

**Diastereoselektion in der Paternò-Büchi-Reaktion von
1,2-Dicarbonylverbindungen mit α -Cyanenaminen**

Der
Fakultät für Naturwissenschaften
der Gerhard-Mercator-Universität – Gesamthochschule Duisburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Christiane van Wolven

aus Duisburg

Duisburg 2002

Berichtersteller:

Prof. Dr. D. Döpp

Prof. Dr. M. Tausch

Tag der mündlichen Prüfung:

27. Februar 2002

Ich möchte diese Gelegenheit nutzen, um den folgenden Personen zu danken:

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. D. Döpp für die Überlassung des überaus interessanten Themas sowie für seine zahlreichen Anregungen und Ratschläge in praktischen und theoretischen Fragen.

Herrn Prof. Dr. M. Tausch danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. G. Henkel für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Ferner möchte ich mich bei Frau R. Brülls für die Anfertigung der Elementaranalysen und kompetente Hilfe bei den Trennungen mittels HPLC bedanken. Ebenso gilt mein Dank den Herren J. Gündel-Graber und M. Zähres für die Aufnahme von NMR-Spektren und Herrn W. van Hoof für die Messung der Massenspektren und die Durchführung der GC-MS-Kopplungsexperimente.

Herrn P. Häsel und Frau P. van Wolven danke ich für die Korrektur des Manuskriptes.

Nicht zuletzt sei allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des Fachgebietes Organische Chemie für das freundliche Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft gedankt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Der c,d-Effekt	4
1.2	Paternò-Büchi-Reaktion	5
1.2.1	Oxetanbildung mit elektronenreichen Olefinen	7
1.2.2	Oxetanbildung mit elektronenarmen Olefinen	9
1.2.3	Oxetanbildung mit captodativen Olefinen	10
1.3	Photophysikalische und photochemische Eigenschaften von 1,2-Diketonen	12
1.3.1	Cycloaddition	13
1.3.2	α -Spaltung	14
1.3.3	Photoreduktion	15
2	Aufgabenstellung	17
3	Ergebnisse und Diskussion	19
3.1	Darstellung des chiralen c,d-Olefins (<i>S</i>)-2-(2-Methoxy-methyl-1- piperidiny)-propennitril (SMPipPN, (+)-14g)	19
3.1.1	Bestimmung der Enantiomerenreinheit von SMPipPN	23
3.2	Photoadditionen	26
3.2.1	Belichtung von Phenylglyoxylsäuremethylester (PhGME, 16) in Benzen	26
3.2.2	Photoadditionen von 2-Aminopropennitrilen an Phenylglyoxyl- säuremethylester (PhMGE, 16)	30
3.2.2.1	Additionen im Überblick	30
3.2.2.2	Charakterisierung der Photoprodukte	32
3.2.2.2.1	Charakterisierung der Verbindungen 30 und 31	40
3.2.2.3	Fazit	46

3.2.3	Photoadditionen von α -Aminopropennitrilen an Benzil (17A)	48
3.2.3.1	Belichtung von Benzil mit MPN und HexPN.....	48
3.2.3.2	Belichtungen von Benzil mit SMPPN und SMPipPN in Benzen- d_6 .	49
3.2.3.2.1	Belichtung mit SMPPN ((-)- 14f)	49
3.2.3.2.2	Belichtung mit SMPipPN ((+)- 14g).....	50
3.2.3.3	Belichtung von Benzil mit SMPipPN in Cyclohexan.....	55
3.2.3.3.1	Reaktionsverfolgung der Belichtung	60
3.2.4	Belichtungen von 4,4'-Bis-(trifluormethyl)-benzil mit SMPPN und SMPipPN in Benzen- d_6	63
3.2.4.1	Reaktionsverfolgung bei der Belichtung mit SMPPN ((-)- 14f).....	63
3.2.4.2	Reaktionsverfolgung der Belichtung mit SMPipPN ((+)- 14g).....	65
3.2.5	Belichtungen von 4,4'-Dichlorbenzil mit SMPipPN in Benzen- d_6	68
3.2.6	Fazit der Belichtungen der Benzile 17A-C	69
3.2.7	1,4-Cycloaddition von 1-Acetonaphthon (18) und SMPipPN	71
3.3	Hydrolyse der 1,4-Cycloaddukte	76
3.4	Vergleich der chiralen Induktion in der Photocycloaddition von SMPipPN ((+)- 14g) an PhGME (16), die Benzile 17A-C und 1-Acetonaphthon (18)	78
3.5	Ermittlung der Produktquantenausbeuten.....	80
4	Zusammenfassung	83
5	Experimenteller Teil	86
5.1	Meßgeräte und Methoden.....	86
5.2	Präparative Methoden.....	89
5.3	Ausgangsverbindungen	90
5.3.1	Käufliche Ausgangssubstanzen	90
5.3.2	Darstellung der substituierten Benzile.....	94
5.3.3	Darstellung der c,d-Olefine	95

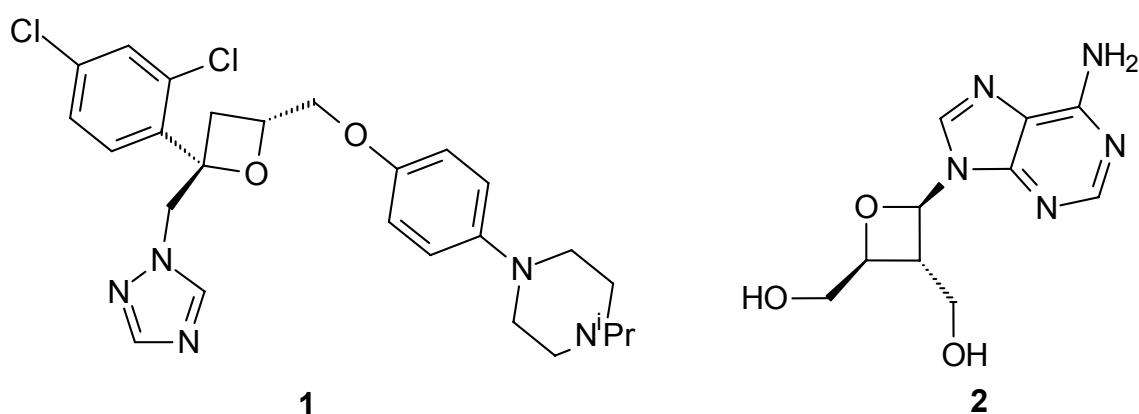
5.4	Photoadditionen	109
5.4.1	Photoadditionen von 2-Aminopropennitrilen an PhGME (16).....	110
5.4.1.1	Belichtung von Phenylglyoxylsäuremethylester in Benzen.....	110
5.4.1.2	Photoaddition von MPN (14a)	112
5.4.1.3	Photoaddition von PipPN (14b).....	115
5.4.1.4	Photoaddition von HexPN (14c).....	117
5.4.1.5	Photoaddition von HeptPN (14d).....	120
5.4.1.6	Photoaddition von PPN (14e).....	122
5.4.1.7	Photoaddition von SMPPN ((-)- 14f).....	124
5.4.1.8	Photoaddition von SMPipPN ((+)- 14g).....	124
5.4.1.8.1	Versuchte Hydrolyse des Diastereomeren-Gemisches	126
5.4.2	Photoadditionen von 2-Aminopropennitrilen an Benzil (17A).....	129
5.4.2.1	Photoaddition von MPN (14a)	129
5.4.2.2	Photoaddition von HexPN (14c).....	130
5.4.2.3	Photoaddition von SMPPN ((-)- 14f) in Benzen- <i>d</i> ₆	132
5.4.2.4	Photoaddition von SMPipPN ((+)- 14g) in Benzen- <i>d</i> ₆	132
5.4.2.5	Photoaddition von SMPipPN ((+)- 14g) an Benzil (17A) in Cyclohexan.....	134
5.4.3	Photoadditionen von 2-Aminopropennitrilen an 4,4'-Bis-(trifluormethyl)-benzil (17B).....	137
5.4.3.1	Photoaddition von SMPPN ((-)- 14f).....	137
5.4.3.2	Photoaddition von SMPipPN ((+)- 14g).....	138
5.4.4	Photoaddition von SMPipPN ((+)- 14g) an 4,4'-Dichlorbenzil (17C).....	140
5.4.5	1,4-Cycloaddition von 1-Acetonaphthon (18) und SMPipPN.....	141
5.5	Hydrolyse der 1,4-Cycloaddukte	144
5.5.1	Hydrolyse von (1 <i>S</i> , 4 <i>S</i> , 9 <i>S</i> , 2' <i>S</i>)-1-Acetyl-9-[2-methoxymethyl-1-piperidiny]-1,4-dihydroethanonaphthalin-9-carbonitril (39).....	144
5.5.2	Hydrolyse von <i>rel</i> -(1 <i>R</i> , 4 <i>R</i> , 9 <i>S</i> , 2' <i>S</i>)-1-Acetyl-9-[2-methoxymethyl-1-piperidiny]-1,4-dihydroethanonaphthalin-9-carbonitril (40)	146

5.6	Bestimmung der Produktquantenausbeuten.....	147
5.6.1	Bestimmung der gerätespezifischen Konstante I_1/I_2	148
5.6.2	Bestimmung der Produktquantenausbeuten.....	149
5.6.2.1	Quantenausbeutebestimmung der Reaktion von PhGME (16) mit MPN (14a)	149
5.6.2.2	Quantenausbeutebestimmung der Reaktion von PhGME (16) mit HexPN (14c).....	151
5.6.2.3	Quantenausbeutebestimmung der Reaktion von Benzil (17A) mit MPN (14a)	152
5.6.2.4	Quantenausbeutebestimmung der Reaktion von Benzil (17A) mit HexPN (14c).....	153
6	Literatur	154
7	Anhang.....	159
7.1	Abkürzungsverzeichnis	159
7.2	Strukturparameter der kristallographisch untersuchten Ver- bindung	160
7.2.1	Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-2-Methoxy- carbonyl-3-((2' <i>S</i>)-methoxymethyl-1-piperidiny)-2-phenyloxetan-3- carbonitril C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₄ (31)	160

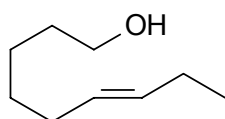
1 Einleitung

Die Paternò-Büchi-Reaktion ist eine photochemische [2+2]-Cycloaddition einer Carbonylkomponente an ein Alken. Sie ist eine seit langem bekannte¹ und in der Synthese etablierte Darstellungsmethode von Oxetanen.

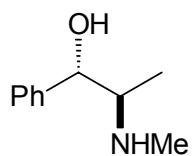
Oxetane finden heute immer mehr Einsatzmöglichkeiten und sind daher von besonderem Interesse. Der viergliedrige Oxetanring wurde in einer Vielzahl von biologisch aktiven Komponenten wie dem fungiziden Triazol **1**,^{2a} dem antiviralen Oxetanocin (**2**),^{2a} welches in der Aids-Therapie^{2b, 2c} getestet wird, und dem Antikrebsmittel Taxol^{2a, 3} gefunden. Ferner gibt es antibakterielle und insektizide Oxetanderivate.⁴



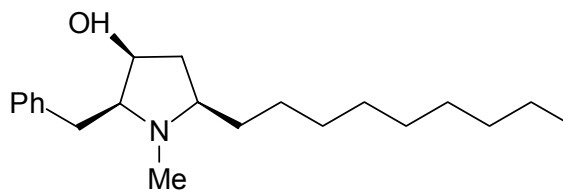
Außerdem erweisen sich Oxetanverbindungen immer mehr als wichtige Synthesewenstufen, da der energiereiche Vierring sich thermisch oder katalytisch im Sinne einer Metathesereaktion öffnen lässt und dann weiteren Reaktionen zugänglich ist.⁵ Beispiele hierfür sind die Darstellung des ungesättigten Alkohols **3**,⁶ ein Pheromon der Mittelmeer-Fruchtfliege, die Synthese des Sympathomimetikums Ephedrin (**4**)⁷ und die Herstellung des Fungizids (+)-Preussin (**5**).⁸ Besondere Bedeutung hat in diesem Zusammenhang die hydrogenolytische Öffnung des Vierrings.



3



4

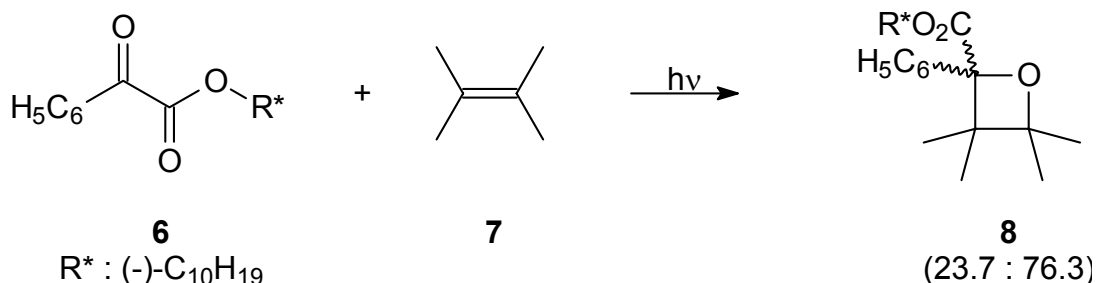


5

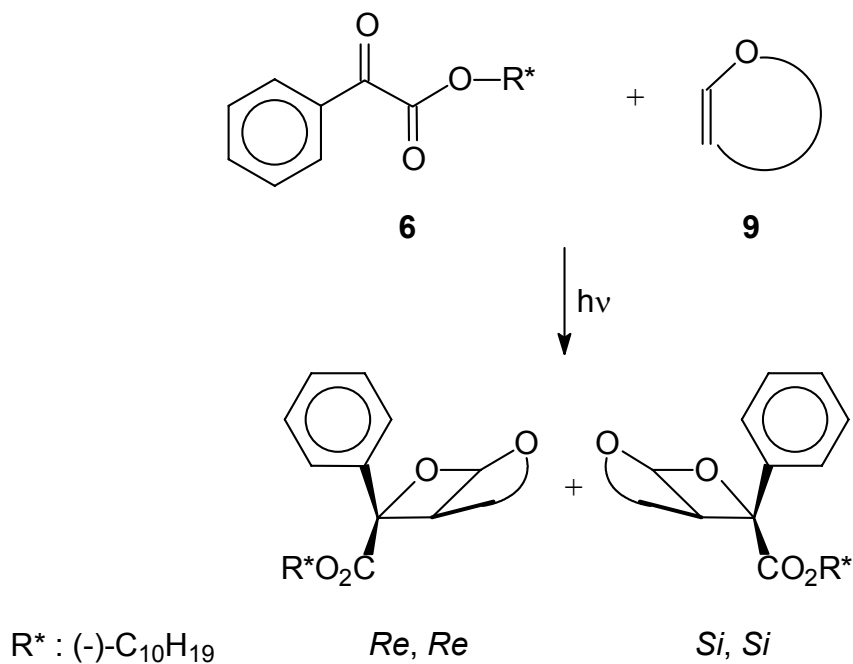
Wirtschaftliche Bedeutung besitzen Oxetane als Polymerbausteine.⁹

Für die Wirkstoffeigenschaften von Oxetanen ist die Stereokontrolle der Oxetanierung von größter Wichtigkeit. Eine asymmetrische Induktion in der Paternò-Büchi-Reaktion kann mit Hilfe von chiralen Auxiliaren als Bestandteil der Carbonyl- oder Alkenkomponente erreicht werden.

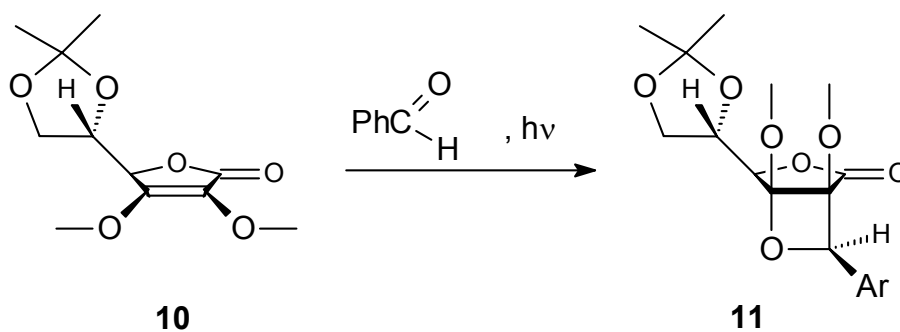
Erste Erfolge erzielten *Gotthardt* und *Lenz*¹⁰ durch die Belichtung des optisch aktiven Phenylglyoxylsäure(-)-menthylesters (**6**) mit 2,3-Dimethyl-2-buten (**7**). Bei dem erhaltenen Oxetancarbonsäureester-Gemisch **8** überwog ein Diastereomer in einer für eine intermolekulare Photocycloaddition ungewöhnlichen Weise.



*Scharf et al.*¹¹ studierte die diastereofaciale Selektion von verschiedenen chiral markierten Phenylglyoxylaten, z.B. Phenylglyoxylsäure(-)-menthylester (**6**), an cyclischen Olefinen **9** wie 1,3-Dioxol. Dabei wurde auch der Einfluss verschiedener Reaktionsbedingungen wie Lösemittel und Reaktionstemperatur berücksichtigt. Es bildeten sich hoch stereoselektiv die *endo*-Oxetane, wobei die Diastereoselektivität durch die Reaktionstemperatur kontrolliert werden konnte.



*Kulkarni et al.*¹² zeigten bei Untersuchungen von Photoadditionen der chiralen Alkenkomponente **10**, ein L-Ascorbinsäure-Derivat, an Benzaldehyd als Carbonylkomponente, dass zu 60% das Regioisomer **11** gebildet wird.



Da die elektronisch angeregten Zustände von aromatischen Dicarbonylverbindungen und Methylestern bei den entsprechenden [2+2]- und [4+2]-Photocycloadditionen Radikal- bzw. Diradikalcharakter besitzen, sind ihre Reaktionen mit captodativen Olefinen¹³ von besonderem Interesse.¹⁴ Gerade Cycloadditionsprodukte von α -Cyanenaminen sind synthetisch interessant, da sie meist zu den entsprechenden cyclischen Ketonen hydrolysiert werden können. Somit lassen sich α -Cyanenamine als Ketenäquivalente einsetzen.¹⁴

1.1 Der c,d-Effekt

Radikale, die gleichzeitig über einen Donor- (d) und einen Akzeptor- substituenten (c) verfügen, erfahren eine über die Einzeleffekte hinausgehende Stabilisierung von einigen kcal/mol.^{13b, 15} Dieses Konzept, captodativer Effekt genannt, wurde in den letzten beiden Jahrzehnten eingeführt und weiterentwickelt.¹³

Ein Olefin, welches geminal an der Doppelbindung mit einem Akzeptor (c) und einen Donor (d) substituiert ist, gehört somit zur Klasse der captodativen Olefine. Die Addition eines Radikals an ein solches Olefin verläuft streng regioselektiv an dem unsubstituierten Kohlenstoff der Doppelbindung. Es entsteht ein captodativ stabilisiertes Radikal (siehe Abbildung 1.1).

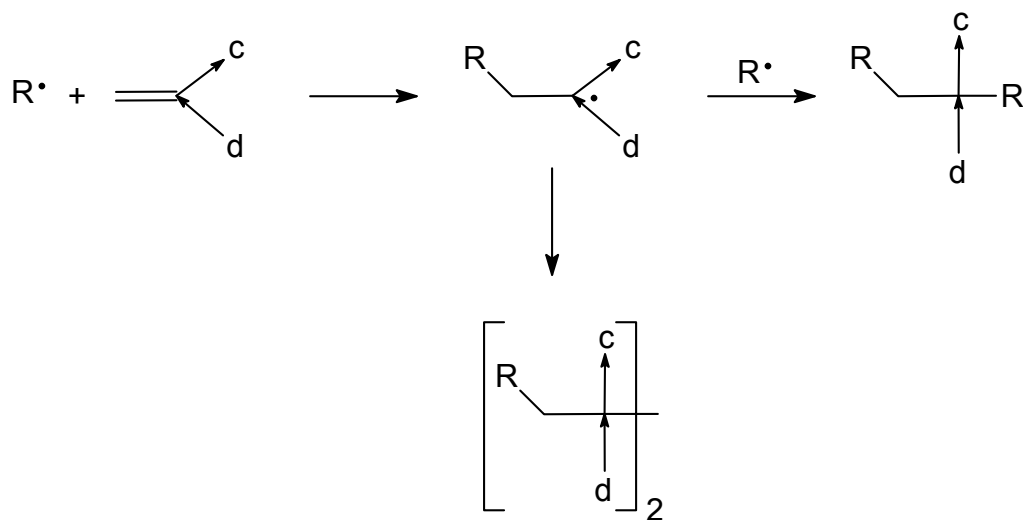
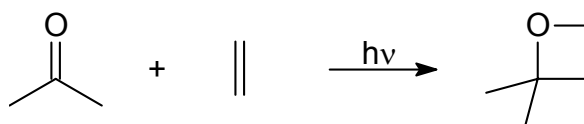


Abbildung 1.1 Reaktionsmöglichkeiten von c,d-Olefinen

Die Reaktionsmöglichkeiten des c,d-Radikals sind auf Dimerisierung und Kombination mit anderen Radikalen beschränkt. Disproportionierungen oder Polymerisationen werden nicht beobachtet.¹³ Von Interesse ist allemal wie sich c,d-Olefine und derart stabilisierte Radikalzentren in lichtinduzierten Reaktionen verhalten.

1.2 Paternò-Büchi-Reaktion

Ein Spezialfall der photochemischen [2+2]-Cycloaddition stellt die Paternò-Büchi-Reaktion dar. Sie wurde von *Paternò und Chieffi*¹ im Jahre 1909 erstmals beschrieben. Bei dieser Reaktion wird auf photochemischem Wege ein Oxetan aus einer Carbonylverbindung und einer ungesättigten Verbindung dargestellt.



In den meisten Fällen verläuft diese Reaktion über den Angriff eines (n,π^*) angeregten Ketons auf ein Olefin. Der Mechanismus der Reaktion ist allerdings noch immer Gegenstand von kontroversen Diskussionen. Abhängig von der jeweiligen Konfiguration und elektronischen Struktur der Reaktionspartner und ihrer angeregten Zustände werden Exiplexe, Ionenpaare und 1,4-Biradikale als Zwischenstufen diskutiert.

Die Existenz von intermediären 1,4-Biradikalen bewiesen *Freilich* und *Peters* durch Pico-Sekunden-Spektroskopie.¹⁶

*Turro*¹⁷ klassifizierte zwei verschiedene Möglichkeiten der Annäherung der Edukte zueinander unter Berücksichtigung der Orbitalwechselwirkungen zwischen dem Alken und der (n,π^*) angeregten Carbonylverbindung. Ein Weg ist der nukleophile Angriff des Alkens auf das halbgefüllte n_p -Orbital der Carbonylverbindung, auch "senkrechte Annäherung" genannt. Die zweite Möglichkeit ist der nukleophile Angriff des halbbesetzten π^* -Orbitals der Carbonylverbindung auf das leere π^* -Orbital des Alkens, auch als "parallele Annäherung" bezeichnet. Dies wird durch die folgende Abbildung 1.2 verdeutlicht.

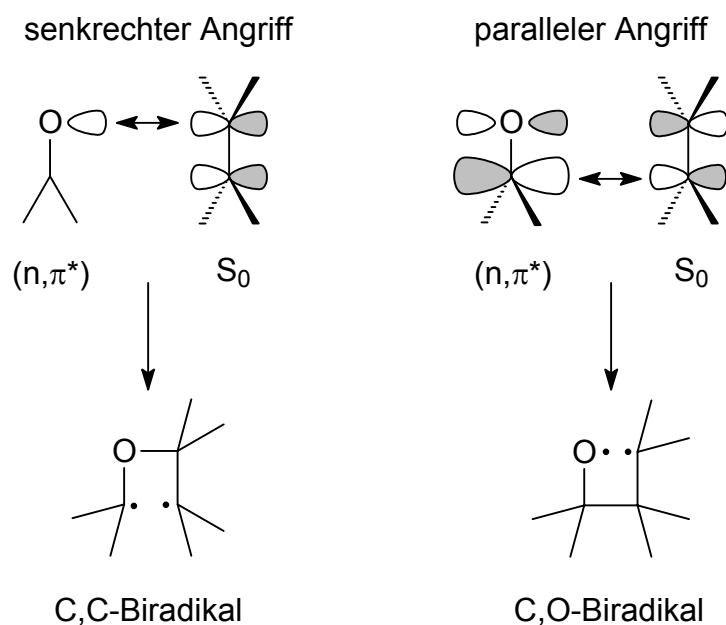


Abbildung 1.2 Senkrechte bzw. parallele Annäherung von Keton und Alken

Bei der senkrechten Annäherung wird zunächst eine neue C-O-Bindung gebildet und somit entsteht ein 1,4-C,C-Biradikal als Zwischenstufe. Im Gegensatz dazu wird bei der parallelen Annäherung zuerst die neue C,C-Bindung errichtet, wodurch die Zwischenstufe als ein 1,4-C,O-Biradikal charakterisiert ist.

Welche Annäherungsart dominiert, wird durch die relativen energetischen Lagen des HOMO's und LUMO's des Alkens zu den entsprechenden Carbonyl-orbitalen kontrolliert.¹⁸ Wie die Abbildung 1.3 verdeutlicht, bevorzugen elektronenreiche Alkene eine senkrechte Annäherung, während bei elektronenarmen Olefinen die parallele Annäherung energetisch günstiger ist.

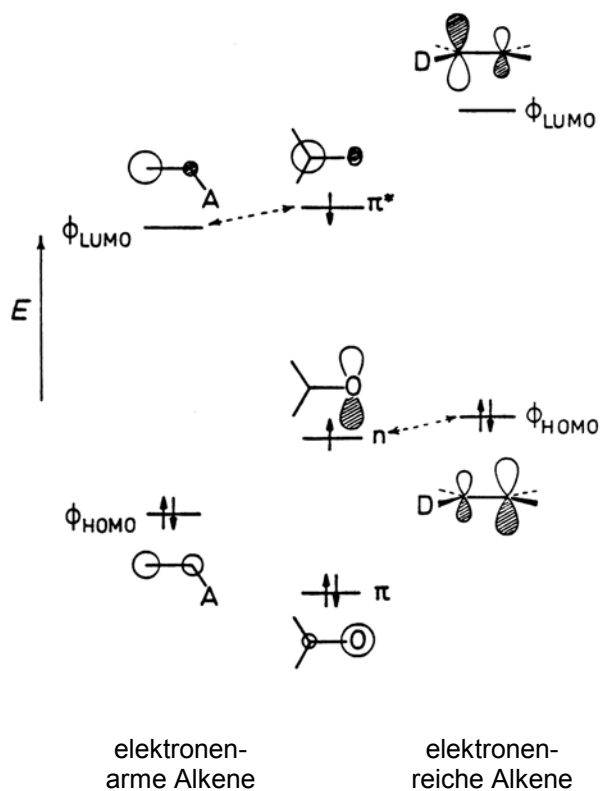
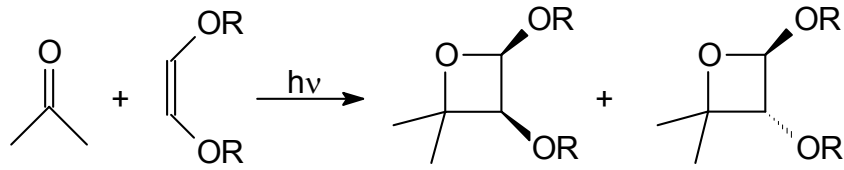


Abbildung 1.3 Frontorbital-Theorie zur Oxetanbildung mit elektronenarmen (links) und elektronenreichen (rechts) Alkenen¹⁸

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick der Reaktionsmöglichkeiten in Abhängigkeit von der Olefinstruktur gegeben.

1.2.1 Oxetanbildung mit elektronenreichen Olefinen

Die Photocycloaddition von Ketonen an elektronenreiche Olefine verläuft wenig stereospezifisch. Als Beispiel ist hier die Bildung von *cis*- und *trans*-Oxetanen beim Einsatz eines *cis*-Alkens zu nennen.¹⁹



Dieses Produktbild ist durch folgenden Mechanismus, der in der Abbildung 1.4 veranschaulicht wird, erklärbar.

Der $^3(n,\pi^*)$ -Zustand der Carbonylverbindung greift das Olefin an und es bildet sich, eventuell aus einem vorgelagerten Exiplex, ein 1,4-Biradikal. Durch direktes Intersystem-Crossing (ISC) zum Singulett oder auch über ein Ionenpaar im Lösemittelkäfig entsteht durch Ringschluss das Oxetan. Wie hoch die Stereoselektivität der Reaktion ist, hängt im Wesentlichen von der Lebensdauer des Triplett-Zustandes ab. Je größer die Triplett-Lebensdauer, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit von C-C-Bindungsrotationen.

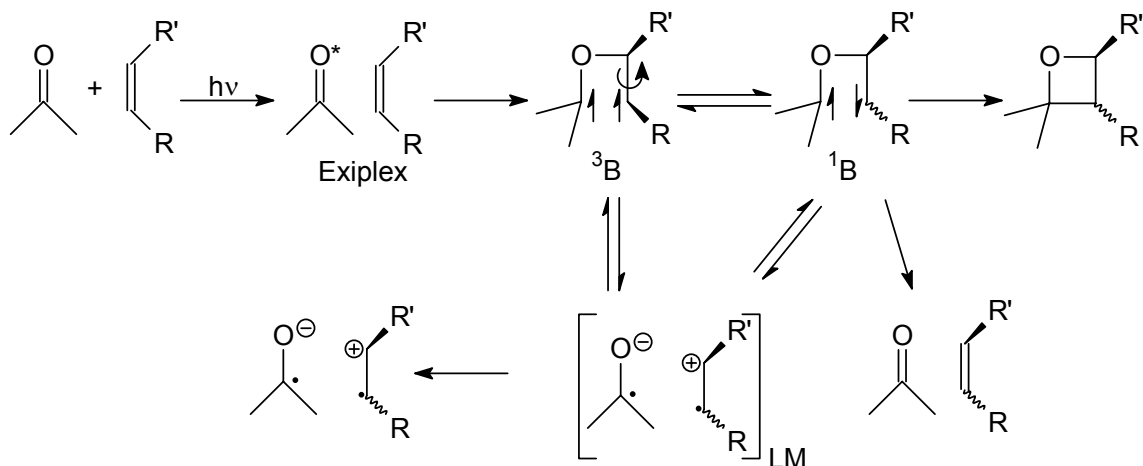
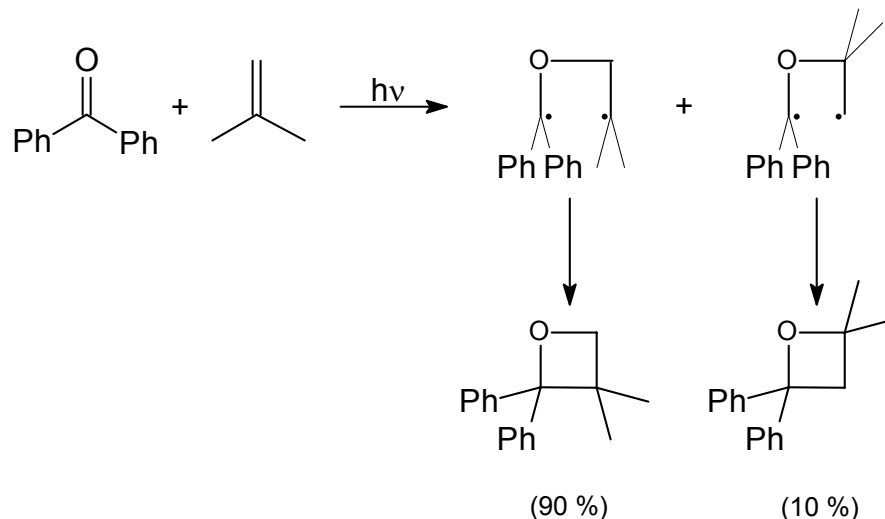


Abbildung 1.4 Mechanismus der Paternò-Büchi-Reaktion mit elektronenreichen Olefinen

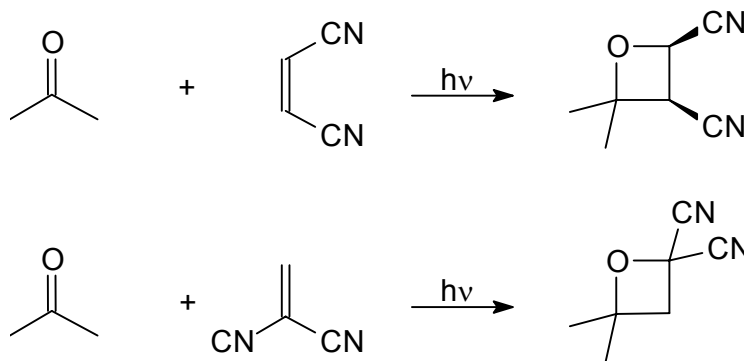
Aromatisch substituierte Carbonylverbindungen reagieren aus diesem Grunde weniger stereoselektiv als aliphatische Ketone, da erstere praktisch ausschließlich aus dem untersten Triplettzustand T_1 reagieren (schnelles ISC von S_1 nach T_1). Bei aliphatischen Carbonylverbindungen ist die Geschwindigkeit des Intersystem-Crossing wesentlich langsamer. Daher erfolgt die Reaktion hauptsächlich aus dem S_1 -Zustand.

Die festgestellte Regioselektivität bei der Reaktion mit elektronenreichen Olefinen ist mit der schnelleren Bildung des stabileren 1,4-Biradikals zu erklären.²⁰



1.2.2 Oxetanbildung mit elektronenarmen Olefinen

Im Gegensatz zu Photocycloadditionen von Carbonylverbindungen an elektronenreiche Alkene zeigen die entsprechenden Reaktionen mit elektronenarmen Olefinen, wie Cyanoalkenen, hohe Stereoselektivität.²¹ Kinetische Studien bewiesen, dass die Reaktion über die parallele Annäherung der Singulett-angeregten Carbonylverbindung ablaufen.²² Dies wird durch die beiden folgenden Reaktionen verdeutlicht.

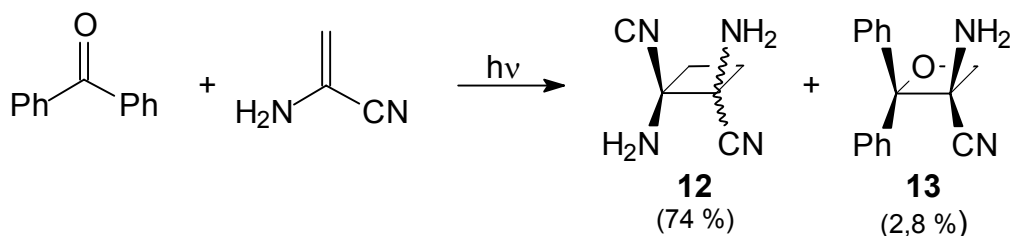


Die Bildung des *trans*-Oxetans bei der Addition von *cis*-Dicyanethylen wird nicht beobachtet, da das kurzlebige Singulett-Biradikal keine Bindungsrotation zulässt.

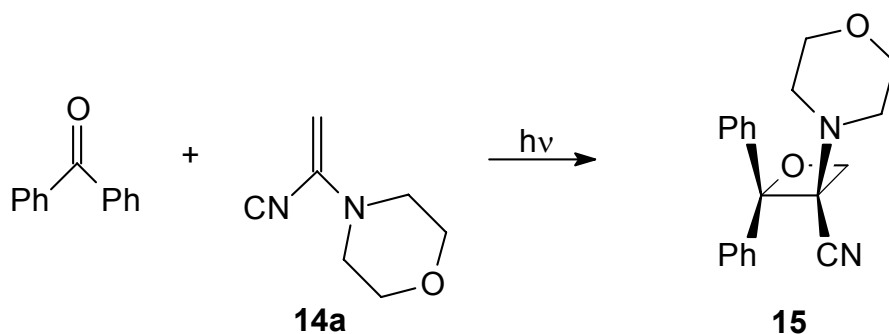
Liegt das angeregte Keton im Triplettzustand vor, kommt es lediglich zu einer *cis-trans*-Isomerisierung oder Dimerisierung des Olefins. Das angeregte Keton fungiert hierbei als Sensibilisator. Somit bilden nur aliphatische Ketone mit elektronenarmen Alkenen Oxetane.

1.2.3 Oxetanbildung mit captodativen Olefinen

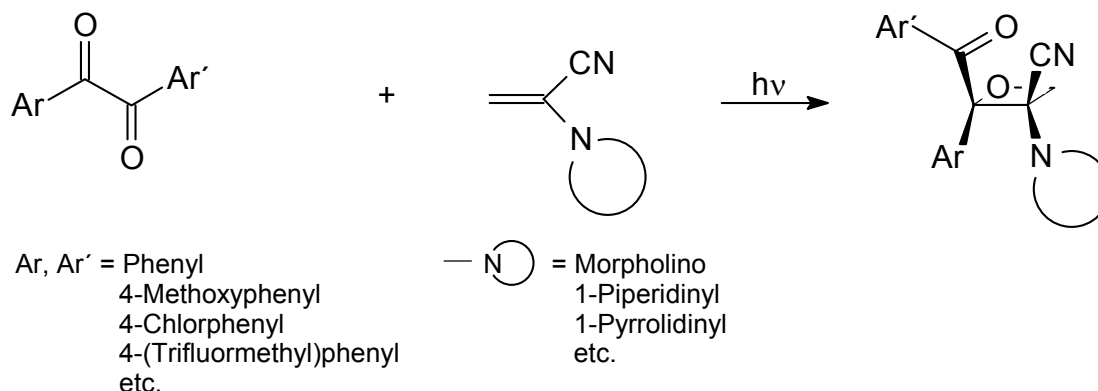
Für die Reaktion von angeregten Carbonylverbindungen mit captodativen Olefinen zu Oxetanen fanden bereits *Eschenmoser et al.*²³ Hinweise. Diese Arbeitsgruppe konnte bei der Cyclodimerisierung von 2-Aminopropennitril mit Benzophenon als Sensibilisator neben den cyclischen *cis*- und *trans*-Dimeren **12** als Nebenprodukt das Oxetan **13** isolieren.



*Bredehorn*²⁴ erhielt bei der Belichtung von Benzophenon und Morpholinopropennitril (**14a**) ebenfalls geringe Mengen des Oxetans **15**.

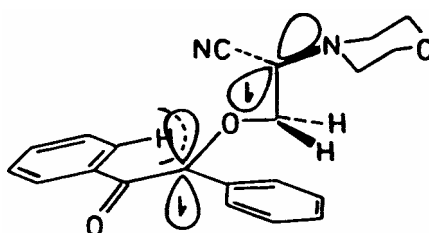


Gezielte Darstellungen von Oxetanen aus 1,2-Diketonen und captodativen Olefinen gelangen *Fischer*.²⁵



Nach relativ kurzen Bestrahlungsdauern (1-6 h) erhielt *Fischer*²⁵ in guten Ausbeuten streng regioselektiv Kopf-Kopf-Oxetane, die ebenso streng stereoselektiv in der *rel*-(2*R*,3*R*)-Konfiguration mit *cis*-ständiger Aryl- und cyclischer Aminogruppe vorlagen. Die strenge Stereoselektivität wird folgendermaßen erklärt:^{25b}

1,2-Diketone reagieren aus dem (n, π^*) Triplett-Zustand. Da Benzile in diesem Anregungszustand eine strenge *trans*-coplanare Geometrie aufweisen (vergleiche auch Kapitel 1.3), kann sich das Alken leichter von der weniger behinderten Seite, also der Seite des Phenylringes der reagierenden Benzoylgruppe, nähern. Das so erhaltene 1,4-Diradikal kann die nachstehende Konformation, die für ein rasches ISC optimal ist,²⁶ einnehmen und somit durch geringe Bewegung der Atome und Gruppen den Oxetanring schließen.



1.3 Photophysikalische und photochemische Eigenschaften von 1,2-Diketonen

Untersuchungen des strahlungsinduzierten Reaktionsverhaltens von 1,2-Diketonen begann im Jahre 1886 Klinger²⁷ mit seinen im Sonnenlicht durchgeführten Belichtungen von Benzil. Seitdem wurde das Studium dieser Substanzklasse intensiv fortgeführt.²⁸

Es ist heute allgemein anerkannt, dass der chemisch reaktive Zustand der aromatischen 1,2-Diketone, der Triplett (Ψ_{+,π^*})-Zustand, durch effizientes Intersystem-Crossing (Intersystem-Crossing Quantenausbeute nahe 1) erreicht wird. Dies bedeutet zum einen, dass die Moleküle dieser Familie neben einer schwachen Fluoreszenz eine starke Phosphoreszenz zeigen. Daneben ist die Entartung der nichtbindenden Orbitale der beiden Carbonylgruppen durch Wechselwirkung über Bindungen aufgehoben (siehe Abbildung 1.5).

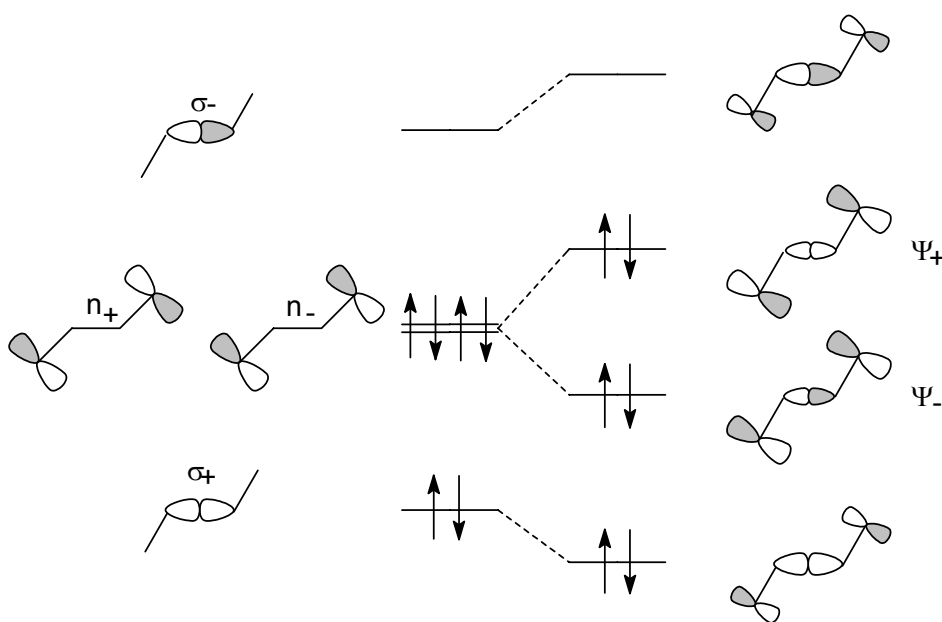


Abbildung 1.5 Schematische Darstellung der Molekülorbitalwechselwirkungen über Bindungen am Beispiel *s-trans*-Glyoxal^{29b}

Es sind dadurch ein Ψ_{+} - und ein Ψ_{-} -Orbital entstanden, welche eine Energiedifferenz im Bereich von 1.5-2.1 eV aufweisen.²⁹ Das Ψ_{+} -Orbital ist

bezüglich einer auf der Ebene des Orbitals senkrecht stehenden C_2 -Achse symmetrisch.

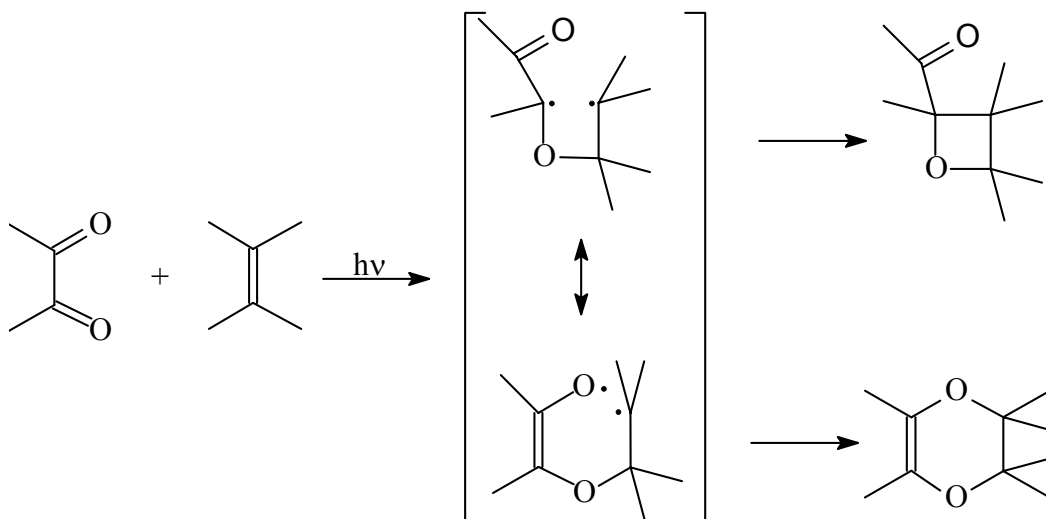
Das Absorptionsmaximum der Dione befindet sich daher in einem langwelligeren Bereich als das der meisten anderen organischen Verbindungen. Besonders Alkene und Photoprodukte absorbieren bei kürzeren Wellenlängen. Eine selektive Anregung des Ketons ist deshalb durch den Einsatz geeigneter Filter möglich.

Im Gegensatz zu der im Grundzustand leicht gestaffelten Konformation der aromatisch substituierten 1,2-Diketone sind die beiden vicinalen Ketofunktionen im angeregten Zustand *s-trans*-coplanar angeordnet.³⁰

Die klassischen Photoreaktionen von gesättigten und aromatischen 1,2-Diketonen sind die Cycloaddition, die α -Spaltung und die Photoreduktion, die im folgenden kurz erläutert werden.

1.3.1 Cycloaddition

Genau wie bei der Cycloaddition von Monoketonen bildet sich bei der Photoreaktion von Diketonen zunächst eine diradikalische Zwischenstufe. Das Diradikal kann jedoch zwei verschiedene Cycloadditionsprodukte bilden. Die erste Möglichkeit besteht in der Bildung eines Oxetans, indem der Ringschluss über eine Kombination mit dem angegriffenen Carbonylkohlenstoff stattfindet, also einer Paternò-Büchi-Reaktion. Daneben ist auch die Bildung eines Dioxens möglich, wobei hier der Ringschluss über den zweiten Carbonylsauerstoff erfolgt.^{28a, 31}



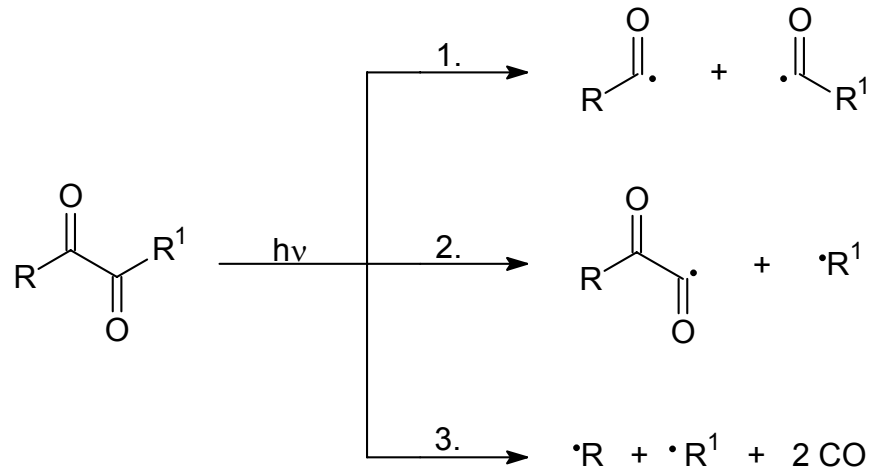
Die Bildung von Dioxenen ist bei *cis*-fixierten Diketonen stark begünstigt. Bei offenkettigen Dienen wie zum Beispiel den Benzilen, die im angeregten Zustand eine *trans*-coplanare Geometrie³⁰ aufweisen, sollte die Oxetanbildung überwiegen.

1.3.2 α -Spaltung

Die homolytische Spaltung der α -Bindung in 1,2-Diketonen ist eine gängige Reaktion in der Gasphase, sie wird aber auch in Lösung beobachtet, sobald radikalstabilisierende Faktoren vorhanden sind.^{28a}

Bei den 1,2-Diketonen sind drei Spaltungsarten vorstellbar:

1. Spaltung der C-C-Bindung zwischen den Carbonylgruppen unter Ausbildung zweier Acylradikale.
2. Spaltung der C-C-Bindung zwischen einer Carbonyl- und einer Alkylgruppe unter Bildung eines α -Ketoacylradikals und eines Alkylradikals.
3. Gleichzeitige Spaltung zweier Bindungen unter Erhalt zweier Alkylradikale und zweier Moleküle Kohlenmonoxid.

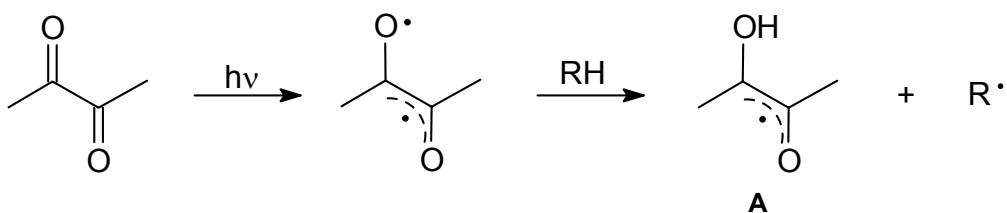


Da alle drei Spaltungsmöglichkeiten nebeneinander ablaufen können, erhält man aus den primär gebildeten Radikalen ein entsprechend breites Produktbild.

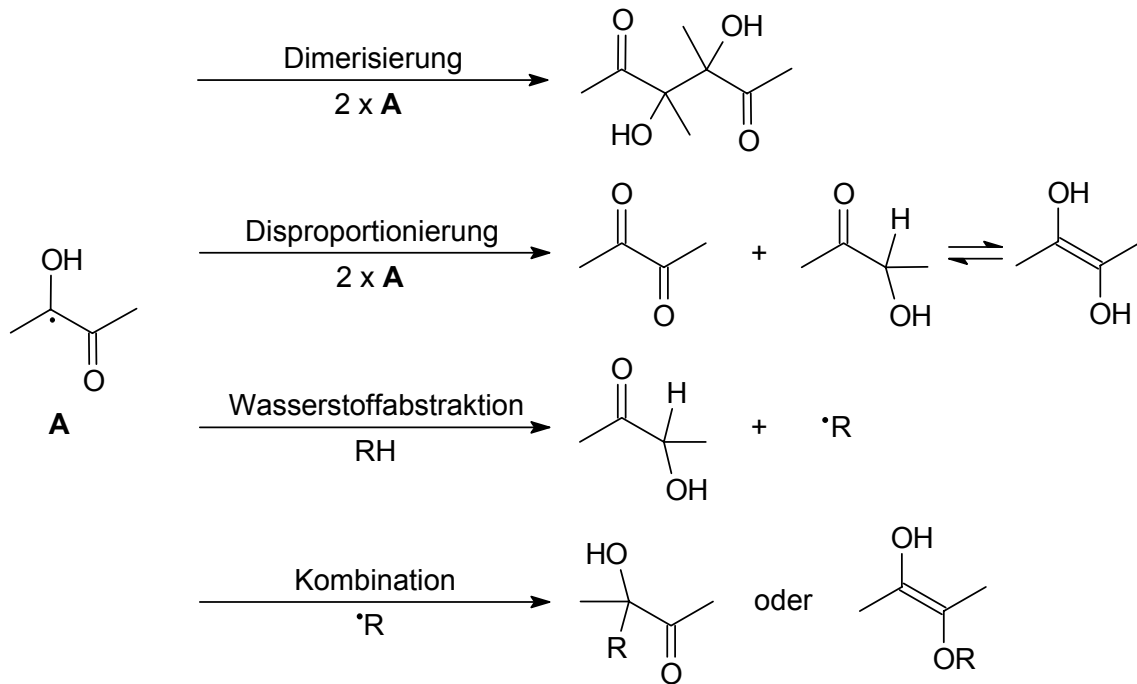
Bei der Bestrahlung von Benzil in Cyclohexan³² enthält das Produktgemisch unter anderem Benzoesäure, Benzaldehyd, Phenylcyclohexylketon, Benzoin und Benzoinbenzoat. Dies legt die Spaltung in Benzoylradikale nahe.

1.3.3 Photoreduktion

Die Photoreduktion wird oft auch als Wasserstoffabstraktion bezeichnet, da die Reaktion durch eine Wasserstoffabspaltung von einem geeigneten Donor durch die angeregte Carbonylverbindung gestartet wird.³² Die angreifende Carbonylverbindung befindet sich meistens genau wie bei Monoketonen im (n,π^*) -Triplett-Zustand.



Dem so primär gebildeten Radikal **A** stehen die Dimerisierung, die Reduktion durch Disproportionierung und durch Wasserstoffabstraktion oder die Kombination mit anderen Radikalen als Reaktionswege offen.

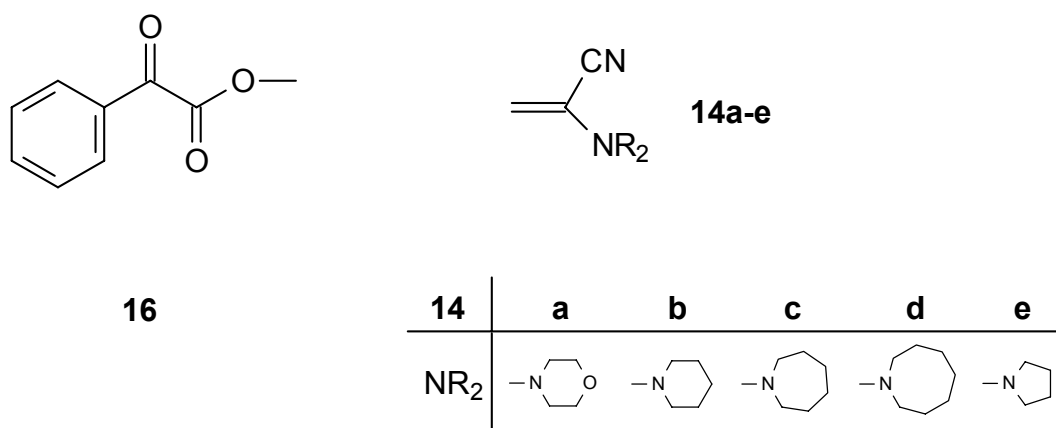


Alle bisher aufgeführten Reaktionen gelten für Belichtungen in Abwesenheit von Sauerstoff. In einigen Fällen wird die Reaktion durch die Präsenz von Sauerstoff verlangsamt bzw. beschleunigt.^{28a} In den meisten Fällen wird jedoch ein völlig anderes Produktbild erhalten. Bei der Belichtung von Benzil in Benzen oder Acetonitril mit Sonnenlicht wird unter anderem Benzoesäureanhydrid isoliert.^{28a, 33}

2 Aufgabenstellung

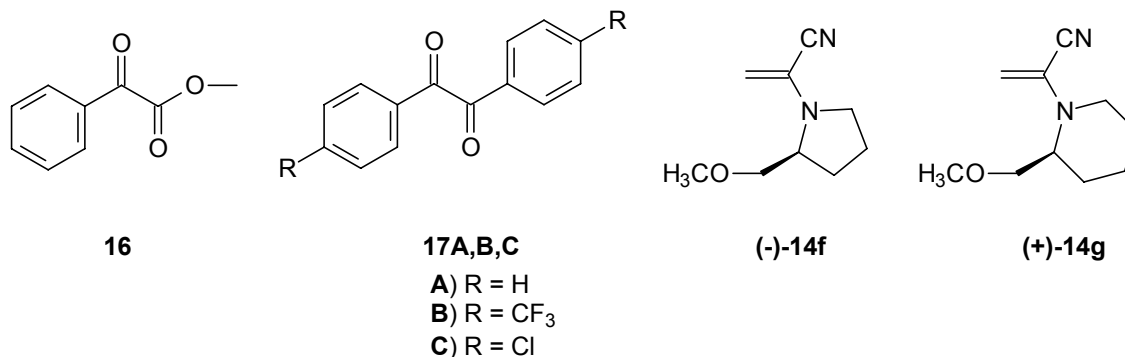
Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Photocycloadditionsverhaltens von Phenylglyoxylsäuremethylester (**16**) gegenüber captodativ-substituierten Olefinen. Der Schwerpunkt soll hierbei auf der Regio- und Stereoselektivität liegen. Die Ergebnisse sollen mit denen von *Fischer*^{25a, b} durchgeführten Additionen von captodativ-substituierten Alkenen an die aromatischen 1,2-Diketone Benzil (**17A**), 4,4'-Bis-(trifluormethyl)-benzil (**17B**) und 4,4'-Dichlorbenzil (**17C**) verglichen werden.

Des Weiteren soll die Möglichkeit der Hydrolyse der Cycloadditionsprodukte, der cyclischen α -Aminonitrile, und somit ihre Überführung in die synthetisch interessanten cyclischen Ketone überprüft werden.



Da die gezielte Stereokontrolle einer Reaktion zu bestimmten Diastereomeren von größter Wichtigkeit ist, wird die Auswirkung des Einsatzes der chiral markierten, captodativ-substituierten Olefine (-)-**14f** und (+)-**14g** mit dem Ziel chiraler Induktion in der Paternò-Büchi-Reaktion mit den achiralen Ketonen **16**, **17A** bis **17C** untersucht. Dies ist die Umkehrung der Vorgehensweise von Scharf¹¹, der chiral markierte Carbonylkomponenten (Phenylglyoxylsäureester

von enantiomerenreinen Alkoholen) in [2+2]-Cycloadditionen an achirale Olefine einsetzte.



Weitere wichtige Aspekte dieser Untersuchungen mit den chiralen Alkenen **(-)-14f** und **(+)-14g** liegen in der Variation der Komplexierungseigenschaften sowie der Stabilität der zu erwartenden Photoprodukte im Gegensatz zu den achiralen α -Cyanenaminen.

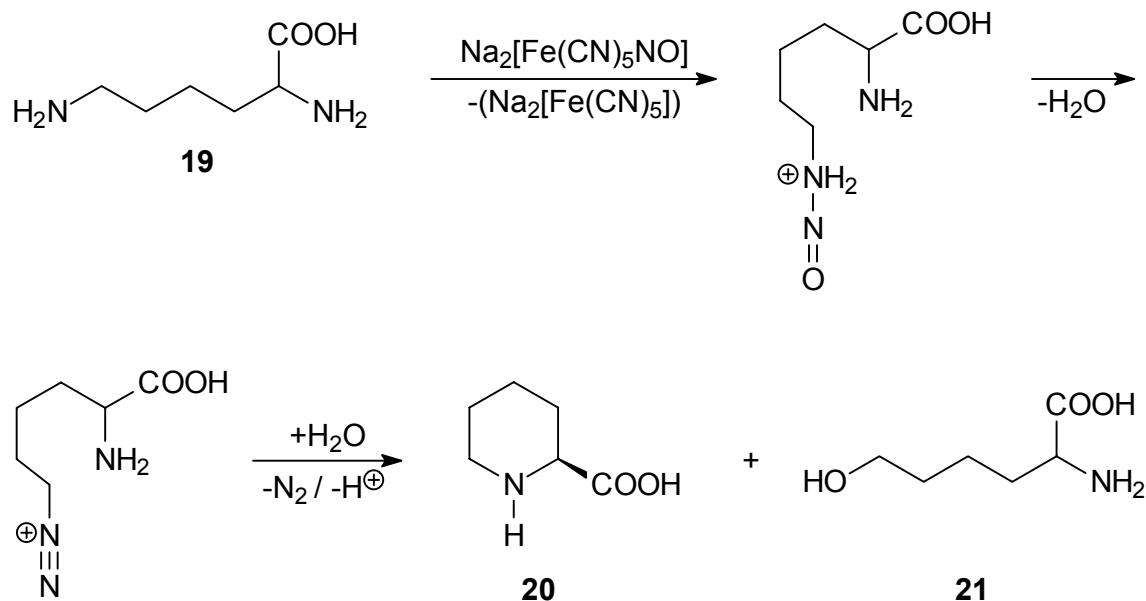
Diese Ergebnisse sollen mit der chiralen Induktion des Alkens **(+)-14g** als dienophile Komponente in der 1,4-Cycloaddition mit 1-Acetonaphthon (**18**) verglichen werden. Dazu ist eine Wiederholung dieser schon von *Pies*³⁴ und *Ixkes*⁵⁰ untersuchten Reaktion notwendig.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Messung und der Vergleich der Quantenausbeuten der Photoreaktionen von Phenylglyoxylsäuremethylester (**16**) und Benzil (**17A**) mit 2-Morpholinopropennitril (MPN, **14a**) und 2-(1-Hexamethylenimino)-propennitril (HexPN, **14c**).

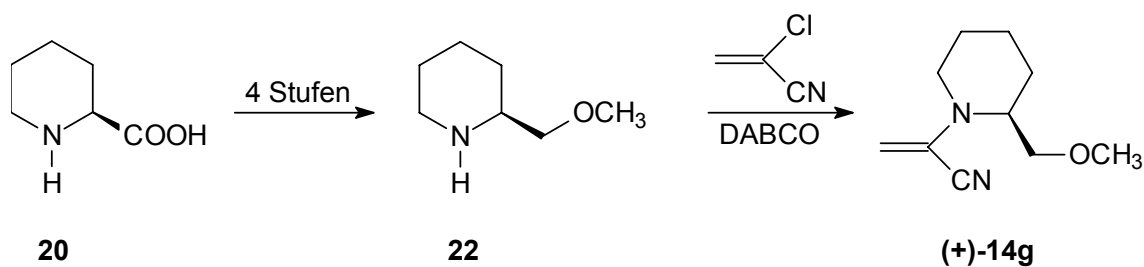
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Darstellung des chiralen c,d-Olefins (S)-2-(2-Methoxymethyl-1-piperidiny)-propennitril (SMPipPN, (+)-14g)

*Pies*³⁴ beschrieb erstmalig die Darstellung des enantiomerenreinen Alkens SMPipPN ((+)-14g). Hierzu wurde S-Lysin-Hydrochlorid (**19**) mit der von *Kisfaludy* und *Korenczki*³⁵ entwickelten Einstufensynthese im basischen Milieu bei 60 °C durch den Eisenkomplex Nitroprussid Natrium zur enantiomerenreinen (S)-Piperidin-2-carbonsäure (**20**) cyclisiert. Durch den Einsatz des Eisennitrosyl-Komplexes gelingt die Diazotierung unter milden Bedingungen, wobei immer die von der Carboxylgruppe entferntere Aminofunktion angegriffen wird.³⁶ Neben der gewünschten Verbindung **20** entstehen noch drei Nebenprodukte. Bei einem handelt es sich um die 2-Amino-6-hydroxyhexansäure (**21**), welche in der gleichen Größenordnung gebildet wird wie die Pipecolinsäure (**20**). Die Verbindung **21** wurde jedoch nicht isoliert. Die beiden anderen Nebenprodukte entstehen nur in geringen Mengen und wurden bis jetzt nicht identifiziert. 2-Amino-6-hydroxyhexansäure (**21**) ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Synthese von 6-Amidino-2-aminohexansäure, welche zu Stoffwechseluntersuchungen verwendet wird.³⁷ Durch Säulenchromatographie wurden die Nebenprodukte von der (S)-Piperidin-2-carbonsäure abgetrennt.

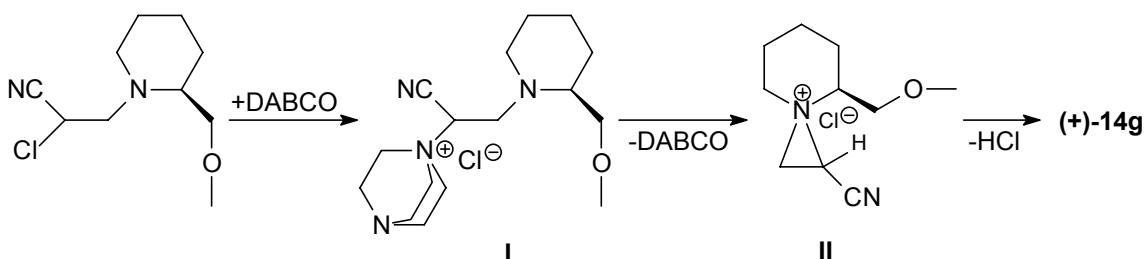


Die Umwandlung der Säurefunktion in die Methoxymethylgruppe gelang mit einer auf Arbeiten von *Enders*³⁸ basierenden und von *Pies*³⁴ weiter ausgearbeiteten Methode. Das so gewonnene chirale sekundäre Amin (S)-2-Methoxymethylpiperidin (**22**) wurde mit 2-Chlorpropennitril zunächst zum 2-Chlor-3-[(2S)-2-methoxymethyl-1-piperidiny]-propennitril umgesetzt. Die anschließende HCl-Eliminierung mit gleichzeitiger 1,2-Verschiebung der Cycloaminogruppe zum gewünschten chiralen Olefin (**(+)-14g**) gelang mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO). Mit DABCO als Base anstelle der von *Pies*³⁴ verwendeten Base Triethylamin wurde in viel kürzerer Reaktionszeit (3 Stunden statt 12 Stunden) und höherer Ausbeute (62 % statt 56 %) das gewünschte Olefin erhalten. Diesen Effekt stellte schon *Weber*³⁹ bei der analogen Darstellung von (S)-2-(2-Methoxymethyl-1-pyrrolidiny)-propennitril (SMPPN, **(-)-14f**) fest.



Weber³⁹ erklärt diese Syntheseverbesserung der SMPPN-Darstellung, die analog auch für die SMPipPN-Synthese gelten sollte, mit folgendem mechanistischen Ansatz:

Die Base DABCO könnte im ersten Schritt der Eliminierung das Chloratom nukleophil substituieren. Triethylamin ist hierzu nicht so gut befähigt. Es bildet sich somit das Ammoniumion **I**, welches durch eine intramolekulare S_N-Reaktion die Dreiringzwischenstufe **II** bildet. Diese lagert sich nach Deprotonierung zum c,d-Olefin SMPipPN **(+)-14g** um. Die höheren Ausbeuten und die kürzere Reaktionszeit hängen sehr wahrscheinlich mit der starreren Struktur des DABCO im Vergleich zum Triethylamin zusammen. Möglicherweise spielt auch die größere Quarternierungstendenz des DABCO eine Rolle.



Denkbar wäre auch, dass der Angriff des Piperidinyln-Atoms auf den C2-Kohlenstoff durch den positivierten Ammonium-Stickstoff an diesem Atom erleichtert wird. Es entstünde dann wieder aus dem Kation **I** das Kation **II**.

Bei dem so erhaltenen SMPipPN stimmen die IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, UV- und MS-Daten sowie der Brechungsindex mit den von Pies³⁴ gefundenen Werten überein. Eine schon in der Diplomarbeit van Wolven⁴⁰ festgestellte Abweichung der physikalischen Daten, nämlich die der spezifische Drehung, wird bestätigt.

Pies³⁴ gibt für das Alken **(+)-14g** eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +28$ (c = 2, Cyclohexan) an. In der Diplomarbeit van Wolven⁴⁰ wurde ein Wert von $[\alpha]_D^{20} = +143.5$ (c = 2.07, Cyclohexan) bestimmt, allerdings war die damalige Alkenprobe noch nicht elementaranalysenrein. Bei dem nun vorliegenden

elementaranalysenreinen Produkt wird erneut eine hohe spezifische Drehung festgestellt. Um Konzentrationseffekte auszuschließen, wurde die spezifische Drehung bei drei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Es ergeben sich folgende Werte:

$$[\alpha]_D^{20} = + 154 \text{ (c = 1.933, Cyclohexan)}$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 154 \text{ (c = 0.3325, Cyclohexan)}$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 152 \text{ (c = 0.2725, Cyclohexan)}$$

Der einzige Unterschied zur Darstellung von *Pies*³⁴ besteht in der Wahl der Base im letzten Schritt zur Eliminierung des Hydrochlorids und der 1,2-Verschiebung des Aminrestes. *Pies*³⁴ verwendete statt DABCO [$pK_A(H_2O) = 8.77$ des $DABCOH^+$]⁴¹ die stärkere Base Triethylamin [$pK_A(H_2O) = 10.21-10.83$ Et_3NH^+].⁴²

In den unterschiedlichen Strukturen von Triethylamin und DABCO muß daher der Grund für die schnellere Reaktion und höhere Ausbeute liegen.



DABCO besitzt eine sehr starre Struktur. Die freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome sind daher immer gleich gut zugänglich. Die Struktur des Triethylamin hingegen ist flexibel. Das freie Elektronenpaar wird somit, je nach Konformation, durch die Ethylgruppen sterisch abgeschirmt. Der optimalere Reaktionsverlauf mit der Base DABCO ist daher durch kinetische Effekte erklärbar.

Eine stark drehende Verunreinigung kann aufgrund der stimmigen Elementaranalyse ausgeschlossen werden. Zur Sicherheit wurde die Enantiomerenreinheit mit Hilfe von chiralen Shiftreagenzien überprüft. Als Vergleichsubstanz diente das racemische 2-(2-Methoxymethyl-1-piperidinyl)-propennitril (**rac-14g**), dessen physikalischen und spektroskopischen Daten mit denen von **(+)-14g** übereinstimmen.

3.1.1 Bestimmung der Enantiomerenreinheit von SMPipPN, **(+)-14g**

Zur Feststellung, ob es sich bei **(+)-14g** um ein reines Enantiomer handelt, wurden ¹H-NMR-Experimente mit chiralen Shiftsubstanzen im Vergleich mit racemischen **rac-14g** durchgeführt.

Experimente mit Tris-[3-(trifluormethyl-hydroxymethylen)-(+)-camphorato]-europium (III) (**23**) zeigen nur einen geringen Einfluss auf das racemische **rac-14g**. Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum werden nur geringfügig zu tieferem Feld verschoben. Bei einer Zugabe von 60 mg des Shiftreagenzes wird die Methylgruppe um 36.4 Hz zu tieferem Feld verschoben; es ist jedoch keine Signalverdoppelung zu beobachten.

Ein zweites Experiment mit dem Shiftreagenz Tris-[3-(heptafluorpropyl-hydroxymethylen)-(+)-camphorato]-europium (III) (**24**) führt dagegen zu eindeutigen Ergebnissen.

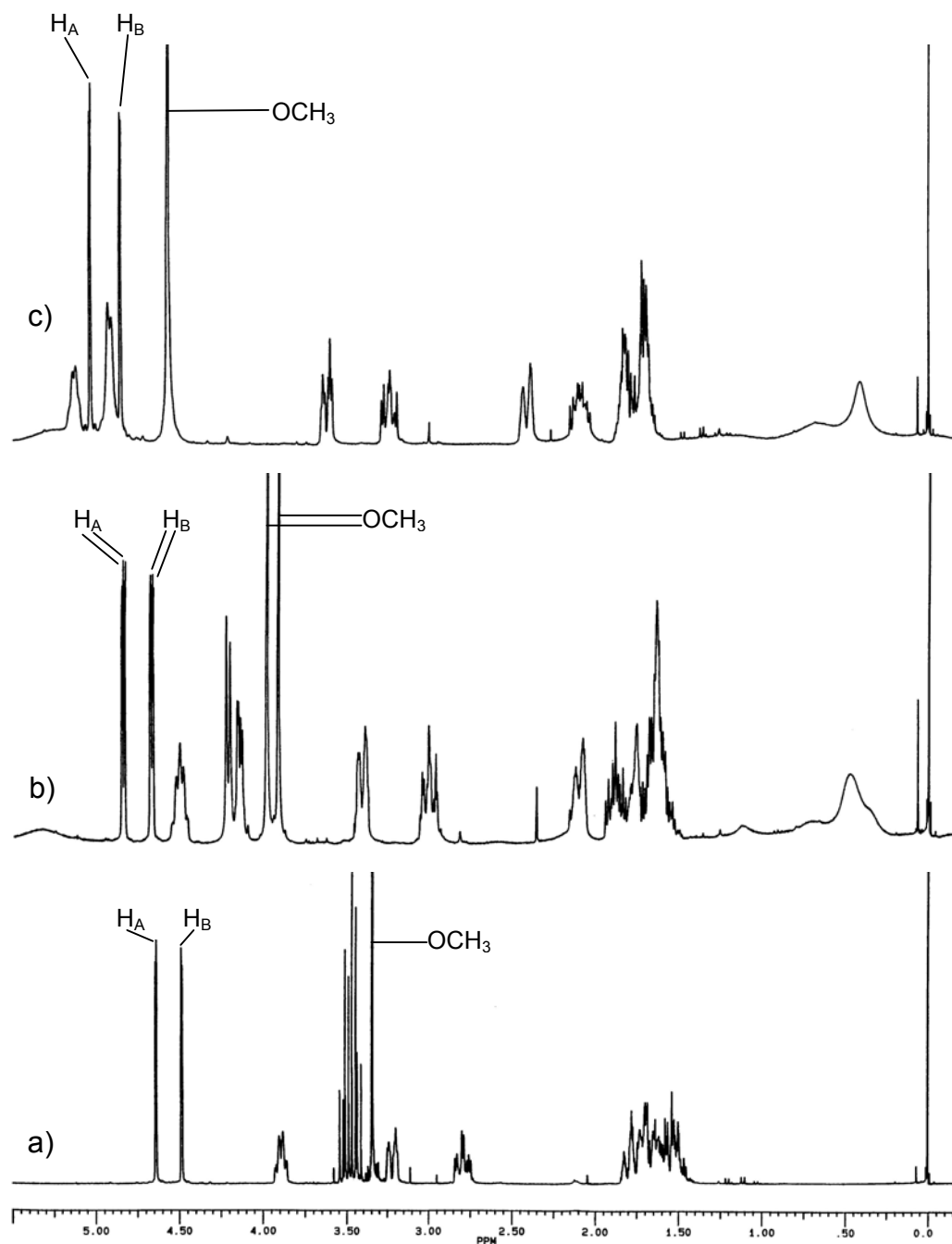


Abbildung 3.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 von a) **rac-14g** und **(+)-14g** vor, b) **rac-14g** nach und c) **(+)-14g** nach Zugabe des Shiftreagenzes **24**

Eine Zugabe von 40 mg des Shiftreagenzes **24** zu den jeweiligen (0.25 m) Proben von **(+)-14g** und **rac-14g** in CDCl_3 bewirkt eine deutliche Tieffeldverschiebung aller NMR-Signale (siehe Abbildung 3.1).

Bei der racemischen Probe kann eine Linienverdoppelung des Singulett der Methylgruppe sowie das Auftreten zweier Signalgruppen für das olefinische AB-System beobachtet werden. Der Unterschied in der Verschiebung beträgt bei den Methylsignalen 21 Hz und bei dem olefinischen AB-System 3 Hz.

Im Gegensatz hierzu ist bei der enantiomerenreinen Probe nur eine generelle größere Tieffeldverschiebung aller Signale zu erkennen, jedoch keine Signalverdoppelung. Die größere Tieffeldverschiebung bei der enantiomerenreinen Probe im Vergleich zur racemischen unter Zusatz der gleichen Menge des Shiftreagenzes **24** könnte sich durch die höhere "aktive" Konzentration des Reagenzes in der chiral homogenen Lösung erklären. Allerdings ist die Verschiebung der 3'-, 4'- und 5'-CH₂-Gruppen des Piperidinringes ins tiefere Feld bei der enantiomerenreinen Probe größer als bei der racemischen. Im Racemat wird der Resonanzschwerpunkt von 1.65 ppm auf 1.84 ppm verschoben, in der enantiomerenreinen Probe auf 2.04 ppm. Zudem sind im Racemat nach dem Zusatz des chiralen Shiftreagenzes zwei Signalgruppen zu erkennen, während in der enantiomerenreinen Probe nach der Zugabe drei Multipletts zu beobachten sind. Dies könnte auch darauf hinweisen, dass in der enantiomerenreinen und der racemischen Probe trotz höchstmöglicher Gleichbehandlung der Proben unterschiedliche Shift-Reagenzkonzentrationen, ein unterschiedlicher Wassergehalt oder beides vorliegt.

Diese Resultate können nur so gedeutet werden:

Bei der dargestellten Verbindung **(+)-14g** handelt es sich um enantiomerenreines SMPipPN. Die spezifische Drehung dieser Verbindung beträgt $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +154$ (c = 1.933, Cyclohexan), da die Konzentrationsvariationen bei der Drehwertmessung, die stimmige Elementaranalyse und das Shiftexperiment mit **24** keine andere Interpretation zulassen.

3.2 Photoadditionen

3.2.1 Belichtung von Phenylglyoxylsäuremethylester (PhGME, **16**) in Benzen

Bei der Belichtung verschiedener Alkylphenylglyoxylsäureester sind sowohl intramolekulare Norrish Typ II Reaktionen als auch intermolekulare Wasserstoff-Abstraktionen bekannt.⁴³

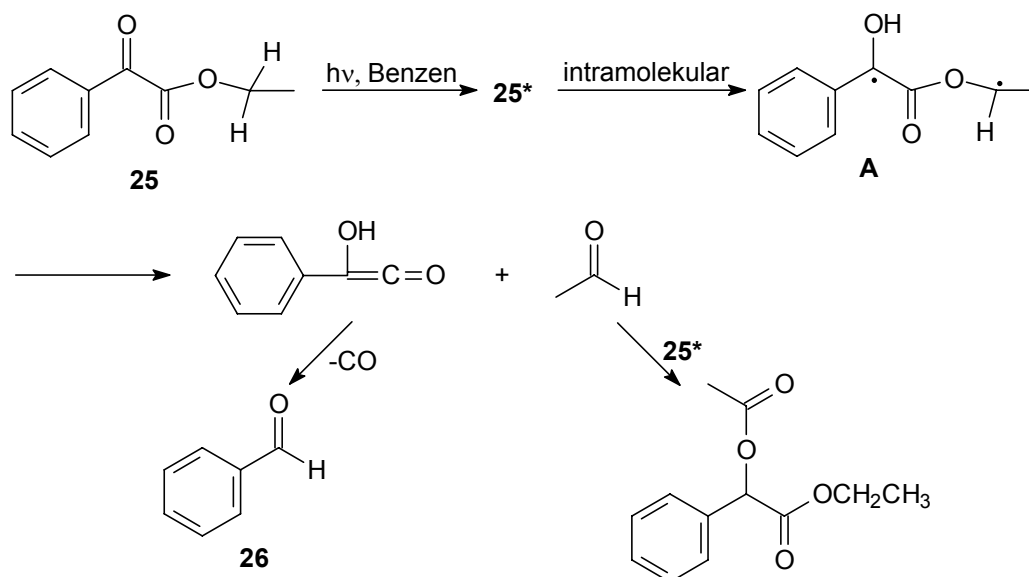


Abbildung 3.2 Intramolekularer Reaktionsablauf der Photolyse von **25**⁴³

Hu und *Neckers*⁴³ studierten die Reaktion von Phenylglyoxylsäureethylester (**25**) in Benzen unter Einfluss von UV-Licht. Anhand der isolierten Produkte postulierten sie einen möglichen Reaktionsablauf, der sowohl intramolekulare (siehe Abbildung 3.2) als auch intermolekulare (siehe Abbildung 3.3) Reaktions-schritte berücksichtigt.

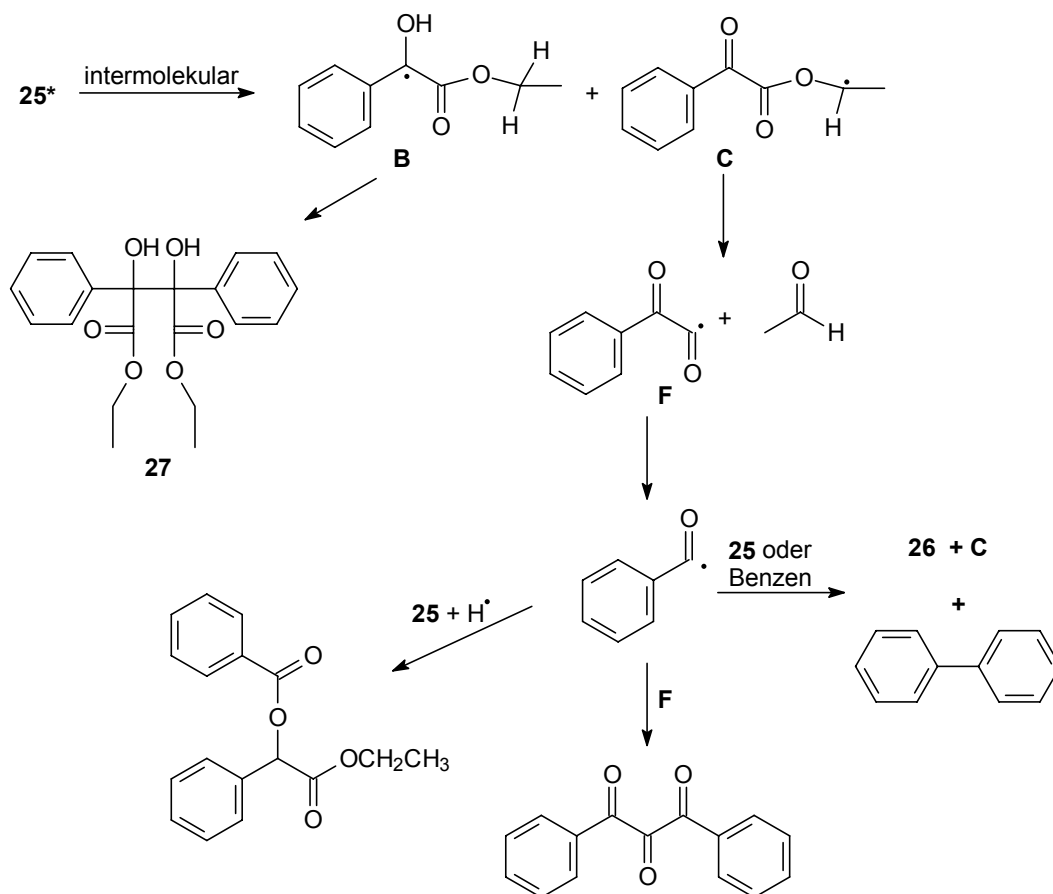


Abbildung 3.3 Intermolekularer Reaktionsablauf der Photolyse von **25**⁴³

Das angeregte Estermolekül **25** hat somit die Möglichkeit, in den Grundzustand zurückzukehren, intramolekular im Sinne einer Norrish Typ II Reaktion zu reagieren oder intermolekular mit einem zweiten Ester- bzw. einem Quencher-molekül die entsprechenden Produkte zu bilden. Die Wahrscheinlichkeit, dass der angeregte Ester mit einem zweiten Ester-molekül reagiert, nimmt mit steigender Esterkonzentration zu. *Hu* und *Neckers*⁴³ stellten fest, dass bei einer Konzentration des Phenylglyoxylsäuremethylesters (PhGME, **16**) von 0.32 M die intermolekulare Reaktion dominant wird.

Bei der Zugabe von Olefinen wird das Triplett gelöscht und es bilden sich in einer Paternò-Büchi-Reaktion Oxetane.

Aus diesen Gründen wurde das Belichtungsverhalten von Phenylglyoxylsäuremethylester (PhGME, **16**) ($c = 0.053 \text{ M}$) in Benzen überprüft. Die Belichtungszeit betrug 105 Minuten. Die Konzentration der Lösung ist somit um den Faktor sechs kleiner als die von *Hu* und *Neckers*⁴³ festgestellte Grenzkonzentration für eine dominierende intermolekulare Reaktion.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abbildung 3.4) der eingengteten Belichtungslösung ist neben dem Edukt **16** ein breites Produktspektrum zu erkennen.

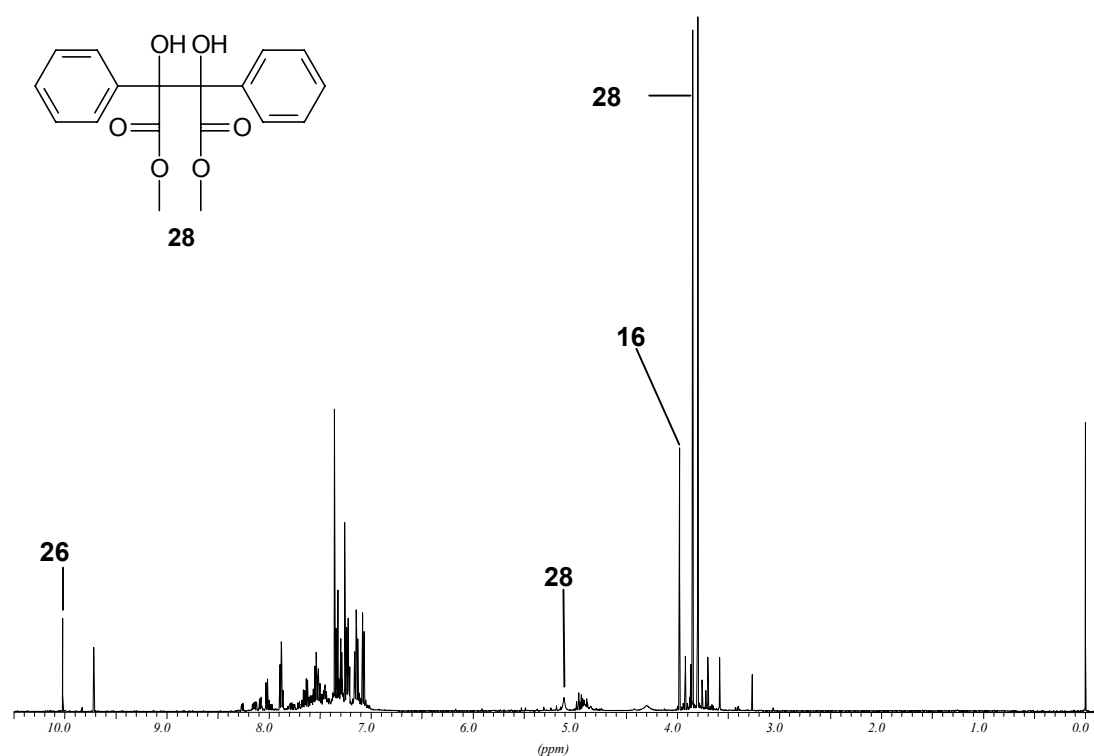
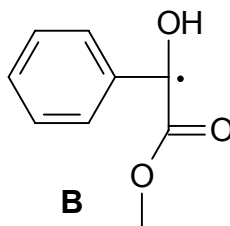


Abbildung 3.4 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz) von PhGME in Benzen nach 105 Minuten

Das Singulett bei 10 ppm weist auf die Bildung von Benzaldehyd (**26**) hin, außerdem ist bei 9.7 ppm ein zweites Singulett im Aldehydbereich zu erkennen. Die charakteristischen Singuletts bei 5.1 ppm und 3.85 ppm konnten der Verbindung *meso*-Methyldiphenyltartrat (**28**) zugeordnet werden.

Aus diesem Produktgemisch konnte **28** durch präparative Dünnschichtchromatographie (PSC) abgetrennt und durch Umkristallisation gereinigt werden. Identifiziert wurde **28** durch den Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit der Literatur und mit Hilfe der Molmassenbestimmung. Die Methode der Molmassenbestimmung nach Rast führte zu einer Molmasse von $M = 158 \text{ g/mol}$. Diese Molmasse entspricht, unter Berücksichtigung der Fehlergrenze der Methode von 5 %, dem Mandelsäuremethylester ($M = 166 \text{ g/mol}$), also dem homolytischen Monomeren des *meso*-Methyldiphenyltartrats. Dieses um die Hälfte zu niedrige Ergebnis ist folgendermaßen zu erklären:

Die Probe der zu untersuchenden Substanz wurde mit Kampfer verschmolzen und somit auf $171 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Diese thermische Belastung reicht aus, um **28** homolytisch zu spalten. Dabei bildet sich das Radikal **B**, welches durch die Hydroxy- und die Ester-Gruppe captodative Stabilisierung erfährt. Dieses Radikal bildet durch Kombination mit einem Wasserstoffatom dann den Mandelsäuremethylester.



Mit Hilfe eines FD-MS-Experimentes konnte für **28** die Molmasse $M = 330.34 \text{ g/mol}$ bestätigt werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen mit intermolekularer Wasserstoff-Abstraktion und mit der intramolekularen Norrish Typ II Reaktion zu rechnen ist. Die Bildung des *meso*-Methyldiphenyltartrats deutet sogar eher auf intermolekulare Reaktionsabläufe hin. Dies überrascht, da die gewählte Esterkonzentration mit $c = 0.053 \text{ M}$ weit unter der Grenzkonzentration von *Hu* und *Neckers*⁴³ mit $c = 0.32 \text{ M}$ liegt und daher intramolekulare Mechanismen überwiegen sollten.

3.2.2 Photoadditionen von 2-Aminopropennitrilen an Phenylglyoxylsäuremethylester (PhMGE, **16**)

3.2.2.1 Additionen im Überblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Photocycloadditionen der 2-Amino-propennitrile 2-Morpholinopropennitril (MPN, **14a**), 2-(1-Piperidinyl)-propennitril (PipPN, **14b**), 2-(1-Hexamethylenimino)-propennitril (HexPN, **14c**), 2-(1-Heptamethylenimino)propennitril (HeptPN, **14d**), 2-(1-Pyrrolidinyl)-propennitril (PPN, **14e**), (*S*)-2-(2-Methoxymethyl-1-pyrrolidinyl)-propennitril (SMPPN, **(-)-14f**), und (*S*)-2-(2-Methoxymethyl-1-piperidinyl)-propennitril (SMPipPN, **(+)-14g**) an Phenylglyoxylsäuremethylester (PhGME, **16**) untersucht.

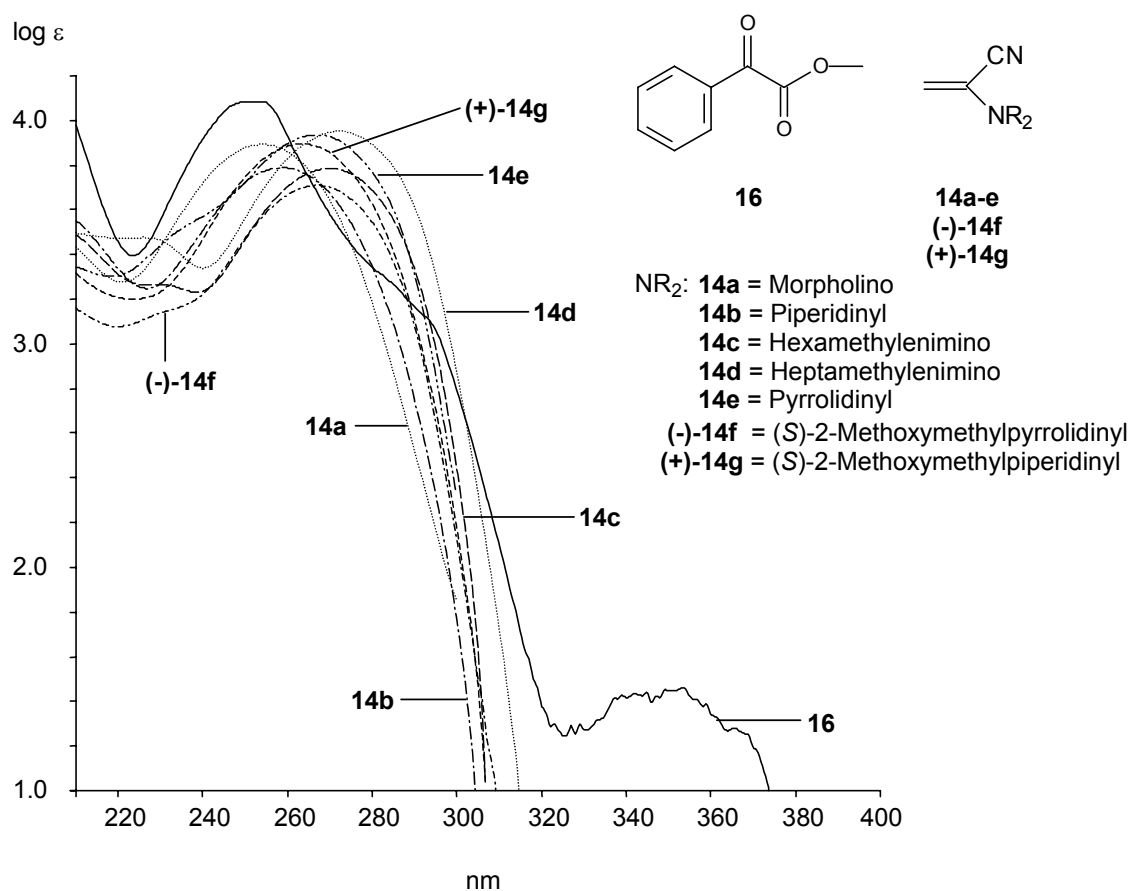
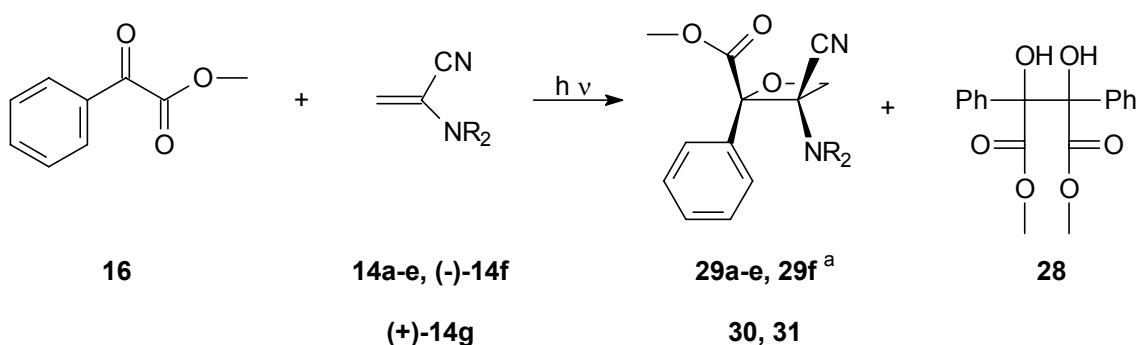


Abbildung 3.5 UV-Spektren von **14a-14e**, **(-)-14f**, **(+)-14g** und **16** in Cyclohexan

Der Vergleich der UV-Spektren der Olefine **14a-14e**, **(-)-14f** und **(+)-14g** mit dem der Carbonylverbindung **16** zeigt, dass die Alkene bei Wellenlängen $\lambda \geq 313$ nm und besonders bei $\lambda \geq 366$ nm nicht mehr absorbieren. Somit kann von einer selektiven Anregung der Carbonylverbindung **16** ausgegangen werden.

Für die präparativen Belichtungen wurden äquimolare Lösungen des PhGME und der Olefine **14a-14e**, **(-)-14f** und **(+)-14g** in einer Duranglas gefilterten Apparatur der Wellenlänge $\lambda \geq 280$ nm belichtet. Als Lösemittel diente Benzen. Die Belichtungsprodukte wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie (PSC) getrennt und durch Umkristallisation gereinigt.



NR₂: a = Morpholino b = Piperidiny l c = Hexamethylenimino
d = Heptamethylenimino e = Pyrrolidiny l

(-)-14f, 29f: NR₂ = (S)-2-Methoxymethylpyrrolidiny l

(+)-14g, 30, 31: NR₂ = (S)- 2-Methoxymethylpiperidiny l

a) nur im ¹H-NMR nachweisbar

Die Photoaddition der α -Cyanenammine **14a-14e** führt in einer hochgradig regio- und stereoselektiven Reaktion zu dem jeweiligen Kopf-Kopf-Oxetan. In der Reaktion mit dem enantiomerenreinen Olefin SMPipPN **(+)-14g** werden zwei diastereomere Oxetane laut ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) im Verhältnis 1 : 1.4 gebildet. Nach präparativer Dünnschichtchromatographie liegen sie im Verhältnis 1 : 2.5 vor und sind nicht durch Chromatographie trennbar.

Bei der Belichtung in Gegenwart von **(-)-14f**, ebenfalls ein enantiomerenreines c,d-Olefin, bildet sich in geringen Mengen, aber ¹H-NMR-spektroskopisch

nachweisbar, ein Oxetan, das aber unter den Aufarbeitungsbedingungen instabil ist. Als Nebenprodukt wurde in allen Reaktionen die Verbindung **28** gefunden.

In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Belichtungsdaten zusammengefasst.

Tabelle 3.1 Belichtungen von PhGME mit 2-Aminopropennitrilen in Benzen

Olefin	t	Umsatz	Ausbeute	Ausbeute	Verhältnis
	[min]	[%]	Oxetan [%]	28 [%]	Oxetan : 28
14a	105	94	52	2	13 : 1
14b	105	96	31	15	5.6 : 1
14c	105	81	40	28	3.4 : 1
14d	120	77	48	20	4.8 : 1
14e	75	89	11	12	1.4 : 1
(-)-14f	75	/	^a	^a	1 : 1.4
(+)-14g	105	89	33 ^{b, c}	26	4.8 : 1

a) Nur im ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) nachweisbar.

b) Die zwei Diastereomere liegen nach der PSC im Verhältnis 1 : 2.5 vor.

c) Im ¹H-NMR-Spektrum der einrotierten Belichtungslösung liegen die zwei Diastereomere im Verhältnis 1 : 1.4 vor.

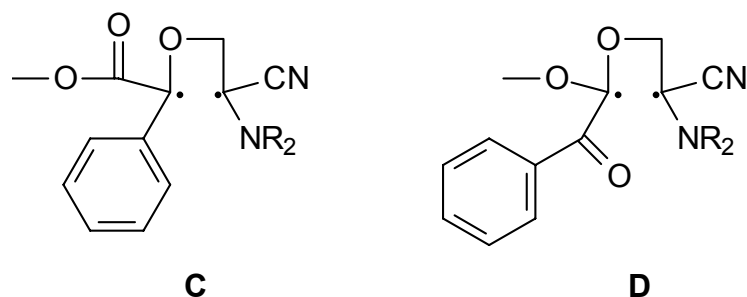
3.2.2.2 Charakterisierung der Photoprodukte

Die durch die Elementaranalysen bestimmten Zusammensetzungen sowie die Molekülionenpeaks der FD-Massenspektren der Belichtungsprodukte **29a-e** und **31** entsprechen der Bildung eines 1 : 1-Adduktes aus PhGME und dem jeweils eingesetzten Olefin. Die FD-Spektren der Oxetane **29a, b, d, e** und **31** zeigen

neben dem jeweiligen Molekülionen-Signal noch das Fragment des entsprechenden Alkens. In dem FD-Spektrum des Oxetans **29c** ist nur der Molekülionenpeak bei $m/z = 314$ (100%) zu finden. Bei der Aufnahme der EI-Massenspektren der Oxetane **29a-d** und **31** schwankte die Intensität des Ionenstroms. Dies weist auf eine Zersetzung der Oxetane unter thermischer Belastung hin. In den EI-Massenspektren sind daher charakteristische Bruchstücke, jedoch nicht der jeweilige Molekülionenpeak zu finden. In den EI-Spektren der Oxetane **29a-d** und **31** ist somit neben dem jeweiligen Alkenfragment das Bruchstück für das Benzoylkation mit $m/z = 105$ zu finden. Außerdem wird in den EI-Messungen der Oxetane **29a** und **29d** das Eduktfragment des Phenylglyoxylsäuremethylesters (**16**) $m/z = 164$ detektiert. Zusätzlich zeigt das Spektrum von **29d** das $(M^+ - \text{HCN})$ -Fragment bei $m/z = 301$. Ein zweiter Hinweis auf den leichten thermischen Zerfall der Oxetane liefert das Schmelzverhalten. Die Oxetane **29a-d** und **31** schmelzen in Bereichen von 2 bis 6 °C. Bei den Schmelzpunktbestimmungen von **29c** und **31** ist zudem eine Verfärbung der Kristalle vor dem Schmelzen zu beobachten.

In der Tabelle 3.2 sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst. Anhand der Infrarot- und ^{13}C -NMR-Spektren konnte die Nitril- und Carbonylgruppe nachgewiesen werden.

Da es sich bei dem PhGME um ein unsymmetrisches Diketon handelt, liegen im Edukt-Infrarot-Spektrum zwei Carbonylbanden vor. Die COOCH_3 -Gruppe von **16** liegt bei $\tilde{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ und die PhCO -Gruppe bei $\tilde{\nu} = 1689 \text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man diese Werte mit den ermittelten Daten der Oxetane **29a-e** und **31**, so liegen die Carbonylschwingungen der Oxetane in einem Bereich von $\tilde{\nu} = 1747$ bis 1729 cm^{-1} . Dies zeigt, dass die COOCH_3 -Gruppe erhalten geblieben ist und somit die Carbonylgruppe, die geminal zum Phenylring steht, reagiert hat. Diese Reaktionsweise wurde schon bei anderen Phenylglyoxylaten beobachtet.^{11, 44} Durch den Vergleich der beiden möglichen Kopf-Kopf-1,4-Biradikale **C** und **D** erklärt sich dieses Ergebnis.



Im Radikal **C** sind beide Radikalzentren durch c,d-Substitution stabilisiert. Außerdem ist das Radikal **C** durch die direkt zum Radikalkohlenstoff benachbarte Phenylgruppe mesomeriestabilisiert. Diese Stabilisierungen fehlen bei dem Radikal **D**. Somit bildet sich bevorzugt das stabilere Biradikal **C** und daraus die entsprechenden Oxetane.

Tabelle 3.2 Spektroskopische Eigenschaften von **29a-e**, **30** und **31**^a

Oxetan	FD-MS	IR		¹³ C-NMR			Schmp.
	m/z	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]		[ppm]			[°C]
	(M ⁺)	CN	CO	CO	CN	C4	
29a	302	2226	1747	168.9	115.6	72.2	65-68
29b	300	2220	1739	168.2	116.1	72.9	85-87
29c	314	2220	1730	169.2	117.0	73.8	94-100
29d	328	2223	1730	169.2	117.4	73.5	91-93
29e	286	2222	1738	162.3	116.7	73.1	85-86
30	-	-	-	169.8	118.0	75.4	-
31	344	2220	1729	169.6	118.4	70.5	108-112

a) Von **29f** und **30** liegen keine vollständigen Daten vor, da die beiden Verbindungen nicht isoliert werden konnten.

In der Abbildung 3.6 sind die UV-Spektren der Oxetane **29a-d** und **31** im Vergleich zum UV-Spektrum von PhGME (**16**) zusammengefasst. Die verschiedenen Cycloaddukte zeigen ein nahezu gleiches Absorptionverhalten, die Absorptionsmaxima sind, im Vergleich zum Edukt **16**, zu kleineren Wellenlängen verschoben. Dies ist durch die Umwandlung einer Carbonylgruppe in eine Etherfunktion und somit durch Konjugationsaufhebung zu erklären. Überdies absorbiert das Edukt fast im gesamten Wellenlängenbereich stärker als die gebildeten Oxetane. Daher kann davon ausgegangen werden, dass, solange das Edukt **16** in der Lösung vorliegt, die Addukte von der UV-Strahlung nicht angeregt werden und somit vor Retrosplaltung geschützt sind.

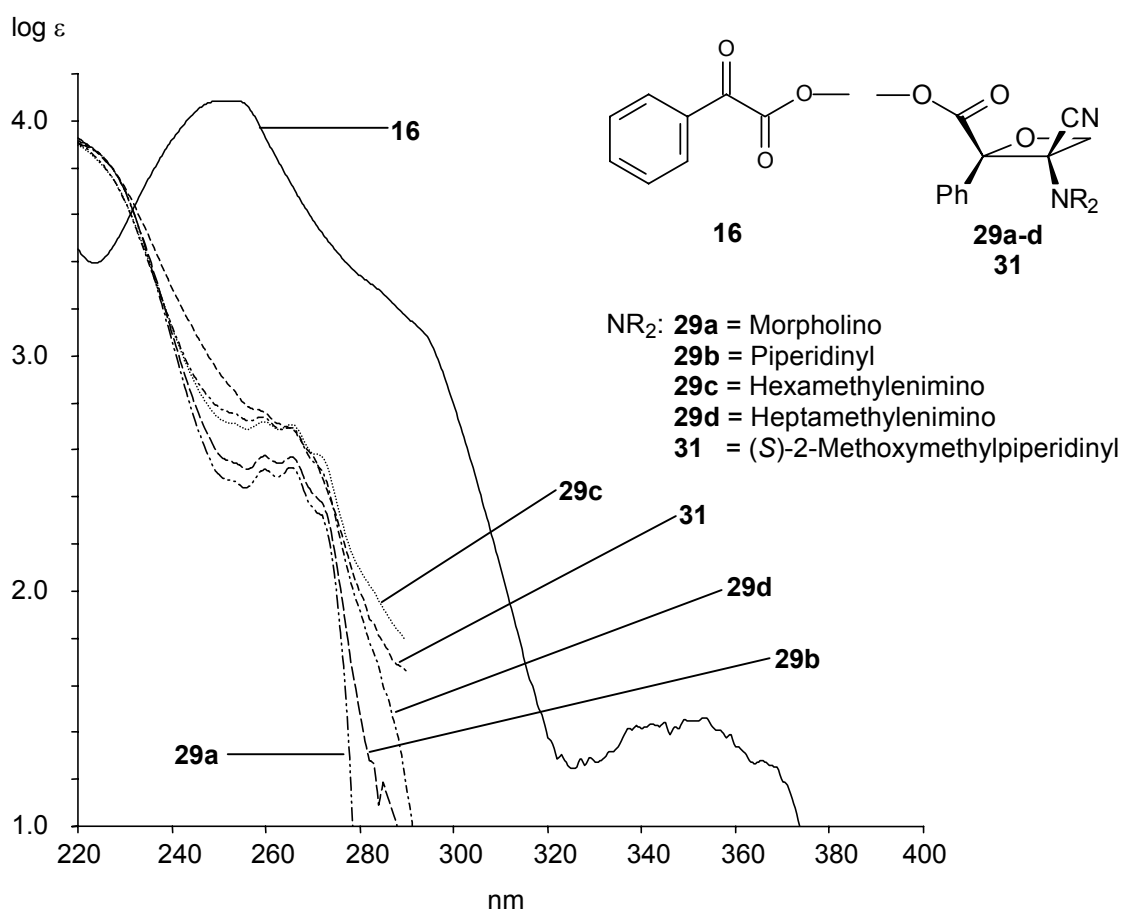
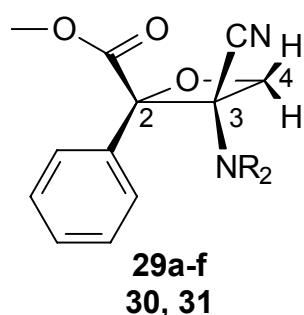


Abbildung 3.6 UV-Spektren von PhGME (**16**), **29a-d** und **31** in Cyclohexan

An den chemischen Verschiebungen der AB-Systeme ist zu erkennen, dass es sich bei den gebildeten Oxetanen **29a-f**, **30** und **31** jeweils um Kopf-Kopf-Additionsprodukte handelt. Die chemischen Verschiebungen liegen in Chloroform-*d* im Bereich von 4.6 bis 5.1 ppm. Dieser Verschiebungsbereich ist typisch für eine geminale Methylengruppe am Sauerstoff in einem Oxetanring. Die Verschiebungen der Verbindungen **29a-f**, **30** und **31** in Chloroform-*d* sind der Tabelle 3.3 und für die Verbindungen **29a-b**, **30** und **31** in Benzen-*d*₆ der Tabelle 3.4 zu entnehmen.



NR₂: **29a** = Morpholino
29b = PiperidinyI
29c = Hexamethylenimino
29d = Heptamethylenimino
29e = PyrrolidinyI
29f = (S)-2-MethoxymethylpyrrolidinyI
30, 31 = (S)-2-MethoxymethylpiperidinyI

Tabelle 3.3 Charakteristische ¹H-NMR Daten der Oxetane **29a-f**, **30** und **31** in Chloroform-*d*

Oxetan	δ(OCH ₃) [ppm]	δ(COOCH ₃) [ppm]	δ _A [ppm]	δ _B [ppm]	J _{AB} [Hz]	δ(<i>o</i> -Phenyl) [ppm]	
29a	-	3.96	4.73	4.71	6.4	7.61-7.68	a
29b	-	3.95	4.70	4.67	6.3	7.60-7.68	a
29c	-	3.96	4.74	4.67	6.3	7.63-7.67	a
29d	-	3.94	4.77	4.75	6.3	7.66-7.72	a
29e	-	3.94	4.74	4.70	6.2	7.68-7.72	b
29f	-	-	5.03	4.72	6.4	-	a
30	3.28	3.96	4.93	4.85	6.9	-	a
31	3.29	3.91	4.75	4.65	7.3	7.62-7.68	b

a) 300 MHz ¹H-NMR-Spektrum b) 500 MHz ¹H-NMR-Spektrum

Tabelle 3.4 Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ Daten der Oxetane **29a-b**, **30** und **31** in Benzen- d_6

Oxetan	$\delta(\text{OCH}_3)$ [ppm]	$\delta(\text{COOCH}_3)$ [ppm]	δ_A [ppm]	δ_B [ppm]	J_{AB} [Hz]	$\delta(\text{o-Phenyl})$ [ppm]	
29a	-	3.39	4.13	4.03	6.4	7.63-7.68	c
29b	-	3.39	4.18	4.10	6.2	7.72-7.75	c
30	2.83	3.51	4.73	4.71	6.9	7.79-7.84	d
31	3.08	3.40	4.61	4.49	7.1	7.79-7.84	c

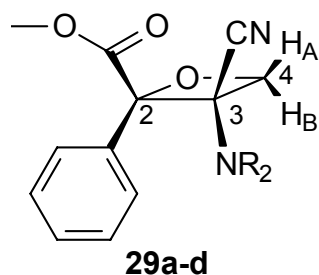
c) 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum d) 500 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

Im Aromatenbereich kann man deutlich die *ortho*- von den *meta*- und *para*-Phenylprotonen unterscheiden. Darüber hinaus werden die Aminomethylenprotonen des Donors in den Verbindungen **29a-e** in axiale und äquatoriale Protonen aufgespalten. Hierbei liegt die Resonanz der äquatorialen Protonen im tieferen Feld, da sie in einer sterisch fixierten Konformation stärker entschirmt werden.^{25, 45}

Die chemische Verschiebung der COOCH_3 -Gruppe ist, gegenüber der des Eduktes ($\delta = 3.98$ ppm), leicht zu höherem Feld verschoben.

Bei den Oxetanen **29a,b** und **31** konnte die Aufspaltung der AB-Protonen in Chloroform- $d \leq 0.1$ ppm durch den Wechsel des Lösemittels auf Benzen- d_6 auf bis zu 0.12 ppm gesteigert werden (siehe Tabelle 3.4). Dies ermöglichte bessere Einstrahlungsbedingungen bei den zur Konfigurationsermittlung notwendigen NOE-Differenz-Experimenten.

Die relative Konfiguration am C2- und C3-Kohlenstoffatom des Oxetanringes ließ sich aus NOE-Differenz-Experimenten ermitteln. Dazu wurde auf die *ortho*-Phenyl-, H_A -, H_B - und die äquatorialen sowie axialen Aminomethylenprotonen der Verbindungen **29a-d** eingestrahlt.



NR₂: **29a** = Morpholino
29b = Piperidinyl
29c = Hexamethylenimino
29d = Heptamethylenimino

Tabelle 3.5 NOE-Signal-Intensitätserhöhungen bei **29a-d**
(ohne geminale Wechselwirkung)

Oxetan	bei Einstrahlung auf				
	<i>o</i> -Phenyl	H _A	H _B	N(CH _{äq}) ₂	N(CH _{ax}) ₂
29a^a	H _B N(CH _{äq}) ₂	-	<i>o</i> -Phenyl N(CH _{ax}) ₂	-	H _B
29b^b	H _B N(CH _{äq}) ₂	-	<i>o</i> -Phenyl N(CH _{ax}) ₂	<i>o</i> -Phenyl	<i>o</i> -Phenyl H _B
29c^c	H _B N(CH _{äq}) ₂	-	<i>o</i> -Phenyl N(CH _{ax}) ₂	<i>o</i> -Phenyl	H _B
29d^b	H _B , CH ₃ N(CH _{äq}) ₂	-	<i>o</i> -Phenyl N(CH _{ax}) ₂	<i>o</i> -Phenyl	H _B

a) 500 MHz ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆ b) 300 MHz ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆

c) 300 MHz ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃

Wie der Tabelle 3.5 zu entnehmen ist, wird bei der Einstrahlung auf die *ortho*-Phenylprotonen immer eine Resonanz bei dem H_B und den äquatorialen Aminomethylenprotonen erhalten. Wird auf H_B eingestrahlt, werden Effekte bei den *ortho*-Phenyl- und den axialen Aminomethylenprotonen beobachtet, während keine Erhöhungen bei der Einstrahlung auf das H_A-Signal zu erkennen sind. Durch die Einstrahlung auf die *ortho*-Phenylprotonen werden Effekte bei H_B und den äquatorialen Aminomethylenprotonen erzielt; durch die Einstrahlung auf das Signal der N(CH_{äq})₂-Protonen ist der umgekehrte Effekt zu beobachten.

Die Sättigung der axialen Aminomethylenprotonen hingegen führt zu einem Effekt auf H_B . Dies bedeutet, dass der Phenylring und der Aminring auf der gleichen Seite des Oxetanringes zu finden sind, und zwar auf der Seite von H_B .

3.2.2.2.1 Charakterisierung der Verbindungen **30** und **31**

Bei der Belichtung in Gegenwart des chiralen Olefins **(+)-14g** werden zwei diastereomere Oxetane im Verhältnis 1:1.4 (nach PSC 1:2.5) gebildet. Es handelt sich hierbei auch um Kopf-Kopf-Additionsprodukte wie ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der AB-Protonen zeigt (siehe Tabelle 3.3).

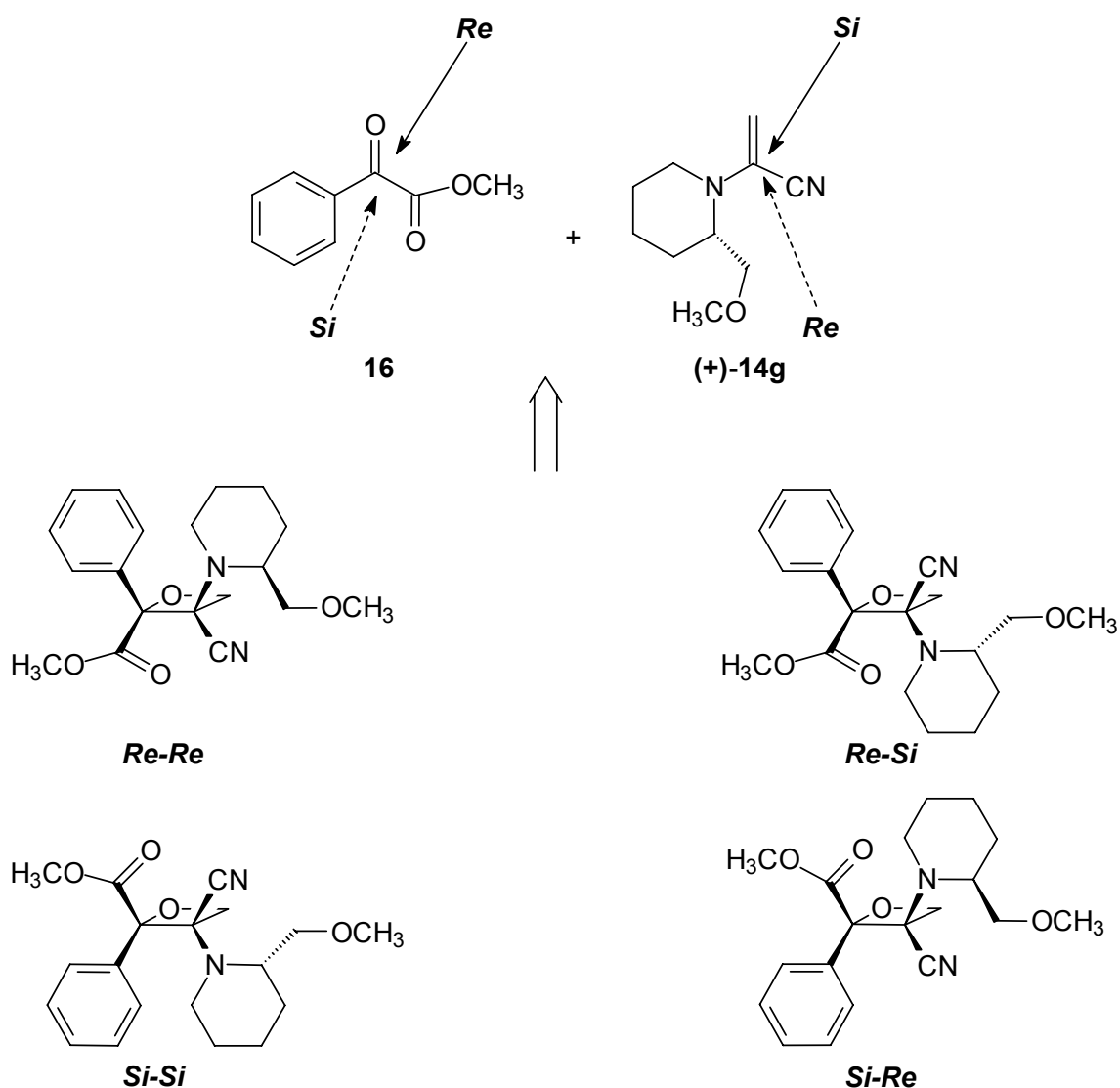
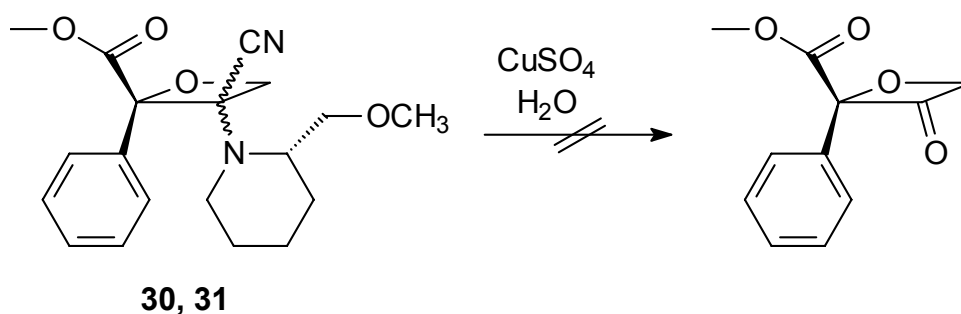


Abbildung 3.7 Mögliche Konfigurationen von **30** und **31** bei einer Kopf-Kopf-Addition

Bei dem chiralen Olefin muss jeweils zwischen einem *Re*- und *Si*-Seiten Angriff unterschieden werden. Ebenso liegen bei der prochiralen Carbonylgruppe der Verbindung **16** *Re*- und *Si*-Seiten vor. Somit können die zwei gebildeten Oxetane jeweils eine der in Abbildung 3.7 dargestellten vier Strukturen haben.

Viele Cycloadditionsprodukte aus α -Cyanoenaminen und aromatischen Ringsystemen lassen sich in cyclische Ketone überführen, die von großem synthetischen Interesse sind.¹⁴ Aus diesen Gründen, und um das Diastereomeren-Gemisch leichter charakterisieren zu können, wurde mit Hilfe einer Hydrolyse versucht, das stereogene Zentrum C3 des Oxetanringes in eine Carbonylfunktion umzuwandeln.

Die Hydrolyse sollte mit einem von *Büchi*⁴⁶ beschriebenen Verfahren in Gegenwart von Cu(II)-Ionen versucht werden.



Mit dieser Methode trat jedoch keine Hydrolyse des Diastereomeren-Gemisches ein, vielmehr wurde das im Unterschuß vorliegende Diastereomer **30** durch thermische Retrosplattung abgebaut. Im ¹H-NMR-Spektrum waren neben den Edukt-Signalen des PhGME noch die Signale des Überschuß-Diastereomeren **31** zu erkennen. Die Trennung von **31** und PhGME erfolgte mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie (PSC).

Dieses Ergebnis zeigt, dass eine Hydrolyse der Primäraddukte zu Oxetan-3-onen so nicht möglich ist. Das Oxetan unterliegt entweder einer Retrosplattung (Verbindung **30**) oder reagiert nicht (Diastereomer **31**). Bei dem Verfahren nach

*Büchi*⁴⁶ handelt es sich um eine milde Hydrolyse-Methode. Die Vermutung liegt nahe, dass auch mit einer anderen Methode (z.B. Behandlung mit Schwefelsäure) allenfalls eine Retrosplaltung initiiert wird. Auf weitere Hydrolyseversuche der Oxetane **29a-e** wurde daher verzichtet.

Das Oxetan **31** konnte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Erste Hinweise in Bezug auf die Struktur gaben NOE-Experimente.

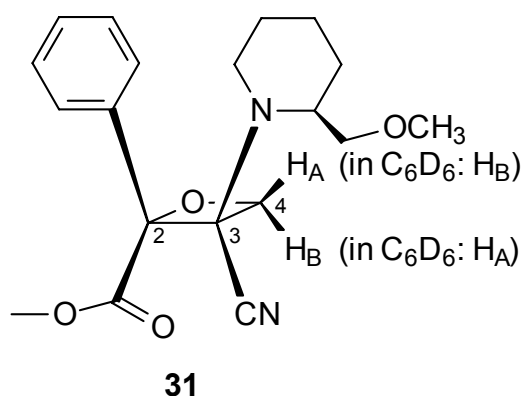


Tabelle 3.6 NOE-Signal-Intensitätserhöhungen bei **31** in Benzen-*d*₆ und Chloroform-*d* (ohne geminale Wechselwirkung)

Effekte in	Einstrahlung auf				
	<i>o</i> -Phenyl	H _A	H _B	6'CH _{äq}	2'CH
C ₆ D ₆	H _B , 6'CH _{äq}	-	<i>o</i> -Phenyl, 2'CH	<i>o</i> -Phenyl	a)
CDCl ₃	H _A , 6'CH ₂	<i>o</i> -Phenyl, 2'CH	-	a)	H _A

a) wurde nicht eingestrahlt

Wird in Benzen-*d*₆ das Signal der *ortho*-Phenylprotonen gesättigt, werden Intensitätserhöhungen bei den Signalen von H_B- und des 6'CH_{äq}-Protons erhalten, während in Chloroform-*d* neben der Resonanz der 6'CH₂-Protonen eine des H_A beobachtet wird. Folglich erhält man bei der Einstrahlung auf H_A in Benzen-*d*₆ bzw. H_B in Chloroform-*d* keine Wechselwirkungen. Die Sättigung des Signals von H_B in Benzen-*d*₆ bzw. des H_A in Chloroform-*d* führt zu

Signalerhöhungen bei den *ortho*-Phenyl-Protonen und dem 2'CH-Proton des chiral markierten Aminringes. Bei der Einstrahlung auf das Signal des 6'CH_{äq}-Protons in Benzen-*d*₆ ist wiederum eine Intensitätserhöhung bei dem Signal der *ortho*-Phenyl-Protonen zu erkennen, während die Sättigung des 2'CH-Signals in Chloroform-*d* eine Wechselwirkung mit H_A- zeigt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass bei dem Oxetan **31**, wie bei den Oxetanen **29a-d**, der Phenyl- und der Aminring auf derselben Seite des Oxetanringes liegen. Die chemische Verschiebung der AB-Protonen hingegen hängt stark vom Lösemittel ab. Aus diesem Grunde ist H_A in Chloroform-*d* und H_B in Benzen-*d*₆ auf der Seite der beiden Ringsubstituenten zu finden. Somit ist die homofaciale Addition bevorzugt.

Von der Verbindung **31** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Struktur ist in der Abbildung 3.8 dargestellt.

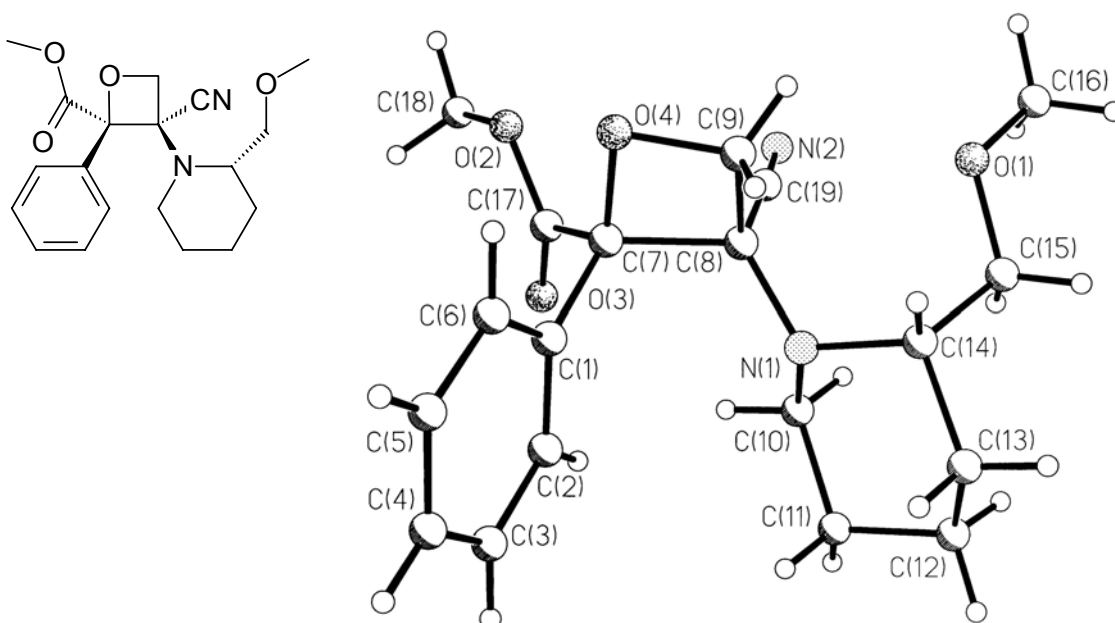


Abbildung 3.8 Struktur von **31** im Kristall. Die kristallographische Bezifferung entspricht nicht der systematischen Bezifferung.

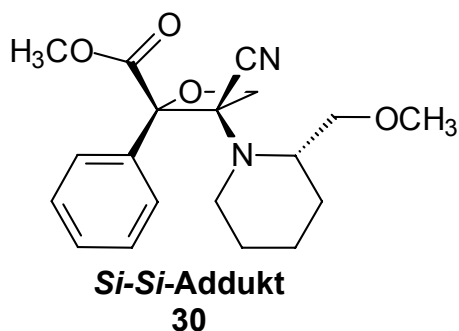
Deutlich ist die Verzerrung des Oxetan-Vierringes zu erkennen. Auch die Stellung des Phenylringes und des chiralen Aminringes auf derselben Seite des Oxetanringes ist eindeutig zu erkennen. Die beiden Substituentenringe nehmen im Kristall die Stellung ein, die eine maximale Entfernung voneinander zulässt. Der Methoxymethylsubstituent am Piperidinring ist so platziert, dass er nicht in unmittelbarer Nachbarschaft des Phenylringes liegt und ragt in den Halbraum der anderen Oxetanseite hinein. In der Tabelle 3.7 sind die Atomabstände, Valenzwinkel und Diederwinkel des Oxetanringes der Verbindung **31** im Kristall aufgeführt. Obwohl der Unterschied der Struktur des Moleküls im Kristall und in Lösung berücksichtigt werden muß, fällt die aufgrund der sterischen Belastung mit 160 pm sehr lange Bindung zwischen dem quartären C7 und dem captodativ substituierten C8 auf. Die restlichen Ringbindungen betragen 145 pm (O4-C9), 144 pm (O4-C7) und 154 pm (C8-C9). Bei den Valenzwinkeln ist der Winkel am C8-Atom (C7-C8-C9) mit 82.49° besonders spitz und weicht am stärksten vom idealen 90°-Winkel eines Vierringes ab. Die Diederwinkel belegen zudem die Verzerrung des Vierringes sehr deutlich. Die lange Bindung zwischen dem C7- und C8-Kohlenstoffatom, sowie der kleine Valenzwinkel am C8 sind ein Beleg für die hohe sterische Belastung dieser Bindung. Dies bedeutet zudem, dass diese Bindung zwischen C7 und C8 die schwächste Bindung des Vierringes ist. Sie ließe sich daher am leichtesten spalten und dieser Bindungsbruch könnte dann eine Rückspaltung einleiten.

Tabelle 3.7 Relevante Atomabstände, Valenzwinkel und Diederwinkel der Verbindung **31** im Kristall

Abstände [pm]:		Valenzwinkel [°]:		Diederwinkel [°]:	
C7-C8	160	C7-O4-C9	91.65	C7-O4-C9-C8	19.3
C7-O4	144	C8-C7-O4	88.92	C9-O4-C7-C8	- 18.5
C8-C9	154	C7-C8-C9	82.49	O4-C7-C8-C9	17.5
C9-O4	145	C8-C9-O4	91.08	C7-C8-C9-O4	- 17.4

Die Struktur von **31** wird durch die Röntgenstrukturanalyse also eindeutig als Kopf-Kopf-Addukt bestimmt, bei dem der Phenyl- und der chirale Aminring zusammen auf derselben Seite des Oxetanringes stehen. Durch die chirale Markierung am Aminring konnte die absolute Konfiguration an C2 und C3 als *2R*, *3R* bestimmt werden. Das Oxetan **31** wird somit durch eine *Re-Re*-Addition gebildet (siehe Abbildung 3.7).

Bei der Verbindung **30** kann davon ausgegangen werden, dass es sich um das *Si-Si*-Additionsprodukt handelt, da die ermittelten $^1\text{H-NMR}$ -Daten denen von **31** so ähnlich sind, dass von einer homofacialen Kopf-Kopf-Addition ausgegangen werden kann. Verbindung **30** besitzt damit sehr wahrscheinlich folgende Struktur:



3.2.2.3 Fazit

Bei den Belichtungen von Phenylglyoxylsäuremethylester (**16**) mit den captodativen Olefinen **14a-e** werden regio- und stereoselektiv die *rel*-(2*R*,3*R*)-Oxetane innerhalb kurzer Reaktionszeiten erhalten. In der Reaktion des Phenylglyoxylsäuremethylesters mit dem chiral markierten Olefin SMPPN ((-)-**14f**) bildet sich ein instabiles und somit nicht isolierbares Oxetan. Im Gegensatz dazu wird bei der analogen Reaktion mit dem höheren homologen und enantiomerenreinen Alken (+)-**14g** die Bildung zweier diastereomerer Oxetane im Verhältnis 1 : 1.4 beobachtet. Die beiden Oxetane **30** und **31** lassen sich als 1 : 2.5 Gemisch isolieren. Die Hydrolyse nach *Büchi*⁴⁶ gelingt nicht, statt dessen kann das Oxetan **31** zurückisoliert werden, das Diastereomer **30** wird bei diesem Verfahren durch Retrosplaltung in die Edukte überführt. Die absolute Konfiguration des Oxetans **31** konnte durch Röntgenstrukturanalyse als 2*R*, 3*R* bestimmt werden. Bei dem Oxetan **30** ist die 2*S*, 3*S*-Konfiguration am wahrscheinlichsten. In allen Belichtungen wird als Nebenprodukt *meso*-Methyldiphenyltartrat (**28**) gebildet, ein Photoreduktionsprodukt des Eduktes **16**. Das Bildungsverhältnis von **28** zum Oxetan bzw. Oxetangemisch hängt sehr stark von der elektronischen Struktur und der Struktur des Aminringes ab (siehe Tabelle 3.1). In der Belichtung mit dem elektronenärmsten Amin Morpholin ist der Oxetanüberschuss am stärksten ausgeprägt. In der Belichtung mit dem chiral markierten SMPPN überwiegt sogar die Tartratbildung. Generell kann man eine Steigerung der Tartratbildung feststellen, wenn der Ring entweder um eine CH₂-Gruppe verkleinert oder vergrößert wird. Der Effekt bei der Ringverkleinerung ist jedoch stärker ausgeprägt. Wird der Aminring aber um zwei CH₂-Gruppen vergrößert, nimmt die Oxetanbildung wieder zu. Diese Ergebnisse weisen eher auf strukturelle Einflüsse des Aminrings als auf elektronische Einflüsse hin. *Hu* und *Neckers*^{44e} stellten schon eine Abhängigkeit der Oxetanbildung der Phenylglyoxylate von der elektronischen Struktur der Olefine fest. Sie beobachteten, dass Phenylglyoxylate mit elektronenreichen Olefinen Oxetane bilden und mit elektronenarmen Olefinen über eine

Norrish Typ II analoge Reaktion reagieren. Die in dieser Arbeit verwendeten Alkene kann man somit in die Reihe der elektronenreichen Olefine einordnen, die Unterschiede in der Oxetanbildung scheinen aber eher sterischer Natur zu sein.

In der Reaktion des enantiomerenreinen Olefins **(+)-14g** lässt das anfängliche Diastereomerenverhältnis von 1 : 1.4 zunächst auf eine geringe chirale Induktion schließen. Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass unter den vorhandenen Versuchsbedingungen keine Variation der Temperatur während der Belichtung möglich war. Es ist aus der Literatur bekannt, dass die Reaktionstemperatur einen großen Einfluss auf die diastereoselektive Selektion haben kann.¹¹

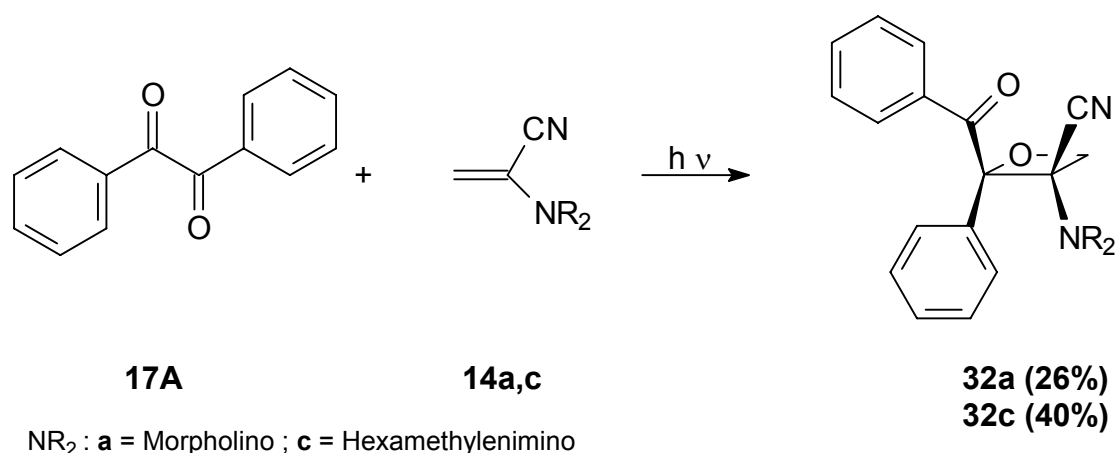
3.2.3 Photoadditionen von α -Aminopropennitrilen an Benzil (17A)

Fischer^{25a} stellte fest, dass die Photoreaktionen von Benzil und 2-Aminopropennitrilen wie MPN, PipPN, HexPN, HeptPN und PPN stereo- und regioselektiv zu den *rel*-2*R*,3*R*-Oxetanen führt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Photocycloaddition von SMPPN ((-)-14f) und SMPipPN ((+)-14g) an Benzil untersucht, um festzustellen, ob durch die chirale Substitution eine Beeinflussung oder sogar eine Steuerung des Produktbildes möglich ist. Zu Vergleichszwecken und zur Ermittlung der Produktquantenausbeuten wurden die schon von *Fischer*^{25a} durchgeführten Additionen mit MPN (14a) und HexPN (14c) in die Studie einbezogen.

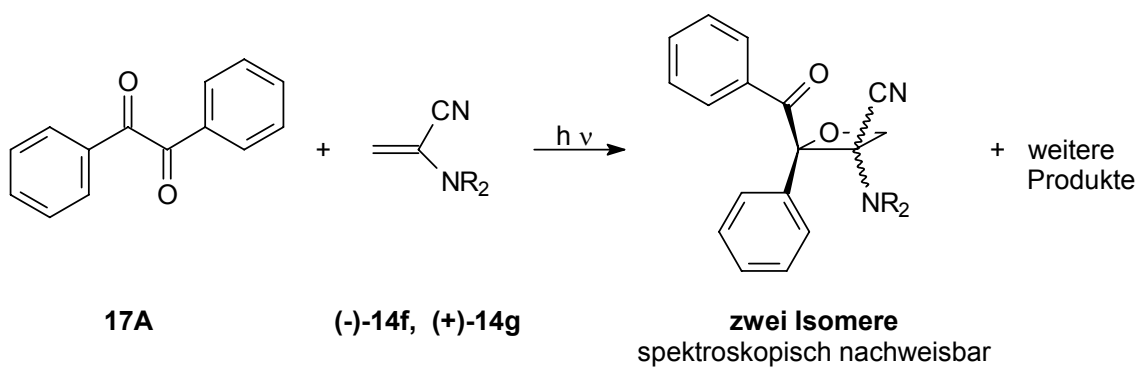
3.2.3.1 Belichtung von Benzil mit MPN und HexPN

Die Belichtung von Benzil (17A) mit jeweils einer äquimolaren Stoffmenge der Alkene MPN (14a) und HexPN (14c) in Benzen ergab die jeweiligen *rel*-2*R*,3*R*-Oxetane (32a, 32c). Der Ansatz mit MPN wurde 60 Minuten und der mit HexPN 150 Minuten belichtet. Die ermittelten spektroskopischen und physikalischen Daten stimmten mit denen von *Fischer*^{25a} überein.



3.2.3.2 Belichtungen von Benzil mit SMPPN und SMPipPN in Benzen- d_6 ⁴⁰

Die Belichtung der 1:1 Gemische von **17A** und **(-)-14f** bzw. **(+)-14g** in Benzen- d_6 wurden in NMR-Röhrchen durchgeführt und konnten daher direkt spektroskopisch verfolgt werden. Es entstand jeweils eine breite Produktpalette. Zwei Oxetan-Isomere sind jeweils ^1H -NMR spektroskopisch nachweisbar.



(-)-14f: NR_2 = S-2-Methoxymethylpyrrolidinyl
(+)-14g: NR_2 = S-2-Methoxymethylpiperidinyl

3.2.3.2.1 Belichtung mit SMPPN ((-)-14f)

Die Belichtungsdauer betrug 40 Minuten. Die Änderungen, die sich in dieser Zeit ergaben, werden in der Abbildung 3.9 verdeutlicht.

Es sind zwei neue AB-Systeme, (AB) und (AB)', mit folgenden chemischen Verschiebungen entstanden:

Oxetan 1: (AB): $\delta_A = 4.71$ ppm $\delta_B = 4.60$ ppm $J_{(AB)} = 6.9$ Hz

Oxetan 2: (AB)': $\delta'_A = 4.95$ ppm $\delta'_B = 4.38$ ppm $J_{(AB)'} = 6.3$ Hz

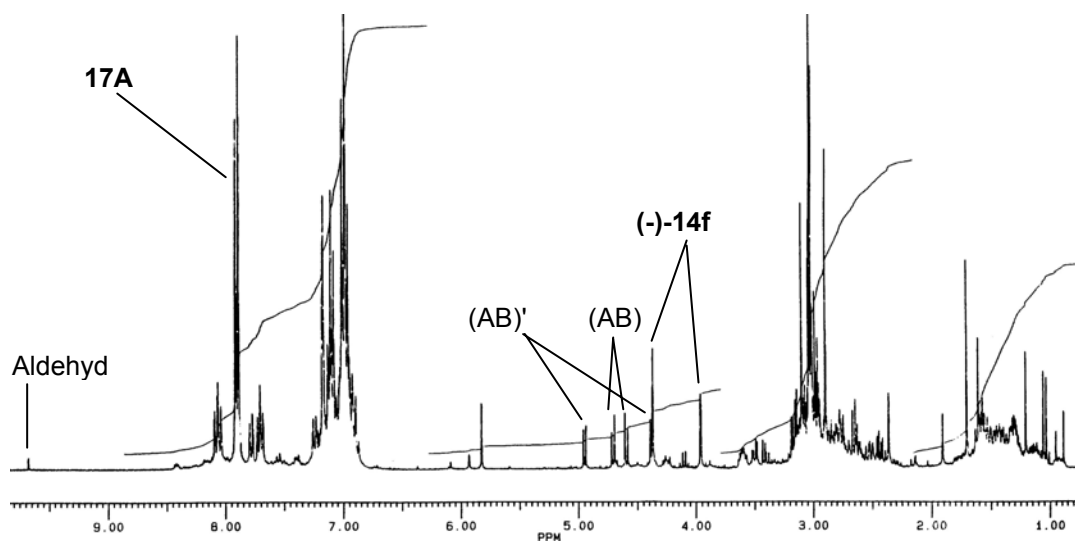


Abbildung 3.9 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) der Belichtungslösung von **17A** und **(-)-14f** nach 40 Minuten

Der B-Teil des (AB)'-Systems liegt dabei unter dem A-Teil der vinylischen Olefinprotonen des SMPPN. Die ermittelten Kopplungskonstanten liegen im oxetantypischen Bereich von 6 Hz und lassen daher auf zwei isomere Oxetane schließen. Außerdem entstanden neue Singulette bei 6.1 ppm, 5.95 ppm, 5.85 ppm und 9.7 ppm (Aldehyd).

3.2.3.2.2 Belichtung mit SMPipPN ((+)-14g)

Die Belichtung mit dem höheren homologen Alken SMPipPN wurde genauer spektroskopisch untersucht. In diesem Fall wurde insgesamt 300 Minuten belichtet und jeweils nach 10, 30, 60, 90, 120, 180 und 300 Minuten ein ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) aufgenommen. Die Änderungen, die sich im Laufe der Zeit ergaben, werden durch das ^1H -NMR-Spektrum nach 180 Minuten (Abbildung 3.10) und die Spektren-Ausschnitte von 4.0-6.5 ppm zu den Zeiten $t = 0$ Minuten, $t = 180$ Minuten und $t = 300$ Minuten (Abbildung 3.11) illustriert.

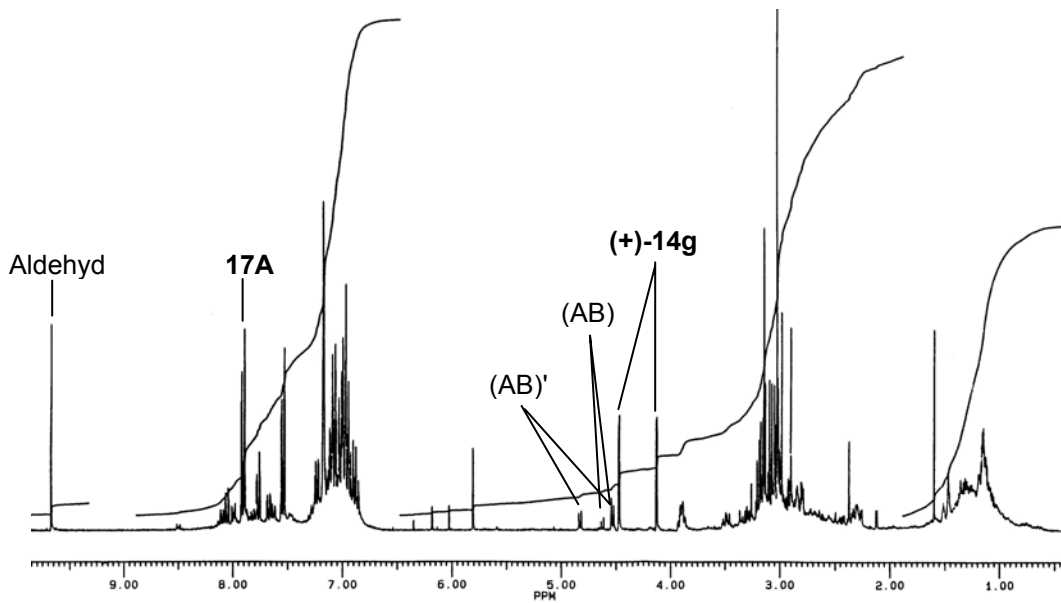


Abbildung 3.10 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) der Belichtungslösung von **17A** und **(+)-14g** nach 180 Minuten

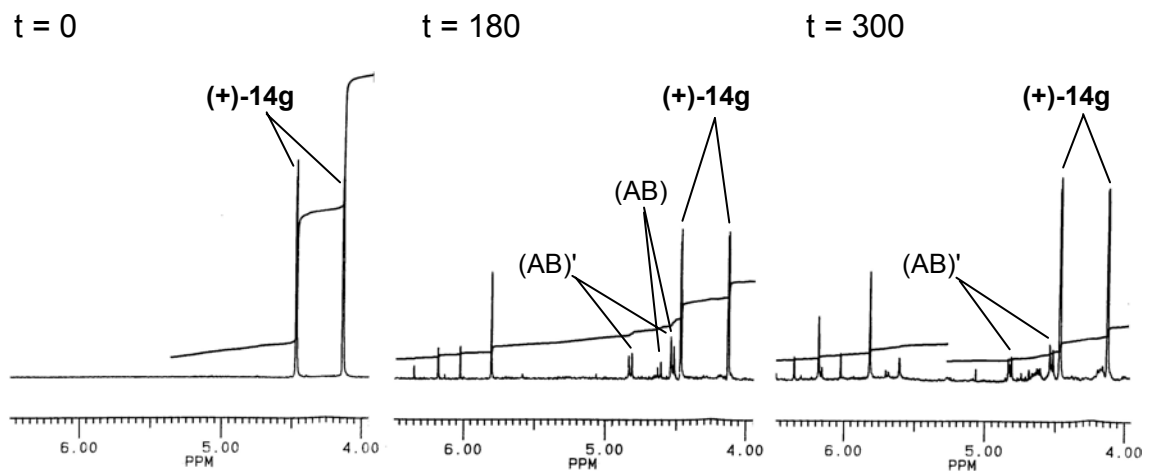


Abbildung 3.11 Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zur Zeit $t = 0$, $t = 180$ und $t = 300$ Minuten

Nach zehnminütiger Belichtungsdauer sind nur leichte Veränderungen im Spektrum festzustellen. Bei 9.73 ppm erscheint ein Singulett. Dies ist ein Hinweis auf die Bildung eines Aldehyds. Im Aromatenbereich treten drei neue Multiplättbereiche auf. Außerdem zeigen sich weitere Singulettssignale bei 6.35,

6.18, und 5.78 ppm. Ein neues (AB)-System wird sichtbar, bei dem es sich aufgrund seiner Kopplungskonstante von 6.2 Hz um die Methylengruppe eines Oxetanvierringes handelt. Im aliphatischen Bereich sind noch keine Veränderungen festzustellen. Nach dreißigminütiger Belichtung sind deutlichere Änderungen auszumachen. Im aromatischen Bereich sind mehrere Multipletts zu erkennen. Außerdem ist ein weiteres (AB)'-System entstanden. Auch dieses (AB)'-System repräsentiert ein weiteres Oxetan, da die Kopplungskonstante wieder einen oxetantypischen Wert von 6.2 Hz aufweist. Für die beiden neuen AB-Systeme ergeben sich folgende chemischen Verschiebungen:

Oxetan 1: (AB): $\delta_A = 4.63$ ppm $\delta_B = 4.53$ ppm $J_{(AB)} = 6.2$ Hz

Oxetan 2: (AB)': $\delta'_A = 4.83$ ppm $\delta'_B = 4.53$ ppm $J_{(AB)'} = 6.2$ Hz

Die B-Signale beider Oxetane besitzen dieselbe chemische Verschiebung. Im aliphatischen Teil des Spektrum sind bis hierhin nur geringfügige Änderungen (Bildung kleiner Multipletts) aufgetreten. Im Laufe der Zeit verstärken sich diese Effekte, so dass nach 180 Minuten im aliphatischen und auch im aromatischen Bereich jeweils zwei größere Multiplettbereiche zu erkennen sind. Nach Beendigung der Belichtung existiert in der aromatischen Domäne nur noch ein großes Multiplett. Zwischen 4.5 und 6.9 ppm sind noch weitere kleine Singulets bei 6.55, 6.48, 6.03 und 5.6 ppm zu beobachten. Das (AB)-System ist wieder verschwunden.

In der Abbildung 3.12 ist das Integralverhältnis der AB-Systeme der entstandenen Oxetane zum AB-System des Olefins SMPipPN dargestellt.

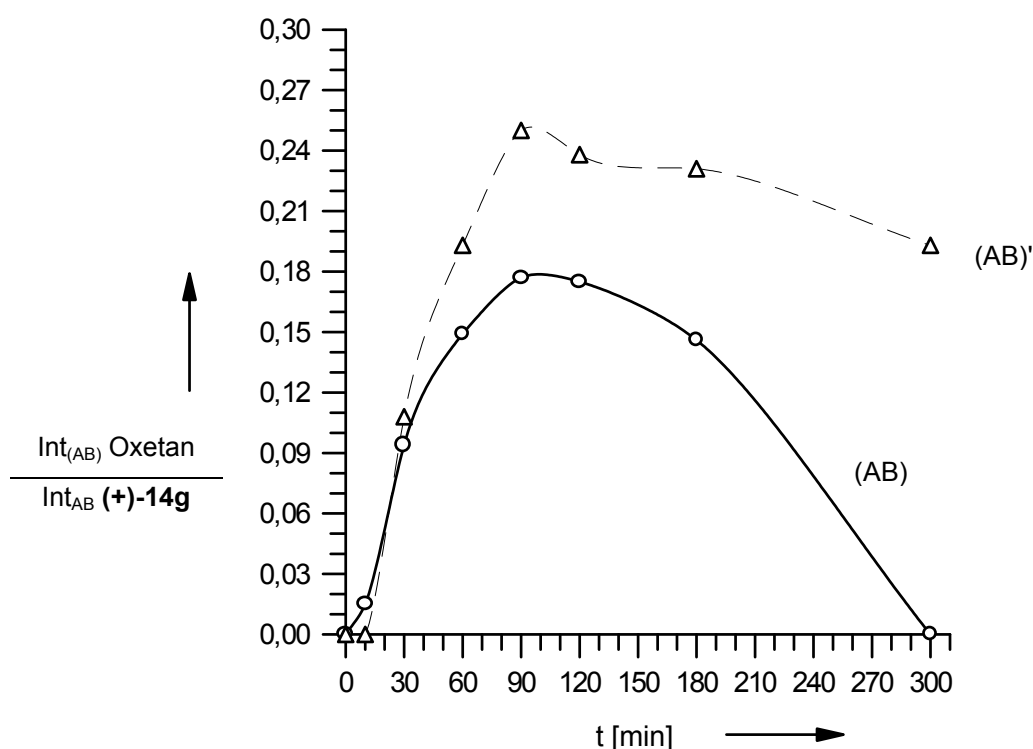


Abbildung 3.12 Integralverhältnisse des (AB)- und des (AB)'-Systems zum AB-System von (+)-14g

Die beiden Oxetane entstehen sehr schnell, jedoch nur in geringer Menge. Bis zu einer Belichtungszeit von 90 Minuten steigen die Integralverhältnisse an, dann zerfallen die Oxetane wieder. Das zuerst gebildete Oxetan (AB) zersetzt sich dabei fast so schnell wie es sich gebildet hat, das zweite Oxetan mit (AB)' zerfällt deutlich langsamer.

Da große Änderungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, insbesondere im aromatischen Bereich, zu beobachten sind, müssen mehrere Produkte primär oder sekundär entstanden sein. Zur Aufklärung der Zusammensetzung des Belichtungsgemisches nach 300 Minuten wurde deshalb ein GC-MS-Kopplungsexperiment durchgeführt. Die Abbildung 3.13 des Gaschromatogrammes gibt einen Überblick über die identifizierten Produkte.

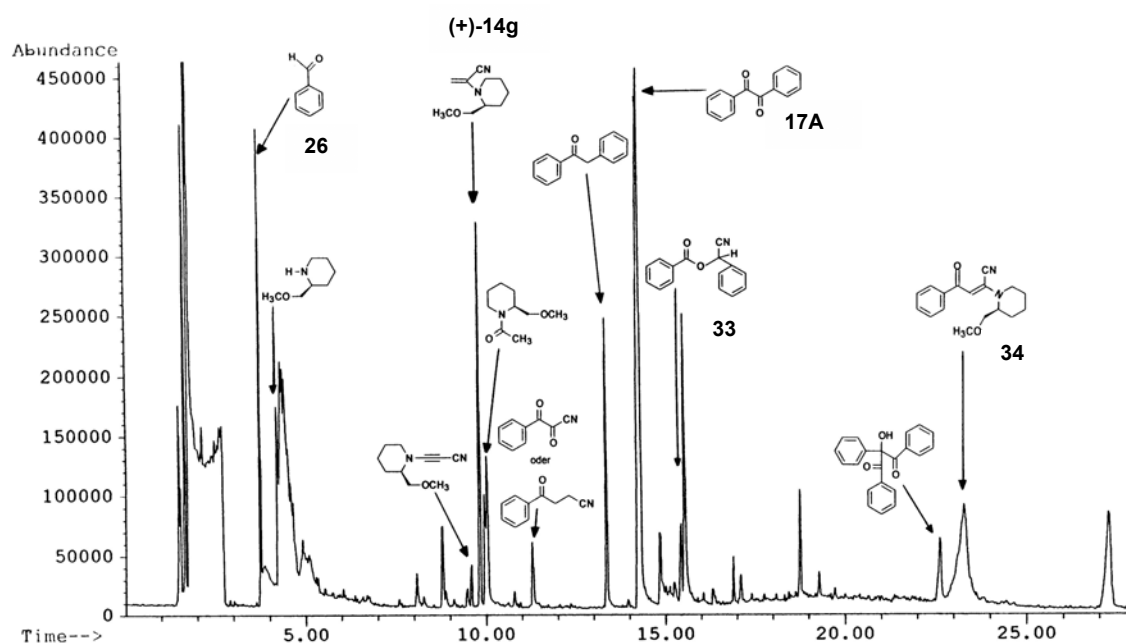


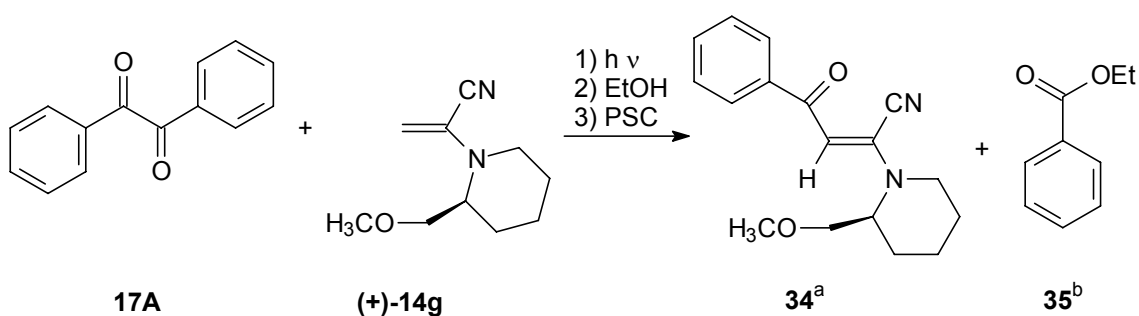
Abbildung 3.13 Gaschromatogramm der Belichtungslösung von **17A** und **(+)-14g**

Neben den Edukten Benzil (**17A**, $t_r = 14.23$ Minuten) und SMPipPN (**(+)-14g**, $t_r = 9.82$ Minuten) konnte zum Beispiel die Bildung von Benzaldehyd (**26**; $t_r = 3.76$ Minuten), Benzylphenylketon ($t_r = 13.37$ Minuten), Cyanobenzylbenzoat (**33**; $t_r = 15.45$ Minuten), Benzoylbenzoin ($t_r = 22.63$ Minuten) und 3-Benzoyl-2-(2-methoxymethyl-1-piperidiny)propennitril (**34**, $t_r = 23.31$ Minuten) neben Zerfallsprodukten des SMPipPN bestätigt werden. Diese Produkte entstehen alle aus der homolytischen Spaltung des Benzils ins Benzoylradikale und deren Reaktionsmöglichkeiten mit den vorhandenen Reaktionspartnern. Ein Oxetan wurde nicht detektiert. Dies ist durch die thermische Belastung der Verbindungen bei den GC-MS-Experimenten zu erklären. Durch diese Untersuchungsmethode können nur thermisch stabile Verbindungen detektiert werden.

3.2.3.3 Belichtung von Benzil mit SMPipPN in Cyclohexan

Bei der Belichtung von Benzil und HexPN in Cyclohexan beobachtete Fischer^{25a} eine Niederschlagsbildung. Bei diesem Niederschlag handelte es sich um das entsprechende Oxetan. Daher wurde für die quantitative Umsetzung von Benzil mit SMPipPN Cyclohexan als Lösemittel gewählt. Sollte das Oxetan während der Belichtung ausfallen, könnte es durch Filtration gewonnen werden. Die Belichtungslösung müsste somit nicht eingeeengt werden und eine thermische Belastung entfiel. In der Belichtungszeit von drei Stunden war jedoch keine Niederschlagsbildung zu beobachten.

Die Belichtung konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. In diesen Spektren und dem Spektrum der eingeeengten Belichtungslösung wurden zwei oxetanische AB-Systeme detektiert. In der nachfolgenden PSC zersetzten sich die gebildeten Oxetane wieder. Es gelang jedoch, zwei andere Produkte zu isolieren. Hierbei handelt es sich um das Photoadditionsprodukt 3-Benzoyl-2-(2-methoxymethyl-1-piperidiny)-propennitril (**34**) und Benzoessäureethylester (**35**), der während eines Kristallisationsversuches mit Ethanol entstanden ist.



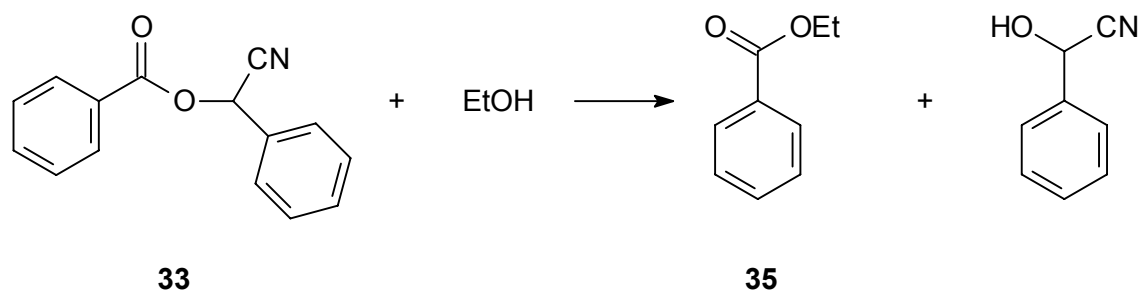
a) während der Belichtung entstanden

b) während der Behandlung mit EtOH entstanden

Charakterisierung der isolierten Produkte

Benzoessäureethylester (**35**) ist eine bekannte Verbindung, die in der Parfümindustrie und als künstliches Fruchtaroma eingesetzt wird.⁴⁷ Identifiziert wurde **35** durch den Vergleich von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren mit Spektren aus der Literatur⁴⁸ sowie durch die Übereinstimmung des EI-Massenspektrums und mit dem entsprechenden Spektrum in der MS-Datenbank (Database NBS 75K library der Firma NIST).

Der Ester **35** könnte unter den gewählten Versuchsbedingungen durch eine Umesterung entstanden sein. Aus der Belichtung in Benzen-*d*₆ (Kapitel 3.2.3.2.2) ist bekannt, dass Cyanobenzylbenzoat (**33**) entsteht (siehe Abbildung 3.13). Diese Verbindung **33** könnte mit Ethanol eine Umesterung eingehen. Bei dieser Reaktion entstünde neben dem Ethylbenzoat α -Hydroxy-phenylacetonitril.



Das zweite Produkt ist als 3-Benzoyl-2-(2-methoxymethyl-1-piperidiny)-propennitril (**34**) charakterisiert worden. Bei der Aufnahme des EI-Massenspektrums zersetzt sich das Produkt **34**, jedoch nicht zu schnell, so dass der Molekülionenpeak von $m/z = 284$ nachweisbar ist. Ferner ist das Fragment $m/z = 105$ zu finden, welches einem Benzoylkation entspricht. In dem IR-Spektrum können die Schwingungen der Nitrilgruppe $\tilde{\nu} = 2230 \text{ cm}^{-1}$ und der Doppelbindung $\tilde{\nu} = 1638 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum weist ein für ein olefinisches Proton charakteristisches Singulett bei 6.40 ppm auf, außerdem sind die typischen Resonanzen eines Phenylringes ($\delta = 7.47 \text{ ppm}$ für die *meta*- und *para*-Phenylprotonen, $\delta = 7.91 \text{ ppm}$ für die *ortho*-Phenylprotonen) und des 2-Methoxymethyl-1-piperidinyrestes

($\delta = 1.68$ ppm 3'-, 4'- und 5'-CH₂, $\delta = 3.15$ und 3.80 ppm 6'-CH₂, $\delta = 3.37$ ppm OCH₃, $\delta = 3.50$ und 3.68 ppm CH₂OCH₃) zu erkennen. Im ¹³C-NMR-Spektrum wird bei 186 ppm eine Carbonyl- und bei 113 ppm eine Nitrilgruppe detektiert, während das Signal bei 139 ppm einem quartären olefinischem Kohlenstoffatom und das Signal bei 102 ppm der olefinischen CH-Gruppe zugeordnet werden kann. Die restlichen Signale entsprechen der Benzoylgruppe und dem 2-Methoxymethylpiperidinylrest.

Die *trans*-Stellung der Benzoylgruppe zum Piperidinring wird durch NOE-Differenzspektren belegt (siehe Tabelle 3.8).

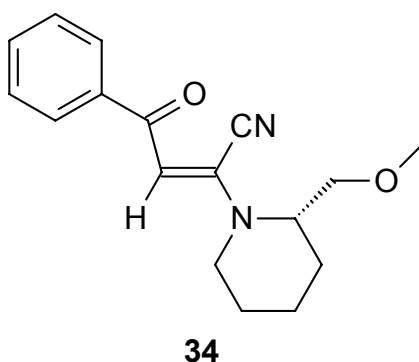


Tabelle 3.8 NOE-Effekte der Verbindung **34** ohne geminale Wechselwirkungen

Signal-Sättigung	Effekt
Benzoyl- <i>o</i> -H	=CH
=CH	Benzoyl- <i>o</i> -H, 2'-H, 6'-H _{äq}
2'-H	=CH
6'-H _{äq}	=CH

Die Einstrahlung auf die *ortho*-Benzoyl-Signale bewirkt eine Intensitätserhöhung des Signals des olefinischen Protons und umgekehrt. Darüber hinaus erhält man bei der Sättigung des olefinischen Protons Effekte bei den Piperidinring-Protonen 2'-H und 6'-H_{äq} und umgekehrt.

Dies bedeutet, dass das olefinische Proton geminal zum Benzoylring und vincinal zum chiral markierten Piperidinring steht. Diese Anordnung ist nur bei einer *trans*-Stellung der beiden großen Substituenten zueinander möglich.

*Memarian*⁴⁹ konnte ein analoges Alken **36** bei der Belichtung von Benzil mit MPN isolieren. Das in dieser Arbeit isolierte Alken **34** ist eine Flüssigkeit, während es sich bei der von *Memarian*⁴⁹ gewonnenen Verbindung **36** um einen Feststoff handelt. Die Resonanzen der Nitrilgruppen der beiden Moleküle liegen nahe beieinander. Die Nitrilschwingung ist im Alken **34** bei 2230 cm⁻¹ und im Olefin **36** bei 2235 cm⁻¹ zu finden. Die wichtigsten ¹H-NMR-Analysendaten sind in der Tabelle 3.9 gegenübergestellt.

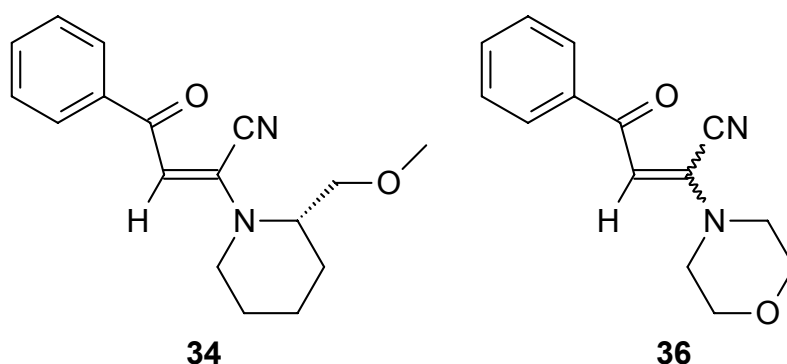
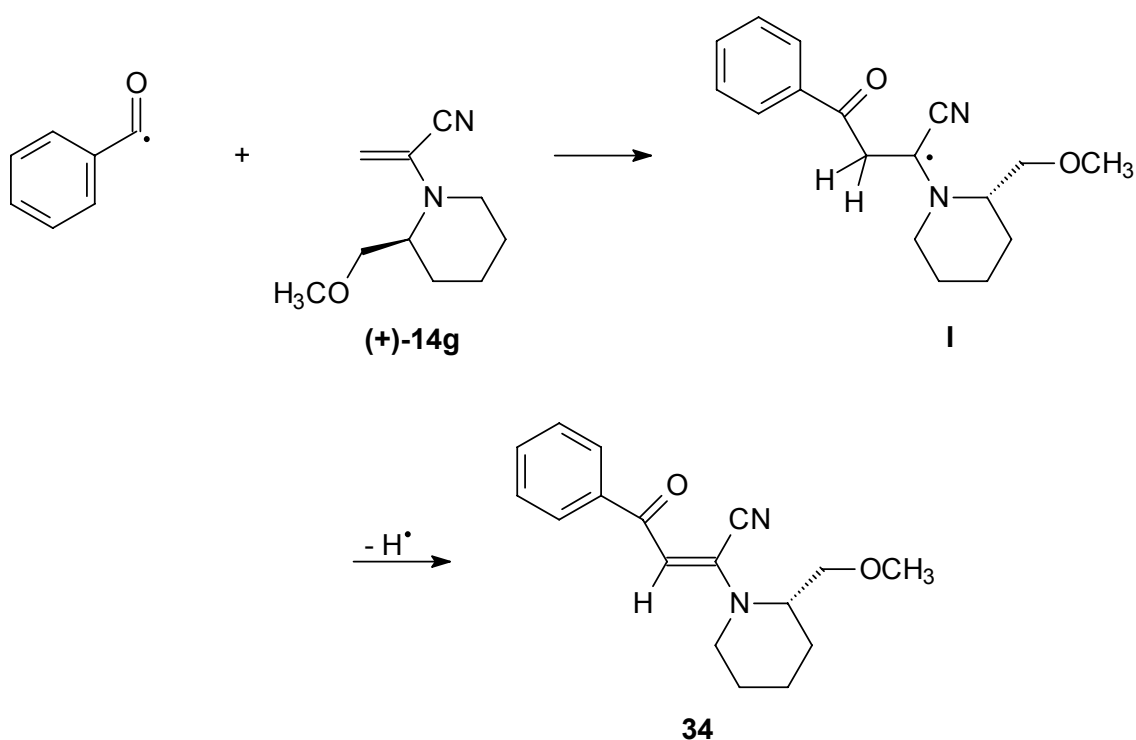


Tabelle 3.9 Vergleich der ¹H-NMR-Daten von **34** und **36**

	36	34
¹ H-NMR [ppm]		
=CH (s)	6.41	6.40
Phenylprotonen (m):		
2H (<i>meta</i>)	7.45	7.45
1H (<i>para</i>)	7.53	7.52
2H (<i>ortho</i>)	7.90	7.91

*Memarian*⁴⁹ vermutete eine *E*-Konfiguration für das Alken **36**. Dies wird nun durch die NOE-Differenz-Experimente für das Olefin **34** gestützt. Diese Anordnung der Substituenten liegt nahe, da sie in der *E*-Konfiguration den größtmöglichen Abstand voneinander einnehmen können.

Die Substanz **34** entsteht durch die Addition von Benzoylradikalen an SMPipPN. Die Benzoylradikale ihrerseits können entweder durch eine photochemische homolytische Spaltung des Benzils oder durch die Photolyse der Oxetane entstanden sein.



Das Radikal **I** ist durch die captodative Substitution am Radikalkohlenstoff stabilisiert, daher ist die Bildung dieses Radikals sehr wahrscheinlich. Von diesem Radikal **I** könnte ein Wasserstoffradikal durch ein weiteres Benzoylradikal abgespalten und somit das Alken **34** gebildet werden. Bei diesem Schritt entstünde als zweites Produkt Benzaldehyd, welcher nach der PSC in der Zone ($R_f=0.59$) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen wurde. Die Bildung des Alkens **34** wurde schon in der Belichtung mit Benzen- d_6 als Lösemittel durch ein GC-MS-Kopplungsexperiment (siehe Abbildung 3.13) festgestellt.

3.2.3.3.1 Reaktionsverfolgung der Belichtung

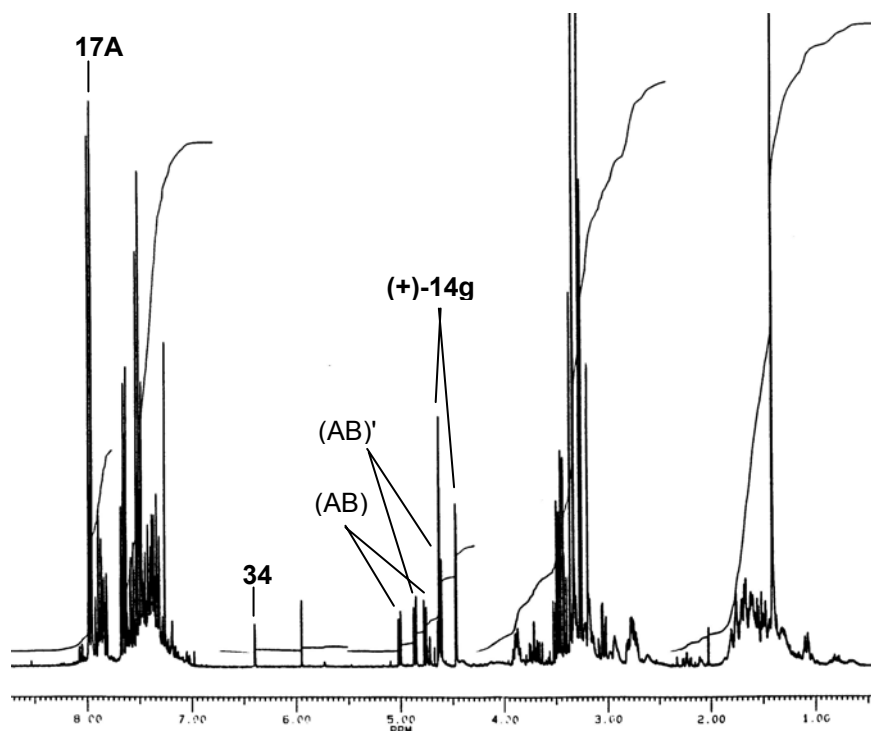


Abbildung 3.14 ¹H-NMR-Spektrum der Belichtungslösung von **17A** und **(+)-14g** nach 180 Minuten

In dem ¹H-NMR-Spektrum nach 180 Minuten (siehe Abbildung 3.14) ist im Aromatenbereich ein neues Multiplett von 7.8 bis 7.9 ppm entstanden. Weitere neue Signalgruppen in diesem Bereich bewirken, dass die zwei Multipletts des Benzils (7.61-7.68 und 7.46-7.54 ppm) sich überlagern. Im aliphatischen Bereich (0-4 ppm) sind neben den Signalen des SMPipPN neue Multipletts zu erkennen. Die deutlichsten Änderungen sind jedoch im Bereich von 4 bis 7 ppm zu beobachten (siehe Abbildung 3.15).

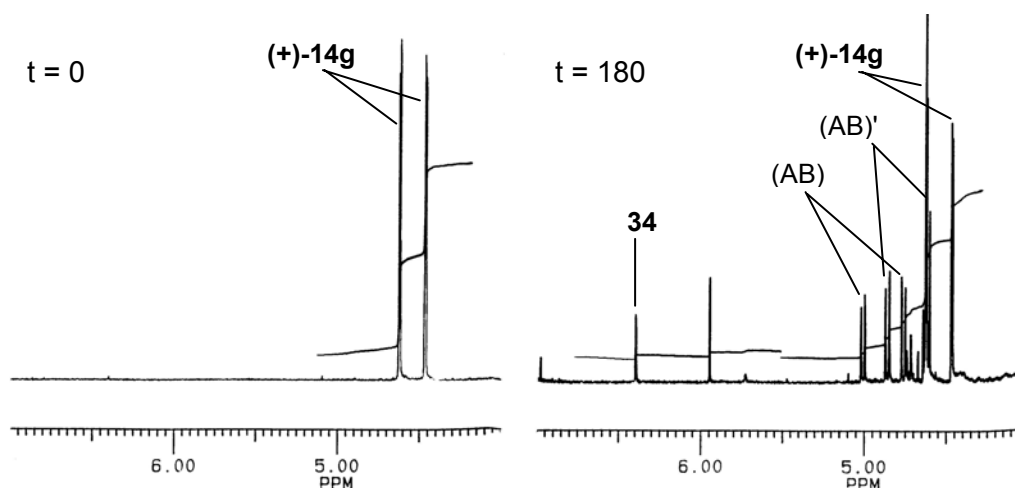


Abbildung 3.15 Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren zur Zeit $t=0$ und $t=180$

In diesem Bereich sind nach nur 15-minütiger Belichtungsdauer zwei neue AB-Systeme und ein Singulett bei 6.38 ppm zu erkennen. Nach 45 Minuten tritt noch ein weiteres Singulett bei 5.9 ppm auf. Dieses Signalbild bleibt bis zu einer Belichtungszeit von 180 Minuten erhalten; es ändern sich nur die Integralverhältnisse zueinander. Die Kopplungskonstanten der beiden neuen AB-Systeme besitzen mit $J_{(\text{AB})} = 6.5 \text{ Hz}$ und $J_{(\text{AB})'} = 7.1 \text{ Hz}$ oxetantypische Werte und zeigen somit die Bildung zweier diastereomerer Oxetane an. Das Singulett bei 6.38 ppm ist das Signal des Olefinprotons der Verbindung **34**. Somit ergeben sich folgende Signale:

Oxetan 1: (AB)-System $\delta_{\text{A}} = 5.00 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{B}} = 4.76 \text{ ppm}$ $J_{(\text{AB})} = 6.5 \text{ Hz}$

Oxetan 2: (AB)'-System $\delta'_{\text{A}} = 4.85 \text{ ppm}$ $\delta'_{\text{B}} = 4.61 \text{ ppm}$ $J_{(\text{AB})'} = 7.1 \text{ Hz}$

Alken 34: 6.38 ppm, Singulett =CH

In der Abbildung 3.16 ist das Integralverhältnis der AB-Systeme der entstandenen Oxetane und des olefinischen Protons der Verbindung **34** zum AB-System des SMPipPN dargestellt.

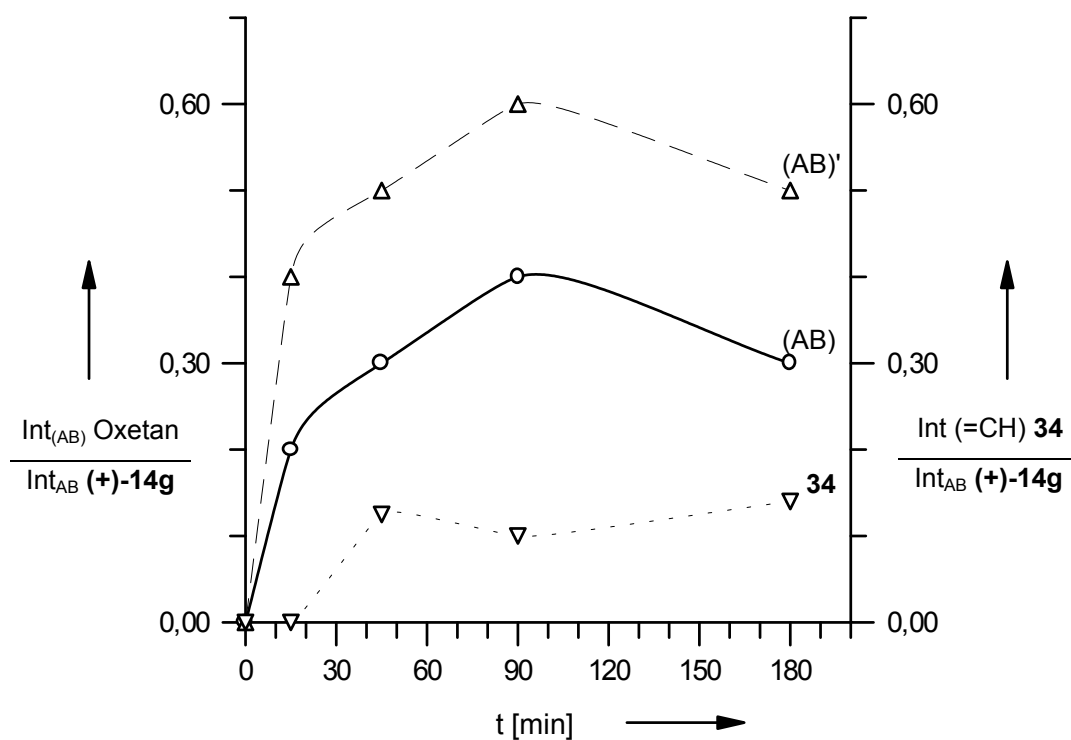
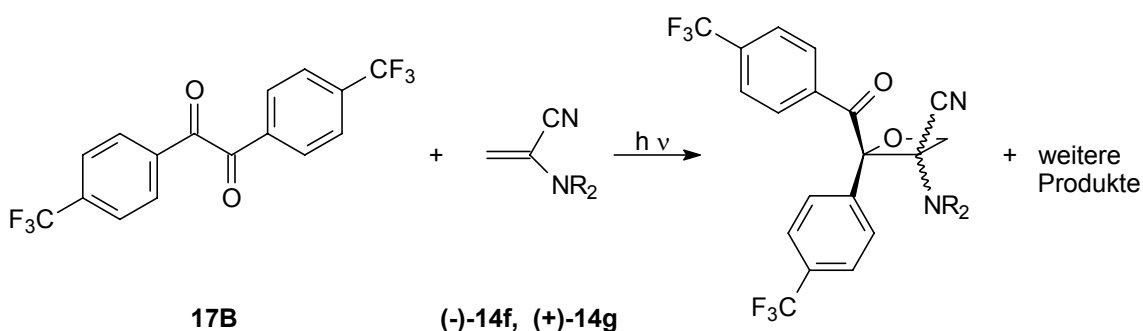


Abbildung 3.16 Integralverhältnisse der AB-Systeme der Oxetane und des Alkens **34** zum AB-System von **(+)-14g**

Die Bildung der Oxetane ist somit sehr schnell und erreicht bei 90 Minuten ihr Maximum. Danach ist der Zerfall der Oxetane schneller als die Bildung, ihr Gehalt in der Lösung nimmt wieder ab. Im Vergleich zur Belichtung in Benzen- d_6 bildeten sich größere Stoffmengen der Oxetane. Die Bildung des Alkens **34** setzt etwas verzögert ein, die Stoffmengenzunahme ist dann langsam und stetig.

3.2.4 Belichtungen von 4,4'-Bis-(trifluormethyl)-benzil mit SMPPN und SMPipPN in Benzen- d_6 ⁴⁰

Die Belichtungen der 1:1 Gemische von **17B** mit (-)-**14f** und (+)-**14g** in Benzen- d_6 wurden in NMR-Röhrchen durchgeführt und konnten daher direkt spektroskopisch verfolgt werden. Im Gegensatz zu den Belichtungen mit Benzil (siehe Kapitel 3.2.3.2) entsteht bei diesen Photoreaktionen jeweils nur ein Oxetan. Das Oxetan aus der Reaktion mit SMPPN ist nach 120 Minuten, das aus der Belichtung mit SMPipPN nach 240 Minuten wieder vollständig zerfallen.



(-)-**14f**: $\text{NR}_2 = \text{S-2-Methoxymethylpyrrolidiny}$
 (+)-**14g**: $\text{NR}_2 = \text{S-2-Methoxymethylpiperidiny}$

3.2.4.1 Reaktionsverfolgung bei der Belichtung mit SMPPN ((-)-**14f**)

Schon nach zehnminütiger Belichtungsdauer ist die Bildung neuer Verbindungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum festzustellen. Bei 9.4 ppm erscheint ein Singulett (Aldehyd) und im Aromatenbereich entstehen viele neue Multipletts, so dass nur noch ein großer Multiplettbereich (7.00-8.08 ppm) zu erkennen ist. Im Bereich zwischen 4.5 und 6.9 ppm tritt ein neues AB-System auf, welches durch seine Kopplungskonstante von 6.4 Hz auf ein Oxetan schließen lässt. Außerdem sind in diesem Spektrumsbereich noch viele kleine Singuletts zu finden. Das AB-System des Oxetans hat folgende chemischen Verschiebungen:

Oxetan: (AB)-System $\delta_A = 4.93$ ppm $\delta_B = 4.29$ ppm $J_{(AB)} = 6.4$ Hz

In der Abbildung 3.17 ist das Integralverhältnis des (AB)-Systems des Oxetans zum AB-System des Alkens (-)-**14f** dargestellt.

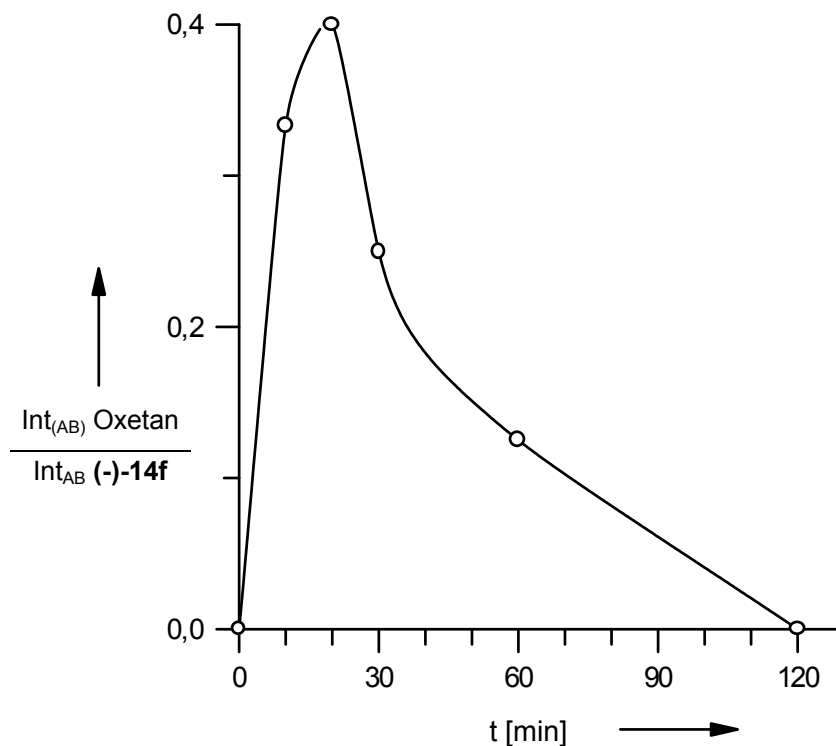


Abbildung 3.17 Integralverhältnis des (AB)-Systems des Oxetans zum AB-System von (-)-**14f**

Bis zu einer Belichtungszeit von zwanzig Minuten steigt das Integralverhältnis des (AB)-Systems zum Olefin zunächst an und nimmt zuerst rasch, dann stetig ab. Nach einer Belichtungszeit von 120 Minuten ist kein Oxetan mehr vorhanden. Dieser Reaktionsverlauf zeigt, dass sich zwar sehr schnell ein Oxetan bildet, aber im Laufe der Belichtung die Zerfallsgeschwindigkeit des Oxetans größer ist als die Verbrauchsgeschwindigkeit des Olefins. Diese

Tatsache stellte schon *Fischer*^{25a} bei der Belichtung von Benzil (**17A**) mit MPN fest, der bei kurzen Belichtungszeiten die höchsten Oxetanausbeuten erzielte.

Um das Oxetan zu isolieren, wurde eine quantitative Belichtung in Benzen durchgeführt, bei der für eine halbe Stunde belichtet wurde. Das nach der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum weist jedoch nicht das (AB)-System des Oxetans auf. Dies könnte bedeuten, dass entweder kein Oxetan entstanden ist, oder dass es bei der Aufarbeitung wieder zerfallen ist. Das Oxetan bildet sich demnach zu schnell, aber nur in geringen Konzentrationen und ist thermisch instabil. Diese Eigenschaften machen eine Isolation nicht möglich.

3.2.4.2 Reaktionsverfolgung der Belichtung mit SMPipPN ((+)-14g)

Die Addition mit dem höheren homologen Alken SMPipPN versprach stabilere Produkte, da die Sechsring-Olefine normalerweise zu stabileren Photoprodukten führen.²⁵

Es konnten wieder nach einer Belichtungszeit von zehn Minuten deutliche Änderungen im ¹H-NMR-Spektrum festgestellt werden. Bei 9.43 ppm ist wiederum ein Singulett (Aldehyd), im aromatischen Bereich nur noch ein großes Multipllett von 7.00 bis 7.85 ppm zu sehen. Im Bereich zwischen 4.2 und 6.9 ppm treten einige kleine Signalgruppen und ein Singulett bei 5.54 ppm auf. Außerdem sind neben dem AB-System des Alkens **(+)-14g** zwei neue AB-Systeme in Erscheinung getreten.

(AB)-System $\delta_A = 4.39$ ppm $\delta_B = 4.47$ ppm $J_{(AB)} = 2.2$ Hz

Oxetan: (AB)'-System $\delta'_A = 4.71$ ppm $\delta'_B = 4.47$ ppm $J_{(AB)'}$ = 6.6 Hz

Das (AB)'-System kann anhand seiner Kopplungskonstante von 6.6 Hz als das eines Oxetans identifiziert werden. Hierbei hat das B'-Signal des (AB)'-Systems fast dieselbe chemische Verschiebung wie das A-Proton des Olefins. Im aliphatischen Bereich sind viele neue Multipletts entstanden, die sich überlagern. Die Signalüberlagerungen im aliphatischen und aromatischen Bereich verstärken sich im Laufe der Belichtung. Am Ende der Belichtungszeit von 240 Minuten ist das Oxetan wieder zerfallen. In der Abbildung 3.18 ist die Bildung und der Zerfall des Oxetans anhand des Integralverhältnisses des (AB)'-Systems zum AB-System des Alkens dargestellt.

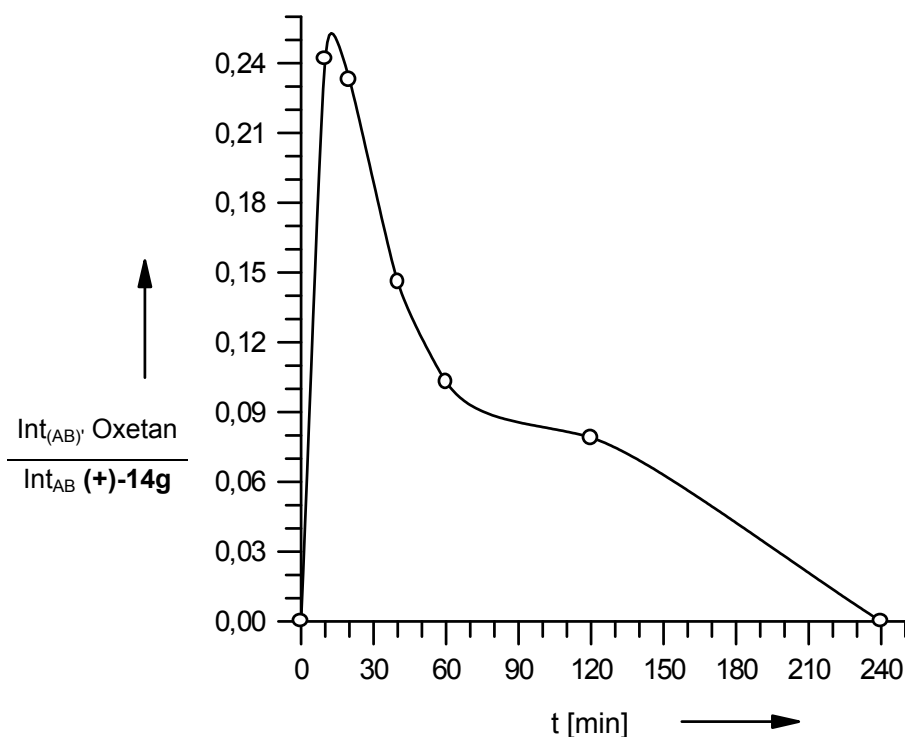


Abbildung 3.18 Integralverhältnis des (AB)'-Systems zum AB-System von (+)-14g

Das Maximum der Oxetanbildung ist schon nach zehnminütiger Belichtungsdauer erreicht, dies ist an dem Graphen deutlich zu erkennen. Danach zerfällt das Oxetan zunächst schnell, nach sechzig Minuten langsamer aber stetig. Die Oxetanbildung von **17B** und (+)-14g ist somit wieder eine sehr schnelle

Reaktion, wobei das gebildete Oxetan nicht besonders stabil ist. Da sich in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren jedoch deutliche Änderungen im besonders aromatischen Bereich ergeben haben, müssen noch viele andere Produkte entstanden sein. Zur Aufklärung der Zusammensetzung des Belichtungsgemisches nach 240 Minuten wurde daher ein GC-MS-Kopplungsexperiment durchgeführt. Die Abbildung 3.19 des Gaschromatogrammes gibt einen Überblick über die identifizierten Produkte.

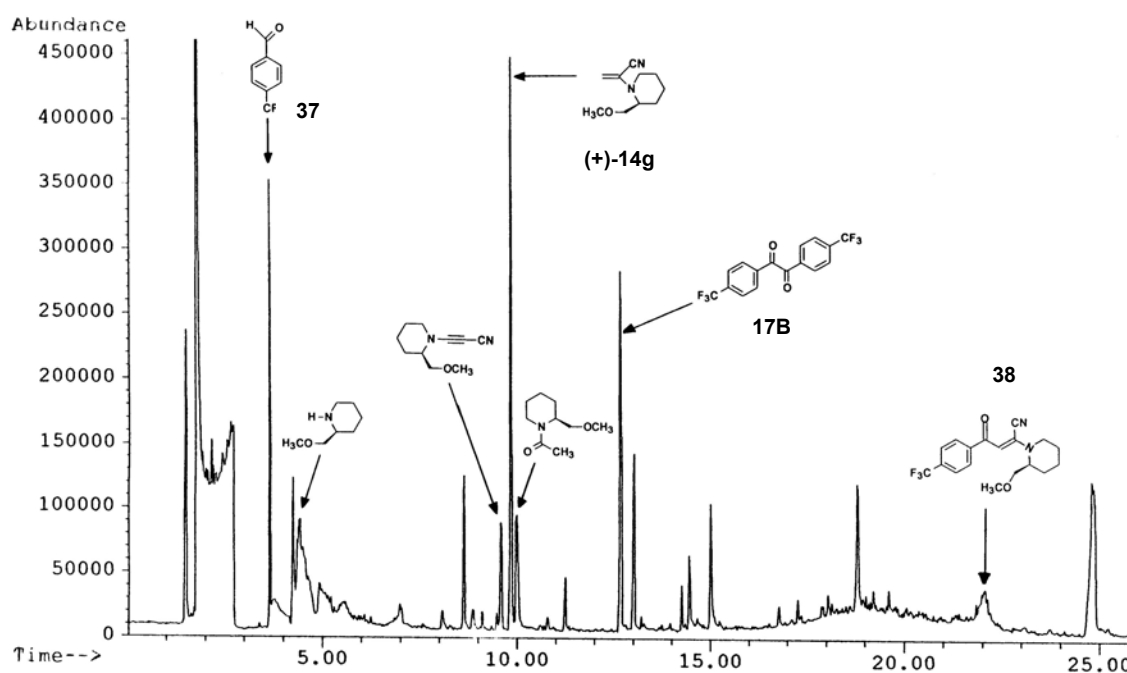
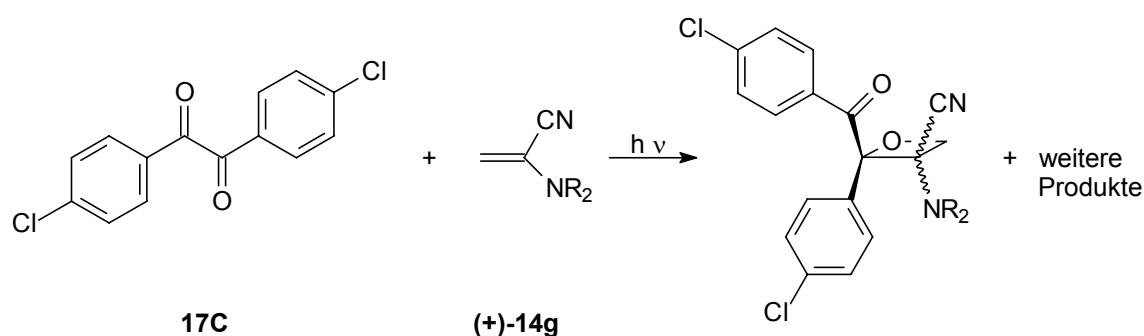


Abbildung 3.19 Gaschromatogramm der Belichtungslösung von **17B** und **(+)-14g**

Neben den Edukten 4,4'-Bis-(trifluormethyl)-benzil (**17B**, $t_r = 12.67$ Minuten) und SMPipPN (**(+)-14g**, $t_r = 9.82$ Minuten) konnte die Bildung von 4-Trifluormethylbenzaldehyd (**37**, $t_r = 3.64$ Minuten) und 3-(4-Trifluormethyl)-benzoyl-2-(2-methoxymethyl-1-piperidinyl)-propennitril (**38**, $t_r = 23.31$ Minuten) sowie Zerfallsprodukte des SMPipPN bestätigt werden. Diese Produkte entstehen alle aus der homolytischen Spaltung von **17B** in 4-Trifluorbenzoylradikale und deren Reaktionsmöglichkeiten mit den vorhandenen Reaktionspartnern. Die kürzeren Retentionszeiten im Vergleich zum Benzil-Experiment werden durch die Trifluormethylgruppe verursacht, die die Flüchtigkeit einer Verbindung erhöht.

3.2.5 Belichtungen von 4,4'-Dichlorbenzil mit SMPipPN in Benzen- d_6 ⁴⁰

Die Belichtung des 1:1 Gemisches von **17C** mit **(+)-14g** in Benzen- d_6 wurde in NMR-Röhrchen durchgeführt und konnte daher direkt spektroskopisch verfolgt werden. Im Gegensatz zu der Belichtung mit Benzil (siehe Kapitel 3.2.3.2) entsteht bei dieser Photoreaktion nur ein Oxetan. Um einen Zerfall des Oxetans zu verhindern, wurde nur dreißig Minuten lang belichtet.



(+)-14g: $\text{NR}_2 = \text{S-2-Methoxymethylpiperidinyl}$

Nach einer Belichtungszeit von fünfzehn Minuten sind die üblichen Änderungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum festzustellen. Bei 9.42 ppm ist ein Singulett entstanden, welches wieder auf die Bildung eines Aldehyds hinweist. Im aromatischen Bereich ist nur noch ein großes Multiplett von 6.75-7.85 ppm und im Bereich von 4.4 bis 6.9 ppm sind drei kleine Singulets (5.95, 5.85, 5.43 ppm) zu erkennen. Außerdem ist neben dem AB-System des Olefins ein oxetan-typisches (AB)-System mit folgenden Werten entstanden:

Oxetan: (AB)-System $\delta_A = 4.66$ ppm $\delta_B = 4.46$ ppm $J_{(AB)} = 6.5$ Hz

Im aliphatischen Bereich zeigen sich einige neue Multipletts, die mit den Eduktsignalen überlagern. Die in der Tabelle 3.10 aufgeführten Integralverhältnisse des (AB)-Systems zum AB-System des Alkens zeigen, dass das

Oxetan schon nach einer Belichtungszeit von nur dreißig Minuten wieder abgebaut wird.

Tabelle 3.10 Integralverhältnis des (AB)-Systems des Oxetans zum AB-System von **(+)-14g**

t [min]	0	15	30
$\frac{\text{Int}_{(AB)} \text{Oxetan}}{\text{Int}_{AB} \text{ (+)-14g}}$	0.00	0.37	0.26

Zur Aufklärung der Zusammensetzung des Belichtungsgemisches wurde wieder ein GC-MS-Kopplungsexperiment durchgeführt. Aufgrund der kürzeren Belichtungszeit von nur dreißig Minuten sind daher im Gegensatz zu den Belichtungen mit Benzil und 4,4'-Bis-(trifluormethyl)-benzil nicht so viele Verbindungen gebildet worden. Es konnte neben den Edukten 4,4'-Dichlorbenzil ($t_r = 17.5$ Minuten) und SMPipPN ($t_r = 9.82$ Minuten) und dessen Zerfallsprodukten die Bildung von 4-Chlorbenzaldehyd ($t_r = 5.86$ Minuten) bestätigt werden.

3.2.6 Fazit der Belichtungen der Benzile **17A-C**

Bei der Belichtung der Benzile **17A-B** mit dem chiral markierten Olefin **(-)-14f** und **17A-C** sowie dem höheren Homologen **(+)-14g** bilden sich in sehr kurzer Zeit Oxetane; bei Benzil (**17A**) jeweils ein Diastereomeregemisch und bei dem substituierten Benzil (**17B**) nur ein Diastereomer. In der 4,4'-Dichlorbenzil-Belichtung mit SMPipPN ist auch nur ein Diastereomer zu detektieren. Die Konzentration dieser Oxetane in der Belichtungslösung ist jedoch sehr gering, außerdem zerfallen sie sowohl bei fortschreitender Belichtung als auch bei thermischer Belastung. In allen Belichtungen ist die Bildung eines Aldehyds zu beobachten, und bei längerer Belichtungszeit mit dem Olefin **(+)-14g** und den

Benzilen **17A** und **17B** die Bildung eines 3-Benzoyl-2-(2-methoxymethyl-1-piperidiny)-propennitrils (**34** und **38**). In der quantitativen Belichtung von Benzil (**17A**) mit SMPipPN ((+)-**14g**) in Cyclohexan konnte das Alken **34** isoliert werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass besonders substituierte Benzile eine hohe chirale Induktion erfahren, die Oxetanbildung jedoch präparativ unbedeutend ist. Zudem sind die Produkte instabil und lassen eine Isolierung nicht zu. *Fischer*^{25a} stellte bei den Belichtungen mit den Benzilen **17A-C** und den nicht chiral markierten c,d-Olefinen **14a-14e** die Bildung stabiler Oxetane in guten Ausbeuten fest. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Substituent am Aminring in den Olefinen (-)-**14f** und (+)-**14g** durch sterische Effekte die Oxetanbildung stört und die Produkte instabiler werden. Statt dessen wird die Spaltung der Benzile in die entsprechenden Benzoylradikale dominant, wie an der Bildung der Aldehyde und der Alkene **34** und **38** zu erkennen ist.

3.2.7 1,4-Cycloaddition von 1-Acetonaphthon (**18**) und SMPipPN

Um die Ergebnisse der chiralen Induktion in der [2+2]-Cycloaddition chiral markierter α -Cyanenamine wie SMPPN ((-)-**14f**) und SMPipPN ((+)-**14g**) an die untersuchten 1,2-Diketone besser bewerten zu können, wurde die schon erprobte,^{34,50} aber noch nicht abschließend geklärte Belichtung von 1-Acetonaphthon in Gegenwart von SMPipPN ((+)-**14g**) wiederholt.

Die Belichtung wurde analog zu den von *Ixkes*⁵⁰ gewählten Bedingungen durchgeführt. Der entstehende Niederschlag wurde im Laufe der Belichtung (insgesamt sechzehn Stunden in Cyclohexan) periodisch abfiltriert (siehe Tabelle 3.11).

Tabelle 3.11 Praktische Durchführung der Belichtung von **18** in Gegenwart von (+)-**14g**

	<i>Pies</i> ³⁴	<i>Ixkes</i> ⁵⁰	diese Arbeit
Molarität der Belichtungs- lösung [M]	0.1	0.05	0.045
Belichtungsdauer [h]	12	12.5	16
Filtration der Belichtungs- lösung nach [h]	12	12.5	4, 7 und 16
Niederschlag umkristallisiert aus	Ethylacetat/ Pentan	Aceton	Aceton

Das ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) der filtrierten Belichtungslösung nach vier Stunden zeigte nur die Signale der Edukte und bestätigt somit, dass die Cycloaddukte vollständig aus der Lösung auskristallisieren.

Im ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) der vereinigten Niederschläge waren die Signale zweier 1,4-Cycloaddukte, **39** und **40**, zu beobachten. Eines dieser Diastereomere, **39**, wurde von *Ixkes*⁵⁰ als (1*S*,4*S*,9*S*,2'*S*)-1-Acetyl-9-[2-

methoxymethyl-1-piperidinyl]-1,4-dihydroethanonaphthalin-9-carbonitril mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse identifiziert. Es wird durch die heterofaciale Addition der Edukte gebildet. Hierbei addiert sich die *Re*-Seite des 1-Acetonaphthons an die *Si*-Seite des Alkens. In diesem Photoprodukt steht der chirale Aminring *endo* über dem benzoiden System.

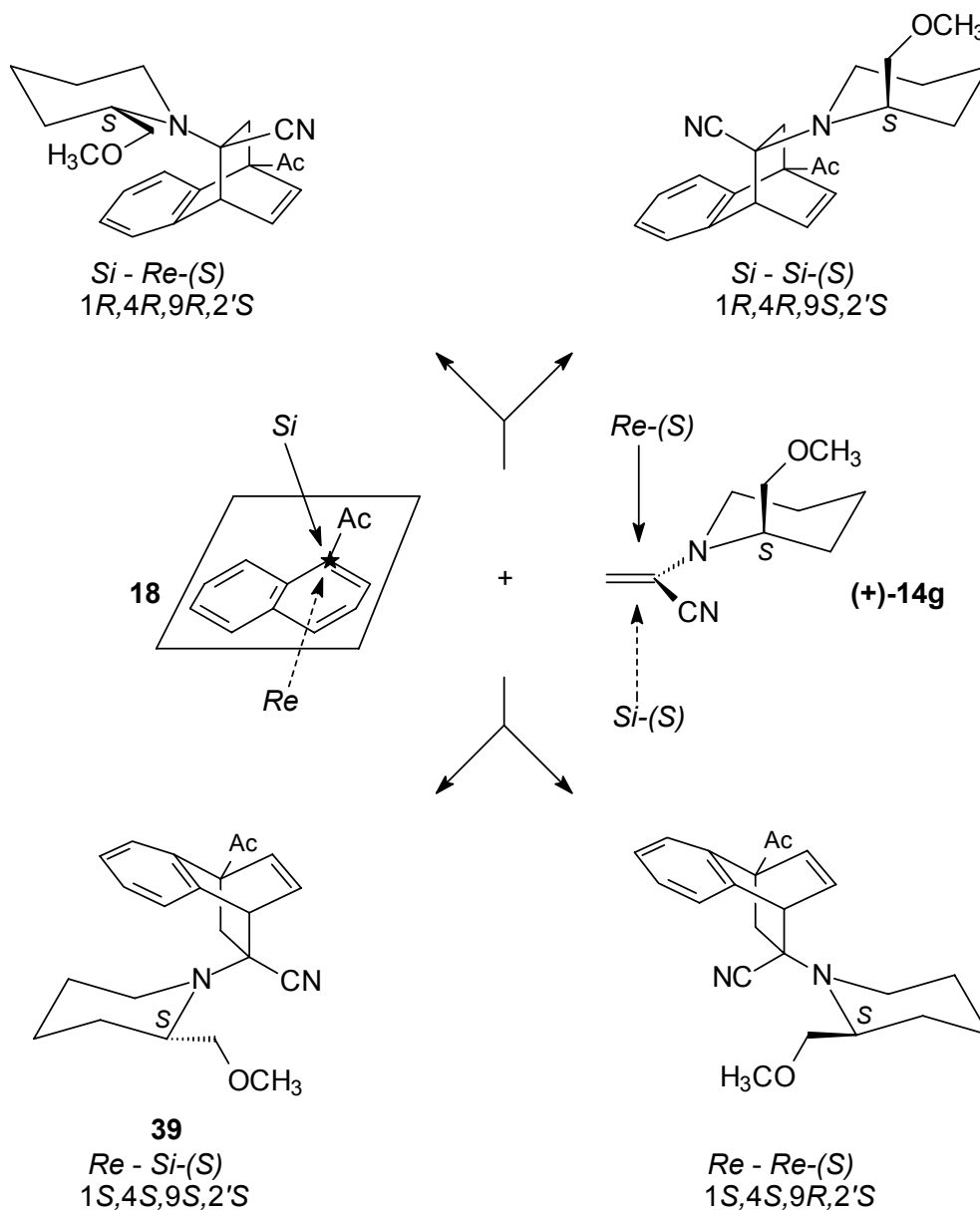


Abbildung 3.20 Die möglichen Diastereomere der Reaktion 1-Acetonaphthon und SMPipPN

Geht man davon aus, dass nur Kopf-Schwanz-Addukte gebildet werden, da bei dieser Additionsrichtung die stabileren Diradikale (durch c,d-Stabilisierung und mesomere Effekte) entstehen, sind vier Diastereomere möglich (siehe Abbildung 3.20). Somit verbleiben für das zweite gebildete Diastereomer **40** drei mögliche Strukturen.

Die Zuordnung der Struktur erfolgte über $^1\text{H-NMR}$ -Vergleichsdaten der AB- und A'B'X'-Systeme der Cycloaddukte von 1-Acetonaphthon und anderen c,d-Olefinen. Zum einen wird H_B an C10 im *exo*-Produkt stärker und H_A schwächer abgeschirmt als im *endo*-Produkt. Die Hochfeldverschiebung von H_B geht auf den Anisotropieeffekt des benzoiden Systems zurück. Dieser Einfluss wird durch die Nitrilgruppe im *exo*-Produkt noch verstärkt.

Klarer ist jedoch der Effekt der Substituentenstellung an C9 auf das A'B'X'-System zu erkennen. Im *exo*-Produkt sind die Protonen des A'B'X'-Systems stärker abgeschirmt und daher zu höherem Feld verschoben. Der größte Effekt ist bei H_B' zu beobachten. In der *endo*-Konfiguration stehen H_B' und die Nitrilgruppe *cis* zueinander. Es wird daher stark entschirmt und erfährt somit eine Tieffeldverschiebung (siehe Tabelle 3.12 und Tabelle 3.13).

Vergleicht man die Differenz in der chemischen Verschiebung der A'- und B'-Protonen im A'B'X'-System, so zeigt sich ein größerer Unterschied bei den *exo*-Produkten (≥ 0.21 ppm) als bei den *endo*-Produkten (≤ 0.19). Die NMR-Daten des zweiten Diastereomers **40** ordnen sich durch die Differenz von 0.22 ppm in die Reihe der *exo*-Produkte ein. Die *exo*-Konfiguration wurde schon von Pies³⁴ und Ixkes⁵⁰ vermutet.

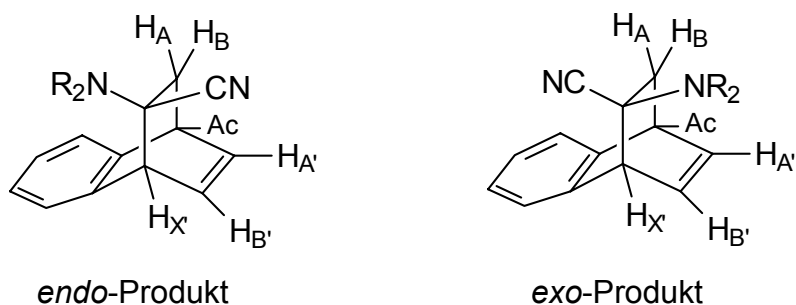


Tabelle 3.12 $^1\text{H-NMR}$ -Vergleichsdaten der A'B'X'-Systeme der *endo*-Produkte in CDCl_3

NR_2	$\delta_{\text{A}'}$	$\delta_{\text{B}'}$	$\delta_{\text{X}'}$	$\delta_{\text{A}'} - \delta_{\text{B}'}$	Lit.
Morpholino-	6.93	6.74	4.45	0.19	51
Piperidinyl-	6.83	6.82	4.51	0.01	52
Hexamethylenimino-	6.89	6.71	4.47	0.18	52
Pyrrolidinyl-	6.89	6.75	4.30	0.14	52
S-Methoxymethyl- pyrrolidinyl-	6.90	6.75	4.36	0.15	34
S-Methoxymethyl- piperidinyl-	6.88	6.76	4.92	0.12	50
S-Methoxymethyl- piperidinyl-	6.89	6.77	4.92	0.12	a)

a) erstes Diastereomer **39**

Tabelle 3.13 $^1\text{H-NMR}$ -Vergleichsdaten der A'B'X'-Systeme der *exo*-Produkte in CDCl_3

NR_2	$\delta_{\text{A}'}$	$\delta_{\text{B}'}$	$\delta_{\text{X}'}$	$\delta_{\text{A}'} - \delta_{\text{B}'}$	Lit.
Morpholino-	6.81	6.48	4.38	0.33	53
Hexamethylenimino-	6.78	6.50	4.40	0.28	52
Pyrrolidinyl-	6.83	6.56	4.30	0.27	34
S-Methoxymethyl- piperidinyl-	6.91	6.70	4.51	0.21	50
S-Methoxymethyl- piperidinyl-	6.92	6.70	4.52	0.22	a)

a) zweites Diastereomer **40**

Über das Integralverhältnis der X'-Teile der A'B'X'-Systeme konnte das *endo*- : *exo*- Diastereomeren-Verhältnis in den vereinigten Niederschlägen zu 1 : 1.4 bestimmt werden. Die spezifische Drehung dieses Diastereomeren-gemisches liegt bei +2.99 (c = 0.2; 1,4-Dioxan). Die Ergebnisse dieses Rohproduktes, des umkristallisierten Produktes und der Mutterlauge sind in der Tabelle 3.14 den von Pies³⁴ und Ixkes⁵⁰ ermittelten Daten gegenübergestellt. Die ¹H-NMR-Daten von **39** und **40** stimmen mit den entsprechenden Ergebnissen von Ixkes⁵⁰ überein, ebenso der Schmelzpunkt der kristallinen *endo*-Verbindung **39**. Bei der spezifischen Drehung der Verbindung **39** ist jedoch nur der Drehsinn gleich, nicht aber der absolute Wert. Dies könnte mit der Verwendung verschiedener Lösemittel und den unterschiedlichen Konzentrationen zusammenhängen. Die von Pies³⁴ ermittelte spezifische Drehung des Diastereomeren-gemisches hat einen gegenläufigen Drehsinn, der eher mit der spezifischen Drehung der Mutterlauge und dem darin angereicherten *exo*-Produkt **40** übereinstimmt.

Tabelle 3.14 Zusammensetzung und physikalische Daten der Produkte

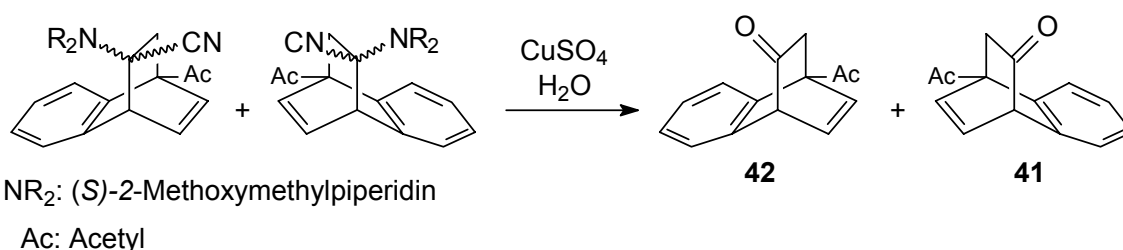
	Pies	Ixkes	
Rohprodukt:	-	-	39 und 40
<i>endo</i> : <i>exo</i> =			1 : 1.44
$[\alpha]_D^{20}$ =			+ 2.99 (c = 0.2; 1,4-Dioxan)
Kristalle:	39 und 40	39 und 40	nur 39
<i>endo</i> : <i>exo</i> =	4 : 1	19 : 1	-
Schmp. =	127 °C	156 °C	157 °C
$[\alpha]_D^{20}$ =	+14.3 (c = 0.2; C ₆ H ₁₂)	-30.9 (c = 2; CHCl ₃)	-18.4 (c = 0.2; 1,4-Dioxan)
Mutterlauge:		a)	a)
<i>endo</i> : <i>exo</i> =	-	2.41 : 1	1 : 3.9
$[\alpha]_D^{20}$ =	-	-	+17.07 (c = 0.2285; 1,4-Dioxan)

a) enthält neben den zwei Diastereomeren **39** und **40** auch die Edukte **18** und (+)-**14g**

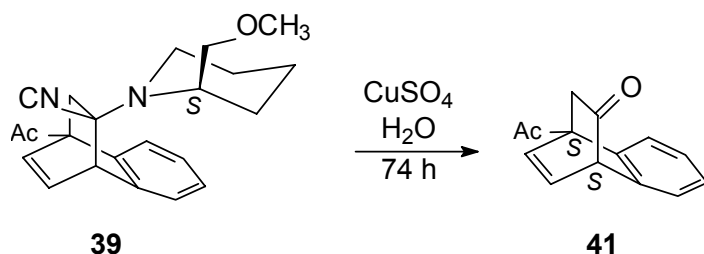
Zur genaueren Konfigurationsermittlung des *exo*-Produktes **40** wurden die beiden Diastereomere, das umkristallisierte Produkt (*endo*, **39**) und die Mutterlauge (hauptsächlich *exo*, **40**), hydrolysiert. Durch die Hydrolyse sollte es möglich sein, Rückschlüsse auf die Struktur des *exo*-Produktes **40** zu ziehen.

3.3 Hydrolyse der 1,4-Cycloaddukte

Die 1,4-Cycloaddukte von 1-Acetonaphthon lassen sich in ihre cyclischen Ketone überführen.^{34,50} Die Umwandlung des chiralen Kohlenstoffatoms C9 in die prochirale Ketogruppe vereinfacht die Analyse durch den Verlust von zwei Chiralitätszentren. Die Hydrolyse der vier denkbaren Diastereomeren (vergleiche Abbildung 3.20) führt zu zwei möglichen und zueinander enantiomeren Hydrolyseprodukten **41** und **42**.



Die Hydrolyse des *endo*-Produktes **39** führt zu folgendem Ergebnis:



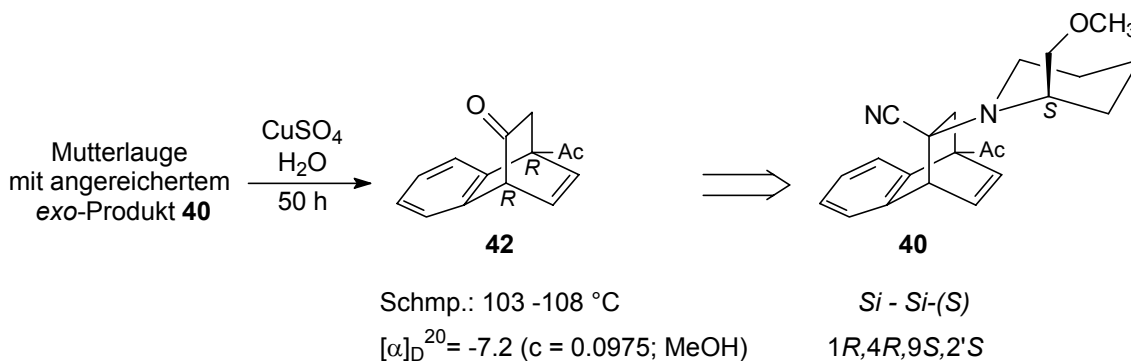
1*S*,4*S*,9*S*,2'*S*

Schmp.: 114 °C

$[\alpha]_D^{20} = +9.1$ (c = 0.11; MeOH)

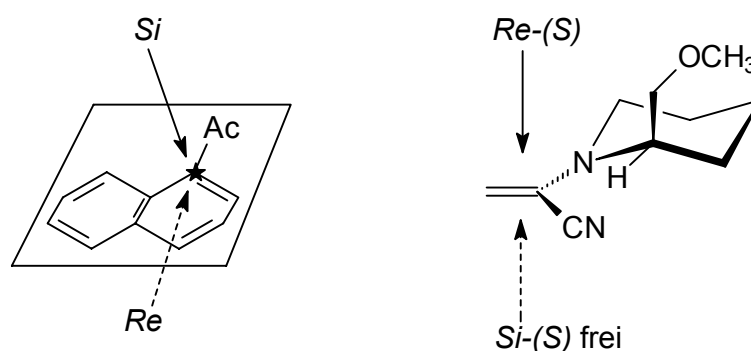
Es entsteht das (1*S*,4*S*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (**41**).

Die Hydrolyse der Mutterlauge und somit des *exo*-Produktes **40** ergibt das enantiomere (1*R*,4*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (**42**).



Aus diesem Grund muss es sich bei dem *exo*-Produkt **40** um das *Si-Si-(S)*-Diastereomer, also um (1*R*,4*R*,9*S*,2'*S*)-1-Acetyl-9-[2-methoxymethyl-1-piperidinyl]-1,4-dihydroethanonaphthalin-9-carbonitril handeln. Das Produkt ist zum einen ein *exo*-Isomer (siehe Kapitel 3.2.7) und zum anderen ergibt die Hydrolyse das spiegelbildliche Keton **42**, bei dem die beiden Chiralitätszentren *R*-konfiguriert sind.

Dieses Ergebnis bestätigt zudem die These von *Ixkes*,⁵⁰ dass die *Re-(S)*-Seite des Olefins durch die (*S*)-Methoxymethylgruppe sterisch blockiert ist, da der chirale Substituent in den *Re*-Halbraum des Alkens hineinragt. Zur Bildung des *endo*-Produktes **39** reagiert das 1-Acetonaphthon seitenspezifisch mit seiner *Re*-Seite, während das *exo*-Produkt **40** durch die Addition der *Si*-Seite an das Olefin gebildet wird. Die Seitendifferenzierung ist somit in diesen parallel ablaufenden Reaktionen sehr hoch, wenn auch gegensätzlich.



Die spektroskopischen und physikalischen Daten des 1*S*,4*S*-Hydrolyse-Produktes **41** stimmen mit denen von *Pies*³⁴ und *Ixkes*⁵⁰ überein. Die spezifische Drehung des 1*R*,4*R*-Hydrolyseproduktes **42** liegt mit -7.2 etwas zu niedrig, dies ist aber durch die in der Mutterlauge noch vorhandenen Spuren des 1*S*,4*S*,9*S*,2'*S*-Cycloadduktes **39** und somit des im Hydrolyseprodukt vorliegenden 1*S*,4*S*-Enantiomeren **41** zu erklären.

3.4 Vergleich der chiralen Induktion in der Photocycloaddition von SMPipPN ((+)-**14g**) an PhGME (**16**), die Benzile **17A-C** und 1-Acetonaphthon (**18**)

Bei den Belichtungen des enantiomerenreinen Alkens (+)-**14g** mit **16**, **17A** und **18** entstehen jeweils zwei diastereomere Cycloprodukte. Das Diastereomerenverhältnis bei der Belichtung mit PhGME beträgt 1 : 1.4. Handelt es sich bei der Carbonylkomponente um Benzil, so entstehen zwar auch zwei Diastereomere, eines zerfällt aber im Laufe der Belichtung wieder vollständig, während das zweite sich langsamer zersetzt. Handelt es sich bei dem eingesetzten Diketon um ein substituiertes Benzil wie **17B** oder **17C**, so entsteht nur ein Oxetan. Die chirale Induktion ist bei den substituierten Benzilen also sehr hoch. Generell ist die Oxetankonzentration bei den Benzilen **17A-C** in der Belichtungslösung sehr gering. Die gebildeten Oxetane zerfallen zudem unter photochemischer oder thermischer Belastung. Bei der 1,4-Cycloaddition von SMPipPN bilden sich die zwei diastereomeren Cycloaddukte im Verhältnis 1 : 1.44.

Auf den ersten Blick ist daher die chirale Induktion in den Photoadditionen von Phenylglyoxylsäuremethylester und auch 1-Acetonaphthon gering. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Reaktionstemperatur aus technischen Gründen nicht variiert werden konnte. Gerade die Reaktionstemperatur kann aber einen großen Einfluss auf das Produktbild haben.¹¹ Das Diastereomerenbildungs-

verhältnis könnte somit durch eine Temperaturänderung maßgeblich beeinflusst werden.

Positiv bei diesen beiden Belichtungen ist die leichte Trennung der Diastereomeregemische. Im Falle der Oxetane **30** und **31** gelingt dies durch die Behandlung mit einer wässrigen Kupfersulfatsuspension. Das Diastereomer **30** unterliegt hierbei lediglich einer thermischen Retrosplattung, während **31** überhaupt nicht reagiert. Das Oxetan **31** kann somit isoliert werden. Bei den 1,4-Cycloaddukten **39** und **40** ist durch Umkristallisieren aus Aceton eine Trennung möglich. Das Diastereomer **39** kristallisiert in reiner Form aus, während sich das andere in der Mutterlauge anreichert.

Daher war eine Trennung der Diastereomerenpaare leicht möglich, obwohl eine Steigerung der chiralen Induktion aus technischen Gründen nicht erreicht werden konnte.

3.5 Ermittlung der Produktquantenausbeuten

Die Quantenausbeute ist eine experimentelle Größe und ein Maß für die Effektivität einer Photoreaktion. Sie lässt sich nur bestimmen, wenn das Bunsen-Roscoe'sche Gesetz erfüllt ist. Dieses Gesetz besagt, dass die umgesetzte Stoffmenge proportional zu dem Produkt aus Lichtintensität und Bestrahlungsdauer, d.h. der Menge des absorbierten Lichtes, ist. Somit ist die Quantenausbeute über die gesamte Reaktionszeit konstant. Diese Proportionalitätsbeziehung ist nur bei Primärprozessen erfüllt. Da bei photochemischen Prozessen einerseits Folgereaktionen und andererseits Lichtabsorptionen der Photoprodukte auftreten können, ist diese Bedingung häufig nicht erfüllt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Produktquantenausbeuten der Reaktionen von Phenylglyoxylsäuremethylester (**16**) und Benzil (**17A**) mit den c,d-Olefinen MPN (**14a**) und HexPN (**14c**) gemessen. Zur Bestimmung stand ein Kalium-Ferrioxalat-Aktinometer nach *Hatchard* und *Parker*⁵⁴ zur Verfügung (schematischer Aufbau siehe Abbildung 5.1). Hierbei wird die Quantenmenge über die Bildung von Eisen(II)-Ionen in einer Aktinometerzelle mittels eines farbigen Phenanthrolinkomplexes bestimmt. Als Lichtquelle wurde eine Quecksilberhöchstdrucklampe verwendet und mit Hilfe eines Monochromators der Wellenlängenbereich von 366 nm \pm 5 nm zur Bestrahlung ausgewählt. Bei dieser Wellenlänge wird bei den Ketonen **16** und **17A** der n,π^* -Übergang angeregt. Es wurden jeweils 1:1-Gemische des Ketons mit dem jeweiligen Alken belichtet. Die Konzentration der Ketone wurde so gewählt, dass die Extinktion der Lösung bei der eingestrahlten Wellenlänge von 366 nm in einem Zentimeter Schichtdicke gleich eins war. Unter diesen Konzentrationsbedingungen kann von einer nahezu vollständigen Absorption des eingestrahlten Lichtes ausgegangen werden. Die Produktstoffmengen aller vier Reaktionen wurde anhand der Integralverhältnisse des AB-Systems des

eingesetzten Olefins zu den AB-Systemen der entstandenen Oxetane aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt. Bei den Belichtungen mit MPN als Alkenkomponente konnte zusätzlich mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) die Stoffmenge des entstehenden Oxetans bestimmt werden. Während der Belichtung entstanden trotz der langen Belichtungszeiten nur die entsprechenden Oxetane.

In Tabelle 3.15 werden die ermittelten Produktquantenausbeuten aufgeführt.

Tabelle 3.15 Produktquantenausbeuten der Photoadditionen von MPN bzw. HexPN an die Carbonylverbindungen **16** und **17A**

	PhGME	Benzil
MPN:		
Φ (HPLC)	0.11 ^a	0.18 ^b
Φ (NMR)	0.125 ^a	0.19 ^b
HexPN:		
Φ (NMR)	0.11 ^a	0.12 ^b
Φ (NMR)	0.07 ^c	-

a) Belichtungszeit 11 Stunden; b) Belichtungszeit 9 Stunden; c) Belichtungszeit 18 Stunden

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Produktquantenausbeuten für Benzil höher sind. Die Photoreaktionen mit Benzil sind somit effektiver. Allerdings hängen die Quantenausbeuten bei Benzil viel stärker von den Eigenschaften der Alkenkomponente ab als bei Phenylglyoxylsäuremethylester. Die Werte, die mit Hilfe der HPLC ermittelt wurden, liegen ca. fünf Prozent unter denen, die mit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gemessen wurden. Dies bestätigt, dass durch die NMR-Spektroskopie der Umsatz innerhalb der Fehlergrenzen ermittelbar war und somit realistische Quantenausbeuten bestimmt wurden.

Bei der Belichtung von Phenylglyoxylsäuremethylester und HexPN über achtzehn Stunden wurde eine kleinere Produktquantenausbeute ermittelt. Dies zeigt, dass bei zu langen Belichtungszeiten das Bunsen-Roscoe'sche Gesetz nicht mehr erfüllt ist. Es treten Sekundärprozesse auf und somit ist die Quantenausbeute nicht mehr konstant. Hierbei kann entweder das angeregte Keton die Zersetzung des Produktes fördern oder das gebildete Oxetan ist nicht thermostabil. Bei allen Belichtungen ist die Quantenausbeute ≤ 0.5 . Dies ist ein Hinweis darauf, dass, neben den Oxetanen als Produkt, noch Nebenprodukte entstehen, wie zum Beispiel das *meso*-Methyldiphenyltartrat (**28**), welches in den Belichtungen des Phenylglyoxylsäuremethylesters gebildet wird.

Der Vergleich der Umsätze in den quantitativen Belichtungen zeigt denselben Trend wie bei den Quantenausbeuten (siehe Tabelle 3.16).

Tabelle 3.16 Vergleich der Umsätze mit der Belichtungsdauer

Keton	Alken	Umsatz [%]	t [h]
16	14a	88	1.75
16	14c	81	1.75
17A	14a	68	1.00
17A	14c	57	2.00

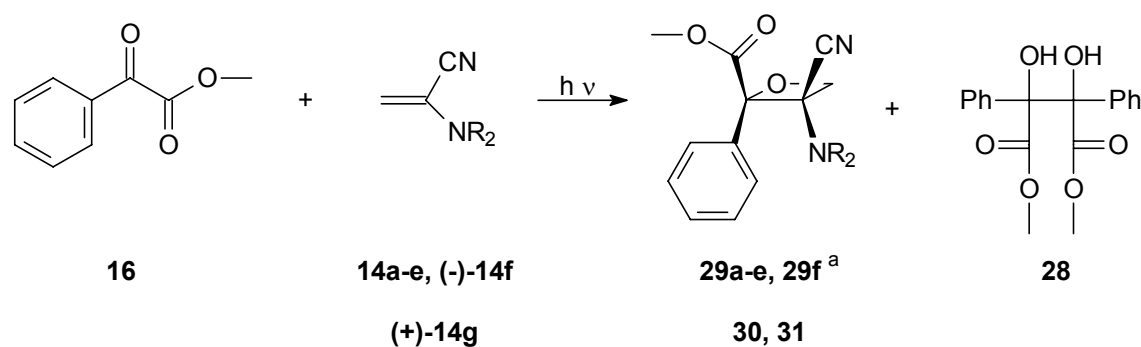
Um einen vergleichbaren Umsatz zu erzielen, benötigt man bei der Belichtung von Benzil mit HexPN eine doppelt so lange Reaktionszeit wie bei der Belichtung mit MPN. Der Umsatzunterschied bei den Belichtungen von Phenylglyoxylsäuremethylester ist extrem klein. Die Quantenausbeuten liegen für diese Belichtungen auch nahe beieinander.

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die [2+2]-Photocycloaddition (Paternò-Büchi-Reaktion) von Phenylglyoxylsäuremethylester mit α -Cyanenaminen, also captodativen Olefinen. Untersuchungsschwerpunkt ist die Regio- und Stereoselektivität dieser [2+2]-Photocycloadditionen. Zudem wird die chirale Induktion in der Addition von chiral markierten c,d-Olefinen an Phenylglyoxylsäuremethylester und an aromatisch substituierte 1,2-Diketone (Benzil u. a.) untersucht. Diese Ergebnisse werden mit der 1,4-Cycloaddition des enantiomerenreinen (S)-2-(2-Methoxymethyl-1-piperidinyl)-propennitril an 1-Acetonaphthon verglichen.

Alle untersuchten achiralen captodativen Olefine reagieren mit lichtangeregtem Phenylglyoxylsäuremethylester regioselektiv zu den Kopf-Kopf- und stereoselektiv zu den *rel*-(2*R*,3*R*)-Oxetanen.

In der Reaktion des angeregten Esters **16** mit dem chiral markierten (-)-(S)-2-(2-Methoxymethyl-1-pyrrolidinyl)-propennitril ((-)-**14f**) entsteht ein einziges instabiles Oxetan. Die chirale Induktion ist somit also sehr hoch. Bei der Verwendung des enantiomerenreinen Olefins (+)-(S)-2-(2-Methoxymethyl-1-piperidinyl)-propennitril ((+)-**14g**) bilden sich hingegen zwei diastereomere Oxetane. Davon lässt sich eines vollständig als (2*R*,3*R*)-2-Methoxycarbonyl-3-((2'*S*)-methoxymethyl-1-piperidinyl)-2-phenyl-oxetan-3-carbonitril charakterisieren. Bei dem zweiten Diastereomer handelt es sich höchstwahrscheinlich um das (2*S*,3*S*,2'*S*)-Isomer. Bei allen Belichtungen von Phenylglyoxylsäuremethylester bildet sich neben den Oxetanen zudem das Photoreduktionsprodukt des Esters, *meso*-Methyldiphenyltartrat (**28**).



NR₂: a = Morpholino b = Piperidiny l c = Hexamethylenimino
 d = Heptamethylenimino e = Pyrrolidiny l

(-)-14f, 29f : NR₂ = (S)-2-Methoxymethylpyrrolidiny l
 (+)-14g, 30, 31: NR₂ = (S)- 2-Methoxymethylpiperidiny l

a) nur im ¹H-NMR nachweisbar

Handelt es sich bei der Carbonylkomponente um ein Benzil, entstehen bei der photochemischen Reaktion mit (-)-(S)-2-(2-Methoxymethyl-1-pyrrolidiny l)-propennitril und (+)-(S)-2-(2-Methoxymethyl-1-piperidiny l)-propennitril in geringen Konzentrationen instabile Oxetane. In den Belichtungen mit den substituierten Benzilen 4,4'-Bis-(trifluormethyl)-benzil und 4,4'-Dichlorbenzil wird nur ein Oxetan detektiert, in den Belichtungen mit Benzil hingegen zwei diastereomere Oxetane. Die gebildeten Oxetane sind jedoch photochemisch und thermisch instabil. In allen Belichtungen ist zudem die Bildung eines Aldehyds zu beobachten. Außerdem entsteht bei der Belichtung mit (+)-(S)-2-(2-Methoxymethyl-1-piperidiny l)-propennitril und Benzil bzw. 4,4'-Bis-(trifluormethyl)-benzil jeweils ein 3-Benzoyl-2-(2-methoxymethyl-1-piperidiny l)-propennitril. Dieses Alken konnte auch aus der Belichtung von Benzil mit dem captodativen Olefin in Cyclohexan isoliert werden. Bei den Belichtungen der aromatisch substituierten Diketone mit den chiral markierten captodativen Olefinen dominiert somit die photochemische Spaltung in Benzoylradikale.

Bei der 1,4-Cycloaddition von (+)-(S)-2-(2-Methoxymethyl-1-piperidiny l)-propennitril an 1-Acetonaphthon entstehen, wie bei der Belichtung mit Phenylglyoxylsäuremethylester, zwei diastereomere [4+2]-Cycloaddukte.

Die Produktquantenausbeuten für die Belichtung des Phenylglyoxylsäuremethylesters bzw. des Benzils mit 2-Morpholinopropennitril und 2-(1-Hexamethylenimino)-propennitril liegen zwischen 0.11 und 0.19 mmol/mE. Die Produktquantenausbeute ist bei dem Einsatz von Benzil viel stärker von der Alkenkomponente abhängig als bei dem Einsatz von Phenylglyoxylsäuremethylester. Um genauere Aussagen treffen zu können, wären jedoch weitere Quantenausbeutemessungen notwendig.

5 Experimenteller Teil

5.1 Meßgeräte und Methoden

Schmelzpunktbestimmung: Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler Heizmikroskop, Modell Reichert Thermovar, gemessen und sind unkorrigiert.

Kernresonanzspektroskopie: Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern WM 300 (300 MHz) und DRX 500 (500 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm, die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet, Abweichungen sind angegeben.

Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte mit den Spektrometern WM 300 (75 MHz) und DRX 500 (125 MHz) der Firma Bruker. Die chemischen Verschiebungen δ [ppm] wurden den breitbandenkoppelten Spektren entnommen. Als Zuordnungshilfen dienten die entsprechenden DEPT-135/90-Spektren und Literaturdaten.

Schwingungsspektroskopie: Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 983 aufgenommen. Die Messung der Feststoffe erfolgte an KBr-Preßlingen, die der Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Fenstern. Die IR-Banden werden durch ihre Energie $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und ihre relative Intensität charakterisiert, wobei starke Absorptionen unterstrichen und schwache eingeklammert angegeben werden.

- Elektronen-spektroskopie:** Die UV-Spektren wurden auf dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Lambda 40 gemessen. Alle molaren Extinktionskoeffizienten ε in der Dimension $[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ werden als $\log \varepsilon$ angegeben, Schultern sind durch sh gekennzeichnet. Für die Messung wurden Quarzküvetten der Firma Hellma (110-QS) verwendet.
- Massen-spektrometrie** Die Massenspektren wurden mit dem Spektrometer AMD 604 (AMD Intectra GmbH) im EI-Modus aufgenommen. Angegeben sind die Ionisierungsenergie [eV] und die Temperatur [°C] des Einlasssystems. Die Intensitäten [%] sind auf den Basispeak bezogen. Zusätzlich wurden Spektren im Feld-Desorptions-(FD)-Modus aufgenommen (Saugspannung 3.5-5 kV).
- Elementar-analysen:** Die Elementaranalysen wurden mit dem Elemental Analyser Model 1106 (Carlo Erba) und Elementaranalysator EA 3000 der Firma HEKAtech GmbH durchgeführt.
- Polarimetrie:** Die spezifische Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in $[\text{Grad} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}]$ wurde mit einem Perkin Elmer 241 Polarimeter bestimmt. Es wurde eine 1 mL Mikroküvette mit 1 dm Länge verwendet. Die Konzentration c ist in $[\text{g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}]$ angegeben. Auf die Angabe der Dimension von $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ wurde wie üblich verzichtet.
- Röntgenstruktur-analyse:** Die Reflexintensitäten der synthetisierten Verbindung wurde mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4RA, Drehanodengenerator, Mo-K α -Strahlung $\lambda = 71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, Szintillationszähler) bei einer Temperatur von 150 K gemessen.

**Quantenausbeuten-
Bestimmung
und Aktinometrie**

Diese Messungen wurden mit monochromatisch zerlegtem Licht (Gittermonochromator von Bausch & Lomb, 366 nm) des Emissionsspektrums einer Quecksilberhochdrucklampe (Osram HBO 200 Watt) in Benzen durchgeführt. Als Aktinometersubstanz diente eine 0.006 M schwefelsaure Lösung von Kalium-tris-oxalato-ferrat(III). Die Bestimmung, der während der Belichtung gebildeten Konzentrationen an Eisen(II)-Ionen, wurde über eine Extinktionsmessung (Bausch & Lomb UV-Spectrophotometer Spectronic 88) an dem durch Zugabe überschüssiger 0.1%iger wässriger schwefelsaurer Phenanthrolin-Lösung gebildeten Eisen(II)-Phenanthrolin-Komplex bei einer Wellenlänge von 510 nm gegen Wasser vorgenommen.

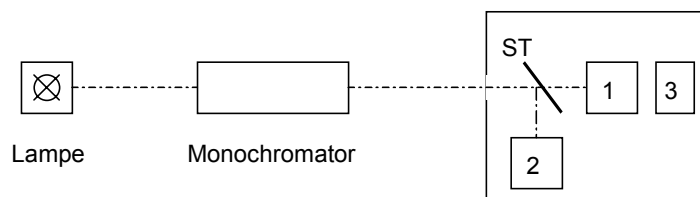


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau zur Messung von Quantenausbeuten

St = Strahlenteiler, 1 = Reaktionszelle, 2 = Aktinometerzelle, 3 = Kontrollzelle

HPLC

Die HPLC-Apparatur bestand aus einem UV-Detektor L-4000A, einer Intelligent Pump L-6200A und einem Integrator D-7500 der Firma Merck-Hitachi, sowie einem Erma Degasser ERC 3512. Bei der verwendeten Säule handelte es sich um die Hibar RT 250-4, Pre-Packed Column, LiChrosper 100 RP-18 (5 μm).

Molmassenbestimmung

Die Molmasse wurde meist durch Massenspektrometrie im FD-Modus bestimmt.

Eine weitere Methode war die Molmassenbestimmung nach Rast (Messung der Gefrierpunktserniedrigung in Kampfer). Dazu wurden einige mg der Substanz mit der 10 bis 20fachen Menge an Kampfer zusammen verschmolzen und von der erstarrten Schmelze der Schmelzpunkt bestimmt. Die Molmasse **M** ergibt sich dann wie folgt:

$$M = \frac{K \times P}{C} \quad (1)$$

mit K = kryoskopische Konstante von Kampfer = 40

P = g gelöste Substanz pro 1000 g Kampfer

C = Temperaturdifferenz

5.2 Präparative Methoden

Dünnschichtchromatographie:

Analytisch: Zur Bestimmung der R_f -Werte wurden DC-Alufolien der Firma Merck (Kieselgel 60 PF₂₅₄, Schichtdicke 0.2 mm) verwendet. Als Eluentensystem diente, wenn nicht anders angegeben, n-Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 2:1.

Präparativ: Die präparative Trennung von Reaktionsmischungen erfolgte an luftgetrockneten Kieselgelschichten auf Glasplatten (Merck PF₂₅₄, Schichtdicke 1 mm). Als Eluentensystem wurde n-Hexan/Ethylacetat in verschiedenen Verhältnissen verwendet.

Belichtungsapparaturen:

Für die Photoreaktionen wurde eine Hg-Dampf-Hochdrucklampe der Firma Philips (Mod. HPK, 125 Watt) in einem wassergekühlten Duranglstauchschacht ($\lambda \geq 280$ nm) verwendet. Die präparativen Belichtungen wurden in einem 125 mL Photoreaktor durchgeführt. Die Reaktionslösungen wurden vor der Belichtung für eine halbe Stunde und während der gesamten Belichtungszeit mit Argon gespült. Ein Teil der Belichtungen wurde in NMR-Röhrchen durchgeführt, welche so an dem wassergekühlten Tauchschacht angebracht wurden, dass sich die Lösung im NMR-Röhrchen auf gleicher Höhe mit dem Quecksilberhochdruckbrenner befand. Um eine ausreichende Kühlung der NMR-Röhrchen sicherzustellen, wurde zusätzlich von außen mit Eiswasser gekühlt. Die Proben wurden vor der Belichtung entgast. In regelmäßigen Abständen wurde die Belichtung unterbrochen und ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen.

5.3 Ausgangsverbindungen

5.3.1 Käufliche Ausgangssubstanzen

Benzil (17A)

Merck-Schuchardt, > 99 %, umkristallisiert aus Cyclohexan,
Schmelzpunkt: 97 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = (3317), 3064, (3020), (3000), 2000, 1975, 1939, 1913, 1818, (1780), (1740), 1680 (C=O), 1657, 1593, 1578, 1488, 1450, (1397), 1325, 1315, 1300, 1292, (1246), 1211, 1174, 1098, 1072, 1022, 998, 939, 876, 795, 718, 696, 681, 643

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.48-7.54 [m, 4H, *meta*-Phenyl-H], 7.63-7.69 [m, 2H, *para*-Phenyl-H], 7.96-8.00 [m, 4H, *ortho*-Phenyl-H]

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₁₂): δ [ppm] = 7.31-7.38 [m, 4H, *meta*-Phenyl-H], 7.43-7.50 [m, 2H, *para*-Phenyl-H], 7.91-7.96 [m, 4H, *ortho*-Phenyl-H]

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 6.92-7.18 [m, 6H, *meta*- und *para*-Phenyl-H], 7.85-7.95 [m, 4H, *ortho*-Phenyl-H]

UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] (log ε) = 223 (4.07), 258 (4.29), 369 (1.70, sh), 390 (1.79)

C₁₄H₁₀O₂ (210.23): Ber.: C 79.99 H 4.79
Gef.: C 80.12 H 4.75

Phenylglyoxylsäuremethylester (PhGME, 16)

Aldrich, 98 %

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3462, 3359, 3066, 3010, 2957, 2847, 2515, 2336, 2226, 1973, 1915, 1740 (COOCH₃), 1689 (C=O), 1596, 1579, 1490, 1450, 1435, 1325, 1210, 1175, 1101, 1073, 1030, 1006, 939, 911, 822, 749, 689, 679, 615

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.98 [s, 3H, COOCH₃], 7.47-7.66 [m, 2H, *meta*-Phenyl-H], 7.66-7.70 [m, 1H, *para*-Phenyl-H], 8.00-8.05 [m, 2H, *ortho*-Phenyl-H]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 3.34 [s, 3H, COOCH_3], 6.94-7.01 [m, 2H, *meta*-Phenyl-H], 7.05-7.11 [m, 1H, *para*-Phenyl-H], 7.89-7.94 [m, 2H, *ortho*-Phenyl-H]

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 186.07 (quartär, C=O), 164.08 (quartär, COOCH_3), 134.98 (aromatisches CH), 132.50 (quartäres aromatisches C), 130.09, 128.92 (aromatische CH), 52.75 (COOCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 186.40 (quartär, C=O), 164.08 (COOCH_3), 134.64 (aromatisches CH), 133.01 (quartäres aromatisches C), 130.06, 128.97 (aromatische CH), 51.97 (COOCH_3)

UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 254 (4.08), 341 (1.67), 352 (1.69), 367 (1.56, sh)

1-Acetonaphthon (18)

Aldrich, 98 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.73 [s, 3H, CH_3], 7.45-7.63 [m, 3 H, aromatische H], 7.84-7.97 [m, 3H, aromatische H], 8.72-8.76 [m, 1H, aromatische H]

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 201.82 (quartär, C=O), 135.50, 134.01, 130.17 (quartäre aromatische C), 133.03, 128.66, 128.42, 128.06, 126.45, 126.04, 124.34 (aromatische CH), 29.97 (CH_3)

UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 237 (4.32, sh), 302 (3.81), 327 (3.58, sh)

S-Lysin-Hydrochlorid (19)

Degussa, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 20.74$ (c = 8; 6N HCl); [Lit.⁵⁵: + 21.2; c = 8; 6N HCl]

Nitroprussidnatrium-Dihydrat

Fluka, purum p.a. ≥ 98 %, umkristallisiert aus 70%igem Ethanol

2-Chlorpropennitril

Aldrich-Chemie, 99 %

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO)

Texaco, > 99 %, Schmelzpunkt: 160 °C

**Tris-[3-(trifluormethyl-hydroxymethylen)-(+)-camphorato]-europium (III)
(23)**

Aldrich, chirales Shift-Reagenz, Schmelzpunkt: 156-158 °C

**Tris-[3-(heptafluorpropyl-hydroxymethylen)-(+)-camphorato]-europium (III)
(24)**

Aldrich, 98 %, chirales Shift-Reagenz, Schmelzpunkt: 160-162 °C

Kampfer

Riedel de Haën, 98 %, Schmelzpunkt: 171 °C

Lösemittel

Für spektroskopische Methoden wurden Lösemittel spektroskopischer Qualität verwendet. Für die präparativen Belichtungen wurde Benzen und Cyclohexan (Baker) "Baker Grade" eingesetzt. Die sonstigen verwendeten Lösemittel wurden nach gebräuchlichen Methoden gereinigt und getrocknet.⁵⁶

5.3.2 Darstellung der substituierten Benzile

Dargestellt durch die Umsetzung des entsprechenden Benzaldehyds zum Benzoin⁵⁷ mit anschließender Oxidation des Benzoins zum Benzil durch die Behandlung mit Kupfersulfat/Pyridin in Wasser⁵⁸.

4,4'-Bis-(Trifluormethyl)-benzil (17B)

Schmelzpunkt: 140 °C (Lit.:⁵⁹ 132-136 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = (3337), (3111), (3075), (1946), (1819), 1672 (C=O), (1616), 1584, 1510, 1412, 1330, 1295, 1215, 1177, 1127, 1067, (980), 965, 893, 857, 835, 784, 756, 712, 699, 671, (629), 591, 508, (489)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7.15-7.20 [m, 4H, *ortho*-Phenyl-H], 7.63-7.70 [m, 4 H, *meta*-Phenyl-H]

4,4'-Dichlorbenzil (17C)

Schmelzpunkt: 198-199 °C (Lit.:⁶⁰ 199 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = (3093), (1920), (1780), (1710), 1659 (C=O), 1586, 1570, 1484, 1401, 1317, 1284, 1230, 1210, 1173, 1110, 1095, 1079, 1011, 964, 881, 835, 766, 734, 703, 686, (626), 542, 481

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 6.87-6.93 [m, 4H, *ortho*-Phenyl-H], 7.55-7.60 [m, 4 H, *meta*-Phenyl-H]

5.3.3 Darstellung der c,d-Olefine

2-Morpholinopropennitril (MPN, 14a) nach *Temin*⁶¹

Schmelzpunkt: 61-63 °C (Lit.:⁶¹ 62.5-63.5 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = (3040), 2980, 2960, 2850, 2230 (C≡N), 1590, 1455, 1445, (1420), 1380, 1345, 1310, 1275, 1255, (1210), 1175, 1120, 1090, 1075, 1030, 990, 935, 875, 850, 820

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.98-3.02 [m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 3.74-3.78 [m, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$], **AB-System** ($\delta_A = 4.86$, $\delta_B = 4.65$, $|^2J_{AB}| = 2.1$ Hz, C=CH₂)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 130.14 (quartär $\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$), 115.55 (C≡N), 101.33 (C= $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 65.94 ($\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 48.01 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2$)

UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 254 (3.89)

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (138.17):	Ber.: C 60.85	H 7.29	N 20.27
	Gef.: C 60.86	H 7.28	N 20.20

2-(1-PiperidinyI)-propennitril (PipPN, 14b)nach *Balasubramanian* und *Selvaraj*⁶²**Siedepunkt:** 42 °C / 0.035 mbar (Kugelrohrdestillation)(Lit.:⁶² 100°C / 2.7 mbar)**IR (Film):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2945, 2860, 2835, (2760), (2710), 2235 (C≡N), 1645, 1635, 1590, 1560, (1540), (1505), 1465, 1455, 1445, 1440, 1420, 1390, 1355, 1340, 1278, 1262, 1225, 1210, 1160, 1142, 1125, 1088, 1070, 1040, 1030, 980, 960, 920, 865, 850, 840, 825, 730, 640**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 1.50-1.67 [m, 6H, 3'-, 4'- und 5'-CH₂], 2.97-3.01 [m, 4H, N(CH₂)₂], **AB-System** ($\delta_A = 4.73$, $\delta_B = 4.56$, $|^2J_{AB}| = 1.8$ Hz, C=CH₂)**¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 130.42 (quartär C=CH₂), 116.30 (C≡N), 99.90 (C=CH₂), 48.86 (N(CH₂)₂), 24.87 (3'- und 5'-CH₂), 23.74 (4'-CH₂)**UV (Cyclohexan):** λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 259 (3.79)**2-(1-Hexamethylenimino)-propennitril (HexPN, 14c)**In Anlehnung an *Balasubramanian* und *Selvaraj*⁶²**Siedepunkt:** 70 °C / 0.05 mbar**IR (Film):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = (3131), 2929, 2856, 2334, 2230 (C≡N), 1638, 1601, 1568, 1466, 1433, 1390, 1370, 1300, 1268, 1240, 1217, 1188, (1103), (1061), (1002), (973), (958), (906), (846), 769

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.52-1.62 [m, 4H, 4'- und 5'-CH₂], 1.68-1.77 [m, 4H, 3'- und 6'-CH₂], 3.26-3.31 [m, 4H, N(CH₂)₂], **AB-System** ($\delta_A = 4.40$, $\delta_B = 4.21$, $|^2J_{AB}| = 1.7$ Hz, C=CH₂)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 127.66 (quartär C=CH₂), 116.34 (C≡N), 92.78 (C=CH₂), 50.14 (N(CH₂)₂), 28.14 (3'- und 6'-CH₂), 27,31 (4'- und 5'-CH₂)

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 229 (3.27), 270 (3.79)

2-(1-Heptamethylenimino)-propennitril (HeptPN, 14d)

In Anlehnung an *Balasubramanian* und *Selvaraj*⁶²

Siedepunkt: 53 °C / 0.043 mbar

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = (3130), 2925, 2855, (2701), (2676), (2486), (2360), (2334), 2230 (C≡N), 1673, 1600, 1564, 1475, 1431, 1363, 1348, 1330, 1306, 1290, 1272, 1247, 1215, 1177, 1141, 1083, 1036, 1025, 1014, (944), (911), 877, 775, 736

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.50-1.75 [m, 10H, 3'- bis 7'-CH₂], 3.26-3.31 [m, 4H, N(CH₂)₂], **AB-System** ($\delta_A = 4.42$, $\delta_B = 4.20$, $|^2J_{AB}| = 1.7$ Hz, C=CH₂)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 127.12 (quartär C=CH₂), 116.49 (C≡N), 92.74 (C=CH₂), 50.50, 26.72, 26.58, 26.22 (3'- bis 7'-CH₂)

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 228 (3.47, sh), 272 (3.95)

2-(1-PyrrolidinyI)-propennitril (PPN, 14e) in Anlehnung an *Temin*⁶¹

Siedepunkt: 31 °C / 0.53 mbar

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = (3130), (3050), 2980, 2890, 2860, 2240 (C≡N), (1645), 1610, 1580, (1485), (1460), 1440, 1370, (1325), 1300, 1250, (1230), (1190), (1180), 1165, 1085, 1025, (970), (910), (855), 780, (630)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.92-1.97 [m, 4H, 3'- und 4'-CH₂], 3.15-3.22 [m, 4H, N(CH₂)₂], 4.15 [m, 1H, =CH₂], 4.46 [m, 1H, =CH₂]

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 125.80 (quartär C=CH₂), 116.36 (C≡N), 93.79 (C=CH₂), 48.68 (N(CH₂)₂), 25.20 (3'- und 4'-CH₂)

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 244 (3.62, sh), 267 (3.94)

(S)-2-(2-Methoxymethyl-1-pyrrolidinyI)-propennitril (SMPPN, (-)-14f)⁴⁰

In Anlehnung an *Weber*³⁹

Zu einer Lösung von 10 g (0.049 mol) 2-Chlor-3-[(2'S)-2-methoxymethyl-1-pyrrolidinyI]-propannitril (aus der Arbeit *Weber*³⁹ vorhanden) in 50 mL absolutem Toluol wurden 14 g (0.125 mol) DABCO (1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan) hinzugefügt und 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Ölbadtemperatur überstieg dabei nicht 135° C. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 80 mL Wasser versetzt. Unter Rühren wurde tropfenweise eine NaH₂PO₄-Lösung (8 g NaH₂PO₄ in 20 mL Wasser) hinzugegeben, bis sich ein pH-Wert von 8 eingestellt hatte. Anschließend wurde das Zweiphasensystem dreimal mit 100 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel

wurde abdestilliert und der braune ölige Rückstand durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Ausbeute der farblosen Flüssigkeit betrug 3.3 g (0.02 mol, 41 %).

Siedepunkt: 61 °C / 0.081 mbar (Lit.:³⁹ 68°C / 0.4 mbar)

spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -14.4$ (c = 0.7, Cyclohexan)
(Lit.:³⁹ -14.4 (c = 0.7, Cyclohexan))

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = (3130), (3050), 2978, 2929, 2879, 2832, 2233 (C≡N), 1604, 1577, 1449, 1412, 1364, (1331), (1305), (1287), (1251), 1197, 1180, 1164, 1115, 1069, (1010), (1000), 974, (924), (908), (869), 789

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.90-2.00 [m, 4H, 3'- und 4'-CH₂], 2.99-3.05 [m, 1H, 5'-CH_{2ax}], 3.22-3.26 [m, 1H, 5'-CH_{2eq}], 3.36 [s, 3H, CH₃], **ABX-System** A (CH₂HOCH₃) B (CH₂HOCH₃) X (2'-H) ($\delta_A = 3.42$, $\delta_B = 3.27$, $\delta_X = 3.80$ |²J_{AB}| = 9.7 Hz, ³J_{AX} = 4.2 Hz, ³J_{BX} = 7.3 Hz, **A'B'-System** A' (3-H), B' (3-H) ($\delta_{A'} = 4.51$, $\delta_{B'} = 4.27$, |²J_{A'B'}}| = 1.2 Hz)}}

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.20-1.65 [m, 4H, 3'- und 4'-CH₂], 2.40-2.55 [m, 1H, 5'-CH_{2ax}], 2.70-2.80 [m, 1H, 5'-CH_{2eq}], 3.02 [s, 3H, CH₃], 2.95-3.20 [m, 2H, CH₂OCH₃], 3.55-3.65 [m, 1H, 2'-H], **AB-System** A (3-H), B (3-H) ($\delta_A = 4.36$, $\delta_B = 3.93$, |²J_{AB}| = 1.2 Hz)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 125.56 (quartär C=CH₂), 116.40 (C≡N), 95.03 (C=CH₂), 73.85 (CH₂OCH₃), 59.43 (2'-CH), 59.16 (CH₂OCH₃), 49.10 (5'-CH₂), 28,52 (3'-CH₂), 23,50 (4'-CH₂)

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 267 (3.71)

(S)-2-(2-Methoxymethyl-1-piperidiny)-propennitril (SMPipPN, (+)-14g)a) Darstellung von (S)-Homoprolin ((S)-Piperidin-2-carbonsäure, **20**)

Die Darstellung der enantiomerenreinen S-Piperidin-2-carbonsäure (**20**) erfolgte nach der von *Pies*³⁴ modifizierten Einstufen-Synthese in Anlehnung an *Kisfaludy* und *Korenczki*.³⁵

Zu einer Lösung von 50 g (0.27 mol) S-Lysin-Hydrochlorid (**19**) in 800 mL Wasser wurden innerhalb von 30 Minuten 97 g (0.33 mol) Nitroprussid-Natrium (frisch umkristallisiert aus 70 %igem Ethanol) gegeben. Die Zugabegeschwindigkeit wurde so gewählt, dass die Temperatur der Lösung konstant 60 °C betrug. Der pH-Wert, laufend kontrolliert durch ein digitales pH-Meter, wurde durch Zutropfen einer 4N NaOH-Lösung auf 9.5 gehalten. Nach vollständiger Zugabe des Nitroprussid-Natriums wurde der Ansatz für weitere 6 Stunden bei diesen Bedingungen gerührt. Der Gesamtverbrauch an 4N NaOH-Lösung betrug ca. 220 mL. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 10 °C gekühlt, filtriert und mit 6N HCl auf pH 5.5 angesäuert.

Die Reaktionsmischung wurde chromatographisch über eine präparative Säule (90 x 7.2 cm, Kieselgel: Merck 35-70 mesh, Laufmittel: destilliertes Wasser, Tropfgeschwindigkeit 10 mL H₂O/Minute) getrennt. Nachdem die stark gelb gefärbte Zone die Säule durchlaufen hatte, erfolgte mit Hilfe eines automatischen Fraktionssammlers das Sammeln von hundert Fraktionen à 20 mL sowie der nachfolgenden 1500 mL. Die Zusammensetzung der hundert Fraktionen wurde durch DC jeder fünften Fraktion bestimmt (entwickelt in Methanol, Detektion durch Joddampf). Neben dem gewünschten Produkt S-Piperidin-2-carbonsäure (**20**, R_f = 0.32) wurden zwei Nebenprodukte mit den R_f-Werten R_f = 0.48 und R_f = 0.6 detektiert. Alle Fraktionen, die nur noch S-Piperidin-2-carbonsäure (**20**) enthielten, wurden mit dem 1500 mL Nachlauf vereinigt und am Rotationsverdampfer eingedampft. Die Ausbeute an reinem S-Homoprolin (**20**) betrug 9.59 g (28 %).

Schmelzpunkt: ≤ 280 °C unter Zersetzung

spezifische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -26.09$ (c = 0.868, H₂O)

(Lit.:³⁵ -26.85, c = 0.983, H₂O)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3428, 3073, (2989), (2969), 2946, 2862, (2621), 2548, 2360, 1610, 1514, 1438, 1390, 1368, 1351, 1335, 1316, 1270, (1254), 1176, 1124, 1098, 1057, 1034, (937), 894, (876), 854, (809), 776, 619, 577, 539, (480), 424

¹H-NMR (300 MHz, D₂O, 1,4-Dioxan als interner Standard)⁶³:

δ [ppm] = 1.30-1.80 [m, 5H], 1.95-2.08 [m, 1H], 2.8 [ddd, 1H, ²J_{6-Hax-6-Häq} = 12.1Hz, ³J_{6-Hax-5-Hax} = 12.1 Hz, ³J_{6-Hax-5-Häq} = 3 Hz], 3.15-3.25 [m, 1H, 6-Häq], 3.38 [dd, 1H, ³J_{2-Hax-3-Hax} = 11.2 Hz, ³J_{2-Hax-3-Häq} = 3.4Hz]

b) Darstellung von (S)-(-)-2-Methoxymethylpiperidin (**22**)

Eine Suspension von 15.6 g (0.41 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 700 mL absolutem THF wurde zum Sieden erhitzt, innerhalb von 90 Minuten mit 33.4 g (0.26 mol) fein gemörserter S-Piperidin-2-carbonsäure(**20**) versetzt und für eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden vorsichtig 7.3 g KOH, gelöst in 30 mL Wasser, zugegeben und der Ansatz weitere 15 Minuten unter Rückfluss zur vollständigen Hydrolyse erhitzt. Die Lösung wurde heiß filtriert und der Rückstand mit 400 mL siedendem THF gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden bei 30 °C im Vakuum eingedampft.

Das zurückbleibende Öl wurde auf 0 °C gekühlt und dann so langsam mit 20 mL (0.32 mol) Methylformiat versetzt, dass die Innentemperatur 0 °C nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Überschüssiges Methylformiat wurde bei 30 °C im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende Öl in 200 mL Dichlormethan aufgenommen. Nach zweimaligem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat wurde

anschließend das Lösemittel abgezogen und Lösemittelreste im Vakuum (1 mbar, 2 Stunden) bei Raumtemperatur entfernt.

Der Rückstand wurde in 400 mL absolutem THF aufgenommen, auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und unter Argon 7.5 g (0.31 mol) Natriumhydrid und 21.5 mL (0.34 mol) Methyljodid hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach beendeter Wasserstoffentwicklung 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Danach wurde mit 23.5 mL 6N HCl hydrolysiert und das THF abdestilliert.

Das zurückbleibende Öl wurde zu einer Lösung von 47 g KOH in 70 mL Wasser gegeben und 12 Stunden unter Argonatmosphäre gerührt. Die wässrige Phase wurde mit 153 g K_2CO_3 gesättigt, dreimal mit 50 mL Diethylether extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die Destillation des Rückstandes erfolgte im Wasserstrahlvakuum. Die Ausbeute der farblosen Flüssigkeit betrug 10.12 g (0.078 mol, 30 %).

Siedepunkt: $51\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 11 Torr (Lit.:³⁴ $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 17 Torr)

Brechungsindex: $n_{\text{D}}^{20} = 1.4503$ (Lit.:³⁴ 1.4502)

spezifische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5.6$ ($c = 1$, Cyclohexan)
(Lit.:³⁴ -6.48, $c = 1$, Cyclohexan)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3343 (NH), 2979, 2932, 2870, 2855, 2810, 2750, 2730, 2712, 2650, 1449, 1393, 1370, 1329, 1310, 1292, 1267, 1238, 1219, 1192, 1143, 1125, 1109, 1065, 1053, 1001, 970, 901, 835, 815, 763

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.04-1.84 [mehrere m, 6H], 1.90-2.15 [breites s, 1H, NH], 2.57-2.77 [m, 2H], 3.02-3.10 [m, 1H], 3.17-3.24 [m, 1H], 3.30-3.37 [m, 1H], 3.34 [s, 3H, OCH_3]

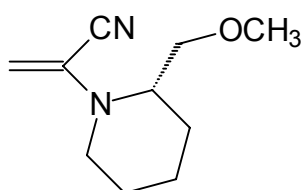
c) Darstellung von 2-Chlor-3-[(2S)-2-methoxymethyl-1-piperidiny]-propennitril

Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 7.67 g (0.087 mol) 2-Chlorpropennitril in 43 mL absolutem Benzen wurden innerhalb von 20 Minuten 11.1 g (0.087 mol) S-2-Methoxymethylpiperidin getropft und die Mischung 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösemittel abgezogen und das zurückbleibende Produkt durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Es wurden 16.38 g (0.076 mol, 87 %) des Produktes erhalten.

Siedepunkt: 120 °C / 0.038 mbar

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.28-1.69 [mehrere m, 6H, 3'-, 4'- und 5'-CH₂], 2.50-2.59 [m, 1H, 6'-CH₂] 2.63-2.71 [m, 1H, 2'-CH₂], 2.88-3.08 [m, 1H, 6'-CH₂], **ABX-System** (A (3-H), B (3-H), X (2-H) $\delta_A = 3.51$, $\delta_B = 2.98$, $\delta_X = 4.45$ | J_{AB} | = 14.1 Hz, $J_{AX} = 9.4$ Hz, $J_{BX} = 5.3$ Hz) 3.30-3.36 [m, 2H, CH₂OCH₃], 3.33 [s, 3H, CH₂OCH₃]

d) Darstellung (S)-(+)-2-(2-Methoxymethyl-1-piperidiny)-propennitril, (+)-14g



Zu einer Lösung von 5.16 g (0.024 mol) 2-Chlor-3-[(2S)-2-methoxymethyl-1-piperidiny]-propennitril in 25 mL absolutem Toluol wurden 7 g (0.062 mol) DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) hinzugefügt und 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Ölbadtemperatur überstieg dabei nicht 135° C. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 40 mL Wasser versetzt. Unter Rühren wurde tropfenweise eine NaH₂PO₄-Lösung (8 g NaH₂PO₄ in

20 mL Wasser) hinzugegeben, bis sich ein pH-Wert von 8 eingestellt hatte. Anschließend wurde das Zweiphasensystem dreimal mit 50 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde abdestilliert und der braune ölige Rückstand durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Ausbeute der farblosen Flüssigkeit betrug 2.7 g (0.015 mol, 62 %).

Siedepunkt: 56 °C / 0.04 mbar

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.4979$

spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = +154$ (c = 1.933, Cyclohexan)

$[\alpha]_D^{20} = +154$ (c = 0.3325, Cyclohexan)

$[\alpha]_D^{20} = +152$ (c = 0.2725, Cyclohexan)

(Lit.:³⁴ +28, c = 2, Cyclohexan)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = (3060), 2939, 2872, 2233 (C≡N), 1640, 1582, 1447, 1420, 1382, 1356, 1327, 1308, 1277, 1266, 1227, 1200, 1175, 1135, 1115, 1061, 1012, 995, 972, 949, 923, 895, 811, (730), 640

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.45-1.85 [m, 6H, 3'-, 4'- und 5'-CH₂], 2.75-2.85 [m, 1H, 6'-H_{ax}], 3.18-3.25 [m, 1H, 6'-H_{äq}], 3.34 [s, 3H, OCH₃], 3.4-3.55 [m, 2H, CH₂-OCH₃], 3.85-3.95 [m, 1H, 2'-H], **AB-System** ($\delta_A = 4.63$, $\delta_B = 4.48$, $|^2J_{AB}| = 1.78$ Hz, C=CH₂)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₁₂): δ [ppm] = 1.47-1.87 [mehrere m, 6H, 3'-, 4'- und 5'-CH₂], 2.68-2.79 [m, 1H, 6'-H_{ax}], 3.15-3.24 [m, 1H, 6'-H_{äq}], 3.24 [s, 3H, OCH₃], 3.33-3.45 [m, 2H, CH₂-OCH₃], 3.82-3.89 [m, 1H, 2'-H], 4.29 [m, 1H, =CH₂], 4.46 [m, 1H, =CH₂]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.05-1.55 [mehrere m, 6H, 3'-, 4'- und 5'- CH_2], 2.25-2.35 [m, 1H, 6'- H_{ax}], 2.78-2.88 [m, 1H, 6'- $\text{H}_{\text{äq}}$], 3.02 [s, 3H, OCH_3], 3.01-3.25 [m, 2H, $\text{CH}_2\text{-OCH}_3$], 3.85-3.95 [m, 1H, 2'-H], **AB-System** ($\delta_{\text{A}} = 4.46$, $\delta_{\text{B}} = 4.11$, $|^2J_{\text{AB}}| = 1.71$ Hz, $\text{C}=\text{CH}_2$)

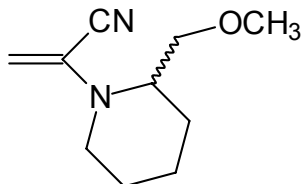
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 129.70 (quartär $\text{C}=\text{CH}_2$), 116.39 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 97.95 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 70.03 (CH_2OCH_3), 59.04 (CH_2OCH_3), 54.23 (2'-CH), 43.10 (6'- CH_2), 25.78, 24.65, 18.92 (3'-, 4'- und 5'- CH_2)

UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 263 (3.90)

MS (70 eV, 122°C): m/z (%) = 181 (2, $\text{M}^+ + 1$), 180 (13, M^+), 150 (3, $\text{M}^+ + 1 - \text{CH}_3\text{O}^+$), 136 (15), 135 (100, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{C}=\text{O}^+\text{CH}_3$), 133 (2), 119 (1), 118 (1), 109 (2), 108 (18), 107 (8), 106 (1), 105 (1), 95 (1), 94 (1), 93 (4), 92 (1), 91 (2), 84 (3), 83 (1), 82 (1), 81 (8), 80 (3), 79 (6), 71 (1), 69 (1), 68 (3), 67 (8), 66 (2), 65 (1), 56 (2), 55 (17), 54 (4), 53 (4), 52 (4), 45 (6), 43 (1), 42 (4), 41 (11)

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (180.25):

Ber.:	C 66.63	H 8.95	N 15.54
Gef.:	C 66.63	H 8.94	N 15.47

***rac*-2-(2-Methoxymethyl-1-piperidiny)-propennitril, *rac*-14g****a) Darstellung *rac*-2-Chlor-3-(2-methoxymethyl-1-piperidiny)-propannitril**

Zu einer gekühlten Lösung von 4.93 g (0.056 mol) 2-Chlorpropennitril in 25 mL trockenem Benzen wurden innerhalb von 20 Minuten 6.74 g (0.052 mol) *rac*-2-Methoxymethylpiperidin (aus der Arbeit Pies³⁴ vorhanden) getropft. Der Ansatz wurde für 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Lösemittel abgezogen und das zurückbleibende Öl durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Die Ausbeute betrug 9.8 g (0.045 mol, 87 %).

Siedepunkt: 100 °C / 0.034 mbar

¹H-NMR-Spektrum:

siehe (2'*S*)-2-Chlor-3-(2-Methoxymethyl-1-piperidiny)-propannitril.

Das Spektrum der Probe *rac*-2-Chlor-3-(2-Methoxymethyl-1-piperidiny)-propannitril stimmte mit dem von (2'*S*)-2-Chlor-3-(2-Methoxymethyl-1-piperidiny)-propannitril in allen Details überein.

b) Darstellung von *rac*-2-(2-Methoxymethyl-1-piperidinyl)-propennitril
(*rac*-MPipPN, ***rac*-14g**)

In Anlehnung an die Darstellung von (*S*)-2-(2-Methoxymethyl-1-piperidinyl)-propennitril (**(+)-14g**), wurden 9.8 g (0.045 mol) *rac*-2-Chlor-3-(2-methoxymethyl-1-piperidinyl)-propannitril mit 13.5 g (0.12 mol) DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) in 50 mL absolutem Toluol 3.5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte analog zur Darstellung von **(+)-14g**. Die Kugelrohrdestillation gab 3.7 g (0.02 mol, 44 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Siedepunkt: 70 °C / 0.027 mbar

IR- und ¹H-NMR-Spektren:

siehe (*S*)-(+)-2-(2-Methoxymethyl-1-piperidinyl)-propennitril, Verunreinigungen sind nicht zu erkennen.

¹H-NMR (300 MHz) Shiftexperiment von (+)-SMPipPN ((+)-14g) unter Zusatz von chiralen Verschiebungsreagenzien

a) Von einer Probe von 27 mg racemischen Olefins (***rac*-14g**), gelöst in CDCl₃ (c = 0.24 mol/L), wurden vor und nach einer Zugabe von bis zu 60 mg Tris-[3-(trifluormethyl-hydroxymethylen)-(+)-camphorato]-europium(III) (**23**) die ¹H-NMR-Spektren (300 MHz) aufgenommen. Die Signalgruppe der OCH₃-Gruppe des *rac*-MPipPN zeigte bei maximaler Zugabe von **23** eine Verschiebung um 36.4 Hz zu tieferem Feld, aber noch nicht die erwartete Aufspaltung.

b) Jeweils eine Probe von 28 mg des enantiomerenreinen Olefins SMPipPN ((+)-**14g**) und des Racemats (*rac*-**14g**) gelöst in CDCl_3 ($c = 0.25 \text{ mol/L}$) wurden mit bis zu 40 mg Tris-[3-(heptafluoropropyl-hydroxymethylen)-(+)-camphorato]-europium(III) (**24**) versetzt und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (300 MHz) untersucht.

Alle Signale des Racemat-Spektrums erfahren eine mehr oder minder große Verschiebung ins tiefere Feld. Aufgespalten sind die Signale der Methoxygruppe und des olefinischen AB-Systems. Das Signal der OCH_3 -Gruppe im Racemat erfährt bei maximaler Zugabe eine Verschiebung um 191.7 Hz (0.64 ppm) bzw. 170.7 Hz (0.57 ppm), d.h. die Verschiebungsdifferenz der Signale beträgt 21 Hz (0.07 ppm). Die olefinischen AB-Protonen des Racemats (*rac*-**14g**) werden unterschiedlich stark beeinflusst. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 5.1: Verschiebung der olefinischen AB-Protonen von *rac*-**14g**

	Verschiebung $\Delta\nu$ [Hz]	Verschiebung $\Delta\delta$ [ppm]	Δ (Verschiebung) [Hz]
Proton A:	59.9	0.20	
	62.9	0.21	3
Proton B:	56.9	0.19	
	53.9	0.18	3

In den entsprechenden Messungen des enantiomerenreinen Olefins ((+)-**14g**) zeigt das Signal der OCH_3 -Gruppe keine Aufspaltung aber eine Verschiebung um 140.8 Hz (0.43 ppm). Beim olefinischen AB-System wird das A-Proton um 50.9 Hz (0.17 ppm) und das B-Proton um 44.9 Hz (0.15 ppm) verschoben. Auch bei dieser Signalgruppe ist keine Aufspaltung zu beobachten.

5.4 Photoadditionen

Eine Lösung des jeweiligen Diketons und des jeweiligen Olefins in 110 mL Lösemittel wurde vor der Belichtung 30 Minuten lang mit Argon gespült. Die Belichtung erfolgte mit Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 280$ nm aus dem Spektrum des Hg-Dampf-Hochdruckbrenners, gefiltert durch einen Duran-Kühlschacht. Die Durchmischung des Ansatzes im Reaktor wurde während der Reaktion durch starkes Rühren und durch Beibehaltung des Argonstromes erreicht.

Der Verlauf der Reaktion wurde durch Dünnschichtchromatographie (DC) und ^1H -NMR-Spektroskopie (300 MHz) verfolgt. Im Dünnschichtchromatogramm konnte die Abnahme des Diketons beobachtet und somit der Belichtungsverlauf qualitativ verfolgt werden. Im NMR-Spektrum konnte das Neuaufreten der Signale der Protonen am Oxetanring der Cycloaddukte und die gleichzeitige Abnahme der olefinischen Protonen der Olefine sowie bei den Belichtungen mit Phenylglyoxylsäuremethylester als Diketonkomponente die Abnahme der COOCH_3 -Gruppe detektiert werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösemittel im Vakuum abdestilliert. Von der zurückbleibenden Mischung wurde ein ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) aufgenommen und der Reaktionsumsatz bestimmt. Die Produktmischung wurde, wenn nicht anders angegeben, mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (PSC) getrennt und die einzelnen Produkte, wenn möglich, durch Umkristallisation gereinigt. Die Ausbeuten sind, wenn nicht anders angegeben, auf den Umsatz bezogen.

5.4.1 Photoadditionen von 2-Aminopropennitrilen an PhGME (16)

5.4.1.1 Belichtung von Phenylglyoxylsäuremethylester in Benzen

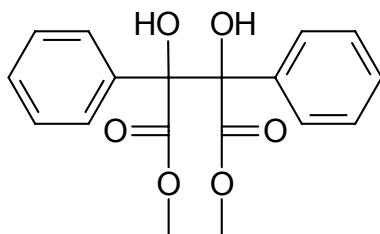
Eine Lösung von 957 mg (5.8 mmol) Phenylglyoxylsäuremethylester in 110 mL Benzen wurde für 105 Minuten belichtet.

Die nach dem Abdestillieren des Lösemittels erhaltene Mischung wurde durch PSC (n-Hexan/Ethylacetat 2:1, 5 Platten) getrennt. Es konnte ein Produkt ($R_f = 0.15$, 151 mg, 8 %) isoliert werden, welches aus Ethanol umkristallisiert wurde.

Charakterisierung des Produktes:

meso-2,3-Dihydroxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredimethylester (28)

(*meso*-Methyldiphenyltartrat)



Schmelzpunkt: 163-164 °C (Lit.:⁶⁴ 153 °C aus Ether)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3493 (OH), 3075, (3033), (2999), 2952, (2848), (2335), (1965), (1909), 1708 (C=O), (1602), 1493, 1450, 1438, 1388, 1354, 1322, 1263 (C-O), 1176, 1134, 1103, 1060, 1039, 1023, 1003, (980), 958, 928, (887), (849), 800, 755, 733, 716, 656, 643, 609, 489, 488

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.85 [s, 6H, OCH₃], 5.10 [s, 2H, OH], 7.06-7.26 [m, 10 H, aromatische H]

5.4.1.2 Photoaddition von MPN (14a)

Eine Lösung von 843 mg (5.1 mmol) Phenylglyoxylsäuremethylester (**16**) und 720 mg (5.2 mmol) MPN (**14a**) in 110 mL Benzen wurde für 105 Minuten belichtet.

Die nach dem Abdestillieren des Lösemittels erhaltene Mischung wurde durch PSC getrennt, zunächst als Vortrennung mit n-Hexan/Ethylacetat 2:1. Neben zurückgewonnenem Ester (**16**, $R_{f1}=0.42$, 9 mg) konnten zwei Produkte isoliert werden. Die Produkte wurden durch eine zweite PSC (n-Hexan/Ethylacetat 1:1) gereinigt und schließlich aus Ethanol umkristallisiert. Der Umsatz betrug 94 %.

Produkt 1 (**28**)

1. PSC: n-Hexan/Ethylacetat 2:1

$R_{f1} = 0.28$ 60 mg

2. PSC: n-Hexan/Ethylacetat 1:1

$R_{f2} = 0.49$ 33 mg (1 Platte) 2 %, Charakterisierung siehe 5.4.1.1

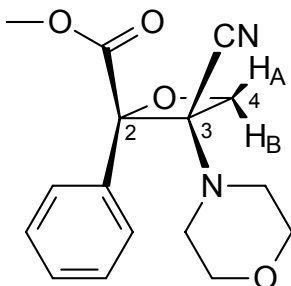
Produkt 2 (**29a**)

1. PSC: n-Hexan/Ethylacetat 2:1

$R_{f1} = 0.13$ 902 mg

2. PSC: n-Hexan/Ethylacetat 1:1

$R_{f2} = 0.27$ 753 mg (9 Platten) 52 %

Charakterisierung des Produktes:***rel*-(2*R*, 3*R*)-2-Methoxycarbonyl-3-morpholino-2-phenyloxetan-3-carbonitril
(29a)****Schmelzpunkt:** 65-68 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = (3479), 3062, 3000, 2958, 2923, 2894, 2844 (OCH₃), (2764), (2695), (2336), (2226) (C≡N), (1975), (1928), 1747 (C=O), (1597), 1494, 1482, 1456, 1444, 1431, 1393, 1379, 1367, 1320, 1290, 1270, 1205, 1184, 1161, 1115, 1096, 1074, 1050, 1029, 1012, 976, 961, 938, 874, 847, 824, 798, 767, 734, 704, 652, 639, 573, 494, (442), 411

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.30-2.38 [m, 2H, N(CH_{ax})₂], 2.40-2.47 [m, 2H, N(CH_{äq})₂], 3.31 [m, 2H, O(CH_{ax})₂], 3.43-3.51 [m, 2H, O(CH_{äq})₂], 3.96 [s, 3H, COOCH₃], **AB-System** ($\delta_A = 4.73$, $\delta_B = 4.71$, $|^2J_{AB}| = 6.4$ Hz), 7.38-7.45 [m, 3H, *meta*- und *para*-Phenyl], 7.61-7.68 [m, 2H, *ortho*-Phenyl]

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.90 [breites m, 2H, N(CH_{ax})₂], 2.22-2.28 [m, 2H, N(CH_{äq})₂], 3.00-3.14 [m, 4H, O(CH₂)₂], 3.39 [s, 3H, COOCH₃], **AB-System** ($\delta_A = 4.13$, $\delta_B = 4.03$, $|^2J_{AB}| = 6.4$ Hz), 7.03-7.14 [m, 3H, *meta*- und *para*-Phenyl], 7.63-7.68 [m, 2H, *ortho*-Phenyl]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.32-2.37 [m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_{\text{ax}})_2$], 2.41-2.46 [m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_{\text{äq}})_2$], 3.31 [breites s, 2H, $\text{O}(\text{CH}_{\text{ax}})_2$], 3.44-3.49 [m, 2H, $\text{O}(\text{CH}_{\text{äq}})_2$], 3.96 [s, 3H, COOCH_3], **AB-System** ($\delta_{\text{A}} = 4.73$, $\delta_{\text{B}} = 4.71$, $|^2J_{\text{AB}}| = 6.4$ Hz), 7.40-7.44 [m, 3H, *meta*- und *para*-Phenyl], 7.62-7.65 [m, 2H, *ortho*-Phenyl]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.93 [breites s, 2H, $\text{N}(\text{CH}_{\text{ax}})_2$], 2.27 [breites s, 2H, $\text{N}(\text{CH}_{\text{äq}})_2$], 3.07 [breites s, 2H, $\text{O}(\text{CH}_{\text{ax}})_2$], 3.11-3.16 [m, 2H, $\text{O}(\text{CH}_{\text{äq}})_2$], 3.42 [s, 3H, COOCH_3], **AB-System** ($\delta_{\text{A}} = 4.16$, $\delta_{\text{B}} = 4.07$, $|^2J_{\text{AB}}| = 6.4$ Hz), 7.08-7.2 [m, 3H, *meta*- und *para*-Phenyl], 7.68-7.71 [m, 2H, *ortho*-Phenyl]

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 168.9 ($\underline{\text{C}}\text{OOCH}_3$), 132.6 (quartär, aromatisches C), 129.7 (*para*-Phenyl), 128.2, 127.3 (*ortho*- und *meta*-Phenyl), 115.6 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 91.4 (quartär, C2), 72.2 (CH_2 , C4), 66.8 (quartär, C3), 66.0 ($\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 53.3 ($\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 47.7 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2$)

UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 219 (3.90, sh), 254 (2.52, sh), 260 (2.57), 265 (2.57), 270 (2.41, sh)

MS (70 eV, 90°C, Zersetzung): m/z (%) = 164 (3, M^+ von PhGME), 139 (5), 138 (53, M^+ von MPN), 137 (4), 136 (7), 122 (3), 109 (4), 107 (7), 106 (12), 105 (100, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{O}^+$), 95 (6), 81 (6), 80 (58), 79 (9), 78 (6), 77 (87), 76 (4), 74 (3), 70 (4), 69 (37), 68 (7), 57 (6), 56 (4), 55 (7), 54 (7), 53 (24), 52 (11), 51 (32), 50 (11), 46 (9), 45 (20), 43 (6), 42 (19), 41 (5), 40 (4), 39 (4)

FD-MS : m/z (%) = 302 (27, M^+), 138 (100, M^+ MPN)

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (302.33):

Ber.:	C 63.56	H 6.00	N 9.27
Gef.:	C 63.52	H 6.05	N 9.20

5.4.1.3 Photoaddition von PipPN (**14b**)

Eine Lösung von 863 mg (5.2 mmol) Phenylglyoxylsäuremethylester (**16**) und 730 mg (5.3 mmol) PipPN (**14b**) in 110 mL Benzen wurde für 105 Minuten belichtet. Die nach dem Abdestillieren des Lösemittels erhaltene Mischung wurde durch PSC getrennt.

Zunächst erfolgte eine Vortrennung mit dem Lösemittelgemisch n-Hexan/Ethylacetat 2:1 (15 Platten).

Ein Produkt, **28** ($R_f = 0.29$, 252 mg, 15 %), konnte isoliert und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt werden.

Eine zweite Zone ($R_{f1} = 0.35-0.44$) enthielt, neben nicht umgesetztem PhGME, das Cycloaddukt **29b**. Durch eine zweite PSC (n-Hexan/Ethylacetat 5:1; 5 Platten) konnte **29b** vom Edukt getrennt und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt werden, ($R_{f2} = 0.25$, 461 mg, 31 %). Der Umsatz der Reaktion betrug 96 %.

Produkt 1 (**28**)

1. PSC: n-Hexan/Ethylacetat 2:1

$R_{f1} = 0.29$ 252 mg (15 %), Charakterisierung siehe 5.4.1.1

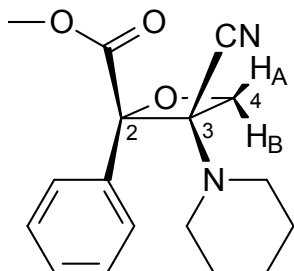
Produkt 2 (**29b**)

1. PSC: n-Hexan/Ethylacetat 2:1

$R_{f1} = 0.35-0.44$ 642 mg PhMGE und Cycloaddukt **29b**

2. PSC: n-Hexan/Ethylacetat 5:1

$R_{f2} = 0.25$ 461 mg (5 Platten) 31 % , Cycloaddukt **29b**

Charakterisierung des Produktes:***rel*-(2*R*, 3*R*)-2-Methoxycarbonyl-2-phenyl-3-(1-piperidinyloxyetan-3-carbonitril (29b)****Schmelzpunkt:** 85-87 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = (3457), (3080), 2995, 2944, 2926, 2866, 2844 (OCH₃), 2816, (2220) (C≡N), 1739 (C=O), 1490, 1480, 1468, 1434, (1380), 1332, 1315, 1293, 1280, 1229, 1207, 1179, (1152), (1140), 1096, 1071, 1045, 1034, 1020, 1007, 973, 931, 913, (888), 863, (840), 815, 801, 762, 734, 701, 644, 630, 496

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.09-1.34 [m, 6H, 3'-, 4'- und 5'-CH₂], 2.18-2.24 [m, 2H, N(CH_{ax})₂], 2.34-2.42 [m breit, 2H, N(CH_{äq})₂], 3.95 [s, 3H, COOCH₃], **AB-System** ($\delta_A = 4.70$, $\delta_B = 4.67$, $|^2J_{AB}| = 6.3$ Hz), 7.37-7.45 [m, 3H, *meta*- und *para*-Phenyl], 7.60-7.68 [m, 2H, *ortho*-Phenyl]

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.89-0.99 [m, 6H, 3'-, 4'- und 5'-CH₂], 1.90-1.96 [m, 2H, N(CH_{ax})₂], 2.30 [m breit, 2H, N(CH_{äq})₂], 3.39 [s, 3H, COOCH₃], **AB-System** ($\delta_A = 4.18$, $\delta_B = 4.10$, $|^2J_{AB}| = 6.2$ Hz), 7.06-7.14 [m, 3H, *meta*- und *para*-Phenyl], 7.72-7.75 [m, 2H, *ortho*-Phenyl]

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 168.17 (COOCH_3), 132.97 (quartär, aromatisches C), 129.39 (*para*-Phenyl), 128.09, 127.38 (*ortho*- und *meta*-Phenyl), 116.11 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 91.71 (quartär, C2), 72.90 (CH_2 , C4), 67.72 (quartär, C3), 53.15 (COOCH_3), 48.47 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 24.97, 23.73 (3'-, 4'- und 5'- CH_2)

UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] ($\log \varepsilon$) = 260 (2.53), 267 (2.53), 272 (2.32, sh)

MS (70 eV, 90 °C, Zersetzung): m/z (%) = 185 (3), 137 (5), 136 (53, M^+ von PipPN), 135 (16), 121 (12), 108 (7), 107 (6), 106 (8), 105 (100, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{O}^+$), 96 (8), 95 (10), 94 (6), 93 (4), 84 (4, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$), 83 (9), 81 (5), 80 (14), 79 (5), 78 (5, C_6H_6^+), 77 (63, C_6H_5^+), 69 (16), 68 (25), 67 (9), 56 (4), 55 (19), 54 (14), 53 (12), 52 (9), 51 (27), 50 (9), 46 (6), 45 (13), 43 (5), 42 (21), 41 (16), 39 (9)

FD-MS : m/z (%) = 300 (74, M^+), 136 (100, M^+ PipPN)

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (300.34):	Ber.: C 67.98	H 6.71	N 9.33
	Gef.: C 67.84	H 6.75	N 9.31

5.4.1.4 Photoaddition von HexPN (14c)

Eine Lösung von 921 mg (5.6 mmol) Phenylglyoxylsäuremethylester (**16**) und 854 mg (5.7 mmol) HexPN (**14c**) in 110 mL Benzen wurde für 105 Minuten belichtet. Die nach dem Abdestillieren des Lösemittels erhaltene Mischung wurde durch PSC getrennt (n-Hexan/Ethylacetat 2:1, 11 Platten).

Es konnten zwei Produkte isoliert werden. Die Umkristallisation erfolgte aus Ethanol. Der Umsatz betrug 81 %.

Produkt 1 (**29c**)

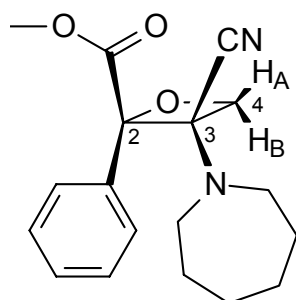
PSC: n-Hexan/Ethylacetat 2:1

 $R_f = 0.37$ 562 mg (40 %)Produkt 2 (**28**)

PSC: n-Hexan/Ethylacetat 2:1

 $R_f = 0.25$ 418 mg (28 %), Charakterisierung siehe 5.4.1.1

Charakterisierung des Produktes:

rel-(2R, 3R)-2-Methoxycarbonyl-3-(1-hexamethylenimino)-2-phenyloxetan-3-carbonitril (29c)**Schmelzpunkt:** 94-100 °C, unter Zersetzung**IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3443, 3002, 2926, 2859, 2334, 2220 (C≡N), (1971), (1900), 1730 (C=O), 1493, 1471, 1450, 1438, 1392, 1371, 1350, 1335, 1321, 1294, 1278, 1217, 1185, 1142, 1126, 1106, 1089, 1049, 1023, 997, 955, 942, 924, 906, 868, 816, 789, 765, 699, 660, 630, (559), 491

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.90-1.38 [mehrere m, 8H, 3'-, 4'-, 5'- und 6'- CH_2], 2.31-2.40 [m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_{\text{ax}})_2$], 2.45-2.53 [m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_{\text{äq}})_2$], 3.96 [s, 3H, COOCH_3], **AB-System** ($\delta_{\text{A}} = 4.74$, $\delta_{\text{B}} = 4.67$, $|^2J_{\text{AB}}| = 6.3$ Hz), 7.39-7.44 [m, 3H, *meta*- und *para*-Phenyl], 7.63-7.67 [m, 2H, *ortho*-Phenyl]

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 169.24 ($\underline{\text{C}}\text{OOCH}_3$), 133.18 (quartär, aromatisches C), 129.47 (*para*-Phenyl), 128.17, 127.65 (*ortho*- und *meta*-Phenyl), 117.01 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 91.87 (quartär, C2), 73.81 (CH_2 , C4), 68.31 (quartär, C3), 53.19 ($\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 51.19 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 28.46, 25.96 (3'-, 4'-, 5'- und 6'- CH_2)

UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] ($\log \varepsilon$) = 253 (2.67, sh), 260 (2.68), 265 (2.67), 271 (2.52, sh)

MS (70 eV, 110 °C, Zersetzung): m/z (%) = 164 (3, M^+ von PhGME), 151 (4), 150 (33, M^+ von HexPN), 149 (5), 136 (5), 135 (16), 122 (4), 121 (6), 110 (7), 108 (3), 107 (11), 106 (8), 105 (100, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{O}^+$), 97 (7), 96 (6), 95 (8), 94 (5), 93 (4), 83 (5), 82 (5), 81 (9), 80 (5), 79 (3), 78 (4, C_6H_6^+), 77 (50, C_6H_5^+), 71 (2), 70 (2), 69 (7), 68 (10), 67 (6), 57 (3), 56 (6), 55 (9), 54 (6), 53 (5), 52 (4), 51 (14), 50 (5), 45 (3), 44 (2), 43 (3), 42 (13), 41 (10), 40 (3), 39 (6)

FD-MS : m/z (%) = 314 (100, M^+)

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ (314.38):

Ber.:	C 68.77	H 7.05	N 8.91
Gef.:	C 68.79	H 7.07	N 8.84

5.4.1.5 Photoaddition von HeptPN (14d)

Eine Lösung von 836 mg (5.1 mmol) Phenylglyoxylsäuremethylester (**16**) und 850 mg (5.2 mmol) HeptPN (**14d**) in 110 mL Benzen wurde für 120 Minuten belichtet. Die nach dem Abdestillieren des Lösemittels erhaltene Mischung wurde durch PSC getrennt (n-Hexan/Ethylacetat 2:1, 11 Platten).

Es konnten zwei Produkte isoliert werden. Die Umkristallisation erfolgte aus Ethanol. Der Umsatz der Reaktion betrug 77 %.

Produkt 1 (**29d**)

PSC: n-Hexan/Ethylacetat 2:1

R_f (PSC) = 0.50 620 mg (48 %)

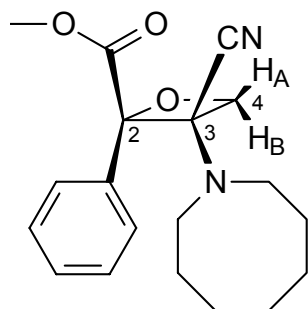
Produkt 2 (**28**)

PSC: n-Hexan/Ethylacetat 2:1

R_f (PSC) = 0.39 263 mg (20 %), Charakterisierung siehe 5.4.1.1

Charakterisierung des Produktes:

rel-(2*R*,3*R*)-2-Methoxycarbonyl-3-(1-heptamethylenimino)-2-phenyloxetan-3-carbonitril (**29d**)



Schmelzpunkt: 91-93 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3446, 3059, 2994, 2921, 2850, (2335), 2223 (C≡N), (1969), 1730 (C=O), 1494, 1477, 1449, 1439, 1391, 1377, 1366, 1322, 1296, 1278, 1218, 1207, 1194, 1143, 1106, 1092, 1059, 1021, 1000, 985, 938, 924, 908, 875, 826, 806, 765, 740, 701, 637, 493, 409

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.96-1.47 [mehrere m, 10H, 3'- bis 7'- CH_2], 2.30-2.48 [m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_{\text{ax}})_2$], 2.49-2.57 [m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_{\text{äq}})_2$], 3.94 [s, 3H, COOCH_3],], **AB-System** ($\delta_{\text{A}} = 4.77$, $\delta_{\text{B}} = 4.75$, $|^2J_{\text{AB}}| = 6.3$ Hz), 7.37-7.47 [m, 3H, *meta*- und *para*-Phenyl], 7.66-7.72 [m, 2H, *ortho*-Phenyl]

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 169.20 (C OOCH_3), 133.14 (quartär, aromatisches C), 129.56 (*para*-Phenyl), 128.38, 127.40 (*ortho*- und *meta*-Phenyl), 117.43 (C≡N), 92.33 (quartär, C2), 73.49 (CH_2 , C4), 69.07 (quartär, C3), 53.16 (C OOCH_3), 50.60 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 26.72, 24.14 (3' bis 7'- CH_2)

UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 259 (2.74), 265 (2.70), 272 (2.52, sh)

MS (70 eV, 90 °C, Zersetzung): m/z (%) = 301 (<1, M^+ -HCN), 297 (<1), 164 (22, M^+ von PhGME und HeptPN), 149 (10), 136 (6), 135 (5), 124 (6), 122 (3), 121 (10), 110 (5), 108 (3), 107 (7), 106 (8), 105 (100, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{O}^+$), 97 (7), 96 (17), 95 (12), 94 (5), 83 (6), 82 (8), 81 (10), 80 (7), 79 (3), 78 (4, C_6H_6^+), 77 (50, C_6H_5^+), 69 (6), 68 (8), 67 (7), 57 (3), 56 (10), 55 (16), 54 (8), 53 (7), 52 (4), 51 (18), 50 (7), 44 (3), 43 (3), 42 (13), 41 (18), 40 (7), 39 (8)

FD-MS : m/z (%) = 328 (100, M^+), 164 (21, M^+ von PhGME und HeptPN)

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ (328.40): Ber.: C 69.49 H 7.37 N 8.53
Gef.: C 69.52 H 7.32 N 8.51

5.4.1.6 Photoaddition von PPN (14e)

Eine Lösung von 944 mg (5.8 mmol) Phenylglyoxylsäuremethylester (**16**) und 721 mg (5.9 mmol) PPN (**14e**) in 110 mL Benzen wurde für 75 Minuten belichtet. Die nach dem Abdestillieren des Lösemittels erhaltene Mischung wurde durch PSC getrennt (n-Hexan/Ethylacetat 5:1, 11 Platten).

Neben zurückgewonnenem PhGME (R_f (PSC) = 0.42, 50 mg) konnten zwei Produkte isoliert werden. Die Umkristallisation erfolgte aus Ethanol. Der Umsatz der Reaktion betrug 89 %.

Produkt 1 (**29e**)

PSC: n-Hexan/Ethylacetat 5:1

R_f (PSC) = 0.24 164 mg (11 %)

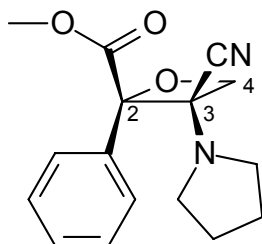
Produkt 2 (**28**)

PSC: n-Hexan/Ethylacetat 5:1

R_f (PSC) = 0.18 205 mg (12 %), Charakterisierung siehe 5.4.1.1

Charakterisierung des Produktes:

rel-(2*R*,3*R*)-2-Methoxycarbonyl-3-(1-pyrrolidiny)-2-phenyloxetan-3-carbonitril (**29e**)



Schmelzpunkt: 85-86 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = (3458), (3057), 2980, 2885, 2859, 2817, (2335), (2222) (C \equiv N), 1738 (C=O), 1484, 1448, 1434, 1361, 1338, 1319, 1295, 1274, 1216, 1192, (1159), (1139), 1093, 1073, 1020, 996, 966, 954, 928, 902, (868), 798, 770, 740, 705, 640, (513), (492), (433), (410)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.54-1.67 [m, 4H, 3'- und 4'-CH $_2$], 2.38-2.44 [m, 2H, N(CH $_{\text{ax}}$) $_2$], 2.55-2.62 [m, 2H, N(CH $_{\text{äq}}$) $_2$], 3.94 [s, 3H, COOCH $_3$], **AB-System** ($\delta_{\text{A}} = 4.74$, $\delta_{\text{B}} = 4.70$, $|^2J_{\text{AB}}| = 6.2$ Hz, C4-H $_2$), 7.38-7.42 [m, 3H, *meta*- und *para*-Phenyl], 7.68-7.72 [m, 2H, *ortho*-Phenyl]

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 169.29 (C=O), 133.10 (quartär, aromatisches C), 129.36 (*para*-Phenyl), 128.15, 126.98 (*ortho*- und *meta*-Phenyl), 116.74 (C \equiv N), 91.54 (quartär, C2), 73.11 (CH $_2$, C4), 67.35 (quartär, C3), 53.17 (COOCH $_3$), 48.39 (N(CH $_2$) $_2$), 23.66 (3' und 4'-CH $_2$)

FD-MS : m/z (%) = 286 (100, M $^+$), 122 (26, M $^+$ von PPN)

C$_{16}$H$_{18}$N$_2$O$_3$ (286.33):	Ber.: C 67.12	H 6.34	N 9.78
	Gef.: C 66.91	H 6.42	N 9.70

5.4.1.7 Photoaddition von SMPPN ((-)-14f)

Eine Lösung von 847 mg (5.1 mmol) Phenylglyoxylsäuremethylester (**16**) und 905 mg (5.4 mmol) SMPPN ((-)-**14f**) in 100 mL Benzen wurde für 75 Minuten belichtet.

Im DC konnte die Abnahme des Diketons beobachtet werden. Im NMR-Spektrum konnte das Neuauftreten eines AB-Systems: $\delta_A = 5.03$, $\delta_B = 4.72$, $|^2J_{AB}| = 6.4$ Hz, das Erscheinen von zwei Singulets bei 5.1 ppm und 3.85 ppm (Signale des *meso*-Methyldiphenyltartrat **28**) bei gleichzeitiger Abnahme der Edukt-Signale detektiert werden. In einem Spektrum der lösemittelfreien Belichtungsmischung war das AB-System nicht mehr vorhanden.

5.4.1.8 Photoaddition von SMPipPN ((+)-14g)

Eine Lösung von 839 mg (5.1 mmol) Phenylglyoxylsäuremethylester (**16**) und 957 mg (5.3 mmol) SMPipPN in 110 mL Benzen wurde für 105 Minuten belichtet. Die nach dem Abdestillieren des Lösemittels erhaltene Mischung wurde durch PSC getrennt (n-Hexan/Ethylacetat 2:1, 11 Platten).

Neben zurückgewonnenem PhGME ($R_f = 0.46$, 53 mg) konnte *meso*-Methyldiphenyltartrat (**28**) ($R_f = 0.22$) und die diastereomeren Cycloaddukte **30** und **31** als Gemisch ($R_f = 0.29-0.34$, Verhältnis 1:2.5) isoliert werden. Der Umsatz der Reaktion betrug 89 %.

Produktzone 1 (**30** und **31**)

PSC: n-Hexan/Ethylacetat 2:1

$R_f = 0.29-0.34$ 513 mg (33 %), Cycloaddukte **30** und **31**

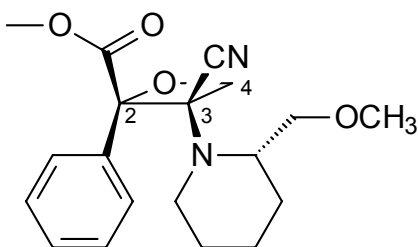
Produkt 2 (**28**)

PSC: n-Hexan/Ethylacetat 2:1

R_f = 0.22 409 mg (26 %), Charakterisierung siehe 5.4.1.1

Charakterisierung des Unterschuss-Produktes

(2S,3S)-2-Methoxycarbonyl-3-((2'S)-methoxymethyl-1-piperidinyl)-2-phenyloxetan-3-carbonitril (30)



Die angegebenen ¹H-NMR-Daten stammen aus den Mischungsspektren der Plattentrennung, die restlichen Signale sind durch Resonanzen anderer Mischungskomponenten verdeckt.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.18-3.12 [m, 1H, CHHOCH₃], 3.28 [s, 3H, OCH₃], 3.96 [s, 3H, COOCH₃], **AB-System** (δ_A = 4.93, δ_B = 4.85, |²J_{AB}| = 6.9 Hz, C4-H₂)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 2.83 [s, 3H, OCH₃], 3.51 [s, 3H, COOCH₃], **AB-System** (δ_A = 4.73, δ_B = 4.71, |²J_{AB}| = 6.9 Hz, C4-H₂), 7.79-7.84 [m, 2H, *ortho*-Phenyl]

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 169.83 ($\text{C}(\text{OOCH}_3)$), 135.33 (quartär, aromatisches C), 128.42, 128.33, 128.01 (aromatische CH), 118.00 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 93.29 (quartär, C2), 75.38 (CH_2 , C4), 68.26 (quartär, C3), 58.28 (CH_2OCH_3), 52.49 (COOCH_3)

5.4.1.8.1 Versuchte Hydrolyse des Diastereomeren-Gemisches

Die Durchführung der Hydrolyse erfolgte in Anlehnung an ein Verfahren von *Büchi et al.*⁴⁶

Eine Suspension von 416 mg (1.2 mmol) des Diastereomeren-Gemisches **30** und **31**, 1011 mg (4.0 mmol) Kupfersulfat [$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$] und 182 mg (1.0 mmol) $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL Aceton, 20 mL Methanol und 12 mL Wasser wurden insgesamt 24 Stunden bei RT gerührt.

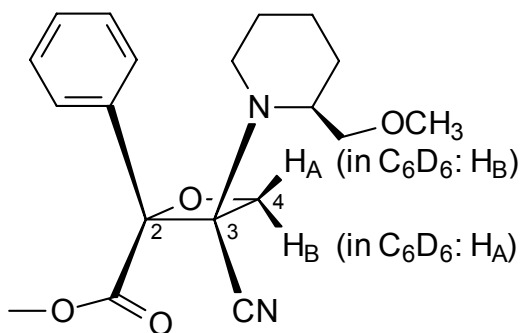
Nach 3 Stunden wurden der Mischung nochmals 152 mg (0.8 mmol) $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hinzugefügt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung fünfmal mit je 20 mL Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und bis zur Trockene eingedampft. Die Zusammensetzung der Mischung wurde durch ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelt. Dann erfolgte die Auftrennung des Reaktionsgemisches mittels PSC (n-Hexan/Ethylacetat 5:1, 3 Platten).

Neben PhGME (R_f (PSC) = 0.35, 28 mg) konnte kein Hydrolyseprodukt sondern **31** aus dem Diastereomeren-Gemisch isoliert werden.

Überschuss-Produkt: **31**

PSC: n-Hexan/Ethylacetat 5:1

R_f (PSC) = 0.23 190 mg 64 %, bezogen auf die Menge des eingesetzten **31**

Charakterisierung des Überschussisomers:**(2*R*,3*R*)-2-Methoxycarbonyl-3-((2'*S*)-methoxymethyl-1-piperidiny)-2-phenyloxetan-3-carbonitril (31)****Schmelzpunkt:** 108-112 °C**spezifische Drehung:** $[\alpha]_D^{20} = +27$ (c = 0.1, Cyclohexan)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3441, 3010, 2953, 2931, 2894, 2863, 2839, (2762), (2358), (2334), 2220 (C≡N), (1813), 1729 (C=O), (1636), 1481, 1446, 1433, 1386, 1351, 1312, 1282, 1259, 1212, 1178, 1166, 1130, 1112, 1093, 1073, 1047, 1014, 1002, 974, 926, 907, (862), (836), (822), 797, 759, 736, 699, 646, 627

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.77-1.47 [m, 6H, 3'-, 4'- und 5'-CH₂], 2.68-2.76 [m, 2H, 6'-CH₂], 2.92-2.96 [m, 1H, 2'-CH₂], 3.02-3.05 [m, 1H, CHHOCH₃], 3.29 [s, 3H, CH₂OCH₃], 3.68-3.73 [m, 1H, CHHOCH₃], 3.91 [s, 3H, COOCH₃], **AB-System** (δ_A = 4.75, δ_B = 4.65, $|^2J_{AB}| = 7.3$ Hz), 7.35-7.47 [m, 3H, *meta*- und *para*-Phenyl], 7.62-7.68 [m, 2H, *ortho*-Phenyl]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.69-1.18 [m, 6H, 3'-, 4'- und 5'- CH_2], 2.50-2.54 [m, 1H, CHHOCH_3], 2.54-2.62 [m breit, 1H, 2'- CH_2], 2.62-2.72 [m, 1H, 6'- CH_{ax}], 2.93-3.02 [m, 1H, 6'- $\text{CH}_{\text{äq}}$], 3.08 [s, 3H, CH_2OCH_3], 3.37-3.44 [m, 1H, CHHOCH_3], 3.40 [s, 3H, COOCH_3], **AB-System** ($\delta_{\text{A}} = 4.61$, $\delta_{\text{B}} = 4.49$, $|^2J_{\text{AB}}| = 7.1$ Hz), 7.10-7.22 [m, 3H, *meta*- und *para*-Phenyl], 7.79-7.84 [m, 2H, *ortho*-Phenyl]

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 169.61 (COOCH_3), 133.32 (quartär, aromatisches C), 128.86 (*para*-Phenyl), 128.05, 126.82 (*ortho*- und *meta*-Phenyl), 118.37 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 93.36 (quartär, C2), 70.54 (CH_2 , C4), 69.49 (CH_2OCH_3), 67.90 (quartär, C3), 58.16 (CH_2OCH_3), 53.60 (CH, 2'-C), 53.05 (COOCH_3), 43.08 (6'-C), 28.33, 25.03, 19.73 (3'-, 4'- und 5'- CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 170.16 (COOCH_3), 134.73 (quartär, aromatisches C), 128.85 (*para*-Phenyl), 128.23, 127.48 (*ortho*- und *meta*-Phenyl), 118.93 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 93.76 (quartär, C2), 70.64 (CH_2 , C4), 69.49 (CH_2OCH_3), 68.42 (quartär, C3), 57.97 (CH_2OCH_3), 53.80 (CH, 2'-C), 52.37 (COOCH_3), 43.43 (6'-C), 28.54, 25.38, 19.96 (3'-, 4'- und 5'- CH_2)

UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 259 (2.71, sh), 265 (2.64, sh)

MS (70 eV, 95 °C, Zersetzung): m/z (%) = 222 (5), 194 (3), 180 (6), 165 (3), 136 (10), 135 (100), 108 (14), 107 (10), 106 (9), 105 (93, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{O}^+$), 94 (7), 84 (5), 81 (4), 79 (4), 77 (24, C_6H_5^+), 67 (4), 55 (11), 52 (3), 51 (10), 50 (4), 46 (45), 45 (72), 43 (18), 42 (5), 41 (9), 40 (3), 39 (5)

FD-MS : m/z (%) = 344 (16, M^+), 300 (10), 299 (5), 181 (16), 180 (100, M^+ von SMPipPN), 172 (14), 135 (15), 45 (13)

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (344.41):

Ber.:	C 66.26	H 7.02	N 8.13
Gef.:	C 66.34	H 7.07	N 8.13

5.4.2 Photoadditionen von 2-Aminopropennitrilen an Benzil (17A)

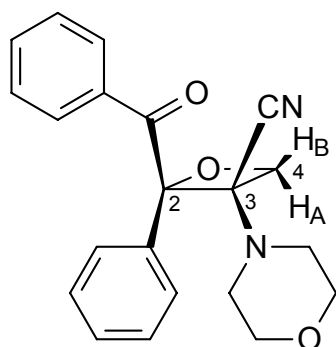
5.4.2.1 Photoaddition von MPN (14a)

Eine Lösung von 1067 mg (5.1 mmol) Benzil (**17A**) und 1396 mg (10.1 mmol) MPN (**14a**) in 110 mL Benzen wurde für 60 Minuten belichtet.

Die nach dem Abziehen des Lösemittels erhaltene Mischung wurde mit einigen Tropfen n-Hexan und Ethylacetat versetzt und zur Kristallisation über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute der farblosen Kristalle betrug 466 mg (**32a**, 1.3 mmol, 26 % bezogen auf Benzil).

Charakterisierung des Produktes:

rel-(2*R*,3*R*)-2-Benzoyl-3-(morpholin-4-yl)-2-phenyloxetan-3-carbonitril (**32a**)



Schmelzpunkt: 135-137 °C (Lit.:^{25a} 136 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = (3080), (3066), (3030), (2990), 2971, 2912, 2894, 2853, 2826, (2759), (2740), (2689), 2226 (C≡N), 1677 (C=O), 1596, 1578, 1490, 1449, (1396), 1363, 1321, 1310, 1295, 1269, 1194, 1166, 1117, 1073, 1054, 1027, 1006, 997, 983, 958, 938, 903, 859, 815, 787, 761, 714, 700, 690, 653, 625, 610, 570, (500), (489), (443), (410)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.34-2.41 [m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_{\text{ax}})_2$], 2.49-2.56 [m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_{\text{äq}})_2$], 3.28 [breit, 2H, $\text{O}(\text{CH}_{\text{ax}})_2$], 3.42-3.49 [m, 2H, $\text{O}(\text{CH}_{\text{äq}})_2$], **AB-System** ($\delta_{\text{A}} = 4.82$, $\delta_{\text{B}} = 4.66$, $|^2J_{\text{AB}}| = 6.1$ Hz, C4-H₂), 7.32-7.54 [m, 6H, aromatische H], 7.55-7.59 [m, 2H, *ortho*-Phenyl], 7.84-7.89 [m, 2H, *ortho*-Benzoyl]

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 195.76 (C=O), 133.83 (aromatisches CH), 133.27, 133.22 (quartäre aromatische C), 130.24, 129.43, 128.60, 128.33, 126.57 (aromatische CH), 116.36 (C \equiv N), 96.83 (quartär, C2), 72.47 (CH₂, C4), 67.42 (quartär, C3), 66.09 ($\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 47.84 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2$)

UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] ($\log \varepsilon$) = 253 (4.24), 288 (3.23), 322 (2.36), 332 (2.44), 345 (2.37), 360 (2.01)

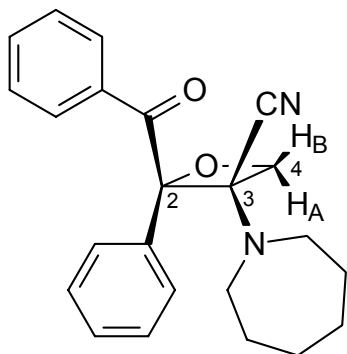
$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (348.40): Ber.: C 72.39 H 5.79 N 8.04
Gef.: C 72.47 H 5.76 N 8.22

5.4.2.2 Photoaddition von HexPN (14c)

Eine Lösung von 1071 mg (5.1 mmol) Benzil (**17A**) und 772 mg (5.1 mmol) HexPN (**14c**) in 110 mL Benzen wurde für 150 Minuten belichtet.

Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck abdestilliert, das zurückbleibende Öl mit einigen Tropfen n-Hexan und Ethylacetat versetzt und über Nacht zur Kristallisation stehengelassen. Die ausgefallenen farblosen Kristalle wurden abfiltriert und mit eiskaltem Ethanol gewaschen.

Die Ausbeute von **32c** betrug 482 mg (1.3 mmol, 40 %).

Charakterisierung des Produktes:***rel*-(2*R*,3*R*)-2-Benzoyl-3-hexamethylenimino-2-phenyloxetan-3-carbonitril
(32c)**

Schmelzpunkt: 121 °C (Lit.:^{25a} 127 °C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3067, (3029), (3006), 2925, 2850, 2219 (C≡N), (1967), (1907), (1816), 1674 (C=O), 1596, 1576, 1491, 1467, 1447, 1394, (1368), 1334, 1321, 1292, 1275, 1245, 1208, 1181, 1158, 1121, 1069, 1026, 1011, 990, 955, 933, 861, 818, 784, 763, 710, 692, 652, 644, 627, 508, (468), (439), (416)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.01 [breit, 2H, Ring-CH₂], 1.23-1.29 [m, 4H, Ring-CH₂], 1.35-1.43 [m, 2H, Ring-CH₂], 2.34-2.43 [m 2H, N(CH_{ax})₂], 2.55-2.63 [m, 2H, N(CH_{aq})₂], **AB-System** ($\delta_A = 4.76$, $\delta_B = 4.68$, $|^2J_{AB}| = 6.2$ Hz, C4-H₂), 7.32-7.55 [mehrere m, 6H, aromatische H], 7.56-7.60 [m, 2H, *ortho*-Phenyl], 7.82-7.86 [m, 2H, *ortho*-Benzoyl]

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 196.16 (C=O), 133.96, 133.59, 130.28, 129.93, 129.21, 128.54, 128.26, 127.01 (aromatische C), 117.74 (C≡N), 96.79 (quartär, C2), 74.04 (CH₂, C4), 68.89 (quartär, C3), 51.12 (N(CH₂)₂), 28.55, 25.98 [3'-, 4'-, 5'- und 6'-CH₂]

UV (Cyclohexan): λ_{\max} [nm] (log ϵ) = 252 (4.23), 288 (3.28, sh), 321 (2.39, sh), 333 (2.45), 346 (2.40), 363 (2.06)

5.4.2.3 Photoaddition von SMPPN ((-)-14f) in Benzen- d_6 ⁴⁰

Eine Lösung von 50 mg (0.24 mmol) Benzil (**17A**) und 42 mg (0.25 mmol) SMPPN in 0.5 mL Benzen- d_6 wurde für 40 Minuten in einem NMR-Röhrchen belichtet. Die Reaktion wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, t = 40 min):

δ [ppm] = 0.90-1.95 [m], 2.25-3.20 [m], 3.40-3.65 [m],

AB-System SMPPN ($\delta_A = 4.36$, $\delta_B = 3.93$, $|^2J_{AB}| = 1.2$ Hz),

(AB)-System ($\delta_{A1} = 4.71$, $\delta_{B1} = 4.60$, $|^2J_{(AB)}| = 6.9$ Hz),

(AB)'-System ($\delta_{A2} = 4.95$, $\delta_{B2} = 4.38$, $|^2J_{(AB)'}| = 6.3$ Hz),

5.85 [s], 5.95 [s], 6.10 [s], 6.85-7.30 [m], 7.65-7.80 [m], 7.85-7.95 [m], 8.00-8.15 [m], 9.70 [s]

Die Ergebnisse sind im Kapitel 3.2.3.2.1 Seite 49 enthalten.

5.4.2.4 Photoaddition von SMPipPN ((+)-14g) in Benzen- d_6 ⁴⁰

Eine Lösung von 25 mg (0.12 mmol) Benzil (**17A**) und 25 mg (0.14 mmol) SMPipPN ((+)-**14g**) in 0.5 mL Benzen- d_6 wurde für 300 Minuten in einem NMR-Röhrchen belichtet. Die Reaktion wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, t = 30 min):

δ [ppm] = 1.05-1.55 [m], 2.25-2.35 [m], 2.78-2.88 [m], 3.02 [s], 3.01-3.25 [m], 3.85-3.95 [m]

AB-System SMPipPN ($\delta_A = 4.46$, $\delta_B = 4.11$, $|^2J_{AB}| = 1.7$ Hz),

(AB)-System ($\delta_{A1} = 4.63$, $\delta_{B1} = 4.53$, $|^2J_{(AB)}| = 6.2$ Hz),

(AB)'-System ($\delta_{A2} = 4.83$, $\delta_{B2} = 4.53$, $|^2J_{(AB)'}| = 6.2$ Hz),

5.78 [s], 6.03 [s], 6.18 [s], 6.35 [s], 6.85-7.25 [m], 7.75-7.78 [mehrere m], 7.85-7.95 [m], 8.03-8.13 [m], 9.73 [s]

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, t = 300 min):

δ [ppm] = 0.65-1.75 [m], 2.10-3.60 [m], 3.85-3.95 [m]

AB-System SMPipPN ($\delta_A = 4.46$, $\delta_B = 4.11$, $|^2J_{AB}| = 1.7$ Hz),

(AB)'-System ($\delta_{A2} = 4.83$, $\delta_{B2} = 4.53$, $|^2J_{(AB)'}| = 6.2$ Hz),

5.60 [s], 5.78 [s], 6.03 [s], 6.18 [s], 6.35 [s], 6.48 [s], 6.70-8.15 [mehrere m], 9.73 [s]

MS (70 eV, GC-MS-Kopplung, t = 3.76 min): Benzaldehyd (26)

m/z (%) = 107 (8), 106 (94, M⁺), 105 (91, C₆H₅-C≡O⁺), 78 (17, C₆H₆⁺), 77 (100, C₆H₅⁺), 76 (5), 75 (4), 74 (8), 52 (11), 51 (47), 50 (24), 44 (6)

MS (70 eV, GC-MS-Kopplung, t = 9.82 min): SMPipPN ((+)-14g)

m/z (%) = 180 (6, M⁺), 136 (11), 135 (100, M⁺-CH₂OCH₃), 108 (9), 107 (6), 81 (6), 79 (6), 67 (7), 55 (15), 54 (4), 53 (4), 52 (5), 45 (7), 42 (5), 41 (13)

MS (70 eV, GC-MS-Kopplung, t = 14.23 min): Benzil (17A)

m/z (%) = 210 (3, M⁺), 106 (9), 105 (100, C₆H₅-C≡O⁺), 78 (4, C₆H₆⁺), 77 (64, C₆H₅⁺), 76 (2), 75 (1), 63 (1), 51 (28), 50 (8), 44 (3)

MS (70 eV, GC-MS-Kopplung, t = 23.31 min):**3-Benzoyl-2-(2-methoxy-methyl-1-piperidiny)-propennitril (34)**

m/z (%) = 284 (8, M⁺), 240 (20), 239 (100, M⁺-CH₂OCH₃), 211 (5), 196 (5), 147 (10), 130 (6), 106 (8), 105 (91, C₆H₅-C≡O⁺), 91 (4), 84 (4), 83 (4), 82 (11), 80 (4), 79 (4), 78 (7, C₆H₆⁺), 77 (57, C₆H₅⁺), 71 (4), 68 (4), 67 (5), 56 (8), 55 (18), 54 (6), 53 (5), 52 (5), 51 (16), 50 (5), 45 (25), 44 (22), 43 (4), 42 (7), 41 (30)

Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.2.3.2.2 Seite 50 enthalten.

5.4.2.5 Photoaddition von SMPipPN ((+)-14g) an Benzil (17A) in Cyclohexan

Eine Lösung von 1048 mg (5 mmol) Benzil (**17A**) und 940 mg (5.2 mmol) SMPipPN ((+)-**14g**) in 100 mL Cyclohexan wurde für 180 Minuten belichtet.

Der Verlauf der Reaktion konnte durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (300 MHz) verfolgt werden. Es konnte das Neuauftreten der Signale der Protonen am Oxetanring der beiden Cycloaddukte [1. Cycloaddukt: (AB)-System ($\delta_{A1} = 5.00$, $\delta_{B1} = 4.76$, $|^2J_{(AB)}| = 6.5$ Hz), 3.24 (s, CH_2OCH_3); 2. Cycloaddukt : (AB)'-System ($\delta_{A2} = 4.85$, $\delta_{B2} = 4.61$, $|^2J_{(AB)'}| = 7.1$ Hz), 3.27 (s, CH_2OCH_3)] sowie das Erscheinen eines Singulets im olefinischen Bereich [$\delta = 6.38$, **34**] bei gleichzeitiger Abnahme der olefinischen Protonensignale des SMPipPN detektiert werden.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösemittel im Vakuum und, zur Anreicherung der Produkte, das überschüssige SMPipPN mittels einer Kurzwegdestillation im Hochvakuum soweit wie möglich abdestilliert.

Das so erhaltene Produktgemisch wurde nach einem Kristallisationsversuch mit Ethanol durch PSC (n-Hexan/Ethylacetat 2:1, 5 Platten) getrennt.

Es konnten zwei Produkte isoliert werden. Darüber hinaus konnte in dem Gemisch der schnell laufenden Zone $R_f = 0.59$ neben dem Edukt Benzil (**17A**) und Benzoessäureethylester (**35**), Benzaldehyd (**26**) spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Umsatz der Reaktion betrug 48 %.

Produkt 1 (**35**)

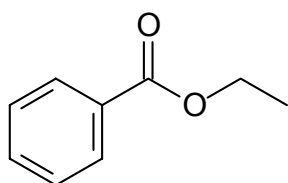
PSC: n-Hexan/Ethylacetat 2:1

R_f (PSC)= 0.69 104 mg, erst bei der Aufarbeitung entstanden

Produkt 2 (**34**)

PSC: n-Hexan/Ethylacetat 2:1

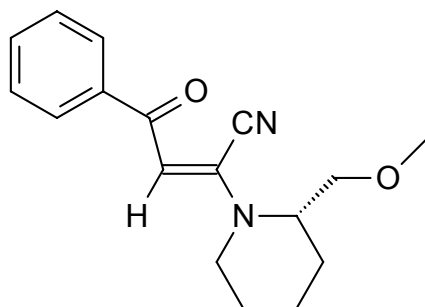
R_f (PSC)= 0.17 41 mg (6 %)

Charakterisierung der Produkte:**Produkt 1:****Benzoessäureethylester (35)**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)⁴⁸: δ [ppm] = 1.4 [t, 3H, CH_3], 4.38 [q, 2H, CH_2], 7.40-7.46 [m, 2H, *meta*-Phenyl], 7.52-7.58 [m, 1H, *para*-Phenyl], 8.03-8.08 [m, 2H, *ortho*-Phenyl],

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3)⁴⁸: δ [ppm] = 166.60 (C=O), 132.75 (aromatisches CH), 130.51 (quartäres aromatisches C), 129.50, 128.28 (aromatische CH), 60.90 (CH_2), 14.30 (CH_3)

MS (70 eV, 130 °C): m/z (%) = 151 (4, $\text{M}^+ + 1$), 150 (34, M^+), 123 (3), 122 (37, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}^+$), 106 (12), 105 (100, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{O}^+$), 78 (5), 77 (46, C_6H_5^+), 51 (15), 50 (4)

Produkt 2:**3-Benzoyl-2-(2-methoxymethylpiperidiny)-propennitril (34)**

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3060, 2937, 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), (2206), 1638 ($\text{C}=\text{C}$), 1597, 1577, 1532, 1449, 1376, 1265, 1216, 1174, 1112, 1055, 1026, 952, 918, 887, 847, 813, 765, 700, 672, 650

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.55-1.80 [m, 6H, 3'-, 4'- und 5'- CH_2], 3.10-3.20 [m, 1H, 6'- H_{ax}], 3.37 [s, 3H, OCH_3], 3.46-3.53 [m, 1H, CHHOCH_3], 3.64-3.71 [m, 1H, CHHOCH_3], 3.75-3.83 [m, 1H, 6'- $\text{H}_{\text{äq}}$], 4.35-4.45 [m, 1H, 2'-H], 6.40 [s, 1H, =CH] 7.40-7.54 [m, 3H, *meta*- und *para*-Phenyl], 7.89-7.92 [m, 2H, *ortho*-Phenyl]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.55-1.88 [m, 6H, 3'-, 4'- und 5'- CH_2], 3.12-3.18 [m, 1H, 6'- H_{ax}], 3.38 [s, 3H, OCH_3], 3.48-3.52 [m, 1H, CHHOCH_3], 3.65-3.70 [m, 1H, CHHOCH_3], 3.79-3.82 [m, 1H, 6'- $\text{H}_{\text{äq}}$], 4.39-4.44 [m, 1H, 2'-H], 6.40 [s, 1H, =CH] 7.41-7.50 [m, 2H, *meta*-Phenyl], 7.51-7.53 [m, 1H, *para*-Phenyl], 7.89-7.93 [m, 2H, *ortho*-Phenyl]

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 186.40 ($\text{C}=\text{O}$), 139.33 (quartär, =C), 133.69 (quartäres aromatisches C), 132.20 (*para*-aromatisches CH), 128.56, 127.88 (*ortho*- und *meta*-aromatisches CH), 113.66 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 102.68 (=CH), 71.13 (CH_2OCH_3), 59.43 (CH_3), 55.64 (2'-CH), 44.73 (6'- CH_2), 26.08, 25.06, 18.97 (3'-, 4'- und 5'- CH_2)

MS (70 eV, 125 °C, Zersetzung): m/z (%) = 337 (5), 284 (4, M^+), 263 (5), 262 (29), 240 (6), 239 (34), 216 (3), 186 (5), 156 (3), 151 (4), 147 (5), 137 (4), 135 (9), 128 (5), 123 (5), 122 (3), 116 (4), 109 (8), 107 (8), 106 (11), 105 (100, $C_6H_5-C\equiv O^+$), 96 (4), 91 (3), 85 (3), 84 (37), 83 (4), 82 (11), 81 (5), 80 (4), 79 (6), 78 (5), 77 (45, $C_6H_5^+$), 71 (4), 69 (4), 67 (6), 56 (7), 55 (14), 54 (4), 53 (4), 51 (14), 50 (4), 45 (14), 44 (3), 43 (4), 42 (5), 41 (13), 39 (5)

5.4.3 Photoadditionen von 2-Aminopropennitrilen an 4,4'-Bis-(trifluormethyl)-benzil (**17B**)⁴⁰

5.4.3.1 Photoaddition von SMPPN ((-)-**14f**)

a) im NMR-Röhrchen

Eine Lösung von 25 mg (0.072 mmol) 4,4'-Bis-(trifluormethyl)-benzil (**17B**) und 17 mg (0.1 mmol) SMPPN ((-)-**14f**) in 0.5 ml Benzen- d_6 wurde für 120 Minuten in einem NMR-Röhrchen belichtet. Die Reaktion wurde mittels 1H -NMR-Spektroskopie verfolgt.

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , t = 10 min):

δ [ppm] = 0.70-2.15 [m], 2.20-3.50 [m], 3.55-3.65 [m],

AB-System SMPPN ($\delta_A = 4.36$, $\delta_B = 3.93$, $|^2J_{AB}| = 1.2$ Hz),

(AB)-System ($\delta_{A1} = 4.93$, $\delta_{B1} = 4.29$, $|^2J_{(AB)}| = 6.4$ Hz),

4.57 [s], 5.60 [s], 6.88 [s], 7.00-8.08 [m], 8.20 [d], 9.44 [s]

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , t = 120 min):

δ [ppm] = 0.85-2.15 [m], 2.20-3.65 [m],

AB-System SMPPN ($\delta_A = 4.36$, $\delta_B = 3.93$, $|^2J_{AB}| = 1.2$ Hz),

5.60 [s], 5.70 [s], 5.90 [s], 6.88 [s], 7.00-8.08 [m], 8.20 [d], 9.44 [s]

b) quantitativ

Eine Lösung von 1015 mg (3.2 mmol) 4,4'-Bis-(trifluormethyl)-benzil (**17B**) und 758 mg (4.53 mmol) SMPPN ((-)-**14f**) in 110 mL Benzen wurde für 30 Minuten belichtet. Während der Belichtung wurde der Reaktor von außen zusätzlich mit Eiswasser gekühlt. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , t = 30 min):

δ [ppm] = 0.85-1.95 [m], 2.40-3.25 [m], 3.35-3.45 [m], 3.50-3.65 [m]

AB-System SMPPN ($\delta_{\text{A}} = 4.36$, $\delta_{\text{B}} = 3.93$, $|^2J_{\text{AB}}| = 1.2$ Hz),

5.38 [s], 5.70 [s], 6.10 [s], 6.85 [s], 7.00-7.50 [m], 7.60-7.70 [m], 7.81 [d], 7.95 [d], 8.19 [d]

Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.2.4.1 Seite 63 enthalten.

5.4.3.2 Photoaddition von SMPipPN ((+)-14g**)**

Eine Lösung von 25 mg (0.072 mmol) 4,4'-Bis-(trifluormethyl)-benzil (**17B**) und 20 mg (0.11 mmol) SMPipPN ((+)-**14g**) in 0.5 mL Benzen- d_6 wurde für 240 Minuten in einem NMR-Röhrchen belichtet. Die Reaktion wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt.

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , t = 10 min):

δ [ppm] = 0.90-1.55 [mehrere m], 2.25-2.35 [m], 2.43-3.45 [m], 3.85-3.95 [m],

AB-System SMPipPN ($\delta_{\text{A}} = 4.46$, $\delta_{\text{B}} = 4.11$, $|^2J_{\text{AB}}| = 1.7$ Hz),

(AB)-System ($\delta_{\text{A}1} = 4.39$, $\delta_{\text{B}1} = 4.28$, $|^2J_{(\text{AB})}| = 2.2$ Hz),

(AB)'-System ($\delta_{\text{A}2} = 4.71$, $\delta_{\text{B}2} = 4.47$, $|^2J_{(\text{AB})'}| = 6.6$ Hz),

5.54 [s], 7.00-8.85 [mehrere m], 9.43 [s]

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, t = 240 min):

δ [ppm] = 0.70-1.85 [mehrere m], 2.20-2.38 [m], 2.40-3.45 [mehrere m], 3.85-3.95 [m],

AB-System SMPipPN ($\delta_A = 4.46$, $\delta_B = 4.11$, $|^2J_{AB}| = 1.7$ Hz),

(AB)-System ($\delta_{A1} = 4.39$, $\delta_{B1} = 4.28$, $|^2J_{(AB)}| = 2.2$ Hz),

5.58 [s], 5.84 [s], 5.98 [s], 6.85-8.40 [mehrere m], 9.43 [s]

MS (70 eV, GC-MS-Kopplung, t = 3.64 min):**4-Trifluormethylbenzaldehyd (37)**

m/z (%) = 175 (7), 174 (76, M⁺), 173 (95), 155 (10), 146 (11), 145 (100, F₃C-C₆H₄-C≡O⁺), 127 (10), 126 (5), 125 (9), 96 (8), 95 (14), 77 (6, C₆H₅⁺), 76 (4), 75 (14), 74 (6), 69 (5), 51 (9), 50 (12), 44 (6)

MS (70 eV, GC-MS-Kopplung, t = 9.82 min): SMPipPN ((+)-14g)

Entspricht dem Spektrum (t = 9.82 min) aus der Belichtung Benzil und SMPipPN (siehe Kapitel 5.4.2.4)

MS (70 eV, GC-MS-Kopplung, t = 12.67 min):**4,4'-Bis-(trifluormethyl)-benzil (17B)**

m/z (%) = 346 (1, M⁺), 327 (3), 299 (1), 175 (1), 174 (16), 173 (100, F₃C-C₆H₄-C≡O⁺), 146 (6), 145 (76, F₃C-C₆H₄-C≡O⁺), 144 (1), 126 (4), 125 (7), 119 (1), 99 (1), 95 (13), 76 (3, C₆H₄⁺), 75 (9), 74 (2), 69 (2), 57 (2), 51 (2), 50 (6), 44 (3) und weitere Bruchstücke

MS (70 eV, GC-MS-Kopplung, t = 22.05 min):**3-(4-Trifluormethylbenzoyl)-2-(2-methoxymethyl-1-piperidiny)-propennitril (38)**

m/z (%) = 352 (11, M⁺), 308 (22), 307 (100, M⁺-CH₂OCH₃), 305 (7), 264 (7), 225 (7), 179 (5), 178 (7), 174 (10), 173 (80, F₃C-C₆H₅-C≡O⁺), 147 (10), 146 (10), 145 (67, F₃C-C₆H₄⁺), 133 (5), 126 (7), 110 (8), 95 (7), 83 (7), 82 (25), 80 (7), 79 (6), 75 (7), 67 (10), 56 (8), 55 (37), 54 (11), 53 (8), 52 (7), 50 (6), 45 (31), 44 (45), 42 (6), 41 (44)

Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.2.4.2 Seite 65 enthalten.

5.4.4 Photoaddition von SMPipPN ((+)-14g) an 4,4'-Dichlorbenzil (17C)⁴⁰

Eine Lösung von 4 mg (0.014 mmol) 4,4'-Dichlorbenzil und 3.1 mg (0.017 mmol) SMPipPN ((+)-14g) in 0.5 mL Benzen-*d*₆ wurde für 30 Minuten in einem NMR-Röhrchen belichtet. Die Reaktion wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, t = 15 min):

δ [ppm] = 0.85-1.55 [m], 2.20-2.35 [m], 2.45-3.52 [m], 3.85-3.95 [m],

AB-System SMPipPN (δ_A = 4.46, δ_B = 4.11, |²J_{AB}| = 1.7 Hz),

(AB)-System (δ_{A1} = 4.66, δ_{B1} = 4.46, |²J_(AB)| = 6.5 Hz),

5.43 [s], 5.85 [s], 5.95 [s], 6.75-7.85 [mehrere m], 9.42 [s]

MS (70 eV, GC-MS-Kopplung, t = 5.86 min): 4-Chlorbenzaldehyd

m/z (%) = 142 (21), 141 (36), 140 (65, M⁺), 139 (100), 113 (19), 112 (7), 111 (54, Cl-C₆H₄⁺), 85 (4), 77 (22, C₆H₅⁺), 76 (9), 75 (38), 74 (16), 73 (6), 61 (4), 52 (5), 51 (21), 50 (31), 49 (5), 45 (4), 44 (49)

MS (70 eV, GC-MS-Kopplung, t = 9.82 min): SMPipPN ((+)-14g)

Entspricht dem Spektrum (t = 9.82 min) aus der Belichtung Benzil und SMPipPN (siehe Kapitel 5.4.2.4).

MS (70 eV, GC-MS-Kopplung, t = 17.50 min): 4,4'-Dichlorbenzil (17C)

m/z (%) = 280 (1), 278 (1, M⁺), 142 (3), 141 (33), 140 (8), 139 (100, Cl-C₆H₄-C≡O⁺), 114 (1), 113 (10), 112 (2), 111 (32, Cl-C₆H₄⁺), 77 (1), 76 (5, C₆H₄⁺), 75 (22), 74 (3), 51 (4), 50 (8), 44 (3)

Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.2.5 Seite 68 enthalten.

5.4.5 1,4-Cycloaddition von 1-Acetonaphthon (**18**) und SMPipPN

Eine Lösung von 858 mg (5 mmol) 1-Acetonaphthon (**18**) und 901 mg (5 mmol) SMPipPN (**(+)-14g**) in 110 mL Cyclohexan wurde für 16 Stunden belichtet.

Nach 75 Minuten wurde die Bildung eines Niederschlages beobachtet, der jeweils nach 4, 7 und 16 Stunden abfiltriert wurde. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der nach 4 Stunden filtrierten Belichtungslösung zeigte nur die Signale der Edukte.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der vereinigten Niederschläge (Rohprodukt) waren die Signale zweier Cycloaddukte **39** und **40** zu beobachten. Über das Integralverhältnis der X'-Teile der A'B'X'-Systeme konnte das Verhältnis dieser *endo*- und *exo*-Isomeren bestimmt werden. Es wurden 425 mg (24 %) farbloser Kristalle isoliert. Das *endo/exo*-Verhältnis betrug 1:1.4.

Charakterisierung des Rohproduktes

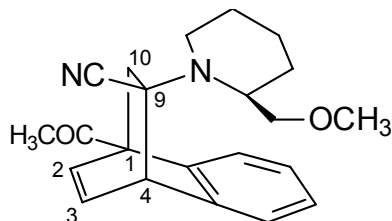
spezifische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 2.99$ (c = 0.2, 1,4-Dioxan)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3405, 3064, 2930, 2874, 2818, 2210 (C \equiv N), 1708 (C=O), 1616, 1473, 1454, 1360, 1295, 1247, 1225, 1198, 1161, 1143, 1119, 1107, 1071, 1021, 1006, 986, 947, 911, (874), 776, 760, 733, 698, 603, 573, 519, (450)

Aufarbeitung des Rohproduktes

Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert. Bei den so erhaltenen farblosen Kristallen (113 mg, 6.9 %) handelte es sich um reines *endo*-Isomer **39**. Das Lösemittel wurde vom Kristallisations-Filtrat abdestilliert. Das *endo/exo*-Verhältnis dieses Rückstandes (Mutterlauge, 267 mg, 15 %) betrug nun 1:3.9, außerdem sind geringe Mengen der Edukte **18** und **(+)-14g** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erkennen. Die Charakterisierung des *exo*-Produktes **40** erfolgte aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Mutterlauge. Die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzte Eduktmenge.

Charakterisierung des *endo*-Isomeres (1*S*, 4*S*, 9*S*, 2'*S*)-1-Acetyl-9-[2-methoxymethyl-1-piperidiny]-1,4-dihydroethanonaphthalin-9-carbonitril (39)



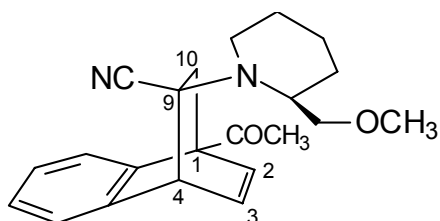
Schmelzpunkt: 157 °C (Lit.:⁵⁰ 156 °C)

spezifische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -18.40$ (c = 0.212, 1,4-Dioxan)
(Lit.:⁵⁰ - 30.9, c = 2, CHCl_3)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3047, 2987, 2930, 2895, 2870, 2816, 2209 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1616, 1478, 1454, 1443, 1358, 1347, 1296, 1271, 1247, 1221, 1197, 1144, 1129, 1119, 1106, 1058, 1022, 1004, 972, 956, 910, 848, 828, 786, 776, 737, 699, 682, 603, 590, 570, 535, 518

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.07-1.65 [mehrere m, 6H, 3'-, 4'- und 5'-CH₂], **AB-System** ($\delta_A = 2.36$, $\delta_B = 1.88$, $|^2J_{AB}| = 12.2$ Hz, C10-H₂), 2.50 [s, 3H, COCH₃], 2.54-2.58 [m, 1H, 6'-H], 2.67-2.77 [m, 1H, 6'-H], 3.41 [s, 3H, CH₂OCH₃], 3.41-3.46 [m, 1H, CHHOCH₃], 3.65 [breites s, CHHOCH₃], 4.01-4.07 [m, 1H, 2'-H], **A'B'X'-System** ($\delta_{A'} = 6.89$, $\delta_{B'} = 6.77$, $\delta_{X'} = 4.92$, $|J_{A'B'}| = 7.7$ Hz, $|J_{A'X'}| = 0.62$ Hz, $|J_{B'X'}| = 6.5$ Hz, A: C2-H, B: C3-H, X: C4-H), 6.92-7.00 [m, 1H, aromatisch], 7.10-7.20 [m, 2H, aromatisch], 7.30-7.36 [m, 1H, aromatisch]

Charakterisierung des exo-Isomeres *rel*-(1*R*, 4*R*, 9*S*, 2'*S*)-1-Acetyl-9-[2-methoxymethyl-1-piperidiny]-1,4-dihydroethanonaphthalin-9-carbonitril (40)



spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = +17.07$ (c = 0.2285, 1,4-Dioxan)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.13-1.80 [mehrere m, 6H, 3'-, 4'- und 5'-CH₂], **AB-System** ($\delta_A = 2.25$, $\delta_B = 2.15$, $|^2J_{AB}| = 13.2$ Hz, C10-H₂), 2.52 [s, 3H, COCH₃], 2.72-2.80 [m, 2H, 6'-H], 3.27 [s, 3H, CH₂OCH₃], 3.11-3.50 [m, 2H, CH₂OCH₃], 3.71-3.77 [m, 1H, 2'-H], **A'B'X'-System** ($\delta_{A'} = 6.92$, $\delta_{B'} = 6.70$, $\delta_{X'} = 4.52$, $|J_{A'B'}| = 7.7$ Hz, $|J_{A'X'}| = 3.0$ Hz, $|J_{B'X'}| = 6.3$ Hz, A: C2-H, B: C3-H, X: C4-H), 7.10-7.26 [mehrere m, 4H, aromatisch]

5.5 Hydrolyse der 1,4-Cycloaddukte

Die Hydrolyse der Photoadditionsprodukte erfolgte nach einem modifizierten Verfahren von *Büchi et al.*⁴⁶

Hierzu wurde das jeweilige Cycloaddukt zu einer Suspension aus Kupfersulfat und Natriumhydrogenphosphat in 3 mL Wasser, 5 mL Aceton und 5 mL Methanol bei Raumtemperatur gerührt.

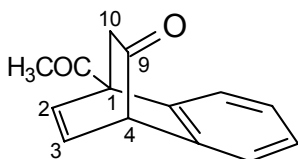
Anschließend wurde die Reaktionsmischung fünf Mal mit je 5 mL Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde aus n-Hexan umkristallisiert.

5.5.1 Hydrolyse von (1S, 4S, 9S, 2'S)-1-Acetyl-9-[2-methoxymethyl-1-piperidiny]-1,4-dihydroethanonaphthalin-9-carbonitril (**39**)

Eine Suspension von 148 mg (0.42 mmol) des Cycloadduktes **39**, 120 mg (0.752 mmol) Kupfersulfat und 111 mg (0.31 mmol) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in einem Wasser/Aceton/Methanol-Gemisch wurde insgesamt 74 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach 3 Stunden sowie nach 50 Stunden wurden nochmals 111 mg $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach der Aufarbeitung konnten 52 mg (57 %) farbloser Kristalle isoliert werden.

Charakterisierung des Produktes:

(1S, 4S)-1-Acetyl-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (**41**)



Schmelzpunkt: 114 °C (Lit.: 115 °C⁵⁰ ; 116 °C³⁴)

spezifische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9.1$ (c = 0.11, Methanol)

(Lit.:⁵⁰ +10.5, c = 0.1, Methanol)

(Lit.:³⁴ +8.5, c = 0.1, Methanol)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3057, (3030), (2995), 1725 (C=O), 1708 (C=O), 1600, 1469, 1455, 1405, 1358, (1335), (1325), (1300), 1280, 1229, 1210, 1197, 1150, (1135), 1118, (1075), (1045), (1025), 980, 953, 915, (835), 812, 778, 768, 756, 695

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = **AB-System** ($\delta_{\text{A}} = 2.38$, $\delta_{\text{B}} = 2.29$, $|^2J_{\text{AB}}| = 17.37$ Hz, C10-H₂), 2.54 [s, 3H, COCH₃], **A'B'X'-System** ($\delta_{\text{A}'}$ = 6.92, $\delta_{\text{B}'}$ = 6.75, $\delta_{\text{X}'}$ = 4.51 $|J_{\text{A}'\text{B}'}$ = 7.6 Hz, $|J_{\text{A}'\text{X}'}$ = 1.3 Hz, $|J_{\text{B}'\text{X}'}$ = 6.1 Hz, A: C2-H, B: C3-H, X: C4-H), 7.04-7.07 [m, 1H, aromatisch], 7.19-7.29 [m, 2H, aromatisch], 7.32-7.37 [m, 1H, aromatisch]

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 206.36, 203.13 (C=O), 141.52, 136.63 (quartär), 136.24(C2), 131.36 (C3), 127.30, 126.89, 125.79, 121.53 (aromatische C), 60.28 (quartär, C1), 60.11(quartär, C4), 38.53 (CH₂, C10), 28.54 (CH₃)

MS (70 eV, 70 °C): m/z (%) = 212 (2, M⁺), 171 (9), 170 (65), 169 (1), 168 (1), 156 (12), 155 (100), 142 (4), 141 (23), 140 (2), 139 (8), 128 (6), 127 (44), 126 (6), 116 (2), 115 (16), 113 (1), 102 (1), 101 (3), 89 (3), 87 (1), 84 (2), 78 (1), 77 (5), 76 (2), 75 (3), 74 (2), 71(3), 65 (2), 64 (3), 63 (6), 62 (2), 58 (3), 51 (3), 50 (2), 43 (14), 40 (2), 39 (2)

C₁₄H₁₂O₂ (212.25): Ber.: C 79.22 H 5.70

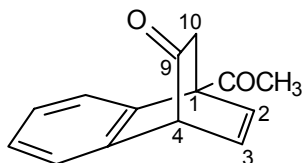
Gef.: C 79.30 H 5.75

5.5.2 Hydrolyse von *rel*-(1*R*, 4*R*, 9*S*, 2'*S*)-1-Acetyl-9-[2-methoxymethyl-1-piperidiny]-1,4-dihydroethanonaphthalin-9-carbonitril (**40**)

Eine Suspension von 165 mg (0.47 mmol) des Cycloadduktes **40**, 166 mg (1 mmol) Kupfersulfat und 111 mg (0.31 mmol) Na₂HPO₄·12H₂O in einem Wasser/Aceton/Methanol-Gemisch wurde insgesamt 50 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach 3 Stunden wurden nochmals 111 mg Na₂HPO₄·12H₂O zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach der Aufarbeitung wurden 27 mg (28 %) farbloser Kristalle erhalten.

Charakterisierung des Produktes:

(1*R*, 4*R*)-1-Acetyl-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-on (**42**)



Schmelzpunkt: 103-108 °C (Lit.:³⁴ 116 °C)

spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -7.2$ (c = 0.1, Methanol)
(Lit.:³⁴ - 8.6, c = 0.1, Methanol)

IR (KBr): entspricht dem Spektrum unter 5.5.1

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): entspricht dem Spektrum unter 5.5.1

MS (70 eV, 70 °C): entspricht dem Spektrum unter 5.5.1

C₁₄H₁₂O₂ (212.25):	Ber.: C 79.22	H 5.70
	Gef.: C 79.24	H 5.67

5.6 Bestimmung der Produktquantenausbeuten

Zu untersuchen waren die unter präparativen Bedingungen schnell verlaufenden Reaktionen der Diketone Phenylglyoxylsäuremethylester (**16**) (2.4 M) und Benzil (**17A**) (1.9 M) mit den Aminopropennitrilen MPN (**14a**) und HexPN (**14c**) in äquimolarer Menge in Benzen. Die Schichtdicke der Messzellen betrug 5 cm.

Die Konzentration der Ketone wurde so gewählt, dass die Extinktion der Reaktionslösung bei der eingestrahnten Wellenlänge von 366 nm in 1 cm Schichtdicke anfangs gleich 1 war. Unter diesen Bedingungen kann man von einer nahezu vollständigen Absorption des eingestrahnten Lichtes in der Messzelle ausgehen.

Der Umsatz aller Reaktionen wurde anhand der Integral-Verhältnisse des AB-Systems des eingesetzten Olefins und des AB-Systems des entstandenen Oxetans aus den ¹H-NMR-Spektren (300 MHz) der Eindampfrückstände ermittelt. Bei den Belichtungen mit MPN als Alkenkomponente konnte zusätzlich mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie die Produktstoffmenge über Kalibriergeraden bestimmt werden.

Die absorbierte Lichtmenge der Ferrioxalat-Lösung in der im 90°-Winkel stehenden Zelle 2 (siehe Abbildung 5.1) konnte über Extinktionsmessungen unter Zuhilfenahme einer Kalibrierkurve ermittelt werden. Die von der Reaktionslösung in der Zelle 1 absorbierte Lichtmenge wurde dann mittels der ermittelten gerätespezifischen Konstante I_1/I_2 berechnet.

Die Produktquantenausbeuten berechneten sich dann nach folgender Gleichung:

$$\Phi_p = \frac{\text{Produkt [mmol]}}{\text{absorbierte Quanten [mE]}} \quad (2)$$

5.6.1 Bestimmung der gerätespezifischen Konstante I_1/I_2

Zur Bestimmung der Konstanten wurden die drei Quarzküvetten (siehe Abbildung 5.1) mit der Aktinometer-Lösung befüllt. Die Reaktionszelle (Zelle 1) und Aktinometerzelle (Zelle 2) wurden mit 75 mL und die Kontrollzelle (Zelle 3) mit 50 mL beschickt. Es wurde für 90 Minuten belichtet. Nach der Belichtung wurden den Zellen bestimmte aliquote Volumina entnommen, mit 3 mL Phenantrolin-Lösung und mit 2 mL einer 0.6 M schwefelsauren Acetat-Pufferlösung versetzt, mit Wasser auf 25 mL aufgefüllt und für 30 Minuten ruhen gelassen. Dann wurden die Extinktionen der Lösungen (E_{510}) gegen Wasser in normalen 1 cm Küvetten bestimmt.

Tabelle 5.2 Extinktionen der einzelnen Quarzzellen

	V(Aliquot) [mL]	E_{510}
Reaktionszelle 1	1	0.525
Aktinometerzelle 2	4	0.225
Kontrollzelle 3	2	0.000

Daraus ergibt sich, dass $9.\bar{3}$ mal mehr Licht in die Reaktionszelle als in die Aktinometer-Zelle fällt.

$$I_1/I_2 = 9.\bar{3}$$

5.6.2 Bestimmung der Produktquantenausbeuten

Zur Bestimmung der Produktquantenausbeuten wurden in die Reaktionszelle 75 mL der Belichtungslösung gegeben, während die Aktinometerzelle wieder 75 mL und die Kontrollzelle 50 mL der Aktinometerlösung enthielten.

Die Reaktionslösung wurde 30 Minuten vor und während der Belichtung mit sauerstofffreiem Stickstoff gespült.

Nach der Belichtung konnte durch Extinktionsmessungen (E_{510} , Durchführung siehe 5.6.1) der Zellen 2 und 3 die Fe^{2+} -Ionenkonzentration und somit die absorbierte Lichtmenge in der Reaktionszelle (Zelle 1) bestimmt werden.

$$L_1 = \frac{V(\text{Zelle 2}) \times [\text{Fe}^{2+}]}{1 \times 1.21} \times 9.3 - \frac{V(\text{Zelle 3}) \times [\text{Fe}^{2+}]}{2 \times 1.21} \quad (3)$$

Die Produktstoffmengen ergaben sich aus den NMR-Daten oder konnten zusätzlich mit Hilfe von HPLC-Messungen bestimmt werden.

5.6.2.1 Quantenausbeutebestimmung der Reaktion von PhGME (16) mit MPN (14a)

Es wurde eine Lösung aus 400 mg (2.44 mmol) PhGME (**16**) und 337 mg (2.44 mmol) MPN (**14a**) in 80 mL Benzen hergestellt. Von dieser Lösung wurden 75 mL für 11 Stunden belichtet. Nach der Belichtung wurde die gesamte Reaktionslösung unter vermindertem Druck eingeeengt und mit 20 mL THF versetzt. Von dieser Stammlösung wurde 1 mL auf 10 mL verdünnt und diese Lösung für die HPLC-Messung nochmals um 50 % verdünnt.

Die Stammlösung wurde wieder eingeeengt und ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Der aus dem NMR-Spektrum ermittelte Umsatz des Olefins betrug 3.6 %.

Bedingungen der HPLC-Messung:

Eingespritztes Volumen: 5 μ L

Mobile Phase: Acetonitril/Wasser = 60/40

Durchflußrate: 0.9 mL/min

Druck: 90 mbar

UV-Detektorwellenlänge: 235 nm

Ermittelte Retentionszeiten:

MPN (**14a**): 4.16 min

Oxetan (**29a**): 5.42 min

PhGME (**16**): 5.91 min

Geradengleichung der Kalibrierkurve:

$$\text{Fläche} = 111500000 \times \text{Konzentration}$$

Ergebnisse:

$$L1 = 0.6629 \text{ mE}$$

n(Produkt): ermittelt aus HPLC-Messung 0.072 mmol

n(Produkt): ermittelt aus NMR-Messung 0.0823 mmol

Produktquantenausbeute:

$$\Phi_{\text{HPLC}} = 0.11 \text{ [mmol/mE]}$$

$$\Phi_{\text{NMR}} = 0.125 \text{ [mmol/mE]}$$

5.6.2.2 Quantenausbeutebestimmung der Reaktion von PhGME (16) mit HexPN (14c)

a) Belichtung 11 Stunden

Es wurde eine Lösung aus 404 mg (2.46 mmol) PhGME (16) und 381 mg (2.53 mmol) HexPN (14c) in 80 mL Benzen hergestellt. Von dieser Lösung wurden 75 mL für 11 Stunden belichtet. Nach der Belichtung wurde die gesamte Reaktionslösung unter vermindertem Druck eingeeengt und ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Der Umsatz des Olefins betrug 2.58 %.

b) Belichtung 18 Stunden

Es wurde eine Lösung aus 400 mg (2.44 mmol) PhGME (16) und 370 mg (2.46 mmol) HexPN (14c) in 80 mL Benzen hergestellt. Von dieser Lösung wurden 75 mL für 18 Stunden belichtet. Nach der Belichtung wurde die gesamte Reaktionslösung unter vermindertem Druck eingeeengt und ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Der Umsatz des Olefins betrug 2.9 %.

Ergebnisse:

	nach 11 Stunden	nach 18 Stunden
L1 [mE] :	0.5715	0.9698
n(Produkt) ^a : [mmol]	0.0613	0.0668
Produktquantenausbeute:		
$\Phi_{\text{NMR}} = [\text{mmol/mE}]$	0.11	0.07

a) ermittelt aus NMR-Messung

5.6.2.3 Quantenausbeutebestimmung der Reaktion von Benzil (**17A**) mit MPN (**14a**)

Es wurde eine Lösung aus 401 mg (1.91 mmol) Benzil (**17A**) und 265 mg (1.91 mmol) MPN (**14a**) in 80 mL Benzen hergestellt. Von dieser Lösung wurden 75 mL für 9 Stunden belichtet. Nach der Belichtung wurde die gesamte Reaktionslösung unter vermindertem Druck eingeeengt und mit 20 mL THF versetzt. Von dieser Stammlösung wurde 1 mL auf 10 mL verdünnt und diese Lösung für die HPLC-Messung nochmals um 50 % verdünnt.

Die Stammlösung wurde wieder eingeeengt und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Der aus dem NMR-Spektrum ermittelte Umsatz des Olefins betrug 4.8 %.

Bedingungen der HPLC-Messung:

Eingespritztes Volumen: 5 μL

Mobile Phase: Methanol/Wasser = 75/35

Durchflußrate: 0.9 mL/min

Druck: 150 mbar

UV-Detektorwellenlänge: 254 nm

Ermittelte Retentionszeiten:

MPN (**14a**): 3.52 min

Oxetan (**32a**): 7.56 min

Benzil (**17A**): 8.64 min

Geradengleichung der Kalibrierkurve:

$$\text{Fläche} = 562500000 \times \text{Konzentration}$$

Ergebnisse:

L1 = 0.4496 mE

n(Produkt): ermittelt aus HPLC-Messung 0.08 mmol

n(Produkt): ermittelt aus NMR-Messung 0.0863 mmol

Produktquantenausbeute:

$$\Phi_{\text{HPLC}} = 0.18 \text{ [mmol/mE]}$$

$$\Phi_{\text{NMR}} = 0.19 \text{ [mmol/mE]}$$

5.6.2.4 Quantenausbeutebestimmung der Reaktion von Benzil (17A) mit HexPN (14c)

Es wurde eine Lösung aus 402 mg (1.91 mmol) Benzil (**17A**) und 288 mg (1.91 mmol) HexPN (**14c**) in 80 mL Benzen hergestellt. Von dieser Lösung wurden 75 mL für 9 Stunden belichtet. Nach der Belichtung wurde die gesamte Reaktionslösung unter vermindertem Druck eingeengt und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Der Umsatz des Olefins betrug 2.83 %.

Ergebnisse:

$$L1 = 0.4397 \text{ mE}$$

n(Produkt): ermittelt aus NMR-Messung 0.0509 mmol

Produktquantenausbeute:

$$\Phi_{\text{NMR}} = 0.12 \text{ [mmol/mE]}$$

6 Literatur

- 1) E. Paternò, G. Chieffi, *Gazz. Chim. Ital.* **1909**, 39, 341
- 2) a) T. Aftab, C. Carter, J. Hart, A. Nelson, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8679
b) H. Hoshino, N. Shimizu, N. Shimada, T. Takita, T. Takeuchi, *J. Antibiotics* **1987**, 40, 1077
c) N. Shimada, S. Hasegawa, T. Harada, T. Tomisawa, A. Fujii, T. Takita, *J. Antibiotics* **1986**, 39, 1623
- 3) M. Wang, B. Cornett, J. Nettles, D. C. Liotta, J. P. Snyder, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1059
- 4) G. Jones, *Organic Photochemistry*, A. Padwa ed. Marcel Dekker, New York **1981**, Vol. 5, 1
- 5) a) H. A. J. Carless, G. K. Fekarurhobo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 667
b) H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, 3. Aufl., DVW, Berlin **1991**
c) T. Bach, *Synlett* **2000**, 1699
- 6) J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reissig, *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim **1991**, 105
- 7) T. Bach, J. Schröder, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1265
- 8) T. Bach, H. Brummerhop, K. Harms, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3838
- 9) *Brit.* **723777**, Feb. 9, 1955
- 10) H. Gotthardt, W. Lenz, *Angew. Chem* **1979**, 91, 926
- 11) H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, M. W. Plath, J. Runsink, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5367
- 12) S. R. Thopate, M. G. Kulkarni, V. G. Puranik, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1144
- 13) a) H.G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 982

- b) H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 148
- c) H. G. Viehe, R. Merényi, Z. Janousek, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1635
- d) H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, *Free Radicals in Synthesis and Biology*, F. Minisci, Hrsg., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1989**, 1
- e) R. Sustmann, H.-G. Korth, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 131
- 14) a) D. Döpp, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **1995**, 107, 863
b) D. Döpp, *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, Vol. 6: *Organic, Physical and Materials Photochemistry*, V. Ramamurthy, K. S. Schanze, Hrsg., Marcel Dekker, New York **2000**, 101
- 15) a) F. Welle, S. P. Verevkin, M. Keller, H.-D. Beckhaus, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 697
b) D. Crans, T. Clark, P. v. Ragué Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3681
- 16) S. C. Freilich, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3819
- 17) N. J. Turro, J. C. Dalton, K. Dawes, G. Farrington, R. Hautala, D. Morton, M. Niemczyk, N. Schore, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 92
- 18) M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, Hrsg.: VCH, New York 1995, 432
- 19) a) N. J. Turro, P. A. Wriede, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 320
b) S. H. Schrocter, C. M. Orlando, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 1181
c) M. Niemczyk, *Dissertation*, Columbia Universität **1972**
- 20) N. C. Yang, M. Nussim, M. J. Jorgenson, S. Murov, *Tetrahedron Letters* **1964**, 3657
- 21) a) J. J. Beereboom, M. S. v. Wittenau, *J. Org. Chem.* 1965, 30, 1231
b) N. J. Turro, P. Wriede, J. C. Dalton, D. Arnold, A. Glick, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3950
- 22) a) N. J. Turro, P. A. Wriede, J. C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3274

- b) J. C. Dalton, P. A. Wriede, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1318
- 23) G. Ksander, G. Bold, R. Lattmann, C. Lehmann, T. Früh, Y.-B. Xiang, K. Inomata, H.-P. Buser, J. Schreiber, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 1115
- 24) J. Bredehorn, *Dissertation*, Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg **1994**
- 25) a) M. A. Fischer, *Dissertation*, Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg **1995**
b) D. Döpp, M. A. Fischer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, 114, 498
- 26) A. G. Griesbeck, H. Mauder, S. Stadtmüller, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 70
- 27) H. Klinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, 19, 1862
- 28) a) M. B. Rubin, *Top. Curr. Chem.* **1969**, 13, 251
b) B. M. Monroe, *Adv. Photochem.* **1971**, 8, 77
c) M. B. Rubin, *Top. Curr. Chem.* **1985**, 129, 1
- 29) a) J. R. Swenson, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53, 2331
b) D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Hornung, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 405
- 30) a) T. R. Evans, P. A. Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4380
b) D. J. Morantz, A. J. C. Wright, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 1622
- 31) a) C. H. Krauch, S. Farid, D. Hess, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1881
b) S. Farid, *Chem. Commun.* **1967**, 1268
- 32) D. L. Bunbury, C. T. Wang, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 1473
- 33) C. W. Bird, *Chem Commun.* **1968**, 1537
- 34) M. Pies, *Dissertation*, Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg **1989**
- 35) L. Kisfaludy, F. Korenczki, *Synthesis* **1982** (2), 163
- 36) M. T. Beck, Á. Kathó, L. Dózsa, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 55, L55
- 37) C. C. J. Culvenor, M. C. Foster, M. P. Hegarty, *Aust. J. Chem.* **1971**, 24, 371
- 38) D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Prep. Proc. Int.* **1985**, 17 (1), 1
- 39) J. Weber, *Dissertation*, Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg **1995**

- 40) C. van Wolven, *Diplomarbeit*, Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg **1996**
- 41) J. Hine, J. C. Kaufmann, M. S. Cholod, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4590
- 42) W. S. Fyfe, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1347 und 1349
- 43) S. Hu, D.C. Neckers, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6407 und darin zitierte Literatur
- 44) a) H. Koch, H.-D. Scharf, J. Runsink, H. Leismann, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1485
b) H. Koch, J. Runsink, H.-D. Scharf, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3217
c) H. Buschmann, N. Hoffmann, H.-D. Scharf, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, 2, 1429
d) A. Nehrings, H.-D. Scharf, J. Runsink, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 882
e) S. Hu, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 564
f) S. Hu, D. C. Neckers, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1771
g) M. Weuthen, H.-D. Scharf, J. Runsink, R. Vaßen, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 971
- 45) a) T. A. Crabb, A. R. Katritzky, *Adv. in Heterocyclic Chemistry* **1984**, 36, 1
b) H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie* (3. Auflage), Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto **1999**
- 46) G. Büchi, P. H. Liang, H. Wüest, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2763
- 47) a) *Römpf Lexikon Chemie*, J. Falbe, M. Regitz, Hrsg., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 10. Auflage **1996**
b) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Gerhartz, Hrsg., VCH, Weinheim, Deerfield Beach FL, Vol A3, **1985**
- 48) a) F. M. Menger, A. M. Sanchez, *Chem. Commun.* **1997**, 199
b) T. Shioiri, Y. Yokoyama, Y. Kasai, S. Yamada, *Tetrahedron* **1976**, 32, 2211
c) S. W. Pelletier, Z. Djarmati, C. Pape, *Tetrahedron* **1976**, 32, 995

- 49) D. Döpp, H. R. Memarian, M. A. Fischer, A. M. J. van Eijk, C. A. G. O. Varma, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 983
- 50) U. Ixkes, *Dissertation*, Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg **1995**
- 51) H. R. Memarian, *Dissertation*, Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg **1986**
- 52) C. Kruse, *Dissertation*, Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg **2001**
- 53) B. Mühlbacher, *Dissertation*, Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg **1989**
- 54) C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.* **1956**, 235, 518 und darin zitierte Literatur
- 55) K. Hayashi, Y. Fujij, R. Saito, H. Kanao, T. Hino, *Agr. Biol. Chem.* **1966**, 30, 1221
- 56) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Edition, Pergamon Press, Oxford **1980**
- 57) Houben Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart, **1974**, 4. Auflage Vol. XIII/1
- 58) a) L. Tietze, T. Eichner, *Reaktionen und Synthesen*, Thieme Verlag Stuttgart **1981**
b) H. T. Clark, E. E. Dreger, *Org. Synth. Coll. Vol 1*, J. Wiley and Sons Inc., New York **1941**, 87
- 59) W. J. Middleton, E. M. Bingham, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2883
- 60) A. F. Crowther, F. G. Mann, D. Purdie, *J. Chem. Soc.* **1943**, 58, 67
- 61) S. C. Temin, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1714
- 62) K. K. Balasubramanian, S. Selvaraj, *J. Org. Chem* **1980**, 45, 3726
- 63) M. C. Ng-Youn-Chen, A. N. Serreqi, Q. Huang, R. J. Kazlauskas, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2075
- 64) A. Clerici, O. Porta, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5099
- 65) a) K. Rast, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, 55, 1051
b) E. R. Shaw, E. R. Caley, *J. of Chemical Education* **1958**, 35, 355

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

MPN	2-Morpholinopropennitril (14a)
PipPN	2-(1-Piperidiny)-propennitril (14b)
HexPN	2-(1-Hexamethylenimino)-propennitril (14c)
HeptPN	2-(1-Heptamethylenimino)-propennitril (14d)
PPN	2-(1-Pyrrolidiny)-propennitril (14e)
SMPPN	(S)-2-(2-Methoxymethyl-1-pyrrolidiny)-propennitril ((-)- 14f)
<i>rac</i> -MPipPN	<i>rac</i> -2-(2-Methoxymethyl-1-piperidiny)-propennitril (rac-14g)
SMPipPN	(S)-(+)-2-(2-Methoxymethyl-1-piperidiny)-propennitril ((+)- 14g)
PhGME	Phenylglyoxylsäuremethylester (16)
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
Ac	Acetyl
EI	Elektronenstoß-Ionisation
FD	Feld-Desorption
PSC	präparative Dünnschichtchromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie

7.2 Strukturparameter der kristallographisch untersuchten Verbindung

7.2.1 Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von (2*R*,3*R*)-2-Methoxycarbonyl-3-((2'*S*)-methoxymethyl-1-piperidinyl)-2-phenyloxetan-3-carbonitril C₁₉ H₂₄ N₂ O₄ (31)

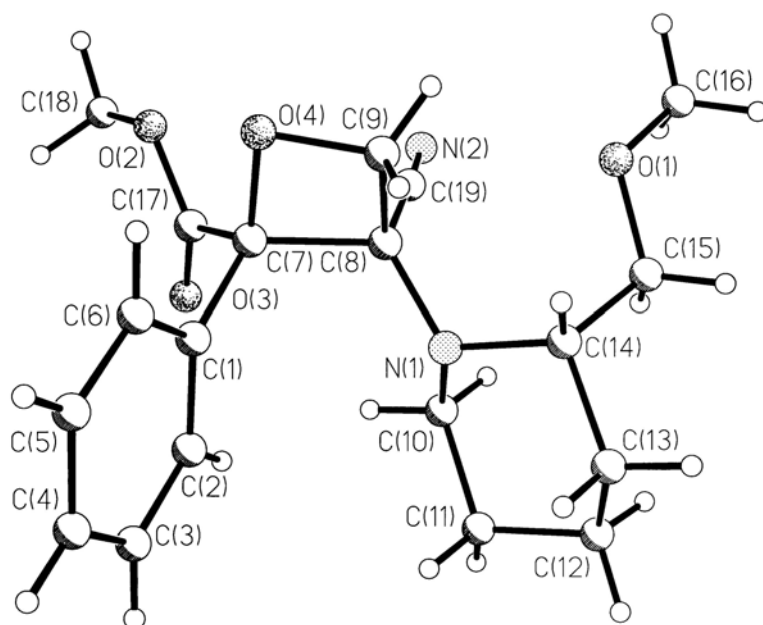


Tabelle 7.1 C₁₉ H₂₄ N₂ O₄ (**31**): Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₄
Formelgewicht	344.40
Messtemperatur [K]	150
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁
Kristallgrösse [mm]	0.64 x 0.28 x 0.24
a [Å]	8.652(2)
b [Å]	12.451(3)
c [Å]	8.744(2)
β [°]	112.42(2)
V [Å ³]	870.8(4)
Z, berechnete Dichte [gcm ⁻³]	2, 1.314
Messgerät	Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer
linearer Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.092
F(000)	368
Messbereich [°]	2.52 bis 27.00
Indexbereich	0<h>11, 0<k>15, -11<l>10
Zahl der Reflexe / davon unabhängig	2105 / 1990 [R(int)= 0.0109]
Vollständigkeit bis θ = 27	100 %
Absorptionskorrektur	ψ-Scan
Transmissionsbereich	0.973 - 0.964
Verfeinerung	Kleinste Quadrate, volle Matrix
Reflexzahl / Zahl der Parameter	1990 / 228
Goodness-of-fit (F ²)	1.061
R-Werte [>2σ(I)]	R1=0.0319, wR2=0.0805
R-Werte (alle Reflexe)	R1=0.0357, wR2=0.0830
Extinktionskoeffizient	0.008(4)
max. und min. Restelektronendichten [eÅ ⁻³]	0.309 und -0.143

Tabelle 7.2: C₁₉H₂₄N₂O₄ (**31**): Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)^a

Atome	x	y	z	U
C(1)	1.0815(3)	0.2380(2)	0.5204(2)	0.020(1)
C(2)	1.1582(3)	0.1981(2)	0.4177(3)	0.024(1)
C(3)	1.3306(3)	0.1957(2)	0.4711(3)	0.028(1)
C(4)	1.4300(3)	0.2305(2)	0.6289(3)	0.030(1)
C(5)	1.3546(3)	0.2680(2)	0.7320(3)	0.028(1)
C(6)	1.1814(3)	0.2729(2)	0.6784(2)	0.022(1)
C(7)	0.8924(2)	0.2406(2)	0.4674(2)	0.018(1)
C(8)	0.7941(2)	0.3278(2)	0.3295(2)	0.018(1)
C(9)	0.8042(3)	0.3936(2)	0.4825(2)	0.021(1)
C(10)	0.8448(2)	0.3002(2)	0.0787(2)	0.021(1)
C(11)	0.9619(3)	0.3320(2)	-0.0063(3)	0.026(1)
C(12)	0.9354(3)	0.4494(2)	-0.0588(3)	0.029(1)
C(13)	0.9532(3)	0.5200(2)	0.0898(3)	0.028(1)
C(14)	0.8376(2)	0.4851(2)	0.1765(2)	0.021(1)
C(15)	0.6563(3)	0.5129(2)	0.0725(3)	0.025(1)
C(16)	0.3872(3)	0.5136(2)	0.0766(3)	0.038(1)
C(17)	0.8206(2)	0.1271(2)	0.4317(2)	0.019(1)
C(18)	0.6627(3)	-0.0053(2)	0.4956(3)	0.031(1)
C(19)	0.6199(2)	0.2865(2)	0.2409(2)	0.019(1)
N(1)	0.8698(2)	0.3697(1)	0.2217(2)	0.018(1)
N(2)	0.4916(2)	0.2493(2)	0.1731(2)	0.029(1)
O(1)	0.5603(2)	0.5	0.1702(2)	0.028(1)
O(2)	0.7381(2)	0.1006(1)	0.5273(2)	0.024(1)
O(3)	0.8377(2)	0.0707(1)	0.3280(2)	0.028(1)
O(4)	0.8414(2)	0.2975(1)	0.5840(2)	0.020(1)

^a Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

Tabelle 7.3: C₁₉H₂₄N₂O₄ (**31**): Abstände [Å] und Winkel [°]

Abstände:		Winkel:	
C(1) - C(2)	1.396(3)	C(2) - C(1) - C(6)	118.82 (19)
C(1) - C(6)	1.390(3)	C(2) - C(1) - C(7)	122.09 (17)
C(1) - C(7)	1.521(3)	C(6) - C(1) - C(7)	119.04 (17)
C(2) - C(3)	1.383(3)	C(1) - C(2) - C(3)	120.5 (2)
C(3) - C(4)	1.389(3)	C(2) - C(3) - C(4)	120.5 (2)
C(4) - C(5)	1.380(3)	C(3) - C(4) - C(5)	119.2 (2)
C(5) - C(6)	1.390(3)	C(4) - C(5) - C(6)	120.8 (2)
		C(1) - C(6) - C(5)	120.2 (2)
C(7) - C(8)	1.605(3)	C(1) - C(7) - O(4)	112.22 (15)
C(7) - C(17)	1.526(3)	C(1) - C(7) - C(8)	116.35 (16)
C(7) - O(4)	1.442(2)	C(1) - C(7) - C(17)	110.43 (16)
		C(8) - C(7) - O(4)	88.92 (14)
		C(8) - C(7) - C(17)	114.54 (16)
		C(17) - C(7) - O(4)	112.87 (17)
C(8) - C(9)	1.542(3)	C(7) - C(8) - C(9)	82.49 (14)
C(8) - C(19)	1.499(3)	C(7) - C(8) - C(19)	107.26 (16)
C(8) - N(1)	1.436(3)	C(7) - C(8) - N(1)	119.69 (16)
		C(9) - C(8) - C(19)	110.13 (16)
		C(9) - C(8) - N(1)	119.19 (17)
		C(19) - C(8) - N(1)	113.94 (16)
C(9) - O(4)	1.451(3)	C(8) - C(9) - O(4)	91.08 (15)
C(10) - C(11)	1.520(3)	C(11) - C(10) - N(1)	110.74 (17)
C(10) - N(1)	1.467(3)		
C(11) - C(12)	1.523(3)	C(10) - C(11) - C(12)	110.23 (19)
C(12) - C(13)	1.527(3)	C(11) - C(12) - C(13)	109.96 (18)
C(13) - C(14)	1.530(3)	C(12) - C(13) - C(14)	112.66 (18)
C(14) - C(15)	1.523(3)	C(13) - C(14) - C(15)	111.05 (17)
C(14) - N(1)	1.488(3)	C(13) - C(14) - N(1)	108.29 (17)
		C(15) - C(14) - N(1)	115.09 (17)

Tabelle 7.3: C₁₉ H₂₄ N₂ O₄ (**31**): Fortsetzung

C(15) - O(1)	1.409(3)	C(14) - C(15) - O(1)	108.87 (16)
C(16) - O(1)	1.417(3)		
C(17) - O(2)	1.331(3)	C(7) - C(17) - O(2)	112.03 (17)
C(17) - O(3)	1.200(3)	C(7) - C(17) - O(3)	122.57 (19)
		O(2) - C(17) - O(3)	125.4 (2)
C(18) - O(2)	1.451(3)		
C(19) - N(2)	1.138(3)	C(8) - C(19) - N(2)	175.9 (2)
		C(8) - N(1) - C(10)	112.92 (16)
		C(8) - N(1) - C(14)	116.03 (16)
		C(10) - N(1) - C(14)	113.05 (16)
		C(15) - O(1) - C(16)	111.94 (16)
		C(17) - O(2) - C(18)	114.56 (17)
		C(7) - O(4) - C(9)	91.65 (14)

Tabelle 7.4: C₁₉H₂₄N₂O₄ (**31**) : Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren^a

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(1)	0.021(1)	0.018(1)	0.020(1)	0.002(1)	0.006(1)	0.004(1)
C(2)	0.025(1)	0.026(1)	0.020(1)	0.004(1)	0.007(1)	0.002(1)
C(3)	0.027(1)	0.031(1)	0.030(1)	0.009(1)	0.015(1)	0.006(1)
C(4)	0.019(1)	0.031(1)	0.036(1)	0.003(1)	0.008(1)	0.007(1)
C(5)	0.024(1)	0.028(1)	0.025(1)	-0.002(1)	0.002(1)	0.002(1)
C(6)	0.024(1)	0.022(1)	0.020(1)	0.001(1)	0.007(1)	0.001(1)
C(7)	0.020(1)	0.019(1)	0.014(1)	0.002(1)	0.007(1)	-0.002(1)
C(8)	0.018(1)	0.018(1)	0.016(1)	0.001(1)	0.005(1)	-0.001(1)
C(9)	0.024(1)	0.021(1)	0.017(1)	0.002(1)	0.007(1)	-0.002(1)
C(10)	0.025(1)	0.021(1)	0.016(1)	0.001(1)	0.007(1)	-0.001(1)
C(11)	0.029(1)	0.031(1)	0.020(1)	0.004(1)	0.011(1)	0.001(1)
C(12)	0.027(1)	0.037(1)	0.025(1)	0.000(1)	0.012(1)	0.007(1)
C(13)	0.028(1)	0.028(1)	0.028(1)	-0.006(1)	0.009(1)	0.004(1)
C(14)	0.023(1)	0.018(1)	0.020(1)	-0.002(1)	0.006(1)	-0.001(1)
C(15)	0.027(1)	0.022(1)	0.023(1)	0.004(1)	0.006(1)	0.004(1)
C(16)	0.027(1)	0.050(2)	0.032(1)	0.010(1)	0.007(1)	0.005(1)
C(17)	0.020(1)	0.020(1)	0.015(1)	0.004(1)	0.004(1)	0.002(1)
C(18)	0.032(1)	0.025(1)	0.037(1)	-0.006(1)	0.016(1)	-0.001(1)
C(19)	0.022(1)	0.021(1)	0.016(1)	0.001(1)	0.008(1)	0.003(1)
N(1)	0.021(1)	0.017(1)	0.015(1)	0.000(1)	0.006(1)	0.000(1)
N(2)	0.024(1)	0.035(1)	0.025(1)	-0.004(1)	0.007(1)	-0.001(1)
O(1)	0.024(1)	0.035(1)	0.024(1)	0.007(1)	0.008(1)	0.004(1)
O(2)	0.028(1)	0.021(1)	0.025(1)	-0.003(1)	0.012(1)	0.000(1)
O(3)	0.037(1)	0.024(1)	0.026(1)	-0.003(1)	0.015(1)	-0.004(1)
O(4)	0.025(1)	0.022(1)	0.016(1)	0.001(1)	0.009(1)	-0.001(1)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als

$$\exp\left(-2\pi^2\left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*\right)\right)$$

Tabelle 7.5: C₁₉ H₂₄ N₂ O₄ (**31**): Parameter der H-Atome

	x	y	z	U
H(2A)	1.0908	0.1705	0.3104	0.032(1)
H(3A)	1.3813	0.1702	0.3976	0.032(1)
H(4A)	1.5496	0.2282	0.6662	0.032(1)
H(5A)	1.4223	0.2917	0.8417	0.032(1)
H(6A)	1.1306	0.3004	0.7507	0.032(1)
H(9A)	0.7001	0.4265	0.4710	0.032(1)
H(9B)	0.8934	0.4452	0.5171	0.032(1)
H(10A)	0.8652	0.2269	0.1148	0.032(1)
H(10B)	0.7312	0.3058	0.0015	0.032(1)
H(11A)	1.0757	0.3221	0.0686	0.032(1)
H(11B)	0.9422	0.2869	-0.1009	0.032(1)
H(12A)	1.0151	0.4707	-0.1050	0.032(1)
H(12B)	0.8253	0.4581	-0.1421	0.032(1)
H(13A)	1.0669	0.5163	0.1674	0.032(1)
H(13B)	0.9298	0.5934	0.0547	0.032(1)
H(14A)	0.8684	0.5253	0.2775	0.032(1)
H(15A)	0.6155	0.4660	-0.0216	0.032(1)
H(15B)	0.6481	0.5856	0.0335	0.032(1)
H(16A)	0.3680	0.5811	0.0192	0.032(1)
H(16B)	0.3480	0.4572	-0.0039	0.032(1)
H(16C)	0.3266	0.5117	0.1485	0.032(1)
H(18A)	0.5882	-0.0132	0.3822	0.032(1)
H(18B)	0.7468	-0.0602	0.5225	0.032(1)
H(18C)	0.5997	-0.0150	0.5643	0.032(1)