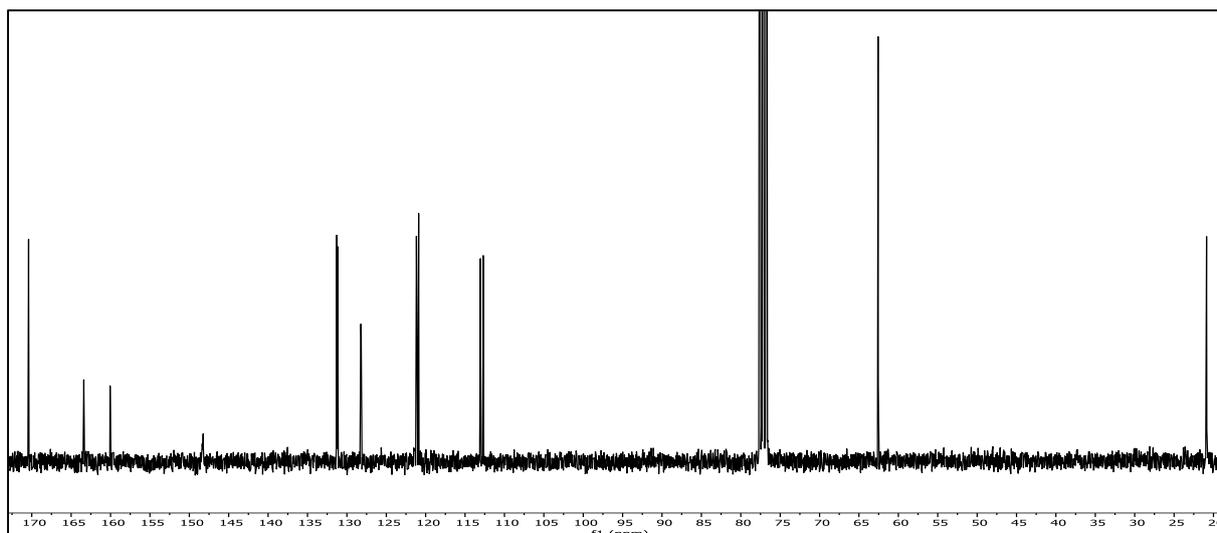


Abb. 269: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von **4FNB**.

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.40$ (8-C) 161.73 (d, 1H, , $^1J_{\text{CF}} = 253.6$ Hz, 4-C), 148.30 (d, $^4J_{\text{CF}} = 8.27$ Hz, 2-C), 131.24 (d, $^4J_{\text{CF}} = 8.0$ Hz, 6-C), 128.21 (d, , $^5J_{\text{CF}} = 4.1$ Hz, 1-C), 121.03 (d, $^2J_{\text{CF}} = 21.2$ Hz, 5-C), 112,87 (d, , $^2J_{\text{CF}} = 26.8$ Hz, 3-C), 62.57 (7-C), 20.88 (9-C) ppm.

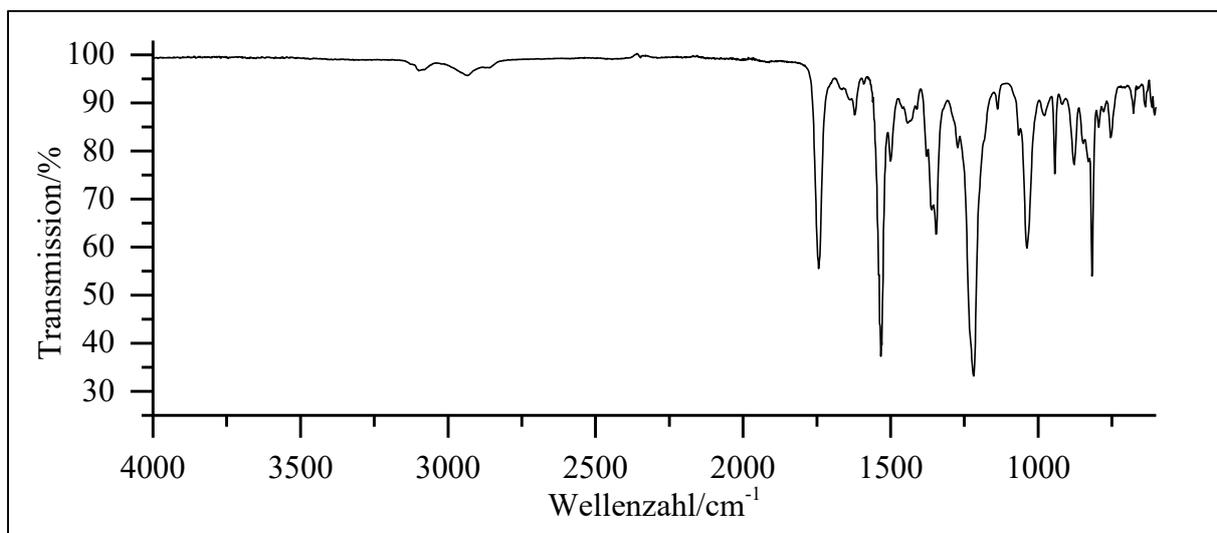


Abb. 270: ATR-IR-Spektrum von **4FNB**.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3100$ (=C-H Valenz), 2934 (-C-H Valenz), 1744 (-C=O Valenz), 1530 und 1346 (-NO₂ Valenz), 1219 und 1038 (-C-O-C- Valenz), 943, 878 und 818 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 167 (12) $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$, 154 (17) $[\text{M}-\text{OAc}]^+$, 153 (63), 138 (11), 125 (43), 123 (18), 122 (12), 110 (10), 109 (49) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OAc}+1]^+$, 108 (10) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OAc}]^+$, 107 (33), 98 (8), 97 (100),

96 (45), 95 (37), 94 (19), 83 (12), 82 (21), 81 (11), 77 (9), 77 (9), 75 (25), 70 (19), 57 (13), 50 (8).

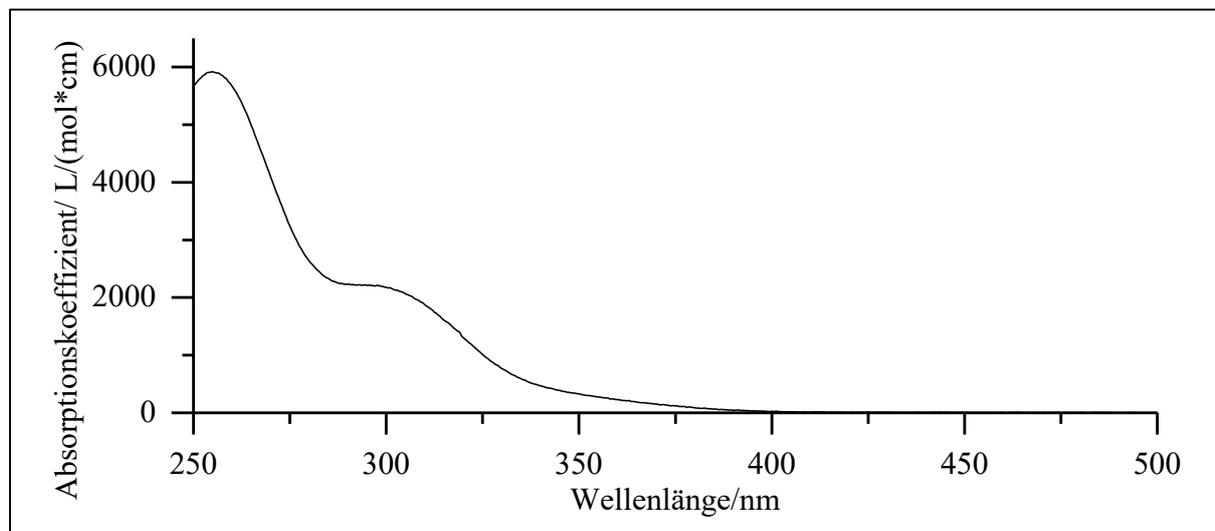
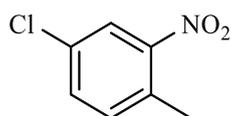


Abb. 271: UV/Vis-Spektrum von **4FNB** in Acetonitril ($c = 0.15 \text{ mmol/l}$).

UV/Vis (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}/[l/(\text{mol} \cdot \text{cm})]) = 255 (5920) \text{ nm}$.

Versuch 46:

Darstellung von 4-Chlor-2-nitrotoluol (29)



6.0 ml 65%ige Salpetersäure und 37 ml konz. Schwefelsäure werden vorgelegt. Die Lösung wird auf $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 10.0 g 4-Chlortoluol (**28**) (79.0 mmol) langsam zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionslösung bei RT für 2 h weitergerührt. Die Lösung wird im Anschluss mit Eiswasser versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Chloroform extrahiert. Die gesammelte org. Phase wird mittels Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es folgt eine säulenchromatographische Aufarbeitung (n-Hexan/DCM 9:1; $R_f = 0.31$) und das gewünschte Produkt wird als weißer bis leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.7. g (15.8 mmol); 20 %

$M(\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}_2) = 170.58 \text{ g/mol}$

6. Experimentalteil

Schmelzpunkt:

39 °C

Lit.^[84]: 37-38 °C

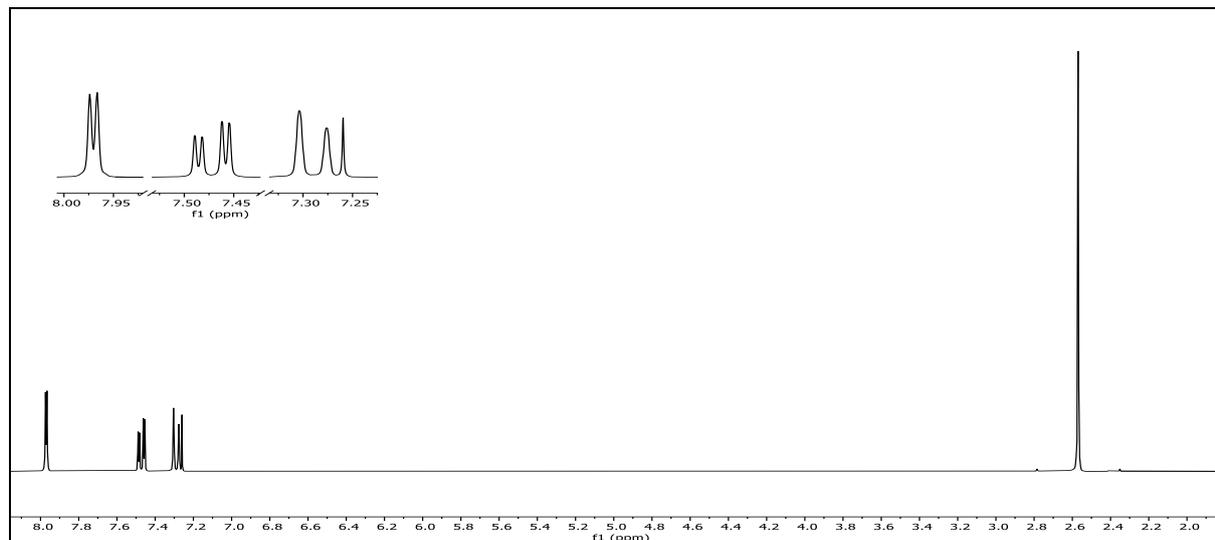


Abb. 272: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 4-Chlor-2-nitrotoluol (**29**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.97$ (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 3-H), 7.47 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 5-H), 7.29 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 6-H), 3.14 (s, 3H, 7-H) ppm.

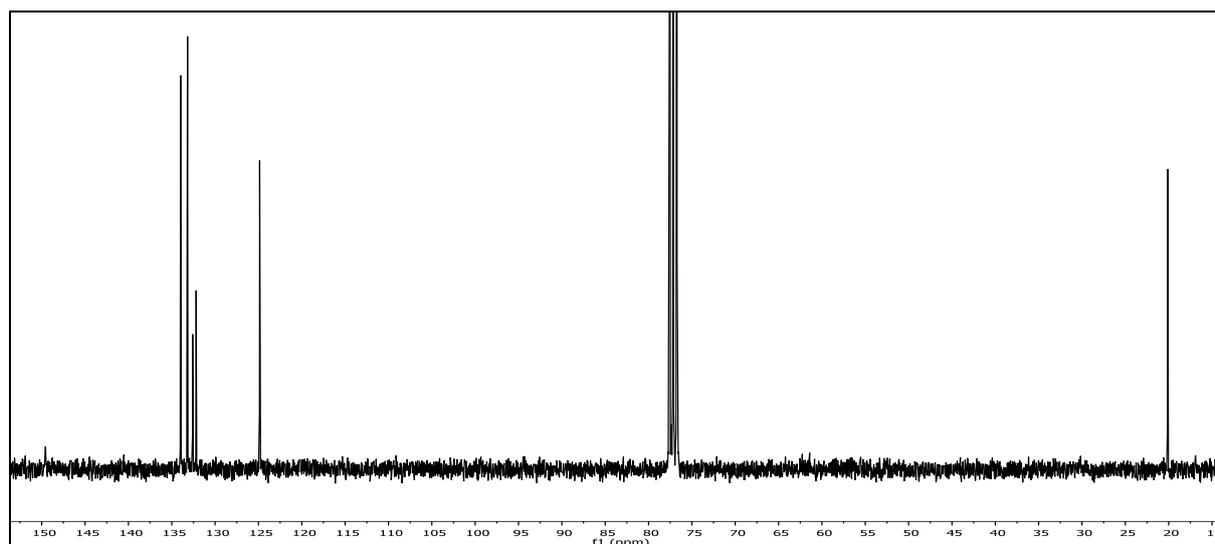
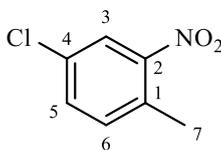


Abb. 273: $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 4-Chlor-2-nitrotoluol (**29**).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.57$ (2-C), 133.98 (6-C), 133.18 (5-C), 132.59 (4-C), 132.19 (1-C), 124.86 (3-C), 20.12 (7-C) ppm.

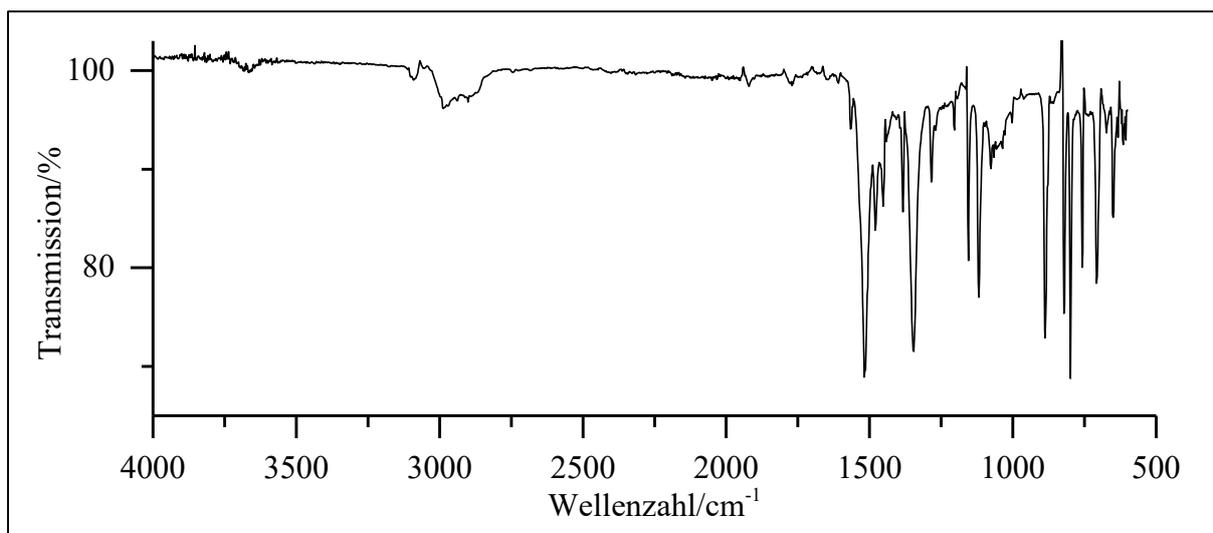


Abb. 274: ATR-IR-Spektrum von 4-Chlor-2-nitrotoluol (**29**).

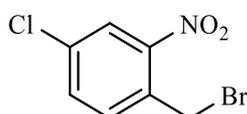
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3090 (=C-H Valenz), 2986 (-C-H Valenz), 2872 (-CH₃ Valenz), 1518 und 1346 (-NO₂ Valenz), 887, 822, 794 und 758 (=C-H Deform.), 708 (-C-Cl Valenz) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 173 (10) [M+2]⁺, 171 (30) [M]⁺, 156 (34), 154 (96), 128 (19) [M-NO₂+3]⁺, 127 (18) [M-NO₂+2]⁺, 126 (62) [M-NO₂+1]⁺, 125 (20) [M-NO₂]⁺, 101 (14), 99 (44), 91 (8) [M-Cl-NO₂+1]⁺, 90 (60) [M-Cl-NO₂]⁺, 89 (100), 77 (26), 75 (12), 73 (12), 63 (46), 62 (14), 51 (12), 50 (10).

Versuch 47:

Darstellung von 4-Chlor-2-nitrobenzylbromid (30**)**



5.00 g 4-Chlor-2-nitrotoluol (29.31 mmol) (**29**; V46) werden in 80 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Es werden 1.2 eq. NBS (35.2 mmol, 12.5 g) und 0.12 eq AIBN (3.52 mmol, 589 mg) zugegeben. Im Anschluss wird die Reaktionslösung für 48 h zum RF erhitzt. Anschließend wird die Lösung filtriert und mit dem Filtrat weitergearbeitet. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert und mit der bestehenden organischen Phase vereinigt. Im Anschluss wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach

6. Experimentalteil

säulenchromatischer Aufreinigung (n-Hexan/EE 15:1, $R_f = 0.375$) konnte das Produkt als gelbes Öl erhalten werden.

Ausbeute: 3.53 g (14.2 mmol); 48 %

$M(C_7H_5BrClNO_2) = 249.47 \text{ g/mol}$

Brechungsindex: 1.603

Lit.^[85]: 40-42 °C

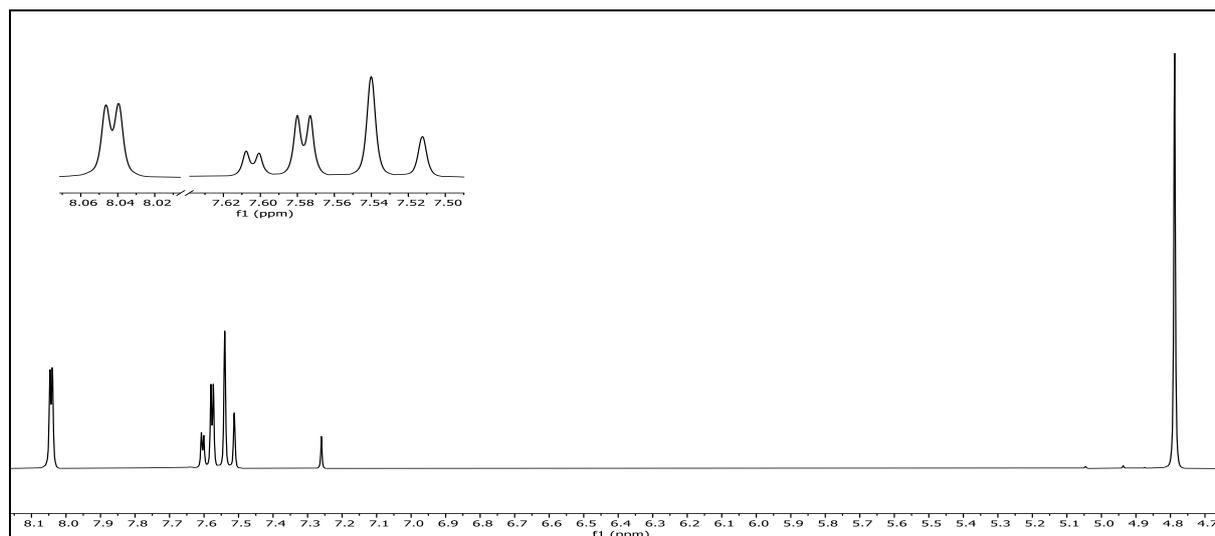
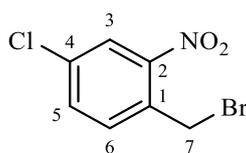


Abb. 275: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 4-Chlor-2-nitrobenzylbromid (**30**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.04$ (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 3-H), 7.59 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 5-H), 7.53 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$, 6-H), 4.79 (s, 2H, 7a- & 7b-H) ppm.



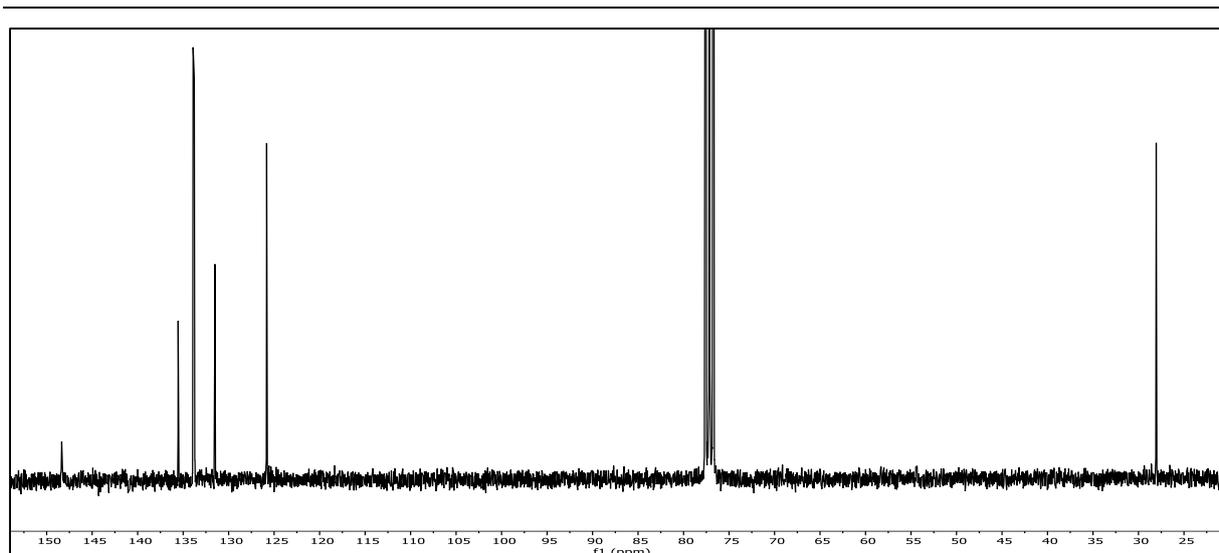


Abb. 276: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 4-Chlor-2-nitrobenzylbromid (**30**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.35$ (2-C), 135.55 (4-C), 133.91 (6-C), 133.77 (1-C), 131.51 (4-C), 125.82 (3-C), 28.05 (7-C) ppm.

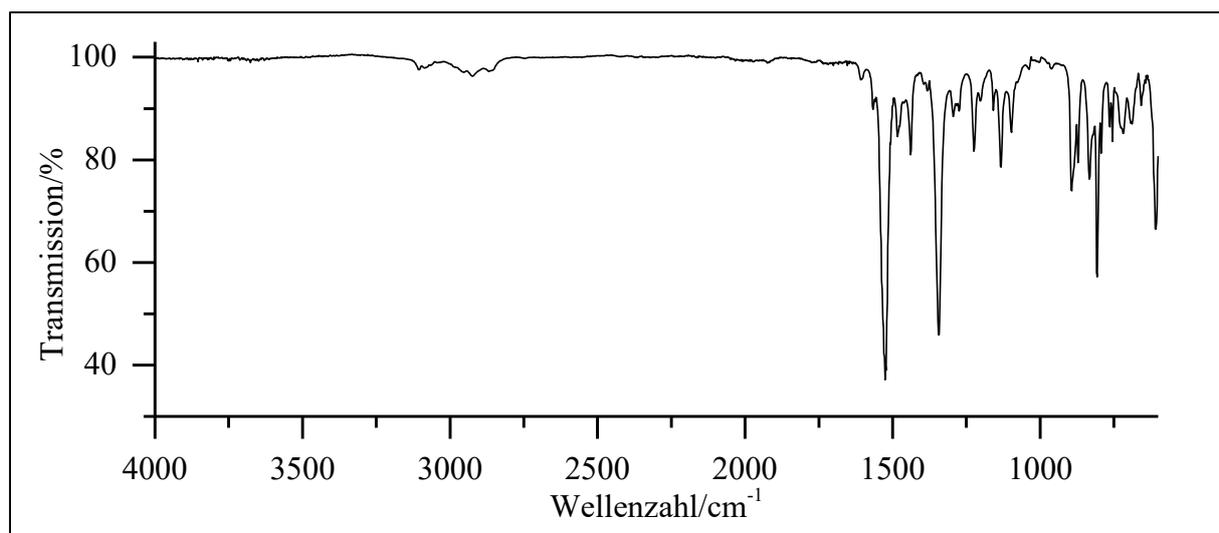
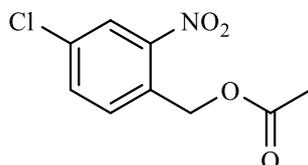


Abb. 277: ATR-IR-Spektrum von 4-Chlor-2-nitrobenzylbromid (**30**).

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3105$ (=C-H Valenz), 2924 (-C-H Valenz), 1522 und 1334 (-NO₂ Valenz), 893 , 833 , 806 , 608 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 251 (4) $[\text{M}+1]^+$, 172 (31) $[\text{M}-\text{Br}+2]^+$, 171 (8) $[\text{M}-\text{Br}+1]^+$, 170 (100) $[\text{M}-\text{Br}]^+$ & $[\text{M}-\text{Cl}-\text{NO}_2+2]^+$, 142 (13), 140 (10), 139 (19), 128 (10), 126 (39) $[\text{M}-\text{Br}-\text{NO}_2+2]^+$, 125 (9) $[\text{M}-\text{Br}-\text{NO}_2+1]^+$, 124 (17) $[\text{M}-\text{Br}-\text{NO}_2]^+$, 123 (19), 114 (34), 113 (12), 112 (99), 111 (19), 106 (9), 99 (25), 97 (9), 91 (10), 90 (41), 89 (78), 87 (11), 86 (9), 85 (10), 78 (8), 77 (27), 76 (12), 75 (16), 63 (43), 62 (21), 57 (8), 51 (16), 50 (11).

Versuch 48:**Darstellung von (4-Chlor-2-nitrobenzyl)-acetat (4CINB)**

2.32 g 4-Chlor-2-nitrobenzylbromid (9.30 mmol) (**30**; V47) werden in 70 ml Benzol vorgelegt. Es erfolgt die Zugabe von 7.8 eq. Eisessig (72.5 mmol, 4.36 g) und 2.3 eq. DBU (21.4 mmol, 3.26 g). Anschließend wird die Reaktionslösung für 8 h zum RF erhitzt. Nachdem die Lösung auf RT abgekühlt wurde, wird zunächst das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit Chloroform aufgenommen und im Anschluss dreimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die org. Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Das Produkt wird in Form eines orange-braunen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 1.46 g (6.36 mmol); 68 %

M (C₉H₈ClNO₄) = 229.62 g/mol

Schmelzpunkt: 40 °C

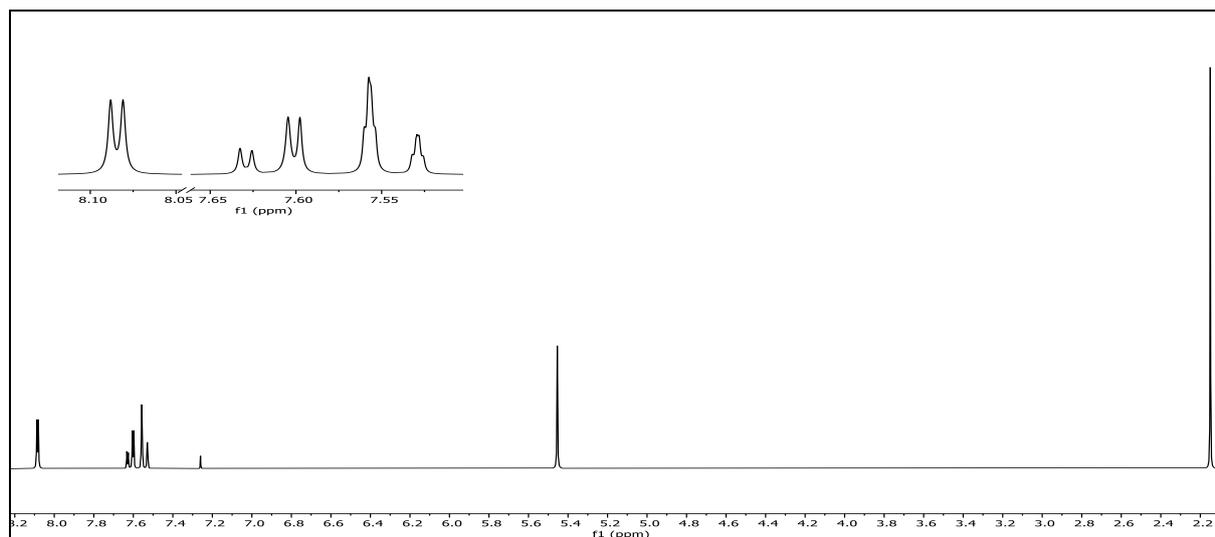


Abb. 278: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von **4CINB**.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.08 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 3-H), 7.62 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 5-H), 7.54 (dq, 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 6-H), 5.45 (s, 2H, 7-H), 2.15 (s, 1H, 9-H) ppm.

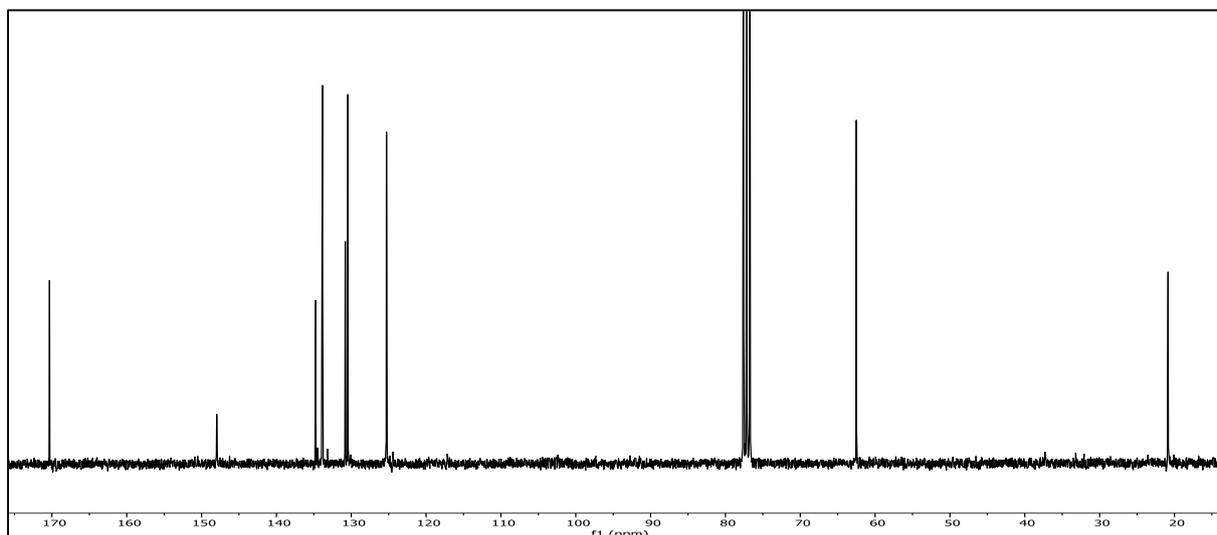
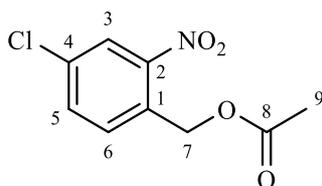


Abb. 279: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 4CINB.

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.32$ (8-C), 147.97 (2-C), 134.75 (4-C), 133.85 (6-C), 130.80 (1-C), 130.45 (5-C), 125.29 (3-C), 62.50 (7-C), 20.85 (9-C) ppm.

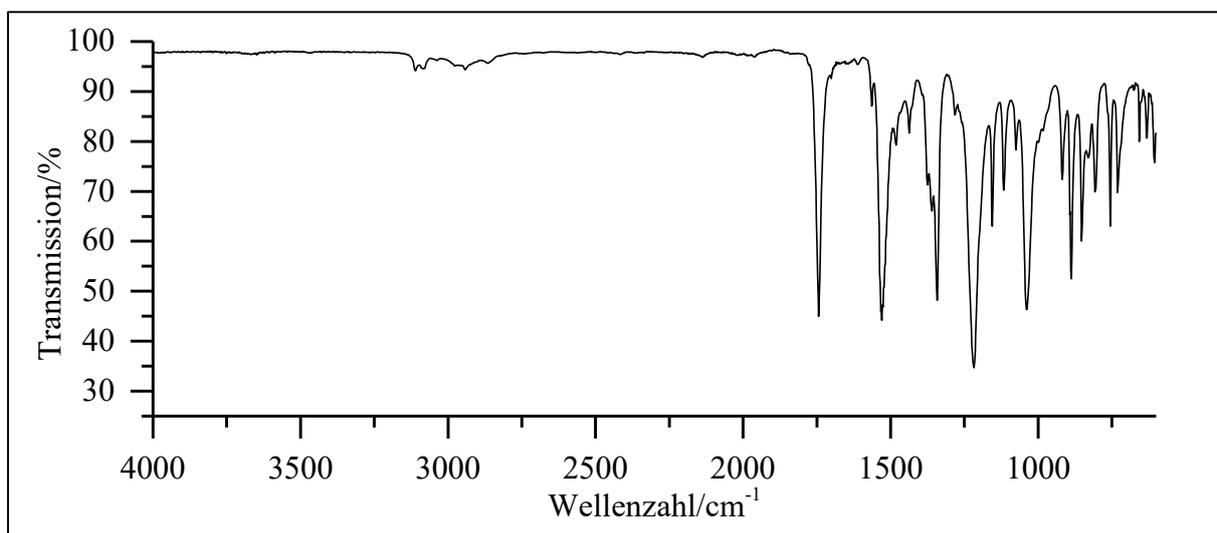


Abb. 280: ATR-IR-Spektrum von 4CINB.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3111$ und 3084 (=C-H Valenz), 2941 (-C-H Valenz), 1744 (-C=O Valenz), 1530 und 1342 (-NO₂ Valenz), 1217 und 1039 (-C-O-C- Valenz), 887 , 852 , 808 und 756 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 40 °C)

m/z (%): 171 (22) [M-OAc+2]⁺, 170 (12) [M-OAc]⁺, 169 (66), 143 (10), 141 (39), 139 (13), 138 (8), 127 (18) [M-NO₂-OAc+3]⁺, 126 (9) [M-NO₂-OAc+2]⁺, 125 (58) [M-NO₂-OAc+1]⁺, 115 (29), 114 (14), 113 (100), 112 (34), 111 (32), 110 (12), 98 (18), 90 (34), 89 (32), 78 (53), 77 (33), 76 (13), 75 (48), 74 (14), 63 (28), 62 (11), 51 (16), 50 (13).

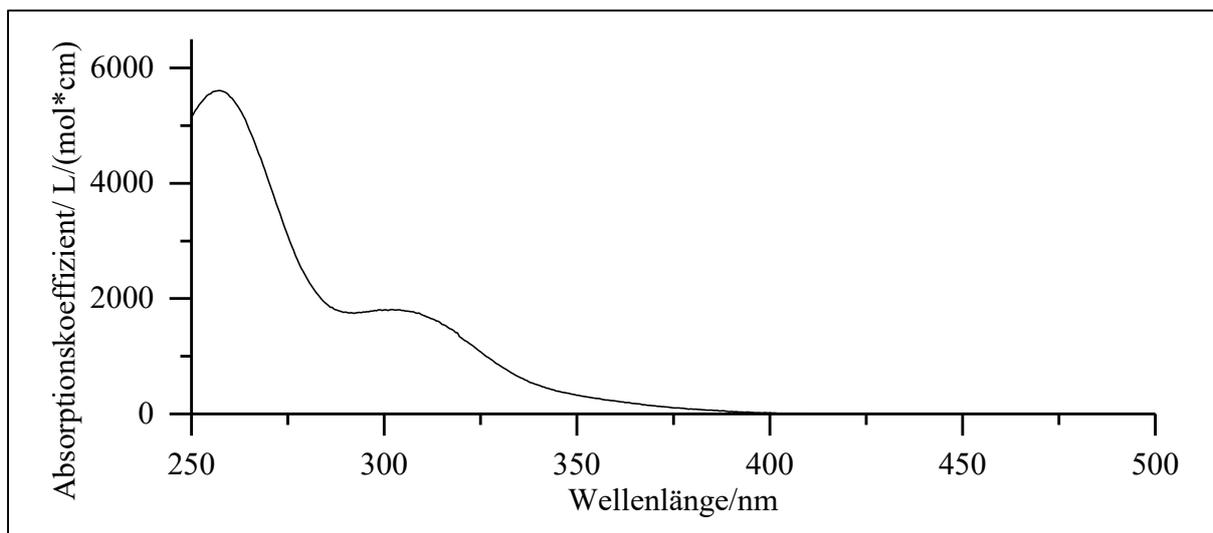
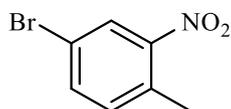


Abb. 281: UV/Vis-Spektrum von **4CINB** in Acetonitril (c = 0.15 mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 257 (5610), 302 (1810) nm.

Versuch 49:

Darstellung von 4-Brom-2-nitrotoluol (32)



30 ml konz. Salpetersäure werden vorgelegt und mittels Ethanol/Trockeneis-Bad auf -15 °C abgekühlt. Über einen Zeitraum von ca. 90 min werden 10.0 g 4-Bromtoluol (**31**) (58.5 mmol) langsam unter Rühren zugegeben. Die Innentemperatur sollte -10 °C nicht überschreiten. Die Lösung wird nach beendeter Zugabe noch für 45 min bei -15 °C weitergerührt. Der Ansatz wird im Anschluss auf ca. 200 ml Eiswasser gegossen. Die wässrige Lösung wird dreimal mit 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit 30 ml Natriumhydrogencarbonat-Lsg und einmal mit 30 ml Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Wasserreste

werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird in Form eines orangen Öls erhalten und säulenchromatographisch aufgereinigt (n-Hexan/DCM 9:1, $R_f = 0.39$), sodass das Produkt als weißer bis leicht gelblicher Feststoff gewonnen wird.

Ausbeute: 2.04 g (9.42 mmol); 16 % Lit.^[86]: 15 %
M ($C_7H_6BrNO_2$) = 216.03 g/mol
Schmelzpunkt: 47 °C Lit.^[87]: 46 °C

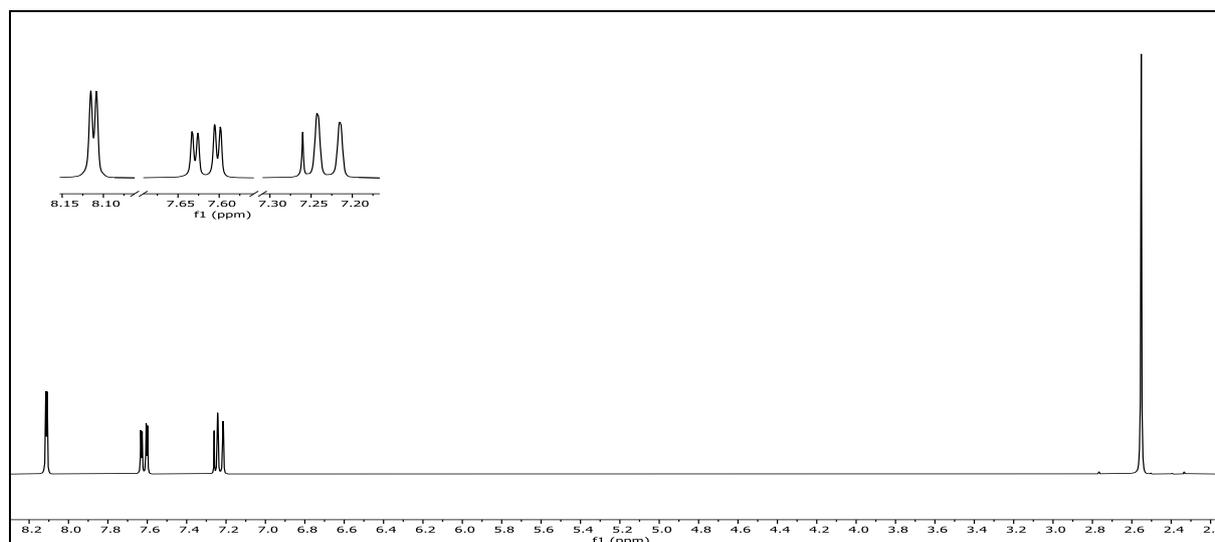
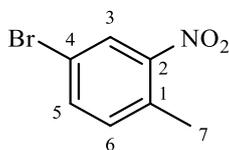


Abb. 282: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 4-Brom-2-nitrotoluol (**32**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.11$ (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 3-H), 7.62 47 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 5-H), 7.23 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 6-H), 2.55 (s, 3H, 7-H) ppm.



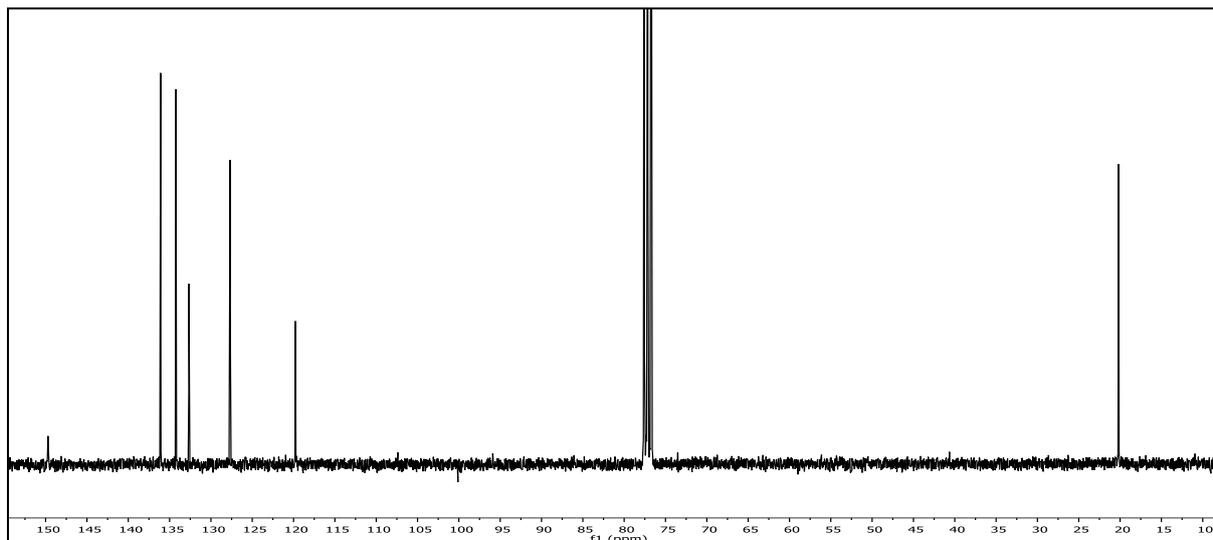


Abb. 283: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 4-Brom-2-nitrotoluol (**32**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.71$ (2-C), 136.09 (6-C), 134.23 (5-C), 132.66 (1-C), 127.68 (3-C), 119.78 (4-C), 20.19 (7-C) ppm.

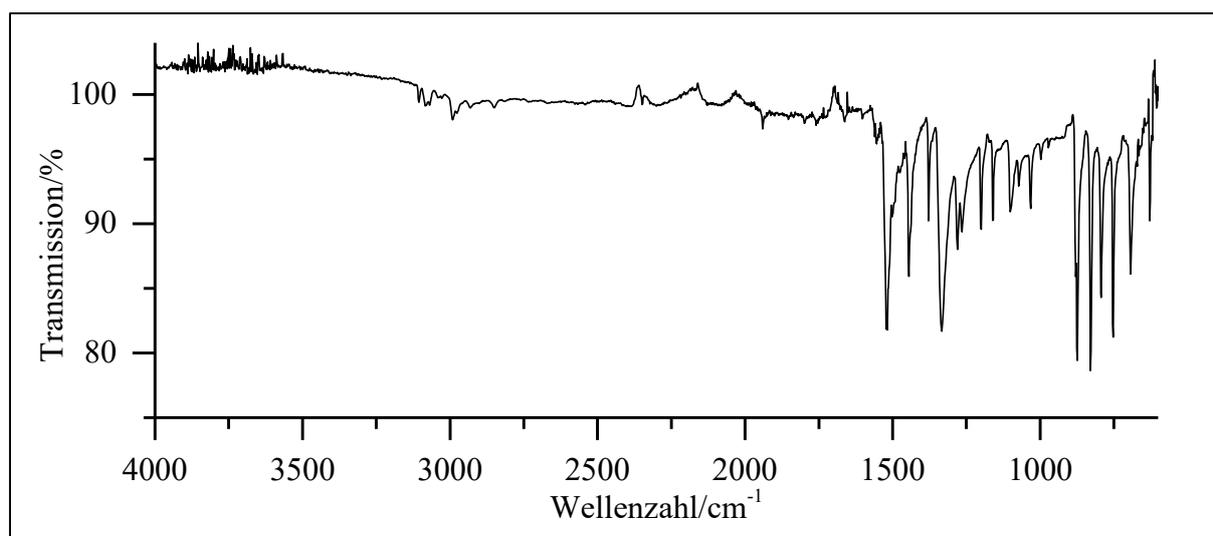
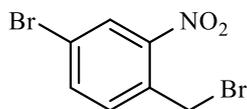


Abb. 284: ATR-IR-Spektrum von 4-Brom-2-nitrotoluol (**32**).

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3070$ (=C-H Valenz), 2992 (-C-H Valenz), 2851 (-CH₃ Valenz), 1518 und 1333 (-NO₂ Valenz), 1445 (Ringschwingung), 874, 829, 793, 752 und 664 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 217 (21) $[\text{M}]^+$, 215 (21), 200 (64), 198 (66), 172 (17) $[\text{M}-\text{NO}_2+3]^+$, 171 (11) $[\text{M}-\text{NO}_2+2]^+$, 170 (19) $[\text{M}-\text{NO}_2+1]^+$, 143 (8), 119 (49), 91 (37) $[\text{M}-\text{Br}-\text{NO}_2+1]^+$, 90 (100) $[\text{M}-\text{Br}-\text{NO}_2]^+$, 89 (93), 78 (20), 64 (10), 63 (44), 62 (14), 51 (12), 50 (9).

Versuch 50:**Darstellung von 4-Brom-2-nitrobenzylbromid (33)**

1.50 g 4-Brom-2-nitrotoluol (6.90 mmol) (**32**; V49) werden in 15 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Es werden 1.2 eq. NBS (8.28 mmol, 1.47 g) und 0.12 eq AIBN (0.828 mmol, 136 mg) zugegeben. Im Anschluss wird die Reaktionslösung für 16 h zum RF erhitzt. Anschließend wird die Lösung filtriert und mit dem Filtrat weitergearbeitet. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen und anschließend mit Chloroform extrahiert und mit der bestehenden organischen Phase vereinigt. Die organische Phase wird mittels Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatischer Aufreinigung (n-Hexan/EE 15:1, $R_f = 0.3$) konnte das Produkt als weiß-gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute:	0.589 g (2 mmol); 29 %	Lit. ^[37] : 40 %
	M (C ₇ H ₅ Br ₂ NO ₂) = 294.93 g/mol	
Schmelzpunkt:	75 °C	Lit. ^[88] : 79-81 °C

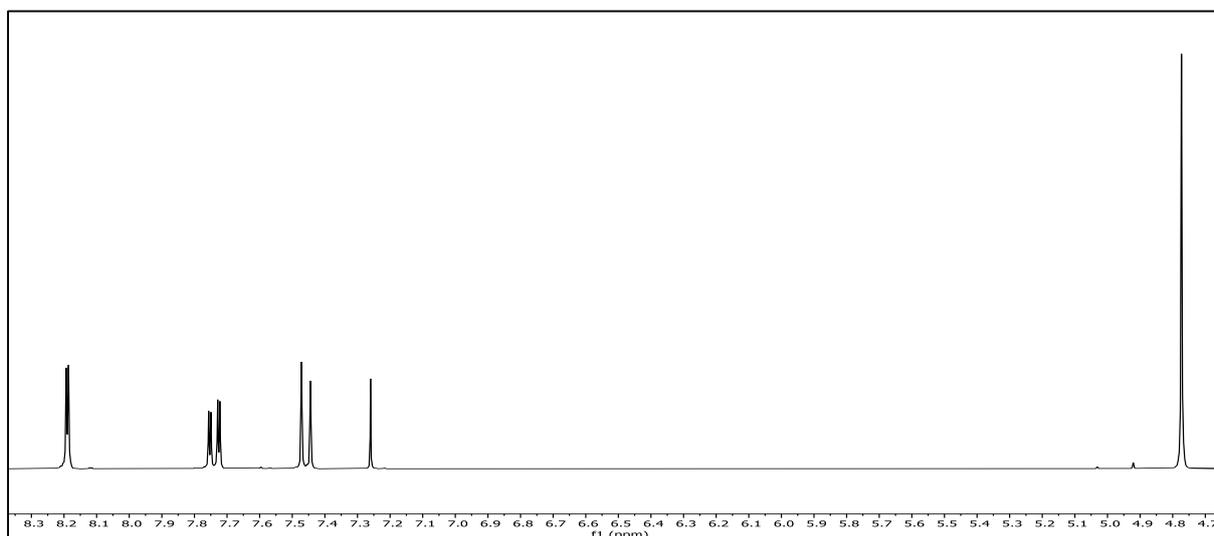


Abb. 285: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 4-Brom-2-nitrobenzylbromid (**33**).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.19$ (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 3-H), 7.74 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 5-H), 7.46 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 6-H), 4.77 (s, 2H, 7-H) ppm.

6. Experimentalteil

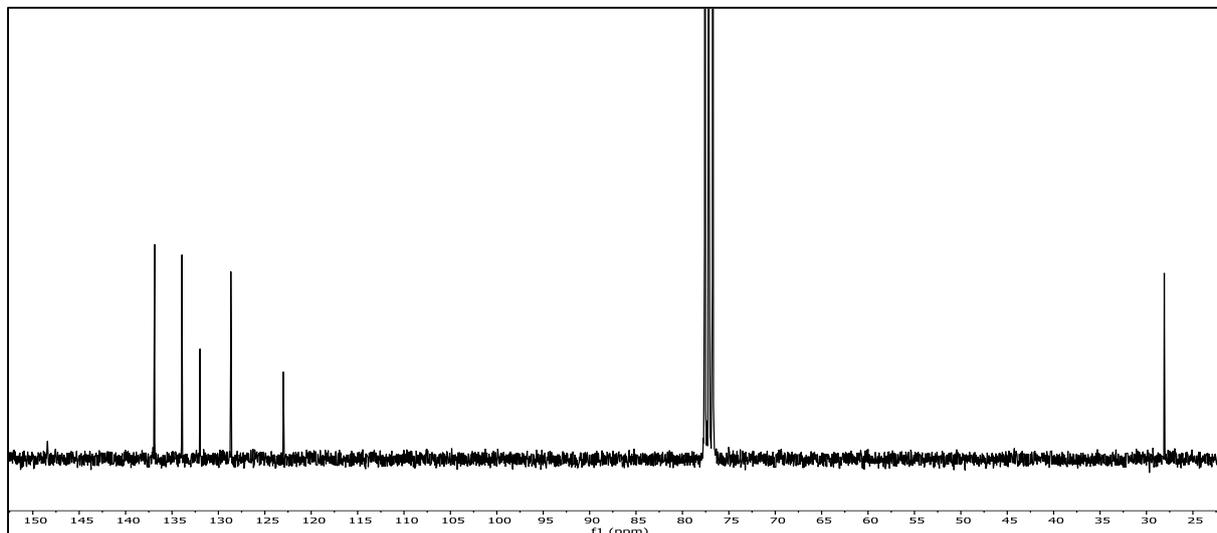
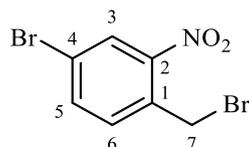


Abb. 286: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 4-Brom-2-nitrobenzylbromid (**33**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.40$ (2-C), 136.88 (6-C), 133.93 (5-C), 131.98 (1-C), 128.66 (3-C), 123.01 (4-C), 28.08 (7-C) ppm.

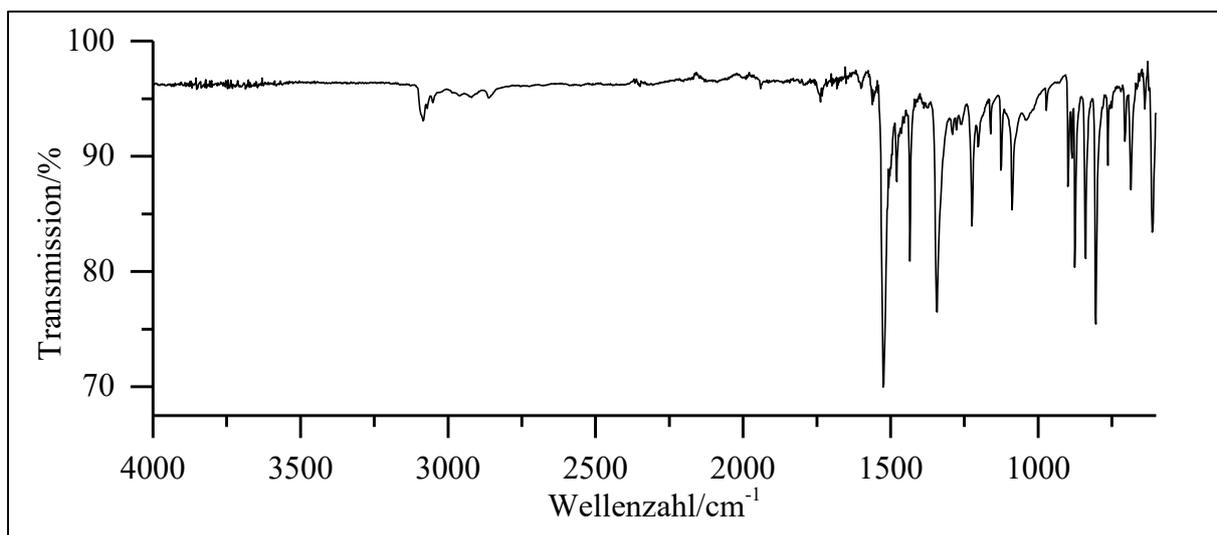


Abb. 287: ATR-IR-Spektrum von 4-Brom-2-nitrobenzylbromid (**33**).

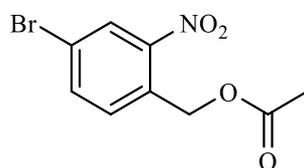
ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3071$ (=C-H Valenz), 2904 (-C-H Valenz), 1526 und 1342 (-NO₂ Valenz), 1435 (Ringschwingung), 1088 (-C-Br Valenz), 875 , 839 und 804 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $40\text{ }^\circ\text{C}$)

m/z (%): 295 (11) [M]⁺, 217 (11) [M-Br+3]⁺, 216 (100) [M-Br+2]⁺, 215 (11) [M-Br+1]⁺, 214 (100) [M-Br]⁺, 200 (10), 198 (11), 188 (10), 186 (18), 185 (14), 184 (11), 183 (13), 172 (25), 170 (36) [M-Br-NO₂+2]⁺, 169 (12) [M-Br-NO₂+1]⁺, 168 (12) [M-Br-NO₂]⁺, 167 (9), 158 (59), 157 (16), 156 (63), 155 (12), 145 (16), 143 (18), 119 (12), 107 (11), 106 (13), 91 (45), 90 (66) [M-(Br)₂-NO₂+1]⁺, 89 (98) [M-(Br)₂-NO₂]⁺, 88 (18), 87 (14), 86 (12), 78 (14), 77 (62), 76 (19), 75 (16), 74 (8), 63 (71), 62 (29), 61 (9), 51 (22), 50 (17).

Versuch 51:

Darstellung von (4-Brom-2-nitrobenzyl)-acetat (4BrNB)



1.50 g 4-Brom-2-nitrobenzylbromid (5.10 mmol) (**33**; V50) werden in 40 ml Benzol vorgelegt. Es erfolgt die Zugabe von 7.8 eq. Eisessig (39.8 mmol, 2.39 g) und 2.3 eq. DBU (11.7 mmol, 1.79 g). Anschließend wird die Reaktionslösung für 8 h zum RF erhitzt. Nachdem die Lösung auf RT abgekühlt wurde, wird zunächst das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit Chloroform aufgenommen und im Anschluss dreimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die org. Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Das Produkt wird in Form eines gelbbraunen Feststoffs erhalten.

Ausbeute:	1.1 g (4.01 mmol); 79 %	Lit. ^[37] : 74 %
	M (C ₉ H ₈ BrNO ₄) = 274.07 g/mol	
Schmelzpunkt:	69 °C	Lit. ^[37] : 68 °C

6. Experimentalteil

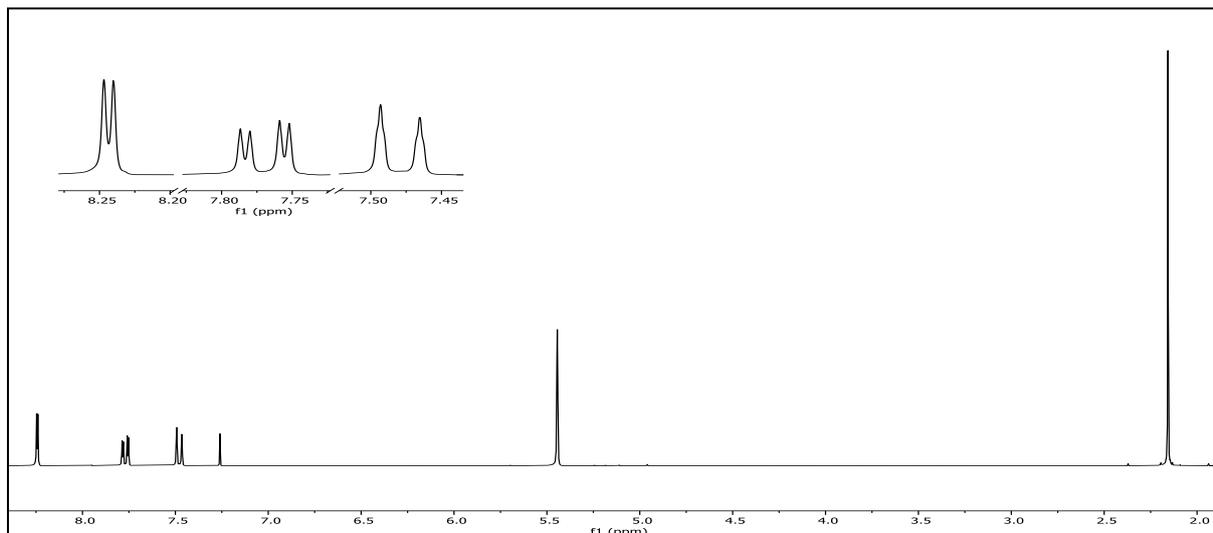


Abb. 288: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 4BrNB.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.24 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 3-H), 7.77 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 5-H), 7.48 (dt, 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, 6-H), 5.44 (s, 2-H, 7-H), 2.16 (s, 3H, 9-H) ppm.

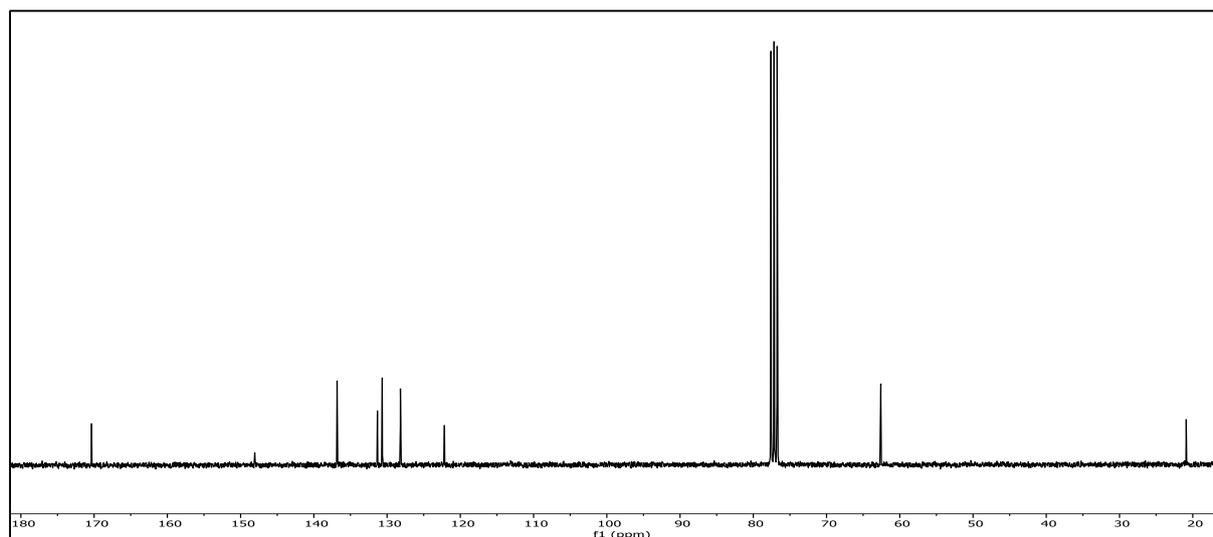
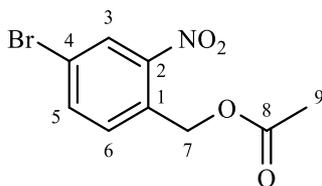


Abb. 289: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von 4BrNB.

¹³C-¹H-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 170.34 (8-C), 148.07 (2-C), 136.83 (5-C), 131.32 (1-C), 130.66 (6-C), 128.18 (3-C), 122.16 (4-C), 62.59 (7-C), 20.89 (9-C) ppm.

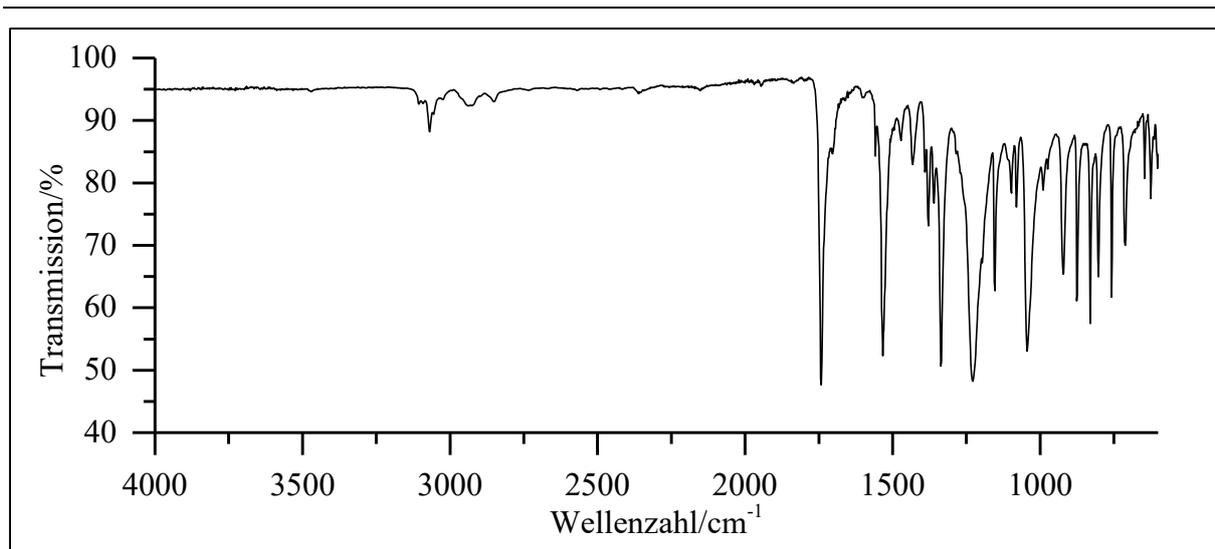


Abb. 290: ATR-IR-Spektrum von **4BrNB**.

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3069 und 2940 (-C-H Valenz), 1742 (-C=O Valenz), 1533 und 1337 (-NO₂ Valenz), 1229, 1153, 1043 (-C-O-C- Valenz), 922, 876, 829, 802, 758, und 712 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 50 °C)

m/z (%): 216 (11) [M-OAc+3]⁺, 215 (56) [M-OAc+2]⁺, 214 (11) [M-OAc+1]⁺, 213 (57) [M-OAc]⁺, 187 (27), 185 (37), 184 (8), 183 (10), 172 (8), 171 (48) [M-NO₂-OAc+3]⁺, 170 (8) [M-NO₂-OAc+2]⁺, 169 (52) [M-NO₂-OAc+1]⁺, 159 (64), 158 (21), 157 (90), 156 (24), 155 (26), 154 (8), 144 (10), 142 (11), 106 (15), 91 (10), 90 (79) [M-Br-NO₂-OAc+1]⁺, 89 (30) [M-Br-NO₂-OAc]⁺, 88 (8), 19 (10), 78 (100), 77 (43), 76 (37), 75 (53), 74 (20), 63 (47), 62 (14), 51 (23), 50 (17).

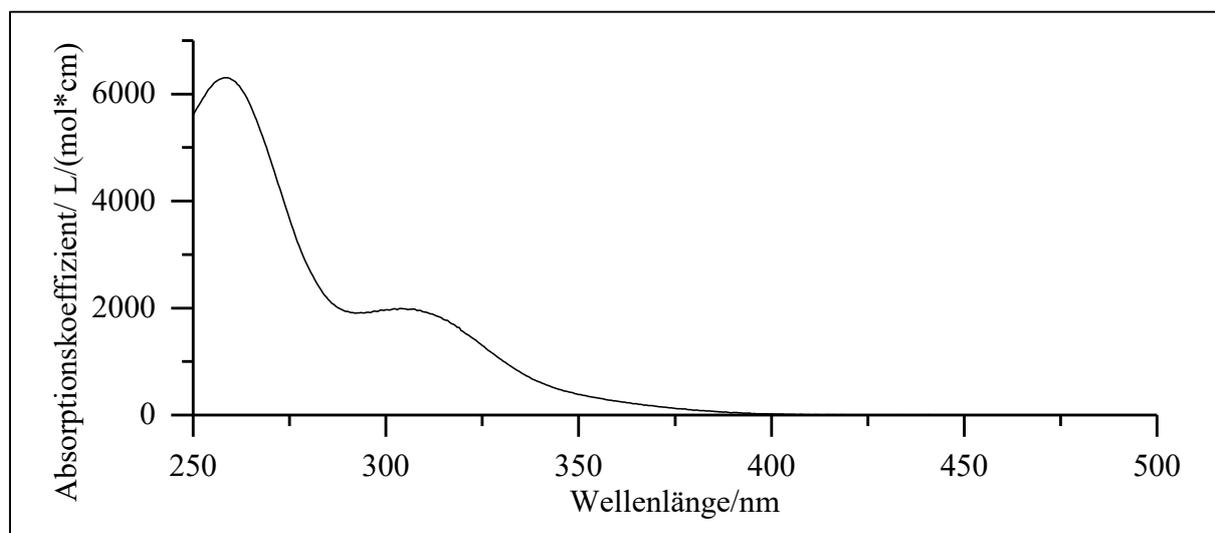
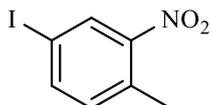


Abb. 291: UV/Vis-Spektrum von **4BrNB** in Acetonitril (c = 0.15 mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[l/(\text{mol}\cdot\text{cm})]$) = 258 (6310), 303.5 (1990) nm.

Versuch 52:

Darstellung von 4-Iod-2-nitrotoluol (35)



6.0 ml 65%ige Salpetersäure und 30 ml konz. Schwefelsäure werden vorgelegt. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und 5.00 g 4-Chlortoluol (**34**) (22.9 mmol) werden langsam zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionslösung über Nacht bei RT weitergerührt. Die Lösung wird im Anschluss mit Eiswasser versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Chloroform extrahiert. Die gesammelte organische Phase wird mittels Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es folgt eine säulenchromatographische Aufreinigung (nHexan/DCM 9:1; R_f = 0.3) und das gewünschte Produkt wird als gelben Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.81 g (6.88 mmol); 30 %
M (C₇H₆INO₂) = 263.03 g/mol

Schmelzpunkt: 61 °C Lit.^[89]: 57-59°C

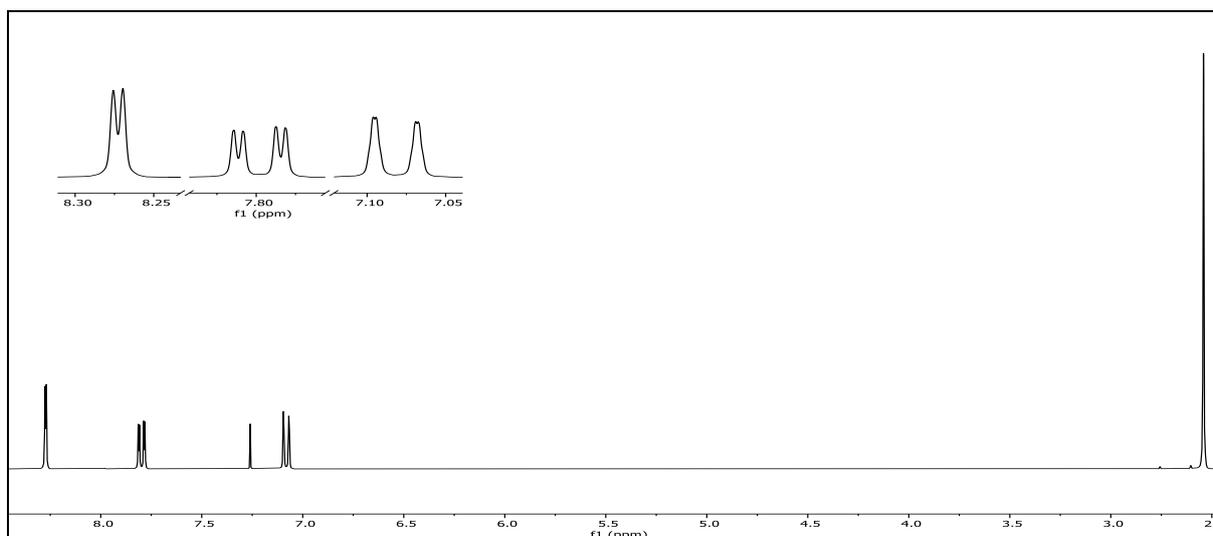


Abb. 292: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 4-Iod-2-nitrotoluol (**35**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.27$ (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 3-H), 7.80 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 5-H), 7.08 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 6-H), 2.54 (s, 3H, 7-H) ppm.

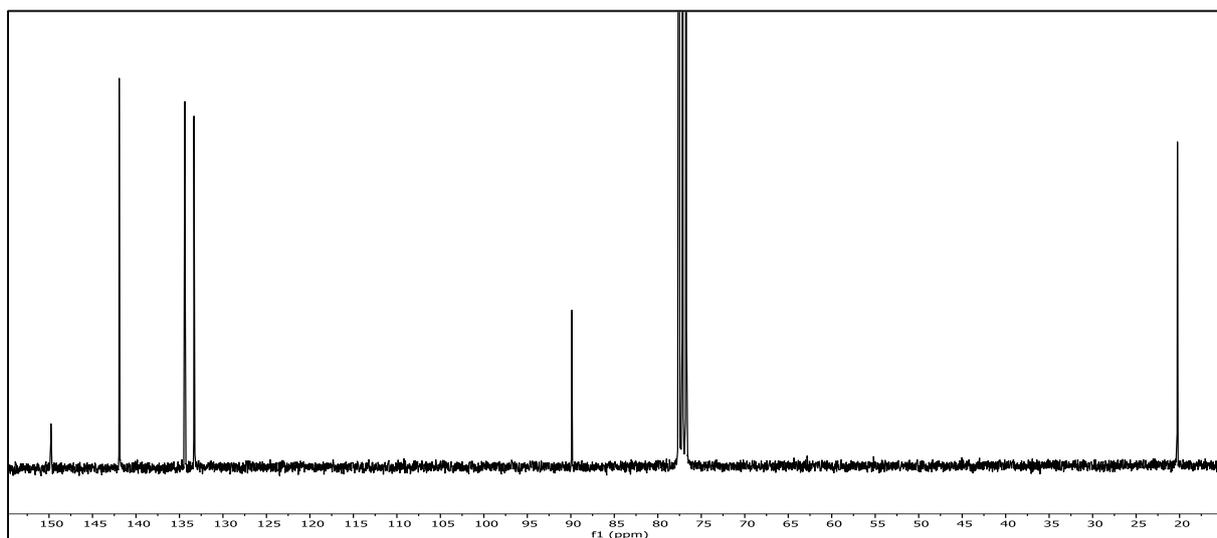
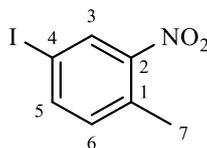


Abb. 293: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 4-Iod-2-nitrotoluol (**35**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.78$ (2-C), 141.93 (5-C), 134.39 (3-C), 133.33 (6-C), 133.30 (1-C), 89.89 (4-C), 20.25 (7-C) ppm.

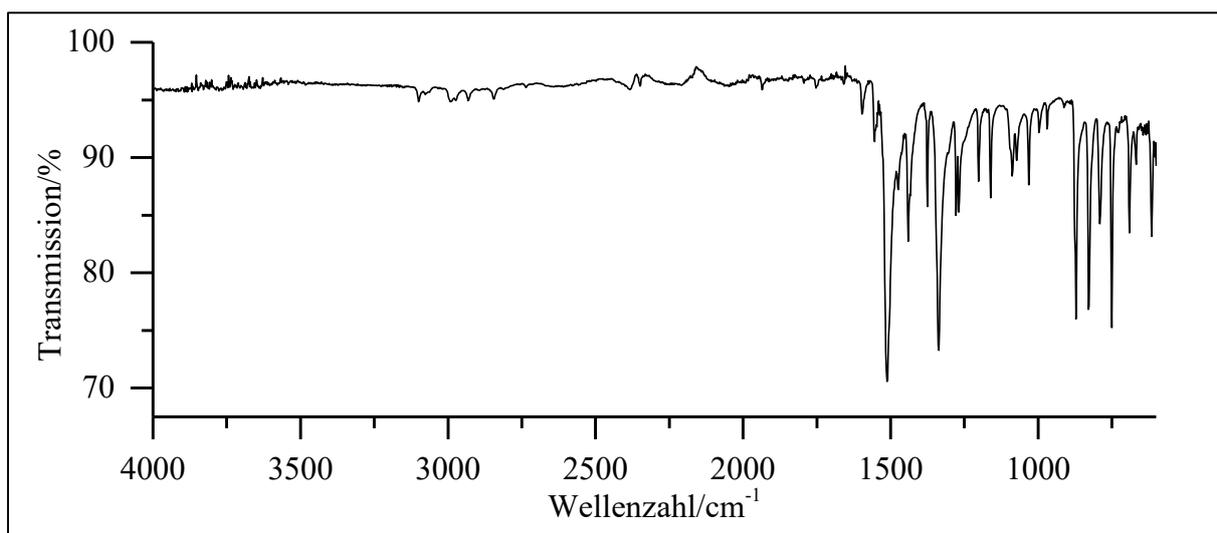


Abb. 294: ATR-IR-Spektrum von 4-Iod-2-nitrotoluol (**35**).

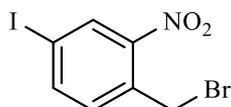
ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3100, 2990$ und 2931 (-C-H Valenz), 2845 (-CH₃ Valenz), 1512 und 1337 (-NO₂ Valenz), $872, 829, 791, 750, 691$ (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 263 (44) [M]⁺, 246 (100), 218 (10) [M-NO₂+1]⁺, 119 (39), 91 (30), 90 (55), 89 (61), 78 (11), 64 (9), 63 (26), 62 (8).

Versuch 53:

Darstellung von 4-Iod-2-nitrobenzylbromid (36)



4.4. g 4-Iod-2-nitrotoluol (16.7 mmol) (**35**; V52) werden in 70 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Es werden 1.2 eq. NBS (20.1 mmol, 3.55 g) und 0.12 eq AIBN (2.01 mmol, 323 mg) zugegeben. Im Anschluss wird die Reaktionslösung für 48 h zum RF erhitzt. Anschließend wird die Lösung filtriert und mit dem Filtrat weitergearbeitet. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen und die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert und mit der bestehenden organischen Phase vereinigt. Die organische Phase wird mittels Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatischer Aufreinigung (n-Hexan/EE 10:1, R_f = 0.4) konnte das Produkt als weißgelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.2. g (3.51 mmol); 21 %

M (C₇H₅BrINO₂) = 341.93 g/mol

Schmelzpunkt: 99 °C

Lit.^[90]: 98 °C

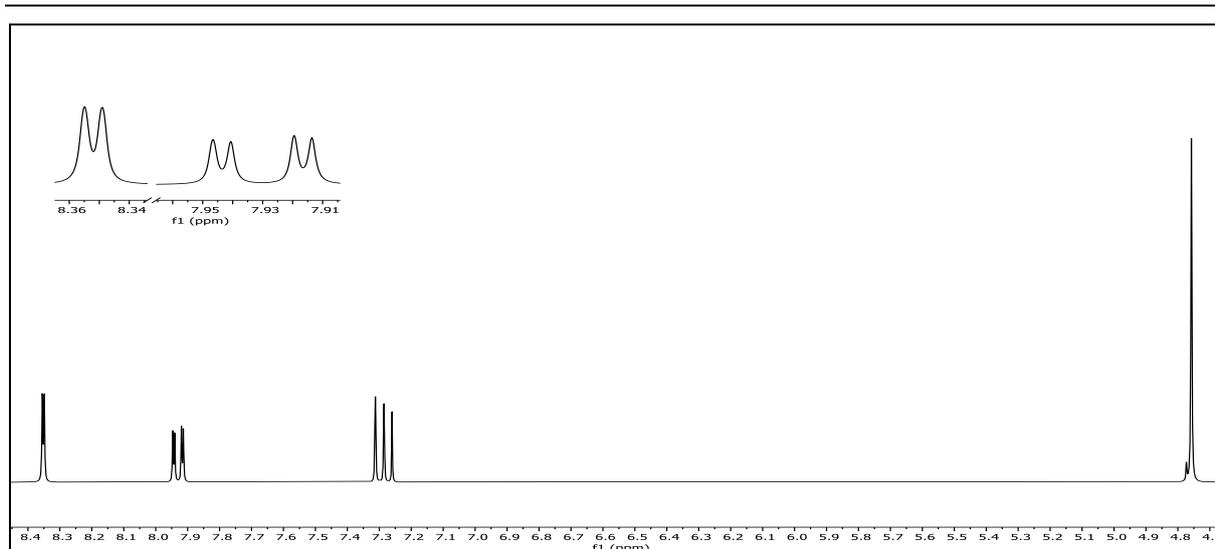


Abb. 295: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 4-Iod-2-nitrobenzylbromid (**36**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.35$ (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 3-H), 7.93 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 5-H), 7.30 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 6-H), 4.76 (s, 2H, 7-H) ppm.

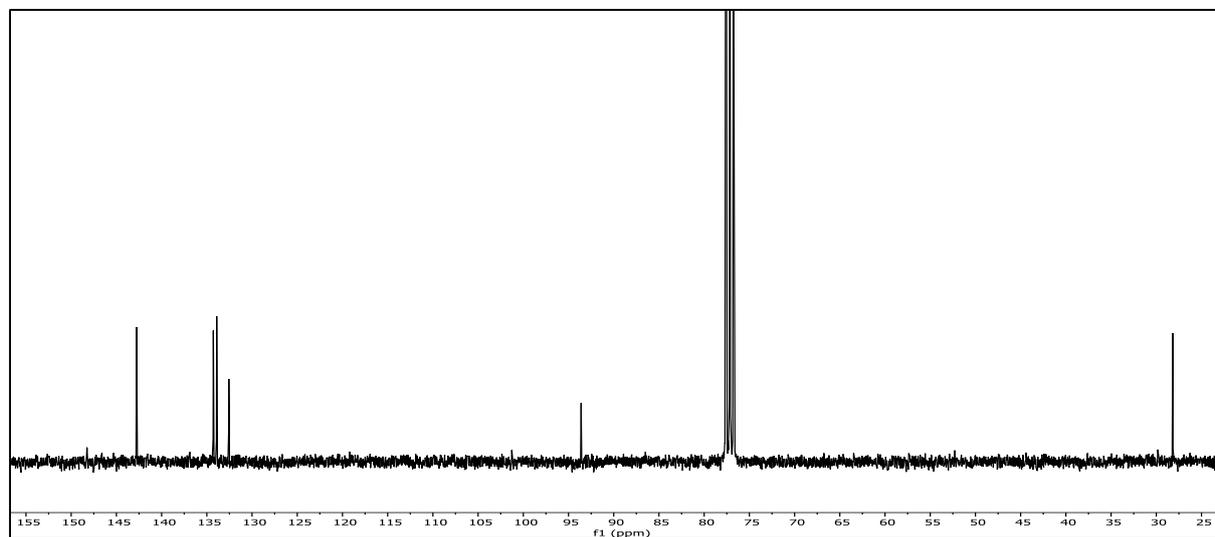
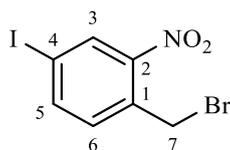


Abb. 296: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 4-Iod-2-nitrobenzylbromid (**36**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.26$ (2-C), 142.77 (5-C), 134.28 (3-C), 133.91 (6-C), 132.57 (1-C), 93.60 (4-C), 28.19 (7-C) ppm.

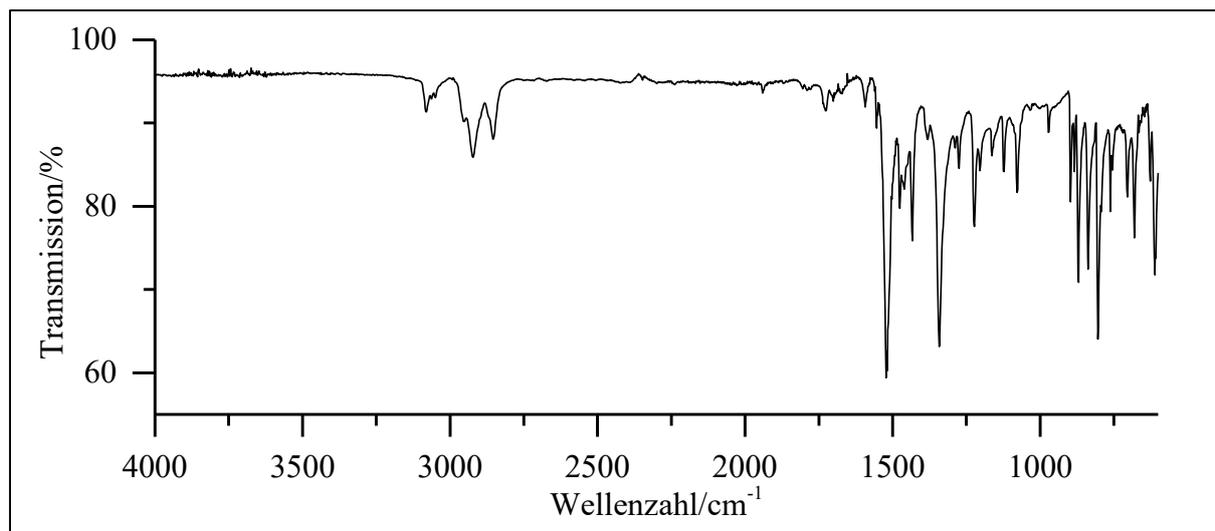


Abb. 297: ATR-IR-Spektrum von 4-Iod-2-nitrobenzylbromid (**36**).

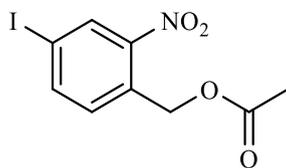
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3080 (=C-H Valenz), 2922 und 2855 (-C-H Valenz), 1518 und 1342 (-NO₂ Valenz), 870, 837, 804, 680 (=C-H Deform.), 611 (-C-I Valenz) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 50 °C)

m/z (%): 343 (13) [M+2]⁺, 341 (13) [M]⁺, 263 (11) [M-Br+1]⁺, 262 (100) [M-Br]⁺, 234 (17), 232 (10), 231 (11), 218 (19), 216 (11) [M-Br-NO₂]⁺, 214 (9), 204 (32), 203 (9), 170 (8), 127 (11) [I]⁺, 107 (26), 89 (69) [M-I-Br-NO₂]⁺, 88 (14), 87 (11), 86 (11), 78 (9), 77 (77), 76 (15), 75 (13), 68 (11), 64 (8), 63 (62), 62 (25), 51 (20), 50 (15).

Versuch 54:

Darstellung von (4-Iod-2-nitrobenzyl)-acetat (4INB)



0.50 g 4-Iod-2-nitrobenzylbromid (1.47 mmol) (**36**; V53) werden in 40 ml Benzol vorgelegt. Es erfolgt die Zugabe von 7.8 eq. Eisessig (11.48 mmol, 687 mg) und 2.3 eq. DBU (3.38 mmol, 513 mg). Anschließend wird die Reaktionslösung für 8 h zum RF erhitzt. Nachdem die Lösung auf RT abgekühlt wurde, wird zunächst das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das

Rohprodukt wird mit Chloroform aufgenommen und im Anschluss dreimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die org. Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Das Produkt wird in Form eines gelbbraunen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.41 g (1.28 mmol); 87 %
M (C₉H₈INO₄) = 321.07 g/mol
Schmelzpunkt: 80 °C

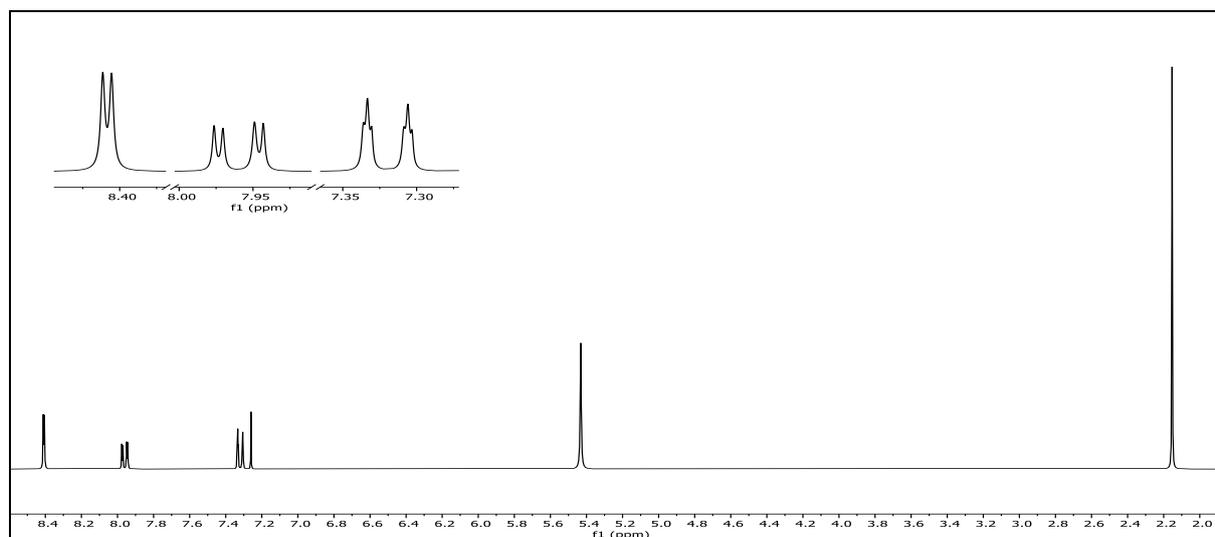
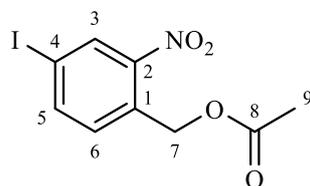


Abb. 298: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 4INB.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.41 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 3-H), 7.96 93 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 5-H), 7.32 (dt, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 6-H), 5.43 (s, 2H, 7-H), 2.15 (s, 3H, 9-H) ppm.



6. Experimentalteil

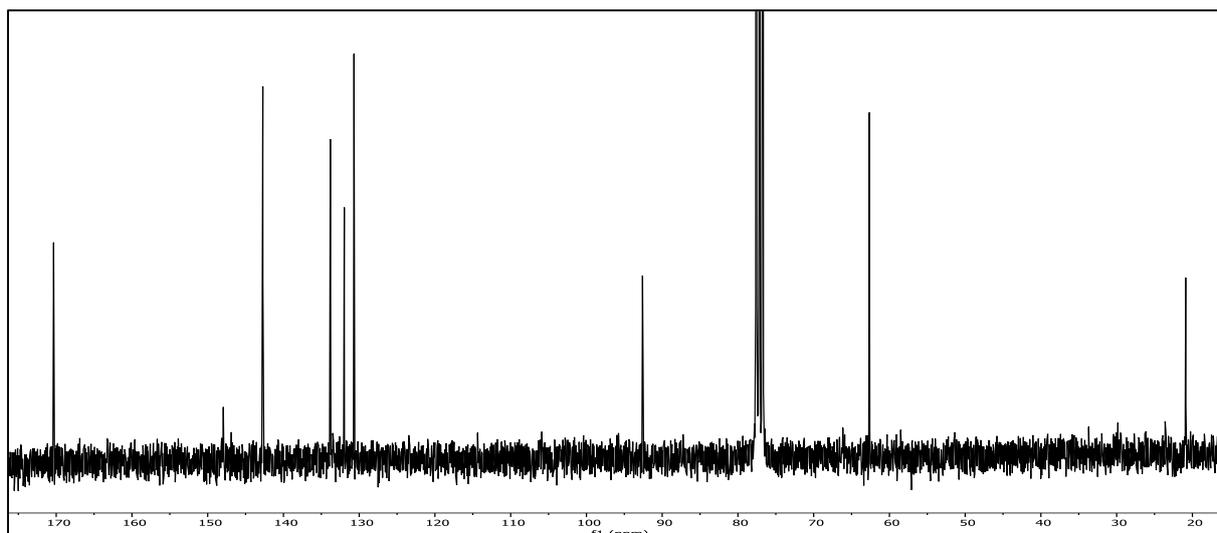


Abb. 299: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 4INB.

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.34$ (8-C), 147.94 (2-C), 142.72 (5-C), 133.81 (3-C), 131.97 (1-C), 130.68 (6-C), 92.59 (4-C), 62.65 (7-C), 20.89 (9-C) ppm.

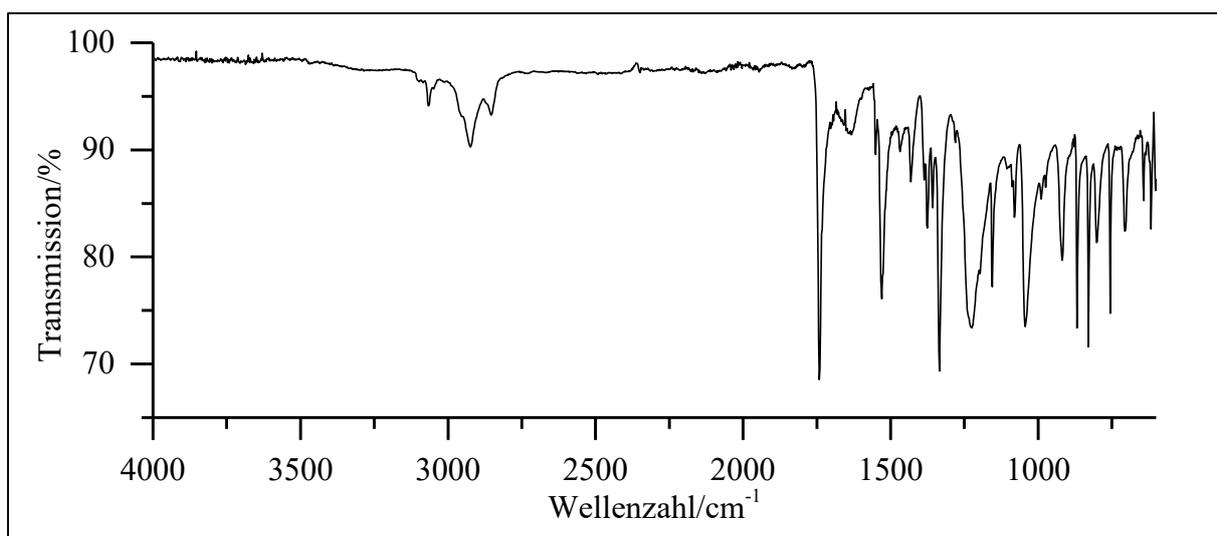


Abb. 300: ATR-IR-Spektrum von 4INB.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3067, 2924$ und 2855 (-C-H Valenz), 1742 (-C=O Valenz), 1634 und 1431 (Ring-schwingung), 1530 und 1335 (- NO_2 Valenz), $1225, 1155$ und 1043 (-C-O-C- Valenz), $918, 868, 829, 756$ (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 70°C)

m/z (%): 321 (3) $[\text{M}]^+$, 263 (11), 262 (18) $[\text{M-OAc}+1]^+$, 261 (82) $[\text{M-OAc}]^+$, 246 (23), 233 (22), 231 (8), 218 (8), 217 (48) $[\text{M-NO}_2\text{-OAc}+1]^+$, 205 (25), 203 (16), 134 (40), 127 (8) $[\text{I}]^+$,

119 (8), 107 (14), 106 (49), 91 (19), 90 (100), 89 (27), 79 (10), 78 (49), 77 (43), 76 (50), 75 (29), 74 (18), 64 (8), 63 (45), 62 (13), 51 (22), 50 (19).

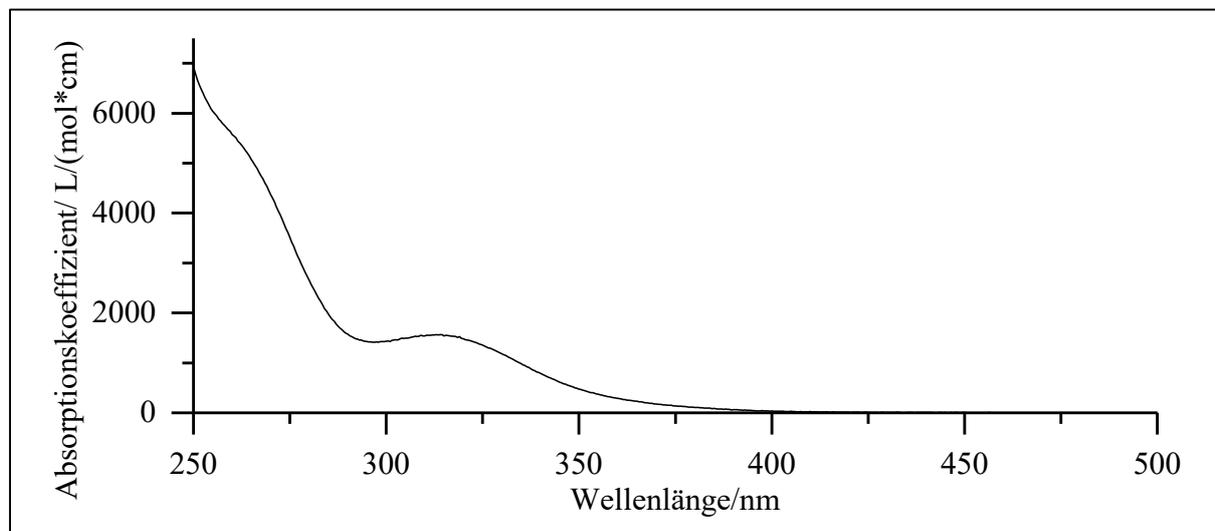
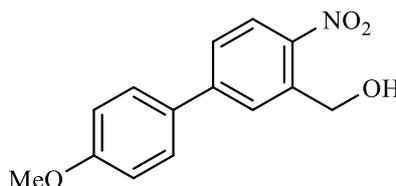


Abb. 301: UV/Vis-Spektrum von **4INB** in Acetonitril ($c = 0,15 \text{ mmol/l}$).

UV/Vis (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}/[l/(\text{mol} \cdot \text{cm})]) = 314 (6310), 303.5 (1570) \text{ nm}$.

Versuch 55:

Darstellung von {5-[(4-Methoxy)phenyl]-2-nitrophenyl}methanol (55**)**



Die Durchführung der Reaktion erfolgt unter Stickstoffatmosphäre. 1.00 g 5-Brom-2-nitrobenzaldehyd (**15**; V14) (4.3 mmol) werden in 75 ml Toluol vorgelegt. Es erfolgt die Zugabe von 4 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.172 mmol, 200 mg) und 7.5 ml einer wässrigen 2M Natriumcarbonat-Lsg. Im Anschluss wird die Lösung für 30 min bei RT gerührt. 2.1 eq. 4-Methoxyboronsäure (9.03 mmol, 1.4g) werden in 10 ml Ethanol gelöst und der Reaktionslösung tropfenweise zugeführt. Die Lösung wird nach beendeter Zugabe weiter 30 min bei RT gerührt und danach für 2 ½ h zum RF erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf 5 °C abgekühlt und 20 ml einer 30%igen Wasserstoffperoxid-Lsg. zugegeben. Die Reaktionslösung wird mit 100 ml DCM verdünnt und jeweils zweimal mit 30 ml Wasser und Natriumhydrogencarbonat-

6. Experimentalteil

Lsg. gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird als dunkelbrauner Feststoff erhalten. Es erfolgt ein säulenchromatographisch Aufreinigung (Cyclohexan/EE 3:2, $R_f = 0.55$), sodass das Produkt als gelbbrauner Feststoff gewonnen wird.

Ausbeute: 0.76 g (2.92 mmol); 68 % Lit.^[40]: 78 % *

$M(C_{14}H_{13}NO_4) = 259.26 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 98 °C Lit.^[40]: 102 °C

* Edukt: 5-Iod-2-nitrobenzaldehyd

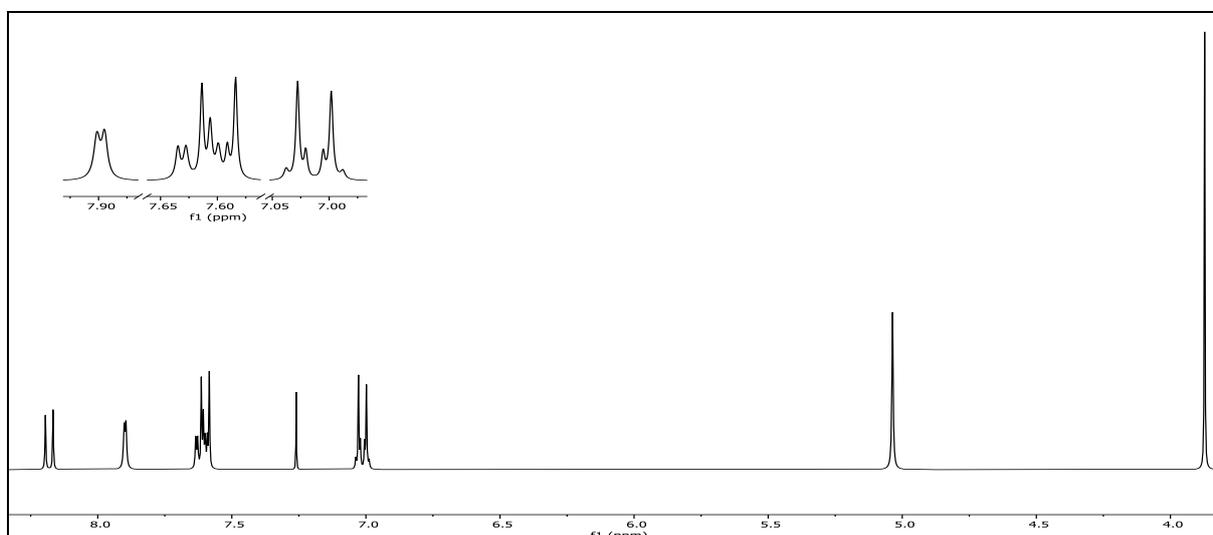
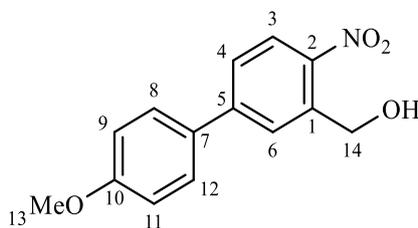


Abb. 302: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von {5-[(4-Methoxy)phenyl]-2-nitrophenyl}methanol (**55**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.18$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 3-C), 7.90 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 4-C), 7.70-7.50 (m, 3H, 6-H, 8-H, 12-H), 7.10-6.90 (m, 2H, 9-H, 11-H), 5.04 (s, 2H, 14-H), 3.87 (s, 3H, 13-H) ppm.



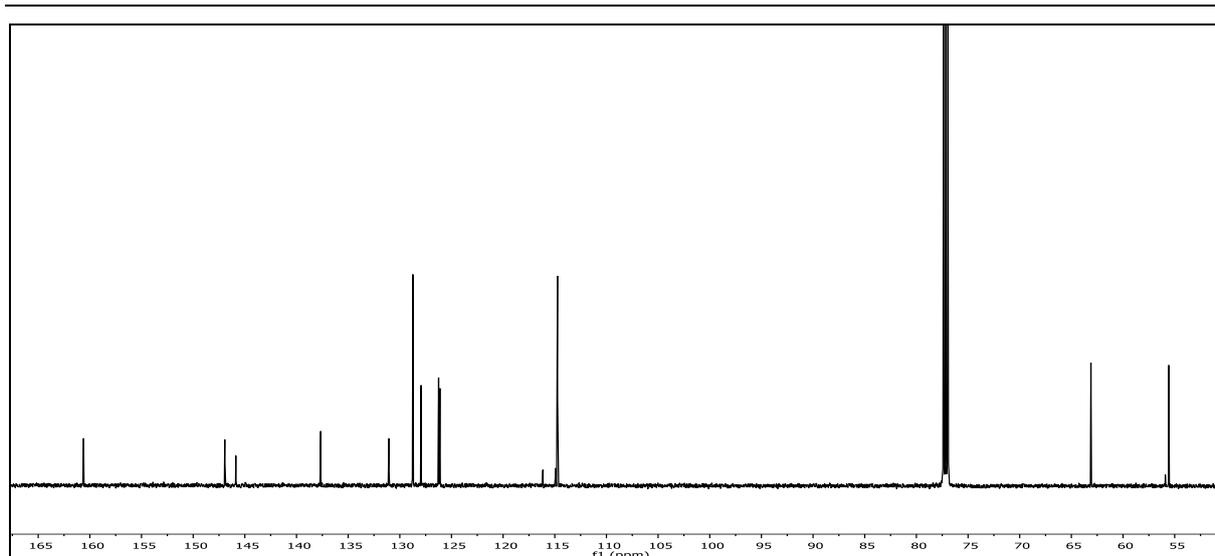


Abb. 303: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3) von {5-[(4-Methoxy)phenyl]-2-nitrophenyl}methanol (**55**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 160.61 (10-C), 146.94 (5-C), 145.87 (2-C), 137.65 (1-C), 131.06 (7-C), 128.74 (8-C & 12-C), 127.94 (6-C), 126.24 (3-C), 126.12 (4-C), 114.73 (9-C & 11-C), 63.11 (14-C), 55.57 (13-C) ppm .

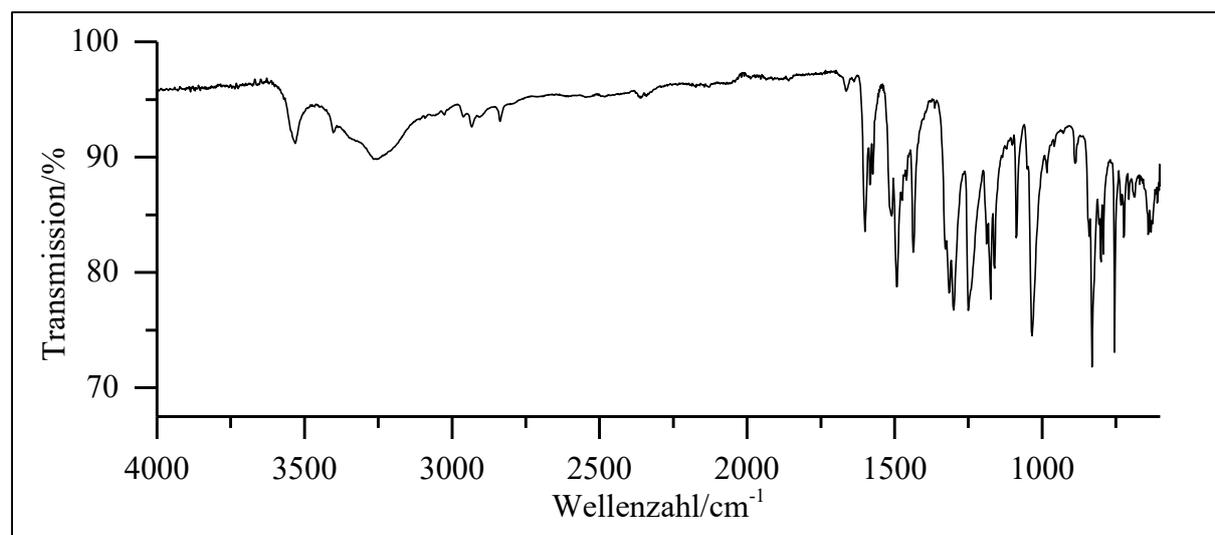


Abb. 304: ATR-IR-Spektrum von {5-[(4-Methoxy)phenyl]-2-nitrophenyl}methanol (**55**).

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3532 und 3252 (-O-H Valenz), 2961, 2934 und 2805 (-C-H Valenz), 2837 (-O-CH₃ Valenz), 1601 und 1437 (Ringschwingung), 1493 und 1300 (-NO₂ Valenz), 1245, 1175 und 1034 (-C-O-C- Valenz), 831 und 754 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

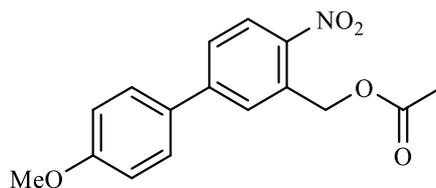
Massenspektrum (EI, Pt.: 100 °C)

m/z (%): 260 (10) $[\text{M}+1]^+$, 259 (64) $[\text{M}]^+$, 198 (16), 197 (18), 196 (17) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OH}]^+$, 183 (28) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OMe}+1]^+$, 182 (100) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OMe}]^+$, 171 (10), 170 (9), 169 (17), 168 (17), 167 (12),

155 (17), 154 (25), 153 (17) [M-PhOMe+1]⁺, 152 (23) [M-PhOMe]⁺, 151 (8), 141 (27), 140 (22), 139 (34), 128 (9), 127 (13), 115 (25), 109 (8).

Versuch 56:

Darstellung von (4'-Methoxy-4-nitro[1,1'-biphenyl]-3-yl)methyl]-acetat (**5pMPNB**)



Methode 1

0.74 g {5-[(4-Methoxy)phenyl]-2-nitrophenyl}methanol (2.85 mmol) (**55**; V55) werden in 20 ml Pyridin vorgelegt. Unter Rühren werden anschließend 1.2 eq. Acetylchlorid (3.42 mmol, 0.27 g) langsam zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei RT weitergerührt. Im Anschluss werden Pyridin und überschüssiges Acetylchlorid mittels Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit DCM aufgenommen und im Anschluss dreimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die organische Phase wird mittels Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird in Form eines zähen braunen Öls erhalten. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (n-Hexan/EE 4:1, $R_f = 0.38$) wird das gewünschte Produkt in Form eines intensiv gelben Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.25 g (0.83 mmol); 29 %
M (C₁₆H₁₅NO₅) = 301.30 g/mol
Schmelzpunkt: 93 °C

Methode 2

Die Durchführung der Reaktion erfolgt unter Stickstoffatmosphäre. 0.50 g (5-Brom-2-nitrobenzyl)-acetat (1.82 mmol) (**5BrNB**; V16) werden in 40 ml Toluol vorgelegt. Es erfolgt die Zugabe von 4mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.073 mmol, 84 mg) und 7.5 ml einer wässrigen 2M Natriumcarbonat-Lsg. Im Anschluss wird die Lösung für 30 min bei RT gerührt. 2.1 eq. 4-Methoxyboronsäure (3.82 mmol, 580 mg) werden in 4 ml Ethanol gelöst und

der Reaktionslösung tropfenweise zugeführt. Die Lösung wird nach beendeter Zugabe weiter 30 min bei RT gerührt und danach für 2 ½ h zum RF erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf 5 °C abgekühlt und 10 ml einer 30%igen Wasserstoffperoxid-Lsg. zugegeben. Die Reaktionslösung wird mit 100 ml DCM verdünnt und jeweils zweimal mit 30 ml Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lsg. gewaschen. Wasserreste werden durch Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird in Form eines dunkelbraunen zähen Öls erhalten. Es erfolgt eine säulenchromatographische Aufreinigung (Cyclohexan/EE 3:2, $R_f = 0.55$), sodass das Produkt als intensiv gelber Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 0.47 g (1.57 mmol); 86 %
 M ($C_{16}H_{15}NO_5$) = 301.30 g/mol
 Schmelzpunkt: 93 °C

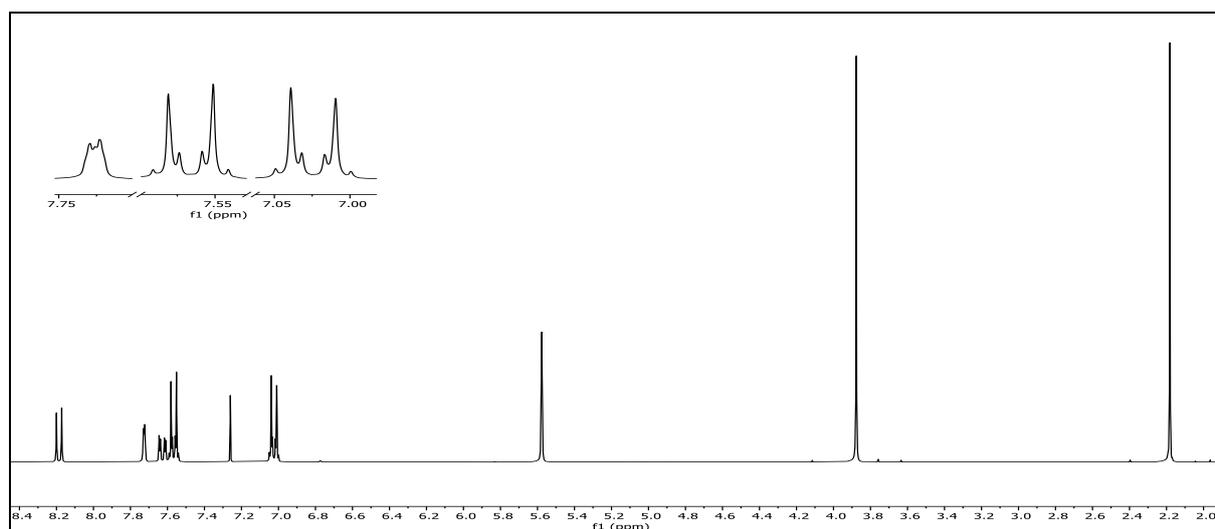
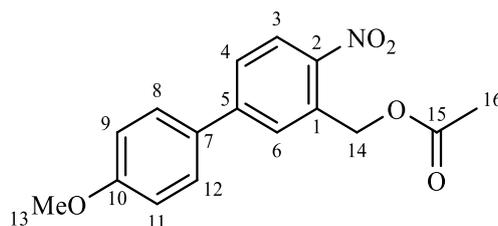


Abb. 305: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **5pMPNB**.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.19$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 3-H), 7.75-7.70 (m, 1H, 6-H), 7.63 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 4-H), 7.60-7.525 (m, 2H, 8-H & 12-H), 7.07-6.98 (m, 2H, 9-H & 11-H), 5.58 (s, 2H, 14-H), 3.88 (s, 3H, 13-H), 2.18 (s, 3H, 16-H) ppm.



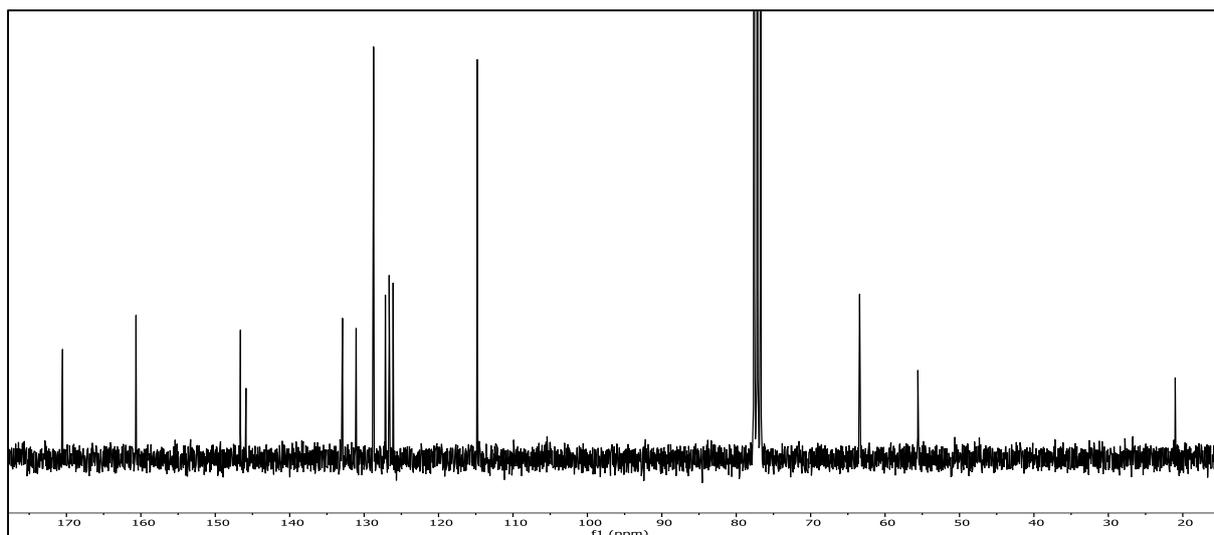


Abb. 306: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von **5pMPNB**.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.52$ (15-C), 160.65 (10-C), 146.62 (5-C), 145.88 (2-C), 132.91 (1-C), 131.07 (7-C), 128.73 (8-C & 12-C), 127.14 (6-C), 126.63 (4-C), 126.10 (3-C), 114.79 (9-C & 11-C), 63.42 (14-C), 55.59 (13-C), 21.01 (16-C) ppm.

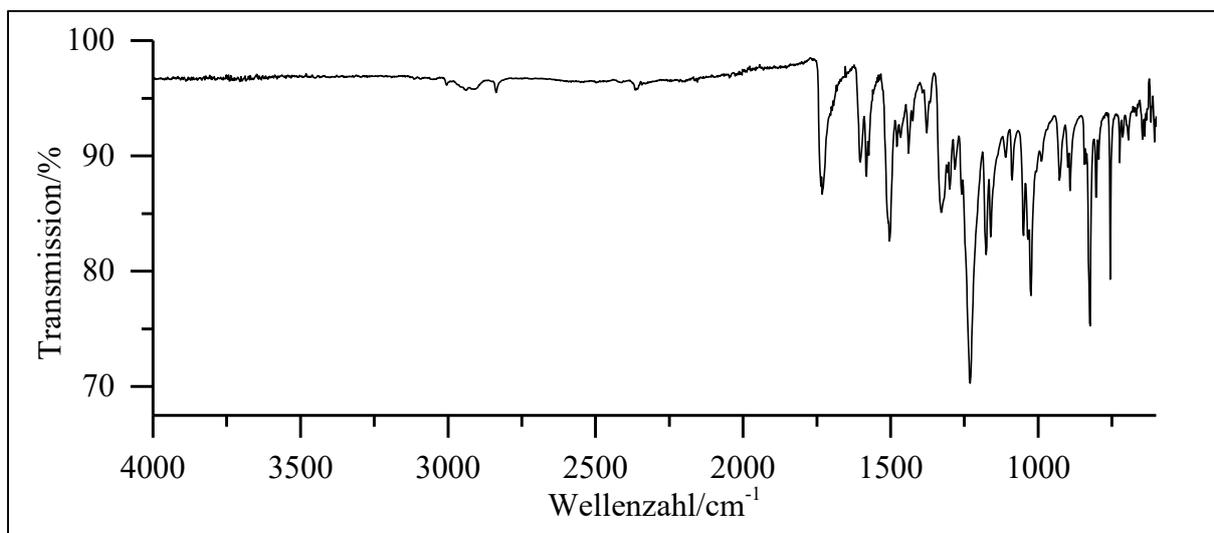


Abb. 307: ATR-IR-Spektrum von **5pMPNB**.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 2940$ und 2911 (-C-H Valenz), 2837 (-O-CH₃ Valenz), 1732 (-C=O Valenz), 1582 und 1439 (Ringschwingung), 1504 und 1329 (-NO₂ Valenz), 1231 , 1177 und 1024 (-C-O-C Valenz), 824 und 756 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $90\text{ }^\circ\text{C}$)

m/z (%): 301 (19) $[\text{M}]^+$, 255 (25) $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$, 214 (16), 213 (100), 183 (10), 182 (43), 169 (8), 154 (13), 153 (9), 152 (12), 141 (9), 140 (9), 139 (16), 115 (8).

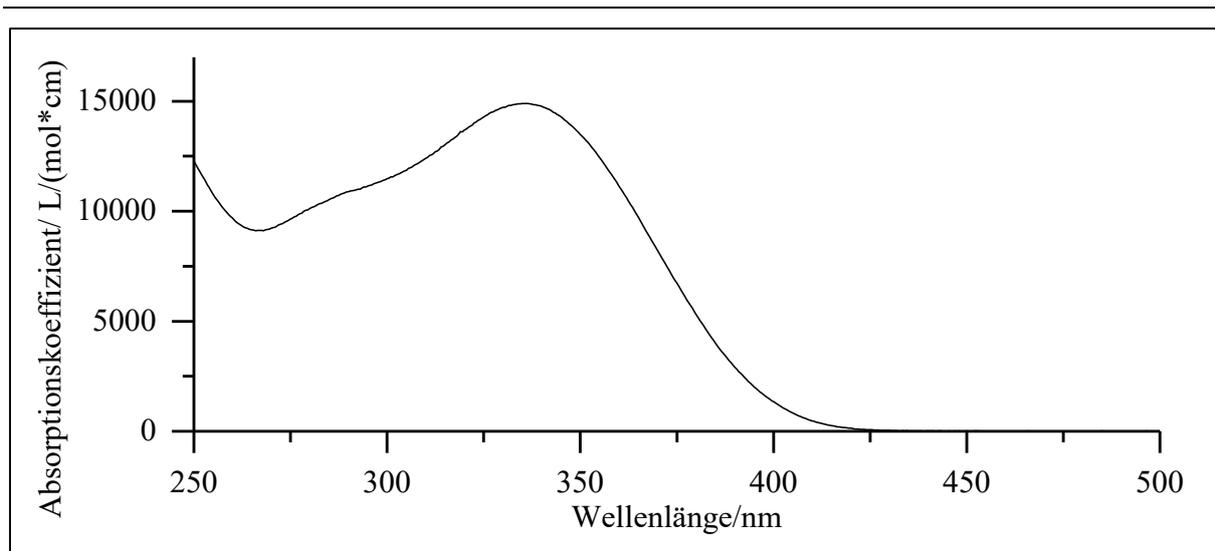
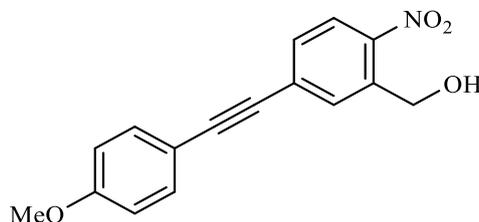


Abb. 308: UV/Vis-Spektrum von **5pMPNB** in Acetonitril ($c = 0.1 \text{ mmol/l}$).

UV/Vis (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}/[l/(\text{mol} \cdot \text{cm})]) = 335 (14900) \text{ nm}$.

Versuch 57:

Darstellung von {5-[(4-Methoxy)phenylethynyl]-2-nitrophenyl}methanol (**57**)



Die Durchführung der Reaktion erfolgt unter Stickstoffatmosphäre. 25 ml Piperidin werden vorgelegt und für 20 min entgast. 0.40 g 5-Iod-2-nitrobenzylalkohol (**19**; V18) (1.46 mmol), 1 mol% Cu(I)I (0.0146 mmol, 2.9 mg) und 2.5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.0366 mmol, 43 mg) werden unter Rühren zugegeben. Anschließend wird die Lösung auf 0 °C abgekühlt und der Reaktionslösung werden 1 eq. 4-Ethynylanisol (1.46 mmol, 0.20 g) zugeführt. Im Anschluss wird die Lösung für 2 ½ h bei RT weitergerührt. Es wird mit 30 ml Ammoniumchlorid-Lsg. aufgefüllt und dann zweimal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 1.2 M Salzsäure gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (n-Hexan/EE 4:1; $R_f = 0.22$) wird das gewünschte Produkt in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

6. Experimentalteil

Ausbeute:	0.24 g (0.85 mmol); 58 %	Lit. ^[40] : 89 %
	M (C ₁₆ H ₁₃ NO ₄) = 283.28g/mol	
Schmelzpunkt:	91 °C	Lit. ^[40] : 90 °C

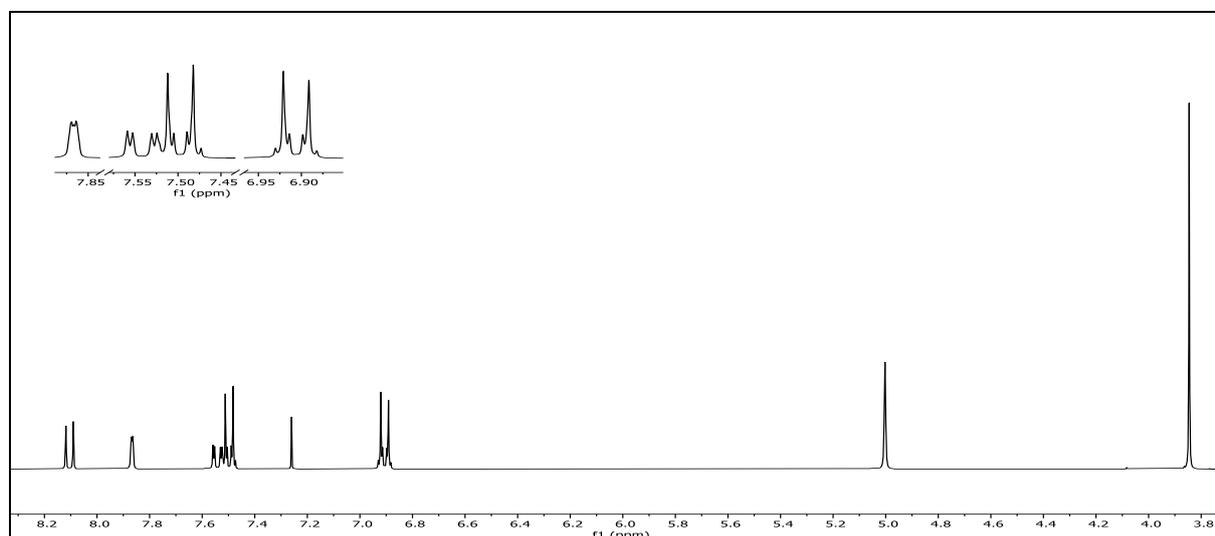
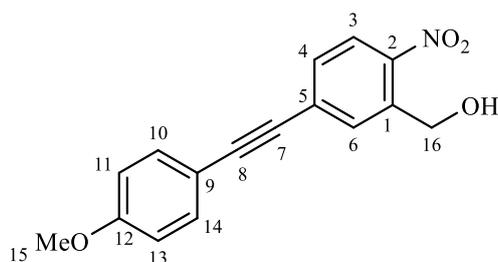


Abb. 309: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von {5-[(4-Methoxy)phenylethynyl]-2-nitrophenyl}methanol (**57**).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.10 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 3-H), 7.90-7.84 (m, 1H, 6-H), 7.54 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 4-H), 7.53-7.47 (m, 2H, 10-H & 14-H), 6.95-6.86 (m, 2H, 11-H & 13-H), 5.00 (s, 2H, 16-H), 3.85 (s, 3H, 15-H) ppm.



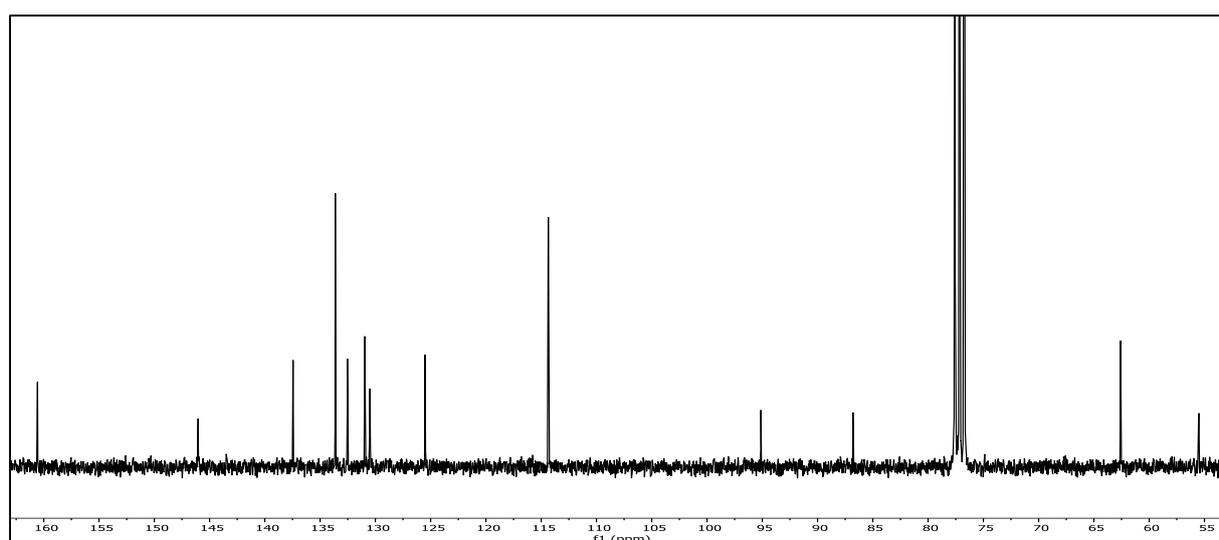


Abb. 310: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von {5-[(4-Methoxy)phenylethynyl]-2-nitrophenyl}methanol (**57**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.57$ (12-C), 146.04 (2-C), 137.45 (1-C), 133.63 (10-C & 14-C), 132.53 (4-C), 130.96 (6-C), 130.51 (5-C), 125.50 (3-C), 114.36 (11-C & 13-C), 114.28 (9-C), 95.12 (7-C), 86.80 (8-C), 62.59 (16-C), 55.51 (15-C) ppm.

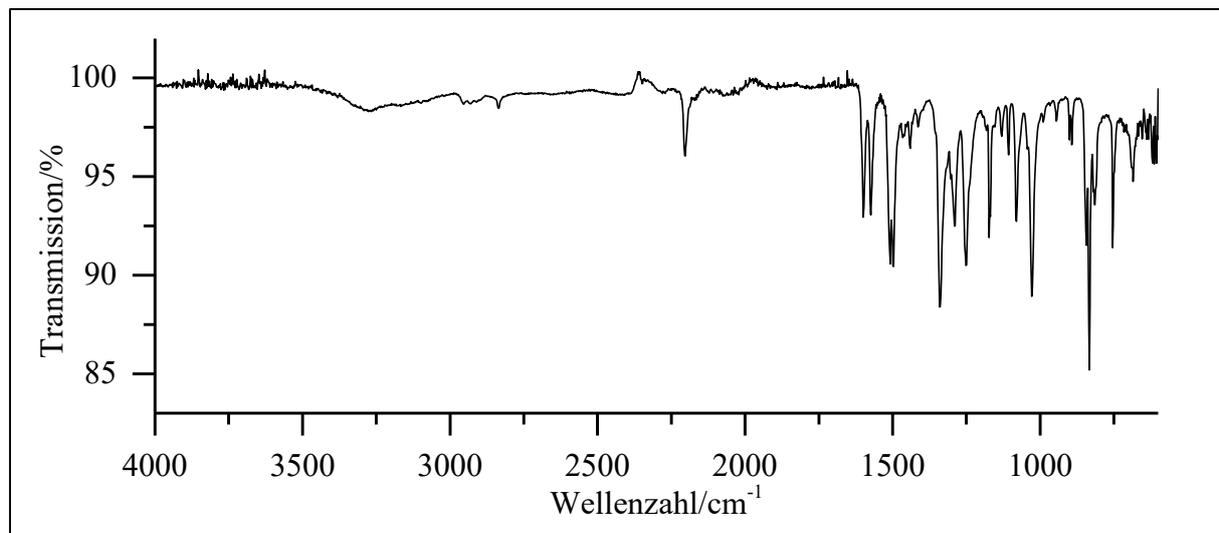


Abb. 311: ATR-IR-Spektrum von {5-[(4-Methoxy)phenylethynyl]-2-nitrophenyl}methanol (**57**).

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3300$ (-O-H Valenz), 2953 und 2930 (-C-H Valenz), 2835 (-O-CH₃ Valenz), 2203 (-C \equiv C- Valenz), 1599 und 1574 (Ringschwingung), 1508 und 1341 (-NO₂ Valenz), 1252 und 1028 (-C-O-C- Valenz), 831 & 752 und 689 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

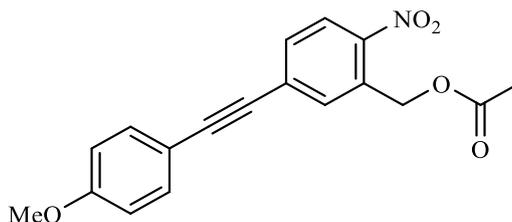
Massenspektrum (EI, Pt.: 110 °C)

m/z (%): 284 (17) $[\text{M}+1]^+$, 283 (100) $[\text{M}]^+$, 222 (25), 221 (24), 210 (10), 207 (20) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OMe}+1]^+$, 206 (74) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OMe}]^+$, 195 (9), 194 (10), 193 (11), 179 (11), 178 (22), 177 (11)

[M-PhOMe+1]⁺, 176 (13) [M-PhOMe]⁺, 166 (15), 165 (57), 164 (39), 163 (38), 153 (9) [M-C₂PhOMe+1]⁺, 152 (17) [M-C₂PhOMe]⁺, 151 (16), 139 (12), 113 (9).

Versuch 58:

Darstellung von {5-[(4-Methoxyphenyl)ethynyl]-2-nitrobenzyl}-acetat (5pMPENB)



0.20 g {5-[(4-Methoxy)phenylethynyl]-2-nitrophenyl}methanol (**57**; V57) (0.67 mmol) werden in 15 ml Pyridin vorgelegt. Unter Rühren werden anschließend 1.2 eq. Acetylchlorid (0.8 mmol, 62 mg) langsam zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei RT weitergerührt. Im Anschluss werden Pyridin und überschüssiges Acetylchlorid mittels Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit DCM aufgenommen und im Anschluss dreimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und einmal mit Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Die organische Phase wird mittels Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (DCM) zur Entfernung von etwaigen Oxidationsprodukten wird das gewünschte Produkt in Form eines intensiv gelben Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 150 mg (0.46 mmol); 69 %
M (C₁₈H₁₅NO₅) = 325.32 g/mol
Schmelzpunkt: 96 °C

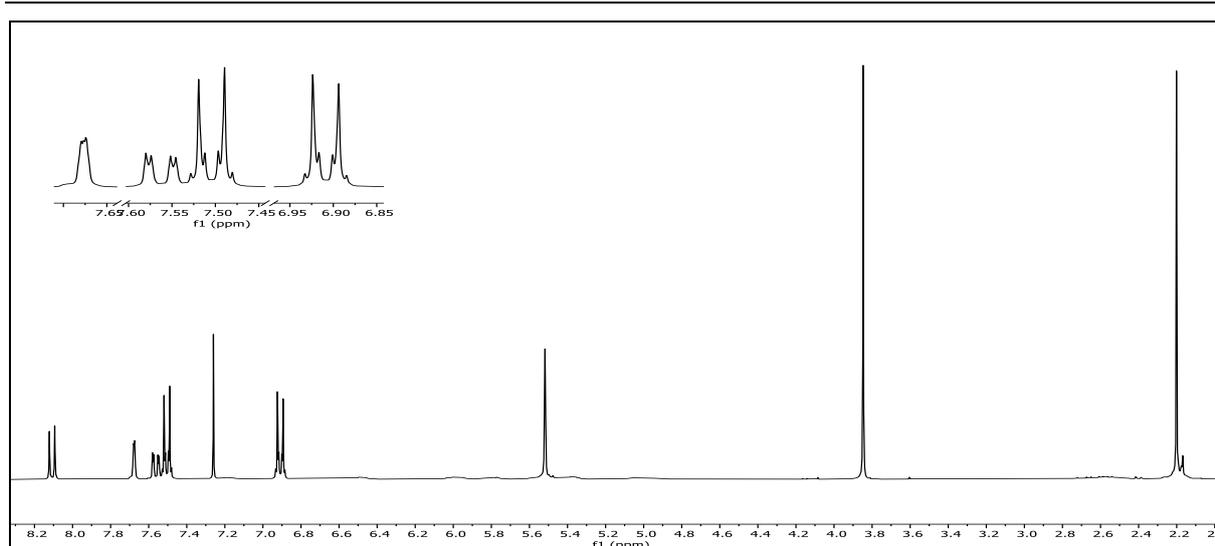


Abb. 312: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von **5pMPENB**.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.11$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 3-H), 7.71-7.65 (m, 1H, 6-H), 7.56 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 4-H), 7.535-7.47 (m, 2H, 11-H & 13-H), 6.95-6.87 (m, 2H, 10-H & 14-H), 5.52 (s, 2H, 16-H), 3.85 (s, 3H, 15-H), 2.20 (s, 3H, 18-H) ppm.

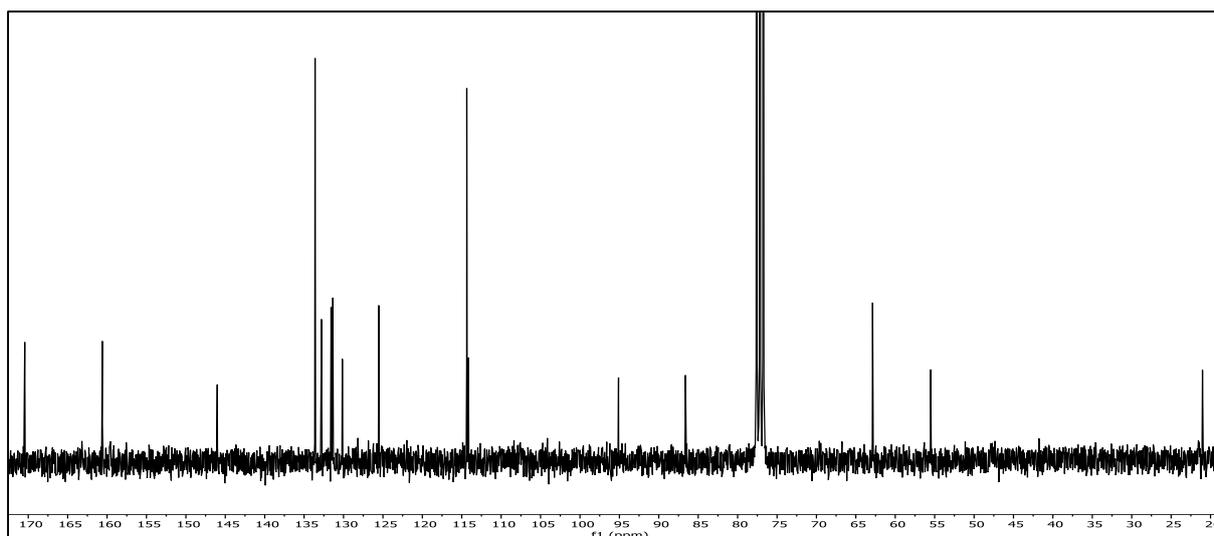
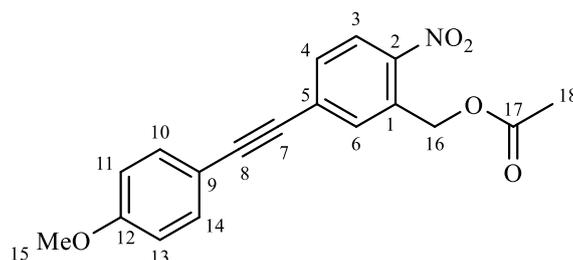


Abb. 313: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von **5pMPENB**.

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.45$ (17-C), 160.60 (12-C), 146.02 (2-C), 133.61 (10-C & 14-C), 132.81 (1-C), 131.58 (4-C), 131.35 (6-C), 130.15 (5-C), 125.53 (3-C), 114.36

6. Experimentalteil

(11-C & 13-C), 114.15 (9-C), 95.11 (7-C), 86.62 (8-C), 62.87 (16-C), 55.51 (15-C), 21.02 (18-C) ppm.

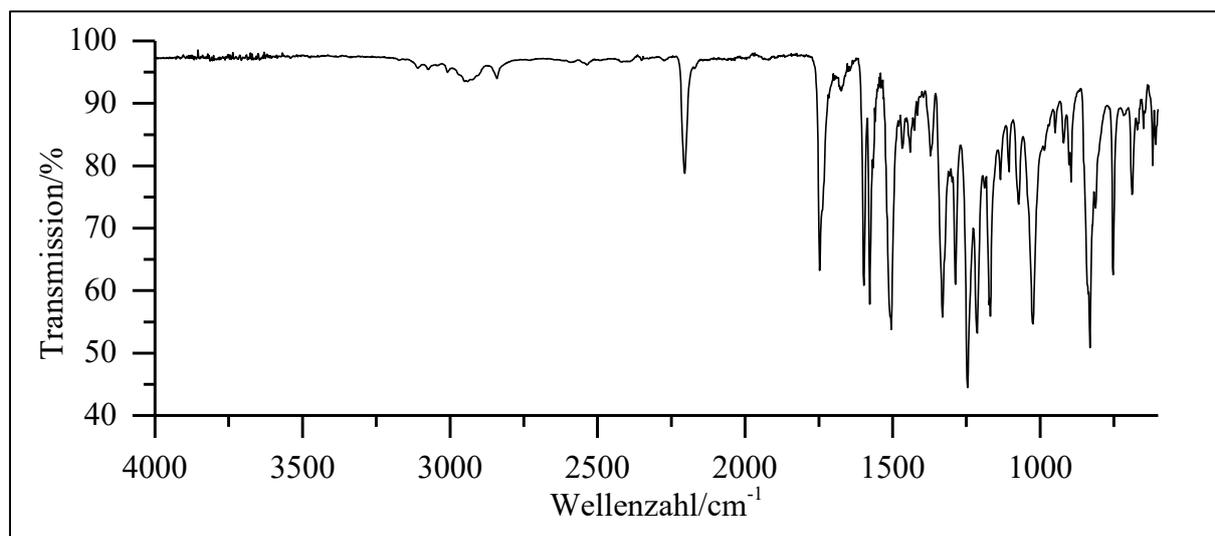


Abb. 314: ATR-IR-Spektrum von **5pMPENB**.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3010$ (=C-H Valenz), 2930 (-C-H Valenz), 2841 (-O-CH₃ Valenz), 2205 (-C≡C- Valenz), 1748 (-C=O Valenz), 1597 und 1578 (Ringschwingung), 1504 und 1331 (-NO₂ Valenz), 1246, 1213, 1169 und 1024 (-C-O-C- Valenz), 831, 752 und 689 (=C-H Deform.) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 100 °C)

m/z (%): 325 (25) [M]⁺, 279 (15) [M-NO₂]⁺, 238 (16), 237 (100), 206 (22), 178 (9), 165 (16), 164 (13), 163 (14).

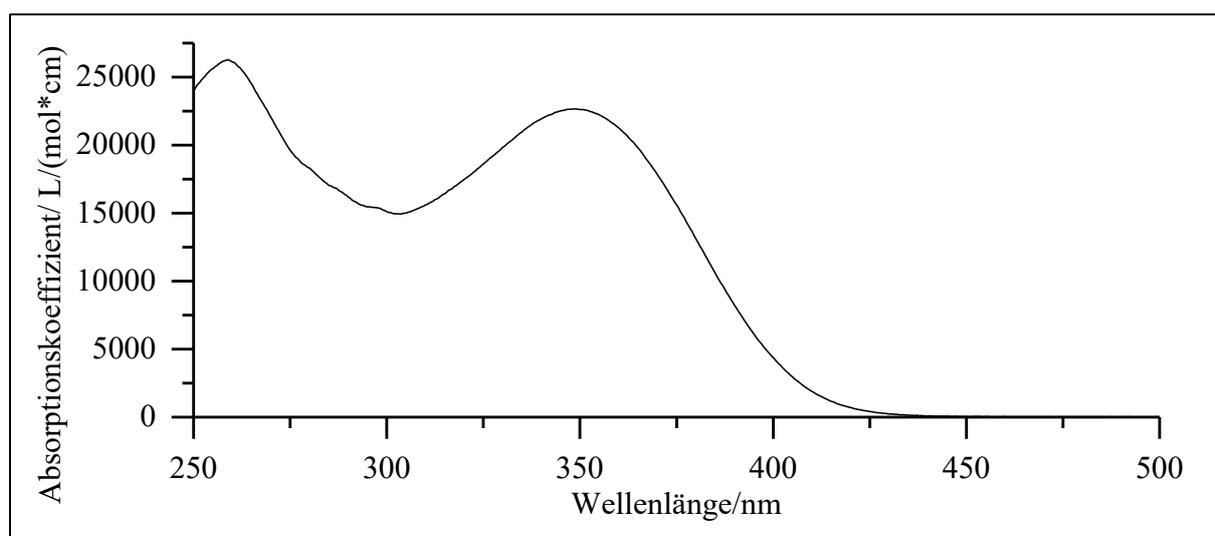
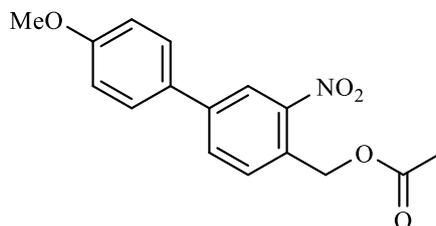


Abb. 315: UV/Vis-Spektrum von **5pMPENB** in Acetonitril ($c = 0.05$ mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon_{\max}/[l/(\text{mol} \cdot \text{cm})]) = 349 (22700), 259 (26300)$ nm.

Versuch 59:**Darstellung von [(4'-Methoxy-3-nitro[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl]-acetat (4pMPNB)**

Die Durchführung der Reaktion erfolgt unter Stickstoffatmosphäre. 0.50 g (4-Brom-2-nitrobenzyl)-acetat (1.82 mmol) (**4BrNB**; V51) werden in 40 ml trockenem Toluol vorgelegt. Es erfolgt die Zugabe vom 4 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0,074 mmol, 84 mg) und 3.5 ml einer 2 M Natriumcarbonat-Lsg. Die Lösung wird für 30 min bei RT gerührt. 2.1 eq. 4-Methoxyphenylboronsäure (3.82 mmol, 580 mg) werden in 4 ml Ethanol gelöst und der Reaktionslösung zugetropft. Die Lösung wird erneut für 30 Minuten bei RT gerührt und anschließend 2 ½ h zum RF erhitzt. Im Anschluss wird die Lösung auf 5 °C abgekühlt und 10 ml 30%ige Wasserstoffperoxid-Lsg. zugegeben. Es werden 100 ml DCM zugefügt und die org. Phase zweimal mit 70 ml dest. Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lsg. gewaschen. Wasserreste werden mittels Natriumsulfat entfernt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (n-Hexan/EE, 4:1, $R_f = 0.37$) wird das gewünschte Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.32 g (1.06 mmol); 58 %
M ($C_{16}H_{15}NO_5$) = 301.30 g/mol

Schmelzpunkt: 94 °C

6. Experimentalteil

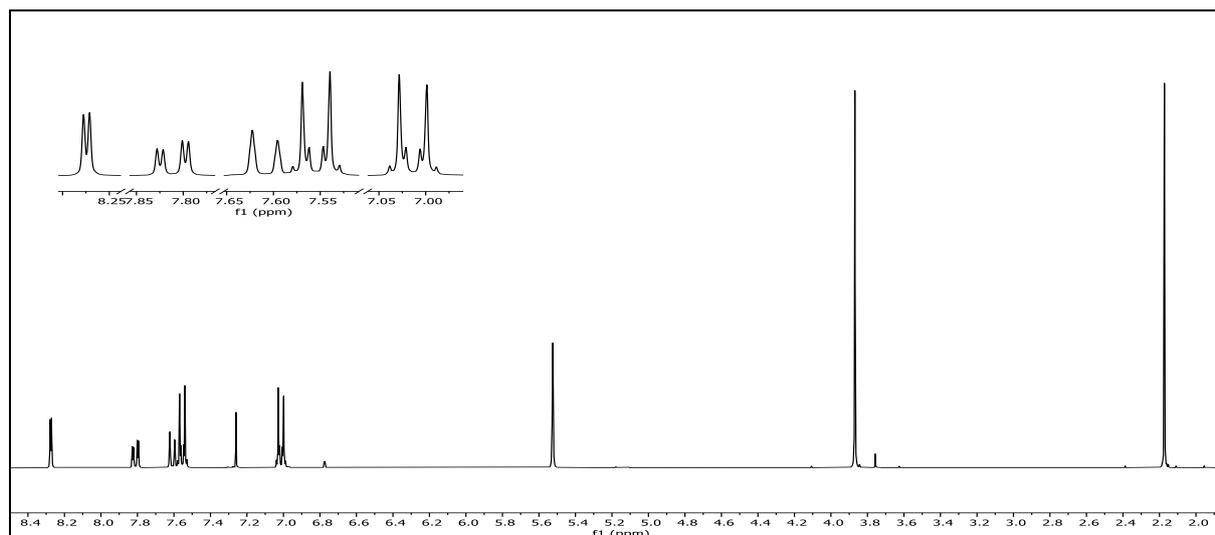


Abb. 316: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 4pMPNB.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.27 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 3-H), 7.81 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 5-H), 7.62 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 6-H), 7.585-7.51 (m, 9-H & 11-H), 7.05-7.98 (m, 2H, 8- & 12-H), 5.52 (s, 2H, 14-H), 3.87 (s, 3H, 13-H), 2.17 (s, 3H, 16a-, 16-H) ppm.

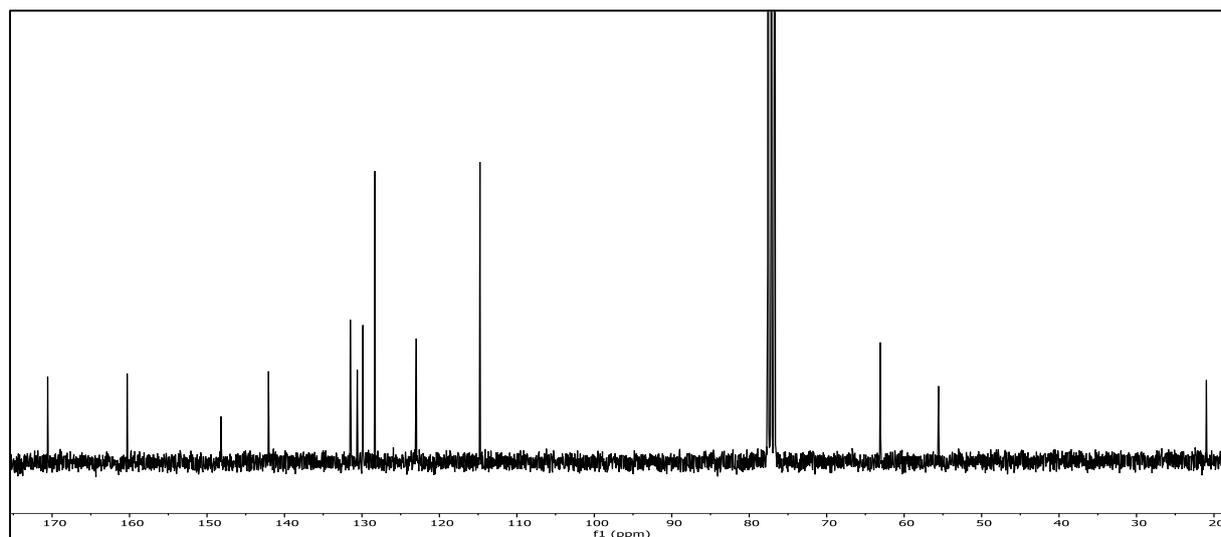
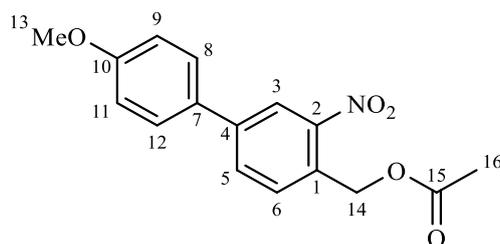


Abb. 317: ¹³C-¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von 4pMPNB.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.57$ (15-C), 160.31 (10-C), 148.18 (2-C), 142.06 (4-C), 131.50 (5-C), 130.60 (1-C), 129.93 (7-C), 129.87 (6-C), 128.32 (8-C & 12-C), 122.99 (3-C), 114.77 (9-C & 11-C), 63.07 (14-C), 55.56 (13-C), 20.98 (16-C) ppm.

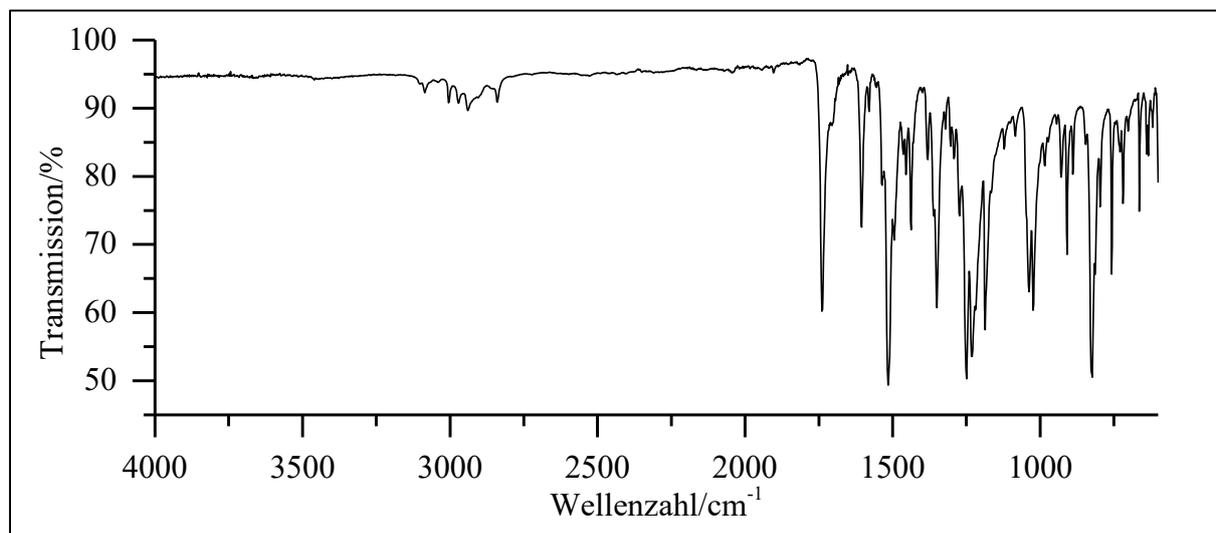


Abb. 318: ATR-IR-Spektrum von **4pMPNB**.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3005, 2972$ und 2940 (-C-H-Valenz), 2839 (-O-CH₃ Valenz), 1740 (-C=O Valenz), 1604 und 1437 (Ringschwingung), 1514 und 1350 (-NO₂ Valenz), 1604 und 1437 (Ringschwingung), $1250, 1233, 1186, 1038$ und 1024 (-C-O-C-Valenz), $909, 824$ und 758 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 90 °C)

m/z (%): 301 (27) $[\text{M}]^+$, 257 (14), 242 (8) $[\text{M-OAc}]^+$, 241 (25), 226 (31), 198 (22), 197 (9) $[\text{M-NO}_2\text{-OAc}+1]^+$, 196 (12) $[\text{M-NO}_2\text{-OAc}]^+$, 195 (8) $[\text{M-PhOMe}]^+$, 185 (15), 184 (13), 183 (22), 182 (100), 170 (13), 169 (16), 168 (20), 167 (8), 155 (10), 154 (25), 153 (15), 152 (32), 151 (11), 141 (19), 140 (22), 139 (39), 128 (8), 127 (12), 124 (21), 115 (15), 109 (22), 108 (8) $[\text{PhOMe}+1]^+$, 81 (9).

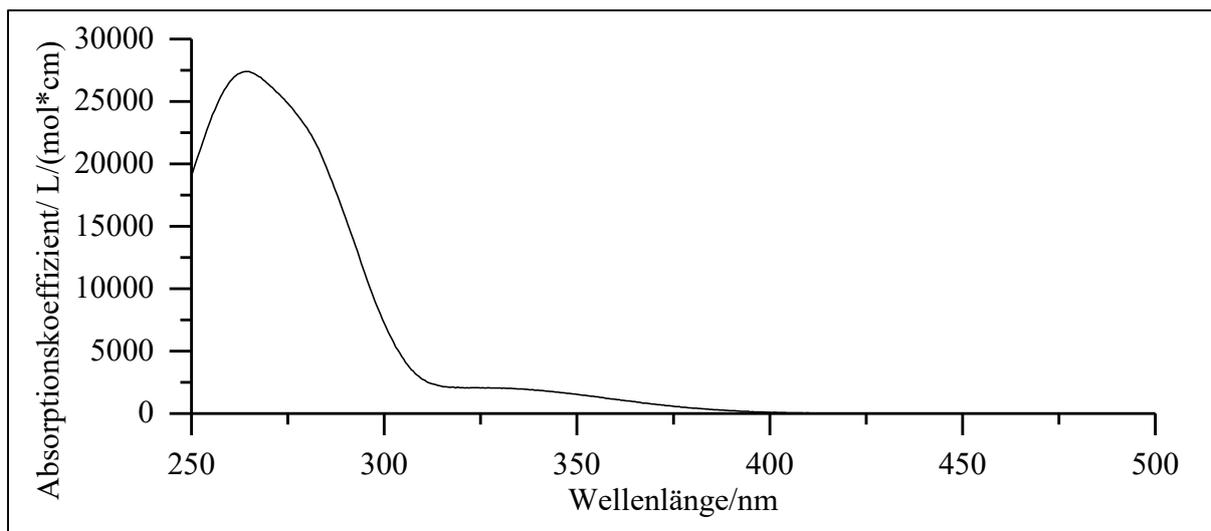
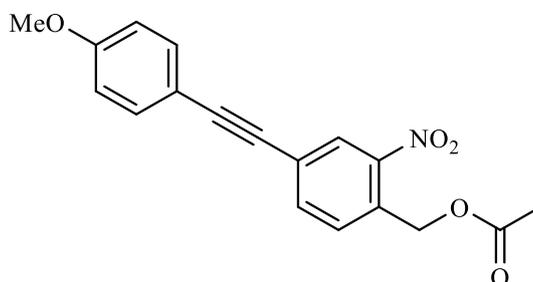


Abb. 319: UV/Vis-Spektrum von **4pMPNB** in Acetonitril ($c = 0.05 \text{ mmol/l}$).

UV/Vis (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}/[l/(\text{mol} \cdot \text{cm})]) = 264 (27400) \text{ nm}$.

Versuch 60:

Darstellung von {5-[(4-Methoxyphenyl)ethinyl]-2-nitrobenzyl}-acetat (**4pMPENB**)



Die Durchführung der Reaktion erfolgt unter Stickstoffatmosphäre. 20 ml Piperidin werden vorgelegt und für 20 min entgast. 0.30 g (4-Iod-2-nitrobenzyl)-acetat (**4INB**; V54) (0.93 mmol), 1 mol% Cu(I)I (0.0093 mmol, 1.8 mg) und 2.5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0.0233 mmol, 27 mg) werden unter Rühren zugegeben. Anschließend wird die Lösung auf 0 °C abgekühlt und der Reaktionslösung 1 eq. 4-Ethynylanisol (0.93 mmol, 124 mg) zugeführt. Im Anschluss wird die Lösung für 2 ½ h bei RT weitergerührt. Es wird mit 30 ml Ammoniumchlorid-Lsg. aufgefüllt und dann zweimal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 1.2 M Salzsäure gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (n-Hexan/EE 4:1) konnte sowohl das gewünschte Produkt ($R_f = 0.6$), als auch das

Nebenprodukt 5-[(4-Methoxyphenyl)ethenyl]-2-nitrobenzylalkohol ($R_f = 0.4$) in Form feiner gelber Nadeln erhalten.

Ausbeute: 93 mg (0.286 mmol); 31 %
M ($C_{18}H_{15}NO_5$) = 325.32 g/mol
Schmelzpunkt: 125 °C

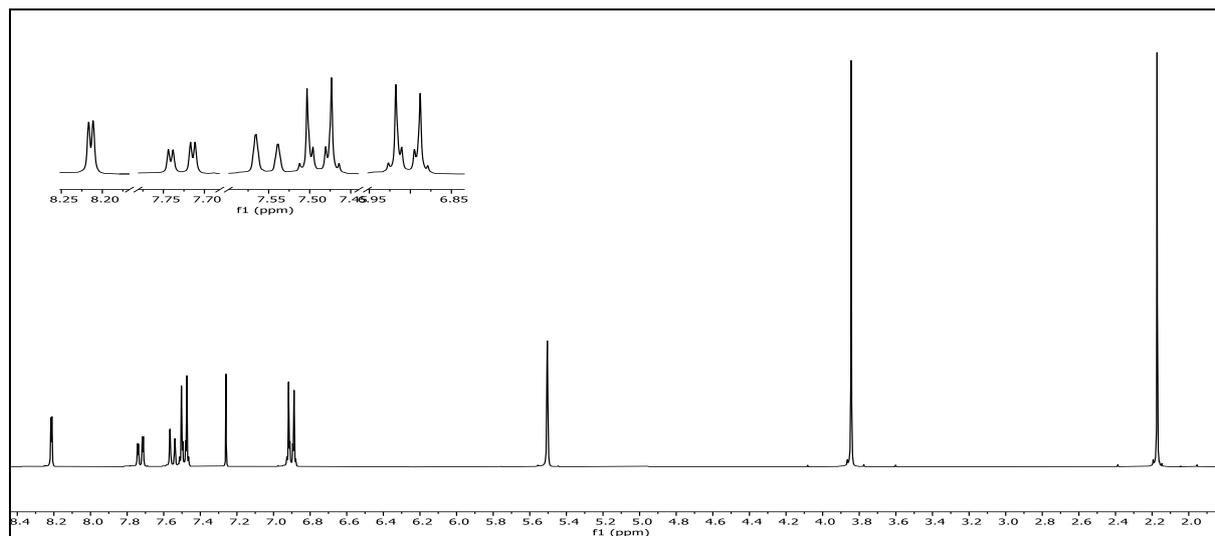
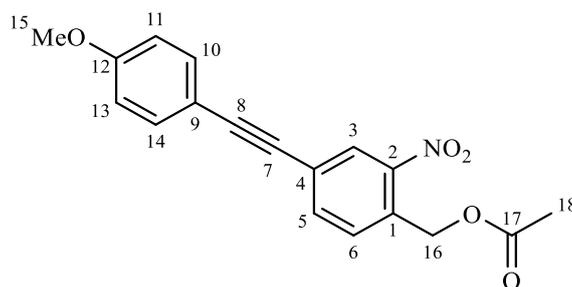


Abb. 320: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 4pMPENB.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.21$ (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 3-H), 7.73 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 5-H), 7.55 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 6-H), 7.52-7.45 (m, 2H, 10-H & 14-H), 6.94-6.86 (m, 2H, 11-H & 13-H), 5.51 (s, 2H, 16-H), 3.84 (s, 3H, 15-H), 2.17 (s, 3H, 18-H) ppm.



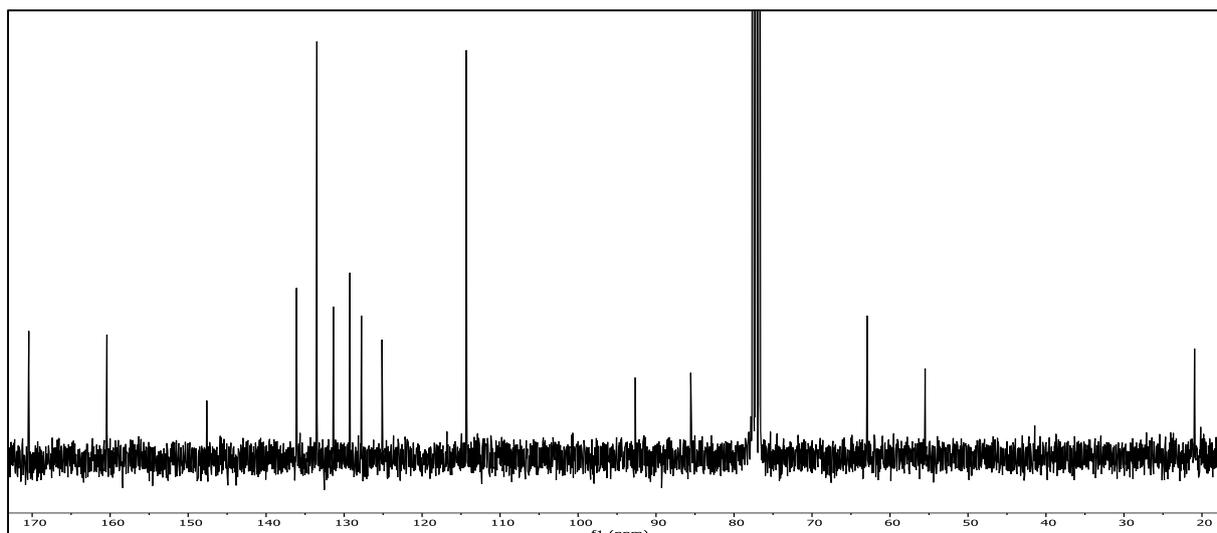


Abb. 321: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von **4pMPENB**.

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 170.43 (17-C), 160.41 (12-C), 147.61 (2-C), 136.10 (1-C), 133.49 (10-C & 14-C), 131.38 (5-C), 129.26 (6-C), 127.78 (3-C), 125.14 (4-C), 114.33 (11-C & 13-C), 114.27 (9-C), 92.66 (8-C), 85.55 (7-C), 62.94 (16-C), 55.50 (15-C), 20.95 (18-C) ppm.

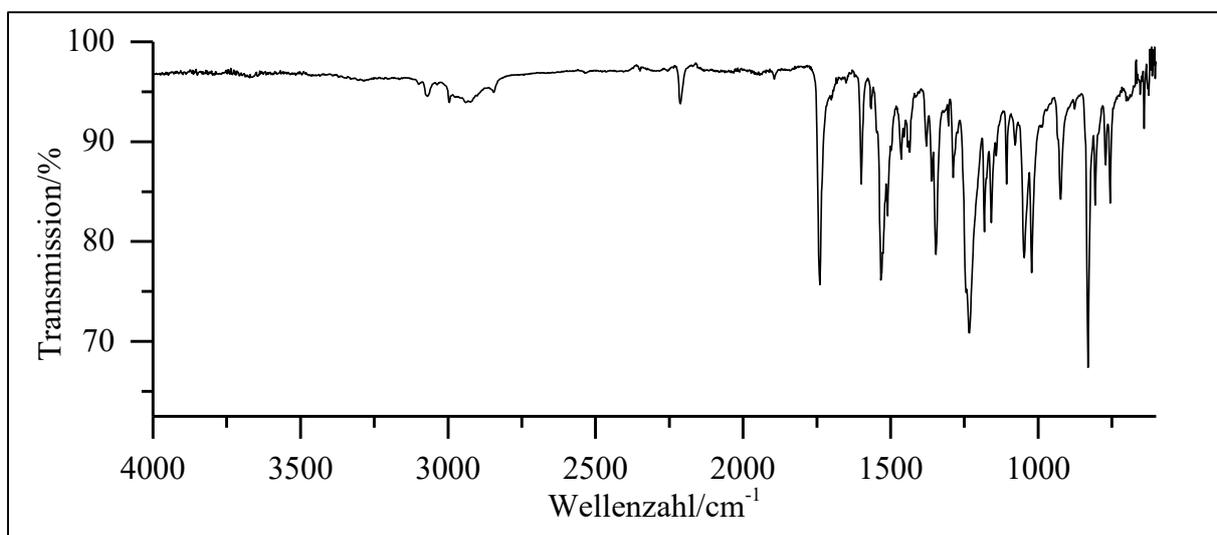


Abb. 322: ATR-IR-Spektrum von **4pMPENB**.

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3071 und 2995 (-C-H Valenz), 2845 (-O-CH₃ Valenz), 2212 (-C≡C- Valenz), 1740 (-C=O Valenz), 1599 (Ringschwingung), 1533 und 1346 (-NO₂ Valenz), 1232 & 1047 und 1022 (-C-O-C- Valenz), 831 & 806 und 756 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 130 °C)

m/z (%): 326 (8) [M+1]⁺, 325 (49) [M]⁺, 265 (13), 250 (43), 223 (8), 222 (33), 221 (22) [M-NO₂-OAc+1]⁺, 210 (8), 209 (24), 208 (10), 207 (26), 206 (100), 194 (20) [M-C₂PhOMe]⁺, 193 (17), 192 (13), 178 (18), 177 (13), 176 (21), 166 (14), 165 (34), 164 (36), 165 (34), 164 (36), 163 (30), 152 (10), 151 (20), 150 (9).

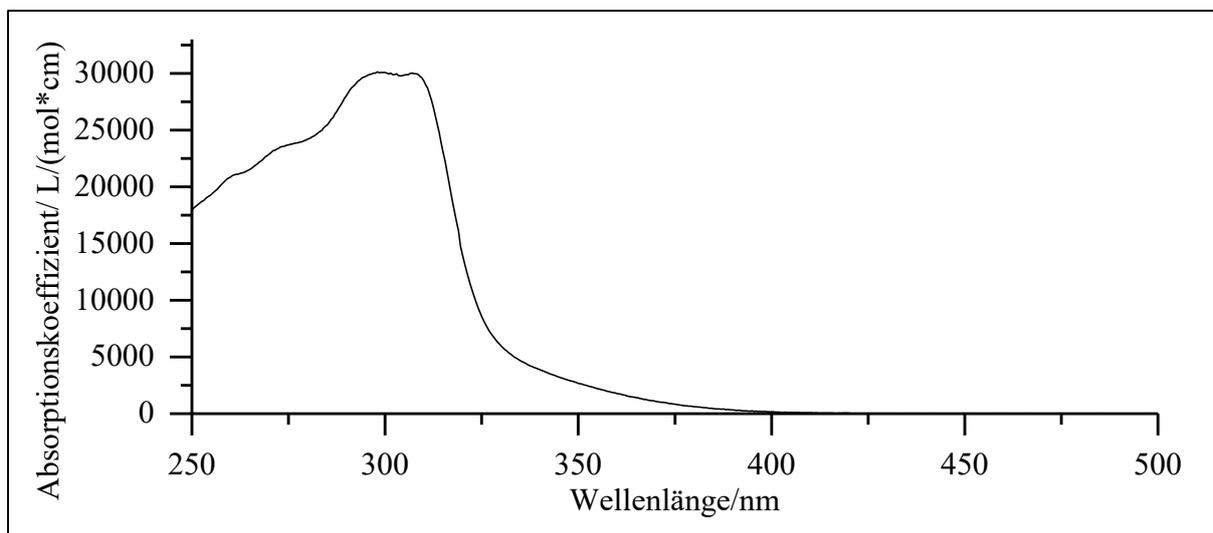
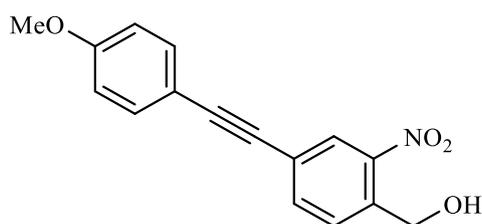


Abb. 323: UV/Vis-Spektrum von **4pMPNB** in Acetonitril ($c = 0.05$ mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[l/(mol*cm)]$) = 299 (30100) nm.

Nebenprodukt: {5-[(4-Methoxyphenyl)ethenyl]-2-nitrobenzyl}methanol (56)

Ausbeute: 83 mg (0.255 mmol); 27 %

M (C₁₆H₁₃NO₄) = 283.28g/mol

Schmelzpunkt: 117 °C

6. Experimentalteil

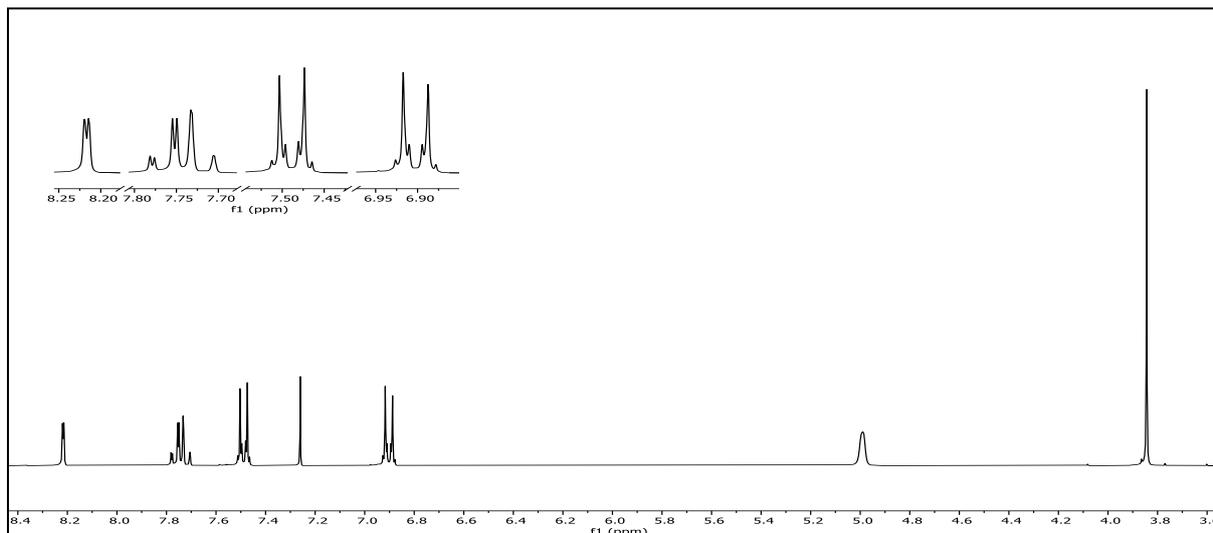


Abb. 324: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von {5-[(4-Methoxyphenyl)ethenyl]-2-nitrobenzyl}methanol (**56**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.22 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 3-H), 7.77 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 5-H), 7.72 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, 6-H), 7.53-7.45 (m, 2H, 10-H & 14-H), 6.94-6.86 (m, 2H, 11-H & 13-H), 4.99 (s, 2H, 16-H), 3.84 (s, 3H, 15-H) ppm

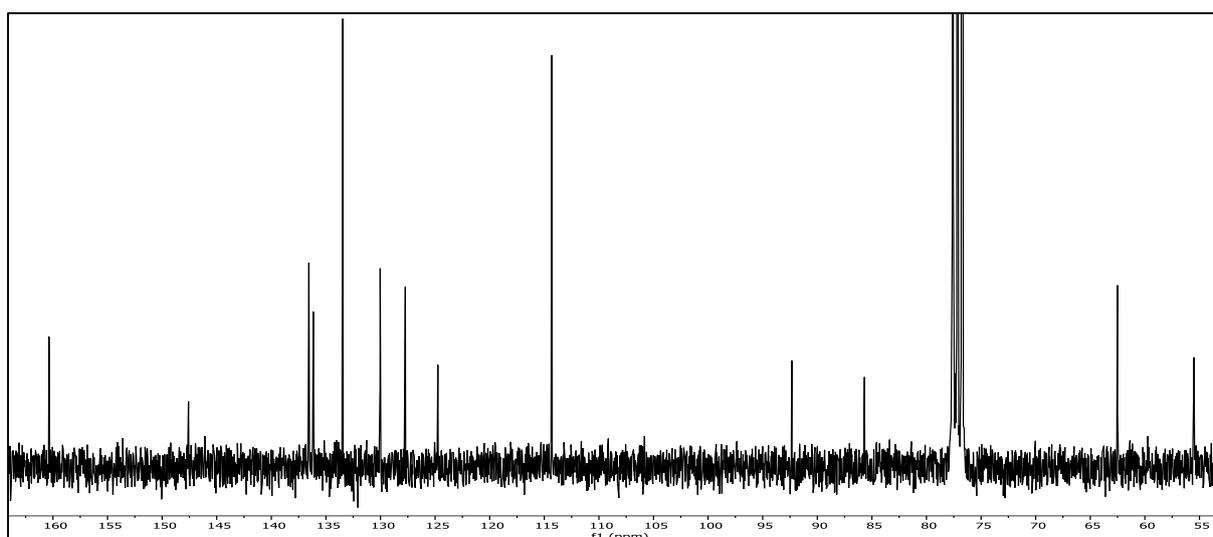
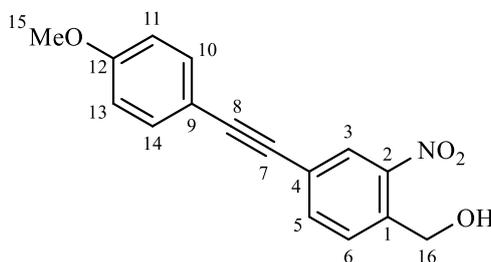


Abb. 325: $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von {5-[(4-Methoxyphenyl)ethenyl]-2-nitrobenzyl}methanol (**56**).

$^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.36$ (12-C), 147.58 (2-C), 136.56 (5-C), 136.15 (1-C), 133.46 (10-C & 14-C), 130.03 (6-C), 127.73 (3-C), 124.75 (4-C), 114.36 (9-C), 114.32 (11-C & 13-C), 92.34 (8-C), 85.68 (7-C), 62.51 (16-C), 55.50 (15-C) ppm.

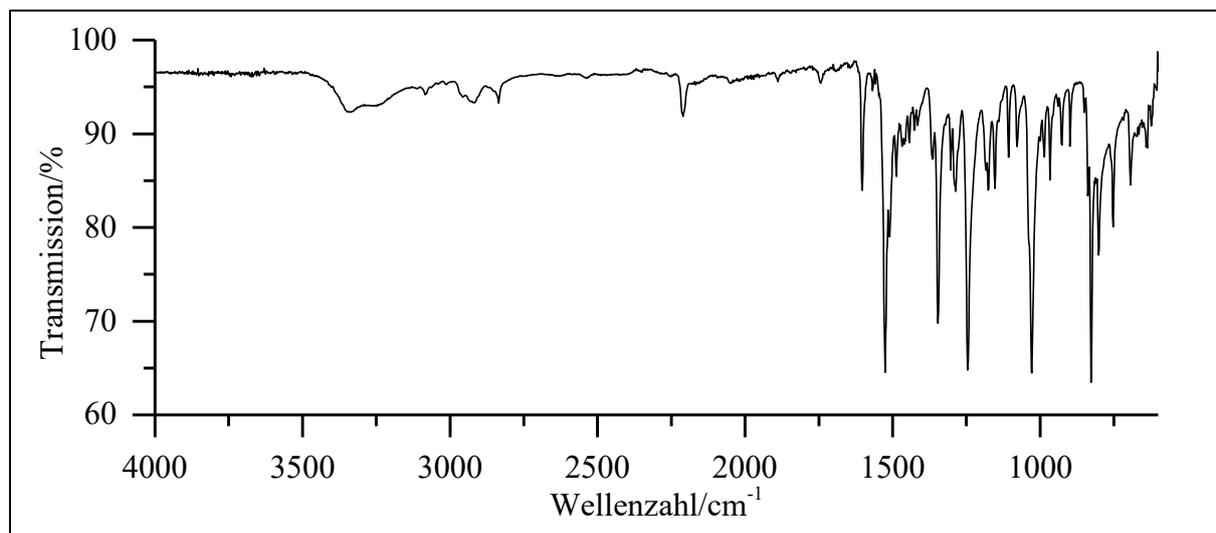


Abb. 326: ATR-IR-Spektrum von {5-[(4-Methoxyphenyl)ethenyl]-2-nitrobenzyl}methanol (**56**).

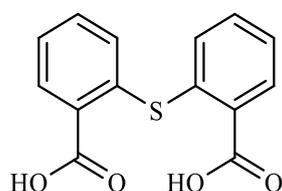
ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3300$ (-O-H Valenz), 3084 (=C-H Valenz), 2918 (-C-H Valenz), 2835 (-O-CH₃ Valenz), 2210 (-C≡C- Valenz), 1603 (Ringschwingung), 1526 und 1346 (-NO₂ Valenz), 1246 und 1028 (-C-O-C- Valenz), 827 & 802 und 752 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 110 °C)

m/z (%): 284 (15) $[\text{M}+1]^+$, 283 (100) $[\text{M}]^+$, 250 (31), 235 (9), 223 (9), 222 (29), 221 (18) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OH}+1]^+$, 220 (9) $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{OH}]^+$, 209 (23), 208 (16), 207 (29), 206 (84), 195 (10), 194 (26), 193 (21), 192 (18), 179 (9), 178 (25), 177 (14) $[\text{M}-\text{PhOMe}+1]^+$, 176 (20) $[\text{M}-\text{PhOMe}]^+$, 166 (24), 165 (72), 164 (64), 163 (46), 152 (15) $[\text{M}-\text{C}_2\text{PhOMe}]^+$, 151 (22), 150 (10), 139 (15), 113 (11).

Versuch 61:

Darstellung von 2,2'-Thiodibenzoessäure (78)



6. Experimentalteil

1.80 g *o*-Mercaptobenzoessäure (**77**) (11.7 mmol), 1.5 eq. Kaliumcarbonat (17.5 mmol, 2.4 g), 0.05 eq. Kaliumiodid (0.58 mmol, 96 mg), 0.175 eq. Kupfer (2 mmol, 127 mg) und 1 eq. *o*-Iodbenzoessäure (**76**) (11.7 mmol, 2.89 g) werden unter Rühren in 50 ml DMF vorgelegt. Der Ansatz wird für 18 h zum RF erhitzt. Im Anschluss wird die Lösung abgekühlt und auf ca. 100 ml Eiswasser gegossen. Der Feststoff wird abgesaugt. Das Filtrat wird dreimal mit 50 ml Diethylether gewaschen und mit der wässrigen Phase weitergearbeitet. Die Lösung wird auf ca. 4 ° C abgekühlt und so lange mit konz. Salzsäure angesäuert bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.87 g (10.5 mmol); 90 % Lit.^[91]: 100 %
M (C₁₄H₁₀O₄S) = 274.29 g/mol
Schmelzpunkt: 226 °C Lit.^[92]: 227-229 °C

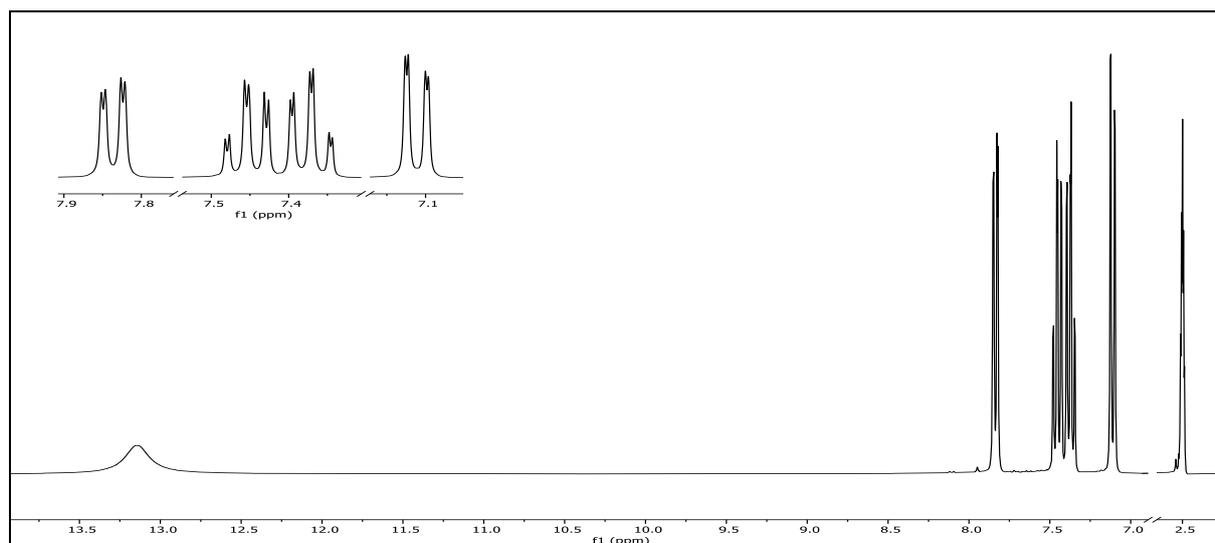
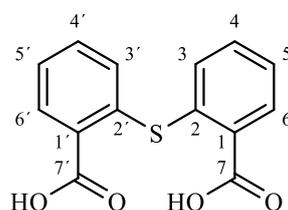


Abb. 327: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von 2,2'-Thiodibenzoessäure (**78**).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 13.14 (s, 2H, -COOH), 7.84 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_H = 1.5 Hz, 6-H, 6'-H), 7.45 (td, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 4-H, 4'-H), 7.37 (td, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 5-H, 5'-H), 7.11 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 3-H, 3'-H) ppm.



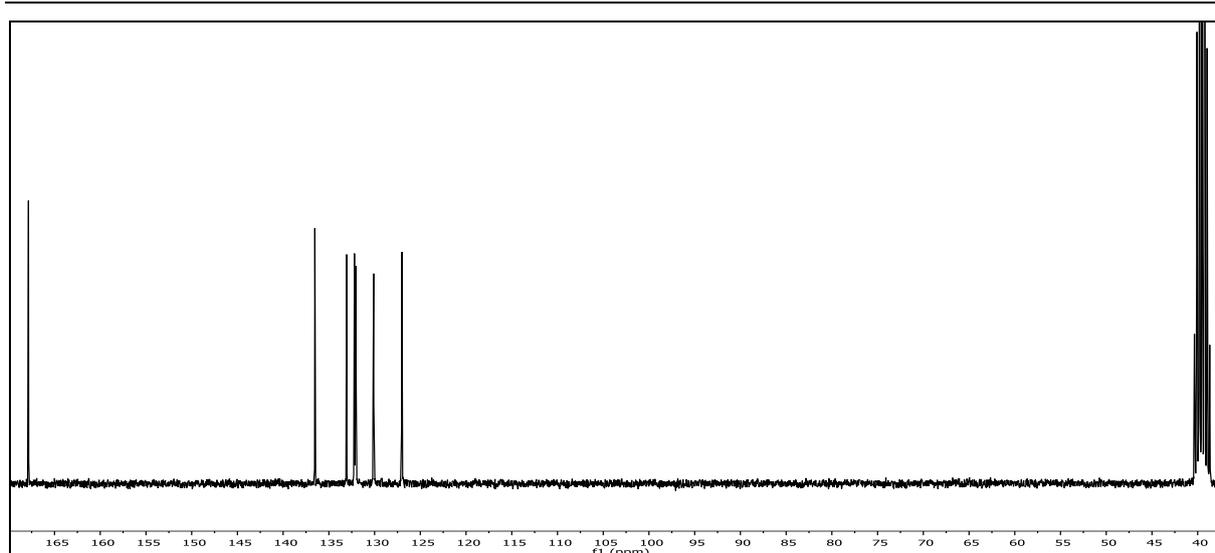


Abb. 328: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d_6) von 2,2'-Thiodibenzoesäure (**78**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 167.85$ (7-C, 7'-C), 136.53 (2-C, 2'-C), 133.06 (4-C, 4'-C), 132.21 (6-C, 6'-C), 132.05 (1-C, 1'-C), 130.11 (5-C, 5'-C), 127.02 (3-C, 3'-C) ppm.

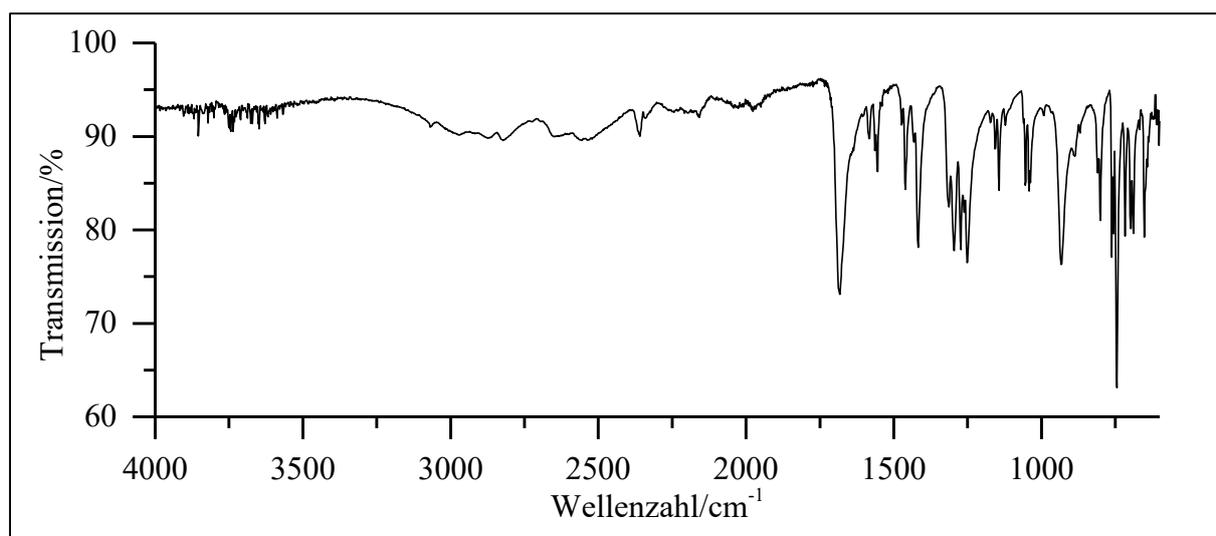
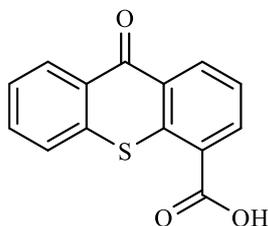


Abb. 329: ATR-IR-Spektrum von 2,2'-Thiodibenzoesäure (**78**).

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3069$ (=C-H Valenz), 2822 (-C-H Valenz), 2652 (-O-H Valenz), 1682 (-C=O Valenz), 1418 (Ringschwingung), 1296, 1273 und 1252 (-C-O- Valenz), 934 (-OH--O Valenz), 800 und 745 (=C-H Deform.), 718 und 652 (-C-S Valenz) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 140 °C)

m/z : 274 (54) $[\text{M}]^+$, 213 (12), 185 (16) $[\text{M}-(\text{COOH})_2+1]^+$, 184 (46) $[\text{M}-(\text{COOH})_2]^+$, 183 (17), 153 (8), 152 (21), 139 (26), 138 (10), 137 (64), 136 (100), 109 (9), 108 (11).

Versuch 62:**Darstellung von Thioxanthon-4-yl-carbonsäure (Tx4COOH)**

25 g Polyphosphorsäure werden vorgelegt und unter Rühren soweit erhitzt, bis die Viskosität stark abgenommen hat (ca. 60 °C). Anschließend werden 2.50 g 2,2'-Thiodibenzoessäure (9.12 mmol) (**78**; V61) portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf 100 °C erhitzt und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird die Lösung abgekühlt und mit kaltem Wasser versetzt. Die Lösung wird angesäuert bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Natriumhydrogencarbonat-Lsg. gewaschen. Das Produkt wird über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute:	1.93 g (7.53 mmol); 83 %	Lit. ^[37] : 69 %
	M (C ₁₄ H ₈ O ₃ S) = 256.28 g/mol	
Schmelzpunkt:	334 °C	Lit. ^[93] : 336 - 337 °C

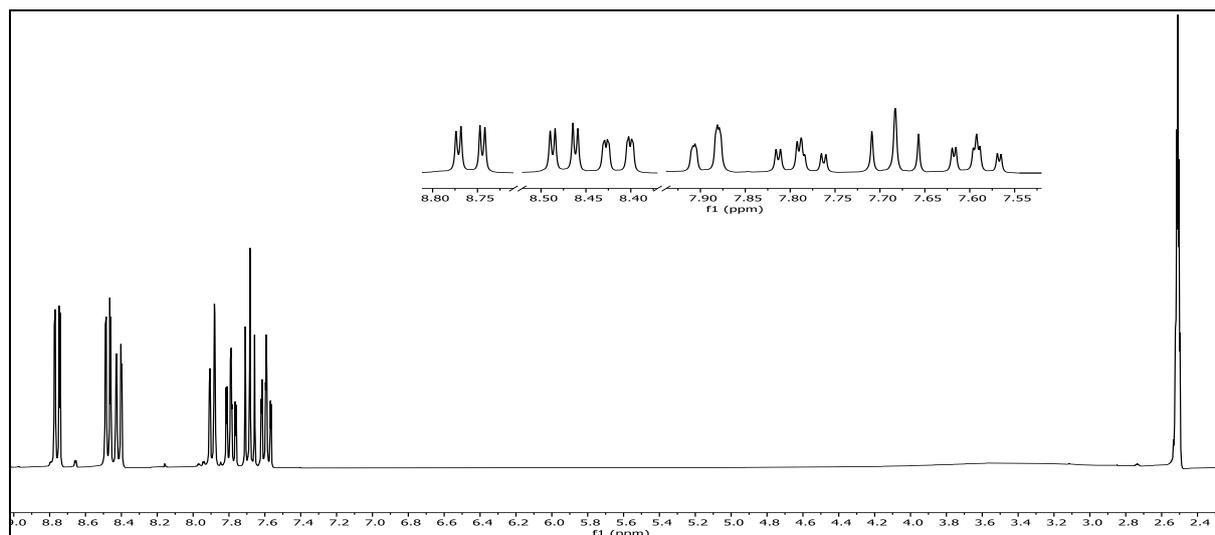


Abb. 330: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von **Tx4COOH**.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 13.61 (s, 1H, -COOH), 8.76 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 3-H), 8.47 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1-H), 8.41 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 8-H), 7.93-7.86 (m, 1H, 5-H), 7.79 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 6-H), 7.68 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2-H), 7.59 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 7-H) ppm.

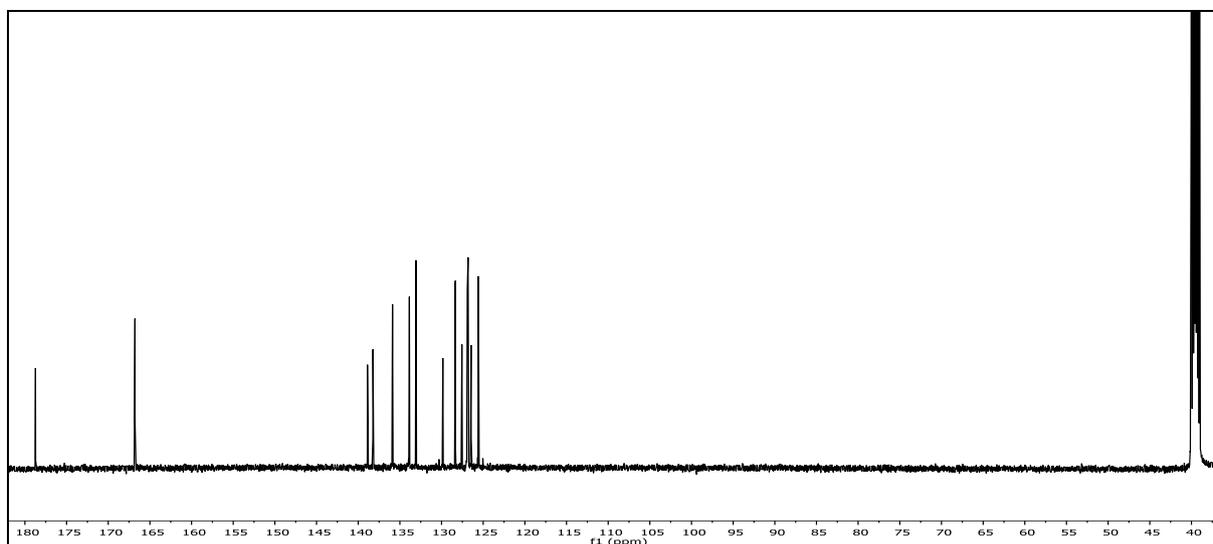
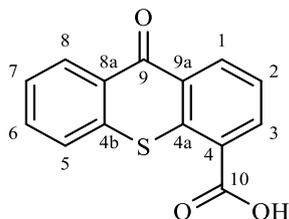


Abb. 331: $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO- d_6) von Tx4COOH.

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 178.73 (9-C), 166.79 (10-C), 138.89 (4b-C), 138.23 (3-C), 135.89 (1-C), 133.86 (6-C), 133.07 (4-C), 129.84 (4a-C), 128.34 (8-C), 127.56 (9a-C), 126.91 (7-C), 126.82 (2-C), 126.45 (8a-C), 125.58 (5-C) ppm.

6. Experimentalteil

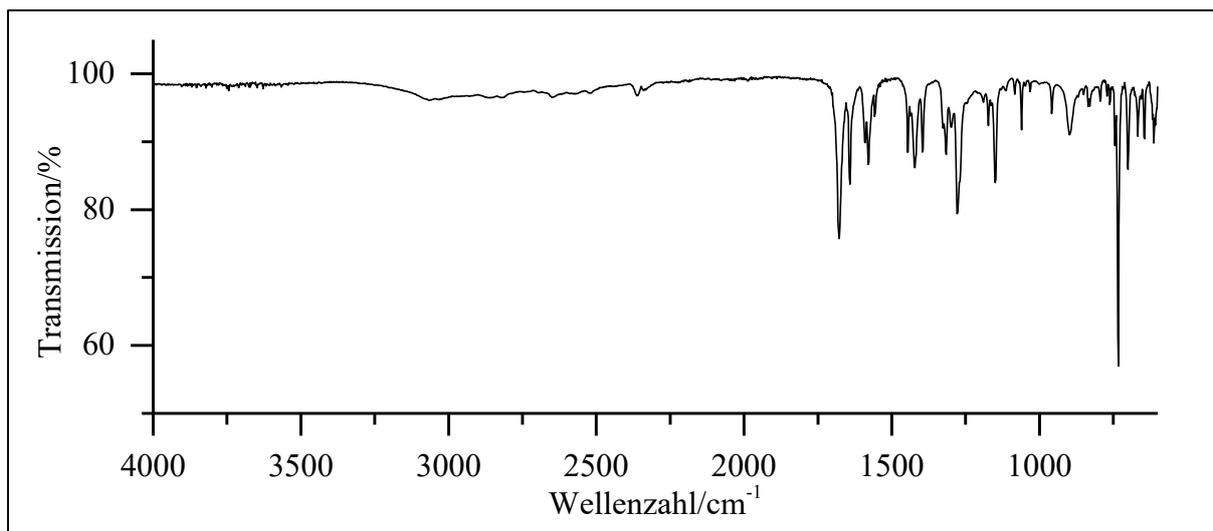


Abb. 332: ATR-IR-Spektrum von **Tx4COOH**.

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3064 (=C-H Valenz), 2539 (-O-H Valenz), 1678 (-C=O Valenz), 1580 und 1422 (Ringschwingung), 1279 und 1150 (-C-O- Valenz), 897 (-OH--O Valenz), 733 (-C-S- Valenz), 700 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 170 °C)

m/z (%): 257 (15) $[\text{M}+1]^+$, 256 (100) $[\text{M}]^+$, 239 (14), 228 (19), 211 (36) $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 184 (9), 183 (32), 139 (41), 91 (9).

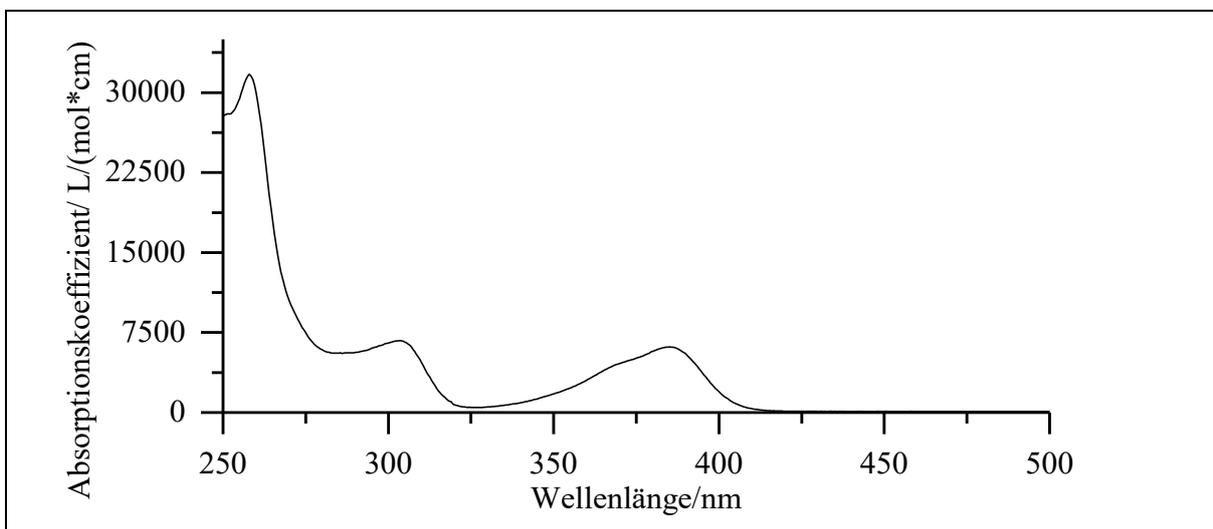
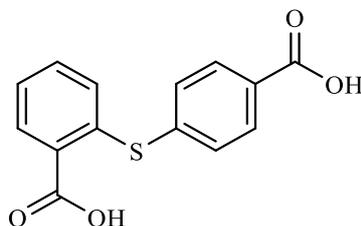


Abb. 333: UV/Vis-Spektrum von **Tx4COOH** in Acetonitril ($c = 0.05 \text{ mmol/l}$).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 258 (31700), 304 (6749), 385 (6160) nm.

Versuch 63:**Darstellung von 2-[(4-Carboxyphenyl)thio]benzoesäure (80)**

1.00 g *o*-Mercaptobenzoessäure (**77**) (6.49 mmol), 1.5 eq. Kaliumcarbonat (9.74 mmol, 1.35 g), 0.05 eq. Kaliumiodid (0.32 mmol, 53 mg), 0.175 eq. Kupfer (1.14 mmol, 72 mg) werden unter Rühren in 50 ml DMF vorgelegt. Anschließend wird 1 eq. *p*-Iodbenzoessäure (**79**) (6.49 mmol, 1.61 g) langsam zugegeben. Der Ansatz wird für 18 h zum RF erhitzt. Im Anschluss wird die Lösung abgekühlt und auf ca. 100 ml Eiswasser gegossen. Der Feststoff wird abgesaugt. Das Filtrat wird dreimal mit 50 ml Diethylether gewaschen und mit der wässrigen Phase weitergearbeitet. Die Lösung wird auf ca. 4 ° C abgekühlt und so lange mit konz. Salzsäure angesäuert bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute:	1.17 g (4.27 mmol); 66 %	Lit. ^[37] : 53 %
	M (C ₁₄ H ₁₀ O ₄ S) = 274.29 g/mol	
Schmelzpunkt:	233 °C	Lit. ^[94] : 235-237 °C

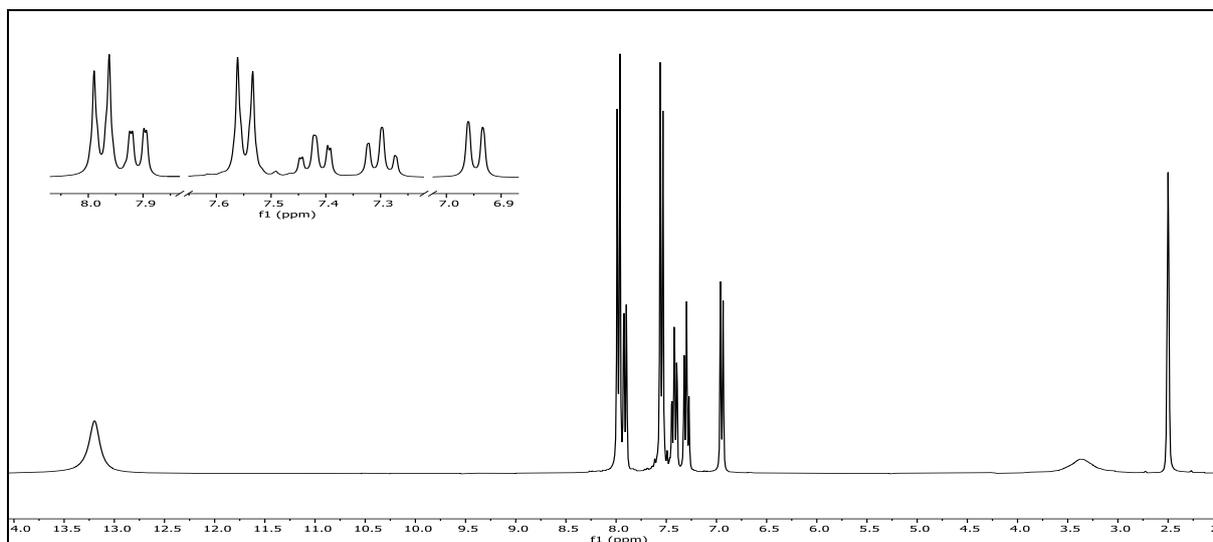


Abb. 334: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von 2-[(4-Carboxyphenyl)thio]benzoesäure (**80**).

6. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 13.20$ (s, 2H, -COOH), 7.98 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2'-H, 6'-H), 7.91 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 6-H), 7.55 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 3'-H, 5'-H), 7.41 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 4-H), 7.30 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 5-H), 6.95 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 3-H) ppm.

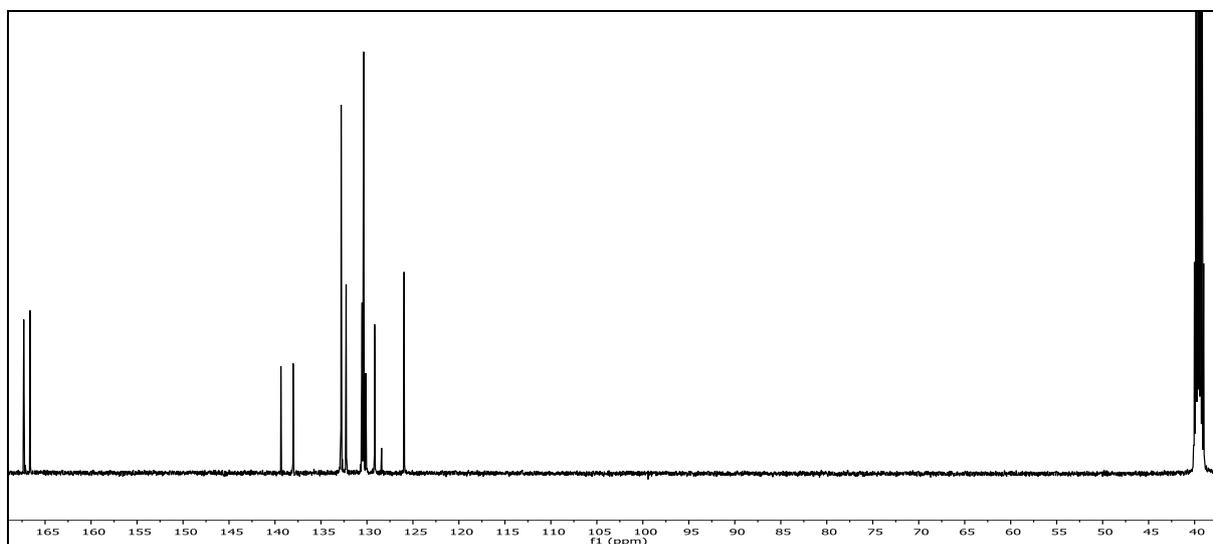
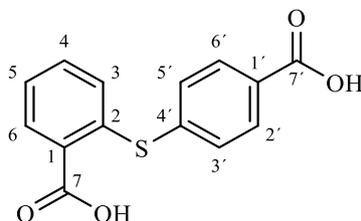


Abb. 335: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz, DMSO- d_6) von 2-[(4-Carboxyphenyl)thio]benzoesäure (**80**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 167.32$ (7'-C), 166.63 (7-C), 139.36 (4'-C), 138.03 (2-C), 132.80 (3'- & 5'-C), 132.26 (4-C), 130.53 (6-C), 130.42 (1-C), 130.36 (2'- & 6'-C), 130.12 (1'-C), 129.16 (5-C), 125.96 (3-C) ppm.

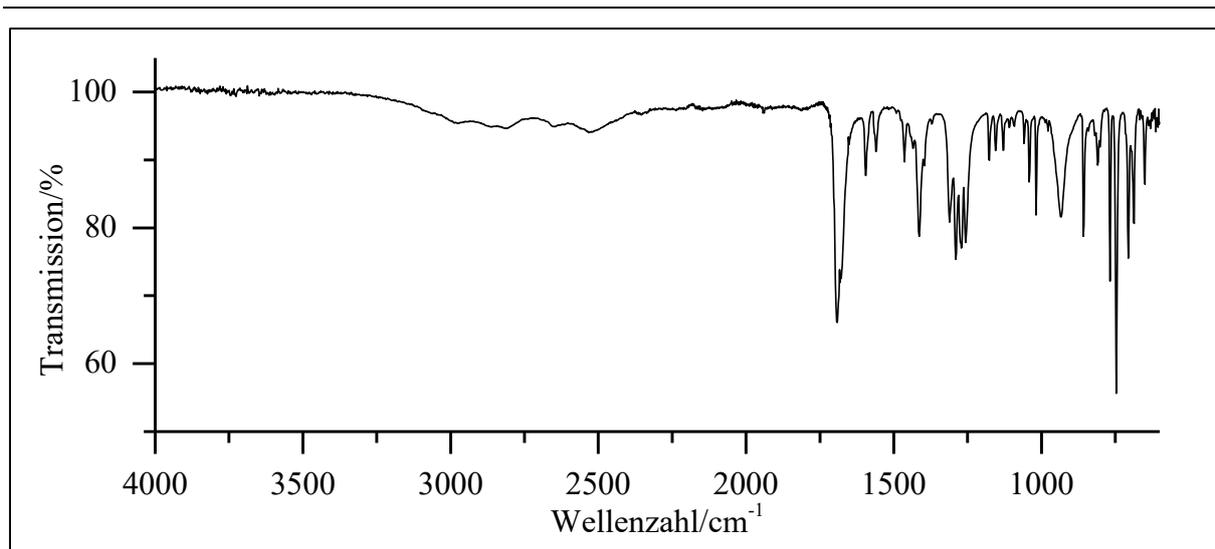


Abb. 336: ATR-IR-Spektrum von 2-[(4-Carboxyphenyl)thio]benzoesäure (**80**).

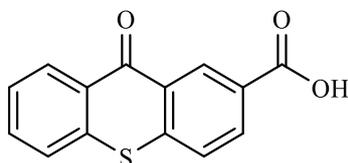
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3061 (=C-H Valenz), 2814 (-C-H Valenz), 2533 (-O-H Valenz), 1692 (-C=O Valenz), 1678 (-C=C- Valenz), 1414 (Ringschwingung), 1290, 1271 und 1258 (-C-O- Valenz), 934 (-OH--O Valenz), 858, 768 und 746 (=C-H Deform.), 705, 687 und 650 (-C-S- Valenz) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 140 °C)

m/z : 275 (8) $[\text{M}+1]^+$, 274 (52) $[\text{M}]^+$, 185 (15) $[\text{M}-(\text{COOH})_2+1]^+$, 184 (35) $[\text{M}-(\text{COOH})_2]^+$, 183 (12), 152 (9), 139 (21), 138 (10), 137 (100), 136 (18), 109 (9).

Versuch 64:

Darstellung von Thioxanthon-2-yl-carbonsäure (Tx2COOH)



15 g Polyphosphorsäure werden vorgelegt und unter Rühren soweit erhitzt, bis die Viskosität stark abgenommen hat (ca. 60 °C). Anschließend werden 0.30 g 2-[(4-Carboxyphenyl)thio]benzoesäure (1.09 mmol) (**80**; V63) portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf 100 °C erhitzt und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird die Lösung abgekühlt und mit kaltem Wasser versetzt. Die Lösung wird angesäuert bis kein Niederschlag mehr aus-

6. Experimentalteil

fällt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Natriumhydrogencarbonat-Lsg. gewaschen. Das Produkt wird über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.21 g (0.81 mmol); 74 % Lit.^[37]: 33 %
M (C₁₄H₈O₃S) = 256.28 g/mol
Schmelzpunkt: 312 °C Lit.^[94]: 310-316 °C

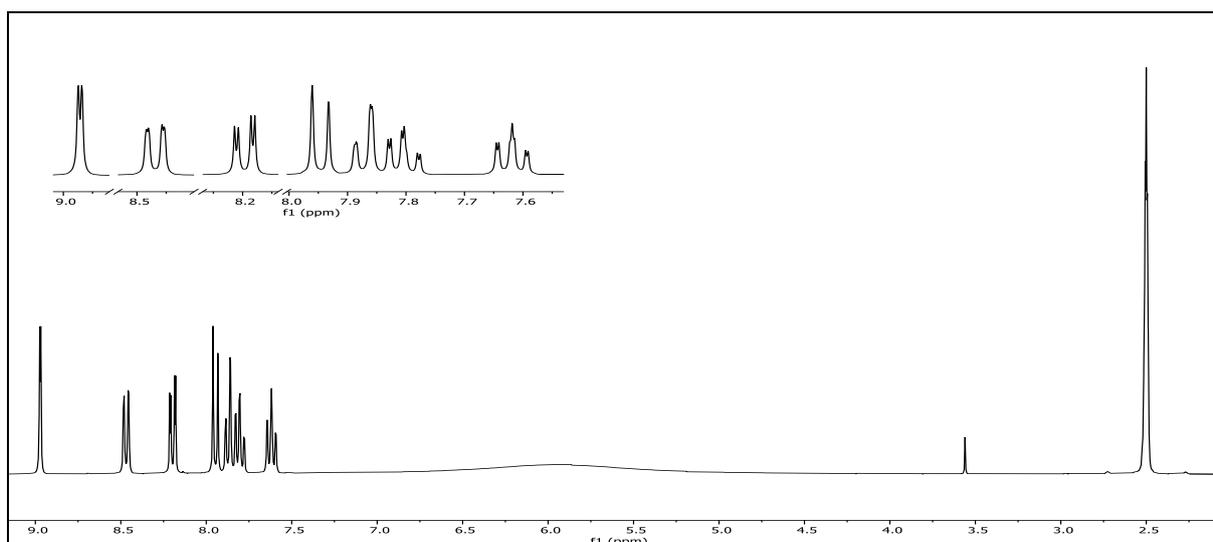
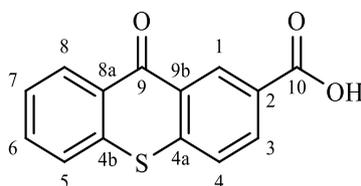


Abb. 337: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von Tx₂COOH.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.97 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1-H), 8.47 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 8-H), 8.2 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 3-H), 7.95 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 4-H), 7.87 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 5-H), 7.80 (dt, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6-H), 7.62 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 7-H), 5.91 (s, 1H, -COOH) ppm.



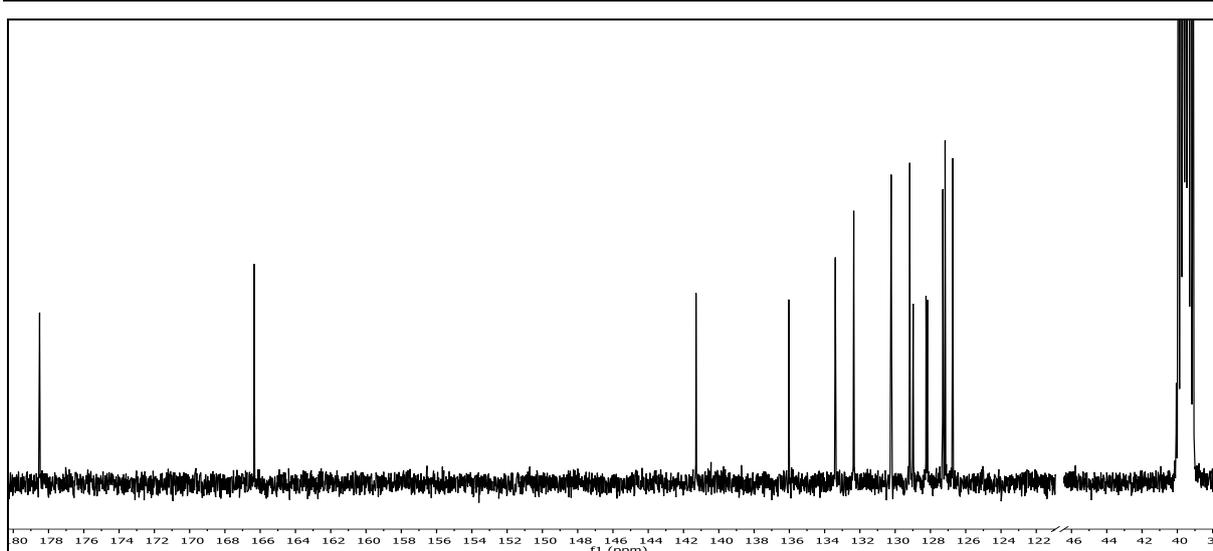


Abb. 338: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, DMSO-d_6) von Tx_2COOH .

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 178.51$ (9-C), 166.34 (10-C), 141.29 (4a-C), 136.03 (4b-C), 133.39 (3-C), 132.35 (6-C), 130.23 (1-C), 129.17 (4-C), 128.98 (8-C), 128.25 (8a-C), 128.17 (9a-C), 127.30 (2-C), 127.17 (7-C), 126.74 (5-C) ppm.

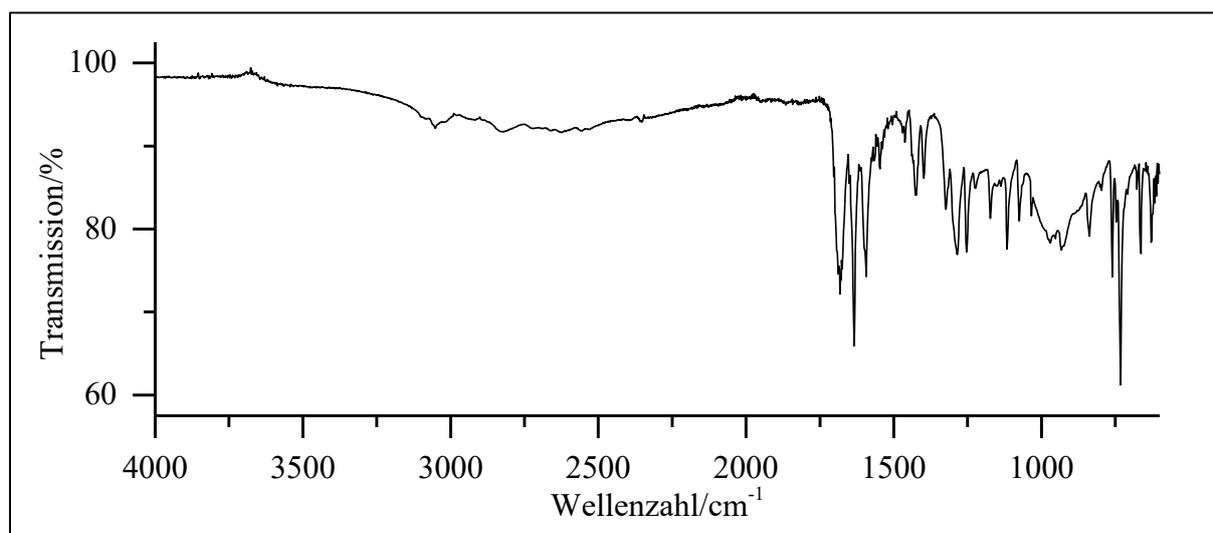


Abb. 339: ATR-IR-Spektrum von Tx_2COOH .

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3051$ (=C-H Valenz), 2822 (-C-H Valenz), 2625 (-O-H Valenz), 1678 und 1634 (-C=O Valenz), 1593 und 1423 (Ringschwingung), 1285 und 1117 (-C-O- Valenz), 934 (-OH-O Valenz), 760 (=C-H Deform.), 733 (-C-S- Valenz) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $160\text{ }^\circ\text{C}$)

m/z (%): 257 (15) $[\text{M}+1]^+$, 256 (100) $[\text{M}]^+$, 239 (18), 228 (16), 212 (11) $[\text{M-COOH}+1]^+$, 211 (37) $[\text{M-COOH}]^+$, 184 (10), 183 (29), 139 (46), 91 (8).

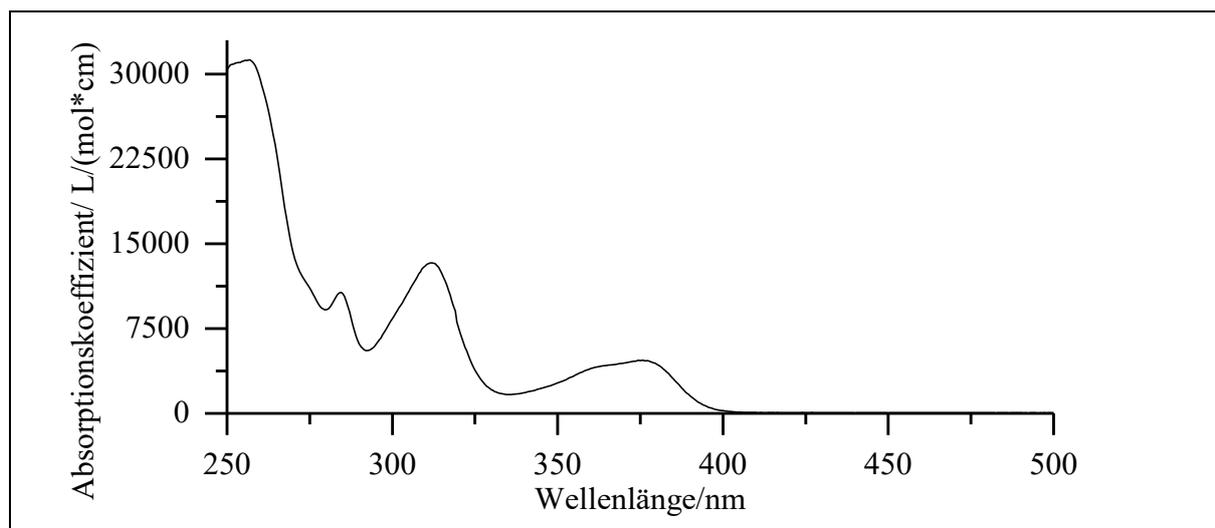
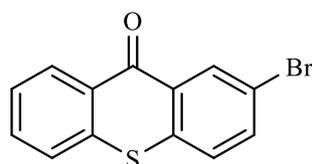


Abb. 340: UV/Vis-Spektrum von **Tx2COOH** in Acetonitril ($c = 0.05$ mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[l/(mol*cm)]$) = 257 (31300), 285 (10700), 312 (13300), 376 (3690) nm.

Versuch 65:

Darstellung von 2-Bromthioxanthon (Tx2Br)



In 65 ml konz. Schwefelsäure werden 10.0 g *o*-Mercaptobenzoensäure (**77**) (64.94 mmol) unter Rühren vorgelegt. Es werden 2 eq. Brombenzol (**81**) (129 mmol, 20.39 g) langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird der Ansatz unter Einleitung von Druckluft für 10 h bei RT weitergerührt. Im Anschluss wird die Lösung zunächst für 10 h stengelassen und dann 1 h auf 80 °C erhitzt. Nachdem der Ansatz auf RT abgekühlt wurde, wird er auf 200 ml Eiswasser gegossen. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der Feststoff wird mit 10%iger Natronlauge aufgenommen, erneut abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird über einem Soxhlet-Aufsatz 48 h mit Chloroform extrahiert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als gelb-oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute:	16.6 g (57.0 mmol); 88 %	Lit. ^[37] : 80 %
	M (C ₁₃ H ₇ BrOS) = 291.16 g/mol	
Schmelzpunkt:	170 °C	Lit. ^[95] : 166 - 167 °C

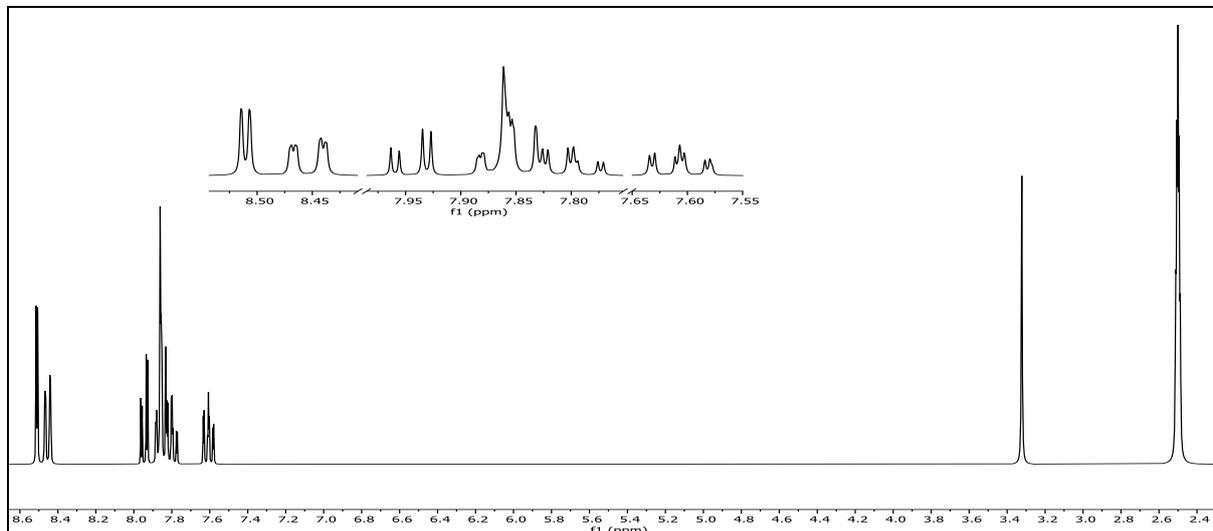
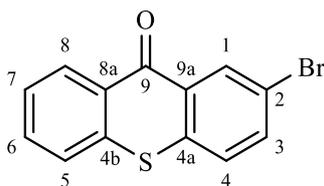


Abb. 341: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von Tx2Br.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.51, (dd, 1H, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, ⁵J_{HH} = 0.4 Hz, 1-H), 8.45 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, ⁵J_{HH} = 0.5 Hz, 8-H), 7.95 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 3-H), 7.90 -7.76 (m, 3H, 4-H, 5-H, 6-H), 7.61 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁵J_{HH} = 1.4 Hz, 7-H) ppm.



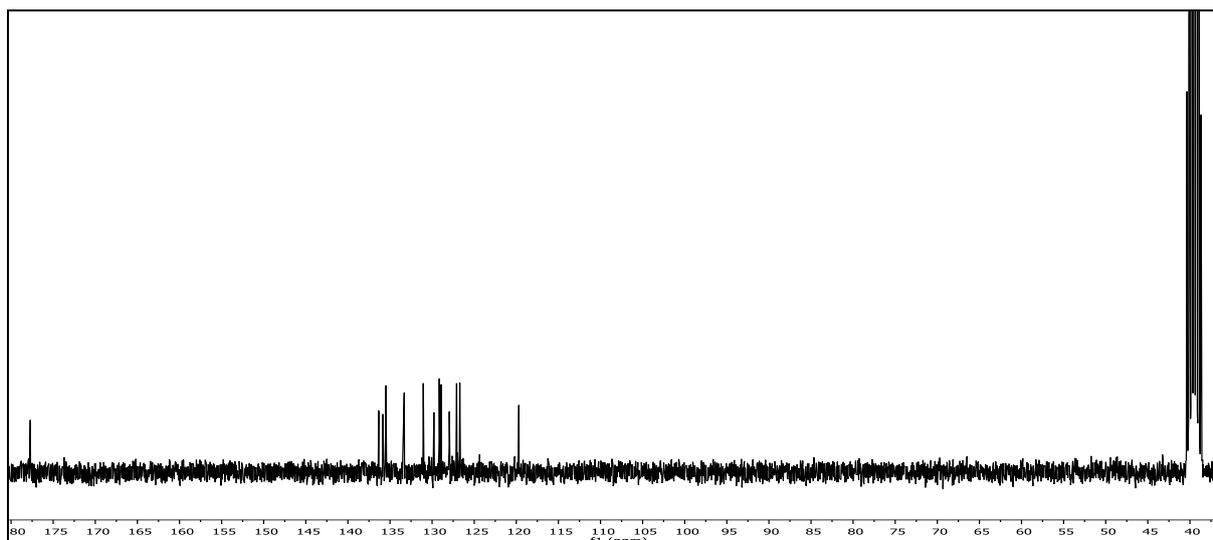


Abb. 342: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d_6) von **Tx2Br**.

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 177.72$ (9-C), 136.34 (4b-C), 135.86 (4a-C), 135.48 (3-C), 133.31 (1-C), 131.05 (4-C), 129.79 (9a-C), 129.15 (6-C), 128.91 (8-C), 127.96 (8a-C), 127.09 (7-C), 126.71 (5-C), 119.70 (2-C) ppm.

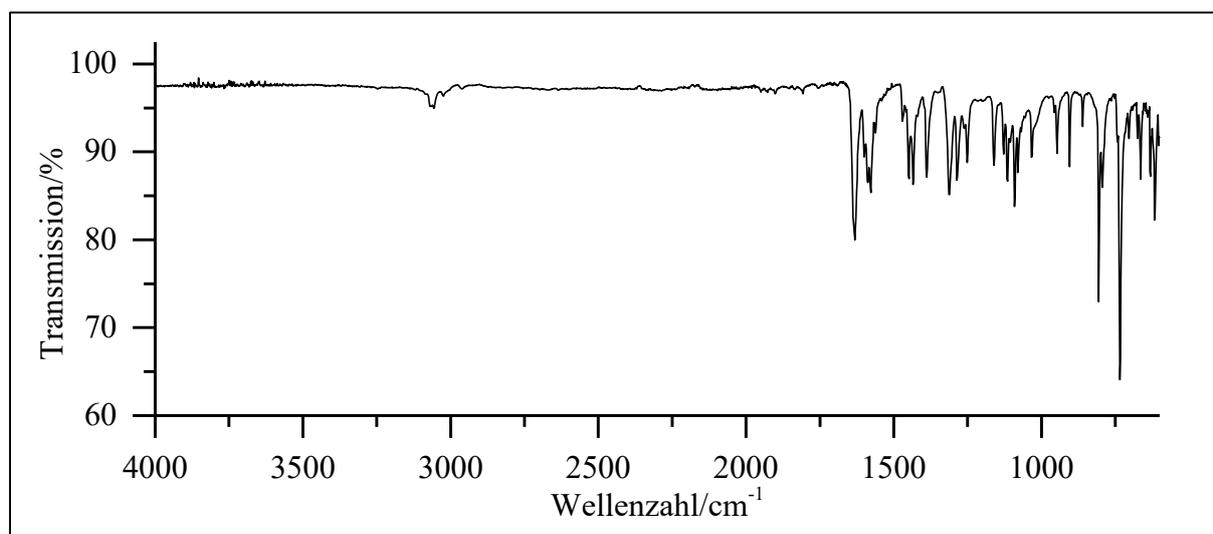


Abb. 343: ATR-IR-Spektrum von **Tx2Br**.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3057$ und 3024 (=C-H Valenz), 2961 (-C-H Valenz), 1632 (-C=O Valenz), 1578 , 1448 und 1435 (Ringschwingung), 806 (-C-Br Valenz), 735 (-C-S- Valenz) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $90\text{ }^\circ\text{C}$)

m/z (%): 293 (15) $[\text{M}+2]^+$, 292 $[\text{M}+1]^+$, 291 (15) $[\text{M}]^+$, 290 (100), 264 (41), 262 (40), 211 (34) $[\text{M}-\text{Br}]^+$, 184 (10), 183 (74), 182 (15), 140 (11), 139 (100), 138 (18), 137 (10), 113 (8), 107 (8), 106 (13), 92 (8), 91 (30), 75 (8), 74 (9), 69 (10), 63 (8).

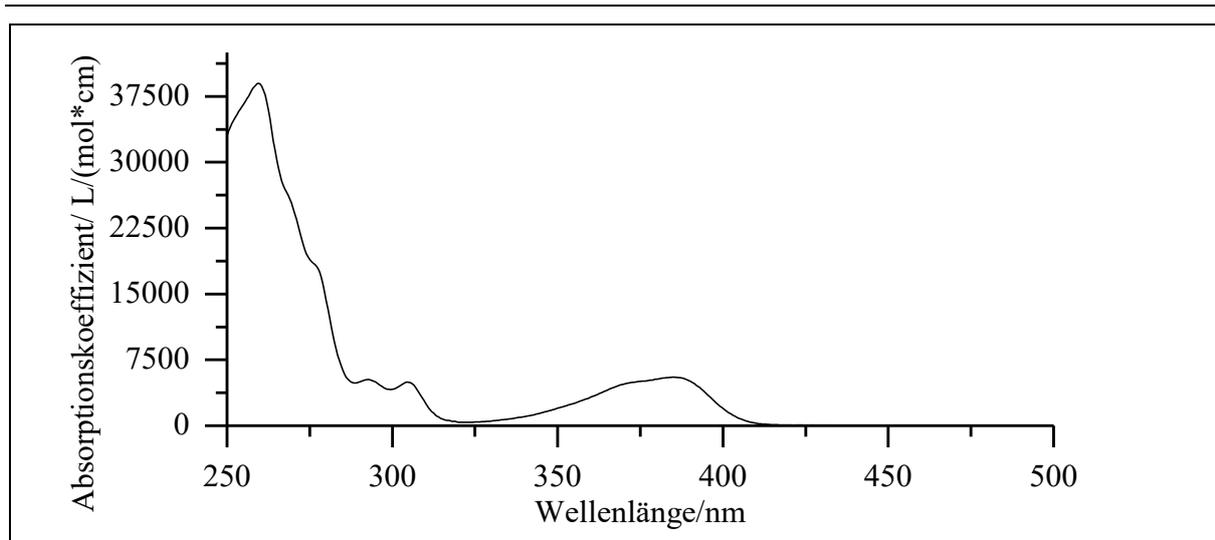
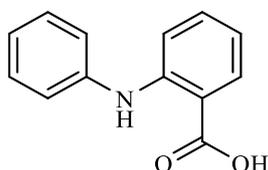


Abb. 344: UV/Vis-Spektrum von **Tx2Br** in Acetonitril ($c = 0.05$ mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[l/(mol*cm)]$) = 260 (39000), 293 (5260), 305 (4970), 385 (55300) nm.

Versuch 66:

Darstellung von 2-(Phenylamino)benzoesäure (**83**)



2.00 g *o*-Iodobenzoesäure (**76**) (8 mmol), 2 eq. Anilin (**82**) (16 mmol, 1.50 g), 1 eq. Kaliumcarbonat (8.0 mmol, 1.10 g) und 4 mol% Cu (0.32 mmol, 20 mg) werden unter Rühren in 50 ml DMF vorgelegt und für 2 h zu RF erhitzt. Anschließend wird die Lösung abgekühlt und ca. 50 ml 6N Salzsäure zugegeben. Die Lösung wird für weitere 12 h gerührt bei RT. Im Anschluss wird die Lösung filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt und der entstehende Niederschlag wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Der Feststoff wird über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt wird als leicht gräulicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.83 g (3.87 mmol); 48 %
 $M(C_{13}H_{11}NO_2) = 213.24$ g/mol

Schmelzpunkt:

172 °C

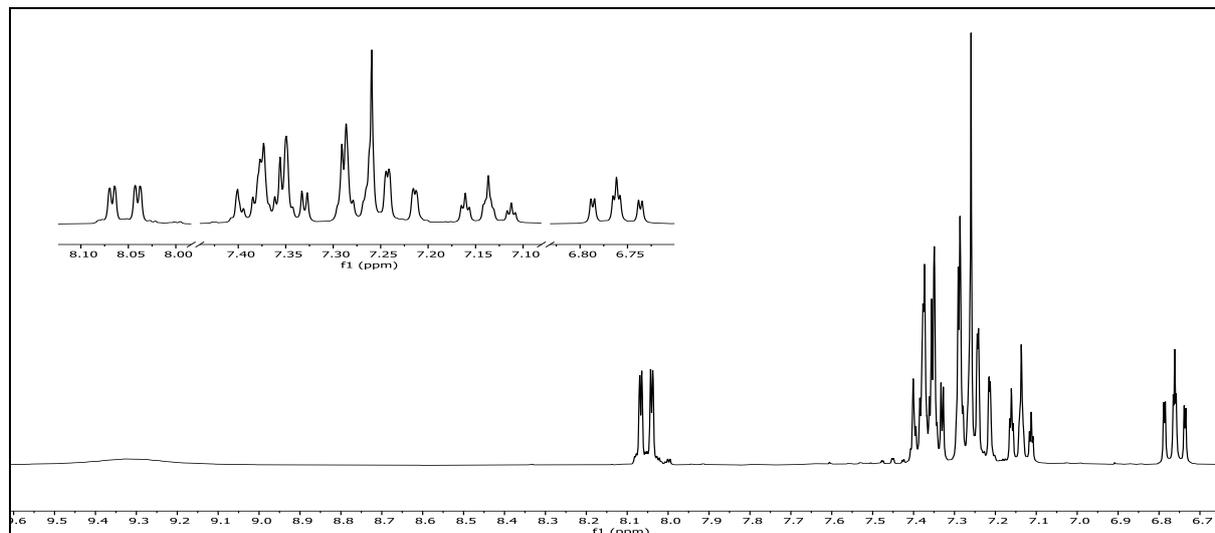
Lit.^[96]: 175-178 °C

Abb. 345: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 2-(Phenylamino)benzoesäure (83).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.32$ (s, 1H, -COOH), 8.05 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 6-H), 7.43-7.31 (m, 3H, 4-H, 3'-H, 5'-H), 7.31-7.19 (m, 3H, 3-H, 2'-H, 6'-H), 7.18-7.09 (m, 1H, 4'-H), 6.76 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 5-H) ppm.

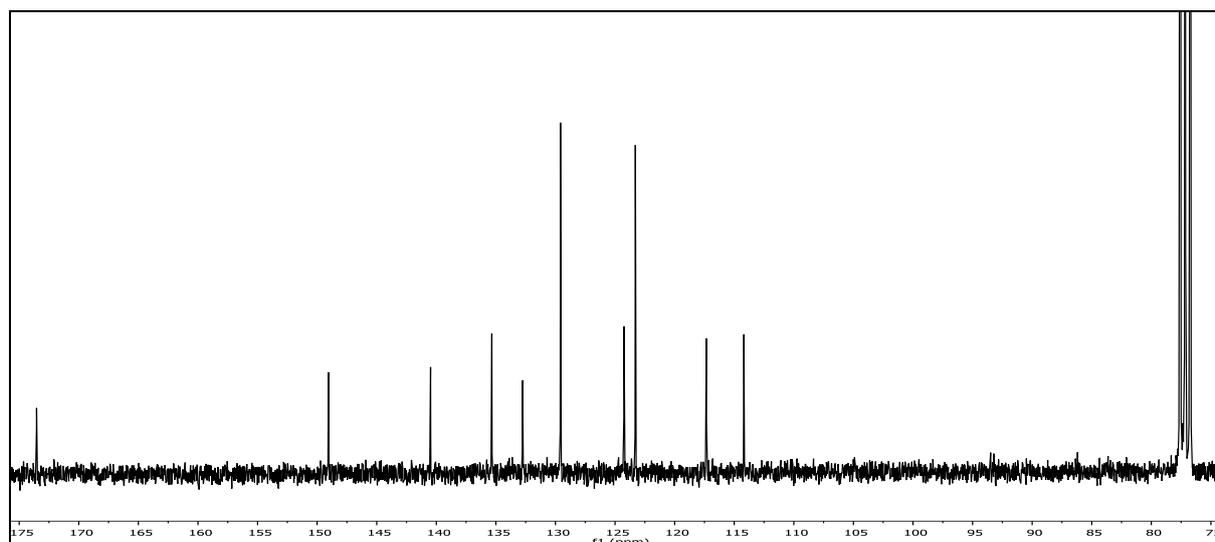
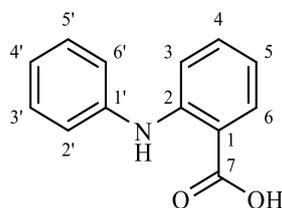


Abb. 346: $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 2-(Phenylamino)benzoesäure (83).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.54$ (7-C), 149.05 (2-C), 140.48 (1'-C), 135.34 (4-C), 132.76 (6-C), 129.58 (3'-C & 5'-C), 124.25 (4'-C), 123.29 (2'-C & 6'-C), 117.34 (3-C), 114.19 (1-C) ppm.

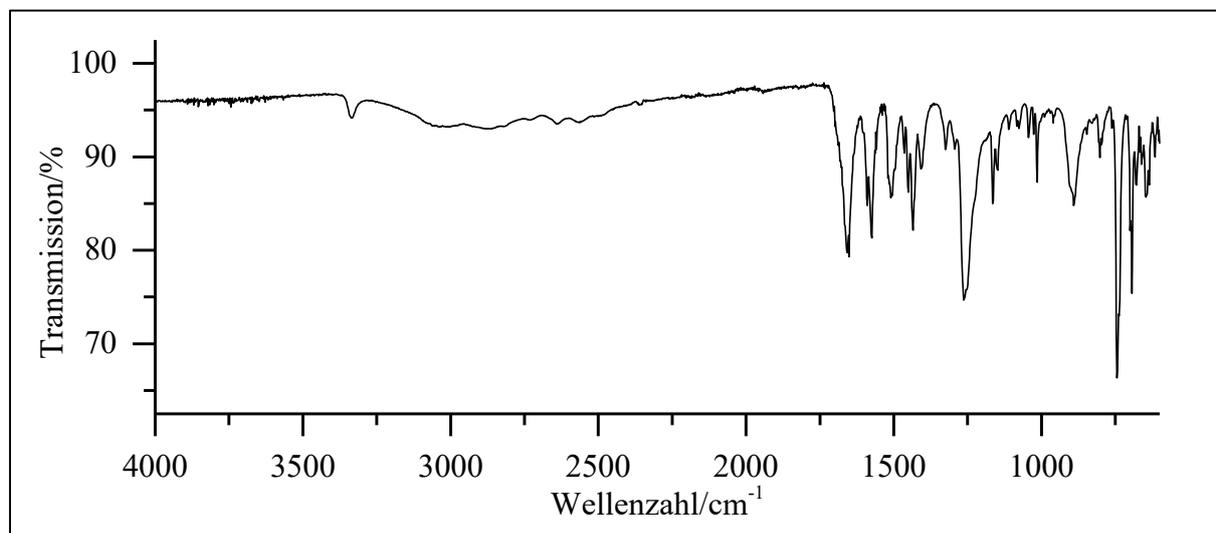


Abb. 347: ATR-IR von 2-(Phenylamino)benzoesäure (**83**).

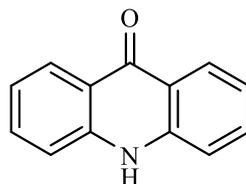
ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3333$ (-N-H Valenz), 3005 (=C-H Valenz), 2862 (-C-H Valenz), 2637 und 2563 (-O-H Valenz), 1651 (-C=O Valenz), 1573 und 1435 (Ringschwingung), 1263 (-C-O- Valenz), 744 und 694 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 70 °C)

m/z (%): 248 (100), 231 (62), 213 (46) [M], 203 (18), 196 (11), 195 (84), 168 (13) [M-COOH]⁺, 167 (69), 166 (26), 140 (12), 139 (13), 127 (22), 92 (9), 77 (17), 76 (26), 75 (13), 74 (21), 65 (27), 51 (14), 50 (27).

Versuch 67:

Darstellung von Acridin-9(10H)-one (Ac)



15 g Polyphosphorsäure werden vorgelegt und unter Rühren soweit erhitzt, bis die Viskosität stark abgenommen hat (ca. 60 °C). Anschließend werden 0.50 g 2-(Phenylamino)benzoesäure

6. Experimentalteil

(2.35 mmol) (**83**; V66) portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf 100 °C erhitzt und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird die Lösung abgekühlt und mit kaltem Wasser versetzt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lsg. gewaschen. Das Produkt wird über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt wird als grau-grünlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.36 g (1.85 mmol); 78 %

M (C₁₃H₉NO) = 195.22 g/mol

Schmelzpunkt: 355 °C

Lit.^[97]: 352-354 °C

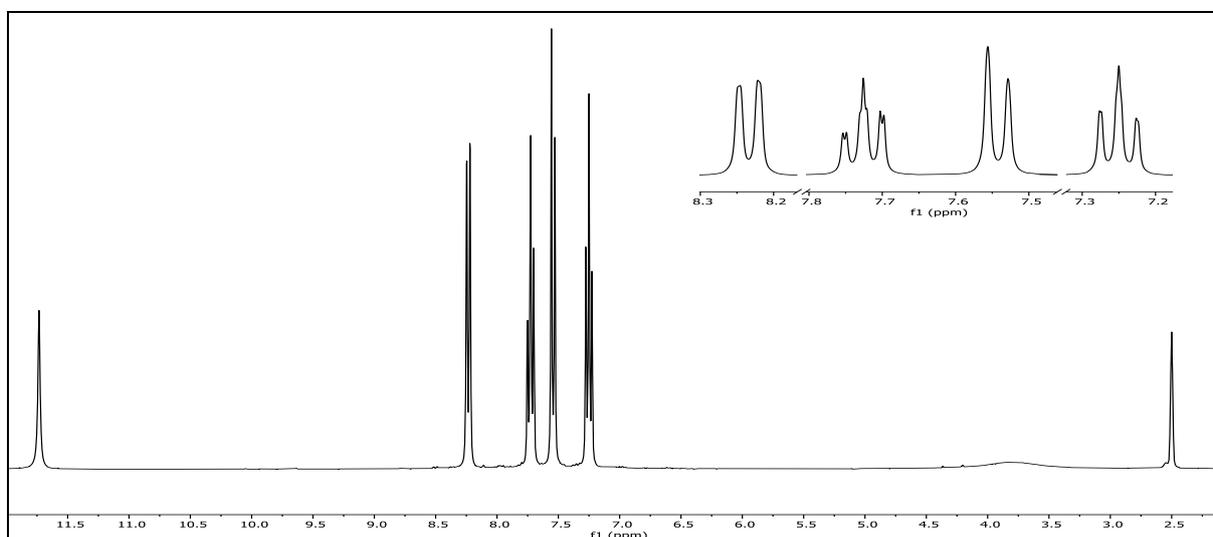
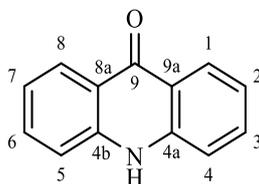


Abb. 348: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von Ac.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 11.73 (s, 1H, -NH), 8.23 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4-H, 5-H), 7.82-7.65 (m, 2H, 3-H & 6-H), 7.54 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1-H, 8-H), 7.32-7.17 (m, 2H, 2-H, 7-H) ppm.



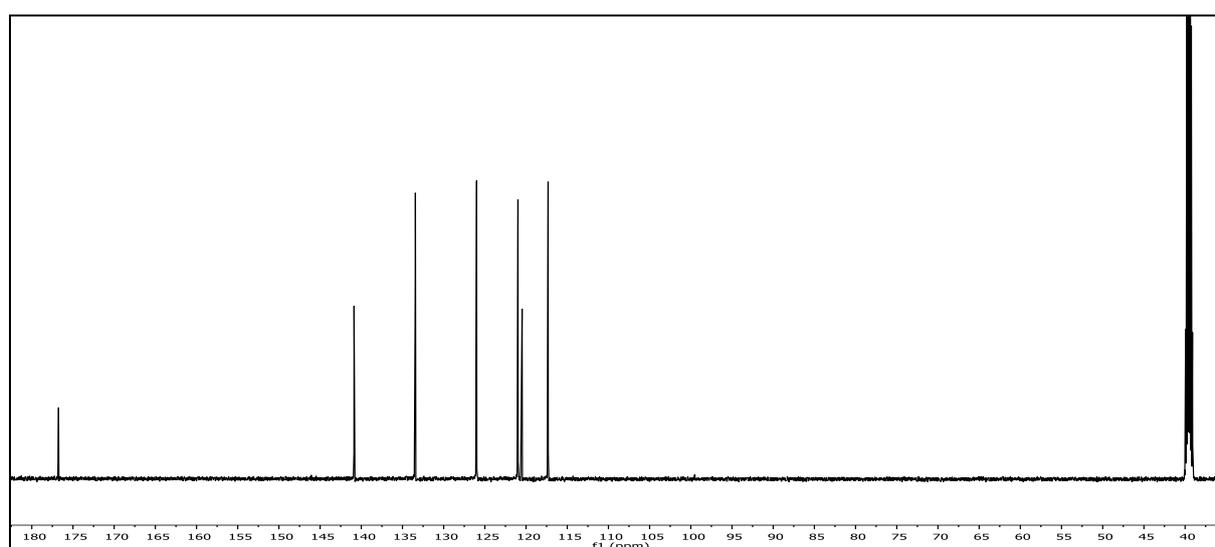


Abb. 349: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d_6) von Ac.

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 176.75$ (9-C), 140.88 (4a-C & 4b-C), 133.43 (3-C & 6-C), 126.00 (1-C & 8-C), 120.98 (2-C & 7-C), 120.48 (8a-C & 9a-C), 117.32 (4-C & 5-C) ppm.

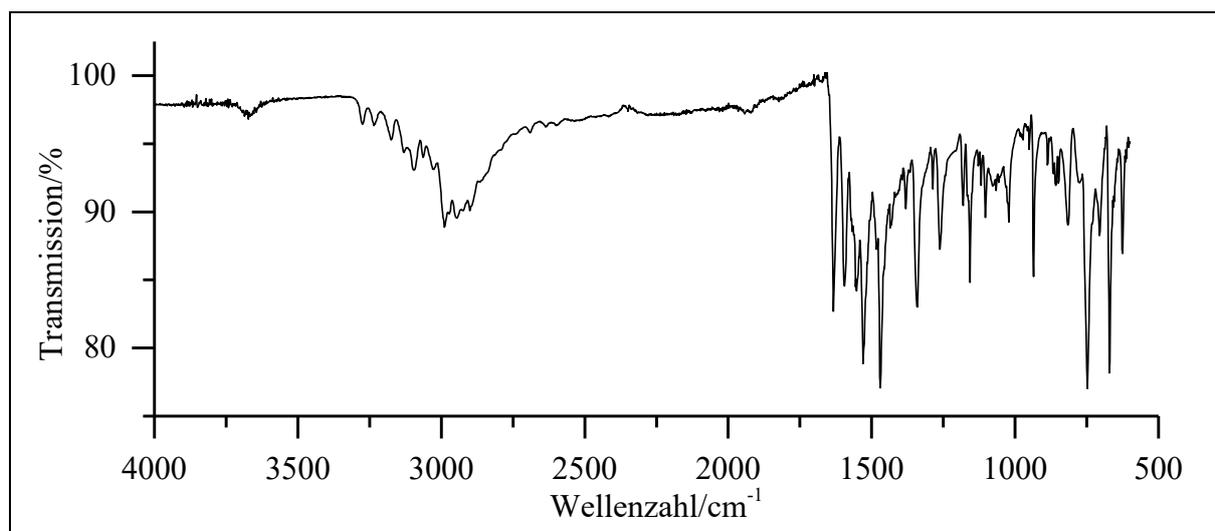


Abb. 350: ATR-IR von Ac.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3666$ und 3175 (-N-H Valenz), 3096 (=C-H Valenz), 2990 (-C-H Valenz), 1634 (-C=O Valenz), 1530 und 1470 (Ringschwingung), 1341 (-C-N- Valenz), 1263 und 1157 (-C-O- Valenz), 935 , 748 , 671 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: $130\text{ }^\circ\text{C}$)

m/z (%): 196 (15) $[\text{M}+1]^+$, 195 (100) $[\text{M}]^+$, 167 (51), 166 (21), 140 (12), 139 (16).

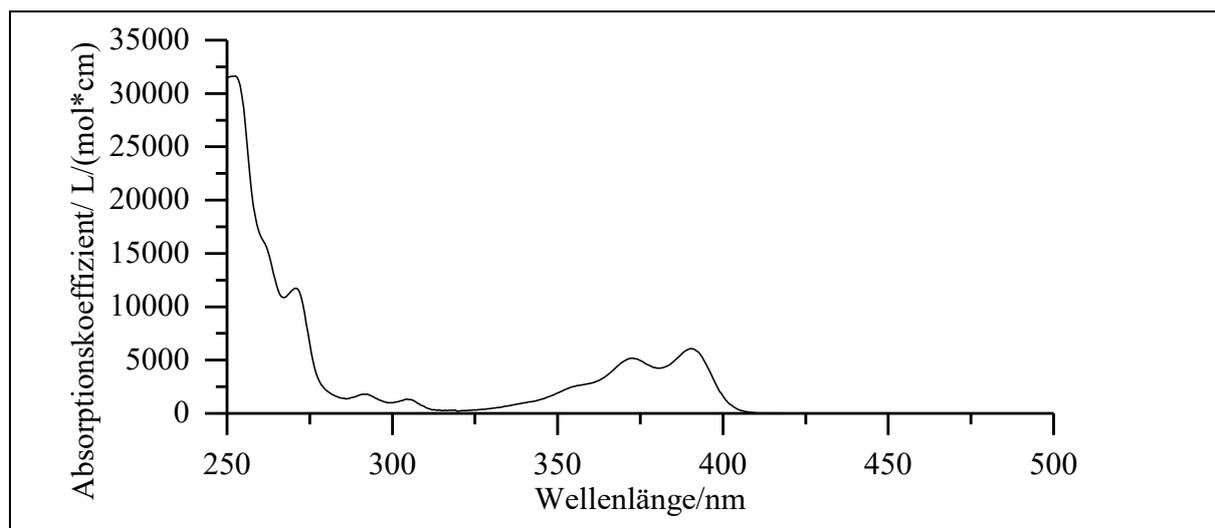
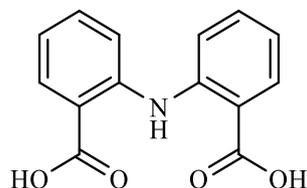


Abb. 351: UV/Vis-Spektrum von **Ac** in Acetonitril ($c = 0.05 \text{ mmol/l}$).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[l/(\text{mol}\cdot\text{cm})]$) = 253 (31700), 271 (11700), 291 (1800), 305 (1330), 373 (5170), 391 (6060) nm.

Versuch 68:

Darstellung von 2,2'-Iminodibenzoesäure (Vanadox) (85)



2.00 g *o*-Iodbenzoesäure (**76**) (8.00 mmol), 2 eq. Anthranilsäure (**84**) (16.0 mmol, 2.19 g), 1 eq. Kaliumcarbonat (8.00 mmol, 1.11 g) und 4 mol% Kupfer (0.32 mmol, 20 mg) werden unter Rühren in 50 ml DMF vorgelegt und für 2h zum RF erhitzt. Anschließend wird die Lösung abgekühlt, filtriert und das Filtrat mit ca. 50 ml 6N Salzsäure versetzt. Die Lösung wird für weitere 12 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird die Lösung filtriert und der erhaltene Feststoff mit viel Wasser gewaschen. Der Feststoff wird über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt wird als gelb-grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.95 g (3.7 mmol); 46 %

$M(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4) = 257.25 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 293 °C

Lit.^[98]: 294 °C

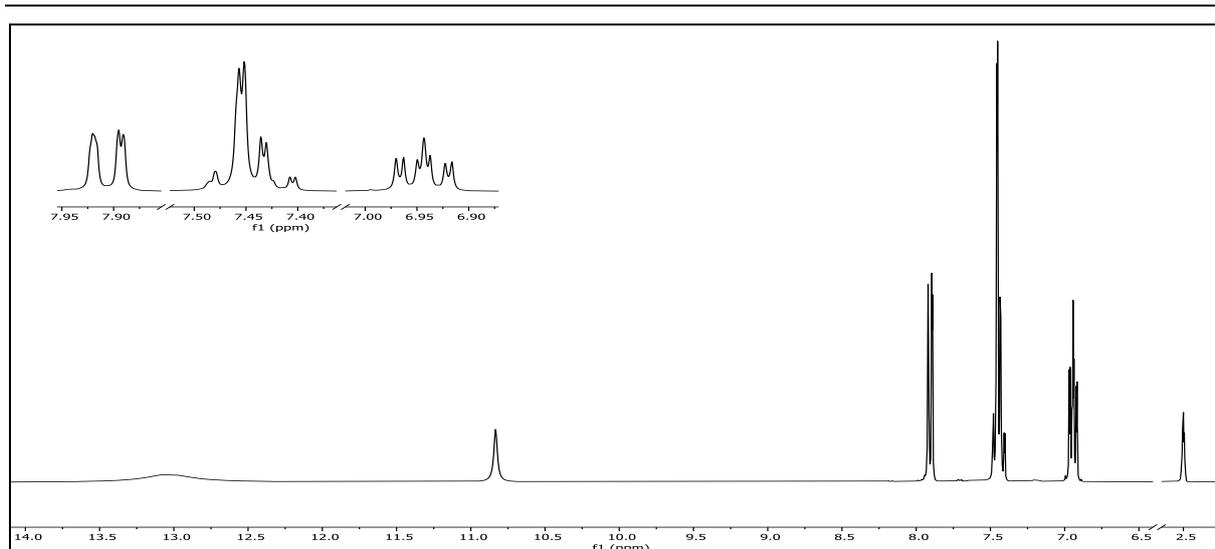


Abb. 352: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von 2,2'-Iminodibenzoessäure (**85**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 13.04$ (s, 2H, -COOH), 10.83 (s, 1H, -NH), 7.98-7.85 (m, 2H, 6-C & 6'-C), 7.51-7.38 (m, 4H, 3-C & 3'-C und 4-C & 4'-C), 6.94 (ddd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 5-C & 5'-C) ppm.

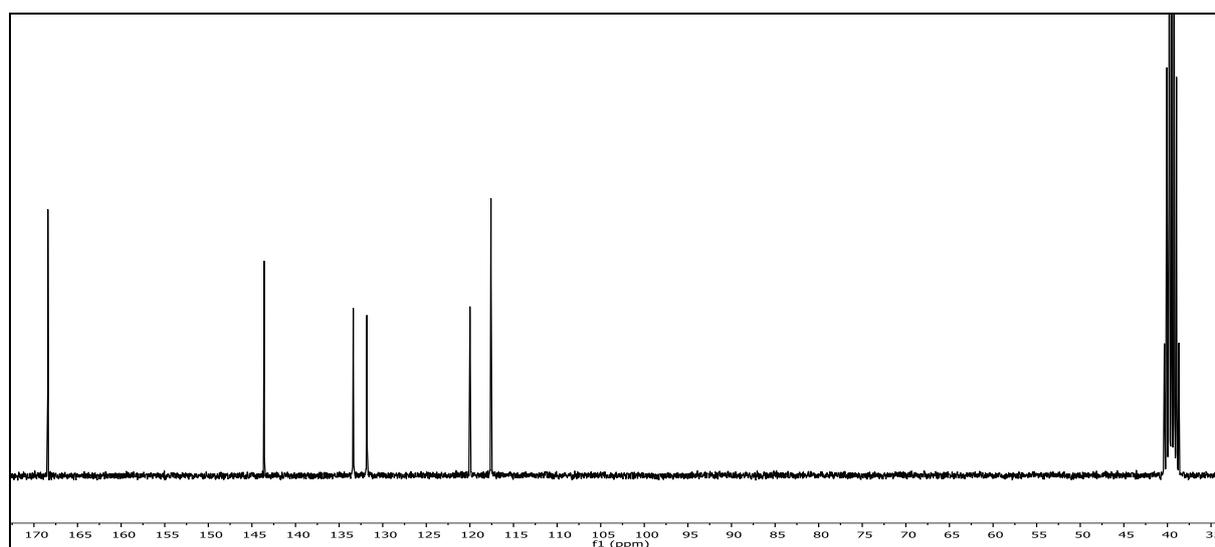
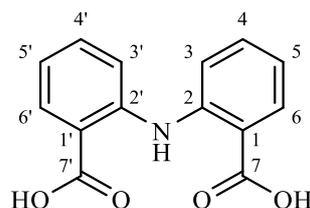


Abb. 353: $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d_6) von 2,2'-Iminodibenzoessäure (**85**).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz DMSO-d_6): $\delta = 168.40$ (7-C & 7'-C), 143.60 (2-C & 2'-C), 133.38 (4-C & 4'-C), 131.81 (5-C & 5'-C), 120.00 (3-C & 3'-C), 117.59 (1-C & 1'-C) ppm.

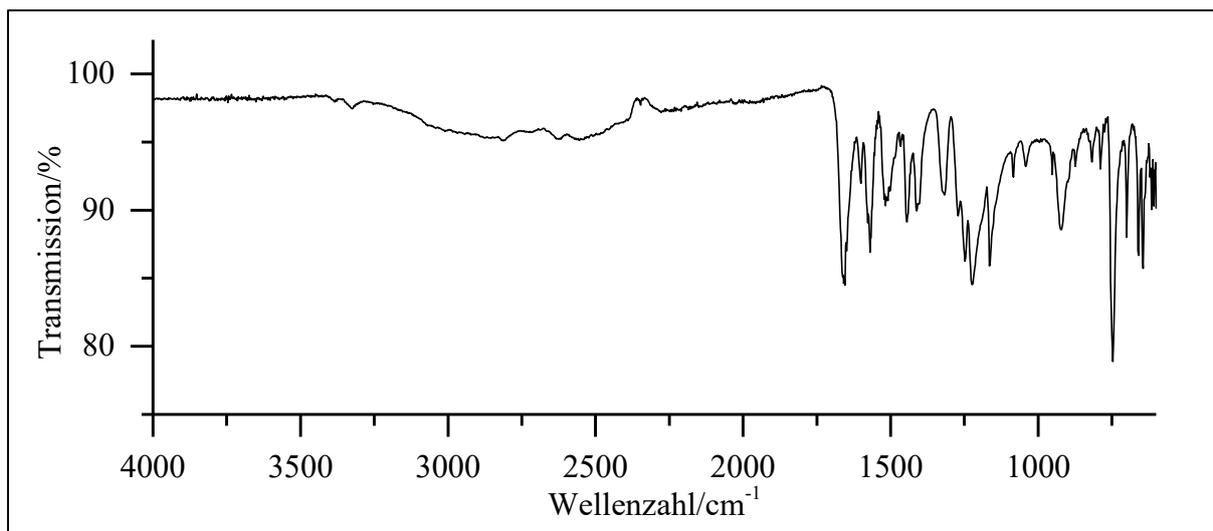


Abb. 354: ATR-IR-Spektrum von 2,2'-Iminodibenzoesäure (**85**).

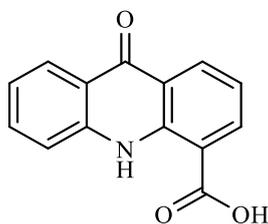
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3325 (-N-H Valenz), 2812 (-C-H Valenz), 2614 (-O-H Valenz), 1649 (-C=O Valenz), 1570 und 1445 (Ringschwingung), 1223 (-C-O- Valenz), 1166 (-C-N- Valenz), 922 (-O-H--O- Deform.), 746, 660 und 644 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 160 °C)

m/z (%): 257 (37) $[\text{M}]^+$, 196 (14), 195 (100), 168 (9) $[\text{M}-(\text{COOH})_2+1]^+$, 167 (57) $[\text{M}-(\text{COOH})_2]^+$, 166 (25), 140 (12), 139 (13).

Versuch 69:

Darstellung von 9-Oxo-9,10-dihydroacridin-4-carbonsäure (Ac4COOH)



10 g Polyphosphorsäure werden vorgelegt und unter Rühren soweit erhitzt, bis die Viskosität der Lösung stark abgenommen hat (ca. 60 °C). Anschließend werden 0.50 g 2,2'-Iminodibenzoesäure (1.90 mmol) (**85**; V68) portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf 100 °C erhitzt und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird die Lösung abgekühlt und mit kaltem Wasser versetzt. Sollte kein Niederschlag ausfallen, Lösung stehen lassen oder

leicht erwärmen. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lsg. gewaschen. Das Produkt wird über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.31 g (1.31 mmol); 69 %

$M(C_{14}H_9NO_3) = 239.23 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 326 °C

Lit.^[99]: 321-323 °C

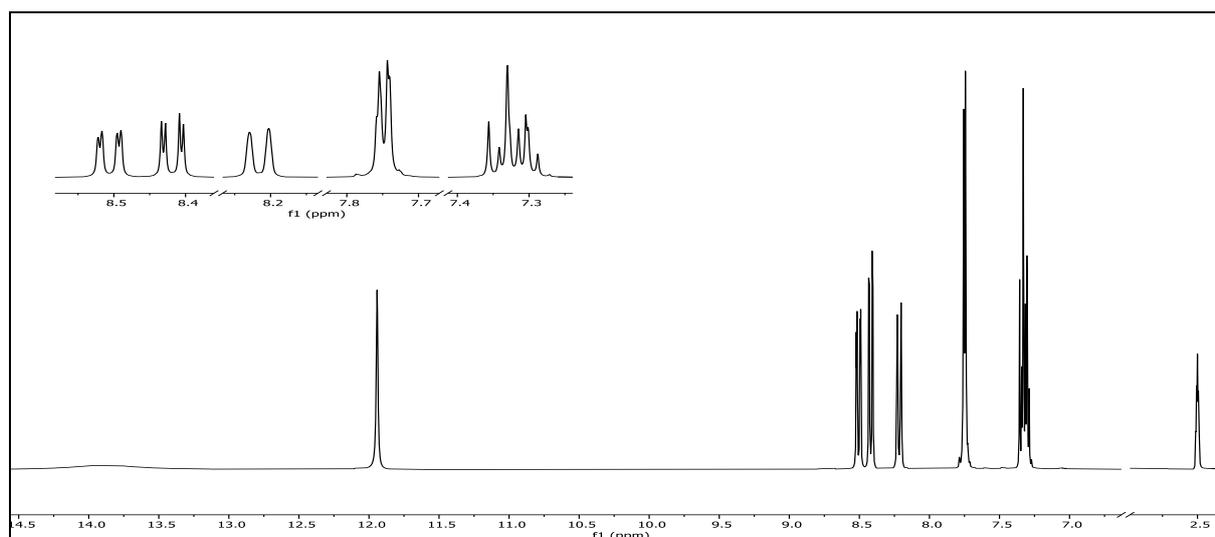
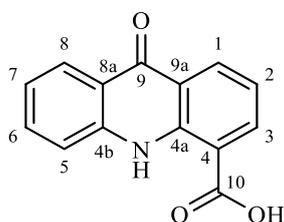


Abb. 355: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von **Ac4COOH**.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 13.89$ (s, 1H, -COOH), 11.94 (s, 1H, -NH), 8.51 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.00$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 6-H), 8.42 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 4-H), 8.22 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 8-H), 7.80-7.70 (m, 2H, 5-H & 11-H), 7.38-7.25 (m, 2H, 9-H & 10-H) ppm.



6. Experimentalteil

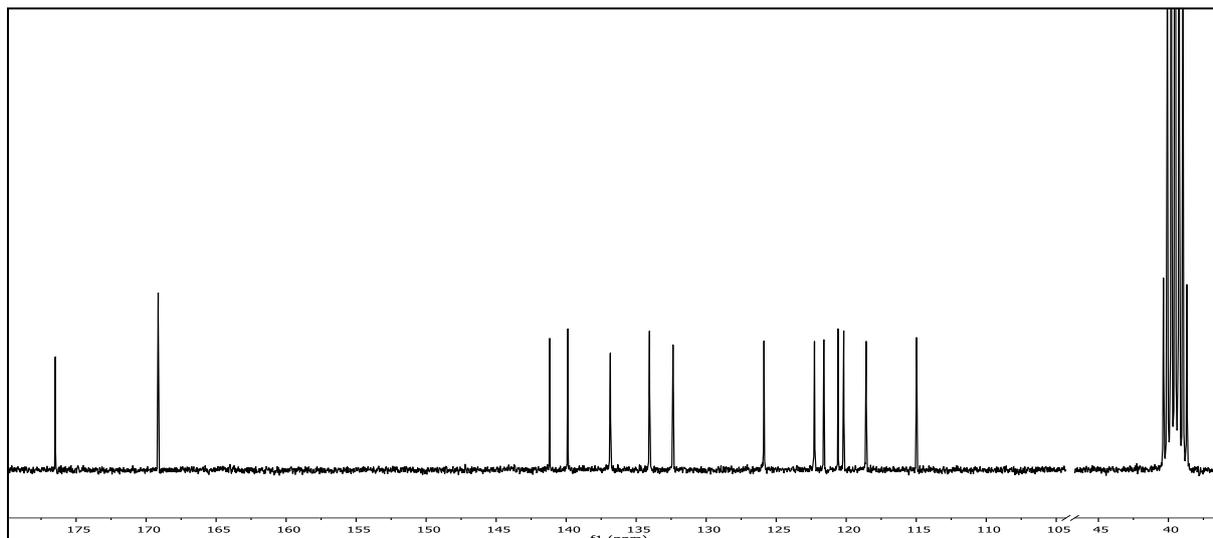


Abb. 356: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO- d_6) von Ac4COOH.

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 176.48$ (9-C), 169.14 (10-C), 141.18 (4a-C), 139.88 (4b-C), 136.85 (3-C), 134.05 (6-C), 132.37 (1-C), 125.87 (8-C), 122.27 (7-C), 121.60 (9a-C), 120.58 (8a-C), 120.18 (5-C), 118.58 (2-C), 114.97 (4-C) ppm.

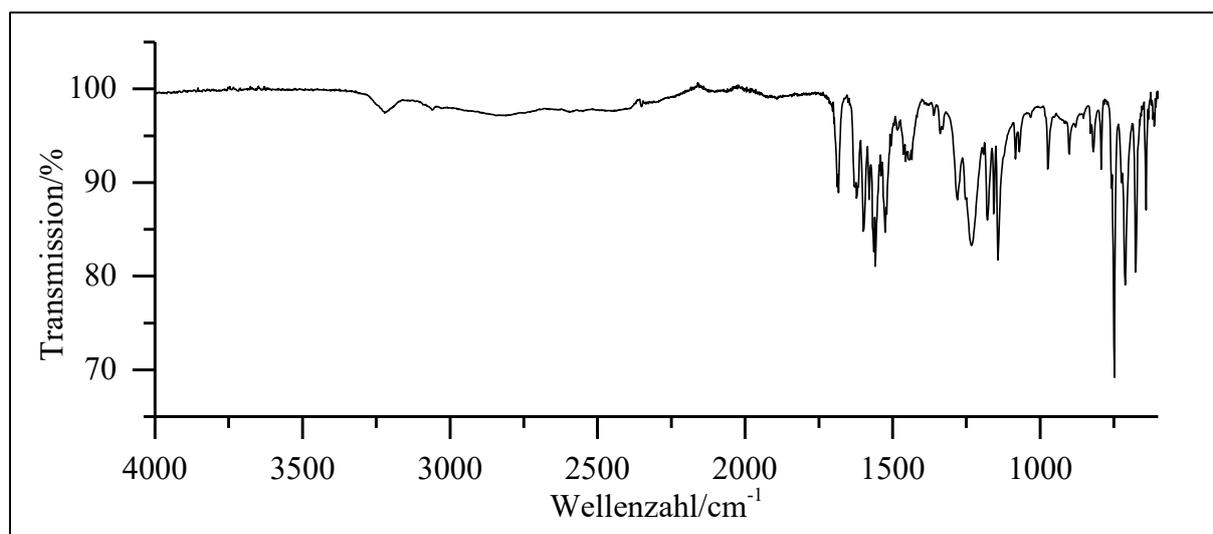


Abb. 357: ATR-IR-Spektrum von Ac4COOH.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3217$ (-N-H Valenz), 3061 (=C-H Valenz), 2910 (-C-H Valenz), 2598 (-O-H Valenz), 1684 (-C=O Valenz), 1558 (Ringschwingung), 1233 (-C-O- Valenz), 1144 (-C-N- Valenz), 748, 711 und 677 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 160 °C)

m/z (%): 240 (9) $[\text{M}+1]^+$, 239 (55) $[\text{M}]^+$, 222 (16), 221 (100), 194 (8) $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 193 (49), 165 (33), 164 (35), 139 (11), 138 (20), 111 (16), 97 (11), 82 (16).

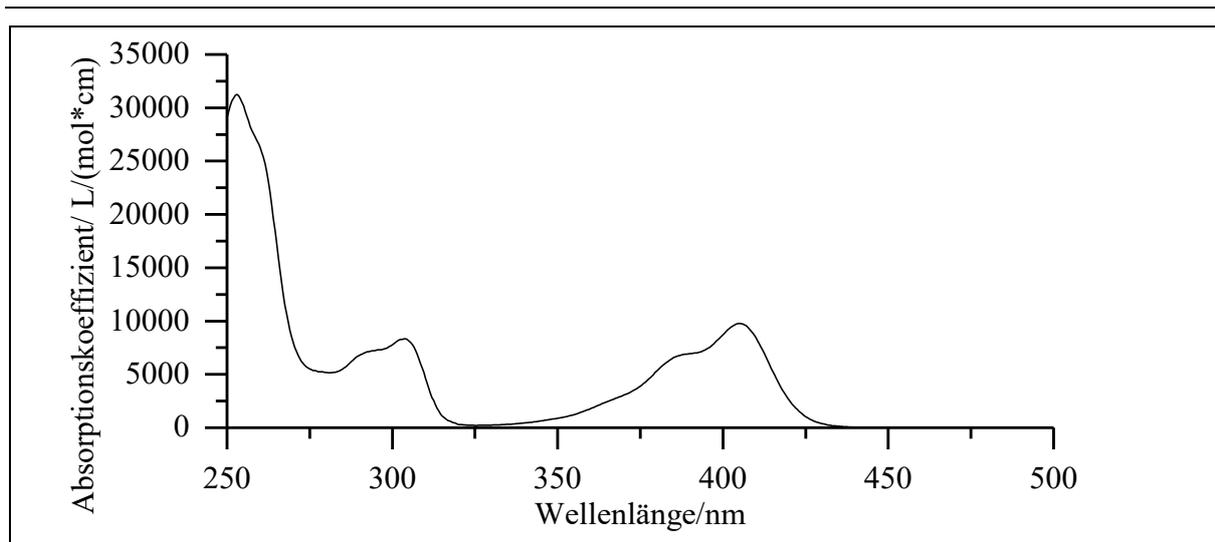
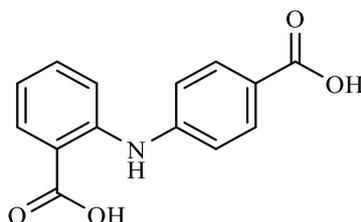


Abb. 358: UV/Vis-Spektrum von **Ac4COOH** in Acetonitril ($c = 0.05 \text{ mmol/l}$).

UV/Vis (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}}/[l/(\text{mol}\cdot\text{cm})]) = 253 (31300), 304 (8350), 405 (9780) \text{ nm}$.

Versuch 70:

Darstellung von 2-[(4-Carboxylphenyl)amino]benzoesäure (87)



2.00 g *o*-Iodobenzoesäure (**76**) (8.00 mmol), 2 eq. *p*-Anthranilsäure (**86**) (16.0 mmol, 2.19 g), 1 eq. K_2CO_3 (8.00 mmol, 1.11 g) und 4 mol% Kupfer (0.32 mmol, 20 mg) werden unter Rühren in 50 ml DMF vorgelegt und für 2h zum RF erhitzt. Anschließend wird die Lösung abgekühlt, filtriert und das Filtrat mit ca. 50 ml 6N Salzsäure versetzt. Die Lösung wird für weitere 12 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird die Lösung filtriert und der erhaltene Feststoff mit viel Wasser gewaschen. Der Feststoff wird über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt wird als weiß-grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.55 g (2.12 mmol); 27 %

$M(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4) = 257.25 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 288 °C

Lit.^[100]: 288-289 °C

6. Experimentalteil

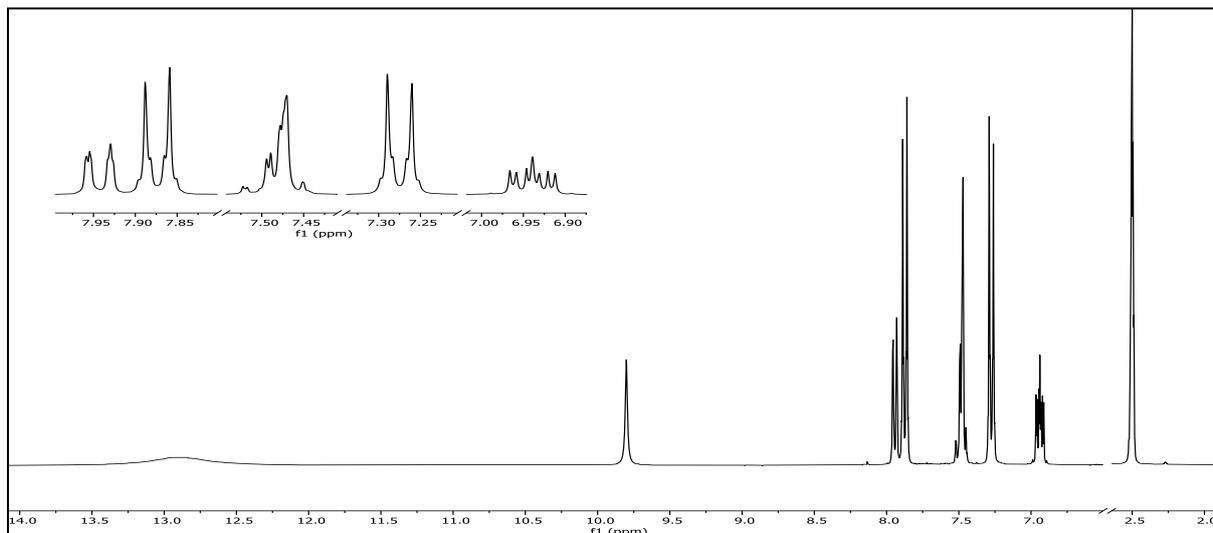


Abb. 359: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von 2-[(4-Carboxylphenyl)amino]benzoesäure (**87**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 12.88$ (s, 2H, -COOH), 9.8 (s, 1H, -NH), 7.98-7.91 (m, 1H, 3-H), 7.91-7.85 (m, 2H, 2'-H & 6'-H), 7.54-7.42 (m, 2H, 6-H & 4-H), 7.32-7.23 (m, 2H, 3'-H & 5'-H), 6.94 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^4J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 5-H) ppm.

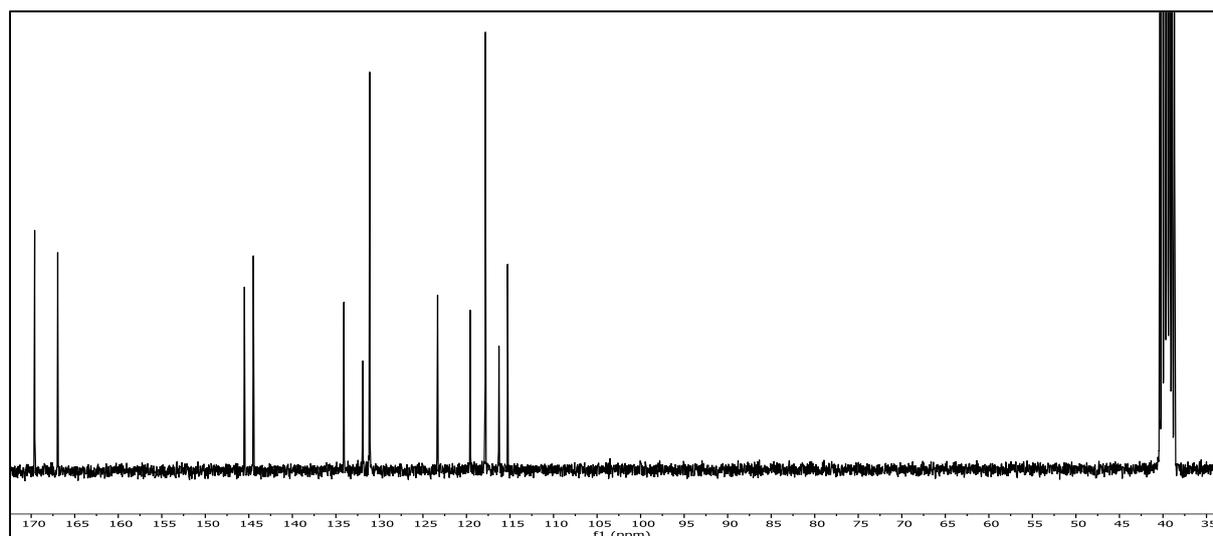
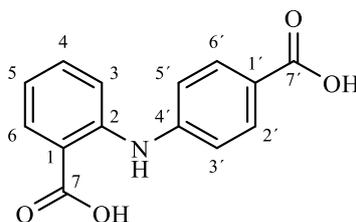


Abb. 360: $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d_6) von 2-[(4-Carboxylphenyl)amino]benzoesäure (**87**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 169.60 (7-C), 166.95 (7'-C), 145.51 (2-C), 144.48 (4'-C), 134.08 (4-C), 131.93 (6-C), 131.12 (2'- & 6'-C), 123.32 (1'-C), 119.58 (5-C), 117.83 (3'- & 5'-C), 116.27 (1-C), 115.28 (3-C) ppm.

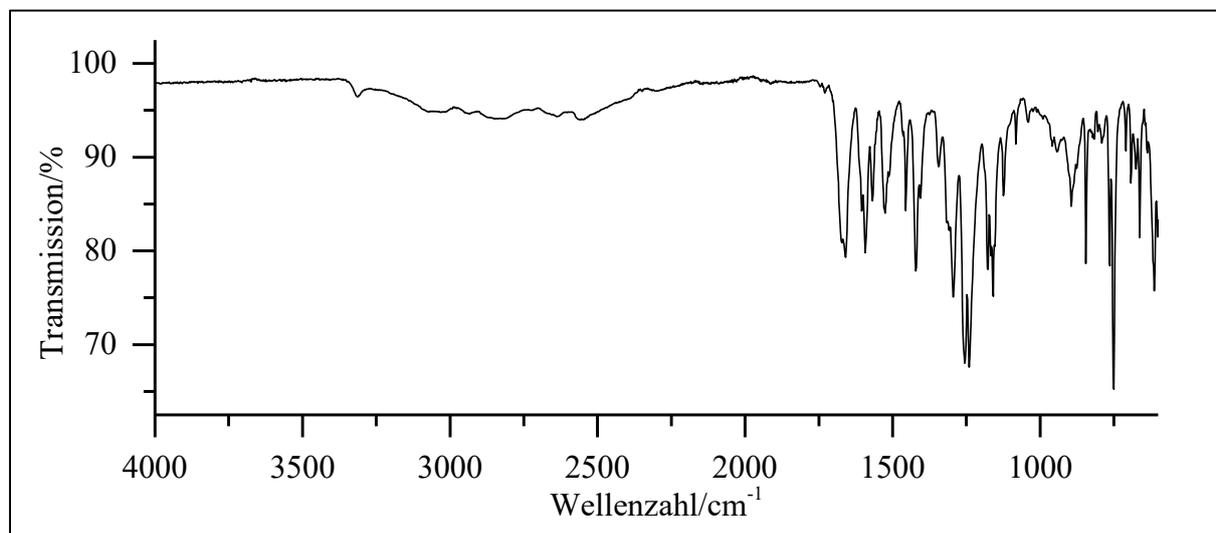


Abb. 361: ATR-IR-Spektrum von 2-[(4-Carboxylphenyl)amino]benzoesäure (**87**).

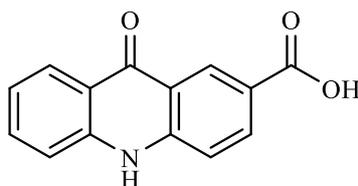
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3312 (-N-H Valenz), 2808 (-C-H Valenz), 2560 (-O-H Valenz), 1659 (-C=O Valenz), 1593 und 1422 (Ringschwingung), 1256 und 1240 (-C-O- Valenz), 1159 (-C-N- Valenz), 845, 750 und 613 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 190 °C)

m/z (%): 258 (9) $[\text{M}+1]^+$, 257 (63) $[\text{M}]^+$, 239 (20), 221 (10), 196 (12), 195 (100), 194 (15), 168 (11) $[\text{M}-(\text{COOH})_2+1]^+$, 167 (65) $[\text{M}-(\text{COOH})_2]^+$, 166 (38), 140 (15), 139 (17).

Versuch 71:

Darstellung von 9-Oxo-9,10-dihydroacridine-2-carbonsäure (Ac2COOH)



10 g Polyphosphorsäure werden vorgelegt und unter Rühren soweit erhitzt, bis die Viskosität der Lösung stark abgenommen hat (ca. 60 °C). Anschließend werden 0.50 g 2,2'-Iminodibenzoessäure (**87**; V71) (1.95 mmol) portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf

6. Experimentalteil

100 °C erhitzt und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird die Lösung abgekühlt und mit kaltem Wasser versetzt. Sollte kein Niederschlag ausfallen, Lösung stehen lassen oder leicht erwärmen. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lsg. gewaschen. Das Produkt wird über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt besitzt eine intensiv gelb-grüne Farbe.

Ausbeute: 0.45 g (1.88 mmol); 96 %

M (C₁₄H₉NO₃) = 239.23 g/mol

Schmelzpunkt: 333 °C

Lit.^[101]: 326-328 °C

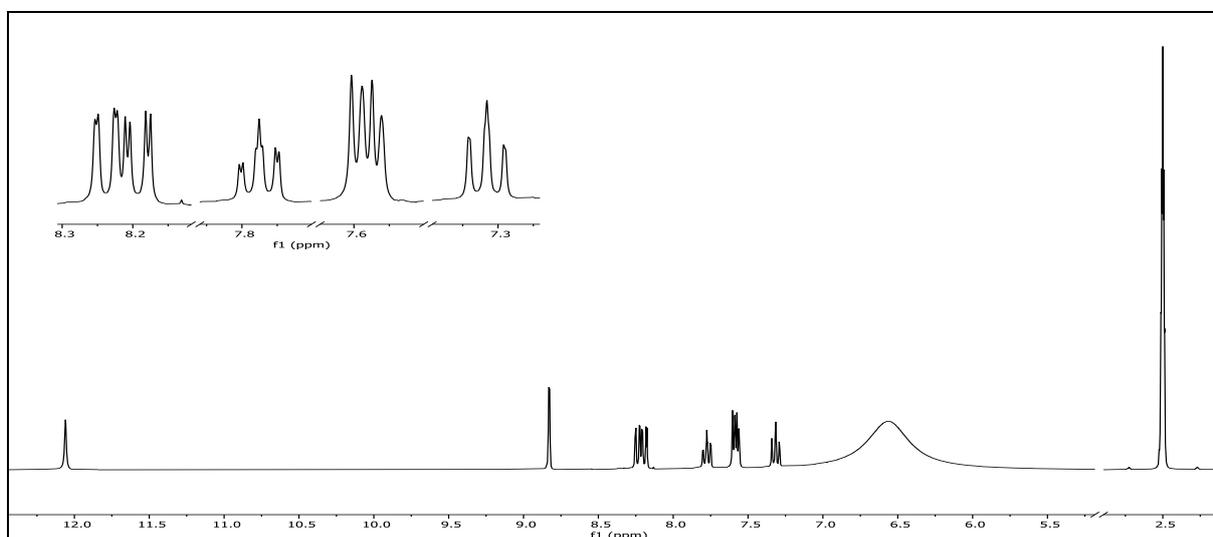
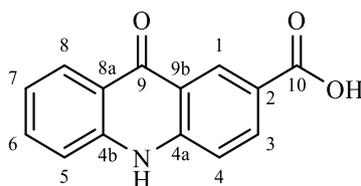


Abb. 362: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von Ac₂COOH.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 12.06 (s, 1H, -NH), 8.83 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1-H), 8.24 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 3-H), 8.19 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 8-H), 7.78 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 6-H), 7.65-7.52 (m, 2H, 4-H & 5-H), 7.32 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 7-H), 6.56 (s, -COOH + H₂O) ppm.



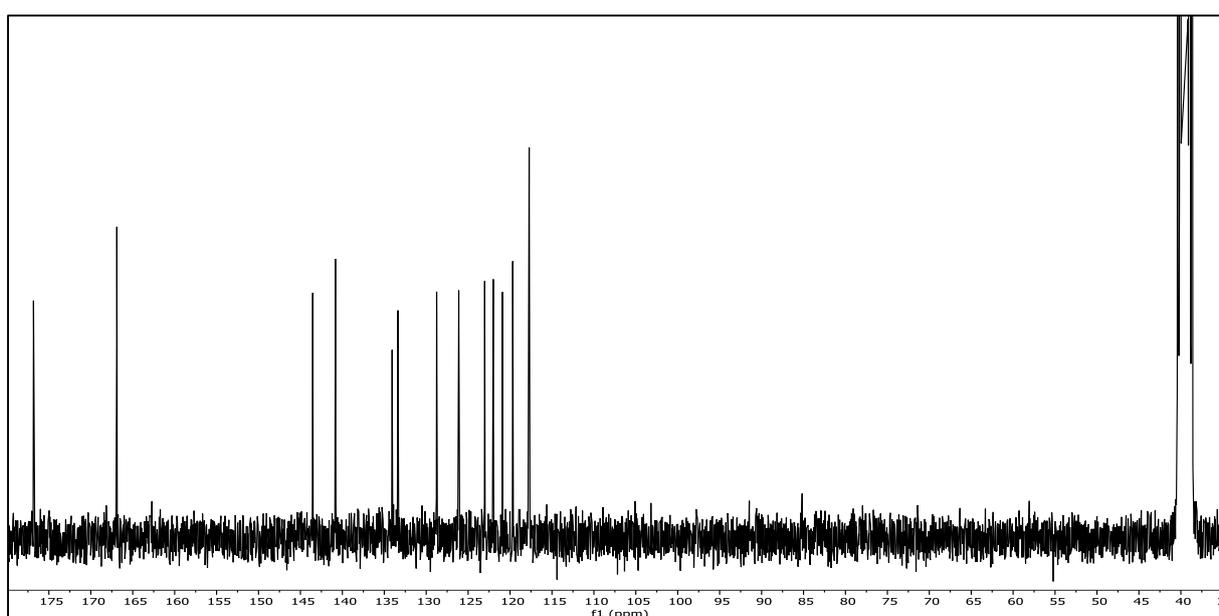


Abb. 363: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO- d_6) von **Ac2COOH**.

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 176.84$ (9-C), 166.90 (10-C), 143.53 (4a-C), 140.82 (4b-C), 134.06 (6-C), 133.38 (3-C), 128.76 (1-C), 126.12 (8-C), 123.03 (9a-C), 122.00 (7-C), 120.91 (8a-C), 119.68 (2-C), 117.72 (4- & 5-C) ppm.

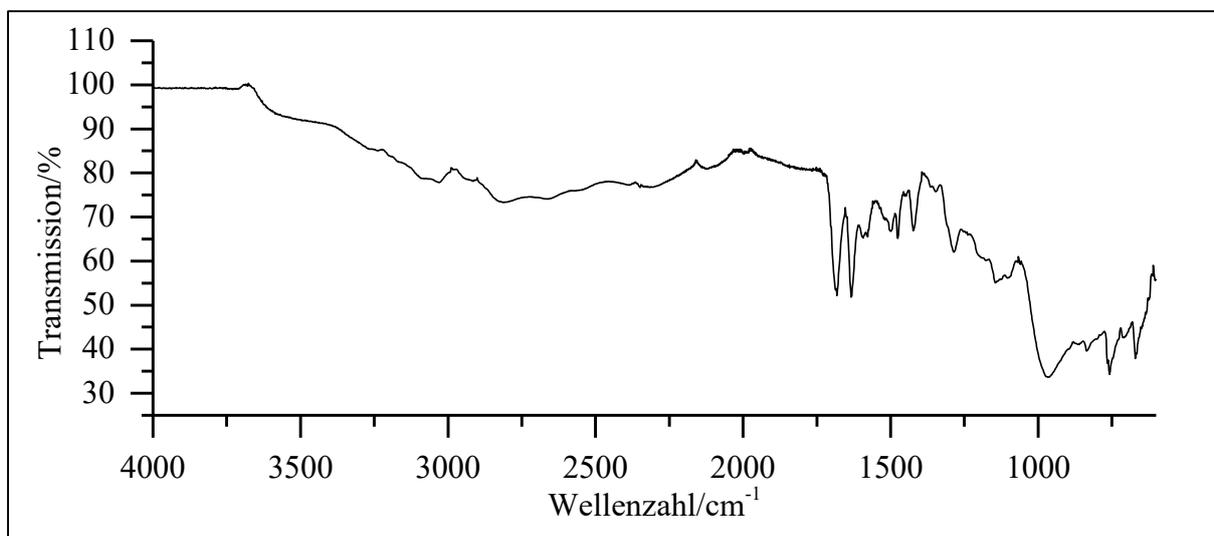


Abb. 364: ATR-IR-Spektrum von **Ac2COOH**.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3238$ (-N-H Valenz), 2810 (-C-H Valenz), 2556 (-OH Valenz), 1682 (-C=O Valenz), 1633 und 1476 (Ringschwingung), 1287 (-C-O- Valenz), 1146 (-C-N- Valenz), 966 (-O-H--O- Deform.), 758 und 669 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 210 $^{\circ}\text{C}$)

m/z (%): 239 (8) $[\text{M}]^+$, 98 (74), 84 (8), 81 (100), 80 (10), 63 (18), 47 (12).

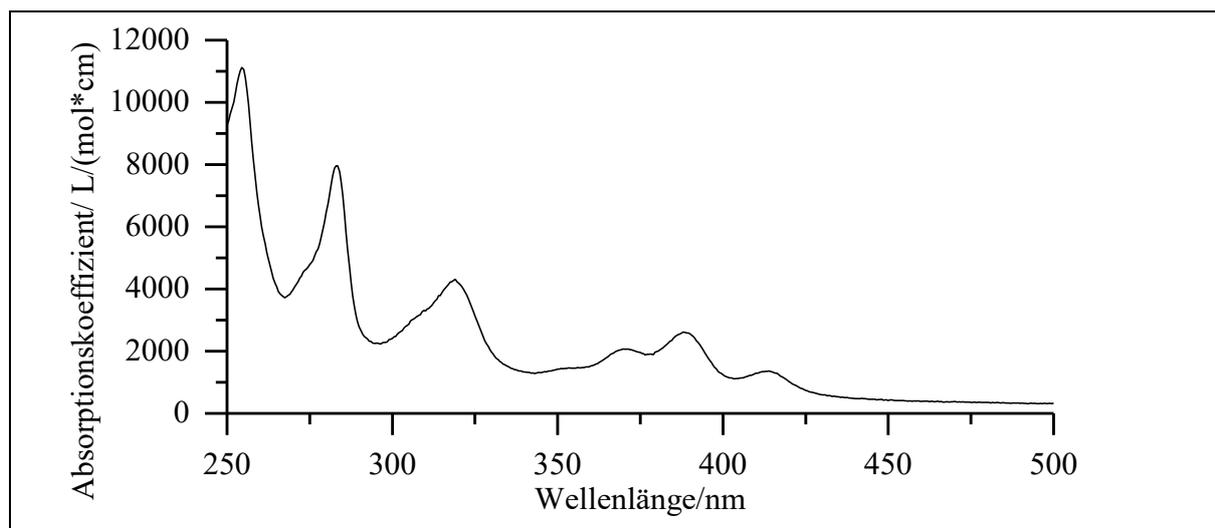
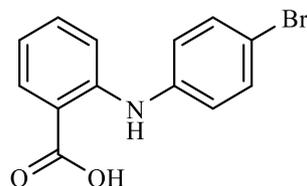


Abb. 365: UV/Vis-Spektrum von **Ac2COOH** in Acetonitril ($c = 0.05 \text{ mmol/l}$).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})]$) = 255 (11100), 284 (7960), 319 (4320), 371 (2070), 388 (2610), 414 (1360) nm.

Versuch 72:

Darstellung von 2-[(4-Bromphenyl)amino]benzoesäure (89**)**



3.00 g o-Iodbenzoesäure (**76**) (12.0 mmol), 2 eq. 4-Bromanilin (**88**) (24.0 mmol, 4.13 g), 1.5 eq. 4-Methylmorpholin (18.0 mmol, 1.82 g) und 0.5 eq. Kupfer(I)-oxid (6 mmol, 0.86 g) werden unter Rühren in 100 ml abs. Dioxan vorgelegt. Die Reaktionslösung wird für 3 h zum RF erhitzt. Im Anschluss wird der Ansatz abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt und mit ca. 50 ml 5%iger Salzsäure angesäuert. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird über Nacht über Kaliumhydroxid im Exsikkator getrocknet. Das Produkt wird als beiger bis leicht beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.58 g (8.82 mmol); 74%

$M(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrNO}_2) = 292.13 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 175 °C

Lit.^[102]: 177-180 °C

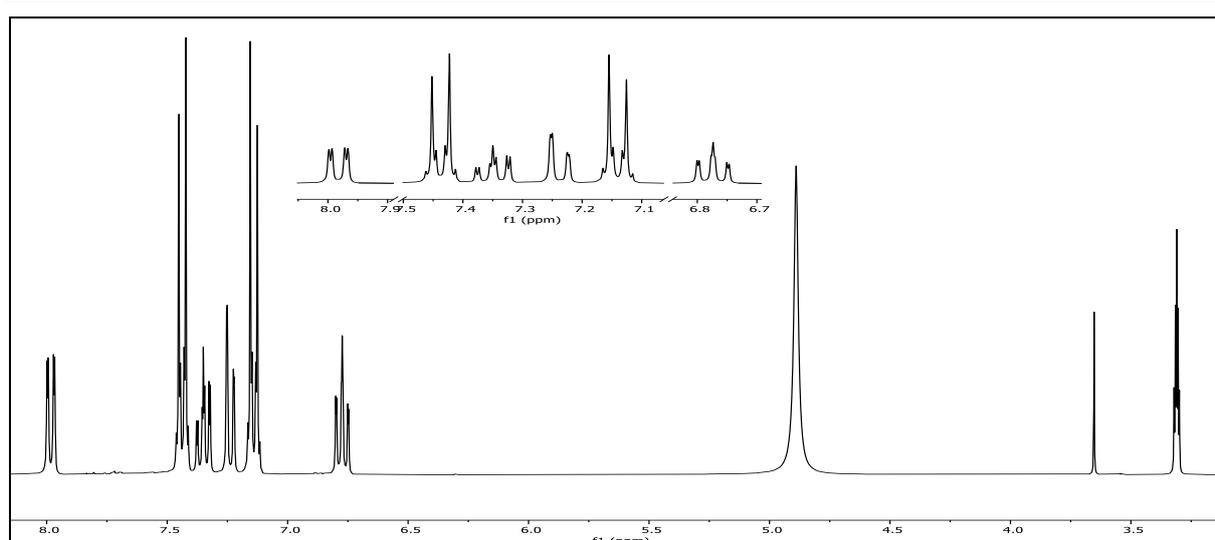


Abb. 366: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Methanol- d_4) von 2-[(4-Bromphenyl)amino]benzoesäure (**89**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Methanol- d_4): $\delta = 7.98$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 6-H), 7.49-7.395 (m, 2H, 3'-H, 5'-H), 7.35 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 4-H), 7.24 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 3-H), 7.19-7.09 (m, 2H, 2'-H, 6'-H), 6.77 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 5-H), 3.66 (s, 1H, -NH) ppm.

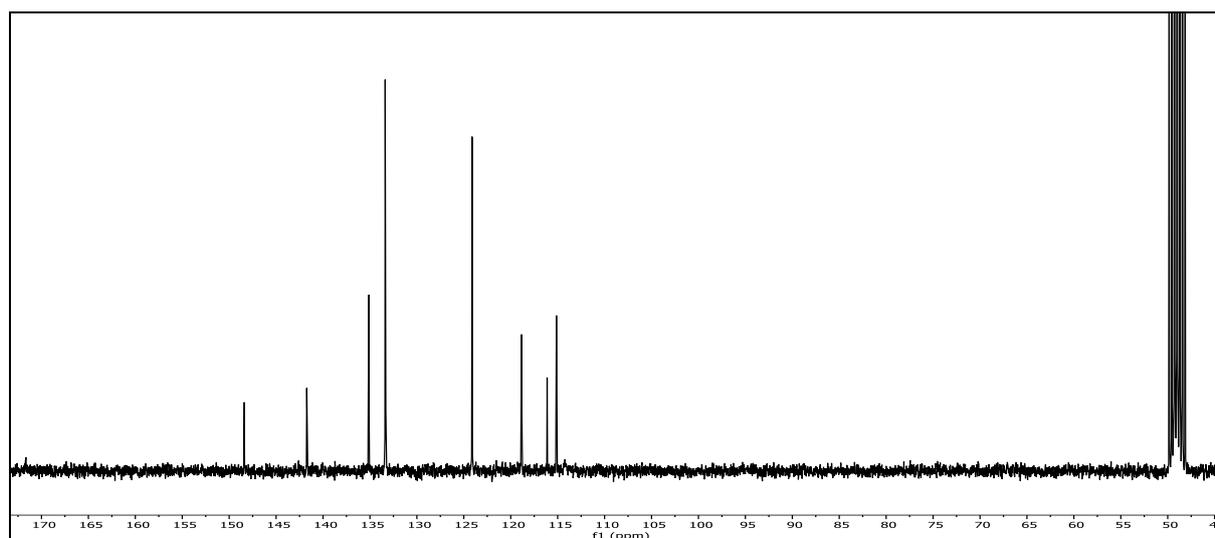
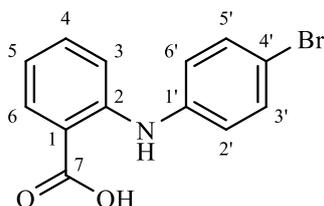


Abb. 367: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, Methanol- d_4) von 2-[(4-Bromphenyl)amino]benzoesäure (**89**).

6. Experimentalteil

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, Methanol- d_4): δ = 171.58 (7-C), 148.39 (2-C), 141.73 (1'-C), 135.13 (4-C), 133.38 (3'-C, 5'-C), 133.32 (4-C), 124.12 (2'-C, 6'-C), 118.85 (5-C), 116.12 (4'-C), 115.13 (3-C), 114.20 (1'-H) ppm.

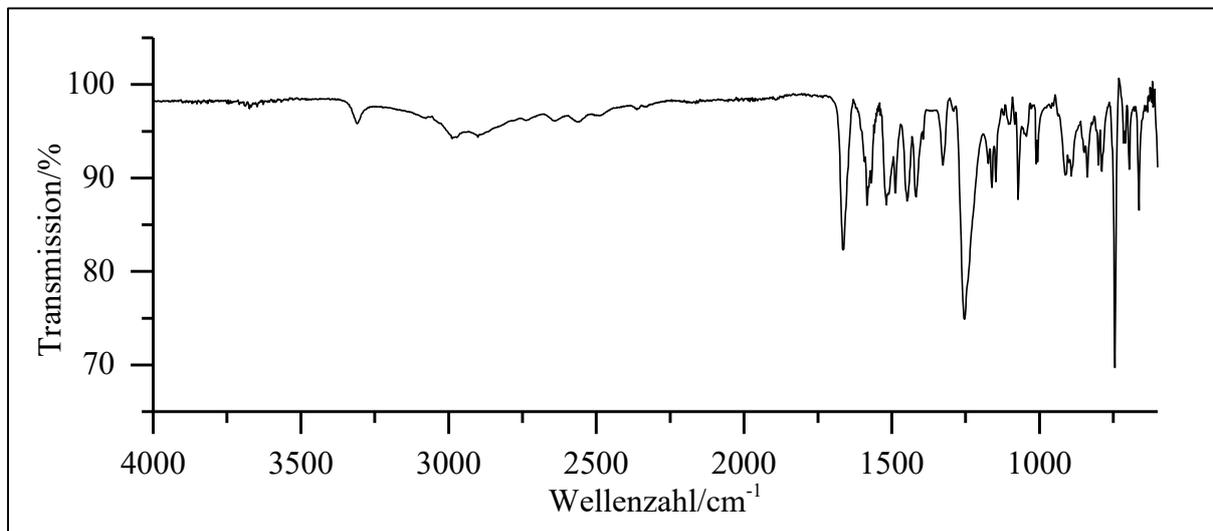


Abb. 368: ATR-IR-Spektrum von 2-[(4-Bromphenyl)amino]benzoesäure (**89**).

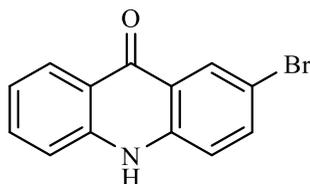
ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3310 (-N-H Valenz), 2987 und 2887 (-C-H Valenz), 2639 (-O-H Valenz), 1664 (-C=O Valenz), 1584 (Ringschwingung), 1518, 1487, 1449 und 1420 (-N-H Valenz), 1254 (-C-N- Valenz), 1072 (-C-O- Valenz), 744 (=C-H Deform.), 664 (-C-Br Valenz) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 90 °C)

m/z (%): 293 (19) $[\text{M}+1]^+$, 291 (19) $[\text{M}-1]^+$, 195 (15), 194 (100), 167 (13) $[\text{M}-\text{COOH}-\text{Br}]^+$, 166 (47), 140 (14), 139 (12).

Versuch 73:

Darstellung von 2-Bromacridin-9(10H)-one (Ac2Br)



15 g Polyphosphorsäure werden vorgelegt und unter Rühren soweit erhitzt, bis die Viskosität der Lösung stark abgenommen hat (ca. 60 °C). Anschließend werden 2.00 g 2-[(4-Bromphenyl)amino]benzoesäure (6.90 mmol) (**89**; V72) portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf 100 °C erhitzt und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird die Lösung abgekühlt und mit kaltem Wasser versetzt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lsg. gewaschen. Das Produkt wird über Nacht im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Produkt wird als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.81 g (6.60 mmol); 96 %

M (C₁₃H₈BrNO) = 274.12 g/mol

Schmelzpunkt: 372 °C

Lit.^[103]: 376-377 °C

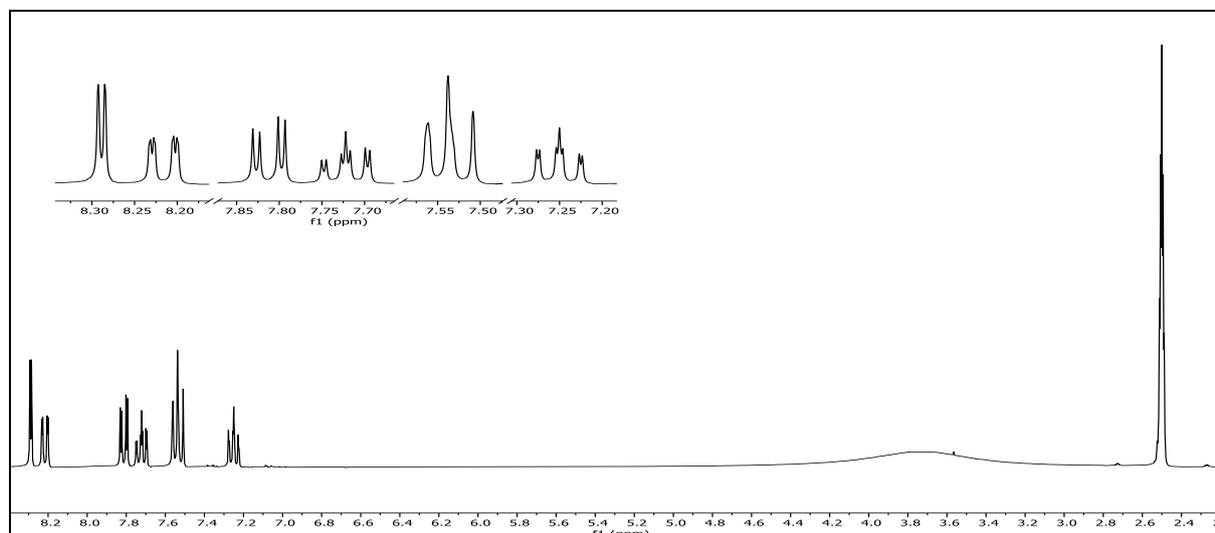
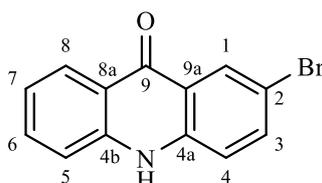


Abb. 369: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von Ac2Br.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.29 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 1-H), 8.22 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 8-H), 7.81 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.9 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 3-H), 7.72 (ddd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 7-H), 7.59-7.49 (m, 2H, 4-H, 5-H), 7.25 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 6-H) ppm.



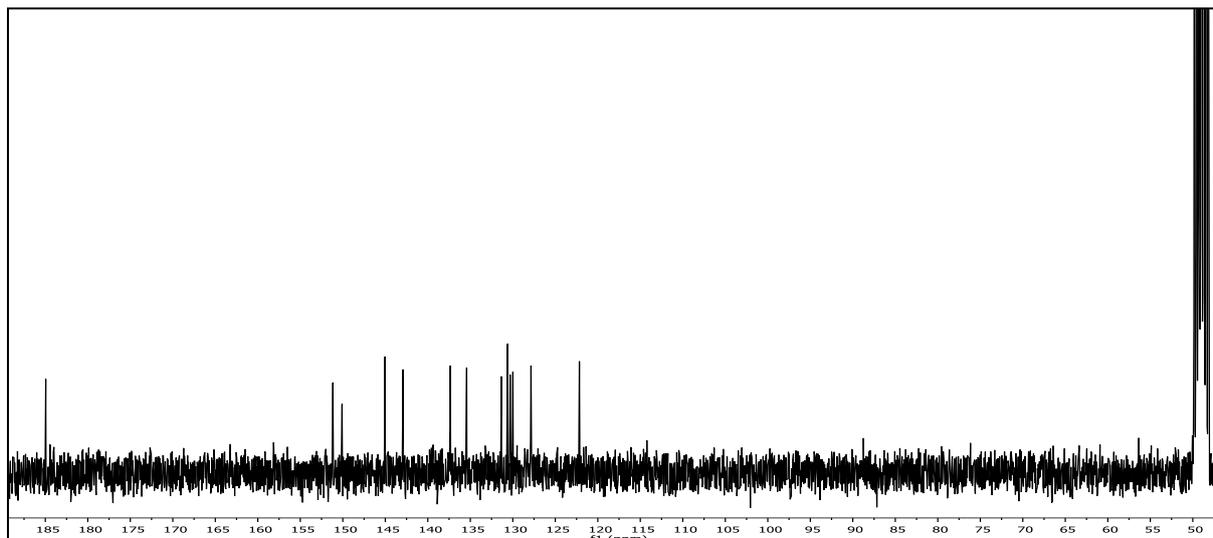


Abb. 370: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO-d_6) von **Ac2Br**.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 184.95$ (9-C), 151.17 (4b-C), 150.09 (4a-C), 145.04 (3-C), 142.91 (1-C), 137.35 (6-C), 135.43 (8-C), 131.34 (9a-C), 130.61 (7-C), 130.32 (4C), 129.99 (8a-C), 127.86 (5-C), 122.17 (2-C) ppm.

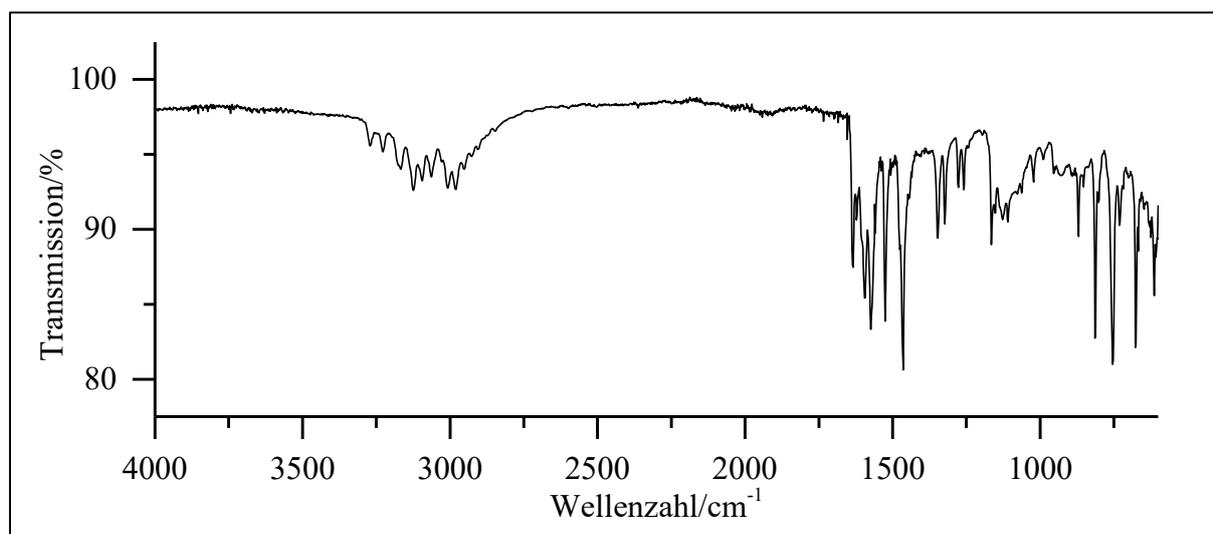


Abb. 371: ATR-IR-Spektrum von **Ac2Br**.

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3271, 3227, 3167$ und 3125 (-N-H Valenz), $3094, 3063$ und 3009 (=C-H Valenz), 2980 und 2951 (-C-H Valenz), 1634 (-C=O Valenz), 1595 und 1464 (Ringschwingung), 1573 (-N-H Valenz), 1165 (-C-N- Valenz), $814, 754$ und 677 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 190 °C)

m/z (%): 276 (14) [M+2]⁺, 275 (95) [M+1]⁺, 274 (15) [M]⁺, 273 (100), 194 (48) [M-Br]⁺, 167 (10), 166 (69), 165 (16), 164 (16), 140 (26), 139 (49), 138 (13), 137 (15), 83 (19), 69 (14), 63 (8).

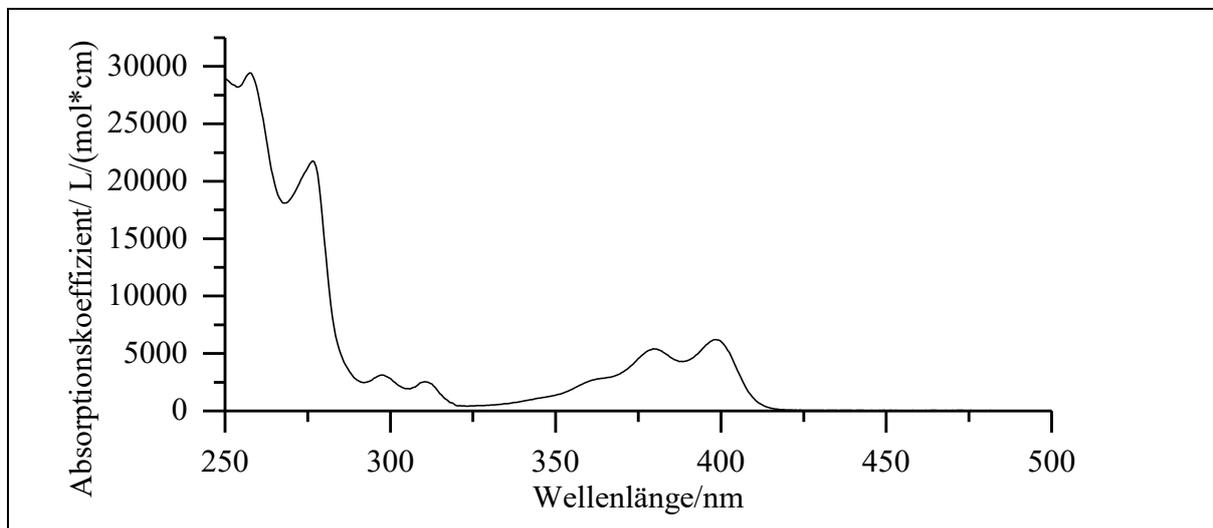
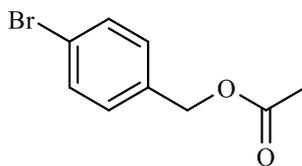


Abb. 372: UV/Vis-Spektrum von **Ac2Br** in Acetonitril ($c = 0.05$ mmol/l).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[l/(mol*cm)]$) = 258 (29400), 277 (21800), 298 (3120) 311 (2530), 380 (5410), 399 (6210) nm

Versuch 74:**Darstellung von (4-Brombenzyl)-acetat (24)**

2.00 g 4-Brombenzylalkohol (**23**) (10.7 mmol) werden in 15 ml Pyridin vorgelegt. Anschließend werden unter Rühren tropfenweise 1.2 eq. Acetylchlorid (12.8 mmol, 0.93 ml) langsam zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird der Ansatz über Nacht bei RT weitergerührt. Pyridin und überschüssiges Acetylchlorid werden im Anschluss mittels Wasserstrahlvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit dest. Wasser aufgenommen und dreimal je 20 ml DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonat- und Natrium-

6. Experimentalteil

chlorid-Lsg. gewaschen. Nach Trocknung unter Zuhilfenahme von Natriumsulfat wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als weiß bis leicht beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.94 g (8.50 mmol); 79 %

$M(\text{C}_9\text{H}_9\text{BrNO}_2) = 229.07 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 32 °C

Lit.^[104]: 32 °C

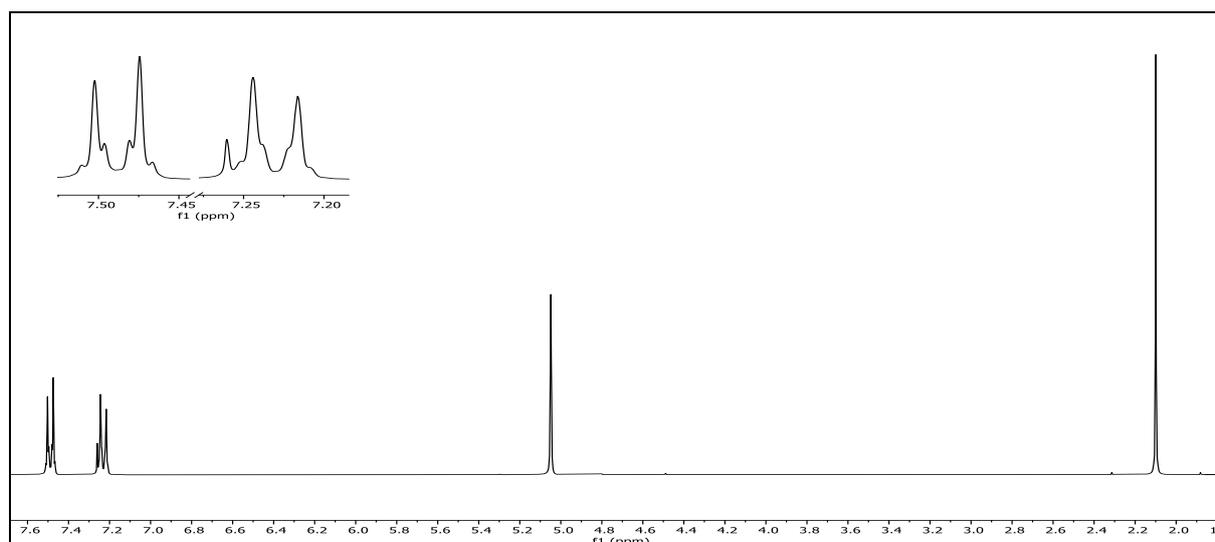
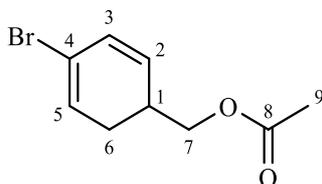


Abb. 373: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von (4-Brombenzyl)-acetat (**24**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.49$ (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$, 3-H & 5-H), 7.23 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$, 2-H & 6-H), 5.05 (s, 2H, 7-H), 2.10 (s, 3H, 9-H) ppm.



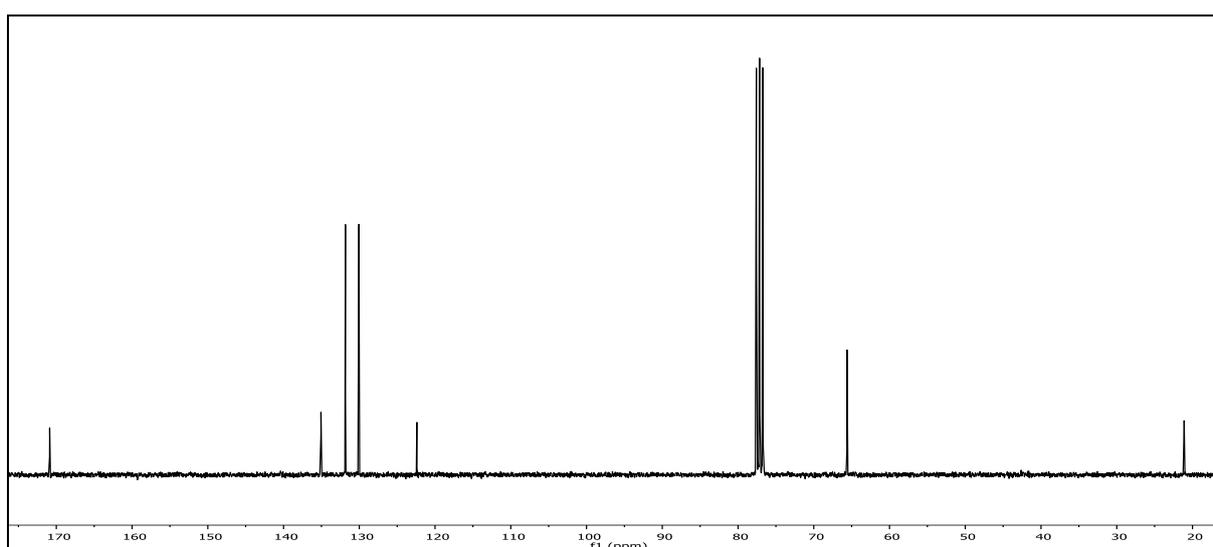


Abb. 374: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von (4-Brombenzyl)-acetat (**24**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.88$ (8-C), 135.06 (1-C), 131.83 (3-C & 5-C), 130.05 (2-C & 6-C), 122.41 (4-C), 65.61 (7-C), 21.20 (9-C) ppm.

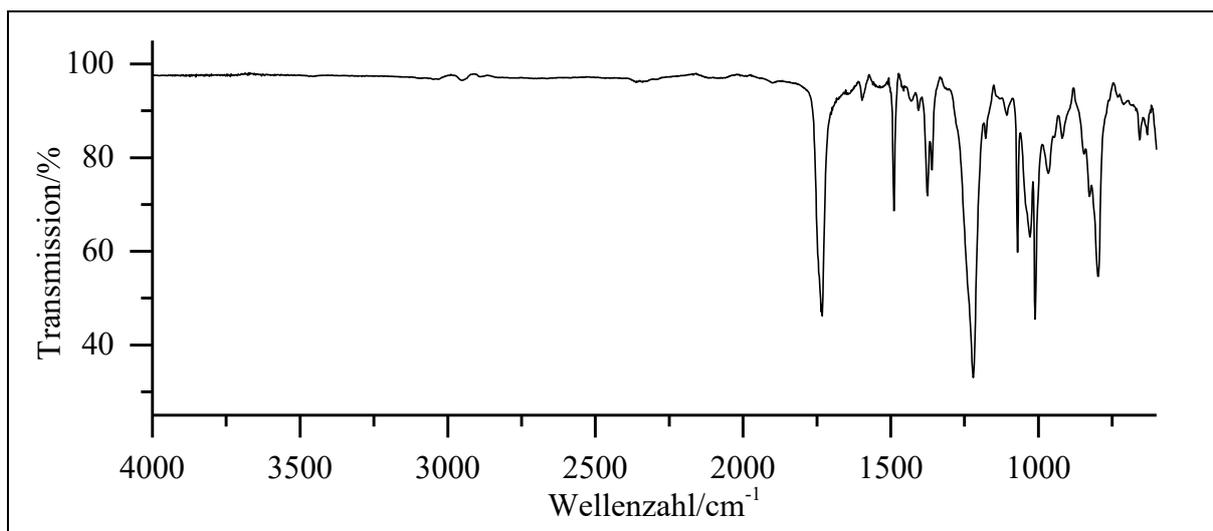
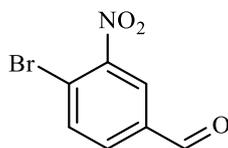


Abb. 375: ATP-IR von 4-Brombenzyl-acetat (**24**).

ATP-IR: $\tilde{\nu} = 2949$ (-C-H Valenz), 1732 (-C=O Valenz), 1489 (Ringschwingung), 1375 (-CH₃ Deform.), 1220, 1070 und 1011 (-C-O-C- Valenz), 799 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 230 (37) $[\text{M}+1]^+$, 228 (37), 188 (52), 186 (56), 171 (37) $[\text{M}-\text{OAc}+2]^+$, 169 (38) $[\text{M}-\text{OAc}]^+$, 157 (10), 107 (56), 90 (41) $[\text{M}-\text{Br}-\text{OAc}]^+$, 89 (100), 79 (17), 78 (11), 77 (25), 76 (9), 75 (11), 63 (23), 51 (18), 50 (18).

Versuch 75:**Darstellung von 4-Brom-3-nitrobenzaldehyd (21)**

10 ml konz. Salpetersäure werden auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden unter Rühren 0.50 g 4-Brombenzaldehyd (**20**) (2.67 mmol) zugegeben. Der Ansatz wird für 2 h bei RT weitergerührt. Im Anschluss wird der Ansatz auf 100 ml Eiswasser gegossen und der ausfallende Feststoff abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Zum Trocknen wird der gewonnene Feststoff über Nacht über Kaliumhydroxid im Exsikkator getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.41 g (1.75 mmol); 66 %

M (C₇H₄BrNO₃) = 230.02 g/mol

Schmelzpunkt: 101 °C

Lit.^[105]: 103-104 °C

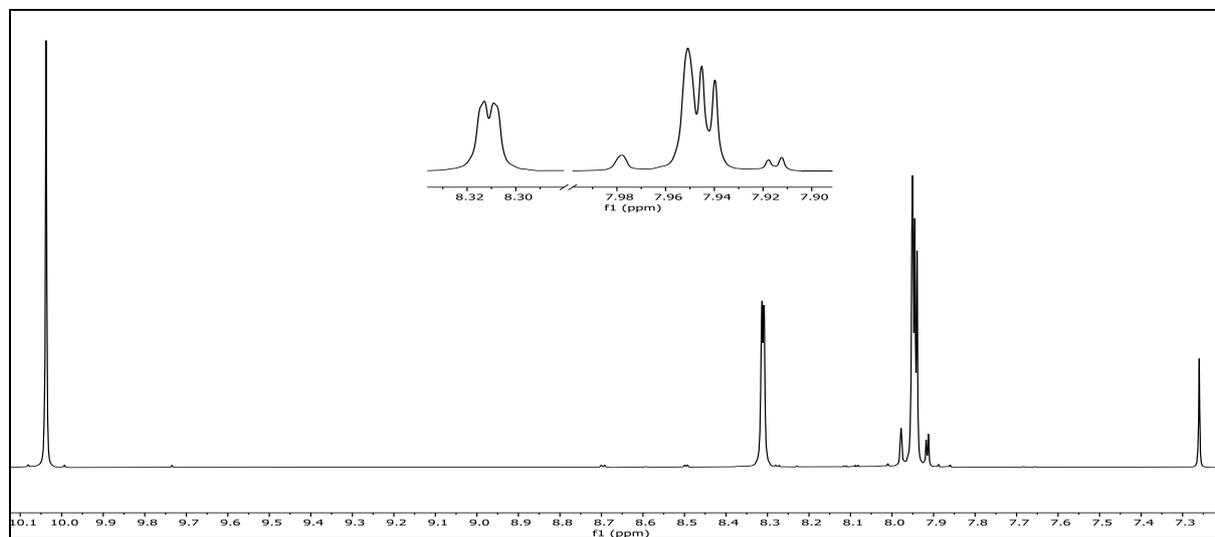


Abb. 376: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 4-Brom-3-nitrobenzaldehyd (**21**).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.04 (s, 1H, 7-H), 8.31 (d, 1H, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, 2-H), 7.96 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 5-H), 7.94 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.65 Hz, 6-H) ppm.

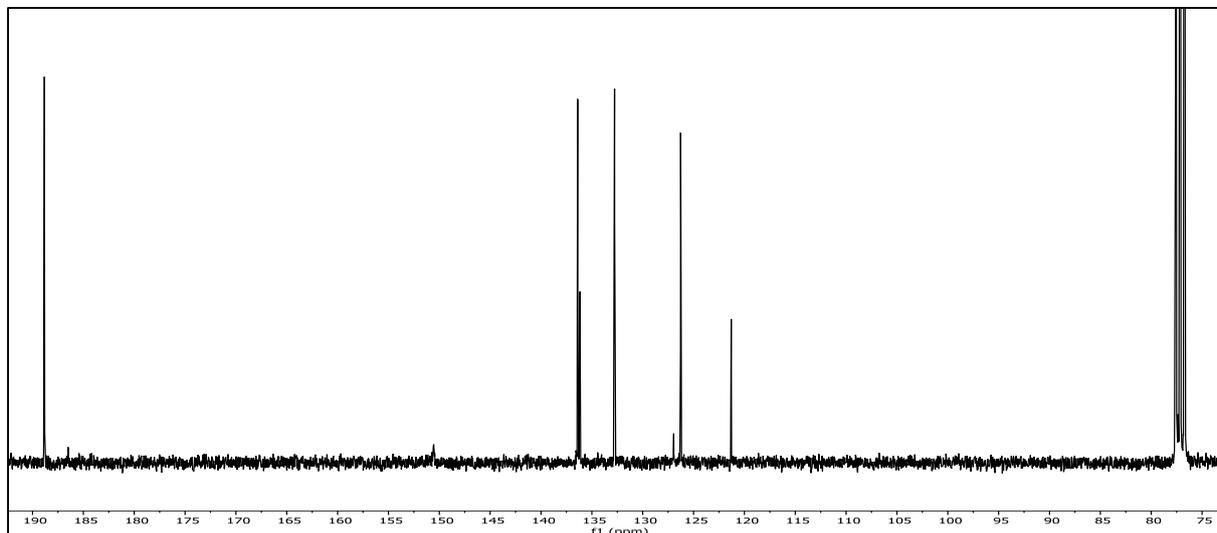
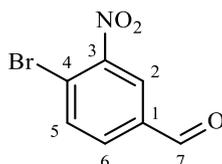


Abb. 377: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von 4-Brom-3-nitrobenzaldehyd (**21**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 188.83$ (7-C), 150.48 (3-C), 136.40 (6-C), 136.17 (1-C), 132.77 (5-C), 126.27 (2-C), 121.30 (4-c) ppm.

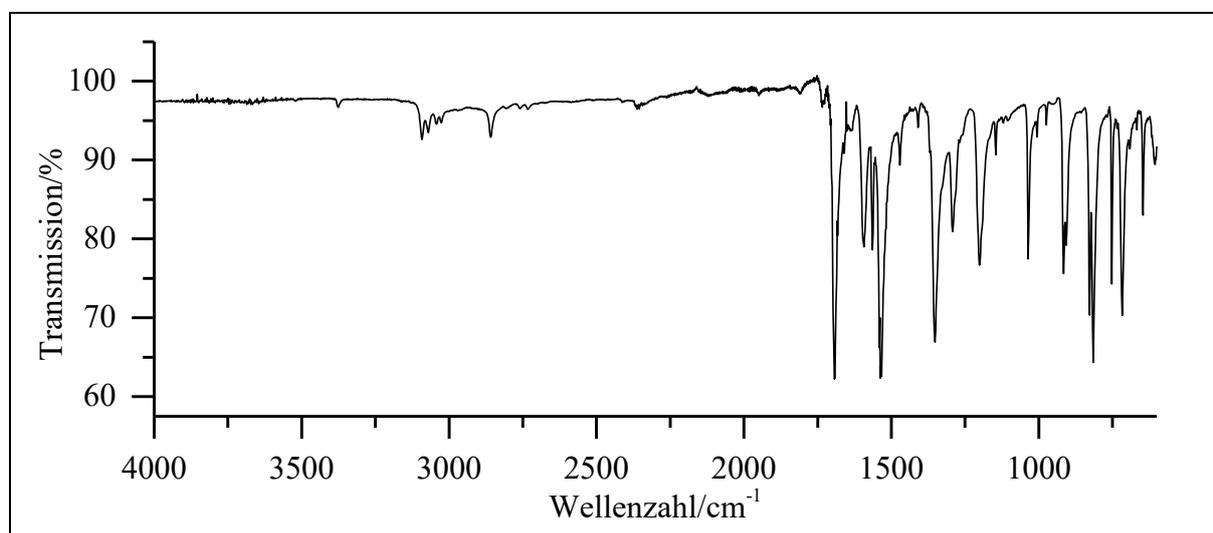


Abb. 378: ATP-IR von 4-Brom-3-nitrobenzaldehyd (**21**).

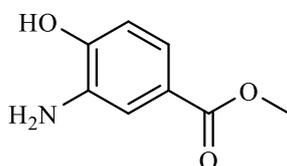
ATP-IR: $\tilde{\nu} = 3092$ (=C-H Valenz), 2859 (-C-H Valenz), 1694 , (-C=O Valenz), 1593 und 1472 (Ringschwingung), 1533 und 1352 (-NO₂ Valenz), 1292 , 1201 und 1036 (-C-O- Valenz), 914 , 907 , 827 , 816 , 752 und 717 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 231 (55) [M+1]⁺, 230 (31) [M]⁺, 229 (62), 228 (30), 201 (10) [M-CHO+2]⁺, 199 (9) [M-CHO]⁺, 185 (10) [M-NO₂+2]⁺, 183 (10) [M-NO₂]⁺, 157 (19), 155 (20) [M-NO₂-CHO+1]⁺, 145 (14), 143 (14), 103 (12), 76 (41) [M-Br-NO₂-CHO+1]⁺, 75 (100) [M-Br-NO₂-CHO]⁺, 74 (49), 73 (10), 63 (12), 50 (31).

Versuch 76:

Darstellung von Methyl-(3-amino-4-hydroxybenzoat) (66)



2.50 g 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure (**62**) (16.3 mmol) werden in 100 ml Methanol unter Rühren vorgelegt. Im Anschluss werden 0.6 eq. (0.50 ml) konz. Schwefelsäure langsam zuge- tropft. Der Ansatz wird über Nacht zum RF erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf RT abgekühlt und so lange Natriumhydrogencarbonat-Lsg. zugegeben bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die wässrige Lösung wird dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die ver- einigten org. Phasen werden mittels Natriumsulfat von Wasserresten befreit und das Lösemittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als gelb-oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.14 g (12.8 mmol); 78 %

M (C₈H₉NO₃) = 167.17 g/mol

Schmelzpunkt: 134 °C

Lit.^[106]: 137-139 °C

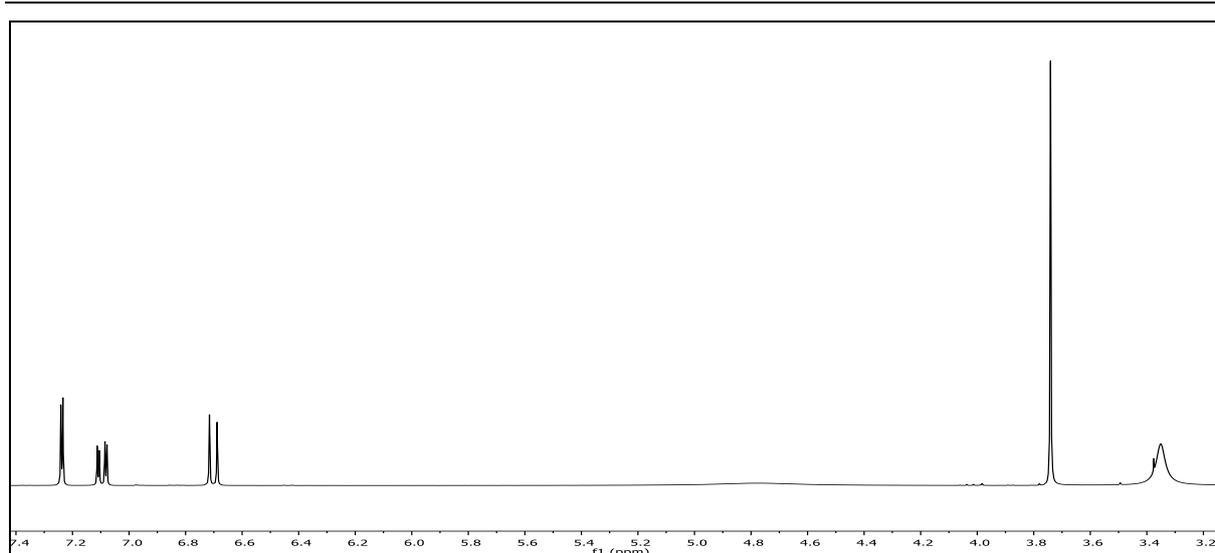


Abb. 379: ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) von Methyl-(3-amino-4-hydroxybenzoat) (**66**).

^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 7.24$ (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2-H), 7.10 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 6-H), 6.70 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz 3-H), 4.77 (s, 2H, $-\text{HN}_2$), 3.74 (s, 3H, 8a-, 8b-, 8c-H) ppm.

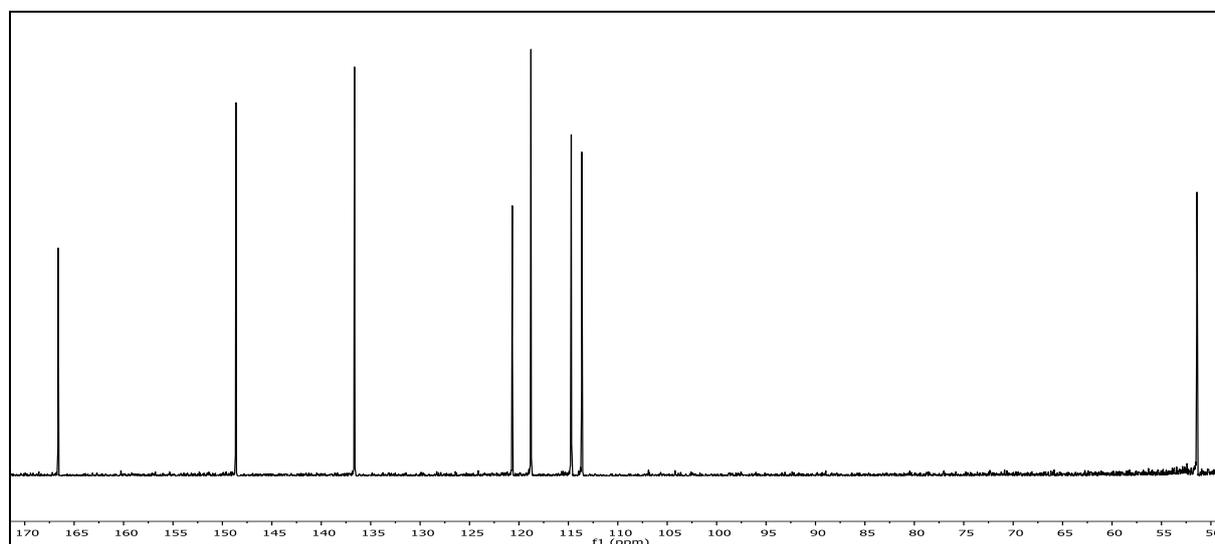
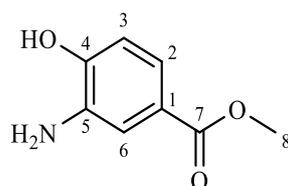


Abb. 380: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO- d_6) von Methyl-(3-amino-4-hydroxybenzoat) (**66**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 166.62$ (7-C), 148.63 (4-C), 136.64 (5-C), 120.67 (1-C), 118.79 (6-C), 114.71 (2-C), 51.40 (8-C) ppm.

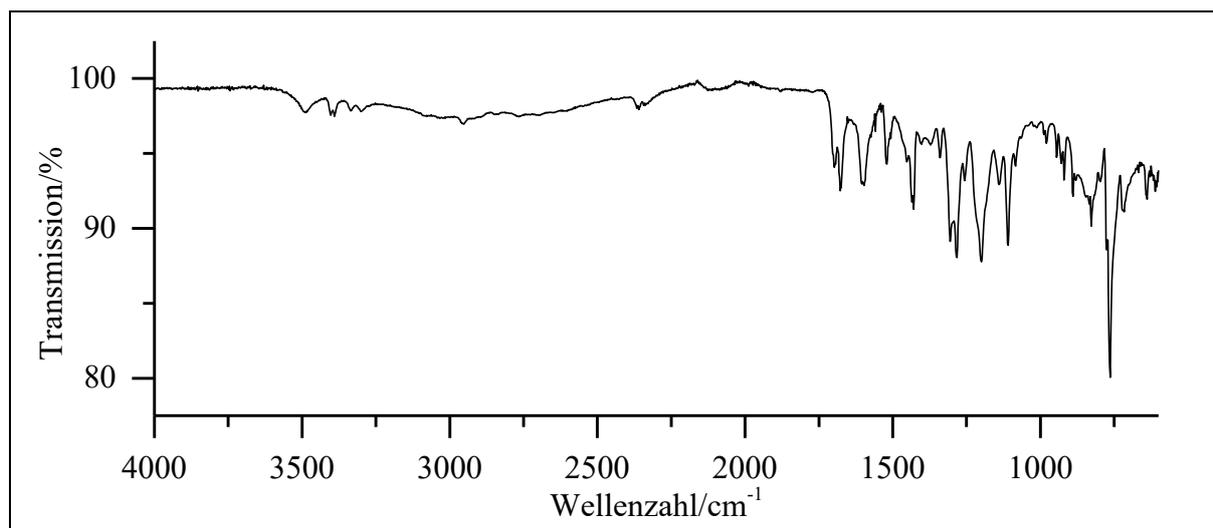


Abb. 381: ATP-IR von Methyl-(3-amino-4-hydroxybenzoat) (66).

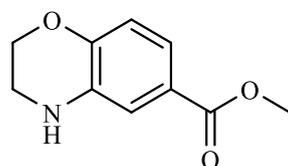
ATP-IR: $\tilde{\nu}$ = 3482 (-O-H Valenz), 3402 und 3390 (-N-H Valenz), 2953 (-C-H Valenz), 1674 (-C=O Valenz), 1597 und 1429 (Ringschwingung), 1306 und 1283 (-C-N- Valenz), 1200 und 1109 (-C-O-C- Valenz), 764 (=C-H Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 90 °C)

m/z (%): 167 (99) $[\text{M}]^+$, 136 (100) $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$, 109 (9) $[\text{M}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3+1]^+$, 108 (42) $[\text{M}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]^+$, 80 (29), 53 (21), 52 (14), 51 (10).

Versuch 77:

Darstellung von Methyl-3,4-dihydro-2H-benzo[b][1,4]oxazin-5-carboxylat (69)



1.50 g Methyl-(3-amino-4-hydroxybenzoat) (66; V76) (8.97 mmol) und 4 eq. Kaliumcarbonat (35.9 mmol, 4.96 g) werden in 50 ml Acetonitril vorgelegt. Unter Rühren werden der Lösung 4 eq. 1,2-Dibromethan (35.9 mmol, 6.74 g, 3.1 ml) zugegeben. Der Ansatz wird über Nacht bei 70 °C gerührt. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert und mit dem Filtrat weitergearbeitet. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Ethylacetat aufgenommen. Die org. Phase wird mit 6 M Salzsäure extrahiert und die wässrige Phase danach

mit 8 M Natronlauge neutralisiert. Es erfolgt eine Extraktion der wässrigen Phase mit Ethylacetat. Im Anschluss wird die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als gelb-oranges Öl erhalten.

Ausbeute: 1.17 (6.10 mmol); 68 %
 M (C₁₀H₁₁NO₃) = 193.20 g/mol

Schmelzpunkt: - Lit.^[107]: 73-74 °C

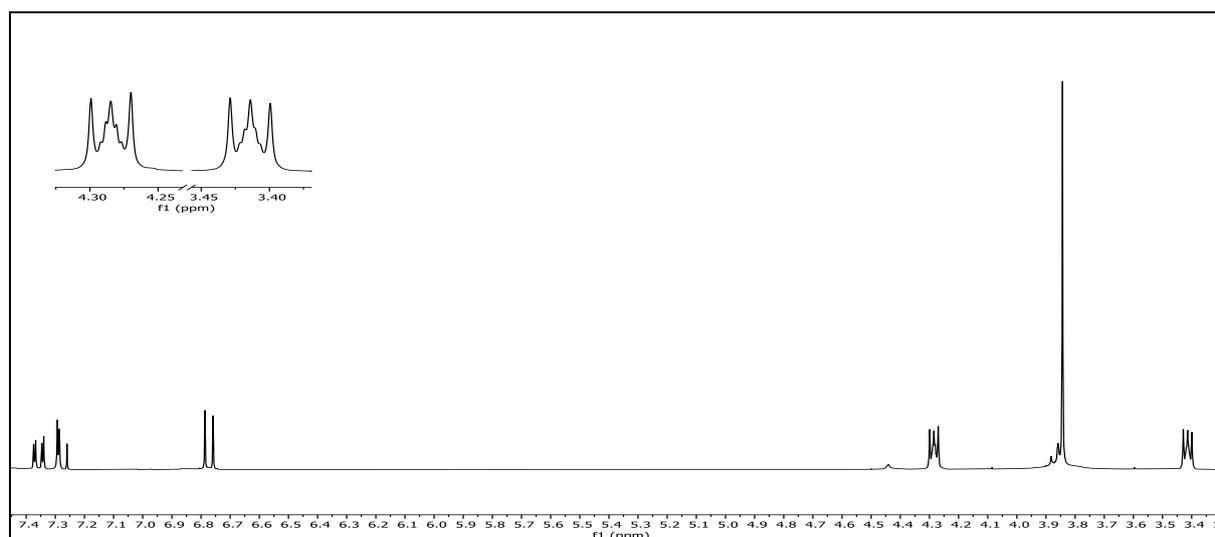
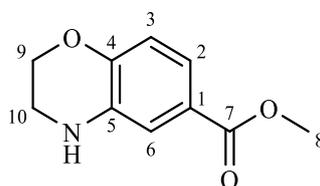


Abb. 382: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von Methyl-3,4-dihydro-2H-benzo[b][1,4]oxazin-5-carboxylat (**69**).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.36 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2-H), 7.29 (d, 1-H, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 6-H), 6.77 (d, 1H, J_{HH} = 8.4 Hz, 3-H), 4.32-4.25 (m, 2H, 9-H), 3.84 (s, 3H, 8-H), 3.44-3.39 (m, 2H, 10-H) ppm.



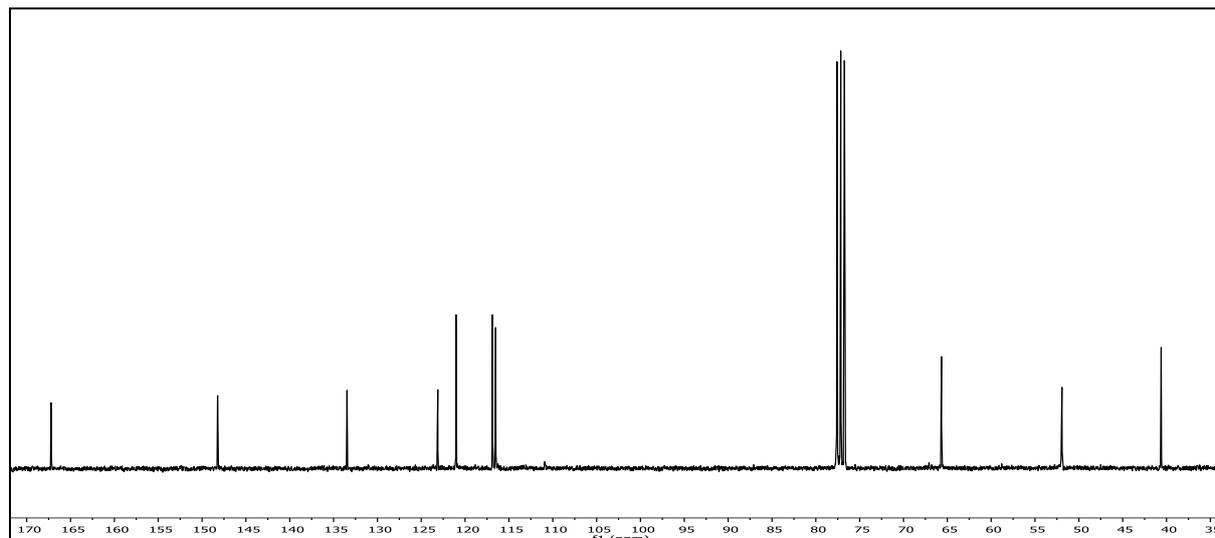
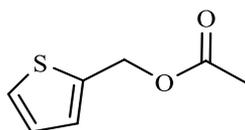


Abb. 383: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von Methyl-3,4-dihydro-2H-benzo[b][1,4]oxazin-5-carboxylat (**69**).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.22$ (7-C), 148.23 (4-C), 133.47 (5-C), 123.11 (1-C), 121.03 (2-C), 116.88 (3-C), 116.52 (6-C), 65.67 (9-C), 51.93 (10-C), 40.61 (8-C) ppm.

Versuch 78:

Darstellung von (Thiophen-2-yl-methyl)-acetat (**74**)



In 60 ml DCM werden 1.5 eq. Essigsäureanhydrid (45 mmol, 4.59 g), 1 eq. Triethylamin (45.0 mmol, 4.55 g) und 0.1 eq. *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin (3 mmol, 367 mg) unter Rühren vorgelegt. Im Anschluss werden 3.50 g 2-(Hydroxymethyl)thiophen (**73**) (30.0 mmol) zugegeben. Der Ansatz wird für 19 h bei RT weitergerührt. Es werden 60 ml 2 N Salzsäure-Lsg. zugegeben und die Lösung anschließend dreimal mit 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigte organische Phase zweimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lsg und einmal mit Natriumchlorid-Lsg. gewaschen. Nachdem die Lösung mittels Natriumsulfat getrocknet wurde, wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als gelbe Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 4.1 g (26.25 mmol); 87 % Lit.^[43]: 82 %
 M ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$) = 156.20 g/mol

Brechungsindex:

1.518

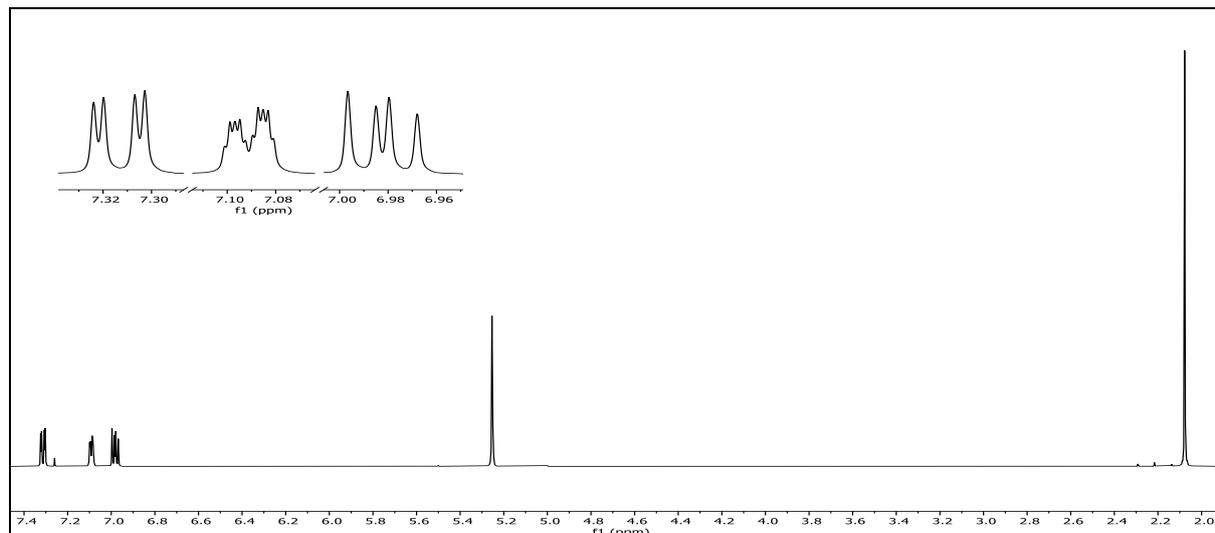
Lit.^[108]: 1.517

Abb. 384: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von (Thiophen-2-yl-methyl)-acetat (**74**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.31$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 4-H), 7.09 (ddt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 2-H), 6.98 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 3-H), 5.25 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 5-H), 2.08 (s, 3H, 7-H) ppm.

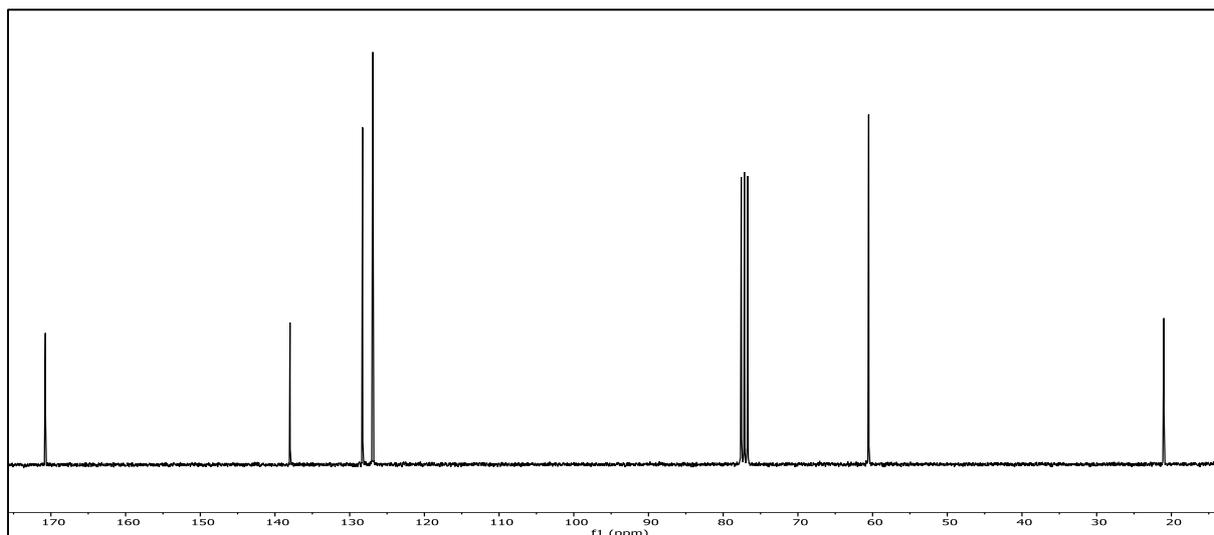
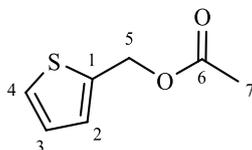


Abb. 385: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von (Thiophen-2-yl-methyl)-acetat (**74**).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.74$ (6-C), 137.99 (1-C), 128.28 (4-C), 126.92 (3-C), 126.60 (2-C), 60.52 (5-C), 21.01 (7-C) ppm.

6. Experimentalteil

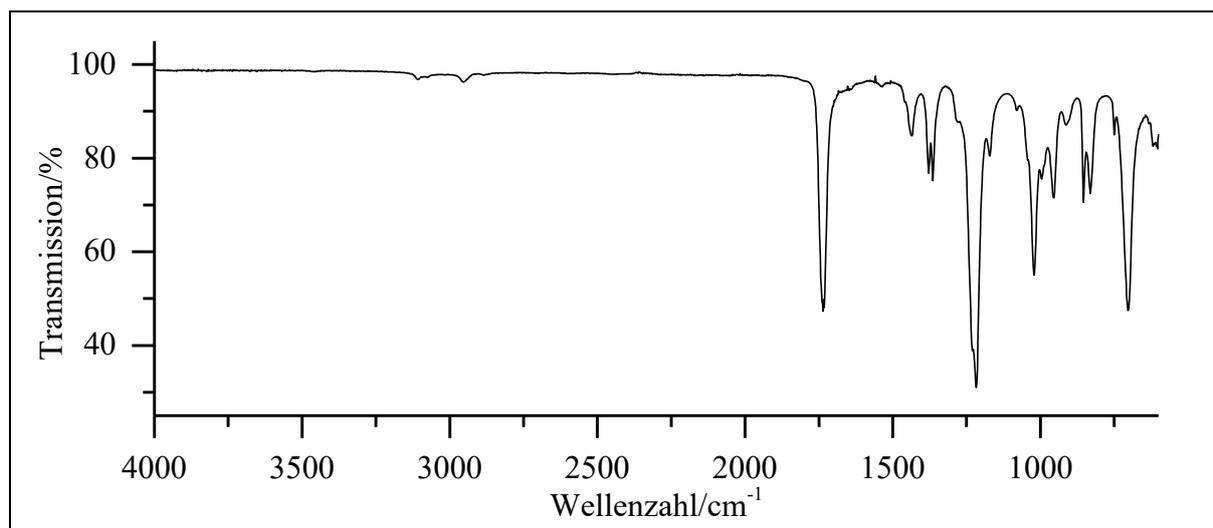


Abb. 386: ATR-IR von (Thiophen-2-yl-methyl)-acetat (**74**).

ATR-IR: $\tilde{\nu} = 3107$ (=C-H Valenz), 2953 (-C-H Valenz), 1754 (-C=O Valenz), 1217 und 1020 (-C-O-C- Valenz), 704 (-C-S- Valenz) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 156 (44) $[\text{M}]^+$, 114 (73), 98 (9) $[\text{M-OAc}+1]^+$, 97 (100) $[\text{M-OAc}]^+$, 96 (70), 85 (23), 70 (10), 53 (20), 45 (21).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, um meinen Dank aussprechen, an all die Menschen, die mich auf meinem Weg begleitet und unterstützt haben.

Mein Dank geht natürlich an erster Stelle an **Priv.-Doz. Dr. Klaus Schaper**. Ich möchte mich auf das herzlichste bei dir bedanken, dass ich meine Abschlussarbeiten, aber besonders meine Dissertation in deinem Arbeitskreis schreiben durfte. Außerdem möchte ich mich auch für viele weitere Dinge bedanken, wie all die schönen Momente, die sich auch abseits der Arbeit ergeben haben, wie etwa unsere Reise mit dem AK Ganter ins Stubaital, die Kinobesuche mit dem Arbeitskreis, sowie das Essen gehen bei Scottie's oder aber die vielen Denkanstöße und Gespräche.

Des Weiteren geht mein Dank darüber hinaus auch an Herrn **Prof. Dr. T. J. J. Müller**, den Zweitkorrektor der vorliegenden Arbeit und Leiter des Instituts für Organische Chemie I an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Vielen Dank für die vielen sehr lehrreichen und ansprechenden Veranstaltungen, die ich bei ihnen besuchen durfte und aus denen ich stets immer etwas mitnehmen konnte.

Ein Dank ist außerdem zu entrichten, an die Personen die hinter der Aufnahme diverser Spektren die im Rahmen dieser Arbeit angefallen sind. Aus diesem Grund Danke ich Herrn **Ralf Bürgel** (Massenspektren), Frau **Dagmar Koschel** (IR-Spektren) und Herrn **Mohanad Aian** (NMR-Spektren), sowie dem CeMSA@HHU.

Ganz besonders und aufrichtig möchte ich mich auch bei dem ganzen AK bedanken. Also ein dickes Dankeschön vor allem an **Dr. Patrick Siegfeld**, **Swantje Holtmann**, **Seven Polle** und **Heidi Webers**. Ihr habt ein tolles und offenes Arbeitsklima geschaffen. Ich werde das Arbeiten mit euch vermissen. Für die Zukunft wünsche ich euch alles Gute.

Vielen Dank auch an meine Freunde, die es immer geschafft haben, dass ich auch einfach mal abschalten konnte und immer wissen wie man mich zum Lachen bringen kann.

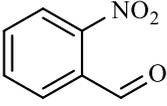
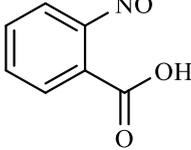
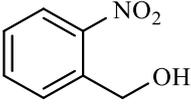
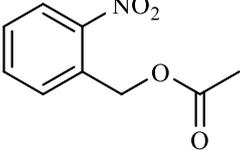
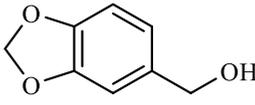
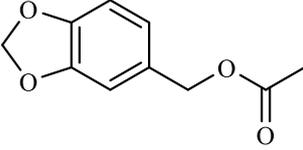
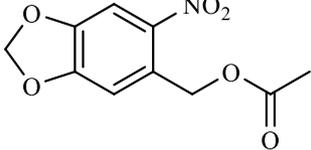
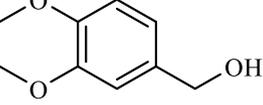
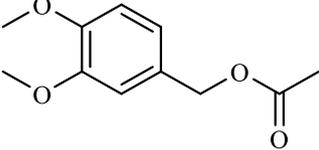
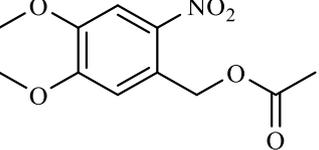
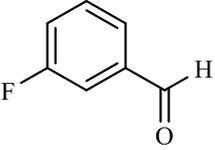
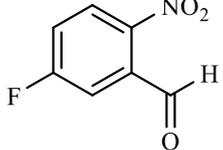
7. Danksagung

Besonders am Herzen liegt mir an dieser Stelle aber der Dank an meine Eltern **Juanita** und **Ralph**. Vielen Dank, dass ich immer auf eure rückhaltlose Unterstützung zählen kann. Danke für eure Geduld und euren unerschütterlichen Glauben in mich, auch wenn ich manchmal nicht an mich geglaubt habe. Ich hoffe, dass ich euch so all das Vertrauen, die Geduld, die Hoffnung und die Liebe die ihr mir gegeben habt ein Stück weit zurückgeben kann. Ohne euch hätte es viele der kleinen oder großen Erfolge in meinem Leben nicht gegeben.

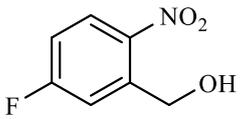
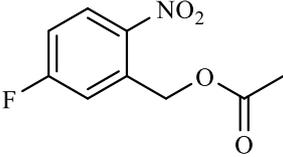
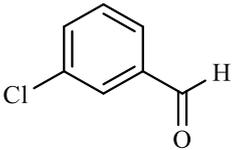
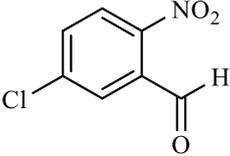
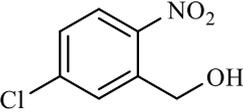
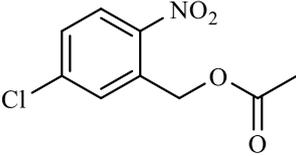
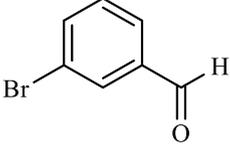
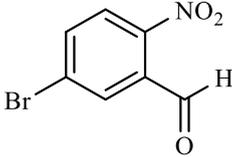
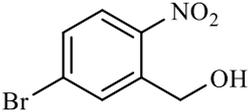
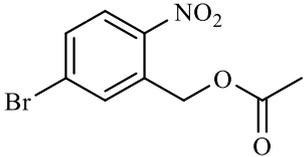
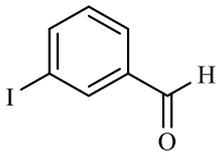
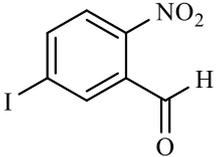
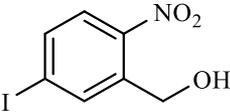
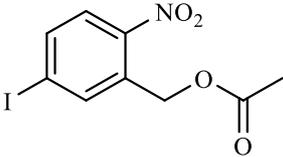
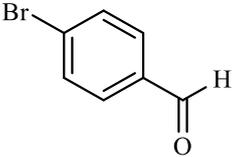
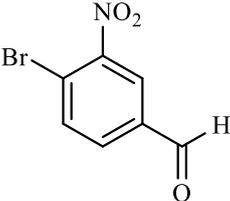
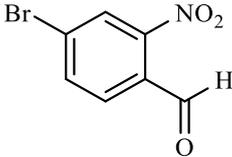
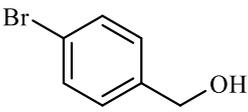
Natürlich gilt Gleiches auch für meinen Bruder **Sascha**. Auch dir möchte ich an dieser Stelle danken für all die kleinen und großen Dinge. Für die zahllosen langen Gespräche und dafür das du immer ein offenes Ohr für meine Probleme hast.

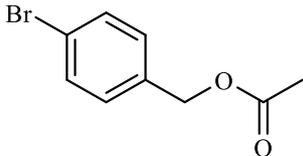
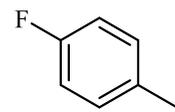
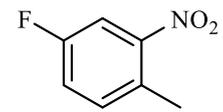
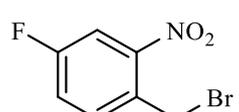
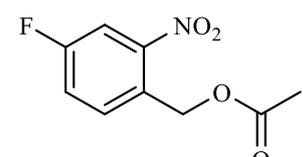
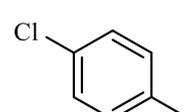
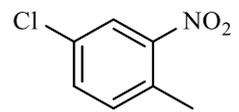
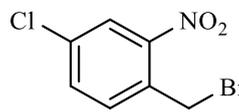
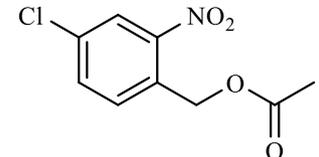
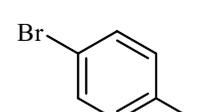
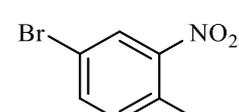
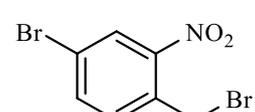
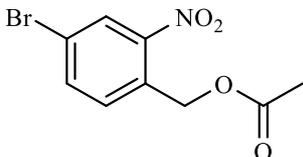
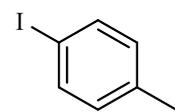
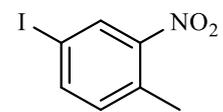
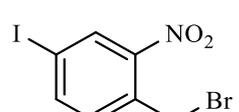
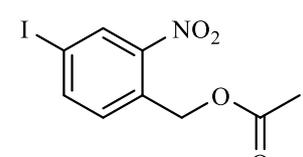
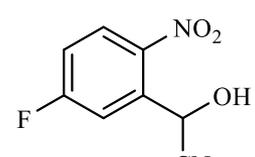
Abschließend habe ich natürlich auch noch einen ganz besonderen Dank aus zu sprechen und diesen Dank möchte ich meinen Ehemann **Dr. Patrick Siegfeld** richten. Ich danke dir, dass du mich immer unterstützt hast und all die schönen Momente, die wir miteinander teilen dürfen. Danke, dass du immer für mich da bist und mir stets Rückhalt gibst.

Molekülverzeichnis

 <p>1</p>	 <p>2</p>	 <p>3</p>
 <p>NB</p>	 <p>4</p>	 <p>5</p>
 <p>MBNB</p>	 <p>6</p>	 <p>7</p>
 <p>DMNB</p>	 <p>8</p>	 <p>9</p>

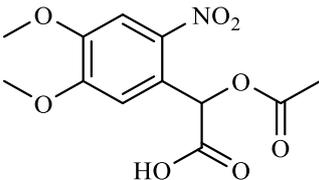
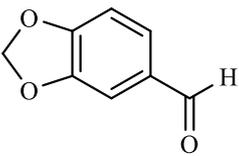
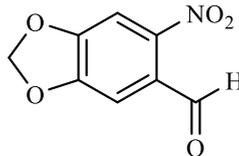
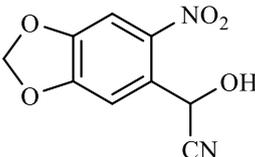
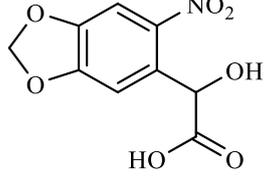
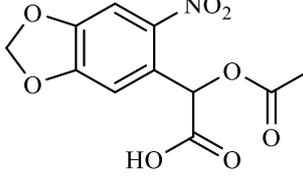
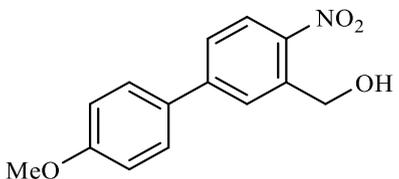
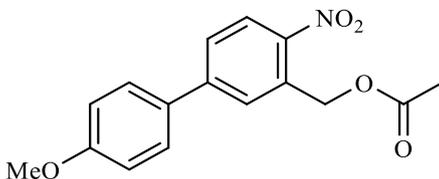
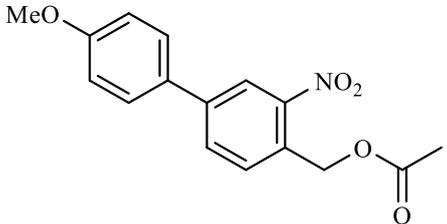
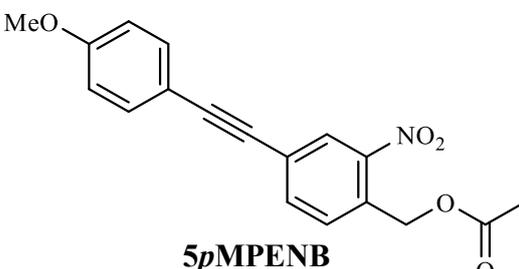
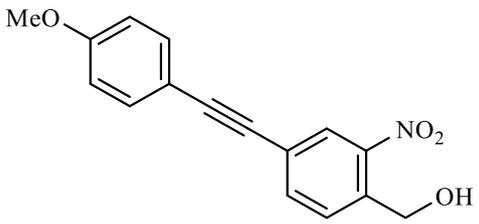
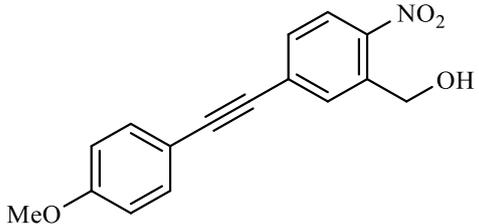
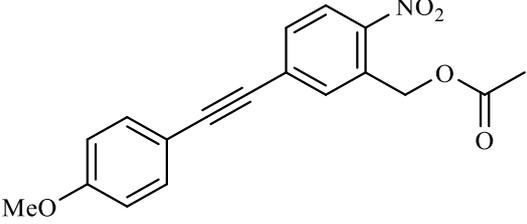
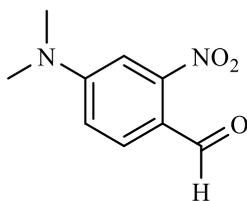
8. Molekülverzeichnis

 10	 5FNB	 11
 12	 13	 5CINB
 14	 15	 16
 5BrNB	 17	 18
 19	 5INB	 20
 21	 22	 23

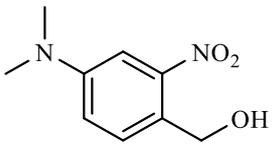
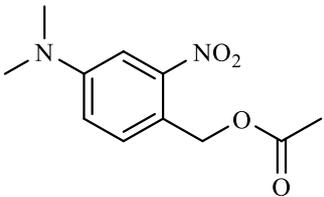
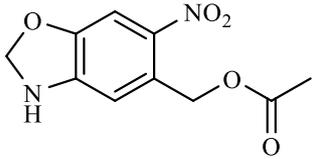
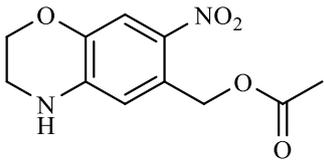
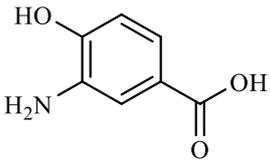
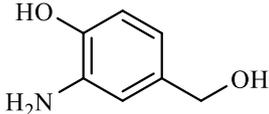
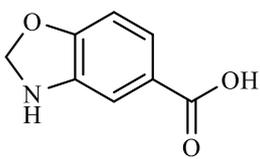
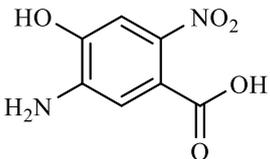
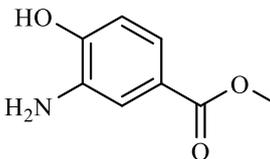
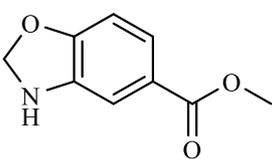
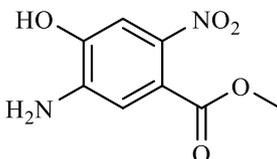
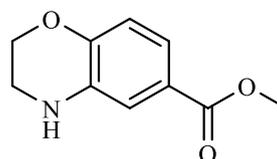
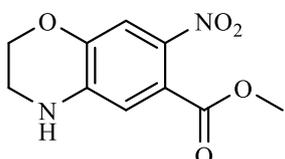
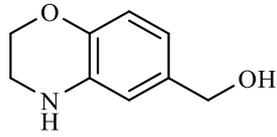
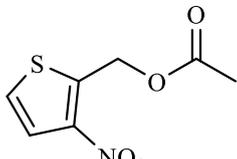
 <p>24</p>	 <p>25</p>	 <p>26</p>
 <p>27</p>	 <p>4FNB</p>	 <p>28</p>
 <p>29</p>	 <p>30</p>	 <p>4CINB</p>
 <p>31</p>	 <p>32</p>	 <p>33</p>
 <p>4BrNB</p>	 <p>34</p>	 <p>35</p>
 <p>36</p>	 <p>4INB</p>	 <p>37</p>

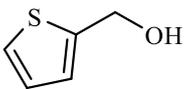
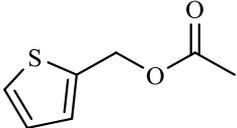
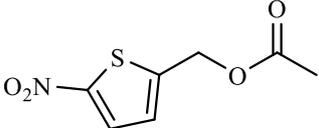
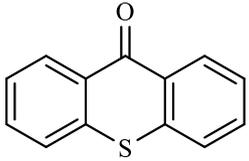
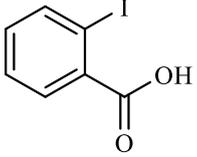
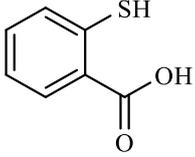
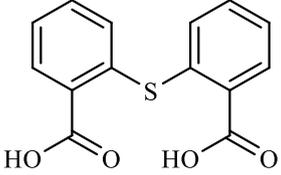
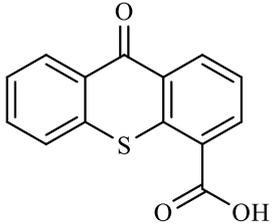
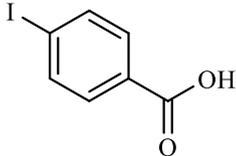
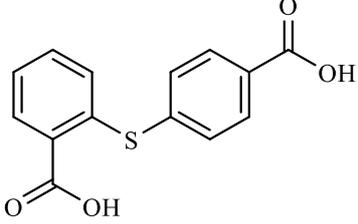
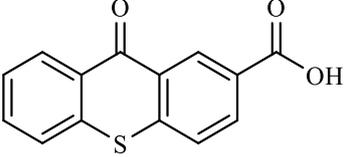
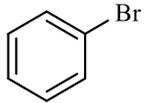
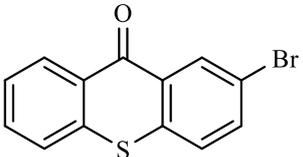
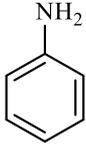
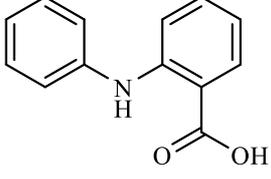
8. Molekülverzeichnis

<p>38</p>	<p>α5FNB</p>	<p>39</p>
<p>40</p>	<p>α5ClNB</p>	<p>41</p>
<p>42</p>	<p>α5BrNB</p>	<p>43</p>
<p>44</p>	<p>α5INB</p>	<p>45</p>
<p>46</p>	<p>αNB</p>	<p>47</p>
<p>48</p>	<p>49</p>	<p>50</p>

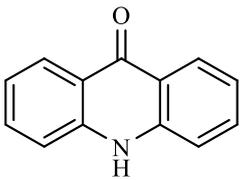
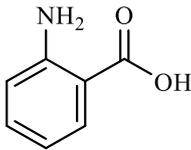
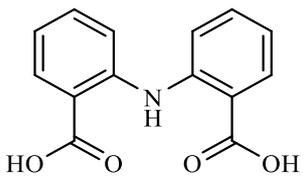
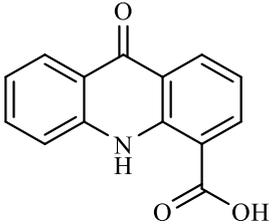
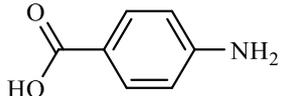
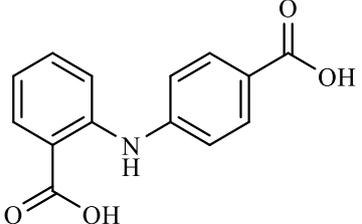
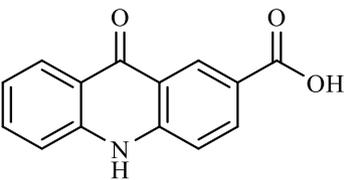
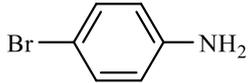
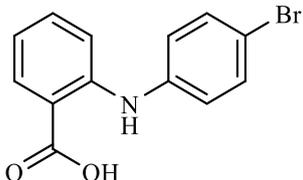
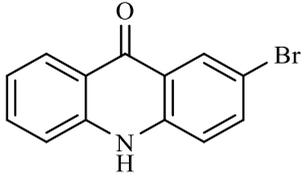
 <p>αDMNB</p>	 <p>51</p>	 <p>52</p>
 <p>53</p>	 <p>54</p>	 <p>αMBNB</p>
 <p>55</p>		 <p>5pMPNB</p>
 <p>4pMPNB</p>	 <p>5pMPENB</p>	
 <p>56</p>	 <p>57</p>	
 <p>4pMPENB</p>	 <p>58</p>	

8. Molekülverzeichnis

 <p style="text-align: center;">59</p>	 <p style="text-align: center;">4DMANB</p>	 <p style="text-align: center;">60</p>
 <p style="text-align: center;">61</p>	 <p style="text-align: center;">62</p>	 <p style="text-align: center;">63</p>
 <p style="text-align: center;">64</p>	 <p style="text-align: center;">65</p>	 <p style="text-align: center;">66</p>
 <p style="text-align: center;">67</p>	 <p style="text-align: center;">68</p>	 <p style="text-align: center;">69</p>
 <p style="text-align: center;">70</p>	 <p style="text-align: center;">71</p>	 <p style="text-align: center;">72</p>

 <p>73</p>	 <p>74</p>	 <p>75</p>
 <p>Tx</p>	 <p>76</p>	 <p>77</p>
 <p>78</p>	 <p>Tx4COOH</p>	 <p>79</p>
 <p>80</p>	 <p>Tx2COOH</p>	 <p>81</p>
 <p>Tx2Br</p>	 <p>82</p>	 <p>83</p>

8. Molekülverzeichnis

 <p>Ac</p>	 <p>84</p>	 <p>85</p>
 <p>Ac4COOH</p>	 <p>86</p>	 <p>87</p>
 <p>Ac2COOH</p>	 <p>88</p>	 <p>89</p>
 <p>Ac2Br</p>		

Literatur

-
- [1] I. Newton, A new theory about light and colors, *American Journal of Physics* **1993**, *61*, 108.
- [2] C. Huygens, *Traité de la lumière*, Gauthier-Villars, **1920**.
- [3] T. Young, II. The Bakerian Lecture. On the theory of light and colours, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1802**, 12.
- [4] J. C. Maxwell, VIII. A dynamical theory of the electromagnetic field, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1865**, 459.
- [5] M. J. Klein, Max Planck and the beginnings of the quantum theory, *Archive for History of Exact Sciences* **1961**, *1*, 459.
- [6] A. Einstein, Über einem die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Annalen der Physik* **1905**, *4*.
- [7] G. Ciamician, P. Silber, Chemische Lichtwirkungen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1901**, *34*, 1530.
- [8] B. König, Photocatalysis in organic synthesis—past, present, and future, *European Journal of Organic Chemistry* **2017**, *2017*, 1979.
- [9] E. Bamberger, R. Hübner, Ueber die drei stellungsisomeren Nitro-nitroso-benzole, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1903**, *36*, 3803.
- [10] J. Engels, E. J. Schlaeger, Synthesis, Structure and Reactivity of Adenosine Cyclic 3',5'-Phosphate Benzyl Triesters, *Journal of Medicinal Chemistry* **1977**, *20*, 907.
- [11] J. A. Barltrop, P. Schofield, Photosensitive Protecting Groups, *Tetrahedron Letters* **1962**, 697.
- [12] J. Barltrop, N. Bunce, Organic photochemistry. Part VIII. The photochemical reduction of nitro-compounds, *Journal of the Chemical Society C: Organic* **1968**, 1467.
- [13] 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.
- [14] 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, *Canadian Journal of Chemistry* **1991**, *69*, 1193.
-

- [15] K. Schaper, D. Dommaschke, S. Globisch, S. A. Madani-Mobarekeh, AM1 Calculations on the Mechanism of the *o*-Nitrobenzyl Photochemistry, *Journal of Information Recording* **2000**, *25*, 339.
- [16] A. P. Pelliccioli, J. Wirz, Photoremovable Protecting Groups: Reaction Mechanisms and Applications, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2002**, *1*, 441.
- [17] T. Schmierer, F. Bley, K. Schaper, P. Gilch, The Early Processes in the Photochemistry of *o*-Nitrobenzyl-acetate, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, *217*, 363.
- [18] P. A. M. Dirac, The quantum theory of the emission and absorption of radiation, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1927**, *114*, 243.
- [19] E. Fermi, *Nuclear physics: a course given by Enrico Fermi at the University of Chicago*, University of Chicago Press, **1950**.
- [20] J. Franck, G. Hertz, Über Zusammenstöße zwischen Gasmolekülen und langsamen Elektronen, *Verhandlungen der Deutschen physikalischen. Gesellschaft* **1913**, *15*, 373.
- [21] J. Franck, G. Hertz, Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und den Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben, *Physikalische Blätter* **1967**, *23*, 294.
- [22] M. Kasha, Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, *9*, 14.
- [23] D. L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solids, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836.
- [24] T. Förster, Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz, *Annalen der Physik* **1948**, *437*, 55.
- [25] L. Stryer, Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler, *Annual Review of Biochemistry* **1978**, *47*, 819.
- [26] A. Blanc, C. G. Bochet, Isotope Effects in Photochemistry: Application to Chromatic Orthogonality, *Organic Letters* **2007**, *9*, 2649.
- [27] J. C. Miegel, Untersuchungen zum Einfluss der Ringsubstituenten auf die Photolyse von *o*-Nitrobenzylacetaten und *o*-Nitrobenzyltrifluoracetaten, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2017**.
- [28] P. Siegfeld, Synthese und Charakterisierung von alpha-carboxylierten *o*-Nitrobenzyl-Derivaten, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2015**.
- [29] F. Bley, Design, Synthese und Untersuchung von *o*-Nitrobenzylsystemen mit gesteigerter Bathochromie und Hydrophilie, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2005**.
- [30] A. Blanc, C. G. Bochet, Isotope Effects in Photochemistry. 1. *o*-Nitrobenzyl Alcohol Derivatives, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 7174.
-

-
- [31] E. Hafizoglu, Synthese und Charakterisierung von photochemisch aktiven Bichromophoren, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2014**.
- [32] P. Siegfeld, Systematische Untersuchungen von Einflussgrößen auf die Photolyse von 2-Nitrobenzyl-Systemen, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2019**.
- [33] C. G. Bochet, Orthogonal Photolysis of Protecting Groups, *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 2071.
- [34] J. C. Miegel, Untersuchungen zur Beeinflussung der Photolyse von 2-Nitrobenzyl-Systemen durch Energietransferprozesse, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2019**.
- [35] H. Wang, *Comprehensive Organic Name Reactions*, Wiley, **2010**.
- [36] S. Jung, Strategien zum Design von bathochrom absorbierenden Caged Compounds, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2015**.
- [37] T. Lechner, Diverse Strategien zu effizienten bathochrom absorbierenden photolabilen Schutzgruppen-Synthese und photophysikalische Charakterisierung, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2012**.
- [38] S. Shimizu, Y. Imamura, T. Ueki, ACS Publications, **2014**.
- [39] E. Hafizoglu, Auf dem Weg zu wasserlöslichen bathochrom absorbierenden Caged Compounds, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2012**.
- [40] 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, *Chemistry - a European Journal* **2006**, *12*, 6865.
- [41] T. Yang, H. Lu, R. Qiu, L. Hong, S. F. Yin, N. Kambe, Photocatalyst-free Synthesis of Indazolones under CO₂ Atmosphere, *Chemistry—An Asian Journal* **2019**, *14*, 1436.
- [42] N. Miyaura, A. Suzuki, Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1979**, 866.
- [43] L. Yang, X. Chen, K. Ni, Y. Li, J. Wu, W. Chen, Y. Ji, L. Feng, F. Li, D. Chen, Proton-exchanged montmorillonite-mediated reactions of hetero-benzyl acetates: Application to the synthesis of Zafirlukast, *Tetrahedron Letters* **2020**, *61*, 152123.
- [44] D. Maydt, Photochemie und Photophysik ausgewählter Modellverbindungen: Synthese und Charakterisierung, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2009**.
- [45] K. Schaper, M. Etinski, T. Fleig, Theoretical Investigation of the Excited States of 2-Nitrobenzyl and 4, 5-Methylenedioxy-2-nitrobenzyl Caging Groups, *Photochemistry and Photobiology* **2009**, *85*, 1075.
- [46] E. Filippatos, A. Papadaki-Valiraki, C. Roussakis, J. F. Verbist, Synthesis and Antitumor Activity of Some New 2-Chloroethylnitrosoureas, *Archiv der Pharmazie* **1993**, *326*, 451.
-

- [47] A. Paiva, M. Pinto, E. Sousa, A century of thioxanthenes: Through synthesis and biological applications, *Current Medicinal Chemistry* **2013**, *20*, 2438.
- [48] H. Kuhn, S. Braslavsky, R. Schmidt, Chemical Actinometry (IUPAC technical report), *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76*, 2105.
- [49] E. S. Galbavy, K. Ram, C. Anastasio, 2-Nitrobenzaldehyde as a Chemical Actinometer for Solution and Ice Photochemistry, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2010**, *209*, 186.
- [50] M. George, J. Scaiano, Photochemistry of *o*-Nitrobenzaldehyde and Related Studies, *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84*, 492.
- [51] K. L. Willett, R. A. Hites, Chemical Actinometry: Using *o*-Nitrobenzaldehyde to Measure Lamp Intensity in Photochemical Experiments, *Journal of Chemical Education* **2000**, *77*, 900.
- [52] P. Bouguer, *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*, Claude Jombert, **1729**.
- [53] J. H. Lambert, *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, sumptibus viduae E. Klett, typis CP Detleffsen, **1760**.
- [54] A. Beer, Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flüssigkeiten, *Annalen der Physik* **1852**, *162*, 78.
- [55] C. G. Bochet, Chromatic Orthogonality in Organic Synthesis, *Synlett* **2004**, 2268.
- [56] F. Bley, K. Schaper, H. Görner, Photoprocesses of Molecules with 2-Nitrobenzyl Protecting Groups and Caged Organic Acids, *Photochemistry and Photobiology* **2008**, *84*, 162.
- [57] 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, *Organic Letters* **2014**, *17*, 102.
- [58] S. Adams, J. Kao, R. Tsien, Biologically Useful Chelators That Take up Ca²⁺ Upon Illumination, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 7957.
- [59] 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.
- [60] S. Kirsten, Beiträge zur Synthese von Linker-modifizierten Sensibilisatoren, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2011**.
- [61] Vavon, *Annales de Chimie (Cachan, France)*, **1914**, *9*, 166.
- [62] J. Lage Robles, C. G. Bochet, Photochemical release of aldehydes from α -acetoxy nitroveratryl ethers, *Organic Letters* **2005**, *7*, 3545.
- [63] G. G. Rajeshwaran, A. K. Mohanakrishnan, Synthetic studies on indolocarbazoles: Total synthesis of staurosporine aglycon, *Organic Letters* **2011**, *13*, 1418.
- [64] J. D. Albright, E. G. D. Santos, J. I. Levin, J. M. Chen, Google Patents, **2003**.
-

-
- [65] X. Jiang, J. Liu, S. Ma, Iron-catalyzed aerobic oxidation of alcohols: lower cost and improved selectivity, *Organic Process Research & Development* **2019**, *23*, 825.
- [66] N. A. Meanwell, R. D. Dennis, H. R. Roth, M. J. Rosenfeld, E. Smith, J. K. Wright, J. O. Buchanan, C. L. Brassard, M. Gamberdella, Inhibitors of blood platelet cAMP phosphodiesterase. 3. 1, 3-Dihydro-2H-imidazo [4, 5-b] quinolin-2-one derivatives with enhanced aqueous solubility, *Journal of Medicinal Chemistry* **1992**, *35*, 2688.
- [67] W. Zhang, D. Wu, J. Zhang, Y. Liu, Regiospecific Synthesis of Substituted 2-Nitrobenzaldehydes from Benzaldehydes through Palladium-Catalyzed Chelation-Assisted C–H Nitration, *European Journal of Organic Chemistry* **2014**, *2014*, 5827.
- [68] S. Boinapally, B. Huang, M. Abe, C. Katan, J. Noguchi, S. Watanabe, H. Kasai, B. Xue, T. Kobayashi, Caged glutamates with π -extended 1, 2-dihydronaphthalene chromophore: Design, synthesis, two-photon absorption property, and photochemical reactivity, *Journal of Organic Chemistry* **2014**, *79*, 7822.
- [69] A. Jacquart, P. Tauc, R. B. Pansu, E. Ishow, Tunable emissive thin films through ICT photodisruption of nitro-substituted triarylamines, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4360.
- [70] P. J. Serafinowski, P. B. Garland, Substituted 2-nitrobenzyltrichloroacetate esters for photodirected oligonucleotide detritylation in solid films, *Organic and Biomolecular Chemistry* **2008**, *6*, 3284.
- [71] F. Bell, T. A. Henry, CCLXXXVIII.—By-products of the Gattermann aldehyde reaction, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1928**, 2215.
- [72] J. T. Corrie, M. Gradwell, Non-photochemical rearrangements of o-nitrobenzyl compounds, *Journal of the Chemical Society, Perkin Trans. 1* **1999**, 2977.
- [73] J. J. Klingenberg, D. S. Knecht, A. E. Harrington, R. L. Meyer, Ionization constant of mandelic acid and some of its derivatives, *Journal of Chemical and Engineering. Data* **1978**, *23*, 327.
- [74] A. McKenzie, P. A. Stewart, 23. Optical activity in the indole group, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1935**, 104.
- [75] R. Iioka, K. Yorozu, Y. Sakai, R. Kawai, N. Hatae, K. Takashima, G. Tanabe, H. Wasada, M. Yoshimatsu, Synthesis of Azepino [1, 2-a] indole-10-amines via [6+ 1] Annulation of Ynenitriles with Reformatsky Reagent, *European Journal of Organic Chemistry* **2021**, *2021*, 1553.
- [76] G. M. Robinson, R. Robinson, CXC.—A decomposition of certain o-nitromandelic acids, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1915**, *107*, 1753.
- [77] 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, *Journal of organic Chemistry* **2010**, *75*, 4648.
-

-
- [78] G. Robinson, R. Robinson, CXXXVIII. Researches on Pseudo-bases. Part I. Some Condensation Reactions of Cotarnine, Hydrastinine, and Isoquinoline methyl hydroxide, *Journal of the Chemical Society* **1914**, 105, 1456.
- [79] G. M. Robinson, XII. Azoxycatechol ethers and Related Substances, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1917**, 111, 109.
- [80] Heller, *Chemische Berichte*. **1910**, 43, 2895.
- [81] B. e. al., *Journal of the Chemical Society* **1956**, 4284.
- [82] M. e. a. Bentov, *Journal of the Chemical Society* **1962**, 2825.
- [83] T. J. Mccord, C. P. Crawford, J. A. Rabon, L. D. Gage, J. M. Winter, A. L. Davis, A comparative study of the rearrangement of some 6-and 7-halo-substituted 3-amino-3, 4-dihydro-1-hydroxycarbostyrils in concentrated hydrohalic acids, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1982**, 19, 401.
- [84] J. Kozic, Z. Novák, V. Římal, V. Profant, J. Kuneš, J. Vinšová, Conformations, equilibrium thermodynamics and rotational barriers of secondary thiobenzanilides, *Tetrahedron* **2016**, 72, 2072.
- [85] M. R. Reddy, P. Venkatapuram, M. R. Mallireddigari, V. R. Pallela, S. C. Cosenza, K. A. Robell, B. Akula, B. S. Hoffman, E. P. Reddy, Discovery of a clinical stage multi-kinase inhibitor sodium (E)-2-{2-methoxy-5-[(2', 4', 6'-trimethoxystyrylsulfonyl) methyl] phenylamino} acetate (ON 01910. Na): synthesis, structure–activity relationship, and biological activity, *Journal of Medicinal Chemistry* **2011**, 54, 6254.
- [86] F. R. Shaw, E. E. Turner, 256. The quantitative nitration of p-chloro-and p-bromo-toluene, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1932**, 1884.
- [87] P. Imming, I. Imhof, M. Zentgraf, An improved synthetic procedure for 6, 6'-dibromoindigo (Tyrian purple), *Synthetic Communications* **2001**, 31, 3721.
- [88] W. E. Conrad, K. X. Rodriguez, H. H. Nguyen, J. C. Fettinger, M. J. Haddadin, M. J. Kurth, A One-Pot–Three-Step Route to Triazolotriazepinoindazolones from Oxazolono-2 H-indazoles, *Organic Letters* **2012**, 14, 3870.
- [89] S. L. Buchwald, A. Klapars, J. C. Antilla, G. E. Job, M. Wolter, F. Y. Kwong, G. Nordmann, E. J. Hennessy, Google Patents, **2004**.
- [90] M. Herm, O. Molt, T. Schrader, Towards Synthetic Adrenaline Receptors—Shape-Selective Adrenaline Recognition in Water, *Chemistry—A European Journal* **2002**, 8, 1485.
- [91] M. Rachwalski, M. Kwiatkowska, J. Drabowicz, M. Kłos, W. M. Wiczorek, M. Szyrej, L. Sieroń, P. Kielbasiński, Enzyme-promoted desymmetrization of bis (2-hydroxymethylphenyl) sulfoxide as a route to tridentate chiral catalysts, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, 19, 2096.
- [92] Y. Zhang, I. Iiu, J. Chen, Efficient synthesis of diaryl sulfides by copper-catalysed coupling of aryl halides and thioacetate in water, *Journal of Chemical Research-Synopses* **2013**, 37, 19.
-

-
- [93] F. Mayer, Derivate der Thiosalicylsäure und des Thioxanthon, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1910**, *43*, 584.
- [94] J. Loccufier, R. Claes, J. Van Luppen, Google Patents, **2013**.
- [95] F. Pecho, Y. Q. Zou, J. Gramüller, T. Mori, S. M. Huber, A. Bauer, R. M. Gschwind, T. Bach, A Thioxanthone Sensitizer with a Chiral Phosphoric Acid Binding Site: Properties and Applications in Visible Light-Mediated Cycloadditions, *Chemistry–A European Journal* **2020**, *26*, 5190.
- [96] S. Chakrabarty, D. A. Monlish, M. Gupta, T. D. Wright, V. T. Hoang, M. Fedak, I. Chopra, P. T. Flaherty, J. Madura, S. Mannepelli, Structure activity relationships of anthranilic acid-based compounds on cellular and in vivo mitogen activated protein kinase-5 signaling pathways, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* **2018**, *28*, 2294.
- [97] J. Eberhard, K. Peuntinger, R. Fröhlich, D. M. Guldi, J. Mattay, Synthesis and properties of acridine and acridinium dye functionalized bis (terpyridine) ruthenium (II) complexes, *European Journal of Organic Chemistry* **2018**, *2018*, 2682.
- [98] A. Martín, R. F. Pellón, M. Mesa, M. L. Docampo, V. Gómez, Microwave-assisted synthesis of N-phenylanthranilic acids in water, *Journal of Chemical Research-Synopses* **2005**, *2005*, 561.
- [99] F. Cuenca, M. J. Moore, K. Johnson, B. Guyen, A. De Cian, S. Neidle, Design, synthesis and evaluation of 4, 5-di-substituted acridone ligands with high G-quadruplex affinity and selectivity, together with low toxicity to normal cells, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* **2009**, *19*, 5109.
- [100] I. B. Taraporewala, J. M. Kauffman, Synthesis and Structure–Activity Relationships of Anti-inflammatory 9, 10-Dihydro-9-oxo-2-Acridine-alkanoic Acids and 4-(2-Carboxyphenyl) aminobenzenealkanoic Acids, *Journal of Pharmaceutical Sciences*. **1990**, *79*, 173.
- [101] V. R. Prasad, G. D. Reddy, I. Kathmann, M. Amareswararao, G. Peters, Nitric oxide releasing acridone carboxamide derivatives as reverters of doxorubicin resistance in MCF7/Dx cancer cells, *Bioorganic Chemistry*. **2016**, *64*, 51.
- [102] H.-J. Tseng, M.-H. Lin, Y.-J. Shiao, Y.-C. Yang, J.-C. Chu, C.-Y. Chen, Y.-Y. Chen, T. E. Lin, C.-J. Su, S.-L. Pan, Synthesis and biological evaluation of acridine-based histone deacetylase inhibitors as multitarget agents against Alzheimer’s disease, *European Journal of Medicinal Chemistry* **2020**, *192*, 112193.
- [103] X. Pang, Z. Lou, M. Li, L. Wen, C. Chen, Tandem Arylation/Friedel–Crafts Reactions of o-Acylanilines with Diaryliodonium Salts: A Modular Synthesis of Acridine Derivatives, *European Journal of Organic Chemistry* **2015**, *2015*, 3361.
- [104] Seelig, *Journal für praktische Chemie*, **1889**, *39*, 175.
- [105] Huang, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1970**, *7*, 1189.
- [106] L. Banfi, A. Basso, L. Giardini, R. Riva, V. Rocca, G. Guanti, Wiley Online Library, **2011**.
-

- [107] D. P. Walker, D. G. Wishka, D. W. Piotrowski, S. Jia, S. C. Reitz, K. M. Yates, J. K. Myers, T. N. Vetman, B. J. Margolis, E. J. Jacobsen, Design, synthesis, structure–activity relationship, and in vivo activity of azabicyclic aryl amides as $\alpha 7$ nicotinic acetylcholine receptor agonists, *Biorganic and Medicinal Chemistry* **2006**, *14*, 8219.
- [108] A. Leichenko, T. Schedrinskaya, M. Volkov, Liquid-phase catalytic oxidation of 2-methoxymethylthiophene, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **1980**, *16*, 714.