

**UNTERSUCHUNGEN ZUR
TYP-, REGIO- UND STEREOSELEKTIVITÄT
BEI NORRISH-TYP-II-YANG-CYCLISIERUNGEN
UND DI- π -METHAN-UMLAGERUNGEN
IN ORGANISIERTEN MEDIEN**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Kathrin Wissel
aus Aschaffenburg

Würzburg 2004

Eingereicht am:
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:
2. Gutachter:
der Dissertation

1. Prüfer:
2. Prüfer:
3. Prüfer:
des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meinen Eltern und Thomas

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	I
ERLÄUTERUNGEN UND ABKÜRZUNGEN	IV
ZUSAMMENFASSUNG	VI
1. EINLEITUNG	1
2. KENNTNISSTAND	3
2.1. Beeinflussung der Selektivität in organisierten Medien	3
2.1.1. Vergleich von isotropen und anisotropen Medien	3
2.1.2. Cyclodextrine	5
2.1.3. Zeolithe	6
2.1.4. Polyaminosäuren	8
2.2. Photochemie von Dibenzobarrelenen	9
2.3. Norrish-Typ-II-Yang-Cyclisierung von adamantylsubstituierten Acetophenonen	12
3. PROBLEMSTELLUNG	13
4. ERGEBNISSE	16
4.1. Photochemie des Dibenzobarrelens 3d und dessen Derivate	16
4.1.1. Synthese der Dibenzobarrelene 3d–g	16
4.1.2. Komplexierung der organisierten Medien	18
4.1.3. Untersuchung der Wechselwirkungen des Dibenzobarrelens 3d mit organisierten Medien und chiralen Additiven	20
4.1.4. Photochemie der Dibenzobarrelene	21
4.1.4.1. Photochemie des Dibenzobarrelens 3d	21
4.1.4.1.1. Bestrahlung in Lösung und im Festkörper	21
4.1.4.1.2. Bestrahlung in chiralen organisierten Medien	23
4.1.4.2. Photochemie des Dibenzobarrelens 3e	26
4.1.4.3. Photochemie des Dibenzobarrelens 3f	27
4.2. Photochemie der Kronenetherderivate	28
4.2.1. Synthese der Edukte	28
4.2.1.1. Synthese des Dibenzobarrelens 3c	28
4.2.1.2. Synthese der Acetophenone 1b und 1c	29

4.2.2.	Titrationen der Kronenether	29
4.2.2.1.	Bestimmung der Bindungskonstanten über ¹ H-NMR-spektroskopische Titrationsen	29
4.2.2.2.	Spektrophotometrische Titrationsen	30
4.2.2.3.	Spektrofluorimetrische Titrationsen	30
4.2.3.	Komplexierung der Kronenether	31
4.2.4.	Photochemie	32
4.2.4.1.	Photochemie des Kronenethers 3c	32
4.2.4.2.	Photochemie der Kronenether 1b und 1c	33
5.	DISKUSSION	35
5.1.	Photochemie des Dibenzobarrelens 3d und dessen Derivate	35
5.1.1.	Bildung des Dibenzobarrelens 3d	35
5.1.2.	Wechselwirkung des Dibenzobarrelens 3d mit organisierten Medien und chiralen Additiven	36
5.1.3.	Zerfall der Dibenzobarrelene zu Anthracen oder Anthrachinon	37
5.1.4.	Typ- und Regioselektivität in den Photoreaktionen der Dibenzobarrelene	38
5.1.5.	Stereoselektivität in den Photoreaktionen der Dibenzobarrelene	44
5.2.	Photochemie der Kronenether	45
5.2.1.	Synthese der Kronenether 1b und 1c	45
5.2.2.	Photochemie der Kronenether 1b und 1c	45
5.2.3.	Photochemie der Kronenether 3b und 3c	46
5.2.3.1.	Kationeneffekt bei der Bestrahlung des Kronenethers 3c	46
5.2.3.2.	Bindungsverhältnisse des Kronenethers 3b im angeregten Zustand	47
5.2.3.3.	Stereoselektivität bei der Bestrahlung von 3c	49
6.	EXPERIMENTALTEIL	50
6.1.	Dibenzobarrelen 3d und dessen Derivate	53
6.1.1.	Synthese der Edukte	53
6.1.2.	Herstellung der Zeolithe MY (M = Li, K)	56
6.1.3.	Komplexierung der Organisierten Medien	57
6.1.3.1.	Kokristallisation des Dibenzobarrelens 3d mit Polyaminosäuren	57
6.1.3.2.	Einlagerung des Dibenzobarrelens 3d in Cyclodextrine	58
6.1.3.3.	Einlagerung des Dibenzobarrelens 3d und chiralen Salzen in Zeolithe	58
6.1.4.	Untersuchung der Wechselwirkungen von 3d mit organisierten Medien	60

6.1.5.	Photochemie	62
6.1.5.1.	Photochemie des Dibenzobarrelens 3d	62
6.1.5.1.1.	Bestrahlung in Lösung und im Festkörper	62
6.1.5.1.2.	Bestrahlung in chiralen organisierten Medien	65
6.1.5.2.	Photochemie des Dibenzobarrelens 3e	69
6.1.5.3.	Photochemie des Dibenzobarrelens 3f	71
6.2.	Kronenethersubstituierte Chromophore	73
6.2.1.	Synthese der Edukte	73
6.2.1.1.	Synthese des Dibenzobarrelenderivats 3c	73
6.2.1.2.	Synthese der Acetophenonderivate 1b und 1c	74
6.2.1.3.	Synthese der chiralen Gastmoleküle	77
6.2.2.	Untersuchungen zur Komplexierung verschiedener Kationen durch die Kronenether 1b,3b und 3c	78
6.2.2.1.	¹ H-NMR-spektroskopische Titrationsen	78
6.2.2.2.	Spektrophotometrische Titrationsen	82
6.2.2.3.	Spektrofluorimetrische Titrationsen	85
6.2.3.	Komplexierung der Kronenether	91
6.2.4.	Fällung der Kronenether	91
6.2.5.	Photochemie	92
6.2.5.1.	Photochemie des Dibenzobarrelens 3c	92
6.2.5.2.	Photochemie der Acetophenonderivate 1b und 1c	95
7.	LITERATURVERZEICHNIS	98
	ANHANG	103
	DANKSAGUNG	
	LEBENS LAUF	
	PUBLIKATIONS LISTE	
	STRUKTUR TAFEL	

ERLÄUTERUNGEN UND ABKÜRZUNGEN

Oft genannte chemische Verbindungen sind im Text mit fettgedruckten arabischen Zahlen gekennzeichnet. Der Arbeit sind eine deutsche und eine englische Zusammenfassung vorangestellt, in denen die Nummerierung von der im Hauptteil verwendeten abweicht und daher mit römischen Ziffern erfolgt. Am Ende der Arbeit ist eine Falttafel mit allen vorkommenden Strukturen eingefügt.

Literaturhinweise sind mit hochgestellten arabischen Zahlen kenntlich gemacht. Das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit beinhaltet alle Literaturstellen. Für Fußnoten in den Tabellen werden hochgestellte arabische Buchstaben verwendet.

Im Ergebnisteil wird mit dem Kürzel „V-...“ auf die entsprechenden Versuche im Experimentalteil verwiesen. Dort sind auch die entsprechenden Eintragungen im Laborjournal angegeben (z. B. III-KWA-64). Dabei gibt die römische Zahl den Laborjournalband an, KWA steht für Kathrin Wissel und die zweite arabische Zahl benennt die Versuchsnummer. Weitere verwendete Namenskürzel sind MES für Michael Schneider und MAB für Matthias Büttner.

Im Text sowie in den Schemata und Abbildungen werden folgende Abkürzungen verwendet:

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Ar	Aryl-
BETA HSC-930 NHA	Zeolith mit BEA-Struktur (durchkreuzende Kanäle)
β -, γ -CD	β -, γ -Cyclodextrin
CD	Circulardichroismus
δ	chemische Verschiebung [ppm], bezogen auf die Referenz TMS
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuß (diastereomeric excess)
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuß (enantiomeric excess)

EI	Elektronenstoßionisation (electron impact ionization)
El. Anal.	Elementaranalyse
FAB	Fast atom bombardment
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)
HRMS	Hochaufgelöste Massenspektroskopie (high resolution mass spectroscopy)
IR	Infrarotspektroskopie
ISC	Intersystemcrossing
<i>J</i>	Kopplungskonstante, angegeben in Hertz [Hz]
Mb	Massenbilanz
MCM-41	Zeolith der MCM (Mobile Crystalline Material) Familie
MCM*	chirale Modifikation von MCM-41 mit Cyclohexadiimidanbindung, hergestellt im Arbeitskreis von Prof. H. García, Universidad Politécnica de Valencia
MS	Massenspektrometrie
MeOH	Methanol
MX und MY	Zeolithe des Faujasit-Typs
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
NOE	Nuclear Overhauser Enhancement
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
PAS	Polyaminosäure
PAS 1	polyethylenglykolgebundenes Poly- <i>S</i> -leucin
PAS 2	auf Silicagel gebundenes Poly- <i>S</i> -leucin
PPA	Polyphosphorsäure (Polyphosphoric Acid)
R _f	Retentionsfaktor bei der Dünnschichtchromatographie
Schmp.	Schmelzpunkt
TMS	Tetramethylsilan

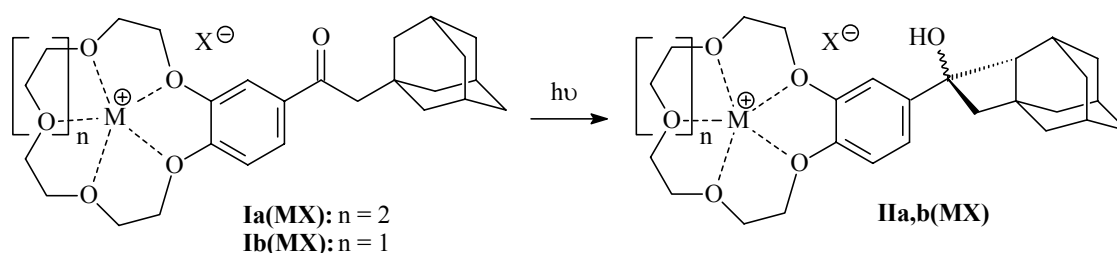
ZUSAMMENFASSUNG

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Typ-, Regio- und Stereoselektivität photochemischer Reaktionen in organisierten Medien. Es wird anhand ausgewählter Beispiele gezeigt, daß bei der Festkörperbestrahlung von kronenetherverknüpften Substraten sowie von photoaktiven Verbindungen, die mit Polyaminosäuren, Cyclodextrinen oder Zeolithen assoziiert sind, häufig andere Produkte gebildet und höhere Selektivitäten erreicht werden als in Lösung.

Norrish-Typ-II-Yang-Cyclisierung kronenethersubstituierter Acetophenonderivate

Die Reaktivität der Reaktanden **Ia** und **Ib** wird durch die Kronenetherfunktion stark herabgesetzt (Tabelle A), da die Donoreigenschaften des unkomplexierten Kronenethers

Tabelle A: Photoreaktivität^a der Kronenetherkomplexe **Ia(MX)** und **Ib(MX)** in verschiedenen Medien



	MX	Medium	t [h]	Anteil II ^b [%]
Ia	-	MeOH-Lösung	24	87
	KPF ₆	MeOH-Lösung	6	<5
	KBr	MeOH-Lösung	9	>95
	KPF ₆	Festkörper ^c	38	<5
Ib	-	MeOH-Lösung	5	<5
	NaBr	MeOH-Lösung	6	<5
	NaPF ₆	Festkörper ^d	12	<5

^a Belichtet bei 25 °C, $\lambda > 280$ nm. ^b Ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^c Kristallisiert aus Methanol. ^d Gefällt aus Wasser.

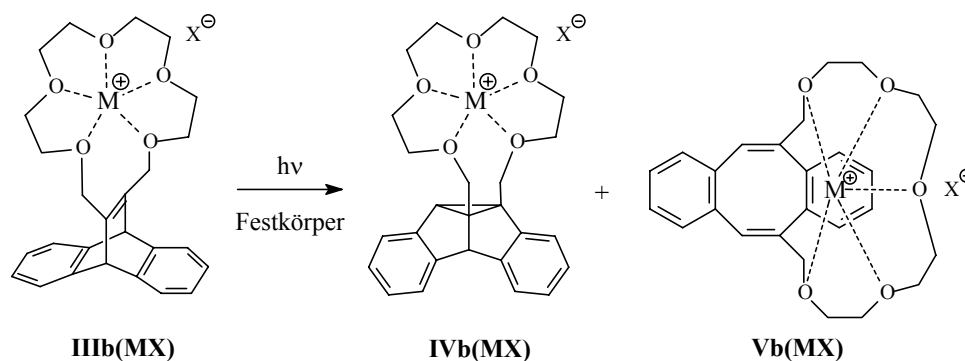
vermutlich zu einem angeregten π, π^* -Zustand führen. Derartige π, π^* -angeregte Carbonyle sind in der Regel nicht mehr zur H-Abstraktion befähigt, welche die Norrish-Typ-II-Yang-Cyclisierung einleitet. Durch Komplexierung mit MPF₆ erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, weil möglicherweise im angeregten Zustand eine photoinduzierte Dekomplexierung stattfindet. Wenn allerdings KBr für die Komplexbildung

eingesetzt wird, erfolgt im Fall des Kronenethers **Ia** eine Beschleunigung der Reaktion. Dies ist dadurch zu erklären, daß das Bromid-Gegenion näher an den Komplex gebunden ist und deshalb eine Photoauswurfreaktion wie bei KPF_6 weniger leicht erfolgen kann. Die festen Kronenetherkomplexe von **Ia** und **Ib** sind photoinert.

Di- π -Methan-Umlagerung kronenethersubstituierter Dibenzobarrelderivate

Bei Bestrahlung des Dibenzobarreleins **IIIb** im Festkörper kommt in Anwesenheit von NaBF_4 und KBF_4 ein deutlicher Kationeneffekt zum Tragen, denn es wird fast ausschließlich das Triplettprodukt, Semibullvalen **IVb**, gebildet (Tabelle B). Diese Beobachtung läßt darauf

Tabelle B: Photochemische Umsetzung^a der Dibenzobarrelenkomplexe **IIIb(MX)**



MX	Produktverteilung ^b [%]	
	IVb	Vb
-	25	75
NaBF_4	76	24
KBF_4	95	5
$\text{R}^*\text{NH}_3\text{Br}^c$	>95 ^c	<5

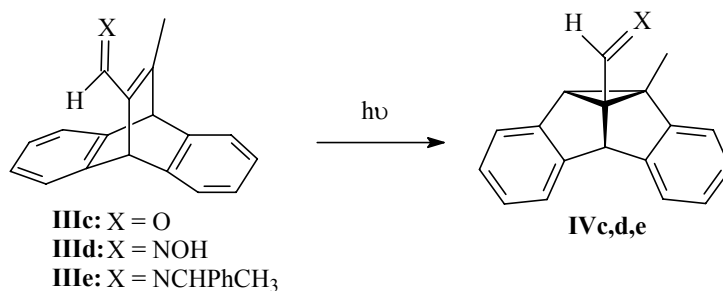
^a Bestrahlt bei $\lambda = 300 \text{ nm}$. ^b Produktverteilung, ermittelt durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^c $\text{R}^*\text{NH}_3\text{Br}$ entspricht 1-S-Phenylethylammoniumbromid, nichtkristalliner Festkörper erhalten durch Abdampfen einer Lösung von **IIIb** und $\text{R}^*\text{NH}_3\text{Br}$ zur Trockne. ^c Enantiomerenüberschuß <5%.

schließen, daß die Kationen durch die Assoziation an den Kronenether in die Nähe des Chromophors gebracht werden. Durch diese Kation- π -Wechselwirkung wird der angeregte Zustand des Dibenzobarreleins derart beeinflusst, daß ein Intersystemcrossing von S_1 nach T_1 gefördert wird. Bei der Bestrahlung des Komplexes von **IIIb** mit 1-S-Phenylethylammoniumbromid wird aufgrund des Schweratomeffekts des Bromidions ausschließlich das Semibullvalen **IVb** gebildet. Es findet keine asymmetrische Induktion statt, was vermutlich auf den geringen Ordnungszustand des Festkörpers zurückzuführen ist.

Di- π -Methan-Umlagerung in Polyaminosäuren, Cyclodextrinen und Zeolithen

Anhand der Dibenzobarrelderivate **IIIc–e** wird der Einfluß des Mediums und des Substitutionsmusters auf die Reaktivität demonstriert (Tabelle C). Bei der Bestrahlung des

Tabelle C: Photoreaktivität der Dibenzobarrelene **IIIc–e** in verschiedenen Medien



	Medium	Umsatz ^a	Anteil ^a IV
		[%]	[%]
IIIc	CH ₃ CN-Lösung	>95	>95
	Festkörper	>95	68
	MY (M = Li, Na, K)	>95	>95
IIIc,d	MeOH-Lösung	>95	90
	Festkörper	10	10 ^b
IIIc,e	MeOH-Lösung	5	>95
	Festkörper	70	<5 ^c

^a Umsatz und Anteil am Semibullvalen **IV**, bestimmt über ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^b Bildung des Semibullvalen **IVc** zu 80%. ^c Bildung des Dibenzobarrelens **IIIc** zu >95%.

Dibenzobarrelens **IIIc** in Lösung und in den Zeolithen MY entsteht ausschließlich das elektronisch bevorzugte regioisomere Semibullvalen **IVc**, während die Bestrahlung im Festkörper zur Bildung anderer, nicht-identifizierter Produkte führt. Auch die Photoreaktionen der Dibenzobarrelene **IIIc,d** und **IIIc,e** in Lösung ergeben die entsprechenden Semibullvalene **IVd** bzw. **IVe** als Hauptprodukte. Im Festkörper findet dagegen eine photoinduzierte Hydrolyse zum Dibenzobarrelen **IIIc** bzw. zum Semibullvalen **IVc** statt.

Ansätze zur stereoselektiven Reaktionsführung der Di- π -Methan-Umlagerung von **IIIc** in verschiedenen chiralen organisierten Medien werden vorgestellt (Tabelle D). Die

Tabelle D: Photoreaktionen^a des Dibenzobarrelens **3d** in chiralen organisierten Medien

Wirt	T [°C]	Umsatz ^b [%]	<i>ee</i> ^c [%]
β -Cyclodextrin ^d	25	74	80
Polyethylenglykol-poly- <i>S</i> -leucin	0	35	22
NaY/ <i>S</i> -Prolin	25	20	10
NaY/1- <i>S</i> -Camphansäure	25	5	30
MCM* ^e	25	11	24

^a Bestrahlt im Festkörper bei $\lambda = 300$ nm. ^b Bestimmt mittels GC-Analyse, experimenteller Fehler $\pm 2\%$ der angegebenen Werte. ^c Bestimmt mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^d Massenbilanz 5%. ^e Chirale Modifikation des Zeolithen MCM-41 mit 1*R*,2*R*-Cyclohexadiimid.

Photoreaktion des Dibenzobarrelens **IIIc** als Wirt-Gast-Komplex in β -Cyclodextrin verläuft mit einem hohen Enantiomerenüberschuß von 80%. Allerdings werden hierbei nur 5% der eingelagerten Substanz extrahiert. Als Kokristall mit Poly-*S*-leucin reagiert das Dibenzobarrelen **IIIc** bei 0 °C mit einem Enantiomerenüberschuß von bis zu 22%. Bei der Bestrahlung von in Zeolithe eingelagertem Dibenzobarrelen **IIIc** werden sowohl bei Zeolithen, die zusätzlich mit einem chiralen Additiv beladen sind (NaY/*S*-Prolin: 10% *ee*; NaY/1-*S*-Camphansäure: 30% *ee*), als auch bei chiral modifizierten Zeolithen (MCM*: 24% *ee*) nur moderate Enantiomerenüberschüsse gebildet. Trotzdem sollte darauf hingewiesen werden, daß derartige Enantiomerenüberschüsse für Photoreaktionen in eingeschränkten Systemen schon vergleichsweise hoch sind.

Fazit: Das Konzept der Komplexierung eines funktionellen Auxiliars an ein kronenether-substituiertes Edukt ist für die Verbesserung der Typselektivität geeignet. Aufgrund der geringen Neigung der Substrate zur Kristallisation erweist sich diese Methode zur Durchführung stereoselektiver Reaktion allerdings als wenig sinnvoll. Vielversprechender ist dagegen die Anwendung von Polyaminosäuren, Cyclodextrinen und Zeolithen als chirale organisierte Medien in der Festkörperphotochemie. Mit dieser Kombination werden Enantioselektivitäten erreicht, die für photochemisch-induzierte Reaktionen verhältnismäßig hoch sind.

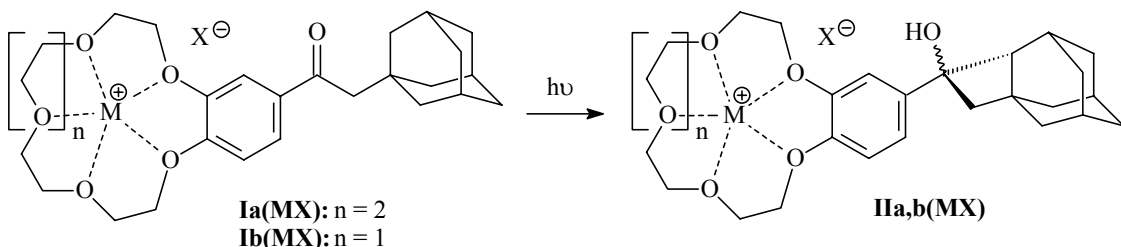
SUMMARY

The subject of the present work is the investigation of the type-, regio- and stereoselectivity of photochemical reactions in organized media. Upon solid-state irradiation of selected crown-ether-substituted substrates and photoactive compounds, which are associated with polyamino acids, cyclodextrines or zeolites, it is shown that in many cases other products are formed or higher selectivities are achieved than in solution.

Norrish-Type-II-Yang Cyclization of Crown-Ether Substituted Acetophenone Derivatives

The reactivity of the compounds **Ia** and **Ib** is reduced significantly by the crown-ether functionality (Table A), because the donor properties of the uncomplexed crown ether lead

Table A: Photoreactivity^a of the crown-ether complexes **Ia(MX)** und **Ib(MX)** in various media



	MX	Medium	t [h]	Percentage II ^b [%]
Ia	-	MeOH-solution	24	87
	KPF ₆	MeOH-solution	6	<5
	KBr	MeOH-solution	9	>95
	KPF ₆	Solid state ^c	38	<5
Ib	-	MeOH-solution	5	<5
	NaBr	MeOH-solution	6	<5
	NaPF ₆	Solid state ^d	12	<5

^a Irradiated at $\lambda > 280$ nm. ^b Determined by ¹H-NMR-spektroskopische analysis, experimental error $\pm 5\%$ of the given values. ^c Crystallized from methanol. ^d Precipitated from water.

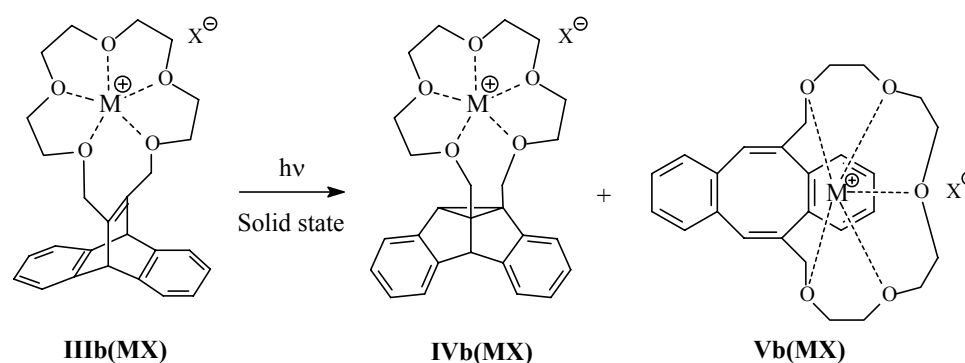
to an excited π, π^* -state. Such π, π^* -excited carbonyl compounds are usually not capable of conducting a H-abstraction, which initiates the Norrish-Type-II-Yang cyclization. By complexation with MPF₆ the reaction rate is not increased, presumably due to a photoinduced decomplexation in the excited state. Nevertheless, if bromide is used as a counterion of the complexed cation, an acceleration of the reaction is induced in the case of the crown ether **Ia**. This may be caused by the closer vicinity of the bromide counterion to the complex which

inhibits a rapid photoejection reaction like with KPF_6 . The solid crown-ether complexes **Ia** and **Ib** are photoinert.

Di- π -Methane-Rearrangement of Crown-Ether Substituted Dibenzobarrelenes

Upon the solid-state irradiation of the dibenzobarrelene **IIIb** in the presence of NaBF_4 and KBF_4 a strong cation effect is observed, because the triplet-product, namely semibullvalene **IVb**, is formed almost exclusively (Table B). This indicates that the cations are located close

Table B: Photochemical Reactivity^a of the dibenzobarrelene complex **IIIb(MX)**



MX	Product distribution ^b [%]	
	IVb	Vb
-	25	75
NaBF_4	76	24
KBF_4	95	5
$\text{R}^*\text{NH}_3\text{Br}^c$	>95 ^e	<5

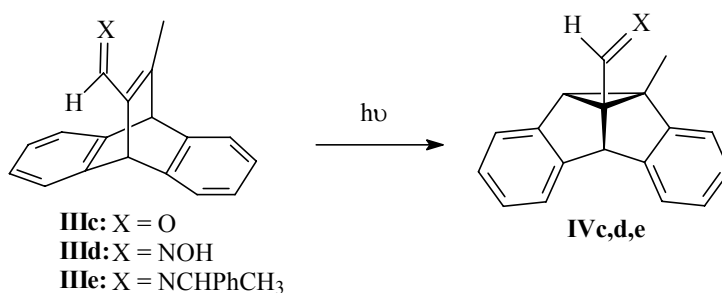
^a Irradiated at $\lambda = 300$ nm. ^b Product distribution, determined by $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische analysis, experimental error $\pm 5\%$ of the given values. ^c $\text{R}^*\text{NH}_3\text{Br}$ corresponds to 1-*S*-Phenylethylammoniumbromid, not crystalline solid obtained by slow evaporation of a solution of **IIIb** and $\text{R}^*\text{NH}_3\text{Br}$ to dryness. ^e Enantiomeric excess <5%.

to the chromophore due to the association to the crown ether. Such cation- π interactions perturb the excited state of the dibenzobarrelene to promote efficient intersystem crossing from S_1 to T_1 (“cation effect”). Upon irradiation of the complex of **IIIb** with 1-*S*-phenylethylammonium bromide only the semibullvalene **IVb** is formed because of a heavy-atom effect of the bromide counterion. An asymmetric induction does not occur presumably because of the low crystallinity of the solid.

Di- π -Methane Rearrangement in Polyamino Acids, Cyclodextrines and Zeolites

With the dibenzobarrelene derivatives **IIIc–e**, the influence of the medium and the substitution pattern on the reactivity is demonstrated (Table C). Upon irradiation of the

Table C: Photoreactivity of the dibenzobarrelenes **IIIc–e** in different media



	Medium	Conversion ^a [%]	Percentage ^a IV [%]
IIIc	CH ₃ CN-solution	>95	>95
	Solid state	>95	68
	MY (M = Li, Na, K)	>95	>95
IIIId	MeOH-solution	>95	90
	Solid state	10	10 ^c
IIIe	MeOH-solution	5	>95
	Solid State	70	<5 ^d

^a Determined by ¹H-NMR-spectroscopic analysis, experimental error $\pm 5\%$ of the given values. ^c Formation of the semibullvalene **IVc** with a percentage of 80%. ^d Formation of the dibenzobarrelene **IIIc** with a percentage of >95%.

dibenzobarrelene **IIIc** in solution and within the zeolites MY, the electronically favoured regioisomer **IVc** is formed exclusively, whereas in the solid state other unidentified byproducts are formed as well. The photoreactions of the dibenzobarrelenes **IIIId** and **IIIe** in solution also yield the corresponding semibullvalenes **IVd** and **IVe**. In the solid state, however, a photoinduced hydrolysis to the dibenzobarrelene **IIIc** or to the semibullvalene **IVc** takes place.

Approaches to achieve stereoselectivity in the di- π -methane rearrangement of **IIIc** are presented (Table D). The photoreaction of the dibenzobarrelene **IIIc** as a host-guest

Table D: Photoreactions^a of the dibenzobarrelene **IIIc** in chiral organized media

Host	T [°C]	Conversion ^b [%]	<i>ee</i> ^c [%]
β -cyclodextrine ^d	25	74	80
polyethyleneglycolbound poly- <i>S</i> -leucine	0	35	22
NaY/ <i>S</i> -proline	25	20	10
NaY/1- <i>S</i> -camphanic acid	25	5	30
MCM* ^e	25	11	24

^a Irradiated at 25 °C, $\lambda = 300$ nm, in the solid state. ^b Determined by GC-analysis, experimental error $\pm 2\%$ of the given values. ^c Determined by HPLC-analysis on a chiral stationary phase, experimental error $\pm 5\%$ of the given values. ^d Mass balance 5%. ^e Chiral modification of the zeolite MCM-41 with 1*R*,2*R*-Cyclohexadimide.

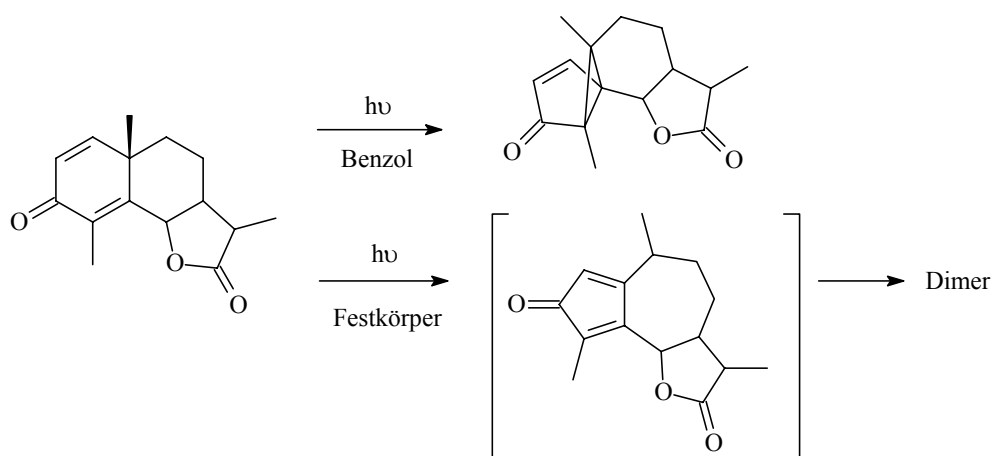
complex in β -cyclodextrine proceeds with a high enantiomeric excess (*ee*) of 80%; however, only 5% of the incorporated reaction mixture are extracted. The dibenzobarrelene **IIIc** reacts as a cocrystal with poly-*S*-leucine at 0 °C with an enantiomeric excess of 22%. By irradiation of the dibenzobarrelene **IIIc** within zeolite cavities only moderate chiral inductions are obtained both by incorporation of another chiral additiv (NaY/*S*-proline: 10% *ee*; NaY/1-*S*-camphanic acid: 30% *ee*) as well as by the use of chirally-modified zeolites (MCM*: 24% *ee*). Nevertheless, it should be emphasized that such *ee*'s are relatively high for photoreactions in constrained systems.

Conclusion: The concept of complexation of functional auxiliaries in crown-ether substituted compounds was applied successfully to achieve type-selectivity. Nevertheless, this method does not appear to be suitable for stereoselective reactions due to the low tendency of the substrates to crystallize. The application of polyamino acids, cyclodextrines and zeolites as chiral organized media in solid state chemistry is more promising. With this combination, relatively high enantioselectivities are achieved in photochemical reactions.

1. EINLEITUNG

Ein wichtiges Ziel in der Organischen Synthesechemie ist die Bildung eines gewünschten Produkts in hoher *Selektivität*. In biologischen Systemen erfolgen chemische Umsetzungen durch Enzyme mit einer beachtlichen Effizienz und Spezifität. Dafür ist vor allem die feste Bindung des Substrats an das aktive Zentrum des Enzyms verantwortlich, wodurch die Flexibilität des Substrats stark eingeschränkt ist.¹

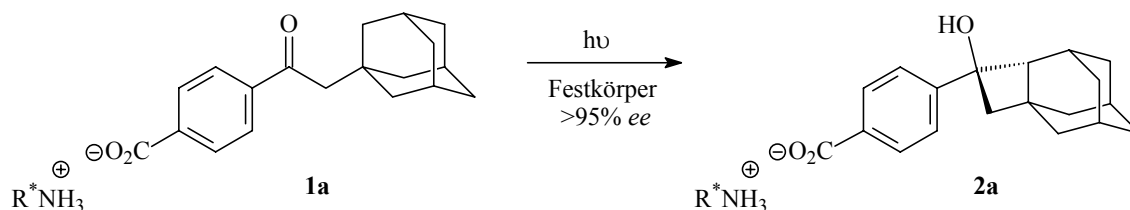
In der Organischen Chemie wird versucht, dieses Prinzip durch den Einsatz *organisierter Medien*, wie Micellen, Einschlußverbindungen oder den Festkörper, nachzuahmen.² Innerhalb dieser Systeme wirken, im Gegensatz zu Reaktionen in Lösung, anisotrope, d. h. richtungsabhängige Kräfte auf die Substrate. Es wird bevorzugt der Reaktionsweg eingegangen, bei dem Konformations- und Konfigurationsänderungen auf möglichst kurzem Weg und ohne Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen vollzogen werden (topochemisches Postulat).³ Dadurch wird die Anzahl möglicher Übergangszustände eingeschränkt und damit die Zahl der Produkte minimiert. Häufig werden auch andere Produkte gebildet als in Lösung. Dies wird durch die Reaktion in Schema 1.1 veranschaulicht, in der das Edukt in Lösung eine Di- π -Methan-Umlagerung eingeht, im Festkörper hingegen dimerisiert.⁴



Schema 1.1: Abhängigkeit der Photoreaktivität vom Reaktionsmedium⁴

Um nicht nur auf die Chemo- und Regioselektivität, sondern auch auf die Stereoselektivität von photochemischen Umsetzungen Einfluß nehmen zu können, müssen die organisierten Medien chirale Eigenschaften aufweisen. Ein bemerkenswertes Konzept zur Durchführung

stereodifferenzierender Photoreaktionen im Festkörper wurde von Scheffer und seinen Mitarbeitern eingeführt.⁵ Dabei werden ein Chromophor und eine chirale Komponente über eine Salzbildung miteinander verknüpft und bestrahlt (Schema 1.2). Dieses Prinzip ist als das



Schema 1.2: Konzept der „ionischen chiralen Hilfsreagenzien“^{5a}

Konzept der „ionischen chiralen Hilfsreagenzien“ („ionic chiral auxiliaries“) bekannt.⁵

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Auxiliare über eine Komplexbildung durch Kronenether in die photoreaktiven Systeme eingeführt werden. Weiterhin sollte durch Kokristallisation mit Polyaminosäuren und durch Einlagerung in Cyclodextrine oder Zeolithe die Reaktivität der Chromophore im Festkörper beeinflusst werden. Mit Hilfe dieser Kombination aus Festkörperphotochemie und supramolekularer Chemie sollten damit einerseits Zielmoleküle synthetisiert werden, die in isotropen Medien nicht zugänglich sind, und andererseits sollte damit eine höhere Typ-, Regio- und Stereoselektivität induziert werden.⁶

2. KENNTNISSTAND

2.1. Beeinflussung der Selektivität in organisierten Medien

2.1.1. Vergleich von isotropen und anisotropen Medien

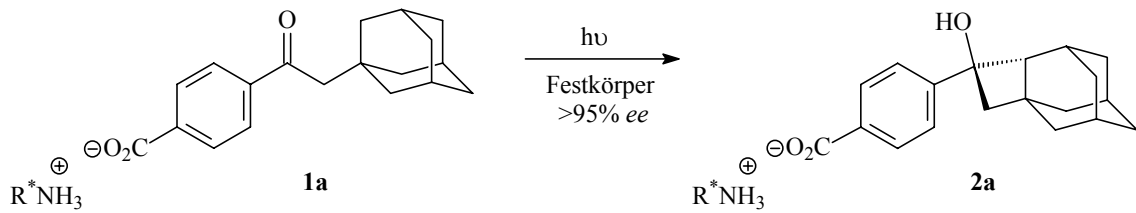
Organische Reaktionen im Festkörper unterscheiden sich häufig von solchen in isotropen oder flüssigen Medien.⁷ In Lösung sind die Substrate frei beweglich und können von Reagenzien grundsätzlich aus allen Richtungen angegriffen werden. Lediglich stereoelektronische oder sterische Effekte sind für eine Selektivität bei der Produktbildung verantwortlich. Im Gegensatz dazu sind die Reaktanden im Kristall durch die umgebenden Moleküle in ihrer Bewegungsfreiheit, zumindest in einige Richtungen, stark eingeschränkt. Deshalb laufen häufig Reaktionen nicht ab, obwohl die Edukte den richtigen Bindungsabstand und die richtige Orientierung zueinander haben. Im Festkörper findet vorzugsweise die Reaktion statt, bei der das Maß an atomarer und molekularer Bewegung möglichst gering ist (topochemisches Postulat).³

Insbesondere im Bereich der Photochemie sind neben dem Festkörper weitere organisierte Medien zur Modifizierung von Reaktionen genutzt worden, da bei photochemischen Umsetzungen außer der Lichtanregung keine weiteren Reagenzien mehr zugesetzt werden müssen. Erwähnenswert sind dabei Micellen,⁸ Mikroemulsionen,⁹ Flüssigkristalle,¹⁰ Einschlußverbindungen,¹¹ Monoschichten¹² und Festphasensysteme wie adsorbierende Oberflächen.¹³

Die Komplexierung eines Gastes im Hohlraum oder an den Oberflächen dieser Medien basiert dabei auf nicht-kovalenten Wechselwirkungen, wie beispielsweise Dipol-Dipol-Kräften,¹⁴ Wasserstoffbrückenbindungen oder π - π -Wechselwirkungen.¹⁵ Findet eine Adsorption statt, so wirkt sich dies auf die Freiheitsgrade des Moleküls aus und führt zu einer verminderten Zahl an Vorzugskonformationen. Anders als in Lösung ist in den „Käfigstrukturen“ der organisierten Medien die Flexibilität in bestimmte Richtungen eingeschränkt.¹⁶ Dabei kann sowohl die Chemo- als auch die Regioselektivität der Reaktionen beeinflusst werden.

Ist die photochemische Reaktivität der untersuchten Verbindung multiplizitätsabhängig, können durch das umgebende organisierte Medium auch Schweratom¹⁷- oder Kationeneffekte¹⁸ induziert werden. Dies bedeutet, daß aufgrund der räumlich fixierten Nähe eines Schweratoms oder eines Alkalimetallkations zum Chromophor Intersystemcrossing induziert wird und bevorzugt das Produkt entsteht, welches über den angeregten Triplett-Zustand gebildet wird. Obwohl Übergänge zwischen Spinzuständen unterschiedlicher Multiplizität quantenmechanisch verboten sind, kommt es mit zunehmender Ordnungszahl eines Atoms in der Nähe des Chromophors öfter zur Durchbrechung dieses Spin-Verbots (Schweratomeffekt).¹⁷ Dies ist auf eine Zunahme der Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen, was die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang erhöht. Durch die Bindung eines Kations, das nicht notwendigerweise eine höhere Ordnungszahl haben muß, an den Aromaten des Chromophors werden die Symmetrieeigenschaften des Moleküls verringert und damit ebenfalls die Wahrscheinlichkeit für das Intersystemcrossing von S_1 nach T_1 erhöht (Kationeneffekt).¹⁸

Werden im Laufe einer Photoreaktion aus achiralen Edukten chirale Produkte gebildet, entstehen in isotropen Medien in Abwesenheit stereodifferenzierender Einflüsse immer racemische Gemische. Werden solche Reaktionen jedoch in einer asymmetrischen Umgebung durchgeführt, verlaufen sie über diastereomorphe Übergangszustände, deren Aktivierungsenthalpie verschieden ist.¹⁹ Damit sollte eines der Diastereomere kinetisch bevorzugt gebildet werden, d. h. es findet eine chirale Induktion statt. Wenn die Wechselwirkungen zwischen dem Reaktanden und dem optisch-aktivem Medium relativ schwach sind, wie beispielsweise bei der Verwendung von optisch-aktiven Lösungsmitteln,²⁰ bleiben die Enantiomerenüberschüsse im Photoprodukt meist sehr gering. Werden die Reaktionen aber im chiralen kristallinen Medium durchgeführt, in dem die intermolekularen Kräfte stärker ausgeprägt sind, kann das Ausmaß der asymmetrischen Induktion sehr groß sein. Dies wurde von Scheffer *et al.* mit dem Konzept des „ionischen chiralen Hilfsreagenzes“ gezeigt,⁵ mit dem Enantiomerenüberschüsse von >95% erreicht wurden (Schema 2.1). Hierbei wird das chirale Auxiliar in Form eines optisch-aktivenamins durch



Schema 2.1: Konzept der „ionischen chiralen Hilfsreagenzien“^{4,5a}

einfache Salzbildung in das carboxylatsubstituierte Edukt eingeführt. Ein Vorteil dieser Salzbildung ist, daß Salze aufgrund ihrer hohen Gitterenergie häufig höhere Schmelzpunkte haben als kovalente organische Verbindungen mit vergleichbarem Molekulargewicht. Damit schmelzen sie bei Bestrahlung weniger leicht und die für eine topochemische Reaktion erforderliche Statik des Kristallgitters bleibt erhalten.⁵

2.1.2. Cyclodextrine

Cyclodextrine bestehen aus mehreren Glucoseeinheiten, die α -1,4-glykosidisch verknüpft sind und eine cyclische Struktur ausbilden, wobei die Hydroxymethyleinheiten nach außen stehen (Abbildung 2.1).²¹ Man differenziert zwischen α -, β - und γ - Cyclodextrinen

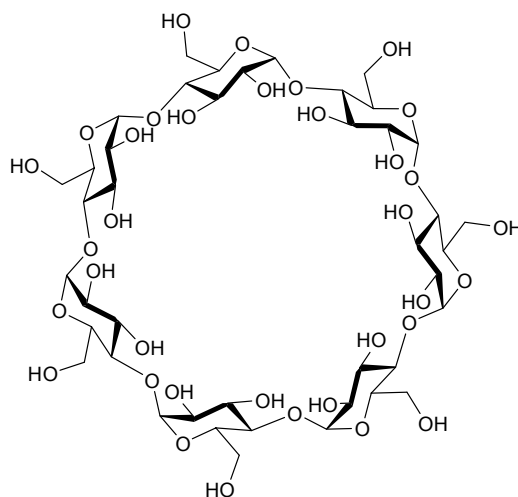
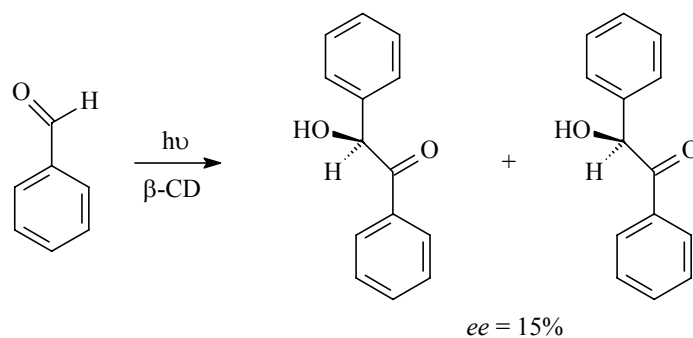


Abbildung 2.1: Struktur von β -Cyclodextrin

mit sechs, sieben bzw. acht Glucoseeinheiten. Sie bilden mit einer Vielzahl von hydrophoben Gästen in Abhängigkeit von Kriterien wie Größe, Struktur und Polarität Einschlußkomplexe. Ein Vorteil der Cyclodextrine besteht darin, daß mit ihnen einfach und effizient Chiralitätstransfer durchgeführt werden kann, da die stereochemische Information bereits durch die chiralen Glucoseeinheiten vorhanden ist. So wurden die Photoprodukte aus der Bestrahlung von Benzaldehyd mit einem Enantiomerenüberschuß von 15% erhalten (Schema 2.2).^{21e} Da sich die Reaktionskavität während der lichtinduzierten Reaktion nicht



Schema 2.2: Stereoselektive Reaktion von Benzaldehyd in β -Cyclodextrin (β -CD)^{21e}

verändert, hängt die Selektivität nicht vom Umsatz ab.

2.1.3. Zeolithe

Zeolithe sind mikrokristalline Alumosilikate mit Raumnetzstruktur. Sie sind dadurch charakterisiert, daß ihre Struktur Hohlräume enthält, die den Austausch von Kationen und Wassermolekülen erlauben. (Abbildung 2.2).²² Abhängig von der Kristallstruktur

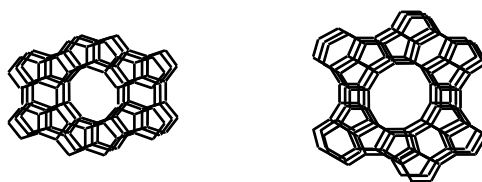


Abbildung 2.2: Struktur repräsentativer Zeolithe (Faujasite)

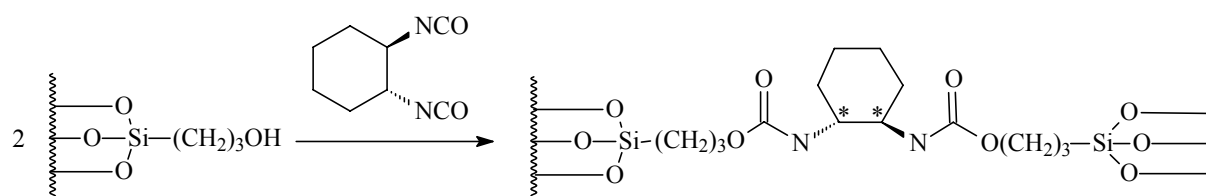
besitzen die Zeolithe Mikroporen unterschiedlicher Größe und Form (Tabelle 2.1). Die natürlich vorkommenden Faujasite MX und MY schließen meist Natriumionen ein und

Tabelle 2.1: Strukturmerkmale^{22c} gängiger Zeolithe

Zeolithgruppe	Beispiele	Porenstruktur	Porendurchmesser [Å]
Faujasite ^a	MX, MY	dreidimensional	13
Pentasil	Silikalit, ZSM-5	zweidimensional	5.4 × 5.6
BEA	Beta-Zeolithe	dreidimensional	12
MCM	MCM-41	eindimensional	20

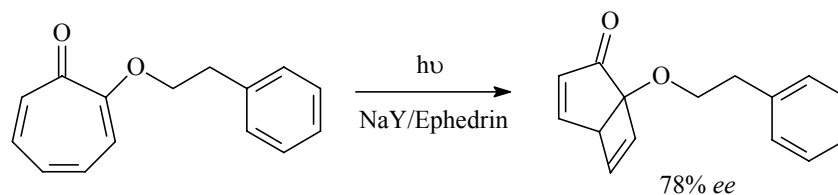
^aBei natürlichen Faujasiten entspricht M = Na.

besitzen einen Porendurchmesser von 13 Å und einen Fensterdurchmesser von 7.3 Å. Zeolithe der BEA-Art besitzen sich durchkreuzende Kanäle aus zwölf O-verbrückten Si-Atomen mit einem Durchmesser von 12 Å. Ein mesoporöses Alumosilikat der MCM (Mobile Crystalline Material)-Familie stellt MCM-41 mit Kanälen von 20 Å Durchmesser dar. Der Zeolith MCM* ist eine in der Arbeitsgruppe von Prof. H. García, Universidad Politécnica de Valencia, hergestellte, chirale Modifikation vom MCM-41, in dem zwei OH-Gruppen im Zeolithen durch 1*R*,2*R*-Cyclohexadiisocyanat verknüpft wurden (Schema 2.3).²³



Schema 2.3: Herstellung des chiralen Zeoliths MCM*

Zeolithe können kleine und mittelgroße organische Verbindungen komplexieren oder adsorbieren. Die wesentliche Voraussetzung für eine effektive Wirt-Gast-Wechselwirkung besteht darin, daß die Dimensionen des Gastes kleiner als die Porengröße des Zeolithen sind. Wie mit Cyclodextrinen kann auch mit Zeolithen Chiralität induziert werden.^{22d-i} Die asymmetrische Umgebung wird dabei durch Beladen der Zeolithe mit chiralen Additiven hergestellt. In Schema 2.4 ist gezeigt, wie in der Photoreaktion eines Tropolonethers in

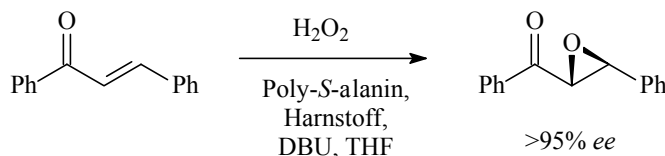


Schema 2.4: Photoelektrocyclisierung eines Tropolonethers in chiral modifiziertem Zeolith NaY²²ⁱ

mit Ephedrin beladenem Zeolithen NaY ein Enantiomerenüberschuß von 78% erreicht wurde.²²ⁱ Die Höhe des Enantiomerenüberschusses ist abhängig von der Art des chiralen Additivs und des Zeoliths sowie von der Temperatur, bei der die Bestrahlung durchgeführt wird.

2.1.4. Polyaminosäuren

Über den Einsatz von Polyaminosäuren als chirale Katalysatoren in der Epoxidierung von α,β -ungesättigten Ketonen wurde erstmals von Juliá und Colonna berichtet (Schema 2.5).^{24a}



Schema 2.5: Stereoselektive Epoxidierung von *trans*-Chalkon mit Poly-*S*-alanin als chiraalem Katalysator^{24a}

Trans-Chalkon und strukturell ähnliche Verbindungen wurden erfolgreich mit hohen Enantiomerenüberschüssen oxidiert.^{24b} Durch experimentelle Untersuchungen und Molecular Modelling wurde gezeigt, daß für die Bindung zwischen der Polyaminosäure und dem Enon attraktive Wechselwirkungen zwischen dem N-Terminus des Peptids und dem Carbonylsauerstoff des Substrats verantwortlich sind.^{24c} Die Epoxidkonfiguration wird dagegen durch die Helizität der Polyaminosäure bestimmt, da ein seitendifferenzierender Angriff des Hydroperoxidations stattfindet. Durch Adsorption von Poly-*S*-leucin auf Silicagel wurde ein robuster und wiederverwendbarer Katalysator gewonnen.^{24d} Als in vielen organischen Lösungsmitteln lösliche, aber ebenfalls abtrennbare Polyaminosäure findet das polyethylenglykolgebundene Poly-*S*-leucin Anwendung (Abbildung 2.3)^{24e}

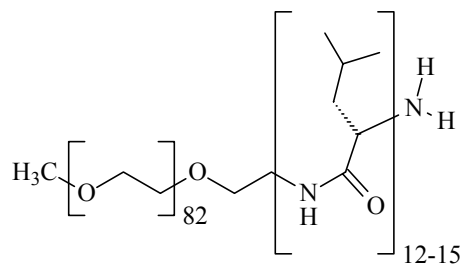
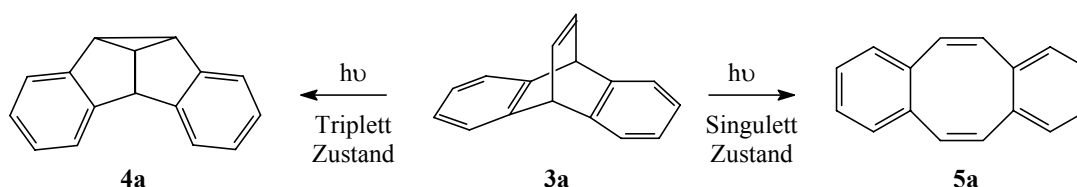


Abbildung 2.3: Polyethylenglykolgebundenes Poly-*L*-leucin^{24e}

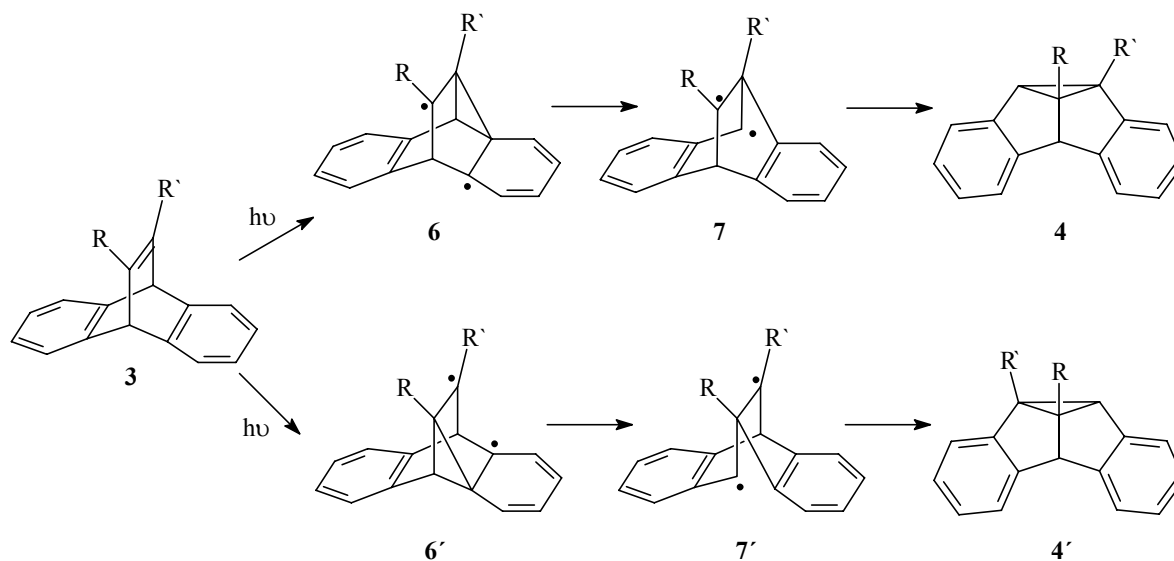
2.2. Photochemie von Dibenzobarrelenen

Die Photochemie des Dibenzobarrelens **3a** und dessen Derivate ist multiplizitätsabhängig.^{25a} Daher sind sie ideale Chromophore, um die Effizienz von Schweratomeffekten oder Sensibilisatoren zu untersuchen. Bei direkter Bestrahlung reagiert beispielsweise die Stammverbindung **3a** aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand zu Dibenzocyclooctatetraen (**5a**), während bei der Triplett-Sensibilisierung das Dibenzosemibullvalen (**4a**) gebildet wird (Schema 2.6).^{25b}



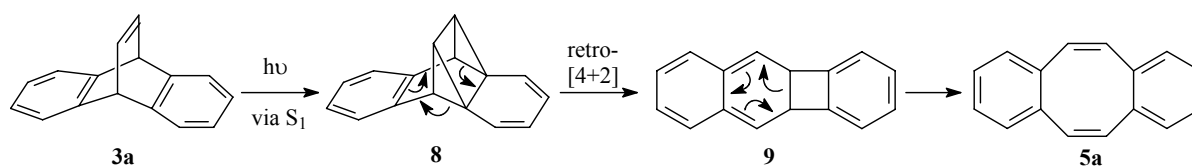
Schema 2.6: Multiplizitätsabhängige Photoreaktivität des Dibenzobarrelens **3a**^{25b}

Zimmermann *et al.* haben gezeigt, daß der Mechanismus zur Bildung eines Dibenzosemibullvalens **4** durch Bestrahlung von Dibenzobarrelen **3** in Gegenwart von Triplett-Sensibilisatoren nach dem Mechanismus der Di- π -Methan-Umlagerung verläuft.^{25c,d} Aus einem an der Vinyl Doppelbindung disubstituierten Dibenzobarrelen **3** entstehen bei Bestrahlung Diradikale, aus welchen das Semibullvalen **4** und dessen Regioisomer **4'** gebildet werden (Schema 2.7). Zeichnet sich eines der beiden regioisomeren Diradikale



Schema 2.7: Di- π -Methan-Umlagerung des Dibenzobarrelens **2** ($R \neq R'$)²⁵

6 bzw. **6'** von unsymmetrisch substituierten Dibenzobarrelenen durch eine besonders gute Radikalstabilisierung aus, wird dieses in Lösung meist im Überschuß gebildet.^{25e} In Schema 2.8 ist zur besseren Übersichtlichkeit von beiden Isomeren **4** und **4'** nur ein Enantiomer aufgezeigt, obwohl ohne asymmetrische Induktion beide Stereoisomere in gleichem Verhältnis gebildet werden. Die Bildung des Dibenzocyclooctatetraens (**5a**) verläuft über eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition im angeregten Singulett-Zustand, gefolgt von einer [4+2]-Retro-Diels-Alder-Reaktion zum Intermediat **9**, welches zum Cyclooctatetraen (**5a**) umlagert (Schema 2.8).^{25e,f} Dibenzobarrelene gehen bei Bestrahlung in

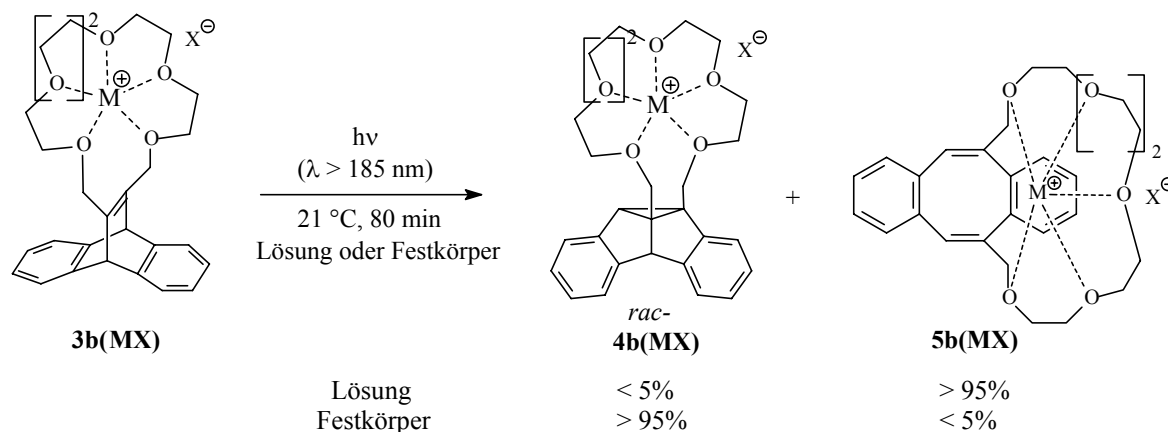


Schema 2.8: Mechanismus der Cyclooctatetraen-Bildung^{24e,f}

Abhängigkeit von internen und externen Einflüssen verschiedene Reaktionswege ein und eignen sich somit hervorragend als Sonden, um mit Hilfe von Produktanalysen die Parameter zu untersuchen, die die Typ-, Regio- und Stereoselektivitäten beeinflussen.^{5,26}

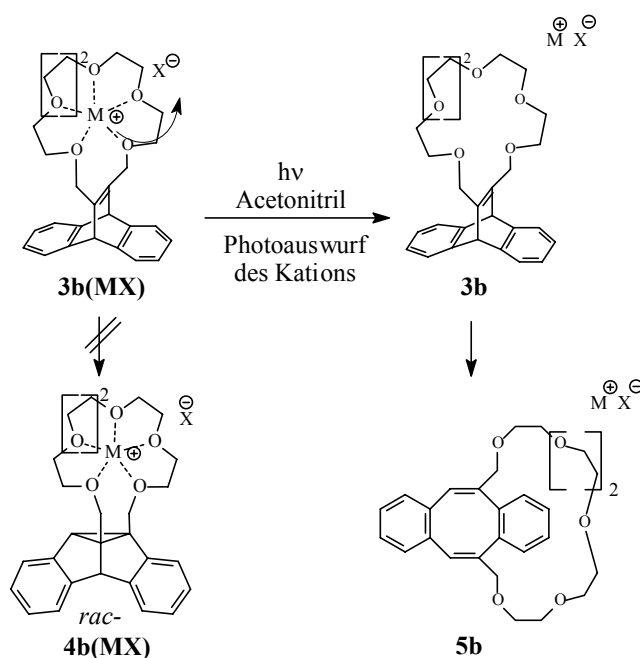
Das Dibenzobarrelenderivat **3b** komplexiert aufgrund seines Kronenethers verschiedene Salze von Alkalimetallen. Im Festkörper reagiert der Kronenether **3b** in Anwesenheit von

Alkalimetallkationen fast ausschließlich zum Tripletzprodukt, dem Semibullvalen **4b**, d. h. es wird ein Kationeneffekt beobachtet (siehe Abschnitt 2.1.1).²⁷ Bei Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3b** in Lösung wird hingegen auch in Anwesenheit äquimolarer Mengen an Kationen fast nur das Cyclooctatetraen **5b** gebildet (Schema 2.9). Das Ausbleiben des



Schema 2.9: Photolyse des Dibenzobarrelens **3b(MX)** in Lösung und im Festkörper (MX = LiBF₄, NaBF₄, KBF₄)²⁶

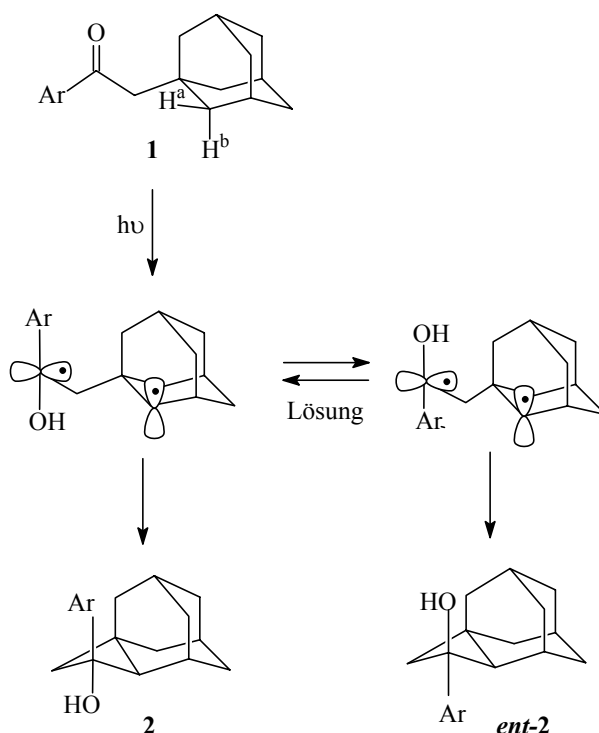
Kationeneffekts in Lösung könnte auf eine Photoauswurfreaktion im angeregten Zustand zurückzuführen sein. Dabei wird das Kation bei Bestrahlung aus dem Kronenether „geschleudert“, bevor ein Intersystemcrossing zum Tripletzustand stattfinden kann (Schema 2.10).²⁷ Ein Beweis für diese Erklärung konnte bisher nicht erbracht werden.



Schema 2.10: Mögliche Photoauswurfreaktion des Dibenzobarrelens **3b** in Lösung²⁷

2.3. Norrish-Typ-II-Yang-Photocyclisierung von adamantylsubstituierten Acetophenonen

In der Norrish-Typ-II-Yang-Reaktion abstrahiert ein photochemisch angeregtes Keton intramolekular ein Wasserstoffatom in γ -Position, was auf der Basis eines energetisch bevorzugten sechsgliedrigen Übergangszustandes erklärt werden kann.^{28a,b} Das dabei gebildete Diradikal cyclisiert anschließend unter Bildung eines Cyclobutanols. Die Yang-Cyclisierung ist auf solche Systeme beschränkt, in denen die Knüpfung der neuen C-C-Bindung mit der Spaltung der β,γ -Bindung (Norrish-Typ-II-Spaltung) konkurrieren kann. Dies findet man beispielsweise bei α -adamantylsubstituierten Acetophenonen **1**,^{28c} die bei Bestrahlung ausschließlich zum Cyclisierungsprodukt reagieren. Da zwei abstrahierbare enantiotope Wasserstoffatome (H^a und H^b) vorhanden sind, können generell zwei Enantiomere gebildet werden (Schema 2.11). Das Racemat aus **2** und *ent*-**2** wird meist



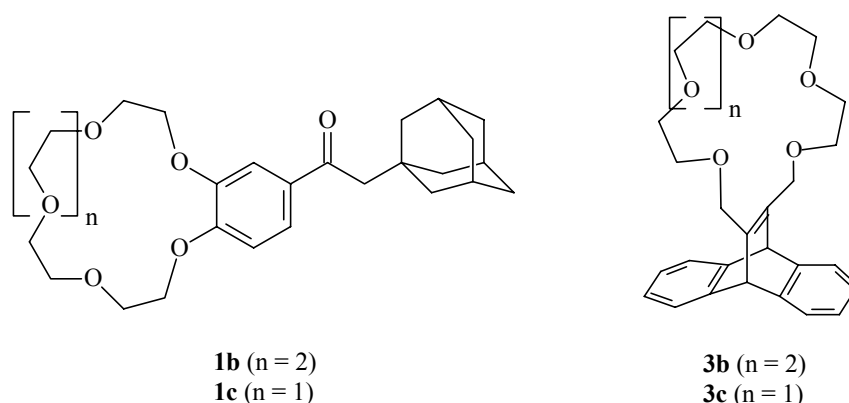
Schema 2.11: Norrish-Typ-II-Yang-Cyclisierung eines Ketons^{28c}

in Lösung gebildet, da dort beide H-Atome mit gleicher Wahrscheinlichkeit abgespalten werden und außerdem das intermediäre Diradikal frei drehbar ist. Im Festkörper hingegen bildet sich meist das Cyclobutanol aus Abstraktion des H-Atoms, das näher am Carbonylsauerstoff liegt.²⁹

3. PROBLEMSTELLUNG

Im Rahmen dieser Doktorarbeit sollte die Typ-, Regio- und Stereoselektivität von Photoreaktionen in organisierten Medien untersucht werden. Als organisierte Medien wurden adsorbierende Oberflächen wie Polyaminosäuren²⁴ oder Einschlußverbindungen wie Cyclodextrine,²¹ Zeolithe²² und Kronenetherverbindungen³⁰ in Kombination mit dem Festkörper gewählt.

Für den Einsatz von Kronenethern als supramolekulare Rezeptoreinheit sollten die Derivate des Adamantylacetophenons **1b** und **1c** und die Dibenzobarrelderivate **3b** und **3c** als

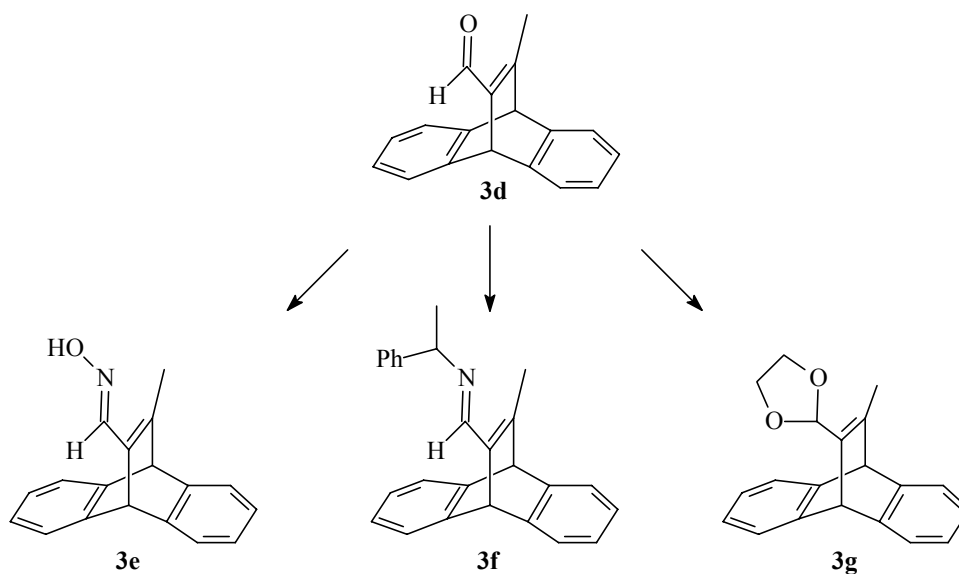


Reaktanden dienen. Diese Systeme wurden gewählt, da die achiralen Stammverbindungen Photoreaktionen mit hohen Quantenausbeuten eingehen und die Photoprodukte chiral sind. Kronenether wurden deshalb als Wirtssysteme gewählt, da sie meist kristallin vorliegen und deshalb die Reaktivität im Festkörper untersucht werden kann. Außerdem sind die zu den Kronenethern passenden Gastmoleküle bekannt. Über die Kronenetherfunktion der Verbindungen **1b,c** und **3b,c** können verschiedene Salze in die Nähe des Chromophors gebracht werden und deren Einfluß auf das photochemische Verhalten der Reaktionssysteme in Lösung und im Festkörper ermittelt werden. Da die Photoreaktivität von Dibenzobarrelenen multiplizitätsabhängig ist,²⁵ kann am Kronenether **3c** auch ein Kationen- oder Schweratomeffekt der Salze auf die Photoreaktivität untersucht werden. Ebenfalls war beabsichtigt, das Potential der Kronenetherderivate **1b**, **1c** sowie **3c** zu enantioselektiven Photoreaktionen durch Komplexierung chiraler Ammoniumsalze zu erörtern. Eine weitere

PROBLEMSTELLUNG

Möglichkeit chirale Salze in die räumliche Nähe zum Chromophor zu bringen, ist die Komplexierung von Metallkationen mit chiralen Gegenionen, wie z. B. chiralen Carboxylaten. Da optisch-aktive Komplexe fast immer in chiralen Raumgruppen kristallisieren, kann das chirale Auxiliar im günstigsten Fall an jeder Stelle des Chromophors angebracht werden und muß nicht notwendigerweise in der Nähe des Reaktionszentrums liegen. Anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Titrations, spektrophotometrischen und spektrofluorimetrischen Titrations sollten die Bindungsverhältnisse zwischen Salz und Kronenether im Grundzustand und im angeregten Zustand untersucht werden. Durch die gewonnenen Informationen sollten die Parameter, die den Reaktionsverlauf beeinflussen, weiter erörtert werden.

Es war zudem beabsichtigt, die Photochemie des Dibenzobarrelens **3d** sowie von dessen Derivaten **3e**, **3f** und **3g** zu untersuchen. Die unterschiedlichen funktionellen Gruppen der



Verbindungen ermöglichen einerseits die Durchführung von Studien über den Einfluß elektronischer Substituenteneffekte auf den Verlauf der Photoreaktionen und andererseits bieten sie Anknüpfungspunkte zu organisierten Medien. Es sollte in Lösung und im Festkörper bestrahlt werden, um den Einfluß des Mediums auf die Chemo- und Regioselektivität der Photoreaktionen zu ermitteln. Im Festkörper sollten die beobachteten Selektivitäten mit der Kristallstruktur der Edukte korreliert werden, also sogenannte Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen aufgestellt werden.

Zur Durchführung stereoselektiver Reaktionen sollten die Dibenzobarrelene **3d** und **3e** in Cyclodextrine eingebettet und bestrahlt werden. Aufgrund des unpolaren aromatischen Grundkörpers der Dibenzobarrelene, müßte eine Einlagerung in Cyclodextrine möglich sein. Da die Gastsysteme nach erfolgter Reaktion wieder aus dem Wirt extrahiert werden können, ist mit dieser Methode ein einfacher Chiralitätstransfer möglich.

Darüber hinaus sollten die Derivate **3d** und **3e** mit chiralen Auxiliaren, wie Polyaminosäuren oder chiralen Carbonsäuren, kokristallisiert werden, da sie aufgrund ihrer Struktur gut mit diesen assoziativ wechselwirken sollten. Polyaminosäuren wurden als optisch-aktive organisierte Medien gewählt, weil mit ihnen bereits erfolgreich stereoselektive Synthesen durchgeführt wurden und sie als Katalysatoren wiederverwendet werden können. Da sie bisher jedoch ausschließlich für Epoxidierungen eingesetzt wurden, wäre die Anwendung von Polyaminosäuren in Photoreaktionen eine sinnvolle Erweiterung.

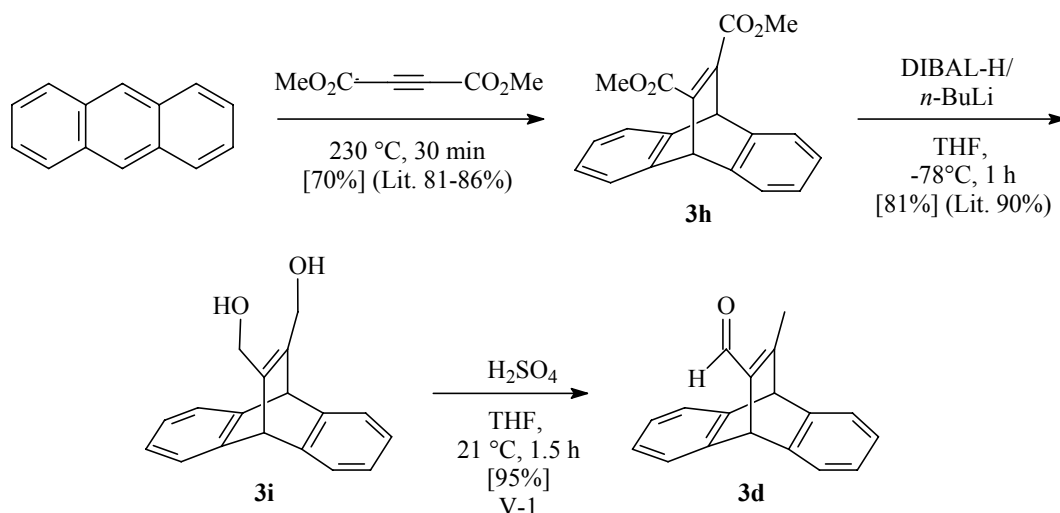
Weiterhin sollten Photoreaktionen der Dibenzobarrelene **3d** und **3e** in Zeolithen durchgeführt werden, da in diesen die Beweglichkeit des Gastmoleküls weniger stark eingeschränkt ist als im Festkörper, aber oft eine höhere Selektivität bei Photoreaktionen beobachtet wird als in Lösung. Das Ausmaß der Adsorption hat entscheidenden Einfluß auf die Selektivität der Photoreaktionen, weshalb Zeolithe mit hoher Bindungsaffinität zu den Dibenzobarrelenen **3d** und **3e** gefunden werden mußten. Durch Beladen der Zeolithe mit chiralen Additiven, die sowohl mit dem Zeolith als auch mit den Substraten **3d** und **3e** wechselwirken, kann die Stereoselektivität der Photoreaktionen gesteuert werden. Dabei war es nötig, einen Zeolith zu finden, dessen Hohlräume beide Komponenten aufnehmen können. Eine weitere Möglichkeit des Chiralitätstransfers ist die Einlagerung der Substrate in optisch-aktive Zeolithe, bei denen das chirale Additiv kovalent an das Silikatgerüst des Zeolithen gebunden ist. In diesem Wirtssystem ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Substratmolekül mit einem chiralen Molekül die gleiche Pore besetzt, größer als bei einer Doppelbeladung des Zeolithen. Schließlich sollte die optimale Reaktionsführung, unter der ein Höchstmaß an Typ-, Regio- und Stereoselektivität erreicht wird, durch Variation der Bedingungen, wie Temperatur, Typ des Zeolithen und des Zeolithkations sowie Art und Konzentration des chiralen Additivs gefunden werden.

4. ERGEBNISSE

4.1. Photochemie des Dibenzobarrelens **3d** und dessen Derivate

4.1.1. Synthese der Dibenzobarrelene **3d–3g**

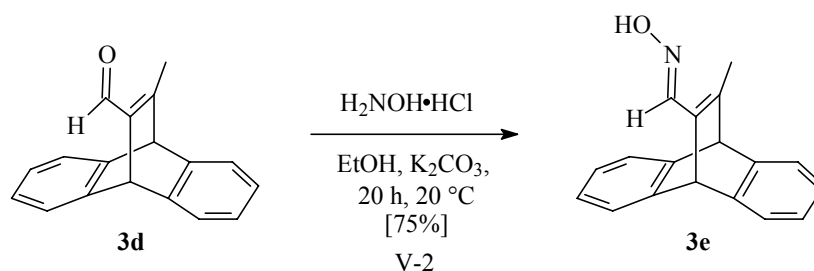
Der bekannte Diester **3h** wurde durch eine Diels-Alder-Reaktion von Anthracen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester gewonnen (Schema 4.1).³¹ Das Dibenzobarrelenderivat



Schema 4.1: Synthese des Dibenzobarrelens **3d**

3h wurde mit DIBAL-H und *n*-Butyllithium zum Endiol **3i** reduziert.³² Dieses lagerte sich bei Zugabe katalytischer Mengen Schwefelsäure quantitativ zum Aldehyd **3d** um. Das Produkt wurde über ^1H - und ^{13}C -NMR-, UV-, Massen und IR-Spektroskopie, Röntgenbeugungs- und Elementaranalyse vollständig charakterisiert.

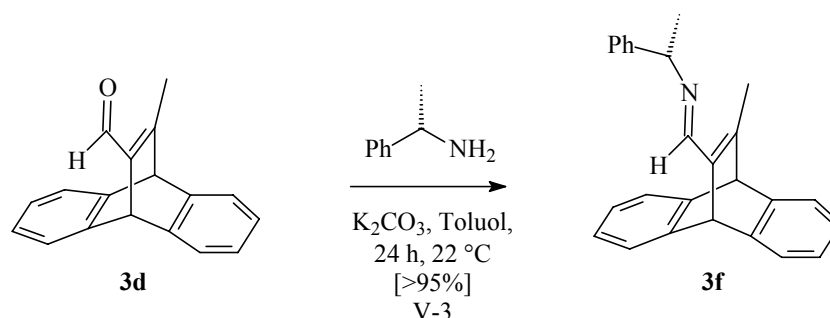
Die Umsetzung des Dibenzobarrelens **3d** mit Hydroxylamin zum Dibenzobarrelen **3e** wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt (Schema 4.2).³³ Durch Zugabe von Pyridin als Base wurde das Produkt **3e** stark verunreinigt in nur 28%iger Ausbeute erhalten. Mit Kaliumcarbonat in Dichlormethan fand keine Reaktion statt. Erst die Umsetzung mit



Schema 4.2: Herstellung des Dibenzobarrelens **3e**

Kaliumcarbonat in Ethanol lieferte das Dibenzobarrelen **3e** in quantitativer Ausbeute. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt. Das analytisch reine Produkt wurde als weißes Pulver in 75%iger Ausbeute erhalten. Die Charakterisierung erfolgte anhand von ^1H - und ^{13}C -NMR-, UV-, Massen- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse.

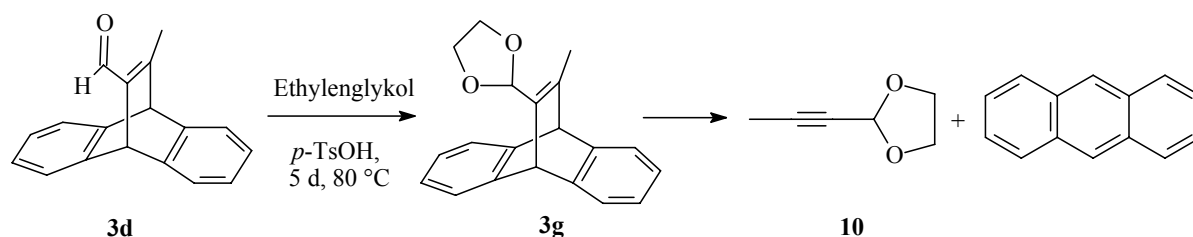
Das Dibenzobarrelen **3f** wurde durch Reaktion des Dibenzobarrelens **3d** mit 1-*S*-Phenylethylamin und Kaliumcarbonat in Toluol in quantitativer Ausbeute erhalten (Schema 4.3).³³ Der Versuch der Aufreinigung des Produkts durch Kristallisation mißlang, da



Schema 4.3: Synthese des Dibenzobarrelens **3f**

sich das Produkt zu Anthraquinon zersetzte, was durch ^1H -NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte. Auch unter Sauerstoffausschluß wurden keine Kristalle des Imins **3f** erhalten. Die Charakterisierung erfolgte anhand von ^1H -NMR, ^{13}C -NMR-, UV- und Massenspektroskopie.

Bei der Reaktion des Aldehyds **3d** mit Ethylenglykol³³ wurden nicht das Dibenzobarrelen **3g**, sondern die Produkte der Retro-Diels-Alder-Reaktion, Anthracen und das Acetylderivat **10**, isoliert und ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert (Schema 4.4).



Schema 4.4: Synthese des Dibenzobarrelens **3g**

4.1.2. Komplexierung der organisierten Medien

Die Absorptionsbande des Dibenzobarrelens **3d** in Acetonitril verschob sich bei Zugabe von Poly-*S*-leucin-polyethylenglykolmonomethylether nicht. Aufgrund der Löslichkeit dieser Polyaminosäure in den meisten organischen Lösungsmitteln, konnten jedoch Kokristalle mit dem Dibenzobarrelen **3d** hergestellt werden (V-6a). Damit auf jedes Dibenzobarrelenmolekül mindestens eine Leucineinheit kommt, wurde die Polyaminosäure in einem Molverhältnis von >1/12 eingesetzt.

Die Einlagerung des Dibenzobarrelens **3d** in Cyclodextrine erfolgte durch Rühren eines Zweiphasengemischs aus einer Lösung des Dibenzobarrelens **3d** in Dichlormethan und einer gesättigten, wässrigen Lösung des Cyclodextrins. Eine definierte Menge des Dibenzobarrelens **3d** wurde dabei zu 80% in β -Cyclodextrin (V-7), jedoch nur zu 45% in γ -Cyclodextrin aufgenommen (V-8).

Zur Komplexierung von Zeolithen mit dem Dibenzobarrelen **3d** wurden die aktivierten Zeolithe in eine Lösung des Dibenzobarrelens **3d** in Dichlormethan gegeben und über Nacht gerührt. Nach Filtration der Suspension wurde mit Dichlormethan gewaschen und die Menge des nicht-eingelagerten Dibenzobarrelens **3d** im Filtrat gravimetrisch bestimmt. Aus Tabelle 4.1 ist ersichtlich, daß auf SiO_2 nur geringe Mengen des Dibenzobarrelens

Tabelle 4.1: Einlagerung des Dibenzobarrelens **3d** in verschiedene Wirte

	Wirt ^a	Beladung ^b [mg (3d)/g (Wirt)]
V-9	SiO_2^c	<0.1
V-10	SiO_2^d	3.3
V-11	CsX	<0.1
V-12	KX	<0.1

ERGEBNISSE

V-13	NaY	13.3 – 16.7
V-14	KY	14.2
V-15	LiY	15.7
V-16	Beta HSC-930 NHA	1.6
V-17	CBV-720	7.1
V-18	MCM-41	38.5 – 53.3
V-19	MCM*	0 – 32.5

^a Die Beladung erfolgte durch Rühren einer Suspension des Wirts und Dibenzobarrelen **3d** in CH₂Cl₂. ^b Die Beladung des Zeoliths mit **3d** wurde indirekt durch Analyse der Menge an nicht-komplexierter Substanz im Filtrat bestimmt. ^c erworben von der BASF AG, Ludwigshafen. ^d erworben von der Fluka Chemie AG, Buchs, CH.

adsorbiert wurden (V-9, V-10). Die Faujasite MX (M = Cs, K) komplexierten das Substrat **3d** nicht (V-11, V-12). Von den Zeolithen MY (M = Li, Na, K) wurden ca. 15 mg des Dibenzobarrelen **3d** pro Gramm Zeolith adsorbiert (V-13-15). Der Beta-Zeolith und der saure Zeolith CBV-720 lagerten dagegen nur 1.6 bzw. 7.1 mg des Dibenzobarrelen **3d** pro Gramm Zeolith ein (V-16, V-17). Die Beladung des Zeoliths MCM-41 mit dem Dibenzobarrelen **3d** war mit 38.5 bis 53.5 mg/g sehr hoch (V-18). In den chiralen Zeolith MCM* lagerten sich maximal 32.5 mg/g ein (V-19). Die Ergebnisse zeigen, daß die Faujasite MY weniger Dibenzobarrelen **3d** einlagern können als die Zeolithe vom MCM-Typ mit den größeren Porendurchmessern.

Die von Ramamurthy vorgeschlagene Methode zur Doppelbeladung von Zeolithen mit chiraalem Induktor und Substrat,^{22f,h,i} bei der erst das chirale Additiv und anschließend das Substrat eingelagert wird, war nicht erfolgreich (Tabelle 4.2, V-25 und V-26). Deshalb wurde

Tabelle 4.2: Komplexierung von Zeolithen mit chiralen Additiven und dem Dibenzobarrelen **3d**

	Wirt	Gast	Methode ^a	Beladung [mg/g]
V-20	NaY	<i>S</i> -Prolin	Verreibung	100
V-21	NaY	<i>S</i> -Prolin	Suspension	56
V-22	NaY	<i>S</i> -Camphansäure	Suspension	7.7
V-23	NaY	<i>S</i> -Camphansäure	Verreibung	83
V-24	NaY	<i>S</i> -Phenylalanin	Verreibung	<0.1
V-25	NaY/ <i>S</i> -Prolin	3d	Suspension	<0.1
V-26	NaY/1- <i>S</i> - Camphansäure	3d	Suspension	<0.1
V-27	LiY/ 3d	<i>S</i> -Prolin	Verreibung	95

ERGEBNISSE

V-28	NaY/ 3d	<i>S</i> -Prolin	Suspension	51.9 – 128
V-29	KY/ 3d	<i>S</i> -Prolin	Suspension	171
V-30	NaY/ 3d	<i>S</i> -Camphansäure	Suspension	15
V-31	LiY/ 3d	<i>S</i> -Mandelsäure	Suspension	<0.1
V-32	NaY/ 3d	<i>S</i> -Mandelsäure	Suspension	23
V-33	NaY/ 3d	<i>S</i> -Phenylglycin	Suspension	<0.1
V-34	NaY/ 3d	<i>S</i> -Aminophenyl- propanol	Suspension	<0.1
V-35	NaY/ 3d	<i>S</i> -Ketopinsäure	Suspension	<0.1
V-36	NaY/ 3d	<i>S</i> -Phenylglycinol	Suspension	<0.1
V-37	KY/ 3d	<i>S</i> -Phenylalanin	Verreibung	<0.1
V-38	MCM-41/ 3d	1- <i>S</i> -Phenylethylamin	Suspension	173

^a Im Falle der Fall der chiralen Salze wurde als Lösungsmittel Methanol verwendet, bei Beladung mit dem Dibenzobarrelen **3d** wurde in CH₂Cl₂ gearbeitet.

der Zeolith erst mit dem Dibenzobarrelen **3d** und anschließend mit dem chiralen Additiv komplexiert (V-27–V-38). Die Einlagerung des chiralen Additivs erfolgte durch Rühren einer Suspension des chiralen Additivs und des Wirtzeolithen in Methanol oder durch Verreibung der beiden Komponenten und anschließendem Erhitzen. Die Menge der eingelagerten Substanz wurde wiederum indirekt durch Analyse der im Wasch-Filtrat vorhandenen Menge an Dibenzobarrelen **3d** bestimmt. Hohe Beladungsdichten an chiraalem Auxiliar wurden vor allem mit *S*-Prolin erreicht (V-27–V-29). Obwohl das Dibenzobarrelen **3d** in Methanol fast unlöslich ist, hat sich bei der Untersuchung des Filtrats gezeigt, daß ein hoher Teil (ca. 95%) des Dibenzobarrelels **3d** bei der Beladung mit den chiralen Additiven herausgelöst wird.

4.1.3. Untersuchung der Wechselwirkungen des Dibenzobarrelels **3d** mit organisierten Medien und chiralen Additiven

Die Wechselwirkung der chiralen Additive (*S*-Mandelsäure, *S*-Phenylglycinol, *S*-2-Amino-3-phenyl-1-propanol, 1-*S*-Phenylethylamin, 1-*S*-Camphansäure, *S*-Prolin, *S*-Phenylalanin und *S*-Phenylglycin) mit dem Dibenzobarrelen **3d** im Grundzustand wurde durch

UV-Spektroskopie untersucht (V-39). Eine Titration des Substrats **3d** in Acetonitril mit einem bis zu 2.5 fachen Überschuß der chiralen Additive führte jeweils zu keiner Veränderung des Absorptionsspektrums.

Die Fluoreszenzmessung ($\lambda_{\text{EX}} = 276 \text{ nm}$) von **3d** in Acetonitril ergab eine Emissionsbande mit einem Maximum bei 354 nm. Da sich die Intensität des Signals jedoch ohne Zugabe von chiralen Additiven mit der Zeit erhöhte, ist eine fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Wechselwirkung der chiralen Additive mit dem ersten angeregten Singulettzustand des Substrats **3d** nicht möglich.

Die Laserblitzphotolyseexperimente (V-40) mit dem Dibenzobarrelen **3d** wurden bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{EX}} = 300 \text{ nm}$ durchgeführt. Bei 500 nm trat eine Transientenabsorptionsbande mit einer Lebenszeit von 20 μs auf, die bei Sättigung der Lösung mit Sauerstoff verschwand. Wurden Lösungen der chiralen Salze *S*-Mandelsäure, 1-*S*-Phenylglycinol, *S*-2-Amino-3-phenyl-1-propanol oder 1-*S*-Camphansäure in Acetonitril zugegeben, wurde weder die Lebensdauer noch die Intensität des Triplett-Signals beeinflusst.

Die Wechselwirkungen zwischen dem Dibenzobarrelen **3d** und den chiralen Additiven im Zeolithen wurden durch IR-Spektroskopie im Festkörper untersucht. Die Carbonylbande des Substrats **3d** ($\tilde{\nu} = 1652 \text{ cm}^{-1}$) verschob sich bei der Einlagerung in den Zeolith NaY ($\tilde{\nu} = 1665 \text{ cm}^{-1}$). In mit *S*-Prolin beladenem Zeolith NaY traten zwei Carbonylbanden ($\tilde{\nu} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ und 1654 cm^{-1}) auf.

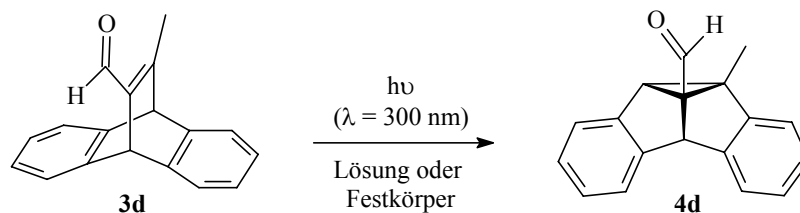
4.1.4. Photochemie der Dibenzobarrele

4.1.4.1. Photochemie des Dibenzobarrelens **3d**

4.1.4.1.1. Bestrahlung in Lösung und im Festkörper

Bei der Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3d** in Acetonitril wurde zu >95% das Regioisomer **4d** der Semibullvalene gebildet (Tabelle 4.3., V-43). Die Konstitution von **4d**

Tabelle 4.3: Photoreaktivität des Dibenzobarrelens **3d** in Lösung und im Festkörper.



	Medium	T [°C]	t [min]	Mb ^a [%]	Umsatz ^b [%]	Anteil 4d ^b [%]
V-43	CH ₃ CN ^c	25	10	94	>95	>95 ^b
V-44	MeOH ^c	25	7	86	>95	85
V-45	MeOH ^c	25	20	90	>95	53
V-46	MeOH ^c	35	10	89	>95	20
V-47	Festkörper ^d	25	30	91	>95	68

^a Mb = Massenbilanz, ermittelt durch gaschromatographische Analyse, relativ zum internen Standard *n*-Dodekan, experimenteller Fehler $\pm 2\%$ der angegebenen Werte. ^b Umsatz und Anteil an **4d**, ermittelt durch GC-Analyse, relativ zum internen Standard *n*-Dodekan, experimenteller Fehler $\pm 2\%$ der angegebenen Werte. ^c Bestrahlung einer Lösung des Dibenzobarrelens **3d** im entsprechenden Lösungsmittel unter Argonatmosphäre mit dem Rayonet-Photoreaktor bei $\lambda = 300$ nm oder mit einer Quecksilber-hochdrucklampe (Heraeus TQ 150, 150 W) bei $\lambda > 280$ nm. ^d Die Kristalle wurden zwischen zwei Quarzplatten verrieben und unter Argonatmosphäre im Rayonet-Photoreaktor bei $\lambda = 300$ nm bestrahlt.

wurde anhand von ¹H-NOESY-Spektroskopie bestätigt (Abbildung 4.1). Aufgrund der

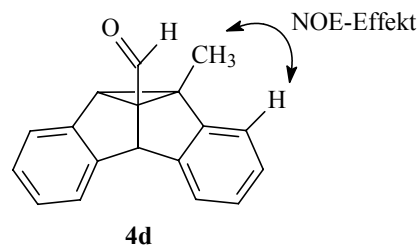
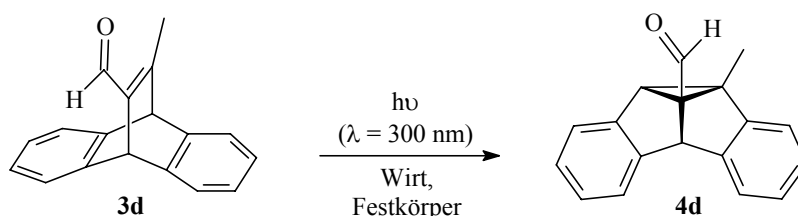


Abbildung 4.1: NOE-Effekt im Semibullvalen **4d** zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppe und denen des Phenylrests

räumlichen Nähe zwischen der Methylgruppe und dem Phenyl-Wasserstoff, trat ein NOE-Effekt auf. Weniger selektiv verlief die Photoreaktion in Methanol (V-43). Besonders bei etwas höheren Temperaturen (35 °C) wurde eine Vielzahl nicht identifizierbarer Nebenprodukte gebildet (V-45). Wurde die Lösung des Dibenzobarrelens **3d** in Methanol längere Zeit bestrahlt (20 min), trat ein Nebenprodukt auf, das sich bei säulenchromatographischer Aufreinigung umlagerte. Bei der Photoreaktion des

Dibenzobarrelens **3d** im Festkörper wurden nicht-identifizierte Nebenprodukte gebildet (V-46). Die Festkörperphotoreaktivität des Dibenzobarrelens in verschiedenen Zeolithen ist in Tabelle 4.4 zusammengefasst. In den Faujasiten MY (M = Li, Na, K) wird mit einer

Tabelle 4.4: Photoreaktivität des Dibenzobarrelens **3d** in verschiedenen Zeolithen



	Wirt	t [min]	Mb ^a [%]	Umsatz [%]	Anteil 4d ^b [%]
V-48	LiY	140	54	>95	>95
V-49	NaY	60	67	>95	>95
V-50	KY	140	40	>95	>95
V-51	CBV-720	45	30	<5	<5
V-52	MCM-41	50	58	<5	<5
V-53	SiO ₂	90	65	65	65

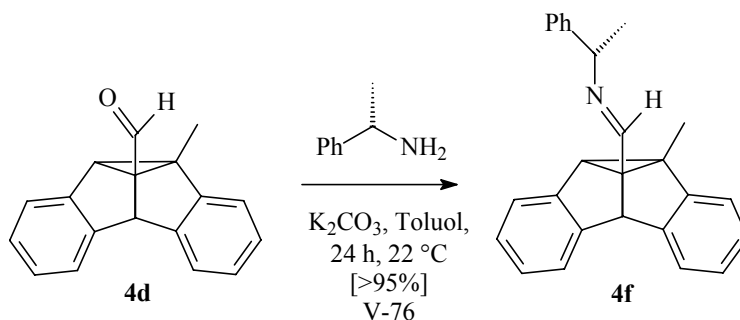
^a Massenbilanz, bestimmt über GC-Chromatographie, relativ zum internen Standard *n*-Dodekan, experimenteller Fehler $\pm 2\%$ der angegebenen Werte. ^b Ausbeute am Semibullvalen **4d**, bestimmt über GC-Chromatographie, relativ zum internen Standard *n*-Dodekan, experimenteller Fehler $\pm 2\%$ der angegebenen Werte.

Selektivität von >95% das gleiche Photoprodukt **4d** wie in Lösung gebildet (V-48–V-50). In den sauren Zeolithen CBV-720 und MCM-41 war der Umsatz selbst nach 45 bzw. 50 min Bestrahlungszeit <5% (V-51 und V-52). Auch die leicht sauren Eigenschaften des Silicagels führten zu einer Herabsetzung der Reaktivität (V-53).

4.1.4.1.2. Bestrahlung in chiralen organisierten Medien

Zur Bestimmung der Enantioselektivität in den Photoreaktionen des Dibenzobarrelens **3d** wurden die enantiomeren Semibullvalene **4d** und *ent*-**4d** zu den diastereomeren Iminen **4f**

umgesetzt (Schema 4.5). Die diastereomeren Semibullvalene **4f** sind



Schema 4.5: Überführung der enantiomeren Aldehyde **4d** in die diastereomeren Imine **4f** (zur besseren Übersicht wird nur eines der beiden Enantiomere gezeigt)

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch differenzierbar, da die Signale der Methyl- und der Methylengruppe aufspalten. Weiterhin wurden die beiden Enantiomeren auf einer chiralen HPLC-Säule (Chiracel ODH) getrennt und der Enantiomerenüberschuß UV-spektroskopisch detektiert. Zusätzlich wurden die beiden Enantiomere anhand eines CD-Signals eindeutig als solche identifiziert. Die absolute Konfiguration der Produkte **4d** und *ent*-**4d** der stereoselektiven Reaktionen wurde nicht geklärt. Anhand der CD-Messungen, kann aber zugeordnet werden, ob bei den verschiedenen Experimenten relativ zu einem Referenzexperiment jeweils das gleiche Isomer oder das andere gebildet wurde.

Bei Bestrahlung der Komplexe des Dibenzobarrelens **3d** mit den Aminosäuren *S*-Prolin und *S*-Phenylalanin fand keine chirale Induktion statt (V-54 und V-55). Die Zugabe von polyethylenglykolgebundenem Poly-*S*-leucin (PAS 1) zu einer Lösung des Dibenzobarrelens **3d** in Acetonitril hatte keine Stereodifferenzierung bei der Photoreaktion zur Folge (Tabelle 4.5, V-56). Auch bei der Bestrahlung der Polyaminosäure-**3d**-Kokristalle trat bei

Tabelle 4.5: Photoreaktivität des Dibenzobarrelens **3d** als Aminosäure/Polyaminosäure-Komplexe oder in Cyclodextrinen^a

	Medium	T [°C]	λ [nm]	t [h]	Umsatz ^b [%]	<i>ee</i> [%]
V-54	Festkörper/ <i>S</i> -Phenylalanin ^c	0	254	16.5	10	$<5^h$
V-55	Festkörper/ <i>S</i> -Prolin ^d	0	254	13.5	31	$<5^h$
V-56	$\text{CH}_3\text{CN/PAS 1}^e$	25	>280	3	>95	$<5^h$

ERGEBNISSE

V-57	Festkörper/PAS 1 ^e	25	>280	10	>95	<5 ^h
V-58	Festkörper/PAS 1 ^e	0	254	4.5	35	22 ⁱ
V-59	Festkörper/PAS 1 ^e	0	254	10.5	41	<5 ⁱ
V-60	Festkörper/PAS 1 ^e	-20	254	9.5	60	<5 ^h
V-60	Festkörper/PAS 2 ^f	-17	254	13.5	38	<5 ^h
V-61	Festkörper/ β -CD ^g	30	254	9.5	>95 ^j	<5 ⁱ
V-62	Festkörper/ β -CD ^g	25	254	1.5	74 ^j	80 ⁱ

^a Die Komplexe wurden zwischen zwei Quarzplatten zerrieben und unter Argonatmosphäre im Rayonet-Photoreaktor bei $\lambda = 254$ nm bestrahlt. ^b Umsatz, ermittelt über ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^c Kokristalle des Dibenzobarrelens **3d** und *S*-Phenylalanin. ^d Verreibung von Dibenzobarrelen **3d** und *S*-Prolin. ^e PAS 1 = Polyethylenglykolgebundenes Poly-*S*-Leucin, Kokristalle erhalten nach **V-6a**. ^f PAS 2 = auf Silicagel gebundenes Poly-*S*-Leucin, Kokristalle erhalten nach **V-6b**. ^g β -CD = β -Cyclodextrin, Komplex erhalten nach **V-7**. ^h Enantiomerenüberschuß, ermittelt über ¹H-NMR-spektroskopische Analyse der gebildeten Diastereomere, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ⁱ Enantiomerenüberschuß, ermittelt mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^j Massenbilanz 5%.

Raumtemperatur kein Enantiomerenüberschuß auf (V-57). Erst durch Absenkung der Reaktionstemperatur auf 0 °C und einem geringen Umsatz von 35% wurde ein Enantiomerenüberschuß von 22% detektiert, der bei einer Steigerung des Umsatzes auf 41% auf 4% abfiel (V-58). Bei weiterem Fortschreiten der Reaktion auf 60% Umsatz fand selbst bei einer Reaktionstemperatur von -20 °C keine asymmetrische Induktion statt (V-59). Mit dem auf Silicagel adsorbierten Poly-*S*-leucin (PAS 2) wurde auch bei niedriger Temperatur und geringem Umsatz kein Enantiomer bevorzugt gebildet (V-60).

Nach der Bestrahlung der Cyclodextrinkomplexe des Dibenzobarrelens **3d** konnten lediglich 5% der eingelagerten Substanz extrahiert werden (V-61 und V-62). Der Enantiomerenüberschuß des gewonnenen Semibullvalens **4d** betrug 80% (V-62). Erst nach längerer Bestrahlungszeit sank er auf <5% (V-61).

Die Photoreaktionen des Dibenzobarrelens **3d** in chiral-modifizierten Zeolithen sind in Tabelle 4.6 zusammengefaßt. Im mit *S*-Prolin beladenem Zeolith NaY tritt unabhängig

Tabelle 4.6: Photoreaktionen des Dibenzobarrelens **3d** in chiral-modifizierten Zeolithen

	Wirt	T [°C]	t [min]	Umsatz ^a [%]	<i>ee</i> ^b [%]
V-64	NaY/ <i>S</i> -Prolin	25	35	20	10
V-65	NaY/ <i>S</i> -Prolin	25	55	39	8
V-66	LiY/ <i>S</i> -Prolin	25	15	5	8
V-67	LiY/ <i>S</i> -Prolin	25	30	>95	4
V-68	NaY/1- <i>S</i> -Camphansäure	25	15	5	30

ERGEBNISSE

V-69	NaY/1- <i>S</i> -Camphansäure	0	30	9	8
V-70	NaY/ <i>S</i> -Mandelsäure	25	30	6	<5
V-71	MCM*	25	65	11	24

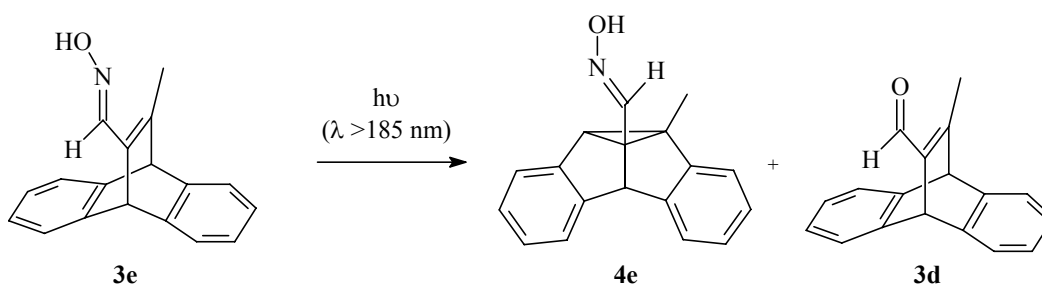
^a Umsatz, bestimmt über GC-Chromatographie, relativ zum internen Standard *n*-Dodekan, experimenteller Fehler $\pm 2\%$ der angegebenen Werte. ^b Enantiomerenüberschuß, bestimmt mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^c Errechnet aus dem Verhältnis des eingelagerten Dibenzobarrelens **3d** und dem durchschnittlichen Gewichtsprozentanteil des chiralen Cyclohexadiimids im Zeolithen.

von den Reaktionsbedingungen ein konstanter Enantiomerenüberschuß von ca. 8–10% auf (Tabelle 4.8, V-64 und V-65). Die Art des Zeolith-Kations hat keinen Einfluß auf die Steroselektivität der Photoreaktion, denn die Enantiomerenüberschüsse in LiY entsprechen denen in NaY (V-66). Besonders hoch ist die chirale Induktion in mit Camphansäure beladenen Zeolithen. Bei einem Umsatz von 5% beträgt der Enantiomerenüberschuß 30% und bei einem Umsatz von 9% beträgt der Enantiomerenüberschuß 8% (V-68 und V-69). In allen Fällen sinkt der asymmetrische Einfluß der chiral-modifizierten Zeolithe bei höherem Umsatz (V-64–V-69). Mit Mandelsäure als chiraalem Additiv wird keine chirale Induktion beobachtet (V-70). Im kovalent chiral-modifizierten Zeolithen MCM* ist der Enantiomerenüberschuß höher als in den doppelt-beladenen Zeolithen, denn selbst bei einem Umsatz von 11% beträgt der Enantiomerenüberschuß 24% (V-71).

4.1.4.2. Photoreaktivität des Dibenzobarrelens **3e**

Die Photoreaktionen des Dibenzobarrelens **3e** sind in Tabelle 4.7 zusammengefaßt.

Tabelle 4.7: Photoreaktivität des Dibenzobarrelens **3e** in verschiedenen Medien



	Medium	t [h]	Umsatz ^a [%]	Anteil ^b [%]	
				4e	3d
V-73	MeOH	1.5	>95	90	<5
V-74	CH ₃ CN	1	>95	<5 ^c	<5

ERGEBNISSE

V-75	Festkörper	4	10	10	80
------	------------	---	----	----	----

^a Umsatz, ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler ±5% der angegebenen Werte. ^b Anteil an Semibullvalen **4e** und Dibenzobarrelen **3d**, ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler ±5% der angegebenen Werte. ^c Anteil an Semibullvalen **4e**; die Vielzahl der Nebenprodukte wurde nicht identifiziert.

Die Reaktion des Oxims **3e** in Lösung verlief schnell (V-73, V-74). Nach einer Stunde war der Umsatz vollständig. Bei der Reaktion in Methanol wurde zu 90% das Semibullvalen **4e** gebildet (V-73), dessen Identität durch Vergleich mit einer authentischen Probe bestätigt wurde. Die Reaktion in Acetonitril verlief unselektiv (V-74); die Vielzahl der gebildeten Produkte wurde nicht identifiziert. In der langsam ablaufenden Photoreaktion im Festkörper wurde als Hauptprodukt das Dibenzobarrelen **3d** gebildet, das Semibullvalen **4e** bildete sich dagegen nur in geringen Mengen (V-75).

4.1.4.3. Photoreaktivität des Dibenzobarrelens **3f**

Die Photoreaktionen des Dibenzobarrelens **3f** in Lösung und im Festkörper sind in Tabelle 4.8 zusammengefaßt. Die Reaktivität des Imins **3f** war selbst in Lösung sehr gering. Der

Tabelle 4.8: Photoreaktivität des Dibenzobarrelens **3f** in verschiedenen Medien

	Medium	t [h]	Umsatz ^a [%]	Anteil ^b [%]		<i>de</i> ^c [%]
				4d	4f	
V-77	MeOH ^d	2.5	5	<5	>95	<5
V-78	CH ₂ Cl ₂ ^d	6.5	31	<5	60 ^e	<5
V-79	Festkörper ^f	10	70	>95	<5	<5

^a Umsatz, ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler ±5% der angegebenen Werte. ^b Anteil des Semibullvalens **4d** und des Semibullvalens **4f** relativ zur Gesamtausbeute an Produkt, ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler ±5% der angegebenen Werte. ^c Diastereomerenüberschuß, ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler ±5% der angegebenen Werte. ^d eine Lösung des Dibenzobarrelens **3f** in einem Quarzgefäß wurde unter Argonatmosphäre mit einer Quecksilberhochdrucklampe bei $\lambda > 185$ nm bestrahlt. ^e Vielzahl der Nebenprodukte nicht identifiziert. ^f Das feste, durch Abdampfen einer Lösung aus Toluol erhaltene Dibenzobarrelen **3f** wurde zwischen zwei Quarzplatten zerrieben und unter Argonatmosphäre mit einer Quecksilberhochdrucklampe bei $\lambda > 185$ nm bestrahlt.

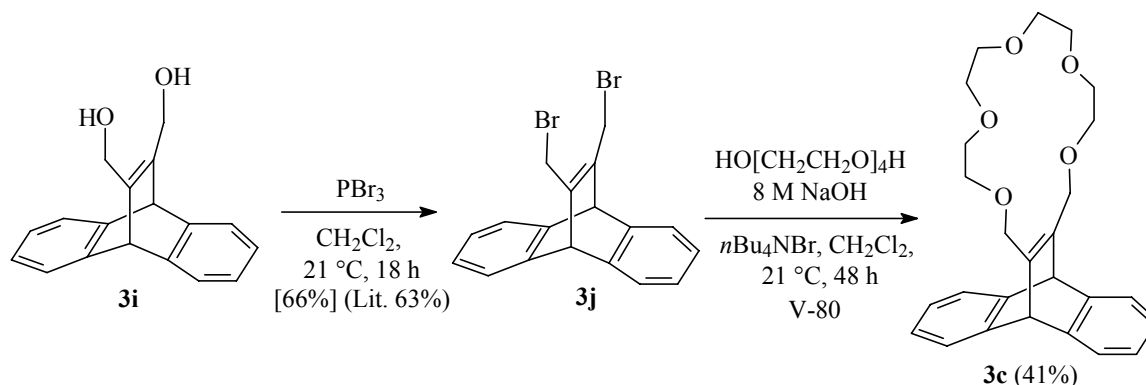
Umsatz nach 2.5 h Bestrahlung betrug lediglich 5% (V-77). Es wurde ausschließlich das Semibullvalen **4f** gebildet, was durch den Vergleich mit einer authentischen Probe bestätigt wurde. Die Reaktion des Dibenzobarrelens **3f** in Dichlormethan verlief weniger selektiv (V-78). Das Diastereomerenverhältnis der Semibullvalene **4f** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Bei Bestrahlung des Imins **3f** im Festkörper wurde ausschließlich das Semibullvalen **4d** gebildet (V-79).

4.2. Photochemie der Kronenetherderivate

4.2.1. Synthese der Edukte

4.2.1.1. Synthese des Dibenzobarrelens **3c**

Das Endiol **3i** wurde mit Phosphortribromid zur Dibromverbindung **3j** umgesetzt (Schema 4.6).³⁴ Mit Tetraethylglykol und NaOH unter Phasentransferbedingungen reagierte



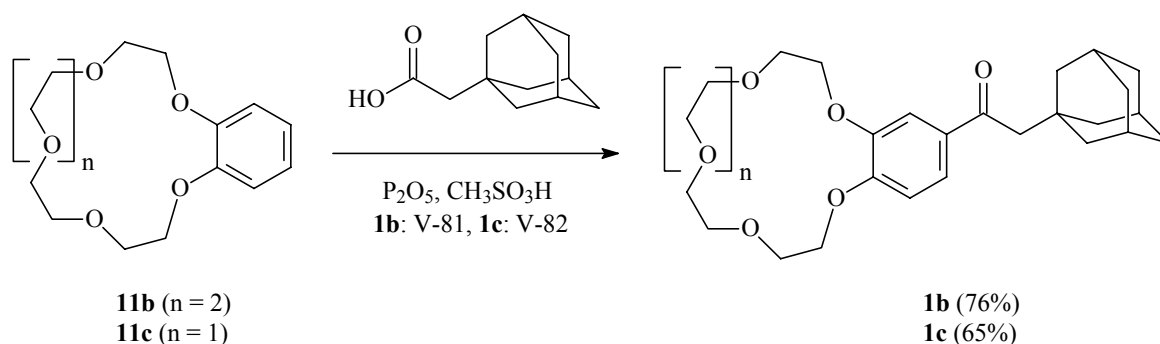
Schema 4.6: Synthese des Kronenethers **3c**

diese zu dem Kronenether **3c**, der nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit einer Ausbeute von 41% isoliert wurde. Die Verbindung **3c** zeigte im ¹H-NMR-Spektrum charakteristische Signale für die Polyethyleneneinheit ($\delta = 3.30\text{--}3.34\text{ ppm}$ und $\delta = 3.54\text{--}3.58\text{ ppm}$) und für die Brückenkopfprotonen des Dibenzobarrelens ($\delta = 5.17\text{ ppm}$).

Zudem wurde das Dibenzobarrelen **3c** über ^{13}C -NMR-, UV-, Massen- und IR-Spektroskopie vollständig charakterisiert.

4.2.1.2. Synthese der Acetophenone **1b** und **1c**

Die Friedel-Crafts-Acylierung von Benzo-18-krone-6 (**11b**) mit Adamantyllessigsäure oder dem entsprechenden Säurechlorid in Polyphosphorsäure oder mit AlCl_3 ergab nur einen geringen Umsatz von $<5\%$.³⁵ Die Umsetzung wurde schließlich mit Diphosphorpentoxid in Methansulfonsäure erfolgreich durchgeführt (Schema 4.7).³⁶ Das



Schema 4.7: Synthese der Acetophenonderivate **1b** und **1c**

Produkt **1b** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung in 76%iger Ausbeute als farbloses Öl erhalten. Eine vollständige Aufreinigung gelang allerdings erst nach Kristallisation mit Kaliumhexafluorophosphat. Der entsprechende Benzo-15-krone-5-ether **1c** wurde ebenfalls durch Reaktion in P_2O_5 und Methansulfonsäure erhalten, wobei nach säulenchromatographischer Aufreinigung 65% des Produkts **1c** isoliert wurden. Die Charakterisierung von **1b** und **1c** erfolgte anhand von ^1H -NMR, ^{13}C -NMR-, Massen- und UV-Spektroskopie und Elementaranalyse.

4.2.2. Titrationsen der Kronenether

4.2.2.1 Bestimmung der Bindungskonstanten über ^1H -NMR-spektroskopische Titrationsen

Die Komplexbildungskonstanten der Wirt-Gast-Komplexe von **1b** und **3c** mit Metallkationen können über ¹H-NMR-Titrationsen anhand der Verschiebungen der Signale der allylischen

CH₂-Protonen bestimmt werden.³⁷ Hierbei wurde bei konstanter Konzentration der Kronenether **1b** und **3c** die Verschiebung der ¹H-NMR-Signale bei Zugabe der Salze bestimmt. Die Titration des adamantylsubstituierten Kronenethers **1b** mit KBF₄ und NaBF₄ führte lediglich zu einer Änderungen der Verschiebungen innerhalb der Fehlergrenzen, so daß eine Berechnung der Bindungskonstanten nicht möglich war. Auch bei der Extraktion von Metallbenzoatlösungen mit Kronenetherlösungen von **1b** und **1c** und der anschließenden Messung der Änderung des Benzoat-Absorptionsmaximums im UV-Spektrum konnte keine Veränderung der Signale festgestellt werden. Die ¹H-NMR-spektroskopische Titration des Kronenethers **3c** hingegen lieferte Bindungsisothermen, aus denen die Komplexbildungskonstanten mit KBF₄ (V-85) und NaBF₄ (V-86) ermittelt wurden. Die Auswertung der Kurvenanpassung („curve fitting method“) an die Datenreihe der Titration ergab,³⁷ daß die Bindungskonstante für die Komplexierung von Kaliumkationen geringer ist [$K_B(K^+) = 3.0 \times 10^2 M^{-1}$] als die des Natriumions [$K_B(Na^+) = 1.9 \times 10^3 M^{-1}$]. Außerdem wurde gezeigt, daß der Kronenether **3c** mit NaBF₄ in einem 2:1-Komplex vorliegt.

4.2.2.2. Spektrophotometrische Titrationsen

Zur Untersuchung des Einflusses von Alkalimetallionen auf die Absorption des kronenetheranellierten Dibenzobarrelens **3b** wurden spektrophotometrische Titrationsen mit Natrium-, Kalium- und Cäsiumionen in Acetonitril durchgeführt (V-87–V-89). Es wurden UV-Spektren bei gleichbleibender Kronenetherkonzentration und steigender Salzkonzentration bis zu Salz/Kronenetherverhältnissen von $c(KBF_4)/c(\mathbf{3b}) = 2:1$ und $c(CsBF_4)/c(\mathbf{3b}) = 1:1$ aufgenommen. Die Absorptionsmaxima liegen bei 252 nm und 273 nm. Die steigende Salzkonzentration hatte kaum Einfluß auf die Absorptionsspektren. Es wurde keine Abnahme der Absorption und keine Verschiebung der Absorptionsmaxima beobachtet. Lediglich im kurzwelligen Bereich fand eine leichte Abnahme der Absorption statt, was aber wahrscheinlich auf Verdünnungseffekte zurückzuführen ist.

4.2.2.3. Spektrofluorimetrische Titrationsen

Nachdem die Bindungskonstanten K_B des Kronenethers **3b** mit Alkalimetallionen im Grundzustand ermittelt wurden, sollten die Bindungseigenschaften im angeregten Zustand ebenfalls untersucht werden, da die Photoreaktion des Dibenzobarrelens **3b** aus dem angeregten Zustand erfolgt. Dazu wurde wie bei den spektrophotometrischen Titrationsen bei konstanter Kronenetherkonzentration eine entsprechende Salzlösung titriert (V-90–V-93).

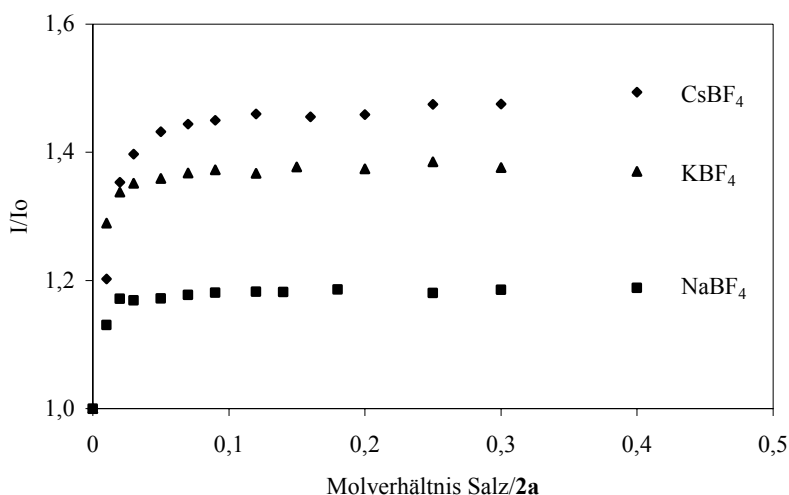


Abbildung 4.2: Stern-Volmer-Auftragung für die Integrale (280-530 nm) der Emissionsspektren von **3b** bei Zugabe von NaBF₄, KBF₄ oder CsBF₄

Es wurde bei allen Titrationsen eine Fluoreszenzlöschung beobachtet, die jedoch unterschiedlich stark ist (siehe Abbildung 4.2). Bei Zugabe von 0.4 Äquivalenten Salz betrug die Löschung bei NaBF₄ 16%, bei KBF₄ 27% und bei CsBF₄ 33%. Bereits ab einer Zugabe von 0.05 Äquivalenten Salz trat bei der Fluoreszenzlöschung eine Sättigung ein. Die Löschung fand zum größten Teil im Bereich des Emissionsmaximums um 295 nm statt. Bei einer Wellenlänge von ca. 410 nm befindet sich ein weiteres lokales Emissionsmaximum. In diesem Bereich trat ebenfalls Fluoreszenzlöschung auf. Bei den Fluoreszenzspektren der Titration mit KBF₄ (0-2 Äquivalente) war in diesem Bereich kein eindeutiges Verhalten zu sehen. Bei niedrigen Salzkonzentrationen sank die Fluoreszenzquantenausbeute, während sie bei höheren Konzentrationen über das Ursprungsniveau anstieg.

4.2.3. Komplexierung der Kronenether

Die Kristallisation der Kronenether-Salz-Komplexe gelang in den meisten Fällen nicht (V-94). Lediglich der Kronenether **1b** wurde mit KPF₆ oder KBF₄ in kristalliner Form aus

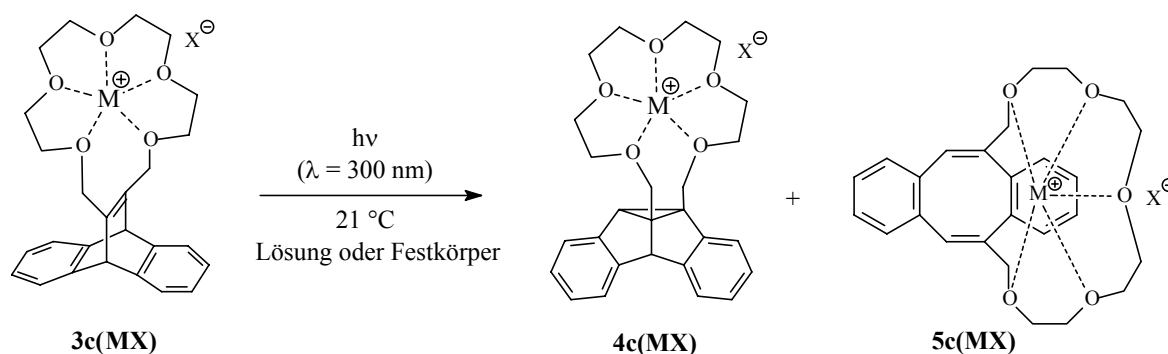
Methanol erhalten. Die Kronenether sind jedoch als Feststoffe durch die Zugabe von Wasser zu einer methanolischen Lösung der Kronenether oder durch das Eintropfen einer methanolischen Lösung der Kronenether in Wasser erhältlich (V-96). Diese Methode war besonders gut geeignet, wenn die Kronenether vor der Fällung mit MPF_6 -Salzen komplexiert wurden (V-97).

4.2.4. Photochemie

4.2.4.1. Photochemie des Kronenethers **3c**

Die Photoreaktionen des Dibenzobarrelens **3c** sind in Tabelle 4.9 zusammengefaßt. Durch

Tabelle 4.9: Photoreaktivität des Dibenzobarrelen-5-Kronenethers **3c**



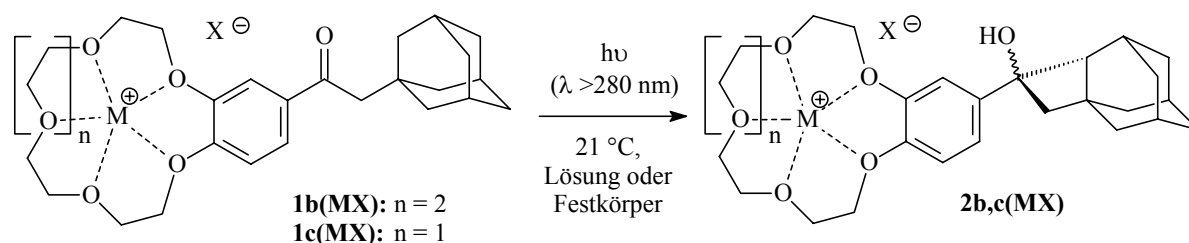
	MX	Medium	t [h]	Umsatz ^a [%]	Produktverteilung ^b [%]	
					4c	5c
V-100	-	CH_3CN	1.5	>95	<5	>95
V-101	-	$\text{CH}_3\text{CN}/$ Aceton	1.5	>95	>95	<5
V-102	-	Festkörper ^c	16	43	25	75
V-103	NaBF_4	Festkörper ^d	11	31	76	24
V-104	KBF_4	Festkörper ^d	11	38	95	5
V-105	$\text{R}^*\text{NH}_3\text{Br}^e$	Festkörper ^d	23	>95	>95 ^f	<5

^a Umsatz, ermittelt durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^b Produktverteilung, ermittelt durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^c Eingedampft zur Trockne in Diethylether. ^d Eingedampft zur Trockne in Methanol. ^e $\text{R}^*\text{NH}_3\text{Br}$ entspricht 1-*S*-Phenylethylammoniumbromid. ^f Enantiomerenüberschuß $< 5\%$, ermittelt durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse des mit 1-*S*-Phenylethylammoniumbromid komplexierten Semibullvalens **4c**, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte.

direkte Bestrahlung in Acetonitril wurde das Dibenzocyclooctatetraen **5c** gebildet (V-100), während unter Triplettensensibilisierung mit Aceton das Dibenzosemibullvalen **4c** entstand (V-101). Das Photoprodukt **4c** zeigt die charakteristischen ¹H-NMR-Signale von Dibenzosemibullvalenen, wie beispielsweise das Proton des Cyclopropanrings ($\delta = 3.21$) und das Proton in doppelter benzylicher Stellung ($\delta = 4.50$). Das bei direkter Bestrahlung erhaltene Photoprodukt **5c** zeigt dagegen die charakteristischen ¹H-NMR-Signale von Dibenzocyclooctatetraenen, wie beispielsweise die Vinyl-Protonen ($\delta = 6.83$) und die der Protonen in allylischer Stellung ($\delta = 4.42$). Beide Photoprodukte wurden anhand von ¹H-NMR-Spektroskopie und exakter Masse charakterisiert. Da es nicht gelungen ist, Komplexe des Kronenethers **3c** kristallin zu erhalten, wurde die von Pederson beschriebene Methode zur Darstellung von festen Kronenetherkomplexen angewendet.^{30a} Dabei wurden Lösungen des Kronenethers **3c** und der entsprechenden Salze bei Raumtemperatur zur Trockne eingedampft. Die lösungsmittelfreien, festen Proben der Komplexe wurden jeweils für 11–23 h bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert. Der Umsatz sowie das Verhältnis der gebildeten Semibullvalene **4c** und Cyclooctatetraene **5c** wurden über die charakteristischen ¹H-NMR-Signale bestimmt. Bei der Bestrahlung des unkomplexierten Dibenzobarrelens **3c**, welches im lösungsmittelfreien Medium ein zähflüssiges Öl ist, wurde zu 25% das Semibullvalen und zu 75% das Cyclooctatetraen gebildet (V-102). Wurden jedoch die festen, mit Natrium- oder Kalium-Salzen komplexierten Kronenether **3c** bestrahlt, bildete sich hauptsächlich das Triplett-Produkt Semibullvalen **4c** (V-103 und V-104). Mit NaBF₄-Salz betrug der Anteil an Semibullvalen 76%, mit KBF₄-Salz sogar 95%. Bei Bestrahlung des Kronenethers **3c** mit 1-*S*-Phenylethylammoniumbromid wurde ausschließlich das Semibullvalen **4c** mit einem Enantiomerenüberschuß von <5% gebildet (V-105).

4.2.4.2. Photochemie der Kronenether **1b** und **1c**

Die Photoreaktionen der Kronenether **1b** und **1c** sind in Tabelle 4.10 zusammengefaßt. Bei Bestrahlung des unkomplexierten Benzo-18-kronenethers **1b** in Methanol waren nach 24 h

Tabelle 4.10: Photoreaktivität der Acetophenone **1b** und **1c** in verschiedenen Medien


	MX	Medium	t [h]	Anteil 2b ^a [%]	
V-106	1b	-	MeOH ^b	24	87
V-107		KPF ₆	MeOH ^b	6	<5
V-108		RbBr	MeOH ^b	5	>95
V-109		KBr	MeOH ^b	9	>95
V-110		KBF ₄	Festkörper ^{c,d}	22	<5
V-111		KPF ₆	Festkörper ^{c,d}	38	<5
V-112	1c	-	MeOH ^b	5	<5
V-113		NaBr	MeOH ^b	6	<5
V-114		NaPF ₆	Festkörper ^{c,e}	12	<5

^a Ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler ±5% der angegebenen Werte.

^b Eine Lösung der Kronenether **1b** oder **1c** in Methanol wurde unter Argonatmosphäre mit einer Quecksilberhochdrucklampe bei $\lambda > 280$ nm bestrahlt. ^c Die festen Kronenether **1b** oder **1c** wurden zwischen zwei Quarzplatten verrieben und unter Argonatmosphäre mit einer Quecksilberhochdrucklampe bei $\lambda > 280$ nm bestrahlt. ^d Kristallisiert aus Methanol. ^e Festkörper erhalten durch Fällung einer methanolischen Lösung des Kronenethers **1c** mit NaPF₆ aus Wasser.

erst 87% des Edukts umgesetzt (V-106). Auch durch Zugabe von KPF₆ konnte die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung nicht erhöht werden (V-107). Erst der Komplex mit Rubidium- oder Kaliumbromid reagierte deutlich schneller (V-108 und V-109). Die kristallinen Komplexe des Kronenethers **1b** mit KBF₄ und KPF₆ waren photoinert (V-110, V-111). Das Photoprodukt **2b** wurde in 49%iger Ausbeute isoliert und anhand von ¹H-, ¹³C-NMR- und Massenspektroskopie sowie Elementaranalyse vollständig charakterisiert.

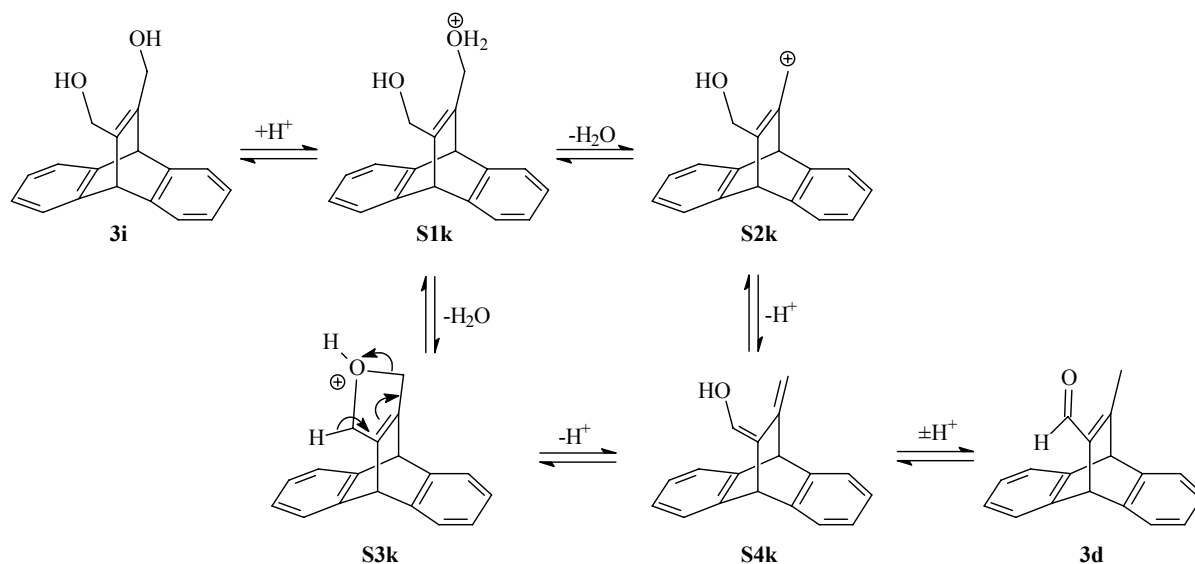
Bei der Bestrahlung des unkomplexierten Kronenethers **1c** in Methanol wurde kein Umsatz beobachtet (V-112). Auch die Zugabe von Natriumbromid führte hier nicht zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (V-113). Der durch Fällung erhaltene Feststoff des Kronenethers **1c** mit NaPF₆ reagierte auch nach einer Bestrahlungszeit von 12 h nicht (V-114).

5. DISKUSSION

5.1. Photochemie des Dibenzobarrelens **3d** und dessen Derivate

5.1.1. Bildung des Dibenzobarrelens **3d**

Unter sauren Bedingungen lagert sich das Diol **3i** quantitativ zum Aldehyd **3d** um. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde bereits diskutiert²⁷ und ist in Schema 5.1 dargestellt.



Schema 5.1: Postulierter Mechanismus zur Bildung des Dibenzobarrelens **3d**²⁷

Nach Protonierung einer Hydroxylgruppe im Endiol **3i** kann Wasser abgespalten werden, wobei das Kation **S2k** entsteht. Tritt ein Nachbargruppeneffekt durch die zweite Hydroxylgruppe auf, bildet sich als Zwischenstufe das ringförmige Intermediat **S3k**. Nach Deprotonierung entsteht aus beiden Verbindungen das hydroxysubstituierte Dien **S4k**, welches zum Aldehyd **3d** tautomerisiert. Dieser Mechanismus wird durch die Tatsache gestützt, daß lediglich katalytische Mengen an Säure nötig sind, um die Umlagerung auszulösen. Durch die Verwendung geringerer Mengen Säure als berichtet²⁷ konnte auch das Auftreten von Nebenprodukten vermieden werden.

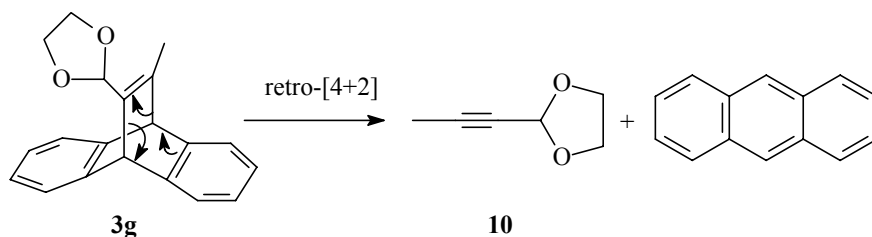
5.1.2. Wechselwirkung des Dibenzobarrelens **3d** mit organisierten Medien und chiralen Additiven

Bei der UV-spektroskopischen Titration des Dibenzobarrelens **3d** mit den chiralen Additiven (*S*-Mandelsäure, *S*-Phenylglycinol, *S*-2-Amino-3-phenyl-1-propanol, 1-*S*-Phenylethylamin, 1-*S*-Camphansäure, *S*-Prolin, *S*-Phenylalanin und *S*-Phenylglycin und polyethylenglykolgebundenem Poly-*S*-leucin) trat keine Veränderung des Absorptionssignals auf. Die Fluoreszenzmessung von **3d** in Acetonitril ergab eine Emissionsbande mit einem Maximum bei 354 nm. Da sich die Intensität des Signals jedoch ohne Zugabe von chiralen Additiven mit der Zeit erhöhte, wird angenommen, daß das Substrat **3d** unter den Meßbedingungen reagiert und das Produkt **4d** mit einer höheren Quantenausbeute fluoresziert als **3d**. Deshalb konnte keine Titration mit chiralen Additiven durchgeführt werden. Auch die Ergebnisse aus den Laserblitzphotolyseexperimenten könnten verfälscht sein, da die Intensität des Laserlichts sehr hoch ist und eine Reaktion des Dibenzobarrelens **3d** während der Messung nicht auszuschließen ist. Bei der Zugabe der chiralen Additive hat sich weder die Intensität noch die Lebensdauer des Signals verändert. Das Auftreten einer Transientenabsorptionsbande und die Löschung in Anwesenheit von Sauerstoff zeigten jedoch eindeutig, daß sich vom Dibenzobarrelen **3d** ein Triplett bildet, was auch von anderen Dibenzobarrelenen bekannt ist.²⁵

Mit den oben genannten Methoden wurden nur die Wechselwirkungen des Substrats **3d** mit chiralen Additiven in Lösung untersucht. Im Festkörper bzw. bei Komplexbildung in Zeolithen können dagegen andersartige und stärkere Kräfte zwischen den Komponenten wirken. Deshalb ist die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen **3d** und den chiralen Additiven im Festkörper aussagekräftiger. Da im Festkörper eine Fluoreszenzmessung oder Laserflashphotolyse aufgrund der hohen Reaktivität des Dibenzobarrelens **3d** nicht möglich ist, konnte im Festkörper nur die Untersuchung mittels Infrarotspektroskopie durchgeführt werden. Die Carbonylbande des Substrats **3d** ($\tilde{\nu} = 1652 \text{ cm}^{-1}$) wurde bei Einlagerung in den Zeolith NaY signifikant verschoben ($\tilde{\nu} = 1665 \text{ cm}^{-1}$). In mit *S*-Prolin beladenem Zeolith NaY traten zwei Carbonylbanden ($\tilde{\nu} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ und 1654 cm^{-1}) auf, was darauf hindeutet, daß das Dibenzobarrelen **3d** in zwei Formen vorliegt, vermutlich einmal mit und einmal ohne Wechselwirkungen mit Prolin.

5.1.3. Zerfall der Dibenzobarrelene zu Anthracen bzw. Anthrachinon

Das Dibenzobarrelen **3g** konnte nicht isoliert werden, da es zu Anthracen und dem alkinylsubstituiertes Dioxolan **10** zerfiel. Diese Produkte entstehen in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion (Abschnitt 4.1.1, Schema 5.2). Auch bei der Aufreinigung des



Schema 5.2: Retro-Diels-Alder-Reaktion des Dibenzobarrelens **3g**

Dibenzobarrelens **3c** wurde Anthracen detektiert. Der Grund dafür, daß die Dibenzobarrelene **3c** und **3g** eine Retro-Diels-Alder-Reaktion eingehen, während das Dibenzobarrelen **3d** stabil ist, könnte die Ausbildung einer positiven Partiaalladung in α -Stellung zur Vinyl-Doppelbindung bei Protonierung der Sauerstoffatome sein (Abbildung 5.1). Evans und Golob

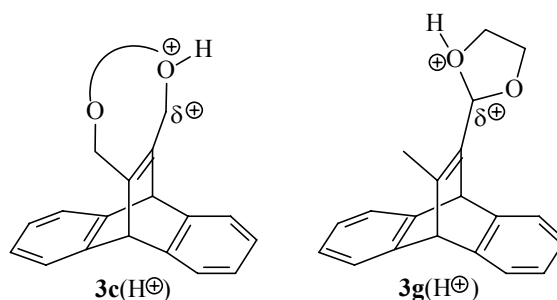
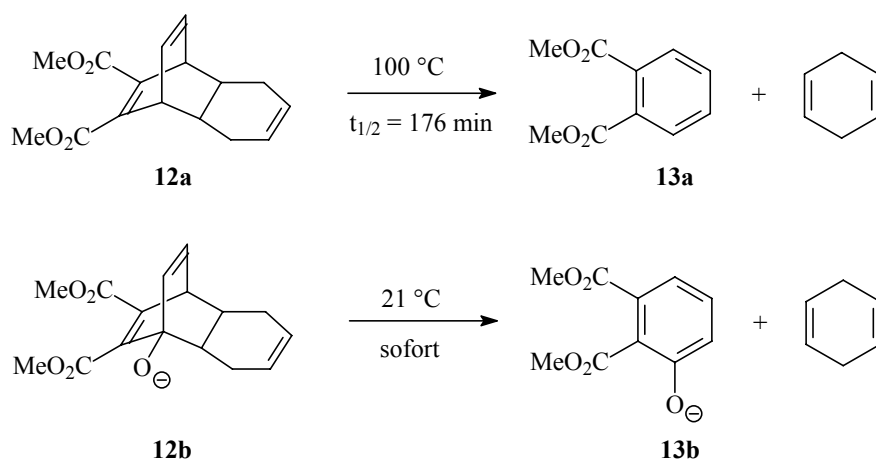


Abbildung 5.1: Beschleunigung der Retro-Diels-Alder-Reaktion durch Ausbildung einer positiven Partiaalladung in α -Stellung zur Vinyl-doppelbindung

haben bereits 1975 berichtet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxy-Cope- Umlagerung durch Überführung des Alkohols in ein Alkoxid deutlich erhöht wurde.^{38a} Ein solcher beschleunigender Effekt des Oxid-Anions wurde später auch in der Retro-Diels-Alder-Reaktion beobachtet (Schema 5.3).^{38b,c} Der signifikante Einfluß des Oxid-



Schema 5.3: Erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit in der Retro-Diels-Alder-Reaktion von **12b** im Vergleich zu **12a**^{38b}

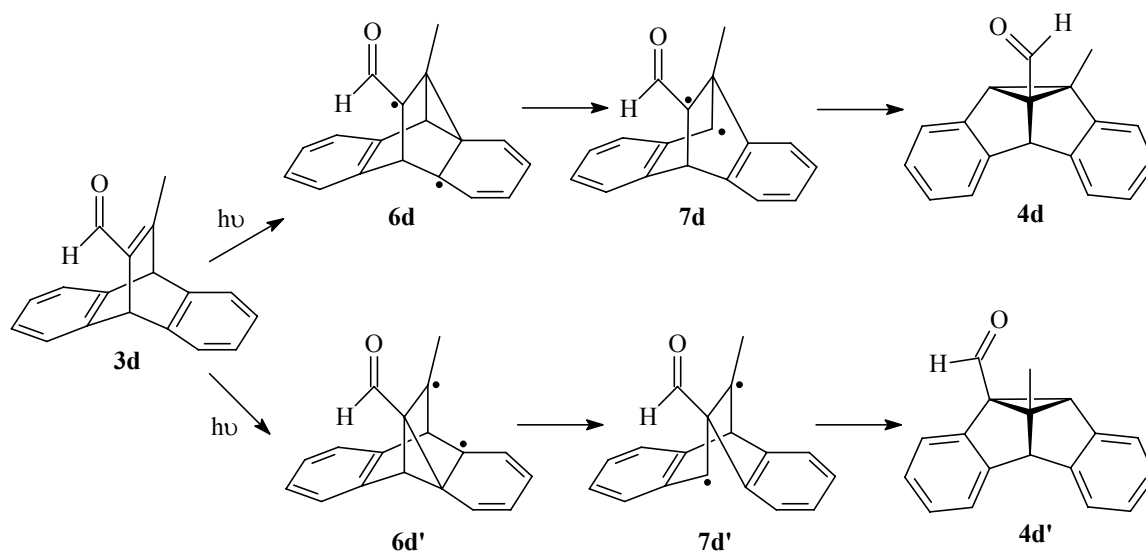
Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit von **12b** im Vergleich zu **12a** ($>10^6$) ist auf eine bessere konjugative Stabilisierung des Moleküls **12b** im Übergangszustand im Verhältnis zum Grundzustand zurückzuführen, was zu einer Absenkung der Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger) führt. Eventuell tritt ein ähnlicher beschleunigender Effekt auch bei positiven Ladungen auf. Dies könnte eine Erklärung für die Bildung der Retro-Diels-Alder-Produkte aus den Dibenzobarrelenen **3c**(H⁺) und **3g**(H⁺) infolge einer Deprotonierung der Sauerstoffatome sein.

Das Dibenzobarrelen **3f** reagiert beim Versuch der Kristallisation zu Anthrachinon. Eine Bildung dieses Produkts durch eine Oxidation des Retro-Diels-Alder-Produkts Anthracen ist unwahrscheinlich, da keine stark oxidativen Bedingungen vorlagen und kein Anthron oder Anthracen als Nebenprodukte detektiert wurden. Es muß dabei also eine Ringöffnung mit gleichzeitiger Oxidation stattfinden. Ein Mechanismus dazu ist nicht bekannt.

5.1.4. Typ- und Regioselektivität in den Photoreaktionen der Dibenzobarrelene

Bei Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3d** in Lösung wurde als Hauptprodukt das Regioisomer der Semibullvalene **4d** gebildet (Abschnitt 4.1.4). Grundsätzlich stimmt dieses Ergebnis mit den Interpretationen von Zimmermann und Scheffer überein.²⁵ Diese haben postuliert, daß die Regioselektivität in der Di- π -methan-Umlagerung einerseits durch die Polarität der Substituenten und andererseits durch deren Fähigkeit, Radikale zu stabilisieren,

bestimmt wird. Aufgrund der bevorzugten Radikalbildung in Nachbarschaft zur spindelokalisierenden Aldehydfunktion wird deshalb in Lösung ausschließlich das Regioisomer **4d** gebildet (Schema 5.3).³⁹



Schema 5.3: Bevorzugte Bildung des Regioisomers **4d** aufgrund besserer Radikalstabilisierung von **7d** im Vergleich zu **7d'**

Bei Bestrahlung von Einkristallen des Dibenzobarrelens **3d** wurden andere Produkte gebildet als in Lösung. Vermutlich wird der in Lösung infolge stereoelektronischer Effekte bevorzugte Reaktionsweg zum Semibullvalen **4d** durch die sterischen Einschränkungen im Kristallgitter energetisch ungünstiger. In Abbildung 5.2 ist die Festkörperstruktur des Dibenzobarrelens **4d**

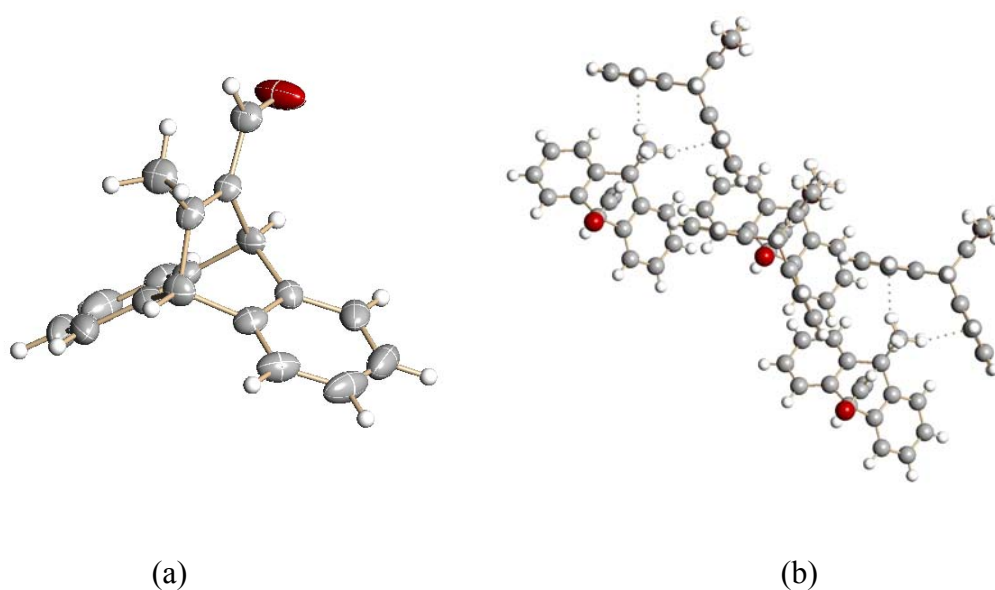


Abbildung 5.2: Festkörperstruktur des Dibenzobarrelens **4d**, wobei in (a) ein einzelnes Molekül und in (b) die Packung im Kristallgitter gezeigt ist

gezeigt. In der Abbildung 5.2 (b) erkennt man, daß die Packungsdichte im Kristallgitter des Dibenzobarrelens **3d** sehr hoch ist. Der Abstand der Methylgruppe zum Nachbarmolekül beträgt nur 2.6 Å (gestrichelte Linie). Damit könnte die Umlagerung der Dibenzobarrelene **3d** zu den Semibullvalenen **4d** durch die umgebenden Moleküle behindert sein. Auch die langsameren Reaktionszeiten im Festkörper im Vergleich zur Lösungsreaktion sind auf die sterischen Einschränkungen im Kristallgitter zurückzuführen. Zudem findet im Festkörper häufiger als in Lösung eine Selbstlöschung der Triplett-Zustände statt,⁴⁰ womit die Quantenausbeute der Reaktion sinkt.

Obwohl die Photoreaktionen des Dibenzobarrelens **3d** in Zeolithen im festen Zustand durchgeführt wurden, bildete sich, anders als im kristallinen Medium, sehr selektiv das Regioisomer **4d**. Durch die Käfigstruktur der Zeolithe ist das Molekül beweglicher als im hochgeordneten, starren Kristallgitter. Bezüglich der konformellen Flexibilität der Edukte **3d** nehmen Zeolithe also eine Mittelstellung zwischen Lösung und Kristall ein. Daß für die Selektivität nur die Hohlraumstruktur der Zeolithe verantwortlich ist und nicht die Assoziation an das umgebende Siliciumdioxid, wurde durch die unselektive Reaktion auf amorphem Silicagel gezeigt.

Bei den Photoreaktionen des Dibenzobarrelens **3d** wurde in keinem Fall das Singulett-Produkt, d. h. das Cyclooctatetraen **5d** gebildet. Dies ist dadurch zu erklären, daß die Aldehydgruppe im Molekül durch Spin-Bahn-Kopplung ein Intersystemcrossing vom angeregten Singulett- in den Triplett-Zustand assistiert und deshalb eine Reaktion aus dem Triplett-Zustand stattfindet.⁴¹

Aus den Dibenzobarrelenen **3e** und **3f** bilden sich als Hauptprodukte ebenfalls die entsprechenden Semibullvalene **4e** und **4f**. Anders als bei der Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3d** verlief die Reaktion allerdings in Methanol selektiver als in Acetonitril. Für diese Abhängigkeit der Produktbildung vom Solvens sind sogenannte Lösungsmittelleffekte verantwortlich.⁴² Die relativen Energien des angeregten und des Grundzustands werden durch die Solvation beeinflusst. Dadurch hängen die Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. die Produktzusammensetzung konkurrierender Reaktionen von der Polarität und der Fähigkeit des Lösungsmittels, Wasserstoffbrücken auszubilden, ab.

In den Photoreaktionen der Dibenzobarrelene **3e** und **3f** im Festkörper wurden in beiden Fällen die Aldehyde **3d** bzw. **4d** gebildet. Es findet also eine Hydrolyse des Oxims **3e** und des Imins **3f** statt,⁴³ die schon bei der Photolyse anderer Iminderivate beobachtet wurde.⁴⁴ Eventuell nimmt die photochemische Anregung die Rolle des Säurekatalysators zur Aktivierung des C-Atoms für den nukleophilen Angriff ein. Ein Grund dafür, daß diese Reaktion ausschließlich im Festkörper auftritt, könnte im Kristallgitter der Dibenzobarrelene **3e** und **3f** eingelagertes Wasser sein. Durch dieses befinden sich die für die Reaktion benötigten Ausgangsstoffe in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander.

5.1.5. Stereoselektivität in den Photoreaktionen der Dibenzobarrelene

Der bei Bestrahlung von Kokristallen des Dibenzobarrelens **3d** mit polyethylenglykolgebundenem Poly-*S*-leucin aufgetretene geringe Enantiomerenüberschuß von maximal 22% deutet darauf hin, daß zwischen den beiden Substanzen keine starken attraktiven Wechselwirkungen auftreten oder daß das reaktive Zentrum weit vom stereogenen Zentrum des Poly-*S*-leucins entfernt ist. Auf schwache Wechselwirkungen des Dibenzobarrelens **3d** mit der Polyaminosäure in Lösung deutet auch die Tatsache hin, daß sich weder das Absorptions- noch das IR-Spektrum des Dibenzobarrelens **3d** bei Zugabe der Polyaminosäure verändern. Ist das stereogene Zentrum des Poly-*S*-leucins zu weit vom Dibenzobarrelen **3d** entfernt, so sind die Aktivierungsenthalpien der Reaktionswege zu beiden enantiomeren Semibullvalenen **4d** und *ent*-**4d** nahezu gleich und beide werden in gleichen Mengen gebildet.⁵ Die Tatsache, daß die chirale Induktion mit längerer Bestrahlungszeit abnimmt, ist auf eine Abnahme der Kristallinität des Festkörpers während der Reaktion zurückzuführen. Es ist bekannt, daß Festkörperreaktionen, ausgenommen sogenannter Einkristall-zu-Einkristall-Reaktionen, bei steigendem Umsatz ihre Selektivität verlieren.⁵

Die Photoreaktionen in β -Cyclodextrin verliefen mit guten Enantiomerenüberschüssen von bis zu 80%. Da hier allerdings lediglich 5% des Produkts extrahiert wurden, kann eine bevorzugte Extraktion eines Enantiomers nicht ausgeschlossen werden. Der Grund dafür, daß

offensichtlich ein Großteil des Produkts in den Cyclodextrinen verbleibt, kann zum Beispiel das Auftreten einer sogenannten „ship-in-a-bottle“-Reaktion sein.⁴⁵ Durch die Veränderung der Form des Gastmoleküls während der Reaktion kann der Wirt nicht mehr verlassen werden. Eine weitere Erklärung wäre die einer kovalenten Bindung des Substrats an den Wirt infolge einer photochemischen Reaktion. So könnte die Aldehydfunktion des Dibenzobarrelens **3d** im angeregten Zustand beispielsweise H-Abstraktionsreaktionen an den CH₂-Gruppen des Cyclodextrins eingehen. Durch anschließende Rekombination der Radikale wäre das Dibenzobarrelen **3d** chemisch an die Wirtswand gebunden.

Nach Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3d** in Zeolithen wurden nur ca. 50% der Substanz aus den Wirten extrahiert. Die Massenbilanzen in diesem Bereich sind jedoch für Reaktionen in Zeolithen nicht ungewöhnlich.^{22d-j}

Die Doppelbeladung des Zeolithen MY mit dem Dibenzobarrelen **3d** und einem chiralen Additiv war nur in wenigen Fällen erfolgreich (Tabelle 4.2). Lediglich im Faujasit NaY wurden geringe Mengen des Dibenzobarrelens **3d** zusammen mit Prolin, Mandel- oder Camphansäure eingelagert (Tabelle 4.3, V-34–V-37, V-39). Durch Molecular Modelling wurde abgeschätzt, daß der Hohlraum des Zeolithen NaY schon mit dem relativ kleinen Prolin als Auxiliar dicht gefüllt ist (Abbildung 5.3). Deshalb überrascht es nicht, daß in der

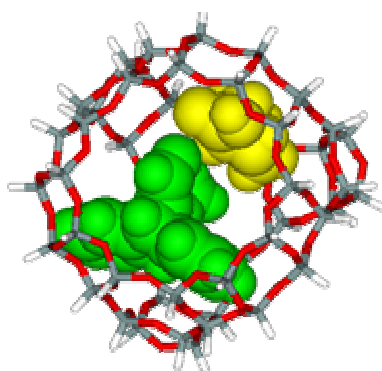


Abbildung 5.3: Einschlußverbindung des Dibenzobarrelens **3d** und Prolin im Käfig von NaY (berechnet mit Hyper Chem)⁴⁶

Praxis die Einlagerung größerer chiraler Additive Schwierigkeiten bereitete oder unmöglich war.

Bei der Photoreaktion des Dibenzobarrelens **3d** in mit Mandelsäure beladenen Zeolithen wurde keine chirale Induktion beobachtet. Mit Prolin als chiralem Additiv wurden geringe

DISKUSSION

Enantiomerenüberschüsse erreicht (8–10%). Das höchste Maß an asymmetrischer Induktion in doppelt-beladenen Zeolithen wurde durch die Zugabe von Camphansäure erreicht (bis zu 30%). Der unterschiedliche Einfluß der verschiedenen Additive auf die Stereoselektivität der Photoreaktion hängt einerseits vom Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen dem Additiv und dem Dibenzobarrelen **3d** und andererseits von der Entfernung der Kontaktstelle vom reaktiven Zentrum ab. Einen Hinweis auf relativ starke Wechselwirkungen zwischen dem Dibenzobarrelen **3d** und einem chiralen Additiv hat die Verschiebung der Carbonylbande von **3d** im IR-Spektrum ($\Delta\tilde{\nu} = 22 \text{ cm}^{-1}$) in Anwesenheit von Prolin gegeben.

Der Grund für den moderaten asymmetrischen Einfluß doppelt-beladener Zeolithe liegt in der geringen Wahrscheinlichkeit, daß sich bei schwachen assoziativen Wechselwirkungen der Reaktand und das chirale Additiv innerhalb desselben Käfigs befinden (Abbildung 5.4).^{22e}

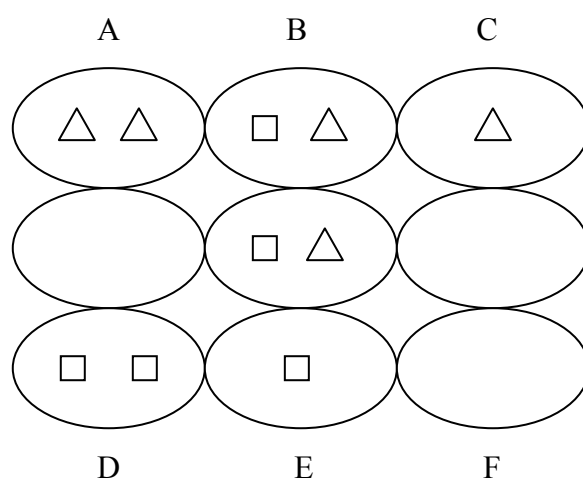


Abbildung 5.4: Stark vereinfachtes Modell der statistischen Verteilung der Reaktanden und Chiralen Additiven in den Superkäfigen von Zeolithen.^{22e}
(□ = Achirales Edukt, △ = Chirales Additiv; A,C = 0% *e.e.*, B = 0-100% *e.e.*, D,E,F = keine Reaktion)

Das hier aufgezeigte Modell ist allerdings stark vereinfacht und berücksichtigt keine kooperativen Effekte und unterschiedlichen Assoziationskonstanten der beiden Gastmoleküle. Zudem wird die Möglichkeit, daß Edukt und Additiv aufgrund von Platzgründen nicht denselben Käfig besetzen können, außer Acht gelassen. Eine Verfälschung der Werte für die

Stereoselektivität durch die nicht vollständige Extraktion der Photoprodukte kann

DISKUSSION

ausgeschlossen werden, da bei der Extraktion des Photolysats aus dem achiralen Zeolithen NaY beide Enantiomere in gleichen Mengen erhalten wurden.

Bei Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3d** im chiralen Zeolithen MCM* betrug der Enantiomerenüberschuß selbst bei einem Umsatz von 20% noch 24%. Dies ist für eine Photoreaktion eines achiralen Edukts in optisch-aktiven organisierten Medien einer der höchsten bisher beobachteten Enantiomerenüberschüsse.²² Mit dieser Methode wird das Problem der statistischen Verteilung von chiralem Additiv und Reaktanden in den Hohlräumen (Abbildung 5.4) umgangen, da durch die kovalente Anbindung das chirale Additiv gleichmäßig über die Hohlräume des Zeolithen verteilt wird. Die Tatsache, daß das Dibenzobarrelen **3d** nur einmal erfolgreich in den Zeolithen MCM* inkorporiert werden konnte, ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß Zeolithe des MCM-Typs nach Entfernung des Templats bei 300 °C sehr schnell ihre Kristallinität verlieren und eine amorphe Struktur annehmen. Dies konnte anhand eines Röntgendiffraktionsmusters gezeigt werden. Da die Synthese des Zeolithen MCM* durch Modifizierung mit chiralem Cyclohexadiisocyanat einige Zeit in Anspruch genommen hat, war die Haltbarkeit nach Fertigstellung vermutlich auf wenige Tage beschränkt.

Der Vergleich der Photoreaktionen von **3d** in verschiedenen Medien zeigt, daß sowohl Zeolithe als auch Cyclodextrine gegenüber den Polyaminosäuren oder den Kronenethern als chirale organisierte Medien den Vorteil haben, daß eine Kokristallisation von achiralem Edukt und chiralem Wirtssystem nicht erforderlich ist. Zudem werden fast alle Arten von Substraten aufgenommen. Ein Problem stellt in beiden Fällen die geringe Extraktionsfähigkeit des Photoprodukts dar. Die Schwierigkeit der Doppelbeladung von Zeolithen kann durch die kovalente Anbindung des chiralen Additivs, wie im Fall von MCM*, umgangen werden. Dadurch wird, ähnlich wie bei Cyclodextrinen und Polyaminosäuren, eine einheitliche chirale Umgebung geschaffen. Zudem sind in diesen Medien die Enantiomerenüberschüsse deutlich höher als in den doppelt-beladenen Zeolithen. Im Vergleich zu den Reaktionen des Dibenzobarrelens **3d** in Anwesenheit chiraler Additive in isotropen Lösungen, bei denen keine asymmetrische Induktion beobachtet wird, sind die Enantiomerenüberschüsse in festen Polyaminosäurekomplexen, Cyclodextrinen und Zeolithen signifikant.

Außerdem ist anzumerken, daß die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse für Photoreaktionen unter moderaten Reaktionstemperaturen und moderatem Druck vergleichsweise hoch sind. Nur in wenigen Fällen wurden bessere Enantioselektivitäten erreicht, wobei allerdings oft das chirale Additiv über eine kovalente Bindung, nämlich beispielsweise eine Esterbindung, an das photoreaktive Substrat gebunden war.^{22d-j} Anders als in Grundzustandsreaktionen, bei denen häufig eine Stereoselektivität von >95% erreicht wird,⁴⁶ ist eine chirale Induktion im angeregten Zustand schwierig zu erreichen. Dies liegt vor allem daran, daß das Substrat im angeregten Zustand in einer anderen Vorzugskonformation vorliegt als im Grundzustand und sich damit die Wechselwirkungen mit chiralen Additiven nicht vorhersagen lassen.

5.2. Photochemie der Kronenether **1b,c** und **3b,c**

5.2.1. Synthese der Kronenether **1b** und **1c**

Die Synthese der Kronenether **1b** und **1c** durch eine klassische Friedel-Crafts-Acylierung mit Säurechlorid und Aluminiumchlorid als Lewis-Säure-Katalysator³⁴ war nicht erfolgreich (Abschnitt 4.2.2). Auch bei Einsatz eines dreifachen Überschusses an Aluminiumchlorid war keine Umsetzung festzustellen. Vermutlich setzt die Kronenetherfunktion die katalytische Aktivität des Aluminiumchlorids durch Komplexierung herab. Die Rolle des Kronenethers bei der Deaktivierung des Lewisäure-Katalysators wurde dadurch bestätigt, daß 1,2-Dimethoxybenzol unter den gleichen Bedingungen quantitativ zum entsprechenden Adamantylderivat reagierte. Die Synthese der Kronenether **1b** und **1c** wurde schließlich mit Diphosphorpentoxid in Methansulfonsäure erfolgreich durchgeführt.³⁵

5.2.2. Photochemie der Kronenether **1b** und **1c**

Bei Bestrahlung des unkomplexierten Kronenethers **1b** in Lösung waren nach 24 h erst 87% des Edukts umgesetzt. Der Kronenether reagiert also sehr langsam im Vergleich zum nicht-kronenethersubstituierten Derivat, das schon nach 45 min Bestrahlung vollständig zum Produkt umgesetzt ist.⁴⁸ Die Donoreigenschaften der Kronenethersubstituenten am Aromaten in **1b** und **1c** bewirken, daß diese über einen $\pi\pi^*$ -Zustand reagieren. Dieser ist bei

H-Abstraktionsreaktionen wesentlich unreaktiver als der $n\pi^*$ -Zustand.⁴⁰ Eine Komplexierung des Kronenethers setzt dessen Donoreigenschaften signifikant herab und dürfte die Ausbildung eines $n\pi^*$ -Zustandes ermöglichen. Deshalb wurde der Einfluß einer Komplexierung von **1b** durch KPF_6 untersucht. Allerdings erhöhte sich die Reaktionsgeschwindigkeit auch bei Zugabe eines Überschusses an Salz unwesentlich. Wahrscheinlich findet eine photoinduzierte Dekomplexierung in Lösung statt, so daß im angeregten Zustand wiederum der unkomplexierte Kronenether reagiert. Diese Auswurfsreaktion läuft beim KPF_6 -Salz besonders leicht ab, da das sterisch-anspruchsvolle Gegenion weit vom Komplex entfernt ist. Wurde die Photoreaktion von **1b** in Methanol allerdings mit Bromid als Gegenion durchgeführt, wurde eine deutliche Steigerung der Reaktivität festgestellt. Dieses näher am Kronenether lokalisierte Gegenion wird bei Bestrahlung vermutlich weniger leicht dekomplexiert, so daß die Reaktion über einen $n\pi^*$ -Zustand ablaufen kann.

Bei der Bestrahlung des Kronenethers **1b** im Festkörper wurde kein Umsatz beobachtet. Dies ist möglicherweise auf eine dichte Packung der Moleküle im Kristallgitter zurückzuführen, die die Bildung der Photoprodukte verhindert. Eine solche photochemische Resistenz im Festkörper wurde bereits bei einigen adamantylsubstituierten Acetophenonderivaten beobachtet.^{28c}

5.2.3. Photochemie der Kronenether **3b** und **3c**

5.2.3.1 Kationeneffekt bei der Bestrahlung des Kronenethers **3c**

Die Photoreaktion des Kronenethers **3c** in Acetonitril lieferte ausschließlich das über den ersten angeregten Singulett-Zustand gebildete Cyclooctatetraen **5c** (Tabelle 4.11, V-104). Bei der Bestrahlung einer Mischung aus Acetonitril und Aceton wurde dagegen ausschließlich das Semibullvalen **4c** gebildet. Im lösungsmittelfreien Medium reagierte der unkomplexierte Kronenether **3c** zu 75% über den Singulett-Zustand, denn es wurden nur 25% des Triplett-Produkts Semibullvalen **4c** gebildet. Bei den lösungsmittelfreien Photoreaktionen des Kronenethers **3c** in Gegenwart von Natrium- und Kaliumionen trat hingegen ein deutlicher

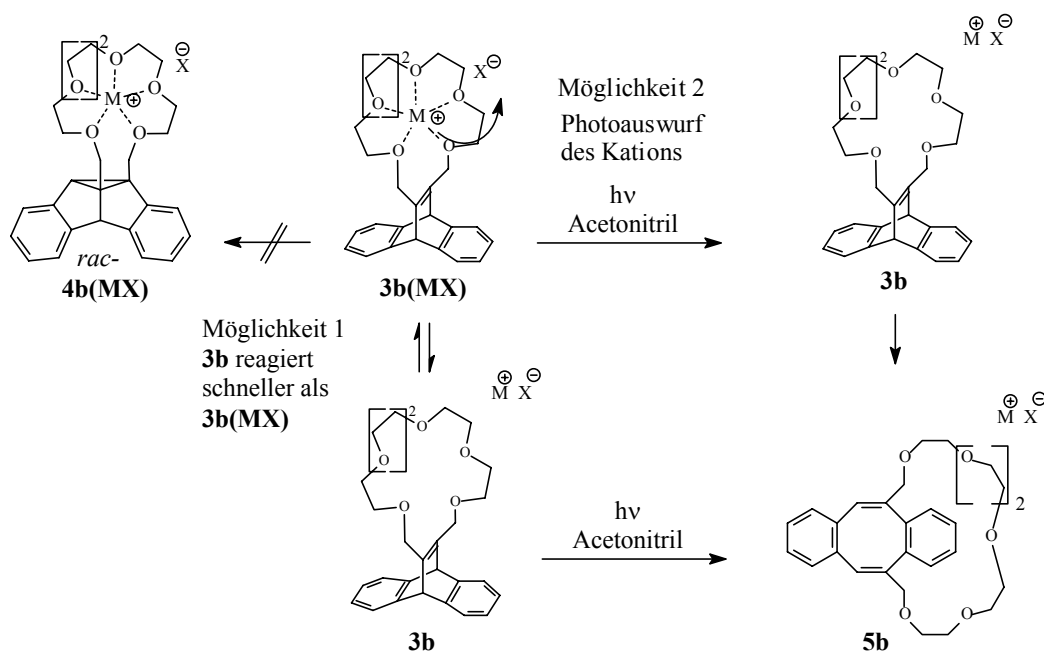
Kationeneffekt auf, und es wurde als Hauptprodukt das Semibullvalen **4c** detektiert. Diese Beobachtung ist bereits bei der Bestrahlung von **3b** gemacht worden²⁷ und legt den Schluß nahe, daß die Metallionen aufgrund der Komplexbildung durch den Kronenether in der Nähe des π -Systems lokalisiert sind. Nach Ramamurthy beeinflussen derartige Kation- π -Wechselwirkungen den angeregten Zustand der Dibenzobarrelene, da sie dessen Symmetrieeigenschaften herabsetzen.¹⁸ Dadurch wird ein Intersystemcrossing vom angeregten Singulett- zum Triplett-Zustand erleichtert (Kationeneffekt).

Erstaunlich ist im Vergleich dazu die Tatsache, daß bei Bestrahlung der Kronenetherkomplexe **3b** mit Natrium- oder Kaliumtetrafluoroborat in Lösung kein Kationeneffekt auftritt.²⁷ Eine Begründung hierfür sollte durch die Untersuchung der Bindungseigenschaften dieses Kronenethers im angeregten Zustand gefunden werden (Abschnitt 5.2.3.2).

5.2.3.2. Bindungsverhältnisse des Kronenethers **3b** im angeregten Zustand

Die spektrofluorimetrischen Titrationsversuche sollten Aufschluß darüber geben, warum bei Bestrahlung von **3b** in Acetonitril fast nur das Cyclooctatetraen gebildet wurde, d. h. warum der Kationeneffekt in Lösung nicht zum Tragen kommt. Anhand der Titrationsversuche wurde festgestellt, daß über den gesamten Verlauf der Titration zwischen dem Kronenether-Kation-Verhältnis und der Fluoreszenzlöschung kein linearer Zusammenhang besteht. Die Stern-Volmer-Auftragungen (siehe Kapitel 4.2.4) haben die typische Struktur einer Bindungsisotherme,^{49a} die in der Regel dann beobachtet wird, wenn neben der dynamischen Löschung durch diffusionskontrollierte Stöße auch eine statische Löschung durch Assoziation von Fluorophor und Löscher auftritt. Die stärkste Fluoreszenzlöschung war bei der Titration von **3b** mit CsBF_4 zu beobachten, die schwächste mit NaBF_4 . Die Fluoreszenzlöschung verhält sich ähnlich wie die Bindungskonstanten im Grundzustand (K_B : $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na}$). Eine Berechnung der Bindungskonstanten im angeregten Zustand (in Kooperation mit Prof. J. P. Desvergne, Universität Bordeaux) war mit diesen Daten nicht möglich, da die Fluoreszenzlöschung anscheinend nicht nur aufgrund einer Löschung im Komplex erfolgt. Eventuell könnte eine Reaktion von **3b** zu den Photoprodukten die Fluoreszenzlöschung beeinflussen haben, da die Titrationsversuche länger als eine Stunde dauerten.

Wenn die beobachtete Fluoreszenzlöschung auf einem Kationeneffekt beruht, so müßte nach dem Intersystemcrossing der Komplex **3b**(MBF_4) im Triplett-Zustand vorliegen. Daher überrascht die Bildung des Singulett-Produkts **4b** bei der Bestrahlung in Lösung. Mögliche Gründe hierfür sind schneller ablaufende Konkurrenzreaktionen. Der unkomplexierte Kronenether **3b** befindet sich in einem Gleichgewicht mit dem komplexierten Kronenether **3b**(MX). Falls das unkomplexierte Dibenzobarrelen **3b** bei Bestrahlung wesentlich schneller reagiert als das komplexierte, wird die Bildung des Semibullvalens **4b** unterdrückt (siehe Schema 5.8, Möglichkeit 1). Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß es im angeregten Zustand zu einem Auswurf des Kations kommt (siehe Schema 5.8, Möglichkeit 2). Infolge



Schema 5.8: Erklärung für das Ausbleiben eines Kationeneffekts in Lösung

der photochemischen Anregung könnte es durch intramolekularen Elektronentransfer vom Sauerstoff zum π -System zur Ausbildung einer positiven Partialladung an den Bindungsstellen des Kronenethers kommen. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen dieser Ladung und den positiv-geladenen Alkalimetallkationen kommt es zu einer Destabilisierung des Komplexes und damit zu der Photoauswurfreaktion. Eine derartige photoinduzierte Dekomplexierung wurde bereits an Calix[4]arentetraestern und

kronenethersubstituierten Farbstoffen beobachtet.⁴⁹ Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß in Lösung das Kation zu weit vom Chromophor entfernt ist, um einen Kationeneffekt auszuüben. Ohne die konkreten Werte für die Bindungskonstanten im angeregten Zustand zu kennen, kann jedoch nicht beurteilt werden, welche der genannten Varianten tatsächlich der Grund für den beobachteten Reaktionsverlauf ist.

5.2.3.3. Stereoselektivität bei der Bestrahlung des Kronenethers 3c

Bei der Bestrahlung des Kronenethers **3c** mit 1-*S*-Phenylethylammoniumbromid wurde kein Enantiomerenüberschuß beobachtet. Dies ist wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß der Kronenetherkomplex nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und sich folglich keine chirale Raumgruppe ausbilden konnte. In dem vorliegenden Komplex ist vermutlich die Entfernung des reaktiven Zentrums zum chiralen Salz zu groß, um eine asymmetrische Induktion hervorzurufen. Außerdem weist die feste Probe, die durch Eindampfen der Lösung erhalten wird, im Gegensatz zum idealen Kristall einen geringeren Ordnungsgrad auf, was ebenfalls einen Verlust an Selektivität zur Folge hat.⁵

6. EXPERIMENTALTEIL

Allgemeine Vorbemerkungen

¹ H-NMR-Spektroskopie	Bruker AC 200 (200 MHz) Bruker Avance 400 (400 MHz)
Verschiebungen wurden geeicht auf	$\delta_{\text{Tetramethylsilan}} = 0.00 \text{ ppm}$
¹³ C-NMR-Spektroskopie	Bruker AC 200 (50 MHz) Bruker Avance 400 (100 MHz)
¹³ C-NMR-Verschiebungen wurden auf das Lösungsmittelsignal geeicht (CDCl ₃ : $\delta = 77.0 \text{ ppm}$, MeOD: $\delta = 49.0 \text{ ppm}$)	
Absorptionsspektroskopie	Hitachi U-3200
Schmelzpunktbestimmung	Büchi B-545, Optische Werke C. Reichert, Wien Kofler Mikroheiztisch, unkorrigiert
Elementaranalyse	Mikroanalytische Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
Massenspektroskopie	<i>Finnigan</i> MAT8200 (HRMS: <i>Finnigan</i> MAT90)
Emissionsmessung	FS900 Edinburgh Spektrofluorimeter mit Czerny-Turner Monochromator
Laserblitzphotolyse	Surelit Nd-YAG-Laser (266 nm), Tektronix TDS 640A Monochromator/Photomultiplier, Monochromatorwellenlänge 800 nm, Auswertung mit Mlfp 1.0
Röntgenbeugungsanalyse	Bruker Smart-Apex Diffraktometer mit D8- Goniometer, eigene Durchführung im

Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Stalke,
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Würzburg

Zur Dünnschichtchromatographie (DC) wurden Kieselgel-Aluminiumfolien Polygramm SIL G/UV₂₅₄ (40 × 80 mm), und Aluminiumoxid-Aluminiumfolien, Polygramm ALOX N/UV₂₅₄ (40 × 80 mm), von Macherey-Nagel, Düren, verwendet. Für säulenchromatographische Trennungen wurde Kieselgel der Korngröße 63-32 µm der Firma ICN Biomedicals GmbH, Eschwege, und Aluminiumoxid 90 aktiv neutral (Aktivitätsstufe I) der Korngröße 200-63 µm der Firma Merck, Darmstadt, verwendet. Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Gaschromatographen des Typs HP 5899 A Quadrupol-Spektrometer mit 25 m Kapillarsäule aus vernetztem 5%igen Phenylmethylsilikon durchgeführt; Temperaturprofil $T_{in} = 60\text{ °C}$, $t_{in} = 2\text{ min}$, Rate 15 °C/min , $T_{fin} = 300\text{ °C}$, $t_{fin} = 20\text{ min}$. Die Trennung von Enantiomeren erfolgte mit einem JASCO J715 Spektropolarimeter mit einer Standardflußzelle, 5 mm Weglänge. Die Pumpe JASCO PU-1580 wurde durch eine ternäre Gradienteneinheit JASCO LG 980-02S versorgt. Der Online-Entgaser war vom Typ Flow Gastorr 153, das Injektionsventil von Rheodyne 7725i und das Motorschaltventil von Besta. Detektiert wurde mit einem UV-Detektor vom Typ ERC-7215. Die verwendete Säule war eine Daicel Chiracel ODH 250 × 4.6, 5µ. Als isokratisches Lösungsmittel diente 90% *n*-Hexan und 10% *iso*-Propanol, welches jeweils mit 0.05% TFA versetzt war. Der Fluß betrug 0.5 ml/min. Die CD-Spur wurde bei 233 nm detektiert, die externe UV-Spur bei 280 nm. Die Versuche der HPLC wurden mit der Software BORWIN, die der CD-Spektroskopie mit Spectra-Manager ausgewertet.

Bestrahlungsexperimente

Es wurde mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Heraeus TQ 150, 150 W) unter Verwendung eines Kantenfilters (Schott, $\lambda > 280\text{ nm}$) oder im Rayonet-Photoreaktor RPR der Firma Southern New England Ultraviolet Company, Branford, CT 06405, USA mit 16 Lampen der Wellenlänge 254 nm oder 300 nm und einer Leistung von je 24 W in Quarz-Glasgefäßen bestrahlt. Bei der Durchführung von Reaktionen unter Kühlung wurden die Proben in einem Ethanolbad mit Hilfe eines Kryostaten RKT-20-D der Firma Wobser

GmbH, Lauda Königshofen, auf die gewünschte Temperatur gebracht. Alle Proben wurden mit einem Abstand von ca. 10 cm vor den Lampen positioniert. Lösungen wurden durch Einleiten eines Argonstroms für ca. 20 min von Sauerstoff befreit. Feststoffe wurden zwischen zwei Quarz-Glasplatten verrieben und in einer PE-Tasche unter Argonatmosphäre eingeschweißt.

Ultraschallbad	Sonorex RK 514 H
Absorptionsmessung (Küvetten)	Hellma Quarzglasküvette 110-QS, Schichtdicke 10 mm
Emissionssmessung (Küvetten)	Hellma Quarzglasküvette 120-QS, Schichtdicke 10 mm

Reagenzien und Lösungsmittel

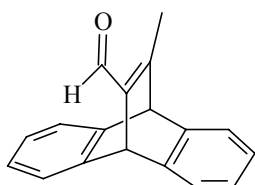
Kommerziell erworbene Lösungsmittel wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Reinigung und Trocknung der im Labor befindlichen Lösungsmittel erfolgte nach gängigen Methoden.⁵⁰ Die folgenden Reagenzien sind kommerziell erhältlich und wurden von den angegebenen Firmen bezogen: der Beta-Zeolith HSC-930 NHA und die Zeolithe CBV-720, NaX und NaY wurden von der Bayer AG, Leverkusen, erworben; Poly-*S*-leucin und polyethylenglykol-gebundenes Poly-*S*-leucin wurden von Lancaster Synthesis GmbH, Mülheim am Main, erstanden; von der Firma Wacker, Burghausen, wurden die Cyclodextrine erworben. Die Zeolithe KX, CsX, MCM-41 und der chiral-modifizierte MCM* wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. García, Universidad Politécnica de Valencia, hergestellt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die Verbindungen 11,12-Dimethyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen-11,12-dicarboxylat (**3h**),³⁰ 11,12-Di(hydroxymethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (**3i**)³¹ und 11,12-Di(brommethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (**3j**)³³ wurden nach literaturbekanntem Synthesevorschriften dargestellt. Alle Verbindungsamen, ausgenommen **2b**, wurden mit Beilstein AutoNom überprüft

6.1. Dibenzobarrelen 3d und dessen Derivate

6.1.1. Synthese der Edukte

V-1: 11-Formyl-12-methyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (3d)

IV-KWA-023, IV-KWA-034, IV-KWA-036

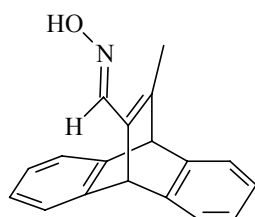


Eine Lösung von 4.00 g (16.2 mmol) des Dibenzobarrelens **3i** in 150 ml THF wurde auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren wurden 3.00 ml konzentrierte Schwefelsäure zugetropft. Anschließend wurde 1 h bei 0 °C und weitere 20 h bei 21 °C gerührt. Dann wurden 150 ml Dichlormethan und 150 ml H₂O zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, und die wäßrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden solange mit gesättigter NaHCO₃-Lösung extrahiert, bis keine CO₂-Entwicklung mehr zu beobachten war. Die abgetrennte organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösung wurde abfiltriert, und das Lösungsmittel wurde im Vakuum (40 °C, 10 mbar) abdestilliert. Dabei wurden 3.80 mg (15.4 mmol, 95%) des Aldehyds **3d** als weißer Feststoff erhalten, der aus MeOH/CH₂Cl₂ in Form weißer Nadeln kristallisiert wurde, Schmp. 234–236 °C (MeOH/CH₂Cl₂). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1652 cm⁻¹ (C=O). – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 210 nm (4.37), 215 (4.36), 273 (3.38), 278 (3.42). – Fluoreszenz (CH₃CN): λ_{ex} = 276 nm, λ_{em} = 354 nm. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 2.38 (s, 3H, CH₃), 4.96 (s, 1H, CH), 5.78 (s, 1H, CH), 6.99–7.07 (m, 4H, Ar-H), 7.33–7.39 (m, 4H, Ar-H), 9.87 (s, 1H, CHO). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 46.9 (CH₃), 59.0 (CH), 59.1 (CH), 123.4 (CH_{Ar}), 123.5 (CH_{Ar}), 124.8 (CH_{Ar}), 125.6 (CH_{Ar}), 143.3 (C_q), 143.9 (C_q), 144.8 (C_q), 167.8 (C_q), 185.1 (CHO). – MS (70 eV); m/z (%): 246 (37) [M⁺], 217 (100) [M⁺ – CHO], 178 (18) [C₁₄H₁₀⁺]. – HRMS

ber. für $C_{18}H_{14}O$ (M^+): 246.1045, gef. 246.1046. – El. Anal. ber. (%) für $2C_{18}H_{14}O \times 3H_2O$ (510.63): C 84.68, H 5.92, gef. C 86.39, H 6.08.

V-2: 11-Hydroxyimino-12-methyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (3e)

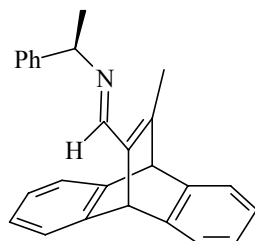
IV-KWA-011



In einem 50-ml Rundkolben wurden in 15 ml Ethanol 52.0 mg (740 μ mol) $NH_2OH \cdot HCl$ mit 128 mg K_2CO_3 suspendiert und 15 min bei 20 °C gerührt. Danach wurden 120 mg (488 μ mol) des Dibenzobarrelens **3d** zugeben. Die Lösung wurde 12 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum (40 °C, 10 mbar) abdestilliert und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Dann wurden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert, und das Filtrat wurde über $MgSO_4$ getrocknet. Die Lösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (40 °C, 10 mbar) abdestilliert. Dabei wurden 126 mg als Rohprodukt erhalten. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch [SiO_2 , Eluent Hexan/EE (9:1)] gereinigt. Die Fraktionen mit einem R_f -Wert (SiO_2 ; Hexan/EE von 4:1) von 0.5 wurden vereinigt und ergaben 95.3 mg (365 μ mol, 75%) **3e** als weißen Feststoff (Pulver), der aus Methanol in Form farbloser Kuben kristallisierte, Schmp. 174-176 °C (MeOH). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1620\text{ cm}^{-1}$ (C=N). – UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 275 nm (4.10), 283 (4.10). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): $\delta = 1.98$ (s, 3H, CH_3), 4.79 (s, 1H, CH), 5.59 (s, 1H, CH), 6.89–6.93 (m, 4H, Ar-H), 7.20–7.29 (m, 4H, Ar-H), 7.91 (s, 1H, HCN). – ^{13}C ($CDCl_3$, 50 MHz): $\delta = 16.9$ (CH_3), 49.6 (CH), 58.2 (CH), 123.3 (CH_{Ar}), 123.5 (CH_{Ar}), 125.1 (CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 137.3 (C_q), 145.1 (C_q), 145.4 (C_q), 146.3 (C_q), 152.5 (HCN). – MS (70 eV); m/z (%): 261 (52) [M^+], 244 (77) [$M^+ - OH$], 217 (16) [$C_{17}H_{13}^+$], 178 (100) [$C_{14}H_{10}^+$]. – HRMS ber. für $C_{18}H_{15}NO$ (M^+): 261.1154, gef. 261.1153. – El. Anal. ber. (%) für $C_{18}H_{15}NO$ (261.12): C 82.73, H 5.79, N 5.36 gef. C 82.50, H 6.03, N 5.30.

V-3: 11-S-Phenylethylimino-12-methyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (3f)

III-KWA-016, III-KWA-029, III-KWA-043, IV-KWA-038



Eine Lösung von 25.0 mg (102 μmol) des Dibenzobarrelens **3d** in 10 ml Toluol wurde mit 36.6 μl (230 μmol) 1-S-Phenylethylamin und 30 mg K_2CO_3 versetzt und unter Argonatmosphäre 24 h bei 22 °C gerührt. Anschließend wurde das unlösliche Salz abfiltriert und das Lösungsmittel sowie überschüssiges 1-S-Phenylethylamin im Vakuum (40 °C, 10 mbar) abdestilliert. Dabei wurden 34.0 mg (97.4 μmol , >95%) des ^1H -NMR-spektroskopisch sauberen Imins **3f** als leicht gelblicher Feststoff erhalten, Schmp. 83–84 °C. UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 274 nm (3.50). – ^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 1.52 (d, J = 7 Hz, 3H, CH_3 Imin), 2.11 (s, 3H, CH_3), 4.40 (q, J = 7 Hz, 1H, CH Imin), 4.85 (s, 1H, CH), 6.07 (s, 1H, CH), 6.94–7.01 (m, 4H, Ar-H), 7.25–7.41 (m, 4H, Ar-H), 8.17 (s, 1H, HCN). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): 15.2 (CH_3), 24.1 (CH_3), 47.9 (CH), 57.2 (CH), 68.6 (CH), 121.8 (CH_{Ar}), 121.8 (CH_{Ar}), 122.2 (CH_{Ar}), 122.3 (CH_{Ar}), 123.5 (CH_{Ar}), 124.0 (CH_{Ar}), 124.8 (CH_{Ar}), 125.5 (C_q), 125.5 (CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 125.5 (CH_{Ar}), 125.6 (C_q), 127.3 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 127.3 (C_q), 127.3 (CH_{Ar}), 140.8 (C_q), 143.9 (C_q), 144.6 (C_q), 152.4 (HCN), 152.6 (C_q). – MS (70 eV); m/z (%): 349 (6) [M^+], 217 (18) [$\text{C}_{17}\text{H}_{13}^+$], 202 (11) [$\text{C}_{16}\text{H}_{10}^+$], 178 (41) [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$]. – HRMS ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}$ (M^+): 349.1831, gef. 349.1832. Bei dem Versuch der Kristallisation aus Methanol zersetzte sich das Dibenzobarrelen **3f** zu Anthrachinon, welches durch den Vergleich der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten mit den Literaturwerten identifiziert wurde.

6.1.2. Herstellung der Zeolithe MY (M = Li, K)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1): Kationenaustauschreaktion von Zeolithen

Zu 100 ml einer 1 M Lösung von MOAc (M = K, Li) in MilliQ-Wasser wurden 10.0 g des Zeolithen NaY gegeben. Dann wurde 5 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde abfiltriert und mit 5 l Wasser gewaschen. Dieser Prozeß wurde noch zweimal wiederholt, und der Feststoff wurde dann 4 h auf 500 °C im Ofen erhitzt. Anschließend wurde der Kationengehalt über Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt.

V-4: KY

IV-KWA-059

Nach AAV 1 wurden 10.0 g des Zeolithen NaY in einer Lösung von 9.81 g (100 mmol) KOAc in 100 ml Wasser suspendiert und dreimal 5 h bei 80 °C gerührt, abfiltriert und gewaschen. Dann wurde der Feststoff für 4 h auf 500 °C erhitzt. Durch AAS wurde gezeigt, daß 82% des Natriums durch Kalium ausgetauscht wurden, was dem Anteil der austauschbaren Kationen in den Superkäfigen entspricht.

V-5: LiY

IV-KWA-077

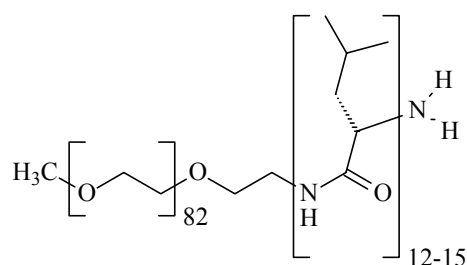
Nach AAV 1 wurden 10.0 g des Zeolithen NaY in einer Lösung von 6.60 g (100 mmol) LiOAc in 100 ml Wasser suspendiert und dreimal 5 h bei 80 °C gerührt, abfiltriert und gewaschen. Dann wurde der Feststoff für 4 h auf 500 °C erhitzt. Durch AAS wurde gezeigt, daß 80% des Natriums durch Lithium ausgetauscht wurden, was dem Anteil der austauschbaren Kationen in den Superkäfigen entspricht.

6.1.3. Komplexierung der organisierten Medien

6.1.3.1. Kokristallisation des Dibenzobarrelens **3d** mit Polyaminosäuren

V-6a: Polyethylenglykolgebundenes Poly-*S*-leucin (PAS 1)

III-KWA-042, III-KWA-052, III-KWA-070, III-KWA-096, IV-KWA-014, IV-KWA-037



Eine Lösung von 26.0 mg (106 μmol) Dibenzobarrelen **3d** in 20 ml Dichlormethan wurde mit 52.0 mg (495 μmol bei $M = 105$ pro Leucineinheit) Poly-*S*-leucin-polyethylenglykolmonomethylether versetzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck zur Trockne eingedampft. Es wurden klare, leicht gelbliche Kristalle isoliert, die mit wenig Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden, Schmp. 250–252 °C. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1652 \text{ cm}^{-1}$ (C=O von **3d**).

V-6b: Poly-*S*-leucin auf Silicagel (PAS 2)

III-KWA-073, III-KWA-075, III-KWA-096

Eine Suspension von 100 mg Poly-*S*-leucin und 340 mg Kieselgel in 30 ml absolutem THF wurde 48 h unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wurde abfiltriert und mit wenig THF gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurden äquimolare Mengen des so erhaltenen Katalysators und des Dibenzobarrelens **3d** in wenig THF gelöst und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur und Normaldruck zur Trockne eingedampft. Es wurde ein weißer,

pulverförmiger Feststoff erhalten, Schmp. ab 150 °C (Zersetzung). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1652 \text{ cm}^{-1}$ (C=O von **3d**)

6.1.3.2. Einlagerung des Dibenzobarrelens **3d** in Cyclodextrine (**V-7**, **V-8**)

III-KWA-094, V-KWA-048

Zur Herstellung einer gesättigten wäßrigen Lösung wurden jeweils 170 mg (150 μmol) β -Cyclodextrin (**V-7**) beziehungsweise 140 mg (126 μmol) γ -Cyclodextrin (**V-8**) in 10 ml Wasser gelöst. Dazu wurde eine Lösung aus der äquimolaren Menge des Dibenzobarrelens **3d** (37.0 mg für β -Cyclodextrin, 31.0 mg für γ -Cyclodextrin) in jeweils 10 ml Dichlormethan gegeben. Das Zweiphasensystem wurde bei Raumtemperatur über drei Tage unter Lichtausschluß gerührt, wobei der Cyclodextrinkomplex ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und mit wenig Dichlormethan gewaschen. Aus der Menge des noch in der organischen Phase gelösten Dibenzobarrelens **3d** wurde indirekt der im Komplex aufgenommene Anteil bestimmt. Die 170 mg des β -Cyclodextrins hatten 30.0 mg des Dibenzobarrelens **3d** aufgenommen (81%), während in 140 mg des γ -Cyclodextrins 18.0 mg (58%) des Dibenzobarrelens **3d** komplexiert waren.

6.1.3.3. Einlagerung des Dibenzobarrelens **3d** und chiralen Salzen in Zeolithe

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (**AAV 2**): Beladung in Lösung

Die verschiedenen Wirtssysteme wurden durch Erhitzen im Muffelofen von eingelagertem Wasser befreit (MY, MX, CBV 720: 20 h bei 300 °C; MY•**3d**: 20 h bei 100 °C; Silicagel: 3 h bei 120 °C; MCM-41: 15 h bei 300 °C, MCM*: 20 h bei 150 °C). Dann wurden jeweils 2.40 g des noch heißen Wirtsystems in eine Lösung aus 163 μmol des Gastmoleküls in 80 ml Lösungsmittel (CH_2Cl_2 im Fall des Dibenzobarrelens **3d**, MeOH im Fall der chiralen Salze) gegeben. Die Suspension wurde 20 h unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wurde abfiltriert und der Komplex mit dem zur Beladung verwendeten Lösungsmittel gewaschen

und im Vakuum (25 °C, 10 mbar) getrocknet. Die Menge an eingelagerter Substanz wurde indirekt durch gravimetrische Analyse der im Waschfiltrat vorhandenen Menge an nicht-komplexierter Substanz bestimmt. Die auf diese Weise bestimmten Beladungen der Zeolithe sind in Tabelle 6.1 und 6.2 zusammengefasst.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3): Beladung durch Verreibung

In einer Reibschale wurde 1.00 g des aktivierten Wirtsystems mit 350 µmol der Gastverbindung zu einer einheitlichen Masse verrieben. Anschließend wurde 2 d auf 150 °C im Muffelofen erhitzt. Dann wurde mit Lösungsmittel (CH₂Cl₂ im Fall des Dibenzobarrelens **3d**, MeOH im Fall der chiralen Salze) gewaschen und nach Trocknung im Vakuum der Komplex Wirt/Gast erhalten. Die Menge der eingelagerten Substanz wurde indirekt durch gravimetrische Analyse der im Waschfiltrat vorhandenen Menge an nicht-komplexierter Substanz bestimmt. Die auf diese Weise bestimmten Beladungen der Zeolithe sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Einlagerung des Substrats **3d** in verschiedene Wirte

	Laborjournal	Wirt ^a	Beladung ^b [mg (3d)/g (Wirt)]
	KWA-		
V-9	IV-053	SiO ₂ ^c	<0.1
V-10	IV-082	SiO ₂ ^d	3.3
V-11	IV-055	CsX	<0.1
V-12	IV-056	KX	<0.1
V-13	IV-052, IV-058, V-014	NaY ^e	13.3–16.7
V-14	IV-074	KY	14.2
V-15	IV-084	LiY	15.7
V-16	IV-071	Beta HSC-930 NHA	1.6
V-17	IV-072	CBV-720	7.1
V-18	IV-088, V-023, V-029	MCM-4 ^f	38.5–53.3
V-19	V-022, V-025, V-030, V-035	MCM*	0–32.5

^a Die Beladung erfolgte nach **AAV 2** in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel. ^b Die Beladung des Zeoliths mit dem Substrat **3d** wurde indirekt durch gravimetrische Analyse der Menge an nicht-komplexierter Substanz im Waschfiltrat bestimmt. ^c Erworben von der BASF AG, Ludwigshafen. ^d Erworben von der Fluka Chemie AG, Buchs, CH. ^e IR-Carbonylbande des Dibenzobarrelens **3d** in NaY: $\tilde{\nu} = 1665 \text{ cm}^{-1}$. ^f Die Kristallinität des Zeolithen MCM-41 nach Entfernung des Templats wurde durch Aufnahme eines Röntgendiffraktionsspektrums bestätigt (Peak bei 2Theta = 2.15°).

EXPERIMENTALTEIL

Tabelle 6.2: Komplexierung von Zeolithen mit dem chiralen Additiv und dem Substrat **3d**

	Laborjournal KWA-	Wirt	Gast	Methode ^a	Beladung [mg/g]
V-20	IV-054	NaY	<i>S</i> -Prolin	AAV 3	100
V-21	IV-063	NaY	<i>S</i> -Prolin	AAV 2	56
V-22	IV-064	NaY	<i>S</i> -Camphansäure	AAV 2	7.7
V-23	IV-068	NaY	<i>S</i> -Camphansäure	AAV 3	83
V-24	IV-054	NaY	<i>S</i> -Phenylalanin	AAV 3	-
V-25	IV-065, 066	NaY/ <i>S</i> -Prolin	3d	AAV 2	-
V-26	IV-078	NaY/ <i>S</i> - Camphansäure	3d	AAV 2	-
V-27	V-007	LiY/ 3d	<i>S</i> -Prolin	AAV 3	95
V-28	IV-069	NaY/ 3d	<i>S</i> -Prolin ^b	AAV 2	63.5
	V-019				128
	V-021				66
	V-031				51.9
V-29	V-011	KY/ 3d	<i>S</i> -Prolin	AAV 2	171
V-30	IV-080	NaY/ 3d	<i>S</i> -Camphansäure	AAV 2	15
V-31	V-015	LiY/ 3d	<i>S</i> -Mandelsäure	AAV 2	<0.1
V-32	IV-096	NaY/ 3d	<i>S</i> -Mandelsäure	AAV 2	23
V-33	IV-081	NaY/ 3d	<i>S</i> -Phenylglycin	AAV 2	<0.1
V-34	IV-095	NaY/ 3d	<i>S</i> -Aminophenyl- propanol	AAV 2	<0.1
V-35	V-003	NaY/ 3d	<i>S</i> -Ketopinsäure	AAV2	<0.1
V-36	V-004	NaY/ 3d	<i>S</i> -Phenylglycinol	AAV 2	<0.1
V-37	V-008	KY/ 3d	<i>S</i> -Phenylalanin	AAV 3	<0.1
V-38	V-033	MCM-41/ 3d	1- <i>S</i> -Phenylethyl-amin	AAV 2	173

^a Im Falle der Fall der chiralen Salze wurde als Lösungsmittel Methanol verwendet, bei Beladung mit dem Dibenzobarrelen **3d** wurde in CH₂Cl₂ gearbeitet. ^b IR-Carbonylbanden des Dibenzobarrelens **3d** in NaY/*S*-Prolin bei 100 °C: $\tilde{\nu}$ = 1630 und 1654 cm⁻¹, bei Raumtemperatur Überlagerung durch Wasserbande; IR-Carboxylatbande des *S*-Prolins in NaY: $\tilde{\nu}$ = 1708 cm⁻¹.

6.1.4. Untersuchung der Wechselwirkungen von **3d** mit organisierten Medien

V-39: UV-spektroskopische Titration

IV-KWA-087

Es wurde eine Stammlösung des Dibenzobarrelenaldehyds **3d** mit einer Konzentration von 1.0×10^{-4} M in Acetonitril hergestellt. Die 1.0×10^{-3} M Salzlösungen der chiralen Additive (*S*-Mandelsäure, *S*-Phenylglycinol, *S*-2-Amino-3-phenyl-1-propanol, 1-*S*-Phenylethylamin, 1-*S*-Camphansäure, *S*-Prolin, *S*-Phenylalanin und *S*-Phenylglycin) in Acetonitril wurde jeweils in 10 μ l-Schritten zu 2.00 ml der Stammlösung titriert. Die Lösungen wurden nach jedem Titrationsschritt UV-spektroskopisch analysiert. In allen Fällen führte selbst ein bis zu 2.5 facher Überschuß des chiralen Additivs zu keiner Veränderung des Signals.

V-40: Laserblitzphotolyseexperimente

IV-KWA-079

Eine 1.0×10^{-4} M Lösung des Dibenzobarrelens **3d** in Acetonitril wurde in einer Küvette mit Membranverschluß mindestens 10 min im Argonstrom von Sauerstoff befreit. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Ex}} = 300$ nm trat eine Transientenabsorptionsbande bei $\lambda_{\text{Em}} = 500$ nm mit einer Lebenszeit von $t = 20$ μ s auf, welches bei Sättigung der Lösung mit Sauerstoff verschwand (Abb. 6.1). Anschließend wurde in 1, 2, 4, 8, 16, 32, 52 μ l-Schritten

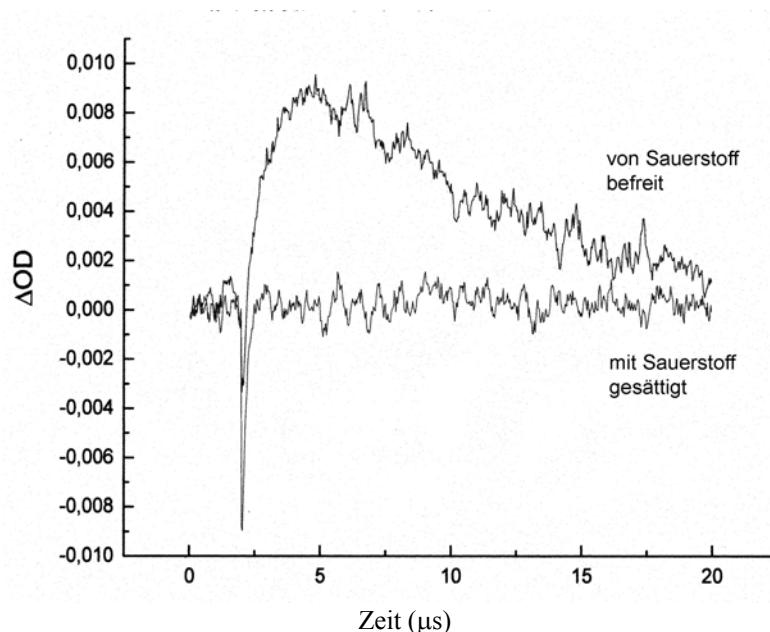


Abbildung 6.1: Messung des Triplett-Signals in An- und Abwesenheit von Sauerstoff

eine 1.0×10^{-3} M Lösung des jeweiligen chiralen Salzes (*S*-Mandelsäure, *S*-1-Phenylglycinol, *S*-2-Amino-3-phenyl-1-propanol, 1-*S*-Camphansäure) in Acetonitril zutitriert. Hierbei zeigte sich, daß weder die Lebensdauer noch die Intensität des Signals durch die Zugabe der chiralen Additive beeinflusst wird.

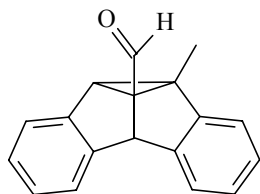
6.1.5. Photochemie

6.1.5.1. Photochemie des Dibenzobarrelens **3d**

6.1.5.1.1. Bestrahlung in Lösung und im Festkörper

V-41: **8b-Methyl-8b,8d-dihydro-4bH-dibenzo[*a,f*]cyclopropa[*cd*]pentalen-8c-carbaldehyd (4d)**

V-KWA-049, V-KWA-060



Eine Lösung von 70.0 mg (284 μ mol) des Dibenzobarrelens **3d** in 70 ml Acetonitril wurde 10 min unter Argonatmosphäre bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum (40 °C, 10 mbar) abdestilliert und der erhaltene hellgelbe Rückstand aus MeOH/CH₂Cl₂ kristallisiert. Dabei wurden 42.3 mg (172 μ mol, 61%) des Produkts **4d** als weißes Pulver erhalten, Schmp. 63 °C (MeOH/CH₂Cl₂). UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 269 nm (4.16), 277 (4.14). – CD (*n*-Hexan/*i*-PrOH): λ_{\max} (mdeg) = 205 nm (20), 217 (33), 238 (20). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.98 (s, 3H, CH₃), 3.88 (s, 1H, CH), 5.04 (s, 1H, CH), 7.04–7.21 (m, 8H, Ar-H), 9.59 (s, 1H, CHO). – NOESY (CDCl₃, 600 MHz): Kreuzpeak zwischen der Methylgruppe und Ar-CH. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): 15.9 (CH₃), 50.8 (CH), 51.3 (CH), 52.1 (C_q), 53.6 (C_q), 120.1 (CH_{Ar}), 120.3 (CH_{Ar}), 122.6 (CH_{Ar}), 123.7 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}),

125.5 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 134.8 (C_q), 137.5 (C_q), 147.7 (C_q), 149.1 (C_q), 196.0 (CHO). – MS (70 eV); *m/z* (%): 246 (19) [M⁺], 217 (100) [M⁺ – CHO], 202 (77) [M⁺ – CHO, CH₃], 178 (34) [C₁₄H₁₀⁺]. – HRMS ber. für C₁₈H₁₄O (M⁺): 246.1047, gef. 246.1041. – El. Anal. ber. (%) für 2C₁₈H₁₄O × 3H₂O (546.24): C 79.10, H 6.27, gef. C 79.28, H 6.22. Der Versuch einer Aufreinigung des Semibullvalens **4d** per Säulenchromatographie (SiO₂ oder neutrales Al₂O₃, Aktivitätsstufe I, variierender Gradient PE/EE von 1:0 bis 6:1) mißlang, da sich die Substanz auf der Säule zersetzt.

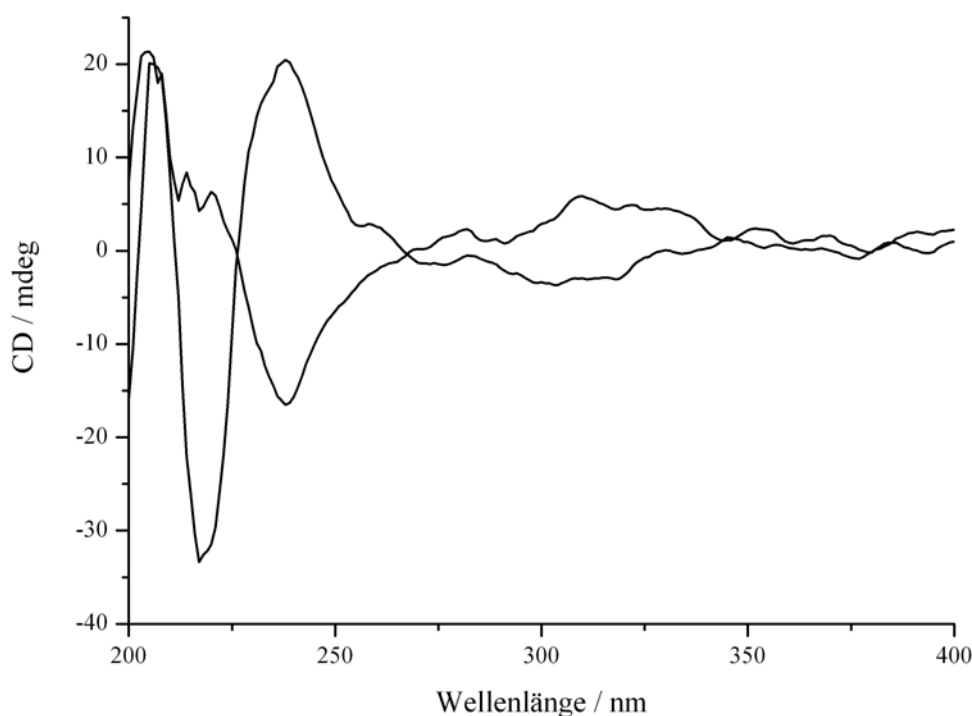


Abbildung 6.2: CD-Spektrum der enantiomeren Semibullvalene **4d** und *ent-4d*

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (**AAV 4**): Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3d** in Lösung

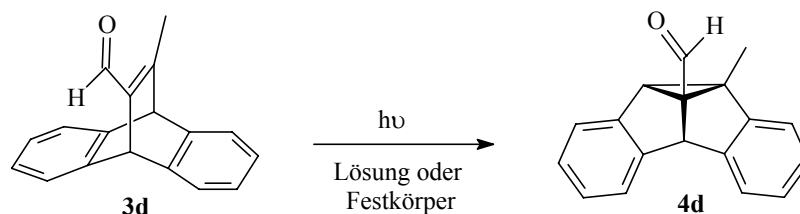
Eine Lösung von 5.00 mg (20.3 μ mol) Dibenzobarrelen **3d** in 5 ml des entsprechenden Lösungsmittels wurde 20 min im Argonstrom von Sauerstoff befreit. Die Photoreaktionen wurden in versiegelten Quarzglasgefäßen im Abstand von 10 cm zur Lampe durchgeführt. Bestrahlt wurde mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Heraeus TQ 150, 150 W) bei $\lambda > 280$ nm oder im Rayonet-Photoreaktor bei $\lambda = 300$ nm. Die Massenbilanz, der Umsatz sowie der Anteil an Semibullvalen **4d** wurden GC-analytisch relativ zu dem internen

Standard *n*-Dodekan oder $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt und sind in Tabelle 6.3 zusammengefaßt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (**AAV 5**): Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3d** im Festkörper

Aus Methanol/Dichlormethan (1:2) erhaltene Kristalle des Dibenzobarrelens **3d** wurden zwischen zwei Quarzplatten verrieben. Diese wurden unter Argonatmosphäre in PE-Folie eingeschweißt und im Abstand von 10 cm vor der Lampe positioniert. Anschließend wurde mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Heraeus TQ 150, 150 W) bei $\lambda > 280$ nm oder im Rayonet-Photoreaktor bei $\lambda = 300$ nm bestrahlt. Der Feststoff wurde nach der Bestrahlung mit Dichlormethan von den Platten gelöst und die vereinigte Lösung im Vakuum (40 °C, 10 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Die Massenbilanz, der Umsatz sowie der Anteil an Semibullvalen **4d** wurden GC-analytisch relativ zum internen Standard *n*-Dodekan oder über $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse bestimmt und sind in Tabelle 6.3 zusammengefaßt.

Tabelle 6.3: Photoreaktivität des Dibenzobarrelens **3d** in Lösung und im Festkörper.



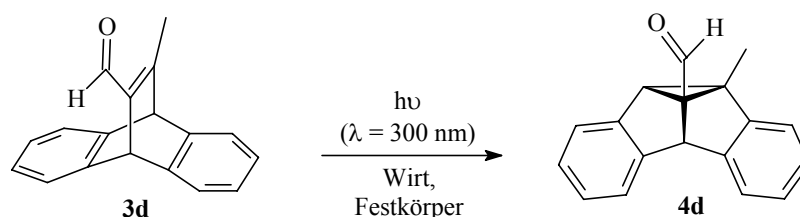
	Labor- journal KWA-	Medium	T [°C]	λ [nm]	t [min]	Mb ^a [%]	Umsatz ^a [%]	Anteil ^a 4d [%]
V-42	III-011	CH ₃ CN ^c	25	>280	60	95	>95	>95
V-43	V-060	CH ₃ CN ^c	25	300	10	94	>95	>95
V-44	IV- 067,093	MeOH ^c	25	300	7	86	>95	85
V-45	IV-062	MeOH ^c	25	300	20	90	>95	53 ^e
V-46	V-045	MeOH ^c	35	300	10	89	>95	20
V-47	IV-073	Festkörper ^d	25	300	30	91	>95	68

^a Mb = Massenbilanz, Umsatz und Anteil an **4d**, ermittelt durch GC-Analyse, relativ zum internen Standard *n*-Dodekan, experimenteller Fehler $\pm 2\%$ der angegebenen Werte. ^b Ermittelt durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^c Bestrahlung durchgeführt gemäß **AAV 4**. ^d Bestrahlung durchgeführt gemäß **AAV 5**. ^e Bildung eines nicht-identifizierten Nebenprodukts, welches sich bei säulenchromatographischer Aufreinigung umlagert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 6 (AAV 6): Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3d** in Zeolithen

Die nach AAV 2 oder AAV 3 hergestellten Komplexe des Dibenzobarrelens **3d** in verschiedenen Zeolithen wurden über die Innenseite eines Quarzgefäßes verteilt, indem diese mit Dichlormethan angefeuchtet wurde. Anschließend wurde 20 min mit Argon von Sauerstoff befreit und das versiegelte Gefäß in einem Rayonet-Photoreaktor bei $\lambda = 300$ nm bestrahlt. Dann wurde der Komplex entweder in einer Soxhlet-Apparatur oder durch mehrfaches Ausschütteln mit Dichlormethan extrahiert und die Lösung im Vakuum (40 °C, 10 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Die Massenbilanz, der Umsatz sowie die Ausbeute des Semibullvalens **4d** wurden über GC-Analyse relativ zu dem internen Standard *n*-Dodekan bestimmt und sind in Tabelle 6.4 zusammengefaßt.

Tabelle 6.4: Photoreaktivität des Dibenzobarrelens **3d** in verschiedenen Zeolithen



Laborjournal	Wirt	t	Mb ^a	Umsatz	Anteil 4d ^a	
KWA-		[min]	[%]	[%]	[%]	
V-48	IV-090,091	LiY	140	54	>95	>95
V-49	IV-075,085,094	NaY	60	67	>95	>95
V-50	IV-089,092	KY	140	40	>95	>95
V-51	V-002	CBV-720	45	30	<5	<5
V-52	V-027	MCM-41	50	58	<5	<5
V-53	V-005	SiO ₂	90	65	65	65

^a Massenbilanz und Anteil am Semibullvalen **4d**, bestimmt über GC-Analyse, relativ zum internen Standard *n*-Dodekan, experimenteller Fehler $\pm 2\%$ der angegebenen Werte.

6.1.5.1.2. Bestrahlung in chiralen organisierten Medien

Allgemeine Arbeitsvorschrift 7 (AAV 7): Bestrahlung der Polyaminosäure/Aminosäurekomplexe

Die Kokristalle des Dibenzobarrelens **3d** mit polyethylenglykolgebundenem Poly-*S*-leucin (PAS 1, **V-6a**), mit auf Silicagel gebundenem Poly-*S*-leucin (PAS 2, **V-6b**) oder mit den Aminosäuren *S*-Prolin bzw. *S*-Phenylalanin wurden zwischen zwei Quarzplatten zerrieben und unter Argonatmosphäre in PE-Folie eingeschweißt oder in Acetonitril suspendiert. Dann wurde entweder mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Heraeus TQ 150, 150 W) bei $\lambda > 280$ nm oder im Rayonet-Photoreaktor bei $\lambda = 254$ nm bestrahlt. Zur Durchführung der Photoreaktionen bei niedrigen Temperaturen wurden die Proben in einem Ethanolbad mit Hilfe eines Kryostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach der Bestrahlung wurden die Feststoffe in Chloroform suspendiert. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert und im Vakuum (40 °C, 10 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Der Umsatz und der Anteil an Semibullvalen **4d** wurden über ¹H-NMR-spektroskopische Analyse bestimmt und sind in Tabelle 6.5 zusammengefaßt. Der Enantiomerenüberschuß wurde bei einigen Versuchen nach Überführung der enantiomeren Aldehyde in diastereomere Imine (**V-76**) über ¹H-NMR-spektroskopische Analyse bestimmt. Dabei wurde das Verhältnis der beiden Diastereomere aus dem Verhältnis der aufgespaltenen Signale des Semibullvalens **4f** (Methylgruppe bei $\delta = 1.51$ und 1.52 und C-H bei $\delta = 3.36$ und 3.38) bestimmt. In anderen Experimenten wurde der Enantiomerenüberschuß durch UV-spektroskopische Detektion der mittels HPLC an chiraler stationärer Phase getrennten Enantiomere bestimmt (Abbildung 6.3).

Allgemeine Arbeitsvorschrift 8 (AAV 8): Bestrahlung der Cyclodextrinkomplexe

Die Einschlußverbindung des Dibenzobarrelens **3d** in β -Cyclodextrin (**V-7**) wurde zwischen zwei Quarzplatten verrieben und unter Argonatmosphäre in PE-Folie eingeschweißt. Dann wurde im Rayonet-Photoreaktor bei $\lambda = 254$ nm bestrahlt. Anschließend wurde mehrmals mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten Lösungen im Vakuum (40 °C, 10 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Der Umsatz und der Anteil an Semibullvalen **4d** wurden über ¹H-NMR-spektroskopische Analyse bestimmt und sind in Tabelle 6.5 zusammengefaßt. Der Enantiomerenüberschuß wurde bei einigen Versuchen nach Überführung der enantiomeren Aldehyde in diastereomere Imine (**V-76**) über ¹H-NMR-spektroskopische Analyse bestimmt. Dabei wurde das Verhältnis der beiden Diastereomere aus dem Verhältnis der aufgespaltenen Signale des Semibullvalens **4f** (Methylgruppe bei $\delta = 1.51$ und 1.52 und C-H bei $\delta = 3.36$

und 3.38) bestimmt. In anderen Experimenten wurde der Enantiomerenüberschuß durch UV-spektroskopische Detektion der mittels HPLC an chiraler stationärer Phase getrennten Enantiomere bestimmt (Abbildung 6.3).

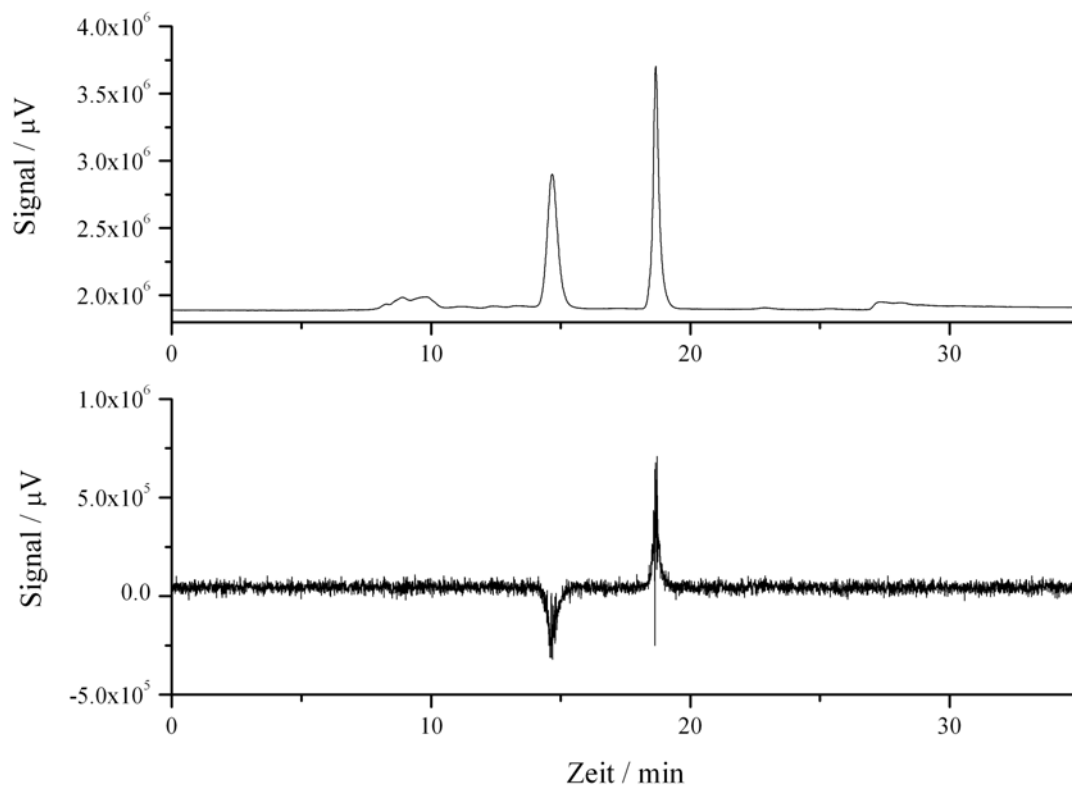


Abbildung 6.3: UV- und CD-Spur der über HPLC an chiraler stationärer Phase getrennten enantiomeren Semibullvalene **4d** und *ent*-**4d**

Tabelle 6.5: Photoreaktivität des Dibenzobarrelens **3d** als Aminosäure/Polyamino­säure-Komplex oder in Cyclodextrinen

	Laborjournal	Medium	T	λ	t	Umsatz ^a	<i>ee</i>
	KWA-		[°C]	[nm]	[h]	[%]	[%]
V-54	MB-03	Festkörper/ <i>S</i> -Phenylalanin ^b	0	254	16.5	10	<5 ^d
V-55	MB-05	Festkörper/ <i>S</i> -Prolin ^b	0	254	13.5	31	<5 ^d
V-56	III-032	CH ₃ CN/PAS 1 ^c	25	>280	3	>95	<5 ^d
V-57	III-042,052	Festkörper/PAS 1 ^b	25	>280	10	>95	<5 ^d
V-58	III-070	Festkörper/PAS 1 ^b	0	254	4.5	35	22 ^e
		Festkörper/PAS 1 ^b	0	254	10.5	41	<5 ^e
V-59	III-014	Festkörper/PAS 1 ^b	-20	254	9.5	60	<5 ^d

EXPERIMENTALTEIL

V-60	III-096	Festkörper/PAS 2 ^b	-17	254	13.5	38	<5 ^d
V-61	IV-010	Festkörper/ β -CD ^b	30	254	9.5	>95	<5 ^e
V-62	V-046	Festkörper/ β -CD ^b	25	254	1.5	74	80 ^{e,f}

^a Umsatz, ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^b Bestrahlung nach **AAV 8**. ^c Bestrahlung nach **AAV 7**. ^d Enantiomerenüberschuß, ermittelt über ¹H-NMR-spektroskopische Analyse der gebildeten Diastereomeren, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^e Enantiomerenüberschuß, ermittelt mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^f Massenbilanz 5%.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 9 (**AAV 9**): Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3d** in chiral-modifizierten Zeolithen

Die nach **AAV 2** oder **AAV 3** hergestellten Komplexe des Dibenzobarrelens **3d** in verschiedenen chiral-modifizierten Zeolithen wurden über die Innenseite eines Quarzgefäßes verteilt, indem diese mit Dichlormethan angefeuchtet wurde. Anschließend wurde 20 min mit Argon von Sauerstoff befreit. Zur Durchführung der Photoreaktionen bei niedrigen Temperaturen wurden die Proben in einem Ethanolbad mit Hilfe eines Kryostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Anschließend wurde in einem Rayonet-Photoreaktor bei $\lambda = 300$ nm bestrahlt. Dann wurde der Komplex entweder in einer Soxhlet-Apparatur oder durch mehrfaches Ausschütteln mit Dichlormethan extrahiert und die Lösung im Vakuum (40 °C, 10 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses erfolgte durch UV-spektroskopische Detektion der mittels HPLC an chiraler stationärer Phase getrennten Enantiomere. Die Massenbilanz, der Umsatz sowie die Ausbeute des Semibullvalens **4d** wurden über GC-Analyse relativ zu dem internen Standard *n*-Dodekan bestimmt und sind in Tabelle 6.6 zusammengefaßt.

Tabelle 6.6: Photoreaktionen des Dibenzobarrelens **3d** in chiral-modifizierten Zeolithen

Laborjournal	Wirt	T	t	Umsatz ^a	<i>ee</i> ^b	
KWA-		[°C]	[min]	[%]	[%]	
V-63	V-010	NaY/S-Prolin	25	15	5	8
V-64	V-026	NaY/S-Prolin	25	35	20	10
V-65	V-032	NaY/S-Prolin	25	55	39	8
V-66	V-016	LiY/S-Prolin	25	15	5	8
V-67	V-017	LiY/S-Prolin	25	30	>95	<5
V-68	V-012	NaY/1-S-Camphansäure	25	15	5	30
V-69	V-009	NaY/1-S-Camphansäure	0	30	9	8
V-70	V-013	NaY/S-Mandelsäure	25	30	6	<5

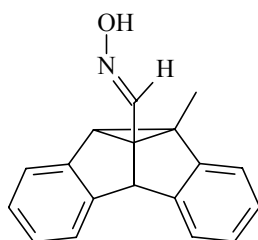
V-71	V-028	MCM*	25	65	11	24
------	-------	------	----	----	----	----

^a Umsatz, bestimmt über GC-Analyse, relativ zum internen Standard *n*-Dodekan, experimenteller Fehler $\pm 2\%$ der angegebenen Werte. ^b Enantiomerenüberschuß, bestimmt mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^c Errechnet aus dem Verhältnis des eingelagerten Dibenzobarrelens **3d** und dem durchschnittlichen Gewichtsprozentanteil des chiralen Cyclohexadiamins im Zeolithen.

6.1.5.2. Photochemie des Dibenzobarrelens **3e**

V-72: **8b-Methyl-8b,8d-dihydro-4bH-dibenzo[*a,f*]cyclopropa[*cd*]pentalen-8c-carbaldehydoxim (**4e**)**

V-KWA-061



In einem 50-ml Rundkolben wurden in 7.5 ml Ethanol 26.0 mg (370 μmol) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ sowie 64.0 mg K_2CO_3 suspendiert und 15 min bei 20 °C gerührt. Danach wurden 60.0 mg (244 μmol) des Semibullvalens **4d** zugeben und 12 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum (40 °C, 10 mbar) abdestilliert, und der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen. Dann wurden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert, und das Filtrat wurde über MgSO_4 getrocknet. Die Lösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (40 °C, 10 mbar) abdestilliert. Dabei wurden 61.1 mg (234 μmol , >95%) als Rohprodukt erhalten. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch [SiO_2 , Eluent Hexan/EE (9:1)] gereinigt. Die Fraktionen mit einem R_f -Wert (SiO_2 ; CHCl_3) von 0.5 wurden vereinigt und ergaben 31.2 mg (120 μmol , 49%) **4e** als weißen Feststoff (Pulver), der aus Methanol in Form farbloser Kuben kristallisierte, Schmp. 74-76 °C (MeOH). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.70$ (s, 3H, CH_3), 3.17 (s, 1H, CH), 4.75 (s, 1H, CH), 6.84–7.30 (m, 8H, Ar-H), 7.50 (s, CH, HCN). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): 16.8 (CH_3), 49.4 (CH), 54.8 (CH), 121.1, 121.1, 121.3, 121.3, 123.7, 123.7, 124.8, 124.8, 126.5, 126.5, 126.6, 126.7,

126.9, 126.9. – MS (70 eV, EI); m/z (%): 261 (1) [M^+], 244 (4) [$M^+ - OH$], 217 (21) [$C_{17}H_{13}^+$], 202 (32) [$C_{16}H_{10}^{2+}$], 103 (100). – HRMS ber. für $C_{18}H_{15}NO$ (M^+): 261.1153, gef. 261.1148.

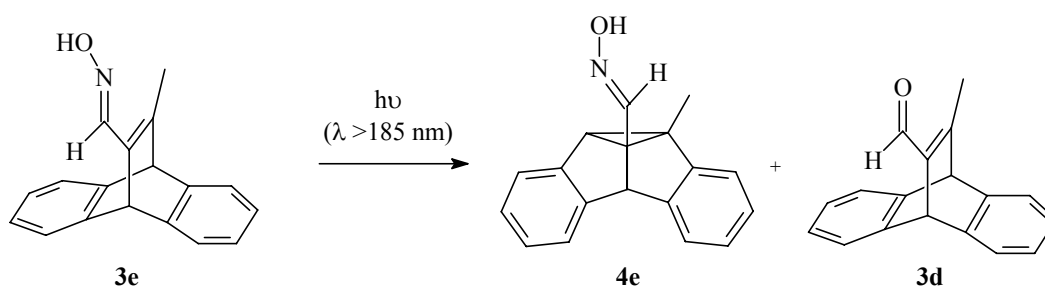
Allgemeine Arbeitsvorschrift 10 (AAV 10): Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3e** in Lösung

Eine Lösung aus 5.00 mg (14.3 μ mol) Dibenzobarrelen **3e** in 5 ml des entsprechenden absolutierten Lösungsmittels wurde 20 min im Argonstrom von Sauerstoff befreit. Die Photoreaktionen wurden in versiegelten Quarzglasgefäßen im Abstand von 10 cm zur Lampe durchgeführt. Bestrahlt wurde bei Raumtemperatur im Rayonet-Photoreaktor bei $\lambda = 254$ nm. Der Umsatz sowie der Anteil an Semibullvalen **4e** und Dibenzobarrelen **3d** wurden 1H -NMR-spektroskopisch bestimmt und sind in Tabelle 6.7 zusammengefaßt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 11 (AAV 11): Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3e** im Festkörper

Kristalle des Dibenzobarrelens **3e** aus Dichlormethan wurden zwischen zwei Quarzplatten verrieben. Diese wurden unter Argonatmosphäre in PE-Folie eingeschweißt und im Abstand von 10 cm vor der Lampe positioniert. Anschließend wurde im Rayonet-Photoreaktor bei $\lambda = 254$ nm bestrahlt. Der Feststoff wurde nach der Bestrahlung mit Dichlormethan von den Platten gelöst und die vereinigte Lösung im Vakuum (40 °C, 10 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Der Umsatz sowie der Anteil an Semibullvalen **4e** und Dibenzobarrelen **3d** wurden 1H -NMR-spektroskopisch bestimmt und sind in Tabelle 6.7 zusammengefaßt.

Tabelle 6.7: Photoreaktivität des Dibenzobarrelens **3e** in verschiedenen Medien



EXPERIMENTALTEIL

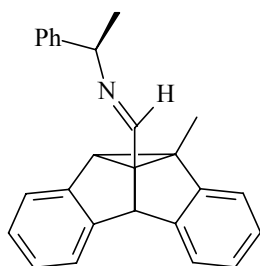
	Laborjournal	Medium	t	Umsatz ^a	Anteil ^b [%]	
	KWA-		[h]	[%]	4e	3d
V-73	IV-003	MeOH	1.5	>95	90	<5
V-74	IV-006	CH ₃ CN	1	>95	<5 ^c	<5
V-75	IV-002	Festkörper	4	10	10	80

^a Umsatz, ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler ±5% der angegebenen Werte. ^b Anteil an Semibullvalen **4e** und Dibenzobarrelen **3d**, ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler ±5% der angegebenen Werte. ^c Vielzahl der Nebenprodukte wurden nicht identifiziert.

6.1.5.3. Photochemie des Dibenzobarrelens **3f**

V-76: (8b-Methyl-8b,8d-dihydro-4bH-dibenzo[*a,f*]cyclopropa[*cd*]pentalen-8c-ylmethylen)-(1-phenyl-ethyl)-imin (**4f**)

V-KWA-062



Eine Lösung von 25.0 mg (102 μmol) des Semibullvalens **4d** in 10 ml Toluol wurde mit 36.6 μl (0.23 mmol) 1-*S*-Phenylethylamin und 30.0 mg K₂CO₃ versetzt und unter Argonatmosphäre 24 h bei 22 °C gerührt. Anschließend wurde das unlösliche Salz abfiltriert und das Lösungsmittel sowie überschüssiges 1-*S*-Phenylethylamin im Vakuum (40 °C, 10 mbar) abdestilliert. Zurück blieben 34.0 mg (97.4 μmol, >95%) des Imins **4f** als leicht gelbliches Öl. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.51 (d, 1.5H, CH₃_{Imin}, *J* = 4 Hz), 1.52 (d, 1.5H, CH₃_{Imin}, *J* = 4 Hz), 1.79 (s, 3H, CH₃), 3.36 (s, 0.5H, CH), 3.38 (s, 0.5H, CH), 4.36 (q, *J* = 4 Hz, 1H, CH_{Imin}), 5.06 (s, 1H, CH), 6.97–7.16 (m, 5H, Ar-H), 7.17–7.30 (m, 8H, Ar-H), 7.79 (s, 1H, HCN). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): 15.6, 26.1, 49.2, 50.2, 53.4, 68.6, 68.9, 120.2, 120.3, 122.5, 123.7, 124.7, 125.8, 125.8 (2), 125.8, 127.3 (2), 127.3, 136.4, 139.0, 144.3, 148.5, 149.6, 158.2, 158.4. – MS (70 eV); *m/z* (%): 349 (9) [M⁺], 244 (75) [M⁺ – PhEt], 218 (42) [C₁₇H₁₄⁺], 203 (64) [C₁₆H₁₁⁺], 106 (100) [PhEt⁺]. – HRMS ber. für C₂₆H₂₃N (M⁺): 349.1829, gef. 349.1824.

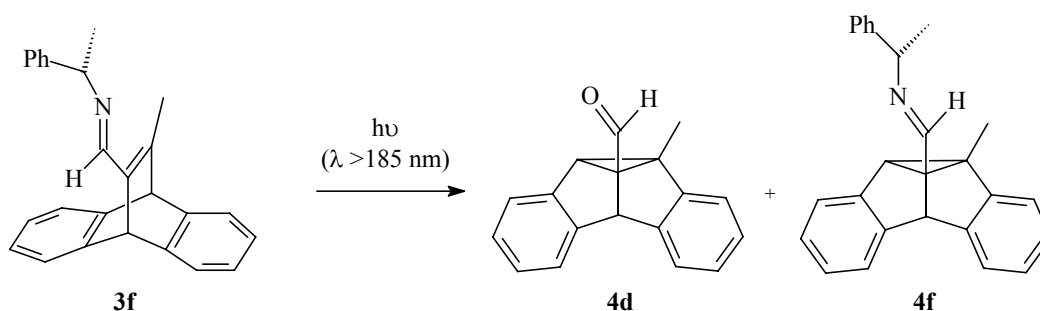
Allgemeine Arbeitsvorschrift 12 (AAV 12): Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3f** in Lösung

Eine Lösung aus 5.00 mg (14.3 μmol) Dibenzobarrelen **3f** in 5 ml des entsprechenden Lösungsmittels wurde 20 min im Argonstrom von Sauerstoff befreit. Die Photoreaktionen wurden in versiegelten Quarzglasgefäßen im Abstand von 10 cm zur Lampe durchgeführt. Bestrahlt wurde mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Heraeus TQ 150, 150 W) ohne Kantenfilter ($\lambda > 185 \text{ nm}$). Der Umsatz sowie die Anteile an den Semibullvalenen **4d** und **4f** wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt und sind in Tabelle 6.8 zusammengefaßt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 13 (AAV 13): Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3f** im Festkörper

Der aus Abdampfen einer Lösung des Dibenzobarrelens **3f** in Toluol erhaltene Feststoff wurde zwischen zwei Quarzplatten verrieben. Diese wurden unter Argonatmosphäre in PE-Folie eingeschweißt und im Abstand von 10 cm vor der Lampe positioniert. Anschließend wurde mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Heraeus TQ 150, 150 W) ohne Kantenfilter ($\lambda > 185 \text{ nm}$) bestrahlt. Der Feststoff wurde nach der Bestrahlung mit Dichlormethan von den Platten gelöst und die vereinigte Lösung im Vakuum (40 $^{\circ}\text{C}$, 10 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Der Umsatz sowie die Anteile an den Semibullvalenen **4d** und **4f** wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt und sind in Tabelle 6.8 zusammengefaßt.

Tabelle 6.8: Photoreaktivität des Dibenzobarrelens **3f** in verschiedenen Medien



EXPERIMENTALTEIL

	Laborjournal	Medium	t	Umsatz ^a	Anteil ^b [%]		de ^c
	KWA-		[h]	[%]	4d	4f	[%]
V-77	III-019	MeOH ^d	2.5	5	<5	>95	<5
V-78	III-019	CH ₂ Cl ₂ ^d	6.5	31	<5	60 ^e	<5
V-79	III-037	Festkörper ^f	10	70	>95	<5	<5

^a Umsatz, ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler ±5% der angegebenen Werte. ^b Anteil des Semibullvalens **4d** und **4f** relativ zur Gesamtausbeute an Produkt, ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler ±5% der angegebenen Werte. ^c Diastereomerenüberschuß, ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler ±5% der angegebenen Werte. ^d Bestrahlt nach **AAV 12**. ^e Vielzahl der Nebenprodukte nicht identifiziert. ^f Bestrahlt nach **AAV 13**, Feststoff durch Abdampfen einer Lösung aus Toluol erhalten.

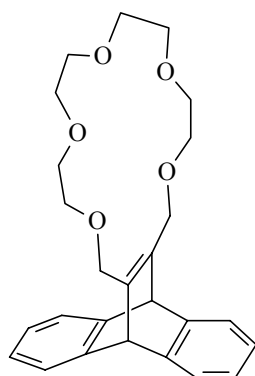
6.2. Kronenethersubstituierte Chromophore

6.2.1. Synthese der Edukte

6.2.1.1. Synthese des Dibenzobarrelenderivats **3c**

V-80: **3,4(9',10'-Dihydro-9',10'-anthraceno)-1,6,9,12,15-pentaoxaheptadec-3-en**
(**3c**)

IV-KWA-020, IV-KWA-048, V-KWA-059



Zu einer Lösung von 230 mg (590 µmol) 11,12-Di(brommethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen (**3j**) in 6 ml Dichlormethan wurden 150 mg (758 µmol) Tetraethylenglykol,

2.3 ml einer 8 M NaOH-Lösung und 2.00 mg Tetrabutylammoniumbromid zugegeben. Das Zweiphasengemisch wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (40 °C, 10 mbar) entfernt. Es wurden 248 mg eines öligen gelbbraunen Rohprodukts erhalten. Dieses wurde säulenchromatographisch (neutrales Al₂O₃, Aktivitätsstufe I, varrierender Gradient Hexan/CHCl₃ von 3:1 bis 0:1) aufgetrennt. Die Fraktionen mit einem R_F-Wert (Al₂O₃; CHCl₃) von 0.37 wurden vereinigt und ergaben 102 mg (242 μmol, 41%) **3c** als ein leicht gelbliches Öl. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1110 \text{ cm}^{-1}$ (C-O). – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 253 nm (3.64), 273 (3.60), 280 (3.62). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 3.30\text{--}3.34$ (m, 4H, CH₂), 3.54–3.58 (m, 12H, CH₂), 4.39 (s, 4H, CH₂), 5.17 (s, 2H, CH), 6.92–6.96 (m, 4H, Ar-H), 7.27–7.31 (m, 4H, Ar-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 53.1$ (CH), 67.1 (CH₂), 67.8 (CH₂), 70.4 (CH₂), 70.6 (CH₂), 70.8 (CH₂), 122.8 (CH_{Ar}), 124.5 (CH_{Ar}), 145.1 (C_q), 145.9 (C_q). – MS (EI, 70 eV) *m/z* (%): 422 (3) [M⁺], 244 (1) [M⁺ – C₁₄H₁₀⁺], 178 (100) [C₁₄H₁₀⁺]. – HRMS ber. für C₂₆H₃₀O₅ (M⁺): 422.2097, gef. 422.2092.

6.2.1.2. Synthese der Acetophenonderivate **1b** und **1c**

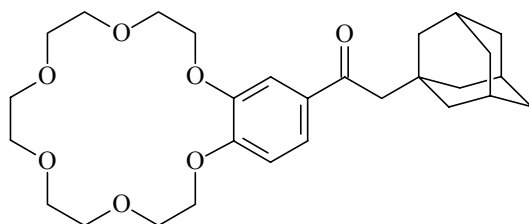
Allgemeine Arbeitsvorschrift 14 (AAV 14): Synthese der kronenethersubstituierten Acetophenone **1b** und **1c**

In einem 250-ml-Kolben wurden 100 ml (148 g, 1.54 mol) Methansulfonsäure vorgelegt und unter starkem Rühren mit 13.4 g (143 μmol) Diphosphorpentoxid versetzt. Es wurde solange gerührt, bis sich der Feststoff vollständig gelöst hatte. Dann wurde der jeweilige Benzokronenether (**11b** oder **11c**) und die Adamantylelessigsäure zugegeben und 20 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung dunkelrot verfärbte. Anschließend wurde auf Eis gegossen und ca. 4 h gerührt. Dabei löste sich der ölige Niederschlag auf. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert und die wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mit wäßriger 0.1 M NaOH-Lösung und Wasser gewaschen und über MgSO₄

getrocknet. Nach Abfiltration wurde das Filtrat im Vakuum (40 °C, 10 mbar) eingengt und getrocknet. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt.

V-81: 2-Adamantan-1-yl-1-(6,7,9,10,12,13,15,16,18,19-decahydro-5,8,11,14,17,20-hexaoxa-benzocyclooctadecen-2-yl)-ethanon (1b)

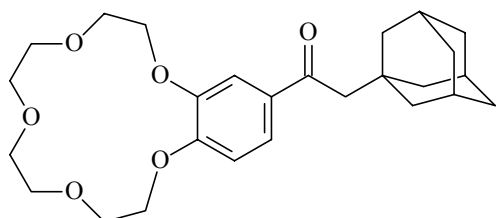
II-KWA-074, II-KWA-076, II-KWA-078, II-KWA-096, III-KWA-004, III-KWA-049



Nach **AAV 14** wurden 1.00 g (3.20 mmol) Benzo-18-krone-6 (**11b**) und 1.24 g (6.41 mmol) 1-Adamantylelessigsäure in eine Lösung aus 13.4 g Diphosphorpentoxid in 110 ml Methansulfonsäure gegeben und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Extrahiert wurde dreimal mit 80 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit je 100 ml einer 1 M NaOH-Lösung und H₂O gewaschen. Das gelblichbraune, ölige Rohprodukt wurde in quantitativer Ausbeute erhalten. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch [neutrales Al₂O₃, Aktivitätsstufe I, Hexan/CH₂Cl₂ (1:1)]. Alle Fraktionen mit einem R_F-Wert von 0.19 (Al₂O₃, CHCl₃) wurden vereinigt und ergaben 1.19 g (2.44 mmol, 76%) des Kronenethers **1b** als ein hellgelbes, zähflüssiges Öl. Durch Kristallisation mit KPF₆ aus Methanol wurden farblose, pulverförmige Kristalle erhalten, Schmp. 200–202 °C (MeOH). Unkomplexierter Kronenether **1b**: UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 232 nm (4.00), 275 (3.92), 303 (3.76). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.63 (br s, 12H, Ad-CH₂), 1.94 (br s, 3H, Ad-CH), 2.66 (s, 2H, CH₂), 3.64–4.29 (m, 20H, CH₂), 6.89 (d, J = 10 Hz, 1H, Ar-H), 7.51 (d, J = 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.57 (dd, J = 10 Hz, J = 2 Hz, 1H, Ar-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): 28.7 (4), 34.0, 36.8, 43.1 (4), 50.9 (4), 67.2, 67.5, 68.3, 68.4, 69.9, 69.9, 69.9, 110.3, 110.5, 123.8, 132.7, 147.0, 150.9, 198.6. – MS (70 eV, EI); m/z (%): 488 (42) [M⁺], 400 (5) [M⁺ – (OCH₂CH₂)₂], 339 (10) [M⁺ – (OCH₂CH₂)₃O], 310 (23) [C₁₆H₂₂O₆], 253 (10) [C₁₈H₂₂O], 163 (100) [C₁₇H₁₉]⁺. – HRMS ber. für C₂₈H₄₀O₇ (M⁺): 488.2776, gef. 488.2770. – El. Anal. ber. (%) für 2C₂₈H₄₀O₇×3KPF₆ (1529.43): C 43.98, H 5.27, gef. C 44.04, H 5.39.

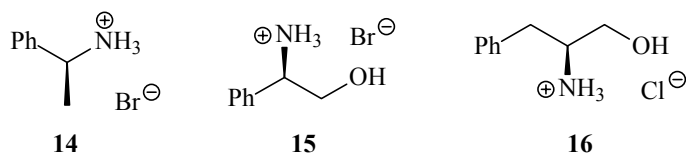
V-82: 2-Adamantan-1-yl-1-(6,7,9,10,12,13,15,16-octahydro-5,8,11,14,17-pentaoxabenzocyclopentadecen-2-yl)-ethanon (1c)

III-KWA-026, III-KWA-082, IV-KWA-041



Nach **AAV 14** wurden 1.29 g (4.81 mmol) Benzo-15-krone-5 (**11c**) und 1.86 g (9.59 mmol) 1-Adamantylelessigsäure in eine Lösung aus 13.4 g Diphosphorpentoxid in 100 ml Methansulfonsäure gegeben und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Extrahiert wurde dreimal mit je 100 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit je 110 ml einer 1 M NaOH-Lösung und H₂O gewaschen. Das gelblichbraune, ölige Rohprodukt wurde in quantitativer Ausbeute erhalten. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch [neutrales Al₂O₃, Aktivitätsstufe I, *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (1:1)]. Alle Fraktionen mit einem R_f-Wert von 0.2 (Al₂O₃, CHCl₃) wurden vereinigt und ergaben 1.39 g (3.13 mmol, 65%) des Kronenethers **1c** als ein hellgelbes, zähflüssiges Öl. UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 273 nm (4.06), 301 (3.88). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.64 (br s, 12H, Ad-CH₂), 1.94 (br s, 3H, Ad-CH), 2.65 (s, 2H, CH₂), 3.70–4.22 (m, 16H, Ethylenglykol), 6.84 (d, *J* = 9 Hz, 1H, Ar-H), 7.50 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.55 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, Ar-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): 27.7, 27.7, 32.9, 35.7, 36.8, 42.1, 42.1, 49.9, 49.9, 66.0, 67.7, 68.0, 68.0, 68.3, 68.4, 69.3, 69.4, 70.2, 70.2, 110.6, 111.9, 122.7, 131.3, 147.7, 152.2, 197.8. – MS (70 eV, EI); *m/z* (%): 444 (36) [M⁺], 310 (16) [C₁₆H₂₂O₆], 207 (12), 163 (100) [C₁₇H₁₉]⁺. – HRMS ber. für C₂₆H₃₆O₆ (M⁺): 444.2513, gef. 444.2507. – El. Anal. ber. (%) für C₂₆H₃₆O₆ × NaCl (503.01): C 62.08, H 7.21, gef. C 60.38, H 7.23.

6.2.1.3. Synthese der chiralen Gastmoleküle

V-83: Herstellung der chiralen Ammoniumsalze


Durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure auf festes Salz NaX (X = Cl, Br) wurde in situ die Säure HX (X = Cl, Br) erzeugt. Diese wurde in eine etherische Lösung des entsprechendenamins (**14**: 1-*S*-Phenylethylamin, **15**: *S*-2-Amino-2-phenylethanol, **16**: *S*-2-Amino-3-phenylpropanol) eingeleitet, wobei das Ammoniumsalz als weißer Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen.

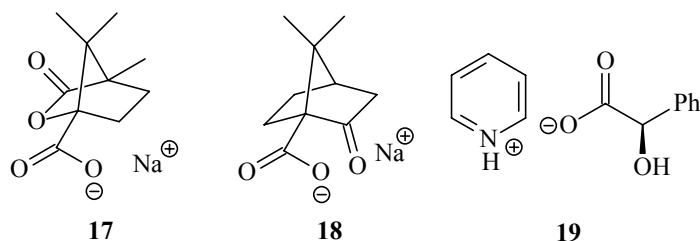
1-*S*-Phenylethylammoniumbromid (**14**): Schmp. 260–261 °C [Lit.:⁵¹ 115–116 °C (MeOH)]. – ¹H-NMR (MeOD, 400 MHz): δ = 1.64 (d, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃), 4.47 (q, *J* = 7 Hz, 1H, CH), 4.84 (br s, 3H, NH₃), 7.38–7.48 (m, 5H, Ar-H).

2-Hydroxy-1-phenylethylammoniumbromid (**15**): Schmp. 180–182 °C. – ¹H-NMR (MeOD, 400 MHz): δ = 2.15 (s, 1H, OH), 3.81 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 11 Hz, 1H, CH₂), 3.88 (dd, *J* = 4 Hz, *J* = 11 Hz, 1H, CH₂), 4.36 (dd, *J* = 4 Hz, *J* = 9 Hz, 1H, CH), 7.42–7.48 (m, 5H, Ar-H).

1-Hydroxymethyl-2-phenylethylammoniumbromid (**16**): Schmp. 142–145 °C [Lit.:⁵² 148–149 °C (EtOH)]. – ¹H-NMR (MeOD, 400 MHz): δ = 2.15 (s, 1H, OH), 2.93 (d, *J* = 7 Hz, 2H, CH₂Ph), 3.45–3.50 (m, 1H, CH), 3.53 (dd, *J* = 7 Hz, *J* = 11 Hz, 1H, CH₂OH) 3.69 (dd, *J* = 4 Hz, *J* = 14 Hz, 1H, CH₂OH), 7.27–7.36 (m, 5H, Ar-H).

V-84: Herstellung der chiralen Carboxylate

III-KWA-050 III-KWA-051, III-KWA-057



Bei Zugabe von 1.1 Äquivalenten NaH zu Lösungen der Säuren (**17**: 1-*S*-Camphansäure, **18**: 1-*S*-Ketopinsäure) in Diethylether fielen die chiralen Carboxylate **17** und **18** als weiße Feststoffe aus. Diese wurden abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Durch Vereinigung äquimolarer Mengen von Pyridin und *S*-Mandelsäure in Diethylether wurde das chirale Pyridiniummandelat **19** synthetisiert.

S-Natrium-4,7,7-trimethyl-3-oxo-2-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylat (**17**): Schmp. 147–148 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (MeOD, 400 MHz): $\delta = 0.90$ (s, 3H, CH₃), 1.03 (s, 3H, CH₃), 1.11 (s, 3H, CH₃), 1.52–1.59 (AA'XX', 1H, CH₂), 1.78–1.85 (AA'XX', 1H, CH₂), 2.34–2.42 (AA'XX', 1H, CH₂), 2.76–2.85 (AA'XX', 1H, CH₂).

S-Natrium-7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylat (**18**): Schmp. 334–336 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (MeOD, 400 MHz): $\delta = 1.10$ (s, 3H, CH₃), 1.13 (s, 3H, CH₃), 1.30–1.36 (m, 1H, CH₂), 1.57–1.64 (m, 1H, CH), 1.85 (d, $J = 18$ Hz, 1H, CH₂), 2.00–2.03 (m, 2H, CH₂), 2.36–2.49 (m, 2H, CH₂).

S-Hydroxyphenyl-acetatpyridinium (**19**): Schmp. 75–76 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (MeOD, 400 MHz): $\delta = 2.15$ (s, 1H, OH), 5.12 (s, 1H, CH), 7.29–7.33 (m, 3H, Ar-H), 7.34–7.36 (m, 4H, Ar-H), 7.81–7.88 (m, 1H, Ar-H), 8.50–8.52 (m, 1H, Ar-H).

6.2.2. Untersuchungen zur Komplexierung verschiedener Kationen durch die Kronenether **1b**, **3b** und **3c**

6.2.2.1. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Titrationsen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 15 (AAV 15):

Zu einer Lösung des Kronenethers **3c** wurden in kleinen Mengen Lösungen der entsprechenden Salze titriert. Um eine konstante Konzentration des Kronenethers **3c** während der Titration zu gewährleisten, hatten die Lösungen der Salze, mit denen titriert wurde, dieselbe Kronenether-Konzentration wie die vorgelegte Kronenether-Lösung. Die Lösungen

wurden nach jedem Titrationsschritt ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert (200 MHz-NMR-Spektrometer). Zwischen der Zugabe und der spektroskopischen Untersuchung wurden die Lösungen kräftig durchmischt, um eine Einstellung des Komplexgleichgewichtes zu gewährleisten. Die chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale der allylischen CH₂-Protonen ($\Delta\delta$) wurden gegen die titrierte Molmenge des Salzes aufgetragen (Abb. 6.4). Die Errechnung der Bindungskonstanten des Kronenethers **3c** mit NaBF₄ und KBF₄ wurden durch nicht-lineare Kurvenanpassung nach der folgenden Formel durchgeführt:

$$\delta_{obs} = \delta_A + \frac{\delta_{AB} - \delta_A}{2c_A^0} \left(c_A^0 + c_B^0 + \frac{1}{K} \pm \sqrt{\left(c_A^0 + c_B^0 + \frac{1}{K} \right)^2 - 4c_A^0 c_B^0} \right)$$

V-85: Titration von Kaliumtetrafluoroborat zu Kronenether 3c

V-KWA-050

Entsprechend **AAV 15** wurden jeweils 10.0 mg (23.7 μ mol) Kronenether **3c** in 700 μ l CD₃CN gelöst ($c(\mathbf{3c}) = 33.6$ mM). Zu einer Lösung wurden 9.80 mg (77.8 μ mol) KBF₄ gegeben und im Ultraschallbad gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit KBF₄ schrittweise zum Kronenether **3c** titriert und die ¹H-NMR-Verschiebungen gemessen (Tabelle 6.9).

Tabelle 6.9: Titration von KBF₄ zu **3c**^a

Messung	c(KBF ₄) [μ M]	Äquivalente	$\Delta\delta^b$ [ppm]
1	0	0	0
2	4.74	0.2	0.002
3	9.48	0.4	0.006
4	14.2	0.6	0.008
5	19.0	0.8	0.010
6	23.7	1.0	0.011
7	33.2	1.4	0.014
8	42.7	1.8	0.015
9	52.1	2.2	0.015
10	61.6	2.6	0.015

^a [**3c**] = 33.6 mM. ^b $\Delta\delta$ relativ zu δ des unkomplexierten Kronenethers **3c**.

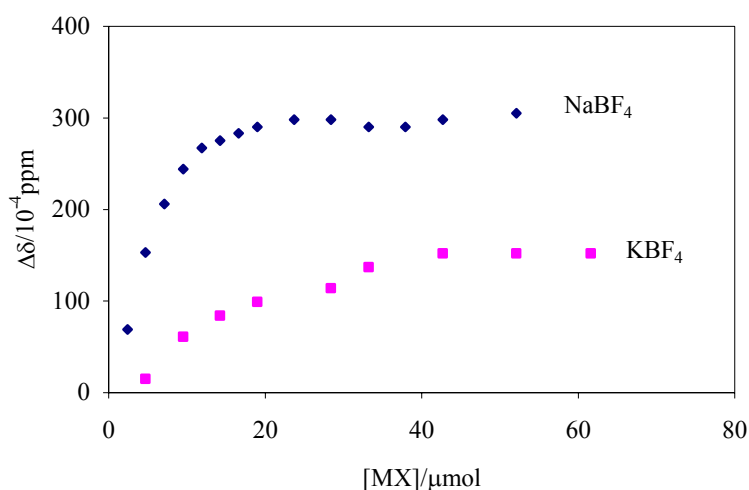


Abbildung 6.4: Verschiebung der ¹H-NMR-Signale der allylischen CH₂-Protonen des Kronenethers **3c** bei Zugabe von Natrium- und Kaliumtetrafluoroborat.

Die Bindungskonstante K_B wurde mit den entsprechenden Daten zu $K_B [\mathbf{3c}(\text{KBF}_4)] = 3.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ bestimmt. Die Kurvenanpassung ist in Abbildung 6.5 gezeigt.

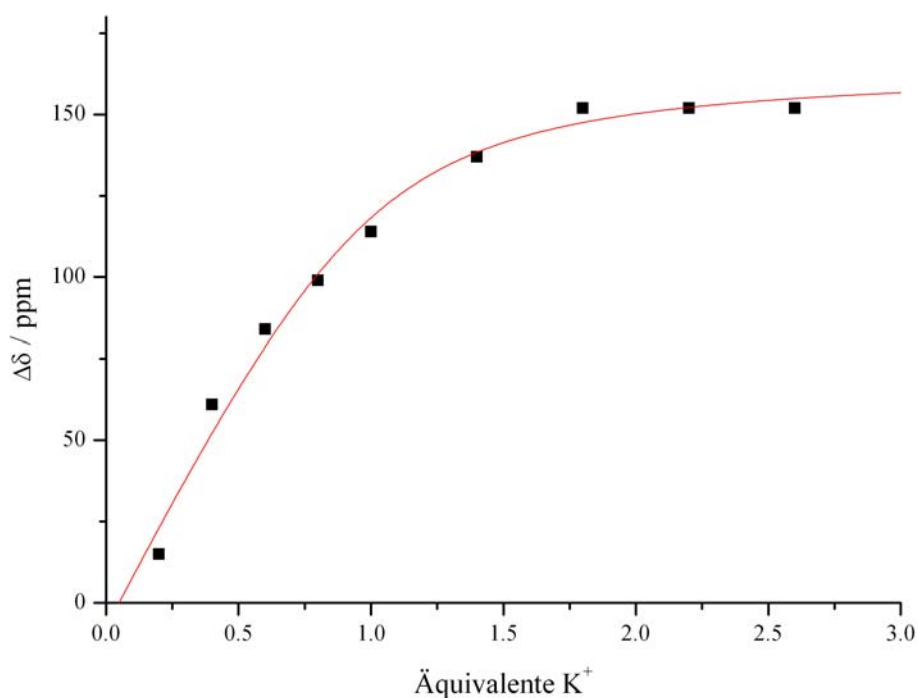


Abbildung 6.5: Kurvenanpassung der Daten der Titration von KBF₄ zu **3c** an die theoretischen Werte für einen 1:1-Komplex

Dabei wurden folgende Fehlerwerte erhalten: $\text{Chi}^2/\text{D}_0\text{F} = 37.5$, $R^2 = 0.988$, $dA = -7.62 \pm 6.18$, $dAB = 165 \pm 8.38$, $K = 299 \pm 145$.

V-86: Titration von Natriumtetrafluoroborat zu Kronenether 3c

V-KWA-051

Entsprechend **AAV 15** wurden jeweils 10.0 mg (23.7 μmol) Kronenether **3c** in 700 μl CD_3CN gelöst ($c(\mathbf{3c}) = 33.6 \text{ mM}$). Zu einer Lösung wurden 8.54 mg (77.8 μmol) NaBF_4 gegeben und im Ultraschallbad gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit NaBF_4 schrittweise zum Kronenether **3c** titriert und die $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen gemessen (Tabelle 6.10).

Tabelle 6.10: Titration von NaBF_4 zu **3c**^a

Messung	$c(\text{NaBF}_4)$ [μM]	Äquivalente	$\Delta\delta^b$ [ppm]
1	0	0	0
2	2.37	0.1	0.007
3	4.74	0.2	0.015
4	7.11	0.3	0.021
5	9.48	0.4	0.024
6	11.9	0.5	0.027
7	14.2	0.6	0.027
8	16.6	0.7	0.028
9	19.0	0.8	0.029
10	23.7	1.0	0.030
11	28.4	1.2	0.030
12	33.2	1.4	0.029
13	37.9	1.6	0.029
14	42.7	1.8	0.030
15	52.1	2.2	0.031

^a $[\mathbf{3c}] = 33.6 \text{ mM}$. ^b $\Delta\delta$ relativ zu δ des unkomplexierten Kronenethers **3c**.

Die Analyse der Titrationskurve hat gezeigt, daß der Komplex des Kronenethers **3c** mit NaBF_4 in einem Verhältnis von 2:1 vorliegt. Die Bindungskonstante K_B wurde mit den entsprechenden Daten zu $K_B [\mathbf{3c}(\text{NaBF}_4)] = 1.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ bestimmt. Die Kurvenanpassung ist in Abbildung 6.6 gezeigt.

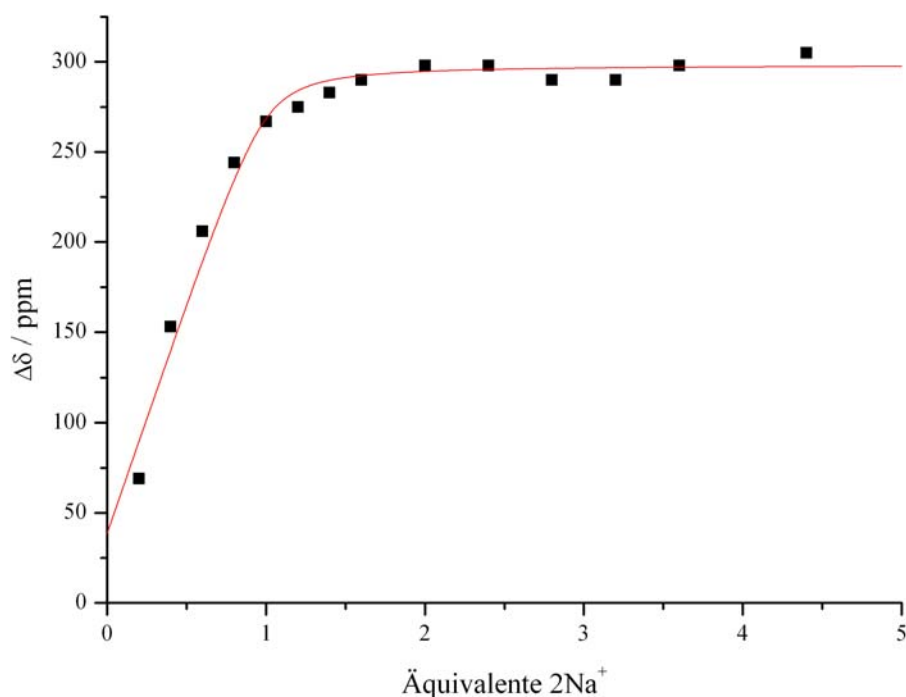


Abbildung 6.6: Kurvenanpassung der Daten der Titration von NaBF₄ zu **3c** an die theoretischen Werte für einen 2:1-Komplex

Zur Kurvenanpassung für den 2:1-Komplex wurde die Natriummenge verdoppelt. Dabei wurden folgende Fehlerwerte erhalten: $\chi^2/D_0F = 115$, $R^2 = 0.979$, $dA = 38.4 \pm 10.1$, $dAB = 298 \pm 5.21$, $K = 1950 \pm 1400$.

6.2.2.2. Spektrophotometrische Titrationsen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 16 (AAV 16):

Es wurde eine Stammlösung des Kronenethers **3b** mit einer Konzentration von 1.0×10^{-4} mol/l in Acetonitril (Lösung 1) hergestellt. Weiterhin wurde eine Lösung des Kronenethers **3b** in CH₃CN hergestellt (1.0×10^{-4} mol/l), die darüber hinaus eine definierte Salzmenge enthielt (Lösung 2). Diese Salzlösung wurde dann in kleinen Schritten zu 2.00 ml Lösung in der UV-Küvette titriert. Nach jedem Titrationsschritt wurde 5 min gewartet, damit sich das Komplexgleichgewicht einstellen konnte. Anschließend wurde die Lösung UV-spektroskopisch untersucht.

V-87: Titration von Kaliumtetrafluoroborat zu Kronenether 3b (0-2 Äquivalente)

MES-28

Lösung 1 wurde aus 1.23 mg (2.63 μmol) Kronenether **3b** und 26.3 ml Acetonitril hergestellt, Lösung 2 aus 450 μg (0.36 μmol) Kaliumtetrafluoroborat und 5.96 ml der Lösung 1. Dann wurde weiter nach **AAV 16** verfahren (Titrationsschritte siehe Tabelle 6.11).

Tabelle 6.11: Spektrophotometrische Titration von KBF_4 zu **3b**

Messung ^a	Zugabe Lösung 2 (μl)	Verhältnis Salz/ 3b	Absorption ^b (273 nm)
1	0	0	0.246
2	73	0.21	0.246
3	105	0.30	0.246
4	400	1.00	0.245
5	1000	2.00	0.244

^a Lösung 2: $c(\text{KBF}_4) = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ in Acetonitril. ^b Absorption am lokalen Maximum bei 273 nm.

V-88: Titration von Cäsiumtetrafluoroborat zu Kronenether 3b

MES-30

Lösung 1 wurde aus 0.85 mg (1.82 μmol) Kronenether **3b** und 18.2 ml Acetonitril hergestellt, Lösung 2 aus 0.49 mg (2.23 μmol) Cäsiumtetrafluoroborat und 3.72 ml Lösung 1. Dann wurde weiter nach **AAV 16** verfahren (Titrationsschritte siehe Tabelle 6.12).

Tabelle 6.12: Spektrophotometrische Titration von CsBF_4 zu **3b**

Messung ^a	Zugabe Lösung 2 (μl)	Verhältnis Salz/ 3b	Absorption (273 nm) ^b
1	0	0	0.244
2	37	0.11	0.224
3	51	0.15	0.224
4	69	0.20	0.224

EXPERIMENTALTEIL

5	87	0.25	0.224
6	105	0.30	0.224
7	143	0.40	0.224
8	182	0.50	0.224
9	286	0.75	0.224
10	400	1.00	0.222

^a Lösung 2: $c(\text{CsBF}_4) = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ in Acetonitril. ^b Absorption am lokalen Maximum bei 273 nm.

V-89: Titration von Natriumtetrafluoroborat zu Kronenether **3b**

MES-57

Lösung 1 wurde aus 1.15 mg (2.46 μmol) Kronenether **3b** und 24.6 ml Acetonitril hergestellt, Lösung 2 aus 0.23 mg (2.09 μmol) Natriumtetrafluoroborat und 3.49 ml der Lösung 1. Dann wurde weiter nach **AAV 16** verfahren (Titrationsschritte siehe Tabelle 6.13).

Tabelle 6.13: Spektrophotometrische Titration von NaBF_4 zu **3b**

Messung	Zugabe Lösung 2 ^a (μl)	Verhältnis Salz/ 3b	Absorption (273 nm) ^b
1	0	0	0.207
2	17	0.05	0.208
3	34	0.10	0.208
4	69	0.20	0.213
5	105	0.30	0.213
6	182	0.50	0.213
7	286	0.75	0.211
8	400	1.00	0.212
9	526	1.25	0.212
10	667	1.50	0.212
11	1000	2.00	0.211

^a Lösung 2: $c(\text{NaBF}_4) = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ in Acetonitril. ^b Absorption am lokalen Maximum bei 273 nm.

6.2.2.3. Spektrofluorimetrische Titrationsen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 17 (**AAV 17**):

Es wurde bis auf folgende Änderungen wie in **AAV 16** vorgegangen: Anstelle von UV-Küvetten wurden Fluoreszenzküvetten verwendet. Die Lösungen wurden vor Beginn der Messungen mit Argon von Sauerstoff befreit. Die Lösungen wurden fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Meßparameter: Anregungswellenlänge (λ_{EX}): 273 nm; Meßbereich: 280-540 nm; Anregungsdurchlaß: 2.5; Emissionsdurchlaß: 10. Die Stern-Volmer-Auftragungen der Integrale (280-530 nm) der Emissionsspektren befinden sich in Kapitel 4.2.4, Abbildung 4.2.

V-90: Titration von Kaliumtetrafluoroborat zu Kronenether 3b (0–2 Äquivalente)

MES-56

Lösung 1 wurde aus 1.06 mg (2.27 μmol) Kronenether **3b** und 22.7 ml Acetonitril hergestellt, Lösung 2 aus 0.35 mg (2.78 μmol) Kaliumtetrafluoroborat und 4.63 ml der Lösung 1. Dann wurde weiter nach **AAV 17** verfahren (Titrationsschritte siehe Tabelle 6.14, Spektren in Abb. 6.7).

Tabelle 6.14: Spektrofluorimetrische Titration von KBF_4 zu **3b** (0-2 Äquivalente)

Messung ^a	Zugabe Lösung 2 (μl) ^b	Verhältnis Salz/ 3b	Integral (280-530nm)
1	0	0.00	14930
2	3	0.01	11580
3	7	0.02	11161
4	10	0.03	11045
5	17	0.05	10983
6	24	0.07	10915
7	31	0.09	10876
8	41	0.12	10919
9	55	0.15	10840
10	69	0.20	10863

EXPERIMENTALTEIL

11	87	0.25	10780
12	105	0.30	10850
13	143	0.40	10894
14	182	0.50	10983
15	243	0.65	10926
16	308	0.80	10926
17	400	1.00	10838
18	526	1.25	10751
19	697	1.55	10901
20	892	1.85	11001
21	1000	2.00	11077

^a $\lambda_{\text{Ex}} = 273 \text{ nm}$, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ in Acetonitril. ^b Lösung 2: $c(\text{KBF}_4) = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ in Acetonitril.

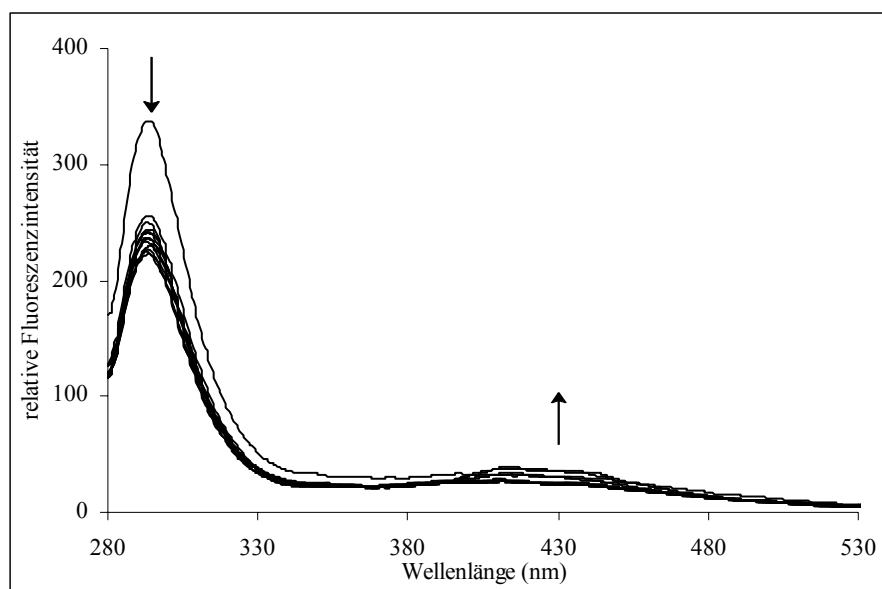


Abbildung 6.7: Spektrofluorimetrische Titration von **3b** mit KBF_4 ; $\lambda_{\text{Ex}} = 273 \text{ nm}$, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, (Titrationsschritte siehe Tab. 6.14, Pfeile zeigen Intensitätsab- oder zunahme bei Zugabe von KBF_4 an)

V-91: Titration von Kaliumtetrafluoroborat zu Kronenether **3b**

(0–0.2 Äquivalente)

MES-58

Gemäß **AAV 16** wurden 1.06 mg (2.27 μmol) Kronenether **3b** in 22.7 ml Acetonitril gelöst. Um die gewünschte Salzkonzentration zu erhalten wurden 1.00 ml KBF_4 -Lösung

EXPERIMENTALTEIL

[6.0×10^{-4} mol KBF_4 /l; 1.0×10^{-4} mol **3b**/l] mit 9.00 ml der Kronenetherlösung [1.0×10^{-4} mol/l] verdünnt. Anschließend wurde weiter nach **AAV 17** vorgegangen (Titrationsdaten siehe Tabelle 6.15, Spektren in Abb. 6.8).

Tabelle 6.15: Spektrofluorimetrische Titration von KBF_4 zu **3b** (0-0.2 Äquivalente)

Messung ^a	Zugabe Lösung 2 ^b (μl)	Verhältnis Salz/ 3b	Integral (280-530nm)
1	0	0	13360
2	7	0.002	11800
3	14	0.004	10586
4	20	0.006	10055
5	27	0.008	9946
6	34	0.01	9889
7	44	0.013	9706
8	55	0.016	9597
9	69	0.020	9695
10	87	0.025	9620
11	105	0.030	9477
12	124	0.035	9577
13	143	0.04	9548
14	182	0.05	9432
15	222	0.06	9422
16	307	0.08	9308
17	400	0.10	9193
18	666	0.15	8768
19	1000	0.20	8337

^a $\lambda_{\text{Ex}} = 273$ nm, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4}$ mol/l in Acetonitril. ^b Lösung 2: $c(\text{KBF}_4) = 0.6 \times 10^{-4}$ mol/l, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4}$ mol/l in Acetonitril.

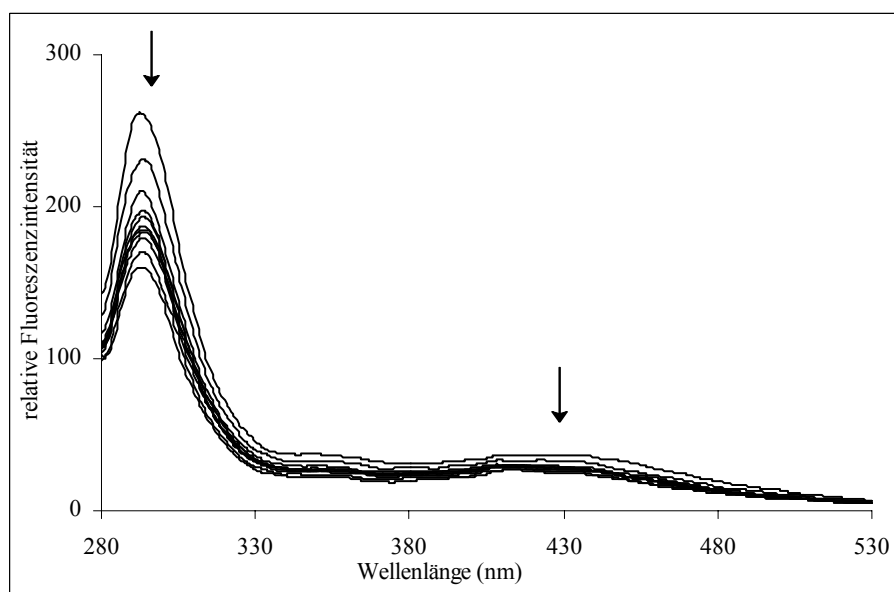


Abbildung 6.8: Spektrofluorimetrische Titration von **3b** mit KBF_4 ; $\lambda_{\text{Ex}} = 273 \text{ nm}$, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (Titrationsschritte siehe Tab. 6.15, Pfeile zeigen Intensitätsab- oder zunahme bei Zugabe von KBF_4 an)

V-92: Titration von Cäsiumtetrafluorborat zu Kronenether **3b**
(0-1 Äquivalente)

MES-55

Lösung 1 wurde aus 0.76 mg (1.63 μmol) Kronenether **3b** und 16.3 ml Acetonitril hergestellt, Lösung 2 aus 0.67 mg (3.05 μmol) Cäsiumtetrafluorborat und 5.08 ml Lösung 1. Dann wurde weiter nach **AAV 17** verfahren (Titrationdaten siehe Tabelle 6.16, Spektren in Abb. 6.9). Konzentration der Kronenetherlösung: $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; Konzentration der CsBF_4 -Lösung: $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Tabelle 6.16: Spektrofluorimetrische Titration von CsBF_4 zu **3b**

Messung	Zugabe Lösung 2 (μl)	Verhältnis Salz/ 3b	Integral (280-530nm)
1	0	0	14320
2	3	0.01	11912
3	7	0.02	10583
4	10	0.03	10250
5	17	0.05	10000

EXPERIMENTALTEIL

6	24	0.07	9918
7	31	0.09	9877
8	41	0.12	9807
9	55	0.16	9838
10	69	0.20	9814
11	87	0.25	9710
12	105	0.30	9706
13	143	0.40	9585
14	182	0.50	9482
15	243	0.65	9462
16	308	0.80	9345
17	400	1.0	9398

^a $\lambda_{\text{Ex}} = 273 \text{ nm}$, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ in Acetonitril. ^b Lösung 2: $c(\text{CsBF}_4) = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ in Acetonitril.

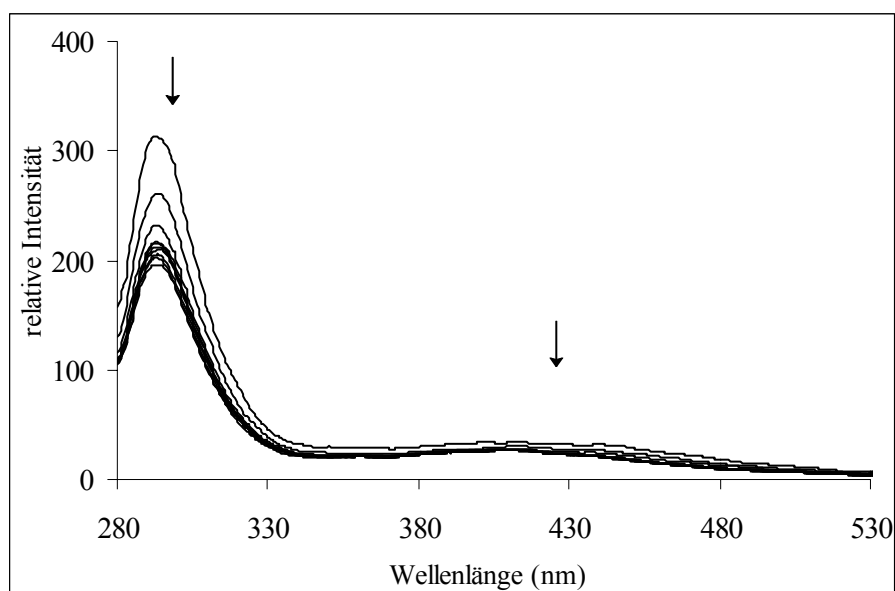


Abbildung 6.9: Spektrofluorimetrische Titration von **3b** mit CsBF_4 ; $\lambda_{\text{Ex}} = 273 \text{ nm}$, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (Titrationsschritte siehe Tab. 6.16, Pfeile zeigen Intensitätsab- oder zunahme bei Zugabe von CsBF_4 an)

V-93: Titration von NaBF_4 -Lösung zu Kronenether **3b** (0-0.6 Äquivalente)

MES-50

Lösung 1 wurde aus 0.64 mg (1.37 μmol) Kronenether **3b** und 13.7 ml Acetonitril hergestellt, Lösung 2 aus 0.32 mg (2.91 μmol) Natriumtetrafluoroborat und 4.86 ml der

EXPERIMENTALTEIL

Lösung 1. Dann wurde weiter nach **AAV 17** verfahren (Titrationsdaten siehe Tabelle 6.17, Spektren in Abb. 6.10). Konzentration der Kronenetherlösung: 1.0×10^{-4} mol/l; Konzentration der NaBF₄-Lösung: 6.0×10^{-4} mol/l.

Tabelle 6.17: Spektrofluorimetrische Titration von NaBF₄ zu **3b**

Messung	Zugabe Lösung 2 (μl)	Verhältnis Salz/ 3b	Integral (280-530nm)
1	0	0.00	21291
2	3	0.01	18836
3	7	0.02	18175
4	10	0.03	18216
5	17	0.05	18166
6	24	0.07	18081
7	31	0.09	18033
8	41	0.12	18006
9	48	0.14	18011
10	62	0.18	17951
11	87	0.25	18035
12	105	0.30	17965
13	143	0.40	17913
14	222	0.60	17833

^a $\lambda_{\text{Ex}} = 273$ nm, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4}$ mol/l in Acetonitril. ^b Lösung 2: $c(\text{NaBF}_4) = 6.0 \times 10^{-4}$ mol/l, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4}$ mol/l in Acetonitril.

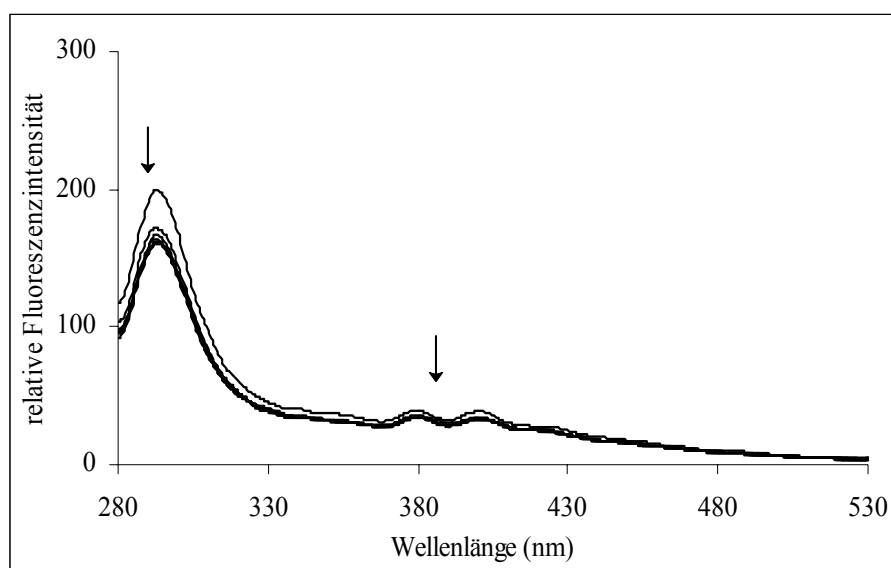


Abbildung 6.10: Spektrofluorimetrische Titration von **3b** mit NaBF₄; $\lambda_{\text{Ex}} = 273$ nm, $c(\mathbf{3b}) = 1.0 \times 10^{-4}$ mol/l (Titrationschritte siehe Tab. 6.17, Pfeile zeigen Intensitätsab- oder zunahme bei Zugabe von NaBF₄ an)

6.2.3. **Komplexierung der Kronenether**

V-94: Kristallisation der Kronenether

Die Kristallisation der unkomplexierten Kronenether **1b**, **1c**, **3b** und **3c** aus verschiedenen Lösungsmitteln (MeOH, EtOH, EE, CH₂Cl₂, Hexan, Et₂O, THF, *i*PrOH, Toluol, Dioxan, H₂O, DMF sowie Gemische dieser Lösungsmittel) gelang nicht. Erst nach Zugabe von einem Moläquivalent KPF₆ oder KBF₄ bildeten sich Kristalle des Kronenethers **1b** aus Methanol, die frei von Verunreinigungen waren. Die Komplexe des adamantylsubstituierten Kronenethers **1c** sowie der Dibenzobarrelene **3b** und **3c** mit NaPF₆, KPF₆, CaCO₃, ZnBr₂, Cs₂CO₃ oder den chiralen Salze **12–17** konnten nicht in kristalliner Form erhalten werden.

V-95: Komplexierung durch Abdampfen der Lösungen

Nach der Methode von Pederson^{29a} wurden die Lösungen von äquimolaren Mengen des Kronenethers und der Salze bei Raumtemperatur und bei Normaldruck langsam abgedampft. Auf diese Weise wurden die Kronenetherkomplexe im lösungsmittelfreien Zustand erhalten.

6.2.4. **Fällung der Kronenether**

V-96: Fällung der unkomplexierten Kronenether aus Wasser

IV-KWA-012

Eine Lösung von 1.00 g des Kronenethers (**1b**, **1c**, **3b** und **3c**) in 10 ml Methanol wurden unter starkem Rühren in 400 ml Wasser getropft. Alternativ wurde zu einer Lösung von 1.00 g des Kronenethers (**1b**, **1c**, **3b** und **3c**) in 400 ml Methanol Wasser zugetropft, bis eine Trübung auftrat. Dann wurde ca. 30 min gewartet. Anschließend wurde solange Wasser zugegeben, bis kein Kronenether mehr ausfiel. Mit diesen Methoden wurden die Kronenether als weiße Feststoffe erhalten, die allerdings nach längerer Lagerung wieder zu Ölen wurden.

V-97: Fällung der komplexierten Kronenether aus Wasser

IV-KWA-012, IV-KWA-16

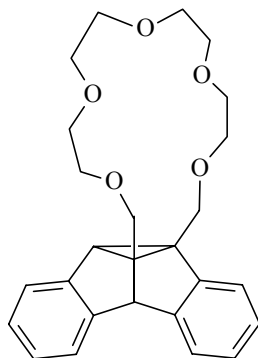
Eine Lösung von 1.00 g des Kronenethers (**1b**, **1c**, **3b** und **3c**) in 10 ml Methanol wurde solange mit dem entsprechenden Hexafluorophosphatsalz (NaPF_6 für **3c** und **1c**, KPF_6 für **1b** und **3b**) versetzt, bis von diesem nichts mehr in Lösung ging. Dann wurde unter starkem Rühren die Kronenetherlösung in 400 ml Wasser getropft. Mit dieser Methode wurde ein flockiger Niederschlag erhalten, der abfiltriert wurde. **1b**• KPF_6 : weißer Feststoff, Schmp. 57–58 °C (MeOH/H₂O); **1c**• NaPF_6 : weißer Feststoff, Schmp. 52–53 °C (MeOH/H₂O); **3c**• NaPF_6 : weißer Feststoff, Schmp. 87–88 °C (MeOH/H₂O).

6.2.5. Photochemie

6.2.5.1. Photochemie des Dibenzobarrelens **3c**

V-98: *rac*-18,19,21,22-Dibenzo-3,6,9,12,15-pentaoxabicyclo-[15.5.0.0^{1,20}.0^{17,23}]-tricosan (4c)

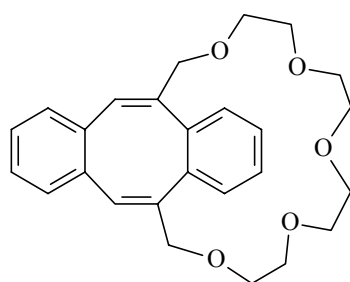
V-KWA-043, V-KWA-070



Gemäß **AAV 18** wurde eine Lösung von 14.0 mg (33.2 μmol) Dibenzobarrelen **3c** in 7 ml Aceton/Acetonitril (1:1) 80 min unter Argonatmosphäre bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum (40 °C, 10 mbar) abdestilliert und das erhaltene gelbliche Öl säulenchromatographisch (neutrales Al_2O_3 , Aktivitätsstufe I, variierender Gradient *n*-Hexan/ CHCl_3 von 1:1 bis 0:1) aufgetrennt. Es wurden 8.30 mg (19.7 μmol , 59%) Dibenzosemibullvalen **4c** als leicht gelbliches Öl [R_f -Wert (Al_2O_3 ; CHCl_3): 0.47] erhalten. Eine Auftrennung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Enantiomere wurde durch Zugabe eines dreifachen Überschusses an 1-*S*-Phenylethylammoniumbromid (**13**) erreicht. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 3.21 (s, 1H, CH), 3.57–3.78 (m, 16H, Ethylenglykol- CH_2), 4.05, 4.07 (AB-System, J = 11 Hz, 2H, CH_2), 4.21, 4.23 (AB-System, J = 11 Hz, 2H, CH_2), 4.50 (s, 1H, CH), 6.96–7.32 (m, 8H, Ar-H). – MS (70 eV, EI); m/z (%): 422 (1) [M^+], 230 (18) [$\text{M}^+ - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{O}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$], 215 (21) [$\text{M}^+ - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2$], 202 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2$], 178 (100) [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$] $^+$. – HRMS ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (M^+): 422.2097, gef. 422.2092.

V-99: 19,20,22,23-Dibenzo-3,6,9,12,15-pentaoxabicyclo[15.3.2]tricoso-17,21-dien (5c)

V-KWA-042, V-KWA-069



Gemäß **AAV 18** wurde eine Lösung von 50.0 mg (11.8 μmol) Dibenzobarrelen **3c** in 50 ml Acetonitril 80 min in einem Quarzgefäß unter Argonatmosphäre bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum (40 °C, 10 mbar) abdestilliert und das erhaltene gelbliche Öl säulenchromatographisch (neutrales Al_2O_3 , Aktivitätsstufe I, variierender Gradient *n*-Hexan/ CHCl_3 von 1:1 bis 0:1) aufgetrennt. Es wurden 28.0 mg (6.64 μmol , 56%) Cyclooctatetraen **5c** als leicht gelbliches Öl (R_f -Wert (Al_2O_3 ; CHCl_3): 0.39) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 3.42–3.72 (m, 16H, Ethylenglykol-CH₂), 4.42 (s, 4H, CH₂), 6.83 (br s, 2H, 2C=CH), 7.05–7.13 (m, 8H, Ar-H). – MS (70 eV); *m/z* (%): 422 (7) [M⁺], 246 (10) [C₁₈H₁₄O], 228 (70) [C₁₈H₁₂], 178 (100) [C₁₄H₁₀]⁺. – HRMS ber. für C₂₆H₃₀O₅ (M⁺): 422.2095, gef. 422.2089.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 18 (AAV 18): Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3c** in Lösung

Das Dibenzobarrelen **3c** und das entsprechende Salz wurden im entsprechenden Lösungsmittel in einem Quarzgefäß gelöst. Die Lösung wurde 20 min im Argonstrom von Sauerstoff befreit und das versiegelte Gefäß im Abstand von 10 cm vor der Lampe positioniert. Bestrahlt wurde bei Raumtemperatur im Rayonet-Photoreaktor bei λ = 300 nm. Der Umsatz und das Verhältnis des gebildeten Semibullvalens **4c** und des Cyclooctatetraens **5c** wurden ¹H-NMR-spektroskopisch über die charakteristischen Signale (Semibullvalen: δ = 3.21 und δ = 4.50; Cyclooctatetraen: δ = 4.42 und δ = 6.83) im Vergleich zu den authentischen Proben bestimmt. Der Umsatz und die Produktverteilung von Semibullvalen **4c** und Cyclooctatetraen **5c** sind in Tabelle 6.18 zusammengefaßt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 19 (AAV 19): Bestrahlung des Dibenzobarrelens **3c** im Festkörper

Das Dibenzobarrelen **3c** und äquimolare Mengen des entsprechenden Salzes wurden im Lösungsmittel gelöst. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck zur Trockne eingedampft. Der Feststoff wurde zwischen zwei Quarzplatten verrieben. Die Platten wurden in PE-Taschen unter Argonatmosphäre eingeschweißt und im Rayonet-Photoreaktor bei λ = 300 nm bestrahlt. Der Feststoff wurde nach der Bestrahlung in Dichlormethan gelöst und die vereinigte Lösung im Vakuum (40 °C, 10 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Der Umsatz und das Verhältnis des gebildeten Semibullvalens **4c** und des Cyclooctatetraens **5c** wurden ¹H-NMR-spektroskopisch über die charakteristischen Signale (Semibullvalen: δ = 3.21 und δ = 4.50; Cyclooctatetraen: δ = 4.42 und δ = 6.83) im Vergleich zu den authentischen Proben bestimmt. Der Umsatz und die Produktverteilung von Semibullvalen **4c** und Cyclooctatetraen **5c** sind in Tabelle 6.18 zusammengefaßt.

Tabelle 6.18: Photoreaktivität des Dibenzobarrelen Kronenethers **3c**

	Labor- journal KWA-	MX	Medium	t [h]	Umsatz ^a [%]	Produktverteilung ^b	
						4c	5c
V-100	V-042	-	CH ₃ CN	1.5	>95	<5	>95
V-101	V-043	-	CH ₃ CN/ Aceton	1.5	>95	>95	<5
V-102	V-052	-	Festkörper ^c	16	43	25	75
V-103	V-056	NaBF ₄	Festkörper ^d	11	31	76	24
V-104	V-057	KBF ₄	Festkörper ^d	11	38	95	5
V-105	V-064	1-S-Phenylethyl- ammonium- bromid	Festkörper ^d	23			

^a Umsatz, ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler ±5% der angegebenen Werte. ^b Produktverteilung, ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler ±5% der angegebenen Werte. ^c Eingedampft zur Trockne in Diethylether. ^d Eingedampft zur Trockne in Methanol.

6.2.5.2. Photochemie der Acetophenonderivate **1b** und **1c**

Allgemeine Arbeitsvorschrift 20 (AAV 20): Bestrahlung der Kronenether in Lösung

Es wurde eine Lösung des Kronenethers **1b** oder **1c** im entsprechenden Lösungsmittel solange mit dem jeweiligen Salz versetzt, bis von diesem nichts mehr in Lösung ging. Dann wurde 20 min im Argonstrom von Sauerstoff befreit und das versiegelte Quarzgefäß im Abstand von 10 cm vor der Lampe positioniert. Bestrahlt wurde bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Heraeus TQ 150, 150 W) bei $\lambda = 280$ nm. Nach der Bestrahlung wurde das Lösungsmittel im Vakuum (40 °C, 10 mbar) abdestilliert und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Das unlösliche Salz wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats abdestilliert. Der Umsatz der Reaktion zu **2b** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch über die charakteristischen Signale ($\delta = 2.14$ und $\delta = 2.20$) bestimmt und ist in Tabelle 6.19 aufgeführt.

EXPERIMENTALTEIL

Allgemeine Arbeitsvorschrift 21 (AAV 21): Bestrahlung der Kronenether **1b** oder **1c** im Festkörper

Die nach V-94 erhaltenen Kristalle bzw. der nach V-96 bzw. V-97 gefällte Feststoff der Kronenether **1b** und **1c** wurden zwischen zwei Quarzplatten verrieben. Die Platten wurden in PE-Taschen unter Argonatmosphäre eingeschweißt und im Abstand von 10 cm vor der Lampe positioniert. Bestrahlt wurde bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Heraeus TQ 150, 150 W) bei $\lambda = 280$ nm. Der Feststoff wurde nach der Bestrahlung in Dichlormethan gelöst und die vereinigte Lösung im Vakuum (40 °C, 10 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Der Umsatz der Reaktion zu **2b** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch über die charakteristischen Signale ($\delta = 2.14$ und $\delta = 2.20$) bestimmt und ist in Tabelle 6.19 aufgeführt.

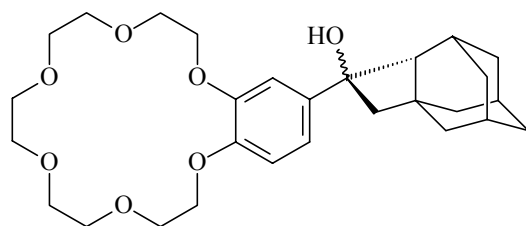
Tabelle 6.19: Photoreaktivität der Acetophenone **1b** und **1c** in verschiedenen Medien

	Laborjournal	Medium	MX	t	Umsatz ^a	
	KWA-			[h]	[%]	
V-106	1b	III-003	MeOH ^b	-	24	87
V-107		III-013,025	MeOH ^b	KPF ₆	6	<5
V-108		III-020,028	MeOH ^b	RbBr	5	>95
V-109		III-084	MeOH ^b	KBr	9	>95
V-110		III-006	Festkörper ^{c,d}	KBF ₄	22	<5
V-111		III-007	Festkörper ^{c,d}	KPF ₆	38	<5
V-112	1c	III-045	MeOH ^b	-	5	<5
V-113		III-048, V-041,047	MeOH ^b	NaBr	6	<5
V-114		IV-015	Festkörper ^{c,e}	NaPF ₆	12	<5

^a Ermittelt durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse, experimenteller Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte. ^b Durchgeführt gemäß AAV 20. ^c Durchgeführt gemäß AAV 21. ^d Kristallisiert aus Methanol. ^e Festkörper erhalten durch Fällung einer methanolischen Lösung von **1c** mit NaPF₆ aus Wasser.

V-108: *rac*-5-Tetracyclo[5.3.1.15,9.01,4]dodecan-3-ol-(6,7,9,10,12,13,15,16-octahydro-5,8,11,14,17-pentaoxa-benzocyclopentadecen-2-yl) (**2b**)

III-KWA-020



Gemäß **AAV 19** wurde eine Lösung aus 100 mg (205 μmol) des Acetophenons **1b** in 100 ml Methanol solange mit Rubidiumbromid versetzt, bis von diesem nichts mehr in Lösung ging (ca. 50 mg, 303 μmol). Dann wurde 20 min im Argonstrom von Sauerstoff befreit und das versiegelte Quarzgefäß im Abstand von 10 cm vor der Lampe positioniert. Bestrahlt wurde bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Heraeus TQ 150, 150 W) bei $\lambda = 280$ nm. Nach einer Bestrahlungszeit von 5 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum (40 $^{\circ}\text{C}$, 10 mbar) abdestilliert und das erhaltene Öl säulenchromatographisch aufgereinigt [neutrales Al_2O_3 , Aktivitätsstufe I, Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1)]. Alle Fraktionen mit einem R_F -Wert von 0.2 (Al_2O_3 , CHCl_3) wurden vereinigt und ergaben 49.0 mg (100 μmol , 49%) des Cyclobutanols **2b** als ein farbloses, zähflüssiges Öl. Dieses wurde mit RbBr aus Methanol in Form eines weißen Pulvers kristallisiert, Schmp. 119-120 $^{\circ}\text{C}$ (MeOH). Daten des Komplexes von **2b** mit RbBr : *cis*-**2b**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.4\text{--}2.2$ (m, 15H, Ad- CH_2 , Ad-CH), 2.14 (d, 1H, CH_2), 2.20 (d, 1H, CH_2), 2.32 (m, 1H, OH), 2.9 (m, 1H, CH), 3.68–4.27 (m, 20H, Ethylenglykol), 6.76–7.02 (m, 3H, Ar-H). *trans*-**2b**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.4\text{--}2.2$ (m, 15H, Ad- CH_2 , Ad-CH), 1.95 (d, 1H, CH_2), 2.5 (m, 1H, CH), 2.65 (d, 1H, CH_2), 2.8 (m, 1H, OH), 3.68–4.27 (m, 20H, Ethylenglykol), 6.76–7.02 (m, 3H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): 28.7, 29.9, 31.0, 32.1, 33.9, 37.3, 38.1, 38.4, 39.7, 41.1, 41.3, 42.6, 43.1, 45.5, 48.3, 55.5, 68.7, 70.0, 79.5, 79.6, 79.6, 84.0, 117.4, 122.2, 131.0, 132.6, 142.8, 153.3. – MS (70 eV, EI); m/z (%): 526 (3) [$\text{M}^+ + \text{K}^+ - \text{H}^+$], 488 (6) [M^+], 470 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_6$], 426 (5) [$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_5$], 382 (12) [$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4$], 338 (7) [$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_3$], 294 (21) [$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$], 251 (20) [$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}$], 163 (17) [$\text{C}_{12}\text{H}_{19}$], 135 (28) [$\text{C}_{10}\text{H}_{15}$]. – MS (8.0 kV, FAB); m/z (%): 573 (2) [$\text{M}^+ + \text{Rb}^+$], 527 (8) [$\text{M}^+ + \text{K}^+$], 511 (3) [$\text{M}^+ + \text{Na}^+$], 460 (3), 307 (23), 154 (100), 136 (62). – HRMS ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_7$ (M^+): 488.2773, gef. 488.2768. – El. Anal. ber. (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_7 \times \text{RbBr} \times 3\text{H}_2\text{O}$ (708.04): C 47.50, H 6.55, gef. C 45.32, H 6.26.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- 1 A. J. Kirby, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 771.
- 2 a) V. Ramamurthy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 5753. b) *Photochemistry in Organized and Constrained Media* (Hrsg.: V. Ramamurthy), VCH-Publishers, New York, **1991**. c) Y. Ito, *Synthesis* **1998**, 1.
- 3 a) G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647. b) G. M. J. Schmidt in *Solid State Photochemistry* (Hrsg.: D. Ginsburg), Verlag Chemie, New York, **1976**.
- 4 T. Matsuura, Y. Sata, K. Ogura, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4627.
- 5 a) J. N. Gamlin, R. Jones, M. Leibovitch, B. Patrick, J. R. Scheffer, J. Trotter, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 203. b) A. Natarajan, K. Wang, V. Ramamurthy, J. R. Scheffer, B. Patrick, *Org. Lett.* **2002**, *4*(9), 1443. c) K. C. W. Chong, J. R. Scheffer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(14), 4040.
- 6 V. Prelog, G. Helmchen, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 2581.
- 7 K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1025.
- 8 a) J. H. Fendler, E. J. Fendler in *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York, **1975**. b) J. K. Thomas in *The Chemistry of Excitation at Interfaces*, American Chemical Society, Washington, D. C., **1984**. c) H. Umetsu, K. Abe, C. Kawasaki, T. Igarashi, T. Sakurai, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *156*(1–3), 127. d) K. Emoto, M. Iijima, Y. Nagasaki, K. Kataoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(11), 2653.
- 9 a) R. S. Fargues, M. T. Maurette, E. Oliveros, M. Riviere, A. Lattes, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2381. b) I. Rico, M. T. Maurette, E. Oliveros, M. Riviere, A. Lattes, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1779. c) J. Yamamoto, H. Tanaka, *Nature* **2001**, *409*(6818), 321.
- 10 a) S. Chandrasekhar in *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, London, **1977**. b) J. J. Wolken, G. H. Brown in *Liquid Crystals and Biological Systems*, Academic Press, New York, **1980**. c) L. Gehringer, C. Bourgoigne, D. Guillon, B. Donnio, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(12), 3856. d) R. A. Kloster, M. D. Carducci, *Org. Lett.* **2003**, *5*(20), 3683.

- 11 a) J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. McNicol in *Inclusion Compounds*, Vol. 1-3, Academic Press, London, **1984**. b) K. Tanaka, T. Fujiwara, Z. Urbanczyk-Lipowska, *Org. Lett.* **2002**, 4(19), 3255.
- 12 a) N. Nandi, D. Vollhardt, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107(8), 1932. b) I. Lee, S. W. Han, C. H. Kim, T. G. Kim, S. W. Joo, D.-J. Jang, K. Kim, *Langmuir* **2000**, 16(26), 9963.
- 13 K. K. Unger in *Porous Silica*, Elsevier Scientific, Amsterdam, **1979**.
- 14 J. P. Glusker in *Directional Aspects of Intermolecular Interactions*, Topics in Current Chemistry, Vol. 198, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- 15 E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1244.
- 16 a) M. D. Cohen, *Angew. Chem.* **1975**, 14, 439. b) M. D. Cohen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1979**, 50, 1.
- 17 J. C. Koziar, D. O. Cowan, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 334.
- 18 a) K. Pitchumani, M. Warriar, J. R. Scheffer, V. Ramamurthy, *Chem. Commun.* **1998**, 1197. b) K. Pitchumani, M. Warriar, L. S. Kaanumalle, V. Ramamurthy, *Tetrahedron* **2003**, 59, 5763.
- 19 E. Cheung, M. R. Netherton, J. R. Scheffer, J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2919.
- 20 a) Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 741. b) H. Rau, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 535.
- 21 a) M. L. Bender, M. Komiyama in *Cyclodextrin Chemistry*, Springer, Berlin, **1978**. b) M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1875. c) Y. Lui, Y. Chen, L. Li, G. Huang, C. C. You, H. Y. Zhang, T. Wada, Y. Inoue, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7209. d) C. A. Stanier, S. J. Alderman, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2002**, 41, 1847. e) S. Koodanjeri, A. Joy, V. Ramamurthy, *Tetrahedron* **2000**, 56, 7003.
- 22 a) E. G. Derouane in *Intercalation Chemistry* (Hrsg.: M. S. Wittingham, A. J. Jacobsen), Academic Press, New York, **1982**. b) T. Wada, M. Shikimi, Y. Inoue, G. Lem, N. J. Turro, *Chem. Commun.* **2001**, 1864. c) A. Corma, H. García, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1381. d) A. Joy, S. Uppili, M. R. Netherton, J. R. Scheffer, V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 728. e) S. Uppili, V. Ramamurthy, *Org. Lett.* **2002**, 4(1), 87. f) K. C. W. Chong, J. Sivaguru, T. Shichi, Y. Yoshimi, V. Ramamurthy, J. R. Scheffer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**,

- 124, 2858. g) V. Ramamurthy, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem.* **2000**, *1*, 145. h) K. C. W. Chong, J. Sivaguru, T. Shichi, Y. Yoshimi, V. Ramamurthy, J. R. Scheffer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(12), 2858. i) A. Natarajan, A. Joy, L. S. Kaanumalle, J. R. Scheffer, V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8339. j) A. Joy, J. R. Scheffer, V. Ramamurthy, *Org. Lett.* **2000**, *2*(2), 119.
- 23 H. García, Universidad Politécnica de Valencia, Spanien, persönliche Mitteilung, **2003**.
- 24 S. Banfi, S. Colonna, H. Molinari, S. Juliá, J. Guixer, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 5207. b) C. Lauret, S. M. Roberts, *Aldrichchim. Acta* **2002**, *35*(2), 47. c) A. Berkessel, N. Gasch, K. Glaubitz, C. Koch, *Org. Lett.* **2001**, *3*(24), 3839. d) T. Geller, S. M. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 1397. e) R. W. Flood, T. P. Geller, S. A. Petty, S. M. Roberts, J. Skidmore, M. Volk, *Org. Lett.* **2001**, *3*(5), 683.
- 25 a) M. García-Garibay, J. R. Scheffer, J. Trotter, F. Wireko, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1741. b) E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2882. c) H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 183. d) H. E. Zimmerman, H. M. Sulzbach, M. B. Tollefson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6548. e) J. R. Scheffer, Y. Yang in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC Press, Boca Raton, **1995**, 204. f) C. O. Bender, S. S. Shugarman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 934.
- 26 a) K. M. Janz, J. R. Scheffer, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8725. b) J. Chen, J. R. Scheffer, J. Trotter, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3251. c) A. D. Gudmundsdottir, J. R. Scheffer, *Photochem. Photobiol.* **1991**, *54*, 535. d) A. D. Gudmundsdottir, J. R. Scheffer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6807.
- 27 H. Ihmels, M. Schneider, M. Waidelich, *Org. Lett.* **2002**, *4*(19), 3247.
- 28 a) N. C. Yang, D. H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2913. b) P. Wagner, B.-S. Park in *Organic Photochemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Marcel Dekker, New York, **1991**, Vol. 11, Kapitel 4. c) K. Vishnumurthy, E. Cheung, J. R. Scheffer, C. Scott, *Org. Lett.* **2002**, *4*(7), 1071.
- 29 a) M. Leibovitch, G. Olovsson, J. R. Scheffer, J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12755. b) F. D. Lewis, R. W. Johnson, D. R. Kory, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6100.

- 30 a) C. J. Pederson, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 16. b) H. Feuer,
J. Hooz in *Chemistry of the Ether Linkage*, (Hrsg.: S. Patai), Interscience,
London, **1967**, 445. c) F. De Jong, D. N. Reinhoudt, R. Huis, *Tetrahedron Lett.*
1977, *45*, 3985.
- 31 M. Mühlebach, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2089.
- 32 A. Anantanarayan, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 991.
- 33 H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer,
F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt,
K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld in *Organikum*,
21. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- 34 R. J. Graham, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5770.
- 35 R. R. Hautala, R. H. Hastings, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 648.
- 36 P. E. Stott, J. S. Bradshaw, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4716.
- 37 a) K. A. Connors in *Binding Constants*, Wiley & Sons, New York, **1987**.
b) C. S. Wilcox in *Frontiers of Supramolecular Chemistry and Photochemistry*
(Hrsg.: H. J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, **1991**, 123.
- 38 a) D. A. Evans, A. M. Golob, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4765. b) O. Papies,
W. Grimme, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2799. c) M. E. Bunnage,
K. C. Nicolaou, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*(2), 187.
- 39 C. Walling, B. B. Jacknow, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6108.
- 40 J. M. Coxon, B. Halton in *Organic Photochemistry*, Cambridge University Press,
London, **1987**.
- 41 N. J. Turro in *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books,
Sausalito, **1991**.
- 42 C. Reichhardt, *Angew. Chemie* **1979**, *91*, 119.
- 43 J. Hino, J. C. Craig, J. G. Underwood, F. A. Via, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*,
5194.
- 44 W. Horspool, D. Armesto in *Organic Photochemistry* (Hrsg.: E. Horwood), Elis
Horwood PTR Prentice, Chichester, **1992**, Kapitel 5.2.2.2.
- 45 a) M. Yoshizawa, T. Kusakawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*
2000, *122*(26), 6311. b) T. Poon, N. J. Turro, J. Chapman,
P. Lahshminarasimhan, X. Lei, W. Adam, S. G. Bosio, *Org. Lett.* **2003**, *5*(12),
2025.

-
- 46 P. E. A. Corvillo, Universidad Politécnica de Valencia, Spanien, persönliche
Mitteilung, **2003**.
- 47 Siehe beispielsweise: Z. Tang, F. Jiang, L.-T. Yu, X. Cui, L.-Z. Gong, A. Qiao,
Y.-Z. Jiang, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5262.
- 48 F. D. Lewis, R. W. Johnson, D. R. Kory, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6100.
- 49 a) B. Valeur in *Topics of Fluorescence Spectroscopy* (Hrsg.: J. R. Lakowics),
Plenum Press, New York, **1994**, Vol. 4, Kapitel 2. b) G. Barret, D. Corry,
B. S. Creaven, B. Johnston, M. A. McKervey, A. Rooney, *J. Chem. Soc.,
Chem. Commun.* **1995**, 363.
- 50 J. Leonard, B. Lygo, G. Procter in *Praxis der Organischen Chemie* (Hrsg.:
G. Dyker), VCH, Weinheim, **1996**.
- 51 A. Merz, M. Eichner, R. Tomahogh, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *10*, 1774.
- 52 A. Gensler, M. Rockett, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4451.

Kristallographische Daten des Dibenzobarrelens 2c

Berechnete Formel	C ₁₈ H ₁₆ O ₂
Molekulargewicht	246.29
Kristallgröße [mm ³]	0.05 × 0.07 × 0.4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmc2(1)
a [pm]	1376.7(2)
b [pm]	1204.45(18)
c [pm]	785.37(12)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [nm ³]	1.3023(3)
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.256
F ₀₀₀	520
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.076
Theta-Bereich der Datensammlung	2.96 to 25.08°
Reflexe (gesammelt)	1194
Unabhängige Reflexe	1194 [R(int) = 0.0000]
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix (kleinste Quadrate von F ²) SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)
Genauigkeit von F ²	1.242
Letzte R-Indices ^{a, b} [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0546, wR2 = 0.1158
R-Indices ^{a, b} (alle Daten)	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1167

^a $R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$

^b $wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}$; $w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P}$; $P = \frac{[\max(F_0^2, 0) + 2F_c^2]}{3}$

DANKSAGUNG

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. H. Ihmels für die Freiheit bei der Wahl des Themas und der wissenschaftlichen Betreuung während der Arbeit bedanken. Besonders schätze ich die Ermöglichung der Auslandsaufenthalte und Tagungsbesuche und das dabei entgegengebrachte Vertrauen. Auch die zügige und unkomplizierte Korrektur der Manuskripte aus dem „fernen Siegen“ war mir eine große Hilfe.

Después, quisiera agradecer Prof. Dr. H. García para darme la oportunidad de trabajar en el Instituto de Tecnología Química en una colaboración interesante y fructifera. Además doy las gracias a todos los que me ayudaron allí, especialmente al grupo de Prof. García.

Für die Bereitstellung des Laborplatzes und der -ausstattung in der Endphase sowie für die nette Aufnahme danke ich Prof. Dr. F. Würthner und seinem Arbeitskreis. Den Mitarbeitern des Arbeitskreises Stalke danke ich für die Einweisung und Unterstützung bei der Durchführung von Röntgenstrukturanalysenmessungen. Prof. Dr. G. Bringmann und insbesondere seinem Mitarbeiter Michael Dreyer danke ich für die Möglichkeit zur Nutzung der HPLC-Anlage.

Den beiden Azubis Nesrin Toptan und André Schuster schulde ich besonderen Dank für ihre motivierte Mitarbeit an meinen Projekten. Ebenso danke ich Matthias Büttner und Michael Schneider für ihren Beitrag zu dieser Arbeit.

Vielen Dank auch an Thomas Stoll, Matthias Hümmer, Stefanie Krauß, Johann Schmidt, Rainer Dobrawa, Michael Waidelich und Daniela Otto für die Unterstützung bei der Verbesserung der Manuskripte. Allen Mitgliedern unseres Arbeitskreises, insbesondere Katja Faulhaber, danke ich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und den gemeinsamen Spaß auch außerhalb des Universitätsalltags.

Für die großzügige finanzielle Förderung danke ich dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst.

Schließlich möchte ich Thomas für sein Verständnis und seine tatkräftige und moralische Unterstützung besonders in den letzten Wochen danken.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, die mich während meines ganzen Studiums nicht nur finanziell unterstützt und gefördert haben. Ohne ihre Hilfe wäre Vieles sicherlich nicht möglich gewesen.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

- Name Kathrin Gisela Wissel
- Adresse Freigerichtstraße 11, 63450 Hanau
- Geburtsdatum 12.05.1977
- Geburtsort Alzenau
- Familienstand ledig
- Nationalität deutsch

AUSBILDUNG

- seit 09/01 Doktorarbeit am Institut für Organische Chemie, Würzburg, unter Leitung von Prof. Dr. H. Ihmels
- 11/96-08/01 Studium der Chemie an der Universität Würzburg mit Abschluß Diplom, Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. W. Adam, Thema: „Photoinduced 1,3-Aryl Migration of Benzyl-Substituted Ketones in Solution and in the Solid State“
- 09/93-07/96 Hohe Landesschule Hanau (Gymnasium)
- 09/89-07/93 Edith-Stein-Realschule Alzenau
- 09/87-07/89 Teilhauptschule Schimborn
- 09/83-07/87 Grundschule Gunzenbach

PRAKTIKA UND AUSLANDSERFAHRUNGEN

- 09,10/2003 Forschungsaufenthalt an der Universidad Politécnic de Valencia (Spanien)
- 11/00-07/01 Durchführung der praktischen Arbeiten zur Diplomarbeit an der University of British Columbia, Vancouver (Kanada)
- 03,07,08/1999 Praktikum im Bereich F&E, Feinchemikalien, der Degussa-Hüls AG, Hanau-Wolfgang
- 08,09/1997 Betriebspraktikum in der Analytikabteilung der Heraeus Holding GmbH, Hanau
- 09/1996 Praktikum in der School of Chemistry, University of Bristol (England)

STIPENDIEN UND AUSZEICHNUNGEN

- 01/02-02/04 Doktorandenstipendium des Verbands der Chemischen Industrie (VCI)
- 09,10/03 Stipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD) für den Aufenthalt in Spanien
- 07/02 Fakultätspreis der Universität Würzburg
- 11/00-07/01 Stipendium des Fonds Internationale Hochschule für den Aufenthalt in Kanada

LEHRTÄTIGKEITEN

- 04/03-06/03 Betreuung des Tutoriums zum organisch-chemischen Praktikum I für Studenten des Lehramts an Gymnasien
- 02/03-03/03 Betreuung eines Studenten im Fortgeschrittenenpraktikum
- 11/02-02/03 Betreuung des chemischen Grundpraktikums für Studenten der Medizin
- 04/02-07/02 Betreuung des Tutoriums zum organisch-chemischen Praktikum I für Studenten der Chemie

ZUSATZQUALIFIKATION

- seit 11/01 Durchführung von Röntgenstrukturanalysenmessungen

PUBLIKATIONSLISTE

Beiträge in Fachzeitschriften:

- „Synthesis and Investigation of the DNA-Binding and DNA-Photodamaging Properties of Indolo[2,3-*b*]quinolizinium Bromide“, H. Ihmels, K. Faulhaber, K. Wissel, G. Bringmann, K. Messer, G. Viola, D. Vedaldi, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1157.
- „The Influence of the Substitution-Pattern of Acridizinium-Salts on the Regioselectivity of the Solid-State Photodimerization“, H. Ihmels, S. Bosio, M. Bressanini, A. Schmitt, K. Wissel, D. Leusser, D. Stalke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 390, 105.
- „6-Aminoacridizinium Bromide: a Fluorescence Probe which lights up in AT-rich Regions of DNA“, H. Ihmels, K. Faulhaber, K. Wissel, G. Viola, D. Vedaldi, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 2999.

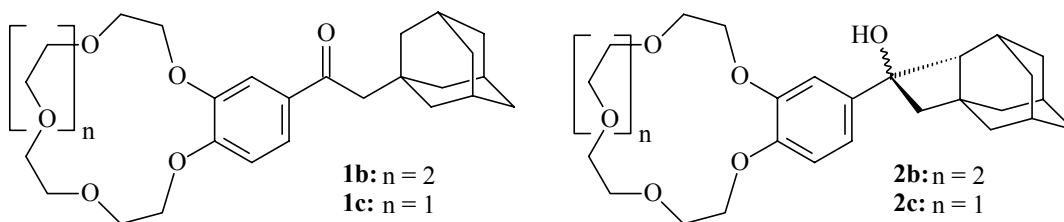
Poster:

- „Photoinduzierte Decarbonylierung von Triphenylmethyl-substituierten Ketonen“, XVII Vortragstagung der Fachgruppe Photochemie der GdCh in Mülheim/Ruhr, Deutschland, 07.-09. April 2003.

Vorträge:

- „Medium-Dependent Selectivity in Photoreactions of Dibenzobarrelene Derivatives“, XVIth International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State in Sydney, Australien, 13.-18. Juli 2003.

STRUKTURTAFEL



3-5	R ¹	R ²
a	H	H
b		CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₅ OCH ₂
c		CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₄ OCH ₂
d	CHO	CH ₃
e	CNOH	CH ₃
f	CNCHPhCH ₃	CH ₃
g	CH(OCH ₂ CH ₂ O)	CH ₃
h	CO ₂ Me	CO ₂ Me
i	CH ₂ OH	CH ₂ OH
j	CH ₂ Br	CH ₂ Br

